

**Universidad de Chile**  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Química  
Doctor en Ciencias con Mención en Química

**ESTUDIO DE LA FOTOQUÍMICA DE  
DERIVADOS 2-TIONABENZAZÓLICOS.  
POTENCIALES ACTINÓMETROS  
FOTOQUÍMICOS DE RADIACIÓN  
UV-SOLAR.**

**CARMEN GLORIA ARAYA HERNÁNDEZ**

**Octubre, 2004**

Director de Tesis: Dr. Raúl G. E. Morales S.

Profesores evaluadores: Dra. Elsa Abuin S. Dr. Carlos Díaz V. (Presidente) Dr. Fernando Díaz A.  
Dra. Else Lemp M. Dr. Carlos Sotomayor L.



Cita Preliminar .	1
..	3
AGRADECIMIENTOS .	5
LISTA DE ABREVIATURAS .	7
RESUMEN .	9
SUMMARY ..	11
ZUSAMMENFASSUNG ..	13
1. Introducción .	15
Referencias .	18
2. Cálculos Semiempíricos de Derivados Heterocíclicos Aromáticos .	21
2.1 Introducción .	21
2.2 Metodología ..	22
2.3 Resultados y Discusión .	23
2.3.1 Optimización de Geometría en estado fundamental con método AM1 ..	23
2.3.2 Caracterización de Estados Excitados ..	25
2.3.3 Comparación de energías de transición vacío y agua .	30
2.3.4 Transferencia de Carga .	34
2.3.5 Variación del Orden de Enlace en Estado Excitado .	38
2.4 Conclusiones ..	41
2.5 Referencias .	41
3. Fotoquímica y Fotofísica de Derivados Heterocíclicos Aromáticos ..	43
3.1 Introducción .	43
3.2 Metodología ..	44
3.3 Resultados y Discusión .	46
3.3.1 Equilibrios Tautomérico y Protolítico ..	46
3.3.2 Fotólisis en solución acuosa ..	51
3.3.3 Determinación de Fotoproductos ..	53

3.3.4 Rendimiento Cuántico de Fotoproductos en función del pH . .	62
3.3.5 Caracterización del Estado Excitado .	65
3.3.7 Rol de O <sub>2</sub> en la fotoreacción . .	68
3.4 Conclusiones . .	75
3.5 Referencias .	75
4. Heterociclos Aromáticos como posibles Actinómetros UV . .	79
4.1 Introducción .	79
4.2 Metodología . .	80
4.3 Resultados y Discusión .	80
4.3.1 Características espectrales . .	81
4.3.2 Fotólisis en Estado Estacionario .	82
4.3.3 Estabilidad de las soluciones a oscuras a temperatura ambiente .	84
4.3.5 Rendimiento Cuántico Fotoquímico en función de la longitud de onda .	86
3.3.6 Facilidad en el análisis de las soluciones .	88
4.3.7 Control de la velocidad de la fotoreacción a través del pH de la solución .	92
4.3.8 Comportamiento frente a la radiación UV, bajo otras condiciones del medio .	93
4.4 Conclusiones . .	97
4.5 Referencias .	97
5. CONCLUSIONES FINALES .	99
Anexo A . .	103
Anexo B . .	111
Anexo C . .	119

## Cita Preliminar

*La ciencia es una verdadera forma de humildad,  
porque prefiere dudar y hasta aceptar que ignora,  
antes de hacerse la ilusión de que sabe porque se lo han revelado*  
Baruch Spinoza (1632-1677)



---

*Drina, Carolina y Alejandro*



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Raúl Morales S. por haberme dado la oportunidad de realizar esta tesis en el Laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular. Por su apoyo y sabios consejos agradezco al MCs. Víctor Vargas, cuya experiencia y buen criterio hicieron posible que esta tesis alcanzara el grado de maduración logrado.

A todos los integrantes de Laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular de la Facultad de Ciencias, en especial a G. Patricio Jara, por su paciencia y constante apoyo técnico en el desarrollo experimental de esta tesis.

Al Prof. Dr. Ulrich Steiner, quien me mostró la rigurosidad del trabajo científico y confió en mí, guiándome constantemente en el desarrollo experimental y teórico de esta tesis. Un agradecimiento lleno de cariño a mis compañeros del Laboratorio de Fotoquímica y Química de Spin de la Universidad de Konstanz, Alemania, por su amistad y ayuda desinteresada.

A las profesoras y los profesores que tomaron parte de la Comisión de Evaluación de la tesis, les doy gracias por el interés y los valiosos aportes en su realización.

A los académicos de la Facultad de Ciencias, por haber sido parte fundamental de mi formación académica, en especial al Dr. Boris Weiss, Dr. Renato Contreras y Dra. María Cecilia Rojas.

A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica por la Beca Doctoral otorgada y al Servicio de Intercambio Académico Alemán DAAD por el financiamiento de mi estadía en la Universidad de Konstanz, Alemania, y el posterior apoyo a través del Programa de Literatura Científica para Ex-Becarios DAAD.

A mis amigos, quienes matizaron largas jornadas de trabajo con aún más largas conversaciones acompañadas de café y carcajadas, en particular a Carmen Gloria Ossa, María Rosa González, María Luz Peña, María Paz Benavides, María Alejandra Ríos, Lorena Meneses, Claudia Elgueta, Gipsy Larenas, Leonor Esquivel e Iván Peña.

A mis amigos que desde la distancia me alentaron y se alegraron con cada etapa cumplida, en particular a Nely Pohl, Andrés Sepúlveda, Carole Bouyssou, Anja Mayer, Célia Gröper y Petra Gais.

A mi familia, mi madre y hermanos, quienes me entregaron el calor necesario en los fríos momentos de duda, y fueron además el apoyo económico que financió mis años de ex-becaria. A mi padre y hermanos a la distancia, por las vacaciones que inyectaron nuevas energías a mi trabajo doctoral.

A Karsten, por las caminatas por el bosque y la cordillera, por su paciencia infinita y su amor sabio y generoso, que me dieron la fortaleza y claridad necesarias para llegar al final de este largo camino.

Y finalmente, gracias a todos y cada uno de quienes trabajan en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por dejarme recuerdos inolvidables de mi etapa universitaria.



## LISTA DE ABREVIATURAS

BC. Indolin-2-tiona

BN. Benzimidazol-2-tiona

BO. Benzoxazol-2-tiona

BS. Benzotiazol-2-tiona

PP1. Fotoproducto principal

PP2. Fotoproducto secundario

RMN. Resonancia Magnética Nuclear

GC/MS. Cromatografía de gases acoplada a detector de masas

HPLC/UV-Vis. Cromatografía líquida de alta presión acoplada a detector UV con arreglo de diodos

UV-A. Zona del espectro electromagnético donde  $320\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$

UV-B. Zona del espectro electromagnético donde  $280\text{nm} < \lambda < 320\text{nm}$

UV-C. Zona del espectro electromagnético donde  $200\text{nm} < \lambda < 280\text{nm}$



## RESUMEN

Esta tesis aborda la aplicación de compuestos heterocíclicos aromáticos del tipo tiolactama como actinómetros de radiación UV. Se estudió la reactividad fotoquímica de los compuestos indolin-2-tiona (BC), benzimidazol-2-tiona (BN), benzoxazol-2-tiona (BO) y benzotiazol-2-tiona (BS), y se establecieron las condiciones experimentales necesarias para una reacción fotoquímica en una etapa con la generación de un fotoproducto principal.

A través de la determinación de fotoproductos y de cálculos semiempíricos se identificó al grupo tioceto como el centro reactivo de las especies en estudio, y se descartó un rol determinante del átomo en posición 3 del heterociclo en la reactividad y en el proceso de transferencia de carga. La fotoreacción muestra una marcada dependencia con el pH: a  $\text{pH} < 6$  ocurre una desulfuración del heterociclo con un alto rendimiento cuántico respecto a  $\text{pH} = 6$  en solución acuosa, donde se obtiene después de la desulfuración un dímero como fotoproducto, debido a la formación de un nuevo enlace carbono-carbono entre dos heterociclos, con un bajo rendimiento cuántico.

Resultados cinéticos muestran que los equilibrios tautomérico y ácido-base en estado excitado son los que determinan la velocidad de la reacción fotoquímica, encontrándose una mayor reactividad para la especie protonada o ácida conjugada en estado excitado.

Se proponen los compuestos BC y BN en solución acuosa a pH ácido como actinómetros de radiación UV, para la determinación de intensidades de luz de fuentes luminosas en el laboratorio, y se sugiere la extensión del estudio para una aplicación medioambiental.



## SUMMARY

The present thesis concerns with the application of aromatic heterocyclic compounds of the thiolactames family as UV-radiation actinometers. The photochemical reactivity of the compounds indoline-2-thione (BC), benzimidazole-2-thione (BN), benzoxazole-2-thione (BO) and benzothiazole-2-thione (BS) was investigated, and the optimal experimental conditions for a direct photochemical reaction generating one main photoproduct were established.

By means of M.O. semiempirical calculations and photoproduct determination, the reactive centre was identified as the thioketo chemical group in the heterocycle for the species under study. A minimal effect of the atom in position 3 in the heterocycle on the reactivity and charge transfer process was found. The photoreaction presents a clear dependence on the pH: at pH<6 the desulphurized photoproduct indole is obtained with higher quantum yield, respect to pH=6,0 in aqueous solution, where the dimer was found as main photoproduct, as the result of a new carbon-carbon bond between two heterocycles, with very low quantum yield.

It is concluded that the tautomeric and acid-base equilibria in excited state determine the velocity of the photochemical reaction, and in excited state the protonated specie or acid conjugated was identified as the more reactive.

The compounds BC and BN in aqueous acid solution are proposed as UV-radiation actinometers, for light intensity determinations of lamps at the laboratory, and the extension of the investigation for environmental application is suggested.



## ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Doktorarbeit wurde die Photochemie aromatischer Heterozyklen aus der Familie der Thiolactame und ihre Anwendung als UV-Aktinometer untersucht. Für die Verbindungen Indolin-2-thion (BC), Benzimidazol-2-thion (BN), Benzoxazol-2-thion (BO) und Benzothiazol-2-thion (BS) wurden Produkte und Kinetik der Photoreaktion in Abhängigkeit vom pH-Wert und Lösungsmittel bestimmt. Experimentelle Bedingungen für die Photoreaktion, die zu einem einzigen, definierten Hauptprodukt führen, konnten gefunden werden.

Analyse der Photoprodukte und Ergebnisse von semi-empirischen Rechnungen zeigen, dass in der Reihe der untersuchten Thiolactame die gemeinsame 2-Thion-Gruppe das reaktive Zentrum der Photoreaktion darstellt. Dagegen hat eine Variation des Heteroatoms in Position 3 nur geringen Einfluss auf die Reaktivität. Die Photoreaktion besitzt eine markante Abhängigkeit vom pH-Wert: bei  $\text{pH} < 6$  findet eine Desulfurierung des Heterozyklus statt, bei  $\text{pH} > 6$  kommt es unter Desulfurierung zu einer direkten C-C-Verknüpfung zweier Heterozyklen.

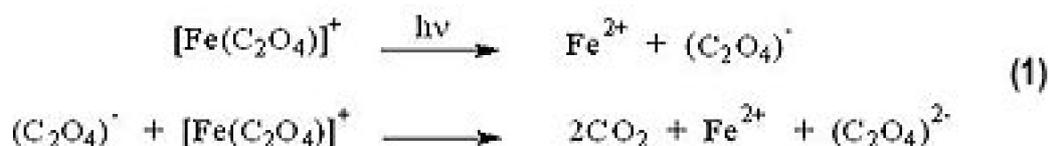
Die kinetischen Untersuchungen zeigen, dass die Tautomer- und Säure-Base-Gleichgewichte im angeregten Zustand die Geschwindigkeit der Photoreaktion bestimmen. Der im angeregten Zustand protonierte Heterozyklus stellt dabei die reaktivste Spezies dar.

Die Verbindungen BC und BN eignen sich in saurer wässriger Lösung als UV-Aktinometer zur Intensitätsbestimmung von Lichtquellen im Laboreinsatz. Zur Ausweitung des Anwendungsbereiches auf Umweltmessungen sind weitere Studien lohnend.



# 1. Introducción

La actinometría química existe desde hace más de 70 años, y ha sido utilizada en fotoquímica como un método simple y preciso para medición de radiación<sup>1</sup>. Uno de los actinómetros más ampliamente utilizados corresponde a tris(oxalato) ferrato(III) de potasio, llamado actinómetro de Hatchard-Parker, propuesto por primera vez en los años 50<sup>2</sup>, cuyo procedimiento de aplicación en mediciones de intensidad de luz en el rango 250-500 nm<sup>3</sup> ha sido publicado detalladamente<sup>3</sup>. Este sistema actinométrico se basa en la reacción de fotoreducción de Fe(III) de acuerdo a la siguiente ecuación<sup>4</sup>:



El Fe(II) producido forma un complejo con el indicador de oxido-reducción 1,10-Fenantrolina, generando el compuesto coloreado ferroína, cuya concentración puede ser determinada espectrofotométricamente<sup>5</sup>.

Con el objetivo de determinar el efecto de la radiación solar sobre el cuerpo humano, se han propuesto actinómetros en fase sólida, tales como películas fotosensibles de una suspensión de oxalato de plata y mercurio (I) en gelatina sobre papel<sup>6</sup>, de polisulfona sobre cartón<sup>7-9</sup> y 8-metoxipsoraleno en PVC<sup>10</sup>. Actinómetros en fase gas han mostrado aplicación a longitudes de onda en el rango del UV-C<sup>11</sup>. Sin embargo los actinómetros que han sido aplicados con mayor frecuencia corresponden a aquellos en solución, como por ejemplo azobenceno<sup>12,13</sup>, yoduro de potasio<sup>14</sup>, 3,4-dimetoxi-nitrobenzoceno<sup>15</sup>,

valerofenona<sup>16</sup>, o-Nitrobenzaldehído<sup>17, 18</sup> y Yodato/Yoduro<sup>19</sup>.

En esta tesis hemos buscado sistemas actinométricos alternativos al ampliamente aceptado actinómetro de Parker, debido a que su utilización implica una etapa complicada de tratamiento de la muestra posterior a su irradiación<sup>3</sup>. En nuestro grupo de trabajo se han investigado durante años compuestos azufrados, considerando sus propiedades como conductores y en procesos de transferencia de carga intramolecular. Compuestos similares a los investigados en esta tesis fueron abordados previamente en estudios de tautomerización<sup>20</sup>. También se estudiaron compuestos del tipo saliciliden-anilina llegando a establecerse una escala espectroscópica del factor de protección<sup>21, 22</sup>. Precisamente en la búsqueda de compuestos químicos que pudieran actuar como pantallas moleculares, se encontró que los compuestos azufrados Benzoxazol-2-tiona (BO) y Benzotiazol-2-tiona (BS) presentaban actividad fotoquímica al ser irradiados en solución acuosa ácida y básica. Se estableció así que la variación del pH en solución acuosa producía un efecto en la velocidad de la reacción fotoquímica<sup>23</sup>. Estos compuestos son heterociclos que se caracterizan por contener en su estructura la unidad N-C=S. Cuando ésta forma parte de un ciclo el compuesto es conocido como tiolactama.

Con el objetivo de estudiar sistemáticamente el efecto del sustituyente sobre la estructura electrónica, variamos la identidad del átomo en posición 3 del heterociclo (3X), introduciendo así un amplio rango de electronegatividades. En la construcción de la serie incluimos los compuestos indolin-2-tiona (BC) y benzimidazol-2-tiona (BN), tal como se puede apreciar en la figura 1.1:

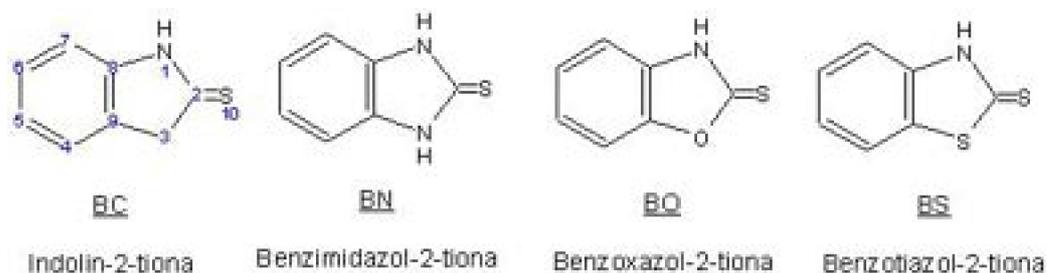


Figura 1.1: Compuestos estudiados en esta tesis

En esta serie se ha sustituido el carbono en posición 3 por heteroátomos tales como N (Benzimidazol-2-tiona, BN), O (Benzoxazol-2-tiona) y S (Benzotiazol-2-tiona, BS). BC corresponde al derivado azufrado de oxindol, y constituye nuestra molécula de referencia, contiene un átomo de carbono en posición 3, y de ella se derivan los demás compuestos de esta serie. Algunos de estos compuestos han encontrado diversas aplicaciones en otros campos de la ciencia. Es así como BS ha sido utilizado como fotoiniciador en procesos de fotopolimerización<sup>24, 25</sup>, fungicida<sup>5</sup>, bactericida<sup>26, 27</sup> y marcador molecular en ambientes urbanos<sup>28</sup>. En la serie de compuestos de la figura 1.1 hemos variado el átomo en posición 3, llamado de aquí en adelante 3X, introduciendo así un cambio sistemático en la electronegatividad de 3X desde 2,4 (X=S), hasta 3,5 (X=O), de acuerdo a la escala de electronegatividad de Allred y Rochow<sup>29</sup>. El aumento progresivo de electronegatividad podría afectar la transferencia de carga intramolecular al excitar la molécula. Es por ello que hemos analizado la diferencia de carga en distintas zonas de la

molécula, buscando encontrar un efecto del átomo 3X en la transferencia de carga intramolecular. Para esto se realizaron cálculos semiempíricos usando el método INDO/S-CIS (Intermediate Neglect of Differential Overlap Hamiltonian / Spectrum - Single Excited Configuration Interaction) adecuado para este tipo de cálculos de espectros electrónicos.

Debido al efecto del pH establecido previamente sobre la velocidad de reacción, consideramos necesario estudiar el rol del equilibrio ácido-base sobre el rendimiento cuántico de fotoproductos. Además, esperamos un efecto del equilibrio tautomérico en la reacción, y sugerimos la obtención de fotoproductos distintos de acuerdo al tautómero presente en solución. El análisis de los espectros de absorción en etanol en función del tiempo de irradiación para BO y BS nos indicó la presencia de puntos isobésticos, indicativos de una reacción fotoquímica directa sin intermediarios. Además se pudo establecer una estabilidad a oscuras en el rango de días de almacenamiento, en solución ácida de BO y BS. Esto nos sugirió la interesante posibilidad de estudiar estos compuestos teniendo en mente su aplicación como actinómetros de radiación UV.

Como requisito para la aplicación actinométrica de los compuestos de la figura 1.1, se buscaron propiedades características descritas en literatura<sup>1</sup>.

Nuestro objetivo fue encontrar las condiciones experimentales adecuadas para la aplicación actinométrica de estos compuestos. Si consideramos la estructura de estas especies, puede esperarse un efecto del equilibrio tautomérico y del equilibrio ácido-base en la reacción fotoquímica. De acuerdo a esto, nuestro punto de partida fue la irradiación de soluciones en solución acuosa a distintos pH. Luego de esta etapa, se definieron los compuestos y condiciones experimentales apropiadas para la aplicación actinométrica, y se procedió a la determinación de fotoproductos.

En la determinación de fotoproductos se utilizaron variados métodos analíticos, y se estableció un rol determinante de la presencia de  $H_3PO_4$  en solución, respecto a la identidad de fotoproductos. La reacción fotoquímica que tiene lugar en las condiciones experimentales de este estudio corresponde a la reacción de desulfuración.

El conocimiento de la fotoquímica del sistema reaccionante, nos permite entonces visualizar de mejor forma las condiciones de aplicación para asegurar un comportamiento actinométrico óptimo de acuerdo a los requisitos buscados.

Esta tesis constituye un aporte desde el punto de vista multidisciplinario, puesto que se han conjugado elementos de química teórica y fotoquímica con una posible aplicación tecnológica. Hemos postulado la factibilidad de aplicar las especies estudiadas como actinómetros de radiación UV-solar, de particular interés en el área de la química ambiental.

Los resultados de esta tesis se ha dividido en tres capítulos independientes, que corresponden a:

a) Capítulo 2: Cálculos Semiempíricos de Derivados Heterocíclicos Aromáticos, donde se ha detallado el procedimiento computacional para el cálculo de propiedades espectrales.

b) Capítulo 3: Fotoquímica y Fotofísica de Derivados Heterocíclicos Aromáticos ,

donde se aborda la determinación de fotoproductos y las propiedades fotoquímicas y fotofísicas; y

c) Capítulo 4: Heterociclos Aromáticos como posibles Actinómetros UV, en el cual se analizan las condiciones experimentales necesarias para su aplicación actinométrica.

El capítulo 2 nos da información sobre resultados teóricos que serán contrastados con los resultados experimentales, mientras que el capítulo 3 aborda el estudio de fotoproductos. El capítulo 4 constituye un enfoque aplicado de esta tesis, cuyo desarrollo fue posible gracias a los resultados de los capítulos 2 y 3.

Esta tesis busca caracterizar la fotoquímica de compuestos heterocíclicos aromáticos, con el objetivo final de proponerlos como actinómetros de radiación ultravioleta. Dentro de este contexto y de acuerdo a los resultados preliminares en que se basó esta investigación, hemos planteado un efecto del pH sobre la velocidad de la fotoreacción, considerando un aumento del rendimiento cuántico de fotoproductos al disminuir el pH. Además se propuso un efecto de la electronegatividad del átomo 3X en el heterociclo, sobre el proceso de transferencia de carga y sobre la velocidad de fotólisis.

## Referencias

- Kuhn, H.J., Braslavsky, S.E. y Schmidt, R. (1989) Chemical Actinometry, *Pure & Appl. Chem.* 61, 187-210
- Hatchard, C.G. y Parker, C.A. (1956) *Proc. R. Soc., London, Ser. A* 235, 518. 2.
- Parker, C.A. (1968) *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier Publishing Company, New York, p.213. 3.
- Parker, C.A. y Hatchard, C.G. (1959) Photodecomposition of Complex Oxalates. Some Preliminary Experiments by Flash Photolysis. *J.Phys.Chem.*, 63, 22-26. 4.
- Windholz, M. (editor) (1983) *The Merck Index*, Merck & Co., Inc., Rahway, N.J., U.S.A., p.838. 5.
- Horkay, I., Wikonkál, N., Patkó, J., Bazsa, G., Beck, M., Ferenczi, A., Nagy, Z., Rácz, M. y Szalay, T. (1995) SUNTEST: a chemical UVB radiation dosimeter, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 31, 79-82. 6.
- Herlihy, E., Gies, P.H., Roy, C.R. y Jones, M. (1994) Personal dosimetry of solar UV radiation for different outdoor activities, *Photochem. Photobiol.*, 60 (3), 288-294. 7.
- Gies, H.P., Roy, C.R., Toomey, S., MacLennan, R. y Watson, M (1995) Solar UVR Exposures of three groups of outdoor workers on the sunshine coast, Queensland, *Photochem. Photobiol.* 62(6), 1015-1021. 8.
- Davis, A., Deane, G.H. y Diffey, B.L. (1976) Possible dosimeter for ultraviolet radiation, *Nature* 261, 169-170. 9.
- Diffey, B.L. y Davis, A. (1978) A new Dosimeter for the Measurements of Natural 10.

---

Ultraviolet Radiation in the Study of Photodermatoses and Drug Photosensitivity, *Phys. Med. Biol.*, 23(2), 318-323.

- Calvert, J.G. y Pitts, J.N. (1966) *Photochemistry*, Wiley, New York, p.782 11.
- Gauglitz, G. y Hubig, S. (1981) Azobenzene as a convenient actinometer: evaluation 12.  
values for UV mercury lines and for the N2 laser line, *J.Photochem.* 15, 255-257.
- Gauglitz, G. (1976) Azobenzene as a convenient actinometer for the determination of 13.  
quantum yields of photoreactions, *J. Photochem.*, 5, 41-47.
- Rahn, R.O. (1993) Use of Potassium Iodide as a chemical Actinometer, *Photochem.* 14.  
*Photobiol.*, 58 (6), 874-880.
- Zhang, J-Y., Esrom, H. y Boyd, I.W. (1999) UV intensity measurement of 308nm 15.  
excimer lamp using chemical actinometer, *App. Surf. Sci.* 138-139, 315-319.
- Zepp, R.G., Gumz, M.M., Miller, W.L. y Gao, H. (1998) Photoreaction of valerophenone 16.  
in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A* 102, 5716-5723.
- Allen, J.M., Allen, S.A., Dreiman, J. y Baertschi, S.W. (1999) 2-nitrobenzaldehyde: A 17.  
convenient UV-A and UV-B chemical actinometer for drug photostability testing.  
*Photochem. Photobiol.* 69, 17S-18S.
- Morales, R.G.E., Jara, G.P. y Cabrera, S. (1993) Solar Ultraviolet radiation 18.  
measurements by o-nitrobenzaldehyde actinometry. *Limnol. Oceanogr.* 38, 703-705.
- Rahn, R.O. (1997) Potassium iodide as a chemical actinometer for 254 nm radiation: 19.  
Use of iodate as an electron scavenger. *Photochem. Photobiol.* 66, 450-455.
- Morales, R.G.E., Parrini, F. y Vargas, V. (1998) Intermolecular Proton Transfer 20.  
Process in Sulfur Tautomeric Heterocycles. I. A Quantum Chemical Approach.  
*Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 5(4), 1-11.
- Morales, R. G. E., Jara, G.P. y Vargas, V. (1998) Spectroscopic scale protection 21.  
factor (SSPF) of solar ultraviolet radiation molecular screens. I. Salicylidene  
compounds, *J.Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 119, 143-146.
- Morales, R.G.E., Hidobro, A. y Jara, G.P. (2000) Spectroscopic scale protection fact~~o~~ 22.  
(SSPF) of solar ultraviolet radiation molecular screens. II. Substituent effect on  
salicylidenaniline, *Spectroscopy* 14, 141-146.
- Araya, C.G., Jara, G. P. y Morales, R.G.E. (1997) "Sistemas Fotoquímicos como 23.  
Sensores de Radiación UV-Solar" I Congreso Iberoamericano de Química Ambiental,  
I Jornadas Chilenas de Física y Química Ambiental, Alto Jahuel, 19-22 Octubre.
- Sengupta, P.K. y Modak, M. (1989) Photopolymerization of Methyl Methacrylate usin~~g~~ 24.  
Mercaptobenzothiazole as Photoinitiator-A kinetic Study, *Eur.Polym.J.*, 25(5),  
509-513.
- Sadequl, A.M., Ishiaku, U.S., Ismail, H. y Poh, B.T. (1998) The effect of 25.  
accelerator/sulphur ratio on the scorch time of epoxidized natural rubber,  
*Eur.Polym.J.*, 34, 51-57.
- Gaya, M.A., y Knapp, J.S. (1997) The microbial degradation of benzothiazoles, J. 26.  
*Appl. Microbiol.*, 83, 327-334.

- De Wever, H., van Den Neste, S. y Verachtert, H. (1997) Inhibitory effects of 2-mercaptobenzothiazole on microbial growth in a variety of tropic conditions, *Environ.Toxicol. & Chem.*, 16, 843-848. 27.
- Reddy, C.M. y Quinn, J.G. (1997) Environmental Chemistry of benzothiazoles derived from rubber, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2847. 28.
- Huheey, J.E., Keiter, E.A. y Keiter, R.L. (1993) *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Cuarta Edición, Harper Collins College Publishers, New York, p.195. 29.

## 2. Cálculos Semiempíricos de Derivados Heterocíclicos Aromáticos

### 2.1 Introducción

En este capítulo abordamos el estudio de los compuestos heterocíclicos aromáticos presentados en la figura 2.1, a partir de cálculos computacionales empleando métodos semiempíricos de teoría de orbitales moleculares.

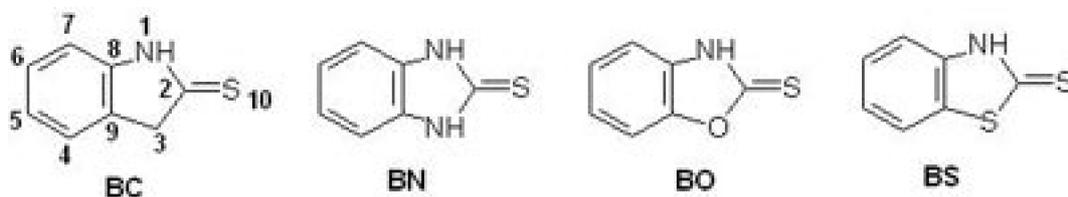


Figura 2.1: Compuestos estudiados en esta tesis

Este estudio nos permitirá caracterizar las transiciones electrónicas, asignar sus estados electrónicos involucrados y los orbitales asociados a éstos. Los resultados y conclusiones derivadas de estos estudios serán contrastados con los resultados experimentales.

Además, el análisis de la densidad de carga en estados fundamental y excitado, hará posible estudiar el proceso de transferencia de carga intramolecular en los compuestos heterocíclicos bajo estudio.

El resultado de este estudio teórico será comparado y complementado con los correspondientes a la determinación de fotoproductos, con el objetivo de establecer los sitios reactivos de las moléculas estudiadas (ver Capítulo 3). El entendimiento de los procesos fotoquímicos primarios asociados a esta serie molecular, es la base de nuestra investigación y de la potencial aplicación de estos derivados heterocíclicos como actinómetros, con velocidades de reacción posibles de controlar mediante su estructura molecular o el medio externo (ver Capítulo 4).

## 2.2 Metodología

Para la caracterización del estado fundamental, se empleó el método de cálculo semiempírico AM1<sup>1</sup> utilizando el software WinMOPAC Versión 3.0<sup>2, 3</sup>. La optimización total de la geometría de este estado se llevó a cabo considerando un criterio de convergencia (SCFCRT=1E-10) y la precisión en el cálculo de la geometría se obtuvo con un gradiente de la norma GNorm=0,001.

Una vez establecida la geometría molecular de menor energía a través del cálculo AM1, se realizaron cálculos semiempíricos INDO/S<sup>4</sup> para determinar las principales características de las transiciones  $S_0(\pi) \rightarrow S_n(\pi^*)$ , con el programa WinMOPAC 3.0<sup>2</sup>. Este tipo de cálculo INDO/S-CIS está especialmente parametrizado para el estudio espectroscópico en sistemas moleculares como los descritos. Los parámetros utilizados con el método INDO/S fueron Echarge, CI=all, parm=type, G=NMW y k-NM=0,75. Además los centros heteroatómicos O, S y N fueron parametrizados en estado excitado de acuerdo a: O (Es=32,40; Ep=15,88; Bsp=34,0 y G=13,0), S (Es=21,73; Ep=11,92; Bsp=15,0 y G=10,09) y N (Es= 25,69; Ep=14,5; Bsp y G de acuerdo a valores predeterminados de MOS-F).

Para estudiar el efecto del solvente en los cálculos de la geometría y calores de formación se empleó el modelo de COSMO (Conductor-like Screening Model)<sup>5</sup>, el que introduce la perturbación ejercida por el solvente a través de la constante dieléctrica de éste, en nuestro caso agua (EPS=78,4).

En el esquema de cálculo INDO/S-CIS el efecto solvente fue considerado de acuerdo al Modelo de Campo de Reacción de Onsager<sup>6, 7</sup>, donde el efecto del solvente es considerado a través de la constante dieléctrica y el índice de refracción del solvente, en nuestro caso agua. El modelo COSMO necesita del radio de cavidad molecular, el que fue calculado usando métodos de cálculo de orbitales moleculares *ab-initio*<sup>8</sup> empleando una base 6-31G ( $r_c(BC)=4,28 \text{ \AA}$ ;  $r_c(BN)=4,39 \text{ \AA}$ ;  $r_c(BO)=4,35 \text{ \AA}$  y  $r_c(BS)=4,49 \text{ \AA}$ ). El orden de enlace se calculó en el esquema INDO/S-CIS con el software ARGUS LAB<sup>9</sup>. Para los gráficos hemos considerado los valores de electronegatividad del átomo X en posición 3 del heterociclo como 2,4 (S), 2,5 (C), 3,1(N) y 3,5(O).

## 2.3 Resultados y Discusión

### 2.3.1 Optimización de Geometría en estado fundamental con método AM1

Debido a que las especies en estudio tienen la posibilidad de presentar equilibrio tautomérico del tipo tioceto-tioenol, se obtuvieron para ambos tautómeros la configuración geométrica de menor energía y sus respectivos calores de formación, para toda la serie de compuestos.

En la Tabla 2.1 se presentan los parámetros geométricos calculados:

**Tabla 2.1: Parámetros geométricos AM1 para los compuestos en estudio.**

Compuesto	Grupo Puntual	d (2C-10S)	$\theta(3X-2C-10S)$	$\theta(1N-2C-10S)$	$\theta(1N-2C-3X)$
BC-tioceto BC-tioenol	$C_{2v}$	1,56 1,69	125,7° 122,1°	126,7° 124,3°	107,6° 113,5°
BN-tioceto BN-tioenol	$C_{2v}$	1,59 1,70	126,6° 124,4°	126,6° 123,1°	106,9° 112,5°
BO-tioceto BO-tioenol	$C_{2v}$	1,56 1,68	121,8° 116,3°	130,6° 129,9°	107,6° 113,8°
BS-tioceto BS-tioenol	$C_{2v}$	1,56 1,69	123,2° 122,2°	127,8° 122,9°	109,0° 114,9°

De acuerdo a los resultados de la tabla 2.1, ambas formas tautoméricas de toda la serie de compuestos presentan simetría  $C_s$ , excepto BN tioceto, que posee una mayor simetría, por la presencia de un eje de simetría  $C_2$  en el plano molecular, perteneciendo al grupo puntual  $C_{2v}$ . Las distancias de enlace calculadas para el enlace 2C=10S para los tautómeros tioceto y 2C-10S para los tautómeros tienol son levemente menores a los valores experimentales de estos enlaces (C-S~1.8 Å; C=S~1.7 Å)<sup>10</sup>, y los isómeros no presentan una dependencia con la identidad del átomo 3X.

Los ángulos  $\theta(1N-2C-10S)$  y  $\theta(3X-2C-10S)$  para los tautómeros tioceto son mayores que para los tienol. Mientras que el ángulo  $\theta(1N-2C-3X)$  es mayor para los tautómeros tienol que para los tioceto. Para el ángulo diedro formado por los átomos 1N, 2C, 3X y 10S, se obtienen valores de 180° para todos los compuestos. Esto indicaría que las moléculas son planas en estado fundamental.

En la tabla 2.2 se muestran los valores de calor de formación ( $\Delta H_f$ ) obtenidos para la serie de compuestos en estudio, considerando ambas formas tautoméricas.

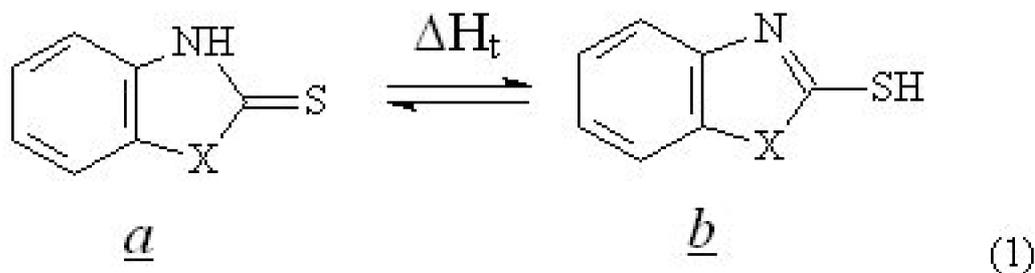
**Tabla 2.2: Calores de Formación AM1 de tautómeros Tiona y Tiol (kCal/mol)**

**ESTUDIO DE LA FOTOQUÍMICA DE DERIVADOS 2-TIONABENZAZÓLICOS. POTENCIALES ACTINÓMETROS FOTOQUÍMICOS DE RADIACIÓN UV-SOLAR.**

Compuesto	Vacío		Agua	
	Tioceto	Tioenol	Tioceto	Tioenol
BC	53,5	61,2	31,6	45,1
BN	65,7	72,8	37,4	50,5
BO	35,0	37,9	13,7	23,8
BS	53,7	58,6	30,2	43,5

Los calores de formación reportados en la Tabla 2.2 son mayores para la forma tienol respecto a la tioceto, indicando mayor estabilidad termodinámica para el tautómero a, tanto en el vacío como en medio de constante dieléctrica 78,4 (agua). En este último medio la estabilización de la especie tioceto es aún mayor, respecto a los resultados en el vacío.

A partir de los calores de formación ( $\Delta H_f$ ) calculados en estado fundamental para los tautómeros tioceto y tienol, se calculó el cambio de entalpía de tautomerización, para el siguiente equilibrio de tautomerización:



Los valores de  $\Delta H_t$ , fueron calculados a partir de la siguiente ecuación (2):

$$\Delta H_t = \Delta H_f(\text{tioenol}) - \Delta H_f(\text{tioceto}) \quad (2)$$

En la tabla 2.3 presentamos los valores de  $\Delta H_t$ , calculados a partir de la ecuación (2):

**Tabla 2.3: Cambio de Entalpía de Tautomerización (kCal/mol) en el vacío y en agua.**

Compuesto	Vacío	Agua
BC	7,7	13,5
BN	7,1	13,1
BO	2,9	10,1
BS	4,9	13,3

Según la Tabla 2.3, todos los valores de  $\Delta H_t$  son positivos, indicando una estabilización de la forma tioceto frente a la tienol. Al comparar los valores en el vacío con aquéllos para un medio solvatado con agua, vemos que la diferencia de entalpía es aún mayor. En este análisis no se ha incluido el aporte del cambio de energía libre ni de entropía en el equilibrio de tautomerización; sin embargo, la mayor estabilización de la

forma tioceto es concordante con resultados experimentales de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (Ver Capítulo 3).

### 2.3.2 Caracterización de Estados Excitados

Se registraron los espectros de absorción en solución acuosa de los compuestos de la figura 2.1. Según los espectros de la figura 2.2, se observa una banda de absorción intensa ( $\epsilon = 13000\text{-}27000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) de carácter  $\pi\text{-}\pi^*$  centrada en la zona ultravioleta B para BN (figura 2.2B) y BO (figura 2.2C), y a longitudes de onda mayores, en la región UV-A y UV-B para BC (figura 2.2A) y BS (figura 2.2D).

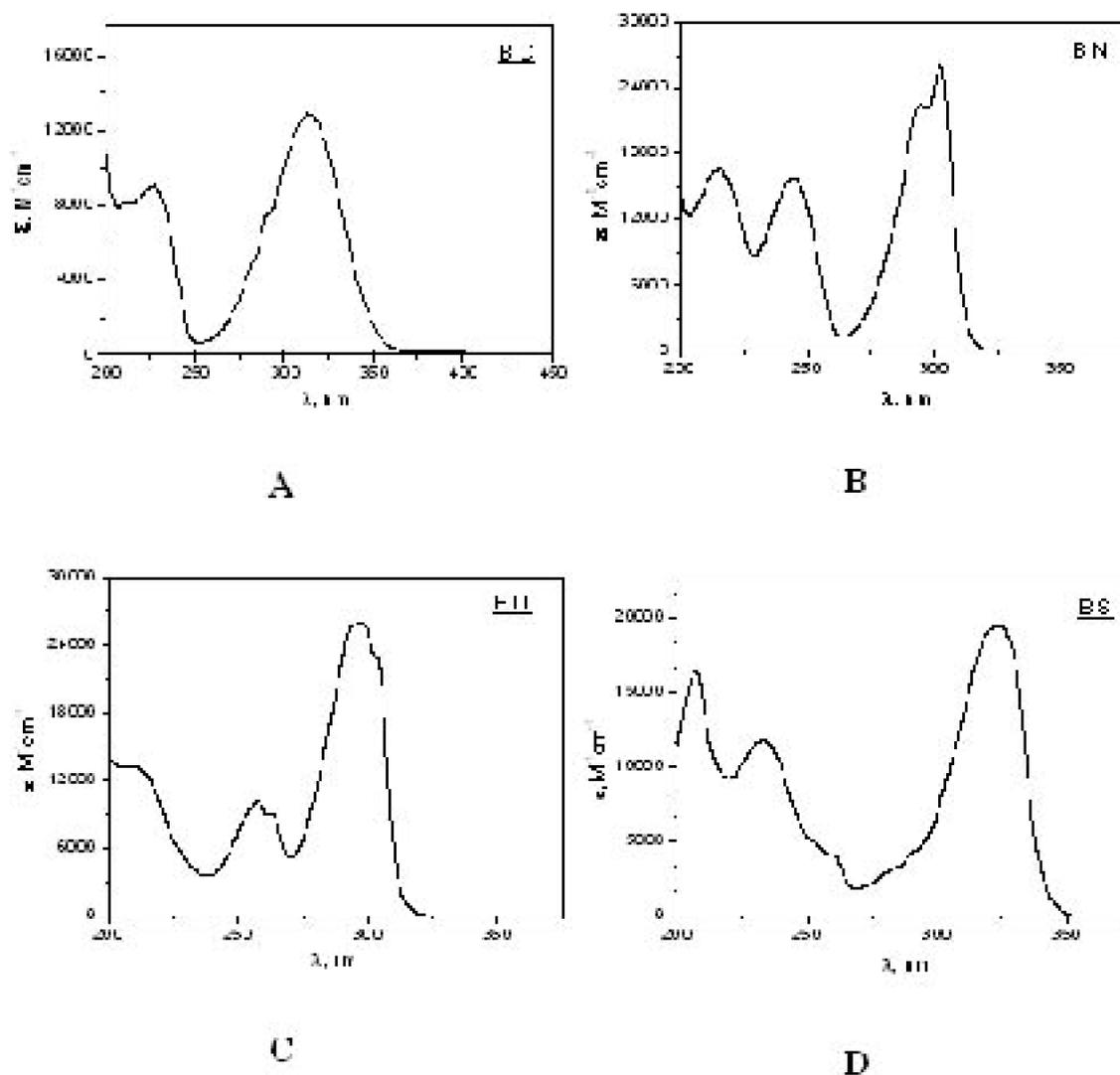


Figura 2.2: Espectros de Absorción en solución acuosa para (A) BC, (B) BN, (C) BO y (D) BS

A partir de los espectros de absorción se calcularon las fuerzas de oscilador<sup>11</sup> para la banda  $\pi\text{-}\pi^*$  previamente descrita. El cálculo se realizó según la siguiente ecuación:

$$f_{osc} = 4,3 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu$$

De acuerdo a esta ecuación, se obtuvieron los valores de fuerza de oscilador para los espectros en solución acuosa mostrados en la figura 2.2., los que se muestran en la tabla 2.4, en la que también se informa la longitud de onda del máximo de absorción. La magnitud de fuerza del oscilador corresponde a transiciones permitidas por spin <sup>11</sup>.

Compuesto	$\lambda_{max}$ , nm	$f_{osc}$
BC	314,0	0,292
BN	302,5	0,306
BO	297,0	0,347
BS	323,5	0,292

Tabla 2.4: Valores experimentales de fuerza de oscilador

#### Transiciones Electrónicas INDO/S-CIS

Con el objetivo de caracterizar los espectros de absorción electrónica y los estados electrónicos involucrados es éstas, hemos realizado cálculos de OM INDO/S-CIS en el vacío (constante dieléctrica  $\epsilon = 1,0$ ) y en un medio solvatado de constante dieléctrica  $\epsilon = 78,4$ (agua). En la Tabla 2.5 se presentan las primeras 3 transiciones singulete→singulete para las especies en estudio, en su forma tautomérica tioceto en el vacío ( $\epsilon = 1,0$ ).

Tabla 2.5: Transiciones electrónicas  $S_0 \rightarrow S_n$  INDO/S-CIS, composición CI en el vacío

Compuesto	$S_0 \rightarrow S_1$ ( $n \rightarrow \pi^*$ )			$S_0 \rightarrow S_2$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )			$S_0 \rightarrow S_3$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )		
	$\lambda$ , nm (fOSC)	CI <sup>b</sup> (%)	OM <sup>c</sup>	$\lambda$ , nm (fOSC)	CI (%)	OM	$\lambda$ , nm (fOSC)	CI (%)	OM
BC	427,2 (2,80 <sup>-4</sup> )	80	H-1→L	284,9 (0,325)	375	H→L	278,5 (0,07248)	19	H→L+1 H→L
BN	378,8 (0,06036)	66	H-1→L H-1	301,2 (0,370)	370	H→L	275,0 (0,03970)	15	H→L+1 H-2→L
BO	385,0 (0,070)	70	H-1→L	290,0 (0,250)	250	H→L	272,0 (0,12048)	16	H→L+1 H→L
BS	433,0 (7,80 <sup>-5</sup> )	80	H-1→L	291,4 (0,306)	306	H→L	279,0 (0,10746)	17	H→L+1 H→L H-2→L

<sup>a</sup> Fuerza del Oscilador <sup>b</sup> C.I. Composición porcentual de configuración, <sup>c</sup> H:HOMO;

## 2. Cálculos Semiempíricos de Derivados Heterocíclicos Aromáticos

H-1:HOMO-1; H-2:HOMO-2; L:LUMO; L+1:LUMO+1;L+2:LUMO+2

En la tabla 2.6 se presentan las transiciones electrónicas calculadas introduciendo un medio de solvatación de constante dieléctrica  $\epsilon = 78,4$  (agua).

**Tabla 2.6: Transiciones electrónicas  $S_0 \rightarrow S_n$  INDO/S-CIS, composición CI en medio solvatado por agua**

Compuesto	$S_0 \rightarrow S_1 (n \rightarrow \pi^*)$			$S_0 \rightarrow S_2 (\pi \rightarrow \pi^*)$			$S_0 \rightarrow S_3 (\pi \rightarrow \pi^*)$			
	$\lambda$ , nm (f <sub>OSC</sub> ) <sup>a</sup>	CI <sup>b</sup> (%)	OM <sup>c</sup>	$\lambda$ , nm (f <sub>OSC</sub> )	CI (%)	OM	$\lambda$ , nm (fOSC)	CI (%)	OM	
BC	413,7 (2E-4)	91	H-1→L	297,2 (0,395)	88	H→L	276,9 (0,005)	48	23	H→L+1 H-2→L+2
BN	365,9 (4E-6)	80	H-1→L	306,4 (0,373)	85	H→L	274,0 (0,107)	52	28	H→L+2 H-2→L+1
BO	373,9 (1E-6)	87	H-1→L	295,8 (0,353)	81	H→L	274,4 (0,064)	27	24	H→L+1 H-2→L+2 H-2→L+1
BS	426,0 (7E-5)	92	H-1→L	312,5 (0,414)	91	H→L	280,8 (0,016)	34	16	H→L+1 H-2→L+2 H-2→L+1

<sup>a</sup> Fuerza del Oscilador <sup>b</sup> C.I. Composición porcentual de configuración, <sup>c</sup> H:HOMO; H-1:HOMO-1; H-2:HOMO-2; L:LUMO; L+1:LUMO+1;L+2:LUMO+2

La figura 2.3 muestra un esquema de los orbitales moleculares involucrados en las primeras transiciones singulete→singulete para BC en un medio de constante dieléctrica  $\epsilon = 1,0$ .

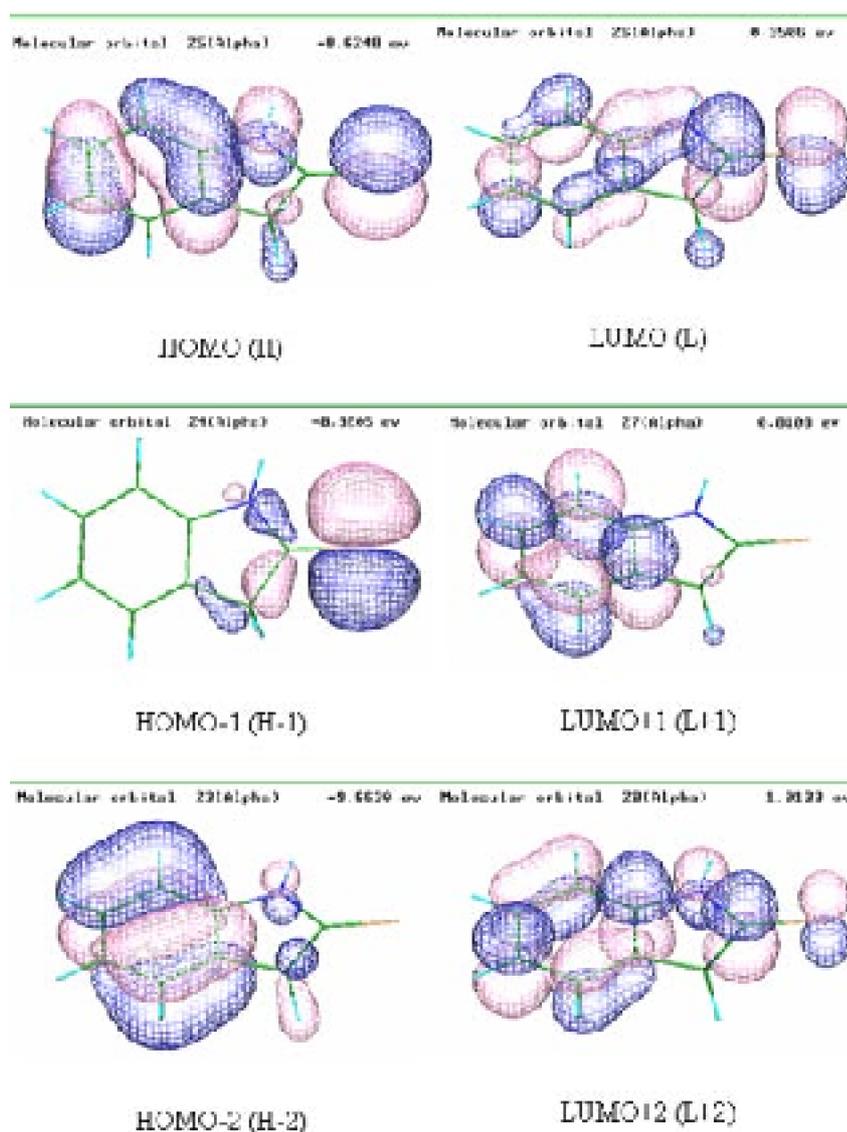


Figura 2.3: OM involucrados en transiciones singlete→singlete de BC en el vacío

En la figura 2.4 se presentan los OM involucrados en las primeras 3 transiciones singlete→singlete para BC en un medio solvatado por agua.

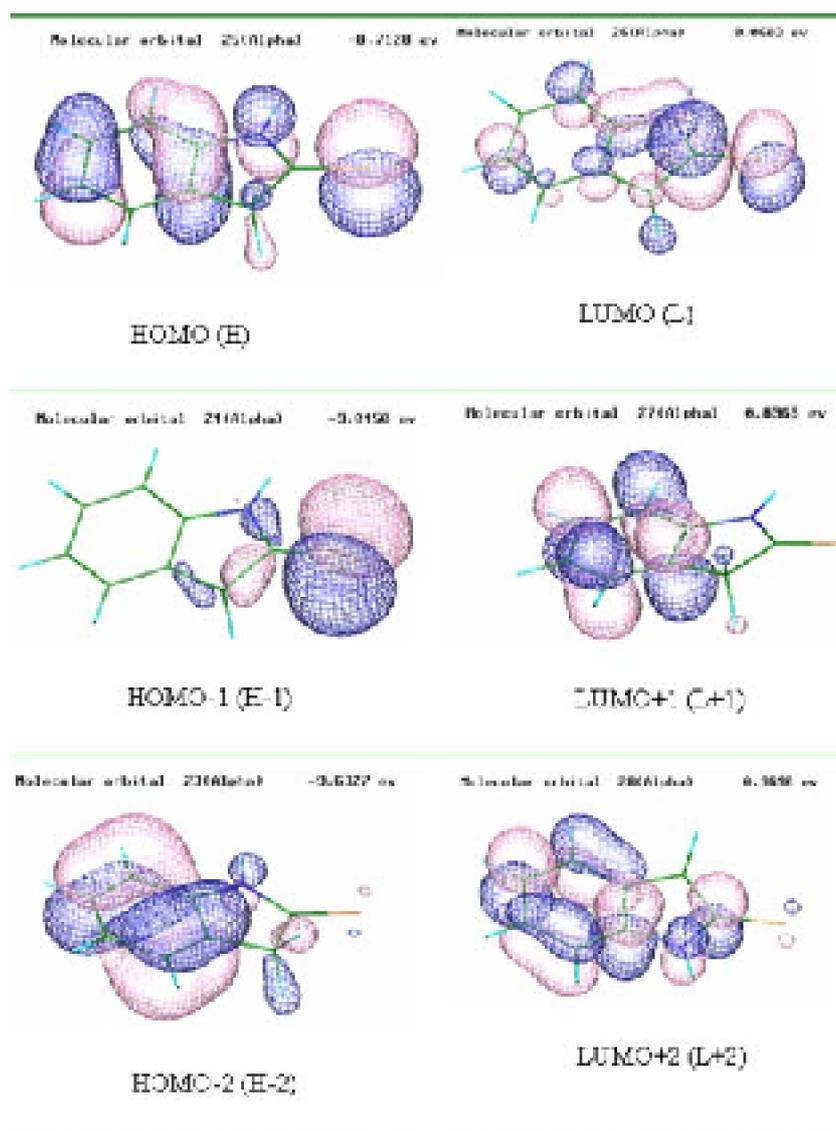


Figura 2.4: OM involucrados en transiciones singulete  $\rightarrow$  singulete de BC en agua

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 2.5, podemos notar que para todos los compuestos la primera transición ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) ocurre principalmente entre los OM HOMO-1 y LUMO. Según la figura 2.3, correspondería a una transición de carácter  $n \rightarrow \pi^*$ , con una baja fuerza del oscilador, donde ocurriría una redistribución de la densidad electrónica desde el orbital  $n$  sobre el átomo de azufre, hacia el sistema  $\pi$  molecular, y el átomo de carbono adyacente. Se observa además la presencia de un nodo entre el átomo de azufre y el carbono adyacente, indicando un debilitamiento del enlace C=S del heterociclo, ya que el OM HOMO-1 está representado por el orbital  $n$  localizado mayoritariamente sobre el átomo de azufre, y el OM LUMO se encuentra deslocalizado en todo el sistema  $\pi$  molecular.

La transición  $S_0 \rightarrow S_2$  por su parte, involucra los OM HOMO y LUMO principalmente. Tanto el HOMO como el LUMO corresponden a orbitales  $\pi$ , y ocurre un reordenamiento de densidad electrónica desde el orbital  $\pi$  del azufre, hacia el sistema  $\pi$  molecular, con la generación de un nodo entre el carbono y el azufre del grupo tioceto en el heterociclo.

En la transición  $S_0 \rightarrow S_3$  participan los OM HOMO y LUMO+1. El HOMO está deslocalizado en todo el sistema  $\square$  molecular, mientras que el LUMO+1 lo está principalmente en el anillo bencénico. Por lo tanto esta transición tiene carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Las figuras 1-3 en el ANEXO A muestran los OM correspondientes a los compuestos BN, BO y BS respectivamente. Si bien el análisis anterior se hizo considerando los OM de BC, la similitud de éstos (Figura 2.3) con los de las figuras 1-3 (ANEXO A) permite generalizar lo antes planteado para toda la serie de compuestos en estudio.

En un medio de solvatación de constante dieléctrica  $\epsilon = 78,4$  (agua), las principales transiciones singulete  $\rightarrow$  singulete presentan características similares, según se puede observar en la figura 2.4. Sin embargo el carácter monoconfiguracional de las transiciones es mayor en un medio solvatado por agua, respecto al vacío, según se concluye al comparar los valores de composición CI en las Tablas 2.5 y 2.6.

Según es posible observar en las figuras 4-6 (ANEXO A), los OM para los compuestos restantes de la serie, BN, BO y BS, presentan características similares a aquéllos de BC (figura 2.4) y, en general, son equivalentes a aquéllos representados para las moléculas en el vacío (figuras 3-6).

### 2.3.3 Comparación de energías de transición vacío y agua

En la Tabla 2.7 se presentan las energías de transición  $S_0 \rightarrow S_n$  para los compuestos estudiados, en el vacío y en un medio de solvatación correspondiente a agua (constante dieléctrica=78,4).

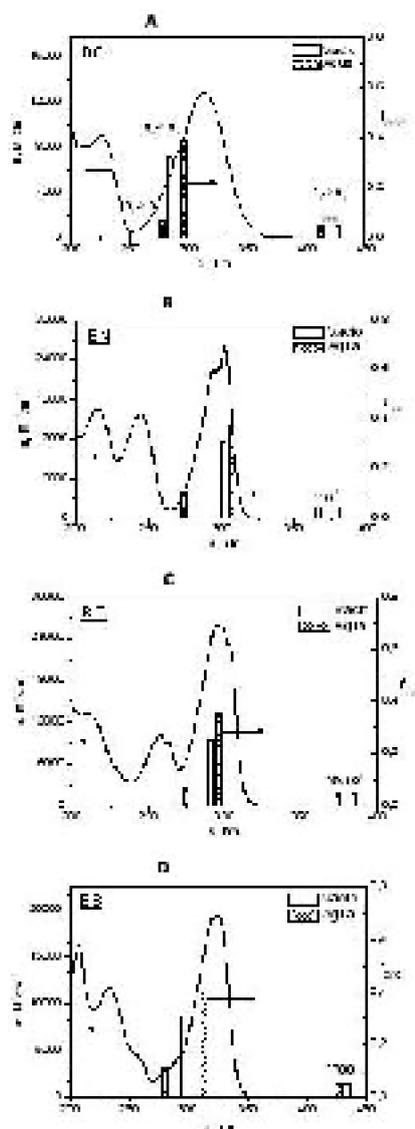
Tabla 2.7: Energías INDO/S-CIS de transición  $S_0 \rightarrow S_n$  en el vacío y en agua.

Compuesto	Energía de Transición, eV					
	$S_0 \rightarrow S_n$		$S_0 \rightarrow S_n$		$S_0 \rightarrow S_n$	
	Vacío	Agua	Vacío	Agua	Vacío	Agua
BC	2,90	3,00	4,35	4,17	4,45	4,48
BN	3,27	3,39	4,12	4,05	4,51	4,52
BO	3,22	3,32	4,28	4,19	4,56	4,52
BS	2,86	2,91	4,25	3,97	4,44	4,41

Podemos ver que la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) presenta un corrimiento hipsocrómico al incluir agua como medio de solvatación, puesto que la energía de la transición INDO/S-CIS aumenta. Por otra parte, la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) muestra corrimiento batocrómico bajo las mismas condiciones, con una disminución de la energía de transición. La transición  $S_0 \rightarrow S_3$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) permanece prácticamente constante, no observándose diferencias significativas de la energía de transición INDO/S en vacío y en agua.

A continuación, en la figura 2.5 mostramos una comparación de los resultados de la Tabla 2.7 con los espectros de absorción en solución acuosa para todos los compuestos estudiados en esta tesis.

Figura 2.5: Transiciones Electrónicas INDO/S-CIS  $S_0 \rightarrow S_n$  y espectro de absorción en solución acuosa para (A) BC, (B) BN, (C) BO y (D) BS.



En la figura 2.5A hemos representado el espectro de absorción de BC en solución acuosa, y las transiciones  $S_0 \rightarrow S_n$  previamente tabuladas. Observamos una buena concordancia de la energía de transición  $S_0 \rightarrow S_2$  con la ubicación de la banda de absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Por otra parte, la transición  $n \rightarrow \pi^*$  aparece a longitudes de onda superiores, con una fuerza del oscilador muy baja; el espectro de absorción no presenta banda  $n \rightarrow \pi^*$  a las concentraciones utilizadas ( $\sim 5 \times 10^{-5}$  M).

En las figuras 2.5B-D vemos los espectros de absorción de los compuestos restantes de la serie, con sus respectivas transiciones electrónicas INDO/S  $S_0 \rightarrow S_n$  calculadas. Podemos notar un corrimiento hipsocrómico de la banda de absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$  a medida que aumenta la electronegatividad del átomo X en posición 3 del heterociclo (3X). Se observa la misma tendencia en las transiciones electrónicas INDO/S-CIS. Por lo anterior, establecemos un efecto inductivo del átomo 3X, que afecta la energía de transición  $\pi \rightarrow \pi$

\*

Se puede observar que para todos los compuestos anteriores la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  en agua presenta un corrimiento hipsocrómico respecto a la transición en el vacío. Para la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  ocurre lo contrario, con un corrimiento batocrómico al cambiar el medio de vacío a agua. La segunda transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $S_0 \rightarrow S_3$  no presenta diferencias de energía al comparar los resultados en el vacío y en medio solvatado por agua.

Con el objetivo de comparar las energías de transición en función de la electronegatividad del átomo X en posición 3 del heterociclo (3X), en la figura 2.6 representamos los espectros de absorción en solución acuosa con las respectivas transiciones INDO/S-CIS en medio acuoso, en función de un aumento de la electronegatividad de 3X.

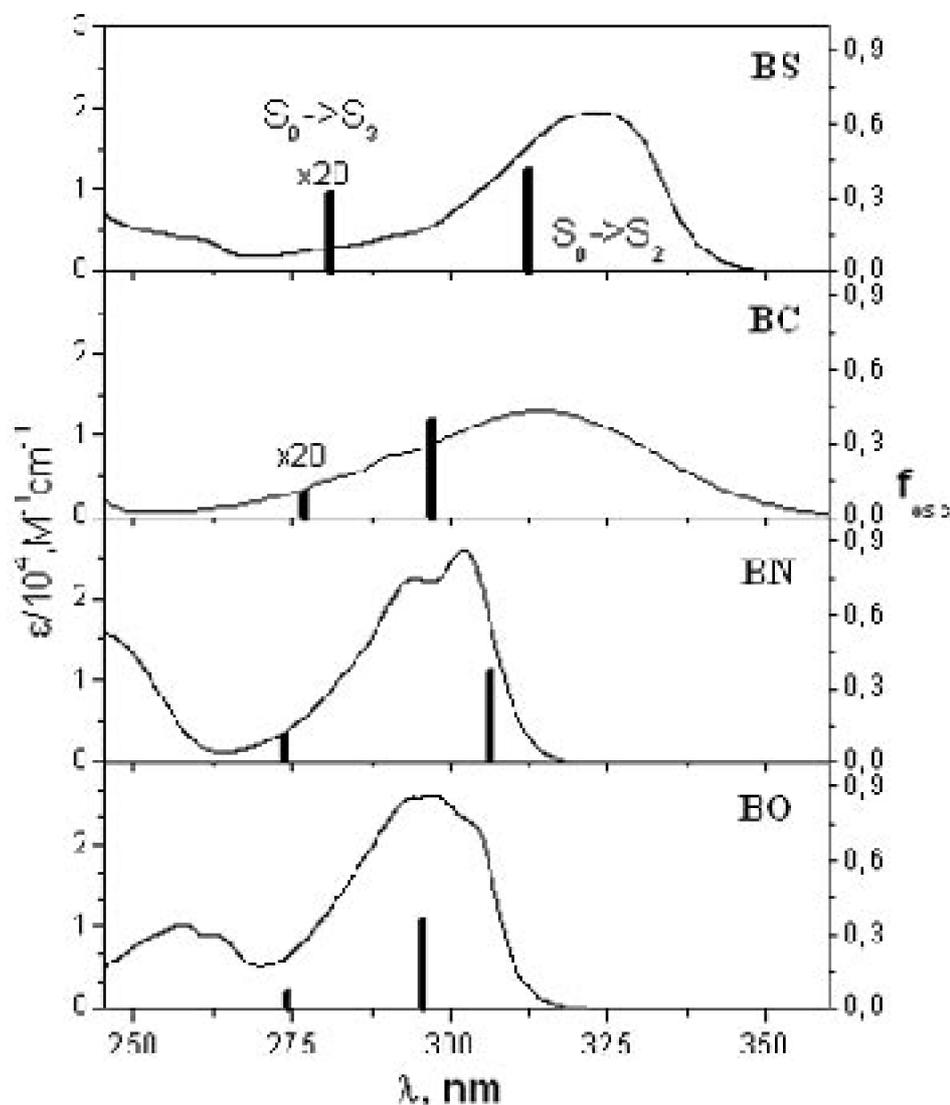


Figura 2.6: Transiciones Electrónicas INDO/S  $S_0 \rightarrow S_n$ , en medio solvatado por agua y espectros de absorción en solución acuosa, en función del aumento de la electronegatividad de X.

En la figura 2.6 se ha excluido la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) por encontrarse en el rango visible del espectro electromagnético. Al observar la figura, notamos el corrimiento hipsocrómico de la banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  a medida que la electronegatividad de 3X aumenta.

Respecto a las transiciones singulete  $\rightarrow$  triplete, éstas se presentan en la tabla 2.8.

Tabla 2.8: Energías INDO/S-CIS de transición  $S_0 \rightarrow T_n$  en el vacío y en agua.

Compuesto	Energía de Transición, eV					
	$S_0 \rightarrow T_1$		$S_0 \rightarrow T_2$		$S_0 \rightarrow T_3$	
	Vacío	Agua	Vacío	Agua	Vacío	Agua
BC	3,02	3,01	3,05	3,19	3,33	3,25
BN	2,98	3,01	3,36	3,40	3,59	3,75
BO	3,03	3,06	3,41	3,41	3,51	3,65
BS	2,99	2,93	3,06	3,16	3,29	3,17

En cuanto a las energías de transición singulete  $\rightarrow$  triplete, los valores reportados en la tabla 2.8 indican valores de energía semejantes para el primer estado excitado triplete ( $T_1$ ) respecto al primer estado excitado singulete,  $S_1$ .

Es así como para la separación energética entre los primeros dos estados excitados singulete  $S_1$  y  $S_2$ , los cálculos indican valores en el rango de 15,2-33,4 kcal/mol, valores que indican una gran distancia energética entre ambos estados, de acuerdo a lo observado en tiocetonas<sup>12</sup>. Por otra parte, los estados excitados triplete  $T_1$  y  $T_2$  presentan una diferencia del orden de 0,8-9,0 kcal/mol, valores concordantes con la gran cercanía energética de ambos estados reportada para compuestos tioceto<sup>12</sup>.

En la figura 2.7 observamos la ubicación energética relativa de los estados fundamental y excitado para la serie de compuestos en estudio, tanto en vacío (figura 2.7A) como en medio solvatado por agua (figura 2.7B). Los resultados se han graficado en función del aumento de la electronegatividad de 3X (eje de las abscisas). Vemos que en el caso de BS y BC el primer estado excitado singulete  $S_1$  se presenta a energías levemente menores que el primer estado triplete  $T_1$ . Esto ocurre debido a que se empleó la misma parametrización en el cálculo de las transiciones singulete y triplete. Esta elección acerca de la parametrización produce una estabilización exagerada en las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ , asignándoles en algunos casos una energía menor que la correspondiente a la transición singulete  $\rightarrow$  triplete. Si consideramos que las transiciones singulete superiores de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $S_0 \rightarrow S_2$  y  $S_0 \rightarrow S_3$ ) muestran un buen acuerdo con las bandas de absorción experimentales de la figura 2.6, y que la energía del estado triplete  $T_1$  para BC es comparable a la obtenida experimentalmente de la banda 0  $\rightarrow$  0 del espectro de emisión (2,84 eV valor experimental; 3,0 eV valor teórico INDO/S-CIS), la parametrización utilizada reproduce lo observado experimentalmente. Dado que nuestro objetivo en este capítulo ha sido principalmente abordar el análisis de la transferencia de carga, en el cálculo semiempírico de estado excitado hemos utilizado la misma parametrización tanto en el cálculo de las transiciones singulete como triplete, con el objetivo de obtener siempre un mismo estado fundamental con distribución de cargas similares. Todo lo anterior justifica la metodología utilizada, y nos hace considerar la

subestimación de la energía de la transición  $n \rightarrow \pi^*$  como una consecuencia poco relevante de la parametrización aplicada, y no lo planteamos como una excepción a la Regla de Hund.

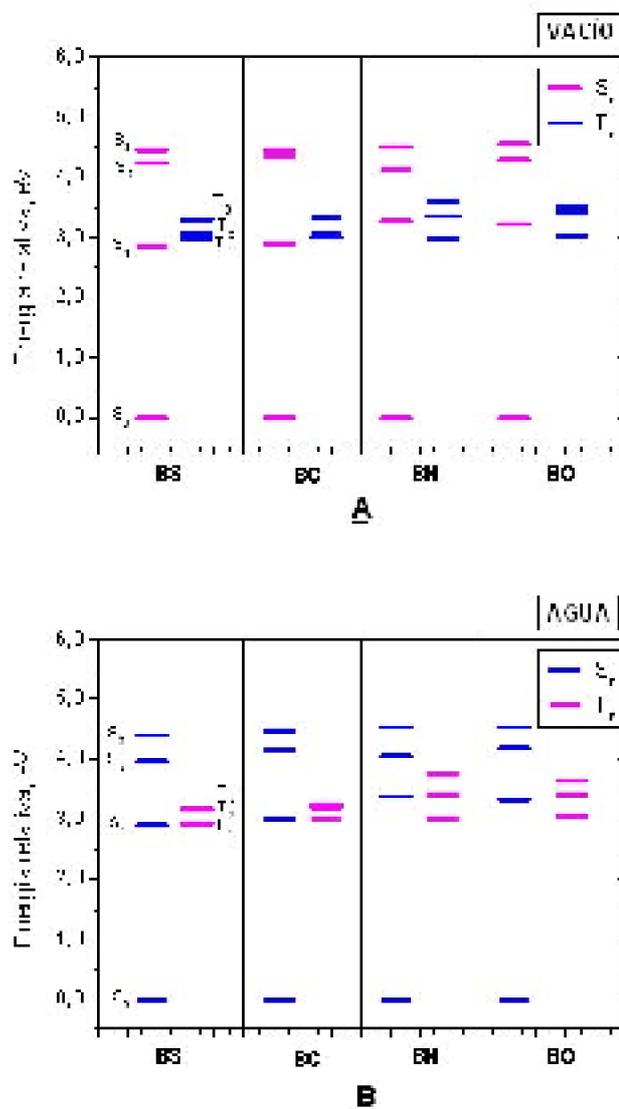


Figura 2.7: Energía relativa de los estados fundamental y excitado en (A) vacío, y (B) en medio de cte. dieléctrica correspondiente a agua

### 2.3.4 Transferencia de Carga

Para todos los compuestos en estudio se calculó la diferencia de carga por átomo, tras la excitación electrónica. Esto nos da información sobre el proceso de transferencia de carga en la molécula.

A continuación en la Tabla 2.9 vemos las diferencias de carga sobre distintas áreas de la molécula después de la excitación electrónica. Hemos definido las siguientes zonas de la molécula para este análisis:

- a) Fen: constituida por los átomos de carbono que conforman el anillo bencénico.
- b) 10S: es el átomo de azufre unido al carbono tioceto
- c) 1N: corresponde al átomo de nitrógeno ubicado en posición 1 en el heterociclo
- d) 2C: es el carbono tioceto en el heterociclo

e) 3X: corresponde al átomo en posición 3 del heterociclo cuya identidad varía en la serie de compuestos estudiados (X = C, N, O y S)

De acuerdo a esta nomenclatura, se analizaron las diferencias de carga para la primera transición singulete  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) y para la segunda transición,  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ).

Según la tabla 2.9 la transferencia de carga en el vacío que tiene lugar tras la excitación  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ), ocurre principalmente entre el anillo bencénico (Fen) y los átomos 2C y 10S constituyentes del grupo tioceto. Las diferencias de carga obtenidas para los átomos 1N y 3X son uno a dos órdenes de magnitud inferiores, indicando la escasa participación de estos centros en el proceso de transferencia de carga. En el caso de la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) (tabla 2.10) se observa la misma tendencia, con una escasa participación de los centros atómicos 1N y 3X, y una transferencia de carga establecida principalmente entre el anillo bencénico y los átomos 2C y 10S.

Tabla 2.9: Diferencias de Carga Transición  $S_0 \rightarrow S_1$  en el vacío ( $\epsilon = 1,0$ ) y en agua ( $\epsilon = 78,4$ )

Compuesto		Fen	1N	2C	3X	10S
BC	$\epsilon = 1,0$ $\epsilon = 78,4$	-0,340 -0,202	-0,023 -0,057	0,426 -0,541	0,022 0,015	0,784 0,809
BN	$\epsilon = 1,0$ $\epsilon = 78,4$	-0,483 -0,373	-0,024 -0,041	0,336 -0,427	0,024 -0,004	0,865 0,881
BO	$\epsilon = 1,0$ $\epsilon = 78,4$	-0,423 -0,265	-0,025 -0,049	0,380 -0,503	0,008 -0,002	0,835 0,843
BS	$\epsilon = 1,0$ $\epsilon = 78,4$	-0,359 -0,187	-0,023 -0,052	0,408 -0,547	0,004 -0,032	0,784 0,817

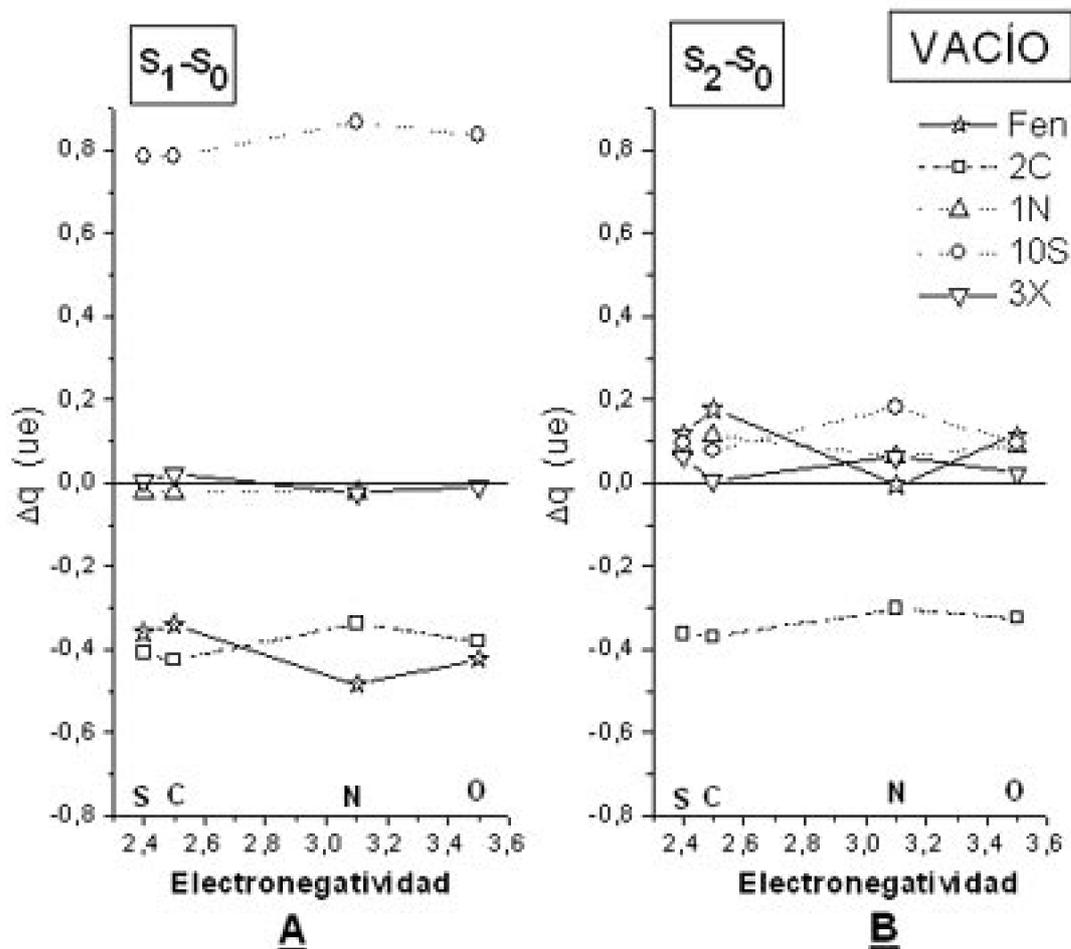
Tabla 2.10: Diferencias de Carga Transición  $S_0 \rightarrow S_2$  en el vacío ( $\epsilon = 1,0$ ) y en agua ( $\epsilon = 78,4$ )

Compuesto		Fen	1N	2C	3X	10S
BC	$\epsilon = 1,0$ $\epsilon = 78,4$	0,178 0,365	0,114 0,061	-0,369 -0,545	0,005 0,002	0,078 0,133
BN	$\epsilon = 1,0$ $\epsilon = 78,4$	-0,005 0,143	0,063 0,024	-0,302 -0,424	0,063 0,025	0,181 0,233
BO	$\epsilon = 1,0$ $\epsilon = 78,4$	0,114 0,278	0,090 0,050	-0,324 -0,466	0,024 0,002	0,095 0,137
BS	$\epsilon = 1,0$ $\epsilon = 78,4$	0,116 0,327	0,083 0,037	-0,362 -0,558	0,064 0,017	0,097 0,176

En la figura 2.8 se han graficado las diferencias de carga  $q$ , debidas a las primeras

transiciones electrónicas  $S_0 \rightarrow S_1$  y  $S_0 \rightarrow S_2$ , en un medio correspondiente al vacío. Se presentan curvas para los distintos segmentos moleculares, en función de la electronegatividad del átomo 3X.

Figura 2.8: Diferencias de Carga tras la transición  $S_0 \rightarrow S_n$  en el vacío, en función de la electronegatividad de X



El gráfico 2.8A nos muestra que el átomo de azufre 10S del grupo tioceto cede carga tras la excitación electrónica al primer singulete ( $\Delta q > 0$ ), comportándose como dador de carga, mientras que el átomo de carbono adyacente 2C y el anillo bencénico (Fen) presentan un  $\Delta q < 0$ , y por lo tanto son aceptores de carga. Los átomos del heterociclo 1N y 3X no participan en el proceso de transferencia de carga, pues su carga no se ve notoriamente alterada tras la excitación electrónica  $n \rightarrow \pi^*$ . En el caso de la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Figura 2.8B), tanto 10S como el anillo aromático (Fen) son dadores de carga, siendo nuevamente 2C el aceptor, con un  $\Delta q < 0$ . De nuevo los átomos 1N y 3X prácticamente no participan en el proceso de transferencia de carga.

Si analizamos ahora la dependencia de este comportamiento dador-aceptor de cada segmento molecular respecto a la electronegatividad de 3X, vemos que todas las curvas de los gráficos 2.8A y 2.8B presentan una pendiente muy baja, y no se observa una variación significativa de la fuerza dadora y/o aceptora de carga al cambiar la identidad

del átomo 3X. Esto resulta coherente con la curva que representa a 3X en ambos gráficos, cuya pendiente indica que este átomo presenta una carga similar en los estados excitados singulete estudiados.

Para los sistemas moleculares en estudio, las diferencias de carga considerando agua como medio de solvatación se muestran en la figura 2.9. Respecto a la transferencia de carga en este medio, ocurre lo mismo que para los sistemas en el vacío. Para la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ , de carácter  $n \rightarrow \pi^*$ , el átomo 10S actúa como dador de carga, y el anillo bencénico y el átomo 2C como aceptores, permaneciendo prácticamente invariable la carga de los centros 1N y 3X. En el caso de la transición  $S_0 \rightarrow S_2$ , de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$ , tanto 10S como el anillo bencénico ceden carga, la que es aceptada por el átomo 2C del grupo tioceto.

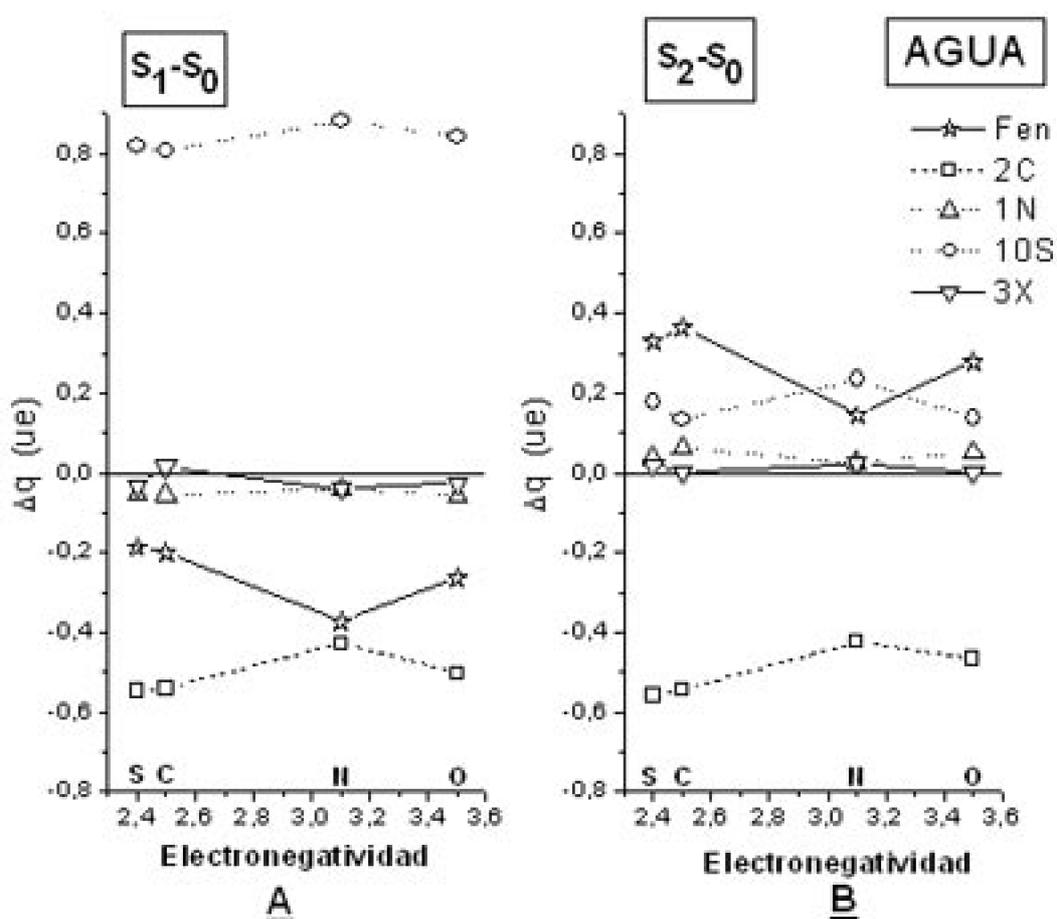


Figura 2.9: Diferencias de Carga tras la transición  $S_0 \rightarrow S_n$  en agua, en función de la electronegatividad de X

En la figura 2.9, los gráficos A y B muestran el comportamiento dador-aceptor previamente descrito. Nuevamente observamos la mínima influencia de la electronegatividad de 3X en las características dador-aceptor de los segmentos moleculares analizados. De esta forma cuando 3X presenta una electronegatividad en el rango de 2,4(X=S) a 3,5 (X=O), las características de dador de carga de 10S no cambian mayormente en la primera transición singulete  $\rightarrow$  singulete, así como el carácter aceptor de

carga de 2C y del anillo bencénico tampoco. Sólo en el caso de la transición al segundo estado excitado singulete, se observa una leve influencia de 3X en el carácter dador del anillo bencénico y de 10S, cuando X=N (BN; Benzimidazol-2-tiona).

### 2.3.5 Variación del Orden de Enlace en Estado Excitado

Respecto a la variación del orden de enlace, las uniones químicas que presentan mayor variación del orden de enlace en estado excitado, según los índices de Wiberg, son los 1N-2C, 2C=10S y 2C-3X. En la tabla 2.11 se muestran los índices de Wiberg para el enlace 1N-2C en el vacío.

Tabla 2.11: Índices de Wiberg ( $n_W$ ) para el enlace 1N-2C en el vacío y en agua

Compuesto	$n_W$ (1N-2C)					
	Vacío <sup>a</sup>			Agua <sup>b</sup>		
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$
BC BN BO BS	1,22 1,19 1,20 3,22	1,03 1,02 1,03 1,60	1,11 1,03 1,11 1,26	1,12 1,12 1,25 1,27	1,12 1,12 1,23 1,07	1,10 1,07 1,06 1,07

Constante dieléctrica <sup>a</sup>  $\epsilon = 1,0$ ; <sup>b</sup>  $\epsilon = 78,4$

Vemos en la tabla 2.11 que para todos los compuestos ocurre un debilitamiento del enlace 1N-2C tras la excitación electrónica, tanto en el vacío como en medio solvatado por agua. Los órdenes de enlace en el segundo estado excitado  $S_2$  en agua son menores que en el vacío, indicando que el medio de solvatación estabilizaría un enlace de orden menor entre 1N y 2C. Para el enlace 2C-10S obtenemos los resultados de la tabla 2.12.

Tabla 2.12: Índices de Wiberg ( $n_W$ ) para el enlace 2C=10S en el vacío y en agua

Compuesto	$n_W$ (2C=10S)					
	Vacío <sup>a</sup>			Agua <sup>b</sup>		
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$
BC BN BO BS	1,54 1,42 1,52 1,54	1,40 1,12 1,14 1,24	1,13 1,13 1,36 1,43	1,13 1,13 1,46 1,46	1,11 1,13 1,12 1,13	1,13 1,13 1,13 1,13

Constante dieléctrica <sup>a</sup>  $\epsilon = 1,0$ ; <sup>b</sup>  $\epsilon = 78,4$

De acuerdo a la tabla 2.12, observamos que en los estados electrónicos excitados ocurre una disminución del orden cercana al 25% para el doble enlace 2C=10S. Esta disminución tiene lugar tanto en el vacío como en medio de constante dieléctrica igual a la del agua. Vemos que en este último caso la disminución sigue siendo importante en el segundo estado excitado  $S_2$ , no ocurriendo lo mismo en el vacío, donde el orden del enlace 2C=10S es algo mayor.

Para el enlace 2C-3X, cuyos valores de índices de Wiberg se reportan en la tabla 2.13, encontramos también una disminución del orden de enlace, aunque menor respecto a las uniones analizadas previamente. La inclusión del medio de solvatación no produce una variación significativa de los órdenes de enlace respecto al sistema en el vacío.

Tabla 2.13: Índices de Wiberg ( $n_W$ ) para el enlace 2C-3X en el vacío y en agua

## 2. Cálculos Semiempíricos de Derivados Heterocíclicos Aromáticos

Compuesto	$n_w(2C-3X)$					
	Vacío <sup>a</sup>			Agua <sup>b</sup>		
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$
BC BN BO BS	1,02 1,19	1,09 1,06 2 0,96	0,96 1,11	1,02 1,02 2	1,07 1,07 3	0,98 0,96 0,99 0,99

Constante dieléctrica <sup>a</sup>  $\epsilon = 1,0$ ; <sup>b</sup>  $\epsilon = 78,4$

En la figura siguiente hemos representado los órdenes de enlace incluidos en las tablas anteriores, en función de la electronegatividad del átomo X. En la Figura 2.10A vemos los índices de Wiberg para los enlaces 1N-2C, 2C=10S y 2C-3X en el vacío. En la Figura 2.10B se muestran los índices de Wiberg para los enlaces recién nombrados, considerando un medio solvatado por agua. En las figuras 2.10A y 2.10B cada serie de puntos corresponde a un estado electrónico singulete en particular. La distancia entre las series de puntos indica la disminución del orden del enlace tras la excitación electrónica, con respecto al estado fundamental ( $S_0$ ). Vemos que esta disminución es más importante para los enlaces 1N-2C y 2C=10S respecto al enlace 2C-3X.

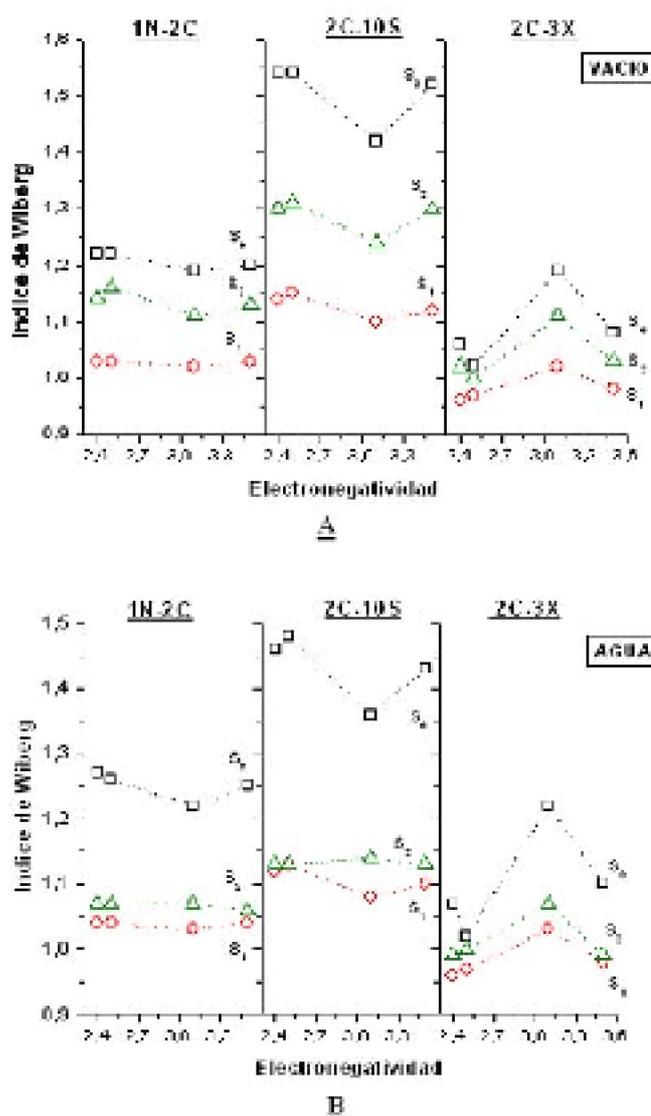


Figura 2.10: Índices de Wiberg para los enlaces 1N-2C, 2C=10S y 2C-3X en el heterociclo (a) en el vacío y (b) en medio solvatado por  $H_2O$ .

De acuerdo a la figura 2.10A, ocurre una disminución del orden de enlace en los tres casos, tras la excitación electrónica, indicando una redistribución de los electrones en esta zona de la molécula. En el caso de la unión 2C=10S, se produce la máxima disminución del orden de enlace. Al comparar la figura 2.10A con la 2.10B vemos que el grado de disminución del orden de enlace se mantiene también en el segundo estado excitado singulete  $S_2$ , al incluir agua como medio de solvatación.

En ambos gráficos vemos que, en general, la pendiente de la serie es mínima, lo que implicaría que la electronegatividad del átomo 3X afecta levemente el orden de enlace en estado excitado. Esto es válido para los enlaces 1N-2C y 2C=10S principalmente, dándose una excepción para este último al considerar la molécula BN (electronegatividad 3,1), que muestra una diferencia del índice de Wiberg en estado fundamental, respecto a los otros compuestos de la serie. Esta molécula es la que presenta mayor simetría en la serie de compuestos estudiados. Esto último vuelve a repetirse al considerar el enlace

2C-3X, donde si bien no varía notablemente el orden de enlace en estado excitado respecto al fundamental, el compuesto BN vuelve a mostrar una mayor diferencia del índice de Wiberg tras la excitación electrónica.

La variación del orden de enlace para la unión C=S concuerda con nuestros resultados experimentales de la determinación de fotoproductos (ver capítulo 3). En ellos notamos la reactividad de este enlace, al ser éste el cual se rompe tras irradiación UV, hecho que se ve reflejado en nuestros cálculos de índices de Wiberg.

## 2.4 Conclusiones

Las energías de transición obtenidas a través del cálculo INDO/S-CIS son concordantes con la distribución espectral de las bandas de absorción en medio acuoso. Por otra parte, los cálculos consiguen reproducir la distribución característica de estados excitados de compuestos tioceto, con una gran distancia energética entre los primeros 2 estados electrónicos excitados  $S_1$  y  $S_2$ , y una cercanía de los estados triplete  $T_1$  y  $T_2$ .

La composición CI obtenida para las transiciones electrónicas muestra que la redistribución de la nube electrónica está ocurriendo principalmente en el doble enlace C=S, acorde también con nuestros resultados experimentales de determinación de fotoproductos (ver Capítulo 3).

Para la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  tanto en el vacío como al considerar un medio de solvatación de constante dieléctrica 78,4 (agua), en el proceso de transferencia de carga intramolecular, el átomo 10S es el dador de carga y los segmentos 2C y anillo bencénico son los aceptores de carga. Por otra parte, en la transición  $S_0 \rightarrow S_2$ , el único aceptor de carga es el átomo 2C del grupo tioceto, mientras que los dadores son 10S y el anillo bencénico. En el caso de ambas transiciones los átomos 1N y 3X del heterociclo no juegan un rol importante en el proceso de transferencia de carga, sin una influencia significativa de la electronegatividad de 3X en el comportamiento dador-aceptor de los distintos segmentos moleculares en la serie estudiada.

## 2.5 Referencias

- Dewar, M.J.S., Zebisch, E.G., Healy, E.F. y Stewart, J.P.P. (1985) AM1: A new General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model, J.Am.Chem.Soc. 107, 3902-3909. 1.
- Molecular Orbital Package: WinMOPAC 3.0 (1998-2000) Fujitsu Laboratories Limited. 2.
- Stewart, J.J.P. (1999) Manual MOPAC 2000, Fujitsu Limited, Tokio, Japón. 3.
- Zerner, M.C., Loew, G.H., Kirchner, R.F. y Mueller-Westerhoff, U.T. (1980) An intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy of 4.

- Transition-Metal Complexes. Ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 589-599.
- Klamt, A. and Schüürmann, G. (1993) COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993) 799-805 5.
- Karelson, M.M. y Zerner, M.C. (1992) Theoretical Treatment of Solvent Effects on Electronic Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 96, 6949-6957. 6.
- Klessinger, M. and Michl, J. (1995) Excited State and Photochemistry of Organic Molecules, VCH Publishers, p. 131-132 7.
- Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V.G.; Montgomery, J.A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G.A.; Ayala, P.J.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Baboul, A.G.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E.S.; Pople, J.A., (1998) Gaussian 98 Revision A.7
- Thompson, M.A. (1989) Argus Lab 3.0. 9.
- Handbook of Chemistry and Physics CRC Press (1981-1982) 62<sup>o</sup> Edition, F-177. 10.
- Turro, N.J. (1991) Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, California, p. 86-87. 11.
- De Mayo, P. (1976) Thione Photochemistry and the Chemistry of the S<sub>2</sub> State, *Acc. Chem. Res.* 9, 52-59. 12.

## 3. Fotoquímica y Fotofísica de Derivados Heterocíclicos Aromáticos

### 3.1 Introducción

La fotoquímica de heterociclos aromáticos ha sido extensamente estudiada en las últimas décadas, sin embargo, se han publicado pocos reportes sobre tioamidas<sup>1-3</sup>. Un tipo en particular de heterociclo es la tiolactama, que consiste en una tioamida cíclica, que contiene la unidad  $-N-C=S$  como parte del heterociclo. Sólo pocos investigadores han reportado acerca de la fotoquímica de tiolactamas<sup>4-6</sup>, y estos estudios están principalmente enfocados a la determinación de fotoproductos. Por otra parte, durante las últimas décadas se han realizado muchos estudios acerca de tiocarbonilos<sup>7</sup>. Especial atención han recibido las tiocetonas, derivados azufrados de las cetonas. Esta clase de compuestos<sup>8</sup> que contienen el grupo funcional  $C=S$  han mostrado importantes diferencias respecto a sus análogos carbonilos. Muchas reacciones fotoquímicas de tiocetonas han sido reportadas, y se ha estudiado el rol del oxígeno singulete y triplete<sup>9-11</sup>.

Las tiolactamas, por su parte, presentan también algunas propiedades fotofísicas semejantes a las tiocetonas, como un tiempo de vida de triplete particularmente corto<sup>12</sup>, en el rango de los nanosegundos. Sin embargo, la fotoquímica muestra diferencias, es

así como las tiolactamas no generan cetonas tras la irradiación, y reaccionan tanto en presencia como en ausencia de oxígeno.

En esta tesis hemos estudiado las tiolactamas representadas en la figura 2.1, en donde BC ha sido nuestro modelo en el estudio fotoquímico, y hemos determinado sus propiedades fisicoquímicas, teniendo por objetivo estudiar el efecto de la sustitución del átomo 3X.

Hino y col.<sup>13-16</sup> describieron el tautomerismo y la autooxidación de indolin-2-tionas. Nishio y col.<sup>17-20</sup> reportaron la fotodesulfuración de indolin-2-tionas en presencia de aminas y alquenos, pero la fotólisis en medio acuoso no ha sido investigada, aunque estas moléculas presentan equilibrio ácido-base, con un consecuente efecto del pH en el mecanismo de reacción. Un rol potencial del equilibrio tautomérico entre las formas tiolactama y tiolactima no ha sido previamente discutido.

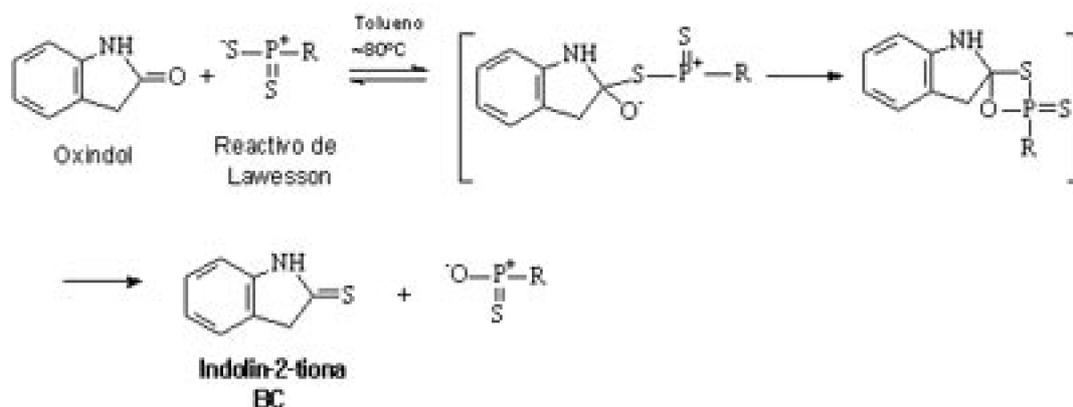
Nuestros resultados<sup>12</sup> preliminares han mostrado una dependencia de la velocidad de reacción con el pH, lo que no ha sido investigado a la fecha. Como hipótesis de estudio consideramos la posibilidad de obtener fotoproductos de identidad diferente, de acuerdo al tautómero presente en el medio de reacción al irradiar las soluciones. En este sentido, la reacción fotoquímica del tautómero tiolactama conduciría a la generación de la cetona correspondiente, de acuerdo a la fotooxidación de tiocetonas. Por otra parte, la fotólisis del tautómero tiolactima conduciría a la generación de fotoproductos desulfurados.

Teniendo en mente una posible aplicación de este tipo de tiolactama como actinómetro UV, se ha estudiado la reacción fotoquímica de BC en solución acuosa, en presencia y ausencia de ácido, bajo aire y N<sub>2</sub>. También se determinó el rendimiento cuántico fotoquímico a 334 nm en función del pH. Nuestro objetivo consiste en comprender qué parámetros determinan la vía de reacción en un amplio rango de pH, en solución acuosa diluída, donde el cambio de concentración pueda ser estimado espectrofotométricamente.

## 3.2 Metodología

**Reactivo:** Indolin-2-tiona (BC) fue sintetizado de acuerdo a literatura<sup>21</sup>, por reacción del reactivo de Lawesson [2,4-bis (4-metoxifenil)-1,3-ditio-2,4-difosfetano-2,4-disulfuro] (7,82 g) con Oxindol (3,28 g) en 200 mL de tolueno, de acuerdo a la siguiente reacción:

### 3. Fotoquímica y Fotofísica de Derivados Heterocíclicos Aromáticos



El producto final fue caracterizado por espectroscopía  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN, espectroscopía de absorción UV/Visible y análisis elemental (N:9,41%; C:4,35%; H:4,90%; S:21,34%). Benzimidazol-2-tiona (BN), Benzoxazol-2-tiona (BO) y Benzotiazol-2-tiona (BT) fueron adquiridos comercialmente (Aldrich Chemical Co). Cada compuesto fue purificado por recristalización y sublimación a presión reducida, se determinaron los puntos de fusión y se tomaron espectros de absorción UV/Vis y RMN para su caracterización.

**Soluciones:** Soluciones acuosas ácidas se prepararon disolviendo una muestra sólida de BC en una solución acuosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M, se usó agua bidestilada y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% Merck). Soluciones con  $\text{pH}>1$  fueron preparadas ajustando el pH con una solución NaOH 1N. Los espectros de absorción fueron tomados con un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 11 UV/Vis, a temperatura ambiente, en celda de cuarzo de 1cm de paso óptico, mientras que la fotólisis de soluciones ácidas se realizó con una lámpara de Xe de alta presión (300W). Mediciones de pH se realizaron con pH-metro Metrohm 713, con electrodo de vidrio combinado LL pH.

**Irradiación de soluciones:** Soluciones acuosas fueron irradiadas bajo agitación constante a temperatura ambiente en una celda de cuarzo de 1cm de paso óptico con una lámpara de Xenón ILC Technology 300 W como fuente luminosa, incorporada a un espectrofluorímetro ISS modelo PC1. Las rendijas fueron seleccionadas para lograr una intensidad de luz máxima y un ancho de banda mínimo, con un valor final de 8 nm (Ver figura 1 ANEXO B). La longitud de onda de excitación fue seleccionada empleando un monocromador. Después de cada periodo de irradiación, se tomaron espectros de absorción con un espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda 11.

**Determinación de fotoproductos:** para las determinaciones de cromatografía de gases acoplada a detector MS, se extrajeron los fotoproductos desde las soluciones irradiadas con 1,0 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Aldrich, 99.6% A.C.S. grado espectrofotométrico). Un volumen de 1,0  $\mu\text{L}$  de muestra fue inyectado (HP 6890 Series Injector) en una columna cromatográfica (HP 19091S-433) con un flujo constante de 2,0mL/min. Espectros de masas fueron tomados en un detector Hewlett Packard 5973 Mass Selective. Para las mediciones  $^1\text{H}$ -RMN, las muestras fueron irradiadas *in situ* y medidas a diferentes tiempos de irradiación. Los espectros fueron tomados en un espectrómetro de Bruker 600MHz NMR. Las mediciones HPLC-UV/Vis se realizaron en un cromatógrafo HPLC

D-7000 con una columna RP-18, y una bomba L-7100. Se utilizó para el gradiente H<sub>2</sub>O (13mL), H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN(15mL) y CH<sub>3</sub>CN (10mL), y se inyectó un volumen de muestra de 20µL.

**Mediciones actinométricas:** los moles de fotones absorbidos fueron estimados usando una solución de tris(oxalato)ferrato (III) como actinómetro. Como recomienda Parker<sup>22</sup>, se sintetizó y preparó una solución ácida K<sub>3</sub>Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 6·10<sup>-3</sup> M. Para la determinación de intensidad de luz se utilizó una solución de 1,10-fenantrolina 0,1%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N y solución tampón 0,36N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,6N NaAc.

Para las mediciones actinométricas se fijó la concentración de las soluciones correspondiente a una absorbancia >2 a la longitud de onda de irradiación, con el objetivo de lograr la absorción total de los fotones. Los moles de fotoproducto fueron determinados a partir de los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación, con el índice de absorptividad molar del reactivo conocido a 334 nm, se consideró una relación estequiométrica 1:1 en la generación del fotoproducto.

**Espectroscopía de Absorción resuelta en el Tiempo:** Espectros de absorción de transientes se tomaron usando la frecuencia triplicada de un Láser Nd-YAG a 355nm como luz de excitación y una lámpara pulsada de Xe (XBO 150) como luz de medición. Para estas mediciones se usó una celda cilíndrica de cuarzo, la solución fue bombeada con una velocidad de flujo que evitó la medición de absorción de los fotoproductos. Para el apagamiento de Benzoato (Bz<sup>-</sup>) con BC, se prepararon soluciones acuosas NaBz 0,7mM, con concentraciones de apagador 0mM, 3·10<sup>-2</sup> y 4·10<sup>-2</sup> mM. Estas mediciones fueron realizadas en el laboratorio de Fotoquímica de la Universidad de Konstanz en Alemania.

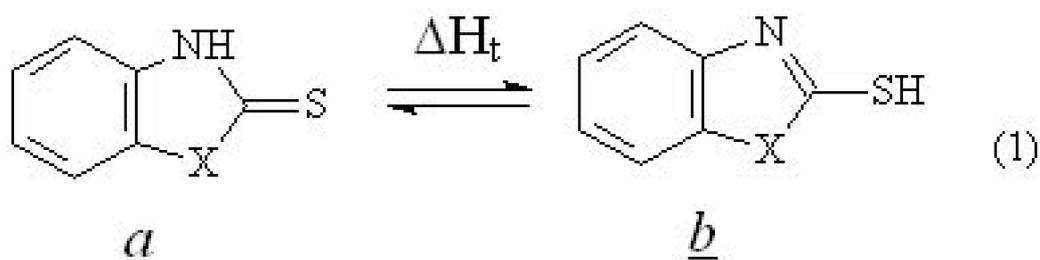
## 3.3 Resultados y Discusión

### 3.3.1 Equilibrios Tautomérico y Protolítico

---

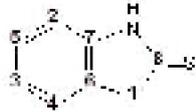
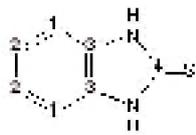
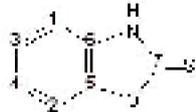
Como es característico en tioamidas secundarias, los compuestos en estudio pueden existir en distintas formas tautoméricas y, dependiendo del pH, pueden exhibir varios equilibrios ácido-base. Ya que estos aspectos son relevantes en su reactividad fotoquímica, hemos considerado los siguientes equilibrios en el estudio de nuestra serie molecular.

El equilibrio tautomérico se puede representar según la reacción:



Para compuestos como los de la figura 2.1, que contienen un grupo funcional tioamida, debe considerarse la posibilidad de que ocurra equilibrio tauomérico entre las formas tioceto (a) y tienol (b), es decir, la presencia de tiolactama y tiolactima en solución. Se ha reportado<sup>13, 14</sup> que BC en solución etanólica está presente como tiolactama (a). En el espectro  $^1\text{H}$ -RMN de BC hemos encontrado señales para el protón N-H a 10,4ppm en  $\text{CD}_3\text{CN}$  y a 12,6ppm en DMSO. Estos resultados están de acuerdo con los resultados publicados para protones unidos a nitrógeno en péptidos<sup>23</sup>. Por otra parte, la señal característica para un protón S-H aromático a 3-4 ppm<sup>23</sup> no fue observada. El espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN muestra una señal a 203,1 ppm en DMSO y a 205,4 ppm en  $\text{CD}_3\text{CN}$ , y en el rango típico de corrimiento químico para un carbono tioceto<sup>23</sup>, la señal a 50-70 ppm de un carbono cuaternario C-S- no fue observada. Estos resultados concuerdan con los cálculos semiempíricos AM1, que indican al tautómero tiolactama (a), tanto en el vacío como en un medio de constante dieléctrica  $\epsilon = 78,4$ , como la especie de menor calor de formación (ver Capítulo 2). En la tabla 3.1 se presentan los corrimientos químicos en DMSO, para los compuestos bajo estudio.

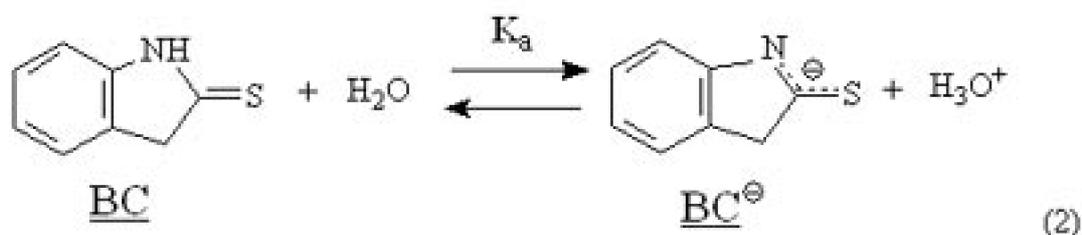
**ESTUDIO DE LA FOTOQUÍMICA DE DERIVADOS 2-TIONABENZAZÓLICOS. POTENCIALES ACTINÓMETROS FOTOQUÍMICOS DE RADIACIÓN UV-SOLAR.**

Compuesto	$\alpha$ (10 <sup>4</sup> g <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\tau$ (10 <sup>10</sup> s <sup>-1</sup> )
		4024(1) <sup>a</sup>
	1.70(0.10)	10580(3)
<b>Imidaz-2-tionina (E2)</b>	6.96(0.07)	12316(3)
	1.17(0.05)	13191(1) <sup>a</sup>
	7.28(0.01)	13161(1) <sup>a</sup>
	3.23(0.01)	13130(1) <sup>a</sup>
	12.57(0.03)	14014(3)
		20311(1)
<b>Benzoimidaz-2-tionina (E3)</b>		10741(1)
	1.11(0.05)	12320(3)
	13.04(0.10)	13320(3)
		16111(1) <sup>a</sup>
<b>Benzoimidaz-4-tionina (E2)</b>		10741(1)
	7.54(0.10)	11741(1)
	7.35(0.10)	13751(1)
	3.23(0.01)	13111(1) <sup>a</sup>
	7.49(0.05)	13111(1) <sup>a</sup>
	13.04(0.10)	14111(1) <sup>a</sup>
		18100(1)
		19111(1)
<b>Leptimidaz-2-tionina (E1)</b>		14111(1)
	3.23(0.01)	14111(1)
	3.23(0.01)	13720(1) <sup>a</sup>
	7.60(0.05)	13930(1) <sup>a</sup>
	13.04(0.10)	14131(1) <sup>a</sup>
		14911(1)

**Tabla 3.1: Corrimientos Químicos en DMSO para los compuestos en estudio**

Considerando los resultados obtenidos por espectroscopía RMN y por cálculos AM1 (Capítulo 2), hemos establecido que en solución se encuentra predominantemente el tautómero tiglactama (a), lo que es coherente con los resultados publicados para BC por Hino y col.<sup>13, 14</sup>.

Por otra parte, estos compuestos contienen un grupo NH y por lo tanto pueden presentar en solución acuosa el equilibrio ácido-base descrito por la ecuación 2. Dependiendo del pH de la solución y de la constante de acidez,  $K_a$ , la especie molecular puede encontrarse como ácido (BC) o como base conjugada (BC<sup>-a</sup>).



La constante de equilibrio  $K_a$  en estado fundamental para la reacción de disociación expresada en la ecuación 2, se determinó por titulación espectrofotométrica de una solución acuosa de BC  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3N con NaOH 1N. En la figura 3.1 se muestra la absorbancia a  $\lambda_{\text{máx}}$  en función del pH. En el punto de inflexión de esta curva sigmoidea, el valor de pH es igual al valor de  $\text{p}K_a$ . El punto en que la segunda derivada de la función Absorbancia a  $\lambda_{\text{máx}}$  para la especie ácida versus pH es igual a cero, corresponde al punto de inflexión de la curva sigmoidea.

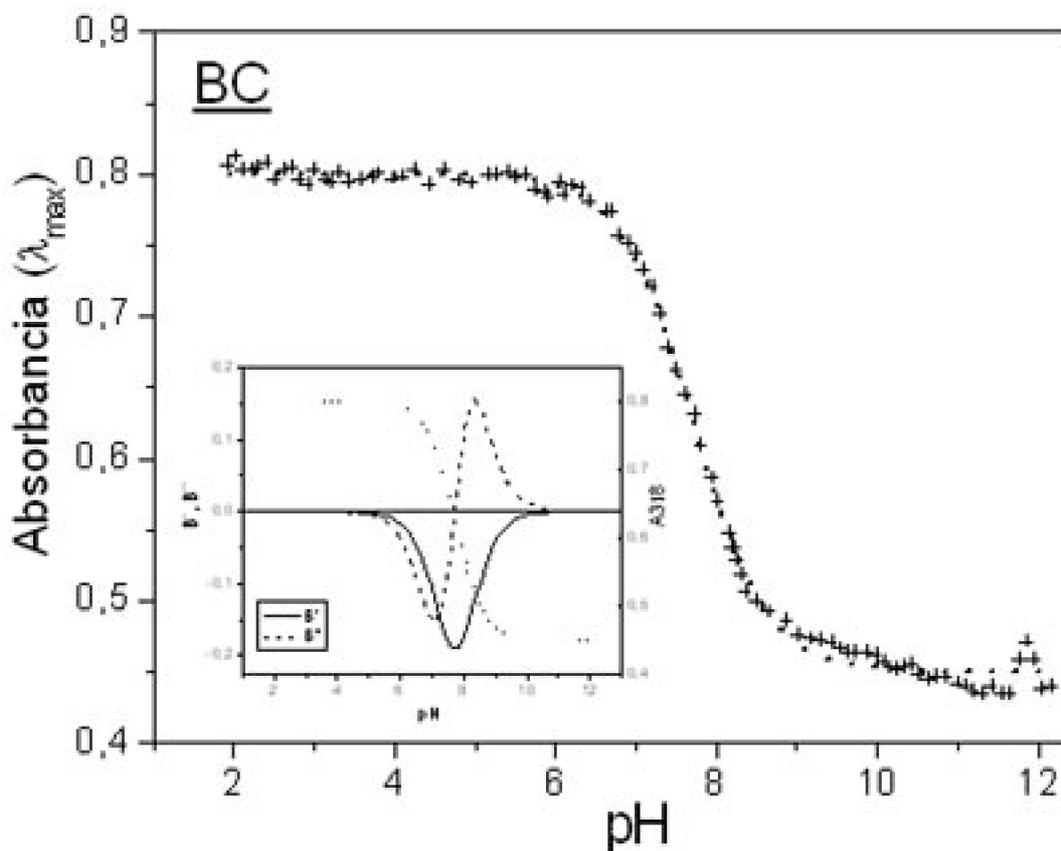


Figura 3.1: Absorbancia de una solución de BC a 318 nm en función del pH, primera ( $B'$ ) y segunda derivada ( $B''$ ) de la curva de ajuste (inserto).

En el caso de BC se obtiene un valor de  $\text{p}K_a = 7,72$ . Se ajustaron curvas similares para los compuestos restantes de la serie, las que se representan en el ANEXO B (figuras 3-5). Se obtuvieron los valores de  $\text{p}K_a$  que se muestran en la tabla 3.2:

Tabla 3.2: Valores de  $\text{p}K_a$  para los compuestos en estudio

Compuesto	pK <sub>a</sub> ± 0,01	K <sub>a</sub>
BC BN BO BS	7,72 9,96 6,38 6,90	2,0□10 <sup>-8</sup> 1,0□10 <sup>-10</sup> 4,0□10 <sup>-8</sup> 1,2□10 <sup>-8</sup>

Dado que la generación de fotoproductos ocurre a partir del estado excitado, es necesaria la determinación de la constante de acidez de las especies en estudio en el estado excitado. La determinación de K<sub>a</sub><sup>\*</sup> se realiza a partir del ciclo de Förster<sup>24</sup>, el que considera los máximos de absorción y emisión. Sin embargo, las especies de la figura 2.1 no presentan emisión fluorescente detectable, haciendo que el cálculo de K<sub>a</sub><sup>\*</sup> se realice a partir de la banda de absorción, de acuerdo a la ecuación (3):

$$pK_a^* = pK_a - \frac{hc}{\ln(10)kT} (\bar{\nu}_{HA} - \bar{\nu}_{A^-}) \quad (3)$$

donde

$$\bar{\nu}_{HA}$$

es el número de onda correspondiente al máximo de absorción de la forma ácida HA y

$$\bar{\nu}_{A^-}$$

es el número de onda correspondiente al máximo de absorción de la base conjugada A<sup>-</sup>. En este cálculo se ha considerado temperatura ambiente T = 298K. En la figura 3.2 se muestran los espectros de absorción a pH ácido y básico para BC, y los máximos de absorción respectivos. Para los restantes compuestos de la serie se realizó el mismo análisis (ver Figuras 6-8, ANEXO B).

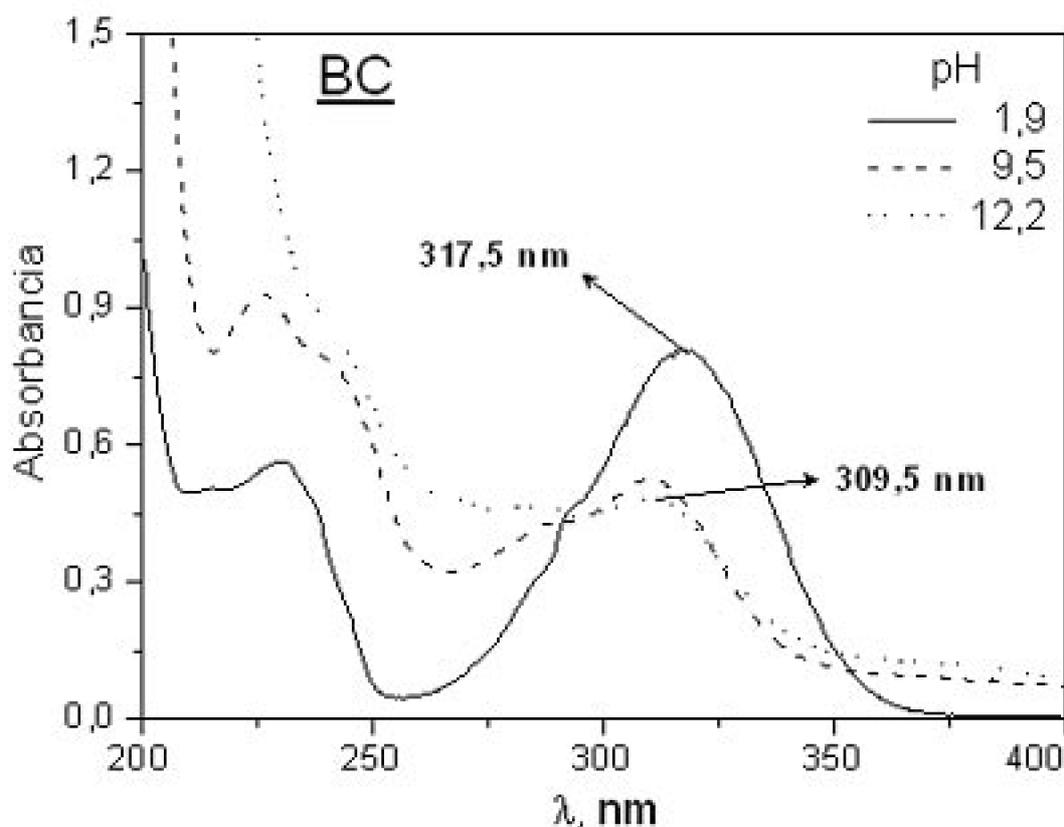


Figura 3.2: Espectros de absorción BC en medio ácido y básico

En la tabla 3.3 se presentan los valores de

y

para los compuestos estudiados, además de los valores de  $pK_a$  y  $pK_a^*$  determinados.

Tabla 3.3: Máximos de absorción para ácido y base conjugada, y valores de  $pK_a$  y  $pK_a^*$

Especie	$\lambda_{HA}$ / nm	$\lambda_{A^-}$ / nm	$\nu_{HA}$ / $cm^{-1}$	$\nu_{A^-}$ / $cm^{-1}$	$pK_a$	$pK_a^*$
BS BC BN	325,5 317,5	322,5 309,5 317,5	3095 3072,5 3095	3205 3238 3205	6,38 7,82 6,98	10,38 7,2

Según la tabla anterior, todas las bandas de absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$  presentan un corrimiento hipsocrómico al aumentar el pH de solución y generar así la base conjugada. De acuerdo a esto, se tiene que

y por lo tanto  $pK_a < pK_a^*$ . Es decir, la fuerza como ácido estas especies disminuye en estado excitado.

### 3.3.2 Fotólisis en solución acuosa

El estudio de la fotoquímica en solución acuosa se realizó a pH=1,0; 6,0 y 12,0. A estos valores de pH, encontramos importantes diferencias respecto a la reactividad de los compuestos estudiados. Es así como en solución acuosa (pH=6,0, sin aditivos) sólo BC reacciona generando fotoproductos tras irradiación, no así BN, BO ni BS, cuyos espectros de absorción permanecen inalterados. En solución acuosa básica (pH=12,0) todas las soluciones presentaron precipitación a oscuras, indicando la descomposición de la muestra. Sin embargo, en solución acuosa ácida (pH=1,0) todos los compuestos reaccionan fotoquímicamente, tal como se puede observar en los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación, en la figura 3.3.

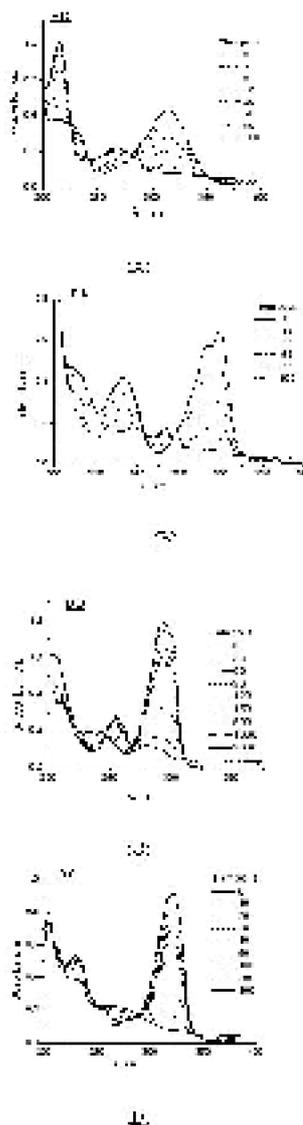


Figura 3.3: Espectros de absorción en función del tiempo de irradiación, solución (A) BC, (B) BN, (C) BO y (D) BS, en  $H_3PO_4$  1M (ac)

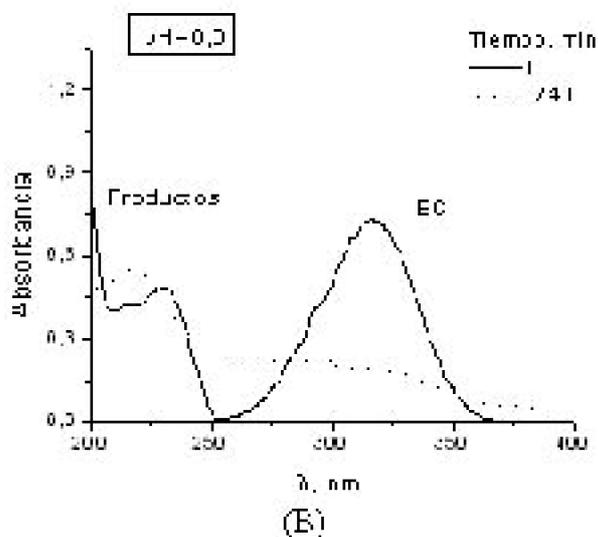
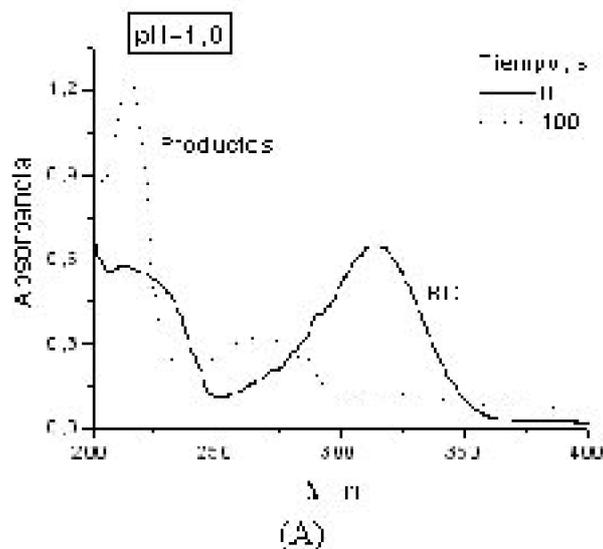
Al comparar los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación, para una solución acuosa de BC (pH=6,0, sin aditivos) y una solución de BC a pH=1,0 ( $H_3PO_4$  3N), es posible notar la generación de fotoproductos diferentes, según se observa en la figura 3.4. La irradiación de ambas soluciones bajo condiciones experimentales idénticas

nos permite establecer:

a) la velocidad de fotólisis es diferente, ya que se obtiene una disminución de la concentración de BC en menor tiempo a pH=1,0 (100s) que a pH=6,0 (240min).

b) Los productos son diferentes, ya que sus espectros de absorción lo son.

Figura 3.4: Espectros de absorción de Reactivo y Fotoproductos para una solución de BC (A)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3N acuosa y (B) acuosa.



Con el objetivo de comprender esta dependencia, y acercarse a la comprensión del mecanismo de reacción, se determinaron los fotoproductos en solución acuosa (pH=6,0, sin aditivos) y en solución acuosa ácida (pH=1,0,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3N).

### 3.3.3 Determinación de Fotoproductos

Debido a que BC es el único compuesto de la serie, que reacciona a pH=6,0(sin aditivos),

se determinaron los fotoproductos en las dos condiciones experimentales representadas en la figura 3.4. Respecto a los compuestos restantes, sólo BN mostró propiedades compatibles con su posible aplicación como actinómetro (ver Capítulo 4), por ello se determinó la naturaleza de fotoproducto a pH=1,0 ( $H_3PO_4$  3N).

*Indolin-2-tiona (BC)*

En busca de la identidad del fotoproducto, se midió la emisión de una solución de BC a distintos tiempos de irradiación, tal como se representa en la figura 3.5.

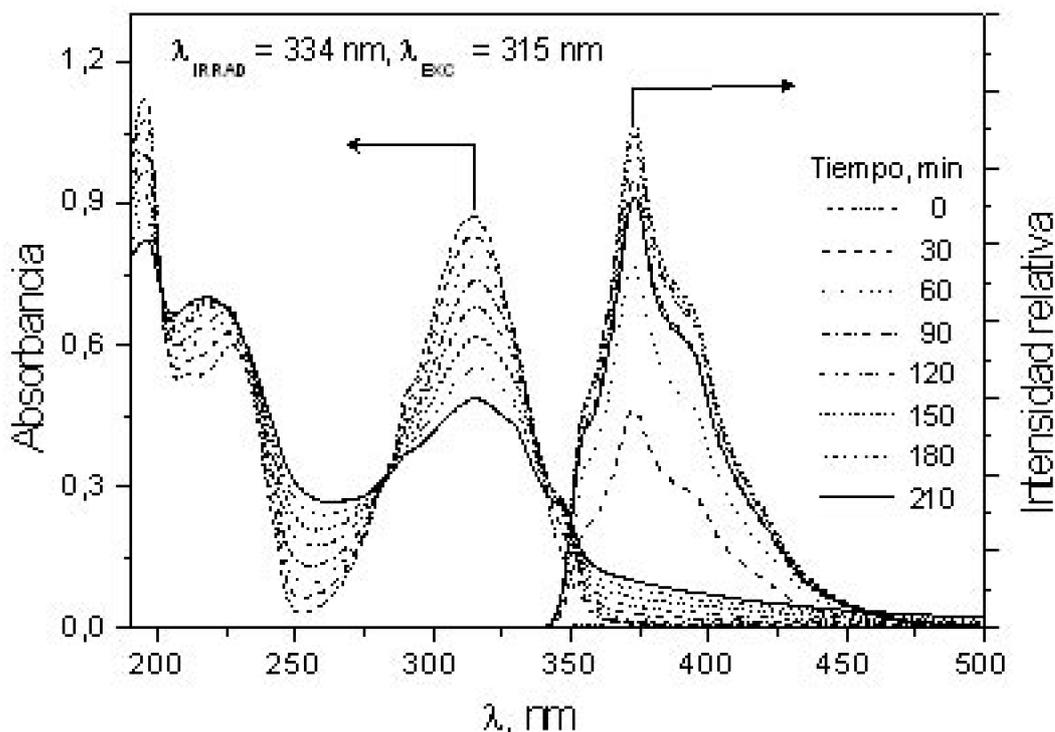


Figura 3.5: Espectros de Absorción y Emisión en función del tiempo de irradiación de solución BC acuosa

El aumento de la intensidad de emisión fluorescente con el tiempo de irradiación, indica que la especie emisora se está formando debido a la irradiación de la muestra, por lo tanto proviene del fotoproducto. A continuación, en la figura 3.6 se compara el espectro de excitación de la muestra emisora, con el espectro de absorción del fotoproducto principal en medio acuoso (pH=6,0, sin aditivos).

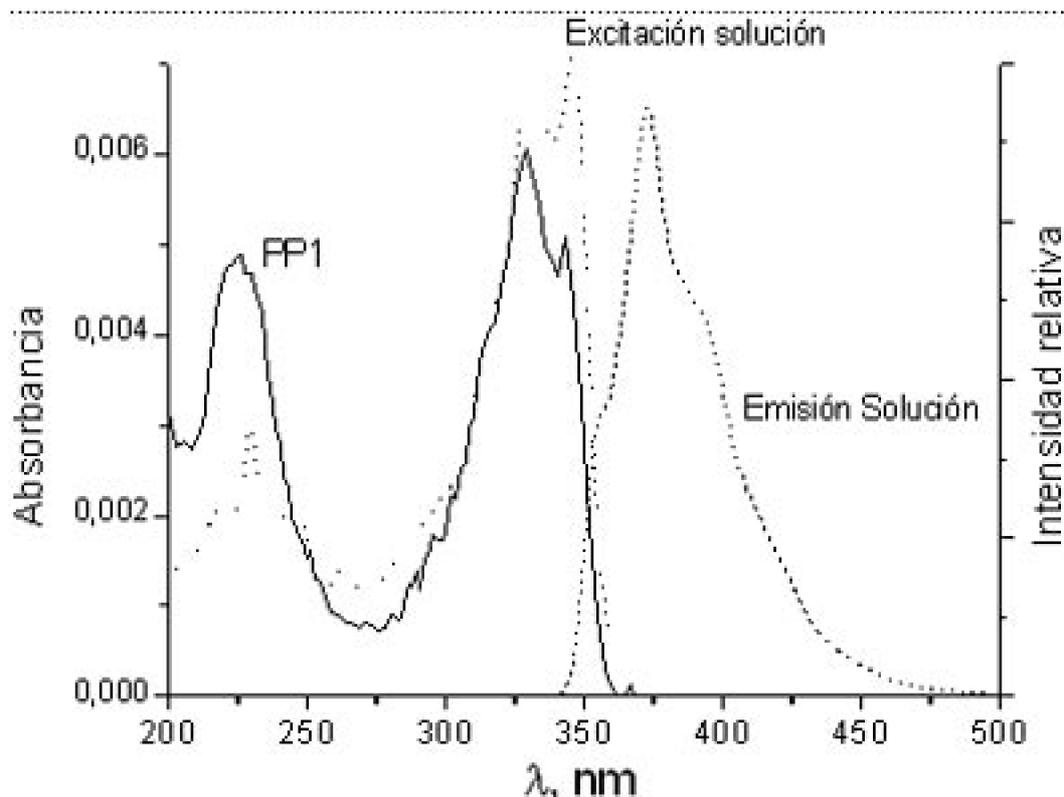


Figura 3.6: Comparación espectros de emisión y excitación de solución de BC irradiada, con espectro de absorción fotoproducto principal (PP1).

El buen acuerdo entre el espectro de excitación de la solución irradiada, y el espectro de absorción del fotoproducto principal en medio acuoso, 2,2'-biindolil<sup>29</sup>, indica que la emisión proviene de éste último.

Los fotoproductos fueron determinados por espectrometría de masas (MS), espectroscopía <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN y cromatografía líquida de alta presión (HPLC) acoplada a detector UV con arreglo de diodos.

Resultados MS para BC muestran que para el fotoproducto principal en solución acuosa (pH=6,0, sin aditivos) se obtiene un fragmento  $m/z$  232( $M^+$ ), según se muestra en la figura 3.7A. Este fragmento puede corresponder al dímero 2,2'-biindolil<sup>25, 26</sup>. Cuando la solución fue saturada con  $N_2$ , la naturaleza del fotoproducto no cambió, estableciéndose así que el dímero 2,2'-biindolil es el fotoproducto principal de BC en solución acuosa (pH=6,0, sin aditivos), ya sea saturada con aire (97,1% rendimiento) o con  $N_2$  (93,2% rendimiento).

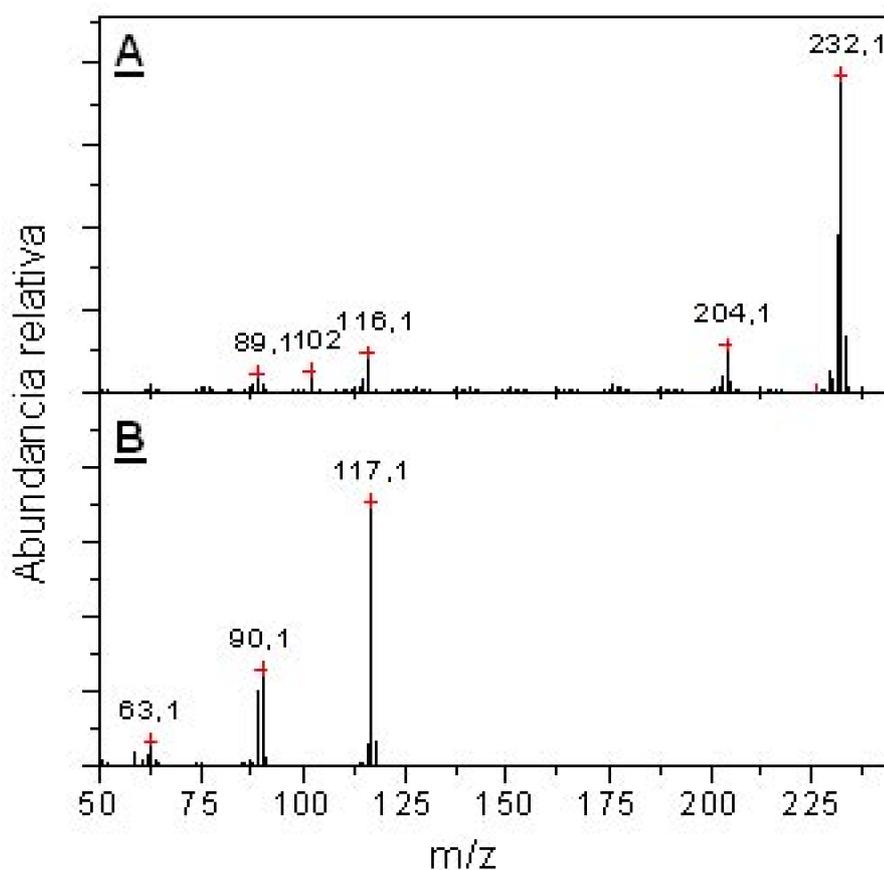


Figura 3.7: Espectro de Masas del fotoproducto en solución acuosa A) pH=6,0 (sin aditivos), y B) pH=1,0 ( $H_3PO_4$  3N).

Por otra parte, en solución acuosa ácida a pH=1,0 ( $H_3PO_4$  3N), el fotoproducto principal correspondió a un fragmento con  $m/z=117$  ( $M_2^+$ ), según se puede observar en la figura 3.7B. Este producto se corresponde con indol<sup>27</sup>. Como en el caso anterior, la saturación de la solución acuosa de BC con  $N_2$  no modificó la naturaleza del fotoproducto, obteniéndose indol con un 97,4% de rendimiento, mientras que en solución saturada con aire el rendimiento fue de 97,3%.

Las mediciones  $^1H$ -RMN se realizaron en muestras preparadas utilizando  $CD_3CN$  como solvente, con el fin de aumentar la concentración del analito en un solvente polar donde BC presentara mayor solubilidad. La obtención previa de idénticos cambios espectrales, de soluciones irradiadas de BC en agua y acetonitrilo, nos aseguró la obtención de los mismos fotoproductos al cambiar el solvente. Se observó el incremento gradual de la señal  $^1H$ -RMN del fotoproducto en presencia y ausencia de ácido.

En la Tabla 3.4 se presentan los corrimientos químicos de reactante y fotoproducto. Para BC en  $CD_3CN$ , se encontró una señal típica para  $-CH_2$  a 3,98 ppm, y otra señal ancha a 10,32 ppm para NH, correspondiendo a la forma tautomérica tiolactama. Con respecto al núcleo  $^{13}C$ , se encontraron corrimientos químicos a 49,40ppm ( $-CH-$ ) y 205,37ppm ( $C=S$ ), además de los picos de los carbonos aromáticos (7,0-7,2ppm).

Las señales RMN del fotoproducto, obtenidas para una solución en  $CD_3CN$  tras 21h

### 3. Fotoquímica y Fotofísica de Derivados Heterocíclicos Aromáticos

de irradiación, se ubican a 6,81ppm (=CH-) para el protón olefínico unido al carbono en posición 3, y a 9,74ppm para el protón N-H. De acuerdo a la literatura<sup>26, 28</sup> y a nuestros resultados de MS, el fotoproducto corresponde al dímero 2,2'-biindolil.

Los corrimientos químicos característicos para BC en una solución  $CD_3CN/D_3PO_4$  permanecen inalterados respecto a  $CD_3CN$ . Sólo la señal ancha (hombro) atribuida a N-H fue encontrada a mayor campo (10,57ppm). La solución irradiada presenta picos asignables a indol, a 6,80ppm para el protón =CH- unido al carbono en posición 3, mientras que el pico a 3,96 ppm asociado a los protones alifáticos en posición 3 decrece. En conjunto con los resultados de MS, esto indica la formación de indol durante la irradiación en medio ácido.

Tabla 3.4: Corrimientos Químicos  $^1H$  y  $^{13}C$  para BC y sus fotoproductos en  $CD_3CN$  y  $CD_3CN/D_3PO_4$

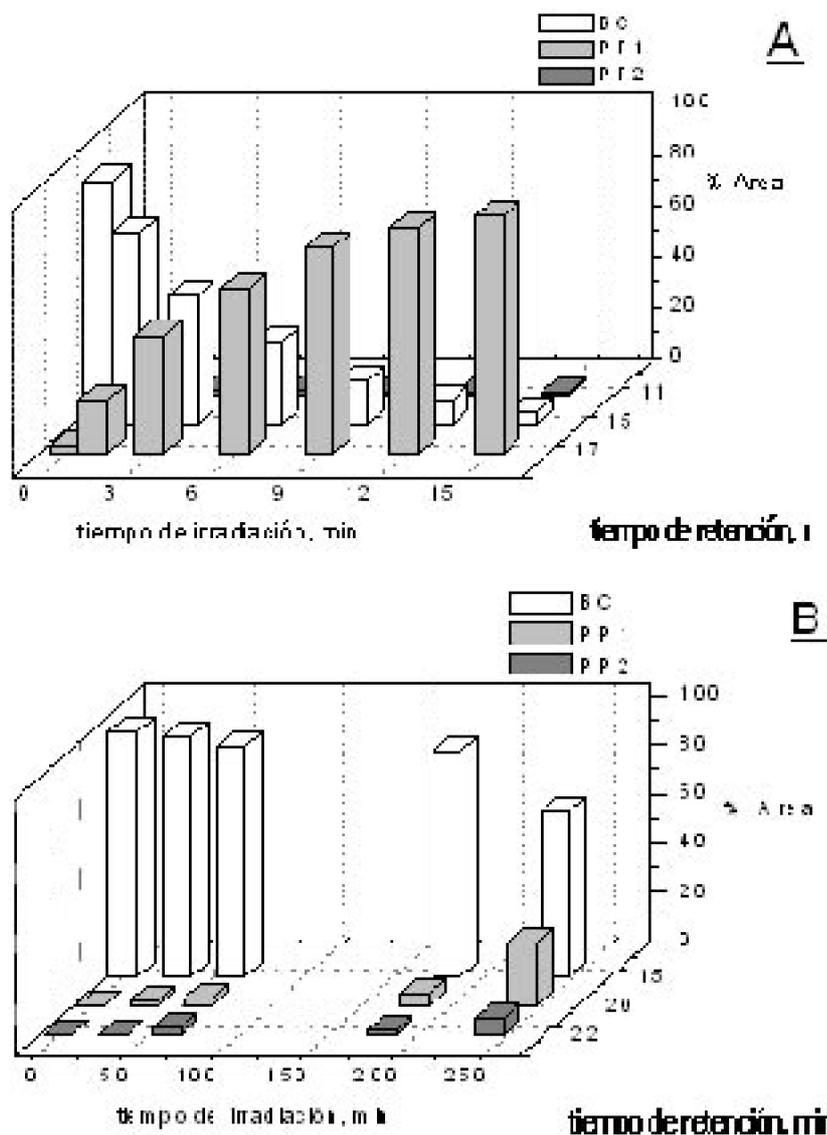
Corrimientos Químicos, ppm		
Compuesto	$CD_3CN$	
	$^1H$ (s, d)	$^{13}C$
Indol (2-oxina) (10)	6,80 (s, d)	111,8
	7,20 (s, d)	112,8
	10,57 (hombro)	112,8
		112,8 (2-8)
Fotoproducto asignado como 2,2'-biindolil	6,78 (s, d)	111,8
	6,78 (s, d)	112,8
$CD_3CN/D_3PO_4$ 0,15M		
Indol (2-oxina) (10)	6,80 (s, d)	111,8
	7,20 (s, d)	112,8
Fotoproducto asignado como indol	6,80 (s, d)	111,8
	6,78 (s, d)	112,8

s: singuleta, d: dobleta, t: tripleta, m: multiplete

Los resultados HPLC/UV-Vis indican la generación de diferentes fotoproductos de acuerdo a la presencia o ausencia de ácido fosfórico en solución. En cada cromatograma

se encontraron 3 señales, una para el reactivo BC, una para el fotoproducto primario (PP1) o fotoproducto principal, y una tercera señal para el fotoproducto secundario (PP2).

La fotólisis de una solución acuosa ácida de BC (pH=1,0, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3N), produjo un fotoproducto principal con tiempo de retención de 17,1 min y un fotoproducto secundario a 10,7 min. El correspondiente esquema cromatográfico es mostrado en la Figura 3.8A. Por su parte en la solución acuosa de BC (pH=6,0, sin aditivos), se identificó un fotoproducto principal con tiempo de retención de 20,4 min, y uno secundario a 22,4 min. El esquema cromatográfico respectivo se presenta en la Figura 3.8B.



**Figura 3.8: Resultados HPLC para una solución de BC irradiada en (A) pH=1 y (B) pH=6,0 (agua)**

En la figura 3.9 se muestran los espectros de absorción de los fotoproductos principales en solución acuosa sin aditivos (figura 3.9B) y en solución acuosa ácida a pH=1,0 (figura 3.9A), separados por HPLC. Los espectros presentados en la Figura 3.9A corresponden al fotoproducto principal a pH=1,0 identificado como indol, y al reactivo BC.

En la Figura 3.9B se muestran los espectros de absorción del fotoproducto principal en solución acuosa a pH=6,0 identificado como 2,2'-Biindolil, y del reactivo de partida. Los espectros de absorción de fotoproducto (línea punteada) corresponden a soluciones de CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O, de acuerdo al gradiente utilizado para la separación HPLC.

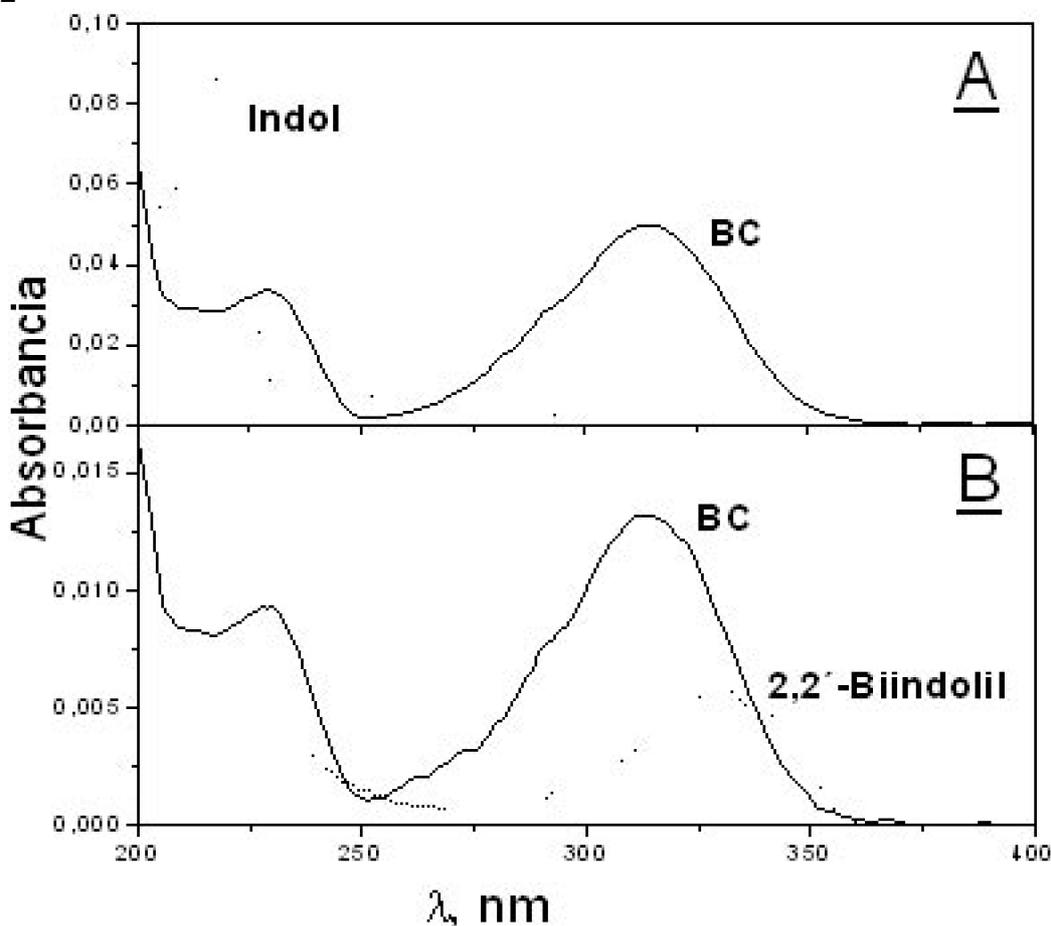


Figura 3.9: Espectros de absorción de BC y del fotoproducto principal (PP1) en solución acuosa a (A) pH=1,0 ( $H_3PO_4$  3N) y (B) pH=6,0 (sin aditivos).

Tomando en cuenta los resultados MS y RMN previamente descritos, se compararon los espectros de absorción del fotoproducto principal con aquéllos correspondientes a indol y 2,2'-biindolil.

En la figura 3.10 se observa la semejanza entre el PP1 a pH=1,0 e indol en etanol.

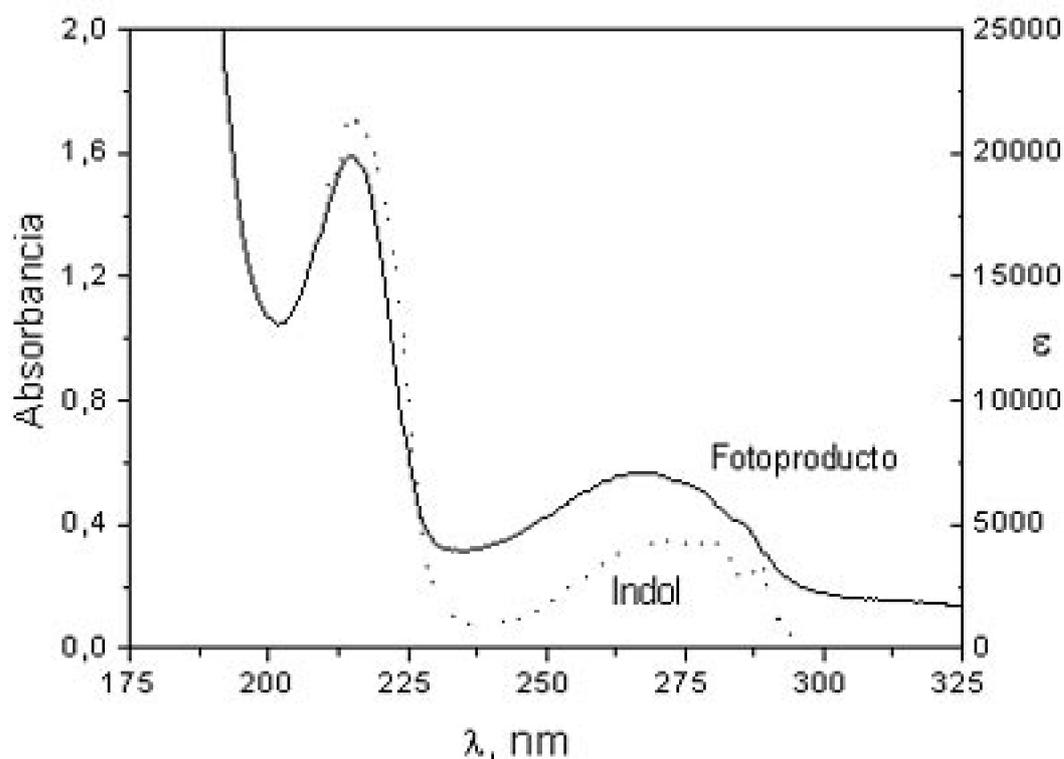


Figura 3.10: Comparación espectros de absorción PP1 a pH=1,0 e indol.

Se puede notar una gran semejanza entre ambos espectros en cuanto a las bandas de absorción con máximos en torno a 270 y 220nm.

En la figura 3.11 se compara el espectro de absorción del fotoproducto principal en solución acuosa sin aditivos a pH=6,0 y los máximos de absorción reportados (224, 334 y 352nm) para el dímero 2,2'-biindolil<sup>29</sup>.

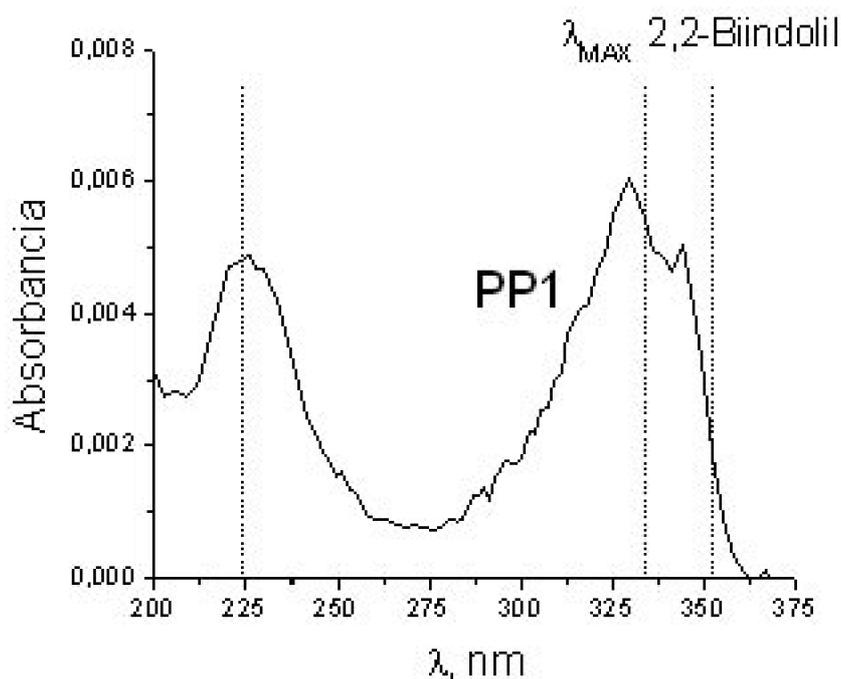


Figura 3.11: Comparación espectro de absorción PP1 a pH=6,0 y los máximos reportados para 2,2'-Biindolil.

Las evidencias muestran que los máximos de absorción de los fotoproductos, corresponden a aquéllos publicados para indol<sup>30</sup> y el dímero 2,2'-Biindolil<sup>29</sup>.

#### *Benzimidazol-2-tiona (BN)*

Para este compuesto que reacciona fotoquímicamente en solución acuosa sólo a pH=1,0 ( $H_3PO_4$  3N), se determinó el fotoproducto principal utilizando espectroscopía de absorción UV-Vis.

Considerando los resultados obtenidos para BC, que mostraron un fotoproducto de desulfuración en medio ácido (pH=1,0), se comparó el espectro de absorción de una solución irradiada de BN, con aquél correspondiente al producto de desulfuración benzimidazol<sup>31</sup>, según muestra la figura 3.12. Se observa una semejanza importante entre ambos espectros.

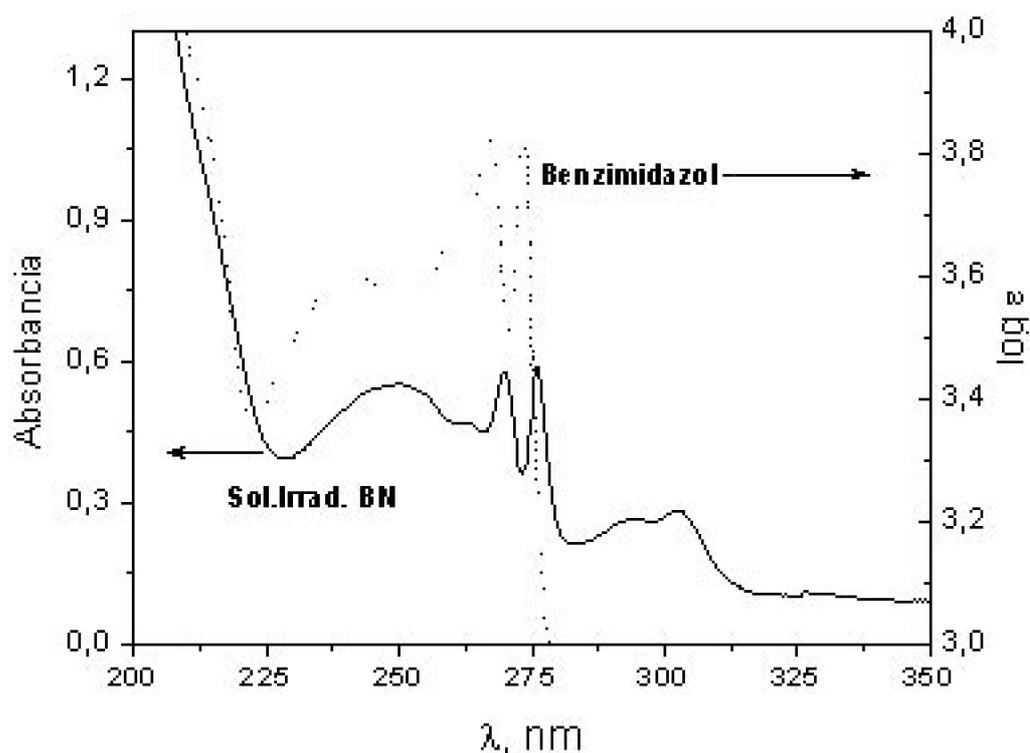


Figura 3.12: Comparación de los espectros de absorción de solución irradiada de BN ( $H_3PO_4$  3N) y de benzimidazol.

Para BO y BS en solución  $H_3PO_4$  3N, se compararon los espectros de absorción de las muestras irradiadas con los correspondientes a los productos de desulfuración benzoxazol y benzotiazol, no encontrándose similitud entre ellos, según se puede constatar en el ANEXO B, en las figuras 9 y 10 respectivamente.

### 3.3.4 Rendimiento Cuántico de Fotoproductos en función del pH

El compuesto BC presentó un aumento de la velocidad de reacción en solución a  $pH=1(H_3PO_4$  3N), en comparación con la solución acuosa a  $pH=6,0$  (sin aditivos). En la figura 3.13 vemos una comparación de las velocidades de fotólisis para dicho compuesto.

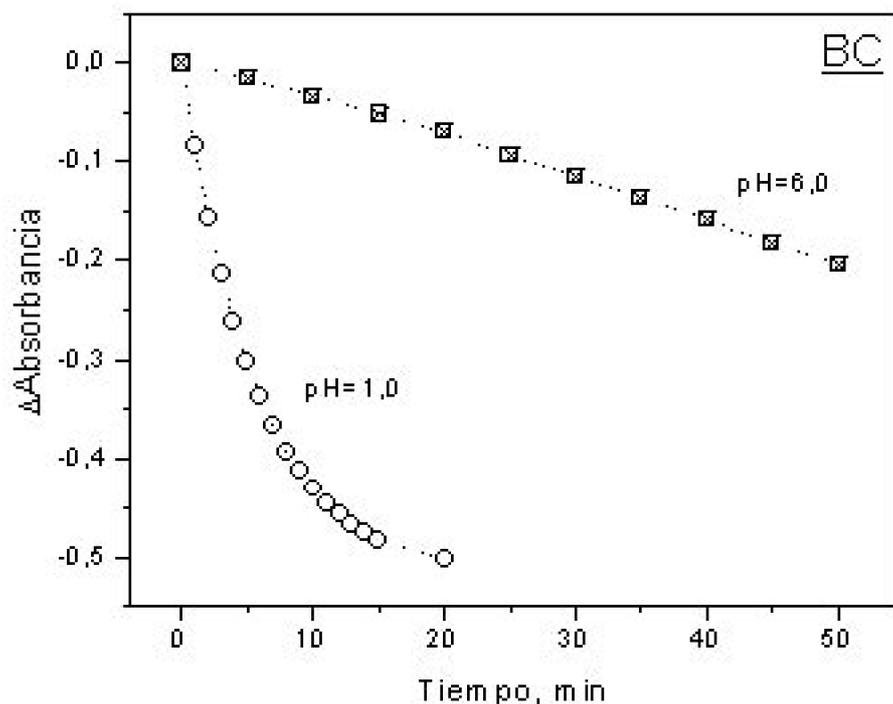


Figura 3.13: Cambio de absorbancia en función del tiempo de irradiación, BC (ac)

Con el objetivo de estudiar más profundamente la influencia del pH en la velocidad de fotólisis, determinamos el rendimiento cuántico de fotoproductos en función del pH del medio en un rango más amplio.

Debido al efecto del pH sobre la velocidad de reacción, obtenido al comparar soluciones acuosas a pH=6,0 (sin aditivos) y pH=1,0 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  3N), se procedió a estudiar esta dependencia en todo el rango de pH 1-6. Para ello, se determinó el rendimiento cuántico fotoquímico a 334 nm,  $\Phi_{334}$ , en función del pH. Se utilizó el actinómetro de Parker<sup>22</sup> para la determinación del flujo fotónico con que se irradiaron las muestras. Los moles de fotoproducto fueron determinados espectrofotométricamente, a partir de los espectros de absorción de soluciones con distintos tiempo de exposición.

En la figura 3.14 se muestra la variación del espectro de absorción de la solución en función del tiempo de irradiación.

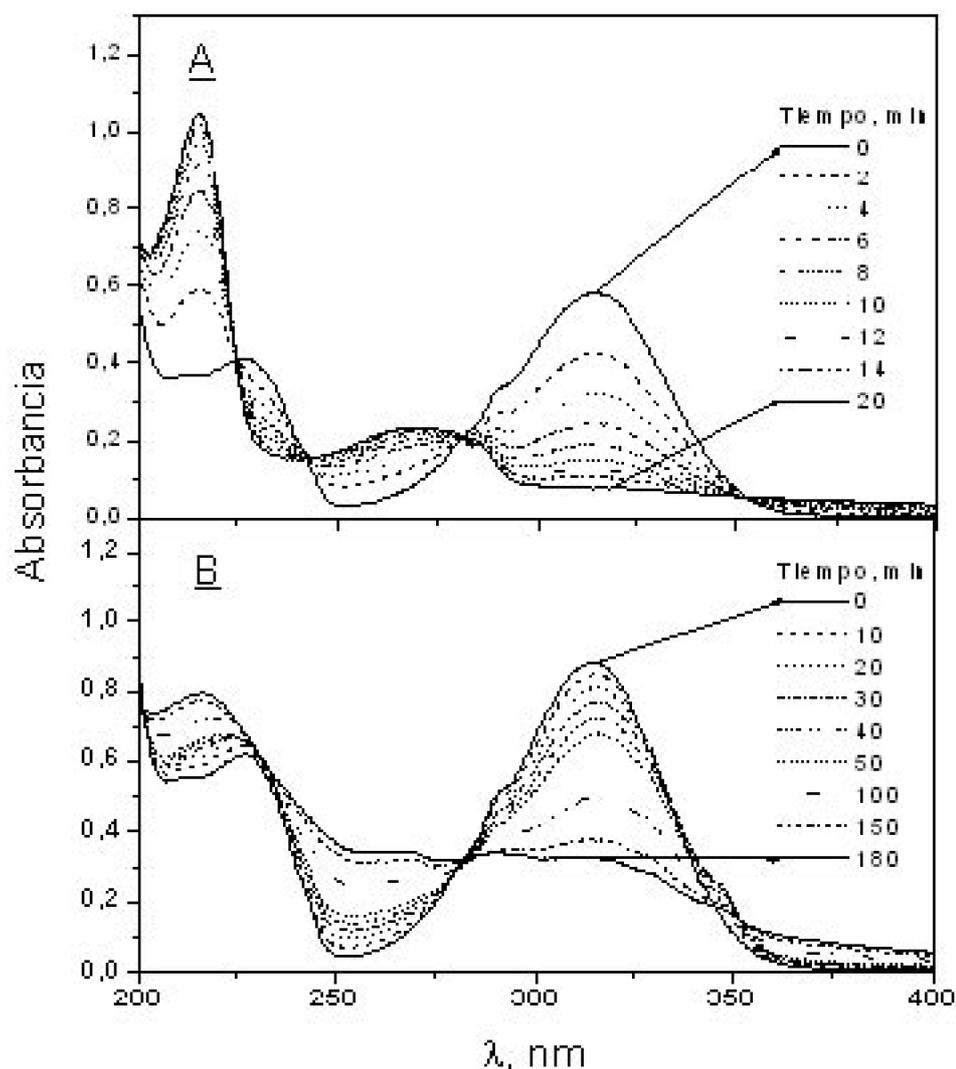


Figura 3.14: Espectros de absorción de BC en función del tiempo de irradiación a (A)  $pH=1,0$  y (B)  $pH=6,0$ .

En la Figura 3.14A se observa el espectro de absorción del fotoproducto principal, con máximos a 270 y 215 nm. Esto concuerda con el fotoproducto identificado por GC-MS, RMN y HPLC-UV/Vis como indol. Por otra parte, el espectro de absorción de una solución acuosa irradiada de BC (ver Figura 3.14B) presenta máximos correspondientes a aquéllos publicados para 2,2'-biindolil, el mismo compuesto identificado en nuestros resultados MS, RMN y HPLC/UV-Vis, con un espectro de absorción previamente mostrado en la Figura 3.9B.

En la Figura 3.15 se muestra la dependencia del rendimiento cuántico de fotoproductos con el pH.

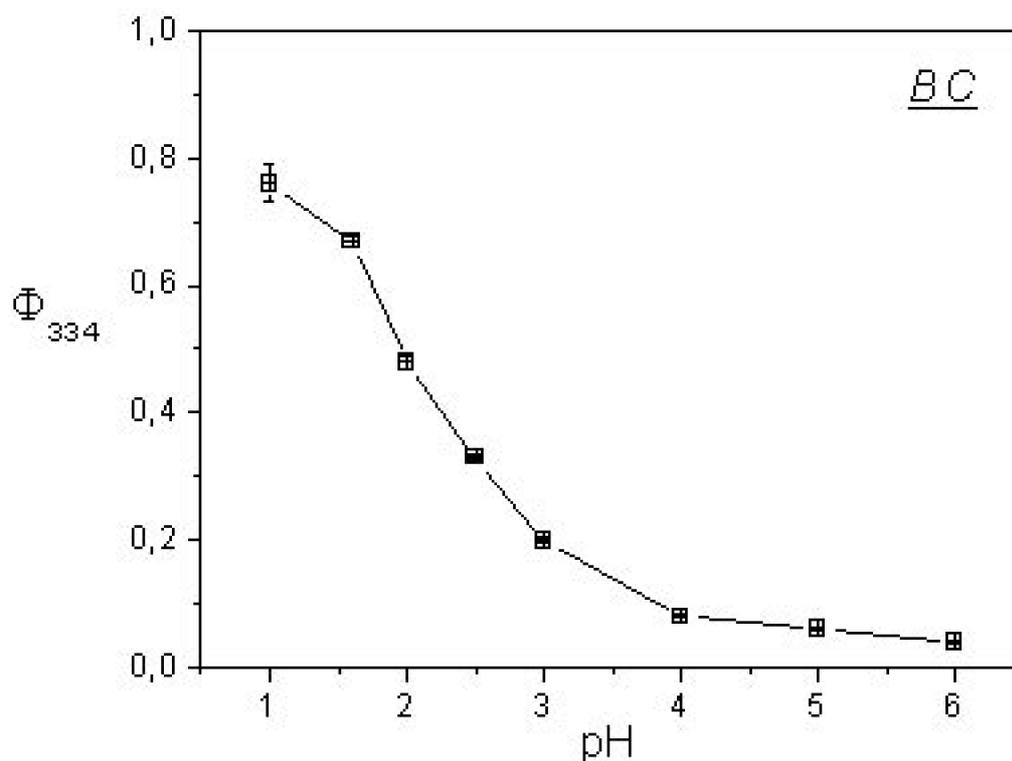


Figura 3.15: Rendimiento Cuántico de Fotoproductos a 334 nm en función del pH

### 3.3.5 Caracterización del Estado Excitado

Dentro de los experimentos realizados para caracterizar el estado excitado, se encuentran los estudios de emisión fluorescente y fosforescente. Respecto a la fluorescencia, se estableció experimentalmente que ninguno de los 4 compuestos estudiados presentó una emisión fluorescente detectable.

Respecto a la emisión de fosforescencia, sólo fue posible medirla para el compuesto BC. El espectro de fosforescencia de BC en vidrio EPA (Dietiléter/Isopentano/Etanol Absoluto 5:5:2) se muestra en la figura 3.16:

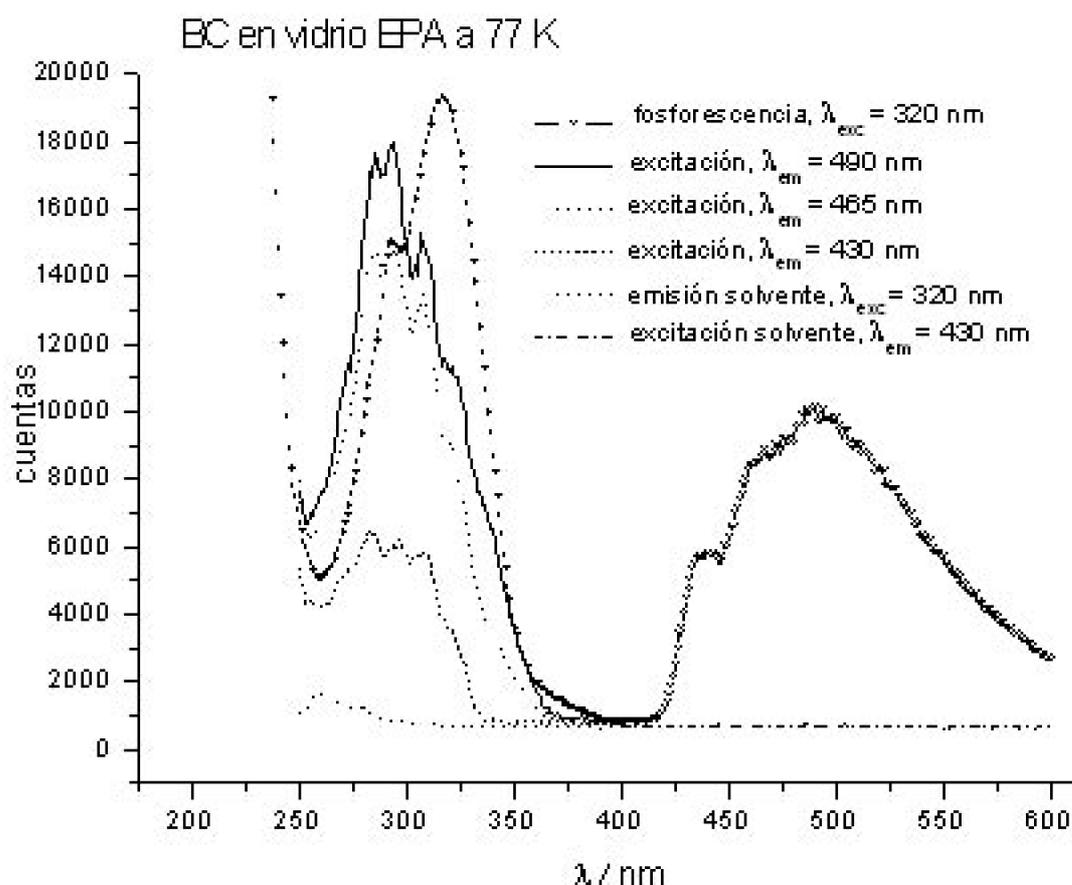


Figura 3.16: Espectro de Fosforescencia de BC en vidrio EPA.

El espectro de fosforescencia muestra un máximo a 490 nm (2,53eV) y una banda 0→0 ubicada a 437nm (2,84eV). Este resultado es coherente con el aportado por el apagamiento del estado triplete de Benzoato ( $Bz^-$ ) con BC (figura 3.17), cuya energía corresponde a 3,4eV<sup>32</sup>. Se observó la disminución del tiempo de vida del estado excitado triplete de  $Bz^-$ , de 16,1 $\mu$ s a 10,0 $\mu$ s, al aumentar la concentración del apagador (BC) en solución acuosa de 0mM a 0,04mM.

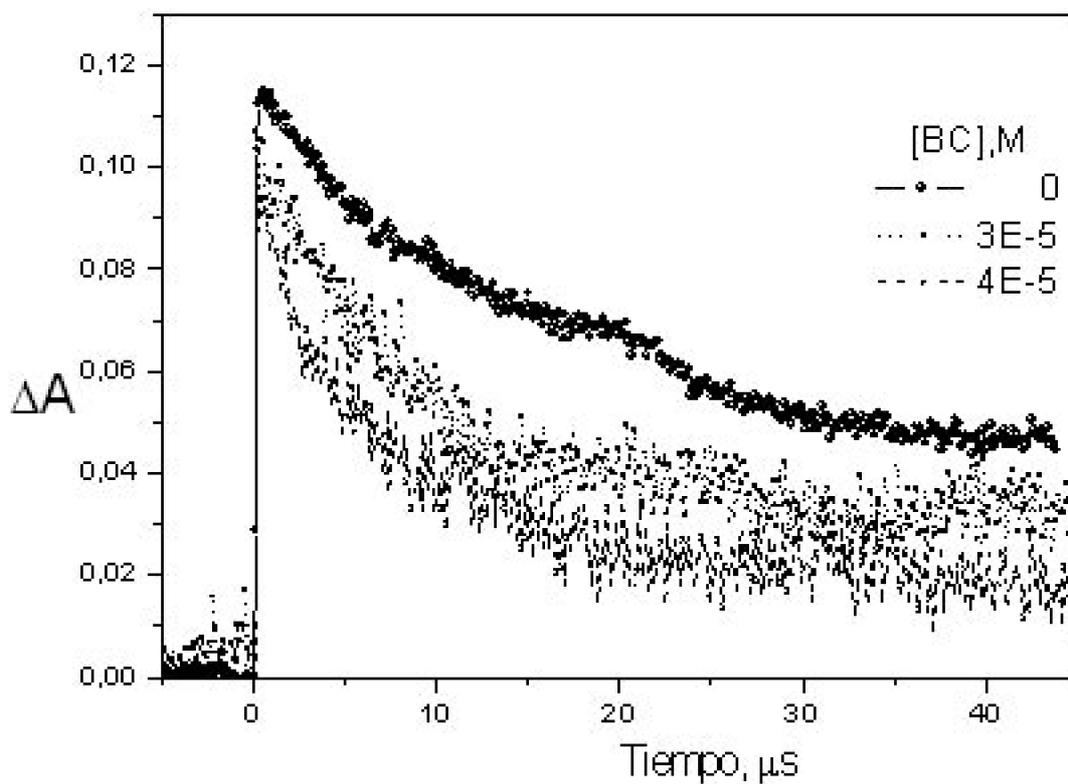


Figura 3.17: Espectros de Absorción Triplete→Triplete de  $Bz^-$  (ac) en función de la concentración de BC.

#### Tiempo de vida del Estado Triplete

En la Figura 3.18 se presenta el espectro de absorción del triplete para BC en solución acuosa, el cual presenta un máximo a 600 nm.

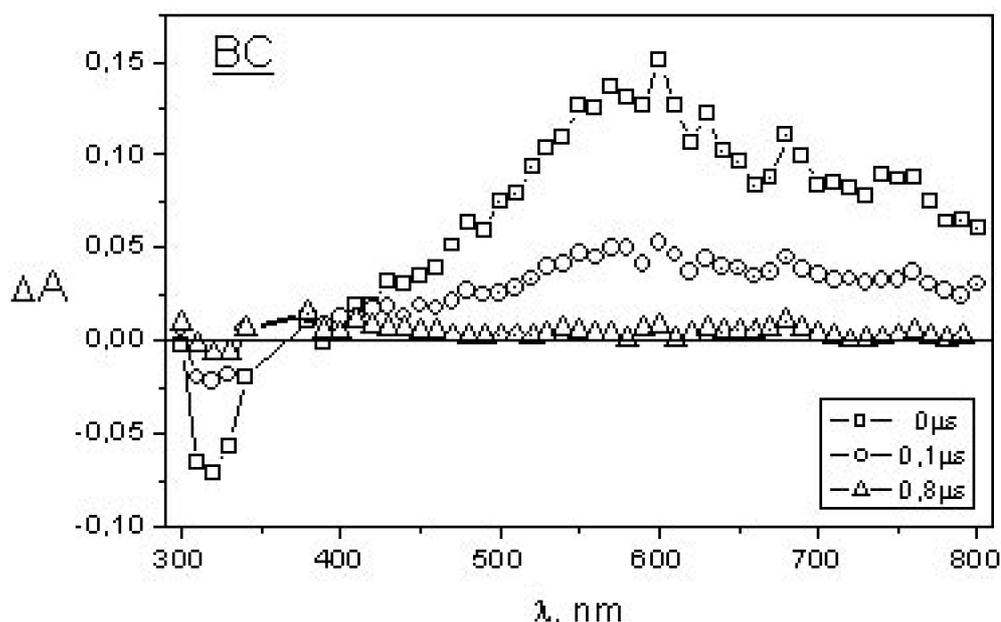


Figura 3.18: Espectro de absorción del triplete de BC en solución acuosa.

Debido a la dependencia de la velocidad de reacción con el pH, se midió la absorción resuelta en el tiempo en función del pH del medio. La figura 3.19 muestra una dependencia del tiempo de vida del triplete con el pH de la solución. Los resultados se detallan en la tabla 3.5.

Figura 3.19: Absorción del estado excitado, en función del pH. BC  $1,4 \times 10^{-4}$  M ( $H_3PO_4/NaOH$ )

La tabla 3.5 muestra los tiempos de vida del estado triplete respectivos. Notamos una disminución del tiempo de vida a medida que disminuye en pH de la solución.

Tabla 3.5: Tiempos de vida de Triplete en función del pH

pH	$\tau_T$ , ns
4,95	73,0
2,25	61,8
2,11	58,2
1,64	47,3
1,00	49,2

### 3.3.7 Rol de $O_2$ en la fotoreacción

Debido a que el estado triplete podría ser apagado por oxígeno disuelto en solución, y así afectar la reacción fotoquímica desde dicho estado excitado, se realizó la fotólisis de BC en una solución saturada con  $N_2$ . Luego de un tiempo de irradiación determinado, se abrió la celda y por agitación durante 20min, se permitió la entrada de aire a la muestra.

En la figura 3.20 se presenta la variación de la absorbancia en función del tiempo de irradiación, durante este experimento.

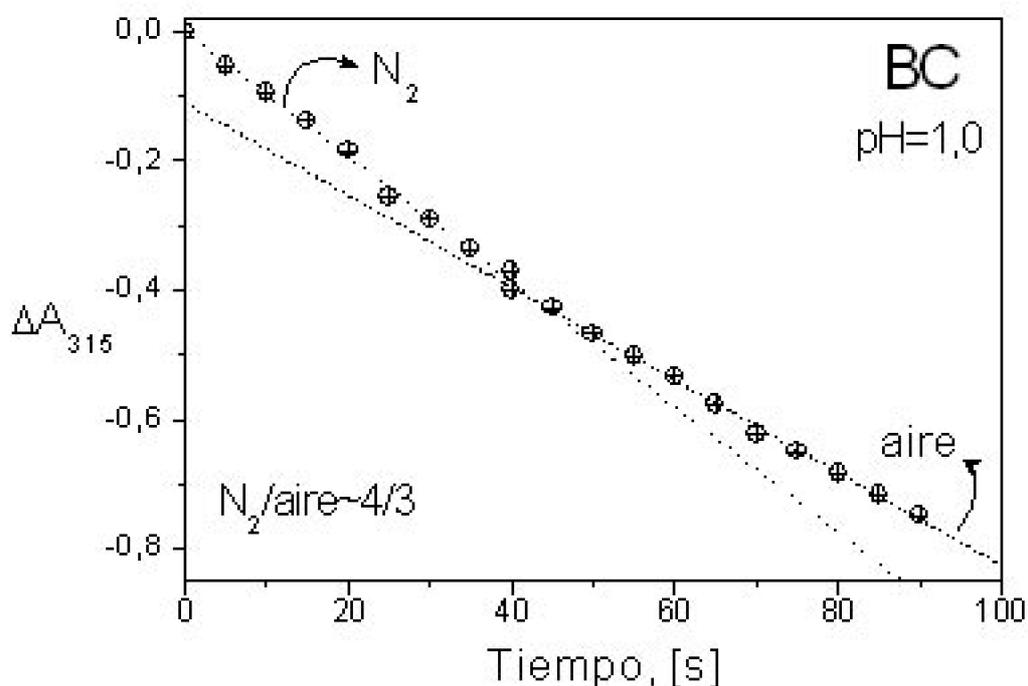
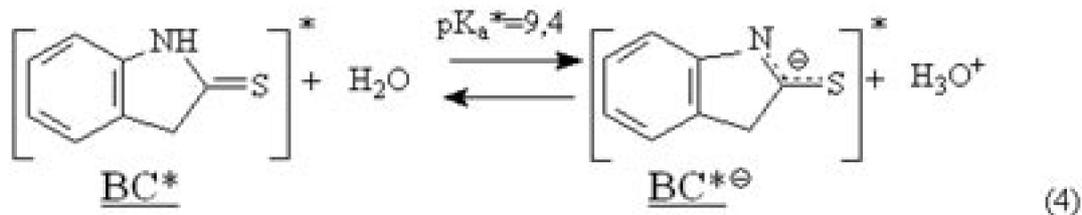


Figura 3.20: Variación del cambio de absorción a  $\lambda$  máximo en función del tiempo de irradiación

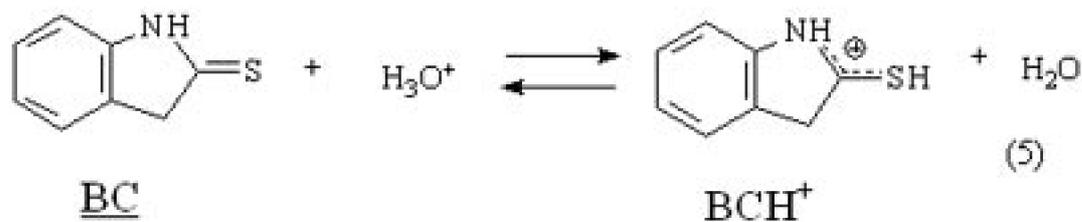
La inclusión de aire en la muestra, provoca una disminución de la velocidad de reacción en un 33%. Si bien se observa un efecto del oxígeno en la velocidad, la identidad de los fotoproductos no cambia, tal como se mostró previamente en los resultados GC-MS.

Respecto al equilibrio ácido-base que tiene lugar bajo las condiciones experimentales utilizadas en esta tesis, analizaremos los resultados obtenidos. De la titulación en estado fundamental, se obtiene solo un valor de  $pK_a$  para BC, que corresponde a 7,7, esto significa que en solución acuosa ( $pH=6,0$ ) BC está presente como molécula neutra. Al analizar el equilibrio ácido-base en estado excitado (ecuación 4), notamos que  $pK_a^* > pK_a$ , por lo tanto en estado excitado el compuesto BC aún permanece neutro en el rango  $pH=1-6$ , si sólo se considerara el equilibrio de la ecuación 2 y su análogo en estado excitado (ecuación 4).

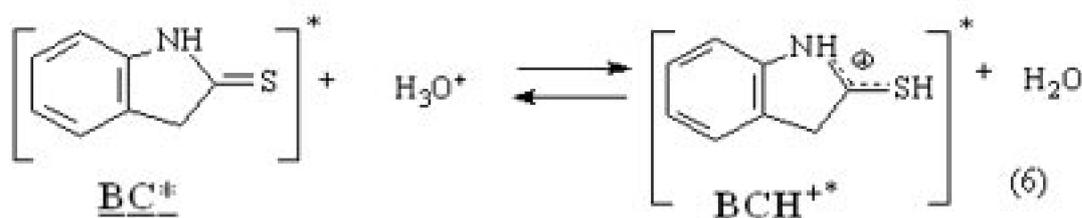


Sin embargo, la figura 3.15 señala que el cambio en la velocidad de reacción ocurre en un rango de  $pH < 6$ . En dicha figura, se observan para la dependencia de  $\Phi_{334}$  con el pH dos zonas con distinta pendiente. En solución ácida desde  $pH=1,0$  hasta 4,0, se

observa una disminución pronunciada del rendimiento cuántico fotoquímico, desde  $\Phi_F = 0,76$  a  $0,20$ , respectivamente, y una segunda zona de dependencia, entre  $\text{pH}=4$  y  $6$ , donde  $\Phi_F$  es  $\ll 0,1$ . Los cambios en la velocidad de la fotoreacción, y por tanto en el rendimiento cuántico fotoquímico, no están relacionados con el equilibrio ácido-base de BC expresado en las ecuaciones (2) y (4), dado que los valores de  $\text{p}K_a$  y  $\text{p}K_a^*$  de  $7,69$  y  $9,39$  respectivamente, determinan que a  $\text{pH} \leq 6$ , la especie presente en solución es la neutra. Esto nos llevó a analizar el equilibrio ácido-base de protonación, donde BC actúa como base, según se expresa en la ecuación (5):



Sin embargo, al disminuir el  $\text{pH}$  de  $4,0$  a  $1,0$  los espectros de absorción no presentan cambios, indicando que la especie presente en solución sigue siendo la neutra. Por otra parte, el cambio observado en el rendimiento cuántico de fotoproductos  $\Phi_{334}$  al disminuir el  $\text{pH}$  de  $4,0$  a  $1,0$ , nos induce a pensar que la protonación se produce en estado excitado, el que podemos representar según la ecuación (6), considerando la gran concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solución:



Considerando la ecuación de Henderson-Hasselbach<sup>32</sup> para una titulación ácido-base, se han ajustado los valores experimentales de rendimiento cuántico en función del  $\text{pH}$  de la figura 3.15, reemplazando el valor de absorbancia por el de rendimiento cuántico, según la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{(\phi_{\max} - \phi_{\min})}{1 + \exp((\text{pH} - \text{p}K)^* \ln 10)} + \phi_{\min} \quad (7)$$

donde  $A_1 = \phi_{\max}$ ;  $A_2 = \phi_{\min}$ ,  $x = \text{pH}$ ;  $x_0 = \text{p}K$  and  $dx = 1/\ln(10)$ . Tal como lo muestra la figura 3.21, esta función nos permite determinar un valor de  $\text{p}K$  correspondiente al equilibrio en estado excitado de la ecuación (6), y que puede ser interpretado como la constante de equilibrio entre los sistemas de mayor y menor eficiencia fotoquímica, determinada por la concentración de protones en solución.

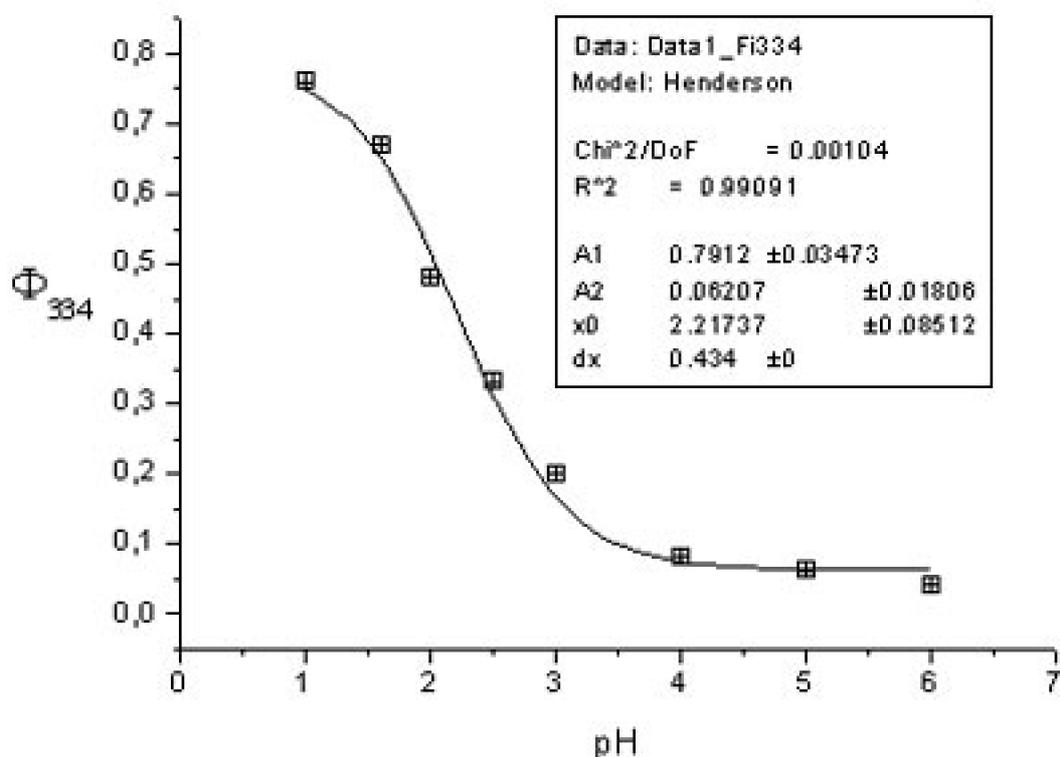
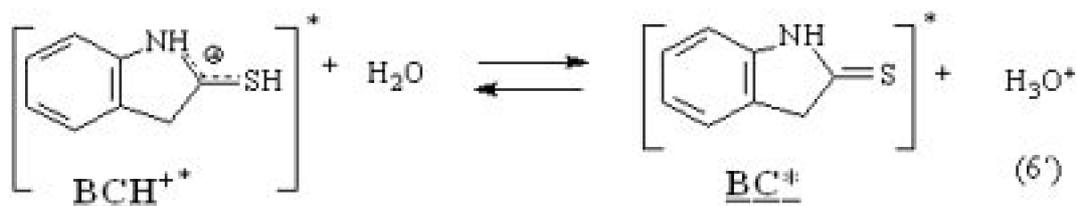


Figura 3.21: Ajuste tipo Henderson-Hasselbach para  $\Phi_{334}$  en función del pH

El punto de inflexión de la curva de la figura 3.21 corresponde a  $\text{pH} \approx 2,22$ . Este punto de equivalencia podría corresponder al equilibrio ácido-base planteado en la ecuación 6, indicando el pH al cual, en estado excitado, la forma neutra  $(\text{BC})^*$  y la forma ácida conjugada  $(\text{BCH}^+)^*$  se encuentran en igual concentración. Sin embargo, una disminución de la eficiencia de la fotólisis al aumentar el pH, nos indica que la especie reactiva fotoquímicamente corresponde a  $(\text{BCH}^+)^*$ , la cual actuaría como ácido perdiendo un protón, según se expresa en la ecuación (6'):



Respecto a la naturaleza del estado excitado estudiado por espectroscopía resuelta en el tiempo, consideremos la absorción transiente mostrada en la figura 3.18. La escasa emisión fluorescente de BC, ya sea en solución acuosa en presencia o en ausencia de ácido, indica una desactivación no radiativa del estado excitado singulete. Las tiocetonas presentan un alto rendimiento de estado triplete, debido a un eficiente cruce intersistemas desde el estado  $S_1$  ( $n, \pi^*$ )<sup>34</sup>. La fosforescencia observada para BC (figura 3.16) indica la generación eficiente del estado triplete, el que correspondería al estado excitado absorbente de la figura 3.18. El espectro de emisión muestra una banda  $0 \rightarrow 0$  a 437nm

(2,84 eV). Nuestros cálculos INDO/S-CIS (ver Capítulo 2) determinan que el triplete de menor energía de BC se encuentra a  $\sim 3,0\text{eV}$ , concordando con lo encontrado experimentalmente. Por otra parte, el apagamiento de benzoato usando BC como apagador indica una energía de triplete  $< 3,4\text{eV}$ , la energía correspondiente al estado excitado triplete de benzoato<sup>33</sup>.

La dependencia del tiempo de vida del transiente con el pH podría ser interpretado como la protonación rápida de la especie absorbente, seguida por la generación de fotoproducto. De acuerdo a nuestros resultados, la presencia de oxígeno en una solución de BC saturada con aire prácticamente no cambia el tiempo de vida del estado excitado. Valores típicos de tiempo de vida de triplete para tiocetonas están en el rango de los nanosegundos, debido al eficiente autoapagamiento del triplete mostrado por estos compuestos a bajas concentraciones<sup>35</sup>, con constantes de autoapagamiento del orden  $10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Debido al corto tiempo de vida del estado triplete, el apagamiento por oxígeno es ineficiente, como se observa en la figura 3.21. En este sentido, la saturación de la solución con  $\text{N}_2$  no determina la identidad del fotoproducto, tal como se obtuvo por resultados GC-MS.

La disminución de la velocidad de la reacción en solución ácida a  $\text{pH}=1,0$  en presencia de oxígeno (figura 3.20), no puede ser interpretada como apagamiento del estado triplete de BC por oxígeno molecular, debido al tiempo de vida muy corto del estado excitado (49 ns). El valor más alto de rendimiento cuántico se obtiene a  $\text{pH}=1,0$ , condición en la que el estado excitado reacciona eficientemente para generar fotoproductos, antes de que pueda ser apagado por oxígeno presente en solución. Por otra parte, en solución acuosa a  $\text{pH}=6,0$ , el tiempo de vida triplete de  $\sim 70\text{ns}$  tampoco permite un apagamiento efectivo por oxígeno.

Respecto al mecanismo de reacción, de acuerdo a los fotoproductos obtenidos para todos los compuestos de la figura 2.1, se plantean las ecuaciones químicas descritas en la tabla 3.6. Aquí cabe señalar que en la determinación del rendimiento cuántico fotoquímico en función del pH, la irradiación de muestras acuosas que contenían como aditivos  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y NaOH, en concentraciones variables según el ajuste necesario de pH, aportó como resultado que el producto principal siempre fue indol, incluso a  $\text{pH}=6,0$  (con aditivos). Esto último se confirmó analizando los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación a distintos pH, evaluando el espectro de absorción del fotoproducto y los puntos isobésticos.

Si bien ya se ha reportado la fotoquímica controlada por el pH en N-heterociclos<sup>36</sup>, no se ha estudiado hasta ahora cómo afecta el pH a la velocidad de la fotoreacción, y tampoco se ha proyectado la aplicación de estos compuestos como actinómetros. Defoin y col.<sup>37</sup> reportaron el efecto del pH sobre el rendimiento cuántico de la fotoreacción de ácido fenilglioxílico, encontrando una relación entre el  $\text{pK}_a$  del compuesto y las velocidades de reacción en función del pH.

En el caso de BC sin embargo, no es el pH el agente que gatilla una diferenciación de los fotoproductos. Es así como la reacción fotoquímica en solución acuosa con  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaOH}$  como aditivos a  $\text{pH}=6,0$ , generó indol como fotoproducto principal. La misma fotoreacción a  $\text{pH}=6,0$ , pero con  $\text{HCl}/\text{NaOH}$  como aditivos produjo 2,2-biindolil, indicando la misma vía de fotólisis que en solución acuosa sin aditivos ( $\text{pH}=6,0$ ). Lo

### 3. Fotoquímica y Fotofísica de Derivados Heterocíclicos Aromáticos

anterior nos indica que la presencia de ácido fosfórico en el medio de reacción cumple un rol determinante hasta ahora no analizado, y que podría estar relacionado con la alta concentración de especies disueltas en el medio de reacción, y por ello con la fuerza iónica en la solución irradiada.

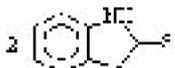
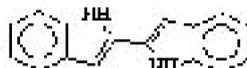
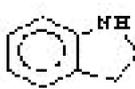
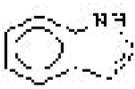
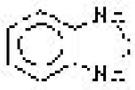
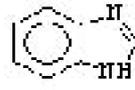
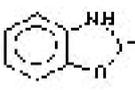
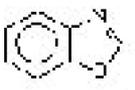
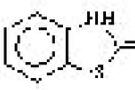
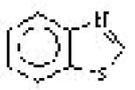
Reactivos experimentales	Condensación	Reacción Fotoquímica
<p><u>BC</u></p> <p>Sol. acuosa</p> <p>(similitivo si)</p> <p>pH=6,0</p>	<p>2</p> 	<p><math>h\nu</math></p> <p>-S-</p>  <p>(8)</p>
<p>Sol. acuosa</p> <p>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3N</p> <p>pH=1,</p> <p>Sol. acuosa</p> <p>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1000)</p> <p>pH=1,2-6,0</p>		<p><math>h\nu</math></p> <p>-S-</p>  <p>(9)</p>
<p><u>BN</u></p> <p>Sol. acuosa</p> <p>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3N</p> <p>pH=1,2</p>		<p><math>h\nu</math></p> <p>-S-</p>  <p>(10)</p>
<p><u>BD</u></p> <p>Sol. acuosa</p> <p>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3N</p> <p>pH=1,2</p>		<p><math>h\nu</math></p> <p>X</p>  <p>(11)</p>
<p><u>BE</u></p> <p>Sol. acuosa</p> <p>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3N</p> <p>pH=1,2</p>		<p><math>h\nu</math></p> <p>X</p>  <p>(12)</p>

Tabla 3.6: Reacciones Fotoquímicas de compuestos en estudio

Todos los fotoproductos identificados se caracterizan por la pérdida de azufre o desulfuración. Este tipo de reacción ha sido estudiado previamente para N-fenilindolin-2-tionas<sup>17</sup> en benceno, acetonitrilo y ciclohexano bajo atmósfera de Ar y O<sub>2</sub>, obteniéndose los derivados tanto indol como disulfuro. Sin embargo, para la fotólisis de BC en benceno bajo argón, el disulfuro 2,2'-biindolil no fue detectado, obteniéndose sólo indol como fotoproducto.

Reacciones de desulfuración para indolin-2-tionas 1,3-dialquilsustituidas<sup>18</sup> en benceno, en presencia de aminas bajo atmósfera de Ar, producen indolina. Este fotoproducto no se generó cuando la reacción se hizo en presencia de reactivos o

solventes dadores de hidrógeno. No se observó la formación de indol o disulfuro. Sin embargo, cuando el reactivo es la indolin-2-tiona no sustituida BC, es posible generar indol como fotoproducto<sup>20</sup> de la reacción bajo Ar, debido a la presencia de hidrógeno en posición 3.

Otra reacción reportada es la autooxidación de indolin-2-tionas 1,3-dialquilsustituidas<sup>16</sup>, las que sin irradiación generan disulfuro. Sin embargo, esta reacción no fue observada para N-metilindolin-2-tiona ni para BC, las que resultaron ser estables a la oxidación a oscuras.

Crank y col.<sup>5</sup> reportaron la descomposición fotoquímica de BN en etanol con la generación de la cetona correspondiente benzimidazol-2-ona, diciandiamida y azufre. Este resultado es diferente con el obtenido por nosotros en medio acuoso ácido, ya que no se obtuvo cetona como fotoproducto. Por otra parte, para la fotólisis de BN en MeOH, EtOH y acetonitrilo en presencia de oxígeno, Párkányi y col.<sup>6</sup> obtuvieron sulfato de benzimidazol como producto principal. También reportaron la fotólisis de BS en iguales condiciones, la que generó bis-(2-benzotiazolil)disulfona como producto principal. La fotoreacción de BT en tolueno o benceno bajo las condiciones anteriores generó bis-(2-benzotiazolil)disulfuro. Cuando la reacción se realizó en una solución etanólica saturada con N<sub>2</sub> no hubo fotodegradación, indicando la participación de O<sub>2</sub> en la fotoreacción.

Abdou y col.<sup>4</sup> por su parte, publicaron la fotólisis de BN y BT en acetonitrilo, etanol y benceno en presencia de oxígeno (aire). Ellos obtuvieron como fotoproducto la cetona, el derivado disulfuro y el correspondiente producto de desulfuración. Se asume la reacción del tautómero tienol, con la formación preliminar del disulfuro, el que por ruptura homolítica de los enlaces C-S y S-S, y el posterior ataque de oxígeno o abstracción de hidrógeno, podría generar la cetona o el producto de desulfuración respectivamente. Este tipo de mecanismo no resulta consecuente con la fotoreacción realizada por nosotros, ya que no se obtiene ningún producto azufrado.

Nuestros resultados indicaron la presencia del tautómero tiolactama en solución, sin embargo la fotoquímica descrita en esta tesis implica una ruptura del enlace C-S. De acuerdo a esto, en estado excitado se establecería la prevaecía del tautómero tiolactima, con un enlace simple entre el carbono y el hidrógeno, de acuerdo a lo sugerido mecanísticamente por Abdou y col.<sup>4</sup>.

Sin desmedro de lo anterior, Nishio y col.<sup>17</sup> propusieron un intermediario del tipo 1,3-ditietano para la formación del dímero disulfuro en indolina-2-tionas N-alquilsustituidas. Este intermediario se forma por la interacción entre una tiona en estado fundamental y una en estado excitado triplete, a través de los orbitales n<sup>33</sup>. Esta interacción puede conducir al decaimiento físico al estado fundamental, y es conocido como autoapagamiento del triplete. Sin embargo, también se han reportado la generación de fotoproductos 1,3-ditietanos estables, o incluso a dímeros del tipo disulfuro<sup>38</sup>.

Esto último tampoco es consecuente con los fotoproductos desulfurados que presenta la reacción fotoquímica estudiada en esta tesis.

Sin duda el solvente y las condiciones de pH utilizadas en este estudio, determinan la vía de reacción hasta ahora no publicada para compuestos tiolactama como aquellos de

la figura 2.1. La presencia de una alta concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solución a pH ácido, implica la protonación representada en la ecuación 6, lo que impediría la interacción del orbital n sobre el azufre, evitando así la formación eficiente del intermediario 1,3-ditiano, sin generación subsiguiente de productos del tipo disulfuro. Sin embargo, la obtención de productos desulfurados indicaría la prevaencia del tautómero tiolactima (b en ecuación 1) en estado excitado, el que presentaría una reacción radicalaria por ruptura homolítica del enlace C-S, con eliminación de azufre. El radical 2-indolil así generado, podría sufrir oxidación y formar indol, o dimerizar produciendo 2,2-biindolil. La generación de azufre elemental en la fotoreacción sólo quedó en evidencia por la turbiedad creciente de la muestra con el tiempo de irradiación. Esto último fue interpretado como la presencia de azufre coloidal en la solución acuosa, y estaría relacionado con el aumento de una absorbancia en todo el rango de longitudes de onda UV, por fenómeno de dispersión de luz. Ensayos de identificación de sulfuro en solución, proveniente de la desulfuración del reactivo, resultaron negativos, no observándose la precipitación de sal  $\text{CuS}$  en solución de  $\text{CuSO}_4$  0,01M. Considerando el producto de solubilidad de  $\text{CuS}$  ( $K_{ps}=2 \times 10^{-47,39}$ ), se esperaba precipitación aun a muy bajas concentraciones de sulfuro.

Las diferencias mostradas por BC y BN respecto a BO y BS, en cuanto a una reacción fotoquímica con pérdida de azufre, podría asociarse a la presencia del átomo de hidrógeno en posición 3, el que solo se encuentra presente en el caso de BC y BN, y no en BO y BS.

## 3.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos pueden ser interpretados en función de los fenómenos de protonación y tautomerismo en estado excitado, donde el compuesto fotoreactivo corresponde al tautómero tiolactima que actúa como base.

La fotoquímica de los compuestos estudiados presenta una dependencia con la presencia de ácido fosfórico en solución, y la velocidad de reacción depende del pH.

Esta catálisis ácida resultó ser general para todos los compuestos estudiados. Sin embargo, a pesar de las similitudes estructurales, el compuesto BC resultó ser comparable en su fotoquímica sólo con BN a  $\text{pH}=1,0$ , y su comportamiento difiere de lo observado para los compuestos BO y BS.

## 3.5 Referencias

- Crank,G. and Mursyidi,A. (1990) Photochemical Reactions of Thioamides, 1.  
J.Photochem. Photobiol., A: Chemistry53, 301-310.

- Crank,G. and Mursyidi,A. (1992) Photochemistry of some organosulfur pesticides. 2.  
J.Photochem.Photobiol., A:Chemistry63, 289-297.
- Crank,G. and Mursyidi, A. (1992) Oxidations of Thioureas with photochemically 3.  
generated singlet oxygen. J. Photochem. Photobiol., A:Chemistry64, 263-271.
- Abdou, W.M., Sidky,M.M. and Wamhoff, H. (1987) Photochemistry of Pesticides, 4.  
12(1) On the Photoconversion of 1,3-Dihydro-2H-benzimidazole,  
2(3H)-Benzothiazolethione, and 2-Chlorobenzothiazole, Z.Naturforsch. 42b,  
1153-1158.
- Crank G. and Mursyidi, A. (1982) Photochemistry of Heterocyclics. III Photolysis of 5.  
Various 2-Substituted Benzimidazoles, Aust.J.Chem. , 35, 775-784.
- Párkányi, C. and Abdelhamid, A.O. (1985) Photodegradation of Pesticides: Photolysis 6.  
of 2-Mercaptobenzothiazole and 2-Mercaptobenzimidazole, Heterocycles, 23(11),  
2917-2926.
- Maciejewski, A. (1993) The Photophysics, Physical Photochemistry, and Related 7.  
Spectroscopy of Thiocarbonyls, Chem.Rev., 93, 67-98.
- De Mayo, P. (1976) Thione Photochemistry, and the Chemistry of the S<sub>2</sub> State, 8.  
Acc.Chem.Res. 9, 52-59.
- Rajee,R. and Ramamurthy,V. (1978) Oxidation of Thiones by Singlet and Triplet 9.  
Oxygen. Tetrahedron Letters 5127-5130.
- Jayathertha Rao,V., Muthuramu,K. and Ramamurthy,V. (1982)Oxidations of 10.  
thioketones by singlet and triplet oxygen, J. Org.Chem.47, 127-131.
- Ramnath,N., Jayathertha Rao,V., Ramesh,V. and Ramamurthy,V. (1982) Steric 11.  
aspects of the oxidation of thioketones by singlet oxygen. Chem. Letters 89-92.
- Araya, C.G.y Steiner, U. (2000) "Photochemie von Benzazolen als mögliche 12.  
Grundlage fuer UV-B Aktinometrie", Minisymposium Photochemie, Oberjoch,  
Alemania, 13-15 Octubre.
- Hino,T., Yamada,K. and Akaboshi,S. (1967)Thiation of Oxindoles: Formation of Indole 13.  
Derivatives. Chemistry and Industry 275-276.
- Hino, T., Tsuneoka, K., Nakagawa, M. and Akaboshi, S. (1969) Thiation of Oxindoles 14.  
Chem.Pharm.Bull. 17(3) 550-558.
- Hino,T. et al. (1971)Tautomerism and Autoxidation of Indoline-2-thiones. Chem. 15.  
Commun. 836-837.
- Hino,T., Suzuki,T. and Nakagawa,M. (1974) 2-Indolinethiones. Tauomerism and 16.  
Oxidation to the disulfides. Chem. Pharm. Bull.22, 1053-1060.
- Nishio,T. (1988) Photodesulfurization of Indoline-2-thiones : A Facile Synthesis of 17.  
Indoles. J. Org. Chem.53, 1323-1326.
- Nishio,T., Okuda,N., Kashima,C. and Omote,Y. (1988) A Novel Route to Indolines by 18.  
Photochemical Desulphurization of Indoline-2-thiones. J. Chem. Soc., Chem.  
Commun. 572-573.
- Nishio,T., Okuda,N. and Kashima,C. (1991) Photochemical Desulphurization of 19.

- Indoline-2-thiones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 141-143.
- Nishio, T. and Oka, M. (1997) 29. Synthesis of Indole Derivatives by [2+2] Photocycloaddition of Indoline-2-thiones with Alkenes and Photodesulfurization of Indoline-2-thiones. *Helv. Chim. Acta* 80, 388-395. 20.
- Cava, M.P. and Levinson, M.I. (1985) Thionation Reactions of Lawesson's Reagents, *Tetrahedron*, 41(22), 5061-5087. 21.
- Parker, C.A. (1968) *Chemical Methods for Light Measurement*, Elsevier Publishing Company, 208-214. 22.
- Friebolin, H. (1998) *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Third Edition, pp. 45, 60. 23.
- Förster, Th. (1950) Elektrolytische Dissoziation angeregter Moleküle. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 54, 42-46; A. Weller (1957) Protolytische Reaktionen des angeregten Acridins. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 61, 956 – 961. 24.
- Bergman, J., Koch, E. and Pelcman, B. (1995) 2,2'-Biindolyl Revisited. Synthesis and reactions. *Tetrahedron* 51(19), 5631-5642. 25.
- Hudkins, R.L., Diebold, J.L. and Marsh, F. Synthesis of 2-Aryl- and 2-Vinyl-1H-indole via Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl and Vinyl Halides with 1-Carboxy-2-(tributylstannyl)indole (1995) *J. Org. Chem.*, 60, 6218-6220. 26.
- Porter, Q.N. and Baldas, J., (1971) *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*, Wiley Intersciences, p.344. 27.
- Capuano, L., Drescher, S, Hammerer, V. and Hanisch, M. (1988) 2,2'-Biindole; 1,2-di(2-indolyl)- und 1,2-di(1-benzofuran-2-yl)ethylene. *Chem. Ber.* 121, 2259-2261. 28.
- Sundberg, R. and Russell, H. F. (1973) Syntheses with N-protected 2-lithioindoles *J. Org. Chem.*, 38, 3324-3329. 29.
- Andonovski, B.S. and Stojković G.M. (2000) UV Study of Indole and 3-acetylindole in Phosphoric and Hydrochloric Acid Solutions *Acta Chim. Slov.* 47, 349-362. 30.
- Steck, E.A., Nachod, F.C., Ewing, G.W. y Gorman, N.H., (1948) Absorption spectra of heterocyclic compounds. III. Some benzimidazole derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3406-3410. 31.
- Atkins, P y de Paula, J. (2002) *Atkins' Physical Chemistry*, séptima edición, Oxford University Press, New York, p. 242. 32.
- Murov, S.L. (1993) *Handbook of Photochemistry*, New York, Dekker, p.94. 33.
- Horspool, W. and Song, P.-S. (1995) *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, pp. 776, 780. 34.
- a) Ramesh, V., Ramnath, N. and Ramamurthy, V. (1983) The problem of triplet self-quenching in thioketone photochemistry. *J. Photochem.* 23, 141-148. b) Rajee, R. and Ramamurthy, V. (1979) Energy wastage in organic photochemistry: self-quenching in thiones. *J. Photochem.* 11, 135-138. 35.
- Heckel, A. and Pfeleiderer, W. (1981) pH-Kontrollierte Photochemie von Mercaptolumazinen. *Tetrahedron Letters*, 22(23), 2161-2164. 36.

Defoin, A., Defoin-Straatmann, R., Hildenbrand, K. Bittersmann, E., Kreft, D. y Kuhn, H.J. (1986) A new Liquid Phase Actinometer: Quantum Yield and Photo-CIDNP Study of Phenylglyoxylic Acid in Aqueous Solution, *J.Photochem.* 33, 237-255.

Lawrence, A.H., Liao, C.C., de Mayo, P. and Ramamurthy, V. (1976) Thione Photochemistry. Mechanism of the Short-wavelength Cycloaddition of Adamanthione: Evidence for an Excimer Derived from S<sub>2</sub>. *J.Am.Chem.Soc.*, 98(12), 3572-3579.

Handbook of Chemistry and Physics CRC Press (1981-1982) 62<sup>o</sup> Edition, B-242.

# 4. Heterociclos Aromáticos como posibles Actinómetros UV

## 4.1 Introducción

La disminución de la capa de ozono estratosférica, en particular en la zona austral del planeta, ha producido un incremento en la intensidad de radiación UV-solar (280-400nm) que llega a la superficie terrestre<sup>1</sup>, con su correspondiente impacto ambiental en los sistemas acuáticos y terrestres. Esto ha conducido a establecer que mediciones de radiación UV-solar se hagan altamente necesarias, ya sea a partir de metodologías físicas como químicas. En el caso de estas últimas, se ha encontrado que sistemas moleculares<sup>2</sup> en solución pueden ser empleados como sensores de radiación o actinómetros<sup>2</sup>, los que presentan diversas ventajas frente a sensores fotoelectrónicos y biológicos<sup>3</sup>, como por ejemplo su bajo costo, fácil transporte, simultaneidad de mediciones y la fácil obtención de datos tras el experimento.

Existe una variada gama de actinómetros propuestos para determinaciones de intensidad de radiación ultravioleta, siendo ampliamente usado Ferrioxalato de Potasio, actinómetro propuesto por Parker<sup>4, 5</sup>. La búsqueda de sistemas moleculares que puedan ser utilizados como actinómetros mantiene su vigencia. Es así como recientemente Rahn

y col.<sup>6</sup> han propuesto el sistema KI/KIO<sub>3</sub> como alternativa para la determinación de la radiación en el rango UV-C (200-280nm).

La región del espectro solar que provoca daños severos a los seres vivos es la correspondiente al rango UV-B (280-320nm), cuya energía al ser absorbida por macromoléculas biológicas fundamentales, puede provocar fotoreacciones de descomposición que determinan procesos citotóxicos. Esto nos ha motivado a ir en búsqueda de sistemas moleculares que permitan cuantificar intensidades de la radiación comprendida en la región UV-B del espectro electromagnético.

Los sistemas a estudiar corresponden a derivados heterocíclicos aromáticos del tipo tiolactamas, presentados en la figura 2.1.

De los resultados obtenidos en el presente trabajo, se proponen los sistemas heterocíclicos BC y BN como actinómetros, debido a que muestran una fotoquímica simple y la posibilidad de modular su rendimiento cuántico fotoquímico en función del pH. Además, se investigó el equilibrio ácido-base en estado fundamental y excitado, y su rol en la vía de reacción del fotolito presente en solución.

## 4.2 Metodología

Los espectros de absorción fueron registrados en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 11 UV/Vis, a temperatura ambiente en una celda de cuarzo de 1cm de paso óptico.

La irradiación de las muestras se realizó con una lámpara de Xenón de alta presión del espectrofluorímetro modelo PC1 (ISS), bajo agitación constante. Las rendijas en el monocromador de excitación fueron seleccionadas de tal forma que se obtuviese un ancho de banda mínimo (~8nm) y una máxima intensidad de emisión. Para la determinación del rendimiento cuántico, la intensidad de la lámpara de Xe fue determinada con una solución de Tris(oxalato)ferrato(III). Este último fue sintetizado y usado como actinómetro de acuerdo a Parker<sup>4</sup>. Se preparó una solución ácida 0,006M de K<sub>3</sub>Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, que fue irradiada en una celda de cuarzo de 1cm de paso óptico. Además se prepararon soluciones 0.1% de 1,10-Fenantrolina, 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una solución buffer (0.36N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.6N NaAc).

Para la determinación del rendimiento cuántico fotoquímico,  $\Phi_{Fq}$ , en función de la longitud de onda de irradiación ( $\lambda_R$ ) para el compuesto BC, se preparó una solución ácida en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3N (pH=1,0). Se utilizó agua destilada y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%, Merck). Se disolvió el sólido (BC), obteniéndose soluciones con una absorbancia inicial a la longitud de onda de irradiación (334nm)  $A_0 > 2,0$  (~3E-4M), las que fueron irradiadas en una celda de cuarzo de 1cm de paso óptico bajo agitación constante.

## 4.3 Resultados y Discusión

De acuerdo a literatura<sup>2</sup>, un actinómetro es un sistema químico o físico que determina, íntegramente o per unidad de tiempo, el número de fotones en un haz. Se aplica a sistemas utilizados en el rango de longitudes de onda ultravioleta y visible. En un actinómetro químico la conversión fotoquímica está directamente relacionada con el número de fotones absorbidos, debido a que la acción química de la luz implica un cambio químico reversible o irreversible de las moléculas y de sus propiedades espectrales. Un ejemplo de actinómetro químico lo constituye una solución de Oxalato de Hierro(III), tal como lo propuso Parker<sup>4</sup>.

Un actinómetro debe presentar una serie de propiedades para poder funcionar como tal. Kuhn y col.<sup>7</sup> definen las características de un actinómetro ideal, entre ellas, la reacción fotoquímica debe ser simple, bien estudiada y reproducible en condiciones experimentales bien definidas y fácilmente controlables. Por otra parte los rendimientos cuánticos deben ser conocidos con precisión para un amplio rango de longitudes de onda de aplicación, y en lo posible deben ser constantes. Los componentes químicos de la reacción deben ser estables a temperatura ambiente para impedir reacciones a oscuras. El método analítico debe ser simple, se prefiere el análisis espectrofotométrico directo, y debe presentar una alta sensibilidad. La manipulación de la muestra y la evaluación del número de fotones absorbidos deben ser simples y directas. El material actinométrico debe ser fácil de sintetizar y purificar, y se prefiere que esté disponible comercialmente.

### 4.3.1 Características espectrales

---

En la figura 4.1 vemos los espectros de absorción en solución acuosa para los sistemas bajo estudio. Los espectros muestran una banda de absorción ubicada en el rango de los 280-340nm con fuerzas del oscilador del orden de 0,3 (ver Capítulo 2, tabla 2.4).

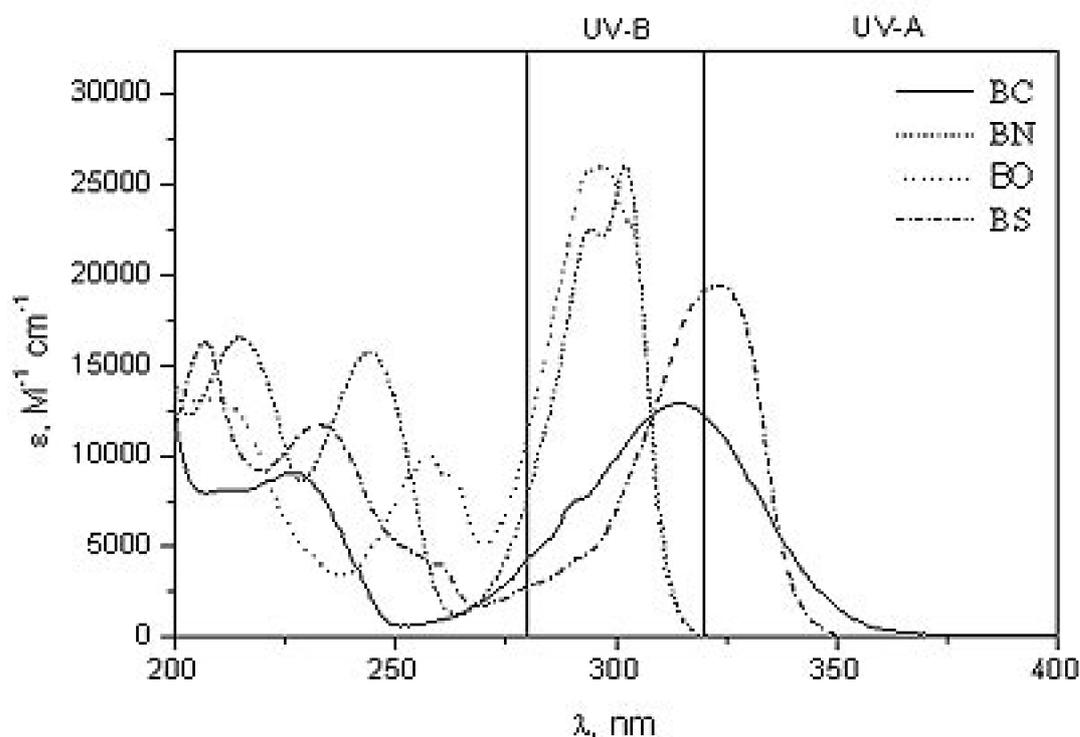


Figura 4.1: Espectros de absorción en solución acuosa

De acuerdo a los espectros de absorción, la banda  $\pi\pi^*$  de los compuestos BN y BO está centrada en el UV-B, mientras que para los compuestos BC y BS ésta se encuentra ubicada en la zona límite entre el UV-B y UV-A.

Estas características preliminares nos hacen pensar que estas especies pueden eventualmente ser empleadas como medidores de radiación en el rango del espectro electromagnético antes señalado. Para poder concluir cuál o cuáles de estas moléculas pueden realmente ser aplicadas como sistemas actinométricos, hemos profundizado en su caracterización fisicoquímica de acuerdo a los requerimientos para un actinómetro.

### 4.3.2 Fotólisis en Estado Estacionario

Teniendo en cuenta el requerimiento de una reacción fotoquímica simple, analizamos los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación de los compuestos. Todos los compuestos reaccionan fotoquímicamente en solución acuosa a pH=1,0 ( $H_3PO_4$  3N), según observamos en la figura 4.2.

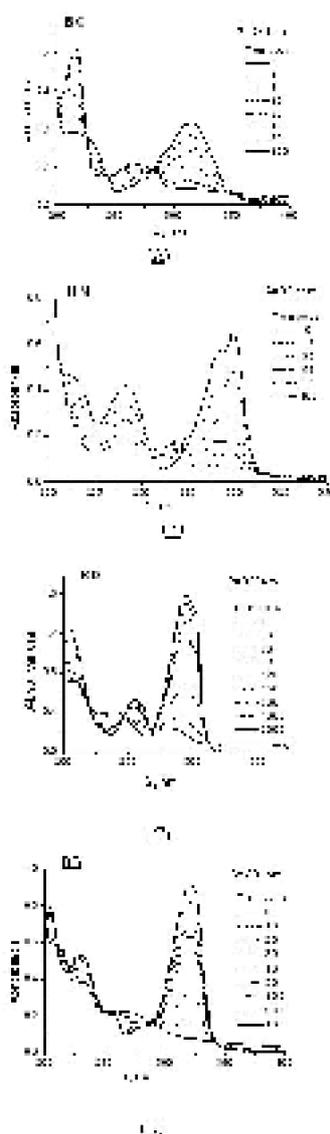


Figura 4.2: Espectros de absorción en función del tiempo de irradiación, solución (A) BC, (B) BN, (C) BO y (D) BS, en  $H_3PO_4$  1M (ac).

De acuerdo a esta figura, sólo BC y BN presentan puntos isobésticos definidos, indicando una fotoreacción directa sin intermediarios<sup>8</sup>. Por otra parte sólo BC reaccionó fotoquímicamente al irradiar en solución acuosa (pH=6,0). A continuación en la figura 4.3 se muestran los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación para BC en solución acuosa a pH= 6,0 (sin aditivos).

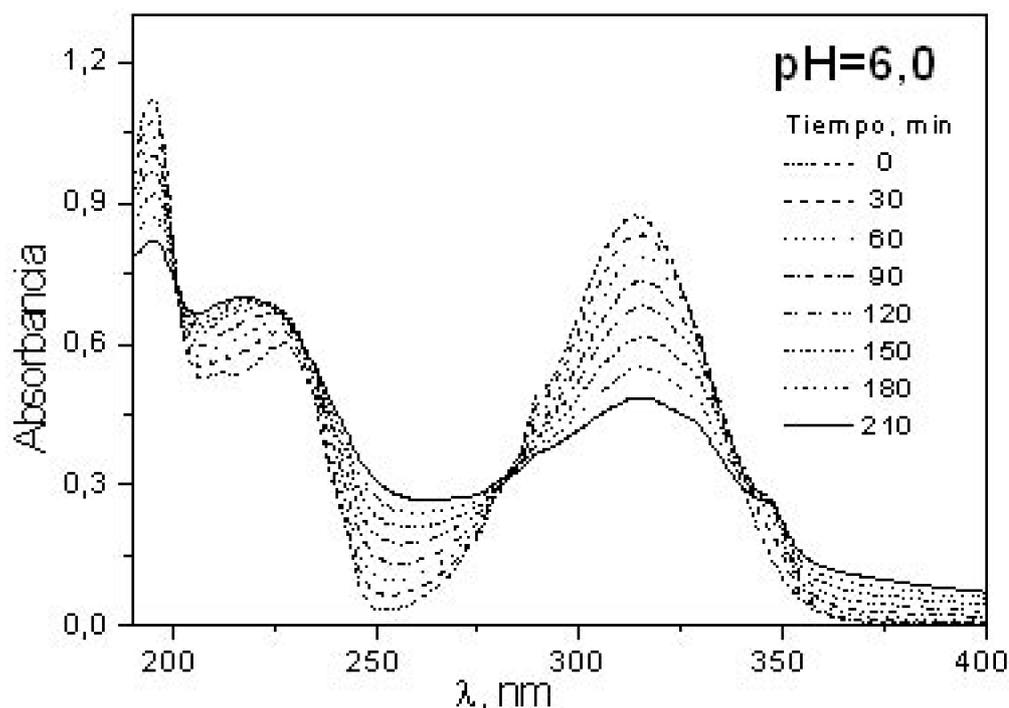


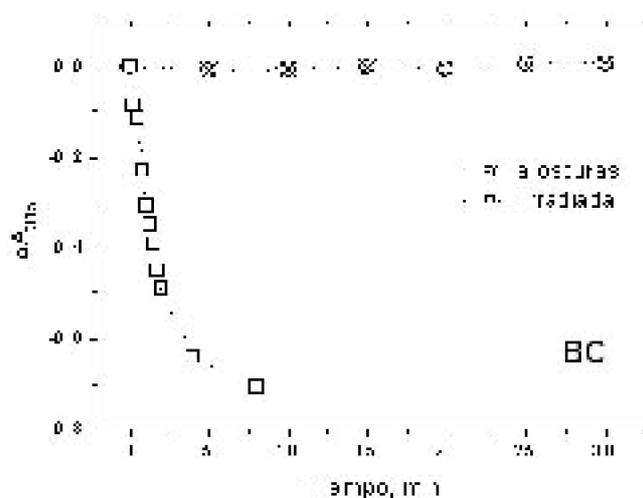
Figura 4.3: Espectros de Absorción en función del tiempo de irradiación a 334nm para BC a pH=6,0(sin aditivos).

De acuerdo a nuestros resultados sobre la fotoquímica de estas especies (ver Capítulo 3), la fotólisis en solución acuosa a pH=6,0 (sin aditivos) genera el dímero 2,2'-biindolil como producto principal, y a pH=1,0 ( $H_3PO_4$  3N) es indol el fotoproducto principal. Si bien la fotoreacción a ambos valores de pH es directa y podría considerarse apropiada por lo tanto para su aplicación actinométrica, sólo a pH=1,0 el fotoproducto indol y el reactivo BC presentan regiones de absorción UV diferentes, posibilitando la determinación espectrofotométrica directa de los moles del producto.

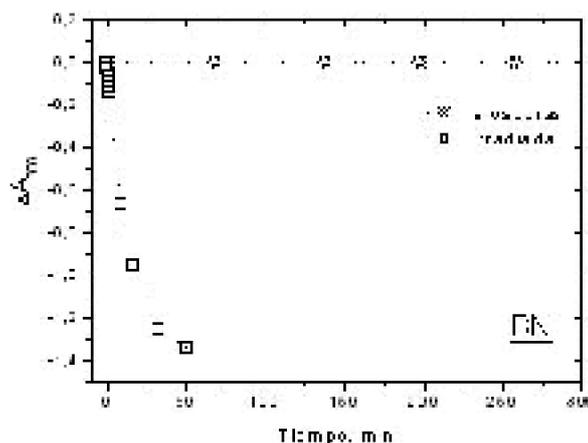
Para el caso de BN, se observó fotólisis sólo a pH=1,0 ( $H_3PO_4$  3N), por lo tanto será también bajo esta condición de pH como será aplicado.

#### 4.3.3 Estabilidad de las soluciones a oscuras a temperatura ambiente

Soluciones acuosas de BC y BN almacenadas a oscuras muestran estabilidad en un rango importante de tiempo, según se ve en la figura 4.4, donde se muestra la variación de la absorbancia ( $\square A$ ) en función del tiempo.



A



B

Figura 4.4:  $\Delta A (\lambda_{\text{máx}})$  de (A) BC y (B) BN en función del tiempo de almacenamiento a oscuras ( $\nabla$ ) y de irradiación ( $\square$ )

Esto significa que durante el rango de tiempo en que las soluciones de BC y BN son irradiadas, prácticamente todo el producto generado proviene de la reacción fotoquímica y no de una reacción a oscuras.

#### Linealidad de la fotoreacción

En el rango de tiempo en el cual se irradiarán las soluciones actinométricas, debe presentarse un consumo de reactivo que implique un aumento proporcional de la concentración del producto. En la figura 4.5 se muestra este comportamiento para las especies BC y BN. El rango de linealidad de la fotoreacción constituye el lapso temporal en que  $\square$  permanece constante, y en donde la absorción de un número determinado de moles de fotones generará un correspondiente número de moles de fotoproducto. Si bien este rango de linealidad coincide con la primera etapa de la fotoreacción, su magnitud temporal esta dada por la intensidad de la fuente luminosa con que se irradia la muestra,

puesto que el grado de avance de la reacción es proporcional a la intensidad de la luz incidente.

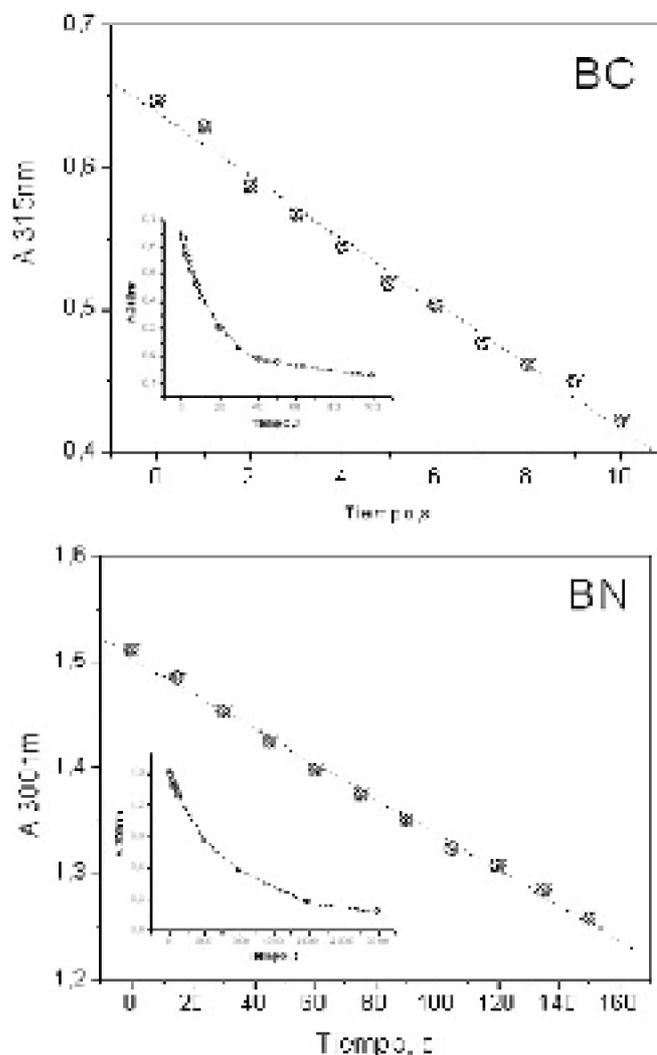


Figura 4.5: Rango de linealidad de la fotoreacción en medio acuoso,  $pH=1,0$  ( $H_3PO_4$  3N)

Vemos en la figura 4.5 que para BC se espera linealidad en la respuesta en un rango de hasta 10s, mientras que para BN el rango aumenta a 160s, considerando una fuente luminosa de intensidad  $7,8E-9Ei/s$  a 313nm.

#### 4.3.5 Rendimiento Cuántico Fotoquímico en función de la longitud de onda

Considerando como requisito la propiedad de presentar un rendimiento cuántico constante en función de la longitud de onda, se determinó para BC a  $\lambda=293, 302, 313, 323$  y  $334nm$ , y para BN a  $313nm$ , de acuerdo a los espectros de absorción de la figura 4.1.

Para esto fue necesario determinar la intensidad de la fuente luminosa utilizada en la irradiación de las muestras. Esto se hizo con el actinómetro de Parker con la metodología reportada en literatura<sup>3</sup>. Soluciones ácidas de  $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$  0,006M fueron irradiadas a distintas longitudes de onda, con tiempos de irradiación determinados. Luego se agregó solución 0,1% de 1,10-Fenantrolina, 1N  $H_2SO_4$  y una solución buffer (0,36N  $H_2SO_4$  + 0,6N NaAc). Los espectros de absorción del complejo formado  $Fe^{2+}$ -1,10-Fenantrolina, correspondientes a soluciones de  $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$  con distintos tiempos de irradiación, se muestran en la figura 4.6.

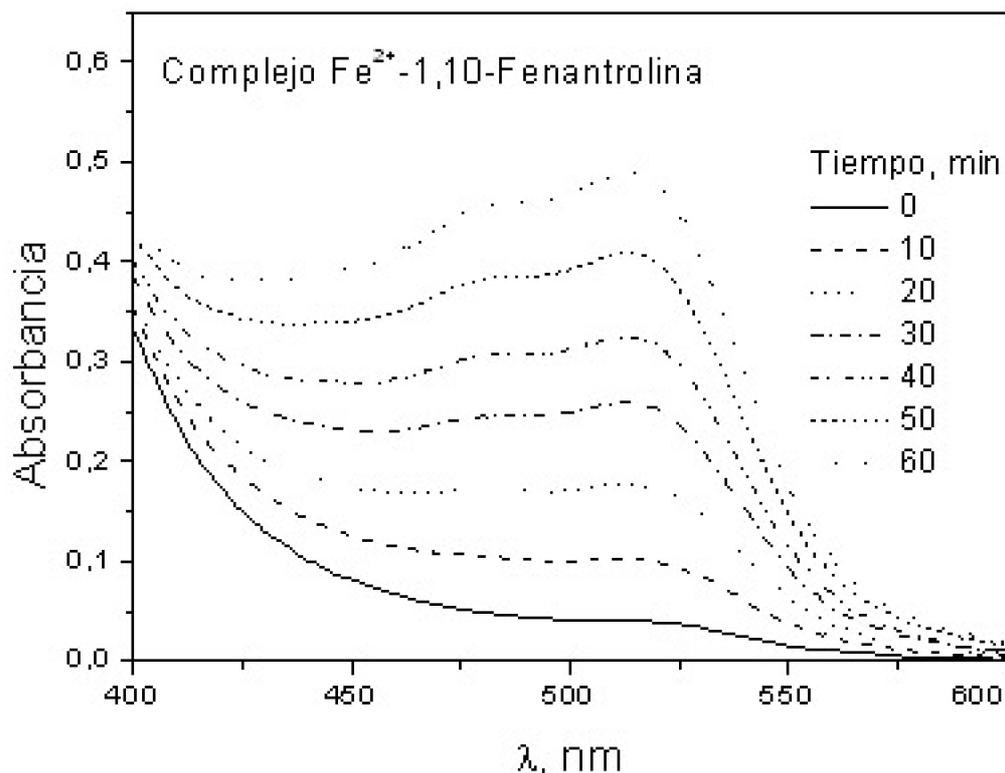


Figura 4.6: Espectros de Absorción Complejo  $Fe^{2+}$ -1,10-Fenantrolina.

Se calculó la concentración de  $Fe^{2+}$ , considerando un coeficiente de absorptividad molar a 510nm de  $1,15 \times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$  para el complejo, y los moles de fotones absorbidos a la longitud de onda de irradiación fueron calculados considerando los valores reportados de rendimiento cuántico para el actinómetro de Parker<sup>4</sup>. Para las longitudes de onda 293 y 302nm se consideró un valor de  $\phi = 1,24$  y a 323nm uno de  $\phi = 1,23$ .

Para el caso de  $\lambda = 302nm$ , tenemos los resultados que se presentan en la tabla 4.1. Aquí se consideró un volumen de muestra irradiada de 2mL, de los cuales 1mL fue diluido en 5mL finales, de acuerdo a la metodología propuesta por Parker<sup>4,5</sup>.

Tabla 4.1: Valores obtenidos en la determinación de flujo fotónico a 302nm.

**ESTUDIO DE LA FOTOQUÍMICA DE DERIVADOS 2-TIONABENZAZÓLICOS. POTENCIALES ACTINÓMETROS FOTOQUÍMICOS DE RADIACIÓN UV-SOLAR.**

Tiempo, s	A ( $\lambda=510\text{nm}$ )	□ Complejo □, M ( $\times 10^6$ )	$n_{\text{Fe}^{2+}}$ ( $\times 10^8$ )	$n_{\text{FOTON}}$ ( $\times 10^8$ )
0 300 600 900	12,00 15,50 19,80 24,10	16,4 2,78 16,36 24,46	1,8 3,5 21,6 91,2	2,2 3,0 6,4 12,4
				25,6 32,5 39,6

Una curva típica de número de moles de fotones en función del tiempo de irradiación, se puede observar en la figura 4.7 para  $\lambda=302\text{nm}$ , correspondientes a los valores de la tabla 4.1.

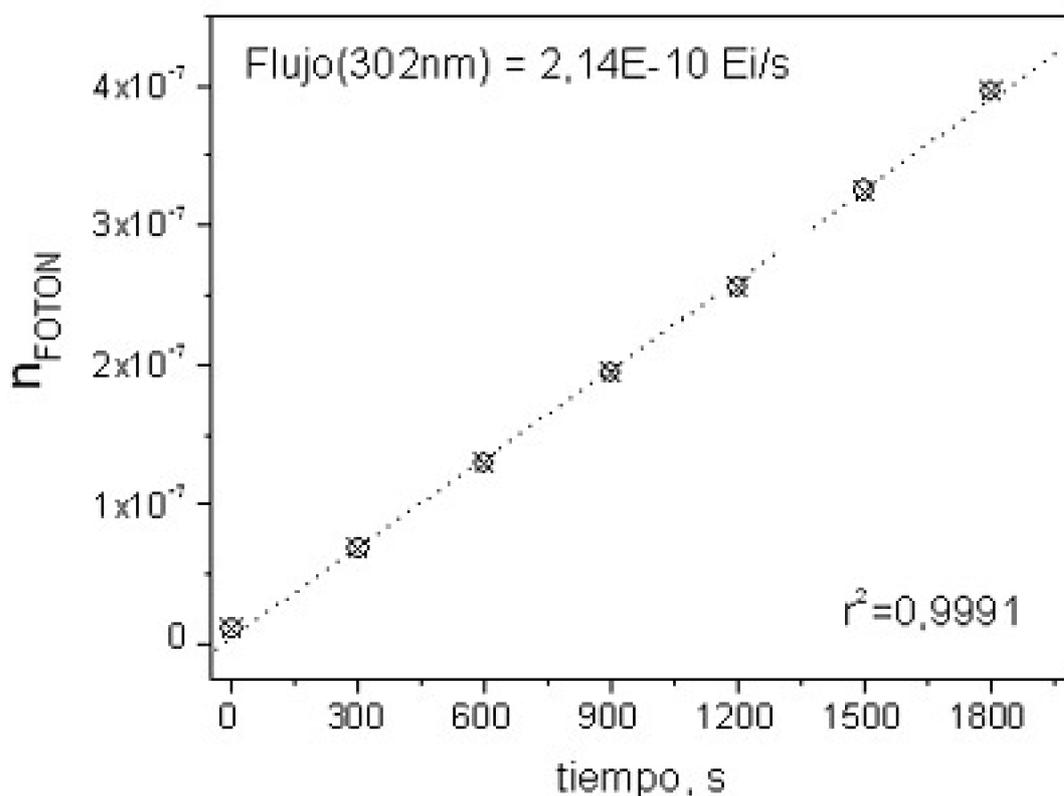


Figura 4.7: Flujo fotónico a 302nm, lámpara Xe.

En general se obtuvieron ajustes lineales con coeficiente de regresión lineal  $r^2$  muy cercano a 1, tal como se muestra en la tabla 1 del ANEXO C, para las longitudes de onda utilizadas.

### 3.3.6 Facilidad en el análisis de las soluciones

Con estos compuestos es posible determinar la concentración de fotoproducto por método espectrofotométrico directo, ya que el reactivo absorbe en un rango de longitudes de onda distinto al fotoproducto, según observamos en la figura 4.8.

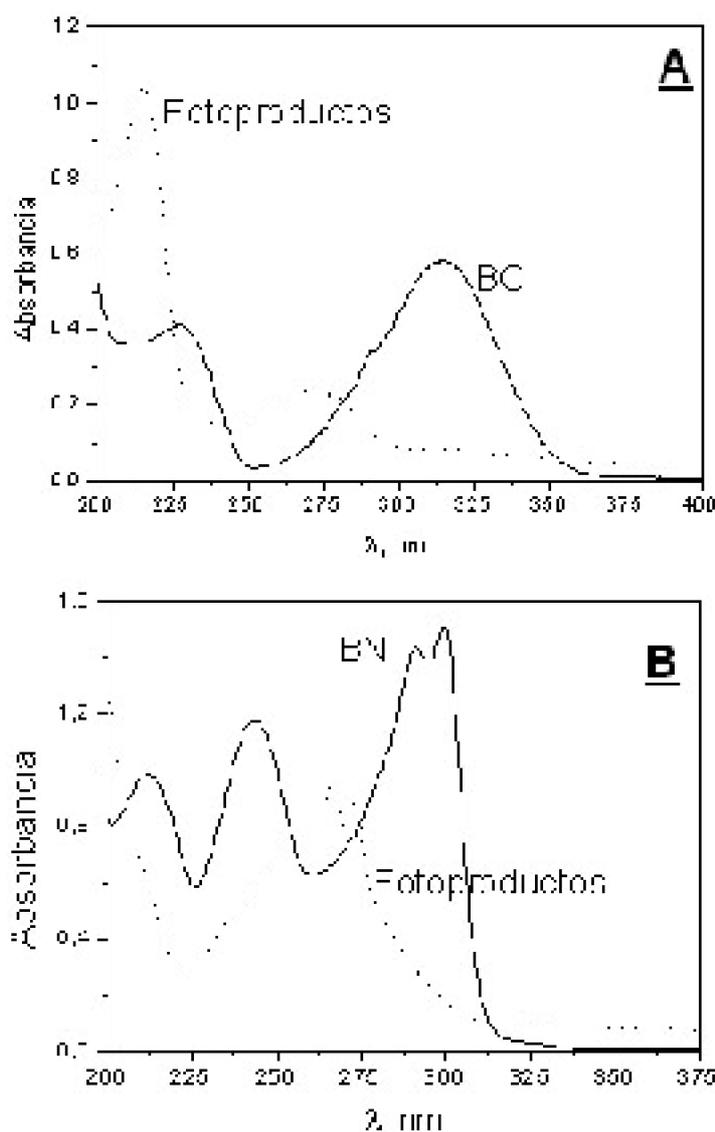


Figura 4.8: Espectros de absorción de reactivo y fotoproductos en medio acuoso ácido ( $pH=1$ ), para (A) BC y (B) BN.

La absorción de fondo que se observa en los espectros de la figura 4.9 corresponde a un segundo fotoproducto, insoluble en medio acuoso, que se deposita como precipitado amarillo al fondo de la celda. De acuerdo al análisis del capítulo 3, este residuo correspondería a azufre elemental. Por ello, en el cálculo de moles de fotoproducto hemos corregido la absorción del reactivo restándole la absorbancia de fondo a 390nm, zona en que el reactivo no absorbe. Esta corrección, correspondiente a la dispersión de luz por parte de azufre coloidal en solución, debe ser mejorada considerando que la dispersión de luz por partículas, también llamada dispersión de Rayleigh, presenta una dependencia con  $\lambda$  en el rango de este estudio. Es así como la intensidad de la luz dispersada es proporcional a  $\lambda^{-4}$ , es decir, longitudes de onda de radiación más cortas son dispersadas más intensamente que aquellas más largas<sup>9</sup>.

Para el caso de BC a  $pH=1,0$ , hemos calculado el número de moles de fotoproducto de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$n_{\text{Producto}} = (n_{\text{Reactivo}})_{\text{inicial}} - (n_{\text{Reactivo}})_{\text{final}} \quad (4.1)$$

Los moles de reactivo se calculan a partir de los espectros de absorción, considerando un  $\epsilon = 6554 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para BC a 340nm, en solución  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M, donde la concentración de BC corresponde a:

$$[BC] = \frac{(A_{340} - A_{390})}{\epsilon_{340} \times l} \quad (4.2)$$

De acuerdo a la ecuación (4.2) y considerando un volumen de muestra de 3mL, se calcula el número de moles de producto a los distintos tiempos de irradiación con la ecuación 4.1. Una curva típica de moles de fotoproducto en función del tiempo de irradiación se presenta en la figura 4.9.

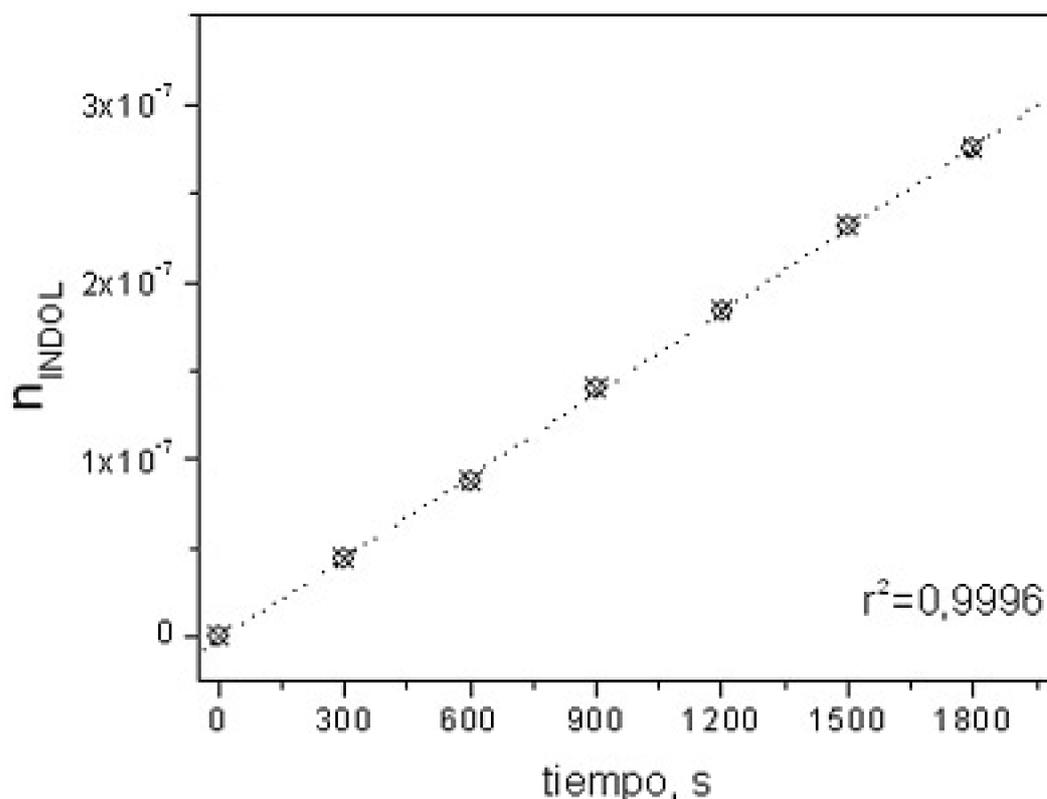


Figura 4.9: Moles de Fotoproducto (indol) en función del tiempo de irradiación con lámpara Xe ( $\lambda=302\text{nm}$ )

El rendimiento cuántico fotoquímico fue calculado según literatura<sup>1</sup>, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Phi = \frac{n_{(PRODUCTO) \text{ formado}}}{n_{(FOTON) \text{ absorbido}} \quad (3.3)$$

Para la determinación del rendimiento cuántico de fotoproductos se graficó moles de fotoproducto en función de los moles de fotones absorbidos por la muestra. La figura 4.10 presenta un ejemplo para una solución de BC a pH=1,0 irradiada a  $\lambda=302\text{nm}$ . El rendimiento cuántico se obtiene de acuerdo a la ecuación (4.3) de la pendiente del gráfico. El valor obtenido en nuestro ejemplo es  $\Phi=0,72\pm0,01$ .

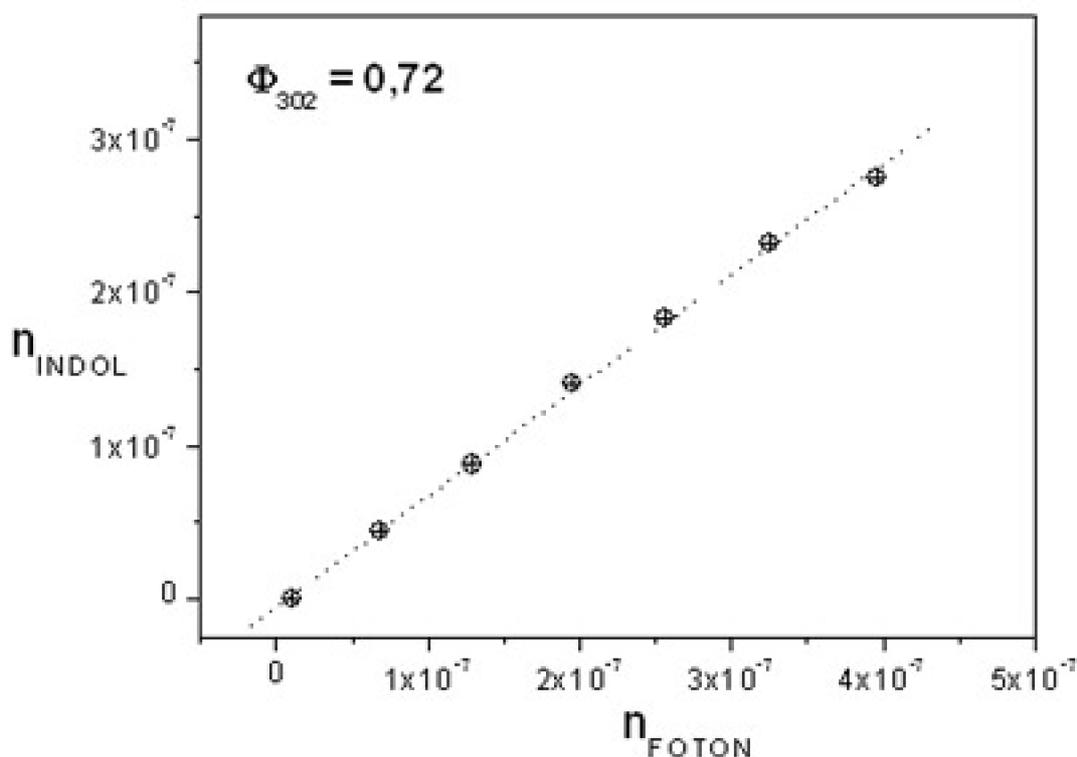


Figura 4.10: Moles de fotoproducto en función de los moles de fotones, BC en solución acuosa (pH=1,0,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M) a 302nm.

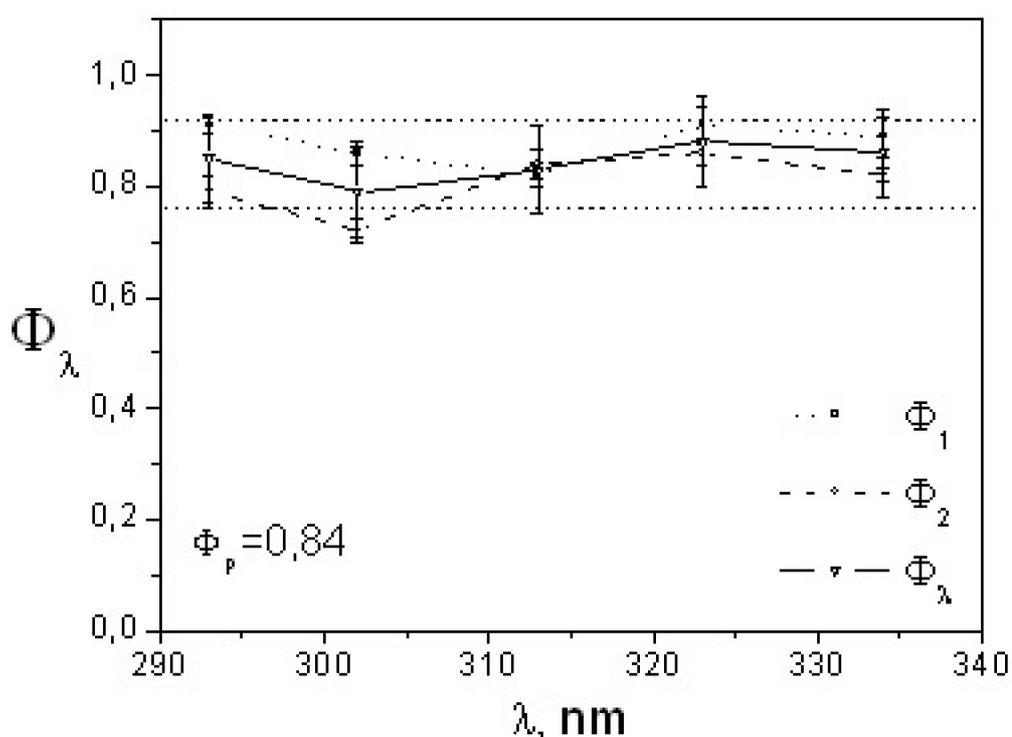
En la tabla 4.2 presentamos los resultados de rendimiento cuántico en función de la longitud de onda de irradiación ( $\lambda_R$ ). Se realizaron dos determinaciones ( $\Phi_1$  y  $\Phi_2$ ), cuyos errores respectivos se han incluido en columnas adyacentes. Hemos calculado un valor promedio para cada longitud de onda ( $\Phi_\lambda$ ), y los hemos representado en una tercera curva.

Tabla 4.2: Rendimiento Cuántico en función de  $\lambda_R$ .

$\lambda$ , nm	$\Phi_1^a$	$\pm\Delta\Phi_1^d$	$\Phi_2^b$	$\pm\Delta\Phi_2^d$	$\Phi_\lambda^c$	RCSU <sup>e</sup>
293 302 313 323 334	0,91	0,86	0,82	0,92	0,87	0,72

<sup>a</sup> Primera determinación; <sup>b</sup> Segunda determinación; <sup>c</sup> Valor promedio; <sup>d</sup> Desviación estándar en cálculo de la pendiente del gráfico; <sup>e</sup> Incerteza estándar combinada relativa.

Los valores de la tabla 4.2 se grafican en la figura 4.11. El valor del rendimiento cuántico fotoquímico  $\Phi_{\lambda}$  varía levemente en el rango de longitudes de onda de este estudio (293-334nm). Si lo consideramos un valor constante, y lo promediamos, obtenemos  $\Phi_{\text{PROM}}=0,84\pm 0,07$  con una incerteza relativa combinada estándar <sup>1</sup> del 9,4%, considerando los errores experimentales de cada paso. Este valor promedio ha sido incluido como una recta y de valor constante 0,84 en el gráfico de la figura 4.11. Se incluyen además barras de error equivalentes al RCSU de 8,8% de  $\Phi_{\text{PROM}}$ , y una región de incerteza donde están contenidos todos los puntos experimentales que han sido promediados.



*Figura 4.11: Rendimiento Cuántico Fotoquímico en función de  $\lambda_R$*

También se determinó el rendimiento cuántico para BN a pH=1,0 a 302 nm, obteniéndose un valor promedio de  $0,16\pm 0,01$  (RCSU=7,7%).

Un valor de  $\Phi_{\text{Fq}}$  promedio de 0,84 para BC y de 0,16 para BN, indica una velocidad de reacción mayor cuando el átomo 3X del heterociclo es carbono, respecto a nitrógeno. Esto implica una velocidad de fotólisis mayor cuando X es menos electronegativo.

### 4.3.7 Control de la velocidad de la fotoreacción a través del pH de la

<sup>1</sup> Suma cuadrática de todas las incertezas

### solución

---

Una característica adicional que aumenta la posibilidad de aplicar BC como actinómetro, es su dependencia de la velocidad de reacción con el pH, detallado previamente en el Capítulo 3. En aquél estudio, al analizar los puntos isobéuticos de los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación, y la forma de los espectros de absorción de los fotoproductos, se llegó a la conclusión de que en las condiciones experimentales, una solución acuosa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M con cantidades variables de NaOH 1N, genera siempre indol como fotoproducto, en el rango de pH=1,0-6,0.

La variación del rendimiento cuántico de fotoproducto en este rango de pH, sugiere la posibilidad de aplicar BC a distintos pH, de acuerdo a la intensidad de la fuente luminosa a evaluar. El conocimiento del rendimiento cuántico en función del pH del medio, nos parece la herramienta apropiada para el control de la velocidad de reacción, con la intención de utilizar los compuestos como actinómetros para intensidades de radiación variables, logrando la mayor sensibilidad del método a través de un gran cambio de absorbancia en un tiempo de irradiación determinado.

### 4.3.8 Comportamiento frente a la radiación UV, bajo otras condiciones del medio

---

Considerando que sólo BC reacciona fotoquímicamente en solución acuosa, hemos considerado la fotólisis de los restantes compuestos de la serie en otro solvente. En esta dirección se han llevado a cabo estudios de la variación de los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación ( $T_R$ ) de BC, BN, BO y BS en soluciones de acetonitrilo, etanol y agua, en esta última a diferentes pH.

Es así como se estableció que soluciones etanólicas de BN, BO y BS presentan una interesante estabilidad a oscuras a temperatura ambiente, tal como se presenta en la figura 4.12:

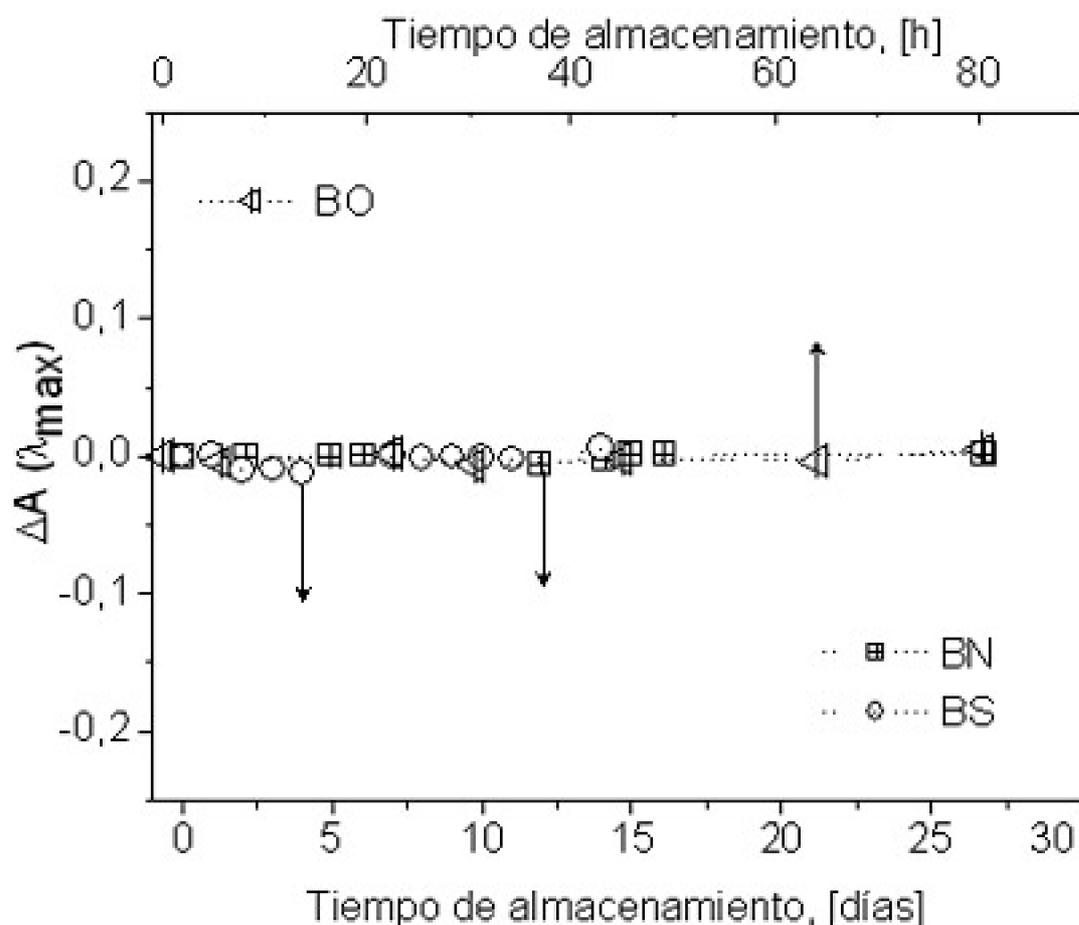


Figura 4.12:  $\Delta A$  a  $\lambda_{max}$  en función del tiempo de almacenamiento a oscuras para BN, BO y BS en etanol.

Esto último constituye una característica interesante de investigar, si se consideran soluciones etanólicas de los compuestos BN, BO y BS como actinómetro químico, puesto que las soluciones en etanol podrían ser almacenadas a oscuras por un tiempo prolongado antes de su uso.

En este sentido, se irradiaron soluciones etanólicas utilizando una lámpara de Hg de baja presión (RAYONET), cuyo espectro de emisión se presenta en la figura 4.13.

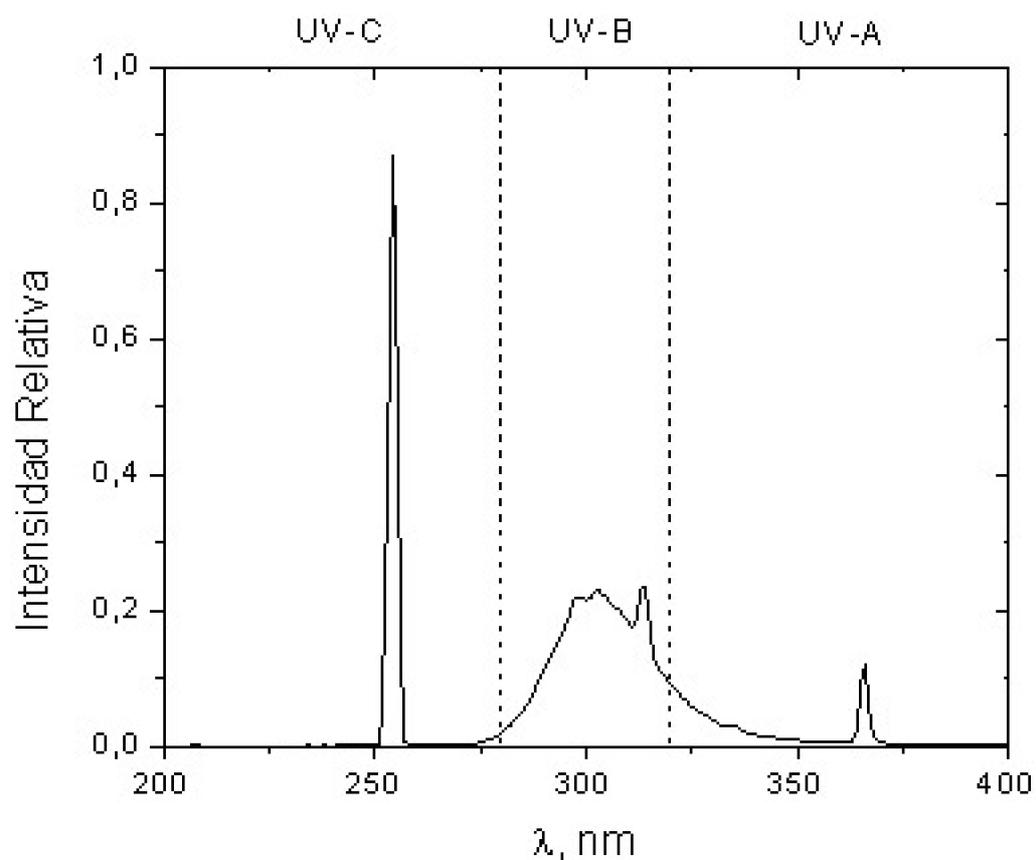


Figura 4.13: Emisión de la lámpara Rayonet

De acuerdo al espectro de emisión de la figura 4.13, la muestra en solución etanólica fue irradiada con longitudes de onda correspondientes principalmente al UV-C (23,6%) y UV-B (61,7%).

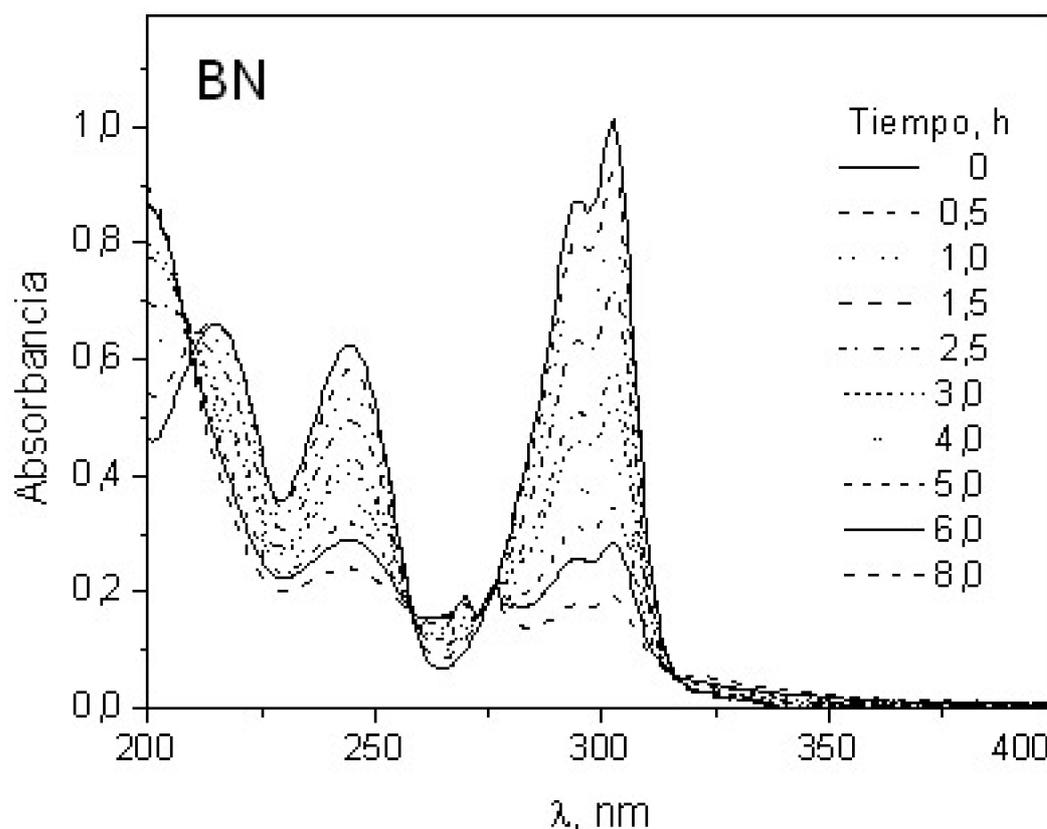


Figura 4.14: Espectros de absorción de BN, en solución etanólica, en función del tiempo de irradiación con lámpara Rayonet.

Una diferencia importante entre este gráfico de la figura 4.14 y el de 4.8B, es la ausencia de una absorción de fondo debida a la dispersión de luz por parte del azufre coloidal en el medio acuoso, ya que el azufre elemental es más soluble en etanol que en agua<sup>11</sup>. Utilizando entonces etanol como solvente es posible optimizar la determinación espectrofotométrica directa de los moles de fotoproducto. Los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación con lámpara Rayonet, para BO y BS presentan también puntos isobésticos, lo que los hace sujetos de estudio para una aplicación actinométrica (ANEXO C, figura 1).

Si bien los compuestos BN, BO y BS reaccionan fotoquímicamente en etanol, la fuente luminosa utilizada emite en un rango muy amplio de longitudes de onda. La lámpara Rayonet utilizada presenta una emisión importante (61,7%) en el rango UV-B, de tal modo que estos resultados preliminares en etanol, podrían constituir una interesante vía para establecer las condiciones necesarias si se quiere estimar intensidad de luz UV-B solar. Para la aplicación real fuera del laboratorio, deben ser ampliados estudios de estabilidad térmica, entre otros.

Se plantean entonces dos posibles aplicaciones para los heterociclos de la figura 4.1, por una parte BC y BN como actinómetros de lámparas como fuentes luminosas para la irradiación de muestras en experimentos de fotólisis, y por otra parte la aplicación de BN, BO y BS como actinómetros de radiación solar. Esta última alternativa requiere la determinación previa de fotoproductos, tal como se realizó para BC y BN en medio

acuoso. Otro requisito importante para dicha aplicación resulta ser el estudio de la estabilidad térmica de los reactivos y fotoproductos, considerando rangos de temperatura de acuerdo a las estaciones del año donde serían aplicados.

## 4.4 Conclusiones

Los actinómetros propuestos presentan ventajas respecto al actinómetro de Parker<sup>4</sup>. Las soluciones son fáciles de preparar y no requieren de precauciones especiales para su manipulación. Son ópticamente transparentes a longitudes de onda por sobre los 370 nm, y la medición actinométrica puede ser hecha con luz ambiente. Se detecta la concentración del producto en forma directa, sin una adición de reactivos ni dilución de la muestra irradiada. BC presenta un rendimiento cuántico de fotoproducto constante en un amplio rango de longitudes de onda, que constituye la banda de absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

La variación del pH de la solución acuosa permite regular el rendimiento cuántico de fotoproducto, de acuerdo a la intensidad de la fuente luminosa a evaluar.

Respecto a las demás especies bajo estudio utilizando etanol como medio de reacción para BN, BO y BS, y una lámpara con alto porcentaje de emisión en la zona UV-B como fuente luminosa, nos permite proyectar la posible aplicación de estos compuestos en la medición de intensidad de luz en dicho rango del espectro electromagnético.

## 4.5 Referencias

- Graedel, T. y Crutzen, P. (1993) Atmospheric Change, an Earth System Perspective, 1. W.H.Freeman and Company, New York, p. 1-3, 144-146.
- Braslavsky, S.E.; Houk, K.N.; Verhoeven, J.W. (1996) Glossary of terms used in photochemistry, Pure & Appl.Chem, 68, 2223-2286
- Webb, A.R. (1995) Measuring UV radiation : a discussion of dosimeter properties, uses and limitations, J.Photochem.Photobiol. B, 31, 9-13.
- Parker, C.A. (1985) Citation classic - A New Sensitive Chemical Actinometer. 2. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer, Current Contents/Physical Chemical & Earth Sciences, 10, 18.
- Vitz, E.W. y Boschmann, E. (1981) The Ferrioxalate Actinometer: A Lecture Demonstration, J. Chem.Ed. 58 (8), 655.
- Rahn, R.O.; Stefan, M.I.; Bolton, J.R.; Goren, E.; Shaw, P-S.; Lykke, K.R. (2003) Quantum Yield of the Iodide/Iodate Chemical Actinometer: Dependence on Wavelength and Concentration, Photochem.Photobiol., 78(2), 146-152.

- Kuhn, H.J., Braslavsky, S.E. y Schmidt, R. (1989) Chemical Actinometry, Pure & Appl. Chem. 61, 187-210.
- Hesse, M., Meier, H. y Zeeh, B. (1997) Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, p. 21. 8.
- Atkins, P. y de Paula, J. (2002) Atkins' Physical Chemistry, Séptima edición, Oxford University Press, Oxford, p. 737. 9.
- NIST, Relative Combined Standard Uncertainty, Suma cuadrática de todas las incertezas. 10.
- The Merck Index (1983) Décima edición, Merck & Co., Inc., Rahway, 8849, p. 1287-1288. 11.

## 5. CONCLUSIONES FINALES

El estudio de los derivados aromáticos heterocíclicos Indolin-2-tiona (BC), Benzimidazol-2-tiona (BN), Benzoxazol-2-tiona (BO) y Benzotiazol-2-tiona (BS), dentro del marco de la temática planteada en esta tesis, cumplió los objetivos planteados en un comienzo respecto al rol del equilibrio tautomérico, del equilibrio ácido-base, del oxígeno disuelto, de la electronegatividad del átomo 3X en la fotoquímica y fotofísica.

Es así como se estableció que la fotoreacción presenta una dependencia con el pH de la solución, siendo acelerada en presencia de mayores concentraciones de ácido, según se ha podido confirmar por la dependencia del rendimiento cuántico con el pH. Esta dependencia está estrechamente relacionada con el equilibrio ácido-base que presentan estos compuestos. De acuerdo a nuestros resultados, la protonación de BC en estado excitado a  $\text{pH} < 4$  sería el factor determinante en el aumento de la eficiencia en la generación de fotoproducto. Por otra parte, la fotoreacción genera indol como fotoproducto principal, en todo el rango de pH estudiado ( $\text{pH} = 1,0-6,0$ ), y el dímero 2,2'-biindolil en solución acuosa a  $\text{pH} = 6,0$  sin aditivos. Por ello, la presencia de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es el factor determinante en la generación preferencial de indol en vez del dímero.

La presencia del tautómero tiolactama en estado fundamental no constituye un factor decisivo en la fotoquímica mostrada por BC y BN. El equilibrio tautomérico podría ser importante en estado excitado, debido a la generación de productos de desulfuración provenientes de la ruptura del enlace tioceto, por ello proponemos la prevaencia del tautómero tiolactima respecto al tiolactama en estado excitado.

Los compuestos BO y BS no mostraron puntos isosbéticos en sus espectros de

absorción en función del tiempo de irradiación en solución a pH=1,0. La comparación de espectros de absorción de fotoproductos con los respectivos heterociclos benzoxazol y benzotiazol indicó que tampoco presentan reacción de desulfuración, como en el caso de BC y BN. Estos factores nos llevaron a determinar los fotoproductos de estos últimos, teniendo en mente su aplicación como actinómetros.

Debido a un corto tiempo de vida del estado excitado triplete en el rango de los nanosegundos, no es posible encontrar un efecto significativo de la presencia de oxígeno en solución sobre la velocidad de reacción. Esto fue confirmado por la obtención de fotoproductos idénticos en presencia y en ausencia de oxígeno.

Los cálculos semiempíricos por su parte indicaron al enlace tioceto en estado excitado como centro reactivo, en coherencia con los fotoproductos de desulfuración obtenidos. Además, la transferencia de carga intramolecular resultó ser independiente de la identidad del átomo 3X, teniendo este último centro atómico y el átomo 1N un bajo efecto sobre la polarización de carga tras la excitación electrónica, siendo el anillo bencénico y los átomos del grupo tioceto los principales centros participantes en el proceso de transferencia de carga.

En esta tesis se logró establecer que BC y BN son potenciales actinómetros de radiación UV, debido a las siguientes características:

- Fotoquímica simple con la producción de un fotoproducto principal con un rendimiento cercano al 100%.
- Diferenciación espectral de longitudes de onda de absorción para reactivo y fotoproducto, haciendo posible la determinación espectrofotométrica directa de la concentración del fotolito, en función del tiempo de irradiación.
- Estabilidad a oscuras en un rango de tiempo mucho mayor al correspondiente al tiempo de irradiación, asegurando así el consumo exclusivamente por reacción fotoquímica y descartándose una reacción a oscuras, durante el tiempo en que son irradiadas las soluciones.
- Un rendimiento cuántico de desaparición del reactivo inicial constante en un rango amplio de longitudes de onda para BC, correspondiente a la banda de absorción  $\lambda_{max}$  ubicada en el rango espectral UVA-UVB.
- Dependencia conocida del rendimiento cuántico de consumo del reactivo inicial (BC) con el pH, siendo posible la modulación de la velocidad de reacción mediante cambios determinados de pH, con el objetivo de aplicar el sistema actinométrico a fuentes de luz de distintas intensidades.

Es así como se proponen BC y BN como actinómetros en solución acuosa, con rendimientos cuánticos constantes bajo las condiciones de pH=1-6 en el caso de BC y a pH=1,0 para BN.

Como proyección de esta tesis se proponen estudios de estabilidad térmica en solución acuosa en un rango correspondiente a condiciones ambientales externas al laboratorio, con el objetivo de una aplicación actinométrica de campo, para la determinación de radiación UV-Solar en rangos de tiempo de irradiación variables. De

acuerdo a las estaciones del año y por lo tanto, de las intensidades de irradiación, se recomienda el uso de soluciones a  $\text{pH} < 4$  para días de bajo flujo fotónico, y soluciones de  $\text{pH} = 4-6$  para días de irradiación más intensa.

Esta tesis abarca las etapas necesarias en la proposición de un sistema químico con aplicación práctica, puesto que se han estudiado propiedades inherentes a la reacción química, y luego se han buscado las condiciones necesarias y adecuadas para su utilización como actinómetro. Si bien se ha considerado hasta ahora sólo el uso dentro del laboratorio, resulta interesante la posibilidad de aplicarlo en condiciones de radiación medioambientales a las que se encuentran expuestos seres vivos.



# Anexo A

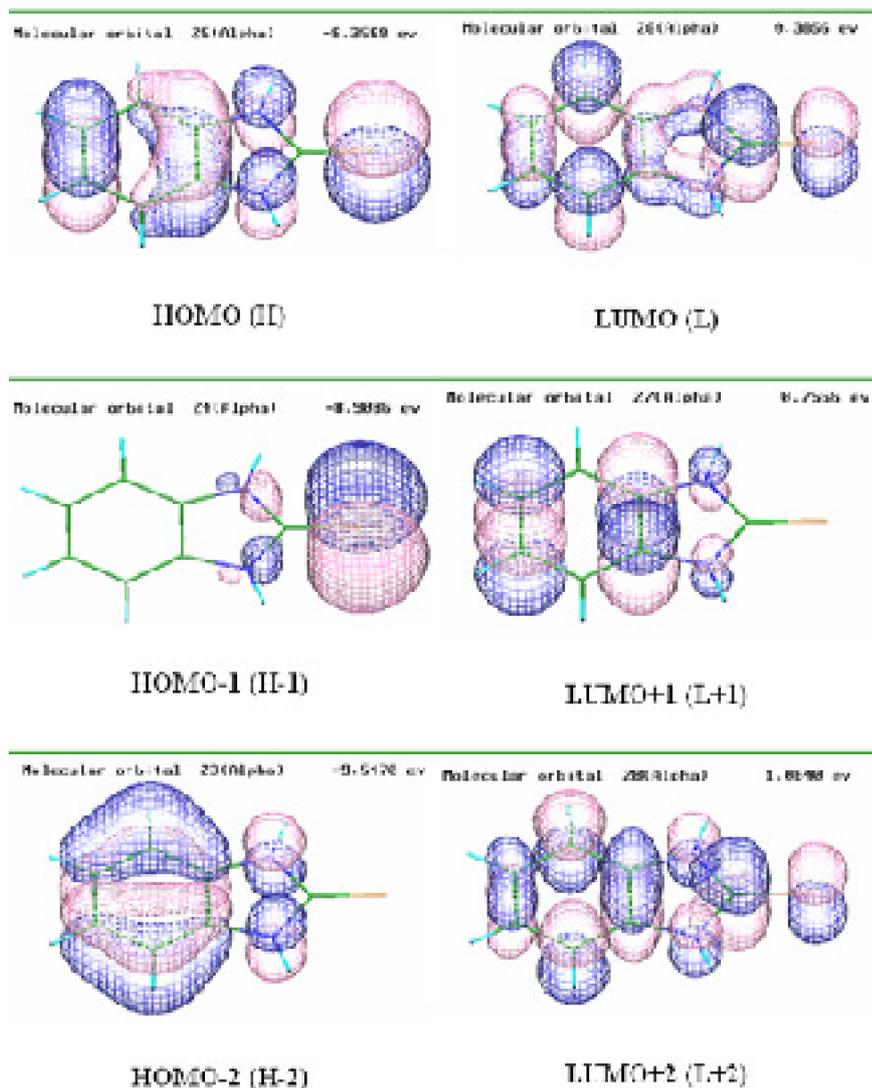


Figura 1: OM involucrados en transiciones singulete  $\rightarrow$  singulete de BN en el vacío

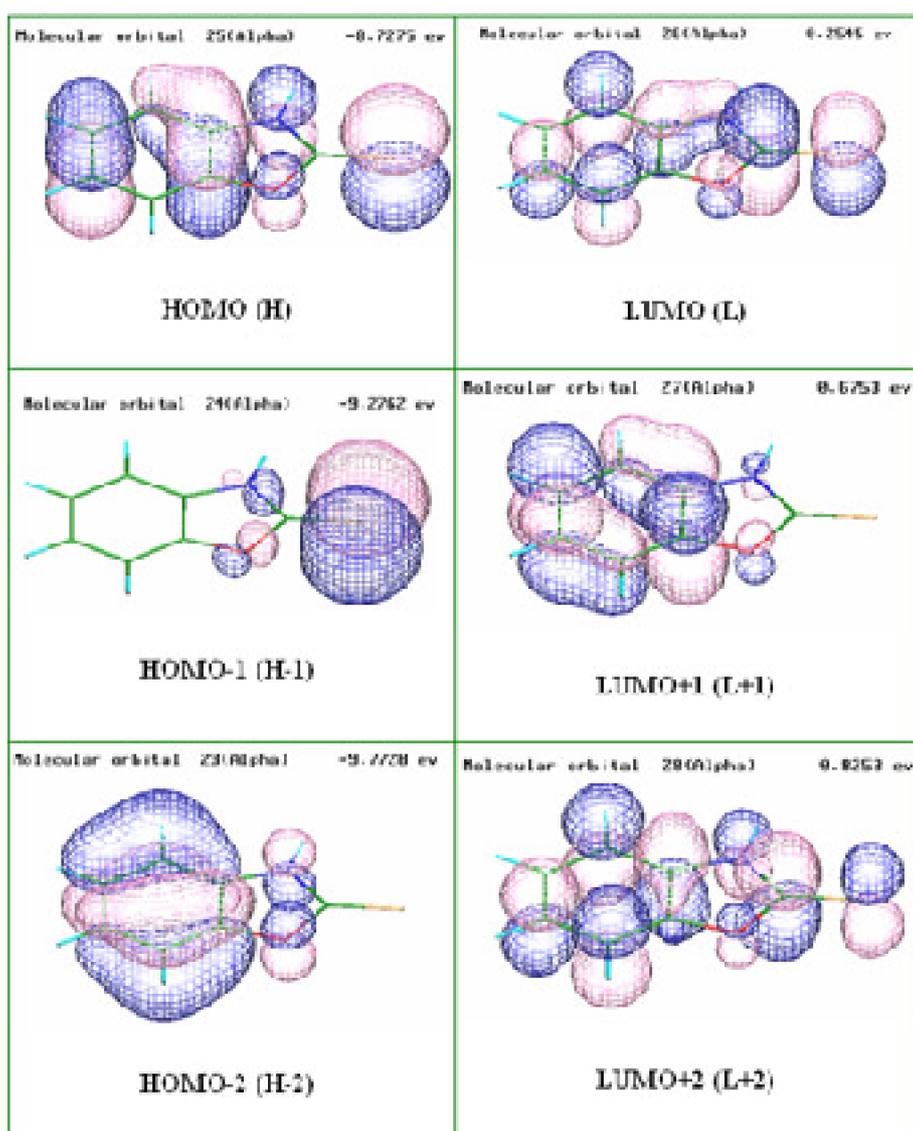


Figura 2: OM involucrados en transiciones singulete→singulete de BO en el vacío

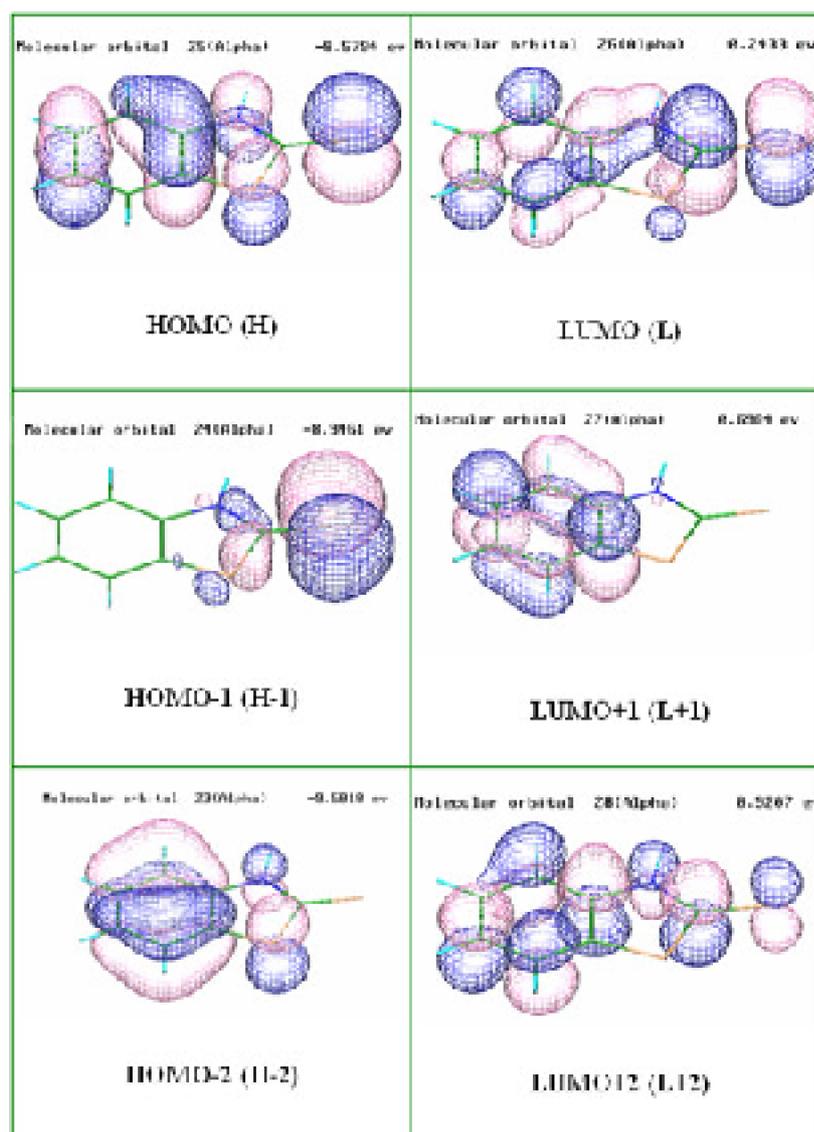


Figura 3: OM involucrados en transiciones singulete→singulete de BS en el vacío

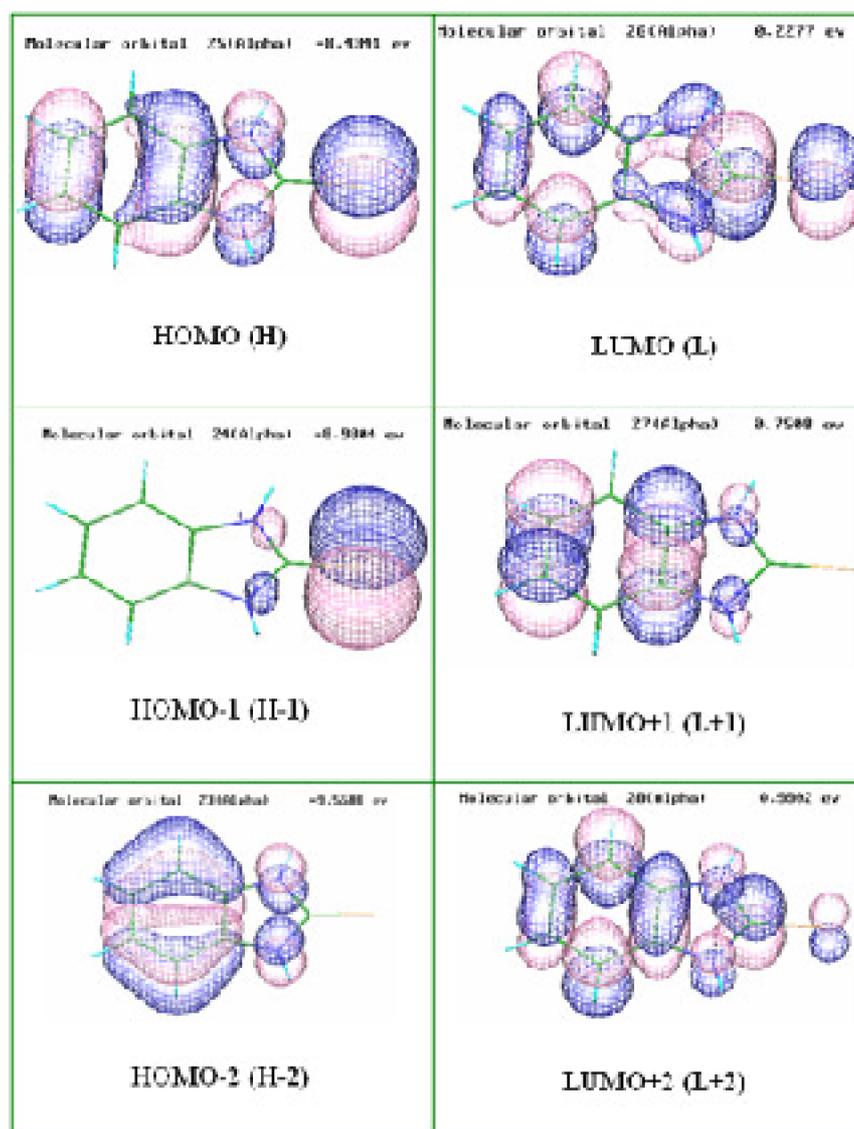


Figura 4: OM involucrados en transiciones singulete→singulete de BN en agua

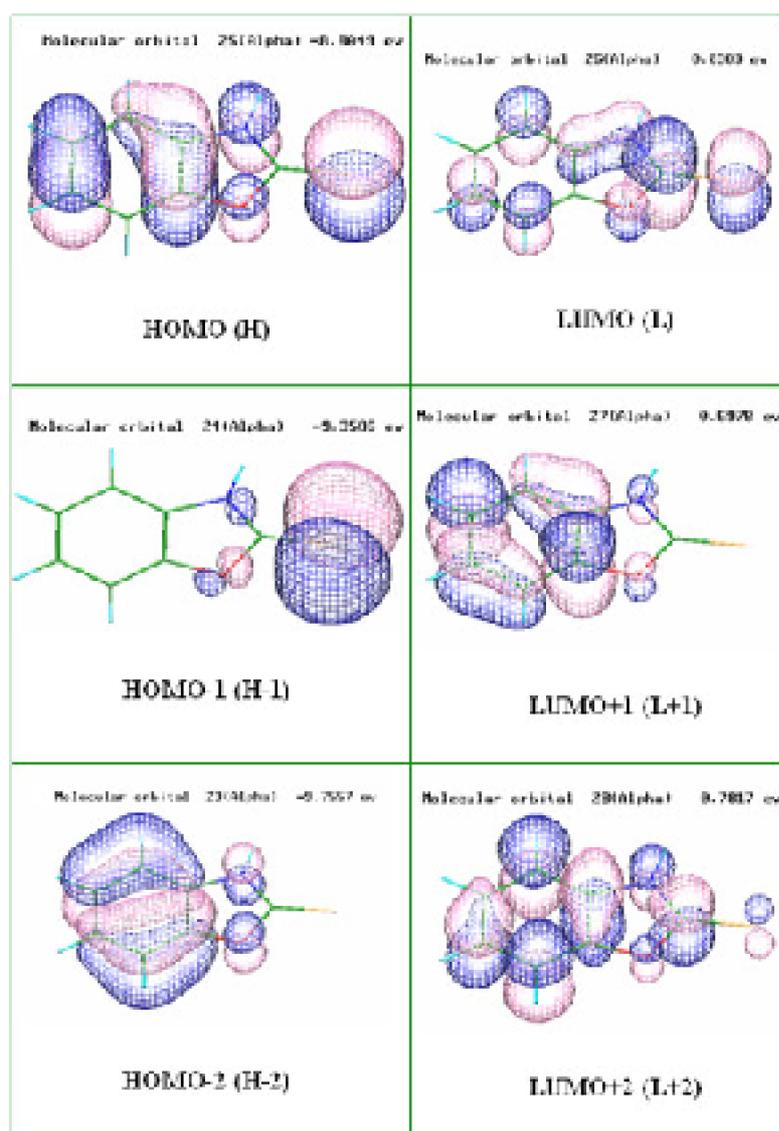


Figura 5: OM involucrados en transiciones singulete→singulete de BO en agua

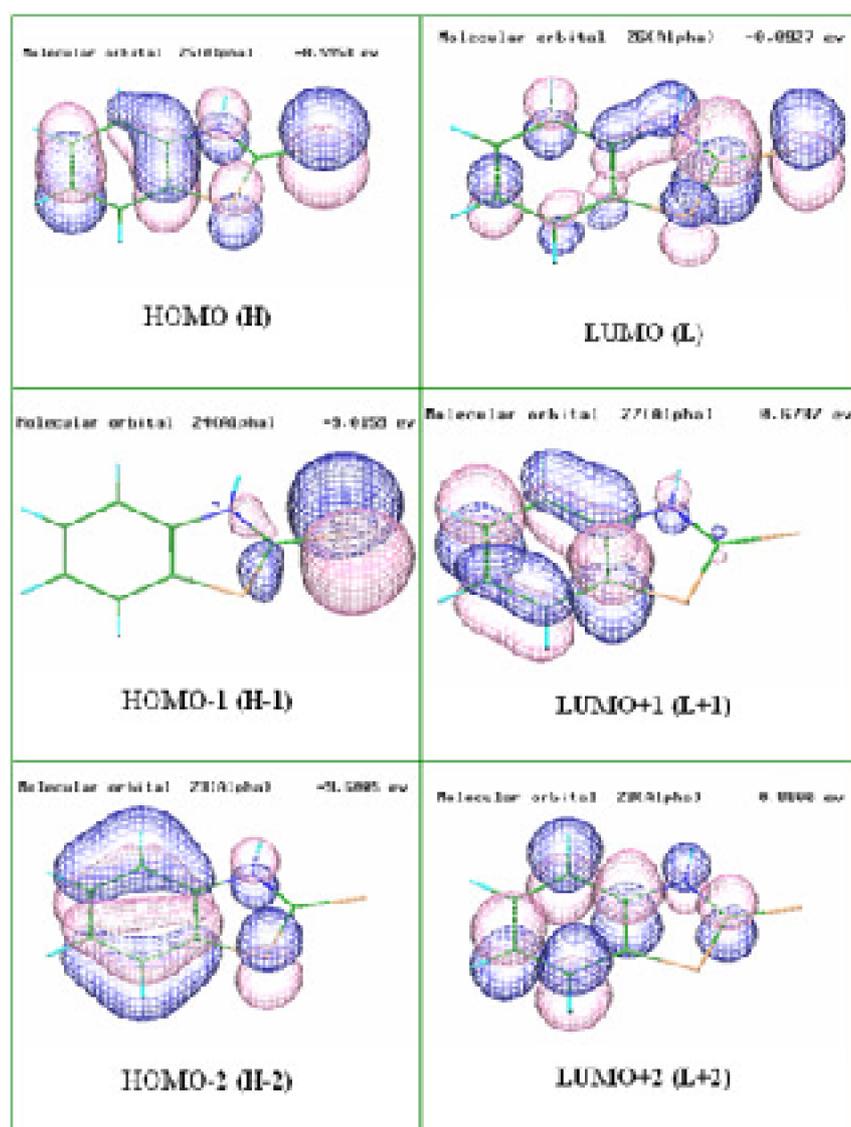


Figura 6: OM involucrados en transiciones singulete→singulete de BS en agua



## Anexo B

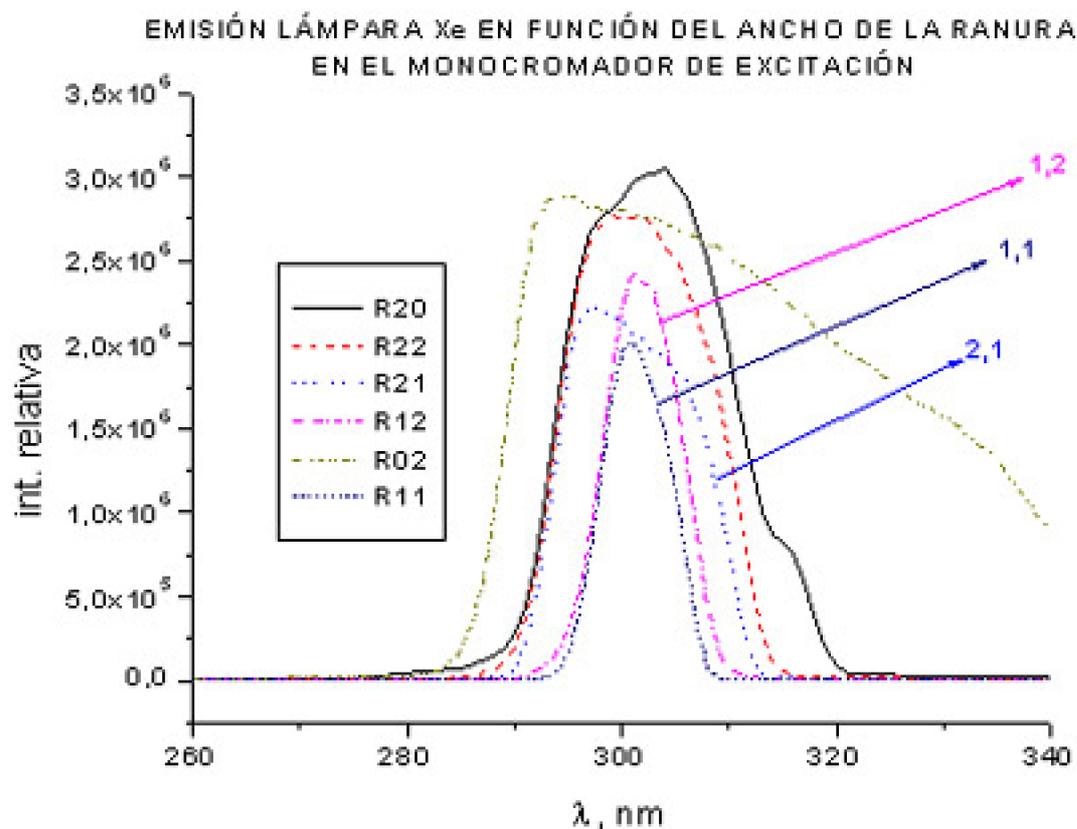


Figura 1: Emisión Lámpara Xenon

Tabla 1: Ancho de banda de emisión medio,  $\Delta\lambda_{1/2}$  (nm) lámpara Xe 300W.  $\lambda_{exc} = 300,0$  nm

RENDIJAS, mm	AREA RELATIVA	$\Delta\lambda_{1/2}$ , nm
1,1	1,00	7,7
1,2	1,36	8,5
2,1	2,11	15,6
2,2	2,82	16,3
2,0	3,55	22,0
0,2	7,11	>50

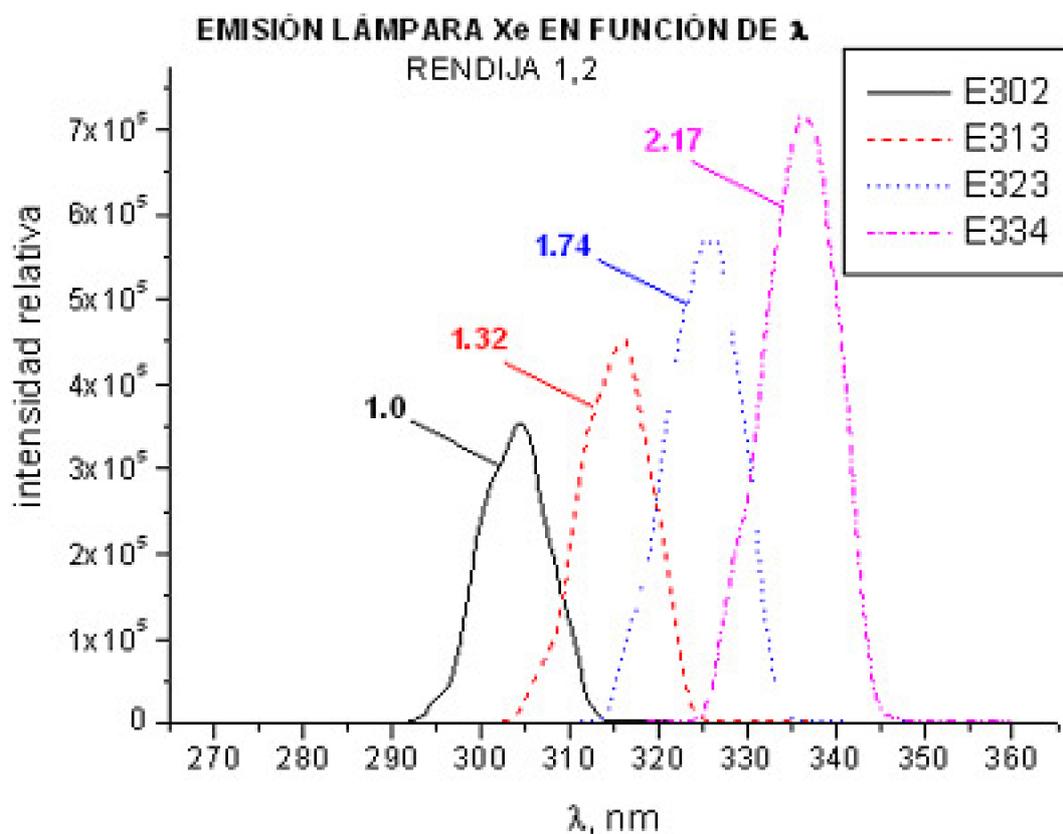


Figura 2: Emisión de lámpara de Xe en función de  $\lambda$ .

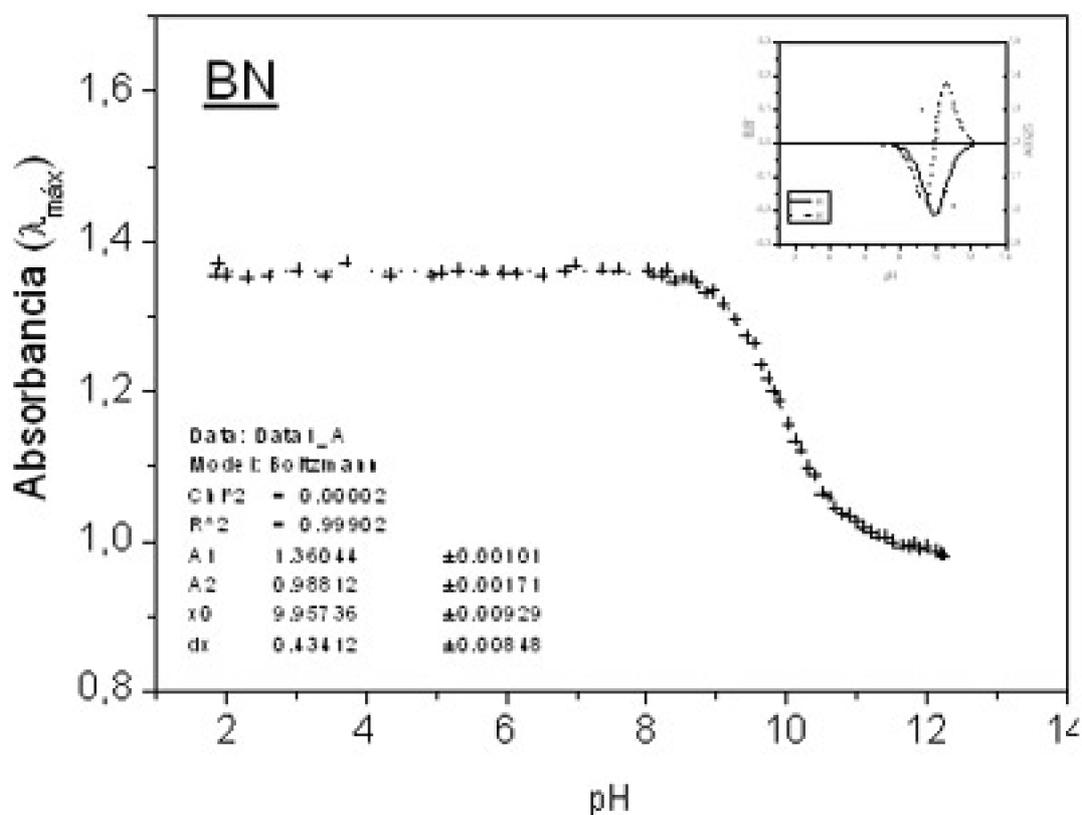


Figura 3: Absorbancia a 302,5nm para BN en función del pH, primera y segunda derivada (inserto).

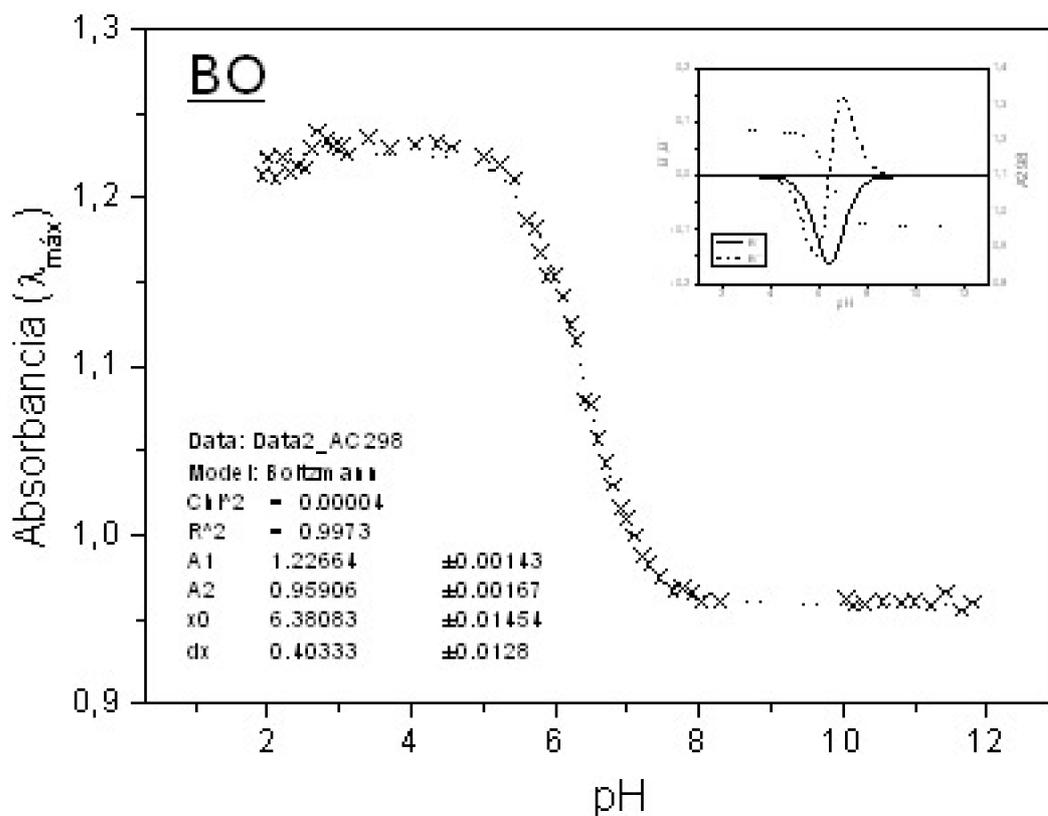


Figura 4: Absorbancia a 298,0nm para B0 en función del pH, primera y segunda derivada (inserto).

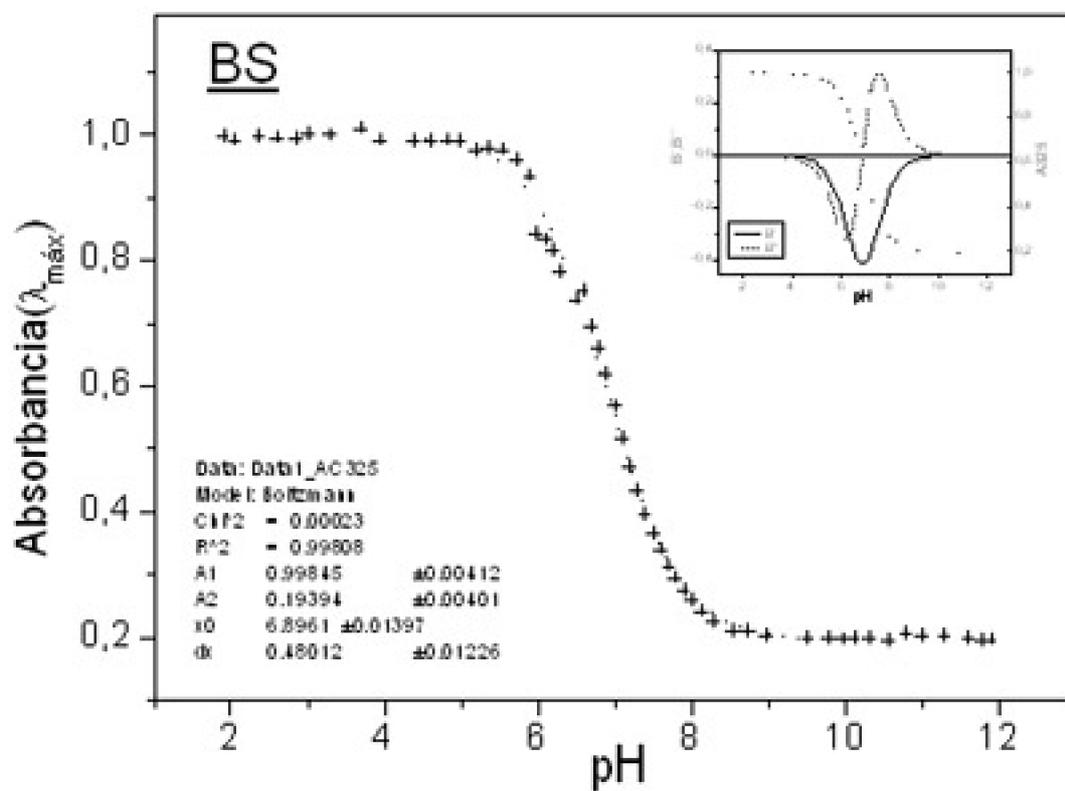


Figura 5: Absorbancia a 325,0nm para BS en función del pH, primera y segunda derivada (inserto).

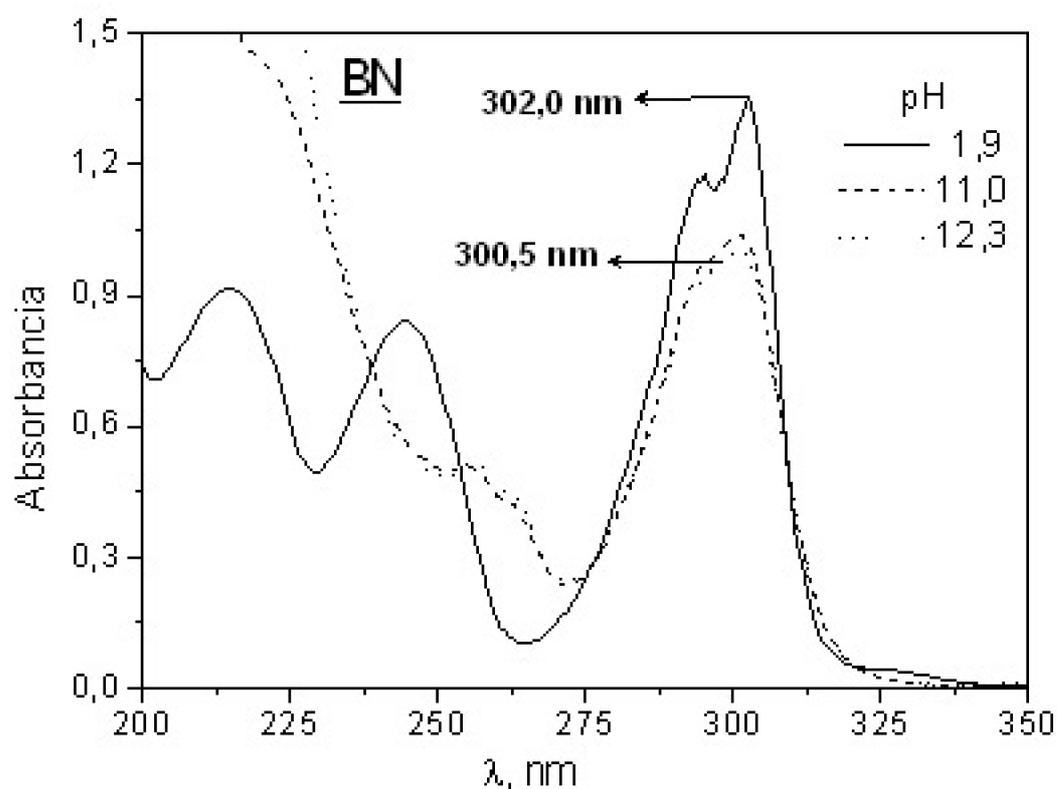


Figura 6: Espectros de absorción BN en medio ácido y básico.

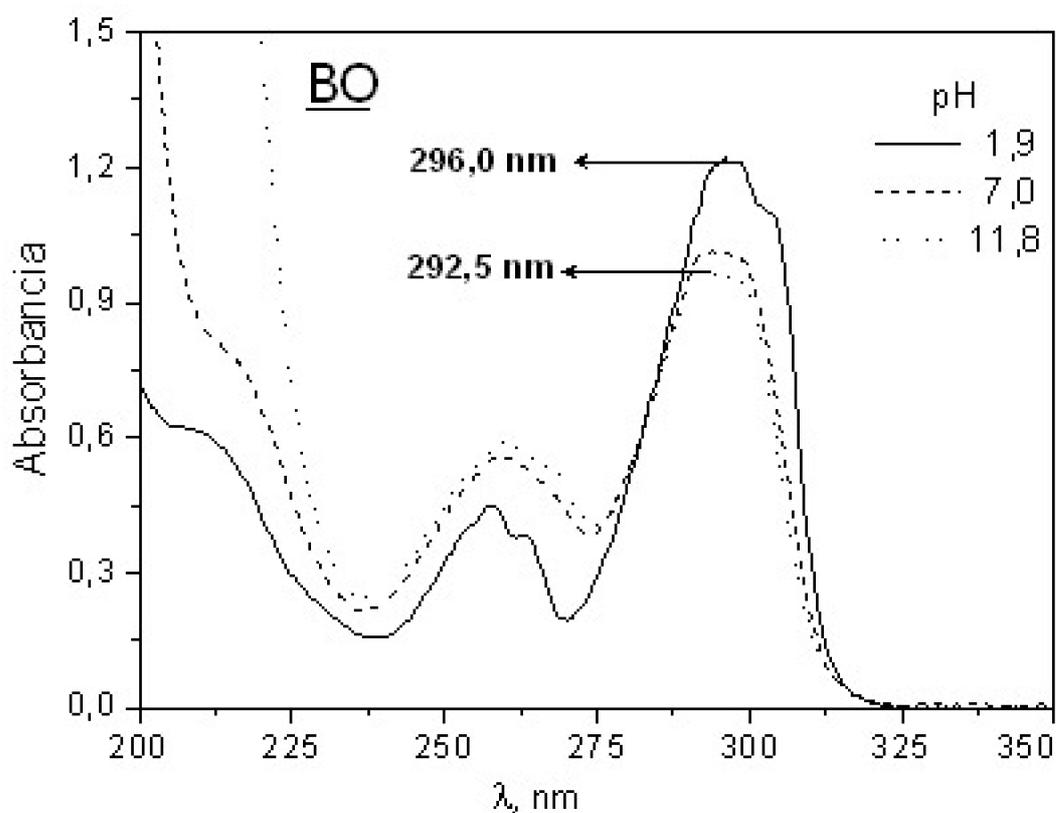


Figura 7: Espectros de absorción BO en medio ácido y básico.

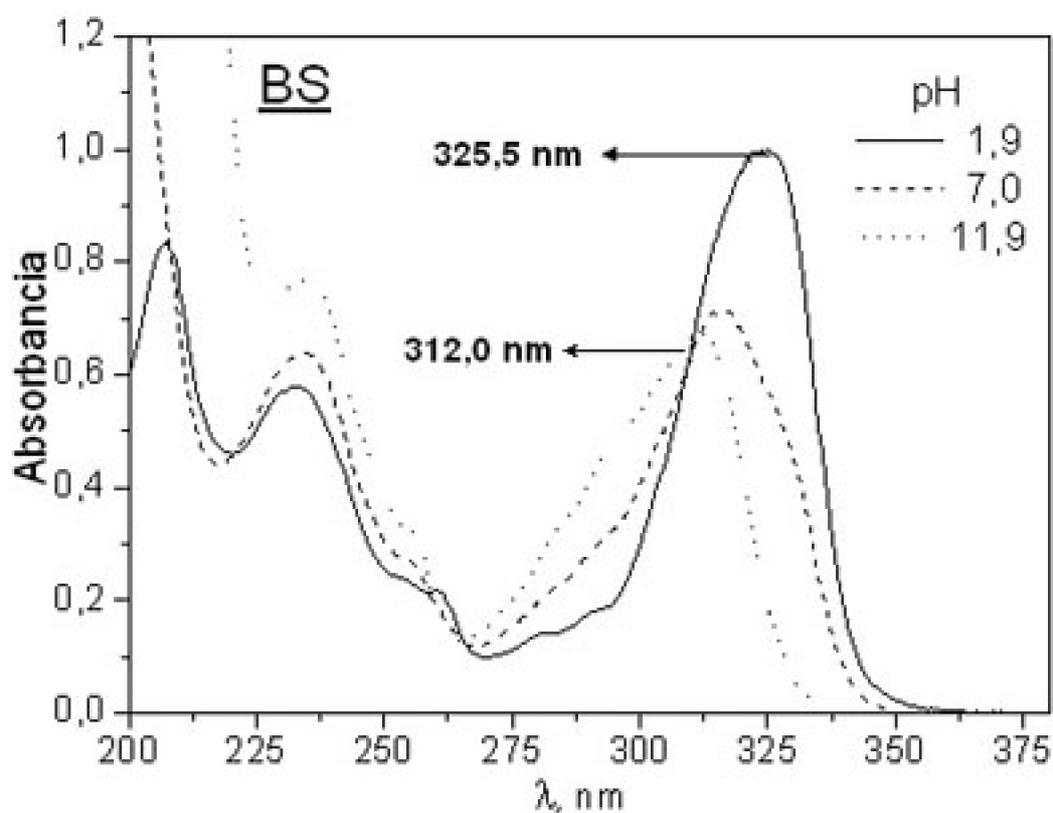


Figura 8: Espectros de absorción BS en medio ácido y básico.

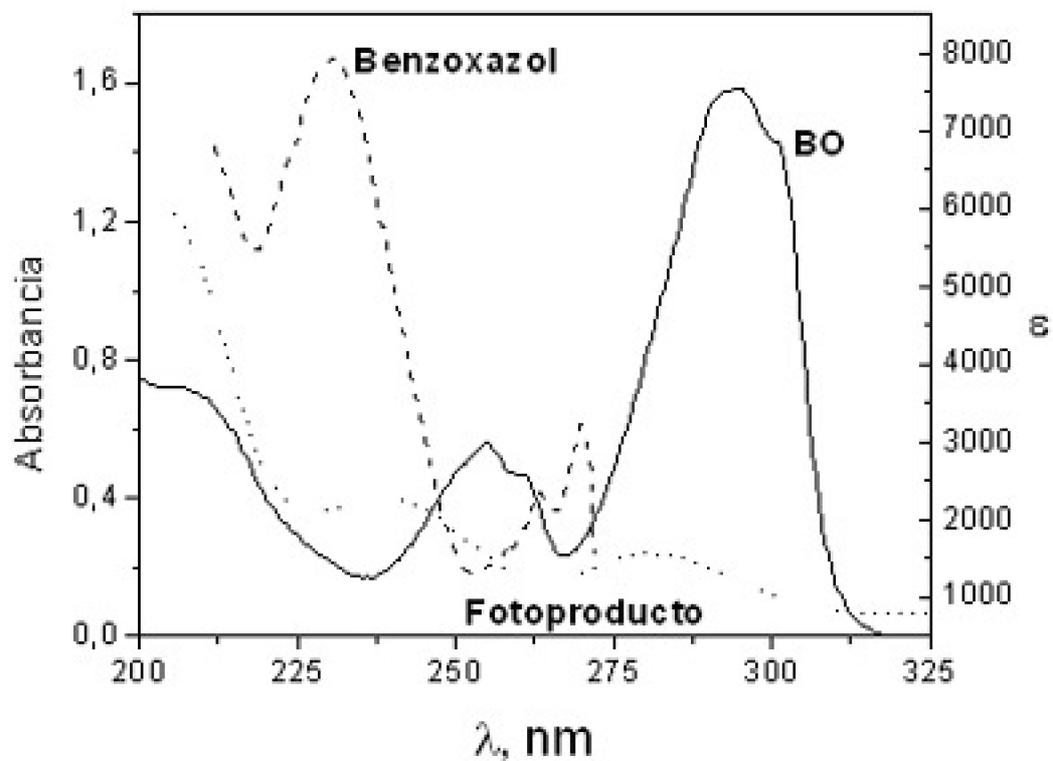


Figura 9: Espectros de absorción BO, fotoproducto a  $pH=1,0$  y benzoxazol

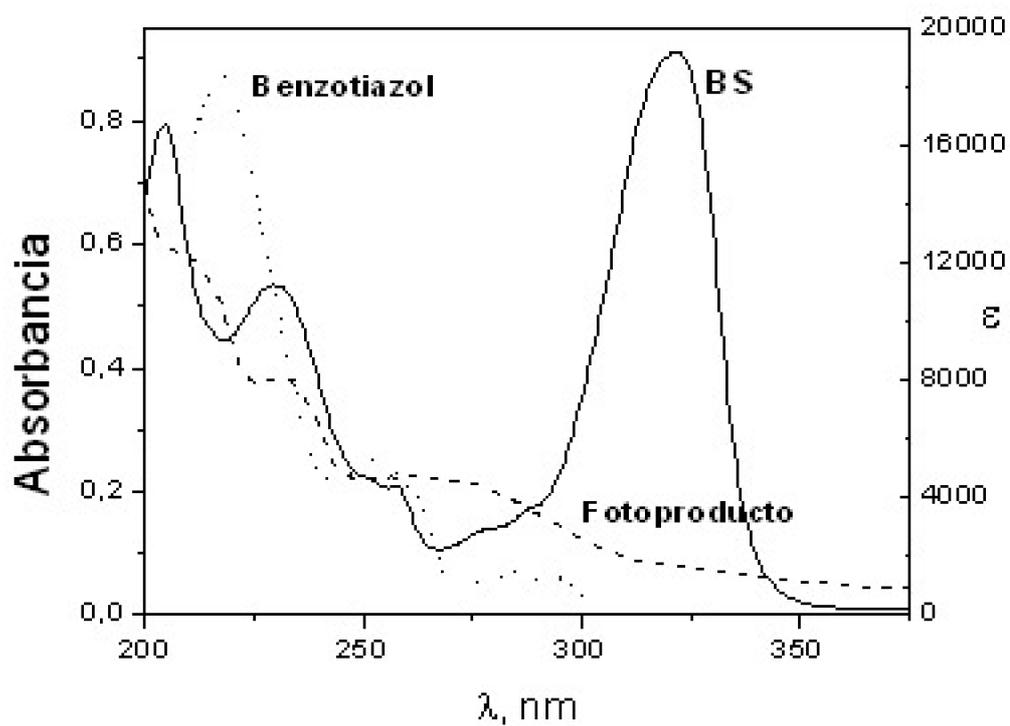


Figura 10: Espectros de absorción BS, fotoproducto a pH=1,0 y benzotiazol.

## Anexo C

Tabla 1: Flujo fotónico en función de la longitud de onda de irradiación, lámpara de Xe.

$\lambda$ , nm	Flujo Fotónico, Ei/s ( $\times 10^{10}$ )	$r^2$
293	6,0 0,7 0,7 0,1	0,9943 0,9904 0,9590 0,9939
302	6,7 2,1 0,9 0,9	0,9981 0,9991 0,9986 0,9965
313	7,9 1,1 1,1 1,4	0,9986 0,9961 0,9985 0,9975
323	8,0 1,3 1,2 1,5	0,9968 0,9957 0,9986 0,9948
334	9,4 1,3 1,5 1,8	0,9998 0,9969 0,9985 0,9906

Figura 1: Espectros de absorción en función del tiempo de irradiación lámpara Rayonet.