



Diseño e Implementación de Fotoreactor para realizar Reacciones Fotoquímicas en Síntesis Orgánica

Cervantes-González Javier¹, Vázquez Guevara Miguel Angel¹, Rosales Martínez J. Merced¹,
López-Martínez S², Lagunas-Rivera Selene^{3,*}

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato,
Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, C.P. 36050.

²División Académica de Ciencias Biológicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera
Villahermosa-Cárdenas Km. 0.5 S/N, Ranchería Emiliano Zapata, 86150, Villahermosa, Tabasco, México

³Investigador por México-CONACyT, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas,
Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, CP 36050.

*s.lagunas@ugto.mx

Resumen

En los últimos años, la fotoquímica ha tomado mayor auge y se ha empleado como una herramienta en transformaciones orgánicas mediante la radiación con luz visible o luz solar como fuentes de energía y condiciones suaves. En 2008, el grupo Macmillan utilizó un complejo organometálico como catalizador en reacciones fotoredox, marcando un acontecimiento significativo en el área de la química orgánica. Por otro lado, se buscan colorantes libres de metales que sean amigables con el medio ambiente, con una baja toxicidad y condiciones de reacción suaves. Además, deben contar con características fotofísicas y fotoquímicas claves típicas de un buen fotocatalizador, como una alta absorptividad molar (ϵ) y $\Phi_T=1$ y la eficiencia de formación de O_2 (S_Δ). Se realizó el análisis y diseño de fotoreactor casero, analizado diferentes tipos fuentes de radiación (fluorescentes y LEDs) así mismo los diferentes watts para realizar reacción modelo, buscando el fotocatalizador adecuado.

Palabras claves: Fotoreactor, Fotoquímica, Reacciones fotoredox, fluorescencia, Fosforecencia, Proceso HAT.

Abstract

In recent years, photochemistry has become increasingly popular and has been used as a tool in organic transformations using radiation with visible light or sunlight as energy sources and mild conditions. In 2008, the Macmillan group used an organometallic complex as a catalyst in photoredox reactions, marking a significant development in organic chemistry. On the other hand, metal-free dyes are sought that are environmentally friendly, with low toxicity and mild reaction conditions. In addition, they should have key photophysical and photochemical characteristics typical of a good photocatalyst, such as high molar absorptivity (ϵ) and $\Phi_T=1$ and O_2 formation efficiency (S_Δ). The analysis and design of the homemade photoreactor was carried out, analyzing different types of radiation sources (fluorescent and LEDs) as well as the different watts to perform model reactions, searching for the appropriate photocatalyst.

Keywords: Photoreactor, Photochemistry, Photoredox reactions, fluorescence, Phosphorescence, HAT process



1. Introducción

Hoy en día, se continúa con el desarrollo de estrategias metodológicas y conceptos donde la luz visible está involucrada, por su potencial uso como una estrategia para contribuir y descubrir nuevos horizontes en diferentes áreas de la química desde la ciencia básica hasta aplicaciones industriales.[1-7] Estas estrategias tienen como objetivo acceder a reacciones hasta ahora inexploradas, asimismo, permiten desarrollar nuevas metodologías para controlar las selectividades y superar las limitaciones de los actuales enfoques y/o transformaciones sintéticas.[4-5] Durante siglos, la energía térmica ha facilitado innumerables reacciones orgánicas. Sin embargo, la conciencia sobre la preservación del medio ambiente condujo a la investigación de diversas fuentes de energía, que pueden reemplazar la energía térmica por luz visible facilitando reacciones orgánicas, las cuales se han realizado en presencia o ausencia de catalizadores, bases y disolventes para generar moléculas orgánicas en condiciones de reacción sostenibles.

En toda esta información, los fotocatalizadores son un punto clave para cumplir con el objetivo, si bien la fotoquímica es un área importante donde se realizan importantes reacciones, la fotocatalisis viene a darle un mayor impacto a esta área.[6] Por otro lado, se han empleado diferentes fuentes de radiación como lámparas fluorescentes, sodio, mercurio, diodos emisores de luz (LED) o hasta la misma luz solar y como fotocatalizadores principalmente el uso de compuestos organometálicos y actualmente compuestos orgánicos como algunos colorantes.

1.1 Fotocatálisis

Una diferencia notable entre el método térmico y el fotoquímico, es que en el primer método necesita altas temperaturas para sobrepasar las barreras energéticas de los sustratos, mientras en el fotoquímico emplea la fotoexcitación de las moléculas mediante radiación y absorción de los fotones promoviendo que un electrón de la molécula pase a un orbital de mayor energía, donde se transfiere la energía absorbida a los sustratos presentes en la reacción.[8] El estado basal de cualquier molécula corresponde a su configuración o distribución electrónica de menor energía, siendo el orden energético de los orbitales moleculares el siguiente: σ , π , n , π^* , σ^* . Las transiciones electrónicas entre los orbitales se les nombra de acuerdo con los orbitales involucrados. Por lo tanto, podemos distinguir las transiciones $n\text{-}\pi^*$, $n\text{-}\sigma^*$, $\pi\text{-}\pi^*$ y $\sigma\text{-}\sigma^*$ que normalmente se ordenan en energía como se muestra en la **Figura 1**.

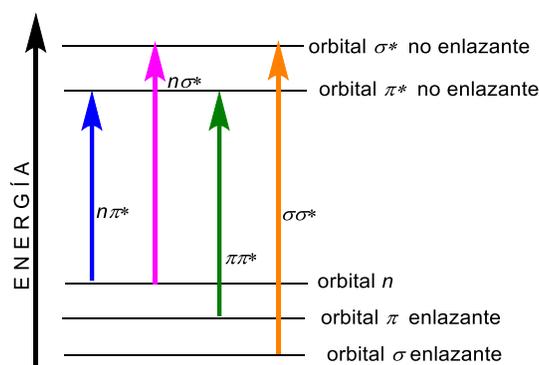


Figura 1. Esquema de las características y ordenamiento energético de las moléculas.

En el área de fotoquímica se presentan dos fenómenos luminiscentes importantes como son la fluorescencia o fosforescencia, dichos procesos de desactivación intramoleculares presentan corta duración y pierden su exceso de energía en un periodo muy corto de tiempo ($<ns$). Encontrándose determinados por estados energéticos de espines denominados singulete (S) y triplete (T). Al emplear la ecuación $2n+1$, donde n es el número de espines con valor de $1/2$; encontramos dos estados, uno de ellos es el estado singulete (S_1), cuando sus dos electrones más externos se encuentran apareados, mientras una molécula que presenta estado triplete (T_1), sus dos electrones más externos se encuentran desapareados o paralelos, es decir, cuando tienen números cuánticos de espín iguales. Típicamente, el estado basal de la mayoría de las moléculas suele tener carácter singulete (S_0), mientras que los estados excitados de cualquier molécula pueden tener carácter singulete (S_1) o triplete (T_1) estos estados son representados en el Diagrama de Jablonski (**Figura 2**).

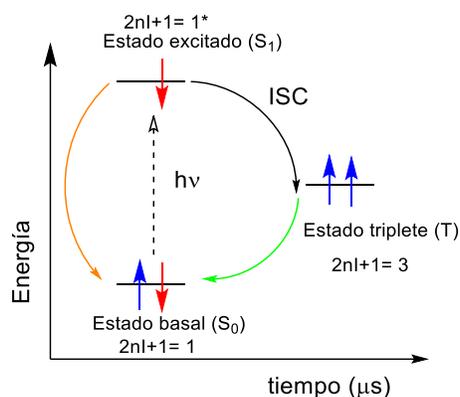


Figura 2. Diagrama de Jablonski (Representación del estado fundamental de una molécula (S_0), estado excitado (S_1) y triplete (T_1)).

Para comprender el inicio de un proceso fotoquímico promovido por la absorción de la luz, es necesario comprender que esta energía debe ser absorbida, en el caso de algunas moléculas orgánicas que poseen grupos cromóforos, cuyos electrones se encuentran en los orbitales n o π (dobles y triples enlaces, grupos carbonílicos, aromáticos, etc.), siendo los espectros de absorción y emisión de una molécula una herramienta importante ya proporcionan información relevante sobre la estructura, la energía y la dinámica de estados electrónicos excitados.

Por otro lado, en la naturaleza también se encuentran moléculas orgánicas que no logran absorber la luz visible y no pasan a otros orbitales moleculares más energéticos para llevar a cabo reacciones químicas, en estos casos, para llegar al estado excitado es necesario acudir al proceso de fotocatalizador.

Las características principales que deba poseer un buen fotocatalizador son las siguientes: [1]

- Absorción de luz UV-Vis (en la región visible entre 400 y 800 nm) con coeficientes de absorción molar (ϵ) superiores a $10^4 M^{-1} cm^{-1}$.
- Poseer una elevada eficiencia de paso del estado excitado singlete (S_1) al estado excitado triplete (T_1).
- Largos tiempos de vida del estado excitado (ϕ), en el orden del μs o superior, que permita transferir o hacer colisión entre el fotosensibilizador y las moléculas presentes en el medio.

➤ Estabilidad térmica y fotoquímica. A fin de evitar la descomposición del fotocatalizador. Dentro de las moléculas empleadas como fotocatalizadores en reacciones fotoquímicas, se pueden encontrar a los complejos organometálicos. Por ejemplo, el complejo de $Ru(bpy)_3^{2+}$, ha sido especialmente estudiado por sus excelentes propiedades fotofísica, fotoquímica y potenciales fotoredox que presentan para su aplicación en reacciones fotocatalíticas. [1,10] **Figura 3.**

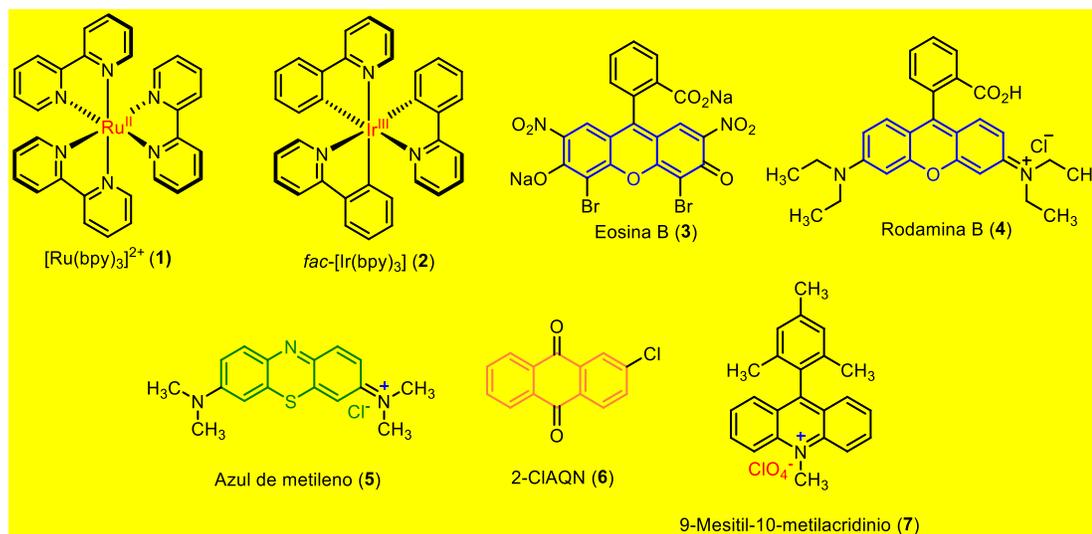


Figura 3. Fotocatalizadores orgánicos y metálicos.

1.2 Proceso fotocatalítico

La fotocatalisis inicia cuando un fotocatalizador absorbe un fotón donde pasa a su estado excitado * (Fotocatalizador), y este se relaja por procesos intermoleculares, retornando al estado basal por dos vías, la fotosensibilización y fotocatalisis. En la primera vía, la molécula transfiere la energía absorbida a un sustrato que no es capaz de absorber la energía por sí misma por transferencia de energía (EnT). La segunda, el fotocatalizador (Fotocatalizador *), se oxida (O) o se reduce (R) y el fotocatalizador se regenera por la transferencia de un electrón (SET), donde se emplea una molécula donadora (D) o aceptora (A) como sacrificador (**Figura 4**) [2,5,6].

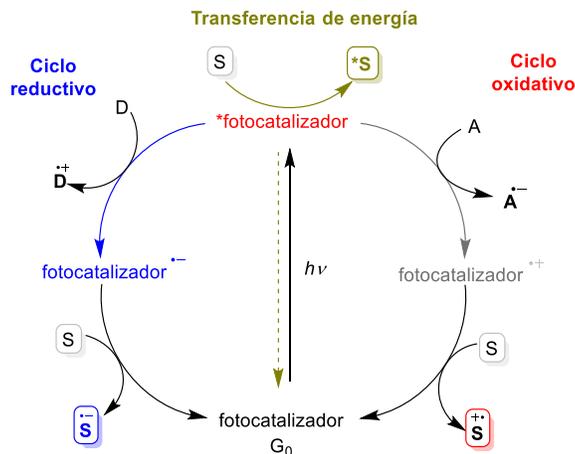


Figura 4. Diferentes procesos de un fotocatalizador.

En la última década, el resurgimiento del interés por la fotoquímica se debe a la capacidad para generar enlaces C-C, C-N, C-O, C-S de forma selectiva y en condiciones suaves de reacción.[4,6,7,9-13] En este contexto, los compuestos orgánicos (**Figura 3**) están atrayendo atención como catalizadores fotorédox, al mostrar competitividad contra los complejos de rutenio (Ru) e iridio (Ir) [2,7] debido a su disponibilidad, versatilidad y además que mediante la funcionalización racional de estructuras base se pueden modular sus características fotofísicas y fotoquímicas.

Cabe destacar, que la oxidación de grupos metilos de compuestos aromáticos para la obtención de ácidos carboxílicos, comúnmente involucraban agentes metálicos, condiciones de drásticas de reacción como temperaturas y presiones elevadas y/o tiempos de reacción prolongados. Debido a estas inconvenientes, la búsqueda de nuevas técnicas que ofrecieran condiciones suaves de reacción y además menos dañinas con el medio ambiente, fueron encontradas en la fotooxidación utilizando fotocatalizadores libres de metales como los colorantes orgánicos.[14,16]

Por otro lado, dentro del proceso SET se ha examinado otro proceso denominado transferencia de átomo de hidrogeno (HAT) que ocurre en las reacciones fotoquímicas (**Figura 5**).[15] El cual consiste en un movimiento concertado de un electrón y un protón del sustrato (donante de hidrogeno) hacia la especie aceptora de hidrogeno.

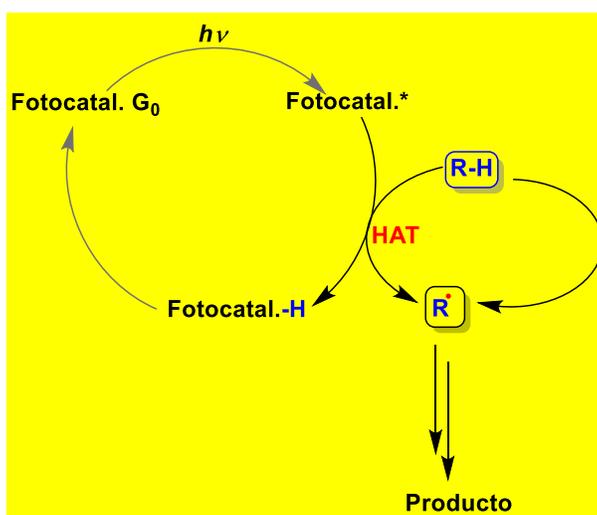


Figura 5. Proceso HAT.

1.3 Tipos de fuentes de radiación

Por otra parte, una estrategia necesaria para lograr realizar una reacción fotoquímica adecuadamente es mediante la adquisición de conocimientos básicos sobre los principios fotofísicos que permitirán el desarrollo de la fotocatalisis, escogiendo adecuadamente la fuente de energía, con un rango de longitud de onda (λ) definido para que coincida con el espectro de absorción del fotocatalizador utilizado. En la actualidad, se han utilizado luces fluorescentes, leds, lámparas de halógeno, luz solar.

En cuanto a términos de fuente luz, existen diferencias notables entre lámparas fluorescentes y luces led, como la eficiencia energética, vida útil, contenido tóxico, calor emitido. Las lámparas fluorescentes



producen luz a través de un tubo de vidrio lleno de gas inerte y polvo fluorescente, mientras que las luces LED utilizan diodos electrónicos. Siendo eficientes, las luces LED son más eficientes en términos de energía y tienen una vida útil más larga.

Al mismo tiempo, estas fuentes de radiación son empleadas en fotoreactores, los cuales son dispositivo que permite el uso de fuentes de energía limpias y renovables, en combinación combinando con un fotocatalizador. Estos tienen como finalidad llevar a cabo reacciones fotoquímicas, en condiciones controladas, la cual dependerá del tipo de reacción y fotocatalizador a emplear.

Para el diseño de un fotoreactor es necesario tomar en cuenta las características del fotocatalizador, tipo de reacción y el dispositivo de iluminación a emplear, para permitir la reproducibilidad de los experimentos fotoquímicos. Siendo el principal objetivo de este trabajo el diseño de un fotoreactor mediante el análisis de diferentes fuentes luminosas (lámparas fluorescentes y LEDs) con diferente potencial eléctrico (15, 23 y 24 watts), utilizando como reacción modelo la oxidación de tolueno.

2. Metodología experimental

En un vial de 4 mL provisto de agitador magnético, se colocó tolueno (**8**, 0.1 equiv.), K_2CO_3 (0.05 equiv.), del fotocatalizador (**6**, 0.05 equiv.) y se disolvió en 1.0 mL de AcOEt, bajo atmósfera de O_2 . Se irradió bajo tres tipos de fuentes luminosa: 15, 24W LED y 23 W fluorescente. Pasado el tiempo de reacción se colocó la reacción 1.0 mL de solución de $NaHCO_3$ al 10 %, y se separó la fase orgánica de la acuosa. Posteriormente, la fase acuosa se adicionó una solución de 2N de HCl (1 mL), y se extrajo con AcOEt (3 x10 mL). A la fase orgánica se agregó $NaSO_4$ anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida obteniendo el producto **9**. Esta reacción se llevo a cabo en el fotoreactor 30 x 30 x 35 cm a una distancia de 10 cm entre la fuente luminosa y el vial de reacción.

3. Resultados

En la literatura se encontró la fotooxidación de derivados de tolueno y de alcoholes aromáticos [14] para la obtención de ácidos carboxílicos, por lo que se decidió implementar esta metodología utilizando diversas fuentes de luz, variando la fuente de radiación, a diferentes tiempos de reacción. Se emplearon focos de 15, 23 y 24 W con luz blanca respectivamente, los resultados se representan en la **Tabla 1**, encontrando las condiciones óptimas en la obtención del intermediario **3** (ensayo 5 se utilizaron focos LED, y en el ensayo 6 se utilizaron focos fluorescentes). Mientras para la oxidación completa (100%) de la materia prima fue observada en el ensayo 7 (23W, 72h).

Foco LED de 15 W

Foco Fluorescente de 23 W

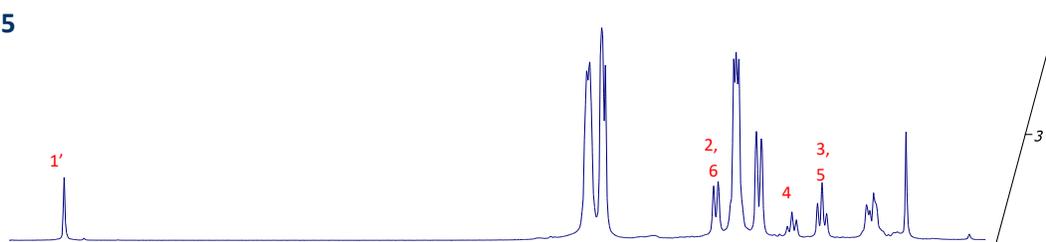
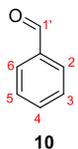
Foco LED de 24 W


Ensayo	Luz (W)	Tipo de luz	Tiempo (h)	% conversión (9 o 10)
1	15	LED BOMBILLA	24	10 (trazas)
2	15	LED BOMBILLA	72	10 (trazas)
3	24	LED ESPIRAL	48	10 (22%)
4	24	LED ESPIRAL	80	10 (60%)
5	24	LED ESPIRAL	96	10 (100%)
6	23	FLUORESCENTE	48	10 (100%)
7	23	FLUORESCENTE	72	9 (100%)

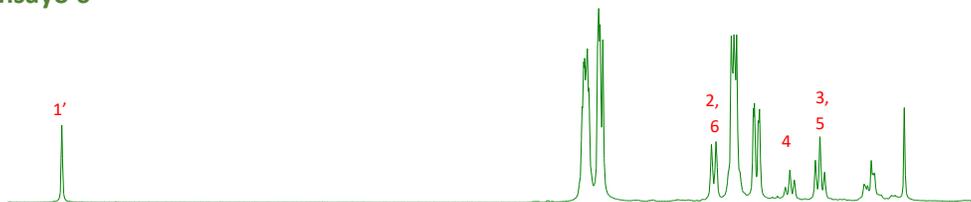
Tabla 1. Optimización en las condiciones de reacción.

En la **Figura 6**, se muestran los espectros de ^1H RMN correspondientes a los ensayos 5, 6 y 7 de la tabla 1. En el ensayo 5 se llevó a cabo la fotoxidación durante 96 h, utilizando 4 focos de 24 W LED, observándose una señal en 10.02 ppm, asignada al protón de aldehído (10). En el ensayo 6, se cambió la fuente de luz 24 W LED por 23 W fluorescente, se disminuyó el tiempo de reacción a 48 h, observándose el singulete correspondiente al aldehído (10). Finalmente, en el ensayo 7 (23w) a las 72h, la señal de 10.02 ppm desaparece y se observan los desplazamientos del sistema aromático a campo más bajo, en 8.29 ppm que integran para 2 H, una señal sencilla en 7.82 ppm que integra para 1 H y una señal doble en 7.75 ppm integran para 2 H, estas señales corresponden al a los protones del ácido benzoico (9).

a) Ensayo 5



b) Ensayo 6



c) Ensayo 7

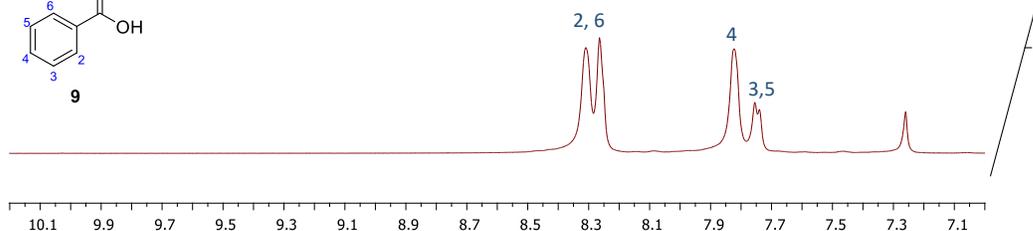
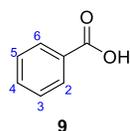


Figura 6. Comparación de espectros de RMN ¹H (500MHz, CDCl₃) de los ensayos 5, 6 y 7.

Adicionalmente, para determinar los parámetros de la fuente de radiación de una lampara fluorescente de 23W, fue analizada en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y electrónica (INAOE), en el laboratorio de Iluminación y Eficiencia Energética (LIEE), donde realizaron los estudios de las especificaciones lampara (Tabla 2).

Parámetros	Unidad de medida	Valores
Temperatura ambiente	°C	24.9
Humedad relativa	%	43.9
Tensión eléctrica	V (CA)	127.02
Corriente eléctrica	A	0.29
Potencia eléctrica	W	21.28
Factor de potencia	p.u.	0.58
Distorsión armónica total en corriente	%	119.91
Flujo luminoso total	Lm	1536.29
Índice de rendimiento de color	NA	82.69
Temperatura de color correlacionada	K	6418.4

Tabla 1. Resultados de ensayos realizado en el banco de esfera integradora.



Adicionalmente, se llevó un barrido de la curva de distribución espectral desde un intervalo de emisión desde los 300 a 1000 nm (**Figura 7**), donde se observan, tres diferentes longitudes de onda máximas (436, 545 y 612 nm).

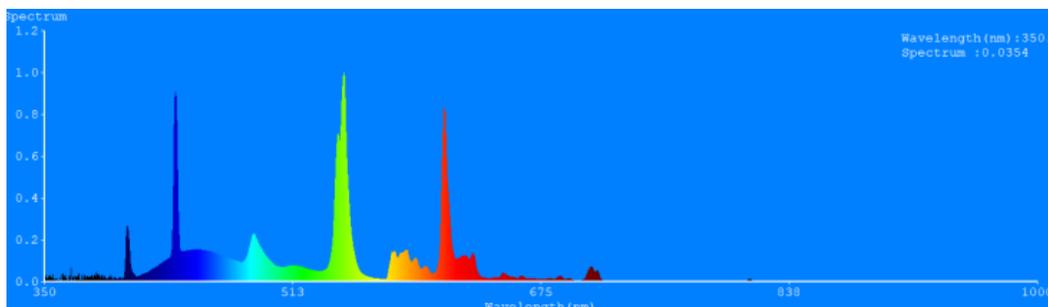


Figura 7. Curva de distribución espectral de la fuente de 23W fluorescente

Con los datos obtenidos del barrido de la curva de distribución espectral, se determinó que la longitud de onda emitida por la fuente que produjo el mejor rendimiento (ensayo 7, foco fluorescente 23W) fue de 445nm.

Posteriormente, con estos datos obtenidos sobre la fuente de radiación, se realizó una simulación en el programa de DIALux evo, donde se realizó una simulación del fotoreactor, determinando la distancia adecuada para llevar a cabo la reacción fotoquímica, en una caja de 30 x 30 x 35 cm, se expuso el matraz de reacción a las fuentes de radiación, encontrándose a una distancia de 10 cm, colocándose focos fluorescentes de 23 W, donde se encontró una mejor transformación de la reacción de fotooxidación de tolueno a ácido benzoico.

4. Conclusiones

La síntesis de ácidos carboxílicos tiene una basta aplicación a nivel industrial ya que son importantes bloques de construcción de una variedad de compuestos de interés biológico. En la búsqueda de optimizar las condiciones de reacción, se han desarrollado nuevas estrategias, entre ellas, se destaca la fotocatalisis como una herramienta que sustituye a los métodos convencionales, mediante el uso fotocatalizadores orgánicos, ofreciendo ventajas como una alternativa más sustentable y económica. En este trabajo se determinó que la fuente fluorescente es la óptima para llevar a cabo la reacción fotocatalítica del tolueno, logrando replicar las condiciones necesarias para realizar la obtención de ácidos carboxílicos empleando focos fluorescentes (23W) caseros. Por lo que se continuara indagando el uso de las lámparas en el fotoreactor para mejorar las condiciones de reacción y poder utilizarlo en otras reacciones orgánicas.

5. Agradecimientos

J.C.G., agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)-México (784926), LANCAPFEM-UG-UAA (321185) y el Proyecto 781 de Catedra-CONACyT

6. Referencias

- [1]. Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. "Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis". *Chemical Reviews*, 113, 7, **2013**, 5322-5363.



- [2]. Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. "Organic Photoredox Catalysis". *Chemical Reviews*, 116, 17, **2016**, 10075–10166.
- [3]. König, B. "Photocatalysis in Organic Synthesis – Past, Present, and Future". *European Journal of Organic Chemistry*, 2017, 15, **2017**, 1979–1981.
- [4]. Srivastava, V.; Singh, P. K.; Singh, P. P. "Recent Advances of Visible-Light Photocatalysis in the Functionalization of Organic Compounds". *Journal of Photochemistry Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 50, **2022**, 100488-100533.
- [5]. Ravelli, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. "Photoorganocatalysis. What For?". *Chemical Society Reviews*, 42, 1, **2013**, 97–113.
- [6]. Fagnoni, M.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Albini, A. "Photocatalysis for the Formation of the C–C Bond". *Chemical Reviews*, 107,6, **2007**, 2725-2756.
- [7]. Amos, S. G. E.; Garreau, M.; Buzzetti, L.; Waser, J. "Photocatalysis with Organic Dyes: Facile Access to Reactive Intermediates for Synthesis". *Beilstein Journal Organic Chemistry*, **2020**, 16, 1163–1187.
- [8]. Turro, N. J. "Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecular", University Science Books, *Mill Valley*, **1991**.
- [9]. Cervantes-González, J., Vosburg, D. A., Mora-Rodríguez, S. E., Vázquez, M. A., Zepeda, L.G., Villegas Gómez, C., Lagunas-Rivera, S. "Anthraquinones: Versatile Organic Photocatalysts". *ChemCatChem*, 12, 15, **2020**, 3811–3827.
- [10]. Mora-Rodríguez, S. E. Camacho-Ramírez, A., Cervantes-González, J., Vázquez, M. A., Cervantes-Jauregui, J. A., Feliciano, A., Guerra-Contreras, A., Lagunas-Rivera, S. "Organic dyes supported on silicon-based materials: synthesis and applications as photocatalysts". *Organic Chemistry Frontiers*, 9, 10, **2022**, 2856-2888.
- [11]. Nicewicz, D., MacMillan, D. "Merging Photoredox Catalysis with Organocatalysis: The Direct Asymmetric Alkylation of Aldehydes". *Science*, 322, 5898, **2008**, 77-80.
- [12]. Shaikh, I. R. "Organocatalysis: Key Trends in Green Synthetic Chemistry, Challenges, Scope towards Heterogenization, and Importance from Research and Industrial Point of View". *Journal of Catalysts*, 2014, **2014**, 1–35.
- [13]. Prite, S., McTiernan, C., Scaiano, J. C, "Library of Cationic Organic Dyes for Visible-Light-Driven photoredox Transformations". *ACS Omega*, 1, 1, **2016**, 66–76.
- [14]. Tada, N., Hattori, K., Nobuta, T., Miura, T., Itoh, A "Facile aerobic photooxidation of methyl group in the aromatic nucleus in the presence of an organocatalyst under VIS irradiation". *Green. Chemistry*. 13, 7, **2011**, 1669-1671.
- [15]. Kirihaara, M.; Sakamoto, Y.; Yamahara, S.; Kitajima, A.; Kugisaki, N; Kimura, Y. "Aerobic Photooxidation of Toluene Derivatives into Carboxylic Acids with Bromine–Water under Catalyst-Free Conditions", *Synlett*, 33, 2022, 1670-1674.
- [16]. Protti, S.; Fagnoni, M.; Ravelli, D. "Photocatalytic C-H Activation by Hydrogen-Atom Transfer in Synthesis". *ChemCatChem*, 7, 2015, 1516-1523.