



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISCOQUÍMICA
LABORATORIO DE CINÉTICA Y FOTOQUÍMICA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE DERIVADOS DE
BENZOTIAZOLES**

SILVANA ABISAG CONSTANZA VALDEBENITO SILVA

Memoria para optar al Título de Químico

PROFESOR PATROCINANTE

DR. ANTONIO ZANOCCO L.
DEPTO. DE QCA. ORG. Y FISICOQCA.

FAC. DE CS. QCAS. Y FARM.

UNIVERSIDAD DE CHILE

DIRECTOR DE TESIS

DR. ANTONIO ZANOCCO L.
DEPTO. DE QCA. ORG. Y FISICOQCA.

FAC. DE CS. QCAS. Y FARM.

UNIVERSIDAD DE CHILE

SANTIAGO CHILE

2011

*“Porque Jehová da la sabiduría y de su boca viene el conocimiento
y la inteligencia” (Proverbios 2:6)*

A mi familia, por el constante apoyo durante toda mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios por crear este universo y por permitirme conocerlo a través de la ciencia. Son muchas las personas que me han ayudado a lo largo de esta carrera y a todas quisiera poder expresarles mi sinceros agradecimientos, muy en especial a:

A los profesores Antonio Zanocco y Else Lemp, por el apoyo y la confianza que han depositado en mí, porque siempre han tenido la disposición de enseñarme y darme una formación sólida como Químico.

A los profesores German Günther, Javier Morales, Julio de la Fuente, porque han sido un aporte en mi formación como químico, por su amistad y en especial por su sentido del humor.

A dos personas que admiro mucho, profesor Fernando Casteñada, por transmitirme sus conocimientos y el amor por la química orgánica y a la profesora Margarita Préndez por enseñarme radioquímica y especialmente por su amistad y confianza.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Cinética y Fotoquímica, Yasser, Alejandro, Catalina, Renzo, Christian, José, Karina, Anakenna y Luis con quienes compartí durante la mayor parte de mi carrera, gracias por su cariño y en especial por su amistad.

A mis amigos químicos, Nicolas L., Jesus, Natalia D., Natalia M., Fabián, Patricio C., Braulio, Martín, Gonzalo H. y en especial a Viviana, quien ha sido una amiga ejemplar, con quien he compartido en los momentos buenos y malos. A mis compañeros del doctorado, especialmente al “team orgánica” (Claudio, Christopher, Sebastián, Mitchel, Dario y Evelyn).

A mis amigos, especialmente a Natalia J. (Zaki), Daniela H., Carlos G., Juan Pablo y Hans K., Angela R. por su cariño y constante preocupación por mi.

A mis padres, quienes siempre me han apoyado y han sido un ejemplo de perseverancia y responsabilidad, a Giovi, Kuki y Samuel por su cariño infinito y su paciencia; a mi Eldita por esperarme siempre con un rico dulce y un buen consejo. A mi familia en general (tíos, primos, mamita Silvia y abuelitos) por sus oraciones y apoyo constante durante toda mi vida.

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| Índice | i |
| Índice de Tablas y Figuras | ii |
| Resumen | vii |
| Summary | ix |
| Introducción | 1 |
| Instrumentación, Materiales y Metodologías | 8 |
| Resultados | 15 |
| Fotofísica del 2-(9-antracen)-1,3-Benzotiazol | 15 |
| Fotofísica del 2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol | 23 |
| Fotofísica del 2-(quinolin-2-il)Benzotiazol | 30 |
| Fotofísica del 4-(benzotiazol-2-il)-N,N-difenilalnilina | 39 |
| Conclusiones | 49 |
| Bibliografía | 52 |

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Tabla 1: | Tiempo de duración, característico de cada proceso fotoquímico. | 3 |
| Tabla 2: | Propiedades de absorción y fluorescencia para el compuesto ANBTZ, en solventes próticos y apróticos. | 15 |
| Tabla 3: | Datos obtenidos de la ecuación de correlación para la dependencia de $\lambda_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ (expresada en cm^{-1}) en los parámetros de solvente. | 19 |
| Tabla 4: | Propiedades de absorción y fluorescencia para el compuesto PIRBTZ, en solventes próticos y apróticos. | 23 |
| Tabla 5: | Ecuación de correlación para la dependencia de $\lambda_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ (expresada en cm^{-1}) con los parámetros de solvente. | 26 |
| Tabla 6: | Propiedades de absorción y fluorescencia para el compuesto QUINOBTZ, en solventes próticos y apróticos. | 30 |
| Tabla 7: | Datos obtenidos de la ecuación de correlación para la dependencia de $\lambda_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ (expresada en cm^{-1}) en los parámetros de solvente. | 34 |
| Tabla 8: | Rendimiento cuánticos de generación de oxígeno singulete $[\text{O}_2(^1\Delta_g)]$, en distintos solventes, a distintas absorbancia y diferentes energía del láser. | 36 |
| Tabla 9: | Propiedades de absorción y fluorescencia para el compuesto BTZDFA, en solventes próticos y apróticos. | 39 |
| Tabla 10: | Datos obtenidos de la ecuación de correlación para la dependencia de $\lambda_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ (expresada en cm^{-1}) en los parámetros de solvente. | 42 |
| Figura 1: | Estructura del Bezotiazol | 1 |
| Figura 2: | Diagrama de Perrin-Jablonski. Representación de los procesos de absorción, fluorescencia y fosforescencia. | 2 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 3: | Estructura molecular de las moléculas 4-(1,3-Benzotiazol-2-il)-N,N-Difenilaniolina, 2-(9-antracen)-1,3-benzotiazol, 2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol, 2-(quinolin-2-il)benzotiazol | 4 |
| Figura 4: | Determinación grafica de CMC. | 13 |
| Figura 5: | Espectros de absorbancia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto ANBTBZ. | 16 |
| Figura 6: | Espectros de emisión de fluorescencia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto ANBTBZ. Longitud de onda de excitación 350nm. | 17 |
| Figura 7: | Espectros de emisión de fluorescencia a absorbancia 0,5, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto ANBTBZ. Longitud de onda de excitación 350nm. | 18 |
| Figura 8: | Gráfico de $\bar{\nu}_{Max}^{Em}$ (experimental) vs. $\bar{\nu}_{Max}^{Em}$ (calculada). $\bar{\nu}_{Max}^{Em}$ calculada de acuerdo a la ecuación $\bar{\nu}_f = 20275,1 - 393,51\pi^* - 471,8 - 998,5\beta$. | 19 |
| Figura 9_A: | Representación de la ecuación de Lippert-Mataga, $f(\eta, \epsilon)$ vs $\Delta Stokes$; para para el compuesto ANBTBZ en un conjunto de 20 solventes. | 21 |
| Figura 9_B: | Ecuación de Lippert-Mataga, $f(\eta, \epsilon)$ vs $\Delta Stokes$ [cm^{-1}], para el compuesto ANBTBZ la ecuación lineal, $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = 794,4f(\eta, \epsilon) + 5597,6$ R=0,9, para un conjunto de 16 solventes. | 21 |
| Figura 10: | Representación de la estructura de mínima energía de la molécula ANBTBZ. | 22 |
| Figura 11: | Espectros de absorbancia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto PIRBTZ. | 24 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Figura 12: | Espectros de fluorescencia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto 2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol, longitud de onda de excitación 350nm. | 25 |
| Figura 13: | Gráfico de $\nu_{\text{Max}}^{\text{Em}}(\text{experimental})$ vs. $\nu_{\text{Max}}^{\text{Em}}(\text{calculada})$. $\nu_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ calculada de acuerdo a la ecuación $\bar{\nu}_f = 23577,7 - 106,0\pi^* - 47,8\alpha$. | 26 |
| Figura 14_A: | Representación de la ecuación de Lippert-Mataga, $f(\eta, \epsilon)$ vs ΔStokes [cm^{-1}], para la molécula PIRBTZ, en un conjunto de 20 solventes. | 27 |
| Figura 14_B: | Ecuación de Lippert-Mataga, $f(\eta, \epsilon)$ vs ΔStokes [cm^{-1}], para la molécula 2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol, ecuación lineal $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = 166,9f(\eta, \epsilon) + 4610$ R=0,6. | 28 |
| Figura 15: | Representación de la molécula PIRBTZ, en el espacio. | 29 |
| Figura 16: | Espectros de absorbancia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto 2-(quinolin-2-il)benzotiazol. | 31 |
| Figura 17: | Espectros de emisión de fluorescencia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto 2-(quinolin-2-il)benzotiazol. Longitud de onda de excitación 350nm. | 32 |
| Figura 18: | Espectros de emisión de fluorescencia del compuesto QUINOBTZ en TFE con 0,3%,6% y 9% v/v de DMSO. Longitud de onda de excitación 350nm. | 33 |
| Figura 19: | Gráfico de $\bar{\nu}_{\text{Max}}^{\text{Em}}(\text{experimental})$ vs. $\bar{\nu}_{\text{Max}}^{\text{Em}}(\text{calculada})$. $\bar{\nu}_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ calculada de acuerdo a la ecuación $\bar{\nu}_f = 25667,4 - 877,7\pi^* - 511,1\alpha$. | 35 |
| Figura 20: | $\phi[\text{O}_2(^1\Delta_g)]$ versus la energía del Láser (E) en mJ, en benceno como solvente. absorbancia de QUINOBTZ = 0.15. | 37 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 21: | $\phi[\text{O}_2(^1\Delta_g)]$ versus A, en benceno como solvente. Energía del láser=0.249mJ. | 37 |
| Figura 22: | Espectros de absorbancia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto DFABTZ. | 40 |
| Figura 23: | Espectros de emisión de fluorescencia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto DFABTZ. Longitud de onda de excitación 350nm. | 41 |
| Figura 24: | Gráfico de $\nu_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ (experimental) vs. $\nu_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ (calculada). $\nu_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ calculada de acuerdo a la ecuación $\bar{\nu}_f = 24563,1 - 4042,2\pi^* - 1528,6\alpha$. | 42 |
| Figura 25: | Ecuación de Lippert-Mataga, $f(\eta,\epsilon)$ vs ΔStokes [cm^{-1}], para la molécula DFABTZ, ecuación lineal | 43 |
| Figura 26: | Comparación de los espectros de fluorescencia normalizados para el compuesto DFABTZ en solución acuosa y micelar para los surfactantes SDS, TX-100 y SuMC, a demás en el extremo superior derecho se incluye el espectro de absorción para el compuesto en las mismas soluciones. | 44 |
| Figura 27: | (A) Dependencia de la intensidad de fluorescencia relativa a DFABTZ medida a 498nm respecto la concentración de SDS, (B) dependencia del máximo de fluorescencia del compuesto DFABTZ respecto de la concentración de SDS. | 45 |
| Figura 28: | (C) dependencia de la intensidad de fluorescencia relativa a DFABTZ medida a 463nm y 442nm respecto la concentración de TX-100, (D) dependencia del máximo de fluorescencia del compuesto DFABTZ respecto de la concentración de TX-100. | 46 |

- Figura 29: (E) dependencia de la intensidad de fluorescencia relativa a DFABTZ medida a 442nm respecto la concentración de SuMC, (F) dependencia del máximo de fluorescencia del compuesto DFABTZ respecto de la concentración de SuMC, concentración mM. 46
- Figura 30: Dependencia del espectro de fluorescencia de DFABTZ en micelas de SDS respecto a la adición de n-hexanol; [n-hexanol] = 0; 13,2; 26,4; 39,6; 52,9; 66,1; 79,3 mM. 48
- Figura 31: Datos experimentales graficados de acuerdo a la ecuación 6. El valor de $(C_A)_{Tot}$ esta interpolado respecto $I_F/I_F(0)$ dando: ■10,2; □1,3; ▼ 1,5; ▽ 1,7; ◇ 2,0; ◆ 2,3; ○ 2,6; ● 2,7; △ 2,8. A demás, los gráficos de Stern-Volmer respecto el aumento de la fluorescencia relativa de DFABTZ a 438nm en micelas de SDS, como función de la agregación de n-hexanol a las micelas. 48

RESUMEN

Los benzotiazoles son moléculas orgánicas heterocíclicas, que, debido a la presencia del átomo de azufre en su estructura presentan propiedades químicas muy particulares. En general los compuestos derivados del benzotiazol poseen coeficientes de absorción elevados, altos rendimientos cuánticos de fluorescencia (dependiendo de la estructura de la molécula) y un importante efecto solvatocrómico; son además muy fotoestables y sus propiedades fotofísicas dependen con la naturaleza del sustituyente en la posición 2 del anillo heterocíclico. Estas propiedades permiten que, sean utilizados como fluoroforos en estudios espectroscópicos, como marcadores fluorescentes y como sondas para el estudio de propiedades de sistemas micro-compartmentalizados, entre otras aplicaciones químicas o tecnológicas.

Con el propósito de obtener un mayor conocimiento acerca de las propiedades fotofísicas de los derivados de benzotiazoles y evaluar su eventual uso como pruebas fluorescentes, es que en esta memoria se sintetizaron y estudiaron los compuestos: 4-(benzotiazol-2-il)-N,N-difenilnilina (DFABTZ), 2-(9-antracen)-1,3-benzotiazol (ANTBTZ), 2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol (PIRBTZ) y 2-(quinolin-2-il)benzotiazol (QUINOBTZ).

Los compuestos sintetizados se purificaron mediante cromatografía en columna y posterior recristalización. La estructura se determinó utilizando $^1\text{H-RMN}$. Para estudiar las propiedades fotofísicas de estas moléculas, se obtuvieron los espectros de absorción UV-VIS y los espectros de emisión en un conjunto de solventes de diferente polaridad. A partir de estos experimentos, se determinó el efecto del solvente sobre la posición, forma e intensidad de la banda de emisión. Un análisis más profundo del efecto solvente, se realizó en términos de las ecuaciones de Lippert-Mataga y Kamlett, Taft, Abraham y col, para dar cuenta de los efectos generales y específicos del solvente sobre el corrimiento de Stokes y la longitud de onda máxima de emisión, respectivamente. A partir del análisis de los espectros de absorción (alta absorbilidad molar y la estructura fina observada en solventes apolares) y de los orbitales moleculares de las estructuras de mínima energía se encontró que las transiciones son de naturaleza $\pi-\pi$. Por otra parte se observó que los compuestos estudiados presentan un pequeño desplazamiento batocrómico del máximo de emisión al aumentar la polaridad del solvente, con excepción del DFABTZ en que el corrimiento es mucho más importante. Estos resultados son compatibles con un aumento del momento dipolar del estado excitado relativo al del estado fundamental, obteniéndose valores en el rango de los 4 a los 14 Debye. A partir de correlaciones

multiparamétricas realizados utilizando la ecuación de Taft, se propone que el estado excitado corresponde a un estado con transferencia parcial de carga. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia se midieron en experimentos de fluorescencia estacionaria en el conjunto de solventes, encontrándose que, con excepción del QUINOBTZ, son significativamente altos. Sin embargo, el QUINOBTZ genera oxígeno molecular singulete con rendimientos cuánticos relativamente altos en solventes representativos de la escala de polaridad. Sobre esta base, se concluye que el estado singulete excitado del QUINOBTZ se desactiva fundamentalmente por cruce entre sistemas al estado triplete. Adicionalmente, QUINOBTZ, emite fluorescencia dual en trifluoroetanol (TFE) mostrando un espectro de emisión que va desde los 350 nm a los 700 nm y visualmente se observa emisión de luz blanca. Se concluye que este comportamiento se origina por emisión desde el estado localmente excitado (máximo a 443 nm) y que la emisión a más baja energía proviene de un complejo de estado excitado que involucra transferencia intermolecular de protones.

De las moléculas estudiadas el compuesto DFABTZ, fue evaluado como sonda fluorescente para la caracterización de sistemas micelares. El DFABTZ es una molécula soluble en agua, y su emisión depende significativamente con la polaridad del medio (tanto el rendimiento cuántico como la posición del máximo de emisión) razón por la cual utilizó como prueba fluorescente para determinar los valores de CMC en soluciones micelares de dodecil sulfato de sodio (SDS), Triton X-100 (TX-100) y monocaprato de sacarosa (SuMC) y reparto de aditivos incorporados a micelas de SDS. Los resultados obtenidos son comparables a los informados en la literatura cuando se usan otras pruebas fluorescentes y/o otros métodos, lo que permite concluir que el *DFABTZ* es una sonda apropiada para determinar propiedades fisicoquímicas de sistemas compartimentalizados.

SUMMARY

“STUDY OF THE PHOTOPHYSICS PROPERTIES OF THE BENZOTHAZOLE DERIVATIVES”

The benzothiazoles are heterocyclic organic molecules, which due to the presence of a sulfur atom in its structure have very special chemical properties. In general, benzothiazole derivatives have high absorption coefficients, high fluorescence quantum yields and a significant solvatochromic effect; they are also highly photostable and their photophysical properties depend on the nature of substituent in position 2 of the heterocyclic ring. These properties allow, after its evaluation, to be used as fluorophores in chemical and/or technological applications, in spectroscopic studies, as fluorescent markers and as fluorescent probes to study properties of micro compartmentalized systems.

In order to gain greater knowledge on the photophysical properties of the benzothiazole derivatives and looking for their application as fluorescent probes in this memory were synthesized and studied the compounds 4 - (benzothiazol-2-yl)-N , N-difenililine (DPABTZ), 2 - (9-antracen) -1,3-benzothiazole (ANTBTZ), 2-Pyren-1-yl-1 ,3-benzothiazole (PYRBTZ) and 2 - (quinolin-2-yl) benzothiazole (QUINOBTZ).

The synthesized compounds were purified using column chromatography and subsequent recrystallization. Furthermore, its structure was determined by ¹H-NMR. To studied the photophysical properties of these molecules, absorption UV-VIS and emission spectra were obtained in a set of solvents of different polarity. From these experiments, the effect of solvent on the shape, position and intensity of the emission band was determined. A deeper solvent effect analysis was carried out by using the Lippert-Mataga and Kamlett, Taft, Abraham et al., equations that allow accounting for the solvent general and specific effects on the Stokes shift and the emission energy, respectively. From the analysis of the absorption spectra (high molar absorptivity and fine structure observed in non-polar solvents) and the molecular orbitals obtained for the minimized structures, we found that the low energy transition are π - π^* . On the other hand, was found that the emission spectra show a small bathochromic shift in solvents of increasing the polarity. An exception is DFABTZ which exhibit an important red shift. These results are compatibles with an increase of the dipolar moment in the excited state relative to the ground state, obtaining values in the range of 4 to 14 Debye. From multiparametric correlations

employing the Taft equation, was found that the singlet excited state correspond to a partial charge transfer state. Fluorescence quantum yields were measured in steady-state experiments in the solvent set are significantly high, with the exception of QUINOBTZ. However QUINOBTZ produces singlet molecular oxygen with relatively high yields in representative solvents of the polarity scale. On this basis it was concluded that the excited singlet state of QUINOBTZ decays mainly by inter system crossing to the triplet state. In addition, QUINOBTZ shows dual fluorescence in TFE and the emission spectra in this solvent covers the visible range from 350 to 700 nm. Was concluded that this behaviour arises from the emission of the locally excited state (maximum at 430 nm) and that the emission at low energy originates since a excited complex involving intermolecular proton transfer.

Of the studied molecules, the compound DPABTZ compound was evaluated as fluorescent probe for the characterization of micellar systems. DFABTZ it is a water soluble molecule, and its emission depend considerably on the medium polarity (both, the quantum yield and the emission maxima position) reason why was employed to determine CMC values of micellar solutions of sodium dodecyl sulfate (SDS), Triton X-100 (TX-100), and sucrose monocrate (SuMC) and partitioning of additives incorporated to SDS micelles. The obtained results are comparables to those reported in the literature using different fluorescent probes and /or methods. These results indicate that DFABTZ is an appropriate probe to determine physicochemical properties in compartmentalized systems.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de moléculas orgánicas heterocíclicas ha sido tema de gran importancia durante los últimos años, debido a que muchas de estas moléculas se utilizan como intermediarios en síntesis orgánica, en productos farmacéuticos, pesticidas, colorantes industriales, sistemas redox para energía solar, sondas fluorescentes en sistemas organizados, colorantes para láseres y agentes complejantes [1-7].

En esta memoria se estudiará un grupo de derivados del benzotiazol (Figura 1) compuestos heterocíclicos de gran interés, debido a que el átomo de azufre que posee en su estructura le otorga propiedades químicas muy particulares que han promovido su utilización en aplicaciones industriales, científicas, tecnológicas y farmacéuticas [8-10].

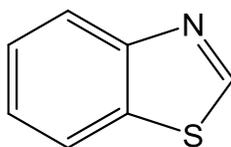


Figura 1: Estructura del Benzotiazol

En todo estudio fotoquímico interesa conocer los estados electrónicos involucrados en la transición desde un estado electrónico basal a uno excitado, sus tiempos de vida (τ) y la eficiencia y velocidad con que ocurren los procesos que desactivan estos estados. Una molécula en un estado electrónico excitado, puede desactivarse a través de procesos radiativos, procesos no radiativos como conversión interna seguida de relajación vibracional y cruce entre sistemas o mediante procesos de desactivación bimoleculares que involucran interacción del sustrato excitado con otras moléculas presentes en el medio. Estos procesos de desactivación compiten entre sí y su importancia relativa está determinada por las magnitudes relativas de la constante de velocidad correspondiente. Los procesos competitivos que desactivan a los estados excitados pueden representarse en diagrama de Jablonski (Figura 2).

Cuando ocurre el proceso de absorción de radiación, el cual es controlado por las reglas de selección y por el principio de Franck-Condon, la molécula alcanza uno de los niveles vibracionales excitados de un estado electrónico superior. Este proceso, generalmente ($S_0 \rightarrow S_1$), es seguido de una serie de procesos de desactivación más lentos mediante los cuales la molécula vuelve al estado electrónico fundamental.

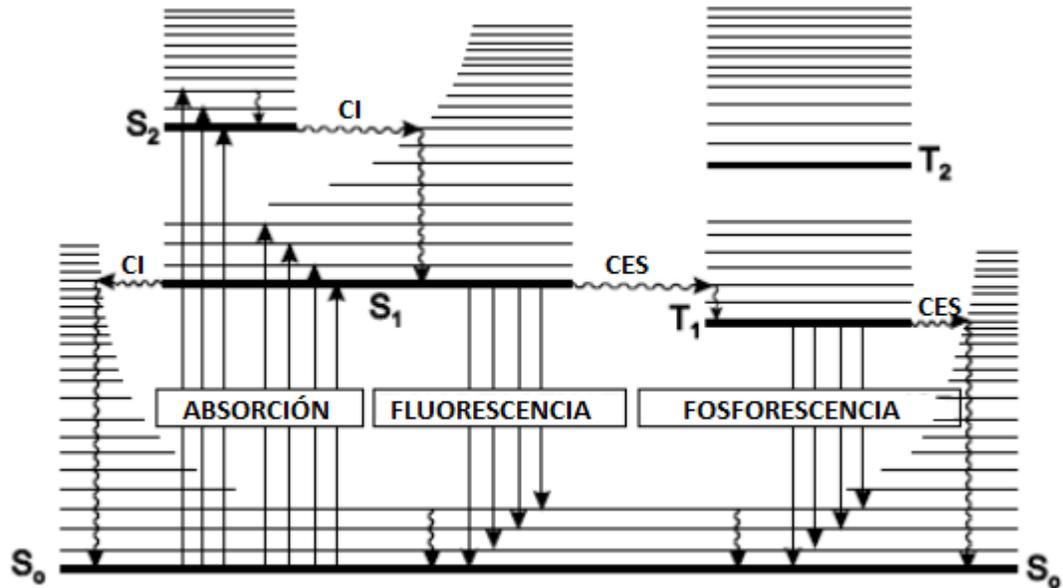


Figura 2: Diagrama de Perrin-Jablonski. Representación de los procesos de absorción, fluorescencia y fosforescencia.

Cuando la molécula se encuentra en el estado electrónico excitado, el exceso de energía vibracional es removido por colisiones con otras moléculas. Este proceso se denomina relajación vibracional (líneas curvas (Figura 2)) y deja a la molécula en un nivel vibracional de menor energía, típicamente el nivel correspondiente a $v = 0$ en el estado electrónico excitado.

Cuando la molécula se encuentra en el estado singulete excitado S_1 puede localizarse, de forma isoenergética en un nivel vibracional fuertemente excitado del estado electrónico fundamental S_0 . Este proceso se denomina conversión interna (CI) y es una transición de tipo no radiativa entre estados electrónicos de la misma multiplicidad que va seguido de la relajación vibracional hasta el nivel vibracional más bajo del estado electrónico fundamental.

Cuando la transición no radiativa ocurre a un nivel vibracional excitado del estado electrónico triplete T_1 , se denomina cruce entre sistemas (CES) y también va seguido de la correspondiente relajación vibracional. Tanto CI como CES compiten con los procesos de desactivación radiativa de la molécula, que dan lugar al correspondiente espectro de emisión. La emisión que ocurre desde un estado electrónico con la misma multiplicidad que el fundamental se denomina fluorescencia. Cuando la emisión ocurre involucrando

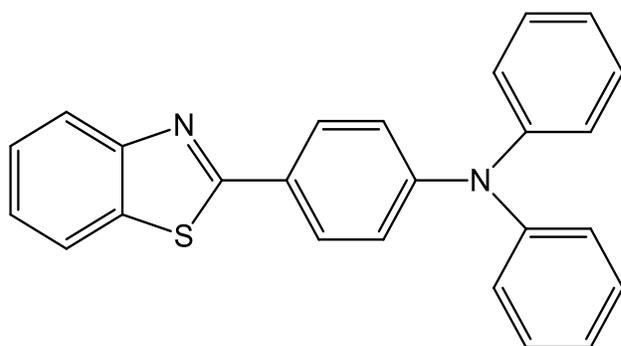
estados electrónicos de diferente multiplicidad, se denomina fosforescencia. En la Tabla 1, se incluyen las escalas de tiempo en que ocurren cada uno de los procesos antes mencionados

Tabla 1: *Tiempo de duración, característico de cada proceso fotoquímico.*

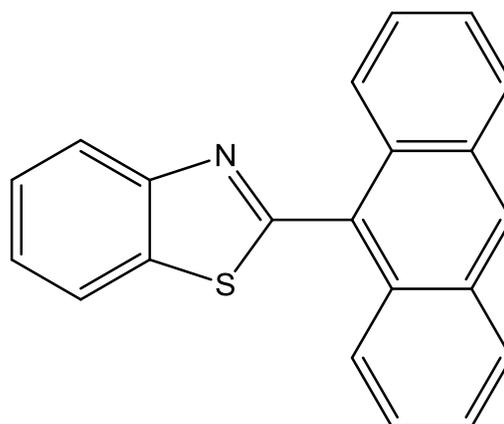
| Proceso | Tiempo característico /s |
|------------------------|---------------------------------|
| Absorción | 10^{-15} |
| Relajación vibracional | 10^{-12} - 10^{-10} |
| Fluorescencia | 10^{-10} - 10^{-7} |
| Cruce entre sistemas | 10^{-10} - 10^{-8} |
| Conversión Interna | 10^{-11} - 10^{-9} |
| Fosforescencia | 10^{-6} -1 |

Una familia de compuestos fluorescentes que poseen propiedades químicas, físicas y fotoquímicas, que permiten sean utilizados como pruebas fluorescentes corresponde a los derivados del benzotiazol. En general, estos compuestos tienen coeficientes de absorción elevados, fluorescencia con rendimientos cuánticos cercanos a uno (dependiendo de la estructura de la molécula) y un importante efecto solvatocrómico; son además fotoestables y sus propiedades fotofísicas dependen con la naturaleza del sustituyente en la posición 2 del anillo heterocíclico [11, 12]. Estas moléculas han sido usadas como fluoróforos en aplicaciones de espectroscopia bifotónica [13, 14] y como marcadores fluorescentes [15]; también se han empleado en la cuantificación de iones metálicos [16-18], detección de ADN [19], desarrollo de colorantes fluorogénicos “click-on” [20] y como sondas para el estudio de propiedades de sistemas compartimentalizados [21-23].

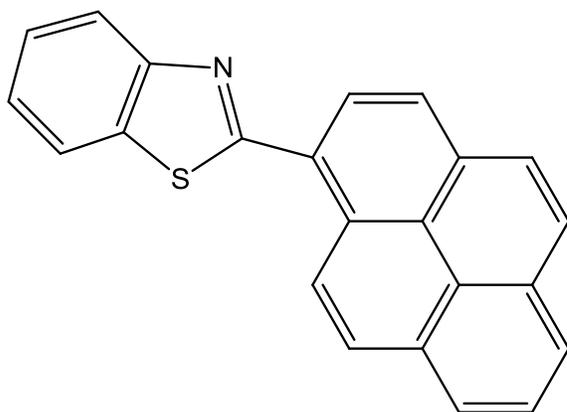
En esta memoria, se ha realizado la síntesis y se han estudiado las propiedades fotofísicas de cuatro derivados del benzotiazol: 4-(benzotiazol-2-il)-N,N-difenilánilina (DFABTZ), 2-(9-antracen)-1,3-benzotiazol (ANTBTZ), 2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol (PIRBTZ) y 2-(quinolin-2-il)benzotiazol (QUINOBTZ), Figura 3.



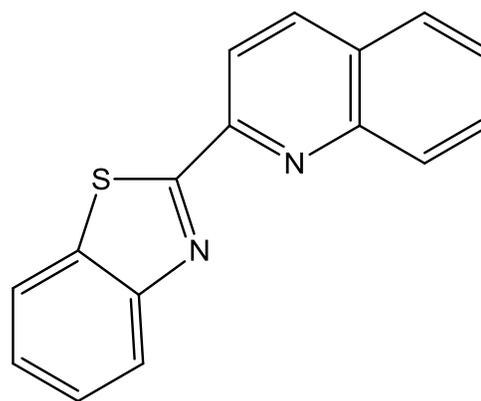
4-(1,3-Benzotiazol-2-il)-N,N-Difenilaniolina



2-(9-antracen)-1,3-benzotiazol



2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol



2-(quinolin-2-il)benzotiazol

Figura 3: Estructura molecular de las moléculas *4-(1,3-Benzotiazol-2-il)-N,N-Difenilaniolina*, *2-(9-antracen)-1,3-benzotiazol*, *2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol*, *2-(quinolin-2-il)benzotiazol*.

Entre de los estudios que típicamente se realizan para caracterizar las propiedades fotofísicas de las moléculas, está el efecto solvente, dado que el medio puede ser un factor crítico que afecta los espectros de absorción y fluorescencia. Cuando el espectro de absorción se mide en solventes de diferente polaridad, se observa típicamente que la posición, intensidad y forma de la banda pueden sufrir modificaciones. Estos cambios son consecuencia de interacciones soluto-solvente tales como ion-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, enlace de hidrógeno, etc, que pueden alterar la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado. Así, si el estado fundamental de una molécula orgánica tiene mayor momento dipolar, que el primer estado

singulete excitado, la banda de absorción de menor energía sufrirá un corrimiento hipsocrómico (hacia al azul) cuando la polaridad del solvente aumenta. A la inversa, cuando el momento dipolar del estado excitado es mayor que el momento dipolar del estado fundamental, la banda de absorción de menor energía sufre un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) al aumentar la polaridad del solvente. La longitud de onda máxima de los espectros de emisión, también depende de la magnitud relativa de los momentos dipolares de los estados fundamental y primer singulete excitado. Sin embargo, en este caso debe considerarse que los dipolos del solvente se reorganizan en el entorno del fluoróforo antes de la emisión, estabilizando al estado singulete excitado, luego, si el momento dipolar del estado excitado es mayor que el momento dipolar del estado fundamental, se producirá un corrimiento batocrómico de la banda de fluorescencia de menor energía cuando aumenta la polaridad del solvente. En general, se encuentra que compuestos heterocíclicos aromáticos tienen momentos dipolares pequeños en el estado fundamental (1 - 3 Debye), los que aumentan significativamente en el estado singulete excitado (5 – 12 Debye), consecuentemente la posición del espectro de absorción depende muy poco o es independiente de la polaridad del solvente, mientras que el espectro de emisión muestra un fuerte corrimiento hacia el rojo. Un análisis más profundo del efecto solvente, puede realizarse en términos de las ecuaciones de Lippert-Mataga, que da cuenta de los efectos generales del solvente sobre los espectros de absorción y emisión, o de correlaciones lineales de energía libre de solvatación, que permite analizar interacciones específicas soluto-solvente.

En un nivel de aproximación simple, considerando al fluoróforo como un dipolo puntual en un medio dieléctrico continuo en una cavidad de radio determinada; la dependencia del espectro de emisión con el solvente puede analizarse con la ecuación de Lippert-Mataga, la cual describe los corrimientos de Stokes en términos del cambio del momento dipolar cuando ocurre la excitación y la energía del dipolo en distintos solventes.

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = m_1 f(\eta, \epsilon) + cte \quad (\text{ec.1})$$

$$\Delta f = \left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \quad (\text{ec.2})$$

Donde, ε es la constante dieléctrica del solvente, n es el índice de refracción del solvente, ν_a y ν_f son los números de onda de la absorción y la emisión, respectivamente y Δf , es un término que se denomina orientación de la polarización.

A partir de la ec.1, es posible determinar el momento dipolar del estado excitado, μ_e [24, 25], si se conoce el correspondiente momento dipolar μ_0 del estado fundamental. Ya que la constante m_1 , se relaciona con, que corresponde al radio de cavidad de molécula, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío, a partir de la siguiente ecuación.

$$m_1 = \frac{(\mu_e - \mu_0)^2}{hca^3} \quad (\text{ec.4})$$

Para compuestos heterocíclicos análogos al benzotiazol, típicamente el momento dipolar del estado fundamental es menor que el del estado singulete excitado, por lo que a medida que la polaridad del solvente aumenta; el estado excitado se estabiliza, su energía disminuye y el espectro de emisión se desplaza a longitudes de onda mayores. Cuando el heterocíclico aromático incorpora grupos electro-aceptores y electro-donores en su estructura, luego de la excitación se puede producir una separación de carga en la molécula, la que será estabilizada por solventes polares. Las especies que presentan mayor separación de carga presentarán un estado de transferencia intramolecular de electrones (TIC), mientras que las que no presenten separación de carga emitirán desde el estado localmente excitado (LE). Estudios computacionales realizados en benzotiazoles sustituidos [13, 26], revelan que las transiciones predominantes son desde el orbital molecular de mayor energía ocupado (HOMO) al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). Además, se ha demostrado que en HOMO está esencialmente localizado en el entorno donador de la molécula, mientras que LUMO tiene mayor contribución de los átomos cercanos al grupo atractor (cuando están presentes), lo que sumado a la diferencia en el momento dipolar entre los estados fundamental y excitado de la molécula, promueve la formación de un estado TIC desde donde ocurre principalmente la emisión [13].

La ecuación de Lippert es inadecuada para explicar detalladamente el comportamiento del fluoróforo en solventes en que se producen interacciones específicas, las que son más convenientemente analizadas en términos de correlaciones lineales de energía libre de solvatación. El modelo más recurrentemente utilizado corresponde a la

ecuación de relaciones lineales de energía de solvatación (LSER) de Kamlet y Taft, [27, 28] la cual permite racionalizar el corrimiento espectral de la emisión del fluoróforo en términos de los parámetros microscópicos del solvente, ec. 3.

$$\bar{\nu}_f = \bar{\nu}_0 + s\pi^* + d\delta + a\alpha + b\beta + h\rho_H^2 \quad (\text{ec.3})$$

donde, $\bar{\nu}_f$, es el número de onda correspondiente al máximo de fluorescencia, $\bar{\nu}_0$, es una constante para un compuesto particular que puede interpretarse como el valor que tendría $\bar{\nu}_f$ en un medio en que las interacciones fluoróforo solvente son insignificantes, π^* es el parámetro de polarizabilidad - dipolaridad del solvente y da cuenta de la capacidad del solvente para estabilizar cargas o dipolos, δ es un término de corrección de la polarizabilidad, α , el parámetro de acidez del solvente, está relacionado con la capacidad del solvente de donar un puente de hidrógeno o aceptar un par de electrones, β el parámetro de basicidad del solvente, da cuenta de la capacidad del solvente de aceptar un puente de hidrógeno o donar un par de electrones y ρ_H es el parámetro de Hildebrand, y corresponde a la raíz cuadrada de la densidad cohesiva del solvente. La literatura muestra que para derivados del benzotiazol que se desactivan a través de un proceso de transferencia intramolecular de carga, los parámetros π^* , α y β , contribuyen a la estabilización del primer estado singulete excitado [12].

Distintos derivados de benzotiazol han sido estudiados como sondas fluorescentes, debido a sus propiedades fotofísicas, uno de los propósitos de este trabajo es encontrar nuevas sondas fluorescentes que permitan estudiar sistemas micelares, determinando parámetros característicos como son la concentración micelar crítica (CMC) y constantes termodinámicas como constantes de partición de aditivos incorporados al sistema compartimentalizado.

En particular, la CMC es una propiedad física muy importante de evaluar, ya que permite determinar la concentración a la cual comienzan asociarse las moléculas de surfactante para formar agregados micelares. Una de las formas de determinar la CMC es introduciendo al sistema una sonda fluorescente. De acuerdo a la literatura el PRODAN (6-propionil-2-(N,N-dimetilamino)naftaleno, es sonda fluorescente universal para el estudio de sistemas microheterogéneos [29-31], ya que muy sensible al ambiente polar, su máximo de emisión se ubica a 410nm en ciclohexano y a 520nm en solventes polares. Diversos estudios revelan que este compuesto se ubica en la zona interfacial de la micela. Otra sonda muy usada para la determinación de la CMC, es el Pireno[32, 33], dado que la

estructura fina de su espectro de fluorescencia, es muy dependiente de la polaridad del entorno en que se solubiliza. Cuando se usa Pireno como sonda fluorescente se debe considerar su baja solubilidad en agua, lo que puede conducir a la formación de microcristales, y su tendencia a formar excímeros cuando se solubiliza en microfases apolares que lo confinan a un volumen muy limitado. Ambos fenómenos pueden dificultar las mediciones experimentales.

En esta memoria, se utilizó la molécula 4-(1,3-benzotiazol-2-il)-N,N-difenilnilina para la caracterización de sistemas micelares, principalmente como sonda que determina eficientemente la concentración micelar crítica (CMC) en soluciones de surfactantes. De las cuatro moléculas estudiadas, el 4-(1,3-benzotiazol-2-il)-N,N-difenilnilina, es una molécula soluble en agua, presenta mayores corrimiento de Stokes, altos rendimientos cuánticos de fluorescencia y muestra un aumento significativo del momento dipolar en el estado excitado.

2. INSTRUMENTACIÓN, MATERIALES Y METODOLOGÍAS

INSTRUMENTACIÓN

Espectroscopia de Absorción.

Los espectros de absorción de los compuestos estudiados se determinaron empleando espectrofotómetros Unicam UV-2 y UV-4, utilizando el software Vision.

Espectroscopia de Emisión

Los espectros de fluorescencia fueron obtenidos utilizando un espectrofluorímetro ISS PC1, utilizando el software Vinci.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protones (¹H-RMN)

Los espectros ¹H-NMR, fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Advance 300 MHz, empleando como solvente cloroformo deuterado (CDCl₃ (Merck)).

Detección de Oxígeno Molecular Singulete

Para la medición de la fosforescencia resulta en el tiempo del oxígeno molecular singulete, se empleó el segundo armónico de un láser Nd:Yag Continuum modelo Surelite II para la excitación y un detector de fotodiodo de Germanio, North Brilliant Coast Model EO-817P, enfriado con nitrógeno líquido para observar el decaimiento de la luminiscencia y equipado con un preamplificador para aumentar la intensidad de la señal. La luz emitida fue seleccionada utilizando un filtro de corte (995 nm, Andover Corp.) y un filtro de interferencia (1270 nm, Spectrogon US, Inc.). La salida del detector fue conectada a un osciloscopio Hewlett Packard model 54540 A, que permite digitalizar los datos y transmitirlos a un computador en donde los datos fueron analizados con un software desarrollado en el laboratorio de Cinética y Fotoquímica que opera en el ambiente LabView.

METODOLOGÍAS

Síntesis

Los compuestos estudiados en esta memoria se obtuvieron siguiendo procedimientos previamente descritos en la literatura [34]. Típicamente, en un pequeño mortero de porcelana se adicionan en el siguiente orden 1mmol de 2-aminotiofenol (Aldrich), 1mmol de aldehído aromático (Aldrich) y 0,5mmol de Iodo (Aldrich) como catalizador. La reacción se realiza en fase sólida mezclando vigorosamente por 15 minutos. El término de la reacción se verifica usando cromatografía en placa fina con una mezcla de éter de petróleo-acetato de etilo (4:1) como eluyente. El sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna utilizando sílicagel 60 (Merck).

2-(1,3-benzotiazol-2-il)-quinolina (QUINOBTZ). Rendimiento: 37%; P.F.: 206-209 °C; ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHZ): δ 7,44ppm (1H,t), δ 7,55ppm (1H,t), δ 7,61 ppm (1H,t), δ 7,77ppm (1H,t), δ 7,89ppm (1H,d), δ 8,00ppm (1H,d), δ 8,15ppm (1H,d), δ 8,20ppm (1H,d), δ 8,32 ppm (1H,d), δ 8,31ppm (1H,d), 8,51ppm (1H,d).

2-(9-antracen)-1,3-benzotiazol (ANTBTZ). Rendimiento: 63%; P.F.: 204-205 °C; ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHZ): δ 7,45ppm (2H,t), δ 7,53ppm (2H,t), δ 7,63ppm (2H,t), δ 7,83ppm (2H,d), δ 8,07ppm, (2H,t), δ 8,26ppm (1H,d), δ 8,632ppm (1H,s).

2-Piren-1-il-1,3-benzotiazol (PIRBTZ). Rendimiento: 30%; P.F.: 115-119 °C; ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHZ): δ 7,48ppm (1H,t), δ 7,58ppm (2H,t), δ 8,032ppm (2H,t), δ 8,09ppm (1H,d), δ 8,14ppm (2H,d), δ 8,15 (1H, m), δ 8,53 (2H,m), δ 8,43ppm (1H, d), δ 9,29ppm (1H,d).

4-(benzotiazol-2-il)-N,N-difenilanilina (DFABTZ). Rendimiento: 96%; P.F.: 146-150 °C; ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHZ): δ 7,08ppm (1H, d),δ 7,11ppm (2H,d) ,δ 7,16ppm (4H,d), δ 7,28ppm (4H,t), δ 7,33ppm (2H,d), δ 7,46ppm (1H,t), δ 7,86ppm (1H,d), δ 7,92ppm (2H,d), δ 7,99ppm (1H,d).

Coeficientes de Absorción Molar

Los coeficientes de absorción molar se determinaron en 20 solventes representativos de la escala de polaridad, para ello se preparó una solución patrón del compuesto en metanol o benceno (Calidad espectroscópica o HPLC, Merck) y se fue adicionando cuantitativamente alícuotas de la solución a una celda de cuarzo de 3ml del solvente a estudiar. Luego se calculó el coeficiente de absorción molar aplicando la ley de Lambert-Beer, a partir de un gráfico del máximo de absorbancia versus concentración.

Rendimientos Cuánticos de Fluorescencia

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ_F), corresponden a la razón entre los fotones absorbidos y los fotones emitidos a través del proceso de fluorescencia. Estos fueron medidos por el método de razones descrito por Eaton y Demas [35, 36] utilizando 20 solventes (Calidad espectroscópica o HPLC, Merck) representativos de la escala de polaridad y usando Sulfato de Quinina (Aldrich) en ácido sulfúrico 0,1N ($\phi_F=0,55$) y 9,10-Difenilantraceno (Aldrich) en Ciclohexano (Merck) ($\phi_F=0,9$), como actinómetros.

Brevemente, el método consiste en medir el espectro de absorbancia y de emisión manteniendo la geometría del sistema. Los espectros de emisión fueron medidos, excitando los compuestos a una longitud de onda fija de 350nm.

Para calcular los rendimientos cuánticos de fluorescencia se empleó la ecuación:

$$\phi_x = \left(\frac{Grad_x}{Grad_{Act}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{Act}^2} \right) \phi_{Act} \quad (ec.5)$$

Donde ϕ_x y ϕ_{ACT} , corresponden a los rendimientos cuánticos de fluorescencia de la muestra y el actinómetro, $Grad_x$ y $Grad_{Act}$ son las pendientes gráfico del espectro integrado de fluorescencia versus las absorbancia, para la muestra y para el actinómetro, respectivamente y η_x y η_{Act} corresponden al índice de refracción del solvente en el que se encuentra la muestra y el actinómetro respectivamente.

Estudio del Efecto Solvente en la Fluorescencia

El efecto del solvente fue analizado a partir de los máximos de las bandas de los espectros de absorción y fluorescencia obtenidos en un conjunto amplio de solventes (Calidad espectroscópica o HPLC, Merck), utilizando las ecuaciones de Lippert-Mataga y de Kamlet, Taft y col.

Los coeficientes de la ecuación de relaciones lineales de energía de solvatación (LSER), fueron obtenidos mediante un análisis de correlación multilineal usando el software StatView 5.0. Las ecuaciones de correlación son el resultado de un criterio puramente estadístico. Los coeficientes aceptados en la correlación son aquellos que tienen un nivel de significado $\geq 0,95$; valores de VIF cercanos a 1 (cuando el valor de VIF para un parámetro es muy grande este se elimina de la correlación); coeficiente de correlación, $R \geq 0,90$ (varianza, $R^2 > 0,80$); y el tamaño de la muestra N lo más grande posible con el requerimiento de que N debe ser al menos tres veces el número de variables independientes. En resumen, N , R , SD y el índice de Fisher, F , dan cuenta de la calidad de la correlación, mientras que la confiabilidad de cada término es indicada por t -stat, y VIF. Una buena correlación es compatible con valores grandes de N , F y t -stat, valores pequeños de SD y R y VIF cercanos a 1. Para el análisis de los datos se excluyeron los solventes dimetilacetamida (DMA) y etilenglicol, debido a la falta información necesaria para realizar una correlación adecuada.

Determinación de la Concentración Micelar Crítica (CMC)

La determinación de la concentración micelar crítica (CMC), se realizó observando el cambio en el espectro de fluorescencia de la sonda, el que depende del microentorno en que la molécula fluorescente se solubiliza. Como sonda fluorescente para la determinación de la CMC de distintos surfactantes se utilizó 4-(benzotiazol-2-il)- N,N -difenilnilina (DFABTZ) debido a que es una molécula apolar, posee un carácter hidrofóbico y su espectro de fluorescencia se ve influenciado por la naturaleza del solvente. Para estudiar la efectividad de esta sonda en la determinación de la CMC se decidió emplear dodecilsulfato de sodio (SDS) (Aldrich), Tritón TX-100 (Aldrich) y Sacarosa Monocapato (Dojindo Laboratories). Las mediciones se realizaron utilizando una concentración constante de DFABTZ del orden de 4×10^{-5} y concentraciones variables de surfactante, en el rango de 0 a 25 mM para SDS, de 0 a 1,5 mM para Triton X-100 y de 0 a 12 mM para Sacarosa Monocapato. Se preparó una solución patrón

$6,19 \times 10^{-3}$ M de la sonda en metanol y se registró un espectro de emisión excitando a 372 nm. La CMC de cada uno de estos surfactantes, fue obtenida de un gráfico intensidad relativa de fluorescencia ($I_F/I_F(0)$) versus concentración. Para obtener la CMC se trazó una recta desde el fin del plató menor hasta el comienzo del plató mayor, se busco el punto medio y se interceptó con el eje de las abscisas, el valor obtenido corresponde a la CMC (Figura 4).

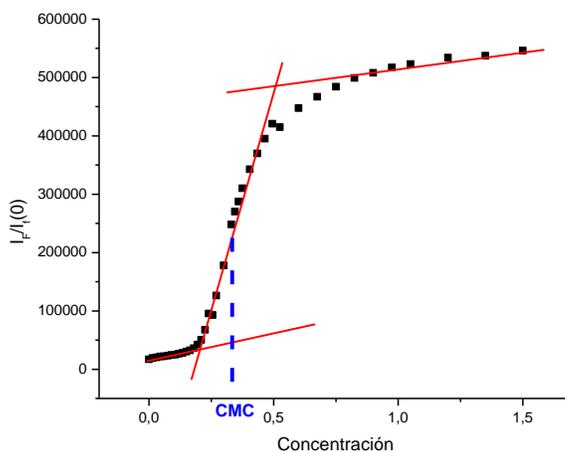


Figura 4: Determinación grafica de CMC.

Determinación de los Coeficientes de Partición

La constante de partición aparente de un aditivo agregado a una solución de micelas es definida como [37]:

$$K_A = \frac{X_A}{Y_A} \quad (\text{ec.6})$$

Donde K_A es la constante de partición aparente está expresada en términos de la fracción molar, X_A es la fracción molar del aditivo en la pseudofase micelar y Y_A es la fracción molar en n-hexanol en la pseudofase acuosa. K_A puede ser calculada gráficamente de acuerdo con la ecuación 8, propuesta por Lissi et al. [37]:

$$\frac{(C_A)_{Tot} \times 18}{(1000 - \Psi_{mic})} = \frac{X_A}{K_A} + \frac{X_A}{(1 - X_A)} \frac{C_D \times 18}{(1000 - \Psi_{mic})} \quad (\text{ec.7})$$

En la ecuación 7, $(C_A)_{Tot}$ corresponde a la concentración total de alcohol. A partir de gráficos $I_H/I_F(0)$ versus $(C_A)_{Tot}$ obtenidos a diferentes concentraciones de surfactante, se puede obtener un conjunto de valores de $(C_A)_{Tot}$, que corresponden a los mismos valores de $I_H/I_F(0)$ y por lo tanto, y por lo tanto con los mismos valores de X_A y K_A . ψ_{mic} es el volumen de la pseudofase micelar en un litro de solución y se calcula usando una densidad igual a 0,85 g/ml, independientemente de la concentración. C_D , es la concentración de surfactante asociado en micelas y se determina a partir de la ecuación 8.

$$C_D = [SDS]_{Tot} - [SDS]_{free} \quad (ec.8)$$

Donde la concentración de surfactante libre corresponde a $[SDS]_{free}$, dato que se obtuvo del trabajo de Lissi et al., [37] y es igual a la CMC medida cuando la fracción molar de alcohol en la pseudofase acuosa es igual a Y_A .

Determinación de los Rendimientos de Generación de Oxígeno Singulete

La determinación de oxígeno singulete, se realiza a partir de la técnica de espectroscopia resuelta en el tiempo para la detección de fosforescencia (TRPD), en la cual se realiza empleando celdas de fluorescencia de 1cm, a 1270nm y a temperatura ambiente (20°C). La intensidad e emisión y por lo tanto la señal eléctrica producida por el detector, es proporcional a la concentración de oxígeno singulete. TRPD, es usada para determinar tanto la magnitud como el tiempo de decaimiento de las constantes de velocidad.

Para cada experimento se prepararon cuatro soluciones stock de Fenalenona (Merck) (PM=180,21 [g/mol]) 0,018 [mM], 0,037 [mM], 0,055 [mM] y 0,092[mM]. De forma similar, se prepararon soluciones de concentración conocida del compuesto QUINOBTZ, agregando alícuotas de una solución stock de manera que la absorbancia de la solución fuera 0,15, 0,3, 0,45 y 0,75. Luego se midieron señales de oxígeno excitado producido por las soluciones de QUINOBTZ a distintas potencias de láser, con distintos numero de pulsos por muestras y en diferentes solventes.

3. RESULTADOS

Fotofísica del 2-(9-antracen)-1,3-benzotiazol

En la Tabla 2, se incluyen las propiedades espectroscópicas y parámetros fotofísicos del 2-(9-antracen)-1,3-benzotiazol (ANTBTZ), obtenidas en un conjunto de solventes representativos de la escala de polaridad.

Tabla 2: *Propiedades de absorción y fluorescencia para el compuesto ANTBTZ, en solventes próticos y apróticos.*

| | Solvente | $\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$ | λ^{ABS}_{MAX}/nm | λ^{EM}_{MAX}/nm | $\Delta Stokes/cm^{-1}$ | ϕ_F |
|----|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| 1 | 2-Propanol | 15972 | 387 | 509 | 6193 | 0,11 |
| 2 | Acetona | 17802 | 368 | 509 | 7528 | 0,40 |
| 3 | Acetonitrilo (ACN) | 14273 | 367 | 507 | 7524 | 0,22 |
| 4 | Benceno | 21510 | 370 | 501 | 7067 | 0,16 |
| 5 | Butanol | 16062 | 368 | 511 | 7604 | 0,35 |
| 6 | Cloroformo | 18049 | 371 | 507 | 7230 | 0,27 |
| 7 | Ciclohexano | 18419 | 367 | 493 | 6964 | 0,34 |
| 8 | Diclorometano | 19471 | 369 | 509 | 7454 | 0,37 |
| 9 | Dimetilacetamida | - | 390 | 513 | 6148 | 0,24 |
| 10 | Dioxano | 18709 | 369 | 507 | 7376 | 0,23 |
| 11 | Dimetilsulfóxido (DMSO) | 15526 | 372 | 515 | 7464 | 0,15 |
| 12 | Dimetilformamida (DMF) | 13771 | 370 | 515 | 7610 | 0,20 |
| 13 | Etanol | 16590 | 368 | 513 | 7681 | 0,09 |
| 14 | Éter de Petróleo | 20012 | 385 | 489 | 5524 | 0,62 |
| 15 | Etilenglicol | - | 390 | 511 | 6072 | 0,07 |
| 16 | Acetato de Etilo | 17802 | 367 | 501 | 7288 | 0,11 |
| 17 | Formamida | 9592 | 370 | 523 | 7907 | 0,04 |
| 18 | Metanol | 17675 | 368 | 517 | 7832 | 0,03 |
| 19 | Heptano | - | 385 | 487 | 5440 | 0,31 |
| 20 | Tetrahidrofurano | 15804 | 369 | 505 | 7298 | 0,39 |
| 21 | Tolueno | 19149 | 370 | 499 | 6987 | 0,33 |
| 22 | Trifluoroetanol (TFE) | - | 366 | 461 | 5630 | 0,01 |

Espectros de Absorción

En la Figura 5, se muestran los espectros de absorción del compuesto ANTBTZ en cinco solventes de polaridades representativas de la escala de polaridad. En la figura, se puede apreciar claramente la estructura fina de la banda de menor energía, característica del grupo antraceno, el que posee 4 bandas vibracionales de diferente energía. Este resultado es indicativo de que el acoplamiento electrónico del grupo benzotiazol con el sustituyente antraceno es débil [25]. En la Tabla 2, se incluyen las longitudes máximas de absorción para este compuesto, las que se encuentran en el rango de 367-390nm. Además, en la Figura 5 se observa que el máximo de absorción no varía significativamente al cambiar la polaridad del solvente, lo que es compatible con el origen de la banda de menor energía atribuida al sustituyente antraceno.

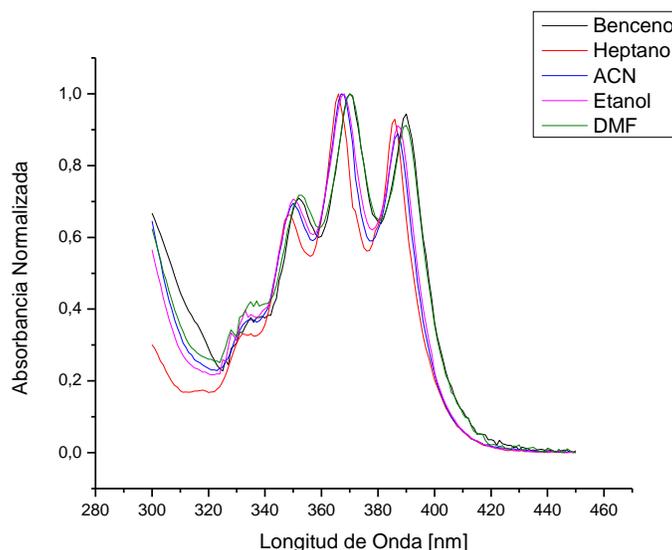


Figura 5: *Espectros de absorbancia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto ANTBTZ.*

Los coeficientes de absorción molar para este compuesto son altos y se encuentran en el rango de $1,5 \times 10^4 - 2,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Cálculos de las transiciones de Franck-Condon en fase gas, utilizando TDDFT con una base orbital 6311g+dp, predice la transición de más baja energía a 395 nm, que correlaciona apropiadamente con el valor observado en heptano. Además en análisis de los orbitales moleculares indica que la transición involucra a los orbitales HOMO y LUMO y es de naturaleza $\pi-\pi^*$.

Espectros de Emisión

En la Figura 6, se incluyen los espectros de fluorescencia para ANBTBZ en diferentes solventes. La característica más relevante es que no se aprecia la estructura fina típica de la emisión del antraceno, pero se puede ver que a medida que la polaridad del solvente aumenta el espectro tiene un leve desplazamiento batocrómico. En la Tabla 2, se incluyen los máximos de fluorescencia en diferentes solventes, que corresponden al rango de 461-523 nm. El máximo de emisión, a menor energía se observa en solventes polares apróticos como Dioxano, DMA y Formamida, alrededor de 515-523 nm y el máximo de emisión de mayor energía se presenta en solventes apolares como Ciclohexano y Tolueno en el rango de 483-499nm. La emisión de mayor energía, se observa en TFE a 461nm.

El desplazamiento hacia el rojo en solventes polares no próticos, que se observa para esta molécula puede deberse a que el estado excitado S_1 tiene un momento dipolar mayor que el del estado basal, debido a un proceso de transferencia parcial de carga desde el grupo donador (benzotiazol) al grupo aceptor (antraceno) [38] y como consecuencia los solventes más polares estabilizan a el estado excitado.

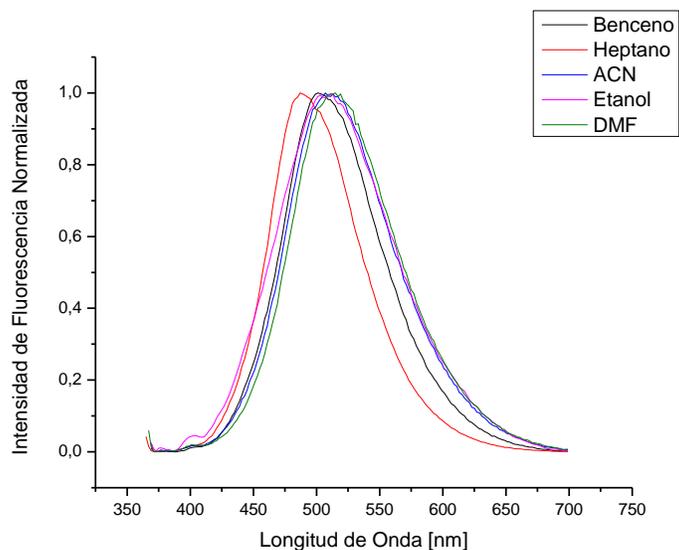


Figura 6: Espectros de emisión de fluorescencia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto ANBTBZ. Longitud de onda de excitación 350nm.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia para esta molécula en diversos solventes se incluyen en la Tabla 2. Los valores cambian desde 0,01 en trifluoroetanol a 0,62 en éter de petróleo, siendo típicamente bajos en solventes polares próticos, sustantivamente más altos en solventes apolares e intermedios en solventes polares. Este comportamiento se ve representado en la Figura 7, que muestra los espectros de emisión no normalizados para el compuesto 2-(9-antracen)-1,3-benzotiazol en diferentes solventes, obtenidos en las mismas condiciones experimentales.

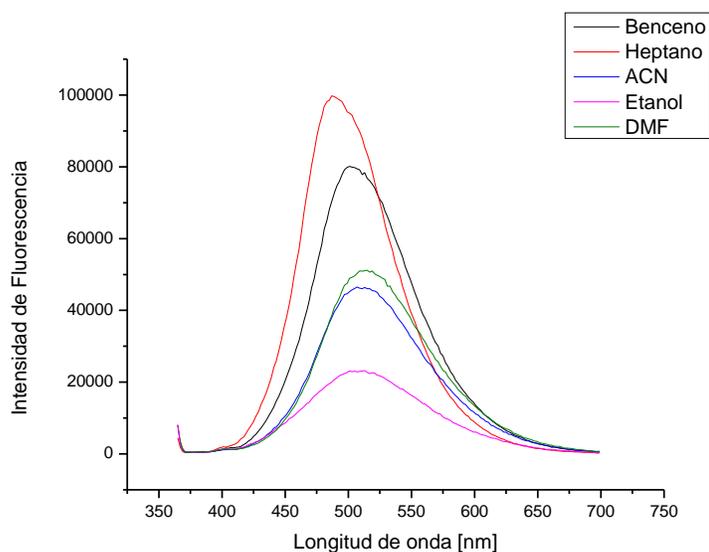


Figura 7: Espectros de emisión de fluorescencia a absorbancia 0,5, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto ANTBTZ. Longitud de onda de excitación 350nm.

El efecto del solvente sobre el ANTBTZ se analizó mediante un análisis multivariable de la dependencia del máximo de fluorescencia con los parámetros microscópicos de un conjunto de 20 solventes (Tabla 2), empleando la ecuación de LSER. Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 3 y la calidad de la correlación se representa en la Figura 8.

Tabla 3: Datos obtenidos de la ecuación de correlación para la dependencia de λ_{Max}^{Em} (expresada en cm^{-1}) en los parámetros de solvente.

| $\bar{\nu}_F = \bar{\nu}_0 + a\pi^* + b\alpha + c\beta$ | | | | |
|---|---------------|---------|--------|--------|
| | $\bar{\nu}_0$ | a | b | C |
| Coeff | 20275,1 | -393,5 | -471,8 | -998,5 |
| ± | 154,8 | 211,4 | 180,1 | 267,6 |
| t-stat | 131,0 | -1,9 | 2,6 | -3,7 |
| P(2-tail) | <0,0001 | 0,0811 | 0,0186 | 0,0019 |
| N = 20 | | R = 0,8 | F = 10 | |

Los coeficientes de la Tabla 3 muestran que el estado singulete excitado del ANBTZ es estabilizado por solventes con valores grandes de los parámetros de dipolaridad polarizabilidad, π^* , de acidez del solvente, α , y de basicidad del solvente, β , resultado compatible con un estado excitado con transferencia parcial de carga.

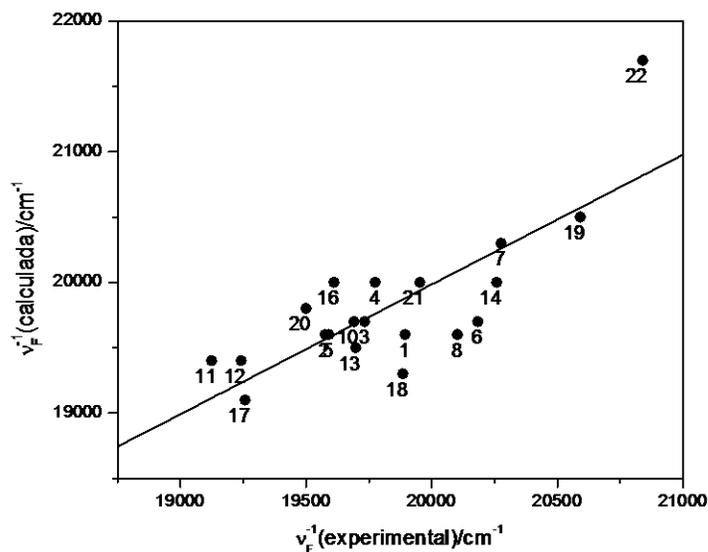


Figura 8: Gráfico de $\bar{\nu}_{Max}^{Em}(experimental)$ vs. $\bar{\nu}_{Max}^{Em}(calculada)$. $\bar{\nu}_{Max}^{Em}$ calculada de acuerdo a la ecuación $\bar{\nu}_f = 20275,1 - 393,51\pi^* - 471,8 - 998,5\beta$.

El momento dipolar del estado excitado se puede obtener a partir de la dependencia del corrimiento de Stokes observado en solventes de diferente polaridad usando la ecuación de Lippert-Mataga, como se observa en la Figura 9_A y 9_B. Con el fin de obtener una mejor correlación de los datos es que se decidió eliminar del análisis los solventes ciclohexano, heptano y trifluoroetanol, obteniendo así la Figura 9_B. A partir la pendiente de este gráfico (Figura 9_B) y utilizando un radio de cavidad de Onsager de 5,66 Å, calculado a partir de la estructura en fase gas minimizada en Gaussian 09W, utilizando DFT-6311g+dp, y el momento dipolar del estado basal, también calculado en las mismas condiciones, e igual a 0,88 Debye para el ANBTBZ, se obtiene un momento dipolar de estado excitado corresponde a 4,7 Debye. El aumento del momento dipolar, cercano a 4 Debye cuando la molécula pasa del estado fundamental al primer singulete excitado, es compatible con un proceso de transferencia parcial de carga en el estado singulete excitado. Por ejemplo para moléculas análogas que sufren procesos de transferencia de carga en el estado excitado como 2-fenil-nafto[1,2-d][1,3]oxazol y 2(4-N,N-dimetilaminofenil)nafto1,2-d1,3oxazol, en nuestro laboratorio se han obtenido momentos dipolares de estado excitado iguales a 10,57 y 16,32 Debye, respectivamente. Para las mismas moléculas los momentos dipolares calculados para el estado fundamental son iguales a 0,96 y 3,31 Debye. El resultado obtenido para el ANBTBZ indica que el proceso de transferencia intramolecular de carga en el estado excitado está parcialmente impedido probablemente por la torsión del enlace oxazol-antraceno.

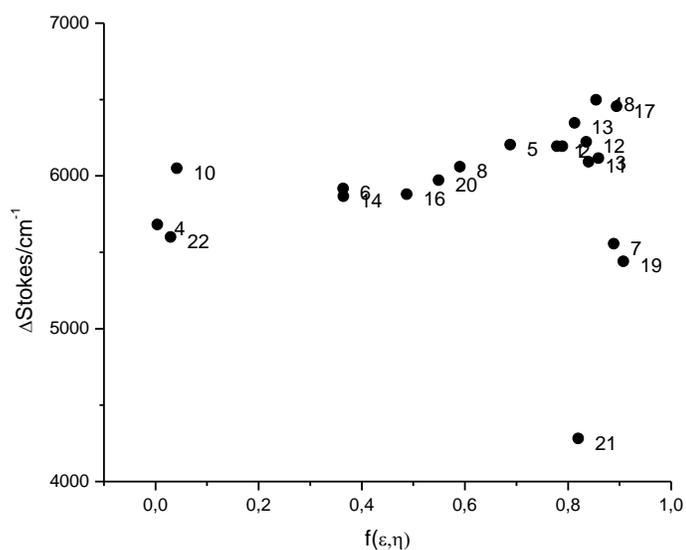


Figura 9_A: Representación de la ecuación de Lippert-Mataga, $f(\eta, \epsilon)$ vs ΔStokes ; para para el compuesto ANTBTZ en un conjunto de 22 solventes.

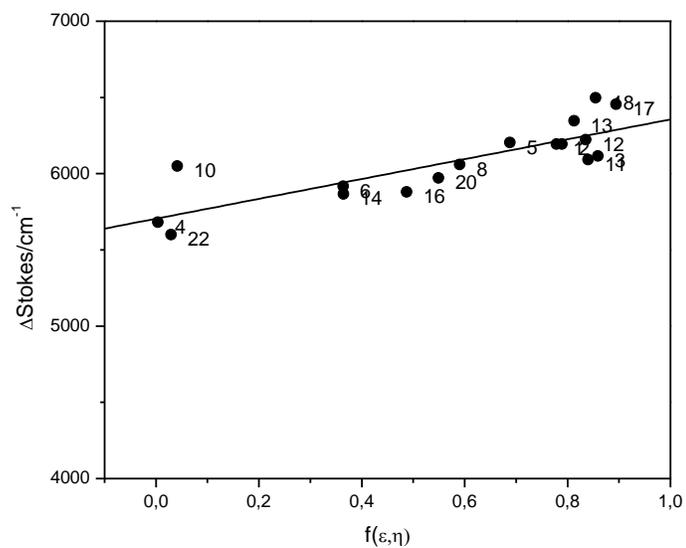


Figura 9_B: Ecuación de Lippert-Mataga, $f(\eta, \epsilon)$ vs ΔStokes [cm^{-1}], para el compuesto ANTBTZ la ecuación lineal, $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = 794,4f(\eta, \epsilon) + 5597,6$ $R=0,9$, para un conjunto de 17 solventes.

Un análisis de la estructura de mínima energía obtenida de los cálculos realizados, muestra que el grupo antraceno se encuentra perpendicular al grupo benzotiazol, Figura 10. Esta condición geométrica reduce el acoplamiento entre los orbitales π de los grupos antraceno y benzotiazol y consecuentemente, limitada deslocalización de carga entre ellos. Como consecuencia el momento dipolar del estado basal para la molécula es pequeño y es por ello también que el espectro de absorción no presenta una dependencia significativa con la naturaleza del solvente. Como el momento dipolar del estado excitado es mayor que en el estado basal, esta molécula presenta un proceso de transferencia intramolecular de carga parcial y debido a los bajos corrimientos de Stokes que presenta [39, 40].

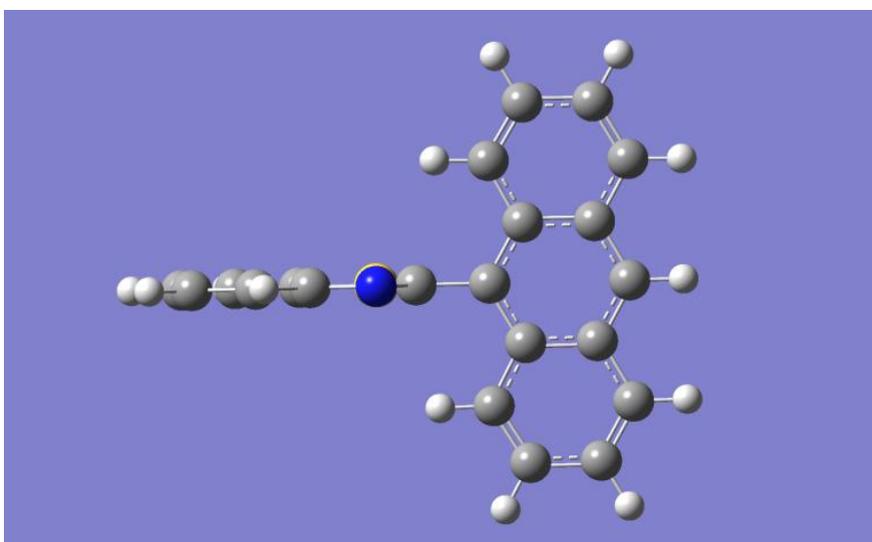


Figura 10: Representación de la estructura de mínima energía de la molécula ANBTZ.

Fotofísica del 2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol

En la Tabla 4, se exponen las propiedades fotofísicas del compuesto 2-Piren-1-il-1,3-benzotiazol, las cuales fueron medidas, en solventes representativos de la escala de polaridad.

Tabla 4: *Propiedades de absorción y fluorescencia para el compuesto PIRBTZ, en solventes próticos y apróticos.*

| | Solvente | $\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$ | λ^{ABS}_{MAX}/nm | λ^{EM}_{MAX}/nm | $\Delta Stokes/cm^{-1}$ | ϕ_F |
|----|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| 1 | Acetona | 13695 | 364 | 421 | 3720 | 0,45 |
| 2 | Acetonitrilo (ACN) | 21733 | 362 | 425 | 4095 | 0,44 |
| 3 | Benceno | 20836 | 369 | 421 | 3347 | 0,40 |
| 4 | 1-Butanol | 20764 | 364 | 423 | 3832 | 0,38 |
| 5 | Cloroformo | 21191 | 365 | 423 | 3757 | 0,37 |
| 6 | Diclorometano | 21400 | 367 | 423 | 3607 | 0,44 |
| 7 | Dioxano | - | 367 | 419 | 3382 | 0,23 |
| 8 | Dimetilacetamida (DMA) | - | 370 | 427 | 3608 | 0,45 |
| 9 | Dimetilformamida (DMF) | 21744 | 370 | 427 | 3681 | 0,20 |
| 10 | Dimetilsulfóxido (DMSO) | 21177 | 368 | 429 | 3864 | 0,15 |
| 11 | Etanol | 19647 | 362 | 421 | 3871 | 0,09 |
| 12 | Acetato de Etilo | 22588 | 364 | 417 | 3492 | 0,42 |
| 13 | Éter Etílico | - | 364 | 415 | 3376 | 0,42 |
| 14 | Éter de Petróleo | 25095 | 360 | 409 | 3328 | 0,42 |
| 15 | Formamida | 19217 | 360 | 437 | 4894 | 0,43 |
| 16 | n-Heptano | 21608 | 365 | 435 | 4409 | 0,41 |
| 17 | Metanol | 21156 | 360 | 431 | 4576 | 0,40 |
| 18 | 2-Propanol | 20166 | 361 | 417 | 3720 | 0,39 |
| 19 | Tetrahidrofurano (THF) | 21714 | 367 | 419 | 3382 | 0,45 |
| 20 | Tolueno | 20200 | 368 | 421 | 3421 | 0,41 |

Espectros de Absorción

Los espectros de absorción UV-Vis para este compuesto en distintos solventes representativos de la escala de polaridad (próticos, apróticos, polares y apolares) se muestran en la Figura 11. Se puede observar claramente que los espectros de absorción para la molécula no varían con la polaridad del solvente y se encuentran en el rango de los 360-370 nm. El valor de longitud de onda máxima de menor energía se encuentra en los solventes polares apróticos: DMF y DMA, y es de 370 nm. El valor de longitud de onda máxima de absorción de mayor energía se encuentra en los solventes polares: metanol y formamida, y es de 360 nm. Los coeficientes de absorción molar para este compuesto son altos y se encuentran en el rango de $1,3 \times 10^4 - 2,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

A partir de los espectros de absorción, se puede apreciar estructura fina vibracional, menos definida que la observada en el espectro de absorción del pireno, sustituido en posición 2, probablemente por la interacción entre los electrones de los sistemas π del pireno y del grupo benzotiazol. La estructura fina que presenta este compuesto es indicativa de una transición tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, debido a que existe un sistema conjugado de anillos aromáticos, que aumenta la deslocalización electrónica y por lo tanto disminuye la energía del estado excitado [41].

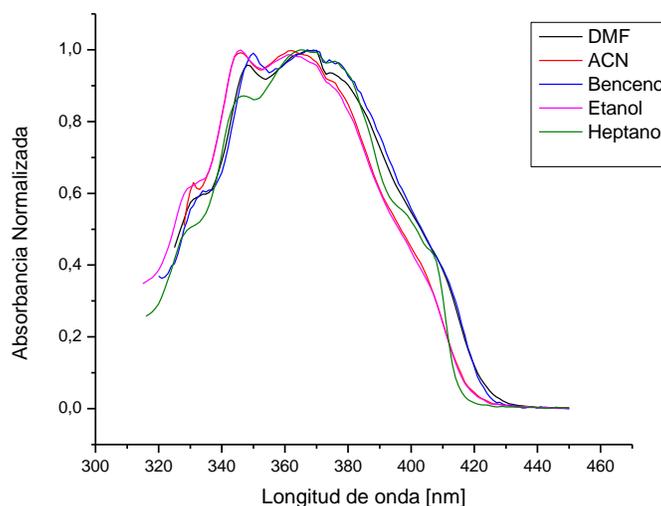


Figura 11: *Espectros de absorción normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto PIRBTZ.*

Espectros de Emisión

A partir de la Figura 12, se puede inferir que existe una débil dependencia del espectro de emisión con naturaleza del solvente, aunque con el aumento en la polaridad del solvente el espectro de fluorescencia se corre levemente hacia el rojo. La Tabla 4, muestra que la longitud de onda máxima de fluorescencia para cada solvente se encuentra en un rango acotado que va desde los 417 hasta los 437nm.

En solventes apolares como n-heptano y benceno se observa bien definida la estructura fina del espectro del grupo pireno sustituido, lo que típicamente se explica en términos de interacciones débiles soluto-solvente, mientras que en solventes más polares las interacciones soluto-solvente más intensas se traducen en una disminución de las diferencias de energía entre los diferentes niveles vibro-electrónicos.

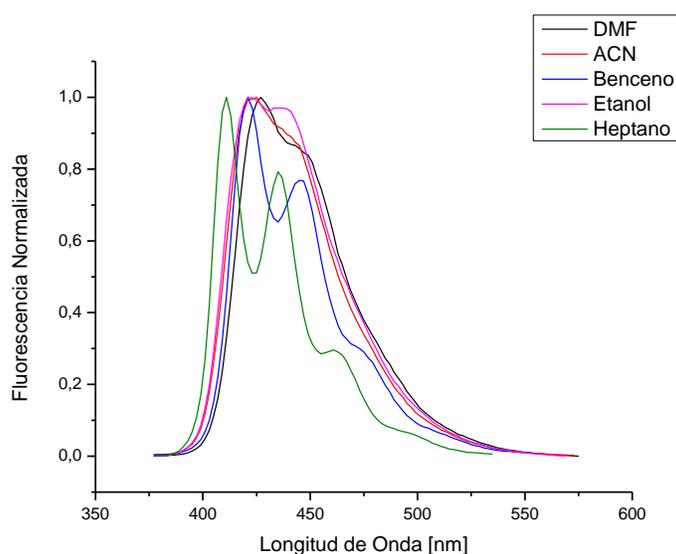


Figura 12: Espectros de fluorescencia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto 2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol, longitud de onda de excitación 350nm.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia son del orden de 0,4 para la mayoría de los solventes estudiados, exceptuando los solventes polares apróticos dioxano, DMF, DMSO, en donde ϕ_F es de 0,2 y para etanol donde se encuentra el menor valor de ϕ_F 0,09.

Tabla 5: Ecuación de correlación para la dependencia de λ_{Max}^{Em} (expresada en cm^{-1}) con los parámetros de solvente.

| $\bar{\nu}_F = \bar{\nu}_0 + a \pi^* + b \alpha$ | | | |
|--|---------------|---------|--------|
| | $\bar{\nu}_0$ | a | b |
| Coeff | 23577,7 | -106,0 | -47,8 |
| ± | 147,3 | 207,0 | 248,2 |
| t-stat | 160,1 | 0,512 | 0,61 |
| P(2-tail) | <0,0001 | 0,6160 | 0,8499 |
| N = 18 | | R = 0,7 | F = 8 |

Los coeficientes de la ecuación de LSER muestran que el estado excitado del *PIRBTZ* es estabilizado fundamentalmente por solventes con el índice de dipolaridad-polarizabilidad (π^*) altos y por solventes HBD, aunque se debe tener presente que no se obtiene una buena correlación, debido a un efecto solvente débil (Figura 13).

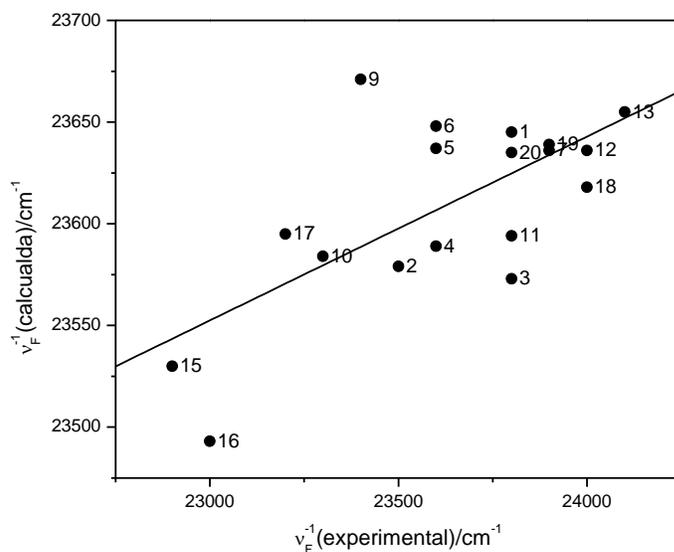


Figura 13: Gráfico de $\bar{\nu}_{Max}^{Em}(\text{experimental})$ vs. $\bar{\nu}_{Max}^{Em}(\text{calculada})$. $\bar{\nu}_{Max}^{Em}$ calculada de acuerdo a la ecuación $\bar{\nu}_f = 23577,7 - 106,0\pi^* - 47,8\alpha$.

En la Figura 14_A se muestra el gráfico de Lippert- Mataga obtenido para el PIRBTZ, para un conjunto de 20 solventes, con el objetivo de obtener una mejor correlación entre los datos es que se eliminaron los solventes diclorometano, heptano, cloroformo y formamida. En este gráfico (Figura 9_B) se observa claramente que los solventes próticos, y del radio de cavidad de Onsager, 5,44 Å y el momento dipolar del estado basal, 1,24 Debye, calculados para el compuesto, el momento dipolar del estado excitado para solventes apolares y polares corresponde a 2,9 Debye, respectivamente. Este resultado indica un aumento en el momento dipolar en el estado singulete excitado como consecuencia del proceso de transferencia de carga que toma lugar en la molécula, siendo mayor para solventes polares, este resultado sugiere que debido al solvatocromismo positivo observado para la molécula, esta es más polarizada en el estado excitado, en solventes polares.

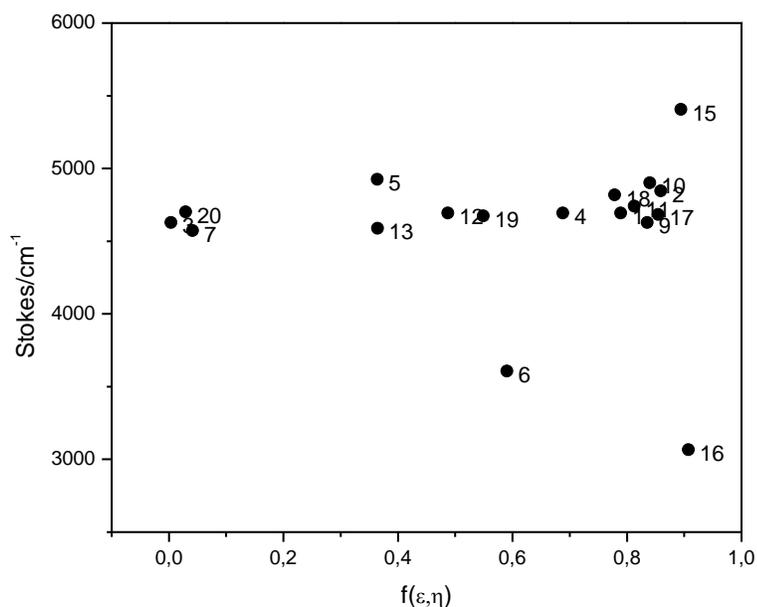


Figura 14_A: Representación de la ecuación de Lippert-Mataga, $f(\eta, \epsilon)$ vs ΔStokes [cm^{-1}], para la molécula PIRBTZ, en un conjunto de 20 solventes.

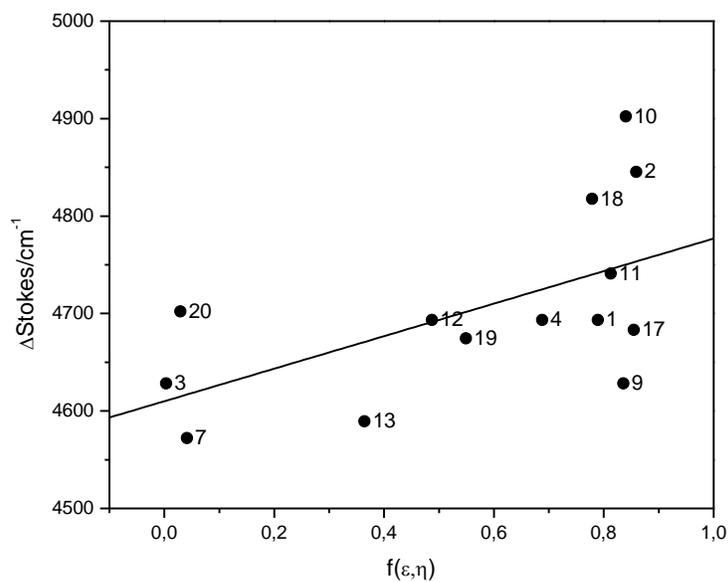


Figura 14_B: Ecuación de Lippert-Mataga, $f(\eta, \epsilon)$ vs ΔStokes [cm^{-1}], para la molécula 2-Piren-1-il-1,3-Benzotiazol, ecuación lineal $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = 166,9f(\eta, \epsilon) + 4610$ $R=0,6$.

Como el momento dipolar de una molécula depende de las dimensiones moleculares y la distribución de los electrones, al estar el grupo pireno en un plano diferente al plano del grupo benzotiazol (ver Figura 15), no existe un acoplamiento entre los orbitales de los grupos pireno y benzotiazol y por lo tanto no hay deslocalización de carga entre ellos y como consecuencia el momento dipolar del estado basal para la molécula es pequeño y corresponde a 1,24 Debye, esta característica hace que en el espectro de absorción la molécula no presente un desplazamiento solvatocrómico significativo. Como en el estado excitado los momentos dipolares para la molécula en solventes polares y apolares son mayores que en el estado basal, es posible asumir que en el estado excitado adopta una estructura plana [40], pero como los desplazamientos de Stokes no son significativos, para este compuesto, la molécula sólo presentaría emisión desde un estado localmente excitado (LE) [41].

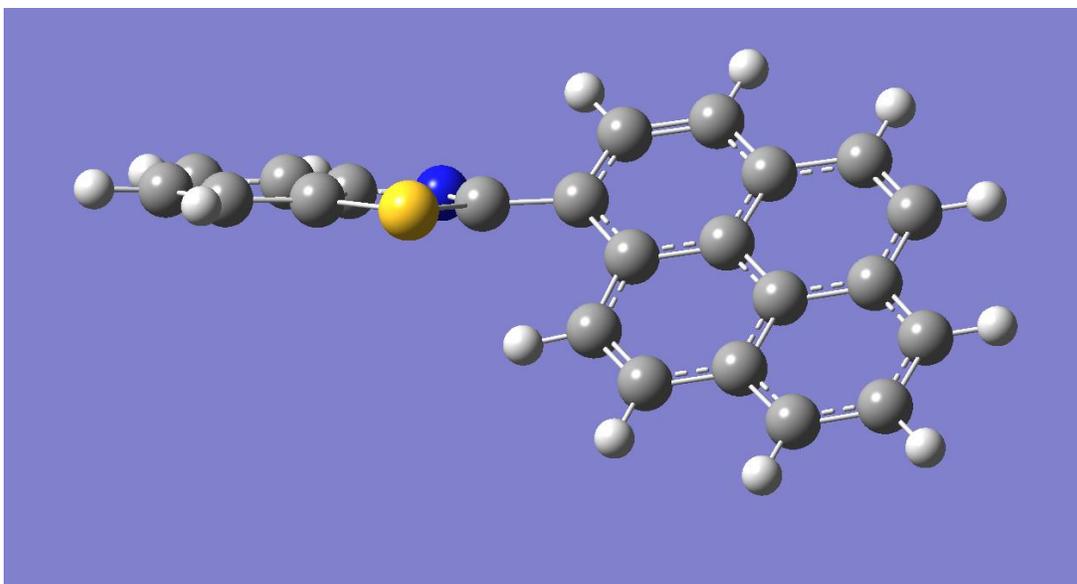


Figura 15: *Representación de la molécula PIRBTZ, en el espacio.*

Fotofísica del 2-(quinolin-2-il)benzotiazol

En la Tabla 6, se presentan las propiedades fotofísicas del compuesto, 2-(quinolin-2-il)benzotiazol las cuales fueron medidas, en diferentes solventes representativos de la escala de polaridad

Tabla 6: *Propiedades de absorción y fluorescencia para el compuesto QUINOBTZ, en solventes próticos y apróticos.*

| | Solvente | $\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$ | λ^{ABS}_{MAX}/nm | λ^{EM}_{MAX}/nm | $\Delta Stokes/cm^{-1}$ | ϕ_F |
|----|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| 1 | 2-Propanol | 23088 | 350 | 397 | 3383 | 0,013 |
| 2 | Acetato de Etilo | - | 350 | 399 | 3509 | 0,011 |
| 3 | Acetona | - | 349 | 394 | 3273 | 0,009 |
| 4 | Acetonitrilo (ACN) | 21259 | 349 | 398 | 3528 | 0,010 |
| 5 | Benceno | 23310 | 353 | 394 | 2948 | 0,032 |
| 6 | Butanol | 19532 | 350 | 399 | 3509 | 0,017 |
| 7 | Ciclohexano | 23408 | 351 | 386 | 2583 | 0,010 |
| 8 | Cloroformo | 21108 | 352 | 394 | 3028 | 0,029 |
| 9 | Diclorometano | - | 351 | 396 | 3238 | 0,019 |
| 10 | Dioxano | - | 351 | 399 | 3427 | 0,018 |
| 11 | Dimetilformamida (DMF) | 20427 | 351 | 400 | 3490 | 0,018 |
| 12 | Dimetilsulfóxido (DMSO) | 19315 | 353 | 430 | 5073 | 0,014 |
| 13 | Etanol | 19193 | 350 | 394 | 3191 | 0,013 |
| 14 | Éter Etílico | - | 349 | 397 | 3464 | 0,008 |
| 15 | Formamida | 190417 | 353 | 407 | 3759 | 0,038 |
| 16 | Heptano | - | 350 | 380 | 2256 | 0,012 |
| 17 | Metanol | 201517 | 349 | 390 | 3012 | 0,017 |
| 18 | Trifluoroetanol (TFE) | 20200 | 355 | 443 | 5596 | 0,001 |
| 19 | Tetrahidrofurano (THF) | 20510 | 351 | 397 | 3301 | 0,016 |
| 20 | Tolueno | 199717 | 353 | 399 | 3266 | 0,030 |

Espectros de Absorción

Los espectros de absorción UV-vis para este compuesto en solventes (próticos, apróticos, polares y apolares) se muestran en la Figura 16; en donde no se observa un desplazamiento solvatocrómico significativo.

Los máximos de absorbancia, en la Tabla 6, para 2-(quinolin-2-il)benzotiazol, se encuentran entre 349-353nm. Los coeficientes de absorción molar para este compuesto son altos y se encuentran en el rango de $2,0 \times 10^4 - 2,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A pesar de que la posición del máximo de absorción no varía significativamente con la naturaleza del solvente, si se puede apreciar que a medida que el solvente se hace más polar, la estructura de las bandas de vibración características de la molécula se va perdiendo, como ocurre para las transiciones de tipo $\pi-\pi^*$ [42].

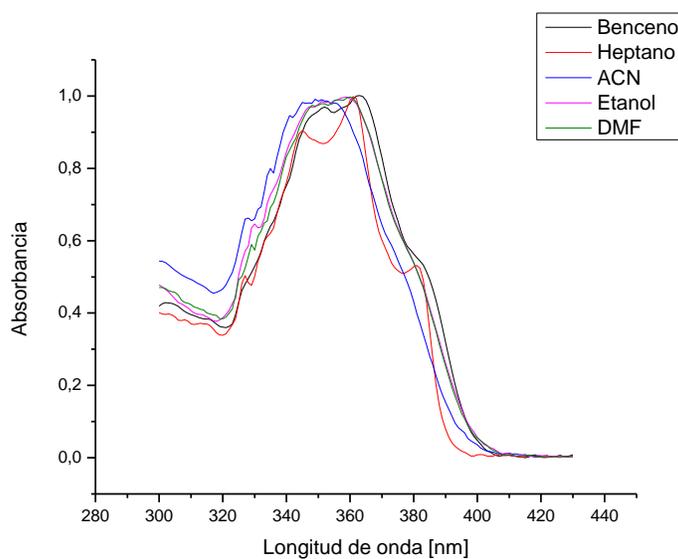


Figura 16: *Espectros de absorción normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto 2-(quinolin-2-il)benzotiazol.*

Espectros de Emisión

Los espectros de emisión para este compuesto (Figura 17) muestran una leve dependencia con la naturaleza del solvente, observándose que un desplazamiento batocrómico a medida que la polaridad del solvente aumenta. La longitud de onda máxima de los espectros de emisión se encuentra entre 380nm (para n-heptano) y 407nm (para formamida) (Tabla 6).

En la Figura 17, se puede observar la estructura fina del espectro de emisión de la molécula en solventes apolares práticos como n-heptano y benceno y que a medida que la polaridad del solvente aumenta esta se pierde, debido a la naturaleza $\pi \rightarrow \pi^*$ de la transición [42].

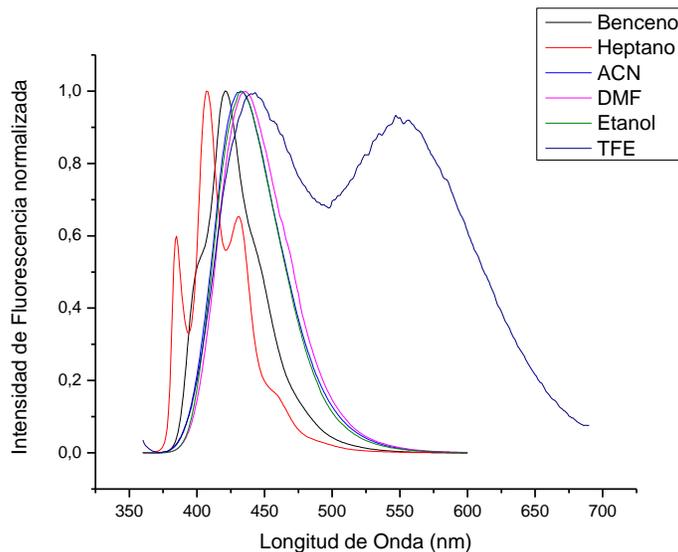


Figura 17: Espectros de emisión de fluorescencia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto 2-(quinolin-2-il)benzotiazol. Longitud de onda de excitación 350nm.

Específicamente en TFE se puede ver que la banda de emisión del compuesto comienza alrededor de los 350 nm y termina aproximadamente en 700 nm, cubriendo en la práctica todo el rango visible. Visualmente se observa emisión de luz blanca. Se ha propuesto que en muchos casos, la emisión de fluorescencia blanca involucra un proceso de transferencia de carga [43]. Sin embargo el comportamiento del QUINOBTZ que muestra dos bandas de emisión en solventes fuertemente ácidos, sugiere que la emisión a más baja energía proviene de un complejo de estado excitado que involucra la transferencia intermolecular de protones [43-45]. Es decir la fluorescencia dual observada en la Figura 17, es compatible con la emisión a 443nm desde el estado localmente excitado y la banda de emisión correspondiente al complejo de transferencia de protones a menor energía, 550 nm. Al agregar un co-solvente básico como DMSO, se observa (Figura 18) que a medida que la concentración de DMSO aumenta, la banda de mayor energía, ubicada en 443 nm aumenta en intensidad con un leve corrimiento del máximo del emisión al rojo, mientras que, la banda de menor energía a 550 nm disminuye significativamente su intensidad, haciéndose casi imperceptible cuando la concentración de DMSO es de 10% en volumen. Este comportamiento es probablemente indicativo de que las interacciones específicas QUINOBTZ-TFE son rotas por la presencia de DMSO y la transferencia de protones en estado excitado ya no sigue siendo eficiente.

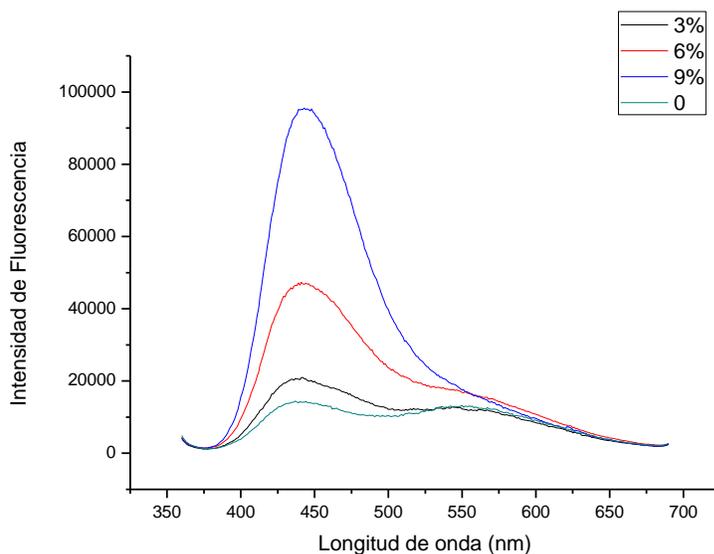


Figura 18: *Espectros de emisión de fluorescencia del compuesto QUINOBTZ en TFE con 0,3%,6% y 9% v/v de DMSO. Longitud de onda de excitación 350nm.*

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia, incluidos en la Tabla 6, en solventes de distinta polaridad, son muy pequeños del orden de 10^{-2} , resultado indicativo de que hay procesos distintos a la emisión desde el singulete excitado que desactivan eficientemente este estado.

El efecto solvatócrómico sobre la fluorescencia del compuesto analizado en términos de la ecuación solvatócrómica generalizada de Kamlet y col., (Tabla 7), muestra que el estado localmente excitado es estabilizado por solventes con valores altos de los índices de polarizabilidad-dipolaridad (π^*) y de la capacidad del solvente para donar puentes de hidrógeno (α). Sin embargo, cabe considerar que los resultados estadísticos obtenidos para este compuesto son indicativos de una respuesta regular (Figura 19), ya que para una muestra de 16 solventes se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,8 y índice de Fisher, F de 15. Ambos parámetros estadísticos indican que la correlación entre los datos no es suficientemente buena, pero dentro de los estudios estadísticos de ajuste multivariable que se realizaron para este compuesto fueron aceptables.

Tabla 7: Datos obtenidos de la ecuación de correlación para la dependencia de λ_{Max}^{Em} (expresada en cm^{-1}) en los parámetros de solvente.

| $\bar{\nu}_F = \bar{\nu}_0 + a \pi^* + b \alpha$ | | | |
|--|---------------|---------|--------|
| | $\bar{\nu}_0$ | a | b |
| Coeff | 25667,4 | -877,7 | -511,1 |
| ± | 241,2 | 363,7 | 330,0 |
| t-stat | 106,4 | -2,4 | -1,6 |
| P(2-tail) | <0,0001 | 0,0274 | 0,1399 |
| N = 20 | | R = 0,8 | F = 4 |

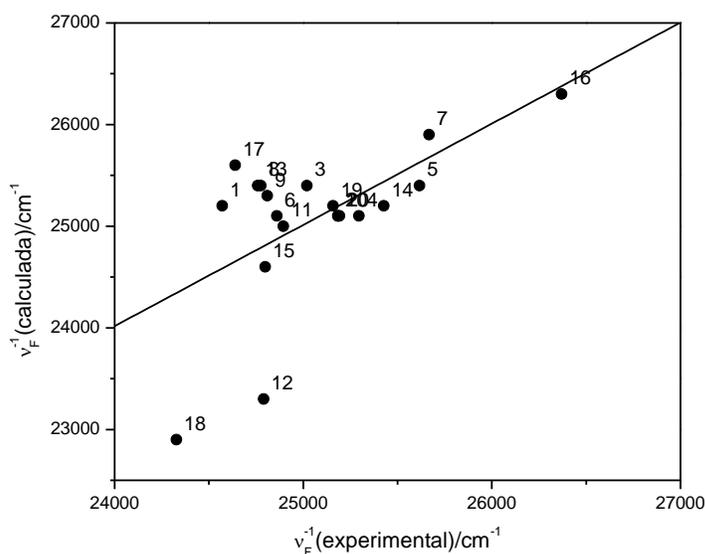


Figura 19: Gráfico de $\bar{\nu}_{Max}^{Em}(\text{experimental})$ vs. $\bar{\nu}_{Max}^{Em}(\text{calculada})$. $\bar{\nu}_{Max}^{Em}$ calculada de acuerdo a la ecuación $\bar{\nu}_f = 25667,4 - 877,7\pi^* - 511,1\alpha$.

La inclusión del parámetro de polarizabilidad (π^*) en la ecuación solvatocrómica indica la ocurrencia de un proceso de transferencia de carga, probablemente desde el sustituyente quinolina hacia el grupo benzotiazol. La inclusión del parámetro de acidez (α), es indicativo de la formación de puentes de hidrógeno entre el compuesto y el solvente.

Los gráficos de Lippert-Mataga obtenidos para este compuesto muestran un mala correlación entre el desplazamiento de Stokes y la función de polarizabilidad, aunque una estimación aproximada del momento dipolar del estado excitado se obtuvo considerando un radio de cavidad de Onsager igual a 5,36 Å y un momento dipolar del estado basal igual a 2,63 Debye obtenidos de cálculos DFT para el compuesto 2-(quinolin-2-il)benzotiazol. Estos datos permiten calcular un momento dipolar del estado excitado igual a 4,9 Debye. Este resultado indica un aumento en el momento dipolar en el estado singlete excitado compatible con un estado excitado que tiene carácter de transferencia parcial de carga [46].

Generación de Oxígeno Singulete [$O_2(^1\Delta_g)$].

Considerando los bajos rendimientos cuánticos de fluorescencia observados para el QUINOBTZ, se intentó establecer cuál es la principal vía de desactivación del estado singulete excitado. Un posible camino es el cruce entre sistemas al estado triplete correspondiente. Dado que los estados triplete de compuestos análogos generan oxígeno molecular singulete en forma relativamente eficiente, se consideró apropiado evaluar a este compuesto como un posible generador de oxígeno molecular singulete [$O_2(^1\Delta_g)$].

Tabla 8: Rendimiento cuánticos de generación de oxígeno singulete [$O_2(^1\Delta_g)$], en distintos solventes, a distintas absorbancia y diferentes energía del láser.

| Solvente | A | E/mJ | Φ_Δ |
|----------|------|------|---------------|
| Benceno | 0,15 | 1,30 | 0,56 |
| Benceno | 0,15 | 2,61 | 0,51 |
| Benceno | 0,15 | 4,63 | 0,58 |
| Benceno | 0,15 | 5,64 | 0,39 |
| Benceno | 0,3 | 2,95 | 0,50 |
| Benceno | 0,45 | 2,95 | 0,43 |
| Benceno | 0,75 | 2,95 | 0,50 |
| EtOH | 0,3 | 3,16 | 0,69 |
| DMF | 0,3 | 3,22 | 0,77 |
| ACN | 0,3 | 3,71 | 0,34 |

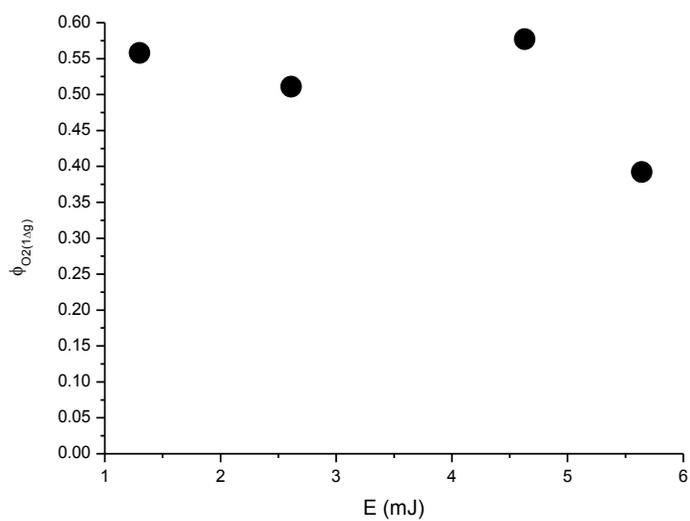


Figura 20: $\phi[O_2(^1\Delta_g)]$ versus la energía del Láser (E) en mJ, en benceno como solvente. absorbanza de QUINOBTZ = 0.15.

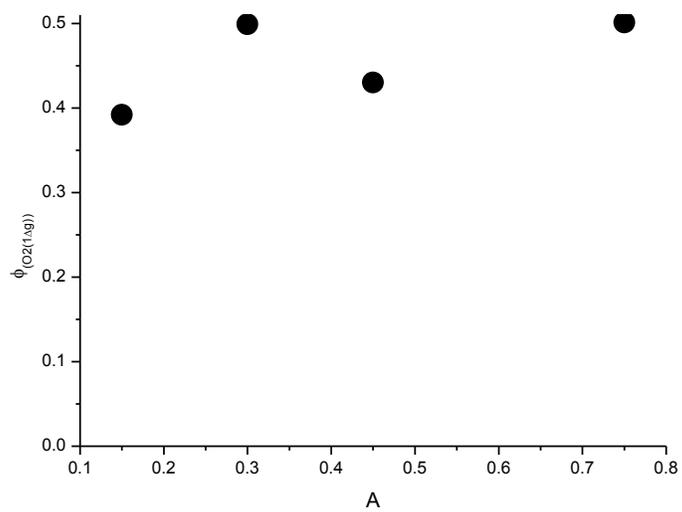


Figura 21: $\phi[O_2(^1\Delta_g)]$ versus A, en benceno como solvente. Energía del láser=0.249mJ.

En las figuras 20 y 21, se observa que la generación de $O_2(^1\Delta_g)$, usando el compuesto QUINOBTZ en benceno como sensibilizador, es prácticamente independiente tanto de la absorbancia del sustrato como de la energía de la luz incidente, luego en los otros solventes sólo se realizaron mediciones a una concentración y a una energía de luz incidente. Los resultados obtenidos (Tabla 8), muestran que QUINOBTZ genera eficientemente oxígeno molecular singulete en solventes representativos de la escala de polaridad. De acuerdo a la literatura, este comportamiento indica que probablemente existe un eficiente proceso de cruce entre sistemas desde el estado $S_1(\pi, \pi^*)$ al estado $T_n(n, \pi^*)$, proceso que compite con la fluorescencia [47, 48]. Los altos rendimientos de generación de $O_2(^1\Delta_g)$, en comparación a compuestos heterocíclicos análogos, pueden originarse en un mayor acoplamiento spin-orbital en los derivados del benzotiazol, debido a la presencia del átomo de azufre o porque hay en esta molécula una mayor densidad de estados triplete isoenergéticos con el primer estado singulete excitado [49]. Los elevados rendimientos cuánticos de oxígeno molecular singulete, sin embargo, permiten explicar los bajos rendimientos cuánticos de fluorescencia ya que el proceso de cruce al triplete compite eficientemente con la desactivación radiativa del primer singulete excitado.

Debido a que la molécula presenta un bajo rendimiento cuántico de fluorescencia y un alto rendimiento cuántico de generación de oxígeno singulete, existe la posibilidad de cruce entre sistemas, desde el estado singulete excitado de la molécula al estado triplete, por lo que se podría correlacionar el rendimiento cuántico de oxígeno excitado ($\phi_{^1\Delta_g}$) con rendimiento cuántico de triplete (ϕ^T).

Fotofísica del 4-(benzotiazol-2-il)-N,N-difenilanilina.

Las propiedades fotofísicas del 4-(benzotiazol-2-il)-N,N-difenilanilina (DFABTZ), fueron estudiadas en una serie de solventes representativos de la escala de polaridad. La Tabla 9 muestra los resultados de los estudios espectroscópicos realizados para este compuesto.

Tabla 9: Propiedades de absorción y fluorescencia para el compuesto BTZDFA, en solventes próticos y apróticos.

| | Solvente | $\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$ | λ_{MAX}^{ABS}/nm | λ_{MAX}^{EM}/nm | $\Delta Stokes/cm^{-1}$ | ϕ_F |
|----|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| 1 | Acetona | 22765 | 372 | 471 | 5650 | 0,56 |
| 2 | Acetonitrilo (ACN) | 21259 | 370 | 487 | 6493 | 0,47 |
| 3 | Benceno | 23310 | 375 | 430 | 3411 | 1,00 |
| 4 | 1-Butanol | 23304 | 372 | 470 | 5605 | 0,71 |
| 5 | Ciclohexano | 21978 | 370 | 405 | 2336 | 1,00 |
| 6 | Cloroformo | - | 376 | 456 | 4666 | 0,85 |
| 7 | Diclorometano | 25253 | 375 | 466 | 5207 | 0,75 |
| 8 | Dioxano | 22115 | 373 | 437 | 3926 | 1,00 |
| 9 | Dimetilacetamida (DMA) | - | 375 | 476 | 5658 | 0,60 |
| 10 | Dimetilformamida (DMF) | 23009 | 373 | 482 | 6063 | 0,54 |
| 11 | Dimetilsulfóxido (DMSO) | 23140 | 375 | 488 | 6175 | 0,53 |
| 12 | Etanol | - | 373 | 481 | 6020 | 0,56 |
| 13 | Acetato de Etilo | 25123 | 371 | 448 | 4633 | 0,40 |
| 14 | Éter Etílico | - | 376 | 430 | 4714 | 0,62 |
| 15 | Formamida | 16371 | 373 | 508 | 6608 | 0,21 |
| 16 | n-Heptano | 20261 | 373 | 407 | 4587 | 0,91 |
| 17 | Metanol | 22098 | 374 | 495 | 6536 | 0,30 |
| 18 | 2-Propanol | 23474 | 372 | 468 | 5514 | 0,36 |
| 19 | Trifluoroetanol (TFE) | 20200 | 372 | 502 | 5514 | 0,01 |
| 20 | Tetrahidrofurano (THF) | 24863 | 371 | 448 | 4633 | 0,77 |
| 21 | Tolueno | 25655 | 372 | 431 | 3680 | 0,98 |
| 22 | Agua | - | 372 | 462 | 5236 | 0,03 |

Espectros de Absorción

Los espectros de absorción UV-Vis para DFABTZ se obtuvieron en distintos solventes representativos de la escala de polaridad. En la Figura 22, se observa que no se producen desplazamientos solvatocrómicos significativos cuando se cambia la polaridad del solvente, lo cual concuerda con estudios previos [12]. Los máximos de absorción se incluyen en la Tabla 9 típicamente en el rango de los 370 a 376nm. Los coeficientes de absorción molar calculados en el máximo de absorción se encuentran entre el rango de $2,0 \times 10^4 - 2,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. El elevado valor de los coeficientes de absorción molar y el hecho que en solventes apolares como n-heptano se pueda apreciar levemente estructura fina, y los antecedentes previos para compuestos de la misma familia son compatibles con una transición de más baja energía de naturaleza $\pi \rightarrow \pi^*$.

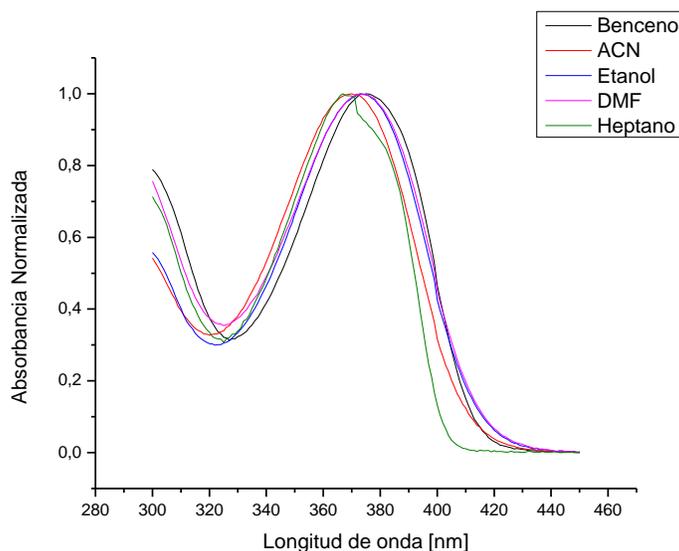


Figura 22: *Espectros de absorción normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto DFABTZ.*

Espectros de emisión

Los espectros de emisión para el compuesto 4-(benzotiazol-2-il)-N,N-difenilanimina, al igual que los espectros de absorción UV-Vis fueron obtenidos en solventes representativos de la escala de polaridad. Este compuesto mostró una alta intensidad de fluorescencia (Tabla 9). Además, se encuentra que el máximo en el espectro de emisión es muy afectado por la polaridad del solvente, como se observa en los espectros normalizados incluidos en la Figura 23, donde es posible notar que a medida que la polaridad del solvente aumenta se observa un corrimiento batocrómico, lo cual sugiere que esta molécula presenta un proceso importante de transferencia de intramolecular de carga (ICT) en el estado excitado, posiblemente promovido por la presencia del sustituyente difenilamino.

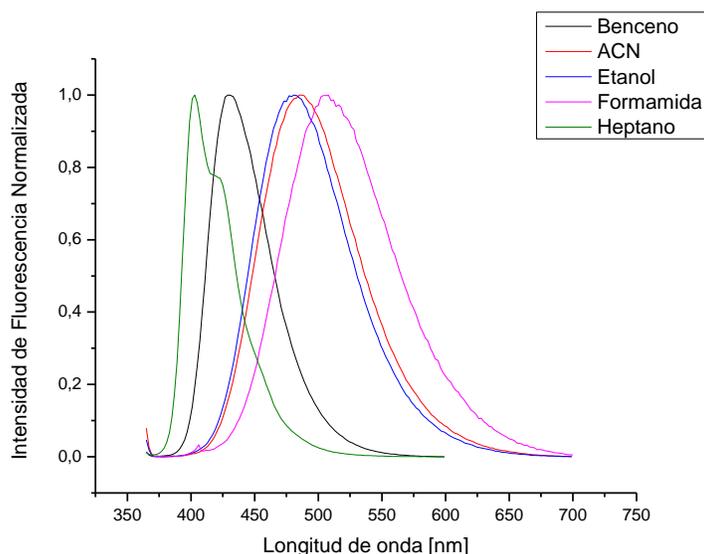


Figura 23: *Espectros de emisión de fluorescencia normalizados, en solventes representativos de la escala de polaridad, del compuesto DFABTZ. Longitud de onda de excitación 350nm.*

El efecto solvatocrómico sobre este compuesto fue analizado haciendo un análisis multivariable de la dependencia del máximo de fluorescencia con los parámetros microscópicos del solvente (Figura 24), empleando la ecuación de LSER de Kamlet y col.

Tabla 10: Datos obtenidos de la ecuación de correlación para la dependencia de λ_{Max}^{Em} (expresada en cm^{-1}) en los parámetros de solvente.

| $\bar{\nu}_F = \bar{\nu}_0 + a \pi^* + b \alpha$ | | | |
|--|---------------|----------|---------|
| | $\bar{\nu}_0$ | a | b |
| Coeff | 24563,1 | -4042,2 | -1528,6 |
| ± | 225,3 | 349,9 | 208,3 |
| t-stat | 109,0 | -11,5 | -7,3 |
| P(2-tail) | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 |
| N = 19 | | R = 0,96 | F = 100 |

Los datos de la Tabla 10 muestran que el estado excitado del *DFABTZ* es fuertemente estabilizado por solventes que poseen alta capacidad de estabilizar cargas y dipolos y que sean fuertes donadores de puentes de hidrógeno, resultado compatible con un estado que posee un importante carácter de transferencia de carga.

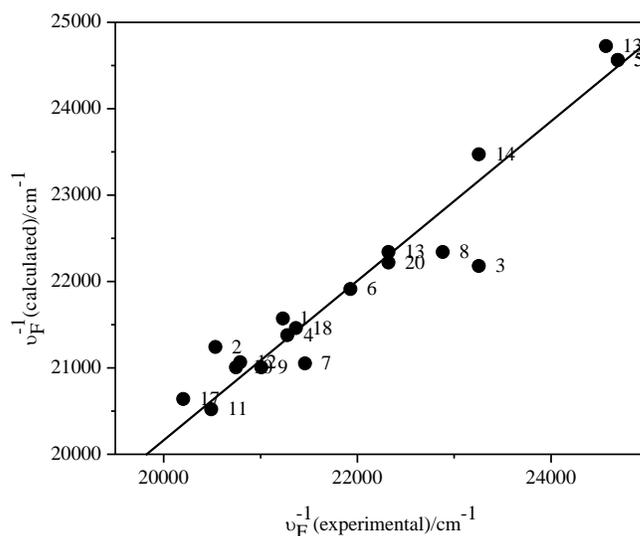


Figura 24: Gráfico de $\bar{\nu}_{Max}^{Em}(\text{experimental})$ vs. $\bar{\nu}_{Max}^{Em}(\text{calculada})$. $\bar{\nu}_{Max}^{Em}$ calculada de acuerdo a la ecuación $\bar{\nu}_f = 24563,1 - 4042,2\pi^* - 1528,6\alpha$.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia que se muestran en la Tabla 9, dependen de la polaridad del solvente, ya que para solventes no polares los rendimientos cuánticos de fluorescencia son cercanos a 1, es el caso de benceno y para solventes polares próticos como agua o trifluoretanol, los rendimientos cuánticos de fluorescencia

son muy pequeños, de alrededor de 0,03-0,01 y en solventes polares apróticos, como acetona o tetrahidrofurano, se encuentran en el rango de 0,6-0,9. Estos resultados indican que en solventes polares próticos muy probablemente se produce un estado torsionado de transferencia intramolecular de carga que se desactiva eficientemente por decaimiento no radiativo lo que es compatible con la disminución del rendimiento cuántico de fluorescencia en estos solventes [49-51].

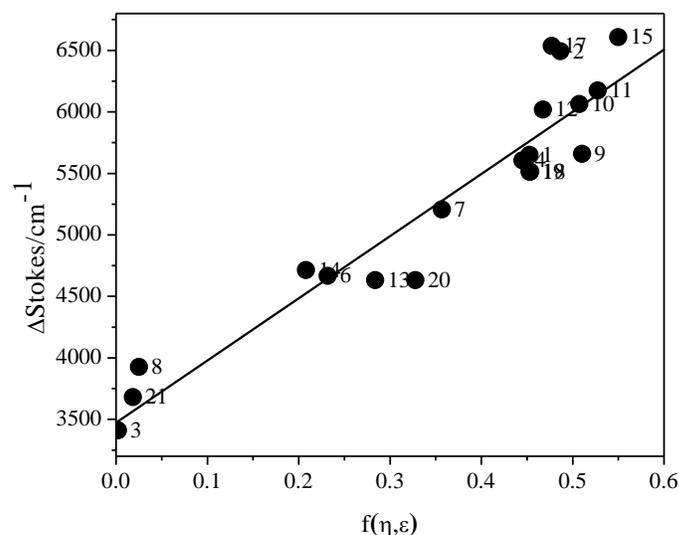


Figura 25: Ecuación de Lippert-Mataga, $f(\eta, \epsilon)$ vs ΔStokes [cm^{-1}], para la molécula DFABTZ, ecuación lineal.

Considerando la significativa dependencia del máximo de emisión con la naturaleza del solvente se espera que este compuesto presente un cambio importante en el momento dipolar al pasar del estado fundamental al estado excitado. A partir de la pendiente del gráfico de Lippert-Mataga en la Figura 25 y considerando un radio de cavidad de Onsager igual a 5,96 Å, y el momento dipolar del estado basal, igual a 3,07 Debye, se encuentra un momento dipolar de estado excitado de 14,1 Debye para el 4-(benzotiazol-2-il)-N,N-difenilnilina. Este resultado indica que se produce un significativo reordenamiento electrónico como consecuencia de la excitación, que probablemente involucra al sustituyente difenilamino actuando como centro donador de electrones y al grupo benzotiazol como centro aceptor de electrones. Esta significativa dependencia del rendimiento cuántico y el máximo de fluorescencia sugieren que esta molécula podría ser empleada convenientemente para determinar propiedades fisicoquímicas en sistemas compartimentalizados.

Estudios en Sistemas Micelares

Debido a la elevada dependencia del rendimiento cuántico de fluorescencia con la polaridad del solvente y al efecto solvatocrómico observado para el *DFABTZ*, es que se estudió su utilidad para determinar los valores de CMC, en soluciones micelares de dodecil sulfato de sodio (SDS), triton X-100 (TX-100) y monocaprato de sacarosa (SuMC). Los valores de CMC fueron calculados observando la variación de la intensidad de fluorescencia ($I_f/I_f(0)$) con la concentración de surfactante.

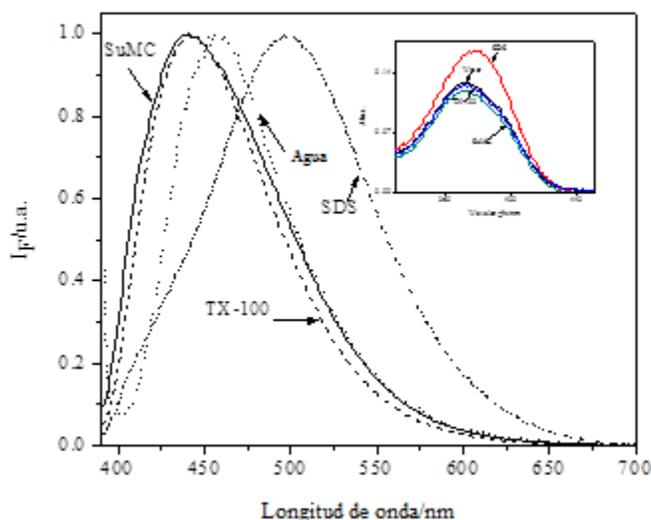


Figura 26: Comparación de los espectros de fluorescencia normalizados para el compuesto *DFABTZ* en solución acuosa y micelar para los surfactantes SDS, TX-100 y SuMC, a demás se incluyen los espectros de absorción.

En la figura 26, se puede ver que al agregar TX-100 y SuMC a la solución de *DFABTZ*, el máximo de fluorescencia presenta un notable corrimiento hipsocrómico, evidencia de que la sonda no se encuentra dentro del core micelar ya que si fuera así, la emisión debería observarse alrededor de los 410nm. Luego, el comportamiento observado en soluciones de TX-100 y SuMC puede ser explicado si el *DFABTZ*, se ubica cerca de la interfase micelar, probablemente con el grupo benzotiazol orientado hacia las cadenas lipofílicas del surfactante y el grupo difenilamino en dirección a la interfase [52]. El corrimiento hacia el azul observado para las micelas de TX-100 y SuMC se entiende porque la sonda pasa del medio acuoso a un medio menos polar que aunque contiene grupos hidroxilos, las interacciones son más débiles que las interacciones de la sonda

solvatada con moléculas de agua. Este comportamiento implicaría desestabilización del estado basal del compuesto *DFABTZ* en la interfase de TX-100 y SuMC. Sin embargo, más que la desestabilización del estado basal es más importante la desestabilización del estado excitado debido al aumento del momento dipolar la excitación y su solubilización el microambiente menos polar de la micela [52].

En La Figura 26, también se puede apreciar que la adición de SDS a la solución acuosa de *DFABTZ* aumenta la intensidad de fluorescencia y el máximo del espectro de emisión se corre al rojo (Batocrómico). Este comportamiento se puede explicar por estabilización del estado singulete excitado del compuesto *DFABTZ* en la interfase micelar de SDS, donde a causa del elevado momento dipolar la especie excitada, esta interactúa fuertemente con la interfase cargada. De todos modos, independientemente del corrimiento de la emisión, los valores de CMC obtenidos para SDS, TX-100 y SuMC están de acuerdo con los obtenidos usando otras pruebas [53-55].

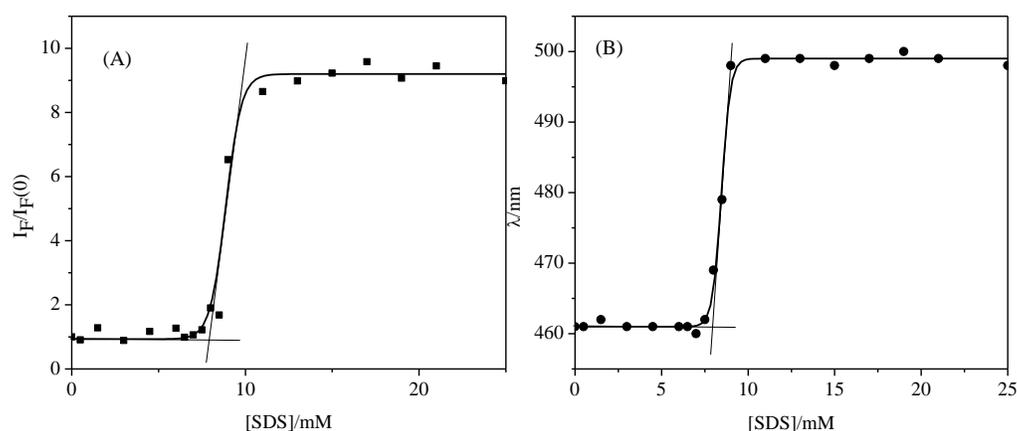


Figura 27: (A) Dependencia de la intensidad de fluorescencia relativa a *DFABTZ* medida a 498nm respecto la concentración de SDS, (B) dependencia del máximo de fluorescencia del compuesto *DFABTZ* respecto de la concentración de SDS.

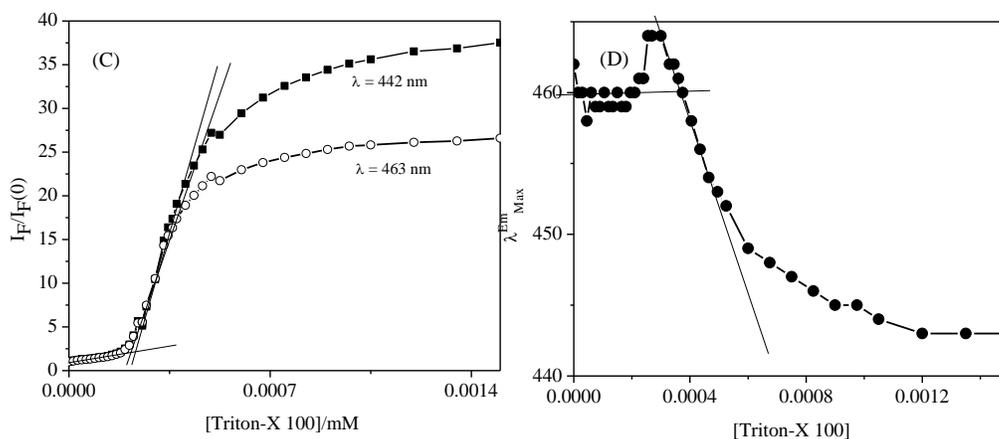


Figura 28: (C) dependencia de la intensidad de fluorescencia relativa a DFABTZ medida a 463nm y 442nm respecto la concentración de TX-100, (D) dependencia del máximo de fluorescencia del compuesto DFABTZ respecto de la concentración de TX-100.

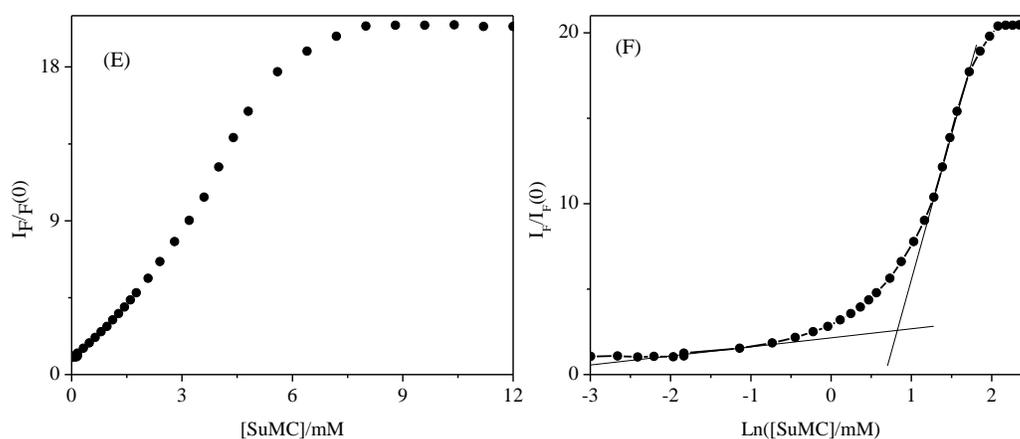


Figura 29: (E) dependencia de la intensidad de fluorescencia relativa a DFABTZ medida a 442nm respecto la concentración de SuMC, (F) dependencia del máximo de fluorescencia del compuesto DFABTZ respecto de la concentración de SuMC, concentración mM.

La Figura 27, (A) y (B) muestra los gráficos obtenidos para la dependencia de los valores de $I_F/I_F(0)$ (a 498nm) y a la longitud de onda máxima de emisión con la concentración de SDS, de estos gráficos se obtuvo los valores de CMC 8,0 y 7,9 mM respectivamente [53, 56, 57]. Cuando se usó TX-100 como surfactante, Figura 28 (C), los datos de $I_F/I_F(0)$ aumentaron abruptamente, a concentraciones bajas de surfactante, los gráficos permitieron determinar valores de la CMC a 463 nm (cercano al máximo en agua) y a 442 nm (máximo en la micela), iguales a 0,21 y 0,22 mM [53, 57], respectivamente. El

aumento del máximo de emisión a bajas concentraciones de TX-100 (Figura 28 (D)) es complejo de explicar y probablemente puede deberse a interacciones pre-micelares entre la prueba y el compuesto, a pesar que no se refleja con claridad la formación de micelas, sin embargo se determinó el valor de CMC de 0,32 mM [54]. Con SuMC se ve en el grafico de $I_F/I_F(0)$, que la intensidad de fluorescencia aumenta gradualmente a muy baja concentración de SuMC, este comportamiento puede explicarse en términos de las interacciones de la sonda con los grupos hidroxilos de la cabeza de la sacarosa y probablemente con agregados de SuMC en el rango de premicelización. A pesar de estos resultados, el valor de CMC es de 1,78 mM [55], obtenido a partir del grafico $I_F/I_F(0)$ versus $\ln[\text{SuMC}]$.

Determinación de Constantes de Reparto de Aditivos incorporados a micelas de SDS

También se estudió la incorporación de n-hexanol en micelas de SDS, en la Figura 30, se puede observar que a medida que la concentración de n-hexanol aumenta, el espectro de fluorescencia cambia drásticamente a baja concentración de DFABTZ ($[\text{DFABTZ}]/[\text{SDS}] < 5 \times 10^{-4}$). En la figura 30, también es posible observar que el máximo de emisión observado a 500 nm, a medida que la concentración de n-hexanol aumenta se desplaza a 438 nm, presentando un desplazamiento hacia el azul. Este resultado indica que el alcohol es incorporado a la micela modificando la naturaleza de la interfase, microentorno en donde se ubica la sonda, luego el cambio en la intensidad de fluorescencia a 438 nm se puede utilizar para evaluar la constante de partición del alcohol entre la pseudofase micelar y la pseudofase acuosa.

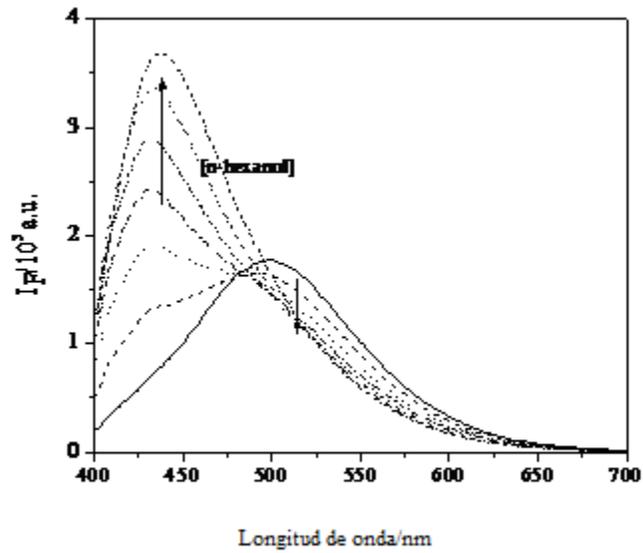


Figura 30: Dependencia del espectro de fluorescencia de DFABTZ en micelas de SDS respecto a la adición de *n*-hexanol; $[n\text{-hexanol}] = 0; 13,2; 26,4; 39,6; 52,9; 66,1; 79,3 \text{ mM}$.

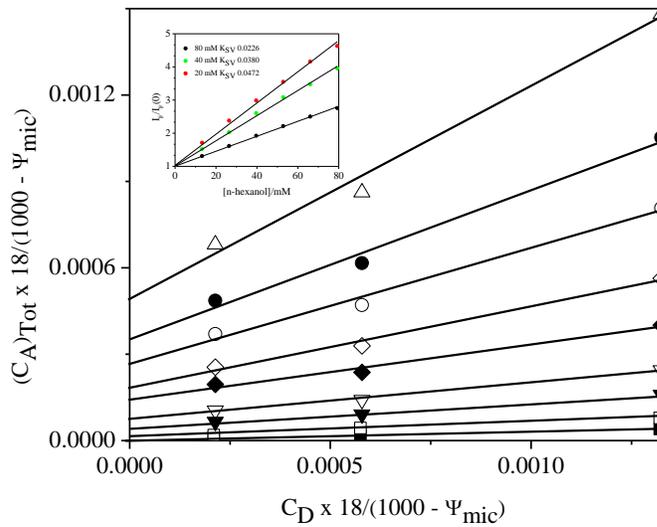


Figura 31: Datos experimentales graficados de acuerdo a la ecuación 6. El valor de $(C_A)_{Tot}$ esta interpolado respecto $I_F/I_F(0)$ dando: $\blacksquare 10,2; \square 1,3; \blacktriangledown 1,5; \nabla 1,7; \diamond 2,0; \blacklozenge 2,3; \circ 2,6; \bullet 2,7; \triangle 2,8$. A demás, los gráficos de Stern-Volmer respecto el aumento de la fluorescencia relativa de DFABTZ a 438nm en micelas de SDS, como función de la agregación de *n*-hexanol a las micelas.

La Figura 31 muestra los datos experimentales graficados de acuerdo a la ec. (7), método Lissi et al [16], de donde se puede obtener K_A como función de la fracción molar de n-hexanol, X_A .

$$\frac{(C_A)_{Tot} \times 18}{(1000 - \Psi_{mic})} = \frac{X_A}{K_A} + \frac{X_A}{(1 - X_A)} \frac{C_D \times 18}{(1000 - \Psi_{mic})} \quad (ec.7)$$

Los valores del log de K_A obtenidos en estos experimentos, midiendo el aumento de la fluorescencia del *DFABTZ* a 438 nm al incorporar n-hexanol a micelas de SDS, son prácticamente constantes e igual a $3,1 \pm 0,1$ en el rango de X_A comprendido entre 0,18 and 0,48. Este valor de K_A es compara razonablemente con el valor de $3,3 \pm 0,08$ determinado por Lissi y col. [16], medido por la desactivación del pireno por oxígeno como resultado de la adición de n-hexanol a la solución de SDS.

Los valores de K_A obtenidos en este trabajo usando *DFABTZ* como sensor, podrían ser diferentes de aquellos obtenidos en micelas “no-perturbadas” por la incorporación de una sonda. Sin embargo, el valor de K_A está determinado por la incorporación de alcohol a todas las micelas, y como la mayoría de las micelas no contienen *DFABTZ* a las concentraciones de sonda utilizada, el valor obtenido de K_A está determinado por la incorporación de alcohol a micelas “no-perturbadas”.

4. CONCLUSIONES

- Los espectros de absorción UV-VIS, para los compuestos ANBTZ, PIRBTZ, QUINOBTZ y DFABTZ no presentan desplazamientos solvatocrómicos importantes, consecuencia de valores bajos de sus momentos dipolares en el estado fundamental. Los coeficientes de absorbilidad molar son elevados, del orden de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Para ANBTZ y PIRBTZ, encontró que en solventes apolares como n-heptano muestran estructura fina, atribuible a los sustituyentes antraceno y pireno, respectivamente, probablemente resultante del débil acoplamiento electrónico del grupo benzotiazol con estos sustituyentes.
- Las transiciones de más baja energía de los compuestos estudiados, corresponden a transiciones de naturaleza $\pi-\pi^*$, propuesta que se sustenta en el análisis de orbitales moleculares de las estructuras de mínima energía, la alta absorbilidad molar y la estructura fina observada en solventes apolares.
- Los espectros de emisión de los compuestos ANBTZ, PIRBTZ y QUINOBTZ presentan un leve desplazamiento batocrómico, indicativo de un estado excitado con una componente débil o casi nula de transferencia de carga, mientras que DFABTZ, muestra un desplazamiento batocrómico importante y un aumento significativo del momento dipolar en el estado excitado, compatible con un estado excitado de transferencia de carga.
- Los compuestos estudiados presentan altos rendimientos cuánticos de fluorescencia en la mayoría de los solventes, con excepción de QUINOBTZ que tiene rendimientos cuánticos de fluorescencia sustantivamente bajos. Sin embargo este compuesto genera oxígeno molecular singulete con rendimientos cuánticos relativamente altos en solventes representativos de la escala de polaridad. Sobre esta base, se concluye que el estado singulete excitado del QUINOBTZ se desactiva fundamentalmente por cruce al triplete.
- El compuesto QUINOBTZ, flourece en trifluoroetanol mostrando un espectro de emisión que va desde los 350 nm a los 700 nm y visualmente se observa emisión de luz blanca. Se concluye comportamiento se origina por emisión desde el estado localmente excitado (máximo a 443 nm) y que la emisión a más baja energía proviene de un complejo de estado excitado que involucra la transferencia intermolecular de protones

- La emisión del *DFABTZ* depende significativamente con la polaridad del medio (tanto en el rendimiento cuántico como en la posición del máximo de emisión). Debido esta dependencia de la emisión con la polaridad del solvente, se estudió su utilidad como prueba fluorescente para determinar los valores de CMC, en soluciones micelares y reparto de aditivos incorporados a micelas de SDS. Los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos con otras pruebas fluorescentes y/o por otros métodos, lo que permite concluir que el *DFABTZ* es una sonda apropiada para determinar propiedades fisicoquímicas de sistemas compartimentalizados.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Blanc-Delmas, E., et al., Novel 1,3-dicarbonyl compounds having 2(3H)-benzazolonc heterocycles as PPAR γ agonists. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2006. 14(22): p. 7377-7391.
2. Eseola, A.O., et al., Luminescent properties of some imidazole and oxazole based heterocycles: Synthesis, structure and substituent effects. Dyes and Pigments, 2011. 88(3): p. 262-273.
3. García, N.A. and F. Amat-Guerri, Photodegradation of hydroxylated N-heteroaromatic derivatives in natural-like aquatic environments: A review of kinetic data of pesticide model compounds. Chemosphere, 2005. 59(8): p. 1067-1082.
4. Araya-Hernández, C.G. and R.G.E. Morales, Sulfur aromatic heterocycles: A new kind of solar ultraviolet-B radiation actinometers. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006. 177(2-3): p. 125-128.
5. Li, Z., et al., Synthesis of diarylethene derivatives containing various heterocycles and tuning of light-emitting properties in a turn-on fluorescent diarylethene system. Dyes and Pigments, 2011. 90(3): p. 290-296.
6. Costela, A., et al., New laser dye based on the 3-styryl analog of the BODIPY dye PM567. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. 198(2-3): p. 192-199.
7. Gámez, F., et al., Vibrational study of isolated 18-crown-6 ether complexes with alkaline-earth metal cations. International Journal of Mass Spectrometry, doi:10.1016/j.jims.2011.06.015,2011.
8. Venkatesh, P. and V.S. Tiwari, Design and synthesis of Quinazolinone, Benzothiazole derivatives bearing guanidinopropanoic acid moiety and their Schiff bases as cytotoxic and antimicrobial agents. Arabian Journal of Chemistry, doi:10.1016/j.arabjc.2011.09.004,2011.
9. Oanh, D.T.K., et al., Benzothiazole-containing hydroxamic acids as histone deacetylase inhibitors and antitumor agents. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, doi:10.1016/j.bmcl.2011.07.124,2011.
10. Fu, H.-Y., et al., Synthesis and characterization of benzothiazole derivatives for blue electroluminescent devices. Synthetic Metals, 2009. 159(3-4): p. 254-259.

11. P. G. Costa, S., et al., New Fluorescent 1,3-Benzothiazoles by the Reaction of Heterocyclic Aldehydes with ortho -Aminobenzenethiol. Journal of Chemical Research, Synopses, 1997(9): p. 314-315.
12. Dey, J.K. and S.K. Dogra, Solvatochromism and Prototropism in 2-(Aminophenyl)benzothiazoles. ChemInform, 1992. 23(3): p. no-no.
13. Hrobáriková, V., et al., Benzothiazole-Based Fluorophores of Donor- π -Acceptor- π -Donor Type Displaying High Two-Photon Absorption. The Journal of Organic Chemistry, 2010. 75(9): p. 3053-3068.
14. Belfield, K.D., et al., Two-Photon Absorption Properties of New Fluorene-Based Singlet Oxygen Photosensitizers. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(11): p. 4706-4711.
15. Kitts, C. and D. Vanden Bout, A Spectroscopic Study of 2-[4'-(Dimethylamino)phenyl]-benzothiazole Binding to Insulin Amyloid Fibrils. Journal of Fluorescence, 2010. 20(4): p. 881-889.
16. Bae, J.-S., et al., A benzothiazole-based semisquarylium dye suitable for highly selective Hg²⁺ sensing in aqueous media. Dyes and Pigments, 2009. 83(3): p. 324-327.
17. Sarma, R., et al., Study on changes in optical properties of phenylbenzothiazole derivatives on metal ion binding. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010. 77(1): p. 126-129.
18. El-Shishtawy, R.M., et al., Synthesis of a new β -naphthothiazole monomethine cyanine dye for the detection of DNA in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010. 75(5): p. 1605-1609.
19. Tokar, V., et al., Styryl Dyes as Two-Photon Excited Fluorescent Probes for DNA Detection and Two-Photon Laser Scanning Fluorescence Microscopy of Living Cells. Journal of Fluorescence, 2010. 20(4): p. 865-872.
20. Qi, J. and C.-H. Tung, Development of benzothiazole 'click-on' fluorogenic dyes. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2011. 21(1): p. 320-323.
21. Sowmiya, M., A.K. Tiwari, and S.K. Saha, Fluorescent probe studies of micropolarity, premicellar and micellar aggregation of non-ionic Brij surfactants. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. 344(1): p. 97-104.
22. Jaffer, S.S., et al., Defining the different phases of premicellar aggregation using the photophysical changes of a surface-probing compound. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. 325(1): p. 236-242.

23. Romani, A., et al., Spectrofluorimetric Determination of Second Critical Micellar Concentration of SDS and SDS/Brij 30 Systems. Journal of Fluorescence, 2009. 19(2): p. 327-332.
24. Tanaka, K., et al., Application of 2-(3,5,6-Trifluoro-2-hydroxy-4-methoxyphenyl)benzoxazole and -benzothiazole to Fluorescent Probes Sensing pH and Metal Cations. The Journal of Organic Chemistry, 2001. 66(22): p. 7328-7333.
25. Guzow, K., et al., Influence of an aromatic substituent in position 2 on photophysical properties of benzoxazol-5-yl-alanine derivatives. Chemical Physics, 2003. 295(2): p. 119-130.
26. Chou, P.-T., et al., A comparative study. The photophysics of 2-phenylbenzoxazoles and 2-phenylbenzothiazoles. Chemical Physics Letters, 1993. 216(3-6): p. 300-304.
27. Kamlet, M.J., et al., Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, ρ^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. The Journal of Organic Chemistry, 1983. 48(17): p. 2877-2887.
28. Abraham, M.H., et al., Linear solvation energy relationships. Part 37. An analysis of contributions of dipolarity-polarisability, nucleophilic assistance, electrophilic assistance, and cavity terms to solvent effects on t-butyl halide solvolysis rates. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1987(7): p. 913-920.
29. Bondar, O.P. and E.S. Rowe, Preferential Interactions of Fluorescent Probe Prodan with Cholesterol. Biophysical Journal, 1999. 76(2): p. 956-962.
30. Artukhov, V.Y., O.M. Zharkova, and J.P. Morozova, Features of absorption and fluorescence spectra of prodan. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007. 68(1): p. 36-42.
31. Kusube, M., H. Matsuki, and S. Kaneshina, Effect of pressure on the Prodan fluorescence in bilayer membranes of phospholipids with varying acyl chain lengths. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2005. 42(1): p. 79-88.
32. Basu Ray, G., I. Chakraborty, and S.P. Moulik, Pyrene absorption can be a convenient method for probing critical micellar concentration (cmc) and indexing micellar polarity. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. 294(1): p. 248-254.

33. Yan, M., B. Li, and X. Zhao, Determination of critical aggregation concentration and aggregation number of acid-soluble collagen from walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) skin using the fluorescence probe pyrene. Food Chemistry, 2010. 122(4): p. 1333-1337.
34. Matloubi Moghaddam, F., et al., Facile and Efficient One-Pot Protocol for the Synthesis of Benzoxazole and Benzothiazole Derivatives using Molecular Iodine as Catalyst. Synthetic Communications, 2006. 36(17): p. 2543-2548.
35. Eaton, D.F., Pure Appl. Chem, 1988. 60.
36. Crosby, G.A. and J.N. Demas, Measurement of photoluminescence quantum yields. Review. The Journal of Physical Chemistry, 1971. 75(8): p. 991-1024.
37. Abuin, E.B. and E.A. Lissi, Partitioning of n-hexanol and n-heptanol in micellar solutions of sodium dodecyl sulfate. Journal of Colloid and Interface Science, 1983. 95(1): p. 198-203.
38. Ihmels, H., A. Meiswinkel, and C.J. Mohrschladt, Novel Fluorescence Probes Based on 2,6-Donor-Acceptor-Substituted Anthracene Derivatives. Organic Letters, 2000. 2(18): p. 2865-2867.
39. Kumar, D. and K.R.J. Thomas, Optical properties of pyrene and anthracene containing imidazoles: Experimental and theoretical investigations. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011. 218(1): p. 162-173.
40. Librando, V., A. Alparone, and Z. Minniti, Computational study on dipole moment, polarizability and second hyperpolarizability of nitronaphthalenes. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2008. 856(1-3): p. 105-111.
41. von Seggern, D., et al., Charge transfer initiated by optical excitation in diester substituted biphenylpyrene as a function of the solvent characterized by excited state absorption spectroscopy. Chemical Physics, 2004. 302(1-3): p. 193-202.
42. Moita, M.L., R.A. Teodoro, and L.M. Pinheiro, Preferential solvation and solvatochromic behaviour of quinoline in binary alkan-1-ol/N,N-dimethylformamide solvent mixtures. Journal of Molecular Liquids, 2007. 136(1-2): p. 15-21.
43. Park, S., et al., A White-Light-Emitting Molecule: Frustrated Energy Transfer between Constituent Emitting Centers. Journal of the American Chemical Society, 2009. 131(39): p. 14043-14049.
44. Wang, S.-L., T.-W. Yeh, and T.-I. Ho, Photophysics and excited-state proton transfer of 2'-hydroxy-2-trans-styrylquinoline. Chemical Physics Letters, 2006. 418(4-6): p. 397-401.

45. Jayaramulu, K., et al., Tunable emission from a porous metal-organic framework by employing an excited-state intramolecular proton transfer responsive ligand. Chemical Communications, 2010. 46(42): p. 7906-7908.
46. Bridhkoti, J.P., et al., Effect of positional substitution of amino group on excited state dipole moments of quinoline. Journal of Luminescence, 2011. 131(9): p. 1869-1873.
47. Kearns, D.R., Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen. Chemical Reviews, 1971. 71(4): p. 395-427.
48. Lemp, E., et al., Reaction of singlet molecular oxygen, O₂(¹Δ_g), with the Cinchona tree alkaloids: Effect of absolute configuration on the total rate constant. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005. 175(2-3): p. 146-153.
49. Chipem, F.A.S., S. Chatterjee, and G. Krishnamoorthy, Theoretical study on photochemical behavior of trans-2-[4'-(dimethylamino)styryl]benzothiazole. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010. 214(2-3): p. 121-127.
50. Saha, S.K., P. Purkayastha, and A.B. Das, Photophysical characterization and effect of pH on the twisted intramolecular charge transfer fluorescence of trans-2-[4-(dimethylamino)styryl]benzothiazole. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. 195(2-3): p. 368-377.
51. Saha, S.K., et al., Excited state isomerization and effect of viscosity- and temperature-dependent torsional relaxation on TICT fluorescence of trans-2-[4-(dimethylamino)styryl]benzothiazole. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. 199(2-3): p. 179-187.
52. Tarek A, F., Probing of micellar and biological systems using 2-(p-dimethylaminostyryl)benzoxazole: An intramolecular charge transfer fluorescent probe. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. 236(1-3): p. 171-177.
53. Sarkar, N., et al., Solvation Dynamics of Coumarin 480 in Micelles. The Journal of Physical Chemistry, 1996. 100(38): p. 15483-15486.
54. Heerklotz, H. and J. Seelig, Correlation of Membrane/Water Partition Coefficients of Detergents with the Critical Micelle Concentration. Biophysical Journal, 2000. 78(5): p. 2435-2440.
55. Becerra, N., et al., Characterization of micelles formed by sucrose 6-O-monoesters. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. 327(1-3): p. 134-139.

56. Dominguez, A., et al., Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques. Journal of Chemical Education, 1997. 74(10): p. 1227.
57. Mallick, A. and N. Chattopadhyay, Photophysics of norharmine in micellar environments: a fluorometric study. Biophysical Chemistry, 2004. 109(2): p. 261-270.