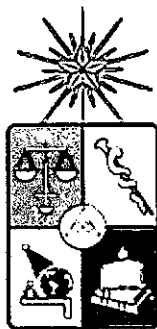


UCH-FC  
Doc-Q  
C355e  
C.1



**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   |
| <br>   |      |
| INTRODUCCION .....   | 1    |
| <br>   |      |
| 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<br>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<br>reacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ ..... | 31   |



|  |        |
|--|--------|
| MATERIALES.....  | 37     |
| 2.1 Antracenos.....  | 37     |
| 2.2 Solventes.....   | 37     |
| 2.3 Actinómetros y Sensibilizadores.....   | 37     |
| <br>INSTRUMENTACIÓN .....  | <br>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     |
| <br>METODOLOGIAS .....   | <br>40 |
| 4.1 Evaluación de las constantes de velocidad de desactivación total<br>del $O_2(^1\Delta_g)$ .....                            | 40     |
| 4.2 Evaluación de las constantes de velocidad de reacción química<br>del $O_2(^1\Delta_g)$ .....                               | 42     |
| 4.3 Tratamiento estadístico de las constantes de velocidad del $O_2(^1\Delta_g)$<br>en solventes puros y mezclas acuosas ..... | 44     |
| <br>RESULTADOS .....   | <br>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 $k_r^o/10^6$ ( $M^{-1}s^{-1}$ ) para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antraceno y antracenos monosustituidos en solventes puros. Entre paréntesis, valores respectivos de $k_T^o$ ..... | 55 |
| Tabla 5-8. Valores de $k_r^o/10^6$ ( $M^{-1}s^{-1}$ ) para la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con antracenos disustituidos en solventes puros. Entre paréntesis, valores respectivos de $k_T^o$ .....               | 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 $k_T^o/10^6$ ( $M^{-1}s^{-1}$ ) 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 $k_T^o/10^6$ ( $M^{-1}s^{-1}$ ) 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 $\pi^*$ de los exciplejos $O_2(^1\Delta_g)$ -antraceno con la constante del sustituyente de Hammett, $\sigma_p$ , para antracenos monosustituidos (AM; $\square$ ) y disustituidos (AD; $\circ$ ).....   | 74 |
| Figura 6-5. Dependencia de $\log [k_T^a(\text{mezcla acuosa})/k_T^p(\text{solvente puro})]$ 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 TLSER de los valores de  $k_T^O$  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 TLSER 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 disustituidos; mientras que se propone un mecanismo de cicloadición [2+4] parcialmente concertada del  $O_2(^1\Delta_g)$  para antracenos monosustituidos.

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 exciplexo 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.



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.<sup>2</sup> 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.<sup>3</sup>

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).

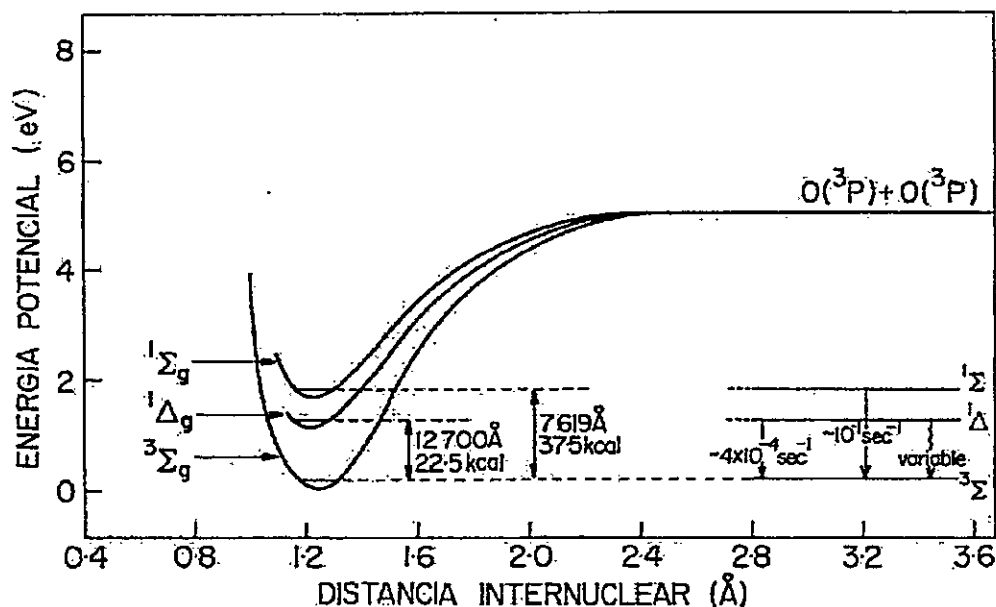


Figura 1-2. Curvas de energía potencial para los tres estados electrónicos de menor energía del oxígeno molecular

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).<sup>4</sup>

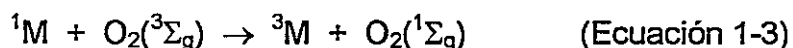
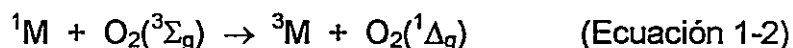
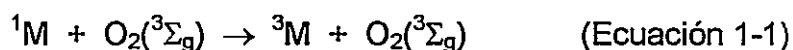
Tabla 1-1. Energías correspondientes a las transiciones electrónicas del oxígeno molecular

| Transiciones Electrónicas                                | Energía                |         |
|--|------------------------|---------|
| $1\Delta_g \leftarrow 3\Sigma_g$                         | 7882 cm <sup>-1</sup>  | 1270 nm |
| $1\Sigma_g \leftarrow 3\Sigma_g$                         | 13120 cm <sup>-1</sup> | 762 nm  |
| $1\Delta_g + 1\Delta_g \leftarrow 3\Sigma_g + 3\Sigma_g$ | 15675 cm <sup>-1</sup> | 634 nm  |
| $1\Sigma_g + 1\Delta_g \leftarrow 3\Sigma_g + 3\Sigma_g$ | 21003 cm <sup>-1</sup> | 476 nm  |
| $1\Sigma_g + 1\Sigma_g \leftarrow 3\Sigma_g + 3\Sigma_g$ | 26242 cm <sup>-1</sup> | 381 nm  |

## 1.2 Generación del $O_2(^1\Delta_g)$

El rendimiento cuántico de generación sensibilizada del  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $\Phi_\Delta$ , 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.<sup>5</sup>

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.<sup>6,7</sup>

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).<sup>5-7</sup>

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

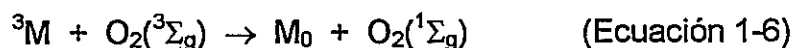
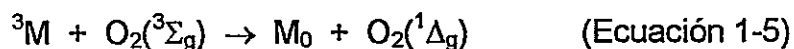
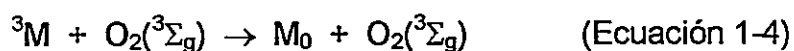
| Compuesto | $E(^1M)$<br>(kJ/mol) | $E(^3M)$<br>(kJ/mol) | $k_{SQ}/10^9$<br>( $M^{-1}s^{-1}$ ) | $k_{TQ}/10^9$<br>( $M^{-1}s^{-1}$ ) | $f_{\Delta}(^1M)$ | $f_{\Delta}(^3M)^a$ | $f_{\Delta}(^3M)^b$ |
|-----------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| 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                |

<sup>a</sup> Ciclohexano.

<sup>b</sup> 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  $f_{\Delta}(^3M)$ .<sup>8-13</sup>

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



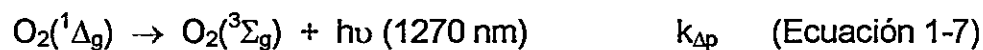
La importancia relativa de cada uno de estos procesos dependerá de los factores estadísticos de espín, siendo igual a  $k_{diff}/3$  para el proceso representado por la Ecuación 1-4 y a  $k_{diff}/9$  para los procesos representados por las Ecuaciones 1-5 y 1-6. En general, los estudios en este sentido 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  $O_2(^1\Delta_g)$ .<sup>14,15</sup>

Los compuestos elegidos como sensibilizadores deberán cumplir con las siguientes propiedades:<sup>16</sup> (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).<sup>17</sup>



### 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,  $\tau_0$ , 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,  $\tau$ , 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.<sup>18-23</sup> 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.<sup>24-27</sup> 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  $O_2(^1\Delta_g)$ .<sup>28,29</sup>

### 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).<sup>30</sup> Aunque las primeras explicaciones plantearon un tiempo de vida del  $O_2(^1\Delta_g)$  que dependía de la polaridad del medio,<sup>31</sup> 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.<sup>32</sup>

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

| Solvente             | $\tau_0$ ( $\mu s$ ) <sup>a</sup> | $\tau_0$ ( $\mu s$ ) <sup>b</sup> |
|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 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)             |

<sup>a</sup> Referencia. N° 30.

<sup>b</sup> 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  $O_2(^1\Delta_g)$ .<sup>33</sup> 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.).<sup>34-37</sup>

### 1.3.3 Desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ por sustratos reactivos

Las reacciones del  $O_2(^1\Delta_g)$  con sustratos reactivos son procesos que generalmente no están controlados por difusión, donde la extensión de la reacción dependerá de la concentración estacionaria del  $O_2(^1\Delta_g)$  en el sitio de reacción y de la constante de velocidad de reacción bimolecular.<sup>38</sup> Estudios experimentales y teóricos sobre los aspectos mecanísticos de las reacciones del  $O_2(^1\Delta_g)$  han concluido que las interacciones de transferencia de carga son de importancia crítica y que la reacción con sustratos reactivos, Q, transcurriría por medio la formación de un exciplexo y/o especies zwitteriónicas. La formación del exciplexo sería rápida y reversible, además de ser la etapa determinante de la velocidad de la reacción (Figura 1-3).<sup>39-41</sup>

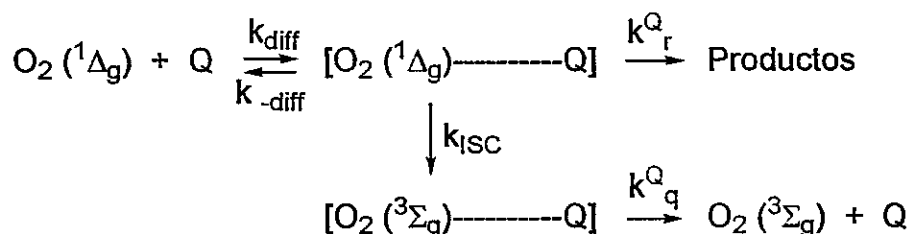


Figura 1-3. Mecanismo para la desactivación del  $O_2(^1\Delta_g)$  por el sustrato reactivo Q

Si se considera que el tiempo de vida del exciplexo es corto y que las concentraciones de Q pueden regularse para asegurar que  $k_d + k_{diff}[Q] \ll k_{-diff} + (k_{ISC} + k_r^Q)$ , la cinética del proceso puede simplificarse a las siguientes ecuaciones:

$$k' = k_d + k_r^Q [Q] \quad (\text{Ecuación 1-13})$$

$$k_T^Q = \frac{k_{diff}(k_{ISC} + k_r^Q)}{k_{-diff} + (k_{ISC} + k_r^Q)} \quad (\text{Ecuación 1-14})$$

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.<sup>39-41</sup>

### 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).<sup>42-48</sup>

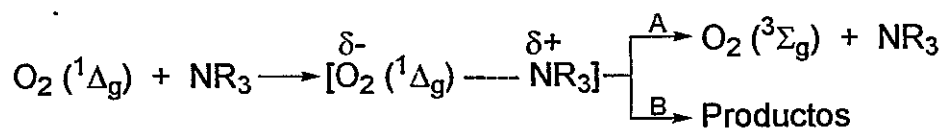
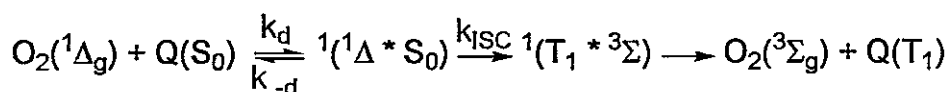


Figura 1-4. Mecanismo de transferencia de carga

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,<sup>42-45</sup> fenoles<sup>46</sup> y sulfuros<sup>47,48</sup> 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).<sup>49-53</sup>



(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 carotenoides<sup>49-51</sup> y naftalocianinas<sup>52,53</sup> 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).<sup>54,55</sup>

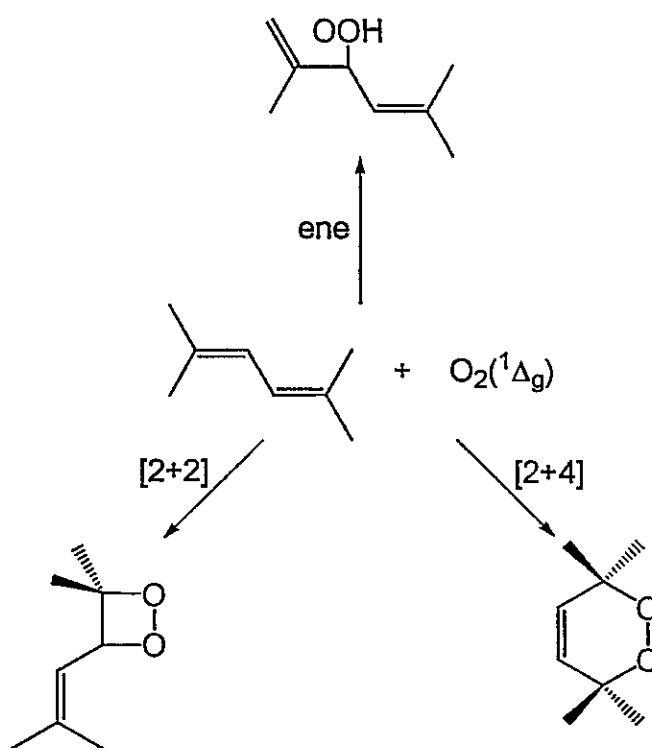


Figura 1-5. Reacciones de adición del  $O_2(^1\Delta_g)$  a olefinas

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:<sup>56-62</sup> (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.<sup>63</sup> 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.<sup>64</sup> Esto sugiere que el mecanismo transcurriría por etapas, proponiéndose la participación de intermediarios zwitteriónico-birradical, perepóxido o de un exciplexo (Figura 1-6).<sup>65-68</sup>

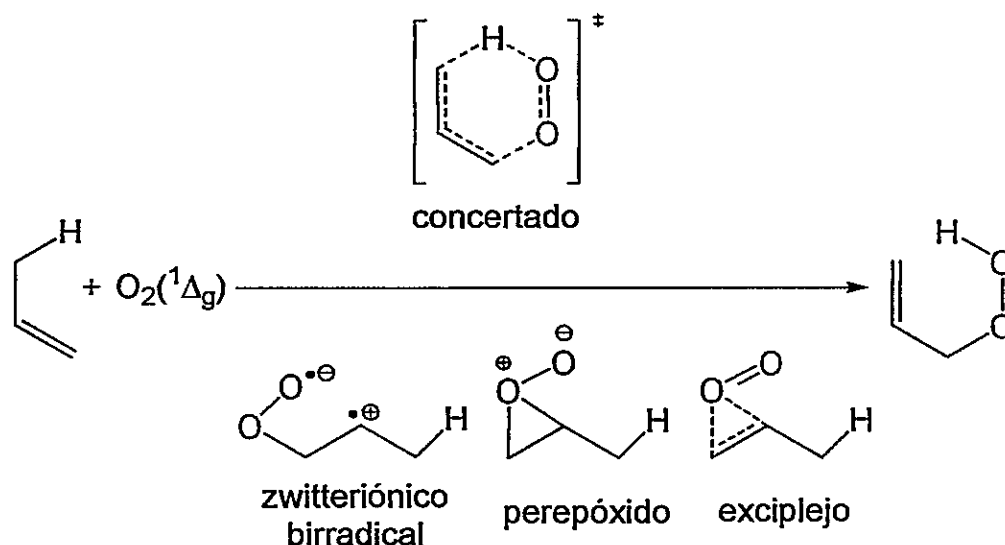


Figura 1-6. Mecanismo ene del  $O_2(^1\Delta_g)$  con olefinas

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;<sup>69</sup> 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.<sup>70</sup>



### 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).<sup>71-73</sup>

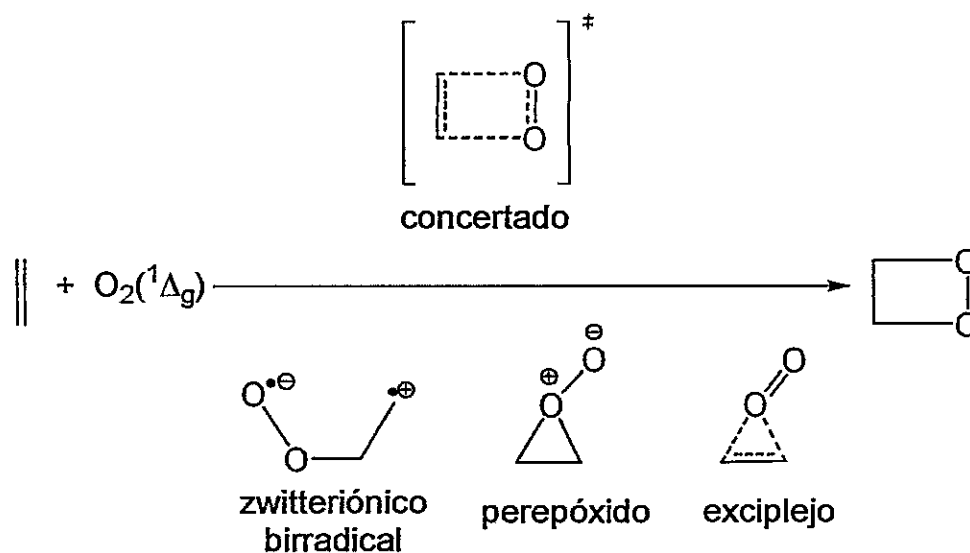


Figura 1-7. Cicloadición [2+2] del  $O_2(^1\Delta_g)$  con olefinas

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.<sup>73,74</sup>

### 1.3.3.3 Cicloadición [2+4]

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

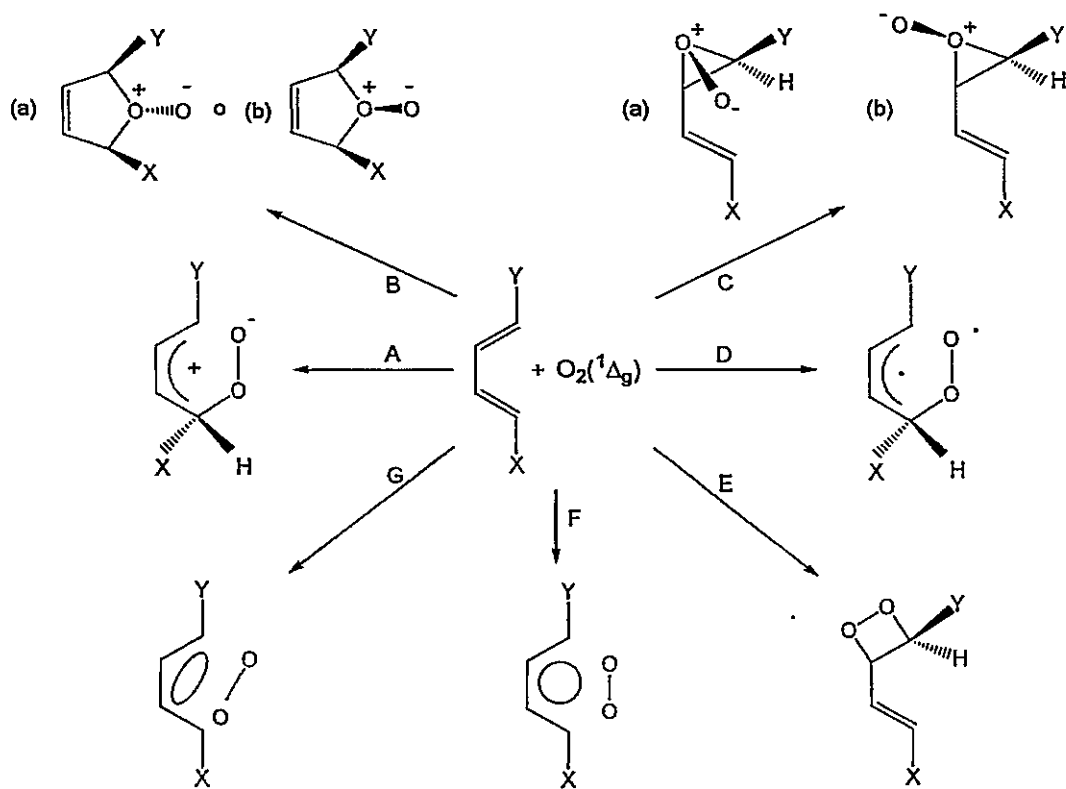


Figura 1-8. Cicloadición [2+4] del  $O_2(^1\Delta_g)$  con dienos conjugados

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;<sup>77</sup> sin embargo, la formación reversible de un exciplexo en las reacciones del  $O_2(^1\Delta_g)$  las distinguen de estas últimas.<sup>54</sup> Estudios teóricos han demostrado que la reacción de cicloadición [2+4] del  $O_2(^1\Delta_g)$  a benceno<sup>78,79</sup> y a 1,3-ciclohexadieno<sup>80</sup> 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).<sup>81,82</sup>

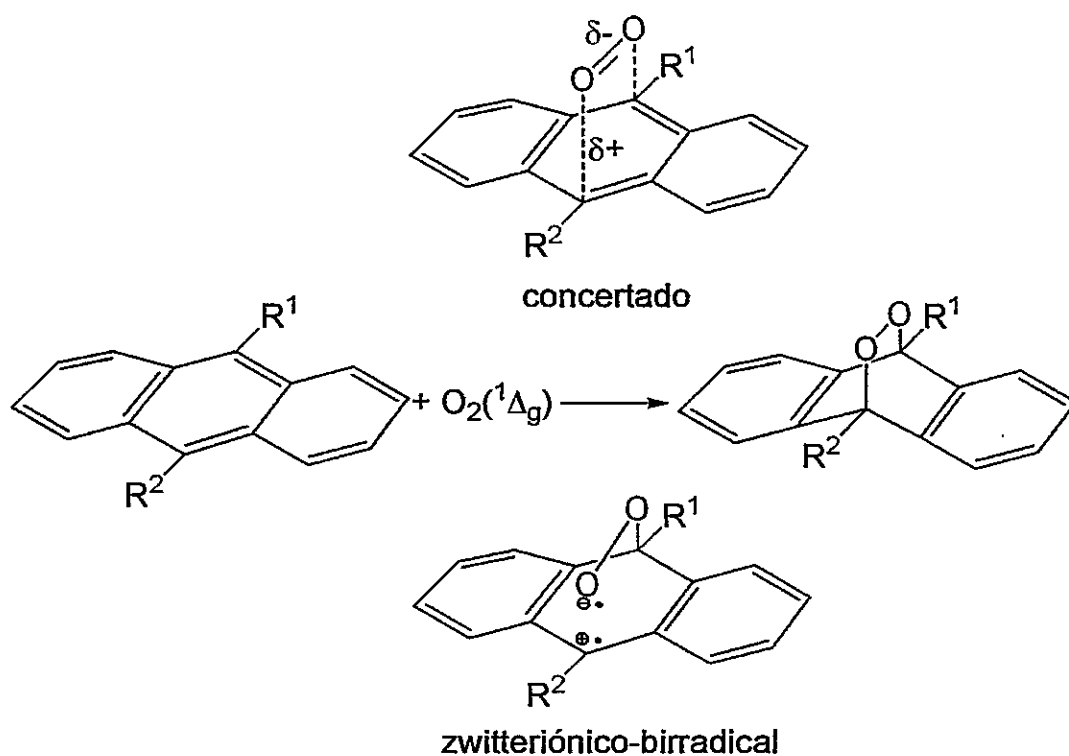


Figura 1-9. Cicloadición [2+4] del  $O_2(^1\Delta_g)$  con antracenos

La velocidad de la reacción estará influenciada directamente por la presencia de sustituyentes en las posiciones 9 y 10 del sistema aromático.<sup>83</sup> 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).<sup>30</sup>

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).<sup>84,85</sup>

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

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  $\rho$  es la constante de reacción para una familia determinada de compuestos bajo un conjunto de condiciones y  $\sigma_x$  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  $\sigma_x$  indica un grupo electroceptor, mientras que un valor negativo está asociado con un grupo electrodonor.<sup>86</sup>

Estudios experimentales han demostrado que las constantes de velocidad de desactivación total,  $k_T^O$ , 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).<sup>87-89</sup>

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

(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,  $k_r^O$ , 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 $O_2(^1\Delta_g)$

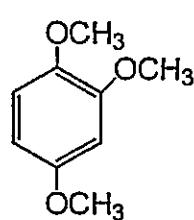
Las reacciones químicas pueden ocurrir en fase gaseosa, líquida o sólida. Sin embargo, la mayoría de las transformaciones químicas ocurren en fase líquida en solución. Una solución es una fase líquida homogénea que consiste usualmente en un componente que se encuentra en exceso llamado solvente (que 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.<sup>90</sup>

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.<sup>91</sup>

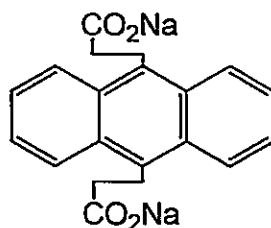




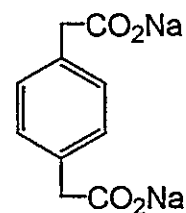
Los resultados muestran la dependencia de las constantes de velocidad de reacción química,  $k_r^{\alpha}$ , con el solvente, observándose menores valores de  $k_r^{\alpha}$  en solventes apolares como benceno; mientras que en solventes más polares como agua, el valor de  $k_r^{\alpha}$  se incrementa más de 40 veces para el MA y en el caso del DMN, el valor de  $k_r^{\alpha}$  se incrementa más de 100 veces cuando se compara metanol con agua. Debido a la falta de correlación de los valores de  $k_r^{\alpha}$  en mezclas alcohol-agua con la constante dieléctrica de la mezcla,  $\epsilon$ , se ha propuesto un rol más específico del agua.<sup>94</sup> El efecto del agua en las reacciones Diels-Alder ha sido ampliamente discutido,<sup>95</sup> 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.<sup>96-103</sup> 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,  $k_T^{\alpha}$ , para la reacción del  $O_2(^1\Delta_g)$  con hidrocarburos aromáticos (Tabla 1-6).<sup>104</sup>



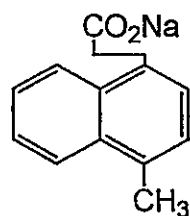
TMB



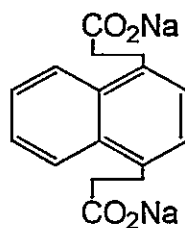
ADPA



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.<sup>104</sup> 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 Reichardt<sup>90</sup> 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.<sup>105-107</sup>

En la metodología de Kamlet-Abraham-Taft<sup>108,109</sup> 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,  $\pi^*$ , 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  $\pi^*$  corregido por un factor de polarizabilidad,  $\delta$ , 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),  $\alpha$ , mide la capacidad del solvente para donar protones en enlaces de hidrógeno soluto-solvente.
- (iii) El parámetro de basicidad o HBA (hydrogen bond acceptor),  $\beta$ , 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,  $\rho_H$ , 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  $\rho_H^2$  son altos, estos pueden conducir a una importante contribución, aún cuando el coeficiente asociado a este parámetro sea pequeño.

Los parámetros  $\pi^*$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  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.<sup>110</sup> 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,<sup>111</sup> 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.<sup>112,113</sup> La Figura 1-10 muestra los parámetros solvatocrómicos de mezclas dioxano-agua y etanol-agua empleados en esta Tesis.<sup>114,115</sup>

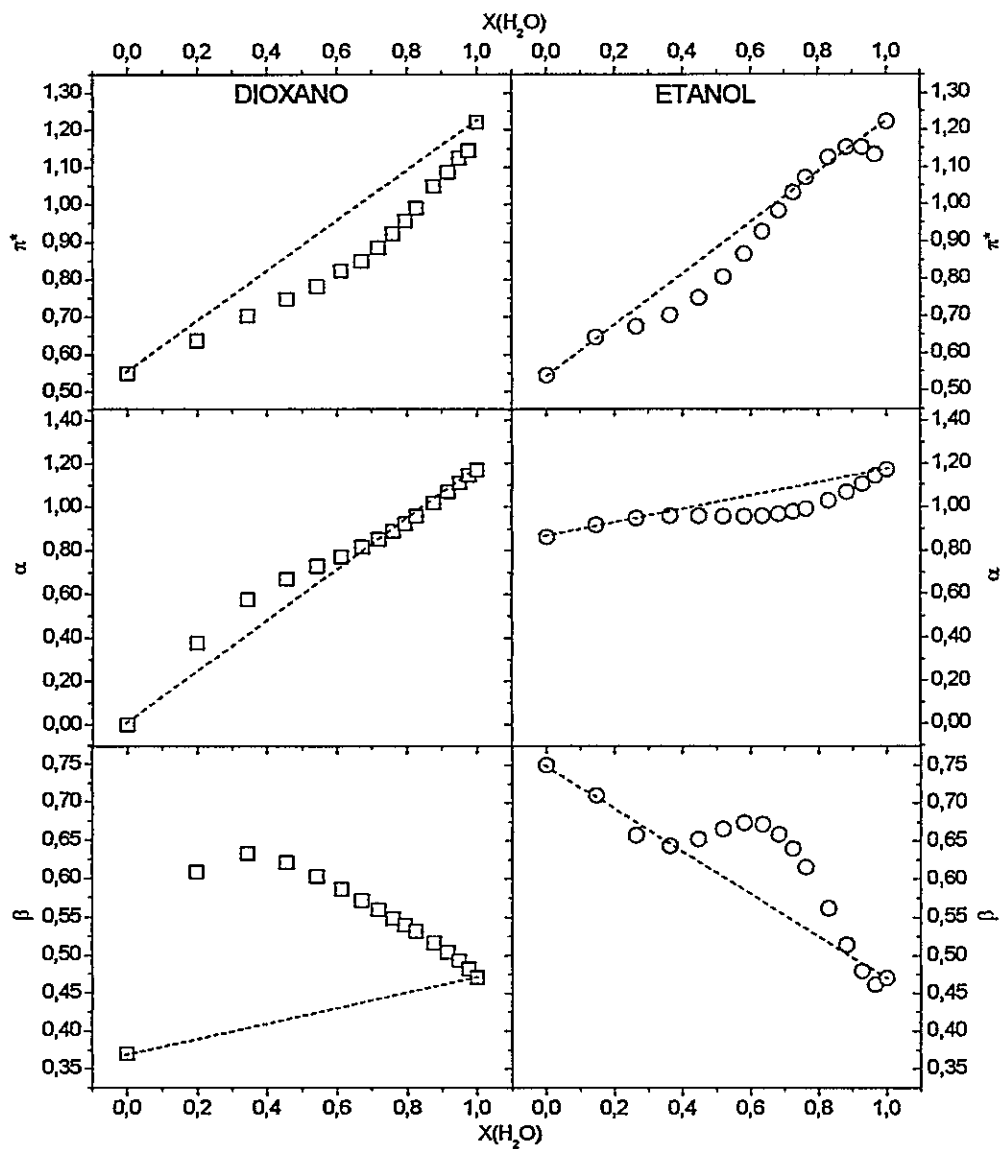


Figura 1-10. Parámetros solvatocrómicos de mezclas dioxano-agua y etanol-agua

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,<sup>116,117</sup> 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,  $\delta_w$ , para la mezcla dioxano-agua ( $X(\text{H}_2\text{O}) \sim 0,40$ ) y etanol-agua ( $X(\text{H}_2\text{O}) \sim 0,60$ );<sup>118</sup> 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 teóricos<sup>119</sup> de los solventes puros que reemplazan a los parámetros empíricos y así obtener una relación lineal de energía libre de solvatación teórica (TLSER) 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,  $\pi_1$ , 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,  $\varepsilon_B$ , 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,  $\varepsilon_A$ , 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  $100 \text{ \AA}^3$ ) corresponde al volumen molecular de Van Der Waals. Para líquidos, este parámetro tiene un significado análogo que el parámetro  $\rho_{H_i}$ ; 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  $O_2(^1\Delta_g)$ .<sup>120</sup> 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.<sup>104,121</sup> 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  $\pi^*$  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.<sup>104</sup>

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  $k_T^Q$ .<sup>120</sup> 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).

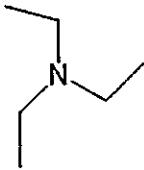
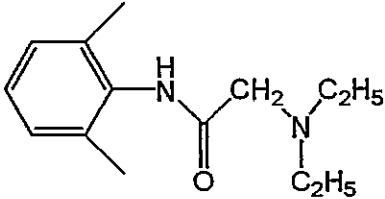
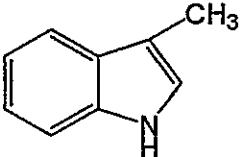
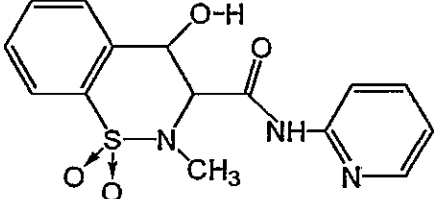
$$\log k_T^Q = 3,621 + 1,920\pi^* - 0,202\delta + 0,394\alpha - 0,855\beta + 0,003\rho_H^2$$

(Ecuación 1-23)

Los resultados indican que los parámetros  $\pi^*$  y  $\rho_H$  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  $\alpha$  puede ser interpretado en términos de interacciones de estabilización entre solventes ácidos y la carga parcialmente negativa sobre el oxígeno en el exciplexo. La falta de interacciones de estabilización entre el exciplexo y solventes básicos podría ser esperado, debido a la presencia de un sistema electrónico  $\pi$  que deslocaliza la carga positiva sobre el sistema aromático. Solventes con altos valores del parámetro  $\beta$  podrían romper las interacciones de estabilización con la carga negativa sobre el exciplexo, 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).<sup>122-124</sup>

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  $\alpha$  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 TLSER 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  $\pi^*$  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  $\epsilon_A$  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  $\pi^*$  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  $\beta$  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  $\pi^*$  y  $\beta$  en las mezclas dioxano-agua (Tabla 1-8).<sup>124</sup>

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 <sub>2</sub> O) | $k_T^{PX}/10^7$<br>(M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k_{TE}^{PX}/10^6$<br>(M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k_{TZ}^{PX}/10^8$<br>(M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k_{TZ}^{PX}/k_{TE}^{PX}$ |
|---------------------|---|--|--|---------------------------|
| 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(H<sub>2</sub>O)=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  $\pi^*$ .

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).

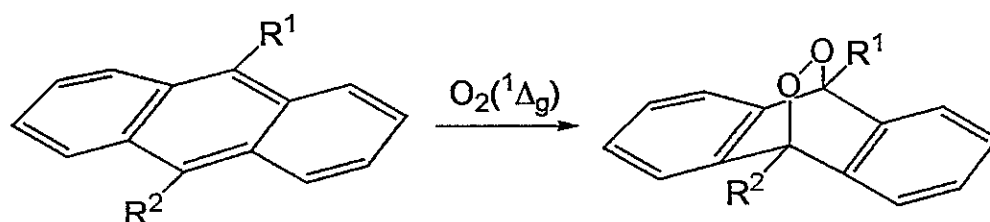


Tabla 1-9. Antracenos monosustituidos y disustituidos estudiados

| Antraceno                        | R <sup>1</sup>                                     | R <sup>2</sup>                                     |
|----------------------------------|--|--|
| Antraceno                        | H  | H  |
| 9-Fenilantraceno                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | H  |
| 9-Metilantraceno                 | CH <sub>3</sub>                                    | H  |
| 9-Metoxiantraceno                | OCH <sub>3</sub>                                   | H  |
| 9,10-Difenilantraceno            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      |
| 9,10-Dimetilantraceno            | CH <sub>3</sub>                                    | CH <sub>3</sub>                                    |
| 9,10-Dimetoxiantraceno           | OCH <sub>3</sub>                                   | OCH <sub>3</sub>                                   |
| Ácido 9,10-Antracenedipropiónico | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> 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).





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  $(1270 \pm 1)$  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.

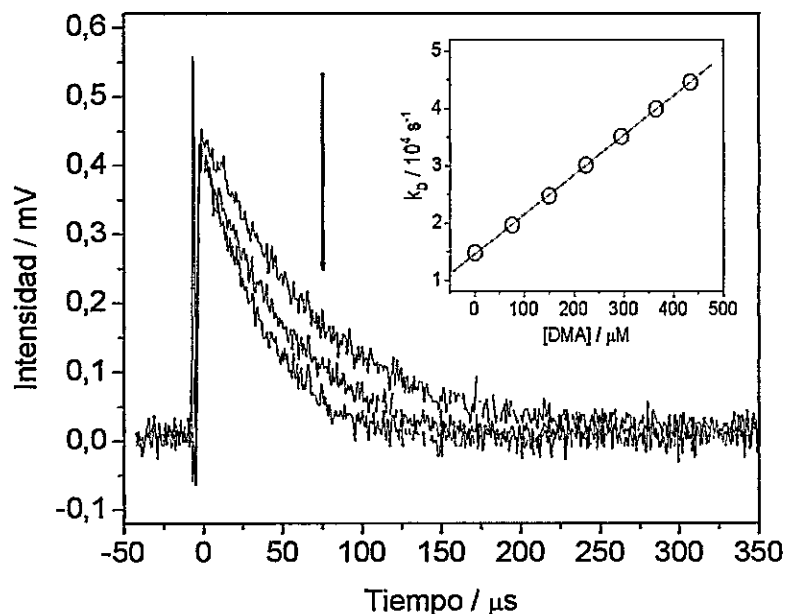


Figura 4-1. Decaimientos de la emisión del  $O_2(^1\Delta_g)$  a 1270 nm en acetonitrilo a concentraciones crecientes de DMA. Inserto: gráfico tipo Stern-Volmer para la desactivación del  $O_2(^1\Delta_g)$  por DMA

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).<sup>104</sup>

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

(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).<sup>104</sup>

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

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,  $k_{\text{obs}}^Q$ , dividido por la constante de velocidad observada del actinómetro,  $k_{\text{obs}}^{\text{actinómetro}}$  (Ecuación 4-4).<sup>125</sup>

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

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<sup>110,126</sup> y teóricos<sup>127</sup> 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             | $\pi^*$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\pi_1$ | $e_B$  | $q_-$  | $e_A$  | $q_+$  | $\rho_H^2$ |
|----------------------|---------|----------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|------------|
| 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<sup>114,115,128</sup> y etanol-agua<sup>115,128</sup> (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                    | $\pi^*$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\rho_H^2$ |
|-----------------------------|---------|----------|---------|------------|
| Dioxano                     | 0,550   | 0,000    | 0,370   | 100,00     |
| 5 % H <sub>2</sub> O (v/v)  | 0,636   | 0,377    | 0,608   | 114,06     |
| 10 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,704   | 0,573    | 0,632   | 128,82     |
| 15 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,748   | 0,670    | 0,620   | 144,48     |
| 20 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,781   | 0,728    | 0,602   | 161,04     |
| 25 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,823   | 0,773    | 0,585   | 178,49     |
| 30 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,849   | 0,813    | 0,571   | 196,56     |
| 35 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,885   | 0,851    | 0,559   | 215,80     |
| 40 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,920   | 0,888    | 0,548   | 235,93     |
| 45 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,955   | 0,923    | 0,539   | 256,96     |
| 50 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,989   | 0,956    | 0,531   | 278,89     |
| 60 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 1,049   | 1,017    | 0,516   | 325,44     |
| 70 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 1,088   | 1,068    | 0,503   | 375,58     |
| 80 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 1,124   | 1,110    | 0,492   | 429,32     |
| 90 % H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O (v/v)  | 0,642   | 0,915    | 0,710   | 181,98     |
| 10 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,670   | 0,944    | 0,658   | 196,28     |
| 15 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,701   | 0,956    | 0,644   | 211,12     |
| 20 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,747   | 0,957    | 0,653   | 226,50     |
| 25 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,804   | 0,954    | 0,666   | 242,74     |
| 30 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,865   | 0,953    | 0,674   | 259,21     |
| 35 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,925   | 0,956    | 0,672   | 276,22     |
| 40 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,981   | 0,964    | 0,659   | 293,78     |
| 45 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 1,029   | 0,975    | 0,640   | 311,88     |
| 50 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 1,070   | 0,990    | 0,616   | 330,51     |
| 60 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 1,125   | 1,026    | 0,562   | 369,79     |
| 70 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 1,151   | 1,065    | 0,514   | 410,87     |
| 80 % H <sub>2</sub> O (v/v) | 1,151   | 1,104    | 0,479   | 454,54     |
| 90 % H <sub>2</sub> 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  $\beta$  está excluido para todos los antracenos, el parámetro  $\delta$  está incluido solamente para DFA y el parámetro  $\alpha$  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  $k_T^o$  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 monosustituidos en solventes puros.

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

| $\log k_T^o = \log k_0 + a\pi_1 + b\epsilon_B + c\chi_- + d\epsilon_A + e\chi_+ + h\rho_H^2$ |            |        |       |        |         |        |         |
|--|------------|--------|-------|--------|---------|--------|---------|
| 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  $\varepsilon_B$  está excluido para todos los antracenos, el parámetro  $\pi_1$  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  $\pi_1$  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  $\pi_1$  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<br>(0,21 ± 0,01) | 0,32 ± 0,01<br>(0,39 ± 0,01) | 2,55 ± 0,03<br>(3,40 ± 0,06)   | 2,27 ± 0,04<br>(3,17 ± 0,44)   |
| Acetona              | 0,35 ± 0,01<br>(0,38 ± 0,01) | 0,71 ± 0,01<br>(0,82 ± 0,01) | 5,38 ± 0,06<br>(5,50 ± 0,09)   | 3,59 ± 0,02<br>(4,19 ± 0,10)   |
| Acetonitrilo         | 0,61 ± 0,01<br>(0,94 ± 0,02) | 1,72 ± 0,01<br>(2,26 ± 0,03) | 11,25 ± 0,02<br>(12,40 ± 0,08) | 6,16 ± 0,08<br>(7,81 ± 0,11)   |
| Benceno              | 0,10 ± 0,01<br>(0,23 ± 0,01) | 0,30 ± 0,01<br>(0,40 ± 0,01) | 2,73 ± 0,04<br>(3,05 ± 0,04)   | 2,52 ± 0,04<br>(3,51 ± 0,03)   |
| N,N-Dimetilacetamida | 0,63 ± 0,01<br>(0,87 ± 0,01) | 1,86 ± 0,02<br>(2,31 ± 0,02) | 11,86 ± 0,12<br>(13,21 ± 0,12) | 9,15 ± 0,10<br>(13,06 ± 0,21)  |
| Etanol               | —                            | 1,25 ± 0,02<br>(1,93 ± 0,05) | 1,90 ± 0,02<br>(2,64 ± 0,06)   | 1,63 ± 0,01<br>(1,95 ± 0,03)   |
| n-Heptano            | —                            | 0,09 ± 0,01<br>(0,10 ± 0,01) | 0,37 ± 0,01<br>(0,45 ± 0,01)   | 0,42 ± 0,01<br>(0,41 ± 0,02)   |
| n-Hexano             | —                            | 0,09 ± 0,01<br>(0,11 ± 0,01) | 0,27 ± 0,01<br>(0,37 ± 0,01)   | 0,57 ± 0,01<br>(0,50 ± 0,01)   |
| Propilencarbonato    | 1,78 ± 0,03<br>(1,77 ± 0,03) | 4,83 ± 0,10<br>(5,26 ± 0,06) | 26,64 ± 0,55<br>(21,79 ± 0,68) | 13,53 ± 0,25<br>(13,87 ± 0,20) |
| Tetrahidrofurano     | 0,10 ± 0,01<br>(0,26 ± 0,01) | 0,29 ± 0,01<br>(0,47 ± 0,02) | 2,47 ± 0,03<br>(3,01 ± 0,03)   | 2,12 ± 0,03<br>(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  $\delta$  y  $\beta$  están excluidos para todos los antracenos y el parámetro  $\alpha$  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 <sub>2</sub> O) | FA           | MA           | MXA          |
|----------------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| Dioxano                    | 0,000               | 0,86 ± 0,02  | 6,31 ± 0,09  | 5,08 ± 0,05  |
| 5% H <sub>2</sub> O (v/v)  | 0,200               | 1,07 ± 0,02  | 8,92 ± 0,13  | 6,97 ± 0,12  |
| 10% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,345               | 1,30 ± 0,02  | 11,08 ± 0,16 | 8,15 ± 0,17  |
| 15% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,456               | 1,87 ± 0,03  | 13,05 ± 0,15 | 10,00 ± 0,14 |
| 20% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,543               | 2,15 ± 0,03  | 15,75 ± 0,24 | 11,88 ± 0,29 |
| 25% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,613               | 2,96 ± 0,06  | 19,48 ± 0,30 | 13,01 ± 0,26 |
| 30% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,671               | 3,52 ± 0,09  | 24,51 ± 0,34 | 15,24 ± 0,42 |
| 35% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,719               | 4,75 ± 0,14  | 28,51 ± 0,34 | 17,08 ± 0,26 |
| 40% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,760               | 7,68 ± 0,15  | 32,81 ± 0,50 | 20,16 ± 0,36 |
| 45% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,795               | —            | 34,70 ± 0,67 | 21,94 ± 0,49 |
| 50% H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O (v/v)  | 0,146               | 2,85 ± 0,10  | 4,20 ± 0,05  | 2,70 ± 0,06  |
| 10% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,265               | 4,30 ± 0,13  | 5,15 ± 0,09  | 3,15 ± 0,07  |
| 15% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,364               | 5,61 ± 0,26  | 6,15 ± 0,06  | 3,83 ± 0,08  |
| 20% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,447               | 8,51 ± 0,31  | 7,15 ± 0,10  | 4,59 ± 0,10  |
| 25% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,519               | 12,70 ± 0,40 | 9,90 ± 0,13  | 5,62 ± 0,15  |
| 30% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,581               | 15,78 ± 0,35 | 12,72 ± 0,11 | 6,73 ± 0,16  |
| 35% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,636               | 24,42 ± 0,46 | 16,65 ± 0,15 | 7,92 ± 0,15  |
| 40% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,683               | 36,01 ± 1,16 | 21,51 ± 0,28 | 9,63 ± 0,21  |
| 45% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,726               | —            | 25,07 ± 0,41 | 12,88 ± 0,42 |
| 50% H <sub>2</sub> 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 disustituidos en mezclas dioxano-agua y etanol-agua

| Solvente                   | X(H <sub>2</sub> O) | DMA           | DMXA          | ADPA         |
|----------------------------|---------------------|---------------|---------------|--------------|
| Dioxano                    | 0,000               | 47,30 ± 0,97  | 25,54 ± 0,50  | 17,43 ± 0,52 |
| 5% H <sub>2</sub> O (v/v)  | 0,200               | 60,18 ± 0,98  | 31,51 ± 0,45  | —            |
| 10% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,345               | 72,27 ± 1,20  | 36,54 ± 0,49  | 22,02 ± 0,75 |
| 15% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,456               | 81,27 ± 1,20  | 44,22 ± 0,35  | —            |
| 20% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,543               | 100,40 ± 1,55 | 47,70 ± 0,97  | 25,32 ± 0,52 |
| 25% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,613               | 109,06 ± 2,35 | 57,87 ± 1,15  | —            |
| 30% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,671               | 134,87 ± 2,99 | 60,57 ± 0,93  | 28,73 ± 0,51 |
| 35% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,719               | 143,82 ± 3,12 | 68,08 ± 0,88  | —            |
| 40% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,760               | 167,02 ± 3,53 | 79,29 ± 1,76  | 31,91 ± 0,92 |
| 45% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,795               | 200,50 ± 4,33 | 91,72 ± 1,60  | —            |
| 50% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,826               | 235,07 ± 5,25 | 111,02 ± 1,70 | 38,77 ± 0,60 |
| 60% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,877               | —             | —             | 48,09 ± 0,82 |
| 70% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,917               | —             | —             | 53,56 ± 0,99 |
| 80% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,950               | —             | —             | 61,26 ± 1,18 |
| 90% H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O (v/v)  | 0,146               | 32,52 ± 0,38  | 15,43 ± 0,20  | —            |
| 10% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,265               | 38,02 ± 0,57  | 20,05 ± 0,33  | 12,92 ± 0,29 |
| 15% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,364               | 44,02 ± 1,11  | 24,03 ± 0,36  | —            |
| 20% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,447               | 49,05 ± 0,85  | 28,83 ± 0,57  | 17,38 ± 0,17 |
| 25% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,519               | 60,10 ± 0,81  | 31,52 ± 0,71  | —            |
| 30% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,581               | 70,61 ± 1,31  | 42,65 ± 0,86  | 20,67 ± 0,20 |
| 35% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,636               | 82,75 ± 1,23  | 52,16 ± 0,97  | —            |
| 40% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,683               | 95,44 ± 1,84  | 62,63 ± 0,88  | 26,91 ± 0,34 |
| 45% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,726               | 110,54 ± 2,30 | 71,09 ± 2,00  | —            |
| 50% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,764               | 130,06 ± 3,88 | 89,58 ± 2,05  | 32,75 ± 0,34 |
| 60% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,829               | —             | —             | 39,76 ± 0,50 |
| 70% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,883               | —             | —             | 47,74 ± 0,59 |
| 80% H <sub>2</sub> O (v/v) | 0,928               | —             | —             | 56,12 ± 0,99 |
| 90% H <sub>2</sub> 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%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $7,68 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). 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%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $48,28 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  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%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $235,07 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  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<sup>129,130</sup> 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%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $36,01 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). 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%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $30,52 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). 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%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $14,53 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  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%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $130,06 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ); 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  $\alpha$  y  $\beta$  están excluidos para todos los antracenos y el parámetro  $\pi^*$  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  $\alpha$  y  $\beta$  también están excluidos para todos los antracenos y el parámetro  $\pi^*$  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  $\pi^*$  y  $\rho_H$  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.<sup>104</sup> En este sentido, valores bajos del coeficiente del parámetro  $\rho_H$  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.<sup>81</sup> 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).

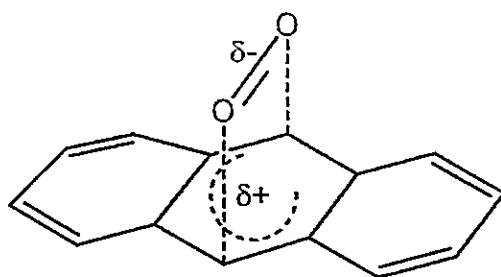


Figura 6-1. Mecanismo propuesto para la cicloadición [2+4] del  $O_2(^1\Delta_g)$  con antraceno

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  $k_T^{MA}$  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  $k_T^{MA}$  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,  $\epsilon_A$ , 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  $\epsilon_A$  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  $\alpha$  muestra una buena correlación con los parámetros teóricos  $\epsilon_A$  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  $\pi^*$  y  $\rho_H$  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.<sup>86</sup> 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).

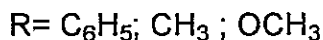
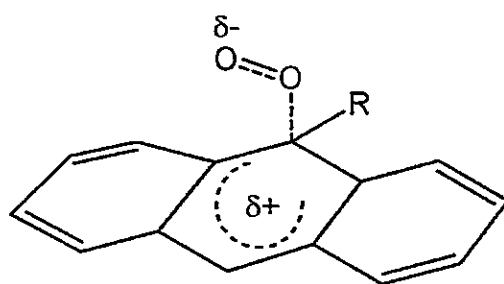


Figura 6-2. Mecanismo propuesto para la cicloadición [2+4] del  $O_2(^1\Delta_g)$  con antracenos monosustituidos



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  $\pi_1$  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  $\epsilon_A$  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).

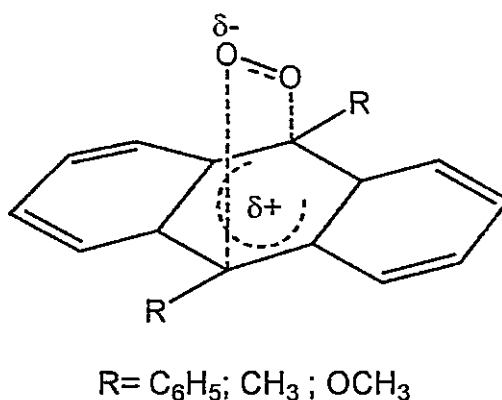


Figura 6-3. Mecanismo propuesto para la cicloadición [2+4] del  $O_2(^1\Delta_g)$  con antracenos disustituidos

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  $k_r^A$  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  $\pi^*$ . El considerable incremento de los valores de  $k_r^A$  y  $k_r^{DFA}$  con el parámetro  $\pi^*$  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  $\pi^*$  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  $\alpha$  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  $\pi^*$  de los exciplejos  $O_2(^1\Delta_g)$ -antraceno (ecuaciones de correlación LSER; Tablas 5-3 y 5-4) y las constantes del sustituyente de Hammett,  $\sigma_p$ , para los grupos fenilo, metilo y metoxi (Figura 6-4).

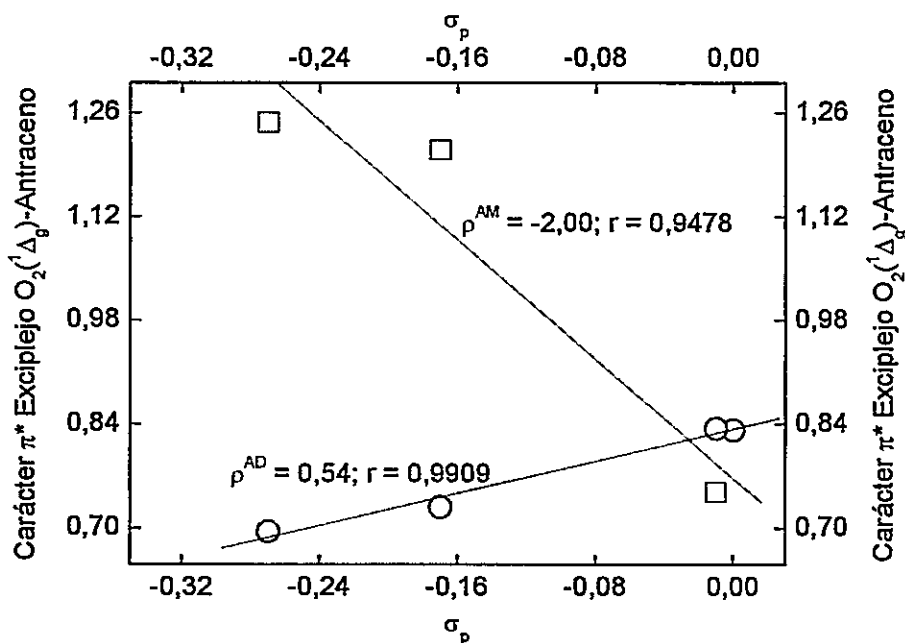


Figura 6-4. Dependencia del carácter  $\pi^*$  de los exciplejos  $O_2(^1\Delta_g)$ -antraceno con la constante del sustituyente de Hammett,  $\sigma_p$ , para antracenos monosustituidos (AM; □) y disustituidos (AD; ○)

Los resultados reflejan la distinta sensibilidad del  $O_2(^1\Delta_g)$  hacia los efectos electrónicos del sustituyente, tanto para antracenos monosustituidos ( $\rho^{AM}=-2,00$ ;  $r=-0,9478$ ) como para antracenos disustituidos ( $\rho^{AD}=0,54$ ;  $r=0,9909$ ). 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 monosustituidos, 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  $\pi^*$  con  $\sigma_p$ . En cambio, para antracenos disustituidos, 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  $\pi^*$  con  $\sigma_p$ . Como en el exciplexo formado con antracenos disustituidos, 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 disustituidos; sin embargo, para antracenos monosustituidos, 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.

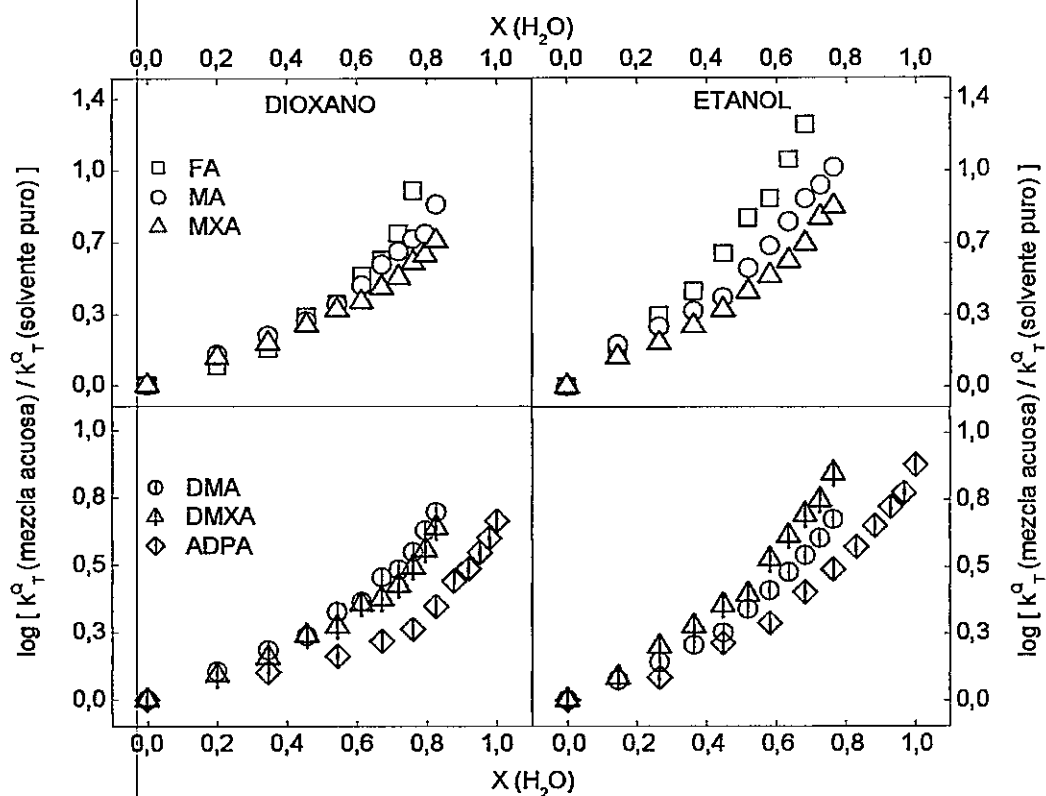


Figura 6-5. Dependencia de  $\log [k_T^O(\text{mezcla acuosa})/k_T^O(\text{solvente puro})]$  con la fracción molar de agua,  $X(H_2O)$ , para la reacción total del  $O_2(^1\Delta_g)$  con antracenos en mezclas dioxano-agua y etanol-agua

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  $X(H_2O) \sim 0,40$ .<sup>116</sup> 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  $X(H_2O) \sim 0,80$ ,<sup>116</sup> 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-H<sub>2</sub>O) y etanol-agua (ETOH-H<sub>2</sub>O) 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  $\rho_H$  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  $\rho_H$ , 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  $\pi^*$  y  $\rho_H$  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  $\rho_H$  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  $\pi^*$  y  $\rho_H$  sería consistente con la participación de un exciploje 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 exciploje de estas características. En mezclas etanol-agua, la dependencia de los valores de  $k_T^{DMA}$  y  $k_T^{DMXA}$  con el parámetro  $\rho_H$  sería consistente con la participación de un exciploje más compacto y, dado la independencia de los valores de  $k_T^{DMA}$  y  $k_T^{DMXA}$  con el parámetro  $\pi^*$ , 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 exciploje 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  $\pi^*$  y  $\rho_H$  sería consistente con la participación de un exciploje 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 exciploje de estas características.

Aunque experimentalmente los valores de  $k_T^Q$  en mezclas acuosas muestran una dependencia positiva con el parámetro  $\alpha$ , 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  $\alpha$  y  $\beta$ , 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.<sup>131-133</sup> En este contexto, la dependencia de los valores de  $k_T^{FA}$  con el parámetro  $\rho_H$  en mezclas acuosas y la dependencia de los valores de  $k_T^{DMA}$  y  $k_T^{DMXA}$  con el parámetro  $\rho_H$  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  $\rho_H$  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  $\rho_H$  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 monosustituidos y de  $10^6-10^7 M^{-1}s^{-1}$  para antracenos disustituidos.
- 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  $\pi^*$  y  $\rho_H$ ; 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 disustituidos; mientras que se propone un mecanismo de cicloadición [2+4] parcialmente concertado del  $O_2(^1\Delta_g)$  para antracenos monosustituidos.
- 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 monosustituídos 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 disustituídos 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 disustituídos; en cambio, cuando la estabilización del exciplexo es ineficiente, como sucede con antracenos monosustituídos, 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  $\pi^*$ ; 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  $\rho_H$ . 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  $\pi^*$  y  $\rho_H$ ; resultado semejante para antracenos disustituídos 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  $\pi^*$ ) y su alta densidad de energía cohesiva (carácter  $\rho_H$ ). 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". 3<sup>th</sup> 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 Cronic, 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.