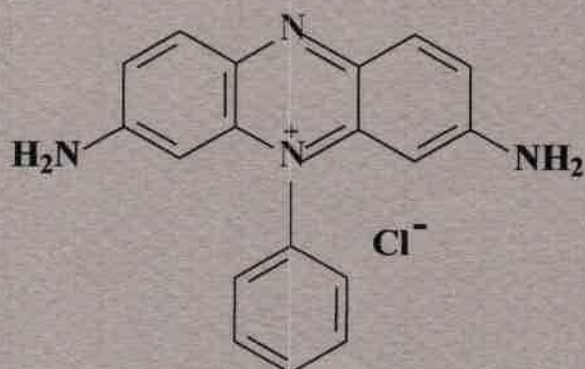


---

Tesis Doctoral en Ciencias Químicas

*Cinética de Reacciones  
Fotoinducidas  
de Transferencia de Electrones de  
Colorantes Sintéticos*



Lic. Martín Federico Broglia

Marzo 2008

Universidad Nacional de Río Cuarto

---

Director de tesis:

2008 64484

Dr. Carlos M. Previtali

Codirectora de tesis:

Dra. Sonia G. Bertolotti

Miembros del Jurado:

Dra. María V. Encinas

Dra. María S. Churio

Dr. Hector E. Gsponer



*Dedicado a mi esposa*

64484

<b>MFN:</b>
<b>Clasif:</b> T.492

## *Agradecimientos*

A mi codirectora Dra. Bertolotti por la ayuda, confianza y posibilidad de integrar el equipo de fotoquímica. Gracias también por estar a mi lado colaborando en todo lo que necesité.

Al Dr. Previtali por aceptar ser mi director de tesis. Por la contención y consejos que me proporcionó tanto a nivel científico como de la vida cotidiana.

Les agradezco a los compañeros de trabajo docentes de grado, postgrado, no docentes y principalmente a los becarios, que colaboraron con su presencia en esta etapa tan importante.

A mi familia de origen y a mi familia política por la confianza y al apoyo recibido.

A mi esposa, gracias por el apoyo y aguante incondicional que siempre me brindó.

A FONCYT y a CONICET por ayudar económicamente a realizar mis estudios y a la Universidad Nacional de Río Cuarto por brindarme el lugar de trabajo.

Gracias a todos!!!

## *Resumen*

Se investigaron las propiedades fotofísicas y espectroscópicas del colorante sintético fenosafranina en solventes puros próticos, apróticos y mezclas binarias de éstos. Se observó que estas propiedades son altamente dependientes de la naturaleza del medio en solventes próticos.

Además, se estudió el mecanismo de desactivación de los estados excitados del colorante por especies dadoras de electrones aromáticos (aminas, metoxibenceno) y aminas alifáticas en metanol y acetonitrilo. Las constantes de velocidad bimolecular por dadores de electrones aromáticos presentan una dependencia típica con el potencial de oxidación del dador y con el cambio de energía libre total como esperado para un proceso de transferencia de electrón. Las experiencias de láser flash fotólisis confirmaron la naturaleza de un mecanismo de transferencia de electrón para la desactivación de los estados excitados por la detección del catión radical del desactivante y la especie semireducida del colorante. Para aminas alifáticas las constantes de velocidad de desactivación del estado excitado singlete en ambos solventes correlacionan con el potencial de oxidación de los desactivantes. En cambio, en metanol las constantes de velocidad de primer orden para el decaimiento del estado triplete presentan curvaturas negativas en función de la concentración de amina. Este comportamiento se interpretó en términos de la formación reversible de un complejo intermediario excitado.

También, se investigaron los parámetros termodinámicos de la reacción de transferencia de electrón del colorante en ausencia y en presencia de derivados indólicos mediante la técnica de espectroscopía optoacústica inducida por láser.

## *Abstract*

Photophysical and spectroscopic properties of synthetic dye phenosafranine were investigated in solvents pure aprotic and pure protic and binary protic solvent mixtures. It was found that these properties are highly dependent of the nature of medium in protic solvent.

In addition, the mechanism of quenching of the excited singlet and triplet states of the dye by species donors electrons aromatic (amines, methoxybenzenes) and aliphatic amines was investigated in methanol and acetonitrilo. The bimolecular rate constants for species aromatic donors present a typical dependence with the redox potencial of quencher and with the Gibbs energy change for an electron transfer process. The laser flash photolysis experiments are confirmed a mechanism electron transfer nature for quenching of the excited state by detection of the radical cations of the quenchers and the semireduced form of the dye. For aliphatic amines the quenching rate constants of excited singlet state in both solvent are correlation with redox potencial of quenchers. However, in methanol the first-order constant for decay of triplet state presents a downward curvature as a function of amine concentration. This behavior was interpreted in terms of reversible formation of an intermediate excited complex.

Also, the thermodynamic parameters of the reaction electron transfer of the dye were investigated in presence and absence of the indolic derives by laser induced optoacoustic spectroscopic.

## Índice

### Índice de contenidos

CAPITULO 1: “Introducción General a la Tesis” .....	1
CAPITULO 2: “Introducción Teórica” .....	9
2.1 - Teoría de Transferencia de Electrón Fotoinducida.....	10
2.2.1 - Mecanismo de Transferencia de Electrón Fotoinducida.....	11
CAPITULO 3: “Materiales y Metodologías Experimentales” .....	18
3.1 - Materiales.....	19
3.2 - Métodos Experimentales.....	21
3.2.1 - Espectroscopia de Absorción UV-Visible.....	22
3.2.2 - Espectroscopia de Fluorescencia Estacionaria y Resuelta en el Tiempo.....	22
3.2.3 - Espectroscopia Láser Flash Fotólisis (LFP).....	24
3.2.4 - Espectroscopia Optoacústica Inducida por Láser (LIOAS).....	25
3.2.5 - Actinometría relativa.....	27
CAPITULO 4: “Resultados Experimentales y Discusión”.....	31
4.1 - Estudio del Efecto del Solvente sobre las Propiedades Espectroscópicas de fenosafranina.....	32
4.1.1 - Propiedades Fotofísicas de Fenosafranina en Solventes Próticos y Apróticos.....	34
4.1.1.1 - Estudio de las Propiedades de los Estados Excitados y Fundamental de Fenosafranina.....	35
4.1.1.2 - Estudio de las Propiedades del Estado Excitado Triplete de Fenosafranina.....	44
4.1.1.3 - Tiempo de Vida del Estado Excitado Singlete de Fenosafranina en Solventes Próticos y Apróticos.....	49
4.1.1.4 - Constante de Velocidad de Desactivación en Solventes Próticos.....	51
4.1.1.5 - Análisis Multiparmétrico.....	55

4.2 - Comparación de las Reactividades de los Estados Excitados de Fenosafranina en Reacciones de Transferencia de Electrón Fotoinducidas.....	60
4.2.1 - Desactivación de los Estados Excitados de Fenosafranina por Dadores de Electrones Aromáticos en Solución de Metanol y Acetonitrilo.....	61
4.2.1.1 - Desactivación del Estado Excitado Singlete.....	61
4.2.1.2 - Desactivación del Estado Excitado Triplete.....	63
4.2.2 - Desactivación de los Estados Excitados de Fenosafranina por Aminas Alifáticas en Solución de Metanol y Acetonitrilo.....	71
4.2.2.1 - Desactivación del Estado Excitado Singlete.....	71
4.2.2.2 - Desactivación del Estado Excitado Triplete.....	73
4.2.2.2.1 - Desactivación del Estado Excitado Triplete en Solución de Metanol.....	73
4.2.2.2.2 - Desactivación del Estado Excitado Triplete en Solución de Acetonitrilo.....	79
4.3 - Estudio de Fenosafranina por Espectroscopia Optoacústica Inducida por Láser (LIOAS).....	86
4.3.1 - Propiedades Fotofísicas del Estado Excitado Triplete de Fenosafranina en Solución Acuosa por Láser Flash Fotólisis (LFP).....	88
4.3.2 - Determinación del calor Liberado y el Cambio de Volumen Total de Fenosafranina en Ausencia y en Presencia de Derivados Indólicos.....	90
 CAPITULO 5: "Conclusiones".....	 101



## Índice de Tablas

### CAPITULO 4

#### Sección 4.1

<b>Tabla 1:</b> Propiedades espectrales de absorción y fluorescencia en estado estacionario de fenosafranina en solventes apróticos.....	38
<b>Tabla 2:</b> Propiedades espectrales de absorción y fluorescencia en estado estacionario de fenosafranina en solventes próticos.....	39
<b>Tabla 3:</b> Longitud de onda (nm) de los máximos de las bandas de absorción del estado excitado triplete y de la forma semireducida de fenosafranina en solución de acetonitrilo (MeCN) y metanol (MeOH) respectivamente.....	45
<b>Tabla 4:</b> Frecuencia máxima de absorción triplete-triplete de fenosafranina $\bar{\nu}_T$ , en solventes próticos.....	47
<b>Tabla 5:</b> Tiempo de vida de fluorescencia ( $\tau_F$ ), de fenosafranina en solventes apróticos.....	49
<b>Tabla 6:</b> Tiempos de vida de fluorescencia ( $\tau_F$ ), de fenosafranina en solventes próticos.....	50
<b>Tabla 7:</b> Propiedades espectrales de fenosafranina en solventes próticos.....	53
<b>Tabla 8:</b> Constantes cinéticas de desactivación del estado excitado singlete de fenosafranina en solvente próticos.....	54
<b>Tabla 9:</b> Tratamiento estadístico de la correlación de Kamlet-Aboboud-Taft.....	57

#### Sección 4.2

<b>Tabla 1:</b> Constantes de velocidad bimolecular dedesactivación de los estados excitados de fenosafranina (en unidades de $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) en solución de acetonitrilo (MeCN) y metanol (MeOH).....	65
<b>Tabla 1:</b> Parámetros de ajuste para la desactivación de los estados excitados de fenosafranina por dadores de electrones aromáticos.....	70
<b>Tabla 2:</b> Constantes de velocidad (en unidades de $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) del estado excitado singlete de fenosafranina por aminas alifáticas en solución de acetonitrilo y metanol.....	71
<b>Tabla 3:</b> Parámetros cinéticos para la desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina en solución de metanol.....	77

<b>Tabla 4:</b> Constante de velocidad (en unidades de $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) para la desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina por aminas alifáticas en solución de acetonitrilo.....	83
--	----

### Sección 4.3

<b>Tabla 5:</b> Resultados experimentales determinados por LIOAS y láser flash fotólisis en agua, en metanol (MeOH) y acetonitrilo (MeCN).....	95
--	----

<b>Tabla 6:</b> Concentraciones experimentales de los derivados indólicos.....	95
--	----

## Índice de Figuras

### CAPITULO 1

**Figura 1:** Fenosafranina, PSH<sup>+</sup> .....4

### CAPITULO 2

**Figura 2:** Cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{et}^0$ ).....15

### CAPITULO 3

**Figura 3:** Representación del histograma de cuentas en función del tiempo en un experimento de conteo de fotón único.....23

**Figura 4:** Diagrama de bloque resumido de los componentes de un sistema de láser flash fotólisis.....24

**Figura 5:** Diagrama de bloque resumido de los componentes de un sistema de LIOAS.....26

**Figura 6:** Espectro de absorción de especies transitorias (○) y espectro de absorción del estado fundamental (línea continua) normalizados de fenosafranina en solución de 2-propanol.....29

### CAPITULO 4

#### Sección 4.1

**Figura 7:** Diagrama de Jablonski para la fluorescencia de un fluoróforo con la relajación del solvente.....33

**Figura 8:** Espectros de absorción UV-Visible de fenosafranina en solución de acetonitrilo y metanol.....35

**Figura 9:** Espectros de emisión de fluorescencia en estado estacionario de fenosafranina en solución de acetonitrilo y en metanol excitando a 517 nm y 527 nm respectivamente.....36

**Figura 10:** Espectros de absorción y fluorescencia de fenosafranina en agua y 2-propanol: (1) absorción en agua, (2) absorción en 2-propanol, (3) fluorescencia en 2-propanol y (4) fluorescencia en agua.....37

**Figura 11:** Corrimiento de Stokes de fenosafranina en función de la polaridad del solvente ET(30), en solventes apróticos (O) y en próticos (●).....41

**Figura 12:** Corrimiento de Stokes de fenosafranina en función del parámetro polaridad del solvente normalizado  $E_T^N$ .....42

**Figura 13:** Corrimiento de Stokes de fenosafranina en función del parámetro de solvente de Brakhshiev  $f(\epsilon_r, n)$ .....43

<b>Figura 14:</b> Espectro de absorción de especies transitorias de fenosafranina en solución de acetonitrilo y metanol determinados a 2 $\mu$ s después del pulso del láser a 532 nm respectivamente.....	44
<b>Figura 15:</b> Espectro de absorción triplete-triplete de fenosafranina en solventes apróticos como: acetona (●) y dimetilformamida (○) respectivamente, determinados 5 $\mu$ s después del pulso del láser a 532 nm.....	46
<b>Figura 16:</b> Espectro de absorción triplete-triplete de fenosafranina en solventes próticos como: agua (●), en 2-Propanol (■) y en mezcla de Etanol/Agua 19,5 % p/p (○), determinados a 5 $\mu$ s después de pulso del láser a 532 nm.....	47
<b>Figura 17:</b> Dependencia de la frecuencia máxima de absorción triplete-triplete de fenosafranina con el parámetro de polaridad del solvente ET(30) en solventes apróticos (○) y próticos (●) respectivamente.....	48
<b>Figura 18:</b> Gráfico del tiempo de vida fluorescencia de fenosafranina en función del parámetro de polaridad del solventes ET(30) en apróticos (a) y próticos (b).....	51
<b>Figura 19:</b> Constantes cinéticas de velocidad $k_F$ (○), $k_d$ (●) y $k_{isc}$ (■) en función del parámetro ET(30). Las líneas de trazos son adicionadas a efectos ilustrativos y no corresponden a un modelo de análisis.....	55
<b>Figura 20:</b> Análisis multiparamétrico de Kamlet-Taft para los corrimientos de Stokes de fenosafranina en solvente próticos.....	56
<b>Figura 21:</b> Análisis multiparamétrico de Kamlet-Taft para las frecuencias máximas de absorción triplete-triplete de fenosafranina en solvente próticos.....	57
<u>Sección 4.2</u>	
<b>Figura 22:</b> Representación gráfica para la desactivación del estado excitado singlete por diferentes desactivantes en solución de acetonitrilo: (a) TMPD, (b) p-anisidina, (c) indol.....	62
<b>Figura 23:</b> Representación gráfica para la desactivación del estado excitado triplete por diferentes desactivantes en solución de acetonitrilo: (a) TMPD, (b) N,N-Dimetilanilina, (c) 2Metilindol.....	64
<b>Figura 24:</b> Espectro de especies transitorias de fenosafranina en solución de acetonitrilo en ausencia (o) y en presencia (●) de TMPD $1 \times 10^{-4}$ M determinados a 2 $\mu$ s después del pulso del láser a 532 nm.....	67
<b>Figura 25:</b> Dependencia de las constantes de desactivación de los estados excitados de fenosafranina por dadores de electrones aromáticos en función del cambio de energía libre en solución de acetonitrilo.....	68

<b>Figura 26:</b> Dependencia de las constantes de desactivación de los estados excitados de fenosafranina por dadores de electrones aromáticos en función del cambio de energía libre en solución de metanol.....	69
<b>Figura 27:</b> Constantes de velocidad para la desactivación del estado excitado singlete de fenosafranina por aminas alifáticas en MeOH (●) y MeCN (O) respectivamente en función del potencial de oxidación. Las líneas punteadas son adicionadas a efectos ilustrativos y no corresponden a un modelo de análisis.....	72
<b>Figura 28:</b> Representación gráfica para la desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina por trietilamina (6), Di-n-butilamina (-) y n-butilamina (,) en solución de metanol.....	73
<b>Figura 29:</b> Espectro de absorción de especies transitorias de fenosafranina en presencia de TEA $1,5 \times 10^{-3}$ M en MeOH a $1 \mu\text{s}$ (O) y $8 \mu\text{s}$ (●) después del pulso del láser a 532 nm. El gráfico inserto corresponde a las especies transitorias de fenosafranina en MeOH en presencia de NaOH $1 \times 10^{-3}$ M a $1 \mu\text{s}$ después del pulso del láser.....	74
<b>Figura 30:</b> Espectro de absorción de especies transitorias de fenosafranina en presencia de TEA $1,5 \times 10^{-3}$ M en solución de metanol determinados a diferentes tiempos después del pulso del láser a 532 nm.....	75
<b>Figura 31:</b> Correlación de la constante de equilibrio para la formación del exciplexo en solución de metanol en función de la basicidad de la amina.....	78
<b>Figura 32:</b> Constante de velocidad de primer orden observada para la desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina en presencia de aminas alifáticas como trietilamina (,), n-butilamina (-) y dietanolamina (6) en solución de acetonitrilo.....	79
<b>Figura 33:</b> Espectro de absorción de especies transitorias de fenosafranina en presencia de TEA $5 \times 10^{-4}$ M en solución de acetonitrilo a $1 \mu\text{s}$ (●), $5 \mu\text{s}$ (○) y $40 \mu\text{s}$ (□) después del pulso del láser a 532 nm.....	80
<b>Figura 34:</b> Espectro de especies transitorias de fenosafranina en presencia de NaOH en solución de acetonitrilo a diferentes tiempos después del pulso del láser a 532 nm.....	81
<b>Figura 35:</b> Absorción de especies transitorias de fenosafranina en presencia de $5 \times 10^{-4}$ M en solución de acetonitrilo.....	82
<b>Figura 36:</b> Correlación de la constante de velocidad para la desactivación del estado excitado triplete en solución de acetonitrilo en función de la basicidad de las aminas.....	84

## **CAPITULO 1**

### **Introducción General de la Tesis**

---

El trabajo de investigación presentado en esta tesis se refiere al estudio de “reacciones de transferencia de electrón fotoinducidas”. Desde hace mucho tiempo se desarrollan investigaciones sobre el estudio de reacciones de transferencia de electrón. Las bases cinéticas de la teoría de transferencia de electrón fueron introducidas por Marcus <sup>[1,2,3,4,5]</sup>, Hush <sup>[6]</sup>, Levich and Dogonadze <sup>[7,8]</sup> y otros. Posteriormente, técnicas experimentales como láser flash fotólisis <sup>[9]</sup>, espectroscopía láser ultrarápida <sup>[10]</sup> y otras, permitieron la caracterización de los productos intermediarios de las reacciones (especies iónicas o radicalarias) y así comprender en detalle el mecanismo del proceso. Por ello, las investigaciones con respecto a las reacciones fotoquímicas de transferencia de electrón han llegado a ser uno de los temas de mayor interés científico y tecnológico en la actualidad, abarcando desde procesos fotobiológicos <sup>[11]</sup> hasta las más modernas tecnologías de foto-imagen y microelectrónica <sup>[12]</sup>.

En particular, los procesos fotoquímicos en los que están presentes colorantes sintéticos y en especial los que involucran procesos de transferencia de electrón, como por ejemplo la desactivación de fluorescencia por distintas moléculas orgánicas e inorgánicas en solución han sido materia de gran interés <sup>[13,14]</sup>. En un proceso de transferencia de electrón pueden participar estados excitados de diferentes multiplicidad (singlete o triplete), y dado que son especies con distintas propiedades físicas y químicas <sup>[15]</sup>, las velocidades de reacción van a ser diferentes.

Los colorantes sintéticos tienen origen desde épocas antiguas, los egipcios fueron probablemente los primeros en descubrirlos y usarlos. Los productos más conocidos y utilizados por ellos fueron el Azul de Alexandra, el cual está compuesto por un colorante basado en un mineral de cobre y Azul Egipcio que es una mezcla de silicato de cobre y calcio que ha sido encontrado en murales que datan de 1000 años antes de Cristo.

A William Perkin, químico inglés, se le atribuye el mérito al descubrimiento en 1856 del primer colorante sintético denominado “anilina púrpura”. Perkin estaba investigando un nuevo método de sintetizar quinina. Luego su investigación se centró en la oxidación de anilina con dicromato de potasio, esta reacción produce un compuesto negro del cual es posible extraer mediante solventes un colorante púrpura con muy buenas propiedades de resistencia al lavado y a la decoloración. Una consecuencia importante de este proceso es que a partir de ese momento se comenzaron a originar las primeras industrias basadas en productos sintéticos obtenidos a partir de reacciones orgánicas. Durante muchos años siguiendo el ejemplo de Perkin se

intensificó la actividad en investigación de síntesis de colorantes a partir de anilina. Entre los descubrimientos más notorios se encuentra el trifenilmetano, el primer colorante comercial denominado comúnmente “Magenta”.

Los colorantes sintéticos forman parte importante de nuestra vida cotidiana y son aplicados a innumerables cantidad de productos y en diferentes áreas tecnológicas, es por eso que a lo largo de la historia han sido estudiados ampliamente y aún siguen siendo estudiados para conocer sus características y propiedades fisicoquímicas con mayor detalle.

Volgemann y colaboradores <sup>[16]</sup>, estudiaron las constantes de desactivación para los colorantes sintéticos naranja de acridina y naranja de 10-metilacridina en presencia de una serie de dadores de electrones y observaron que el estado excitado singlete presenta una mayor reactividad que el estado triplete. Este mismo comportamiento fue observado para azul de metileno y colorantes de estructuras similares en presencia de quinonas en solventes polares <sup>[17]</sup> y todos los resultados se explicaron en términos de la teoría de transferencia de electrón <sup>[18]</sup>.

Recientemente hay estudios realizados sobre la desactivación de lumicromo por diferentes dadores de electrones en metanol <sup>[19]</sup> y lo novedoso es que se observó que las constantes de velocidad de desactivación alcanzan un límite difusional distinto según se trate de procesos del estado excitado singlete o del triplete. Por otra parte, el estudio del efecto del cambio de energía libre sobre la cinética de las reacciones de transferencia de electrones ha sido uno de los pilares en que se han basado los modelos teóricos, a partir del trabajo pionero de Rehm y Weller <sup>[18]</sup>.

En literatura se encuentran numerosos ejemplos de comparación de reacciones en las que interviene el estado excitado triplete con aquellas en las que lo hace el singlete <sup>[20]</sup>. Sin embargo estas comparaciones se centran en la región del cambio de energía libre donde la constante de velocidad está controlada por el proceso de activación y no por la difusión. En un trabajo de más de una década atrás, para la desactivación de estados excitados del colorante safranina por dadores de electrones, se observó que el límite difusional para los procesos del triplete era ligeramente menor que para la reacción del singlete <sup>[21]</sup>. Sin embargo, en ese momento el efecto pasó desapercibido y se atribuyó la diferencia a la dispersión de los datos experimentales.

Existen numerosos trabajos de reacciones de transferencia de electrón fotoinducida que emplean como dadores de electrones aminas aromáticas y alifáticas. Estos trabajos hacen referencia a la diferencia en la reactividad que presentan estas



moléculas como dadores de electrones. Algunos, concuerdan en que la desactivación de los estados excitados singlete y triplete en solventes polares es mas eficiente por dadores aromáticos que por alifáticos [22]. Estos mismos resultados fueron encontrados también para sistemas de colorantes sintéticos de cumarina [23], lumicromo y flavinas [24] por aminas aromáticas y alifáticas.

La gran mayoría de los estudios realizados en reacciones intermoleculares fotoinducida de transferencia de electrón de colorantes sintéticos son para comprobar la naturaleza del proceso de transferencia de electrón de la reacción y el intento de correlacionar la constante de velocidad con algún parámetro termodinámico del sistema.

En esta tesis se empleará el colorante sintético fenosafranina (cloruro de 3,7-diamono-5-fenilfenacina) para estudiar sus propiedades fotofisicas y fotoquímicas que serán de potencial utilidad para una posterior comprensión de los mecanismos que involucran procesos de transferencia de electrón fotoinducidos. Este colorante corresponde al grupo de las azinas y presenta una absorción en la región visible del espectro electromagnético en la zona entre 500 - 550 nm. En la siguiente Figura se muestra su estructura química.

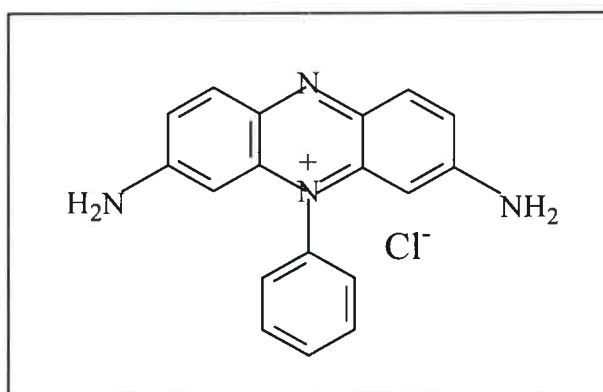


Figura 1: Fenosafranina, PSH<sup>+</sup>

Existe en literatura información sobre el empleo de fenosafranina en diferentes áreas de investigación. Ha sido muy utilizada como molécula fotosensitizadora en reacciones de transferencia de electrón y de transferencia de energía en medio homogéneo [25,26,27,28], en semiconductores [29] y en medio polimérico como sistemas fotoiniciadores en polimerización vinílica [30,31]. También se empleó como molécula

prueba para analizar y modelar el comportamiento de varios tipos de sistemas complejos [32,33], especialmente en aquellos que poseen regiones microheterogéneas.

Por lo tanto se propone como objetivo general de tesis, estudiar la cinética de reacciones de transferencia de electrones fotoinducida del colorante sintético fenosafranina por dadores de electrones.

Para alcanzar el objetivo general, se plantea una serie de objetivos particulares que se detallan a continuación:

- Estudiar las variaciones en la absorción ultravioleta visible (UV/Vis) del estado fundamental, la fluorescencia y la absorción del estado excitado triplete, en función de las propiedades de los solventes tanto en solventes próticos cuanto apróticos, para estimar los cambios de momento dipolar asociados a las transiciones del estado excitado singlete  $S_0 \rightarrow S_1$  y del estado excitado triplete  $T_1 \rightarrow T_n$  del colorante.
- Estudiar la influencia de la multiplicidad de los estados excitados singlete y triplete sobre la constante de desactivación por aminas aromáticas, metoxibencenos y aminas alifáticas en diferentes solventes polares.
- Comparar la cinética de desactivación de los estados excitados singlete y triplete por aminas alifáticas y aminas aromáticas.
- Investigar la dependencia de la constante de desactivación de los estados excitados singlete y triplete con el cambio en la energía libre involucrado en el proceso de transferencia del electrón.
- Determinar el mecanismo de reacción de las especies involucradas mediante la determinación de espectros de especies transitorias utilizando la técnica de láser flash fotólisis.
- Investigar los procesos fotoquímicos y fotofísicos de fenosafranina en solución acuosa y en solventes orgánicos mediante la técnica de espectroscopia optoacústica inducida por láser (LIOAS).

Estos objetivos específicos fueron desarrollados utilizando distintas técnicas espectroscópicas complementarias tanto en estado estacionario como resueltas en el tiempo, que permitieron obtener información de gran interés.

## Referencias

---

- [1] - R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24, (1956), 966
- [2] - R. A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 29, (1960), 21
- [3] - R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 15, (1964), 155
- [4] - R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43, (1965), 679
- [5] - R. A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 74, (1982), 7
- [6] - N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.*, 57, (1961), 557
- [7] - V. G. Levich, R. R. Dogonadze, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 124, (1959), 123; *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* 124, (1959), 9
- [8] - V. G. Levich, *Adv. Electrochem, Electrochem. Eng.* 4, (1966), 249
- [9] - G. Porter and M. West "Flash Photolysis", in *techniques of Chemistry, Vol. 6, part 2*, Ed. By Weissberger and G. Hammers, 1973
- [10] - N. Mataga, H. Miyasaka, T. Asahi, S. Ojima, T. Okada, *In Ultrafast Phenomena VI*, Springer Verlag: Berlin, pp 511-516, 1988
- [11] - D. Gust and T. A. Moore, *Chemistry*, 159, (1991), 105
- [12] - N. S. Allen, Editor, "*Photopolymerisation and Photoimaging Science and Technology*", Elsevier, London, 1989. D.C. Neckers and J. Wolter, "*Photoinitiation for Polymerization: UV and EB at the Millenium*". J. Wiley, NY, 1999.
- [13] - G. P. Zanini, H. A. Montejano, J. J. Cosa and C. M. Previtali, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 109, (1997), 9
- [14] - G. P. Zanini, H. A. Montejano and C.M. Previtali, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 132, (2000), 161
- [15] - J. A. Baltrop and J. D. Coyle, *Principles of Photochemistry*, J. Wiley, Chichester (1981)
- [16] - E. Vogelmann, W. Rauscher, R. Traber and H.E.A. Kramer, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 124, (1981), 13
- [17] - S. G. Bertolotti, C. M. Previtali, *Dyes and Pigments*, 41, (1999), 55
- [18] - (a) D. Rehm, And A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 74, (1969), 834; (b) D. Rehm and A. Weller, *Israel J. Chem.* 8, (1970), 259
- [19] - M. V. Encinas, S. G. Bertolotti and C. M. Previtali, *Helv. Chim. Acta*, 85, (2002), 1427
- [20] - V. Avila, J. J. Cosa, C. A. Chesta and C. M. Previtali, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 62, (1991), 83
- [21] - M. G. Neumann, I. A. Pastre and C. M. Previtali, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 61, (1991), 91
- [22] - M. Kumbhakar, S. Nath, M. C. Rath, T Mukherjee and H. Pal, *Photochem. Photobiol.*, 79(1), (2004), 1
- [23] - S. Nad and H. Pal, *J. Chem. Phys.*, 116(4), (2002), 1658

- [24] -G. Porcal, S. G. Bertolotti, C. Previtali and M. V. Encinas. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, (2003), 4123
- [25] - K. R. Gopidas and Prashant V. Kamat. *J. Photochem Photobiol. A: Chem.*, 48, (1989), 291
- [26] - S. Jockusch, H. J. Timpe, W. Schnabel, N. J. Turro, *J. Phys. Chem. A*, 101, (1997), 440
- [27] - Senthil Saravanan Jayanthi and Perumal Ramamurthy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (12), (1998),1675
- [28] - K. Robin Dutta, Subray N. Bhat, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 106, (1996), 127
- [29] - K. R. Gopidas, P. V. Kamat, *Langmuir*, 5, (1989),22
- [30] - Eaton D. In: Volman D, Gollnick K, Hammon GS, editors. *Advances in Photochemistry*, vol. 13. New York: Wiley, (1986) (charper 4)
- [31] - Monroe B.M, Weed, G. C. *Chem. Rev.*, 93, (1994), 438
- [32] - K. Kalyasundaraman, *Photochemistry in Microheterogeneous System*. Academic, New York, 1987
- [33] - M. G. Neumann, & Tiera, M., *Quim. Nova*, 16, (1993), 280

## **CAPITULO 2**

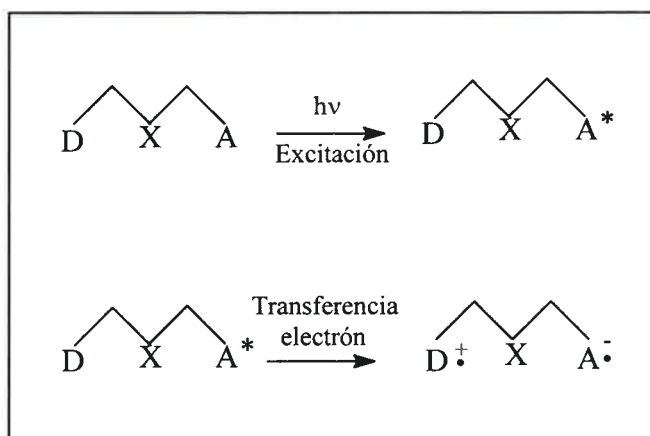
### ***Introducción Teórica***

---

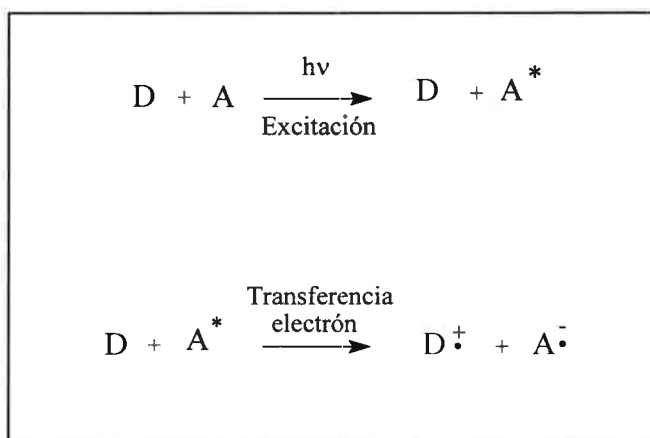
## **2.1 - Teoría de Transferencia de Electrón Fotoinducida**

### 2.1.1 - Mecanismo de Transferencia de Electrón Fotoinducido

En los procesos fotoquímicos, unas de las principales reacciones son las que involucran la transferencia de electrones entre un dador en su estado electrónico excitado ( $D^*$ ) y un aceptor (A) en su estado fundamental <sup>[1]</sup>. Previamente a la transferencia de electrón uno de los compuestos es excitado. Esto se lo puede representar mediante las siguientes expresiones para un proceso intramolecular:



donde X es algún tipo de espaciador, generalmente rígido. El proceso equivalente para una reacción intermolecular sería:

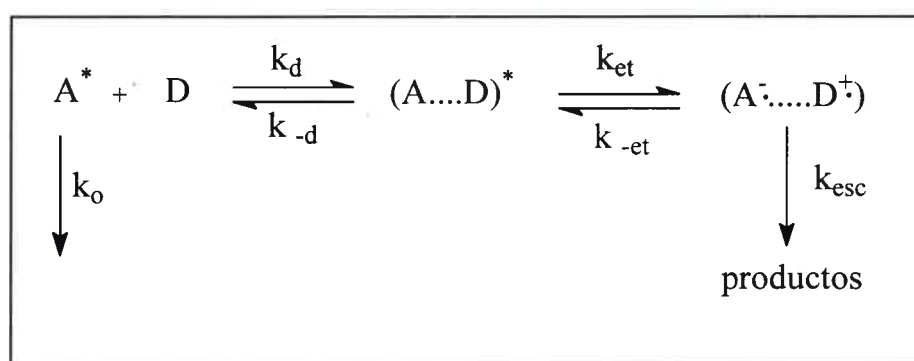


Por esta simple secuencia la energía en forma de luz es convertida en energía electroquímica. Posteriormente a la transferencia de electrón un estado de transferencia de carga es creado y se forman especies dipolares, el catión radical del dador y el anión radical del aceptor.



Desde el punto de vista de las aplicaciones de estas reacciones, uno de los parámetros de mayor importancia es el rendimiento (eficiencia cuántica) de las especies semireducidas y semioxidadas que se producen en la reacción. Dicha eficiencia es el resultado de la competencia entre el proceso de separación y estabilización de las especies cargadas y la reacción de retroceso al estado fundamental de ambas especies, mediante la transferencia de electrón.

Para un mecanismo de transferencia de electrón fotoinducida tanto para el estado singlete como para el triplete se puede considerar el siguiente mecanismo [2]:



**Mecanismo 1:** Mecanismo de transferencia de electrón fotoinducido

Para el Mecanismo 1, la especie aceptora de electrón ( $A^*$ ) puede seguir varios procesos. Puede decaer al estado fundamental con una constante de velocidad  $k_o$  o reaccionar con la especie dadora (D), en una primer etapa de un proceso reversible para formar el complejo precursor  $(A \cdots D)^*$ , siendo  $k_d$  la constante de velocidad para este proceso controlado por difusión. Posteriormente en una segunda etapa, también reversible, el complejo precursor presenta una reorganización interna tendiente a adquirir la configuración del estado de transición, para que la transferencia de electrón ocurra, dando lugar al complejo sucesor  $(A^{\cdot-} \cdots D^{\cdot+})$ , donde  $k_{et}$  es la constante de velocidad para la transferencia del electrón. Por ultimo el complejo sucesor  $(A^{\cdot-} \cdots D^{\cdot+})$  se disocia con una constante de velocidad  $k_{esc}$  para que los iones radicales escapen al seno de la solución como entidades libres solvatadas.

De acuerdo con el Mecanismo 1 y realizando un análisis en condiciones de estado estacionario, se obtiene la expresión para la constante de velocidad de transferencia de electrones observada.

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_d}{1 + \frac{k_{-d}}{k_{\text{et}}} + \frac{k_{-d}k_{\text{et}}}{k_{\text{esc}}k_{\text{et}}}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Para el caso de reacciones de transferencia de electrones fotoinducidas,  $k_{\text{obs}}$  se denomina comúnmente constante de desactivación o constante de inhibición,  $k_q$ .

La ecuación 1 puede reescribirse como:

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{K_d k_{\text{et}}} \left( 1 + \frac{k_{\text{et}}}{k_{\text{esc}}} \right) \quad \text{Ecuación 2}$$

donde  $K_d = k_d / k_{-d}$ . A partir de la ecuación 2 se puede plantear casos límite para situaciones como:

- i) si  $k_{\text{esc}} \gg k_{\text{et}}$  (situación comúnmente alcanzada, con excepción de reacciones netamente endergónicas)

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{K_d k_{\text{et}}} = \frac{1}{k_d} \left( 1 + \frac{k_{-d}}{k_{\text{et}}} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

la ecuación 3 puede simplificarse más aún para las siguientes situaciones:

- ii) para reacciones de transferencia de electrones lenta, donde  $k_{-d} \gg k_{\text{et}}$ :

$$k_{\text{obs}} \cong K_d k_{\text{et}} \quad \text{Ecuación 4}$$

- iii) para reacciones de transferencia de electrones rápidas, donde  $k_{\text{et}} \gg k_{-d}$

$$k_{\text{obs}} \cong k_d \quad \text{Ecuación 5}$$

Del Mecanismo 1 planteado, la etapa crucial es la transferencia reversible de electrones donde tanto la reacción directa como la reversa implican cinéticas unimoleculares. Entonces y de acuerdo a la teoría del estado de transición, la constante de velocidad de primer orden para el proceso de transferencia de electrón puede expresarse según:

$$k_{et} = k_{et}^0 \exp\left(\frac{-\Delta G_{et}^\#}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 6}$$

siendo  $k_{et}^0 = \kappa_{el} \nu_n$

donde:

$\kappa_{el}$  es el coeficiente de transmisión electrónica o factor electrónico que indica la probabilidad de ocurrencia de una reacción, cuando los reactivos han alcanzado la configuración del estado de transición y varía entre 0 y 1.

$\nu_n$  es la frecuencia nuclear de pasaje por la configuración del estado de transición ( $\nu_n \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) [1].

$\Delta G^\#$  es el cambio de energía libre de activación para el proceso de la transferencia del electrón.

R es la constante universal de los gases.

T es la temperatura absoluta.

Además, introduciendo el cambio de energía libre de Gibbs para el proceso de transferencia del electrón según:

$$\frac{k_{et}}{k_{-et}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{et}^0}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 7}$$

donde:

$\Delta G_{et}^0$  es el cambio de energía libre total de proceso de transferencia del electrón.



Remplazando las ecuaciones 6 y 7 en 1, para obtener la constante de desactivación,  $k_q$ .

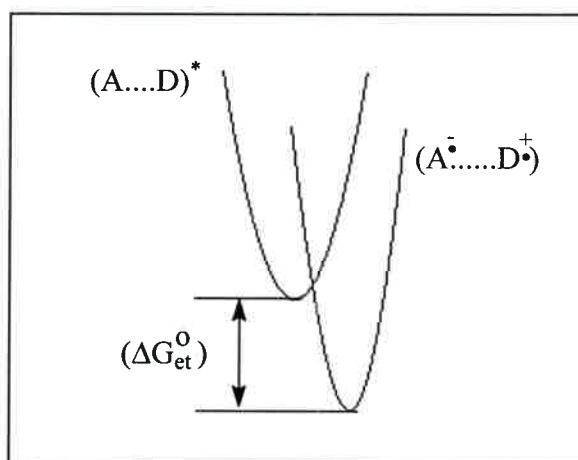
$$k_q = \frac{k_d}{1 + \frac{k_{-d}}{k_{et}^0} \exp\left(\frac{\Delta G_{et}^\#}{RT}\right) + \frac{k_{-d}}{k_{esc}} \exp\left(\frac{\Delta G_{et}^0}{RT}\right)} \quad \text{Ecuación 8}$$

Distintas relaciones entre  $\Delta G_{et}^0$  y  $\Delta G^\#$  han sido propuestas: la proveniente de la teoría clásica de Marcus <sup>[1]</sup>, la ecuación de Agmon-Levine <sup>[3]</sup> o según Rehm-Weller <sup>[2]</sup>, para esta última:

$$\Delta G_{et}^\# = \frac{\Delta G_{et}^0}{2} + \left[ \left( \frac{\Delta G_{et}^0}{2} \right)^2 + (\Delta G^\#(0))^2 \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 9}$$

donde  $\Delta G^\#(0)$  es la energía libre de activación cuando  $\Delta G^0 = 0$ .

El cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{et}^0$ ), para el proceso de transferencia de electrón entre los complejos precursor y sucesor (Mecanismo 1), está representado en la Figura 1 como el cambio energético entre los mínimos de los perfiles unidimensionales de energía libre de Gibbs (funciones parabólicas de los complejos), en función de la coordenada de reacción.



**Figura 1:** Cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{et}^0$ )

Rehm y Weller <sup>[1]</sup> propusieron una ecuación para la determinación del  $\Delta G_{et}^0$ , para reacciones de transferencia de electrones (donde uno de los reactivos se encuentre en un estado electrónico excitado) a partir de parámetros experimentales según la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{et}^0 = E_{(D/D^+)} - E_{(A/A^-)} - E^* + \frac{Z_1 Z_2}{D r_{12}} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde:

$E^*$  es la energía del estado excitado y representa la diferencia energética entre los niveles vibracionales de menor energía del estado excitado y el estado fundamental. La magnitud de este término depende de la multiplicidad del estado excitado involucrado en el proceso (singlete o triplete).

$E_{(A/A^-)}$  es el potencial de reducción de la especie aceptor de electrones y  $E_{(D/D^+)}$  es el potencial de oxidación del dador.

$Z_1 Z_2 / D r_{12}$  representa la energía culombica liberada o consumida por el sistema reaccionante al acercar a las especies comprendidas en el complejo sucesor desde el infinito hasta la distancia adecuada para la transferencia de electrones.  $Z_1$  y  $Z_2$  son las cargas eléctricas de los productos de reacción en un medio de constante dieléctrica  $D$  para una distancia  $r_{12}$ .

## Referencias

---

- [1] - J. R. Bolton, N. Mataga and G. McLendon, Editors, "*Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems*", Adv. Chem. Ser. 228, Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1991.
- [2] - (a) Rehm, D. and A Weller *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, (1969)834; (b) Rehm, D. And A Weller *Isr. J. Chem* 8, (1970), 259
- [3] - Lennart Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*; Springer-Verlag; London, Paris, Berlin

## **CAPITULO 3**

### ***Materiales y Metodologías Experimentales***

---

### **3.1 – Materiales**



Como colorante sintético se empleó fenosafranina (cloruro de 3,7-diamino-5-fenilfenacina,) de Aldrich y se utilizó sin posterior purificación.

Como dadores de electrones aromáticos se utilizaron: N,N,N,N-Tetrametil-p-fenineldiamina (TMPD), N,N,N,N- Tetrametilbencidina (TMB), p-anisidina, p-toluidina, 1,2,4 Trimetoxibenceno (1,2,4TMB), 1,4 Dimetoxibenceno (1,4DMB), 3-Metilindol, Acido-3-Indolacético, Triptofano de Aldrich e Indol de Sigma y se usaron sin posterior purificación. N,N Dimetilanilina, N-Metilanilina, Anilina de Fluka se purificaron por destilación al vacío. El 2-Metilindol se purificó por recristalización en hexano.

Como dadores de electrones alifáticos se emplearon: Trietanolamina, Dietanolamina de Carlos Erba y Tri-n-butilamina, Trietilamina, Isopropilamina, n-butilamina, D-n-butilamina, Isobutilamina de Anedra, todos ellos se purificaron por destilación al vacío.

Los solventes utilizados fueron de grado HPLC.: 1,4-Dioxano, Tetrahidrofurano, Acetato de etilo, diclorometano, 1,2-diclorometano, Acetona, Butironitrilo, propionitrilo, N,N-Dimetilformamida, Dimetilsulfoxido, Acetonitrilo, 2-propanol, 1-Butanol, 1-Propanol, Etanol, Metanol, Agua y mezclas de agua/etanol: Etanol/Agua 60,14 % p/p, Etanol/Agua 19,5 % p/p, Etanol/Agua 12 % p/p, Etanol/Agua 9,64 % p/p. Todos ellos se utilizaron sin posterior purificación.

### **3.2 – Métodos Experimentales**

### ***3.2.1 – Espectroscopía de Absorción UV-Visible***

Esta técnica se empleó para determinar los espectros de absorción del estado fundamental y los coeficientes de extinción molar del colorante en los diferentes solventes. Además se utilizó para investigar sobre posibles interacciones entre los reactivos en el estado fundamental.

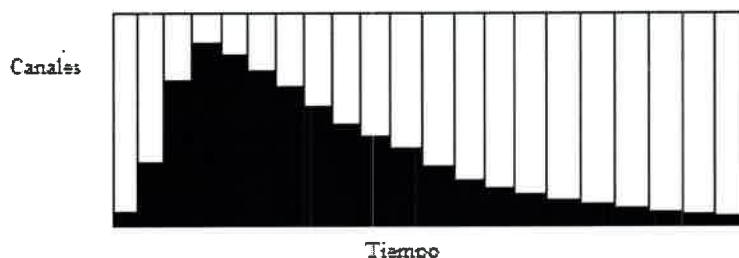
Estas determinaciones se realizaron mediante un espectrofotómetro UV-Visible Hewlett-Packard 8453 con arreglo de diodos.

### ***3.2.2 – Espectroscopía de Fluorescencia Estacionaria y Resuelta en el Tiempo***

Los espectros de emisión de fluorescencia en estado estacionario del colorante se determinaron con un espectrofluorómetro Fluoromax.

Los tiempos de vida de fluorescencia del estado excitado singlete del colorante se determinaron empleando la técnica de “conteo de fotón único” (SPC). Utilizando el equipo Edinburg Instrument OB900. Ésta es una técnica digital donde los fotones son correlacionados en el tiempo con relación al pulso de excitación <sup>[1]</sup>. La parte principal del método esta en el convertidor tiempo-amplitud (TAC). La muestra se excita repetidamente usando una fuente de luz pulsada, frecuentemente un láser, lámpara flash o por luz de emisión de diodos. Cada pulso es monitoreado óptimamente por un fotodiodo de alta velocidad o fotomultiplicador, para producir una señal inicial utilizada para iniciar la rampa de voltaje del TAC. La rampa de voltaje es detenida cuando se detecta el primer fotón fluorescente de la muestra. El TAC provee un pulso de salida cuyo voltaje es proporcional al tiempo entre las señales de inicio y detención. Un analizador multicanal (MCA) convierte este voltaje en un canal de tiempo mediante un convertidor analógico digital (ADC). Sumando sobre muchos pulsos, el MCA construye un probable histograma de cuentas en función de los canales de tiempo. Este experimento continua hasta que se tiene colectando un número significativo de cuentas en el canal pico (5000 - 10000 cuentas). Bajo estas condiciones, el probable histograma

del fotón que arriba en el tiempo, representa el decaimiento de la intensidad de la muestra como se muestra en la siguiente Figura.



**Figura 1:** Representación del histograma de cuentas en función del tiempo en un experimento de conteo de fotón único

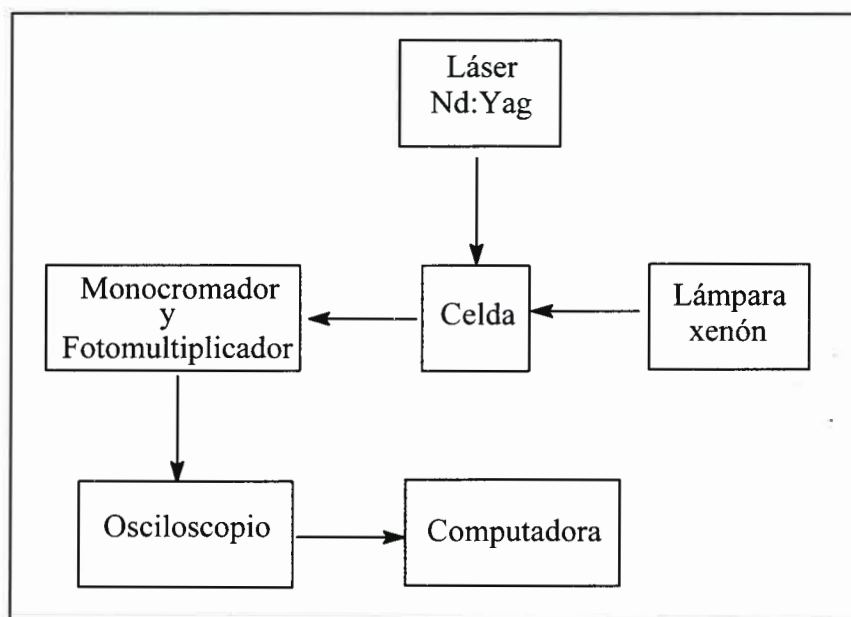
Hay típicamente tres curvas asociadas con el decaimiento de la intensidad, los datos medidos, la función respuesta del instrumento y el decaimiento calculado. Estas funciones están en tiempos discretos porque el conteo de fotones es colectado en canales, cada uno con un tiempo y ancho conocido. La función respuesta del equipo, algunas veces llamada función de la lámpara, es la respuesta del equipo a una muestra de tiempo de vida cero. Esta curva se obtiene generalmente usando una solución diluida de alguna sustancia que disperse la luz, tal como sílica coloidal o sulfato de bario (ludox). Este decaimiento representa el perfil de tiempo de vida mas corto que puede ser medido por el instrumento. La curva que se mide a continuación es el decaimiento de la intensidad de la muestra y a partir de ello se calcula la función ajustada. Esta función es el perfil de tiempo esperado para una dada ley de decaimiento. El tiempo de decaimiento ( $\tau$ ), se obtiene del ajuste entre las funciones de decaimiento entre la muestra y la función de la lámpara. Este equipo utiliza como criterio de análisis el ajuste de los resultados por cuadrado mínimo a dos parámetros, por un lado el valor del chi cuadrado reducido,  $\chi_r^2$ , para el caso de un ajuste aceptable el valor de chi cuadrado reducido debe ser cercano a la unidad y por otro, al gráfico de los residuos pesados que se considera como aceptable cuando los residuos en función de los canales se distribuyen al azar alrededor del valor de cero.



### 3.2.3 – Espectroscopía de Láser Flash Fotólisis (LFP)

Los espectros de absorción del estado excitado triplete de fenosafranina y los decaimientos de las especies transitorias resueltos en el tiempo fueron determinados por la técnica de espectroscopía de láser flash fotólisis [2,3].

Esta técnica utiliza un láser de Nd:Yag (Spectron SL 400) operando a 532 nm (aprox. 18 ns de ancho de pulso). El haz del láser fue desenfocado a fin de cubrir en su totalidad el paso óptico del haz analizador (10 mm) proveniente de una lámpara de xenón de 150 watts. Las experiencias fueron llevadas a cabo utilizando una celda de cuarzo con geometría de ángulo recto, la misma se termostatóizó por medio de circulación de agua a ( $25 \pm 1$  °C). El sistema de detección comprende un monocromador PTI (Photon Technology International) acoplado a un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R666. La señal fue adquirida con un osciloscopio digital (Hewlett-Packard 54504) donde fue promediada y luego transferida a una computadora.



**Figura 2:** Diagrama de bloque resumido de los componentes de un sistema de láser flash fotólisis.

Para determinar los espectros de absorción de las especies transitorias se almacenan las señales de absorción a diferentes longitudes de onda del monocromador, entre 300 nm y 900 nm. Luego se construye el espectro tomando los valores de absorbancia a un tiempo de decaimiento fijo, en función de la longitud de onda.

Cuando fue necesario se empleó un sistema de flujo continuo con el propósito de evitar la fotoreacción de las soluciones durante las experiencias. Este sistema consiste en la preparación de un volumen grande de la muestra (en bureta de 500 ml aprox.) y la solución durante el experimento se mantiene a flujo continuo con argón para eliminar el oxígeno disuelto y para permitir la circulación continua de la solución a través de la celda.

Durante el desarrollo de toda la parte experimental, las soluciones fueron desoxigenadas por burbujeo con argón puro y la concentración de las mismas fueron de aproximadamente entre  $1 \times 10^{-5}$  M y  $1 \times 10^{-6}$  M para minimizar la autodesactivación del estado triplete de fenosafranina.

### ***3.2.4 - Espectroscopía Optoacústica Inducida por Láser (LIOAS)***

La técnica de espectroscopia optoacústica inducida por láser (LIOAS), involucra la absorción de luz por una molécula y la subsiguiente detección de una onda de presión térmica (expansión/contracción termoelástica) causada por el calor liberado debido a la desactivación no-radiativa de especies metaestables de la molécula cuando retorna al estado fundamental <sup>[4]</sup>. Para la detección de estas ondas, se emplea un detector acústico altamente sensible (transductor piezoeléctrico) en fase condensada <sup>[5,6]</sup>.

Por lo tanto, en las determinaciones empleando la técnica de LIOAS, como fuente de excitación de la muestra se empleó el mismo láser que en la técnica de LPF, operando a 532 nm. En este caso el haz del láser se hizo incidir en la cubeta a través de un orificio circular (1 mm). La energía total del láser fue  $< 100 \mu\text{J}$  por pulso, ésta fue medida utilizando un medidor Melles-Griot 13 PEM001. Las ondas fotoacústicas generadas por el calentamiento del medio se determinaron por medio de un detector acústico (transductor piezoeléctrico rápido, zirconato de titanato de plomo, PZT) <sup>[7]</sup> colocado perpendicularmente al haz del láser. Las experiencias se realizaron

manteniendo la geometría óptica constante tanto para la muestra como para la referencia. La Figura 3 muestra la distribución de componentes principales de la técnica de LPF.

Los resultados experimentales se determinaron estudiando la onda fotoacústica después de excitar la muestra de fenosafranina y comparándola con la determinada para una referencia calorimétrica como Azul de Evans <sup>[4,8,9]</sup>, bajo las mismas condiciones experimentales de absorbancia (para que de esta forma las especies absorban el mismo número de fotones a la longitud de onda de excitación), de temperatura, de solvente y energía de excitación.

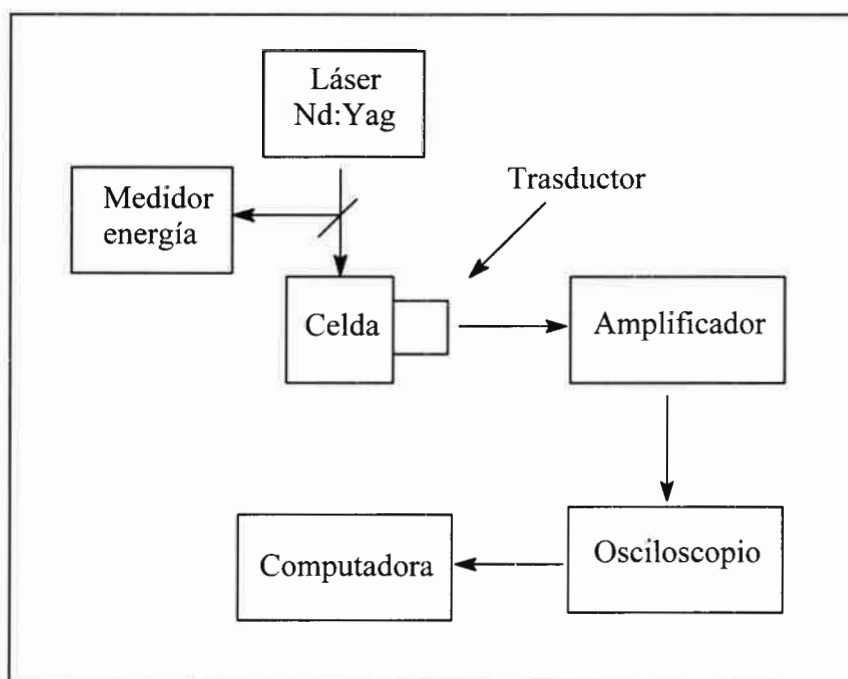


Figura 3: Diagrama de bloque resumido de los componentes de un sistema de LIOAS

Las soluciones se prepararon en el momento de las mediciones en el rango de concentración de  $5 \times 10^{-6}$  M a  $5 \times 10^{-5}$  M de fenosafranina. En todos los casos las soluciones fueron desgasadas durante 10 minutos por burbujeo con argón. Cuando se necesitó ajustar el pH se realizó con soluciones de NaOH y HCl. El rango de temperatura experimental fue entre 8 – 36 °C.

### 3.2.5 - Actinometría Relativa

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia ( $\phi_F$ ), en solución se determinaron por actinometría relativa por medio de la siguiente ecuación <sup>[10]</sup>:

$$\phi_m = \phi_s \left( \frac{I_m}{I_s} \right) \left( \frac{A_s}{A_m} \right) \left( \frac{n_m^2}{n_s^2} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

donde: el subíndice s y m corresponden al estándar y a la muestra respectivamente, I es la integral de la banda de emisión, A es la absorbancia a la longitud de onda de excitación y n, es el índice de refracción del solvente.

Como estándar o actinómetro se empleó violeta de cresilo en solución de metanol con un  $\phi_F = 0,54 \pm 0,03$  <sup>[10]</sup>. Se ajustaron las absorbancias de fenosafranina y del actinómetro para que sean iguales y pequeñas (menor a 0.10) para que de esta forma las especies absorban el mismo número de fotones a la longitud de onda de excitación en ambos solventes. Cuando se cambió de solvente se realizó la corrección por índice de refracción del medio. La necesidad de corregir se debe a dos motivos: uno es que la radiación pasa de la solución al aire (es decir desde alto a bajo índice de refracción), y el segundo es debido a las reflexiones internas que pueden ocurrir dentro de la celda <sup>[11]</sup>.

Para determinar el rendimiento cuántico de formación del estado excitado triplete ( $\phi_T$ ), se empleó el método de actinometría relativa <sup>[3]</sup>. Por este método se obtiene el producto del rendimiento cuántico de triplete y del coeficiente de absortividad molar, ( $\phi_T \epsilon_T$ ). Como referencia se utilizó tetrafenilporfirina de zinc (ZnTTP) en benceno. El producto de ( $\phi_T \epsilon_T$ ), para fenosafranina se obtuvo desde la siguiente ecuación:

$$(\phi_T \epsilon_T)_{PS} = \frac{\text{Pend}_{PS}}{\text{Pend}_{ZnTTP}} (\phi_T \epsilon_T)_{ZnTTP} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde  $\text{Pend}_{PS}$  y  $\text{Pend}_{ZnTTP}$ , son las pendientes iniciales de los gráficos de absorción triplete-triplete en función de la energía de láser para fenosafranina y referencia,



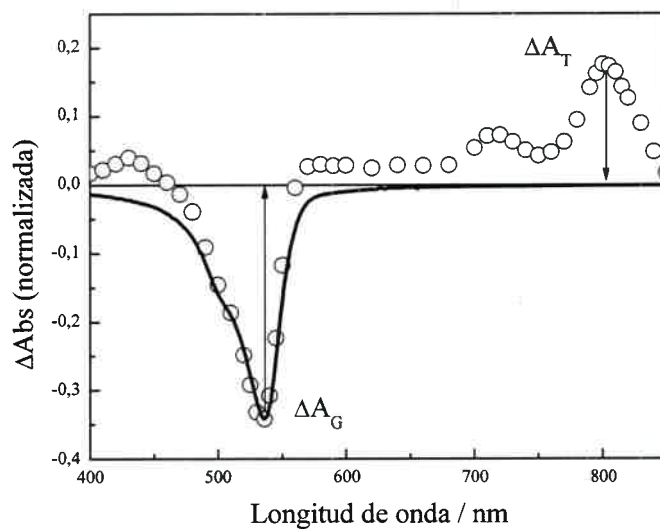
respectivamente. La variación de la energía del láser se realizó colocando en la trayectoria del haz del láser soluciones de permanganato de potasio de diferentes concentraciones. Para determinar los valores de las pendientes se midió el cambio de absorbancia inicial del estado triplete extrapolado a energía cero del láser en función de la energía del láser determinado a 470 nm para ZnTTP, y para fenosafranina, al máximo de absorción del estado triplete correspondiente a cada solvente. Las absorbancias de las soluciones de fenosafranina y de ZnTTP se ajustaron para que fueran iguales y absorban el mismo número de fotones a la longitud de onda de excitación, 532 nm. Los valores de  $\epsilon_T = 7,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  y de  $\phi_T = 0.83$  fueron usados para ZnTTP [12].

A fin de determinar el  $\phi_T$  desde la ecuación anterior, es necesario conocer el  $\epsilon_T$  en los solventes estudiados. Ellos fueron determinados por el método de depleción del estado fundamental [3]. Este método asume que todas las moléculas del estado fundamental cuando son excitadas pueblan el estado triplete dentro de la escala de tiempo de observación. Además la región en donde absorbe el estado fundamental no debe absorber el estado triplete (ver Figura 4). Entonces este método compara la banda negativa del espectro de las especies transitorias de fenosafranina ( $\Delta A_T$ ) al máximo de absorción, con el espectro de absorción del estado fundamental del colorante ( $\Delta A_G$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$\epsilon_T = \left( \frac{\Delta A_T}{\Delta A_G} \right) \epsilon_G \quad \text{Ecuación 3}$$

donde  $\epsilon_T$  y  $\epsilon_G$  son los coeficientes de absorción molar del estado triplete y fundamental respectivamente, a la longitud de onda del máximo de absorción.

A modo de ejemplo la Figura 4 muestra el espectro de absorción de especies transitorias y el espectro de absorción del estado fundamental normalizado de fenosafranina en solución de 2-propanol.



**Figura 4:** Espectro de absorción de especies transitorias (○) y espectro de absorción del estado fundamental (línea continua) normalizados de fenosafranina en solución de 2-propanol.

## Referencias

---

- [1] - D. Connor and D. Phillips. *Time-correlated Single Photon Counting*, The Royal Institution, London, UK (1984)
- [2] - B. Rossiter and R. Baetzold. *Physical Methods of Chemistry*, Vol. 3, 2<sup>nd</sup> Ed., J. Wiley & Sons, Inc., New York (1993)
- [3] - Ian Carmichael and Gordon L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 15, No. 1, (1986)
- [4] - S. V. Braslavsky, G. E. Heibel, *Chem. Rev.*, 92, (1992), 1318
- [5] - A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.* 58, (1986), 381
- [6] - M. W. Sigrist, *J. Appl. Phys.* R83 (1986) 60
- [7] - A. C. Tam, and C. K. N. Patel, *Rev. Mod. Phys.*, 53, No. 3 (1981)
- [8] - C. D. Borsarelli, S. G. Bertolotti and C. M. Previtali, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1, (2002), 574
- [9] - A. Losi and C. Viappiani, *Chem. Phys. Lett.*, 289, (1998), 500
- [10] - D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.*, 60, (1988), 1107
- [11] - J. N. Miller, *Standards for Fluorescence Spectrometry*, ed., Chapman and Hall, London, (1981)
- [12] - J. K. Hurley, N. Sinai, H. Linschitz, *Photochem. Photobiol.*, 38, (1983), 9

## **CAPITULO 4**

### ***Resultados Experimentales y Discusión***

---

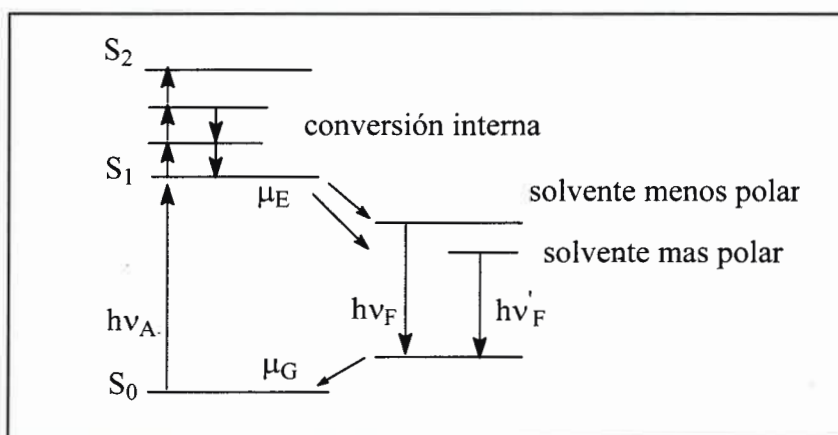
**4.1 - Estudio del Efecto del Solvente sobre las Propiedades  
Espectroscópicas de Fenosafranina**

Se conoce que el comportamiento espectral de compuestos fotoactivos dependen de la naturaleza del entorno <sup>[1,2]</sup>. Estos compuestos cuando están rodeados por moléculas de solvente, pueden generar cambios significativos en sus propiedades fotofísicas. Los parámetros espectrales y fotofísicos son característicos del compuesto en el entorno del solvente <sup>[3,4]</sup>. Estos efectos son el resultado de interacciones intermoleculares soluto/solvente, que pueden ser específicas o no específicas, las cuales tienden a modificar la diferencia de energía entre el estado fundamental y el excitado de la molécula que absorbe o emite.

Una interpretación cualitativa del corrimiento de las bandas de emisión y absorción con el solvente puede ser considerando: a) el momento dipolar instantáneo presente durante la transición electrónica, b) la diferencia entre el momento dipolar permanente entre el estado fundamental y el excitado de la molécula, c) el cambio del momento dipolar del estado fundamental inducido por el solvente <sup>[5]</sup>.

Del mismo modo que para la absorción y emisión, la polaridad del solvente tiene efecto sobre el tiempo de vida del estado excitado de la molécula.

La emisión de un fluoróforo generalmente ocurre a longitudes de onda mayores que la absorción. Esta pérdida de energía es debida a una variedad de procesos dinámicos que ocurren después de la absorción de la luz. En el siguiente mecanismo se muestran dichos procesos.



**Figura 1:** Diagrama de Jablonski para la fluorescencia de un fluoróforo con la relajación del solvente.

El fluoróforo es típicamente excitado a un primer estado singlete  $S_1$ , usualmente a un estado excitado vibracional dentro de  $S_1$ . Si el fluoróforo es excitado a un segundo estado singlete  $S_2$ , rápidamente decae al estado  $S_1$  en el orden de  $10^{-12}$  s por conversión interna. El efecto del solvente corre el espectro de emisión a longitudes de onda mayores a causa de la estabilización del estado excitado por moléculas de solvente polares. Típicamente, el fluoróforo tiene un momento dipolar mayor en el estado excitado ( $\mu_E$ ), que en el fundamental ( $\mu_G$ ). Después de la excitación, los dipolos del solvente pueden relajarse o reorientarse alrededor de  $\mu_E$ , haciendo que disminuya la energía del estado excitado. Entonces si la polaridad del solvente aumenta, el espectro de emisión muestra corrimientos a mayores longitudes de onda. En general, solamente los fluoróforos polares muestran una gran sensibilidad a solventes polares. Moléculas no polares como hidrocarburos aromáticos no sustituidos, son muchos menos sensibles a la polaridad del solvente.

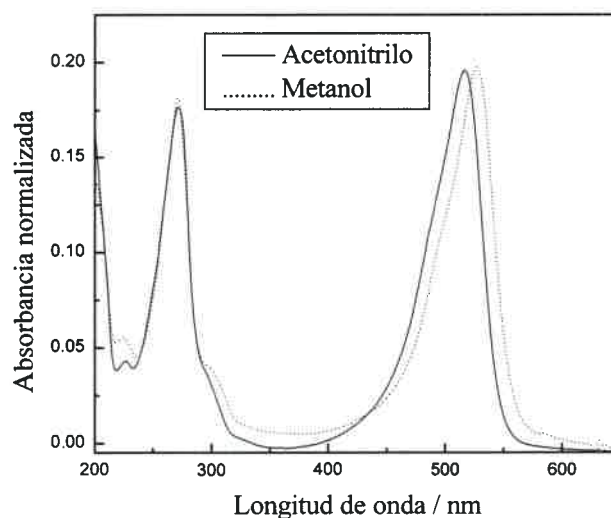
Para el colorante sintético safranina se observó que las propiedades fotofísicas son dependientes del solvente principalmente en próticos <sup>[6]</sup>. Para fenosafranina que tiene una estructura química similar se espera que las propiedades espectroscópicas como las bandas de emisión y absorción del estado fundamental como también del estado excitado triplete dependan de la naturaleza del solvente.

#### ***4.1.1 - Propiedades Fotofísicas de Fenosafranina en Solventes Próticos y Apróticos***

Se investigaron las propiedades espectroscópicas del colorante para una serie de solventes apróticos, próticos y mezclas binarias de ellos para investigar como es la dependencia de la naturaleza del solvente sobre tales propiedades. Para el caso particular de los solventes como metanol y acetonitrilo el estudio se presenta con mayor detalle debido a que en estos solventes se desarrollará el estudio sobre las reacciones de transferencia de electrón fotoinducidas de fenosafranina por compuestos dadores de electrones.

#### 4.1.1.1 - Estudio de las Propiedades de los Estados Excitados y Fundamental de Fenosafranina

Los espectros de absorción de fenosafranina en metanol y acetonitrilo se muestran en la Figura 2.

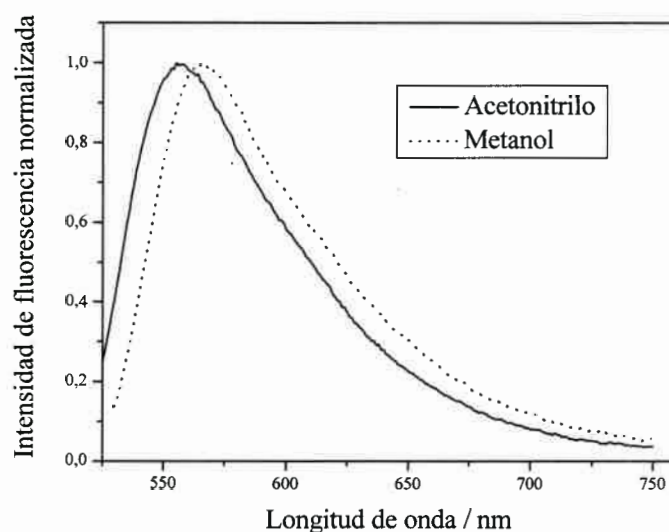


**Figura 2:** Espectros de absorción UV-Visible de fenosafranina en solución de acetonitrilo y metanol.

En solución de acetonitrilo fenosafranina presenta una banda principal de absorción con un máximo centrado a 517 nm, este valor coincide con el determinado por Gopidas y Kamat <sup>[7]</sup>, mientras que en solución de metanol el máximo de absorción se observa a 527 nm.

Los espectros de emisión de fluorescencia en estado estacionario de fenosafranina en solución de acetonitrilo y metanol se muestran en la Figura 3. En solución de acetonitrilo, el colorante muestra una banda de emisión de fluorescencia con un valor máximo centrado en 558 nm <sup>[7]</sup>. En cambio en solución de metanol se observa que la banda de emisión de fenosafranina presenta un corrimiento a mayor longitud de onda con un valor máximo centrado en 568 nm.

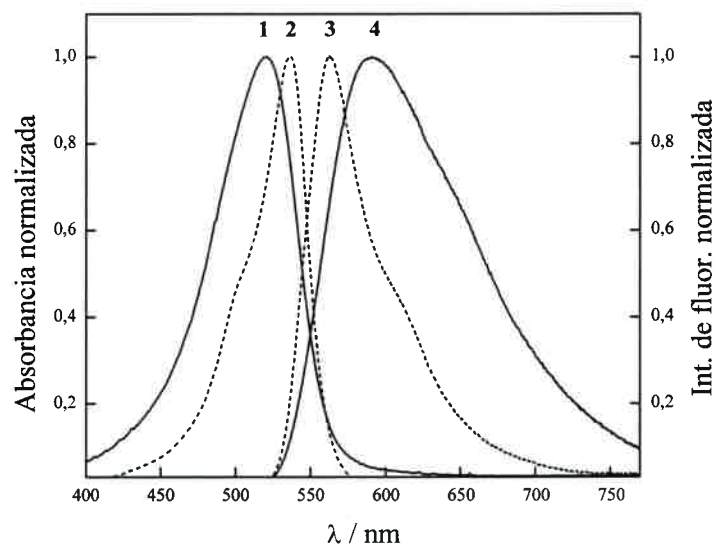




**Figura 3:** Espectros de emisión de fluorescencia en estado estacionario de fenosafranina en solución de acetonitrilo y en metanol excitando a 517 nm y 527 nm respectivamente.

Además se determinaron los espectros de absorción y fluorescencia estacionaria de fenosafranina para el resto de los solventes próticos y apróticos de diferentes polaridades. Éstos muestran una gran dependencia con la polaridad del solvente principalmente en próticos. A modo de ejemplo en la Figura 4 se muestran algunos de los resultados.

Se observa un corrimiento a menor longitud de onda de la banda de absorción y un corrimiento a mayor longitud de onda de la banda de fluorescencia cuando se cambia el solvente 2-propanol por agua o cuando polaridad del solvente aumenta.



**Figura 4:** Espectros de absorción y fluorescencia de fenosafranina en agua y 2-propanol: (1) absorción en agua, (2) absorción en 2-propanol, (3) fluorescencia en 2-propanol y (4) fluorescencia en agua.

A partir de los espectros se determinaron las longitudes de onda máximas de absorción y fluorescencia del colorante en los diferentes solventes estudiados. Estos resultados son mostrados en la Tabla 1 para solventes apróticos y en la Tabla 2 para próticos.

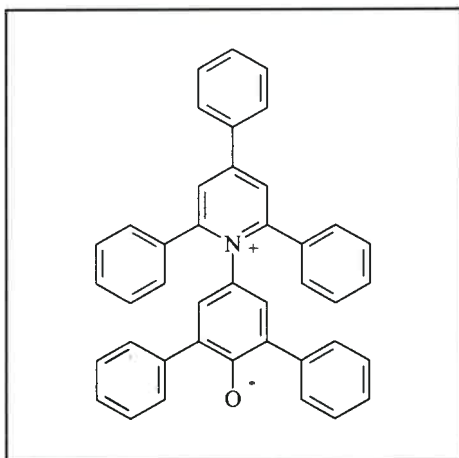
**Tabla 1:** Propiedades espectrales de absorción y fluorescencia en estado estacionario de fenoanfranina en solventes apróticos.

Solvente	ET(30) kcal/mol	$\bar{\nu}_{\max}^A$ cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{\max}^F$ cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{\max}^A - \bar{\nu}_{\max}^F$ cm <sup>-1</sup>
Dioxano	36,0	18939	17794	1145
Tetrahidrofurano (THF)	37,4	18762	17528	1234
Acetato de etilo	38,1	18904	17483	1421
Diclorometano	40,7	19493	18536	957
1,2 Dicloroetano	41,3	19399	18198	1201
Acetona	42,2	19084	17953	1131
Butanonitrilo	42,5	19231	18083	1148
Propionitrilo	43,6	19286	18018	1268
Dimetilformamida	43,8	18762	17746	1016
Dimetilsulfóxido	45,1	18587	17652	935
Acetonitrilo	45,6	19342	17905	1437

**Tabla 2:** Propiedades espectrales de absorción y fluorescencia en estado estacionario de fenosafranina en solventes próticos.

Solvente	ET(30) kcal/mol	$\bar{\nu}_{\max}^A$ cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{\max}^F$ cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}_{\max}^A - \bar{\nu}_{\max}^F$ cm <sup>-1</sup>
2-Propanol	49,2	18657	17781	876
1-Butanol	50,2	18587	17624	963
1-Propanol	50,7	18657	17640	1017
Etanol	51,6	18797	17753	1044
60,14% p/p Etanol/Agua	53,9	18833	17605	1228
Metanol	55,4	18975	17637	1338
19.51% p/p Etanol/Agua	57,8	18904	17244	1660
12% p/p Etanol/Agua	59,9	19084	17115	1969
9.64% p/p Etanol/Agua	60,8	19011	17085	1926
Agua	63,1	19194	16921	2273

En las Tabla 1 y Tabla 2 se muestran los diferentes solventes empleados en las determinaciones de los parámetros de absorción y de fluorescencia estacionaria de fenosafranina, los cuales están ordenados en forma creciente con el parámetro empírico de polaridad del solvente, ET(30). Este parámetro se basa en la energía de la transición para la banda de absorción de mayor longitud de onda de una betaína (N-fenóxido de piridinio) [8].

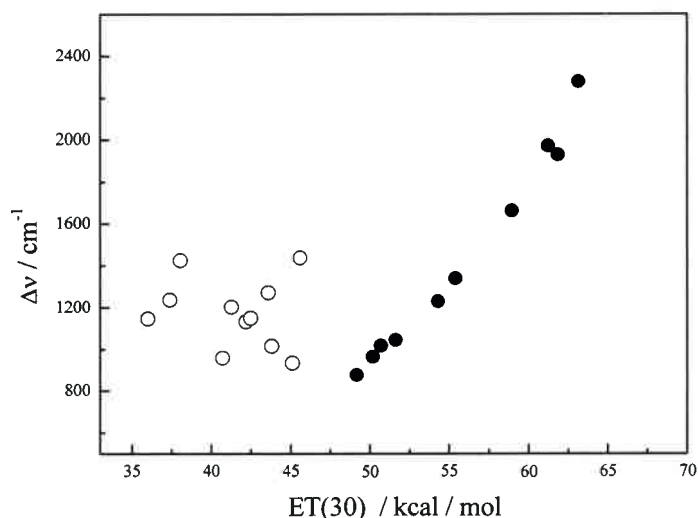


N-fenóxido de piridinio

Dicha banda es debida a la transferencia de carga intramolecular del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , desde el  $O^-$  al sistema piridinio. La ventaja del ET(30) es que presenta un gran solvatocromismo desde 810 nm en difenileter,  $ET(30) = 35,5$  Kcal/mol a 453 nm en agua,  $ET(30) = 63,1$  Kcal/mol. El parámetro ET(30), no solo mide la polaridad del solvente, sino también la capacidad de formar puente hidrogeno en solventes próticos <sup>[9]</sup>.

Además en las tablas se muestran los valores de los máximos de absorción y de fluorescencia expresados como frecuencias (en unidades de  $cm^{-1}$ ),  $\bar{\nu}_{max}^A$  y  $\bar{\nu}_{max}^F$  respectivamente, y el corrimiento de Stokes ( $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{max}^A - \bar{\nu}_{max}^F$ ).

Del análisis de la Tabla 1 y Tabla 2 se observa que en solventes próticos el corrimiento de Stokes aumenta con el aumento en la polaridad del solvente. En cambio en solventes apróticos ninguna tendencia en los corrimientos fue observada. La Figura 5 representa la correlación del corrimiento de Stokes de fenosafranina en función del parámetro ET(30) tanto en solventes próticos como apróticos.



**Figura 5:** Corrimiento de Stokes de fenosafranina en función de la polaridad del solvente ET(30), en solventes apróticos (O) y en próticos (●).

Los resultados en solventes próticos indicarían la presencia de un estado excitado más polar que el estado fundamental del colorante. Para determinar el cambio de momento dipolar ( $\Delta\mu = \mu_E - \mu_G$ ), para la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ , se empleó el método del solvatocromismo propuesto por Ravi<sup>[10]</sup> utilizando la siguiente ecuación:

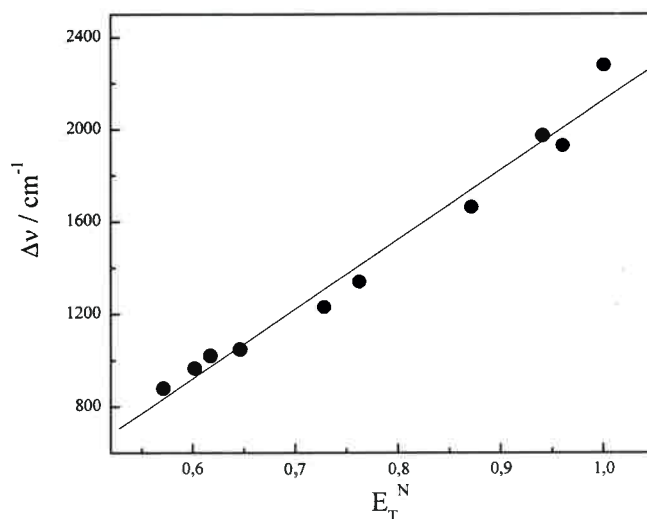
$$\bar{\nu}_{\max}^A - \bar{\nu}_{\max}^F = 11307.6 \left[ \left( \frac{(\mu_E - \mu_G)_{\text{PSH}}}{(\mu_E - \mu_G)_B} \right)^2 \left( \frac{a_B}{a_{\text{PSH}}} \right)^3 \right] E_T^N + C \quad \text{Ecuación 1}$$

donde  $a$ , es el radio de la cavidad en el cual reside el fluoróforo,  $C$  es una constante independiente del solvente, mientras que los subíndices PSH y B corresponden a fenosafranina y betaína. Este método se basa en el parámetro empírico de polaridad del solvente normalizado  $E_T^N$ , el cual considera interacciones de carácter específicas y no específicas del solvente<sup>[11]</sup>. Este parámetro es definido en función de los solventes como agua y tetrametilsilano (TMS) según:

$$E_T^N = \frac{((ET(30)_S - ET(30)_{TMS}))}{((ET(30)_W - ET(30)_{TMS}))} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde  $ET(30)_S$ ,  $ET(30)_W$  y  $ET(30)_{TMS}$  son los valores de los parámetros para la muestra, agua y TMS respectivamente.

La Figura 6 muestra un gráfico de  $\Delta\bar{\nu}$  de fenosafranina versus el parámetro  $E_T^N$  para solventes próticos.



**Figura 6:** Corrimiento de Stokes de fenosafranina en función del parámetro polaridad del solvente normalizado  $E_T^N$ .

A partir de un modelo semiempírico molecular (AM1) se estimó el momento dipolar y el radio de la cavidad del estado fundamental del colorante,  $\mu_G = 1,28$  D y  $a_{PSH} = 5,7$  Å respectivamente, utilizando el programa ChemWindow. Los parámetros correspondientes a la referencia betaína, se obtuvieron de literatura <sup>[10]</sup>  $\Delta\mu = 9$  D y  $a_B = 6,2$  Å. Con estos valores y el valor de la pendiente de la Figura 6, se calculó el momento dipolar para el estado excitado singlete de fenosafranina de  $\mu_E = 5,47$  D.

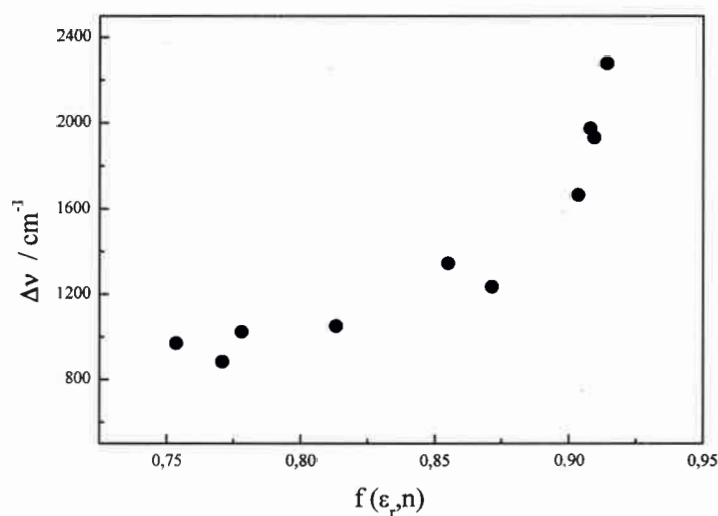
En la Figura 6 se observa que para todos los solventes próticos estudiados la dependencia de  $\Delta\bar{\nu}$  en función de  $E_T^N$  presenta una buena linealidad. Estos resultados indicarían la existencia de interacciones específicas soluto/solvente como puente hidrogeno.

En cambio no se observa la misma dependencia cuando el  $\Delta\bar{\nu}$  es graficado en función de  $f(\epsilon_r, n)$  del parámetro del solvente de Bakhshiev en solventes próticos, como se puede observar en la Figura 7.

Éste parámetro es definido por la siguiente ecuación <sup>[12]</sup>:

$$f(\epsilon_r, n) = \left( \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left( \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

donde  $\epsilon_r$  y  $n$  son la permitividad relativa y el índice de refracción del solvente respectivamente.



**Figura 7:** Corrimiento de Stokes de fenosafranina en función del parámetro de solvente de Brakhshiev  $f(\epsilon_r, n)$ .

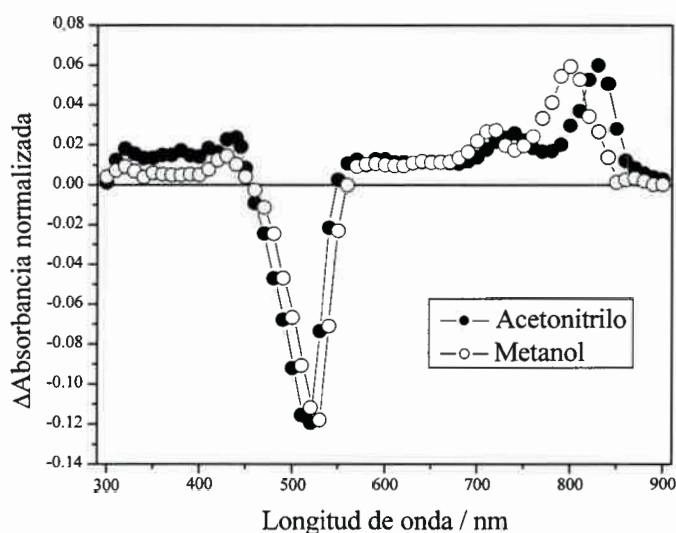
En la Figura 7 no se observa una tendencia lineal y se debe a que el parámetro de Bakhshiev considera al solvente como un medio continuo dieléctrico, o sea que tienen en cuenta interacciones específicas y no específicas.

En cambio la buena correlación obtenida con el parámetro de  $E_T^N$ , que solo tiene en cuenta interacciones específicas, las uniones puente hidrógeno tendrían una considerable responsabilidad en la estabilización de fenosafranina por solvatación con solventes próticos.



#### 4.1.1.2 – Estudio de las Propiedades del Estado Excitado Triplete de Fenosafranina

La Figura 8 muestra los espectros de absorción de las especies transitorias de fenosafranina en solución de acetonitrilo y metanol respectivamente. Se observa que en ambos solventes los espectros en la región entre 600-850 nm presentan una banda de absorción con dos máximos principales de diferente intensidad que corresponden a la absorción del estado excitado triplete de fenosafranina [7].



**Figura 8:** Espectro de absorción de especies transitorias de fenosafranina en solución de acetonitrilo y metanol determinados a 2  $\mu$ s después del pulso del láser a 532 nm respectivamente.

Las bandas en la región 370-450 nm corresponden a las especies (PSH $\bullet$ ) y (PSH $^{+2}$  $\bullet$ ). El radical neutro es generado mediante el proceso de desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina por una molécula del mismo colorante en su estado fundamental [13]. Este proceso es denominado auto-desactivación y se representa mediante la siguiente reacción:

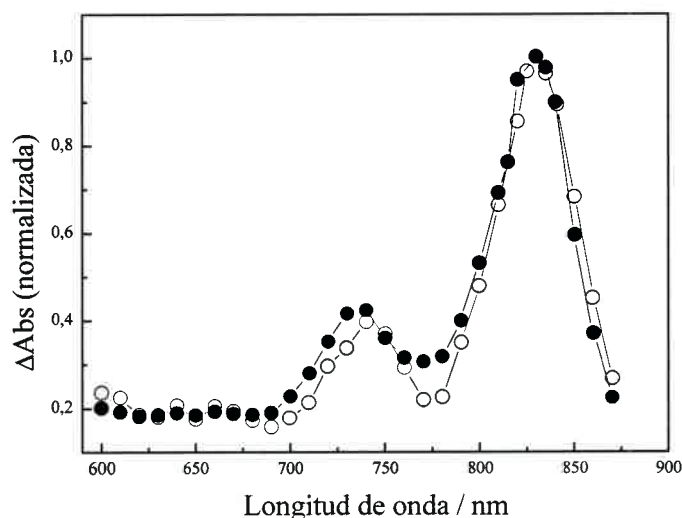


En la Tabla 3 se muestra un resumen de las principales bandas de absorción características de las especies transitorias de fenosafranina en solución de acetonitrilo y metanol respectivamente. La banda de absorción correspondiente al radical neutro semireducido ( $\text{PSH}\cdot$ ), se asignó a partir de los espectros de especies transitorias del colorante en presencia del desactivante.

**Tabla 3:** Longitud de onda (nm) de los máximos de las bandas de absorción del estado excitado triplete y de la forma semireducida de fenosafranina en solución de acetonitrilo (MeCN) y metanol (MeOH) respectivamente.

Fenosafranina	MeCN	MeOH
Triplete	830, 740, 320	800, 710, 320
Radical neutro (semireducido)	435	430

La Figura 9 muestra los espectros de absorción de especies transitorias del colorante en solventes apróticos como dimetilformamida y acetona. Se observa que los espectros son prácticamente idénticos en ambos solventes. Esto mismo se observó en acetonitrilo y tetrahidrofurano.

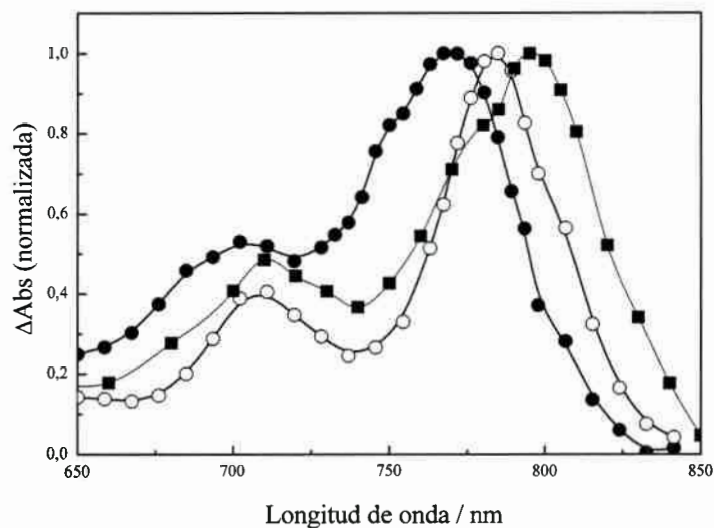


**Figura 9:** Espectro de absorción triplete-triplete de fenosafranina en solventes apróticos como: acetona (●) y dimetilformamida (○) respectivamente, determinados 5  $\mu$ s después del pulso del láser a 532 nm.

Del análisis de los espectros, se observa que en estos solventes la frecuencia máxima ( $\bar{\nu}_T$ ), muestra el mismo valor de  $12050 \text{ cm}^{-1}$  en estos solventes estudiados. La  $\bar{\nu}_T$  se determinó a partir del valor de longitud de onda a la cual el espectro de absorción triplete-triplete muestra su máximo de absorción de la banda principal.

En solventes próticos, como se muestra en la Figura 10, la banda principal triplete-triplete presenta una absorción a menor longitud de onda que en apróticos. Además, se observa un claro corrimiento a menor longitud de onda de esta banda cuando la polaridad del solvente aumenta.

Del análisis de la Figura 10 se determinó la frecuencia máxima de absorción triplete-triplete para la banda principal de fenosafranina en los solventes próticos y son mostrados en la Tabla 4. En dicha tabla se puede observar que la transición triplete-triplete es de mayor energía comparada a la determinada en solventes apróticos ( $12.050 \text{ cm}^{-1}$ ).

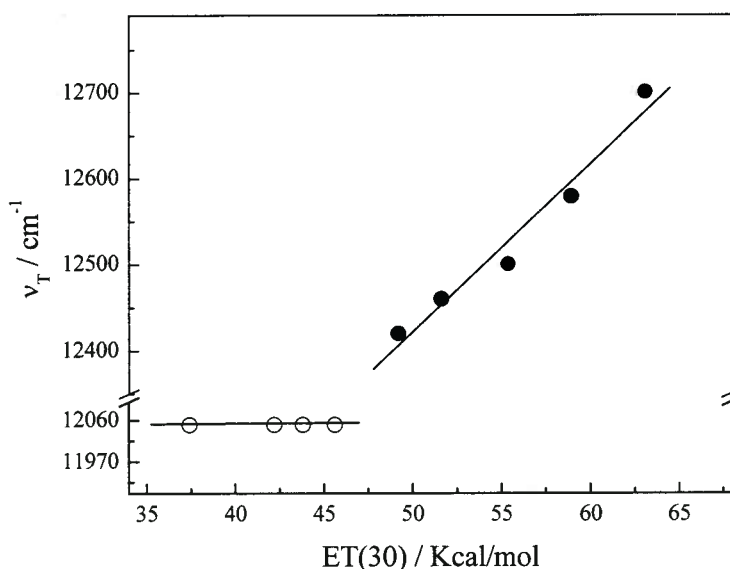


**Figura 10:** Espectro de absorción triplete-triplete de fenosafranina en solventes próticos como: agua (●), en 2-Propanol (■) y en mezcla de Etanol/Agua 19,5 % p/p (○), determinados a  $5\mu\text{s}$  después de pulso del láser a 532 nm.

**Tabla 4:** Frecuencia máxima de absorción triplete-triplete de fenosafranina  $\bar{\nu}_T$ , en solventes próticos.

Solvente	ET(30) kcal/mol	$\bar{\nu}_T$ $\text{cm}^{-1}$
2-Propanol	49,2	12.420
Etanol	51,6	12.460
Metanol	55,4	12.500
19,5 % p/p Etanol/Agua	58,9	12.579
Agua	63,1	12.700

La dependencia de  $\bar{\nu}_T$  en solventes próticos no puede ser correlacionada por un parámetro basado solamente en un modelo de dieléctrico continuo. Sin embargo, se observa una buena correlación lineal con el parámetro ET(30) como se muestra en la Figura 11.



**Figura 11:** Dependencia de la frecuencia máxima de absorción triplete-triplete de fenosafranina con el parámetro de polaridad del solvente ET(30) en solventes apróticos (○) y próticos (●) respectivamente.

Estos resultados indicarían que la transición  $T_1 \rightarrow T_n$  de fenosafranina es fuertemente influenciada por interacciones específicas soluto/solvente cuando los solventes son próticos. En cambio, no se observan estas interacciones en solvente apróticos. Sin embargo, este comportamiento es totalmente diferente al observado para la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  en los mismos solventes. Entonces, el corrimiento de la banda  $T_1 \rightarrow T_n$  observado en solventes próticos podría ser atribuido a la disminución del momento dipolar del estado excitado triplete <sup>[14,15,6]</sup>.

#### 4.1.1.3 - Tiempo de Vida del Estado Excitado Singlete de Fenosafranina en Solventes Próticos y Apróticos

Se estudió la influencia del solvente sobre el tiempo de vida de fluorescencia ( $\tau_F$ ), de fenosafranina en solventes apróticos y próticos. Los resultados son mostrados en la Tabla 5 y la Tabla 6 en solventes apróticos y próticos respectivamente. Se observa una clara diferencia entre los dos grupos de solventes. Para los apróticos no se observa ninguna tendencia con el parámetro ET (30), mientras que en próticos los tiempos de vida disminuyen con el aumento en la polaridad del solvente.

**Tabla 5:** Tiempo de vida de fluorescencia ( $\tau_F$ ), de fenosafranina en solventes apróticos.

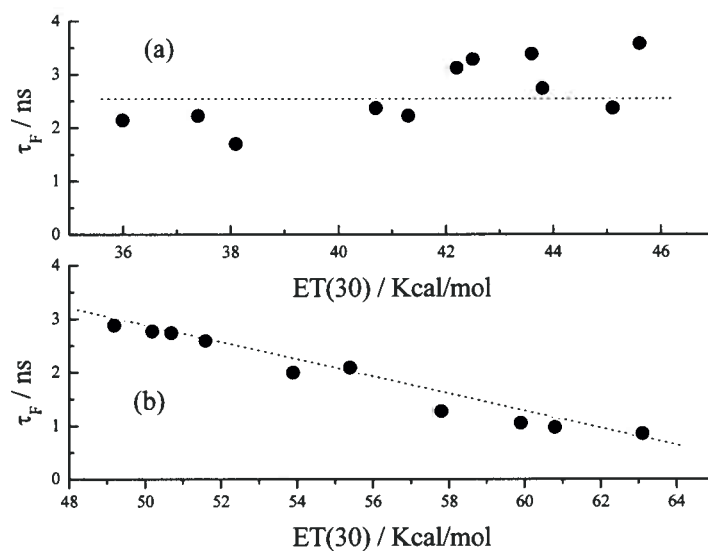
Solvente	ET(30) kcal/mol	$\tau_F$ ns
Dioxano	36,0	2,14
Tetrahidrofurano (THF)	37,4	2,22
Acetato de etilo	38,1	1,70
Diclorometano	40,7	2,36
1,2 Dicloroetano	41,3	2,22
Acetona	42,2	3,11
Butanonitrilo	42,5	3,27
Propionitrilo	43,6	3,27
Dimetilformamida	43,8	2,73
Dimetilsulfóxido	45,1	2,36
Acetonitrilo	45,6	3,56

**Tabla 6:** Tiempos de vida de fluorescencia ( $\tau_F$ ), de fenosafranina en solventes próticos.

Solvente	ET(30) kcal/mol	$\tau_F$ ns
2-Propanol	49,2	2,89
1-Butanol	50,2	2,78
1-Propanol	50,7	2,75
Etanol	51,6	2,60
60,14 % p/p Etanol/Agua	53,9	2,01
Metanol	55,4	2,10
19.5 % p/p Etanol/Agua	57,8	1,29
12 % p/p Etanol/Agua	59,9	1,07
9.64 % p/p Etanol/Agua	60,8	0,99
Agua	63,1	0,87

Para todas las determinaciones los resultados fueron ajustados con una función monoexponencial y los valores de chi cuadrado son cercanos a la unidad.

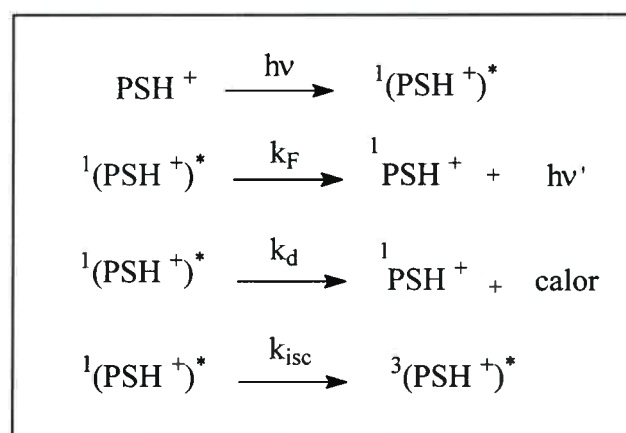
La Figura 12 representa el tiempo de vida de fluorescencia de fenosafranina en función del parámetro del solvente ET(30). Los valores de los tiempos de vida en solventes apróticos no siguen ninguna tendencia, en cambio en solventes próticos muestra una buena dependencia lineal. Estos resultados nuevamente muestran evidencia de la presencia de las interacciones específicas sobre el comportamiento fotofísico de fenosafranina. Esta correlación del tiempo de vida de fluorescencia con ET(30) indicaría que el tiempo de vida de fenosafranina puede ser usado para sensar polaridad en entornos hidroxílicos.



**Figura 12:** Gráfico del tiempo de vida fluorescencia de fenosafranina en función del parámetro de polaridad del solventes ET(30) en apróticos (a) y próticos (b).

#### 4.1.1.4 - Constante de Velocidad de Desactivación en Solventes Próticos

Para observar la influencia del solvente sobre las constantes de velocidad de desactivación del estado excitado singlete de fenosafranina se planteó el siguiente mecanismo:



**Mecanismo 1:** Mecanismo cinético de desactivación del estado excitado singlete de fenosafranina.



donde un primer proceso fenosafranina absorbe luz para generar el primer estado excitado, que luego éste puede decaer al estado fundamental por dos caminos: por medio de la constante de velocidad de fluorescencia  $k_F$ , y por medio de una constante de velocidad no-radiativa  $k_d$ , o bien por medio de una constante de velocidad de cruce entre sistemas  $k_{isc}$ , generar el estado excitado triplete.

Las constantes cinéticas de desactivación del estado excitado singlete de fenosafranina se calcularon en algunos solventes práticos utilizando las siguientes ecuaciones:

$k_F = \frac{\phi_F}{\tau_F}$	Ecuación 4
$k_{isc} = \frac{\phi_T}{\tau_F}$	Ecuación 5
$k_d = \tau_F^{-1} - k_F - k_{isc}$	Ecuación 6

Para el cálculo de las constantes cinéticas, se determinaron (según capítulo 3, sección 3.2.5) experimentalmente el rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\phi_F$ ), el rendimiento cuántico del triplete ( $\phi_T$ ), y otros parámetros de interés que son mostrados en la Tabla 7.

**Tabla 7:** Propiedades espectrales de fenosafranina en solventes próticos.

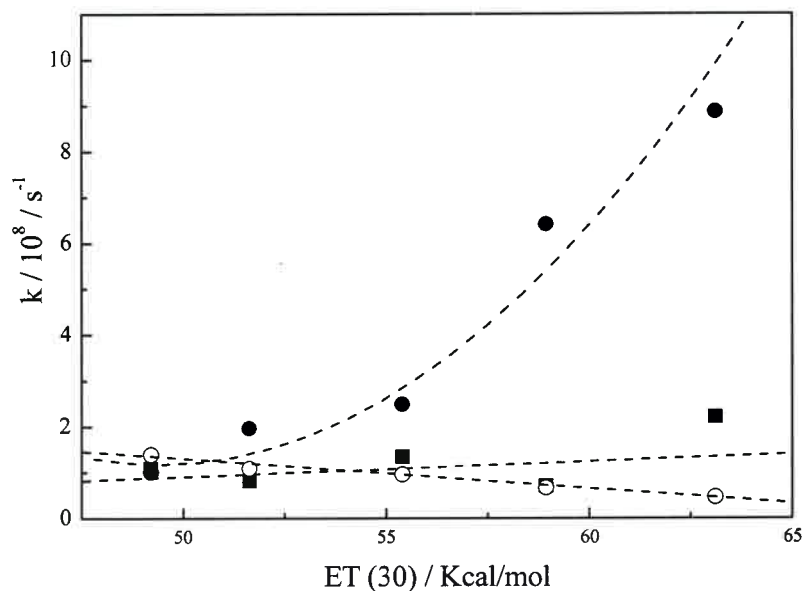
Solvente	ET(30) kcal/mol	$\epsilon_G$ $M^{-1}cm^{-1}$	$\epsilon_T$ $M^{-1}cm^{-1}$	$\Phi_T$	$\Phi_F$	$\tau_F$ ns
2-Propanol	49,2	38.600	19.300	0.42	0.400	2.89
Etanol	51,6	45.000	24.400	0.29	0.280	2.60
Metanol	55,4	48.000	21.000	0.28	0.200	2.10
19,5 % p/p Etanol/Agua	58,9	34.800	20.900	0.12	0.085	1.29
Agua	63,1	30.000	15.800	0.19	0.040	0.87

Con los resultados de Tabla 7 y usando las ecuaciones 4, 5 y 6 se calcularan los valores de las constantes de velocidad para la desactivación del estado excitado singlete y son presentadas en la Tabla 8.

**Tabla 8:** Constantes cinéticas de desactivación del estado excitado singlete de feno-safranina en solvente próticos

Solvente	ET(30) kcal/mol	$k_F$ ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{isc}$ ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ )	$k_d$ ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ )
2-Propanol	49,2	1,38	1,46	0,61
Etanol	51,6	1,08	1,10	1,17
Metanol	55,4	0,95	1,33	2,48
19.5 % p/p Etanol/Agua	58,9	0,66	0,89	6,21
Agua	63,1	0,46	2,17	8,86

Los valores de las constantes para la desactivación del estado excitado singlete se graficaron en función del parámetro de polaridad ET(30) del solvente como se muestra en la Figura 13. Del análisis de la Figura se observa que la constante de velocidad no-radiativa  $k_d$ , es la más sensible al cambio en la polaridad del solvente, mostrando un aumento de aproximadamente un orden de magnitud en los valores de las constantes con el incremento en la polaridad del solvente en el rango de ET(30) de 50 a 63 Kcal/mol. En cambio, las otras constantes cinéticas involucradas en la desactivación del estado excitado singlete presentan variaciones mínimas con las propiedades del solvente.



**Figura 13:** Constantes cinéticas de velocidad  $k_F$  (○),  $k_d$  (●) y  $k_{isc}$  (■) en función del parámetro ET(30). Las líneas de trazos son adicionadas a efectos ilustrativos y no corresponden a un modelo de análisis.

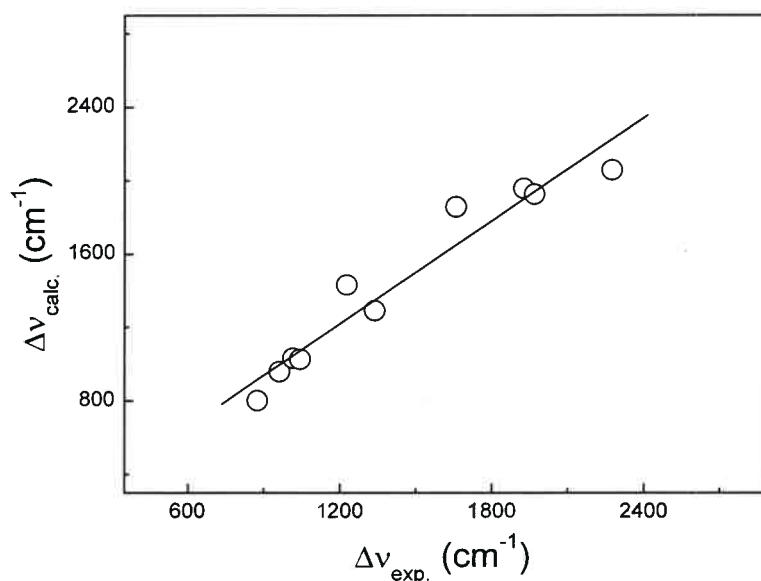
#### 4.1.1.5 - Análisis Multiparamétrico

Los resultados anteriormente presentados demuestran que la interacción puente hidrogeno tiene una gran importancia sobre las propiedades fotofísicas de fenosafranina particularmente en solventes próticos. Para confirmar esto se realizó un análisis multiparamétrico aplicando el método de Kamlet-Abboud-Taft <sup>[16]</sup> a los corrimientos de Stoke ( $\Delta\bar{\nu}$ ), y a la frecuencia máxima de absorción triplete-triplete ( $\bar{\nu}_T$ ) obtenidas para algunos de los solventes próticos estudiados. Aplicando este método se estimaron las contribuciones individuales del solvente como la polaridad/polarizabilidad, habilidad dador de puente hidrogeno (HBD) y aceptor puente hidrogeno (HBA) respectivamente, sobre las propiedades fotofísicas de fenosafranina usando la siguiente ecuación:

$$(XYZ) = (XYZ)_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta$$

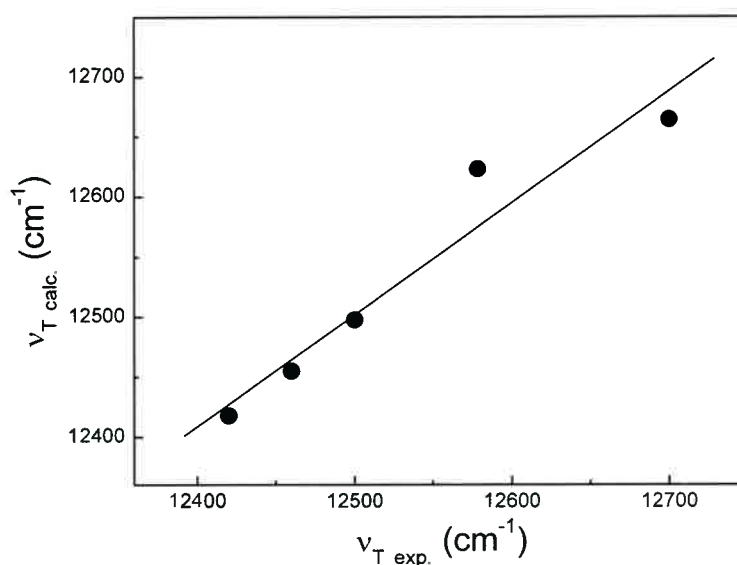
donde (XYZ) es la propiedad solvatocrómica,  $\pi^*$  es el parámetro de polaridad/polarizabilidad del solvente,  $\alpha$  y  $\beta$  son las capacidades de dar (HBD) y aceptar (HBA) puente hidrógeno del solvente respectivamente, mientras que s, a y b son los correspondientes coeficientes de sensibilidad a los parámetros de solvente.

Los gráficos de la ecuación anterior se muestran en las Figura 14 y Figura 15 para el corrimiento de Stoke y para la frecuencia máxima de absorción triplete-triplete de fenosafranina en solventes próticos respectivamente.



**Figura 14:** Análisis multiparamétrico de Kamlet-Taft para los corrimientos de Stokes de fenosafranina en solventes próticos.

Las figuras presentan una linealidad con coeficiente de correlación mayor a 0,95, aún considerando el número reducido de solventes utilizados en el análisis con respecto a las frecuencias máxima de absorción triplete-triplete de fenosafranina en solventes próticos.



**Figura 15:** Análisis multiparamétrico de Kamlet-Taft para las frecuencias máximas de absorción triplete-triplete de fenosafranina en solvente próticos.

Los resultados de las correlaciones son resumidas en la Tabla 9 para el corrimiento de Stoke y para la frecuencia máxima de absorción triplete-triplete de fenosafranina en solventes próticos.

**Tabla 9:** Tratamiento estadístico de la correlación de Kamlet-Aboboud-Taft.

Propiedades solvatochromicas	s	a	b	Coefficiente de correlación	a / s	a / b
Corrimiento Stoke ( $\Delta\bar{\nu}$ )	931	2.078	443	0,960	2,23	4,69
Frecuencia máxima de absorción T-T ( $\bar{\nu}_T$ )	257	275	63	0,951	1,07	4,37

Los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\pi^*$  para solventes puros se obtuvieron de <sup>[17]</sup> y para mezclas alcohólicas binarias desde <sup>[18]</sup>.

Se puede observar que para  $\Delta\bar{\nu}$ , la mayor influencia del solvente es producida por la capacidad de dar puente hidrógeno. Mientras que en  $\bar{\nu}_T$ , tanto la polaridad/polarizabilidad como HBD, tienen similar relevancia. Por otro lado, la HBA tiene poca influencia con respecto a  $\Delta\bar{\nu}$  y  $\bar{\nu}_T$ .



## Referencias

- [1] - J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, New York, 1970. p. 106
- [2] - N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin Publishing Company, Inc., 1978. p.135
- [3] - N. Sarker, K. Das, A. Dutta, S. Das, K. Bhattacharya, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 10523
- [4] - R. E. Riter, E. P. Undisk, J. R. Kimmel, N. E. Levinger, *J. Phys. Chem. B*, 102, (1998), 7931
- [5] - Christian Reichardt *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 2nd Ed. VCH, Germany (1990)
- [6] - M: L- Gomez, C. M. Previtali, H. A. Montejano, *Spectrochim. Acta A*, 60, (2004), 2433
- [7] - K. R. Gopidas and Prashant V. Kamat. *J. Photochem Photobiol. A: Chem.*, 48, (1989), 291
- [8] - K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmana, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 661, (1963), 1.
- [9] - T.W. Bentley, F.L. Schadt, P.V.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, (1972), 992.
- [10] - M. Ravi, A. Samanta, T.P. Rdhakrishnam, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), 91.
- [11] - C. Reichardt, *Chem. Rev.*, 94, (1994), 2319.
- [12] - N. G. Bakhshiev, *Opt. Spektrosk.*, 16, (1964), 821.
- [13] - A. K. Chibisov, B. V. Skortsov, A. V. Karyakin and L. N. Rygalov, *High Energy Chem.*, 3, (1969), 190
- [14] - K. Abdullah, T. Kemp, *J. Photochem.*, 32, (1986), 49
- [15] - F. Morlet-Savary, C. Ley, P. Jacques, J.P. Fouassier, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 126, (1999), 7
- [16] - M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, 48, (1983), 2877
- [17] - Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.*, 409, (1993), 409
- [18] - G.T. Castro, O.S. Giordano, S.E. Blanco, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 626, (2003), 167



**4.2 - Comparación de las Reactividades de los Estados  
Excitados de Fenosafranina en Reacciones de  
Transferencia de Electrón Fotoinducidas.**

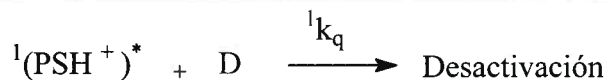
Aquí se presenta un estudio comparativo de la cinética de desactivación por transferencia de electrón de los estados excitados singlete y triplete del colorante en solventes polares como metanol y acetonitrilo.

Fenosafranina tiene una pequeña diferencia de energía entre sus estados excitados singlete y triplete de 0.57 eV [1]. Esto permite comparar las constantes de desactivación para el estado excitado singlete con el triplete empleando una misma molécula dadora de electrón.

#### ***4.2.1 - Desactivación de los Estados Excitados de Fenosafranina por Dadores de Electrones Aromáticos en Solución de Acetonitrilo y Metanol.***

##### ***4.2.1.1 - Desactivación del Estado Excitado Singlete***

Para la desactivación del estado excitado singlete de fenosafranina se plantea la siguiente reacción:



Se observa que el estado excitado singlete  ${}^1(\text{PSH}^+)^*$ , en presencia del dador de electrón (D), se desactiva con una constante de velocidad,  ${}^1k_q$ .

Los decaimientos de las intensidades de fluorescencia en función del tiempo para el colorante se pudieron ajustar con una función monoexponencial del tipo:

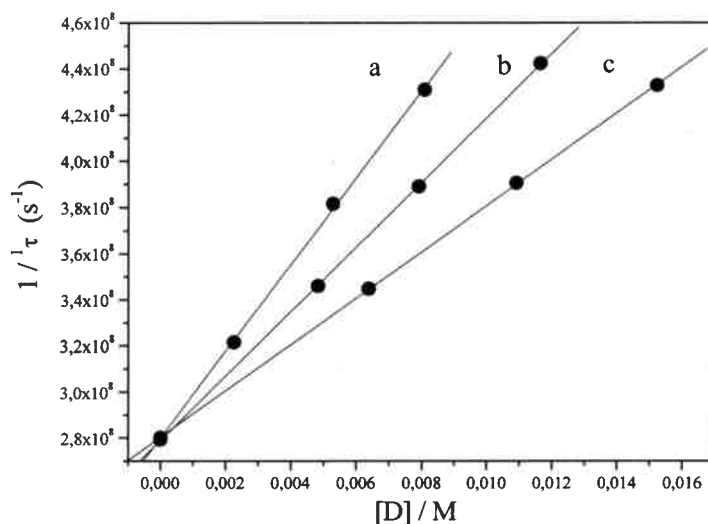
$$I = I_0 e^{-t/\tau}$$

donde  $I$  y  $I_0$  son las intensidades de fluorescencia a tiempo  $t$ , y a tiempo cero respectivamente.

Con los datos del tiempo de vida de fenosafranina en ausencia  ${}^1\tau_0$  y en presencia  ${}^1\tau$  del dador de electrón, se pudieron determinar las constantes de velocidad de desactivación bimolecular  ${}^1k_q$ , del estado excitado emisor de fenosafranina por dadores de electrones, usando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{{}^1\tau} = \frac{1}{{}^1\tau_0} + {}^1k_q [D] \quad \text{Ecuación 1}$$

Para todos los dadores de electrones estudiados en ambos solventes, las representaciones gráficas de la variación del tiempo de vida del estado excitado singlete en función de la concentración molar de los dadores de electrones se ajustaron adecuadamente con una función lineal. A modo de ejemplo en la Figura 1 se muestran algunos de los resultados determinados haciendo uso de la ecuación 1.

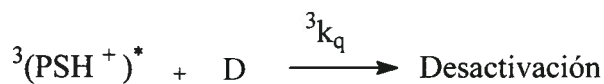


**Figura 1:** Representación gráfica para la desactivación del estado excitado singlete por diferentes desactivantes en solución de acetonitrilo: (a) TMPD, (b) p-anisidina, (c) indol.

Los resultados de las constantes de velocidad de desactivación del colorante determinados en presencia de dadores de electrones aromáticos en solución de metanol y acetonitrilo se muestran en la Tabla 1.

#### 4.2.1.2 - Desactivación del Estado Excitado Triplete.

Del mismo modo que para la desactivación del estado excitado singlete para el triplete se puede plantear la siguiente reacción:



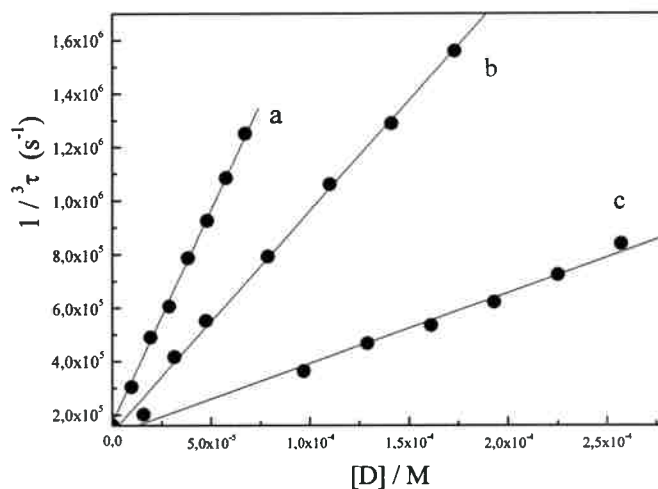
Se puede observar que el estado excitado triplete  ${}^3(\text{PSH}^+)^*$  del colorante en presencia de un dador de electrón (D) y por medio de una constante de velocidad  ${}^3k_q$ , se produce la desactivación.

Los valores de las constantes  ${}^3k_q$ , se determinaron a partir de los tiempos de vida del estado excitado triplete en función de la concentración molar del desactivante. Los tiempos de vida se determinaron mediante el ajuste monoexponencial de la función:

$$\Delta\text{Abs}_{(t)} = \Delta\text{Abs}_{(0)} \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde  $\Delta\text{Abs}_{(t)}$ , representa la diferencia de absorbancia medida a diferentes tiempos posteriores al flash de excitación y  $\Delta\text{Abs}_{(0)}$ , es el valor a tiempo  $t = 0$ .

A partir del gráfico de  $(1/\tau)$  en función de la concentración molar de los desactivantes [D] se determinaron los valores de  ${}^3k_q$ . En todos los casos tales representaciones gráficas se ajustaron adecuadamente con una función lineal, tal como se ejemplifica en la Figura 2.



**Figura 2:** Representación gráfica para la desactivación del estado excitado triplete por diferentes desactivantes en solución de acetonitrilo: (a) TMPD, (b) N,N-Dimetilanilina, (c) 2Metilindol.

En la Tabla 1 se presentan las constantes de velocidad bimoleculares de desactivación de los estados excitados singlete y triplete en solución de metanol y acetonitrilo. También se muestran los diferentes dadores de electrones empleados y ordenados en forma creciente según su potencial de oxidación.

Para el caso particular de N,N,N',N'-Tetrametilbencidina no se pudo determinar el valor de la constante de velocidad para la desactivación del estado excitado singlete dada la baja solubilidad que presenta ésta en metanol.



**Tabla 1:** Constantes de velocidad bimolecular de desactivación de los estados excitados de fenosafranina (en unidades de  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) en solución de acetonitrilo (MeCN) y metanol (MeOH).

Dador	$E_{1/2} / V^*$	Singlete		Triplete	
		MeOH	MeCN	MeOH	MeCN
N,N,N,N-Tetrametil p-fenineldiamina	0,13 <sup>a</sup>	10,7	18,7	9,36	15,8
N,N,N',N' Tetrametil-bencidina	0,43 <sup>a</sup>	-	18,0	8,32	10,6
p-Anisidina	0,66 <sup>c</sup>	8,36	13,9	4,71	8,23
N,N'-Dimetilnilina	0,77 <sup>c</sup>	10,9	15,4	6,25	8,14
p-Toluidine	0,78 <sup>c</sup>	7,87	13,4	4,38	6,77
N-Metilnilina	0,82 <sup>c</sup>	9,84	14,2	4,50	7,35
Anilina	0,93 <sup>c</sup>	6,90	12	2,81	2,96
2-Metilindol	1,07 <sup>b</sup>	8,50	11,6	0,21	0,44
1,2,4-Trimetoxi-benceno	1,12 <sup>b</sup>	5,53	8,99	0,04	0,50
Indol	1,2 <sup>c</sup>	7,42	9,89	0,0015	0,0038
1,4-Dimetoxi-benceno	1,3 <sup>d</sup>	6,30	8,01	0,00026	0,0007

\* Potencial de oxidación de media onda en acetonitrilo vs. SCE

<sup>a</sup> Ref [2] a, <sup>b</sup>Ref [2] b, <sup>c</sup>Ref [2] c, <sup>d</sup>Ref [2] d.

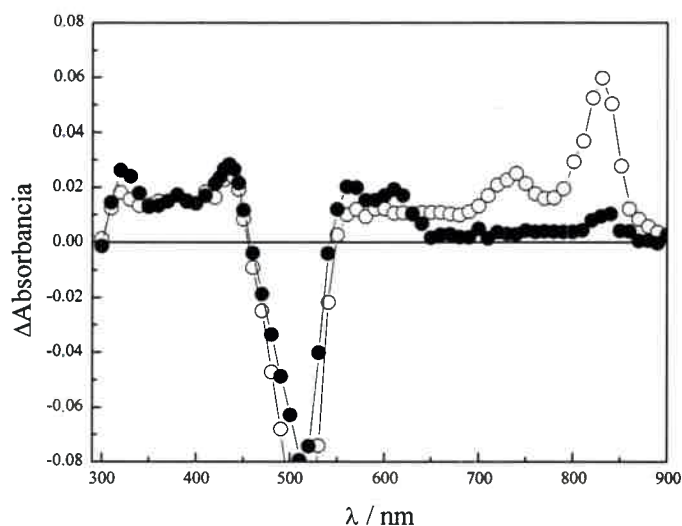
Independientemente de la multiplicidad del estado excitado se observa en la Tabla 1 que los valores de las constantes de velocidad son mayores en solución de acetonitrilo que en metanol. Esta diferencia puede ser explicada por la interacción del solvente hidroxílico con el par de electrones de las aminas <sup>[3]</sup>. Además, en ambos solventes los valores de las constantes disminuyen con el incremento en el potencial de

oxidación de los desactivantes. Esta dependencia observada es esperada para procesos que involucran reacciones de transferencia de electrones.

De todos los desactivantes estudiados el que obtuvo mayor valor fue TMPD, de  $1,07 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  en solución de metanol y de  $1,87 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  en acetonitrilo. Estos valores son próximos a los límites difusionales en estos solventes de  $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  en solución de acetonitrilo y de  $1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  en metanol, comúnmente aceptados para constantes de velocidad bimolecular a temperatura ambiente [4].

Por otra parte, comparando las reactividades de los estados excitados se observa que los valores de las constantes de velocidad son mayores cuando el estado involucrado en la desactivación es el singlete. Esto mismo fue observado para la desactivación de los estados excitados singlete y triplete por moléculas aromáticas en metanol para el colorante de estructura similar safranina [5].

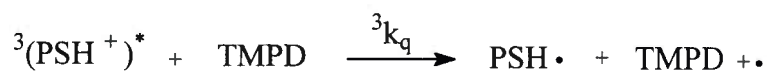
Del análisis de los resultados, puede considerarse que la desactivación de los estados excitados ocurre por un mecanismo de transferencia de electrón fotoinducido. Para confirmar la naturaleza del proceso se realizaron los espectros de absorción de especies transitorias de corta vida, mediante la técnica de láser flash fotólisis. En la Figura 3 se presentan los espectros determinados para fenosafranina en ausencia y en presencia de TMPD. Del análisis de los espectros se observa que el estado excitado triplete del colorante en ausencia del desactivante presenta las bandas principales de absorción del triplete a 740 nm y 830 nm [6]. En cambio, en presencia de TMPD se observa la aparición de dos bandas centradas a 565 nm y 610 nm a  $2 \mu\text{s}$  después del pulso del láser correspondientes a la absorción del catión radical de TMPD en solución de acetonitrilo [7]. La absorción observada a 435 nm corresponde a la forma semireducida de fenosafranina (PSH •).



**Figura 3:** Espectro de especies transitorias de fenosafranina en solución de acetonitrilo en ausencia (o) y en presencia (•) de TMPD  $1 \times 10^{-4}$  M determinados a  $2 \mu\text{s}$  después del pulso del láser a 532 nm.

Las experiencias de por láser flash fotólisis confirmarían un proceso de transferencia de electrón para la desactivación del estado triplete de fenosafranina.

Por lo tanto este proceso de desactivación para el estado excitado triplete del colorante se puede representar mediante la siguiente reacción:



Para realizar un análisis cuantitativo de los valores de la Tabla 1 es necesario considerar la teoría general de reacciones de transferencia de electrones fotoinducidas. Dicha teoría fue resumida en el capítulo 2.

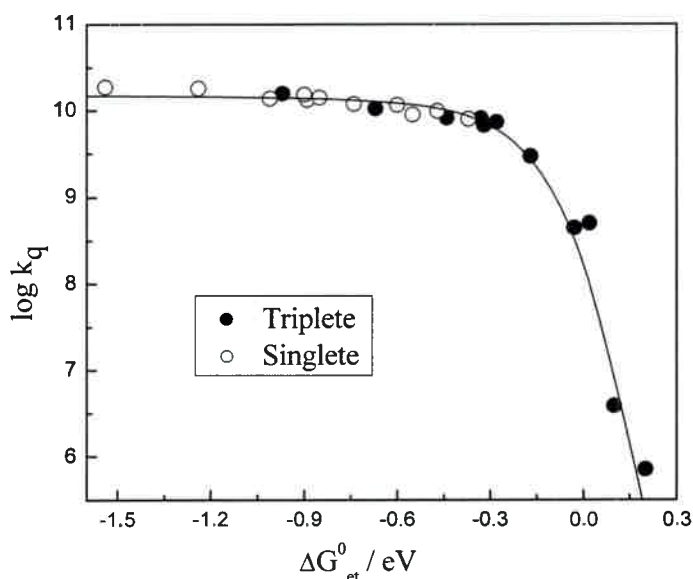
Las Figuras 4 y 5 muestran los gráficos del logaritmo de los valores de  $k_q$ , en solución de acetonitrilo y metanol mostrados en la Tabla 1 en función del cambio total de energía libre del proceso de transferencia de electrón,  $\Delta G_{\text{et}}^0$ . Rhem-Weller [8],



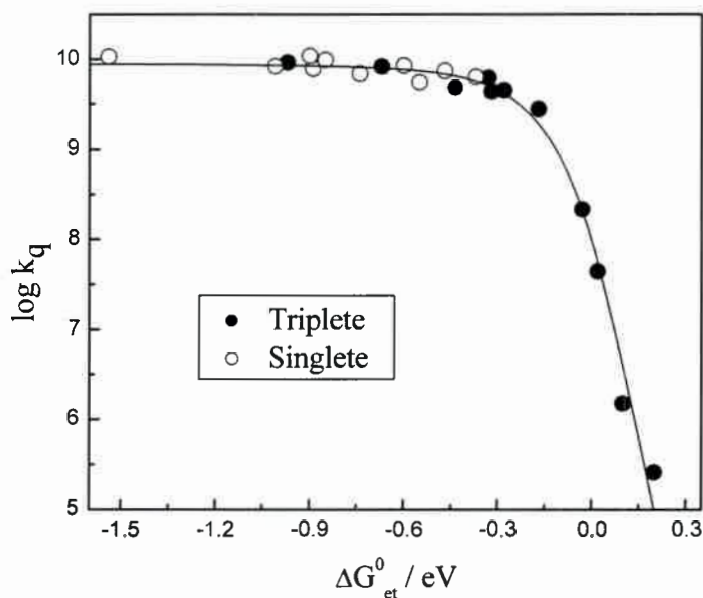
demonstraron que si el mecanismo de desactivación de los estados excitados es mediante un mecanismo por transferencia de electrón, las constantes de velocidad deberían correlacionar con el cambio de energía libre total  $\Delta G_{et}^0$ , involucrado en dicho proceso. Este último es normalmente calculado a partir de los potenciales redox del dador  $E_{(D/D^+)}$  y aceptor  $E_{(A/A^-)}$ , y la energía del estado excitado  $E^*$ , utilizando la siguiente expresión (según capítulo 2, ecuación 10):

$$\Delta G_{et}^0 = E_{(D/D^+)} - E_{(A/A^-)} - E^* + \frac{Z_1 Z_2}{Dr_{12}}$$

Los valores de los parámetros fotofísicos y electroquímicos de fenosafranina utilizados para dicho cálculo son:  $E_{(A/A^-)} = -0,67$  v,  $E_S^* = 2,34$  eV y  $E_T^* = 1,77$  eV [1]. Los valores del  $\Delta G_{et}^0$  calculados en solución de acetonitrilo se pueden suponer iguales que en solución de metanol debido a su similar polaridad. Además, la corrección en los potenciales redox para el cambio de solvente desde solución de acetonitrilo a metanol es de 0,01 V [9].



**Figura 4:** Dependencia de las constantes de desactivación de los estados excitados de fenosafranina por dadores de electrones aromáticos en función del cambio de energía libre en solución de acetonitrilo.



**Figura 5:** Dependencia de las constantes de desactivación de los estados excitados de fenosafranina por dadores de electrones aromáticos en función del cambio de energía libre en solución de metanol.

Se puede observar en la Figura 4 y 5 que para valores de  $\Delta G_{et}^0$  en la zona exergónica, los valores de las constantes de velocidad alcanzan los valores máximos para estos sistemas estudiados y corresponden principalmente a la desactivación del estado singlete. En cambio los valores de las constantes disminuyen a medida que los valores de  $\Delta G_{et}^0$  se hacen más positivos correspondiendo a la desactivación del triplete. Esto muestra que para un mismo dador de electrón la reactividad del estado excitado singlete es mayor que la del triplete <sup>[10]</sup>.

Las líneas continuas de las Figuras 4 y 5 corresponden al ajuste de los resultados experimentales según el modelo de transferencia de electrón. Esta línea se calculó por medio de las ecuaciones de la teoría general de transferencia de electrones fotoinducidas, ecuaciones 8-10, capítulo 2. Para realizar dicho ajuste se utilizaron los siguientes parámetros que se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2:** Parámetros de ajuste para la desactivación de los estados excitados de fenosafranina por dadores de electrones aromáticos.

Parámetros	MeOH	MeCN
$k_d$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	$1,0 \times 10^{10}$	$1,6 \times 10^{10}$
$k_{-d}$ ( $s^{-1}$ )	$3,0 \times 10^{10}$	$3,0 \times 10^{10}$
$k_{et}^0$ ( $s^{-1}$ )	$1,0 \times 10^{12}$	$1,0 \times 10^{12}$
$k_{esc}$ ( $s^{-1}$ )	$1,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$
$\Delta G^\#(0)$ eV	0,2	0,2

Se observa en la Tabla 2 que en ambos solventes los parámetros utilizados para ajustar los datos experimentales son los mismos excepto el valor de  $k_d$ , que corresponde a la constante de difusión. Estos valores son similares a límite difusional en cada solvente,  $2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  en solución de acetonitrilo y de  $1,2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  en metanol. El valor del parámetro  $k_{esc} = 1,0 \times 10^9 s^{-1}$  es muy chico, de dos ordenes de magnitud menor comparado con el propuesto en el trabajo original de Rhem-Weller<sup>[8]</sup>. La caída que se observa en la Figura 4 y Figura 5 en la región endergónica corresponde a la desactivación del estado excitado triplete y depende del valor de  $k_{esc}$ . Esta constante de velocidad es la suma de por lo menos dos procesos, el regreso de la transferencia de electrón al estado fundamental y el escape de los radicales de la caja del solvente, (ver capítulo 2, Mecanismo 1). Para el primer proceso la desactivación del estado excitado triplete involucra una inversión de spin y esto podría provocar un valor bajo del coeficiente de transmisión electrónica y por ende una disminución del valor de la constante de velocidad. Para el otro proceso, el escape de los radicales de la caja es esperado que tengan un valor grande, teniendo en cuenta que una de las especies es un radical neutro. Sin embargo, los resultados de la eficiencia del proceso de separación de carga para la desactivación del estado excitado triplete, son compatibles con un valor bajo de  $k_{esc}$ , asumiendo que la recombinación de los radicales es mucho menor.

Para cada solvente individual las constantes de desactivación de los estados excitados singlete y triplete correlacionan con un mecanismo que involucra un proceso de transferencia de electrón fotoinducido.

#### 4.2.2 - Desactivación de los Estados Excitados de Fenosafranina por Aminas Alifáticas en Solución de Acetonitrilo y Metanol.

##### 4.2.2.1 - Desactivación del Estado Excitado Singlete

Las constantes bimoleculares de desactivación del estado excitado singlete del colorante por aminas alifáticas se determinaron usando la misma metodología anteriormente desarrollada para dadores aromáticos. La Tabla 3 muestra los valores de tales constantes de desactivación.

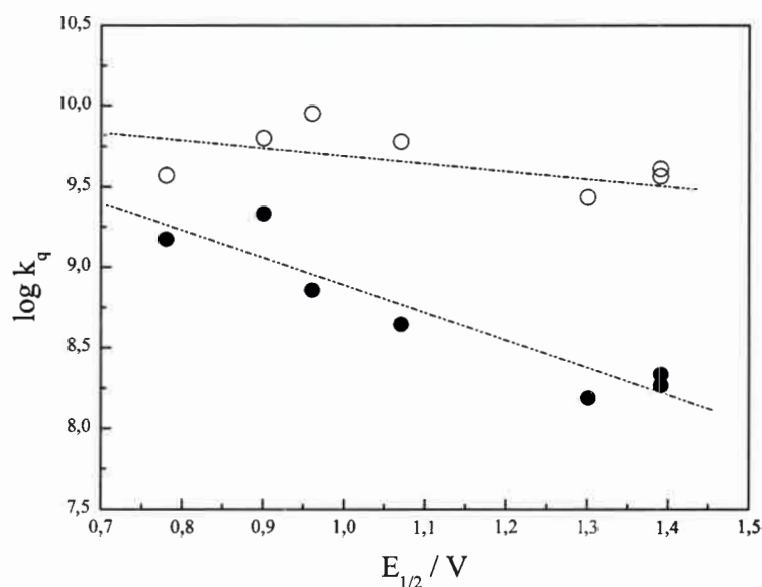
**Tabla 3:** Constantes de velocidad (en unidades de  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) del estado excitado singlete de fenosafranina por aminas alifáticas en solución de acetonitrilo y metanol.

Aminas Alifáticas	$E_{1/2} / \text{V}^*$	$k_q$	
		MeOH	MeCN
Trietanolamina	0,90 <sup>b</sup>	2,08	6,15
Tributilamina	0,78 <sup>a</sup>	1,45	3,62
Trietilamina	0,96 <sup>a</sup>	0,70	8,72
Di-n-butilamina	1,07 <sup>a</sup>	0,43	5,85
Isopropilamina	1,30 <sup>a</sup>	0,15	2,66
n-Butilamina	1,39 <sup>a</sup>	0,18	3,58
Isobutilamina	1,39 <sup>a</sup>	0,21	3,97
Dietanolamina	-	0,37	4,40

\* a <sup>[11]</sup>, b <sup>[12]</sup>



Analizando los resultados de la Tabla 3 se observa que los valores de las constantes de desactivación son más bajos que el límite difusional en estos solventes de  $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  en acetonitrilo y de  $1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  en metanol [4], siendo también más bajas en metanol que acetonitrilo. En solución de metanol las constantes presentan mayor dependencia con el potencial de oxidación de las aminas que en acetonitrilo, como puede observarse en la Figura 6.



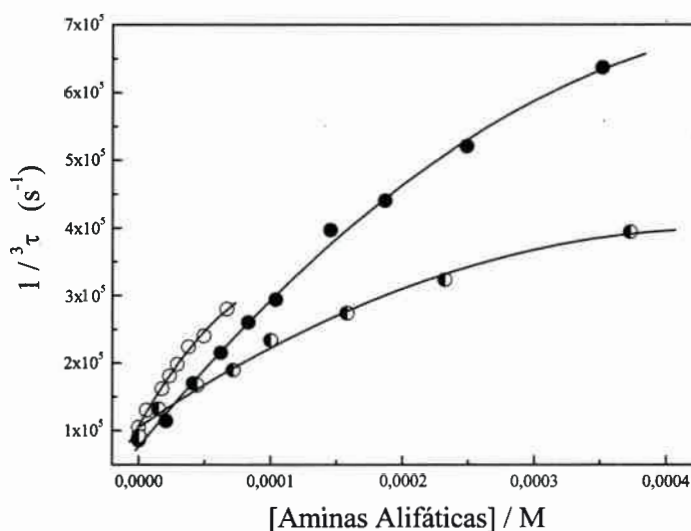
**Figura 6:** Constantes de velocidad para la desactivación del estado excitado singlete de fenosafranina por aminas alifáticas en MeOH (●) y MeCN (○) respectivamente en función del potencial de oxidación. Las líneas punteadas son adicionadas a efectos ilustrativos y no corresponden a un modelo de análisis.

Por lo tanto, estos resultados indicarían que la desactivación del estado excitado singlete de fenosafranina por aminas alifáticas es mediante un proceso de transferencia de electrón.

#### 4.2.2.2 - Desactivación del Estado Excitado Triplete.

##### 4.2.2.2.1 - Desactivación del Estado Excitado Triplete en Solución de Metanol.

El estado excitado triplete de fenosafranina es eficientemente desactivado por aminas alifáticas. Además, se observó que las representaciones de la variación del tiempo de vida del estado excitado en función de la concentración de las aminas alifáticas estudiadas presentan una curvatura negativa. A modo de ejemplo la Figura 7 muestra este comportamiento.



**Figura 7:** Representación gráfica para la desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina por trietilamina (o), Di-n-butilamina (●) y n-butilamina (○) en solución de metanol.

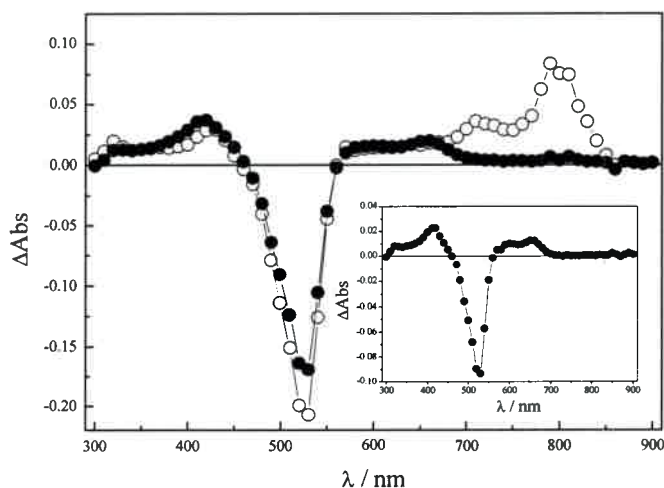
La curvatura que presenta este gráfico es una evidencia cinética de la participación de un complejo intermedio en el mecanismo de desactivación. Este complejo es un exciplexo formado por el estado excitado de fenosafranina y la amina [13,14].

Un exciplex se lo puede definir como un complejo electrónicamente excitado de estequiometría definida, no enlazante en el estado fundamental. Para el caso particular el tipo de reacción sería:



donde se forma un complejo por la interacción de una molécula de fenosafranina excitada en su estado triplete  ${}^3(\text{PSH}^+)^*$ , con otra de amina en su estado fundamental. Con el propósito de demostrar este mecanismo se empleó la técnica de láser flash fotólisis.

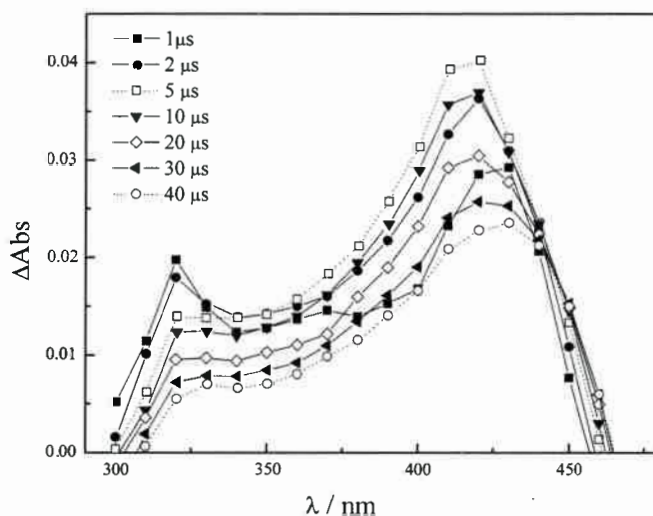
Se determinaron los espectros de absorción de las especies transitorias de fenosafranina en presencia de TEA  $1,5 \times 10^{-3}$  M en solución de metanol. En la Figura 8 se observa que el espectro a  $1 \mu\text{s}$  corresponde a la absorción de triplete-triplete del colorante, en cambio a tiempos largos  $8 \mu\text{s}$ , la absorción correspondiente al triplete-triplete disminuye y se observa un nuevo espectro con dos bandas centradas a  $420 \text{ nm}$  y  $660 \text{ nm}$ .



**Figura 8:** Espectro de absorción de especies transitorias de fenosafranina en presencia de TEA  $1,5 \times 10^{-3}$  M en MeOH a  $1 \mu\text{s}$  (O) y  $8 \mu\text{s}$  (●) después del pulso del láser a  $532 \text{ nm}$ . El gráfico inserto corresponde a las especies transitorias de fenosafranina en MeOH en presencia de NaOH  $1 \times 10^{-3}$  M a  $1 \mu\text{s}$  después del pulso del láser.

El inserto de la Figura 8 muestra el espectro de las especies transitorias de fenosafranina pero en presencia de NaOH  $1 \times 10^{-3}$  M en solución de metanol. Se puede observar que las bandas principales de absorción corresponden a la especie deprotonada del colorante ( $^3PS$ ). Comparando éste último con el espectro en presencia de TEA determinado a  $8 \mu s$  se observa que son prácticamente los mismos. Por lo tanto, los máximos de absorción observados en presencia de TEA a  $8 \mu s$  corresponden a la absorción de la especie deprotonada de fenosafranina en solución de metanol.

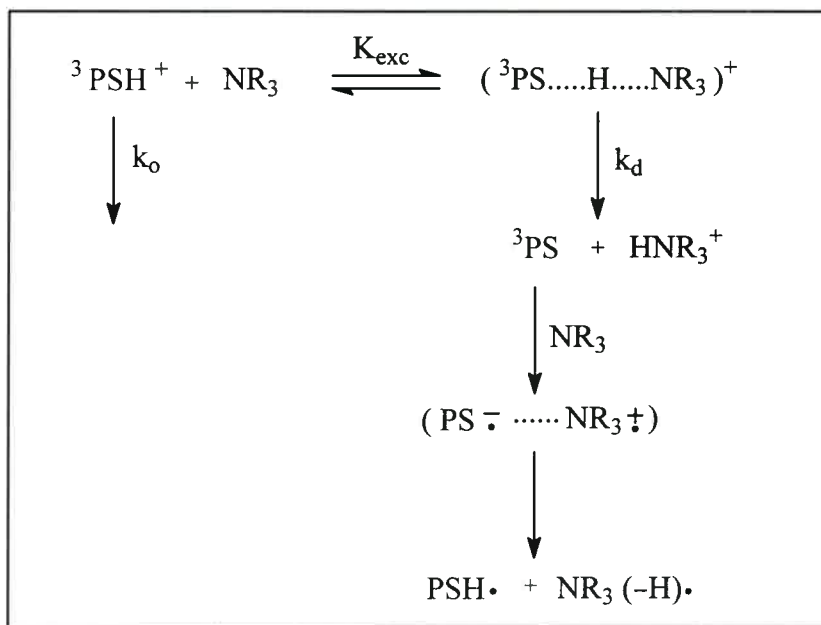
También se observó que en presencia de TEA pero a tiempos largos la banda con máximo de absorción centrada a 420 nm presenta un corrimiento a 430 nm. Esto es debido a la absorción correspondiente a la forma semireducida de fenosafranina como puede observarse en la Figura 9.



**Figura 9:** Espectro de absorción de especies transitorias de fenosafranina en presencia de TEA  $1,5 \times 10^{-3}$  M en solución de metanol determinados a diferentes tiempos después del pulso del láser a 532 nm.

Por lo tanto basado en estas observaciones, el mecanismo de desactivación del estado excitado triplete por TEA y las otras aminas estudiadas en solución de metanol puede ser explicado según el siguiente mecanismo de reacciones.





**Mecanismo 1:** Mecanismo de desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina en solución de metanol.

donde  $k_0$  es la constante de velocidad del proceso de decaimiento del estado excitado triplete de fenosafranina al estado fundamental,  $k_d$  es la constante de desactivación unimolecular del exciplexo y  $K_{\text{exc}}$  es la constante de equilibrio para la formación del exciplexo.

Según el Mecanismo 1, inicialmente se forma un equilibrio rápido de transferencia de protón que involucra un exciplexo del triplete. Luego, el exciplexo decae a la forma deprotonada del colorante como se observó en los espectros de absorción de las especies transitorias del colorante como mostrado en la Figura 8. Posteriormente, en presencia de otra molécula de amina ocurre una transferencia de electrón al triplete deprotonado de fenosafranina, seguido de una rápida reacción de transferencia de protón generando así, la forma semirreducida del colorante y el radical de la amina.

Según el Mecanismo 1 y planteando un análisis de estado estacionario se obtiene la ecuación que permite el análisis de la constante observada de primer orden para la desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina <sup>[13,14]</sup>.

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_o + k_d K_{\text{exc}} [\text{Am}]}{1 + K_{\text{exc}} [\text{Am}]} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde [Am] es la concentración molar de la amina.

El valor de  $k_o = 7,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  se obtuvo desde el decaimiento del estado excitado triplete en ausencia de la amina. Los valores de  $k_{\text{obs}}$  fueron determinados siguiendo el decaimiento del triplete a 800 nm. Mediante un análisis de cuadrados mínimos no lineal de los datos experimentales y empleando la ecuación 3, se determinaron los valores de  $K_{\text{exc}}$  y  $k_d$ . Estas constantes se muestran en la Tabla 4.

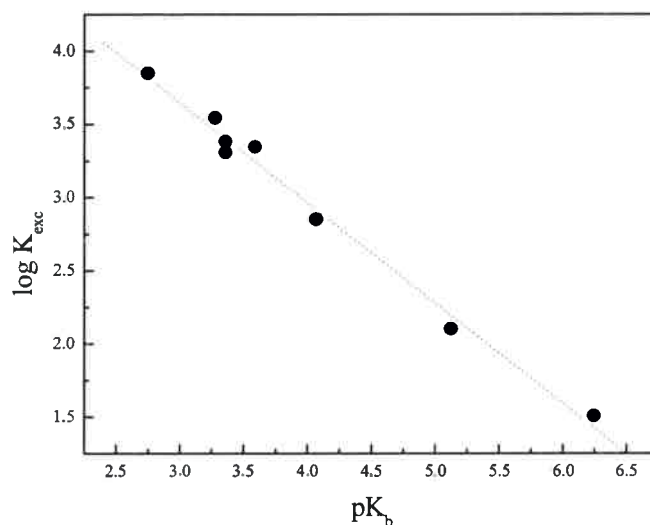
**Tabla 4:** Parámetros cinéticos para la desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina en solución de metanol.

Aminas Alifáticas	pK <sub>b</sub> <sup>*</sup>	k <sub>d</sub> K <sub>exc</sub> (10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	K <sub>exc</sub> (M <sup>-1</sup> )	k <sub>d</sub> (10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )
Trietanolamina	6,24	0,028	32	0,88
Dietanolamina	5,12	0,31	126	2,46
Tributilamina	4,07	0,72	710	1,00
Isobutilamina	3,59	3,00	2200	1,37
Isopropilamina	3,36	2,01	2010	1,00
n-Butilamina	3,36	3,18	2390	1,33
Trietilamina	3,28	2,15	3462	0,62
Di-n-Butilamina	2,75	4,54	6974	0,65

\* Desde referencia <sup>[15]</sup>

De la Tabla 4 se observa que mientras que los valores de  $k_d$  permanecen prácticamente constantes del orden de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , los valores de  $K_{exc}$  cambian dos órdenes de magnitud con la basicidad de la amina.

Un gráfico de  $K_{exc}$  en función del  $pK_b$  de las aminas se muestra en la Figura 10. Ésta presenta una buena correlación lineal de los resultados experimentales, corroborando la existencia de un equilibrio de transferencia de protón en el estado excitado. También la independencia observada en los valores de  $k_d$  con la estructura de las aminas es un indicativo que la desactivación del exciplexo genera el triplete deprotonado de fenosafranina y no a la subsiguiente reacción de transferencia de electrón.

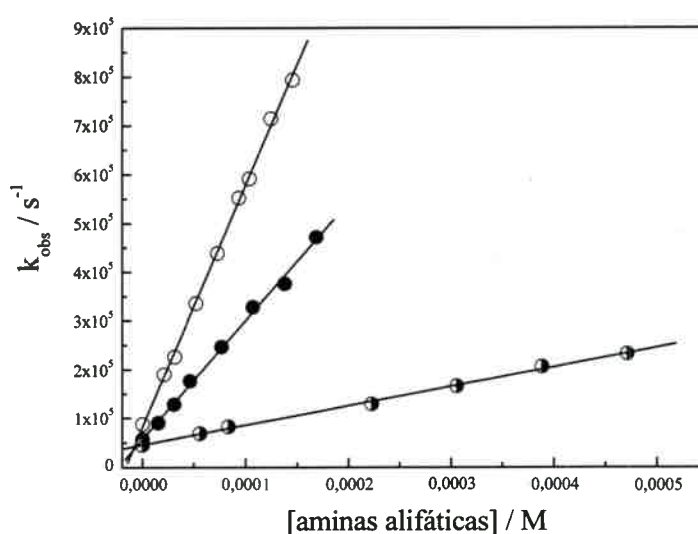


**Figura 10:** Correlación de la constante de equilibrio para la formación del exciplexo en solución de metanol en función de la basicidad de la amina.



#### 4.2.2.2.2 - Desactivación del Estado Excitado Triplete en Solución de Acetonitrilo.

Contrariamente a los resultados observados para la desactivación del estado excitado triplete por aminas alifáticas en solución de metanol, en acetonitrilo los gráficos de  $k_{\text{obs}}$  en función de la concentración molar de las aminas son lineales en todos los casos estudiados. A modo de ejemplo la Figura 11 muestra este comportamiento.



**Figura 11:** Constante de velocidad de primer orden observada para la desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina en presencia de aminas alifáticas como trietilamina (o), n-butilamina (•) y dietanolamina (∅) en solución de acetonitrilo.

Este comportamiento lineal observado en los gráficos de  $k_{\text{obs}}$  en función de [Amina] para la desactivación del estado excitado triplete en solución de acetonitrilo puede ser debido a la mayor basicidad de las aminas.

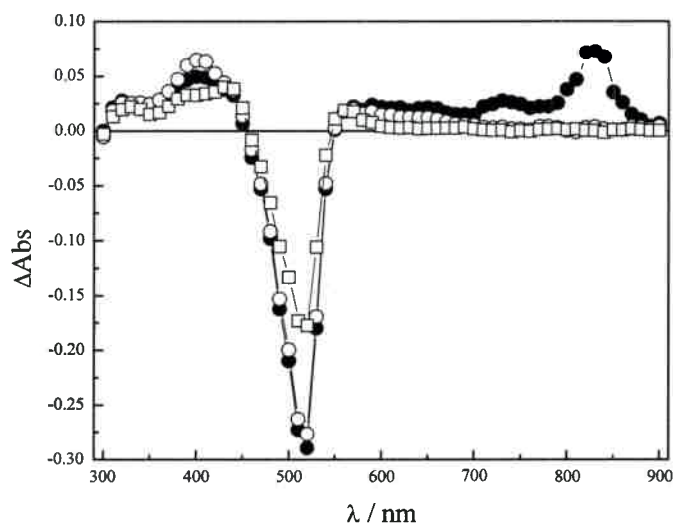
En cambio, en metanol el par de electrones sobre el átomo de nitrógeno está formando unión puente hidrógeno con el solvente y se esperaría una reducción de la basicidad. De este modo, en acetonitrilo la formación del exciplexo puede ser estabilizada y la retrodisociación del precursor para formar el triplete protonado debería ser lenta y el equilibrio no se establece (Mecanismo 1). En estas condiciones la

constante de velocidad observada sería la referida a la deprotonación del estado excitado triplete de fenosafranina. Como se muestra a continuación:

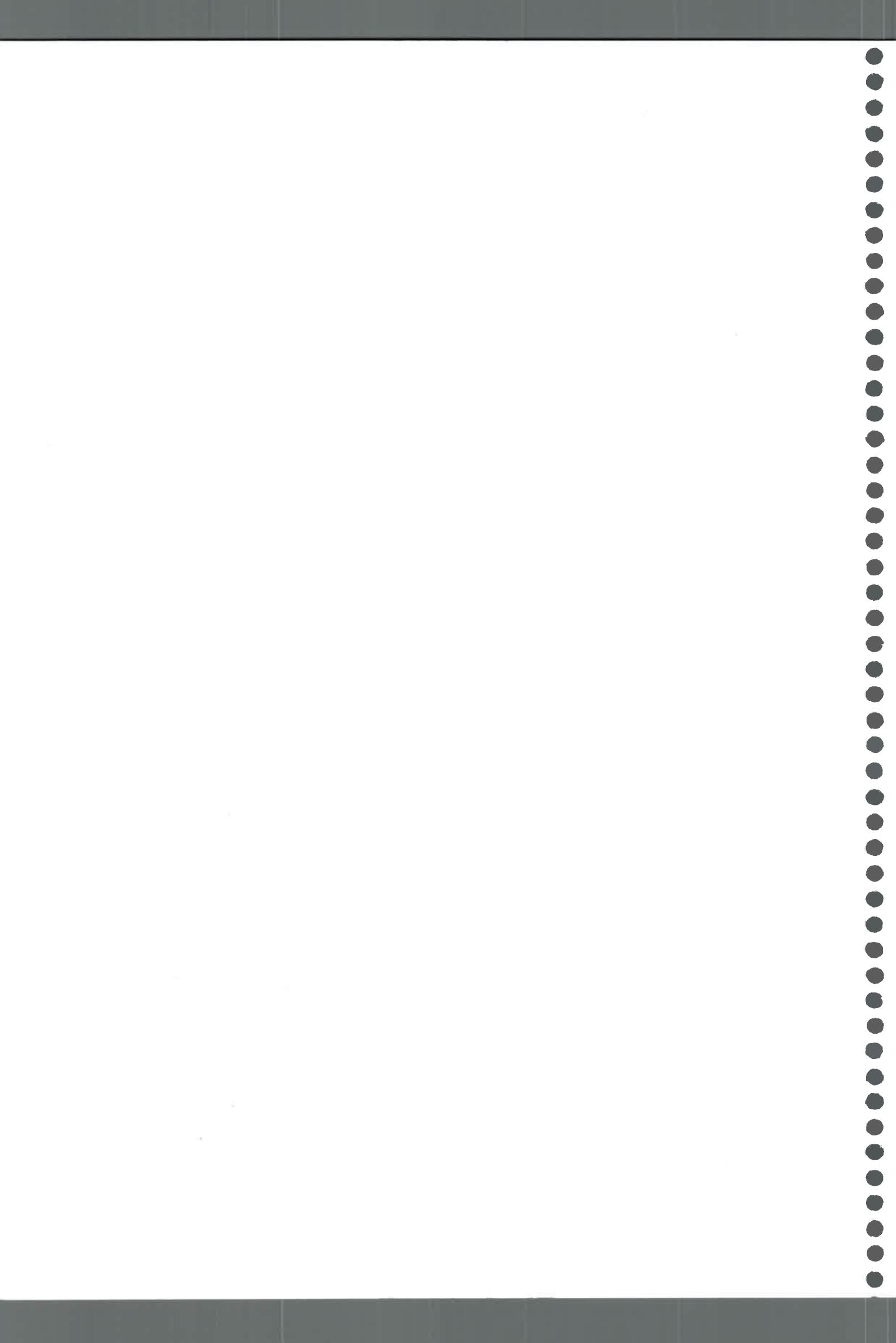


Luego ocurre la desactivación de  ${}^3\text{PS}$  por transferencia de electrón desde una segunda molécula de amina (Mecanismo 1) para generar la forma semireducida de fenosafranina.

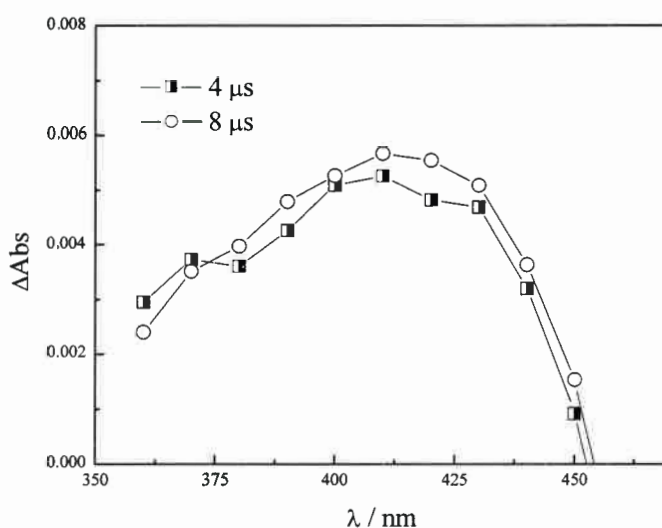
Estos hechos fueron confirmados realizando los espectros de las especies transitorias del colorante en presencia del desactivante. La Figura 12 muestra el espectro de absorción de especies transitorias de fenosafranina en presencia de TEA  $5 \times 10^{-4}$  M en solución de acetonitrilo.



**Figura 12:** Espectro de absorción de especies transitorias de fenosafranina en presencia de TEA  $5 \times 10^{-4}$  M en solución de acetonitrilo a  $1 \mu\text{s}$  (●),  $5 \mu\text{s}$  (○) y  $40 \mu\text{s}$  (□) después del pulso del láser a 532 nm.



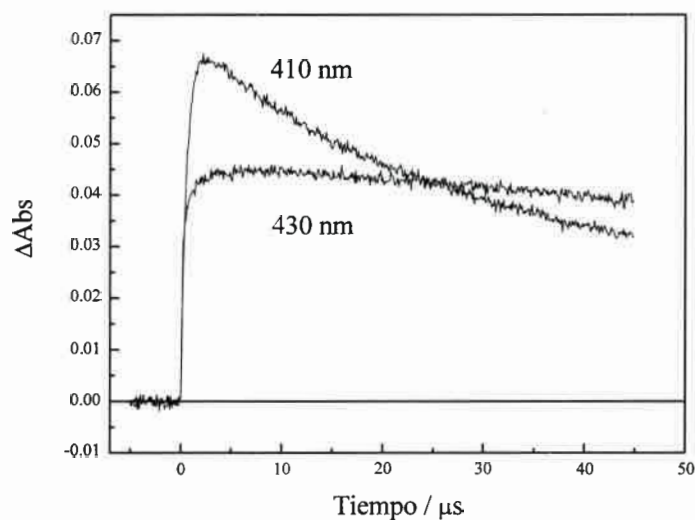
Se observa que el máximo de absorción centrado a 830 nm correspondiente al estado excitado triplete protonado del colorante es totalmente desactivado después de los 5  $\mu\text{s}$  por la presencia de TEA, mientras que una nueva banda aparece con un máximo absorción centrada en 410 nm correspondiente a la especie deprotonada del estado excitado triplete de fenosafranina. Esta banda se confirmó realizando un espectro de absorción de especies transitorias del colorante en solución de acetonitrilo pero en presencia de NaOH, como se muestra en la Figura 13.



**Figura 13:** Espectro de especies transitorias de fenosafranina en presencia de NaOH en solución de acetonitrilo a diferentes tiempos después del pulso del láser a 532 nm.

Por lo tanto, del análisis de la Figura 13 se observa que en presencia de NaOH y a tiempos cortos el espectro la banda de absorción con máximo centrado en 410 nm corresponde a la especie deprotonada del estado excitado triplete de fenosafranina.

En cambio, a tiempos largos la Figura 12 muestra que la banda centrada a 410 nm presenta un corrimiento a 430 nm correspondiente a la absorción de la forma semireducida del colorante por la desactivación de  $^3\text{PS}$  por transferencia de electrón. La confirmación de esto último se puede observar por medio de las trazas de absorción de las especies transitorias del colorante a tiempos largos después del pulso del láser como se muestra en la Figura 14.



**Figura 14:** Absorción de especies transitorias de fenosafranina en presencia de  $5 \times 10^{-4}$  M de TEA en solución de acetonitrilo.

Los decaimientos de las absorciones a 410 nm y 430 nm muestran un crecimiento inicial a tiempos cortos y luego decaen. En particular el decaimiento de absorción a 430 nm a tiempos largos es más lento que el de 410 nm. Por lo tanto la especie semireducida de fenosafranina que se forma por un proceso de transferencia de electrón podría ser identificada como la especie remanente después de los 10  $\mu s$ .

En la Tabla 5 se muestran los valores de las constantes de desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina en solución de acetonitrilo, como así también los valores del  $pK_b$  y los potenciales de oxidación de las aminas estudiadas.



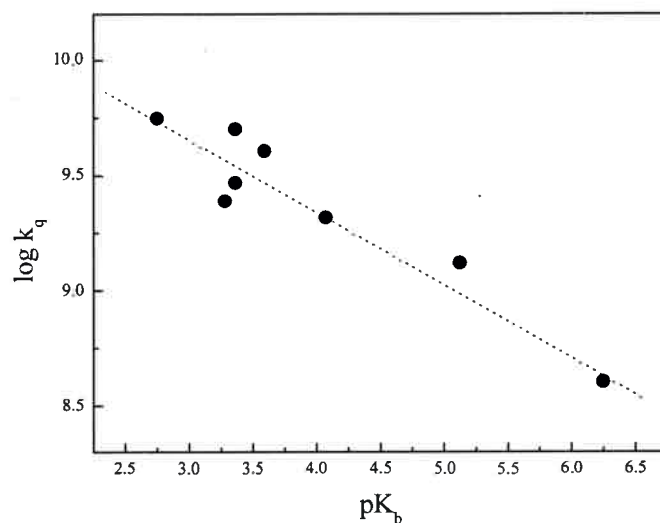
**Tabla 5:** Constante de velocidad (en unidades de  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) para la desactivación del estado excitado triplete de fenosafranina por aminas alifáticas en solución de acetonitrilo.

Aminas Alifáticas	$E_{1/2} / V^*$	$pK_b^*$	$k_q$
Trietanolamina	0,90 <sup>b</sup>	6,24	0,40
Dietanolamina	-	5,12	1,30
Tributilamina	0,78 <sup>a</sup>	4,07	2,05
Isobutilamina	1,39 <sup>a</sup>	3,59	3,98
Isopropilamina	1,30 <sup>a</sup>	3,36	2,90
n-Butilamina	1,39 <sup>a</sup>	3,36	4,95
Trietilamina	0,96 <sup>a</sup>	3,28	2,42
Di-n-Butilamina	1,07 <sup>a</sup>	2,75	5,50

\* a <sup>[11]</sup>, b <sup>[12]</sup>

Las constantes de velocidad de la Tabla 5 pueden ser comparadas con el producto  $K_{exc}k_d$  de la Tabla 4, el cual representa la pendiente inicial de los gráficos  $k_{obs}$  en función de la [amina] para la desactivación del estados excitado triplete en solución de metanol. Del análisis se observa que las constantes de velocidad en solución de acetonitrilo son mayores que el producto  $K_{exc}k_d$  en metanol. Por lo tanto, la desactivación del estado excitado triplete sería más eficiente en el solvente aprótico.

De la Tabla 5 se puede observar que la dependencia de la constante de velocidad con el potencial redox de las aminas es contraria a lo predicho para un mecanismo de desactivación por transferencia de electrón. Lo anteriormente dicho se puede observar en la Figura 15, donde los valores de las constantes de desactivación incrementan con el aumento de la basicidad de las aminas.



**Figura 15:** Correlación de la constante de velocidad para la desactivación del estado excitado triplete en solución de acetonitrilo en función de la basicidad de las aminas.

## Referencias

- [1] - A. K. Chibisov, *Prog. React. Kinet.*, 13, (1984), 1
- [2] - (a) C. R. Bock, J. A. Connor, A. R. Gutierrez, J. J. Meyer, D. G. Whitten, B. P. Sullivan and J. N. Nagle, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, (1979), 4815; (b) A. I. Novaira, C. D. Borsarelli, J. J. Cosa and C. M. Previtali, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 115, (1998), 43; (c) M. K. Singh, H. Pal and A. V. Sapre, *Photochem. Photobiol.*, 71, (2000), 300; (d) P. Jacques, D. Burget and X. Allonas, *New J. Chem.*, 20, (1996), 933
- [3] - M. V. Encinas, E. A. Lissi, C. Majmud and J. J. Cosa, *Macromolecules*, 26, (1993), 6284
- [4] - S. L. Murov, I. Carmichael and G.L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2<sup>nd</sup>. Edn., Dekker, New York, (1993), p. 209
- [5] - M. G. Neumann, I. A. Paste and C. M. Previtali, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 61, (1991), 91
- [6] - K. R. Gopidas and Prashat V. Kamat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 48, (1989), 291
- [7] - Tadamasu Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, Elsevier, Amsterdam, (1988)
- [8] - D. Rehm, and A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 74, (1969), 834
- [9] - P. Iwa, U. E. Steiner, E. Volgelman, H. E. A. Kramer, *J. Phys. Chem.*, 86, (1982), 1277
- [10] - E. Vogelman, W. Rauscher, R. Traber and H.E.A. Kramer, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 124, (1981), 13
- [11] - N. L. Weinberg and H. R. Weinberg, *Chem. Rev.*, 68, (1968), 449
- [12] - G. F., Ruiz, F. Rodríguez-Nieto, E. Wolcan and M. R. Féliz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 107, (1997), 47
- [13] - M. T. Yamaji, K. Suto and H. Shizuka, *Chem. Phys. Lett.*, 261, (1996), 289
- [14] - T. M. Kiyota, M. T. Yamaji, H. Shizuka, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 672
- [15] - J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15 th edn. McGraw Hill, New York



**4.3 - Estudio de Fenosafranina por Espectroscopía  
Optoacústica Inducida por Láser.**

La técnica de espectroscopía optoacústica inducida por láser es muy utilizada para determinar rendimientos cuánticos y parámetros termodinámicos como cambios de entalpía y cambios de volumen de especies excitadas en reacciones fotoinducidas en solución <sup>[1]</sup>. Además, se emplea en numerosos estudios sobre todo en procesos que involucran transferencia de electrón en reacciones tanto intermoleculares <sup>[2,3,4]</sup>, como intramoleculares <sup>[5,6,7]</sup>. Cabe aclarar que la técnica de LIOAS es aplicable no solo en fase condensada sino que también se estudia en fase gaseosa y sólida <sup>[8,19]</sup>.

Borsarelli y colaboradores <sup>[10]</sup> investigaron los cambios de volumen y entalpía que ocurren en las reacciones de transferencia de protón del estado excitado triplete del colorante sintético safranina en solución acuosa. Otros autores estudiaron los cambios de volumen asociados a la desactivación por transferencia de electrón de otros colorantes como eosina, eritrosina y el complejo metálico de transición, tris-(2,2'-bipiridilo) rutenio II <sup>[11]</sup> en solución acuosa.

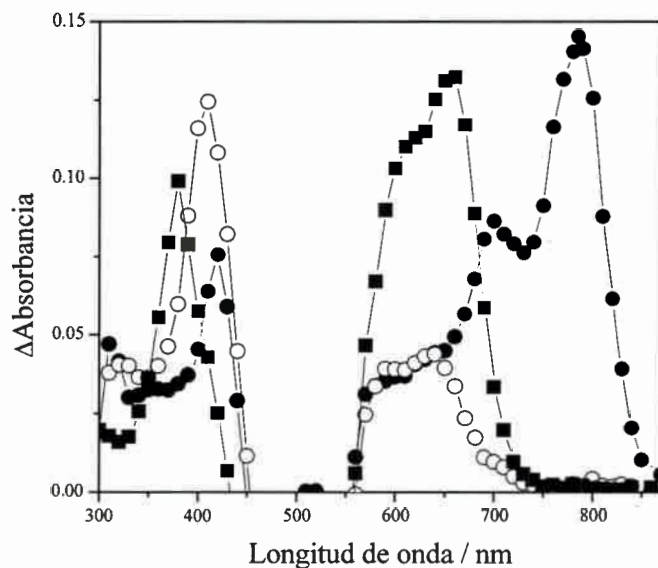
Braslavsky y colaboradores <sup>[12]</sup> desarrollaron sus investigaciones estudiando la formación del estado excitado triplete de tetrafenilporfirina de cinc y su subsiguiente desactivación por oxígeno en solventes nitrilos como acetonitrilo, butironitrilo, propionitrilo y valeronitrilo. En otro de sus trabajos <sup>[13]</sup>, investigaron sobre los procesos de transferencia de electrón fotoinducidos, en el cual, determinaron los parámetros termodinámicos de formación de radicales libres en solución acuosa del estado triplete de flavina por triptofano y tirosina. En un trabajo más reciente, estudiaron los cambios de volumen y cambios entrópicos que están asociados con la formación del estado triplete de porfirinas en solución acuosa y en presencia de sales de fosfatos de cationes monovalentes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ ) <sup>[14]</sup>.

A continuación, se presenta un estudio sobre los parámetros fotofísicos y termodinámicos de fenosafranina en ausencia y en presencia de derivados indólicos en solución acuosa a pH 7 y en los solventes orgánicos metanol y acetonitrilo empleando la técnica de LIOAS.

Se conoce que las especies transitorias de fenosafranina presentan una fuerte dependencia con la variación del pH <sup>[15]</sup>. Por lo tanto, antes de comenzar con el estudio por la técnica de LIOAS, se realizó un estudio del colorante por la técnica de láser flash fotólisis para caracterizar las especies transitorias en solución acuosa a diferentes pH.

### 4.3.1 - Propiedades Fotofísicas del Estado Excitado Triplete de Fenosafranina en Solución Acuosa por Láser Flash Fotólisis.

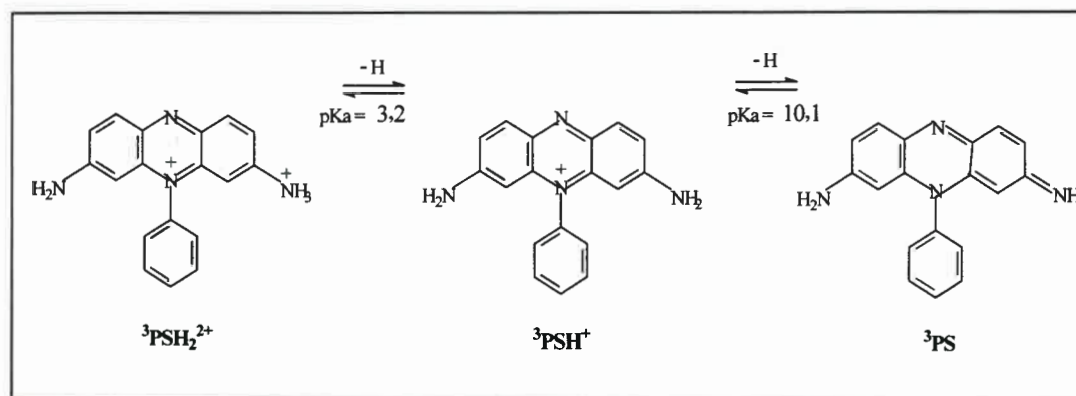
Se realizaron los espectros de las especies transitorias de fenosafranina en solución acuosa a distintos pH 3; 5,6; 7; 9,5 y 11,5. A modo de ejemplo en la Figura 1 se muestran algunos de los resultados.



**Figura 1:** Espectros de absorción de especies transitorias de fenosafranina a pH 3 (■), pH 5,6 (●), y pH 11,5 (○), determinados a 1  $\mu$ s después del pulso del láser a 532 nm.

En la Figura 1 se puede observar que el espectro a pH 3, presenta una banda principal de absorción centrada a 660 nm correspondiente a la forma diprotonada del colorante. En cambio, a pH 5,6 se observa la absorción de la forma monoprotonada con un máximo principal de absorción centrado en 785 nm y a pH 11,5 la absorción principal de la forma neutra de fenosafranina muestra un máximo centrado a 640 nm. Similares resultados fueron reportados previamente por Chivisov <sup>[16]</sup>. Las absorciones en la zona de 350-450 nm a los diferentes pH, corresponden a la forma semirreducida de fenosafranina.

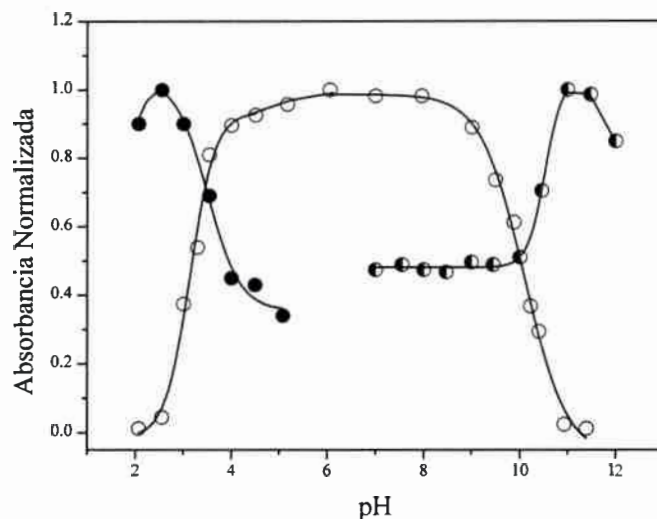
Por lo tanto, estos resultados indicarían que el estado excitado triplete de fenosafranina presenta un equilibrio ácido-base como se muestra Figura 2.



**Figura 2:** Equilibrio ácido-base entre las formas diprotonada, monoprotinada y neutra del estado excitado triplete de fenosafranina.

En la Figura 3 se muestra la variación de la absorbancia de fenosafranina con el pH para las diferentes especies del colorante en solución acuosa. De la intersección de las curvas se determinaron los valores de pKa correspondientes a los equilibrios de las diferentes especies del estado excitado triplete del colorante como se muestra en la Figura 2. Los valores determinados son 3,2 y 10,1 para la pérdida del primer y segundo protón respectivamente, teniendo en cuenta que los coeficientes de absorción de cada especie tienen aproximadamente el mismo valor <sup>[17]</sup>.

En cambio, los espectros de absorción del estado fundamental de fenosafranina no mostraron cambio alguno en el rango entre pH 3 y pH 11,5. Similares resultados fueron reportados por Mittal <sup>[18]</sup>.



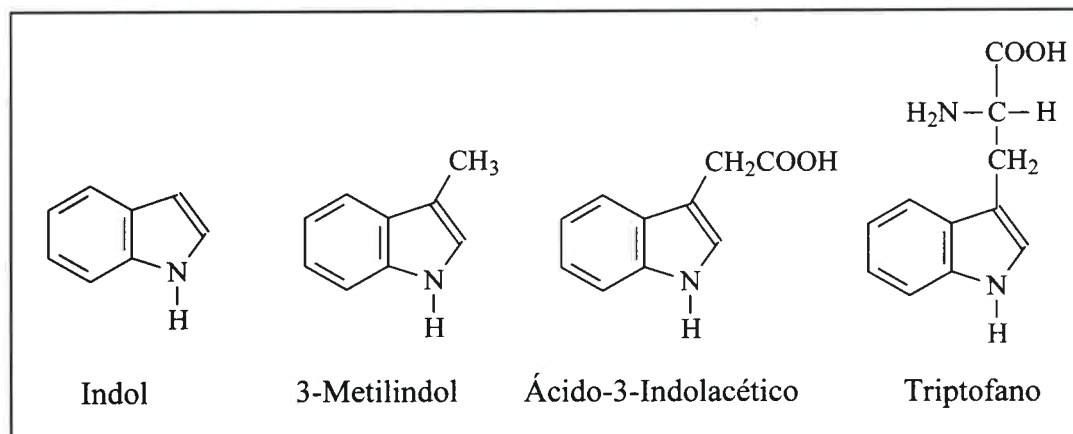
**Figura 3:** Variación de la absorción del estado excitado triplete de fenosafranina con el pH, forma diprotonada a 660 nm (●), monoprotónica 785 nm (○) y neutra 410 nm (6) en solución acuosa respectivamente.

#### ***4.3.2 - Determinación del Calor Liberado y del Cambio de Volumen Total de Fenosafranina en Ausencia y Presencia de Derivados Indólicos.***

Los resultados presentados anteriormente en este capítulo en la sección 4.2, indican que la cinética de la desactivación de los estados excitados singlete y triplete de fenosafranina por dadores de electrones aromáticos es mediante un mecanismo de transferencia de electrón. Dentro de ese grupo de dadores de electrones estudiados están presentes algunos derivados indólicos.

Conocida la naturaleza del proceso, se decide estudiar al colorante en ausencia y en presencia de derivados indólicos. La Figura 4 muestra las estructuras químicas de los indoles utilizados para determinar los parámetros termodinámicos de la reacción de transferencia de electrón.





**Figura 4:** Estructura química de los indoles

Se conocen numerosos estudios sobre la química de los radicales libres de metilindoles, dimetoxindoles, dihidroxindoles <sup>[19]</sup>, así como triptofano y los derivados de indol <sup>[20]</sup>. Los derivados indólicos y en particular el triptofano tienen una gran importancia tanto en el área de farmacología, como así también en la biología. El triptofano es un aminoácido aromático esencial, es el precursor de la serotonina, uno de los neurotransmisores más importantes de nuestro sistema nervioso.

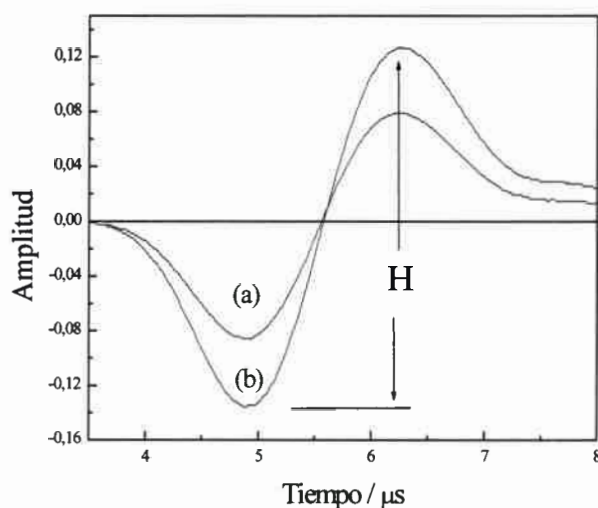
La fracción de lo absorbido y que se libera como calor ( $\alpha$ ), y el cambio de volumen total ( $\Delta V$ ), de fenosafranina en ausencia y en presencia de los derivados indólicos se midieron estudiando la dependencia de la amplitud de las ondas acústicas resueltas en el tiempo con la temperatura.

La Figura 5 muestra las señales optoacústicas de fenosafranina y la referencia calorimétrica en solución acuosa. La amplitud de la onda (H), está relacionada por la siguiente ecuación <sup>[1,21,22,23]</sup>:

$$E_{\lambda} \frac{H^S}{H^R} = \alpha + \Delta V \left( \frac{c_p \rho}{\beta} \right)_T \quad \text{Ecuación 1}$$

donde  $H^S$  y  $H^R$  son las amplitudes de la muestra y referencia respectivamente,  $E_{\lambda}$  es la energía a la longitud de onda de excitación,  $\Delta V$  es el cambio de volumen total,  $\alpha$  es la fracción de energía absorbida que es liberada rápidamente como calor desde el estado excitado,  $c_p$  es la capacidad calorífica,  $\rho$  es la densidad y  $\beta$  es el coeficiente de

expansión cúbica de la solución. Estas últimas tres cantidades corresponden a lo que se denomina parámetros termoelástico del solvente a la temperatura  $T$  [24].



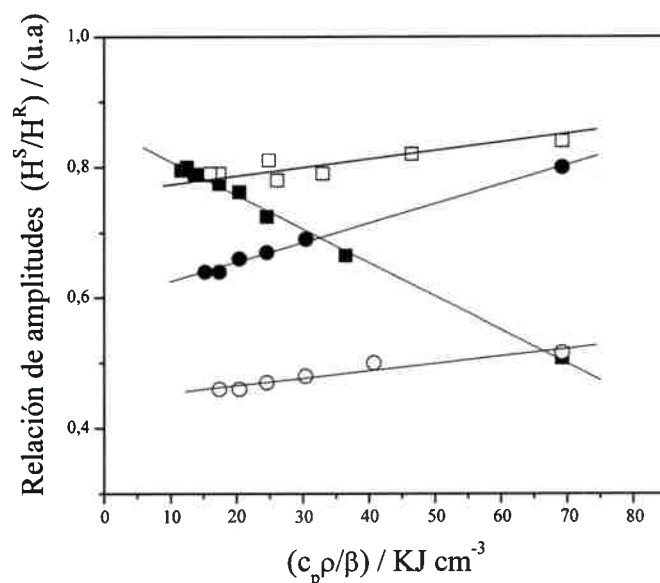
**Figura 5:** Señales de LIOAS determinadas después de la excitación con láser a 532 nm para fenosafranina (a), y la referencia calorimétrica Azul de Evans (b), en solución a pH 7 y a 20°C, respectivamente.

Para determinar el valor de la amplitud de las señales se empleó el método de análisis de las amplitudes debido a que las señales optoacústicas de la muestra y referencia no presentan defasajes entre de ellas como se muestra en la Figura 5. Este método consiste en determinar el valor de la amplitud a partir de la diferencia entre la amplitud de la primera oscilación positiva y de la primera oscilación negativa de la onda.

La amplitud de las señales de LIOAS son directamente proporcional a  $\beta$ . En solvente orgánicos  $\beta$  tiene valores entre  $10 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  y  $14 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , en cambio en agua es del orden de  $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  a temperatura ambiente [25], pero tiene una gran variación entre 4 y 20 °C [26].

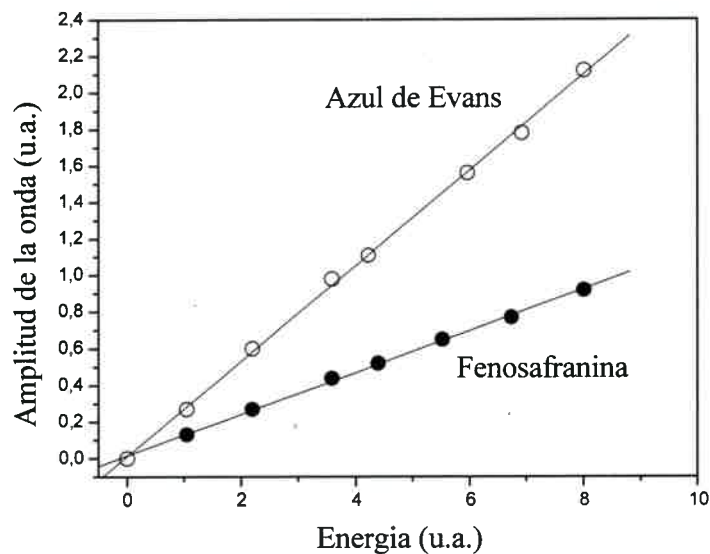
Cuando se trabajó en solución acuosa a pH 7, se analizó la variación de las señales optoacústicas determinadas a diferentes temperaturas. Del análisis de las señales del colorante y la referencia calorimétrica se determinaron las amplitudes correspondientes.

El calor liberado por los procesos no-radiativos como también el cambio de volumen total son determinados de la ordenada al origen y de la pendiente del gráfico de  $H^S/H^R$  en función de  $(C_p\rho/\beta)$  [24] respectivamente usando la ecuación 1. Los resultados son mostrados en la Figura 6 para fenosafranina en ausencia y en presencia de los derivados indólicos.



**Figura 6:** Variación de la amplitud de la onda en función de los parámetros termoplásticos del solvente para fenosafranina en ausencia (■) y en presencia de triptofano (□), indol (○) y acido-3-indolacético (●) a pH 7 respectivamente.

En el caso particular de solventes orgánicos, el segundo término de la ecuación 1 se considera constante y despreciable debido a la poca variación de  $\beta$  con la temperatura en estos solventes. Por lo tanto esto dificultaría la determinación del cambio de volumen en función de la variación de la temperatura [27]. Sin embargo, en una primera aproximación el calor liberado puede ser calculado desde la relación de pendientes de un gráfico de las amplitudes del colorante y la referencia calorimétrica respectivamente en función de la energía del láser extrapolado a energía cero. En todos los casos las representaciones gráficas determinadas experimentalmente fueron lineales. La Figura 7 muestra algunos de los resultados.



**Figura 7:** Amplitud de las señales de LIOAS en solución de acetonitrilo en función de la energía del láser para fenosafranina y la referencia, Azul de Evans.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los resultados experimentales determinados para fenosafranina en ausencia y en presencia de los derivados indólicos empleando la técnica de LIOAS. También, se muestran los valores de las constantes de desactivación determinados experimentalmente para el estado excitado triplete de fenosafranina en presencia de los derivados indólicos mediante la técnica de láser flash fotólisis.

Cuando se trabajó con los derivados indólicos, las concentraciones experimentales de ellos fueron tales para que el tiempo de vida de la especie transitoria del colorante esté comprendido en el rango de resolución temporal del instrumento desde 20 ns a 3  $\mu$ s<sup>[10]</sup>. Estas concentraciones molares se muestran en la Tabla 2 y se determinaron utilizando el valor de la constante de desactivación determinada experimentalmente y del tiempo de vida del colorante en ausencia del desactivante haciendo uso de la ecuación de Stern-Volmer<sup>[28]</sup>.

**Tabla 1:** Resultados experimentales determinados por LIOAS y láser flash fotólisis en agua, en metanol (MeOH) y acetonitrilo (MeCN).

Sistema	H <sub>2</sub> O (pH 7) <sup>c</sup>			Me CN		Me OH	
	$\alpha$	$\Delta V$ <sup>(a)</sup>	$k_q$ <sup>3(b)</sup>	$\alpha$	$k_q$ <sup>3(b)</sup>	$\alpha$	$k_q$ <sup>3(b)</sup>
PSH	0,85	-0,6	-	0,42	-	0,64	-
PSH /Indol	0,46	0,25	$2 \times 10^8$	n.d.	$3,8 \times 10^6$	n.d.	$1,5 \times 10^6$
PSH /Ácido-3 indolacético	0,61	0,66	$4,28 \times 10^9$	0,41	$6,48 \times 10^8$	0,46	$2,98 \times 10^8$
PSH /3-metil indol	n.d.	n.d.	n.d.	0,41	$1,2 \times 10^9$	0,53	$7,44 \times 10^8$
PSH/ Tryptofano	0,78	0,15	$6,8 \times 10^8$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

a) en unidades de  $\text{cm}^3$  por mol de fotones absorbidos.

b) en unidades de  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

c) a éste pH solamente absorbe la especie monoprotonada de fenosafranina

n.d: significa que no se determinó el parámetro de interés. Con 3-metilindol en agua por la baja solubilidad que presenta y con indol en los solventes orgánicos porque las concentraciones experimentales para aplicar LIOAS son tales que se observa desactivación tanto del estado triplete como del singlete.

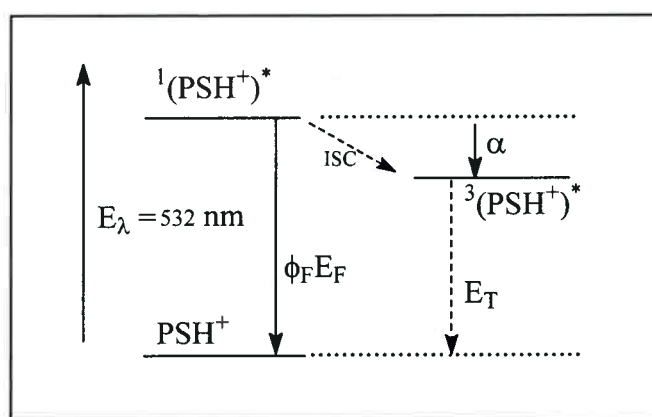
**Tabla 2:** Concentraciones experimentales de los derivados indólicos

Concentración de los sistemas	H <sub>2</sub> O	MeCN	MeOH
PSH /indol	$3 \times 10^{-3}$ M	-	-
PSH /ácido 3 indol acético	$3 \times 10^{-4}$ M	$1 \times 10^{-3}$ M	$2,5 \times 10^{-3}$ M
PSH /3 metil indol	-	$1 \times 10^{-3}$ M	$1,18 \times 10^{-3}$ M
PSH/Tryptofano	$1,68 \times 10^{-3}$ M	-	-

Los valores experimentales de  $\alpha$ , se pueden considerar como una medida del calor liberado que está involucrado a un proceso rápido como el de formación del estado excitado triplete de fenosafranina. Además, las medidas experimentales de láser flash fotólisis muestran que el estado excitado triplete decae al estado fundamental con un tiempo de vida de aproximadamente 40  $\mu$ s en agua y entre 15-20  $\mu$ s para los solventes orgánicos. Estos tiempos de vida son mucho más grandes que el rango de resolución temporal de nuestro instrumento desde 20 ns a 3  $\mu$ s<sup>[10]</sup>. Por lo tanto el estado excitado triplete de fenosafranina en los solventes estudiados puede considerarse como una especie “estable” dentro de la ventana de tiempo del instrumento.

Del análisis de los resultados de la Tabla 1, se observa que la fracción de calor liberado durante el proceso de formación del estado excitado triplete de fenosafranina en ausencia de los derivados indólicos, es mayor en agua que en metanol y menor en acetonitrilo.

Considerando el siguiente mecanismo de disipación de la energía de fenosafranina después de la absorción de luz en ausencia de los derivados indólicos:



**Mecanismo 1:** Niveles de energía para las especies excitadas de fenosafranina en ausencia de los derivaos indólicos después de absorber luz.

Se puede plantear un simple balance de energía de las varias formas de disipar la energía desde las especies excitadas de fenosafranina:

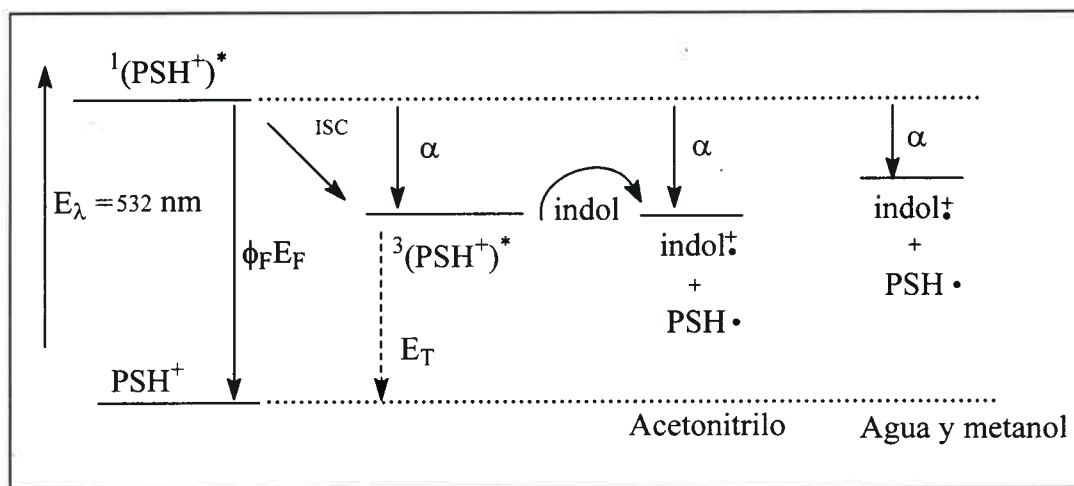
$$E_{\lambda} = \phi_F E_F + \alpha E_{\lambda} + \phi_T E_T \quad \text{Ecuación 2}$$

donde  $E_\lambda$  es la energía molar absorbida a la longitud de onda de excitación. El producto de  $\phi_F E_F$  es la energía disipada en la forma de fluorescencia. Por lo tanto, y reordenando la ecuación 1, se puede relacionar la fracción de calor liberado durante la formación del triplete de fenosafranina  $\alpha$ , con la energía del estado excitado triplete según:

$$E_T = \frac{E_\lambda - \alpha E_\lambda - E_F \phi_F}{\phi_T} \quad \text{Ecuación 3}$$

Entonces, a partir la ecuación 2, se puede determinar el  $E_T$ . A modo de ejemplo, usando el valor de  $\alpha = 0.42$  (ver Tabla 1) que corresponde al calor liberado durante la formación del triplete de fenosafranina en acetonitrilo determinado por la técnica de LIOAS y los valores de  $E_F = 223$  KJ/mol,  $\phi_F = 0.23$  y  $\phi_T = 0.5$  en acetonitrilo determinados por espectroscopía óptica, se determinó un valor de  $E_T = 160$  KJ mol<sup>-1</sup>. Este valor es similar al reportado en literatura,  $E_T = 170$  KJ mol<sup>-1</sup> [29]. Por lo tanto, estos resultados permiten demostrar la complementación de técnicas como LIOAS y láser flash fotólisis para la determinación de parámetros fotofísicos de interés.

En presencia de los derivados indólicos se observa que en solución de acetonitrilo el valor de  $\alpha$ , es aproximadamente el mismo que en ausencia de ellos. Esto significa que el nivel de energía de los iones radicales es el mismo que el del estado excitado triplete (ver Mecanismo 2), independientemente del valor del rendimiento cuántico de formación de radicales. En cambio el valor de  $\alpha$ , en agua y metanol es menor en presencia que en ausencia de los derivados indólicos. Ésto estaría indicando como se observa en el Mecanismo 2 que el nivel de energía del los iones radicales es mayor que el del estado excitado triplete



**Mecanismo 2:** Diagrama de niveles energía de iones radicales de fenosafranina e indol formados durante el proceso de transferencia de electrón fotoinducidos en agua, metanol y acetonitrilo.





## Referencias

- [1] - S. E. Braslavsky and G. E. Heibel, *Chem. Rev.* 92, (1992), 1381
- [2] - C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. B*, 102, (1998), 6231
- [3] - G. O. Andrés, V. Martinez-Junza, L. Crovetto, and S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. A*, 110, (2006), 10185
- [4] - C. D. Borsarelli, H. Corti, D. Goldfarb and S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. A*, 101, (1997), 7718
- [5] - R. P. Herbrich and R. Schmidt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 133, (2000), 149
- [6] - B. Wegewils, M. N. Paddon-Row and S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. A*, 1023, (1998), 8812
- [7] - J. L. Habib Jiwan, B. Wegewils, M. T. Indelli, F. Scandola and S. E. Braslavsky, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 114, (1995), 542
- [8] - I. G. Classo, V. Funtov, M. W. Sigrist, *Appl Opt.*, 34, (1997), 8400
- [9] - A. C. Orea, I. Degadillo, H. Vargas, J. L. Pichardo, J. J. Alvarado-Gill, L. M. C. Miranda, *Solid State Comm.*, 10, (1996), 855
- [10] - C. D. Borsarelli, S. G. Bertolotti and C. M. Previtali, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1, (2002), 574
- [11] - J. L. Habib Jiwan, A. K. Chivisov and S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 10246
- [12] - K. L. Edwin Yeow and S. E. Braslavsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, (2000), 239
- [13] - L. Crovetto, V. Martinez-Junza, S. E. Braslavsky, *Photochem. Photobiol.*, 82, (2006), 281
- [14] - G. O. Andrés, F. M. Cabrerizo, V. Martinez-Junza and S. E. Braslavsky, *Photochem. Photobiol.*, 83, (2007), 503
- [15] - K. R. Gopidas and Prashant V. Kamat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 48, (1989), 291
- [16] - A. K. Chivisov, B. V. Skortsov, A. V. Karyakin and L. N. Rygalov, *High Energy Chem.*, 3, (1969), 190
- [17] - K. R. Gopidas, Prashant V. Kamat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 48, (1986), 291
- [18] - V. B. Gawandi, S. N. Guha, H. Mohan, J. P. Mittal, *Int. Chem. Kinet.*, 34, (2002), 56
- [19] - X. Shen, J. G. Merenyi, *J. Phys. Chem.* 91, (1987), 4403
- [20] - S. V. Javanovic, A. Harriman, M. G. Simic, *J. Phys. Chem.* 90, (1986), 1935
- [21] - C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, S. Sortino, G. Marconi and S. Monti, *Photochem. Photobiol.*, 72, (2000), 163
- [22] - A. Losi and C. Viappiani, *Chem. Phys. Lett.*, 289, (1998), 500

- [23] - J. E. Rudzki, J. L. Goodman and K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985),7849
- [24] - R. C. Weast, ed *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67 th edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 1986-1987, p. F - 4
- [25] - S. E. Braslavsky, K. Heihoff, *In Handbook of Organic Photochemistry*; J. C. Scaiano, Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1, (1998), 327
- [26] - J. A. Riddick, W. Bunger, T. K. Sakano, Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. *In techniques of Chemistry*, 4th ed, John Wiley and Sons: New York, 1986; Vol. 2
- [27] - M. Terazima, *J. Photochem. Photobiol. C* 3, (2002), 81
- [28] - J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2nd Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999)
- [29] - A. K. Chivisov, *Prog. React. Kinet.*, 13, (1984),1

## **CAPITULO 5**

### **Conclusiones**

---

El colorante sintético fenosafranina es utilizado en diversas áreas de investigación y ha recibido importantes consideraciones por sus diversas aplicaciones. Como ejemplo de ello se puede mencionar que se utilizó como molécula prueba unida covalentemente a macromoléculas <sup>[1]</sup>, incorporado dentro de polímeros <sup>[2,3]</sup> y también se ha investigado su fotoestabilidad en semiconductores <sup>[4]</sup>. Pero la información fundamental con respecto a las propiedades de los estados excitados también es necesaria para entender el comportamiento fotoquímico del colorante.

Considerando los objetivos planteados y los resultados obtenidos en el trabajo de tesis, se logró aportar más información al conocimiento del mecanismo cinético de transferencia de electrones fotoinducidos en los procesos de los estados excitados de fenosafranina.

Se investigó el efecto de solventes puros próticos, apróticos y mezclas de éstos sobre propiedades espectroscópicas y cinéticas de los estados excitados de fenosafranina. Se realizaron determinaciones de espectros de absorción UV-visible, espectros de emisión de fluorescencia como también los de absorción del estado triplete, en todos los solventes estudiados. También se determinaron los tiempos de vidas, rendimiento cuántico de fluorescencia y de formación de tripletes para así poder calcular las constantes de desactivación radiativas y no-radiativas del estado singlete.

En solventes próticos se observó que las propiedades espectroscópicas de fenosafranina son claramente dependientes de la naturaleza del solvente. Los parámetros fotofísicos tales como corrimiento de Stokes, tiempo de vida de fluorescencia y la frecuencia máxima de absorción triplete-triplete muestran una marcada dependencia con el solvente, debido a interacciones específicas entre el colorante y las moléculas del solvente. El momento dipolar aumenta como consecuencia de la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ , mientras que una disminución del momento dipolar es aparentemente producida a causa de la transición  $T_1 \rightarrow T_n$ . Las constantes cinéticas dependen de la polaridad del solvente, siendo la constante de decaimiento no-radiativo del estado singlete la más sensible a los cambios de solvente. Por lo tanto, a partir de los resultados experimentales se podría concluir que la interacción puente de hidrógeno tiene una importante contribución a la estabilización del estado excitado singlete de fenosafranina en los solventes próticos estudiados. De acuerdo con la estructura de fenosafranina, los dos grupos amino y uno de los dos átomos de nitrógeno del grupo

fenacina pueden formar unión puente de hidrógeno con solventes dadores de puente hidrogeno.

En solventes apróticos, tanto los corrimientos de Stokes cuanto los tiempos de vida de fluorescencia y la absorción del estado triplete, muestran escasa o nula dependencia con la polaridad del solvente.

Posteriormente se realizó un estudio comparativo de la reactividad de los estados excitados singlete y triplete sobre la cinética de reacciones de transferencia de electrón fotoinducidas. Se observó que ambos estados excitados son desactivados eficientemente por la presencia de dadores de electrones.

Cuando se empleó como especies dadores compuestos aromáticos, las constantes de desactivación son mayores cuando el estado excitado involucrado es el singlete. Para un mismo estado excitado las constantes de velocidad mostraron similares valores en solución de metanol y en acetonitrilo. Se pudo observar también que las constantes disminuyen a medida que los valores de energía libre para el proceso de transferencia de electrón son más endergónicos. Los valores experimentales de las constantes de velocidad correlacionan bien con el cambio de la energía libre total según el modelo de transferencia de electrón <sup>[5]</sup>. Este mecanismo de desactivación de los estados excitados se confirmó por los espectros de absorción de especies transitorias de fenosafranina en presencia del desactivante empleando la técnica de láser flash fotólisis.

Cuando se emplearon como dadores aminas alifáticas las representaciones gráficas para la desactivación del estado excitado singlete en solución de acetonitrilo y metanol fueron lineales. Los valores de las constantes de velocidad correlacionan con el potencial de oxidación de los desactivantes.

En cambio, para la desactivación del estado excitado triplete en metanol se observa que las representaciones gráficas presentan curvatura negativa. Estos resultados son evidencia cinética de la presencia de un complejo intermediario en el mecanismo de desactivación. Esto se explicó mediante un equilibrio rápido de transferencia de protón en el estado excitado que involucra un exciplexo en el estado triplete, seguido por una reacción de transferencia de electrón desde una segunda molécula de amina al triplete deprotonado del colorante.

En cambio en solución de acetonitrilo se obtienen representaciones gráficas lineales. Esta linealidad puede deberse a una mayor basicidad de las aminas en este solvente. En metanol el par de electrones sobre el átomo de nitrógeno esta formando

unión puente hidrógeno con el solvente y produce una reducción de la basicidad. Por lo tanto en acetonitrilo el exciplexo estaría estabilizado y la retrodisociación del mismo, para formar el triplete protonado, debería ser lenta y el equilibrio no llega a establecerse. En estas condiciones la constante de velocidad observada sería la referida a la deprotonación del estado excitado triplete.

Los estudios de los procesos de transferencia de electrón fotoinducidos adquieren un lugar importante dentro de la química y algunas investigaciones en esta área fueron desarrolladas con la ayuda de técnicas fototérmicas como LIOAS. La aplicación de ésta, posibilita la obtención de información complementaria para determinar parámetros fotofísicos y termodinámicos comparadas a las técnicas de uso común como láser flash fotólisis, espectroscopia de absorción o emisión. Esto genera un gran interés en los investigadores para estudiar sistemas que involucran procesos de transferencia de electrón fotoinducidos <sup>[6,7]</sup>.

Se estudió fenosafranina en ausencia y en presencia de derivados indólicos en solución acuosa, en metanol y acetonitrilo por LIOAS. A partir de los resultados del calor liberado en ausencia de los derivados indólicos se calculó el rendimiento cuántico de formación o el valor de la energía del estado excitado triplete del colorante.

En presencia de los derivados indólicos se determinaron los valores de los cambios de volumen total y el calor liberado en los solventes estudiados. Para el mecanismo de transferencia de electrón de fenosafranina con los derivados indólicos los resultados por esta técnica permitieron estimar los niveles de energía de los iones radicales formados.

Ésto permitió demostrar la complementación de las técnicas de LIOAS y láser flash fotólisis para la determinación de parámetros fotofísicos y termodinámicos de interés en ausencia y en presencia de desactivantes.

## Referencias

---

- [1] - K. Viswanathan, P. Natarajan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 95, (1996), 245
- [2] - V. Ganesan, S Abraham Jhon, R. Ramaraj, *J. Electroanal. Chem.* 502, (2001), 631
- [3] - T. Komura, G. Y. Niu, T Yamaguchi, M. Asano, *Electrochim. Acta*, 48, (2003), 631
- [4] - L. Ziolkoski, K. Vinodgopal, P. V. Kamat, *Langmuir*, 13,(1997), 3124
- [5]-(a) D. Rehm, and A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, (1969), 834; (b) D. Rehm, and A. Weller *Isr. J. Chem* 8, (1970), 259
- [6]-C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. B* 102, (1998), 6231
- [7]- Gabriel O. Andrés, Victor Martinez-Junza, Luis Crovetto, and Silvia E. Braslavsky, *J. Phys. Chem. A* 110, (2006), 10185

U.N.R.C.  
Biblioteca Central



64484

64484

