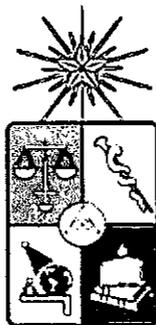


UCH-FC
Doc-Q
C355e
C.1



**EFFECTO DEL SOLVENTE EN LA REACCIÓN ENTRE OXÍGENO
MOLECULAR SINGULETE Y ANTRACENOS SUSTITUIDOS**

TESIS ENTREGADA A LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD
DE CHILE EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS PARA
OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

RAFAEL EDUARDO CASTRO OLIVARES

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ELSE LEMP M.

SEPTIEMBRE – 2009

**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE**

**INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis
de Doctorado presentada por el candidato

RAFAEL EDUARDO CASTRO OLIVARES

Ha sido aprobada por la comisión de evaluación de la tesis como requisito para
optar al grado de Doctor en Química, en el examen de defensa privada de tesis
rendido el día 25 de Junio de 2009

Directora de Tesis:

Dra. Else Lemp M.

Else Lemp M.

Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dr. Andrés Olea C. (Presidente)

Andrés Olea C.

Dr. Juan Brunet P.

Juan Brunet P.

Dr. Marcos Caroli R.

Marcos Caroli R.

Dr. Renato Contreras R.

Renato Contreras R.





*A mis padres, Adriana y Rafael
A mi hermano, Marcelo*

A María Paz y a nuestro hijo, Rafael



AGRADECIMIENTOS

A CONICYT por las Becas de Doctorado y Término de Tesis Doctoral, sin las cuales no podría haberme dedicado exclusivamente a mis estudios y a la realización de esta Tesis.

A mi Directora de Tesis, Dra. Else Lemp, por su confianza, apoyo constante e infinita paciencia y, sobre todo, por el aprendizaje adquirido.

A Manuel Curitol y Javier Morales por la amistad que se inició dentro del laboratorio y que se extendió más allá del límite académico.

A los Dres. Nancy Pizarro y Germán Günther por su ayuda y conocimientos entregados de manera desinteresada, y al Dr. Antonio Zanocco por sus consejos formativos y por abrirme las puertas del laboratorio.

A María Paz por su amor y compañía.

A la Universidad de Chile por formarme como profesional y científico.

A FONDECYT por el financiamiento entregado a través del proyecto N°1060844.

A todos quienes de alguna u otra manera me acompañaron en este camino que comenzó hace mucho tiempo como estudiante de bachillerato. ¡¡Ustedes saben quienes son!!



INDICE DE MATERIAS

INDICE DE MATERIAS	i
INDICE DE TABLAS	iii
INDICE DE FIGURAS	vi
RESUMEN	viii
SUMMARY	xi
INTRODUCCION	1
1.1 Oxígeno molecular singulete, $O_2(^1\Delta_g)$	1
1.2 Generación del $O_2(^1\Delta_g)$	4
1.3 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$	7
1.3.1 Desactivación radiativa del $O_2(^1\Delta_g)$	8
1.3.2 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por el solvente.....	8
1.3.3 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por sustratos reactivos.....	10
1.3.3.1 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por transferencia de carga.....	11
1.3.3.2 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por transferencia de energía.....	12
1.3.3.3 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por reacciones de adición a olefinas.....	13
1.3.3.3.1 Mecanismo ene.....	14
1.3.3.3.2 Cicloadición [2+2].....	15
1.3.3.3.3 Cicloadición [2+4].....	16
1.4 Efecto del solvente en las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$	21
1.5 Relaciones lineales de energía libre de solvatación.....	25
1.5.1 Relaciones lineales de energía libre de solvatación en las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$	31



MATERIALES.....	37
2.1 Antracenos.....	37
2.2 Solventes.....	37
2.3 Actinómetros y Sensibilizadores.....	37
 INSTRUMENTACIÓN	 38
3.1 Detección de la emisión infrarroja del $O_2(^1\Delta_g)$	38
3.2 Espectroscopia de absorción UV-VIS	39
3.3 Cromatografía gaseosa.....	39
 METODOLOGIAS	 40
4.1 Evaluación de las constantes de velocidad de desactivación total del $O_2(^1\Delta_g)$	40
4.2 Evaluación de las constantes de velocidad de reacción química del $O_2(^1\Delta_g)$	42
4.3 Tratamiento estadístico de las constantes de velocidad del $O_2(^1\Delta_g)$ en solventes puros y mezclas acuosas	44
 RESULTADOS	 47
5.1 Reactividad total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos	47
5.2 Reactividad química del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos	55
5.3 Reactividad total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en mezclas acuosas.....	60



DISCUSION	67
6.1 Efecto del solvente en la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos	67
6.2 Efecto del sustituyente en la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos.....	74
6.3 Efecto del agua en la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos.....	76
CONCLUSION	82
BIBLIOGRAFIA	85



INDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Energías correspondientes a las transiciones electrónicas del oxígeno molecular.....	3
Tabla 1-2. Propiedades fotofísicas de sensibilizadores del $O_2(^1\Delta_g)$ en ciclohexano y acetonitrilo.....	5
Tabla 1-3. Tiempos de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ en solventes puros	9
Tabla 1-4. Valores de k_T^Q para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en cloroformo	19
Tabla 1-5. Valores de $k_T^Q/10^6$ ($M^{-1}s^{-1}$) del $O_2(^1\Delta_g)$ con hidrocarburos aromáticos en diversos solventes.....	22
Tabla 1-6. Valores de $k_T^Q/10^7$ ($M^{-1}s^{-1}$) del $O_2(^1\Delta_g)$ con hidrocarburos aromáticos en D_2O y CD_3OD	24
Tabla 1-7. Ecuaciones de correlación LSER y TLSER para las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con trietilamina, lidocaína, 3-metilindol y piroxicam	33
Tabla 1-8. Valores de k_T^{PX} , k_{TE}^{PX} y k_{TZ}^{PX} del $O_2(^1\Delta_g)$ con piroxicam en dioxano-agua.....	35
Tabla 1-9. Antracenos monosustituídos y disustituídos estudiados.....	36
Tabla 4-1. Parámetros empíricos y teóricos de solventes puros.....	44
Tabla 4-2. Parámetros empíricos de mezclas dioxano-agua y etanol-agua.....	45
Tabla 5-1. Valores de $k_T^Q/10^6$ ($M^{-1}s^{-1}$) para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituídos en solventes puros.....	47
Tabla 5-2. Valores de $k_T^Q/10^6$ ($M^{-1}s^{-1}$) para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituídos en solventes puros.....	48



Tabla 5-3. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituidos en solventes puros.....	50
Tabla 5-4. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros	51
Tabla 5-5. Ecuaciones de correlación TLSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituidos en solventes puros.....	52
Tabla 5-6. Ecuaciones de correlación TLSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros	53
Tabla 5-7. Valores de $k_T^Q/10^6$ ($M^{-1}s^{-1}$) para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituidos en solventes puros. Entre paréntesis, valores respectivos de k_T^Q	55
Tabla 5-8. Valores de $k_T^Q/10^6$ ($M^{-1}s^{-1}$) para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros. Entre paréntesis, valores respectivos de k_T^Q	56
Tabla 5-9. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción química del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituidos en solventes puros.....	58
Tabla 5-10. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción química del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros	59
Tabla 5-11. Valores de $k_T^Q/10^6$ ($M^{-1}s^{-1}$) para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos monosustituidos en mezclas dioxano-agua y etanol-agua.....	60
Tabla 5-12. Valores de $k_T^Q/10^6$ ($M^{-1}s^{-1}$) para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en mezclas dioxano-agua y etanol-agua.....	61



Tabla 5-13. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos monosustituidos en mezclas dioxano-agua	63
Tabla 5-14. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en mezclas dioxano-agua	64
Tabla 5-15. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos monosustituidos en mezclas etanol-agua.....	65
Tabla 5-16. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en mezclas etanol-agua.....	66



INDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Orbitales moleculares HOMO antienlazantes de los tres estados electrónicos de menor energía del oxígeno molecular	1
Figura 1-2. Curvas de energía potencial para los tres estados electrónicos de menor energía del oxígeno molecular.....	3
Figura 1-3. Mecanismo para la desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por el sustrato reactivo Q.....	10
Figura 1-4. Mecanismo de transferencia de carga.....	12
Figura 1-5. Reacciones de adición del $O_2(^1\Delta_g)$ a olefinas	13
Figura 1-6. Mecanismo ene del $O_2(^1\Delta_g)$ con olefinas	14
Figura 1-7. Cicloadición [2+2] del $O_2(^1\Delta_g)$ con olefinas	15
Figura 1-8. Cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ con dienos conjugados.....	16
Figura 1-9. Cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos.....	18
Figura 1-10. Parámetros solvatocrómicos de mezclas dioxano-agua y etanol-agua.....	28
Figura 3-1. Sistema de fotólisis de pulso para la detección de la emisión infrarroja del $O_2(^1\Delta_g)$; E: Espejo (10% reflexión); FI: Filtro de interferencia.....	38
Figura 4-1. Decaimientos de la emisión del $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm en acetonitrilo a concentraciones crecientes de DMA. Inserto: grafico tipo Stern-Volmer para la desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por DMA	40
Figura 6-1. Mecanismo propuesto para la cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno	68
Figura 6-2. Mecanismo propuesto para la cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos monosustituídos.....	70

Figura 6-3. Mecanismo propuesto para la cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos.....	72
Figura 6-4. Dependencia del carácter π^* de los exciplejos $O_2(^1\Delta_g)$ -antraceno con la constante del sustituyente de Hammett, σ_p , para antracenos monosustituidos (AM; \square) y disustituidos (AD; \circ).....	74
Figura 6-5. Dependencia de $\log [k_T^a(\text{mezcla acuosa})/k_T^a(\text{solvente puro})]$ con la fracción molar de agua, $X(H_2O)$, para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en mezclas dioxano-agua y etanol-agua.....	76



RESUMEN

El oxígeno molecular singlete, $O_2(^1\Delta_g)$, es la especie excitada de menor energía y mayor tiempo de vida del oxígeno molecular. El $O_2(^1\Delta_g)$ juega un rol fundamental en muchos procesos fotoquímicos y fotobiológicos, como resultado de su capacidad para reaccionar con sustratos reactivos que poseen centros o grupos funcionales de alta densidad electrónica. Un aspecto relevante de la química del $O_2(^1\Delta_g)$ involucra su participación en el daño de la función celular, cuya extensión dependerá tanto de la concentración local de $O_2(^1\Delta_g)$ como de la constante de velocidad de segundo orden donde la molécula objetivo está localizada. Consecuentemente, los estudios que permiten dar cuenta del efecto del medio sobre la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con sustratos orgánicos, particularmente en mezclas acuosas de solventes orgánicos, son relevantes para interpretar el comportamiento del oxígeno excitado en entornos más complejos como son los sistemas de interés biológico.

En esta Tesis se realizó un estudio del efecto del solvente sobre la velocidad de reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos sustituidos. Con este propósito, se evaluaron las constantes de velocidad de desactivación total, k_T^o , y de reacción química, k_r^o , del $O_2(^1\Delta_g)$ en un conjunto de solventes puros; así como también se evaluaron las constantes de velocidad de desactivación total, k_T^o , del $O_2(^1\Delta_g)$ en mezclas dioxano-agua y etanol-agua. Los resultados cinéticos mostraron que los antracenos son eficientes desactivantes del $O_2(^1\Delta_g)$, con valores de k_T^o y k_r^o en solventes puros que se incrementan con la polaridad del solvente y el carácter electrodonor del sustituyente. Para la mayoría de los antracenos, los valores de k_r^o representaban más del 80% del valor de k_T^o ; resultado compatible con un proceso esencialmente químico para la desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$.

Para racionalizar el efecto del solvente sobre las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos se usaron ecuaciones de correlación LSER y TLSE de los valores de k_T^0 con descriptores empíricos y teóricos de los solventes puros. Estas ecuaciones permitieron dar cuenta de las interacciones específicas entre el solvente y los reactantes durante la formación y/o estabilización del excíplejo; situación que permitió obtener mayor información acerca del mecanismo de la reacción.

Las ecuaciones de correlación LSER y TLSE en solventes puros mostraron que en la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos se forma un excíplejo con transferencia parcial de carga y más compacto que los reactantes por separado. El mecanismo de reacción corresponde a una cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ a las posiciones 9 y 10 del sistema aromático. Se propone un mecanismo de cicloadición [2+4] concertada del $O_2(^1\Delta_g)$ de carácter sincrónico para antraceno y de carácter asincrónico para antracenos disustituídos; mientras que se propone un mecanismo de cicloadición [2+4] parcialmente concertada del $O_2(^1\Delta_g)$ para antracenos monosustituídos.

La ecuación de correlación LSER en mezclas acuosas mostró que el efecto del agua en el aumento de la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos no es consecuencia de un cambio en el mecanismo de reacción; sino se vincula con la modulación de las propiedades únicas que tiene el agua como solvente: su alta capacidad de estabilizar cargas o dipolos y su alta densidad de energía cohesiva. La influencia de cada una de estas (o ambas) propiedades del agua dependerá del microambiente, es decir, de las interacciones solvente-solvente y solvente-antraceno; así como de la naturaleza hidrofóbica de la molécula de antraceno.

En mezclas dioxano-agua, el incremento en la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ se entiende en términos de la alta capacidad de la mezcla para estabilizar un excíplejo polar y más compacto que los reactantes por separado; en cambio, en mezclas etanol-agua, el incremento en la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ se debe a las características hidrofóbicas de la molécula de antraceno. Por esta razón, para moléculas de antraceno más hidrofílicas, la velocidad de la reacción depende solamente del parámetro de polarizabilidad-dipolaridad de la mezcla etanol-agua; mientras que para moléculas de antraceno más hidrofóbicas, la velocidad de la reacción depende solamente del parámetro de solubilidad de Hildebrand de la mezcla etanol-agua. Además, cuando no existe un límite de solubilidad para el antraceno, la velocidad de la reacción depende de ambos parámetros de la mezcla acuosa.

SUMMARY

Singlet molecular oxygen, $O_2(^1\Delta_g)$, is the lowest energy excited state of molecular oxygen. Singlet molecular oxygen plays an essential role in various photochemical and photobiological processes due to its ability to react with reactive sites or functional groups with high electronic density. An important aspect of the singlet oxygen chemistry involves its participation in the damage to the cellular function, whose extension will depend on both, the steady-state $O_2(^1\Delta_g)$ concentration and the bimolecular rate constant value at the target molecule location. Consequently, studies that allow to account for the effect of the environment on the reactivity of $O_2(^1\Delta_g)$ with organic substrates, particularly in aqueous mixtures of organic solvents, are relevant to interpret the behavior of excited oxygen in more complex environments such as systems of biological interest.

In this thesis, a study of solvent effect on the reaction rate of $O_2(^1\Delta_g)$ with substituted anthracenes was carried-out. For this purpose, the total quenching, k_T^q , and the chemical quenching rate constant, k_r^q , of $O_2(^1\Delta_g)$ were evaluated in a series of pure solvents. In addition, the total quenching rate constants, k_T^q , of $O_2(^1\Delta_g)$ were measured in dioxane-water and ethanol-water mixtures. The results showed that the anthracenes are efficient quenchers of $O_2(^1\Delta_g)$, with k_T^q and k_r^q values in pure solvents increasing with the solvent polarity and the electron-donor capacity of substituents in the aromatic ring. For most of anthracenes, the k_r^q values corresponded to more than 80% of k_T^q value. This result indicates that the quenching proceed mainly via the chemical way.

To rationalize the solvent effect on the reactions of $O_2(^1\Delta_g)$ with anthracenes the k_T^o values were correlated with empirical and theoretical descriptors of the pure solvents using LSER and TLSE correlation equations. These equations allow to account for the specific interactions between the solvent and reactants for the formation and/or stabilization the exciplex, which yielded more information about the mechanism of the reaction

LSER and TLSE correlation equations in pure solvents showed that the reaction of $O_2(^1\Delta_g)$ with anthracenes involves an exciplex with partial charge transfer character and more compact than the reactants separately. The mechanism of the reaction can be understood in terms of a [2+4] cycloaddition of $O_2(^1\Delta_g)$ involving positions 9 and 10 of the aromatic system. We proposed a synchronous concerted mechanism for anthracene and asynchronous concerted mechanism for disubstituted anthracenes, while for monosubstituted anthracenes a partially concerted mechanism explain the $O_2(^1\Delta_g)$ addition to these molecule.

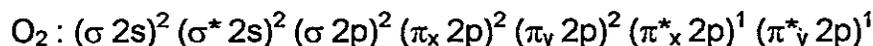
LSER correlation equation in aqueous mixtures showed that the effect of water on increase the reactivity of $O_2(^1\Delta_g)$ with anthracenes is not related with a change in the mechanism of the reaction, but is linked to the modulation of the unique properties of water as a solvent: it's high capacity to stabilize charges and dipoles and their high cohesive energy density. The influence of each of these (or both) properties of water depends on the microenvironment, which is related to solvent-solvent and solvent-anthracene interactions and the hydrophobic nature of the anthracene molecule.

In dioxane-water mixtures, the increase of $O_2(^1\Delta_g)$ reactivity is understood in terms of the high capacity of this mixture to stabilize the polar and highly compact exciplex; while in ethanol-water mixtures, the increase of $O_2(^1\Delta_g)$ reactivity is due to the hydrophobic characteristics of the anthracene molecule. For this reason, for the more hydrophilic anthracene molecules, the reaction rate depends only on the polarizability-dipolarity parameter of ethanol-water mixture, whereas for more hydrophobic anthracene molecules, the reaction rate depends only on the Hildebrand solubility parameter. Furthermore, when the anthracene solubility limitation is not present, the reaction rate depends on both microscopic parameters of the aqueous mixture.

INTRODUCCION

1.1 Oxígeno molecular singulete, $O_2(^1\Delta_g)$

El oxígeno molecular singulete, $O_2(^1\Delta_g)$, es la especie excitada de menor energía del oxígeno molecular.^{1,2} En su estado fundamental, el oxígeno molecular presenta la siguiente configuración electrónica:



El orbital molecular ocupado de mayor energía, HOMO, del oxígeno molecular es un orbital antienlazante π^* doblemente degenerado, donde cada orbital es ocupado por un electrón de igual espín de acuerdo al principio de máxima multiplicidad de Hund. Esta condición origina un estado fundamental de naturaleza triplete que se designa espectroscópicamente como $^3\Sigma_g$. Además, para la misma configuración electrónica, existen otros tres estados excitados de menor energía: $^1\Delta_{gx}$, $^1\Delta_{gy}$ y $^1\Sigma_g$ (Figura 1-1).

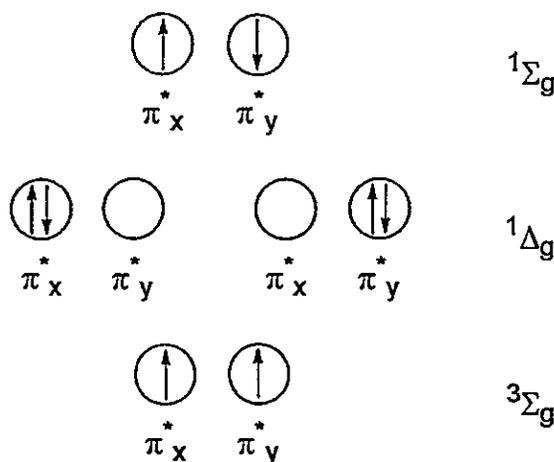


Figura 1-1. Orbitales moleculares HOMO antienlazantes de los tres estados electrónicos de menor energía del oxígeno molecular

Los estados $^1\Sigma_g$ y $^3\Sigma_g$ tienen momento angular cero y presentan simetría cilíndrica con respecto al eje molecular. Al tener distribuciones electrónicas análogas en la aproximación de orden cero, estos estados muestran un carácter dirradicálico en procesos que no dependen de la naturaleza del espín; en cambio, el estado $^1\Delta_g$, al tener todos sus electrones apareados, muestra un carácter diamagnético y altamente electrofílico.² La naturaleza triplete del estado $^3\Sigma_g$ impide su participación en un número importante de reacciones energéticamente favorables, dado que la mayoría de los sustratos orgánicos que pueden reaccionar con el oxígeno molecular presentan un estado fundamental con multiplicidad singulete.

La desactivación de los estados $^1\Sigma_g$ y $^1\Delta_g$ son procesos prohibidos por el momento dipolar eléctrico y por espín, y permitidos por el momento dipolar magnético. Por esta razón, el estado $^1\Delta_g$ presenta tiempos de vida relativamente largos y, dado su exceso de energía, es capaz de reaccionar eficientemente con sustratos orgánicos; en cambio, el estado $^1\Sigma_g$, a pesar de su mayor energía, se desactiva rápidamente al estado $^1\Delta_g$, situación que no le permite participar eficientemente en procesos reactivos.³

Las curvas de energía potencial asociadas a los tres estados electrónicos de menor energía del oxígeno molecular no muestran diferencias estructurales significativas. Las diferencias energéticas entre los niveles vibracionales del punto cero de los estados excitados del oxígeno molecular, comparados con el estado fundamental, son de 22,5 kcal/mol para el estado $^1\Delta_g$ y de 37,5 kcal/mol para el estado $^1\Sigma_g$ (Figura 1-2).

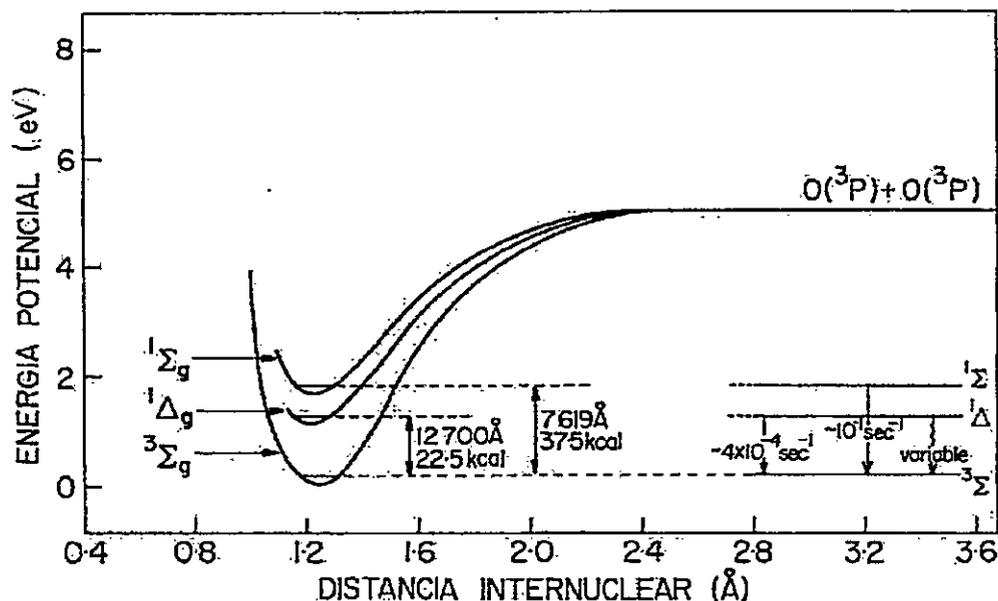


Figura 1-2. Curvas de energía potencial para los tres estados electrónicos de menor energía del oxígeno molecular

El oxígeno molecular no presenta modos normales de vibración asimétricos capaces de perturbar las funciones de onda electrónicas y hacer más permitidas las transiciones. Sin embargo, la colisión entre moléculas de oxígeno puede generar estados de multiplicidad combinados, rompiéndose parcialmente la prohibición del momento dipolar eléctrico y haciendo más permitidas transiciones simultáneas y/o cooperativas (Tabla 1-1).⁴

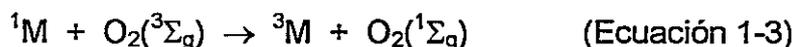
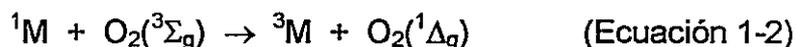
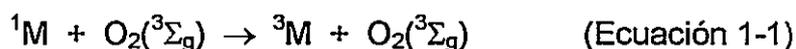
Tabla 1-1. Energías correspondientes a las transiciones electrónicas del oxígeno molecular

Transiciones Electrónicas	Energía	
	${}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g$	7882 cm^{-1}
${}^1\Sigma_g \leftarrow {}^3\Sigma_g$	13120 cm^{-1}	762 nm
${}^1\Delta_g + {}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g + {}^3\Sigma_g$	15675 cm^{-1}	634 nm
${}^1\Sigma_g + {}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g + {}^3\Sigma_g$	21003 cm^{-1}	476 nm
${}^1\Sigma_g + {}^1\Sigma_g \leftarrow {}^3\Sigma_g + {}^3\Sigma_g$	26242 cm^{-1}	381 nm

1.2 Generación del $O_2(^1\Delta_g)$

El rendimiento cuántico de generación sensibilizada del $O_2(^1\Delta_g)$, Φ_Δ , en fases condensadas corresponde a la suma de los procesos de desactivación por oxígeno molecular del primer estado excitado singulete, 1M , y primer estado excitado triplete, 3M , del sensibilizador.⁵

La generación del estado 1M del sensibilizador ocurre por absorción directa de luz y su desactivación dependerá de su tiempo de vida, dado que si es demasiado corto decaerá al estado fundamental o cruzará al estado 3M del sensibilizador antes de que ocurra una colisión con las moléculas de oxígeno presentes en el medio. Se ha determinado que los procesos más probables involucrados en la desactivación del estado 1M del sensibilizador por oxígeno molecular son los siguientes:



Los valores de las constantes de velocidad para la desactivación del estado 1M del sensibilizador por oxígeno molecular, k_{SQ} , son en muchos casos cercanos a los valores controlados por difusión ($k_{diff} \approx 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). La formación del estado 3M del sensibilizador y $O_2(^3\Sigma_g)$ es el proceso más probable (Ecuación 1-1), descartándose los procesos de desactivación por cruce entre sistemas de tipo asistido para la formación del estado 3M del sensibilizador y $O_2(^1\Delta_g)$ u $O_2(^1\Sigma_g)$ (Ecuaciones 1-2 y 1-3).

Estudios del efecto del solvente sobre las intensidades de las bandas de absorción y emisión entre sensibilizadores y oxígeno molecular muestran que no solamente las interacciones de transferencia de carga influyen en los valores de k_{SQ} , sino también la energía del estado 1M del sensibilizador.^{6,7}

A pesar de que los valores de las constantes de velocidad para la desactivación del estado 3M del sensibilizador por oxígeno molecular, k_{TQ} , son un orden de magnitud menores que los valores de k_{SQ} , se observa una menor eficiencia de producción de $O_2(^1\Delta_g)$ durante la desactivación por oxígeno molecular del estado 1M del sensibilizador, $f_{\Delta}(^1M)$, que del estado 3M del sensibilizador, $f_{\Delta}(^3M)$; debido a que este último es un proceso permitido por espín y que los tiempos de vida del estado 3M del sensibilizador son lo suficientemente largos para que se presente una mayor probabilidad de encuentro con el oxígeno molecular (Tabla 1-2).⁵⁻⁷

Tabla 1-2. Propiedades fotofísicas de sensibilizadores del $O_2(^1\Delta_g)$ en ciclohexano y acetonitrilo

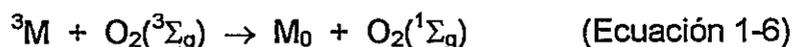
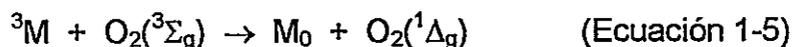
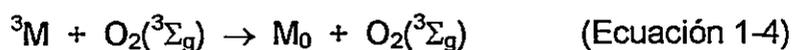
Compuesto	$E(^1M)$ (kJ/mol)	$E(^3M)$ (kJ/mol)	$k_{SQ}/10^9$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{TQ}/10^9$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$f_{\Delta}(^1M)$	$f_{\Delta}(^3M)^a$	$f_{\Delta}(^3M)^b$
Antraceno	318	178	25	2,19	0,00	0,88	—
Bifenilo	418	274	25	2,85	0,00	0,75	0,51
Naftaleno	385	253	25	2,60	0,01	0,83	0,63
Perileno	275	148	15	1,40	0,28	1,00	—
Pireno	322	202	25	1,86	0,00	0,99	0,83

^a Ciclohexano.

^b Acetonitrilo.

Basados en resultados similares, otros estudios también han establecido una relación entre la energía del estado 3M del sensibilizador, con menores valores de k_{TQ} y mayores valores de $f_{\Delta}(^3M)$.⁸⁻¹³

Se ha determinado que los procesos más probables involucrados en la desactivación del estado 3M del sensibilizador por oxígeno molecular son los siguientes:

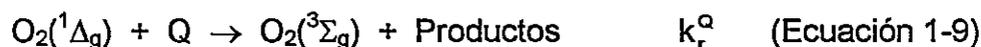
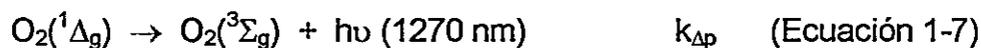


La importancia relativa de cada uno de estos procesos dependerá de los factores estadísticos de espín, siendo igual a $k_{diff}/3$ para el proceso representado por la Ecuación 1-4 y a $k_{diff}/9$ para los procesos representados por las Ecuaciones 1-5 y 1-6. En general, los estudios en este sentido han concluido que factores como la energía del estado 3M del sensibilizador, el carácter de transferencia de carga en las interacciones del sensibilizador con el oxígeno molecular y la menor polaridad del solvente influyen en la generación sensibilizada del $O_2(^1\Delta_g)$.^{14,15}

Los compuestos elegidos como sensibilizadores deberán cumplir con las siguientes propiedades:¹⁶ (i) un coeficiente de extinción alto a la longitud de onda de excitación; (ii) una energía del estado triplete apropiada (>22,5 kcal/mol) que permita una eficiente transferencia de energía al oxígeno molecular; (iii) un alto rendimiento cuántico de generación sensibilizada de $O_2(^1\Delta_g)$ y (iv) una alta fotoestabilidad, situación que se relaciona con una baja tendencia de reaccionar químicamente durante el proceso de generación sensibilizada del $O_2(^1\Delta_g)$. Compuestos comúnmente empleados como sensibilizadores son la rosa de bengala ($\Phi_{\Delta}=0,86$ en etanol) y la tetrafenilporfina ($\Phi_{\Delta}=0,60$ en benceno).¹⁷

1.3 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$

Las principales vías de desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ en fases condensadas son: desactivación radiativa (Ecuación 1-7), desactivación no radiativa por interacción con el solvente (Ecuación 1-8), desactivación por reacción química (Ecuación 1-9) y/o desactivación física (Ecuación 1-10) por sustratos reactivos (Q) presentes en el medio.



El tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ en ausencia de Q, τ_0 , corresponderá al inverso de las constantes de velocidad radiativa, $k_{\Delta p}$, y no radiativa, $k_{\Delta d}$ (Ecuación 1-11).

$$\tau_0 = \frac{1}{k_{\Delta p} + k_{\Delta d}} = \frac{1}{k_d} \quad (\text{Ecuación 1-11})$$

El tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ en presencia de Q, τ , dependerá de la constante de velocidad de desactivación total, $k_T^Q (=k_r^Q + k_q^Q)$, y de la concentración de Q presente en el medio (Ecuación 1-12).

$$\tau = \frac{1}{k_d + (k_r^Q + k_q^Q)[Q]} = \frac{1}{k_d + k_T^Q[Q]} \quad (\text{Ecuación 1-12})$$

1.3.1 Desactivación radiativa del $O_2(^1\Delta_g)$

El tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ aislado y en fase gas es alrededor de 45 minutos, tiempo dado exclusivamente por el inverso del valor de la constante de velocidad radiativa, $k_{\Delta p}$. En cambio, en fases condensadas, el valor de $k_{\Delta p}$ aumenta alrededor de 800 veces respecto al valor en fase gas, debido a interacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con el solvente que definen tanto el rendimiento cuántico de fosforescencia como la energía de la transición.¹⁸⁻²³ Estudios experimentales y teóricos sobre las transiciones electrónicas del $O_2(^1\Delta_g)$ han demostrado la influencia de la polarizabilidad del solvente sobre el valor de $k_{\Delta p}$, causado por la formación de un excíplejo $O_2(^1\Delta_g)$ -solvente.²⁴⁻²⁷ La dependencia inversa entre el potencial de ionización y el valor de $k_{\Delta p}$ muestra que las interacciones de transferencia de carga hacen más permitidas las transiciones del $O_2(^1\Delta_g)$.^{28,29}

1.3.2 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por el solvente

El tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ en fases condensadas dependerá fuertemente de la naturaleza y estructura de la molécula de solvente (Tabla 1-3).³⁰ Aunque las primeras explicaciones plantearon un tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ que dependía de la polaridad del medio,³¹ con posterioridad se ha discutido que el proceso de desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ involucraría la transferencia de energía electrónica a los niveles vibracionales del solvente por medio de un mecanismo dipolo-dipolo, encontrándose una relación inversa entre el tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ y la intensidad de absorción de los solventes, a las longitudes de onda correspondientes a los máximos de las bandas de emisión (0,0) a 1270 nm y (0,1) a 1590 nm.³²

Tabla 1-3. Tiempos de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ en solventes puros

Solvente	τ_0 (μs) ^a	τ_0 (μs) ^b
Agua	4,1	4,1 \pm 0,3 (12)
Metanol	10	9,9 \pm 0,6 (38)
N,N-Dimetilacetamida	15	12,0 \pm 0,6 (18)
Etanol	16	14,4 \pm 1,0 (21)
Alcohol Bencílico	—	14,8 \pm 0,2 (18)
n-Pentanol	18	16,2 \pm 1,8 (10)
n-Butanol	18	17,2 \pm 0,4 (12)
Tetrahidrofurano	20	20,2 \pm 1,5 (16)
Dioxano	25	25,1 \pm 1,4 (15)
Propilencarbonato	30	26,0 \pm 2,0 (37)
n-Heptano	30	30,2 \pm 1,3 (10)
Benceno	30	30,7 \pm 1,2 (21)
Trifluoretanol	24	31,3 \pm 1,9 (19)
n-Hexano	31	31,5 \pm 1,2 (19)
Acetato de Etilo	45	43,2 \pm 1,3 (22)
Acetona	46	51,0 \pm 2,8 (42)
N,N-Dimetilformamida	25	51,0 \pm 2,8 (42)
Agua Deuterada	68	58,0 \pm 3,0 (10)
Acetonitrilo	77	77,2 \pm 5,1 (54)
Diclorometano	100	93,1 \pm 3,7 (14)
Cloroformo	230	185,4 \pm 14,2 (17)

^a Referencia. N° 30.

^b Valores determinados en el Laboratorio de Cinética y Fotoquímica, Universidad de Chile. Entre paréntesis, medidas promediadas.

También se ha explicado cuantitativamente las interacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con el solvente sobre la base de correlaciones entre el tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ con la concentración de átomos de hidrógeno y deuterio unidos a átomos de carbono. En este mecanismo, la mayor probabilidad de resonancia ocurre cuando mayor es la energía del modo vibracional de más alta frecuencia del solvente, es decir, cuanto más cercanos se encuentren estos modos vibracionales a la transición vibrónica del $O_2(^1\Delta_g)$, mayor será la probabilidad de la transición y menor será el tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$.³³ El valor de la constante de velocidad no radiativa, k_{Ad} , corresponderá a la sumatoria de las contribuciones de cada uno de los osciladores presentes independientemente en la molécula de solvente (enlaces C-H, C-D, O-H, O-D, etc.).³⁴⁻³⁷

La Ecuación 1-13 muestra la constante de velocidad de pseudoprimer orden para el decaimiento del $O_2(^1\Delta_g)$, k' , y la Ecuación 1-14 muestra la constante de velocidad de desactivación total, k_T^Q . Para desactivantes muy eficientes se cumple que $k_{-diff} \ll (k_{ISC} + k_r^Q)$ y para los pocos eficientes se cumple que $k_{-diff} \gg (k_{ISC} + k_r^Q)$; así la Ecuación 1-14 se reduce a las Ecuaciones 1-15 (límite controlado por difusión) y 1-16 (límite de preequilibrio), donde K corresponde a la constante de equilibrio para la formación del exciplexo.

$$k_T^Q = k_{diff} \quad (\text{Ecuación 1-15})$$

$$k_T^Q = K(k_{ISC} + k_r^Q) \quad (\text{Ecuación 1-16})$$

Considerando estas ecuaciones, la mayoría de los valores de k_T^Q determinados a temperatura ambiente deberían corresponder a una situación de preequilibrio. En este contexto, valores de entalpías de activación cercanas a cero o negativas representarán un balance entre la entalpía negativa de formación y la entalpía positiva de desactivación del exciplexo.³⁹⁻⁴¹

1.3.3.1 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por transferencia de carga

La desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por transferencia de carga es un proceso que ocurre cuando interacciona el $O_2(^1\Delta_g)$ electrofílico con sustratos reactivos electrodonores. El traspaso parcial de un electrón conduce a la formación de un exciplexo con transferencia parcial de carga, el cual puede desactivarse físicamente por cruce entre sistemas (ruta A; Figura 1-4) o evolucionar a productos mediante una reacción química (ruta B; Figura 1-4).⁴²⁻⁴⁸

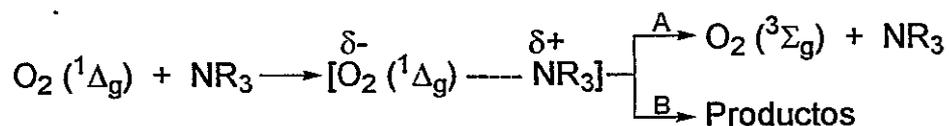
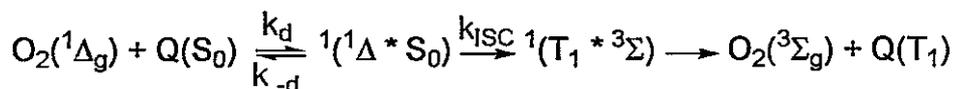


Figura 1-4. Mecanismo de transferencia de carga

Los potenciales de ionización de los compuestos, efectos estéricos y del sustituyente, y la polaridad del solvente afectarían la velocidad del proceso. Compuestos ricos en electrones como aminas,⁴²⁻⁴⁵ fenoles⁴⁶ y sulfuros^{47,48} participan en este mecanismo.

1.3.3.2 Desactivación del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ por transferencia de energía

La desactivación del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ por transferencia de energía es un proceso permitido por el mecanismo de intercambio y por espín, y que transcurriría por medio de la formación de un excíplejo, el cual se desactiva por cruce entre sistemas para formar finalmente $\text{O}_2(^3\Sigma_g)$ y $\text{Q}(T_1)$ (Ecuación 1-17).⁴⁹⁻⁵³



(Ecuación 1-17)

Este proceso ocurre cuando la energía del estado $\text{Q}(T_1)$ es menor a la energía del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ (22,5 kcal/mol). La polaridad del solvente y la viscosidad del medio pueden afectar la velocidad del proceso, induciendo cambios en las energías relativas del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y el sustrato reactivo Q. Compuestos antioxidantes como carotenoides⁴⁹⁻⁵¹ y naftalocianinas^{52,53} participan en este mecanismo.

1.3.3.3 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por reacciones de adición a olefinas

Para las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con olefinas se han descrito tres rutas reactivas: (i) un mecanismo ene para dar un hidroperóxido alílico; (ii) una cicloadición [2+2] para dar un dioxetano y (iii) una cicloadición [2+4] para dar un endoperóxido (Figura 1-5).^{54,55}

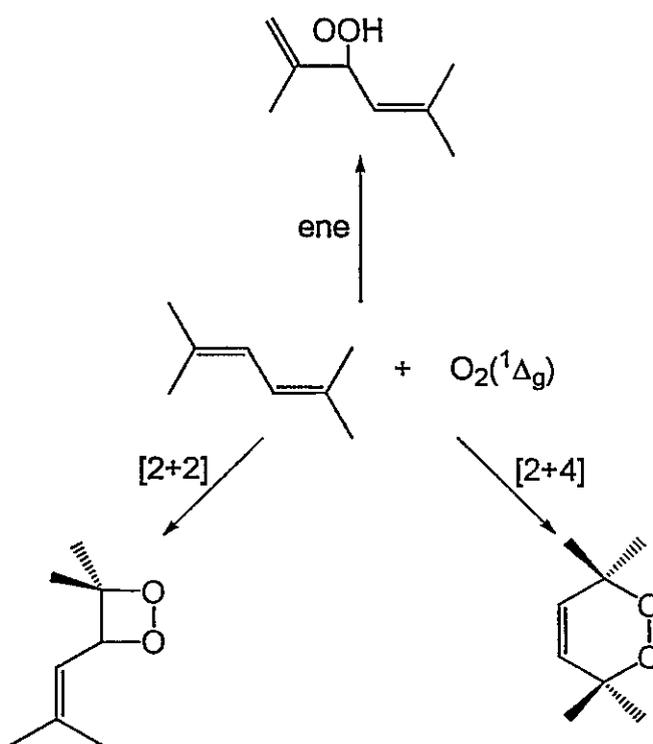


Figura 1-5. Reacciones de adición del $O_2(^1\Delta_g)$ a olefinas

La competencia entre los distintos mecanismos y la distribución de los productos estará dado fundamentalmente por la estructura de la olefina y las condiciones de la reacción, entre las cuales están:⁵⁶⁻⁶² (i) la razón s-cis/s-trans del sistema conjugado; (ii) la distancia C_1-C_4 del sistema conjugado; (iii) el potencial de ionización de la olefina; (iv) factores estéricos; (v) la disposición espacial de los hidrógenos alílicos; (vi) el solvente y (vii) la temperatura.

1.3.3.3.1 Mecanismo ene

Esta reacción incluye a olefinas que disponen de un hidrógeno alílico.⁶³ Los estudios se han focalizado en establecer si esta reacción procede a través de un mecanismo concertado o por etapas. La participación de un mecanismo concertado, que formalmente es un proceso pericíclico, ha sido descartado por el menor efecto isotópico observado.⁶⁴ Esto sugiere que el mecanismo transcurriría por etapas, proponiéndose la participación de intermediarios zwitteriónico-birradical, perepóxido o de un exciplexo (Figura 1-6).⁶⁵⁻⁶⁸

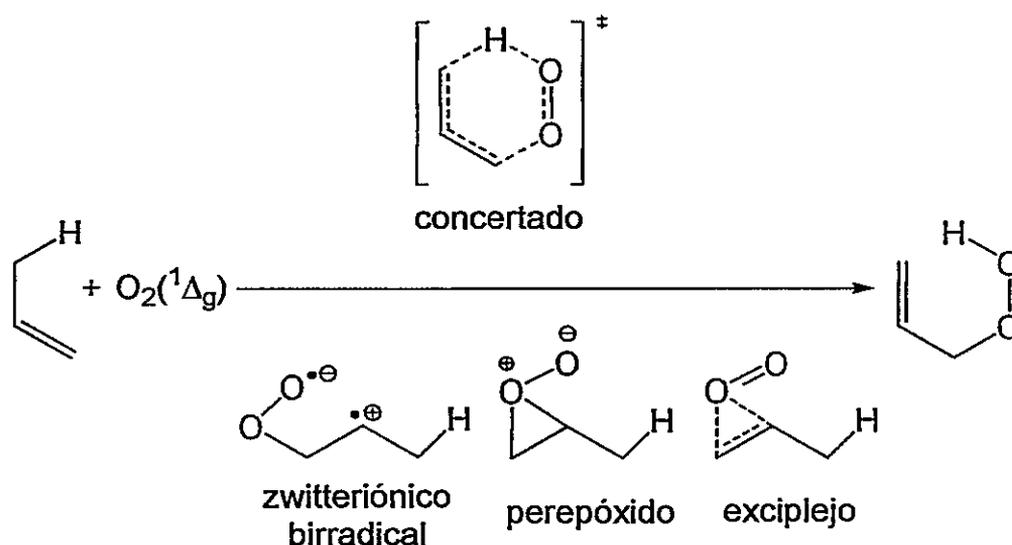


Figura 1-6. Mecanismo ene del $O_2(^1\Delta_g)$ con olefinas

Estudios cinéticos sobre el efecto isotópico han evidenciado que en el mecanismo ene del $O_2(^1\Delta_g)$ con olefinas sustituidas existe la participación de un intermediario perepóxido, resultado apoyado por ser esta reacción altamente suprafacial;⁶⁹ aunque, sin embargo, para el caso del cis-2-buteno se ha propuesto la participación de dos estados de transición contiguos sin la participación de intermediarios.⁷⁰

1.3.3.3.2 Cicloadición [2+2]

Esta reacción incluye a olefinas sin hidrógenos alílicos. Olefinas ricas en electrones y la presencia de un heteroátomo adyacente al doble enlace pueden favorecer la formación de dioxetanos por sobre la formación de hidroperóxidos. Se han propuesto los mismos intermediarios que para el mecanismo ene; sin embargo, para olefinas ricas en electrones, la participación de un intermediario zwitteriónico-birradical tiene una mayor importancia química (Figura 1-7).⁷¹⁻⁷³

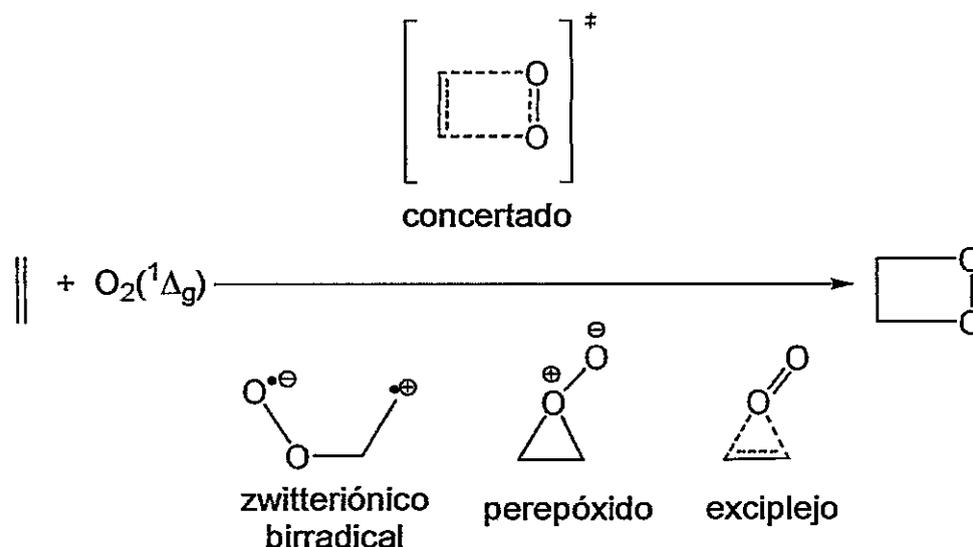


Figura 1-7. Cicloadición [2+2] del $O_2(^1\Delta_g)$ con olefinas

Estudios teóricos han sugerido que la barrera de activación para la formación de dioxetanos a partir de un intermediario perepóxido es más alta que a partir de un intermediario birradical, siendo energéticamente más probable el colapso del perepóxido a birradical antes de formar el dioxetano. La participación de este intermediario se ha propuesto, entre otros, para el etileno, metil vinil éter y butadieno.^{73,74}

1.3.3.3 Cicloadición [2+4]

Esta reacción incluye a dienos conjugados cíclicos o acíclicos que pueden tener distintos grupos funcionales o heteroátomos.⁷⁵ Para la cicloadición [2+4] se han considerados diversos intermediarios y/o estados de transición (Figura 1-8).^{54,76}

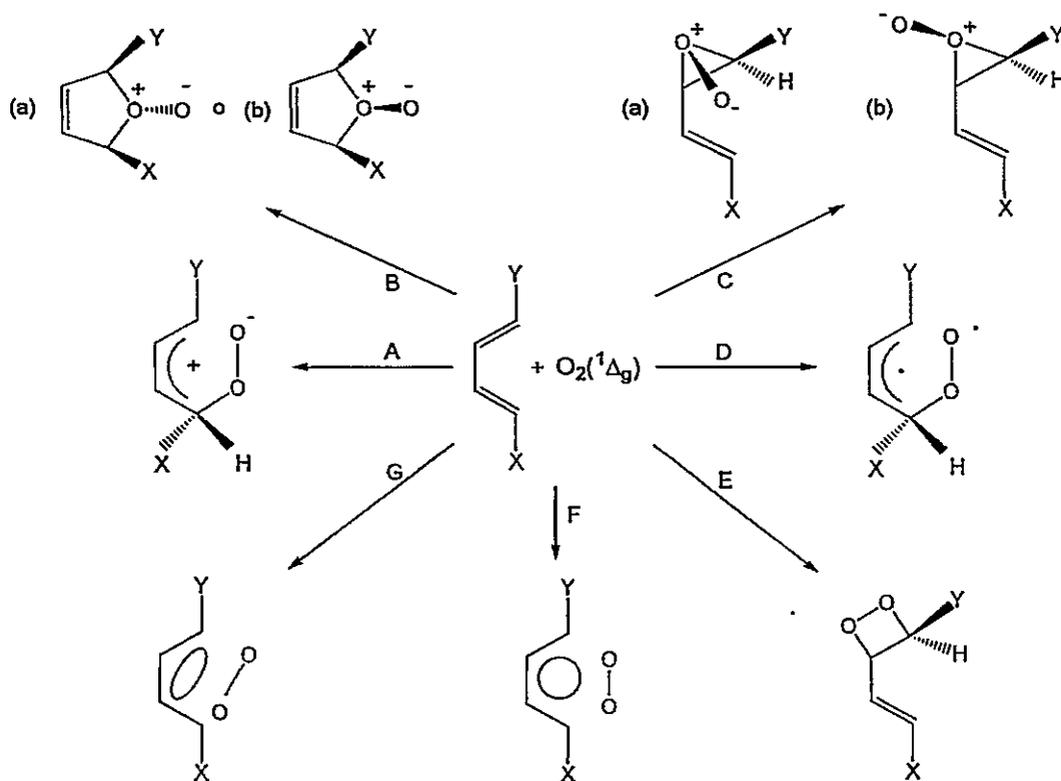


Figura 1-8. Cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ con dienos conjugados

Los mecanismos A y D corresponden a reacciones en etapas que transcurren a través de intermediarios zwitteriónico y birradical, respectivamente. La participación de estos intermediarios no ha sido aceptada debido a su libertad de rotación; resultado que llevaría a la formación de una mezcla de isómeros, el cual no concuerda con la alta estereoespecificidad observada para la mayoría de estas reacciones.

El mecanismo C involucra la participación de los perepóxidos (a) y (b). El perepóxido (a) tiene el oxígeno negativo y el grupo vinílico sobre el mismo lado, pudiendo colapsar directamente a producto; en cambio, el perepóxido (b) tiene el oxígeno negativo y el grupo vinílico sobre lados opuestos, por lo que se formará reversiblemente o se isomerizará a la conformación (a) antes de formar el producto. Estudios teóricos han indicado que la participación de un estado de transición tipo perepóxido es energéticamente más favorable que el mecanismo concertado F; mientras que, experimentalmente, se ha encontrado insensibilidad de las velocidades de la reacción con los potenciales de ionización de los dienos conjugados, desfavoreciendo en este sentido un mecanismo tipo perepóxido.

El mecanismo E involucra la formación de un dioxetano vinil sustituido, el cual ha sido descartado debido a que este intermediario se descompone sin reordenarse a producto. Por otro lado, el mecanismo B corresponde a una adición queletrópica, el cual ha sido observado para otro tipo de especies de dienos conjugados electrónicamente deficientes; sin embargo, para estos casos no existe evidencia experimental.

Por último, los mecanismos F y G corresponden a reacciones concertadas, los cuales difieren entre sí en el tiempo de formación de los enlaces. El mecanismo F corresponde a una adición sincrónica, caracterizada por ordenes de enlace carbono-oxígeno que son equivalentes en el estado de transición; mientras que, el mecanismo G corresponde a una adición asíncronica, donde los ordenes de enlace carbono-oxígeno no son equivalentes en el estado de transición.

La cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ a hidrocarburos aromáticos no ha recibido mucha atención debido a que mecanísticamente es similar a la reacción de Diels-Alder;⁷⁷ sin embargo, la formación reversible de un exciplexo en las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ las distinguen de estas últimas.⁵⁴ Estudios teóricos han demostrado que la reacción de cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ a benceno^{78,79} y a 1,3-ciclohexadieno⁸⁰ ocurre a través de un mecanismo concertado asincrónico por medio de la formación reversible de un exciplexo con transferencia parcial de carga, el cual conduciría finalmente a un endoperóxido como producto. En el caso de antracenos sustituidos existiría una competencia entre un mecanismo concertado de carácter asincrónico y un intermediario zwitteriónico-birradical (Figura 1-9).^{81,82}

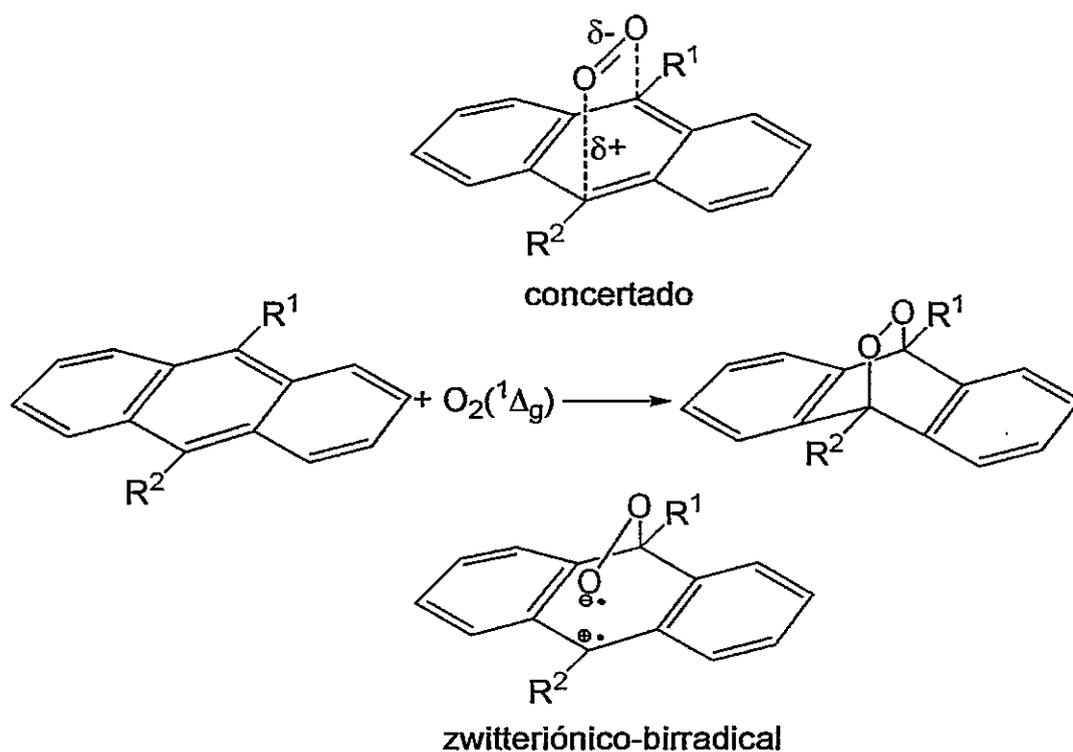


Figura 1-9. Cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos

La velocidad de la reacción estará influenciada directamente por la presencia de sustituyentes en las posiciones 9 y 10 del sistema aromático.⁸³ Dado el carácter electrofílico del $O_2(^1\Delta_g)$, sustituyentes electrodonores incrementarán el valor de la constante de velocidad de reacción química, k_r^o (Tabla 1-4).³⁰

Tabla 1-4. Valores de k_r^o para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en cloroformo

Antraceno	$k_r^o/10^6 (M^{-1}s^{-1})$
$R^1 = Cl ; R^2 = Cl$	0,08
$R^1 = Cl ; R^2 = H$	0,22
$R^1 = H ; R^2 = H$	0,54
$R^1 = CH_3 ; R^2 = H$	4,40
$R^1 = CH_3 ; R^2 = CH_3$	32,0

En este contexto, la ecuación de Hammett ha sido una efectiva herramienta para describir la contribución electrónica del sustituyente sobre el mecanismo y la velocidad de la reacción (Ecuación 1-18).^{84,85}

$$\log(k_x) - \log(k_H) = \sigma_x \cdot \rho \quad (\text{Ecuación 1-18})$$

La Ecuación 1-18 considera las constantes de velocidad de reacción para un compuesto que contiene un grupo fenilo sustituido, Ph-X, donde la constante k_H corresponde para X=H y la constante k_x corresponde para el grupo X. La pendiente ρ es la constante de reacción para una familia determinada de compuestos bajo un conjunto de condiciones y σ_x es la constante de Hammett del sustituyente, la cual es específica para el grupo X, pues involucra todos los efectos electrónicos del sustituyente. Un valor positivo de la constante σ_x indica un grupo electroceptor, mientras que un valor negativo está asociado con un grupo electrodonor.⁸⁶

Estudios experimentales han demostrado que las constantes de velocidad de desactivación total, k_T^{α} , para furanos y ciclopentadienos sustituidos muestran una dependencia con la constante de Hammett del sustituyente; observándose que el $O_2(^1\Delta_g)$ incrementa más su selectividad hacia furanos sustituidos asimétricamente ($\rho=-4,5$; $r=-0,996$) que hacia los furanos sustituidos simétricamente ($\rho=-2,2$; $r=-0,996$) (Ecuación 1-19).⁸⁷⁻⁸⁹

$$\log \frac{k_T^{\alpha}(X)}{k_T^{\alpha}(H)} = \log \frac{K(X)}{K(H)} + \log \frac{k_r^{\alpha}(X)}{k_r^{\alpha}(H)} = \sigma_x (\rho(K) + \rho(k_r^{\alpha}))$$

(Ecuación 1-19)

La Ecuación 1-19 refleja la sensibilidad de la constante de equilibrio del exciplexo, K , y la constante de velocidad de reacción química, k_r^{α} , con el efecto del sustituyente. Las diferentes sensibilidades hacia los sustituyentes para los furanos se deben a los distintos requerimientos de demandas electrónicas y/o de solvatación de las especies geoméricamente diferentes sobre la coordenada de la reacción.

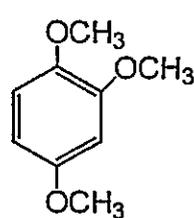
Los resultados son consistentes con una reacción sincrónica para los furanos sustituidos simétricamente y una reacción asincrónica para los furanos sustituidos asimétricamente. El incremento en la sensibilidad hacia el sustituyente en las reacciones de compuestos sustituidos asimétricamente se explicaría en la ineficiente estabilización de sus estados de transición por parte del solvente, requiriéndose, por lo tanto, una estabilización adicional por parte de los sustituyentes.

1.4 Efecto del solvente en las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$

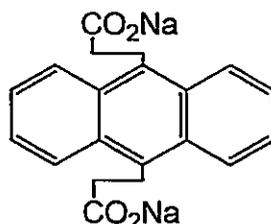
Las reacciones químicas pueden ocurrir en fase gaseosa, líquida o sólida. Sin embargo, la mayoría de las transformaciones químicas ocurren en fase líquida en solución. Una solución es una fase líquida homogénea que consiste usualmente en un componente que se encuentra en exceso llamado solvente (que puede ser una mezcla), el cual es tratado de manera distinta a otro componente que se encuentra presente en menor cantidad llamado soluto. Desde un punto de vista macroscópico, el solvente es un continuo caracterizado por sus constantes físicas macroscópicas, tal como punto de ebullición, presión de vapor, densidad, constante dieléctrica, etc. Por el contrario, en el aspecto microscópico, el solvente es un discontinuo que consiste en moléculas de solvente individuales que interactúan mutuamente, caracterizado por propiedades moleculares tales como momento dipolar, polarizabilidad electrónica, capacidad de formar puentes de hidrógeno, etc.⁹⁰

Acorde con la extensión de las interacciones solvente-solvente existen solventes estructurados como los hidrocarburos y solventes altamente estructurados como el agua, los cuales pueden afectar la reactividad química y generar cambios sobre la posición del equilibrio químico (aspecto termodinámico) o sobre las constantes de velocidad de reacción (aspecto cinético). En este contexto, propiedades fotofísicas de compuestos, particularmente frecuencias e intensidades de las transiciones observadas en las espectroscopias IR, UV-Visible, NMR, etc.; son afectadas por las propiedades del solvente.⁹¹

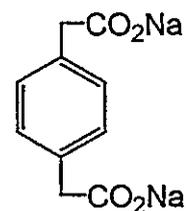
Los resultados muestran la dependencia de las constantes de velocidad de reacción química, k_r^o , con el solvente, observándose menores valores de k_r^o en solventes apolares como benceno; mientras que en solventes más polares como agua, el valor de k_r^o se incrementa más de 40 veces para el MA y en el caso del DMN, el valor de k_r^o se incrementa más de 100 veces cuando se compara metanol con agua. Debido a la falta de correlación de los valores de k_r^o en mezclas alcohol-agua con la constante dieléctrica de la mezcla, ϵ , se ha propuesto un rol más específico del agua.⁹⁴ El efecto del agua en las reacciones Diels-Alder ha sido ampliamente discutido,⁹⁵ donde los estudios tanto experimentales como teóricos han planteado la inusual aceleración de la reacción en términos de interacciones hidrofóbicas o la estabilización del estado de transición mediante puentes de hidrógeno.⁹⁶⁻¹⁰³ Sin embargo, solamente experimentos puntuales y acotados han tratado de explicar el efecto del agua sobre los valores de las constantes de velocidad de desactivación total, k_T^o , para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con hidrocarburos aromáticos (Tabla 1-6).¹⁰⁴



TMB



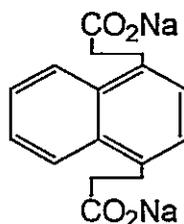
ADPA



DPB



PMN



DPN



FURANO

Tabla 1-6. Valores de $k_T^Q/10^7$ ($M^{-1}s^{-1}$) del $O_2(^1\Delta_g)$ con hidrocarburos aromáticos en D_2O y CD_3OD

Solvente	TMB	ADPA	DPB	PMN	DPN	Furano
D_2O	5,44	9,76	2,57	0,690	0,280	4,48
CD_3OD	0,79	0,99	1,09	0,009	0,006	1,36
$k_T^Q(D_2O)/k_T^Q(CD_3OD)$	6,88	9,86	2,36	76,66	46,66	3,29

Los resultados han llevado a proponer varios fenómenos que permitirían explicar el efecto del agua en el aumento de la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con hidrocarburos aromáticos.¹⁰⁴ Para todos los compuestos, los valores de k_T^Q son mucho mayores en agua que en metanol, pero el efecto del solvente es más pronunciado para los derivados naftalénicos PMN y DPN. Se ha planteado que los distintos comportamientos se deben a la reactividad intrínseca de dichos compuestos, es decir, para sustratos más reactivos se esperaría que el efecto del solvente fuera más débil que en los casos de sustratos menos reactivos como son los derivados naftalénicos.

Sin embargo, esta explicación no contempla al derivado antracénico ADPA, el cual exhibe un efecto del solvente más pronunciado que el DPB y el furano. Este último resultado puede ser racionalizado considerando que estos compuestos son más pequeños, más polares y más hidrofílicos que el ADPA, y así la energía de solvatación de esos sustratos por solventes polares sería más importante. Luego, la ganancia de energía proveniente de la solvatación de un excíplejo ligeramente más polar sería más pequeña y los efectos del solvente serían más bien limitados. Por otro lado, el carácter hidrofóbico del anillo antracénico del ADPA y la mayor estabilización de un excíplejo polar resultaría en un importante efecto del solvente.

1.5 Relaciones lineales de energía libre de solvatación

Se ha entendido comúnmente que el efecto del solvente sobre la velocidad de reacción de un proceso específico está reflejando la influencia de la "polaridad del solvente", concepto definido por Reichardt⁹⁰ como la "capacidad total de solvatación de: (i) eductos y productos; (ii) reactantes y complejos activados e (iii) iones o moléculas en su estado fundamental o primer estado excitado. Esta capacidad total de solvatación depende de la acción de todas las interacciones, específicas o no, soluto-solvente; excluyendo las interacciones que conducen a alteraciones químicas de iones o moléculas de soluto".

Según la definición de Reichardt, la polaridad del solvente no puede ser medida a partir de parámetros macroscópicos como son la constante dieléctrica, momento dipolar, etc.; sino mas bien, conviene medirlo a partir de procesos que son conocidos por ser sensibles al solvente, como son la absorción UV-Visible de pruebas moleculares, las cuales conducen a la determinación de parámetros microscópicos del solvente como son la polarizabilidad, la capacidad de formar puentes de hidrógeno, etc. Si se elige adecuadamente el proceso, se podría asumir que este refleja todas las posibles interacciones soluto-solvente que también están presentes en otros procesos influenciados por el solvente.

Diversas pruebas moleculares han sido desarrolladas para establecer escalas de polaridad empíricas del solvente, con las cuales se ha tratado de describir los efectos del solvente sobre la reactividad química y las propiedades físicas de los compuestos.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

En la metodología de Kamlet-Abraham-Taft^{108,109} una propiedad P dependiente del solvente es correlacionada con un conjunto de parámetros microscópicos empíricos del solvente por medio de una regresión lineal múltiple, con la consiguiente finalidad de generar una relación lineal de energía libre de solvatación (LSER) de la siguiente forma (Ecuación 1-20):

$$\log P = \log P_0 + s\pi^* + d\delta + a\alpha + b\beta + h\rho_H^2 \quad (\text{Ecuación 1-20})$$

- (i) El parámetro de polarizabilidad-dipolaridad, π^* , mide la capacidad del solvente para estabilizar cargas o dipolos. Este parámetro representa una combinación de la polarizabilidad y dipolaridad del solvente. Sin embargo, se ha encontrado en la práctica que las interacciones polares son mejor modeladas por un término π^* corregido por un factor de polarizabilidad, δ , el cual toma valores de 1,0 para solventes aromáticos; 0,5 para solventes halogenados y 0,0 para solventes no halogenados.
- (ii) El parámetro de acidez o HBD (hydrogen bond donation), α , mide la capacidad del solvente para donar protones en enlaces de hidrógeno soluto-solvente.
- (iii) El parámetro de basicidad o HBA (hydrogen bond acceptor), β , mide la capacidad del solvente para aceptar protones del soluto o ceder un par de electrones en enlaces de hidrógeno soluto-solvente.
- (iv) El parámetro de solubilidad de Hildebrand o densidad de la energía cohesiva del solvente, ρ_H , se define como la raíz cuadrada del cociente entre el calor molar de vaporización del gas, a presión cero, y el volumen molar. Este parámetro refleja el costo energético de interrumpir la interacción solvente-solvente para crear un espacio para el soluto.

- (v) Los valores de los coeficientes a, b, s, d y h dan cuenta de la sensibilidad de la propiedad analizada a los parámetros del solvente. La constante P_0 surge del método de regresión lineal múltiple y no tiene un significado fisicoquímico claro. Dado que los valores de ρ_H^2 son altos, estos pueden conducir a una importante contribución, aún cuando el coeficiente asociado a este parámetro sea pequeño.

Los parámetros π^* , α y β son conocidos como "parámetros solvatocrómicos" debido a que se basan en desplazamientos solvatocrómicos que sufren las bandas de absorción de diversas pruebas moleculares, las cuales son particularmente sensibles a propiedades específicas del solvente.¹¹⁰ Es necesario que los parámetros solvatocrómicos sean independientes entre sí (ortogonales) y que describan solamente la propiedad del solvente que interesa analizar. Cuando se disponen diferentes pruebas moleculares para determinar un mismo parámetro solvatocrómico, el criterio práctico es utilizar valores convergentes de cada propiedad. Para mezclas binarias de solventes se emplean comúnmente las mismas pruebas moleculares que para solventes puros,¹¹¹ sin embargo, la presencia de un cosolvente puede generar interacciones más complejas.

Los parámetros solvatocrómicos en mezclas solvente orgánico-agua no muestran un comportamiento ideal, según la Ley de Raoult, situación que puede ser atribuida a múltiples factores; tales como interacciones específicas prueba molecular-solvente y solvente-solvente, las cuales pueden variar de acuerdo a los cambios estructurales específicos que presente cada mezcla solvente orgánico-agua.^{112,113} La Figura 1-10 muestra los parámetros solvatocrómicos de mezclas dioxano-agua y etanol-agua empleados en esta Tesis.^{114,115}

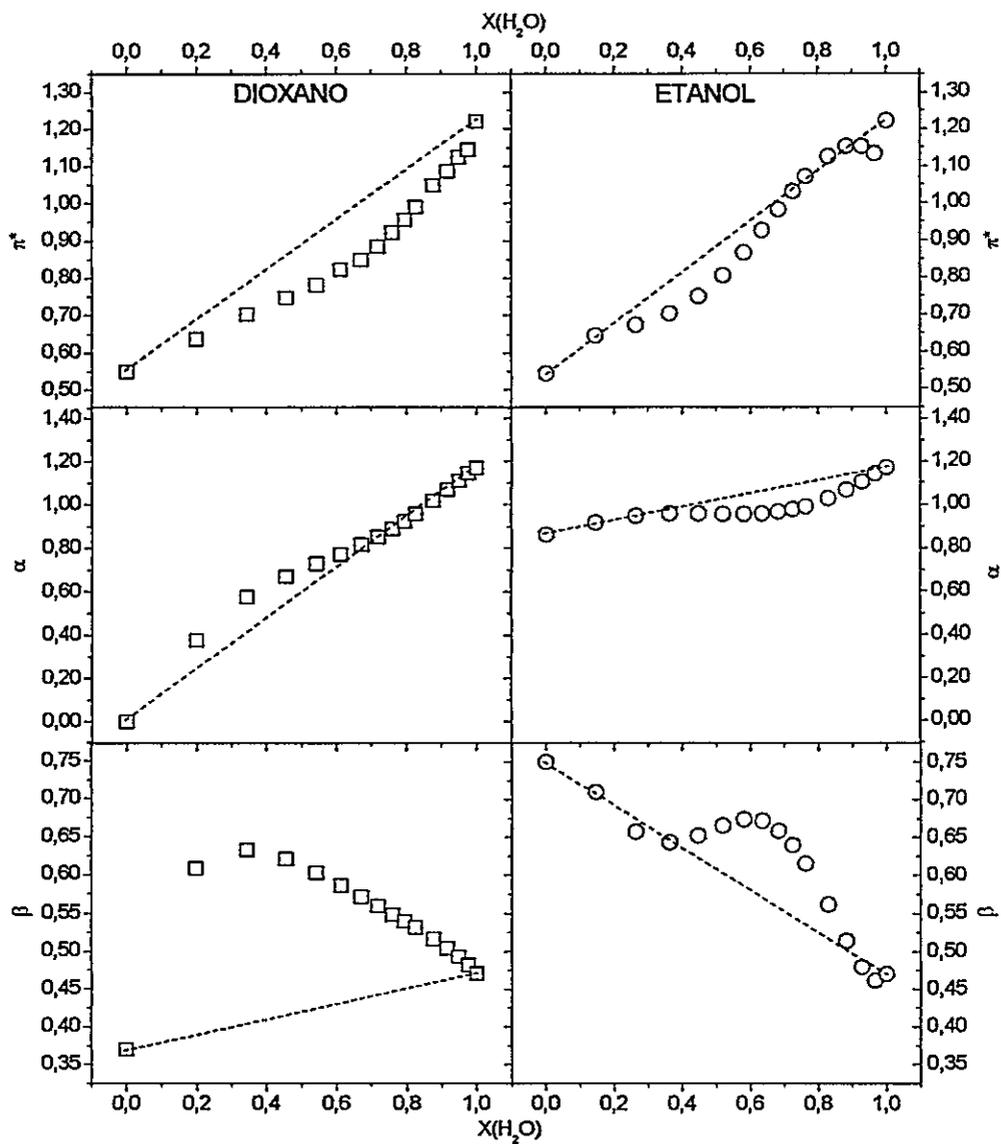


Figura 1-10. Parámetros solvatocrómicos de mezclas dioxano-agua y etanol-agua

La región rica en solvente orgánico ($X(\text{H}_2\text{O}) < 0,10$ para dioxano y $X(\text{H}_2\text{O}) < 0,20$ para etanol) está determinada por interacciones solvente orgánico-agua continuas, donde la prueba molecular se encuentra rodeada principalmente por el solvente orgánico y las moléculas de agua comienzan gradualmente a ocupar las cavidades entre las moléculas del solvente orgánico, sin romper su estructura.

La región intermedia ($0,10 < X(\text{H}_2\text{O}) < 0,60$ para dioxano y $0,20 < X(\text{H}_2\text{O}) < 0,80$ para etanol) está determinada por interacciones solvente orgánico-agua discontinuas y un aumento de las interacciones entre moléculas del solvente orgánico. Esta región se caracteriza por su microheterogeneidad,^{116,117} donde existirían clusters de solvente orgánico rodeados por agua y de agua rodeados por solvente orgánico. Además, en esta región se alcanzan los valores máximos del parámetro de solvatación preferencial, δ_w , para la mezcla dioxano-agua ($X(\text{H}_2\text{O}) \sim 0,40$) y etanol-agua ($X(\text{H}_2\text{O}) \sim 0,60$);¹¹⁸ con la existencia de una mayor solvatación preferencial de la prueba molecular por parte del solvente orgánico en el caso del dioxano, dado que el etanol y el agua son estructuralmente semejantes.

Finalmente, la región rica en agua ($X(\text{H}_2\text{O}) > 0,60$ para dioxano y $X(\text{H}_2\text{O}) > 0,80$ para etanol) está determinada por interacciones solvente orgánico-agua continuas y un aumento de las interacciones entre las moléculas de agua. En esta región, la solvatación preferencial de la prueba molecular por el agua es mayor y los valores de los parámetros solvatocrómicos para la mezcla solvente orgánico-agua comienzan a semejar a los valores del agua.

La naturaleza empírica de los parámetros solvatocrómicos sólo ha permitido disponer valores para un número limitado de solventes, situación que se acentúa para solventes de difícil manejo. Por esto, se han desarrollado parámetros teóricos¹¹⁹ de los solventes puros que reemplazan a los parámetros empíricos y así obtener una relación lineal de energía libre de solvatación teórica (TLSE) de la siguiente forma (Ecuación 1-21):

$$\log P = \log P_0 + a\pi_1 + b\varepsilon_B + cq_- + d\varepsilon_A + eq_+ + hV_{mc} \quad (\text{Ecuación 1-21})$$

- (i) El parámetro de polarizabilidad, π_1 , corresponde al índice de polarizabilidad y da cuenta de la facilidad de distorsión o polarización de la nube electrónica. Se obtiene dividiendo el volumen de polarizabilidad por el volumen molecular.
- (ii) La contribución covalente a la basicidad de Lewis, ε_B , es la diferencia entre la energía del orbital molecular desocupado más bajo, E_{LUMO} , del agua y la energía del orbital molecular ocupado más alto, E_{HOMO} , del solvente. Similarmente, la contribución covalente a la acidez de Lewis, ε_A , es la diferencia entre el E_{HOMO} del agua y el E_{LUMO} del solvente.
- (iii) La contribución electrostática básica, q_- , es la magnitud de la carga parcial del átomo más negativo de la molécula. Similarmente, la contribución electrostática ácida, q_+ , es la magnitud de la carga parcial del átomo más positivo de la molécula.
- (iv) El parámetro V_{mc} (en 100 \AA^3) corresponde al volumen molecular de Van Der Waals. Para líquidos, este parámetro tiene un significado análogo que el parámetro ρ_{H_i} ; por esta razón, se prefiere reemplazar el parámetro V_{mc} por este último, dado la mayor accesibilidad de sus valores.

1.5.1 Relaciones lineales de energía libre de solvatación en las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$

Numerosos estudios han demostrado que el uso de relaciones lineales de energía libre de solvatación son herramientas útiles para interpretar los mecanismos involucrados y evaluar cuantitativamente los efectos del solvente sobre las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$.¹²⁰ La determinación de la ecuación de correlación para un compuesto modelo permite calibrar y validar la relación lineal de energía libre de solvatación en un conjunto de solventes, con el fin de predecir el comportamiento del sistema en otros solventes. A pesar de esto, el uso de relaciones lineales de energía libre de solvatación para analizar los efectos del solvente en las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con hidrocarburos aromáticos no han sido mayormente empleados.^{104,121} Para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con 1,4-dimetilnaftaleno se obtuvieron las constantes de velocidad de desactivación total, k_T^Q , en 28 solventes, donde la ecuación de correlación LSER muestra que la velocidad de la reacción depende de las características del medio (Ecuación 1-22).

$$\log k_T^Q = 2,62 + 1,18\pi^* + 0,07\rho_H \quad (\text{Ecuación 1-22})$$

La ecuación de correlación LSER indica que la polarizabilidad-dipolaridad y la energía cohesiva del solvente juegan un rol importante en las cicloadiciones [2+4]. La dependencia positiva de los valores de k_T^Q con el parámetro π^* es compatible con la formación de un exciplexo con transferencia parcial de carga; mientras que la dependencia positiva de los valores de k_T^Q con el parámetro de solubilidad de Hildebrand sugiere un exciplexo más compacto, con la consiguiente liberación de moléculas de solvente.¹⁰⁴

Lemp y col. también analizaron los efectos del solvente en la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con 1,4-dimetilnaftaleno empleando los mismos valores de k_T^Q .¹²⁰ En este tratamiento, los solventes deuterados también fueron analizados con los mismos parámetros solvatocrómicos que los solventes no deuterados, los cuales tenían esencialmente los mismos valores de k_T^Q (Ecuación 1-23).

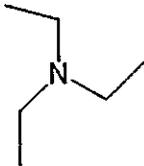
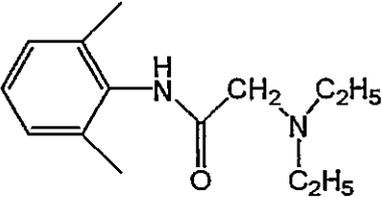
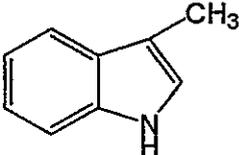
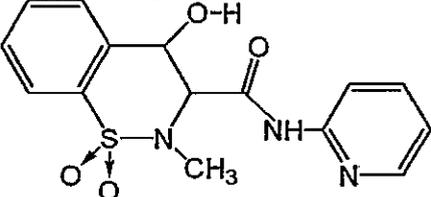
$$\log k_T^Q = 3,621 + 1,920\pi^* - 0,202\delta + 0,394\alpha - 0,855\beta + 0,003\rho_H^2$$

(Ecuación 1-23)

Los resultados indican que los parámetros π^* y ρ_H son las propiedades del solvente más importantes en la determinación de la velocidad de la reacción, un resultado que es compatible con una reacción parcialmente concertada y que conlleva a las mismas conclusiones planteadas en el estudio original. Sin embargo, también se encuentra que la velocidad de la reacción se incrementa en solventes ácidos y decrece en solventes básicos. La dependencia positiva de los valores de k_T^Q con el parámetro α puede ser interpretado en términos de interacciones de estabilización entre solventes ácidos y la carga parcialmente negativa sobre el oxígeno en el excíplejo. La falta de interacciones de estabilización entre el excíplejo y solventes básicos podría ser esperado, debido a la presencia de un sistema electrónico π que deslocaliza la carga positiva sobre el sistema aromático. Solventes con altos valores del parámetro β podrían romper las interacciones de estabilización con la carga negativa sobre el excíplejo, decreciendo la velocidad de la reacción.

Contrariamente a esto, las relaciones lineales de energía libre de solvatación sí han sido ampliamente empleadas para analizar los efectos del solvente en las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con compuestos nitrogenados (Tabla 1-7).¹²²⁻¹²⁴

Tabla 1-7. Ecuaciones de correlación LSER y TLSER para las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con trietilamina, lidocaína, 3-metilindol y piroxicam

	<p style="text-align: center;">Trietilamina</p> $\log k_T^{TEA} = 7,924 + 0,321\pi^* - 1,305\alpha + 0,362\beta$ <p style="text-align: center;">N = 28; R = 0,927</p> $\log k_T^{TEA} = 6,465 + 15,031\pi_1 + 1,254q - 6,047q_+$ <p style="text-align: center;">N = 25; R = 0,919</p>
	<p style="text-align: center;">Lidocaína</p> $\log k_T^{LID} = 5,946 + 0,425\pi^* - 0,813\alpha + 1,318\beta$ <p style="text-align: center;">N = 28; R = 0,941</p> $\log k_T^{LID} = 4,734 + 12,022\pi_1 + 2,717q - 2,655q_+$ <p style="text-align: center;">N = 25; R = 0,786</p>
	<p style="text-align: center;">3-Metilindol</p> $\log k_T^{MI} = 6,359 + 2,065\pi^* - 0,524\delta$ <p style="text-align: center;">N = 19; R = 0,962</p> $\log k_T^{MI} = 3,573 + 3,276q + 19,32\epsilon_A$ <p style="text-align: center;">N = 18; R = 0,853</p>
	<p style="text-align: center;">Piroxicam</p> $\log k_T^{PX} = 2,703 + 3,415\pi^* + 2,516\beta$

N: número de solventes; R: coeficiente de correlación.

Los valores de k_T^{TEA} y k_T^{LD} dependen de los mismos parámetros del solvente, resultados que sugieren un ataque electrofílico del $O_2(^1\Delta_g)$ al nitrógeno amínico terciario. La menor reactividad de la molécula de lidocaína y la dependencia negativa de los valores de k_T^{LD} con el parámetro α se debería a la presencia de un grupo amido, el cual disminuye la densidad electrónica del sitio de reacción. Como además este grupo es capaz de establecer puentes de hidrógeno con solventes ácidos, también disminuye su capacidad como grupo aceptor de electrones. La ecuación de correlación TLSEER apoya estos resultados mostrando que mediante interacciones de tipo electrostática, la basicidad del solvente favorece la velocidad de la reacción y la acidez del solvente desfavorece la velocidad de la reacción.

La dependencia positiva de los valores de k_T^M con el parámetro π^* sugiere la participación de un intermediario con considerable separación de carga; mientras que la dependencia positiva de los valores de k_T^M con los parámetros q y ϵ_A indicaría que en el exciplexo, la carga positiva se estabiliza en solventes básicos mediante interacciones de tipo electrostática y el oxígeno cargado negativamente se estabiliza en solventes ácidos mediante interacciones de tipo covalente.

La dependencia positiva de los valores de k_T^{PX} con el parámetro π^* también es compatible con la formación de un exciplexo con una separación de carga importante. La dependencia positiva de los valores de k_T^{PX} con el parámetro β se explicaría en las interacciones del solvente con la forma enólica de la molécula de piroxicam. La presencia de una determinada forma tautomérica de esta molécula dependerá de las características del solvente, situación que puede inducir cambios en la reactividad y en la interpretación de los efectos del solvente.

Como una forma de dilucidar esta situación, se determinaron los valores de k_T^Q de las formas enólica, k_{TE}^{PX} , y zwitteriónica, k_{TZ}^{PX} , para la molécula de piroxicam en diversas mezclas dioxano-agua a pH=4,0. Para predecir los valores k_{TE}^{PX} y k_{TZ}^{PX} se utilizó la ecuación de correlación LSER en solventes puros y los valores de los parámetros π^* y β en las mezclas dioxano-agua (Tabla 1-8).¹²⁴

Tabla 1-8. Valores de k_T^{PX} , k_{TE}^{PX} y k_{TZ}^{PX} del $O_2(^1\Delta_g)$ con piroxicam en dioxano-agua

X(H ₂ O)	$k_T^{PX}/10^7$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{TE}^{PX}/10^6$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{TZ}^{PX}/10^8$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	k_{TZ}^{PX}/k_{TE}^{PX}
0,34	1,35	1,76	2,62	148
0,54	1,84	1,22	1,93	158
0,67	4,35	0,88	2,53	287
0,76	4,16	0,91	1,37	150
0,78	5,75	0,99	1,67	168
0,84	6,18	1,67	1,18	70
0,91	11,80	6,58	1,51	23

Los resultados muestran que los valores de k_{TE}^{PX} son prácticamente constantes para X(H₂O)=0,34-0,78 y que los valores de k_{TZ}^{PX} son 100 veces mayores que los valores de k_{TE}^{PX} , excepto para una alta composición en agua. El aumento de la reactividad de la forma zwitteriónica puede ser explicada por el incremento de la densidad de carga sobre el sitio de reacción, es decir, el doble enlace carbono-carbono vecino al grupo ceto facilita el ataque electrofílico del $O_2(^1\Delta_g)$; mientras que, por otra parte, el incremento de la reactividad de la forma enólica en mezclas ricas en agua puede ser debido a un incremento importante del parámetro π^* .

Teniendo en cuenta que las principales propuestas que permiten explicar el efecto del agua en las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con hidrocarburos aromáticos se originan a partir de medidas puntuales y no de un estudio sistemático-secuencial, en esta tesis se propone estudiar la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con una serie de antracenos sustituidos en un conjunto de solventes orgánicos y mezclas acuosas. Los compuestos estudiados incluyen diferentes sustituyentes en las posiciones 9 y 10 del sistema aromático, generando antracenos simétrica y asimétricamente sustituidos (Tabla 1-9).

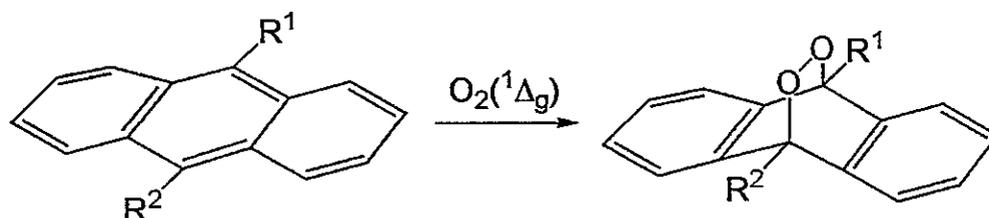


Tabla 1-9. Antracenos monosustituidos y disustituidos estudiados

Antraceno	R ¹	R ²
Antraceno	H	H
9-Fenilantraceno	C ₆ H ₅	H
9-Metilantraceno	CH ₃	H
9-Metoxiantraceno	OCH ₃	H
9,10-Difenilantraceno	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
9,10-Dimetilantraceno	CH ₃	CH ₃
9,10-Dimetoxiantraceno	OCH ₃	OCH ₃
Ácido 9,10-Antracenedipropiónico	CH ₂ CH ₂ CO ₂ Na	CH ₂ CH ₂ CO ₂ Na

Se espera que a partir del estudio del efecto del solvente sobre las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos, en términos de relaciones lineales de energía libre de solvatación, sea posible lograr una mejor comprensión de los factores que modulan el importante incremento en agua de la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con hidrocarburos aromáticos.

MATERIALES

2.1 Antracenos

Antraceno (99%) (A); 9-fenilantraceno (98%) (FA); 9-metilantraceno (98%) (MA) y 9-metoxiantraceno (MXA); 9,10-difenilantraceno (97%) (DFA); 9,10-dimetilantraceno (99%) (DMA), 9,10-dimetoxiantraceno (DMXA) (Sigma-Aldrich) y el ácido 9,10-antracenedipropiónico (ADPA) (Invitrogen). Los antracenos fueron usados sin purificación previa.

2.2 Solventes

Acetato de etilo, acetonitrilo, butiléter, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, propilencarbonato, trifluoretanol (Sigma-Aldrich) y acetona, alcohol bencílico, benceno, n-butanol, cloroformo, diclorometano, dioxano, etanol, n-heptano, n-hexano, metanol, n-pentanol, tetrahidrofurano (Merck). Los solventes fueron de calidad cromatográfica o espectroscópica. El agua (Milli-Q Plus) fue de calidad ultrapura.

2.3 Actinómetros y Sensibilizadores

1,3-difenil-isobenzofurano (97%) (DPBF), 2,5-dimetilfurano (98%) (DMF) y 9,10-dimetilantraceno (99%) (DMA) (Sigma-Aldrich). Los actinómetros fueron usados sin purificación previa, con excepción del DMF que fue destilado a presión reducida. Los sensibilizadores empleados fueron Rosa de bengala (RB) (Fluka) y Tetrafenilporfina (TPP) (98%) (Sigma-Aldrich).

INSTRUMENTACIÓN

3.1 Detección de la emisión infrarroja del $O_2(^1\Delta_g)$

Para evaluar las constantes de velocidad de desactivación total, k_T^O , fueron empleados equipos e instrumentos que forman parte del sistema resuelto en el tiempo para la detección de la emisión infrarroja del $O_2(^1\Delta_g)$ de baja intensidad del Laboratorio de Cinética y Fotoquímica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile (Figura 3-1).

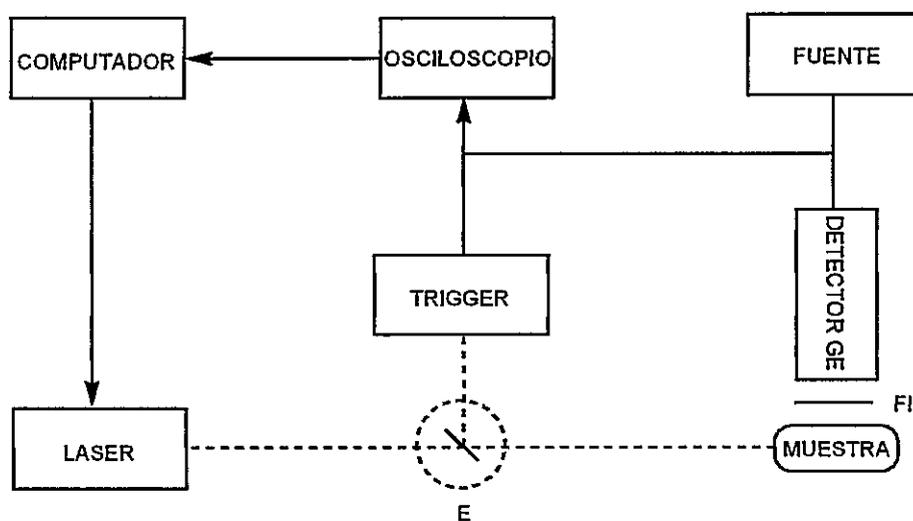


Figura 3-1. Sistema de fotólisis de pulso para la detección de la emisión infrarroja del $O_2(^1\Delta_g)$; E: Espejo (10% reflexión); FI: Filtro de interferencia

Como fuente de excitación pulsada fue empleado un láser Nd:YAG Q-Switched (Quantel, Modelo Brilliant) que posee un primer y segundo doblador de frecuencia. Con el primer y segundo doblador instalado, los pulsos de excitación corresponden al tercer armónico, a una longitud de onda de 355 nm y una potencia máxima de 60 mJ.

Con el primer doblador instalado, los pulsos de excitación corresponden al segundo armónico, a una longitud de onda de 532 nm y una potencia máxima de 100 mJ. En el recorrido del pulso de excitación se encuentran instalados espejos y un trigger óptico PTI que da la señal de inicio del proceso de adquisición. La radiación emitida por el $O_2(^1\Delta_g)$ atraviesa un filtro de interferencia Spectrogon de (1270 ± 1) nm y excita un diodo de germanio del detector de radiación infrarroja North Coast (Modelo EO-817P), el cual es enfriado con nitrógeno líquido. Este detector se caracteriza por ser de alta sensibilidad y tiempo de respuesta corto. Tanto la fuente de excitación como el sistema de detección se encuentran instalados sobre un banco óptico Spindler & Hoyer. La señal de alta sensibilidad generada por el detector es adquirida por un osciloscopio Hewlett-Packard (Modelo 54540A) de 1 Gsa/s y 500 MHz. El decaimiento digitalizado por el osciloscopio es transferido a un computador, donde la señal es procesada con un programa computacional escrito en lenguaje G de LabView desarrollado en el laboratorio.

3.2 Espectroscopia de absorción UV-VIS

Para medir los espectros de absorción UV-Visible y las medidas de absorción a longitud de onda fija se emplearon espectrofotómetros UNICAM UV/VIS UV-2 y UV-4, conectados a computadores y controlados por el software VISION (Thermo Spectronic).

3.3 Cromatografía gaseosa

Cromatógrafo 5890 serie II Hewlett-Packard, con detectores NPD y FID, operado con el software HP 3365 Chemstation desde un computador.

METODOLOGIAS

4.1 Evaluación de las constantes de velocidad de desactivación total del $O_2(^1\Delta_g)$

El método de sensibilización fue el empleado para la generación de $O_2(^1\Delta_g)$ usando como sensibilizadores rosa de bengala en solventes polares y tetrafenilporfina en solventes apolares. Las constantes de velocidad de desactivación total, k_T^O , fueron evaluadas a través de mediciones resueltas en el tiempo usando como fuente de excitación un láser ND-YAG con su primer doblador de frecuencia instalado a 532 nm y una potencia de 3-5 mJ. La Figura 4-1 muestra el decaimiento de la emisión del $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm en acetonitrilo a concentraciones crecientes de DMA.

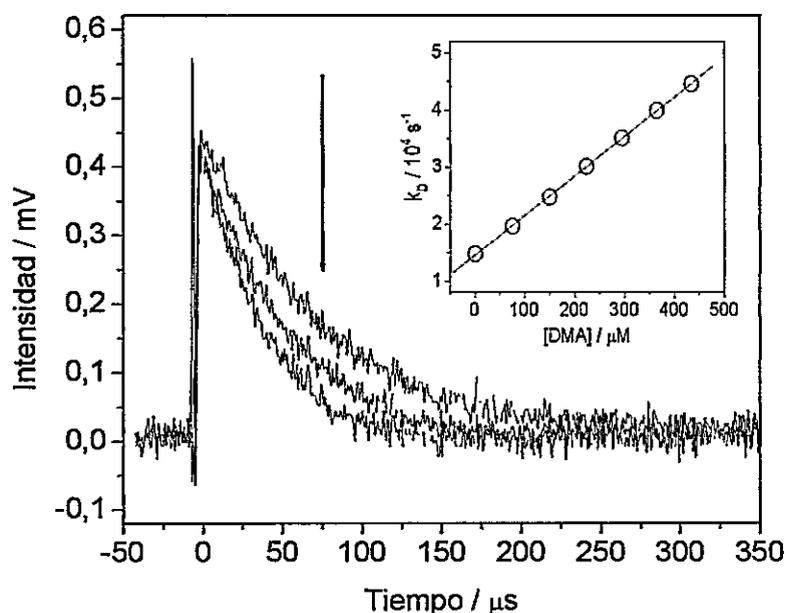


Figura 4-1. Decaimientos de la emisión del $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm en acetonitrilo a concentraciones crecientes de DMA. Inserto: gráfico tipo Stern-Volmer para la desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por DMA

Dado que la intensidad de la emisión es proporcional a la concentración de $O_2(^1\Delta_g)$ presente, el decaimiento en el tiempo corresponderá a su desactivación. Si este decaimiento responde a un comportamiento monoexponencial, la pendiente del gráfico del logaritmo natural de la intensidad contra el tiempo corresponderá al tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$, cuyo inverso corresponde a su constante de desactivación, k_D , en presencia de un sustrato reactivo Q (Ecuación 4-1).

$$k_D = k_d + k_T^Q [Q] \quad (\text{Ecuación 4-1})$$

La Ecuación 4-1 corresponde a un gráfico tipo Stern-Volmer (inserto en la Figura 4-1), donde la pendiente corresponde a la constante de velocidad de desactivación total, k_T^Q , y el intercepto corresponde a la constante de velocidad de desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por el solvente, k_d . Como el inverso de k_d corresponde al tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ en el solvente, este valor deberá coincidir con los tiempos evaluados independientemente en el mismo solvente medido bajo las mismas condiciones experimentales, con lo cual se demostraría que no existe consumo de $O_2(^1\Delta_g)$ por otras vías.

Los valores de k_T^Q eran independientes de la potencia del pulso láser, situación que permite omitir procesos secundarios que involucran al $O_2(^1\Delta_g)$. Para asegurar confiabilidad en los resultados se aceptaron solamente gráficos tipo Stern-Volmer lineales y con valores mayores de 0,995 para los coeficientes de correlación.

4.2 Evaluación de las constantes de velocidad de reacción química del $O_2(^1\Delta_g)$

Las constantes de velocidad de reacción química, k_r^Q , se evaluaron en condiciones de iluminación estacionaria usando como fuente de irradiación ampollitas convencionales o lámparas halógenas. La longitud de onda requerida para excitar exclusivamente al sensibilizador seleccionado, I_s , se obtiene interponiendo filtros de corte entre la muestra y la fuente de luz. La muestra se somete a irradiación en una celda con doble pared para mantener la temperatura constante y protegerla de la luz solar, a excepción de una ventana para la irradiación. Como las variables experimentales se fijan de modo que la cinética responda a un comportamiento de pseudoprimer orden, la constante de velocidad observada, k_{obs}^Q , es el resultado del producto de la constante de velocidad de reacción química, k_r^Q , por la concentración estacionaria de $O_2(^1\Delta_g)$, dividido por la constante de velocidad de desactivación por el solvente, k_d (Ecuación 4-2).¹⁰⁴

$$\ln \frac{[Q]_0}{[Q]_t} = \frac{k_r^Q k_{sens} [O_2] I_s}{k_d} t = \frac{k_r^Q [O_2(^1\Delta_g)]}{k_d} t = k_{obs}^Q t$$

(Ecuación 4-2)

La constante de velocidad de reacción química, k_r^Q , se obtiene de la constante de velocidad observada, k_{obs}^Q , conociendo la concentración estacionaria de $O_2(^1\Delta_g)$, la cual es evaluada por medio de un actinómetro de reactividad conocida frente al $O_2(^1\Delta_g)$ y usando las mismas condiciones que las empleadas con el sustrato reactivo que se encuentra en estudio.

Cuando se utilizan actinómetros altamente reactivos como son el DPBF y el DMF, todo el actinómetro reaccionará con el $O_2(^1\Delta_g)$ presente. Bajo estas condiciones, la concentración estacionaria de $O_2(^1\Delta_g)$ es igual a la velocidad de desaparición del actinómetro (Ecuación 4-3).¹⁰⁴

$$[O_2(^1\Delta_g)] = -\frac{d[\text{actinómetro}]}{dt} \quad (\text{Ecuación 4-3})$$

Sin embargo, cuando las condiciones experimentales no permiten usar actinómetros altamente reactivos se utiliza un actinómetro menos reactivo como es el DMA. Bajo estas condiciones, la constante de velocidad de reacción química, k_r^Q , es el resultado del producto de la constante de velocidad de reacción química del actinómetro, $k_r^{\text{actinómetro}}$, por la constante de velocidad observada, k_{obs}^Q , dividido por la constante de velocidad observada del actinómetro, $k_{\text{obs}}^{\text{actinómetro}}$ (Ecuación 4-4).¹²⁵

$$k_r^Q = k_r^{\text{actinómetro}} \left(\frac{k_{\text{obs}}^Q}{k_{\text{obs}}^{\text{actinómetro}}} \right) \quad (\text{Ecuación 4-4})$$

Luego, la constante de velocidad de reacción química, k_r^Q , se obtiene de la constante de velocidad de reacción química del actinómetro, $k_r^{\text{actinómetro}}$, la cual es necesario conocer con anterioridad.

4.3 Tratamiento estadístico de las constantes de velocidad del $O_2(^1\Delta_g)$ en solventes puros y mezclas acuosas

Los coeficientes de las ecuaciones de correlación LSER y TLSER en solventes puros se obtuvieron a través de relaciones lineales multiparamétricas de las constantes de velocidad con los parámetros empíricos^{110,126} y teóricos¹²⁷ de los solventes puros (Tabla 4-1), empleando el software STAT VIEW 5.0 (SAS Institute Inc.). Los solventes puros fueron elegidos bajo el criterio de entregar el máximo rango de interacciones soluto-solvente como sea posible y así tener la menor correlación cruzada entre los parámetros. Los parámetros teóricos para los solventes butiléter y propilencarbonato no han sido reportados en la literatura y el agua no está incluida, dado que es el solvente de referencia para medir los parámetros teóricos e_B y e_A .

Tabla 4-1. Parámetros empíricos y teóricos de solventes puros

Solvente	π^*	α	β	π_1	e_B	q_-	e_A	q_+	ρ_H^2
Acetato de Etilo	0,550	0,000	0,450	0,1108	0,1314	0,3570	0,1687	0,0260	82,81
Acetona	0,710	0,080	0,430	0,1003	0,1380	0,2847	0,1715	0,0234	98,01
Acetonitrilo	0,750	0,190	0,400	0,1008	0,1177	0,1146	0,1622	0,0209	141,61
Agua	1,220	1,170	0,470	—	—	—	—	—	547,46
Alcohol Bencílico	0,980	0,600	0,520	0,1279	0,1517	0,3209	0,1757	0,1790	146,41
Benceno	0,590	0,000	0,100	0,1273	0,1517	0,0593	0,1744	0,0593	84,64
n-Butanol	0,470	0,840	0,840	0,1012	0,1326	0,3247	0,1449	0,1803	129,96
Butiléter	0,270	0,000	0,460	—	—	—	—	—	62,41
Cloroforno	0,580	0,200	0,100	0,1217	0,1165	0,1122	0,1849	0,0876	86,49
Diclorometano	0,820	0,130	0,100	0,1113	0,1207	0,1602	0,1773	0,0555	94,09
N,N-Dimetilacetamida	0,880	0,000	0,760	0,1110	0,1452	0,4670	0,1662	0,0281	116,64
N,N-Dimetilformamida	0,880	0,000	0,690	0,1120	0,1445	0,4779	0,1641	0,0562	146,41
Dioxano	0,550	0,000	0,370	0,1091	0,1391	0,3230	0,1478	0,0327	100,00
Etanol	0,540	0,860	0,750	0,0980	0,1326	0,3234	0,1429	0,1799	161,29
n-Heptano	-0,080	0,000	0,000	0,1033	0,1258	0,0217	0,1455	0,0045	54,76
n-Hexano	-0,040	0,000	0,000	0,1033	0,1252	0,0218	0,1450	0,0045	53,29
Metanol	0,600	0,980	0,660	0,0924	0,1314	0,3291	0,1402	0,1803	210,25
n-Pentanol	0,400	0,840	0,860	0,1023	0,1326	0,3246	0,1456	0,1803	118,81
Propilencarbonato	0,830	0,000	0,400	—	—	—	—	—	176,89
Tetrahidrofurano	0,580	0,000	0,250	0,1038	0,1378	0,3277	0,1471	0,0209	82,81
Trifluoretanol	0,730	1,510	0,000	0,6167	0,0825	0,1218	0,2973	0,1639	136,89

Los coeficientes de las ecuaciones de correlación LSER en mezclas acuosas se obtuvieron a través de relaciones lineales multiparamétricas de las constantes de velocidad con parámetros empíricos de las mezclas dioxano-agua^{114,115,128} y etanol-agua^{115,128} (Tabla 4-2). La elección de estas mezclas acuosas fue dada por la disponibilidad en la literatura de los parámetros empíricos; mientras que los parámetros teóricos para mezclas acuosas no existen debido a que el agua es utilizada como solvente de referencia.

Tabla 4-2. Parámetros empíricos de mezclas dioxano-agua y etanol-agua

Solvente	π^*	α	β	ρ_H^2
Dioxano	0,550	0,000	0,370	100,00
5 % H ₂ O (v/v)	0,636	0,377	0,608	114,06
10 % H ₂ O (v/v)	0,704	0,573	0,632	128,82
15 % H ₂ O (v/v)	0,748	0,670	0,620	144,48
20 % H ₂ O (v/v)	0,781	0,728	0,602	161,04
25 % H ₂ O (v/v)	0,823	0,773	0,585	178,49
30 % H ₂ O (v/v)	0,849	0,813	0,571	196,56
35 % H ₂ O (v/v)	0,885	0,851	0,559	215,80
40 % H ₂ O (v/v)	0,920	0,888	0,548	235,93
45 % H ₂ O (v/v)	0,955	0,923	0,539	256,96
50 % H ₂ O (v/v)	0,989	0,956	0,531	278,89
60 % H ₂ O (v/v)	1,049	1,017	0,516	325,44
70 % H ₂ O (v/v)	1,088	1,068	0,503	375,58
80 % H ₂ O (v/v)	1,124	1,110	0,492	429,32
90 % H ₂ O (v/v)	1,143	1,145	0,481	486,64
Agua	1,220	1,170	0,470	547,56
Etanol	0,540	0,860	0,750	161,29
5 % H ₂ O (v/v)	0,642	0,915	0,710	181,98
10 % H ₂ O (v/v)	0,670	0,944	0,658	196,28
15 % H ₂ O (v/v)	0,701	0,956	0,644	211,12
20 % H ₂ O (v/v)	0,747	0,957	0,653	226,50
25 % H ₂ O (v/v)	0,804	0,954	0,666	242,74
30 % H ₂ O (v/v)	0,865	0,953	0,674	259,21
35 % H ₂ O (v/v)	0,925	0,956	0,672	276,22
40 % H ₂ O (v/v)	0,981	0,964	0,659	293,78
45 % H ₂ O (v/v)	1,029	0,975	0,640	311,88
50 % H ₂ O (v/v)	1,070	0,990	0,616	330,51
60 % H ₂ O (v/v)	1,125	1,026	0,562	369,79
70 % H ₂ O (v/v)	1,151	1,065	0,514	410,87
80 % H ₂ O (v/v)	1,151	1,104	0,479	454,54
90 % H ₂ O (v/v)	1,132	1,141	0,461	499,97
Agua	1,220	1,170	0,470	547,56

Las ecuaciones de correlación LSER y TLSER son el resultado de la aplicación de una serie de criterios estadísticos:

- (i) Los coeficientes de los parámetros del solvente incluidos en las ecuaciones de correlación son aquellos que tienen un nivel de significancia mayor o igual a 0,95 (t-estadístico grande; $P(2\text{-tail}) < 0,05$).
- (ii) El tamaño de la muestra, N, debe ser tan grande como sea posible; por lo menos debe triplicar el número de variables independientes incluidas en la ecuación de correlación.
- (iii) El coeficiente de correlación, R, debe ser mayor o igual a 0,90 (varianza $R^2 > 0,80$) y la desviación estándar, SD, debe ser tan pequeña como sea posible.
- (iv) El parámetro VIF (variante inflation factor) es una medida de la ortogonalidad de los parámetros del solvente y se define como $1/(1-R^2)$; donde R es el coeficiente de correlación para un parámetro en función de las otras. Mientras el valor de VIF sea más cercano a 1,0 existirá una menor correlación cruzada entre un parámetro y los demás.
- (v) El índice de Fisher de confiabilidad, F, es una medida de la calidad de la ecuación de correlación. Debe ser tan grande como sea posible.

RESULTADOS

5.1 Reactividad total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos

Las constantes de velocidad de desactivación total, k_T^Q , para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituídos en solventes puros se muestran en la Tabla 5-1. Los valores de k_T^A están en el orden de $10^5 M^{-1}s^{-1}$; mientras que los valores de k_T^{FA} , k_T^{MA} y k_T^{MXA} se encuentran en el orden de $10^6 M^{-1}s^{-1}$ en la mayoría de los solventes. Estos resultados muestran que los antracenos monosustituídos son buenos desactivantes del $O_2(^1\Delta_g)$.

Tabla 5-1. Valores de $k_T^Q/10^6 (M^{-1}s^{-1})$ para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituídos en solventes puros

Solvente	A	FA	MA	MXA
Acetato de Etilo	0,21 ± 0,01	0,39 ± 0,01	3,40 ± 0,06	3,17 ± 0,44
Acetona	0,38 ± 0,01	0,82 ± 0,01	5,50 ± 0,09	4,19 ± 0,10
Acetonitrilo	0,94 ± 0,02	2,26 ± 0,03	12,40 ± 0,08	7,81 ± 0,11
Alcohol Bencílico	1,22 ± 0,03	3,16 ± 0,11	12,40 ± 0,18	11,51 ± 0,24
Benceno	0,23 ± 0,01	0,40 ± 0,01	3,05 ± 0,04	3,51 ± 0,03
n-Butanol	————	0,95 ± 0,01	2,12 ± 0,03	1,81 ± 0,05
Butiléter	————	0,20 ± 0,01	1,40 ± 0,02	1,15 ± 0,02
Cloroformo	0,24 ± 0,01	0,76 ± 0,02	3,01 ± 0,11	3,01 ± 0,11
Diclorometano	0,44 ± 0,01	1,26 ± 0,03	6,96 ± 0,12	5,73 ± 0,12
N,N-Dimetilacetamida	0,87 ± 0,01	2,31 ± 0,02	13,21 ± 0,12	13,06 ± 0,21
N,N-Dimetilformamida	0,95 ± 0,01	2,69 ± 0,03	17,61 ± 0,33	10,55 ± 0,19
Dioxano	0,27 ± 0,01	0,86 ± 0,02	6,31 ± 0,09	5,08 ± 0,05
Etanol	————	1,93 ± 0,05	2,64 ± 0,06	1,95 ± 0,03
n-Heptano	————	0,10 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,41 ± 0,02
n-Hexano	————	0,11 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,50 ± 0,01
Metanol	————	7,03 ± 0,15	6,73 ± 0,14	3,35 ± 0,07
n-Pentanol	————	1,00 ± 0,04	1,80 ± 0,04	1,16 ± 0,08
Propilencarbonato	1,77 ± 0,03	5,26 ± 0,06	21,79 ± 0,68	13,87 ± 0,20
Tetrahidrofurano	0,26 ± 0,01	0,47 ± 0,02	3,01 ± 0,03	2,78 ± 0,04
Trifluoretanol	————	————	2,54 ± 0,09	1,65 ± 0,06

A: antraceno; FA: 9-fenilantraceno; MA: 9-metilantraceno; MXA: 9-metoxiantraceno.

Las constantes de velocidad de desactivación total, k_T^O , para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros se muestran en la Tabla 5-2. Los valores de k_T^{DFA} están en el orden de $10^6 M^{-1}s^{-1}$; mientras que los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} se encuentran en el orden de $10^7 M^{-1}s^{-1}$ en la mayoría de los solventes. Estos resultados muestran que los antracenos disustituidos son mejores desactivantes del $O_2(^1\Delta_g)$ que los respectivos antracenos monosustituidos.

Tabla 5-2. Valores de $k_T^O/10^6 (M^{-1}s^{-1})$ para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros

Solvente	DFA	DMA	DMXA
Acetato de Etilo	1,48 ± 0,04	26,52 ± 0,31	17,39 ± 0,51
Acetona	2,36 ± 0,05	35,17 ± 0,79	18,28 ± 0,66
Acetonitrilo	4,06 ± 0,13	68,63 ± 1,03	30,37 ± 0,24
Alcohol Bencílico	4,38 ± 0,11	64,35 ± 0,99	31,84 ± 0,29
Benceno	1,11 ± 0,02	30,98 ± 0,20	15,71 ± 0,26
n-Butanol	2,64 ± 0,24	19,65 ± 0,35	10,84 ± 0,13
Butiléter	0,75 ± 0,01	13,01 ± 0,22	9,00 ± 0,10
Cloroformo	1,41 ± 0,05	27,01 ± 0,64	11,30 ± 0,39
Diclorometano	2,80 ± 0,05	41,71 ± 0,40	28,37 ± 0,78
N,N-Dimetilacetamida	4,80 ± 0,09	71,31 ± 1,39	41,41 ± 1,01
N,N-Dimetilformamida	5,83 ± 0,10	85,25 ± 1,52	45,72 ± 0,50
Dioxano	1,87 ± 0,10	47,30 ± 0,97	25,54 ± 0,50
Etanol	————	27,42 ± 0,39	12,72 ± 0,17
n-Heptano	————	7,55 ± 0,12	5,10 ± 0,05
n-Hexano	————	7,65 ± 0,09	5,32 ± 0,09
Metanol	————	43,03 ± 0,70	17,02 ± 0,25
n-Pentanol	1,85 ± 0,07	16,43 ± 0,33	8,32 ± 0,20
Propilencarbonato	6,06 ± 0,31	127,05 ± 1,32	51,57 ± 0,79
Tetrahidrofurano	————	24,33 ± 0,37	18,55 ± 0,40
Trifluoretanol	————	20,53 ± 0,93	7,80 ± 0,17

DFA: 9,10-difenilantraceno; DMA: 9,10-dimetilantraceno;

DMXA: 9,10-dimetoxiantraceno.

Los valores de k_T^{FA} y k_T^{MA} se incrementan por más de un orden de magnitud cuando aumenta la polaridad del solvente, cuando cambia de n-hexano ($0,11 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $0,37 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a propilencarbonato ($5,26 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $21,79 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Tendencias similares se observan para los valores de k_T^{MXA} y k_T^{DMA} cuando el solvente cambia de n-hexano ($0,50 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $7,65 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a propilencarbonato ($13,87 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $127,05 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). En cambio, el valor de k_T^{DMXA} se incrementa por menos de un orden de magnitud cuando el solvente cambia de n-hexano ($5,32 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a propilencarbonato ($51,57 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$); así como los valores de k_T^A y k_T^{DFA} cuando el solvente cambia de acetato de etilo ($0,21 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $1,48 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a propilencarbonato ($1,77 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $6,06 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Por otro lado, los valores de k_T^{MA} y k_T^{MXA} decrecen cuando el solvente cambia de aprótico a prótico, cuando se compara N,N-dimetilacetamida ($13,21 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $13,06 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) con trifluoretanol ($2,54 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $1,65 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Tendencias similares se observan para los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} cuando el solvente cambia de N,N-dimetilacetamida ($71,31 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $41,41 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a trifluoretanol ($20,53 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $7,80 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y para el valor de k_T^{DFA} cuando se compara N,N-dimetilacetamida ($4,80 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) con alcohol bencílico ($4,38 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). En cambio, los valores de k_T^A y k_T^{FA} se incrementan cuando el solvente cambia de aprótico a prótico, cuando se compara N,N-dimetilacetamida ($0,87 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $2,31 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) con alcohol bencílico ($1,22 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $3,16 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Para racionalizar el efecto del solvente sobre las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos se usaron ecuaciones de correlación LSER de los valores de k_T^Q con descriptores empíricos de los solventes. La Tabla 5-3 muestra las ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituídos en solventes puros.

Tabla 5-3. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituídos en solventes puros

$\log k_T^Q = \log k_0 + s\pi^* + d\delta + a\alpha + b\beta + h\rho_H^2$						
A	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	4,315	0,832	—	—	—	0,007
±	0,077	0,156	—	—	—	0,001
t-stat.	55,724	5,329	—	—	—	9,244
P(2-tail)	<0,0001	0,0005	—	—	—	<0,0001
VIF	—	2,22	—	—	—	2,22
N=12 R=0,989 SD=0,053 F=207,712						
FA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	4,596	0,748	—	—	—	0,008
±	0,058	0,087	—	—	—	0,001
t-stat.	79,184	8,601	—	—	—	14,458
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	—	—	—	<0,0001
VIF	—	1,51	—	—	—	1,51
N=19 R=0,988 SD=0,086 F=324,210						
MA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	5,433	1,210	—	-0,429	—	0,005
±	0,056	0,085	—	0,051	—	0,001
t-stat.	96,242	14,163	—	-8,356	—	7,595
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	—	<0,0001	—	<0,0001
VIF	—	1,70	—	1,60	—	2,42
N=20 R=0,988 SD=0,080 F=221,705						
MXA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	5,551	1,247	—	-0,435	—	0,003
±	0,051	0,077	—	0,046	—	0,001
t-stat.	109,549	16,252	—	-9,449	—	5,190
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	—	<0,0001	—	<0,0001
VIF	—	1,70	—	1,60	—	2,42
N=20 R=0,989 SD=0,072 F=230,681						

La Tabla 5-4 muestra las ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros.

Tabla 5-4. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros

$\log k_T^Q = \log k_0 + s\pi^* + d\delta + a\alpha + b\beta + h\rho_H^2$						
DFA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	5,406	0,834	-0,191	—	—	0,004
±	0,050	0,086	0,038	—	—	0,001
t-stat.	108,879	9,650	-5,070	—	—	7,768
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	0,0005	—	—	<0,0001
VIF	—	2,00	1,27	—	—	1,87
N=14 R=0,990 SD=0,046 F=159,744						
DMA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	6,683	0,728	—	-0,362	—	0,004
±	0,039	0,059	—	0,036	—	$4,73 \cdot 10^{-4}$
t-stat.	170,577	12,270	—	-10,163	—	9,276
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	—	<0,0001	—	<0,0001
VIF	—	1,70	—	1,60	—	2,42
N=20 R=0,988 SD=0,056 F=215,806						
DMXA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	6,580	0,695	—	-0,416	—	0,003
±	0,042	0,063	—	0,038	—	0,001
t-stat.	156,897	10,954	—	-10,902	—	6,354
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	—	<0,0001	—	<0,0001
VIF	—	1,70	—	1,60	—	2,42
N=20 R=0,983 SD=0,059 F=153,576						

El tratamiento LSER de los valores de k_T^Q para antracenos en solventes puros son estadísticamente de buena calidad. El criterio de aceptación para los descriptores empíricos del solvente es aquel que tiene un nivel de confianza $\geq 0,95$. Por esta razón, el parámetro β está excluido para todos los antracenos, el parámetro δ está incluido solamente para DFA y el parámetro α está excluido solamente para A, FA y DFA.

Un complemento a los resultados de la ecuación de correlación LSER es el empleo de ecuaciones de correlación TLSER de los valores de k_T^0 con descriptores teóricos de los solventes. La Tabla 5-5 muestra las ecuaciones de correlación TLSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituídos en solventes puros.

Tabla 5-5. Ecuaciones de correlación TLSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituídos en solventes puros

$\log k_T^0 = \log k_0 + a\pi_1 + b\epsilon_B + c\chi_- + d\epsilon_A + e\chi_+ + h\rho_H^2$							
A	$\log k_0$	a	b	c	d	e	h
coeff.	4,585	_____	_____	_____	_____	_____	0,010
±	0,113	_____	_____	_____	_____	_____	0,001
t-stat.	40,528	_____	_____	_____	_____	_____	10,174
P(2-tail)	<0,0001	_____	_____	_____	_____	_____	<0,0001
VIF	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
N=12 R=0,955 SD=0,102 F=103,500							
FA	$\log k_0$	a	b	c	d	e	h
coeff.	2,865	_____	_____	0,720	11,134	_____	0,010
±	0,312	_____	_____	0,222	1,858	_____	0,001
t-stat.	9,183	_____	_____	3,242	5,992	_____	13,563
P(2-tail)	<0,0001	_____	_____	0,0064	<0,0001	_____	<0,0001
VIF	_____	_____	_____	1,37	1,02	_____	1,35
N=17 R=0,981 SD=0,109 F=111,849							
MA	$\log k_0$	a	b	c	d	e	h
coeff.	2,402	_____	_____	1,061	18,972	-2,758	0,010
±	0,394	_____	_____	0,269	2,342	0,686	0,001
t-stat.	6,093	_____	_____	3,947	8,102	-4,022	7,645
P(2-tail)	<0,0001	_____	_____	0,0016	<0,0001	0,0017	<0,0001
VIF	_____	_____	_____	1,31	1,04	2,11	2,45
N=17 R=0,969 SD=0,137 F=46,539							
MXA	$\log k_0$	a	b	c	d	e	h
coeff.	2,058	9,567	_____	0,977	15,247	-2,862	0,008
±	0,453	6,545	_____	0,281	4,263	0,807	0,001
t-stat.	4,542	1,462	_____	3,477	3,576	-3,545	5,696
P(2-tail)	0,0008	0,1718	_____	0,0052	0,0043	0,0046	0,0001
VIF	_____	3,30	_____	1,31	3,16	2,68	3,02
N=17 R=0,963 SD=0,143 F=28,306							

La Tabla 5-6 muestra las ecuaciones de correlación TLSEER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituídos en solventes puros.

Tabla 5-6. Ecuaciones de correlación TLSEER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituídos en solventes puros

$\log k_T^a = \log k_0 + a\pi_1 + b\varepsilon_B + cq_+ + d\varepsilon_A + eq_+ + h\rho_H^2$							
DFA	$\log k_0$	a	b	c	d	e	h
coeff.	4,350	————	————	0,568	5,345	-1,171	0,010
±	0,215	————	————	0,137	1,240	0,273	0,001
t-stat.	20,245	————	————	4,137	4,312	-4,283	14,155
P(2-tail)	<0,0001	————	————	0,0033	0,0026	0,0027	<0,0001
VIF	————	————	————	1,29	1,23	1,39	1,49
N=13 R=0,988 SD=0,053 F=78,566							
DMA	$\log k_0$	a	b	c	d	e	h
coeff.	4,546	5,595	————	0,512	9,639	-2,229	0,007
±	0,264	3,811	————	0,164	2,483	0,470	0,001
t-stat.	17,226	1,468	————	3,129	3,882	-4,741	8,652
P(2-tail)	<0,0001	0,1701	————	0,0096	0,0026	0,0006	<0,0001
VIF	————	3,30	————	1,31	3,16	2,68	3,02
N=17 R=0,976 SD=0,083 F=43,832							
DMXA	$\log k_0$	a	b	c	d	e	h
coeff.	4,803	15,494	————	0,807	————	-3,160	0,007
±	0,294	2,476	————	0,185	————	0,470	0,001
t-stat.	16,310	6,258	————	4,368	————	-6,722	7,524
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	————	0,0009	————	<0,0001	<0,0001
VIF	————	1,07	————	1,28	————	2,13	2,59
N=17 R=0,958 SD=0,094 F=33,072							

El tratamiento TLSEER de los valores de k_T^a para antracenos en solventes puros también son estadísticamente de buena calidad. El criterio de aceptación para los descriptores teóricos del solvente también es aquel que tiene un nivel de confianza $\geq 0,95$. Por esta razón, el parámetro ε_B está excluido para todos los antracenos, el parámetro π_1 está incluido solamente para MXA, DMA y DMXA; mientras que el parámetro q_+ está excluido solamente para A y FA.

Las ecuaciones de correlación LSER muestran que los valores de k_T^Q para antracenos se incrementan en solventes con altas capacidades de estabilizar cargas o dipolos ($+\pi^*$) y altas densidades de energía cohesiva ($+\rho_H$); resultado compatible con la formación de un exciplexo con transferencia parcial de carga y con un volumen molecular más compacto que los reactantes por separado, con la consiguiente liberación de moléculas de solvente. Además, los valores de k_T^{MA} , k_T^{MXA} , k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} disminuyen en solventes ácidos ($-\alpha$).

Por otro lado, las ecuaciones de correlación TLSER muestran que los valores de k_T^{FA} , k_T^{MA} , k_T^{MXA} , k_T^{DFA} , k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} se incrementan en solventes básicos mediante interacciones no formales de tipo electrostática ($+q$); mientras que los valores de k_T^{FA} , k_T^{MA} , k_T^{MXA} , k_T^{DFA} y k_T^{DMA} se incrementan en solventes ácidos mediante interacciones formales de tipo covalente ($+\epsilon_A$). Además de esto, los valores de k_T^{MA} , k_T^{MXA} , k_T^{DFA} , k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} disminuyen en solventes básicos mediante interacciones de tipo electrostática ($-q$).

La independencia de los valores de k_T^A , k_T^{FA} , k_T^{MA} y k_T^{DFA} con el parámetro π_1 indicaría que este parámetro no es un buen índice de la polarizabilidad ($\pi_1=0,101+0,013\pi^*$; $R=0,384$; $F=2,764$); sino más bien daría cuenta de la capacidad del solvente de estabilizar interacciones del tipo dipolo-dipolo inducido o dipolo inducido-dipolo inducido. Sin embargo, la dependencia de los valores de k_T^{MXA} , k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} con el parámetro π_1 indicaría que la presencia de grupos metoxi o dos grupos metilo como sustituyentes inducen una mayor polarización del sistema aromático, favoreciendo este tipo de interacciones con las moléculas del solvente.

5.2 Reactividad química del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos

Las constantes de velocidad de reacción química, k_r^Q , para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituidos en solventes puros se muestran en la Tabla 5-7. Los valores de k_r^A y k_r^{FA} están en el orden de $10^5 M^{-1}s^{-1}$; mientras que los valores de k_r^{MA} y k_r^{MXA} se encuentran en el orden de $10^6 M^{-1}s^{-1}$ en la mayoría de los solventes.

Tabla 5-7. Valores de $k_r^Q/10^6 (M^{-1}s^{-1})$ para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituidos en solventes puros.

Entre paréntesis, valores respectivos de k_r^Q

Solvente	A	FA	MA	MXA
Acetato de Etilo	0,10 ± 0,01 (0,21 ± 0,01)	0,32 ± 0,01 (0,39 ± 0,01)	2,55 ± 0,03 (3,40 ± 0,06)	2,27 ± 0,04 (3,17 ± 0,44)
Acetona	0,35 ± 0,01 (0,38 ± 0,01)	0,71 ± 0,01 (0,82 ± 0,01)	5,38 ± 0,06 (5,50 ± 0,09)	3,59 ± 0,02 (4,19 ± 0,10)
Acetonitrilo	0,61 ± 0,01 (0,94 ± 0,02)	1,72 ± 0,01 (2,26 ± 0,03)	11,25 ± 0,02 (12,40 ± 0,08)	6,16 ± 0,08 (7,81 ± 0,11)
Benceno	0,10 ± 0,01 (0,23 ± 0,01)	0,30 ± 0,01 (0,40 ± 0,01)	2,73 ± 0,04 (3,05 ± 0,04)	2,52 ± 0,04 (3,51 ± 0,03)
N,N-Dimetilacetamida	0,63 ± 0,01 (0,87 ± 0,01)	1,86 ± 0,02 (2,31 ± 0,02)	11,86 ± 0,12 (13,21 ± 0,12)	9,15 ± 0,10 (13,06 ± 0,21)
Etanol	—	1,25 ± 0,02 (1,93 ± 0,05)	1,90 ± 0,02 (2,64 ± 0,06)	1,63 ± 0,01 (1,95 ± 0,03)
n-Heptano	—	0,09 ± 0,01 (0,10 ± 0,01)	0,37 ± 0,01 (0,45 ± 0,01)	0,42 ± 0,01 (0,41 ± 0,02)
n-Hexano	—	0,09 ± 0,01 (0,11 ± 0,01)	0,27 ± 0,01 (0,37 ± 0,01)	0,57 ± 0,01 (0,50 ± 0,01)
Propilencarbonato	1,78 ± 0,03 (1,77 ± 0,03)	4,83 ± 0,10 (5,26 ± 0,06)	26,64 ± 0,55 (21,79 ± 0,68)	13,53 ± 0,25 (13,87 ± 0,20)
Tetrahidrofurano	0,10 ± 0,01 (0,26 ± 0,01)	0,29 ± 0,01 (0,47 ± 0,02)	2,47 ± 0,03 (3,01 ± 0,03)	2,12 ± 0,03 (2,78 ± 0,04)

A: antraceno; FA: 9-fenilantraceno; MA: 9-metilantraceno; MXA: 9-metoxiantraceno.

Las constantes de velocidad de reacción química, k_r^Q , para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituídos en solventes puros se muestran en la Tabla 5-8. Los valores de k_r^{DFA} están en el orden de $10^6 M^{-1}s^{-1}$; mientras que los valores de, k_r^{DMA} y k_r^{DMXA} se encuentran en el orden de $10^7 M^{-1}s^{-1}$ en la mayoría de los solventes. Los resultados muestran que la desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por antracenos es un proceso esencialmente químico.

Tabla 5-8. Valores de $k_r^Q/10^6 (M^{-1}s^{-1})$ para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$

con antracenos disustituídos en solventes puros.

Entre paréntesis, valores respectivos de k_r^Q

Solvente	DFA	DMA	DMXA
Acetato de Etilo	0,71 ± 0,01	25,36 ± 0,29	15,98 ± 0,24
	(1,48 ± 0,04)	(26,52 ± 0,31)	(17,39 ± 0,51)
Acetona	1,42 ± 0,01	34,75 ± 0,39	17,47 ± 0,33
	(2,36 ± 0,05)	(35,17 ± 0,79)	(18,28 ± 0,66)
Acetonitrilo	3,03 ± 0,03	63,05 ± 1,04	28,41 ± 0,53
	(4,06 ± 0,13)	(68,63 ± 1,03)	(30,37 ± 0,24)
Benceno	0,85 ± 0,01	28,56 ± 0,37	15,39 ± 0,23
	(1,11 ± 0,02)	(30,98 ± 0,20)	(15,71 ± 0,26)
N,N-Dimetilacetamida	3,73 ± 0,04	67,44 ± 0,47	38,36 ± 0,44
	(4,80 ± 0,09)	(71,31 ± 1,39)	(41,41 ± 1,01)
Etanol	—	19,37 ± 0,20	10,69 ± 0,13
	—	(27,42 ± 0,39)	(12,72 ± 0,17)
n-Heptano	—	7,68 ± 0,06	5,41 ± 0,09
	—	(7,55 ± 0,12)	(5,10 ± 0,05)
n-Hexano	—	7,47 ± 0,14	5,29 ± 0,11
	—	(7,65 ± 0,09)	(5,32 ± 0,09)
Propilencarbonato	5,70 ± 0,12	116,98 ± 1,99	44,75 ± 0,88
	(6,06 ± 0,31)	(127,05 ± 1,32)	(51,57 ± 0,79)
Tetrahidrofurano	—	23,01 ± 0,46	13,95 ± 0,20
	—	(24,33 ± 0,37)	(18,55 ± 0,40)

DFA: 9,10-difenilantraceno; DMA: 9,10-dimetilantraceno;

DMXA: 9,10-dimetoxiantraceno.

Los valores de k_r^{FA} y k_r^{MA} se incrementan por más de un orden de magnitud cuando aumenta la polaridad del solvente, cuando cambia de n-hexano ($0,09 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $0,27 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a propilencarbonato ($4,83 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $26,64 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Tendencias similares se observan para los valores de k_r^{MXA} y k_r^{DMA} cuando el solvente cambia de n-hexano ($0,57 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $7,47 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a propilencarbonato ($13,53 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $116,98 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). En cambio, el valor de k_r^{DMXA} se incrementa por menos de un orden de magnitud cuando el solvente cambia de n-hexano ($5,29 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a propilencarbonato ($44,75 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Aunque los valores de k_r^A y k_r^{DFA} se incrementan considerablemente cuando el solvente cambia de acetato de etilo ($0,10 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $0,71 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a propilencarbonato ($1,78 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $5,70 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), la contribución química a la desactivación del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ aumenta con la polaridad del solvente.

Por otro lado, el valor de k_r^{FA} se incrementa cuando el solvente cambia de aprótico a prótico, cuando se compara N,N-dimetilacetamida ($1,86 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) con etanol ($1,25 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). A su vez, los valores de k_r^{MA} y k_r^{MXA} decrecen más cuando se compara N,N-dimetilacetamida ($11,86 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $9,15 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) con etanol ($1,90 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $1,63 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Tendencias similares se observan para los valores de k_r^{DMA} y k_r^{DMXA} cuando el solvente cambia de N,N-dimetilacetamida ($67,44 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $38,36 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a etanol ($19,37 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $10,69 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Si se compara con los respectivos valores de k_r^O , se observa una mayor dependencia de los valores de k_r^O con el carácter ácido del solvente.

Para racionalizar el efecto del solvente sobre la reactividad química del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos se usaron ecuaciones de correlación LSER de los valores de k_r^Q con descriptores empíricos de los solventes. La Tabla 5-9 muestra las ecuaciones de correlación LSER para la reacción química del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituídos en solventes puros.

Tabla 5-9. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción química del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituídos en solventes puros

$\log k_r^Q = \log k_0 + s\pi^* + d\delta + a\alpha + b\beta + h\rho_H^2$						
A	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	3,308	1,856	_____	_____	_____	0,008
±	0,210	0,444	_____	_____	_____	0,002
t-stat.	15,764	4,181	_____	_____	_____	4,900
P(2-tail)	<0,0001	0,0139	_____	_____	_____	0,0080
VIF	_____	2,44	_____	_____	_____	2,44
N=7 R=0,989 SD=0,090 F=89,171						
FA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	4,450	0,700	_____	_____	_____	0,009
±	0,111	0,178	_____	_____	_____	0,001
t-stat.	40,095	3,936	_____	_____	_____	6,371
P(2-tail)	<0,0001	0,0056	_____	_____	_____	0,0004
VIF	_____	1,98	_____	_____	_____	1,98
N=10 R=0,981 SD=0,126 F=90,986						
MA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	5,143	1,168	_____	-0,821	_____	0,008
±	0,080	0,131	_____	0,135	_____	0,001
t-stat.	64,583	8,904	_____	-6,086	_____	6,426
P(2-tail)	<0,0001	0,0001	_____	0,0009	_____	0,0007
VIF	_____	2,59	_____	1,80	_____	3,55
N=10 R=0,995 SD=0,081 F=180,861						
MXA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	5,417	0,901	_____	-0,692	_____	0,006
±	0,063	0,104	_____	0,107	_____	0,001
t-stat.	86,090	8,694	_____	-6,497	_____	5,979
P(2-tail)	<0,0001	0,0001	_____	0,0006	_____	0,0010
VIF	_____	2,59	_____	1,80	_____	3,55
N=10 R=0,994 SD=0,064 F=166,656						

La Tabla 5-10 muestra las ecuaciones de correlación LSER para la reacción química del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros.

Tabla 5-10. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción química del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros

$\log k_r^Q = \log k_0 + s\pi^* + d\delta + a\alpha + b\beta + h\rho_H^2$						
DFA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	4,532	1,660	—	—	—	0,005
±	0,064	0,125	—	—	—	$4,40 \cdot 10^{-4}$
t-stat.	71,352	13,321	—	—	—	10,996
P(2-tail)	<0,0001	0,0009	—	—	—	0,0016
VIF	—	2,14	—	—	—	2,14
N=6 R=0,999 SD=0,025 F=549,844						
DMA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	6,612	0,623	—	-0,620	—	0,005
±	0,042	0,068	—	0,070	—	0,001
t-stat.	159,103	9,106	—	-8,818	—	8,805
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	—	0,0001	—	0,0001
VIF	—	2,59	—	1,80	—	3,55
N=10 R=0,996 SD=0,042 F=247,184						
DMXA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	6,558	0,593	—	-0,494	—	0,004
±	0,052	0,086	—	0,088	—	0,001
t-stat.	125,889	6,913	—	-5,607	—	4,594
P(2-tail)	<0,0001	0,0005	—	0,0014	—	0,0037
VIF	—	2,59	—	1,80	—	3,55
N=10 R=0,990 SD=0,053 F=103,460						

El tratamiento LSER de los valores de k_r^Q para antracenos en solventes puros son estadísticamente de buena calidad. El criterio de aceptación para los descriptores empíricos del solvente es aquel que tiene un nivel de confianza $\geq 0,95$. Por esta razón, los parámetros δ y β están excluidos para todos los antracenos y el parámetro α está incluido solamente para MA, MXA, DMA y DMXA. El tratamiento TLSER de los valores de k_r^Q para antracenos no tuvo resultados estadísticamente viables.

5.3 Reactividad total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en mezclas acuosas

Las constantes de velocidad de desactivación total, k_T^O , para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en mezclas acuosas se muestran en las Tablas 5-11 y 5-12. Los valores de k_T^{FA} están en el orden de $10^6 M^{-1}s^{-1}$; mientras que los valores de k_T^{MA} , k_T^{MXA} , k_T^{DMA} , k_T^{DMXA} y k_T^{ADPA} se encuentran en el orden de $10^7 M^{-1}s^{-1}$ en la mayoría de las mezclas acuosas.

Tabla 5-11. Valores de $k_T^O/10^6 (M^{-1}s^{-1})$ para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos monosustituídos en mezclas dioxano-agua y etanol-agua

Solvente	X(H ₂ O)	FA	MA	MXA
Dioxano	0,000	0,86 ± 0,02	6,31 ± 0,09	5,08 ± 0,05
5% H ₂ O (v/v)	0,200	1,07 ± 0,02	8,92 ± 0,13	6,97 ± 0,12
10% H ₂ O (v/v)	0,345	1,30 ± 0,02	11,08 ± 0,16	8,15 ± 0,17
15% H ₂ O (v/v)	0,456	1,87 ± 0,03	13,05 ± 0,15	10,00 ± 0,14
20% H ₂ O (v/v)	0,543	2,15 ± 0,03	15,75 ± 0,24	11,88 ± 0,29
25% H ₂ O (v/v)	0,613	2,96 ± 0,06	19,48 ± 0,30	13,01 ± 0,26
30% H ₂ O (v/v)	0,671	3,52 ± 0,09	24,51 ± 0,34	15,24 ± 0,42
35% H ₂ O (v/v)	0,719	4,75 ± 0,14	28,51 ± 0,34	17,08 ± 0,26
40% H ₂ O (v/v)	0,760	7,68 ± 0,15	32,81 ± 0,50	20,16 ± 0,36
45% H ₂ O (v/v)	0,795	—	34,70 ± 0,67	21,94 ± 0,49
50% H ₂ O (v/v)	0,826	—	48,28 ± 0,79	25,76 ± 0,69
Etanol	0,000	1,93 ± 0,05	2,64 ± 0,06	1,95 ± 0,03
5% H ₂ O (v/v)	0,146	2,85 ± 0,10	4,20 ± 0,05	2,70 ± 0,06
10% H ₂ O (v/v)	0,265	4,30 ± 0,13	5,15 ± 0,09	3,15 ± 0,07
15% H ₂ O (v/v)	0,364	5,61 ± 0,26	6,15 ± 0,06	3,83 ± 0,08
20% H ₂ O (v/v)	0,447	8,51 ± 0,31	7,15 ± 0,10	4,59 ± 0,10
25% H ₂ O (v/v)	0,519	12,70 ± 0,40	9,90 ± 0,13	5,62 ± 0,15
30% H ₂ O (v/v)	0,581	15,78 ± 0,35	12,72 ± 0,11	6,73 ± 0,16
35% H ₂ O (v/v)	0,636	24,42 ± 0,46	16,65 ± 0,15	7,92 ± 0,15
40% H ₂ O (v/v)	0,683	36,01 ± 1,16	21,51 ± 0,28	9,63 ± 0,21
45% H ₂ O (v/v)	0,726	—	25,07 ± 0,41	12,88 ± 0,42
50% H ₂ O (v/v)	0,764	—	30,52 ± 0,56	14,53 ± 0,56

FA: 9-fenilantraceno; MA: 9-metilanttraceno; MXA: 9-metoxiantraceno.

Tabla 5-12. Valores de $k_T^0/10^6$ ($M^{-1}s^{-1}$) para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituídos en mezclas dioxano-agua y etanol-agua

Solvente	X(H ₂ O)	DMA	DMXA	ADPA
Dioxano	0,000	47,30 ± 0,97	25,54 ± 0,50	17,43 ± 0,52
5% H ₂ O (v/v)	0,200	60,18 ± 0,98	31,51 ± 0,45	—
10% H ₂ O (v/v)	0,345	72,27 ± 1,20	36,54 ± 0,49	22,02 ± 0,75
15% H ₂ O (v/v)	0,456	81,27 ± 1,20	44,22 ± 0,35	—
20% H ₂ O (v/v)	0,543	100,40 ± 1,55	47,70 ± 0,97	25,32 ± 0,52
25% H ₂ O (v/v)	0,613	109,06 ± 2,35	57,87 ± 1,15	—
30% H ₂ O (v/v)	0,671	134,87 ± 2,99	60,57 ± 0,93	28,73 ± 0,51
35% H ₂ O (v/v)	0,719	143,82 ± 3,12	68,08 ± 0,88	—
40% H ₂ O (v/v)	0,760	167,02 ± 3,53	79,29 ± 1,76	31,91 ± 0,92
45% H ₂ O (v/v)	0,795	200,50 ± 4,33	91,72 ± 1,60	—
50% H ₂ O (v/v)	0,826	235,07 ± 5,25	111,02 ± 1,70	38,77 ± 0,60
60% H ₂ O (v/v)	0,877	—	—	48,09 ± 0,82
70% H ₂ O (v/v)	0,917	—	—	53,56 ± 0,99
80% H ₂ O (v/v)	0,950	—	—	61,26 ± 1,18
90% H ₂ O (v/v)	0,977	—	—	69,51 ± 1,45
Agua	1,000	—	—	80,21 ± 1,59
Etanol	0,000	27,42 ± 0,39	12,72 ± 0,17	10,62 ± 0,14
5% H ₂ O (v/v)	0,146	32,52 ± 0,38	15,43 ± 0,20	—
10% H ₂ O (v/v)	0,265	38,02 ± 0,57	20,05 ± 0,33	12,92 ± 0,29
15% H ₂ O (v/v)	0,364	44,02 ± 1,11	24,03 ± 0,36	—
20% H ₂ O (v/v)	0,447	49,05 ± 0,85	28,83 ± 0,57	17,38 ± 0,17
25% H ₂ O (v/v)	0,519	60,10 ± 0,81	31,52 ± 0,71	—
30% H ₂ O (v/v)	0,581	70,61 ± 1,31	42,65 ± 0,86	20,67 ± 0,20
35% H ₂ O (v/v)	0,636	82,75 ± 1,23	52,16 ± 0,97	—
40% H ₂ O (v/v)	0,683	95,44 ± 1,84	62,63 ± 0,88	26,91 ± 0,34
45% H ₂ O (v/v)	0,726	110,54 ± 2,30	71,09 ± 2,00	—
50% H ₂ O (v/v)	0,764	130,06 ± 3,88	89,58 ± 2,05	32,75 ± 0,34
60% H ₂ O (v/v)	0,829	—	—	39,76 ± 0,50
70% H ₂ O (v/v)	0,883	—	—	47,74 ± 0,59
80% H ₂ O (v/v)	0,928	—	—	56,12 ± 0,99
90% H ₂ O (v/v)	0,967	—	—	63,44 ± 1,01
Agua	1,000	—	—	80,21 ± 1,59

DMA: 9,10-dimetilantraceno; DMXA: 9,10-dimetoxiantraceno;

ADPA: ácido 9,10-antracenodipropiónico.

El valor de k_T^{FA} se incrementa un orden de magnitud cuando aumenta la polaridad y la acidez de la mezcla acuosa, cuando cambia de dioxano ($0,86 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a dioxano-40% H_2O ($7,68 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). En cambio, los valores de k_T^{MA} y k_T^{MXA} se incrementan por menos de un orden de magnitud cuando el solvente cambia de dioxano ($6,31 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $5,08 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a dioxano-50% H_2O ($48,28 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $25,76 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Tendencias similares se observan para los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} cuando el solvente cambia de dioxano ($47,30 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $25,54 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a dioxano-50% H_2O ($235,07 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $111,02 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Además, el valor de k_T^{ADPA} para el ácido 9,10-antracenedipropiónico^{129,130} también se incrementa por menos de un orden de magnitud cuando el solvente cambia de dioxano ($17,43 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a agua ($80,21 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Por otro lado, el valor de k_T^{FA} se incrementa por más de un orden de magnitud cuando aumenta la polaridad y la acidez de la mezcla acuosa, cuando cambia de etanol ($1,93 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a etanol-40% H_2O ($36,01 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Tendencia similar se observa para el valor de k_T^{MA} cuando el solvente cambia de etanol ($2,64 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a etanol-50% H_2O ($30,52 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). En cambio, los valores de k_T^{MXA} y k_T^{DMXA} se incrementan por menos de un orden de magnitud cuando el solvente cambia de etanol ($1,95 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $12,72 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a etanol-50% H_2O ($14,53 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $89,58 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Tendencia similar se observa para el valor de k_T^{DMA} cuando el solvente cambia de etanol ($27,42 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a etanol-50% H_2O ($130,06 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$); así como para el valor de k_T^{ADPA} cuando el solvente cambia de etanol ($10,62 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a agua ($80,21 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Para racionalizar el efecto del agua sobre las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos se usaron ecuaciones de correlación LSER de los valores de k_T^Q con descriptores empíricos de la mezcla binaria dioxano-agua. Las Tablas 5-13 y 5-14 muestran las ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en mezclas dioxano-agua.

Tabla 5-13. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos monosustituídos en mezclas dioxano-agua

$\log k_T^Q = \log k_0 + s\pi^* + d\delta + a\alpha + b\beta + h\rho_H^2$						
FA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	5,265	_____	_____	_____	_____	0,007
±	0,038	_____	_____	_____	_____	$2,21 \cdot 10^{-4}$
t-stat.	140,364	_____	_____	_____	_____	30,275
P(2-tail)	<0,0001	_____	_____	_____	_____	<0,0001
VIF	_____	_____	_____	_____	_____	_____
N=9 R=0,996 SD=0,029 F=916,586						
MA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	5,914	1,326	_____	_____	_____	0,002
±	0,109	0,269	_____	_____	_____	0,001
t-stat.	54,174	4,934	_____	_____	_____	2,593
P(2-tail)	<0,0001	0,0011	_____	_____	_____	0,0320
VIF	_____	20,40	_____	_____	_____	20,40
N=11 R=0,997 SD=0,026 F=571,611						
MXA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	5,907	1,337	_____	_____	_____	0,001
±	0,057	0,141	_____	_____	_____	$3,23 \cdot 10^{-4}$
t-stat.	103,084	9,480	_____	_____	_____	2,046
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	_____	_____	_____	0,0750
VIF	_____	20,40	_____	_____	_____	20,40
N=11 R=0,999 SD=0,013 F=1345,828						

Tabla 5-14. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en mezclas dioxano-agua

$\log k_T^Q = \log k_0 + s\pi^* + d\delta + a\alpha + b\beta + h\rho_H^2$						
DMA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	7,029	0,859	_____	_____	_____	0,002
±	0,062	0,152	_____	_____	_____	$3,49 \cdot 10^{-4}$
t-stat.	113,573	5,638	_____	_____	_____	5,028
P(2-tail)	<0,0001	0,0005	_____	_____	_____	0,0010
VIF	_____	20,40	_____	_____	_____	20,40
N=11 R=0,998 SD=0,015 F=1146,476						
DMXA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	6,821	0,784	_____	_____	_____	0,002
±	0,057	0,141	_____	_____	_____	$3,22 \cdot 10^{-4}$
t-stat.	119,385	5,572	_____	_____	_____	0,465
P(2-tail)	<0,0001	0,0005	_____	_____	_____	0,0014
VIF	_____	20,40	_____	_____	_____	20,40
N=11 R=0,998 SD=0,013 F=1084,116						
ADPA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	6,892	0,490	_____	_____	_____	0,001
±	0,040	0,069	_____	_____	_____	$9,66 \cdot 10^{-5}$
t-stat.	173,739	7,048	_____	_____	_____	8,155
P(2-tail)	<0,0001	0,0001	_____	_____	_____	<0,0001
VIF	_____	10,87	_____	_____	_____	10,87
N=11 R=0,998 SD=0,014 F=1227,239						

El tratamiento LSER de los valores de k_T^Q para antracenos en mezclas dioxano-agua son estadísticamente de buena calidad. El criterio de aceptación para los descriptores empíricos del solvente es aquel que tiene un nivel de confianza $\geq 0,95$. Por esta razón, los parámetros α y β están excluidos para todos los antracenos y el parámetro π^* está excluido solamente para FA.

Adicionalmente, se usaron ecuaciones de correlación LSER de los valores de k_T^O con descriptores empíricos de la mezcla binaria etanol-agua. Las Tablas 5-15 y 5-16 muestran las ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en mezclas etanol-agua.

Tabla 5-15. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos monosustituídos en mezclas etanol-agua

$\log k_T^O = \log k_0 + s\pi^* + d\delta + a\alpha + b\beta + h\rho_H^2$						
FA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	4,726	_____	_____	_____	_____	0,010
±	0,042	_____	_____	_____	_____	$1,81 \cdot 10^{-4}$
t-stat.	112,753	_____	_____	_____	_____	53,285
P(2-tail)	<0,0001	_____	_____	_____	_____	<0,0001
VIF	_____	_____	_____	_____	_____	_____
N=9 R=0,999 SD=0,023 F=2839,245						
MA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	5,365	1,998	_____	_____	_____	_____
±	0,029	0,035	_____	_____	_____	_____
t-stat.	181,944	56,384	_____	_____	_____	_____
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	_____	_____	_____	_____
VIF	_____	_____	_____	_____	_____	_____
N=11 R=0,999 SD=0,019 F=3179,195						
MXA	$\log k_0$	s	d	a	b	h
coeff.	5,416	1,629	_____	_____	_____	_____
±	0,036	0,043	_____	_____	_____	_____
t-stat.	151,562	37,943	_____	_____	_____	_____
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	_____	_____	_____	_____
VIF	_____	_____	_____	_____	_____	_____
N=11 R=0,997 SD=0,023 F=1439,706						

Tabla 5-16. Ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituídos en mezclas etanol-agua

$\log k_T^O = \log k_0 + s\pi^* + d\delta + a\alpha + b\beta + h\rho_H^2$						
DMA	log k_0	s	d	a	b	h
coeff.	6,782	_____	_____	_____	_____	0,004
±	0,014	_____	_____	_____	_____	$5,67 \cdot 10^{-5}$
t-stat.	478,053	_____	_____	_____	_____	71,707
P(2-tail)	<0,0001	_____	_____	_____	_____	<0,0001
VIF	_____	_____	_____	_____	_____	_____
N=11 R=0,999 SD=0,010 F=5141,920						
DMXA	log k_0	s	d	a	b	h
coeff.	6,298	_____	_____	_____	_____	0,005
±	0,031	_____	_____	_____	_____	$1,25 \cdot 10^{-4}$
t-stat.	200,212	_____	_____	_____	_____	40,213
P(2-tail)	<0,0001	_____	_____	_____	_____	<0,0001
VIF	_____	_____	_____	_____	_____	_____
N=11 R=0,997 SD=0,022 F=1617,082						
ADPA	log k_0	s	d	a	b	h
coeff.	6,533	0,466	_____	_____	_____	0,001
±	0,022	0,047	_____	_____	_____	$8,38 \cdot 10^{-5}$
t-stat.	294,203	9,993	_____	_____	_____	17,658
P(2-tail)	<0,0001	<0,0001	_____	_____	_____	<0,0001
VIF	_____	6,58	_____	_____	_____	6,58
N=11 R=0,999 SD=0,013 F=2428,830						

El tratamiento LSER de los valores de k_T^O para antracenos en mezclas etanol-agua también son estadísticamente de buena calidad. El criterio de aceptación para los descriptores empíricos del solvente también es aquel que tiene un nivel de confianza $\geq 0,95$. Por esta razón, los parámetros α y β también están excluidos para todos los antracenos y el parámetro π^* está excluido solamente para FA, DMA y DMXA.

DISCUSION

6.1 Efecto del solvente en la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos

El estudio del efecto del solvente sobre las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos se realizó mediante el análisis de la dependencia de la constante de velocidad con los parámetros microscópicos del solvente, empíricos y teóricos, haciendo uso de ecuaciones de correlación LSER y TLSER. Estas ecuaciones permiten dar cuenta de las interacciones específicas entre el solvente y los reactantes durante la formación y/o estabilización del exciplexo; situación que permitirá obtener mayor información acerca del mecanismo de la reacción. Las ecuaciones de correlación LSER y TLSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituídos en solventes puros fueron las siguientes:

Antraceno

$$\log k_T^A = 4,315 + 0,832\pi^* + 0,007\rho_H^2$$

$$\log k_T^A = 4,615 + 0,010\rho_H^2$$

9-Fenilantraceno

$$\log k_T^{FA} = 4,596 + 0,748\pi^* + 0,008\rho_H^2$$

$$\log k_T^{FA} = 2,865 + 0,720q_- + 11,134\varepsilon_A + 0,010\rho_H^2$$

9-Metilanttraceno

$$\log k_T^{MA} = 5,433 + 1,210\pi^* - 0,429\alpha + 0,005\rho_H^2$$

$$\log k_T^{MA} = 2,402 + 1,061q_- + 18,972\varepsilon_A - 2,758q_+ + 0,010\rho_H^2$$

9-Metoxianttraceno

$$\log k_T^{MXA} = 5,551 + 1,247\pi^* - 0,435\alpha + 0,003\rho_H^2$$

$$\log k_T^{MXA} = 2,402 + 9,567\pi_1 + 0,977q_- + 15,247\varepsilon_A - 2,862q_+ + 0,008\rho_H^2$$

El tratamiento LSER muestra que los valores de k_T^Q para antracenos se incrementan en solventes puros con alta capacidad de estabilizar cargas o dipolos y alta densidad de energía cohesiva. La dependencia de los valores de k_T^Q con los parámetros π^* y ρ_H está de acuerdo con un mecanismo de cicloadición [2+4] concertada o parcialmente concertada del $O_2(^1\Delta_g)$ a un dieno de mayor densidad de carga, y la formación de un exciplexo con transferencia parcial de carga y más compacto que los reactantes por separado.¹⁰⁴ En este sentido, valores bajos del coeficiente del parámetro ρ_H reflejarían un exciplexo menos compacto y más abierto.

El resultado para A es consistente con la participación de un exciplexo compacto con transferencia parcial de carga; el cual se formaría a través de un mecanismo de adición concertada del $O_2(^1\Delta_g)$ a los dos centros más reactivos de la molécula, ubicados en el anillo central del sistema aromático.⁸¹ La menor dependencia de los valores de k_T^A con el solvente sería coherente con un mecanismo concertado de carácter sincrónico donde los órdenes de enlace carbono-oxígeno en el exciplexo serían equivalentes (Figura 6-1).

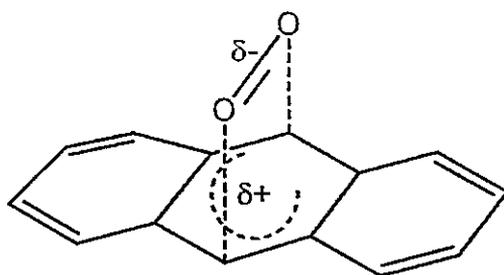


Figura 6-1. Mecanismo propuesto para la cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno

El tratamiento LSER muestra que los valores de k_T^{FA} , k_T^{MA} y k_T^{MXA} se incrementan en solventes puros con alta capacidad de estabilizar cargas o dipolos y alta densidad de energía cohesiva; así como los valores de $k_T^{\bar{MA}}$ y k_T^{MXA} disminuyen en solventes ácidos. Además, el tratamiento TLSER muestra que los valores de k_T^{FA} , k_T^{MA} y k_T^{MXA} se incrementan en solventes básicos mediante una interacción de tipo electrostática; así como los valores de $k_T^{\bar{MA}}$ y k_T^{MXA} disminuyen en solventes ácidos mediante una interacción de tipo covalente. Aunque el tratamiento LSER para A y FA indica probablemente la formación de dos excíplejos con características similares, el tratamiento TLSER muestra diferencias significativas en este sentido. Así, la dependencia positiva de los valores de k_T^Q con el parámetro q se relaciona con un excíplejo que se estabilizaría mejor en solventes básicos que tienen una mayor capacidad de establecer una interacción de tipo electrostática con la carga parcial positiva deslocalizada sobre el sistema aromático. Puesto que la contribución covalente a la acidez de Lewis, ϵ_A , está definida como la diferencia entre el E_{HOMO} del agua y el E_{LUMO} del solvente, la dependencia positiva de los valores de k_T^Q con el parámetro ϵ_A indicaría que la velocidad de la reacción se favorece en solventes ácidos que tienen una menor capacidad de establecer con el excíplejo una interacción por puente de hidrógeno con la carga parcial negativa localizada sobre el oxígeno libre. En igual sentido, dado que el parámetro empírico α muestra una buena correlación con los parámetros teóricos ϵ_A y q ($\alpha=0,738-5,230\epsilon_A+4,780q_+$; $R=0,971$; $F=125,261$), la dependencia negativa de los valores de k_T^Q con el parámetro q_+ indicaría que solventes ácidos que tienen una mayor carga parcial positiva sobre el hidrógeno, tendrán una mayor capacidad de establecer una interacción por puente de hidrógeno con la carga parcial negativa localizada sobre el oxígeno libre y una mayor capacidad de inhibir la velocidad de la reacción.

Los resultados para FA, MA y MXA son consistentes con la participación de un exciplexo compacto con transferencia parcial de carga; el cual se formaría a través de un mecanismo de adición parcialmente concertada del $O_2(^1\Delta_g)$ al centro sustituido de estas moléculas, ubicado en el anillo central del sistema aromático. El carácter electrodonor de los sustituyentes induce un incremento de la densidad de carga sobre el centro sustituido, convirtiéndolo en el sitio más reactivo de la molécula. Los coeficientes de los parámetros π^* y ρ_H son compatibles con la formación de exciplexos similares para MA y MXA, con mayores separaciones de carga y más abiertos que el exciplexo para FA; resultado que es coherente con el mayor carácter electrodonor de los grupos metilo y metoxi.⁸⁶ Sin embargo, la menor reactividad obtenida para la molécula de MXA podría entenderse en términos de una inhibición del solvente sobre las características electrodonoras del grupo metoxi. En consecuencia, la interacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con el centro sustituido generará un exciplexo con una carga parcial positiva deslocalizada sobre el sistema aromático; mientras que el bloqueo estérico de solventes ácidos de la carga parcial negativa localizada sobre el oxígeno libre impedirá la formación del endoperóxido (Figura 6-2).

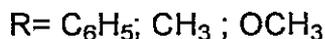
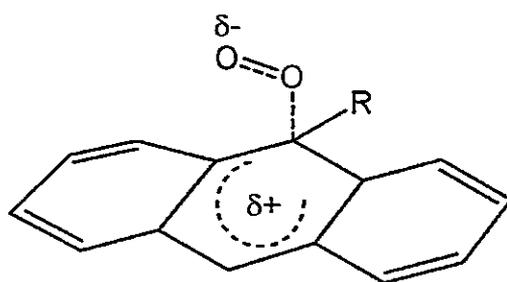


Figura 6-2. Mecanismo propuesto para la cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos monosustituídos

De la misma manera, las ecuaciones de correlación LSER y TLSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituídos en solventes puros fueron las siguientes:

9,10-Difenilantraceno

$$\log k_T^{DFA} = 5,406 + 0,834\pi^* - 0,191\delta + 0,004\rho_H^2$$

$$\log k_T^{DFA} = 4,350 + 0,568q_- + 5,345\varepsilon_A - 1,171q_+ + 0,010\rho_H^2$$

9,10-Dimetilantraceno

$$\log k_T^{DMA} = 6,683 + 0,728\pi^* - 0,362\alpha + 0,004\rho_H^2$$

$$\log k_T^{DMA} = 4,596 + 5,595\pi_1 + 0,512q_- + 9,639\varepsilon_A - 2,229q_+ + 0,007\rho_H^2$$

9,10-Dimetoxiantraceno

$$\log k_T^{DMXA} = 6,580 + 0,695\pi^* - 0,416\alpha + 0,003\rho_H^2$$

$$\log k_T^{DMXA} = 4,803 + 15,494\pi_1 + 0,807q_- - 3,160q_+ + 0,007\rho_H^2$$

El tratamiento LSER muestra que los valores de k_T^{DFA} , k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} se incrementan en solventes puros con alta capacidad de estabilizar cargas o dipolos y alta densidad de energía cohesiva; así como los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} disminuyen en solventes ácidos. Además, el tratamiento TLSER muestra que los valores de k_T^{DFA} y k_T^{DMA} se incrementan en solventes básicos mediante una interacción de tipo electrostática y disminuyen en solventes ácidos mediante una interacción de tipo covalente; así como el valor de k_T^{DMXA} disminuye en solventes ácidos mediante una interacción de tipo electrostática. La sensibilidad de los valores de k_T^{MXA} y k_T^{DMXA} con el parámetro π_1 indicaría que la presencia de dos grupos metoxi induce una mayor polarización del sistema aromático, favoreciendo las interacciones de tipo electrostáticas con el solvente.

Los coeficientes de los parámetros q y ϵ_A estaría relacionado con un exciplexo con una menor separación de carga, producto de un segundo sustituyente que estaría estabilizando la carga parcial positiva deslocalizada sobre el sistema aromático. Esta situación facilitaría la interacción con la carga parcial negativa localizada sobre el oxígeno libre y un incremento de la velocidad de la reacción para estos antracenos.

Los resultados para DFA, DMA y DMXA son consistentes con la participación de un exciplexo compacto con transferencia parcial de carga; el cual se formaría a través de un mecanismo de adición concertada del $O_2(^1\Delta_g)$ a los centros sustituidos de estas moléculas, ubicados en el anillo central del sistema aromático. La mayor dependencia de los valores de k_T^{DFA} , k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} con el solvente sería coherente con un mecanismo concertado de carácter asincrónico donde los órdenes de enlace carbono-oxígeno en el exciplexo no serían equivalentes. Dado que inicialmente el $O_2(^1\Delta_g)$ estaría interaccionando más fuertemente con uno de los centros sustituidos, el bloqueo estérico de solventes ácidos se incrementará en aquellos antracenos, como DMA y DMXA, que tienen una mayor densidad de carga sobre el oxígeno libre (Figura 6-3).

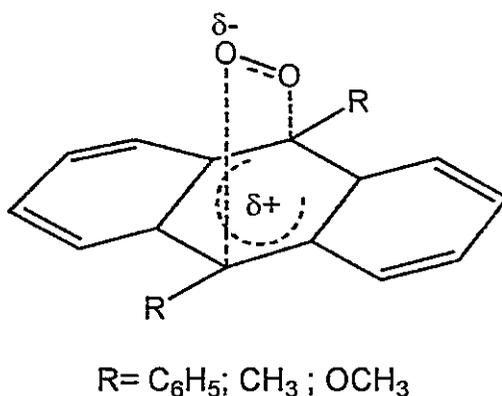


Figura 6-3. Mecanismo propuesto para la cicloadición [2+4] del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos

Análogamente, el estudio del efecto del solvente sobre la reacción química del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos se realizó a través del análisis de la dependencia de la constante de velocidad con los parámetros microscópicos empíricos del solvente mediante el uso de ecuaciones de correlación LSER. Estas ecuaciones permiten dar cuenta de las interacciones específicas entre el solvente y el excíplejo que conducirá a endoperóxidos. Las ecuaciones de correlación LSER muestran que los valores de k_r^Q y k_r^Q para un mismo antraceno dependen de los mismos parámetros microscópicos del solvente; resultado que sería consistente con la participación de un excíplejo común tanto para la reactividad química como para la desactivación física del $O_2(^1\Delta_g)$.

Sin embargo, las principales diferencias se encuentran en la dependencia de los valores de k_r^Q con el parámetro π^* . El considerable incremento de los valores de k_r^A y k_r^{DFA} con el parámetro π^* estaría relacionado con un excíplejo que aumenta su estabilidad en solventes más polares, dominando la reacción química por sobre la desactivación física; mientras que en solventes más apolares estaría dominando la desactivación física por sobre la reacción química. En cambio, la dependencia similar de los valores de k_r^{FA} , k_r^{MA} , k_r^{MXA} , k_r^{DMA} y k_r^{DMXA} con el parámetro π^* estaría de acuerdo con antracenos más reactivos y a un excíplejo menos sensible a los cambios de polaridad del solvente, dominando exclusivamente la reacción química por sobre la desactivación física. No obstante, el considerable incremento de los valores de k_r^{MA} , k_r^{MXA} , k_r^{DMA} y k_r^{DMXA} con el parámetro α estaría relacionado con un excíplejo con cargas más localizadas, donde la inhibición de la velocidad de la reacción por parte de solventes ácidos aumenta considerablemente a lo largo de la coordenada de la reacción.

6.2 Efecto del sustituyente en la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos

Las reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos mostraron que tanto el mecanismo como la reactividad están definidos por las características electrónicas de los sustituyentes. Para racionalizar como el sustituyente afecta el mecanismo de la reacción se realizaron correlaciones lineales entre el carácter π^* de los exciplexos $O_2(^1\Delta_g)$ -antraceno (ecuaciones de correlación LSER; Tablas 5-3 y 5-4) y las constantes del sustituyente de Hammett, σ_p , para los grupos fenilo, metilo y metoxi (Figura 6-4).

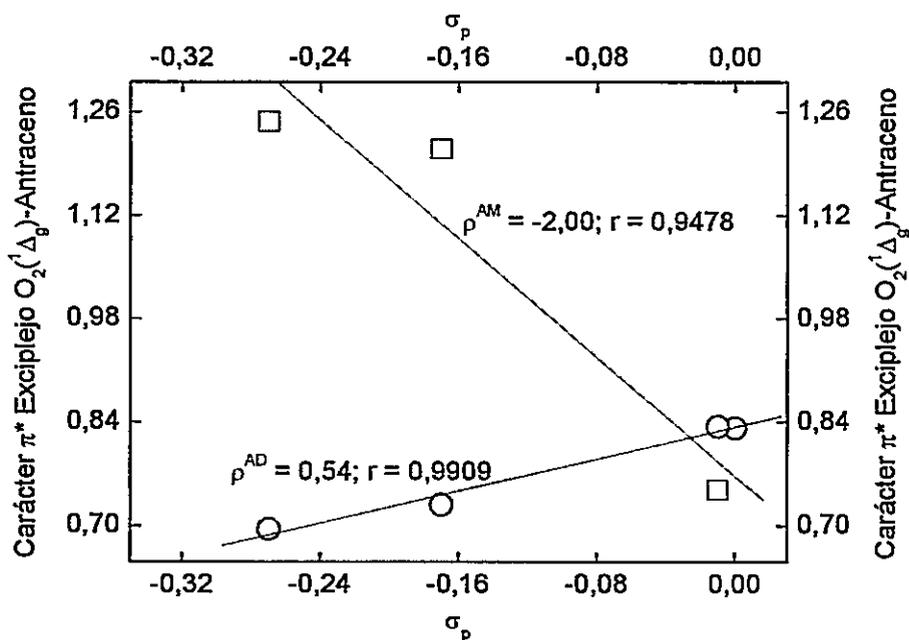


Figura 6-4. Dependencia del carácter π^* de los exciplexos $O_2(^1\Delta_g)$ -antraceno con la constante del sustituyente de Hammett, σ_p , para antracenos monosustituidos (AM; □) y disustituidos (AD; ○)

Los resultados reflejan la distinta sensibilidad del $O_2(^1\Delta_g)$ hacia los efectos electrónicos del sustituyente, tanto para antracenos monosustituídos ($\rho^{AM}=-2,00$; $r=-0,9478$) como para antracenos disustituídos ($\rho^{AD}=0,54$; $r=0,9909$). Esta información puede interpretarse como la respuesta del $O_2(^1\Delta_g)$ hacia las distintas densidades electrónicas existentes sobre el sistema aromático para antracenos asimétrica y simétricamente sustituidos.

Para antracenos monosustituídos, la adición parcialmente concertada del $O_2(^1\Delta_g)$ induce la formación de un exciplexo donde la demanda electrónica del $O_2(^1\Delta_g)$ es cubierta solamente por un sustituyente, observándose una fuerte dependencia del parámetro π^* con σ_p . En cambio, para antracenos disustituídos, la adición concertada del $O_2(^1\Delta_g)$ induce la formación de un exciplexo donde la demanda electrónica del $O_2(^1\Delta_g)$ es cubierta por ambos sustituyentes, observándose una menor dependencia del parámetro π^* con σ_p . Como en el exciplexo formado con antracenos disustituídos, el $O_2(^1\Delta_g)$ establece una interacción más fuerte con uno de los centros sustituidos, la función del otro sustituyente sería neutralizar la carga positiva deslocalizada sobre el sistema aromático, no afectando mayormente la naturaleza del exciplexo; sino mas bien estaría determinando el grado de reactividad intrínseca de cada molécula.

La función del sustituyente sería por lo tanto la estabilización del exciplexo, condición que se cumple satisfactoriamente para antracenos disustituídos; sin embargo, para antracenos monosustituídos, cuando la estabilización del exciplexo por el sustituyente no es completamente satisfactoria, se requiere una estabilización adicional por parte del solvente; observándose una importante dependencia de la velocidad de la reacción con el solvente.

6.3 Efecto del agua en la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos

La Figura 6-5 muestra la dependencia del $\log [k_T^O(\text{mezcla acuosa})/k_T^O(\text{solvente puro})]$ con la fracción molar de agua, $X(H_2O)$, para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en mezclas dioxano-agua y etanol-agua.

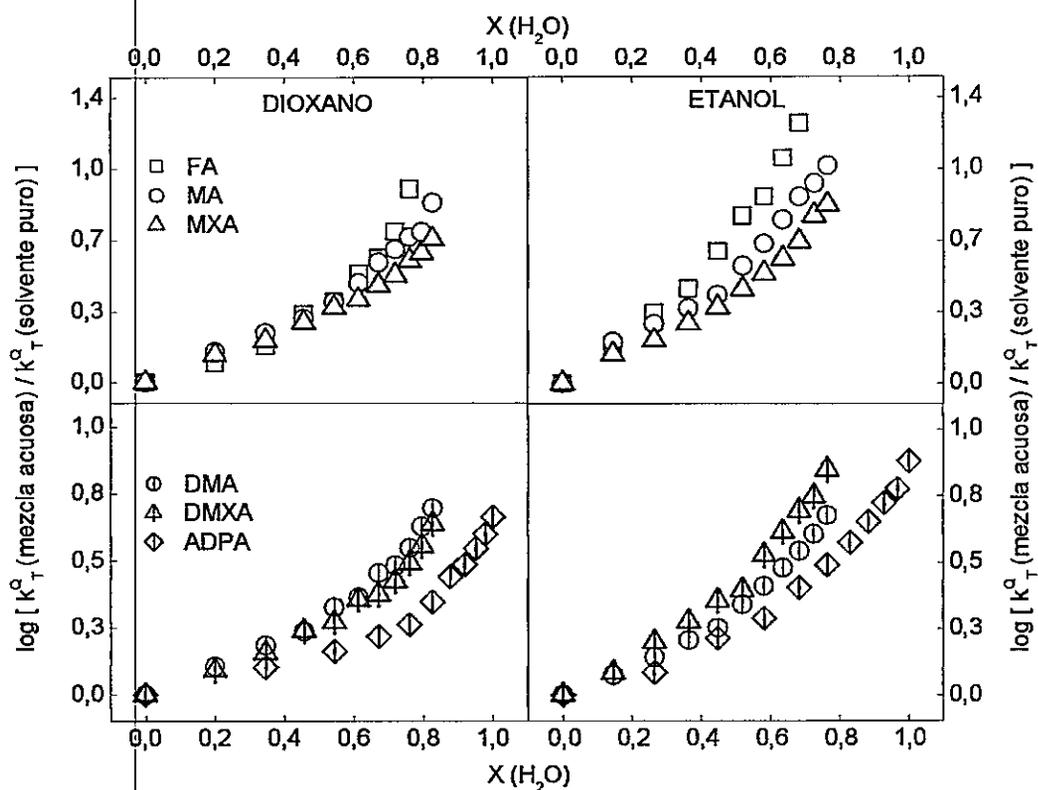


Figura 6-5. Dependencia de $\log [k_T^O(\text{mezcla acuosa})/k_T^O(\text{solvente puro})]$ con la fracción molar de agua, $X(H_2O)$, para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en mezclas dioxano-agua y etanol-agua

El efecto del agua en el incremento de los valores de k_T^{FA} , k_T^{MA} y k_T^{MXA} en mezclas dioxano-agua no muestra diferencias significativas en la región rica en dioxano ($X(H_2O) < 0,60$); región que coincide con el valor máximo para el parámetro de solvatación preferencial, $\delta_w(\text{máx})$, en $X(H_2O) \sim 0,40$.¹¹⁶ Como resultado, los exciplejos estarían solvatados preferentemente por dioxano, donde el efecto del agua sería de largo alcance y bastante similar sobre cada uno de ellos. Sin embargo, en la región rica en agua ($X(H_2O) > 0,60$) comienza a observarse diferencias significativas en el incremento de los valores de k_T^{FA} , k_T^{MA} y k_T^{MXA} frente a $X(H_2O)$; resultado que es consistente con una estabilización diferencial por parte del agua de los distintos exciplejos. En cambio, el efecto del agua en el incremento de los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} no muestra diferencias significativas en su dependencia con $X(H_2O)$.

Por otra parte, el efecto del agua en el incremento de los valores de k_T^Q en mezclas etanol-agua si muestra diferencias significativas en su dependencia con $X(H_2O)$. Dado que el etanol y el agua son estructuralmente similares, y que el valor de $\delta_w(\text{máx})$ se alcanza en $X(H_2O) \sim 0,80$,¹¹⁶ el efecto del agua sobre los exciplejos sería de corto alcance, es decir, llegaría a ser más significativo a menores valores de $X(H_2O)$. Sin embargo, si se compara con el incremento de los valores de k_T^{ADPA} frente a $X(H_2O)$, este incremento llega a ser menos significativo debido a un efecto homogéneo que tendría la mezcla etanol-agua sobre el exciplejo. De acuerdo a esto, el comportamiento diferencial que se observa para la molécula de ADPA, comparado con el resto de los antracenos estudiados, estaría relacionado con su solubilidad en agua.

Las ecuaciones de correlación LSER para la reacción total del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos en mezclas dioxano-agua (DX-H₂O) y etanol-agua (ETOH-H₂O) fueron las siguientes:

9-Fenilantraceno

$$\begin{aligned} \text{DX-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{FA}} &= 5,265 + 0,007\rho_H^2 \\ \text{ETOH-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{FA}} &= 4,726 + 0,010\rho_H^2 \end{aligned}$$

9-Metilantraceno

$$\begin{aligned} \text{DX-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{MA}} &= 5,914 + 1,326\pi^* + 0,002\rho_H^2 \\ \text{ETOH-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{MA}} &= 5,365 + 1,998\pi^* \end{aligned}$$

9-Metoxiantraceno

$$\begin{aligned} \text{DX-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{MXA}} &= 5,907 + 1,337\pi^* + 0,001\rho_H^2 \\ \text{ETOH-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{MXA}} &= 5,416 + 1,629\pi^* \end{aligned}$$

9,10-Dimetilantraceno

$$\begin{aligned} \text{DX-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{DMA}} &= 7,029 + 0,859\pi^* + 0,002\rho_H^2 \\ \text{ETOH-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{DMA}} &= 6,782 + 0,004\rho_H^2 \end{aligned}$$

9,10-Dimetoxiantraceno

$$\begin{aligned} \text{DX-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{DMXA}} &= 6,821 + 0,784\pi^* + 0,002\rho_H^2 \\ \text{ETOH-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{DMXA}} &= 6,298 + 0,005\rho_H^2 \end{aligned}$$

Ácido 9,10-Antracenodipropiónico

$$\begin{aligned} \text{DX-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{ADPA}} &= 6,892 + 0,490\pi^* + 0,001\rho_H^2 \\ \text{ETOH-H}_2\text{O: } \log k_T^{\text{ADPA}} &= 6,533 + 0,466\pi^* + 0,001\rho_H^2 \end{aligned}$$

El tratamiento LSER muestra que los valores de k_T^{FA} se incrementan en mezclas acuosas con alta densidad de energía cohesiva; mientras que los valores de k_T^{MA} y k_T^{MXA} se incrementan en mezclas dioxano-agua con alta capacidad de estabilizar cargas o dipolos y alta densidad de energía cohesiva; así como los valores de k_T^{MA} y k_T^{MXA} se incrementan en mezclas etanol-agua con alta capacidad de estabilizar cargas o dipolos.

En mezclas etanol-agua, la dependencia de los valores de k_T^{FA} con el parámetro ρ_H sería consistente con la participación de un exciplojo muy compacto, donde el incremento de los valores de k_T^{FA} sería consecuencia de un exciplojo influenciado principalmente por la alta densidad de energía cohesiva del agua, producto del efecto de corto alcance que tendría el agua en esta mezcla. Contrariamente, el efecto del agua en mezclas dioxano-agua sería de largo alcance y, dado el coeficiente del parámetro ρ_H , el exciplojo sería menos compacto y más expuesto a la solvatación por dioxano y a la influencia de su densidad de energía cohesiva, obteniéndose menores valores de k_T^{FA} para una misma fracción molar de agua. En mezclas dioxano-agua, la dependencia de los valores de k_T^{MA} y k_T^{MXA} con los parámetros π^* y ρ_H sería consistente con la participación de un exciplojo compacto con transferencia parcial de carga, donde el incremento de los valores de k_T^{MA} y k_T^{MXA} sería consecuencia de la capacidad del solvente de estabilizar un exciplojo de estas características. Por otro lado, la independencia de los valores de k_T^{MA} y k_T^{MXA} con el parámetro ρ_H en mezclas etanol-agua sería producto de la existencia de un exciplojo muy abierto, donde el incremento de los valores de k_T^{MA} y k_T^{MXA} sería consecuencia de la capacidad del solvente de estabilizar un exciplojo con una considerable separación de carga.

El tratamiento LSER muestra que los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} se incrementan en mezclas dioxano-agua con alta capacidad de estabilizar cargas o dipolos y alta densidad de energía cohesiva; mientras que los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} se incrementan en mezclas etanol-agua con alta densidad de energía cohesiva; así como los valores de k_T^{ADPA} se incrementan en mezclas acuosas con alta capacidad de estabilizar cargas o dipolos y alta densidad de energía cohesiva.

En mezclas dioxano-agua, la dependencia de los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} con los parámetros π^* y ρ_H sería consistente con la participación de un exciplexo compacto con transferencia parcial de carga, donde el incremento de los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} sería consecuencia de la capacidad del solvente de estabilizar un exciplexo de estas características. En mezclas etanol-agua, la dependencia de los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} con el parámetro ρ_H sería consistente con la participación de un exciplexo más compacto y, dado la independencia de los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} con el parámetro π^* , menos expuesto a la polarizabilidad-dipolaridad del solvente. Luego, el incremento de los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} en mezclas etanol-agua sería consecuencia de un exciplexo influenciado principalmente por la alta densidad de energía cohesiva del agua. En cambio, para mezclas acuosas, la dependencia del valor de k_T^{ADPA} con los parámetros π^* y ρ_H sería consistente con la participación de un exciplexo compacto con transferencia parcial de carga, donde el incremento del valor de k_T^{ADPA} sería consecuencia de la capacidad del solvente de estabilizar un exciplexo de estas características.

Aunque experimentalmente los valores de k_T^Q en mezclas acuosas muestran una dependencia positiva con el parámetro α , estadísticamente los valores de k_T^Q no muestran la misma dependencia; resultado que se interpreta sobre la base de una coplanaridad entre los parámetros α y β , tanto en mezclas dioxano-agua ($\alpha=3,092-4,035\beta$; $R=0,938$; $VIF=8,40$; $F=95,800$) como en mezclas etanol-agua ($\alpha=1,564-0,926\beta$; $R=0,982$; $VIF=27,77$; $F=378,257$). La relación cruzada entre ambos parámetros empíricos es inevitable, dada las características simultáneas de acidez y basicidad que presenta el agua que hacen inviable obtener resultados estadísticamente confiables.

Algunos estudios han planteado la existencia de una relación entre la densidad de la energía cohesiva del agua con la hidrofobicidad de compuestos no polares.¹³¹⁻¹³³ En este contexto, la dependencia de los valores de k_T^{FA} con el parámetro ρ_H en mezclas acuosas y la dependencia de los valores de k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} con el parámetro ρ_H en mezclas etanol-agua sería consecuencia del carácter más hidrofóbico que muestran experimentalmente las moléculas de FA, DMA y DMXA (afirmación basada en la baja solubilidad que presentan estas moléculas en mezclas acuosas más polares); condición que generará un exciploje compacto y menos expuesto a la influencia del agua. Por otro lado, la menor dependencia de los valores de k_T^{MA} , k_T^{MXA} , k_T^{DMA} y k_T^{DMXA} con el parámetro ρ_H en mezclas dioxano-agua sería producto de un exciploje menos compacto y más expuesto a la influencia del dioxano. La independencia de los valores de k_T^{MA} y k_T^{MXA} con el parámetro ρ_H en mezclas etanol-agua sería consecuencia del carácter menos hidrofóbico que muestran experimentalmente las moléculas de MA y MXA (afirmación basada en la alta solubilidad que presentan estas moléculas en mezclas acuosas más polares); condición que generará un exciploje abierto y más expuesto a la influencia del agua.

CONCLUSION

- Los resultados cinéticos indican que los antracenos son eficientes desactivantes del $O_2(^1\Delta_g)$, con constantes de velocidad de desactivación total, k_T^Q , en solventes puros que se incrementan con la polaridad del solvente y el carácter electrodonor del sustituyente. Los valores de k_T^Q son del orden de $10^5 M^{-1}s^{-1}$ para antraceno; de $10^5-10^6 M^{-1}s^{-1}$ para antracenos monosustituídos y de $10^6-10^7 M^{-1}s^{-1}$ para antracenos disustituídos.
- Las ecuaciones de correlación LSER en solventes puros muestran que la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos depende esencialmente de los parámetros empíricos π^* y ρ_H ; resultado consistente con la participación de un exciplexo con transferencia parcial de carga y más compacto que los reactantes por separado. Se propone un mecanismo de cicloadición [2+4] concertado del $O_2(^1\Delta_g)$ de carácter sincrónico para antraceno y de carácter asincrónico para antracenos disustituídos; mientras que se propone un mecanismo de cicloadición [2+4] parcialmente concertado del $O_2(^1\Delta_g)$ para antracenos monosustituídos.
- Los resultados cinéticos indican que las constantes de reacción química, k_r^Q , en solventes puros también se incrementan con la polaridad del solvente y el carácter electrodonor del sustituyente. Para la mayoría de los antracenos, los valores de k_r^Q representan más del 80% del valor de k_T^Q ; resultado compatible con un proceso esencialmente químico para la desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$.

- La reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos monosustituidos induce la formación de un exciplexo asimétrico, con una demanda electrónica del $O_2(^1\Delta_g)$ cubierta solamente por un sustituyente; mientras que la reacción con antracenos disustituidos induce la formación de un exciplexo simétrico, con una demanda electrónica del $O_2(^1\Delta_g)$ cubierta por ambos sustituyentes. Luego, la función del sustituyente sería la estabilización del exciplexo, como sucede eficientemente con antracenos disustituidos; en cambio, cuando la estabilización del exciplexo es ineficiente, como sucede con antracenos monosustituidos, se requiere una estabilización adicional por parte del solvente.

- Las ecuaciones de correlación LSER en mezclas dioxano-agua muestran que el incremento en la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ se reduce a la alta capacidad de la mezcla de estabilizar un exciplexo polar y más compacto que los reactantes por separado. En cambio, las ecuaciones de correlación LSER en mezclas etanol-agua muestran que el incremento en la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ se entiende en términos del carácter hidrofóbico que tendría la molécula de antraceno. Por esta razón, para antracenos menos hidrofóbicos, como ocurre con 9-metilantraceno y 9-metoxiantraceno, la velocidad de la reacción depende solamente del parámetro π^* ; mientras que para antracenos más hidrofóbicos, como ocurre con 9-fenilantraceno; 9,10-dimetilantraceno y 9,10-dimetoxiantraceno, la velocidad de la reacción depende solamente del parámetro ρ_H . Además, cuando no existe un límite de solubilidad para el antraceno en la mezcla acuosa, como ocurre con el ácido 9,10-antracenedipropiónico, la velocidad de la reacción depende de los parámetros π^* y ρ_H ; resultado semejante para antracenos disustituidos en solventes puros.

- Las ecuaciones de correlación LSER en mezclas acuosas indican que el efecto del agua en el incremento de la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos no sería consecuencia de un cambio en el mecanismo de la reacción; sino estaría vinculado con una modulación de las propiedades únicas que tiene el agua como solvente: su alta capacidad de estabilizar cargas o dipolos (carácter π^*) y su alta densidad de energía cohesiva (carácter ρ_H). La influencia de cada una de estas (o ambas) propiedades del agua dependerá del microambiente, es decir, de las interacciones solvente-solvente y solvente-antraceno; así como de la naturaleza hidrofóbica de la molécula de antraceno.
- En consecuencia, las ecuaciones de correlación LSER en mezclas acuosas mostraron ser una buena herramienta para interpretar el efecto del agua sobre el incremento de la reactividad del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos. En principio, el modelo permitiría entender detalladamente el rol del oxígeno excitado en sistemas biológicos, esencialmente microheterogéneos, que se encuentran expuestos a condiciones de estrés oxidativo.

BIBLIOGRAFIA

1. P. R. Ogilby. 2006. *Photochem. Photobiol.* 82: 1133-1135.
2. N.J. Turro. 1991. "Modern Molecular Photochemistry". pp 583-593. University Science Books.
3. M. Bodesheim, R. Schmidt. 1997. *J. Phys. Chem. A.* 101: 5672-5677.
4. D. R. Kearns. 1971. *Chem. Rev.* 71: 395-427.
5. F. Wilkinson, D. J. McGarvey, A. F. Olea. 1993. *J. Am. Chem. Soc.* 115: 12144-12151.
6. A. A. Abdel-Shafi, D. R. Worrall, F. Wilkinson. 2001. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 142: 133-143.
7. A. Abdel-Shafi, F. Wilkinson. 2000. *J. Phys. Chem. A.* 104: 5747-5757.
8. R. Schmidt, F. Shafii. 2001. *J. Phys. Chem. A.* 105: 8871-8877.
9. R. Schmidt, F. Shafii, C. Schweitzer, A. A. Abdel-Shafi, F. Wilkinson. 2001. *J. Phys. Chem. A.* 105: 1811-1817.
10. A. A. Abdel-Shafi, F. Wilkinson. 2002. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4: 248-254.
11. Z. Mehrdad, A. Noll, E.-W. Grabner, R. Schmidt. 2002. *Photochem. Photobiol. Sci.* 1: 263-269.
12. C. Schweitzer, Z. Mehrdad, A. Noll, E.-W. Grabner, R. Schmidt. 2003. *J. Phys. Chem. A.* 107: 2192-2198.
13. R. Schmidt. 2006. *J. Phys. Chem. A.* 110: 5990-5997.
14. C. Schweitzer, R. Schmidt. 2003. *Chem. Rev.* 103: 1685-1757.
15. R. Schmidt. 2006. *Photochem. Photobiol.* 82: 1161-1177.
16. M. C. DeRosa, R. J. Crutchley. 2002. *Coord. Chem. Rev.* 233-234: 351-371.
17. F. Wilkinson, P. Helman, A. B. Ross. 1993. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 22: 113-262.

18. R. D. Scurlock, P. R. Ogilby. 1987. *J. Phys. Chem.* 91: 4599-4602.
19. R. Schmidt, K. Seikel, H.-D. Brauer. 1989. *J. Phys. Chem.* 93: 4507-4511.
20. A. A. Gorman, A. A. Krasnovsky, M. A. J. Rodgers. 1991. *J. Phys. Chem.* 95: 598-601.
21. P. Ogilby. 1999. *Acc. Chem. Res.* 32: 512-519.
22. T. Keszthelyi, T. D. Poulsen, P. R. Ogilby, K. V. Mikkelsen. 2000, *J. Phys. Chem. A.* 104: 10550-10555.
23. N. Dam, T. Keszthelyi, L. K. Andersen, K. V. Mikkelsen, P. R. Ogilby. 2002. *J. Phys. Chem. A.* 106: 5263-5270.
24. R. D. Scurlock, S. Nonell, S. E. Braslavsky, P. R. Ogilby. 1995. *J. Phys. Chem.* 99: 3521-3526.
25. J. M. Wessels, M. A. J. Rodgers. 1995. *J. Phys. Chem.* 99: 17586-17592.
26. M. Hild, R. Schmidt. 1999. *J. Phys. Chem. A.* 103: 6091-6096.
27. L. Klembt Andersen, P. R. Ogilby. 2002. *J. Phys. Chem. A.* 106: 11064-11069.
28. A. P. Darmanyany. 1998. *J. Phys. Chem. A.* 102: 9833-9837.
29. T. D. Poulsen, P. R. Ogilby, K. V. Mikkelsen. 1998. *J. Phys. Chem. A* 102: 9829-9832.
30. F. Wilkinson, P. Helman, A. B. Ross. 1995. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 24: 663-1021.
31. R. H. Young, D. Brewer, R. A. Keller. 1973. *J. Am. Chem. Soc.* 95: 375-379.
32. P. B. Merkel, D. R. Kearns. 1972. *J. Am. Chem. Soc.* 94: 7244-7253.
33. J. R. Hurst, G. B. Schuster. 1983. *J. Am. Chem. Soc.* 105: 5756-5760.
34. M. A. J. Rodgers. 1983. *J. Am. Chem. Soc.* 105: 6201-6205.
35. P. R. Ogilby, C. S. Foote. 1983. *J. Am. Chem. Soc.* 105: 3423-3430.
36. R. Schmidt, H.-D. Brauer. 1987. *J. Am. Chem. Soc.* 109: 6976-6981.
37. R. Schmidt. 1989. *J. Am. Chem. Soc.* 111: 6983-6987.

38. E. A. Lissi, M. V. Encinas, E. Lemp, M. A. Rubio. 1993. *Chem. Rev.* 93: 619-723.
39. A. A. Gorman, I. R. Gould, I. Hamblett. 1982. *J. Am. Chem. Soc.* 104: 7098-7104.
40. A. A. Goman, I. R. Gould, I. Hamblett, M. C. Standen. 1984. *J. Am. Chem. Soc.* 106: 6956-6959.
41. A. A. Gorman, I. Hamblett, C. Lambert, B. Spencer, M. C. Standen. 1988. *J. Am. Chem. Soc.* 110: 8053-8059.
42. N. H. Martin, N. W. Allen III, C. A. Cottle, C. K. Marschke Jr. 1997. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 103: 33-38.
43. A. P. Darmanyan, W. S. Jenks, P. Jardon. 1998. *J. Phys. Chem. A.* 102: 7420-7426.
44. E. Baciocchi, T. Del Giacco, A. Lapi. 2004. *Org. Lett. Vol. 6. N° 25:* 4791-4794.
45. E. Baciocchi, T. Del Giacco, A. Lapi. 2006. *Helv. Chim. Acta. Vol. 89:* 2273-2280.
46. D. O. Mártire, M. C. Gonzalez. 2000. *J. Phys. Org. Chem.* 13: 208-212.
47. F. Jensen, A. Greer, E. L. Clennan. 1998. *J. Am. Chem. Soc.* 120: 4439-4449.
48. S. M. Bonesi, M. Fagnoni, S. Monti, A. Albini. 2006. *Tetrahedron.* 62: 10716-10723.
49. R. Schmidt. 2004. *J. Phys. Chem. A.* 108: 5509-5513.
50. M. Garavelli, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb. 1998. *J. Am. Chem. Soc.* 120: 10210-10222.
51. S. Beutner, B. Bloedorn, T. Hoffmann, H. Dieter. 2000. *Methods Enzymol.* 319: 226-241.
52. P. A. Firey, W. E. Ford, J. R. Sounik, M. E. Kenny, M. A. J. Rodgers. 1988. *J. Am. Chem. Soc.* 110: 7626-76.30.

53. W. E. Ford, B. D. Rihter, M. A. J. Rodgers. 1989. *J. Am. Chem. Soc.* 111: 2362-2363.
54. E. L. Clennan. 1991. *Tetrahedron.* 47: 1343-1382.
55. W. Adam, S. Bosio, A. Bartoschek, A. Griesbeck. 2004. *Handbook Of Organic Photochemistry And Photobiology.* Chap. 25. pp 1-19. CRC Press, Inc.
56. L. E. Manring, R. C. Kanner, C. S. Foote. 1983. *J. Am. Chem. Soc.* 105: 4701-4710.
57. L. E. Manring, C. S. Foote. 1983. *J. Am. Chem. Soc.* 105: 4710-4717.
58. K. Gollnick, A. Griesbeck. 1984. *Tetrahedron.* 40: 3235-3250.
59. R. Matusch, G. Schmidt. 1988. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27: 717-718.
60. K. E. O'Shea, C. S. Foote. 1988. *J. Am. Chem. Soc.* 110: 7167-7170.
61. A. G. Griesbeck, M. Fiege, M. S. Gudipati, R. Wagner. 1998. *Eur. J. Org. Chem.* 2833-2838.
62. E. L. Clennan. 2000. *Tetrahedron.* 56: 9151-9179.
63. J. R. Hurst, G. B. Schuster. 1982. *J. Am. Chem. Soc.* 104: 6854-6856.
64. K. N. Houk, J. Gonzalez, Y. Li. 1995. *Acc. Chem. Res.* 28: 81-90.
65. M. Stratakis, M. Orfanopoulos. 1995. *Tetrahedron Lett.* 36: 4291-4294.
66. M. Stratakis, M. Orfanopoulos, C. S. Foote. 1996 *Tetrahedron Lett.* 37: 7159-7162.
67. M. Stratakis, M. Orfanopoulos. 2000. *Tetrahedron.* 56: 1595-1615.
68. M. Alberti, M. Orfanopoulos. 2006. *Tetrahedron.* 62: 10660-10675.
69. M. Stratakis, M. Orfanopoulos, J. S. Chen, C. S. Foote. 1996. *Tetrahedron Lett.* 37: 4105-4108.
70. D. A. Singleton, C. Hang, M. J. Szymanski, M. P. Meyer, A. G. Leach, K. T. Kuwata, J. S. Chen, A. Greer, C. S. Foote, K. N. Houk. 2003. *J. Am. Chem. Soc.* 125: 1319-1328.
71. E. L. Clennan, K. Nagraba. 1988. *J. Am. Chem. Soc.* 110: 4212-4318.

72. E. L. Clennan, R. P. L'Esperance. 1985. *J. Org. Chem.* 50:5424-5426.
73. A. Maranzana, G. Ghigo, G. Tonachini. 2000. *J. Am. Chem. Soc.* 122: 1414-1423.
74. Y. Yoshioka, T. Tsunesada, K. Yamaguchi, I. Saito. 1997. *Int. J. Quant. Chem.* 65: 787-801.
75. M. R. Iesce, F. Cermola, F. Temussi. 2005. *Curr. Org. Chem.* 9: 109-139.
76. W. Adam, M. Prein. 1996. *Acc. Chem. Res.* 29: 275-283.
77. J. C. C. Atherton, S. Jones. 2003. *Tetrahedron.* 59: 9039-9057.
78. M. Bobrowski, A. Liwo, S. Ołdziej, D. Jeziorek, T. Ossowski. 2000. *J. Am. Chem. Soc.* 122: 8112-8119.
79. A. G. Leach, K. N. Houk. 2002. *Chem. Commun.* 1243-1255.
80. F. Sevin, M. L. McKee. 2001. *J. Am. Chem. Soc.* 123: 4591-4600.
81. S.-H. Chien, M.-F. Cheng, K.-C. Lau, W.-K. Li. 2005. *J. Phys. Chem. A.* 109: 7509-7518.
82. A. R. Reddy, M. Bendikov. 2006. *Chem. Común.* 1179-1181.
83. J.-M. Aubry, C. Pierlot, J. Rigaudy, R. Schmidt. 2003. *Acc. Chem. Res.* 36: 668-675.
84. H. H. Jaffé. 1953. *Chem. Rev.* 53: 191-261.
85. F. A. Carey, R. J. Sundberg. 1990. "Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms". pp 196-209. Plenum Press-New York and London.
86. C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft. 1991. *Chem. Rev.* 97: 165-195.
87. E. L. Clennan, M. É. Mehrsheikh-Mohammadi, 1983. *J. Am. Chem. Soc.* 105: 5932-5933.
88. E. L. Clennan, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi. 1984. *J. Am. Chem. Soc.* 106: 7112-7118.
89. E. L. Clennan, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi. 1984. *J. Org. Chem.* 49: 1321-1322.

90. C. Reichardt. 2007. *Org. Process Res. Dev.* 11: 105-113.
91. C. Reichardt. 2003. "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry". 3th Edition. Wiley-VCH: Weinheim.
92. K. Gollnick, A. Griesbeck. 1984. *Tetrahedron Lett.* 25: 725-728.
93. E. A. Lissi, M. A. Rubio. 1990. *Pure Appl. Chem.* 62: 1503-1510.
94. B. Cazin, J.-M. Aubry, J. Rigaudy. 1986. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 952-953.
95. S. Otto, J. B. F. N. Engberts. 2000. *Pure Appl. Chem.* Vol. 72. N°7: 1365-1372.
96. D. C. Rideout, R. Breslow. 1980. *J. Am. Chem. Soc.* 102: 7816-7817.
97. W. Blokzijl, M. J. Blandamer, J. B. F. N. Engberts. 1991. *J. Am. Chem. Soc.* 113: 4241-4246.
98. S. Otto, W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts. 1994. *J. Org. Chem.* 59: 5372-5376.
99. T. R. Furlani, J. Gao. 1996. *J. Org. Chem.* 61: 5492-5497.
100. A. Meijer, S. Otto, J. B. F. N. Engberts. 1998. *J. Org. Chem.* 63: 8989-8994.
101. S. Kong, J. D. Evanseck. 2000. *J. Am. Chem. Soc.* 122: 10418-10427.
102. J. Chandrasekhar, S. Shariffskul, W. L. Jorgensen. 2003. *J. Phys. Chem. B.* 106: 8078-8085.
103. O. Acevedo, W. L. Jorgensen. 2007. *J. Chem. Theory Comput.* 3: 1412-1419.
104. J.-M. Aubry, B. Mandard-Cazin, M. Rougee, R. V. Bensasson. 1995. *J. Am. Chem. Soc.* 117: 9159-9164.
105. E. Buncl, S. Rajagopa. 1990. *Acc. Chem. Res.* 23: 226-231.
106. J.-L. Abboud, R. Notario. 1999. *Pure Appl. Chem.* 71: 645-718.
107. A. R. Katritzky, D. C. Fara, H. Yang, K. Tamm, T. Tamm, M. Karelson. 2004. *Chem. Rev.* 104: 175-198.

108. M. H. Abraham, M. J. Kamlet, R. W. Taft. 1982. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.* 923-928.
109. M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft. 1983. *J. Org. Chem.* 48: 2877-2887.
110. Y. Marcus. 1993. *Chem. Soc. Rev.* 22: 409-416.
111. Y. Marcus. 1994. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.* 1015-1021.
112. W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts. 1993. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32: 1545-1579.
113. O. A El Seoud. 2007. *Pure Appl. Chem.* 79: 1135-1151.
114. E. Casassas, N. Domínguez, G. Fonrodona, A. de Juan. 1993. *Anal. Chim. Acta.* 283: 548-558.
115. Y. Marcus. 1994. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.* 1751-1758.
116. S. Schrödle, G. Heffer, R. Buchner. 2007. *J. Phys. Chem. B.* 111: 5946-5955.
117. A. Wakisaka, K. Matsuura. 2006. *J. Mol. Liq.* 129: 25-32.
118. Y. Marcus. 2001. *Monatshefte für Chemie* 132: 1387-1411.
119. D. T. Cronce, G. R. Famini, J. A. De Soto, L. Y. Wilson. 1998. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1293-1301.
120. E. Lemp, A. L. Zanocco, E. A. Lissi. 2003. *Curr. Org. Chem.* 7: 799-819.
121. E. A. Venedictov, E. J. Tulikova. 2003. *Tetrahedron Lett.* 44: 3215-3216.
122. A. L. Zanocco, E. Lemp, N. Pizarro, J. R. de la Fuente, G. Günther. 2001. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 140: 109-115.
123. E. Lemp, N. Pizarro, M. V. Encinas, A. L. Zanocco. 2001. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3: 5222-5225.
124. E. Lemp, A. L. Zanocco, G. Gunther. 2001. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 65: 165-170.
125. G. Günther, E. Lemp, A. L. Zanocco. 2000. *Bol. Soc. Chil. Quim.* 45: 637-644.

126. A. Barton. 1975. Chem. Rev. 75: 731-753.
127. D. T Crouce, G. R. Famini, J. A. De Soto, L. Y. Wilson. <consulta: 18/03/2009> <http://www.rsc.org/suppdata/perkin2/1998/1293>
128. M. A. Peña, A. Reillo, B. Escalera, P. Bustamante. 2006. Int. J. Pharm. 321: 155-161.
129. B. A. Lindig, M. A. J. Rodgers, A. P. Schaap. 1980. J. Am. Chem. Soc. 102: 5590-5593.
130. V. Nardello, J.-M. Aubry. 2000. Methods In Enzymology. 319:50-58.
131. J. H. Hildebrand. 1968. J. Phys. Chem. 72: 1841-1842.
132. T. Lazaridis. 2001. Acc. Chem. Res. 34: 931-937.
133. M. Kodaka. 2004. J. Phys. Chem. B. 108: 1160-1164.