

9808344

\* / 632

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA**

**Transformaciones fotoinducidas de sustratos orgánicos en superficies de semiconductores: implicaciones sintéticas**

31

23

03 JUN, 1997

*[Handwritten signature]*  
 \_\_\_\_\_

**MEMORIA**  
 que para optar al grado de  
 Doctora en Ciencias Químicas  
 presenta

*[Handwritten signature: Margarita García Gómez]*

**Margarita García Gómez**

**Sevilla, Julio de 1997**

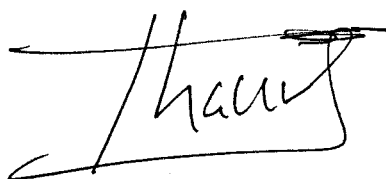
x/632

**TRANSFORMACIONES FOTOINDUCIDAS  
DE SUSTRATOS ORGÁNICOS  
EN SUPERFICIES DE SEMICONDUCTORES:  
IMPLICACIONES SINTÉTICAS**

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA**

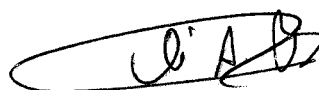
**Transformaciones fotoinducidas de sustratos orgánicos en  
superficies de semiconductores: implicaciones sintéticas**

**Vº Bº**  
**El Director**



**Fdo.: J. A. Navío Santos**  
**Profesor Titular de**  
**Química Inorgánica**

**Vº Bº**  
**El Director**



**Fdo.: Mª. A. Pradera Adrián**  
**Profesora Titular de**  
**Química Orgánica**

*El trabajo que constituye la presente Memoria se realizó bajo la dirección de los Dres. D. Jose Antonio Navío Santos y Dña. María Angeles Pradera Adrián, a quienes quiero expresar mi agradecimiento tanto en el plano de lo académico como de lo personal.*

*Agradezco, asimismo, al Dr. D. José Fuentes Mota, Catedrático y Director del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla, su valiosísima colaboración en este trabajo por la realización de los espectros de RMN, pero, sobre todo, su apoyo personal.*

*Al Dr. D. Manuel Menéndez Gallego quiero agradecerle los análisis cromatográficos realizados para el último capítulo de esta Tesis en el Instituto de Toxicología de Sevilla.*

*A Francisco José Partida Morilla le agradezco el haberme ayudado en todos los aspectos informáticos relacionados con la escritura de esta Tesis.*

*A todos los compañeros del Departamento de Química Orgánica quiero agradecerles el haberme prestado su ayuda siempre que fue requerida.*

*Agradezco también al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una beca de F.P.I. y a la Junta de Andalucía la financiación aportada para llevar a cabo este trabajo.*

*A mi marido, por su paciencia, su ayuda, sus  
ánimos, su comprensión, su apoyo.*

*A mi madre, por tantos días cuidando nietos.*

*A mi padre, por las idas y venidas.*

*A mi hijo Guillermo, por querer demostrar que su  
madre no tenía tiempo para escribir una Tesis.*

*A mi hija Alicia, por consolarse con su chupete.*

*Siguiendo la línea de investigación en Fotoquímica de Superficies que se viene desarrollando en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, dentro de la cual se ha venido prestando cierta atención a la química y fotoquímica de pigmentos de TiO<sub>2</sub> puros o dopados con otros metales de transición, y en particular al estudio de los procesos de fotocatalisis sobre las superficies de los mismos, y considerando la amplia experiencia investigadora en Química de Compuestos Heterocíclicos que posee el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Sevilla, el presente trabajo trata de aportar información sobre oxidaciones fotocatalíticas de compuestos orgánicos aromáticos y/o heterocíclicos (ácido furoico, tolueno, metilpiridinas y metilquinolinas), mediante el uso de TiO<sub>2</sub> puro o dopado con Fe<sup>3+</sup>. También se abordará el estudio de la fotooxidación selectiva de un diol (1,4-pentanodiol) sobre la superficie de un titanato de zirconio (ZrTiO<sub>4</sub>) procesado por la ruta sol-gel, y cuya caracterización físico-química previa a este trabajo le hace ser un buen candidato para reacciones selectivas de fotooxidación.*

*La presente Memoria recoge los resultados obtenidos durante los últimos años en los temas indicados, y se ha estructurado para su presentación y discusión de la siguiente forma:*

**CAPITULO 1: Introducción..... 3**

**CAPITULO 2: Materiales, métodos y aparatos..... 49**

**CAPITULO 3: Oxidación del ácido 2-furoico..... 65**

*Estudio de la oxidación del ácido 2-furoico mediante la acción del oxígeno singulete generado "in situ" a partir del sistema ClO<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y fotoquímicamente a partir del sistema ClO<sup>-</sup>/TiO<sub>2</sub>.*

**CAPITULO 4: Oxidación del tolueno y de la 4-picolina..... 109**

*Estudio de la oxidación del tolueno mediante el uso de  $\text{TiO}_2$  puro,  $\text{TiO}_2$  dopado con iones  $\text{Fe}^{3+}$  y óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Estudio de la oxidación de la 4-metilpiridina (4-picolina) mediante el uso de  $\text{TiO}_2$  dopado con iones  $\text{Fe}^{3+}$ .*

**CAPITULO 5: Oxidación de metilquinolinas..... 157**

*Estudio de la oxidación de la 6- y la 8-metilquinolina mediante el uso de  $\text{TiO}_2$  puro y dopado con iones  $\text{Fe}^{3+}$ .*

**CAPITULO 6: Oxidación del 1,4-pentanodiol..... 269**

*Estudio de la oxidación del 1,4-pentanodiol mediante el uso de un titanato de zirconio ( $\text{ZrTiO}_4$ ).*

**Conclusiones finales..... 285**

**Indice..... 293**

---

# ***CAPITULO 1***

---



# 1. Introducción.

1.1. Introducción. . . . .	7
1.2. Principios de la fotocatalisis heterogénea. . . . .	10
1.3. Rendimientos cuánticos y rendimientos químicos. . . . .	17
1.4. Transformaciones químicas mediante fotocatalisis heterogénea. . . . .	18
1.5. Fotooxidaciones. Consideraciones mecanísticas. . . . .	22
1.5.1. El oxígeno singulete. . . . .	23
1.5.2. El anión superóxido. . . . .	26
1.5.3. El mecanismo de la oxidación en procesos fotocatalíticos heterogéneos. . . . .	28
1.6. Oxidaciones fotocatalíticas heterogéneas de compuestos aromáticos. . . . .	31
1.7. Bibliografía. . . . .	35

## **1.1. Introducción.**

Una reacción fotoquímica necesita la absorción, por una molécula, de una radiación electromagnética de longitud de onda apropiada (ley de Grotthus-Draper); de esta manera se crea un estado electrónico que puede sufrir una transformación química directa a productos estables, o conducir a un intermedio reactivo capaz de iniciar una reacción térmica; sin embargo, el estado excitado inicial puede igualmente disipar su energía sin que se produzca ningún cambio químico en el reactivo, a través de procesos fotofísicos de desactivación.

Las superficies de semiconductores heterogeneamente dispersos proporcionan un medio fijo para influir sobre la reactividad química de una gran variedad de adsorbatos, así como una vía para iniciar reactividad redox inducida por la luz en estas moléculas debilmente adsorbidas sobre estas superficies. Bajo condiciones de fotoexcitación de semiconductores no homogeneamente suspendidos, bien en soluciones acuosas o no acuosas, bien en mezclas con gases en su entorno, ocurren reacciones simultáneas de oxidación y reducción. Estas conversiones generan con frecuencia oxidaciones específicas o selectivas o degradaciones oxidativas completas (mineralizaciones) de un sustrato orgánico presente en el medio. Con carácter general se asume que el agente oxidante es el oxígeno molecular, aunque excepto para el caso de unas pocas reacciones en el medio gas/sólido, no están aún claros detalles acerca del modo en que este oxígeno participa en este tipo de procesos. La luz incidente que inicia la secuencia reactiva, en la región de longitudes de onda visible o ultravioleta cercano, es absorbida por el semiconductor más que por el sustrato de interés. Estas reacciones, por consiguiente, implican una fotosensibilización, es decir, que se produce una fotoactivación indirecta del sustrato adsorbido más bien que una formación directa de un estado excitado del sustrato. Las partículas del semiconductor suspendido en el medio que actúa como fotocatalizador son con frecuencia estables en las condiciones de fotólisis, en especial cuando se emplea un óxido metálico, pudiendo tener lugar un gran número de conversiones oxidativas por centro activo del catalizador sin que se produzca una degradación apreciable de la

capacidad catalítica redox de éste (fotocorrosión). Por esta razón, los semiconductores que inducen este tipo de reacciones redox se agrupan con frecuencia en el contexto de la fotocatalisis heterogénea<sup>1</sup>.

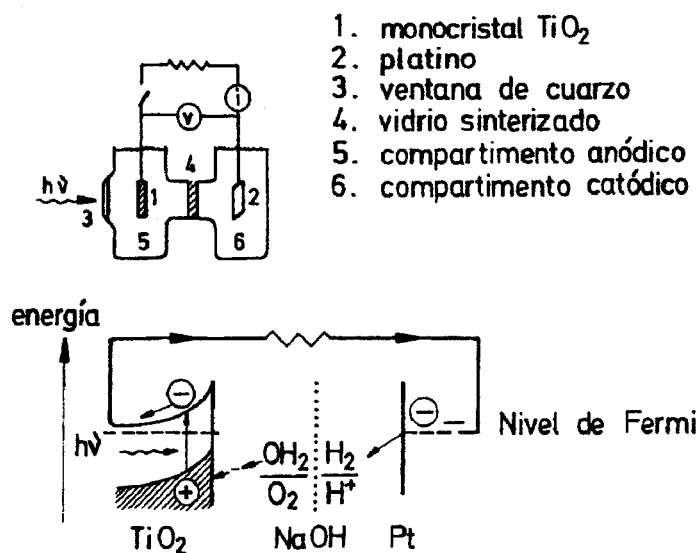
El interés inicial de estas reacciones redox fotoinducidas arranca desde 1972 con el desarrollo por Fujishima y Honda<sup>2</sup> de un prototipo de celda fotoelectroquímica constituida por un ánodo de TiO<sub>2</sub> y un cátodo de Pt (ver figura 1, pág. 9) capaz de realizar la fotoelectrolisis del H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> con el concurso de la irradiación en el ultravioleta del ánodo y un potencial complementario de sólo 0.2 eV, muy por debajo del valor termodinámico para esta reacción (1.23 eV). Este proceso, que constituye un buen ejemplo de cómo la energía fotónica puede ser empleada para dirigir una reacción en el sentido desfavorable termodinamicamente ( $\Delta G > 0$ ) representó en su momento (década de la crisis energética) un procedimiento potencial para el aprovechamiento de la energía solar almacenándola como combustible (H<sub>2</sub>), y es el primer caso conocido de electrolisis fotoasistida. Fue a partir de entonces cuando se vio la posibilidad de poder inducir otras reacciones redox de sustratos orgánicos o inorgánicos<sup>3-8</sup> tras la irradiación adecuada de una variedad de semiconductores.

La mayor parte del interés científico de este tipo de reacciones redox se ha venido desarrollando en esta última década, en el marco del uso de dispersiones irradiadas de semiconductores para la eliminación de contaminantes eventualmente presentes en el medioambiente<sup>9-15</sup>, así como en la caracterización interfacial de las transferencias electrónicas<sup>16,17</sup>. Por otra parte, la posibilidad de que mediante procesos fotocatalíticos heterogéneos se puedan inducir transformaciones redox selectiva y sintéticamente útiles en compuestos orgánicos específicos ha incrementado también el interés en este área.

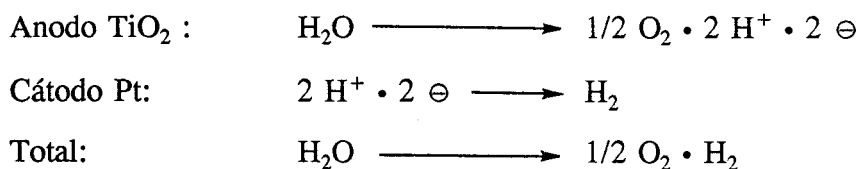
No es el objetivo de esta introducción el hacer una amplia revisión de todos los aspectos que de una u otra forma condicionan los procesos fotoquímicos en los cuales la irradiación de superficies de semiconductores conduce a una interesante actividad fotocatalítica. En este sentido, ya han sido publicadas revisiones rigurosas<sup>1,17-19</sup>. También

existen revisiones acerca de la aplicación de la fotocatalisis heterogénea tanto a las transformaciones de grupos funcionales en compuestos orgánicos<sup>17,20-22</sup>, como a eliminaciones de contaminantes<sup>11,21,23-25</sup>.

En esta introducción nos limitaremos a exponer los principios básicos de la fotocatalisis heterogénea, así como una breve muestra de la aplicación de estos procesos en transformaciones de grupos funcionales de compuestos orgánicos, describiendo también algunos aspectos mecánicos.



1. monocristal TiO<sub>2</sub>
2. platino
3. ventana de cuarzo
4. vidrio sinterizado
5. compartimento anódico
6. compartimento catódico



**Figura 1.**

## 1.2. Principios de la fotocatalisis heterogénea.

Los procesos fotoquímicos primarios que ocurren tras la irradiación de un semiconductor están en la actualidad bien establecidos<sup>3,26-28</sup>. Los semiconductores se caracterizan por la magnitud del salto energético existente entre sus dos niveles o bandas electrónicas, que se denomina banda prohibida (BP). La banda inferior, denominada banda de valencia (BV), está compuesta por los orbitales enlazantes y generalmente está ocupada; el nivel electrónico superior, denominado banda de conducción (BC), contiene los orbitales no enlazantes o antienlazantes y normalmente está desocupado. La irradiación de un semiconductor con fotones de energía mayor o igual que la que corresponde a la BP origina la promoción de electrones desde la BV a la BC (fig. 2), generando pares hueco-electrón (excitones) de vida media finita.

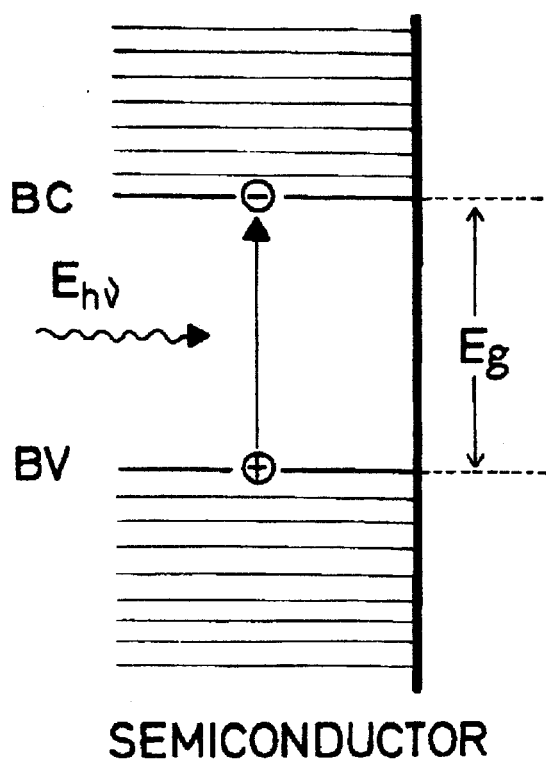
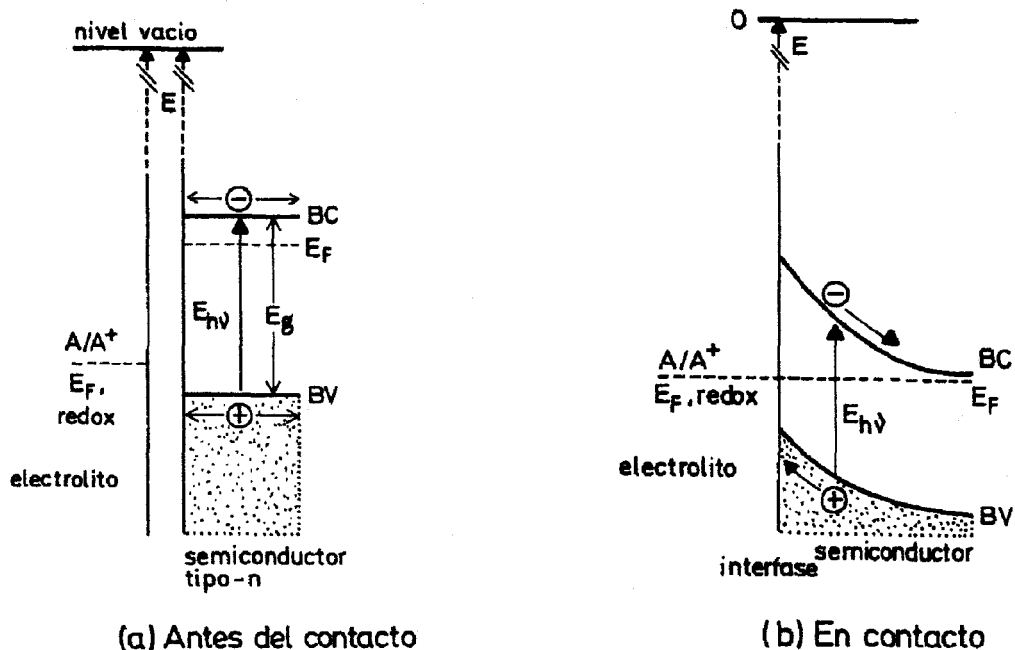


Figura 2.

Con frecuencia el par fotogenerado se recombina disipando su energía en forma de calor. Con el fin de usar la energía almacenada en los pares hueco-electrón es necesario separar las cargas de signo opuesto mediante la aplicación de un campo eléctrico en la zona donde son creadas. Se puede generar un campo eléctrico local simplemente por la inmersión de las partículas del semiconductor en una solución de un electrolito o en un medio (gas o líquido) a partir del cual puedan adsorberse especies químicas en la superficie del semiconductor. Por esta vía los portadores de carga positiva se mueven hacia la superficie mientras que los negativos son repelidos por ella (fig. 3). Esta capa cargada, generalmente de 5 a 200 nm de espesor<sup>29</sup>, se forma cuando el nivel de Fermi de un semiconductor tipo n está localizado por encima del potencial redox del electrolito en contacto. Para un semiconductor tipo p son necesarias las condiciones opuestas.

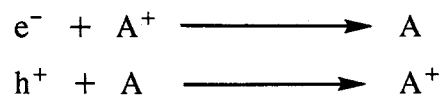


**Figura 3.**

En presencia de especies adsorbidas en la superficie del semiconductor y en equilibrio con una fase gaseosa o líquida, los electrones son capturados por especiesceptoras tales como oxígeno, cationes metálicos, etc. En la medida en que los portadores de carga tengan una vida media relativamente larga, habrá una probabilidad alta de que sean capturados por especies reactivas adsorbidas en la superficie, antes de su recombinación disipativa, pudiendo generar procesos de oxidación o de reducción.

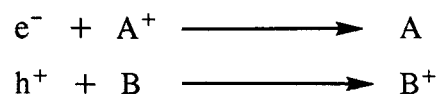
En principio existen dos tipos de procesos que pueden ocurrir cuando, tras la irradiación en condiciones estacionarias, los huecos y electrones fotogenerados alcanzan la superficie:

i) El primero es simplemente la recombinación de ambos portadores. En este caso el proceso generalmente implica un estado superficial  $A/A^+$  que actúa como centro de recombinación de acuerdo con las siguientes reacciones superficiales:



Cuando el electrón y el hueco resultan capturados según lo anterior, no se produce cambio químico alguno y la energía fotónica acumulada en el semiconductor en forma de excitón resulta térmicamente disipada.

ii) El segundo tipo de procesos en que pueden participar los huecos y electrones son aquéllos en los que resultan capturados por dos estados superficiales distintos:



resultando la reacción neta:



Esta reacción neta puede o no ser termodinámicamente favorable, de modo que la energía fotónica se usa bien para promover la reacción en condiciones en las que no hubiera ocurrido debido a la necesidad de una energía de activación ( $\Delta G < 0$ ), ahora total o parcialmente suministrada por la energía fotónica, o bien aportando la energía libre necesaria para que la reacción tenga lugar en la dirección termodinámicamente desfavorable ( $\Delta G > 0$ ), resultando así almacenada la energía en los productos químicos obtenidos. La figura 4 muestra una representación esquemática de los dos tipos de celdas fotoelectroquímicas, usando un semiconductor tipo n como ánodo.

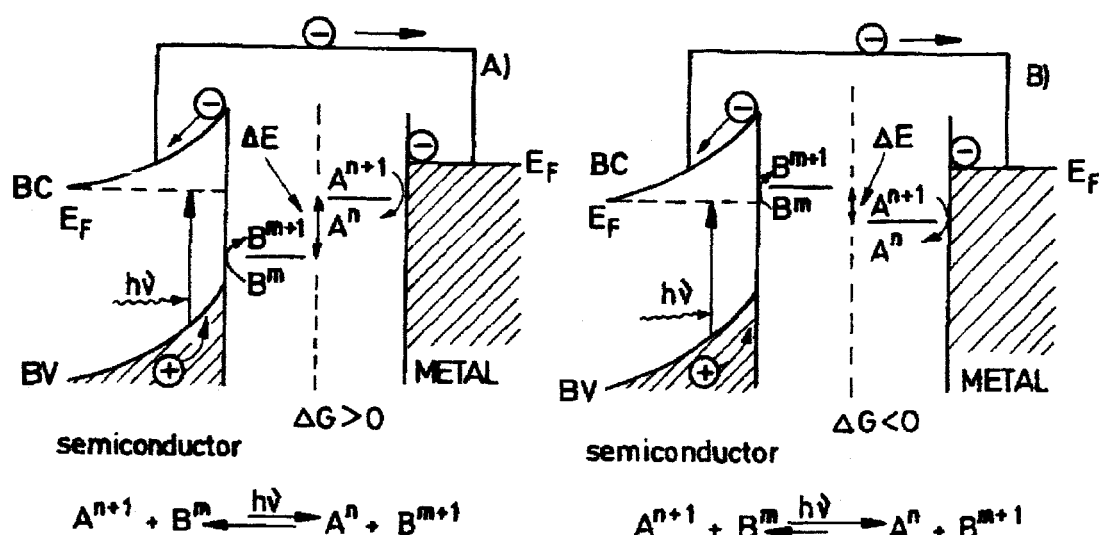
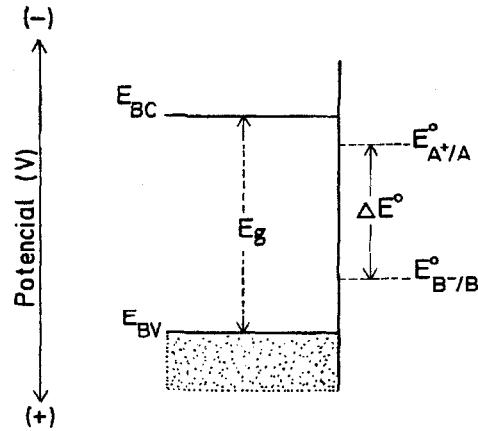


Figura 4.

La figura 5 muestra un diagrama esquemático que ilustra las condiciones necesarias para llevar a cabo reacciones fotoelectroquímicas de una forma eficiente. Si la energía de la BP es mayor que la diferencia de energías libres para las reacciones de oxidación y reducción y los potenciales de los pares redox  $A^+/A$  y  $B^-/B$  están comprendidos dentro de los bordes de la BP, el electrón fotogenerado que es excitado en la BC por la luz podría reducir  $A^+$  a A por transferencia electrónica desde la superficie hasta la molécula. El

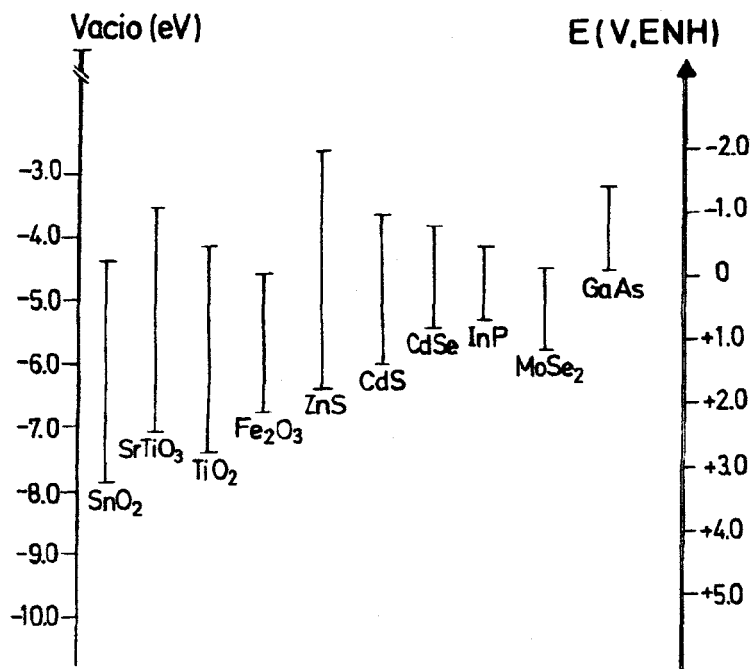


huevo fotogenerado podría asimismo oxidar el anión  $B^-$  a B por captura electrónica. Así pues, una restricción importante impuesta por el proceso es la posición de los bordes de las bandas de energía en contacto con el electrolito.



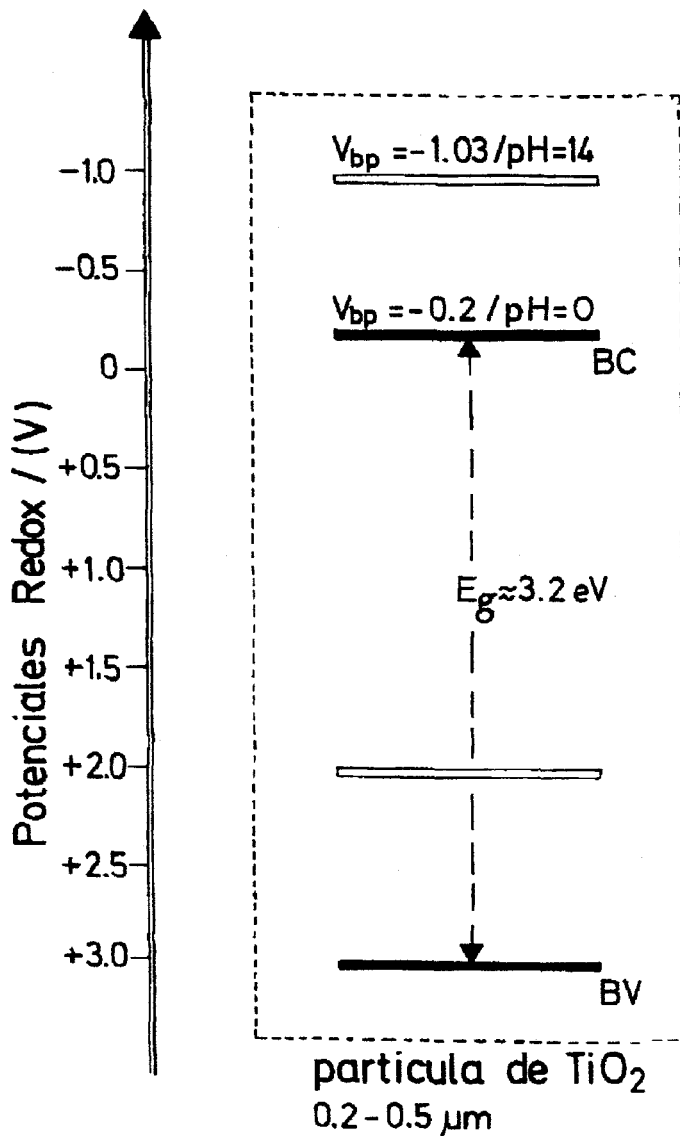
**Figura 5.**

La figura 6 muestra la posición de las bandas de varios semiconductores en contacto con electrolitos a pH = 7.



**Figura 6.**

La figura 7 ilustra las posiciones de los huecos y de los electrones de un semiconductor típico, el  $\text{TiO}_2$ , en contacto con una solución acuosa a  $\text{pH} = 0$ . También se muestra en dicha figura el efecto del  $\text{pH}$  en las posiciones de la BV y la BC, que se desplazan hacia potenciales más catódicos: aproximadamente 59 mV por unidad de  $\text{pH}^{30}$ .



**Figura 7.**

La figura 8 muestra una representación esquemática que se usa con frecuencia para ilustrar los procesos fotocatalíticos: la representación de las energías de las bandas de un semiconductor en la imagen geométrica de una partícula esférica. Los pares hueco-electrón generados tras la absorción de fotones pueden ser transferidos, antes de su recombinación, a aceptores de electrones ( $A^+$ ) o donadores de electrones ( $B^-$ ) respectivamente, iniciándose así el proceso redox deseado. Con frecuencia es útil la deposición de catalizadores adicionales tales como metales (Pt, Rh, etc) u óxidos metálicos ( $RuO_2$ ) en las partículas, con el objeto de disminuir los sobrepotenciales y por tanto facilitar la eficiencia de la transferencia de carga<sup>31,32</sup>.

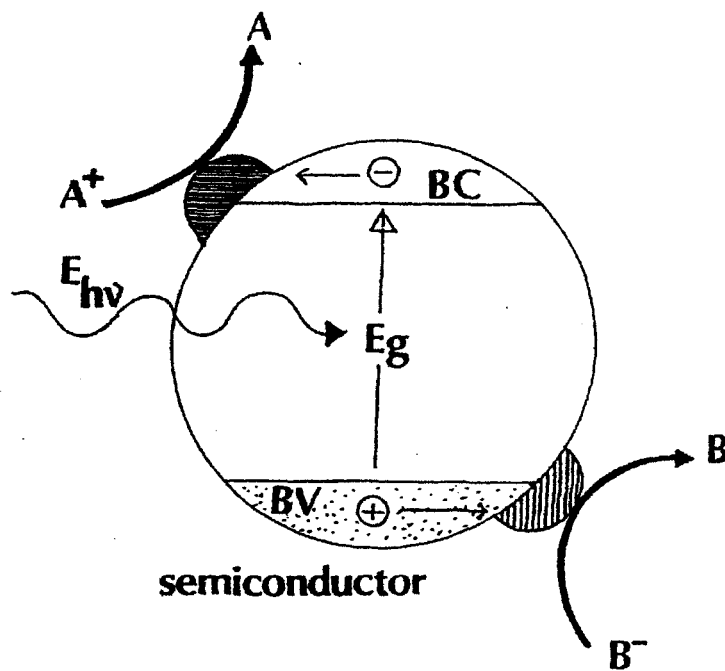


Figura 8.

### **1.3. Rendimientos cuánticos y rendimientos químicos.**

El rendimiento cuántico de una reacción ( $\phi$ ) es el número de moléculas del producto deseado formadas ( $n_p$ ) por cada cuanto de radiación absorbida ( $q$ ) por el fotocatalizador ( $\phi = n_p / q$ ). El valor de  $q$  no puede ser medido con rigurosidad debido al hecho de que parte de la luz incidente es disipada y reflejada por los granos del fotocatalizador. Aunque existen propuestas de expresiones matemáticas que permiten obtener un límite mínimo para el valor de  $\phi^{22}$ , sin embargo no resuelven el problema de la estimación precisa de esa luz disipada y/o reflejada.

En vista de las dificultades en la determinación precisa de los rendimientos cuánticos, los valores para éstos deben ser considerados unicamente como estimativos. Estos valores van a depender, obviamente, de la facilidad con la que el reactante se oxide. Por ejemplo, para la oxidación del 2-propanol a acetona y del 4-*tert*butiltolueno a 4-*tert*butilbenzaldehído en fase líquida puros usando  $\text{TiO}_2$  (Degussa, P-25) como fotocatalizador, los rendimientos cuánticos iniciales son de aproximadamente 0.5 y 0.2 respectivamente. En el caso de compuestos con menos facilidad para la oxidación los rendimientos cuánticos varían entre unos pocos  $10^{-3}$  hasta unos pocos  $10^{-2}$ .

El rendimiento químico, que representa la relación entre el número de moléculas del producto deseado y el número de moléculas del reactante consumidas, es de gran importancia en síntesis. Como el rendimiento cuántico, este valor está relacionado con parámetros tales como la selectividad, adsorciones competitivas entre reactantes y productos, absorción por parte de los productos de parte de los fotones necesarios para la fotoexcitación del fotocatalizador, etc. En oxidaciones selectivas se han obtenido rendimientos químicos con valores próximos a la unidad. Sin embargo, debido a la limitación del flujo fotónico, las oxidaciones fotocatalíticas a nivel de laboratorio conducen a la obtención de cantidades milimolares de productos en periodos de irradiación razonables. Debe también tenerse en cuenta que periodos de irradiación muy prolongados tienen un efecto negativo en la selectividad, dado que es previsible que se produzcan

oxidaciones ulteriores de los productos primarios obtenidos.

Para una información más detallada de estos aspectos, se pueden encontrar referencias bibliográficas de lo comentado aquí en una revisión reciente<sup>22</sup>.

## **1.4. Transformaciones químicas mediante fotocátalisis heterogénea.**

Habiendo sido considerados los aspectos referentes a la descripción de la fotocátalisis heterogénea, presentaremos ahora varios ejemplos de reacciones químicas que tienen lugar mediante este tipo de procesos. No es el objetivo de este apartado proporcionar una amplia recopilación de todos los datos publicados referentes a la extensa aplicación de la fotocátalisis heterogénea a las transformaciones químicas. En la tabla I se recogen solamente algunos ejemplos típicos de reacciones fotoasistidas mediante semiconductores, con el objeto de mostrar la versatilidad de este método para dos propósitos: su utilización en síntesis de química fina y en la eliminación de contaminantes frecuentes en nuestro medio ambiente.

TABLA I

Principales tipos de fotoreacciones llevadas a cabo utilizando semiconductores en forma de polvo como fotocatalizadores.

TIPO DE FOTOREACCION	FOTOCATALIZADOR	REFERENCIA
<b>A) <u>Oxidaciones y roturas oxidativas</u></b>		
Funcionalización oxidativa de alcanos	TiO <sub>2</sub>	33
Roturas oxidativas de arenos	TiO <sub>2</sub>	34, 35
Oxidación de alquiltoluenos	TiO <sub>2</sub> , Fe/TiO <sub>2</sub>	36, 37
Oxidación de aminas	TiO <sub>2</sub>	38
Oxidación de $\alpha, \omega$ -diaminas	Pt/TiO <sub>2</sub>	39
Oxidación de éteres	ZnS	40
Oxidación de amidas	TiO <sub>2</sub>	41
Oxidación de sulfuros	TiO <sub>2</sub>	42
Oxidación de alcoholes (mono y polialcoholes)	Varios	43-45
Deshidrogenación de etanol	TiO <sub>2</sub>	46
Oxidación de $\beta$ -clorodietilsulfuros	TiO <sub>2</sub>	47
Oxidación de ácidos carboxílicos (reacción de foto-Kolbe)	TiO <sub>2</sub>	48-50
Oxidación de ácido furoico	TiO <sub>2</sub>	51
Oxidación de ciclohexano	TiO <sub>2</sub>	52

TABLA I

Principales tipos de fotoreacciones llevadas a cabo utilizando semiconductores en forma de polvo como fotocatalizadores (Continuación).

TIPO DE FOTOREACCION	FOTOCATALIZADOR	REFERENCIA
Desmetilación de azul de metileno	CdS	53
Oxidación de tioéteres clorados	TiO <sub>2</sub>	47
Activación de enlaces C-M (M = S, Sn y Ge)	TiO <sub>2</sub>	54-56
Descomposición de haluros orgánicos	TiO <sub>2</sub>	57
Degradación oxidativa de 2-metoxietanol, 2-etoxietanol y dibencilo	Varios	58, 59
Degradación de contaminantes orgánicos	Varios	21, 24, 25, 60
<b>B) Reducciones</b>		
Reducción de CO <sub>2</sub>	CdS, TiO <sub>2</sub>	61, 62
Reducción de N <sub>2</sub>	Varios	63, 64
Reducción de alquinos	TiO <sub>2</sub> , Pt/CdS	65-67
Reducción de aminas primarias	ZnS	68
Degradación de contaminantes aniónicos inorgánicos (CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , etc)	Varios	69-71

TABLA I

Principales tipos de fotoreacciones llevadas a cabo utilizando semiconductores en forma de polvo como fotocatalizadores (Continuación).

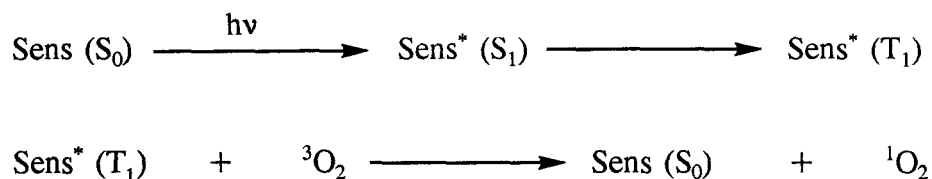
TIPO DE FOTOREACCION	FOTOCATALIZADOR	REFERENCIA
Reducción y recuperación de metales (Au, Pt, Pd, Rh, Hg y Pb)	TiO <sub>2</sub>	47
<b>C) <u>Isomerizaciones</u></b>	Varios	72-76
<b>D) <u>Sustituciones</u></b>		
Fotofluoración selectiva de olefinas, fosfinas y fosfitos	TiO <sub>2</sub>	77
Cianación de dimetoxihexano	Pt/WO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	78
<b>E) <u>Condensaciones</u></b>		
Generación de aminoácidos y ácidos nucleicos	TiO <sub>2</sub>	79-81
<b>F) <u>Polimerizaciones</u></b>		
Polimerización de estireno	TiO <sub>2</sub>	82, 83



## 1.5. Fotooxidaciones. Consideraciones mecánísticas.

Las reacciones de fotooxidación están entre los principales procesos que conducen a la degradación de materiales plásticos y a la destrucción de sustancias biológicas bajo la acción conjugada de la luz y del oxígeno. Por otra parte, las fotooxidaciones constituyen por sí mismas un método de síntesis importante, particularmente en el ámbito de los productos naturales.

La especie reactiva intermediaria en un gran número de reacciones de fotooxidación es el oxígeno singulete<sup>84-93</sup>. Esta especie activa del oxígeno molecular se produce frecuentemente por procesos denominados de fotosensibilización; es decir, por transferencia de energía a partir del estado triplete de un sensibilizador, en general un colorante:

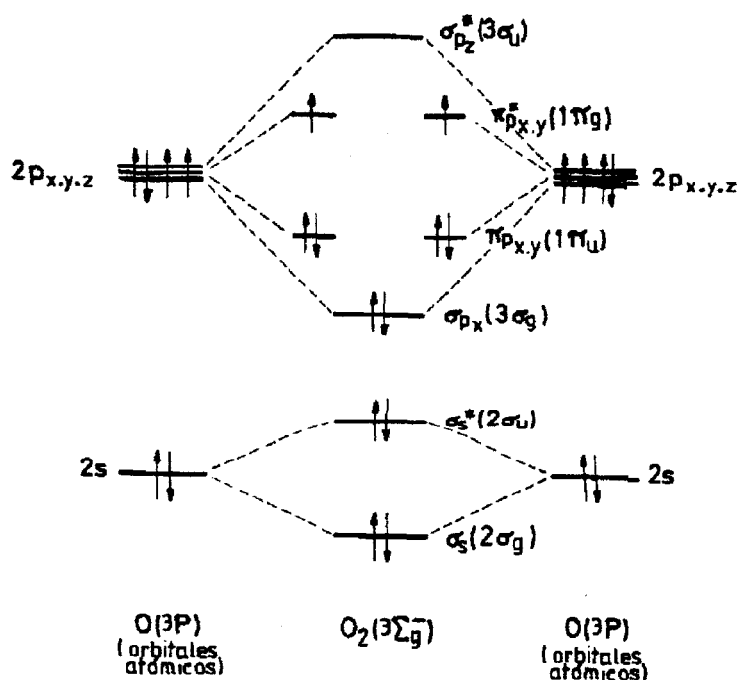


En los últimos treinta años se han venido desarrollando importantes investigaciones en el campo del oxígeno singulete, tanto en lo referente a sus implicaciones en los mecanismos de reacciones de oxidación como en sus aplicaciones en procesos de oxidación en síntesis de química fina. Así por ejemplo el (-)-óxido de rosa es un ingrediente de gran valor comercial en la industria cosmética, que se obtiene en la actualidad industrialmente mediante procesos de fotooxidación con oxígeno singulete, por las firmas Dragoco<sup>94</sup> y Firmenich<sup>95</sup>. En la fábrica Dragoco la producción se efectúa en reactores cilíndricos de inmersión de unos tres metros de altura, equipados con un manantial de luz de 5000 W colocado en posición axial con respecto al cuerpo del cilindro. Por la base del fotoreactor se introduce aire comprimido. Estas mismas instalaciones han sido utilizadas para la fotooxidación de una serie de terpenos<sup>96</sup>, lo que da una idea de las aplicaciones actuales de este tipo de procesos.

Recientes experiencias parecen indicar que en ciertas reacciones de fotooxidación interviene el anión superóxido ( $O_2^-$ ) como intermedio reactivo, y no el oxígeno singulete. Es por ello y por las implicaciones que en este trabajo puedan tener estas especies en las oxidaciones estudiadas por lo que se tratarán aquí algunos puntos esenciales referentes a su formación y reactividad.

### 1.5.1. El oxígeno singulete.

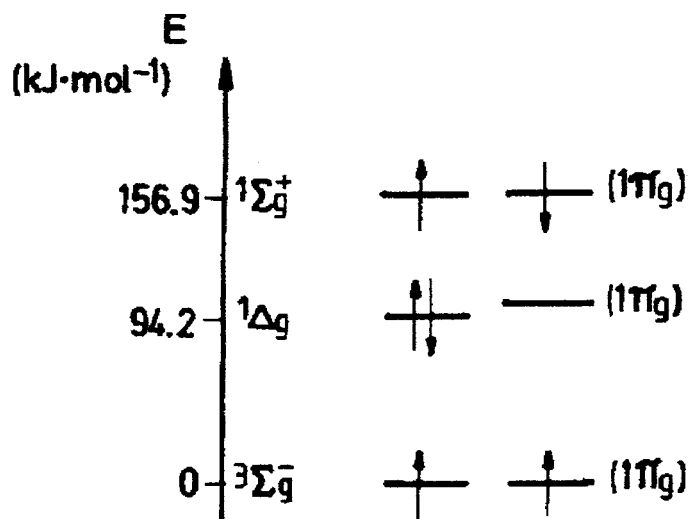
El diagrama de orbitales moleculares de la figura 9 representa la configuración electrónica del estado fundamental del oxígeno molecular. Los orbitales  $1\pi_u$  y  $1\pi_g$  son doblemente degenerados: el orbital  $1\pi_g$  está a medio ocupar, con sus dos electrones con espines paralelos (regla de Hund) y el estado fundamental del oxígeno es por consiguiente un estado triplete, con notación  $^3\Sigma_g^-$  según la nomenclatura de los estados espectroscópicos.



**Figura 9.**

Conviene recordar que, contrariamente al oxígeno, la mayor parte de los compuestos orgánicos estables tienen, en el estado fundamental, una multiplicidad de espín singlete, siendo ésta una de las mayores razones por la cual las reacciones del oxígeno con compuestos orgánicos son generalmente lentas a las temperaturas fisiológicas, no destruyendo el oxígeno la materia orgánica.

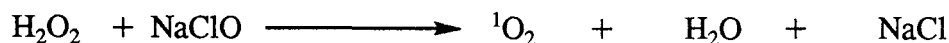
Los dos primeros estados excitados del oxígeno molecular son estados singletes (fig. 10). Los dos electrones del orbital  $1\pi_g$  tienen sus espines desapareados. La diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado  $^1\Delta_g$  es de  $94.2 \text{ KJ} \times \text{mol}^{-1}$ , siendo de  $156.9 \text{ KJ} \times \text{mol}^{-1}$  entre el segundo estado excitado  $^1\Sigma_g^+$  y el estado fundamental. En el primer estado excitado  $^1\Delta_g$  los dos espines electrónicos están acoplados en el mismo orbital, lo que baja la energía de este estado con respecto a la del segundo estado excitado. Los estados excitados del oxígeno son conocidos<sup>97</sup>, pero no intervienen en la reactividad química.



**Figura 10.**

Mientras que en fase gas la vida media del estado  $^1\Delta_g$  es de 45 minutos y la del estado  $^1\Sigma_g^+$  de 7 a 12 segundos, en disolución la vida media del estado  $^1\Sigma_g^+$  es del orden de  $10^{-12}$  segundos, mientras que varía desde  $6 \times 10^{-2}$  hasta  $4 \times 10^{-6}$  segundos para el estado  $^1\Delta_g$ , según el disolvente utilizado. En disolución, el estado  $^1\Sigma_g^+$  se desactiva rápidamente por colisiones, probablemente para generar  $O_2(^1\Delta_g)$ . La especie singlete más estable,  $^1\Delta_g$ , está considerada como el estado intermedio reactivo en las fotooxidaciones de compuestos orgánicos en disolución. Por estas razones, las expresiones "oxígeno singlete" o " $^1O_2$ " designarán en nuestros estudios el estado excitado  $^1\Delta_g$  del oxígeno molecular.

Entre los diversos métodos de obtención del oxígeno singlete<sup>98</sup>, la reacción del peróxido de hidrógeno con hipoclorito de sodio<sup>99,100</sup>:



ha jugado un papel relevante en el ámbito de la química del oxígeno singlete, como reacción de prueba para demostrar la intervención de esta especie en las reacciones de fotooxidación por sensibilizadores<sup>101</sup>: se obtienen los mismos productos en los dos casos. Parece ser que el oxígeno singlete se produce por descomposición del anión clorohidroperóxido ( $ClOO^-$ ), que se forma como intermedio<sup>102,103</sup>.

El sistema  $H_2O_2/NaClO$  permite efectuar, asimismo, reacciones en fase acuosa con fines preparativos: por adición de  $NaClO$  a soluciones alcalinas de alcoholes que contienen el reactivo a oxidar y el peróxido de hidrógeno en exceso, se han obtenido productos con altos rendimientos (cerca del 80%)<sup>101,104</sup>. Sin embargo, los problemas relativos a la solubilidad de los compuestos orgánicos en agua pueden ser un obstáculo, en especial en el caso de reactivos que deben ser utilizados en concentraciones relativamente altas. También pueden ocurrir reacciones no deseables capaces de producirse con el peróxido de hidrógeno en medio alcalino.

Existen otros métodos de generación de oxígeno singulete en cuya descripción no entraremos, aunque sí estableceremos una clasificación de los mismos aportando paralelamente información bibliográfica. Son éstos:

- i) descomposición térmica de fosfitozónidos<sup>105</sup>
- ii) descomposición térmica de endoperóxidos<sup>106,107</sup>
- iii) generación de oxígeno singulete por descarga eléctrica<sup>108</sup>
- iv) generación de oxígeno singulete por excitación directa<sup>109</sup>
- v) generación de oxígeno singulete por descomposición fotolítica de ozono<sup>93</sup>
- vi) generación de oxígeno singulete a partir de procesos de fotosensibilización<sup>89-91,110</sup>

En los capítulos de este trabajo donde se estudien algunas reacciones de oxidación producidas por oxígeno singulete se comentarán otros aspectos referentes a esta especie tales como su reactividad específica.

### **1.5.2. El anión superóxido.**

A lo largo de varios años, el anión superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) ha sido considerado como una curiosidad de laboratorio, y la mediocre actividad atribuida al superóxido de potasio ( $KO_2$ ) ha limitado su utilización en síntesis orgánica.

En 1969 sin embargo, McCord y Fridovich<sup>111</sup> mostraron que el anión superóxido es un intermedio importante en la vida aeróbica, gracias al descubrimiento de las enzimas "superóxido dismutasas" (SOD). Estas enzimas ejercen la función biológica de protección de las células vivas contra los efectos tóxicos del anión superóxido, catalizando su dismutación en oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno.

El nombre de "superóxido" concedido al anión  $O_2^{\cdot-}$  no está ligado a una reactividad química excepcional para esta especie, sino más bien debido a que la estequiometría del superóxido de potasio es diferente a la de los productos obtenidos por combustión de la mayoría de los metales, por ejemplo  $Na_2O$  (óxido),  $Na_2O_2$  (peróxido),  $NaO_2H$  (hidroperóxido),  $NaO_3$  (ozónido). Sin embargo, la reactividad química de este anión es muy variada<sup>112-116</sup>. Se comporta como una base fuerte de Brønsted aceptando los protones del agua y de otros compuestos débilmente básicos; la protonación del anión superóxido provoca su rápida dismutación generando globalmente peróxido de hidrógeno y oxígeno<sup>117,118</sup>. La adición de superóxido de potasio al agua conduce a la rápida formación de iones  $OH^-$  y radicales  $HO_2^{\cdot}$ .

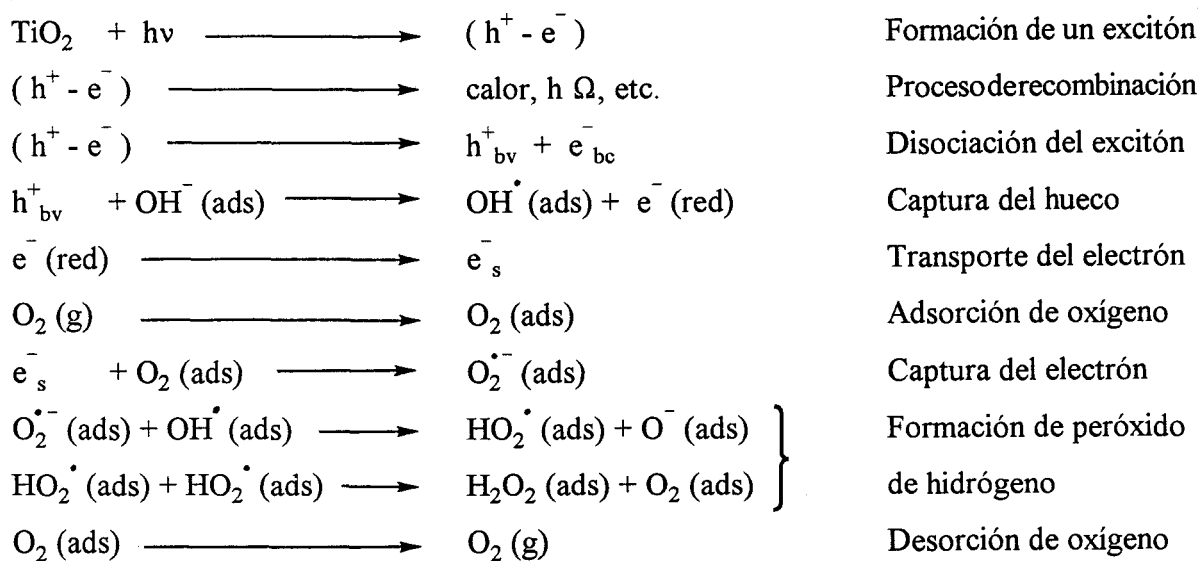
Según sean las condiciones experimentales, el anión superóxido puede actuar como agente oxidante o reductor por transferencias electrónicas. Su reacción con sustancias aprótidas conduce a la formación de peróxido de hidrógeno y a la oxidación aparente del reactivo por transferencia de un electrón. Los mecanismos exactos de estas reacciones no son bien conocidos; el oxígeno molecular formado por la reacción de dismutación probablemente participa en el mecanismo de oxidación<sup>119</sup>. Los alcoholes son desprotonados por el anión superóxido provocando su dismutación. En el caso de alcoholes secundarios, los productos finales de la reacción son cetonas. Numerosos compuestos orgánicos han sido oxidados por el anión superóxido<sup>115,116</sup>.

A pesar de su electrón no apareado, el anión superóxido no muestra la reactividad química de un radical orgánico. Es un nucleófilo fuerte en medios apróticos. También puede jugar el papel de ligando en complejos metálicos.

### 1.5.3. El mecanismo de la oxidación en procesos fotocatalíticos heterogéneos.

Para una explicación mecanística de la oxidación, total o parcial, de moléculas orgánicas mediante el método de la fotocatalisis heterogénea, se hace necesario aludir al modelo basado en el efecto de la irradiación en materiales semiconductores, anteriormente descrito.

En la superficie totalmente hidratada e hidroxilada de un semiconductor típico como es el dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , la irradiación con energía igual o superior a la de su banda prohibida conduce, en presencia de oxígeno molecular, a un mecanismo ampliamente admitido<sup>1</sup>, que se resume a continuación:



El efecto del oxígeno molecular es, en primer lugar, el de ser un eficiente captador de los fotoelectrones generados, suprimiendo así el indeseado proceso de recombinación hueco-electrón como se ha descrito anteriormente.

Se admite, generalmente, que las transferencias de carga interfaciales conducen a la formación del ión superóxido  $O_2^{\cdot-}$  y del catión radical orgánico  $R^{+\cdot}$  en presencia de oxígeno y de un reactivo orgánico oxidable, puro o en un disolvente inerte.

La formación de cationes radicales orgánicos se ha puesto de manifiesto mediante el empleo de técnicas espectroscópicas<sup>120</sup>. Por otra parte, la formación del anión superóxido también ha sido demostrada<sup>121-128</sup>. El ión superóxido que se forma es un agente oxidante muy efectivo, atacando tanto a sustratos neutros como a iones radicales y/o especies radicales adsorbidas en la superficie del semiconductor<sup>129</sup>. Como se ha mencionado anteriormente, un ión superóxido, aunque no es una especie muy reactiva<sup>130</sup>, es sin embargo una base de Brønsted, y como muchos cationes radicales orgánicos son ácidos de Brønsted<sup>131</sup>, es previsible que se produzca una reacción entre estas especies en la superficie del fotocatalizador. Este ataque ocurre antes del proceso de desorción desde la superficie, dado que la presencia de captadores de superóxido disueltos en la disolución no inhibe la reactividad del proceso fotocatalítico de oxidación<sup>47</sup>. El dióxígeno adsorbido puede también reaccionar con los cationes orgánicos radicales o estar implicado en alguna etapa del mecanismo de la oxidación<sup>19</sup>.

Alternativamente, el peróxido de hidrógeno puede descomponerse en la superficie del fotocatalizador formando radicales hidroxilo ( $OH^{\cdot}$ ), los cuales pueden también iniciar interconversiones oxidativas del grupo funcional.

En procesos fotocatalíticos heterogéneos en soluciones acuosas, oxigenadas o aireadas, la formación de radicales hidroxilo<sup>132-137</sup>, que unen a su alta reactividad ( $E^0 = 1.55 \text{ V}$ )<sup>138</sup> su carácter inespecífico, hace que la mayor parte de los compuestos orgánicos presentes en el medio puedan ser degradados oxidativamente hasta  $CO_2$ ,  $H_2O$ , etc. Alternativamente y en reacciones fotocatalíticas heterogéneas, las oxidaciones de reactivos puros o disueltos en disolventes inertes pueden llevarse a cabo a través de bajas concentraciones de radicales  $OH^{\cdot}$  unidos a la superficie del fotocatalizador, dado que en particular las muestras de los fotocatalizadores utilizados no han sido sometidas a un



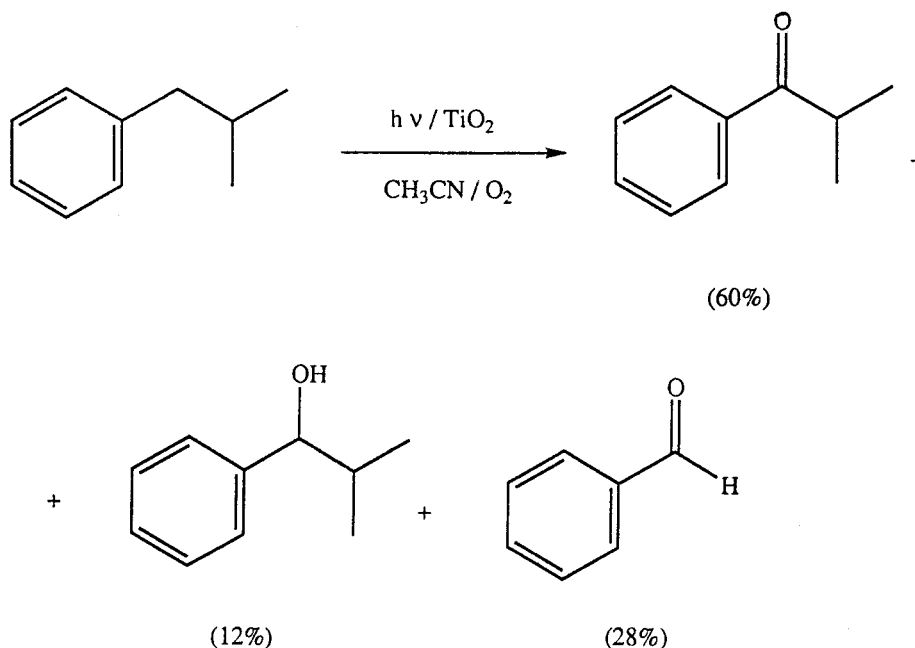
proceso de deshidratación previo a su empleo. De hecho, se detecta la formación de dióxido de carbono junto con productos parcialmente oxidados<sup>139,140</sup>. La simultánea formación de agua puede conducir a una continua regeneración de radicales hidroxilo en la superficie, por lo que esta presencia de agua puede resultar un inconveniente en los procesos encaminados a la oxidación parcial de compuestos orgánicos vía fotocátalisis heterogénea, aunque a veces la incorporación, de esta forma, de grupos hidroxilo en la estructura del sustrato orgánico pueda conducir a la formación, durante el transcurso de la oxidación parcial del sustrato, de derivados hidroxilados de cierto interés. Según datos publicados, parece que el proceso de oxidación total (mineralización) implica la participación directa de grupos hidroxilo; así, en los procesos de mineralización de sustratos orgánicos en suspensiones acuosas de  $\text{TiO}_2$  irradiadas en el UV, muchos de los intermedios aislados que se han encontrado están hidroxilados<sup>139,140</sup>. Tales productos podrían formarse, en principio, por ataque homolítico del radical hidroxilo al sistema  $\pi$  aromático.

El efecto del  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado en la eficiencia de la oxidación de los sustratos orgánicos en partículas de  $\text{TiO}_2$  suspendidas en agua ha sido ambigua, y en la literatura<sup>141</sup> pueden encontrarse datos contradictorios en la investigación de estos efectos. El tratamiento de polvos de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  produce especies paramagnéticas identificadas por espectroscopía de resonancia de espín electrónico (ESR) y especies superóxido  $\text{O}_2^{\cdot-}$  formadas a partir de la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>142</sup>. A causa de que el oxígeno adsorbido se intercambia con los oxígenos superficiales en la mayor parte de los óxidos metálicos, es difícil establecer la forma en que los átomos de oxígeno presentes en los productos de oxidación han sido transferidos a los intermedios orgánicos enlazados a la superficie del semiconductor.

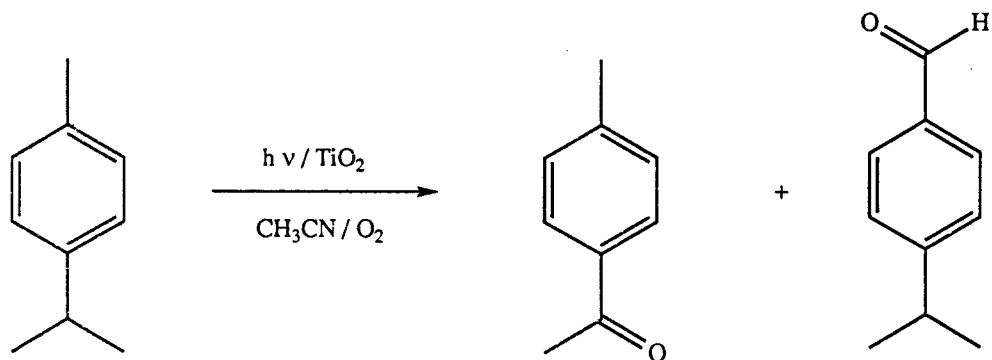
## 1.6. Oxidaciones fotocatalíticas heterogéneas de compuestos aromáticos.

El anillo aromático es muy resistente a la oxidación, como demuestra la prácticamente ausencia de reactividad del benceno en fase gas<sup>36</sup> o en fase líquida<sup>34</sup>. Sin embargo, la presencia de agua en el medio durante un proceso de fotocatalisis heterogénea conduce a la formación de CO<sub>2</sub><sup>143,144</sup>, pudiéndose incorporar un grupo hidroxilo al anillo aromático<sup>143-145</sup>, aunque con muy bajo rendimiento. La formación paralela de algún bifenilo también ha sido detectada<sup>143</sup>.

En compuestos orgánicos con cadenas alquílicas unidas a anillos aromáticos, la oxidación fotocatalítica puede afectar a la cadena de varias formas. En el caso de metilbenceno, éste puede ser selectivamente transformado a benzaldehído<sup>37,141,146</sup>, aunque la oxidación posterior hasta ácido benzoico y la consiguiente descarboxilación de este último pueden ocurrir de forma progresiva a tiempos de irradiación prolongados. En el caso de la conversión del 4-*tert*butiltolueno puro a 4-*tert*butilbenzaldehído se ha observado una alta velocidad de transformación<sup>147</sup>. En suspensiones de TiO<sub>2</sub> en acetonitrilo irradiadas en el UV<sup>148</sup>, la velocidad de oxidación de la cadena alquílica de alquilbencenos disminuye con el número de átomos de carbono, con excepción del tolueno. Como era de esperar, el átomo de carbono en posición  $\alpha$  con respecto al anillo aromático es el más reactivo, y conduce a la formación de un grupo carbonilo:



Bajo idénticas condiciones, los xilenos son selectivamente transformados a tolualdehidos, afectando la oxidación a ambos sustituyentes, produciéndose una mezcla del correspondiente aldehido y cetona, lo que es frecuente en este caso cuando se procede por otros métodos:



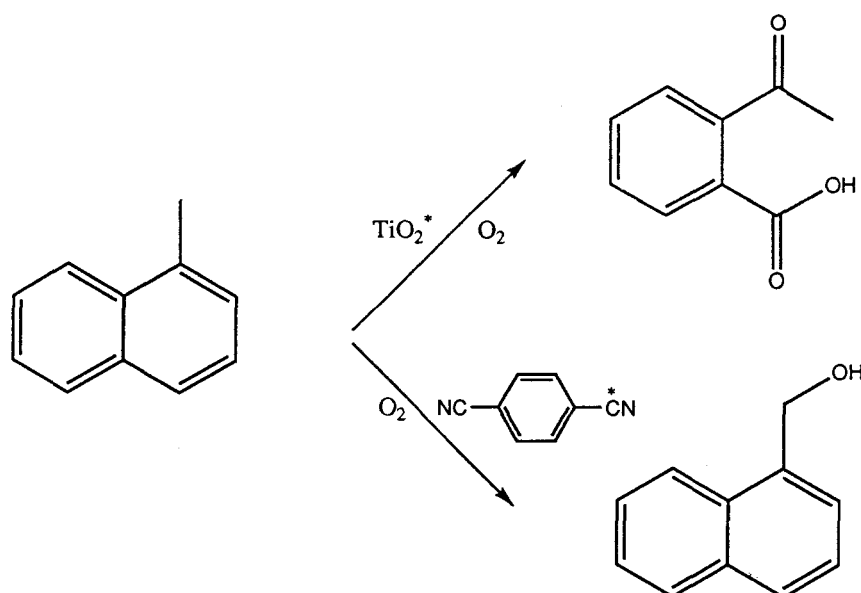
En cualquier caso, conviene mencionar que parte de los fotones requeridos para la excitación del  $\text{TiO}_2$  pueden ser absorbidos por el alquilbenzaldehido, produciéndose radicales libres en presencia de  $\text{O}_2$ . Esto acelera la transformación del aldehido en el correspondiente ácido, limitando por consiguiente la selectividad del proceso para la formación del aldehido.

En suspensiones de  $\text{TiO}_2$  en acetonitrilo, el difenilmetano conduce a un 62 % de benzofenona después de un periodo de irradiación de 24 horas, junto con un 1 % de difenilmetanol, posiblemente formado como intermedio. La naturaleza de los otros productos aún no ha sido confirmada<sup>149</sup>.

En el caso de alquenos arilados pueden formarse oxiranos. La presencia de grupos dadores de electrones, tales como  $\text{CN}$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , en el carbono olefínico que no está unido al grupo fenilo, inhibe la oxidación<sup>150</sup>. Paralelamente tiene lugar una isomerización *cis-trans*. Alquenos sustituidos con grupos fenilos, tales como el  $\alpha$ -metilestireno<sup>150-153</sup>, y difeniletenos<sup>82,153</sup>, conducen a la correspondiente formación de aldehidos y cetonas, junto con la formación de un epóxido.

Debe resaltarse que compuestos tales como difeniletanos conducen a productos de oxidación diferentes bajo activación fotocatalítica que bajo oxidación electroquímica o por simple transferencia electrónica en medio homogéneo<sup>17,19,154</sup>. Sin embargo, la oxidación fotocatalítica es más selectiva que la producida por otros métodos.

De forma análoga, y mientras que la oxidación del 1-metilnaftaleno por transferencia electrónica en fase homogénea conduce a la formación del correspondiente alcohol, la oxidación fotocatalítica del mismo con  $\text{TiO}_2$  provoca la rotura oxidativa del anillo activado por el grupo metilo:



Esta diferencia ha sido explicada aludiendo a la rápida reacción del radical orgánico adsorbido con el ión superóxido o con el dióxígeno adsorbido, con respecto a la desprotonación<sup>35</sup>. Conviene mencionar aquí que la oxidación termocatalítica del 2-metilnaftaleno en presencia de peróxido de hidrógeno conduce a la formación de la 2-metil-1,4-naftoquinona (menadiona), con un rendimiento del 55-60 % y una conversión del 90-97 %<sup>155</sup>. La menadiona es un producto comercialmente importante como intermedio en la síntesis de la vitamina K.

Los núcleos piridínicos han demostrado ser menos estables que los núcleos bencénicos bajo condiciones de oxidación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$ , dado que la oxidación de metilpiridinas (picolinas) en acetonitrilo conduce a su práctica mineralización hasta productos inorgánicos, debido quizás a la presencia de trazas de agua en el disolvente. Sin embargo, se encontraron pequeñas cantidades de productos de oxidación de la cadena ( $\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CHO} \longrightarrow \text{COOH}$ ), pero sólo a tiempos de irradiación cortos, no siendo éstos detectados en el caso concreto de la 4-picolina<sup>156</sup>.

En definitiva, estos ejemplos de la literatura indican que la fotocatalisis heterogénea puede ser un método conveniente para oxidar sustituyentes en anillos aromáticos.

## 1.7. Bibliografía.

- 1 N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.); *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*; Wiley Interscience, New York (1989).
- 2 A. Fujishima, K. Honda; *Nature*, **37** (1972) 238.
- 3 M. A. Fox; *Acc. Chem. Res.*, **16** (1983) 314.
- 4 M. A. Fox; *Top. Org. Electrochem.*, **4** (1985) 177.
- 5 M. A. Fox; *Top. Curr. Chem.*, **142** (1991) 172.
- 6 M. A. Fox en *Advances in Electron Transfer Chemistry*; P. Mariano (Ed.); JAI Press, Greenwich, CT (1991) Vol. 1, pág. 1.
- 7 M. A. Fox, R. B. Draper, M. T. Dulay, K. O'Shea en *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; E. Pelizzetti, M. Schiavello (Eds.); Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991) 323.
- 8 H. Kisch, R. Kunneth en *Photochemistry and Photophysics*; J. F. Rabek (Ed.); CRC Press, Boca Raton, FL (1992) Vol. 4, pág. 131.
- 9 D. F. Ollis; *Environ. Sci. Technol.*, **19** (1985) 480.
- 10 R. W. Matthews; *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 3328.
- 11 M. Schiavello (Ed.); *Photocatalysis and Environment*; Kluwer Academic, Dordrecht (1988).

- 12 D. Bahnemann, D. Boeckelmann, R. Goslich; *Sol. Energy Mater.*, **24** (1991) 564.
- 13 D. J. Alpert, J. L. Sprung, J. E. Pacheco, M. R. Praitie, H. E. Reilley, T. A. Milne, M. R. Nimlos; *Sol. Energy Mater.*, **24** (1991) 594.
- 14 D. M. Blake, J. Webber, C. Turchi, K. Magrine; *Sol. Energy Mater.*, **24** (1991) 584.
- 15 M. A. Fox; *Chemtech*, **3** (1992) 82.
- 16 C. A. Koval, M. N. Howard; *Chem. Rev.*, **92** (1992) 411.
- 17 M. A. Fox, P. Pichat en *Photoinduced Electron Transfer*; M. A. Fox, M. Chanon (Eds.); Elsevier, Amsterdam (1988) Vol. D, pág. 241.
- 18 M. A. Fox, C. C. Chen, K. Park, J. N. Younathan; *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **278** (1985) 69.
- 19 M. A. Fox en *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*; N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.); Wiley Interscience, New York (1989) 421.
- 20 M. A. Fox (Ed.); *Organic Transformations in Nonhomogeneous Media*; ACS Symposium Series, 278; American Chemical Society, Washington, DC (1985).
- 21 M. A. Fox, M. T. Dulay; *Chem. Rev.*, **93** (1993) 341.
- 22 P. Pichat; *Catalysis Today*, **19** (1994) 313.
- 23 J. A. Navío en *Chemistry and Energy-I*; C. A. C. Sequeira (Ed.); Materials Science Monographs, **65** (1991) 203.

- 24 J. M. Herrman, C. Guillard, P. Pichat; *Catalysis Today*, **17** (1993) 7.
- 25 O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun; *Chem. Rev.*, **93** (1993) 671.
- 26 A. J. Bard; *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) 3146.
- 27 A. J. Bard; *J. Phys. Chem.*, **10** (1979) 150.
- 28 A. J. Bard; *J. Phys. Chem.*, **207** (1980) 139.
- 29 A. J. Bard; *J. Photochem.*, **10** (1979) 59.
- 30 M. D. Ward, J. R. White, A. J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 27.
- 31 K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, E. Pelizzetti; *Coord. Chem. Rev.*, **69** (1986) 57.
- 32 A. J. Bard; *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **92** (1988) 1187.
- 33 N. Djeghri, S. J. Teichner; *J. Catal.*, **62** (1980) 99.
- 34 M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *J. Electroanal. Chem.*, **126** (1981) 277.
- 35 M. A. Fox, C. C. Chen, J. N. Younathan; *J. Org. Chem.*, **49** (1984) 1969.
- 36 M. N. Mozzanega, J. M. Herrmann, P. Pichat; *Tetrahedron Lett.*, **34** (1977) 2956.
- 37 J. A. Navío, M. García Gómez, M. A. Pradera Adrián, J. Fuentes Mota en *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*; M. Guisnet et al. (Eds.); Elsevier, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 59 (1991) 445.



- 38 M. A. Fox, M. J. Chen; *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 4497.
- 39 B. Ohtani, T. Watanabe, K. Honda; *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 308.
- 40 N. Zeug, J. Buecheler, H. Kisch; *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 1459.
- 41 J. W. Pavlik, S. Tantavanon; *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 6755.
- 42 R. S. Davidson, J. E. Pratt; *Tetrahedron Lett.*, **24** (1983) 547.
- 43 F. H. Hussein, G. Petender, R. Rudham, J. J. Russell; *Tetrahedron Lett.*, (1984) 3363.
- 44 M. A. Fox, H. Ogawa, P. Pichat; *J. Orga. Chem.*, **54** (1989) 3847.
- 45 J. A. Navío, M. García Gómez, M. A. Pradera Adrián, J. Fuentes Mota en *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*; M. Guisnet et al. (Eds.); Elsevier (1993) pág. 431.
- 46 P. Pichat, M. N. Mozzanega, H. Courbon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **83** (1987) 697.
- 47 M. A. Fox, A. A. Abdel-Wahab, S. Y. Kim, M. Dulay; *J. Catal.*, **126** (1990) 693.
- 48 B. Kraeutler, A. J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2339.
- 49 B. Kreutler, A. J. Bard; *Nouv. J. Chem.*, **3** (1979) 31.
- 50 T. K. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto; *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 2344.

- 
- 51 J. A. Navío, J. Fuentes Mota, M. A. Pradera Adrián, M. García Gómez; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **52** (1990) 91.
- 52 W. Mu, J. M. Herrmann, P. Pichat; *Catal. Lett.*, **3** (1989) 73.
- 53 T. Takizawa, T. Watanabe, K. Honda; *J. Phys. Chem.*, **82** (1978) 1391.
- 54 D. F. Eaton; *J. A. Chem. Soc.*, **103** (1980) 1229.
- 55 E. Baciocchi, C. Rol, G. C. Rosato, G. V. Sebastiani; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 153.
- 56 M. T. Dulay, D. Washington-Dedeaux, M. A. Fox; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **61** (1991) 153.
- 57 C. Y. Hsiao, C. L. Lee, D. F. Ollis; *J. Catal.*, **82** (1983) 418.
- 58 S. D. Ross, J. E. Barry, M. Filkenstein, E. J. Rudd; *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 2193.
- 59 S. Yamagata, R. Baba, A. Fujishima; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62** (1989) 1004.
- 60 E. Pelizzetti, C. Minero, E. Pramauro, N. Serpone, E. Borgarello en *Photocatalysis and Environment, Trends and Applications*; NATO-ASI Series C; M. Schiavello (Ed.); Kluwer Academic Press, Dordrecht (1988) Vol. 237, pág. 469.
- 61 M. Halmann, K. Zuckerman; *NATO Adv. Stud. Ser.*, **174** (1986) 521.

- 62 B. R. Eggins, J. T. S. Irvine, E. P. Murphy, J. Grimshaw; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1123.
- 63 R. I. Bickley, J. A. Navío en *Photocatalytic Production of Energy-Rich Compounds*; Commission of the European Communities; G. Grassi, D. O. Hall (Eds.); Elsevier Applied Science, London (1987) 105.
- 64 V. Augugliaro, L. Palmisano en *Photocatalysis and Environment, Trends and Applications*; NATO-ASI Series C; M. Schiavello (Ed.); Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988) Vol. 237, pág. 425.
- 65 A. J. Frank, Z. Goren, I. Willner; *Chem. Commun.*, (1985) 1029.
- 66 L. Lin, R. R. Kuntz; *Langmuir*, 8 (1992) 870.
- 67 L. Lin, R. R. Kuntz; *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.*, 66 (1992) 245.
- 68 S. Yanagida, H. Kuzimoto, Y. Ishimaru, C. Pac; *Chem. Lett.*, (1985) 141.
- 69 N. Serpone, E. Borgarello, E. Pelizzetti en *Photocatalysis and Environment, Trends and Applications*; NATO-ASI Series C; M. Schiavello (Ed.); Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988) Vol. 237, pág. 499.
- 70 M. Halmann, K. Zuckerman; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 455.
- 71 E. Pelizzetti en *Photochemistry, Photocatalysis and Photoreactors. Fundamentals and Developments*; NATO-ASI Series C; M. Schiavello (Ed.); D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (1985) Vol. 146, pág. 293.

- 
- 72 N. Serpone, E. Borgarello, E. Pelizzetti en *Photocatalysis and Environment, Trends and Applications*; NATO-ASI Series C; M. Schiavello (Ed.); Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988) Vol. 237, pág. 527.
- 73 H. Al-Ekabi, P. de Mayo; *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 4070.
- 74 S. Yanagida, K. Mizumoto, C. Pac; *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 4070.
- 75 P. A. Carson, P. de Mayo; *Can. J. Chem.*, **65** (1987) 976.
- 76 M. Anpo, M. Sunamoto, M. Che; *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 1186.
- 77 C. M. Wang, T. E. Mallouk; *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 2016.
- 78 A. Maldotti, R. Amadelli, C. Bartocci, V. Carassiti; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **53** (1990) 263.
- 79 W. W. Dunn, Y. Aikawa, A. J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 6893.
- 80 H. Harada, T. Ueda, T. Sakata; *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 1542.
- 81 J. Onoe, T. Kawai; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 681.
- 82 M. A. Fox, C. C. Chen; *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 6757.
- 83 W. G. Becker, M. M. Truong, C. C. Ai, N. N. Hamel; *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 4882.
- 84 D. R. Kearns; *Chem. Rev.*, **71** (1971) 395.

- 85 I. Rosenthal; *Photochem. Photobiol.*, **24** (1976) 641.
- 86 R. S. Davidson; *Pestic. Sci.*, **10** (1979) 158.
- 87 H. H. Wasserman, J. L. Ives; *Tetrahedron*, **37** (1981) 1825.
- 88 A. A. Gorman, M. A. J. Rodgers; *Chem Soc. Rev.*, **10**(2) (1981) 205.
- 89 A. P. Schaap; *Singlet Molecular Oxygen*; Dowden; Hutchinson et Ross, Stroudsburg, Pennsylvania (1976).
- 90 B. Ranby, J. J. Rabek; *Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers*; Wiley, New York (1978).
- 91 H. H. Wasserman, R. W. Murray; *Singlet Oxygen*; Academic Press, New York (1979).
- 92 A. A. Frimer en *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides*; S. Patai (Ed.); Wiley, New York (1983) cap. 7.
- 93 B. Ranby, J. J. Rabek; *Singlet Oxygen*; Wiley, Chichester (1978).
- 94 Dragoco, Gerberding & Co. GmbH, D-3450 Holzminden ( Germany ).
- 95 Firmenich S. A., CH-1211 Genève ( Switzerland ).
- 96 W. Rojahn, H.-U. Warnecke; *Dragoco Report*, **27**(6/7) (1980) 159.
- 97 F. R. Gilmore; *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **5** (1965) 369.

- 98 N. V. Shinkarenko, V. B. Aleskovskii; *Russ. Chem. Rev.*, **50**(3) (1981) 220.
- 99 A. U. Khan, M. Kasha; *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 2105.
- 100 S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo, H. Witzke; *J. Chem. Phys.*, **40** (1964) 1769.
- 101 C. S. Foote, S. Wexler; *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 3879 y 3880.
- 102 A. U. Khan, M. Kasha; *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 3293.
- 103 A. E. Cahill, H. Taube; *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952) 2312.
- 104 C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, R. Higgins; *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 975.
- 105 (a) Q. E. Thompson; *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 845; (b) R. W. Murray, M. L. Kaplan; *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 537 y 4161; (c) R. W. Murray, M. L. Kaplan; *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5358; (d) A. P. Schaap, K. Kees, A. L. Thayer; *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 1185.
- 106 M. Balci; *Chem. Rev.*, **81** (1981) 91 y referencias contenidas.
- 107 (a) H. H. Wasserman, J. R. Scheffer; *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 3073; (b) H. H. Wasserman, J. R. Scheffer, J. L. Cooper; *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4991; (c) H. H. Wasserman, D. L. Larsen; *J. Am. Chem. Soc.*, *Chem. Comm.*, (1972) 253.
- 108 J. L. Dumas, B. Garnier; *J. Chim. Phys.*, **72** (1975) 1045.
- 109 D. F. Evans, J. N. Tucker; *J. Chem. Soc.*, *Farad. Trans. II*, **9** (1976) 1661.

- 110 (a) H. Kautsky; H. de Bruijn; *Naturwiss.*, **19** (1931) 1043; (b) H. Kautsky; H. de Bruijn, R. Neuwirth, W. Baumeister; *Chem. Ber.*, **66** (1933) 1588; (c) H. Kautsky; *Trans. Farad. Soc.*, **35** (1939) 216; (d) A. Schönberg; *Liebigs Ann. Chem.*, **518** (1935) 299; (e) G. O. Schenck; *Naturwiss.*, **35** (1948) 28.
- 111 (a) J. M. McCord, I. Fridovich; *J. Biol. Chem.*, **244** (1969) 6049; (b) I. Fridovich; *La Recherche*, **9(92)** (1978) 743.
- 112 E. Lee-Ruff; *Chem. Soc. Rev.*, **6** (1977) 195.
- 113 I. B. Afanas'ev; *Russ. Chem. Rev.*, **48** (1979) 527.
- 114 D. T. Sawyer, M. J. Gibian; *Tetrahedron*, **35** (1979) 1471.
- 115 D. T. Sawyer, J. S. Valentine; *Acc. Chem. Res.*, **14** (1981) 393.
- 116 A. A. Frimer en *Superoxide Dismutase*; L. W. Oberley (Ed.); CRC Press, Boca Raton, II (1982) cap. 5.
- 117 B. H. J. Bielski; *Photochem. Photobiol.*, **28** (1978) 645.
- 118 D. H. Chin, G. Chiericato, E. J. Nanni Jr., D. T. Sawyer; *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 1296.
- 119 (a) E. J. Nanni, M. D. Stallings, D. T. Sawyer; *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 4481; (b) Y. Moro-Oka, C. S. Foote; *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1510.
- 120 M. A. Fox, C. C. Chen, B. A. Lindig; *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5828.

- 
- 121 M. Setaka, S. Fukuzawa, Y. Kirino, T. Kwan; *Chem. Pharm. Bull.*, **15** (1968) 1220.
- 122 T. Kwan; *J. Res. Inst. Catalysis, Hokaido Univ.*, **16** (1968) 53.
- 123 S. Fikenda, K. M. Saucier, T. Kwan; *J. Catalysis*, **11** (1968) 264.
- 124 P. C. Gravelle, F. Julliet, P. Merieaudeau, S. J. Teichner; *Faraday Discuss.*, **52** (1971).
- 125 V. V. Nikisha, B. N. Shelimov, V. B. Kazanskii; *Kin. i kataliz*, **15** (1974) 599.
- 126 P. Merieaudeau, J. Vadrine; *J. C. S. Faraday I*, **72** (1975) 472.
- 127 N. S. Lewis, M. L. Rosenbluth en *Photocatalysis*; N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.); Wiley Interscience, New York (1989) 99.
- 128 H. Gerischer; *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 3.
- 129 V. Ruisshaert, University of Gent, Laboratory of Organic Chemistry, Ph. D. Thesis (1991).
- 130 D. T. Sawyer, J. S. Valentine; *Acc. Chem. Res.*, **14** (1981) 393.
- 131 J. K. Kochi; *Adv. Free Radic. Chem.*, **1** (1990) 53.
- 132 A. J. Bard, C. D. Jäger; *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) 3146.
- 133 D. W. Bahnemann, A. Heinglein, L. Spanhel; *Faraday Discuss.*, **78** (1984) 151.



- 134 M. Anpo, T. Shina, Y. Kubokawa; *Chem. Lett.*, (1985) 1799.
- 135 M. Grätzel, R. F. Howe; *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 2566.
- 136 A. Maldotti, R. Amadelli, C. Bartocci, V. Carassiti; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **53** (1990) 263.
- 137 D. Lawless, N. Serpone, D. Meisel; *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 5166.
- 138 A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.); *Standard Potentials in Aqueous Solution*; Marcel Dekker, New York (1985).
- 139 P. Pichat; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **58** (1991) 99.
- 140 A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello; *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 829.
- 141 S. Lunák, P. Sedlák; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **68** (1992) 1.
- 142 (a) A. Amorelli, J. C. Evans, C. C. Rowlands; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84** (1988) 1723; (b) A. Maldotti, R. Amadelli, V. Carassiti; *Can J. Chem.*, **66** (1988) 76; (c) J. Bednarek, S. Schlick; *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 9940; (d) J. Zhensheng, F. Linagbo, L. Qinglin, W. Chuanping, S. Mengyang; *J. Mol. Catal.*, **70** (1991) 351.
- 143 M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *Nature*, **293** (1981) 206.
- 144 I. Izumi, W. W. Dunn, K. O. Wilbourn, F. R. F. Fan, A. J. Bard; *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 3207.

- 145 (a) S. Teratani, C. Sungbom, K. Tanaka, Y. Takagi; *China-Japan-USA Symp. Heterogeneous Catal. Related to Energy Problem* (1982) Dalian ( China ) paper a 22; (b) S. Teratani, Y. Takagi, A. Ikuo, K. Tanaka; *4<sup>th</sup> Int. Conf. Photochem. Conversion and Storage of Solar Energy* (1982) Jerusalem, Book of Abstracts, pág. 290-292.
- 146 M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982) 666.
- 147 P. Pichat, J. Disdier, J. M. Herrmann, P. Vaudano; *Nouv. J. Chim.*, **10** (1986) 545.
- 148 O. Beaume, A. Finiels, P. Geneste, P. Graffin, A. Guida, J. L. Olivé, A. Saedan en *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*; M. Guisnet et al. (Eds.); Elsevier, Amsterdam, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 78 (1993) 401.
- 149 J. J. Liang, T. J. Liu; *J. Chin. Chem. Soc.*, **33** (1986) 133.
- 150 T. Kanno, T. Oguchi, H. Sakuragai, T. Tokumaru; *Tetrahedron Lett.*, **21** (1980) 467.
- 151 D. D. Sackett, M. A. Fox; *J. Phys. Org. Chem.*, **1** (1988) 103.
- 152 O. Beaune, A. Finiels, P. Geneste, P. Graffin, J. L. Olivé, A. Saedan; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1649.
- 153 A. M. Saedan; Thèse, Université Montpellier II, France (1992).
- 154 M. A. Fox; *Top. Curr. Chem.*, **142** (1987) 72.

- 155 S. Yamagushi, M. Inoue, S. Enamoto; *Chem. Letts.*, (1985) 827.
- 156 M. A. Fox, H. Ogawa, J. Muzyka en *Photoelectrochemistry and Electrosynthesis on Semiconducting Materials*; D. S. Ginley et al. (Eds.); The Electrochem. Soc., Vol. 14 (1988) 9.

---

# ***CAPITULO 2***

---

## 2. Materiales, métodos y aparatos.

2.1. Materiales. . . . .	53
2.1.1. Catalizadores. . . . .	53
2.1.2. Disolventes. . . . .	55
2.1.3. Reactivos. . . . .	55
2.1.4. Sustancias patrón. . . . .	56
2.2. Métodos generales. . . . .	57
2.2.1. Cromatografía analítica. . . . .	57
2.2.2. Cromatografía preparativa. . . . .	57
2.3. Aparatos. . . . .	58
2.3.1. Fotorreactor. . . . .	58
2.3.2. Espectrofotómetros de U.V. . . . .	60
2.3.3. Espectrofotómetro de I.R. . . . .	60
2.3.4. Espectrómetro de RMN. . . . .	60
2.3.5. Sistemas espectrómetro de masas-cromatógrafo de gases. . . . .	61
2.4. Bibliografía. . . . .	63

## **2.1. Materiales.**

### **2.1.1. Catalizadores.**

En el estudio de las reacciones fotocatalíticas que se describen en esta Tesis se han utilizado los siguientes materiales en forma de polvo:

- $\text{TiO}_2$  (Degussa, P-25) calcinado en aire a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas antes de ser usado.

- $\text{Fe/TiO}_2$  conteniendo un 0.5 % o un 5 % en peso de hierro. Fue preparado por el método de impregnación húmeda a partir de  $\text{TiO}_2$  (Degussa, P-25) sin calcinar previamente, utilizando una disolución acuosa de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck). Transcurridas 48 horas la fase líquida se evaporó a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas y el sólido seco se calcinó en aire a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante otras 24 horas. El contenido en hierro de las muestras se comprobó por absorción atómica usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 2380. La caracterización de estos sistemas había sido descrita previamente<sup>1</sup>.

- $\text{ZrTiO}_4$ , sintetizado por la ruta sol-gel a partir de precursores inorgánicos ( $\text{TiCl}_4$  y  $\text{ZrOCl}_2$ , Aldrich). El método de síntesis y la caracterización de este material han sido descritos previamente<sup>2</sup>. El  $\text{ZrTiO}_4$  empleado en este trabajo ha sido la muestra original calcinada a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas, ya que este tratamiento conduce a muestras que presentan una alta cristalinidad, morfología de partículas esféricas y una relativamente alta superficie específica.

-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , obtenido por calcinación en aire a 500 °C durante 24 horas a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (Merck). El difractograma de Rayos X de este óxido mostró que era  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematite) de un alto grado de cristalinidad.

Las superficies específicas de estos catalizadores, medidas por el método B.E.T., se determinaron con un instrumento Micrometrics Flowsorb 2200, utilizando  $\text{N}_2$  a 77 K, y se recogen a modo de información adicional en la tabla I (pág. 55).

La acidez superficial (suma de los centros de adsorción Brønsted y Lewis) se midió mediante un método de titulación espectrofotométrico<sup>3</sup> utilizando piridina ( $\text{pK}_a = 5.3$ ) o ácido benzoico ( $\text{pK}_a = 4.2$ ) como adsorbatos (tabla I).

Tal y como se recoge en la tabla I (pág. 55), para la muestra original de  $\text{TiO}_2$ , la relación entre las fases anatasa y rutilo (0.57), determinada por difracción de rayos X, difiere del valor dado por los fabricantes (0.80), lo cual depende del proceso a que la muestra haya sido sometida: cuando el  $\text{TiO}_2$  puro original se calcina en aire a 500 °C durante 24 horas se observa una ligera disminución en la relación anatasa/rutilo. A los sistemas  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ , según lo descrito en la bibliografía<sup>1</sup>, les corresponde una relación más baja anatasa/rutilo. La muestra que contiene un 5 % en peso de hierro presenta picos de rayos X asignables a la fase pseudobroquita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ), conteniendo también  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la superficie como una fase separada<sup>1</sup>. Hay que mencionar que los óxidos mixtos poseen una menor cantidad de grupos hidroxilos ácidos y básicos que el  $\text{TiO}_2$ , tal y como se determinó espectrofotométricamente<sup>1</sup>.

TABLA I

Algunas propiedades de los catalizadores utilizados.

Catalizador	S <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> × g <sup>-1</sup> )	Tamaño de partícula (μm)	Acidez (μmol × g <sup>-1</sup> )	Basicidad (μmol × g <sup>-1</sup> )	Relación anatasa/rutilo
TiO <sub>2</sub>	46.5	0.03* (1-5)**	5.8	13.8	0.57
Fe/TiO <sub>2</sub> (0.5% Fe)	29.2	5 <sup>a</sup> + 50 <sup>b</sup>	3.4	4.3	0.45
Fe/TiO <sub>2</sub> (5% Fe)	29.6	5 <sup>a</sup> + 180 <sup>b</sup>	3.3	6.5	0.44
ZrTiO <sub>4</sub>	39.5	-	2'4	5'1	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematite)	19.5	0.06	-	-	-

\*Valor dado por el fabricante; \*\* Valor obtenido para el TiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C durante 24 horas.<sup>a</sup>TiO<sub>2</sub> puro; <sup>b</sup>Agregados que contienen hierro.

### 2.1.2. Disolventes.

- Acetonitrilo, para cromatografía (Merck).
- Metanol, purísimo (Fluka). Se purificó por destilación fraccionada.

### 2.1.3. Reactivos.

- Tolueno, purísimo (Panreac). Se purificó por destilación fraccionada.
- 6-Metilquinolina, práctica (Fluka). Se purificó por destilación fraccionada a presión reducida.



- 8-Metilquinolina, pura (Fluka). Se purificó por destilación fraccionada a presión reducida.
- 4-Metilpiridina, para síntesis (Merck). Se purificó por destilación fraccionada a presión reducida.
- Acido 2-furoico, para síntesis (Merck).
- 1,4-Pentanodiol, 99 % (Aldrich).
- Superóxido de potasio (Aldrich).
- Eter 18-corona-6, para síntesis (Merck).
- Rosa de Bengala, 97 % (Aldrich).
- Hipoclorito sódico, solución 7 %  $\pm$  2 % Cl activo (Carlo Erba).
- Peróxido de hidrógeno, 33 % p/v (Panreac).

#### **2.1.4. Sustancias patrón.**

- Benzaldehido, para síntesis (Panreac). Se purificó por destilación fraccionada a presión reducida.
- Alcohol bencílico, purísimo (Panreac). Se purificó por destilación fraccionada a presión reducida.
- Acido benzoico, purísimo (Panreac). Se purificó por recristalización en agua.
- Acido 8-quinolinilcarboxílico, 98 % (Aldrich).

## **2.2. Métodos generales.**

### **2.2.1. Cromatografía analítica.**

Con fines analíticos cualitativos se ha usado la cromatografía en capa fina (c.c.f.) empleando láminas de aluminio prefabricadas Aluchrom SIF<sub>254</sub> Scharlau de 0.25 mm de espesor. Los eluyentes se indican en cada caso.

Los reveladores utilizados fueron:

- Vapores de yodo.
- Luz ultravioleta de 254 nm de longitud de onda.

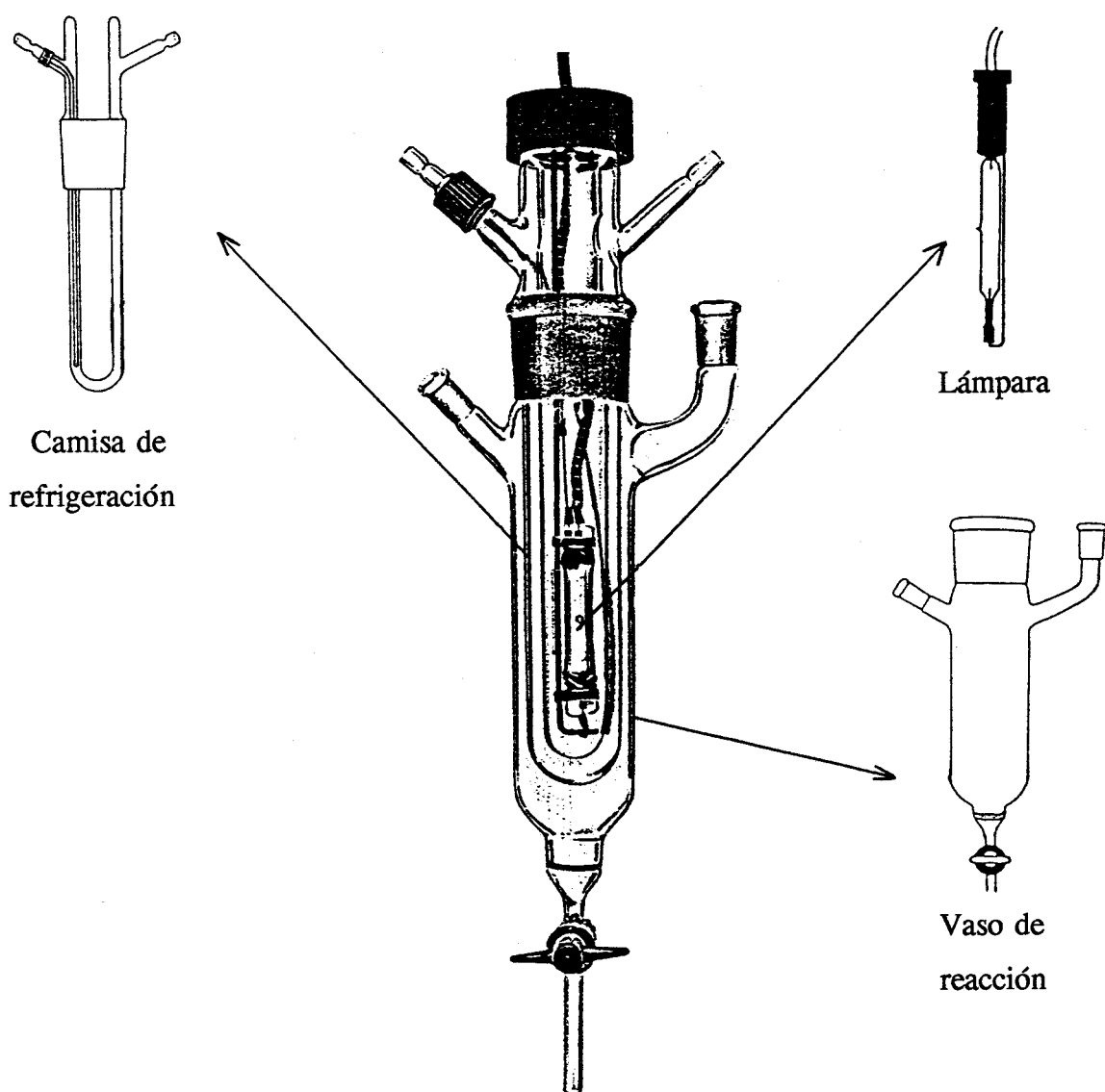
### **2.2.2. Cromatografía preparativa.**

Con fines preparativos se han utilizado cromatoplacas con soporte de sílica gel 60 HF<sub>254</sub> para la cromatografía en capa fina (Merck). Los eluyentes se indican en cada caso.

## 2.3. Aparatos.

### 2.3.1. Fotorreactor.

Las irradiaciones se realizaron en un reactor fotoquímico modelo RQ-400 de la casa Applied Photophysics Ltd. que se describe a continuación.



**Figura 1.**

Fotorreactor RQ - 400 Applied Photophysics.

La zona central del reactor va ocupada por una lámpara de mercurio de media presión de 400 W, que emite predominantemente radiación a 365-366 nm, pequeñas cantidades en el ultravioleta (265, 297, 303, 313 y 334 nm) y cantidades algo mayores en el visible (404-408, 436, 546 y 577-579 nm). Tiene un periodo de inducción aproximado de 10-15 minutos para alcanzar su máximo rendimiento, que es de un mínimo de  $5 \times 10^{19}$  fotones  $\times s^{-1}$  medidos en el vaso de reacción. La lámpara va contenida en el interior de un tubo hueco de borosilicato, que actúa de pantalla para las radiaciones de longitud de onda menor de 300 nm.

El conjunto formado por la lámpara y el tubo se introduce en una camisa de refrigeración de cuarzo dotada de una doble pared por cuyo interior se circula agua, lo que permite mantener el vaso de reacción a una temperatura máxima y constante de 40<sup>o</sup> C.

La camisa de refrigeración va contenida en el interior del vaso de reacción, de 400 ml de capacidad, fabricado de borosilicato y dotado de dos salidas superiores. A una de ellas se ajusta un septum a través del cual se realiza la toma de muestras con una jeringa. A la otra salida se acopla un condensador de reflujo de doble superficie, que va también refrigerado por agua, para evitar la evaporación o el arrastre de vapores cuando se usan productos de bajo punto de ebullición. En la zona inferior va emplazada una llave por la que se puede introducir un gas, que después de atravesar una placa porosa de vidrio burbujea uniformemente a través de la solución contenida en el interior del vaso de reacción, manteniendo los catalizadores utilizados en suspensión y proporcionando, según las necesidades, una atmósfera inerte o reactiva. Los gases de salida del reactor se hacen burbujear a través de una disolución de Ba(OH)<sub>2</sub>.

### **2.3.2. Espectrofotómetros de U.V.**

Los espectros de absorción en el U.V. de productos en disolución se han registrado en un espectrofotómetro Philips PU 8710. Los disolventes utilizados se indican en cada caso.

Los espectros de reflectancia difusa en la zona de UV/VIS de semiconductores se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 9, empleándose BaSO<sub>4</sub> (Merck, Weisstandard Din 5033) como referencia, cuya reflectancia se ajusta a la unidad (o al 100% si se toma en porcentaje). Los datos experimentales se han expresado por medio de la función Kubelka-Munk.

### **2.3.3. Espectrofotómetro de I.R.**

Los espectros de absorción en el I.R. se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 299 de doble haz y registro automático o en un espectrofotómetro Bomen MB-120 de transformada de Fourier. Para preparar las muestras se usó la técnica de pastilla de bromuro potásico. Para indicar la intensidad de las absorciones se usan las abreviaturas: F, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; h, hombro y a, ancha.

### **2.3.4. Espectrómetro de RMN.**

Los espectros de <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN se han registrado en un espectrómetro de transformada de Fourier Varian XL-200 a 200 (<sup>1</sup>H) y 50.3 (<sup>13</sup>C) MHz o en un espectrómetro también de transformada de Fourier Bruker 500 AMX Multinuclear a 500 (<sup>1</sup>H) y 125.72 (<sup>13</sup>C) MHz. Se ha empleado como referencia interna el TMS (tetrametilsilano). Para el desplazamiento químico se usa el parámetro δ.

La interpretación de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se ha facilitado mediante experiencias de intercambio con deuterio y desacoplamiento homonuclear. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en Hz y se han leído directamente sobre el espectro ampliado o en los listados de ordenador. La forma de las señales se indica con algunas de las abreviaturas siguientes: s, singulete; d, doblete; t, triplete; c, cuartete; m, multiplete y a, señal ancha.

La asignación de las señales en el caso de los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN se facilitó mediante el empleo de la técnica de APT (Attached Proton Test)<sup>4</sup>.

### **2.3.5. Sistemas espectrómetro de masas-cromatógrafo de gases.**

Los espectros de masas se han registrado en un espectrómetro de masas KRATOS, modelo MS-80RFA, acoplado con un cromatógrafo de gases CARLO ERBA equipado con una columna CP-SIL 5 C.B.W.C.O.T. (25 m  $\times$  0.32 mm) o con una columna SPB-20 (30 m  $\times$  0.32 mm).

Para las muestras cromatografiadas las condiciones cromatográficas y la columna utilizada se especifican en cada caso. Los tiempos de retención ( $t_R$ ) se indican en minutos y segundos.

Para productos sólidos, las muestras se introdujeron mediante una sonda de sólidos calentada de 30 a 280 °C. La temperatura de la fuente de ionización fue de 150-250 °C según las experiencias realizadas, que fueron las siguientes:

i) Ionización por impacto electrónico a 70 eV, corriente de ionización de 100  $\mu\text{A}$ , voltaje acelerador de 4 KV, resolución 1000 (definición del 10 % de valle) y velocidad de barrido de 3 s/dec.

ii) Ionización por impacto electrónico a 70 eV, corriente de ionización de 100  $\mu\text{A}$ , voltaje acelerador de 4 KV, resolución 10000 (definición del 10 % de valle) y velocidad de barrido de 10 s/dec.

Se ha empleado también un aparato HP 5995 B equipado con una columna ULTRA 1 (25 cm  $\times$  0.2 mm), para el estudio de la fase líquida sililada a que se alude en el capítulo 6 de esta Tesis.

---

## **2.4. Bibliografía.**

- 1 (a) J. A. Navío, M. Macías, M. González-Catalan, A Justo; *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 3036; (b) R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreño, L. Palmisano in *Preparation of Catalysts IV*, B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet (Eds.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1987) 297-306.
- 2 J. A. Navío, F. J. Marchena, M. Macías, P. J. Sánchez-Soto; *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 2463.
- 3 J. M. Campelo, A. García, J. M. Gutiérrez, D. Luna, J. M. Marinas; *J. Colloid. Interface Sci.*, **95** (1983) 544, y referencias contenidas.
- 4 S. L. Patt, J. N. Shoolery; *J. Mag. Reson.*, **46** (1982) 535-9.



---

# ***CAPITULO 3***

---

## 3. Oxidación del ácido 2-furoico.

3.1. Introducción. . . . .	69
3.2. Antecedentes. . . . .	73
3.3. Procedimiento experimental y resultados. . . . .	81
3.3.1. Reacciones utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	81
3.3.2. Reacción utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{TiO}_2$ en presencia de luz ultravioleta. . . . .	85
3.4. Discusión de los resultados. . . . .	96
3.4.1. Reacciones utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	96
3.4.2. Reacción utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{TiO}_2$ en presencia de luz ultravioleta. . . . .	100
3.5. Conclusiones. . . . .	103
3.6. Bibliografía. . . . .	104

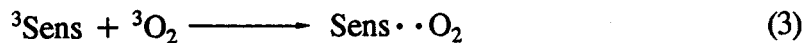
### 3.1. Introducción.

Las reacciones con oxígeno singulete se encuentran entre los principales procesos que conducen a la degradación de materias plásticas y de sustancias biológicas<sup>1</sup> bajo la acción conjugada de la luz y el oxígeno, a la vez que constituyen un importante método de síntesis<sup>2</sup>.

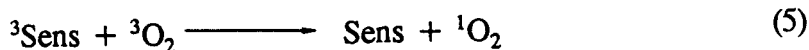
Los primeros estudios acerca de los efectos de la luz y el oxígeno sobre sistemas orgánicos en presencia de un colorante datan de principios de siglo<sup>3</sup>. De los diversos mecanismos propuestos en un primer momento para estos procesos, sólo dos resultaron ser consistentes con los resultados de los estudios cinéticos realizados, considerando ambos necesaria la presencia de un sensibilizador (Sens), que absorba la energía luminosa pasando a un estado excitado singulete (<sup>1</sup>Sens), desde el que puede pasar a otro estado excitado triplete (<sup>3</sup>Sens):



En el caso del mecanismo originalmente propuesto por Schönberg<sup>4</sup>, se postula que el intermedio reactivo es un aducto formado entre el sensibilizador y el oxígeno ( $\text{Sens} \cdot\cdot \text{O}_2$ ), el cual transfiere oxígeno al aceptor (A) para formar el producto ( $\text{AO}_2$ ), que es de naturaleza peroxídica:



El otro mecanismo fue sugerido por Kautsky<sup>5</sup> y propone como especie reactiva al oxígeno molecular en un estado excitado singulete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), el cual sería el que reaccionaría con el aceptor para formar el producto:



Diversas observaciones, entre ellas la que puso de manifiesto el propio Kautsky<sup>5a,b</sup>, de que la reacción ocurre incluso cuando el sensibilizador y el aceptor están físicamente separados (absorbidos separadamente en una matriz sólida), indican que se forma un intermedio reactivo que es capaz de difundirse incluso en vacío. Sin embargo, estas hipótesis fueron rechazadas por autores contemporáneos, que siguieron considerando un aducto sensibilizador-oxígeno como la especie reactiva<sup>6</sup>.

En los años 1963-64, los trabajos de diversos autores sobre la quimioluminiscencia de la reacción entre el agua oxigenada y el hipoclorito sódico permitieron atribuir las bandas de emisión observadas al oxígeno molecular en un estado metaestable<sup>7</sup>. En la misma época, Foote y Wexler oxidaron una serie de compuestos utilizando este sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NaClO, obteniendo los mismos productos que a partir de las fotooxigenaciones sensibilizadas<sup>8</sup>. También Corey y Taylor obtuvieron los mismos resultados llevando a cabo oxidaciones con oxígeno excitado mediante una descarga eléctrica<sup>9</sup>. Estos trabajos

demonstraron que probablemente la misma especie era responsable de todas las oxidaciones, y aportaron argumentos en favor de que se trataba del oxígeno singulete. No obstante, y dependiendo principalmente de la naturaleza del sensibilizador y el sustrato, las fotooxigenaciones sensibilizadas pueden transcurrir por otros mecanismos, en el que las especies reactivas pueden ser el oxígeno molecular en su estado fundamental o el anión radical superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ): sensibilizadores que absorban en el ultravioleta o sustratos fácilmente oxidables pueden favorecer este tipo de mecanismo<sup>1,10</sup>.

El oxígeno molecular en su estado fundamental tiene dos electrones con sus spines paralelos en los últimos orbitales ocupados. Se trata por tanto de un estado triplete ( $^3\Sigma_g^-$ ). Los dos primeros estados excitados son estados singuletes ( $^1\Delta_g$  y  $^1\Sigma_g^+$ )<sup>11</sup>, tal y como se muestra en la esquema 1.

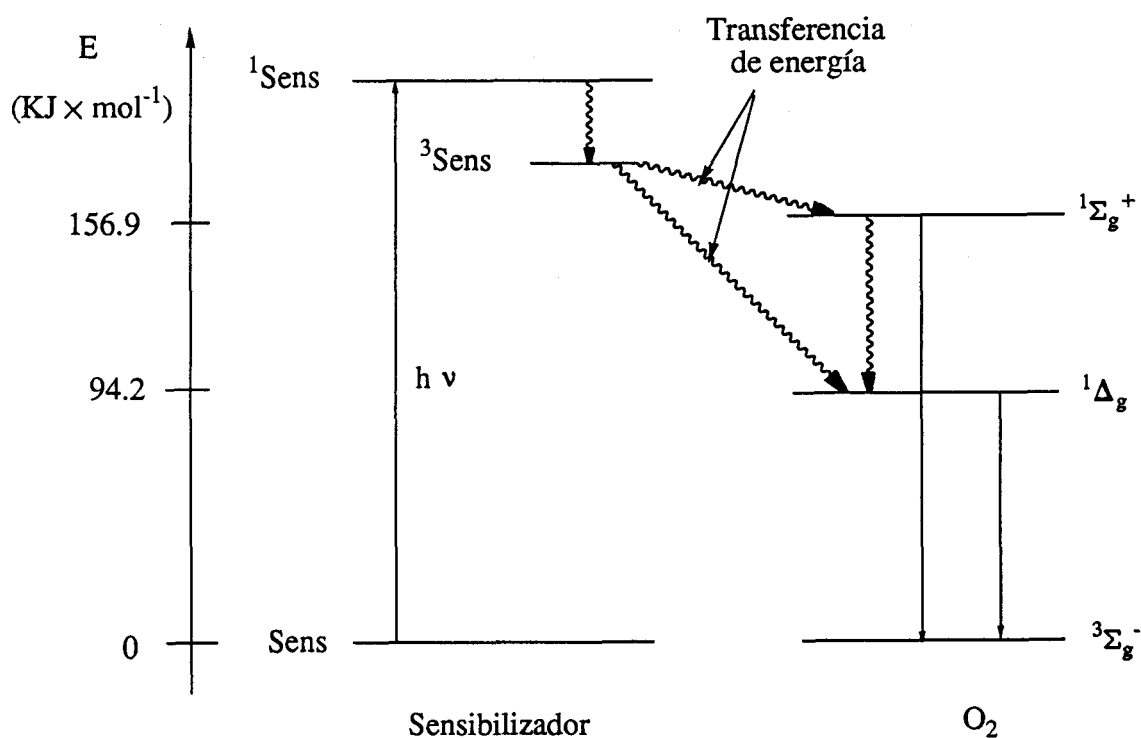
<u>Estado</u>	<u>Energía (KJ <math>\times</math> mol<sup>-1</sup>)</u>	<u>Configuración de los orbitales <math>1\pi_g</math></u>
$^1\Sigma_g^+$	156.9	$\uparrow \quad \uparrow$
$^1\Delta_g$	94.2	$\uparrow\downarrow$
$^3\Sigma_g^-$	0	$\uparrow \quad \uparrow$

#### Esquema 1.

Representación simplificada de la ocupación electrónica de los orbitales  $1\pi_g$  en el estado fundamental y los dos primeros estados excitados del oxígeno molecular<sup>11</sup>.

En solución, la duración de la vida del estado  $^1\Sigma_g^+$  es del orden de  $10^{-12}$  s, mientras que la del estado  $^1\Delta_g$  varía entre  $6 \times 10^{-2}$  y  $4 \times 10^{-6}$  s según el disolvente utilizado. El oxígeno molecular en su estado excitado singulete  $^1\Delta_g$  se considera como la

especie reactiva en las fotooxidaciones de compuestos orgánicos en solución<sup>10</sup>. Debido a sus configuraciones electrónicas, es esperable que el estado  $^1\Sigma_g^+$  de lugar a reacciones de tipo radicalario y el estado  $^1\Delta_g$  a procesos concertados<sup>12</sup>.



**Figura 1.**

Producción de oxígeno singlete por fotosensibilización.

Una gran cantidad de trabajos sobre el oxígeno singlete se publican anualmente en muy diversos campos: espectroscopía, cinética, física atmosférica, bioquímica, biología, polímeros, reacciones con compuestos orgánicos e inorgánicos e incluso fototerapia<sup>13</sup>. La utilización del oxígeno singlete en síntesis ha sido también introducida a escala industrial<sup>14</sup>.

### 3.2. Antecedentes.

Entre las numerosas reacciones del oxígeno singulete con compuestos orgánicos cabe citar como más importantes las que tienen lugar con los alquenos, dienos, hidrocarburos aromáticos, heterociclos, fenoles, aminas y sulfuros. En concreto, y con respecto a los compuestos insaturados, hay tres tipos de productos primarios formados en tres clases de reacciones<sup>1,10</sup>:

- i) Adición 1,2 a un doble enlace C=C activado por la presencia de un sustituyente donador de electrones (D), para dar 1,2-dioxetanos:



- ii) Adición a un doble enlace C=C que posea al menos un átomo de hidrógeno en posición alílica, para dar alilhidroperóxidos:



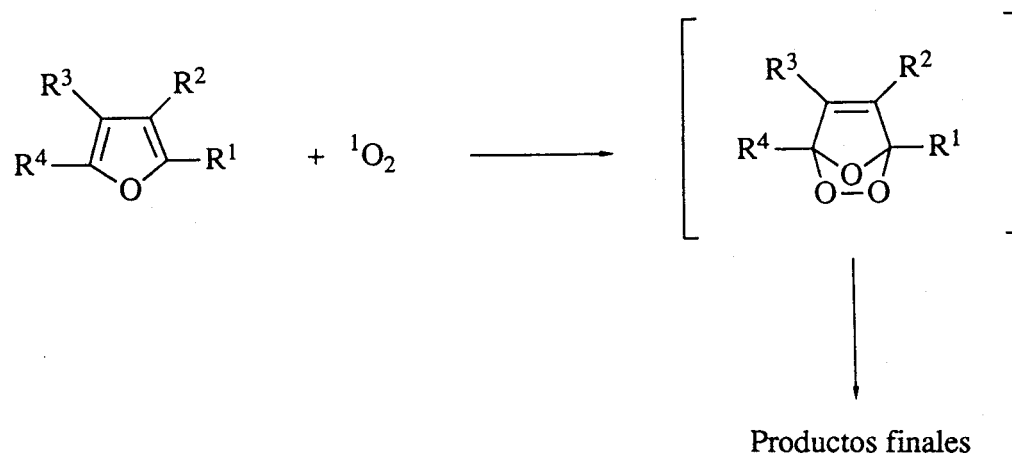
- iii) Adición 1,4 a *cis*-1,3-dienos (dienes conjugados, hidrocarburos aromáticos y heterociclos), para dar endoperóxidos:



Los mecanismos para los dos primeros tipos de reacciones no han sido definitivamente elucidados. Para el caso de los 1,3-dienos se admite de forma general que se trata de un proceso concertado similar a las reacciones de cicloadición de Diels-Alder<sup>10</sup>.

Mientras que los endoperóxidos derivados de 1,3-dienos carbocíclicos poseen cierta estabilidad<sup>1</sup>, los derivados de heterociclos son inestables, habiéndose podido aislar en muy pocos casos<sup>15,16</sup>. En el mismo medio de reacción pueden evolucionar, dependiendo de las condiciones experimentales y de los sustituyentes presentes, sufriendo procesos de hidrólisis, solvólisis, reagrupamiento, polimerización, etc. En el esquema 2 se presentan a modo de ejemplo algunas de estas posibles transformaciones sobre endoperóxidos furánicos, que pueden extenderse también a otro tipo de heterociclos aromáticos<sup>17-19</sup>.

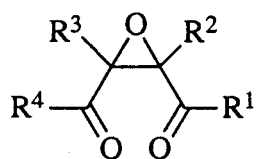




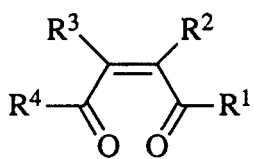
Sustituyentes				Estructura de los productos finales	Referencias bibliográficas
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>		
Ph	Ph	Ph	Ph	I,II,III,IV,V	2d, 15a
CHO	H	H	H	VI	20
H	H	H	H	VI,X,XIII	15b,c, 21
H	Me	H	H	VI,VII,XIII,XIV	21
COOH	H	H	H	VI	21
COOH	Me	H	H	VI	21
Me	H	H	Me	VIII	12, 17
Me	H	H	H	VIII	17
Me	CO <sub>2</sub> Me	H	Me	VIII,IX,XI,XII	16
Me	CO <sub>2</sub> Me	H	Ph	IX,XI	16
CH <sub>2</sub> OH	H	H	H	VI,VII,XV	10

**Esquema 2.**

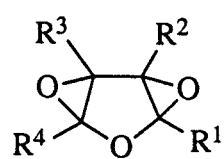
Transformaciones que pueden sufrir los endoperóxidos derivados de 1,3-dienos furánicos.



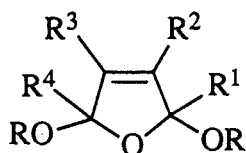
I



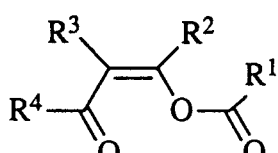
II



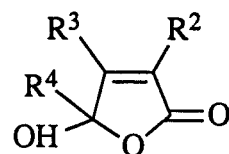
III



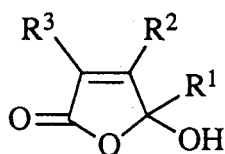
IV\*



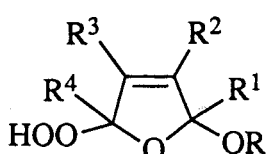
V



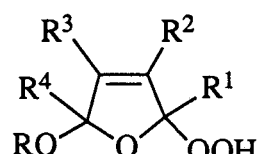
VI



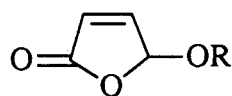
VII



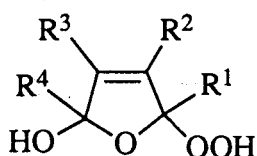
VIII\*



IX\*



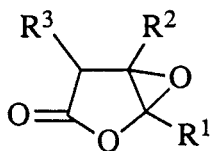
X\*



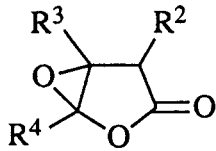
XI



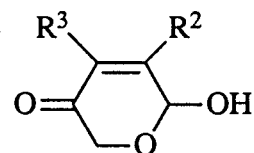
XII



XIII



XIV



XV

**Esquema 2.** (Continuación)

Transformaciones que pueden sufrir los endoperóxidos derivados de 1,3-dienos furánicos.

(\*) Se forman por acción de un ROH presente.

De los diversos métodos que existen para la producción de oxígeno singulete<sup>10</sup>, dos son los más usados en la bibliografía, debido a su utilidad sintética:

- i) La producción por fotosensibilización, que ha sido ya comentada en la introducción de este capítulo, y
- ii) La producción a partir de peróxido de hidrógeno e hipoclorito sódico, que transcurre según la siguiente reacción<sup>7</sup>:

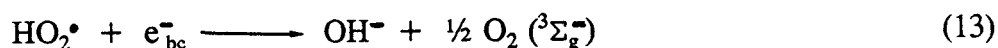
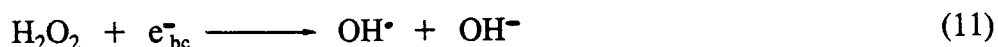


Este sistema permite llevar a cabo reacciones a escala preparativa en fase acuosa<sup>8,12</sup>, habiendo sido descritos también sistemas de dos fases (Tolueno : agua) para solventar los problemas de solubilidad que pueden presentarse con algunos sustratos<sup>22</sup>.

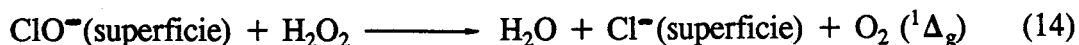
El uso de un exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  parece ser de utilidad para prevenir que los productos inicialmente formados sigan oxidándose<sup>8</sup> o que se produzcan eventuales reacciones entre el sustrato y el hipoclorito sódico<sup>12</sup>. Sin embargo, también existe la posibilidad de que reaccionen el peróxido de hidrógeno y el sustrato<sup>10</sup>, lo que debe tenerse en consideración.

Munuera y colaboradores<sup>23-26</sup> han examinado detenidamente en una serie de trabajos ya clásicos la fotoquímica de pigmentos de  $\text{TiO}_2$  empleando dos tipos de muestras, unas fuertemente hidroxiladas y otras deshidroxiladas, en un intento de establecer la influencia del estado de hidroxilación superficial de los pigmentos en su fotoquímica, observando que existía una relación directa entre la fotoactividad de los pigmentos de  $\text{TiO}_2$

(anatasa) y el número de grupos hidroxilo superficiales más básicos y estables ( $\text{OH}_b^-$ ). Por otra parte, resultados de estos mismos autores<sup>27,28</sup> indican que grupos  $\text{OH}_b^-$  presentes en la superficie de partículas de  $\text{TiO}_2$  en contacto con un medio básico son esenciales para conseguir una buena separación de los portadores de carga (hueco/electrón). En particular, en el caso de superficies con exceso de grupos  $\text{OH}_b^-$ , como ocurre en muestras de  $\text{TiO}_2$  en contacto con un medio básico<sup>29</sup>, la irradiación en ausencia de oxígeno en la fase gaseosa es capaz de generar radicales  $\text{OH}^\cdot$  por transferencia de los huecos fotogenerados a los iones  $\text{OH}_b^-$  de la superficie. El proceso siguiente es la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>30</sup> por rápida condensación de los radicales formados<sup>27</sup>, el cual puede, en ausencia de oxígeno, actuar como aceptor para los fotoelectrones, lo que provoca su fotodescomposición mediante reacciones tipo Fenton<sup>31</sup>, originando la formación de oxígeno molecular en su estado fundamental<sup>32</sup> ( $^3\Sigma_g^-$ ):

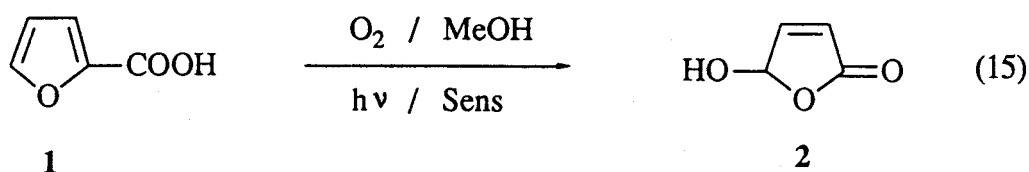


Así mismo, Munuera y colaboradores han mostrado, utilizando  $\text{TiO}_2$  dopado con iones  $\text{Cl}^-$ , que, en la interfase gas-sólido, los iones cloruro en la superficie son transformados cuantitativamente en iones  $\text{ClO}^-$  bajo irradiación ultravioleta en presencia de oxígeno<sup>33</sup>. A su vez, el peróxido de hidrógeno generado en estos sistemas se descompone entonces por un mecanismo alternativo que implica a las especies  $\text{ClO}^-$  de la superficie del semiconductor, dando lugar a la producción de oxígeno singlete<sup>32</sup>:

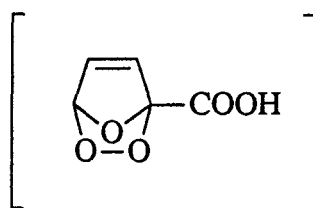


El objetivo de este trabajo ha sido utilizar una suspensión acuosa de partículas de  $\text{TiO}_2$  y adicionar al sistema  $\text{NaClO}$ , para desarrollar, en la interfase sólido-líquido, condiciones similares a las descritas por Munuera en la interfase gas-sólido<sup>32</sup>. El adicionar al sistema la especie  $\text{NaClO}$  se ha hecho en base a que existen antecedentes de que los iones  $\text{Cl}^-$  no se oxidan a la correspondiente especie  $\text{ClO}^-$  cuando suspensiones acuosas de  $\text{TiO}_2$  se irradian en el ultravioleta en presencia de oxígeno<sup>34</sup>. La producción de oxígeno en un estado excitado singlete se detectó añadiendo al sistema un sustrato que reaccionara con él, procediendo posteriormente al aislamiento y caracterización del derivado obtenido. Este derivado se comparó con el formado a partir de la reacción del mismo sustrato con oxígeno singlete producido mediante el sistema químico  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{NaClO}$  anteriormente descrito.

Muchos derivados furánicos son utilizados como reactivos característicos del oxígeno singlete<sup>10</sup>, a la vez que reaccionan con gran facilidad con él<sup>12</sup>. Teniendo en cuenta esto, se eligió como sustrato el ácido 2-furoico (1), cuya oxidación por oxígeno singlete producido por fotosensibilización había sido ya previamente estudiada por Fariña y colaboradores<sup>21</sup>, y puede resumirse en la ecuación:



La obtención como producto final del ácido Z-4-oxo-2-butenoico en su forma hidroxilactónica (2), la justifican estos autores a través de la formación inicial de un endoperóxido intermedio que no se aísla (3), y que se descarboxilaría e isomerizaría en una sola fase para dar el compuesto 2.



### **3.3. Procedimiento experimental y resultados.**

#### **3.3.1. Reacciones utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ .**

##### **Experiencia 1.**

A una disolución de ácido 2-furoico (1) (560 mg, 5 mmoles) en metanol (14 ml) se añadió  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 33 % p/v (10 ml, 97 mmoles). La solución se mantuvo a 0 °C bajo agitación magnética durante 1 hora.

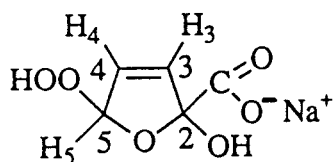
Una vez transcurrido este tiempo se diluyó con agua y se extrajo con  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  (2 × 30 ml). La fase orgánica se secó con  $\text{MgSO}_4$  y se eliminó el disolvente por evaporación a presión reducida a la temperatura ambiente, obteniéndose un sólido (0.28 g). La fase acuosa se liofilizó y se obtuvo otro sólido (0.27 g). Por espectroscopía I.R. se comprobó que los dos sólidos eran ácido 2-furoico (1) de partida.

##### **Experiencia 2.**

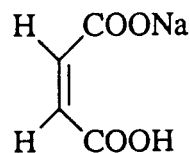
A una disolución de ácido 2-furoico (1) (560 mg, 5 mmoles) en metanol (14 ml) se añadió  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 33 % p/v (10 ml, 97 mmoles). La solución se mantuvo a 0 °C con agitación magnética, añadiéndose desde una bureta durante el transcurso de 1 hora disolución de  $\text{NaClO}$  1.03 M (9.3 ml, 9.6 mmoles). Se mantuvo el sistema cerrado y el extremo de la bureta introducido en la solución.

Una vez finalizada la adición de  $\text{NaClO}$  se diluyó con agua y se extrajo con  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  (2 × 30 ml). La fase orgánica se secó con  $\text{MgSO}_4$  y se eliminó el disolvente por evaporación a presión reducida a la temperatura ambiente, obteniéndose un sólido A (75 mg), que se identifica por espectroscopía I.R. como ácido 2-furoico (1) de partida.

La fase acuosa de la extracción se liofilizó resultando un sólido B. Al disolver en agua (pH = 5.5) una parte de este sólido B, se observa un desprendimiento de gases, resultando una disolución de pH 4.5 que da positivo el "Test de Peróxidos" (Varillas para la identificación de peróxidos, Merckoquant 10 011, Merck) inmediatamente después de obtenida y negativo al cabo de una semana. Así mismo, este sólido B presenta bandas de absorción en el I.R. atribuibles a las vibraciones  $\nu_{\text{O-H}}$  (de enlaces O-H y OO-H de hidroperóxidos),  $\nu_{\text{C=O}}$  (de un grupo  $\text{COO}^-$ ),  $\nu_{\text{C-O}}$  (de un enlace C-OO de peróxidos) y  $\nu_{\text{O-O}}$  (de un enlace O-OH de hidroperóxidos). Su espectro de  $^1\text{H-RMN}$  revela la presencia de cuatro tipos distintos de protones y en el espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  se observan siete tipos de carbonos. Estos datos espectroscópicos son acordes con la presencia en este sólido de una mezcla de dos sustancias: la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico (4), que sería mayoritaria, y la sal monosódica del ácido maleico (5), minoritaria.



4



5

Espectro I.R.: Fig. 2, pág. 87. (KBr)  $\nu_{\text{máx.}}$  3650-3350 ( $\nu_{\text{O-H}}$  y  $\nu_{\text{OO-H}}$ ); 1591F ( $\nu_{\text{COO- asim.}}$ ); 1397f ( $\nu_{\text{COO- sim.}}$ ); 1011f ( $\nu_{\text{C-OO}}$ ); 972f ( $\nu_{\text{O-O}}$ ).

Espectros  $^1\text{H-RMN}$ : Fig. 3, pág. 88. (MeOD)  $\delta$  6.29 s ( $=\text{CH}$ , de la sal monosódica del ácido maleico (5)); 6.54 dd (H-4); 7.09 d (H-3,  $J_{3,4}$  4.2); 7.64 d (H-5,  $J_{4,5}$  ~0).



Fig. 4, pág. 89. ( $D_2O$ )  $\delta$  6.25 s ( $=CH$ , de la sal monosódica del ácido maleico (5)); 6.50 dd (H-4,  $J_{4,3}$  4.3,  $J_{4,5}$  1.4); 6.96 d (H-3); 7.55 d (H-5).

Espectros  $^{13}C$ -RMN: Fig. 5, pág. 90. (MeOD)  $\delta$  136.6, 171.3 ( $=CH$  y  $C=O$  respectivamente de la sal monosódica del ácido maleico (5)); 112.5 (C-4), 116.5 (C-3); 146.2 (C-5); 150.2 (C-2); 165.6 ( $COO^-$ ).

Fig. 6, pág. 91. ( $D_2O$ )  $\delta$  135.1 ( $=CH$ , de la sal monosódica del ácido maleico (5)); 112.6 (C-4); 116.3 (C-3); 146.2 (C-5); 149.6 (C-2); 167.3 ( $COO^-$ ).

Este sólido B procedente de la liofilización se disolvió en agua y se llevó a ebullición, enfriando rápidamente. Al enfriar precipitó otro sólido C (56 mg) que al ser disuelto en agua no desprende gases y da negativo el "Test de Peróxidos". Su espectro de  $^1H$ -RMN revela la presencia de dos tipos de protones y su espectro de  $^{13}C$ -RMN la de dos tipos de carbonos.

Espectros  $^1H$ -RMN: Fig. 7, pág. 92. (MeOD)  $\delta$  6.28 s.

Fig. 8, pág. 93. (DMSO)  $\delta$  5.45 s (señal muy pequeña) y 6.06 s.

Espectro  $^{13}C$ -RMN: Fig. 9, pág. 94. (MeOD)  $\delta$  137.0 y 171.1.

Este sólido C se identifica como una mezcla de las sales monosódica (5) y disódica (6) del ácido maleico, por comparación con los respectivos espectros de RMN de muestras comerciales de las mismas: sal disódica,  $^1\text{H-RMN}$  (DMSO)  $\delta$  5.43 s ( $=\text{CH}$ ); sal monosódica,  $^1\text{H-RMN}$  (DMSO)  $\delta$  6.04 s ( $=\text{CH}$ ). Debido a razones de solubilidad y a estar presente en mucha menor proporción, en MeOD sólo se observan para el sólido C las señales correspondientes a la sal monosódica.

Las aguas madres de las que precipitó el sólido C se llevaron a sequedad. Se obtuvo otro sólido D que dió positivo el "Test de Peróxidos" inmediatamente después de disuelto en agua y negativo al cabo de una semana, y cuyos espectros de I.R. y  $^1\text{H-RMN}$  resultaron iguales a los del sólido B proveniente de la liofilización de la fase acuosa.

### **Experiencia 3.**

A una disolución de ácido 2-furoico (1) (560 mg, 5 mmoles) en metanol (14 ml) se añadió  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 33 % p/v (10 ml, 97 mmoles). La solución se mantuvo a 0 °C bajo agitación magnética durante 1 hora.

Una vez transcurrido este tiempo la mezcla de reacción se dejó evolucionar al aire durante 1 mes, quedando un sólido que se comprobó por espectroscopía I.R. que era ácido 2-furoico (1) de partida.

### **Experiencia 4.**

A una disolución de ácido 2-furoico (1) (560 mg, 5 mmoles) en metanol (14 ml) se añadió  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 33 % p/v (10 ml, 97 mmoles). La solución se mantuvo a 0 °C con agitación magnética, añadiéndose desde una bureta durante el transcurso de 50 minutos disolución de NaClO 1.03 M (9.3 ml, 9.6 mmoles). Se mantuvo el sistema cerrado y el extremo de la bureta introducido en la solución.

Una vez finalizada la adición de NaClO la mezcla de reacción se dejó evolucionar al aire durante 1 mes. Se obtuvo un sólido que dio negativo el "Test de Peróxidos" y que se comprobó por RMN que era una mezcla de las sales monosódica (5) y disódica (6) del ácido maleico.

### **3.3.2. Reacción utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{TiO}_2$ en presencia de luz ultravioleta.**

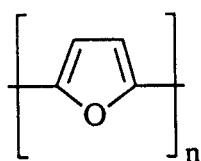
#### **Experiencia 5.**

Se partió de una disolución de ácido 2-furoico (1) (6.12 g,  $5.46 \times 10^{-2}$  moles) en metanol (150 ml). Se adicionaron solución acuosa de NaClO 1.03 M (100 ml,  $1 \times 10^{-1}$  moles) y  $\text{TiO}_2$  puro sin tratamiento previo de calcinación (0.5 g, 2.0 gramos por litro de disolución), irradiándose en el fotoreactor durante 2 horas. Antes de comenzar la irradiación se purgó el sistema durante 30 minutos con argon, manteniéndose un burbujeo continuo de éste a través de la suspensión durante todo el tiempo de reacción.

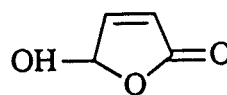
Una vez concluída la irradiación la suspensión resultante se filtró y el residuo se lavó con metanol acuoso ( $5 \times 20$  ml) en el mismo embudo. El sólido sin disolver se comprobó que era únicamente  $\text{TiO}_2$ , y el filtrado se evaporó a sequedad y se cristalizó con cloroformo.

El producto de cristalización se estudió por espectroscopía I.R. y espectrometría de RMN. El espectro I.R. resultó ser igual al obtenido en la experiencia 2 para el compuesto 4: [ espectro I.R.: (KBr)  $\nu_{\text{máx.}}$  3600-3200 ( $\nu_{\text{O-H}}$  y  $\nu_{\text{OO-H}}$ ); 1591F ( $\nu_{\text{COO-}}$  asim.); 1400m ( $\nu_{\text{COO-}}$  sim.); 1009m ( $\nu_{\text{C-OO}}$ ); 966f ( $\nu_{\text{O-O}}$ ) ]. Los espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN presentan también las señales de 4: [ espectro  $^1\text{H}$ -RMN: ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  6.47 dd (H-4,  $J_{4,3}$  4.2,  $J_{4,5}$  1.5); 6.90 d (H-3); 7.53 d (H-5) ]; [ espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN: ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  112.6 (C-4); 115.8 (C-3); 145.8 (C-5); 150.3 (C-2); 167.2 ( $\text{COO}^-$ ) ].

Se realizó el espectro de masas en baja resolución por impacto electrónico (i.e.) del sólido, obteniéndose espectros complejos que indican la presencia de una fracción compuesta por unidades de estructura 7 ( $n = 2 - 6$ ) y otra fracción con picos a  $m/z$  100, 83, etc, que serían compatibles con la estructura 2.

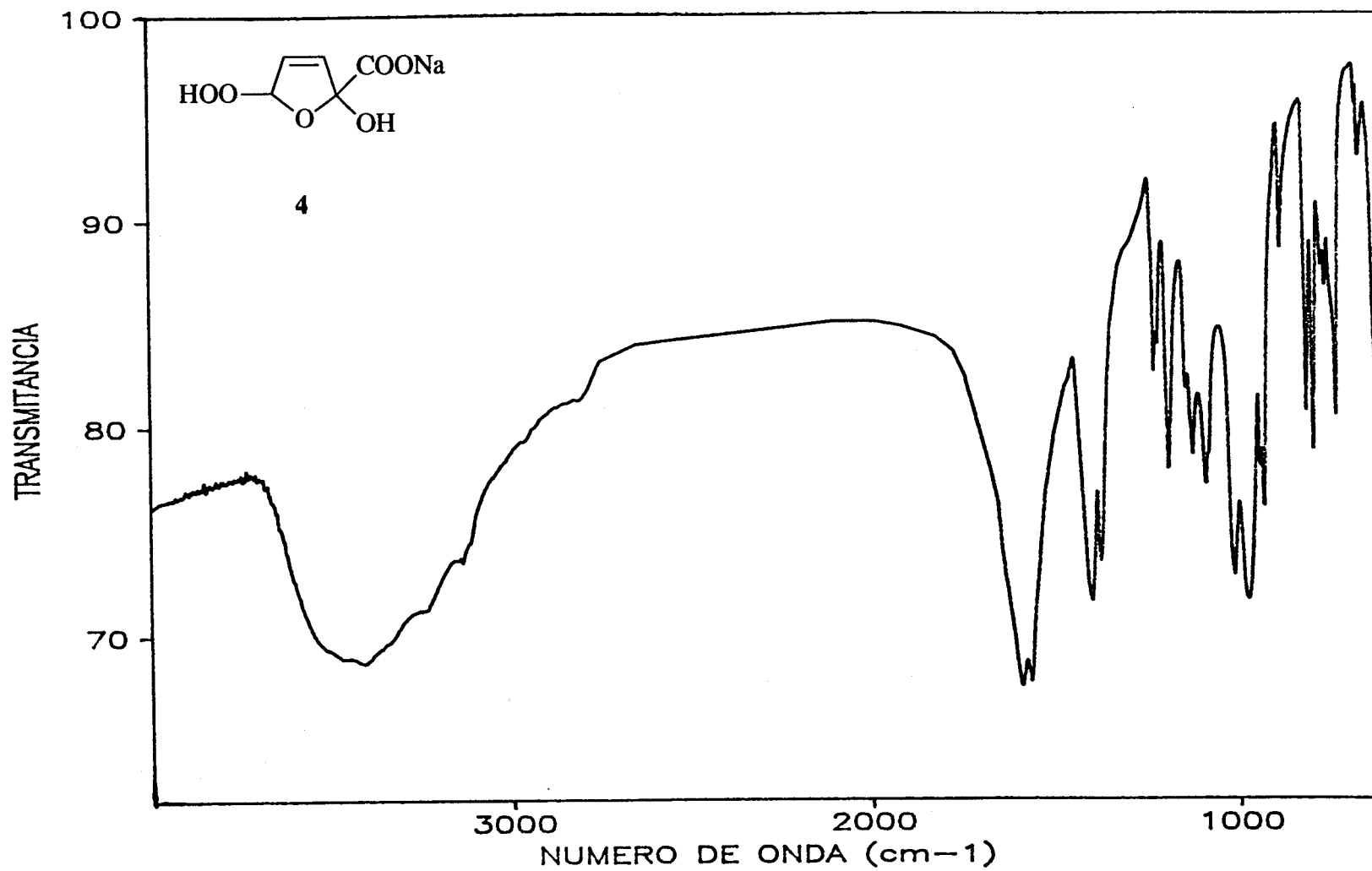


7



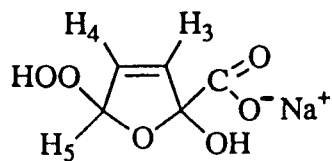
2

La evolución del  $H_2$  generado durante el transcurso de la fotoreacción de esta experiencia 5 se siguió por cromatografía de gases usando un cromatógrafo Hewlett-Packard modelo 5890 serie II con detector de conductividad térmica, empleando una columna de tamiz molecular de  $5\text{\AA}$  y 2m de longitud, operando a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y utilizando argón como gas portador. El límite de detección del  $H_2$  en las condiciones de operación fue de  $0.1\ \mu\text{mol}$ . Antes de la irradiación, la suspensión fue desaireada con argón hasta que los picos de nitrógeno y/o oxígeno dejaron de observarse ( $\sim 30$  minutos). El resultado se muestra en la figura 10, página 95. Se obtuvo evidencia cualitativa de la producción de  $CO_2$  conectando a la salida de gases del sistema un frasco lavador conteniendo solución acuosa de  $Ba(OH)_2$ .

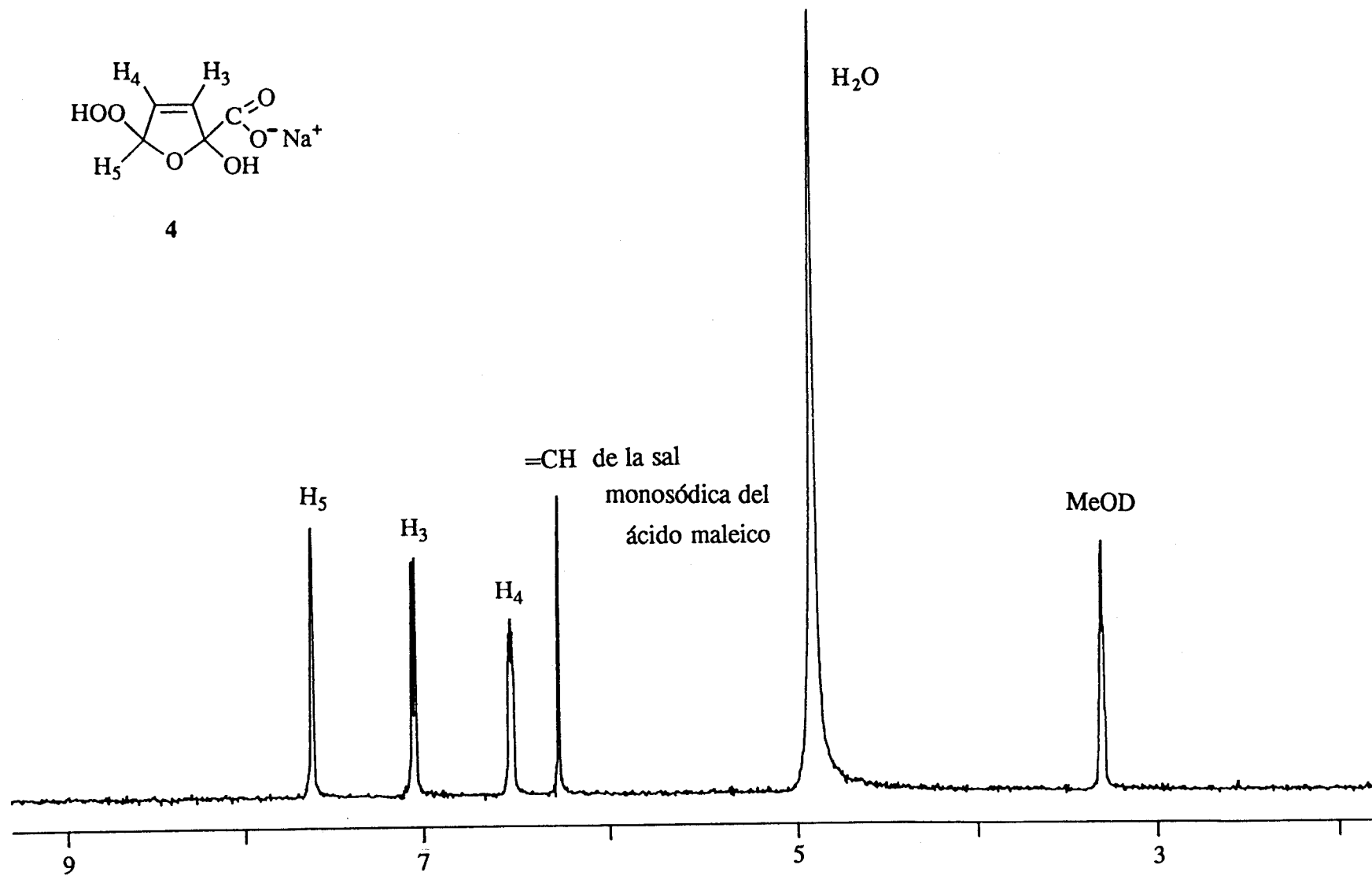


**Figura 2.**

Espectro I.R. de la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico (4).

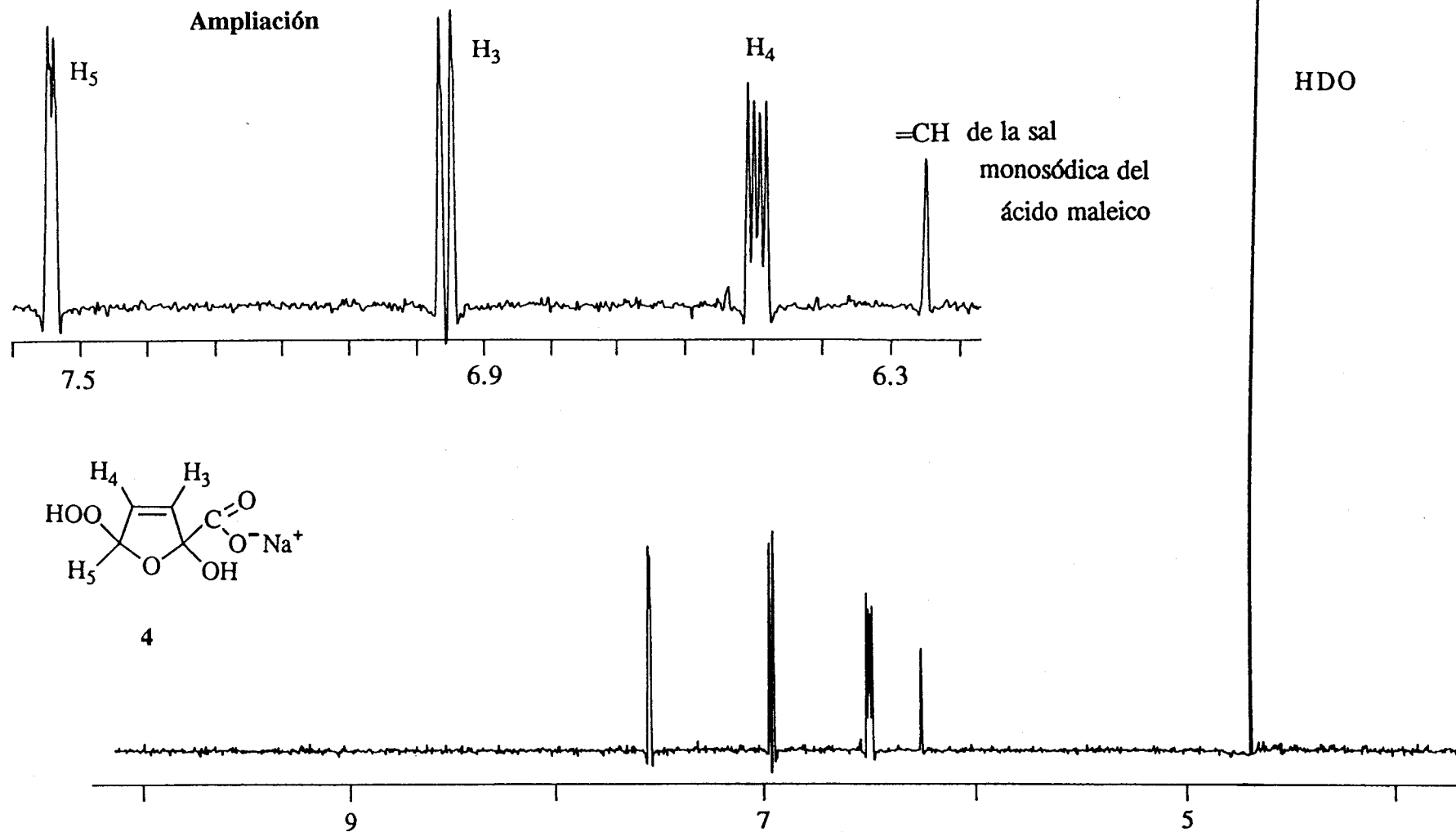


4



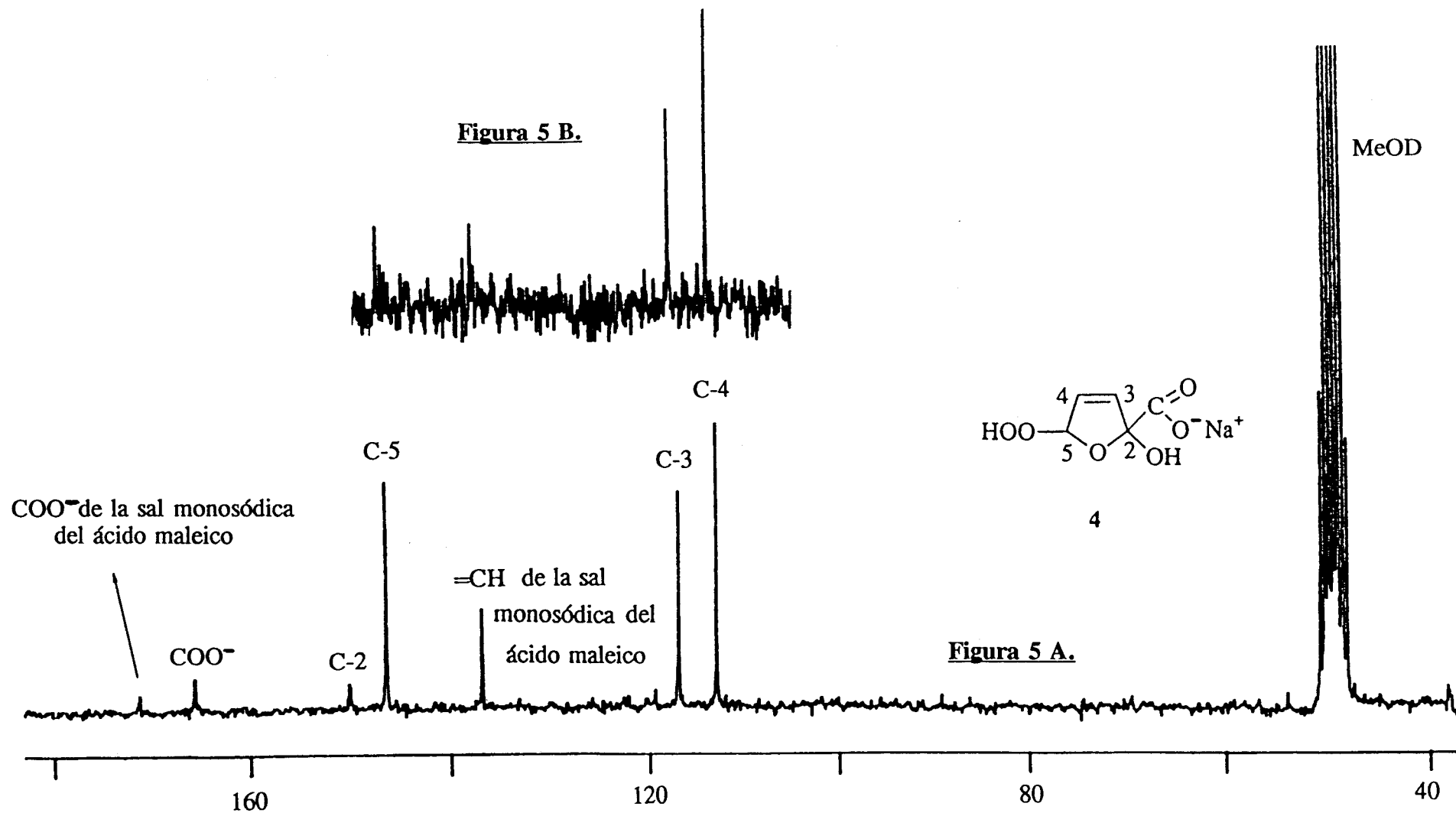
**Figura 3.**

Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 200 MHz de la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico (4) en MeOD.



**Figura 4.**

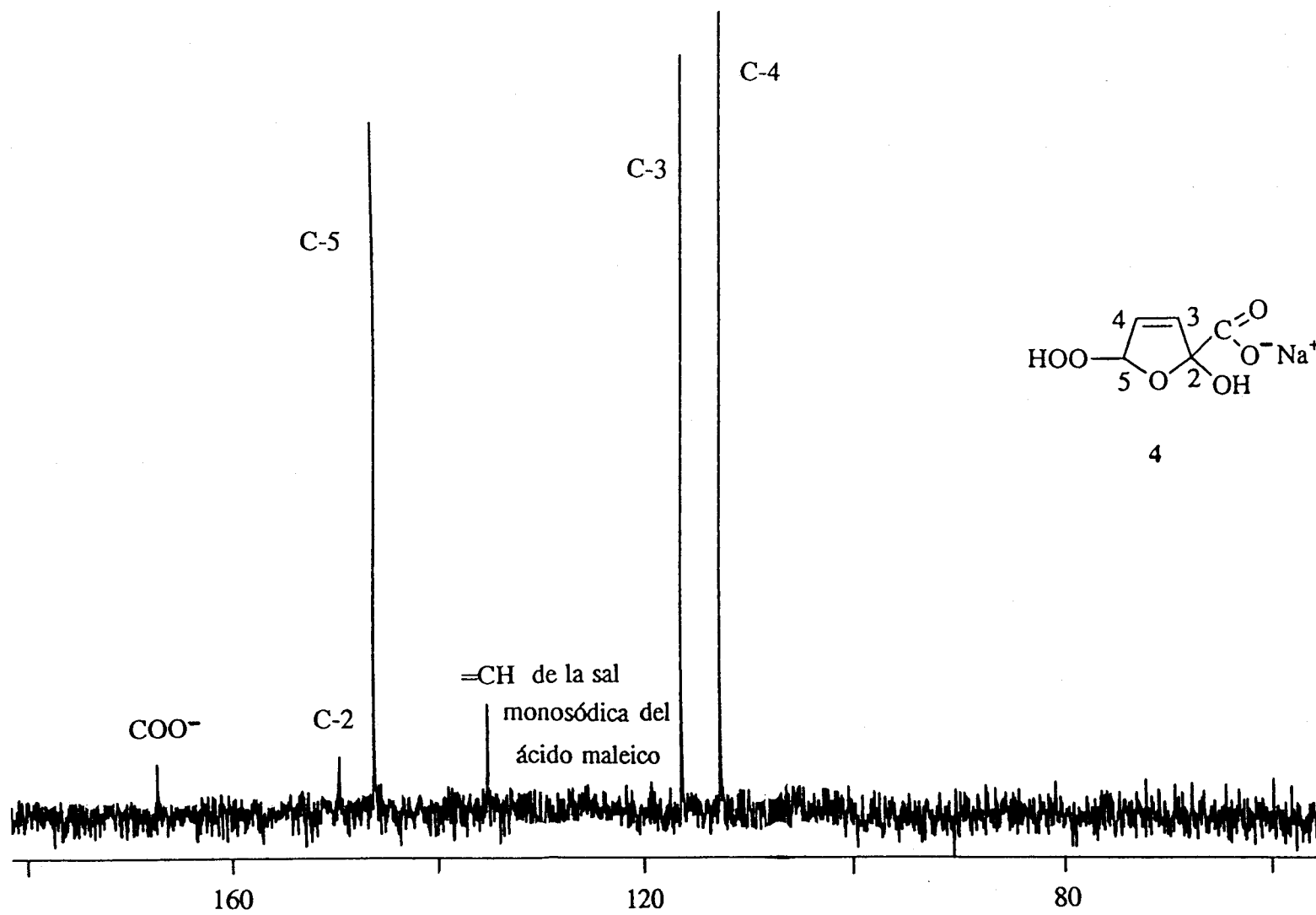
Espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 200 MHz de la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico (4) en D<sub>2</sub>O.



**Figura 5.**

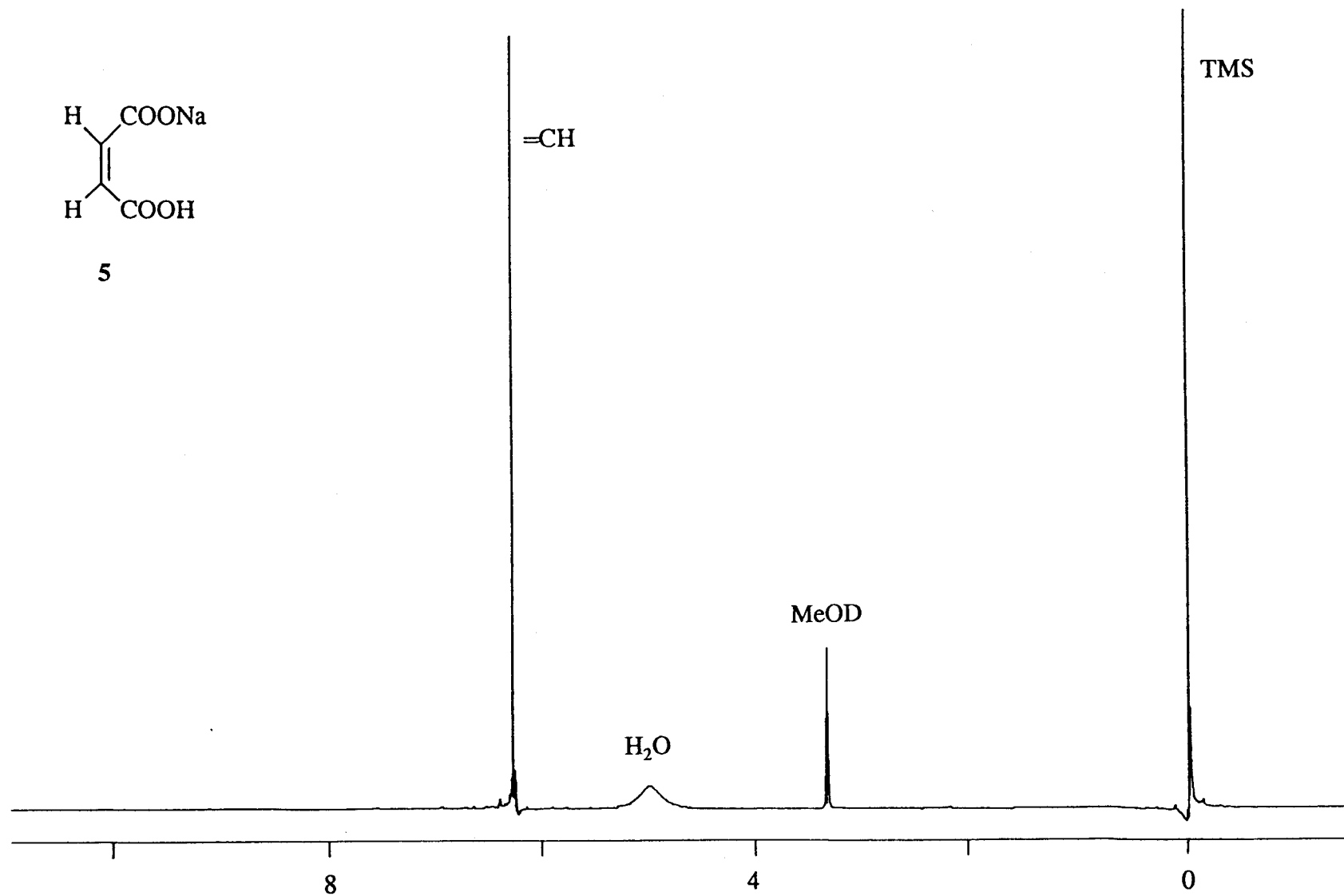
Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN a 50.3 MHz de la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico (4) en MeOD:  
 figura 5 A, espectro desacoplado; figura 5 B, espectro APT.





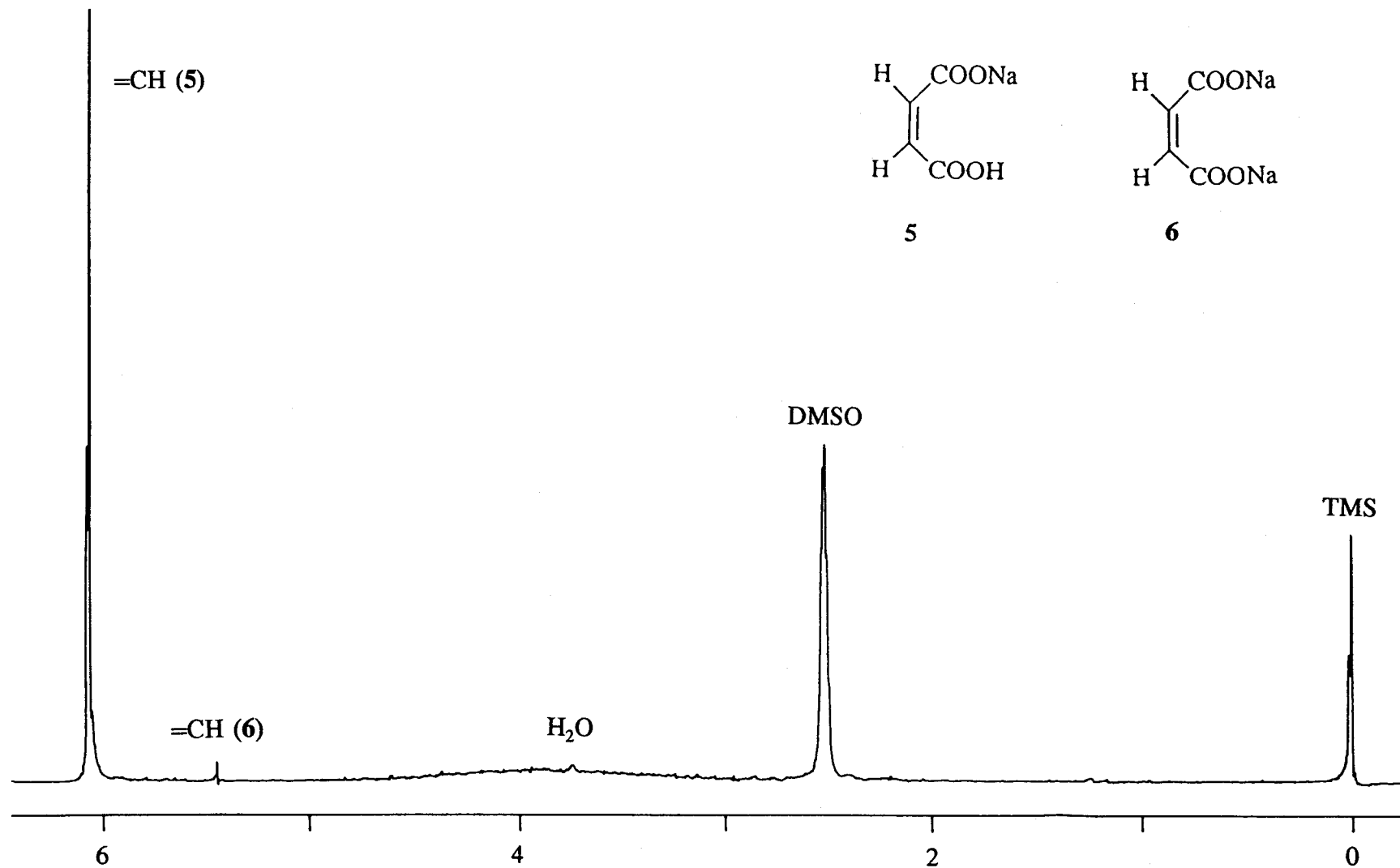
**Figura 6.**

Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN a 50.3 MHz de la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico (**4**) en  $\text{D}_2\text{O}$ .



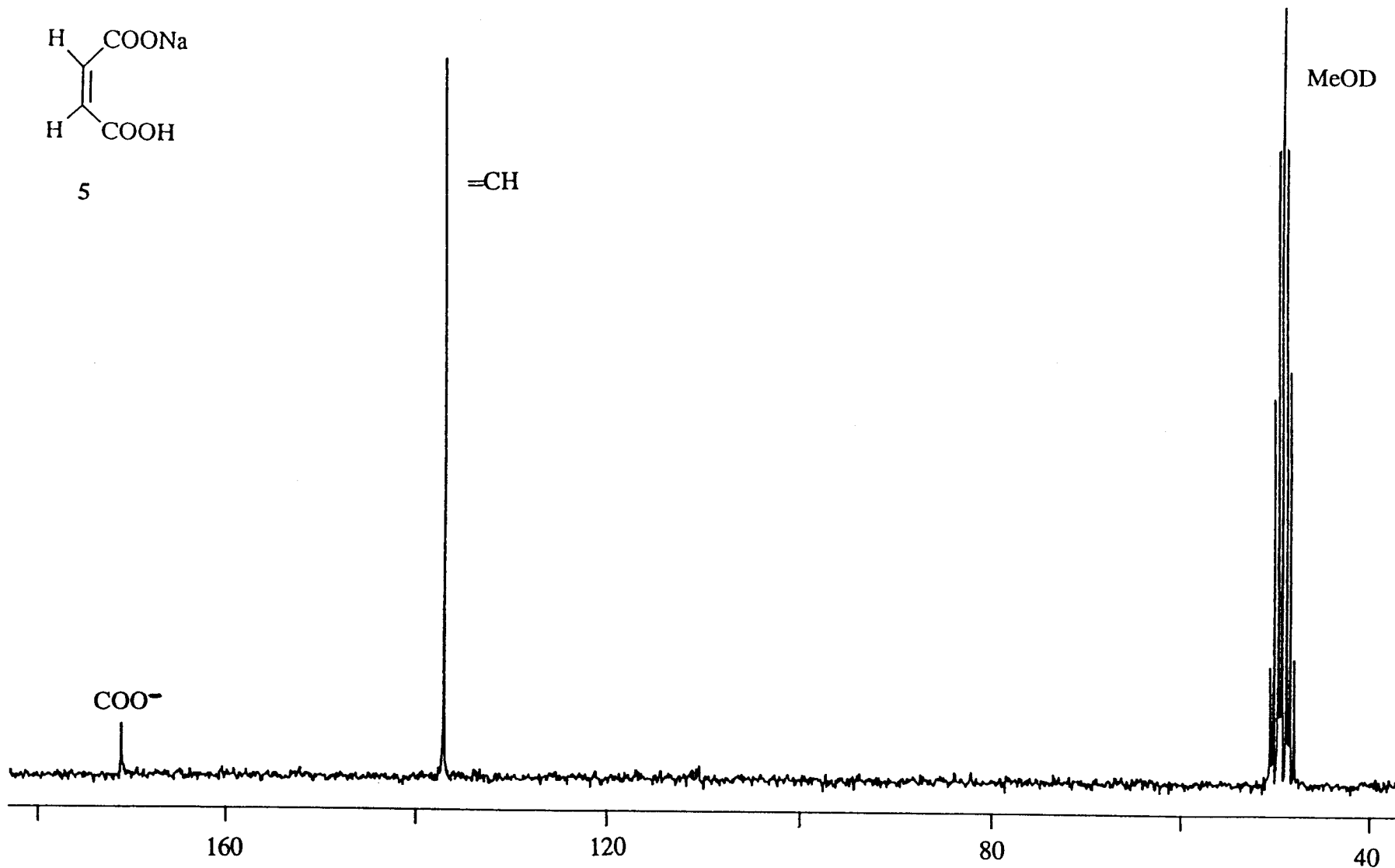
**Figura 7.**

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN a 200 MHz del sólido C de la experiencia 2 en MeOD.



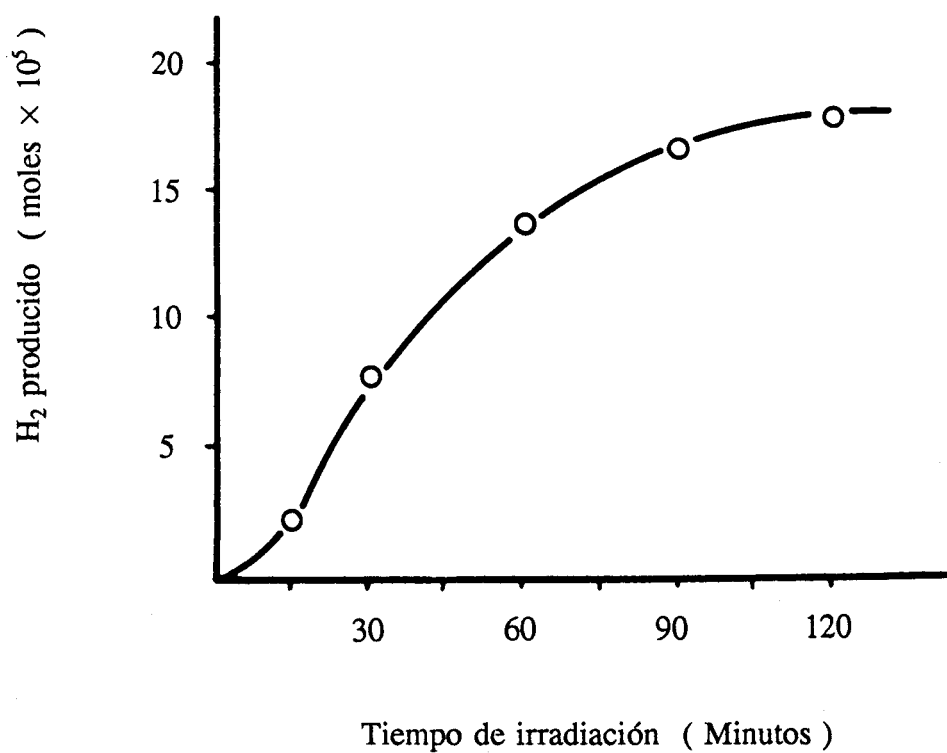
**Figura 8.**

Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 200 MHz del sólido C de la experiencia 2 en DMSO.



**Figura 9.**

Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN a 50.3 MHz del sólido C de la experiencia 2 en MeOD.



**Figura 10.**

Producción de  $H_2$  en función del tiempo de irradiación para la experiencia 5.

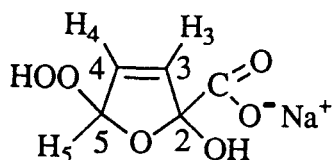
### 3.4. Discusión de los resultados.

#### 3.4.1. Reacciones utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Debido a la posibilidad, ya comentada en los antecedentes de este capítulo, de que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizado en los sistemas  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaClO}$  para la producción de oxígeno singlete reaccione con el sustrato elegido<sup>10</sup>, se ha realizado un "blanco", recogido en la parte experimental como experiencia 1. En él se ponen en contacto el ácido 2-furoico (1) y el peróxido de hidrógeno en las mismas condiciones en que se lleva a cabo la reacción con oxígeno singlete. No se detecta en este "blanco" la formación de ningún producto, recuperándose inalterada la sustancia de partida 1.

La reacción del ácido 2-furoico (1) con oxígeno singlete está recogida como experiencia 2. El tratamiento con agua a ebullición del sólido B inicialmente obtenido permite comprobar que está compuesto, además de por NaCl, por una mezcla de tres sustancias, dos de las cuales se separan por precipitación y se identifican como las sales monosódica (5) y disódica (6) del ácido maleico.

El estudio por espectroscopía I.R. y RMN de la totalidad de la mezcla es compatible con que el otro producto tenga la estructura 4, que corresponde a la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico.



4

La presencia de un grupo carboxilato en **4** es claramente confirmada por el espectro I.R. (pág. 82). En él se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del doble enlace C=O de un grupo COO<sup>-</sup>: 1591f ( $\nu_{\text{COO}^-}$ -asim.) y 1397f ( $\nu_{\text{COO}^-}$ -sim.). Estos valores concuerdan con los descritos para las sales de ácidos carboxílicos<sup>35</sup>. El resultado positivo del "Test de Peróxidos" confirma la presencia de enlaces O-O, localizándose así mismo en el espectro I.R. bandas atribuibles a las vibraciones de tensión de los enlaces C-O y O-O de peróxidos: 1011f ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) y 972f ( $\nu_{\text{O-O}}$ ), bandas que quedan dentro de los intervalos descritos para este tipo de compuestos<sup>36</sup>. También el espectro I.R. muestra una banda ancha comprendida entre 3650 y 3350 cm<sup>-1</sup>, que englobaría las vibraciones de tensión de los enlaces O-H de los grupos hidroxilo e hidroperóxido (OH y OOH) presentes en la molécula. Este intervalo es acorde con los valores descritos por otros autores para las vibraciones de tensión de estos enlaces en estos grupos OH y OOH en compuestos similares<sup>17</sup>.

Los espectros de protones y carbono del sólido B presentan sólo las señales de dos sustancias: los compuestos **4** y **5**. La sal disódica del ácido maleico (**6**) se detecta únicamente en el espectro de protones en DMSO del sólido C (pág. 83), debido a la pequeña proporción en que está presente y a razones de solubilidad.

Las señales de los espectros de RMN son acordes con la estructura **4**. En el espectro de protones (MeOD, pág. 82), el doblete a 7.64 ppm se asigna a H<sub>5</sub> mientras que el doblete a 7.09 ppm se asigna a H<sub>3</sub>, atendiendo a que la constante de acoplamiento entre H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub> debe ser mayor a la existente entre H<sub>5</sub> y H<sub>4</sub>, según lo descrito en la bibliografía para anillos de cinco miembros con una insaturación<sup>36</sup>.

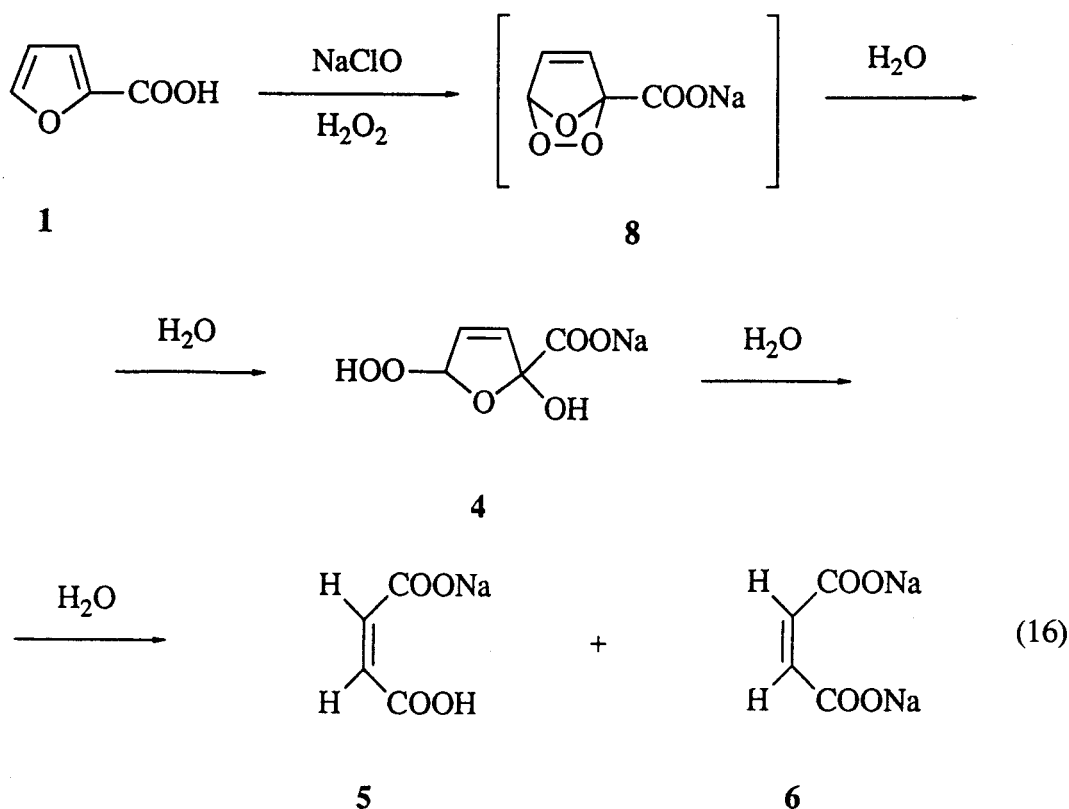
En el espectro de carbono (MeOD, pág. 83), aparte de la señal de los carbonos olefínicos de **5**, se observan la señal del carbono carbonílico del grupo  $\text{COO}^-$  de **4**, dos señales para otros dos carbonos olefínicos (a 112.5 y 116.5 ppm) y dos señales para carbonos cuaternarios (a 146.2 y 150.2 ppm). Debido al mayor número de grupos desapantallantes que existen en **4** unidos a C-2 con respecto a los unidos a C-5, se asigna a C-2 la señal a 150.2 ppm. Por la misma razón, de las dos señales existentes para carbonos olefínicos, se asigna a C-3 la que aparece a 116.5 ppm.

Al disolver en agua una parte del sólido B se detecta un desprendimiento de gases y un ligero descenso en el valor del pH, lo que indica que una o varias de las tres sustancias que lo componen (los compuestos **4**, **5** y **6**), se alteran. Sin embargo estas sustancias han estado ya en contacto con agua, debido a que la reacción se ha llevado a cabo en fase acuosa. El hecho de que ahora siga observándose una interacción indica que ésta no se completó durante el tiempo de reacción. Así mismo, el que la disolución acuosa obtenida de positivo el "Test de Peróxidos" en un principio y negativo al cabo de una semana, indica que el compuesto **4**, que es el que posee un grupo con enlace O-O, evoluciona en presencia de agua, aunque de forma lenta.

Después del tratamiento con agua a ebullición del sólido B vuelven a detectarse las tres mismas sustancias, lo que lleva a pensar que el compuesto **4** se está transformando en los otros dos productos. Para comprobar este extremo se llevó a cabo la experiencia 4, en la que se repite en las mismas condiciones la reacción del ácido 2-furoico (**1**) con el oxígeno singulete, dejando evolucionar la mezcla de reacción durante 1 mes. Al cabo de este tiempo, el estudio por RMN del sólido obtenido reveló que estaba compuesto únicamente por una mezcla de las sales monosódica (**5**) y disódica (**6**) del ácido maleico. Paralelamente se llevó a cabo un "blanco" para esta reacción, recogido como experiencia 3, en el que el ácido 2-furoico (**1**) se pone en contacto con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en las mismas condiciones, recuperándose al final el sustrato **1** inalterado.

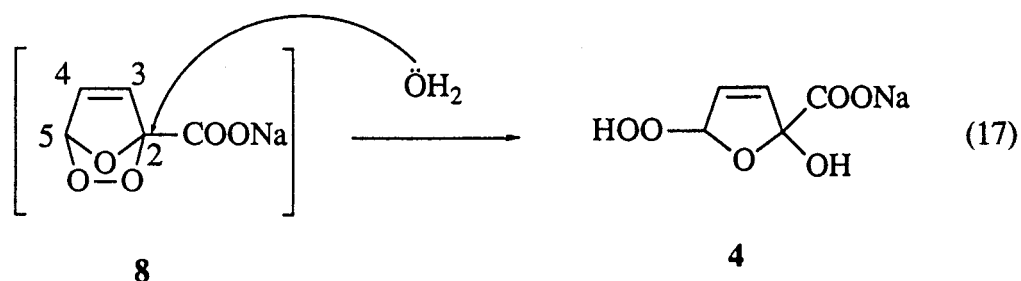


Todos estos resultados nos llevan a proponer la siguiente ecuación para el proceso que ha tenido lugar:



La adición de  $^1\text{O}_2$  al compuesto 1 llevaría, tal y como se ha comentado en los antecedentes de este capítulo, a la formación inicial de un endoperóxido 8, el cual no se ha aislado debido posiblemente a su baja estabilidad de acuerdo con la bibliografía. No obstante, la presencia de este endoperóxido en forma de sal explicaría la obtención como producto primario del compuesto 4, en el que se conserva el grupo carboxilo, a diferencia de lo encontrado por Fariña en la oxidación fotosensibilizada de 1, en la que el endoperóxido 3, de carácter ácido, se descarboxila<sup>21</sup> (pág. 80).

El compuesto 4 provendría del ataque del agua presente en el medio de reacción al endoperóxido 8<sup>16</sup>, ataque que se produciría sobre C-2 con preferencia a C-5:



La evolución directa del compuesto 4 hacia la mezcla de sales del ácido maleico (5 y 6) implicaría una deshidrogenación y una descarboxilación. El pH de 4.5 observado al disolver 4 en agua estaría de acuerdo con el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ . Debido a la mayor facilidad para descarboxilarse de los ácidos frente a sus correspondientes sales, es probable que la evolución de 4 tenga lugar a través de su forma ácida en equilibrio.

### 3.4.2. Reacción utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{TiO}_2$ en presencia de luz ultravioleta.

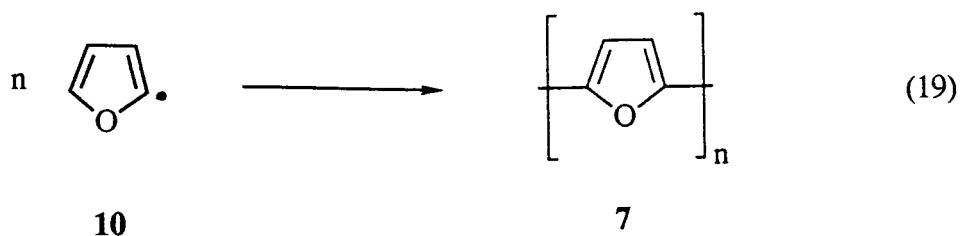
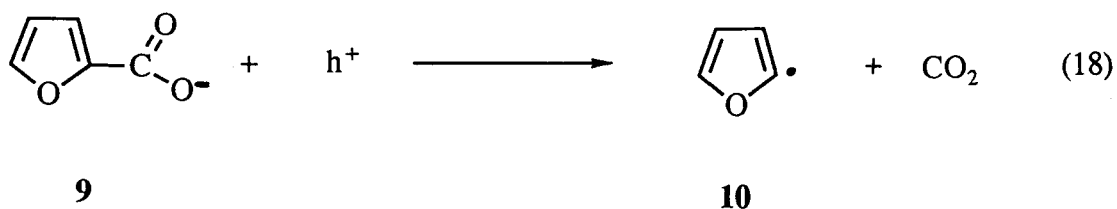
El objetivo de la experiencia 5, tal y como se recoge en los antecedentes de este capítulo, fue lograr la producción de oxígeno singulete mediante la interacción de  $\text{NaClO}$  añadido con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado *in situ*. Esta generación tiene lugar a partir de la descomposición fotocatalítica del agua presente en el sistema, por irradiación del mismo en presencia de partículas de  $\text{TiO}_2$ .

De acuerdo con los resultados obtenidos en la experiencia 5, se genera una cierta cantidad de  $\text{H}_2$  durante el transcurso de la fotoreacción (fig. 10, pág. 95), cantidad que disminuye progresivamente. Como conclusión de una serie de resultados experimentales, Pichat y colaboradores<sup>37</sup> han establecido que cuando se irradian en el ultravioleta suspensiones acuosas de metanol que contengan partículas de  $\text{TiO}_2$ , tiene lugar la deshidrogenación del metanol. Por consiguiente, el  $\text{H}_2$  observado en esta experiencia 5 debe adscribirse a la fotodeshidrogenación del metanol usado, de acuerdo con lo previamente establecido por estos autores<sup>37</sup>.

Por otra parte, la evidencia cualitativa obtenida de que se produce también  $\text{CO}_2$  durante el transcurso de la fotoreacción de esta experiencia 5, podría ser interpretada en términos de que tiene lugar un proceso de descarboxilación, dado que, como ha sido establecido por Pichat y colaboradores<sup>37</sup>, el metanol líquido no se mineraliza en soluciones acuosas exentas de oxígeno.

Después de la purificación por cristalización con cloroformo se obtiene un producto cuyo estudio por espectroscopía I.R. y RMN (pág. 85) revela que es el mismo compuesto 4. Esto indicaría que en el sistema descrito en la experiencia 5 efectivamente ha tenido lugar la producción de oxígeno singulete.

En el análisis por espectrometría de masas por i.e. del sólido procedente de la recristalización con cloroformo no logra detectarse el compuesto 4, lo que sería debido a su insuficiente volatilidad al tratarse de una sal. Aunque los espectros obtenidos son complejos, existen indicios de la presencia en este sólido de otras sustancias (7 y 2) que deben estar en muy pequeñas proporciones ya que, a su vez, no son detectadas en los espectros de RMN. La obtención de una pequeña cantidad del ácido *Z*-4-oxo-2-butenico (2), podría haber tenido lugar por descarboxilación a partir de la existencia de una pequeña proporción del endoperóxido 8 propuesto como intermedio en su forma ácida 3. Estos resultados serían acordes con los encontrados por Fariña y colaboradores<sup>21</sup> en la fotooxigenación sensibilizada del ácido 2-furoico (1), y que también han sido ya comentados en los antecedentes. Por otra parte, y de acuerdo con la bibliografía<sup>38-40</sup>, parte del  $\text{CO}_2$  generado podría proceder de una fotoreacción tipo Kolbe, por interacción del ión furoato (9) con los huecos fotogenerados:



La rápida recombinación de los radicales generados<sup>41</sup> explicaría la formación de la pequeña proporción observada del producto polimérico 7. La prácticamente ausencia de O<sub>2</sub> en la fase gas y de metal noble en el TiO<sub>2</sub> explicaría el hecho de que esta fotoreacción tipo Kolbe se produzca con muy bajo rendimiento<sup>40</sup>.

Hay que señalar que la experiencia 5 se llevó a cabo en el tiempo con anterioridad a las experiencias 1 a 4. Esto llevó, en un principio, a proponer la estructura 8 para el producto resultante de la recristalización con cloroformo del sólido inicialmente obtenido<sup>42</sup>. La constatación posterior, durante la realización de la experiencia 2, de que se obtenía el mismo producto después de haber existido contacto con agua nos llevó a deshechar esta posibilidad.

### **3.5. Conclusiones.**

El oxígeno singulete  $^1\text{O}_2$  generado por acción directa de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-ClO}^-$  en presencia de ácido 2-furoico (1) en metanol, conduce, en nuestras condiciones experimentales, a una mezcla de dos sustancias: la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico (4) y la sal monosódica del ácido maleico (5). La obtención como producto primario del compuesto 4 se justificaría a través de la formación inicial del endoperóxido de la sal sódica del ácido 2-furoico (8), no aislado debido posiblemente a su baja estabilidad, y que sufriría el ataque del agua presente en el medio de reacción, preferentemente sobre C-2. El compuesto 4 así obtenido evolucionaría en el mismo medio de reacción produciendo una mezcla de las sales monosódica y disódica del ácido maleico, a través de una deshidrogenación y una descarboxilación.

Los estudios realizados acerca de la transformación del ácido 2-furoico (1) en suspensión metanólica de  $\text{TiO}_2$  que contiene iones  $\text{ClO}^-$  bajo el estímulo de radiaciones UV en ausencia de oxígeno, indican que el producto primario de la oxidación del ácido 1 en estas condiciones experimentales es la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico (4), lo que pone de manifiesto que se genera oxígeno singulete "in situ". Además del producto 4 se detecta la presencia, en muy pequeña proporción, de polímeros del furano y ácido Z-4-oxo-2-butenico.

Las condiciones experimentales en las que se desarrolla esta última reacción, generando oxígeno singulete por la vía de la fotocatalisis heterogénea, podrían abrir una ruta alternativa en los métodos empleados para oxidaciones de sustratos orgánicos que implican la participación de oxígeno singulete.

### **3.6. Bibliografía.**

- 1 B. Ranby, J. F. Rabek (Eds.); *Singlet Oxygen. Reactions with Organic Compounds and Polymers*; Wiley, New York, 1978.
- 2 (a) G. Ohloff; *Pure Appl. Chem.*, **43** (1975) 481. (b) M. Matsumoto, K. Kondo; *J. Syn. Org. Chem. Jap.*, **35** (1977) 188. (c) A. A. Frimer; *Chem. Rev.*, **79** (1979) 359 y referencias citadas. (d) H. H. Wasserman, J. L. Ives; *Tetrahedron*, **37** (1981) 1825. (e) M. Balci; *Chem. Rev.*, **81** (1981) 91 y referencias citadas.
- 3 (a) O. Raab; *Z. Biol.*, **39** (1900) 524. (b) W. Hausmann, W. Kolmer; *Biochem. Z.*, **15** (1909) 12.
- 4 A. Schönberg; *Liebigs Ann. Chem.*, **518** (1935) 299.
- 5 (a) H. Kautsky, H. de Bruijn; *Naturwiss.*, **19** (1931) 1043. (b) H. Kautsky, H. de Bruijn, R. Neuwirth, W. Baumeister; *Chem. Ber.*, **66** (1933) 1588. (c) H. Kautsky; *Biochem. Z.*, **291** (1937) 271. (d) H. Kautsky; *Trans. Farad. Soc.*, **35** (1939) 216.
- 6 G. O. Schenck; *Naturwiss.*, **35** (1948) 28.
- 7 (a) A. U. Khan, M. Kasha; *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 2105. (b) S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo, H. Witzke; *J. Chem. Phys.*, **40** (1964) 1769.
- 8 C. S. Foote, S. Wexler; *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 3879 y 3880.
- 9 E. J. Corey, W. C. Taylor; *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 3880.

- 
- 10 A. M. Braun, M. T. Maurette, E. Oliveros; *Technologie Photochimique*, 1<sup>a</sup> ed., Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, Suisse (1986).
- 11 G. Herzberg; *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2<sup>a</sup> ed., D. Van Nostrand Co., New York (1950).
- 12 C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, R. Higgins; *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 975.
- 13 (a) T. J. Dougherty, J. E. Kaufman, A. Goldfarb, K. R. Weishaupt, D. Boyle, A. Mittleman; *Cancer Res.*, **38** (1978) 2628. (b) A. Andreoni, R. Cubeddu; *Porphyrins in Tumor Phototherapy*, Plenum Press, New York (1984).
- 14 G. Ohloff; *Conferencia en el VIII Simposio IUPAC de Fotoquímica*, Seefeld, Austria (1980).
- 15 (a) R. K. Lutz, W. J. Welstead, R.G. Bass, J. I. Dale; *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 1111. (b) S. H. Schroeter, R. Appel, R. Brammer, G. O. Schenck; *Liebigs Ann.*, **692** (1966) 42. (c) E. Koch, G. O. Schenck; *Chem. Ber.*, **99** (1966) 1984.
- 16 M. L. Graziano, M. R. Iesce, R. Scarpati; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1980) 1955.
- 17 C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck, K. H. Schulte-Elte; *Tetrahedron*, **23** (1967) 2583.
- 18 H. H. Wasserman, K. Stiller, M. B. Floyd; *Tetrahedron Letters*, **29** (1968) 3277.
- 19 H. H. Wasserman, T. J. Lu; *Recl. Trav. Chem.*, Pays-Bas, **105** (1986) 345.

- 20 G. O. Schenck, K. Ziegler; *Naturwiss*, **32** (1954) 157.
- 21 F. Fariña, M. V. Martín, M. C. Paredes; *An. Quim.*, **77C** (1981) 213.
- 22 E. McKeown, W. A. Waters; *J. Chem. Soc.*, Sect. B (1966) 1040.
- 23 A. R. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, J. Soria; *Chem. Phys. Letters*, **57** (1978) 265.
- 24 G. Munuera, V. Rives-Arnau, A. Saucedo; *J. C. S. Faraday Trans. I*, **75** (1979) 736.
- 25 A. R. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, J. Soria; *J. C. S. Faraday Trans. I*, **75** (1979) 748.
- 26 G. Munuera, A. R. Gonzalez-Elipe, J. Soria, J. Sanz; *J. C. S. Faraday Trans. I*, **76** (1980) 1535.
- 27 J. A. Navío, Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla (1981).
- 28 G. Munuera, J. A. Navío, V. Rives-Arnau, J. Soria, A. R. Gonzalez-Elipe, J. Sanz; *Proc. I Congreso Ibérico de Energía Solar, ISES*. Editado por M. Collares, A. Luque y A. Silverio, Vol. III (1982) 42.
- 29 G. Munuera, A. R. Gonzalez-Elipe, V. Rives-Arnau, J. A. Navío, P. Malet, J. Soria, J. C. Conesa, J. Sanz; *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces*, M. Che and G.C. Bond (Eds.), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1985) 113.
- 30 P. Pagsberg, H. Christensen, J. Rabani, G. Nilsson, J. Fenger, S. O. Nielsen; *J. Phys. Chem.*, **73** (1969) 1029.



- 
- 31 G. Ćzapski, A. Samuni, D. Meisel; *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 3271.
- 32 G. Munuera, J. A. Navío, V. Rives-Arnau; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77** (1981) 2747.
- 33 G. Munuera, J. A. Navío, J. Soria, A. R. González-Elipe; *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Congr. Catalysis*, T. Seiyama and K. Tanabe (Eds.), Kodansha LTD., Tokyo (1981) 1185.
- 34 J. M. Herrmann, P. Pichat; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **76** (1980) 1138.
- 35 K. Nakanishi, P. H. Solomon; *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2<sup>a</sup> ed., Holden-Day, Inc., U.S.A. (1977).
- 36 E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon; *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*, 2<sup>a</sup> ed., Alhambra, España (1985).
- 37 P. Pichat, J. M. Herrmann, J. Disdier, H. Courbon, M. N. Mozzanega; *Nouv. J. Chim.*, **5** (1981) 627.
- 38 B. Kraeutler, A. J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7729.
- 39 B. Kraeutler, A. J. Bard; *Nouv. J. Chim.*, **3** (1979) 31.
- 40 B. Kraeutler, A. J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2239 y 5985.
- 41 B. Kraeutler, C. D. Jaeger, A. J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 4903.
- 42 J. A. Navío, J. Fuentes Mota, M. A. Pradera Adrián, M. García Gómez; *J. Photochem. Photobiol, A: Chemistry*, **52** (1990) 91.

---

# ***CAPITULO 4***

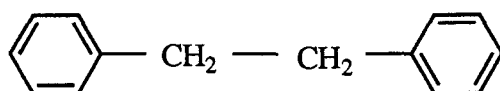
---

## 4. Oxidación del tolueno y de la 4-picolina.

4.1. Antecedentes. . . . .	113
4.2. Procedimiento experimental. . . . .	115
4.2.1. Tolueno. . . . .	115
4.2.1.1. Reacciones fotocatalíticas. . . . .	115
4.2.1.2. Reacción con oxígeno singlete. . . . .	116
4.2.1.3. Reacción con superóxido de potasio. . . . .	116
4.2.2. 4-Picolina. . . . .	119
4.2.2.1. Reacción fotocatalítica. . . . .	119
4.2.2.2. Reacción con oxígeno singlete. . . . .	120
4.2.2.3. Reacción con superóxido de potasio. . . . .	120
4.3. Resultados. . . . .	122
4.3.1. Tolueno. . . . .	122
4.3.2. 4-Picolina. . . . .	138
4.4. Discusión de los resultados. . . . .	139
4.4.1. Tolueno. . . . .	139
4.4.1.1. Rendimientos químicos y cuánticos. . . . .	139
4.4.1.2. Selectividad y aspectos mecanísticos. . . . .	142
4.4.2. 4-Picolina. . . . .	148
4.5. Conclusiones. . . . .	150
4.6. Bibliografía. . . . .	153

## 4.1. Antecedentes.

Dentro del amplio grupo de los hidrocarburos aromáticos, la oxidación catalítica heterogénea del tolueno en fase líquida utilizando semiconductores irradiados ha sido estudiada por Fujihira et al.<sup>1-3</sup> utilizando diferentes condiciones experimentales. Cuando esta oxidación se lleva a cabo en medio acuoso, la proporción total de productos de oxidación de la cadena (benzaldehído y alcohol bencílico) frente a la de productos de hidroxilación del anillo aromático (cresoles) disminuye al aumentar el pH o en presencia de un oxidante<sup>1</sup>. Los mismos autores han estudiado también la influencia del tipo de catalizador utilizado en la distribución de los productos obtenidos<sup>2</sup>. Cuando la oxidación se realiza en presencia de aire y en ausencia de cualquier disolvente, se detecta como único producto el benzaldehído<sup>3</sup>. Así mismo, dependiendo de las condiciones de trabajo, se obtiene también 1,2-difeniletano (1).



1

Por otro lado, Pichat y col. han estudiado la oxidación fotocatalítica del tolueno en fase gaseosa, usando TiO<sub>2</sub> como catalizador<sup>4</sup>. En este caso, sólo se detectaron trazas de benzaldehído.

En la transformación del 4-*tert*butiltolueno en 4-*tert*butilbenzaldehído se observa un mayor rendimiento<sup>5</sup>. Se ha demostrado que en suspensiones de TiO<sub>2</sub> en acetonitrilo irradiadas con luz UV la proporción de productos de oxidación de la cadena provenientes de alquibencenos disminuye al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena, excepto en el caso del tolueno, con el que ocurre lo contrario<sup>6</sup>.

La oxidación fotocatalítica de las metilpiridinas (picolinas) usando suspensiones de  $\text{TiO}_2$  en acetonitrilo ha sido estudiada por Fox y col<sup>7</sup>. En estas condiciones las picolinas son prácticamente convertidas en productos inorgánicos (mineralización). Excepto para la 4-picolina, se detectaron pequeñas cantidades de productos de oxidación de la cadena ( $\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CHO} \longrightarrow \text{COOH}$ ), a cortos periodos de irradiación.

Aunque la oxidación del tolueno y las picolinas mediante fotocatalisis heterogénea ha sido tratada previamente por otros autores, tal y como se ha descrito, nuestros estudios han intentado correlacionar los aspectos estructurales, las propiedades superficiales, la concentración y la composición química de los catalizadores con los rendimientos químicos y la selectividad de los productos, aspectos poco considerados en la bibliografía existente sobre este tema.

En esta Tesis se ha estudiado la oxidación fotocatalítica heterogénea del tolueno en ausencia de disolventes, utilizando como catalizadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dopado con hierro y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y se ha seguido la evolución del rendimiento químico y la selectividad con el tiempo, prolongando la irradiación hasta un total de 12 horas. También se ha llevado a cabo un estudio de la fotooxidación de la 4-picolina, en condiciones distintas a las utilizadas por Fox y col<sup>7</sup>.

## **4.2. Procedimiento experimental.**

### **4.2.1. Tolueno.**

Se han realizado tres tipos distintos de reacciones:

#### **4.2.1.1. Reacciones fotocatalíticas.**

En todas las reacciones fotocatalíticas (**experiencias 1 a 8**) se partió de 375 ml de tolueno, que fueron irradiados durante 12 horas en el fotoreactor en presencia de cuatro catalizadores distintos ( $\text{TiO}_2$  puro,  $\text{Fe/TiO}_2$  con un 0.5 y un 5 % en peso de hierro y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) utilizados en dos diferentes concentraciones (1.25 g y 2.50 g por litro de tolueno). Durante el transcurso de la irradiación se burbujeó oxígeno constantemente a través de la suspensión, tomándose de la misma para ser estudiadas porciones de 3 ml cada cierto tiempo, de las que se eliminó el catalizador por centrifugación.

La fase líquida de estas muestras se analizó por la técnica combinada de cromatografía de gases-espectrometría de masas, empleando el cromatógrafo descrito en el capítulo 2, equipado con una columna CP-SIL 5 C.B.W.C.O.T. (25 m  $\times$  0.32 mm). Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 150 °C, mantenida durante 5 minutos; gradiente de temperatura 5 °C / minuto. Los productos encontrados se identificaron por sus espectros de masas y se realizó una determinación semicuantitativa de las cantidades en que estaban presentes a partir de los cromatogramas obtenidos para cada una de las muestras, utilizando el método de calibrado de patrones externos. A tal fin se prepararon como referencia cuatro mezclas de calibrado conteniendo los tres principales productos obtenidos en la irradiación en distintas concentraciones molares conocidas, utilizando como disolvente tolueno. La composición de estas mezclas y la intensidad de los picos cromatográficos de los tres productos se muestran en la Tabla I (pág. 117) y las curvas de calibrado obtenidas en las figuras 1 a 3 (pág. 118 y 119).

#### **4.2.1.2. Reacción con oxígeno singulete.**

##### **Experiencia 9.**

Se partió de una disolución de tolueno (6.9 g,  $7.5 \times 10^{-2}$  moles) en acetonitrilo (300 ml). Se añadió Rosa de Bengala (0.3 g) y se irradió en el fotoreactor durante 8 horas<sup>8</sup>. Durante el transcurso de la irradiación se burbujeó oxígeno constantemente a través de la solución.

Una vez transcurrido el tiempo total de irradiación se tomó una muestra que fue analizada por la técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas, empleando los mismos aparato y columna que para las reacciones fotocatalíticas. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; calentamiento a una velocidad de 10 °C / minuto hasta una temperatura intermedia de 150 °C, mantenidos durante 5 minutos; calentamiento a una velocidad de 15 °C / minuto hasta una temperatura final de 250 °C, mantenidos durante 5 minutos.

#### **4.2.1.3. Reacción con superóxido de potasio.**

##### **Experiencia 10.**

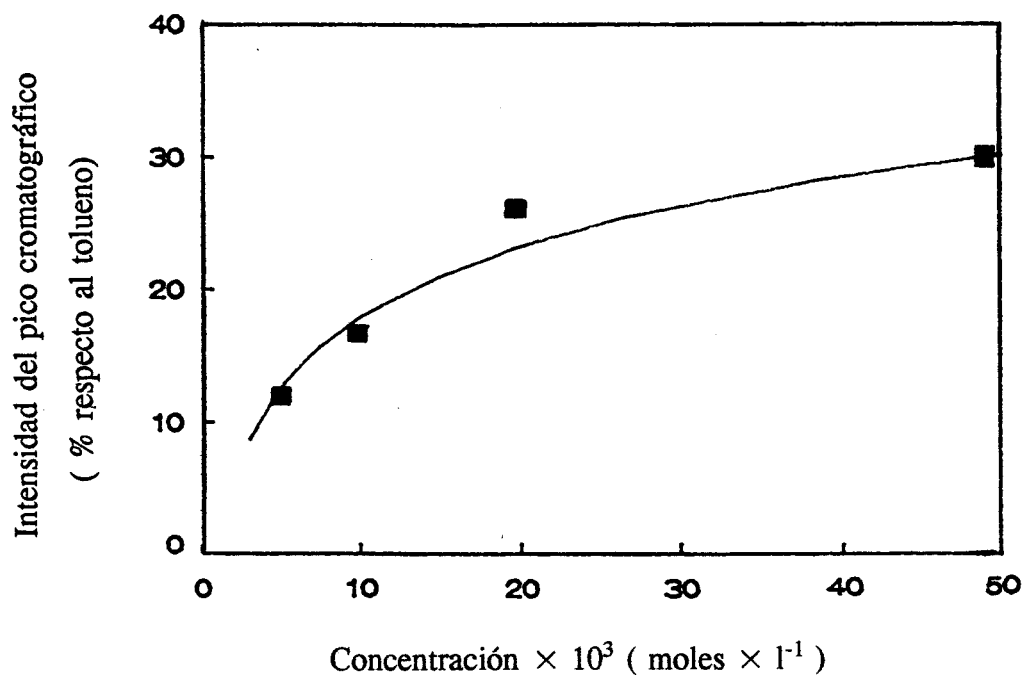
Se solubilizó superóxido de potasio (825 mg, 11.6 mmols) en acetonitrilo (10 ml) añadiendo éter 18-corona-6. A la solución resultante se adicionó tolueno (138 mg, 1.5 mmols) y se agitó magnéticamente durante 2 horas a temperatura ambiente<sup>9</sup>.

Una vez transcurrido el tiempo total de reacción se tomó una muestra que fue analizada por la técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas, empleando los mismos aparato y columna que para las reacciones fotocatalíticas. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 200 °C, mantenida durante 5 minutos; gradiente de temperatura 5 °C / minuto.

TABLA I  
 Datos referentes a las mezclas de calibrado.

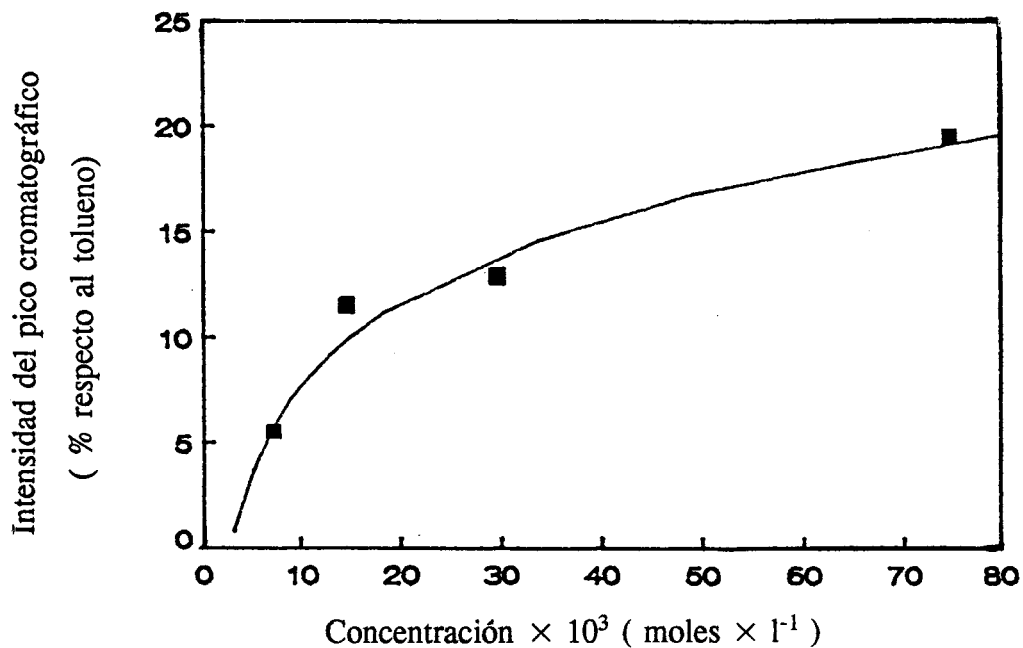
Mezcla de calibrado	Producto	Concentración (moles $\times 10^{-1}$ )	Altura de pico (% con respecto al tolueno)
1	Benzaldehido	$4.88 \times 10^{-2}$	30.3
	Alcohol bencílico	$7.49 \times 10^{-2}$	19.4
	Acido benzoico	$3.78 \times 10^{-3}$	1.5
2	Benzaldehido	$4.88 \times 10^{-3}$	12.0
	Alcohol bencílico	$7.49 \times 10^{-3}$	5.4
	Acido benzoico	$3.78 \times 10^{-2}$	11.0
3	Benzaldehido	$1.95 \times 10^{-2}$	26.2
	Alcohol bencílico	$3.00 \times 10^{-2}$	12.9
	Acido benzoico	$9.51 \times 10^{-3}$	3.6
4	Benzaldehido	$9.76 \times 10^{-3}$	17.0
	Alcohol bencílico	$1.50 \times 10^{-2}$	11.5
	Acido benzoico	$1.89 \times 10^{-2}$	6.1





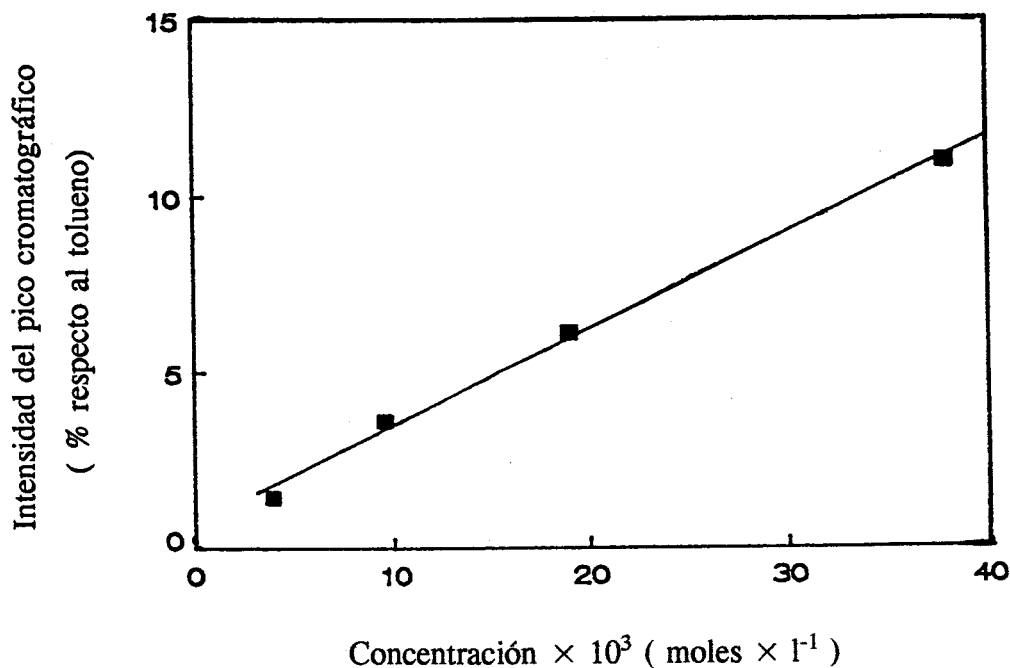
**Figura 1.**

Curva de calibrado para el benzaldehído.



**Figura 2.**

Curva de calibrado para el alcohol bencílico.



**Figura 3.**

Curva de calibrado para el ácido benzoico.

#### **4.2.2. 4-Picolina.**

Se han realizado tres tipos distintos de reacciones:

##### **4.2.2.1. Reacción fotocatalítica.**

###### **Experiencia 11.**

Se partió de una disolución de 4-metilpiridina (16.3 g,  $1.75 \times 10^{-1}$  moles) en acetonitrilo (350 ml). Se utilizó Fe/TiO<sub>2</sub> con un 0.5 % en peso de hierro en una concentración de 2.5 gramos por litro de acetonitrilo, irradiándose en el fotoreactor un total de 24 horas. Durante el transcurso de la irradiación se burbujeó oxígeno constantemente a través de la suspensión.

Para el estudio de los procesos ocurridos, durante la irradiación se tomaron cada cierto tiempo muestras de 3 ml de la suspensión, de las que se eliminó el catalizador por centrifugación. La fase líquida de estas muestras se estudió mediante la técnica combinada de cromatografía de gases-espectrometría de masas, utilizándose una columna CP-SIL 5 C.B.W.C.O.T. (25 m × 0.32 mm). Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 220 °C, mantenida durante 5 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto.

#### **4.2.2.2. Reacción con oxígeno singulete.**

##### **Experiencia 12.**

Se partió de una disolución de 4-metilpiridina (6.9 g,  $7.5 \times 10^{-2}$  moles) en acetonitrilo (300 ml). Se añadió Rosa de Bengala (0.3 g) y se irradió en el fotoreactor durante 8 horas<sup>8</sup>, burbujeando oxígeno constantemente a través de la solución.

Una vez transcurrido el tiempo de irradiación se tomó una porción de la misma para ser estudiada. Esta muestra se analizó por la técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas, utilizando la misma columna que en el caso de la experiencia 11. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; calentamiento a una velocidad de 5 °C / minuto hasta una temperatura intermedia de 150 °C, mantenidos durante 5 minutos; calentamiento a una velocidad de 15 °C / minuto hasta una temperatura final de 250 °C, mantenidos durante 1 minuto.

#### **4.2.2.3. Reacción con superóxido de potasio.**

##### **Experiencia 13.**

Se solubilizó superóxido de potasio (825 mg, 11.6 mmols) en acetonitrilo (10 ml) añadiendo éter 18-corona-6. A la solución resultante se adicionó 4-metilpiridina (140 mg, 1.5 mmols) y se agitó magnéticamente durante 2 horas a temperatura ambiente<sup>9</sup>.

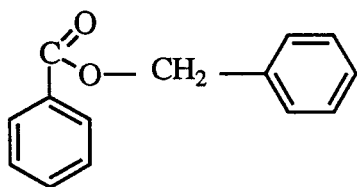
Una vez transcurrido el tiempo de reacción se tomó una muestra para ser estudiada, analizándola por la técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas, utilizando la misma columna que en el caso de experiencia 11. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 200 °C, mantenida durante 5 minutos; gradiente de temperatura 5 °C / minuto.

## 4.3. Resultados.

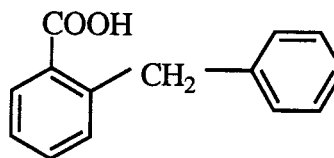
### 4.3.1. Tolueno.

#### Experiencias 1 a 8.

Las condiciones específicas en que se llevó a cabo cada una de las experiencias fotocatalíticas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II (pág. 124). En general, los tres productos encontrados como principales son el benzaldehído, el alcohol bencílico y el ácido benzoico. En las experiencias 1 y 5 el alcohol bencílico se detectó a nivel de trazas, ocurriendo lo mismo con el ácido benzoico en la experiencia 3. En todos los casos también se detectaron como trazas 2-, 3- y 4- cresoles. Así mismo, en la experiencia 2 se encontraron en muy pequeñas concentraciones benzoato de bencilo (2) y ácido *o*-bencilbenzoico (3).



2



3

En las figuras 4 a 11 (pág. 125 y 126) se representan graficamente los resultados obtenidos para cada experiencia y en las figuras 12 a 14 (pág. 127) se representan comparativamente las cantidades obtenidas de los tres productos principales en todas las experiencias.

En la Tabla III (pág. 128) se recogen los rendimientos cuánticos calculados de forma aproximada asumiendo que todos los fotones emitidos por la lámpara son absorbidos por el catalizador.

**Experiencias 9 y 10.**

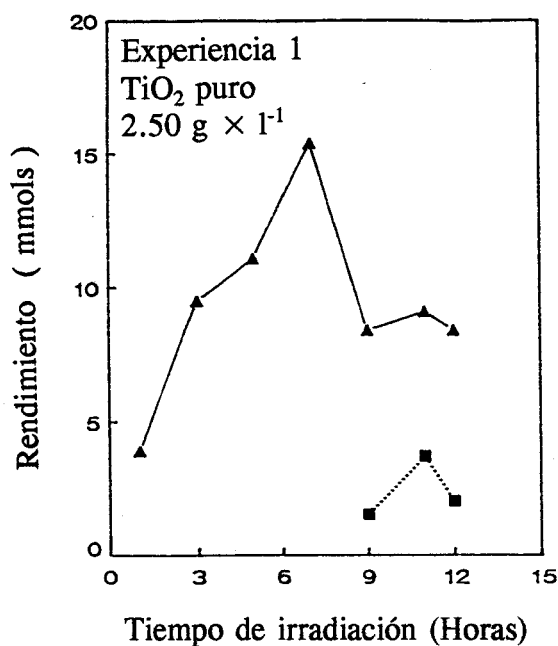
No se detectó la formación de ningún producto.

TABLA II

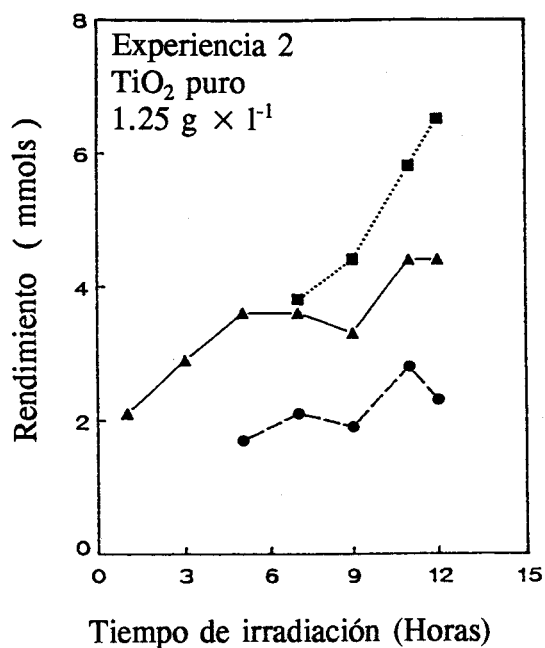
Exp.	Principales productos	Tiempo de irradiación ( Horas )													
		1		3		5		7		9		11 <sup>g</sup>		12	
		mmols	S(%)	mmols	S(%)	mmols	S(%)	mmols	S(%)	mmols	S(%)	mmols	S(%)	mmols	S(%)
1 <sup>a,e</sup>	Benzaldehido	3.9	100	9.5	100	11.1	100	15.4	100	8.4	85	9.1	71	8.4	81
	Acido benzoico									1.5	15	3.7	29	2.0	19
2 <sup>a,f</sup>	Benzaldehido	2.1	100	2.9	100	3.6	68	3.6	38	3.3	34	4.4	34	4.4	33
	Alcohol bencflico					1.7	32	2.1	22	1.9	20	2.8	22	2.3	17
	Acido benzoico							3.8	40	4.4	46	5.8	44	6.5	50
3 <sup>b,e</sup>	Benzaldehido	1.0	100	3.9	100	4.4	100	6.8	83	5.6	63	6.6	77	4.9	72
	Alcohol bencflico							1.4	17	3.3	37	2.0	23	1.9	28
4 <sup>b,f</sup>	Benzaldehido	2.2	100	11.2	88	14.2	81	23.2	69	30.9	64	32.2	60	23.2	59
	Alcohol bencflico			1.5	12	1.9	11	5.6	17	9.7	20	13.5	25	9.7	24
	Acido benzoico					1.5	8	5.0	14	7.5	16	8.4	15	6.7	17
5 <sup>c,e</sup>	Benzaldehido			0.6	100	0.9	100	1.0	100	1.2	100	1.3	100	1.3	100
6 <sup>c,f</sup>	Benzaldehido	0.5	100	1.9	100	2.9	100	3.3	67	3.0	52	4.0	43	3.7	46
	Alcohol bencflico							1.6	33	1.7	29	2.9	31	2.9	36
	Acido benzoico									1.1	19	2.4	26	1.5	18
7 <sup>d,e</sup>	Benzaldehido								0.5	100	0.6	100	0.8	100	
8 <sup>d,f</sup>	Benzaldehido										0.5	100	0.5	100	

S(%) Selectividad en tanto por ciento referida a la suma del número de moles de los productos formados. <sup>a</sup> TiO<sub>2</sub> puro ; <sup>b</sup> Fe/TiO<sub>2</sub> con un 0.5 % de hierro ; <sup>c</sup> Fe/TiO<sub>2</sub> con un 5 % de hierro ; <sup>d</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <sup>e</sup> 2.50 g de catalizador por litro de tolueno ; <sup>f</sup> 1.25 g de catalizador por litro de tolueno. <sup>g</sup> Los datos recogidos para el experimento 3 corresponden a 10 horas de irradiación.

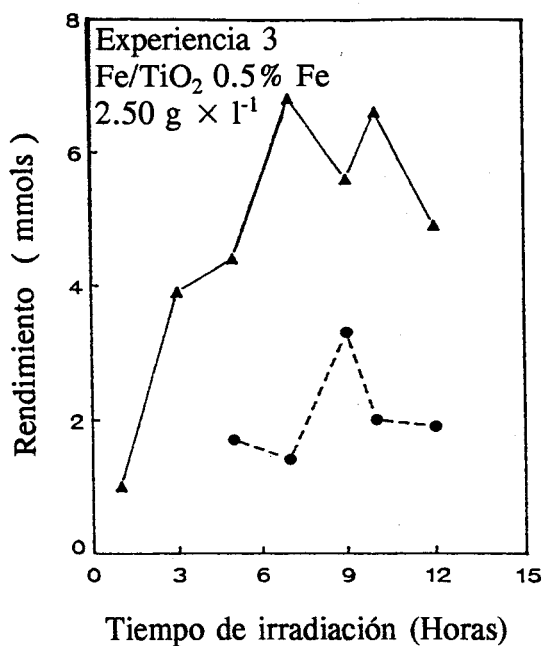
**Figuras 4 a 11.** Representaciones gráficas de las cantidades obtenidas de los principales productos en las experiencias 1 a 8 respectivamente. Se utilizan los siguientes símbolos:  $\blacktriangle$ , benzaldehido;  $\bullet$ , alcohol bencílico;  $\blacksquare$ , ácido benzoico.



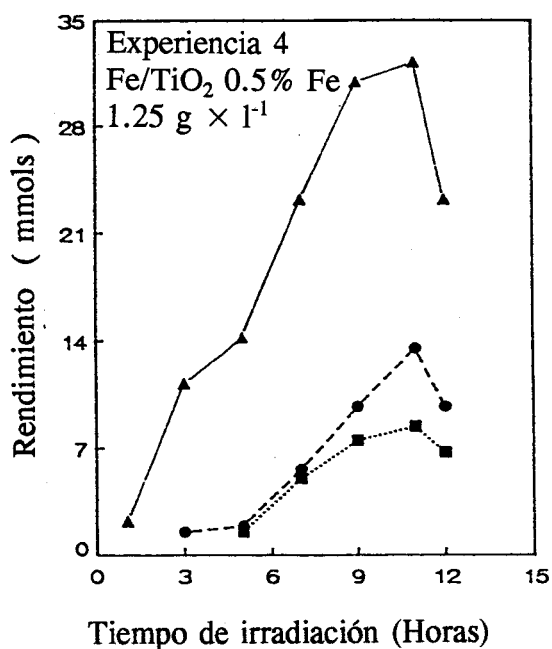
**Figura 4.**



**Figura 5.**

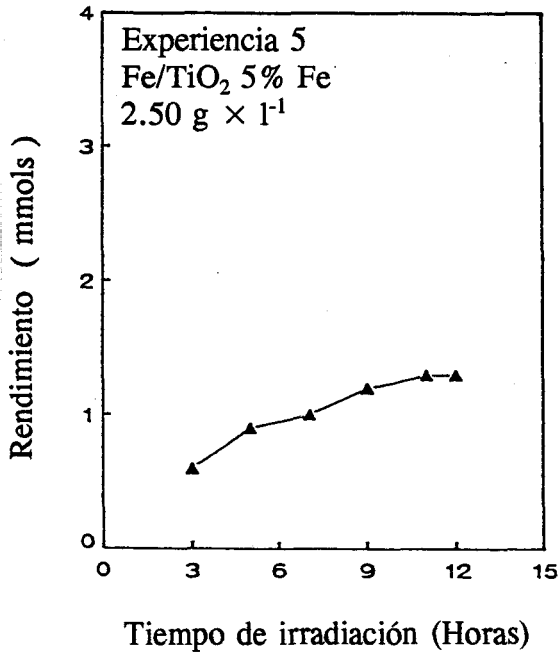


**Figura 6.**

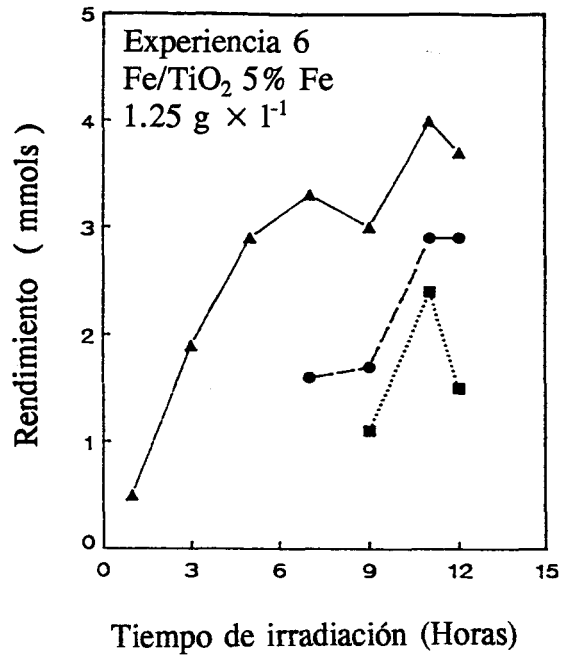


**Figura 7.**

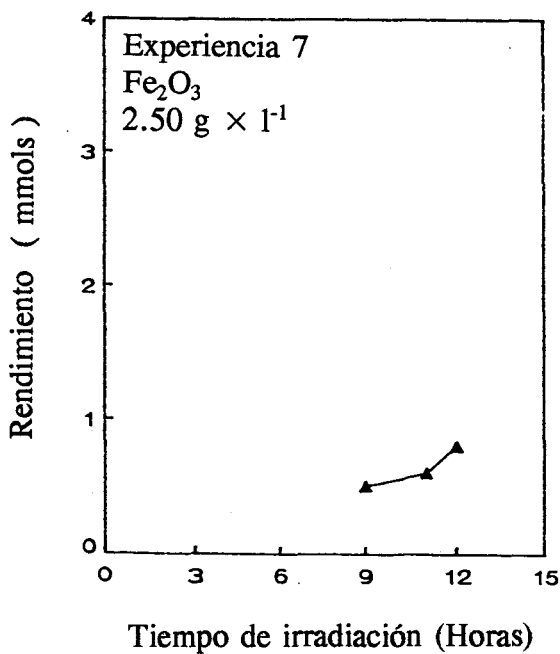




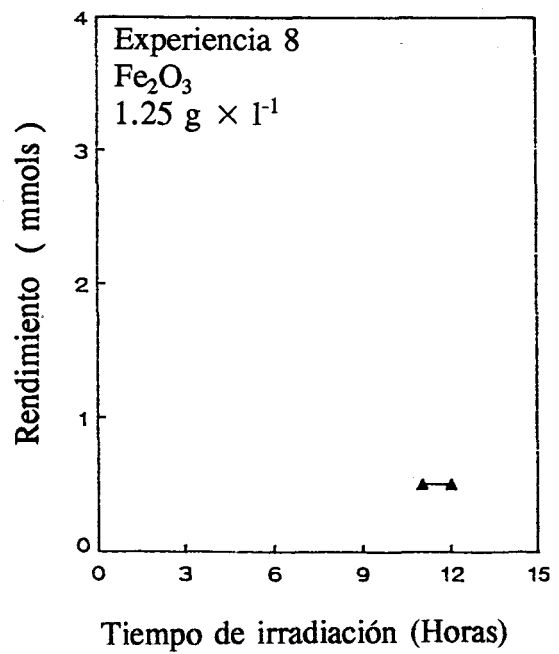
**Figura 8.**



**Figura 9.**



**Figura 10.**



**Figura 11.**

**Figuras 12 a 14.** Representaciones gráficas de las cantidades obtenidas de benzaldehído, alcohol bencílico y ácido benzoico en las experiencias 1 a 6.  $\Delta$ — $\Delta$  Experiencia 1;  $\circ$ — $\circ$  experiencia 2;  $\square$ — $\square$  experiencia 3;  $\blacktriangle$ — $\blacktriangle$  experiencia 4;  $\bullet$ — $\bullet$  experiencia 5;  $\blacksquare$ — $\blacksquare$  experiencia 6.

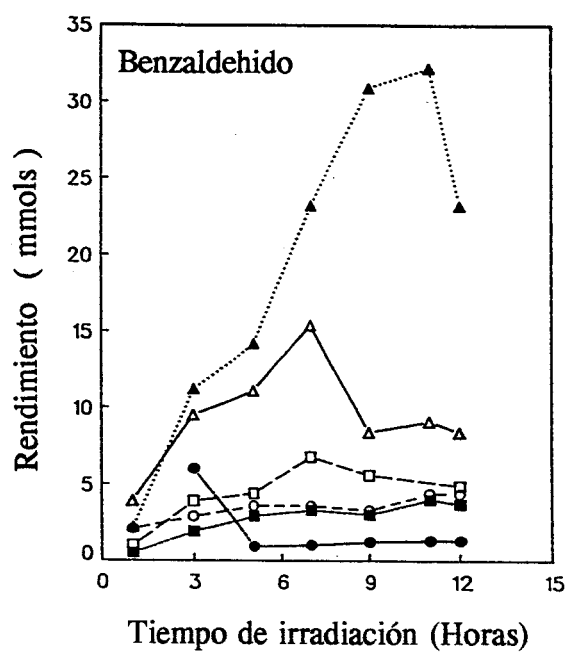


Figura 12.

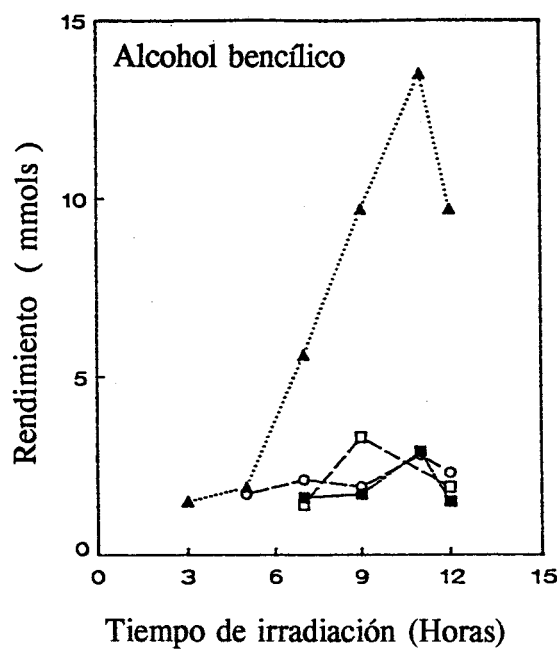


Figura 13.

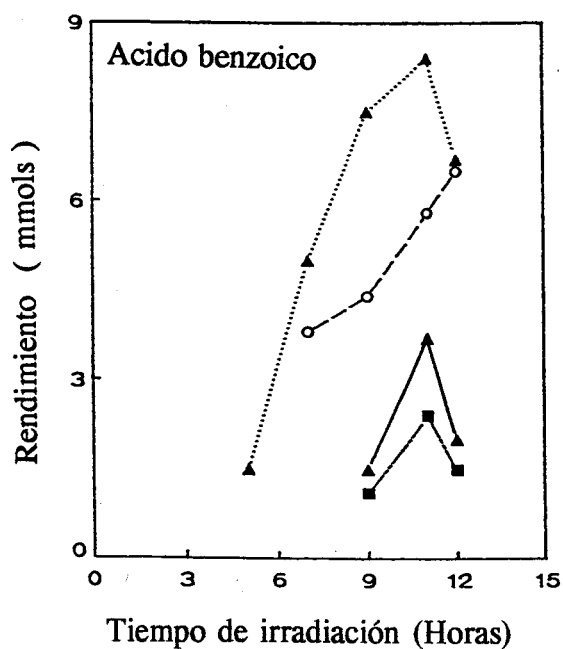


Figura 14.

TABLA III

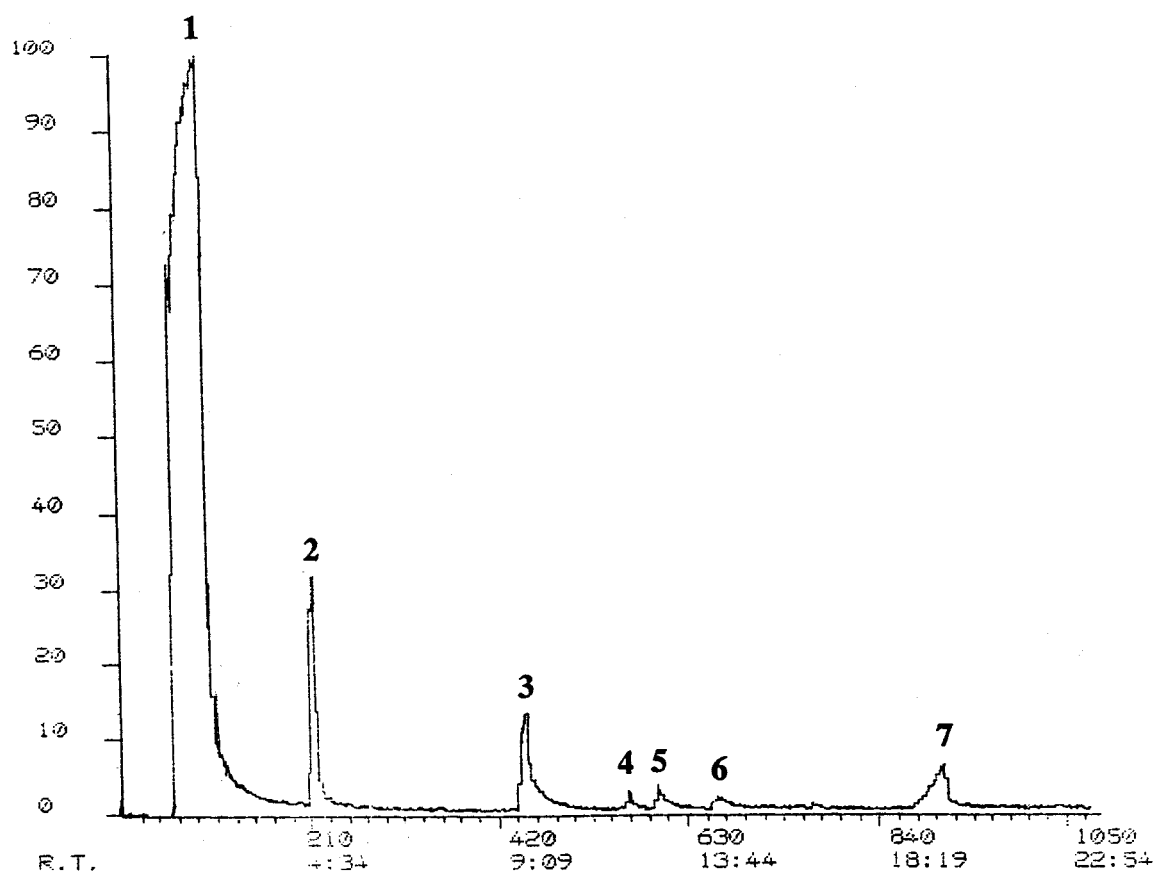
Rendimientos cuánticos promediados de las experiencias 1 a 8 referidos al conjunto de los productos mayoritarios recogidos en la Tabla II para cada caso.

Experiencia	Catalizador	Rendimiento cuántico promediado <sup>a</sup>
1	TiO <sub>2</sub> , 2.5 g/ l tolueno	$1 \times 10^{-2}$
2	TiO <sub>2</sub> , 1.25 g/l tolueno	$5 \times 10^{-3}$
3	TiO <sub>2</sub> /Fe 0.5 %, 2.5 g/l tolueno	$3 \times 10^{-3}$
4	TiO <sub>2</sub> /Fe 0.5 %, 1.25 g/l tolueno	$1 \times 10^{-2}$
5	TiO <sub>2</sub> /Fe 5 %, 2.5 g/l tolueno	$5 \times 10^{-4}$
6	TiO <sub>2</sub> /Fe 5 %, 1.25 g/l tolueno	$2 \times 10^{-3}$
7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.5 g/l tolueno	$2 \times 10^{-4}$
8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.25 g/l tolueno	$1 \times 10^{-4}$

<sup>a</sup> Los valores promediados se han calculado a partir de los rendimientos cuánticos correspondientes a cada uno de los tiempos de irradiación especificados en la Tabla II.

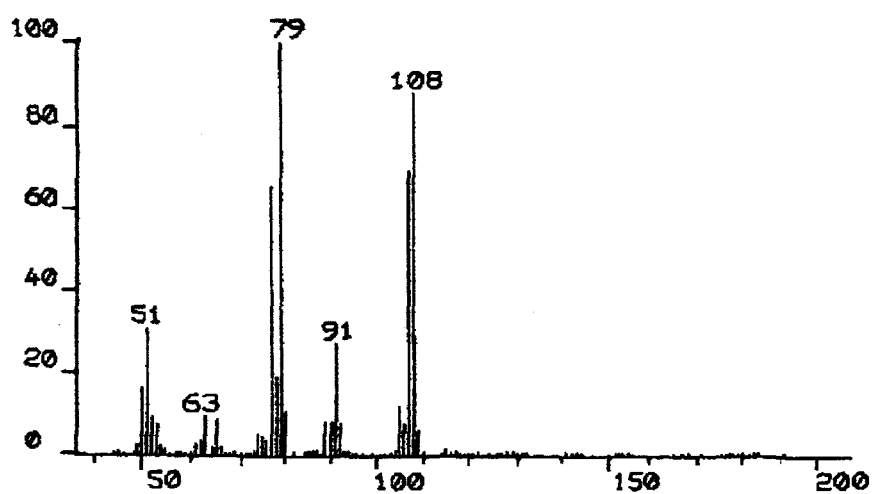
En la figura 15 (pág. 129) se presenta, a modo de ejemplo, el cromatograma obtenido para la muestra de 9 horas de irradiación de la experiencia 4, que fue en la que se formaron cresoles en una relativa mayor proporción. En las figuras 16 a 23 (pág. 130 a 133) se muestran los espectros de masas obtenidos para el alcohol bencílico y los tres cresoles, así como su identificación por comparación con los espectros de masas almacenados en la memoria de librería del aparato. Las figuras 24 y 25 (pág. 134) corresponden a los espectros de masas obtenidos para el benzaldehído y el ácido

benzoico. En la figura 26 (pág. 135) se presenta el cromatograma de la muestra de 11 horas de irradiación de la experiencia 2, donde aparecen los picos correspondientes a los compuestos 2 y 3. Las figuras 27 a 30 (pág. 136 y 137) corresponden a los espectros de masas obtenidos para estos productos comparados con los proporcionados por la librería del aparato.



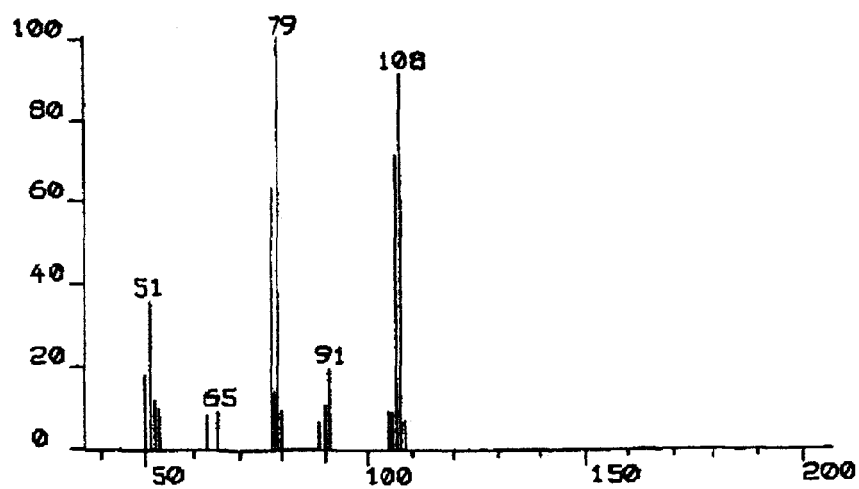
**Figura 15.**

Cromatograma de la muestra de 9 horas de irradiación de la experiencia 4. Los picos numerados corresponden a los siguientes compuestos: 1, tolueno; 2, benzaldehído; 3, alcohol bencílico; 4, *o*-cresol; 5, *p*-cresol; 6, *m*-cresol; 7, ácido benzoico.



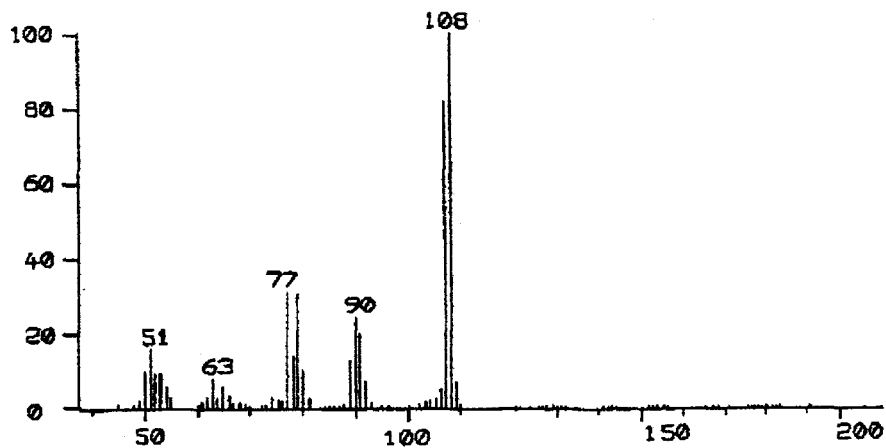
**Figura 16.**

Espectro de masas obtenido para el pico 3 de la figura 15.



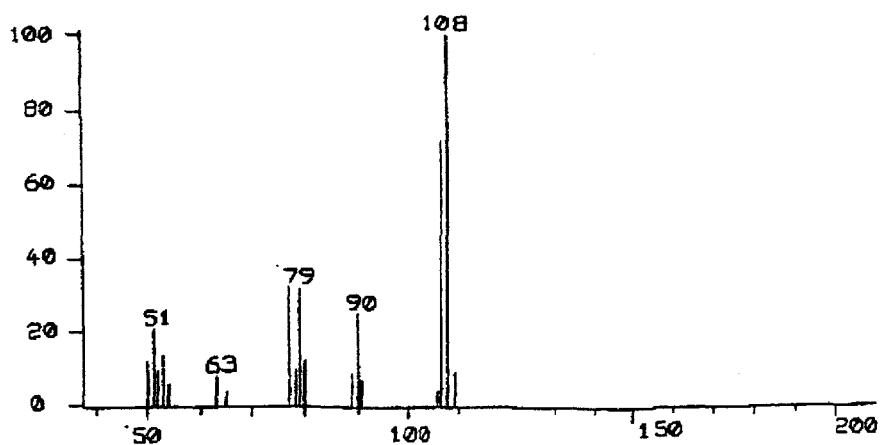
**Figura 17.**

Espectro de masas almacenado en la memoria de librería del aparato para el alcohol bencílico.



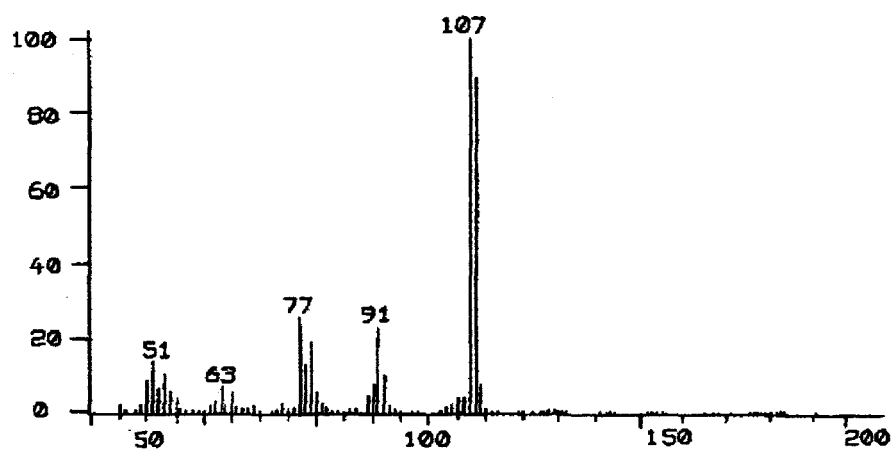
**Figura 18.**

Espectro de masas obtenido para el pico 4 de la figura 15.



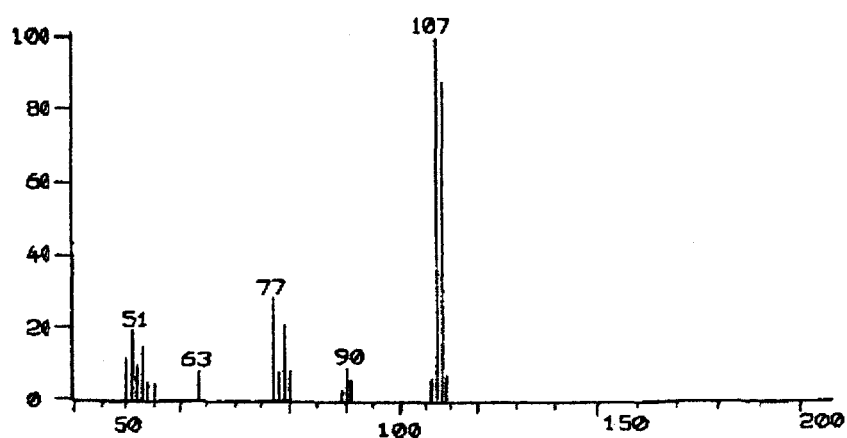
**Figura 19.**

Espectro de masas almacenado en la memoria de librería del aparato para el *o*-cresol.



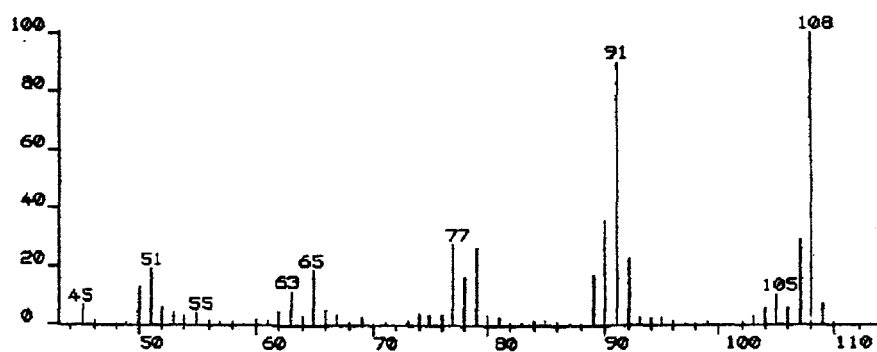
**Figura 20.**

Espectro de masas obtenido para el pico 5 de la figura 15.



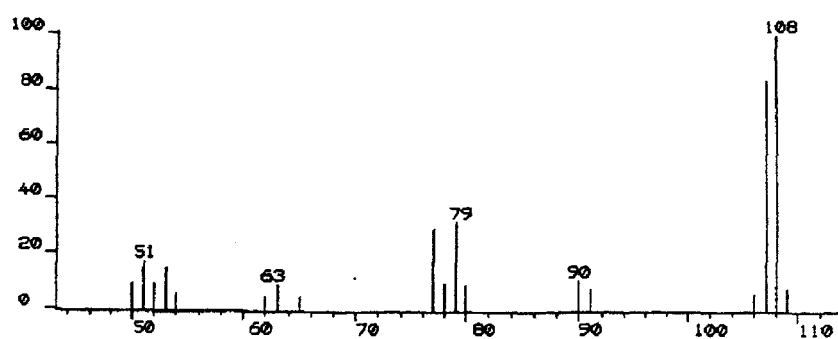
**Figura 21.**

Espectro de masas almacenado en la memoria de librería del aparato para el *p*-cresol.



**Figura 22.**

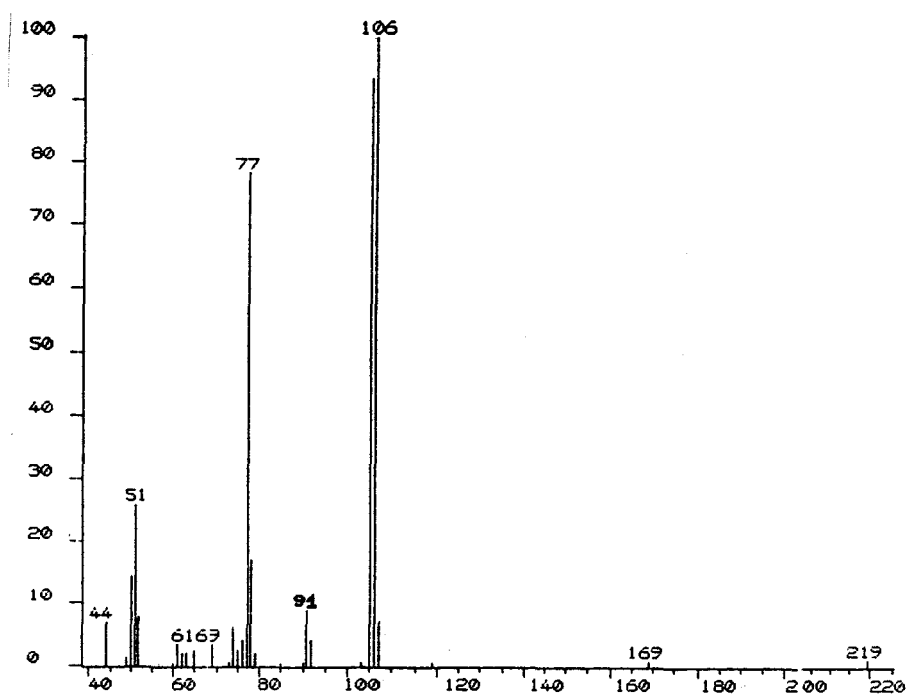
Espectro de masas obtenido para el pico 6 de la figura 15.



**Figura 23.**

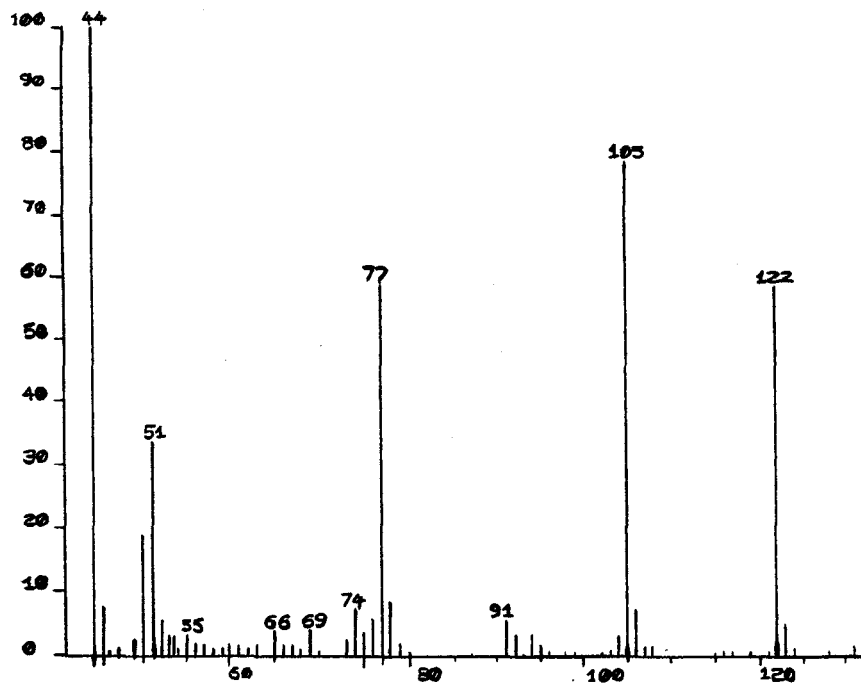
Espectro de masas almacenado en la memoria de librería del aparato para el *m*-cresol.





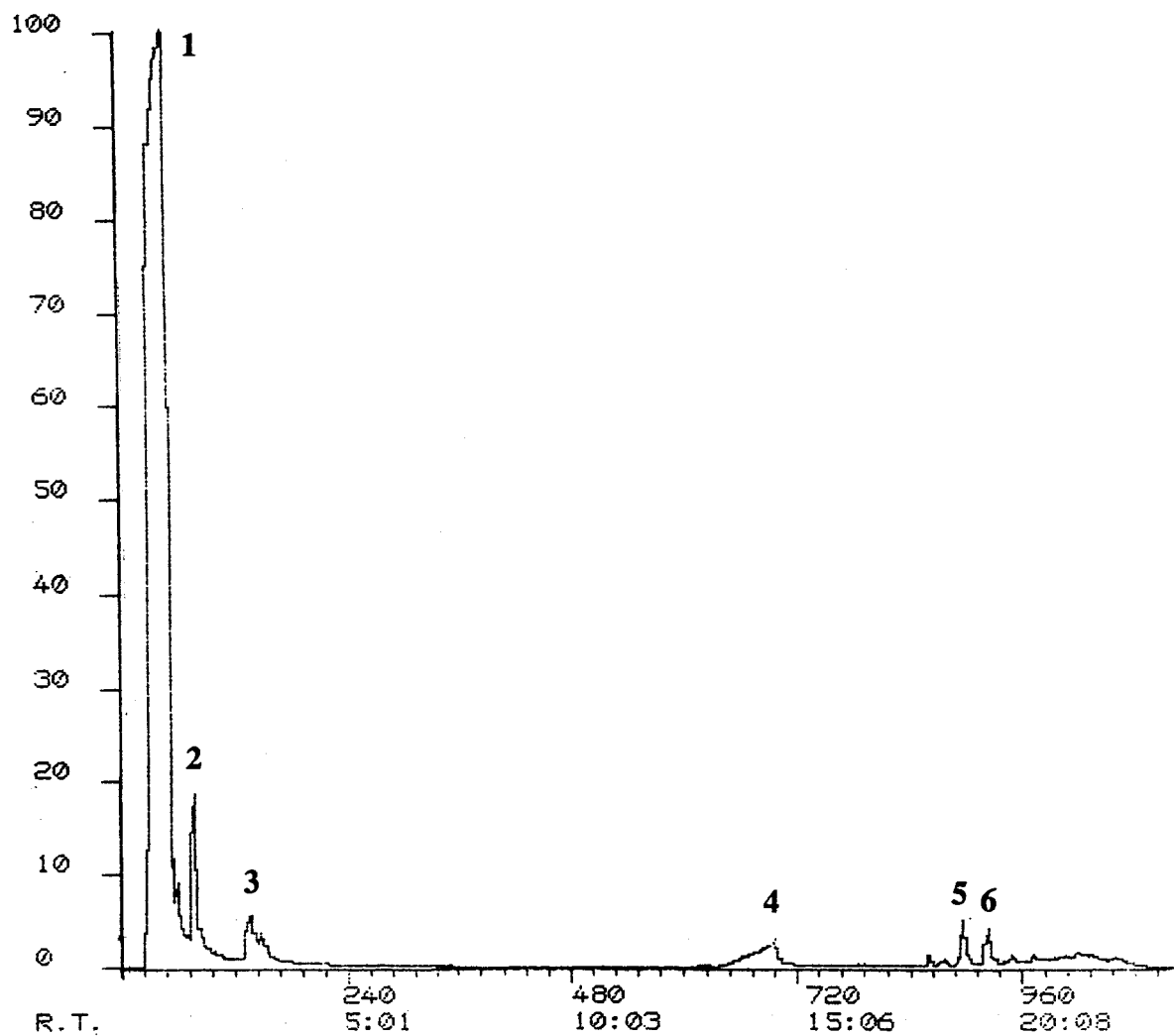
**Figura 24.**

Espectro de masas obtenido para el pico 2 de la figura 15.



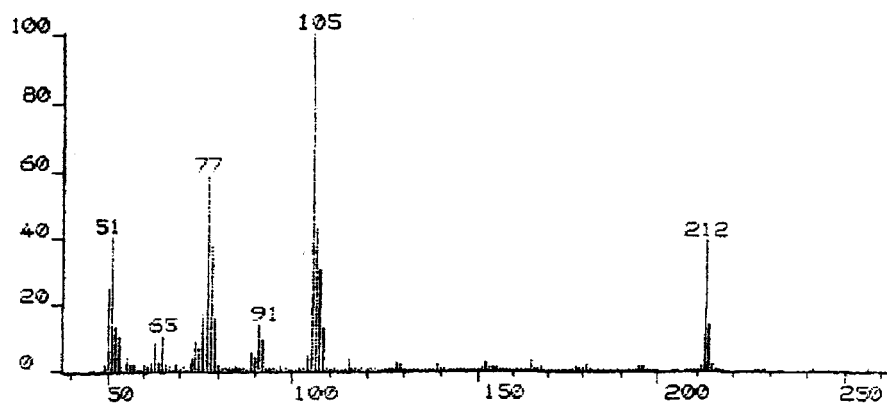
**Figura 25.**

Espectro de masas obtenido para el pico 7 de la figura 15.



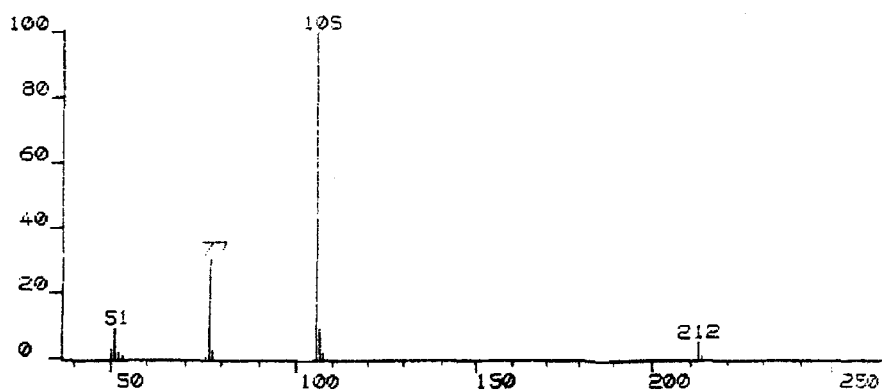
**Figura 26.**

Cromatograma de la muestra de 11 horas de irradiación de la experiencia 2. Los picos numerados corresponden a los siguientes compuestos: 1, tolueno; 2, benzaldehido; 3, alcohol bencílico; 4, ácido benzoico; 5, ácido *o*-bencilbenzoico (3); 6, benzoato de bencilo (2).



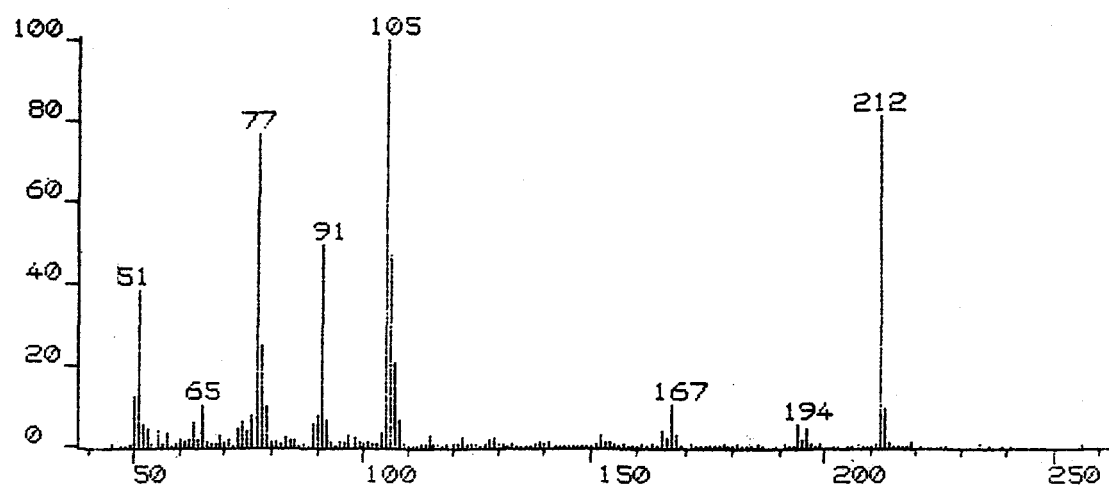
**Figura 27.**

Espectro de masas obtenido para el pico 5 de la figura 26.



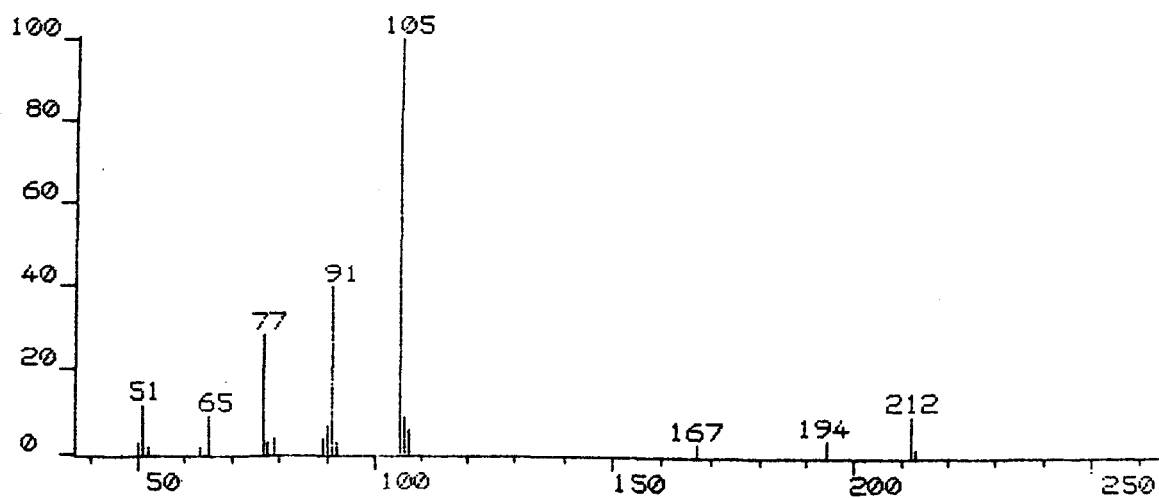
**Figura 28.**

Espectro de masas almacenado en la memoria de librería del aparato para el ácido *o*-bencilbenzoico (3).



**Figura 29.**

Espectro de masas obtenido para el pico 6 de la figura 26.



**Figura 30.**

Espectro de masas almacenado en la memoria de librería del aparato para el benzoato de bencilo (2).

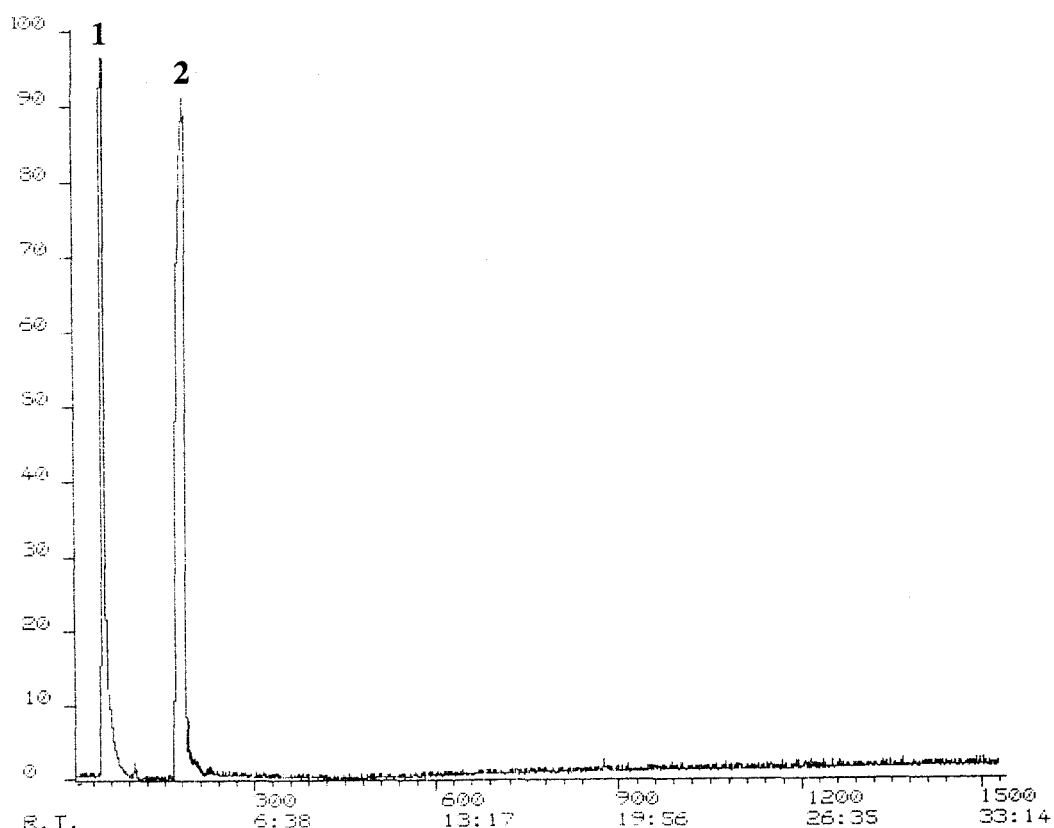
### 4.3.2. 4-Picolina.

#### Experiencia 11.

No se detectó la formación de ningún producto orgánico de oxidación, pero sí se tuvo evidencia de la formación creciente de  $\text{CO}_2$ , al hacer burbujear los gases de salida del reactor a través de una disolución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . La figura 31 corresponde al cromatograma obtenido para la muestra de 24 horas de irradiación.

#### Experiencias 12 y 13.

No se detectó la formación de ningún producto.



**Figura 31.**

Cromatograma de la muestra de 24 horas de irradiación de la experiencia 11. Los picos numerados corresponden a los siguientes compuestos: 1, acetonitrilo; 2, 4-picolina.

## **4.4. Discusión de los resultados.**

### **4.4.1. Tolueno.**

#### **4.4.1.1. Rendimientos químicos y cuánticos.**

En principio pueden hacerse tres observaciones sobre los resultados que aparecen en la tabla II (pág. 124). Para la concentración más elevada de catalizador (2.50 g por litro de tolueno) de entre las dos utilizadas, el  $\text{TiO}_2$  puro se mostró más activo que el  $\text{TiO}_2$  dopado con hierro y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (comparar las experiencias 1, 3, 5 y 7 en la tabla II, pág. 124 o en las fig. 4, 6, 8 y 10, pág. 125 y 126). Sin embargo, para la menor de las dos concentraciones de catalizador utilizadas (1.25 g por litro de tolueno) la mayor fotoactividad la presentó el  $\text{TiO}_2$  dopado con un 0.5% en peso de hierro (comparar las experiencias 2, 4, 6 y 8 en la tabla II, pág. 124 o en las figuras 5, 7, 9 y 11, pág. 125 y 126). En concreto, la mayor cantidad de benzaldehído formada (32.2 mmols) se detecta después de 11 horas de irradiación utilizando este último catalizador en esa concentración de 1.25 g por litro de tolueno (experiencia 4, fig. 12, pág. 127).

La segunda observación es que, cuando se utilizan los óxidos simples  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como catalizadores, la cantidad de benzaldehído formada aumenta al aumentar también la cantidad de catalizador (experiencias 1, 2, 7 y 8, tabla II, pág. 124 o fig. 4 y 5, pág. 125). Esto es lo esperable para una reacción fotocatalítica<sup>10</sup>, ya que el rendimiento depende de la masa de catalizador necesaria para una completa absorción de los fotones útiles. Sin embargo, cuando se utiliza  $\text{TiO}_2$  dopado con hierro (óxido mixto), la cantidad de benzaldehído formada disminuye al aumentar la cantidad de catalizador (experiencias 3, 4, 5 y 6, tabla II, pág. 124 o fig. 6, 7, 8 y 9, pág. 125 y 126).

En tercer lugar, de los tres óxidos de titanio utilizados como catalizadores, el  $\text{TiO}_2$  dopado con un 5 % en peso de hierro es el que se muestra como menos activo en las dos concentraciones de catalizador utilizadas (tabla II, pág. 124).

En la tabla III (pág. 128) se muestran los valores promediados de los rendimientos cuánticos obtenidos para las distintas experiencias llevadas a cabo<sup>11</sup>. Estos valores se han calculado de forma aproximada, asumiendo que todos los fotones emitidos por la lámpara son absorbidos por el catalizador, lo cual no es estrictamente correcto debido a los fenómenos de disipación de la luz y a su reflexión por parte de las partículas del catalizador. Los resultados obtenidos para los rendimientos cuánticos son paralelos a los obtenidos para los rendimientos químicos. Por ejemplo, los óxidos simples  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presentan un mayor rendimiento cuántico para la concentración de 2.5 g de catalizador por litro de tolueno (experiencias 1, 2, 7 y 8), mientras para el  $\text{TiO}_2$  dopado con hierro ocurre lo contrario (experiencias 3, 4, 5 y 6).

Los hechos observados para los rendimientos químicos y cuánticos son el resultado de la influencia de múltiples factores. En primer lugar, Navío y col.<sup>12</sup> ponen de manifiesto que a 500 °C muestras que contienen concentraciones menores o iguales al 1% en peso de hierro forman soluciones sólidas, mientras que para mayores concentraciones de hierro (en nuestro caso el 5%) la solución sólida está saturada. El hierro que no puede ser acomodado en ella es segregado, pudiendo bien formar una capa superficial de óxido de hierro, bien reaccionar con el  $\text{TiO}_2$  como consecuencia del tratamiento térmico dando lugar a pseudobroquita,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , que queda como una fase separada<sup>12</sup>. La energía de la banda prohibida del  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  es de 2.18 eV, comparable a la del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que es de 2.2 eV, y menor que la del  $\text{TiO}_2$ , cuyo valor es de 3.0 eV. Por otra parte, debido a la pequeña movilidad de los electrones fotogenerados en el  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , es muy probable que la velocidad de recombinación de los pares hueco-electrón sea mayor que aquélla a la que son atrapados por los sustratos. Estos dos hechos pueden explicar la menor fotoactividad observada del  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  con un 5 % en peso de hierro.

En segundo lugar, aplicando técnicas de láser en semiconductores coloidales, Rothemberg y col.<sup>13</sup> muestran que el tiempo de recombinación de los portadores de carga se reduce drásticamente al dopar  $\text{TiO}_2$  con hierro. Sin embargo, este efecto parece ser sensible a la cantidad de iones  $\text{Fe}^{3+}$ . El aumento de la proporción de iones  $\text{Fe}^{3+}$  en el

TiO<sub>2</sub> aumenta la vida media de los portadores de carga<sup>14</sup> siempre que no se supere un máximo del 0.5 % en peso de hierro. Para mayores porcentajes de hierro se reduce acusadamente la eficiencia del catalizador<sup>15</sup>. Esto estaría de acuerdo con la observación hecha de que, para la menor de las concentraciones de catalizador utilizadas (1.25 g por litro de tolueno), el Fe/TiO<sub>2</sub> dopado con un 0.5 % en peso de hierro se muestre más fotoactivo que el TiO<sub>2</sub> puro.

En tercer lugar, otros factores que están influyendo son la morfología y el tamaño de las partículas de los catalizadores. Se ha observado que variaciones en estos factores pueden afectar a la reactividad fotocatalítica<sup>16-17</sup>, e incluso el tamaño de partícula puede tener implicaciones mecánísticas<sup>16</sup>. Navío y col.<sup>12,18</sup> (ver tabla I, capítulo 2) muestran que el TiO<sub>2</sub> puro utilizado en esta Tesis está formado por pequeños granos individuales y redondeados de 1 a 5  $\mu\text{m}$  de diámetro (tabla I del capítulo 2), mientras que el TiO<sub>2</sub> dopado con hierro está constituido por granos formados por la agregación irregular de varias partículas. En el caso del TiO<sub>2</sub> dopado con un 0.5 % en peso de hierro el tamaño medio de estos agregados es de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de diámetro, mientras que para el TiO<sub>2</sub> dopado con un 5 % en peso de hierro es de alrededor de 180  $\mu\text{m}$  de diámetro. Memming ha calculado el tiempo necesario para que los portadores de carga formados alcancen la superficie de las partículas de un semiconductor<sup>19</sup>. Este tiempo es de  $10^{-12}$  s en partículas de  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  de diámetro, y de  $10^{-10}$  s en partículas de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Puesto que para el proceso de recombinación hueco-electrón en las partículas de un semiconductor se señalan tiempos del orden del nanosegundo<sup>13</sup>, esta recombinación compite con el proceso anterior en partículas cuyo diámetro es del orden o superior al micrometro.

Por tanto, a la hora de explicar las diferencias de fotoactividad encontradas entre el TiO<sub>2</sub> puro y el Fe/TiO<sub>2</sub> con un 0.5 % en peso de hierro, parece haber al menos dos factores a tener en cuenta:

- la presencia de iones Fe<sup>3+</sup>, que en esta proporción juega a favor de una mayor



fotoactividad del Fe/TiO<sub>2</sub> y

- la morfología y tamaño de las partículas, que favorece la fotoactividad del TiO<sub>2</sub>.

Para la menor de las concentraciones utilizadas (1.25 g de catalizador por cada litro de tolueno), el primer factor parece tener un mayor peso que el segundo, resultando en esta situación más fotoactivo el TiO<sub>2</sub> dopado con el 0.5 % en peso de hierro. Sin embargo, para una mayor concentración de catalizador (2.5 g por litro de tolueno), parece imponerse la influencia del segundo factor, haciendo que la mayor fotoactividad corresponda al TiO<sub>2</sub> puro. En esta segunda situación, no sólo debe considerarse la influencia del tamaño de las partículas a través del tiempo necesario para que los portadores de carga alcancen su superficie, sino que debe también tenerse en cuenta que para una concentración de catalizador más elevada, mientras mayor sea el tamaño de las partículas más importancia cobran los fenómenos de disipación y reflexión de la luz por parte de estas partículas, lo cual afectaría mucho más negativamente al TiO<sub>2</sub> dopado con hierro.

#### **4.4.1.2. Selectividad y aspectos mecanísticos.**

En cuanto a la selectividad, es interesante comentar que, cuando se emplean óxidos que contienen titanio, de los tres productos principales (benzaldehído, alcohol bencílico y ácido benzoico), sólo es posible obtener benzaldehído en ausencia de los otros dos (ver tabla II, pág. 124), ya que para tiempos de irradiación menores a 3 horas no aparecen cantidades detectables ni de alcohol bencílico ni de ácido benzoico. Prolongando los tiempos de irradiación más allá de 7 horas la selectividad con que se obtiene el benzaldehído se reduce gradualmente por el progresivo aumento de las cantidades de alcohol bencílico y ácido benzoico. Así mismo, en todos los casos (excepto en la experiencia 2 para tiempos de irradiación superiores a 5 horas), el benzaldehído es el producto mayoritario.

Considerando el par sustrato-oxígeno, S-O<sub>2</sub>, podrían ser posibles varios modos de interacción:



La observación de que el tolueno no reacciona con una solución de superóxido de potasio en acetonitrilo conteniendo éter 18-corona-6, especie que solubiliza e ioniza el KO<sub>2</sub> (experiencia 10, pág. 116 y 123), conduce a la exclusión de la ruta c como vía de fotooxidación. Además, la completa ausencia de productos en la experiencia 9 (pág. 116 y 123) en condiciones en las que se genera oxígeno singulete por fotosensibilización, excluye la posibilidad de que en la oxidación fotocatalítica del tolueno esté implicada dicha especie como agente oxidante (ruta d). Los modos a y b serían posibles como rutas de oxidación del tolueno en nuestras condiciones experimentales.

La oxidación fotocatalítica del tolueno en medio no acuoso y en presencia de oxígeno ha sido previamente estudiada por Fujihira y col.<sup>3</sup> extendiendo el tiempo de irradiación hasta 2 horas. Estos autores proponen un mecanismo aceptando la posibilidad de que los radicales bencilo formados reaccionen bien con oxígeno molecular resultando un peroxiradical que se reduce a benzaldehído, bien con la especie O<sub>2</sub><sup>·-</sup> para dar directamente benzaldehído tal y como sugieren Kanno y col.<sup>20</sup>. Utilizando TiO<sub>2</sub> puro como catalizador y después de las dos horas de irradiación, detectan benzaldehído como único producto. Estas observaciones están de acuerdo con nuestros resultados en las experiencias 1 y 2 (tabla II, pág. 124 y figuras 4 y 5, pág. 125) para tiempos de irradiación por debajo de las tres horas. La aparición de los otros dos productos de oxidación, alcohol bencílico y ácido benzoico, sólo tiene lugar para mayores tiempos de irradiación.

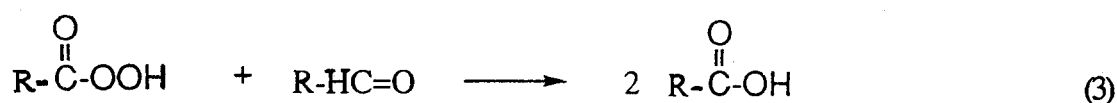
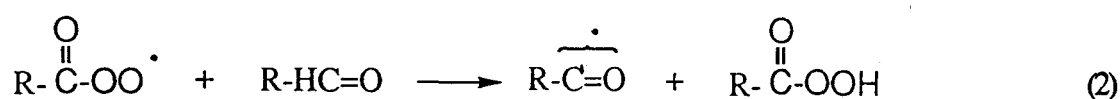
Por otra parte, la oxidación fotocatalítica del tolueno en medios acuosos también ha sido estudiada por Fujihira et al.<sup>1,2</sup>. En este medio y extendiendo el tiempo de irradiación hasta dos horas, se obtuvo benzaldehído como único producto principal, pero se detectó también alcohol bencílico a nivel de trazas, no observándose la formación de ácido benzoico.

De acuerdo con lo anterior, la aparición de alcohol bencílico procedente de la oxidación de un radical bencilo<sup>1</sup> podría estar asociada a la presencia de agua. Ya que en este trabajo se ha irradiado en medio no acuoso utilizado tolueno previamente destilado, la formación de alcohol bencílico podría haber sido iniciada por la presencia de radicales hidroxilo en la superficie del catalizador, ya que éste no fue previamente deshidroxilado. Posteriormente, la propia reacción fotocatalítica que tiene lugar produce agua, según el mecanismo propuesto por Fujihira y col.<sup>3</sup>, lo cual permitiría a partir de ella una generación continua de radicales hidroxilo<sup>1,2,21</sup>.

A medida que aumenta el tiempo de irradiación, se obtiene también evidencia cualitativa de la formación de CO<sub>2</sub>, al hacer burbujear los gases de salida del reactor a través de una disolución de Ba(OH)<sub>2</sub>. Hay que tener en cuenta que en presencia de agua se forman radicales libres derivados del oxígeno<sup>22-26</sup>, por los cuales pueden ser mineralizadas muchas moléculas orgánicas. Por razones de solubilidad, el alcohol bencílico y el ácido benzoico pasarán más fácilmente que el benzaldehído a la fase acuosa formada, donde pueden sufrir una oxidación fotocatalítica drástica hasta CO<sub>2</sub> y agua. De hecho, Izumi y col.<sup>21,27</sup> han descrito procesos de oxidación fotocatalítica de hidrocarburos aromáticos hasta CO<sub>2</sub> en suspensiones acuosas de TiO<sub>2</sub>.

La oxidación del tolueno utilizando TiO<sub>2</sub> irradiado con luz UV ha sido investigada por Ibuzuki y col.<sup>28</sup> en presencia y ausencia de O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. En este estudio se concluye que la especie superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> es muy activa en la mineralización del tolueno mientras que la especie O<sup>-</sup> parece ser la responsable de su oxidación parcial.

En cuanto a la aparición de ácido benzoico, es bien conocida su formación a partir de benzaldehído por acción del oxígeno molecular<sup>29,30</sup>. Los productos iniciales de la reacción son perácidos, los cuales generan el producto final por oxidación directa del aldehído<sup>30</sup>:



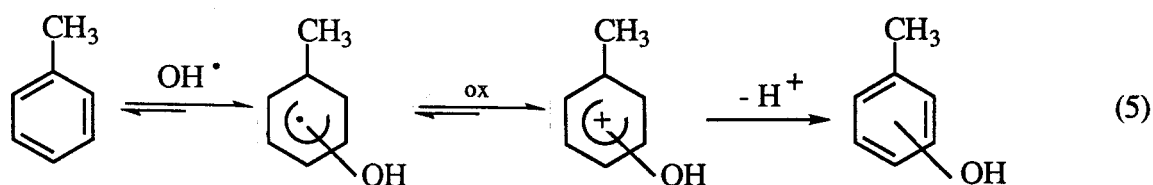
Pero en este proceso de oxidación pueden intervenir también otros radicales muy activos que estén presentes en el medio; en nuestro caso los radicales hidroxilo:



Asumiendo que los procesos anteriores pueden ocurrir, la oxidación del benzaldehído formado a ácido benzoico debe ser considerada como un factor influyente en el rendimiento químico obtenido para el aldehído. En nuestras condiciones experimentales, el ácido benzoico se detecta sólo después de tiempos prolongados de irradiación (ver tabla II, pág. 124 y figura 14, pág. 127), y también puede fotodegradarse en la fase acuosa formada hasta  $\text{CO}_2$ <sup>27</sup>.

La superficie de los catalizadores utilizados posee tanto propiedades ácidas como básicas (ver tabla I, capítulo 2). Es razonable pensar que tanto el alcohol bencílico como el ácido benzoico formados pueden ser estabilizados en la superficie del semiconductor a través de reacciones ácido-base. De esta manera, aunque ambos compuestos se formasen a menores tiempos de irradiación, quedarían adsorbidos sobre la superficie y serían detectados en disolución sólo después de tiempos más prolongados. De hecho, estos dos productos se detectan a mayores tiempos de irradiación cuando se utiliza una concentración de catalizador de 2.5 g por litro de tolueno (experiencias 1, 3 y 5, tabla II, pág. 124) que cuando la concentración es de 1.25 g (experiencias 2, 4 y 6, tabla II, pág.124).

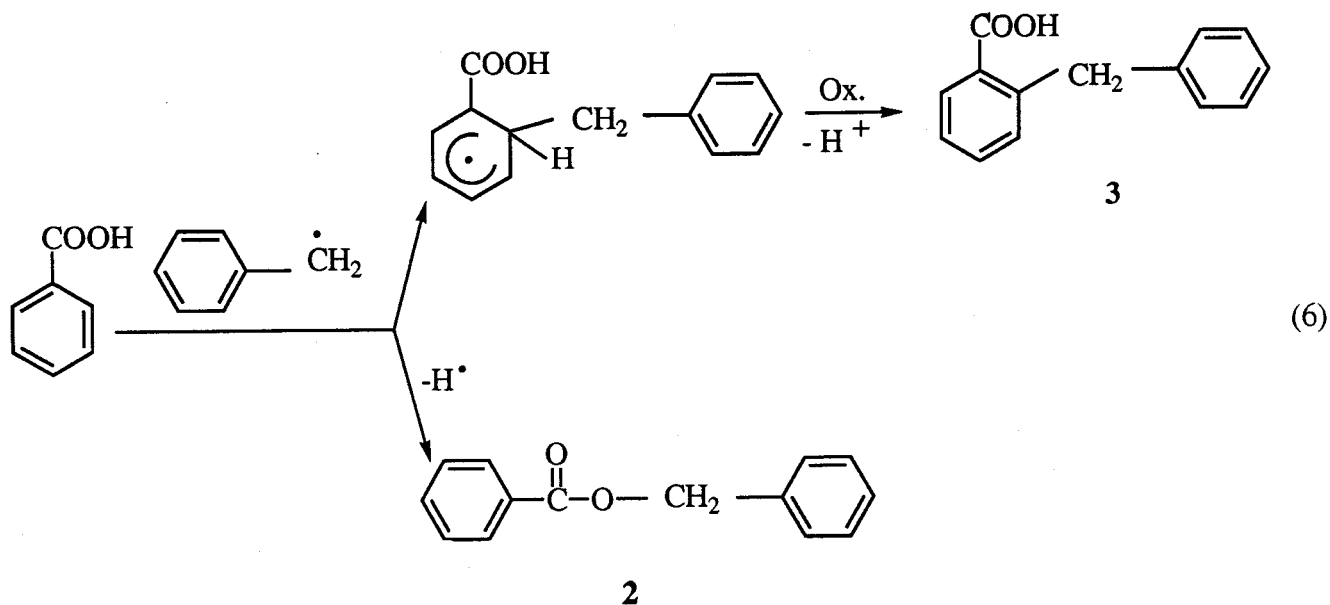
La formación de cresoles, que se detectan a nivel de trazas, es también consecuencia de la presencia de agua, bien adsorbida en la superficie del catalizador o producida durante la reacción. Los radicales hidroxilo fotogenerados a partir del agua pueden atacar al anillo aromático del tolueno, dando lugar a un radical intermedio que posteriormente se aromatiza<sup>1,29</sup>:



Otros autores<sup>31</sup>, detectan también la formación de cresoles a partir de tolueno en medios no acuosos, prolongando el tiempo de irradiación. También se ha descrito la fotomineralización hasta CO<sub>2</sub> de cresoles<sup>32</sup> utilizando suspensiones acuosas de óxido de titanio irradiado con luz UV. Este proceso ocurre más rápidamente en presencia de oxígeno molecular. Se ha observado la formación de radicales hidroxilo en suspensiones acuosas de óxido de titanio irradiado con luz UV en presencia de *p*-cresol y oxígeno. Todos estos datos indican que la mineralización del tolueno puede ocurrir a través del ataque de radicales hidroxilo al propio tolueno (formándose inicialmente cresoles), y/o a los productos de oxidación parcial (alcohol bencílico y ácido benzoico). La fotodegradación

del benceno y el tolueno en presencia de  $\text{TiO}_2$  irradiado ha sido descrita<sup>33</sup>.

La formación de benzoato de bencilo (2) y ácido *o*-bencilbenzoico (3) puede explicarse por la presencia de radicales bencilo, que atacarían a las moléculas de ácido benzoico, bien en el anillo, bien en el grupo carboxilo:



No es descartable la formación de pequeñísimas cantidades de otras sustancias procedentes del ataque de radicales bencilo a otros compuestos presentes. De hecho, Fujihira y col.<sup>1,2</sup> han detectado la presencia de 1,2-difeniletano (1) como producto de irradiación del tolueno en sistemas acuosos y no acuosos incluso en ausencia de aire<sup>3</sup>.

Finalmente, la pobre reactividad correspondiente al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (experiencias 7 y 8, tabla II, pág. 124) se puede explicar por sus propiedades electrónicas y estructurales, que hacen que en él los portadores de carga presenten una baja movilidad y una alta velocidad de recombinación<sup>13,14,34,35</sup>.

#### **4.4.2. 4-Picolina.**

La ausencia de selectividad encontrada por Fox y col.<sup>7</sup> (mineralización) para la oxidación fotocatalítica de picolinas utilizando  $\text{TiO}_2$  podría en principio ser debida a la relativamente fuerte adsorción de las picolinas en la superficie del catalizador, a través del átomo de nitrógeno, lo que impediría la desorción de los productos parcialmente oxidados.

La superficie del  $\text{TiO}_2$  dopado con hierro está menos hidroxilada que la del  $\text{TiO}_2$  puro, poseyendo menor capacidad para la adsorción del anillo de piridina (ver tabla I, capítulo 2). Por otro lado, la introducción de cierta cantidad de iones  $\text{Fe}^{3+}$  (en proporción menor o igual al 0.5 % en peso de hierro), se observó que inducía cambios en los rendimientos químicos y la selectividad en el caso de la oxidación fotocatalítica del tolueno (tabla II, pág. 124). Basándonos en estas diferencias extendimos nuestro trabajo al estudio a la oxidación fotocatalítica de la 4-picolina, utilizando como catalizador  $\text{Fe/TiO}_2$  dopado con un 0.5 % en peso de hierro.

El hecho de no haberse encontrado ningún producto de oxidación parcial pero sí haber obtenido evidencia cualitativa de la formación de  $\text{CO}_2$  sugiere que, también en nuestras condiciones experimentales, tiene lugar la mineralización de la 4-picolina.

La discrepancia entre estos resultados y los obtenidos para la oxidación fotocatalítica del tolueno puede explicarse atendiendo a la distinta naturaleza de los enlaces que se forman con la superficie del catalizador. El benceno y sus derivados pueden formar diversos tipos de complejos de transferencia de carga dependiendo de su habilidad para aceptar o donar electrones<sup>36</sup>. En algunos sistemas de óxidos metálicos y derivados bencénicos se ha descrito la formación de complejos de transferencia de carga<sup>37-39</sup>. La interacción del benceno con la superficie del  $\text{TiO}_2$  ha sido estudiada por Suda<sup>40,41</sup>. Este autor concluye que el benceno, con sus electrones  $\pi$ , se absorbe con una orientación plana en un centro de adsorción deshidroxilado, preferentemente iones  $\text{Ti}^{4+}$  de la superficie, a través de la formación de un complejo de transferencia de carga. También se describe

la existencia de una adsorción débil y reversible del benceno sobre la superficie hidroxilada, debido a la interacción  $\text{OH} \cdots \pi$ . Similares resultados se han encontrado para la interacción de las moléculas del tolueno con el  $\text{TiO}_2$ <sup>42</sup>. Sin embargo, es esperable que exista una fuerte adsorción de la 4-picolina a través del átomo de nitrógeno, en una orientación vertical. Debido al hecho de que la recombinación entre el hueco y el electrón fotogenerados es un proceso tan rápido, la transferencia electrónica interfacial es cinéticamente un proceso competitivo con el anterior cuando el aceptor o donador está preadsorbido en la superficie del catalizador. En efecto, se ha sugerido que la previa existencia de una fuerte adsorción es un requisito para una mineralización altamente eficiente. Para el caso de la 2-picolina, la posición del sustituyente puede crear un impedimento estérico alrededor del átomo de nitrógeno, lo que llevaría a una menor capacidad de adsorción de esta molécula en comparación con la de la 4-picolina. En este caso podría esperarse encontrar productos de oxidación parcial, tal y como describen Fox y col<sup>7</sup>. En cualquier caso, la mineralización de las picolinas parece ser un proceso más rápido que su oxidación parcial. De hecho, está descrita la mineralización completa de la piridina a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc, utilizando  $\text{TiO}_2$  irradiado con luz UV<sup>42</sup>.

Finalmente, y teniendo en cuenta los resultados de las experiencias 12 y 13, cabría aplicar aquí las mismas consideraciones mecanísticas que las ya apuntadas para el caso del tolueno (pág. 143).



## **4.5. Conclusiones.**

En la oxidación fotocatalítica del tolueno puro se han utilizado tres tipos de catalizadores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe/TiO}_2$  con un 0.5 y un 5% en peso de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en dos concentraciones diferentes (1.25 y 2.50 g por litro de tolueno). En general se detectan como productos principales benzaldehído, alcohol bencílico y ácido benzoico, apareciendo a nivel de trazas 2-, 3- y 4-cresoles y existiendo evidencia cualitativa de la formación de  $\text{CO}_2$ .

Al menos tres factores afectan a la selectividad (ver tabla II, pág. 124):

1) el tiempo de irradiación:

- cuando se emplean óxidos que contienen titanio, sólo es posible obtener benzaldehído en ausencia de los otros productos, para tiempos de irradiación inferiores a 3 horas.
- dentro de una misma experiencia, el producto mayoritario puede ser diferente según el tiempo de irradiación (experiencia 2).

2) la composición química de los catalizadores empleados:

- para unos mismos tiempos de irradiación y concentración de catalizador varían las proporciones en que se obtienen los distintos productos.
- cuando se utilizan óxidos simples ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) la cantidad de benzaldehído formado es mayor para la mayor de las concentraciones de catalizador. Al utilizar óxidos mixtos ( $\text{TiO}_2$  dopado con un 0.5 y un 5 % en peso de hierro) ocurre lo contrario.
- de los tres óxidos de titanio empleados, el  $\text{TiO}_2$  dopado con un 5 % en peso de hierro es el que se muestra como menos activo en las dos concentraciones.
- entre todos los catalizadores empleados, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es con diferencia el menos activo, incluso para tiempos de irradiación prolongados.

### 3) la concentración de catalizador:

- para unos mismos tiempos de irradiación y catalizador el producto mayoritario puede incluso ser diferente (experiencias 1 y 2).
- para la mayor de las concentraciones empleadas (2.50 g por litro) el  $\text{TiO}_2$  puro es el más activo, mientras que para la menor (1.25 g por litro) lo es el  $\text{TiO}_2$  dopado con un 0.5 % en peso de hierro.

Todos estos resultados pueden ser explicados en base a las diferencias entre las propiedades electrónicas, estructurales, superficiales y morfológicas de los catalizadores utilizados, así como atendiendo a los efectos del tamaño de sus partículas.

En nuestras condiciones experimentales, paralelamente a la oxidación parcial del tolueno tiene lugar su oxidación total, así como la de los otros compuestos generados, hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , afectando esto a la distribución de productos. Nuestros resultados muestran que trazas de agua presentes en el medio juegan un papel importante en la distribución de productos.

En la oxidación fotocatalítica de la 4-picolina usando como catalizador  $\text{Fe/TiO}_2$  con un 0.5 % en peso de hierro y en una concentración de 2.50 g por litro, no se detectaron productos de oxidación parcial, ni a cortos ni a prolongados tiempos de irradiación, aunque se encontró evidencia cualitativa de la progresiva formación de  $\text{CO}_2$ , indicando que en estas condiciones la oxidación de la 4-picolina transcurre hasta su degradación total.

En el aspecto mecanístico, la observación de ni el tolueno ni la 4-picolina reaccionan con una disolución de superóxido de potasio en acetonitrilo en presencia de éter 18-corona-6, permite excluir el modo de interacción directa sustrato  $S + O_2^{\cdot -}$ . El hecho de que tampoco se detecte la formación de ningún producto vía transferencia electrónica fotosensibilizada permite también excluir el modo de interacción sustrato  $S + {}^1O_2$ . Los modos de interacción  $S^{\cdot +} + O_2$  y  $S^{\cdot +} + O_2^{\cdot -}$  serían posibles como rutas de oxidación en nuestras condiciones experimentales.

La comparación de los resultados obtenidos para los dos compuestos estudiados (tolueno y 4-picolina) pone de manifiesto el importante papel que parecen tener los efectos de adsorción de los sustratos sobre los semiconductores en el campo de la fotocatalisis heterogénea. Así, las diferencias en la afinidad y el modo de adsorción pueden explicar que la oxidación fotocatalítica sea parcial o completa.

## 4.6. Bibliografía.

- 1 M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *Nature*, **293** (1981) 206-8.
- 2 M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *Chem. Letter* (1981) 1053-6.
- 3 M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *J. Electroanal. Chem.*, **126** (1981) 277-81.
- 4 M. N. Mozzanega, J. M. Herrmann, P. Pichat; *Tetrahedron Letters*, **34** (1977) 2965-6.
- 5 P. Pichat, J. Disdier, J. M. Herrmann, P. Vaudano; *Nouv. J. Chim.*, **10** (1986) 545.
- 6 O. Beaume, A. Finiels, P. Geneste, P. Graffin, A. Guida, J. L. Olivé, A. Saedan; *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, M. Guisnet et al. (Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 78, Elsevier, Amsterdam (1993) 401.
- 7 M. A. Fox, H. Ogawa, J. Muzyka; *Photoelectrochemistry and Photosynthesis on Semiconducting Materials*, D. S. Ginley et al. (Eds.), The Electrochem. Soc., **14** (1988) 9.
- 8 F. Fariña, M. V. Martín, M. C. Paredes; *An. Quim.*, **77 C** (1981) 213-7.
- 9 M. A. Fox, C. Chen; J. N. N. Younathan; *J. Org. Chem.*, **49** (1984) 1969-74.
- 10 P. Pichat; *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors*, M. Schiavello (Ed.), Reidel, Dordrecht (1985) 425.

- 11 M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner; *Chem. Technol.*, **1** (1971) 680.
- 12 J. A. Navío, M. Macías, M. González-Catalán, A. Justo; *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 3036.
- 13 G. Rothemberg, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D. K. Sharma; *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 8054-9.
- 14 J. Moser, M. Grätzel, R. Gallay; *Helv. Chim. Acta*, **70** (1987) 1596.
- 15 J. A. Navío, F. J. Marchena, M. Roncel, M. A. de la Rosa; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **55** (1991) 319.
- 16 D. W. Bahenemann; *Mechanism of Organic Transformations on Semiconductor Particles*, E. Pelizzetti y M. Schiavello (Eds.), Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer, Dordrecht (1991) 251.
- 17 P. Pichat; *Photocatalysis: Heterogeneous Regime, Catalysis, Adsorption and New Techniques*, E. Pelizzetti y M. Schiavello (Eds.), Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer, Dordrecht (1991) 277.
- 18 M. I. Litter, J. A. Navío; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **98** (1996) 171.
- 19 R. Memming; *Topics Curr. Chem.*, **143** (1988) 79.
- 20 T. Kanno, T. Ogushi, H. Sakuragi, K. Tokumaru; *Tetrahedron Letters*, **21** (1980) 467.

- 
- 21 I. Izumi, W. W. Dunn, K. O. Wilbourn, F. F. Fan, A. J. Bard; *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 3207-10.
- 22 M. A. Fox, M. T. Dulay; *Chem. Rev.*, **93** (1993) 341.
- 23 M. A. Fox, P. Pichat; *Photoinduced Electron Transfer*, M. A. Fox, M. Chanon (Eds.), Elsevier, Amsterdam, Vol. D (1988) 241.
- 24 M. A. Fox, C. C. Chen, K. Park, J. N. Younathan; *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **278** (1985) 69.
- 25 P. Pichat; *Catalysis Today*, **19** (1994) 313.
- 26 J. M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat; *Catalysis Today*, **17** (1993) 7.
- 27 I. Izumi, F. F. Fan, A. J. Bard; *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 218-23.
- 28 T. Ibuzuki, K. Takeuchi; *Atmospheric Environment*, **20** (9), (1986) 1711.
- 29 N. S. Isaacs; *Reactive Intermediates in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons (Eds.), Londres (1974) 334-5.
- 30 C. J. M. Stirling; *Radicals in Organic Chemistry*, Oldbourne Chemistry Series, Oldbourne Press, Londres (1965) 59.
- 31 R. Oguchi, T. Kanno, H. Sakuragi, K. Tokumaru; *Abstract of Annual Meeting of the Chemical Society of Japan*, I (1981) 256.
- 32 R. Terzian, N. Serpone, C. Minero, E. Pelizzetti; *J. Catal.*, **128** (1991) 352.

- 33 R. Beyerle-Pfnür, K. Huster, P. N. Moza, M. Voget; *Toxicol. Environm. Chem.*, (1980) 20-21 y 129-134.
- 34 J. H. Kennedy, K. W. Frese; *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 709.
- 35 H. Nakanishi, G. Sánchez, M. Hendewerk, G. A. Somorjai; *Mater. Res. Bull.*, **21** (1986) 137.
- 36 R. S. Mulliken, W. P. Person; *Molecular Complexes*, Wiley-Interscience, New York (1969).
- 37 M. R. Basila; *J. Chem. Phys.*, **35** (1961) 1151.
- 38 J. A. Cusumano, M. J. D. Low; *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) 973 y 1950.
- 39 J. A. Cusumano, M. J. D. Low; *J. Colloid. Interface Sci.*, **38** (1972) 245.
- 40 Y. Suda; *Langmuir*, **4** (1988) 147.
- 41 M. Nagao, Y. Suda; *Langmuir*, **5** (1989) 42.
- 42 G. K. C. Low, S. R. McEvoy, R. W. Matthews; *Chemosphere*, **19** (10/11) (1989) 1611.

---

# ***CAPITULO 5***

---



## 5. Oxidación de metilquinolinas.

5.1. Introducción. . . . .	161
5.2. Procedimiento experimental. . . . .	163
5.2.1. Reacciones fotocatalíticas. . . . .	163
5.2.2. Reacciones fotoquímicas. . . . .	166
5.2.3. Reacciones térmicas. . . . .	167
5.2.4. Reacciones con oxígeno singulete. . . . .	168
5.2.5. Reacciones con superóxido de potasio. . . . .	169
5.3. Resultados. . . . .	171
5.3.1. Experiencias realizadas. . . . .	171
5.3.1.1. Reacciones fotocatalíticas. . . . .	171
5.3.1.2. Reacciones fotoquímicas, térmicas, con oxígeno singulete y con superóxido de potasio. . . . .	173
5.3.2. Productos formados. . . . .	189
5.3.2.1. 6-Quinolinilcarboxaldehido . . . . .	191
5.3.2.2. Acido 3-piridincarboxílico . . . . .	199
5.3.2.3. Hidroxi-6-quinolinilcarboxaldehido . . . . .	200
5.3.2.4. Trihidroxi-6-metilquinolina . . . . .	204
5.3.2.5. 6-Metil-2(1 <i>H</i> )-quinolinona . . . . .	208
5.3.2.6. 8-Quinolinilcarboxaldehido . . . . .	212
5.3.2.7. Dihidroxi-8-metilquinolina . . . . .	217
5.3.2.8. Acido 8-quinolinilcarboxílico . . . . .	220

5.3.2.9. Hidroxi-8-metilquinolina . . . . .	223
5.3.2.10. Dihidroxi-8-metilquinolina . . . . .	227
5.3.2.11. 8-Metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona . . . . .	230
5.4. Discusión de los resultados. . . . .	244
5.4.1. Reacciones fotoquímicas, con oxígeno singlete y con superóxido de potasio. . . . .	244
5.4.2. Reacciones fotocatalíticas y térmicas. . . . .	247
5.4.2.1. Fotooxidaciones en presencia de $\text{TiO}_2$ . . . . .	247
5.4.2.2. Fotooxidaciones en presencia de $\text{Fe/TiO}_2$ . . . . .	251
5.4.2.3. Aspectos mecanísticos. . . . .	252
5.5. Conclusiones. . . . .	259
5.6. Bibliografía. . . . .	261

## **5.1. Introducción.**

La quinolina y muchos de sus derivados han sido ampliamente estudiados debido a sus particulares propiedades<sup>1-4</sup>. Así, los derivados con grupos carboxilo y amino han tenido una importancia crucial en biomedicina por su gran actividad bactericida, insecticida y fungicida<sup>5,6</sup>, derivada de su especial estructura. Otros derivados han sido empleados en potenciometría<sup>7,8</sup>, como reactivos analíticos<sup>9,10</sup>, como agentes quelantes<sup>11,12</sup>, etc. En este último contexto, existe evidencia<sup>13</sup> de que complejos metálicos oligonucleares conteniendo Ru(II) y/o Os(II) como iones metálicos y 2,2'-biquinolina como ligandos terminales, muestran propiedades fotoquímicas interesantes que les confieren un papel relevante en el campo de la fotoquímica supramolecular.

Dados los antecedentes bibliográficos que existen sobre oxidaciones fotocatalíticas de metilbencenos<sup>14-20</sup>, metilpiridinas<sup>21</sup> y 1-metilnaftaleno<sup>22</sup>, pareció de interés abordar el estudio de la oxidación parcial fotocatalítica de las metilquinolinas. Una revisión reciente sobre este tema y la consulta de revisiones actualizadas de otros autores<sup>23-25</sup> indican que no existen antecedentes sobre este tipo de estudios. Sin embargo, sí hay amplios estudios de hidrogenaciones termocatalíticas de compuestos heterocíclicos nitrogenados<sup>26</sup>, en particular de piridinas y quinolinas. También existen estudios de hidrogenaciones termocatalíticas de isoquinolina<sup>27</sup> y oxidaciones selectivas via termocatálisis de metilheterociclos nitrogenados (metilpiridinas, metilpirazina, 4-metilpirimidina, 2-metilfurano, 2,5-dimetilfurano) donde la oxidación termocatalítica (250-470 °C) conduce a la formación del correspondiente aldehído heterocíclico junto con anhídridos cíclicos de cuatro átomos de carbono y cetonas cíclicas<sup>28</sup>.

El estudio de la transformación selectiva del grupo CH<sub>3</sub> en el grupo CHO en las metilquinolinas mediante fotocátalisis tiene un gran interés dado que los aldehídos que cabe esperar que se formen son muy caros o desconocidos.

El propósito de este estudio es obtener, de una parte, información sobre la oxidación fotocatalítica de metilquinolinas, ya que como se ha mencionado antes, este campo no se ha explorado todavía; de otra parte, comparar los resultados que se obtengan con los ya recogidos en la bibliografía para las fotooxidaciones de metilpiridinas. Aunque el estudio se podría extender a todas las metilquinolinas y metilisoquinolinas, nos hemos limitado a dos metilquinolinas, la 6- y la 8-metilquinolina, dado que ambos sustratos son productos comerciales, y sus correspondientes aldehidos, el 6- y el 8-quinolinilcarboxaldehido no lo son, y en base al interés que puede presentar el estudio de la influencia en el rendimiento y en la distribución de los productos la distinta posición del grupo metilo.

## **5.2. Procedimiento experimental.**

Se han realizado cinco tipos distintos de reacciones, cuya evolución con el tiempo se ha seguido mediante cromatografía de gases, empleando el aparato descrito en el capítulo 2, equipado con una columna CP-SIL 5 C.B.W.C.O.T. (25 m × 0.32 mm).

### **5.2.1. Reacciones fotocatalíticas.**

#### **Experiencia 1.**

Se partió de una disolución de 6-metilquinolina (25 g,  $1.75 \times 10^{-1}$  moles) en acetonitrilo (350 ml). Se utilizó  $\text{TiO}_2$  puro en una concentración de 2.5 gramos por litro de acetonitrilo, irradiándose en el fotoreactor un total de 144 horas. Durante el transcurso de la irradiación se burbujeó oxígeno constantemente a través de la suspensión.

#### **Experiencia 2.**

Se partió de una disolución de 8-metilquinolina (25 g,  $1.75 \times 10^{-1}$  moles) en acetonitrilo (350 ml). Se utilizó  $\text{TiO}_2$  puro en una concentración de 2.5 gramos por litro de acetonitrilo, irradiándose en el fotoreactor un total de 144 horas. Durante el transcurso de la irradiación se burbujeó oxígeno constantemente a través de la suspensión.

#### **Experiencia 3.**

Se partió de una disolución de 6-metilquinolina (25 g,  $1.75 \times 10^{-1}$  moles) en acetonitrilo (350 ml). Se utilizó  $\text{Fe/TiO}_2$  con un 0.5 % en peso de hierro en una concentración de 2.5 gramos por litro de acetonitrilo, irradiándose en el fotoreactor un total de 24 horas. Durante el transcurso de la irradiación se burbujeó oxígeno constantemente a través de la suspensión.

**Experiencia 4.**

Se partió de una disolución de 8-metilquinolina (25 g,  $1.75 \times 10^{-1}$  moles) en acetonitrilo (350 ml). Se utilizó Fe/TiO<sub>2</sub> con un 0.5 % en peso de hierro en una concentración de 2.5 gramos por litro de acetonitrilo, irradiándose en el fotoreactor un total de 24 horas. Durante el transcurso de la irradiación se burbujeó oxígeno constantemente a través de la suspensión.

Para el estudio de los procesos ocurridos se siguieron distintos caminos:

**a - Experiencias 1 y 2.**

Se procedió de dos maneras diferentes:

1) Durante la irradiación se tomaron cada cierto tiempo de la suspensión muestras de 3 ml, de las que se eliminó el catalizador por centrifugación. La fase líquida de estas muestras se estudió utilizando la técnica combinada de cromatografía de gases-espectrometría de masas, siendo las condiciones cromatográficas las siguientes:

i) Para la experiencia 1: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 150 °C, mantenida durante 2 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto.

ii) Para la experiencia 2: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 220 °C, mantenida durante 4 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto.

2) Terminada la irradiación el disolvente se eliminó por evaporación a presión reducida a la temperatura ambiente, procediendo como se indica a continuación:

i) En el caso de la experiencia 1 el sirupo obtenido se trató con acetona, quedando una parte insoluble (1.07 g) que se separó por filtración. La disolución resultante se sometió a una cromatografía preparativa de capa fina, utilizándose como eluyente acetato de etilo:hexano 2:1. Las bandas separadas se extrajeron con acetona, que fue posteriormente eliminada también por evaporación a presión reducida a la temperatura ambiente. Una vez secos los productos separados, volvieron a ser estudiados por cromatografía de gases-espectrometría de masas, siendo las condiciones cromatográficas las siguientes: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 220 °C, mantenida durante 4 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto. Cuando fue posible, se procedió a la caracterización de los productos separados por R.M.N. de protones y carbono y espectrometría de masas de alta resolución.

ii) En el caso de la experiencia 2 el sirupo obtenido se disolvió en acetona. Se tomaron dos porciones de la disolución para someterlas separadamente a una cromatografía preparativa de capa fina. En un caso se utilizó como eluyente acetato de etilo:hexano 1:4, separándose las tres bandas de mayor  $R_f$  y en el otro caso se utilizó acetato de etilo:hexano 1:1, separándose las dos bandas siguientes en  $R_f$  a las tres anteriores. Una vez secos los productos separados, volvieron a ser estudiados por cromatografía de gases-espectrometría de masas, siendo las condiciones cromatográficas las siguientes: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 220 °C, mantenida durante 4 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto. Cuando fue posible, se procedió a la caracterización de los productos separados por R.M.N. de protones y carbono y espectrometría de masas de alta resolución.

#### **b - Experiencias 3 y 4.**

Para el estudio de los procesos ocurridos, durante la irradiación se tomaron cada cierto tiempo muestras de 3 ml de la suspensión, de las que se eliminó el catalizador por centrifugación. La fase líquida de estas muestras se estudió utilizando la técnica combinada de cromatografía de gases-espectrometría de masas, siendo las condiciones cromatográficas las siguientes:

i) Para la experiencia 3: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 150 °C, mantenida durante 2 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto.

ii) Para la experiencia 4: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 220 °C, mantenida durante 4 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto.

### **5.2.2. Reacciones fotoquímicas.**

#### **Experiencia 5.**

Se partió de una disolución de 6-metilquinolina (25 g,  $1.75 \times 10^{-1}$  moles) en acetonitrilo (350 ml), irradiándose en el fotoreactor durante 12 horas en ausencia de catalizador.

#### **Experiencia 6.**

Se partió de una disolución de 8-metilquinolina (25 g,  $1.75 \times 10^{-1}$  moles) en acetonitrilo (350 ml), irradiándose en el fotoreactor durante 12 horas en ausencia de catalizador.

Tanto en la experiencia 5 como en la 6, durante el transcurso de la irradiación se burbujeó oxígeno constantemente a través de la solución, tomándose porciones de 3 ml cada cierto tiempo para ser estudiadas. Las muestras se analizaron por la técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes:

i) Para la experiencia 5: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 150 °C, mantenida durante 2 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto.



ii) Para la experiencia 6: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 220 °C, mantenida durante 4 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto.

### **5.2.3. Reacciones térmicas.**

Se llevaron a cabo en un matraz de fondo redondo sumergido en un baño de glicerina, el cual se calentó con una placa dotada de agitación magnética, controlando la temperatura con un termopar.

#### **Experiencia 7.**

Se partió de una disolución de 6-metilquinolina (25 g,  $1.75 \times 10^{-1}$  moles) en acetonitrilo (350 ml). Se añadió  $\text{TiO}_2$  (2.5 gramos por litro de acetonitrilo) y se calentó a 40 °C durante 12 horas.

#### **Experiencia 8.**

Se partió de una disolución de 8-metilquinolina (25 g,  $1.75 \times 10^{-1}$  moles) en acetonitrilo (350 ml). Se añadió  $\text{TiO}_2$  (2.5 gramos por litro de acetonitrilo) y se calentó a 40 °C durante 12 horas.

Tanto en la experiencia 7 como en la experiencia 8 se burbujeó continuamente oxígeno a través de la solución, manteniendo el catalizador en suspensión mediante agitación magnética. Cada cierto tiempo se tomaron porciones de 3 ml de la solución para ser estudiadas, de las que se eliminó el catalizador por centrifugación. La fase líquida de estas muestras se analizó por la técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes:

i) Para la experiencia 7: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 150 °C, mantenida durante 2 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto.

ii) Para la experiencia 8: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 220 °C, mantenida durante 4 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto.

#### **5.2.4. Reacciones con oxígeno singulete.**

##### **Experiencia 9.**

Se partió de una disolución de 6-metilquinolina (10.725 g,  $7.5 \times 10^{-2}$  moles) en acetonitrilo (300 ml). Se añadió Rosa de Bengala (0.3 g) y se irradió en el fotoreactor durante 8 horas<sup>29</sup>.

##### **Experiencia 10.**

Se partió de una disolución de 8-metilquinolina (10.725 g,  $7.5 \times 10^{-2}$  moles) en acetonitrilo (300 ml). Se añadió Rosa de Bengala (0.3 g) y se irradió en el fotoreactor durante 8 horas<sup>29</sup>.

Tanto en la experiencia 9 como en la experiencia 10 se burbujeó oxígeno constantemente a través de la solución. Una vez transcurrido el tiempo de irradiación se tomó una porción de la misma para ser estudiada. Estas muestras se analizaron por la técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes:

i) Para la experiencia 9: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; calentamiento a una velocidad de 10 °C / minuto hasta una temperatura

intermedia de 150 °C, mantenidos durante 2 minutos; calentamiento a una velocidad de 15 °C / minuto hasta una temperatura final de 250 °C, mantenidos durante 1 minuto.

ii) Para la experiencia 10: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 240 °C, mantenida durante 4 minutos; gradiente de temperatura 10 °C / minuto.

#### **5.2.5. Reacciones con superóxido de potasio.**

##### **Experiencia 11.**

Se solubilizó superóxido de potasio (825 mg, 11.6 mmols) en acetonitrilo (10 ml) añadiendo éter 18-corona-6. A la solución resultante se adicionó 6-metilquinolina (215 mg, 1.5 mmols) y se agitó magnéticamente durante 2 horas a temperatura ambiente<sup>22</sup>.

##### **Experiencia 12.**

Se solubilizó superóxido de potasio (825 mg, 11.6 mmols) en acetonitrilo (10 ml) añadiendo éter 18-corona-6. A la solución resultante se adicionó 8-metilquinolina (215 mg, 1.5 mmols) y se agitó magnéticamente durante 2 horas a temperatura ambiente<sup>22</sup>.

Tanto en la experiencia 11 como en la 12, una vez transcurrido el tiempo de reacción se tomó una muestra para ser estudiada. Las muestras se analizaron por la técnica combinada de cromatografía de gases-espectrometría de masas. Las condiciones cromatográficas fueron las mismas para ambos casos: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 10 minutos; temperatura final 200 °C, mantenida durante 5 minutos; gradiente de temperatura 5 °C / minuto.

A continuación se recogen:

i) en primer lugar (pág. 171 a 188) los resultados obtenidos en las distintas experiencias, especificándose los productos de oxidación encontrados en cada una de ellas.

ii) en segundo lugar (pág. 189 a 243) la descripción de cómo se llevó a cabo la identificación y en su caso la caracterización de estos compuestos. Hay que señalar que su estudio se realizó a partir de las muestras provenientes de la experiencia 1 para el caso de la 6-metilquinolina y de la experiencia 2 para la 8-metilquinolina. La identificación de los productos que se generan en las demás experiencias se hizo por comparación de sus espectros de masas y sus tiempos de retención ( $t_R$ ) con los de los productos obtenidos en las experiencias 1 y 2.

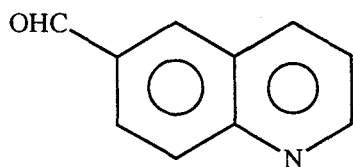
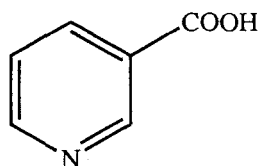
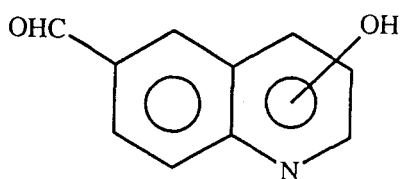
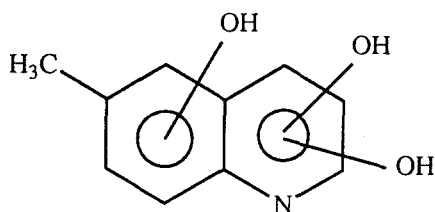
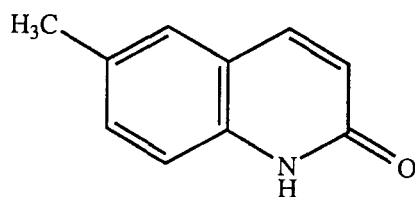
## 5.3. Resultados.

### 5.3.1. Experiencias realizadas.

#### 5.3.1.1. Reacciones fotocatalíticas.

##### Experiencia 1.

En esta experiencia se detecta la aparición de los siguientes productos de oxidación: 6-quinolinilcarboxaldehído (1), ácido 3-piridincarboxílico (2), un hidroxí-6-quinolinilcarboxaldehído (3), una trihidroxí-6-metilquinolina (4) y 6-metil-2(1*H*)-quinolinona (5). Para los productos 3 y 4 no están determinadas las posiciones de los sustituyentes hidroxílicos.

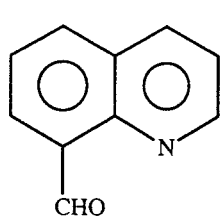
**1****2****3****4****5**

En las figuras 1 a 5 (páginas 174 a 176) se recogen, a modo de ejemplo, los cromatogramas obtenidos para muestras correspondientes a distintos tiempos de irradiación.

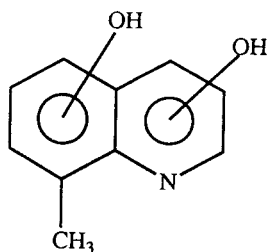
En la Tabla I (página 177) se resumen los resultados obtenidos después de someter al sistema, una vez transcurrido el tiempo total de irradiación, al proceso de separación por c.c.f. Además de las recogidas en esta tabla se obtuvo una banda ancha a  $R_f = 0$ . En las figuras 6 y 7 (página 178) se muestran los cromatogramas pertenecientes a las bandas obtenidas en la separación.

### Experiencia 2.

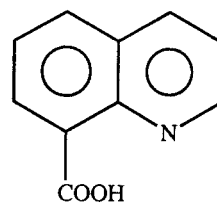
En esta experiencia se detecta la aparición de los siguientes productos de oxidación: 8-quinolinilcarboxaldehído (6), una dihidroxi-8-metilquinolina (7), ácido 8-quinolinilcarboxílico (8), una hidroxí-8-metilquinolina (9), otra dihidroxi-8-metilquinolina (10) y 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11). Para los productos 7, 9 y 10 no están determinadas las posiciones de los sustituyentes hidroxílicos.



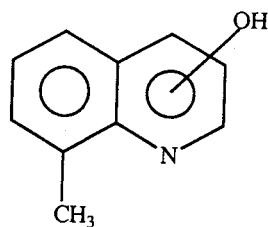
6



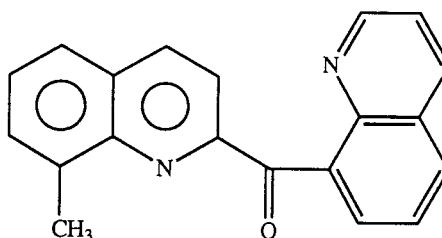
7 y 10



8



9



11

En las figuras 8 a 12 (páginas 179 a 181) se recogen, a modo de ejemplo, los cromatogramas obtenidos para muestras correspondientes a distintos tiempos de irradiación.

En la Tabla II (página 182) se resumen los resultados obtenidos después de someter al sistema, una vez transcurrido el tiempo total de irradiación, al proceso de separación por c.c.f. Además de las recogidas en esta tabla se obtuvo una banda ancha a  $R_f = 0$ . En las figuras 13 a 16 (páginas 183 y 184) se muestran los cromatogramas pertenecientes a las bandas obtenidas en la separación.

#### **Experiencia 3.**

Se detectó como único producto el 6-quinolinilcarboxaldehído (1), tal y como se muestra en la figura 17 (página 185).

#### **Experiencia 4.**

Se detectó la formación de los siguientes productos: 8-quinolinilcarboxaldehído (6), las dos mismas dihidroxi-8-metilquinolinas detectadas en la experiencia 2 (7 y 10) y ácido 8-quinolinilcarboxílico (8). El cromatograma correspondiente se muestra en la figura 18 (página 185).

#### **5.3.1.2. Reacciones fotoquímicas, térmicas, con oxígeno singulete y con superóxido de potasio.**

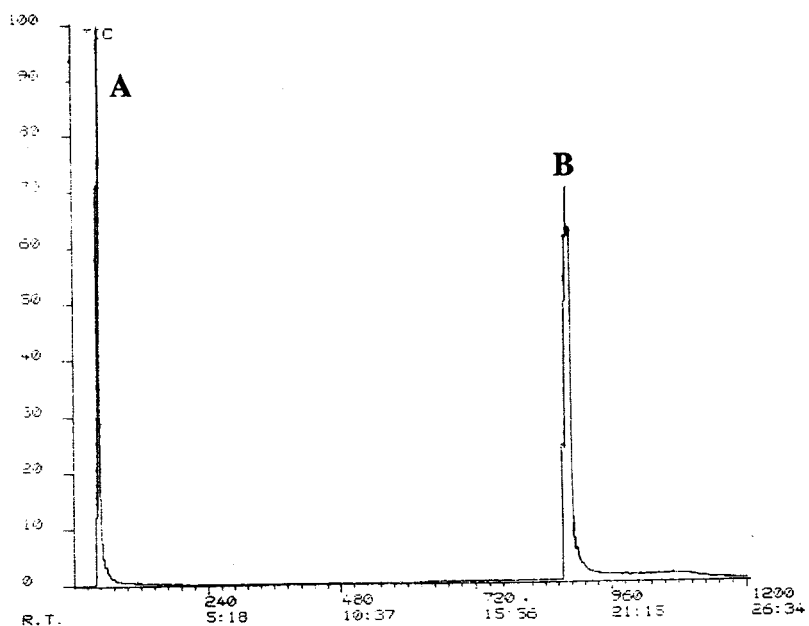
#### **Experiencias 5 y 7-12.**

No se detectó la formación de ningún producto.

#### **Experiencia 6.**

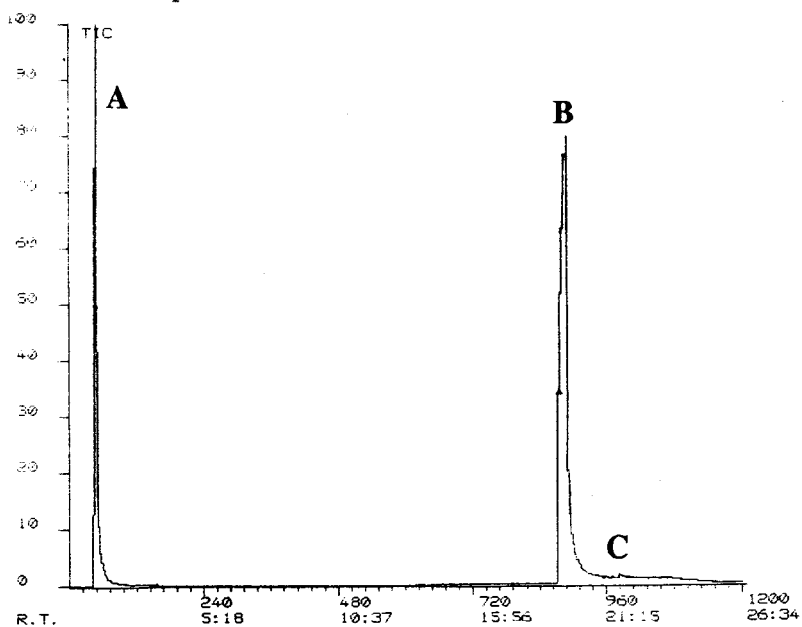
Se detectó la formación de 8-quinolinilcarboxaldehído (6), lo que aparece en la figura 19 (página 186).

**Figuras 1 a 5.** Cromatogramas obtenidos para muestras pertenecientes a distintos tiempos de irradiación en la experiencia 1. Los picos corresponden a los siguientes compuestos: A, acetonitrilo; B, 6-metilquinolina; C, 6-quinolinilcarboxaldehido (1); D, ácido 3-piridincarboxílico (2); E, un hidroxí-6-quinolinilcarboxaldehido (3); F, una trihidroxí-6-metilquinolina (4).



**Figura 1.**

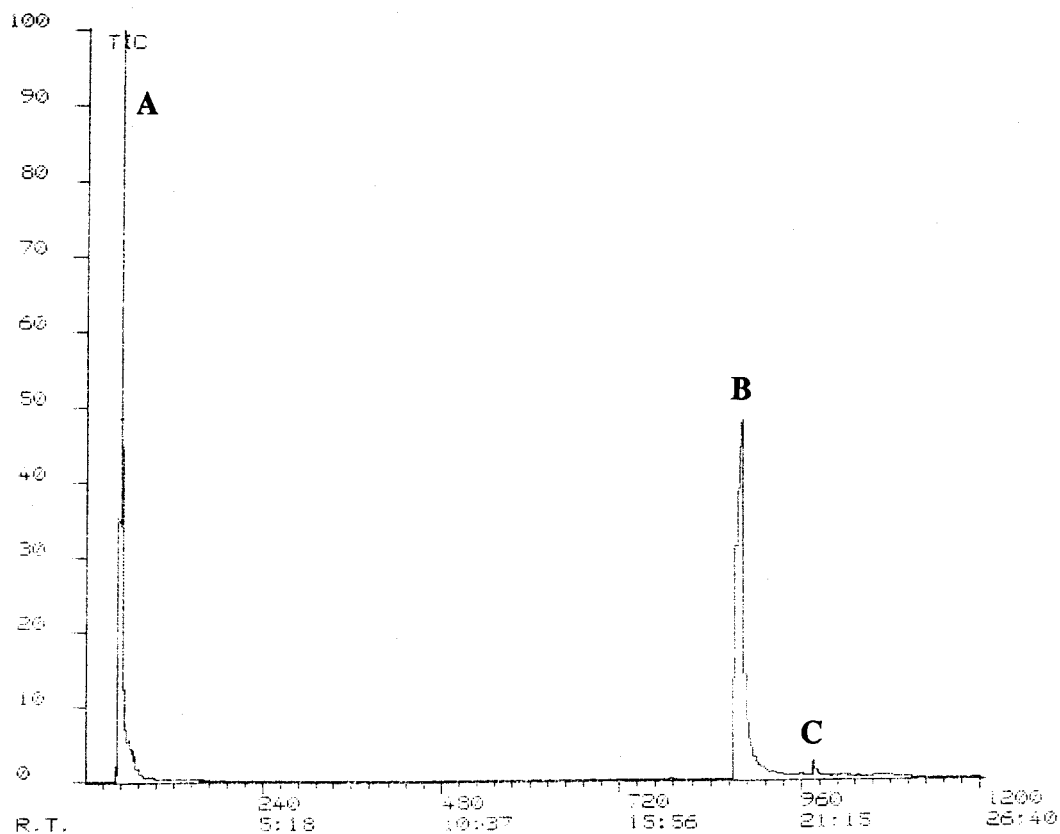
Cromatograma obtenido para la muestra de 2 horas de irradiación de la experiencia 1.



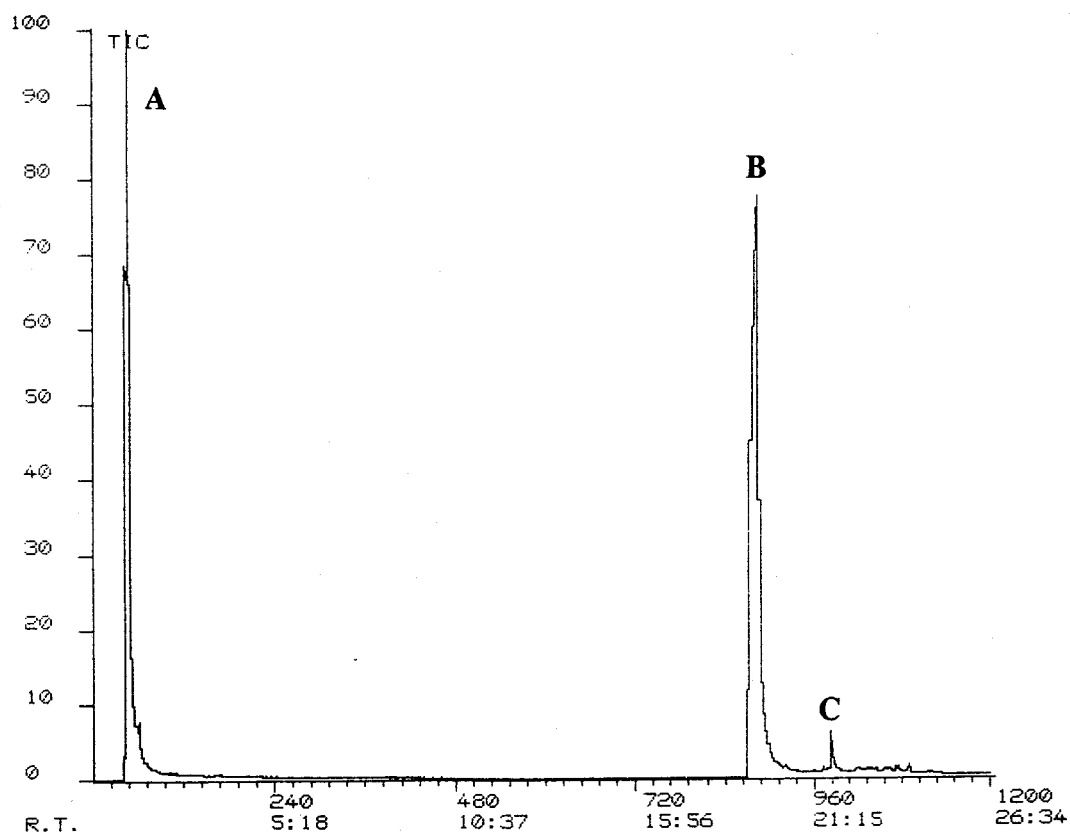
**Figura 2.**

Cromatograma obtenido para la muestra de 6 horas de irradiación de la experiencia 1.



**Figura 3.**

Cromatograma obtenido para la muestra de 24 horas de irradiación de la experiencia 1.

**Figura 4.**

Cromatograma obtenido para la muestra de 48 horas de irradiación de la experiencia 1.

**Figura 5.** Cromatograma obtenido para la muestra de 144 horas de irradiación de la experiencia 1. 1: Cromatograma completo. 2: Ampliación.

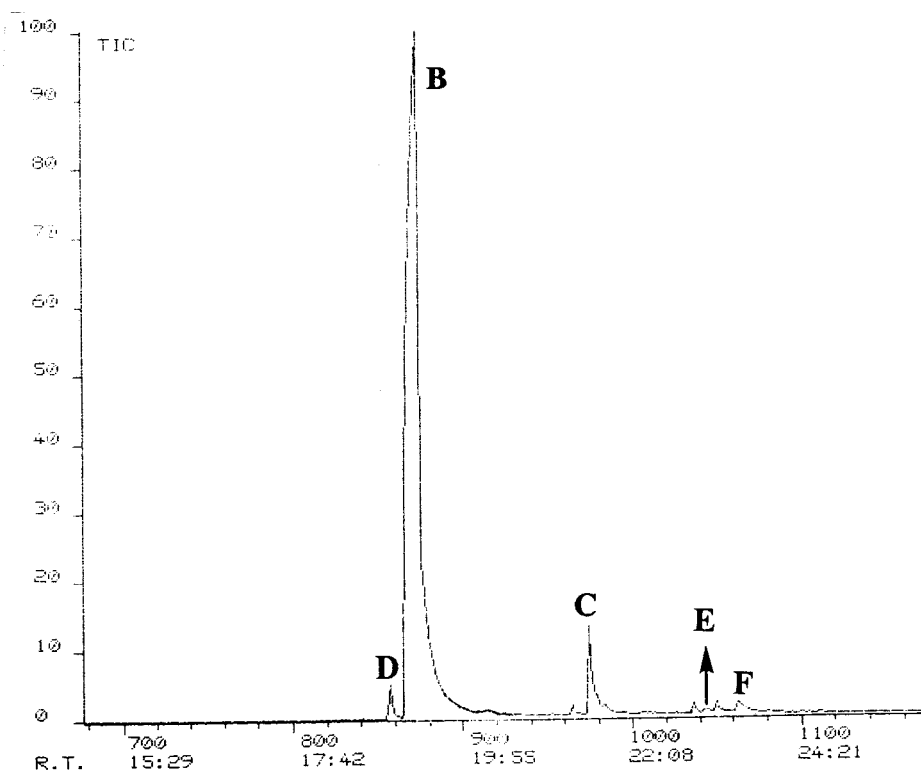
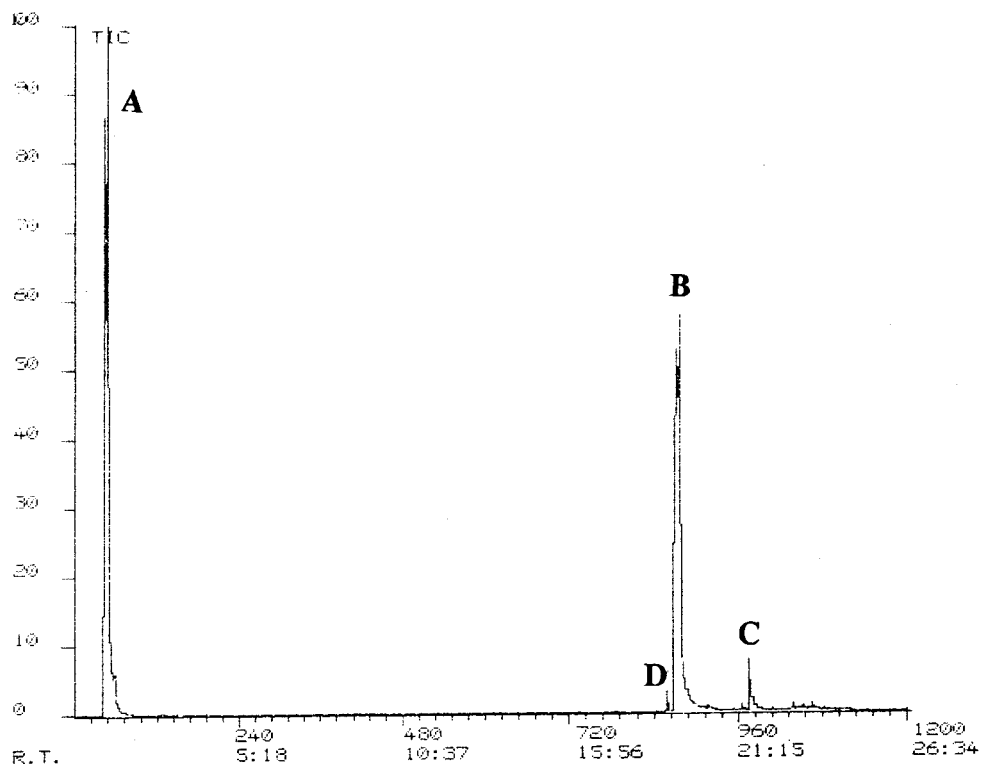


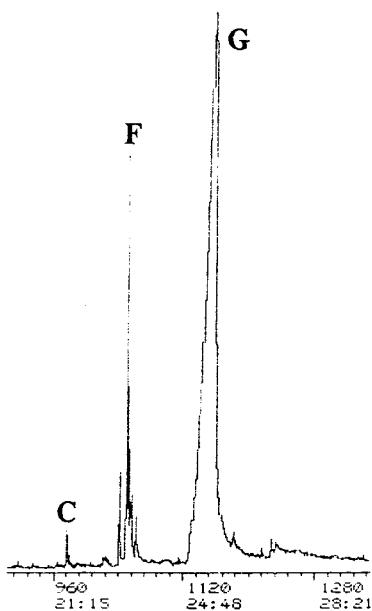
TABLA I

Resultado de la separación por c.c.f. a que fue sometido el sistema de la experiencia 1 una vez transcurrido el tiempo total de irradiación.

Banda <sup>a</sup>	Cromatograma	Pico cromatográfico	Estructuras propuestas para los productos encontrados	Categoría dentro de la banda
1	Fig. 6 (página 178)	G	6-Metil-2(1 <i>H</i> )-quinolinona (5)	Producto mayoritario
		F	Trihidroxi-6-metilquinolina (4)	Traza
		C	6-Quinolinilcarboxaldehido (1)	Traza
2	Fig. 7 (página 178)	C	6-Quinolinilcarboxaldehido (1)	Producto mayoritario
		E	Hidroxi-6-quinolinilcarboxaldehido (3)	Traza
3	-	-	6-Metilquinolina	Producto mayoritario

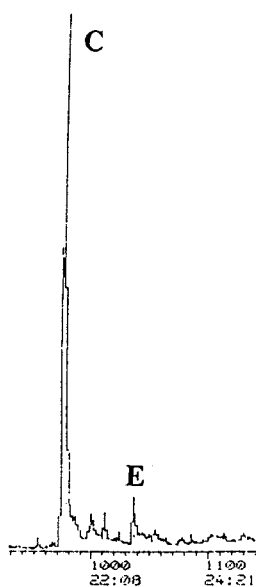
<sup>a</sup> Las bandas están numeradas de menor a mayor R<sub>f</sub>.

**Figuras 6 y 7.** Cromatogramas pertenecientes a las bandas 1 y 2 de la experiencia 1 obtenidas en la separación por c.c.f. Los picos corresponden a los siguientes compuestos: C, 6-quinolinilcarboxaldehido (1); F, una trihidroxi-6-metilquinolina (4); G, 6-metil-2(1*H*)-quinolinona (5); E, un hidroxil-6-quinolinilcarboxaldehido (3).



**Figura 6.**

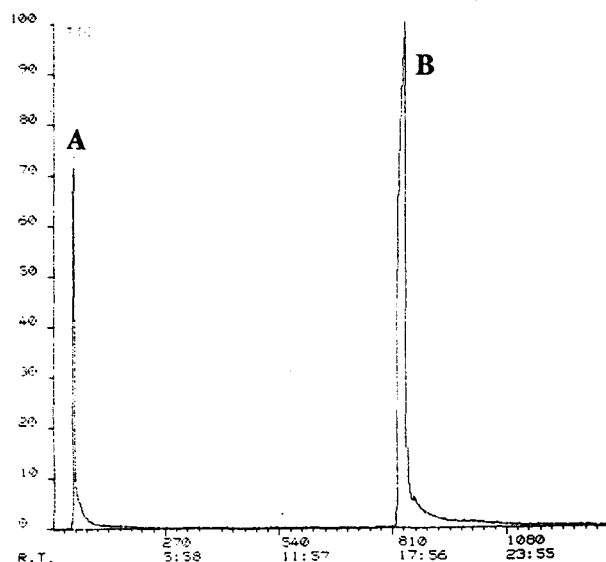
Cromatograma de la banda 1 de la experiencia 1 obtenida en la separación por c.c.f.



**Figura 7.**

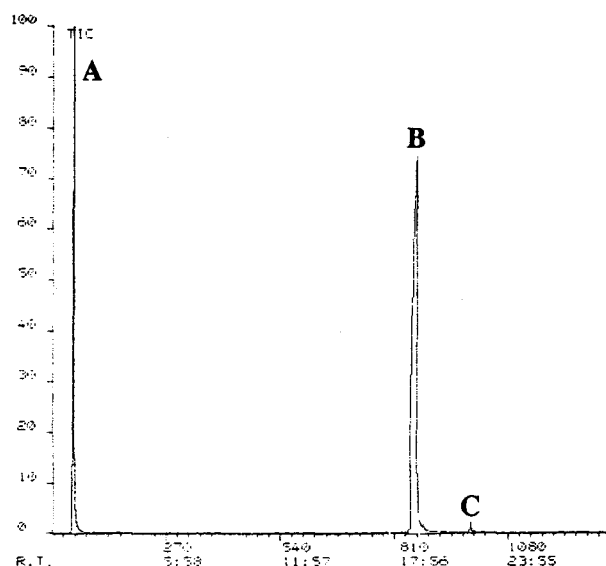
Cromatograma de la banda 2 de la experiencia 1 obtenida en la separación por c.c.f.

**Figuras 8 a 12.** Cromatogramas obtenidos para muestras pertenecientes a distintos tiempos de irradiación en la experiencia 2. Los picos corresponden a los siguientes compuestos: A, acetonitrilo; B, 8-metilquinolina; C, 8-quinolinilcarboxaldehído (6); D, una dihidroxi-8-metilquinolina (7); E, ácido 8-quinolinilcarboxílico (8); F, una hidroxí-8-metilquinolina (9); G, otra dihidroxi-8-metilquinolina (10).



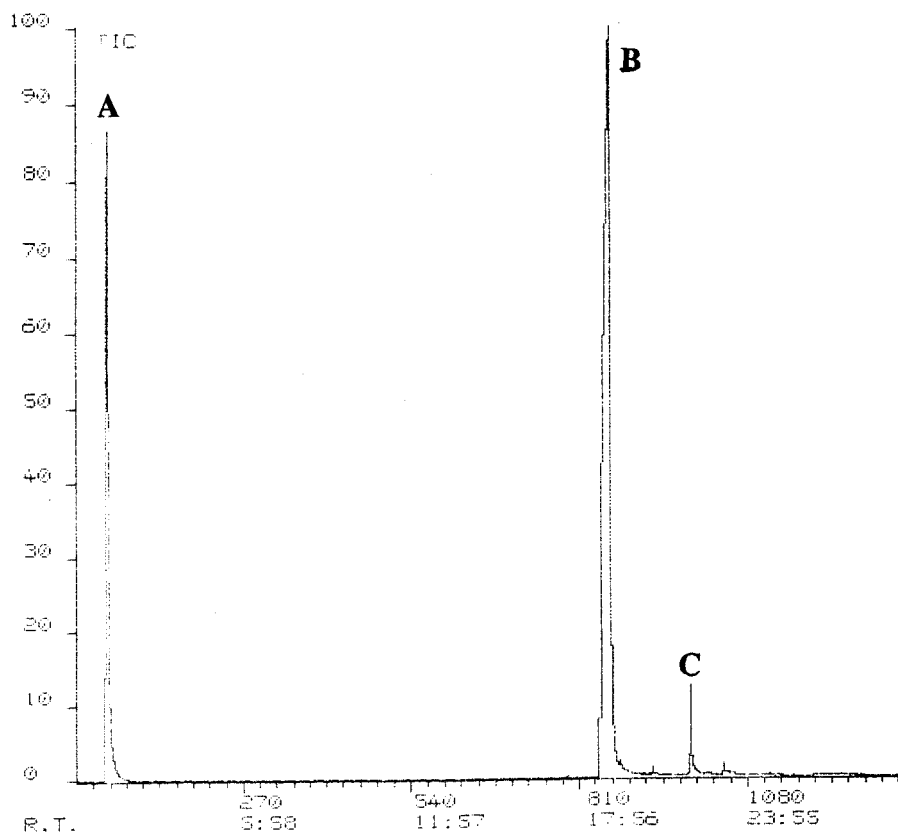
**Figura 8.**

Cromatograma obtenido para la muestra de 2 horas de irradiación de la experiencia 2.



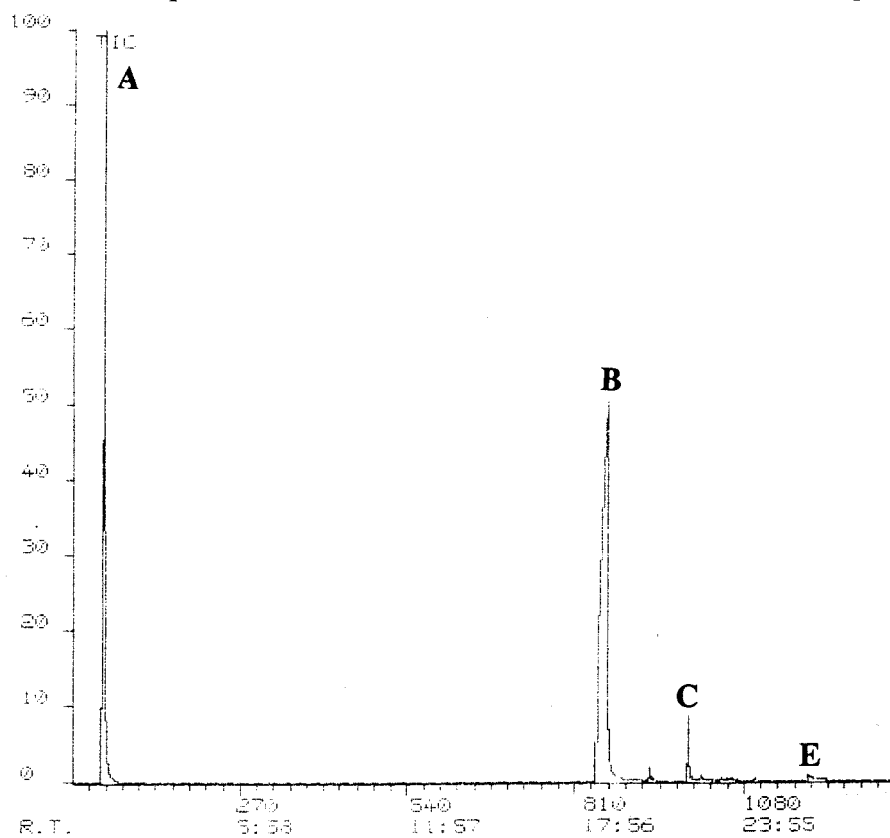
**Figura 9.**

Cromatograma obtenido para la muestra de 5 horas de irradiación de la experiencia 2.



**Figura 10.**

Cromatograma obtenido para la muestra de 24 horas de irradiación de la experiencia 2.



**Figura 11.**

Cromatograma obtenido para la muestra de 48 horas de irradiación de la experiencia 2.

**Figura 12.** Cromatograma obtenido para la muestra de 144 horas de irradiación de la experiencia 2. 1: Cromatograma completo. 2: Ampliación.

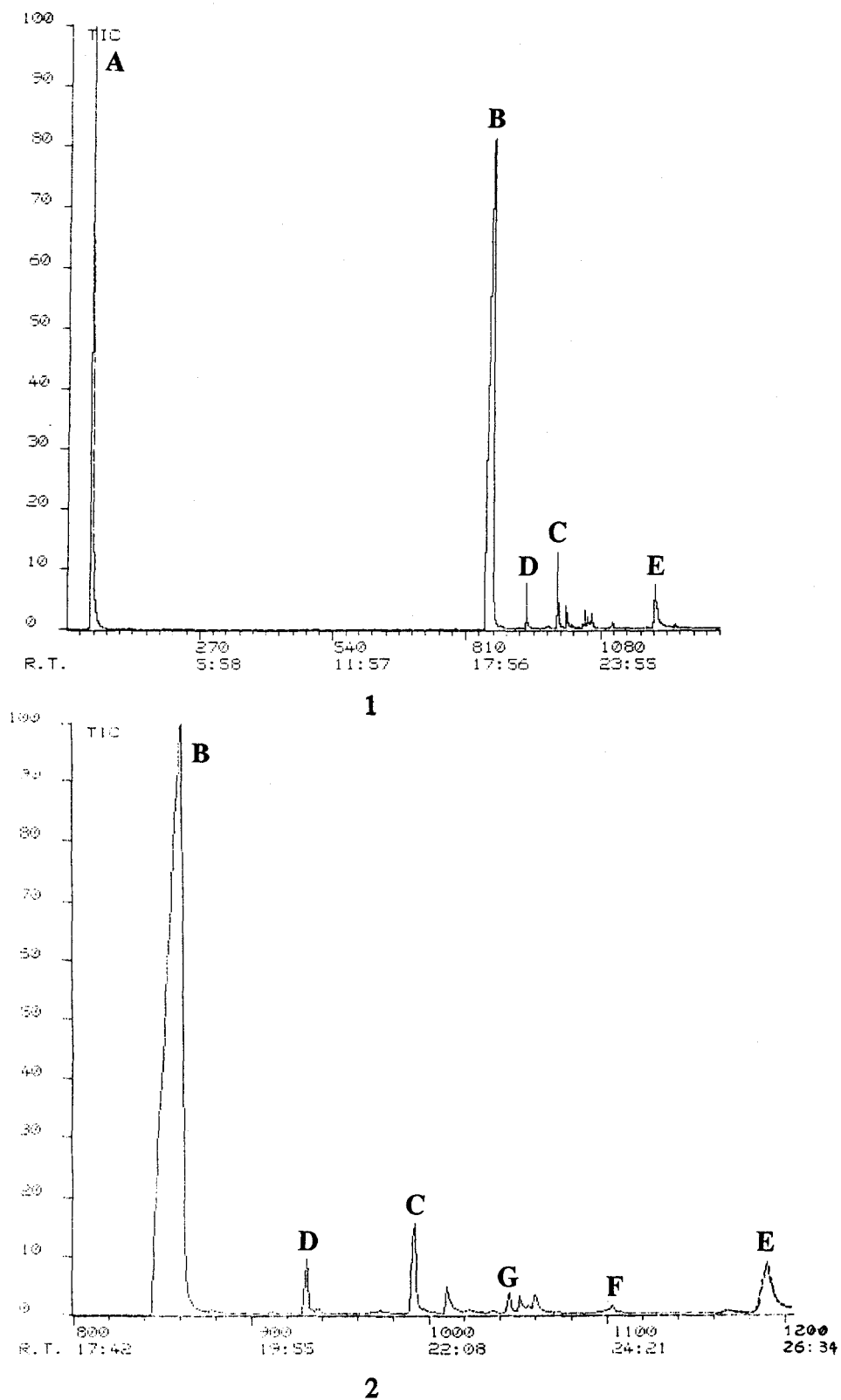


TABLA II

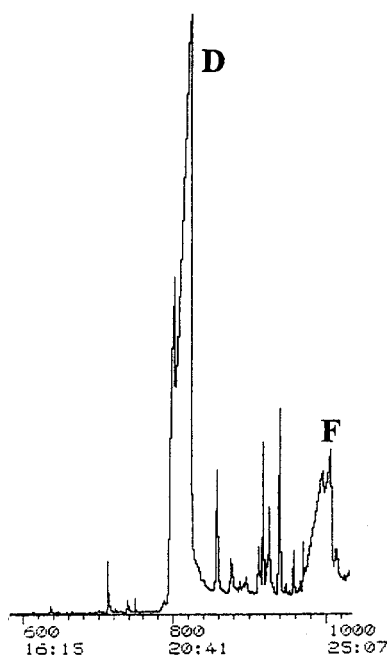
Resultado de la separación por c.c.f. a que fue sometido el sistema de la experiencia 2 una vez transcurrido el tiempo total de irradiación.

Banda <sup>a</sup>	Cromatograma	Pico cromatográfico	Estructuras propuestas para los productos encontrados	Categoría dentro de la banda
1	Fig. 13 (página 183)	D	Dihidroxi-8-metilquinolina (7)	Producto mayoritario
		F	Hidroxi-8-metilquinolina (9)	Producto mayoritario
2	Fig. 14 (página 183)	G	Dihidroxi-8-metilquinolina (10)	Producto mayoritario
3	Fig. 15 (página 184)	H	8-Metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11)	Producto mayoritario
4	Fig. 16 (página 184)	C	8-Quinolinilcarboxaldehido (6)	Producto mayoritario
5	-	-	8-Metilquinolina	Producto mayoritario

<sup>a</sup> Las bandas están numeradas de menor a mayor R<sub>f</sub>.

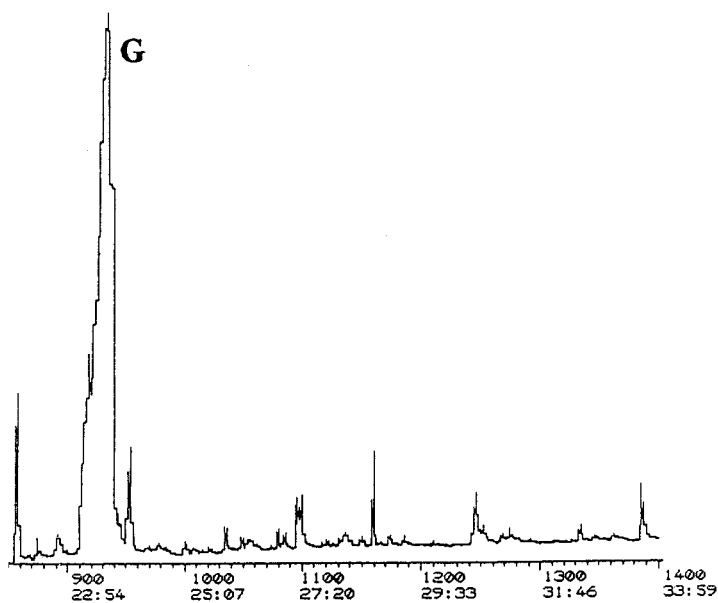


**Figuras 13 a 16.** Cromatogramas pertenecientes a las bandas 1 a 4 de la experiencia 2 obtenidas en la separación por c.c.f. Los picos corresponden a los siguientes compuestos: C, 8-quinolinilcarboxaldehído (6); D, una dihidroxi-8-metilquinolina (7); F, una hidroxí-8-metilquinolina (9); G, otra dihidroxi-8-metilquinolina (10); H, 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11).



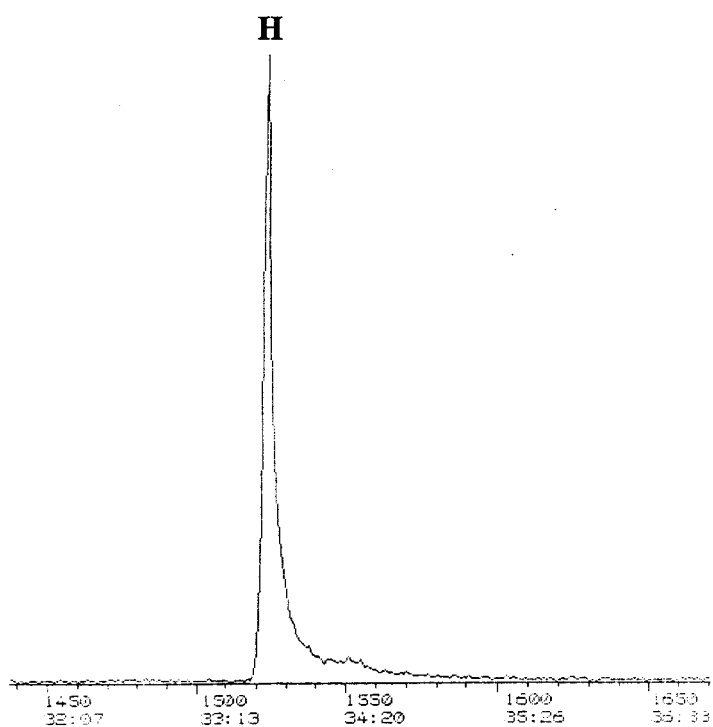
**Figura 13.**

Cromatograma de la banda 1 de la experiencia 2 obtenida en la separación por c.c.f.



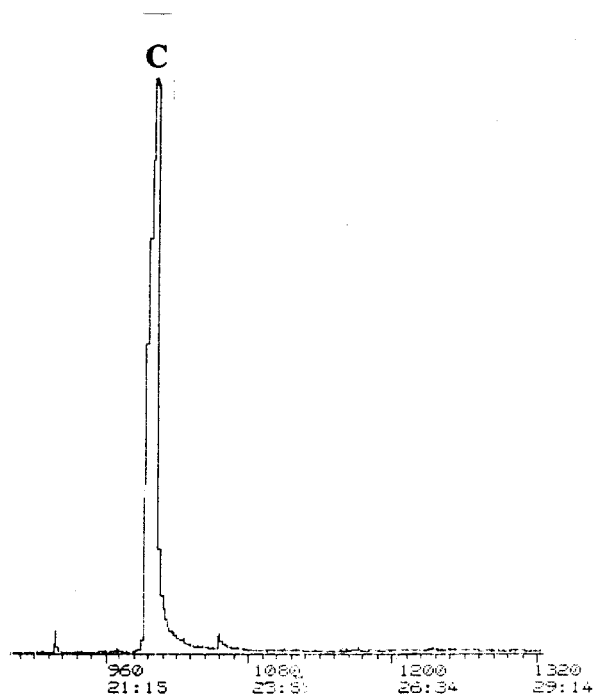
**Figura 14.**

Cromatograma de la banda 2 de la experiencia 2 obtenida en la separación por c.c.f.



**Figura 15.**

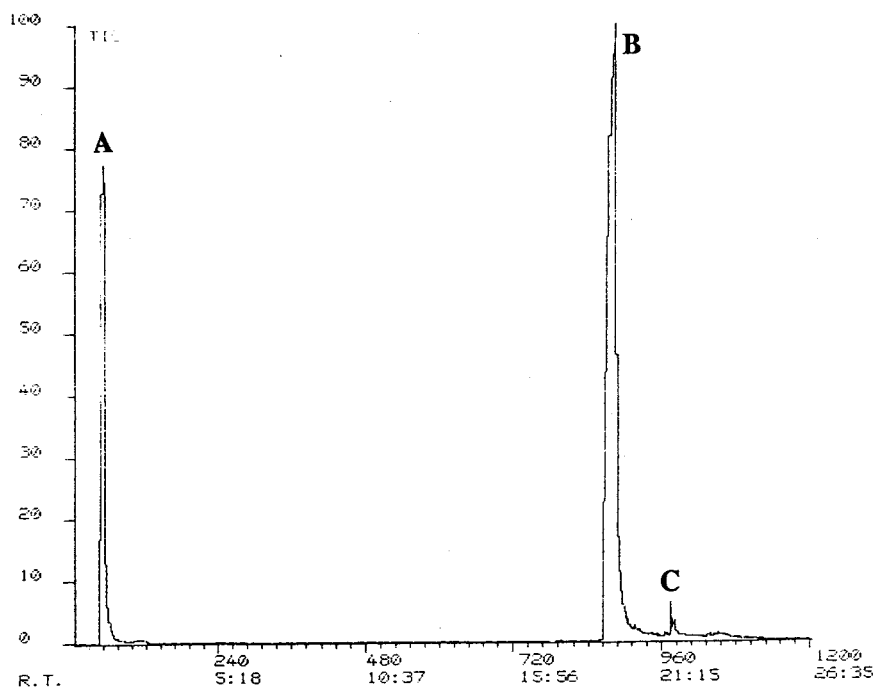
Cromatograma de la banda 3 de la experiencia 2 obtenida en la separación por c.c.f.



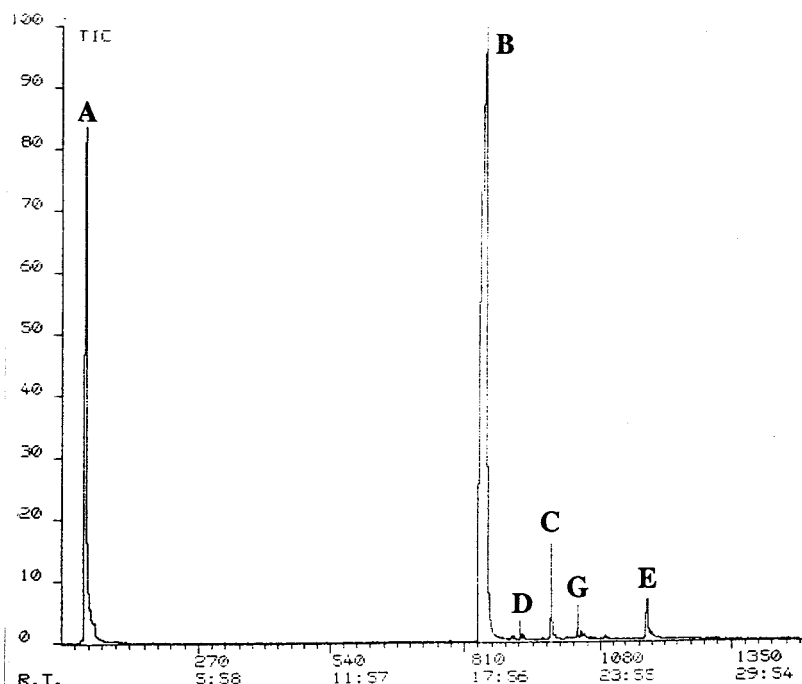
**Figura 16.**

Cromatograma de la banda 4 de la experiencia 2 obtenida en la separación por c.c.f.

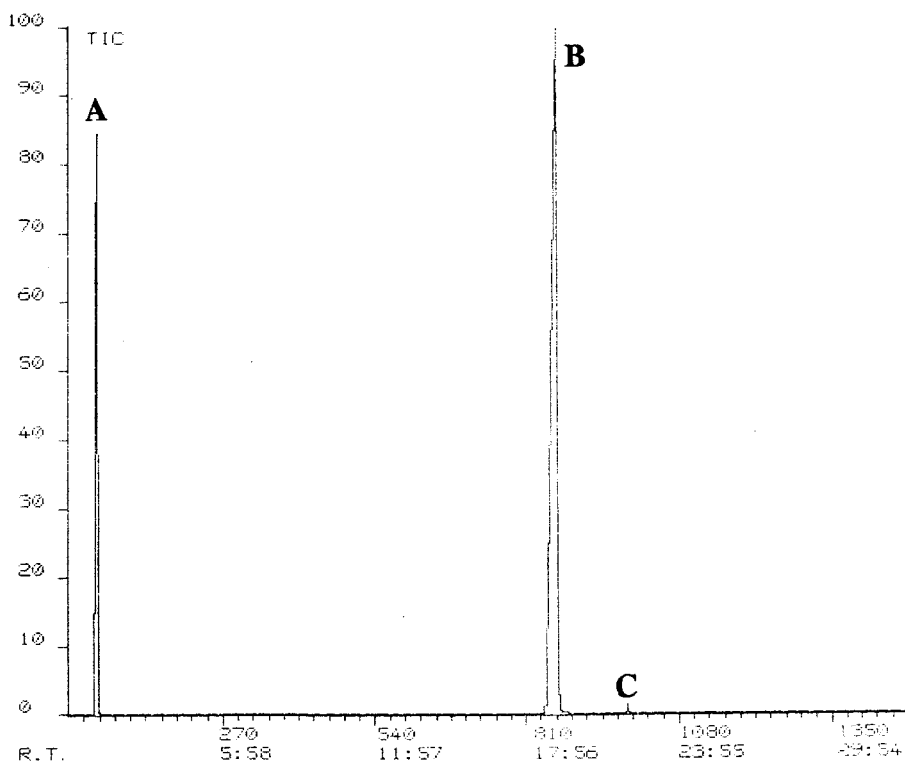
**Figura 17.** Cromatograma obtenido para la muestra de 24 horas de irradiación de la experiencia 3. Los picos corresponden a los siguientes compuestos: **A**, acetonitrilo; **B**, 6-metilquinolina; **C**, 6-quinolinilcarboxaldehido (1).



**Figura 18.** Cromatograma obtenido para la muestra de 24 horas de irradiación de la experiencia 4. Los picos corresponden a los siguientes compuestos: **A**, acetonitrilo; **B**, 8-metilquinolina; **C**, 8-quinolinilcarboxaldehido (6); **D**, una dihidroxi-8-metilquinolina (7); **E**, ácido 8-quinolinilcarboxílico (8); **G**, otra dihidroxi-8-metilquinolina (10).



**Figura 19.** Cromatograma obtenido para la muestra de 12 horas de irradiación de la experiencia 6. Los picos corresponden a los siguientes compuestos: **A**, acetonitrilo; **B**, 8-metilquinolina; **C**, 8-quinolinilcarboxaldehido (6).



Para todas las experiencias se realizó el cálculo de la proporción existente entre las áreas de los picos cromatográficos de los productos encontrados, incluyéndose también la sustancia de partida. Para ello se eligió la quinolina como patrón interno, adicionándose una cantidad constante (1  $\mu$ l) a la misma cantidad (1.2 ml) de distintas muestras correspondientes a diferentes tiempos de irradiación. Los resultados figuran en la Tabla III (páginas 187 y 188).

TABLA III

Proporción calculada entre las áreas de los picos cromatográficos de los productos encontrados en todas las experiencias.

Experiencia, sustancia de partida y catalizador	Producto	Tiempo de irradiación	Area del pico cromatográfico <sup>a</sup>
1 6-Metilquinolina TiO <sub>2</sub> puro 2.5 g × l <sup>-1</sup>	6-Metilquinolina	144 horas	60 %
	6-Quinolilcarboxaldehido (1)		2.53 %
2 8-Metilquinolina TiO <sub>2</sub> puro 2.5 g × l <sup>-1</sup>	8-Metilquinolina	24 horas	148 %
		144 horas	103 %
	Dihidroxi-8-metilquinolina (10)	144 horas	0.75 %
	8-Quinolilcarboxaldehido (6)	24 horas	2.49 %
		144 horas	2.78 %
	Dihidroxi-8-metilquinolina (7)	144 horas	0.75 %
	Hidroxi-8-metilquinolina (9)		0.25 %
	Acido 8-quinolilcarboxílico (8)		2.45 %
3 6-Metilquinolina Fe/TiO <sub>2</sub> 0.5 % Fe 2.5 g × l <sup>-1</sup>	6-Metilquinolina	24 horas	129 %
	6-Quinolilcarboxaldehido (1)		0.57 %

<sup>a</sup> Porcentaje referido al área, en cada cromatograma, del pico cromatográfico de la sustancia utilizada como patrón interno (Quinolina).

TABLA III (Continuación)

Proporción calculada entre las áreas de los picos cromatográficos de los productos encontrados en todas las experiencias.

Experiencia, sustancia de partida y catalizador	Producto	Tiempo de irradiación	Area del pico cromatográfico <sup>a</sup>
<p style="text-align: center;"><b>4</b></p> <p style="text-align: center;">8-Metilquinolina Fe/TiO<sub>2</sub> 0.5 % Fe 2.5 g × l<sup>-1</sup></p>	8-Metilquinolina	5 horas	151 %
		24 horas	132 %
	Dihidroxi-8-metilquinolina (10)	24 horas	1.06 %
	8-Quinolinilcarboxaldehido (6)	5 horas	0.89 %
		24 horas	3.80 %
	Dihidroxi-8-metilquinolina (7)	24 horas	1.06 %
Acido 8-quinolinilcarboxílico (8)	7.17 %		
<p style="text-align: center;"><b>6</b></p> <p style="text-align: center;">8-Metilquinolina Irradiación en ausencia de catalizador</p>	8-Metilquinolina	12 horas	129 %
	8-Quinolinilcarboxaldehido (6)		0.08 %

<sup>a</sup> Porcentaje referido al área, en cada cromatograma, del pico cromatográfico de la sustancia utilizada como patrón interno (Quinolina).

### **5.3.2. Productos formados.**

Los productos de oxidación derivados de la 6-metilquinolina que se han encontrado son los siguientes:

1) 6-Quinolinilcarboxaldehido (1).

Se trata de un producto ya conocido, del que se encuentra en la bibliografía su espectro I.R. como único dato espectroscópico<sup>30</sup>. En este trabajo se ha llevado a cabo su identificación y caracterización por RMN de protones y carbono y por espectrometría de masas (página 191).

2) Acido 3-piridincarboxílico (2).

Se identifica por comparación de su espectro de masas con el que aparece recogido en la bibliografía (página 199).

3) Un hidroxí-6-quinolinilcarboxaldehido (3).

Se propone esta estructura en base al espectro de masas obtenido, sin que sea posible determinar la posición del sustituyente hidroxílico (página 200).

4) Una trihidroxí-6-metilquinolina (4).

Al igual que para el compuesto anterior también proponemos la estructura basándonos en el espectro de masas registrado, no pudiendo especificarse las posiciones de los tres sustituyentes (página 204).

5) 6-Metil-2(1*H*)-quinolinona (5).

Es un producto conocido, que se ha identificado por comparación de su espectro de protones con el recogido en la bibliografía. Se registró también su espectro de masas, del que no se encuentran datos en la literatura (página 208).

Los productos de oxidación derivados de la 8-metilquinolina que se han encontrado son los siguientes:

1) 8-Quinolilcarboxaldehído (6).

Es un producto ya descrito, del que no se encuentran en la bibliografía datos espectroscópicos. En esta Tesis se ha realizado su identificación y caracterización por RMN de protones y por espectrometría de masas (página 212).

2 y 3) Dos dihidroxi-8-metilquinolinas (7 y 10).

Para dos de los productos formados proponemos esta estructura apoyándonos en los espectros de masas obtenidos, no pudiendo determinarse la posición de los sustituyentes (páginas 217 y 227).

4) Acido 8-quinolilcarboxílico (8).

Se identificó por comparación de su espectro de masas y su tiempo de retención con los de una muestra comercial de este producto cromatografiada en las mismas condiciones experimentales (página 220).

5) Una hidroxí-8-metilquinolina (9).

Para otro de los productos formados proponemos esta estructura también en base a su espectro de masas, sin que tampoco pueda confirmarse la posición de la sustitución (página 223).

6) 8-Metilquinol-2-il-8-quinolilcetona (11).

Se trata de un producto nuevo cuya identificación y caracterización se lleva a cabo en esta Tesis. Se aportan datos de RMN de protones y carbono y de espectrometría de masas (página 230).

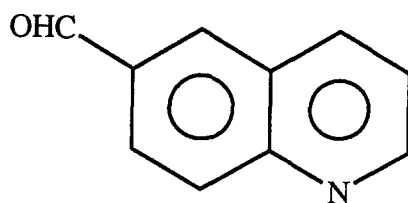


### 5.3.2.1. 6-Quinolinilcarboxaldehido (1).

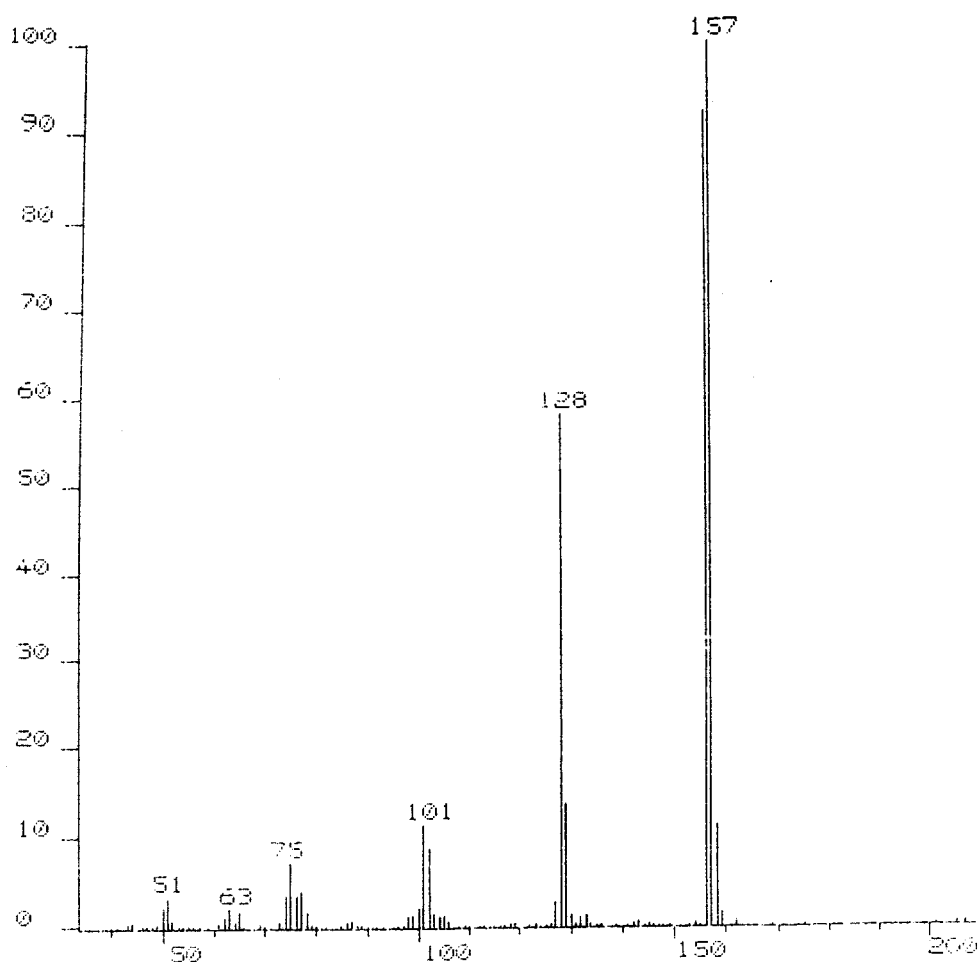
En el cromatograma correspondiente a la muestra de 6 horas de irradiación de la experiencia 1 (figura 2, pág. 174), se detecta la aparición del primer producto de oxidación (pico C,  $t_R$  21.42). La evolución de la formación de este primer producto puede seguirse observando también los cromatogramas obtenidos para las muestras de 24 y 48 horas de irradiación (figuras 3 y 4, pico C, pág. 175,  $t_R$  21.41 y 21.42 respectivamente). En el cromatograma obtenido para la mezcla final de reacción una vez transcurridas las 144 horas totales de irradiación (figura 5, pág. 176), se observa como este primer producto de oxidación (pico C,  $t_R$  21.35) es a su vez el que se forma en mayor proporción.

En la figura 20 (pág. 192) se muestra el espectro de masas obtenido para este producto a partir del estudio por la técnica combinada de CG/EM de la muestra de 144 horas de irradiación. A su vez, en los cromatogramas pertenecientes a las bandas 1 y 2 que se obtuvieron al someter a la mezcla final de reacción de la experiencia 1 a una separación por c.c.f., aparece un pico (pico C de las figuras 6 y 7, pág. 178,  $t_R$  21.37 en ambos casos), que presenta el mismo espectro de masas anterior. En la banda 1 (figura 6), el producto correspondiente está presente sólo a nivel de traza, mientras que en la banda 2 (figura 7), es el producto mayoritario. Esto se deriva de una separación incompleta de ambas bandas.

Uno de los posibles productos de oxidación que podrían formarse a partir de la 6-metilquinolina de partida es el 6-quinolinilcarboxaldehido (1), al que corresponde una masa molecular de 157, la cual coincide con la relación  $m/z$  que presenta el pico base del espectro de masas de la figura 20 (pág. 192).



1



**Figura 20.**

Espectro de masas correspondiente al pico C de las figuras 2 - 7.

Las fragmentaciones que presenta este espectro de masas están de acuerdo con la estructura 1, y se muestran en la tabla IV (pág. 193). En la bibliografía no se recoge ningún dato de espectrometría de masas del 6-quinolinilcarboxaldehído (1) ni de ningún otro isómero con el grupo aldehídico en otra posición del sistema de quinolina.

Los aldehídos aromáticos presentan un pico molecular intenso, siendo también intenso y característico el pico correspondiente a la fragmentación  $M^{+\cdot} - H^{\cdot}$ , debido a la gran estabilidad del ión benzofilo que resulta de la escisión del hidrógeno aldehídico<sup>31</sup>. En nuestro caso el ión molecular, que presenta una relación  $m/z$  de 157, resulta ser el pico base del espectro, y el ión  $M^{+\cdot} - H^{\cdot}$  el segundo pico más intenso, con una intensidad del 92 %.

TABLA IV

Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 20.

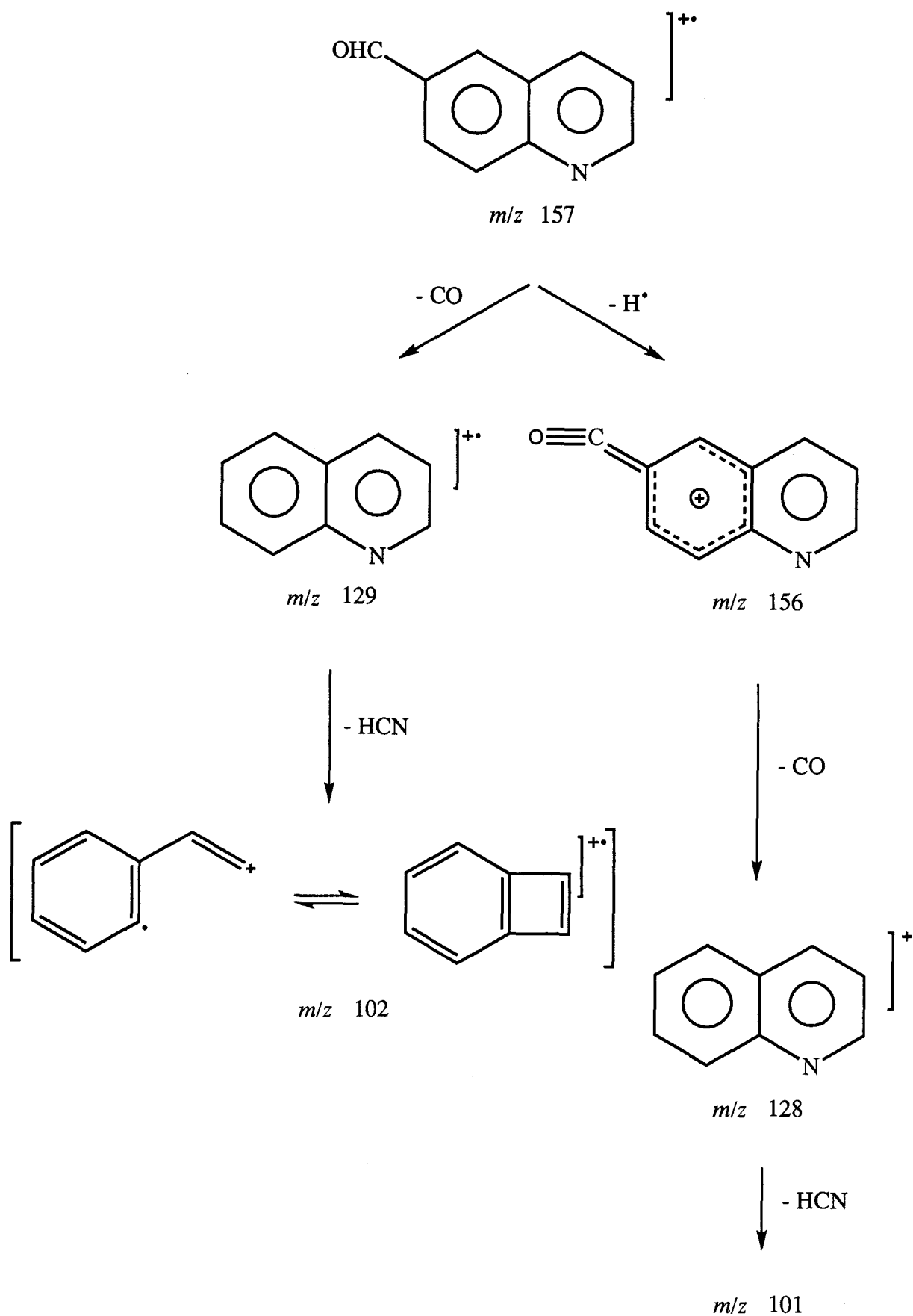
<b>m/z</b>	<b>Intensidad (%)</b>	<b>Asignación</b>
157	100	M <sup>+</sup>
156	92	M <sup>+</sup> - H
129	14	M <sup>+</sup> - CO
128	59	156 - CO
102	9	129 - HCN
101	12	128 - HCN

La fragmentación secundaria descrita en la bibliografía como más importante para los aldehidos aromáticos es la pérdida de CO a partir del ión M<sup>+</sup> - 1, lo que origina el ión M<sup>+</sup> - 29. Para nuestro compuesto este ión presentaría una relación *m/z* de 128, y resulta ser el tercer pico en intensidad del espectro.

Igualmente puede tener lugar una descarbonilación del ión molecular, aunque en menor escala<sup>31</sup>. El pico correspondiente a esta fragmentación, que presentaría para nuestro compuesto una relación *m/z* de 129, también está presente en el espectro de masas obtenido.

Por último, la rotura de un sistema aromático de quinolina por pérdida de una molécula de ácido cianhídrico se encuentra descrita en la bibliografía<sup>32</sup>. En el caso de nuestro compuesto se observa esta pérdida desde los iones a los que corresponden unas relaciones *m/z* de 129 y 128.

Basándonos en las roturas de compuestos análogos descritas en la bibliografía<sup>32</sup>, se propone el esquema de fragmentaciones siguiente:



**Esquema 1.**

Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 20.

La separación en c.c.f. de la mezcla de reacción una vez transcurrido el tiempo total de irradiación dio lugar a tres bandas, que una vez extraídas con acetona volvieron a estudiarse por CG/EM. Tal y como se ha comentado anteriormente, la banda 2 está constituida fundamentalmente por el 6-quinolinilcarboxaldehído (1), acompañado de otros productos presentes a nivel de trazas (figura 7, pág. 178). Ante la ausencia en la bibliografía de datos de RMN del compuesto 1, se realizaron espectros de protones y carbono de la banda 2.

En la figura 21 (pág. 197) se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, en el que además de las señales pertenecientes al compuesto 1 se observan otras de menor intensidad que no se han asignado, y que corresponderían a los otros compuestos que acompañan a 1 en la banda 2. Los datos de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento son los siguientes:

Datos de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\delta$  en ppm, J en Hz) a 200 MHz

H-2	H-3	H-4	H-5	H-7	H-8	-CHO
9.09 dd	7.69 dd	8.61 dd	8.63 d	7.89 dd	7.91 d	10.25 s
$J_{2,3}$ 4.2	$J_{3,4}$ 8.4			$J_{7,5}$ 4.6		
$J_{2,4}$ 1.8				$J_{7,8}$ 9.0		

El estudio de este espectro de protones confirma la presencia de un sustituyente en la posición 6 del sistema de quinolina. El hidrógeno aromático que aparece a campo más bajo ( $\delta$  9.09 ppm) es el que se encuentra en la posición 2, debido a la influencia del nitrógeno. Este hidrógeno presenta dos constantes de acoplamiento ( $J_{2,3}$  4.2 y  $J_{2,4}$  1.8) que están en acuerdo con lo descrito en la bibliografía<sup>33,34</sup>. Los hidrógenos de las posiciones 3 y 4 se identifican por sus constantes de acoplamiento<sup>33,34</sup> y multiplicidad. El hidrógeno de la posición 5 aparece como un singulete (solapado con  $\text{H}_4$ ), como corresponde a la presencia de un sustituyente en la posición 6. Los dos hidrógenos aromáticos restantes,  $\text{H}_7$

y H<sub>8</sub>, son también asignables por su multiplicidad. La señal correspondiente al hidrógeno aldehídico aparece como un singulete a 10.25 ppm.

La figura 22 (pág. 198) reproduce el espectro de <sup>13</sup>C-RMN obtenido, siendo los datos de desplazamientos químicos los siguientes:

Datos de <sup>13</sup>C-RMN (δ en ppm, J en Hz) a 50.3 MHz

HCO	C-2	C-9	C-6	C-10	C-3	C-4	C-5	C-7	C-8
191.8	153.4	151.0	139.0*	125.3*	137.7, 134.4, 130.7, 126.2, 122.7				

\* Estas asignaciones pueden estar intercambiadas.

El carbono aldehídico aparece a 191.8 ppm, lo que está de acuerdo con lo descrito en la bibliografía para grupos aldehído aromáticos<sup>34</sup>. De entre los carbonos aromáticos, los dos que aparecen a campo más bajo son los directamente unidos al átomo de nitrógeno, C-2 y C-9, los cuales se distinguen entre sí por la diferente intensidad de sus señales, al ser C-9 un carbono cuaternario. Los otros dos carbonos cuaternarios, C-6 y C-10, se distinguen también de los demás por la misma razón.

Por último, la fracción de mezcla de reacción separada como banda 2 se estudió por espectrometría de masas de alta resolución, con el resultado que se presenta a continuación:

Composición y masa encontrada para el ión M<sup>+</sup> del 6-quinolinilcarboxaldehído (1) con expresión de la desviación por EI-HR.

Composición	Masa encontrada	Desviación (ppm)	Intensidad (%)
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ON	157.0514	- 8.4	100.0

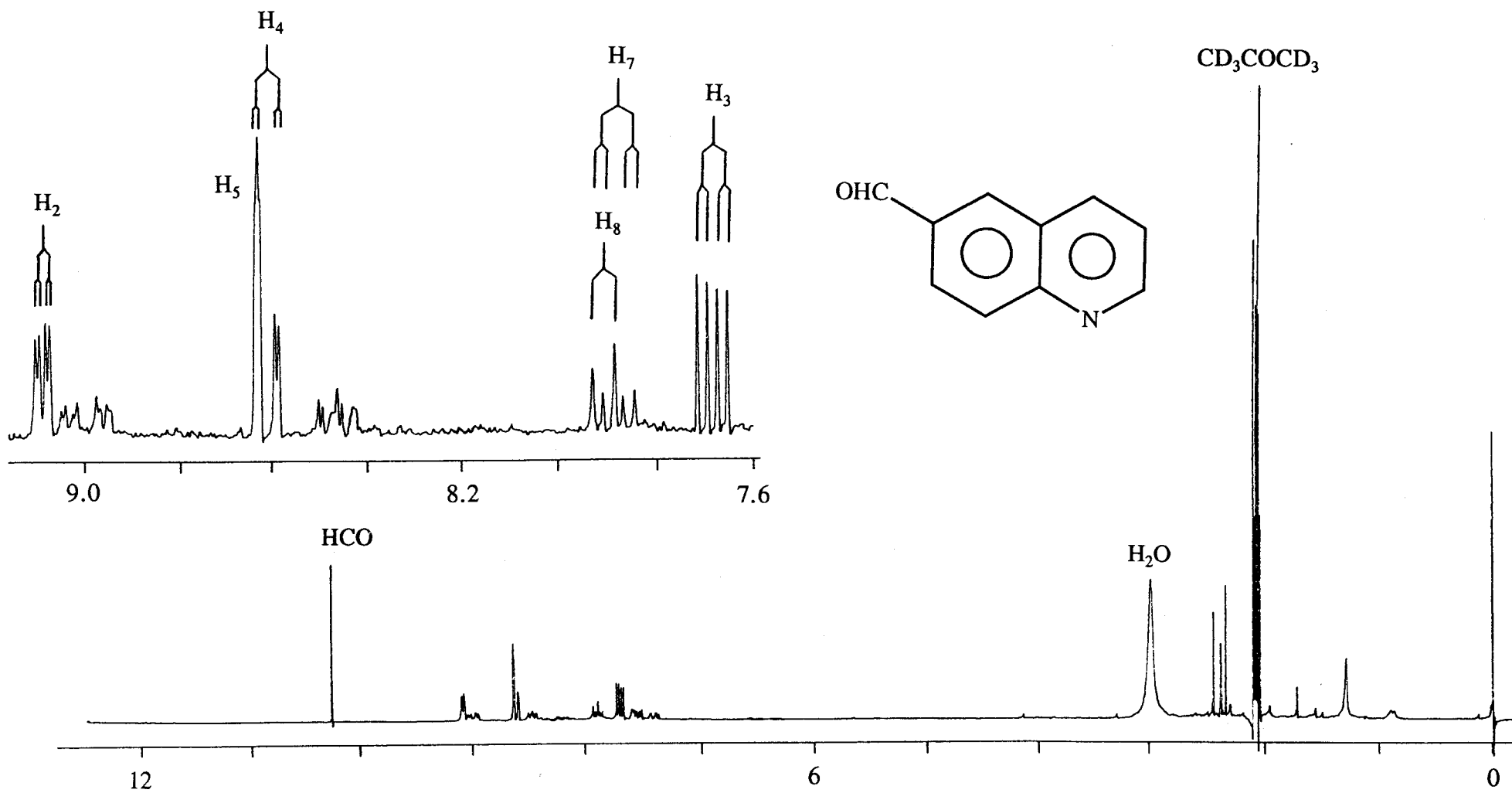


Figura 21.

Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  a 200 MHz del 6-quinolinilcarboxaldehido (1) en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

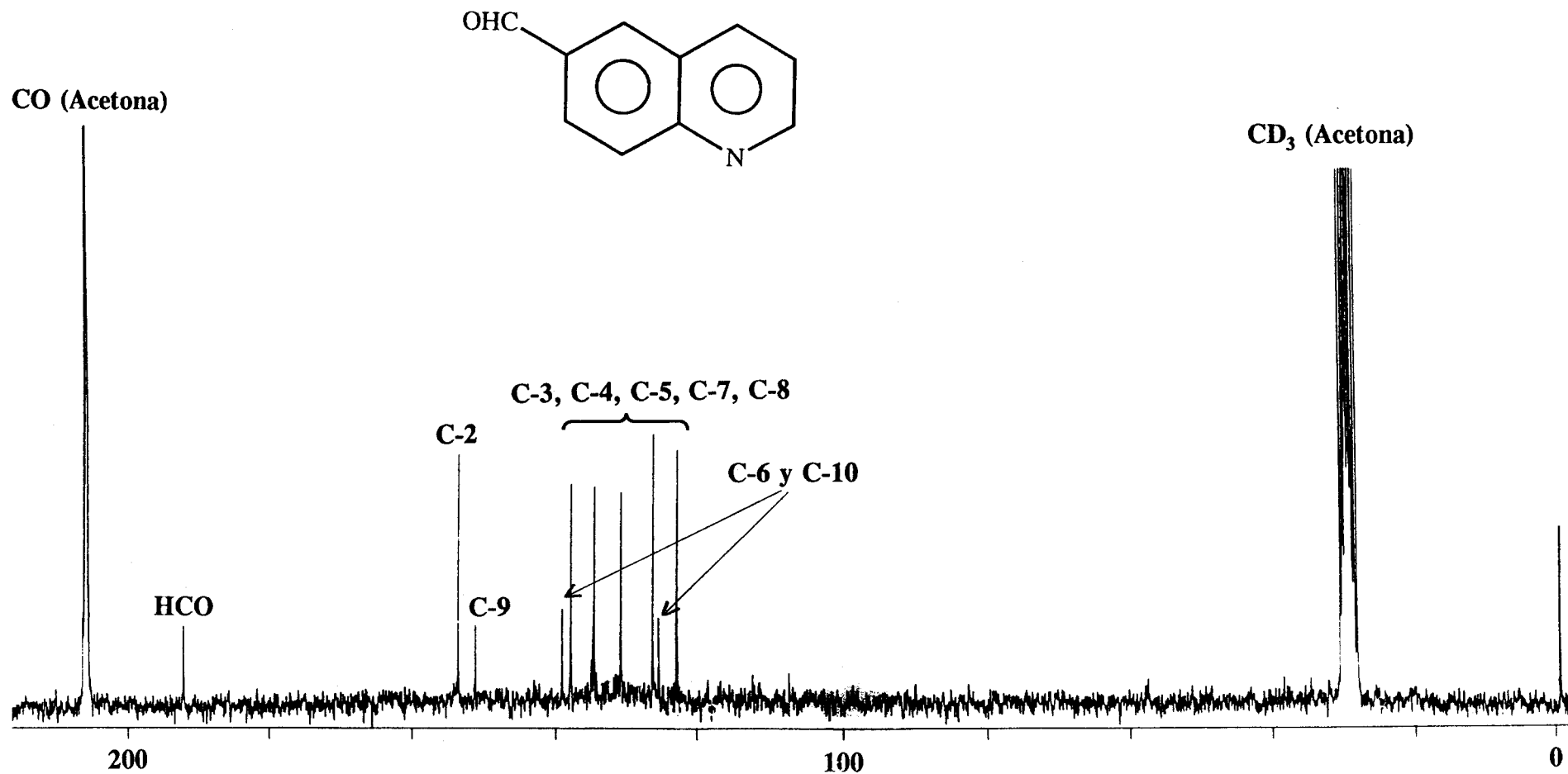


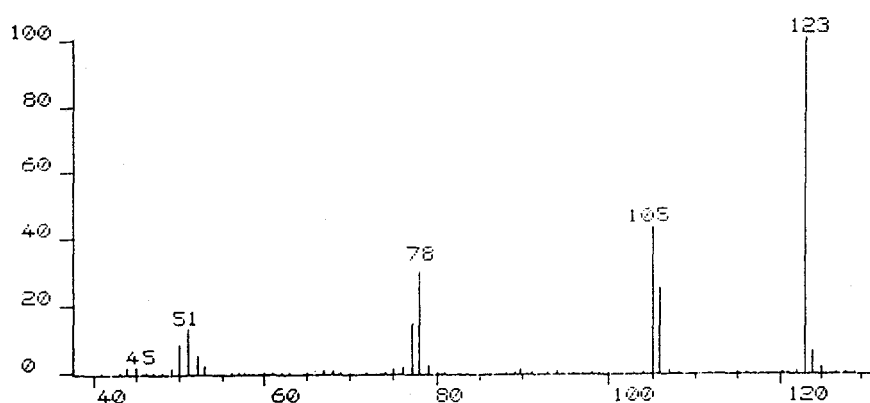
Figura 22.

Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN a 50.3 MHz del 6-quinolinilcarboxaldehido (1) en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .



### 5.3.2.2. Acido 3-piridincarboxílico (2).

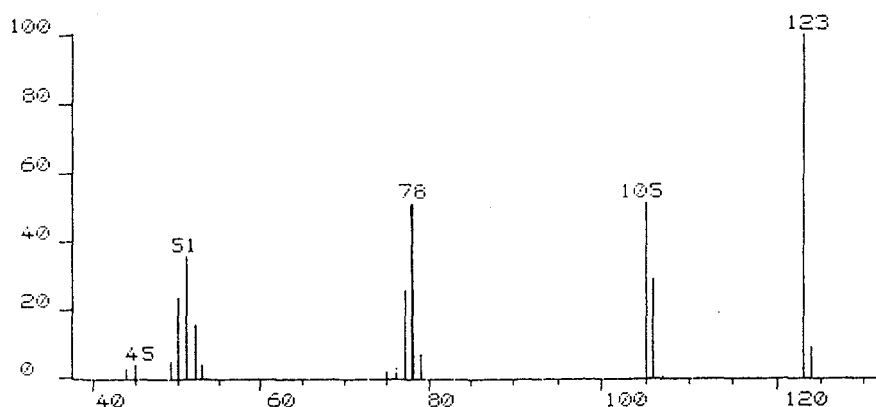
El estudio por CG/EM de la muestra correspondiente a la mezcla de reacción transcurridas las 144 horas totales de irradiación pone de manifiesto la presencia de un compuesto (pico cromatográfico D,  $t_R$  18.58, figura 5, pág. 176) al que le corresponde el espectro de masas de la figura 23:



**Figura 23.**

Espectro de masas correspondiente al pico D de la figura 5.

La comparación de este espectro de masas con los almacenados en la memoria de librería de nuestro espectrómetro permitió identificar este producto como el ácido 3-piridincarboxílico (2) (figura 24):

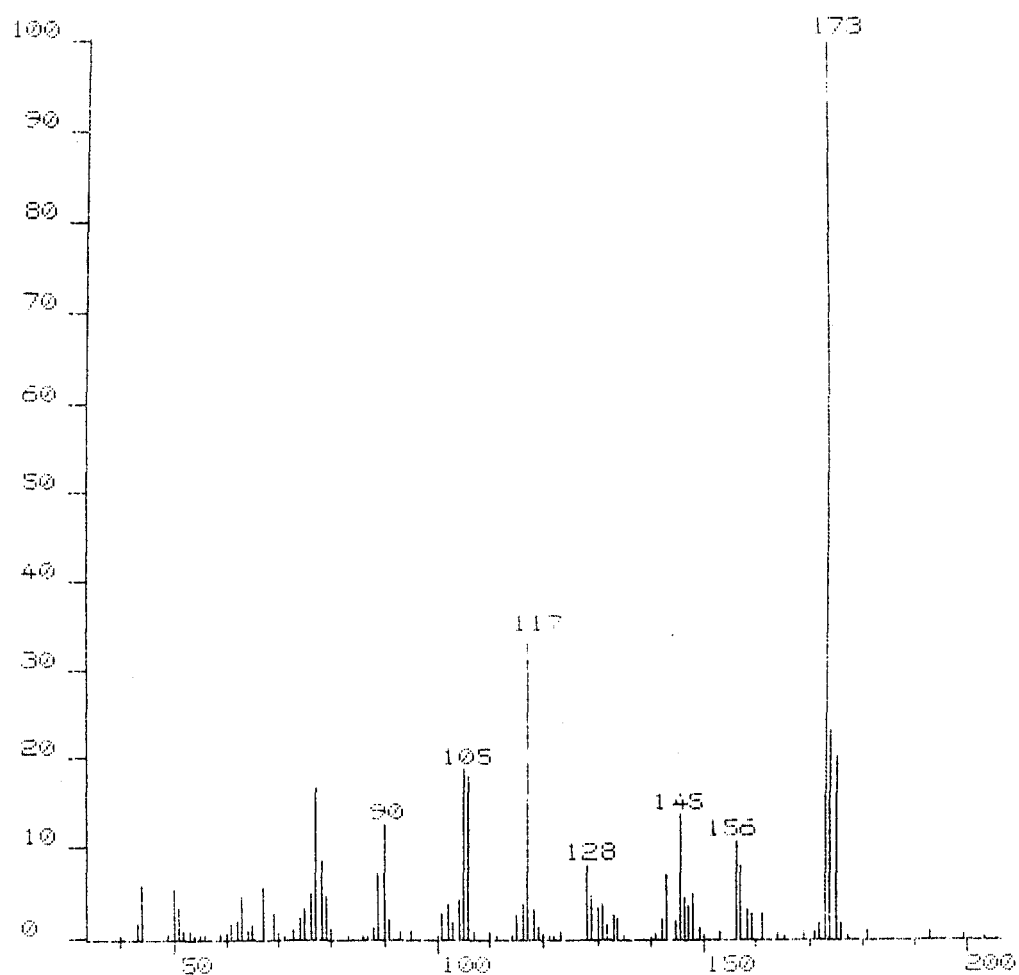


**Figura 24.**

Espectro de masas almacenado en la memoria de librería del aparato para el ácido 3-piridincarboxílico (2).

### 5.3.2.3. Hidroxi-6-quinolinilcarboxaldehido (3).

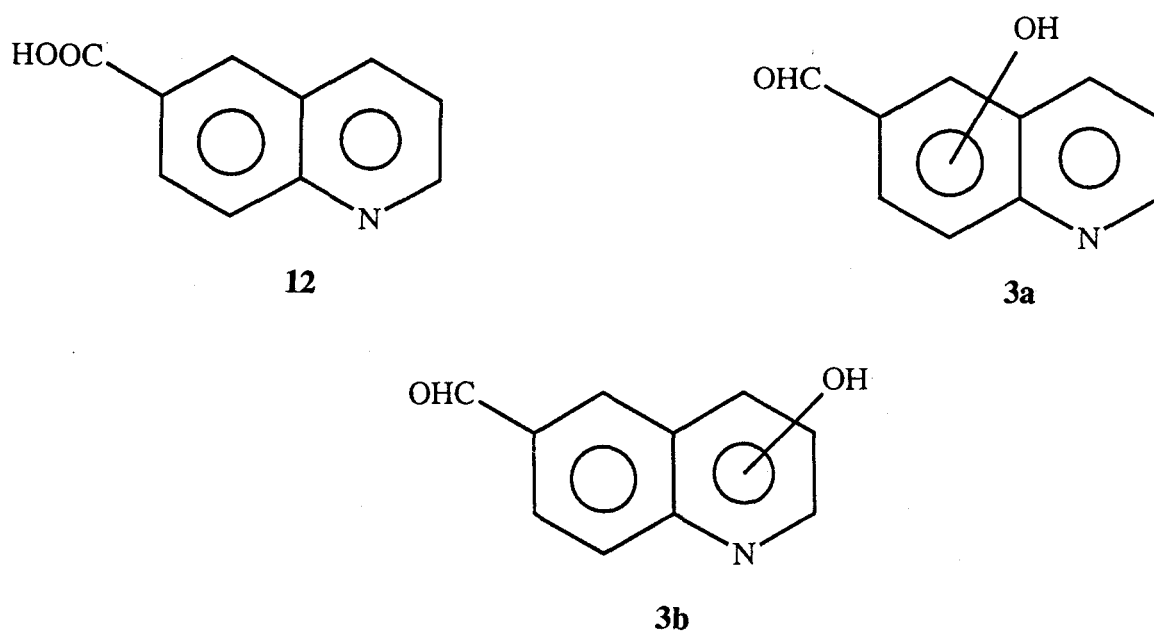
En la ampliación del cromatograma obtenido para la muestra de 144 horas de irradiación de la experiencia 1 (figura 5.1, pág 176), se detecta un pico cromatográfico (pico E,  $t_R$  23.4) al que corresponde el espectro de masas que se muestra en la figura 25. Así mismo, en el cromatograma correspondiente a la banda 2 de la experiencia 1 obtenida por separación de la mezcla final de reacción en c.c.f. (figura 7, pág 178), aparece un pico (pico E,  $t_R$  22.56) que presenta también el mismo espectro de masas.



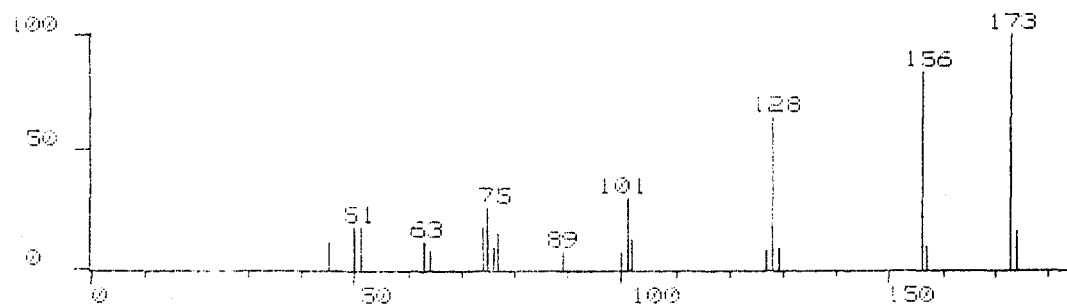
**Figura 25.**

Espectro de masas correspondiente al pico E de las figuras 5.1 y 7.

Asumiendo que el pico base del espectro mostrado en la figura 25 se correspondiera con el pico molecular, existirían dos posibles estructuras a las que correspondería una masa molecular de 173, pertenecientes a dos compuestos que provendrían de la oxidación de la 6-metilquinolina de partida. Estos dos compuestos son el ácido 6-quinolinilcarboxílico (12) y un hidroxí-6-quinolinilcarboxaldehído (3a) y (3b).



El espectro de masas del compuesto 12 se encontró disponible en la memoria de librería de nuestro espectrómetro de masas, y se muestra en la figura 26:



**Figura 26.**

Espectro de masas almacenado en la memoria de librería del aparato para el ácido 6-quinolinilcarboxílico (12).

La comparación de los espectros de masas presentados en las figuras 25 y 26 (pág. 200 y 201) permite descartar que el compuesto en cuestión sea el ácido 12. Por otra parte, el estudio de las fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 25, recogidas en la tabla VI, nos muestra que son compatibles con una estructura como la representada por 3a o 3b:

TABLA VI  
Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 25.

m/z	Intensidad (%)	Asignación
173	100	M <sup>+</sup>
156	11	M <sup>+</sup> - OH <sup>·</sup>
145	14	M <sup>+</sup> - CO
128	8	156 - CO 145 - OH <sup>·</sup>
117	33	145 - CO
106	18	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sup>+</sup>
105	19	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sup>+</sup>
90	13	117 - HCN

La pérdida de CO a partir del ión molecular, que da lugar al pico de  $m/z$  145, podría provenir tanto del grupo carbonilo aldehídico como del grupo hidroxilo conjuntamente con el átomo de carbono al que se encuentra directamente unido, tal y como se describe en la bibliografía para las hidroxiquinolinas<sup>32</sup>. El segundo pico de mayor intensidad del espectro, al que corresponde una relación de  $m/z$  de 117, provendría de dos descarbonilaciones sucesivas. También pueden observarse, además de ésta, otras secuencias que confirman la presencia de dos átomos de oxígeno en el compuesto:

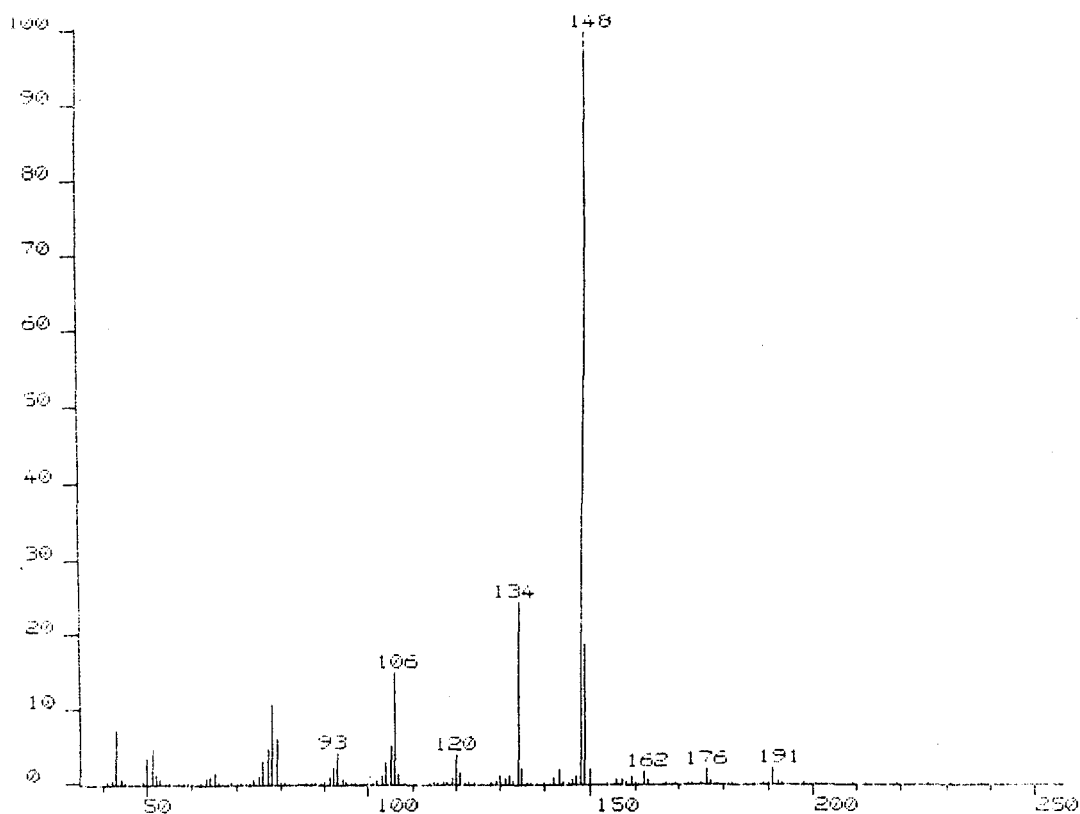
- i)  $M^{+\cdot} - OH^{\cdot}$ , que origina el pico a  $m/z$  156 el cual puede ahora perder CO para dar el pico a  $m/z$  128 y
  
- ii)  $M^{+\cdot} - CO$ , que produce el pico a  $m/z$  145, que pierde a su vez un radical  $OH^{\cdot}$  para generar también el pico a  $m/z$  128.

Los picos a  $m/z$  106 y 105 corresponderían a fragmentos que sólo conservan uno de los dos anillos aromáticos.

#### 5.3.2.4. Trihidroxi-6-metilquinolina (4).

Otro de los productos que puede observarse que se han formado una vez transcurrido el tiempo total de irradiación es el marcado como pico cromatográfico F ( $t_R$  23.32) en la figura 5.2 (pág. 176).

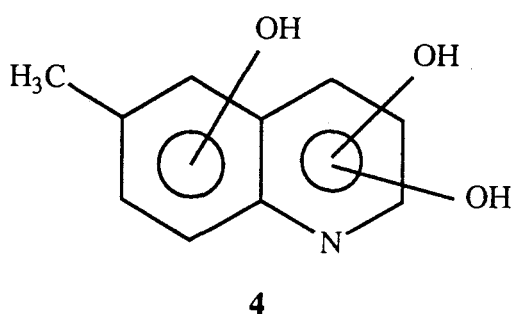
A este producto le corresponde el espectro de masas que se muestra en la figura 27. Al estudiar mediante la técnica de CG/EM las bandas separadas en c.c.f. a partir de la mezcla final de reacción, también se localiza un producto al que le corresponde este mismo espectro de masas, que resulta ser el segundo producto más abundante de la banda 1 (pico cromatográfico F,  $t_R$  23.14, figura 6, pág. 178).



**Figura 27.**

Espectro de masas correspondiente al pico F de las figuras 5.2 y 6.

Para este producto se propone una estructura de trihidroxi-6-metilquinolina (4), con la que es compatible el anterior espectro de masas y a la que le corresponde una masa molecular de 191. Las fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 27 (pág. 204) se asignan en la tabla VII (pág. 206).



No pudiendo disponer de más datos estructurales de este compuesto, ya que se trata de un producto minoritario, no es posible determinar las posiciones de los tres grupos hidroxilo. En la bibliografía no se han encontrado datos de espectrometría de masas de derivados trihidroxilados de metilquinolinas.

El pico base del espectro, que presenta una relación  $m/z$  de 148, podría en principio originarse de dos formas distintas:

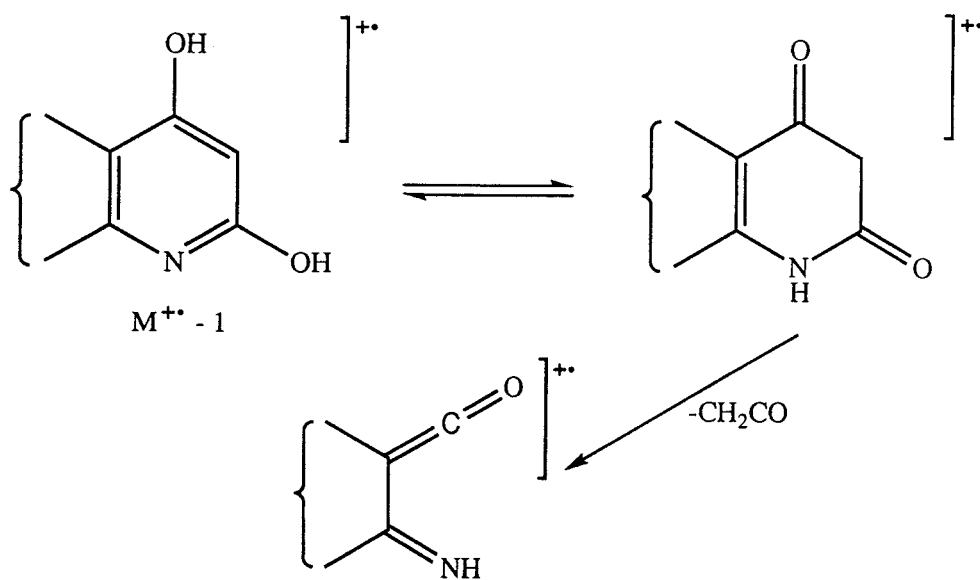
- i) a partir del pico a  $m/z$  176, por pérdida de una molécula de CO, y/o
- ii) a partir del ión molecular por pérdida sucesiva primero de un radical H $\cdot$  y segundo de una molécula de cetena ( $H_2C=C=O$ ).

La pérdida de cetena se encuentra documentada en la bibliografía para sistemas de quinolina que poseen grupos hidroxilo o formas tautómeras en las posiciones 2 y 4. En nuestro caso y de acuerdo con lo descrito<sup>32</sup>, esta fragmentación tendría lugar tal y como se presenta en el esquema 2 (pág. 206).

TABLA VII

Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 27.

m/z	Intensidad (%)	Asignación
191	2	M <sup>++</sup>
176	2	M <sup>++</sup> - CH <sub>3</sub> ·
162	2	M <sup>++</sup> - H· - CO
149	19	M <sup>++</sup> - CH <sub>2</sub> CO
148	100	M <sup>++</sup> - H· - CH <sub>2</sub> CO 176 - CO
134	25	162 - CO
120	4	148 - CO
106	15	134 - CO
93	4	120 - HCN

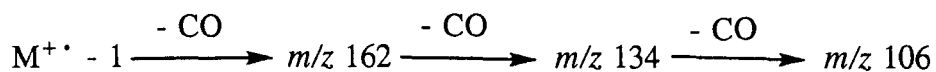


Esquema 2.



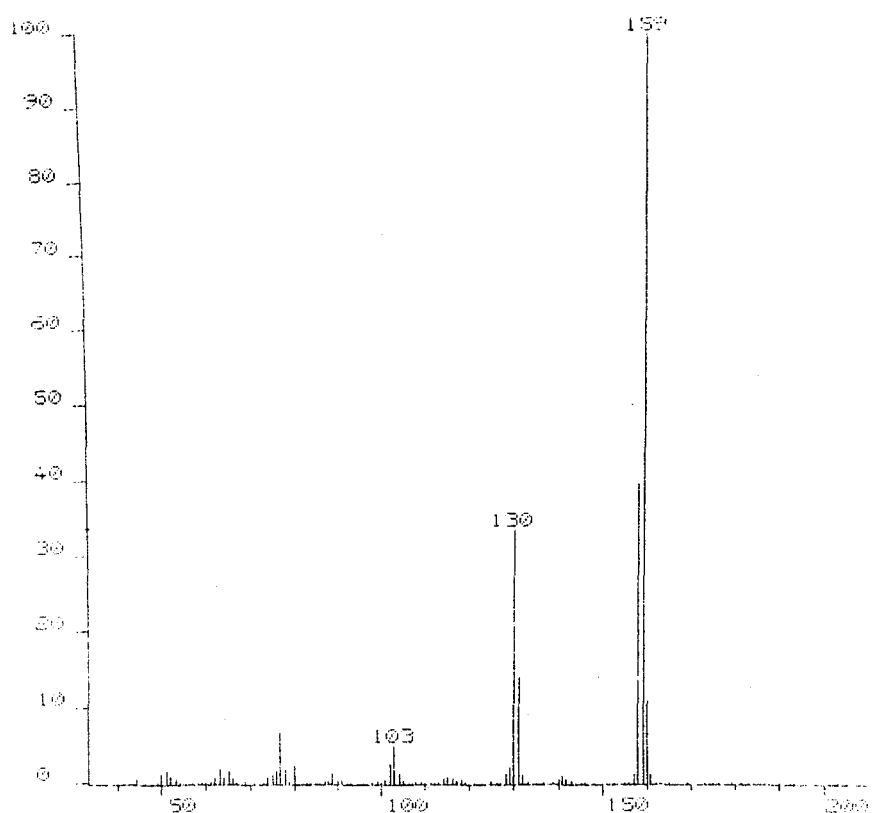
Al no ser posible la realización de un estudio de metaestables no se pudo discernir entre los dos orígenes mencionados anteriormente para este pico base del espectro. No obstante, a un pico con una relación  $m/z$  de 148 y una composición  $C_8H_6NO_2$  le corresponde un pico isotópico +1 de una intensidad relativa del 9.20%<sup>35</sup>. Sin embargo, tal y como se recoge en la tabla VII (pág. 206), el pico a  $m/z$  149 presenta una intensidad relativa del 19%, lo que indicaría que no se trata únicamente de un pico isotópico, sino que proviene además de una fragmentación. Una diferencia de 42 unidades de  $m/z$  con respecto al pico molecular correspondería a la pérdida a partir de éste de una molécula de cetena, apoyando la posibilidad de que dos de los grupos hidroxilo del compuesto ocupasen las posiciones 2 y 4 del sistema de quinolina.

La presencia de tres átomos de oxígeno en el compuesto en cuestión se confirma al existir una secuencia de pérdidas sucesivas de tres moléculas de CO:



### 5.3.2.5. 6-Metil-2(1H)-quinolinona (5).

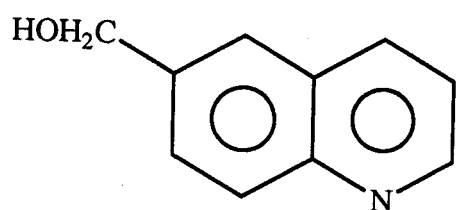
El producto de oxidación que aparece como mayoritario en la banda 1 obtenida por separación en c.c.f. de la mezcla final de reacción (pico cromatográfico G, figura 6, pág. 178), muestra el espectro de masas que se presenta en la figura 28 ( $t_R$  25.36).



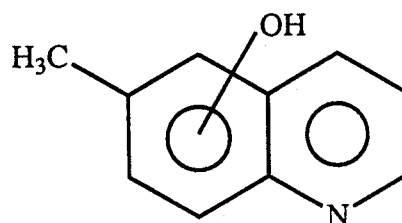
**Figura 28.**

Espectro de masas correspondiente al pico G de la figura 6.

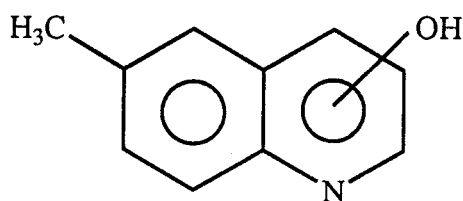
Asumiendo que el pico base del espectro es el pico molecular, existen en principio dos tipos de productos de oxidación que podrían derivarse de la 6-metilquinolina de partida y a los que les correspondería una masa molecular de 159, representados por las estructuras **13**, **14a** y **14b**:



13

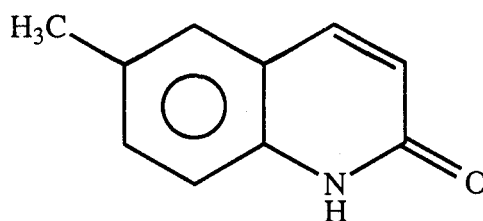


14a



14b

Con el fin de poder distinguir entre estas posibles estructuras, se realizó el espectro de protones de la banda 1, obteniéndose las mismas señales que se encuentran descritas en la bibliografía<sup>36</sup> para la 6-metil-2(1*H*)-quinolinona (5). Este compuesto se correspondería con una de las posibles estructuras representadas por 14b, en la que el grupo hidroxilo se situaría en la posición 2 y estaría en su forma tautómera de cetona, tal y como se encuentra descrito<sup>33</sup> para grupos hidroxilos situados en las posiciones 2 y 4 de sistemas de quinolina.



5

La asignación del espectro de protones obtenido sería la siguiente:

<sup>1</sup>H-RMN (MeOD)  $\delta$  2.41 s (CH<sub>3</sub>), 6.59 d (H-3, J<sub>3,4</sub> 8.4), 7.91 d (H-4), 7.24-7.46 m (H-5, H-7 y H-8).

Las dos señales que aparecen en el espectro de protones a  $\delta$  6.59 y 7.91 ppm son dos dobletes acoplados entre sí con una constante de acoplamiento de 8.4 Hz. Puesto que los hidrógenos aromáticos de un sistema de quinolina presentan desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento característicos<sup>33,34</sup>, la comparación de los anteriores valores con los descritos permite determinar que se trata de  $J_{3,4}$ , por lo que el grupo hidroxilo estaría situado en la posición 2.

El espectro de masas de la 6-metil-2(1*H*)-quinolinona (**5**) (figura 28, pág. 208) no se ha encontrado descrito en la bibliografía. En la tabla VIII (pág. 211) se recogen las asignaciones correspondientes. Se propone un esquema de fragmentaciones (esquema 3, pág. 211) que se basa en la analogía existente con las descritas<sup>32</sup> para la 2(1*H*)-quinolinona.

No se conoce si la 2(1*H*)-quinolinona ioniza en su forma hidroxílica tautómera, al igual que lo hacen las piridonas. Sin embargo, la pérdida de CO a partir del ión molecular puede tener lugar tanto desde la forma cetónica como desde la hidroxílica<sup>32</sup>, y algo similar podría ocurrirle a nuestro compuesto **5**.

La pérdida de un radical H $\cdot$  en derivados metilados de quinolina está descrita como generadora de un ión  $M^{+\cdot} - 1$  intenso cuando el grupo metilo se localiza en las posiciones 5, 6, 7 u 8, proponiéndose que previamente a esta fragmentación tiene lugar una expansión de anillo<sup>32</sup>. En nuestro caso, la pérdida de un radical H $\cdot$  podría observarse:

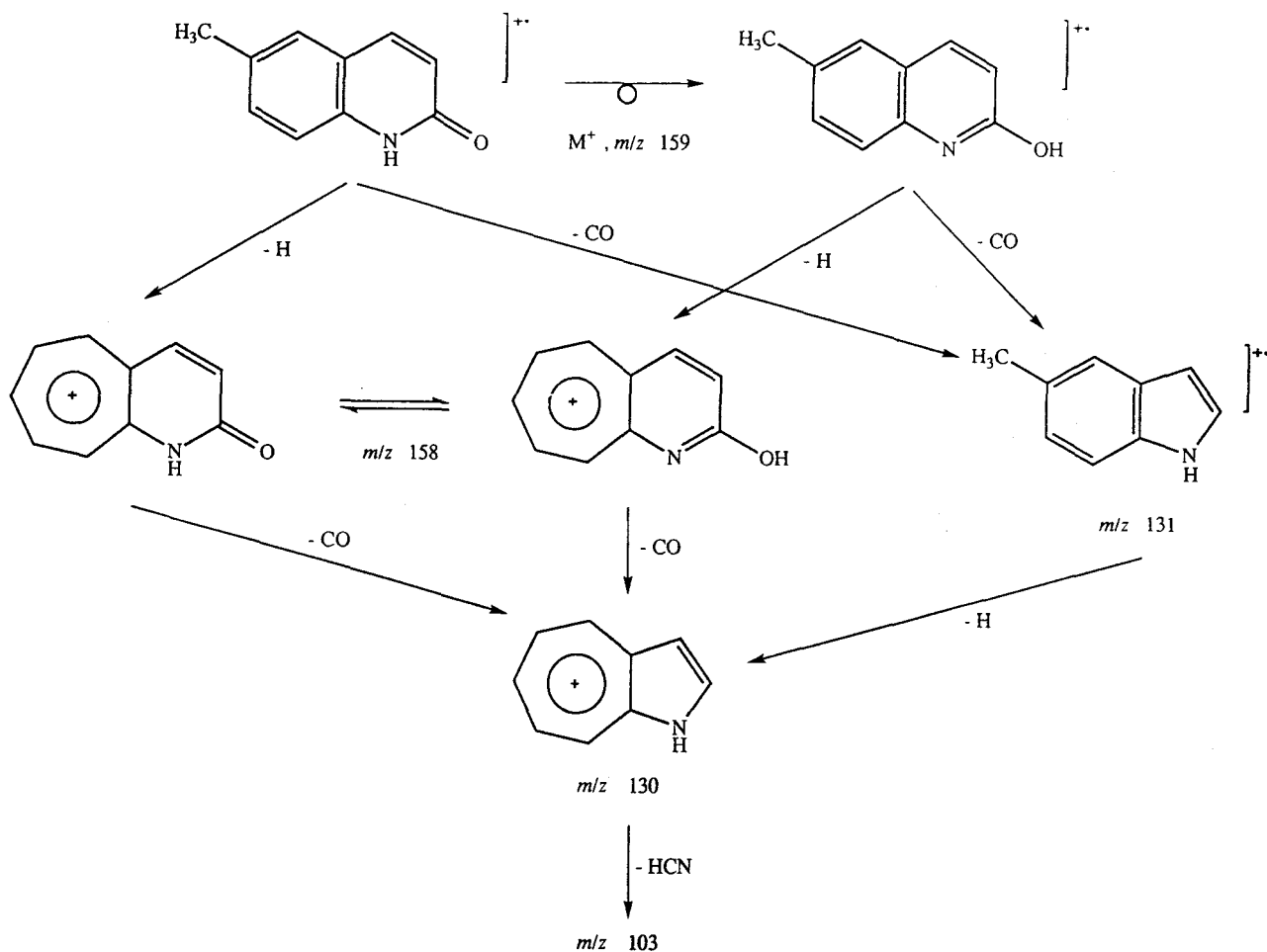
- i) desde el ión molecular, generándose el pico a  $m/z$  158, el segundo más intenso del espectro, y
- ii) desde el ión ( $M^{+\cdot} - CO$ ), generándose el pico a  $m/z$  130, de intensidad comparable al de  $m/z$  158.

Se observa también la rotura del sistema aromático de quinolina por pérdida de una molécula de ácido cianhídrico, característica que presentan este tipo de compuestos y que se ha comentado ya anteriormente.

TABLA VIII

Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 28.

m/z	Intensidad (%)	Asignación
159	100	M <sup>+</sup>
158	40	M <sup>+</sup> - H <sup>+</sup>
131	14	M <sup>+</sup> - CO
130	34	158 - CO 131 - H <sup>+</sup>
103	5	130 - HCN

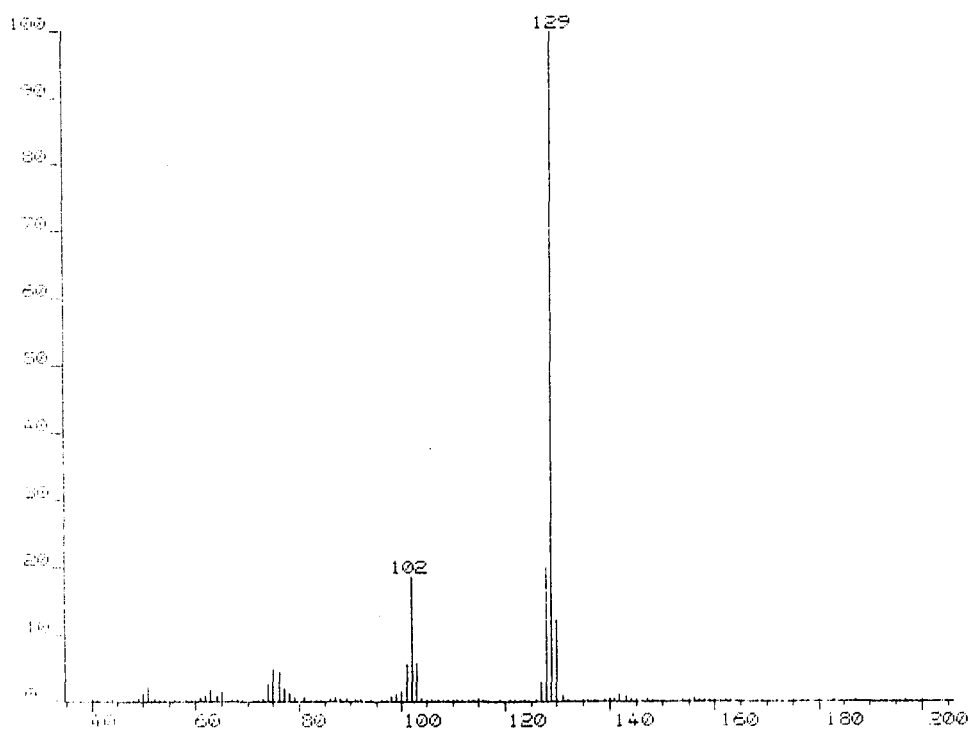
**Esquema 3.**

Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 28.

### 5.3.2.6. 8-Quinolinilcarboxaldehido (6).

La aparición del primer producto de oxidación a partir de la 8-metilquinolina de partida en la experiencia 2 se aprecia ya claramente en el cromatograma correspondiente a la muestra de 5 horas de irradiación (figura 9, pág. 179, pico C,  $t_R$  21.54). Mientras que en los cromatogramas obtenidos para las muestras de 24 y 48 horas (figuras 10 y 11, pág. 180, pico C,  $t_R$  21.54 y 21.52) este producto se mantiene como mayoritario, en los cromatogramas de la muestra de 144 horas de irradiación (figura 12, pág. 181, pico C,  $t_R$  21.58), aparece mezclado con cantidades apreciables de otros productos.

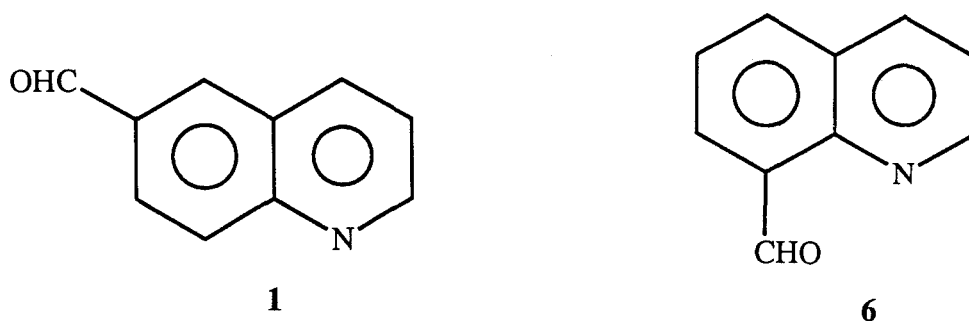
El espectro de masas obtenido para este primer producto de oxidación se muestra en la figura 29. En el cromatograma correspondiente a la banda 4 obtenida por separación de la mezcla final de reacción en c.c.f. (figura 16, pág. 184), el componente fundamental (pico C,  $t_R$  22.10) presenta este mismo espectro de masas.



**Figura 29.**

Espectro de masas correspondiente al pico C de las figuras 8 - 12 y 16.

Si, análogamente a como ocurría en la experiencia 1, sería esperable que el primer producto de oxidación formado a partir de la 8-metilquinolina inicial fuese el 8-quinolinilcarboxaldehido (6), habría que admitir que ambos isómeros, el 6- y el 8-quinolinilcarboxaldehido (1 y 6), presentan espectros de masas claramente distintos (figuras 20 y 29, pág. 192 y 212), no apareciendo pico molecular para el compuesto 6. Al no encontrarse en la literatura datos espectroscópicos para 6 con los que comparar, procedimos a la caracterización de nuestro compuesto registrando el espectro de RMN de la banda 4.



El espectro de protones obtenido se muestra en la figura 30 (pág. 215), y es acorde con la estructura del 8-quinolinilcarboxaldehido (6). La información proporcionada por este espectro es la siguiente:

Datos de  $^1\text{H-RMN}$  ( $\delta$  en ppm, J en Hz) a 200 MHz

H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	-CHO
9.11 dd	7.71 dd	8.54 dd	8.36* dd	7.82 dd	8.29* dd	11.41 s
$J_{2,3}$ 4.2	$J_{3,4}$ 8.5		$J_{5,6}$ 7.7		$J_{7,6}$ 7.2	
$J_{2,4}$ 1.8			$J_{5,7}$ 1.6			

\* Estas asignaciones pueden estar intercambiadas.

Los desplazamientos químicos, constantes de acoplamiento y multiplicidad de las señales de los hidrógenos aromáticos de las posiciones 2, 3 y 4 del sistema de quinolina son análogos a los que presentaba el 6-quinolinilcarboxaldehído (pág. 195). El hidrógeno  $H_5$  resuena a campo algo más bajo cuando el grupo aldehídico se encuentra en la posición 6 que cuando se encuentra en la posición 8, lo que es esperable debido a su mayor proximidad. Paralelamente,  $H_7$  resuena a campo más bajo en el 8-quinolinilcarboxaldehído (6) que en el 6-quinolinilcarboxaldehído (1).

Como diferencia más significativa entre ambos espectros cabe citar el desplazamiento químico de los dos hidrógenos aldehídicos. Mientras que cuando el grupo aldehído se encuentra en la posición 6 su hidrógeno resuena a 10.25 ppm, cuando se encuentra en la posición 8 lo hace a 11.41 ppm. Para comprobar que éste hidrógeno detectado a 11.41 ppm no fuese un hidrógeno unido a heteroátomo se registró nuevamente el espectro de protones añadiendo  $D_2O$  a la muestra, sin que esta señal desapareciese, lo que confirma la existencia de un grupo formilo.

Una vez establecida por RMN la estructura de este primer producto de oxidación como la correspondiente al 8-quinolinilcarboxaldehído (6), la asignación de los picos que presenta el espectro de masas recogido en la figura 29 sería la que se muestra en la tabla IX.

TABLA IX

Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 29.

m/z	Intensidad (%)	Asignación
129	100	$M^{+\cdot} - CO$
102	19	129 - HCN



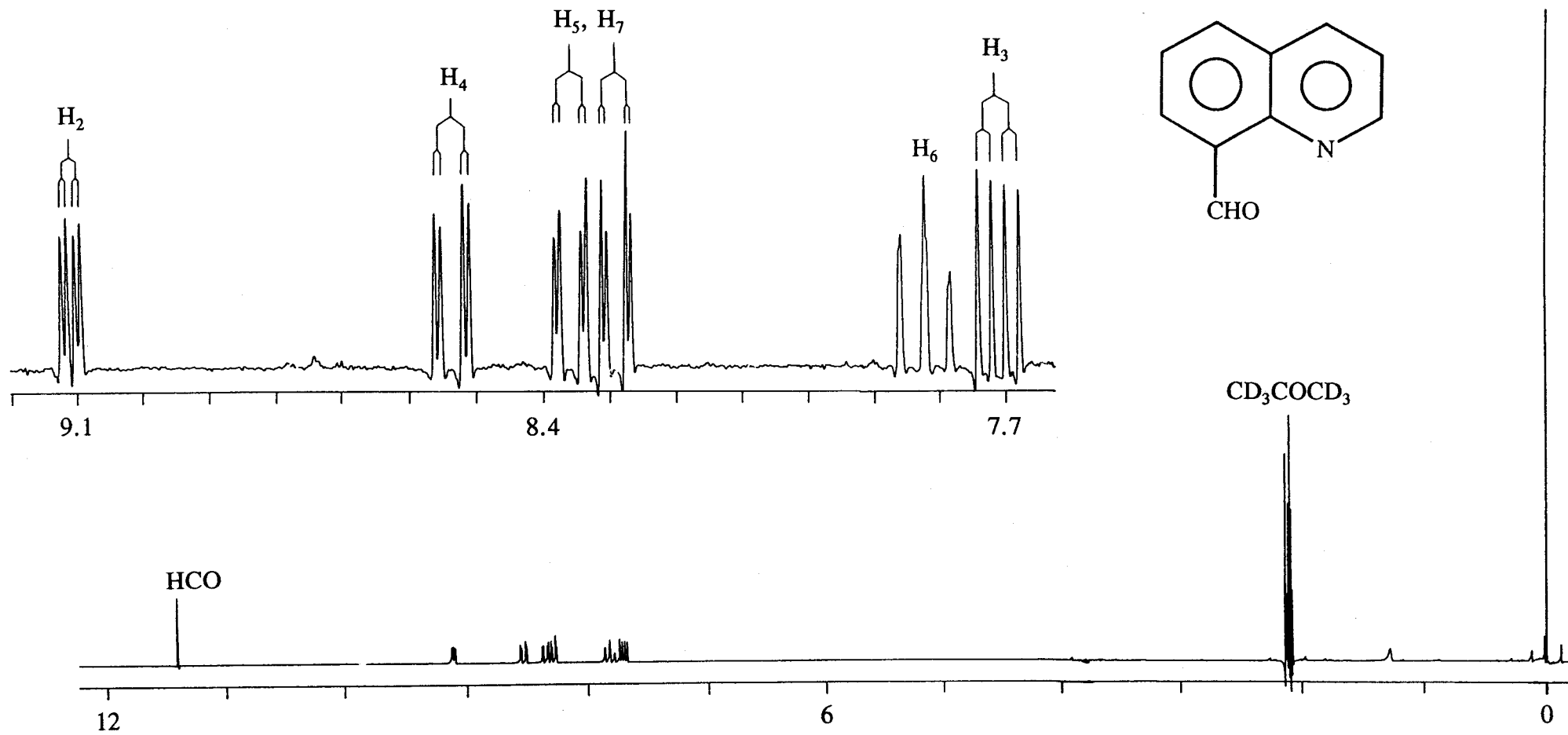


Figura 30.

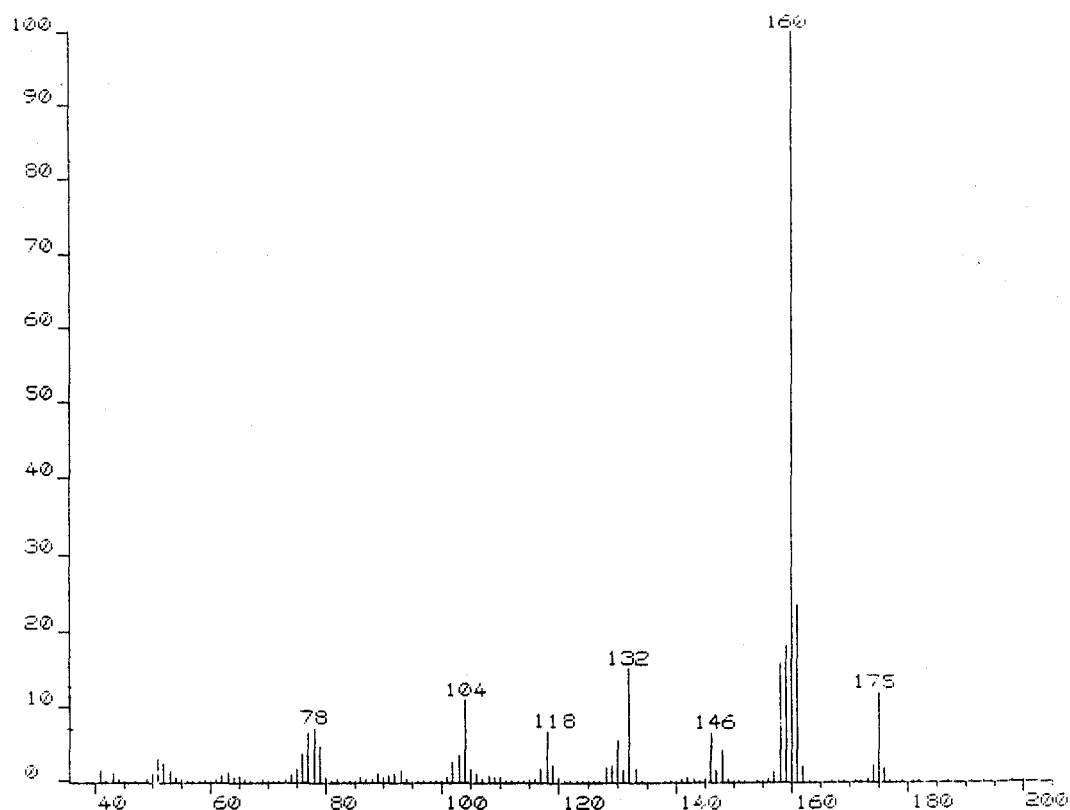
Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 200 MHz del 8-quinolinilcarboxaldehído (6) en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

Se observa una diferencia fundamental entre los espectros de masas de los dos regioisómeros, los compuestos **1** y **6**. Esta diferencia es la falta del pico molecular en el espectro del 8-quinolinilcarboxaldehído (**6**), mientras que en el caso del 6-quinolinilcarboxaldehído (**1**), el pico molecular resulta ser el pico base del espectro, siendo el pico  $M^{+} - 1$  el segundo en intensidad. Puede decirse que el 8-quinolinilcarboxaldehído (**6**) presenta un espectro de masas atípico para tratarse de un aldehído aromático. Esto podría justificarse por la proximidad del grupo aldehído al nitrógeno del sistema quinolínico.

La misma muestra estudiada por RMN se estudió también por espectrometría de masas de alta resolución. Para el pico base del espectro se encuentra una masa exacta de 129.0566 que corresponde a una composición molecular  $C_9H_7N$ , con una desviación de -9.7 ppm con respecto a la calculada para esa composición. En la zona molecular se encuentra un pequeño pico de un 1.2 % de intensidad con una masa exacta de 156.0455, al que le correspondería una composición  $C_{10}H_6ON$ , con una desviación de 3.9 ppm con respecto a la calculada. Esta señal pertenecería al ión  $M^{+} - 1$ , no localizándose ningún pico con masa exacta asignable al ión molecular.

### 5.3.2.7. Dihidroxi-8-metilquinolina (7).

En los cromatogramas correspondientes a la muestra de 144 horas de irradiación de la experiencia 2 (figura 12, pág. 181) aparece un pico cromatográfico (pico D,  $t_R$  20.38) que presenta el espectro de masas que se muestra en la figura 31. También en el cromatograma perteneciente a la banda 1 separada en c.c.f. (figura 13, pág. 183) hay un pico cromatográfico (pico D,  $t_R$  20.49) que presenta este mismo espectro de masas.



**Figura 31.**

Espectro de masas correspondiente al pico D de las figuras 12 y 13.

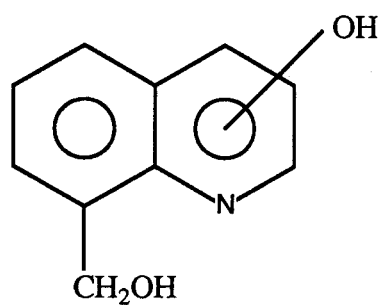
El pico que aparece a mayor relación de  $m/z$  puede ser considerado como pico molecular, por lo que el compuesto al que perteneciese este espectro de masas derivaría de la 8-metilquinolina de partida por inclusión de dos átomos de oxígeno, correspondiéndole una fórmula  $C_{10}H_9NO_2$  y una masa molecular de 175.

Las fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 31 (pág. 217) se muestran en la tabla X.

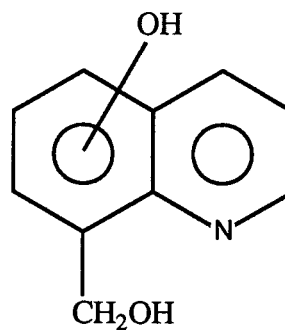
**TABLA X**  
Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 31.

m/z	Intensidad (%)	Asignación
175	13	$M^{+\cdot}$
160	100	$M^{+\cdot} - CH_3\cdot$
146	7	$M^{+\cdot} - H\cdot - CO$
132	15	160 - CO $M^{+\cdot} - H\cdot - CH_2CO$
118	7	146 - CO
104	11	132 - CO
78	7	104 - $C_2H_2$

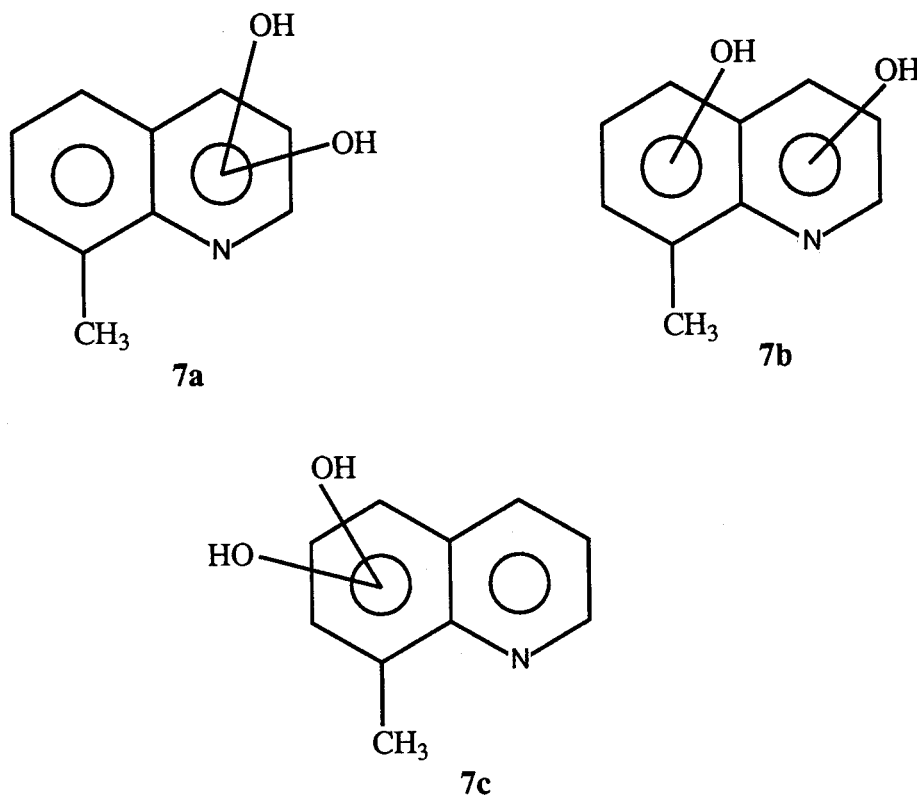
Para las anteriores fórmula ( $C_{10}H_9NO_2$ ) y masa molecular (175) pueden existir diversas posibles estructuras:



15a



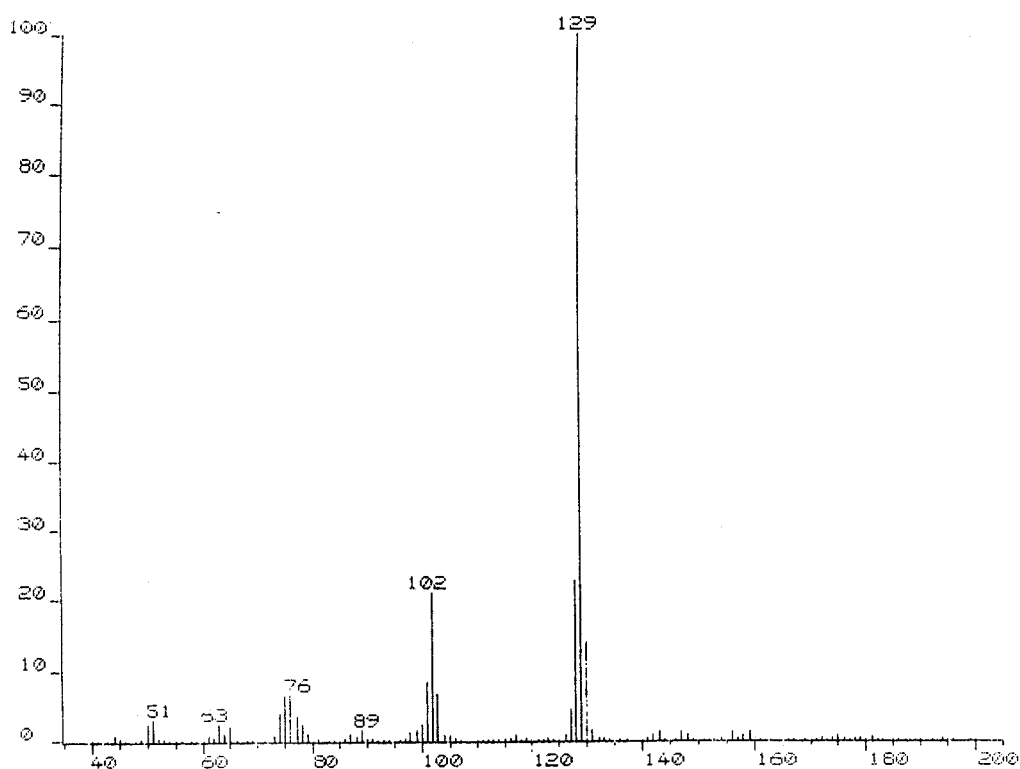
15b



La presencia como sustituyente de un grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$  en nuestro compuesto, tal y como aparece en **15a** y **15b**, se puede descartar debido a la existencia de la fragmentación primaria  $\text{M}^{+\cdot} - \text{CH}_3\cdot$  (tabla X, pág. 218). Esta fragmentación no se produce, según lo descrito en la bibliografía<sup>37</sup>, para estructuras de tipo alcohol bencílico, tales como **15a** y **15b**. Se puede concluir que nuestro compuesto sería una dihidroxi-8-metilquinolina, correspondiéndole alguna de las estructuras representadas por **7a**, **7b** o **7c**, no pudiendo con los datos disponibles determinar la posición de los grupos hidroxilos. Las fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 31, recogidas en la tabla X (pág. 218), son acordes con una estructura de dihidroxi-8-metilquinolina.

### 5.3.2.8. Acido 8-quinolinilcarboxílico (8).

El compuesto que origina el pico cromatográfico E ( $t_R$  26.23) en el cromatograma perteneciente a la muestra de 144 horas de irradiación de la experiencia 2 (figura 12, pág. 181), comienza ya a verse a partir de las 48 horas de irradiación (figura 11, pág. 180, pico E,  $t_R$  26.11), y presenta el espectro de masas de la figura 32.



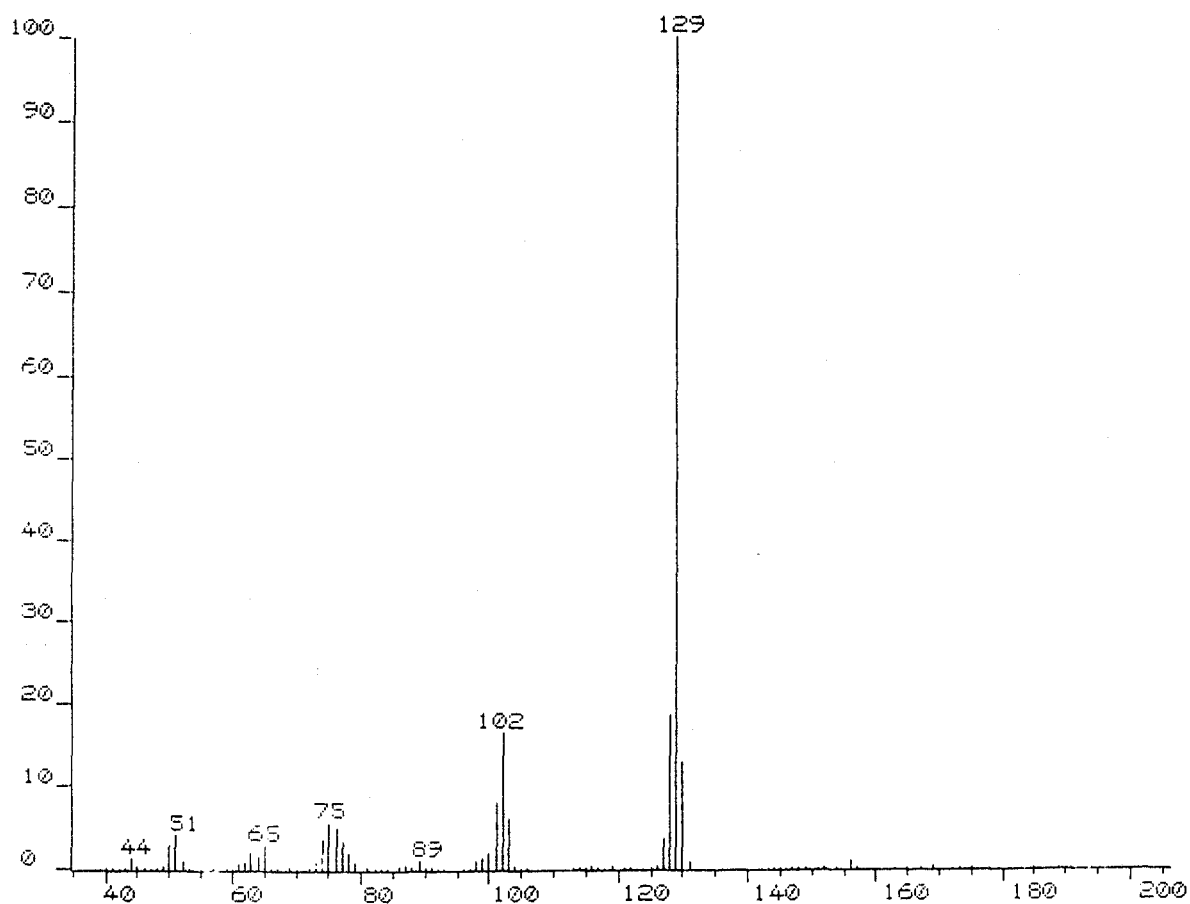
**Figura 32.**

Espectro de masas correspondiente al pico E de la figura 12.

Este espectro de masas resulta muy similar al obtenido para el 8-quinolinilcarboxaldehído (6) (figura 29, pág. 212), aun tratándose de compuestos distintos tal y como se aprecia claramente en cromatografía (figura 12, pág. 181, picos C y E). Este hecho nos hizo pensar que el espectro de masas de la figura 32 pudiese pertenecer al ácido 8-quinolinilcarboxílico (8), que al igual que el compuesto 6 no

presentase pico molecular.

El ácido 8-quinolinilcarboxílico (8) es un compuesto comercial. Una muestra del mismo se estudió por CG/EM en las mismas condiciones cromatográficas utilizadas para el estudio de las muestras de la experiencia 2. El pico cromatográfico correspondiente a la muestra comercial se obtuvo a un  $t_R$  de 26.21, y presentó el espectro de masas recogido en la figura 33. El pico cromatográfico E de la figura 12 (pág. 181) perteneciente a nuestro compuesto se obtiene en la muestra de 144 horas de irradiación a un  $t_R$  de 26.19. Todos estos datos confirman a nuestro compuesto como el ácido 8-quinolinilcarboxílico (8).



**Figura 33.**

Espectro de masas obtenido de una muestra comercial del ácido 8-quinolinilcarboxílico.

En la tabla XI se muestra la asignación del espectro de masas de la figura 32 (pág. 220).

**TABLA XI**  
Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 32.

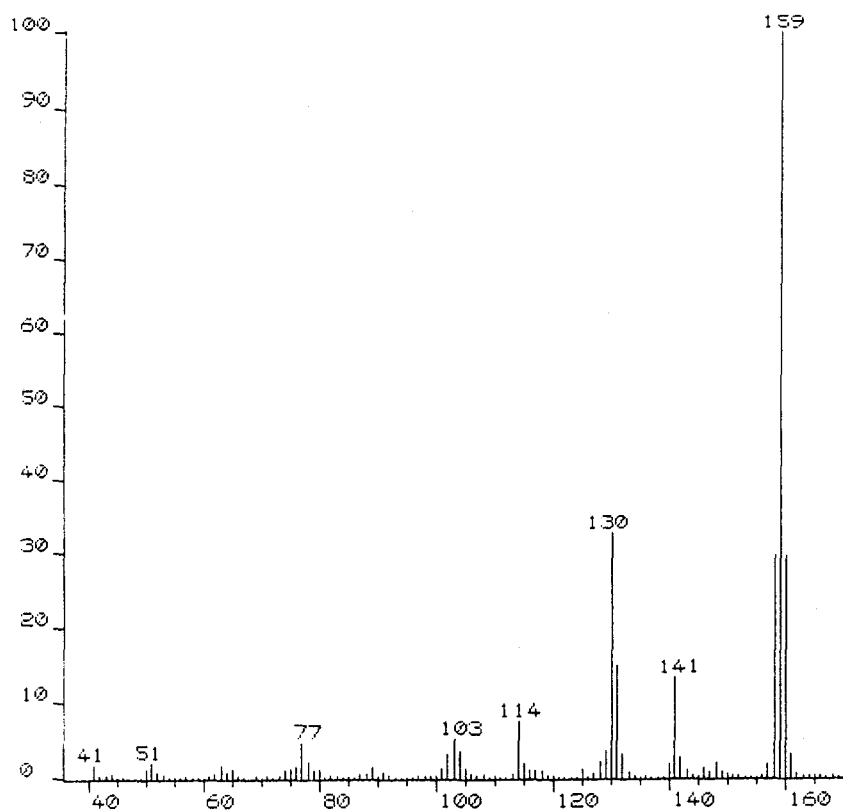
<b>m/z</b>	<b>Intensidad (%)</b>	<b>Asignación</b>
129	100	$M^{+\cdot} - CO_2$
102	21	129 - HCN

Mientras que en el caso del compuesto 8 el pico a  $m/z$  129 proviene de la fragmentación  $M^{+\cdot} - CO_2$ , en el caso del compuesto 6 este pico provendría de la fragmentación  $M^{+\cdot} - CO$ . En ambos casos a este pico le correspondería la estructura propuesta en el esquema 1 (pág. 194), al igual que al pico de  $m/z$  102.



### 5.3.2.9. Hidroxi-8-metilquinolina (9).

En la muestra correspondiente a las 144 horas de irradiación (figura 12, pág. 181) se aprecia un pico cromatográfico (pico F,  $t_R$  24.28) perteneciente a un compuesto que presenta el espectro de masas que aparece en la figura 34. Este mismo espectro de masas lo presenta también el segundo producto en importancia de la banda 1 separada en c.c.f. (pico cromatográfico F,  $t_R$  25.13, figura 13, pág. 183).

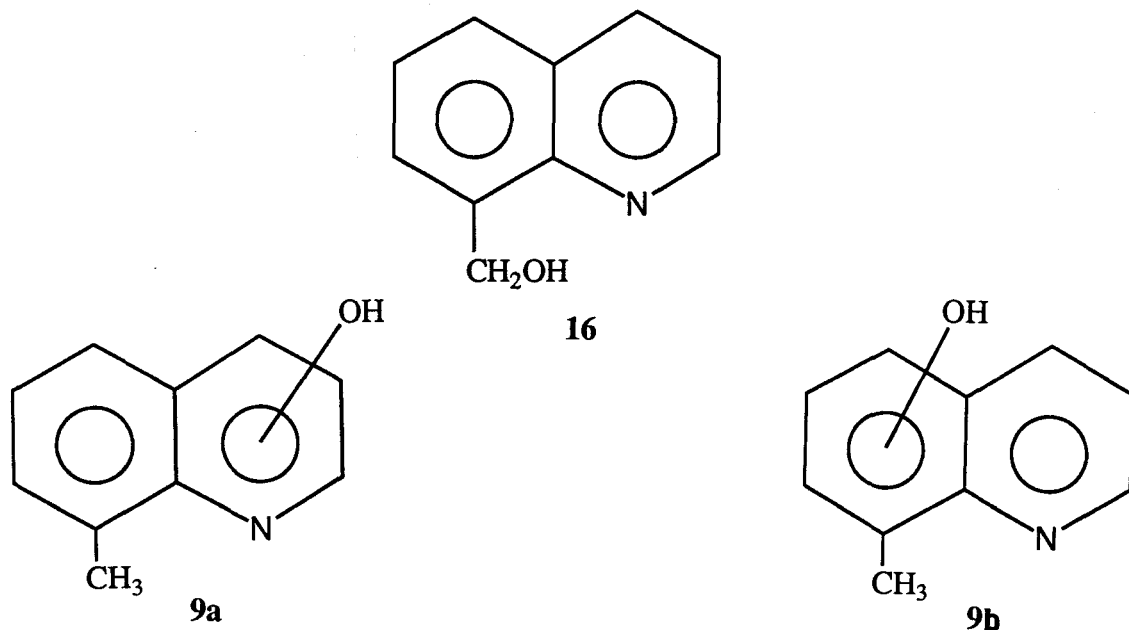


**Figura 34.**

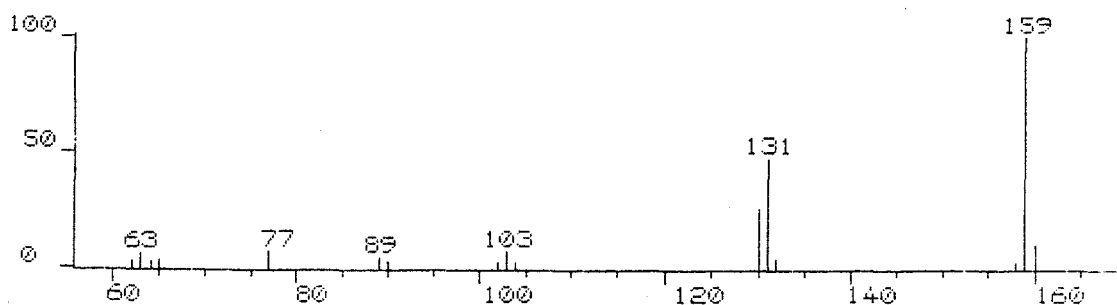
Espectro de masas correspondiente al pico F de las figuras 12 y 13.

El pico base del espectro, tomado como pico molecular, nos indicaría una masa molecular de 159 para el compuesto de que se trate. Existirían dos posibles tipos de productos de oxidación que podrían derivarse de la 8-metilquinolina de partida y a los que

les correspondería esta masa molecular, representados por las estructuras 16, 9a y 9b:



El espectro de masas de 16 (8-hidroximetilenquinolina) se encontró disponible en la bibliografía, y se muestra en la figura 35.



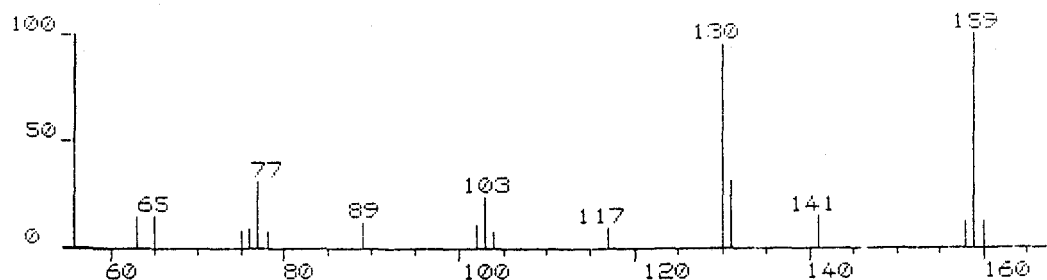
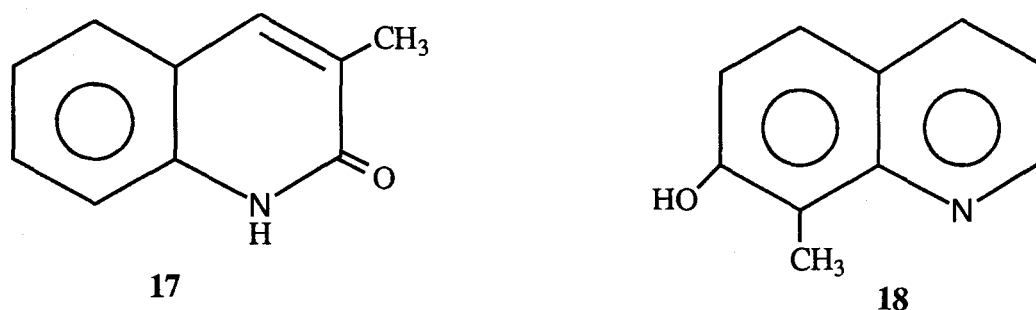
**Figura 35.**

Espectro de masas almacenado en la memoria de librería del aparato para la 8-hidroximetilenquinolina (16).

Aunque los espectros de masas de las figuras 34 (pág. 223) y 35 muestran semejanzas, es evidente la ausencia en el segundo de ellos del pico a  $m/z$  141, que corresponde a la fragmentación  $M^{+} - H_2O$ , además de las diferentes intensidades de los

picos a  $m/z$  131 y 130.

En la literatura no se han encontrado datos de espectrometría de masas de ningún derivado hidroxilado de la 8-metilquinolina. Sí se ha encontrado un espectro de masas de un derivado hidroxilado de otra metilquinolina, la 3-metil-2(1*H*)-quinolinona (17) (figura 36), que presenta el pico a  $m/z$  141. Debido a la evidente similitud que existe entre este último espectro de masas (figura 36) y el espectro de masas de nuestro compuesto (figura 34, pág. 223), es lógico pensar que ambos productos sean isómeros. Puesto que en 17 los grupos metilo e hidroxilo en su forma tautomérica cetónica se encuentran sobre carbonos contiguos, algo similar podría ocurrir en nuestro compuesto, por lo que sería posible proponer la estructura de 7-hidroxi-8-metilquinolina (18). No obstante, disponiendo como único dato estructural del espectro de masas no puede confirmarse la sustitución.



**Figura 36.**

Espectro de masas almacenado en la memoria de librería del aparato para la 3-metil-2(1*H*)-quinolinona (17).

Las fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 34 (pág. 223), recogidas en la tabla XII, son compatibles con la estructura 18.

TABLA XII

Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 34.

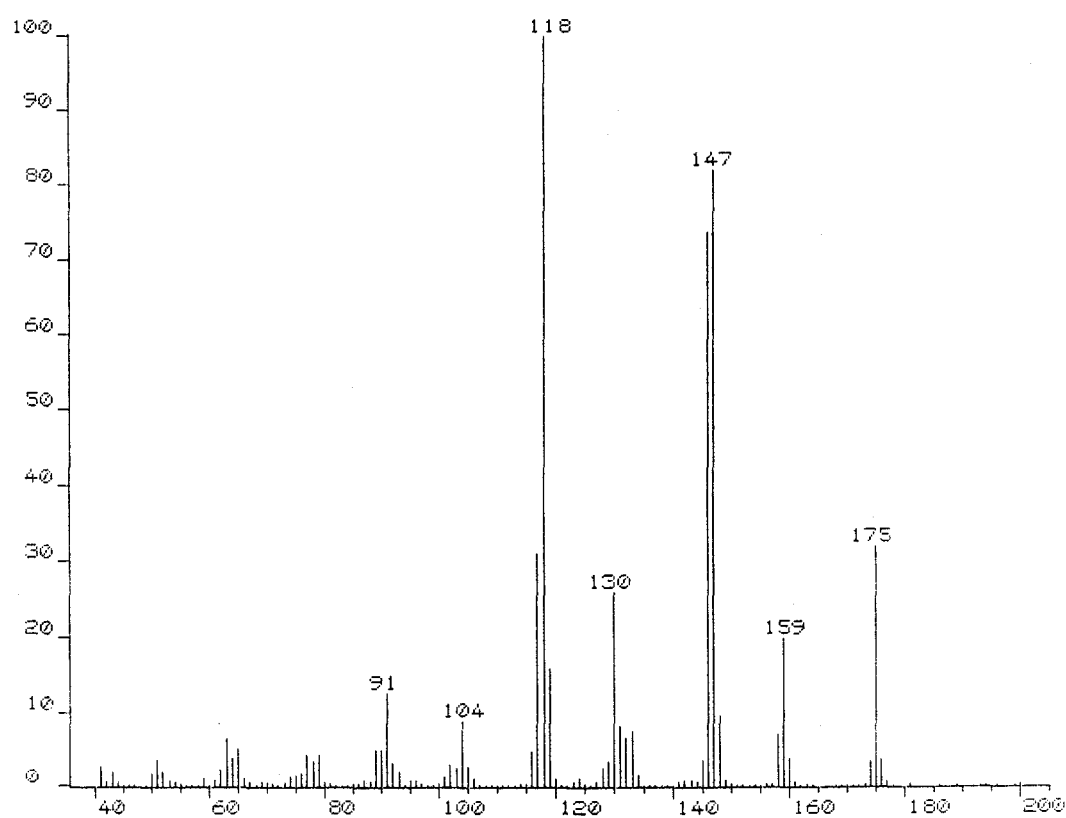
m/z	Intensidad (%)	Asignación
159	100	M <sup>+</sup>
158	30	M <sup>+</sup> - H <sup>·</sup>
141	14	M <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O
131	15	M <sup>+</sup> - CO
130	33	158 - CO
114	8	141 - HCN
103	5	130 - HCN

La pérdida de monóxido de carbono, que en nuestro caso tiene lugar tanto desde el pico molecular como desde el pico M<sup>+</sup> - 1, se ha descrito ya como característica de hidroxiquinolinas<sup>32</sup>.

También se observa la pérdida de una molécula de ácido cianhídrico, típica de sistemas de quinolina<sup>32</sup>, desde los iones M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O y M<sup>+</sup> - H<sup>·</sup> - CO.

### 5.3.2.10. Dihidroxi-8-metilquinolina (10).

Tanto en el cromatograma perteneciente a la muestra de 144 horas de irradiación de la experiencia 2 (figura 12, pág. 181, pico G,  $t_R$  23.12) como en el perteneciente a la banda 2 separada en c.c.f. (figura 14, pág. 183, pico G,  $t_R$  23.29), aparece un compuesto que presenta el espectro de masas de la figura 37.

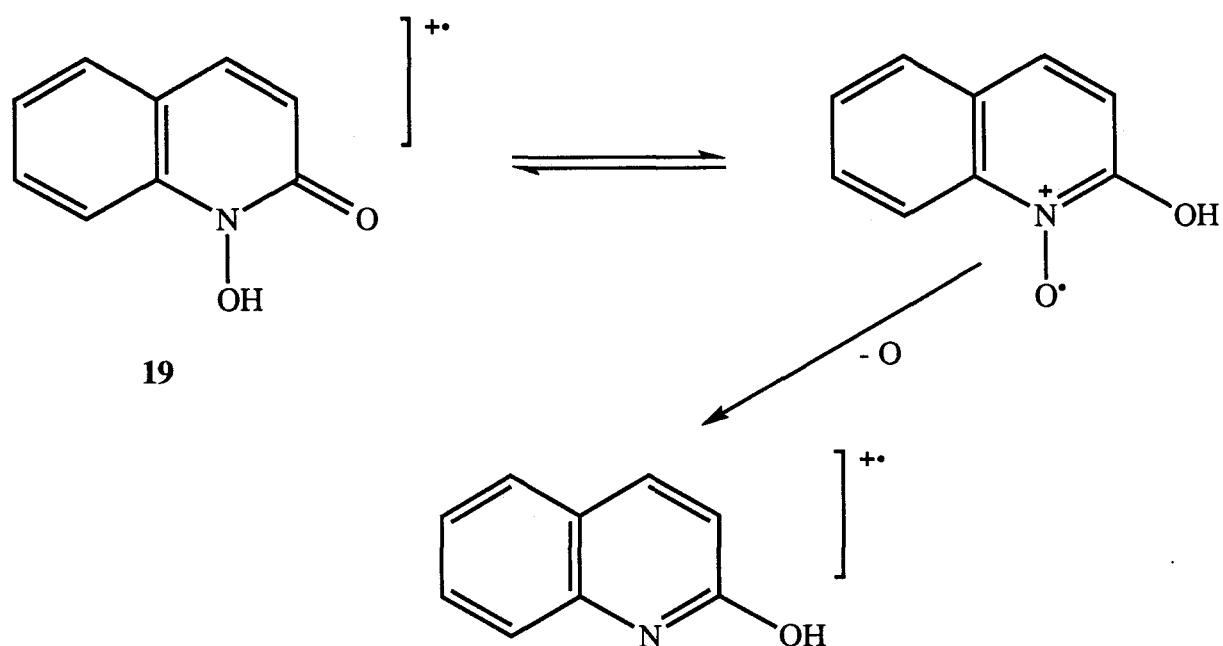


**Figura 37.**

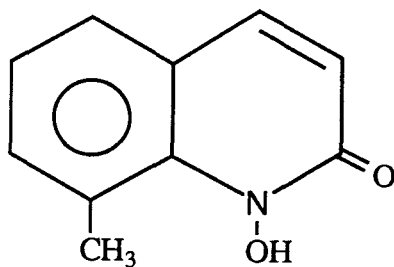
Espectro de masas correspondiente al pico G de las figuras 12 y 14.

Si el pico que aparece a  $m/z$  175 es tomado como pico molecular, este compuesto resultaría ser un isómero del representado por el pico cromatográfico D en las figuras 12 y 13 (ver pág. 217). Le correspondería la misma fórmula  $C_{10}H_9NO_2$  que a aquél y se derivaría también de la inclusión de dos átomos de oxígeno en la 8-metilquinolina inicial.

Salvo la coincidencia del pico molecular, los espectros de masas de ambos compuestos (figuras 31 y 37, pág. 217 y 227) son distintos. Para el compuesto que nos ocupa, el segundo pico en relación  $m/z$  después del molecular presenta con éste una diferencia de 16 unidades, por lo que correspondería a una fragmentación  $M^{+\cdot} - O$ . Se encuentra descrito en la bibliografía<sup>32</sup> un derivado dihidroxilado de quinolina que presenta esta fragmentación: la N-hidroxi-2(1H)-quinolinona (19). La pérdida de un oxígeno tiene lugar térmicamente a partir de una forma tautómera:



En nuestro caso, el compuesto en cuestión podría ser la N-hidroxi-8-metil-2(1H)-quinolinona (20).



20

Las fragmentaciones observadas en el espectro de masas de la figura 37 se muestran en la tabla XIII. Estas fragmentaciones serían compatibles con una estructura como la de 20, y estarían a su vez de acuerdo con las fragmentaciones típicas ya comentadas de derivados hidroxilados de quinolina<sup>32</sup>.

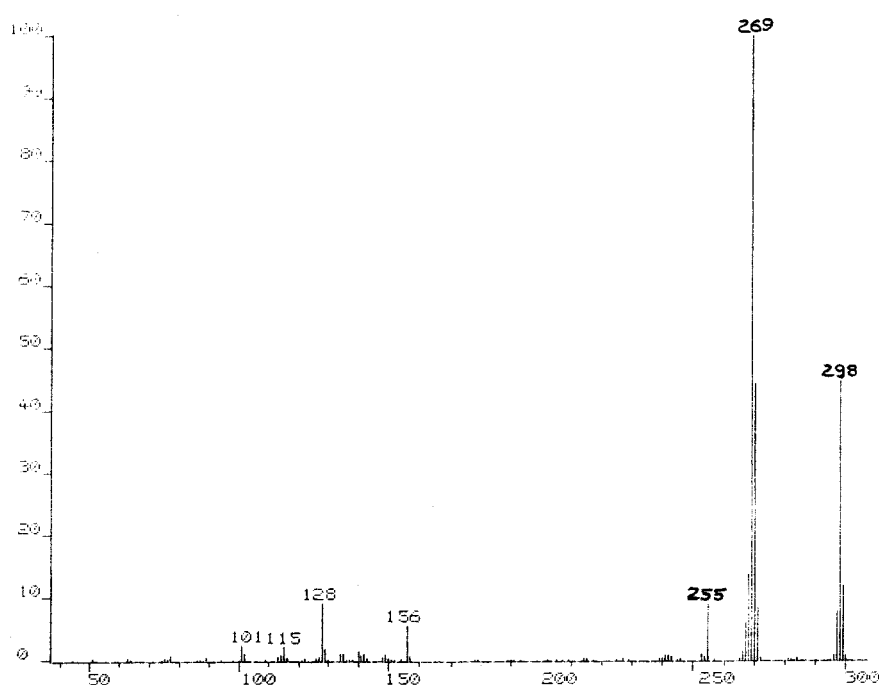
TABLA XIII

Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 37.

m/z	Intensidad (%)	Asignación
175	32	M <sup>+</sup>
159	20	M <sup>+</sup> - O
147	81	M <sup>+</sup> - CO
146	74	M <sup>+</sup> - H' - CO
130	26	159 - H' - CO
118	100	146 - CO
104	9	130 - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
91	13	118 - HCN

### 5.3.2.11. 8-Metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11).

El estudio mediante la técnica combinada de CG/EM de la banda 3 separada en c.c.f. a partir de la mezcla final de reacción de la experiencia 2 (figura 15, pág. 184) mostró la presencia en esta banda de un solo producto (pico cromatográfico H,  $t_R$  33.48). Este producto presentó el espectro de masas de la figura 38.



**Figura 38.**

Espectro de masas correspondiente al pico H de la figura 15.

El pico que aparece en el espectro de masas a mayor relación  $m/z$  puede ser considerado como pico molecular, por lo que al compuesto en cuestión le correspondería una masa molecular de 298. Esta elevada masa molecular hace pensar en algún posible dímero derivado de la 8-metilquinolina de partida. Se realizó también el estudio de esta banda 3 por espectrometría de masas de alta resolución, con los resultados que aparecen en la tabla XIV (pág. 231).

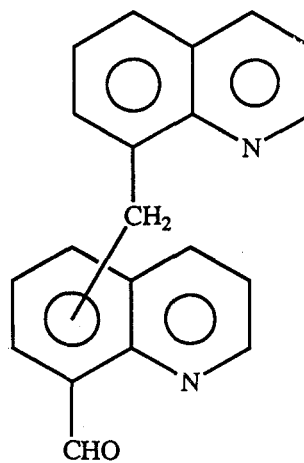
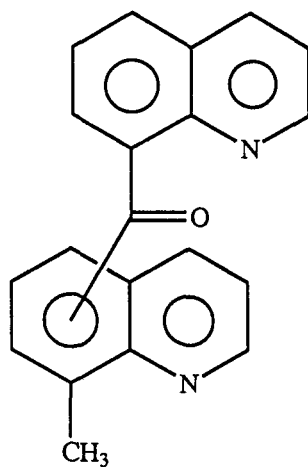
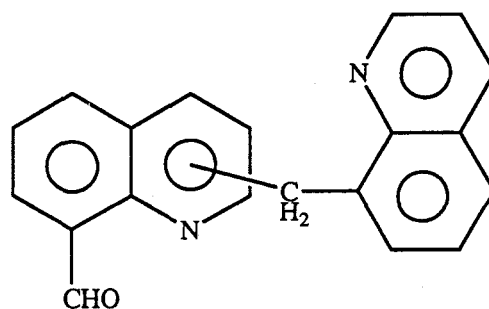
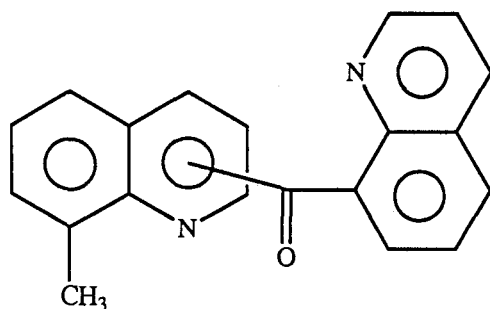


TABLA XIV

Composición y masa encontrada para el ión  $M^{++}$   
con expresión de la desviación por EI-HR.

Composición	Masa encontrada	Desviación (ppm)	Intensidad (%)
$C_{20}H_{14}ON_2$	298.1100	- 2.0	68.6

Para esta fórmula molecular se proponen como más probables las siguientes estructuras:



Para diferenciar entre las estructuras anteriores se realizó un estudio por RMN de la muestra:

El espectro de protones obtenido se recoge en la figura 39 (pág. 233). La asignación de este espectro y los datos de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento se muestran en la tabla XV (pág. 234).

Según se aprecia en la figura 39 (pág. 233), a 2.16 ppm aparece una señal singlete asignable a un grupo metilo. Así mismo, el barrido realizado se extendió hasta 15 ppm, sin encontrarse ninguna señal asignable a hidrógenos de grupos aldehído o ácido. Estos datos nos permitieron descartar las estructuras 23 y 24. Las señales que aparecen en la zona comprendida entre 7.3 y 8.8 ppm son asignables a 11 hidrógenos aromáticos.

La aplicación de la técnica de correlación homonuclear COSY al espectro de protones obtenido nos permitió la asignación de las señales de los hidrógenos aromáticos. En la figura 40 (pág. 235) se muestra el espectro obtenido mediante esta técnica para la zona que va desde 7.3 a 8.8 ppm, en la que resuenan todos los hidrógenos aromáticos. Las figuras 41 y 42 (pág. 236 y 237) muestran ampliaciones de esta zona.

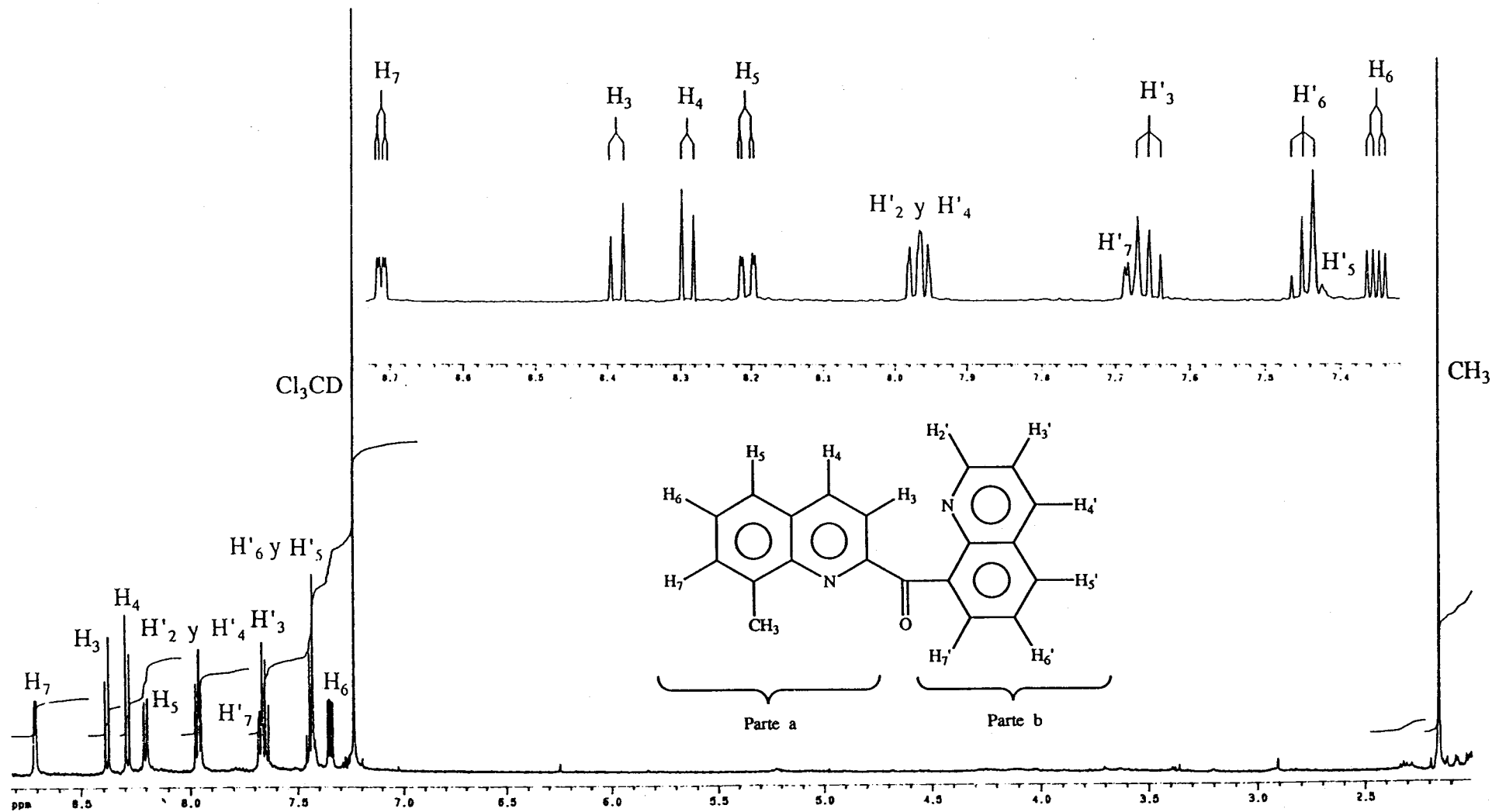
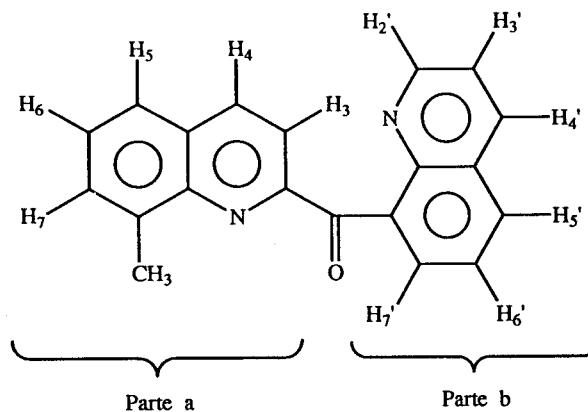


Figura 39.

Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  a 500 MHz de la 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11) en  $\text{Cl}_3\text{CD}$ .

TABLA XV

Datos de  $^1\text{H-RMN}$  ( $\delta$  en ppm, J en Hz) de la 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11) a 500 MHz.



Parte a					
H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	-CH <sub>3</sub>
8.39 d J <sub>3,4</sub> 8.5	8.29 d	8.21 dd J <sub>5,6</sub> 8.3; J <sub>5,7</sub> 1.8	7.35 dd J <sub>6,7</sub> 4.2	8.71 dd	2.16 s
Parte b					
H-2' y H-4'	H-3'	H-5'	H-6'	H-7'	
7.97 dd y 7.96 dd J <sub>2,4</sub> ~ 0	7.65* t J <sub>3,2</sub> = J <sub>3,4</sub> = 7.6	7.41 - 7.44 m	7.44* t J <sub>6,5</sub> = J <sub>6,7</sub> = 7.2	7.67 dd J <sub>7,5</sub> 2.3	

\* Estas asignaciones pueden estar intercambiadas.

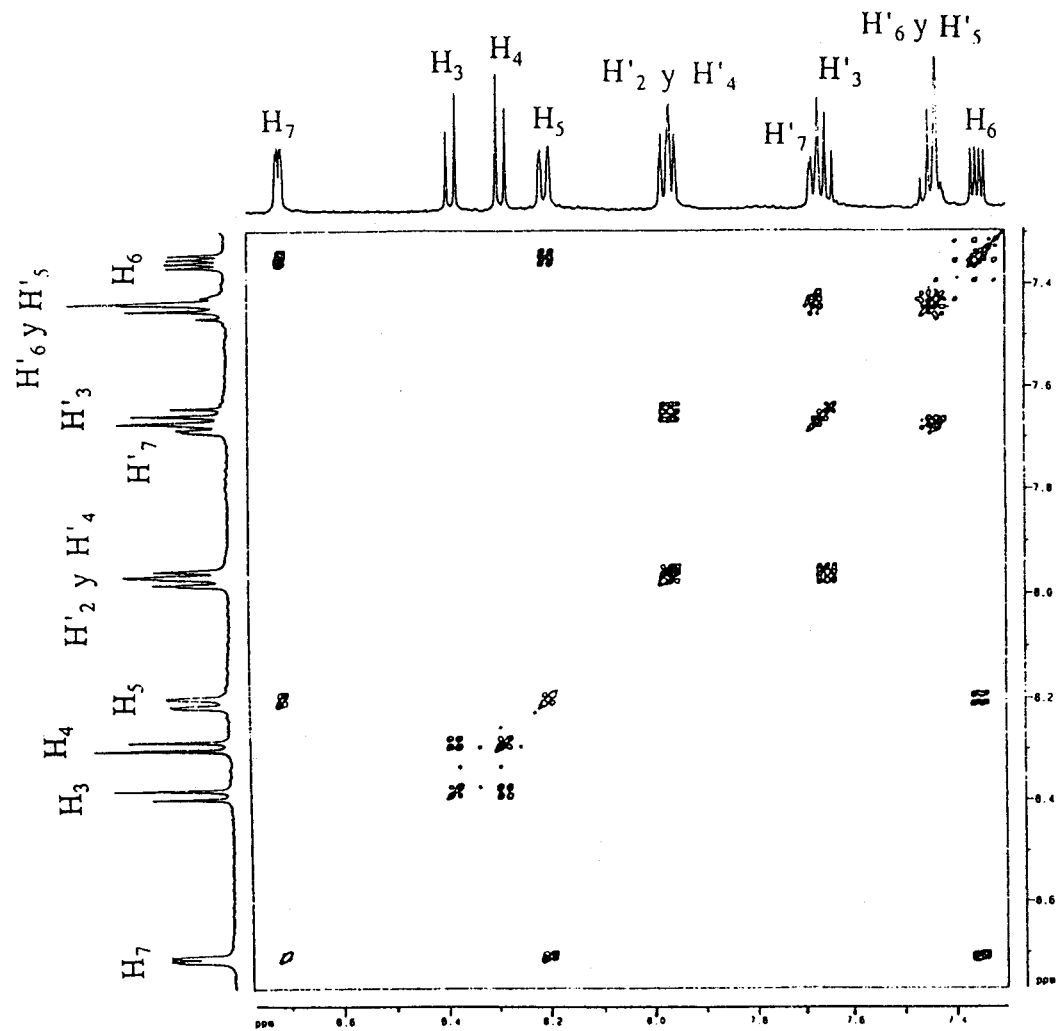
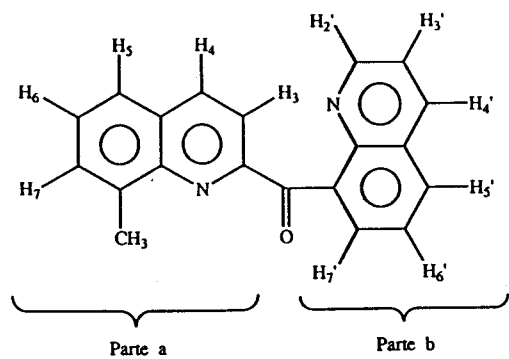


Figura 40.

Espectro COSY de protones a 500 MHz de la 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11) en Cl<sub>3</sub>CD.

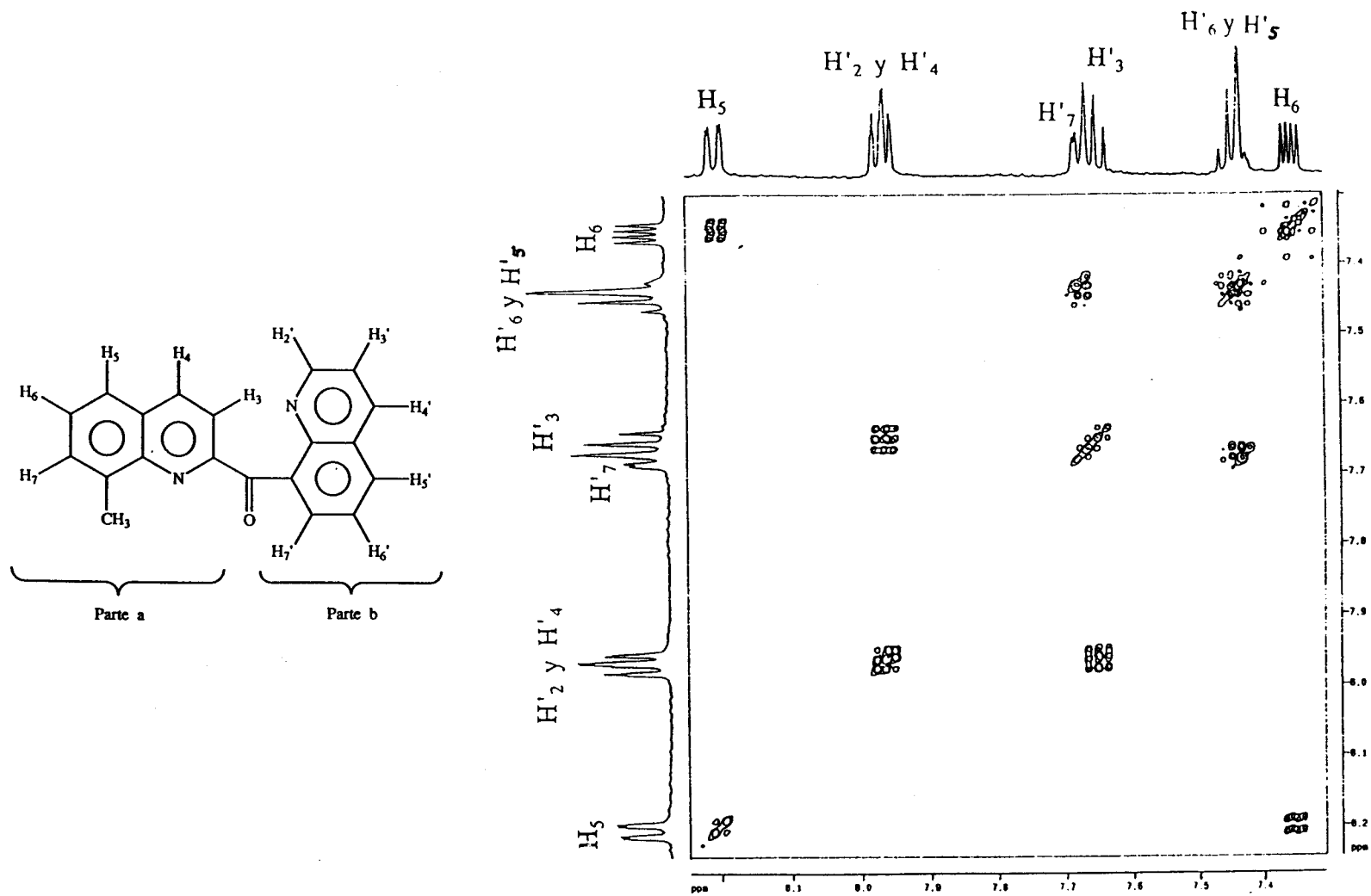


Figura 41.

Espectro COSY de protones a 500 MHz de la 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11) en  $\text{Cl}_3\text{CD}$ . Ampliación.

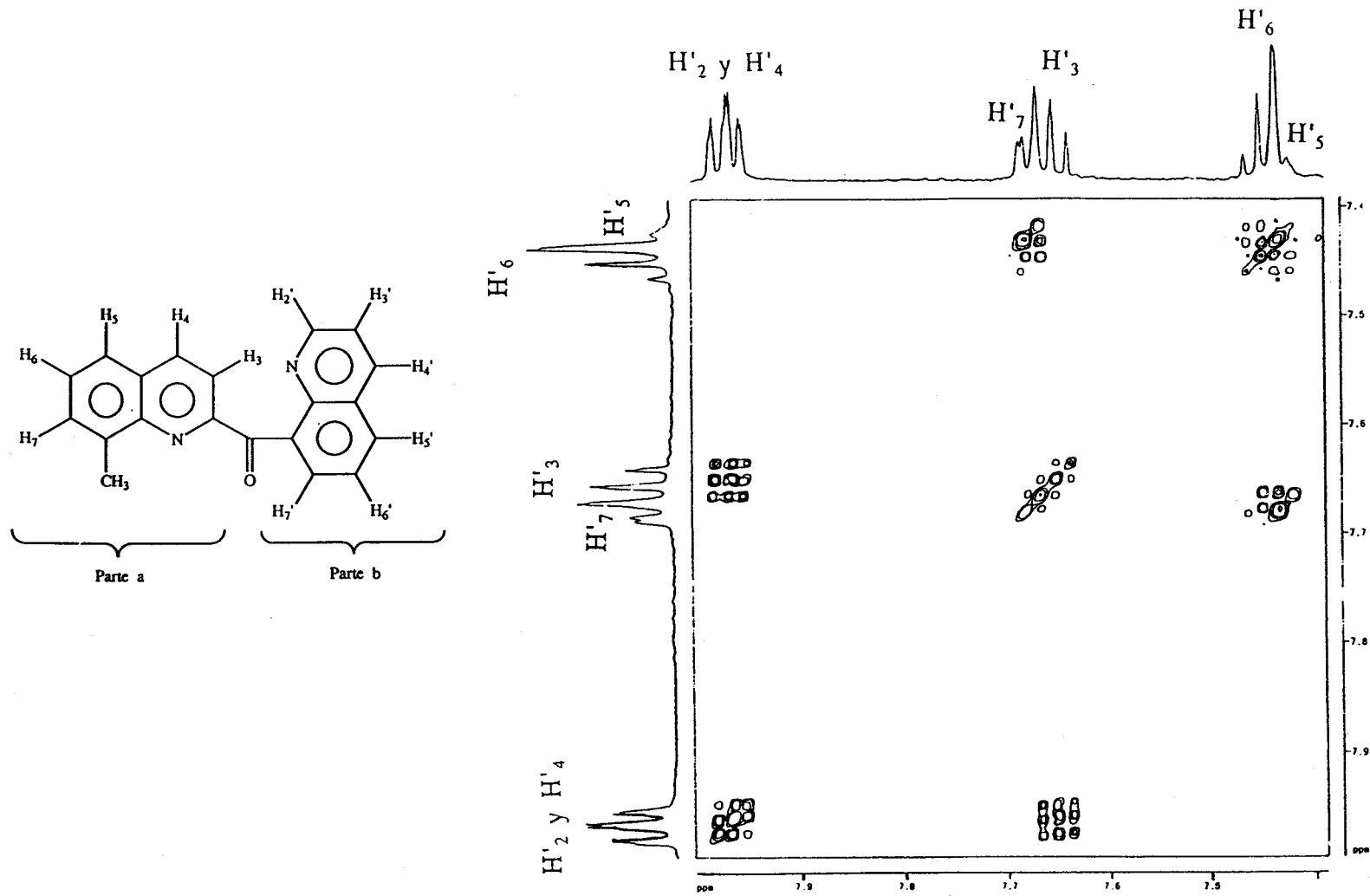


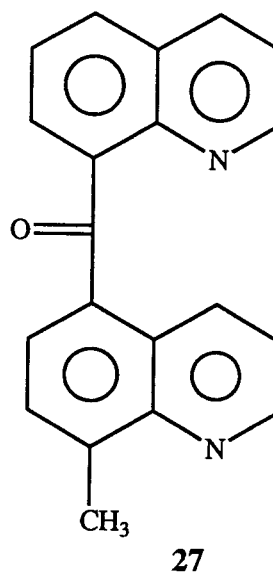
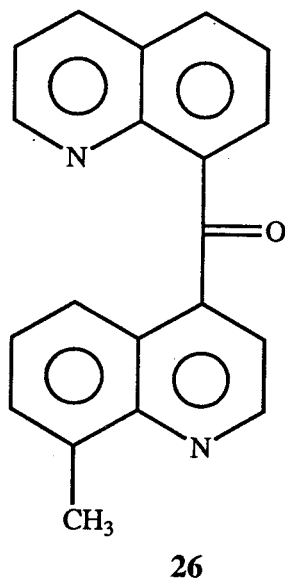
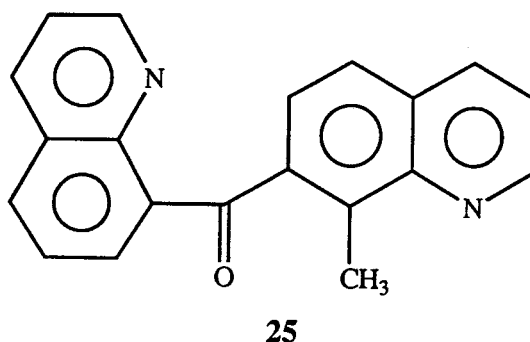
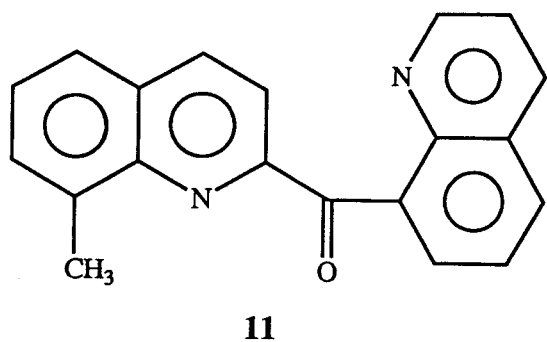
Figura 42.

Espectro COSY de protones a 500 MHz de la 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11) en Cl<sub>3</sub>CD. Ampliación.

El estudio de estos espectros nos permite distinguir tres sistemas de espín en nuestro compuesto:

- i) uno formado por dos hidrógenos,
- ii) otro formado por tres hidrógenos y
- iii) un tercero formado por seis hidrógenos.

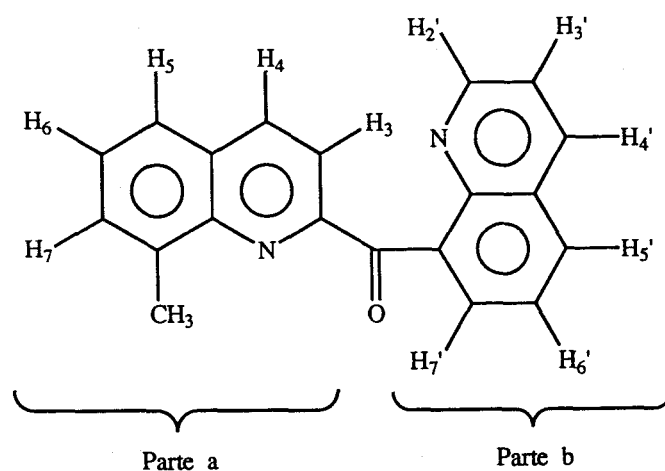
Esto nos llevaría en principio a cuatro posibles modos de sustitución:





El espectro de carbono (figuras 43 y 44, pág. 240 y 241) permite distinguir entre las anteriores estructuras. El valor descrito en la bibliografía<sup>34</sup> para el desplazamiento químico del carbono de la posición 2 de la quinolina, que resulta ser el que resuena a campo más bajo, es de 150 ppm. En nuestro caso, de los dos carbonos que aparecen más a la izquierda del espectro en la zona de carbonos aromáticos, a 152.8 y 150.1 ppm, el primero de ellos resulta ser un carbono cuaternario, indicando que la sustitución ha tenido lugar en la posición 2.

Por tanto, la estructura más probable para el compuesto que se separa en la banda 3 de esta experiencia 2 parece la de la 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11).



11

La asignación del espectro de protones es compatible con la estructura 11. Los dos hidrógenos que forman uno de los sistemas de espín serían  $H_3$  y  $H_4$  (figuras 39 y 40, pág. 233 y 235), apareciendo probablemente  $H_3$  a campo algo más bajo que  $H_4$  debido a la proximidad del grupo ceto.

Los tres hidrógenos que forman otro de los sistemas de espín serían  $H_5$ ,  $H_6$  y  $H_7$  (figuras 39 y 40, pág. 233 y 235). La distinción entre  $H_5$  y  $H_7$  se realiza en base a la menor constante de acoplamiento existente entre  $H_6$  y  $H_7$  (4.2 Hz) con respecto a la existente entre  $H_5$  y  $H_6$  (8.3 Hz), según lo descrito en la bibliografía<sup>34</sup>.



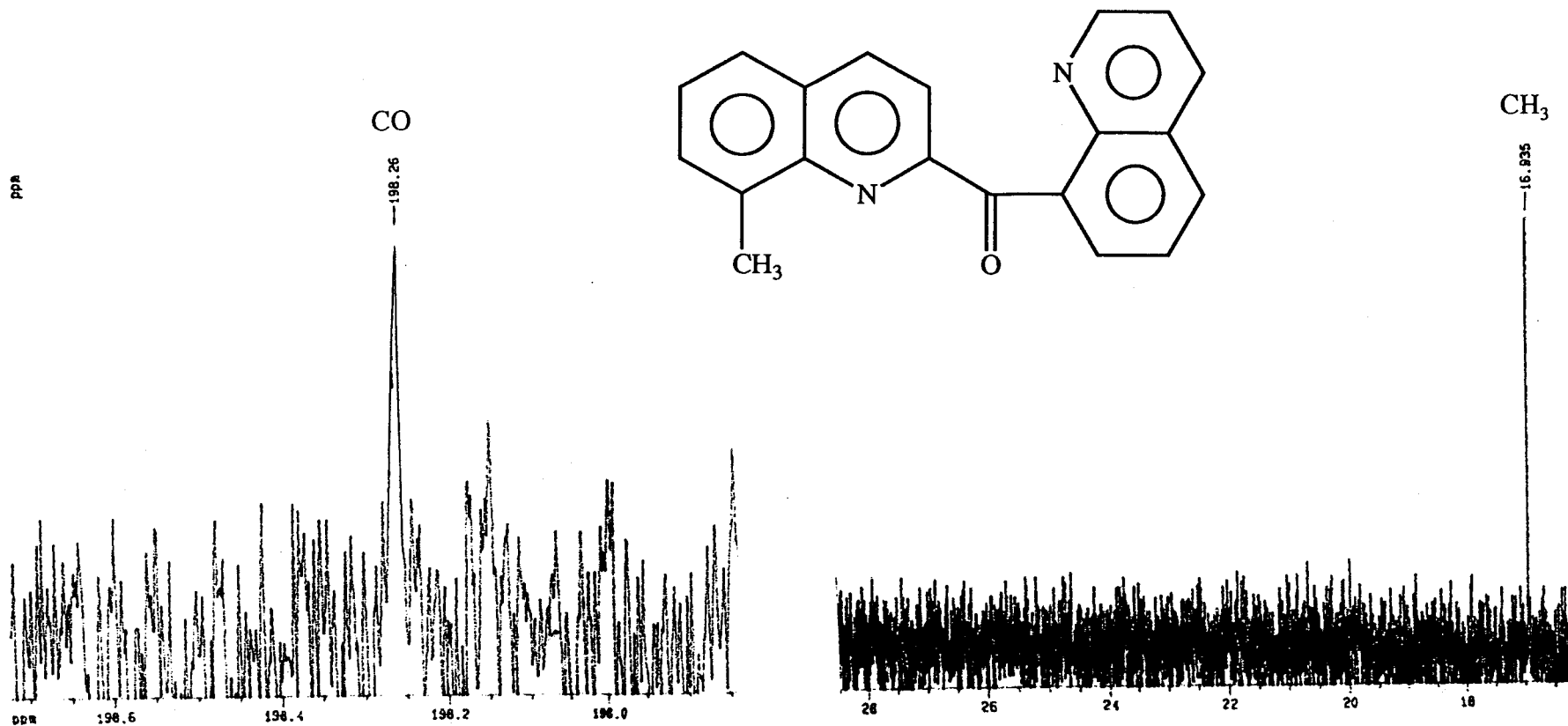


Figura 44.

Espectro de carbono 125.7 a MHz de la 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11) en Cl<sub>3</sub>CD. Zonas de grupos metilo y carbonilo.

El tercer sistema de espin sería el formado por los 6 hidrógenos aromáticos del otro sistema de quinolina nombrado como parte b. En las figuras 40 a 42 (pág. 235-237) se aprecia el acoplamiento existente entre H<sub>2</sub>' , H<sub>3</sub>' y H<sub>4</sub>' . En estas mismas figuras se pueden observar también los acoplamientos que se dan entre H<sub>5</sub>' , H<sub>6</sub>' y H<sub>7</sub>' , resonando probablemente H<sub>7</sub>' a campo más bajo que los otros dos debido a la proximidad del grupo carbonilo cetónico.

El espectro de carbono registrado se muestra en las figuras 43 y 44 (pág. 240 y 241). Las señales encontradas son las siguientes:

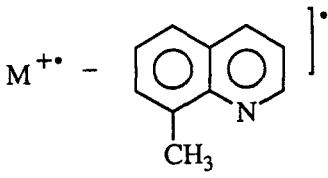
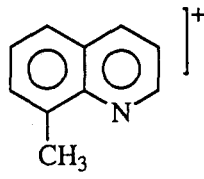
<sup>13</sup>C-RMN (MeOD) δ 198.3 (CO), 152.8 (C-2 parte a), 150.1 (C-2 parte b), 146.0, 138.7, 136.8, 135.9, 129.7, 129.5, 129.4, 129.2, 128.3, 127.8 (2 C), 125.4, 125.3 (2 C), 121.1, 118.8 (C-3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 de las partes a y b), 16.9 (Me).

Las fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 38 (pág. 230) son acordes con la estructura 11, y se recogen en la tabla XVI (pág. 243).

La pérdida de CO acompañada de una reorganización simultánea del esqueleto molecular se encuentra descrita en la bibliografía para cetonas unidas a dos sustituyentes aromáticos<sup>37</sup>. En concreto, la benzofenona pierde una molécula de monóxido de carbono a partir del ión molecular, generando a su vez otro ión que se descompone posteriormente por pérdida de uno o más átomos de hidrógeno<sup>38</sup>. En nuestro caso se observa la pérdida directa de CO desde el ión molecular, apareciendo el pico a *m/z* 270, el cual, por pérdida de un radical H', genera el pico base del espectro.

TABLA XVI

Fragmentaciones que presenta el espectro de masas de la figura 38.

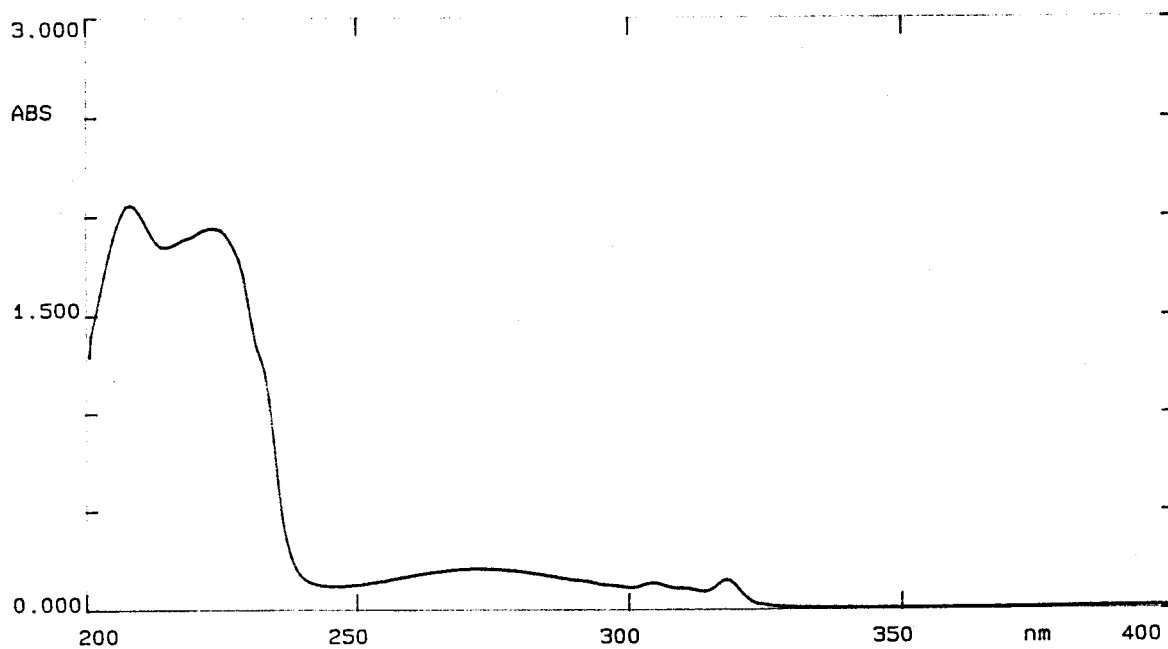
m/z	Intensidad (%)	Asignación
298	45	$M^{+\cdot}$
270	45	$M^{+\cdot} - CO$
269	100	$M^{+\cdot} - CO - H^{\cdot}$
255	10	$270 - CH_3^{\cdot}$
156	5	$M^{+\cdot} - $ 
142	1	
128	10	$156 - CO$
115	2	$142 - HCN$
101	2	$128 - HCN$

## **5.4. Discusión de los resultados.**

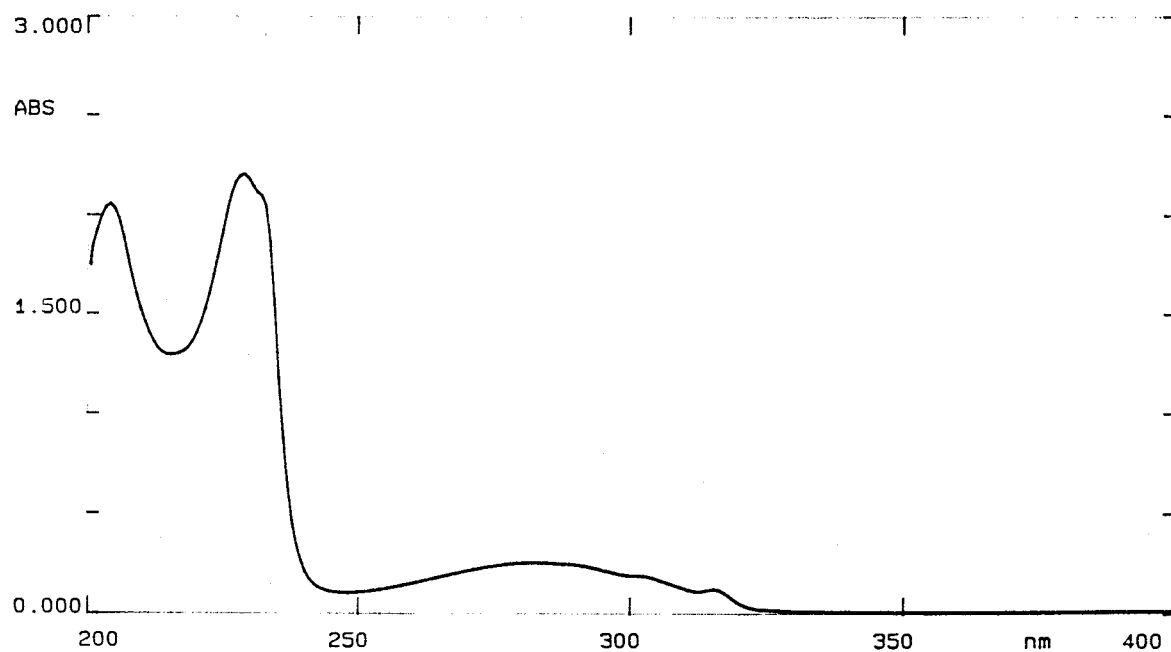
### **5.4.1. Reacciones fotoquímicas, con oxígeno singulete y con superóxido de potasio.**

Las reacciones orgánicas de fotooxigenación han sido objeto de intenso estudio durante las dos últimas décadas, como consecuencia de los importantes cambios en conceptos mecanísticos producidos acerca de la disponibilidad de distintas vías para llevar a cabo transferencias electrónicas a los sistemas reactantes<sup>39,40</sup>. En el caso de la quinolina y sus derivados, debido a la presencia de un anillo heteroaromático, existen electrones de no enlace que pueden originar transiciones del tipo  $n - \pi^*$ , además de las del tipo  $\pi - \pi^*$ <sup>41,42</sup>.

En esta Tesis se han estudiado los efectos de la irradiación en el UV de soluciones de 6- u 8-metilquinolina saturadas de oxígeno. En ausencia de catalizador (experiencias 5 y 6, pág. 166, 173 y 188) al prolongar el tiempo de irradiación, se detecta la formación de trazas del 8-quinolinilcarboxaldehido (**6**) en el caso de la 8-metilquinolina, mientras que no se detecta ningún producto en el caso de la 6-metilquinolina. Los espectros de absorción UV de estas dos metilquinolinas son muy similares (figuras 45 y 46, pág. 245). Sin embargo, la absorción por parte de la 8-metilquinolina de los fotones producidos por la lámpara del fotorreactor a aproximadamente 300 y 313 nm parece ser ligeramente superior a la de la 6-metilquinolina. Esta pequeña diferencia podría explicar, al menos en nuestras condiciones experimentales, las trazas del producto **6** encontradas para el caso de la 8-metilquinolina. De cualquier forma, el análisis semicuantitativo realizado (tabla III, pág. 188) indica que la cantidad del compuesto **6** encontrada es insignificante.

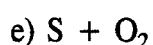
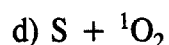
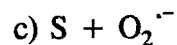
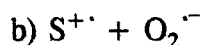
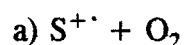
**Figura 45.**

Espectro de absorción UV de la 6-metilquinolina.

**Figura 46.**

Espectro de absorción en el UV de la 8-metilquinolina.

Considerando el par sustrato-oxígeno, S-O<sub>2</sub>, podrían ser posibles varios modos de interacción:



Por una parte, los resultados obtenidos al llevar a cabo las reacciones térmicas (experiencias 7 y 8, pág. 167 y 173) y fotoquímicas (experiencias 5 y 6, pág. 166, 173 y 188) nos permiten descartar el modo de interacción S + O<sub>2</sub> en el caso de la 6-metilquinolina, y concluir que no participa en una extensión significativa en el caso de la 8-metilquinolina.

Por otra parte, el oxígeno molecular en estado singulete, un intermedio reactivo producido por numerosos métodos<sup>43-55</sup>, incluyendo la fotosensibilización del estado fundamental triplete utilizando colorantes, es capaz de oxidar a numerosos sustratos orgánicos. El hecho de que no se detecte la formación de ningún producto vía transferencia electrónica fotosensibilizada (experiencias 9 y 10, pág. 168 y 173) permite excluir el modo de interacción S + <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.

Adicionalmente, la observación de que tanto la 6- como la 8-metilquinolina no reaccionan con una disolución de superóxido de potasio en acetonitrilo (experiencias 11 y 12, pág. 169 y 173) en presencia de éter 18-corona-6, especie que solubiliza e ioniza el KO<sub>2</sub><sup>56</sup>, permite excluir el modo de interacción S + O<sub>2</sub><sup>•-</sup>.

Los modos de interacción a y b serían posibles como rutas de oxidación de la 6- y la 8-metilquinolina en nuestras condiciones experimentales.



### **5.4.2. Reacciones fotocatalíticas y térmicas.**

En presencia de  $\text{TiO}_2$  (y presumiblemente también de  $\text{Fe/TiO}_2$ ) y sin irradiación, no se detecta la formación de ningún producto ni a partir de la 6- ni de la 8-metilquinolina (experiencias 7 y 8, pág. 167 y 173). Sin embargo, en las reacciones fotocatalíticas (experiencias 1 a 4, pág. 163 y 171-173) se detectan diversos productos de oxidación, lo que indica que tanto la luz UV como la presencia de un catalizador son indispensables para que haya reacción. Dado que las cuatro reacciones fotocatalíticas se han llevado a cabo con la misma concentración de catalizador y con igual concentración inicial de sustrato, podemos decir que son al menos tres los factores que pueden afectar a la selectividad en nuestras condiciones experimentales: el tiempo de irradiación, la naturaleza del catalizador y la posición del grupo metilo en cada uno de los dos sustratos utilizados. Tal y como se recoge en la tabla III (pág. 187), para el caso de la 6-metilquinolina (experiencias 1 y 3), el 6-quinolinilcarboxaldehído (1) resultó ser el producto mayoritario con bastante diferencia. Para el caso de la 8-metilquinolina, los productos principales formados fueron el 8-quinolinilcarboxaldehído (6) y el ácido 8-quinolinilcarboxílico (8), detectados en similares proporciones en uno de los casos (experiencia 2), mientras que en el otro (experiencia 4) el producto 8 se formó en mayor proporción que el 6.

#### **5.4.2.1. Fotooxidaciones en presencia de $\text{TiO}_2$ .**

Utilizando la 6-metilquinolina como sustrato (experiencia 1), para tiempos de irradiación menores o iguales a 24 horas se detecta el 6-quinolinilcarboxaldehído (1) como único producto y en cantidades muy pequeñas (figuras 1-3, pág. 174 y 175). Prolongando el tiempo de irradiación se produce un aumento en la cantidad de este compuesto, que permanece como mayoritario, a la vez que aparecen otros productos, todos ellos a nivel de trazas: ácido 3-piridincarboxílico (2), un hidroxí-6-quinolinilcarboxaldehído (3), una trihidroxí-6-metilquinolina (4) y 6-metil-2(1*H*)-quinolinona (5) (figura 5, pág. 176).

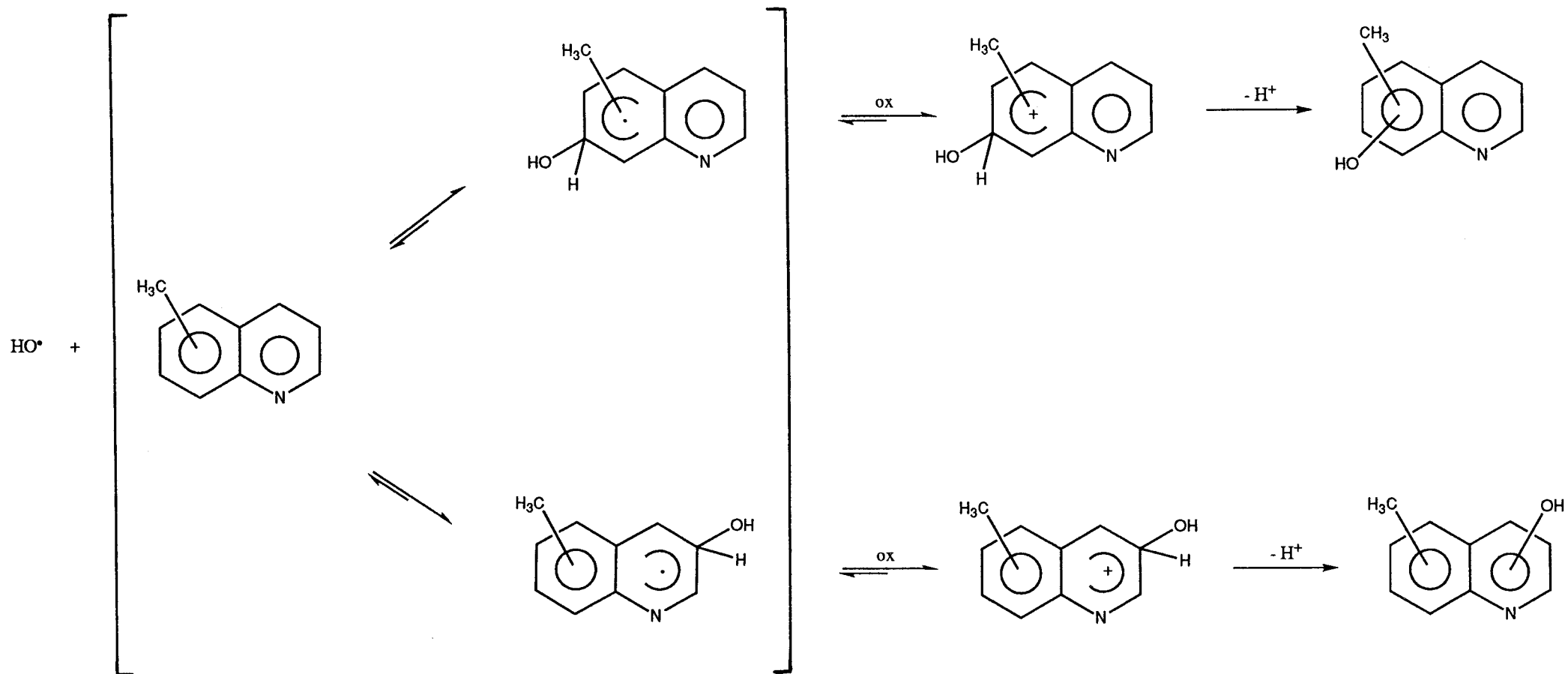
En el caso de la 8-metilquinolina (experiencia 2), para tiempos de irradiación menores o iguales a 24 horas, el 8-quinolinilcarboxaldehído (6), se detecta también prácticamente como único producto (figuras 8-10, pág. 179 y 180), en una proporción cercana, a las 24 horas, a aquélla en la que se obtiene el 6-quinolinilcarboxaldehído (1) a las 144 horas de irradiación (tabla III, pág. 187). Al prolongar el tiempo de irradiación, se observa únicamente un ligerísimo aumento en la cantidad del producto 6 (tabla III, pág. 187), y la consiguiente aparición de otros compuestos: una dihidroxi-8-metilquinolina (7), ácido 8-quinolinilcarboxílico (8), una hidroxí-8-metilquinolina (9), otra dihidroxi-8-metilquinolina (10) y 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (11) (figura 12, pág. 181 y figura 15, pág. 184). Todos estos productos aparecen en muy pequeñas cantidades, salvo el producto 8, que llega a obtenerse en una proporción similar al 6 (tabla III, pág. 187), lo que implica una marcada disminución de la selectividad con que se obtiene el aldehído 6 en el caso de la 8-metilquinolina con respecto a aquélla con la que se obtiene el aldehído 1 a partir de la 6-metilquinolina, a pesar de que ambos se forman en una proporción similar (tabla III, pág. 187) una vez transcurridas las 144 horas totales de irradiación. El rendimiento químico con que se obtiene el aldehído 6 prácticamente no aumenta desde las 24 a las 144 horas de irradiación, lo que indica que este producto podría sufrir transformaciones secundarias en nuestras condiciones experimentales, estando esto avalado por la progresiva formación del ácido 8, seguramente por oxidación a partir del aldehído 6.

En contraste con lo anterior, para el caso de la 6-metilquinolina no se detectó la formación del ácido 6-quinolinilcarboxílico. Esto puede ser explicado en términos de la diferente posición del grupo metilo en los dos sustratos. En la 8-metilquinolina, la cercanía entre el grupo metilo y el átomo de nitrógeno probablemente facilita la aproximación del CH<sub>3</sub> a la superficie del catalizador en las moléculas que están adsorbidas. Este hecho podría explicar el mayor rendimiento químico con el que se obtiene el aldehído 6 con respecto al 1 para tiempos de irradiación menores a 24 horas. Por la misma razón se

favorecería también en el caso de la 8-metilquinolina la oxidación fotocatalítica del grupo aldehído a carboxilo. Estas diferencias sugieren que la formación del ácido 8-quinolinilcarboxílico (8) ocurre a través de una oxidación fotocatalítica heterogénea del aldehído 6, en lugar de a través de una autooxidación, lo cual se discutirá más adelante (pág. 254).

Comparando la naturaleza de los productos de oxidación obtenidos a partir de la 6- y la 8-metilquinolina podemos concluir que aunque en ambos casos se obtienen los correspondientes aldehídos y metilquinolinas hidroxiladas, la naturaleza del resto de los productos indica que existen factores diferenciadores entre las reacciones fotocatalíticas con  $\text{TiO}_2$  de ambos sustratos, debido a la distinta posición del grupo metilo sobre el anillo de quinolina.

La formación de metilquinolinas hidroxiladas puede explicarse por la presencia de agua, bien adsorbida en la superficie del catalizador, bien generada durante la propia reacción por procesos de mineralización de los sustratos orgánicos. Los radicales hidroxilo son especies muy reactivas, y han sido utilizadas para la hidroxilación de anillos aromáticos de alquilbencenos<sup>15,57-62</sup>. De la misma forma<sup>15,57-62</sup>, los radicales hidroxilo fotogenerados a partir del agua pueden atacar a los anillos aromáticos de las metilquinolinas, formándose un radical intermedio que se aromatiza posteriormente:



La oxidación de los átomos de carbono hasta  $\text{CO}_2$  es relativamente fácil, pero en general ocurre marcadamente con más lentitud que la desaromatización de la molécula. Herrmann y col.<sup>63</sup> han intentado establecer correlaciones entre la estructura molecular y su facilidad de degradación fotocatalítica. Estos autores encuentran que la desaromatización es rápida incluso en el caso de que existan sustituyentes desactivantes en el anillo aromático (ver las correspondientes referencias contenidas en la referencia 63). Basándonos en esto y teniendo en cuenta las estructuras de la 6- y 8-metilquinolina, junto con los datos bibliográficos acerca de que el  $\text{TiO}_2$  causa la rotura oxidativa del anillo aromático activado por el grupo metilo en el 1-metilnaftaleno<sup>22-24</sup>, cabe esperar también que ocurra una desaromatización y rotura oxidativa en el anillo de las metilquinolinas. De hecho, la detección del ácido 3-piridincarboxílico (2) como producto de oxidación parcial a partir de la 6-metilquinolina es indicativo de que estos procesos pueden ocurrir.

#### **5.4.2.2. Fotooxidaciones en presencia de Fe/TiO<sub>2</sub>.**

La irradiación de suspensiones del catalizador Fe/TiO<sub>2</sub>, con un 0.5 % en peso de hierro, en presencia de 6- o de 8-metilquinolina (experiencias 3 y 4, pág. 163-166 y 173), llevada a cabo en las mismas condiciones experimentales utilizadas para el catalizador TiO<sub>2</sub>, nos lleva a una distribución de productos similar a la obtenida con este último, aunque con mayores rendimientos químicos (tabla III, pág. 179). Estos resultados son comparables a los observados para la oxidación fotocatalítica del tolueno (capítulo 4) cuando se utilizaron estos dos mismos catalizadores.

En el caso de la 8-metilquinolina, cuando se utiliza TiO<sub>2</sub> puro como catalizador y para tiempos de irradiación inferiores a 24 horas (figuras 8-10, pág. 179 y 180), existe una alta selectividad (~ 100 %) en la obtención del 8-quinolinilcarboxaldehído (6). Tal y como aparece en la tabla III (pág. 187), cuando se utiliza TiO<sub>2</sub> y una vez transcurridas las 144 horas totales de irradiación, la relación entre el producto 6 y el ácido 8-quinolinilcarboxílico (8) es del orden de 1.1. Sin embargo, cuando se utiliza TiO<sub>2</sub> dopado

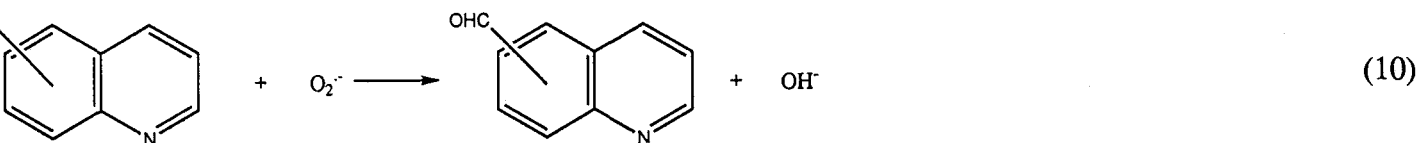
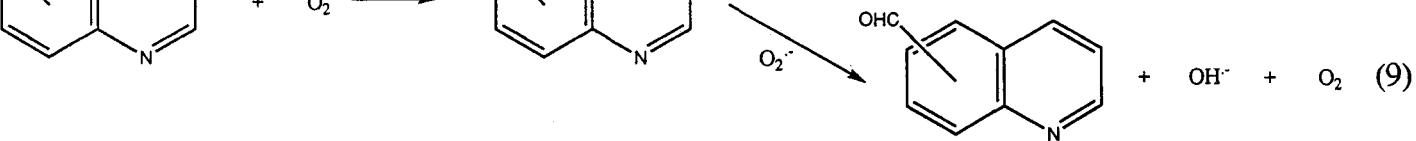
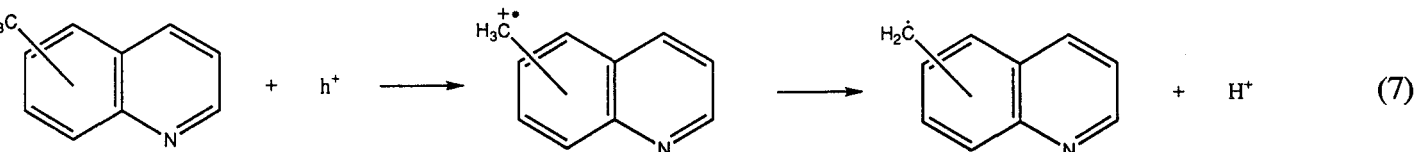
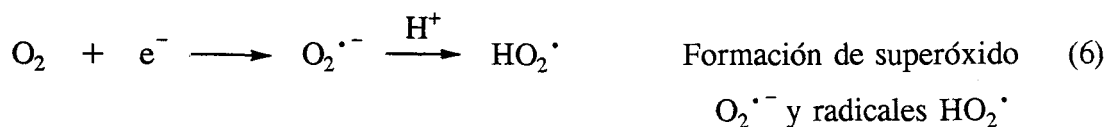
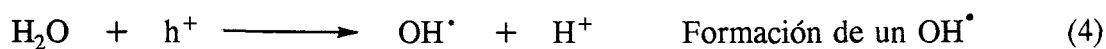
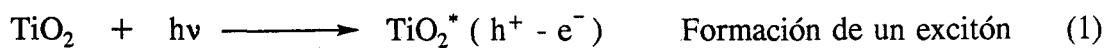
con un 0.5 % en peso de hierro, y una vez transcurridas las 24 horas totales de irradiación, la relación entre los compuestos 6 y 8 es del orden de 0.5. En contraste con estos resultados, para el caso de la 6-metilquinolina y después de 24 horas de irradiación, prácticamente no hay cambios en la alta selectividad con que se obtiene el 6-quinolinilcarboxaldehído (1) cuando se utiliza  $\text{TiO}_2$  puro o dopado con hierro (figuras 3 y 17, pág. 175 y 185), si bien este aldehído 1 se obtiene con un ligero mayor rendimiento en el caso del  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  (tabla III, pág. 187).

Todos estos resultados parecen demostrar, como ha sido repetidamente mencionado<sup>23,25,64</sup>, que un cambio en la identidad del catalizador modifica los centros de adsorción, tanto en su naturaleza como en su número, y consecuentemente puede variar el equilibrio de adsorción, lo que puede afectar también a la selectividad. Sin embargo, como muestran nuestros resultados, el efecto que ejercen los cambios en los centros de adsorción sobre la selectividad parece ser también sensible a la estructura del sustrato (en nuestro caso a la posición del grupo metilo). Así, la proximidad del grupo aldehído a la superficie del catalizador facilitaría su posterior oxidación fotocatalítica a carboxilo. La incorporación de una pequeña cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\leq 0.5$  % en peso) en la matriz del  $\text{TiO}_2$  conduce a una disminución de los centros de adsorción ácidos y en mayor medida aún de los básicos. Por tanto, cabe esperar que el  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  posea una menor capacidad de adsorción para el ácido 8-quinolinilcarboxílico (8), una vez que éste se haya formado.

#### **5.4.2.3. Aspectos mecanísticos.**

La fotooxidación heterogénea de 6- u 8-metilquinolina en suspensiones de un semiconductor fotoactivo (por ejemplo  $\text{TiO}_2$ ) puede ser explicada por un mecanismo similar al que ha sido utilizado para otros compuestos aromáticos<sup>15,23,58,65,66</sup>. La irradiación de un semiconductor con energía igual o superior a la de su banda prohibida da lugar a que se generen huecos en su banda de valencia y electrones en la de conducción. Estos portadores de carga pueden recombinarse, o los huecos pueden

ser capturados por especies oxidables (por ejemplo  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  o moléculas orgánicas) y los electrones por especies reducibles (por ejemplo  $\text{O}_2$  o  $\text{H}^+$ ):

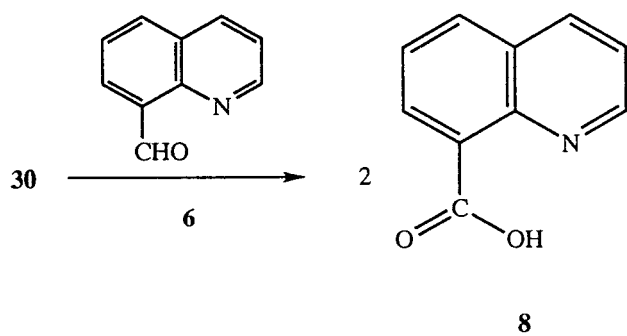
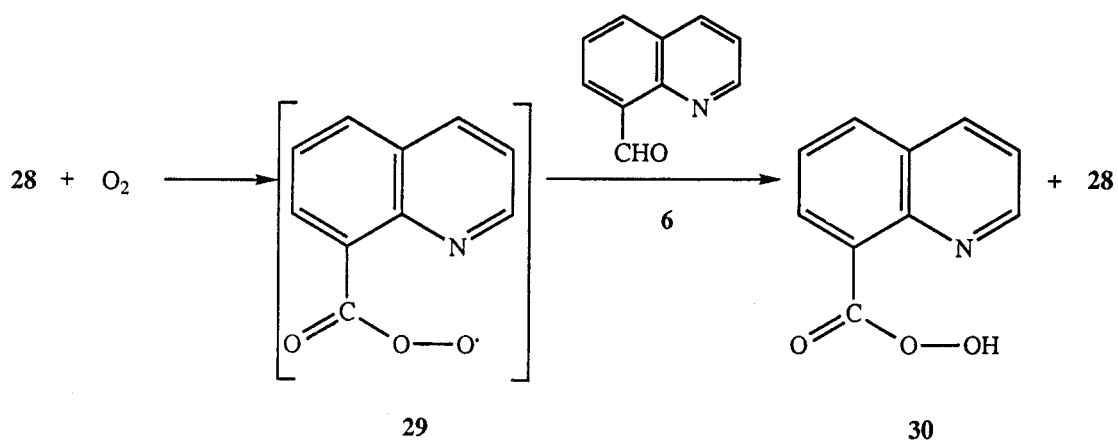
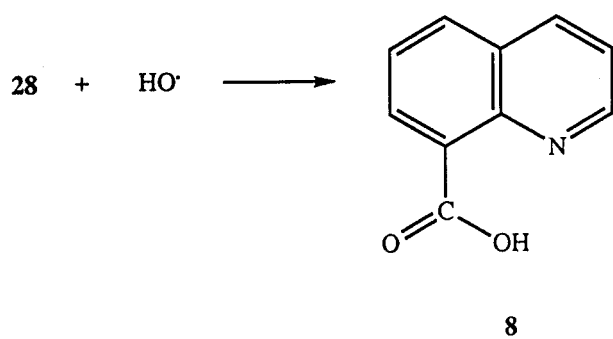
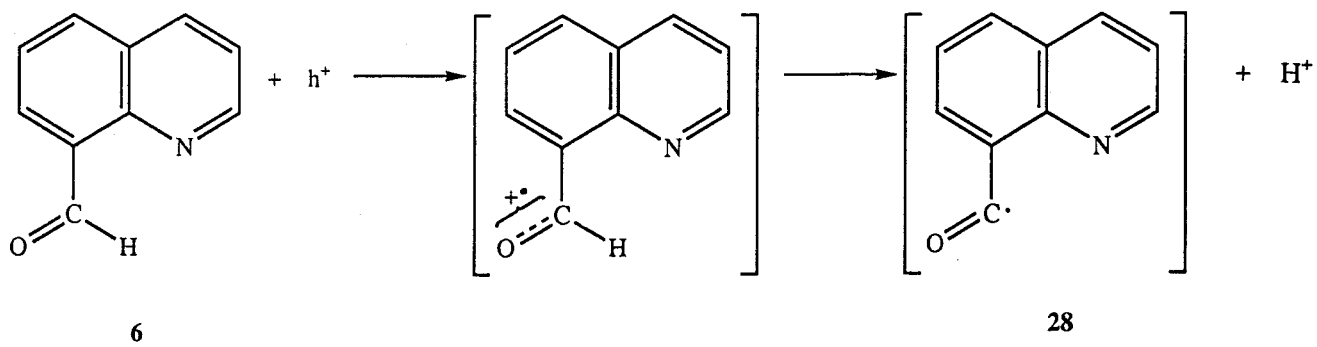


Según el mecanismo anterior, en presencia de oxígeno el radical quinolinil reacciona con él resultando un peroxiradical que puede ser reducido a quinolinilcarboxaldehido por un electrón de la banda de conducción (ec. 8) o por el anión superóxido (ec. 9). La posibilidad de una reacción directa entre el radical quinolinil y el anión superóxido (ec. 10) no puede excluirse.

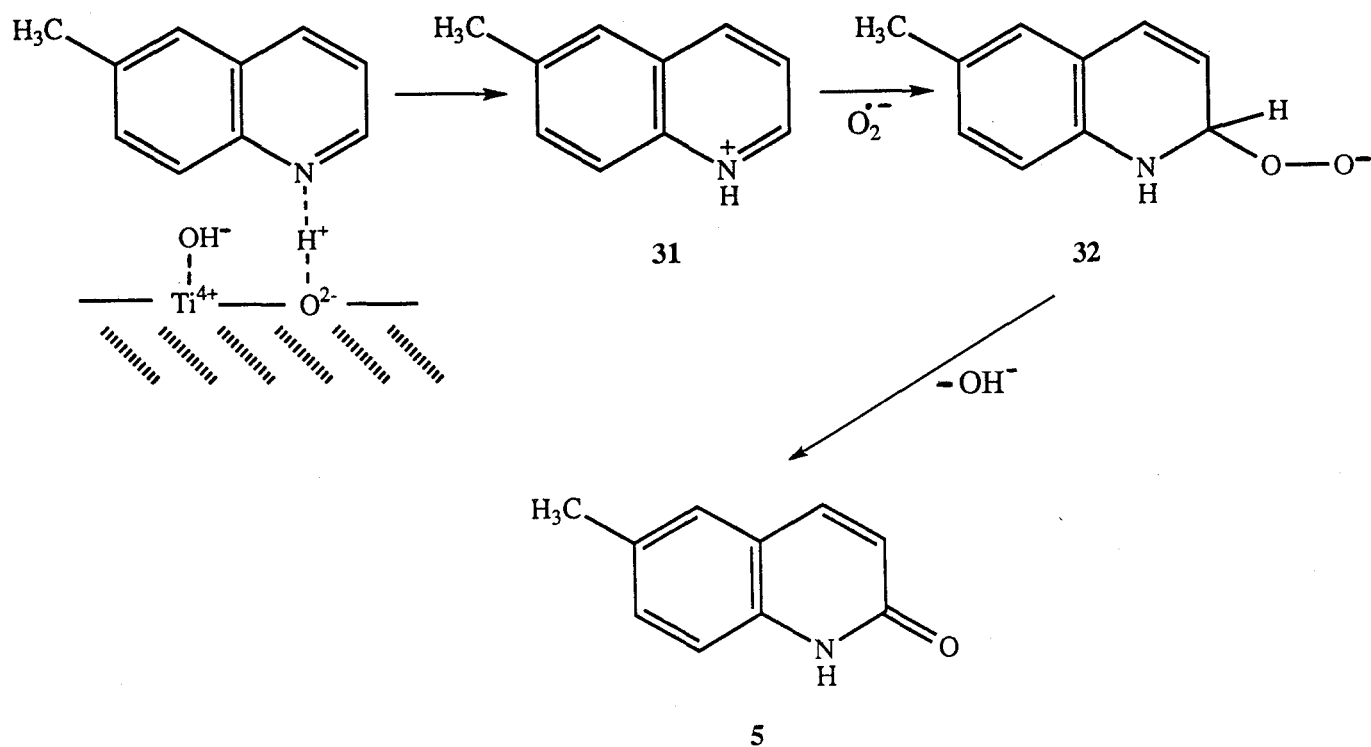
Debido a que se forma agua, como producto de la reacción (ec. 11) o debido al proceso de mineralización, se obtendrán productos hidroxilados a partir de las metilquinolinas por ataque de radicales  $\text{OH}^{\cdot}$  o  $\text{HO}_2^{\cdot}$ , tal y como ha sido detectado prolongando el tiempo de irradiación en nuestras condiciones experimentales. Por otra parte, se han propuesto mecanismos para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos cuyos primeros pasos consisten en ataques de radicales hidroxilo<sup>67</sup>.

De acuerdo con el mecanismo anterior, generalmente aceptado<sup>15,23,58,65,66</sup>, la oxidación de compuestos aromáticos por fotocatalisis heterogénea puede ocurrir en las cadenas alquílicas o en los anillos aromáticos. Por consiguiente, la progresiva oxidación fotocatalítica heterogénea del 8-quinolinilcarboxaldehido (6) puede ser racionalizada tal y como se presenta en el esquema 4 (pág. 255): asumiendo la oxidación del grupo aldehido por un hueco, formándose el radical 28 que puede ser atrapado por un radical hidroxilo, muy reactivo. Estos pasos, aunque posibles, están limitados sin embargo por diversos factores: la proporción en que se da la formación de radicales y su recombinación y la cantidad de agua presente en el medio requerida para la formación de radicales hidroxilo. En vista de esto y dado que el ácido 8-quinolinilcarboxílico (8) se produce con los mayores rendimiento químico y selectividad, debe considerarse que existe otro camino alternativo para su formación (esquema 4, pág. 255): en presencia de oxígeno, el radical 28 puede generar un radical peróxido 29, que posteriormente ataque al aldehido 6 produciendo perácido (30)<sup>68</sup>. El perácido 30 producirá el ácido 8 por oxidación directa del aldehido 6.



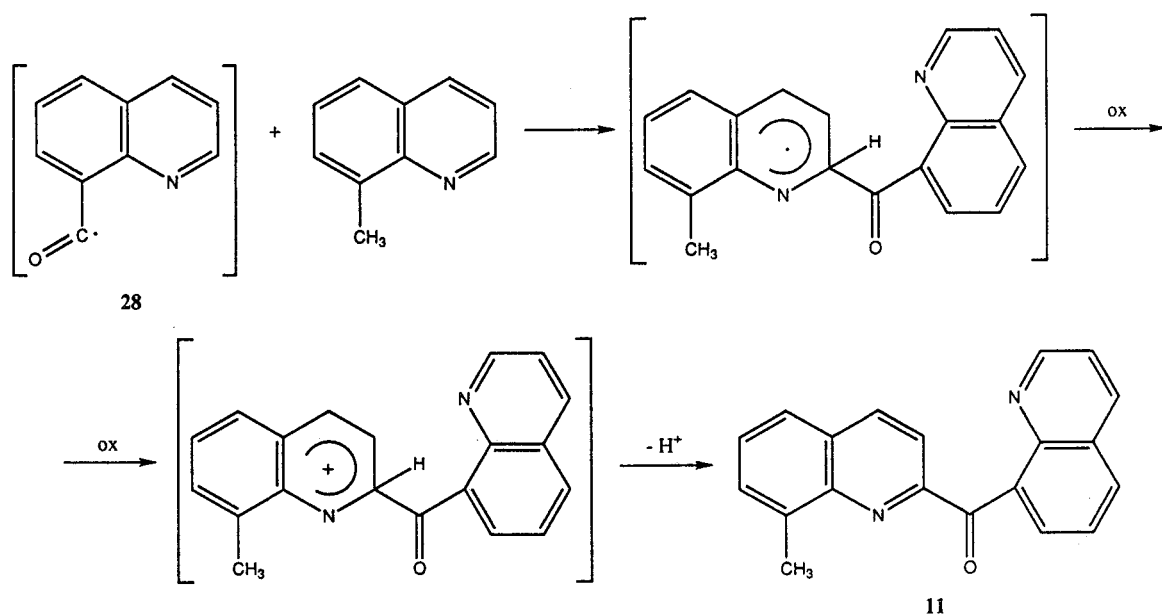
**Esquema 4.**



**Esquema 5.**

Si asumimos este mecanismo, la no formación de un derivado similar a **5** en el caso de la 8-metilquinolina podría deberse al mayor impedimento estérico que opondría el grupo metilo en la posición 8 del anillo de quinolina a la interacción entre el átomo de nitrógeno y la especie protónica asociada a los centros ácidos tipo Brønsted de la superficie del catalizador.

El ataque del radical **28** a una molécula de 8-metilquinolina propiciaría la formación de la 8-metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona (**11**), mediante un mecanismo similar al generalmente aceptado en la literatura<sup>15,57,65,68</sup> para la hidroxilación de anillos:



La observación de que el Fe/TiO<sub>2</sub> con un 0.5 % en peso de hierro resultó un catalizador más activo que el TiO<sub>2</sub> puro para este tipo de reacción puede ser racionalizada en términos del efecto que produce la incorporación de iones Fe<sup>3+</sup> en la matriz del TiO<sub>2</sub> sobre la velocidad de la recombinación hueco-electrón. Como ya se dijo para la oxidación fotocatalítica heterogénea del tolueno (capítulo 4), y basándonos en los datos recogidos por Rothemberg y col.<sup>69</sup> y Navío y col.<sup>70</sup> el dopaje con iones Fe<sup>3+</sup> en proporciones menores o iguales al 0.5 % en peso de hierro disminuye la recombinación y en consecuencia aumenta la vida de los portadores de carga en el TiO<sub>2</sub>. De acuerdo con esto, pueden esperarse mayores rendimientos químicos y cuánticos cuando se usa como catalizador TiO<sub>2</sub> dopado con un 0.5 % en peso de hierro que cuando se utiliza TiO<sub>2</sub> puro, tal y como reflejan nuestros resultados.

La práctica ausencia de productos de oxidación a partir tanto de la fotoexcitación directa como sensibilizada de la 6- y de la 8-metilquinolina en solución homogénea en contraste con la distribución de productos observada en los procesos fotocatalíticos heterogéneos implica que en estos últimos casos la oxidación ocurre en vez de en la superficie del catalizador, en la interfase semiconductor-líquido.

## **5.5. Conclusiones.**

El estudio de los efectos de la irradiación prolongada en el UV de soluciones saturadas de oxígeno de 6- u 8-metilquinolina en acetonitrilo permite concluir que no se forma ningún producto a partir de la 6-metilquinolina, mientras que se obtienen trazas de 8-quinolinilcarboxaldehido (6) a partir de la 8-metilquinolina. La comparación de los espectros UV de ambas metilquinolinas pone de manifiesto que la absorción por parte de la 8-metilquinolina de los fotones emitidos por la lámpara del fotorreactor a 300 y 313 nm parece ser ligeramente superior a la de la 6-metilquinolina, pudiendo esta pequeña diferencia explicar, al menos en nuestras condiciones experimentales, los resultados obtenidos.

El estudio analítico de los productos de las fotooxidaciones en el UV de soluciones saturadas de oxígeno de 6- u 8-metilquinolina en acetonitrilo en presencia de  $\text{TiO}_2$  indica que, para tiempos de irradiación inferiores o iguales a 24 horas, en ambos casos se detectan los correspondientes aldehidos practicamente como únicos productos. Al prolongar el tiempo de irradiación se observa un aumento de la cantidad de estos aldehidos y la aparición de otros compuestos. La comparación de la naturaleza de los productos de oxidación obtenidos a partir de ambas metilquinolinas permite concluir que, aunque en ambos casos se forman los correspondientes aldehidos y metilquinolinas hidroxiladas, la naturaleza del resto de los productos indica que existen factores diferenciadores entre ambas fotooxidaciones, debido posiblemente a la distinta posición del grupo metilo sobre el anillo de quinolina.

El estudio de las fotooxidaciones en el UV de soluciones saturadas de oxígeno de 6- u 8-metilquinolina en acetonitrilo en presencia de  $\text{Fe/TiO}_2$  con un 0.5 % en peso de hierro, llevadas a cabo en las mismas condiciones experimentales que las utilizadas para

el  $\text{TiO}_2$ , indica que se obtiene una distribución similar de productos con ambos semiconductores, aunque con rendimientos químicos mayores para el caso del  $\text{Fe/TiO}_2$ . Estos resultados, comparables a los observados para la fotooxidación del tolueno cuando se utilizan estos dos mismos catalizadores (capítulo 4), permiten concluir que la incorporación de pequeñas cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  (menores o iguales al 0.5 % en peso) en la matriz del  $\text{TiO}_2$  produce un aumento de su capacidad fotocatalítica.

En nuestras condiciones experimentales, paralelamente a la oxidación parcial de las dos metilquinolinas utilizadas como sustratos de partida tiene lugar su oxidación total, así como la de los compuestos que se generan en cada caso a partir de ellas, hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , afectando esto a la distribución de productos obtenida. Trazas de agua presentes en el medio también afectan a la distribución de productos.

En el aspecto mecanístico, la observación de que tanto la 6- como la 8-metilquinolina no reaccionan con una disolución de superóxido de potasio en acetonitrilo en presencia de éter 18-corona-6, permite excluir el modo de interacción directa sustrato  $\text{S} + \text{O}_2^{\cdot -}$  para ambas metilquinolinas. El hecho de que tampoco se detecte la formación de ningún producto vía transferencia electrónica fotosensibilizada permite también excluir el modo de interacción sustrato  $\text{S} + {}^1\text{O}_2$ . Los modos de interacción  $\text{S}^{\cdot +} + \text{O}_2$  y  $\text{S}^{\cdot +} + \text{O}_2^{\cdot -}$  serían posibles como rutas de oxidación en nuestras condiciones experimentales.

## **5.6. Bibliografía.**

- 1 N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29** (1956) 373.
- 2 M. A. El-Sayed, M. Kasha; *Spectrochim. Acta*, **15** (1959) 758.
- 3 E. J. Bowen, J. Sahu; *J. Chem. Soc.*, (1958) 3716.
- 4 V. L. Ermolaev, K. K. Svitashv; *Opt. Spectrosc.*, **7** (1960) 399.
- 5 S. Ahmad, R. S. Gupta, K. Shauker, R. Nath, K. P. Barghava, K. Kishor; *J. Indian Chem. Soc.*, **56** (1979) 1265.
- 6 J. D. Baty, P. A. Price-Evans, D. A. Robinson; *Biomed. Mass Spectrom.*, **2** (1975) 304.
- 7 I. M. Bessarabova, O. A. Sangina; *Zh. Analit. Khim.*, **29** (1974) 998.
- 8 D. S. Mahadevappa, M. S. Ahmed; *Talanta*, **26** (1979) 590.
- 9 T. J. Jantic, G. A. Milovarovic; *Anal. Chim. Acta*, **85** (1976) 169.
- 10 J. A. Joseph, L. Szekeres; *Talanta*, **23** (1976) 558.
- 11 I. Stary, Y. Zolatan, O. M. Petrutkhin; en I.U.P.A.C., *Pergamon Press*, Oxford (1979).
- 12 O. Tochiyan, M. Freiser; *Anal. Chem.*, **53** (1981) 874.

- 13 V. Balzani, R. Ballardini, F. Bolletta, M. T. Gandolfi, A. Juris, M. Maestri, M. F. Manfrin, L. Moggi, N. Sabbatini; *Coordination Chemistry Reviews*, **125** (1993) 75.
- 14 M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *J. Electroanal. Chem.*, **126** (1981) 277.
- 15 M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *Nature*, **293** (1981) 206.
- 16 I. Izumi, W. W. Dunn, K. O. Wilbourn, F. R. F. Fan, A. J. Bard; *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 3207.
- 17 (a) S. Teratani, C. Sungbom, K. Tanaka, Y. Takagi; *China-Japan-USA Symp. Heterogeneous Catal. Related to Energy Problem* (1982) Dalian ( China ) paper a 22; (b) S. Teratani, Y. Takagi, A. Ikuo, K. Tanaka; *4<sup>th</sup> Int. Conf. Photochem. Conversion and Storage of Solar Energy* (1982) Jerusalem, Book of Abstracts, pág. 290-292.
- 18 M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982) 666.
- 19 P. Pichat, J. Disdier, J. M. Herrmann, P. Vaudano; *Nouv. J. Chim.*, **10** (1986) 545.
- 20 O. Beaume, A. Finiels, P. Geneste, P. Graffin, A. Guida, J. L. Olivé, A. Saedan en *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*; M. Guisnet et al. (Eds.); Elsevier, Amsterdam, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 78 (1993) 401.



- 
- 21 M. A. Fox, H. Ogawa, J. Muzyka en *Photoelectrochemistry and Electrosynthesis on Semiconducting Materials*; D. S. Ginley et al. (Eds.); The Electrochem. Soc., Vol. 14 (1988) 9.
- 22 M. A. Fox, C. C. Chen, J. N. Younathan; *J. Org. Chem.*, **49** (1984) 1969-74.
- 23 M. A. Fox, M. T. Dulay; *Chem. Rev.*, **93** (1993) 341.
- 24 P. Pichat; *Catalysis Today*, **19** (1994) 313.
- 25 J. A. Navío, C. Cerrillos, G. Colón; en *Trends in Photochemistry and Photobiology*; Council of Scientific Research Integration (Eds.); Photocatalysts Based on Powder Semiconductor Materials, Research Trends (India), **3** (1994) 445.
- 26 Teh C. Ho; en *Hydrogenation Catalysis*; Catal. Rev. Sci. Eng., **30** (1) (1988) 117.
- 27 J. Z. Ginos; *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 1191.
- 28 L. Leitis, R. Skolmeistere, I. Iovel, Yu. Goldberg, M. Shymanska, E. Lukevics; en *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Studies in Surface Science and Catalysis, P. Ruiz, B. Delmon (Eds.), **72** (1992) 117.
- 29 F. Fariña, M. V. Martín, M. C. Paredes; *An. Quim.*, **77 C** (1981) 213-7.
- 30 Yu. N. Surov, C. K. Shon; *Vestn. Khar'k. Univ.*, **340** (1989) 80-5.
- 31 J. Seibl; *Espectrometría de masas*, 1<sup>a</sup> ed., Alhambra (1973) Madrid, España.

- 32 Q. N. Porter; *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*, 2<sup>a</sup> ed., Wiley-Interscience (1985) USA.
- 33 M. H. Palmer; *The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds*, E. Arnold Ltd. (1967) London, Great Britain.
- 34 E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon; *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, 1<sup>a</sup> ed., Alhambra (1980) Madrid, España.
- 35 R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4<sup>a</sup> ed., John Wiley & sons (Eds.) (1981) USA.
- 36 T. Manimaran, T. K. Thiruvengadam, V. T. Ramakrishnan; *Synthesis*, 11 (1975) 739-41.
- 37 H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams; *Mass Spectrometry of Organic Compounds*; Holden-Day, Inc. (Eds.), 1967, USA.
- 38 P. Natalis, J. L. Franklin; *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2943.
- 39 P. S. Mariano, J. L. Stavinoha; en *Synthetic Aspects of Photochemical Electron Transfer Reactions*; W. M. Horspool (Ed.), Plenum Press, Nueva York (1984) 194.
- 40 M. A. Fox; en *Advances in Electron Transfer Chemistry*; P. Mariano (Ed.), J. A. I. Press, Greenwich, C. T., 1 (1991) 1.
- 41 W. Jarzeba, J. Najbar, J. Cioslowski; *J. Mol. Structure*, 141 (1986) 469.

- 
- 42 F. Márquez, I. Zabala, F. Tomas; *An. Quim.*, **89** (1993) 391.
- 43 N. V. Shinkarenko, V. B. Aleskovskii; *Russ. Chem. Rev.*, **50**(3) (1981) 220.
- 44 A. U. Khan, M. Kasha; *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 2105.
- 45 S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo, H. Witzke; *J. Chem. Phys.*, **40** (1964) 1769.
- 46 (a) Q. E. Thompson; *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 845; (b) R. W. Murray, M. L. Kaplan; *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 537 y 4161; (c) R. W. Murray, M. L. Kaplan; *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5358; (d) A. P. Schaap, K. Kees, A. L. Thayer; *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 1185.
- 47 M. Balci; *Chem. Rev.*, **81** (1981) 91 y referencias contenidas.
- 48 (a) H. H. Wasserman, J. R. Scheffer; *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 3073; (b) H. H. Wasserman, J. R. Scheffer, J. L. Cooper; *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4991; (c) H. H. Wasserman, D. L. Larsen; *J. Am. Chem. Soc.*, *Chem. Comm.*, (1972) 253.
- 49 J. L. Dumas, B. Garnier; *J. Chim. Phys.*, **72** (1975) 1045.
- 50 D. F. Evans, J. N. Tucker; *J. Chem. Soc., Farad. Trans. II*, **9** (1976) 1661.
- 51 B. Ranby, J. J. Rabek; *Singlet Oxygen*; Wiley, Chichester (1978).
- 52 A. P. Schaap; *Singlet Molecular Oxygen*; Dowden; Hutchinson et Ross, Stroudsburg, Pennsylvania (1976).

- 53 B. Ranby, J. J. Rabek; *Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers*; Wiley, New York (1978).
- 54 H. H. Wasserman, R. W. Murray; *Singlet Oxygen*; Academic Press, New York (1979).
- 55 (a) H. Kautsky; H. de Bruijn; *Naturwiss.*, **19** (1931) 1043; (b) H. Kautsky; H. de Bruijn, R. Neuwirth, W. Baumeister; *Chem. Ber.*, **66** (1933) 1588; (c) H. Kautsky; *Trans. Farad. Soc.*, **35** (1939) 216; (d) A. Schönberg; *Liebigs Ann. Chem.*, **518** (1935) 299; (e) G. O. Schenck; *Naturwiss.*, **35** (1948) 28.
- 56 (a) E. Lee-Ruff; *Chem. Soc. Rev.*, **6** (1977) 195; (b) M. A. Fox, C. C. Chen; *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 6757.
- 57 M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa; *Chem. Lett.* (1981) 1053.
- 58 R. Terzian, N. Serpone, C. Minero, E. Pelizzetti; *J. of Catal.*, **128** (1991) 352.
- 59 V. Brezová, M. Ceppan, E. Brandøeterová, M. Breza, L. Lapiik; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **59** (1991) 385.
- 60 N. Serpone, E. Pelizzetti, H. Hidaka en *Photochemical and Photoelectrochemical Conversion of Solar Energy* (1993) 33.
- 61 R. Terzian, N. Serpone; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **89** (1995) 163.
- 62 R. Terzian, N. Serpone, M. A. Fox; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **90** (1995) 125.

- 
- 63 J. M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat; *Catalysis Today*, **17** (1993) 7.
- 64 (a) D. W. Bahnemann; (b) P. Pichat. Ambos artículos publicados en *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Kluwer, Dordrecht (1991) 252 y 277 respectivamente.
- 65 M. A. Fox (Ed.) en *Organic Phototransformations in Nonhomogeneous Media*; *Am. Chem. Soc. Sym. Ser.*, **278** (1985).
- 66 M. A. Fox: Activación of Oxigen by Photoinduced Electron Transfer en *Photoinduced Electron Transfer*; M. A. Fox, M. Chanon (Eds.); Elsevier, Amsterdam, Parte D, capítulo 5 (1988).
- 67 C. S. Turchi, D. Ollis; *J. Catal.*, **122** (1990) 178.
- 68 C. J. M. Stirling en *Radicals in Organic Chemistry*, capítulos 3 y 5, Oldbourne Chemistry Series, Oldbourne Press, London (1965).
- 69 G. Rothenberg, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D. K. Sharma; *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 8054-9.
- 70 J. A. Navío, F. J. Marchena, M. Roncel, M. A. de la Rosa; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **55** (1991) 319.

---

# ***CAPITULO 6***

---

---

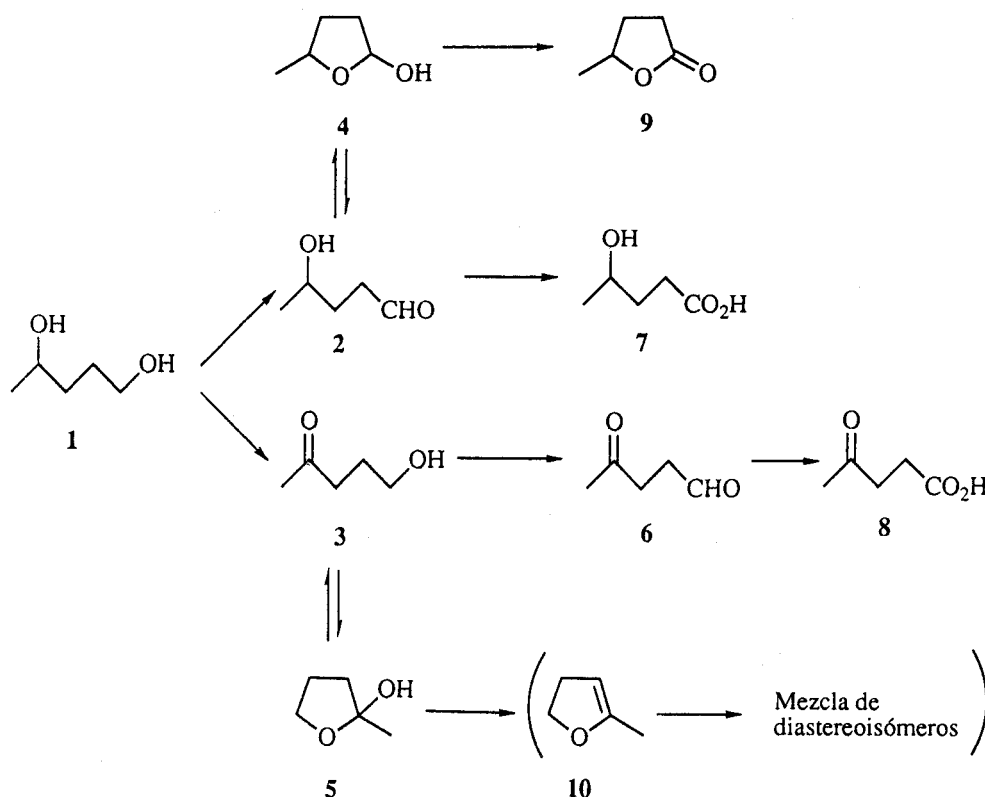
## **6. Oxidación del 1,4-pentanodiol.**

6.1. Antecedentes. . . . .	273
6.2. Procedimiento experimental y resultados. . . . .	275
6.2.1. Espectroscopía de reflectancia difusa. . . . .	275
6.2.2. Fotooxidación del 1,4-pentanodiol. . . . .	276
6.3. Discusión de los resultados. . . . .	277
6.3.1. Espectroscopía de reflectancia difusa. . . . .	277
6.3.2. Identificación de los productos formados. . . . .	277
6.3.3. Aproximación mecanística. . . . .	280
6.4. Conclusiones. . . . .	282
6.5. Bibliografía. . . . .	283

## 6.1. Antecedentes.

Aunque se han producido algunos avances en el campo de las reacciones redox selectivas sobre compuestos orgánicos, producidas por irradiación en suspensiones de partículas de un semiconductor<sup>1,2</sup>, la mayor parte de las investigaciones se han dirigido al estudio de la transformación de distintos grupos funcionales, prestando menor atención a la habilidad que pueda poseer el semiconductor para producir selectivamente la conversión de un determinado grupo funcional en una molécula polifuncionalizada.

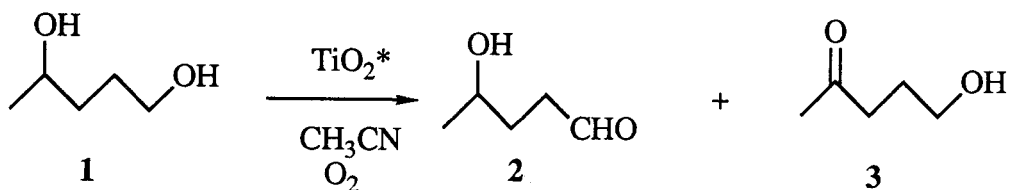
La oxidación fotocatalítica del 1,4-pentanodiol (1), utilizado como compuesto modelo, ha sido investigada por Fox y col.<sup>3</sup>, utilizando suspensiones de partículas de TiO<sub>2</sub> en acetonitrilo, en presencia de oxígeno. La fotoreacción produce una compleja mezcla de productos (esquema 1) cuya proporción va variando con el tiempo.



**Esquema 1.**



A cortos periodos de irradiación se produce la fotooxidación inicial de los dos grupos hidroxilo a carbonilos, detectándose la aparición de dos compuestos: el 4-hidroxipentanal (2) y la 5-hidroxipentan-2-ona (3):



Extrapolando a tiempo de irradiación cero, se observa una marcada preferencia a producirse la oxidación del grupo hidroxilo primario sobre el secundario.

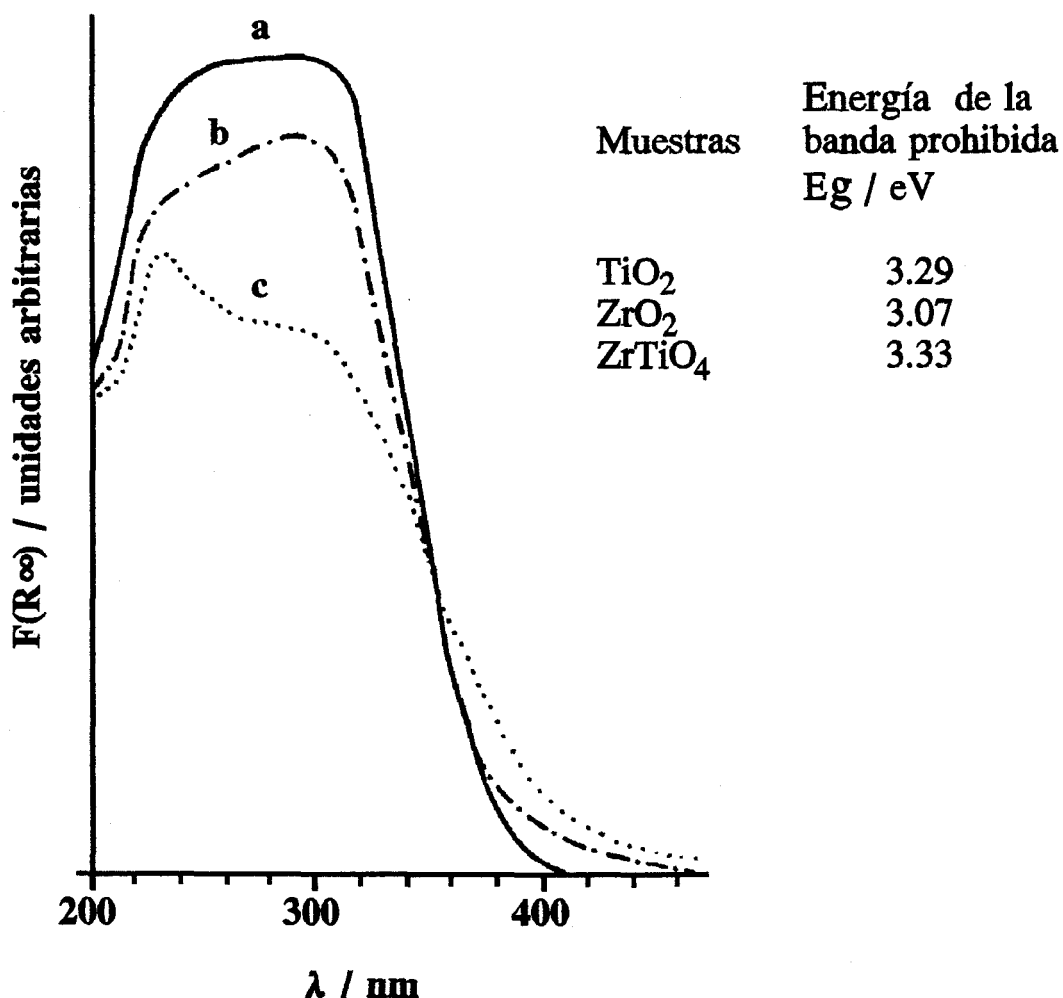
La fotooxidación también fue llevada a cabo por estos autores<sup>3</sup> utilizando  $\text{ZrO}_2$ , catalizador que demostró ser mucho menos activo que el  $\text{TiO}_2$  en este tipo de reacción bajo las mismas condiciones experimentales.

El objetivo del presente capítulo fue el de establecer si la utilización de  $\text{ZrTiO}_4$  como catalizador podría inducir la fotooxidación selectiva de alguno de los dos grupos hidroxilo de un diol. Con objeto de poder comparar nuestros resultados con los ya descritos en la bibliografía por Fox y col.<sup>3</sup>, elegimos el 1,4-pentanodiol (1) como sustrato y llevamos a cabo la fotooxidación en las mismas condiciones que estos autores.

## 6.2. Procedimiento experimental y resultados.

### 6.2.1. Espectroscopía de reflectancia difusa.

Se realizaron los espectros de reflectancia difusa de tres muestras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrTiO}_4$ , utilizando el aparato descrito en el capítulo 2 de esta Tesis. Los datos experimentales se recogen en la figura 1.



**Figura 1.**

Espectro de reflectancia difusa UV-visible de muestras de: a,  $\text{TiO}_2$ ; b,  $\text{ZrTiO}_4$ ; c,  $\text{ZrO}_2$ .

### **6.2.2. Fotooxidación del 1,4-pentanodiol.**

Se partió de una disolución de 1,4-pentanodiol (1) (624 mg, 6 mmol) en acetonitrilo (300 ml). Se utilizó  $ZrTiO_4$  en una concentración de 20 mg por cada 25 ml de acetonitrilo, irradiándose en el fotorreactor un total de 25 horas. En el transcurso de la irradiación se burbujeó oxígeno constantemente a través de la suspensión.

Durante la irradiación se tomaron cada cierto tiempo muestras de la suspensión de 3 ml, de las que se eliminó el catalizador por centrifugación. La fase líquida de estas muestras se estudió mediante la técnica combinada de cromatografía de gases-espectrometría de masas, utilizando el aparato descrito en el capítulo 2 de esta Tesis, equipado con una columna CP-SIL 5, C.B.W.C.O.T. (25 m x 0.32 mm). Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura inicial 30 °C, que se mantuvo durante 5 minutos; temperatura final 150 °C, mantenida durante 10 minutos; gradiente de temperatura 15 °C / minuto. Se detectó la formación de un único producto, cuyo tiempo de retención en nuestras condiciones cromatográficas es de 12.03 minutos. La intensidad de este pico cromatográfico crece a medida que aumenta el tiempo de irradiación. El espectro de masas de este producto presenta picos a los siguientes valores de  $m/z$ : 116, 115, 103, 101, 87, 85, 84, 71, 67, 57, 56, 55, 45 y 43.

Por otra parte, una porción de la mezcla final de reacción, una vez transcurrido el tiempo total de irradiación y previamente eliminado el catalizador por centrifugación, fue sometida a un proceso de sililación en las condiciones descritas en la bibliografía<sup>4</sup>. La fase líquida sililada se estudió también por cromatografía de gases-espectrometría de masas, utilizando el aparato descrito en el capítulo 2 de esta Tesis, en las siguientes condiciones cromatográficas: temperatura inicial 50 °C, que se mantuvo durante 1 minuto; temperatura final 290 °C, mantenida durante 26 minutos; gradiente de temperatura 12 °C / minuto. En el cromatograma se detecta un producto cuyo espectro de masas presenta picos a los siguientes valores de  $m/z$ : 262, 261, 247, 218, 157, 147, 117, 83, 75, 73.

## **6.3. Discusión de los resultados.**

### **6.3.1. Espectroscopía de reflectancia difusa.**

Los espectros de reflectancia difusa del  $ZrTiO_4$ ,  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  (figura 1, pág. 275), presentan bandas en la misma posición, pero de diferente intensidad. Como ha sido previamente establecido en la bibliografía<sup>5</sup>, la sustitución isoelectrónica, en este caso la de especies  $Ti^{4+}$  por especies  $Zr^{4+}$  en el  $TiO_2$ , no cambia la concentración de electrones a 0 K en las bandas de valencia y conducción, sino que eleva el "borde" de la banda de conducción. De acuerdo con los espectros de reflectancia difusa registrados, la sustitución equimolar de especies  $Zr^{4+}$  por especies  $Ti^{4+}$  no mejora la respuesta espectral del  $ZrTiO_4$ , si se compara con las del  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ . De hecho, los valores de la energía de la banda prohibida, deducidos de los espectros UV, revelan únicamente un pequeño aumento de aproximadamente 0.04 eV en el "borde" de absorción del  $ZrTiO_4$  si se compara con el del  $TiO_2$ .

### **6.3.2. Identificación de los productos formados.**

El espectro de masas obtenido por nosotros para el único producto formado se comparará con los disponibles en la memoria de librería del espectrómetro de masas, lo que permitió descartar los compuestos 5, 8, 9 y 10 (esquema 1, pág. 273) como nuestro posible producto. Se registró también, en nuestras mismas condiciones cromatográficas, el espectro de masas de una muestra comercial del compuesto 3, que tampoco resultó ser el nuestro. Por otra parte, aunque los compuestos 2, 4 y 6 no son comerciales y sus espectros de masas no se encontraban registrados en nuestra memoria de librería, sus pesos moleculares (2:  $C_5H_{10}O_2$  102; 4:  $C_5H_{10}O_2$  102; 6:  $C_5H_8O_2$  100) no son compatibles con nuestro espectro de masas, que sólo resulta ser compatible con la estructura del ácido 4-hidroxipentanoico (7).

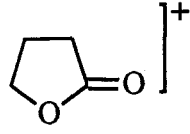
En el espectro de masas obtenido para el compuesto 7 (tabla I, pág. 279) no aparece el pico molecular, al que le correspondería una relación  $m/z$  de 118. Se encuentra descrito en la bibliografía<sup>6</sup> que los alcoholes, en contacto con las partes metálicas de la fuente de un espectrómetro de masas, pueden sufrir una deshidrogenación catalítica. Esto explicaría que en nuestro caso el pico encontrado a mayor relación  $m/z$  sea el 116, que sería el pico molecular de la correspondiente cetona proveniente de dicha deshidrogenación. El resto del espectro está formado por picos que pueden adscribirse a fragmentaciones que han tenido lugar bien a partir del alcohol 7 o bien a partir de su cetona, indicando que el proceso de deshidrogenación puede no haber sido completo.

El compuesto 7 resultó no ser comercial, no estando tampoco disponible en nuestra librería su espectro de masas. No obstante, sí se encontró descrito en la bibliografía el espectro de masas de su trimetilsilil derivado<sup>4</sup>. Por ello se llevó a cabo la sililación de una porción de la mezcla final de reacción según el método descrito<sup>4</sup>, y la fase resultante de la sililación se analizó por cromatografía de gases-espectrometría de masas. En el cromatograma obtenido se detectó la presencia de un compuesto cuyo espectro de masas (recogido en la pág. 276) coincide con el descrito en la bibliografía<sup>4</sup> para el derivado trimetilsililado de 7.

Aunque la comparación de las intensidades de los picos cromatográficos del producto formado y del compuesto de partida 1 que ha quedado sin reaccionar, proporciona la evidencia cualitativa de que el rendimiento ha debido de ser muy bajo, la selectividad observada ha sido muy alta.

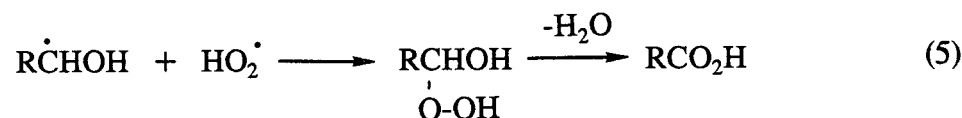
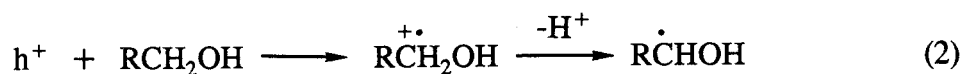
TABLA I

Fragmentaciones que presenta el espectro de masas del producto obtenido.

m/z	Intensidad (%)	Asignación
116	3	$M^{+\cdot} - H_2$
115	3	$116 - H^{\cdot}$
103	7	$M^{+\cdot} - CH_3^{\cdot}$
101	7	$M^{+\cdot} - OH^{\cdot}$ $116 - CH_3^{\cdot}$
85	100	$M^{+\cdot} - H_2O - CH_3^{\cdot}$ 
84	25	$100 - O^{\cdot}$
71	22	$116 - COOH^{\cdot}$ $100 - H^{\cdot} - CO$
57	15	$116 - CH_2COOH^{\cdot}$
56	20	$100 - CO_2$
55	25	$100 - H^{\cdot} - CO_2$
45	28	$COOH^+$ $CH_3CHOH^+$
43	28	$CH_3CO^+$

### 6.3.3. Aproximación mecanística.

En una primera aproximación, puede inferirse que el mecanismo de la oxidación fotocatalítica sobre  $ZrTiO_4$  del 1,4-pentanodiol (1) sigue el mismo esquema propuesto<sup>3</sup> para la fotooxidación de este sustrato sobre  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , el cual, a su vez, es paralelo al mecanismo general propuesto para la oxidación fotocatalítica de monoalcoholes<sup>7</sup> sobre semiconductores. Sin embargo, la alta regioselectividad observada en nuestro caso para la oxidación en el 1,4-pentanodiol (1) del grupo hidroxilo primario frente al secundario indica que deben existir ciertas diferencias en la estructura y en las características superficiales entre el  $ZrTiO_4$  y el  $TiO_2$  o el  $ZrO_2$ . De hecho, aunque el  $ZrTiO_4$  podría considerarse como una mezcla equimolar de los óxidos binarios  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , mostrando los tres propiedades de absorción óptica muy similares, sin embargo la selectividad del  $ZrTiO_4$  en estudios previos<sup>8</sup> de intercambio isotópico de oxígeno fotoasistido (I.I.O.) es diferente de la del  $TiO_2$  y el  $ZrO_2$ . Por otra parte<sup>8</sup>, la especie fotoadsorbida sobre el  $ZrTiO_4$  es exclusivamente la especie  $O_2^-$ , mientras que en el  $ZrO_2$  es la especie  $O^-$  y en el  $TiO_2$  se han encontrado<sup>8,9</sup> las dos especies  $O^-$  y  $O_2^-$ . Teniendo en cuenta estos datos y las propiedades ácido-base de la superficie del  $ZrTiO_4$  (tabla I del capítulo 2 de esta Tesis), se propone como mecanismo de la fotooxidación del 1,4-pentanodiol (1) sobre  $ZrTiO_4$  en nuestras condiciones experimentales, el recogido en las ecuaciones 1-5:



Como resultado de la excitación óptica del semiconductor, se crea un par hueco-electrón (ec. 1). El hueco fotogenerado en el  $\text{ZrTiO}_4$  es capaz de iniciar una oxidación en una molécula de alcohol adsorbida sobre la superficie del catalizador, generando una especie catiónica  $\text{RCH}_2\text{OH}^{+\cdot}$  que se puede desprotonar produciendo un  $\alpha$ -hidroxiradical (ec. 2). El electrón fotogenerado puede reducir al oxígeno adsorbido para formar la especie  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (ec. 3). Sería esperable que se produjese una transferencia protónica a la especie  $\text{O}_2^{\cdot-}$  para producir radicales  $\text{HO}_2^{\cdot}$  (ec. 4). La interacción entre estos radicales y el  $\alpha$ -hidroxiradical produciría el ácido 4-hidroxipentanoico (7) a través de la deshidratación de un hidroperóxido intermedio (ec. 5). Esta deshidratación se describe en la bibliografía<sup>11</sup> como un proceso concertado que se produce en un centro ácido ( $\text{Zr}^+$ ) y otro básico ( $\text{Ti}^-$ ) del  $\text{ZrTiO}_4$ . Por otra parte, la adsorción preferencial puede ser una contribución adicional para la activación selectiva. Con un solo tipo de centro de adsorción puede predecirse que la región de la molécula más estrechamente asociada con la superficie se oxidará más rápidamente. De hecho, Fox y col.<sup>3</sup> han mostrado que los alcoholes primarios son adsorbidos más efectivamente que los secundarios.



## **6.4. Conclusiones.**

Bajo las condiciones experimentales recogidas en este capítulo para la fotooxidación en presencia de oxígeno del 1,4-pentanodiol utilizando suspensiones de partículas de  $ZrTiO_4$  en acetonitrilo bajo el estímulo de radiación UV, se consigue una total regioselectividad para la oxidación del grupo hidroxilo primario, conduciendo, en base al estudio por CG-EM, a la formación del ácido 4-hidroxipentanoico como único producto, incluso para tiempos de irradiación relativamente prolongados (25 horas), aunque con bajo rendimiento. Estos resultados, en comparación con los antecedentes previos, permiten concluir que aunque la alta fotoactividad que presenta el  $TiO_2$  (Degussa P-25) puede verse reducida por la presencia de  $ZrO_2$ , sin embargo la combinación química de ambos óxidos padres en el  $ZrTiO_4$  modifica las propiedades ácido-base superficiales, contribuyendo a una activación selectiva que podría estar ligada a efectos de adsorción preferencial.

## 6.5. Bibliografía.

- 1 M. A. Fox; *Photocatalytic Oxidation of Organic Substrates* en *Photocatalysis and Environment, Trends and Applications*; NATO-ASI Series C; M. Schiavello (Ed.); Kluwer Academic Press, Dordrecht, The Netherlands (1988) Vol. 237, pág. 445.
- 2 P. Pichat, M. A. Fox; *Photocatalysis on Semiconductors* en *Photoinduced Electron Transfer*; Elsevier Sci. Publishers, The Netherlands, Vol. D (1988) 241.
- 3 M. A. Fox, H. Ogawa, P. Pichat; *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 3847.
- 4 O. A. Mamer, J. C. Crawhall, S. S. Tjoa; *Clin. Chim. Acta*, **32** (1971) 171.
- 5 G. Bin-Daar, M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79** (1983) 1199.
- 6 H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams; *Mass Spectrometry of Organic Compounds*; Holden-Day, Inc. (Eds.), 1967, USA.
- 7 R. I. Bickley; *Heterogeneous Photocatalysis* en *Catalysis*, Vol. 5, Specialist Periodical Reports, The Royal Soc. of Chemistry, London, Great Britain (1982) 325 y referencias contenidas.
- 8 J. M. Herrmann, J. Disdier, H. Courbon, P. Pichat, J. A. Navío; *Catal. Let.*, **20** (1993) 251.
- 9 H. Courbon, P. Pichat; *R. Acad. Sci. Ser.*, **285** (1977) 171.
- 10 H. Courbon, M. Formenti, P. Pichat; *J. Phys. Chem.*, **81** (1977) 550.

- 11 K. Tanabe, en *"Solid Acids and Bases, Their Catalytic Activity"*, Academic Press, New York (1970).

---

***Conclusiones  
finales***

---

## Conclusiones finales.

### Primera:

El oxígeno singulete  $^1\text{O}_2$  generado por acción directa de la mezcla  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-ClO}^-$  en presencia de ácido 2-furoico en metanol, conduce, en nuestras condiciones experimentales, a una mezcla de dos sustancias: la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico y la sal monosódica del ácido maleico. La obtención como producto primario de la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico se justificaría a través de la formación inicial del endoperóxido de la sal sódica del ácido 2-furoico, no aislado debido posiblemente a su baja estabilidad, y que sufriría el ataque del agua presente en el medio de reacción, preferentemente sobre C-2. La sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico así obtenida evolucionaría en el mismo medio de reacción produciendo una mezcla de las sales monosódica y disódica del ácido maleico, a través de una deshidrogenación y una descarboxilación.

### Segunda:

Los estudios realizados acerca de la transformación del ácido 2-furoico en suspensión metanólica de  $\text{TiO}_2$  que contiene iones  $\text{ClO}^-$  bajo el estímulo de radiaciones UV en ausencia de oxígeno, indican que el producto primario de la oxidación de este ácido en estas condiciones experimentales es la sal sódica del ácido 5-hidroperoxi-2-hidroxi-1,5-dihidrofuran-2-oico, lo que pone de manifiesto que se genera oxígeno singulete "in situ". Además de este producto se detecta la presencia, en muy pequeña proporción, de polímeros del furano y no se descarta aunque no es concluyente la presencia de ácido Z-4-oxo-2-butenico.

### Tercera:

Las condiciones experimentales en las que se desarrolla la reacción a que se alude en la segunda conclusión, generando oxígeno singulete por la vía de la fotocatalisis heterogénea, podrían abrir una ruta alternativa en los métodos empleados para oxidaciones de sustratos orgánicos que implican la participación de esta especie.

**Cuarta:**

En la oxidación fotocatalítica del tolueno puro se han utilizado tres tipos de catalizadores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe/TiO}_2$  con un 0.5 y un 5% en peso de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en dos concentraciones diferentes (1.25 y 2.50 g por litro de tolueno). En general se detectan como productos principales benzaldehído, alcohol bencílico y ácido benzoico, apareciendo a nivel de trazas 2-, 3- y 4-cresoles y existiendo evidencia cualitativa de la formación de  $\text{CO}_2$ .

**Quinta:**

Para el proceso aludido en la conclusión cuarta, al menos tres factores afectan a la selectividad: el tiempo de irradiación, la composición química de los catalizadores empleados y su concentración. Estos resultados pueden ser explicados en base a las diferencias entre las propiedades electrónicas, estructurales, superficiales y morfológicas de los catalizadores utilizados, así como atendiendo a los efectos del tamaño de sus partículas.

**Sexta:**

En la oxidación fotocatalítica de la 4-picolina usando como catalizador  $\text{Fe/TiO}_2$  con un 0.5 % en peso de hierro y en una concentración de 2.50 g por litro, no se detectaron productos de oxidación parcial, ni a cortos ni a prolongados tiempos de irradiación, aunque se encontró evidencia cualitativa de la progresiva formación de  $\text{CO}_2$  durante el transcurso de la irradiación, indicando que en estas condiciones la oxidación de la 4-picolina transcurre hasta su degradación total.

**Séptima:**

El estudio de los efectos de la iluminación prolongada en el UV de soluciones saturadas de oxígeno de 6- u 8-metilquinolina en acetonitrilo permite concluir que no se forma ningún producto a partir de la 6-metilquinolina, mientras que se obtienen trazas de 8-quinolinilcarboxaldehído a partir de la 8-metilquinolina. La comparación de los espectros UV de ambas metilquinolinas pone de manifiesto que la absorción por parte de la

8-metilquinolina de los fotones emitidos por la lámpara del fotorreactor a 300 y 313 nm parece ser ligeramente superior a la de la 6-metilquinolina, pudiendo esta pequeña diferencia explicar, al menos en nuestras condiciones experimentales, los resultados obtenidos.

#### **Octava:**

El estudio analítico de los productos de las fotooxidaciones en el UV de soluciones saturadas de oxígeno de 6- u 8-metilquinolina en acetonitrilo en presencia de  $\text{TiO}_2$  indica que, para tiempos de irradiación menores o iguales a 24 horas, en ambos casos se detectan los correspondientes aldehidos practicamente como únicos productos. Al prolongar el tiempo de irradiación se observa un aumento de la cantidad de estos aldehidos y la aparición de otros compuestos. La comparación de la naturaleza de los productos de oxidación obtenidos a partir de ambas metilquinolinas permite concluir que, aunque en ambos casos se forman los correspondientes aldehidos y metilquinolinas hidroxiladas, la naturaleza del resto de los productos indica que existen factores diferenciadores entre ambas fotooxidaciones, debido posiblemente a la distinta posición del grupo metilo sobre el anillo de quinolina.

#### **Novena:**

El estudio de las fotooxidaciones en el UV de soluciones saturadas de oxígeno de 6- u 8-metilquinolina en acetonitrilo en presencia de  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  con un 0.5 % en peso de hierro, llevadas a cabo en las mismas condiciones experimentales que las utilizadas para el  $\text{TiO}_2$ , indica que se obtiene una distribución similar de productos con ambos semiconductores, aunque con rendimientos químicos mayores para el caso del  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ . Estos resultados, comparables a los observados para la fotooxidación del tolueno cuando se utilizan estos dos mismos catalizadores, permiten concluir que la incorporación de pequeñas cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  (menores o iguales al 0.5 % en peso) en la matriz del  $\text{TiO}_2$  produce un aumento de su capacidad fotocatalítica.

**Décima:**

En nuestras condiciones experimentales, paralelamente a la oxidación parcial del tolueno y las dos metilquinolinas utilizados como sustratos de partida tiene lugar su oxidación total, así como la de los compuestos que se generan en cada caso a partir de ellos, hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, afectando esto a la distribución de productos obtenida. Trazas de agua presentes en el medio pueden afectar a la selectividad.

**Undécima:**

En el aspecto mecanístico, la observación de que tanto el tolueno, la 4-picolina, la 6- y la 8-metilquinolina no reaccionan con una disolución de superóxido de potasio en acetonitrilo en presencia de éter 18-corona-6, permite excluir el modo de interacción directa sustrato S + O<sub>2</sub><sup>-</sup> para todos ellos. El hecho de que tampoco se detecte la formación de ningún producto vía transferencia electrónica fotosensibilizada permite también excluir el modo de interacción sustrato S + <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Los modos de interacción S<sup>+</sup> + O<sub>2</sub> y S<sup>+</sup> + O<sub>2</sub><sup>-</sup> serían posibles como rutas de oxidación.

**Duodécima:**

La comparación de los resultados obtenidos para las fotooxidaciones en presencia de un semiconductor del tolueno, la 4-picolina, la 6- y la 8-metilquinolina pone de manifiesto el importante papel que parecen tener los efectos de adsorción de los sustratos sobre los semiconductores en el campo de la fotocatalisis heterogénea. Así, las diferencias en la afinidad y el modo de adsorción pueden explicar las diferencias en la distribución de los productos o el hecho de que la oxidación fotocatalítica sea parcial o completa.

**Decimotercera:**

Bajo las condiciones experimentales de la fotooxidación en presencia de oxígeno del 1,4-pentanodiol utilizando suspensiones de partículas de ZrTiO<sub>4</sub> en acetonitrilo bajo el estímulo de radiación UV, se consigue una total regioselectividad para la oxidación del grupo hidroxilo primario, conduciendo, en base al estudio por CG-EM, a la formación del ácido 4-hidroxipentanoico como único producto, incluso para tiempos de irradiación



relativamente prolongados (25 horas), aunque con bajo rendimiento. Estos resultados, en comparación con los antecedentes previos, permiten concluir que aunque la alta fotoactividad que presenta el  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) puede verse reducida por la presencia de  $\text{ZrO}_2$ , sin embargo la combinación química de ambos óxidos padres en el  $\text{ZrTiO}_4$  modifica las propiedades ácido-base superficiales, contribuyendo a una activación selectiva que podría estar ligada a efectos de adsorción preferencial.

---

# ***INDICE***

---

## ***CAPITULO 1: Introducción.***

1.1. Introducción. . . . .	7
1.2. Principios de la fotocatalisis heterogénea. . . . .	10
1.3. Rendimientos cuánticos y rendimientos químicos. . . . .	17
1.4. Transformaciones químicas mediante fotocatalisis heterogénea. . . . .	18
1.5. Fotooxidaciones. Consideraciones mecanísticas. . . . .	22
1.5.1. El oxígeno singulete. . . . .	23
1.5.2. El anión superóxido. . . . .	26
1.5.3. El mecanismo de la oxidación en procesos fotocatalíticos heterogéneos. . . . .	28
1.6. Oxidaciones fotocatalíticas heterogéneas de compuestos aromáticos. . . . .	31
1.7. Bibliografía. . . . .	35

## ***CAPITULO 2: Materiales, métodos y aparatos.***

2.1. Materiales. . . . .	53
2.1.1. Catalizadores. . . . .	53
2.1.2. Disolventes. . . . .	55
2.1.3. Reactivos. . . . .	55
2.1.4. Sustancias patrón. . . . .	56
2.2. Métodos generales. . . . .	57
2.2.1. Cromatografía analítica. . . . .	57
2.2.2. Cromatografía preparativa. . . . .	57
2.3. Aparatos. . . . .	58
2.3.1. Fotorreactor. . . . .	58
2.3.2. Espectrofotómetros de U.V. . . . .	60
2.3.3. Espectrofotómetro de I.R. . . . .	60
2.3.4. Espectrómetro de RMN. . . . .	60
2.3.5. Sistemas espectrómetro de masas-cromatógrafo de gases. . . . .	61
2.4. Bibliografía. . . . .	63

## ***CAPITULO 3: Oxidación del ácido 2-furoico.***

3.1. Introducción. . . . .	69
3.2. Antecedentes. . . . .	73
3.3. Procedimiento experimental y resultados. . . . .	81
3.3.1. Reacciones utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	81
3.3.2. Reacción utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{TiO}_2$ en presencia de luz ultravioleta. . . . .	85
3.4. Discusión de los resultados. . . . .	96
3.4.1. Reacciones utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	96
3.4.2. Reacción utilizando el sistema $\text{ClO}^-/\text{TiO}_2$ en presencia de luz ultravioleta. . . . .	100
3.5. Conclusiones. . . . .	103
3.6. Bibliografía. . . . .	104

## ***CAPITULO 4: Oxidación del tolueno y de la 4-picolina.***

4.1. Antecedentes. . . . .	113
4.2. Procedimiento experimental. . . . .	115
4.2.1. Tolueno. . . . .	115
4.2.1.1. Reacciones fotocatalíticas. . . . .	115
4.2.1.2. Reacción con oxígeno singulete. . . . .	116
4.2.1.3. Reacción con superóxido de potasio. . . . .	116
4.2.2. 4-Picolina. . . . .	119
4.2.2.1. Reacción fotocatalítica. . . . .	119
4.2.2.2. Reacción con oxígeno singulete. . . . .	120
4.2.2.3. Reacción con superóxido de potasio. . . . .	120
4.3. Resultados. . . . .	122
4.3.1. Tolueno. . . . .	122
4.3.2. 4-Picolina. . . . .	138
4.4. Discusión de los resultados. . . . .	139
4.4.1. Tolueno. . . . .	139
4.4.1.1. Rendimientos químicos y cuánticos. . . . .	139
4.4.1.2. Selectividad y aspectos mecanísticos. . . . .	142
4.4.2. 4-Picolina. . . . .	148
4.5. Conclusiones. . . . .	150
4.6. Bibliografía. . . . .	153

## ***CAPITULO 5: Oxidación de metilquinolinas.***

5.1. Introducción. . . . .	161
5.2. Procedimiento experimental. . . . .	163
5.2.1. Reacciones fotocatalíticas. . . . .	163
5.2.2. Reacciones fotoquímicas. . . . .	166
5.2.3. Reacciones térmicas. . . . .	167
5.2.4. Reacciones con oxígeno singulete. . . . .	168
5.2.5. Reacciones con superóxido de potasio. . . . .	169
5.3. Resultados. . . . .	171
5.3.1. Experiencias realizadas. . . . .	171
5.3.1.1. Reacciones fotocatalíticas. . . . .	171
5.3.1.2. Reacciones fotoquímicas, térmicas, con oxígeno singulete y con superóxido de potasio. . . . .	173
5.3.2. Productos formados. . . . .	189
5.3.2.1. 6-Quinolinilcarboxaldehido . . . . .	191
5.3.2.2. Acido 3-piridincarboxílico . . . . .	199
5.3.2.3. Hidroxi-6-quinolinilcarboxaldehido . . . . .	200
5.3.2.4. Trihidroxi-6-metilquinolina . . . . .	204
5.3.2.5. 6-Metil-2(1 <i>H</i> )-quinolinona . . . . .	208
5.3.2.6. 8-Quinolinilcarboxaldehido . . . . .	212
5.3.2.7. Dihidroxi-8-metilquinolina . . . . .	217
5.3.2.8. Acido 8-quinolinilcarboxílico . . . . .	220
5.3.2.9. Hidroxi-8-metilquinolina . . . . .	223
5.3.2.10. Dihidroxi-8-metilquinolina . . . . .	227
5.3.2.11. 8-Metilquinol-2-il-8-quinolinilcetona . . . . .	230
5.4. Discusión de los resultados. . . . .	244

5.4.1. Reacciones fotoquímicas, con oxígeno singlete y con superóxido de potasio. . . . .	244
5.4.2. Reacciones fotocatalíticas y térmicas. . . . .	247
5.4.2.1. Fotooxidaciones en presencia de TiO <sub>2</sub> . . . . .	247
5.4.2.2. Fotooxidaciones en presencia de Fe/TiO <sub>2</sub> . . . . .	251
5.4.2.3. Aspectos mecanísticos. . . . .	252
5.5. Conclusiones. . . . .	259
5.6. Bibliografía. . . . .	261

***CAPITULO 6: Oxidación del 1,4-pentanodiol.***

6.1. Antecedentes. . . . .	273
6.2. Procedimiento experimental y resultados. . . . .	275
6.2.1. Espectroscopía de reflectancia difusa. . . . .	275
6.2.2. Fotooxidación del 1,4-pentanodiol. . . . .	276
6.3. Discusión de los resultados. . . . .	277
6.3.1. Espectroscopía de reflectancia difusa. . . . .	277
6.3.2. Identificación de los productos formados. . . . .	277
6.3.3. Aproximación mecanística. . . . .	280
6.4. Conclusiones. . . . .	282
6.5. Bibliografía. . . . .	283

<b><i>CONCLUSIONES FINALES</i></b> . . . . .	285
--	-----

<b><i>INDICE</i></b> . . . . .	293
--------------------------------	-----



500988377

FQU I T/632

Dr. Margarita García López  
Transformaciones fotoinducidas de moléculas  
orgánicas en superficies de semiconductores: implica-  
ciones sintéticas

manuscripto

apto para la lectura por

14

julio

97

~~Juan de Campa~~

~~Concha Pérez~~

~~Carlos Pérez~~

~~J. G.~~

~~Henry~~

~~Margarita García~~