

UCH-FC

HAG-Q

S 586

C.1

ESTUDIO FOTOQUIMICO DE 1-METILDIAZOPIRENO

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magister en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias



por

SALOME CRISTINA SILVA ROJAS

Enero de 1994

01-0198288

Directores de Tesis: Dr. Eduardo Lissi

Dr. Andrés Olea

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por la candidata

SALOME CRISTINA SILVA ROJAS

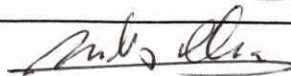
ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para la obtención del grado de Magister en Ciencias Químicas.

Directores de Tesis

Dr. Eduardo Lissi

Dr. Andres Olea





Comisión Informante de Tesis


Dr. Raul Morales

Dr. Patricio Toro

Dr. Eduardo Silva







DEDICO ESTA TESIS EN GRATITUD A
MIS PADRES Y GERARDO

DEO GRATIAS.....

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Postgrado y Postítulo, Vicerrectoría Académica y Estudiantil, de la Universidad de Chile por la Beca otorgada: Financiamiento de Tesis Proyecto PG 102-92.

Al Dr. Andrés Olea por el tema propuesto, el cual dió origen a una publicación científica.

A la Profesora Dra. Irma Crivelli por proporcionar los instrumentos del Laboratorio de Bioinorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

Al Profesor Bruce Cassels por su disposición en discutir mis dudas y problemas durante el desarrollo de la tesis.

En especial, al profesor Dr. Eduardo Lissi por el valioso aporte en ideas claras, las cuales dieron término a esta tesis.

Por último, a aquellos compañeros y funcionarios que brindaron apoyo y sincera amistad.

RESUMEN

El presente trabajo informa el comportamiento fotofísico y fotoquímico de una molécula precursora de carbeno el 1-metildiazopireno, el que fue sintetizado en el Laboratorio de Físicoquímica de esta Facultad.

El 1-metildiazopireno (1-MDPy) presenta un espectro de absorción con una banda ancha centrada en los 380 nm y bandas agudas a 340 nm. El espectro de fluorescencia es estructurado como la emisión que presentan las moléculas de pireno (Py) y 1-metilpireno (1-MPy). Durante la fotólisis, el 1-MDPy cambia la forma del espectro de absorción haciendo crecer las bandas vibrónicas características de pireno localizadas a 340 nm. Así mismo, el espectro de emisión muestra un aumento de la intensidad de las bandas fluorescentes identificadas como A y B respectivamente.

El espectro de excitación mostró que la molécula presenta dos formas espectrales que hacen suponer la existencia de dos isómeros geométricos: uno fuera del plano, de carácter fluorescente con un estado singulete de menor energía del tipo $(\pi, \pi^*)^1$; y uno coplanar con un estado excitado singulete de mínima energía mezclado. Los rendimientos cuánticos medidos en soluciones libres de oxígeno, se determinaron en función de la longitud de

onda de excitación, usando como actinómetro ferrioxalato de potasio. Los resultados indicaron que la eficiencia cuántica de descomposición es bastante bajo, ya que entre el 3-5% de la luz absorbida da lugar a la fotorreacción. En la región en que la molécula emite, la eficiencia es pequeña, pero aumenta con la disminución de la polaridad del solvente y de la longitud de onda de excitación.

La fotólisis en presencia de oxígeno da como producto principal 1-pirenaldehído (1-PyCHO). La reacción entre un carbeneo singulete y el oxígeno es prohibida por espín, de modo que el aldehído sólo debe formarse desde un triplete. Al igual que los rendimientos cuánticos de descomposición en ambiente de nitrógeno, estos dependen del solvente siendo menor en MeOH. Entre el 20 y el 80% del 1-MDPy que se descompone fotoquímicamente da lugar al carbeneo triplete.

En la síntesis de 1-MDPy se forma azina como contaminante, la cual en un principio fue observado en el espectro de fluorescencia. Esta tesis demuestra que la azina presente en un 12%, no interfiere en la eficiencia cuántica de descomposición, informado en el estudio fotoquímico. El estudio fotofísico fue corregido (restado) en los espectros de absorción y fluorescencia de 1-MDPy.

SUMMARY

The present research shows the photophysical and photochemical behaviour of 1-methyldiazopyrene, synthesised by us at the Physical Chemical Laboratory. The 1-methyldiazopyrene (1-MDPy) presents an absorption spectrum with a wide band centered in the 389 nm and sharp bands at 340 nm. However its spectrum of fluorescence is structured and as well, similar to the emission that presents the molecule of pyrene. During the photolysis the 1-MDPy changes the form of the absorption making the characteristic bands of pyrene grow, located at 340 nm. In contrast the spectrum of emission presents an increase in the intensity of the bands identified as A and B, respectively.

The spectrum of excitation demonstrated that the molecule presents two geometric isomers: one out of the plane of fluorescent character with singlet state of less energy of the type (π, π^*); and one coplanar with an excited singlet of minimum energy mixed with a greater contribution (n, π^*), it does not present fluorescence. The quantum yield measured in free solutions of oxygen, are determined in function of the length of the excitation wave length, using potassium ferrioxalate ($K_3Fe(C_2O_4)_3$) as actinometer. The results indicate that the quantum yield for decomposition (consumption) is so

low, since the 3-5% of the absorbed light gives place to the photoreaction. In the spectral region where the molecule emits, the efficiency is small, but it increases with the decreasing of the polarity of the solvent and wave length of excitation.

The photolysis of 1-MDPy under oxygen saturated conditions gives 1-pyrenecarboxaldehyde (1-PyCHO) as a main product 1-PyCHO. The reaction between the singlet carbene and oxygen is forbidden by spin, so that the aldehyde only must be formed from the triplet carbene. Similar to the quantum yield of decomposition under N_2 , these depend on the solvent being less in methanol and they indicate that between 20-80% of the 1-MDPy that are decomposed in a photochemical way gives place to the triplet carbene.

Given the characteristics of the 1-MDPy during the synthesis, a compound is formed identified as azine and observed in a beginning an emission spectrum of emission as contaminant species. This thesis, demonstrates that the azine present in a 12%, does not interfere in the quantum efficiency of decomposition or consumption informed in the photochemical study and that its photophysical study had to be corrected by the apparition of its absorption and emission in the 1-MDPy.

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN	III
SUMMARY	V
INDICE GENERAL	VII
INDICE DE FIGURAS	IX
INDICE DE TABLAS	XVII
SIMBOLOGIA	XIX

	Página
1.0 OBJETIVOS.....	1
2.0 INTRODUCCION.....	2
2.1. FOTOQUIMICA ORGANICA.....	6
2.2. FOTOQUIMICA DE CARBENOS.....	17
2.2.1 GENERACION DE CARBENOS.....	21
2.2.2 REACTIVIDAD DE CARBENOS.....	28
A) REACCION DE ADICION A ENLACE SIMPLE.....	28
B) REACCION DE ADICION A ENLACE DOBLE.....	31
C) REACCIONES DE DIMERIZACION.....	33
D) REORDENAMIENTOS.....	34
E) REACCIONES CON OXIGENO MOLECULAR.....	35
F) REACCION DE COMPUESTOS HIDROXILICOS.....	36

2.2.3	APLICACIONES DE LOS CARBENOS.....	38
3.0	MATERIALES Y METODOS.....	39
3.1	SINTESIS ORGANICA DE 1-MDPy.....	40
3.2	ESPECTROS DE ABSORCION, EMISION Y EXCITACION DE 1-MDPy.....	43
3.3	RENDIMIENTO CUANTICO DE FLUORESCENCIA DE 1-MDPy.....	43
3.4	FOTOLISIS DE 1-MDPy.....	44
3.5	ANALISIS DE PUREZA DE 1-MDPy.....	45
3.6	SINTESIS DE AZINA.....	45
3.7	RENDIMIENTO CUANTICO DE DESCOMPOSICION DE 1-MDPy.....	46
3.8	REACCION DE FOTOLISIS DE 1-MDPy EN MeOH.....	49
4.0	RESULTADOS Y DISCUSION.....	50
4.1	ESTUDIO FOTOFISICO.....	50
4.2	ESTUDIO FOTOQUIMICO.....	95
5.0	CONCLUSIONES.....	112
6.0	BIBLIOGRAFIA.....	115
7.0	ANEXO DE PUBLICACION.....	128

INDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1	
DIAGRAMA DE ORBITALES MOLECULARES FUNDAMENTAL Y EXCITADO DE UNA MOLECULA ORGANICA.....	7
 FIGURA 2	
TRANSICIONES DE FRANCK-CONDON DE LOS ESTADOS FUNDAMENTAL (E_0) Y EXCITADO (E_1) DE UNA MOLECULA ORGANICA.....	8
 FIGURA 3	
ESTADOS ELECTRONICOS: (a) FUNDAMENTAL, (b) SINGULETE Y (c) TRIPLETE DE UNA MOLECULA ORGANICA.....	12
 FIGURA 4	
DIAGRAMA DE JABLONSKY DE UNA MOLECULA ORGANICA.....	14
 FIGURA 5	
POSIBLES CAMINOS DE REACCION DE UN PROCESO FOTOQUIMICO.....	15

FIGURA 6	
ESTRUCTURA GEOMETRICA Y ELECTRONICA DE METILENO SINGULETE Y TRIPLETE.....	18
FIGURA 7	
ORDENES DE ENERGIAS DE LOS ESTADOS ELECTRONICOS DE METILENO.....	19
FIGURA 8	
CARBENOS DETECTADOS E IDENTIFICADOS COMO SINGULETE Y TRIPLETE.....	24
FIGURA 9	
REACCION GENERAL DE DESCOMPOSICION DE UN DIAZO COMPUESTO.....	26
FIGURA 10	
FOTOLISIS DE DIAZOFLUORENO EN NORBORNENO.....	27
FIGURA 11	
MECANISMO DE INSERCIÓN (a) DE UN CARBENO POR REACCION SINGULETE.....	29
FIGURA 12	
MECANISMO DE INSERCIÓN (c) DE UN CARBENO POR REACCION TRIPLETE.....	30

FIGURA 13	
REACCION DE ADICION DE FLUORENILIDENO SINGULETE Y TRIPLETE A UN DOBLE ENLACE.....	32
FIGURA 14	
REACCION DE FORMACION DE UN DIMERO Y/O AZINA EN UN DIAZOCOMPUESTO.....	33
FIGURA 15	
REACCION DE REORDENAMIENTO BANFORD-STEVENS DE UNA TOSILHIDRAZONA.....	34
FIGURA 16	
MECANISMO DE REACCION DE UN DIAZOCOMPUESTO CON OXIGENO.....	35
FIGURA 17	
REACCION DE INSERCION DE METILENO AL ENLACE R-OH..	36
FIGURA 18	
MECANISMO DE REACCION DE INSERCION DE UN CARBENO AL ENLACE R-OH.....	37
FIGURA 19	
SISTEMA DE CELDAS UTILIZADAS EN LA EVALUACION DEL RENDIMIENTO CUANTICO DE CONSUMO DE 1-MDPy.....	47.

FIGURA 20	
ESPECTRO DE ABSORCION DESDE HPLC: a) 1-MDPy ($\approx 80\%$) Y b) CONTAMINANTE ($\approx 20\%$).....	51
FIGURA 21	
ESPECTRO DE ABSORCION CONTAMINADO DE 1-MDPy EN METANOL BAJO ATMOSFERA DE NITROGENO.....	53
FIGURA 22	
ESPECTRO DE FLUORESCENCIA CONTAMINADO DE 1-MDPy EN METANOL BAJO ATMOSFERA DE NITROGENO.....	54
FIGURA 23	
ESPECTRO DE ABSORCION DE AZINA EN THF BAJO ATMOSFERA DE NITROGENO.....	56
FIGURA 24	
ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DE AZINA EN THF BAJO ATMOSFERA DE NITROGENO.....	57
FIGURA 25	
ESPECTRO DE EXCITACION DE AZINA EN THF BAJO ATMOSFERA DE NITROGENO.....	58
FIGURA 26	
MECANISMO DE FORMACION DE AZINA.....	59

FIGURA 27

ESPECTRO DE EMISION CONTAMINADO DE 1-MDPy A
OBTENIDO A $\text{exc}=340 \text{ NM}$, EN METANOL BAJO ATMOSFERA
DE NITROGENO, A DIFERENTES TIEMPOS DE FOTOLISIS.... 61

FIGURA 28

CURVA DE CALIBRACION DE AZINA EN THF BAJO
ATMOSFERA DE NITROGENO..... 63

FIGURA 29

ESPECTROS DE ABSORCION CORREGIDO DE 1-MDPy EN
DIFERENTES CONCENTRACIONES PARA UNA MEJOR
APRECIACION Y COMPARACION DE LAS BANDAS, EN
ATMOSFERA DE N_2 , EN METANOL (...), CICLOHEXANO (—),
BENCENO (-) Y THF (--). 65

FIGURA 30

ESPECTROS DE ABSORCION DE 1-MDPy (—), 1-PyCHO (--)
Y 1-PyNH₂ (...) EN THF..... 67

FIGURA 31

REPRESENTACION TEORICA DEL EFECTO SOLVENTE DE UN
SOLUTO POLAR EN UN SOLVENTE POLAR..... 71

FIGURA 32

ESTRUCTURAS RESONANTES DE DIAZOCOMPUESTOS..... 72

FIGURA 33

EFECTO SOLVENTE EN EL ESPECTRO DE ABSORCION DE
1-PyCHO (A) EN HEPTANO (—) Y H₂O (-.); 1-PyNH₂ (B)
EN HEPTANO (—) Y DIOXANO (--). 73

FIGURA 34

ESPECTRO DE EMISION CORREGIDO DE 1-MDPy $5,5 \times 10^{-5}$ M,
BAJO ATMOSFERA DE NITROGENO, EN METANOL (...),
CICLOHEXANO (-.), BENCENO (—) Y THF (--)..... 75

FIGURA 35

ESPECTRO DE EMISION DE 1-METILPIRENO (1-MPy) EN
A) HEPTANO (-), BUTANOL (...), DCM (--)
B) HEPTANO (-), DIOXANO (...), PIRIDINA (--)
C) HEPTANO (-), BENCENO (--)..... 76

FIGURA 36

ESPECTRO DE EMISION DE 1-PyCHO Y 1-PyNH₂ EN
HEPTANO (—), DIOXANO (--) Y METANOL (...),..... 78

FIGURA 37

ESPECTROS DE ABSORCION Y EMISION DE 1-MDPy EN THF
BAJO ATMOSFERA DE NITROGENO..... 80

FIGURA 38

COMPARACION DE LOS ESPECTROS DE ABSORCION Y
EXCITACION DE 1-MDPy EN THF BAJO ATMOSFERA DE
NITROGENO..... 81

FIGURA 39

POSIBLE ORDEN DE ESTADOS $(n, \pi)^{-1}$ Y $(\pi, \pi)^{-1}$ DE MAS
BAJA ENERGIA DE LA ESPECIE NO COPLANAR DE 1-MDPy... 87

FIGURA 40

DECAIMIENTO DE LA FLUORESCENCIA DE 1-MDPy EN MeOH
BAJO ATMOSFERA DE NITROGENO..... 89

FIGURA 41

ESPECTROS DE ABSORCION DEL TRANSIENTE DE Py EN
 MEOH (—) Y: 1-MDPy EN MEOH (-.) Y THF (....)..... 91

FIGURA 42

POSIBLES ESTADOS ELECTRONICOS SEGUN GEOMETRIA
 COPLANAR DE 1-MDPy..... 94

FIGURA 43

ESPECTRO DE ABSORCION CORREGIDO DE 1-MDPy ANTES Y
 DESPUES DE LA FOTOLISIS, EN METANOL BAJO ATMOSFERA
 DE NITROGENO..... 97

FIGURA 44

ESPECTRO DE FLUORESCENCIA CORREGIDO DE 1-MDPy ANTES
 Y DESPUES DE LA FOTOLISIS, EN METANOL BAJO
 ATMOSFERA DE NITROGENO..... 98

FIGURA 45

TENDENCIAS RELATIVAS DE ABSORCION Y EMISION DE
 1-MDPy A DIFERENTES TIEMPOS DE FOTOLISIS..... 99

FIGURA 46

MECANISMO DE FOTOREACCION QUE DA CUENTA DEL BAJO
 RENDIMIENTO CUANTICO DE DESCOMPOSICION DE UN
 DIAZOCOMPUESTO..... 103

FIGURA 47

ESPECTRO DE ABSORCION DE PROBABLE 1-PyCH₂OCH₃
 MEZCLADO CON PyCHO EN THF..... 106

FIGURA 48

ESPECTRO DE EMISION DE PROBABLE 1-PyCH₂OCH₃ EN THF
BAJO ATMOSFERA DE NITROGENO..... 107

FIGURA 49

MECANISMO GENERAL DE FOTOREACCION DE
DIAZOCOMPUESTOS..... 111

INDICE DE TABLAS

	Página
TABLA I	
ALGUNOS INTERMEDIARIOS CONOCIDOS.....	20
TABLA II	
RENDIMIENTO CUANTICO DE Fe^{3+} EN $K_3Fe(C_2O_4)_3$ A DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA.....	47
TABLA III	
CORRIMIENTO ESPECTRAL POR EFECTO SOLVENTE EN EL MAXIMO DE ABSORCION DE DE 1-MDPy.....	69
TABLA IV	
RENDIMIENTO CUANTICO DE FLUORESCENCIA DE 1-MDPy, MEDIDO A EXCITACION DE 340 NM EN DIFERENTES SOLVENTES, BAJO ATMOSFERA DE NITROGENO Y A TEMPERATURA AMBIENTE	84
TABLA V	
PARAMETROS DE DECAIMIENTO DE LA FLUORESCENCIA DE UNA SOLUCION DESGASADA DE 1-MDPy $5,5 \times 10^{-5}$ M EN UNA SERIE DE SOLVENTES.....	88
TABLA VI	
RENDIMIENTO CUANTICO DE TRIPLETE DE 1-MDPy EN DIFERENTES SOLVENTES BAJO NITROGENO.....	93

TABLA VII

RENDIMIENTO CUANTICO DE CONSUMO DE 1-MDPy EN DIFERENTES SOLVENTES Y DISTINTAS LONGITUDES DE ONDA, EN ATMOSFERA DE NITROGENO.....	100
--	-----

TABLA VIII

RENDIMIENTO CUANTICO DE FORMACION DE 1-PyCHO EN OXIGENO.....	109
---	-----

SIMBOLOGIA

ESTADO SINGULETE FUNDAMENTAL.....	S_0
PRIMER ESTADO ELECTRONICO SINGULETE EXCITADO...	S_1
PRIMER ESTADO ELECTRONICO TRIPLETE.....	T_1
RENDIMIENTO CUANTICO DE FLUORESCENCIA.....	Φ_f
RENDIMIENTO CUANTICO DE CONSUMO O DESCOMPOSICION.....	Φ_c
RENDIMIENTO CUANTICO DE TRIPLETE.....	Φ_{triplete}
RENDIMIENTO CUANTICO DE FORMACION DE 1-PIRENALDEHIDO.....	Φ_{PyCHO}
ESTADO ELECTRONICO SINGULETE.....	$()^1$
ESTADO ELECTRONICO TRIPLETE.....	$()^3$
ESTADO ELECTRONICO EXCITADO SINGULETE.....	$(\pi, \pi^*)^1$
ESTADO ELECTRONICO EXCITADO SINGULETE.....	$(n, \pi^*)^1$
BANDA ELECTRONICA.....	$\pi-\pi^*$
BANDA ELECTRONICA.....	$n-\pi^*$
PIRENO.....	Py
1-METILPIRENO.....	1-MPy
1-METILDIAZOPIRENO.....	1-MDPy
1-PIRENALDEHIDO.....	1-PyCHO
1-AMINOPIRENO.....	1-PyNH ₂
1-METOXIMETILPIRENO.....	1-MMPy

1.- OBJETIVOS

En el presente trabajo se plantea estudiar el comportamiento fotofísico y fotoquímico del 1-metildiazopireno (1-MDPy) a través de una serie de técnicas espectroscópicas y de fotólisis.

2.- INTRODUCCION

El campo de la Fotoquímica cubre todos los procesos relacionados con los cambios químicos, promovidas por acción de la radiación (visible ó ultravioleta), con la participación directa de un estado electrónico excitado de la molécula.

Muchos procesos que ocurren en la naturaleza se relacionan con reacciones fotoquímicas complejas tales como la visión, estimulada por la transformación fotoquímica del retinol (pigmento derivado de la vitamina A) ó la fotosíntesis de carbohidratos de las plantas a través de la clorofila (pigmento verde) [1].

Las reacciones fotoquímicas de materiales orgánicos se conocen desde tiempos remotos. Primero los griegos, y luego los romanos observaron que los colorantes de sus ropas perdían el color por la exposición directa de la luz sin serles desconocido por los demás que la luz del sol era esencial para el crecimiento de las plantas.

Históricamente la fotoquímica ha presentado un crecimiento esporádico. En el siglo XVII Stefen Hales describe el proceso de la fotosíntesis, logrando en la época un gran interés por investigar los aspectos más importantes de las reacciones fotoquímicas.

Más tarde, en un período de cuatro décadas, entre los años 1900-1940, se alcanza un gran desarrollo en la investigación con resultados teóricos y empíricos muy importantes, tales como la contribución del estudio teórico de la radiación electromagnética y sus efectos en las especies moleculares realizada por Stark, Planck y Einstein. En esta época Einstein postula que "un compuesto reacciona fotoquímicamente por un proceso de absorción de luz".

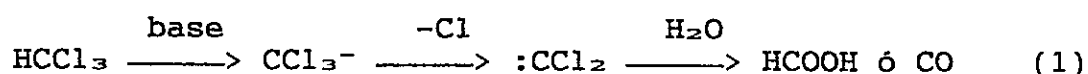
Por otra parte, en esta época, se proponen y se desarrollan conceptos tales como: rendimiento cuántico, Principio de Franck-Condon, evaluación de la cinética y energías implicadas en las reacciones fotoquímicas y la derivación del equivalente fotoquímico.

En el período comprendido entre los años 1940-1950, se desarrollan a gran escala las investigaciones de reacciones fotoquímicas tanto en fase gaseosa como en solución, con trabajos realizados por Noyes, Blocet y Shomberg, en estudios pioneros de reacciones de dimerización, adición y abstracción.

Recientemente, la fotoquímica ha alcanzado una gran importancia, ya que no sólo se satisface con investigar los productos de reacción y determinar los rendimientos cuánticos, sino que además es de interés establecer el

mecanismo por el cual ocurre la reacción fotoquímica. Se estudian los procesos en estado sólido y la aplicación de ciertas moléculas como pruebas fluorescentes para estudiar el microentorno en sistemas organizados [2-9].

Un área importante de la fotoquímica es aquella que se relaciona con las especies químicas denominadas "carbenos", identificadas como intermediarios de carbono divalente altamente reactivos. La existencia del intermediario "diclorocarbeno" en la reacción de cloroformo fue sugerida primero por Geuter en 1862 [10]. Sin embargo, la química de los carbenos se inicia con los primeros estudios cinéticos del intermediario ":CCl₂" generado en la hidrólisis básica de cloroformo realizado por Hine y colaboradores en 1950 [11]. La primera etapa de esta reacción es la pérdida de un protón para dar CCl₃⁻, que, por salida de Cl⁻, da diclorocarbeno :CCl₂, que es hidrolizado a ácido fórmico ó monóxido de carbono. Hine planteó el siguiente mecanismo de reacción, ecuación (1).



En los últimos 40 años, la investigación de los carbenos ha crecido en diversas disciplinas químicas motivada no sólo por la utilidad práctica en síntesis orgánica (como la formación de ciclopropanos), sino que además, por su participación en numerosos mecanismos de reacción orgánica y organometálica [12-13].

El interés de los diazocompuestos se centra parcialmente en su utilización como marcadores fotoquímicos [13,14]. La técnica se basa en que un sustrato que tiene un grupo diazo se puede enlazar a un receptor biológico. Por fotólisis, se genera un carbeneo, el cual reacciona rápidamente con el receptor, uniéndose covalentemente.

En 1950, Skell y Woodward [16-18b], formularon una serie de reglas que describen las reacciones de los carbenos dependiendo del espín en que se encuentre, relacionadas con la adición de un carbeneo a un doble enlace.

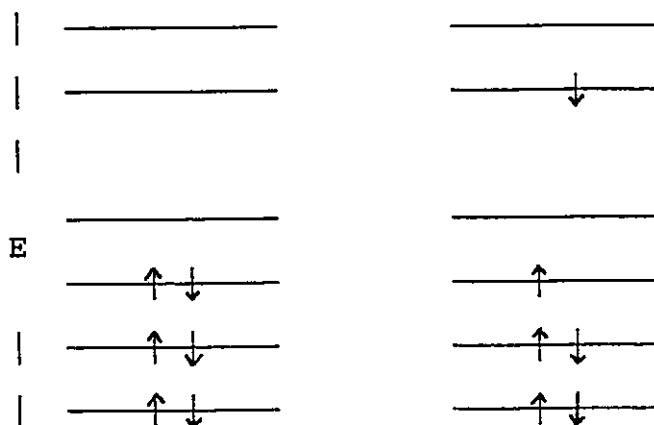
En general, la detección de especies altamente reactivas, como los carbenos generados por reacción fotoquímica de moléculas orgánicas, resultan difíciles de caracterizar por técnicas usuales, debido a los cortos tiempos de vida que presentan. Sin embargo, con el desarrollo de técnicas espectroscópicas como la

flash fotólisis y la flash fotólisis láser [18-20], con resoluciones del orden de los micro y nano segundos (μs) y (ns) respectivamente, han hecho posible la detección de carbenos por monitoreo de su espectro óptico. Al respecto, han sido detectados ópticamente una serie de carbenos derivados de diferentes diazocompuestos tales como: difenilcarbenos [21-23]; fluorenilidenos [24-25]; y 1-naftilcarbenos [26].

2.1 FOTOQUIMICA ORGANICA

En especies moleculares del tipo orgánica, las radiaciones interesantes desde el punto de vista fotoquímico se encuentran en la región visible y la región ultravioleta del espectro electromagnético, en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm.

Cuando se irradia una molécula, la absorción de un fotón en la región visible ó ultravioleta del espectro da lugar a un estado electrónico excitado [27]. Este proceso de transición electrónica, supone la promoción de un electrón desde un orbital molecular enlazante ó no enlazante a un orbital molecular antienlazante. Por este proceso una de entre todas las moléculas del sistema puede ser seleccionada para adquirir una gran cantidad de energía, figura 1.



a) estado fundamental b) estado excitado

Figura 1: Diagrama de orbitales moleculares fundamental y excitado de una molécula orgánica.

En un estudio más detallado de las transiciones electrónicas inducidas por la absorción de luz, la figura 2 presenta algunas curvas esquemáticas de energía potencial del estado electrónico fundamental y de un estado excitado de una molécula poliatómica [28]. Las curvas de potencial del estado fundamental y estado excitado están representadas como E_0 y E_1 . A temperatura ambiente, no se tiene la suficiente energía para poblar los niveles vibracionales excitados, y la mayoría de las transiciones electrónicas, comienzan a partir de v_0 en el estado fundamental. El Principio de Franck-Condon [29] considera que la absorción de un cuanto de luz ocurre rápidamente ($\approx 10^{-15}$ s), en comparación con las

vibraciones moleculares y por lo tanto, durante el proceso de excitación, no ocurren cambios en las posiciones de los núcleos, dando lugar a las transiciones verticales indicadas en la figura 2.

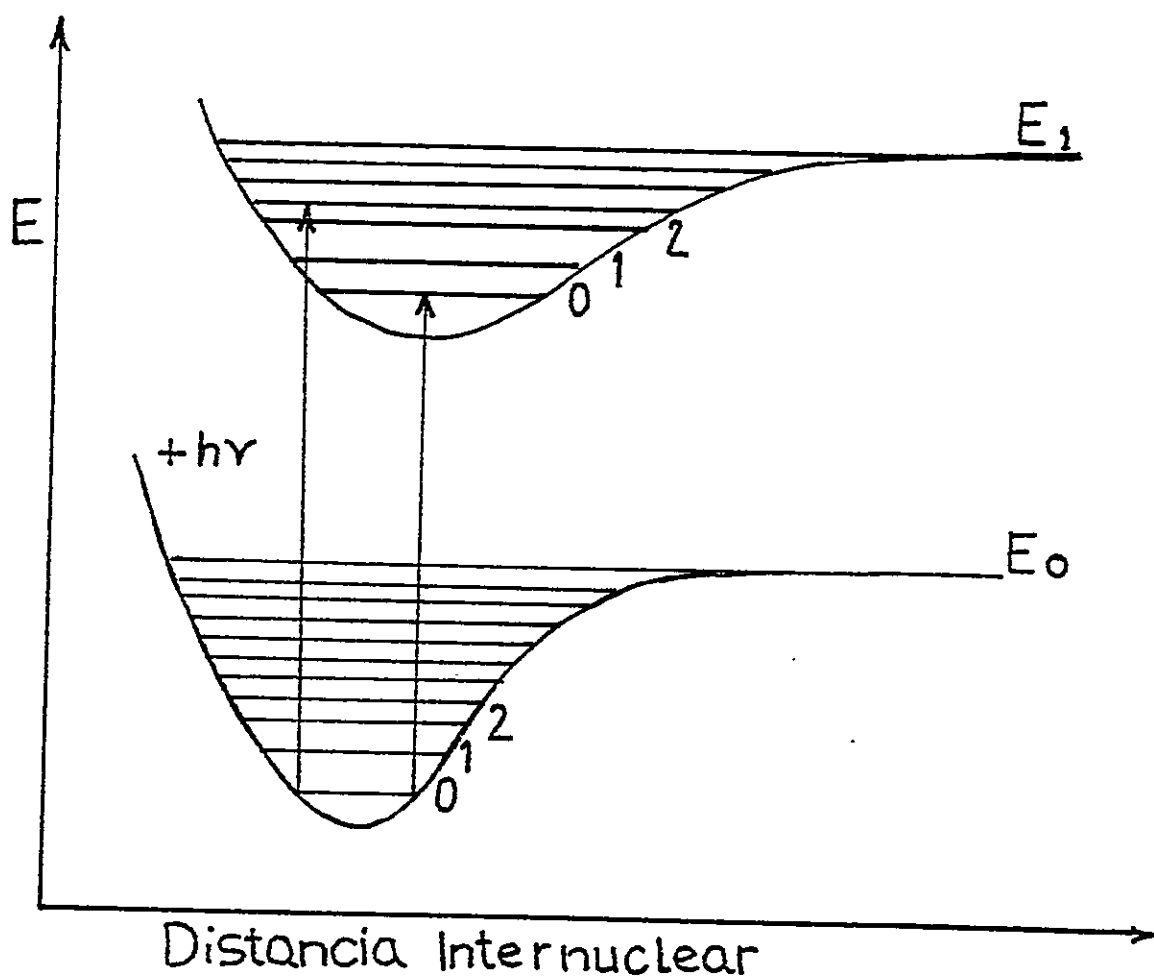


Figura 2: Transiciones de Franck-Condon de los estados fundamental (E_0) y excitado (E_1) de una molécula orgánica.

Los cambios en estructura molecular (ángulos y longitudes de enlace) ocurren a medida que la molécula electrónicamente excitada va alcanzando la configuración de mínima energía en el equilibrio térmico con el medio. La transición a partir de ν_0 del estado fundamental puede terminar en cualquiera de los distintos niveles vibracionales del estado excitado permitidos por recubrimiento (factores de Franck-Condon). Esta es la causa de que el espectro UV presente bandas en lugar de líneas agudas. La energía de la transición electrónica se mide generalmente desde ν_0 del estado fundamental a ν_0 del estado excitado, $E_1(\nu_0) - E_0(\nu_0) = h\nu = \Delta E$.

Para saber que longitud de onda de excitación emplear en un determinado experimento fotoquímico, se debe registrar el espectro de absorción de la molécula que se desea estudiar. Este espectro mide la cantidad de luz incidente absorbida por la molécula en función de la longitud de onda. La fracción de luz absorbida (I/I_0) viene dada por la ley de Lambert-Beer, ecuación (2). El coeficiente de extinción molar ϵ es una propiedad de cada compuesto y mide la absorptividad. En los espectros UV, se suele representar ϵ o $\log \epsilon$ frente a la longitud de onda. En particular, los espectros en función de $\log \epsilon$, son especialmente útiles, porque presentan en la misma escala, las bandas de absorción fuertes y débiles.

$$\log (I/I_0) = \epsilon cl \quad (2)$$

donde ϵ = coeficiente de extinción molar
 c = concentración
 l = espesor del camino óptico

Los estados excitados pueden generarse por una variedad de métodos: por una descarga eléctrica, por exposición a la llama, por radiación ionizante ó por reacciones químicas [30]. Pero el método más común y adecuado para producir estados electrónicos excitados es por la absorción de un fotón de luz visible ó ultravioleta. La radiación electromagnética de estas longitudes tiene la energía suficiente para convertir un estado fundamental en un estado excitado por transición electrónica, figura 1. Los estados excitados son especies moléculares que se desactivan en un tiempo de vida, cuyas propiedades físicas y químicas son por lo general diferentes a la del estado fundamental.

En resumen, las reacciones fotoquímicas consisten en:

- a) La absorción de luz por interacción de un fotón por una molécula, dando lugar a la formación de una especie excitada.

- b) Un proceso de reacción primaria, que implica las moléculas electrónicamente excitadas.

- c) Un proceso de reacción secundaria, que ocurre a a partir de un intermediario producido en el proceso primario.

Según la figura 1, un estado electrónicamente excitado tiene dos electrones desapareados en diferentes orbitales. Entonces, una transición electrónica puede dar lugar a un estado singulete S con espines opuestos ($\uparrow\downarrow$) y un estado Triplete T con espines paralelos ($\uparrow\uparrow$), figura 3. Un estado triplete es siempre de menor energía que el correspondiente estado singulete (regla de Hund) [31-32]. Ambos estados Singulete y Triplete son especies con diferentes propiedades físicas y químicas.

La magnitud de la diferencia de energía entre ambos estados electrónicos depende del solapamiento de los orbitales implicados. Para aquellos orbitales que ocupan diferentes regiones en el espacio, como en el estado ($n-\pi^*$) de heteroátomos ($C=O$, $C=N$) el solapamiento es pequeña y la diferencia de energía singulete-triplete (splitting singulete-triplete) es relativamente pequeña.

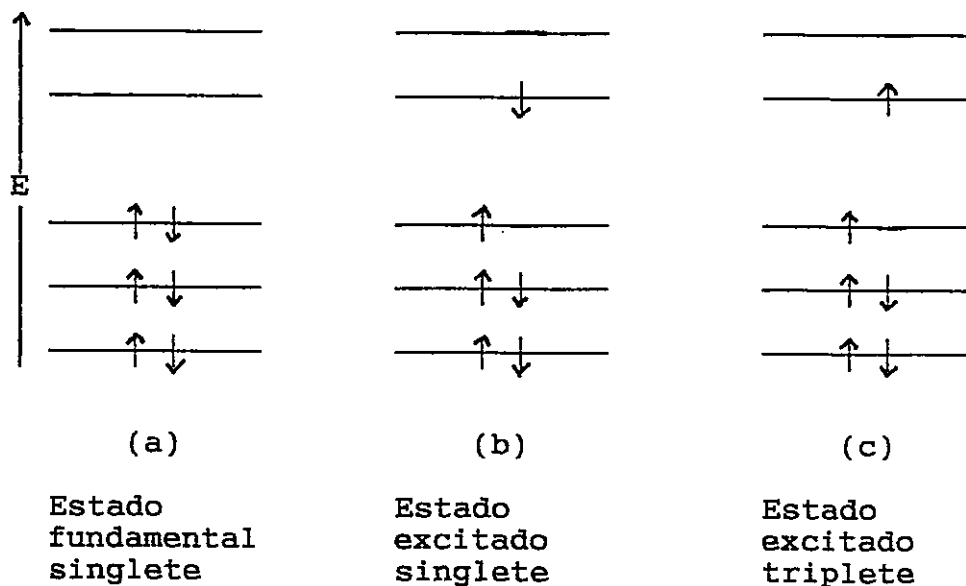
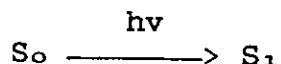


Figura 3: Estados electrónicos de una molécula orgánica:
(a) fundamental, (b) singlete y (c) triplete

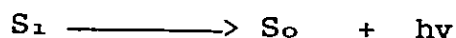
La gran mayoría de las moléculas orgánicas tienen un número par de electrones apareados en su estado fundamental dando lugar a un estado basal singlete, de acuerdo a la figura 3. La absorción de luz transcurre sin la inversión del espín y el estado electrónico excitado inicial es un estado excitado singlete. Esto se debe a que la regla de selección favorece grandemente la conservación del espín durante el proceso de absorción. La probabilidad de inversión del espín es extremadamente baja para dar un estado excitado triplete con dos electrones sin aparear. Una manera simple de representar los principales procesos fotofísicos que

experimentan las moléculas electrónicamente excitadas es a través del diagrama de Jablonsky [33], figura 4, resumidos en:

- 1) La absorción (A) de un fotón por un estado basal singulete S_0 , genera un estado excitado singulete S_1 .



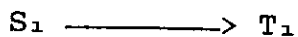
- 2) El estado excitado singulete S_1 decae al estado basal por un proceso radiativo llamado fluorescencia (F), permitido por espín.



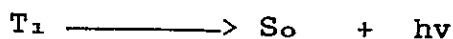
- 3) El estado excitado singulete S_1 se desactiva térmicamente por un proceso no radiativo llamado conversión interna (IC), permitido por espín.



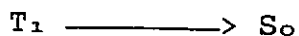
- 4) El estado excitado singulete S_1 pasa al estado triplete T_1 por un proceso llamado cruce entre sistemas (ISC_{ST}), prohibido por espín.

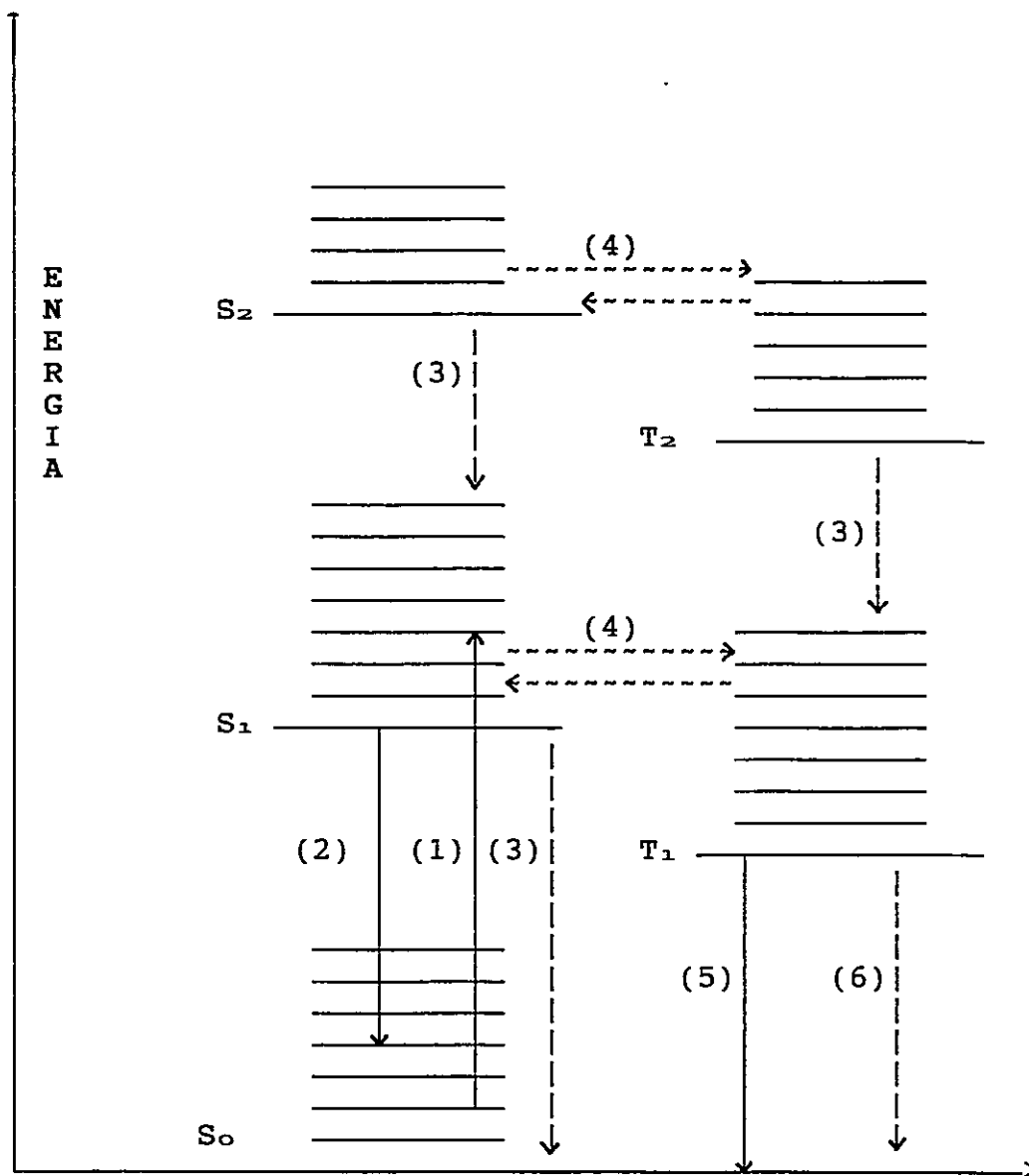


- 5) El estado excitado triplete T_1 decae al estado basal singulete a través de un proceso radiativo denominado fosforescencia (P), prohibido por espín.



- 6) El estado excitado triplete T_1 puede desactivarse vibracionalmente por cruce entre sistema (ISC_{TS}).





- (1) Absorción (A)
- (2) Fluorescencia (F)
- (3) Conversión interna (IC)
- (4) Cruce entre sistemas (ISC_{ST})
- (5) Fosforescencia (P)
- (6) Cruce entre sistemas (ISC_{TS})

Figura 4: Diagrama de Jablonsky de una molécula orgánica.

Además, los procesos fotoquímicos pueden implicar la formación de productos a partir de los reactivos iniciales ó, de uno o más intermediarios formados. Estos intermediarios a su vez pueden decaer al estado fundamental del reactivo de partida, tal como lo indica el figura 5. La eficiencia de cualquier proceso en particular, esta gobernada por la magnitud relativa de las velocidades de las reacciones individuales.

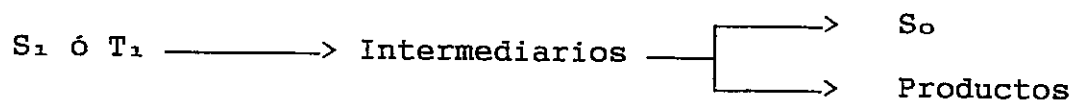


Figura 5: Posibles caminos de reacción de un proceso fotoquímico

Generalmente, un parámetro cuantitativo que expresa los resultados de un proceso fotoquímico es la eficiencia o rendimiento cuántico. Es una medida de la eficacia del uso de la luz en una reacción fotoquímica. El rendimiento cuántico para la formación de un producto (ϕ_P), se ha definido como el número de moléculas de productos formados por quantum de luz absorbida, ecuación (3).

$$\phi_P = \frac{\text{número de moléculas de producto formado}}{\text{número de cuantums absorbidos}} \quad (3)$$

El rendimiento cuántico para la descomposición, consumo o desaparición de un material inicial (ϕ_c), se define como el número de moléculas del material inicial que se descompone o desaparece por cuantums de luz absorbida, ecuación (4).

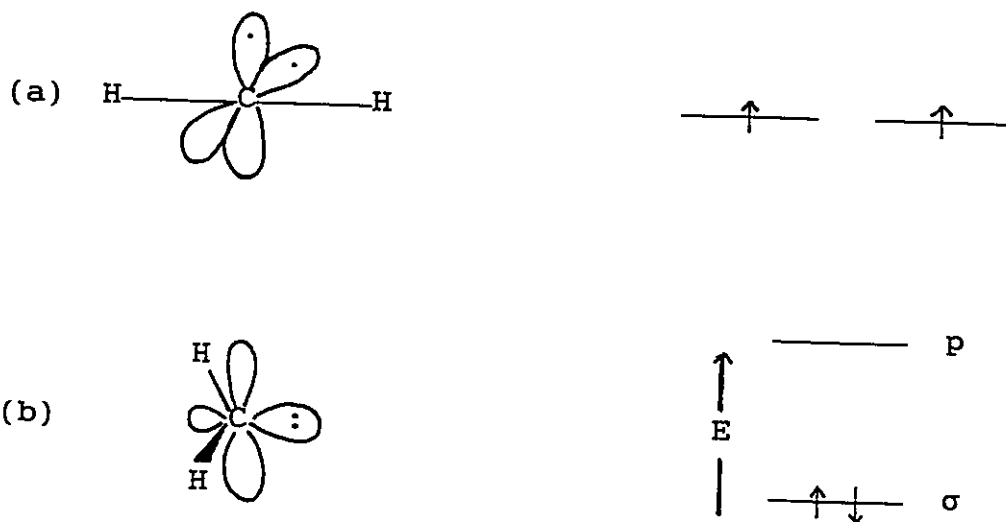
$$\phi_c = \frac{\text{número de moléculas consumidas}}{\text{número de cuantums absorbidos}} \quad (4)$$

En relación a los tiempos de vida o decaimiento de un estado excitado, la técnica de flash fotólisis láser permite medir directamente el t , por seguimiento del decaimiento de la intensidad de fluorescencia, una vez interrumpida la excitación. Pero además, el tiempo de vida puede ser determinado midiendo la absorbancia del triplete transiente. Los primeros trabajos que informan la determinación del tiempo de vida resuelto de un transiente no radiativo, fue dada por Formosinho, Porter y West en 1970 [34]. La técnica desarrollada se basó en la proporcionalidad de la concentración de las especies excitadas con la absorbancia. Conociendo el espectro de absorción del transiente, es posible monitorear la disminución de la absorbancia con el tiempo, la técnica denominada Decaimiento de la Absorción de Transiente (DAT).

2.2 FOTOQUIMICA DE CARBENOS

Como se verá más adelante, los diazocompuestos son un tipo de moléculas precursoras de carbenos. El más simple corresponde al metileno, cuyo átomo central de carbono está rodeado de seis electrones. Se dice que es deficiente en electrones ya que no cumple la regla del octeto. En general, los carbenos reaccionan como fuertes electrófilos, pero también se ha visto que su electrofilicidad está fuertemente influenciada por los grupos sustituyentes.

En cuanto a su geometría, si el metileno fuera lineal, tendría dos orbitales p degenerados, y de acuerdo a la regla de Hund, la molécula se clasificaría electrónicamente como estado basal triplete, con un electrón en cada orbital, figura 6(a). Cuando el carbeno adopta esta configuración electrónica, los electrones se localizan de tal forma de disminuir la repulsión entre ellos. Sin embargo, no es la única posibilidad. Si el metileno no fuera lineal, el par electrónico no enlazante podría localizarse cumpliendo con el Principio de exclusión de Pauli. Los dos orbitales no enlazantes, serían diferentes: un orbital σ localizado en el plano molecular con cierto carácter sp^2 , estable, y el restante un orbital p no ocupado. Entonces se hablaría de un estado singlete, figura 6(b); [32,35-36].



energías de los orbitales

- (a) Orbitales degenerados en el CH_2 triplete, lineal
- (b) Orbitales σ y p en el CH_2 singlete

Figura 6: Estructura geométrica y electrónica del metileno singlete y triplete.

Dependiendo de la separación entre estados se tienen los siguientes estados electrónicos: T_1 es el estado basal (de acuerdo al desarrollo histórico), S_0 es el primer estado excitado singlete, y S_1 es un estado singlete de mayor energía. El orden de energías de los estados se muestra en la figura 7. Estos resultados fueron obtenidos de los primeros trabajos realizados por Milliken en 1932, del tipo intuitivo cualitativo, hasta los experimentales y teóricos de años recientes; todos con el fin de determinar la geometría y diferencia de energía de los estados electrónicos. Actualmente, se

ha establecido que el estado de mínima energía corresponde al T_1 [35]. La diferencia en energía entre los estados singlete—triplete (llamado splitting singlete-triplete) es muy pequeña, probablemente alrededor de los 9 Kcal/mol en promedio, a pesar de que algunos autores informan incluso valores mayores a 15 Kcal/mol [35]. El ángulo H—C—H es de aproximadamente 136° en el triplete y algo menor en el singlete S_0 .

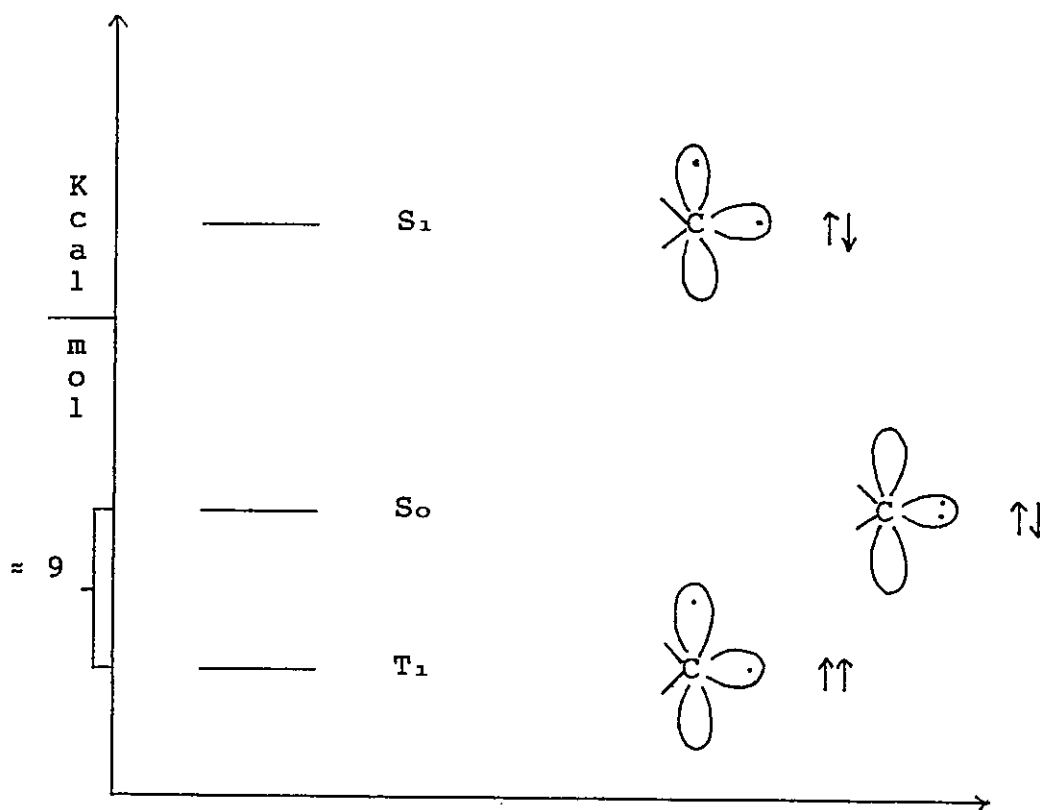


Figura 7: Ordenes de energías de los estados electrónicos de metileno.

La Tabla I muestra las características electrónicas de carbenos y otros intermediarios conocidos.

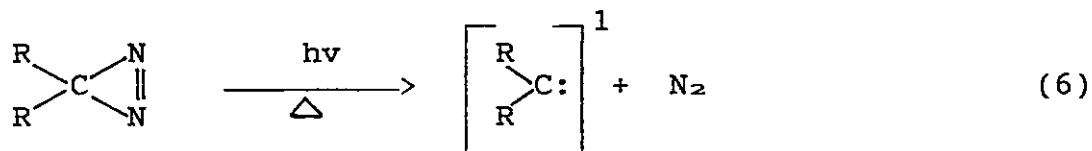
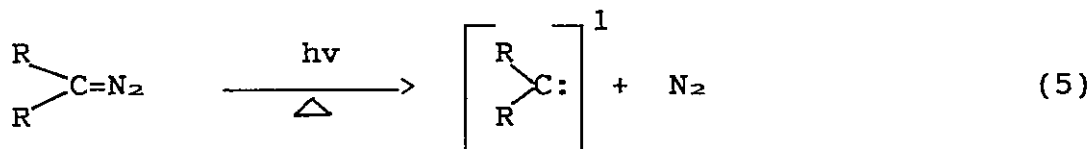
Tabla I: Algunos intermediarios conocidos [37]

Intermediarios		N° de enlace covalente	N° de electrones de valencia
Carbanión	-C:	3	8
Radicales	-C.	3	7
Ion Carbonio	-C+	3	6
Carbeno	-C:	2	6

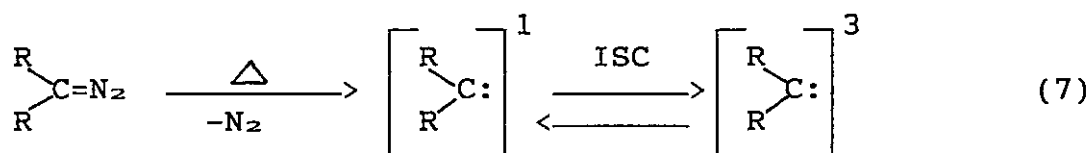
Los carbenos tripletes se pueden considerar como diradicales, dado que la interacción de los electrones desapareados en orbitales del mismo carbono, da lugar a ciertas peculiaridades. Los carbenos singuletes son especies eléctricamente deficientes comparables a los iones carbonio, y por otra parte, poseen un par de electrones no enlazantes comparables a los carbaniones. El carácter electrófilico o nucleófilico de los carbenos singuletes dependerá de la facilidad de los grupos adyacentes para atraer o ceder electrones al carbeno.

2.2.1 GENERACION DE CARBENOS

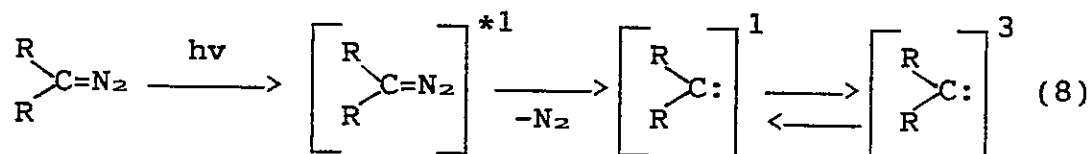
Existe una variada gama de métodos para generar carbenos a partir de una molécula precursora, ya sea vía por térmica ó fotolítica [38]. Sin embargo, la descomposición térmica ó fotolítica de diazocompuestos y diazarinas, ecuación (5) y (6) respectivamente, son los métodos más comunes para generar estas especies intermediarias muy reactivas [38].



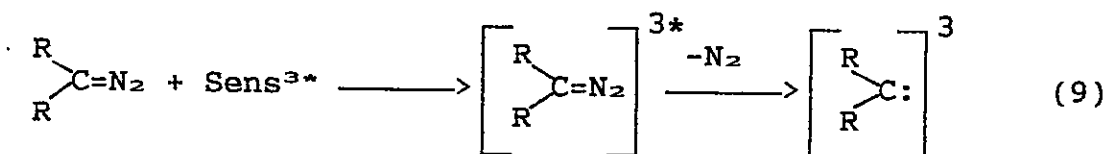
La termólisis de un diazocompuesto (estado basal singulete) por la pérdida de N_2 genera al carbeno singulete. Este carbeno singulete, por cruce entre sistemas puede decaer al estado triplete de menor energía, ecuación (7).



Similarmente, se asume que la irradiación directa de un diazocompuesto, da un estado electrónicamente excitado, que pierde rápidamente nitrógeno conservando el espín para formar el carbeno singulete, ecuación (8).



Por último, las reacciones fotoquímicas promovidas por sensibilizadores en estado triplete producen estado triplete del diazocompuesto, por pérdida de nitrógeno, generando directamente del carbeno triplete, ecuación (9).



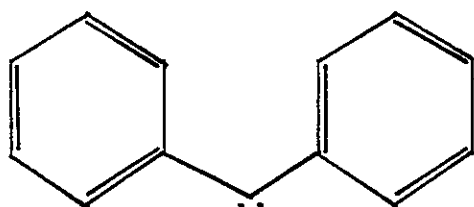
Los diazocompuestos con sustituyentes aromáticos generalmente exhiben dos sistemas de absorción muy bien definidos, debido a la presencia de dos cromóforos distintos, como es el caso de 1,8-Diazafluoreno (18DAF) [38]. Estos compuestos presentan intensas bandas UV asociadas a la transición $\pi-\pi^*$ del cromóforo aromático, y una banda débil en la región visible, atribuida a la transición $n-\pi^*$ del cromóforo heteroatómico diazo $\text{C}=\text{N}_2$.

Sin embargo, existen algunos diazocompuestos que no presentan la característica de estados y bandas bien definidas, sino que los estados electrónicos de menor energía se encuentran mezclados y el espectro de absorción es ancho, resultando difícil identificar ambas transiciones. Un ejemplo característico de este fenómeno, lo manifiesta el 1-metildiazopireno, cuyo estudio fotofísico es desarrollado con más detalle en esta tesis.

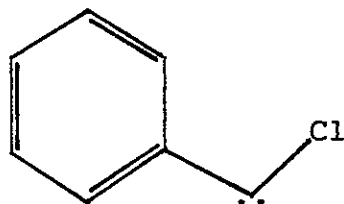
Cuando una especie singulete reacciona con un sustrato de igual naturaleza electrónica, obviamente no requiere de la inversión del espín y se forma un producto final singulete. Por otro lado, cuando los carbenos tripletes reaccionan con sustratos singuletes, debe ocurrir la inversión del espín para formar un producto en estado electrónico singulete. El proceso ocurre generalmente a través de un mecanismo en el cual los intermediarios radicalarios tripletes en un proceso cruce entre sistemas, decaen a singuletes.

Como se mencionó anteriormente, la observación directa de los carbenos en solución es una experiencia difícil de llevar a cabo, dada las condiciones que se requieren para su observación. Con éxito la técnica de flash fotólisis laser ha permitido observar a través de espectroscopía UV un gran número de arilcarbenos,

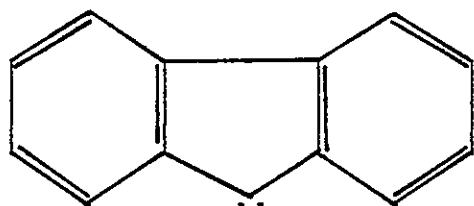
determinando su cinéticas. Por ejemplo, los carbenos indicados en la figura 8, fueron identificados como singulete ó triplete junto con la evaluación de la longitud de absorción (A) y emisión (E) máximas, característica de cada especie.



Triplete
A 301, 465 nm [39-40]
E 480 nm [39]



Singulete
A 300 nm [41]

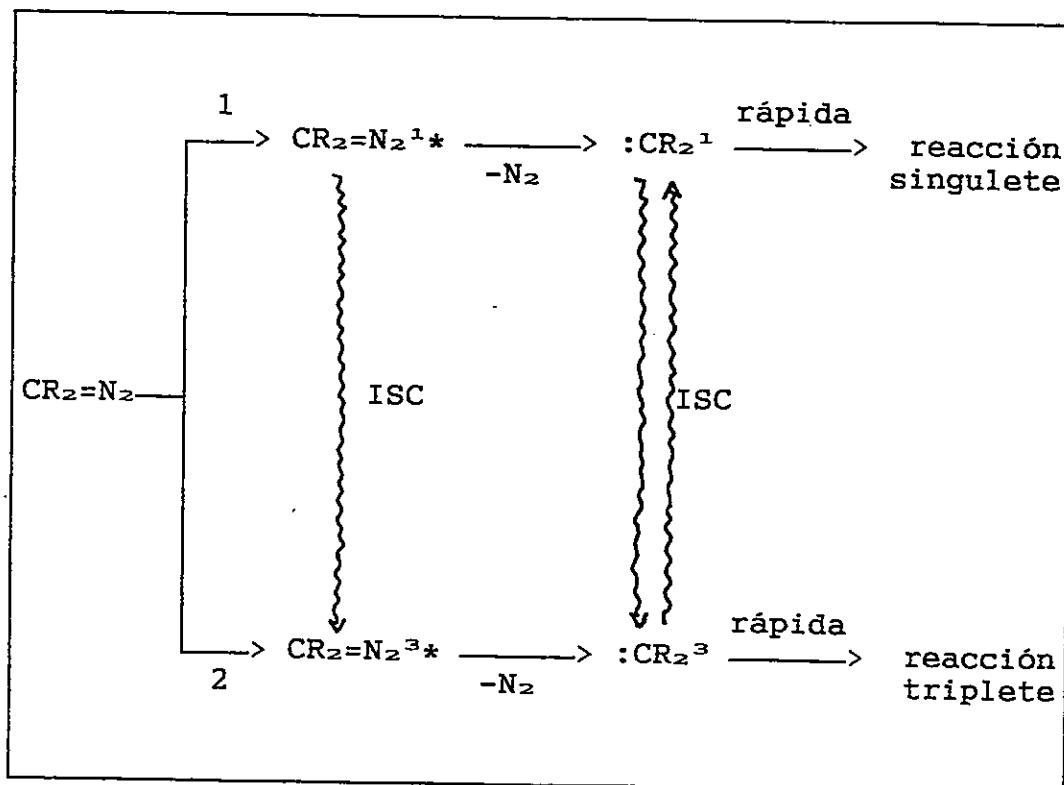


Triplete
A 470 nm [25]

Figura 8: Carbenos detectados e identificados como singulete y triplete

Sin embargo, la sola observación del espectro de absorción no prueba la existencia del carbeno. Trozolo y Gibson [18a,42] idearon un método para asignar el espectro óptico de un carbeno a 77°K, basados en el hecho de que la mayoría de los carbenos presentan un estado basal triplete, lo que favorece su detección por espectroscopía EPR. El método consiste en fotolizar un precursor fotolábil de carbeno contenido en una matriz sólida. Tras sucesivos períodos de irradiación, se registran los espectros de absorción UV-visible y EPR. La detección de una nueva absorción óptica cuya amplitud aumenta en directa proporción con el crecimiento de la señal de EPR tiene una alta probabilidad de corresponder al carbeno. Igual espectro puede ser detectado por la absorción de un transiente por flash fotólisis laser en solución. Esta aproximación ó método, ha sido aplicada en estudios de difenilcarbeno [42] y dimesitilcarbeno [43]. Pero, el método de Trozolo y Gibson no es aplicable a carbenos como el fluoridino [44], ya que en matrices sólidas a 77 K no es muy persistente, y otros carbenos con estados fundamental singulete que no dan señal EPR.

En un esquema más general, la figura 9 ejemplifica el proceso de descomposición de los diazocompuestos, que por reacción generan los respectivos carbenos para formar los productos.



- 1 reacción $h\nu$
 2 reacción sensibilizada $h\nu$

Figura 9: Reacción general de descomposición de un diazocompuesto.

En muchas instancias, el diazocompuesto reacciona rápidamente con el sustrato formando el mismo producto que se esperaba para la reacción de un carbeno. Por ejemplo, la fotólisis del diazofluoreno I en norborneno, da lugar a la precipitación de pirazolina II, que es convertido térmicamente en ciclopropano III, producto esperado en la adición de un carbeno a un doble enlace [45], figura 10.

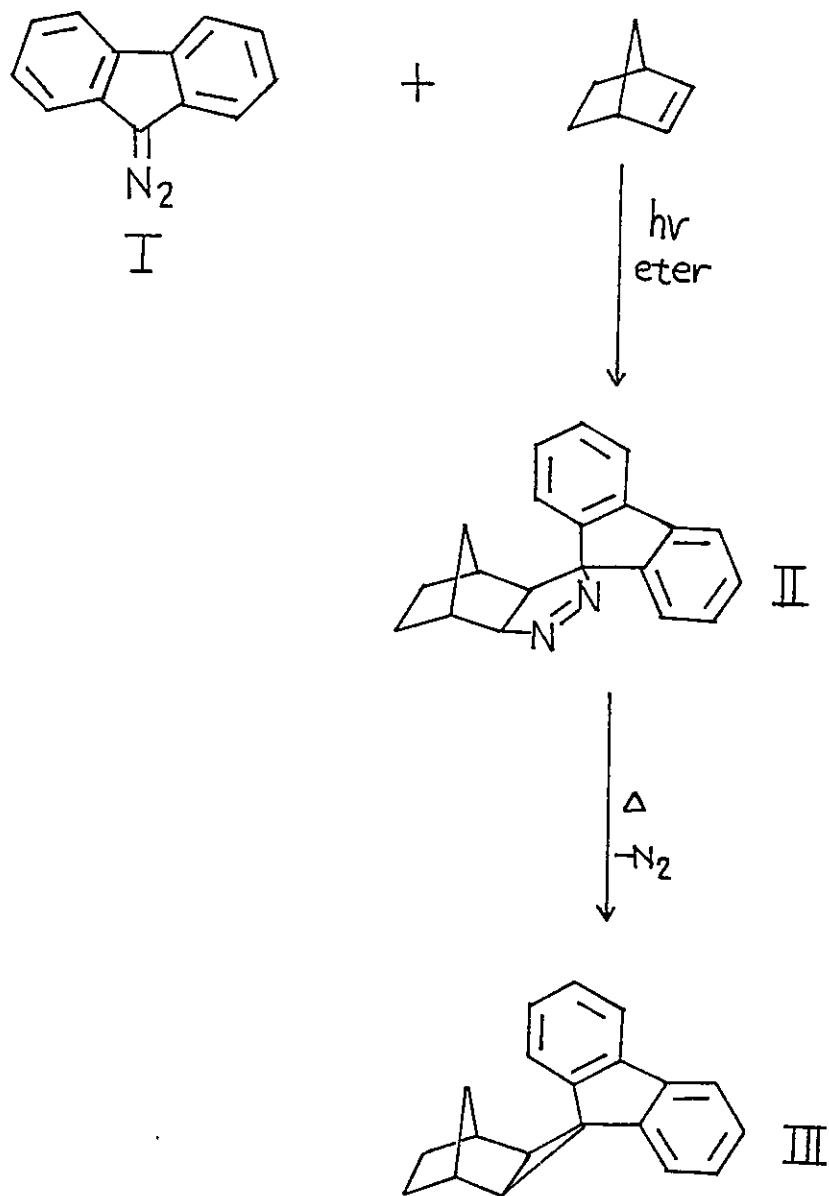


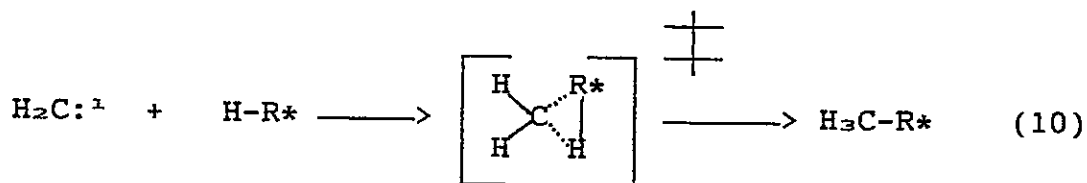
Figura 10: Fotólisis de diazofluoreno en norborneno.

2.2.2 REACTIVIDAD DE CARBENOS

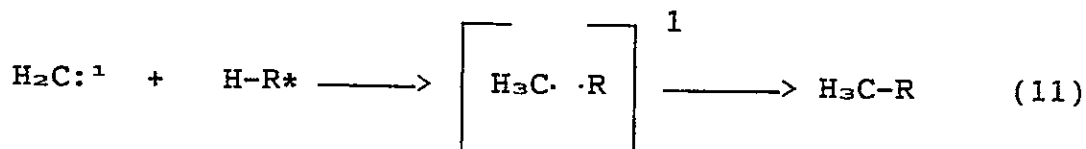
A) REACCION DE ADICION A ENLACES SIMPLES

Los carbenos se adicionan a enlaces simples, siendo la reacción más importantes, la inserción al enlace C-H. Se han propuesto tres mecanismos de adición:

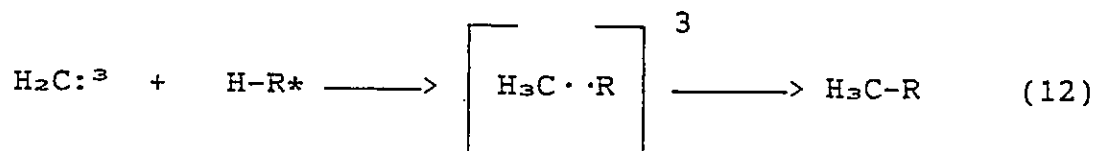
- a) Mecanismo Doering-Rrenzbach, vía un estado de transición por inserción directa de un carbeno, ecuación (10).



- b) Mecanismo Benson-Demore, el carbeno singulete abstrae un átomo de hidrógeno para formar un par radical singlete y luego recombina, ecuación (11).



c) Mecanismo triplete, por abstracción-recombinación, ecuación (12).



Una evidencia del mecanismo (a), es la inserción C-H del arilcarbeno, figura 11. La inserción ocurre predominantemente por enlace C-H exo, dando un producto rígido [46]. Un modelo molecular muestra que el carbeno sólo puede aproximarse al enlace C-H exo por el lado, no por el final.

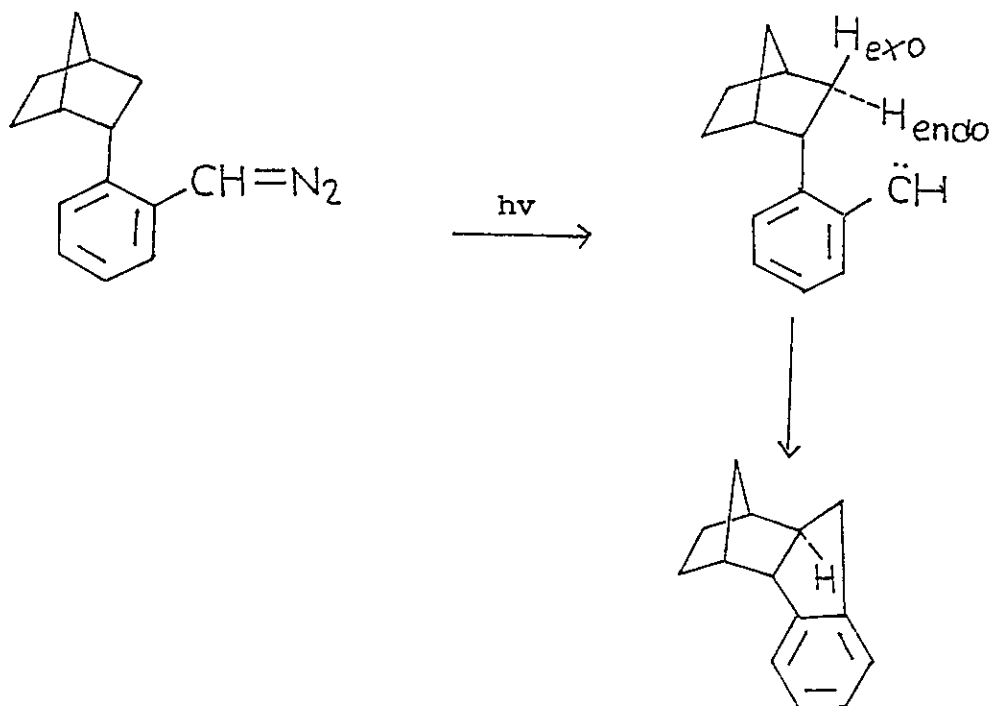


Figura 11: Mecanismo de inserción (a) de un carbeno por reacción singulete.

En el mecanismo (c), el difenilcarbeno triplete abstrae un átomo de hidrógeno del tolueno para formar el par radical triplete IV [47], que recombina a V, ó por difusión dimerizar a VI y VII, figura 12.

Los azocompuestos del tipo VIII se descomponen térmicamente en los pares radicales singletes IX y forman los mismos productos V, VI y VII.

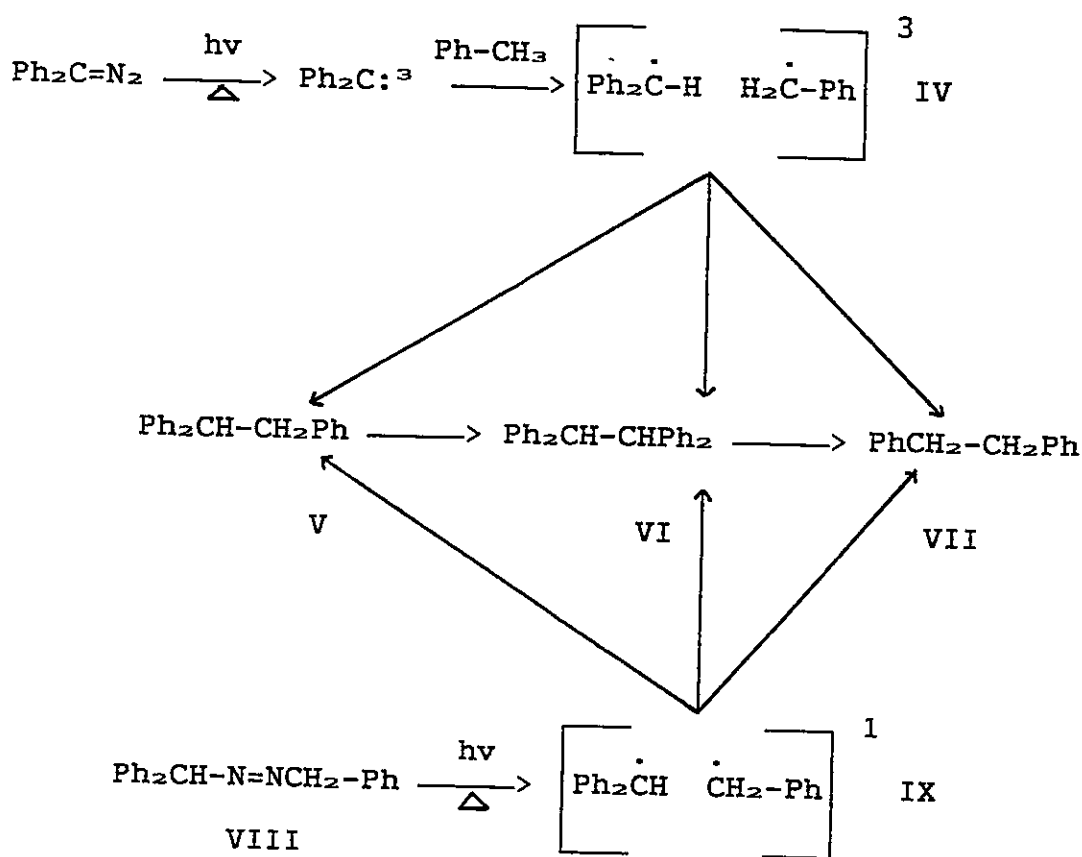


Figura 12: Mecanismo de inserción (c), de un carbeno por reacción triplete.

B) REACCION DE ADICION A ENLACE DOBLE

Skell y Woodworth [16-18b] demostraron que la adición de un carbeno singulete a una olefina ocurre en una sola etapa, con la formación simultánea de dos nuevos enlaces formando ciclopropanos. Por el contrario, un carbeno triplete no da ciclopropanos en una etapa, dado que este proceso está prohibido por espín. Se postula que el carbeno triplete se adiciona a la olefina en dos etapas. Primero se forma un intermediario diradical triplete, en el que ocurren rotaciones antes del cruce entre sistemas, dando lugar a la pérdida de la estereoquímica.

La regla de Skell y Woodward [16-18b] predice:

- Los carbenos singuletes se adicionan a olefinas estereoespecíficamente.
- Los carbenos tripletes se adicionan a olefinas con la pérdida de la estereoespecificidad.

Sin embargo, en algunos sistemas la velocidad de inversión del espín del radical 1,3 es mayor que la velocidad de rotación, de modo tal que el carbeno triplete puede aún adicionarse estereoespecíficamente. En forma similar, la regla de Skell y Woodworth prohíbe que un carbeno singulete se adicione en dos etapas.

La regla de Skell y Woodward ha sido confirmada experimentalmente. Por ejemplo, la figura 13 muestra que el fluorenilideno singlete generado por fotólisis del 9-diazofluoreno, se adiciona estereoespecíficamente. La dilución con hexafluorobenceno causa la degradación al estado basal triplete y la adición noestereoespecífica.

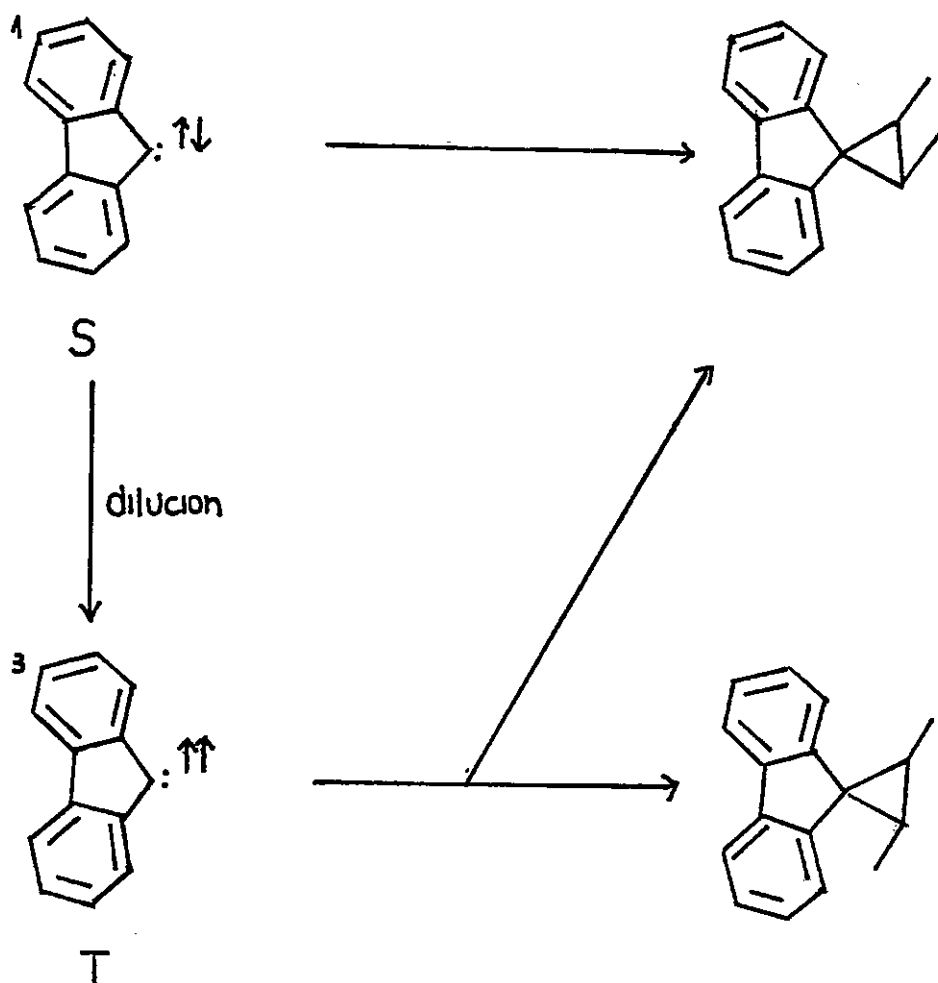
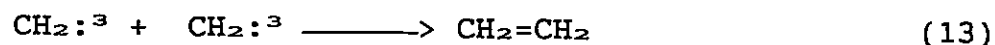


Figura 13: Reacción de adición de fluorenilideno singlete y triplete a un doble enlace [48].

C) REACCIONES DE DIMERIZACION

Los carbenos tripletes reaccionan en forma similar a los radicales, dimerizan rápida y exotérmicamente [49] dando un producto singulete permitido por espin, según la ecuación (13).



$$\begin{aligned} H_r^\circ & -176 \text{ kcal/mol} \\ k & (3,2 + 0,9) \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

La eficiencia del proceso de dimerización depende de la concentración del carbeno. En solución, los dímeros y/o azina [50-56], se forman por ataque de un carbeno a un diazocompuesto precursor, cuando la concentración es muy alta, figura 14.

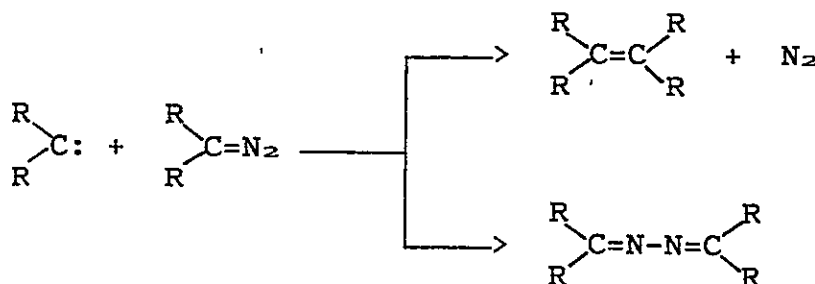


Figura 14: Reacción de formación de un dímero y/o azina en un diazocompuesto.

D) REORDENAMIENTOS

Las migraciones de hidrógeno ocurren frecuentemente en iones carbonios y carbenos simples, con una pequeña energía de activación. El reordenamiento 1,2 de hidrógeno en un carbeno singulete, es una reacción altamente exotérmica. En la reacción Bamford-Stevens [57], una acetona por migración de un hidrógeno α se convierte en alqueno, figura 15.

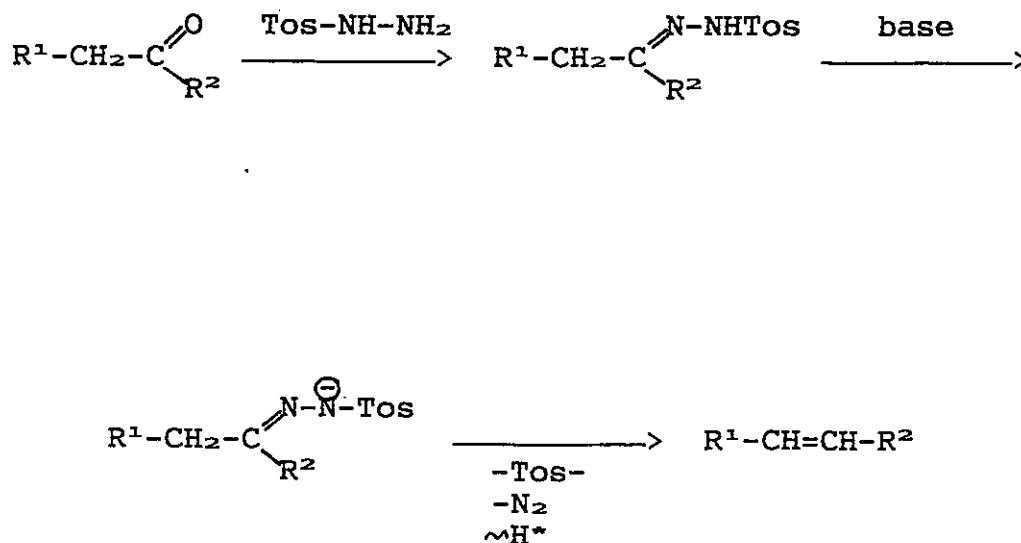


Figura 15: Reacción de reordenamiento Bamford-Stevens de una tosilhidrazona.

E) REACCIONES CON OXIGENO MOLECULAR

La fotólisis de difenildiazometano en presencia de oxígeno da lugar a la formación de benzofenona, que puede ser un producto mayoritario bajo ciertas condiciones. La aislación de peróxido cíclico a partir de la fotooxidación de difenildiazometano sugiere la existencia de un carbonil-óxido como intermediario [53,58-62], figura 16.

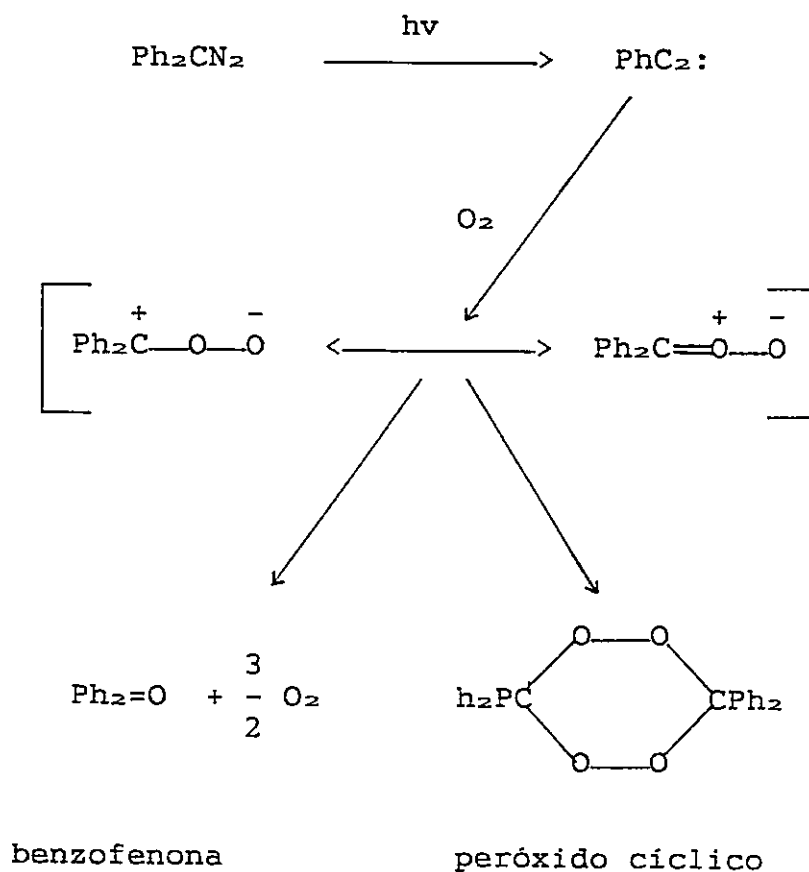


Figura 16: Mecanismo de reacción de un diazocompuesto con oxígeno.

F) REACCIONES CON COMPUESTOS HIDROXILICOS

Los primeros trabajos sobre las reacciones del metileno con 2-propanol fueron realizados por Meerwein y colaboradores, quienes aislaron el 2-propilmetileter, 2-butanol y tert-butanol [63]. Fotolizando mezclas de diazometano y tert-butanol, los productos mayoritarios fueron tert-butilmetileter y 2-metilbutan-2-ol [64]. A partir de las cantidades de productos formados, se determinó que el enlace RO-H en el tert-butanol es 10,9 veces más reactivo que el enlace C-H. En reacciones competitivas con mezclas equimolares de alcohol, el ataque del metileno al enlace RO-H dió las siguientes reactividades relativas: metanol 2,01; etanol 1,95; 2-propanol 1,37; t-butanol 1,00. El orden indicado corresponde a la disminución de la acidez de los alcoholes junto con el aumento del impedimento estérico, figura 17.

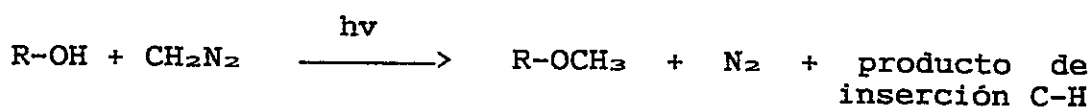


Figura 17: Reacción de inserción de metileno al enlace R-OH.

La fotólisis de difenildiazometano en MeOH favorece la formación de difenil-metil-eter en un rendimiento de un 70% [65]. Estudios del efecto isotópico de la etapa de formación del producto que da lugar a Ph₂CHOR, han indicado que el difenilcarbeno reacciona con el átomo de oxígeno del ROH, generando un ilido, que posteriormente da Ph₂CHOR, indicado en la figura 18.

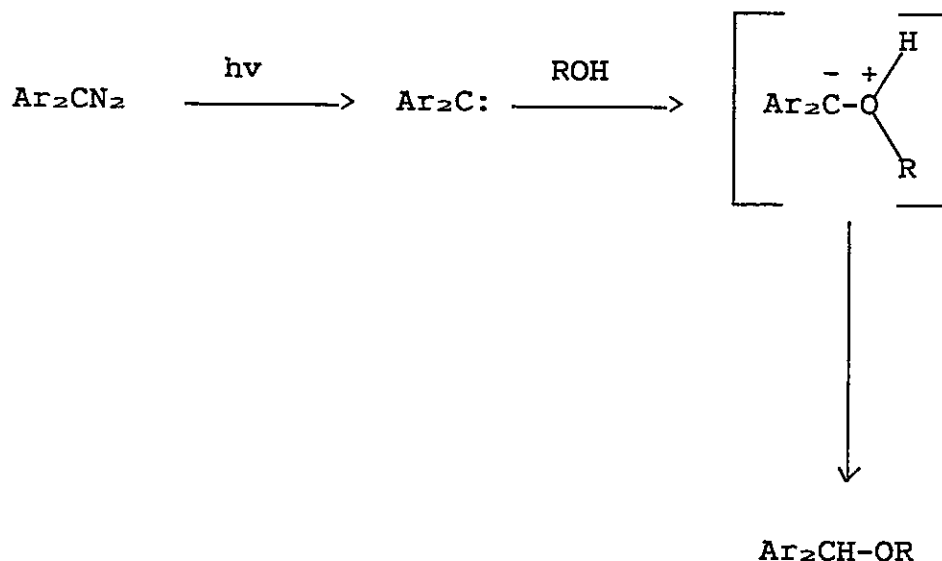


Figura 18: Mecanismo de inserción de un carbeno al enlace R-OH

Además, una serie de estudios relacionados con las reacciones de termólisis y fotólisis de diferentes diazocompuestos [18,50,53,64-72] en solventes del tipo hidróxilados, han detectado y confirmado la formación del producto de inserción al enlace RO-H.

2.2.3 APLICACIONES DE LOS CARBENOS

Debido a la naturaleza de las reacciones de inserción y adición que involucra la incorporación del carbeno a una especie molecular, se le ha dado utilidad como marcadores de sitios reactivos (alostéricos) de proteínas o enzimas [13]. El mecanismo consiste en sintetizar moléculas de arquitectura equivalente al sustrato que forma el complejo con la enzima, de forma tal que este sustrato con un grupo fotolábil precursor de carbenos, se encuentre en el entorno del sitio al momento de sufrir la irradiación. El carbeno formado se une fotoquímicamente utilizando alguno de los mecanismos descritos, con los grupos funcionales que forman la cavidad (sitio). Luego por el procedimiento habitual de fragmentación de la molécula es posible ubicar las partes que forman el sitio.

3.- MATERIALES Y METODOS

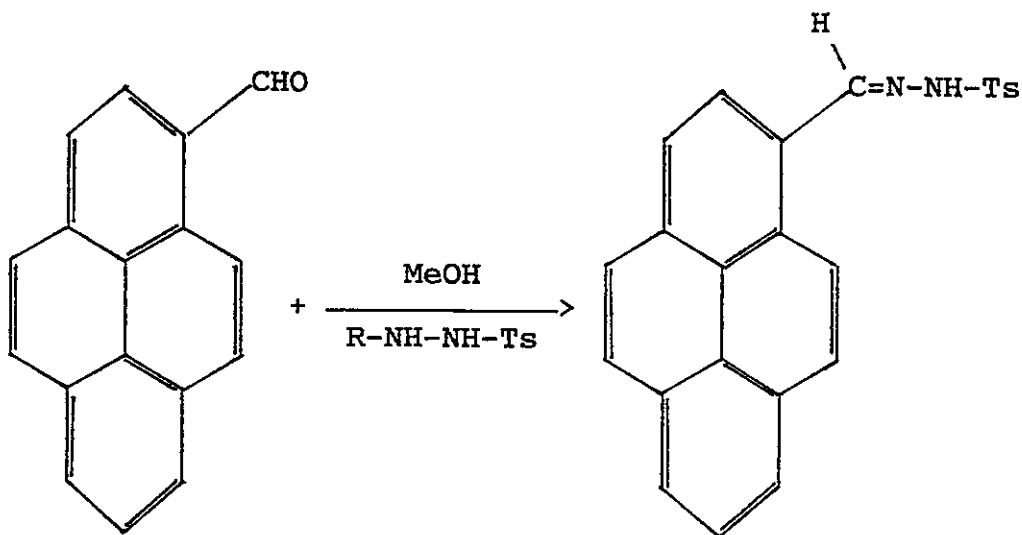
El estudio fotofísico y fotoquímico del 1-MDPy, comprende mediciones experimentales realizadas en equipos e instrumentos de los Laboratorios de Físico química y Bioinorgánica del Departamento de Química, perteneciente a la Universidad de Chile y Laboratorio de Físicoquímica del Departamento de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad de Santiago.

Así mismo, se contó con trabajos de apoyo complementarios a la investigación, realizados en los Laboratorios del Departamento de Química de la Escuela de Ciencias de la Universidad de Notre Dame (USA), relacionados con mediciones de tiempos de decaimiento de fluorescencia, absorción óptica del transiente, rendimiento cuántico de consumo a 340, 366 y 380 nm en diferentes solventes, rendimiento cuántico de formación de 1-PyCHO y análisis parcial de 1-MDPy por cromatografía HPLC.

3.1 SINTESIS ORGANICA DE 1-METILDIAZOPIRENO

El 1-metildiazopireno fue preparado a partir de la correspondiente tosilhidrazona seguida de la pirólisis con etilenglicol, procedimiento que se realiza en dos etapas de acuerdo a la síntesis modificada por Creary [73]. La síntesis del 1-metildiazopireno fue descrita por Senthilnathan y Platz [54], siendo originalmente informada como reacción Bamford-Stevens para aldehídos y cetonas [37,57,74-75].

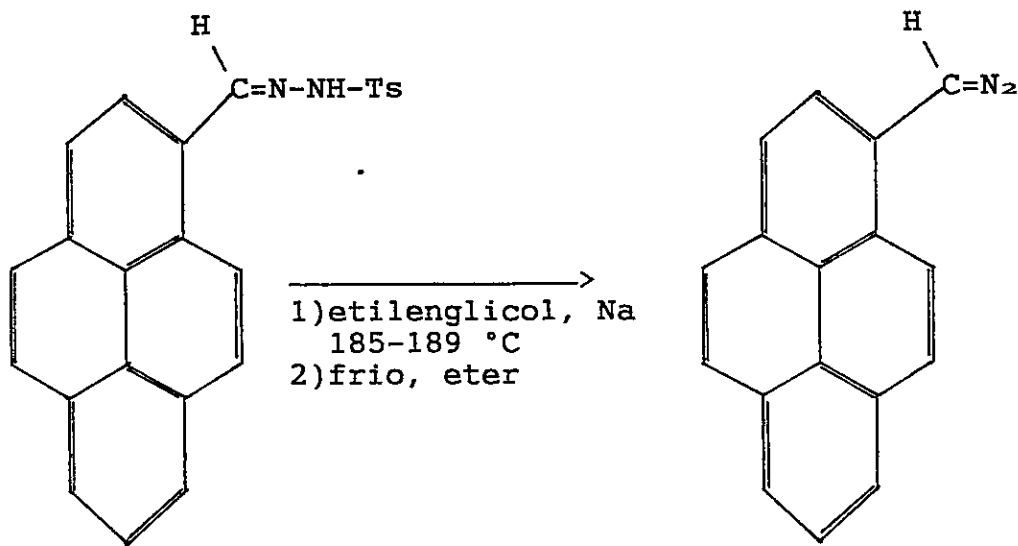
Etapas I: Tosilhidrazona



Se disuelve parcialmente 1,0 g de 1-PyCHO en 10 ml de metanol, y se añade una solución de 0,95 g de p-toluensulfhidracida ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CONHNH}_2$) en 10 ml de MeOH. Después de tres minutos comienza a cristalizar un sólido de color amarillo. Luego se adicionan 10 ml más de metanol y la mezcla con agitación es calentada en un calefactor durante 15 minutos. Después de filtrado el sólido es secado a temperatura ambiente por dos horas y luego almacenado. La síntesis rinde aproximadamente un 92% de tosilhidrazona, se descompone (color rojo) entre los 155-158°C antes de alcanzar el punto de fusión, $^1\text{H-RMN}$ (CCl_4 , TMS); 8,73(S,1H); 8,57 (D,1H); 8,21 (D,2H); 8,12 (C,4H); 8,02 (Q,4H); 7,35 (D,2H).

Debido a que el 1-MDPy se descompone rápidamente a temperatura ambiente, se procedió a separar el 1-PyCHO en exceso sin reaccionar y otros contaminantes, en la etapa de formación de la tosilhidrazona, utilizando una columna flash de 15 cm de largo con un diámetro de 7 cm. Inicialmente se agregaron grandes volúmenes de éter de petróleo seco, aumentando progresivamente la polaridad hasta 100% de acetato de etilo seco. El 1-PyCHO fue recogido en las primeras fracciones, siendo identificado por comparación con un patrón de PyCHO por medio de una cromatografía de capa fina. El mismo cromatograma indicó que la tosilhidrazona se encuentra pura.

Etapa II: 1-Metildiazopireno



En 25 ml de etilenglicol se disuelven 0,1 g de Na y se añaden 1,0 g de tosilhidrazona. La solución homogénea se calentada entre 80-85 °C durante tres minutos y posteriormente es enfriada. Se extrae la muestra roja con eter etílico, proceso que se repite tres veces. El extracto de eter (color rojo), lavado con agua y solución saturada de NaCl, es secado con sulfato de magnesio durante 2 hrs. El solvente es removido usando un rotavapor a unos 20° C, sin exposición a la luz. El 1-MDPy seco es almacenado en un frasco ambar a baja temperatura. El rendimiento aproximado es de 0,35 g con un 35%, la banda IR de un diazocompuesto, en general,

se localiza entre $2000-2100\text{ cm}^{-1}$ [54,71]. El producto presenta las mismas características que aquel obtenido por Creary [73] y Senthilnathan y Platz [54], quienes describen en gran detalle una serie de diazocompuestos.

3.2 ESPECTROS DE ABSORCION, EMISION Y EXCITACION DE 1-MDPy

Los espectros de absorción, fluorescencia (longitud de excitación 340 nm) y excitación (longitud de emisión 380 nm), se registraron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 y en un Espectrofluorímetro Perkin Elmer MPF-2A, respectivamente. Se prepararon soluciones desgasadas de concentraciones del orden de $5 \times 10^{-5}\text{ M}$ para evitar la reabsorción y/o autoapagamiento [76] .

3.3 RENDIMIENTO CUANTICO DE FLUORESCENCIA DE 1-MDPy

El rendimiento cuántico de fluorescencia de 1-MDPy se determinó a partir del rendimiento cuántico de fluorescencia de Py medido en THF [77]. A partir de una solución de DPY 10 mg/5ml en THF se preparó una nueva solución con 3 μ L/5ml en THF que mostró una absorbancia de 0,058. La solución de pireno en THF fue preparada al

igualar su absorbancia con la obtenida para el 1-MDPy. El rendimiento cuántico de fluorescencia se determinó calculando el área bajo el espectro de fluorescencia. Las áreas son proporcionales a la intensidad total de fluorescencia de ambas soluciones, de acuerdo a la ecuación (14) [78-79].

$$\phi_{f1-MDPY} = \frac{(I_f)_{1-MDPY} \times \phi_{fPY}}{(I_f)_{PY}} \quad (14)$$

Donde $\phi_{f1-MDPY}$ = rendimiento cuántico de fluorescencia de 1-MDPy y de Py 0,55 [77].
 ϕ_{fPY}

$(I_f)_{1-MDPY}$ = Intensidad de fluorescencia, área determinada a partir del espectro de fluorescencia de 1-MDPy y Py.
 $(I_f)_{PY}$

3.4 FOTOLISIS DE 1-MDPY

La fotólisis en estado estacionario se realizó a temperatura ambiente en un equipo de fotólisis, en tubos de vidrio Pyrex de 5cc. Las soluciones fueron desgasadas con nitrógeno seco. La lámpara de Mercurio fue provista de un filtro que aísla una línea espectral a 366 nm.

3.5 ANALISIS DE PUREZA DE 1-MDPY

Para demostrar que el 1-MDPy es similar al obtenido por Creary, se realizó un análisis de cromatografía:

- Se uso un equipo de cromatografía líquida de alta presión (HPLC-Waters) con una columna Novapack y provisto de detectores de fluorescencia y arreglo de diodos conectados en serie. La longitud de onda de absorción y excitación fue seleccionada a 360 nm. La emisión fue seguida a 375, 395 y 420 nm. Ambas señales coinciden con las obtenidas por Creary para el 1-MDPy [73].

- En forma alternativa se utilizó un cromatógrafo de gases (Hewlet-Packard 5830-A CG), equipado con una columna capilar RTX-5 (Restek Corporation), usando la reacción térmica de adición [80] entre 1-MDPy y el doble enlace de dietilfumarato (DEF).

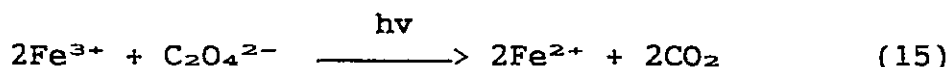
3.6 SINTESIS DE AZINA

La síntesis de azina se realizó a partir de dos moles de PyCHO con un mol de hidrazina en 30 ml de MeOH acidificado [81]. El compuesto sintetizado fue comparado con los espectros de UV, emisión y $^1\text{H-NMR}$ originales de

una azina proveniente del 1-MDPy, logrando identificar este compuesto. El rendimiento fue de 85%, p.f. 200 °C, ¹H-NMR (CCl₄, TMS) 8,55 (C, 2H); 8,46 (S, 1H); 8,32 (M, 7H).

3.7 RENDIMIENTO CUANTICO DE DESCOMPOSICION DE 1-MDPy

El rendimiento cuántico de descomposición obtenido al irradiar a 366 nm, fue determinado por el descenso de la señal de absorción en la banda 386 nm, usando un actinómetro. El método consiste en determinar la intensidad de luz a través de un sistema químico (actinómetro), que tiene un rendimiento cuántico conocido. El actinómetro utilizado para estos fines ferrioxalato de potasio K₃Fe(C₂O₄)₃ [79,82], es sensible en un amplio rango de longitudes de onda (253,7-577nm). La irradiación de K₃Fe(C₂O₄)₃ en solución ácida produce la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ y simultáneamente la oxidación del ión C₂O₄²⁻ a CO₂. El procedimiento general procede a través de Fe²⁺ producido por irradiación y estimado espectroscópicamente por la formación del complejo coloreado con 1,10-fenantrolina, que absorbe a 510 nm. La reacción global de este proceso esta dada en la ecuación (15)



La Tabla II indica el ϕ Fe^{2+} medido a diferentes longitudes de onda [82].

Tabla II: Rendimiento cuántico de Fe^{3+} en $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ a diferentes longitudes de onda [82].

(nm)	M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	rendimiento cuántico ϕ Fe^{2+}
577	0,15	0,013
480	0,15	0,94
366*	0,006	1,21
334	0,006	1,23
253	0,006	1,25

* longitud de irradiación

Se utilizaron soluciones de 1-MDPy (10mg/5cc), $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 0,006 M, 1,10-Fenantrolina al 2% y Buffer $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$. Se utilizó un set de cuatro celdas espectroscópicamente idénticas, figura 19.

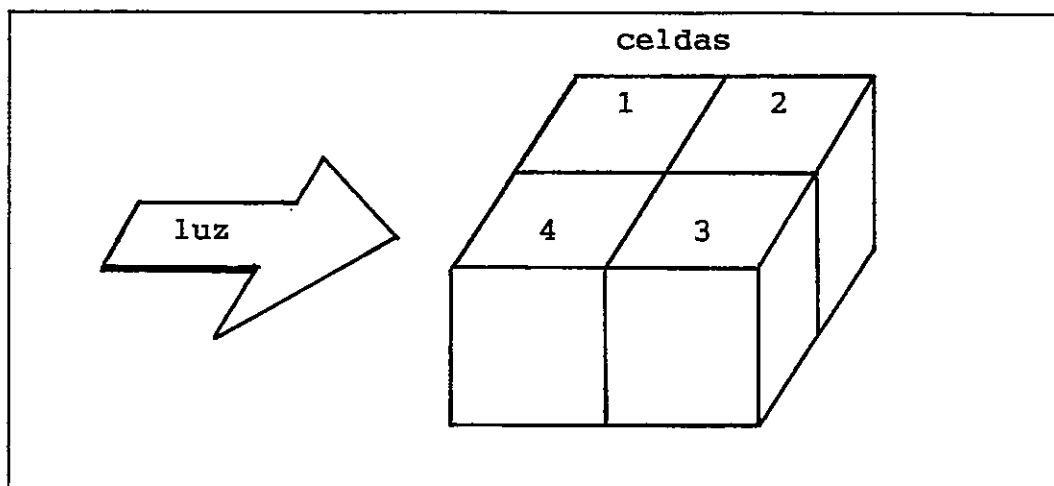


Figura 19: Sistema de celdas utilizadas en la evaluación del rendimiento cuántico de consumo de 1-MDPy.

Procedimiento:

- 1) las celdas 1,2 y 3 contienen 3 ml de actinómetro (V_2)
- 2) la celda 4 contiene 3 ml 1-MDPy
- 3) las celdas fueron irradiadas durante 5 minutos
- 4) despues de irradiar, se toma 1 ml de las celdas 1,2 y 3 (V_1), se llevan a matraces de 10 ml. Se agrega 2 ml de solución de fenantrolina, 0,5 ml de Buffer y se diluye a 10 ml (V_3)
- 5) finalmente, se miden las absorbancias de las celdas 1,2 y 3 a $\lambda=510$ nm y la celda 4 a $\lambda=386$ nm

La intensidad de luz absorbida y transmitida fue calculada a partir de la ecuación (16).

$$I(\text{Einstein/min}) = \frac{A * V_2 * V_3}{\epsilon * \phi * t * V_1} \quad (16)$$

I = Intensidad de luz

A = Absorción del actinómetro irradiado

V_1 = Volumen de actinómetro retirado (1ml)

V_2 = Volumen de actinómetro irradiado (3ml)

V_3 = Volumen final (10ml)

ϵ = Valor experimental del complejo Fe^{+2} -Fenantrolina, igual a $1,11 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

ϕ = Rendimiento cuántico de producción de Fe^{+2} a 366 nm igual a 1,22

t = Tiempo de irradiación en minutos.

3.8 REACCION DE FOTOLISIS DE 1-MDPY EN MEOH

La reacción de fotólisis de aproximadamente 100 mg 1-MDPy en 400 ml de metanol a 366 nm, se realizó bajo atmósfera de N₂ durante 8 horas. Para asegurar que el oxígeno y la humedad no interfiera en la reacción, el solvente utilizado de grado P.A. 99%, fue secado con Mg en una destilación simple y desgazado posteriormente. El gas nitrógeno se hizo pasar por una trampa de H₂SO₄ y CaCO₃, obteniendo N₂ seco.

Debido a la insolubilidad de 1-MDPy, se procedió a disolver en 400 ml de MeOH, 25 mg del compuesto cada vez hasta completar aproximadamente 100 mg. La reacción de fotólisis fue completada, siguiendo la desaparición de las bandas más intensas, localizadas entre los 368 y 387 nm y el crecimiento de la banda a 337 nm. La solución inicial de 1-metildiazopireno en metanol, de color rojo, después de su fotólisis cambia a amarillo. La solución amarilla fue concentrada utilizando un rotavapor a temperatura ambiente. El cromatograma inicial indica la presencia de 1-MDPy y azina. Luego de fotólizar, el cromatograma indica tres productos identificados como azina, PyCHO y el producto de inserción esperado (PyCH₂OMe). La separación de azina de los restantes productos, se realizó tras repetidas cristalizaciones fraccionadas.

4.0 RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 ESTUDIO FOTOFISICO

El estudio fotofísico en una primera etapa de trabajo, consistió en determinar el grado de pureza de 1-metildiazopireno, con el objeto de establecer que la absorción y la fluorescencia sean exclusivas del diazocompuesto. Una vez establecida su pureza, se procedió a medir los rendimientos cuánticos y los tiempos de decaimiento de fluorescencia, así como también la detección y la evaluación del rendimiento cuántico del transiente.

El análisis cromatográfico inicial de la síntesis de 1-MDPy realizado en un HPLC instalado con detectores de fluorescencia y arreglo de diodos presentó dos señales importantes. La primera señal, correspondió a un producto mayoritario presente aproximadamente en un 80 %, apareciendo en ambos detectores con igual tiempo de retención. Además el arreglo de diodo dió un espectro de absorción similar al producto de 1-MDPy obtenido por Creary [73], figura 20. El porcentaje restante fue atribuido en su mayoría a la segunda señal como producto contaminante cuyo espectro de absorción se observa en la figura 20.

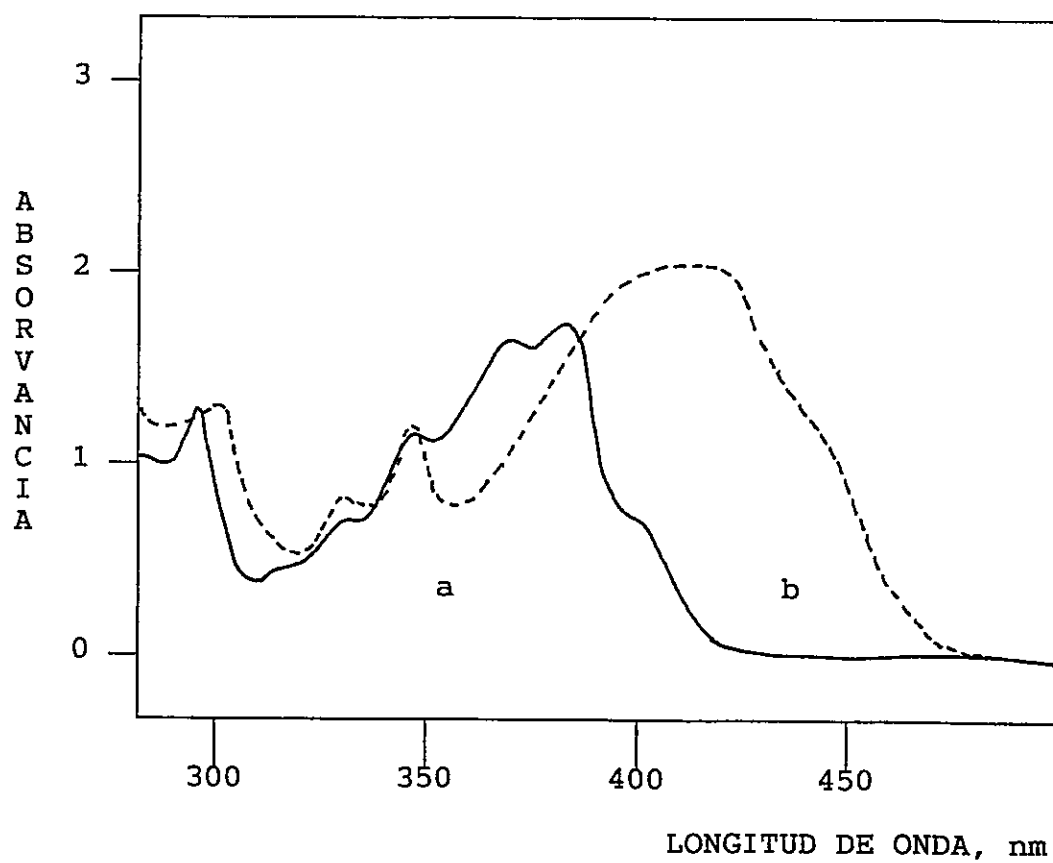


Figura 20: Espectro de absorción desde HPLC.
a) 1-MDPy ($\approx 80\%$) y b) contaminante ($\approx 20\%$)

Por otra parte, el espectro de absorción de una muestra impura de 1-MDPy, figura 21 presentó la misma forma que el espectro de absorción de 1-MDPy libre de contaminante de la figura 20. A la vez, el espectro de fluorescencia de la figura 22, indicó la presencia de un contaminante. Es este caso, si se tratará del mismo contaminante observado en las figuras 20 y 22, su existencia no debería perturbar los espectros de absorción y emisión del 1-MDPy. La absorción del contaminante como se observa en la figura 21, es despreciable con un λ máx a 418 nm. Su fluorescencia se localiza entre los 450 y 550 nm, al rojo del espectro respecto del 1-MDPy, figura 22.

La aislación directa del contaminante en el 1-MDPy resultó bastante compleja debido a la labilidad que presentaba el diazocompuesto, y no fue realizada en Estados Unidos. En Chile, el espectro de $^1\text{H-NMR}$ de una muestra obtenida por fotólisis del 1-metildiazopireno en metanol y atmósfera de nitrógeno, que presentaba una fluorescencia similar a la observada al rojo en el espectro de emisión del 1-metildiazopireno de la figura 22, condujo a su identificación estructural como azina: Py-CH=N-N=CH-Py . Para corroborar la estructura derivada del análisis de $^1\text{H-NMR}$, se procedió con la síntesis de azina con 2 moles de PyCHO y un mol de hidracina [81], descrita en materiales y métodos.

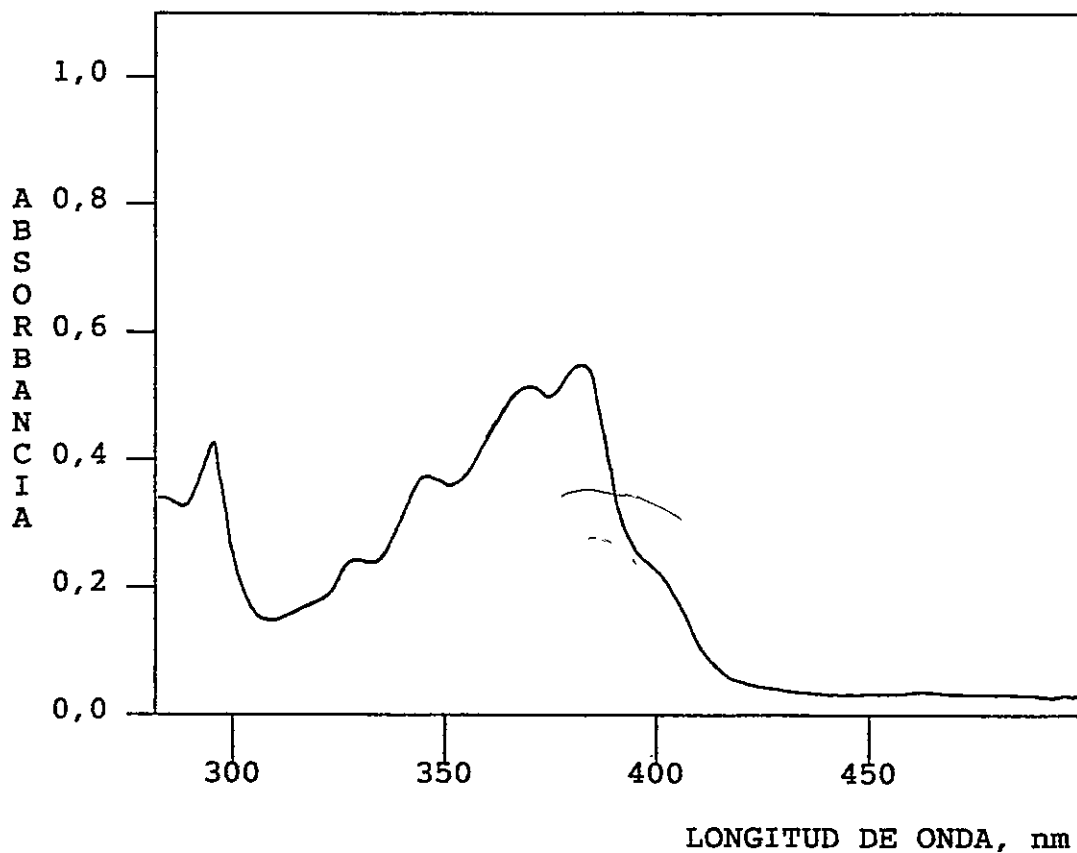


Figura 21: Espectro de absorción contaminado de 1-MDPy en MeOH bajo atmósfera de nitrógeno.

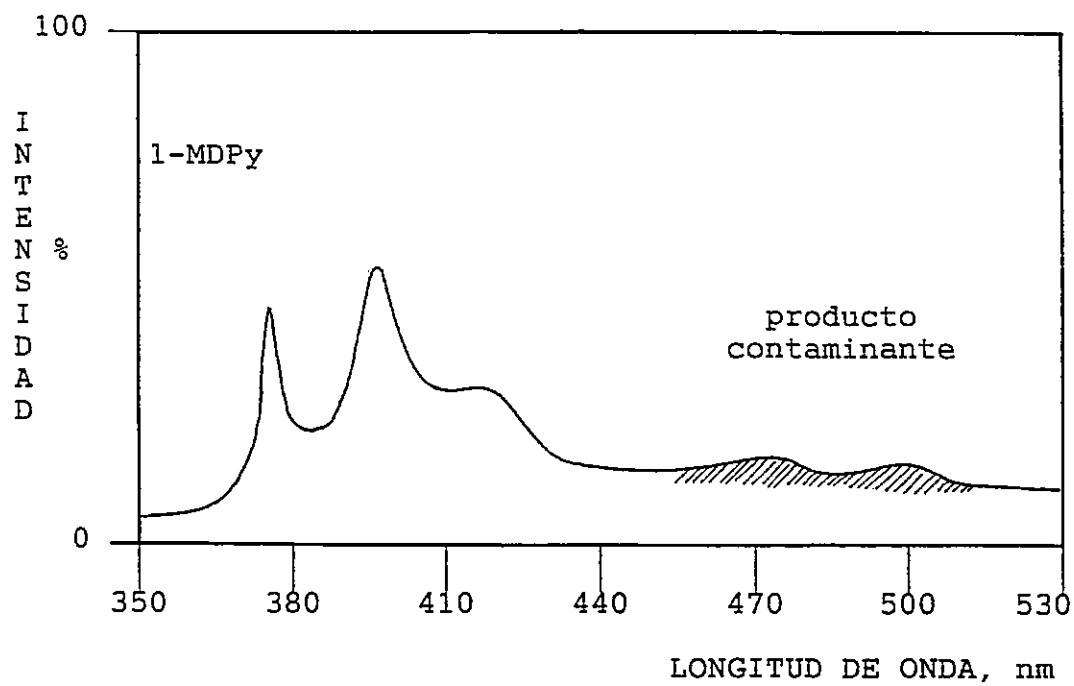


Figura 22: Espectro de fluorescencia contaminado de 1-MDPy en MeOH bajo atmósfera de nitrógeno.

El espectro de absorción de azina sintetizada, figura 23, coincidió con el espectro del compuesto contaminante que apareció en el análisis cromatográfico inicial, mostrado en la figura 20. Este espectro de absorción muestra una banda ancha localizada entre 350 nm y 450 nm, con un máximo a 418 nm aproximadamente, y dos bandas menos intensas similares en estructura al pireno localizadas a longitudes de onda menores. Debido a la estructura de la molécula, la alta conjugación da lugar a que la absorción se localice a longitudes de onda mayores del espectro, respecto del diazocompuesto.

El espectro de emisión de azina, figura 24, no es estructurado presentando dos bandas anchas solapadas, localizadas entre los 450 y 550 nm con un máximo alrededor de los 470 nm.

El espectro de excitación de azina fue registrado utilizando la longitud de onda del máximo de emisión, figura 25. Este espectro es similar al obtenido en el espectro de absorción de la figura 23.

La azina se presenta en forma de cristales de color rojo, en solución a temperatura ambiente y luz visible es estable manifestando una intensa fluorescencia de color verde.

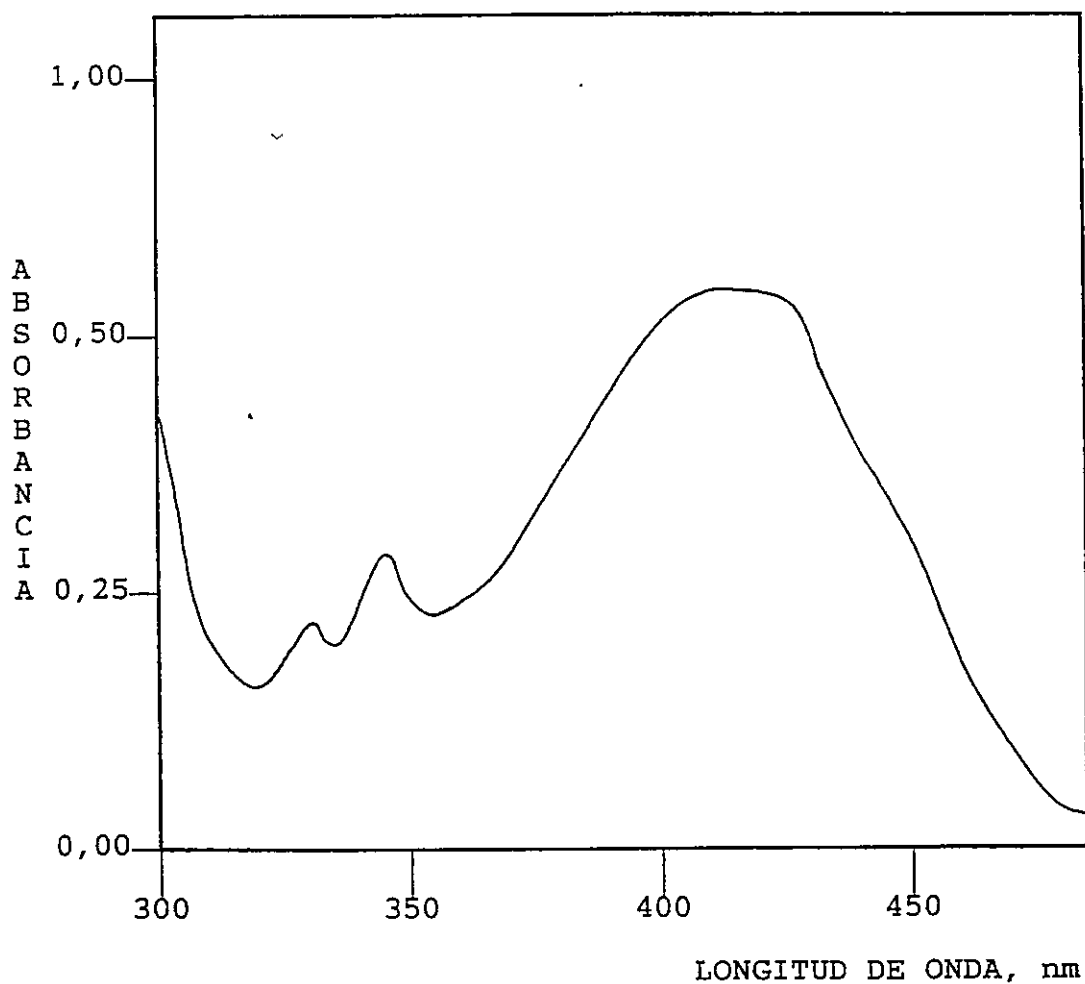


Figura 23: Espectro de absorción de azina en THF bajo atmósfera de nitrógeno.

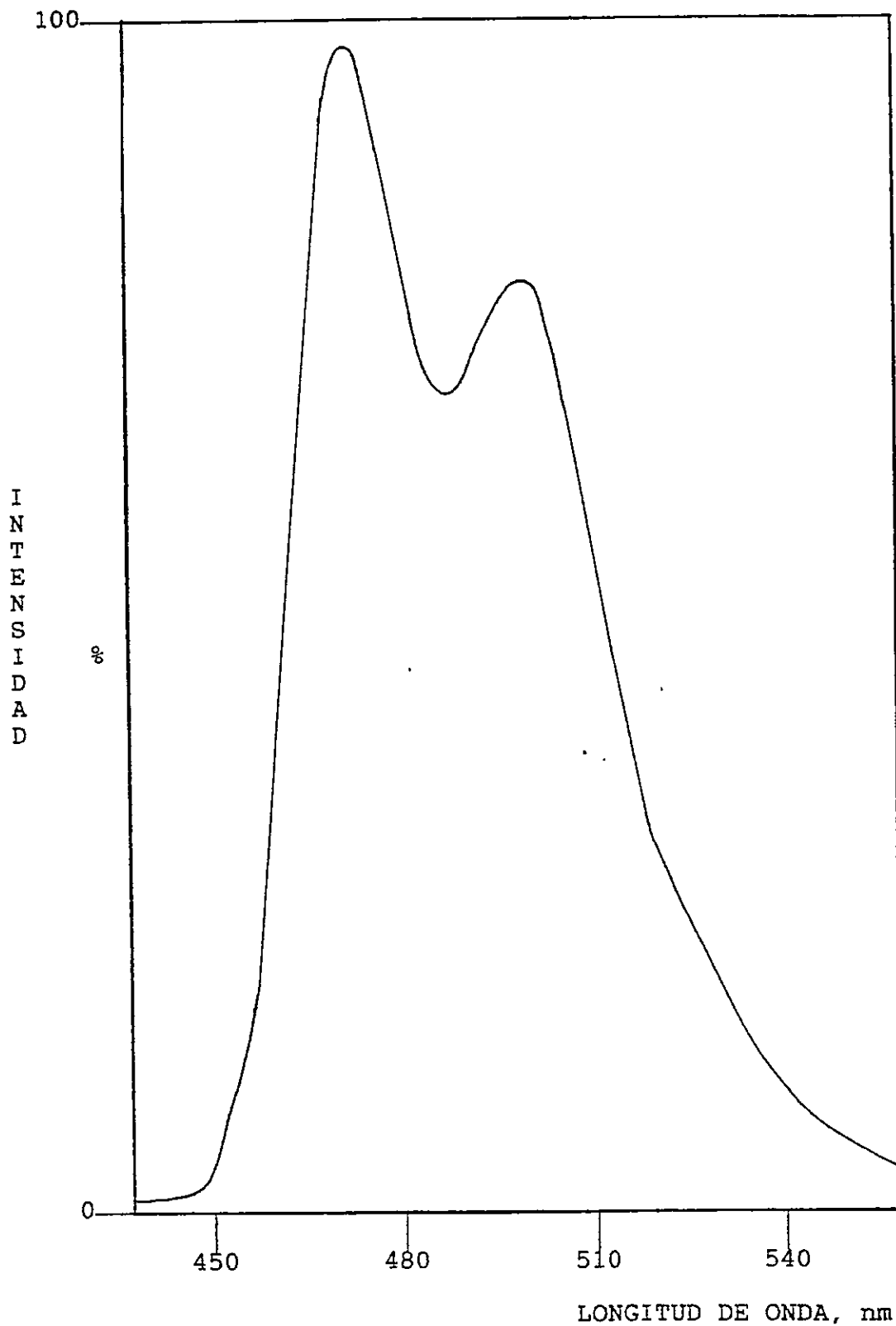


Figura 24: Espectro de emisión de azina en THF bajo atmósfera de nitrógeno.

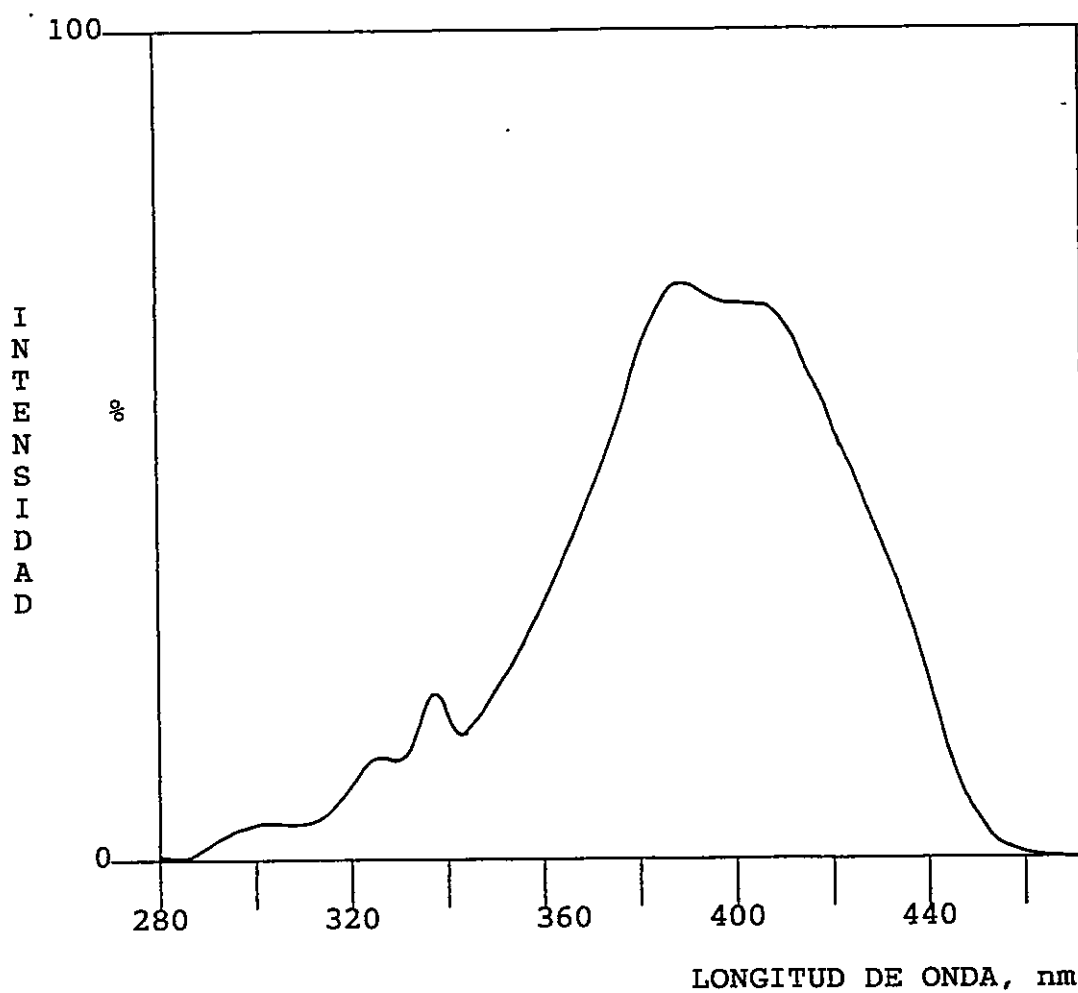


Figura 25: Espectro de excitación de azina en THF bajo atmósfera de nitrógeno.

Se han planteado dos mecanismos de reacción para la formación de azina indicados en la figura 26:

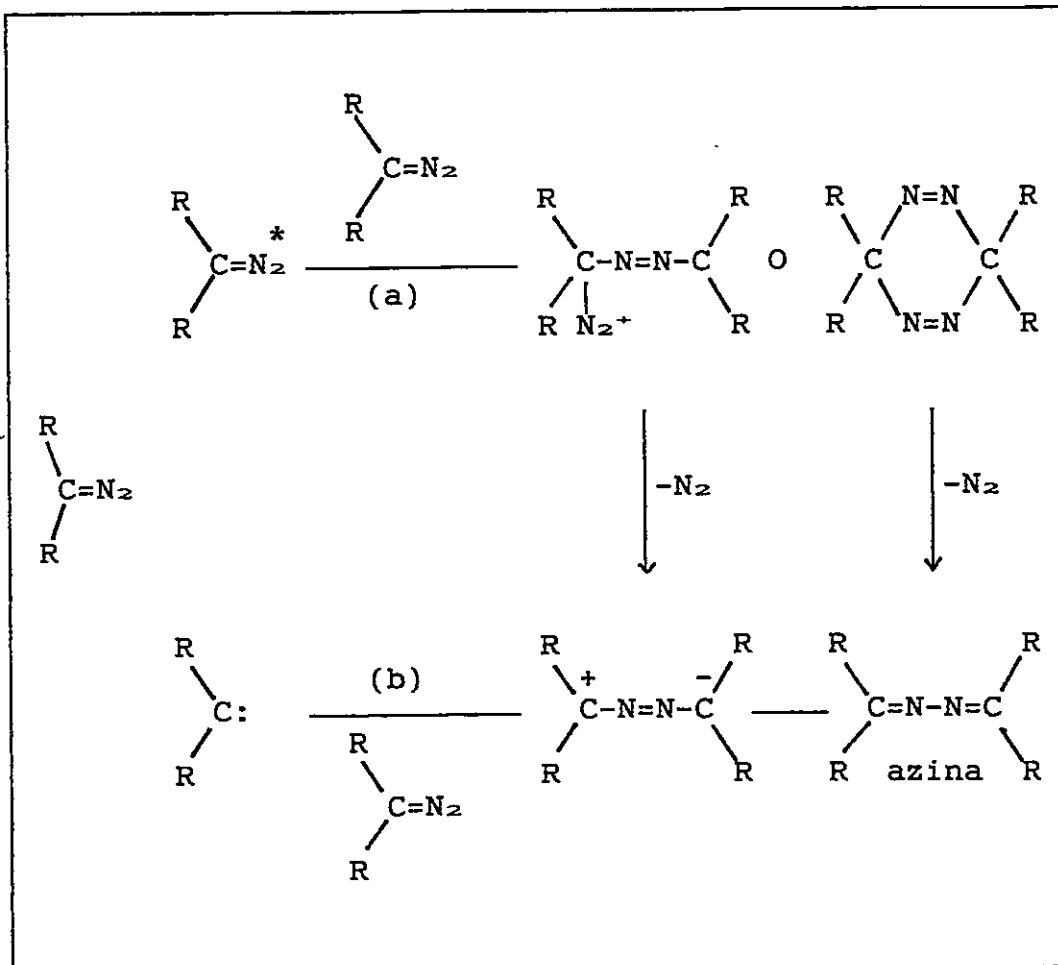


Figura 26: Mecanismo de formación de azina.

- a) Una reacción bimolecular entre el estado excitado y el estado fundamental de un diazocompuesto [37].
- b) El ataque de un carbeno a un diazocompuesto [37]

La azina formada por fotólisis tiene una alta probabilidad que ocurra vía el mecanismo (a), en el cual el estado excitado ataca a un estado basal del diazocompuesto. El mecanismo (b) es menos probable, debido a los bajos rendimientos cuánticos obtenidos para la descomposición de 1-metildiazopireno, presentados en detalle en el estudio fotoquímico. En el caso de la azina formada durante la síntesis de 1-metildiazopireno se propuso el mecanismo (b). Estudios cinéticos de la descomposición térmica del difenildiazometano [37] avalan el mecanismo propuesto. Haciendo una revisión de la síntesis del 1-metildiazopireno, la azina se formaría en la segunda etapa, debido a trazas de diazocompuesto que deja la primera extracción con éter seguida del calentamiento de la tosilhidrazona a 85°C, que da lugar a más 1-MDPy.

Por otra parte, la irradiación de una solución de 1-MDPy en MeOH y en atmósfera de nitrógeno, figura 27, demostró que las bandas de fluorescencia localizadas entre los 450 y 550 nm asociadas a la azina presente como impureza, permanecen luego de sucesivas fotólisis que llevan a un alto consumo de 1-metildiazopireno. Se estableció que la azina es fotoestable en estas condiciones. Este resultado permitió realizar el estudio de la fotodescomposición del 1-MDPy aún en presencia de la azina como impureza.

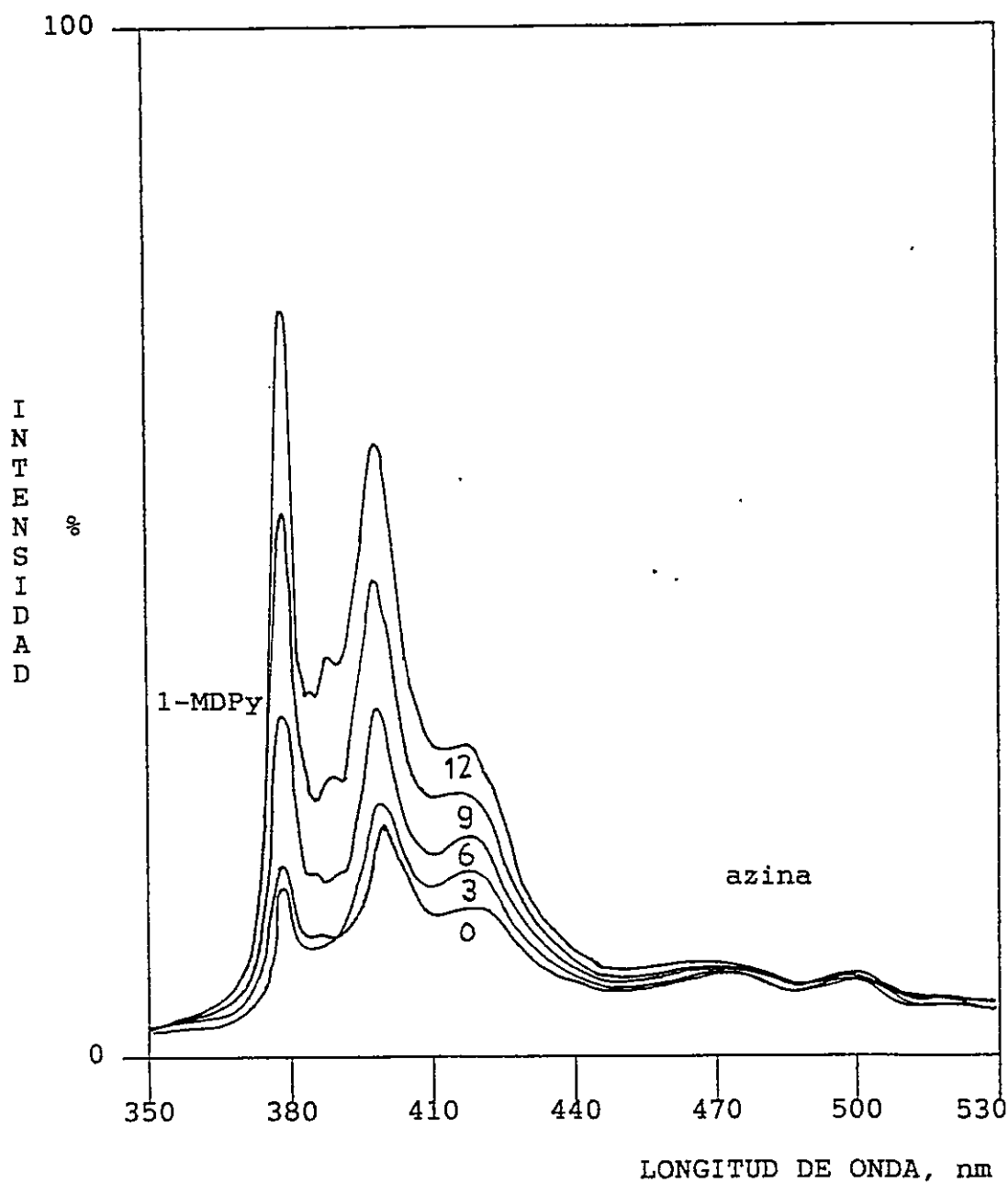


Figura 27: Espectro de emisión contaminado del 1-MDPy en MeOH obtenido a $\lambda_{exc}=366$ nm bajo atmósfera de nitrógeno a diferentes tiempos de fotólisis.

Además, en los ensayos de fotólisis total de diferentes concentraciones de diazocompuesto en MeOH, bajo N₂, se obtuvieron los siguientes resultados:

- A bajas concentraciones de diazocompuesto, (menores a 0,25g/l), no se aprecian aumentos en la intensidad de fluorescencia de la azina en el espectro de emisión del 1-metildiazopireno contaminado, y por lo tanto no se forma o no se detecta, figura 27.
- En concentraciones altas de diazocompuesto (mayores a 0,25g/l), se observa la aparición de un precipitado, que corresponde a la azina en exceso, formada bajo estas condiciones de concentración [37,51,53,55-56].

Con estas observaciones, la fotólisis del 1-MDPy en MeOH para obtener el producto de inserción, se realizó utilizando concentraciones de diazocompuesto menores ó iguales a 0,25g/l, para disminuir la probabilidad de formación de azina.

Por último, por análisis con HPLC no fue posible evaluar cuantitativamente la concentración de azina al no disponer de este estandar. Posteriormente, con la síntesis de la azina y el desarrollo de un método alternativo, se determinó su concentración efectiva y por ende, el grado de pureza del 1-MDPy. El método se

valió de la emisión aislada que presenta la azina entre los 450 y 550 nm, construyendo una curva de calibración de intensidad de fluorescencia a bajas concentraciones de azina (absorbancias $\leq 0,2$) para evitar la reabsorción y/o autoapagamiento [76]. Utilizando esta curva de calibración, la determinación de azina se hizo a partir de una solución diluida de 1-MDPy ($6,26 \times 10^{-3}$ mol/l), a una longitud de onda de excitación de 410 nm. La concentración de azina calculada, de acuerdo a la figura 28, es de un $\approx 12\%$. Este valor coincide con el $\approx 80\%$ de pureza obtenido a partir de las áreas relativas de los cromatogramas de HPLC.

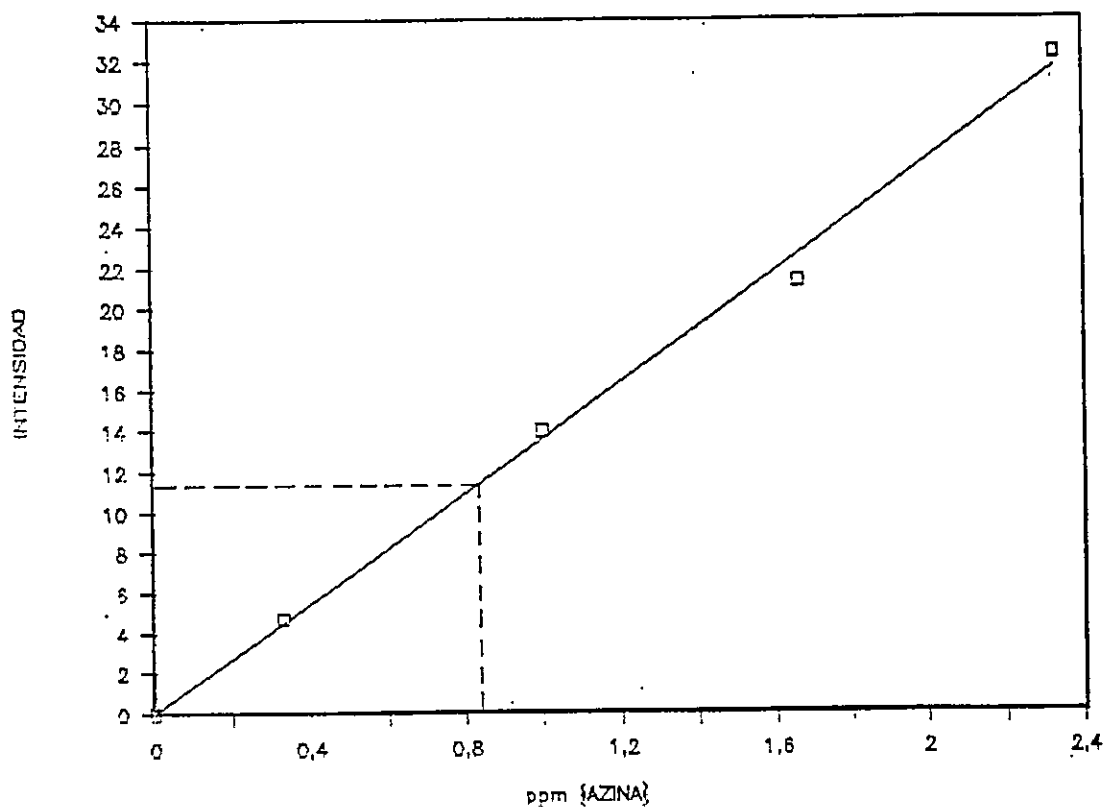


Figura 28: Curva de calibración de azina en THF bajo atmósfera de nitrógeno.

En resumen, los resultados indicaron que el 1-MDPy se encuentra mezclado con azina, la cual se forma durante la síntesis térmica del diazocompuesto. Sin embargo, la azina presente en un 12% no es suficiente para perturbar la absorción y emisión del 1-MDPy. De esta forma y para un correcto análisis espectral, la absorción y emisión fueron corregidos, restando la pequeña contribución de azina en la absorción y emisión que aparece localizada al rojo respecto del diazocompuesto. Se intentó la purificación del 1-MDPy por otros métodos alternativos, sin resultados favorables, debido a la gran reactividad que presentan la mayoría de los diazocompuestos. La pureza del 1-MDPy es sobre el 80%.

Con este procedimiento, la figura 29, muestra el espectro de absorción corregido (restado) respecto a la absorción del contaminante, en una serie de solventes y utilizando diferentes concentraciones de 1-MDPy, para lograr una mejor observación y comparación de las bandas. El espectro es similar en todos los solventes, siendo más estructurado en ciclohexano que en MeOH. Este espectro se caracteriza por presentar principalmente dos bandas anchas, alrededor de 368 y 387 nm. Las otras bandas características, comparables en estructura y ubicación a las bandas de pireno, son menos intensas y se localizan a 330 y 345 nm aproximadamente.

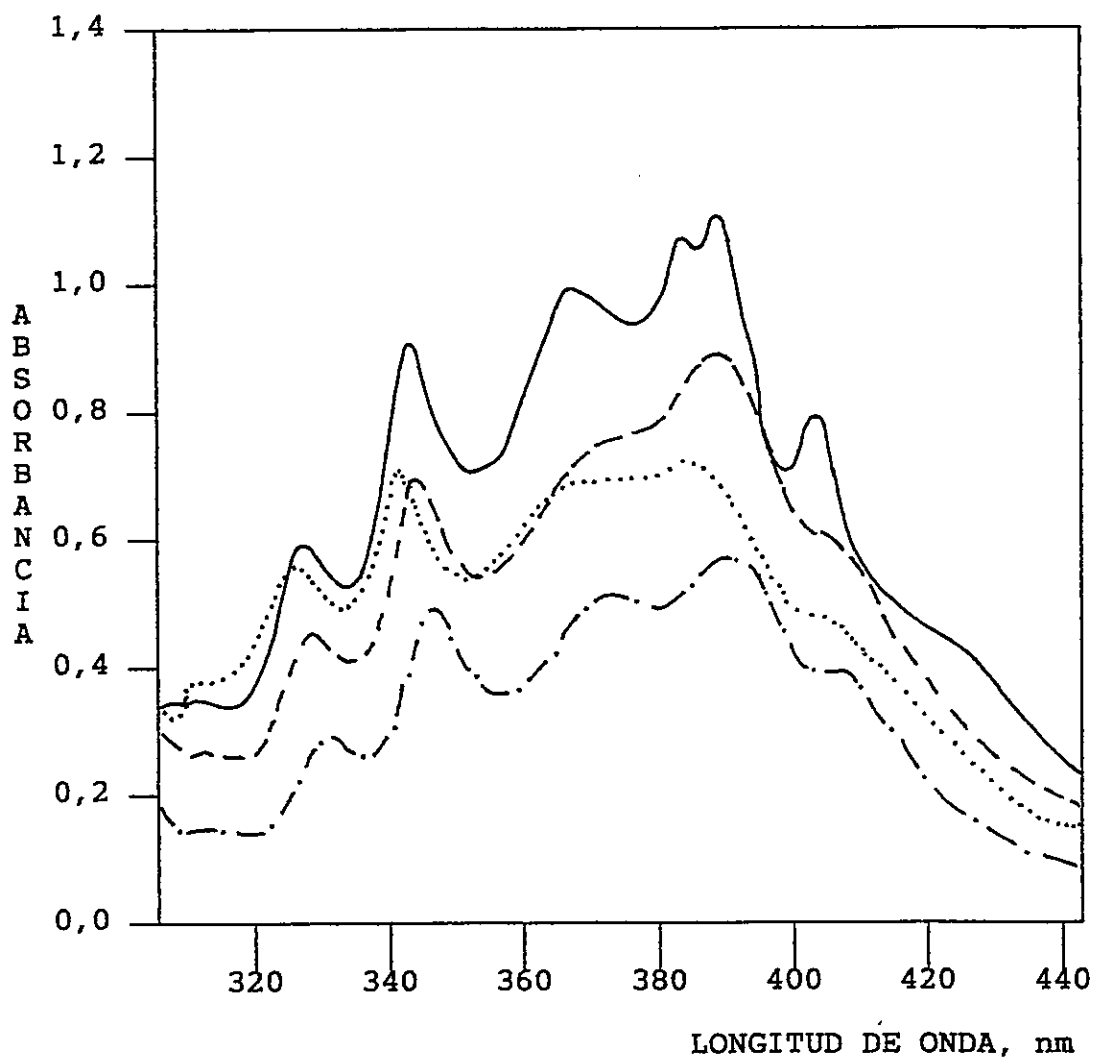


Figura 29: Espectros de absorción corregido de 1-MDPy en diferentes concentraciones para una mejor apreciación y comparación de las bandas, bajo atmósfera de nitrógeno: metanol (...), ciclohexano (—), benceno (-.-) y THF (---).

El coeficiente de extinción ϵ , a longitudes de onda mayores, entre los 368 y 387 nm, presenta valores relativamente altos, del orden de 20.000 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$.

El espectro de absorción de 1-metildiazopireno presenta bandas anchas al igual que los compuestos informados de pireno sustituidos con grupos carbonilos en la posición α (1-pirenaldehído) y 1-aminopireno [83-89], pero la forma y la intensidad de algunas bandas son diferentes, según figura 30.

Se sabe que aquellas moléculas que contienen heteroátomos, como nitrógeno u oxígeno tienen al menos un estado excitado adicional en comparación con sus similares hidrocarburos. Estudios realizados [89] de los compuestos anteriormente mencionados han establecido que los dos cromóforos que presentan estas moléculas, son de similar energía, y dan lugar a dos estados excitados singuletes $(n, \pi^*)^1$ y $(\pi, \pi^*)^1$.

Debido a la estructura que presentan estas moléculas, especialmente los aldehídos aromáticos, la absorción $n-\pi^*$ de ubicación característica al rojo respecto a la banda $\pi-\pi^*$, no se observa. Foster y colaboradores [90] dejaron fuera la posibilidad que la banda $n-\pi^*$ exista en la región de longitudes de onda mayores debido a que el coeficiente de extinción ϵ es

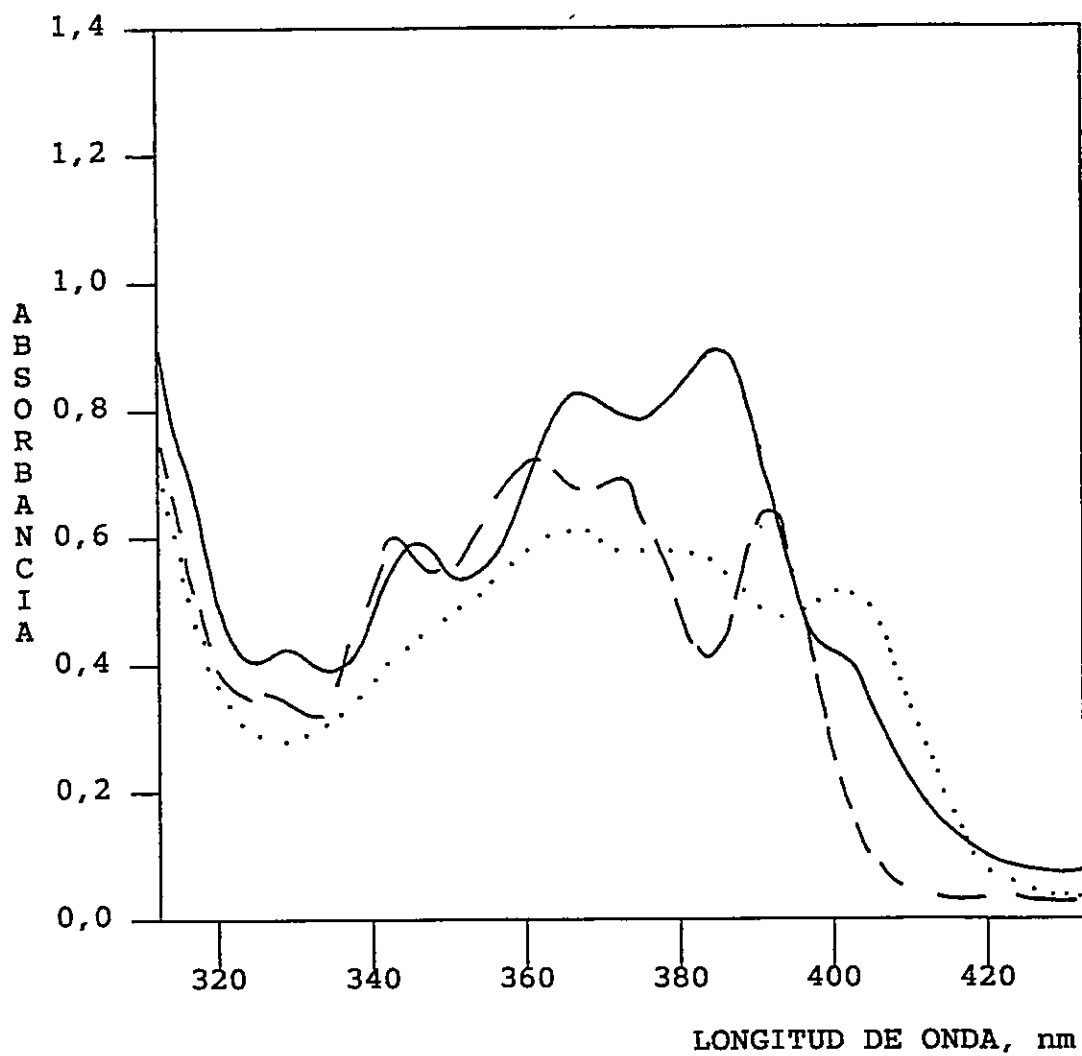


Figura 30: Espectros de absorción de 1-MDPy (—), 1-PyCHO (- -) y 1-PyNH₂ (....) en THF.

pequeño y puede estar solapada con la banda más intensa $\pi-\pi^*$, dando lugar inclusive a un mezclado de estados. Esta característica espectral fue observada en todas aquellas moléculas que presentaban activación de la fluorescencia, estudiadas por Hirayama [83].

Esto sugiere la posibilidad que el estado excitado de más baja energía del 1-MDPy puede ser una mezcla de estados electrónicos $(n,\pi^*)^1$ y $(\pi,\pi^*)^1$, con contribuciones que van a depender de las energías de los estados participantes.

Sin embargo, si la molécula posee un enlace que permite la rotación intermedia entre ambos cromóforos, la especie molecular puede dar lugar a diferentes poblaciones de estados electrónicos de menor energía. En esta condición, el espectro de absorción no se interpreta como un producto de estados mezclados, sino que se atribuye a dos conformaciones de la molécula que comparten regiones similares del espectro de absorción, dando lugar a bandas anchas. De esta forma, el espectro de absorción del 1-MDPy y los altos valores de ϵ encontrados a longitudes de onda mayores, entre los 366 y 389 nm, pueden deberse a una mezcla de estados electrónicos $(n,\pi^*)^1$ y $(\pi,\pi^*)^1$ de más baja energía, de una especie que absorbe ó al recubrimiento espectral de dos conformaciones de la misma molécula diazo

que absorben. En ambas situaciones, el recubrimiento espectral da lugar a la pérdida de la estructura (bandas anchas) y la dificultad de asignar las bandas espectrales características $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ en la figura 29.

Por otra parte y volviendo a la figura 30, se pueden observar pequeños corrimientos al azul (300cm^{-1}) de todo el espectro de absorción con un leve aumento de la polaridad del solvente, evaluados en la Tabla III.

Tabla III: Corrimiento espectral por efecto solvente en el máximo de absorción de 1-MDPy.

Solvente	ϵ (Constante Dieléctrica)	λ máx (nm)
MeOH	32,70	382,8
THF	7,58	386,0
Ciclohexano	2,02	387,4
Isooctano	—	385,6
Benceno	2,28	388,6

Los valores de λ máx dados en la Tabla III indican que los corrimientos no son significativos en solventes de baja polaridad, y en el único solvente de naturaleza

distinta (más polar y prótico) donde se aprecia un pequeño cambio en el máximo de absorción es en metanol.

Los desplazamiento al azul que experimentan ciertas moléculas en el solvente más polar, figura 29, permiten establecer en forma cualitativa el momento dipolar de su estado excitado. El Principio de Franck-Condon [29,91] establece que la transición electrónica es un proceso que ocurre mucho más rápido que lo que tarda en acomodarse la esfera de solvatación en el estado excitado. Una molécula que durante la transición electrónica experimenta una disminución del momento dipolar ($\mu_g > \mu_e$), su estado fundamental será más estabilizado que el estado excitado Franck-Condon si el solvente es de carácter polar, experimentando un corrimiento de las bandas de absorción al azul. Estas transiciones electrónicas se muestran en la figura 31.

Teniendo presente la figura 31, los corrimientos observados al azul en el 1-MDPy podrían atribuirse a un estado basal de naturaleza ligeramente más polar que el estado excitado. Esta interpretación concuerda con el estado basal de los diazocompuestos, representado adecuadamente en forma de un híbrido de resonancia [92], en la figura 32.

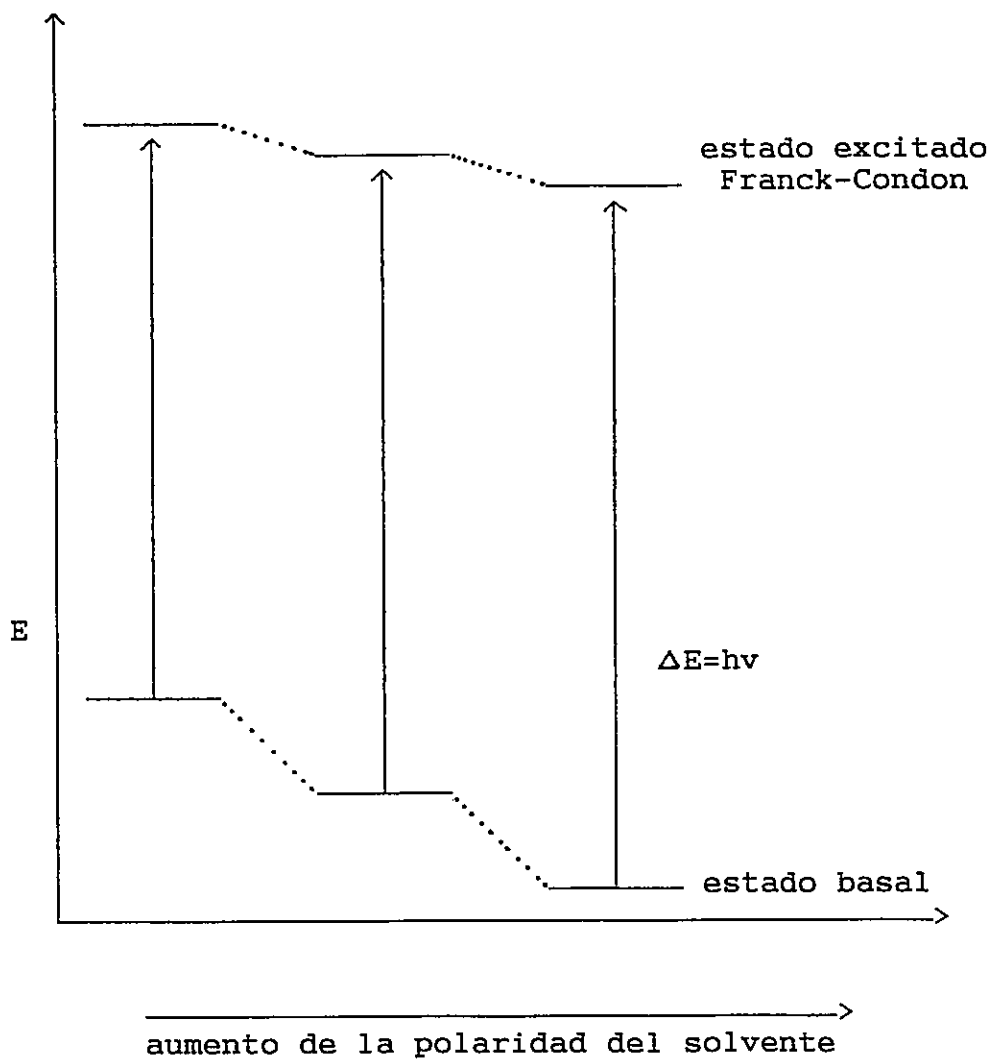


Figura 31: Representación teórica del efecto solvente de un soluto polar en un solvente polar.

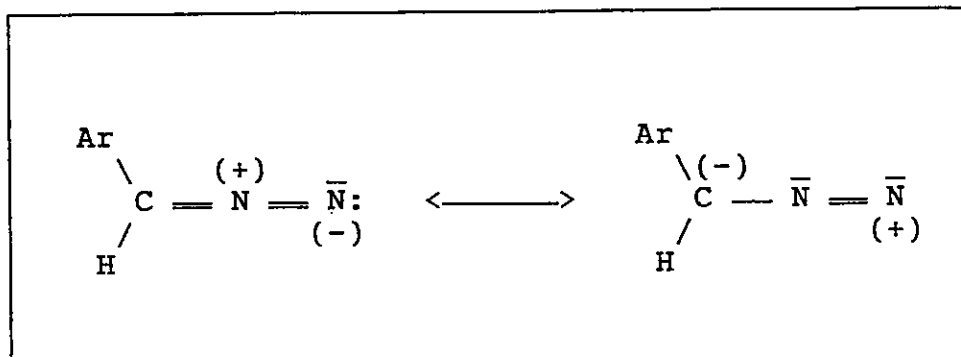


Figura 32: Estructuras resonantes de diazocompuestos.

En cambio, estudios realizados de efecto solvente en la absorción de 1-PyCHO y 1-PyNH₂ [83-89], muestran importantes corrimientos al rojo en solvente polares, atribuidos a una mayor estabilización del estado excitado, mostrando la baja polaridad del estado fundamental, además de una pérdida progresiva de la estructura en el solvente polar [85], figura 33.

En el caso que se trate de dos especies del 1-MDPy que absorben, resulta difícil explicar los pequeños corrimientos del máximo de absorción con el solvente en términos de diferencias de polaridad de los estados estados participantes.

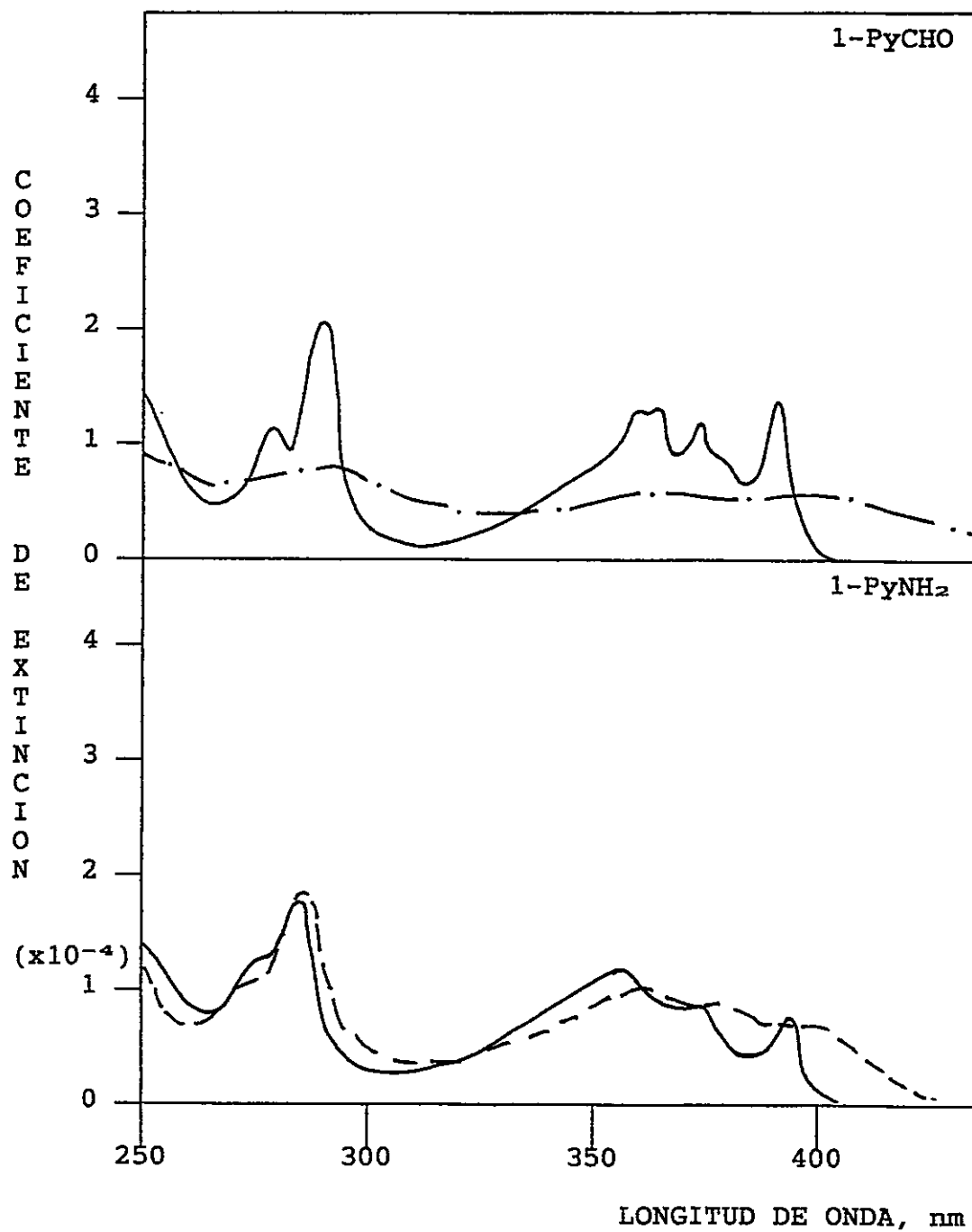


Figura 33: Efecto solvente en el espectro de absorción de 1-PyCHO (A) en heptano (—) y H₂O (---); 1-PyNH₂ (B) en heptano (—) y dioxano (---).

Un diagnóstico importante acerca de la naturaleza de la transición y la energía relativa de los estados excitados del 1-MDPy debió deducirse del espectro de absorción, de la magnitud de ϵ máx y de los desplazamientos del máximo de absorción. Sin embargo, suponiendo de que se trate de una especie molecular ó de dos conformaciones de la misma, en una primera instancia hacen imposible predecir la distribución electrónica y la energía relativa de los estados $(n, \pi^*)^1$ y $(\pi, \pi^*)^1$.

La figura 34, muestra el espectro de emisión corregido (restado) de una solución de 1-MDPy $5,5 \times 10^{-5}$ M de ciclohexano a metanol, obtenido por excitación a 340 nm. El espectro de emisión es estructurado y similar en todos los solventes. Se observan 4 bandas, dos principales alrededor de los 378 y 398 nm designadas como A y B (para distinguirlas de las bandas de emisión I y III de Py). De la figura 34 se deduce: un aumento de la intensidad de todo el espectro de emisión con los solventes estudiados, siendo mayor en metanol; la estructura vibracional de la emisión prácticamente no depende de la naturaleza del solvente; un aumento de la polaridad del solvente no afecta en forma apreciable la posición de las bandas, similar al 1-metilpireno (1-MPy) [85,93], figura 35. El efecto hipsocrómico detectado en la absorción no se observa en la fluorescencia.

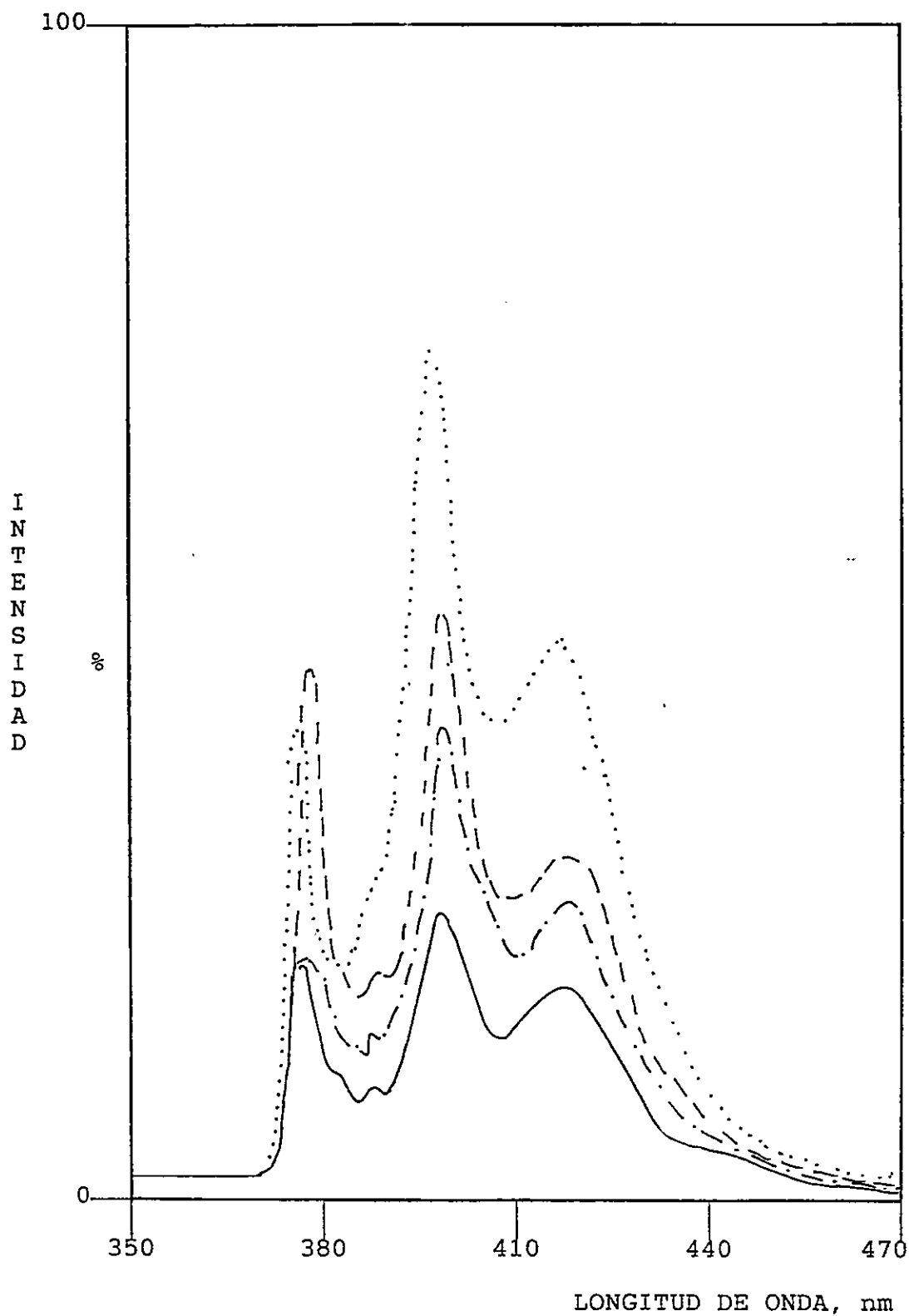


Figura 34: Espectros de emisión de 1-MDpy $5,5 \times 10^{-5}$ M corregido, bajo atmósfera de N_2 , en diferentes solventes: Metanol (..), ciclohexano (-.-), benceno (—) y THF (-·-).

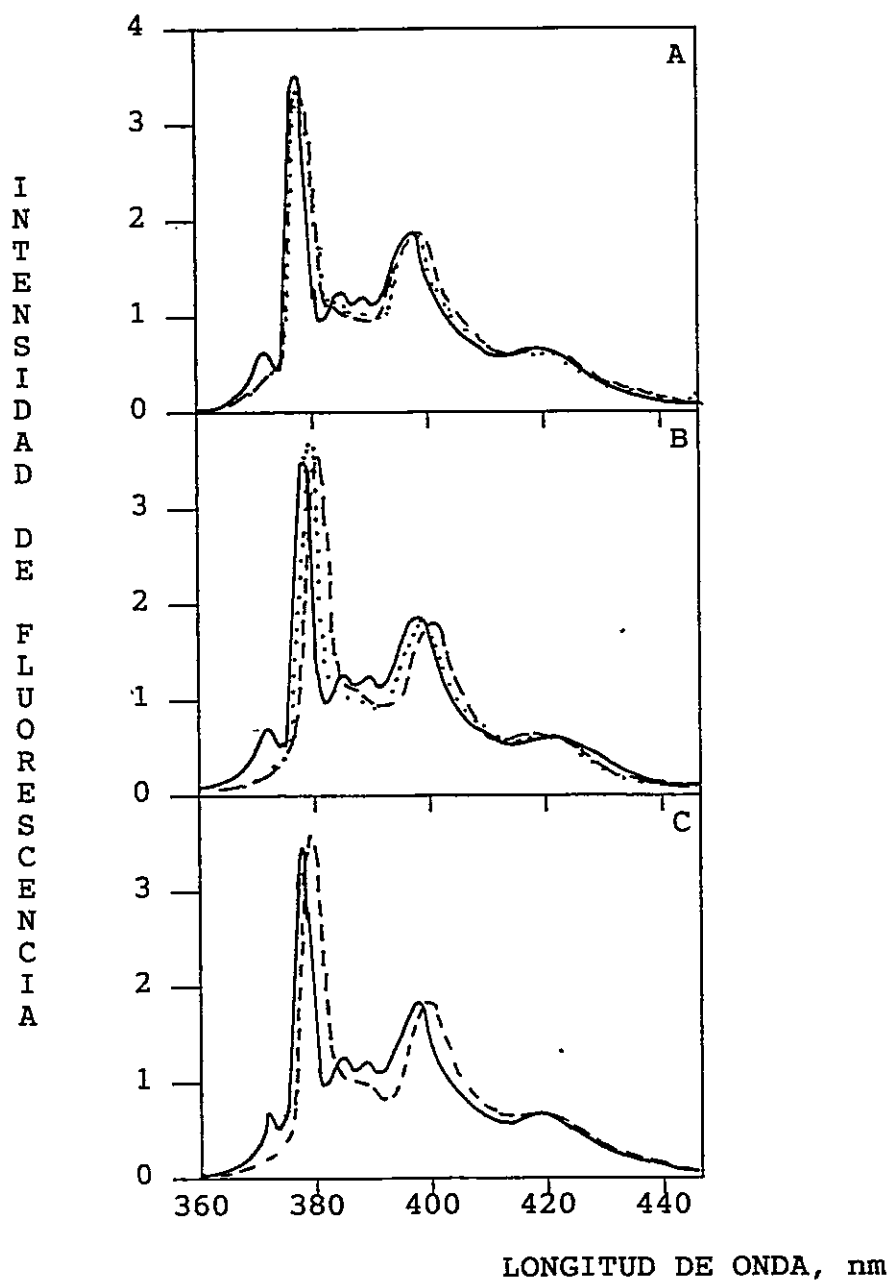


Figura 35: Espectro de fluorescencia de 1-metilpireno en
A) heptano (—), butanol (..), DCM (--)
B) heptano (—), dioxano (..), piridina (--)
C) heptano (—), benceno (--)

La situación es completamente diferente en el caso del 1-PyCHO y 1-PyNH₂ [83-89]. Los espectros de emisión de estas moléculas, figura 36, son totalmente diferentes a los observados en el 1-MDPy. Los solventes polares inducen a la pérdida total de la estructura fluorescente e importantes corrimientos al rojo del máximo de la emisión similares al observado en la absorción al aumentar la polaridad del solvente, figura 33.

Específicamente el 1-PyCHO tiene dos estados electrónicos de similar energía (π, π^*)¹ y (n, π^*)¹. Cuando el medio solvente comienza a ser más polar, las energías de estos estados se aproximan y se mezclan. Este mezclado da lugar a una emisión que es dependiente del solvente. El corrimiento al rojo del máximo de la fluorescencia se debe a la interacción de los estados (π, π^*)¹ y (n, π^*)¹ con moléculas de solvente polar que induce a bajar la energía del estado que emite (π, π^*)¹. La influencia del solvente en las propiedades luminiscentes de una molécula es lo que se denomina "activación de la fluorescencia" y se traduce en un notable aumento del rendimiento cuántico de emisión.

Un comportamiento similar de sensibilidad frente a un solvente polar también ha sido observado en estudios espectrales de otras moléculas fluorescentes tales como el 3-acetilpireno (3-ACPy) [94].

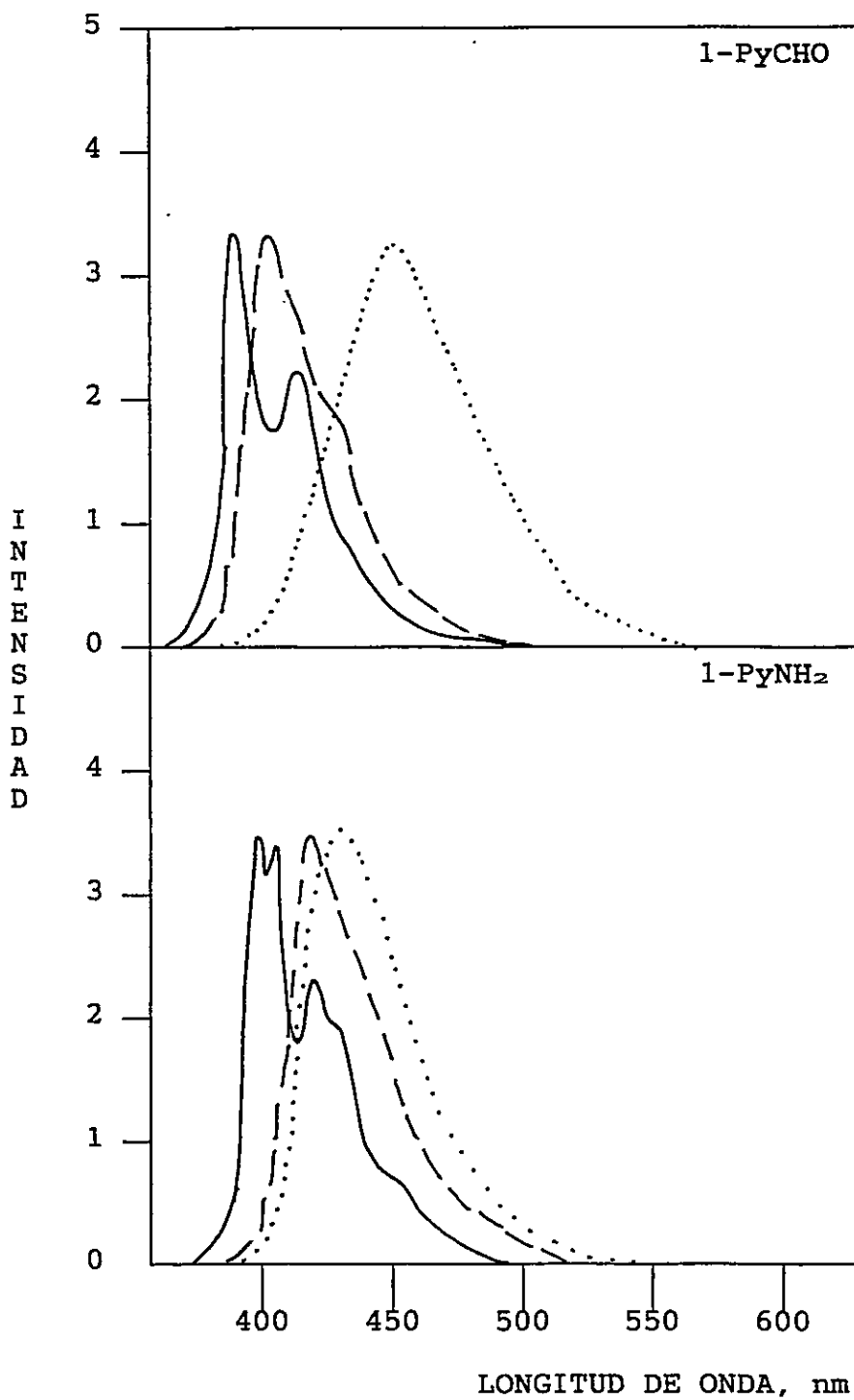


Figura 36: Espectro de emisión de 1-PyCHO y 1-PyNH₂ en heptano (—), dioxano (--) y metanol (...).

Los espectros de emisión de estos derivados de pireno se superponen ligeramente con la región final del espectro de absorción. indicando que se trata de una especie molecular [75].

En el caso del 1-metildiazopireno, el espectro de emisión se extiende con una banda intensa y definida en el espectro de absorción, la región superpuesta corresponde aproximadamente a un tercio del espectro de absorción, figura 37. Este recubrimiento indica la posibilidad que el diazocompuesto sea la suma de dos especies, cuyo espectro de emisión correspondería a sólo una de ellas.

Como esta evidencia espectroscópica no permite concluir la existencia de las dos especies, para despejar la incógnita, se registró el espectro de excitación del 1-MDPy a baja concentración con el fin de identificar y estimar la especie fluorescente. El espectro de excitación fue registrado a partir de una solución de 1-MDPy $1,38 \times 10^{-6}$ M, figura 38. Cabe señalar que en soluciones bastantes diluídas, los espectros de excitación son similares a los espectros de absorción de aquellas especies moleculares que emiten [1].

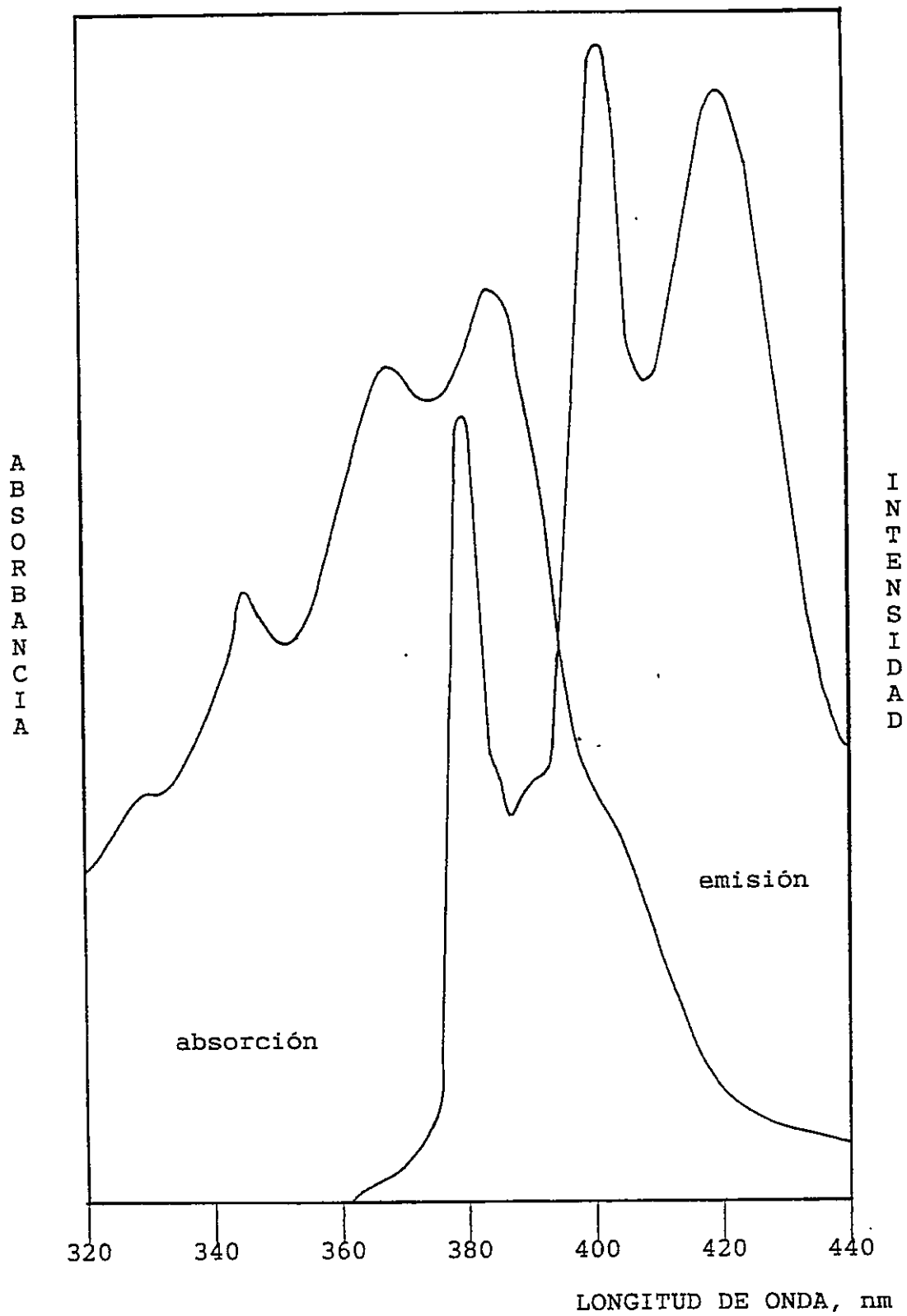


Figura 37: Espectros de absorción y emisión de 1-MDPy en THF bajo atmósfera de nitrógeno.

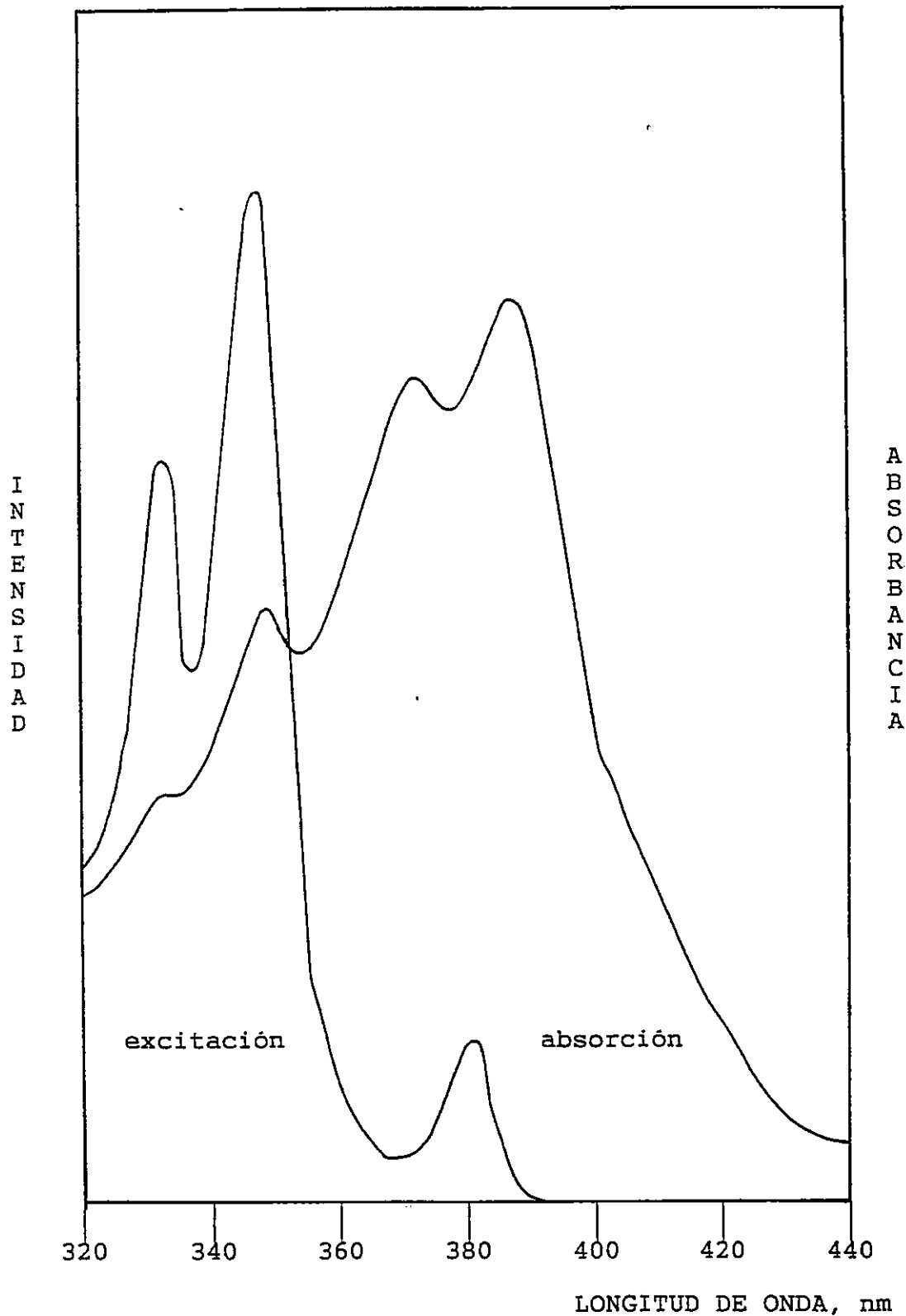


Figura 38: Comparación de los espectros de excitación y absorción de 1-MDPy en THF bajo atmósfera de nitrógeno.

Como se aprecia en la figura 38, el espectro de excitación obtenido a la longitud de máxima emisión de 380 nm, es similar al espectro de absorción en la región entre los 300 y 360 nm. Este resultado es muy importante, ya que permite avalar y discriminar entre las dos hipótesis anteriormente mencionadas. La primera alternativa, en que una sola molécula es la responsable de las características espectrales observadas no es consistente con estos resultados. Por lo tanto, la existencia de dos especies que contribuyen a la absorción, de donde sólo una de ellas emite, es la más adecuada para explicar lo observado en la figura 35. Además, dadas las características estructurales del espectro de emisión y su analogía con el espectro de 1-MPy, el estado que emite debe presentar un carácter $(\pi, \pi^*)^1$. La diferencia entre el espectro de absorción y excitación permiten visualizar la forma del espectro de absorción de la especie que no emite pero que tal vez constituye el estado fotoreactivo.

Las dos especies pueden encontrarse examinando la estructura molecular del diazo. La primera especie corresponde a la conjugación entre el diazo y el aromático, para una estructura coplanar y los estados excitados singulete de menor energía se presentarían mezclados. Como se mencionó anteriormente, la rotación del enlace entre el diazo y el aromático, da lugar a una

segunda especie con orbitales no coplanares, con estados excitados de menor energía desacoplados bien definidos. La población de ambas especies estará determinada por la diferencia de energía de los dos isómeros.

Según las dos especies propuestas, podemos concluir que la especie coplanar se encuentra conjugada entre el aromático y el grupo diazo, los estados excitados de menor energía están mezclados y deben presentar un espectro ancho y localizado al rojo por efecto de la conjugación. La pérdida de la emisión, posiblemente se deba a que el triplete de menor energía tiene un carácter $(\pi, \pi^*)^3$, lo que da lugar a un rápido cruce entre sistemas. De esto, se deduce que la especie que emite corresponde a la molécula no coplanar y por lo tanto no conjugada. Los estados excitados de menor energía se encuentran desacoplados y el espectro de absorción debe presentarse estructurado y localizado al azul en ausencia de conjugación. El espectro de excitación tiende a confirmar lo anterior y muestra bandas de forma y región similares a la absorción de pireno, lo que las ubica al azul respecto al espectro total de absorbancia. Finalmente, la especie fuera del plano es la responsable de la emisión, la cual es principalmente del tipo $\pi-\pi^*$. Con estos antecedentes, es improbable la idea de una única molécula que emita desde un nivel superior a S_1 .

Por otra parte y en relación a la figura 34, la Tabla IV indica los rendimientos cuánticos de fluorescencia del 1-MDPy medidos en forma relativa al Py según descripción dada en materiales y métodos.

Tabla IV: Rendimiento cuántico de fluorescencia de 1-metildiazopireno, medido a λ excitación de 340 nm en diferentes solventes, bajo atmosfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

Solvente	ϕ_r
Metanol	0,19
THF	0,15
Ciclohexano	0,14
Isooctano	0,12
Benceno	0,05

Los valores de rendimiento cuántico de emisión experimentan una pequeña variación entre metanol y ciclohexano (exceptuando benceno), mostrando una leve tendencia al aumento en el solvente polar. Sin embargo, aún cuando los rendimientos cuánticos presentan leves fluctuaciones, los resultados indicados en la tabla IV, pueden explicarse en términos de una activación de la fluorescencia debida al solvente de carácter polar.

Como se mencionó anteriormente y basandose en la posible existencia de dos especies, la activación de la fluorescencia solo debe manifestarse para aquella especie que fluoresce. De esta forma el análisis del ϕ_f es atribuible al estado electrónico de una sola especie sin que la otra interfiera.

Existen dos mecanismos que dan cuenta del fenómeno de activación de fluorescencia que demandan la existencia de dos estados excitados singuletes muy cercanamente espaciados:

- a) Tomando en consideración que el coeficiente de extinción ϵ de la banda $n-\pi^*$ es pequeño; Foster, Brederick y colaboradores [90] han sugerido que la activación de la fluorescencia ocurre como resultado de un cambio en las posiciones relativas de los estados excitados singuletes de menor energía con los solventes polares. Esto implicaría un aumento del rendimiento cuántico de fluorescencia con el solvente más polar.

- b) Un mecanismo alternativo fue sugerido por Hirayama [83] en estudios relacionados con la fotoreacción de aldehídos aromáticos. El efecto del solvente en la intensidad de fluorescencia, se debe a un

cambio en la posición relativa del estado excitado triplete $(n, \pi^*)^3$ y del estado excitado singulete $(\pi, \pi^*)^1$ de más baja energía.

De acuerdo a la regla de El-Sayed [95], el cruce entre sistemas es más rápido cuando participan los estados $(\pi, \pi^*)^1$ y $(n, \pi^*)^3$. La débil fluorescencia observada en solventes apolares, se debe a una desfavorable competencia del proceso radiativo con un eficiente cruce entre sistemas del tipo $(\pi, \pi^*)^1$ con $(n, \pi^*)^3$.

Lin y Wassran [86,96], a partir de mediciones de rendimiento cuántico de fosforescencia de compuestos de N-Heterocíclicos, encontraron que el cruce entre sistemas no era un factor determinante en la disminución de la fluorescencia en solventes apolares. Concluyeron, que el decaimiento de la fluorescencia se debe a que la molécula también procede por conversión interna, debido al acoplamiento vibrónico de los estados excitados singletes de menor energía.

Considerando los modelos propuestos y la naturaleza de la molécula que emite, es posible asignar un orden ó posición relativo de los estados excitados del 1-MDPy indicado en la figura 39, para la especie que emite, no coplanar.

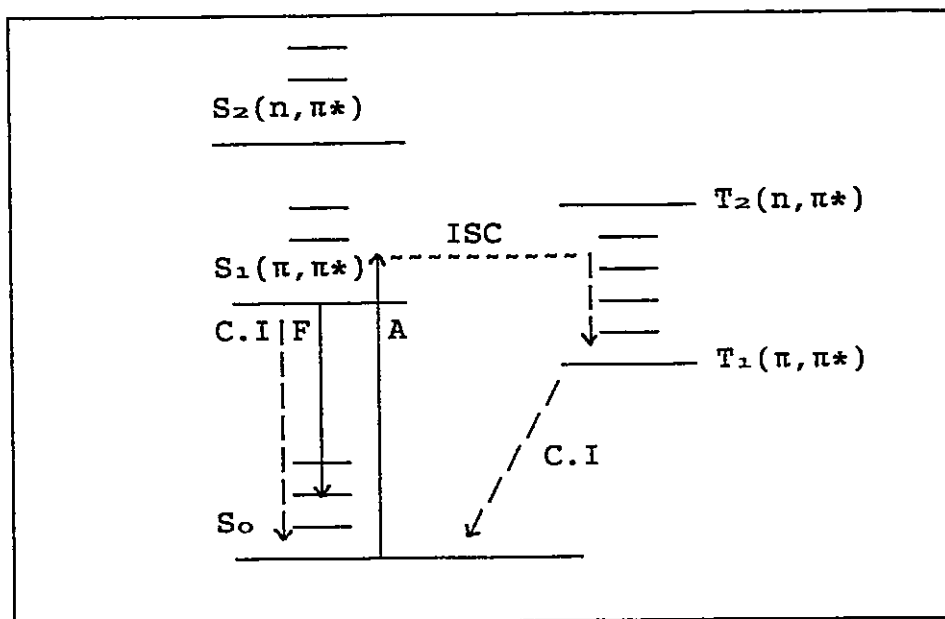


Figura 39: Posible orden de estados $(n, \pi^*)^1$ y $(\pi, \pi^*)^1$ de más baja energía de la especie no coplanar de 1-MDPy.

Ambos modelos pueden explicar muy bien el proceso de activación de la fluorescencia teniendo la adecuada información como para elegir un mecanismo en particular, sin embargo la elección es compleja dada las características del 1-MDPy. El orden relativo de los estados de más baja energía de 1-MDPy dado en la figura 37, postula que la especie que emite, presenta una estructura fluorescente del tipo $(\pi, \pi^*)^1$ similar al Py. Con respecto al espectro de absorción del 1-MDPy en los solventes estudiados, es difícil hacer un análisis detallado ya que se desconoce el efecto individual de ambas especies por separado.

Por otro lado, la figura 40, muestra los decaimientos típicos de fluorescencia de 1-MDPy $5,5 \times 10^{-5}$ M en distintos solventes, obtenidos por excitación a 337 nm y monocromador de emisión seleccionado a 400 nm. El análisis cinético, Tabla V, muestra que el decaimiento no es simple y se ajusta a una ecuación ó ley biexponencial debida a la ocurrencia de dos reacciones paralelas de primer orden [97]. Existen dos especies fluorescentes en solución que decaen con constantes de velocidad diferentes. El primer decaimiento es lento y corresponde al 65 % de la cinética con una constante de velocidad K_1 aproximada de $4,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. El segundo decaimiento es rápido y representa el 25 % con una constante de velocidad K_2 promedio de $5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Tabla V: Parámetros de decaimiento de la fluorescencia de una solución desgasada de 1-MDPy $5,5 \times 10^{-5}$ M, en una serie de solventes.

Solvente	A	$K_1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	B	$K_2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
Metanol	0,65	4,0	0,35	8,0
THF	0,75	4,5	0,25	4,5
Ciclohexano	0,75	3,7	0,25	2,6
Benceno	0,69	5,1	0,31	4,1

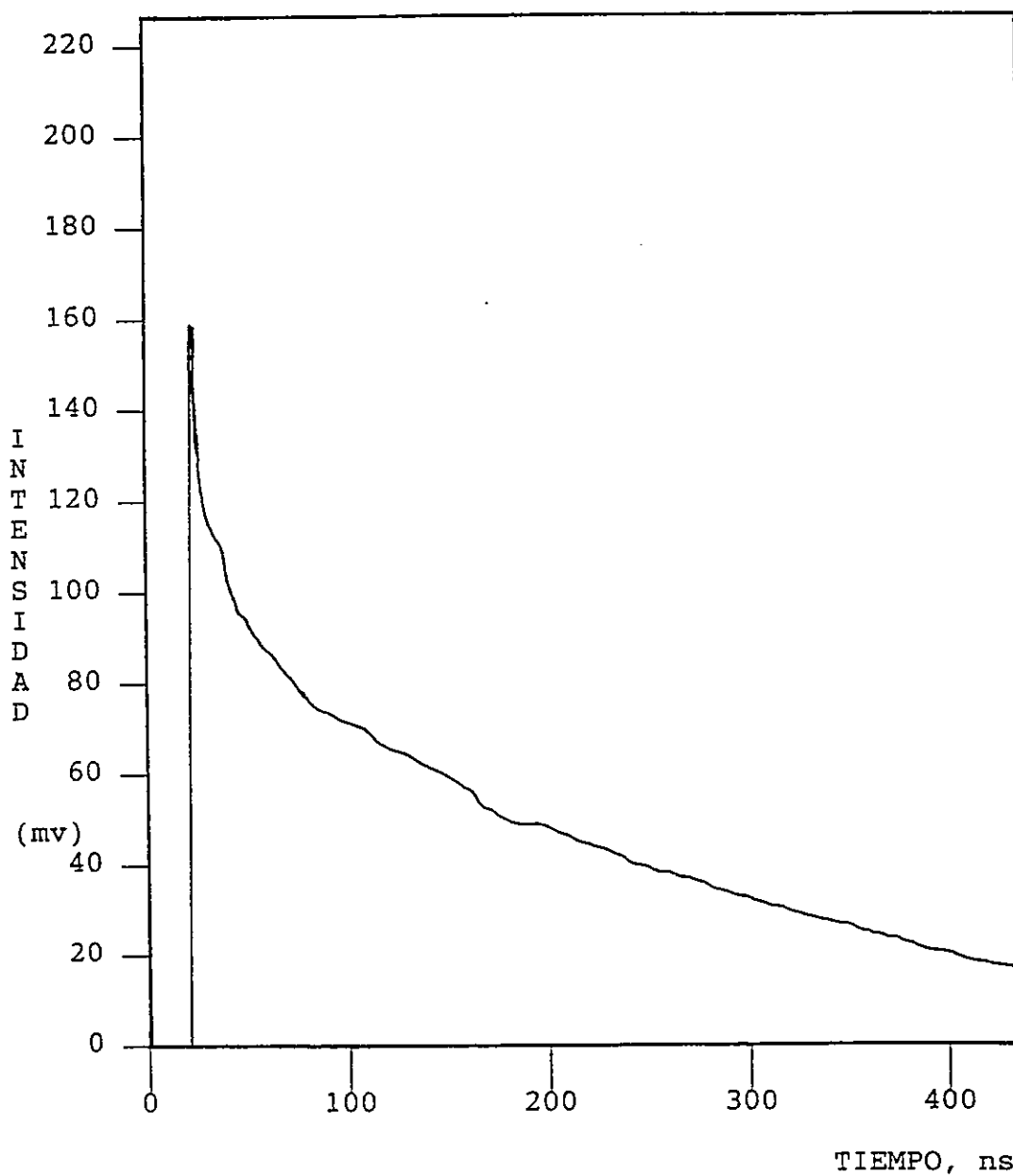


Figura 40: Decaimiento de fluorescencia de 1-MDPy en metanol bajo atmósfera de nitrógeno.

El segundo decaimiento puede corresponder a una configuración geométrica diferente del mismo cromóforo que decae más rápido. Sin embargo, el análisis anterior descartó la posible fluorescencia del arreglo geométrico coplanar. Otra posibilidad se deba a que la azina a pesar de encontrarse en bajas concentraciones como para deformar el espectro de absorción y presentar emisión en una región diferente a la del 1-MDPy con el detector a 400 nm, interfiere lo suficiente como para mezclar la emisión dando lugar a un decaimiento biexponencial (de acuerdo a la sensibilidad del equipo utilizado). Se midió el decaimiento de azina pura bajo las mismas condiciones empleadas en el decaimiento biexponencial, registrando un valor similar al obtenido en el segundo decaimiento. El primer decaimiento, más lento, por descarte y única posibilidad corresponde a la única molécula, no coplanar del 1-MDPy que manifiesta fluorescencia.

Por otra parte, la figura 41 muestra el espectro de absorción del transiente del 1-MDPy. El máximo de la absorción, localizado alrededor de los 415 nm, sufre pequeñas corrimientos en el solvente polar. La figura 41 incluye además, el espectro de triplete del Py con el fin de demostrar que ambos transientes presentan estructuras vibracionales de naturaleza electrónica comparables. Se dedujo que el transiente del 1-MDPy corresponde al estado excitado triplete, figura 41.

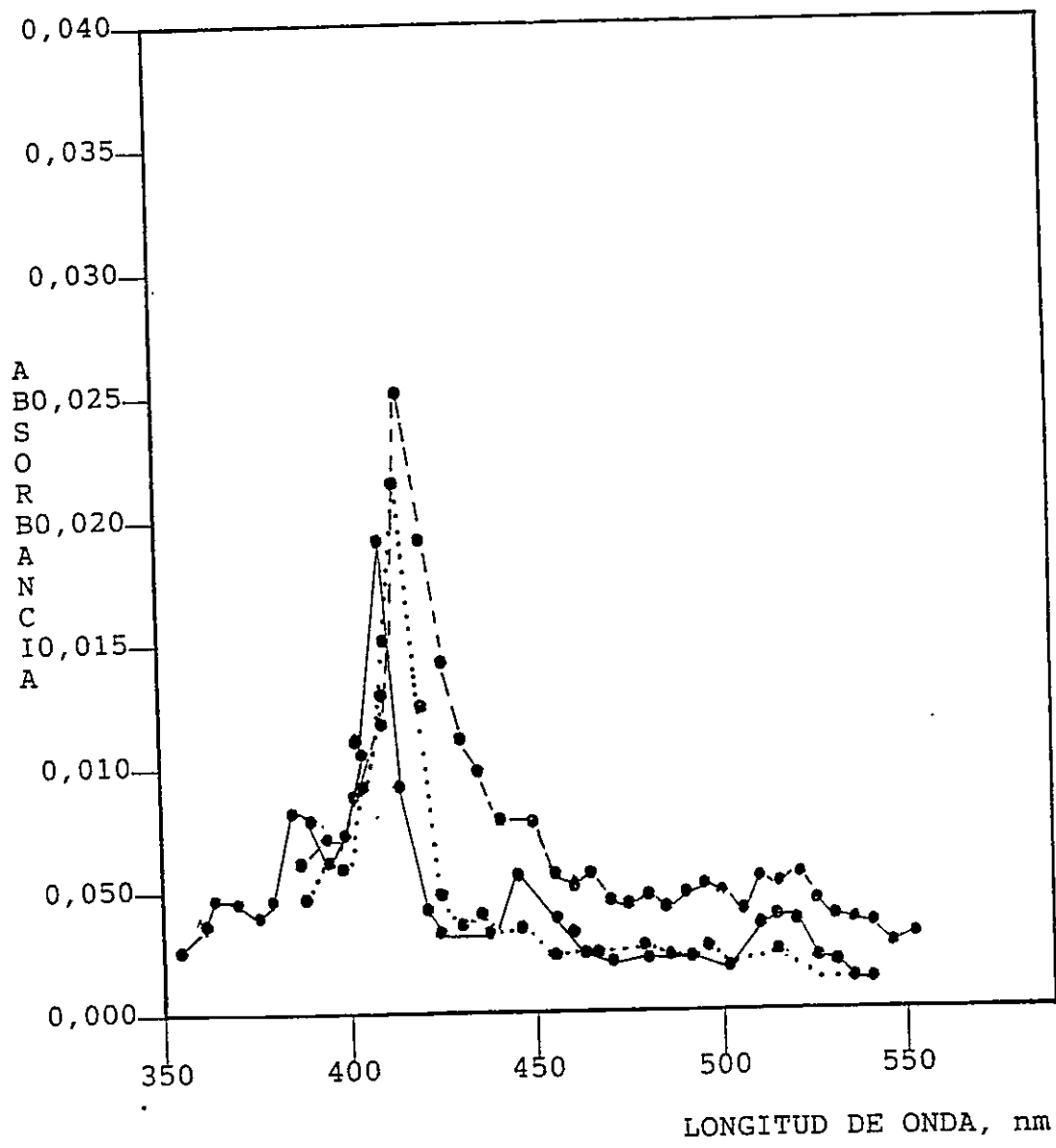


Figura 41: Espectros de absorción del transiente de Py en MeOH(—) y; 1-MDPy en MeOH(-.) y THF(···).

Si el triplete corresponde al estado $(\pi, \pi^*)^3$ como lo propone su similitud con el transiente de pireno, el triplete puede pertenecer a la especie que fluoresce, debido al orden relativo de los estados electrónicos planteados para la molécula no coplanar, fluorescente, figura 39. Sin embargo no se puede descartar que el triplete de más baja energía pertenezca a la molécula que no emite, cuyo esquema con los estados electrónicos, se presenta más adelante..

Con el fin de observar el carbeno, se procedió a fotolizar el 1-metildiazopireno utilizando la técnica de flash fotólisis láser. Sin embargo, no fue detectado debido posiblemente al bajo rendimiento cuántico manifestado, durante la excitación a 337 nm. Se estima que el espectro debe observarse al rojo respecto del transiente triplete.

Asumiendo que los estados triplete de pireno y 1-metildiazopireno fueron identificados, por comparación de la absorción del transiente de pireno, se determinó el rendimiento cuántico de triplete ó cruce entre sistemas, a partir de la densidad óptica inicial del decaimiento de la absorción del transiente.

Los resultados obtenidos y presentados en la Tabla VI, indican que el rendimiento cuántico de formación de

triplete es alto en todos los solventes, excepto en benceno. Este comportamiento anómalo en benceno, puede ser originada por algún tipo interacción con el solvente, también observada en fluorescencia.

Tabla VI: Rendimiento cuántico de triplete de 1-MDPy en diferentes solventes bajo nitrógeno

Solvente	ϕ triplete
Metanol	0,240
THF	0,330
Ciclohexano	0,340
Benceno	0,065

En un balance general, el estudio fotofísico consistente en un detallado estudio de los espectros de absorción, emisión y tiempos de decaimiento de fluorescencia, indica que la emisión se debe única y exclusivamente a la especie que presenta sus orbitales no coplanares, generando un estado electrónico de mínima energía caracterizado por el $(\pi, \pi^*)^1$. La otra conformación aporta con una especie que absorbe, pero no emite. Dado que las técnicas utilizadas permiten detectar especies que emiten, sólo es posible caracterizar indirectamente la especie coplanar. La especie que no emite podría mostrar un estado excitado

mezclado de menor energía, con mayor contribución $(n, \pi^*)^1$, junto a un estado excitado superior con mayor carácter $(\pi, \pi^*)^1$, indicado en la figura 42.

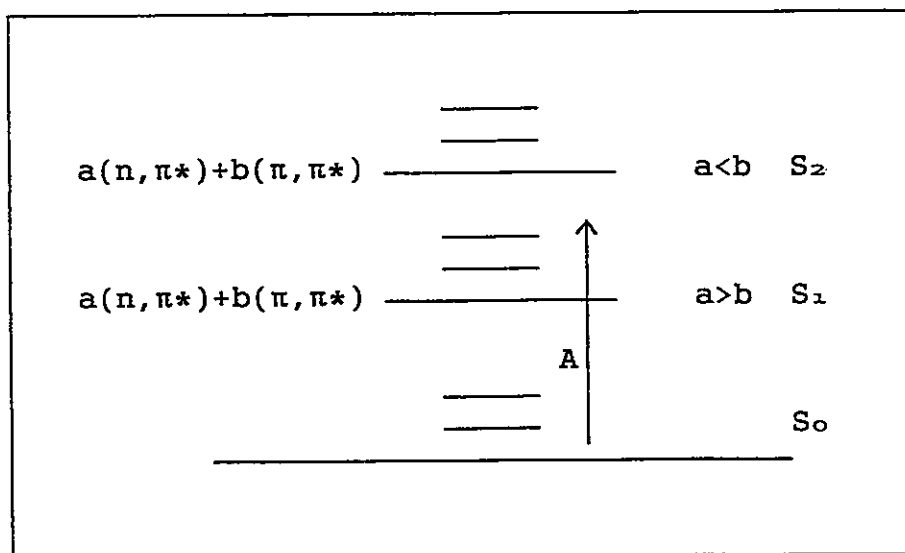


Figura 42: Posibles estados electrónicos según geometría coplanar de 1-MDPy.

El pequeño carácter $(\pi, \pi^*)^1$ no elimina totalmente la falta de emisión, por lo que es probable que el triplete de menor energía sea $(\pi, \pi^*)^3$. Esto se traduce en un eficiente cruce entre sistemas, entre el singlete mezclado que tiene una mayor contribución $(n, \pi^*)^1$ y el triplete $(\pi, \pi^*)^3$.

4.2 ESTUDIO FOTOQUIMICO

La fotoquímica de 1-MDPy se desarrolló en forma paralela al estudio fotofísico, determinando los cambios espectrales en la absorción y emisión observados durante la fotólisis, cuantificación de rendimientos cuánticos de descomposición a diferentes longitudes de onda y ensayos de reactividad del diazocompuesto por fotólisis frente a un sustrato del tipo R-OH.

La figura 43 y 44, muestra los espectros corregidos de absorción UV y fluorescencia de una solución de 1-MDPy 10^{-5} M libre de oxígeno en metanol, antes y después de sucesivos tiempos de fotólisis a $\lambda=366$ nm. La extensión de la fotoreacción a 0, 3, 6, 9, y 12 minutos, fue seguida por la disminución de la absorbancia entre los 368 y 389 nm.

La figura 43, muestra que el espectro de absorción de 1-metildiazopireno cambia dramáticamente, se observa un crecimiento de la absorción localizada a 340 nm y la desaparición de las bandas a 368 y 389 nm. La banda electrónica a longitudes de onda mayores identificada en el estudio fotofísico como una mezcla de estados $(n, \pi^*)^1$ y $(\pi, \pi^*)^1$ de la especie coplanar desaparece, y las bandas $\pi-\pi^*$ menos intensas similares a pireno comienzan

a ser importantes. Esto indicó en un principio, que la especie coplanar es la fotoreactiva y el mezclado de ambos estados desaparece para dar lugar a una sola transición del tipo $\pi-\pi^*$ detectada en el espectro de absorción y emisión. Esto porque, la desaparición de la especie fluorescente no fue detectada en la absorción, por la semejanza con las bandas de los fotoproductos formados.

Por otra parte, en el espectro de emisión, de la figura 44, se detectó un aumento de la intensidad de fluorescencia con el tiempo de irradiación ($\lambda=366$ nm), además de un cambio en la estructura vibracional de su espectro. Inicialmente, la banda A es de menor intensidad que la banda B. Durante la fotólisis ambas bandas vibracionales aumentan en intensidad, pero el crecimiento es más marcado en la banda A. Esto se observa en forma más clara evaluando la razón de las bandas A/B. Por ejemplo se determinó que en metanol la razón cambia de 0,71 a 1,22, figura 44.

La fotoreacción da lugar a la formación de uno ó varios fotoproductos que tienen idénticos espectros electrónicos, como lo indican las figuras 43 y 44. Semejantes cambios espectrales fueron observados durante la fotólisis 1-PyCHO en 2-PrOH con luz de 366 nm bajo atmósfera de N_2 [63].

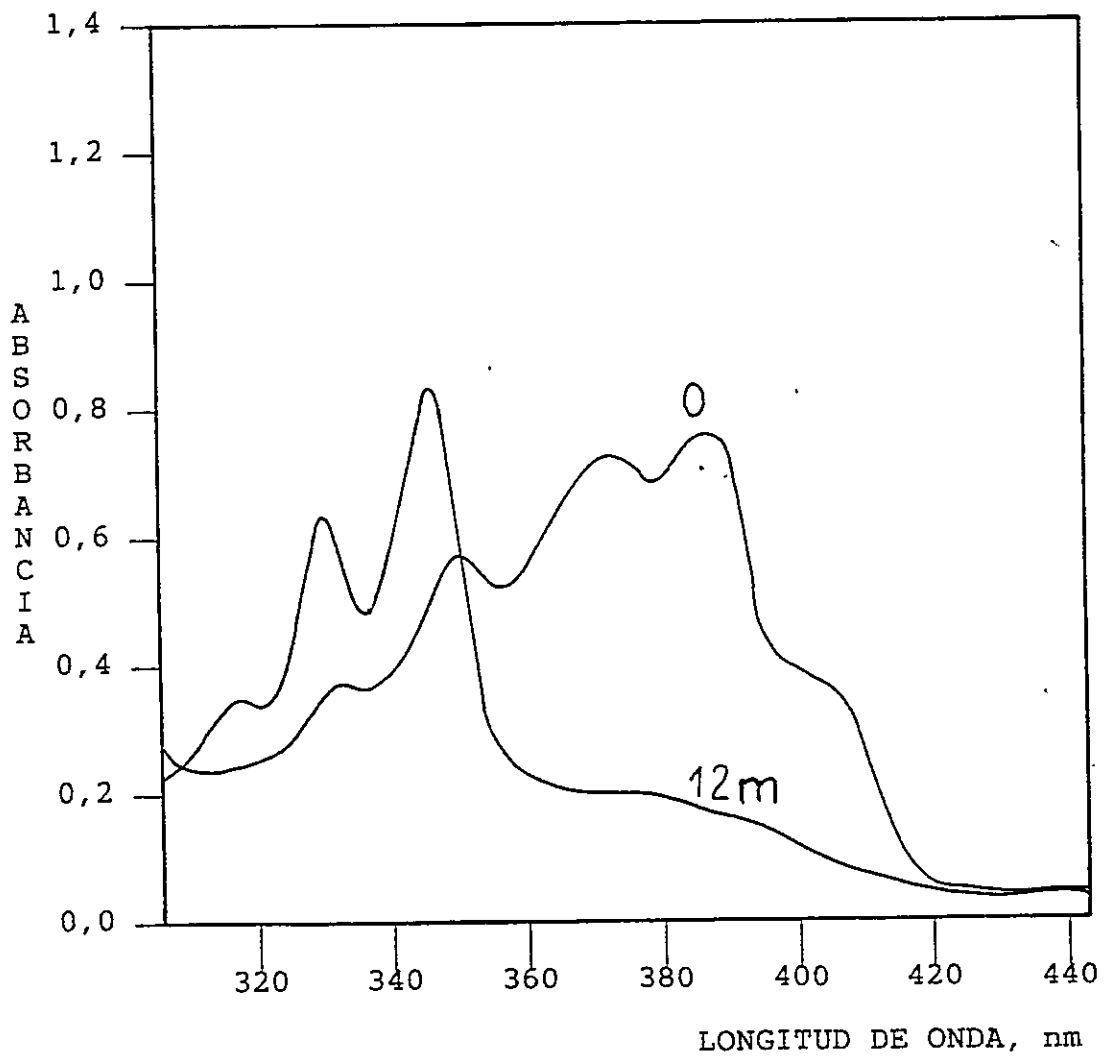


Figura 43: Espectro de absorción corregido de 1-MDPy antes y después de fotólisis en metanol bajo atmósfera de nitrógeno.

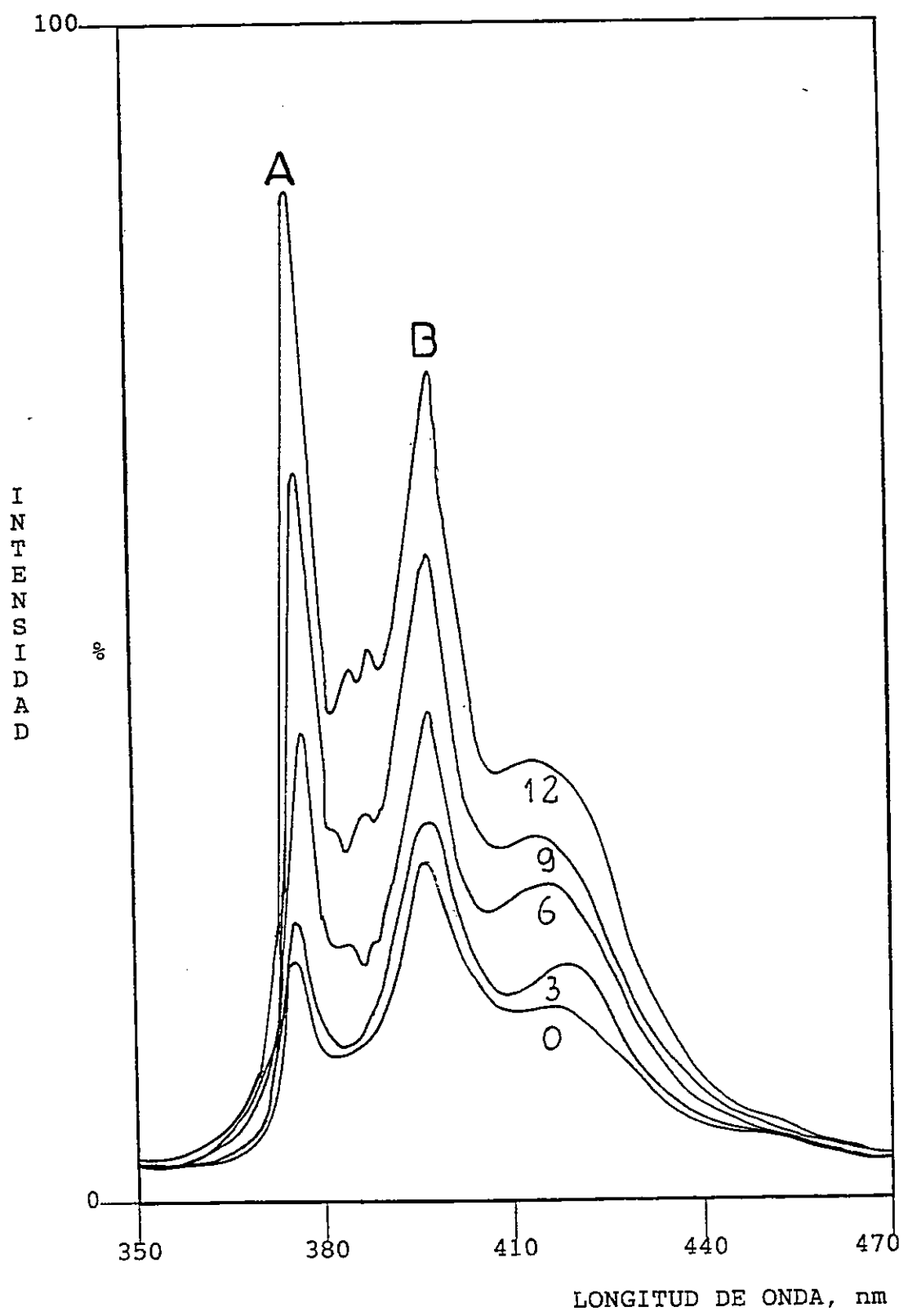


Figura 44: Espectro de emisión corregido de 1-MDPy antes y después de fotólisis en metanol bajo atmósfera de nitrógeno.

Los espectros de absorción y de emisión indican que la fotoreacción se origina a partir de la molécula conjugada coplanar (no fluorescente) por desaparición de su absorción, que se encuentra en equilibrio con la molécula fuera del plano. La desaparición de la molécula fluorescente, fue detectada por la variación en la intensidad de las bandas de emisión A y B, pero que no se detecta en la absorción debido a la presencia de fotoproductos que tienen similares espectros. Estos resultados condensados en el gráfico de la figura 45, muestran que la disminución de la absorción UV entre los 368 y 387 nm y el aumento de la intensidad de fluorescencia de la banda A cambian simultáneamente con los tiempos de irradiación.

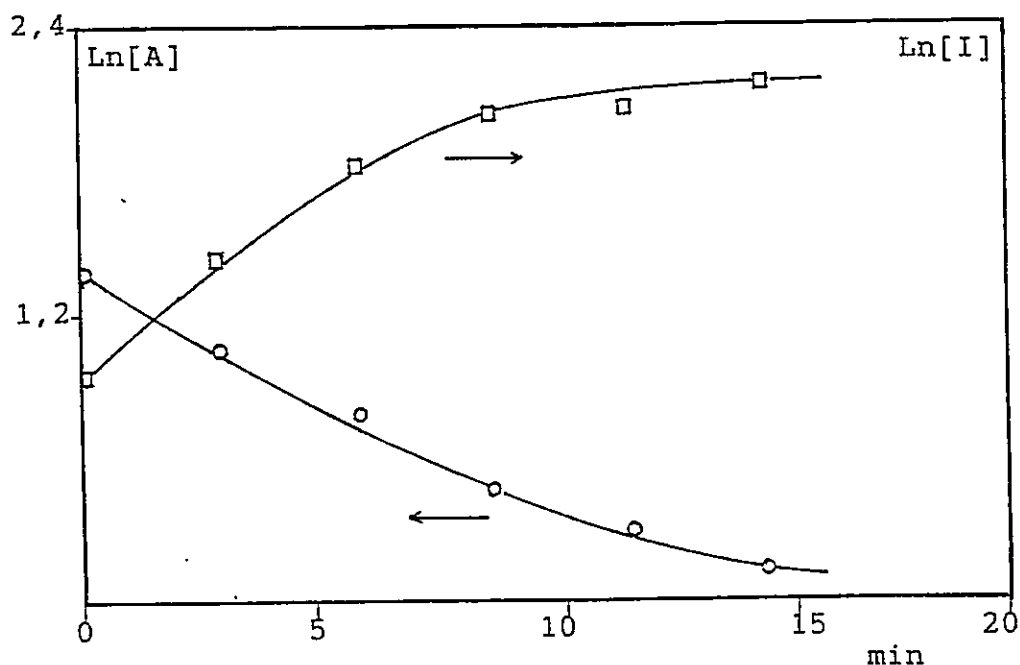


Figura 45: Tendencias relativas de absorción y emisión de 1-MDPy en diferentes tiempos de fotólisis.

Por otro lado, la Tabla VII muestra los valores de rendimiento cuántico de descomposición ó consumo de 1-MDPy 4×10^{-5} M bajo nitrógeno en los mismos solventes utilizados en el estudio fotofísico, medido con luz de 366, 340 y 380 nm, con el seguimiento de la desaparición de la banda de absorción a 386 nm y usando ferrioxalato de potasio [79,82] como actinómetro, procedimiento descrito en materiales y métodos.

Tabla VII: Rendimiento cuántico de consumo de 1-MDPy en diferentes solventes y distintas longitudes de onda, en atmósfera de nitrógeno

Solvente	$\lambda=340$ nm	$\lambda=366$ nm	$\lambda=380$ nm
MeOH	0,010	0,024	0,026
THF	0,024	0,035	0,035
Ciclohexano	0,034	0,043	0,040
Benceno	0,034	0,046	0,040

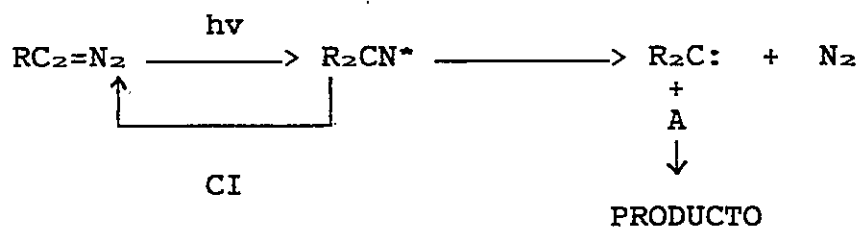
En general, los valores de rendimiento cuántico de descomposición son bastantes pequeños e indican que sólo entre el 3-5% de la luz absorbida da lugar a la fotoreacción.

Partiendo de la hipótesis planteada en el estudio fotofísico, el aumento del rendimiento cuántico de fluorescencia se debe a la especie no coplanar, que se encuentra en equilibrio con la especie coplanar no fluorescente. La especie que manifiesta fluorescencia debe presentar sin lugar a dudas un estado de mínima energía $(\pi, \pi^*)^1$, estado electrónico propuesto como causante de la fluorescencia del diazocompuesto, dada las características que presenta el espectro de emisión. Esto deja a la especie coplanar, con una mayor probabilidad para responder a la fotólisis, ya que presenta una transición S_0-S_1 de menor energía, que se caracteriza por un estado mezclado de mayor carácter $(n, \pi^*)^1$. Al respecto, otros estudios han planteado la posibilidad que el cruce entre sistemas sea alto en aquellas moléculas que presentan un estado excitado singulete de menor energía $(n, \pi^*)^1$, y por lo tanto no fluorescen [86]. Hirayama ha descrito el estado $(n, \pi^*)^1$ como el causante de la fotoreactividad en una serie de compuestos carbonílicos del tipo acetonas y aldehídos aromáticos. Esta última afirmación tiende a apoyar que la fotoreactividad proviene de la especie no fluorescente. Sin embargo, esta conclusión no es totalmente sustentable por la escasa información que se dispone. Suponiendo que la responsable de la fotoreactividad es la especie coplanar, su consumo ó desaparición debería perturbar la concentración de la especie

fluorescente ya que la constante de equilibrio a temperatura ambiente tenderá a mantener la relación de concentraciones, y por tanto la absorbancia y fluorescencia deberían disminuir en ambos casos. Sin embargo, debido a que la fotólisis, origina fotoproductos que presentan absorción y fluorescencia similares al 1-metildiazopireno (fluorescente), se produce un enmascaramiento en la caída de ambos parámetros.

Por último y para completar el cuadro de todos los posibles caminos de desactivación del 1-MDPy, las mediciones de ϕ_f y $\phi_{\tau(S_1 \rightarrow T_1)}$ para un gran número de moléculas orgánicas, sugieren que la desactivación por conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ es importante. Dado que la CI es un proceso que compite con la radiación y ISC, debe ser un proceso relativamente lento, que disminuye cuando la diferencia de energía entre S_0 y S_1 aumenta [1]. Este antecedente indicaría que el 1-MDPy no sólo se desactiva por emisión y cruce entre sistemas, sino que también debe mostrar un porcentaje importante de desactivación por conversión interna, siendo menor en el solvente polar para aquella especie que fluoresce y mayor para la especie que no presenta fluorescencia. Los valores de ϕ_f , ϕ_{τ} y ϕ_{CI} explicarían porque el ϕ_c de 1-MDPy es menor que la unidad, adjudicándose la fotoreactividad a la especie coplanar en equilibrio con

su isómero. Esta baja eficiencia cuántica, también ha sido observada en compuestos diazocarbonílicos [37] y otros sistemas [38], siendo explicados a través de dos mecanismos planteados en la figura 46. El estado excitado del diazocompuesto se desactiva rápidamente por CI que los demás caminos de desactivación, ó por una distribución electrónica diferente [37].



A = Cualquier sustrato que pueda reaccionar para dar producto

Figura 46: Mecanismo de fotoreacción que da cuenta del bajo rendimiento de consumo o descomposición de un diazocompuesto.

Como se argumentó la fotoreactividad se origina en el equilibrio de los dos isómeros, por lo tanto los rendimientos cuánticos deben depender de la longitud de excitación, y también en parte de la polaridad del solvente. Los resultados del rendimiento cuántico de descomposición a diferentes longitudes y con la serie de solventes empleados inicialmente se presentan en la

Tabla VII. La excitación a 340 nm, que corresponde a la región espectral de la especie fluorescente, da un bajo rendimiento cuántico de descomposición, pero aumenta en solventes no polares. Esto significa que los solventes apolares favorecen la fotoreactividad sobre los demás procesos fotofísicos. La fotoreacción ve aumentada su eficiencia a longitudes de excitación de 366 y 386 nm, estas bandas corresponden a la región de máxima absorción de la especie coplanar, no fluorescente y por tanto los rendimientos cuánticos son aumentados.

Para estimar la reacción de inserción al enlace R-OH se procedió a fotólizar durante 8 hrs, una solución desgasada de 1-MDPy en metanol (100 mg/400cc), irradiada con luz de 366 nm. La fotoreacción a partir de un análisis cualitativo primario en cromatografía de capa fina, indicó la presencia de tres compuestos principales, dos de los cuales fueron identificados como azina (Py-CH=NH-NH=CH-Py) y 1-pirenaldehído (1-PyCHO) por comparación con sustancias patrones. Sin embargo, sólomente la azina fue aislada de la mezcla, siendo caracterizada en detalle en el análisis de pureza de 1-MDPy, descrito en el estudio fotofísico.

Los productos restantes se presentan mezclados, como lo indica el espectro de absorción de la figura 47. Las bandas localizadas en el rojo del espectro

corresponden a 1-pirenoaldehído (1-PyCHO) identificado por comparación con el espectro de absorción y cromatografía de capa fina de un 1-PyCHO Aldrich cristalizado tres veces en etanol. Dado que la reacción de fotólisis se llevó a cabo a bajas concentraciones de 1-MDPy para disminuir la formación de azina, en ausencia de oxígeno y libre de 1-PyCHO, su formación se debe posiblemente a la hidrólisis que sufre la azina en el solvente hidróxílico utilizado para su separación, planteada inicialmente en la fotoreacción de 2-naftildiazometano a 308 nm en ciclohexano bajo N_2 [56].

Las bandas de absorción similares a la de pireno, localizadas entre entre los 340 y 310 nm, deben entonces corresponder al producto de inserción (PyCH₂-OMe). Un análisis estructural de esta molécula, no indica efecto de conjugación entre el aromático y el metóxilo y, por tanto el espectro absorción y emisión deberían presentar solamente transiciones del tipo π - π^* , similares a Py. El análisis estructural coincide con la absorción localizada al azul respecto del 1-PyCHO y la emisión ($\lambda_{exc}=340$ nm) observadas en la figuras 47 y 48, respectivamente. Estos resultados podrían confirmar la formación del producto de inserción, no aislado. Se intentó identificarlo por espectroscopia de ¹H-NMR, sin resultados favorables debido a la pequeña cantidad de muestra, la cual era comparable a los interferentes.

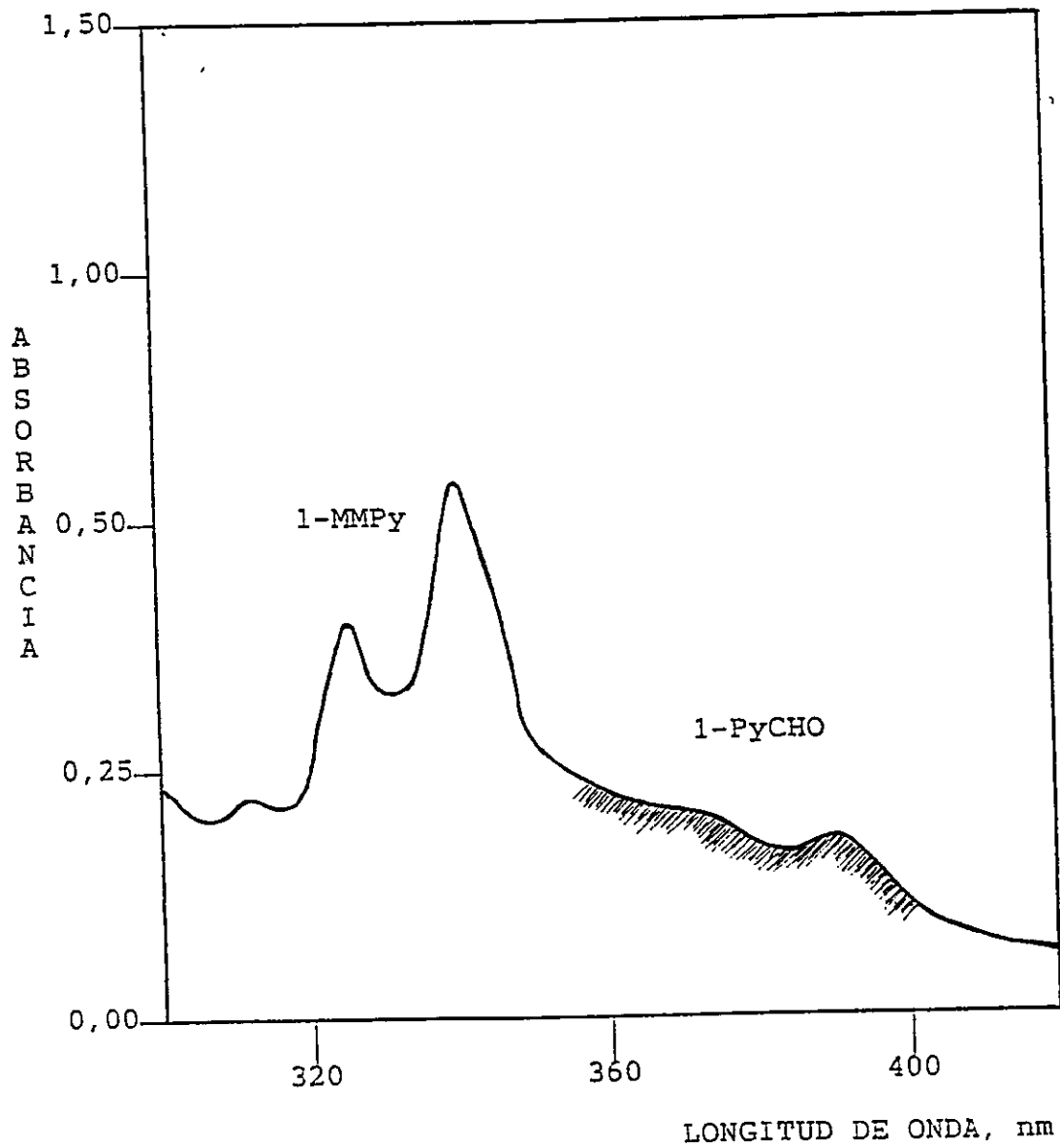


Figura 47: Espectro de absorción de probable 1-metoximetilpireno (1-MMPy) mezclado con 1-PyCHO en THF.

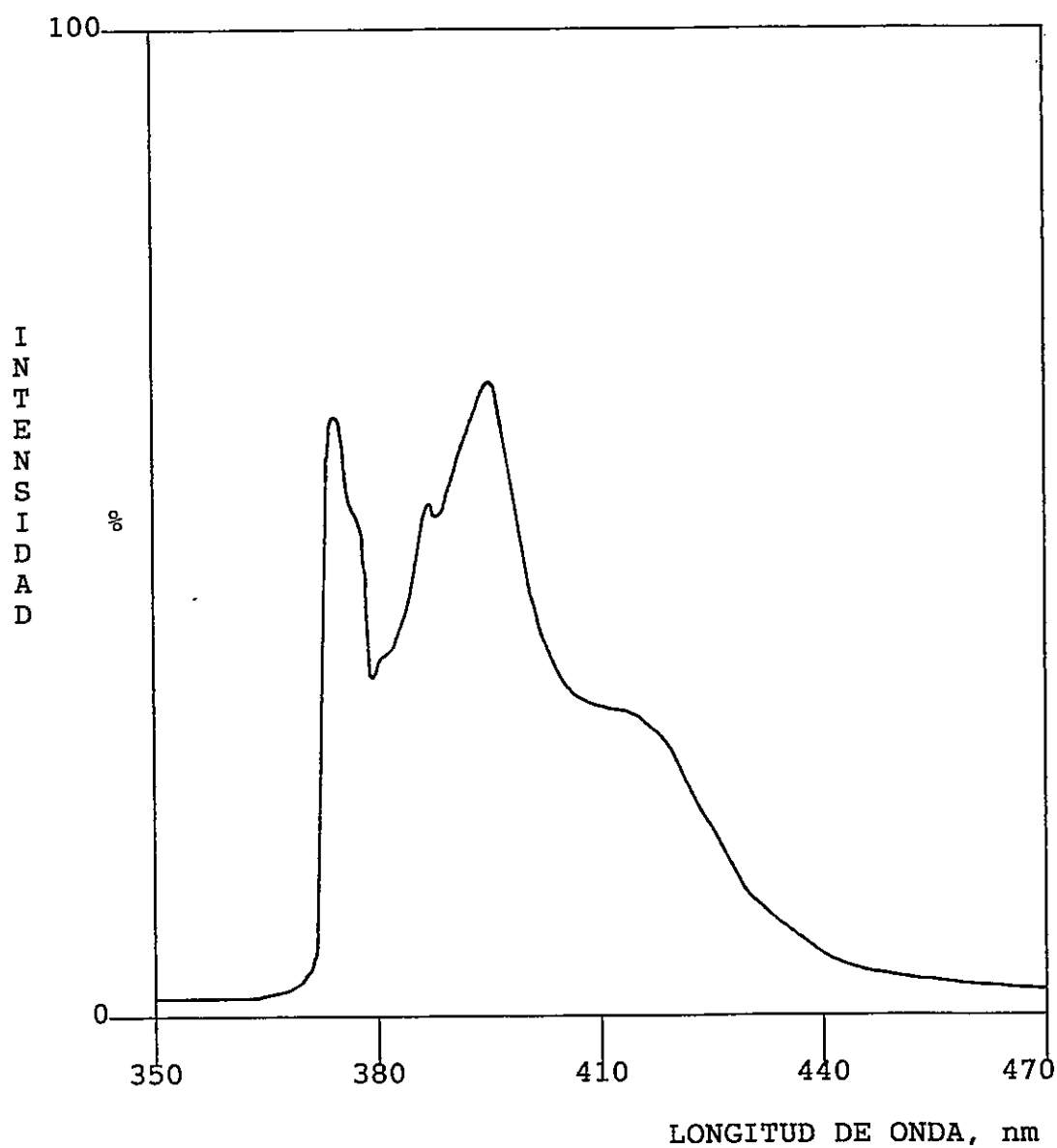
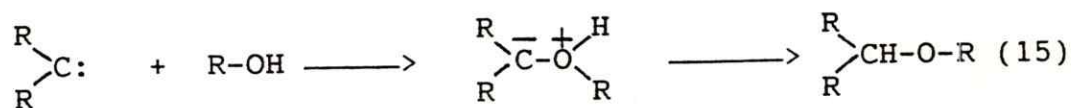


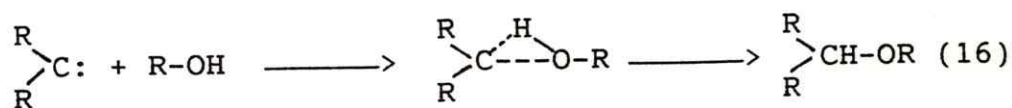
Figura 48: Espectro de emisión de probable 1-PyCH₂OCH₃ en THF bajo atmósfera de nitrógeno.

La reacción de carbenos con sustratos hidroxílicos ha sido extensamente estudiada. Se han planteado algunos mecanismos en el cual el carbeno singulete da un producto de inserción al O-H [18,20,50,53,64-72].

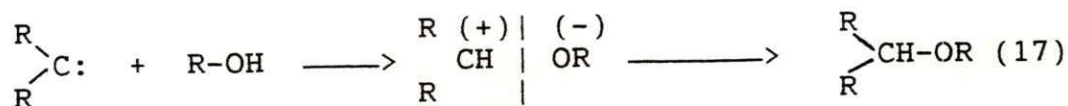
- a) un ataque electrófilico sobre el par de electrones no compartidos del oxígeno con la formación de un ilído que luego sufre una transferencia de un hidrógeno a un oxígeno ó carbono, ecuación (15).



- b) La directa inserción OH a tres centros, ecuación (16).



- c) la protonación del carbeno seguida de una rápida destrucción del par iónico carbocatión/óxido,



Por otra parte, la fotólisis de 1-metildiazopireno en condiciones de oxígeno saturado, da como producto principal 1-PyCHO. En estas condiciones se determinó el rendimiento cuántico de formación del aldehído en diferentes solventes, cuyos valores se indican en la tabla VIII. Los rendimientos cuánticos dependen del solvente utilizado, siendo el valor más bajo aquel medido en metanol.

Tabla VIII: Rendimiento cuántico de formación de 1-PyCHO en oxígeno.

Solvente	ϕ_{PyCHO}
Metanol	0,005
THF	0,017
Isoctano	0,033
Ciclohexano	0,018
Benceno	0,065

Los valores encontrados para la reacción de fotólisis en presencia de oxígeno en los solventes estudiados, muestran que entre el 20-80% del 1-MDPy se fotodescompone a carbeno triplete. Se sabe que la

reacción directa entre el oxígeno y el carbeno singulete esta prohibida por espin, de modo que el producto 1-PyCHO debe formarse desde el triplete [62].

Un mecanismo general propuesto para la fotoreacción de diazocompuestos, es descrito en la figura 49, el cual no incluye el proceso fotofísico de IC del estado excitado del diazocompuesto. Por lo tanto, cada molécula de diazocompuesto que absorbe luz desaparece, ya que el estado excitado singulete se descompone rápidamente a carbeno. El rendimiento cuántico de fotoreacción ó descomposición debe ser $\phi_c=1$. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, hay una variedad de diazocompuestos que presentan rendimientos cuánticos de descomposición menores que la unidad [37-79]. Para resumir algunos de los resultados obtenidos en el estudio fotoquímico, se ha utilizado el mismo mecanismo.

Por último, como la reacción de inserción procede, se deja planteada la posibilidad de utilizar el 1-MDPy como prueba de fotomarcación que permita el estudio de diferentes sistemas organizados [98-108].

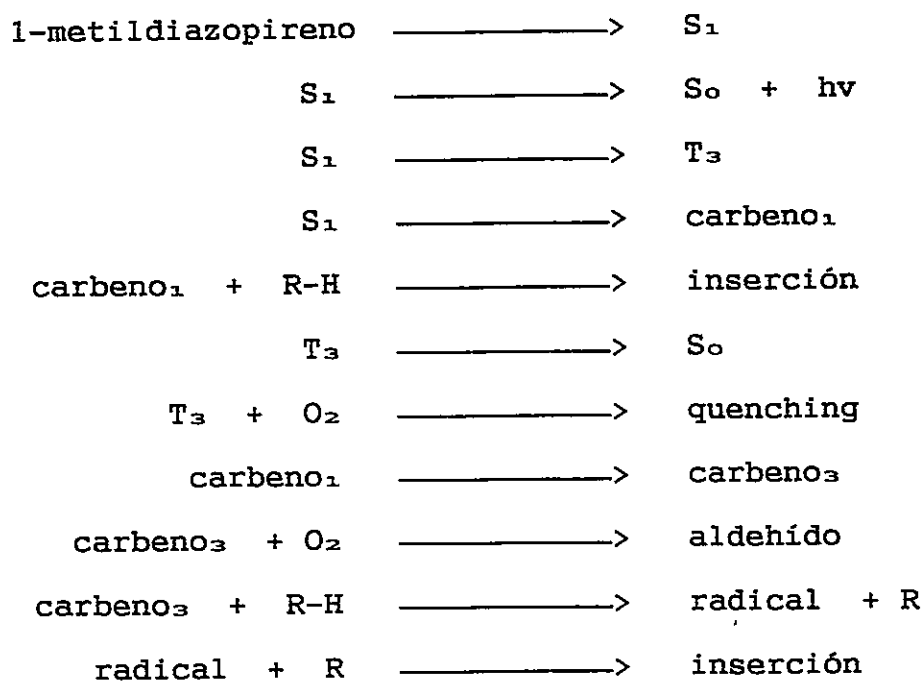


Figura 49: Mecanismo general de fotoreacción de diazocompuestos.

5.- CONCLUSIONES

Se encontró un contaminante fluorescente en el 1-MDPy identificado como azina y formado térmicamente durante la síntesis del diazocompuesto. También puede generarse durante la fotólisis del 1-MDPy dependiendo de la concentración de diazo utilizado.

El espectro de absorción del 1-MDPy presenta bandas estructuradas similares a las de Pireno a 340 nm y dos bandas anchas localizadas en el rango de 366 nm. En diferentes solventes la forma del espectro no cambia, pero es más estructurado en ciclohexano. Se observan pequeños corrimientos hacia el azul en metanol, figura 29.

El espectro de emisión es estructurado como la molécula de pireno. La fluorescencia no cambia con el solvente y no se observan corrimientos de las bandas, figura 34.

Una comparación del espectro de excitación y absorción, figura 38, indicó la probable existencia de dos especies que se encuentran en equilibrio. Una de ellas corresponde a una especie no coplanar fluorescente a quien se le atribuye los estados electrónicos desacoplados, siendo el estado (π, π^*) el de más baja energía. La segunda, es una especie coplanar no

fluorescente, con los estados electrónicos de menor energía mezclados, mayoritariamente de carácter (n, π^*). No emite probablemente por un rápido ISC, figura 40.

El rendimiento cuántico de fluorescencia es bajo, pero aumenta en el solvente más polar. Esto se plantea como una débil activación de la fluorescencia de la molécula no coplanar.

La fotólisis del 1-MDPy da lugar a cambios en la absorción y emisión. La banda ancha en el espectro de absorción desaparece aumentando la absorción de las bandas de pireno. En cambio, las bandas de fluorescencia no cambian de forma, pero si se detecta un crecimiento de las bandas A y B, debido a la formación de fotoproductos fluorescentes.

Los rendimientos cuánticos de descomposición son pequeños y dependientes del solvente. No son influidos por la presencia de azina. El espectro de emisión antes y después de una fotólisis completa de 1-MDPy, figura 43, demostró que su intensidad permanece constante y por lo tanto no es fotoreactiva.

La fotoreacción del 1-MDPy en presencia de un sustrato alcohólico como MeOH desgasado con nitrógeno, presentó tres compuestos, azina (sintetizada y/o

fotolizada), 1-PyCHO como producto secundario generado por la hidrólisis de azina en presencia de metanol, y el producto de inserción 1-metoximetilpireno (no aislado).

La reacción en atmósfera de O₂ saturado, forma 1-PyCHO como producto mayoritario. Los rendimientos cuánticos de formación de PyCHO son altos en todos los solventes medidos. En MeOH, se observó la formación del producto de inserción. Esto puede indicar que la fotoreactividad proviene del estado singulete y que puede estar en equilibrio con el triplete que da lugar 1-PyCHO.

Por último, ante una futura utilización de 1-MDPy como marcador fotoquímico, y teniendo presente las dificultades encontradas durante el desarrollo de la tesis en relación a la purificación del diazocompuesto y la incapacidad de aislar el producto de inserción de la reacción del 1-MDPy con un sustrato hidroxílico, se hace necesario optimizar aún más los procedimientos de separación cromatográfica, dada las características de las moléculas estudiadas. Además de realizar un estudio teórico complementario al estudio experimental, en orden a determinar las energías de las dos conformaciones propuestas y su población relativa.

6.0 BIBLIOGRAFIA

- [1] R. P. Wayne; "Principles and Applications of Photochemistry"; Oxford University Press (1990).
- [2] M. A. Rodgers and M. E. Da Silva; Chem. Phys. Lett., 43,587,(1976).
- [3] K. Kalyanasundaram and J. K. Thomas; J. Am. Chem. Soc., 99,2039,(1977).
- [4] K. Kalyanasundaram and J. K. Thomas; J. Phys. Chem., 81,2176,(1977).
- [5] J. K. Thomas; Chem. Rev., 80,283,(1980).
- [6] R. L. Melnick, H. C. Haspel, M. Goldenberg, L. M. Greenbaum and S. Weinstein; Biophys. J., 34,499,(1981).
- [7] J.K. Thomas; "Chemistry of Excitation at Interfaces"; C. S. Monografía, 181,(1984).
- [8] K. Muthuramu and V. Ramamurthy; J. Photochem., 26,57,(1984).
- [9] B. H. Milosavljevic and J. K. Thomas; J. Phys. Chem., 92,2997,(1988).

- [10] A. Geuther; *Justus Liebigs Ann. Chem.*,
123,121,(1862).
- [11] J. Hine; *J. Amer. Chem. Soc.*, 72,2438,(1950).
- [12] A. Padwa and S. Hornbuckle; *Chem. Rev.*,
91,263,(1991).
- [13] J. R. Knowles; *Acc. Chem. Res.*, 5,155,(1972).
- [14] F. H. Westheimer; *Ann. N. Y. Accd. Sci.*,
134,(1980).
- [15] G. E. Green and B. P. Stark; "Photopolymer system
and their applications"; *Chem. Ber.* 17,228,(1981).
- [16] R. C. Woodworth and P. S. Skell; *J. Am. Chem.
Soc.*, 81,3383,(1958).
- [17] N. J. Turro; "Modern Molecular Photochemistry",
The Benjamin/Cummings Publishing Company,
Inc.,(1978).
- [18a] D. Griller, A. S. Nazran and J. C. Scaiano;
Acc. Chem. Res., 17,283,(1984).
- [18b] D. Griller, A. S. Nazran and J. C. Scaiano;
Tetrahedron, 41,1525,(1985).

- [19] S. Kimel and S. Speiser; Chem. Rev.,
77,437,(1977).
- [20] M. S. Platz; Acc. Chem. Res., 21,236,(1988).
- [21] G. L. Closs and B. E. Rabinov; J. Am. Chem. Soc.,
98,8190,(1976).
- [22] L. M. Hadel, M. S. Platz and J. C Scaiano;
J. Am. Chem. Soc., 106,283,(1984).
- [23] K. B. Eisenthal, N. J. Turro and E. V. Silzmann,
I. R. Gould, G. Hefferon, J. Langan and Y. Cha;
Tetrahedron, 41,1543,(1985).
- [24] P. C. Wong, D. Griller and J. C. Scaiano;
J. Am. Chem. Soc., 103,5934,(1981).
- [25] D. Griller, C. R Montgomery, J. C. Scaiano,
M. S. Platz and L. Hadel; J. Am. Chem. Soc.,
104,6813,(1982).
- [26] L. M. Hadel, M. S. Platz and J. C. Scaiano; Chem.
Phys. Lett., 97,446,(1983).
- [27] John Coyle; "Introduction to Organic
Photochemistry"; Ed. John Willey & Sons, (1990).

- [28] C. H. Depuy, O. L. Chapman and R. Perez A. Osorio; "Reacciones Moleculares y Fotoquímica"; Ed. Alhambra (1975).
- [29] S. E. Schwartz; J. Chem. Ed., 50,9,(1973).
- [30] John Coyle; "Principles of Photochemistry"; John Willey Sons (1978)
- [31] J. E. Huheey; "Química Inorgánica"; Ed. Harla (1978).
- [32] N. J. Turro; J. Chem. Ed., 46,2,(1969).
- [33] G. W. Castellan; "Físicoquímica"; Ed. Fondo Educativo Interamericano (1974).
- [34] S. J. Formosinho, G. E. Porter and M. A. West; Chem. Phys. Lett., 6,7,(1970).
- [35] C. Wentrup; "Reactive Molecules"; Ed. John Willey Sons, (1984).
- [36] M.M. Gallo and H.F. Shaefer III; J. Phys. Chem., 96,1517,(1992).
- [37] W. Kirmse; "Carbene Chemistry"; Academic Press, N. Y., (1964)

- [38] Yu Zuo Li and G. B. Shuster; *J. Org. Chem.*,
52,4460,(1987).
- [39] A. M. Trozzolo, *Acc. Chem. Res.*, 1,329,(1968).
- [40] G. L. Closs and b. e. rabinov; *J. Am. Chem. Soc.*,
98,8190,(1976).
- [41] N. Turro, J. Butcher, A. Moss, W. Guo, C. Munjal
and M. Tedorynski; *J. Am. Chem. Soc.*;
102,7576,(1980).
N. Turro, G. Lehr, J. Butcher, A. Moss and W.
Guo; *J. Am. Chem. Soc.*, 104,1754,(1982).
- [42] A. M. Trozzolo and W. A. Gibsons; *J. Am. Chem.
Soc.*; 89,239,(1967).
- [43] A. S. Nazran and D. J. Griller; *J. Chem. Soc.
Chem. Commun.*, 850,(1983).

A. S Nazran and D. J. Griller; *J. Am. Chem. Soc.*,
106,543,(1984).
- [44] J. J. Zupancic and G. B. Schuster; *J. Am. Chem.
Soc.*, 102,5958,(1980).
- [45] N. Filipescu and J. R. DeMember; *Tetrahedron*,
24,5181,(1968).

- [46] C. D. Gutsche, G. Bachman, W. Udell and S. B. Bauerlein; *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5172, (1971).
- [47] G. L. Closs and L. E. Closs; *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4554, (1969).
- [48] M. Jones Jr and K. R. Rettig; *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4013, (1965).
- [49] W. Braun, A. M. Bass and M. Pilling; *J. Chem. Phys.*, 52, 5131, (1970).
- [50] W. Kirmse, L. Horner and H. Hoffmann; *Liebigs Ann. Chim.*, 4, 19, (1958).
- [51] H. E. Zimmerman and S. Somasekhara; *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5865, (1960).
- [52] G. G. Overbergen and J. P. Anselme; *J. Am. Chem. Soc.*, 29, 1188, (1964).
- [53] D. Bethell, G. Stevens and P. Tickle; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 792, (1970).
- [54] V. Senthilnathan and M. Platz; *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5503, (1981).

- [55] D. Griller, L. Hadel, A. S. Nazran, M. S. Platz, P. C. Wong, T. G. Savino and J. C. Scaiano; J. Am. Chem. Soc., 106, 2227, (1984).
- [56] K. Horn and J. Chatrauneuf; Tetrahedron, 41, 1465, (1985).
- [57] W. R. Bamford and T. S. Stevens; J. Chem Soc., 4735, (1952).
- [58] P. D. Bartlett and T. G. Traylor; J. Am. Chem. Soc., 84, 3408, (1962).
- [59] N. H. Werstuik, H. L. Casal and J. C. Scaiano; Can. J. Chem., 62, 239, (1984).
- [60] H. L. Casal, S. E. Sugamori and J. C. Scaiano; J. Am. Chem. Soc., 106, 7623, (1984).
- [61] H. L. Casal, M. Tanner, N. H. Werstuik and J. C. Scaiano, J. Am. Chem. Soc., 107, 4616, (1985).
- [62] R. L. Barcus, L. H. Hadel, L. Johnston, M. S. Platz, T. G. Savino and J. C. Scaiano; J. Am. Chem. Soc., 108, 3928, (1986).

- [63] H. Meerwein, H. Disselnkötter, F. Rappen, H. von Rintelen and H. van de Vloed; Justus Liebigs Ann. Chem., 604,151,(1957).
- [64] J. K. Kerr, B. V. O'Grady and A. F. trotman-Dickenson; J. Chem. Soc., A 897,(1867).
- [65] W. Kirmse, L. Horner and H. Hoffmann; Justus Liebigs Ann. chem., 614,19,(1958).
- [66] J. N. Bradley, G. W. Cowell and A. Ledwith; J. Phys. Chem., 357,(1964).
- [67] K. B. Eisenthal, N. J. Turro, M. Aikawa, J. Butcher, Jr. C. DuPuy, G. Hefferon, W. Hetherington, G. M. Korenowski and M. J. McAuliffe; J.AM.Chem. Soc., 102,6563,(1980).
- [68] P. Grasse, B. Brauer, J. Zupancic, K. Kaufmann and G. Schuster; J. Am. Chem. Soc., 105,6833,(1983).
- [69] W. Kirmse, P. van Chiem and P-Georg Hennig; Tetrahedron, 41,1441,(1985).
- [70] Yu Zuo Li and G. B. Schuster; J. Am. Chem. Soc., 51,3804,(1985).

- [71] X-M Du, H. Fan, J. L. Goodman, M. A. Kesselmayr, K. K-Jespersen, J. A. LaVillla, R. A. Moss, S. Shen and R. S. Sheridan; J. Am. Chem. Soc., 112,1920,(1990).
- [72] J. Ruzicka, E. Leyva and M. Platz; J. Am. Chem. Soc., 114,897,(1992).
- [73] X. Creary; Org. Synth. 64,207,(1986).
- [74] H. W. Davies and M. Schwarz; J. Org. Chem., 30,1242,(1945).
- [75] G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. Vander Stouw and H. Shechter; Comm. J. Am. Chem. Soc., 935,(1965).
- [76] B. L. Van Duuren; Chem. Rev., 2,325,(1963).
- [77] W. R. Dawson and M. W. Windsor; J. Phys. Chem., 72,3251,(1968).
- [78] B. B. Graig, J. Kirk and M. A. Roggers; Chem. Phys. Lett., 49,437,(1977).
- [79] J. G. Calvert and J. N. Pitts; "Photochemistry", Ed. Willey, N. Y., 446,(1966).

- [80] W. M. Jones; *Acc. Chem. Res.*, 10,353,(1977).
- [81] H. H. Szmant and C. McGinnis; *J. Am. Chem. Soc.*, 72,2890,(1949).
- [82] S. L. Murov; "Handbook of Photochemistry", Edit. Marcel Dekker, Inc. N. Y., (1973).
- [83] Satoshi Hirayama, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, 42,1,(1972).
- [84] J. C. dederen, L. Coosemans, F. C. De Schryver and A. Van Dormael; *Photchem. Photobiol.*, 30,443,(1979).
- [85] P. Lianos, B. Lux and D. Gerard; *J. Chim. Phys.*, 77,907,(1980).
- [86] P. Lianos and G. Cremel; *Photochem. Photobiol.*, 31,429,(1980).
- [87] J. M. Otón and A. U. Acuña; *J. Photochem.*, 14,341,(1980)
- [88] C. V. Kumar, S. K. Chattopadhyay and P. K. Das; *Photochem. Photobiol.*, 38,141,(1983).

- [89] P. Hite, R. Krasnansky and J. K. Thomas;
J. Phys. Chem., 90,5795,(1986).
- [90] K. Brederick, F. Foster and H. Oesterlin;
"In luminiscence of organic and inorganic
materials"; Ed. Willey-Intercienece, 161,(1962).
- [91] C. Reichard; "Solvente effects in organic
chemistry"; Verlogchemie, (1979).
- [92] S. Pine; "Química Orgánica"; Mac Grow Hill,
cuarta edision, (1980).
- 93] P. Lianos and S. Georghiou; Photochem.
Photobiol., 30,335,(1980).
- [94] N. S. Proskuryakova and L. N. Dashevskaya;
Russian J. Phys. Chem., 51,1566,(1977).
- [95] M. A. El-Sayed and R. G. Brewer; J. Chem. Phys.,
39,1623,(1963).
- [96] W. A. Wassam Jr. and E. C. Lim; J. Chem. Phys.,
62,433,(1978).
- [97] A. Grinvald and I. Z. Steinberg; Ann. Biochem.,
59,583,(1974)

- [98] P. V. Demarco and A. L. Thakkar; Chem. Comm.,
2,(1970).
- [99] Akira Nakajima; Bull. Chem. Soc. Jpn.,
57,1143,(1984).
- [100] S. Hashimoto and J. K. Thomas; J. Am.Chem.Soc.,
107,4655,(1985).
- [101] S. Monti, L. Flamigni, A. Martelli and P.
Bortolus; J. Phys. Chem., 92,4447,(1988).
- [102] Song Li and W. C. Purdy; Chem. Rev.,
92,1457,(1992).
- [103] D. L. Dick, T. v. S. Rao, D. Sukumaran and
D. S. Lawrence; J. Am. Chem. Soc.
114,2664,(1992).
- [104] S. Hamai, T. Ikeda, A. Nakamura, H. Ikeda, A.
Ueno and F. Toda; J. Am. Chem. Soc.,
114,6012,(1992).
- [105] J. E. Hansen, E. Pines and G. R. Fleming; J.
Chem. Phys., 96,6904,(1992).
- [106] N. Funasaky, H. Yodo, S. Hada and S. Neya; Bull.
Chem. Soc. Jpn., 65,,1323,(1992)

[107] Song Li and W. C. Purdy; Anal. Chem.,
64,1405,(1992).

[108] K. B. Lipkowitz, S. Raghothama and J-A. Yang; J.
Am. Chem. Soc., 114,1555,(1992).

7.0 ANEXO DE PUBLICACION

PHOTOCHEMISTRY OF 1-PYRENYLDIAZOMETHANE*

SALOM SILVA¹, ANDREAS F. OLEA¹ and J. K. THOMAS^{2†}

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile and ²Department of Chemistry and Biochemistry, College of Science, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, USA

(Received 25 March 1991; accepted 10 June 1991)

Abstract—Photoexcitation of 1-pyrenyldiazomethane (1) leads to carbenes which attach to various molecules, e.g. surfactants, polymers, hydroxylated surfaces. This provides a convenient method of labelling these compounds with pyrene for probe studies of complex structures and surfaces. Photophysical and photochemical studies of the various events resulting from the photoexcitation of 1, show that the quantum yield for disappearance of 1 and of carbene formation is low (~5%) and that other processes lead to relaxation of excited 1, in particular fluorescence and intersystem crossing. The mechanism involves a mixing of low lying $\pi-\pi^*$ states of the pyrene chromophore with diazo $n-\pi^*$ states, and is discussed in the light of other similar systems and the present studies.

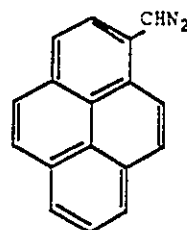
INTRODUCTION

Several diazo compounds have been used in photoaffinity labeling experiments (Westheimer, 1980; Knowles, 1972). In this technique a substrate with a diazo group is bound to a biological receptor. Upon photolysis a highly reactive intermediate is formed which ideally reacts rapidly with the receptor so that the label is covalently bound to the

receptor. The past decade has seen an increased interest in the kinetics of carbene reactions (Griller *et al.*, 1984a; Barcus *et al.*, 1986; Horn and Chateuneuf, 1985). These intermediates have been generated by laser flash photolysis of a diazo compound or diazotriene, which produce the carbene on loss of nitrogen. Once formed, the direct observation of the transient absorption has provided valuable information about absolute reactivities of diphenylcarbene (Griller *et al.*, 1984a), fluorenylidene (Griller *et al.*, 1984b), 1- and 2-naphthylcarbene (Barcus *et al.*, 1986; Horn and Chateuneuf, 1985).

However, there is little work concerning the photochemistry of precursor compounds. Apparently, it has been assumed that photodecomposition, to generate the singlet carbene, is the only decay process for the singlet excited state. In the present work we describe the results of our study on the photochemistry of 1-pyrenyldiazomethane (1) which show that singlet and triplet states of this molecule are stable enough to be involved in photophysical processes.

Regardless of the exact nature of the photo-



1

mechanism, the photolabeling is invaluable for other studies. Preliminary studies show that efficient photolabeling of micelles (Triton X-100), cyclodextrins, polymers (polyvinyl alcohol, polymethyl methacrylate, and silica occurs on photoexcitation of 1 in these systems. The pyrene product has photophysical and photochemical properties typical of simple pyrene derivatives. The labeling process provides molecules that are invaluable for probe studies in micelles, polymers, and hydroxylated surfaces.

MATERIALS AND METHODS

Synthesis of 1-pyrenyldiazomethane, 1. The diazo compound was prepared from the respective hydrazone, following the ethylene glycol pyrolysis procedures given by Creary (1986).

1-Pyrenecarboxaldehyde p-toluensulfonylhydrazone. The synthesis of this compound was originally described by Senthilnathan and Platz (1981), using a slightly different procedure. The procedure used here is as follows: 1.183 g of pyrenecarboxaldehyde was partially dissolved in 10 mL of methanol and a solution of 0.95 g of p-toluensulfonylhydrazide in methanol was added. After about 3 min a solid began to crystallize. About 10 more mL of methanol was added and the mixture heated on a hot plate for about 15 min while swirling and crushing up the solid. The mixture was cooled to room temperature and after 2 h a solid

*Dedicated to Professor Nicholas J. Turro on the occasion of the 1990 IAPS Research Award in Photochemistry.

†To whom correspondence should be addressed.

was collected. Yield of tosylhydrazone was 1.878 g (92% yield).

1-Pyrenyldiazomethane. Sodium (100 mg) was dissolved in 25 mL of ethylene glycol and 1.0 g of tosylhydrazone was added. The homogeneous solution was heated to 80–85°C and then was cooled after about 3 min. The mixture was extracted with ether. The process was repeated a total of 3 times. The combined ether extracts (red color) were washed with water and saturated NaCl solution. The solution was dried over magnesium sulphate. Solvent was removed by rotatory evaporation to give 0.35 g of solid diazo compound. The pyrenyldiazomethane was stored at low temperature. The product was identical to that produced by Creary (1986) and Senthilnathan and Platz (1981) who characterized the material in greater detail.

Steady-state fluorescence spectra were recorded in a SPF-500C SLM spectrofluorometer. Typical pyrenyldiazomethane concentrations were 5.5 μ M, in order to avoid self-absorption and/or autoquenching.

Time-resolved fluorescence was obtained using a Nitromite laser which gives pulses at 337 nm with a pulse width of 0.2 ns. A fast detection system, with a response of 0.1 ns, is used to capture, amplify, store, and process the signal.

The transient absorption experiments were carried out using an excimer laser that gives pulses at 337 or 308 nm. The spectra were recorded point to point at 5 nm intervals, using a flow cell to avoid decomposition of the sample.

Steady-state photolysis of 1 was carried out at room temperature in a Rayonet equipped with lamps of 350 nm, and with the 366 nm line, of a mercury lamp, isolated by passing through a high intensity Bausch Lomb monochromator.

Product analysis was carried out by HPLC using a Novapak column, THF:water 1:1 as eluent, a pump rate of 1.0 mL/min, and 342 nm as monitoring wavelength. Alternatively, a Hewlett-Packard GC Chromatograph equipped with a wide bore column was used.

Comparison of retention times and absorption spectra of eluted peaks, from samples and standards, allowed us to identify 1, pyrenecarboxaldehyde, and some pyrene derivatives. Diazo compounds react thermally with the activated double bond of diethyl fumarate (DEF) giving an additional product. This reaction has been used to monitor consumption of 1 by photolysis. After irradiation, 100 μ L of DEF was added to the photolyzed solution. Thus, the peak corresponding to the diazo compound disappears in the presence of DEF, and a peak with a pyrene-like absorption spectrum, appears simultaneously. The amount of adduct obtained decreases linearly with photolysis time.

In order to demonstrate that the observed emission originated in 1 itself, instead of a pyrene derivative contaminant, we have made a chromatographic analysis of 1 using HPLC with fluorescence and diode array detectors connected in series. The absorption wavelength was 360 nm in both detectors, and 375; 395; 420 were used to monitor emission. The chromatograms obtained have the same pattern, and 1 gives a peak that appears in both detectors at the same retention time. At the same time the diode array gives absorption spectra similar to those obtained in other studies.

The quantum yield of 1 decomposition, by irradiation at 366 nm, was determined from the decrease in absorptivity at 386 nm using potassium ferrioxalate as actinometer. The quantum yield for consumption at 340 and 380 nm were measured relative to that obtained at 366 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

Photophysical studies

Figures 1 and 2 show the absorption and emission spectra of 1 in different solvents. The absorption

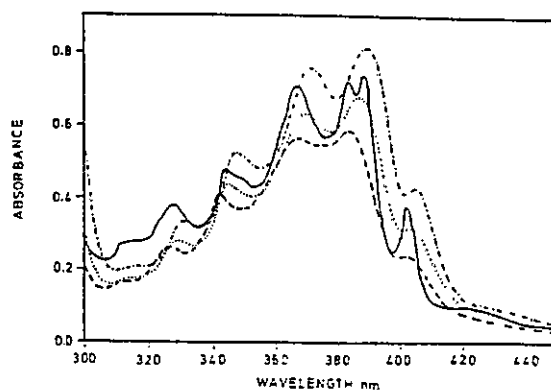


Figure 1. Absorption spectra of diazomethylpyrene in different solvents: --- methanol; THF; — cyclohexane; - · - benzene.

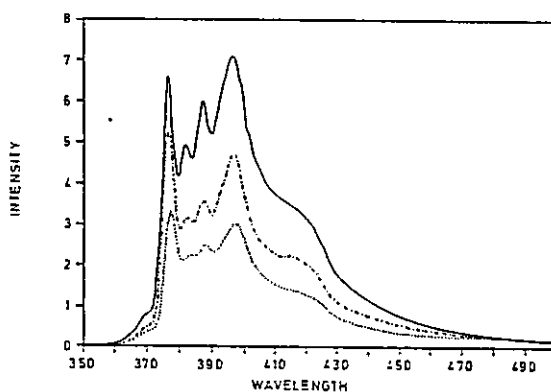


Figure 2. Fluorescence spectra of diazomethylpyrene in different solvents (4.5 μ M): --- THF; — cyclohexane; benzene.

spectrum is more structured in hydrocarbon solvents than in polar solvents. The main peaks appear at 368 and 387 nm. The characteristic peaks of pyrene are less important, and are located at 345 and 330 nm. An increase in solvent polarity produces a small shift of the absorption to shorter wavelengths.

The absorption spectra of 1 are quite similar to those reported for pyrene compounds substituted with a carbonyl group in the α position (Hirayama, 1972) and aminopyrene (Hite *et al.*, 1986). All these molecules have a low π - π^* state, close in energy to a n - π^* state. Consequently, the n - π^* absorption is not observable because of the overlap with the more intense π - π^* band. Also, an interaction between both states is produced, as reflected in the loss of structure and bathochromic effect on the π - π^* absorption. Thus, the lowest excited state must be a mixture of both states, with contributions depending on the energies of the contributing states and the geometric arrangement of both chromophores. On the other hand, it is known that a change to more polar media stabilizes the ground state by solvent interaction with the substituent group. Also, it produces a red shift of the π - π^* transition, and a blue shift of the n - π^* states. As a result, a red shift has been observed in the absorption spectra of



pyrenecarboxaldehyde because of a greater solvent stabilization of the $\pi-\pi^*$ than the ground state. The blue shift found for 1 may be due to a more polar nature of the ground state. In fact, the ground state of diazo compounds have large dipolar moments, which have been attributed to polar structures (2a and 2b) carrying a formal charge on the nitrogen atoms of the diazo group (Ferguson, 1952).

The fluorescence spectra obtained by excitation at 340 nm have vibrational structures similar to pyrene. The vibrational structure is only slightly dependent on the nature of the solvent, and an increase in solvent polarity has no effect on the band position. Fluorescence quantum yield values, measured relative to pyrene, are shown in Table 1. The values obtained range from 0.05 in benzene to 0.19 in methanol.

Amino and carbonyl derivatives of pyrene show broad and strong fluorescence in polar solvents (Hirayama, 1972; Hite *et al.*, 1986). In non-polar solvents the emission is extremely weak and the fluorescence spectra are structured. This implies that the $\pi-\pi^*$ character of the emitting state increases in apolar solvents. The emission spectra are also red shifted, and this effect has been used to monitor polarity in heterogeneous systems (Hite *et al.*, 1986; Kalyansundaram and Thomas, 1977; Thomas, 1984). The solvent activated fluorescence has been explained by two different mechanisms. Bredereck *et al.* (1962) have suggested that polar solvents change the order of the energy levels, lowering the fluorescent $\pi-\pi^*$ state beneath the $n-\pi^*$. On the other hand, Hirayama (1972), to take into account the photoreaction occurring from the triplet $n-\pi^*$, has proposed that the solvent effect is due to a change in the relative position of the singlet $\pi-\pi^*$ and the triplet $n-\pi^*$. According to El-Sayed's rule (El-Sayed and Brewer, 1963), intersystem crossing is faster when $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ are the states involved. Thus, pyrene derivatives are fluorescent when this triplet is above the

Table 1. Quantum yields of fluorescence, triplet formation, decomposition, and pyrenaldehyde formation*

Solvent	Φ_f	$\Phi_t(\text{N}_2)$	$\Phi_{\text{aldehyde}}^\dagger$	Φ_{isc}
Methanol	0.19	0.024	0.005	0.24
THF	0.15	0.035	0.017	0.33
Isocetane	0.12	0.048	0.033	—
Cyclohexane	0.14	0.043	0.018	—
Benzene	0.05	0.033	0.026	0.065

*Under nitrogen and at room temperature.

†Under oxygen.

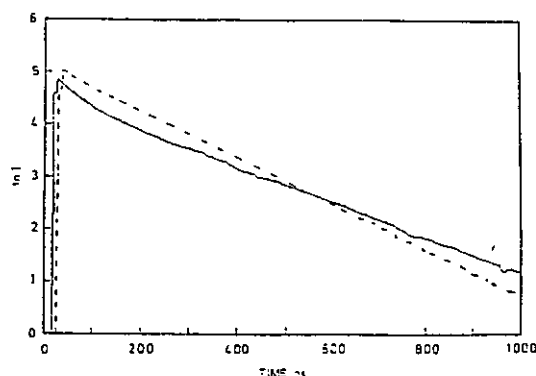


Figure 3. Typical fluorescence decay. Cyclohexane as solvent. --- before photolysis; - - - after photolysis.

$\pi-\pi^*$ state. In any case, the lowest singlet state is not pure, and has contributions from both excited electronic configurations, the $\pi-\pi^*$ contributions being larger in more polar solvents. The results obtained for 1 (Fig. 2 and Table 1) indicate that the fluorescent state has mainly $\pi-\pi^*$ character. There is also a shift of emission with increasing polarity, but to shorter wavelengths. This hypsochromic effect on absorption (300 cm^{-1}) does not appear in fluorescence. These results agree with the assumption that the ground state of 1 is stabilized by polar solvents more than its excited state.

Figure 3 shows typical fluorescence decay obtained by excitation at 337 nm, while monitoring with time the changing emission intensity at 400 nm. The decays were not simple and were fitted by a biexponential equation. The fitting parameters for decays in different solvents are given in Table 2. The slower part accounts for 65% of decay, and has a rate constant of approx. $4.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. This value is fairly close to that found for other pyrene derivatives. The fast part of the decay corresponds to a lifetime of 20 ns, and might be due to an impurity, *i.e.* a pyrene-like compound formed during synthesis, or a different configuration of the same chromophore which decays faster. This biexponential behavior was observed by Dederen *et al.* (1979) for pyrenecarboxaldehyde in a mixture of solvents, and it was attributed to a preferential solvation of the molecule.

Figure 4 shows the transient absorption spectra of 1 in methanol on excitation. The spectrum obtained for the pyrene triplet is included for comparison. It is evident that both compounds have very similar transient absorption spectra, so we conclude

Table 2. Fluorescence decay parameters

Solvent	A	$K_1 \times 10^{-6}$	B	$K_2 \times 10^{-7}$
Methanol	0.65	4.0	0.35	8.0
THF	0.75	4.5	0.25	4.5
Cyclohexane	0.75	3.7	0.25	2.6
Benzene	0.69	5.1	0.31	4.1

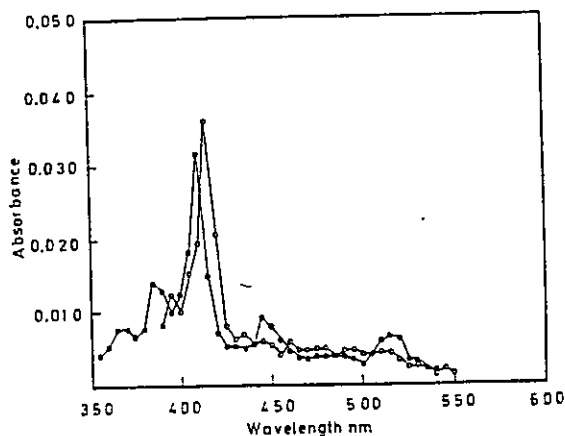


Figure 4. Transient absorption spectra in methanol: ○, diazomethylpyrene; ●, pyrene.

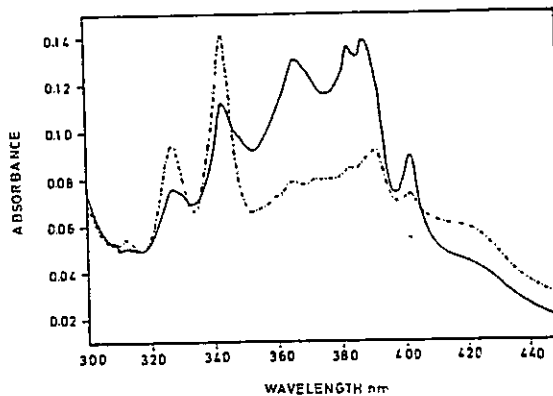


Figure 6. Effect of irradiation upon absorption spectra. $\lambda_{irr} = 366$ nm. [diaz] = 2.75×10^{-5} in cyclohexane under nitrogen.

that they correspond to the excited triplet state. In addition, the transient absorption spectra of triplet pyrenenitrene shows a similar spectrum with a maximum at 415 nm (Sumitani *et al.*, 1976). In most cases the respective carbene absorption is red shifted by 30 nm. Attempts to observe the transient carbene by laser flash photolysis have failed. This is probably a consequence of the low yield of this transient produced by excitation at 337 nm.

In methanol the transient of 1 decays with a lifetime of 6 μ s (Fig. 5). This lifetime is quite short in comparison to that observed for triplet pyrene derivatives (for 1-pyrenemethanol we have measured a triplet lifetime of 63 μ s), which indicates that the triplet is also affected by the $n-\pi^*$ state. If the $n-\pi^*$ triplet is close in energy to the $\pi-\pi^*$ triplet, then a mixing of their wave function enhances the non-radiative decay to the ground state.

Assuming that the triplet states of pyrene and 1 are found, we have determined the quantum yields of intersystem crossing from the initial optical densities of transient absorption decay have the same absorptivity coefficient. The results obtained are given in Table 1. The efficiency of triplet formation

is high for all solvents except benzene.

The data obtained in the photophysical study support our conclusion that the emission is due to the diazo compound and not a pyrene-like impurity.

Photochemical studies

Figure 6 shows UV spectra of 1 before and after irradiation. The spectra change dramatically; the electronic band due to the mixed state disappears and vibrational bands of the pyrene $\pi-\pi^*$ transition become dominant. On the other hand, the fluorescence intensity increases with irradiation time, and also a change in vibrational structure is observed. For example, in cyclohexane, the ratio (III/I) changes from 1.15 to 0.75. Pyrene in this solvent shows a ratio of 1.72.

The decrease in UV absorptivity, the fluorescence peak ratio III/I, and the increase in fluorescence intensity change at the same rate with irradiation time. Figures 5 and 6 also show that the irradiation-induced increase of absorption at 340 nm does not account for the large increase in fluorescence intensity. The low diazo concentration used assures that

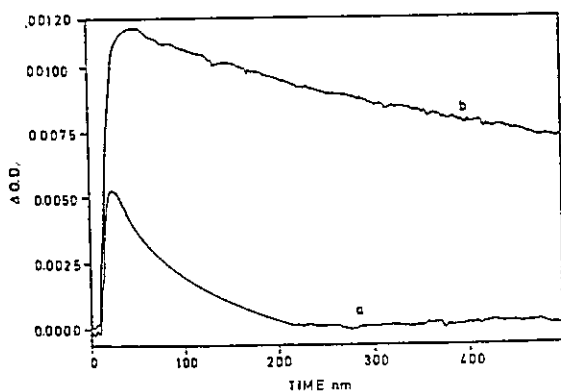


Figure 5. Transient absorption decay in methanol: a, diazomethylpyrene; b, pyrene.

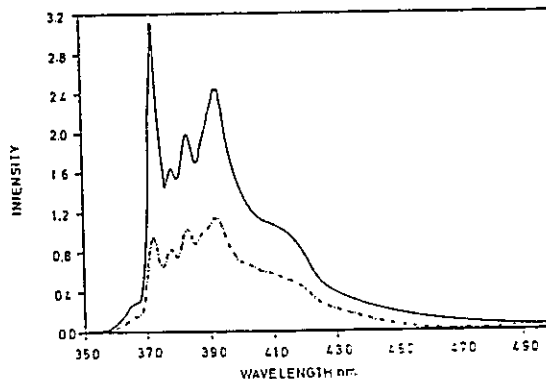
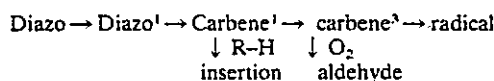


Figure 7. Effect of irradiation on fluorescence spectra. $\lambda_{irr} = 366$ nm. [diaz] = 2.75×10^{-5} M in cyclohexane under nitrogen. $\lambda_{irr} = 340$ nm.

Table 3. Effect of irradiation wavelength on decomposition quantum yield

Solvent	340 nm	366 nm	380 nm
Methanol	0.010	0.024	0.026
THF	0.024	0.035	0.035
Cyclohexane	0.034	0.043	0.040
Benzene	0.034	0.046	0.040

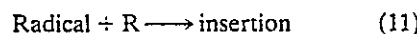
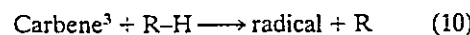
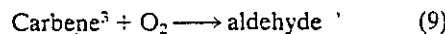
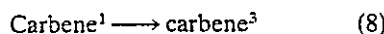
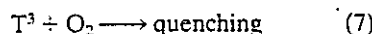
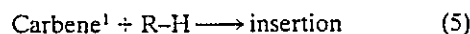
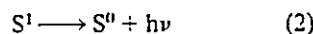
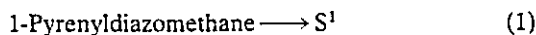


Scheme 1

not react directly because the process is spinforbidden, and that the insertion product is generated *via* reaction with the singlet carbene. The data show that for most of the solvents studied, 40–80% of the decomposition of 1 is through a triplet carbene. For methanol, both the insertion product (Py-CH₂-OCH₃) and pyrenecarboxaldehyde were observed. This last compound accounted for just 20% of the 1 reacted. At the same time the insertion product was reduced 20% compared to that obtained under a nitrogen atmosphere. These results indicate that triplet carbene is formed from the singlet carbene in a competitive reaction with the insertion process.

The commonly proposed mechanism for photoreaction of diazo compounds is depicted in Scheme 1.

In spite of the reported fact that the decomposition quantum yields of a variety of diazo compounds are lower than unity (Kirmse, 1971; Calvert and Pitts, 1966), this mechanism does not include a photophysical process from the excited state of the diazocompound. Thus, each diazo molecule absorbing light must disappear, because the singlet excited state decomposes immediately to the carbene, and the photodecomposition quantum yields should be unity. To rationalize our results we use the mechanism of reactions (1)–(11).



Excitation of 1-pyrenyldiazomethane produces a singlet state that is a combination of two different electronic configurations: an unreactive $\pi-\pi^*$ and a reactive $n-\pi^*$. The degree of mixing depends on the energy separation of these states, and the orientation of both chromophores. The degree of mixing increases: the states are coplanar when the overlap of π orbitals is maximum, with a decrease in ΔE . The mixed singlet state decays through three competitive pathways: fluorescence, intersystem cross-

enhanced fluorescence is not caused by consumption of a quencher. In addition, the photolysis of benzene solution shows a decrease in fluorescence intensity.

These results allow us to conclude that photolysis brings about the disappearance of a diazo fluorescent species and its conversion to a pyrene derivative, which has a different fluorescence spectrum and fluorescence quantum yield.

Decomposition quantum yields are given in Table 3. The data show that only 3–5% of the absorbed light leads to photoreaction. In comparison with other diazo compounds, this efficiency is extremely low, and only comparable with that observed for diazo, acetylbenzene (Kirmse, 1971) and diazo-1,8-diazafluorene (Li and Schuster, 1987). Another interesting feature is that the quantum yields vary with the solvent. The same results were observed in photolysis of diazocarbonyl compounds (Kirmse, 1971) and other systems (Li and Schuster, 1987), and it was suggested that this behavior indicates that the excited state of the diazo compound participates to some degree in the photoreaction. The fraction of excited molecules that decompose unimolecularly to generate the carbene may be lowered by changing the relative rates of the different paths for deactivation, or by an electronic redistribution in the excited state. It is difficult to visualize solvent effect on the photodecomposition process, and it is known that the fluorescence lifetime of pyrene does not change to a great extent with the solvent (20% for pyrene when the solvent changes from heptane to methanol). Thus, we think that these results are a consequence of the mixing of two singlet states: an unreactive $\pi-\pi^*$, and a reactive $n-\pi^*$. If this is the case, then the decomposition quantum yield should depend both on the solvent nature, and the irradiation wavelength. Table 3 reports the consumption quantum yields obtained at three different wavelengths. Excitation in the pyrene bands region gives a lower quantum yield in the solvents studied. The efficiency of photolysis increases in non-polar solvents. These results imply that the decomposition occurs more efficiently from a state that has a major contribution *via* the $n-\pi^*$ state.

Photolysis of 1 under oxygen saturated conditions gives pyrenecarboxaldehyde as a main product. The quantum yields for this product are given in Table 3. It is known that oxygen and singlet carbene can-

ing to give the triplet state, and formation of singlet carbene. The highly structured fluorescence indicates that this state has a large $\pi-\pi^*$ contribution. The emission quantum yields are low because of the existence of a new decay path, and/or by an enhanced intersystem crossing through the triplet $n-\pi^*$. Singlet carbene is formed from a singlet $n-\pi^*$ which also has $\pi-\pi^*$ character. This state should have a short lifetime because it is not quenched by oxygen. On the other hand, triplet carbene is formed exclusively from the singlet carbene, and is effectively trapped by oxygen. Carbene reactivity depends on its spin state. Singlet carbene disappears by an insertion reaction to solvent molecules, or gives a triplet carbene. Triplet carbene reacts efficiently with oxygen to generate the respective aldehyde, and might react with solvent to give the insertion product through a radical mechanism (Eqs. 10 and 11).

CONCLUSION

Photolysis of 1-pyrenyldiazopyrene produces the respective carbene with very low efficiency. This fact is a consequence of the mixing of a pyrene low-lying $\pi-\pi^*$ and diazo $n-\pi^*$ states. In spite of this, labeling of hydroxylic compounds by insertion of pyrene in the O—H bond produces labeled compounds of utility for colloid studies. We have already used this reaction to covalently bind pyrene to micelles, cyclodextrins, polymers and silica gel.

Acknowledgements—The authors are grateful to the National Science Foundation International Program, and the USA/Chile Cooperative Program for financial support of this work. A.F.O. wishes to thank Fundacion Andes for funding a short stay at Notre Dame. The authors would also like to thank Dr. X. Creary for much help in this work.

REFERENCES

- Barcus, R. L., L. Hadel, L. J. Johnston, M. S. Platz, T. G. Savino and J. C. Scaiano (1986) 1-Naphthylcarbene: spectroscopy, kinetics, and mechanisms *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3928–3937.
- Bredereck, K., T. Forster and H. G. Oesterlin (1962) In *Molecular Luminescence of Organic and Inorganic Materials* (Edited by H. Kallmann and G. M. Spruch), p. 164. Wiley, New York.
- Calvert, J. G. and J. N. Pitts (1966) In *Photochemistry*, pp. 466–470. Wiley, New York.
- Creary, X. (1986) Tosyl hydrazone salt pyrolyses: phenyl diazo methanes. *Org. Synth.* **64**, 207.
- Dederen, J. C., L. Coosemans, F. C. De Schryver and A. Van Dormael (1979) Complex solvent dependence of pyrenealdehyde fluorescence as a micellar polarity probe. *Photochem. Photobiol.* **30**, 443–447.
- El-Sayed, M. A. and R. G. Brewer (1963) Polarization of the $\pi^+ \rightarrow \pi$ and $\pi^+ \rightarrow n$ phosphorescence spectra of N-heterocyclics. *J. Chem. Phys.* **39**, 1623.
- Ferguson, L. N. (1952) In *Electronic Configuration of Organic Molecules*, p. 309. Prentice Hall, New York.
- Griller, D., L. Hadel, A. S. Nazran, M. S. Platz, P. C. Wong, T. G. Savino and J. C. Scaiano (1984b) Fluorenylidene: kinetics and mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2227–2235.
- Griller, D., A. S. Nazran and J. C. Scaiano (1984a) Reaction of diphenylcarbene with methanol. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 198–202.
- Griller, D., A. S. Nazran and J. C. Scaiano (1984c) Flash photolysis studies of carbenes and their reaction kinetics. *Acc. Chem. Res.* **17**, 283–289.
- Hirayama, S. (1972) Photochemical reactions of aromatic aldehydes and ketones. *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **42**, 49–74.
- Hite, P., R. Krasnansky and J. K. Thomas (1986) Spectroscopic investigations of surfaces using aminopyrene. *J. Phys. Chem.* **90**, 5795–5795.
- Horn, K. A. and J. Chateuneuf (1985) Spectroscopic characterization of 2-naphthylcarbene. *Tetrahedron* **41**, 1465–1470.
- Kalyanasundaram, K. and J. K. Thomas (1977) Solvent-dependent fluorescence of pyrene-3-carboxaldehyde and its applications in the estimation of polarity at micelle-water interfaces. *J. Phys. Chem.* **81**, 2176–2180.
- Kirmse, W. (1971) In *Carbene Chemistry*, pp. 18–24. Academic Press, New York.
- Knowles, J. R. (1972) Photogenerated reagents for biological receptor-site labeling. *Acc. Chem. Res.* **5**, 155–160.
- Li, Y.-Z. and G. B. Schuster (1987) Wavelength dependent photochemistry of a diazo compound. *J. Org. Chem.* **52**, 4460–4464.
- Senthilnathan, V. P. and M. S. Platz (1981) Conformational barriers in triplet 1- and 2-naphthylcarbene. 2. Absolute rate of decay of arylcarbene by electron spin resonance spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5503–5511.
- Sumitani, M., S. Nagakura and K. Yoshihara (1976) The primary process of the photochemical formation of 1-nitrenopyrene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 2995–2998.
- Thomas, J. K. (1984) In *The Chemistry of Excitation at Interfaces*, pp. 73–75. ACS Monogr. Ser. 181.
- Westheimer, F. H. (1980) Photoaffinity labeling—retrospect and prospect. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 134–142.