

# **ESTUDIO DE DINÁMICA DE FOTODISOCIACIÓN A 193NM DEL FORMIATO DE ETILO (HCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)**

Clave De Registro: CIN2017A10196

Institución: Centro Universitario México, A. C.

Autores:

Ángel Yael Venegas Hernández

Alejandra Santiago Bedolla

Fermín Amando Moreno López

Miguel Venegas Rocha

Asesor:

I.Q. Orlando Flores Domínguez

Área de conocimiento: Ciencias Biológicas, Químicas y de la Salud

Disciplina: Química

Tipo de investigación: documental

Lugar: Laboratorio de Jóvenes Hacia la Investigación del Centro Universitario México, A. C.

Fecha: 17 de febrero de 2017

## ÍNDICE TEMÁTICO

1. Resumen
2. Palabras clave
3. Abstract
4. Key words
5. Introducción
  - 5.1. Planteamiento del problema
  - 5.2. Objetivos generales
  - 5.3. Objetivos específicos
6. Fundamentación teórica
  - 6.1. Marco de referencia
  - 6.2. Definición de términos
  - 6.3. Hipótesis
7. Metodología
8. Resultados
9. Conclusiones
10. Apartado crítico

## 1) RESUMEN

Este proyecto se basa en la obtención de datos termodinámicos con base en la dinámica de fotodisociación a 193 nanómetros del éster formiato de etilo ( $HCOOCH_2CH_3$ ) con el uso de espectroscopia translacional de fotofragmentación con base en la radiación sincrotrón VUV en su estado basal. Estos ésteres son la mayoría de moléculas que componen al biodiesel; este estudio nos puede ayudar a mejorar la combustión que ocurre dentro del biocombustible conociendo datos termodinámicos de fotoproductos, para lo cual nosotros analizamos dos fotofragmentos, uno con  $m/z=+45$  y otro con  $m/z=+29$  que corresponden exclusivamente a canales de fotodisociación primaria. Con ayuda de espectrogramas de masas de tiempo de vuelo *time-of-flight (TOF)* para cada uno de los fotofragmentos presentes en los dos canales de disociación utilizando ángulos de laboratorio de 20°, 30° y 40°. Estos datos se simularon utilizando el programa Photran para obtener gráficas. Como resultado se generaron distribuciones de probabilidad de liberación máxima de energía translacional para cada uno de los canales de disociación. Estos canales soportan la hipótesis de que existen diversos canales de disociación (primarios y secundarios). Buscamos derivar datos termodinámicos relevantes a los sistemas de reacción bajo dicho estudio, tales como calores de formación ( $\Delta H_f^0$ ) y energías de disociación ( $D_0$ ), proponer entalpías de formación de fotofragmentos desconocidos y determinar la energía disponible. En un futuro se espera la derivación completa de todos los canales primarios y secundarios.

## 2) PALABRAS CLAVE

Fotodisociación, formiato de etilo, radiación sincrotrón, tiempo de vuelo, biodiesel

### 3) ABSTRACT

This project is based on obtaining thermodynamic data based on the 193 nanometer photodissociation dynamics of the ethyl formate ester ( $HCOOCH_2CH_3$ ) with the use of translational photofragmentation spectroscopy based on the synchrotron radiation VUV in its basal state. These esters are the majority of molecules that make up biodiesel; This study can help us to improve the combustion that occurs within the biofuel knowing thermodynamic data of photoproducts, for which we analyzed two photofragments, one with  $m/z=+45$  and one with  $m/z=+29$  that correspond exclusively to channels of primary photodissociation. Using time-of-flight (TOF) mass spectrograms for each of the photofragments present in the two dissociation channels using laboratory angles of  $20^\circ$ ,  $30^\circ$  and  $40^\circ$ . These data were simulated using the Photran program to obtain graphs. As a result, maximum translational energy release probability distributions were generated for each of the dissociation channels. These channels support the hypothesis that there are several channels of dissociation (primary and secondary). We seek to derive relevant thermodynamic data to the reaction systems under such a study, such as heat of formation ( $\Delta H_f^0$ ) and dissociation energies ( $D_0$ ), propose enthalpies of formation of unknown photofragments and determine the available energy. The complete derivation of all primary and secondary channels is expected in the future.

### 4) KEY WORDS

Photodissociation, ethyl formate, synchrotron radiation, time-of-flight (TOF), biodiesel

## 5) INTRODUCCIÓN

### 5.1) PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los astrónomos han identificado formiato de etilo en nubes de polvo en un área de la galaxia de la Vía Láctea llamada Sagitario B2. Los astrónomos, del Instituto Max Planck de Radioastronomía de Bonn, Alemania, utilizaron el radiotelescopio IRAM de 30 metros en España para analizar los espectros de radiación emitida por regiones calientes cerca de una nueva estrella [1].

Perfeccionamiento del biodiesel

Los ésteres son la mayoría de componentes del biodiesel; este estudio nos puede ayudar a mejorar la combustión que ocurre dentro del biocombustible conociendo datos termodinámicos de fotoproductos. Comparándolo contra combustibles fósiles es deficiente porque tienen diferentes capacidades de reacción, es decir, tienen una peor combustión.

### 5.2) OBJETIVOS GENERALES

1. Proponer un diagrama de espectroscopia translacional de fotofragmentación VUV a 193 nanómetros con base en radiación sincrotrón del éster formiato de etilo ( $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$ ).

### 5.3) OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Derivar canales primarios a  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $50^\circ$  a partir de los fotoproductos;
2. determinar la energía disponible ( $E_{\text{dis}}$ ) y;
3. proponer entalpías de formación de fotofragmentos desconocidos.

## 6) FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

### 6.1) MARCO DE REFERENCIA

Cinemática de la fotodisociación molecular

Para monitorear los mecanismos de disociación, es necesario tener un conocimiento de la cantidad exacta de energía fotónica suministrada durante la fotodisociación. Para que ocurra ésta, la radiación electromagnética interacciona con una molécula,

la cual debe absorber tal energía que supere aquella de disociación ( $D_0$ ) de alguno de los enlaces, dando así origen a una serie de fragmentos con una energía cinética determinada. La energía cinética de la molécula precursora es distribuida en un reparto energético entre todos los fragmentos de la energía disponible total, la cual es constituida por la energía interna de la molécula; además de la energía aportada por el fotón, a la que sucesivamente se le sustrae la energía necesaria para romper enlaces. Las energías internas de los fragmentos resultantes. Así, el proceso de ruptura se logra entender a través de un balance de energía.

Considere un proceso en que una molécula ABC se rompe en dos fragmentos. El balance de energía para su fotodisociación lo indica la ecuación 1:

$$E_{\text{int}}(ABC) + E_{\text{cin}}(ABC) + h\nu = E_{\text{int}}(A) + E_{\text{int}}(BC) + E_{\text{cin}}(A) + E_{\text{cin}}(BC) + D_0 \quad \dots (1)$$

Donde  $E_{\text{int}}$  es la energía interna de la molécula o sus fragmentos y  $E_{\text{cin}}$  es su energía cinética correspondiente.

El balance de energía anterior puede ser simplificado significativamente si se asume que:

- La  $E_{\text{int}}(A)$  y  $E_{\text{int}}(BC)$  son despreciables
- La  $E_{\text{cin}}(ABC)$  y  $E_{\text{int}}(ABC)$  son cero, pues en el centro-de-masas (CM) la molécula ABC no existe, dado que se ha disociado.

Por lo tanto, es posible definir una energía de exceso o disponible ( $E_{\text{dis}}$ ) del sistema, tal como:

$$E_{\text{dis}} = h\nu - D_0 = E_{\text{cin}}(A) + E_{\text{cin}}(BC) \dots (2)$$

En este trabajo, la energía de exceso o disponible ( $E_{\text{dis}}$ ), es de suma importancia para el análisis de datos, pues gracias a esta se puede establecer la presencia de un canal de fotodisociación.

### Formiato de etilo

Es un éster formado cuando el etanol (un alcohol) reacciona con el ácido fórmico (un ácido carboxílico). También se conoce como metanoato de etilo porque el ácido fórmico también se conoce como ácido metanoico. Tiene el olor característico del ron y también es parcialmente responsable del sabor de las frambuesas. Se produce

naturalmente en el cuerpo de las hormigas y en las picaduras de las abejas [1]. Se encuentra en varios alimentos, por ejemplo, manzana cocida, jugo de naranja, piña, otras frutas, col cruda, café, té negro, pan de trigo, trébol blanco, sorgo. Se utiliza como agente aromatizante. Pertenece a la familia de ésteres de ácidos carboxílicos. Estos son derivados de ácido carboxílico en los que el átomo de carbono del grupo carbonilo está unido a un resto alquilo o arilo a través de un átomo de oxígeno (formando un grupo éster) [2]. Es un líquido incoloro transparente con un olor agradable. Punto de inflamación  $-20^{\circ}\text{C}$ . Menos denso que el agua. Vapores más pesados que el aire [3].

Fórmula química:  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$

Los ésteres son una clase importante de compuestos orgánicos volátiles oxigenados presentes en casi cualquier planta y son emitidos naturalmente a la atmósfera [4-7].

Dónde se encuentran

- Aceites esenciales
- Arroz
- Carne
- Componentes volátiles del vino
- Productos de la combustión de biocombustible
- Algunas frutas y vegetales
- Cerveza
- Queso

Usos del formiato de etilo

- Aromatizante
- Perfumes
- Larvicidas
- Fungicidas
- Insecticidas

Dinámica de reacciones químicas (fotodisociación)

Las disociaciones primarias ( $ABC \rightarrow A + BC$ ) y secundarias secuenciales ( $ABC \rightarrow AB + C \rightarrow A + B + C$ ) espontáneas ( $ABC \rightarrow A + B + C$ ).

### Fotodisociación

En algunas ocasiones, cuando un fotón golpea una molécula, la energía proveniente del fotón provoca que la molécula se separe. Los científicos utilizan el término "fotodisociación" para tales casos. La fotodisociación cumple un papel muy importante en la química de las atmósferas planetarias, entre ellas la química atmosférica de la Tierra.

Los fotones de luz visible pueden provocar la fotodisociación de algunas moléculas. Sin embargo, es más probable que los enlaces moleculares sean destruidos por los fotones ultravioleta debido a que estos transportan mayor cantidad de energía. Los enlaces entre los átomos dentro de una molécula tienen intensidades características. Por ejemplo, el enlace triple del nitrógeno molecular ( $N_2$ ) es más fuerte que el enlace doble del oxígeno molecular ( $O_2$ ). Esto significa que el enlace entre los átomos de nitrógeno en  $N_2$  es más difícil de romper, por lo que se requiere un fotón con mayor cantidad de energía para fotodisociar el  $N_2$  que para el  $O_2$ . Cada enlace de ese tipo tiene un nivel de energía correspondiente que un fotón debe transportar de manera mínima para poder romperlo. Si el fotón transporta más energía que la mínima requerida para destruir un enlace dado, se podrá romper en el enlace. Sin embargo, si tiene menos energía, no fotodisociará la molécula. [8]

### Radiación sincrotrón

La luz siempre ha sido indispensable para la exploración de la naturaleza. Todas las longitudes de onda del espectro electromagnético pueden ser referidas como "luz". La luz de diferentes longitudes de onda se utiliza para distintos propósitos. Las longitudes de onda más largas (ondas de radio) se utilizan para la observación del universo expansivo, y las microondas se utilizan para detectar aviones, barcos y tifones. La luz infrarroja es una fuente de luz ideal para sistemas de visión nocturna y la detección de misiles a través del rastreo de sus fuentes de calor. La luz visible es la única longitud de onda que los seres humanos pueden ver con sus propios ojos. La luz ultravioleta se utiliza para examinar la estructura de las moléculas de gas y materia condensada. Los rayos X son la mejor fuente para la investigación de

estructuras cristalinas; y los rayos gamma, con la longitud de onda más corta, permiten a los investigadores explorar el mundo interior de los átomos.

La radiación sincrotrón se refiere a una banda continua del espectro electromagnético que incluye infrarrojos, luz visible, ultravioleta y rayos-X. Esta luz ha sido llamada "radiación sincrotrón", ya que fue descubierto accidentalmente en un sincrotrón de electrones de la General Electric Company, EE.UU., en 1947.

#### Generación de las fuentes de radiación sincrotrón

Los aceleradores de sincrotrón son herramientas importantes para los investigadores de la Física de alta energía para el estudio de las partículas elementales. Los científicos comenzaron a utilizar la radiación de sincrotrón para diversos experimentos después de su descubrimiento en los aceleradores de sincrotrón. Dedicado parcialmente a la investigación sincrotrón-radiación, estos aceleradores de alta energía se llaman fuentes de radiación sincrotrón de primera generación.

Durante la década de 1970, los científicos descubrieron gradualmente las muchas características útiles de luz de sincrotrón y aceleradores especializados fueron desarrollados como fuentes de luz reservados. Estos son la fuente de radiación de sincrotrón de segunda generación.

Durante la década de 1980, los científicos inventaron un método para crear aún más brillante de luz de sincrotrón. Imanes especialmente diseñados, llamados lombrices y onduladores, se insertaron en anillos de almacenamiento para desviar el haz de electrones muchas veces a lo largo de una distancia corta. Un aumento en el brillo de más de mil veces podría lograrse a través de la acumulación de luz de sincrotrón emitida. Este tipo avanzado de fuente de sincrotrón se llama la fuente de luz de sincrotrón de tercera generación. Durante la década de los 90, se construyeron una serie de fuentes de luz de tercera generación, incluyendo fuente de luz de Taiwán que empezó a funcionar en 1993 [9].

## **6.2) DEFINICIÓN DE TÉRMINOS**

### Ley de Hess

Propuesta por Germain Henri Hess en 1840, establece que: «si una serie de reactivos reaccionan para dar una serie de productos, el calor de

reacción liberado o absorbido es independiente de si la reacción se lleva a cabo en una, dos o más etapas», esto es, que los cambios de entalpía son aditivos:  $\Delta H_{\text{neta}} = \sum \Delta H_r$  [10].

#### Máquina de haces moleculares cruzados

Consta de tres componentes, la cámara de la fuente giratoria, la cámara principal y el detector. Dos cámaras de fuente fijadas a 90° entre sí son giratorias con respecto al detector. Para una reacción de fotodisociación un haz molecular se cruzará con un haz de fotólisis. Los productos de reacción después de 10 cm de vuelo libre serán ionizados con la radiación de sincrotrón. Los iones deseados se seleccionan con un filtro de masa cuádruple y luego se detectan mediante un contador de iones de tipo Daly. La presión de fondo en la región de ionización puede suprimirse hasta  $5 \times 10^{-12}$  Torr, lo que hace que la medición del producto  $H_2$  sea factible como un enfriador de nitrógeno líquido combinado con un refrigerador He [11].

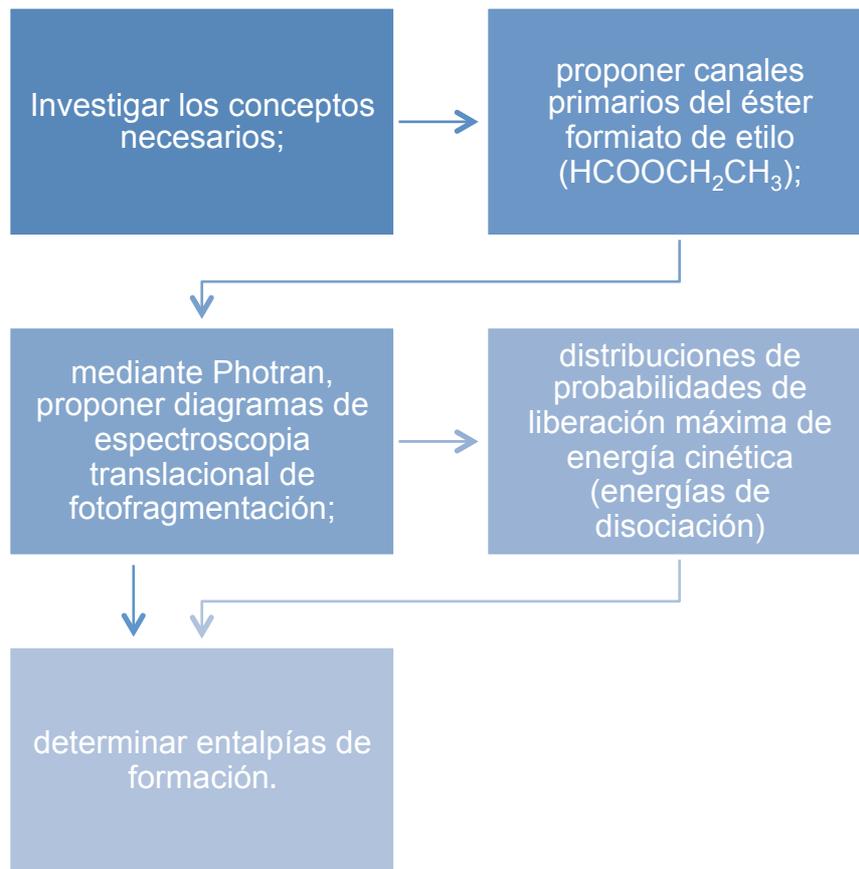
#### Isotropía

Característica de algunos cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección en que son examinadas. Es decir, se refiere al hecho de que ciertas magnitudes vectoriales conmensurables dan resultados idénticos independientemente de la dirección escogida para dicha medida [12].

### 6.3) HIPÓTESIS

Si derivamos canales primarios de la fotodisociación de éster formiato de etilo, entonces podremos obtener entalpías de formación de distintos productos no reportados.

## 7) METODOLOGÍA



## 8) RESULTADOS

Fragmentos  $m/z=+45$  Y  $+29$

La figura 1 muestra los espectros *time-of-flight* (TOF) para los fragmentos  $m/z=+29$  (A, B, C, color azul) y  $m/z=+45$  (D, E, F, color verde). En estos espectros se observó una característica: los fragmentos  $m/z=+29$  presentaron un máximo en  $\sim 40 \mu\text{s}$ , lo cual indica la detección de mayor número de fotofragmentos derivados de pasible canales primarios o secundarios, así como la relación de  $m/z=45$  se detectó una señal máxima de  $\sim 55 \mu\text{s}$  se pudo encontrar un canal primario del formiato de etilo ( $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3 + h\nu \rightarrow \text{HCO} + \text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). La fotoproducción del fragmento  $m/z=+29$  resultó mayor, como lo muestran sus intensidades tres veces mayor en comparación con los fragmentos  $m/z=+45$ . A ángulos de laboratorio grandes, se presentó una relación señal a ruido más baja. En consecuencia, el ajuste sobre los datos de

$m/z=+45$  se dificultó especialmente en tiempos de vuelo por arriba de los 40  $\mu\text{s}$ , donde los datos se observaron difusos.

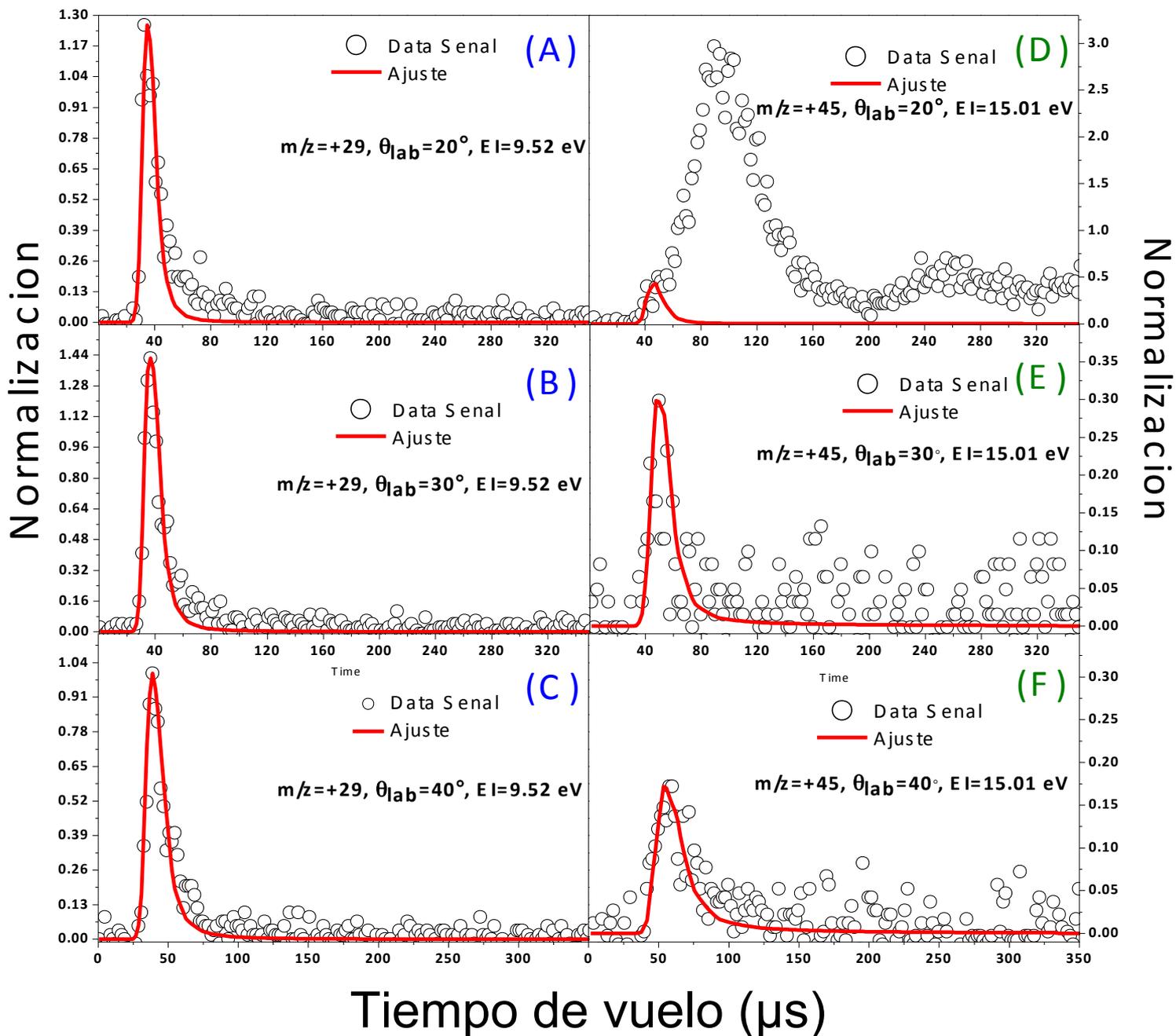


Figura 1. Espectros de tiempo de vuelo (TOF) de  $m/z=+29$  y  $m/z=+45$  en  $\theta_{lab}= 20^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $40^\circ$ . En todos los espectros, los círculos abiertos corresponden a los datos experimentales. Las líneas continuas muestran un ajuste completo usando Photran.

## 9) CONCLUSIONES

Canal primario  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$

Las señales de los fragmentos de  $m/z=+45$  y  $+29$  permitieron identificar la reacción  $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3 (\text{S}_1, \text{T}_1) + h\nu (\lambda = 193\text{nm}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO} \dots (3)$

Se realizaron mediciones de TOF a los diferentes fragmentos  $m/z=+45$  y  $+29$  bajo una ionización de 15.01 y 9.52 eV, respectivamente. Tal ajuste fue realizado usando Photran, lo cual arrojó que la mayor parte de ambas señales (línea sólida roja continua) puedan explicarse si se hace uso de las distribuciones de probabilidades de energía translacional primaria en el centro de masas.

$$P_{\text{HCO}[\alpha]}(E_T) \text{ y } P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}}(E_T)$$

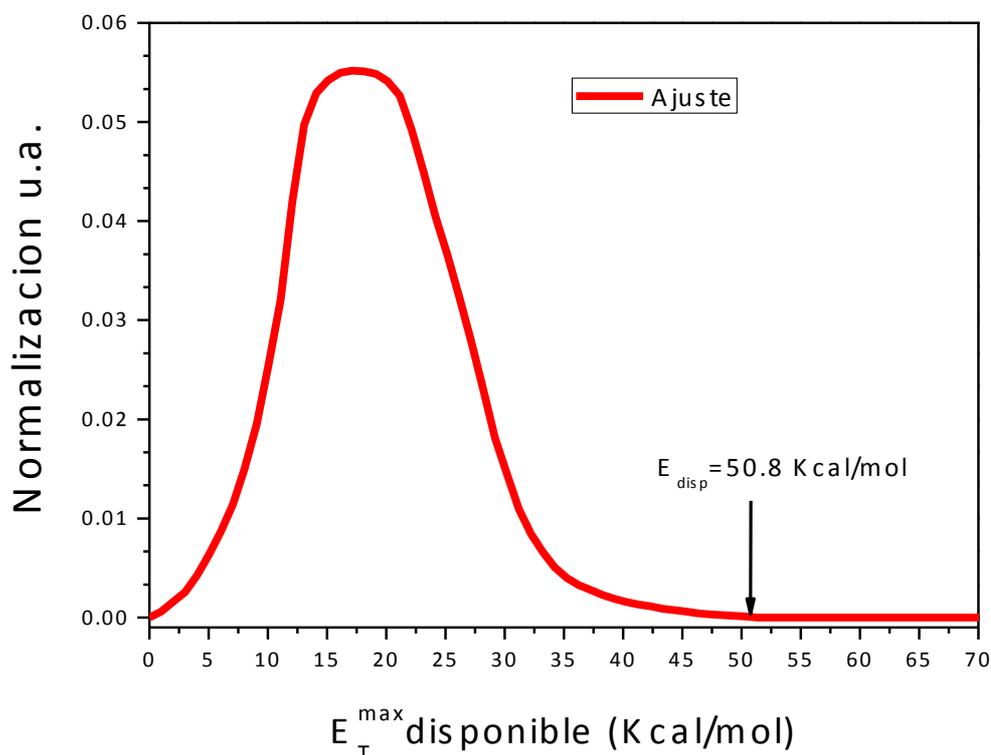


Figura 2. Distribución de probabilidades de liberación máxima de energía cinética para el canal molecular en la fotodisociación del éster a 193 nm. La cual (mostrado como línea continua color roja) es usada para ajustar una parte de los espectros de TOF  $m/z=+29$  y  $+45$ .

## 10) APARTADO CRÍTICO

### Referencias bibliohemerográficas

- [1] [https://en.wikipedia.org/wiki/Ethyl\\_formate](https://en.wikipedia.org/wiki/Ethyl_formate)
- [2] <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB31229>
- [3] <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/697>
- [4] Fabio E. Malanca, Kinetics and reaction mechanism in the oxidation of ethyl formate in the presence of NO<sub>2</sub>: Atmospheric implications, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 204 (2009) 75–81.
- [5] T. Simpson, V. Bikoba, E.J. Mitcham, Effects of ethyl formate on fruit quality and target pest mortality for harvested strawberries, *Postharvest Biol. Technol.* 34 (2004) 313–319.
- [6] T. Simpson, V. Bikoba, C. Tipping, E.J. Mitcham, Ethyl formate as a postharvest fumigant for selected pest of table grapes, *J. Econ. Entomol.* 100 (2007) 1084–1090.
- [7] L.E. Vincent, D.L. Lindgren, Hydrogen phosphide and ethyl formate: fumigation of insects infesting dates and other dried fruits, *J. Econ. Entomol.* 65 (1972) 1667–1669
- [8] [http://www.windows2universe.org/physical\\_science/chemistry/photodissociation.html&edu=high](http://www.windows2universe.org/physical_science/chemistry/photodissociation.html&edu=high)
- [9] <http://www.nsrrc.org.tw/english/img/pdf/info.pdf>
- [10] [https://es.wikipedia.org/wiki/Ley\\_de\\_Hess](https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Hess)
- [11] [http://www.nsrrc.org.tw/english/research8\\_1\\_Crossed\\_Molecular.aspx](http://www.nsrrc.org.tw/english/research8_1_Crossed_Molecular.aspx).
- [12] <https://es.wikipedia.org/wiki/Isotrop%C3%ADa>