

EFFECTOS MAGNETICOS EN CINETICA QUIMICA

Margarita Kong M., Ana Pastor de Abram

INTRODUCCION

La cinética de una reacción se ve afectada, en muchos casos, al someterse a un campo magnético. Algunas reacciones son susceptibles a campos tan bajos como el generado por la tierra (0.5 Gauss), en cambio, otras requieren de campos magnéticos altos 10000 Gauss y temperaturas bajas para ser detectadas.

El efecto cinético ha contribuido al esclarecimiento de algunos mecanismos de reacción, en especial de los radicalarios, mediante el alargamiento del tiempo de vida de estas especies. El método alcanza gran ventaja, ya que los equipos utilizados en la detección de los intermedios son cada vez más sensibles, así como por la gran variedad de técnicas que han surgido para el análisis de los mismos, por ejemplo: CIDNP, CIDEP, RYDMR, asociados a la resonancia magnética.

Las aplicaciones del efecto magnético en la cinética son amplias, sin limitarse al tipo de compuesto, al estado de agregación, o a un sistema determinado.

ANTECEDENTES

1. Se había verificado la existencia de radicales como especies paramagnéticas, por ello se trató de justificar el efecto del campo magnético dándole una explicación termodinámica [1]: según la cual, una reacción

bajo la acción de un campo magnético se desplaza hacia la formación de los compuestos paramagnéticos. Sin embargo, al evaluar la contribución del efecto magnético sobre la energía libre (ΔG_m) se halló la siguiente relación:

$$\Delta G_m = -1/2 \Delta X_m B^2 \quad (1)$$

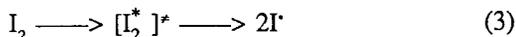
siendo ΔX_m la variación de la susceptibilidad magnética molar (por lo general su valor no sobrepasa $10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), y B_0 el campo externo aplicado (supóngase 10,000G). Si se evalúan los valores señalados en la Ec. (1) se obtiene $\Delta G_m = 0.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Según la teoría de velocidades absolutas [2], Erving afirmaba que

$$K = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (2)$$

variaría en 10^{-5} .

- Se conocía diversos sólidos orgánicos, por ejemplo el antraceno, que bajo la acción de un campo magnético emite luminiscencia.
- Se conocían algunos casos de efectos fotoquímicos en cinética, por ejemplo la reacción:



- Se observó un efecto catalizador de ciertos óxidos, por ejemplo Cr_2O_3 , sobre la reacción de interconversión orto/para hidrógeno [3] al variar el campo magnético aplicado.
- Evidencia de reacciones radicalarias por detención y seguimiento de radicales por RSE y RPE.
- En diversas reacciones radicalarias rápidas la emisión de fuertes señales en el espectro de NMR que no correspondían a productos ni a reactivos [4]; denominando posteriormente a este efecto CIDNP (chemical induced dynamic nuclear polarization). Además de otro efecto análogo CIDEP producto del electrón.

8. Uno de los mayores intereses del efecto cinético de las reacciones bajo un campo magnético es la elucidación, interpretación y seguimiento de reacciones radicalarias que pueden ocurrir por diversos mecanismos [5] (actualmente se han indentificado: el mecanismo del par-radical., del par triplete-triplete, y del par triplete-doblete, el mecanismo de triplete, y un mecanismo no-disociativo)según el intermedio que se forma en el transcurso de la reacción.

ASPECTOS TEORICOS

Consideremos los siguientes conceptos:

1. Efecto Zeeman [6]

El momento angular (M_s , spin) de un electrón al interactuar con un campo magnético se alinea con el campo. La energía de tal interacción está dada por:

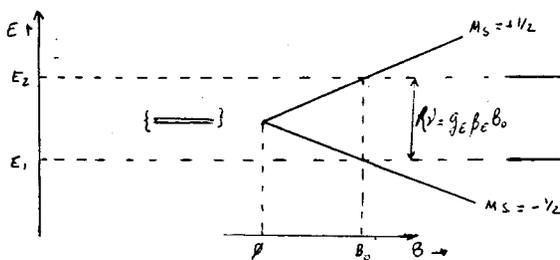
$$\vec{E} = M_s g_E \beta_E B_0 \quad (4)$$

g_E : es el factor Landó y β_E : constante magnetón Bohr, $\beta_E = e \cdot h (4\pi m_e)^{-1} = 9,2733 \times 10^{-12} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1}$.

Por lo tanto, los estados de spines degenerados de distinto momento ($M_s = +1/2$ o $M_s = -1/2$), diferirán en una magnitud de energía proporcional al campo magnético (B_0).

Niveles de spin en estado fundamental, degenerados

Niveles Zeeman no degenerados



2. Espectro RSE [6,7]

La condición de resonancia para que se realice una transición de un nivel Zeeman a otro sería de

$$\Delta E = g_E \beta B \quad (5)$$

Si se aplica a la muestra una frecuencia de radiación constante, el cuanto de energía ($h\nu$) será utilizado por la especie, si el campo magnético al que se encuentra sujeto separa sus niveles en dicha magnitud, es decir:

$$B = \frac{h\nu}{g_E \beta} \quad (6)$$

La absorción de energía sólo será detectada si el número de transiciones en un sentido ($E_1 \rightarrow E_2$, absorción) es mayor que el sentido inverso ($E_2 \rightarrow E_1$, emisión). Las transiciones permitidas son aquéllas en las que $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta M = 0$ registrándose en el espectro RSE.

3. Población relativa de los niveles cuánticos [6]

La población relativa de los niveles está dada por la relación de Boltzmann

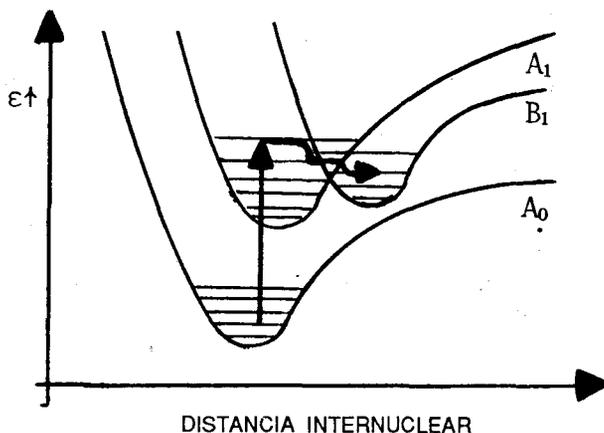
$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\left(\frac{E_1 - E_2}{KT}\right)} \quad (7)$$

Al aplicar un campo magnético, la población de los estados degenerados variará, creando un exceso de población inducida por el campo magnético externo:

$$n_1 - n_2 = e^{-\frac{g_E \beta B}{KT}} \quad (8)$$

4. Conversión intersistemas [8]

Según la regla de selección la probabilidad de que una molécula alcance un estado excitado (B_1) de distinta multiplicidad a la del estado fundamental (A_0) es muy baja. Sin embargo, si las curvas de potencial del estado excitado (B_1) y de otro estado permitido (A_1), se cruzan, el paso de una curva a la otra será fácil (conversión intersistemas).

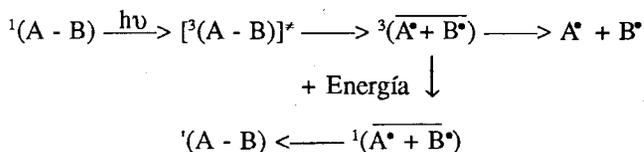


5. Mecanismos catalizados por el campo magnético [5]

A. Mecanismos del par-radical.

Son aquellas reacciones en las que se forma un par de radicales cuyos spines están correlacionados; generalmente son productos de una evolución del spin.

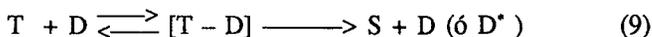
Los radicales aislados pueden combinarse con otras especies. Para que ocurra la combinación, los spines deben acoplarse previamente, lográndose mediante interacciones con el campo magnético una nueva evolución. Por ejemplo, el señalado en el esquema:



El efecto del campo magnético es directo, pues determina la velocidad de formación del par-radical ${}^3(\overline{A^* + B^*})$ en el ejemplo anterior.

B. Mecanismos de pares triplete-triplete y pares triplete-doblete

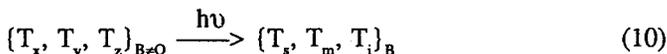
Se presentan en procesos en los que dos tripletes o un triplete y un doblete interactúan entre sí acoplándose, transfiriendo energía electrónica y cambiando la multiplicidad local. Así, por ejemplo:



El efecto del campo magnético sobre la velocidad de reacción es indirecto, pues aun cuando el campo magnético determina la energía de los estados cuánticos, la reacción está limitada por el principio de conservación del spin-total.

C. Mecanismo triplete

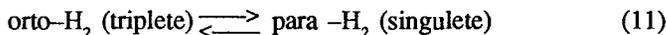
En estas reacciones se forman una nueva selección de subniveles triplete, sin variar la multiplicidad del sustrato. El sustrato triplete redistribuye la energía de sus niveles por la interacción con el campo magnético (B):



mediante una combinación lineal de los niveles originales:

D. Interconversión orto/para hidrógeno

El orto y para hidrógeno son dos isómeros que difieren únicamente en el alineamiento de sus spines nucleares.



Casi todas sus propiedades físicas son equivalentes, sin embargo varían en su conductividad térmica, debido a la diferencia energética entre sus estados rotacionales fundamentales del orden de 100 cm^{-1} . Bajo campos magnéticos la reacción (11) es acelerada en uno o ambos sentidos.

METODOS EXPERIMENTALES

Se distinguen cuatro grupos de técnicas para la detección de la velocidad de las reacciones químicas:

- (a) Por detección de productos spin-polarizados; usando durante la reacción por ejemplo el CIDNP ó CIDP por resonancia magnética.
- (b) Por medición directa de los productos y de la cinética de procesos físicos y químicos. Por ejemplo, detección por espectroscopía de absorción o por fotoconductividad.
- (c) Por el efecto del campo magnético en isótopos: en la selectividad isotópica de los productos, por ejemplo ^{13}C -RMN.

- (d) Por la detección directa de intermedios; usando resonancia magnética, luminiscencia o mediante captura del mismo intermedio.

Los equipos pueden agruparse según el principio usado:

- Generación de radicales [9]:
 - * Para reacciones y procesos fotoquímicos: empleando irradiación UV, visible, microondas, etc.
 - * Para reacciones redox: por transferencia de electrones.
- Generación del campo magnético [10]

Los magnetos usados para generar el campo pueden variar según la intensidad del campo a irradiar: desde un alambre hasta electroimanes o imanes superconductores. La frecuencia irradiada durante el proceso es generalmente del orden de las microondas.

EXPERIMENTOS Y RESULTADOS OBTENIDOS

Se analizarán algunos ejemplos, clasificados según el sistema en el cual ocurre el proceso.

- **Fase gaseosa [11]**

Se ha observado efectos cinético-magnéticos en procesos de fotoluminiscencia, en emisión de llama, y en reacciones fotoquímicas reversibles.

Así, por ejemplo la fotoluminiscencia del I_2 se debe a una predisociación del estado $3\pi_\mu$, al cual puede llegar la molécula únicamente si se halla en un campo magnético. La detección se realizó por la intensidad de fluorescencia emitida por el I_2 al realizar la transición:



En procesos de emisión de luz, se ha observado un efecto magnético, se apreció un aumento de la intensidad de la línea D_{Na} de soluciones de sales sódicas en presencia de O_2 ó H_2 variando notoriamente con el anión de la sal. Este efecto se debe la reducción de la reversibilidad de la transición por un aumento de la distancia energética entre los niveles Zeeman.

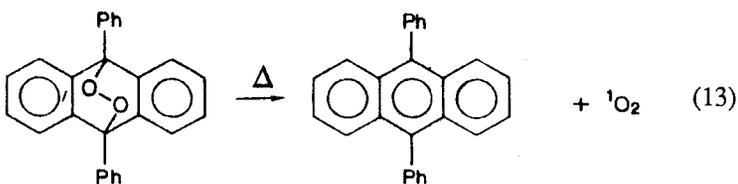
— **Estado sólido**

Se han estudiado pocos casos. Así se comprobó que la descomposición de la pirimidina sigue un mecanismo triplete [11].

— **Soluciones líquidas homogéneas**

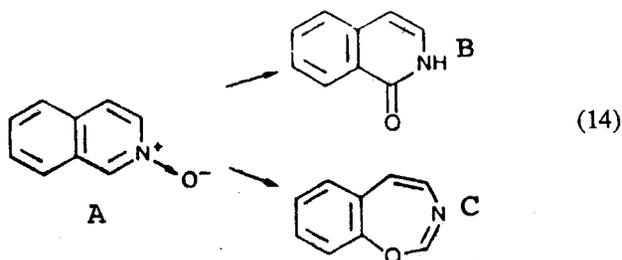
La mayoría de las reacciones en este medio siguen el mecanismo del par-radical.

En reacciones térmicas, por ejemplo son muy comunes la termólisis de peróxidos y endoperóxidos: se sabe que en el caso de 9,10-endoperóxido -9,10- difenilantraceno [12],



la reacción sigue un mecanismo birradical, atribuyéndose el efecto del campo magnético al favorecimiento de la conversión intersistemas en las especies singulete birradicales.

En reacciones fotoquímicas, por ejemplo la fotoisomerización del N-óxido de isoquinolina [11]



solamente B presenta efecto del campo magnético. Tal efecto sólo se observa en solventes hidroxílicos, aumentando el $B_{\text{máx}}$ al disminuir el pKa del alcohol.

— Interfases

Según el tratamiento teórico de difusión del par-radical, la probabilidad de reencuentro en un sistema bidimensional será mayor que en uno tridimensional por reducción de libertad de movimiento traslacional, sin embargo, el análisis químico in situ ofrece mayores dificultades impidiendo un estudio más detallado del efecto magnético en interfase.

CONCLUSIONES

La elucidación de mecanismos de reacción es uno de los usos más importantes que se da al efecto del campo magnético en cinética química; el equipo usado es producto de ligeras modificaciones a instrumentos empleados con otros fines, generalmente analíticos. Es posible aplicar el concepto a diversos sistemas y es de gran ayuda sobretodo en los casos de mecanismos radicalarios, ya que la alta reactividad y el corto tiempo de vida de los intermedios en estas reacciones dificultan el uso de otras técnicas.

El campo magnético no solamente es capaz de promover el radical de su estado fundamental a estados excitados, sino también "prolongar" el tiempo de vida del radical permitiendo su detección continua tanto en estructura como en concentración.

Como lo señalan algunos ejemplos el efecto del campo magnético permite favorecer la formación de alguno de los productos de la reacción, por ejemplo, se puede lograr separaciones isotópicas.

BIBLIOGRAFIA

1. Steiner, U.; Uldrich, T. (1989) *Chemical Review*, **89** (1) 51.
2. Laidler, Glasstone, Eyring. (1941) **Theory of the rate processes**. Mc Graw Hill Book Company. Nueva York.
3. Steiner, U.; Uldrich, T. (1989) *Chemical Review*, **89** (1) 96.
4. Macomber, R. (1988) **NMR Spectroscopy**. HBJ Publishers.

5. Steiner, U.; Uldrich, T.(1989) *Chemical Review*, **89** (1) 54-61.
6. Gerson. (1970) **High resolution ESR. Spectroscopy**. Ed. J. Wiley. London. p. 169
7. Pryor, W. (1975) **Introducción a la química de los radicales libres**. Ed. Alhambra. Madrid. p. 655.
8. Barrow, G. (1975) **Química Física**. Ed. Reverté S.A. Barcelona. p. 498.
9. Huang; Ong; Gom (1974) **Chemistry of the free radical**. Ed. Edward Arnold Ltd. p. 52.
10. Steiner, U.; Uldrich, t. (1989) *Chemical Review*, **89** (1) 61-64.
11. Steiner, U.; Uldrich, T. (1989) *Chemical Review*, **89** (1) 64-106.
12. Turro, et. al. (1980) *J. Am. Chem. Soc*, **102** (3) 1190.