

VCH-FC
M20-Q
M261
C-L

FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y FARMACEUTICAS

ESTUDIO ESPECTROSCOPICO ELECTRONICO
DE 2-BENZOAZOLINONA Y 6-METOXI-2-
BENZOAZOLINONA

01-0198722

TESIS

Entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magister en Ciencias Química con mención
en Físico-Química

por

Oscar Humberto Maltés Pérez

Agosto, 1982

Patrocinantes: Dr. Gabriel Traverso Rueda

Dr. Raúl Morales Segura

A MI ESPOSA, HIJOS Y SUEGROS.
A MIS QUERIDOS PADRES Y A TO-
DA NUESTRA FAMILIA.....

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis mas sinceros agradecimientos a los Drs. Gabriel Traverso R. y Raúl Morales S. por proponer el tema de esta tesis y por su continua guía y colaboración durante el desarrollo de ésta.

También quiero agradecer a los profesores Ernesto Clavijo y Víctor Vargas, en general al Grupo de Espectroscopía Molecular de esta Facultad y en forma especial a mis colegas del Departamento de Química de la Universidad de La Serena, ya que su constante ayuda y estímulo fueron decisivos en la realización de este trabajo.



INDICE DE MATERIAS

RESUMEN.....	xii
1. INTRODUCCION.....	1
1.1 ASPECTOS GENERALES Y OBJETIVOS.....	1
2. ANTECEDENTES TEORICOS.....	5
2.1 CARACTERIZACION FOTOFISICA.....	5
2.2 APAGAMIENTO DE LA FLUORESCENCIA.....	10
3. MATERIALES Y METODOS.....	12
3.1 REGISTROS DE ESPECTROS.....	12
3.2 MATERIALES.....	16
3.2.1 Solutos.....	16
3.2.2 Solventes.....	17
3.3 METODOS UTILIZADOS.....	18
3.3.1 Medición de la concentración.....	18
3.3.2 Fuerza de oscilador.....	18
3.3.3 Determinación del tiempo de vida de fluorescencia.....	19
3.3.4 Rendimientos cuánticos.....	20
3.3.5 Apagamiento de la fluorescencia....	22

4. RESULTADOS.....	23
4.1 CARACTERIZACION FOTOFISICA.....	23
4.1.1 Caracterización de las bandas elec- trónicas.....	23
4.1.2 Tiempos de vida.....	40
4.1.3 Rendimientos cuánticos.....	43
4.1.4 Constantes fotofísicas.....	43
4.2 APAGAMIENTO DE LA FLUORESCENCIA.....	46
5. DISCUSION.....	57
5.1 CARACTERIZACION FOTOFISICA.....	57
5.2 APAGAMIENTO DE LA FLUORESCENCIA.....	65
5.2.1 Efecto de átomo pesado.....	65
5.2.2 Transferencia de energía.....	66
5.2.3 Transferencia de electrones.....	67
6. CONCLUSIONES.....	75
BIBLIOGRAFIA SELECCIONADA.....	78
APENDICE I.....	80
ANALISIS VIBRACIONAL.....	80
APENDICE II.....	90
DETERMINACION DEL pK_a PARA 2-BENZOAZOLI- NONA.....	90
APENDICE III.....	93
DETERMINACION DEL pK_a EN ESTADO EXCITADO PARA 2-BENZOAZOLINONA.....	93

LISTA DE TABLAS

I.	Máximos de absorción y emisión para 2-benzoxazolinona.....	37
II.	Máximos de absorción y emisión para 6-metoxi-2-benzoxazolinona.....	37
III.	Corrimientos de Stokes.....	38
IV.	Fuerza de oscilador.....	38
V.	Coeficientes de extinción.....	39
VI.	Tiempos de vida radiativo de fluorescencia...	40
VII.	Tiempos de vida de fosforescencia en etanol a 77 K.....	42
VIII.	Rendimientos cuánticos de fluorescencia, fosforescencia y cruce intersistemas.....	44
IX.	Constantes fotofísicas calculadas suponiendo que $\phi_{CI}=0$, Regla de Ermolaev, utilizando como solvente etanol.....	45
X.	Constantes de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por sales de potasio en agua.....	54
XI.	Constantes de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por sales de cloruros de metales alcalinos en agua.....	54
XII.	Constantes de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 6-metoxi-2-benzoxazolinona por sales de potasio en agua.....	55
XIII.	Constantes de apagamiento, k_q , para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por sales de potasio en agua.....	55

XIV.	Constantes de apagamiento, k_q , para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por sales de cloruros de metales alcalinos en agua.....	56
XV.	Constantes de apagamiento, k_q , para el apagamiento de la fluorescencia de 6-metoxi-2-benzoxazolinona por sales de potasio en agua....	56
XVI.	Constantes fotofísicas para algunos compuestos orgánicos.....	63
XVII.	Constantes de velocidad de apagadores aniónicos y parámetros involucrados en el proceso de transferencia de electrones.....	70
I-A	Frecuencias de estiramiento o tensión de los enlaces N-H, N-D y C=O.....	84
I-B	Frecuencias de estiramiento de los enlaces C-N y C-O y banda de deformación N-H y N-D...	84
I-C	Frecuencias de tensión N-H, N-D y C=O en solución de cloroformo.....	86
II-A	Valores de K_a y pK_a para 2-benzoxazolinona...	92
III-A	Valores de los máximos de absorción y fluorescencia a pH ácido y básico.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estructuras de las benzoxazolinonas estudiadas.....	5
Figura 2.2	Diagrama de niveles relativos de energía. Diagrama de Jablonski.....	7
Figura 4.1	Espectro de absorción de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona registrado en agua.....	24
Figura 4.2	Espectro de absorción de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona registrado en etanol.....	25
Figura 4.3	Espectro de absorción de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona registrado en éter.....	26
Figura 4.4	Espectro de absorción de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona registrado en ciclohexano.....	27
Figura 4.5	Espectro de absorción de 2-benzoxazolinona registrado en una mezcla de 2,2-dimetilbutano-n-pentano 8:3.....	29
Figura 4.6	Espectro de fluorescencia de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona registrado en agua.....	30
Figura 4.7	Espectro de fluorescencia de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona registrado en etanol.....	31
Figura 4.8	Espectro de fluorescencia de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona registrado en éter.....	32
Figura 4.9	Espectro de fluorescencia de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona registrado en ciclohexano.....	33
Figura 4.10	Espectros de absorción (A), de fluorescencia (F) y de fosforescencia (P) de 2-benzoxazolinona, registrado en etanol.....	34

Figura 4.11	Espectros de absorción (ϵ), de fluorescencia (F) y de fosforescencia (P) de 2-benzoxazolinona, registrado en etanol.....	35
Figura 4.12	Curva de decaimiento de la fosforescencia registrada en etanol a 77 K.....	41
Figura 4.13	Curva de decaimiento rectificad.....	41
Figura 4.14	Espectros de absorción y de fluorescencia de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona en solución acuosa a diferentes pH.....	47
Figura 4.15	Espectros de apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por el ion yoduro, de concentración 0.05 M....	48
Figura 4.16	Espectros de apagamiento de la fluorescencia de 6-metoxi-2-benzoxazolinona por el ion yoduro, de concentración 0.05 M.....	49
Figura 4.17	Gráficos de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por sales de potasio.....	51
Figura 4.18	Gráficos de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por sales de metales alcalinos.....	52
Figura 4.19	Gráficos de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 6-metoxi-2-benzoxazolinona por sales de potasio.....	53
Figura 5.1	Diagrama de niveles de energía y procesos fotofísicos de 2-benzoxazolinona.....	58
Figura 5.2	Diagrama de niveles de energía y procesos fotofísicos de 6-metoxi-2-benzoxazolinona.....	59
Figura 5.3	Diagrama de estados de Franck-Condon para 2-benzoxazolinona en diferentes solventes.....	61

Figura 5.4	Correlación lineal entre el $\log k_q$ y ΔG , en el proceso de transferencia electrónica desde el apagador a la especie fluorescente.....	72
Figura I-1	Espectro infrarrojo de 2-benzoxazolinona y su derivado deuterado.....	81
Figura I-2	Espectro infrarrojo de 6-metoxi-2-benzoxazolinona y su derivado deuterado.....	82
Figura I-3	Banda de estiramiento del grupo carbonilo registrada en cloroformo para 2-benzoxazolinona.....	88
Figura I-4	Banda de estiramiento del grupo N-H registrada en cloroformo a diferentes concentraciones para 2-benzoxazolinona.....	89

RESUMEN

Se registran experimentalmente, los espectros electrónicos de absorción y fluorescencia de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona en diferentes solventes a temperatura ambiente y los de fosforescencia en solución de etanol a 77 K.

Las bandas espectrales, se caracterizan en base a los resultados experimentales y a los corrimientos de los máximos de absorción y emisión por efecto de la polaridad del solvente. Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos desde cálculos semiempíricos de orbitales moleculares.

Se calculan diferentes parámetros fotofísicos, tales como tiempos de vida, rendimientos cuánticos de los estados emisores y constantes de velocidad para los diferentes procesos fotofísicos.

Se presentan los diagramas de los primeros niveles relativos de energía con la asignación correspondiente y los parámetros fotofísicos mas relevantes, los que permiten predecir que los primeros estados excitados singulete y triplete son del tipo $\pi - \pi^*$.

Como complemento del estudio fotofísico, se estudia el apagamiento de la fluorescencia de ambos sistemas por iones inorgánicos en solución acuosa de éstos.

Se calculan las constantes de apagamiento (k_q) de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona por aniones y cationes inorgánicos a través de gráficos de Stern-Volmer.

El mecanismo que explica el apagamiento de la fluorescencia de las benzoxazolinonas estudiadas es de transferencia electrónica desde el anión hacia la molécula excitada, evidenciado por la correlación lineal entre el $\log k_q$ y ΔG la variación de energía libre para la transferencia.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

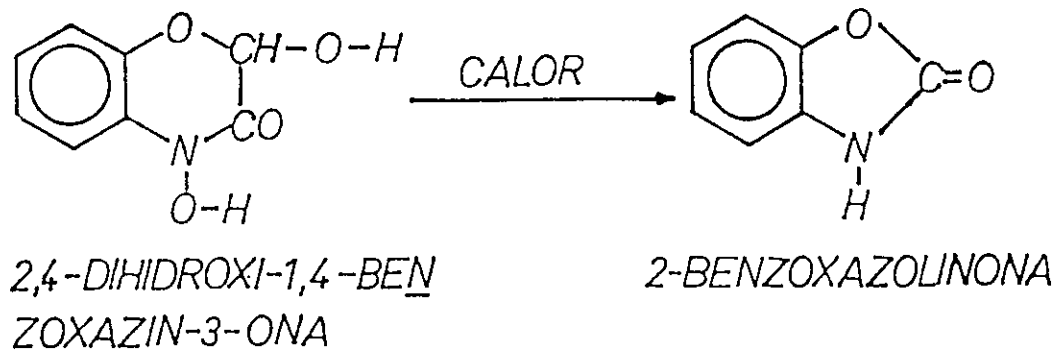
1.1 ASPECTOS GENERALES Y OBJETIVOS

Las moléculas estudiadas, 2-benzoxazolinona (I) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (II), son productos de degradación térmica en solución de 2,4-dihidroxi-benzoxazin-3-ona y de 2,4-dihidroxi-7-metoxi-1,4-benzoxazin-3-ona, respectivamente, siendo estos últimos metabolitos secundarios presentes en algunas gramíneas.¹⁻⁶

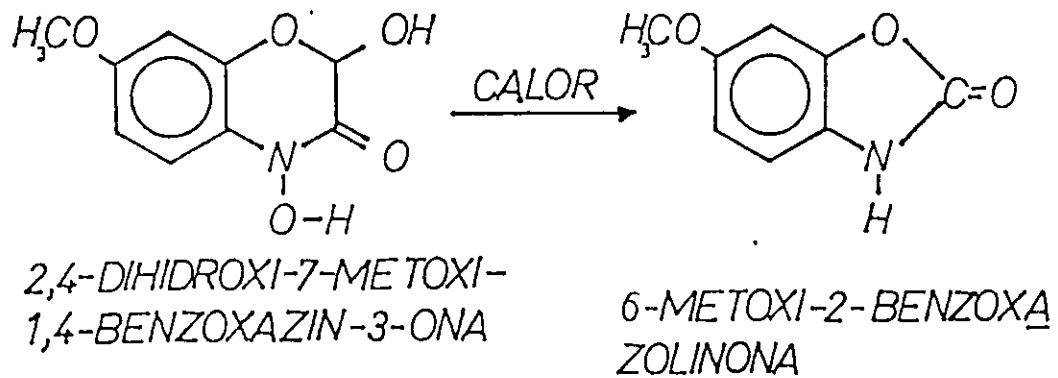
-
- (1) Virtanen A. y Hietala P., Acta Chem. Scand., 9, 1543 (1955)
 - (2) Tripton C., Klun R. y Pierson M., Biochemistry, 6, 2866 (1967)
 - (3) Bouman M., Borusa M. y Klun J., J. Econ. Entomol., 61, 120 (1968)
 - (4) Klun J. y Brindley T., Ibid, 59, 711 (1966)
 - (5) Virtanen A., y Hietala P., Report on primary plants substances and decompositions reactions in crushed plants exemplified mainly on organics sulphur compound in vegetables and fooder plants, Pag. 33-35, Helsinki, (1964)
 - (6) Virtanen A., Hietala P. y Wahlroos O., Ibid, Pag. 36-37

Las reacciones de formación de las especies (I) y (II) son:

(i) 2-benzoxazolinona



(ii) 6-metoxi-2-benzoxazolinona



El interés biológico de estas especies se ha suscitado en relación a problemas de tipo agronómico, ya que, a estos metabolitos secundarios, se les ha atribuido propiedades inhibitorias en el crecimiento de ciertos hongos, bacterias e insectos.^{5,6}

De ahí que en estos estudios se han reportado algunos espectros de absorción y emisión de los ácidos hidroxámicos y de las benzoxazolinonas, sin embargo, sólo se ha hecho con fines analíticos.^{7,8}

En el interés de aportar un estudio sistemático acerca de las propiedades luminiscentes de las especies I y II, y dado que, ya en trabajos anteriores realizados en este laboratorio se determinó la existencia de actividad fotoquímica,⁹ este estudio se ha proyectado en las siguientes etapas:

(i) Caracterización de las propiedades fotofísicas de estos compuestos, a través del análisis de los espectros de absorción y emisión.

(ii) Medición del apagamiento de la fluorescencia que experimentan los compuestos estudiados por la presencia de iones inorgánicos.

(7) Wahlroos O. y Virtanen A., op. cit. (1964)

(8) Tripton C., Klun R. y Pierson M., op. cit.

(9) Traverso G., Comunicación personal

También se ha llevado a cabo, a modo de suplemento, un análisis vibracional con el propósito de asignar los modos vibracionales fundamentales del anillo pentagonal, resultados que se muestran en el Apendice I.

Al interactuar la radiación electromagnética con estos sistemas, cabe esperar entonces transiciones electrónicas de tipo singulete-singulete, tanto de configuración de tipo $\pi - \pi^*$ con carácter del anillo bencénico, como del tipo $n - \pi^*$ propia de los electrones no-enlazantes del átomo de oxígeno en el grupo carbonilo.²

El estudio de estas transiciones, a través de los espectros electrónicos de absorción y emisión, nos permiten determinar los diversos procesos fotofísicos involucrados en los sistemas bajo estudio. Estos procesos, radiativos (fluorescencia, k_F y fosforescencia, k_P) y no radiativos (cruce intersistemas, k_{ST} y k_{TS} y conversión interna, k_{CI}) se muestran en la Figura 2.2.

La determinación de las constantes involucradas en los procesos antes mencionados pueden efectuarse ya sea por mediciones experimentales directas o indirectas.³ Así, para la determinación del tiempo de vida radiativo del estado singulete más bajo del tipo $\pi - \pi^*$, cuyos órdenes de magnitud varían entre ($10^{-9} - 10^{-8}$) s., deben ser obtenidos

(2) Jaffé H. y Orchin M., Theory and application of ultraviolet spectroscopy, Ed. Wiley and Sons Inc., 1966

(3) Parker C. A., Photoluminescence of solutions, Elsevier Publishing Company, London, 1968

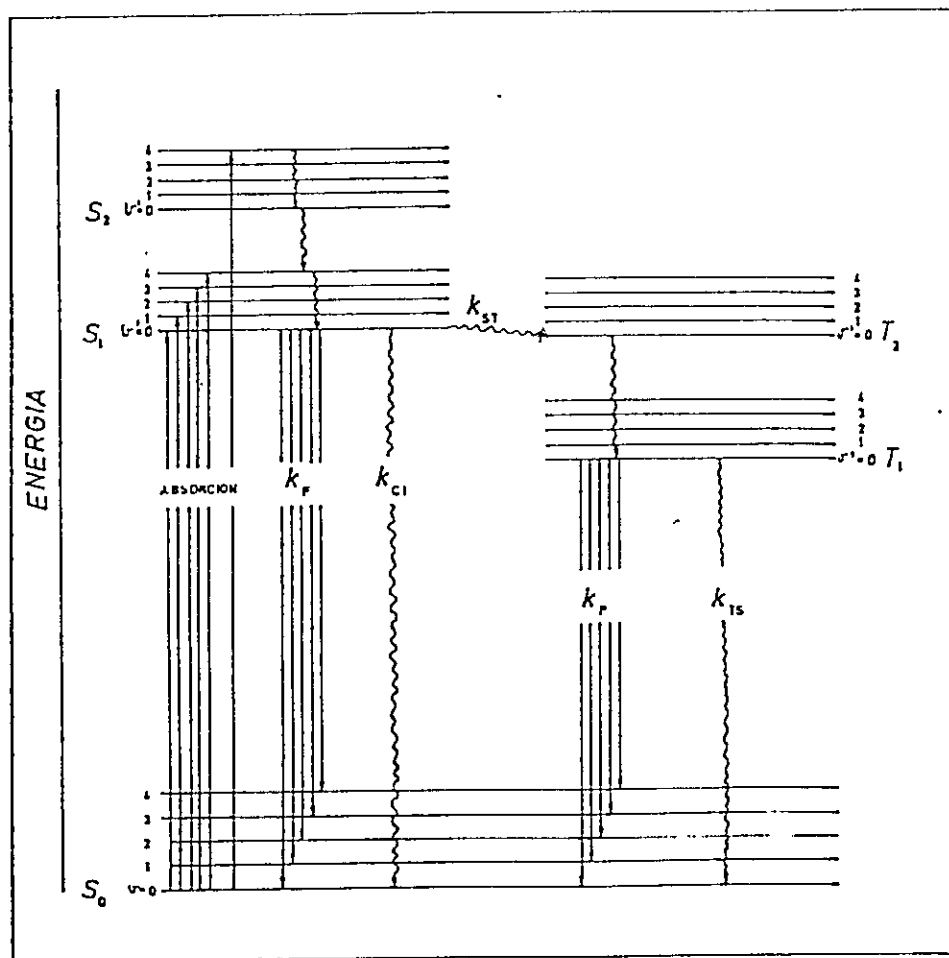


Figura 2.2 Diagrama de niveles relativos de energía.
Diagrama de Jablonski.

mediante métodos como los de Strickler y Berg,⁴ o de Stern-Volmer, ya que mediante mediciones directas no podrían determinarse por falta de los recursos instrumentales adecuados en este laboratorio.

En cambio, los tiempos de vida de fosforescencia que cabría esperar para estos sistemas bajo estudio, rara vez son menores que 10^{-3} s,⁵ de acuerdo a especies de estructuras similares, por lo tanto éste puede ser determinado directamente siguiendo el decaimiento de la intensidad de fosforescencia con instrumentos convencionales.^{6 - 7}

La medición del rendimiento cuántico del cruce inter-sistemas, Φ_{ST} , es una medida que requiere algunas veces de métodos especiales.⁶ Sin embargo, en sistemas moleculares rígidos es factible obtener una magnitud aproximada de éste parámetro de acuerdo a la ecuación de Ermolev.⁵

$$\Phi_{ST} = 1 - \Phi_F \quad /2.1/$$

-
- (4) Strickler S., y Berg R., J. Phys. Chem., 37, 814, (1962)
- (5) Turro N., Modern Molecular Photochemistry, Ed. The Benjamin Publishing Co. Inc., 1978
- (6) Parker C. A., op. cit.
- (7) Guibault G., Practical fluorescence, Marcel Dekker Inc. New York, 1973

2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona, son especies que presentan enlaces tensionados entre el anillo bencénico y los átomos de oxígeno y nitrógeno y entre estos dos con el grupo carbonilo lo que hace que la molécula sea rígida. De ahí que junto con presentar esta rigidez y la gran energía de transición involucrada entre los primeros estados singuletes (mayor que 60 kcal mol^{-1}), permiten calcular ϕ_{ST} , de acuerdo a la ecuación /2.1/

Con los tiempos de vida de emisión y los rendimientos cuánticos obtenidos para los sistemas en estudio, se pretende estimar las constantes de velocidad de los procesos foto físicos mas relevantes mostrados en la Figura 2.2, en ausencia de reacciones fotoquímicas irreversibles y apagamientos bimoleculares específicos. Estos parámetros se relacionan entre si de acuerdo a las expresiones siguientes:⁸

$$\phi_F = k_F^0 \tau_S \quad /2.2/$$

$$\phi_{CI} = k_{CI} \tau_S \quad /2.3/$$

$$\phi_{ST} = k_{ST} \tau_S \quad /2.4/$$

$$\phi_P = \phi_{ST} k_P^0 \tau_T \quad /2.5/$$

$$\phi_{TS} = \phi_{ST} k_{TS} \tau_T \quad /2.6/$$

(8) Turro N., op. cit.

donde: $k_F^0 = (\tau_F^0)^{-1}$ y $k_P^0 = (\tau_P^0)^{-1}$, en que τ_F^0 y τ_P^0 son los tiempos de vida radiativos del estado singulete y triplete respectivamente.

2.2 APAGAMIENTO DE LA FLUORESCENCIA

El apagamiento de la fluorescencia de las moléculas (I) y (II) a estudiar utilizando como especies apagadoras la presencia de iones inorgánicos en solución acuosa de éstos,⁹ permitiría determinar en forma indirecta los tiempos de vida de los estados emisores (Método de Stern-Volmer). Estudios similares ya han sido reportados en la literatura.¹⁰

Como ha sido bien establecido, el apagamiento de la fluorescencia generalmente es un proceso bimolecular que compete con la desactivación radiativa del estado emisor, disminuyendo la intensidad de la fluorescencia, pudiendo incluso apagarla totalmente. Estos procesos, pueden ocurrir mediante varios mecanismos, de entre los cuales los principales mecanismos de apagamiento son: transferencia de energía, transferencia de electrones y efecto de átomo pesado.¹¹

(9) Shizuka H., Saito T. y Morita T., Chem. Phys. Letters, 56(3), 519 (1978)

(10) Treinin A. y Hayon E., J. Am. Chem. Soc., 98, 3884, (1976)

(11) Giubault G., op. cit.

Conjuntamente con este tipo de estudio, es factible ahondar en la naturaleza de los procesos de apagamiento de estas benzoxazolinonas, a través del análisis de gráficos de Stern-Volmer, de los cuales pueden ser determinadas las constantes de velocidad del proceso de apagamiento involucrado.¹²

(12) Birks J. B., Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley Interscience, London, 1970

CAPITULO 3
MATERIALES Y METODOS

3.1 REGISTROS DE ESPECTROS

i) Espectros de Absorción en solución

Todos los espectros de absorción fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro UV-VIS-NIR de doble haz, CARY 17.

Los espectros de absorción fueron obtenidos en celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico a una temperatura ambiente de 298 K (25 °C), aproximadamente. Como referencia se empleó el solvente puro. Las concentraciones usadas para las soluciones acuosas y en etanol fueron de $(0.99 \pm 0.01) \times 10^{-4}$ M y $(1.07 \pm 0.03) \times 10^{-4}$ M, para 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona respectivamente. En los otros solventes no-acuosos se disolvió una cantidad suficiente de modo que presentara una absorción de 0.50.

El espectro de 2-benzoxazolinona, se registró a 77 K (-196 °C), en una mezcla de 2,2-dimetilbutano-n-pentano en proporción 8:3, que forma un vidrio transparente a bajas

temperaturas. La celda con su porta celda se sumergió directamente en nitrógeno líquido dentro de un dewar óptico de cuarzo, purgándose con nitrógeno seco el compartimento de la muestra para evitar condensación de agua en las ventanas ópticas del dewar.

Los espectros en solución fueron registrados con las siguientes condiciones experimentales: slit 0.2 - 0.3 nm; ancho medio de banda 0.1 nm; velocidad de barrido 0.1 nm s^{-1} . El rango de medición de los espectros fue entre 300 y 220 nm para 2-benzoxazolinona y entre 320 y 220 nm para 6-metoxi-2-benzoxazolinona, con una exactitud mejor que 0.2 nm en todo el rango.

ii) Espectros de Emisión

Los espectros de fluorescencia fueron obtenidos mediante un equipo modular de alta resolución.

Se usó una lámpara de Xe de arco compacto de 1000 watts como fuente de radiación.

Como monocromador de excitación se usó un Hilger y Watts modelo Monospek 1000, de un metro de distancia focal.

La radiación emitida era registrada a 90° respecto de la incidente mediante un monocromador de emisión, de doble paso óptico Perkin Elmer modelo E-1, con barrido automático.

Los espectros registrados, usando una longitud de onda de excitación de 270 nm, no fueron sometidos a mayores



correcciones. Las concentraciones usadas para las soluciones acuosas y en etanol fueron exactamente las mismas que se utilizaron en el registro de los espectros de absorción. En los otros solventes no-acuosos, se disolvió una cantidad suficiente de modo que presentara una intensidad de fluorescencia de 0.50, relativo al espectro registrado en agua.

El rango de medición de los espectros fué entre 275 y 385 nm para 2-benzoxazolinona y entre 275 y 390 nm para 6-metoxi-2-benzoxazolinona, con una exactitud mejor que 0.2 nm en todo el rango.

Los espectros de fosforescencia fueron registrados en solución de etanol en el mismo equipo modular de alta resolución, pero adicionando un fosforoscopio en el compartimento de muestra para separar la emisión rápida. La longitud de onda de excitación que se utilizó fué de 270 nm y los espectros registrados fueron de emisión total en un rango de medición entre los 285 y 470 nm para ambas especies moleculares.

La celda conteniendo la muestra desgasificada a 10^{-5} mm de Hg era introducida en el dewar óptico conteniendo nitrógeno a 77 K, posteriormente purgándose con nitrógeno seco el compartimento donde se coloca el dewar óptico, lo que evitaba la condensación de agua en las paredes ópticas del dewar.

Las condiciones instrumentales en el registro de los espectros de emisión total fueron:

i) Para 2-benzoxazolinona

Fluorescencia

Barrido entre 275 y 360 nm; slit 6500 μ ; ganancia 4; constante de tiempo 8 y velocidad 1-1-1.

Fosforescencia

Barrido entre 340 y 470 nm; slit 6500 μ ; ganancia 6; constante de tiempo 8 y velocidad 1-1-1.

ii) Para 6-metoxi-2-benzoxazolinona

Barrido entre 285 y 370 nm; slit 5000 μ ; ganancia $3 \frac{1}{4}$; constante de tiempo 8 y velocidad 1-1-1.

Fosforescencia

Barrido entre 365 y 470 nm; slit 5000 μ ; ganancia $4 \frac{1}{4}$; constante de tiempo 8 y velocidad 1-1-1.

En el registro de estos espectros las concentraciones de las especies fué de 1.04×10^{-4} y 5.17×10^{-5} M, para 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona, respectivamente.

Los estudios de apagamiento de la fluorescencia fueron realizados mediante un espectrofotómetro de fluorescencia HITACHI Modelo MPF 2A y parcialmente en el equipo de alta resolución. La concentración de las especies estudiadas estuvo en el mismo rango que el mencionado para el registro

de los espectros de fluorescencia en solución acuosa.

El estudio de apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona por el ion nitrato, se realizó con excitación frontal para minimizar los efectos de filtro provocado por el apagador.

Para las restantes soluciones en las cuales la absorción por efecto filtro fué despreciable, la radiación emitida se registró en ángulo recto con respecto a la incidente.

iii) Tiempos de vida de fosforescencia

El tiempo de vida experimental de fosforescencia para ambos sistemas moleculares se determinó utilizando el mismo equipo modular de alta resolución, siguiendo el decaimiento del estado emisor mediante un registrador Xt-Heath Schlumberger en soluciones de etanol a 77 K, registrados a la longitud de onda del máximo de fosforescencia.

3.2 MATERIALES

3.2.1 SOLUTOS

i) 2-benzoxazolinona

El compuesto original fué de grado técnico Aldrich Chemical Co., sublimado en dedo frío, recristalizado dos veces en benceno y finalmente sometido a una doble sublimación fraccionada, mediante un equipo diseñado por E. Berg y F. Hartlage,¹ y construido en el laboratorio el cual mantiene

(1) Berg E. y Hartlage F., Anal. Chim. Acta, 33, 173, (1965)

bajo control una gradiente de temperatura en todo el sistema.

ii) 6-metoxi-2-benzoxazolinona

Este compuesto se obtiene de la descomposición espontánea en solución de 2,4-dihidroxi-7-metoxi-1,4-benzoxazín-3-ona, el cual es un metabolito secundario presente en gramíneas y que fué obsequiado por el Laboratorio de Fisiología Vegetal de esta Facultad. Para purificar esta molécula se siguió exactamente el mismo procedimiento utilizado para 2-benzoxazolinona, obteniéndose cristales blancos que presentaban un punto de fusión de alrededor de 156 °C.

iii) Sales inorgánicas

En el estudio de apagamiento, las sales usadas fueron de grado p.a., marca MERCK.

Estas fueron empleadas en forma directa sin purificación previa, después de comprobarse que no presentaban absorción anómala en la región de longitud de onda de excitación.

3.2.2 SOLVENTES

Todos los solventes usados fueron de grado espectrocópico de procedencia MERCK, Uvasol.

Estos fueron empleados en forma directa, sin purificación previa, después de comprobarse que no presentaban absorciones anómalas debido a impurezas.

Para los espectros a 77 K (-196 °C) se empleó etanol, que forma un vidrio transparente a bajas temperaturas.

El agua que se usó en la preparación de las soluciones fué bidestilada comprobándose que no presentaba absorción o emisión propia.

3.3 METODOS UTILIZADOS

3.3.1 MEDICION DE LA CONCENTRACION

Las soluciones acuosas y en etanol fueron preparadas pesando y disolviendo la cantidad suficiente de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona para dar las concentraciones ya indicadas. En los otros solventes no acuosos, se disolvió una cantidad suficiente de ambos solutos de modo que presentara una absorción aproximadamente de 0.50.

3.3.2 FUERZA DE OSCILADOR

Se determinó la fuerza de oscilador para la primera banda de absorción en solución acuosa y en etanol, utilizando la ecuación:

$$f = 4.315 \times 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d(\nu) \quad /3.1/$$

donde la integral representa el área de la banda de absorción y ϵ el coeficiente de absorción molar. El área se calculó mediante un programa de la calculadora Texas Instrumente TI-58, que usa el método de Simpson modificado. En este cálculo el rango utilizado entre cada punto fué de 200 cm^{-1} .

3.3.3 DETERMINACION DEL TIEMPO DE VIDA DE FLUORESCENCIA

El tiempo de vida intrínseco, τ_F^0 , del estado singule te fué calculado mediante el método de Strickler y Berg.²

Este método se basa en una ecuación deducida por estos investigadores y que es aplicable a los sistemas molecula- res en estudio.

La ecuación es:

$$\frac{1}{\tau_F^0} = 2.88 \times 10^{-9} \eta^2 \langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad /3.2/$$

donde:

$$\langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int I(\nu) d\nu}{\int I(\nu)^{-3} d\nu} \quad /3.3/$$

en que $\epsilon(\nu)$, corresponde al coeficiente de extinción de la primera banda del espectro de absorción. $I(\nu)$, corres- ponde a la intensidad relativa del espectro de fluorescencia y η es el índice de refracción del medio.

Las integrales que aparecen en las ecuaciones /3.2/ y /3.3/, fueron calculadas utilizando un programa de la cal- culadora Texas Instrument TI-58, que aplica el método de Simpson modificado y con un rango entre cada punto de 200 cm^{-1} .

(2) Strickler, S. y Berg, R., op. cit.

3.3.4 RENDIMIENTOS CUANTICOS

1) Fluorescencia

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia, Φ_F , para estos sistemas se determinaron en varios solventes, usando la ecuación propuesta por Morris et al.³

Esta ecuación es:

$$\Phi_F(M) = \Phi_{f(R)} \frac{\int I_M(\nu) d\nu A_R \eta_M^2}{\int I_R(\nu) d\nu A_M \eta_R^2} \quad /3.4/$$

donde, los índices M y R denotan a la muestra y referencia, respectivamente. Las integrales sobre I representan las áreas de los espectros de emisión calculadas según el programa de la calculadora Texas TI-58, A es la absorbancia a la longitud de onda de excitación y η es el índice de refracción del medio.

Este método se basa en calcular el rendimiento cuántico en término de un rendimiento cuántico conocido, usado como patrón o referencia. En este caso, la referencia utilizada fue bifenilo, BIF, ya que las características espectrales son muy semejantes a las de las moléculas en estudio y con un rendimiento cuántico igual a 0.18.⁴

(3) Morris J., Mahaney M. y Huber R., J. Phys. Chem., 80(9) 969 (1976)

(4) Berlman I., Hand-book of fluorescence spectra of Aromatic molecules, Ed. Wiley and Sons, 1971

El rango utilizado entre cada punto para la determinación de las integrales de la ecuación /3.4/, fué de 200 cm^{-1} .

ii) Fosforescencia

El rendimiento cuántico de fosforescencia, ϕ_P , se determinó mediante la técnica de comparación de áreas de los espectros de fosforescencia y fluorescencia, utilizando este último como referencia, registrados ambos en etanol a 77 K.

Las áreas fueron determinadas utilizando el programa de la calculadora Texas TI-58, con un rango entre cada punto de 4 nm tomados del mismo espectro.

iii) Cruce intersistemas

El rendimiento cuántico de cruce intersistemas, ϕ_{ST} , se estimó a partir de la ecuación /2.1/, sobre la base de que el rendimiento cuántico de conversión interna del primer estado singulete al estado fundamental es despreciable, debido a la rigidez de las moléculas y a la alta energía de absorción.⁵

(5) Turro N., op. cit.

3.3.5 APAGAMIENTO DE LA FLUORESCENCIA

Basados en la ausencia de reacciones fotoquímicas apreciables en el rango espectral de excitación utilizado, se estudió el apagamiento de la fluorescencia de las moléculas I y II por iones inorgánicos en solución acuosa, a través del análisis de gráficos de Stern-Volmer, obtenidos a partir de la ecuación de Stern-Volmer.

Esta ecuación es:

$$\frac{I_F^0}{I_F} = 1 + K_{S-V} [Q] \quad /3.5/$$

6

$$\frac{I_F^0}{I_F} = 1 + k_q \tau_S [Q] \quad /3.6/$$

donde, I_F^0 es la intensidad de fluorescencia en ausencia de especies apagadoras, I_F es la intensidad de fluorescencia en presencia de especies apagadoras, K_{S-V} es la constante de Stern-Volmer, k_q es la constante de apagamiento, τ_S es el tiempo de vida experimental del estado emisor y Q es la concentración de las especies apagadoras.

La intensidad de los espectros en ausencia de apagadores y en presencia de estos fueron determinadas usando la calculadora Texas TL-58. El rango entre cada punto fué de 4 nm tomados del mismo espectro.

CAPITULO 4

RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACION FOTOFISICA

4.1.1 CARACTERIZACION DE LAS BANDAS ELECTRONICAS

La caracterización de las bandas electrónicas de absorción de los sistemas en estudio, se efectuó sobre la base de corrimientos por efecto de la polaridad del solvente, cálculos de la fuerza de oscilador, en este último caso para la primera banda del espectro electrónico, corrimientos de Stokes y se complementó con resultados obtenidos desde un cálculo semiempírico de orbitales moleculares realizado paralelamente con este trabajo.¹

Los espectros de absorción obtenidos para estos sistemas aparecen en las Figuras 4.1 a 4.4, y en ellas se puede observar que estos consisten en dos bandas anchas, centradas alrededor de los 275 y 228 nm, respectivamente, con un hombro centrado alrededor de los 278 nm, para el caso de 2-benzoxazolinona. Para 6-metoxi-2-benzoxazolinona, los espectros también consisten en dos bandas anchas con máximos

(1) Parrini F., Comunicación personal

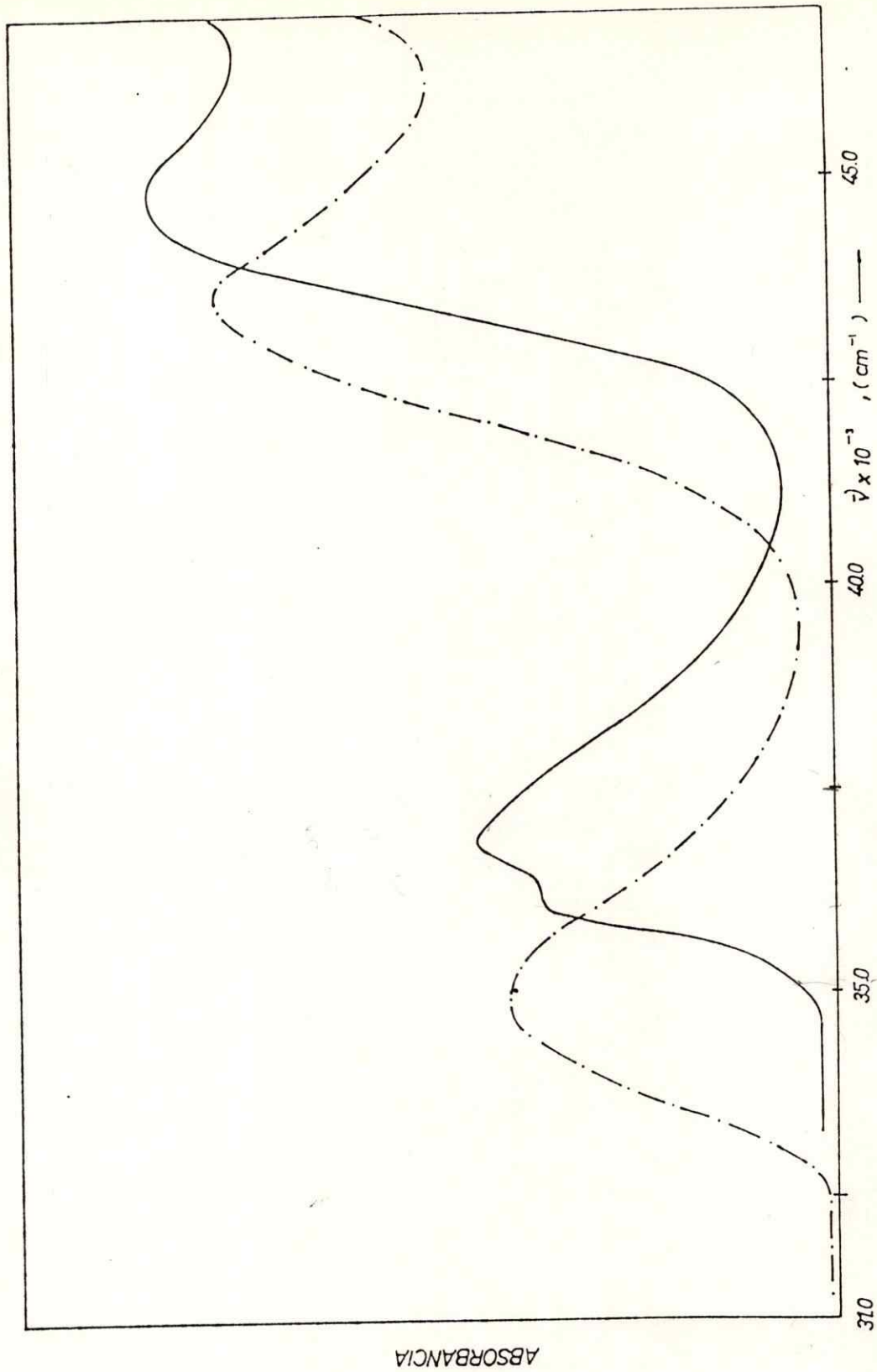


Figura 4.1 Espectros de absorción de 2-benzoxazolinona (—) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (-.-.), en agua a temperatura ambiente.

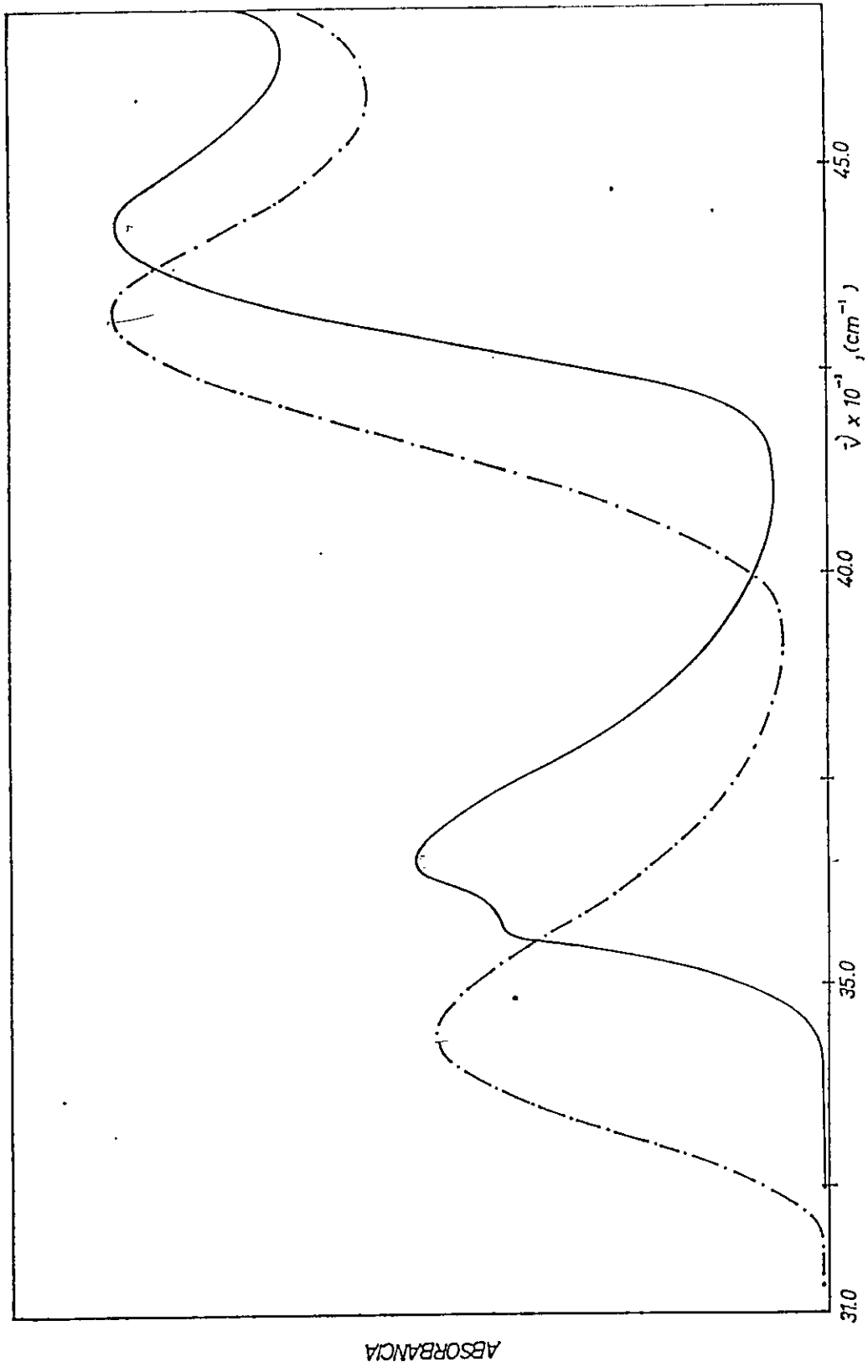


Figura 4.2 Espectros de absorción de 2-benzoxazolinona (—) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (-.-.), en etanol, a temperatura ambiente.

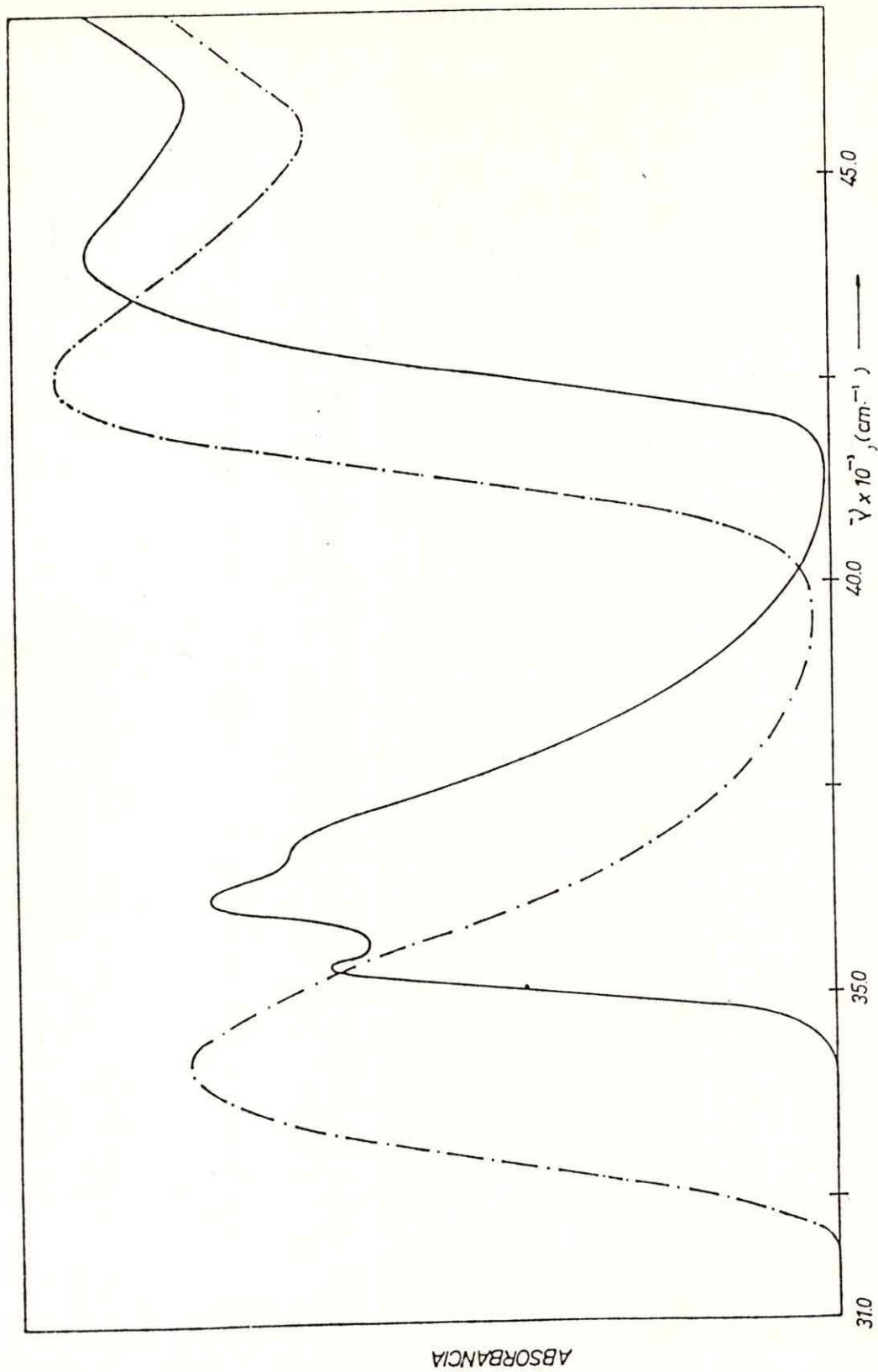


Figura 4.3 Espectros de absorción de 2-benzoxazolinona (—) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (-.-.), en éter a temperatura ambiente.

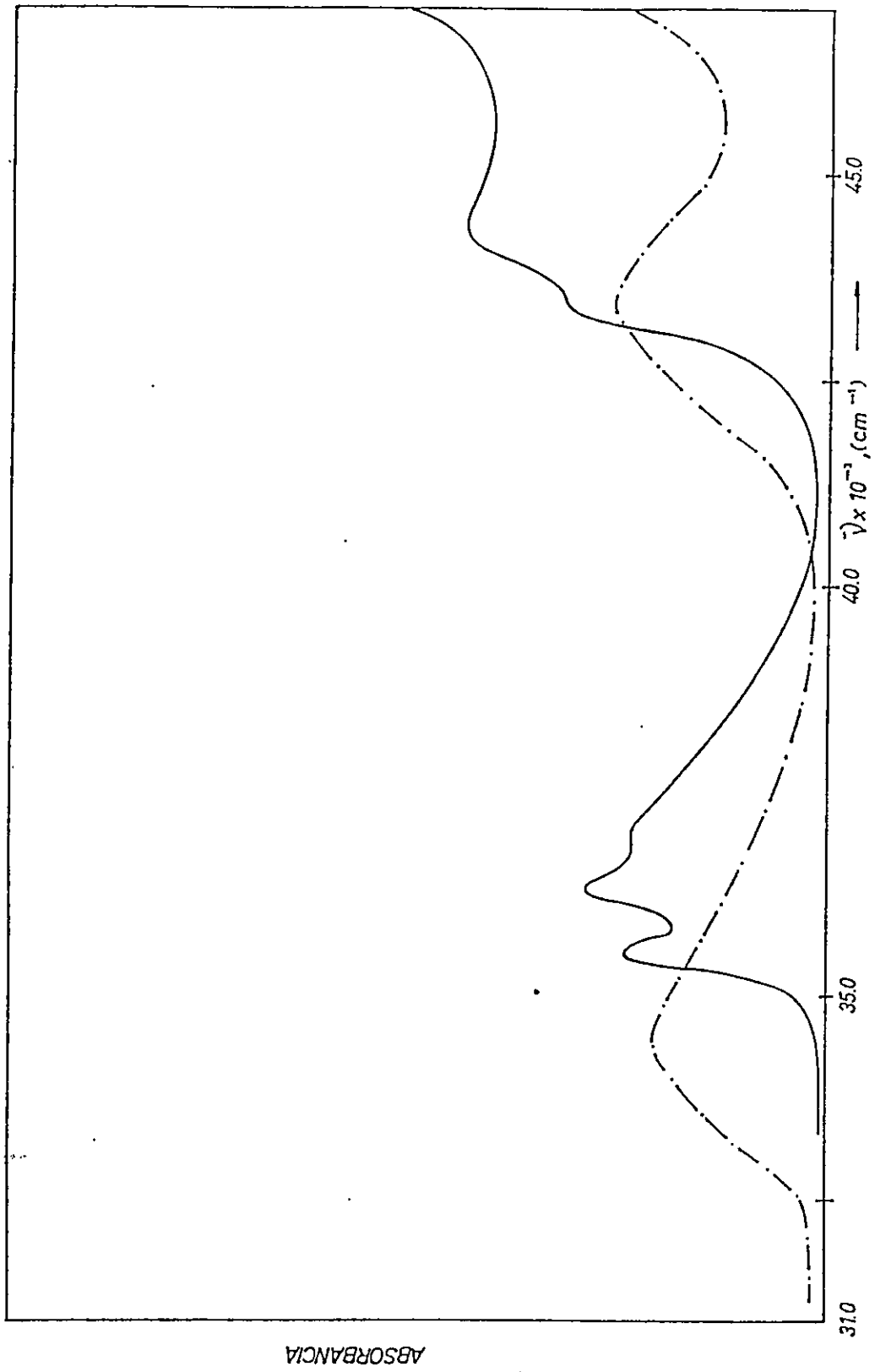


Figura 4.4 Espectros de absorción de 2-benzoxazolinona (—) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (-.-.), en ciclohexano a temperatura ambiente.

centrados alrededor de los 290 y los 230 nm, respectivamente. En este último sistema el hombro desaparece debido a lo ancho de la banda, encontrándose seguramente oculto.

En el caso de 2-benzoxazolinona en ciclohexano, el espectro aparece un poco más estructurado observándose tres picos, lo mismo sucede con el espectro registrado a 77 K en la mezcla de 2,2-dimetilbutano-n-pentano 8:3, Figura 4.5. En cambio, para 6-metoxi-2-benzoxazolinona en ciclohexano, solamente se insinúan dos hombros.

Los espectros de fluorescencia registrados para estos sistemas en los diferentes solventes, aparecen en las Figuras 4.6-4.9, observándose en todos ellos que la forma del espectro aparece inalterado para ambos sistemas. En el caso de 2-benzoxazolinona, éstos aparecen con un máximo centrado en los 297 nm y en 6-metoxi-2-benzoxazolinona es máximo está centrado alrededor de los 321 nm.

Los espectros de fosforescencia para ambas moléculas, se muestran en las Figuras 4.10 y 4.11 conjuntamente con el de fluorescencia y absorción, registrado en etanol. Como la fosforescencia es detectada a bajas temperaturas, éste espectro fue registrado en una matriz rígida a 77 K y se observa más estructurado que el de fluorescencia que también se registró a 77 K y que el de absorción registrado a temperatura ambiente.

Los máximos de absorción y fluorescencia registrados

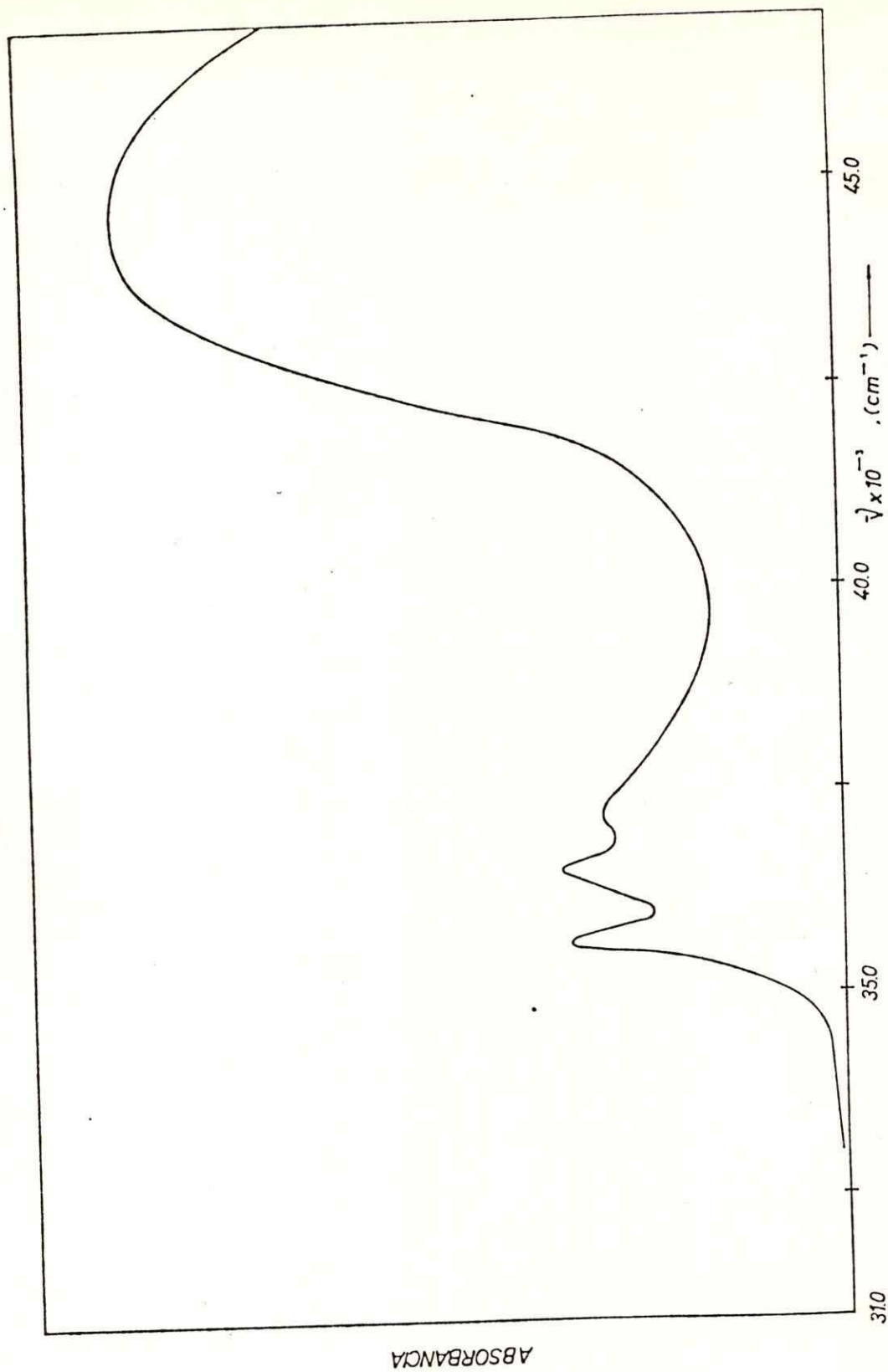


Figura 4.5 Espectro de absorción de 2-benzoxazolinona registrado en una mezcla de 2,2-dimetributano-n-pentano 8:3 a 77 K.

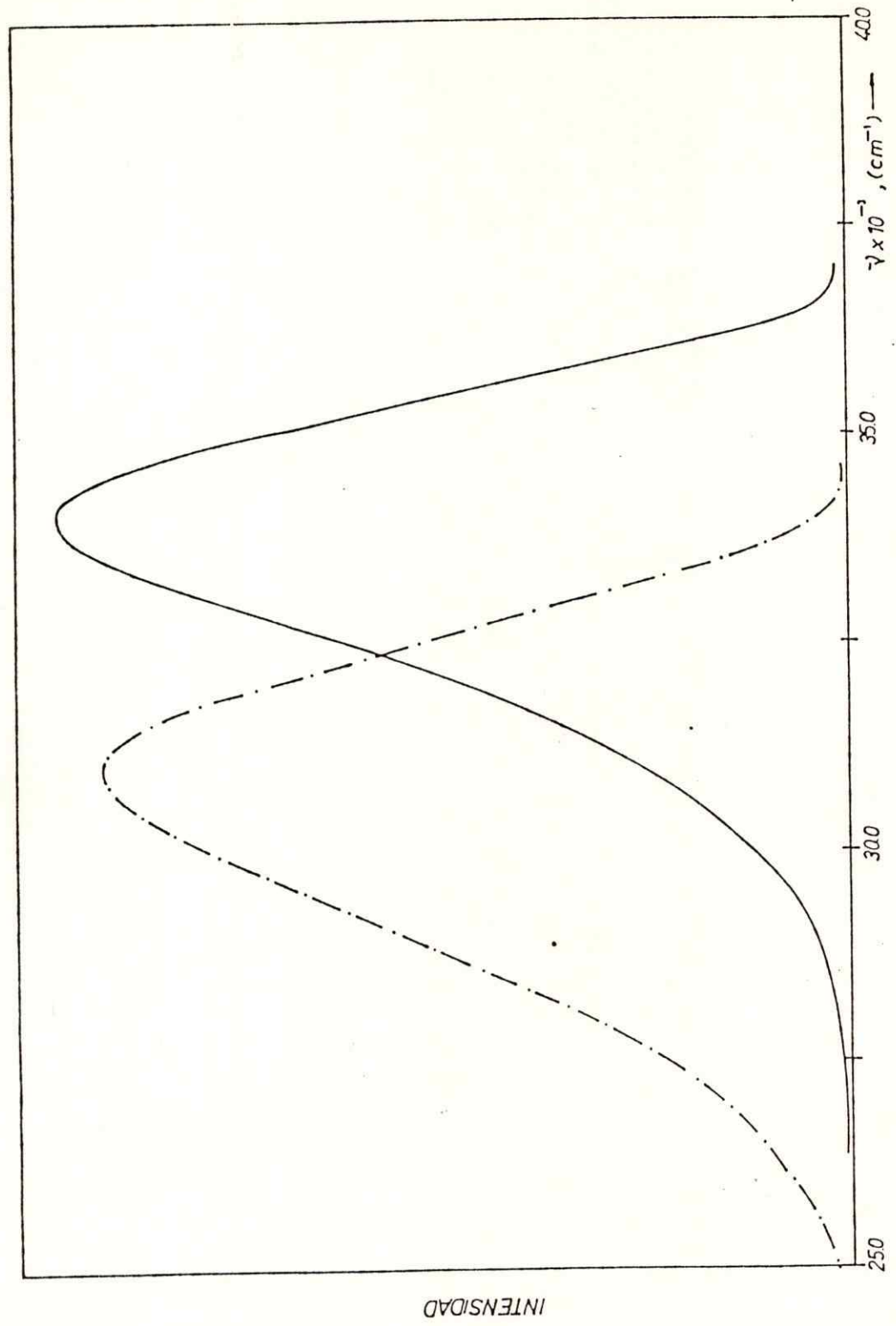


Figura 4.6 Espectros de fluorescencia de 2-benzoxazolinona (—) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (-.-.), en agua a temperatura ambiente.

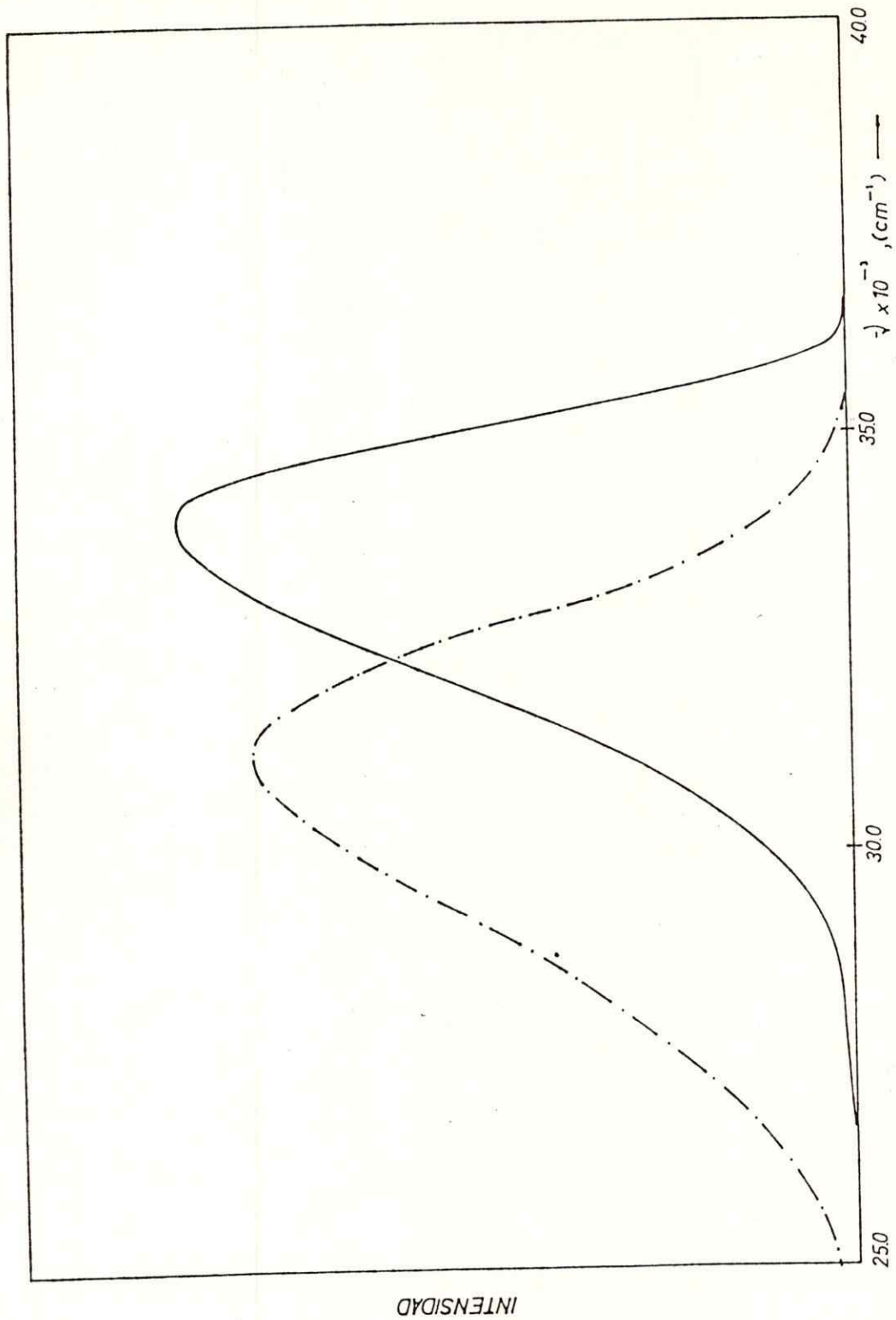


Figura 4.7 Espectros de fluorescencia de 2-benzoxazolinona (—) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (-.-.-), en etanol a temperatura ambiente.

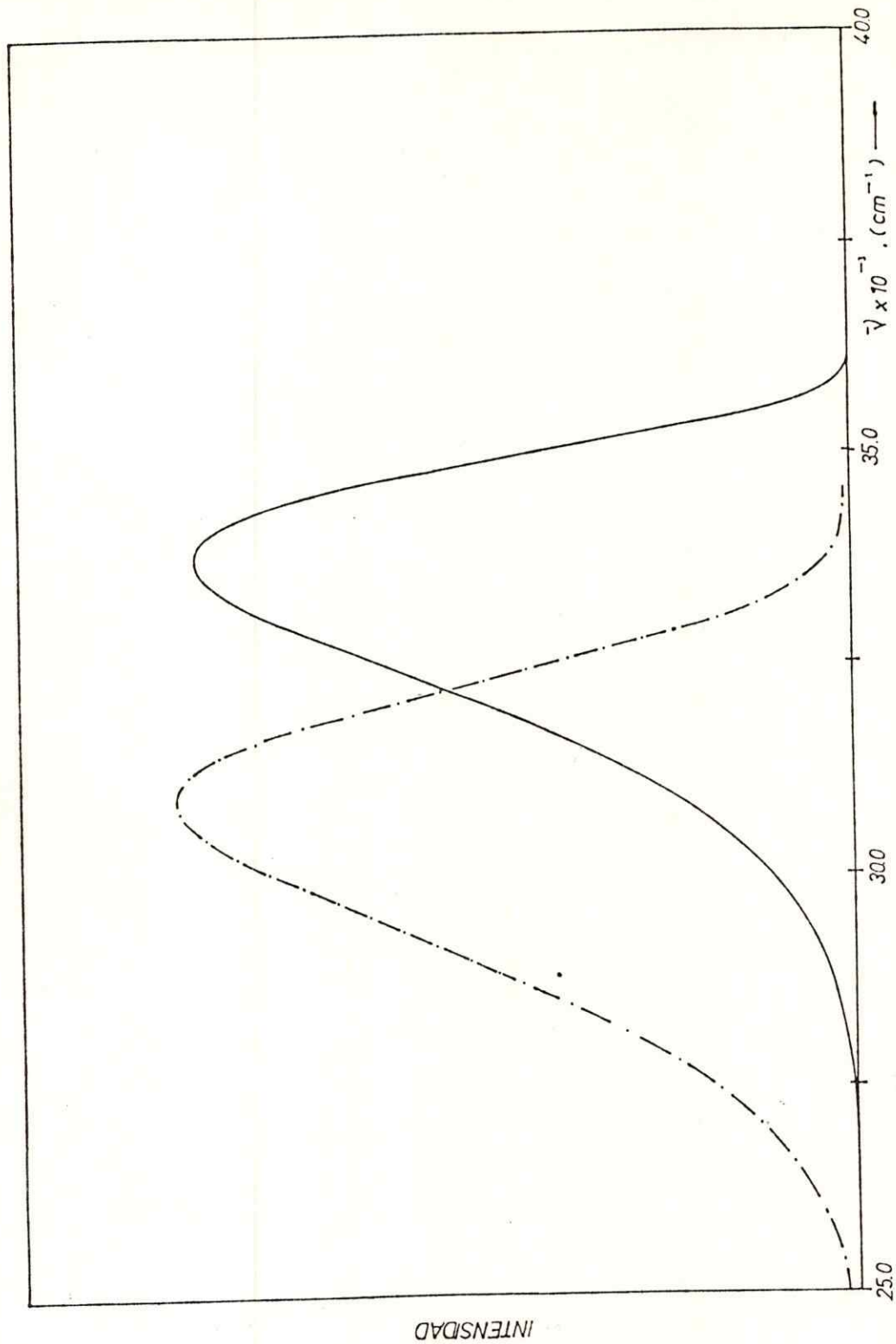


Figura 4.8 Espectros de fluorescencia de 2-benzoxazolinona (—) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (-.-.), en éter a temperatura ambiente.

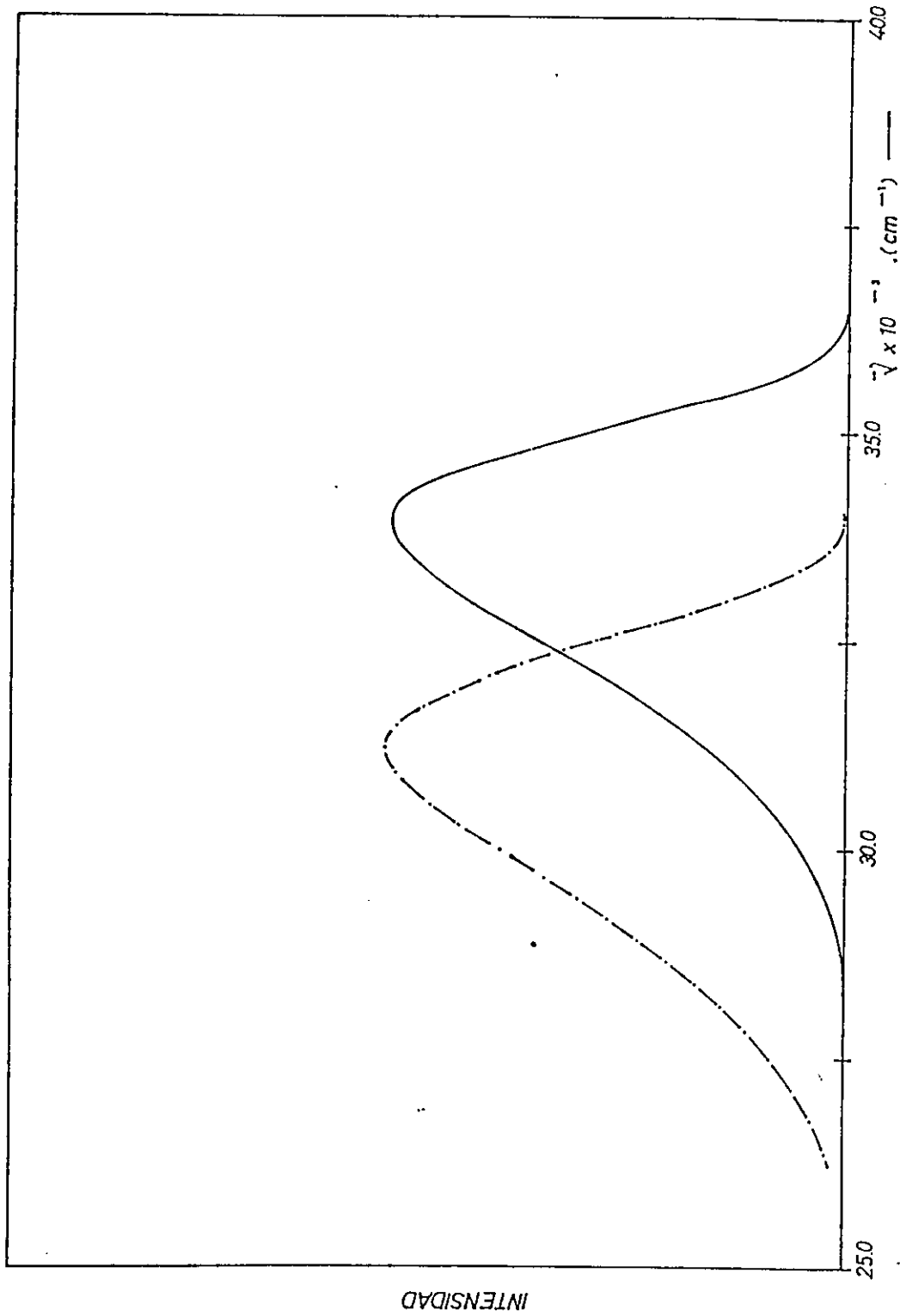


Figura 4.9 Espectros de fluorescencia de 2-benzoxazolinona (—) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (-.-.), en ciclohexano a temperatura ambiente.

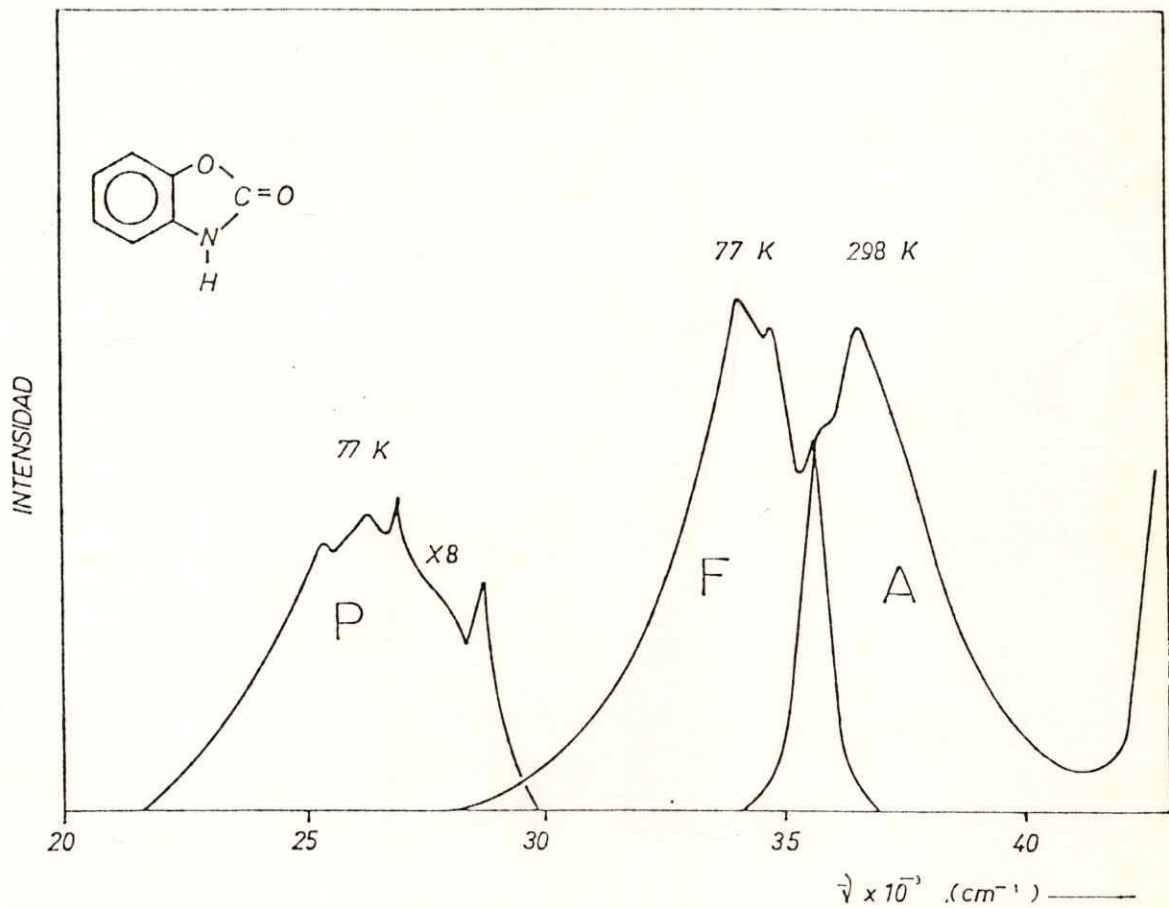


Figura 4.10 Espectros de absorción (A), de fluorescencia (F) y de fosforescencia (P) de 2-benzoxazolinona, registrados en etanol.

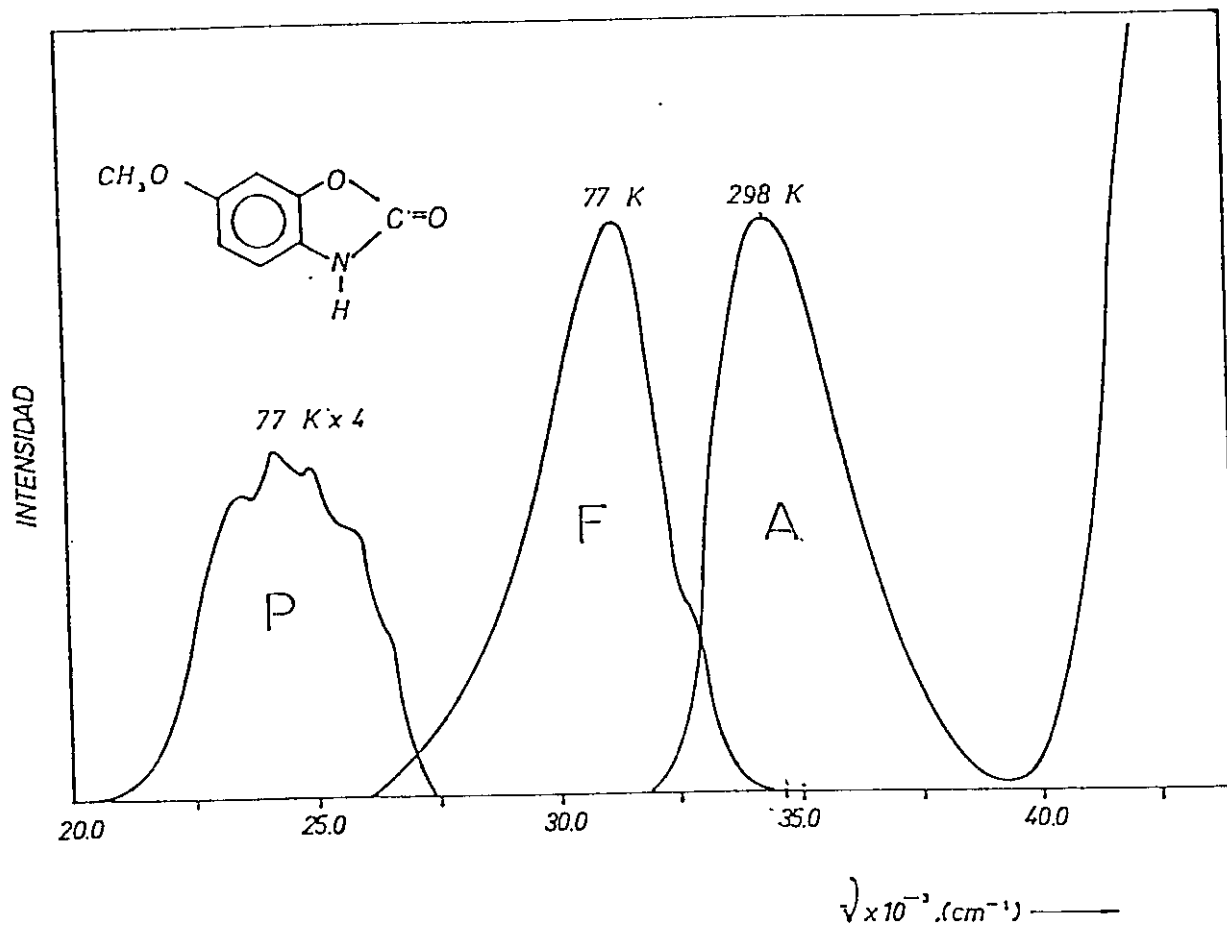


Figura 4.11 Espectros de absorción (A), de fluorescencia (F) y de fosforescencia (P) de 6-metoxi-2-benzoxazolinona, registrado en etanol.

para ambos sistemas en los diferentes solventes y el de fosforescencia registrado en etanol, aparecen en las Tablas I y II. Los valores de corrimiento de Stokes, fuerza de oscilador y coeficientes de extinción para ambas moléculas aparecen en las Tablas III, IV y V, respectivamente.

TABLA I

Máximos de absorción y emisión para 2-benzoxazolinona

Solvente	Absorción		Fluoresc.	Fosforesc.
	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_M (cm ⁻¹)	ν_M (cm ⁻¹)
Agua	36940	44840	34060	
Etanol	36560	44580	34050	27070
Eter	36160	44130	33730	
Ciclohexano	36350	44350	34090	

TABLA II

Máximos de absorción y emisión para 6-metoxi-2-benzoxazolinona.

Solvente	Absorción		Fluoresc.	Fosforesc.
	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_M (cm ⁻¹)	ν_M (cm ⁻¹)
Agua	34940	43570	31040	
Etanol	34430	43120	31340	24350
Eter	34200	42640	30930	
Ciclohexano	34250	43140	31400	

TABLA III
Corrimientos de Stokes
(cm^{-1})

Solvente	2-benzoxazolinona	6-metoxi-2-benzoxazolinona
Agua	2880	3900
Etanol	2520	3090
Eter	2420	3270
Ciclohexano	2300	3040

TABLA IV
Fuerza de oscilador (#)

Solvente	2-benzoxazolinona	6-metoxi-2-benzoxazolinona
Agua	5.12×10^{-2}	6.94×10^{-2}
Etanol	6.14×10^{-2}	8.26×10^{-2}

(#) Cálculo referido a la primera banda de absorción.

TABLA V
Coeficientes de extinción (#)

Solvente	2-benzoxazolinona	6-metoxi-2-benzoxazolinona
Agua	4600	5100
Etanol	4800	5800

(#) Referidos al máximo de la primera banda de absorción.

4.1.2 TIEMPOS DE VIDA

Los espectros usados en el cálculo del tiempo de vida intrínseco de fluorescencia, τ_F^0 , para 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona aparecen en las Figuras 4.1 y 4.2 y en las Figuras 4.6 y 4.7, respectivamente.

Los valores de τ_F^0 , obtenidos usando la ecuación /3.2/ para las moléculas estudiadas aparecen en la Tabla VI.

TABLA VI

Tiempos de vida radiativo de fluorescencia

Solvente	2-benzoxazolinona	6-metoxi-2-benzoxazolinona
	τ_F^0 , ns	τ_F^0 , ns
Agua	14.1	15.3
Etanol	10.5	11.9

En la determinación experimental del tiempo de vida de fosforescencia de estas especies, se obtuvieron curvas de decaimiento del estado emisor y a partir de estas las curvas rectificadas. La forma de estas curvas se muestran en las Figuras 4.12 y 4.13

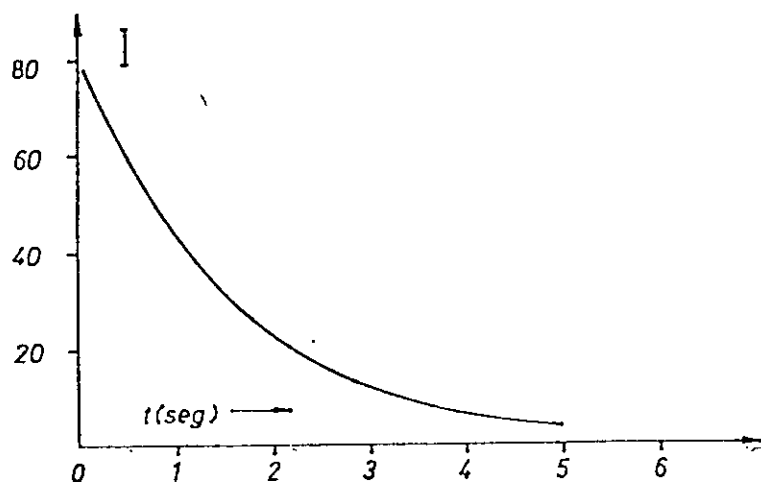


Figura 4.12 Curva de decaimiento de la fosforescencia registrada en etanol a 77 K., para 2-benzoxazolinona.

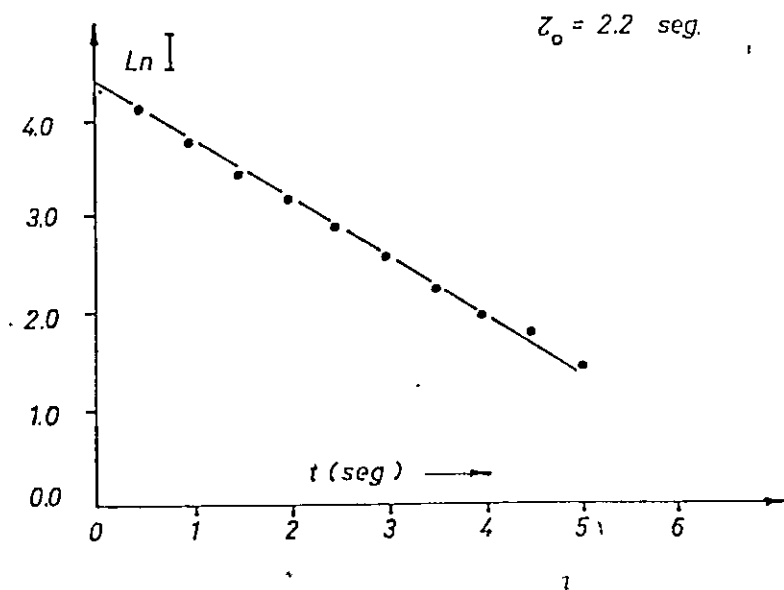


Figura 4.13 Curva de decaimiento rectificada para 2-benzoxazolinona

Los valores calculados para el tiempo de vida de fosforescencia para estas especies, aparecen en la Tabla VII.

TABLA VII

Tiempos de vida de fosforescencia en etanol a 77 K

	τ_p				
2-benzoxazolinona	2.47	2.18	2.09	2.14	2.27
6-metoxi-2-benzoxazolinona	2.17	2.13	2.18	2.21	2.19

De estos valores se obtuvieron los siguientes tiempos de vida de fosforescencia promedios:

$$\tau_p = 2.23 \pm 0.08 \text{ s.}, \text{ para 2-benzoxazolinona}$$

$$\tau_p = 2.17 \pm 0.04 \text{ s.}, \text{ para 6-metoxi-2-benzoxazolinona}$$

4.1.3 RENDIMIENTOS CUANTICOS

Los espectros utilizados en el cálculo del rendimiento cuántico de estas especies en los diferentes solventes, fueron los de emisión registrados inmediatamente después que el espectro del compuesto patrón con las mismas condiciones instrumentales.

Los valores de ϕ_F , obtenidos usando la ecuación /3.4/ para las moléculas estudiadas aparecen en la Tabla VIII.

Los valores de ϕ_P , obtenidos comparando las áreas de los espectros de fluorescencia y fosforescencia, registrados en etanol a 77 K, aparecen en la Tabla VIII, conjuntamente con el rendimiento cuántico de cruce intersistemas, ϕ_{ST} , determinado a partir de la regla de Ermolaev.²

4.1.4 CONSTANTES FOTOFISICAS

En ausencia de procesos fotoquímicos irreversibles y de apagamientos bimoleculares específicos, combinando apropiadamente los tiempos de vida media y los rendimientos cuánticos de los estados emisores, ecuaciones /2.2/ a /2.6/, pueden ser determinadas las constantes de velocidad unimoleculares de fluorescencia, fosforescencia, conversión interna y cruce intersistemas, cuyos valores aparecen en la Tabla IX.

(2) Turro N., op. cit.

TABLA VIII

Rendimientos cuánticos de fluorescencia, fosforescencia y cruce intersistemas

Solvente	2-benzoxazolinona			6-metoxi-2-benzoxazolinona		
	ϕ_F	ϕ_P	ϕ_{ST}	ϕ_F	ϕ_P	ϕ_{ST}
Agua	0.11			0.15		
Etanol	0.34	0.06	0.66	0.34	0.09	0.66
Eter	0.27			0.14		
Ciclohexano	0.43			0.21		

TABLA IX

Constantes fotofísicas calculadas suponiendo que $\phi_{CI}=0$,
Regla de Ermolaev, utilizando como solvente etanol.

Constantes	2-benzoxazolinona	6-metoxi-2-benzoxazolinona
k_F^0, s^{-1}	9.52×10^7	8.40×10^7
ϕ_{ST}	0.66	0.66
ϕ_{TS}	0.60	0.57
k_{ST}, s^{-1}	1.85×10^8	1.63×10^8
k_{TS}, s^{-1}	4.13×10^{-1}	4.13×10^{-1}
k_P^0, s^{-1}	4.13×10^{-2}	6.2×10^{-2}

Utilizando la siguiente ecuación:

$$\phi_F = \frac{\tau_S}{\tau_F} \quad /4.1/$$

los valores estimados para el tiempo de vida experimental,

τ_S , para 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona son 3.57 y 4.05 ns., respectivamente. Estos valores corresponden a los registrados en etanol.

4.2 APAGAMIENTO DE LA FLUORESCENCIA

En la Figura 4.14, se muestra la primera banda de absorción y su espectro de fluorescencia en solución acuosa a temperatura ambiente y a diferentes pH.

Los tiempos de vida radiativos τ_F^0 , para ambos sistemas moleculares aparecen en la Tabla VI y los rendimientos cuánticos se muestran en la Tabla VIII. Utilizando estos parámetros fotofísicos, se estimó el tiempo de vida experimental, τ_S , según la ecuación /4.1/, cuyos resultados para 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona es de 1.55 y 2.30 ns., respectivamente.

El estudio del apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona, revela que los espectros de fluorescencia no se ven afectados en su forma por este proceso, ver Figuras 4.15 y 4.16

Al aplicar la ecuación de Stern-Volmer a todos los casos de apagamiento, esto es, graficando la razón entre la intensidad de la fluorescencia en ausencia de apagador, representada por I_F^0 y la intensidad de fluorescencia en presencia de apagador I_F , ecuación /3.5/, en función de la concentración de Q (apagador) se obtuvieron relaciones lineales en todos los casos, ver Figuras 4.17, 4.18 y 4.19. De las pendientes de estas curvas se determinaron las constantes de Stern-Volmer, que aparecen en las Tablas X, XI y XII.

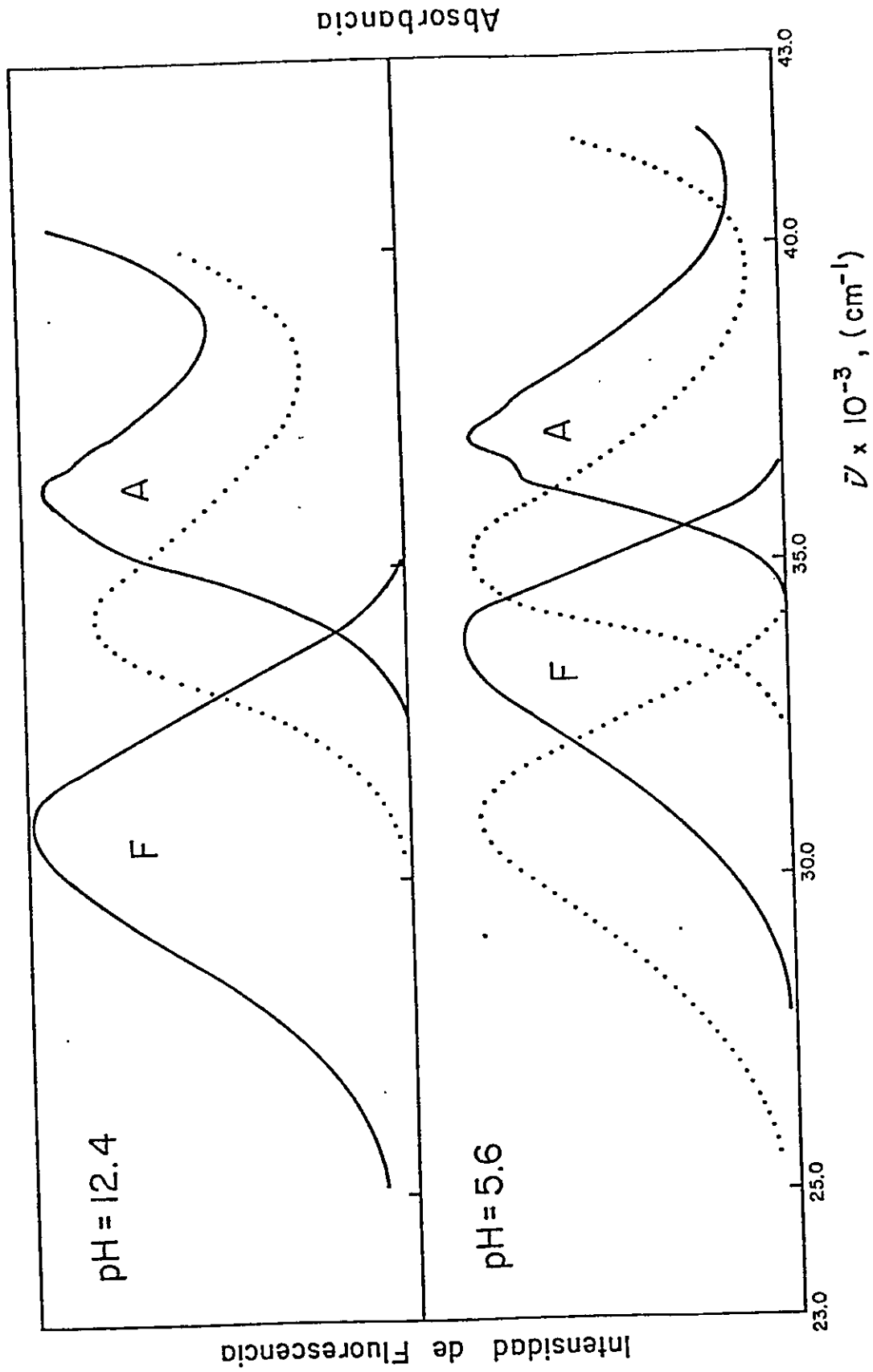


Figura 4.14 Espectros de absorción y fluorescencia de 2-benzoxazolino-6-metoxi-2-benzoxazolinona (—) y de 6-metoxi-2-benzoxazolinona (···), en solución acuosa a diferentes pH.

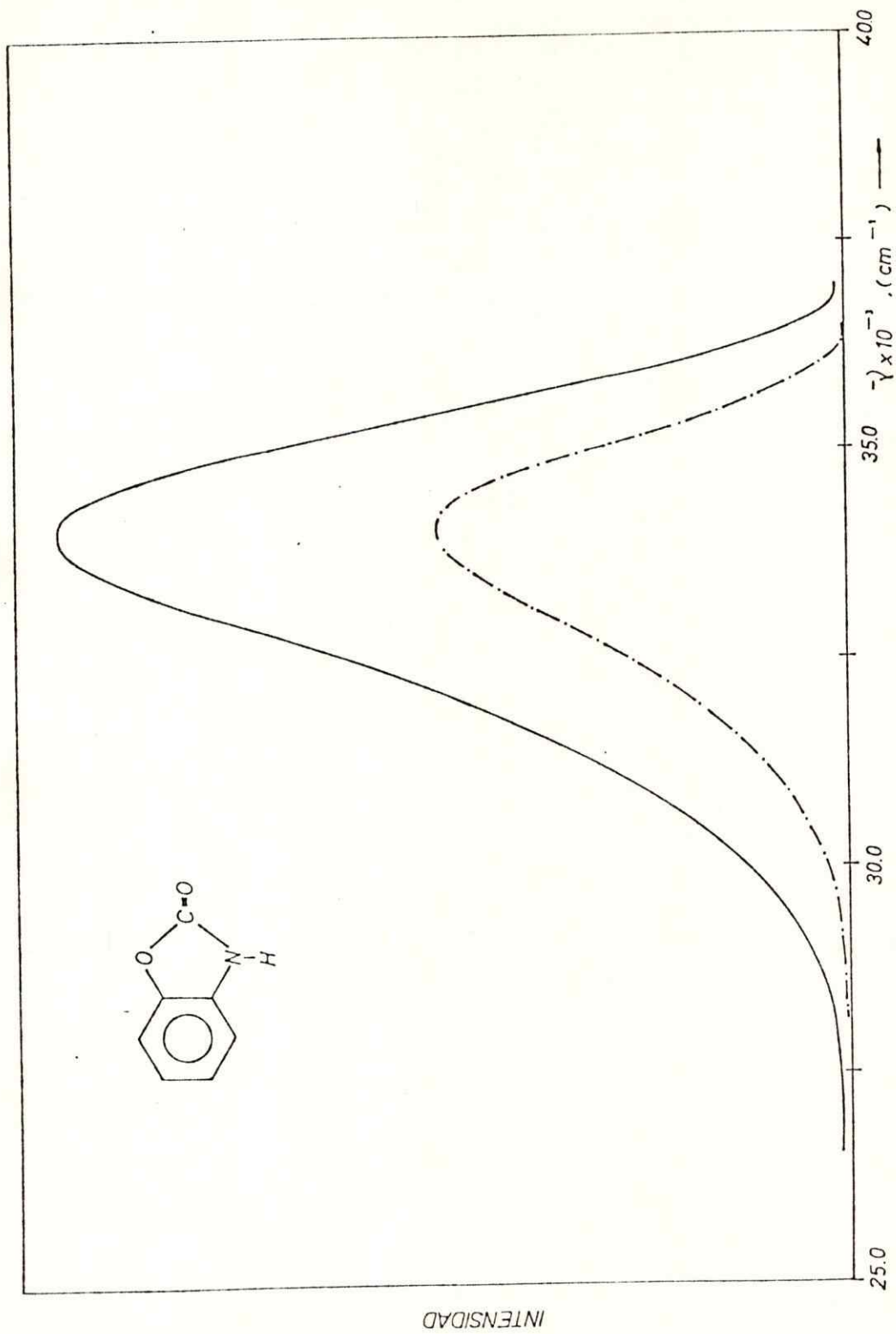


Figura 4.15 Espectro de apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por el ion ioduro, de concentración 0.050 M.

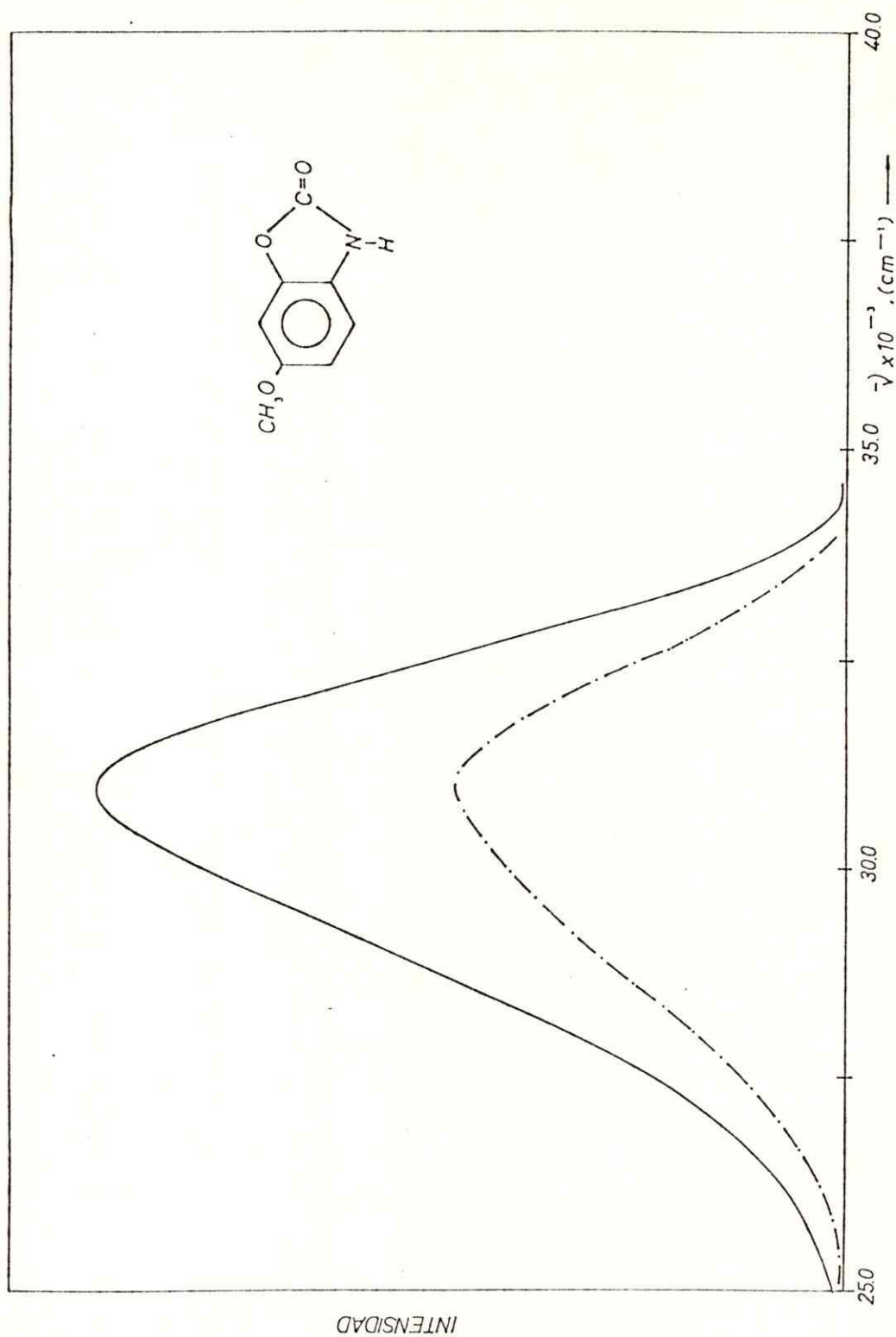


Figura 4.16 Espectro de apagamiento de la fluorescencia de 6-metoxi-2-benzoxazolinona por el ion yoduro, de concentración 0.050 M.

De este modo, una vez calculadas las constantes de Stern-Volmer, fueron determinadas las constantes de apagamiento k_q , según la ecuación:

$$k_q = \frac{K_{S-V}}{\tau_S} \quad /4.2/$$

donde τ_S es el tiempo de vida experimental determinado según la ecuación /4.1/.

Los valores calculados de k_q , para el apagamiento de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona por iones inorgánicos se muestran en la Tablas XIII, XIV y XV.

En las Figuras 4.17 y 4.18 aparecen los gráficos de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona empleándose apagadores aniónicos y catiónicos, respectivamente.

En la Figura 4.19, aparecen los gráficos de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 6-metoxi-2-benzoxazolinona empleándose apagadores aniónicos.

Se estudió el apagamiento de 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona por el ion nitrito, obteniéndose los siguientes valores de k_q : 1.58×10^{10} y 2.51×10^{10} , $M^{-1}s^{-1}$, respectivamente, que aparecen en las Tablas XIII y XV.

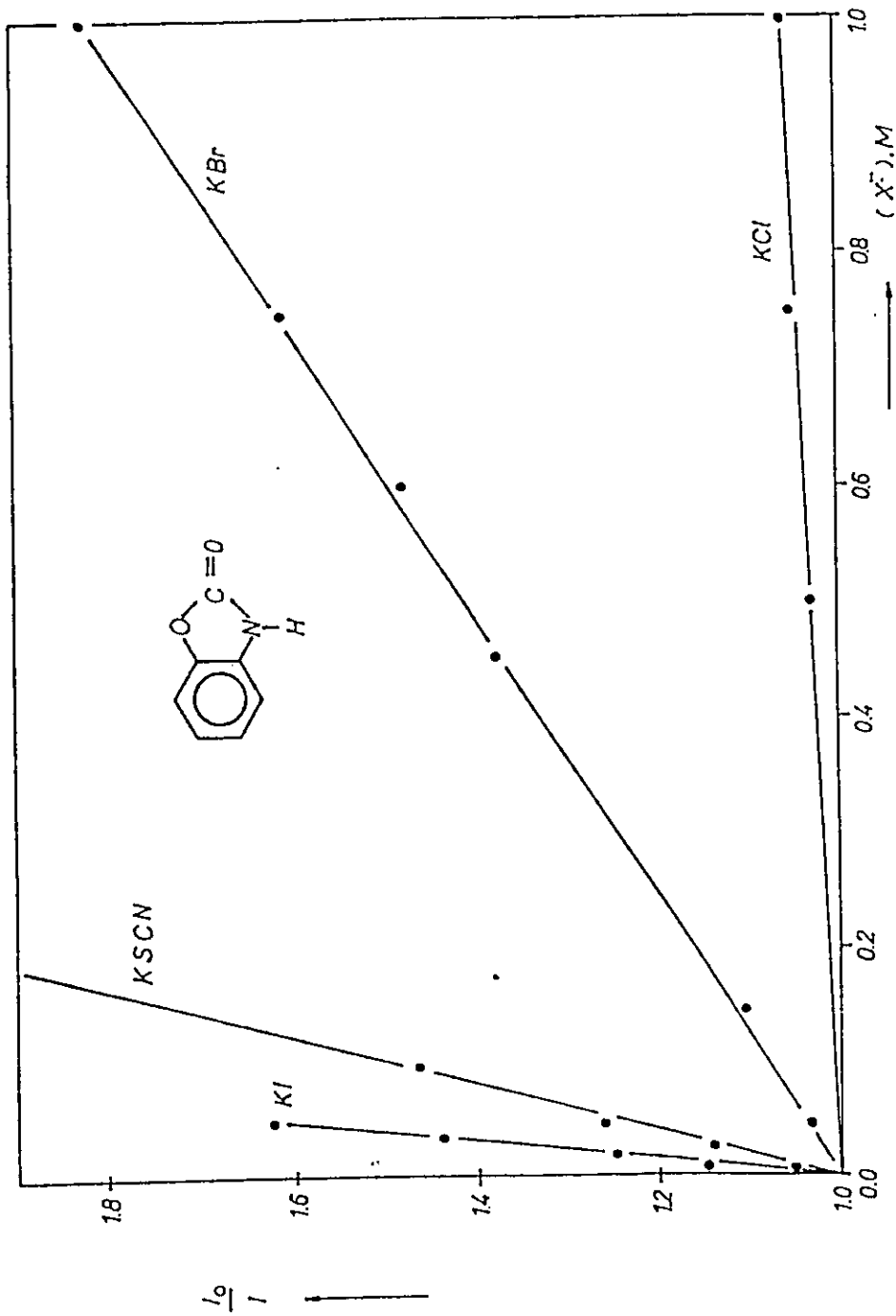


Figura 4.17 Gráficos de Stern-Volmer para el apagamiento de 2-benzoxazolono-
na por sales de potasio.

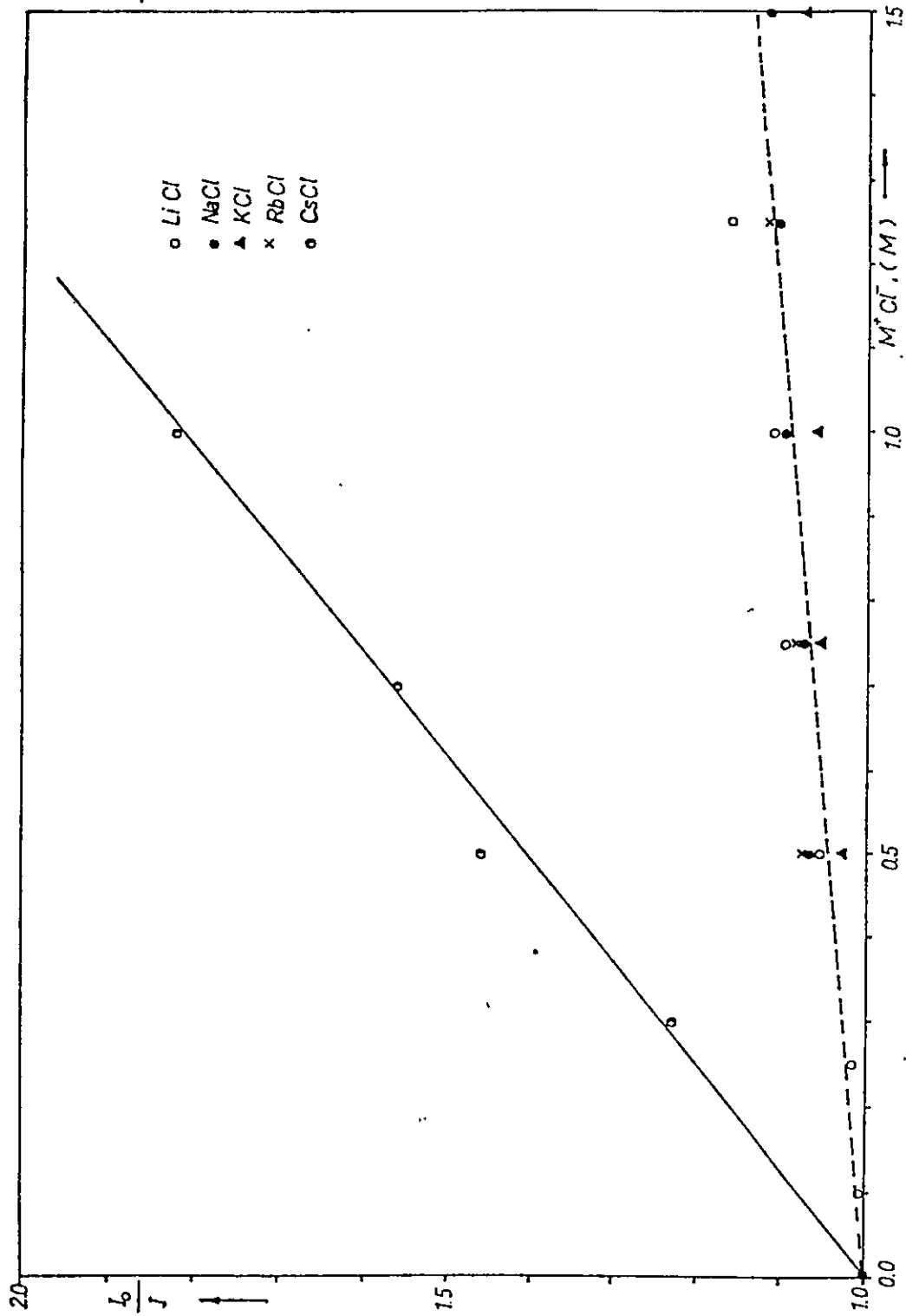


Figura 4.18 Gráficos de Stern-Volmer para el apagamiento de 2-benzoxazolinona por sales de metales alcalinos.

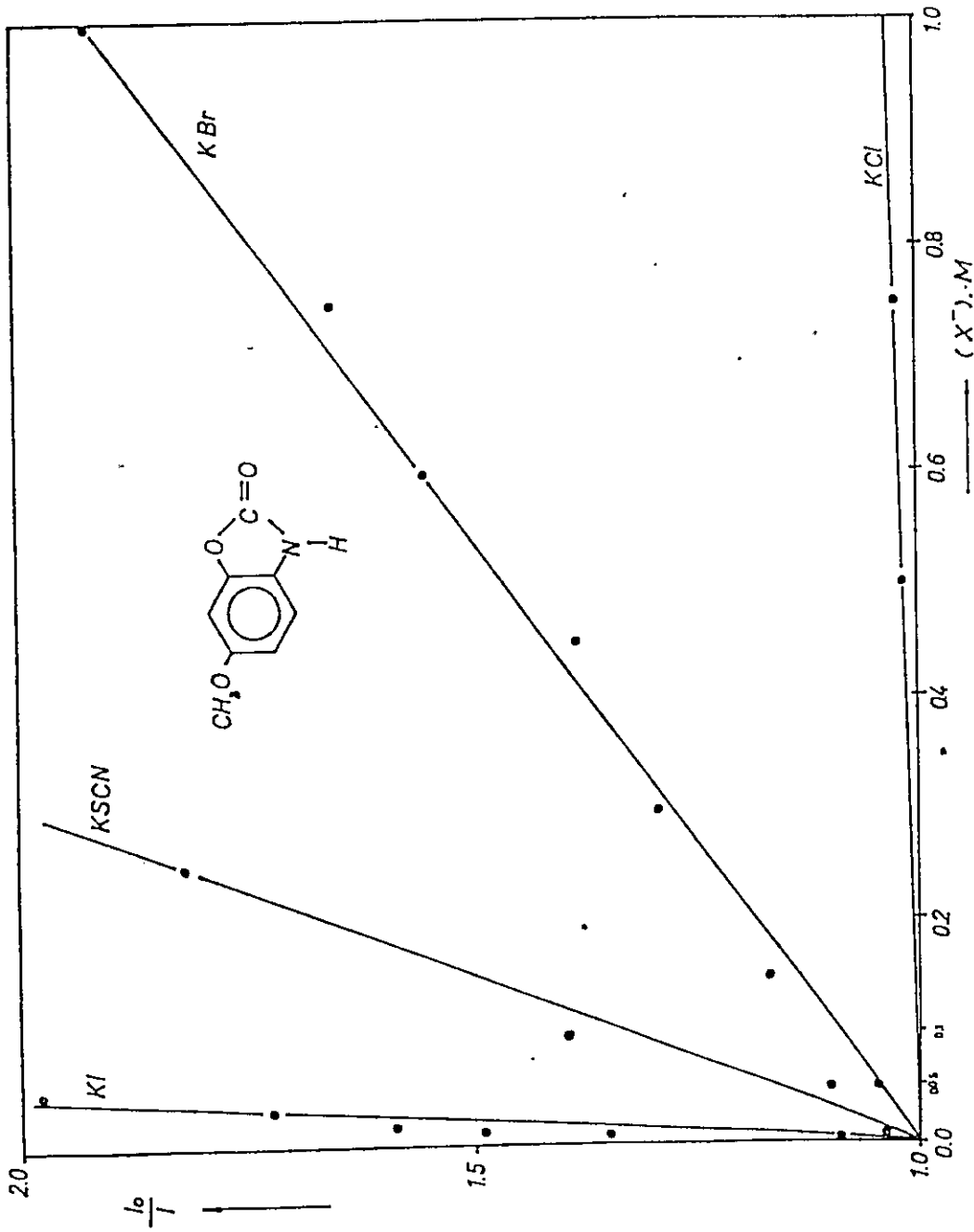


Figura 4.19. Gráficos de Stern-Volmer para el apagamiento de 6-metoxi-2-benzoxazolinona por sales de potasio.

TABLA X

Constantes de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por sales de potasio en agua

	KCl	KBr	KSCN	KI	KNO ₂
K_{S-V}	0.050	0.83	4.74	12.5	28.4

TABLA XI

Constantes de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por sales de cloruros de metales alcalinos en agua.

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$K_{S-V} \times 10^2$	12.8	7.5	5.0	17.2	80.6

TABLA XII

Constantes de Stern-Volmer para el apagamiento de la fluorescencia de 6-metoxi-2-benzoxazolinona por sales de potasio en agua.

	KCl	KBr	KSCN	KI	KNO ₂
K_{S-V}	0.102	0.92	4.0	20.7	52.4

TABLA XIII

Constantes de apagamiento, k_q , para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por sales de potasio en agua.

	KCl	KBr	KSCN	KI	KNO ₂
$k_q (10^9, M^{-1}s^{-1})$	0.0323	0.535	3.06	8.06	18.3

TABLA XIV

Constantes de apagamiento, k_q , para el apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona por sales de cloruros de metales alcalinos en agua.

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$k_q (10^9, M^{-1}s^{-1})$	0.826	0.487	0.323	1.11	5.20

TABLA XV

Constantes de apagamiento, k_q , para el apagamiento de la fluorescencia de 6-metoxi-2-benzoxazolinona por sales de potasio en agua.

	KCl	KBr	KSCN	KI	KNO ₂
$k_q (10^9, M^{-1}s^{-1})$	0.043	0.40	1.74	9.00	22.8

CAPITULO 5

DISCUSION

5.1 CARACTERIZACION FOTOFISICA

Los resultados experimentales obtenidos permiten per
filar una caracterización fotofísica de las benzoxazolino-
nas estudiadas, la cual se propone en los diagramas de energ
ía para los primeros niveles excitados, los que se muestran
en las Figuras 5.1 y 5.2.

Como se puede observar en estas figuras, para ambos
sistemas se postula que el primer estado singulete excitado
es del tipo $\pi - \pi^*$.

Esta suposición está basada en los siguientes hechos
experimentales:

(i) Magnitud del coeficiente de extinción para la pr
imera banda de absorción del orden de 5000, característico
de este tipo de transiciones,¹ y;

(ii) Las magnitudes de los tiempos de vida de los es
tados emisores y el rendimiento cuántico de éstos los que
también apoyan la evidencia anterior.¹

(1) Turro N., op. cit.

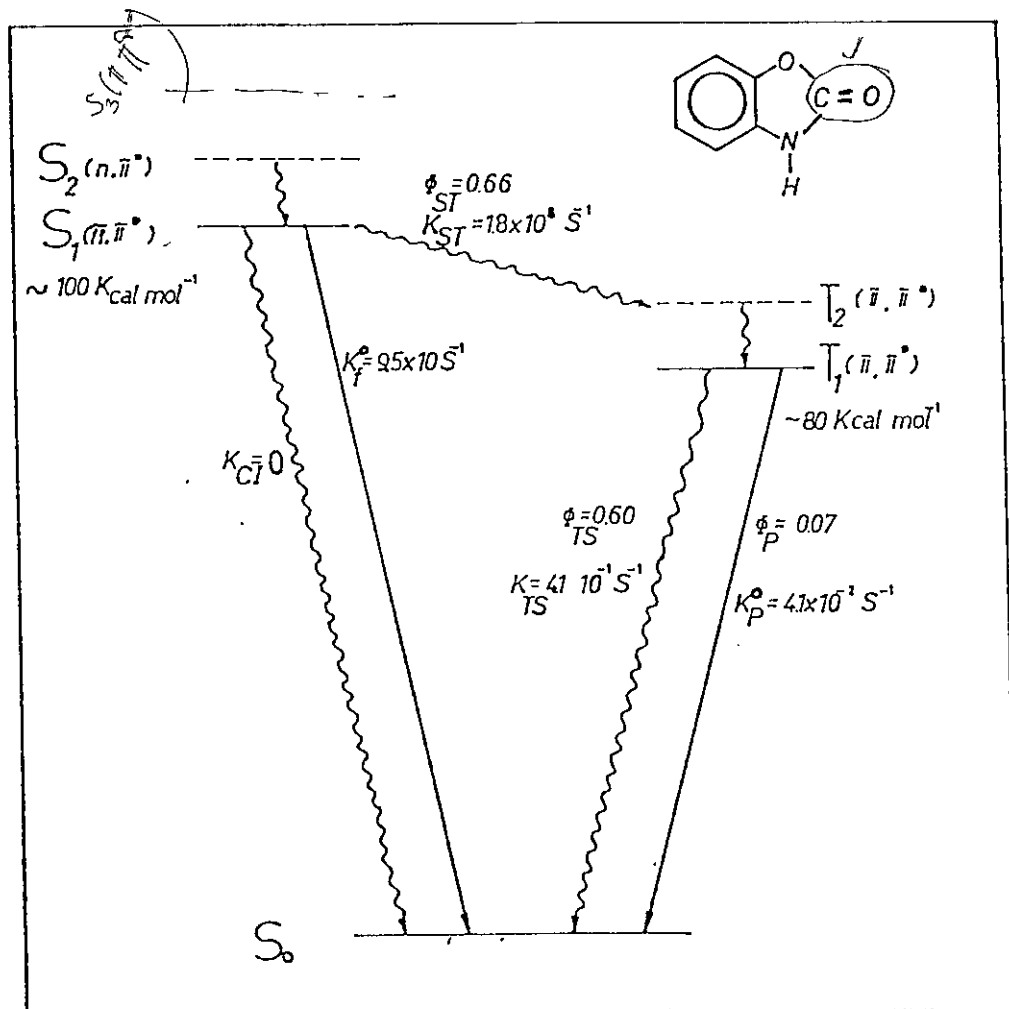


Figura 5.1 Diagrama de niveles de energía y procesos fotoquímicos de 2-benzoxazolinona.

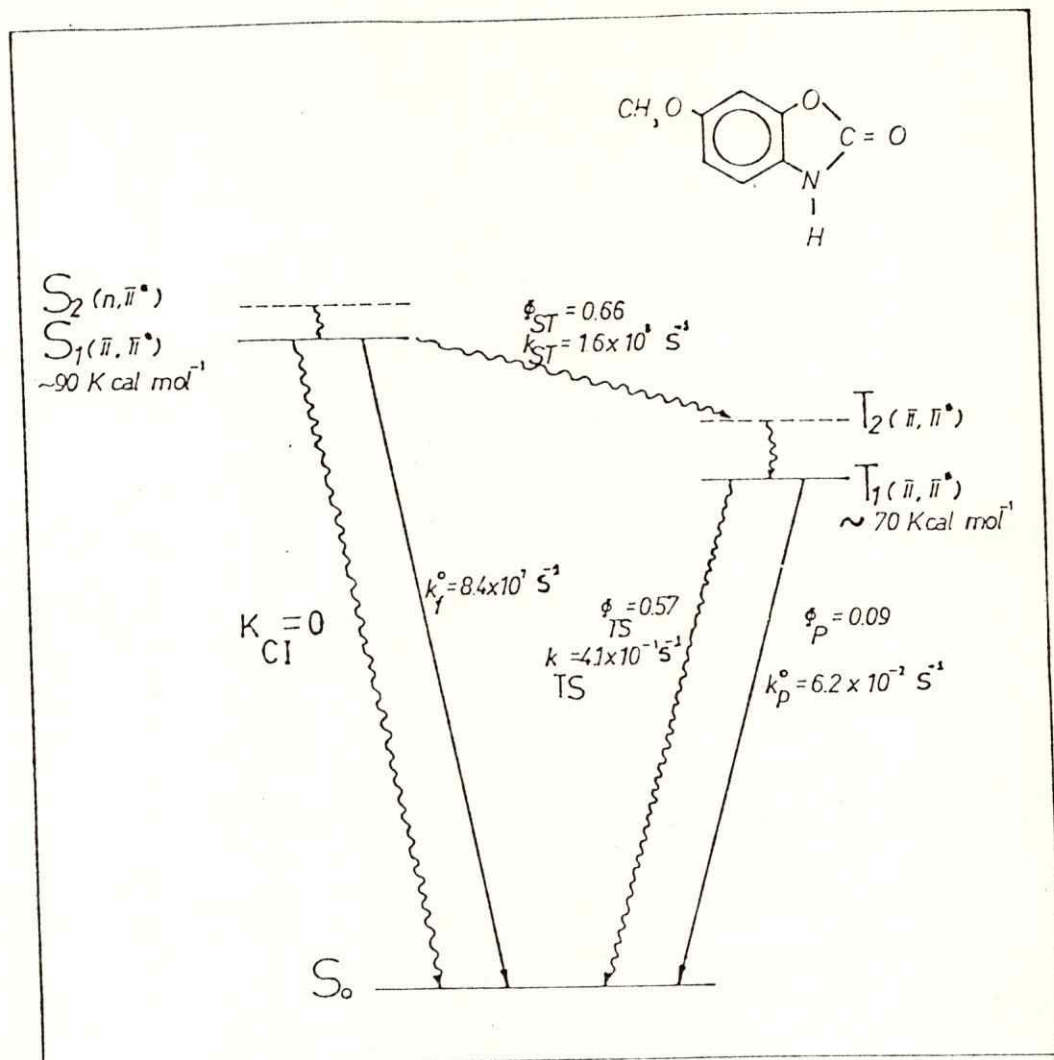


Figura 5.2 Diagrama de niveles de energía y procesos fotofísicos de 6-metoxi-2-benzoxazolinona.

A pesar de que los parámetros anteriores están evidenciando que la transición correspondiente a la primera banda es del tipo $\pi - \pi^*$, los corrimientos de los máximos de absorción son al azul al aumentar la polaridad del solvente.

Generalmente, en el caso de las bandas $\pi - \pi^*$, los corrimientos de los máximos de absorción son al rojo al aumentar la polaridad del solvente, y en las bandas $n - \pi^*$, el corrimiento es al azul.

Esta anomalía, puede tener una explicación en el hecho de que este corrimiento al azul sólo es significativo en solventes que forman enlaces por puente de hidrógeno, los que estarían estabilizando fuertemente el estado basal con una estructura de solvatación que no se acomoda en un estado de Franck-Condon excitado,² ver Figura 5.3.

En la emisión fluorescente, este efecto debería invertirse ya que se permite la solvatación estabilizada térmicamente y con formación de enlaces de hidrógeno del estado excitado lo que estabilizaría menos el estado basal de Franck-Condon.

Los resultados obtenidos, ver Tabla I, muestran que la fluorescencia se corre levemente al rojo al aumentar la polaridad del solvente.

(2) Traverso G., Vargas V., Maltés O. y Morales R.G.E., "Caracterización fotofísica de 2-benzoxazolinona", Libro de Resúmenes de las XII Jornadas Chilenas de Química, (1980)

$$(S_1^{fc} - S_0) - (S_1 - S_0^{fc}) \quad K cal / mol$$

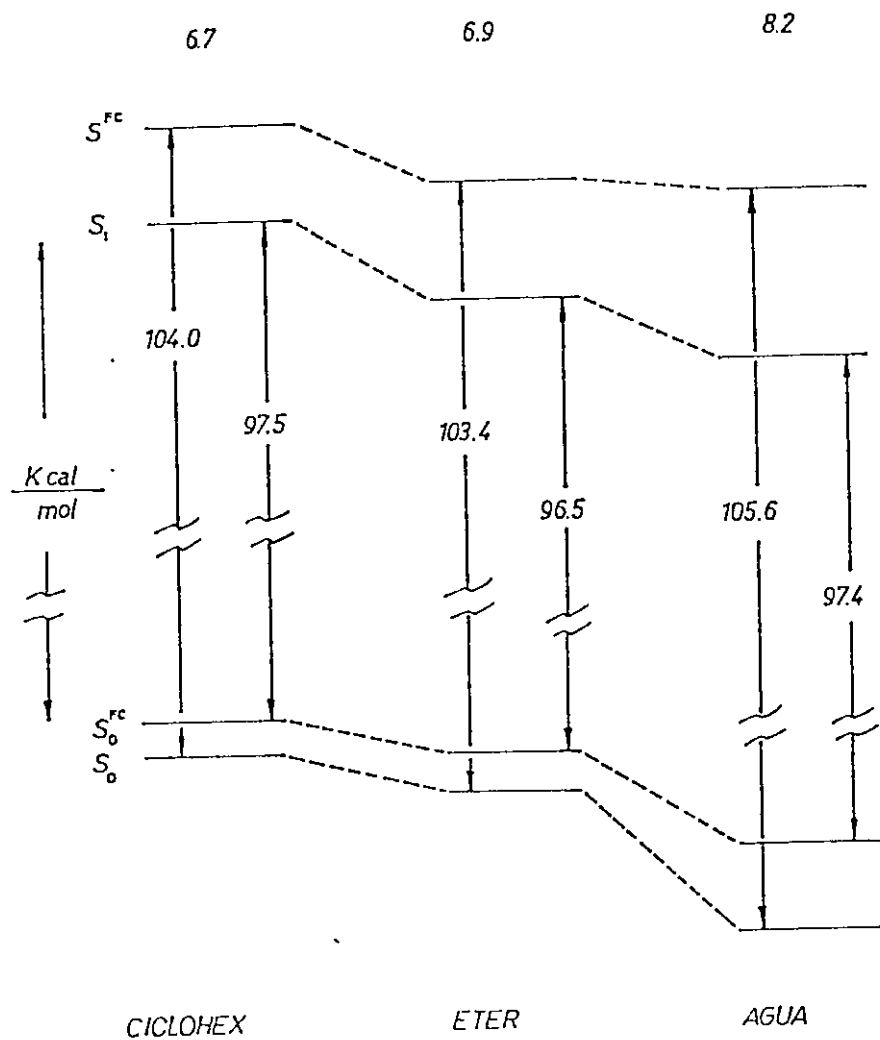


Figura 5.3 Diagrama de estados de Franck-Condon para 2-benzoxazolinona en diferentes solventes.

Otros parámetros fotofísicos que se encuentran en el rango de los estados emisores del tipo $\pi - \pi^*$, son los rendimientos cuánticos y los tiempos de vida, ver Tablas VI, VII y VIII, como también los coeficientes de extinción referidos a la primera banda de absorción, ver Tabla V, ya que están en buena concordancia con los que aparecen citados en la bibliografía para sistemas con transiciones electrónicas del mismo tipo,³⁻⁵ ver Tabla XVI.

Así también, las constantes fotofísicas calculadas, ver Tabla IX, combinando apropiadamente los tiempos de vida, los rendimientos cuánticos y usando la regla de Ermolev,⁴ apoyan la asignación de que el primer estado singlete y triplete excitado para los sistemas estudiados es del tipo $\pi - \pi^*$, ver Tabla XVI.

Otro parámetro que apoya que el primer estado singlete y triplete es del tipo $\pi - \pi^*$, es ΔE_{ST} . Para transiciones $^1(\pi, \pi^*) \rightsquigarrow ^3(\pi, \pi^*)$, el valor de ΔE_{ST} está en un rango de 20 kcal mol⁻¹ y para transiciones $^1(n, \pi^*) \rightsquigarrow ^3(n, \pi^*)$ es de 5 kcal mol⁻¹, ver Tabla XVI. Al estar el valor obtenido para estas benzoxazolinonas en el primer rango, se tiene

(3) Parker C. A., op. cit.

(4) Turro N., op. cit.

(5) Birks J. B., op. cit.

TABLA XVI

Constantes fotofísicas para algunos compuestos orgánicos

Molécula	ϵ_M	ϕ_F	k_F^0 s ⁻¹	τ_S^0 ns	ϕ_{CI}	k_{ST} s ⁻¹	ϕ_{ST}	ϕ_P	k_P^0 s ⁻¹	τ_P s.	E_{S1} kcal	E_{T1} kcal	ΔE_{S-T}	Conf. de S_1 y T_1
Naftaleno*	270	0.12	2×10^6	52	0.05	5×10^6	0.80	~ 0.05	$\sim 10^{-1}$	2.4	92	60	30	$\pi - \pi^*$
Antraceno*	8500	0.27	5×10^7	5.2	< 0.05	$\sim 5 \times 10^7$	0.30	---	---	0.04	76	---	---	$\pi - \pi^*$
Benzofenona*	200	0.0	$\sim 10^6$	$\sim 10^6$	0.05	$\sim 10^{11}$	~ 1.0	~ 0.9	$\sim 10^2$	---	75	70	5	$n - \pi^*$
Acetona*	~ 20	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^5$	$\sim 10^{-5}$	0.05	$\sim 10^9$	~ 1.0	~ 0.03	$\sim 10^2$	---	85	80	5	$n - \pi^*$
2-benzoxazolinona	4800	0.34	9.5×10^7	10.5	0.00	1.8×10^8	0.66	0.06	4.1×10^{-2}	2.23	100	80	20	$\pi - \pi^*$
6-metoxi-2-benzoxazolinona	5800	0.34	8.4×10^7	11.9	0.00	1.6×10^8	0.66	0.09	6.2×10^{-2}	2.17	90	70	20	$\pi - \pi^*$

una nueva evidencia en favor de la asignación realizada de que el estado triplete de estos sistemas es del tipo $\pi - \pi^*$. Esta asignación se vio corroborada por los resultados obtenidos desde un cálculo semiempírico de orbitales moleculares usando métodos de cálculo CNDO/2 y CNDO/S.⁶⁻⁷

(6) Parrini F., Comunicación personal

(7) Maltés O., Morales R., Parrini F., Traverso G. y Vargas V., Libro de Resúmenes del XIV Congreso Latinoamericano de Química, Costa Rica, (1981)

5.2 APAGAMIENTO DE LA FLUORESCENCIA

Sin considerar mecanismos de apagamientos triviales, tres podrían ser los mecanismos por los cuales se produce el apagamiento de la fluorescencia de estas benzoxazolinonas: efecto de átomo pesado, transferencia de energía y transferencia de electrones.⁸

5.2.1 EFEECTO DE ATOMO PESADO

De acuerdo a los resultados obtenidos, el efecto de átomo pesado no es un mecanismo lo suficientemente fuerte para competir con el mecanismo que presentan las especies aniónicas, ver Figuras 4.17 y 4.19.

El hecho de que se descarte éste mecanismo radica en que este efecto depende fundamentalmente de la masa de la especie perturbadora. No obstante, al observar las constantes de velocidad, k_q , para los cationes de los metales alcalinos, estos no muestran una dependencia discernible con el número atómico de éstos metales, ver Figura 4.18 y las TABLAS XIII, XIV y XV.

Que el efecto de átomo pesado no sea lo suficientemente fuerte comparado con el efecto apagador que presentan

(8) Vargas V., Matés O., Traverso G. y Morales R., Acta sud Am. Quím., 1, 11, (1981)

los aniones, se puede observar al comparar las especies iónicas I^- y Cs^+ , que aún cuando presentan masas casi similares (126,9 y 132,9 uma, respectivamente, la constante de apagamiento de este último no pasa de un 10 % de la de I^- , ver TABLAS XIII, XIV y XV.

Otro hecho que está evidenciando que el mecanismo de apagamiento de la fluorescencia de estas especies no ocurre vía efecto de átomo pesado, es el valor de k_q del ion tiocianato que de ser válido este mecanismo, se presentaría como un caso anómalo respecto de Br^- , ver Figuras 4.17 y 4.19 y las TABLAS XIII y XV.

5.2.2 TRANSFERENCIA DE ENERGIA

La posibilidad de que el mecanismo de apagamiento de la fluorescencia de las moléculas estudiadas, ocurra vía transferencia de energía también es una situación poco probable porque las energías de transición electrónicas propias de estos iones⁹, - a excepción del NO_2^- -, aparecen a energías mayores que la energía de fluorescencia de estas benzoxazolinonas.

(9) Shizuka H., Saito T. y Morita T., op. cit.

5.2.3 TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

Habiendo descartado, la posibilidad de que el mecanismo de apagamiento de estas benzoxazolinonas, ocurra vía los mecanismos descritos anteriormente, deja abierta la posibilidad que el apagamiento ocurra vía transferencia de electrones.

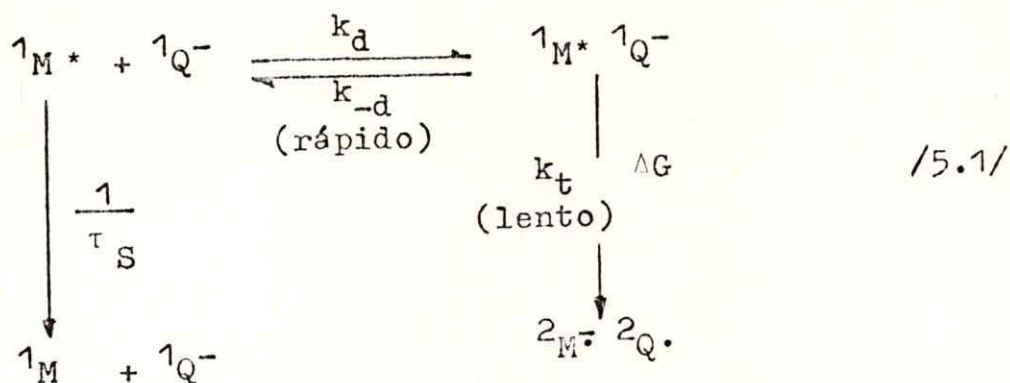
Shizuka et al.⁹ y otros investigadores,¹⁰⁻¹² han evidenciado que este mecanismo, en especies moleculares aromáticas puede ser explicado mediante correlaciones entre el $\log k_q$ y la variación de energía libre, ΔG , para la transferencia electrónica.

Como los valores de k_q para estos sistemas decrecen con el aumento del potencial de oxidación del anión, ver Tabla XVII, los resultados experimentales obtenidos pueden ser explicados por un mecanismo de transferencia de electrones de acuerdo al siguiente esquema:

(10) Brooks C. y Davis K. J., J. Chem. Soc. Perkins Trans. (2), 1649, (1972)

(11) Watkins A. R., J. Phys. Chem., 78(25), 2555, (1974)

(12) Evans T. R., J. Am. Chem. Soc., 93(9), 2081, (1971)



donde ${}^1M^* \cdot {}^1Q^-$ es el complejo en colisión y,

${}^2M \cdot \cdot {}^2Q \cdot$ es el par radical.

Así, el mecanismo de apagamiento de la fluorescencia de estas benzoxazolinonas, mediante transferencia de electrones, puede ser descrito a través de un proceso de difusión de ambas especies controlado por la constante difusional k_d , formando el complejo por colisión. Una vez formada esta especie se produce el proceso de transferencia electrónica, el cual es un paso lento y depende de la constante de transferencia, k_t . Producida la transferencia, las especies radicalarias difunden, en la última etapa del esquema de reacciones.

El cambio de energía libre, ΔG , que acompaña al proceso de transferencia electrónica, puede ser calculado mediante la ecuación propuesta por Treinin y Hayon,¹²

(12) Treinin A. y Hayon E., op. cit.

$$\Delta G = E_{(CTTS)} - E_{1/2} - E_M^* - 4.7 \quad \text{e.v.} \quad /5.2/$$

donde: $E_{(CTTS)}$, corresponde a la energía de transferencia de carga del anión hacia el solvente, $E_{1/2}$ representa el potencial de reducción de la especie fluorescente y E_M^* la energía de la transición del estado emisor y el valor -4.7 es una constante¹³.

Los valores para ΔG , calculados a partir de la ecuación /5.2/ y que se muestran en la TABLA XVII, fueron obtenidos suponiendo que el potencial de reducción, $E_{1/2}$, de estas especies tiene un valor de -2.5 e.v., debido a que este parámetro no pudo ser determinado experimentalmente puesto que el electrolito soporte no permite ampliar el rango de barrido más allá de -2.3 e.v.

Sin embargo, se usó el valor de $E_{1/2}$, igual a -2.5 e.v. basado en el hecho de que en compuestos orgánicos conteniendo grupos carbonilos de similar estructura a estos compuestos, los potenciales de reducción se encuentran alrededor de este valor.¹⁴

(13) Loutfy R. O. y Loutfy R. O., J. Phys. Chem., **77**, 336, (1973)

(14) Meites L., Polarographic Techniques, Interscience Publishers, New York, 1965

TABLA XVII

Constantes de velocidad de apagadores aniónicos y parámetros involucrados en el proceso de transferencia electrónica.

I: 2-benzoxazolinona

II: 6-metoxi-2-benzoxazolinona

	I ⁻	SCN ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻
log k _q (I)	9.91	9.48	8.73	7.51	10.2
log k _q (II)	9.95	9.24	8.60	7.63	10.4
E ^a _{(CTTS), eV}	5.46	5.59	6.24	7.07	6.50
E ^a (X ⁻ /X [•]), eV	1.40	1.50	2.00	2.55	
ΔG, eV	-1.34	-1.19	-0.51	0.35	-0.30

a. Shizuka H., Saito T. y Morita T., Chem. Phys. Letters, 56(3), 519, (1978)

Sin embargo, cualquiera que haya sido el valor de $E_{1/2}$ usado, la linealidad observada entre el $\log k_q$ y ΔG , ver Figura 5.4, no desaparece debido a que ΔG depende, según se desprende de la ecuación /5.2/, solamente de la energía de transferencia de carga del anión al solvente y no de los otros parámetros involucrados, los cuales son constantes.

De la linealidad observada entre el $\log k_q$ y ΔG , Figura 5.4, se evidencia fuertemente que el mecanismo de apagamiento de la fluorescencia de las benzoxazolinonas estudiadas inducidos por estos aniones, es vía transferencia de electrones.

La ecuación que representa esta linealidad, es prácticamente la misma para ambos sistemas moleculares, esta es:

$$\log k_q = -1.3 \Delta G + 8.0 \quad /5.3/$$

Si en las ecuaciones que explican el mecanismo de transferencia de electrones para el apagamiento de la fluorescencia de estas benzoxazolinonas, se considera a k_t como la constante de velocidad determinante en el proceso de apagamiento, usando la condición de estado estacionario se encuentra la siguiente expresión para la constante de apagamiento, k_q :

$$k_q = \frac{k_d k_t}{k_{-d}} \quad /5.4/$$

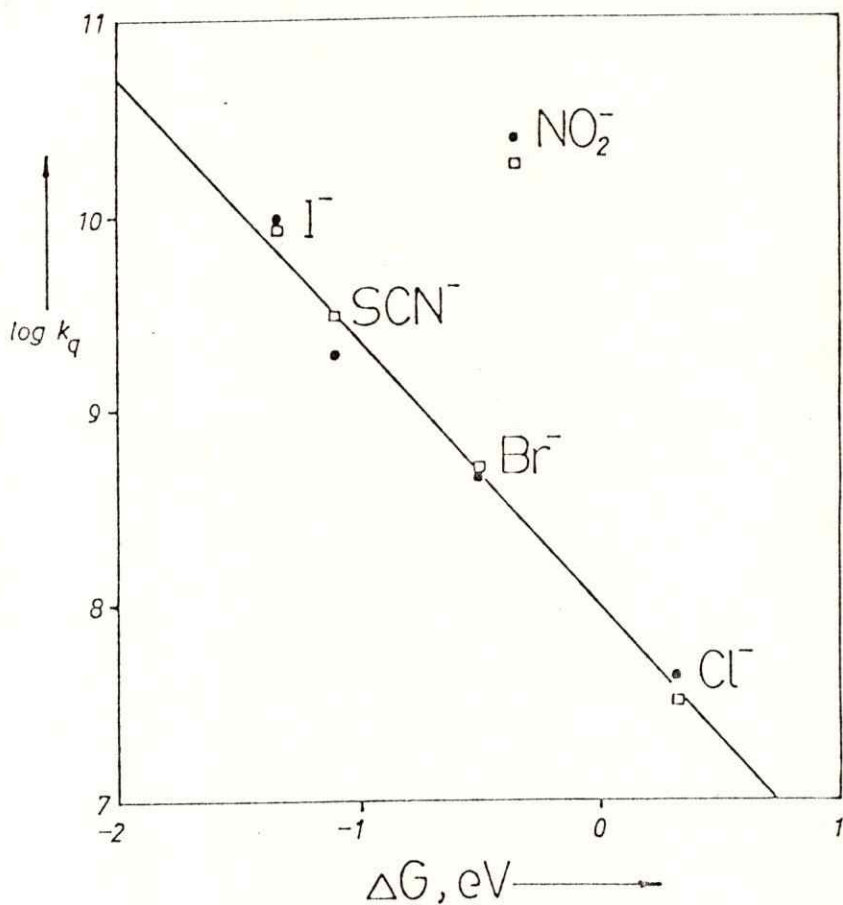


Figura 5.4 Correlación lineal entre el $\log k_q$ y ΔG , en el proceso de transferencia electrónica desde el apagador a la especie fluorescente. 2-benzoxazolinona (□) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (●).

Como k_t , es la constante que determina la velocidad del proceso, este valor puede ser expresado mediante la ecuación de Arrhenius, obteniéndose:

$$k_t = A e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad /5.5/$$

donde ΔG^\ddagger , representa la barrera de energía potencial en el proceso de transferencia de electrones, obteniéndose para k_q :

$$k_q = \frac{k_d A}{k_{-d}} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad /5.6/$$

Cuando ΔG^\ddagger , tiende a cero, el proceso de transferencia de electrones es controlado por difusión, esto es, k_q se aproxima al valor k_d ($1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) en el rango de $k_t \leq k_{-d}$, obteniéndose la siguiente ecuación para k_q :

$$k_q = 1 \times 10^{10} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad /5.7/$$

El mecanismo propuesto, sin embargo, se ve obstruido cuando las soluciones acuosas usadas a un pH cercano a 6, son llevadas a un pH 12.4, ya que la fluorescencia de 2-benzoxazolinona no se ve afectada por la presencia de los iones usados como apagadores, en cambio se pierde totalmente la fluorescencia de 6-metoxi-2-benzoxazolinona dejando entrever la cercanía entre las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$.

Este hecho está evidenciando que 2-benzoxazolinona a pH 12.4 estaría disociada formando otro sistema molecular, ya que desde titulaciones espectrofotométricas se pudo calcular el K_a , obteniéndose un valor menor que 10^{-10} (Apéndice II).

El ion nitrito, NO_2^- , usado como apagador de la fluorescencia de estas benzoxazolinonas no actúa a través de este mecanismo, como se observa en la Figura 5.4.¹⁵

El recubrimiento espectral que presenta la banda de absorción de la transición $n-\pi^*$ del ion nitrito con la banda de fluorescencia de 2-benzoxazolinona, debería favorecer un mecanismo de transferencia de energía, sin embargo un mecanismo de tipo dipolo-dipolo inducido, requiere de una mayor fuerza de oscilador por parte del aceptor lo que no sucede en este caso.

Por otra parte, si se estima un radio de interacción menor que 7 \AA entre las periferias del par donador-aceptor, a partir de la ecuación de Ermolaev¹⁶, es muy probable que el mecanismo involucrado en este tipo de apagamiento corresponda al de transferencia de energía por intercambio electrónico.

(15) Morales R., Maltés O., Vargas V. y Traverso G., "Apagamiento de la fluorescencia de 2-benzoxazolinona", XII Jornadas Chilenas de Química (1980)

(16) Turro N., op. cit.

CONCLUSIONES

La asignación de los primeros estados singulete y triplete de moléculas de estructuras similares a las estudiadas es difícil, debido a los variados parámetros que es necesario emplear con el fin de lograr una buena concordancia con los datos experimentales.

En esta Tesis, las asignaciones de los primeros estados se han realizado sobre la base de resultados experimentales, tales como, corrimientos de los máximos de absorción y de fluorescencia en diferentes solventes, fuerza de oscilador, tiempos de vida radiativos de los estados emisores, rendimientos cuánticos y de los valores obtenidos para las constantes fotofísicas de los procesos mas relevantes, los cuales están en buena concordancia con los valores publicados para moléculas análogas.¹

Con estos datos se ha podido concluir que el primer estado excitado singulete y triplete para los sistemas estudiado es del tipo $\pi - \pi^*$, a pesar de observarse que los

(1) Turro N., op. cit.

máximos de absorción al pasar de ciclohexano a agua, se corren al azul por la formación de enlaces por puente de hidrógeno.²

Esta asignación fué corroborada por los resultados obtenidos desde un cálculo semiempírico de orbitales moleculares usando métodos de cálculo CNDO/2 y CNDO/S.³

El tiempo de vida experimental para los sistemas estudiados, estimado a partir del tiempo de vida radiativo y del rendimiento cuántico para el estado emisor, se encuentra dentro del orden de magnitud para moléculas de estructuras similares.⁴ Este parámetro no pudo determinarse directamente debido a la falta de recursos instrumentales adecuados.

La suposición que $\Phi_{CI} = 0$ (Regla de Ermolaev), es válida para las moléculas estudiadas ya que con esta suposición fué posible determinar las constantes de velocidad para los procesos fotofísicos mas relevantes las cuales se encuentran en buena concordancia con valores para moléculas de estructuras similares,⁴ además que los sistemas moleculares estudiados presentan estructura molecular rígida y una alta energía de absorción, del orden de los 100 kcal mol⁻¹.⁴

(2) Traverso G., Vargas V., Maltés O. y Morales R., op. cit.

(3) Maltés O., Morales R., Farrini F., Traverso G. y Vargas V., op. cit.

(4) Turro N., op. cit.

De este modo, el objetivo propuesto de caracterizar fotofísicamente a los sistemas estudiados se ha logrado, concluyendo que con los datos experimentales obtenidos fue factible evaluar los parámetros fotofísicos más importantes y con estos, se pudo hacer una asignación de los primeros estados electrónicos excitados, conjuntamente con proponer los diagramas de niveles relativos de energía de los primeros estados excitados, Figuras 5.1 y 5.2.

En el estudio de apagamiento de la fluorescencia de las moléculas estudiadas por iones inorgánicos en solución acuosa, se concluye que el proceso de apagamiento se produce a través de un mecanismo de transferencia de electrones desde el anión hacia la molécula excitada, evidenciado por la correlación lineal entre el $\log k_q$ y la variación de energía libre, ΔG , para el proceso de transferencia electrónica,⁵⁻⁷ Figura 5.4.

(5) Shizuka H., Saito T. y Morita T., op. cit.

(6) Brooks C. y Davis K. J., op. cit.

(7) Watkins A. R., op. cit.

BIBLIOGRAFIA SELECCIONADA

I. General.

1. Bowman M. C., Buroza M. and Klun J. A., "Spectrophotofluorometric determination of 6-methoxy-2-benzoxazolinone, an indicator of resistance to European corn borer in zea mays", J. Econ. Entomol., 61, 120 (1968)
2. Klun J. A. and Brindley T. A., "Role of 6-methoxybenzoxazolinone en embred resistance of host plant (maize) to first-brood larvae of european corn borer", Ibid, 59, 711 (1966)
3. Tipton C. L., Klun J. A., Husted R. R. and Pierson M., "Cyclic hydroxamic acids and related compounds from maize. Isolation and characterization"., Biochemistry, 6, 2866 (1967)

II. Fotofísica

1. Bartok W., Luchesi P. J. and Snider N. S., "Protolytic dissociation of electronically excited organic acids", J. Am. Chem. Soc., 84, 1842 (1962)
2. Bayliss N. S. and Mc Rae E. G., "Solvent effects in organic spectra: Dipole forces and the Franck-Condon principle", J. Phys. Chem., 58, 1002 (1954)
3. Morris J. V., Mahaney M. A. and Huber J. R., "Fluorescence quantum yield determinations. 9,10-diphenyl anthracene as a reference standard in different solvents", Ibid, 80(9), 969 (1976)

4. Pimentel G. C., "Hydrogen bonding and electronic transitions: The role of the Franck-Condon principle", J. Am. Chem. Soc., 79, 3323 (1957)
5. Strickler S. J. and Berg R. A., "Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules", J. Phys. Chem., 37, 814 (1962)
6. Suppan Paul, "Hydrogen bonding effects in spectral solvent shifts", Spectrochim. Acta, 30A, 1939 (1974)

III Apagamiento de la fluorescencia

1. Evans T. R., "Singlet quenching mechanisms", J. Am. Chem. Soc., 93(9), 2081 (1971)
2. Loutfy R. O. and Loutfy R. O., "Correlation between the n, triplet energy of some ketones and aldehydes and their electroreduction potential", J. Phys. Chem., 77, 336 (1973)
3. Shizuka H., Saito T. and Morita T., "Fluorescence quenching of aromatic molecules by inorganic anions", Chem. Phys. Letters, 56(3), 519 (1978)
4. Treinin A. and Hayon E., "Quenching of states triplet by inorganic ions. Energy transfer and charge transfer mechanisms", J. Am. Chem. Soc., 98, 3884 (1976)
5. Watkins A. R., "Kinetics of fluorescence quenching by inorganic anions", J. Phys. Chem., 78(25), 2555 (1974)

IV. Infrarrojo

1. Devillanova F. A. and Verani G., Gayathri Devi-K. R. and Sathyanarayana D. N., "Vibrational assignments of five-membered heterocyclic compounds. Normal vibrations of oxazolidine-2-one and -2-thione", Spectrochim. Acta, 36A, 199 (1980)
2. Cristiani F., Devillanova F. and Verani G., "Infrared study of 1,3-thiazolidin(e)-2-one, -2-thione, and -2-selone and their 1-oxa-analogues", J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 324 (1977)

APENDICE I

ANALISIS VIBRACIONAL

I-a INTRODUCCION

El estudio vibracional en 2-benzoxazolinona y 6-metoxi-2-benzoxazolinona, está centrado fundamentalmente en la caracterización de las bandas vibracionales características del anillo pentagonal y de los derivados N-deuterados.

Esta caracterización es de importancia, ya que, como se ha evidenciado descomposición fotoquímica en estos sistemas, los resultados obtenidos serán un buen apoyo en futuras líneas de investigación en torno a la caracterización de los productos de estas descomposiciones.

I-b PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros infrarojos obtenidos para estos sistemas y los N-deuterados, se muestran en las Figuras I-1 e I-2, respectivamente.

Estos espectros fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin Elmer 621, con los compuestos en fase sólida (pastillas de KBr), en suspensión de Nujol y en solución de CHCl_3 . El rango de medición fue entre los 300 y 4000 cm^{-1} , con una exactitud de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ en todo el rango.

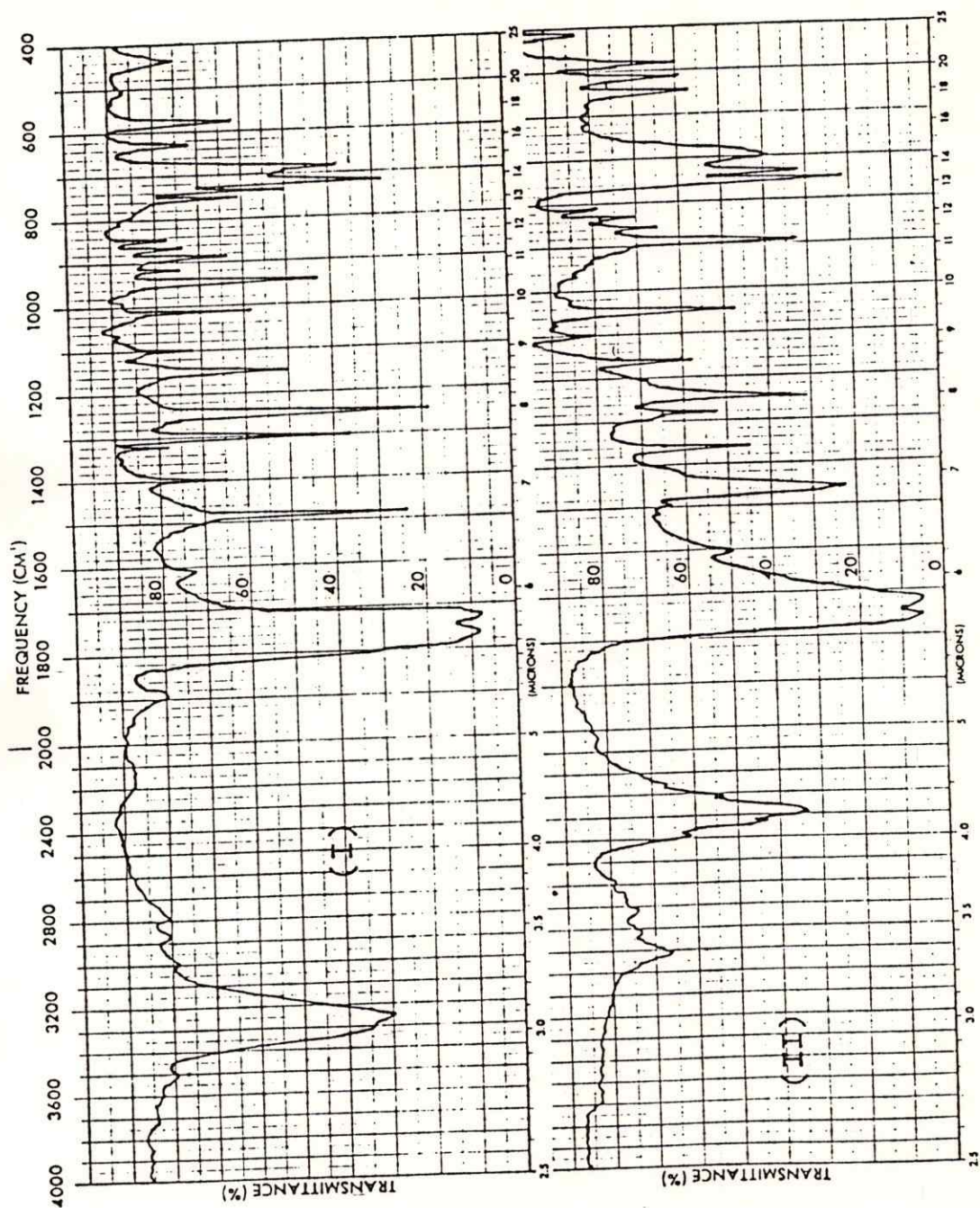


Figura I.1 Espectro infrarrojo para 2-benzoxazolinona (I) y su derivado N-deuterado (II).

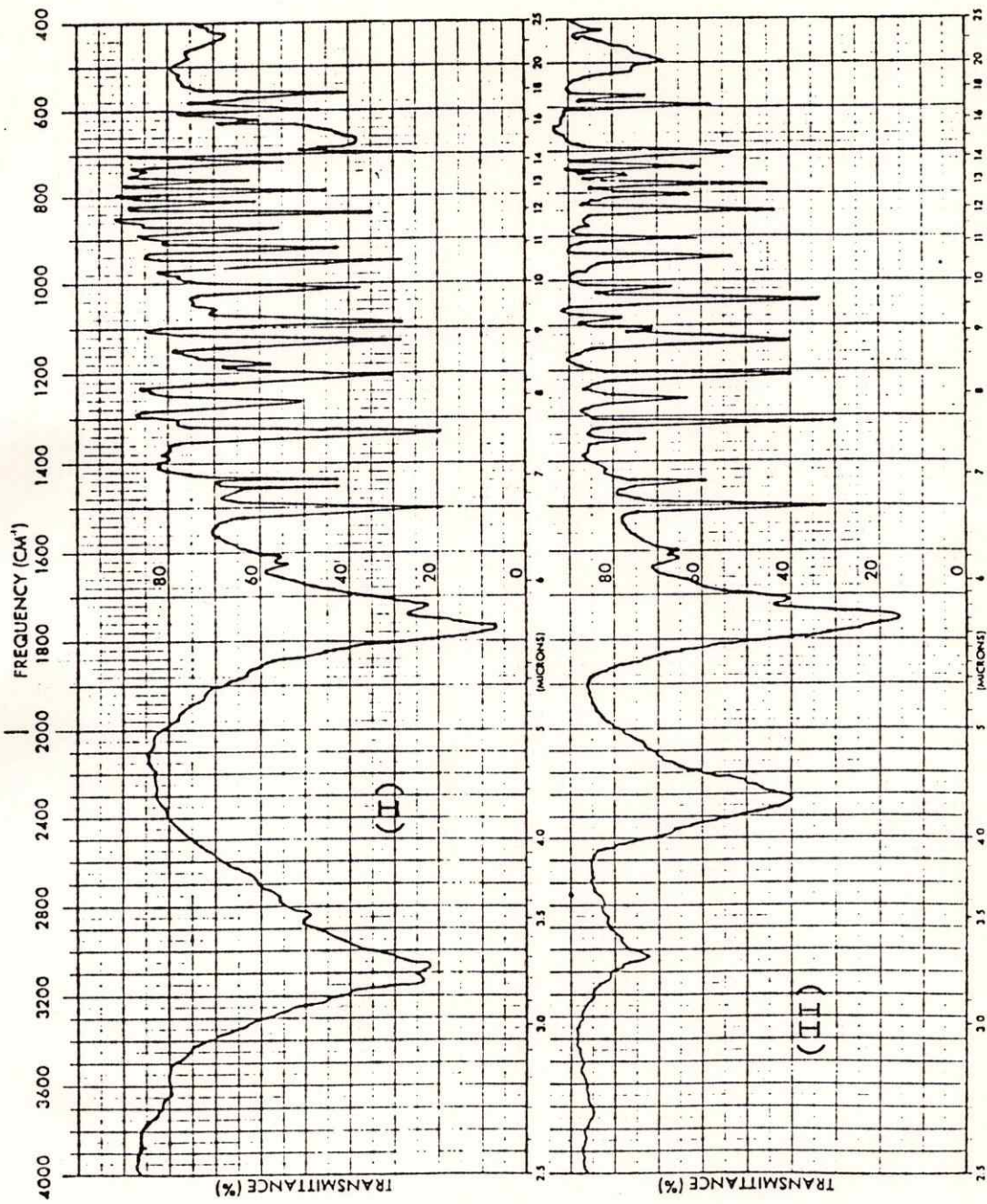


Figura I-2 Espectro infrarrojo para 6-metoxi-2-benzoxazolinona (I) y su derivado N-deuterado (II).

Los derivados N-deuterados fueron preparados por tratamiento repetido con D_2O en ambiente seco e inerte, lográndose aproximadamente un 80 % de deuteración, lo que fue suficiente para la caracterización espectral.

Las concentraciones usadas en el registro de los espectros fue suficiente para obtener una buena absorción.

I-c RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos vibracionales requeridos, se obtienen de los espectros infrarrojos de 2-benzoxazolinona, 6-metoxi-2-benzoxazolinona y de los derivados N-deuterados de ambos sistemas, como así mismo a partir de datos de moléculas análogas.¹⁻³

Los resultados obtenidos para las frecuencias características de los enlaces en el anillo pentagonal, se muestran en las Tablas I-A, I-B e I-C.

De los resultados observados para las frecuencias de estiramiento del enlace N-H, ν N-H, se encuentra que estos valores disminuyen desde 3220 cm^{-1} para 2-benzoxazolinona a 3160 cm^{-1} para 6-metoxi-2-benzoxazolinona, producto de la estabilización del anillo pentagonal, Tabla I-A. Este hecho también está en concordancia con los resultados mostrados en

(1) Devillanova F. y Verani G., Gayatri Devi F. y Sathyana-rayana D., Spectrochim. Acta., 36A, 199 (1980)

(2) Le Gall L. y Lauransan J., Can. J. Spectrosc., 24(2), 41 (1979)

(3) Vanclef A. y Bouche R., Spectros. Letters, 12(5), 371 (1979)

TABLA I-A

Frecuencia de estiramiento o tensión de los enlaces N-H
N-D y C=O en cm^{-1}

I: 2-benzoxazolinona

II: 6-metoxi-2-benzoxazolinona

	I	I-N-D	II	II-N-D
ν N-H	3220		3160	
ν N-D		2400		2350
ν C=O	1750 ⁺	1750 ⁺	1763 ⁺	1763 ⁺

(+) Promedio aritmético de dos bandas presentes.

TABLA I-B

Frecuencias de estiramiento de los enlaces C-N y C-O y ban
da de deformación N-H y N-D en cm^{-1}

	I	I-N-D	II	II-N-D
ν C-N	1470	1460	1495	1490
ν C-O	1250	1250	1312	1312
β N-H	1300		1260	
β N-D		1168		1140

la TABLA I-B, ya que se puede observar que las bandas propias del anillo, como son las frecuencias de estiramiento de los enlaces C-N y C-O simple enlace y las de deformación N-H y N-D, se desplazan hacia energías superiores.

Es importante hacer notar que el hecho que la frecuencia de estiramiento N-H en estado sólido, TABLA I-A, aparezca en la región comprendida entre los 3200 y 3100 cm^{-1} y el ensanchamiento de esta banda, Figuras I-1 e I-2, está evidenciando que en estado sólido estos sistemas se encuentran formando asociaciones moleculares, pues si estuvieran libres esta frecuencia aparecería en la región de los 3400 y 3500 cm^{-1} .

Otro hecho importante que ratifica la formación de asociaciones moleculares, es que en la zona del grupo carbonilo, se observan dos bandas asignables a este grupo, ver Figuras I-1 e I-2, informándose el promedio aritmético de las dos bandas presentes, ver TABLA I-A.⁴

Con el objeto de dilucidar la formación de asociaciones moleculares en estos compuestos, se procedió a registrar y estudiar el comportamiento de las vibraciones de estiramiento de los enlaces N-H, C=O y N-D en solución de cloroformo, obteniéndose los resultados que aparecen en la TABLA I-C.

(4) Maltés O., Traverso G. y Clavijo E., "Vibraciones características de 2-oxazolidona y derivados aromáticos", XII Jornadas Chilenas de Química, (1981)

TABLA I-C

Frecuencias de tensión N-H, N-D y C=O en solución de cloro
formo en cm^{-1}

I: 2-benzoxazolinona

II: 6-metoxi-2-benzoxazolinona

	I	I-N-D	II	II-N-D
$\nu\text{N-H}$	3470		3468	
$\nu\text{N-D}$		2674		2670
$\nu\text{C=O}$	1780	1780	1778	1778

Como puede observarse, las frecuencias de estiramiento de los enlaces N-H para ambos sistemas en estudio aparecen en la región comprendida entre los $3400-3500\text{ cm}^{-1}$, que es la zona de vibración característica de este enlace cuando se encuentra libre y no formando asociaciones, ver TABLA I-C. Además se puede observar en los espectros obtenidos para estas moléculas, ver I-3, que la banda correspondiente a la frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo, aparece como una sola banda. Estos resultados están evidenciando que en estado sólido y en soluciones concentradas, las moléculas forman asociaciones moleculares (intermoleculares), las que se rompen en soluciones diluidas, obteniéndose los datos vibracionales de la molécula aislada, ver Figura I-4.

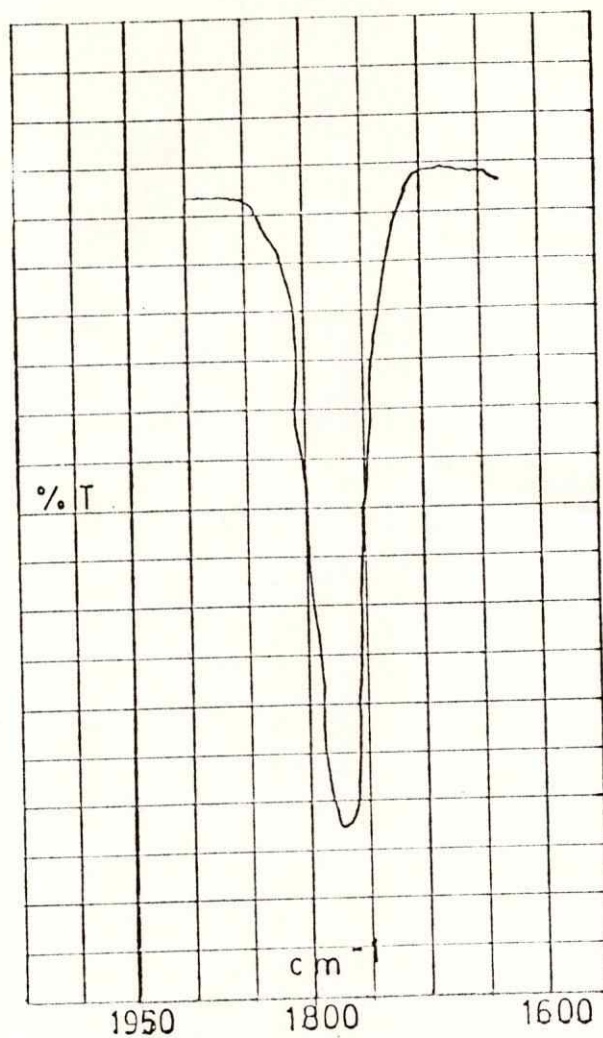


Figura I-3 Banda de estiramiento del grupo carbonilo registrada en cloroformo para 2-benzoxazolinona.

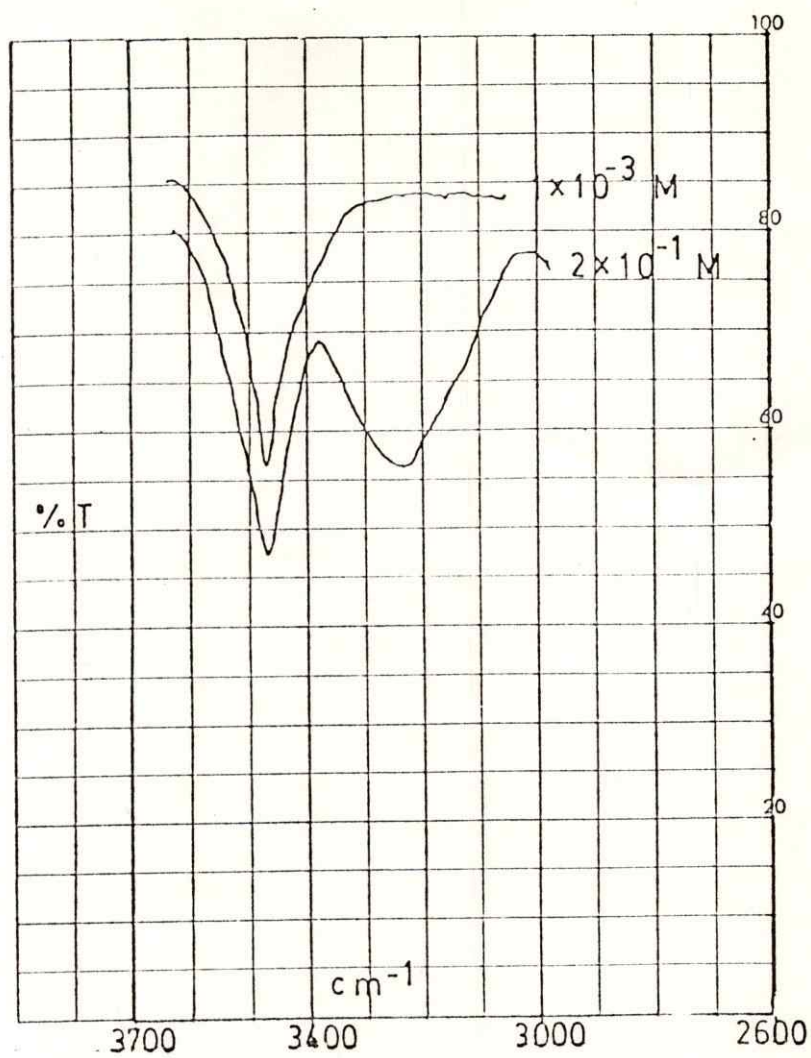


Figura I-4 Banda de estiramiento del grupo N-H registrada en cloroformo a diferente concentraciones para 2-benzoxazolinona.

APENDICE II

DETERMINACION DEL pK_a PARA 2-BENZOXAZOLINONA

El K_a y el pK_a para 2-benzoxazolinona, se determinó en base a los datos experimentales obtenidos desde titulaciones espectrofotométricas y usando las siguientes relaciones:¹

Se tiene:



donde: HBOA es 2-benzoxazolinona, la expresión de la constante de equilibrio para la reacción anterior es:

$$K_a = \frac{[\text{BOA}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HBOA}]} \quad \text{/II-1/}$$

6

$$K_a = \frac{c' \times 10^{-\text{pH}}}{c} \quad \text{/II-2/}$$

(1) Morales R., Comunicación personal

Para una misma longitud de onda puede encontrarse las siguientes expresiones para c' y c , respectivamente:

$$c' = \frac{A_t - C_0 \epsilon}{\epsilon' - \epsilon} \quad /II-3/$$

y

$$c = C_0 - c' \quad /II-4/$$

donde: A_t es la absorción a la longitud de onda t ,

C_0 es la concentración inicial de 2-benzoxazolinona e igual a 9.985×10^{-5} M,

ϵ es el coeficiente de extinción de 2-benzoxazolinona a la longitud de onda t y,

ϵ' es el coeficiente de extinción del anión a la longitud de onda t .

Los resultados obtenidos utilizando las ecuaciones anteriores se muestran en la TABLA II-A.

TABLA II-A

Valores de K_a y pK_a para 2-benzoxazolinona

		K_a	pK_a
pH = 9.53	$A_t(286) = 0.05$ $c' = 9.86 \times 10^{-6} \text{ M}$ $c = 89.9 \times 10^{-6} \text{ M}$	3.2×10^{-11}	10.5
pH = 9.86	$A_t(286) = 0.09$ $c' = 1.97 \times 10^{-6} \text{ M}$ $c = 9.79 \times 10^{-6} \text{ M}$	3.4×10^{-11}	10.5
pH = 10.1	$A_t(286) = 0.195$ $c' = 4.56 \times 10^{-5} \text{ M}$ $c = 5.42 \times 10^{-5} \text{ M}$	6.2×10^{-11}	10.3
pH = 10.1	$A_t(240) = 0.43$ $c' = 3.99 \times 10^{-5} \text{ M}$ $c = 5.99 \times 10^{-5} \text{ M}$	4.9×10^{-11}	10.3

De estos valores se obtienen los siguientes resultados promedios para K_a y pK_a :

$$K_a = 4.4 \times 10^{-11}$$

$$pK_a = 10.4$$

APENDICE III

DETERMINACION DEL pK_a EN ESTADO EXCITADO PARA 2-BENZOXAZOLINONA

Al registrar los espectros de absorción y fluorescencia a pH ácido y básico se observa un corrimiento en los máximos, este hecho permite determinar el valor del pK_a en el estado excitado usando el ciclo de Förster¹, del cual es posible obtener la siguiente relación:

$$pK_a^* = pK_a + \frac{\Delta E' - \Delta E}{2.303 R T} \quad /III-1/$$

Los resultados experimentales obtenidos de los máximos de absorción y de fluorescencia registrados a pH 1.07 y pH 12.68 se muestran en la TABLA III-A, con estos valores y usando el valor de pK_a igual a 10.4, el valor del pK_a en el estado excitado, usando la ecuación /III-1/ es 6.8.

(1) Bartok W., Lucchesi P. J. y Snider N., J. Am. Chem. Soc., 84, 1842 (1962)

TABLA III-A

Valores de los máximos de absorción y fluorescencia a
pH ácido y básico

pH	$\nu_{\text{abs.}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{fl.}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{prom.}}$ cm^{-1}	ΔE , eV
1.07	36900	33356	35128	4.356
12.68	36258	30600	33429	4.145

Con estos resultados el ΔpK_a es :

$$\Delta pK_a = -3.6$$

donde el ΔpK_a esta referido como el valor del pK_a en el estado excitado menos el pK_a en el estado fundamental.