BOLETÍN *de la* SOCIEDAD
QUÍMICA
de MÉXICO

MAYO-AGOSTO,2009 Bol. Soc. Quím. Méx, 2009, V3, N2

Bol. Soc. Quím. Méx, 2009, V3, N2
ISSN 1870-1809
México, D.F.
www.bsqm.org.mx

BOLETÍN *de la* SOCIEDAD
QUÍMICA
de MÉXICO

(Bol. Soc. Quím. Méx.)

Contenido

Influencia de los aniones Cl^{-1}, Br^{-1} y SO_4^{-2} sobre el tiempo de fraguado y propiedades del yeso cerámico
Elia M. Múzquiz,* Juan G. Osuna, Alma Solís y Silvia Solís 73

Síntesis y caracterización de materiales híbridos de resinas epóxicas-óxido de silicio y resinas epóxicas-óxido de titanio por el proceso sol-gel
Amanda Carrillo,* Juan G. Osuna y Victoria Valdés 79

Electronic Waste Generation and Technology for an Appropriate Management in Mexico
Arturo Gavilán-García,* Guillermo Román-Moguel, Fernando Almada-Calvo y Susana Aburto-Mejía 85

Fotoquímica de azidas aromáticas: intermediarios, reacciones y su aplicación biológica
Denisse Atenea de Loera Carrera,* Elisa Leyva y Rogelio Jiménez Cataño 93

*The asterisk indicates the name of the author to whom inquires about the paper should be addressed

Artículo

Bol. Soc. Quím. Méx. **2009**, *3(2), 73-78*
© 2009, Sociedad Química de México
ISSN 1870-1809

Influencia de los aniones Cl^{-1}, Br^{-1} y SO_4^{-2} sobre el tiempo de fraguado y propiedades del yeso cerámico

Elia M. Múzquiz,[1]* Juan G. Osuna,[1] Alma Solís[1] y Silvia Solís[2]

[1] Departamento de Materiales Cerámicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés, CP 25000. Saltillo, Coahuila, México.
Tel. (844) 416-92-13. Fax. (844) 439-05-11. emuzquiz@uadec.edu.mx

[2] Centro de Investigación de Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, CP 25250, Saltillo, Coahuila México.
Tel.(844)4389830 Fax.(844)4389839

Resumen. El yeso se emplea en la industria cerámica para la producción de moldes y modelos para vajillas, utensilios sanitarios, figuras decorativas y tejas. Tanto la porosidad del molde como su resistencia mecánica son factores claves y de suma importancia para obtener detalles de excelente finura y una larga vida útil. Un yeso cerámico al que le han sido ajustados el tiempo de fraguado y la expansión, se formula con aditivos químicos compatibles para obtener diferentes valores de consistencia normal, lo que permitirá preparar pasta que satisfaga las necesidades propias de un proceso particular de vaciado. El uso de aditivos inorgánicos como el NaCl acelera el proceso de fraguado. Los moldes resultantes presentan menor porosidad, pero mayor dureza y resistencia. En el presente trabajo se utilizaron tres sales de sodio como aditivos (NaCl, NaBr y Na_2SO_4), con la finalidad de determinar el efecto de los aniones. Para esto se hizo un comparativo entre dos aniones de halógenos Cl^- y Br^- y el ion SO_4^{2-}. En los tres casos se aceleró el proceso, se propició la formación de cristales más finos con forma de agujas entrecruzadas que le confieren al molde mayor densidad y resistencia a la compresión. De los tres aniones, el sulfato fue el que más afectó las propiedades de la pieza terminada, dando mejores resultados como acelerante y mejores propiedades mecánicas, lo cual esta presumiblemente asociado a la facilidad del ion de formar puentes de hidrógeno.
Palabras clave: Yeso cerámico, tiempo de fraguado, aditivos químicos, fraguado

Abstract. The plaster is used in the ceramic industry for the production of molds and models for dishes, sanitary utensils, decorative figures and tiles. Both the porosity of the mold and their mechanical resistance are key factors to obtain a long useful life. A ceramic plaster that has been adjusted the time of plotted and expansion, is formulated with chemical compatible additives to obtain different values of normal consistency, that will permit the preparation of the pasta that satisfies the own needs of a particular process of emptying. The use of inorganic additives like the NaCl accelerates the process of plotted. The resultant molds present minor porosity but major hardness and resistance. In the present work three sodium salts were used as additives (NaCl, NaBr y Na_2SO_4) with the aim of determining the effect of the anions. In the three cases the process was accelerated, the formation of the thinnest crystals was facilitated, forming interlaced needles, giving major density and resistance to compression. Of the three anions, the sulfate was the one that affected significantly the properties of the finished piece, giving better results as accelerator and better mechanical properties, which is presumably associated with the facility of the ion of forming hydrogen bonds.
Keywords: ceramic plaster, time of plotted, chemical additives, plotted.

Introducción

Los moldes de yeso se usan para muchas técnicas diferentes en la industria cerámica, entre ellas el colaje o vaciado, el moldeo con calibre, el moldeo a presión (prensado a pistón) y el moldeo por vacío. La función de un molde es darle a la pasta cerámica forma, dimensión, resistencia y tersura. La operación se realiza vaciando una pasta cerámica dentro del molde que servirá de soporte mientras se desarrolla la operación de drenado al absorber el molde el agua contenida en la pasta cerámica y durante su posterior contracción hasta alcanzar una consistencia suave pero firme, que permite desmoldarla y manipularla en las operaciones siguientes. Es importante durante el proceso de fabricación de moldes, que el vaciado siga cuidadosamente el procedimiento de fabricación y supervisar que la operación se desarrolle en forma consistente, sin variación, y con un control estricto de las principales variables que intervienen en el proceso, a saber, la limpieza del equipo, la calidad y temperatura del agua de proceso, la relación agua-yeso, el tiempo de humectación y el mezclado tanto en duración como en su procedimiento. Un aditivo es una sustancia añadida al yeso, controla y/o modifica las condiciones y desempeño del mismo, así como las características finales del molde.

En trabajos anteriores se demostró que con el uso de aditivos inorgánicos como el NaCl se acelera el proceso de fraguado. Los moldes resultantes presentaron menor porosidad, pero mayor dureza y resistencia sin embargo, no se sabe cual de los iones presentes en la molécula del NaCl es el causante de dichos efectos, si el ión Na^{1+} o el ion Cl^{1-}. En el presente trabajo se utilizaron 3 sales de sodio como aditivos (NaCl, NaBr y Na_2SO_4), con la finalidad de determinar el efecto de los aniones. Para esto se hizo un comparativo entre dos aniones de halógenos Cl^- y Br^- y el ion SO_4^{2-} que además está presente en el yeso en forma natural.

Parte experimental

Diseño de Experimentos. Se manejaron soluciones con cuatro concentraciones de cada aditivo: Para el NaCl las concentraciones fueron 0, 0.5, 0.75 y 1.0% en masa (0, 0.09, 0.13 y 0.17M respectivamente), para el NaBr fueron 0, 0.75, 1.0

y 1.25% (0, 0.07, 0.097 y 0.12M, respectivamente) y para el Na_2SO_4: 0, 0.50, 0.75 y 1.0% en masa (0, 0.03, 0.05 y 0.07M respectivamente). La selección de las concentraciones dependió de pruebas preliminares en las que se buscaron rangos en los cuales se observara una afectación en los tiempos de fraguado. El yeso utilizado fue el Yeso Cerámico Máximo de fraguado lento de Yesera Monterrey.

Preparación de las muestras. Se pesó 1 Kg de yeso en una bolsa de polietileno y 680 g de la solución del aditivo en una jarra de plástico de 3 L, se ajustó la temperatura de la solución a 21 $\pm$ 1 ºC. Con cuidado se vació el yeso en la jarra procurando que la distribución fuera uniforme, tomando el tiempo para hacerlo en un lapso de dos min, se dejó humectar por dos min y se agitó a 1000 rpm por dos min, haciendo un total de 6 min. Se vació la mezcla al recipiente del penetrómetro para pruebas de fraguado, al picnómetro para determinar la densidad de la pasta y a los moldes para pruebas físicas. Estas pruebas se hicieron según la norma ASTM C 472-99.

Determinaciones en la pasta

Tiempo de fraguado. Una vez el yeso en el recipiente del penetrómetro, se rasó con una espátula plana y se colocó en el soporte. Se ajustó la aguja en cero y se dejó caer tomando el tiempo y la penetración. Cuando la aguja penetró entre 28 y 30 mm se tomó la lectura del tiempo como el tiempo de fraguado.

Cinética de fraguado. Se registraron los datos de tiempo y penetración para realizar las graficas de cinética de fraguado a cada concentración de aditivo.

Caracterización del producto final

Los moldes se secaron a 50 ºC por 24 h y se utilizaron para las pruebas de densidad del molde o pieza final, absorción de agua, resistencia a la compresión y microscopía.

Densidad Aparente de la pieza. Una vez secos los cubos se pesaron y mediante la medición de sus lados con un vernier se calculó su volumen. Se determinó su densidad dividiendo la masa entre el volumen del cubo.

Absorción de agua. El cubo de yeso seco se pesó (w_1) y se sumergió en un recipiente con agua y azul de metileno a temperatura ambiente por 3 días. Se sacó el cubo y se pesó (w_2). Se calculó la absorción de agua de la siguiente forma:

$$\% \text{ absorción de agua} = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100$$

Resistencia a la compresión. El cubo seco se colocó la prensa hidráulica Com-Ten Modelo 720SN. Serie 2467001 y se le aplicó presión, anotando la lectura cuando la pieza se rompió y midiendo el área de la pieza.

Microestructura en superficie de fractura. El análisis se realizó sobre la superficie de fractura de una probeta seca, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Scanning Electrón Microscope TUPCOM SM 510.

Resultados de las pruebas en la pasta

Tiempo de fraguado. En la figura 1 se muestra el gráfico de tiempo de fraguado comparativo de los tres aditivos en sus cuatro niveles de concentración.

Para todos los aditivos se registró una disminución del tiempo de fraguado conforme se fue aumentando la concentración, tal como se muestra en la figura 1. Con el sulfato de sodio el efecto fue mayor, seguido por el NaBr y finalmente el $NaCl^-$ Comparando el Cl^- con el Br^- se sabe que es más factible tener interacciones electrostáticas con átomos grandes como el Br^- que con átomos más pequeños como el Cl^-, y hay que recordar, que el fraguado se debe precisamente a la formación de puentes de hidrógeno, en donde participan este tipo de atracciones. En el caso del sulfato, hay que señalar que a diferencia del Cl^- y Br^-, posee carga de –2, es decir, que cada mol del anión ofrece dos puntos para la formación del puente de hidrógeno.

Cinética de Fraguado. La cinética de fraguado es un parámetro muy importante en la fabricación de moldes de yeso, ya que indica no solo el tiempo que tardará el mismo en fraguar, sino que además se conocerá la velocidad a la cual lo hace mediante el cálculo de la pendiente. Esto es un dato indicativo de la maquinabilidad de las piezas vaciadas.

NaCl como aditivo. En el caso del yeso cerámico con NaCl se observó que al utilizar el aditivo al 0.5% de concentración disminuyó el tiempo de inducción de fraguado de 20 a 12 minutos, con las concentraciones mas grandes (0.75 y 1.0%) la disminución del tiempo de fraguado se manifestó más notoriamente que a la concentración anterior, pero entre ellas

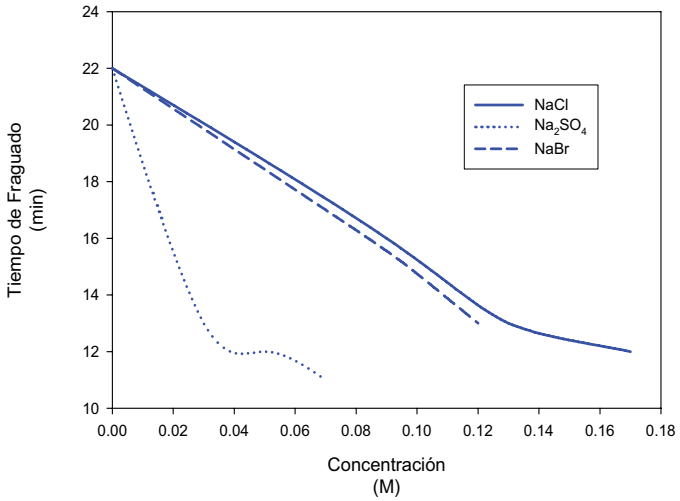

Fig. 1. Tiempo de fraguado del yeso cerámico con todos los aditivos.

los tiempos de fraguado fueron muy similares. Lo anterior se puede notar al observar la figura 2, en la cual los patrones de fraguado se comportan de manera similar en todas las concentraciones. Las velocidades de fraguado van aumentando de 0.67 mm/min cuando no se utilizó aditivo hasta 1.18 mm/min con la máxima concentración de la sal.

NaBr como aditivo. Se graficó la penetración de la aguja del penetrómetro contra el tiempo al emplear el NaBr como aditivo para el yeso cerámico, esto se muestra en la figura 3, donde se puede notar que el comportamiento es muy semejante cuando las concentraciones van de 0.0 a 1.00 % del aditivo, incluso la pendiente es igual en los tres casos. Cuando se utiliza una concentración de 1.25% el tiempo de inducción del fraguado es igual al obtenido al utilizar una concentración de 1.00, sin embargo la velocidad de fraguado se incrementa a 0.91 mm/min.

Na_2SO_4 como aditivo. Al observar la figura 4 que muestra la cinética de fraguado del yeso con Na_2SO_4, Se puede observar un comportamiento muy similar al obtenido con el NaCl, solo que el efecto en el tiempo de inducción es mayor con menor concentración de aditivo.

Calculando las velocidades de fraguado se tiene que se fueron incrementando al aumentar la concentración del sulfato de sodio, de 0.67 mm/min, 0.68 mm/min, 0.92 mm/min y 0.94 mm/min con concentraciones de 0, 0.5, 0.75 y 1.0 % respectivamente. Cabe destacar que el comportamiento es muy similar para las concentraciones de 0.75 y 1.0 %.

Densidad aparente de la pieza. En la figura 5 se muestra una comparación de la densidad de las piezas terminadas, en ésta se puede observar que el sulfato de sodio aumenta la densidad de las piezas, al igual que ocurre con el cloruro de sodio aunque en menor proporción. El bromuro de sodio al aumentar la concentración por encima del 1.25 % tiende a disminuir la densidad, lo que supone piezas más porosas.

Absorción de agua. En la figura 6 se puede notar que el bromuro de sodio propicia el incremento de la propiedad de

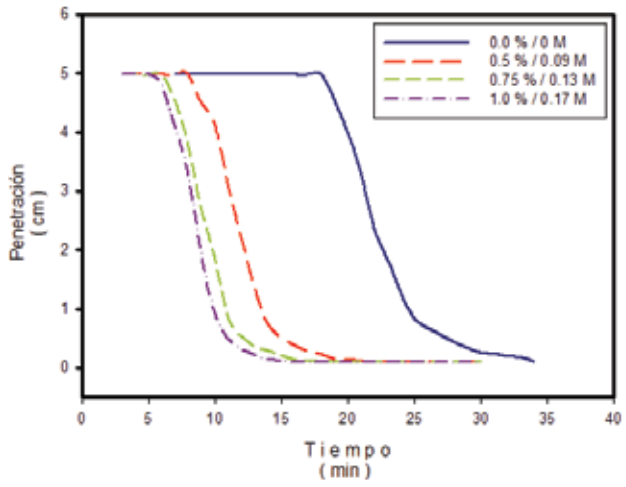

Fig. 2. Cinética de fraguado del yeso con NaCl.

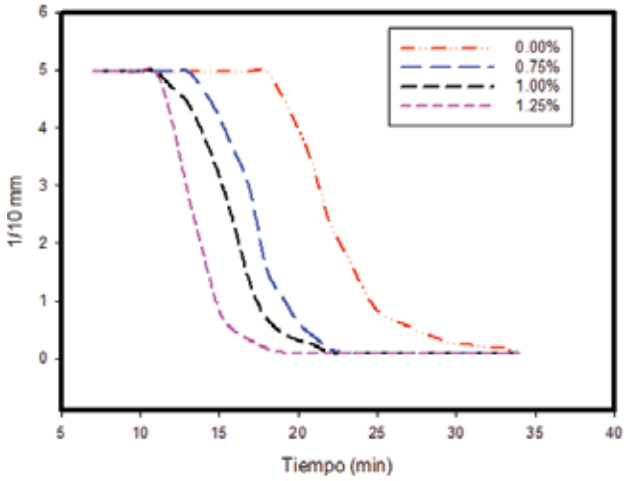

Fig. 3. Cinética de fraguado del yeso con NaBr como aditivo.

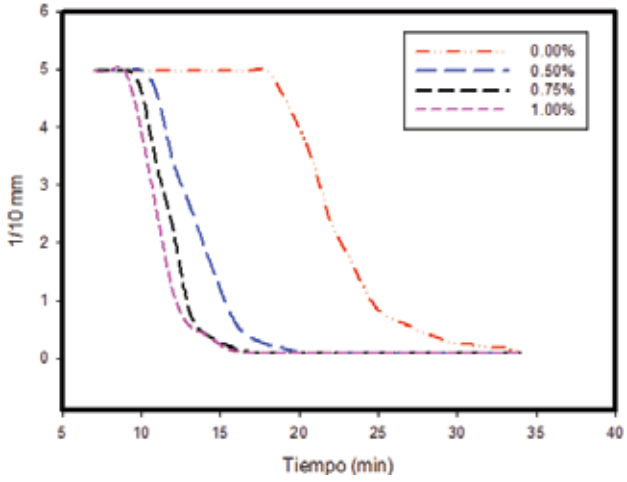

Fig. 4. Cinética de fraguado del yeso con Na_2SO_4 como aditivo.

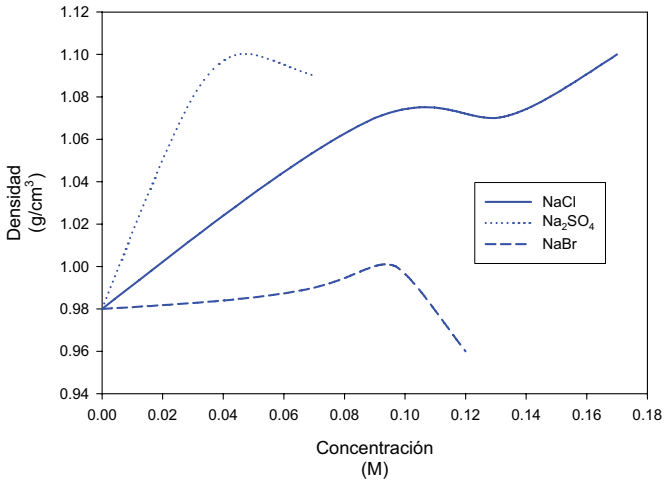

Fig. 5. Comparación de las densidades del yeso cerámico con todos los aditivos a sus distintas concentraciones.

absorción de agua de las piezas de yeso, contrario a lo que ocurre con el cloruro de sodio y el sulfato de sodio. A una concentración de 0.1 M se observa que el aumenta % de absorción de agua en forma considerable y si se revisa la Figura 5 se puede notar que a esa misma concentración disminuye también en forma muy marcada la densidad de la pieza, lo que conduce a concluir que concentraciones superiores a 0.1 M de NaBr propicia la formación de moldes de yeso cerámico porosos.

En el caso del cloruro de sodio se puede observar un comportamiento gradual, es decir, al aumentar la concentración progresivamente disminuye el % de absorción de agua. Sin embargo, al utilizar el sulfato de sodio como aditivo se puede ver en la Figura 26, una marcada disminución en la capacidad de la pieza para absorber agua, observándose un rebote para concentraciones superiores a 0.04M. Con ambos aditivos se nota gran consistencia en las propiedades de densidad y absorción, concluyéndose que al aumentar la concentración del cloruro y sulfato de sodio aumenta la densidad disminuyendo la porosidad, pero a cierta concentración estas propiedades se revierten.

Resistencia a la compresión. Nótese en la figura 7 que en el caso del NaCl como aditivo la resistencia aumenta al ir aumentando la concentración del aditivo, sin embargo al llegar a la concentración 0.14 M la resistencia disminuye. Al usar Na_2SO_4 se presenta un efecto irregular ya que a bajas concentraciones la resistencia aumenta y a la concentración 0.03 M disminuye y otra vez aumenta la resistencia alrededor de 0.06 M. Este efecto se presenta también, aunque en forma inversa como cabría esperarse, en la capacidad de absorber agua de las piezas terminadas.

Con el NaBr se observa una disminución de la resistencia al aumentar la concentración del aditivo.

Microestructura en superficie de fractura. En la figura 8 se muestra la microscopía del yeso cerámico fraguado sin aditivos, visto con un aumento de 2000X. Nótese cómo se observan espacios abiertos o poros. Nótese como los cristales

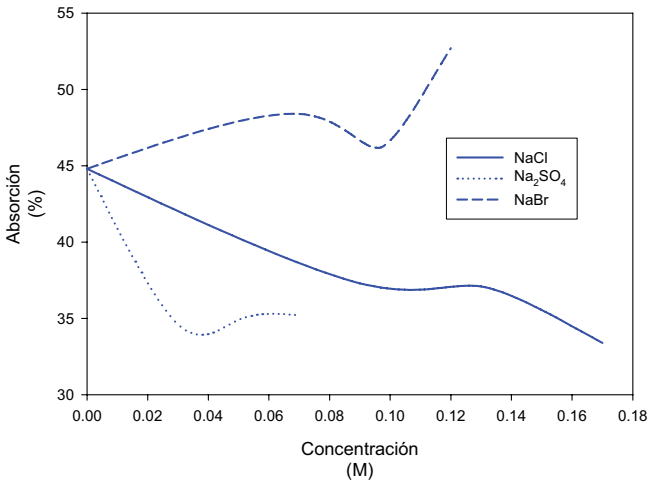

Fig. 6. Comparación de las absorciones del yeso cerámico con todos los aditivos a sus distintas concentraciones.

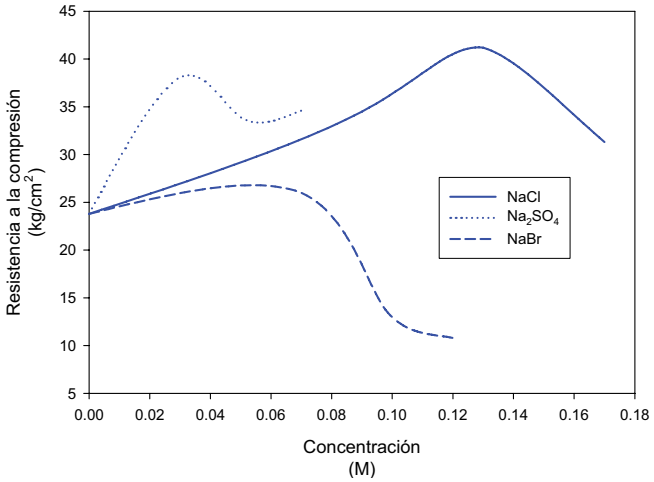

Fig. 7. Comparación de la Resistencia del yeso cerámico con todos los aditivos a sus distintas concentraciones.

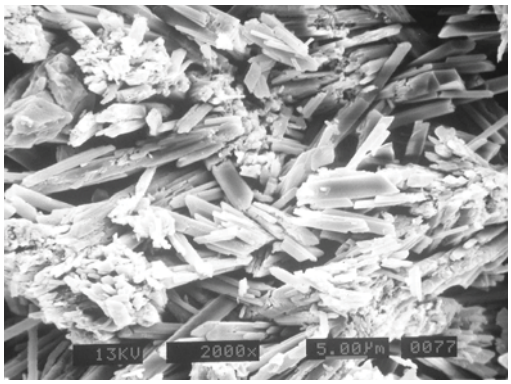

Fig. 8. Fotografía del yeso fraguado sin aditivos.

crecieron en forma de agujas prismáticas, formando algunas maclas con forma de cola de golondrina.

Cuando el yeso se fragua con NaCl como aditivo, los cristales que se forman son finos y están más entrecruzados. Éstos no tienden a formar laminillas como las que se observan con el yeso cuando no se usa aditivo, además, son menos evidentes los poros. Esto se aprecia en la figura 9. Estas características le confieren al molde mayor densidad y resistencia por lo que los hace ideales para aquellos procesos cerámicos en los que se requiere el conformado de piezas.

La figura 10 corresponde a la microscopía del yeso fraguado con NaBr. Los cristales formados dejan entre si una gran cantidad de poros, además de que los cristales tienden a formar laminilla. Esto explica el hecho de que al utilizar el NaBr se obtengan pieza con baja densidad y resistencia a la compresión, además de más capacidad de absorción de agua que cuando se utilizaron los otros aditivos.

Cuando el yeso se fraguó con sulfato de sodio como aditivo, se observa la formación de pequeños cristales de yeso que tal vez por lo rápido del fraguado no lograron crecer.

Estos cristalitos aparentemente son los que le confieren al yeso sus propiedades de alta densidad y resistencia además

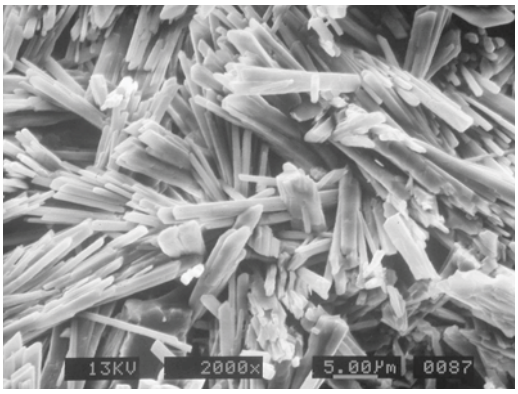

Fig. 9. Fotografía del yeso fraguado con NaCl como aditivo.

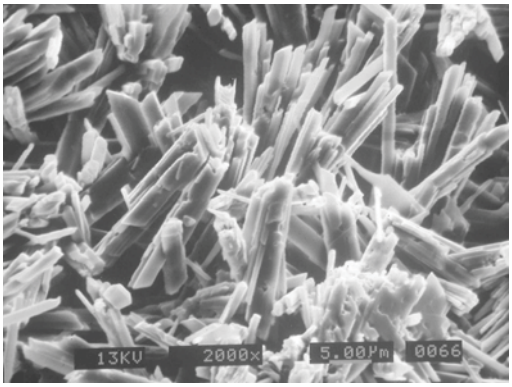

Fig. 10. Fotografía del yeso fraguado con NaBr como aditivo.

de su baja capacidad de absorción de agua, ya que al parecer se acomodan entre los cristales grandes haciendo que se tapen los poros del material. En la figura 11 se pueden apreciar estas características.

Difracción de rayos X. En el yeso fraguado sin aditivos se observan señales correspondientes al hemidrato ($CaSO_4$• $0.5H_2O$), estas aparecen a 14.7°, 25.7°, 29.7° y 31.9°. También se encontraron picos que indican presencia de anhidrita ($CaSO_4$), éstos se aprecian a 25.4° y 31.4°. Ninguna de estas señales aparece en el caso del yeso cerámico fraguado con los diferentes aditivos, en cuyo difractograma solo se observan los picos característicos del dihidrato, $CaSO_4$• $2H_2O$ (11.4°, 20.7° y 29.1°), es decir, el aditivo ayudó a que el yeso cerámico acoplara más moléculas de agua en su estructura. Esto también se evidenció en los análisis térmicos.

En la Figura 12 se muestra el difractograma del yeso cerámico fraguado con Na_2SO_4. En él se observan exactamente las mismas señales que las que se obtuvieron al utilizar el NaCl. Esto mismo ocurre cuando se fraguó el yeso con NaBr.

Análisis Térmicos. TGA. En el termograma para el yeso cerámico fraguado sin aditivos, se obtuvo una pérdida en peso de alrededor del 6%, que pudiera corresponder a la eliminación de agua que ocurre al paso del hemidrato de sulfato de calcio a anhidrita, el cual se lleva a cabo a una temperatura de 170 °C, según se reporta en la literatura. Una posterior pérdida a 660 °C indica una completa deshidratación del yeso y tal vez contaminación del yeso con carbonato que pasó a óxido por efectos del calor y el medio ambiente con presencia de oxígeno. Para el caso del yeso fraguado con los aditivos, el comportamiento es muy semejante entre ellos. En todos los casos se tienen pérdidas de 17% que corresponde a la deshidratación del dihidrato del sulfato de calcio, que ocurre a los 170 °C, una pérdida posterior a temperaturas mayores (aproximadamente 660 °C) indica la completa deshidratación del hidrato.

Fig. 11. Fotografía del yeso fraguado con Na2SO4 como aditivo.

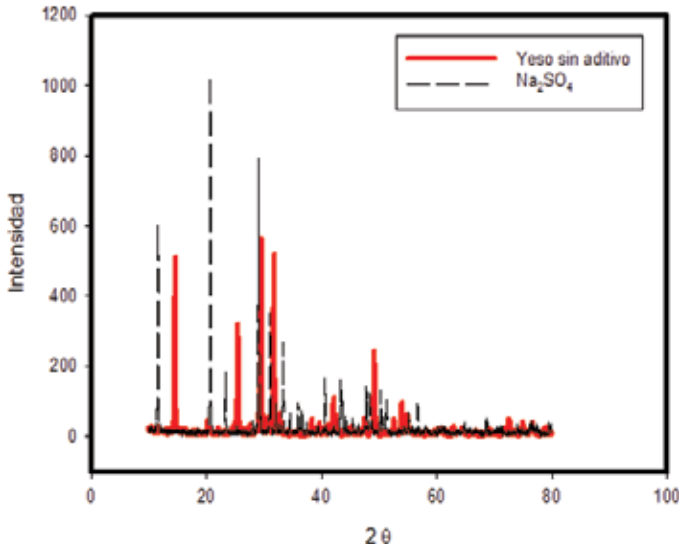

Fig. 12. Difractograma del yeso cerámico fraguado con Na_2SO_2 como aditivo.

DTA. En todos los casos se obtiene una endoterma alrededor de los 170 °C, lo cual indica una reacción de descomposición debido a la deshidratación de la molécula. Esta endoterma es más pronunciada para el KCl, seguida por el NaCl, $CaCl_2$ y yeso sin aditivo.

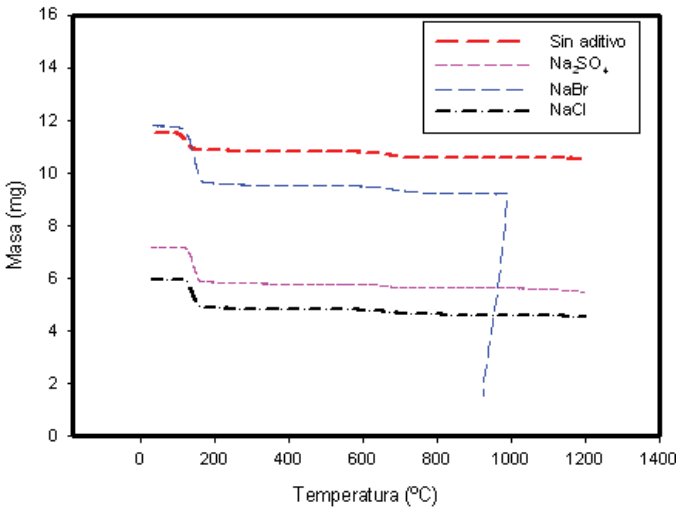

Fig. 13. DTA del yeso cerámico con los diferentes aditivos.

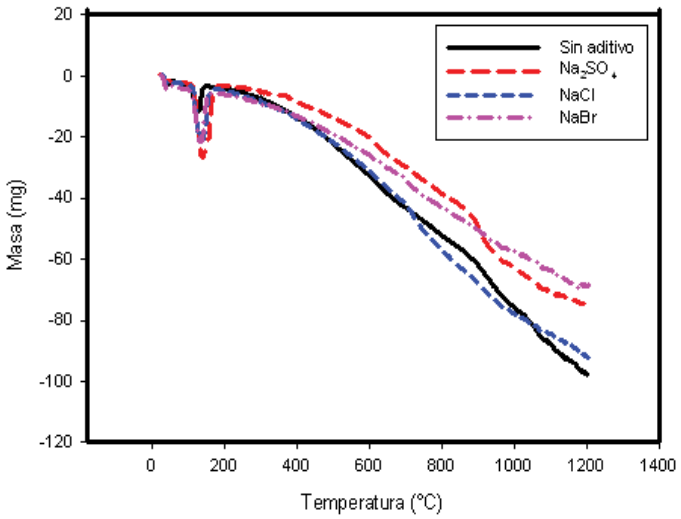

Fig. 14. TGA del yeso cerámico con los diferentes aditivos.

Conclusiones

Al utilizar NaCl, Na_2SO_4 y NaBr como aditivos inorgánicos se modificó no solo en el tiempo de fraguado del yeso cerámico, el cual se redujo, sino que además la velocidad de fraguado aumentó, es decir, se propició la formación de los puentes de hidrógeno entre las moléculas del sulfato de calcio y el agua, proceso necesario para la formación de la matriz de cristales del dihidrato de sulfato de calcio, mejor conocido como yeso. En cuanto a sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas se encontró que el NaCl al ser usado como aditivo propicia la formación de cristales más finos con forma de agujas entrecruzadas que le confieren al molde mayor densidad, menor porosidad y por tanto lo hace más resistente a la compresión, éstas mismas cualidades las poseen las piezas fraguadas con sulfato de sodio como aditivo, solo que en este caso se propicia la formación de pequeños cristales que "rellenan" los huecos que deja el proceso normal de fraguado debido a la presencia de moléculas de agua sin reaccionar. El caso del bromuro de sodio es atípico, ya que aunque actuó como acelerante de fraguado su resistencia a la compresión se vió disminuída debido a la aparición de poros entre los cristales del yeso. Estos poros se deben a la presencia de agua que no reaccionó durante la cristalización. Sin embargo, no todos los aniones inorgánicos se comportaron igual, en este trabajo se encontró que es el SO_4^{2-} el que más afecta el proceso de cristalización del yeso, y por tanto las propiedades mecánicas y físicas de los moldes obtenidos. Comparando el Cl^- con el Br^- claramente se aprecia una gran diferencia, ya que mientras el primero conduce a moldes densos y resistentes el segundo propicia la formación de piezas con menor densidad debido a su porosidad. Con los tres aditivos se observó que arriba de cierta concentración las propiedades físicas y mecánicas se invierten.

Sin lugar a dudas, el uso de aditivos inorgánicos puede conducir a la elaboración de moldes de yeso con propiedades muy específicas según la aplicación requerida.

Referencias

1. Askeland D. Ciencia y tecnología de los materiales. 3ª edición. Editorial Thompson. México.
2. Chang, R. Química. 4ª edición. Mc Graw Hill Interamericana, México. **1992**.
3. Costes, J. Manual del yesero y el estucador. 1ª ed. Editores Técnicos Asociados, S.A. Barcelona, España. **1990**, p. 40-42.
4. García, G. Control de calidad del yeso cerámico. s/ editorial. Monterrey, Nuevo León, México. **1998**
5. Finn, R. A.; Trojan, P. K. Materiales para la ingeniería y sus aplicaciones. Ed. Mc Graw Hill. **1986**
6. Cooper, E. Historia de la cerámica. Ediciones CEAC, Barcelona, España.
7. Pardo A. Guía para el empleo de los aditivos en el concreto. **1974**. s/ editorial. México.
8. Rodríguez Santos, A. Yeso en la fabricación de moldes, INFOCERAM, Año 10, No. 3, página 8-11. Septiembre **1999**
9. García, G. Fabricación y control en los moldes de yeso, INFOCERAM, Año 13, No. 4, página 10-16. Diciembre **2002**
10. Colgyps. Yeso y sus características. http://www.colgyps.com/yeso.htm
11. El Yeso origen y formación. http://redescolar.ilce.edu.mx/redescolar/publicaciones/publi_rocas/yeso.htm
12. http://www.bpbformula.com/es/Content-3-1.aspx
13. http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido
14. http://www.upct.es/sait/_sit/html/recursos_microscopia.htm
15. El Calcio. http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Ca.htm
16. Múzquiz, E. M. Aditivos Químicos y su influencia sobre la cinética de fraguado y propiedades de Yesos Cerámico. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología Cerámica. Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, México. **2004**
17. Villarreal, D.C. Aditivos Poliméricos en Yesos Cerámico. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología Cerámica. Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, México. **2005**
18. Industria Cerámica. http://www.bpbformula.com/es/Content-3-1.aspx, (Nov. 2006).

Artículo

Bol. Soc. Quím. Méx. **2009**, *3(2), 79-84*
© 2009, Sociedad Química de México
ISSN 1870-1809

Síntesis y caracterización de materiales híbridos de resinas epóxicas-óxido de silicio y resinas epóxicas-óxido de titanio por el proceso sol-gel

Amanda Carrillo,* Juan G. Osuna y Victoria Valdés

Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila. Boulevard Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés, CP. 25000. Saltillo, Coahuila. México.
Tel. (844) 416-92-13. Fax. (844) 439-05-11. acc.carrillo@gmail.com

Resumen. Se sintetizó una resina epóxica con la adición de dos materiales inorgánicos, tetraetilortisilicato (TEOS) e isopropóxido de titanio (ITi), respectivamente, por el proceso sol-gel, determinándose las propiedades químicas y fisicoquímicas de estos, caracterizándose por medio de análisis térmico, determinando pérdida de peso y reacciones de descomposición y reestructuración de la resina, así como de los híbridos obtenidos. Por espectroscopia de infrarrojo se identificaron las bandas correspondientes a la síntesis de la resina epóxica. Con respecto a los híbridos se detectaron las bandas correspondientes a Si-O-Si y Si-C para los híbridos con TEOS; para los híbridos con isopropóxido de titanio se detectaron las bandas de Ti-O-Ti y Ti-O-C. Asímismo, se caracterizó la resina y los híbridos por medio de difracción de rayos X, obteniendo en la resina una estructura amorfa al igual que los híbridos con TEOS, mientras que en los híbridos con isopropóxido de titanio se logra la obtención de un híbrido con estructura cristalina. Se determina que existe una sinergia entre el material orgánico y los dos materiales inorgánicos al compararlos con la resina, obteniendo materiales híbridos en ambos casos.
Palabras clave: Síntesis, resina epóxica, proceso sol-gel, materiales híbridos.

Abstract. A epoxy resin was synthesized with the addition of two inorganic materials, tetraethyl ortosilicate and titanium isopropoxide, respectively, by the sol-gel process. Their chemical and physicochemical properties were determined, characterized by means of thermal analysis, determining loss in weight and decomposition reaction, restructuring the resin as well as the hybrids. Infrared spectroscopy bands were detected for the synthesis of epoxy resin. With respect to the hybrid bands were detected for Si-O-Si-Si and Si-C for hybrids with TEOS, for hybrids with titanium isopropoxide bands for Ti-O-Tu and Ti-O-C were detected. Similarly the resin and hybrids were characterized by X-ray diffraction obtaining for the resin an amorphous structure like the hybrids with TEOS, while for the hybrid with titanium isopropoxide a hybrid crystal structure was achieved. It is determined that there is synergy between the organic material and the two inorganic materials compared to the resin, obtaining hybrid materials in both cases.
Keywords: Synthesis, epoxy resin, sol-gel process, hybrid materials.

Una resina epóxica o poliepóxido es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o endurecedor. Las resinas epóxicas más frecuentes son producto de una reacción entre epiclorhidrina y bisfenol-A mostrada en la figura 1 de tipo DGEBA (resina epóxica difuncional a base de bisfenol A). Las resinas son difuncionales o polifuncionales en términos del grupo epoxídico, y pueden estar basadas en estructuras alifáticas o estructuras aromáticas, pero algunas veces mezcladas con material alifático. Las resinas basadas en material alifático son frecuentemente la base de los adhesivos o los sistemas de recubrimiento, donde su flexibilidad mejorada constituye una ventaja [1].

Por otra parte, los materiales cerámicos son muy resistentes a la abrasión, corrosión y a la acción ultravioleta, por lo tanto, su uso está muy extendido como recubrimientos de una larga lista de materiales [2]. Como una forma de obtener materiales que presenten las bondades de los materiales poliméricos (resinas epóxicas) y los materiales cerámicos, se ha propuesto el desarrollo de materiales híbridos [3]. Se han clasificado los materiales compuestos orgánico-inorgánicos en los siguientes grupos:

1. Monómeros orgánico-inorgánico
2. Polímeros telequéticos orgánico-inorgánicos
3. Polímeros orgánico-inorgánicos asociados.

Existen sistemas asociados de polímeros orgánicos-inorgánicos, en los cuales no existen enlaces covalentes entre el polímero orgánico y la red inorgánica, sin embargo, el sistema presenta propiedades similares a los sistemas enlazados covalentemente. Esta relación puede existir debido a dos comportamientos asociativos: puentes de hidrógeno y asociación en equilibrio [4]. Una amplia variedad de polímeros contienen grupos funcionales que pueden formar puentes de hidrógeno con los grupos silanol de la red de silica [5]. Los puentes de hidrógeno constituyen en sí una interfase entre los dos materiales orgánico-inorgánico.

4. Redes interpenetradas (IPN) orgánico-inorgánicas

En las últimas décadas estos materiales surgieron como un nuevo campo de investigación en un esfuerzo por mejorar las propiedades de los materiales existentes. Existen varios tipos de materiales IPN que difieren principalmente en el tipo y número de puntos de entrecruzamiento. Un sistema lleno-IPN no covalente es aquel en que cada uno de los polímeros del sistema están independientemente entrecruzados. Un sistema semi-IPN covalente es aquel en que los dos polímeros del sistema están entrecruzados en una misma cadena.

Existe una gran variedad de polímeros con grupos funcionales para enlace hidrógeno con la fase inorgánica creando una interfase entre los materiales orgánico e inorgánico. Los híbridos orgánico-inorgánicos son considerablemente atractivos debido a que presentan propiedades como homogeneidad molecular, transparencia, flexibilidad y durabilidad [6]. Debido a este tipo de propiedades estos materiales encuentran

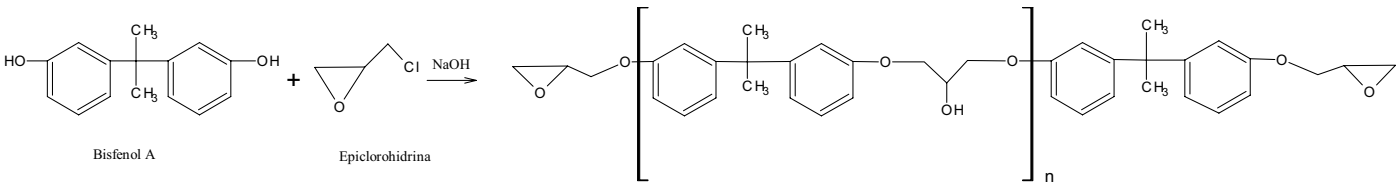

Fig. 1. Reacción de bisfenol A y epiclorohidrina.

aplicaciones en óptica, microelectrónica, mecánica y biología. Las propiedades de los materiales híbridos no son solo la suma de las contribuciones individuales de la fase inorgánica y la orgánica, sino que cae en la interfase entre ambos regiones. Estas redes orgánico-inorgánicas pueden ser obtenidas por medio del proceso sol gel ya que este proceso ha tenido últimamente gran importancia científica y tecnológica en la síntesis de polvos cerámicos, fibras y recubrimientos, debido a que ofrece ventajas y nuevas opciones sobre otros métodos [7]. La estructura final del material depende de varios parámetros, entre los cuales se encuentran el pH de reacción, la estabilidad de los reactivos, la cantidad de agua y la temperatura de reflujo. El método de vía húmeda consiste en varias etapas: hidrólisis, polimerización, gelación, secado, deshidratación y densificación. El proceso debe su nombre al incremento rápido en la viscosidad que ocurre en un punto en particular de la secuencia de las etapas. Este método en la práctica inicia a partir de sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores organometálicos en agua o disolventes orgánicos [8].

En este artículo se presentan los resultados obtenidos de las síntesis y caracterización de una resina epóxica de tipo DGEBA así como de los híbridos obtenidos a partir de esta resina y TEOS e isopropóxido de titanio utilizando como agente de curado 1,6-diaminohexano obtenidos por el proceso Sol-gel.

Parte experimental

Preparación de la resina epóxica. Se realizó mediante la relación molar de 0.135-0.033 (B2), de epiclorhidrina y bisfenol A, respectivamente.

Preparación de los híbridos de resinas epóxicas. En la síntesis de los híbridos de resinas epóxicas se denomina R1 a los híbridos con tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio y R2 a los híbridos con isopropóxido de titanio (Iti) como fuente de titanio, se agregó la relación anterior B2, TEOS e isopropóxido de titanio, respectivamente, en cinco diferentes proporciones molares las cuales se muestran en la tabla 1.

Procedimiento de preparación de la resina epóxica. a) Se pesa la cantidad correspondiente de bisfenol A y se coloca en un frasco de vidrio. b) Se mide la cantidad correspondiente de epiclorhidrina y se añade al frasco con bisfenol A. c) Se coloca el frasco ya con los reactivos de partida en baño maría a 80 ºC y se pone en agitación a 5 rpm, añadiéndole hidróxido de sodio 0.1M. d) Después de unos min se obtiene una solución incolora, a esta se le agrega 1,6-diaminohexano para el curado de la resina y se deja en agitación por 6 h, en este tiempo se obtiene un gel. e) Se deja enfriar a temperatura ambiente. f) Se deja secar en la estufa a 60 ºC por 24 h.

Preparación de los híbridos de resinas epóxicas. a) Se pesa la cantidad correspondiente de bisfenol A y se coloca en un frasco de vidrio. b) Se mide la cantidad correspondiente de epiclorhidrina y se añade al frasco con bisfenol A. c) Se coloca el frasco ya con los reactivos de partida en baño maría a 80 ºC y se pone en agitación a 5 rpm, añadiéndole hidróxido de sodio 0.1M. d) Después de unos min se obtiene una solución incolora, a esta le agregamos TEOS o el isopropóxido de titanio dependiendo de el experimento, estos deben estar ya previamente solubilizados en etanol con una relación molar de 1:4. e) Después de unos min se obtiene una solución homogénea, a esta se le agrega 1,6-diaminohexano para el curado y se deja en agitación por 6 h, en este tiempo se obtiene un gel. f) Se deja enfriar a temperatura ambiente. g) Se deja secar en la estufa a 60 ºC por 24 h.

Tabla 1. Relación de experimentos.

Mol de Epilclorhidrina	Mol de Bisfenol A	Mol de TEOS	Experimento con TEOS	Mol de ITi	Experimento con ITi
0.135	0.033	0	Resina epóxica B2	0	Resina epóxica B2
0.135	0.033	$4.8*10^{-3}$	R1-B2a	$3.518*10^{-3}$	R2-B2a
0.135	0.033	$9.6*10^{-3}$	R1-B2b	$7.036*10^{-3}$	R2-B2b
0.135	0.033	0.014	R1-B2c	0.010	R2-B2c
0.135	0.033	0.019	R1-B2d	0.014	R2-B2d
0.135	0.033	0.024	R1-B2e	0.017	R2-B2e

Resultados y discusión

Análisis termogravimétrico. En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos en análisis termogravimétrico de la resina epóxica y de los híbridos sintetizados. La descomposición de la resina epóxica se produce en un rango de temperaturas de 220 ºC-480 ºC, mientras que en los híbridos se observa en 260 ºC-500 ºC. La resina epóxica muestra una pérdida en peso de 95%, que al compararla con todos los híbridos, es la que presenta mayor pérdida. Analizando los híbridos obtenidos con TEOS en la figura 2(a) se nota que al aumentar la cantidad de TEOS en las distintas formulaciones, se aprecia que la pérdida en peso de estos se ve disminuida teniendo en el híbrido R1-B2e una pérdida en peso del 83%, siendo este el híbrido compuesto con TEOS el que presenta menor pérdida. Los híbridos compuestos con isopropóxido de titanio R2-B2 mostrados en la figura 2(b) en sus distintas relaciones presentan un comportamiento térmico similar a los híbridos con TEOS, ya que al aumentar la cantidad de isopropóxido de titanio, también la pérdida de estos se ve disminuida, pero en este caso, los híbridos en todas sus relaciones presentan menor pérdida en peso. Al comparar los híbridos con TEOS, es el híbrido R2-B2e el que tiene menor pérdida en peso (71%).

Análisis térmico diferencial. En la figura 3 se muestran los resultados del análisis térmico diferencial de la resina epóxica y de los distintos híbridos.

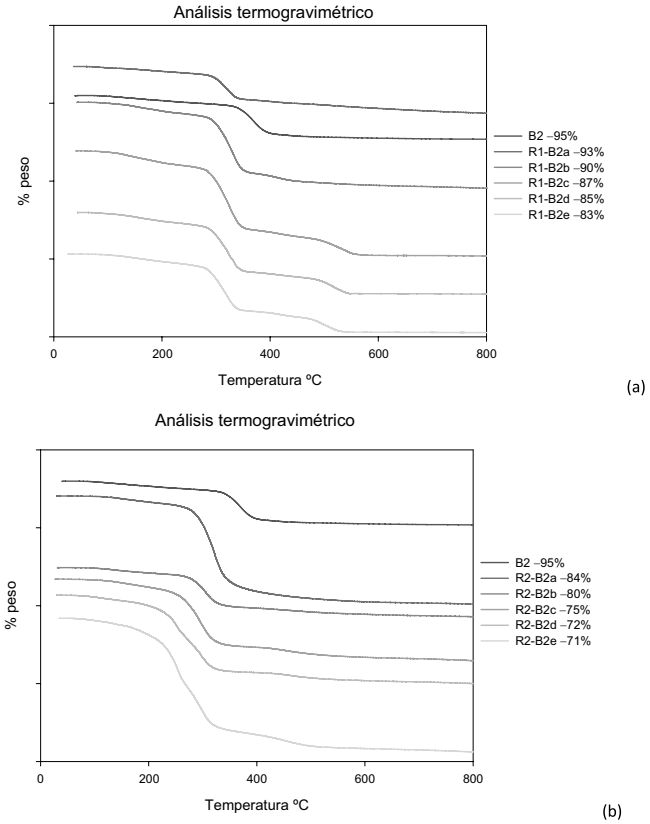

Fig. 2. Análisis termogravimétrico de la resina epóxica B2 y de la relación de híbridos R1-B2 (a) y R2-B2(b).

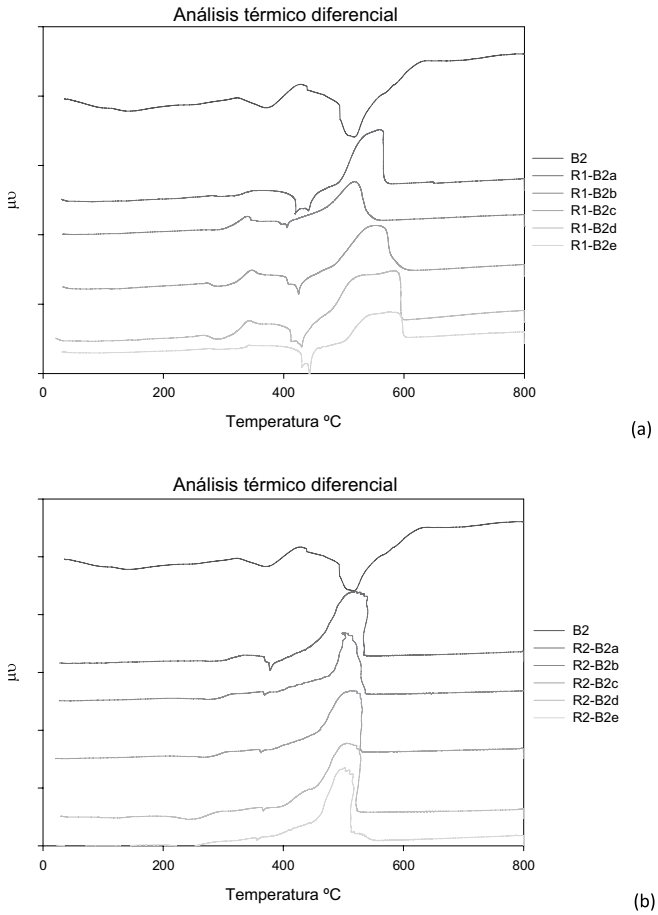

Fig. 3. Análisis térmico diferencial de la resina epóxica B2 y de la relación de híbridos R1-B2 (a) y R2-B2 (b).

La resina epóxica B2, presenta una pequeña caída a 220 ºC correspondiente al inicio de la descomposición de la resina, en 400 ºC se muestra una reestructuración de la misma mostrándose por un pico exotérmico, para después terminar en una descomposición a 480 ºC. En los híbridos compuestos con TEOS figura 3(a), se observa un comportamiento térmico similar entre sí, pero a diferencia de las resina epóxica, estos a 460 ºC presentan un pico exotérmico amplio referente a la reestructuración del híbrido que se extiende hasta 535 ºC, lo que indica la sinergia que existe entre la parte orgánica y la parte inorgánica de los híbridos de resinas epóxicas con TEOS. De igual manera, los híbridos compuestos con isopropóxido de titanio muestran un comportamiento similar entre sí y similar también a los compuestos con TEOS, observándose las mismas reacciones, pero a diferencia de los híbridos con TEOS, los híbridos con titanio (figura 3(b)), en el pico exotérmico referente a la reestructuración, este es un poco más definido, lo que explica que estos tengan menor pérdida en peso, ya dicho en TGA, así se confirma la contribución de propiedades de los componentes de los materiales híbridos, los componentes orgánicos y los diferentes componentes inorgánicos.

Espectroscopia de infrarrojo. En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos en espectroscopia de infrarrojo de la

Tabla 2. Identificación de bandas de infrarrojo para B2´.

Tipo de vibración	Grupo	cm^{-1}
Amina		
ν alargamiento	C-H	2910 Y 2850
δ flexión	N-H	1620
δ flexión	CH_2	1458
ν alargamiento	C-N	1063
Aromático		
ν alargamiento	C-H	3060, 3030 Y 3000
ν alargamiento	C-H metilo	2950, 2835
Región de sobretono	C-C	2000 Y 1650
ν alargamiento anular	C-C	1590480
ν_{as} alargamiento asimétrico	C-O-C	1245
ν_s alargamiento simétrico	C-O-C	1030
ω flexión fuera de plano	C-H	800-740
δ flexión anular	C-C	680
Alcano de la amina		
ν alargamiento	C-H de CH_2	2926 y 2853
δ flexión	CH de CH_2	1465
oscilación	CH_2	620
Alcohol		3330
ν alargamiento	OH	
ν alargamiento	C-H	2907
δ flexión	C-H	1460 y 1361
ν alargamiento	C-O	1101

resina epóxica y de los distintos híbridos. En el espectro de Infrarrojo de la resina epóxica se infiere que la resina epóxica efectivamente se sintetiza. La resina que se toma como base para tal descripción es la de la relación B2´, ya que este espectro se obtuvo por ATR para suavizar las bandas y lograr una mejor interpretación, ya que en general, todos los espectros se obtienen en una placa de KBr, y en el caso de las resina no era necesario este tratamiento.

En el análisis de los híbridos con TEOS se analizó también por espectroscopia de infrarrojo a este marcado en la figura 4(a) como TEOS esto con el fin de ubicar de la mejor manera las bandas correspondientes a la parte inorgánica que se esta adicionando en las resina epóxica y en la Tabla 3 se presenta su interpretación.

Al analizar los híbridos con este material se observa que, efectivamente, esta existiendo un tipo de interacción entre la resina y el TEOS, ya que en la región de 793 Y 1084 cm^{-1} se nota como estas bandas se acentúan conforme se incrementa la cantidad de TEOS, esta banda corresponde a los enlaces Si-O y Si-O-Si, mientras que la vibración 1170 cm^{-1} también se ve mas acentuada. En las figura 4(b) también se identifican las bandas correspondientes a los híbridos de resinas epóxicas con isopropóxido de titanio.

En los híbridos con este material se observa que al igual que en el caso anterior con TEOS esta existiendo un tipo de interacción entre la resina y el isopropóxido de titanio ya que en la región de 850 cm^{-1} se nota como esta banda también se acentúa conforme incrementamos la cantidad de isopropóxido de titanio, esta banda corresponde al enlace entre Ti-O-Ti, mientras que las vibraciones de 1125, 1085 y 1049 cm^{-1} también se ven mas acentuadas y esto es debido al enlace que se forma entre la resina y el isopropóxido de titanio Ti-O-C. Para el caso del análisis de los híbridos con isopropóxido de titanio de igual manera se analizó por espectroscopia de infrarrojo a este marcado en la Figura 4(b) como Iti. En la tabla 4 se presenta su interpretación.

Difracción de rayos X. En la figura 5 se presenta el difractograma de la resina epóxica así como de los híbridos de resinas epóxicas con TEOS y con isopropóxido de titanio.

En lo que respecta a las resina epóxica B2 se nota un comportamiento amorfo con una banda amplia que va desde 13 º a 35 º, mientras que en los híbridos de resinas epóxicas con TEOS mostrados en la misma figura 5(a) también se nota un comportamiento amorfo. Con respecto a los híbridos obtenidos con ITi figura 5(b), se observa que el híbrido R2-B2e presenta una serie de picos en 18 º, 20 º, 23 º y otros pequeños en 40 º lo que determina la presencia de óxido de titanio, este es el híbrido que tiene mayor cantidad de isopropóxido de titanio.

Conclusiones

Se obtiene mediante la síntesis por el proceso sol-gel la resina epóxica en la relación molar propuesta de epiclorohidrina y bisfenol A. La descomposición de la resina epóxica se produce en un intervalo de temperatura de 220 ºC-480 ºC, mientras que en los híbridos se observa en un intervalo de temperatura de 260 ºC-480 ºC, observándose que conforme se incrementa la cantidad del compuesto inorgánico, la pérdida en peso se ve disminuida de manera significativa en comparación con la resina epóxica por si sola, siendo el híbrido R2-B2e compuesto con titanio el que presenta menor pérdida en peso en comparación con todos los híbridos. En el análisis térmico diferencial se observa una serie de reacciones de descomposición y reestructuración de los materiales tanto en la resinas epóxica como

Tabla 3. Identificación de bandas de infrarrojo para TEOS.

Vibración	cm^{-1}
A.- Si-O	793
B. Si-O-Si	1084
C. Si-C	1170

Tabla 4. Identificación de bandas de infrarrojo para el isopropóxido de titanio´.

Vibración	cm^{-1}
Ti-O-Ti	850
Ti-O-C	1125,1085 y 1049

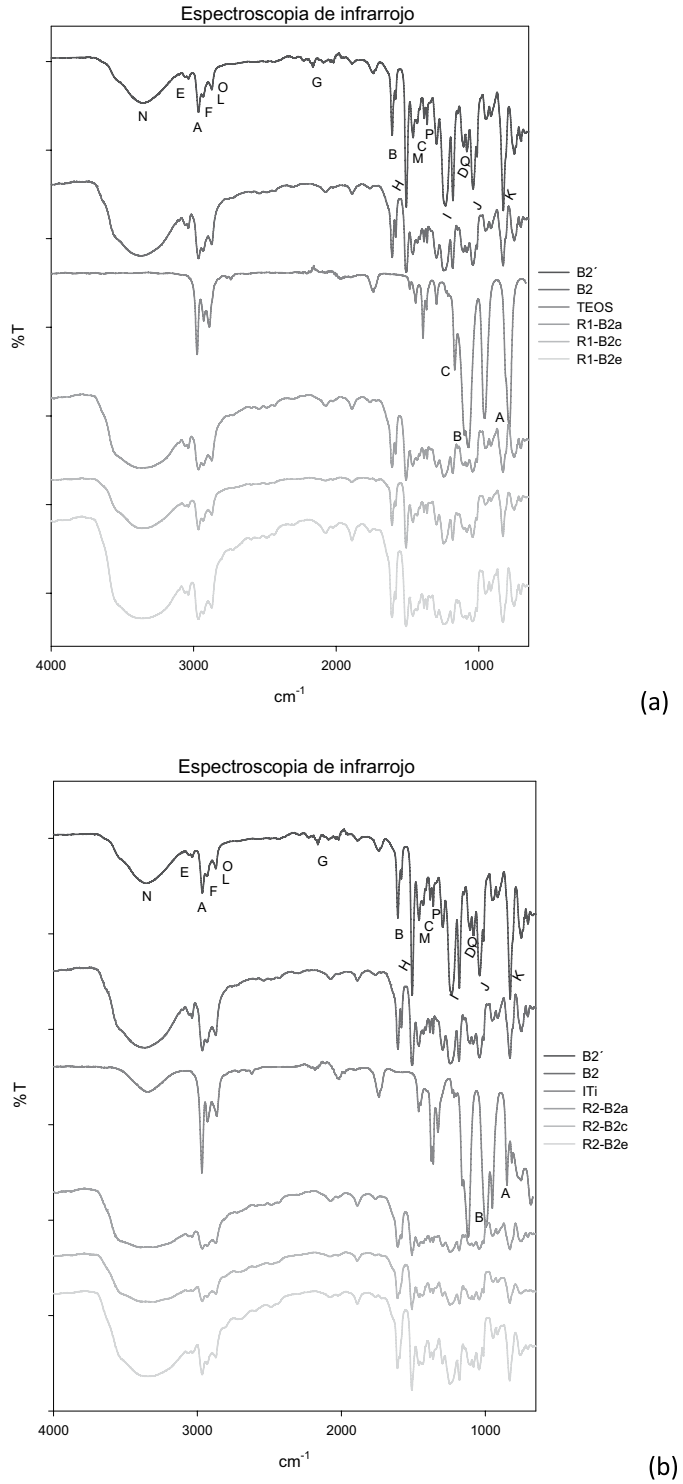

Fig. 4. Espectroscopia de infrarrojo de la resina epóxica B2 y de la relación de híbridos R1-B2 (a) Y R2-B2 (b).

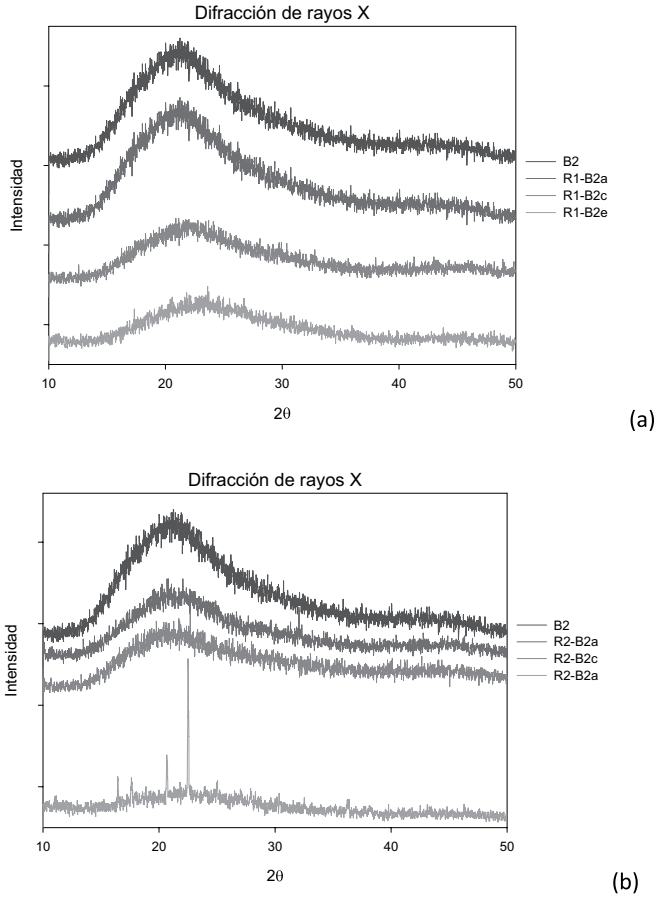

Fig. 5. Difracción de rayos X de la resina epóxica B2 y de la relación de híbridos R1-B2 (a) y R2-B2(b).

en los híbridos notándose una gran diferencia entre estos a 460 ºC, ya que la resina a esta temperatura presenta una descomposición y en los híbridos se observa un amplio pico exotérmico que se extiende desde 460 ºC a 535 ºC, siendo más pronunciado en los compuestos con isopropóxido de titanio, explicando así que estos híbridos presenten menor pérdida en peso, lo que indica habla de la sinergia existente entre la parte orgánica y la inorgánica de la resina epoxi compuesta sintetizada con TEOS y con isopropóxido de titanio. Mediante espectroscopia de infrarrojo se logra caracterizar la resinas epóxica así como a los híbridos con TEOS y con isopropóxido de titanio, identificándose en los híbridos las bandas correspondientes de Si-O, Si-O-Si, Si-C y Ti-O-Ti,Ti-O-C, respectivamente, para cada híbrido.

Se obtiene la resina epóxica con estructura amorfa al igual que en los híbridos con TEOS, mientras que en una relación de híbridos con isopropóxido de titanio se sintetiza con estructura cristalina correspondiente al oxido de titanio.

Referencias

1. Miravete, A. Materiales compuestos. pp. 47-60. Antonio Miravete **2000**.
2. Berte, A. Nuevos vehículos para recubrimientos cerámicos quebrando la barrera entre materiales orgánicos e inorgánicos. Sociedad Argentina de Tecnólogos en Recubrimientos. http://www.sater.org.ar/letter3.htm.
3. Canto, C. F.; Prado, L. A. S. de A.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P. Organic-inorganic hybrid materials derived from epoxy

resin and polysiloxanes: Synthesis and Characterization. *Pol. Eng. Science* **2008**, *48*, 141.
4. Lu, S. R.; Zhang, H. L.; Zhao, C.-X.; Wang, X.-Y. Studies on the properties of a new hybrid materials containing hyperbranched polymer and SiO_2-TiO_2 Networks. *J. Macromol. Sci.* **2005**, *42*, 1691-1701.
5. Lu, S. R.; Zhang, H. L.; Zhao, C.-X.; Wang, X.-Y. Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process. *J. Mat. Sci*. **2005**, *40*, 1079-1085.
6. Astruct D. Partículas dióxido de titanio formadas durante el proceso sol-gel. Química organometálica, Collection Grenoble Sciences. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. **2004**.
7. Reuter H, Sol-Gel proceses. *Adv Mat*. **1991**, *3,* 258-259.
8. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science*. Academic Press, Boston USA. **1990**. http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm.
9. Skoog, D. A.; Leary J. J.; Holler, F. J. *Principios de análisis instrumental*, 5ª Edición: McGraw-Hill., **1998**, pp. 128-150.
10. Jaramillo, I; Morales, C.; Betancur, A.; Cruz, J. Gañán, P. *Dyna*. **2004**, *71*, 67-70.

Artículo de revisión

Bol. Soc. Quím. Méx. **2009**, *3(2), 85-92*
© 2009, Sociedad Química de México
ISSN 1870-1809

Electronic Waste Generation and Technology for an Appropriate Management in Mexico

Arturo Gavilán-García,[1,2*] Guillermo Román-Moguel,[2] Fernando Almada-Calvo[1] y Susana Aburto-Mejía[3]

[1] Instituto Nacional de Ecología, Periférico No. 5000, Col. Insurgentes-Cuicuilco, C.P. 04530, Coyoacán, Mexico D.F.
[2] Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Instituto Politécnico Nacional, Calle 30 de Junio de 1520, Barrio la Laguna Ticomán C.P. 07340 Del. Gustavo A. Madero México, D.F.
[3] División de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, Coyoacán, Mexico D.F.
agavilan@ine.gob.mx

Resumen. Este artículo incluye una revisión de la problemática relacionada con los residuos electrónicos en México, así como los resultados del primer diagnóstico nacional basado en reportes y bases de datos de fuentes oficiales para los residuos de equipo de cómputo, televisores, teléfonos celulares, teléfonos no celulares y aparatos de audio y video. Asimismo, se describen las principales operaciones realizadas en los procesos de reciclaje utilizados en algunos países desarrollados. Finalmente, se realiza una reflexión sobre las necesidades a ser consideradas para el desarrollo de una política específica en materia de residuos electrónicos en México.
Palabras clave: Residuos electrónicos, productos al final de su vida útil, análisis de ciclo de vida, inventarios de residuos, metales pesados en productos.

Abstract. This paper includes a review of the main concerns related to electronic wastes in Mexico, as well as the results of the first national diagnosis based on official reports and databases for wastes of end of life computers, televisions, cellular telephones, non-cellular telephones, and audio/video equipment. On the other hand, the main operations included in the recycling processed used in some developed countries are described. Finally, some thoughts on the needs and considerations for the development of an specific policy for electronic wastes in Mexico are shown.
Key words: Electronic wastes, end of life products, life cycle assessment, wastes inventories, heavy metals in products.

Introduction

The definition of "electronic waste" includes several types of electrical and electronic equipment that have lost any value for their owners [1]. The use of electronic elements in products has been increased in recent decades throughout the world, especially in appliances such as computers, cell phones and electronic devices for entertainment, which at the end of their lifetime are to be disposed together with municipal solid wastes, since most of them are generated by the population and there is no specific legislation [1].

Computers represent only a small part of the universe of electronic wastes generated along with other appliances such as cellular telephones, televisions, compact disc players, etc. In 1994 it was estimated that approximately 20 million computers (7 million tons) became obsolete around the world, rising to above 100 million in 2004. It is estimated that about 500 million computers came at the end of its useful life between 1994 and 2003, generating approximately 287 2000 tons of plastic, 718,000 tons of lead, cadmium 1363 tons and 287 tons of mercury [2]. In Mexico, around 2006, 2,375,000 computers were dismissed [3]. Such trends are motivated primarily by an increase in the market and the reduction of the lifetime from 6 years in 1997 to 2 years in 2005 [4].

Some of the most important heavy metals found in electronic products, outstanding by their toxicity, are: mercury, lead, cadmium, beryllium, chromium and barium. These can be leached when electronic wastes are disposed jointly with municipal solid wastes in environmental conditions. Another group of substances of interest are flame retardants which are incorporated in electronic products to reduce the degree of their flammability. Among them, the most outstanding due to the international consensus regarding their toxicity, are as indicated in figure 1 [5, 6]:

1) Penta-bromo-diphenyl-ether (pentaBDE)
2) Octa-bromo-diphenyl-ether (OBDE)
3) Decabromo-diphenyl-ether (DBDE)
4) Tetrabromobisphenol A (TBBPA).

These substances can bioaccumulate in biota and represent a potential risk to human health. High levels of pentaBDE, dioxins, furans and polycyclic aromatic hydrocarbons have been reported in air, water, soil and sediments, as well as in blood and breast milk of people living close to areas where uncontrolled recycling companies are located, reaching con-

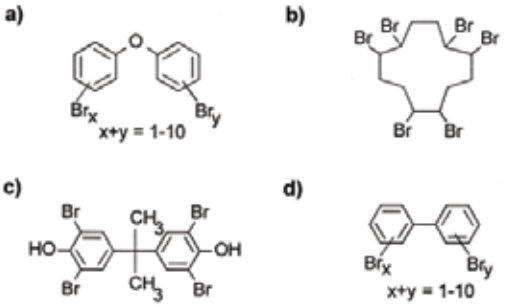

Fig. 1. Chemical structure of most commonly used polybrominated flame retardants.

centrations up to 100 times higher than the average concentrations for non-contaminated sites [7, 8]. Regarding to the workplace, elevated levels of polybrominated biphenyl ethers in blood of workers have been found at electronic waste recycling companies [6].

The uncontrolled worldwide generation of electronic wastes has encouraged developed countries to send large volumes of electronic wastes to developing countries for treatment and disposal [9], which together with the fact that these activities are found to be profitable businesses, as the recovery of valuable metals such as gold, silver and copper is possible, has prompted the trans boundary (legal or illegal) movement of electronic wastes. Historically, the recovery of precious metals from electronic waste has been one of the biggest incentives for the recycling industry. It is reported that circuit boards have a very high content of precious metals, having from 40 to 800 times the content of gold and from 30 to 40 times the amount of copper than those found in natural ores. However, manufacturers of electronic products have gradually reduced the size and content of metals in order to reduce costs [10-11].

The Basel Convention on the trans boundary movement of hazardous wastes includes in the list A of its Annex VIII, toxic substances such as cadmium, mercury and lead [12]. From 2006, several partnership programs were initiated to manage mobile phones and computer equipment, with the purpose of controlling the illegal trade and regulate the export of electronic second hand products to developing countries, which have to deal with the problem of their disposal when they reach the end of their useful life.

Moreover, in recent years, the European Directive 2002/96/EC on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEE) was published, which stipulates that these materials should be handled in an environmentally appropriate way, reducing the amount sent for disposal in landfills and increasing the reuse and recycling of products. The classification established for these residues is shown in Chart 1 [1].

The generation of these wastes in the European Union is distributed as shown in figure 2.

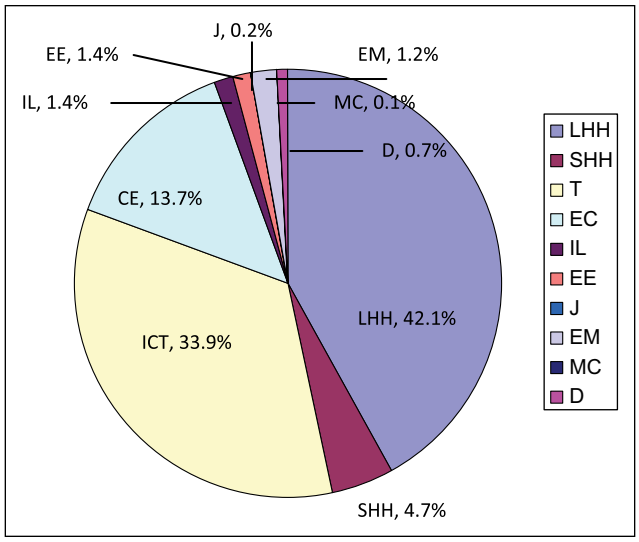

Fig. 2. Generation of e-wastes in the European Union. Source: Widmer *et al.*, 2005.

Additionally, the European Union published the Directive for the Restriction of Hazardous Substances (RoHS), which establishes limiting values on the content of hazardous substances in electronic products, and promotes the use of less harmful alternative substances [13].

Regarding the situation in developing countries, China and India have faced the accelerated increase in the amount of electronic waste generation by domestic market and illegal imports. In these countries, the lack of regulation or monitoring, promoted the growth of a semi-formal or informal economy, which includes trading activities, repair and recovery of materials. As a consequence, the potential risks to human health and the environment has increased [1].

Regarding the existence of management models for electronic waste, it was documented that the system used in Switzerland is based on charging a fee for recycling to consumers when they purchase products, which, upon reaching the end of their useful life, are returned through retail outlets,

Chart 1. Electronic wastes classification as established by the European Union Directive (WEEE).

No.	Classification	Symbol
1	Large Household Electrical Appliances	LHH
2	Small Household Electrical Appliances	SHH
3	Telecommunication equipment	T
4	Consume equipment	EC
5	Illumination equipment	IL
6	Electric and electronic tools	EE
7	Toys, entertainment and sports appliances	J
8	Medical devices	EM
9	Monitoring and control devices	MC
10	Automatic dispensers	D

Source: Widmer *et al*, 2005.

distributors and collection centers for recycling. In contrast, the system used in India is based on a small organized system where small collectors pay a fee to consumers for their obsolete equipment and afterwards sell those to larger collectors, which separate different types of wastes and selectively sell them to recyclers who recover metals, plastics and other components [9].

Technology for Recycling of Electronic Waste

Traditional methods for the disposal of electronic waste are incineration and disposal in landfills. However, several strategies have been developed for successful segregation of the components of electronic waste at the end of their useful life. The available infrastructure determines the process and amounts that can be recycled, and among them, the following elements should be considered: transport, collection, recovery and re-sale. The main factors that may affect the existence of infrastructure are: a variable quantity in the waste stream, regulations by governments, and economic factors related to products at the end of their useful life [14]. The key factors for the recycling of these wastes are shown in Figure 3.

It was estimated that, in 2003, over 54 million computers were sold in the United States and nearly 63 millions were dismissed. This indicates that the obsolescence rate has exceeded production volumes. In addition, lifetime for computers in 1992 was close to 4.5 years, which fell to 3 years by 1999 and to 2 years by 2005. The biggest motivation to promote recycling in the United States is the prohibition of incineration and disposal of cathode ray tubes (CRT) in the states of California, Maine, Minnesota and Massachusetts [14]. The stage of collection and transportation is the most expensive part of the process of reuse and recycling of electronic products; this represents over 80% of the total cost.

The door-to-door collection can be performed on a regular basis through a municipal collection system or application. The coexistence of a system for electronic waste collection can significantly reduce operating costs and is very comfortable and convenient for residents. However, it may lead to the abandonment of unwanted equipment or theft of equipment for recycling, affecting the volumes required to operate the recycling system. Collection events might also be organized to maximize the participation of the residents. Under this option, the degree of people's involvement and climatic conditions are critical. These events are successful when it is possible to separate the valuable objects at the site for resale, repair and reuse. Another option is the use of municipal solid waste collection centers as e-wastes permanent reception sites; this is the best cost-effective option. However, such programs are not best suited to small communities. Finally, producers of original equipment can establish a collection system where consumers might return obsolete equipment for their sound management, (such as in the European model). This option generally considers that the costs of recycling are included as part of the original cost of the electronic product when it is acquired [14].

Facilities for the recovery of materials

The facilities for the recovery of materials separating those reusable and recyclable. Equipment and parts that can be reused are separated from the waste stream and the rest is sent as scrap or recyclable material [14, 15]. The flow chart of this process is shown in Figure 4.

The biggest market is related to all repaired products that may be sold or donated to secondary users, and the second largest market is for components that can be resold and reused.

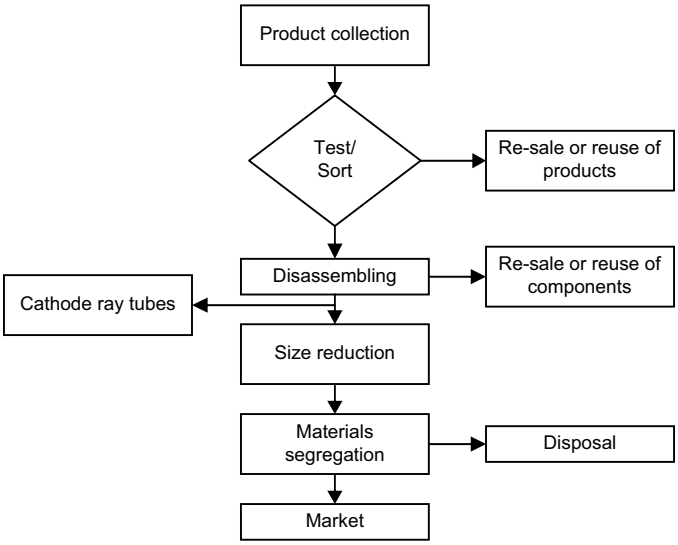

Fig. 3. Simplified diagram for recycling electronic products. Source: Kang & Schoenung, 2005.

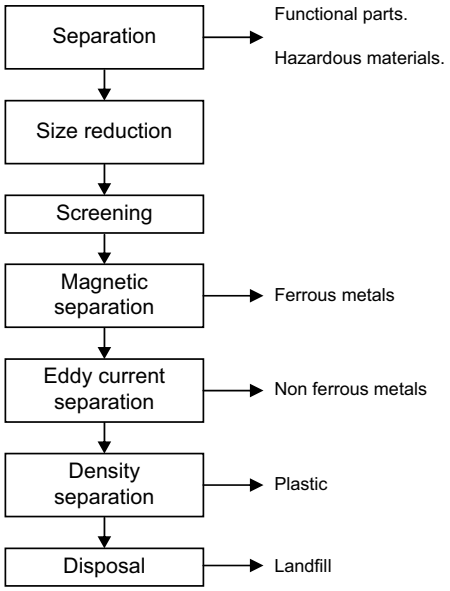

Fig. 4. Simplified diagram of a facility for the recovery of materials. Source: Kang & Schoenung, 2005; C-Tech, 2007.

The third market is for recycled materials. From the data generated in collection programs in the United States, it was found that over 50% of discarded computers are in good condition and generally find a market in countries such as China, India and Pakistan to use as secondary products [14].

It is estimated that electronic wastes collected in the United States has the following composition: 49% metals, 33% plastics and 12% for CRT, and the particular case of computers is: 25% glass, 48% metals, plastics and 23% (Chart 2).

Cathode ray tubes (CRT)

Cathode ray tubes are composed of two main parts: 1) A piece of glass (glass funnel, glass panel, glass welding and neck) and 2) non-glass components (plastic, iron, copper, phosphorus coating). Since CRT contain lead, they require special handling to prevent air, water or soil pollution. Currently, there are two technologies for recycling CRTs: 1) recycling from "*glass to glass"*, and 2) recycling from "*glass to lead*". Before starting the recycling process, the carcasses must be removed and pipes should be depressurized [14]. The flowchart for the recycling process of CRT is shown in Figure 5.

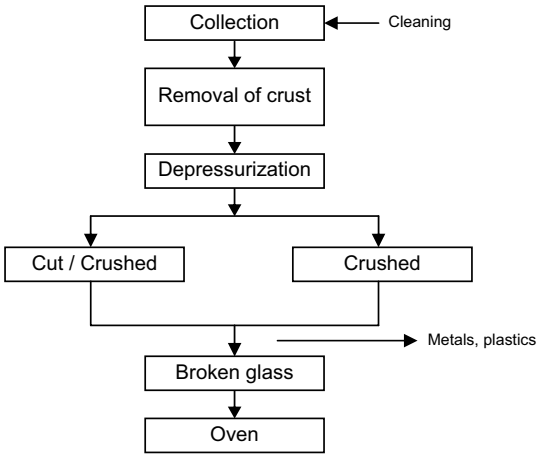

Fig. 5. Flowchart for recycling CRTs. Source: Kang & Schoenung, 2005.

In the "*glass to glass"* process, glass is separated from the panel to be sent to manufacturers of CRT for developing of a new product. The recycling of glass from CRT is a relatively small component for glass recycling companies, because it is difficult to obtain from it an homogeneous composition. For the "*lead to glass"* process, lead and copper are recovered from a CRT cast process. The composition of the typical CRT contains between 0.5 to 5 kg of lead and from 1 to 2.3 kg of copper. [14]

Recycling of plastic

Generally, plastic thermo-sets are crushed when recycled since they can not be melted to develop new products; these are usually used in circuit cards, electrical switches, and motors and resistors components. On the other hand, thermoplastics can be melted and molded into new products, and thus have a higher recyclability [14]. Different options for the management of plastic waste from electronics is shown in Figure 6.

Mechanical recycling process. The acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and high-impact polystyrene (HIPS) are used to manufacture monitors and televisions for the protection of the CRT. Additionally, Polyphenylene oxide (PPO), Polyphenylene ether (PPE), polyethylene and polyvinyl are used in various components of televisions and computers. Plastics most widely used in the electronic industry are HIPS with 56% of the total, ABS with 20% and 11% with EPP [14]. Given the complexity of the plastics mixture used, it has a reduced market until separated. To identify the different types

Chart 2. Material recovered from televisions and computers in the United States (wt%).

	Computer*	Cell phone**	Television***
Component	Content (% total weight)	Content (% total weight)	Content (% total weight)
Plastic	22.99	57.00	22.90
Lead	6.30	0.30	1.30
Aluminum	14.17	1.00	2.17
Iron	20.47	5.00	5.30
Copper	6.93	13.00	5.22
Nickel	0.85	0.10	0.22
Gold	0.0016	0.03	0.0010
Palladium	0.0003	0.02	0.0004
Silver	0.02	0.13	0.01
Glass	24.88	2.00	62.00
Other	3.39	21.41	0.87

Source: * Román, 2007, ** Hagelüken, 2003, *** Lehner, 2003 y Agencia Ambiental Europea, 2003.

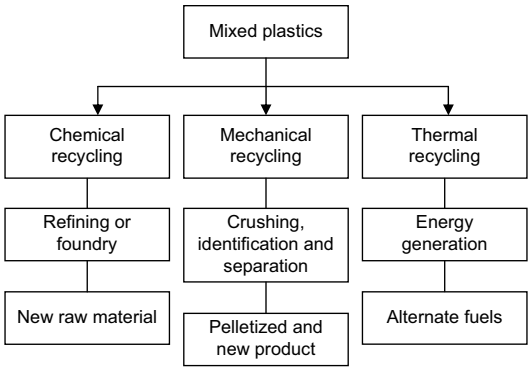

Fig. 6. Options for recycling of plastics from electronic waste. Source: Kang & Schoenung, 2005.

of plastics in electronic wastes, one of the first actions is to remove coatings and paints by abrasion or grinding, or even by the use of solvents. Subsequently, downsizing of particles is used to facilitate its further handling and to generate uniform particles and release dissimilar materials. Then separation is achieved by difference of charge to facilitate their separation with the use of a rotating drum [14].

Chemical recycling process. The process of de-polymerization and conversion involves the application of heat to reach a temperature of 350 to 400 ° C. At this stage, the metals are removed. Subsequently, the polymer chains are broken into small units [14]. The process is described in figure 7.

Thermal recycling process. The purpose of thermal plastic recycling is for energy recovery only because most of them have high calorific value. In European countries, 70% of plastic generated by electronic waste is recycled by this means [14].

Metal Recycling

In 1998 nearly 29 000 tons of metal were recovered from electronic wastes in the United States: 4 500 tons of aluminum, 19 900 tons of steel, 4 600 tons of copper and 1 ton of precious metals [14].

Separation method. The magnetic separation is used to take apart ferrous components from non-ferrous ones, and is usually preceded by a crushing stage. Following this, Eddy current might be used to separate non-ferrous metals such as aluminum or copper from non-metallic materials by generating a magnetic field through a revolving magnet which repels the metals before mentioned, thus separating them [14].

Lead recovery. For the recovery of lead a reverberate oven is used to reduce metallic lead while other materials are oxidized within the slag. The purity of lead generated in these ovens ranges near 99.9%. The slag generated may contain between 60-70% lead [14]. The flow sheet for secondary lead recovery is shown in figure 8.

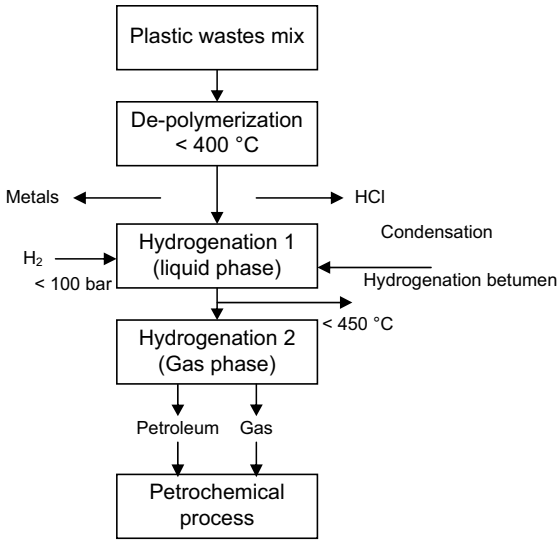

Fig. 7. Process diagram for depolimerization and converting of plastics. Source: Kang & Schoenung, 2005.

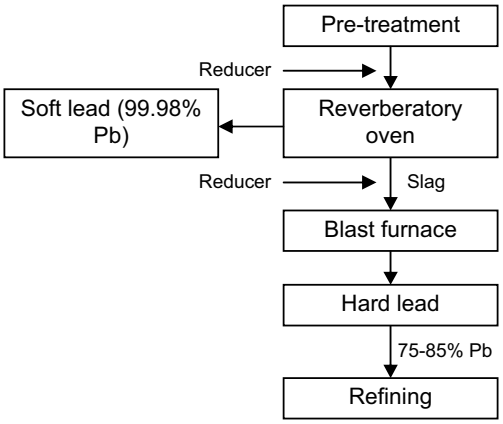

Fig. 8. Diagram of the recovery process for secondary lead. Source: Kang & Schoenung, 2005.

Copper recovery. Electronic wastes contain from 5 to 40% copper; this is fed into a furnace where it is reduced to generate copper metal. Plastics and iron are concentrated in the slag and elements such as tin, lead and zinc can be reduced in the form of vapor. Generated copper has a purity of 70-85%. Subsequently, the partial product is taken to a copper converter with excess oxygen to generate an oxidized form of copper with a purity of 95% and then, with a new foundry, an anodic copper with a 98.5% purity is obtained. Finally, it generates high purity copper through an electrolytic process [14]. It is important to note that some studies report that the energy required to produce copper from electronic wastes is six times lower than that required using copper ore [16].

Recovery of precious metals. It is possible to recover gold, silver, palladium and platinum from electronic wastes. For its processing, the residue of the of electrolytic copper process is used; this material is dried and melted in a precious metals furnace with the addition of additives to recover selenium as a

first stage. The remaining materials, mainly silver, are forged in a silver anode and subsequently, with the use of electrolytic processes of high intensity, gold anodes and silver cathodes are obtained. Finally, through the leaching of gold anodes, high-purity gold, palladium and platinum are precipitated [14]. The description of the process is shown in figure 9.

Methodology

Development of a national inventory

National inventories of wastes generation are developed worldwide according to one of the following methods [3, 17]:

- Estimations based on official reports of generators (considerations: size of the universe, sample size, type of report, Pollutant Release and Transfer Registry (PRTR) vs Manifests, reporting time, etc.).
- Estimations based on reports of treatment companies.
- Estimations based on economic indicators and reports in relation to other countries (number of employees, same processes = same residues).
- Projections for the entire country based on reports zones or geographic areas.
- Calculations based on consumption (use) of products before disposal.
- Calculations based on the material balances in the country (production + import – export = waste accumulation or potential).

Since official reports showed discrepancies and many of them were not properly validated, a combination of the above methods was used to make a first approximation of a national inventory. The methodology consisted in the integration and analysis of information obtained from various sources:

1) Reports of imports and exports of electronic equipment from official data bases of the Ministry of Economy and reports of national manufacture from the Institute of Statistics, Geography and Informatics (INEGI).
2) Data on individual weight of each device, stratified, in some cases, different sizes from information resulting from field investigations.

With the above information, the amount of electronic products within the country was determined. A "lifetime average" was assigned to 5 electronic devices selected for this study, which is also considered as encompassing the fraction of electronic devices most commonly used. The average lifespan was allocated based on experience and supported in some usage data in other countries, even if there is only partial information from European countries whose usage patterns and consumption can not be applied directly due to the difference in economic conditions between them and Mexico. It was also meant as a first approximation a "scrap rate" of 50% annually for 5 electronic waste devices even if it could vary depending on the type of each one, whereas the other portion remains in use or is transferred to a second user and therefore this fraction will be unavailable as waste and will create an "environmental liability" growing with time [3].

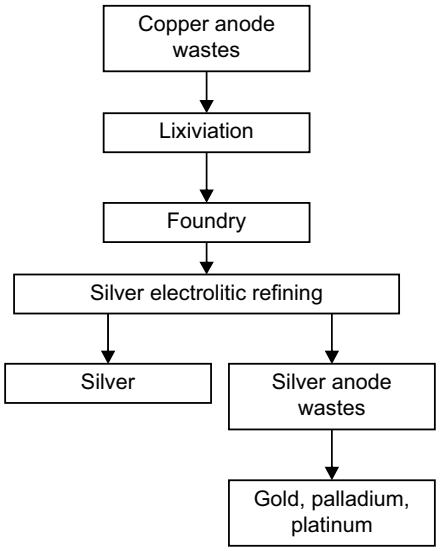

Fig. 9. Diagram of recovery of precious materials. Source: Kang & Schoenung, 2005.

Results and Discussion

Development of a national inventory

There is a growing concern regarding the management of electronic waste in Mexico, since the increase in the manufacture and use of electronic products has clearly surpassed the development of management schemes and infrastructure needed for a increasing amount of end of life wastes. During 2006, a national inventory on the electronic wastes generation in Mexico was estimated, based on official reports and secondary sources. The current generation and future potential generation of these wastes range from 180,000 to 250,000 tons for 2006, as well as the historic generation as shown in figure 10 [3].

Regarding the distribution of the national electronics industry, some of the most significant regions are: 1) El Salto, in the State of Jalisco, due to the strong presence of computer equipment and software manufacturers in the area called “The Mexican Silicon Valley”, 2) Other important areas for the generation and consumption of electronics are the metropolitan areas of Mexico City, Monterrey and Tijuana, where industrial activity and generation of end of life products is important [18-19].

The national inventory also identified the lack of formal infrastructure for handling e-wastes as well as proper management plans based on the principle of shared responsibil-

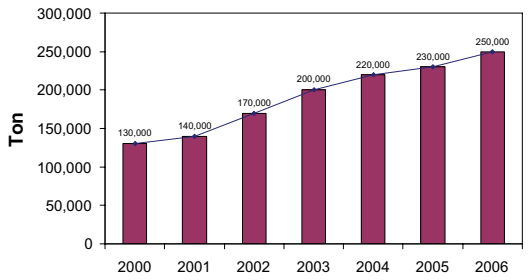

Fig. 10. Electronic wastes generation in Mexico (2000-2006). Source: INE, 2006.

ity among generators, distributors and customers. Estimations made to scale the size of recycling activities of obsolete electronic equipment in the Country have found that between 5 and 10% of the waste generated are potentially recycled regarding some of its components, mainly for computer equipment, cellular telephones and printing equipment. It is noteworthy that most of these companies are limited to disassembly of equipment, recovery of useful parts, grinding and separation materials. National recycling activities focuses in reprocessing of plastic, glass and copper, while the valuable material is sent abroad for the recovery of precious metals [20].

With regard to the existing legislation, it is considered that NOM-052-SEMARNAT-2005 establishes guidelines for proper waste management for the electronic sector since most of the waste generated possesses the properties of either corrosivity, reactivity, toxicity or flammability (CRIT). However, few efforts have been taken to analyze the economic value of electronic waste and its potential for recovery, which is necessary to promote self-management of these materials, as demonstrated in countries with conditions similar to ours, where through the initiation of public-private partnerships and other mechanisms, e-waste management has been incorporated into the existing formal channels through various mechanisms of policy [3, 13, 15, 21 and 22].

The Mexican General Law on the Prevention and Integral Management of Wastes (LGPGIR) defines electronic wastes as those from the computer industry, manufacturers of electronic products and automotive vehicles and others that might need a special management at the end of their life. However, it is necessary to develop a National Standard to establish requirements and responsibilities for developing special wastes management plans [5, 20].

To complement this, the delineation of responsibilities is necessary, regarding the handling of electronic waste by authorities of the three levels of government, business and society. But in order to produce schemes of shared differentiated responsibility, it is necessary to measure the national problem through the development of regional, detailed diagnostics and life cycle assessments. This will give decision makers a comprehensive view of the benefits and problems associated with the various options available for recycling of electronic waste, as well as their socio-economic implications.

Electronic wastes life-cycle assessment, based on material flow analysis, considers processes that have successfully been used in developing countries, particularly on the flow of materials related to consumption needs, economic structures and technological development. On the other hand, it might generate indicators for the system features (a.g. recycling rates), performance (a.g. efficiency in reducing resources), and impacts (a.g. available resources and capacity) [23].

Policy and economic recommendations

The development of policies for the sound management of electronic waste is being discussed by all countries in the world. Public attention has been focused on reducing disposal and increasing recycling rates. However, the benefits and problems that involve such measures have not been thoroughly evaluated [24-25].

Regarding the associated costs, there are two major schemes for electronic waste management: 1) the first is the *deposit-refund* scheme, which may have implications regarding the initial purchase and the disposal, recycling or storage when products reach the end of their useful life; 2) the second implies the use of widespread programs of return to manufacturers, which may have some complications such as transferring the costs to consumers; this model has been widely used in countries with a high per capita income [24].

It should be noted that for developing policies related to the handling of such waste, it is necessary to develop training programs, since many people are unaware of the problems related to the improper disposal of electronic waste [25], which translates into a sub dimensioning of the problem.

It is important to consider that the best results on electronic wastes management programs are those that enable the development of public-private partnerships [25]. It is also necessary to finish the environmental legislation framework to support the development of infrastructure for the recycling of electronic products at the end of their life, considering the recovery of high value items on a cost-effective way, and to control the entry of second-hand goods that may become an environmental problem in the short term.

Life cycle assessment (LCA) is a useful tool to understand this problem, by depicting the consumption of resources, environmental impacts and waste generation associated with the life cycle of products, processes and services, including: 1) Extraction and processing of raw materials and energy; 2) Manufacturing, transport and distribution; 3) Use, reuse and maintenance, 4) Recycling and disposal [13, 26]. The importance of the concept of Life Cycle lies in the estimation of an aggregate indicator (as a unit of environmental performance), based on various environmental problems and determined by their different variables (impacts) to compare the impacts related with the different options available for environmental management of electronic wastes in order to identify environmental priorities as a basis for improving environmental performance.

References

1. Widmer, R.; Oswald-Krapf, H.; Sinha-Khetriwal, D.; Schnellmann, M.; Boni, H. Global perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment Review* **2005**, *25*, 436-458.
2. Puckett J. and Smith T. Exporting harm: the high-tech trashing of Asia. 2002. The Basel Action Network. Seattle/ Silicon Valley Toxics Coalition.
3. Instituto Nacional de Ecología. Diagnóstico sobre la Generación de Residuos Electrónicos en México. 2006. SEMARNAT.
4. Culver, J. **2005**. The life cycle of a CPU. http://www.cpushack.net/life-cycle-of-cpu.html.
5. SEMARNAT. **2003**. Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. Diario Oficial de la Federación. 8 de octubre de 2003.
6. Weiyue, Q.; Xinhui, B.; Guoying, S.; Shaoyou, L.; Jiamo, F.; Jing, Y.; Liping, L. Exposure to polybrominated diphenyl ethers among workers at an electronic waste dismantling region in Guangdong, China. *Environment International* **2007**, *33*, 1029-1034.
7. Wong, M.; Wu, S.; Deng, W.; Yu, X.; Luo, Q.; Leung, A.; Wong, C.; Luksemburg, W.; Wong, A. Export of toxic chemicals - A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. *Environmental Pollution* **2007**, *149*, 131-140.
8. Yu, X.; Gao, Y.; Wu, S.; Zhang, H.; Cheung, K.; Wong, M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at Guiyu area of China, affected by recycling of electronic waste using primitive technologies. *Chemosphere* **2005**, *65*, 1500-1509.
9. Sinha, D. The management of electronic waste: a comparative study on India and Switzerland. **2005**. St. Gallen, University of St. Gallen. Master Thesis.
10. Zhang, S.; Forssberg, E.; Van Houwelingen, J.; Rem, P.; Wei, L. End-of-life electric and electronic equipment management towards the 21st century. *Waste Manage. Res.* **2000**, *18*, 73-85.
11. USGS Fact Sheet FS-060-01. Obsolete Computers, "Gold Mine," or High-Tech Trash? **2001**. Resource Recovery from Recycling. US Department of the interior.
12. UNEP. **1989**. Basel convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal, United Nations Environment Programme/Secretariat of the Basel Convention. http://www.basel.int/text/documents.html.
13. Barba-Gutiérrez, Y.; Adenso-Díaz, B.; Hopp, M. An analysis of some environmental consequences of European electrical and electronic waste regulation. *Resources, Conservation and Recycling* **2008**, *52*, 481-495.
14. Kang, H.; Schoenung, J. Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options. *Resources, Conservation and Recycling* **2005**, *45* (4), 368-400.
15. C-Tech Innovation. An Integrated Approach to Electronic Waste (WEEE) Recycling. **2007**. DEFRA Waste and Resources Research Programme. United Kingdom.
16. Mark, F.; Lehner, T. Plastics recovery from waste electrical & electronics equipment in non-ferrous metal processes. **2001**. Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME).
17. Kang, H.; Schoenung, J. Estimation of future outflows and infrastructure needed to recycle personal computer systems in California. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *B137*, 1165-1174.
18. Yarto-Ramírez, M.; Gavilán-García, A.; Castro-Díaz, J. Contaminación por basura electrónica en México. **2006**. Calidad Ambiental, Febrero.
19. CANIETI. Instrumentación del Programa de Competitividad de la Industria Electrónica. **2004**. FOA Consultores.
20. Instituto Nacional de Ecología. Memorias de la 1er reunión de trabajo del proyecto "Programa modelo de plan de manejo para los residuos electrónicos en México". **2007.** Hotel Gran Meliá. SEMARNAT.
21. NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. SEMARNAT.
22. Biddle D. End-of-Life Computer and Electronics Recovery Policy Options for the Mid-Atlantic States. **2000.** 2nd Edition. Mid-Atlantic Consortium of Recycling and Economic. United States.
23. Streicher-Porte, M.; Widmer, R.; Jain, A.; Bader, H.; Scheidegger, R.; Kytzia, S. Key drivers of the e-waste recycling system: Assessing and modelling e-waste processing in the informal sector in Delhi. *Environmental Impact Assessment Review* **2005**, *25*, 472-491.
24. Macauley, M.; Palmer, K.; Shih, J. Dealing with electronic waste: modeling the costs and environmental benefits of computer monitor disposal. *Journal of Environmental Management* **2003**, *68*, 13-22.
25. Nixon, H.; Saphores, J. Financing electronic waste recycling Californian households' willingness to pay advanced recycling fees. *Journal of Environmental Management* **2007**, *84*, 547-559.
26. Suppen & van Hoof. Conceptos básicos del Análisis de Ciclo de Vida y su aplicación en el Ecodiseño. **2005**. Centro de Análisis de Ciclo de Vida y Diseño Sustentable.

Artículo de revisión

Bol. Soc. Quím. Méx. **2009**, *3(2), 93-106*
© 2009, Sociedad Química de México
ISSN 1870-1809

Fotoquímica de azidas aromáticas: intermediarios, reacciones y su aplicación biológica

Denisse Atenea de Loera Carrera,* Elisa Leyva y Rogelio Jiménez Cataño

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Dr. Manuel Nava No.6, Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México. Tel.: (444)826-2440 al 46 ext. 508. Fax (444)826-2372. denisseatenea@gmail.com

Resumen. Las azidas aromáticas pueden descomponerse liberando nitrógeno molecular, generando intermediarios de tipo nitreno, los cuales pueden llevar a cabo reacciones con importantes aplicaciones biológicas e industriales. Los nitrenos están involucrados en muchas transformaciones útiles en síntesis orgánica, por lo que la química de los nitrenos atrae el interés de un diverso grupo de científicos. Los investigadores en fisicoquímica orgánica buscan entender la reactividad de los nitrenos en las reacciones, los químicos de materiales buscan enlazar sondas a la superficie de diversos polímeros a través de reacciones con nitrenos. Los bioquímicos utilizan los grupos de tipo fluoro arilazidas como ligantes de macromoléculas biológicas, a través de la fotólisis de un complejo azida-biomolécula se genera un enlace covalente entre el ligando y la biomolécula. En esta revisión, se presentan los principales intermediarios reactivos generados en la fotólisis de azidas aromáticas. Asímismo, se presentan procesos fotoquímicos, reacciones de nitrenos, y la influencia de los sustituyentes y condiciones de reacción en los productos generados. Finalmente se describe el empleo de las azidas aromáticas en el marcado por fotoafinidad.
Palabras clave: Azidas aromáticas, fotólisis, fenilnitreno, marcado por fotoafinidad.

Abstract. Aromatic azides easily decompose generating molecular nitrogen and nitrene intermediates which may undergo important reactions with biological and industrial applications. Since nitrenes are involved in many useful transformations in organic synthesis their chemistry has attracted the attention of diverse research groups. Physical organic chemists seek to understand the reactivity of nitrenes in chemical reactions, materials chemists seek to attach probes to the surfaces of diverse polymers using nitrene reactions. Biochemists utilize fluoro arylazide groups as ligands of biological macromolecules and by means of the photolysis of a given complex azide-biomolecule a covalent bond is generated between the ligand and the biomolecule. In this review, the reactive intermediates generated by photolysis of aryl azides are presented. Furthermore, a discussion of several processes involved in photochemistry is presented. In addition, the influence of substituents and reaction conditions in the formation of intermediates and products is also presented. Finally, the use of aryl azides in photoaffinity labeling is described.
Keywords: Aryl azides, photolysis, phenyl nitrene, photoaffinity labeling.

La fotoquímica puede ser definida como *el área de la química que estudia las reacciones químicas que proceden con la absorción de luz*. Normalmente, una reacción ocurre cuando una molécula adquiere la energía de activación necesaria para experimentar cambios. En el caso de las reacciones fotoquímicas esa energía de activación la provee la luz [1]. En la mayoría de las moléculas, en estado fundamental los electrones están en forma apareada, como singulete So (Fig. 1). Cuando se absorbe un cuanto de radiación se genera el desapareamiento de dos electrones produciendo un estado electrónico excitado que puede también ser un singulete (multiplicidad, m = 1).

En el diagrama de Jablonski, figura 1, se pueden visualizar diversos procesos fotoquímicos unimoleculares, estados cuánticos involucrados, y sus correspondientes energías, estas últimas representadas cualitativamente en su posición vertical [2]. El exceso de energía generado por la absorción de luz puede disiparse a través de procesos unimoleculares como emisión o desactivación no radiante [2]. Si el sistema se encuentra en el estado singulete fundamental, So, los únicos cuantos de luz que puede absorber son aquellos que lo llevan a algún nivel superior, un estado singulete excitado (S_1 o S_2). Las transiciones hacia o desde esos estados electrónicos excitados de las moléculas se observan como bandas relativamente anchas debido al efecto aditivo de los niveles de vibración y rotación [3]. Por la condición de Franck-Condon, la molécula tendrá más probabilidades de encontrarse en un estado vibracional excitado [1].

Suponiendo que la molécula se encuentre en un estado vibracional S_2, examinemos las diversas posibilidades. En soluciones líquidas la relajación hacia el estado basal vibracional es muy rápida, y el exceso de energía es convertido en calor a través de las colisiones de las moléculas con el solvente, lo cual se conoce como relajación vibracional (RV). La transición no radiante de S_2 a un estado vibracional de otro singulete S_1 también es rápida; esto se representa por una flecha punteada horizontal y se conoce como conversión interna (CI). Del nivel vibracional cero de S_1 la molécula puede regresar al estado basal So a través de varios caminos [1, 2]:

- Transición radiante con emisión de un cuanto de radiación, conocida como fluorescencia (F).
- Cruce no radiante, conocido como cruce intersistémico (CIS), acompañado de una relajación vibracional (RV) para llegar al estado electrónico triplete, T_1, para después perder el exceso de energía a través de una transición radiante, $T_1 \rightarrow$ So, conocida como fosforescencia (P).
- La desactivación no radiante de S_1 a So puede ocurrir vía conversión interna (CI) y la subsecuente relajación vibracional (RV).

En muchos casos el cruce intersistémico es lo suficientemente rápido para competir con la fluorescencia o incluso con la relajación vibracional [2].

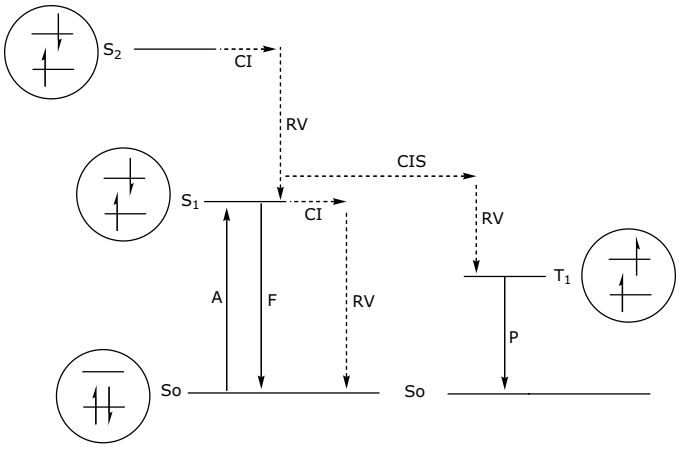

Fig. 1. Diagrama de Jablonski. La absorción (A) y los procesos de emisión (F = fluorescencia, P = fosforescencia) se representan con flechas sólidas. Los procesos de menor radiación (CI = conversión interna, CIS = cruce intersistémico, RV = relajación vibracional) se representan con flechas punteadas [2, 4].

Fotólisis de azidas aromáticas

Cuando se lleva a cabo la fotólisis de fenilazida, (**PA**, Fig. 2), se produce nitrógeno molecular, N_2, y un fragmento de fórmula general C_6H_5N, al cual se le han asociado cuatro intermediarios reactivos: fenilnitreno singulete (**^{1}PhN**), fenilnitreno triplete (**^{3}PhN**), benzazirina (**BA**) y cetenimina (**CE**) [5].

Los nitrenos están involucrados en muchas transformaciones útiles en síntesis orgánica, por lo que han atraído el interés de un diverso grupo de científicos [6]. Los investigadores en fisicoquímica orgánica buscan entender el papel de estos intermediarios en las reacciones. Los químicos de materiales buscan enlazar sondas a la superficie de diversos polímeros a través de reacciones con nitrenos [7, 8]. Los bioquímicos utilizan los grupos azido (-N_3) como ligantes de macromoléculas biológicas, a través de la fotólisis de un complejo azida-biomolécula, lo cual puede generar un enlace covalente del ligando hacia la biomolécula [9, 10]. Esta técnica, creada por Singh y colaboradores, con carbenos, y más tarde por Knowles y Bayley, con nitrenos, es actualmente conocida como marcado por fotoafinidad [11].

La fotólisis de azidas aromáticas procede generalmente con la formación inicial del fenilnitreno singulete (**^{1}PhN**), el cual, dependiendo de las condiciones de reacción, puede decaer al estado de menor energía fenilnitreno triplete (**^{3}PhN**) a través del cruce intersistémico, CIS.

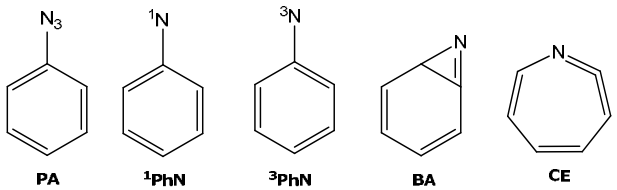

Fig. 2. Intermediarios reactivos provenientes de la fotólisis de fenilazida.

El fenilnitreno singulete fue capturado con piridina por el grupo de Platz y colaboradores, observando una absorción en el espectro UV-Vis en ~390 nm que fue asignada a un iluro (Fig. 3) generado por el ataque de los electrones libres del orbital sp^2 de la piridina, base de Lewis, al orbital *p* vacío del nitrógeno del pentafluorofenil nitreno [12].

Una vez generado el fenilnitreno, dependiendo de las condiciones de reacción puede tomar diferentes rutas para liberar su energía. En la figura 4 se esquematizan las diferentes reacciones que puede llevar a cabo, tales como abstracción de un átomo de hidrógeno (A), dimerización (B), inserción (C), reacciones de reordenamiento (D) y adición (E) [13].

Fotólisis en solución a temperatura ambiente

En 1958, Huisgen y colaboradores identificaron la azepina (**A**) como producto de la pirólisis de fenilazida en anilina [11]. Ocho años más tarde, Doering y Odum demostraron que esta misma azepina se formaba bajo la fotólisis de fenilazida en dietilamina [14]. En 1977 Carroll y colaboradores descubrieron la formación de una amina sustituida (**B**) bajo fotólisis de fenilazida en presencia de etanotiol, figura 5 [15].

Estos descubrimientos llevaron a la conclusión de que el **^{1}PhN** sufre una ciclización intramolecular para formar la benzazirina (**BA**), la cual esta en equilibrio con la cetenimina (**CE**). Ambos intermediarios (**BA** y **CE**) pueden ser capturados nucleofílicamente generando anilinas sustituidas o azepinas como productos [5]

El grupo de Schuster irradió una solución de fenilazida en ciclohexano a temperatura ambiente y monitoreó el curso de la reacción por medio de espectroscopía de infrarrojo observando una banda en 1887 cm^{-1}, la cual es característica de la cetenimina. Posteriormente Chapman y LeRoux observaron la misma banda en la fotólisis de naftilazida [16, 17].

En ausencia de un nucleófilo, las moléculas de cetenimina pueden reaccionar para generar un polímero. En la figura 6 se muestra la estructura, poli-1,2-azepina, propuesta por Meijer y colaboradores en 1988 en base a sus espectros de UV-Vis e IR [18].

Gritsan y Pritchina observaron por medio de espectroscopía láser que la cetenimina, en alta dilución, puede inter-

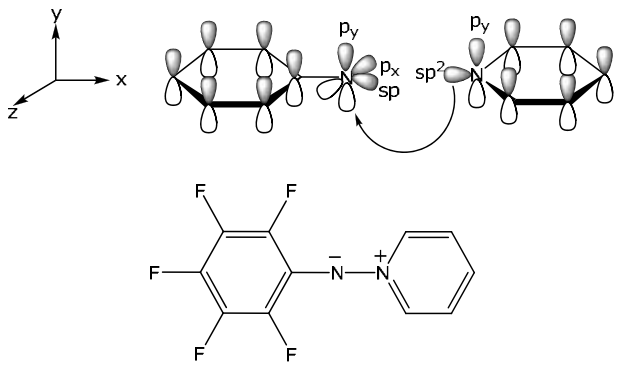

Fig. 3. Captura del pentafluoro-fenilnitreno [12].

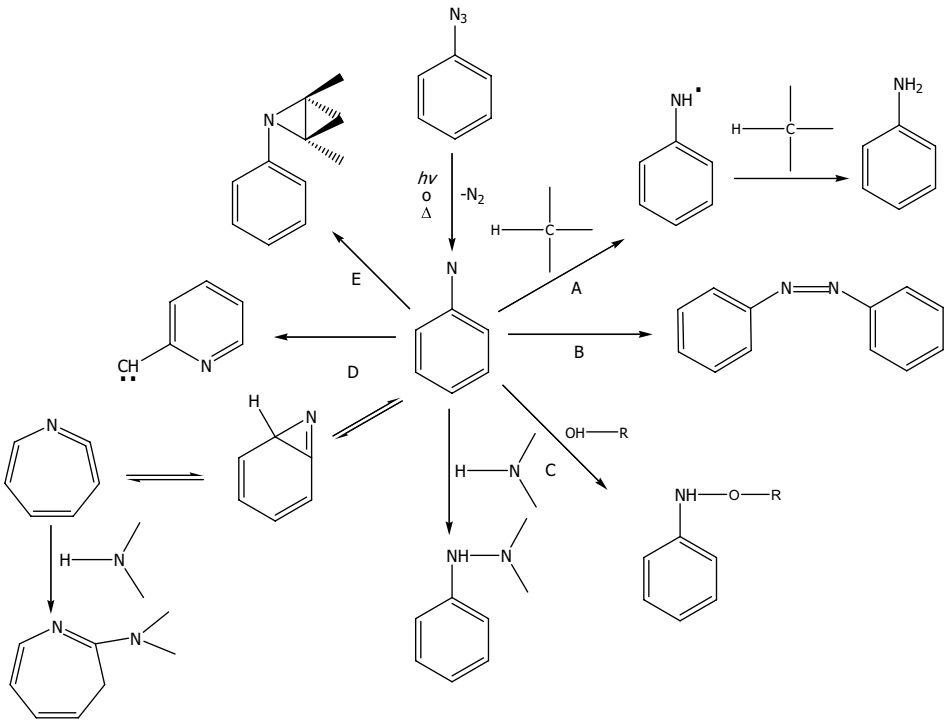

Fig. 4. Reacciones que puede llevar a cabo el fenilnitreno.

convertirse con el singulete, el cual eventualmente se relaja al triplete, de más baja energía, y experimenta dimerización generando el azobenceno [19].

Waddell y colaboradores observaron que altas concentraciones de fenilazida generan mayor porcentaje del polímero en la fotólisis, ya que al realizar la fotólisis de fenilazida en una concentración 4×10^{-3} M generó 9% de azobenceno y 91% de polímero, en cambio cuando la fotólisis se llevó a cabo en una concentración de 1×10^{-4} M el rendimiento del azobenceno aumento a un 45% [20].

Platz y colaboradores demostraron que la fotoquímica de fenilazidas en presencia de dietilamina es muy sensible a la temperatura [21]. Arriba de 200 K se forma la cetenimina (**CE**), pero debajo de 160 K se forma el azobenceno, producto de la dimerización del triplete (**^{3}PhN**).

En 1968, Wentrup y colaboradores estudiaron la fotólisis en gas de varios precursores del fenilnitreno y descubrieron interesantes productos estables, incluyendo el cianociclopentadieno (**CP**, Fig. 7) formado por un proceso de contracción de anillo [22].

Miller y colaboradores reinvestigaron el espectro de los productos de la fotólisis en gas de fenilazida realizado por el grupo de Wentrup encontrando que el responsable del espectro era el radical cianociclopentadienilo (**CPil**) [23, 24]. Por lo que se concluyó que la fotólisis de fenilazida en gas genera **^{1}PhN** (Fig. 8) con un exceso de energía vibracional, la cual no puede ser contrarrestada por la colisión con otras moléculas debido a que la fase es gaseosa. Por lo tanto, el **^{1}PhN** eventualmente encuentra un mínimo, el **CP**, el cual contrarresta su exceso de energía perdiendo un átomo de hidrógeno para generar el radical cianociclopentadienilo (**CPil**) [23-25].

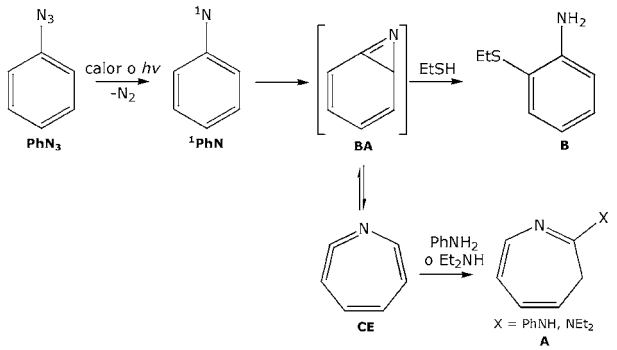

Fig. 5. Captura de benzazirina y cetenimina [15].

Fotólisis en solución a baja temperatura

En 1962, Smolinsky y colaboradores reportaron la fotólisis de fenilazida y su espectro de Resonancia de Espín del Electrón

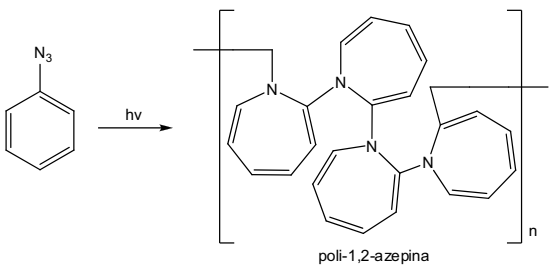

Fig. 6. Estructura del polímero generado a partir de la cetenimina [18].

(RSE) a 77 K, estableciendo con certeza que el estado basal del fenilnitreno era el triplete [26].

En 1965, Reiser y colaboradores describieron la fotoquímica y espectroscopía óptica de fenilazida en medio rígido a baja temperatura. En particular, la irradiación de fenilazida en solución a 77 K resultó en la formación de un intermediario triplete con absorciones en 241, 303 y 368 nm, estas bandas características desaparecieron conforme se calentó el cristal [27].

Un poco de tiempo después Wasserman demostró que la fotólisis de fenilazida inmovilizada en un cristal, previamente enfriado a 77 K, generó el espectro de RSE del fenilnitreno triplete (**^{3}PhN**), lo cual concordó con las conclusiones obtenidas en los estudios UV-Vis de Reiser y colaboradores [11].

El grupo de Platz estudió la fotólisis de fenilazida en presencia de dietilamina (DEA) variando la temperatura, encontrando que por debajo de 173 K se obtenía el azobenceno en lugar de la 3*H*-azepina, figura 9. También hicieron un estudio variando el tiempo de irradiación, observando que conforme se aumentaba el tiempo, el rendimiento de la 3*H*-azepina aumentaba. Estos resultados demuestran que el precursor del azobenceno (fenilnitreno triplete, **^{3}PhN**) es un fotoproducto primario y el precursor de la *3H*-azepina (cetenimina, **CE**) es producto secundario de la fotólisis [21].

En 1980, Dunkin y Thomson estudiaron la fotólisis de las naftil azidas por medio de la espectroscopía IR. Irradiaron la 1-naftil azida en argón a 10 K y observaron la formación de varias bandas entre 1708 y 1736 cm^{-1}, atribuidas a las benzazirinas. Al prolongar el tiempo de la fotólisis las benzazirinas se isomerizaron a las ceteniminas que fueron observadas con absorciones entre 1911 y 1926 cm^{-1} [28]. Muy recientemente, Wentrup y colaboradores reinvestigaron la fotólisis de 1- y 2-naftil azidas en matriz de argón, lo que les permitió asignar los espectros de UV-Vis e IR a naftilnitreno triplete, azirina y cetenimina correspondientes [29].

Tsao y Platz llevaron a cabo la fotólisis de 1-naftil azida en 3-metilpentano a 77 K y obtuvieron el espectro UV-Vis del 1-naftilnitreno singulete, el cual tuvo un tiempo de vida corto, experimentó cruce intersistémico hacia el 1-naftilnitreno triplete, siendo este último caracterizado por la comparación de su espectro UV-Vis, con el espectro teórico obtenido por medio de química computacional [30].

De acuerdo a los diferentes estudios realizados a temperatura ambiente y a baja temperatura, las reacciones generadas por la fotólisis de fenilazida se resumen en el esquema de la figura 10.

Tanto el cianociclopentadienilo como la cetenimina han sido identificados por UV-Vis e IR (**CPil** 370 y 345 nm; 2250 cm^{-1}, **CE** 340 nm; 1880 cm^{-1}) [21, 31, 32]. El fenilnitreno triplete ha sido caracterizado por fosforescencia y por espectroscopías UV-Vis y RSE (241, 303 y 368 nm; 6700G) [21, 26, 27, 33].

Fotólisis en estado cristalino

Las reacciones químicas generalmente se llevan a cabo en un medio fluido (solución o fase gas), donde las moléculas reactivas se pueden difundir libre e isotrópicamente. Por otro lado, si la reacción se efectúa en un medio cristalino las moléculas reactivas tienen una difusión anisotrópica y restringida debido al estrecho empaquetamiento en el arreglo tridimensional [34-36]. La reactividad química en la fase sólida depende de la distancia y la orientación de los sitios de reacción de las moléculas [37-39].

El cristal ayuda a controlar la reactividad de intermediarios reactivos como nitrenos, carbenos, biradicales y pares radicales [40]. La rigidez de la matriz inhibe el movimiento y difusión de los intermediarios que están atrapados en el cristal, y por lo tanto, su reactividad en fase sólida es más selectiva que en solución, lo que propicia una reacción regio- y estereoselectiva [41]. En consecuencia, la mayoría de las reacciones moleculares en el cristal se llevan a cabo bajo un control topoquímico, donde la reactividad intrínseca es menos importante que el empaquetamiento de las moléculas. Puesto que la sepa-

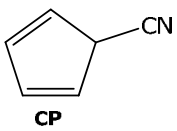

Fig. 7. Cianociclopentadieno (**CP**) obtenido bajo fotólisis de fenilazida en gas [22].

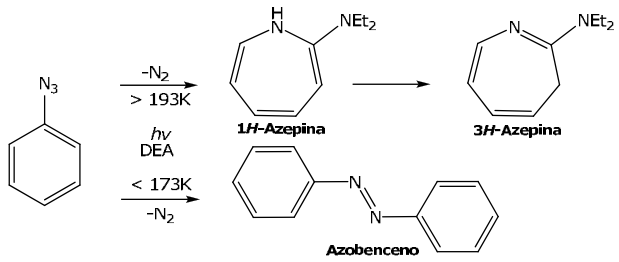

Fig. 9. Productos de la fotólisis de fenilazida dependiendo de la temperatura.

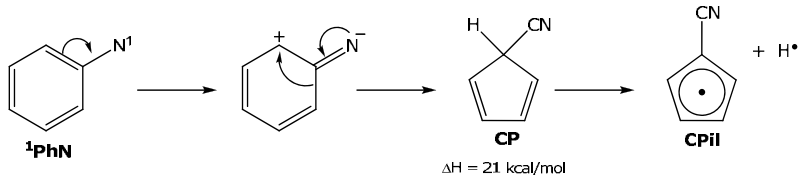

Fig. 8. Formación del cianociclopentadienilo (**CPil**) [23, 24].

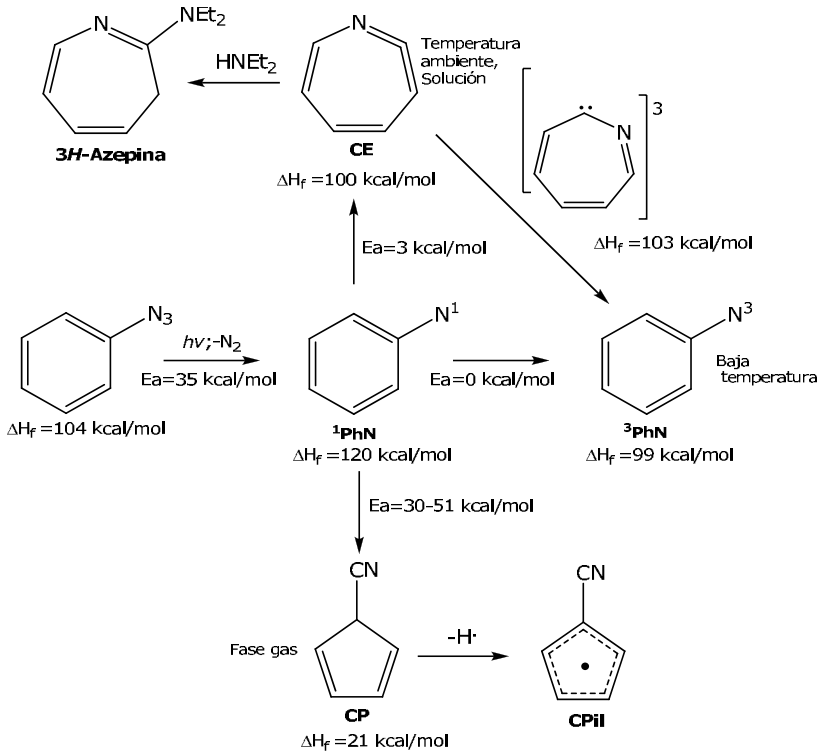

Fig. 10. Esquema general de las reacciones generadas por la fotólisis de fenilazida en diferentes condiciones y energías de activación experimentales.

ración y orientación de las moléculas reactivas está definida y controlada por la estructura del cristal, en la mayoría de los casos se generan reacciones específicas. Sin embargo, existen varios factores que controlan la estructura del cristal, como son las fuerzas intermoleculares y la presencia de diferentes tipos de defectos en el cristal, lo que ocasiona que no todas las reacciones fotoquímicas en estado sólido se lleven a cabo bajo control topoquímico [42].

Por lo anteriormente descrito, las reacciones bimoleculares en fase sólida no pueden predecirse basándose únicamente en información sobre estas mismas reacciones en solución. Sin embargo, las reacciones unimoleculares están regidas por las propiedades moleculares intrínsecas (factores conformacionales entre otros), y no por el empaquetamiento, por lo que se pueden predecir los productos que se generarán en el cristal [40, 41].

Cohen y Schmidt han estudiado diferentes reacciones en estado sólido con lo que han llegado a concluir que las reacciones en cristal proceden con un mínimo de movimiento atómico y molecular. El empaquetamiento de las moléculas vecinas rige la reactividad de la molécula. Es decir, la orientación, distancia y simetría de los grupos funcionales determinan los productos obtenidos. Esto se describe en la literatura como el control topoquímico [43-46].

Por lo tanto, la formación de productos de reacciones bimoleculares en cristal no esta gobernada por la energía de activación de la reacción, sino por la barrera de difusión del fenilnitreno hacia el sitio de reacción o la molécula vecina. En cambio, en la fotólisis en solución lo crucial es pasar la barrera para la formación del producto, ya que la estabilidad del fenilnitreno es menor. En la figura 11 se muestra la diferencia energética en las rutas de reacción en cristal y en solución. Debido a que la barrera de difusión es alta, los productos generados en el cristal corresponden a moléculas que provienen del mínimo movimiento del intermediario.

En varios trabajos de investigación de García-Garibay y colaboradores se propone que es posible generar estructuras cristalinas que favorezcan una reacción topoquímica en particular. A través de la comprensión de los factores que determinan la estructura de la matriz del cristal, y del modelaje para predecir estructuras cristalinas de menor energía, se puede lograr un diseño estructuralmente óptimo. Entender completamente la forma en que las interacciones inter- e intramoleculares controlan el empaquetamiento de las moléculas en el cristal es útil para diseñar la unión de grupos funcionales reactivos a moléculas con la adecuada orientación y así tener una reacción fotoquímica regio- y estereoselectiva [40, 48].

Sugawara y colaboradores llevaron a cabo la fotólisis de diversas azidas aromáticas (R = *p*-COOH, *m*-COOH, *p*-$NHCOCH_3$, *p*-$N(CH_3)COCH_3$, *o*-C_6H_5, *p*-C_6H_5, *p*-CN, *p*-NO_2) en sólido a 77 K por 24 h. La reacción se finalizó a temperatura ambiente, encontrando como principal producto el azobenceno, proveniente del fenilnitreno triplete. La presencia de este intermediario se comprobó por medio de RSE, y se calculó su tiempo de vida mostrando que el triplete es estable en el cristal. A través del estudio cristalográfico de las azidas aromáticas sustituidas observaron que la orientación del grupo azido ($-N_3$) era cara a cara, lo que generó una reacción de dimerización eficiente para la formación del azobenceno [49].

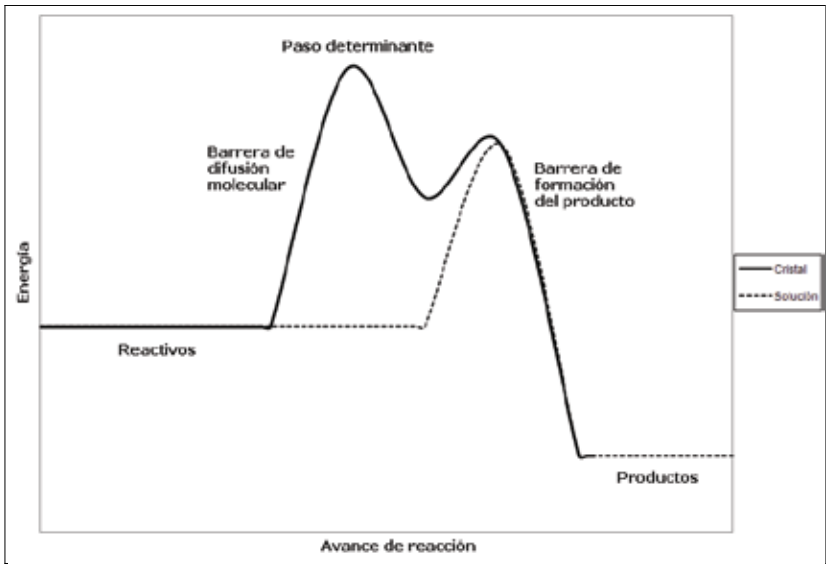

Fig. 11. Diferencia energética en las rutas de reacción en sólido y en solución [47].

Formación de polímeros

Reiser y colaboradores fueron los primeros en describir el mecanismo de formación de polímeros en la fotólisis de fenilazidas. Ellos propusieron que las moléculas de polímero (Fig. 12) eran generadas como resultado de la inserción del fenilnitreno singulete en el enlace C-H del anillo aromático [50-52].

Estos estudios llevaron al grupo de investigación de Yabe y colaboradores a proponer la formación de azopolímeros resistentes. En la figura 13 se muestra el esquema para la formación de azopolímeros [52].

Zelentsov y colaboradores propusieron un mecanismo para la formación del azopolímero bajo fotólisis de *p*-fenildiazida en medio cristalino (Fig. 14). Este consistía en la descomposición de la azida para generar el fenilnitreno singulete que experimenta CIS a triplete y reacciona con una molécula de azida adyacente formando un biradical. En el siguiente paso el intermediario formado puede reaccionar con otra molécula de azida y dar lugar a la formación del azopolímero [53].

El grupo de investigación de Oleinik concluyó que el mecanismo para la formación del azopolímero termina con la reacción de abstracción de un hidrógeno [54].

La aplicación de dos valiosas herramientas: fotólisis láser y cálculos *ab initio*, permitió realizar estudios detallados acerca de los intermediarios presentes en la fotólisis de azidas aromáticas sustituidas.

Radiación láser

La palabra "láser" es un acrónimo derivado de "light amplification by the stimulated emission of radiation" [55]. La espectroscopía láser es una metodología para inducir y examinar la transformación de la materia en tiempo real, en una escala de tiempo de femtosegundos (10^{-15} s). El uso de láser permite el registro de concentraciones traza de estados de transición,

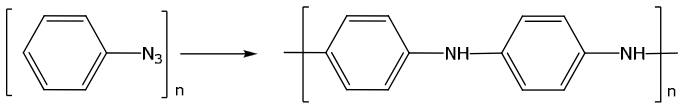

Fig. 12. Formación del polímero a partir del fenilnitreno [52].

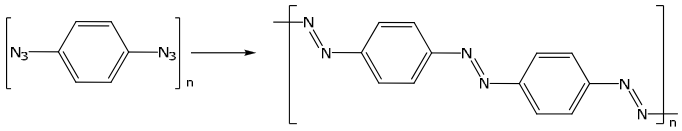

Fig. 13. Formación de azopolímeros [52].

intermediarios de reacción, fragmentos provenientes de fotodisociaciones. Además por medio de radiación láser se logra una mayor cantidad de fotones que produce la disociación y/o ionización [55-56].

La interacción entre la radiación láser y las moléculas puede ser muy selectiva, permitiendo a los químicos investigar si la energía necesaria para el movimiento molecular o la excitación pueden influir en la reactividad. El proceso fotoquímico se puede realizar con suficiente control, además usando la técnica de excitación y registro en femtosegundos, se pueden estudiar reacciones ultrarápidas en tiempo real. La espectrosocopía láser puede ser utilizada tanto para estudiar la formación de intermediarios o productos [56].

Estudios teóricos de los intermediarios producidos en la fotólisis de la fenilazida

Los cálculos computacionales ayudan a relacionar los intermediarios con su estabilidad, y comprender como afecta la estabilidad de las moléculas la presencia de diferentes sustituyentes,

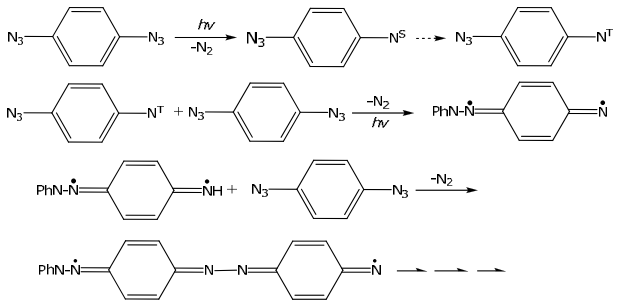

Fig. 14. Mecanismo propuesto para la formación del azopolímero [53].

además de poder determinar los diferentes estados electrónicos excitados en la fotólisis, comprobando así lo encontrado en estudios previos [57].

Smith y Cramer llevaron a cabo el estudio computacional de los estados excitados del fenilnitreno. En la figura 15 se representa la estructura y energía de los diferentes estados del fenilnitreno. El estado basal corresponde a un triplete ($^3A_2$), el primer estado excitado es un singulete abierto ($^1A_2$) que se encuentra 18 kcal/mol arriba del triplete, y un estado más alto en energía corresponde a un primer singulete cerrado (todos los electrones apareados) (1^1A_1). Para este estado no se tiene un valor experimental de su energía referida al triplete ($^3A_2$), pero por medio de cálculos de interacción de configuraciones (CISD+Q) se le asignó un valor de 31-39 kcal/mol sobre el triplete. La configuración electrónica de este singulete cerrado corresponde a la doble ocupación del orbital *p* del nitrógeno que se encuentra en el plano del anillo aromático [58].

Existe otro singulete cerrado de mayor energía (2^1A_1) que se deriva de la excitación del par electrónico del orbital *p* hacia el sistema aromático π con un valor energético estimado de 52 kcal/mol arriba del triplete. [58].

Diferentes grupos de investigación han llegado a la conclusión de que el fenilnitreno que participa en las diferentes reacciones es el fenilnitreno singulete abierto ($^1A_2$) [7].

Estudios realizados por Doering y Odum concluyeron que el fenilnitreno singulete (**^{1}PhN**) experimenta expansión de anillo hacia la cetenimina (**CE**) vía el intermediario benzazirina (**BA**) [14]. Años más tarde Karney y Borden (Fig. 16) estudiaron esta ruta de reacción a través de cálculos computacionales CASSCF y CASPT2N [59].

El primer paso es la ciclización del **^{1}PhN** hacia **BA**, siendo el paso determinante. El estado de transición correspondiente, (ET1), tiene una geometría donde el nitrógeno se encuentra fuera del plano del anillo. La **BA** se forma a través de un enlace entre el orbital atómico ocupado σ del nitrógeno y el orbital atómico p-π de uno de los carbonos *orto*, dejando al nitrógeno aproximadamente 60° fuera del plano del anillo [59].

En la figura 17 se muestra el paso de **BA** hacia **CE** que involucra la apertura de un anillo electrocíclico distorsionado de seis miembros donde la cetenimina formada no se encuentra plana; por ejemplo, el ángulo diedro C7-N1-C3-C4 es de 36° [59].

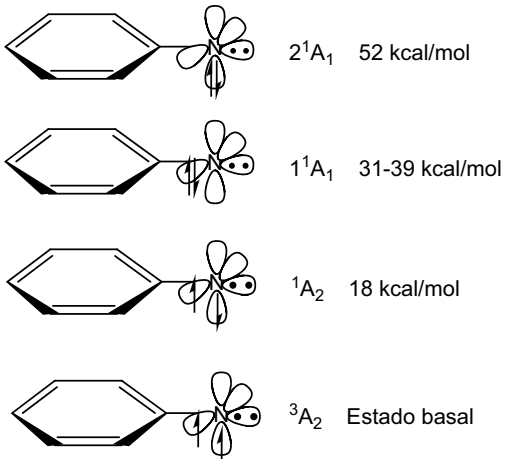

Fig. 15. Estructura y energía de los estados del fenilnitreno [58].

Estudios de azidas aromáticas sustituidas

Se han reportado estudios de fotólisis de azidas aromáticas con diferentes sustituyentes mostrando que los intermediarios y productos generados en la fotólisis dependen de la posición y características del sustituyente.

Fluoro-fenilazidas

Dunkin observó que la fotólisis de las 2,6-difluoro- y 2,6-dimetil-fenilazidas en argón a 10 K generaron el fenilnitreno triplete, ya que a través del análisis IR no se observó evidencia de las ceteniminas correspondientes [60].

La fotólisis sensibilizada se refiere a una reacción fotoquímica de una azida aromática en presencia de un reactivo sensibilizador, es decir, una molécula donadora (D) que fácilmente forme un estado triplete debido a que la diferencia entre sus estados singulete y triplete es pequeña, y transfiera energía favoreciendo el CIS del fenilnitreno singulete, molécula aceptora (A), al correspondiente triplete.

$$^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$$

Platz y colaboradores llevaron a cabo la fotólisis directa y sensibilizada de pentafluoro fenilazida en tolueno, encontrando productos provenientes tanto del singulete como del triplete (Fig. 18). El singulete generó como productos anilinas sustituidas provenientes de la inserción CH aromático y CH_3. Este último producto también se formó en la fotólisis sensibilizada, además del decafluoro azobenceno y pentafluoro anilina, generados por la dimerización del pentafluoro-fenilnitreno triplete, y por la abstracción de átomos de hidrógeno respectivamente [61].

Platz y colaboradores reportan cálculos *ab initio* del pentafluorofenil nitreno, encontrando que el nitrógeno tiene una hibridación sp, donde uno de los orbitales *p* esta doblemente ocupado y se encuentra en el plano del anillo aromático. El orbital *p* vacío del nitrógeno se conjuga con los pares de

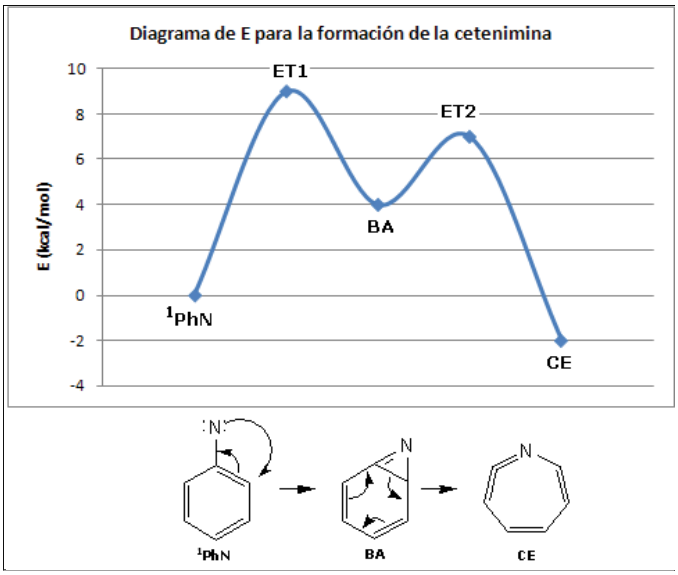

Fig. 16. Diagrama de energía calculado por Karney y Borden con CASPT2N/6-311G(2d,p), y mecanismo para la formación de la cetenimina [59].

electrones libres del átomo de flúor en posición *orto*. Como se muestra en la figura 19 la expansión de anillo es retardada porque se requiere el movimiento fuera del plano de los electrones del enlace C-C hacia el orbital *p* ocupado del nitrógeno, por lo tanto es necesaria la promoción hacia el singulete de mayor energía en el cual el rearreglo es más factible porque ahora el orbital ocupado es el *p* que se encuentra conjugado con el sistema π [11].

Smith y Cramer compararon la estabilidad de los fluorofenil nitrenos (FPhN) utilizando los métodos BLYP/cc-pVTZ//BLYP/cc-pVDZ encontrando que cuando se tienen sustituyentes *o,o*-diF o *p*-F se estabiliza el primer singulete cerrado, 1^1A_1, y se desestabiliza el segundo, 2^1A_1. En cambio, cuando se tienen los sustituyentes en posición *meta* disminuye la separación energética entre los dos singuletes cerrados, Fig. 15 [58].

La estabilidad del primer singulete cerrado, 1^1A_1, en los sistemas di*orto*- y *para*-sustituidos puede deberse a la polarización electrónica del sistema aromático π. En los singuletes cerrados existe una densidad electrónica negativa en los átomos de flúor y carbonos *orto* y *para*. En el primer singulete cerrado, 1^1A_1, de los di*orto*- y *para*- sustituidos la densidad de carga negativa se encuentra adyacente al orbital vacío *p* del nitrógeno, lo que promueve una formación parcial de un doble enlace en el átomo de nitrógeno deficiente en electrones, haciendo el enlace C-N más corto. Por otro lado, en el segundo singulete cerrado, 2^1A_1, la polarización resulta en una interacción repulsiva entre la densidad localizada en el nitrógeno y el carbono *ipso*. Nuevamente esto se refleja en la longitud del enlace C-N, haciéndose más largo. En el caso del *m,m*-diFPhN no se observa ningún efecto, por lo que la reactividad de este estado es similar a la del fenilnitreno [58].

Leyva y colaboradores han estudiado la fotólisis de fenilazidas fluoradas en presencia de nucleófilos (piridina o DEA), observando que la expansión de anillo se lleva a cabo hacia el carbono no sustituido. En el caso de tener la azida *o,o*-difluorada solo se obtiene la hidrazina, proveniente de la abstracción de hidrógeno por el fenilnitreno, figura 20. Esto también se observó en el caso de la pentafluoro fenilazida [62-63].

El grupo de Platz obtuvo la estructura cristalina del iluro proveniente de la reacción del pentafluorofenil nitreno con piridina (Fig. 3), que presentó una banda de absorción en 390 nm. Cuando llevaron a cabo la fotólisis en bajas concentraciones de piridina, observaron una banda alrededor de 520 nm, que correspondía al iluro de la pentafluoro-cetenimina [62]. En este experimento el nitreno singulete se expande a la cetenimina antes de reaccionar con la piridina.

La fotólisis de 2,6-difluoro fenilazidas en ambientes hidrofóbicos genera el intermediario fenilnitreno singulete, el cual puede reaccionar con aminas, sulfuros, sulfóxidos, alquenos y con menor eficiencia con anillos aromáticos y enlaces CH no reactivos. Por lo tanto, estas azidas pueden ser reactivos eficientes en el marcado por fotoafinidad de aminoácidos. Por otro lado, la fotólisis de 2,6-difluoro fenilazida en ambientes

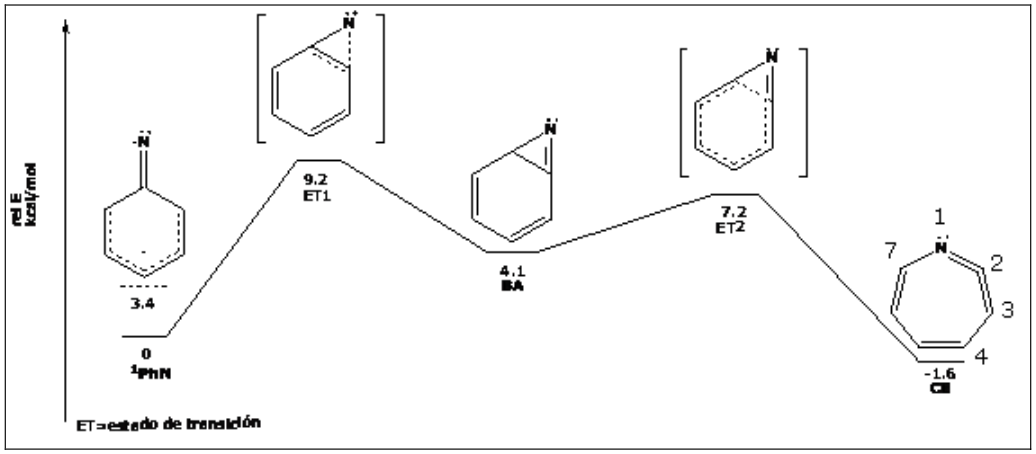

Fig. 17. Diagrama de energía para la formación de cetenimina, calculado por Karney y Borden con CASPT2(8,8)/6-31G(2d,p)//CASSCF(8,8)/6-31G* [59].

hidrofílicos genera fenilnitreno triplete a través del cruce intersistémico. Este intermediario puede llevar a cabo reacciones radicales con aminoácidos [63].

Usando el método CASPT2N, Karney y Borden encontraron que cuando se tiene un sustituyente *o*-flúor la barrera para la ciclización hacia la benzazirina (Fig. 21) se incrementa en aproximadamente 3.5-4.5 kcal/mol, a través de una combinación de factores estéricos y electrónicos, por lo que la ciclización hacia el carbono no sustituido es más rápida [64, 65].

Se cree que ese incremento en la barrera energética es debido a la inestabilidad de la cetenimina formada, ya que existe repulsión entre los dos carbonos adyacentes al N con doble enlace, porque ambos carbonos están enlazados a átomos electronegativos (N y F) y por lo tanto tienen una carga parcial positiva, figura 22 [65].

Leyva y de-Loera irradiaron la 7-azido-1-etil-3-carboxilato-6,8-difluoroquinolona en cloroformo/DEA obteniendo el derivado hidrazina y la correspondiente amina como productos, figura 23. Los productos formados se deben a la presencia de átomos de flúor en las posiciones *orto*, lo que evita la formación de la cetenimina. Por lo tanto esta azida puede tener importantes aplicaciones en el marcado por fotoafinidad por presentar altos rendimientos de productos de inserción. [70]

La eficiente reacción de inserción del pentafluoro-fenilnitreno singulete en los enlaces C-H y N-H, figuras 18 y 20, llevó a proponer a las azidas precursoras de estos intermediarios como reactivos para el marcado por fotoafinidad, reactivos en síntesis orgánica y modificaciones covalentes de superficies poliméricas [5, 6, 66-69].

Alquil-fenilazidas

Cuando el sustituyente en el anillo aromático es un grupo alquilo, la energía para la ciclización del fenilnitreno hacia la benzazirina y posteriormente a la cetenimina no se ve severamente modificada, ya que cuando se lleva a cabo la descomposición térmica o fotolítica de *o*-alquil fenilazidas en presencia de aminas primarias se generan las 2-alquilamino-3*H*-azepinas. Sundberg y colaboradores llevaron a cabo la fotólisis en presencia de DEA, de una variedad de fenilazidas alquiladas, obteniendo como productos principales anilinas y

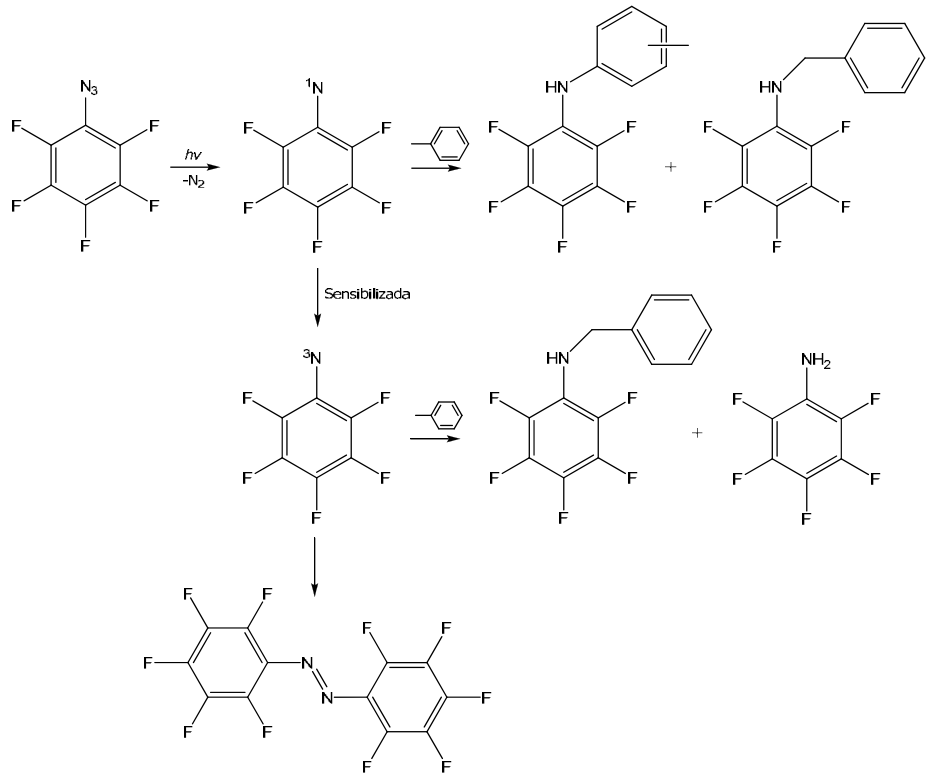

Fig. 18. Productos de la fotólisis de pentafluoro-fenilazida [61].

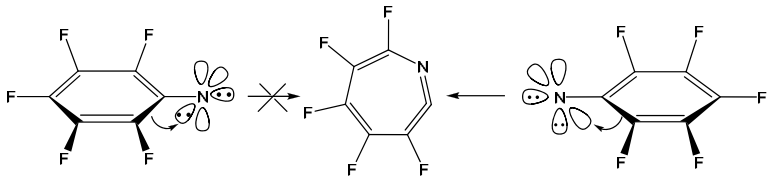

Fig. 19. Formación de la pentafluoro cetenimina [11].

3*H*-azepinas, en la Tabla 1 se muestran las azidas estudiadas y los rendimientos de sus productos [71].

Cuando se tienen dos sustituyentes *orto* el rendimiento de la anilina se ve incrementado debido a que la formación de la cetenimina es ligeramente retardada por la presencia de los grupos alquilo [71].

Gritsan y colaboradores estudiaron la fotólisis de fenilazidas metiladas, observando que el tiempo de vida del 2,6-dimetilfenilnitreno aumentaba alrededor de 12 ns a temperatura ambiente e incrementaba la barrera energética para la ciclización por 2 kcal/mol [72].

Tsao y Platz llevaron a cabo el estudio de la fotólisis de fenilazidas con sustituyentes *o,o*'-dietil, dimetil, diisopropil y 2,4,6-triterbutil para poder explicar el efecto estérico debido a los sustituyentes alquilo [73].

Cuando se tienen grupos metil o etil la energía de activación necesaria para la ciclización se ve incrementada en comparación con el fenilnitreno, sin sustituir, en cambio cuando se tienen grupos isopropil o terbutil la energía de activación disminuye. En la figura 24 se observa que la distancia N a H del sustituyente en el estado de transición, disminuye cuando se tienen presentes grupos alquilo pequeños y en el caso de tener grupos alquilo voluminosos esa distancia aumenta, por lo que en el 2,6-dimetil fenilnitreno el efecto estérico se ve incrementado, en cambio en el caso del 2,6-diterbutil fenilnitreno ese efecto se ve disminuido por el ligero aumento en la distancia N a H [73].

Ciano-fenilazidas

La ciclización hacia el carbono *orto* sustituido es mucho más rápida cuando el sustituyente es un ciano y no un metilo o flúor. Smalley y colaboradores estudiaron la fotólisis de varios *o*-azido benzonitrilos en tetrahidrofurano(THF)-agua donde encontraron como producto principal el inesperado isómero 7-ciano, proveniente de la ciclización hacia el carbono sustituido por el ciano, y en algunos casos el isómero 3-ciano, de la ciclización hacia carbono no sustituido. En la Tabla 2 se muestran los *o*-azido benzonitrilos estudiados y las azepinonas obtenidas a través de la reacción de la cetenimina correspondiente con el agua del medio [74].

Gritsan y colaboradores realizaron estudios experimentales y computacionales de fenilnitrenos con sustituyentes ciano en diferentes posiciones, utilizando los métodos CASSCF(8,8) y CASPT2/6-31G*, encontrando que el 2-ciano y 2,6-diciano fenilnitrenos tienen una barrera de energía menor para la ciclización que el 4-ciano. Además, de un ligero aumento en la barrera energética de la ciclización hacia el carbono no sustituido en comparación con la ciclización hacia el carbono sustituido con ciano. Esto se puede deber a que el sustituyente ciano, al ser un grupo electroatractor, mantiene al radical nitreno en estado singulete abierto en el carbono unido al grupo ciano ($^1A_2$, figura 15), lo que facilita la ciclización hacia ese carbono. Esto hace que la barrera energética para la ciclización en 2-ciano y 2,6-diciano fenilnitreno sea menor que la del fenilnitreno sin sustituir [75].

Marcado por fotoafinidad

Uno de los estudios bioquímicos más utilizado en biología es el reconocimiento específico de un ligando a su receptor proteico. El marcado por fotoafinidad es una técnica capaz de proveer el etiquetado directo de la proteína a través de un enlace covalente entre el ligando y el receptor específico. Los bioquímicos utilizan esta técnica para fijar ligandos a los sitios de enlace de macromoléculas biológicas [11].

El marcado por fotoafinidad se aplica en el descubrimiento y desarrollo de fármacos, ya que puede dar la información estructural del punto de interacción fármaco-receptor. Con el surgimiento de nuevas técnicas, como la química combinatoria y DNA recombinante, el marcado por afinidad se ha convertido en una vía más rápida y sensible para la identificación del par fármaco-receptor, así como para la elucidación del mecanismo molecular [76].

La fotólisis de un ligando modificado genera un intermediario reactivo que reacciona fácilmente con la biomolécula

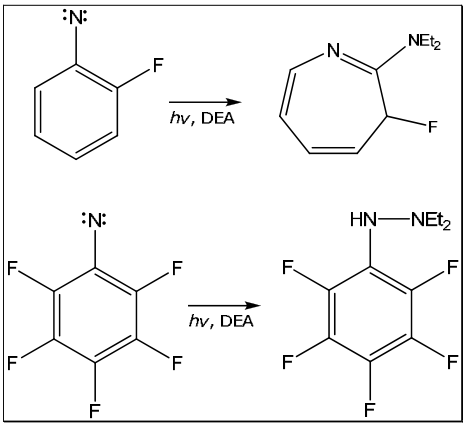

Fig. 20. Productos obtenidos en la fotólisis de 2-fluoro-fenilazida y pentafluoro-fenilazida [63].

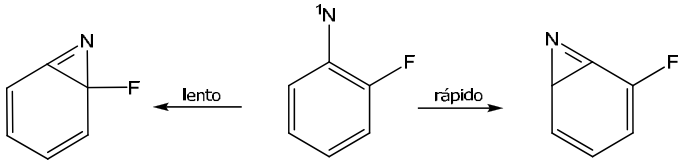

Fig. 21. Posible benzazirina del 2-fluorofenil nitreno [64].

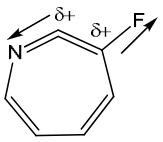

Fig. 22. Cargas parciales generadas en la 3-fluoro-cetenimina [65].

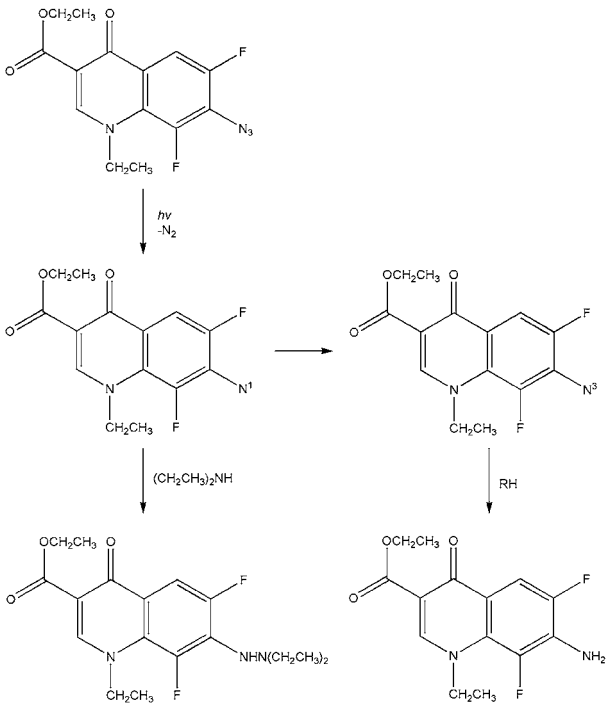

Fig. 23. Productos obtenidos en la fotólisis de 7-azido-1-etil-3-carboxilato-6,8-difluoroquinolona [70].

produciendo un enlace covalente, entre el ligando y el receptor. Este enlace se lleva a cabo a través de reacciones de inserción C-H o N-H, típicas del singulete, o la abstracción de un hidrógeno por el triplete para formar un par radical que puede combinarse para generar el producto de inserción. Por lo tanto para que una molécula sea utilizada como marcador debe realizar eficientemente este tipo de reacciones [7, 11, 77].

En un reactivo para marcado por fotoafinidad lo ideal es que el ligando modificado mantenga su habilidad de no unirse covalentemente con el sitio receptor antes de la fotólisis. El éxito de esta técnica depende de la formación de un enlace covalente estable en un sitio cercano al receptor y que este enlace sea capaz de mantenerse, resistiendo los procedimientos analíticos (electroforesis, proteólisis, etc…) que se llevan a cabo para el mapeo topológico del sitio receptor [77].

Las fenilazidas no sustituidas pueden ser utilizadas para localizar sitios de unión en receptores, a pesar de que la eficiencia en la formación de productos de inserción es muy baja, debido a que generan azepinas o polímeros, por lo que no son apropiadas para su aplicación en medicina nuclear [77]. En cambio, los fenilnitrenos polifluorados han sido propuestos como buenos reactivos marcadores debido a que la formación de la cetenimina se ve disminuida por el incremento en la barrera energética, favoreciéndose los productos de inserción [7, 11].

Tabla 1. Productos de la fotólisis de fenilazidas en presencia de DEA [71].

Fenilazida	Anilina (%)	3*H*-azepina (%)
o-metil	~10	67
o,p-dimetil	30	28
o,o,p-trimetil	34	33

Una de las mejores aplicaciones de los reactivos marcadores está en medicina nuclear, donde son útiles para el diagnóstico y terapia con radioisótopos (^{99}Tc, ^{109}Pd, ^{186}Re). Estos últimos deben ser enlazados a anticuerpos, desde donde envían "balas mágicas" para marcar células cancerígenas. En esta clase de marcado por fotoafinidad es más importante la accesibilidad del marcador que contiene el radioisótopo hacia cualquier parte de la macromolécula y la eficiencia con la cual se forma un enlace covalente estable, en lugar de que el enlace se lleve a cabo en el sitio receptor [77].

Una desventaja de las perfluoro fenilazidas es que presentan su máximo de absorción cerca de 260 nm, que es la región donde las proteínas y los ácidos nucleicos absorben. Introducir grupos nitro en el anillo aromático genera un desplazamiento batocrómico en el máximo de absorción [78]. Keana y colaboradores llevaron a cabo el estudio de la fotólisis del 4-azido-tetrafluoro-benzoato de metilo (ATFB) y el 4-azido-3-nitro-tetrafluoro-benzoato de metilo (NO_2ATFB) en tolueno a 350 nm, observando que para el NO_2ATFB el producto mayoritario fue la amina sustituida (71%). Esto indica que tener un grupo nitro aumenta la velocidad del cruce intersistémico y ocasiona la formación de productos del triplete [7].

Platz y colaboradores llevaron a cabo la fotólisis de fenilazidas sustituidas con yodo, encontrando que la presencia de yodo y azida en el mismo anillo disminuye la eficiencia de los experimentos de fotomarcado, ya que cuando realizaron la fotólisis de la *o*- y la *p*-yodo fenilazida en DEA no se detectó la formación de las hidrazinas correspondientes, en su lugar el producto obtenido fue la anilina. Esto indica que el yodo induce el cruce intersistémico [79].

Keana y colaboradores encontraron resultados similares en la fotólisis de 4-azido-yodo-perfluoro benzoatos, por lo que este grupo diseñó un compuesto donde el átomo de yodo se encontrara en un anillo vecino al anillo que contenía el grupo azida, figura 25. Este nuevo compuesto generó un aumento en los productos de inserción NH, por lo que tener el átomo de yodo en un anillo diferente al de la azida reduce el efecto de promover el cruce intersistémico y por lo tanto genera un fotomarcador eficiente [80].

Pandurangi y colaboradores han reportado que la eficiencia de la inserción, del fenilnitreno singulete a enlaces C-H y N-H, se ve favorecida por la presencia de grupos electro-atractores, ya que observaron que tener grupos como nitro, ciano, carbonilo, fluoro y trifluorometil en posición *para* a la azida incrementa la inserción en un 30 a 60%, mientras que tener grupos electro-donadores como amina reduce la eficiencia; ellos concluyeron que cualquier efecto de conjugación a través del anillo que incremente la densidad electrónica del nitreno reduce su capacidad electrofílica y por lo tanto disminuye su reactividad [77].

La química de coordinación de los quelatos de metales de transición juega un papel importante en la medicina nuclear, monitoreo por imagen o terapias de cáncer. La principal apli-

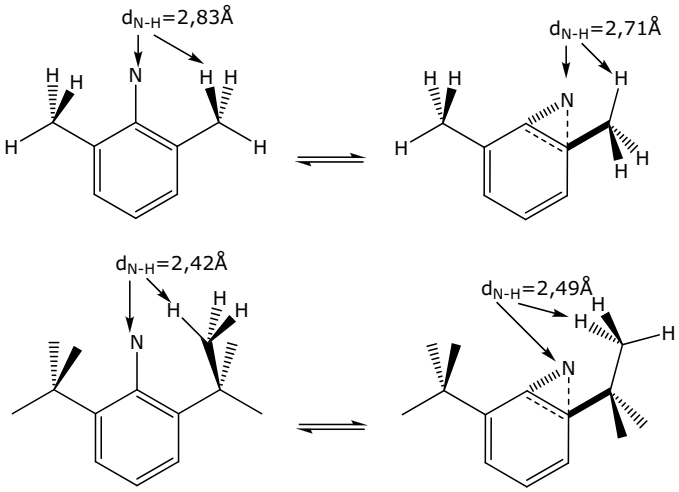

Fig. 24. Formación de estados de transición *o*-dimetil y *o*-diterbutil [72].

cación de los quelatos metálicos como marcadores de sistemas biológicos gira alrededor de los metales de transición como el tecnecio, paladio, rodio y renio, utilizados en los diagnósticos de cáncer y enfermedades cardiovasculares debido a sus propiedades nucleares. Un agente quelante bifuncional contiene un grupo quelante y un grupo de conjugación químicamente reactivo para la formación de enlaces covalentes. El análogo fotoquímico de estos agentes posee un grupo fotoactivo y un metal de transición, preferentemente separados espacial y electrónicamente. Los agentes quelantes bifuncionales utilizados en marcado deben tener ciertas características como: estabilidad *in vivo* de los enlaces de coordinación entre el metal y el ligando funcionalizado, así como mantener las propiedades para la inserción fotoquímica del marcador después de la modificación [77].

La aplicación de las técnicas de fotomarcado en medicina nuclear depende de varios factores: la selección de un agente quelante bifuncional altamente específico, la fácil preparación de los complejos (Renio o Tecnecio) y la preservación del grupo azida después de la complejación con el metal [81].

El grupo de Pandurangi llevó a cabo la síntesis y fotólisis en presencia de DEA de un agente quelante bifuncional de Renio, Re-MAG_3 (mercaptoacetilglicilglicilglicina), figura 26. Encontraron como producto mayoritario la hidrazina originada por la inserción del fenilnitreno singulete en el enlace N-H de la dietilamina. El espectro de masas de la hidrazina muestra

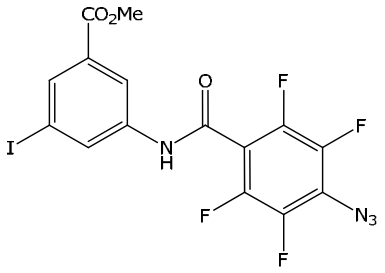

Fig. 25. Estructura del 3-(4-azido-tetrafluorobenzamido)-5-yodo-benzoato de metilo, estudiado por Keana y colaboradores [80].

las señales en 764.3 y 766.3 (*m/z*) correspondientes a los isótopos 185 y 187 del Renio, lo que demuestra que el complejo de Renio se mantiene estable durante las condiciones de fotólisis [81].

Este grupo de investigación también realizó la conjugación fotoquímica del agente quelante (Re-MAG_3) con suero de albúmina humana. Estos experimentos demostraron que la inserción intermolecular ocurrió eficazmente, sin la oxidación del metal (Renio) o la reducción del grupo azida, y que en las condiciones fotoquímicas no se llevó a cabo la descomplejación del metal; concluyendo que la conjugación fotoquímica es una técnica útil para el marcado de tejidos por medio de iones metálicos [81].

Las fenilazidas también han sido ampliamente utilizadas para obtener información estructural acerca de los complejos proteína-ADN o ARN. Weeks y colaboradores estudiaron la fotólisis de 3-hidroxi fenilazidas como posibles marcadores de ARN. Los resultados mostraron que la unión de la 3-hidroxi fenilazida con el ARN involucró un intermediario, cetenimina, que reaccionó fácilmente con los nucleótidos, por lo que esta azida puede ser una herramienta para la elucidación estructural en la dinámica de las moléculas de ARN [82].

El ácido hidroxámico suberoilanilida (SAHA) es un compuesto que ha tenido un desarrollo como potencial agente quimioterapéutico en el tratamiento de cáncer, debido a que induce la apoptosis en células transformadas. El mecanismo de este tipo de compuestos no está completamente comprendido, por lo que el grupo de Richon sintetizó un reactivo para el marcado por fotoafinidad basado en la estructura del SAHA (Fig. 27) y estudio el enlace SAHA-proteína en células eritroleucémicas de murino. A través de esto pudieron identificar la proteína involucrada en la interacción entre la célula y el compuesto [83].

Tabla 2. Productos de la fotólisis de *o*-azido benzonitrilo en THF-agua [74].

o-azido benzonitrilo R	3-ciano-3*H*-azepin-2(1*H*)-ona	7-ciano-3*H*-azepin-2(1*H*)-ona
4-Cl	30%	25%
5-Cl	—	10%
5-Me	14%	14%
5-CN	—	—

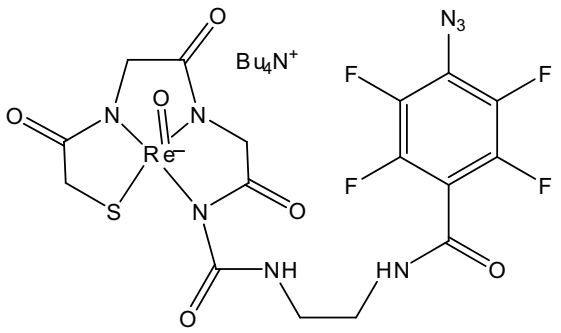

Fig. 26. Agente quelante bifuncional de Renio (Re-MAG_3) [81].

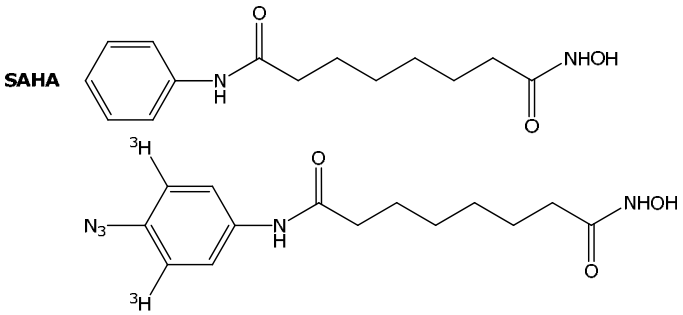

Fig. 27. SAHA y reactivo fotomarcador derivado del SAHA [83].

Conclusiones

La mayoría de los estudios sobre fotólisis de azidas aromáticas se han centrado en encontrar las condiciones de reacción que favorecen los diferentes intermediarios, ya que dependiendo de los sustituyentes en el anillo ocurrirán diferentes reacciones y es deseable generar solo ciertos productos. Dichos estudios se han realizado principalmente en medio fluido, donde el principal inconveniente es la polimerización de la cetenimina cuando no se tiene presencia de un solvente nucleofílico, lo que reduce el rendimiento del producto principal. La fotólisis en medio cristalino presenta una buena metodología para evitar ese inconveniente y generar de forma selectiva los productos deseables, ya que se desfavorece la polimerización debido a la rigidez de la matriz, generando un solo producto con alto rendimiento. Existe únicamente un estudio de fotólisis de azidas aromáticas en medio cristalino, aunque las condiciones de reacción favorecen el cruce intersistémico hacia el triplete por mantener la solución a temperaturas por debajo de 196 °C. Es conveniente ampliar el estudio de la fotólisis en estado cristalino, en condiciones que no utilicen temperatura baja, así como estudiar los sustituyentes que favorecen la formación de heterociclos, azobencenos, y azepinas. Como la principal aplicación biológica de las azidas aromáticas es en el marcado por fotoafinidad, se debe continuar el estudio de diversos sistemas con posibles aplicaciones como reactivos marcadores, buscando compuestos que generen rendimientos altos de inserción y sean buenos candidatos para su aplicación biológica.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por el financiamiento otorgado a través de la beca de doctorado (registro No. 176877) y convenio de investigación (SEP-2004-C01-45936). Al Fondo de Apoyo a la Investigación, FAI, de la UASLP (convenio CO8-FAI-01-1.1). Al Fondo Mixto de Fomento a la Investigación Científica y Tecnológica CONACYT-Gobierno del Estado de San Luis Potosí (convenio FMSLP-2006-C01-62891, Modalidad C, "Fortalecimiento del Doctorado en Ciencias Químicas").

Referencias

1. Castellan, G. W. *Fisicoquímica.* 2a edición. Pearson, Addison Wesley, **1998**.
2. Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules.* New York: VCH Publishers, Inc., **1995**.
3. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica.* Editorial Síntesis S.A., **1995**.
4. Turro, N. *Modern Molecular Photochemistry.* University Science Books, **1991**.
5. Smith, P. A. S.; Platz, M. S. *Azides and Nitrenes. San Diego, CA*: Scriven, E. F. V., **1984**.
6. Smith, M. B.; March, J. *Advanced Organic Chemistry.* 5a edición. New York: John Wiley & Sons, Inc., **2001**.
7. Keana, J. F. W.; Cai S. X. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3640.
8. Cai, S. X.; Keana, J. F. W. *Bioconjugate Chem.* **1991**, *2,* 38.
9. Bayley, H. *Photogenerated Reagents in Biochemistry and Molecular Biology.* Amsterdam. Elsevier, **1983**.
10. Fleming, S. A. *Tetrahedron.* **1995**, *51*, 12479.
11. Moss, R. A.; Platz, M. S.; Jones Jr., M. *Reactive Intermediate Chemistry.* Wiley-Interscience, **2004**.
12. Gritsan, N. P.; Zhai, H. B.; Yuzawa, T.; Karweik, D.; Brooke, J.; Platz, M. S. *J. Phys. Chem. A.* **1997**, *101*, 2833.
13. Horspool, W. M.; Song, P. S. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology.* CRC Press, Inc., **1995**.
14. Doering, W.; Odum, R. A. *Tetrahedron* **1966**, *22*, 81.
15. Carroll, S. E.; Nay, B.; Scriven, E. F. V.; Suschitzki, H.; Thomas, D. R. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 3175.
16. Chapman, O. L.; LeRoux, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 282.
17. Li, Y-Z.; Kirby, J. P.; George, M. W.; Poliakoff. M.; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8092.
18. Meijer, E. W.; Nijhuis, S.; van Vroonhoven, F. C. B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7209.
19. Gritsan, N. P.; Pritchina, E. A. *Russ. Chem. Rev.* **1992**, *61*, 500.
20. Go, C. L.; Waddel, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 715.
21. Leyva, E.; Platz, M. S.; Persy, G.; Wirz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3783.
22. Crow, W. D.; Wentrup, C. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 6149.
23. Cullin, D. W.; Yu, L.; Williamson, J. M.; Platz, M. S.; Miller, T. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3387.
24. Ishida, T.; Abe, H.; Nakajima, A.; Kaya, K. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 425.
25. Wentrup, C. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1301.
26. Smolinsky, G.; Wasserman, E.; Yager, Y. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *30*, 3220.
27. Reiser, A.; Frazer, V. *Nature (London)* **1965**, *208*, 682.
28. Dunkin, I. R.; Thomson, P. C. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 499.
29. Maltsev, A.; Bally, T.; Tsao, M-L.; Platz, M. S.; Kuhn, A.; Vosswinkel, M.; Wentrup, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 237.
30. Tsao, M-L.; Platz, M. S. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, *108*, 1169.

31. Murata, S.; Sugawara, T.; Iwamura, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1198.
32. Schrock, A. K.; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5228.
33. Hayes, J. C.; Sheridan, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5879.
34. Gavezzotti, A.; Simonetta, M. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 1.
35. Titman, J. J.; Luz, Z.; Spiess, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3765.
36. Müller, K.; Zimmerman, H. E.; Krieger, C.; Poupko, R.; Luz, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8006.
37. Patel, G. N.; Chance, R. R.; Turi, E. A.; Khanna, Y. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6644.
38. Gudmundsdottir, A. D.; Lewis, T. J.; Randall, L. H.; Scheffer, J. R.; Rettig, S. J.; Trotter, J.; Wu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6167.
39. Schultz, A. G.; Taveras, A. G.; Taylor, R. E.; Tham, F. S.; Kulling, R. K.; Patel, G. N.; Chance, R. R.; Turi, E. A.; Khanna, Y. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8725.
40. García-Garibay, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 491.
41. García-Garibay, M. A.; Campos, L. M. CRC *Handbook of Organic Photochemistry & Photobiology*. Horsepool W. M. CRC Press: Boca Raton, **2003**.
42. Moorthy, J. N.; Venkatakrishnan, P.; Savitha, G.; Weiss, R. G. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, *5*, 903.
43. Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996.
44. Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J.; Sonntag, F. I. *J. Chem. Soc.* **1964**, 2000.
45. Schmidt, G. M. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 2014.
46. Schmidt, G. M. J. *Solid State Photochemistry.* Verlag Chemie: Weinheim, **1976**.
47. Sasaki, A.; Mahé, L.; Izuoka, A.; Sugawara T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1259.
48. Zimmerman, H. E.; Nesterov, E. E. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 77.
49. Sasaki, A.; Mahé, L.; Izuoka, A.; Sugawara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1259.
50. Reiser, A.; Layshon, L. J.; Spin, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4051.
51. Harada, Y.; Takahashi, T.; Mutai, K. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2014.
52. Yabe, A.; Ouchi, A.; Moriyama, H.; Masuda, E. US Patent 4875986.
53. Zelentsov, S. V.; Oleinik, A. V.; Karjakina, L. N. *Photobiology,* **1986**, *20*, 339.
54. Karkajina, L. N.; Zidkiva, E. M.; Janin, A. M.; Oleinik, A. V. *High Energy Chem.* **1987**, *21*, 348.
55. Hollas, J. M., *Modern Spectroscopy,* John Wiley & Sons, Ltd, **2004**.
56. Telle, H. H.; Ureña, A. G.; Donovan, R. J. *Laser Chemistry. Spectroscopy, Dinamics, and Applications.* John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
57. Borden, W. T.; Gritsan, N. P.; Hadad, C. M.; Karney, W. L.; Kemnitz, C. R.; Platz, M. S. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 765.
58. Smith, B. A.; Cramer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5490.
59. Karney, W. L.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1378.
60. Dunkin, I. R.; Donnelly, T.; Lockhart, R. S. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 359.
61. Leyva, E.; Young, M. J. T.; Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8307.
62. Schnapp, K. A.; Poe, R.; Leyva, E.; Soundararajan, N.; Platz, M. S.; *Bioconjugate Chem.* **1993**, *4*, 172.
63. Leyva, E.; Sagredo, R. *Tetrahedron.* **1998**, *54*, 7367.
64. Karney, W. L.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3347.
65. Gritsan, N. P.; Gudmundsdóttir, A. D.; Tigelaar, D.; Zhu, Z.; Karney, W. L.; Hadad, C. M.; Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1951.
66. Poe, R.; Grayzar, J.; Young, M. J. T.; Leyva, E.; Schnapp, K.; Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3209.
67. Poe, R.; Schnapp, K.; Young, M. J. T.; Grayzar, J.; Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5054.
68. Marcinek, A.; Platz, M. S. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12674.
69. Marcinek, A.; Platz, M. S.; Chan, Y.; Floresca, R.; Rajagopalan, R.; Golinski, M.; Watt, D. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 412.
70. Leyva, E.; de-Loera, D.; Leyva, S. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6759.
71. Sundberg, R. J.; Suter, S. R.; Brenner, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 513.
72. Gritsan, N. P.; Gudmundsdóttir, A. D.; Tigelaar, D.; Platz. M. S. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 3458.
73. Tsao, M-L.; Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12014.
74. Lamara, K.; Redhouse, A. D.; Smalley, R. K.; Thompson, J. R. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 5515.
75. Gritsan, N. P.; Likhotvorik, I.; Tsao, M-L.; Celebi, N.; Platz, M. S.; Karney, W. L.; Kemnitz, C. R.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1425.
76. Hatanaka, Y.; Sadakane, Y. *Current Topics in Medicinal Chemistry.* **2002**, *2*, 271.
77. Pandurangi, R. S.; Karra, S. R.; Kuntz, R. R.; Volkert, W. A. *Photochem. Photobiol.* **1997**, *65*, 208.
78. Geiger, M. W.; Elliot, M. M.; Karacostas, V. D.; Moricone, T. J.; Salmon, J. B.; Sideli, V. L.; St Onge, M. A. *Photochem. Photobiol.* **1984**, *40*, 545.
79. Watt, D. S.; Kawada, K.; Leyva, E.; Platz, M. S. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 899.
80. Cai, S. X.; Glenn, D. J.; Keana, J. F. W. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1299.
81. Rajagopalan, R.; Kuntz, R. R.; Sharma, U.; Volkert, W. A.; Pandurangi, R. S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6748.
82. Buchmueller, K. L.; Hill, B. T.; Platz, M. S.; Weeks, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *25*, 10850.
83. Webb, Y.; Zhous, X.; Ngo, L.; Cornish, V.; Stahl, J.; Erdjument-Bromage, H.; Tempst, P.; Rifkind, R. A.; Marks, P. A.; Breslow, R.; Richon, V. M. *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 14280.