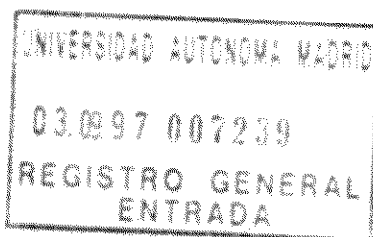


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Dpto. de QUÍMICA FÍSICA APLICADA

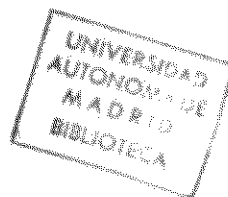


EL EFECTO DISOLVENTE A TRAVÉS DEL
MODELO SONDA-HOMOMORFO

R. B. C. 66080

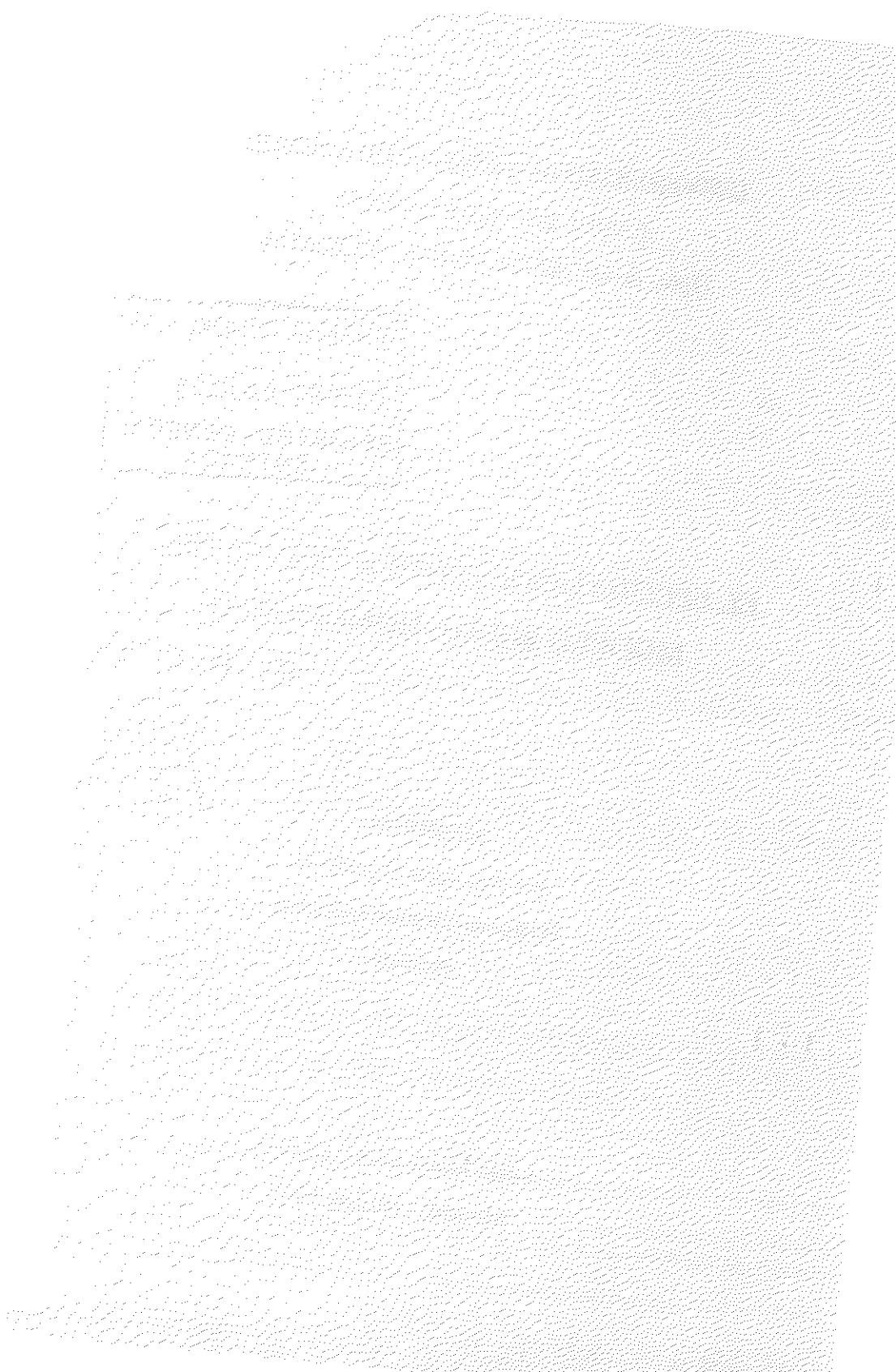
MEMORIA

que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta



CRISTINA DÍAZ OLIVA

Madrid, Octubre 1997



A mi Padre



Esta Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid bajo la dirección del Pr. Dr. Javier Catalán Sierra a quien deseo expresar mi agradecimiento por su ayuda, dedicación y estímulo.

También deseo agradecer a la Dra. Rosa M. Claramunt su acogida y amistad durante el tiempo que pasé en el Dpto. de Química Orgánica y Biología de la UNED, agradecimiento que hago extensivo a todos los miembros del departamento. Al Dr. Gonzalo Rodríguez del Dpto. de Química Orgánica de la UAM su disponibilidad siempre que he necesitado ayuda en el campo de la Química Orgánica y a todos los componentes de su grupo que me han hecho sentir parte del mismo.

Quiero dar las gracias a todos mis compañeros por su constante interés y colaboración, a mis amigos y a todas aquellas personas que de un modo u otro han hecho posible la realización de este trabajo.

Y, sobre todo, a mi madre y hermana por todo su apoyo, cariño y ánimo.

Esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo gracias a la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador por parte del Ministerio de Educación y Ciencia.



INTRODUCCIÓN	1
1. Efectos del Disolvente en los Espectros de Absorción UV-Vis	3
2. Efectos del Disolvente en los Espectros de Emisión	8
3. Escalas Monoparamétricas	13
3.1. De Polaridad	13
3.2. De Basicidad y Acidez	22
3.2.1. Familia Dependencia	30
4. Escalas Multiparamétricas	33
Capítulo 1. ESCALA DE DIPOLARIDAD/POLARIZABILIDAD SPP ..	39
1. Correlación de Datos Experimentales con la Escala SPP	59
1.1. Datos de Espectroscopía IR	59
1.2. Datos de Espectroscopía RMN	63
1.3. Datos de Espectroscopía RSE	65
1.4. Datos de Absorción UV-Vis	66
1.5. Datos de Fluorescencia	69
1.6. Datos Termodinámicos	72
1.6.1. Datos de Equilibrio	72
1.6.2. Datos de Entalpía de Solvatación	75
1.7. Datos Cinéticos	79
2. Comparación de la Escala SPP con otras Escalas de Polaridad	80
2.1. Escala Z	80
2.2. Escala χ_R	82
2.3. Escala $E_1(30)$	84
2.4. Escala P_y	86
2.5. Escala π^*	88
2.6. Escala π^*_{220}	93
2.7. Escala S'	94
Capítulo 2. ESCALA DE BASICIDAD SB	97
1. Familia Dependencia	110
2. Correlación de Datos Experimentales con la Escala SB	118
2.1. Datos de Espectroscopía IR	118

2.2. Datos de Absorción UV-Vis	120
2.3. Datos de Espectroscopia RMN	123
2.4. Datos Termodinámicos	126
2.4.1. Datos de Equilibrio	126
2.4.2. Datos de Entalpia de Solución	128
2.5. Datos Electroquímicos	133
2.6. Datos Cinéticos	134
3. Comparación de la Escala SB con otras Escalas de Basicidad	135
3.1. Escala $B_{(MeOH)}$	135
3.2. Escala β	137
3.3. Escala Basicity	139
3.4. Escala Bp	140
3.5. Escala DN	142
3.6. Escala $\Delta H^\circ(HF_3)$	143
3.7. Escala B_{pHCl}	145
Capítulo 3. ESCALA DE ACIDEZ SA	147
1. Correlación de Datos Experimentales con la Escala SA	159
1.1. Datos de Espectroscopia IR	160
1.2. Datos de Absorción UV-Vis	162
1.3. Datos de Espectroscopia RMN	167
1.4. Datos Termodinámicos	168
1.5. Datos Cinéticos	169
2. Comparación de la Escala SA con otras Escalas de Acidez	172
2.1. Escala Z	172
2.2. Escala ϕ	173
2.3. Escala E	174
2.4. Escala AN	175
2.5. Escala α	176
2.6. Escala E_r^{SP}	178
2.7. Escala Acity	179
2.8. Escala E_B^N	180

Capítulo 4. ANÁLISIS MULTIPARAMÉTRICOS	183
1. Escala Z	183
2. Escala χ_R	184
3. Escala $E_T(30)$	185
4. Escalas DN y AN	186
Capítulo 5. APLICACIÓN ESCALA SPP:	
MECANISMO TICT EN 9,9'-BIARILOS	189
1. Análisis del Solvatochromismo	197
Capítulo 6. EXPERIMENTAL	213
1. Instrumentación	213
1.1. Instrumentación para Espectros de Absorción	213
1.2. Instrumentación para Espectros de Emisión y Excitación	214
1.2.1. Fuentes de Luz	215
1.2.2. Monocromadores	216
1.2.3. Filtros Ópticos	218
1.2.4. Fotomultiplicadores	219
1.3. Corrección de Espectros de Emisión y Excitación	220
1.3.1. Corrección de Espectros de Excitación	220
1.3.2. Corrección de Espectros de Emisión	221
2. Síntesis y Purificación	222
3. Cálculos Teóricos	227
CONCLUSIONES	229



INTRODUCCIÓN



El disolvente en el que tienen lugar los procesos fisicoquímicos es un medio no inerte que desempeña un papel muy importante en la química en disolución.

La primera observación experimental sobre la influencia de los disolventes en la velocidad de las reacciones la proporcionaron Berthelot y Péan de Saint-Gilles¹ en 1862, con sus estudios sobre la esterificación del ácido acético con etanol. Más tarde, Menschutkin² demostró que la velocidad de cuaternización de aminas terciarias por haluros de alquilo era altamente dependiente del disolvente (la constante de velocidad en acetofenona era setecientas veces mayor que en hexano). Fue a partir de este momento cuando los químicos se interesaron en describir los efectos del disolvente no sólo en las velocidades de reacción sino también en el equilibrio químico y en la espectroscopía UV-Vis, IR, RMN y RSE.

Todos estos efectos son debidos a la diferente solvatación de (a) reactivos y productos (en el equilibrio químico); (b) reactivos y complejos activados (en las velocidades de reacción) y (c) moléculas en el estado fundamental o excitado (en el caso de absorción física de la radiación electromagnética). Esta diferente solvatación depende de las fuerzas intermoleculares entre el soluto y las moléculas de disolvente que la rodean y que son de dos tipos³:

1. *interacciones no específicas*, entre las que se encuentran las fuerzas electrostáticas entre iones y moléculas dipolares (ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo) y fuerzas de polarización que surgen de momentos dipolares inducidos por iones o moléculas dipolares (dipolo-dipolo inducido, dipolo instantáneo-dipolo inducido). En éstas, el disolvente es considerado como un continuo isotrópico, homogéneo, que rodea las moléculas del soluto y se utilizan las

¹ M. Berthelot, L. Péan de Saint-Gilles *Ann. Chim. Phys.* 1862, 65, 385; 1862, 66, 5; 1863, 68, 225.

² N. A. Menschutkin *Z. Phys. Chem.* 1890, 5, 589.

³ C. Reichardt *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2ª ed., VCH Publishers, Weinheim, 1988.

constantes físicas [constante dieléctrica (ϵ) e índice de refracción (n)] como parámetros macroscópicos del disolvente para evaluar los efectos del medio⁶.

2. *interacciones específicas*, que incluyen el enlace de hidrógeno y las interacciones donador-aceptor (EPD-EPA: electron pair donor-electron pair acceptor). En estas se utilizan parámetros microscópicos como los E y C de Drago⁶ o los α y β de Taft⁷.

En espectroscopía UV-Vis la diferente solvatación de los estados fundamental y excitado se traduce en un cambio en la energía, intensidad y forma de las bandas de absorción, fenómenos que se denominan solvatochromismo. Este solvatochromismo depende, además de la naturaleza del disolvente, de la estructura y propiedades físicas del cromóforo y, de la naturaleza de la transición electrónica, siendo las de mayor interés las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ y la transferencia de carga (CT). De particular interés son las merocianinas, sistemas en los que un grupo donador de electrones está unido a través de un sistema conjugado a un grupo aceptor de electrones y su estructura se puede describir en términos de dos estructuras mesómeras como p. ej:



⁶ J. G. Kirkwood *J. Chem. Phys.* 1934, 2, 351; 1939, 7, 911.

⁵ L. Onsager *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1486.

⁶ T. D. Epley, R. S. Drago *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 5770; R. S. Drago, T. D. Epley *ibid.* 1969, 91, 2883; G. C. Vogel, R. S. Drago *ibid.* 1970, 92, 3924; R. S. Drago, L. B. Parr, C. S. Chamberlain *ibid.* 1977, 99, 3203; R. S. Drago, K. F. Purcell *Prog. Inorg. Chem.* 1964, 6, 271.

⁷ a) M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 377.

b) K. W. Taft, M. J. Kamlet *ibid.* 1976, 98, 2886.

También los complejos donador-aceptor (EPD/EPA) en los que se produce transferencia de carga intermolecular exhiben un solvatochromismo pronunciado, un ejemplo de esto son los complejos organometálicos con un átomo metálico central y ligandos orgánicos con sistemas π electrónicos en los que la absorción puede ser debida a la transferencia de carga del metal al ligando (MLCT)⁸ o del ligando al metal (LMCT)⁹.

1. Efectos del Disolvente en los Espectros de Absorción UV-Vis.

Una interpretación cualitativa de los efectos del disolvente en los espectros de absorción UV-Vis es posible considerando: (a) el momento dipolar de transición momentáneo presente durante la absorción, (b) la diferencia de momento dipolar permanente del soluto entre el estado fundamental (μ_g) y el excitado (μ_e), (c) el cambio en el momento dipolar en el estado fundamental inducido por el disolvente y (d) el principio de Franck-Condon. Según Bayliss y McRae se pueden distinguir cuatro casos para transiciones electrónicas intramoleculares en solución respecto a la situación correspondiente en fase gas^{10,11}.

1. *Soluto no polar-disolvente no polar*: En este caso sólo contribuyen a la solvatación del soluto las fuerzas de dispersión. Estas fuerzas invariablemente causan un pequeño desplazamiento batocrómico cuya magnitud dependerá del índice de refracción, n , la intensidad de la transición y el tamaño de la molécula de soluto. Estos autores propusieron la función $(n^2-1)/(2n^2+1)$ para justificar este desplazamiento general al rojo^{10,12}.

⁸ D. M. Manuta, A. J. Lees *Inorg. Chem.* 1983, 22, 3825; *ibid.* 1986, 25, 3212.

⁹ R. E. Shepherd, M. F. Hoq, N. Hoblack, C. R. Johnson *Inorg. Chem.* 1984, 23, 3249.

¹⁰ N. S. Bayliss, E. G. McRae *J. Phys. Chem.* 1954, 58, 1002, 1006.

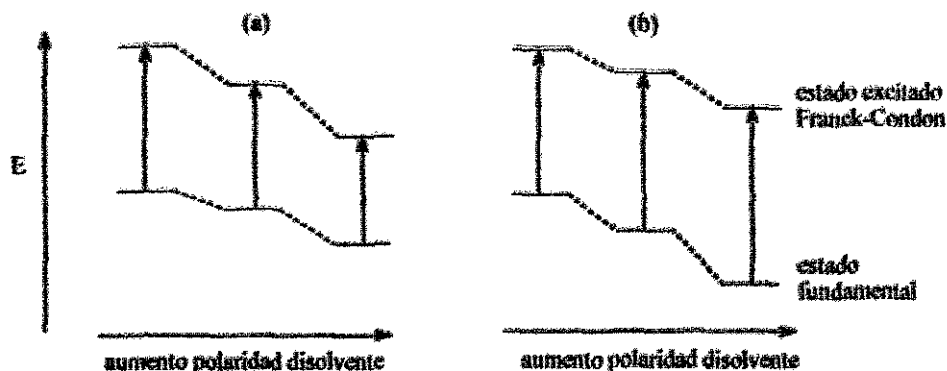
¹¹ J. E. Brady, P. W. Carr *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 5759.

¹² E. G. McRae *J. Phys. Chem.* 1957, 61, 562.

2. *Soluto no polar-disolvente polar:* En ausencia de momento dipolar del soluto no se produce una orientación significativa de las moléculas del disolvente alrededor del soluto y de nuevo se produce un desplazamiento general al rojo dependiente del índice de refracción del disolvente.
3. *Soluto polar-disolvente no polar:* En este caso las fuerzas que contribuyen a la solvatación son las fuerzas de dispersión y dipolo-dipolo inducido. (a) Si el momento dipolar del soluto aumenta durante la transición electrónica ($\mu_g < \mu_e$), el estado excitado Franck-Condon está más solvatado por las moléculas polarizadas del disolvente y por tanto se observa un desplazamiento batocrómico que depende del índice de refracción y del cambio en el momento dipolar del soluto. (b) Si el momento dipolar del soluto descende durante la transición electrónica ($\mu_g > \mu_e$), el estado excitado Franck-Condon estará menos solvatado y se observará un desplazamiento al azul de nuevo proporcional a ambos factores. En este último caso el desplazamiento podrá ser hipsocrómico o batocrómico dependiendo de la magnitud relativa del desplazamiento al rojo causado por la polarización y del desplazamiento al azul.
4. *Soluto polar-disolvente polar:* Aquí la solvatación dominante del estado fundamental es debida a las fuerzas dipolo-dipolo, de manera que hay una orientación del disolvente alrededor de las moléculas del soluto que provoca una estabilización neta del estado fundamental. (a) Si el momento dipolar del soluto aumenta durante la transición electrónica, el estado excitado Franck-Condon se forma en una caja de disolvente de dipolos parcialmente orientados (la caja que existía en el estado fundamental). La mejor estabilización del estado excitado respecto del fundamental, cuando aumenta la polaridad del disolvente, se traducirá en un desplazamiento batocrómico (solvatocromismo positivo), cuya magnitud dependerá del cambio del momento dipolar

del soluto durante la transición, del valor del momento dipolar del disolvente y de la extensión de la interacción entre soluto y disolvente, figura 1.(a). (b) Si el momento dipolar del soluto desciende durante la transición electrónica, el estado excitado Franck-Condon está en una caja de disolvente de dipolos orientados (la propia del estado fundamental), no dispuestos correctamente para estabilizar eficientemente el estado excitado de manera que cuando aumenta la polaridad del disolvente, la energía del estado fundamental baja comparativamente más que la del estado excitado y esto produce un desplazamiento hipsocrómico (solvatocromismo negativo). El desplazamiento batocrómico debido a la polarización será de menor magnitud, con lo que resultará un desplazamiento neto al azul, figura 1.(b).

Figura 1. Representación de los efectos del disolvente en las energías de las transiciones electrónicas de solutos polares en disolventes polares (a) $\mu_g < \mu_e$, (b) $\mu_g > \mu_e$.



Las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de N-heterociclos y de compuestos con dobles enlaces heteronucleares siempre pertenecen a los casos 3(b) y 4(b). Durante la transición, un electrón n es excitado desde un orbital no enlazante localizado a un orbital antienlazante π^* menos localizado; esto supone un descenso del momento dipolar que corresponde a un desplazamiento hipsocrómico al aumentar la polaridad del

disolvente (estos efectos han sido propuestos por Kasha¹³ y McConnell¹⁴ como criterio para distinguir entre transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$).

Para compuestos fuertemente solvatoocrómicos, el desplazamiento de la longitud de onda por efecto del disolvente no se puede explicar sólo en términos de un cambio del momento dipolar permanente durante la transición ($\mu_g \neq \mu_e$) sino que también hay que tener en cuenta el cambio del momento dipolar del estado fundamental inducido por la caja de disolvente que rodea al soluto ($\mu_g \rightarrow \mu_g'$)^{15,16}. Las moléculas de soluto dipolar provocan una polarización de las moléculas de disolvente que lo rodean creando un campo de reacción³ que afecta a μ_g del soluto.

Numerosas relaciones cuantitativas basadas en diferentes modelos para las interacciones soluto-disolvente han sido llevadas a cabo por Bayliss y McRae¹⁰, Ooshika¹⁷, Lippert¹⁸, Bakhshiev¹⁹, Bilot y Kawski²⁰, Weigang y Wild²¹, Abe²²,

¹³ M. Kasha *Discs. Faraday Soc.* 1950, 9, 14.

¹⁴ H. McConnell *J. Chem. Phys.* 1953, 20, 700.

¹⁵ S. Döhne, D. Leupold, H.-E. Nikolajewski, R. Radeglia *Z. Naturforsch.* 1965, 20b, 1006; R. Radeglia, S. Döhne *J. Mol. Structure* 1970, 5, 399.

¹⁶ P. Scheibe, S. Schneider, F. Dör, E. Dall'ozzo *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1976, 80, 630; S. Schneider *ibid.* 1976, 80, 218.

¹⁷ Y. Ooshika *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954, 9, 594.

¹⁸ E. Lippert *Z. Elektrochem., Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1957, 61, 962; *Angew. Chem.* 1961, 73, 695.

¹⁹ N. G. Bakhshiev *Optics Spectrosc. (Engl. Ed.)* 1961, 10, 379; *Ukr. Fiz. Zh.* 1962, 7, 920; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1963, 152, 577; *Opt. Spektrosk.* 1964, 16, 821; 1965, 19, 345; 1965, 19, 1486.

²⁰ L. U. Bilot, A. Kawski *Z. Naturforsch.* 1967, 17a, 621.

²¹ O. E. Weigang, D. D. Wild *J. Chem. Phys.* 1962, 37, 1180.

²² T. Abe *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981, 54, 327.

Liptay²¹, Bekárek²⁴, Kuhn y Schweig²⁵, Nicol y col.²⁶, Suppan²⁷, Kampas²⁸ y Germer²⁹.

De acuerdo con el modelo de solvatochromismo de McRae y Bayliss^{10,12} desarrollado a partir de la teoría del campo de reacción de Onsager⁵, la transición electrónica desde el estado fundamental (g) al excitado (e) de un soluto viene dada por

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{eg}^{sol} - \bar{\nu}_{eg}^0 - \left[(\mu_g \mu_e \cos \varphi - \mu_g^2) \frac{1}{a^3} \right] [L(\epsilon) - L(n^2)] \\ - \left[(\mu_e^2 - \mu_g^2) \frac{1}{a^3} \right] [L(n^2)] \end{aligned} \quad (1)$$

donde $\bar{\nu}$ es la energía de transición del soluto en la fase gas ($\bar{\nu}_{eg}^0$) y en solución ($\bar{\nu}_{eg}^{sol}$), a es el radio de la cavidad, μ_g y μ_e los momentos dipolares de la molécula en el estado fundamental y excitado y φ es el ángulo entre dipolos de ambos estados. $L(\epsilon)$ y $L(n^2)$ son funciones del campo de reacción definidas por $L(x) = (2x-1)/(2x+1)$ con $x = \epsilon$ o n^2 ; ϵ y n^2 son la constante dieléctrica y el índice de refracción del disolvente, respectivamente. $L(\epsilon) - L(n^2)$ y $L(n^2)$ son variables dependientes del disolvente, mientras que μ_g , μ_e , φ y a se asume que son constantes dependientes del soluto e independientes del disolvente (aunque esto no es estrictamente correcto ya que cualquier dipolo es polarizable y está afectado por el campo de reacción).

Este modelo de solvatochromismo de Bayliss y McRae ha sido examinado y modificado por los modelos del campo de reacción dieléctricamente saturado^{11,30}.

²¹ W. Liptay, G. Walz *Z. Naturforsch.* 1971, 26a, 2067.

²⁴ V. Bekárek *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1980, 45, 2063; V. Bekárek, J. Jurina *ibid.* 1982, 47, 1050; *ibid.* 1986, 51, 746.

²⁵ H. Kuhn, A. Schweig *Chem. Phys. Lett.* 1967, 1, 255.

²⁶ M. F. Nicol, J. Swain, Y.-Y. Shum, R. Merin, R. H. H. Chen *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 3587.

²⁷ P. Suppan *J. Chem. Soc. A* 1968, 3125.

²⁸ F. J. Kampas *Chem. Phys. Lett.* 1974, 26, 334.

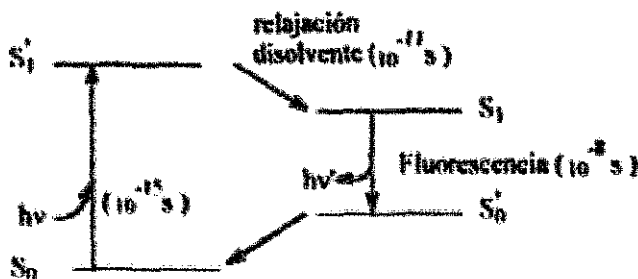
²⁹ H. A. Germer *Theor. Chim. Acta* 1974, 34, 145; *ibid.* 1974, 35, 273.

³⁰ H. Block, S. M. Walker *Chem. Phys. Lett.* 1973, 19, 363.

2. Efectos del Disolvente en los Espectros de Emisión.

Cuando se considera la influencia del disolvente sobre la energía de las bandas de emisión, hay que tener en cuenta el tiempo necesario para excitar una molécula ($\sim 10^{-15}$ s), el tiempo de relajación ($\tau_R \sim 10^{-12}$ – 10^{-10} s) para el reordenamiento de las moléculas de disolvente alrededor de la molécula de soluto en el estado excitado Franck-Condon, y el tiempo de vida ($\tau_c \sim 10^{-8}$ s) de ésta en el estado excitado^{31,32}.

Figura 2. Diagrama de Jablonski para la fluorescencia.



Ya que el tiempo requerido para la excitación de una molécula es muy corto, durante la transición electrónica las moléculas que absorben y su esfera de solvatación no alteran apreciablemente sus posiciones (principio de Franck-Condon) con lo que se llega al estado excitado Franck-Condon (S_1^*), donde las moléculas de disolvente tienen la misma orientación que en el estado fundamental (S_0); sin embargo, este tiempo sí es adecuado para que los electrones de las moléculas puedan redistribuirse alrededor del nuevo dipolo del estado excitado. Por otro lado, puesto que el tiempo de vida de la molécula en el estado excitado es suficientemente largo,

³¹ G. van der Zwan, J. T. Hynes *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 4181.

³² E. M. Kosower *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 107, 1114; E. M. Kosower, H. Kanety, H. Dodluk, G. Striker, T. Jovin, H. Doni, D. Huppert *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 2479.

es posible la reorientación de las moléculas de disolvente de forma que se obtiene un estado excitado relajado (S_1) en el que se establece otro equilibrio de solvatación. Es desde este estado desde donde ocurre la fluorescencia. Análogamente hay un estado fundamental Franck-Condon (S_0') que persiste brevemente después de la emisión, hasta que las moléculas de disolvente se reorganizan, figura 2.

La diferente solvatación de estos dos estados (S_0' y S_1') será la responsable de la influencia del disolvente en los espectros de fluorescencia.

Lippert¹⁸ ha dado una explicación general de los efectos del disolvente, considerando un dipolo puntual en un medio dieléctrico continuo. La energía del dipolo en este medio viene dada por

$$E_{\text{dipolo}} = -\mu R \quad (2)$$

donde R es el campo reactivo inducido en el dieléctrico por el dipolo. Este campo de reacción es paralelo y opuesto a la dirección del dipolo y proporcional a la magnitud del momento dipolar

$$R = \frac{2\mu}{a^3} f(\epsilon, n) \quad (3)$$

a es el radio de la cavidad y $f(\epsilon, n)$ es el resultado de la movilidad de los electrones en el disolvente y los momentos dipolares de las moléculas de disolvente.

Hay un campo de reacción electrónico (R_e) que viene determinado por la rápida reorientación de los electrones en el disolvente y es función por tanto de la polarizabilidad [$f(n)$]

$$R_e = \frac{2\mu}{a^3} f(n); \quad R_e' = \frac{2\mu'}{a^3} f(n) \quad (4)$$

donde

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (5)$$

y un campo de reorientación (R_r) que incluye además el efecto de la reorientación de las moléculas del disolvente (más lenta) y es función de la polarización (Δf)

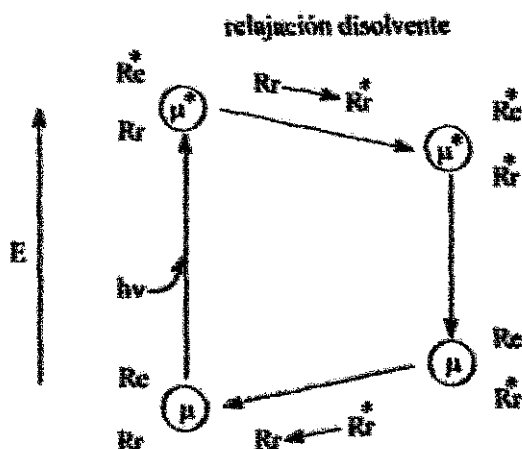
$$R_r = \frac{2\mu}{a^3} \Delta f; \quad R_r' = \frac{2\mu'}{a^3} \Delta f \quad (6)$$

donde

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (7)$$

En la figura 3 se representan estos campos durante el proceso de excitación y emisión.

Figura 3. Efectos de los campos de reacción electrónico y orientacional en la energía de un dipolo en un medio dieléctrico.



Las interacciones del fluoróforo con el disolvente pueden describirse en términos de sus momentos dipolares en el estado fundamental (μ) y excitado (μ^*)

y los campos de reacción alrededor de esos dipolos (R_v, R'_v, R_r y R'_r), así para la absorción, las energías de los estados fundamental (E) y excitado (E^*) son:

$$E^*(obs) = E'_v - \mu' R_r - \mu' R'_v \quad (8)$$

$$E(obs) = E_v - \mu R_r - \mu R'_v \quad (9)$$

donde E_v representa los niveles de energía del fluoróforo en el estado vapor.

Restando la ec. 9 a 8 se obtiene que

$$\Delta E(obs) = hc\bar{\nu}_a = hc(\bar{\nu}_a)_v - (\mu' - \mu) R_r - \mu' R'_v + \mu R'_v \quad (10)$$

$hc(\bar{\nu}_a)_v$ es la diferencia de energía en fase gas, donde los efectos del disolvente no están presentes.

Las energías de los dos niveles electrónicos para la emisión son:

$$E^*(em) = E'_v - \mu' R'_r - \mu' R'_v \quad (11)$$

$$E(em) = E_v - \mu R'_r - \mu R'_v \quad (12)$$

Al obtener estas expresiones se asume que el disolvente se relaja rápidamente en comparación al tiempo de vida del estado excitado, de forma que el campo orientacional inicial, R_r , cambia a R'_r antes de la emisión. Durante la emisión el campo eléctrico cambia pero el orientacional permanece invariable.

La frecuencia de emisión se obtiene restando la ec. 12 a la ec. 11.

$$\Delta E(em) = hc\bar{\nu}_f = hc(\bar{\nu}_f)_v - (\mu' - \mu) R'_r - \mu' R'_v + \mu R'_v \quad (13)$$

Restando las ec. 10 y 13 y considerando $hc(\bar{\nu}_a)_v - hc(\bar{\nu}_f)_v$ constante se obtiene

$$\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_f = \frac{1}{hc} (\mu^* - \mu)(R_e^* - R_e) \cdot cte \quad (14)$$

sustituyendo la ec. 6 en ésta se obtiene la ecuación de Lippert

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_f &= \frac{2\Delta f}{hca^3} (\mu^* - \mu)^2 \cdot cte \\ &= \frac{2}{hca^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) (\mu^* - \mu)^2 \cdot cte \end{aligned} \quad (15)$$

Esta ecuación muestra los efectos opuestos de n y ϵ sobre el desplazamiento de Stokes: mientras un aumento en el índice de refracción hace la diferencia $\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_f$ más pequeña, un incremento en ϵ lleva a un aumento de la misma.

Bakshiev ha presentado una expresión más general, donde el efecto del disolvente depende también del ángulo α entre los momentos dipolares del estado fundamental y excitado.

$$\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_f = \frac{2}{hca^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right)^2 (\mu^2 - \mu^{*2} - 2\mu\mu^* \cos \alpha) \cdot cte \quad (16)$$

La principal fuente de error en estos tratamientos teóricos de efectos del disolvente proviene de la limitada exactitud del valor estimado para el radio de la molécula de soluto, ya que $\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_f$ es una función cúbica de a .

Debido a las dificultades para determinar las dimensiones de la cavidad real que forma el disolvente alrededor de una molécula de soluto y al hecho de que las teorías sobre los efectos del disolvente no eran adecuadas, los investigadores introdujeron escalas empíricas a partir de procesos sensibles al disolvente, que sirven

como modelos para otros procesos relacionados y que toman la forma de una relación lineal de energía libre (LFER)^{33,34}.

3. Escalas Monoparamétricas.

El término polaridad se ha utilizado para definir la capacidad total de solvatación de los disolventes incluyendo tanto las interacciones no específicas como las específicas, en los capítulos siguientes sin embargo nos referiremos a ella para definir únicamente el efecto general (dipolaridad/polarizabilidad) de los disolventes.

3.1. De Polaridad.

Históricamente la primera escala empírica, obtenida a partir de medidas cinéticas, fue la escala Y de Grunwald y Winstein³⁵ basada en la velocidad de solvolisis del cloruro de *tert*-butilo a 25°C y considerada como una medida del poder de ionización del disolvente; el parámetro Y se define como

$$Y = \log k_A^{t\text{-}C_1} - \log k_0^{t\text{-}C_1} \quad (17)$$

donde $k_0^{t\text{-}C_1}$ es la constante de velocidad en el disolvente de referencia (etanol-agua 80:20) y $k_A^{t\text{-}C_1}$ en otro disolvente. Esta escala se puede aplicar a reacciones similares a la de referencia, esto es, a sustituciones S_N1 según la relación (LFER)

$$\log k_A - \log k_0 = mY \quad (18)$$

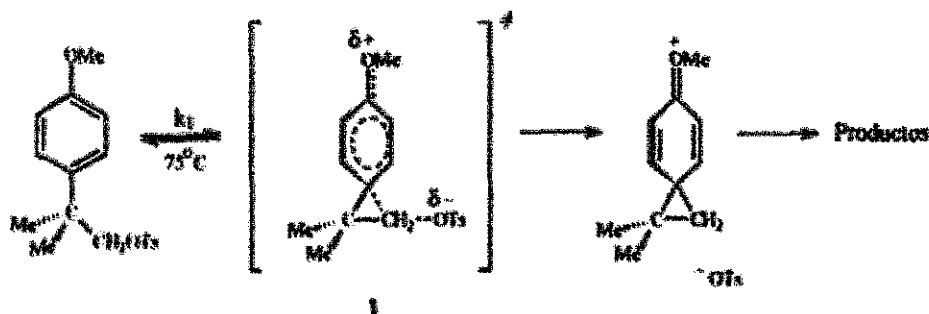
³³ M. Sjöström, S. Wold *Acta Chem. Scand., Part B*, 1981, 35, 537; *ibid.* 1986, 40, 270.

³⁴ M. J. Kamlet, R. W. Taft *Acta Chem. Scand., Part B* 1985, 39, 611; *ibid.* 1986, 40, 619; M. J. Kamlet, R. M. Doherty, G. R. Fanini, R. W. Taft *ibid.* 1987, 41, 589.

³⁵ E. Grunwald, S. Winstein *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 846.

Más tarde introdujeron la velocidad de ionización del 2-*p*-metoxifenil-2-metil-1-tosilpropano a 75°C ($\log k_{\text{ion}}$) como medida del poder de solvatación de disolventes no hidroxílicos¹⁶. El proceso determinante de la velocidad es la formación de un ion estabilizado por efecto anquimérico del anillo aromático, I, que evidencia estar prácticamente libre de evolución del par iónico y de la participación nucleófila del disolvente, esquema 1.

Esquema 1.



Drougard y Decroocq¹⁷ sugirieron el valor de la constante de velocidad para la reacción S_N2 de Menschutkin de tripropilamina y yodometano a 20°C como una medida de la polaridad.

$$\psi = \log k_2 [Pr_3N - MeI] \quad (19)$$

Análoga a la escala Y, Gielen y Nasielski¹⁸ sugirieron una escala basada en la reacción de sustitución electrófila S_E2 de bromo con tetrametilestaño, esquema 2. la relación lineal es

$$\log(k_A/k_B) = \rho X \quad (20)$$

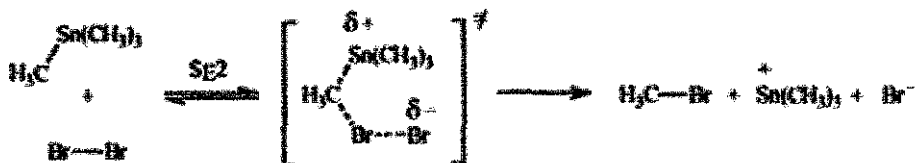
¹⁶ S. G. Smith, A. H. Fainberg, S. Winstein *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 618.

¹⁷ Y. Drougard, D. Decroocq *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 2972.

¹⁸ M. Gielen, J. Nasielski *J. Organomet. Chem.* 1963, 1, 173; *ibid.* 1967, 7, 273.

donde k_A es la constante de velocidad en un disolvente A y k_T en ácido acético glacial como disolvente de referencia.

Esquema 2.



Berson y col.²⁹ establecieron una escala de polaridad basada en la dependencia del disolvente de las reacciones de adición Diels-Alder ya que en la adición de ciclopentadieno a metilacrilato, la relación de producto endo (N) a producto exo (X) es dependiente del disolvente. Como la reacción está controlada cinéticamente, la relación de productos es igual a la relación de constantes de velocidad específicas

$$\log (k_N / k_X) = \log (N/X) = \Omega \quad (21)$$

donde Ω es el parámetro empírico de polaridad propuesto, cuyo valor es directamente proporcional a la diferencia de energía libre entre los estados de transición endo y exo. El momento dipolar del producto endo es mayor que el del exo, por tanto un incremento en la polaridad del disolvente llevará a una mejor solvatación del estado de transición endo con una adición preferencial de este. El valor de Ω aumenta con la polaridad del disolvente.

Sin duda de todas las escalas desarrolladas las más extensas son las espectroscópicas, puesto que generalmente los resultados se obtienen de manera más rápida y con mayor precisión y facilidad que en los estudios cinéticos para un gran número de disolventes orgánicos.

²⁹ J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 297.

La primera sugerencia de que los compuestos solvato-crómicos podían ser usados como indicadores de la polaridad del disolvente la hizo Brooker⁴⁰ en 1951, pero fue Kosower⁴¹ quien en 1958 creó una escala extensa, la escala Z, cuyo parámetro se define como la energía de transición molar, E_T , de la banda de transferencia de carga del yoduro de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridinio en un determinado disolvente según la ecuación

$$E_T (\text{kcal. mol}^{-1}) = h c \bar{\nu} N_A = 2,859 \cdot 10^{-3} \bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = Z \quad (22)$$

donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y N_A el número de Avogadro.

Brownstein⁴² sugirió la ecuación

$$\log k_A - \log k_0 = \log (k_A/k_0) = S R \quad (23)$$

para describir los efectos del disolvente donde k_A es una constante de velocidad, constante de equilibrio o desplazamiento espectral y k_0 es la correspondiente propiedad en etanol seco como disolvente de referencia. S es característico del disolvente y R da la susceptibilidad de la propiedad a un cambio del disolvente. Los valores de S representan promedios estadísticos de diferentes parámetros de polaridad y por tanto no están relacionados con un proceso modelo específico.

⁴⁰ L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, D. W. Heseltine *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 5350.

⁴¹ E. M. Kosower *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 3253; *J. Chim. Phys.* 1964, 61, 230; E. M. Kosower, M. Mohammad *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 2371; *ibid.* 1971, 93, 2713; *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 1153.

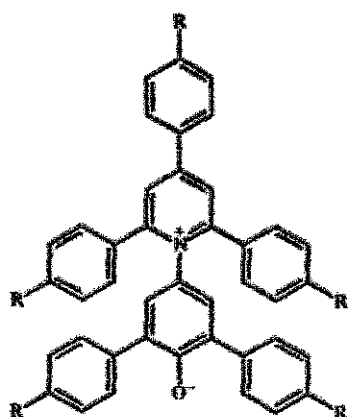
⁴² S. Brownstein *Can. J. Chem.* 1960, 38, 1590.

Dimroth y Reichardt⁴³ propusieron un parámetro de polaridad, $E_T(30)$, basado en la energía de transición de la banda de absorción de la betaina 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-N-piridinil)fenóxido, 2.

Más tarde utilizaron un segundo compuesto de referencia, 3⁴⁴, para superar los problemas de solubilidad en disolventes no polares de 2. El valor normalizado de este parámetro se ha definido como

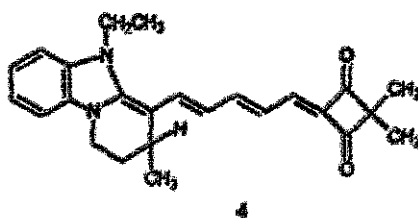
$$E_T^N = \frac{E_T(\text{disolvente}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{agua}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{disolvente}) - 30,7}{32,4} \quad (24)$$

usando el agua y el tetrametilsilano (TMS) como referencias extremas.

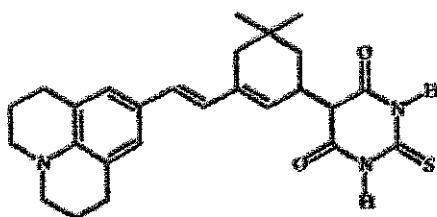


2 R = H

3 R = But



4



5

⁴³ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann *Liebigs Ann. Chem.* 1963, 1, 661; C. Reichardt *ibid.* 1971, 64, 752.

⁴⁴ C. Reichardt, E. Harsbusch-Görner *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 721.

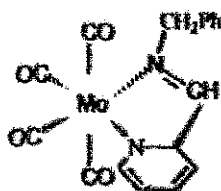
Brooker y col.⁴⁵ han propuesto dos escalas de polaridad, χ_B y χ_R , basadas en el solvatochromismo negativo de 4 y en el solvatochromismo positivo de 5, respectivamente.

Dubois y col.⁴⁶ formularon la escala ϕ , como parámetro de polaridad del disolvente, basada en la posición de la transición $n \rightarrow \pi^*$ de una selección de cetonas alifáticas en *n*-hexano como referencia, según la ecuación

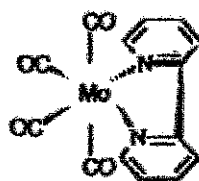
$$\Delta \bar{\nu}_H^S = \bar{\nu}^S - \bar{\nu}^H = \Phi(\bar{\nu}^H - 32637) - 174 \quad (25)$$

donde $\bar{\nu}^S$ es el número de onda de absorción en el disolvente S y $\bar{\nu}^H$ en *n*-hexano como disolvente de referencia (los máximos de absorción dependen tanto del disolvente como de la estructura de la cetona).

Las escalas E_R de Walther⁴⁷ y E_{MCT} de Lees y col.⁸ están basadas en el desplazamiento hipsocrómico de la banda de transferencia de carga metal-ligando (MLCT, $d \rightarrow \pi^*$) de los complejos 6 y 7 respectivamente.



6



7

Las moléculas fluorescentes también se han usado para establecer escalas de polaridad, así la escala Py, basada en las intensidades relativas de las bandas I y III

⁴⁵ L. G. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 2443.

⁴⁶ J.-E. Dubois, E. Goetz, A. Bienvenue *Spectrochim. Acta* 1964, 20, 1815; J.-E. Dubois, A. Bienvenue *J. Chim. Phys.* 1968, 65, 1259.

⁴⁷ D. Walther *J. Prakt. Chem.* 1974, 316, 604.

del espectro de emisión $\pi^* \rightarrow \pi$ del monómero de pireno, fue establecida por Dong y Winnik^{8*}. Cuando aumenta la polaridad del disolvente se observa un incremento significativo en la intensidad de la banda $0 \rightarrow 0$ (I_0) con respecto a la banda $0 \rightarrow 2$ (I_M). La relación de intensidades de estas bandas sirven como una medida empírica de polaridad

$$P_y = I_0 / I_M \quad (26)$$

Kamlet y Taft^{9*}, utilizaron el método de comparación solvato-crómico para desarrollar la escala de dipolaridad/polarizabilidad, π^* , llamada así porque deriva de los efectos del disolvente en las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de varios compuestos nitroaromáticos [4-etilnitrobenzoceno, 8, 4-metoxinitrobenzoceno, 9, 4-(N,N-dietilamino)-nitrobenzoceno, 10, 3-(N,N-dietilamino)-nitrobenzoceno, 11, 2-(N-metilamino)-5-metilnitrobenzoceno, 12, 4-metoxi- β -nitroestireno, 13, y 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona, 14]. Esta transición electrónica está relacionada con una transferencia de carga intramolecular desde el grupo electrodonador (OMe, NR₂, alquilo) al electroreceptor (NO₂, C(=O)Ph) a través del sistema aromático; el primer estado excitado es más dipolar que el fundamental con lo que se observa un solvato-cromismo positivo. Estos siete compuestos, que supuestamente no interaccionan específicamente con el disolvente, se emplearon como indicadores solvato-crómicos primarios en la construcción inicial de la escala π^* , que posteriormente fue expandida por correlación de mínimos cuadrados con indicadores adicionales. La elección de más de un indicador, cuyos desplazamientos solvato-crómicos han sido promediados, fue hecha para prevenir la inclusión de efectos específicos (enlaces de hidrógeno) y anomalías espectrales (p. ej. cambios en la forma de la banda). Los valores de π^* corresponden a una mezcla de polarizabilidad y dipolaridad del disolvente y mide

* D. C. Dong, M. A. Winnik *Photochem. Photobiol.* 1982, 35, 17; *Can. J. Chem.* 1984, 62, 2560.

** M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6027; *ibid.* 1977, 99, 8325.

la capacidad de éste para estabilizar una carga o dipolo en virtud de interacciones eléctricas específicas.

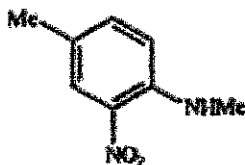


8 R = *p*-Et

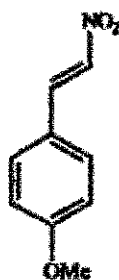
9 *p*-OMe

10 *p*-NEt₂

11 *m*-NEt₂



12



13



14

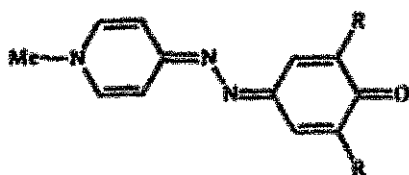
Posteriormente introdujeron el término $d\delta^{50}$ para corregir la contribución de polarizabilidad en varias familias de disolventes; sustituyeron el término π^* por $(\pi^* + d\delta)$, donde δ es igual a 0 para disolventes alifáticos no clorados; 0,5 para alifáticos policlorados y 1,0 para disolventes aromáticos. El valor de d depende de la propiedad descrita.

La escala π_{am}^* de Bunce y col.⁵¹ está basada en seis compuestos, 15-20, que presentan solvatochromismo positivo.

La idoneidad de éstos como indicadores primarios se ha atribuido principalmente al hecho de que las posiciones de sus bandas de absorción están en la zona de 440-590 nm, lejos de los puntos de corte de muchos disolventes, a diferencia de lo que ocurre con los nitroaromáticos.

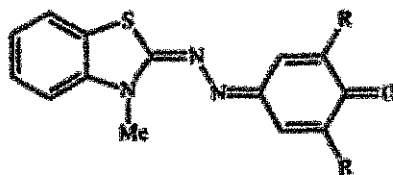
⁵⁰ R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 103, 1080.

⁵¹ E. Bunce, S. Rajagopal *J. Org. Chem.* 1989, 54, 798; *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 226.



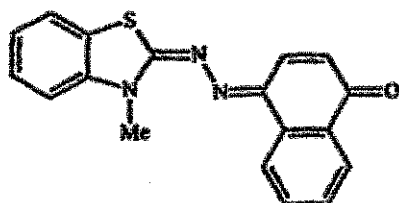
15 R = H

16 R = Ph

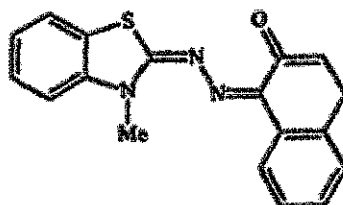


17 R = H

18 R = Ph



19



20

Una escala de polaridad basada en medidas infrarrojas es la escala G de Allerhand y Schleyer⁵² que utiliza como procesos modelo las vibraciones de tensión de grupos $X=O$ y $X-H\cdots B$ donde X puede ser C, S, N o P y B es un aceptor de enlace de hidrógeno (HBA: hydrogen bond acceptor) según la relación

$$\frac{\bar{\nu}^0 - \bar{\nu}^S}{\bar{\nu}^0} = aG \quad (27)$$

donde $\bar{\nu}^0$ y $\bar{\nu}^S$ son las frecuencias de vibración en fase gas y en solución respectivamente; a es una función de una vibración particular y una medida de su sensibilidad al disolvente y G una función sólo del disolvente.

Las medidas de RSE y RMN también se han utilizado para establecer escalas de polaridad, así Knauer y col.⁵³ determinaron las constantes de desdoblamiento

⁵² A. Allerhand, P. v. R. Schleyer *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 371.

⁵³ B. R. Knauer, J. J. Napier *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 4395.

hiperfino de nitrógeno, $A(^{14}\text{N})$, de varios radicales aminiloxido (nitroxidos) tales como di-*tert*-butilaminiloxido, en 31 disolventes.

Taft y col.³⁴ han definido la escala P como el desplazamiento químico (en ppm) de ^{19}F de 4-fluoronitrosobenceno en un disolvente dado, relativo a ciclohexano como referencia. Los valores de P parecen estar relacionados con la capacidad de los disolventes de formar complejos 1:1 con el grupo NO.

Para Drago³⁵ la existencia de tantas escalas de polaridad es una buena prueba de que los parámetros implicados no reflejan únicamente efectos no específicos sino también efectos específicos de naturaleza variable que dependen del tipo de sonda utilizada para desarrollar cada escala, esto le llevó a introducir una "escala universal de polaridad", S, a partir de más de 300 datos espectrales para 30 solutos y 31 disolventes, descartando todos aquellos sistemas capaces de dar interacciones específicas.

3.2. De Basicidad y Acidez.

Desde que en 1923 Lewis³⁶ unificó los conceptos de acidez y basicidad, los químicos han intentado encontrar propiedades sencillas y cuantificables de los disolventes que puedan ser usadas como indicadores generales de basicidad y acidez.

En 1966 Gutmann³⁷ proporcionó una medida empírica de basicidad de Lewis, la escala DN (donor number), que se define como el valor absoluto de la entalpía de formación del aducto entre el pentacloruro de antimonio y disolventes donadores,

³⁴ R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3146.

³⁵ R. S. Drago *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1992, 1827.

³⁶ G. N. Lewis *Valence and Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Co., New York 1923, p. 142.

³⁷ V. Gutmann, E. Wychem *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1966, 2, 257; V. Gutmann *Electrochim. Acta* 1976, 21, 661.

D, medida caloriméricamente en disoluciones diluidas de 1,2-dicloroetano como disolvente inerte a temperatura ambiente. Ya que el pentacloruro de antimonio es un aceptor de pares de electrones fuerte se considera que el equilibrio está completamente desplazado a la derecha.



$$DN = -\Delta H_{D-SbCl_5} \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} \quad (28)$$

Otra escala de basicidad de Lewis para 75 disolventes no ácidos (no HBD) la establecieron Maria y Gal²⁴ a partir de medidas calorimétricas de entalpías de formación de aductos 1:1 de disolventes EPD con trifluoruro de boro gaseoso en diclorometano como disolvente, a 25°C, la escala $\Delta H_{BF_3}^0$.

Kamlet y Taft desarrollaron mediante el método de comparación solvatoacrómico una escala β^{TS} de basicidad de disolventes HBA y una escala α^{TS} de acidez de disolventes HBD.

De acuerdo con este método, el parámetro β se obtiene representando los números de ondas de un indicador i HBD frente a los números de ondas de su homomorfo j no HBD. Para disolventes no HBA se obtiene una línea de referencia, ec. 29. Debido a la interacción específica soluto HBD-disolvente HBA, estos últimos se situarán por debajo de la línea.

De la misma forma el parámetro α se obtiene mediante la comparación de los desplazamientos inducidos por el disolvente en la banda de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ de dos moléculas sondas similares, una de las cuales no puede actuar como aceptor de enlace de hidrógeno (no HBA) hacia disolventes HBD y la otra sí puede. La representación de los números de ondas de ambos para disolventes no HBD da una línea de referencia, ec. 29. Los disolventes HBD se desplazan de la línea.

²⁴ a) P.-C. Maria, J.-F. Gal *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 1296.

b) P.-C. Maria, J.-F. Gal, J. de Franceschi, E. Fargín *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 483.

El desplazamiento tanto de los disolventes HBA como HBD viene dado por $-\Delta\Delta\tilde{\nu}(i-j)$ según la ecuación 30. Los valores de β y α son las medias de los valores normalizados de $-\Delta\Delta\tilde{\nu}(i-j)$ para varias parejas de homomorfos i/j .

$$\tilde{\nu}(i) = \alpha \tilde{\nu}(j) + \beta \quad (29)$$

$$-\Delta\Delta\tilde{\nu}(i-j) = [\alpha \tilde{\nu}(j) + \beta] - \tilde{\nu}(j) \quad (30)$$

La exactitud en la determinación de $-\Delta\Delta\tilde{\nu}(i-j)$ depende en gran medida de la precisión con que se obtenga la línea de referencia.

Mukerjee y col.⁵⁹ y Wrona y col.⁶⁰ han usado la energía de la transición $n \rightarrow \pi^*$ del radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo (TMPNO) para desarrollar una medida empírica de la acidez de Lewis del disolvente, la escala E_p^N .

Walter y col.⁶¹ han propuesto la escala E_T^{SO} usando el solvatocromismo negativo de la transición $n \rightarrow \pi^*$ del S-óxido de la N,N-dimetiltiobenzamida, escala útil para caracterizar disolventes próticos.

En 1939-1941 Gordy y Stanford⁶² midieron la vibración de tensión O-D del MeOD en una variedad de medios no próticos y recomendaron el uso del desplazamiento debido al disolvente como una medida de la basicidad de Lewis. En 1968 Kagiya y col.⁶³ extendieron el estudio a otros disolventes, midieron la vibración C=O de la acetofenona y usaron el desplazamiento relativo al máximo encontrado en benceno (referencia) como una medida del poder donador ($\Delta\nu_D$) y aceptor ($\Delta\nu_A$) de pares de electrones, respectivamente.

⁵⁹ P. Mukerjee, C. Ramachandran, R. A. Pyter *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 3189.

⁶⁰ A. Janowski, I. Turowska-Tyrk, P. K. Wrona *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1985, 821.

⁶¹ W. Walter, O. H. Bauer *Liebigs Ann. Chem.* 1977, 421.

⁶² W. Gordy *J. Chem. Phys.* 1939, 7, 93; 1941, 9, 215; W. Gordy, S. C. Stanford *ibid.* 1940, 8, 170; 1941, 9, 204.

⁶³ T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1968, 41, 767.

Basándose en las medidas de Kagiya y col., Koppel y Palm⁶⁴ definieron un parámetro de basicidad de Lewis, B_{MeOD}

$$B_{MeOD} (cm^{-1}) = \Delta \tilde{\nu}_{OD} = \tilde{\nu}_{MeOD}^g - \tilde{\nu}_{MeOD-B} \quad (31)$$

donde $\tilde{\nu}_{MeOD}^g$ y $\tilde{\nu}_{MeOD-B}$ se refieren a la fase gas y a un disolvente HBA respectivamente.

De manera similar Koppel y Paju⁶⁵ establecieron el parámetro de basicidad de Lewis, B_{PhOH} , basado en los desplazamientos de las bandas de vibración O-H del fenol en CCl_4 , producidos por la formación de enlaces de hidrógeno con disolventes HBA.

$$B_{PhOH} (cm^{-1}) = \Delta \tilde{\nu}_{OH}^{CCl_4} = \tilde{\nu}_{PhOH}^{CCl_4} - \tilde{\nu}_{PhOH-B}^{CCl_4} \quad (32)$$

Otro importante parámetro de basicidad de Lewis lo han introducido Laurence y col.⁶⁶ mediante el método de comparación infrarroja, análogo al método de comparación solvatocrómica de Kamlet y Taft, utilizando el ácido tricloroacético y su ester metílico como homomorfo.

Gurka y Taft⁶⁷ han desarrollado la escala de basicidad Δ obtenida a partir de los desplazamientos de ^{19}F debidos a la formación de complejos de enlace de hidrógeno con el *p*-fluorofenol en CCl_4 .

⁶⁴ I. A. Koppel, V. A. Palm "The Influence of the Solvents on Organic Reactivity" en *Advances in Linear Free Energy Relationships* (Eds.: N. B. Chapman, J. Shorter), cap. 5, Plenum Press, Londres 1972, p. 204-280.

⁶⁵ I. A. Koppel, A. I. Paju *Reaktivnost. Org. Soedin* 1974, 11, 121.

⁶⁶ P. Nicolet, C. Laurence, M. Lucon *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1987, 483.

⁶⁷ D. Gurka, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4794.

Complementario a la escala DN, Gutmann y col.⁶⁸ han introducido los acceptor numbers, AN, como una medida de la acidez de Lewis o propiedades EPA de los disolventes orgánicos. Los valores de AN se obtienen de los desplazamientos químicos de ³¹P-RMN de Et₃PO, δ_{corr} relativos a los del aducto 1:1 Et₃PO-SbCl₅. Con *n*-hexano como disolvente de referencia, los valores de AN para un disolvente A se calculan según la ecuación

$$AN = \frac{\delta_{corr}(A) - \delta_{corr}(n\text{-hexano})}{\delta_{corr}(Et_3PO-SbCl_5) - \delta_{corr}(n\text{-hexano})} \cdot 100 \quad (33)$$

con AN = 0 para *n*-hexano y AN = 100 para Et₃PO-SbCl₅, disuelto en 1,2-dicloroetano.

En términos del principio de Pearson⁶⁹ de ácidos y bases duros y blandos, la dureza de un ion o molécula se entiende como la resistencia a un cambio o deformación en la nube electrónica. Esta propiedad, o su complementaria, la blandura de los disolventes se espera que juegue un papel en la solvatación de solutos duros y blandos. Marcus⁷⁰ definió la escala μ de blandura de disolvente según la ecuación

$$\mu = \left\{ \frac{1}{2} [\Delta G_f^\circ(Na^+, W-S) + \Delta G_f^\circ(K^+, W-S)] - \Delta G_f^\circ(Ag^+, W-S) \right\} \frac{1}{100} \quad (34)$$

como la diferencia entre la media de las energías de Gibbs molares estándar de transferencia de iones Na⁺ y K⁺ desde el agua (W) a un disolvente dado (S) y la correspondiente energía de transferencia para iones Ag⁺ dividido por 100. Ya que el agua es un disolvente duro, la energía Gibbs de transferencia de iones desde el agua, como disolvente de referencia, a otros disolventes debería depender de la blandura de esos disolventes de manera distinta para iones duros y blandos. Para

⁶⁸ U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger *Monatsh. Chem.* 1975, 106, 1235.

⁶⁹ R. G. Pearson *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533.

⁷⁰ Y. Marcus *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 4422.

iones de igual carga y tamaño, los iones duros deberían preferir el agua y los blandos los disolventes más blandos. La definición de μ según la ec. 34 se ha dado porque el tamaño del ion Ag^+ blando es intermedio entre los de los iones duros Na^+ y K^+ .

Persson y col.⁷¹ basándose también en el principio de ácido-base duro-blando de Pearson proponen dos escalas opuestas de propiedades donadoras de disolventes. La primera y más completa es la escala D_S , basada en los desplazamientos vibracionales de HgBr_2 en solución y es válida para un aceptor blando capaz de formar enlaces con un alto grado de covalencia. Esta escala debería ser principalmente válida para aceptores de blandura similar a Hg en HgBr_2 . La segunda, la escala D_H , es un intento de abordar el otro extremo de las propiedadesceptoras. La energía libre de transferencia del ion Na^+ desde el disolvente a 1,2-dicloroetano es usado como un medio de clasificar las capacidades donadoras de los disolventes por interacciones electrostáticas donador-aceptor principalmente. El ion Na^+ es considerado como un típico aceptor duro, lo que significa que los términos electrostáticos se espera que dominen en las interacciones Na^+ -disolvente. La energía libre de Gibbs de transferencia (ΔG_t^\ddagger) de Na^+ desde el disolvente estudiado a uno de referencia es una medida relativa de la energía de solvatación y de la reestructuración del disolvente y puede ser utilizado en un intento de ordenar la fuerza donadora de los disolventes hacia un aceptor duro.

Nagai y col.⁷², utilizando la reacción de cicloadición 1,3-dipolar de difenildiazometano a tetracianoetano como proceso de referencia, esquema 3, establecieron el parámetro D_π de basicidad de Lewis para interacciones con aceptores π blandos

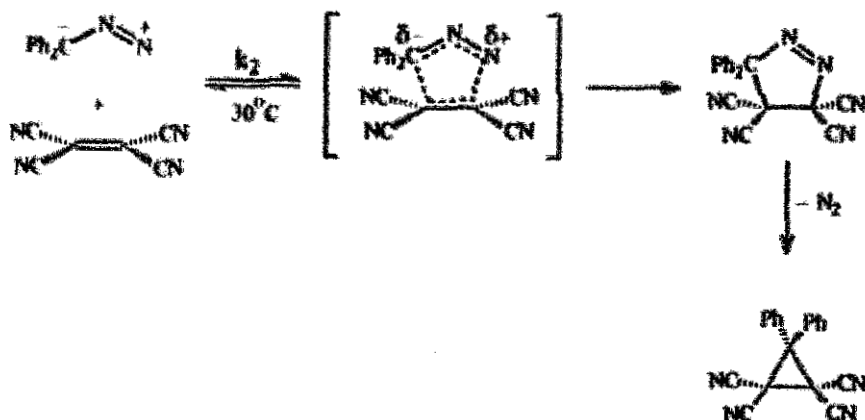
$$\log(k_f/k_A) = D_\pi \quad (35)$$

donde k_f y k_A son las constantes de velocidad a 30°C en benceno (disolvente de referencia) y otros disolventes respectivamente.

⁷¹ I. Persson, M. Sandström, P. L. Goggin *Inorg. Chim. Acta* 1987, 129, 183.

⁷² T. Oshima, S. Arikata, T. Nagai *J. Chem. Res.* 1981(S), 204; (M), 2518.

Esquema 3.



Drago²³ ha propuesto un enfoque biparamétrico para medir la basicidad y la acidez, según la ecuación

$$-\Delta H = E_A E_B \cdot C_A C_B \quad (36)$$

que correlaciona entalpías de formación de aductos en fase gas y en disolventes pobremente solvantes. Los parámetros E_A y E_B se interpretan como la susceptibilidad del ácido (A) y la base (B) a experimentar interacciones electrostáticas y C_A y C_B como la susceptibilidad a formar enlaces covalentes.

Estos parámetros fueron determinados principalmente a partir de los datos de entalpía de I_2 (que se toma como referencia ácida, $E_A = 1$ y $C_A = 1$) y del fenol.

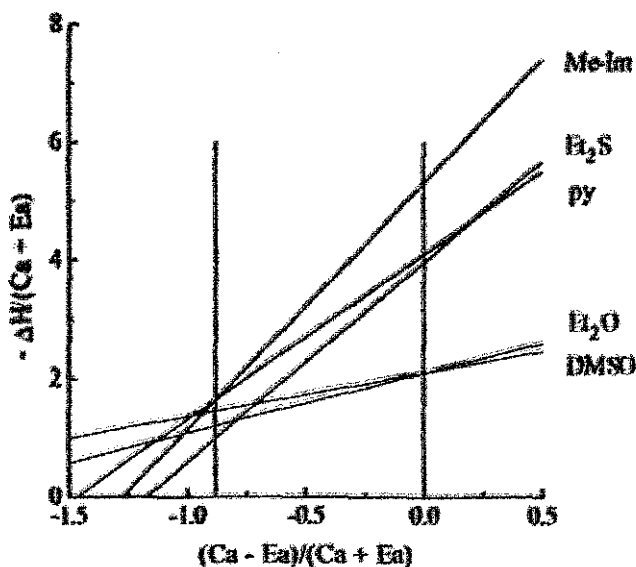
Este autor encontró que utilizando como referencia ácida el fenol, la magnitud de la interacción, medida por la entalpía de formación del aducto donador-aceptor, es mayor con un O-donador que con el análogo S-donador ($R_3\text{N} > R_2\text{O} > R_2\text{S}$). Para el ácido I_2 , en cambio, la entalpía de formación del aducto es mayor para el S-donador ($R_3\text{N} > R_2\text{S} > R_2\text{O}$). Esta conducta no podía explicarse mediante los

²³ R. S. Drago, B. B. Wayland *J. Am. Chem. Soc.* 1945, 87, 375, 3571.

análisis monparamétricos, que "casi siempre funcionan porque muchos procesos químicos están dominados por interacciones electrostáticas" y concluyó que no hay una referencia ácida (o básica) que proporcione un orden inherente de basicidad (o acidez), es decir, habría tantas escalas de basicidad (o acidez) como ácidos (o bases) se utilicen como referencia.

Figura 4.

Me-Im: N-metilimidazol, py: piridina



Así, los distintos órdenes donadores que pueden resultar para una serie de bases cuando el ácido varía se pueden ilustrar factorizando y reordenando la ecuación 36

$$\frac{-\Delta H \cdot W}{C_A \cdot E_A} = \frac{C_B \cdot E_B}{2} \cdot \left(\frac{C_B - E_B}{2} \right) \left(\frac{C_A - E_A}{E_A \cdot C_A} \right) \quad (37)$$

En la representación de $-\Delta H/(C_A+E_A)$ frente a $(C_A-E_A)/(C_A+E_A)$, figura 4, se obtiene una recta para cada base. El orden donador para cada ácido se puede leer del valor de $-\Delta H/(C_A+E_A)$ en cada punto. Para el I_2 ($x = 0$) el orden sería: N-metilimidazol > piridina ~ Et₂S > Et₂O ~ DMSO. La línea a -0.88 representa al fenol y este ácido produce un orden donador: piridina ~ N-metilimidazol > DMSO > Et₂O > Et₂S. Este gráfico ilustra la inutilidad de encontrar un ácido de referencia que proporcione un orden universal de fuerza de donador.

3.2.1. Familia Dependencia.

Un serio inconveniente de las escalas de basicidad es que son familia-dependientes, figura 5.(a), y aunque esta dependencia puede surgir de contaminación con otras interacciones tales como dipolo-dipolo, efectos estéricos o conformacionales, Drago y col.^{74,75} Panchenko y col.⁷⁶ y Maria y col.⁷⁸ mostraron que la causa más probable es la diferente contribución electrostática-covalente a la interacción específica soluto-disolvente. Así, dos escalas de basicidad correlacionan (muestran familia independencia) si el ácido es del mismo tipo (O-H o N-H) porque la relación de contribuciones electrostáticas y de transferencia de carga es constante. Con ácidos de distintos tipos esta relación no se mantiene (incluso con ácidos cuyo átomo unido al hidrógeno es del mismo tipo pero tienen distintos estados de hibridación) y surge una situación de familia dependencia en la que las distintas familias de bases se sitúan en rectas más o menos paralelas.

Esto llevó a Kamlet y Taft⁷⁷ a introducir un parámetro de covalencia coordinado, ξ , para restablecer situaciones familia independientes, figura 5.(b), en combina-

⁷⁴ R. S. Drago *Inorg. Chem.* 1970, 29, 1379.

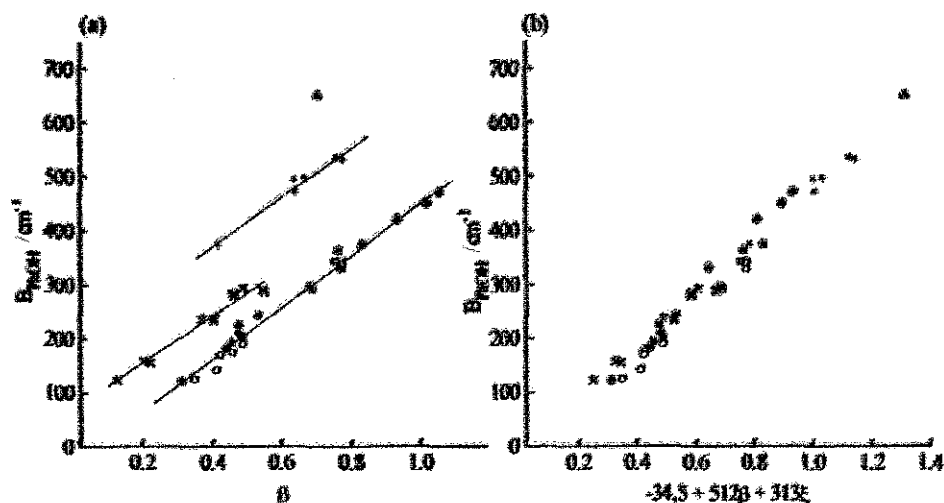
⁷⁵ M. P. Li, R. S. Drago, A. J. Pribula *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6900.

⁷⁶ B. Panchenko, N. Oleinik, Yu. Sadovsky, V. Dadali, L. Litvinenko *Org. React. (Tartu)* 1980, 17, 65.

⁷⁷ M. J. Kamlet, J.-F. Gal; P.-C. Maria, R. W. Taft *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1985, 1583.

ción con el parámetro β (que aparece como un parámetro principalmente electrostático). ξ es igual a $-0,32$ para bases $P=O$; $0,0$ para $C=O$ y $S=O$; $0,2$ para bases oxigenadas con enlace sencillo; $0,1$ para bases nitrogenadas con hibridación sp ; $0,6$ para bases nitrogenadas con hibridación sp^2 y $1,0$ para bases nitrogenadas con hibridación sp^3 .

Figura 5. (O: ésteres; ●: aldehídos y cetonas, Cl: amidas, ■: sulfónidos, ◆: $P=O$, ×: éteres, †: piridinas y Δ : trietilamina)



Maria y col.³⁰ han abordado esta conducta básico-dependiente mediante un análisis de componente principal de un conjunto de propiedades dependientes de la basicidad (BDPs), relativas a enlaces de hidrógeno, transferencia protónica e interacciones con ácidos de Lewis incluyendo su propia escala, $-\Delta H_{H^+}^\circ$. Este análisis demuestra que hay principalmente dos factores, F_1 y F_2 , que afectan a estas BDPs. Al primer factor, F_1 , le atribuyen una combinación de carácter electrostático y de transferencia de carga y a F_2 un carácter esencialmente electrostático. Las relaciones entre distintas BDPs se explican en términos de las diferentes sensibilida-

des de estas propiedades a las contribuciones electrostáticas y de transferencia de carga en la formación del aducto.

$$BDP = S_1 F_1 + S_2 F_2 + BDP_0 \quad (38)$$

donde S_1 y S_2 son las sensibilidades a F_1 y F_2 respectivamente. Las BDPs se pueden representar en coordenadas polares, donde el vector correspondiente tiene de módulo $\rho = (S_1^2 + S_2^2)^{1/2}$ y forma un ángulo $\theta = \arctan(S_2/S_1)$ que varía entre -90° y $+90^\circ$. Si θ es próximo a 0° , la BDP presenta un carácter como F_1 (electrostático + transferencia de carga). Un incremento de θ corresponde a una mayor dependencia en F_2 y por tanto un mayor carácter electrostático. Valores negativos de θ vienen de $S_2 < 0$ que equivale a restar una parte de componente electrostático a F_1 , lo que supone un mayor carácter covalente.

Este análisis también reveló que únicamente las aminas no sustituidas son aparentemente ácidos apropiados para obtener esta familia independencia y, a pesar de que los fenoles son técnicamente los mejores indicadores debido a sus características espectrales⁷⁸, no deberían ser usados para construir escalas de basicidad^{79,80}.

Se ha observado que cuando se excluyen los efectos específicos y los debidos a la polarizabilidad son similares o se minimizan, las escalas derivadas de espectros de absorción UV-Vis (Z , S , $E_T(30)$, π^* , χ_R , E_K), de fluorescencia (Py), infrarrojos (G), RSE [$A(^{14}N)$], ^{19}F -RMN (P) y ^{31}P -RMN (AN)^{30,31} correlacionan para un conjunto seleccionado de disolventes (alifáticos no HBD).

⁷⁸ P. Nicolet, C. Laurence *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1986, 1071.

⁷⁹ M. H. Abraham, G. J. Buist, P. L. Grellier, R. A. McGill, D. V. Prior, S. Oliver, E. Turner, J. J. Morris, P. J. Taylor, P. Nicolet, P.-C. Maris, J.-F. Gal, J.-L. M. Abboud, R. H. Doherty, M. J. Kamlet, W. J. Shuely, R. W. Taft *J. Phys. Org. Chem.* 1989, 2, 540.

⁸⁰ T. R. Griffiths, D. C. Pugh *Coord. Chem. Rev.* 1979, 29, 129.

⁸¹ C. Reichardt *Chem. Rev.* 1994, 94, 2319.

4. Escalas Multiparamétricas.

Puesto que el poder de solvatación de un disolvente es el resultado de muy diferentes clases de mecanismos de interacción entre las moléculas de soluto y de disolvente parece obvio un enfoque multiparamétrico adoptando parámetros individuales para cada uno de los mecanismos de interacción y combinándolos en una ecuación de la forma

$$A = A_0 \cdot b B \cdot c C \cdot d D \cdot \dots \quad (39)$$

donde A es el valor de una propiedad fisicoquímica ($\log K$, $\log k$, $h\nu$, etc) en un disolvente dado, A_0 es el valor de esta propiedad en la fase gas o en un disolvente inerte; B , C , D , ... representan parámetros independientes pero complementarios, que tienen en cuenta diferentes interacciones soluto-disolvente y b , c , d , ... son los coeficientes que describen la sensibilidad de A a estos parámetros (B , C , D , ...).

Katritzky y col.⁴², Koppel y Palm⁴⁴, Kamlet y Taft^{43,45}, Krygowski y Fawcett⁴⁶ y Swain y col.⁴⁷ han realizado estudios multiparamétricos de efectos del disolvente en propiedades físicas y químicas basados en la ecuación general 39.

Katritzky y col.⁴² probaron varias ecuaciones multiparamétricas usando combinaciones lineales de parámetros ya existentes, el de más éxito combina los valores de $E_T(30)$ ⁴³ con funciones de la constante dieléctrica y el índice de refrac-

⁴² F. W. Fowler, A. R. Katritzky, R. J. D. Rutherford *J. Chem. Soc. B* 1971, 460.

⁴³ J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, R. W. Taft *Prog. Phys. Org. Chem.* 1981, 13, 485; R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, M. H. Abraham *J. Solution Chem.* 1985, 14, 153; M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2877.

⁴⁴ T. M. Krygowski, W. R. Fawcett *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 2143; *Aust. J. Chem.* 1975, 28, 2115; *Can. J. Chem.* 1976, 54, 3283.

⁴⁵ C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell, S. Alunni *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 502.

ción. Usando $E_T(30)$ y la función de Kirkwood $(\epsilon-1)/(2\epsilon+2)$ construyeron una ecuación biparamétrica que permite la variación independiente de las fuerzas dipolo-dipolo y de enlace de hidrógeno. Esta ecuación se basa en la suposición de que la función de Kirkwood representa adecuadamente las interacciones dipolo-dipolo y que los valores de $E_T(30)$ son sensibles a éstas y a las interacciones entre el soluto y disolventes HBD.

Koppel y Palm⁶⁶ argumentan que una descripción completa de todas las interacciones soluto-disolvente deben incluir los efectos específicos y no específicos y proponen la ecuación

$$A = A_0 \cdot y Y \cdot p P \cdot e E \cdot b B \quad (40)$$

que relaciona la variación de una propiedad dada A con dos características no específicas (Y y P) y dos específicas (E y B) del disolvente.

A es igual a A_0 para la fase gas. Los parámetros no específicos, Y y P , miden la polarización y la polarizabilidad, respectivamente, de acuerdo con la teoría dieléctrica clásica. E y B son parámetros específicos que miden la acidez de Lewis (poder de solvatación electrófilo) y la basicidad de Lewis (poder de solvatación nucleófilo); y , p , e y b son los coeficientes que indican la sensibilidad de A a los cuatro parámetros.

La constante dieléctrica, ϵ , es la base de Y usada en la forma de la función de Kirkwood $[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 2)]$. La función $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ del índice de refracción se usó para el parámetro de polarizabilidad, P . La escala E de acidez de Lewis está basada en los valores de $E_T(30)$ corregidos por la influencia de efectos no específicos y B está basada en la escala B_{McOD} .

Uno de los tratamientos cuantitativos más ambiciosos es la relación lineal de energía de solvatación (LSER) de Kamlet y Taft^{68,69}. Utilizando los parámetros α , β y π^* han propuesto la ecuación

$$XYZ = (XYZ)_0 \cdot s(\pi^* \cdot d \delta) \cdot b \beta \cdot \alpha \alpha \quad (41)$$

donde XYZ es la propiedad medida y $(XYZ)_0$ es el valor de esta propiedad en ciclohexano como referencia.

La ventaja de usar los valores de π^* en lugar de las funciones $f(\epsilon)$ y $f(n)$ es que estas últimas son propiedades del disolvente en el estado fundamental, mientras que los valores de π^* son derivados de transiciones electrónicas que ocurren a nivel microscópico en la región cibotáctica (dentro de la esfera de solvatación del soluto).

Bekárek⁵⁶ ha propuesto el uso de los valores modificados β_n , α_n , y π_n^* , que se obtienen a partir de los originales dividiéndolos por la función del índice de refracción $(n^2-1)/(2n^2+1)$, para eliminar la contribución de la polarización de las moléculas de disolventes en la esfera de solvatación cibotáctica, durante la excitación electrónica de los indicadores solvatoocrómicos. Sin embargo, estas modificaciones han sido duramente criticadas por Kamlet, Taft y Abboud⁵⁷.

Krigowski y Fawcett⁵⁴ han propuesto un enfoque biparamétrico asumiendo que sólo necesitan ser consideradas las interacciones específicas soluto-disolvente. Los efectos de los disolventes en una propiedad Q pueden ser representados como una función lineal de dos parámetros independientes pero complementarios, que describen la acidez y la basicidad de Lewis y eligieron los valores de $E_T(30)$ como una medida de la acidez y los de DN de Gutmann⁵⁷ como medida de basicidad.

$$Q = Q_0 \cdot \alpha E_T(30) \cdot \beta DN \quad (42)$$

Q_0 es el valor de la propiedad fisicoquímica del soluto bajo investigación en la fase gas (o en un disolvente inerte). α y β son los coeficientes de regresión que describen

⁵⁶ V. Bekárek *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 722; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1983, 1293; *ibid.* 1986, 1425; V. Bekárek, M. Stolarova *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1983, 48, 1237; *ibid.* 1984, 49, 2332.

⁵⁷ J.-L. M. Abboud, R. W. Taft, M. J. Kamlet *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1985, 815.

la sensibilidad relativa de la propiedad Q a las propiedades electrófilas (acidez de Lewis) y nucleófilas (basicidad de Lewis) del disolvente, respectivamente.

Swain y col.¹⁵ también han llevado a cabo un tratamiento biparamétrico basado en cálculos estadísticos de 1080 conjuntos de datos, para 61 disolventes y 77 reacciones y propiedades físicas sensibles al disolvente y establecieron que todos los efectos de los disolventes se pueden racionalizar en términos de dos escalas complementarias: A_j (o acity) que mide la tendencia del disolvente a solvatar aniones y B_j (o basity) que mide la tendencia a solvatar cationes

$$P_j = a_j A_j + b_j B_j + c_j \quad (43)$$

Consideran la suma ($A_j + B_j$) como una medida de polaridad en términos de la capacidad total de solvatación del disolvente.

En resumen, parece que los distintos grupos que lideran este campo de investigación han acabado por desacreditar las escalas empíricas; así, el efecto general de los disolventes sería una mezcla de dipolaridad y polarizabilidad¹⁶ y por lo tanto dependerá de la sonda utilizada en su evaluación; por otro lado, las interacciones ácidas y básicas dependerán del carácter covalente/electrostático de la base o el ácido utilizados en el establecimiento de estas escalas. En suma, las tres interacciones (general, básica y ácida) serán combinaciones de dos parámetros fundamentales, de forma que habrá tantas escalas como sondas utilizadas.

En esta tesis queremos aportar información que muestre que la situación no es tal, sino que en parte esta visión pesimista se debe al hecho de no haber contado con escalas adecuadas que presenten una alta pureza en el efecto estudiado. Aunque siempre se puede encontrar una sonda adecuada para obtener información sobre un efecto dado del disolvente, las medidas reflejarán en mayor o menor extensión otros

¹⁵ C. Laurence, P. Niolet, M. T. Dakai, J.-L. M. Abboud, R. Notario *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 5807.

efectos distintos de los que queremos medir, específicos en el caso de escalas de polaridad (dipolaridad/polarizabilidad) y no específicos, tales como interacciones dipolo-dipolo, en el caso de las escalas de acidez y basicidad, así como efectos estéricos o conformacionales.

Para evitar esto es necesaria la utilización de un homomorfo de la sonda que permita restar todas aquellas contribuciones ajenas a la propiedad que queramos medir. Nuestro objetivo es la obtención de escalas generalizadas de dipolaridad/polarizabilidad (SPP), basicidad (SB) y acidez (SA) basadas en el solvatocromismo de parejas adecuadas sonda/homomorfo que puedan competir ventajosamente con la amplia variedad de escalas hasta ahora establecidas.

Los requisitos que debe cumplir la sonda para que sea útil en el establecimiento de estas escalas derivadas espectroscópicamente son⁴⁷:

1. Estar fácilmente disponible, por síntesis sencilla o comercialmente.
2. Ser un compuesto cristalino con una estructura química definida, fácil de manejar y estable en disolución.
3. Poseer suficiente solubilidad en todos los disolventes, desde los menos polares (perfluorohidrocarburos) a los más polares (agua, soluciones acuosas de electrólitos) para conseguir una escala que incluya todos los tipos de disolventes.
4. No reaccionar con el disolvente, es decir la naturaleza química del cromóforo debe permanecer invariable cuando cambia el disolvente.
5. Mostrar máxima sensibilidad a los cambios del medio. Esta conducta normalmente se encuentra (a) en colorantes de meropolimelino en los que hay una gran variación del dipolo respecto al del estado fundamental, cuando se produce la excitación, p. ej. con una gran transferencia de carga intramolecular y (b) en pares iónicos en el estado fundamental con eliminación de las cargas opuestas durante la excitación por transferencia de carga intermolecular.

6. El coeficiente de extinción molar de la banda de absorción solvatocrómica debe ser suficientemente grande y no se debe alterar para distintos disolventes. Esto es, las medidas espectrales deben ser llevadas a cabo en condiciones en las que no se produzca asociación o agregación de las moléculas de la sonda. La ley de Lambert-Beer se debe cumplir en todos los disolventes para asegurar que el desplazamiento de las bandas no es debido a fenómenos de absorción.
7. La banda solvatocrómica debe estar preferiblemente localizada en la región visible del espectro electromagnético para evitar un solapamiento de las bandas de la sonda y del disolvente.
8. Ser adecuadamente polar, ácida o básica en su estado electrónico fundamental y que aumente esta propiedad con la excitación electrónica.
9. Estar libre de cualquier cambio conformacional que influya en la transición electrónica estudiada, y
10. Ser una estructura fácilmente transformable en una forma homomórfica que en el caso de las escalas de basicidad/acidez debe eliminar el centro ácido/básico sin crear efectos colaterales que contaminen la medida.

I. ESCALA DE DIPOLARIDAD/POLARIZABILIDAD SPP



Es conocido que la presencia simultánea en un sistema conjugado de un grupo electrodonador y otro electroaceptor, en posiciones resonantes, incrementa la polaridad como resultado del desplazamiento electrónico a lo largo del sistema, que deja a los grupos donador y aceptor con carga positiva y negativa, respectivamente. Este movimiento produce un momento dipolar mayor si los dos grupos ocupan las posiciones más distantes en la molécula. Como consecuencia, si el desplazamiento de carga aún es mayor en el estado excitado, la transición electrónica desde el estado fundamental al excitado será muy sensible a la polaridad del medio y la molécula será adecuada para estudiar la polaridad del medio que la rodea.

Un ejemplo de este tipo de moléculas (ya varios años en estudio en nuestro grupo) es el 2-amino-7-nitrofluoreno (ANF), uno de los cromóforos utilizados por Lippert¹ para establecer su conocida ecuación, ec.1.1, que relaciona el desplazamiento de Stokes ($\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$) de un cromóforo con el cambio en su momento dipolar al pasar desde el estado fundamental (μ) al excitado (μ^*)

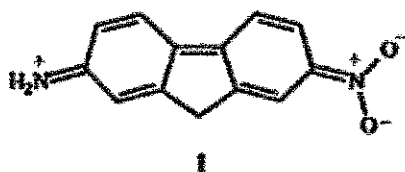
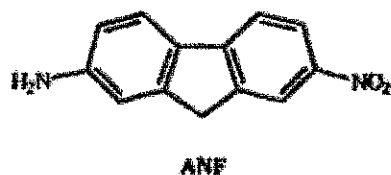
$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = \frac{2}{hca^3} \left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) (\mu^* - \mu)^2 + cte \quad (1.1)$$

Lippert determinó que el momento dipolar del ANF aumentaba 18 D al pasar del estado fundamental, donde tiene un valor de 5,8 D, al primer estado excitado. Estos datos junto con el valor de 23 D para el momento dipolar en el primer estado excitado obtenido por Czekała² a partir de medidas de dirolismo eléctrico permiten concluir que la dirección del momento dipolar cambia muy poco durante la excitación electrónica del cromóforo.

¹ E. Lippert *Z. Elektrochem.* 1957, 61, 962.

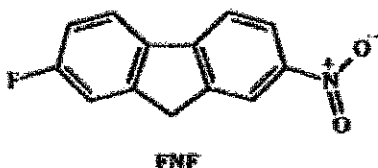
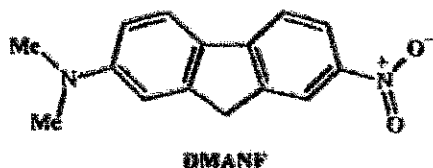
² J. Czekała, W. Liptay, K. O. Meyer *Z. Elektrochem.* 1963, 67, 465.

Por otro lado Haliah y Pillay⁵ analizaron su momento dipolar y llegaron a la conclusión de que en este sistema, los dos anillos aromáticos están en una configuración coplanar debido a la presencia del grupo metileno puente, que hace que los grupos en posición 2 y 7 tengan una fuerte resonancia con una gran contribución de la estructura canónica de tipo quinoide I.



Esta situación coplanar y el cambio de 18 D de momento dipolar reflejan una transferencia de carga considerable durante la excitación electrónica desde el grupo donador (NH_2) en posición 2 al aceptor (NO_2) en posición 7.

Si en el ANF se sustituyen los dos átomos de hidrógeno del grupo amino por dos grupos metilo [DMANF: 2-(dimetilamino)-7-nitrofluoreno]⁶ se consigue, por un lado eliminar dos sitios de solvatación específica y por otro, aumentar la resonancia al aumentar el carácter electrodonador del grupo amino; esto debería suponer una variación del momento dipolar en la excitación electrónica mayor que los 18 D medidos para el ANF.



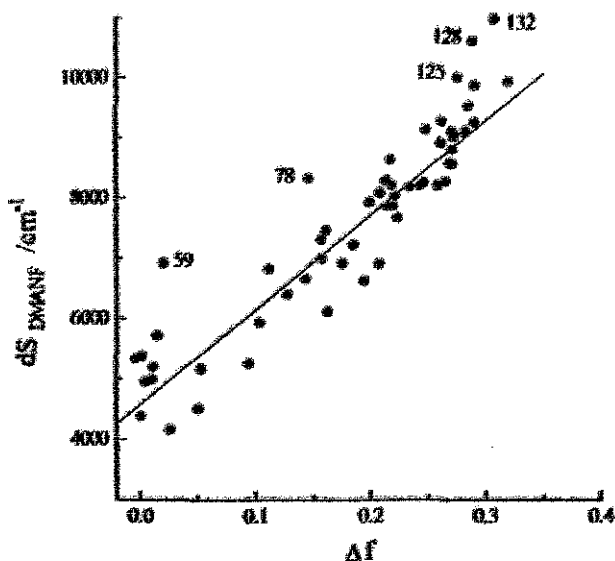
⁵ V. Bahiah, M. K. Pillay *Indian J. Chem.* 1971, 9, 845.

⁶ J. Catalán, V. López, P. Pérez, R. Martín-Villamil, J.-G. Rodríguez *Liebigs Ann.* 1995, 241.

Para obtener el valor de esta variación representamos su desplazamiento de Stokes en 60 disolventes frente a la función de polaridad $\Delta f = [(e - 1)/(2e + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]$, figura 1.1. Se obtiene una recta de pendiente 17700 cm^{-1} ; si asignamos al DMANF el mismo radio de Onsager usado por Lippert en su estudio del ANF (7Å) obtenemos un $\Delta\mu = 24,6 \text{ D}$ con lo que el momento dipolar resultante para DMANF en el estado excitado debería ser extremadamente alto.

El DMANF es una molécula voluminosa y rígida y por ello fácilmente polarizable, que presenta un marcado aumento del momento dipolar durante la excitación electrónica (dipolaridad) mientras que su dirección no cambia; muestra una primera banda de absorción claramente independiente de las otras bandas del cromóforo, figura 1.2, y además en el disolvente en el que está más desplazada al azul se sitúa a 376 nm , por lo que no presenta problemas de corte con los disolventes.

Figura 1.1



En la Tabla 1.1 se dan las posiciones de los máximos de la primera banda de absorción del DMANF en los 198 disolventes estudiados. Como puede verse, estas posiciones dependen marcadamente de la naturaleza del disolvente: se desplaza batocrómicamente nada menos que 5082 cm^{-1} desde el perfluorohexano al 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol.

Su banda de fluorescencia también es extremadamente sensible al disolvente. Así, el máximo de fluorescencia está situado a 20320 y 13300 cm^{-1} en Et_3N y DMSO, respectivamente; la diferencia es mayor de 7000 cm^{-1} . Los desplazamientos de Stokes para esos dos disolventes son muy grandes, 4500 y 9500 cm^{-1} respectivamente.

En resumen, el DMANF es un firme candidato para ser utilizado como sonda de dipolaridad/polarizabilidad del disolvente ya que tanto su absorción como su emisión son altamente sensibles a los cambios en la naturaleza del disolvente, en gran parte como resultado del aumento en su momento dipolar al pasar del estado fundamental al primer estado excitado; además este cambio no afecta a la dirección del momento dipolar, algo muy importante si el compuesto ha de ser utilizado como sonda. Debido a que posee una estructura aromática rígida y grande es altamente polarizable y como consecuencia su primera transición electrónica ocurre a energías donde no es de esperar que se produzcan cortes de los disolventes más comunes.

No obstante, el gran aumento del momento dipolar es resultado de la transferencia de carga desde el grupo donador al aceptor por lo que:

1. Debe aumentar la basicidad por enlace de hidrógeno del grupo nitro, aunque el efecto debe ser pequeño debido a que la basicidad de este grupo es baja. En parte esto justificaría el gran desplazamiento de Stokes del DMANF en metanol (132), ver figura 1.1.
2. El cromóforo puede presentar también interacciones donador-aceptor en algunos disolventes así como alguna otra interacción no esperada.

Aunque la contribución de estos efectos sea pequeña no hay duda de que contaminarían la interacción de la sonda con el disolvente atribuida a la polaridad, de manera que debe ser restada mediante la utilización de un homomorfo del DMANF.

El término homomorfo fue introducido por Brown y col.⁵ para definir las moléculas que tienen el mismo o muy similar tamaño molecular y geometría y por lo tanto propiedades físicas muy similares; así el homomorfo del DMANF debe tener un grupo nitro en posición 7 para que tengan lugar los mismo tipos de interacciones con los disolventes y un grupo electrodonador en 2 que asegure una interacción similar, aunque más débil, con el grupo NO₂, para que tenga un momento dipolar menor respecto al de DMANF. El grupo más adecuado para sustituir al -NMe₂ es el átomo de fluor ya que no tiene problemas estructurales y es inerte a los disolventes.

En la Tabla 1.1 se muestran las posiciones de los máximos para la banda de absorción del FNF (2-fluoro-7-nitrofluoreno) en los 198 disolventes analizados y aunque también es sensible a la naturaleza del disolvente (se desplaza 3386 cm⁻¹ desde el perfluorohexano al hexafluoro-2-propanol), lo es en menor medida que su homomorfo.

Obviamente la diferencia entre el solvatochromismo de DMANF y FNF cancelará muchos de los efectos espurios que se midan junto con la polaridad del disolvente. Otra característica que les hace ser una buena pareja sonda/homomorfo es que las envolventes de las primeras bandas de absorción son idénticas en cualquier disolvente, ver figura 1.2, con lo que se evita una fuente de error^{6,7}, esto es, el cambio en la forma de la banda provocado por el disolvente, que lleva a problemas de ubicación de sus máximos.

DMANF y FNF tienen puntos de fusión altos y apenas subliman por lo que no se han podido obtener sus espectros en fase gas, sin embargo, Renge⁸ analizando 22 cromóforos cuyos espectros en fase gas estaban determinados con precisión,

⁵ H. C. Brown, G. K. Barbaras, H. L. Berncis, W. H. Bonner, R. B. Johannsen, M. Grayson, K. L. Nelson *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 1.

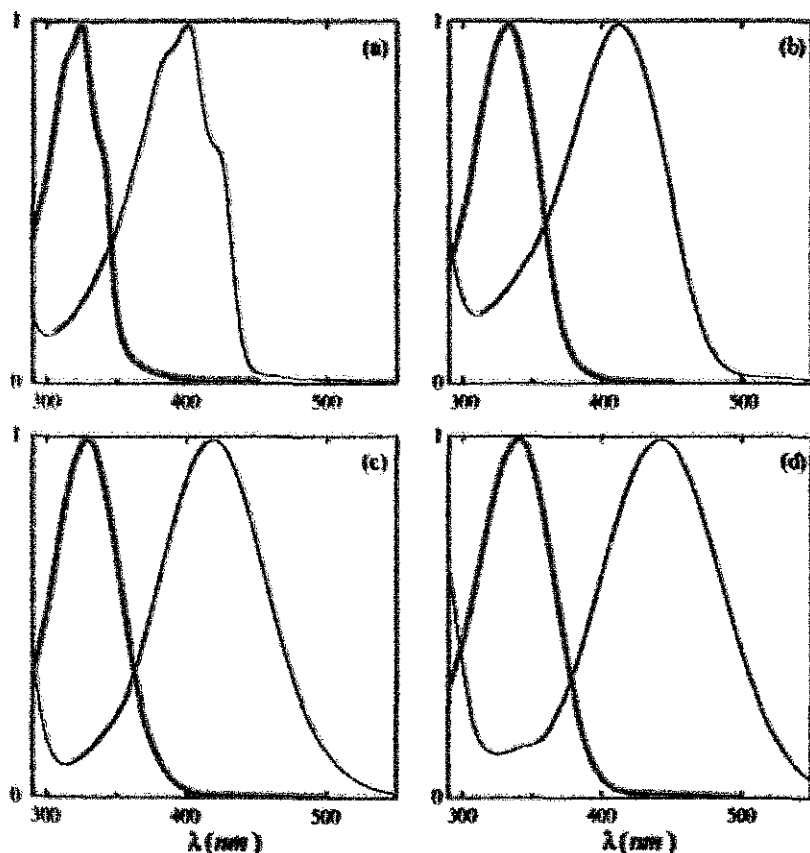
⁶ M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6027; J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, R. W. Taft *ibid.* 1977, 99, 8325; M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1979, 337; M. J. Kamlet, T. N. Hall, J. Boykin, R. W. Taft *J. Org. Chem.* 1979, 2599.

⁷ R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1080.

⁸ I. Renge *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 1992, 69, 135.

encontró que era posible reproducir las posiciones de las bandas a partir de los espectros en *n*-alcanos (*n*-pentano a *n*-hexadecano), ya que existe una relación lineal entre los máximos de la banda de absorción en *n*-alcanos y la función de Lorentz-Lorentz $f_L(n^2) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$, al extrapolar $f_L(n^2)$ a cero se obtienen los datos para la fase gas con gran precisión.

Figura 1.2 Espectros de absorción normalizados en el máximo de DMANF (—) y FNF (---) en (a) ciclohexano, (b) tolueno, (c) etanol y (d) DMSO.



A partir de nuestros datos para DMANF en *n*-alcanos:

$$\bar{\nu}_{DMANF} = (-13,227 \pm 0,424) f_L(n^2) + 28,231 \quad (1.2)$$

($n = 10$, $r = 0,996$ y $sd = 0,016$ kK) se obtiene un valor para la fase gas de $\tilde{\nu}_{DMANF} = 28231 \text{ cm}^{-1}$

y para FNF

$$\tilde{\nu}_{FNF} = (-8,476 \pm 0,331) f_1(n^2) + 32,923 \quad (1.3)$$

($n = 10$, $r = 0,994$ y $sd = 0,013$ kK) el valor para la fase gas es $\tilde{\nu}_{FNF} = 32923 \text{ cm}^{-1}$

Una representación de los máximos de la sonda frente a los de su homomorfo, figura 1.3, muestra que no hay una relación lineal que permita predecir el valor de $\tilde{\nu}$ para uno de ellos en el caso de que presente algún problema en un disolvente dado; sin embargo, sí hay una buena correlación, ec. 1.4, entre los disolventes benzenicos (O), (salvo los perfluorados hexafluorobenceno y trifluorometilbenceno)

$$\tilde{\nu}_{FNF} = (0,563 \pm 0,024) \tilde{\nu}_{DMANF} + 16560 \quad (1.4)$$

($n = 26$, $r = 0,980$ y $sd = 63,140 \text{ cm}^{-1}$). Esto nos ha permitido calcular los valores de $\tilde{\nu}_{FNF}$ a partir de $\tilde{\nu}_{DMANF}$ para tres disolventes con problemas de corte, N,N-dimetilanilina, nitrobenzeno y acetofenona.

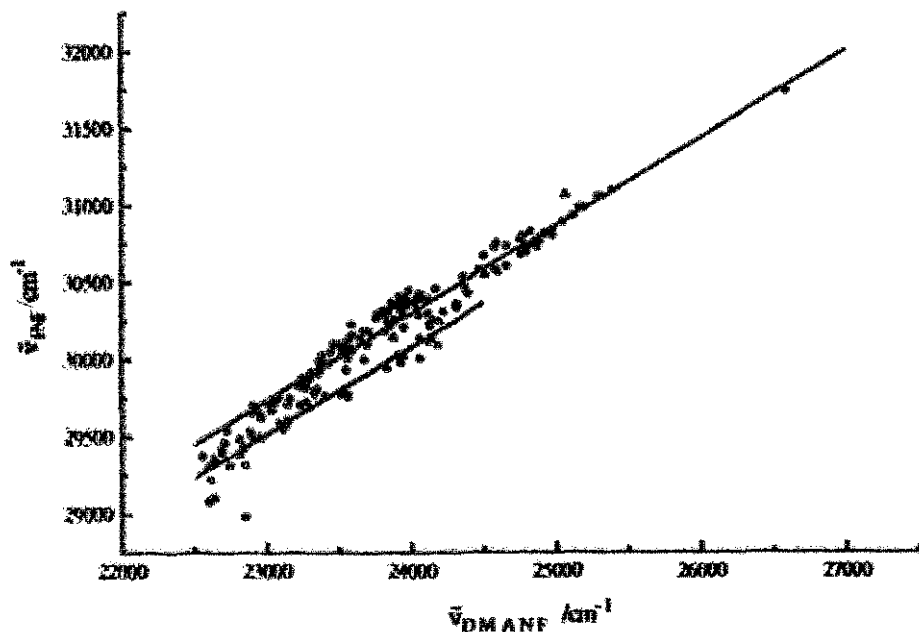
También hay una relación lineal entre DMANF y FNF para el resto de disolventes, incluyendo los dos bencenos fluorados anteriores

$$\tilde{\nu}_{FNF} = (0,569 \pm 0,01) \tilde{\nu}_{DMANF} + 16655 \quad (1.5)$$

($n = 103$, $r = 0,986$, $sd = 69,652 \text{ cm}^{-1}$) salvo aquellos para los que $\tilde{\nu}_{DMANF}$ es menor de 22900 cm^{-1} , esto ha permitido calcular $\tilde{\nu}_{DMANF}$ para el tetraclorosilano. Dentro de esta relación no hemos incluido los disolventes hidroxílicos estudiados (●), sin embargo no se desvían de la recta, figura 1.3, lo que muestra que el solvatocromismo de DMANF no está influenciado de manera significativa por interacciones específicas del grupo nitro con estos disolventes y que esta sonda permite también determinar la dipolaridad/polarizabilidad para los alcoholes, cuya naturaleza anfótera hace difícil

la obtención de parámetros que midan las contribuciones clásicas puras⁹ (que de acuerdo con el modelo de Kamlet-Taft^{8,10} incluye acidez, basicidad y polaridad/polarizabilidad).

Figura 1.3 (O: bencénicos, ▲: policlorados, □: alcoholes y ●: resto)



Como puede verse en la figura 1.4, los valores para los *n*-alcoholes estudiados correlacionan linealmente con los momentos dipolares de los disolventes puros¹¹. También se incluyen valores para un diol (1,2-etanodiol, E) y un triol (glicerol, G).

⁹ M. C.-R. Symons *Chem. Soc. Rev.* 1983, 12, 1.

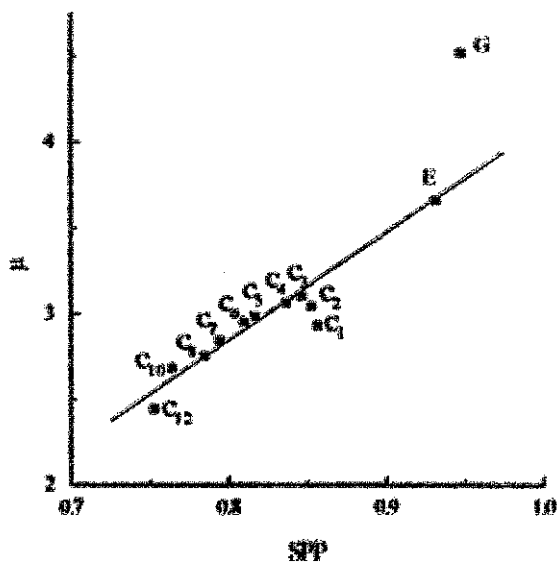
¹⁰ M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 377; R. W. Taft, M. J. Kamlet *ibid.* 1976, 98, 2886.

¹¹ a) B. Sing, J. K. Vij *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1976, 49, 1824.

b) H. Wollman, B. Skaletzki, A. Schaaf *Pharmazie* 1974, 29, 708.

c) S. D. Pradhan, S. S. Katti, S. B. Kulkarni *Indian J. Chem.* 1971, 9, 1345.

Figura 1.4



La Figura 1.5 muestra la representación de $\tilde{\nu}_{DMANF}$ frente a $\tilde{\nu}_{FNF}$ para los 34 alcoholes medidos, observándose una buena correlación [$\tilde{\nu}_{FNF} = (0,810 \pm 0,022) \tilde{\nu}_{DMANF} + 10981$ con $n=34$, $r=0,989$, $sd = 50 \text{ cm}^{-1}$]. Sin embargo, hay una desviación significativa de los puntos para alcoholes de mayor longitud de la cadena [1-nonanol (71), 1-decanol (69) y 1-undecanol (67)]. Si esos tres alcoholes se omiten, la correlación mejora, de acuerdo con la ecuación

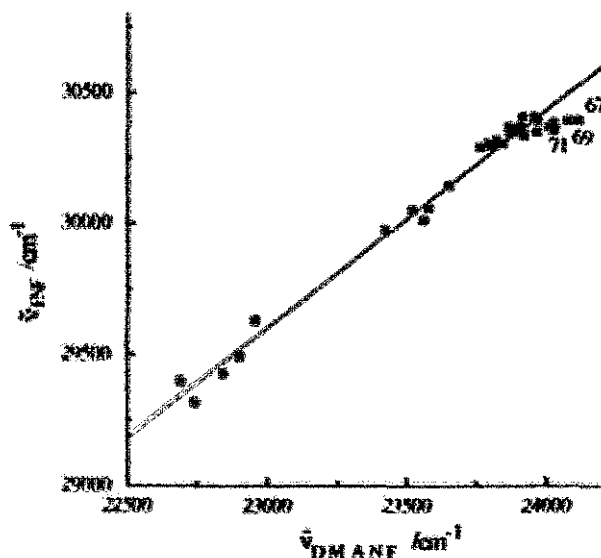
$$\tilde{\nu}_{FNF} = (0,834 \pm 0,02) \tilde{\nu}_{DMANF} + 10412 \quad (1.6)$$

con $n = 31$, $r = 0,993$, $sd = 40 \text{ cm}^{-1}$.

Esta relación lineal nos ha permitido estimar los números de ondas de los máximos de absorción para uno de los dos compuestos en aquellos disolventes en que sólo uno de ellos ha podido ser medido (debido a una reacción con los disolventes más ácidos donde la sonda más básica, DMANF, puede protonarse).

Así hemos obtenido los valores de $\tilde{\nu}_{DMANF}$ para los disolventes más ácidos (2,2,2-trifluoroetanol, 2-propinol, 2,2,2-tricloroetanol, agua, *m*-cresol y 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol). Los valores de SPP obtenidos de esta forma deben tomarse como valores secundarios (precisión menor que 0.03).

Figura 1.5



En la tabla 1.1 se dan las diferencias entre los valores del número de ondas de la sonda y el homomorfo, $\Delta\tilde{\nu}$, que es el parámetro propuesto para medir la dipolaridad/polarizabilidad de los disolventes según la ecuación

$$SPP \approx \frac{\Delta\tilde{\nu}(\text{disolvente}) - \Delta\tilde{\nu}(\text{gas})}{\Delta\tilde{\nu}(\text{DMSO}) - \Delta\tilde{\nu}(\text{gas})} \quad (1.7)$$

también hemos incluido un valor de

$$SPP = \frac{\Delta\tilde{\nu}(\text{disolvente}) - \Delta\tilde{\nu}(\text{ciclohexano})}{\Delta\tilde{\nu}(\text{DMSO}) - \Delta\tilde{\nu}(\text{ciclohexano})} \quad (1.8)$$

para comparar nuestra escala con aquellas que generalmente asignan el valor cero al ciclohexano.

De los datos de la escala SPP se puede concluir:

1. La porción de escala por debajo del ciclohexano es más amplia ($SPP = -1,26$ para la fase gas) que la correspondiente a la zona más polar ($SPP = 1,03$ para 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol), de manera que no parece correcto asignar el valor cero al ciclohexano puesto que éste está situado en la zona media de la escala ($SPP^N = 0,557$), además el origen natural de cualquier escala de efecto de disolvente es la ausencia del mismo, es decir la fase gas.
2. Los parámetros para los alcanos estudiados abarcan una porción considerable de la escala, desde $-0,18$ para el 2-metilbutano a $0,07$ para ciclooctano (de $0,479$ a $0,590$ en SPP^N) que refleja la alta sensibilidad de nuestra escala a la polarizabilidad del disolvente.
3. Los cicloalcanos son más polares que sus análogos no cíclicos: $0,535/0,507$ (ciclopentano/*n*-pentano); $0,557/0,519$ (ciclohexano/*n*-hexano); $0,582/0,526$ (cicloheptano/*n*-heptano) y $0,590/0,542$ (ciclooctano/*n*-octano).
4. Los valores de SPP^N son mayores para los alcoholes cíclicos respecto a los *n*-alcoholes: $0,865/0,817$ (ciclopentanol/1-pentanol), $0,847/0,810$ (ciclohexanol/1-hexanol), $0,841/0,795$ (cicloheptanol/1-heptanol) y $0,827/0,785$ (ciclooctanol/octanol).

Esta tendencia, similar a la observada previamente para los alcanos, puede atribuirse a la alta polarizabilidad de los compuestos cíclicos, los cuales poseen un índice de refracción más alto que sus análogos lineales.

Los valores de SPP^N para n -alcanoles disminuyen cuando aumenta la longitud de la cadena, contrariamente a la conducta mostrada por n -alcanos; sin embargo, las dos tendencias correlacionan bien linealmente

$$SPP_{n\text{-alcohol}}^N = 0,985 SPP_{n\text{-alcano}}^N + 1,313 \quad (1.9)$$

($n = 6$, $r = 0,989$, $sd = 0,003$) lo que indica que la contribución de la polarizabilidad no puede ser el factor predominante en la SPP^N para los alcanoles. Sin embargo, el aumento de la SPP^N con la ciclación de n -alcanoles, al igual que ocurre con los n -alcanos, debe ser atribuida a un aumento en la polarizabilidad.

Esta correlación, ec. 1.9, puede ser usada en principio para predecir los valores de SPP^N para los hipotéticos líquidos metano, etano, propano y butano (bajo condiciones normales) a partir de los valores de metanol, etanol, propanol y 1-butanol, respectivamente. Los valores obtenidos de esa forma son 0,469; 0,473; 0,479 y 0,489.

Los sustituyentes alquilo presentes en los alcanoles ejercen sólo un ligero efecto en su polaridad, excepto para el 3-pentanol ($SPP^N = 0,863$), cuyo valor es prácticamente idéntico al del ciclopentanol ($SPP^N = 0,865$).

Los datos de la tabla 1.1 sugieren que las insaturaciones en los alcanoles aumentan la polaridad del disolvente. En efecto, los valores de SPP^N aumentan desde 1-propanol (0,847) a 2-propenol (0,875) y a 2-propinol (0,919). Un efecto similar ejerce el grupo fenilo reemplazando un átomo de hidrógeno en un alcano, como en el alcohol bencílico, $SPP^N = 0,886$, frente a 0,857 para metanol o en el 2-feniletanol, 0,890, frente a 0,853 para etanol.

La presencia de un número mayor de grupos hidroxilo también aumenta la polaridad, como en 1,2-etanodiol, $SPP^N = 0,932$, frente a 0,853 para etanol

o glicerol, 0,948 frente a 0,847 para 1-propanol. Los átomos de halógeno provocan un efecto similar; así, los valores de SPP^N para 2-cloroctanol (0,893) y 2,2,2-triclorooctanol (0,968) son mayores que para etanol (0,853). La alta polaridad del agua ($SPP^N = 0,971$) y especialmente *m*-cresol ($SPP^N = 1,013$) y 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol ($SPP^N = 1,014$), el valor más alto de la escala, son dignos de atención a este respecto.

Tabla 1.1 Números de ondas del máximo de la primera banda de absorción de la sonda ($\tilde{\nu}_{DMANF}$) y el homomorfo ($\tilde{\nu}_{FNF}$). Diferencia entre ambos ($\Delta\tilde{\nu}, cm^{-1}$) y sus valores normalizados $SPP^{[a]}$ y $SPP^N^{[b]}$.

n°	disolvente	$\tilde{\nu}_{DMANF}$	$\tilde{\nu}_{FNF}$	$\Delta\tilde{\nu}$	SPP	SPP^N
0	gas	28231 ^[c]	32923 ^[d]	4692	-1,26	0
1	perfluoro- <i>n</i> -hexano	26595	31740	5145	-0,78	0,214
2	2-metilbutano	25387	31094	5707	-0,18	0,479
3	éter de petróleo	25318	31055	5737	-0,14	0,493
4	<i>n</i> -pentano	25290	31056	5766	-0,11	0,507
5	<i>n</i> -hexano	25191	30984	5793	-0,09	0,519
6	<i>n</i> -heptano	25125	30931	5806	-0,07	0,526
7	2,2,4-trimetilpentano	25163	30984	5821	-0,05	0,533
8	ciclopentano	24975	30802	5827	-0,05	0,535
9	<i>n</i> -octano	25047	30888	5841	-0,03	0,542
10	etilciclohexano	24871	30725	5854	-0,02	0,548
11	<i>n</i> -nonano	24978	30840	5862	-0,01	0,552
12	ciclohexano	24891	30764	5873	0,00	0,557
13	<i>n</i> -decano	24925	30807	5882	0,01	0,562
14	<i>n</i> -undecano	24934	30817	5884	0,01	0,563
15	metilciclohexano	24931	30817	5886	0,01	0,563
16	butilciclohexano	24792	30691	5899	0,03	0,570

Tabla 1.1 (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{DRAVE}^*	\bar{v}_{EXP}^*	$\Delta \bar{v}$	SPP	SPP ^N
17	tetraclorosilano	24954 ⁽¹⁾	30854	5900	0,03	0,570
18	propilciclohexano	24839	30740	5901	0,03	0,571
19	<i>n</i> -dodecano	24863	30764	5901	0,03	0,571
20	decalina (<i>cis</i> + <i>trans</i>)	24678	30586	5908	0,04	0,574
21	mesitileno	24185	30097	5912	0,04	0,576
22	<i>n</i> -pentadecano	24792	30708	5916	0,05	0,578
23	<i>n</i> -hexadecano	24814	30731	5917	0,05	0,578
24	cicloheptano	24759	30684	5925	0,05	0,582
25	<i>tert</i> -butilciclohexano	24808	30739	5931	0,06	0,585
26	ciclooctano	24661	30604	5943	0,07	0,590
27	1,2,3,5-tetrametilbenceno	24064	30010	5946	0,08	0,592
28	<i>cis</i> -decalina	24598	30564	5966	0,10	0,601
29	1,1,2-triclorotrifluoroctano	25067	31064	5997	0,13	0,616
30	<i>m</i> -xileno	24123	30120	5997	0,13	0,616
31	trietilamina	24824	30823	5999	0,13	0,617
32	<i>p</i> -xileno	24141	30140	5999	0,13	0,617
33	<i>N</i> -metilpiperidina	24576	30586	6010	0,15	0,622
34	tributilamina	24760	30775	6015	0,15	0,624
35	1,4-dimetilpiperazina	24318	30338	6020	0,16	0,627
36	hexafluorobenceno	24774	30798	6024	0,16	0,629
37	dibutilamina	24507	30535	6028	0,16	0,630
38	<i>N</i> -metilpirrolidina	24396	30426	6030	0,17	0,631
39	tetraclorometano	24513	30544	6031	0,17	0,632
40	2-metilfurano	24314	30358	6044	0,18	0,638
41	butilbenceno	24201	30247	6046	0,18	0,639
42	<i>o</i> -xileno	23930	29980	6050	0,19	0,641
43	etilbenceno	24067	30136	6069	0,21	0,650

Tabla 1.1 (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{DMSO}	\bar{v}_{PP}	$\Delta \bar{v}$	SPP	SPP ^N
44	dibutil éter	24659	30733	6074	0,21	0,652
45	tolueno	23947	30028	6081	0,22	0,655
46	propilbenceno	24136	30217	6081	0,22	0,655
47	terc-butilbenceno	24226	30311	6085	0,23	0,657
48	butilmetilamina	24374	30466	6092	0,23	0,661
49	furano	24132	30232	6100	0,24	0,664
50	metilciclohexilamina	24155	30255	6100	0,24	0,664
51	dimetilciclohexilamina	24474	30579	6105	0,25	0,667
52	benceno	23913	30019	6106	0,25	0,667
53	tetralina	23836	29944	6108	0,25	0,668
54	etilendiamina	22858	28978	6120	0,26	0,674
55	metil terc-butil éter	24577	30724	6147	0,29	0,687
56	diel éter	24589	30751	6162	0,31	0,694
57	butil metil éter	24504	30669	6165	0,31	0,695
58	perfluoropiridina	24362	30531	6169	0,32	0,697
59	1,4-dioxano	24118	30296	6178	0,33	0,701
60	tiofeno	23566	29762	6196	0,34	0,710
61	carbonato de metilo	24179	30377	6198	0,35	0,711
62	2-metiltetrahidrofurano	23563	29774	6211	0,36	0,717
63	butilamina	24055	30294	6239	0,39	0,730
64	etil fenil éter	23517	29775	6258	0,41	0,739
65	piperidina	23948	30208	6260	0,41	0,740
66	tricloroetano	23874	30139	6265	0,42	0,742
67	1-undecanol	24115	30391	6276	0,43	0,748
68	acetato de isopentilo	24172	30458	6286	0,44	0,752
69	1-decanol	24077	30390	6313	0,45	0,765
70	fluorobenceno	23681	30003	6322	0,48	0,769

Tabla 1.1 (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{DMAP}	\bar{v}_{PP}	$\Delta\bar{v}$	SPP	SPP ^N
71	1-nonanol	24030	30353	6323	0,48	0,770
72	tetrahidropirano	23945	30286	6341	0,50	0,778
73	ácido acético	23950	30298	6347	0,51	0,781
74	acetato de propilo	24047	30396	6349	0,51	0,782
75	acetato de butilo	24067	30420	6353	0,51	0,784
76	acetato de metilo	24044	30400	6356	0,52	0,785
77	1-octanol	24009	30366	6357	0,52	0,785
78	cloroformo	23405	29763	6358	0,52	0,786
79	2-octanol	24025	30383	6358	0,52	0,786
80	ciclohexilamina	23823	30182	6359	0,52	0,787
81	ortoformiato de metilo	23858	30217	6359	0,52	0,787
82	1,2-dimetoxietano	23895	30256	6361	0,52	0,788
83	pirrolidina	23554	29929	6375	0,54	0,794
84	acetato de etilo	24047	30423	6376	0,54	0,795
85	1-heptanol	23969	30346	6377	0,54	0,795
86	N,N-dimetilanilina	23295	29675 ^(f)	6380	0,54	0,797
87	formiato de metilo	23927	30323	6396	0,56	0,804
88	2-butoxietanol	23697	30099	6402	0,56	0,807
89	fosfito de etilo	23919	30325	6406	0,57	0,809
90	1-hexanol	23923	30333	6410	0,57	0,810
91	fosfito de metilo	23835	30247	6412	0,57	0,812
92	formiato de etilo	23918	30330	6412	0,57	0,812
93	3-metil-1-butanol	23970	30387	6417	0,58	0,814
94	tiofenol	22807	29226	6419	0,58	0,815
95	formiato de propilo	23946	30366	6420	0,58	0,815
96	1-pentanol	23918	30342	6424	0,59	0,817
97	dibencil éter	23117	29544	6427	0,59	0,819

Tabla 1.1 (Continúa).

nº	disolvente	$\bar{v}_{\text{DMSO}}^{\text{DMSO}}$	$\bar{v}_{\text{DCE}}^{\text{DCE}}$	$\Delta\bar{v}$	SPP	SPP ^N
98	metil fenil éter	23339	29775	6436	0,60	0,823
99	clorobenceno	23288	29726	6438	0,60	0,824
100	bromobenceno	23145	29584	6439	0,60	0,824
101	ciclooctanol	23563	30009	6446	0,61	0,827
102	2,6-dimetilpiridina	23358	29806	6448	0,61	0,829
103	2-metil-2-propanol	23955	30403	6448	0,61	0,829
104	2-pentanol	23894	30344	6450	0,62	0,830
105	2-metil-2-butanol	23848	30301	6453	0,62	0,831
106	2-metil-1-propanol	23911	30366	6455	0,62	0,832
107	formamida	22645	29102	6457	0,62	0,833
108	2,4,6-trimetilpiridina	23340	29798	6458	0,62	0,833
109	3-hexanol	23893	30351	6458	0,62	0,833
110	benzoato de etilo	23241	29702	6461	0,63	0,835
111	oxalato de butilo	23708	30169	6461	0,63	0,835
112	yodobenceno	22858	29320	6462	0,63	0,835
113	benzoato de metilo	23145	29608	6463	0,63	0,836
114	1-butanol	23873	30338	6465	0,63	0,837
115	1-clorobutano	23984	30449	6465	0,63	0,837
116	2-metil-1-butanol	23896	30363	6467	0,63	0,838
117	tetrahidrofurano	23712	30181	6469	0,63	0,838
118	pirrol	22604	29073	6469	0,63	0,838
119	cicloheptanol	23581	30056	6475	0,64	0,841
120	2-butanol	23880	30357	6477	0,64	0,842
121	1,3-dioxolano	23594	30073	6479	0,65	0,843
122	3-metil-2-butanol	23811	30290	6479	0,65	0,843
123	2-hexanol	23916	30402	6486	0,65	0,847
124	ciclohexanol	23652	30139	6487	0,65	0,847

Tabla I. I (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{DMSO}^*	\bar{v}_{DMF}^*	$\Delta \bar{v}$	SPP	SPP ^N
125	1-propanol	23802	30290	6488	0,66	0,847
126	2-propanol	23825	30315	6490	0,66	0,848
127	1,1,1-tricloroetano	23817	30311	6494	0,66	0,850
128	etanol	23865	30365	6500	0,67	0,853
129	1,2-dimetoxibenceno	23089	29591	6502	0,67	0,854
130	bis(2-metoxietil) éter	23547	30051	6504	0,67	0,855
131	(trifluorometil)benceno	23764	30271	6507	0,68	0,857
132	metanol	23795	30302	6507	0,68	0,857
133	acetato de 2-metoxietilo	23673	30183	6510	0,68	0,858
134	3-pentanol	23766	30287	6521	0,69	0,863
135	adipato de butilo	23561	30085	6524	0,69	0,864
136	ciclopentanol	23522	30048	6526	0,70	0,865
137	tiouisol	22963	29492	6529	0,70	0,867
138	ciclohexanona	23279	29824	6545	0,72	0,874
139	propionitrilo	23525	30071	6546	0,72	0,875
140	2-propenol	23426	29972	6546	0,72	0,875
141	triacetin (C ₉ H ₁₈ O ₆)	23526	30073	6547	0,72	0,875
142	diclorometano	23263	29812	6549	0,72	0,876
143	yodoetano	23357	29908	6551	0,72	0,877
144	2-metilpiridina	23149	29705	6556	0,73	0,880
145	butanona	23548	30106	6558	0,73	0,881
146	acetona	23580	30139	6559	0,73	0,881
147	2-metoxietanol	23375	29936	6561	0,73	0,882
148	2-pentanona	23596	30159	6563	0,73	0,883
149	3-pentanona	23575	30139	6564	0,73	0,883
150	2-hexanona	23598	30164	6566	0,74	0,884
151	alcohol bencílico	22744	29313	6569	0,74	0,886

Tabla 1.1 (Continúa).

n°	disolvente	$\bar{\nu}_{\text{DMSO}}$	$\bar{\nu}_{\text{FNE}}$	$\Delta\bar{\nu}$	SPP	SPP ^N
152	1,1,2,2-tetracloroetano	22815	29386	6571	0,74	0,887
153	4-metil-2-pentanona	23602	30173	6571	0,74	0,887
154	fosfato de metilo	23301	29876	6575	0,75	0,889
155	1-metilpirrol	23165	29743	6578	0,75	0,890
156	1,2-dicloroetano	23258	29836	6578	0,75	0,890
157	2-feniletanol	22845	29424	6579	0,75	0,890
158	2-cloroetano	22905	29489	6584	0,76	0,893
159	nitroetano	23320	29907	6587	0,76	0,894
160	acetonitrilo	23502	30091	6589	0,76	0,895
161	cloroacetnitrilo	22842	29432	6590	0,76	0,896
162	N-metilacetamida	23311	29904	6593	0,77	0,897
163	sulfito de metilo	23315	29911	6596	0,77	0,898
164	valeronitrilo	23447	30046	6599	0,77	0,900
165	N-metilaniлина	22618	29222	6604	0,78	0,902
166	acetofenona	22776	29383 ^[a]	6607	0,78	0,904
167	nitrometano	23218	29833	6615	0,79	0,907
168	fosfato de etilo	23369	29985	6616	0,79	0,908
169	1,2-diclorobenceno	22889	29511	6622	0,80	0,911
170	tetrahidrotiofeno	23248	29872	6624	0,80	0,912
171	2,2,2-trifluoroetano	22817 ^[a]	29441	6624	0,80	0,912
172	butironitrilo	23463	30094	6631	0,81	0,915
173	2-propinol	22725 ^[a]	29365	6640	0,82	0,919
174	anhidrido acético	23384	30025	6641	0,82	0,920
175	N-metilformamida	23030	29671	6641	0,82	0,920
176	isobutironitrilo	23586	30228	6642	0,82	0,920
177	piridina	22883	29528	6645	0,82	0,922
178	carbonato de propileno	23059	29721	6662	0,84	0,930

Tabla 1.1 (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{DMMP}	\bar{v}_{MP}	$\Delta\bar{v}$	SPP	SPP ^N
179	N,N-dietilacetamida	23089	29752	6663	0,84	0,930
180	hexametilfosforamida	22815	29481	6666	0,85	0,932
181	1,2-etanodiol	22959	29626	6667	0,85	0,932
182	N,N-dietilformamida	23068	29749	6681	0,86	0,939
183	glicerina	22693	29394	6701	0,88	0,948
184	N-metilimidazol	22601	29307	6706	0,89	0,950
185	tetrametilurea	23004	29715	6711	0,89	0,952
186	N,N-dimetilformamida	22939	29652	6713	0,90	0,954
187	2-pirrolidinona	22638	29356	6718	0,90	0,956
188	benzocnitrilo	22693	29417	6724	0,91	0,960
189	2,2,2-tricloroetanol	22094 ^[a]	28838	6744	0,93	0,968
190	nitrobenzeno	22463	29207 ^[f]	6744	0,93	0,968
191	1-metil-2-pirrolidinona	22711	29458	6747	0,93	0,970
192	N,N-dimetilacetamida	22902	29651	6747	0,93	0,970
193	agua	22065 ^[e]	28814	6749	0,93	0,971
194	γ -butirolactona	22912	29695	6783	0,97	0,987
195	dimetil sulfóxido	22557	29368	6811	1,00	1,000
196	sulfolano	22721	29538	6817	1,00	1,003
197	<i>m</i> -cresol	21526 ^[e]	28365	6839	1,03	1,013
198	1,1,1,3,3,3-hexafluoro- 2-propanol	21513 ^[e]	28354	6841	1,03	1,014

[a] Obtenido a partir de la ec. 1.8; [b] ec. 1.7; [c] ec. 1.2; [d] ec. 1.3; [e] ec. 1.5; [f] ec. 1.4; [g] ec. 1.6.

I. Correlación de Datos Experimentales con la Escala SPP.

Puesto que la escala SPP describe únicamente la dipolaridad/polarizabilidad¹² del disolvente, su aplicación a distintas áreas de la química (espectroscópicas y químicas) va a permitir detectar cualquier desviación de la conducta experimental que refleje interacciones específicas, que posteriormente pueden ser confirmadas por otros medios.

I.1. Datos de Espectroscopía IR.

I.1.1. $\tilde{\nu}_{C-O}$ (acetona).

Una de las sondas que más se ha utilizado en espectroscopía IR para estudiar el efecto de la polaridad de los disolventes es la acetona^{13,14}. Como muestra la figura 1.6, hay una buena correlación entre la escala SPP y los valores de $\tilde{\nu}_{C-O}$ medidos por Symons y col.^{14b,c} ($n = 13$, $r = 0,983$, $sd = 1,42 \text{ cm}^{-1}$) para disolventes que van desde muy polares como el DMSO hasta la fase gas, desviándose únicamente los disolventes próticos debido a la formación de enlaces de hidrógeno con la acetona.

También hay que destacar que Agami^{14a} obtuvo el mismo valor para la $\tilde{\nu}_{C-O}$ de la acetona en sulfolano y DMSO y que ambos tienen el mismo valor de polaridad según nuestra escala.

¹² J. A. Paéz, N. Campillo, J. Elguero *Gazz. Chim. Ital.* 1996, 126, 307.

¹³ a) H. W. Thompson, D. J. Jewell *Spectrochim. Acta* 1958, 13, 254.

b) L. J. Bellamy, R. L. Williams *Trans. Faraday. Soc.* 1959, 55, 14.

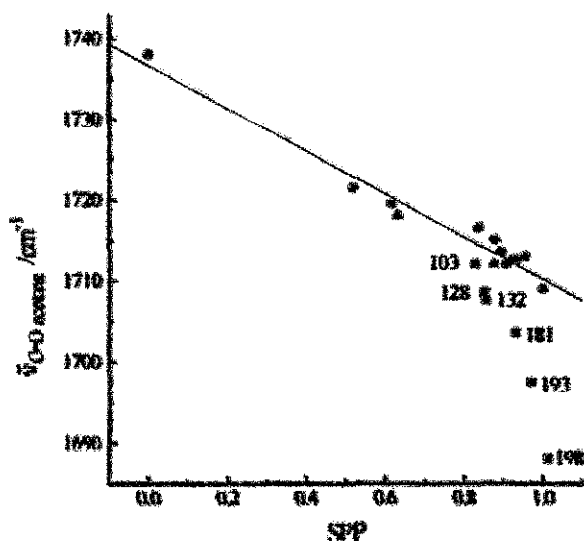
c) A. D. E. Pollin *Spectrochim. Acta* 1960, 16, 12.

¹⁴ a) C. Agami *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 2033.

b) M. C.-R. Symons, G. Eaton, T. A. Shippey, J. M. Harvey *Chem. Phys. Lett.* 1980, 69, 344.

c) M. C.-R. Symons, G. Eaton *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1983, 81, 1963.

Figura 1.6



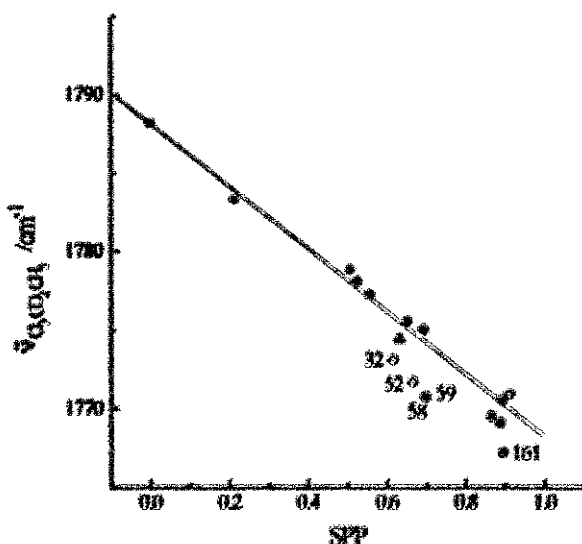
1.1.2. $\nu_{C=O}$ (tricloroacetato de etilo).

Laurence y col.¹⁵ mediante el método de comparación IR han obtenido una escala de basicidad a partir del ácido tricloroacético y su ester metílico, suponiendo que este último permite restar el efecto de la polaridad del disolvente. Una representación de los números de onda de los máximos de la banda del ácido frente a los del ester, da una línea recta de referencia para todos aquellos disolventes no básicos, mientras que los disolventes aceptores de enlace de hidrógeno (HBA) se sitúan por debajo de esta línea. Los valores de $\nu_{C=O}$ para el tricloroacetato de etilo están en muy buen acuerdo con los valores de SPP ($n = 13$, $r = 0,989$, $sd = 0,87$ cm⁻¹), figura 1.7, confirmando lo aceptable que es su hipótesis. No obstante, se desvían

¹⁵ P. Nicolet, C. Laurence, M. Lucan *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1967, 483.

significativamente *p*-xileno (32), benceno (52), pentafluoropiridina (58), 1,4-dioxano (59) y clorosetonitrilo (161), ($n = 18$, $r = 0,953$, $sd = 1,68 \text{ cm}^{-1}$).

Figura 1.7



1.1.3. Parámetro G.

Allerhand y Schleyer¹⁶ estudiaron el efecto de los disolventes en las vibraciones de tensión de sistemas con enlaces de hidrógeno y encontraron, contrariamente a lo que se pensaba, que las frecuencias de las bandas debidas a los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares eran muy sensibles al disolvente. Los desplazamientos de las frecuencias $XH \cdots B$ eran proporcionales a los de las frecuencias $X=O$ indicando una posible similitud en los modos de interacción de los disolventes con esos cromóforos. Como las teorías existentes^{17,18} de los desplazamientos de disolventes

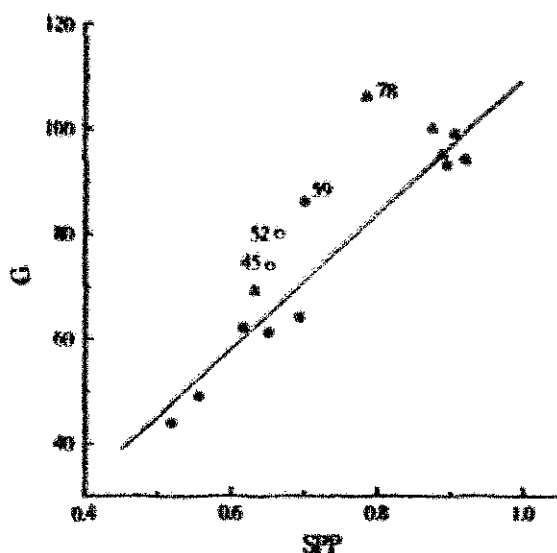
¹⁶ A. Allerhand, P. v. R. Schleyer *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 371.

¹⁷ J. G. Kirkwood *J. Chem. Phys.* 1934, 2, 351.

¹⁸ N. S. Bayliss, E. G. McRae *J. Phys. Chem.* 1954, 58, 1002.

no explicaban esta conducta, propusieron la relación empírica $G = (\bar{\nu}^g \cdot \bar{\nu}^s) / \alpha \bar{\nu}^g$ que utiliza como procesos modelo las vibraciones de tensión de grupos $X = O$ y $XH \cdots B$ (donde $X = C, S, N$ o P y B es un aceptor de enlace de hidrógeno), para la predicción exacta de las posiciones de un gran número de bandas infrarrojas sensibles al disolvente. $\bar{\nu}^g$ y $\bar{\nu}^s$ son las frecuencias de vibración de tensión en fase gas y en solución, respectivamente; α es una función de una vibración particular y una medida de su sensibilidad al disolvente y G una función sólo del disolvente.

Figura 1.8



En la Figura 1.8 hemos representado los valores de G para 18 disolventes frente a la SPP. Se obtiene una buena correlación ($n = 11$, $r = 0,977$, $sd = 4,71$) salvo para el cloroformo (78), 1,4-dioxano (59), y los aromáticos, benceno (52) y tolueno (45).

1.2. Datos de Espectroscopía RMN.

Taft y col.¹⁹ estudiaron los efectos del disolvente en la posición de la señal de ^{19}F en fluorobenzenos *p*-sustituídos, respecto al fluorobenceno como referencia interna, observando que para sustituyentes electroaceptores (+R) esta posición es marcadamente dependiente del disolvente, sin embargo, los que poseen sustituyentes electrodonadores (-R), al igual que los *m*-sustituídos, no están influidos. En consecuencia propusieron utilizar los datos del *p*-nitrosofluorobenceno para establecer una escala de polaridad, la escala P.

Atribuyeron inicialmente el desplazamiento a bajo campo al aumentar la polaridad del disolvente a un aumento de contribución de las formas resonantes quinónicas, en las que existen centros atómicos de carga formal opuesta situados en la periferia de la molécula. Posteriores evidencias²⁰ mostraron que el desapantallamiento del F implica un descenso de su densidad de carga σ directamente relacionado con el poder electrotractor del sustituyente.

En la Figura 1.9 se analizan los datos del *p*-nitroso y *p*-cianofluorobenceno, en relación al fluorobenceno como referencia interna, frente a la SPP.

Como puede verse en la figura 1.9.(a), hay una alta correlación entre los datos de $\int_{\text{H}}^{\text{F}} \rho$ y la SPP para disolventes no próticos ($n = 27$, $r = 0,987$, $sd = 0,14$ ppm), que no están divididos en familias⁷. Algunos disolventes, incluyendo formamida (107), cloroformo (78) y en menor extensión diclorometano (142), nitrometano (167) ácido acético (73), acetonitrilo (160) y 1,2-dicloroetano (156) se desvían claramente debido a efectos específicos (todos ellos tienen cierto carácter ácido por su capacidad de

¹⁹ a) R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3146.

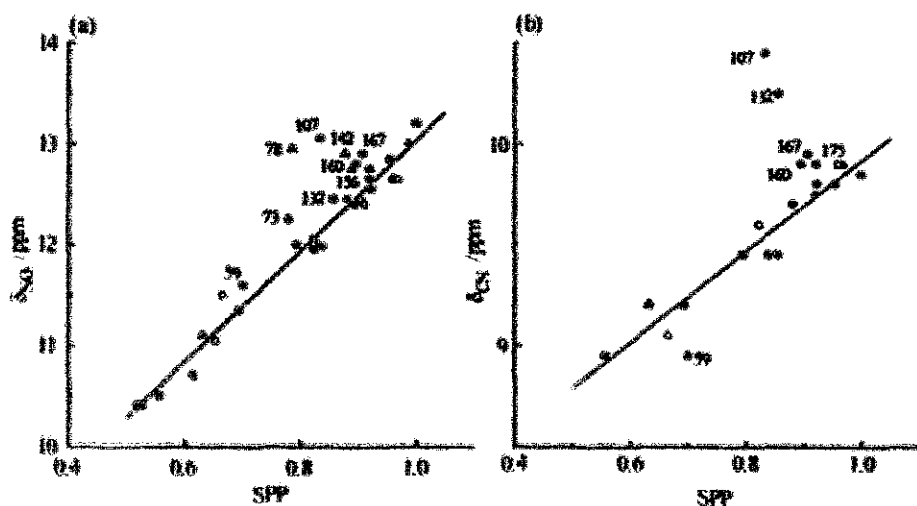
b) C. D. Ritchie en *Solute-Solvent Interactions* (Eds.: J. F. Coetzee, C. D. Ritchie), Marcel Dekker Inc., New York, 1969, p. 281.

c) R. W. Taft, G. B. Klingensmith, E. Price, I. R. Fox *Symposium on LFE Correlations*, Preprints of Papers, Durham N. C. 1964, p. 265.

²⁰ R. T. C. Brownlee, S. K. Dayal, J. L. Lyle, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 7208.

formar enlaces de hidrógeno). Hay que destacar sin embargo la pequeña desviación del metanol (132).

Figura 1.9



La figura 1.9.(b) muestra también una buena correlación entre los datos de \int_H^{F-CV} y SPP ($n = 15$, $r = 0,970$, $sd = 0,08$ ppm). En este caso se desvían N-metilformamida (175), acetonitrilo (160), nitrometano (167), formamida (107) y metanol (132) coherentemente con su marcado carácter ácido.

En esta figura también se refleja la conducta anómala del 1,4-dioxano (59); mientras apenas se desvía de la línea en la figura 1.9.(a), sí lo hace (en la dirección opuesta) en la figura 1.9.(b).

Este comportamiento se conoce como anomalía del dioxano²¹: el disolvente debería ser no polar de acuerdo con su constante dieléctrica ($\epsilon \approx 2$) pero se muestra

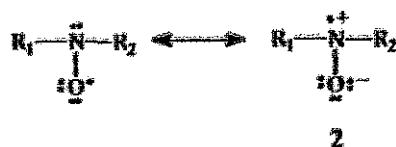
²¹ P. Suppan *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1990, 50, 293.

casi invariablemente "pseudopolar". El origen de esta anomalía es desconocido pero se ha sugerido que es debida bien a la presencia de la forma bote del dioxano o bien al alto momento cuadrupolar de la forma silla que resulta de los dos dipolos tipo éter opuestos.

1.3. Datos de Espectroscopía RSE.

Es conocido que la constante de desdoblamiento hiperfina isotrópica, A , en el espectro de resonancia electrónica de ciertos radicales libres nitróxidos es sensible a la polaridad del disolvente en el que están disueltos. En términos de la teoría del enlace de valencia se pueden dibujar dos estructuras canónicas para el grupo funcional nitróxido, esquema 1.1. Cuánto mayor es la polaridad del disolvente más favorecida está la estructura 2 lo que supone un incremento de densidad electrónica sobre el oxígeno y un incremento de densidad de spin sobre el nitrógeno.

Esquema 1.1

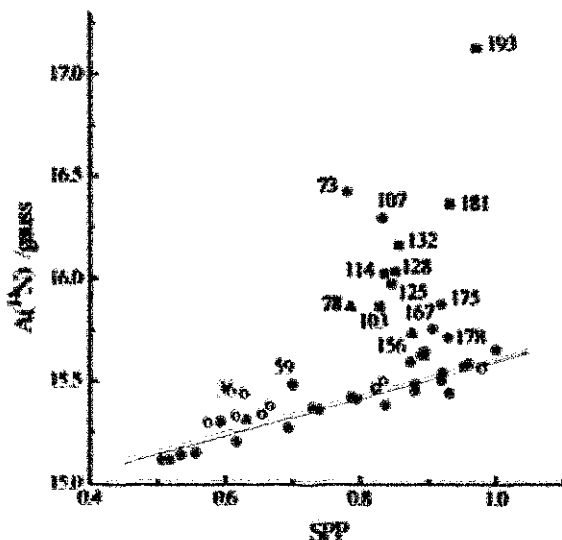


Un aumento de la densidad de spin sobre el N y un descenso sobre el O debería incrementar la magnitud de A . Un cambio de disolvente desde uno menos polar a uno más polar aumenta su valor. Knauer y Napier²² basándose en esta influencia establecieron un parámetro de polaridad, $A(^{14}\text{N})$, a partir de la constante de acoplamiento del di-*terc*-butil-nitróxido.

²² B. R. Knauer, J. J. Napier *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 4395.

Como puede verse en la figura 1.10 hay una buena correlación entre los valores de $A(^{14}\text{N})^1$ y la SPP ($n = 28$, $r = 0,945$, $sd = 0,05$ gauss) salvo para disolventes ácidos. También se desvían hexafluorobenceno (36) y 1,4-dioxano (59).

Figura 1.10



1.4. Datos de Absorción UV-Vis.

1.4.1. Antraceno.

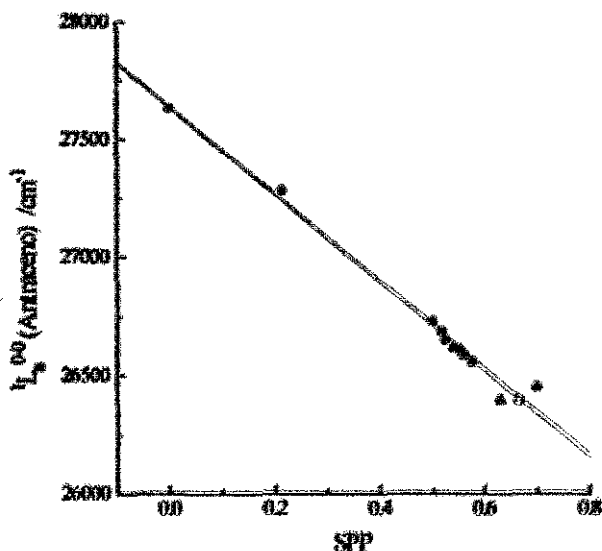
Maciejewski²⁴ ha llevado a cabo un estudio completo de los efectos de varios disolventes en la posición de la componente 0-0 de ¹La en antraceno (compuesto no polar). Sus datos muestran una excelente correlación con los valores de SPP ($n = 13$, $r = 0,993$, $sd = 43,42 \text{ cm}^{-1}$), figura 1.11, incluso para la fase gas (determinada

²³ A. H. Reddoch, S. Konishi *J. Chem. Phys.* 1979, 70, 2121.

²⁴ A. Maciejewski *Chem. Phys. Lett.* 1989, 163, 81; *J. Photochem. Photobiol. A* 1990, 51, 87.

con una precisión de 30 cm^{-1}) lo que indica que nuestra escala reproduce el efecto de la polarizabilidad con gran exactitud.

Figura 1.11



1.4.2. 1-metil-4-nitroimidazol.

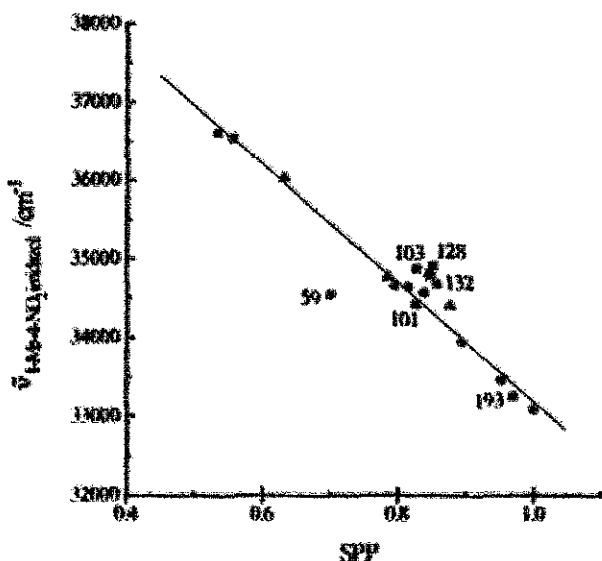
El 1-metil-4-nitroimidazol^{25,26} es un compuesto altamente polar, con un momento dipolar de 7,4 D, en el que el grupo nitro y el anillo aromático son coplanares, de manera que durante la excitación electrónica se produce una transferencia de carga que provoca una gran variación del momento dipolar. Ya que en su estructura hay varios sitios básicos, pero ningún centro ácido, los efectos de los disolventes (excluyendo los ácidos) en su transición electrónica deben ser

²⁵ P. Jiménez, J. Laynez, R. M. Claramunt, D. Sanz, J. P. Fayet, M. C. Vertut, J. Catalán, J.-L. G. de Paz, G. Pfister-Guilouzo, C. Guimon, R. Flammang, A. Maquestiau, J. Elguero *New J. Chem.* 1989, 13, 151.

²⁶ J. Catalán, P. Pérez, J. Elguero *New J. Chem.* 1992, 16, 511.

únicamente generales (interacciones no específicas). La figura 1.12 muestra la posición de los primeros máximos de absorción en función de SPP.

Figura 1.12



La correlación para los disolventes no próticos es excelente ($n = 11$, $r = 0.995$, $sd = 126.56 \text{ cm}^{-1}$) con la única excepción del 1,4-dioxano (59). El desplazamiento a mayores energías provocado por los disolventes ácidos sugiere que éstos modifican la estructura del nitroimidazol obligando al grupo nitro a rotar, lo que se traduce en una disminución de resonancia con el anillo de imidazol y un desplazamiento hipsocrómico de la transición. Es de resaltar que no siguen este comportamiento ni el agua (193) ni el ciclooctanol (101).

1.4.3. Cumarina Cu153.

La cumarina Cu153 es una molécula que presenta un primer singlete excitado único y una clara conducta solvatoocrónica^{27,28} que debido a su estructura rígida no sigue un mecanismo TICT.

Los valores de los máximos de absorción^{28,29} correlacionan bastante bien con la escala SPP ($n = 12$, $r = 0,995$, $sd = 0,07$ kK), figura 1.13.(a), salvo la fase gas que se desvía significativamente (27174 cm^{-1} , este valor fue obtenido a 230°C). Como puede verse, la desviación de $\bar{\nu}_{\text{max}}$ en disolventes ácidos es muy pequeña, se encuentran muy próximos unos a otros y a la recta, lo que indica que esta molécula apenas es sensible a la acidez de los disolventes, excepto en el caso del fuertemente ácido 2,2,2-trifluoroetanol (171) cuya desviación puede ser el resultado de la protonación de la cumarina. También es importante resaltar que en este caso el 1,4-dioxano se ha incluido en el ajuste.

1.5. Datos de Fluorescencia.

1.5.1. Cumarina Cu153.

La representación de los datos de fluorescencia para la Cu153^{28,29a} frente a la SPP ajustan muy bien a una recta ($n = 10$, $r = 0,997$, $sd = 0,10$ kK), figura 1.13.(b). La desviación en el caso de los alcoholes es mayor que para la absorción (cuanto más ácidos, más se desvían de la recta) lo que indica que esta molécula es más sensible a la acidez en su estado electrónico excitado.

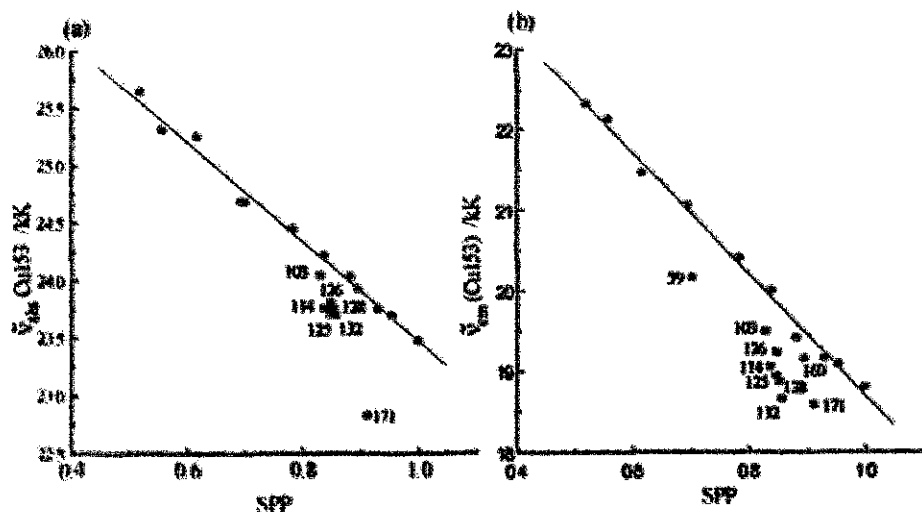
²⁷ G. Jones II, W. R. Jackson, C. Choi, W. R. Bergmark *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 294.

²⁸ M. Maroncelli, G. R. Fleming *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 6221.

²⁹ a) J. T. Kunjappu *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1993, 71, 269.

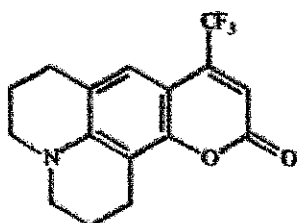
b) N. P. Ernsting, M. Asimov, F. P. Schäfer *Chem. Phys. Lett.* 1982, 91, 231.

Figura 1.13

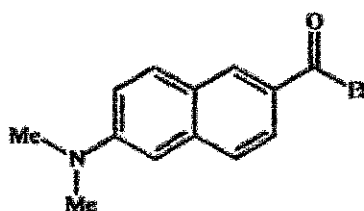


También hay una clara desviación del acetonitrilo (160) que es considerado débilmente ácido³⁰ debido a su capacidad de formar enlaces de hidrógeno.

En este caso hay una gran desviación del 1,4-dioxano (59) a diferencia de lo que ocurre en absorción, esto sugiere que al menos con la Cu153 el dioxano se comporta como si la solvatare adoptando su forma bote.



Cu153



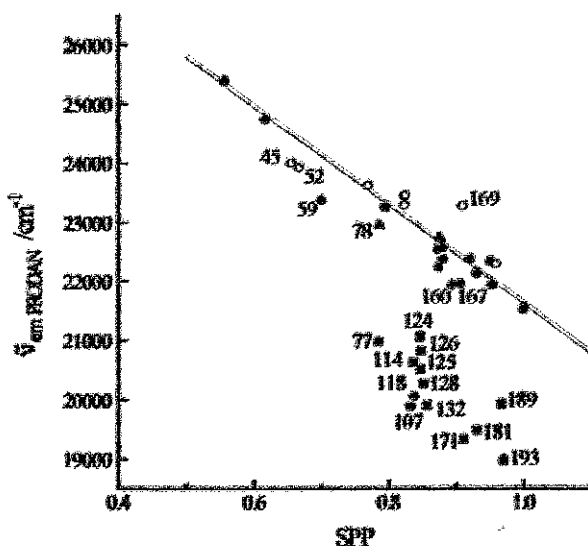
PRODAN

³⁰ R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, M. H. Abraham *J. Sol. Chem.* 1985, 14, 154.

1.5.2. Prodan.

La presencia de los grupos NMe_2 y CO en posiciones resonantes en el 6-propionil-2-(dimetilamino)naftaleno (PRODAN) le confieren una gran sensibilidad a la polaridad de su entorno. Esto llevó a Weber y Farris³¹ a introducir esta sustancia para medir la polaridad en medios bioquímicos. Más tarde, se demostró que el PRODAN interaccionaba específicamente con disolventes ácidos³² (debido a la presencia de dos grupos básicos: el carbonilo y el amino terciario) y que había que tomar precauciones en su utilización como indicador de la polaridad de cavidades proteicas cuando en éstas haya sitios ácidos.

Figura 1.14



La representación de los valores de $\tilde{\nu}_{em}$ frente a la SPP, figura 1.14, es coherente con estos resultados ($n = 17$, $r = 0,977$, $sd = 218,06 \text{ cm}^{-1}$) mostrando una conducta

³¹ G. Weber, F. J. Farris *Biochemistry* 1979, 18, 3075.

³² J. Catalán, P. Pérez, J. Laynez, F. García-Blanco *J. Fluorescence* 1991, 1, 215.

ácida por enlace de hidrógeno algunos de los disolventes, así como interacciones específicas de la sonda con benceno (52), tolueno (45) y 1,2-diclorobenceno (169).

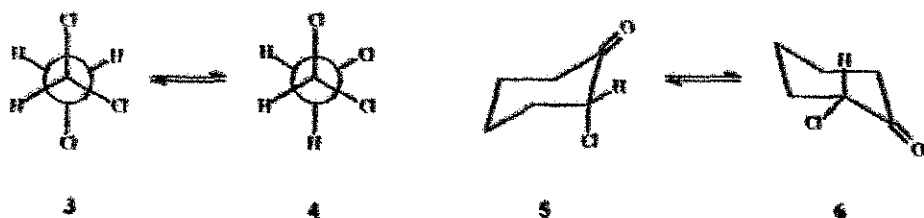
La buena relación lineal manifestada por Cu153 y PRODAN, que no presentan mecanismo TICT, muestra que el parámetro SPP no está influido tampoco por este mecanismo en DMANF.

1.6. Datos Termodinámicos.

1.6.1. Datos de Equilibrio.

En el estudio de los equilibrios conformacionales en función de la polaridad del disolvente es conveniente elegir aquellos en los que el término de la cavidad se cancele entre reactivos y productos y en los que los efectos ácido-base en el equilibrio sean despreciables³³.

1.6.1.1. 1,1,2-tricloroetano.



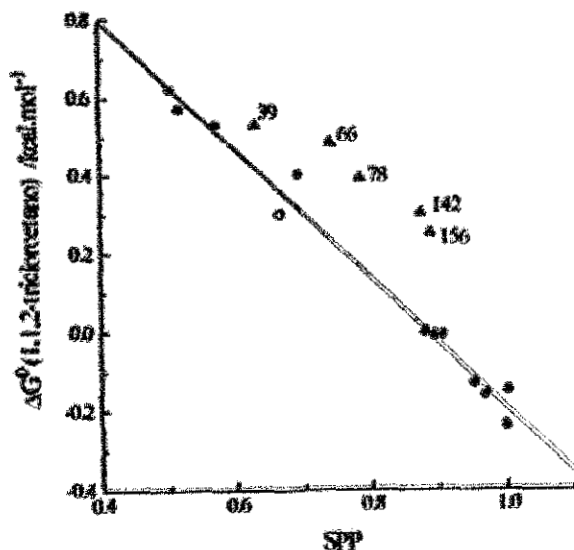
Un buen candidato es el equilibrio conformacional de 1,1,2-tricloroetano. En este equilibrio los conformeros *trans*, 3, y *gauche*, 4, deben tener el mismo volumen molecular y la misma acidez y basicidad. El ajuste de los datos de ΔG° para el equilibrio³⁴ y los valores de SPP para los disolventes analizados es bueno ($n = 13$,

³³ M. H. Abraham, P. L. Grellet, J.-L. M. Abboud, R. M. Doherty, R. W. Taft *Can. J. Chem.* 1988, 66, 2673.

³⁴ J. S. Chen, R. B. Shirts, W. C. Lin *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 4970.

$r = 0,992$, $sd = 0,041 \text{ kcal.mol}^{-1}$) excepto para los polihalogenados diclorometano (142), cloroformo (78), tricloroetano (66) y 1,2-dicloroetano (156), ($n = 17$, $r = 0,913$, $sd = 0,12 \text{ kcal.mol}^{-1}$), figura 1.15.

Figura 1.15



El principal factor que influye al equilibrio es la polaridad, como ya demostraron Abraham y col.³³ en su análisis, utilizando las ecuaciones multiparamétricas desarrolladas por Koppel y Palm³⁵ y Kamlet y Taft³⁶; un aumento de la polaridad

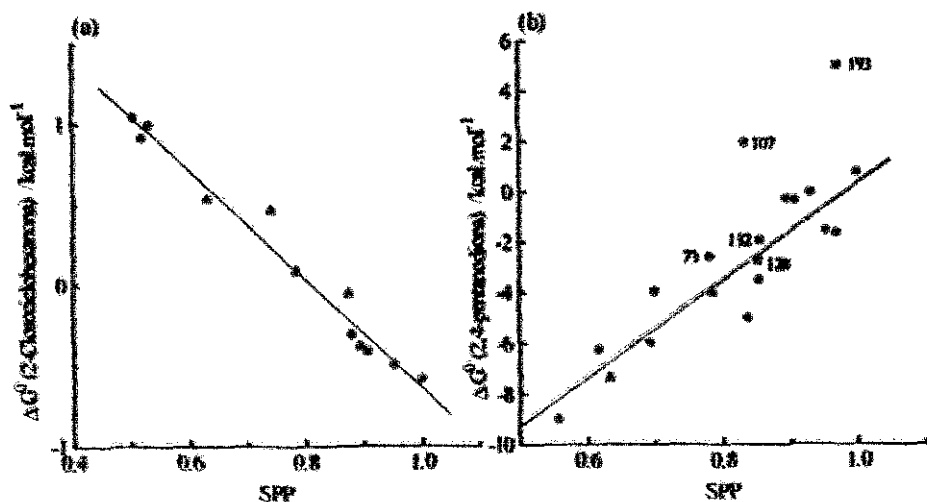
³³ I. A. Koppel, V. A. Palm "The Influence of the Solvent on Organic Reactivity" en *Advances in Linear Free Energy Relationships* (Eds.: N. B. Chapman, J. Shorter), cap. 5, Plenum Press, Londres 1972, p. 204.

³⁶ M. J. Kamlet, P. W. Carr, R. W. Taft, M. H. Abraham *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 6062; M. H. Abraham, M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1982, 923; R. W. Taft, M. H. Abraham, R. M. Doherty, M. J. Kamlet *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3105; M. J. Kamlet, R. M. Doherty, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft *Chemtech.* 1986, 566.

desplaza el equilibrio hacia la forma *gauche* que tiene un mayor momento dipolar³⁷ (un aumento en el valor de SPP lleva a menores valores de ΔG°).

1.6.1.2. 2-clorociclohexanona.

Figura 1.16



Otro equilibrio en el que los conformeros difieren en su momento dipolar es aquel entre la forma axial, **5**, y ecuatorial, **6**, de la 2-clorociclohexanona. Según Abraham y Griffiths³⁸ este equilibrio es altamente sensible al disolvente, de manera que un aumento en la polaridad de éste lo desplaza hacia el conformero más polar, **6**, (ΔG° disminuye 1,6 kcal.mol⁻¹ desde *n*-pentano a DMSO) como puede verse en la figura 1.16.(a), los correspondientes valores de ΔG° y de SPP correlacionan muy bien ($n = 12$, $r = 0,985$, $sd = 0,11$ kcal.mol⁻¹).

³⁷ R. J. Abraham *J. Phys. Chem.* 1969, 73, 1192.

³⁸ R. J. Abraham, L. Griffiths *Tetrahedron* 1981, 37, 575.

1.6.1.3. 2,4-pentanodiona.

En el equilibrio ceto-enólico de la 2,4-pentanodiona³⁰ el término de la cavidad también es nulo. Una representación de ΔG° frente a la SPP, figura 1.16.(b), muestra una buena correlación ($n = 17$, $r = 0,918$, $sd = 1,13 \text{ kcal.mol}^{-1}$), lo que indica que este equilibrio está influenciado por la polaridad del disolvente³⁰; un aumento de polaridad hace que se desplace hacia la forma más polar, la forma ceto (ΔG° aumenta). Formamida (107) y agua (193) se desvían marcadamente de la linealidad, lo que indica que existe interacción específica³¹ que estabiliza la forma ceto preferencialmente, sin embargo, no se desvían ácido acético (73), metanol (132) ni etanol (128).

1.6.2. Datos de Entalpía de Solvatación.

La entalpía de solvatación (ΔH_{solv}) es la entalpía de transferencia de un soluto desde la fase gas al disolvente y viene dada por la expresión

$$\Delta H_{\text{solv}} = \Delta H_{(v-s)} - \Delta H_s - \Delta H_v = \Delta H_c + \Delta H_{\text{interacción}} \quad (1.10)$$

donde ΔH_s es el calor de solución del soluto; ΔH_v , el calor de vaporización si el soluto es líquido o de sublimación si es sólido; ΔH_c la entalpía de formación de la cavidad en el disolvente y $\Delta H_{\text{interacción}}$, la entalpía de interacción soluto-disolvente.

En el estudio de un soluto y un compuesto modelo, de volumen molar muy similar, la resta de las entalpías de solvatación de ambos ($\Delta\Delta H_{(v-s)}$) supone la anulación del término de la cavidad ($\Delta\Delta H_c = 0$) y $\Delta\Delta H_{(v-s)} = \Delta\Delta H_{\text{interacción}}$, donde $\Delta\Delta H_{\text{interacción}}$ incluye interacciones no específicas (polaridad) y específicas.

³⁰ J. Emsley, N. J. Freeman *J. Mol. Struct.* 1987, 161, 193.

³¹ S. G. Mills, P. Beak *J. Org. Chem.* 1985, 50, 1216.

Si el compuesto modelo se elige de manera que presenta las mismas interacciones específicas que el soluto, éstas se cancelarán en $\Delta\Delta H_{\text{interacción}}$ y $\Delta\Delta H_{(v..s)}$ variará linealmente con la polaridad del disolvente.

1.6.2.1. Bases nitrogenadas: $\text{Et}_3\text{CH}/\text{Et}_3\text{N}$ y Piridina/Benceno^{41a}.

El 3-etilpentano (Et_3CH) es un buen modelo para la trietilamina (Et_3N) debido a sus similares características estructurales y volúmenes molares ($\Delta\text{VM} = -4,4 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$). Los valores de $\Delta\Delta H_{(v..s)}$ ($\text{Et}_3\text{CH}/\text{Et}_3\text{N}$) se representan frente a la escala SPP en la figura 1.17.(a), obteniéndose resultados coherentes ($n = 8$, $r = 0,959$, $sd = 0,14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$); se muestra que $\Delta\Delta H_{(v..s)}$ aumenta en valor absoluto al aumentar la polaridad del disolvente (la solvatación se hace más exotérmica) ya que la trietilamina es más polar que el 3-etilpentano. El mesitileno (21), benceno, (52) y trifluorometilbenceno (131) se desvían de la recta, al igual que el tetraclorometano (39) y el 1,2-dicloroetano (156). El desplazamiento exotérmico de estos dos últimos fue atribuido por Stephenson y Fuchs^{41a} a la reacción con la Et_3N y la del trifluorometilbenceno a la posible formación de un complejo de transferencia de carga con este mismo compuesto. Basándonos en la figura, benceno y mesitileno también parecen formar complejos de este tipo.

2-Metil-2-propanol (103), 1-octanol (77), metanol (132) y 2,2,2-trifluoroetanol ($\Delta\Delta H_{(v..s)} = -20,26 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) se desplazan exotérmicamente de la recta por 1,26; 1,78; 3,66 y 19,46 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Estos desplazamientos siguen el orden del aumento de acidez

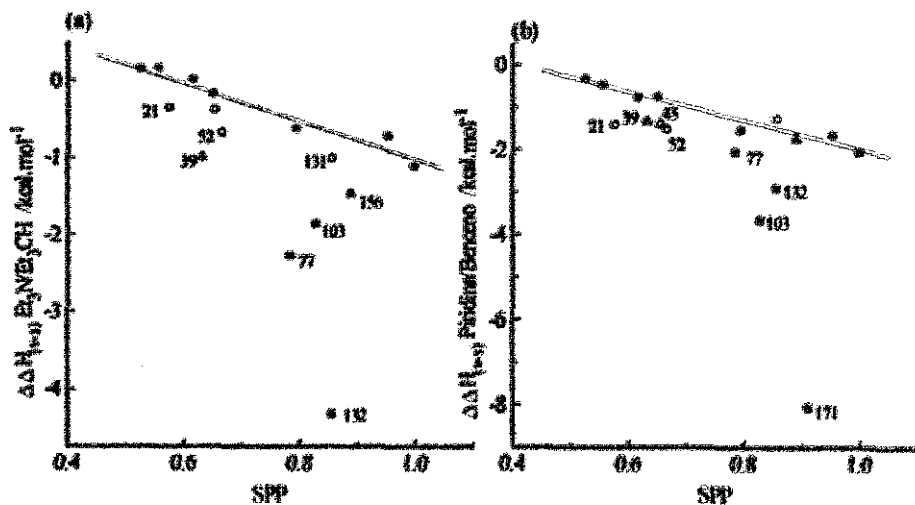
2-metil-2-propanol < 1-octanol < metanol < 2,2,2-trifluoroetanol

y son el resultado de enlaces de hidrógeno con el disolvente. El valor extremadamente exotérmico de $\Delta\Delta H_{(v..s)}$ para el 2,2,2-trifluoroetanol representa posiblemente una transferencia protónica con formación del catión trietilamonio.

⁴¹ a) K. S. Stephenson, R. Fuchs *Can. J. Chem.* 1985, 63, 2540.

b) K. S. Stephenson, R. Fuchs *Can. J. Chem.* 1985, 63, 2529.

Figura 1.17



Para la pareja piridina/benceno hay una buena correlación ($n = 9$, $r = 0,97$; $sd = 0,16 \text{ kcal.mol}^{-1}$), figura 1.17.(b), desplazándose exotérmicamente sólo el tetraclorometano (39), mesitileno (21), tolueno (45) y benceno (52) de los disolventes no próticos.

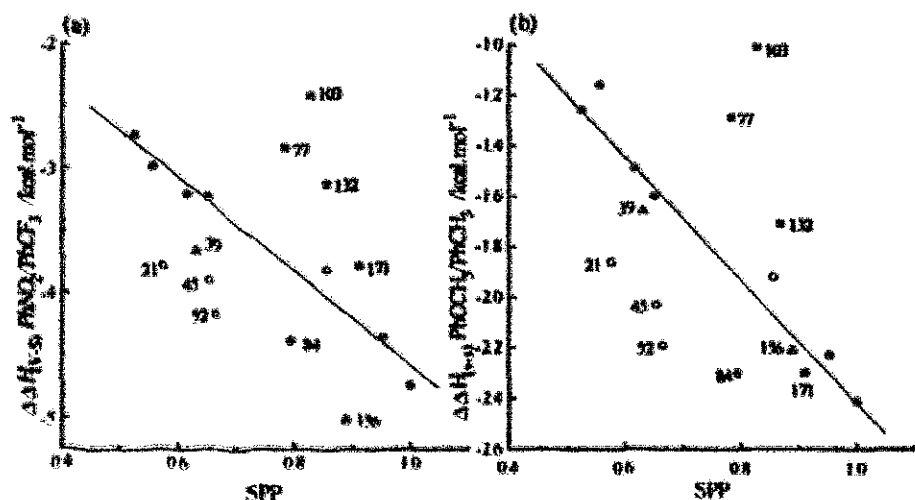
Los cuatro alcoholes se desvían exotérmicamente como resultado del enlace de hidrógeno con la piridina en el orden: 1-octanol (77) < metanol (132) < 2-metil-2-propanol (103) < 2,2,2-trifluorooctanol (171), este orden es difícil de racionalizar debido a la dificultad de separar la influencia de las interacciones intermoleculares disolvente-disolvente y del enlace de hidrógeno piridina-ROH^{41a}.

1.6.2.2. Solutos aromáticos: $\text{PhNO}_2/\text{PhCF}_3$ y $\text{PhOCH}_3/\text{PhCH}_3$ ^{41b}.

Para el par $\text{PhNO}_2/\text{PhCF}_3$ hay una buena correlación para siete disolventes ($n = 7$, $r = 0,986$, $sd = 0,14 \text{ kcal.mol}^{-1}$), figura 1.18.(a), y en el par $\text{PhOCH}_3/\text{PhCH}_3$,

figura 1.18.(b), para diez ($n = 10$, $r = 0,971$, $sd = 0,11 \text{ kcal.mol}^{-1}$) incluyendo 2,2,2-trifluoroetanol (171), tetraclorometano (39) y 1,2-dicloroetano (156).

Figura 1.18



Un comportamiento inesperado es el del acetato de etilo (84) como resultado del valor altamente exotérmico de la entalpía en nitrobenzeno y fenil metil éter que no se ha observado en la trietilamina.

El tetraclorometano (39) y el 1,2-dicloroetano (156) se desvían únicamente en $\text{PhNO}_2/\text{PhCF}_3$ mientras que mesitileno (21), tolueno (45) y benceno (52) (complejos de transferencia de carga) se separan de la recta en ambos pares siendo la desviación mayor en $\text{PhNO}_2/\text{PhCF}_3$. La pendiente es obviamente mayor para el par PhNO_2 ($\mu = 4,0 \text{ D}$)/ PhCF_3 ($\mu = 3,25 \text{ D}$) que para PhOCH_3 ($\mu = 1,25 \text{ D}$)/ PhCH_3 ($\mu = 0,31 \text{ D}$).

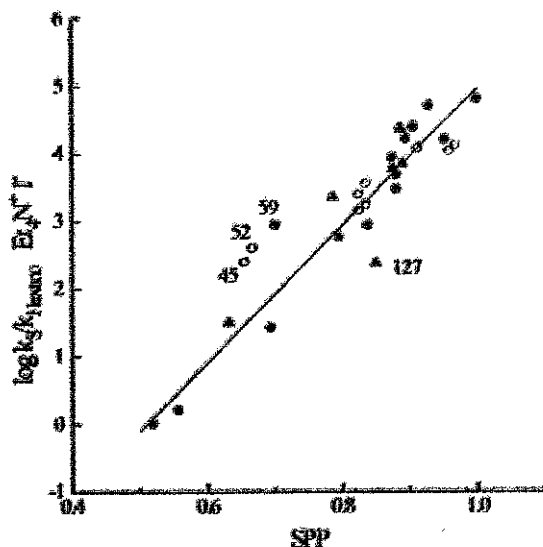
1.7. Datos Clásicos.

La reacción de Menshutkin de aminas terciarias con haluros de alquilo ha despertado gran interés⁴² porque es un ejemplo clásico de una reacción bimolecular en que reactivos neutros dan lugar a productos polares y porque en particular la reacción



se ha propuesto como un proceso estándar en el estudio de los efectos de los disolventes en la reactividad química⁴³.

Figura 1.19



Vamos a analizar las constantes de velocidad para la reacción

⁴² M. H. Abraham *Prog. Phys. Org. Chem.* 1974, 11, 1.

⁴³ Y. Drougard, D. Desreuxq *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 2972.



en varios disolventes que van desde $1,35 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en *n*-hexano hasta $8,78 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en DMSO^{42,44,45}.

Los valores de las constantes de velocidad referidas a la del *n*-hexano son coherentes con los valores de SPP ($n = 29$, $r = 0,926$, $sd = 0,47$), figura 1.19.

El desplazamiento para benceno (52), tolueno (45), y 1,1,1-tricloroetano (127) indica una interacción entre algunas de las especies implicadas en la reacción y el disolvente, también se desvía el 1,4-dioxano (59) ($n = 25$, $r = 0,968$, $sd = 0,31$).

2. Comparación de la Escala SPP con otras Escalas de Polaridad.

2.1. Escala Z.

Kosower encontró que soluciones concentradas de yoduros de 1-alkilpiridinio mostraban un pronunciado solvatocromismo⁴⁶ y eligió el yoduro de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridinio, debido a su solubilidad en una amplia variedad de disolventes, para establecer una extensa escala de polaridad⁴⁷, la escala Z, cuyo parámetro se define como la energía molar de la transición (en $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) de la banda de transferencia de carga de dicho compuesto, esquema 1.2.

Esta transición experimenta un marcado desplazamiento hipsocrómico al aumentar la polaridad del disolvente de manera que para disolventes altamente polares

⁴⁴ M. H. Abraham, P. L. Grellier *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1976, 1735.

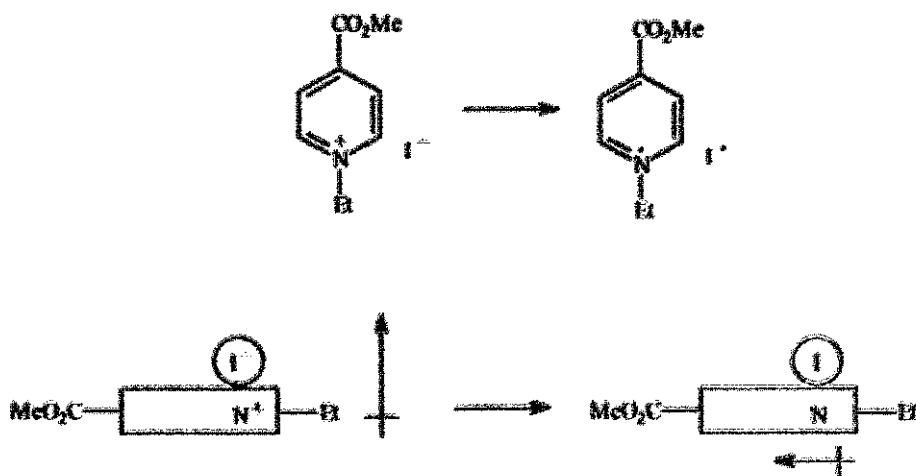
⁴⁵ M. H. Abraham *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1055.

⁴⁶ E. M. Kosower, P. E. Klinedinst *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 3493; E. M. Kosower, J. C. Burbach *ibid.* 1956, 78, 5838.

⁴⁷ E. M. Kosower *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 3253, 3261, 3267; E. M. Kosower, J. A. Skorez, W. M. Schwarz, Jr., J. W. Patton *ibid.* 1960, 82, 2188.

solapa con la banda de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ del ion piridinio (mucho más intensa) y no es posible la determinación directa; el valor de Z para el agua lo obtuvo por extrapolación de los valores medidos para mezclas de acetona/agua, etanol/agua y metanol/agua en una representación frente a los valores de Y de Grunwald y Winstein⁴⁶.

Esquema 1.2



Debido a la insolubilidad de esta sal en disolventes no polares la obtención de los valores de Z en estos disolventes se hizo a partir del yoduro de 1-etil-4-terc-butoxicarbonilpiridinio y del N-óxido de piridina como sondas secundarias⁴⁷.

Los valores de Z cubren el rango desde 94,6 (agua) (posteriormente Griffiths y Pugh⁴⁸ dieron un valor de 91,8) hasta 60 kcal.mol⁻¹ (isooctano). En la figura 1.20 se muestran los valores de Z elegidos por Reichardt⁵⁰ y Griffith y Pugh⁴⁹ frente a la SPP. Los datos para ciclohexano ($Z = 60,1$), dibutil éter ($Z = 64,0$) y 1,4-dioxano

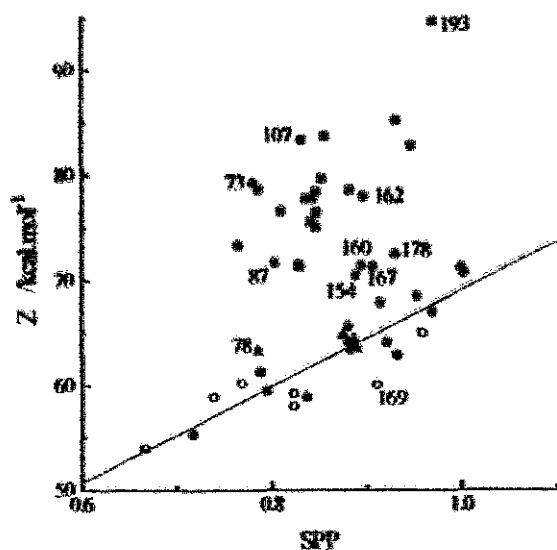
⁴⁶ E. Grunwald, S. Winstein *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 846; S. Winstein, E. Grunwald, H. W. Jones *ibid.* 1951, 73, 2700.

⁴⁸ T. R. Griffiths, D. C. Pugh *Coord. Chem. Rev.* 1979, 29, 129.

⁵⁰ C. Reichardt *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2ª ed., VCH Publishers, Weinheim 1988, p. 361.

($Z = 64.6$) no se han incluido ya que se desvían bastante. Como puede verse, mientras los valores de Z para disolventes no próticos están linealmente relacionados con sus homólogos en la SPP ($n = 22$, $r = 0,919$, $s.d. = 1,86 \text{ kcal.mol}^{-1}$), los próticos se desvían como resultado de efectos específicos por enlace de hidrógeno que aumenta gradualmente en Z al aumentar la acidez de los disolventes. Esta contribución de efectos específicos fue reconocida por Kosower⁴⁷.

Figura 1.20



2.2. Escala χ_R .

Brooker⁵¹ basándose en el solvatochromismo positivo de la merocianina 7 estableció una escala de polaridad, la escala χ_R , cuyos valores reflejan la posición del máximo de absorción de la primera banda del cromóforo (en kcal.mol^{-1}). En este compuesto se produce una transferencia de carga desde el nitrógeno del grupo amino

⁵¹ L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 2443.

hasta el CO de la carboxamida en la transición electrónica, el estado excitado es más dipolar que el fundamental con lo que la banda de absorción se desplaza batocrómicamente al aumentar la polaridad del disolvente, esquema 1.3.

Esquema 1.3

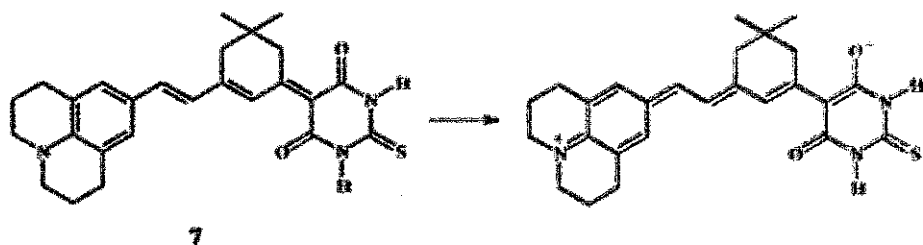
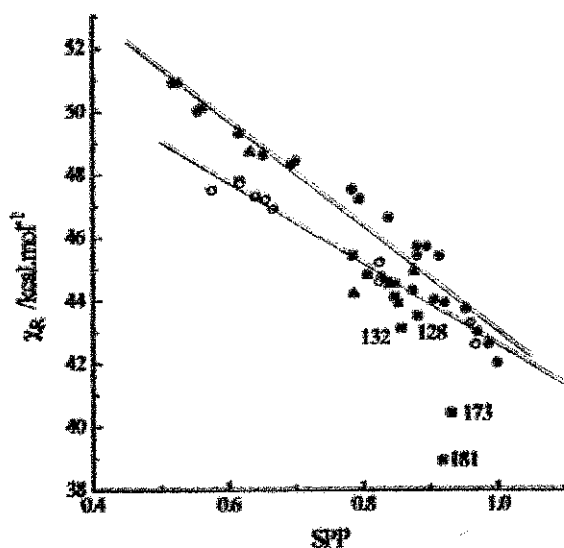


Figura 1.21



En la figura 1.21 se representa esta escala frente a la SPP. Ambas están linealmente relacionadas ($n = 24$, $r = 0,959$, $sd = 0,79 \text{ kcal.mol}^{-1}$) aunque los derivados benzénicos se sitúan en una recta de menor pendiente ($n = 12$, $r = 0,988$, $sd = 0,30$

kcal.mol⁻¹); de acuerdo con esto, el cromóforo experimenta interacciones donador-aceptor tipo π en estos disolventes.

Un hecho de gran interés es que la escala χ_R apenas está influida por la acidez de los disolventes, como puede verse los alcoholes prácticamente no se desvían, salvo el 2-propinol (173) y el 1,2-etanodiol (181). Esto parece ser una característica compartida por las sondas que no tienen cargas negativas especialmente concentradas en el estado fundamental, de forma que no establecen fuertes interacciones con disolventes próticos. Estas interacciones, de producirse, deberían debilitarse mucho durante la excitación, lo que afectaría a la energía de la transición electrónica.

2.3. Escala $E_T(30)$.

La escala de polaridad $E_T(30)$ propuesta por Dimroth y Reichardt⁵² está basada en el solvatochromismo negativo del 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-N-piridinil)fenóxido, 8a, esquema 1.4, y se define como la energía molar de la transición electrónica (E_T), medida en kcal.mol⁻¹, a temperatura ambiente de acuerdo con la ec. 1.11

$$E_T(30)(\text{kcal mol}^{-1}) = hc \bar{\nu}_{\text{max}} N_A = (2,8591 \cdot 10^{-3}) \bar{\nu}_{\text{max}} (\text{cm}^{-1}) = \frac{28591}{\lambda_{\text{max}}(\text{nm})} \quad (1.11)$$

donde λ_{max} es la longitud de onda del máximo de la banda de transferencia de carga $\pi \rightarrow \pi^*$.

Posteriormente se utilizó el compuesto 8b para superar problemas de insolubilidad en disolventes no polares.

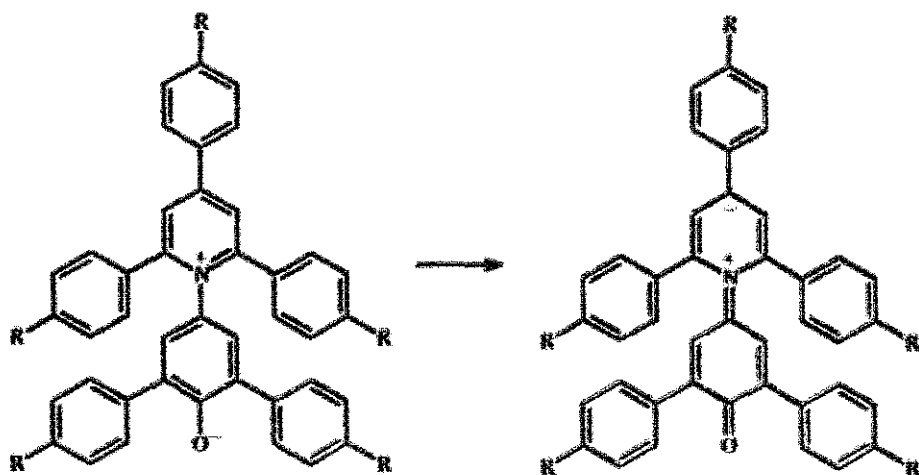
⁵² K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann *Liebigs Ann. Chem.* 1963, 661, 1; K. Dimroth, C. Reichardt *ibid.* 1969, 727, 93; C. Reichardt *ibid.* 1971, 752, 64; C. Reichardt *Angew. Chem.* 1979, 91, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, 18, 98; C. Reichardt *Chem. Soc. Rev.* 1992, 21, 147; C. Reichardt *Chem. Rev.* 1994, 94, 2319.

Un valor normalizado de $E_T(30)^{33}$ viene dado por

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{disolvente}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{agua}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{disolvente}) - 30,7}{32,4} \quad (1.12)$$

usando el agua y el tetrametilsilano como disolventes extremos de referencia, polar y no polar, respectivamente. Este valor se extiende desde 0 para TMS a 1 para el agua.

Esquema 1.4



8a R = H

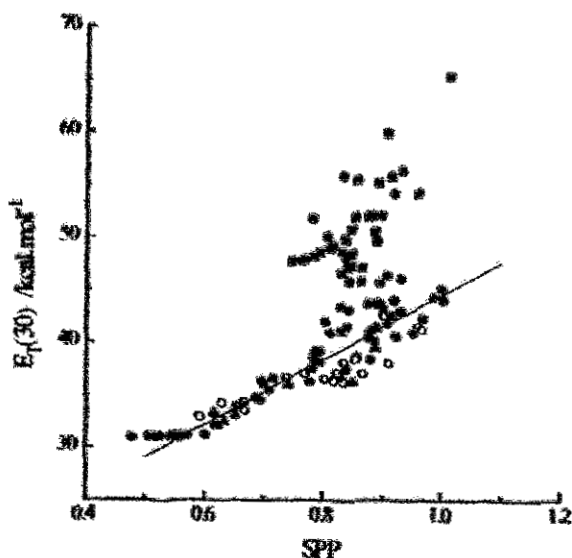
8b R = But

Esta molécula presenta un gran momento dipolar permanente, adecuado para registrar las interacciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido y posee un sistema π -electrónico altamente polarizable, adecuado para registrar las interacciones de dispersión. Estas características determinan su extraordinario solvatocromismo negativo y la hacen adecuada como sonda de polaridad. Sin embargo, el hecho de poseer un grupo básico (fenóxido) la hace propensa a interacciones específicas por

³³ C. Reichardt, E. Harbursch-Görnert *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 721.

enlace de hidrógeno. De hecho esta escala fue utilizada por Koppel y Palm para establecer su escala E de acidez de Lewis que se obtuvo restando a los valores de $E_T(30)$ la influencia de efectos no específicos³⁹. En la figura 1.22 comparamos los valores de $E_T(30)$ y SPP. Los dos parámetros correlacionan aceptablemente para disolventes no próticos: alifáticos, aromáticos y policlorados ($n = 68$, $r = 0,866$, $sd = 1,94 \text{ kcal.mol}^{-1}$), esto indica que no forma complejos donador-aceptor con disolventes que poseen sistemas π , posiblemente como resultado de la presencia de los grupos fenilo laterales. Los disolventes ácidos, sin embargo, se desvían de la recta.

Figura 1.22

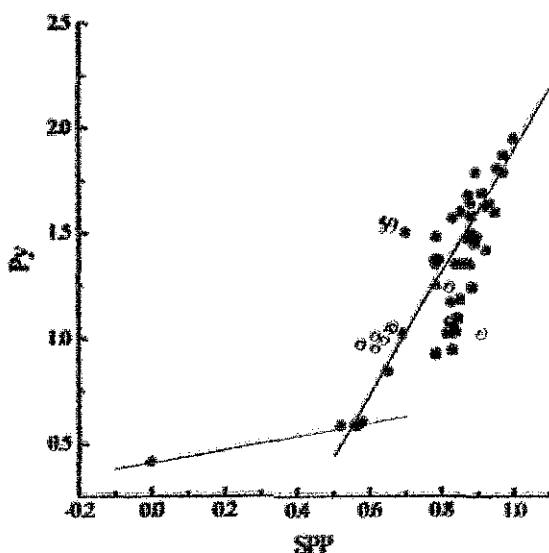


2.4. Escala Py.

La relación de intensidades de la primera (la banda 0-0) y tercera banda: I_1 / I_{III} del espectro de fluorescencia del pireno es muy sensible a la polaridad de los disolventes; en presencia de disolventes polares hay un incremento en la intensidad de la banda 0-0 mientras que en la tercera banda sólo se produce un pequeño efecto.

Esto, junto con el hecho de que se creía que no está afectada por efectos específicos de enlace de hidrógeno⁵⁴ llevó a Dong y Winnik⁵⁵ a sugerir esta relación como la base para una escala empírica de polaridad, la escala Py, que se extiende desde 0,41 para la fase gas⁵⁶ hasta 1,95 en DMSO, con un valor de 0,58 para el *n*-hexano.

Figura 1.23



En la figura 1.23 se representan los valores de Py frente a la SPP y como puede verse hay una clara tendencia que cambia para los disolventes con menor valor de SPP (por debajo del ciclohexano). Las desviaciones de algunos disolventes son difíciles de justificar.

⁵⁴ D. C. Dong, M. A. Winnik *Photochem. Photobiol.* 1982, 35, 17.

⁵⁵ D. C. Dong, M. A. Winnik *Can. J. Chem.* 1984, 62, 2560.

⁵⁶ A. Nakajima *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, 44, 3272.

2.5. Escala π^* .

Karnet, Abboud y Taft⁵⁷ han desarrollado la escala de dipolaridad/polarizabilidad, π^* , que deriva de los efectos del disolvente en las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de seis compuestos nitroaromáticos [4-etilnitrobenzoceno, 4-metoxinitrobenzoceno, 4-(N,N-dietilamino)nitrobenzoceno, 3-(N,N-dietilamino)nitrobenzoceno, 2-(N-metilamino)-5-nitrobenzoceno, 4-metoxi- β -nitroestireno y 4-(N,N-dimetilamino)-benzofenona], según la ecuación $XYZ = (XYZ)_0 + s\pi^*$.

Esta transición electrónica está relacionada con una transferencia de carga intramolecular desde el grupo electrodonador (OMe, NR₂, alquilo) al electroceptor (NO₂, C(=O)Ph) a través del sistema aromático, el primer estado excitado es más dipolar que el fundamental con lo que se observa un solvatochromismo positivo. Estos siete compuestos, que supuestamente no interactúan específicamente con el disolvente, se emplearon como indicadores solvatochrómicos primarios en la construcción inicial de la escala π^* que posteriormente fue expandida por correlación de mínimos cuadrados con aproximadamente 40 indicadores adicionales. La elección de más de un indicador cuyos desplazamientos solvatochrómicos son promediados fue hecha para prevenir la inclusión de efectos específicos (enlaces de hidrógeno) y anomalías espectrales (p. ej. cambios en la forma de la banda). Esto ha sido cuestionado por Drago⁵⁷.

De acuerdo con el método de comparación solvatochrómico el valor de π^* en un disolvente S es medido por el desplazamiento batocrómico relativo al ciclohexano $-\Delta \bar{\nu}_S$, de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del indicador no-HBD.

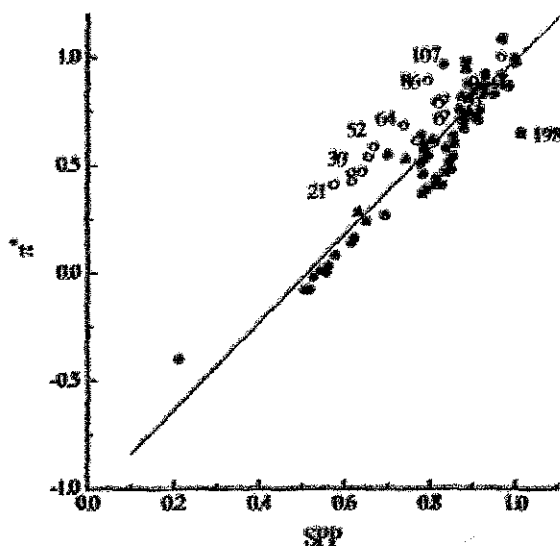
Posteriormente introdujeron un término de corrección de la polarizabilidad $d\delta^{58,7}$, igual a 0,0 para disolventes alifáticos no clorados, 0,5 para alifáticos policlorados y 1,0 para aromáticos

$$XYZ = (XYZ)_0 + s(\pi^* + d\delta)$$

⁵⁷ R. S. Drago *J. Org. Chem.* 1992, 57, 6547.

El origen de esta escala de polaridad, la fase gas, es un tema conflictivo. Así, Bekárek³⁸, mediante un análisis de los datos de la transición electrónica, ha propuesto un valor de π^* para la fase gas entre -0,58 y -0,51. Por otro lado Abraham y col.³⁹ sugirieron un valor entre -0,61 y -0,55 basándose en datos para la descomposición heterolítica de haluros de *terc*-butilo. También Abraham y col.⁴⁰ propusieron un valor de -0,44 en base a los datos para equilibrios isoméricos de 4-*terc*-butilciclohexanos. Essfar y col.⁴¹ se basaron en los datos espectroscópicos UV-Vis de la fase gas para los indicadores usados en la construcción de la escala π^* y sugirieron un valor de -1,06 como el origen. Finalmente se ha propuesto un valor de $\pi^* = -0,41$ como el más adecuado³³.

Figura 1.24



³⁸ V. Bekárek *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1980, 45, 2063.

³⁹ M. H. Abraham, R. W. Taft, M. J. Kamlet *J. Org. Chem.* 1981, 46, 3053.

⁴⁰ M. H. Abraham, L. E. Xodo, M. J. Cook, R. Cruz *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1982, 1503.

⁴¹ M. Essfar, G. Guilhéneuf, J.-L. M. Abboud *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 6786.

Cuando se comparan los valores de SPP con los de π^* obtenidos por Taft y col.¹¹⁴² se encuentra una buena correlación para el 76 % de dichos disolventes ($n = 66$, $r = 0,969$, $sd = 0,08$), figura 1.24, mientras que los otros se desvían marcadamente, esta tendencia a la desviación es clara en los disolventes benecínicos, particularmente los de menor polaridad, lo que sugiere que los valores de π^* deben estar sujetos a interacciones específicas como señaló Drago⁵⁷.

El valor de $\pi^* = -0,41$ para la fase gas también se desvía de la línea y es claramente diferente de nuestro valor de SPP = -1.26, que es coherente con los valores experimentales para la fase gas de la $\nu_{C=O}$ de acetona¹¹³⁴ y tricloroacetato de etilo¹⁵ y con la componente 0-0 de la primera banda UV de la molécula de antraceno²⁴ ya discutidas.

Por otro lado la escala SPP cuestiona la necesidad de introducir el término δ_0 en los valores de π^* para justificar la diferente polarizabilidad de disolventes aromáticos y policlorados respecto a disolventes alifáticos y no policlorados.

Recientemente se han presentado dos nuevas contribuciones a la escala π^* . Effenberger y col.⁶¹ encontraron que el solvatochromismo de 5-(N,N-dimetilamino)-5'-nitro-2,2'-bitiofeno ($Me_2NT_2NO_2$) permite una rápida, exacta y sencilla estimación de los valores de π^* usando un único indicador. Esta nueva sonda posee las condiciones esenciales para el establecimiento de parámetros de disolvente: buena sensibilidad espectral, absorción en la zona visible, donde todos los disolventes son transparentes, una gran intensidad de la transición CT (no está enmascarada por ninguna otra transición electrónica) y buena solubilidad en todos los disolventes orgánicos.

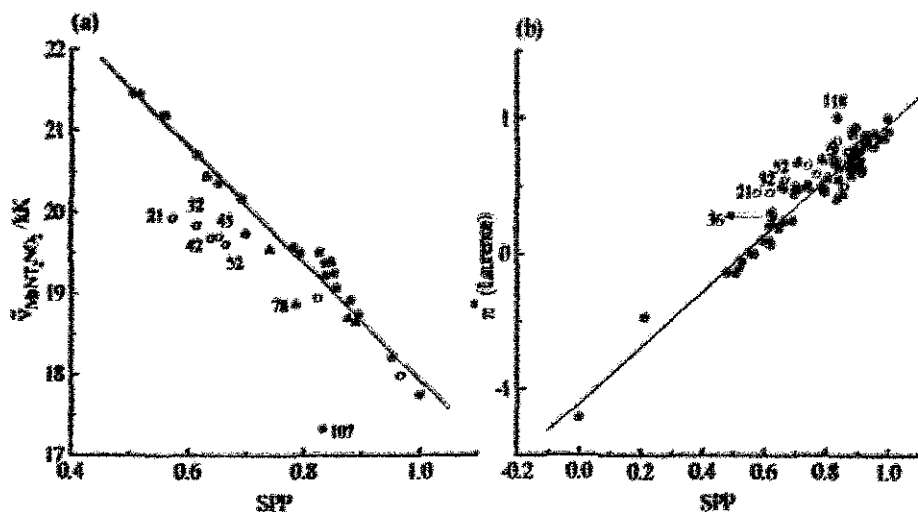
En la Figura 1.25.(a) se ve que los datos para $Me_2NT_2NO_2$ correlacionan bien ($n = 26$, $r = 0,985$, $sd = 0,18$ kK) si excluimos los datos de formamida (107),

⁶² M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2877.

⁶¹ F. Effenberger, F. Würthner *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 719; F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe *J. Org. Chem.* 1993, 60, 2082.

cloroformo (78) y los cinco derivados benzoicos menos polares. La acidez (HBD) de formamida y cloroformo no puede justificar su conducta ya que disolventes de similar polaridad (alcoholes) correlacionan bastante bien. También las desviaciones de los aromáticos de baja polaridad sugieren que sus interacciones con un cromóforo tan altamente dipolar como $\text{Me}_2\text{N}^+\text{NO}_2$ ($\mu = 7,9$ D y 21,9 D para el estado fundamental y excitado respectivamente) son controlados por interacciones específicas entre sus nubes π .

Figura 1.25



Por otro lado Laurence y col.⁶⁴ encontraron que algunas de las bandas de absorción de los indicadores solvatocrómicos usados por Kamlet y Taft muestran estructura fina vibracional dependiente de la temperatura, además del disolvente, lo que hace difícil la determinación de los máximos de las bandas $\bar{\nu}_{\text{max}}$ y que estos indicadores son termosolvatoocrómicos, es decir, la posición de $\bar{\nu}_{\text{max}}$ es dependiente

⁶⁴ P. Nicolet, C. Laurence *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1986, 1071; C. Laurence, P. Nicolet, M. Helbert *ibid.* 1986, 1081.

de la temperatura (esto no se tuvo en cuenta en la obtención de la escala π^*). También vieron que el 4-nitroanisol mantiene una forma de banda Gausso-Lorentziana constante y utilizaron este compuesto para redefinir y examinar los valores de π^* , mediante el método de comparación termosolvatoocrómico, para 229 disolventes, incluyendo no-HBD, débiles HBD y la fase gas. Los cambios en los valores de π^* fueron bastante importantes (algunos 0,15 unidades más pequeños que en la escala original)⁶⁵.

Como puede verse en la figura 1.25.(b) hay una buena correlación lineal entre los nuevos valores π^* y los de SPP para el 70 % de los disolventes examinados. También los valores de π^* para los aromáticos poco polares están claramente contaminados con efectos específicos a excepción del hexafluorobenceno (36) que sigue la conducta lineal. Una posible explicación para los valores de π^* para los disolventes aromáticos es que la conducta solvatocrómica de los disolventes aromáticos dipolares está dictada por la polaridad de la sonda mientras que la de los disolventes aromáticos no dipolares está determinada por interacciones específicas que implican a sus nubes π . Esto puede justificar la distinta conducta solvatocrómica de dos disolventes aromáticos con momento dipolar cero, benceno (52) y hexafluorobenceno (36); mientras el primero, con una nube π más polarizable ($PI = 9,20 \text{ eV}$) es uno de los que más se desvían, el último, con una nube menos polarizable ($PI = 9,90 \text{ eV}$) no se desvía.

Entre los disolventes que se desvían de la conducta lineal, el pirrol (118) merece especial atención. A partir de los datos de Laurence y col. este compuesto es uno de los más polares dentro de la escala π^* (tiene un valor de l igual que el DMSO). El valor de la SPP⁶⁵ sin embargo es 0,838, mucho menos polar que el DMSO y comparable al 1-clorobutano, que parece más lógico.

Estos resultados permiten concluir que aunque el uso de $\text{Me}_2\text{NT}_2\text{NO}_2$ y 4-nitroanisol como nuevas sondas solvatocrómicas mejora los métodos previos para

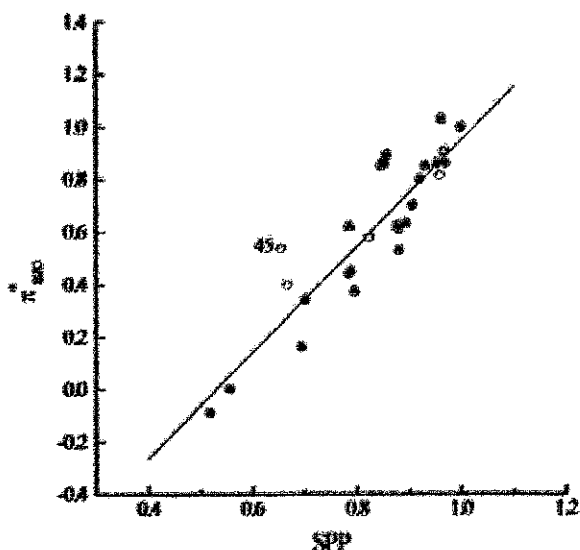
⁶⁵ C. Laurence, P. Nicolet, M. T. Dalati, J.-L. M. Abboud, R. Notario *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 5807.

determinar los valores de n^* de los disolventes, no son aconsejables puesto que dan lugar a valores contaminados de polaridad⁶⁶.

2.6. Escala n^* _{azo}

El hecho de que seis de los siete compuestos utilizados inicialmente por Kamlet y Taft para desarrollar su escala n^* fueran nitroaromáticos, planteó problemas sobre la generalidad de esta escala. Esto llevó a Bunce y col.⁶⁷ a desarrollar una nueva escala basada en el solvatochromismo positivo de seis azomerocianinas.

Figura 1.26



La idoneidad de estos compuestos como indicadores primarios se ha atribuido principalmente al hecho de que las posiciones de sus bandas de absorción están en la zona de 440-590 nm, lejos de los puntos de corte de muchos disolventes, a

⁶⁶ J. Catalán *J. Org. Chem.* 1993, 60, 8315.

⁶⁷ E. Bunce, S. Rajagopal *J. Org. Chem.* 1989, 54, 798.

diferencia de lo que ocurre con los nitroaromáticos. Sin embargo, al igual que ocurre con éstos, están influenciados por disolventes ácidos (HBD) de ahí que en la correlación con datos espectroscópicos, cuando se usó π^*_{am} junto con el parámetro α se mejoró la correlación; por otro lado encontraron que para distintos fenómenos, la escala π^*_{am} correlaciona especialmente bien con aquellas interacciones que implican azocompuestos mientras que la escala π^* lo hizo con interacciones que involucran a nitrocompuestos.

Como puede verse en la figura 1.26 hay una buena correlación entre π^*_{am} y SPP aunque se desvían los alcoholes y también el tolueno (45).

2.7. Escala S' .

Drago ha obtenido una "escala universal de polaridad"⁶⁶ a partir de más de trescientos datos espectrales (transiciones electrónicas, desplazamientos químicos de ^{19}F y ^{15}N , constantes de acoplamiento en RSE) para treinta solutos y 31 disolventes no próticos (desde ciclohexano a carbonato de propileno) según la ecuación $\Delta\chi = S'P + W$, donde $\Delta\chi$ es la propiedad fisicoquímica medida, S' es la medida de la polaridad del disolvente; P da la susceptibilidad del soluto a la solvatación y W es el valor de $\Delta\chi$ a $S' = 0$.

Para obtener la escala se hizo una cuidadosa selección de los datos de manera que se excluyen: (a) todos aquellos sistemas en los que hay contribución de interacciones específicas donador-aceptor, así moléculas donadoras se miden sólo en disolventes donadores y los datos para solutos π (donadores o aceptores) en disolventes π son excluidos, (b) soluciones concentradas de moléculas polares en disolventes no polares en los que puede darse agregación (en este grupo se encuentran

⁶⁶ a) R. S. Drago *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1992, 1827.

b) R. S. Drago, M. S. Hirsch, D. C. Ferris, C. W. Chronister *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1994, 219.

los alcanos, a los que les asigna un valor de S' inferior a 0,2) y (c) disolventes polares que existan como rotámeros, ya que cada uno de ellos solvatará de manera diferente. Drago asignó al DMSO un valor de 3,00 para anclar la escala.

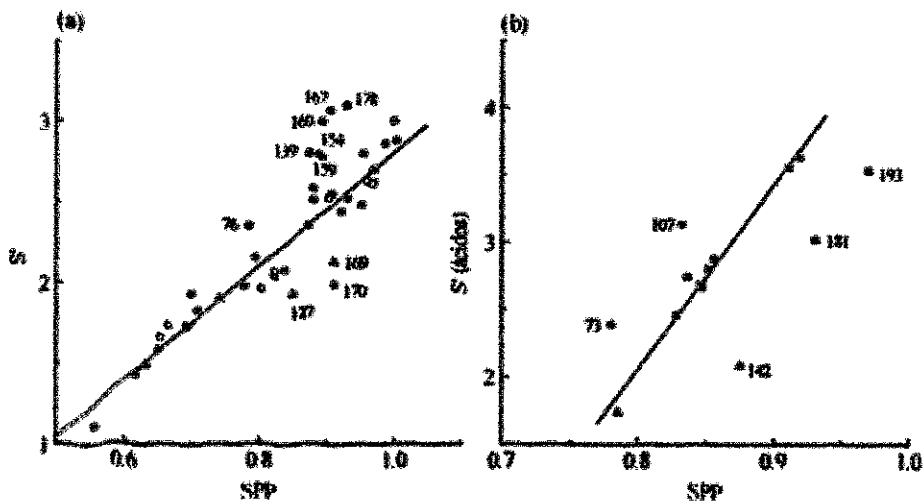
La figura 1.27.(a) muestra una buena relación entre ambas escalas ($n = 31$, $r = 0,977$, $sd = 0,10$) excepto para acetato de metilo (76), acetonitrilo (160), propionitrilo (139), nitrometano (167), nitroetano (159), carbonato de propileno (178), fosfato de metilo (154), 1,2-diclorobenceno (169) tetrahidrotiofeno (170) y 1,1,1-tricloroetano (127). Basándonos en nuestros resultados, los valores de S' para esos disolventes están contaminados con efectos específicos.

Un inconveniente de la escala S' es que al no incluir disolventes menos polares que el ciclohexano (en la mitad de la escala SPP) debido a las dificultades anteriormente citadas, su aplicación se reduce al 50%.

Más tarde, Drago y col.⁶⁰ extendieron la escala para incluir disolventes ácidos; ya que éstos pueden experimentar interacciones específicas donador-aceptor, diseñaron un experimento para obtener medidas independientes de las contribuciones no específicas y específicas. Este experimento consta de los siguientes pasos: primero, la sonda [la betaina utilizada por Reichardt para obtener los valores de $E_T(30)$] se disuelve en un disolvente no coordinante, débilmente básico (de forma que no compita con el soluto por la interacción específica) y ligeramente polar (para que la sonda no se agregue a bajas concentraciones del disolvente aceptor), a continuación se añade el disolvente aceptor y se representa el máximo de la banda de absorción de la betaina en función de la concentración de este disolvente; extrapolando a disoluciones diluidas se obtiene la solvatación no específica de dichos disolventes.

Usando este método Drago y col. obtuvieron los valores de S' para un pequeño grupo de alcoholes [metanol ($S' = 2,87$), etanol ($S' = 2,80$), propanol ($S' = 2,68$), 2-propanol ($S' = 2,66$), 2-metil-2-propanol ($S' = 2,46$), 1-butanol ($S' = 2,74$), 2,2,2-trifluoroetanol ($S' = 3,55$) y 1,2-etanodiol ($S' = 3,02$)] para el agua ($S' = 3,53$), ácido acético ($S' = 2,39$), formamida ($S' = 3,13$), N-metilformamida ($S' = 3,63$), diclorometano ($S' = 2,08$) y cloroformo ($S' = 1,74$).

Figura 1.27



En la figura 1.27.(b) se representan estos valores frente a los de la escala SPP mostrando una buena correlación lineal los alcoholes, excepto el 1,2-etanodiol (181), la N-metilformamida y el cloroformo [$S = (13,62 \pm 0,78) \text{ SPP} - 8,84; n = 9, r = 0,989, sd = 0,09$].

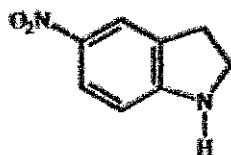
Hemos comparado nuestra escala SPP con las escalas de polaridad de disolvente más comunes desarrolladas a partir de datos de espectroscopia UV-Vis. Puesto que algunas de ellas ya han sido comparadas con otras escalas basadas en distintas propiedades fisicoquímicas^{49,50} las conclusiones sacadas son aplicables por extensión también a ellas.

2. ESCALA DE BASICIDAD SB

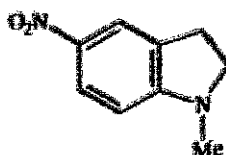


Una forma adecuada de conferir a una estructura molecular las propiedades electrónicas necesarias para que sea útil como sonda de basicidad consiste en situar un grupo donador, que contenga el centro ácido, en posición resonante, no contigua respecto a un grupo aceptor, de forma que se produzca entre ambos una transferencia de carga que active la acidez del compuesto y que al aumentar dicha transferencia con la excitación electrónica también aumente el carácter ácido.

Todas estas características estructurales y electrónicas se dan en la 5-nitroindolina, NI, que presenta un centro ácido y el grupo donador que lo soporta tiene impedida la rotación debido al puente etilénico. Ahora bien, aunque la transferencia de carga confiere propiedades ácidas adecuadas también provocará un aumento en la basicidad del grupo aceptor (nitro) y un cambio en la polaridad del compuesto, con lo que éste será también sensible a la acidez y a la polaridad del entorno y ambos efectos contaminarán la transición electrónica de la sonda.



NI



MNI

La sustitución del hidrógeno ácido (N-H) por un grupo metilo no provoca cambios estructurales. Además este nuevo compuesto será sensible a la polaridad y la acidez del medio de un modo parecido a la sonda, pero no así a la basicidad, debido a la ausencia del centro ácido. Por lo tanto, la 1-metil-5-nitroindolina, MNI, tiene las propiedades requeridas para ser usada como homomorfo de la 5-nitroindolina en la construcción de una escala de basicidad de disolventes.

La idoneidad de la pareja de moléculas sonda/homomorfo se ve refrendada por los correspondientes resultados teóricos MP2/6-31G**. Según estos resultados NI y MNI tienen momentos dipolares ($\mu_{NI} = 7,13$ D, $\mu_{MNI} = 7,31$ D) y polarizabilidades

(20,38 y 22,78 $\text{Å}^3/\text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-2}$, respectivamente) similares, con lo que muestran la misma sensibilidad a la dipolaridad/polarizabilidad del disolvente.

La sensibilidad a la acidez también es la misma para ambas moléculas ya que los mínimos de la superficie de potencial electrostático tienen valores muy próximos [$V_{S,\text{min}}(\text{NI}) = -47,49$ y $V_{S,\text{min}}(\text{MNI}) = -47,58 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$] lo que indica, de acuerdo con Politzer y col.¹ que tienen la misma basicidad por enlace de hidrógeno. Además, la superficie de potencial electrostático en ambas moléculas indica que los únicos centros nucleófilos se sitúan en los átomos de oxígeno del grupo nitro.

Todas estas características hacen de NI/MNI una buena pareja sonda/homomorfo para caracterizar la basicidad, ya que la diferencia entre el solvatochromismo de ambas cancelará todo aquellos efectos ajenos a ésta. Además, presentan una primera banda de absorción bien definida que no solapa con las de mayor energía en ningún disolvente y mantienen ambos cromóforos la misma envolvente espectral para dicha banda en cualquiera de los disolventes estudiados, figura 2.1. Esto facilita la comparación entre los dos espectros y el establecimiento preciso de los parámetros de basicidad.

Puesto que tanto NI como MNI son sólidos a temperatura ambiente, para obtener sus valores de $\bar{\nu}$ en la fase gas hemos utilizado la relación lineal existente entre la posición de la primera banda de absorción en *n*-alcanos² y la correspondiente función de Lorenz-Lorentz $f_1(n^2) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$. La extrapolación de esta función a cero proporciona el valor para la fase gas con gran precisión, como ya hemos confirmado a partir de los datos de DMANF y FNF³ y para el C₆₀⁴.

A partir de los datos de NI en *n*-alcanos se obtiene la ecuación 2.1

$$\bar{\nu}_{\text{NI}} = (-12,564 \pm 0,661) f_1(n^2) + 31659 \quad (2.1)$$

¹ J. S. Murray, S. Ranganathan, P. Politzer *J. Org. Chem.* 1991, 56, 3734.

² I. Renge *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1992, 69, 135.

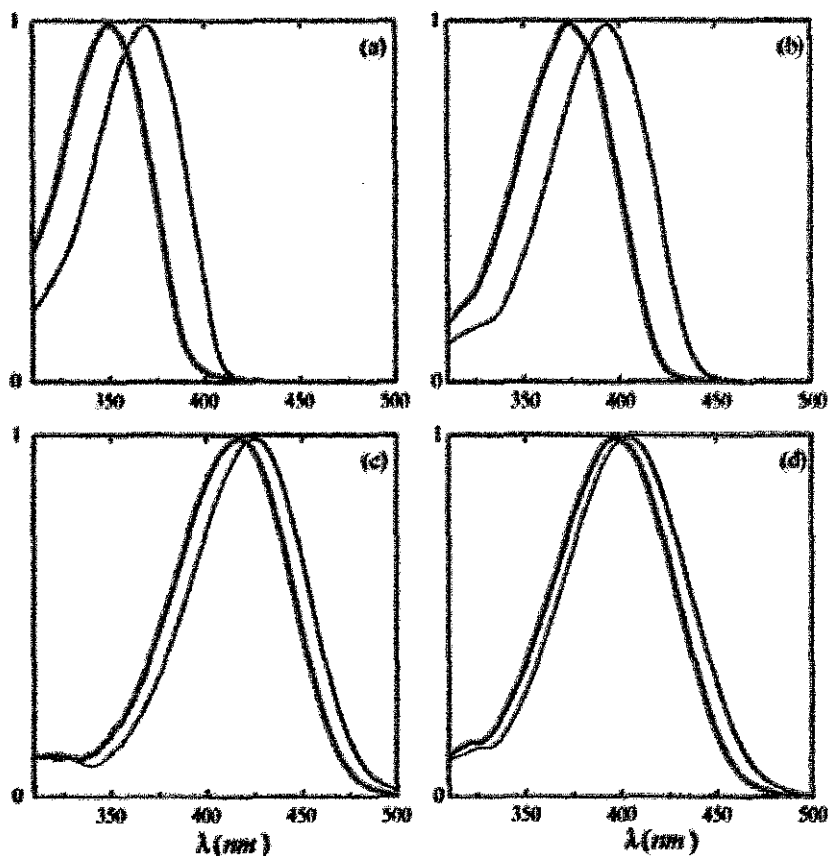
³ J. Catalán, V. López, P. Pérez, R. Martín-Villamil, J.-G. Rodríguez *Liebigs Ann.* 1995, 241.

⁴ J. Catalán *Chem. Phys. Lett.* 1994, 223, 159.

($n = 9$, $r = 0,990$, $sd = 0,025 \text{ cm}^{-1}$) de donde se obtiene un valor para la fase gas de

$$\tilde{\nu}_{NI} = 31659 \text{ cm}^{-1}$$

Figura 2.1 Espectros de absorción normalizados en el máximo de NI (—) y MNI (---) en (a) ciclohexano, (b) tolueno, (c) DMSO y (d) etanol.



De los datos de *n*-alcanos para MNI se obtiene la ecuación 2.2

$$\tilde{\nu}_{MNI} = (-12,045 \pm 0,703) f_1(n^2) + 30089 \quad (2.2)$$

($n = 9$, $r = 0,998$, $sd = 0,027$) y un valor para la fase gas de $\tilde{\nu}_{MNI} = 30089 \text{ cm}^{-1}$.

En la Tabla 2.1 se dan las posiciones de los máximos de la primera banda de absorción de la sonda ($\tilde{\nu}_{NI}$) y el homomorfo ($\tilde{\nu}_{MNI}$) en los 220 disolventes estudiados y la diferencia entre ambos valores. Esta diferencia ($\Delta\tilde{\nu}$) es el parámetro propuesto para medir la basicidad HBA de los disolventes², según la ecuación 2.3).

$$SB = \frac{\Delta\tilde{\nu}(\text{disolvente}) - \Delta\tilde{\nu}(\text{fase gas})}{\Delta\tilde{\nu}(\text{TMG}) - \Delta\tilde{\nu}(\text{fase gas})} = \frac{\Delta\tilde{\nu}(\text{disolvente}) - 1570}{-1735} \quad (2.3)$$

La escala SB toma el valor cero para la fase gas (ausencia de disolvente) y el valor uno para la tetrametilguanidina (el más básico de los disolventes estudiados).

Tabla 2.1 Números de ondas de los máximos de absorción de la sonda ($\tilde{\nu}_{NI}$) y el homomorfo ($\tilde{\nu}_{MNI}$). Diferencia entre ambos ($\Delta\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$) y sus valores de SB.

n°	disolvente	$\tilde{\nu}_{NI}$	$\tilde{\nu}_{MNI}$	$\Delta\tilde{\nu}$	SB
0	gas	31659	30089	1570	0,000
1	1,1,1,3,3,3-hexafluoro 2-propanol	23128	21583	1545	0,014
2	1,1,2,2-tetraclorooctano	25347	23806	1541	0,017
3	1,1,2-triclorotrifluorooctano	28377	26873	1504	0,038
4	éter de petróleo	28916	27420	1496	0,043
5	tetraclorometano	27978	26484	1494	0,044
6	2,2,4-trimetilpentano	28742	27249	1493	0,044
7	3-(trifluorometil)fenol	22876	21395	1481	0,051
8	n-nonano	28570	27092	1478	0,053
9	2-metilbutano	28950	27472	1478	0,053
10	n-hexano	28804	27331	1473	0,056

² J. Cotalán, C. Díaz, V. López, P. Pérez, J.-L. G. de Paz, J.-G. Rodríguez *Liebigs Ann.* 1996, 1785.

Tabla 2.1 (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{HI}	\bar{v}_{MVI}	$\Delta\bar{v}$	SB
11	decalina (<i>cis</i> + <i>trans</i>)	28335	26862	1473	0,056
12	<i>cis</i> -decalina	28295	26823	1472	0,056
13	perfluoro- <i>n</i> -hexano	29921	28451	1470	0,057
14	ciclopentano	28595	27134	1461	0,063
15	<i>n</i> -decano	28544	27088	1456	0,066
16	<i>n</i> -pentadecano	28447	26996	1451	0,068
17	cicloheptano	28431	26980	1451	0,069
18	tricloroeteno	26846	25395	1451	0,069
19	cloroforno	25938	24492	1446	0,071
20	1,4-difluorobenceno	26741	25296	1445	0,072
21	tiofenol	25278	23834	1444	0,073
22	(trifluorometil)benceno	26518	25076	1443	0,073
23	ciclohexano	28545	27102	1443	0,073
24	butilciclohexano	28453	27010	1443	0,073
25	<i>n</i> -pentano	28919	27476	1443	0,073
26	etilciclohexano	28524	27082	1442	0,074
27	<i>tert</i> -butilciclohexano	28456	27014	1442	0,074
28	propilciclohexano	28466	27025	1441	0,074
29	ciclooctano	28378	26942	1436	0,077
30	metilciclohexano	28537	27103	1434	0,078
31	<i>n</i> -octano	28603	27171	1432	0,079
32	perfluorotrietilamina	29598	28171	1427	0,082
33	<i>n</i> -heptano	28672	27246	1426	0,083
34	1,1,1-tricloroetano	26792	25370	1422	0,085
35	<i>n</i> -dodecano	28439	27018	1421	0,086
36	<i>n</i> -hexadecano	28398	26978	1420	0,086
37	sulfuro de carbono	26629	25239	1390	0,104

Tabla 2.1 (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{ML}	\bar{v}_{MOL}	$\Delta\bar{v}$	SH
38	furano	26735	25351	1384	0,107
39	2,2,2-trifluoroetanol	24156	22772	1384	0,107
40	fluorobenceno	26387	25014	1373	0,113
41	hexafluorobenceno	27273	25910	1363	0,119
42	benceno	26604	25249	1355	0,124
43	1,2-dicloroetano	25685	24334	1351	0,126
44	tolueno	26733	25385	1348	0,128
45	etilbenceno	26804	25474	1330	0,138
46	1-clorobutano	26783	25453	1330	0,138
47	1,2-diclorobenceno	25705	24384	1321	0,144
48	perfluoropiridina	26621	25300	1321	0,144
49	propilbenceno	26919	25599	1320	0,144
50	butilbenceno	26964	25652	1312	0,149
51	1-metilnaftaleno	25520	24221	1299	0,156
52	<i>o</i> -xileno	26697	25399	1298	0,157
53	yodobenceno	25641	24345	1296	0,158
54	<i>p</i> -xileno	26855	25563	1292	0,160
55	<i>m</i> -xileno	26818	25530	1288	0,162
56	2-metilfurano	26897	25610	1287	0,163
57	<i>tert</i> -butilbenceno	27024	25751	1273	0,171
58	diclorometano	25559	24298	1261	0,178
59	pirrol	24143	22883	1260	0,179
60	tetralina	26587	25329	1258	0,180
61	clorobenceno	26060	24806	1354	0,182
62	cloroacetnitrilo	24704	23453	1251	0,184
63	2,2,2-tricloroetano	23848	22600	1248	0,186
64	1,2,3,5-tetrametilbenceno	26786	25539	1247	0,186

Tabla 2.1 (Continúa).

nº	disolvente	$\bar{\nu}_{N1}$	$\bar{\nu}_{N2}$	$\Delta \bar{\nu}$	SB
65	mesitileno	26878	25637	1241	0,190
66	bromobenceno	25847	24609	1238	0,191
67	<i>m</i> -cresol	23325	22088	1237	0,192
68	tioanisol	25497	24268	1229	0,197
69	N-metilaniлина	24580	23378	1202	0,212
70	salicilato de metilo	25445	24249	1196	0,216
71	trifluoroacetato de etilo	26580	25408	1172	0,229
72	nitroetano	25340	24176	1164	0,234
73	salicilato de etilo	25619	24458	1161	0,236
74	nitrometano	25068	23907	1161	0,236
75	nitrobenceno	24954	23801	1153	0,240
76	1-metilpirrol	25374	24227	1147	0,244
77	anilina	23919	22808	1111	0,264
78	benzocitrilo	25036	23953	1083	0,281
79	yodoetano	26028	24948	1080	0,282
80	acetonitrilo	25274	24200	1074	0,286
81	benzaldehido	24940	23873	1067	0,290
82	etil fenil éter	25865	24807	1058	0,295
83	fenil metil éter	25658	24607	1051	0,299
84	ácido hexanoico	26740	25698	1042	0,304
85	N,N-dimetilanilina	25420	24385	1035	0,308
86	glicerina	23977	22943	1034	0,309
87	dibencil éter	25409	24412	997	0,330
88	carbonato de etilo	26457	25477	980	0,340
89	1,2-dimetoxibenceno	25143	24163	980	0,340
90	carbonato de propileno	24760	23781	979	0,341
91	sulfito de metilo	25302	24323	979	0,341

Tabla 2.1 (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{NL}	\bar{v}_{LNU}	$\Delta \bar{v}$	SB
92	sulfolano	24541	23604	939	0,365
93	acetofenona	24915	23978	936	0,365
94	propionitrilo	25387	24451	936	0,365
95	2-cloroetanol	24233	23318	915	0,377
96	benzoato de metilo	25368	24454	914	0,378
97	propiofenona	24988	24080	908	0,382
98	butironitrilo	25410	24503	903	0,384
99	ácido acético	25728	24834	894	0,390
100	1-3-dioxolano	25596	24717	879	0,398
101	γ -butirolactona	24705	23827	878	0,399
102	valeronitrilo	25462	24595	867	0,408
103	formamida	23707	22855	852	0,414
104	triacetin ($C_9H_{14}O_6$)	25576	24728	848	0,416
105	benzoato de etilo	25515	24669	846	0,417
106	formiato de metilo	25684	24846	838	0,422
107	isobutironitrilo	25480	24638	824	0,430
108	carbonato de metilo	26070	25252	818	0,433
109	tetrahidrotiofeno	25692	24878	814	0,436
110	1,4-dioxano	26074	25275	799	0,444
111	1,1-dietoxietano	26647	25863	784	0,453
112	2-bromopiridina	24491	23710	781	0,455
113	alcohol bencílico	24244	23474	770	0,461
114	ciclopentanona	25211	24448	763	0,465
115	acetona	25359	24613	746	0,475
116	caproato de metilo	26252	25511	741	0,478
117	acetato de isopentilo	26244	25508	736	0,481
118	ciclohexanona	25206	24473	733	0,482

Tabla 2.1 (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{NI}	\bar{v}_{MNI}	$\Delta\bar{v}$	SB
119	acetato de 2-metoxietilo	25596	24866	730	0,484
120	fosfito de metilo	25858	25130	728	0,485
121	butil metil éter	26688	25995	693	0,505
122	butanona	25440	24773	667	0,520
123	3,5,5-trimetil-2-ciclohexenona	25096	24430	666	0,521
124	fosfato de metilo	24776	24111	665	0,522
125	2-feniletanol	24430	23768	662	0,523
126	acetato de butilo	26083	25424	659	0,525
127	quinolina	24251	23594	657	0,526
128	acetato de metilo	25860	25205	655	0,527
129	ortoformiato de metilo	25755	25101	654	0,528
130	1,2-etanodiol	24109	23466	643	0,534
131	4-metil-2-pentanona	25580	24947	633	0,540
132	acetato de etilo	25939	25309	630	0,542
133	metanol	24927	24303	624	0,545
134	acetato de propilo	25993	25374	619	0,548
135	formiato de propilo	25794	25176	618	0,549
136	oxalato de butilo	25721	25104	617	0,549
137	3-pentanona	25456	24853	603	0,557
138	2-metoxietanol	24934	24335	599	0,560
139	dielil éter	26774	26180	594	0,562
140	metil <i>tert</i> -butil éter	26691	26104	587	0,567
141	piridina	24583	24021	562	0,581
142	2-metiltetrahidrofurano	25912	25356	556	0,584
143	2-propenol	24707	24152	555	0,585
144	4-metilpiridina	24700	24147	553	0,586
145	N-metilformamida	24362	23815	547	0,590

Tabla 2.1 (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{NI}	\bar{v}_{MHI}	$\Delta \bar{v}$	SB
146	tetrahidrofurano	25693	25148	545	0,591
147	tetrahidropirano	25887	25343	544	0,591
148	2,3,3-trimetilindolenina	25023	24479	544	0,591
149	2-pirrolidinona	24167	23633	534	0,597
150	morfolina	24901	24390	511	0,610
151	N,N-dimetilformamida	24434	23927	507	0,613
152	1-metil-2-pirrolidinona	24334	23828	506	0,613
153	fosfato de etilo	24958	24453	505	0,614
154	N,N-diethylformamida	24662	24157	505	0,614
155	4-metilmorfolina	25840	25341	499	0,617
156	di(<i>n</i> -hexil) éter	27028	26530	498	0,618
157	bis(2-metoxietil) éter	25365	24876	489	0,623
158	tetrametilurea	24117	24229	488	0,624
159	2,5-dimetiltetrahidrofurano	26091	25606	485	0,625
160	di(<i>n</i> -pentil) éter	26961	26482	479	0,629
161	2-metilpiridina	24906	24428	478	0,629
162	1,2-dimetoxietano	25554	25087	467	0,636
163	dibutil éter	26991	26527	464	0,637
164	dimetil sulfóxido	23988	23541	447	0,647
165	N,N-dimetilacetamida	24421	23978	443	0,650
166	diisopropil éter	26885	26455	430	0,657
167	etanol	25191	24763	428	0,658
168	N,N-diethylacetamida	24715	24291	424	0,660
169	dipropil éter	26837	26422	415	0,666
170	N-metilimidazol	23891	23481	410	0,668
171	2,6-dimetilpiridina	25248	24907	341	0,708
172	2-butoxi-etanol	25345	25014	331	0,714

Tabla 2.1 (Continúa).

nº	disolvente	\bar{v}_{N1}	\bar{v}_{N2}	$\Delta \bar{v}$	SB
173	1-propanol	24952	24643	309	0,727
174	N-metilacetamida	24603	24308	295	0,735
175	cineol (C ₁₀ H ₁₈ O)	25985	25693	292	0,737
176	fosfito de etilo	25557	25277	280	0,743
177	2,4,6-trimetilpiridina	25229	24956	273	0,748
178	N,N'-dimetilpropilenurea	24092	23826	266	0,752
179	2-propanol	24872	24625	247	0,762
180	1-butanol	24931	24764	167	0,809
181	hexametilfosforamida	24234	24074	160	0,813
182	1,4-dimetilpiperazina	25863	25736	127	0,832
183	ciclopentanol	24669	24549	120	0,836
184	1-metilpiperidina	26508	26389	119	0,836
185	etilendiamina	23934	23826	108	0,843
186	tripropilamina	26924	26818	106	0,844
187	ciclohexanol	24878	24789	89	0,854
188	tributilamina	26952	26864	88	0,854
189	3-metil-1-butanol	25021	24939	82	0,858
190	1-pentanol	25073	24996	77	0,860
191	1-hexanol	25160	25115	45	0,879
192	trietilamina	26805	26771	34	0,885
193	2-butanol	24847	24819	28	0,888
194	3-metil-2-butanol	24871	24851	20	0,893
195	2-metil-1-butanol	24809	24800	9	0,900
196	1-nonanol	25357	25359	-2	0,906
197	1-undecanol	25454	25461	-7	0,909
198	cicloheptanol	24195	24205	-10	0,911
199	1-heptanol	25199	25211	-12	0,912

Tabla 2.1 (Continúa).

n°	disolvente	\bar{v}_{NH}	\bar{v}_{NH}	$\Delta\bar{v}$	SB
200	1-decanol	25369	25381	-12	0,912
201	2-pentanol	24895	24915	-20	0,916
202	2-metilpentanol	24907	24928	-21	0,917
203	1-metilpirrolidina	25817	25840	-23	0,918
204	ciclooctanol	24817	24841	-24	0,919
205	1-octanol	25247	25279	-32	0,923
206	N-metilciclohexilamina	25555	25590	-35	0,925
207	2-metil-2-propanol	24938	24978	-40	0,928
208	piperidina	25377	25425	-48	0,933
209	2-metil-2-butanol	25223	25285	-62	0,941
210	butilamina	25329	25397	-68	0,944
211	3-pentanol	24785	24864	-79	0,950
212	ciclohexilamina	25190	25284	-94	0,959
213	butil metil amina	25634	25729	-95	0,960
214	2-octanol	25219	25320	-101	0,963
215	2-hexanol	24952	25058	-108	0,966
216	3-hexanol	24917	25046	-129	0,979
217	pirrolidina	24874	25022	-148	0,990
218	dibutilamina	26024	26174	-150	0,991
219	N,N-dimetilciclohexilamina	26212	26374	-162	0,998
220	tetrametilguanidina	24381	24546	-165	1,000

Un análisis de los datos de SB permite extraer varias conclusiones sobre la influencia de efectos estructurales en la basicidad de los disolventes:

1. Una adecuada sustitución en familias de compuestos, como pueden ser aminas y alcoholes, permite cubrir todo el rango de la escala de basicidad. P. ej. la

perfluorotrietilamina puede considerarse no básica ($SB = 0,082$) mientras que la *N,N*-dimetilciclohexilamina tiene un valor muy próximo a uno ($SB = 0,998$); el 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol es no básico ($SB = 0,014$) mientras que el 2-octanol está en la parte alta de la escala ($SB = 0,963$).

2. En los *n*-alcoholes la basicidad aumenta significativamente con la longitud de la cadena al principio pero después este aumento se amortigua, llegando a ser despreciable a partir del 1-octanol.
3. La ciclación no influye prácticamente en la basicidad, hay muy poca diferencia entre *n*-pentano ($SB = 0,073$) y ciclopentano ($SB = 0,063$) o entre 1-pentanol ($SB = 0,860$) y el ciclopentanol ($SB = 0,836$).
4. La aromatización de un compuesto disminuye su basicidad de 3,5 a 5,5 veces, p. ej.:

pirrolidina/pirrol (0,990/0,179)

N-metilpirrolidina/*N*-metilpirrol (0,918/0,244)

tetrahidrofurano/furano (0,591/0,107)

2-metiltetrahidrofurano/2-metilfurano (0,584/0,163)

ciclohexilamina/anilina (0,959/0,264)

N-metilciclohexilamina/*N*-metilanilina (0,925/0,212)

N,N-dimetilciclohexilamina/*N,N*-dimetilanilina (0,998/0,308)

También hay que destacar que los valores de SB de *n*-alcanos son pequeños pero nunca cero, y que los sustituyentes halógenos en disolventes aromáticos no disminuyen los valores de SB, como cabría esperar por su carácter electrodonador (ver por ejemplo la secuencia de basicidad de los pares de disolventes bromobenceno/benceno, clorobenceno/xilenos, yodobenceno/tolueno y 1,2-diclorobenceno/tolueno).

1. Familia Dependencia.

Un inconveniente atribuido actualmente a las escalas de basicidad existentes es que son familia dependientes, es decir, correlacionan bien entre ellas sólo cuando familias de bases se consideran por separado, obteniéndose distintas líneas más o menos paralelas para cada familia. Esta familia dependencia parece ser el resultado de la distinta sensibilidad a las contribuciones covalentes y electrostáticas de cada escala de basicidad. Así, sólo podrán correlacionar—ser familia independientes—si los dos ácidos usados para definirlos tienen la misma relación covalente/electrostática.

Con el fin de conocer si nuestra escala SB muestra familia dependencia hemos llevado a cabo un análisis teórico sobre 53 disolventes, incluyendo bases nitrogenadas y oxigenadas, que abarcan de forma adecuada todo el rango de basicidad. Para facilitar la detección de "familia dependencia" se utilizan los siguientes símbolos: alcohol (○), éter (◊), bases con grupos C=O, S=O, P=O y N=O (●), bases con nitrógeno sp^3 (⊙), con N sp^2 (◻), N sp (□), bases que contienen S (▽), bases que contienen halógenos (△), aromáticos (▲), hidrocarburos (+) y la fase gas (◆).

Las estructuras moleculares de los 53 disolventes estudiados se han optimizado al nivel SCF/6-31G** con el programa Gaussian 94 y se ha verificado que corresponden a situaciones de mínimo de energía mediante el análisis de las frecuencias vibracionales.

Con el fin de aportar información teórica sobre la basicidad de estos compuestos hemos evaluado sus V_{\min} y $\epsilon_{\text{om}}(V_{\min})$:

El potencial electrostático expresa el efecto neto de las cargas de los núcleos y los electrones de una molécula en un punto r del espacio y se expresa rigurosamente mediante la ecuación 2.4

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \rho(r') \frac{d\tau'}{|r' - r|} \quad (2.4)$$

donde Z_A es la carga del núcleo A , localizada a R_A y $\rho(r)$ es la función de densidad electrónica de la molécula. Esta ecuación se compone de un primer término que representa la contribución de la carga positiva de los núcleos de la molécula y un segundo término que integra la distribución de carga negativa de los electrones. El signo de $V(r)$ en una región concreta dependerá de cuál de los dos términos sea el dominante.

El potencial electrostático ha surgido como una herramienta analítica efectiva para interpretar y predecir la conducta reactiva de las moléculas y en particular las interacciones no covalentes, tales como el enlace de hidrógeno^{6,7}. Así, en una aproximación electrófila, el átomo de hidrógeno del ácido será atraído inicialmente a las regiones en las que $V(r)$ es negativo y en especial a los puntos donde toma su valor más negativo (V_{\min}). Por lo tanto el parámetro V_{\min} define la susceptibilidad relativa de esas zonas a un ataque electrófilo y ha sido usado con éxito por Politzer¹ para correlacionar parámetros de basicidad experimentales.

En la Tabla 2.2 se dan los valores de V_{\min} obtenidos al nivel 6-31G**. Se encontró que V_{\min} se sitúa en la zona del par electrónico solitario del nitrógeno en las bases nitrogenadas, independientemente del tipo de hibridación, y en el caso de las bases oxigenadas, en la zona de uno de los pares electrónicos o de los dos (en el caso de bases simétricas) para oxígeno con hibridación sp^2 o en la zona intermedia entre los pares electrónicos para oxígeno con hibridación sp^3 . Para un conjunto de bases dadas la magnitud de V_{\min} depende de la naturaleza del átomo básico y de la geometría molecular, así como de la presencia de otros heteroátomos, grupos funcionales, fragmentos aromáticos, etc.

⁶ E. Scrocco, J. Tomasi *Adv. Quantum Chem.* 1978, 11, 115.

⁷ a) P. Politzer, K. C. Daiker en *The Force Concept in Chemistry* (Ed.: B. M. Deb), Van Nostrand, Reinhold, New York 1981, cap. 6.

b) P. Politzer, D. G. Truhler (eds.) *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Plenum Press, New York 1981.

c) P. Politzer, J. S. Murray en *Reviews in Computational Chemistry* vol. 2, (Eds.: K. B. Lipkowitzand, D. B. Boyd), VCH Publishers, New York, 1991, cap. 7.

Tabla 2.2

n°	disolvente	SB	Vmin	
			6-31G**	STO-5G
220	tetrametilguanidina	1	-83,3	-106,1
170	N-metilimidazol	0,668	-81,7	-107,8
212	ciclohexilamina	0,959	-80,5	-103,4
185	etilendiamina	0,843	-79,8	-101,5
217	pirrolidina	0,990	-79,7	-96,0
181	hexametilfosforamida	0,813	-79,0	-95,4
208	piperidina	0,933	-77,8	-98,0
164	dimetil sulfóxido	0,647	-76,5	-97,7
177	2,4,6-trimetilpiridina	0,748	-73,6	-96,6
144	4-metilpiridina	0,587	-72,8	-92,7
148	2,3,3-trimetilindolenina	0,591	-72,4	-95,3
171	2,6-dimetilpiridina	0,708	-71,8	-94,9
141	piridina	0,581	-70,5	-90,8
184	1-metilpiperidina	0,836	-69,9	-89,6
192	trietilamina	0,885	-69,4	-88,6
174	N-metilacetamida	0,735	-69,2	-70,4
127	quinolina	0,526	-68,8	-90,4
165	N,N-dimetilacetamida	0,650	-68,6	-70,1
151	N,N-dimetilformamida	0,613	-67,6	-68,6
153	fosfato de etilo	0,614	-67,3	-88,5
124	fosfato de metilo	0,522	-66,2	-86,0
146	tetrahidrofurano	0,591	-61,9	-71,4
112	2-bromopiridina	0,455	-60,6	-81,9
90	carbonato de propileno	0,341	-60,1	-62,9
175	cineol (C ₁₀ H ₁₈ O)	0,737	-60,1	-72,6

Tabla 2.2 (Continúa).

n°	disolvente	SB	Vmin		
			6-31G**	$\epsilon_{\text{min}}(V_{\text{min}})$	
				STO-5G	
92	sulfolano	0,365	-59,5	-0,4572	-76,9
77	anilina	0,264	-59,5	-0,4426	-76,1
94	propionitrilo	0,365	-58,9	-0,5359	-76,8
147	tetrahidropirano	0,591	-58,8	-0,4409	-69,1
139	dielil éter	0,562	-58,2	-0,4502	-70,5
80	acetonitrilo	0,286	-57,9	-0,5491	-76,0
93	acetofenona	0,365	-57,8	-0,4102	-56,8
115	acetona	0,475	-57,8	-0,4063	-57,4
132	acetato de etilo	0,542	-57,6	-0,4387	-62,5
78	benzonitrilo	0,281	-57,5	-0,5291	-76,6
91	sulfito de metilo	0,341	-57,1	-0,4684	-87,4
95	2-cloroetanol	0,377	-56,5	-0,4666	-67,4
81	benzaldehido	0,290	-55,3	-0,4211	-54,2
110	1,4-dioxano	0,444	-53,4	-0,4500	-62,9
96	benzoato de metilo	0,378	-53,1	-0,4442	-60,1
108	carbonato de metilo	0,433	-51,2	-0,4648	-60,1
100	1,3-dioxolano	0,398	-50,1	-0,4994	-60,8
75	nitrobenzeno	0,240	-49,0	-0,4889	-58,5
62	cloroacetonitrilo	0,184	-48,6	-0,5731	-65,3
74	nitrometano	0,236	-46,9	-0,4887	-54,7
39	2,2,2-trifluoroetanol	0,107	-45,4	-0,5298	-60,0
63	2,2,2-tricloroetanol	0,186	-45,3	-0,5018	-53,8
83	fenil metil éter	0,299	-44,7	-0,4744	-59,1
71	trifluoroacetato de etilo	0,229	-43,8	-0,4804	-49,9
85	N,N-dimetilanilina	0,308	-42,8	-0,4010	-53,1
48	perfluoropiridina	0,144	-37,9	-0,5087	-72,0

Tabla 2.2 (Continúa).

n°	disolvente	SB	Vmin 6-31G**	$\epsilon_{\text{orb}(V_{\text{min}})}$	Vmin STO-5G
38	furano	0,107	-36,1	-0,5310	-46,7
1	hexafluoro-2-propanol	0,014	-35,3	-0,5493	-50,7

Por otro lado, si V_{min} permite describir la contribución electrostática a la basicidad, la contribución covalente podemos asociarla a la facilidad de ionización electrónica local sobre la posición de V_{min} , papel que asignamos al orbital molecular ocupado más lábil que contribuya significativamente a la densidad electrónica en dicha zona, y a cuya energía denominamos $\epsilon_{\text{orb}(V_{\text{min}})}$, ver Tabla 2.2. El orbital molecular de energía $\epsilon_{\text{orb}(V_{\text{min}})}$ es el correspondiente al par electrónico solitario en las moléculas que poseen como centro básico un átomo de nitrógeno, y en las bases oxigenadas corresponde a uno de los dos orbitales de los pares electrónicos solitarios de dicho centro. Este orbital molecular es el HOMO en aminas saturadas o un orbital más profundo en sistemas aromáticos tales como el benzonitrilo, en el que es el HOMO-5. La estructura molecular y la naturaleza del centro básico modifican la energía relativa de este orbital molecular dentro del sistema*.

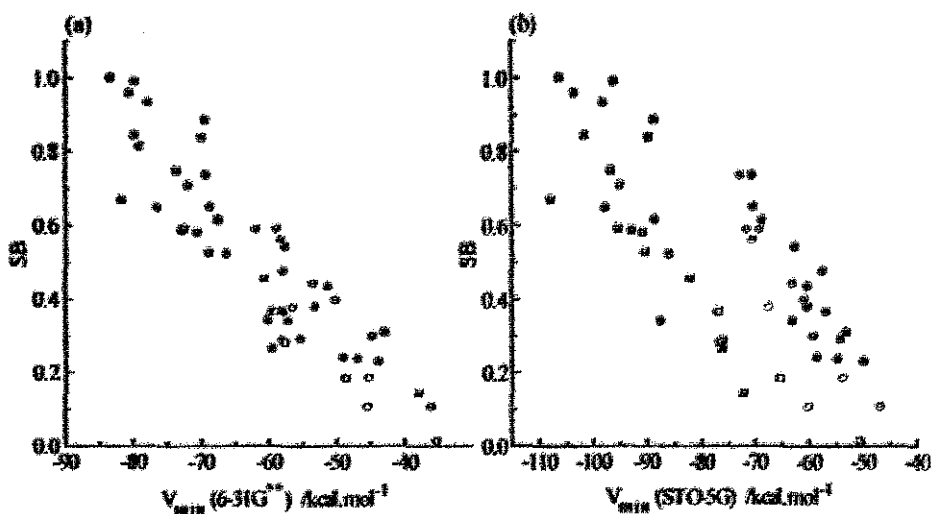
Politzer y col.¹ demostraron que el potencial electrostático, V_{min} , calculado al nivel STO-5G correlaciona con el parámetro β° , pero únicamente cuando las familias de disolventes son tratadas separadamente.

* $\epsilon_{\text{orb}(V_{\text{min}})}$ para moléculas con N sp^3 , sp^2 y sp corresponde al orbital del par solitario del N, específicamente el HOMO para N sp^2 y HOMO-2 para N sp^3 y sp . En bases oxigenadas, este término corresponde a uno de los orbitales de los pares solitarios del átomo de oxígeno; el orbital situado entre los pares en moléculas con O sp^3 y el que tiene los lóbulos situados a ambos lados del átomo de oxígeno en moléculas con O sp^2 . Como regla general, para los primeros es el HOMO-1 y para los últimos es el HOMO. Cuando el átomo de oxígeno está unido a P, S o N, esos orbitales son algo más profundos.

¹ M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 377.

Cuando se representan los valores de V_{\min} calculados al nivel 6-31G**, figura 2.2.(a), para los 53 disolventes estudiados¹⁰ frente a la SB de estos disolventes se observa una proporcionalidad entre ambos (cuanto más negativo es V_{\min} mayor es el valor de SB), aunque con gran dispersión ($n = 53$, $r = 0,897$, $sd = 0,11$), pero sin embargo no hay evidencia de la separación en familias, lo que contradice los resultados de Politzer. En la Tabla 2.3 se dan los resultados de la correlación de SB vs. V_{\min} en términos globales y separados en familias.

Figura 2.2



Con el fin de encontrar el origen de esta divergencia, se han calculado los valores de V_{\min} mediante la función de base STO-5G y en la representación de estos nuevos valores de V_{\min} frente a la SB se observa que los disolventes se separan en dos amplios grupos, figura 2.2.(b). Uno en el que se sitúan las bases nitrogenadas y moléculas con grupo P=O y S=O, y otro que contiene bases oxigenadas. Esto

¹⁰ J. Catalán, J. Palomar, C. Díaz, J.-L. G. de Paz *J. Phys. Chem.* 1997, 101, 5183.

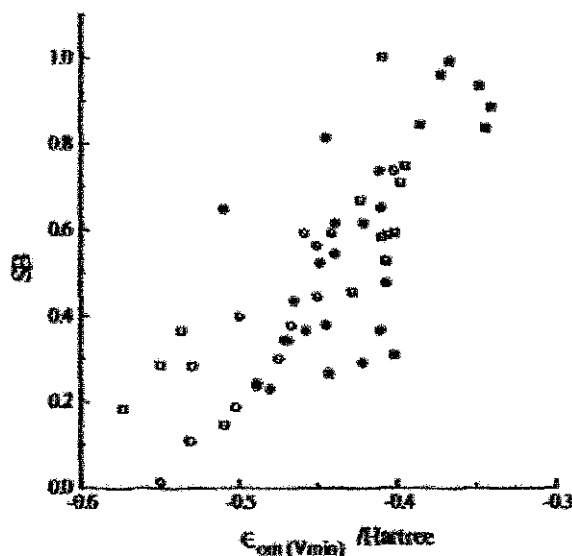
muestra la importancia de la función de base utilizada en la obtención de valores precisos de potencial electrostático.

Tabla 2.3 Análisis estadístico de SB vs. V_{min} en términos globales y por familias.

$$(SB = A + B V_{\text{min}}).$$

	A	B	R	sd
Global (53 moléculas)	-0,591	-0,018 ($\pm 0,001$)	0,896	0,112
Nsp ¹ (8 moléculas)	-0,630	-0,020 ($\pm 0,004$)	0,887	0,146
Nsp ² (10 moléculas)	-0,486	-0,016 ($\pm 0,002$)	0,909	0,097
Nsp (4 moléculas)	-0,503	-0,014 ($\pm 0,004$)	0,910	0,038
Osp ¹ (12 moléculas)	-0,812	-0,023 ($\pm 0,003$)	0,932	0,087
Osp ² (19 moléculas)	-0,528	-0,016 ($\pm 0,002$)	0,901	0,079

Figura 2.3



También existe una relación entre SB y el término $\epsilon_{\text{om}(V_{\text{min}})}$ figura 2.3: a una mayor labilidad electrónica corresponde una mayor basicidad, aunque con una gran dispersión ($n = 53$, $r = 0,793$, $sd = 0,15$), pero lo más importante es que tampoco se observa agrupamiento en familias.

Ya que V_{min} y $\epsilon_{\text{om}(V_{\text{min}})}$ representan las contribuciones electrostática y covalente, respectivamente, a la basicidad y no están correlacionadas ($r = 0,669$, $sd = 9,38$) hemos analizado la dependencia de SB frente a ambos términos. Para ello se han normalizado los valores de ambas variables entre 0 y 1 obteniéndose la ecuación 2.5

$$SB = (0,634 \pm 0,066)V_{\text{min}} + (0,366 \pm 0,072)\epsilon'_{\text{om}(V_{\text{min}})} + 0,326 \quad (2.5)$$

con $n = 53$, $r = 0,933$, $sd = 0,09$. Como puede verse, el coeficiente de correlación aumenta (0,933) y la dispersión de los datos se hace ligeramente menor (0,09); esto revela que SB combina contribuciones electrostática y covalente de manera bastante homogénea ($0,634/0,366 = 1,73$).

El análisis de componente principal utilizado por María y col.¹¹ para conocer las contribuciones covalentes y electrostáticas a las escalas de basicidad mediante la estimación de la variable θ (asimilada al arctg de la relación de la sensibilidad de la escala a los factores principales F_1 y F_2), muestra que para la escala SB este parámetro es $\theta = 14^\circ$ de acuerdo con la expresión 2.6

$$SB = (0,317 \pm 0,035) F_1 + (0,081 \pm 0,106) F_2 + 0,56 \quad (2.6)$$

($n = 21$, $r = 0,910$, $sd = 0,07$). El dato para la N,N-dimetilanilina se ha excluido del ajuste ya que empeora el resultado significativamente ($n = 22$, $r = 0,870$). Según María y col. este valor de θ tan pequeño para SB significa que esta escala está compuesta

¹¹ P.-C. María, J.-F. Gal, J. de Franceschi, E. Fargin *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 483.

de un término electrostático y otro covalente con prácticamente la misma contribución de ambos.

La comparación de SB con los valores C_B y E_B de Drago y col.¹² llevan a la ecuación 2.7

$$SB = (0,195 \pm 0,028) E_B + (0,098 \pm 0,014) C_B - 0,002 \quad (2.7)$$

($n = 22$, $r = 0,922$, $sd = 0,09$) con lo que resulta una relación electrostática/covalente de 1,99.

Según todos estos resultados la escala SB presenta una contribución equilibrada de términos covalente y electrostático.

2. Correlación de Datos Experimentales con la Escala SB.

Puesto que nuestra escala describe la basicidad HBA de los disolventes, podemos analizar conductas experimentales asignadas a este tipo de interacción específica y explicar las desviaciones. Vamos a analizar datos obtenidos a partir de técnicas espectroscópicas y otras áreas de la química.

2.1. Datos de Espectroscopia IR.

Laurence y col.¹³ han utilizado el método de comparación infrarroja para determinar la basicidad de una serie de disolventes a partir de los valores de $\bar{\nu}_{C=O}$ del ácido tricloroacético y su ester metílico. La representación de los números de ondas de los máximos de la banda del ácido frente a los del ester da una línea recta

¹² T. D. Epley, R. S. Drago *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 5770; R. S. Drago, T. D. Epley *ibid.* 1969, 91, 2883; G. C. Vogel, R. S. Drago *ibid.* 1970, 92, 3924; R. S. Drago, L. B. Parr, C. S. Chamberlain *ibid.* 1977, 99, 3203; R. S. Drago, K. F. Purcell *Prog. Inorg. Chem.* 1964, 6, 271.

¹³ P. Nicolet, C. Laurence, M. Lucon *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1987, 483.

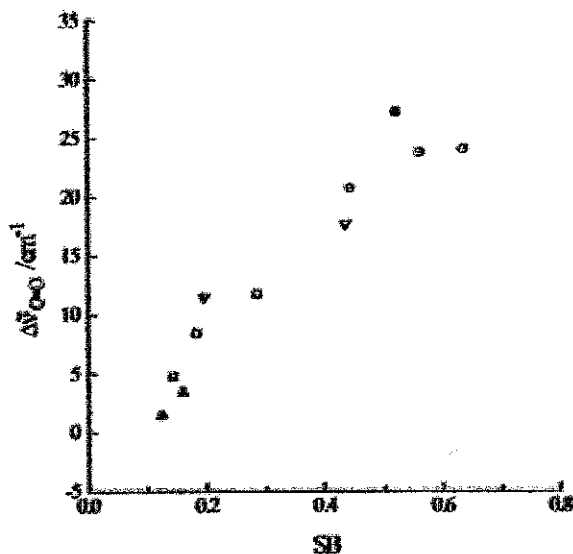
(ec. 2.8) en la que se sitúan todos los disolventes no básicos, mientras que los básicos se desvían; esta desviación ($\Delta\bar{\nu}_{C=O}$) se atribuye a la formación del enlace de hidrógeno $CCl_3CO_2H \cdots B$ que favorece la forma canónica en la que el doble enlace del carbonilo se ha convertido en enlace sencillo.

$$\bar{\nu}_{CO}(CCl_3CO_2H) = 1,1715 \bar{\nu}_{CO}(CCl_3CO_2Me) - 292,8 \quad (2.8)$$

$$\Delta\bar{\nu}_{CO} = \bar{\nu}_{CO}(CCl_3CO_2H)_{ec. 2.8} - \bar{\nu}_{CO}(CCl_3CO_2H)_{observado} \quad (2.9)$$

Los valores de $\Delta\bar{\nu}_{C=O}$ se obtienen como la diferencia entre el valor que le correspondería en la recta y el valor observado, y reflejan un orden de basicidad según la ec. 2.9.

Figura 2.4



Como puede verse en la figura 2.4, hay una buena correlación entre $\Delta \bar{\nu}_{r, O}$ y la escala SB ($n = 11$, $r = 0,956$, $sd = 2,82 \text{ cm}^{-1}$), teniendo en cuenta que se incluyen bases aromáticas, éteres, bases con grupos carbonilo y fosforilo, con S y con N sp^2 .

2.2. Datos de Absorción UV-Vis.

Laurence y col.¹⁴ llevaron a cabo un análisis detallado de las parejas de cromóforos previamente utilizadas por Kamlet y Taft en el desarrollo de su escala β^+ y aportaron evidencias que permitieron mejorar el método solvatoocrómico, tales como tener en cuenta el efecto de la temperatura (por lo que lo denominaron el método de comparación termosolvatoocrómico) o la variación en la forma de la banda de absorción del indicador, lo que les llevó a elegir las parejas 4-nitrofenol/4-nitroanisol (donador O-11) y 4-nitroanilina/N,N-dimetil-4-nitroanilina (donador N-11), como las más adecuadas para obtener líneas de referencia más precisas. A partir de la pareja 4-nitroanisol/4-nitrofenol determinaron nuevos parámetros de basicidad de disolventes HBA.

La comparación de los datos de basicidad de Laurence y col. obtenidos a partir del par 4-nitrofenol (1)/4-nitroanisol (2) con nuestros valores de SB, figura 2.5.(a), muestra una correlación aceptable ($n = 40$, $r = 0,959$, $sd = 179,22 \text{ cm}^{-1}$). Se incluyen bases aromáticas, éteres, carbonilos, bases con halógenos, con S y bases nitrogenadas de los tres tipos.

En la figura 2.5.(b) se representa $-\Delta \Delta \bar{\nu}$ del par 4-nitroanilina (3)/N,N-dimetil-4-nitroanilina (5), si se excluyen las aminas terciarias (*) la correlación es bastante buena ($n = 40$, $r = 0,932$, $sd = 261,54 \text{ cm}^{-1}$) sin embargo, la dispersión es mayor que en la figura 2.5.(a).

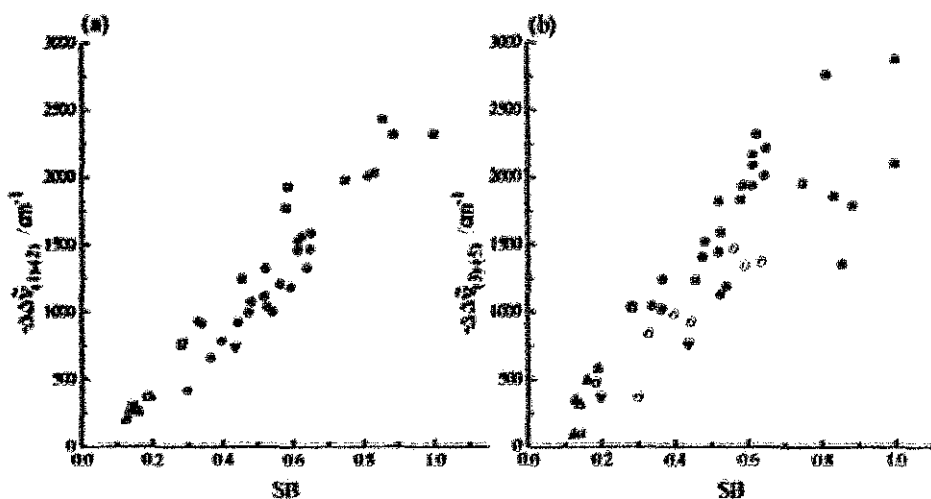
En cualquier caso, en ninguna de las figuras se observa agrupamiento en familias. En la primera escala esto puede ser atribuido al pequeño valor de $\theta = 2^\circ$

¹⁴ a) P. Nicolet, C. Laurence *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1986, 1071.

b) C. Laurence, P. Nicolet, M. Helbert *ibid.* 1986, 1081.

asignado por Maria y col.¹⁴, próximo al valor $\theta = 14^\circ$ de la escala SB, que sin embargo no concuerda con la alta relación $E_A^*/C_A^* = S$ obtenida por Drago y col.¹⁵. Para la segunda, en cambio, Maria y col.¹⁴ asignaron un valor de $\theta = 66^\circ$ y por ello un marcado carácter electrostático, en su análisis de componente principal.

Figura 2.5



Una posible explicación para la conducta especial de las sondas 4-nitrofenol y 4-nitroanilina con las aminas terciarias es que en la interacción vía enlace de hidrógeno, la amina hace que tanto el grupo hidroxilo como el amino roten, pero mientras la rotación en el primero todavía permite que los pares electrónicos solitarios del átomo de oxígeno interaccionen con la nube π , en el grupo amino, el par se sitúa perpendicular a esta nube, con lo que se impide la conjugación, esquema 2.1. Esta pérdida de resonancia del grupo amino desplaza la transición electrónica a mayores

¹⁵ R. S. Drago, A. P. Dadman, G. C. Vogel *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2473; R. S. Drago, G. C. Vogel *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 5620.

energías, lo que hace que los valores de $-\Delta \Delta \bar{\nu}_{(13), (15)}$ disminuyan y se desvien de la tendencia general.

Esquema 2.1

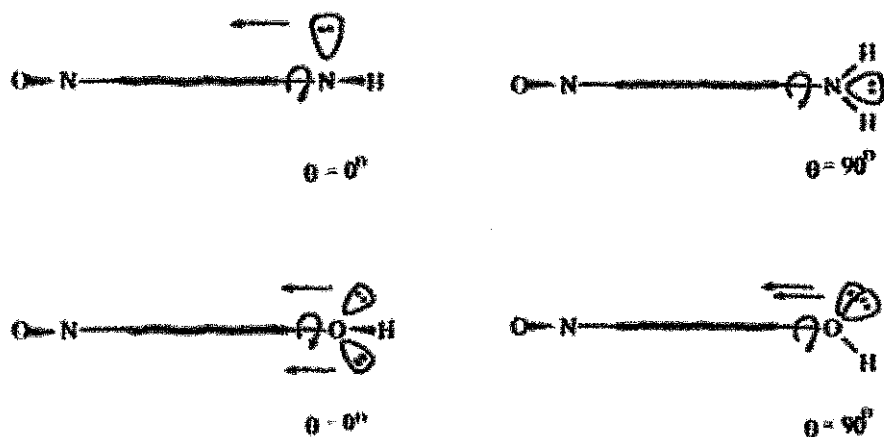


Tabla 2.4 Energías de la transición $(\pi, \pi^*)^1$ de 4-nitrofenol y 4-nitroanilina para diferentes ángulos de torsión (θ) de los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$. Las geometrías fueron generadas desde el punto inicial $\theta = 0$ que corresponde a la geometría optimizada HF/6-31G**.

θ	4-nitroanilina	4-nitrofenol
0	218,2	207,1
15	218,6	207,1
45	219,8	206,8
67	215,7	205,9
90	208,7	205,2

En la Tabla 2.4 se muestra la energía para la primera transición $(\pi, \pi^*)^1$ de ambas sondas, basados en cálculos CIS/6-31G**. Estos resultados apoyan la anterior hipótesis.

2.3. Datos de Espectroscopía RMN.

2.3.1. Desplazamiento químico de ^{23}Na .

Popov y col.¹⁶ realizaron un análisis completo de varias sales de sodio en disolventes no acuosos y vieron la influencia de la naturaleza y concentración de la sal en el desplazamiento químico del ^{23}Na . Este desplazamiento convergía, para todas las sales estudiadas, a un mismo valor a dilución infinita, que se consideró el correspondiente al ion sodio libre en cada disolvente.

Relacionaron la magnitud y dirección del desplazamiento químico del ^{23}Na (cambia 22 ppm desde el nitrometano a la tetrametilguanidina) con la capacidad de solvatación del disolvente (donicidad) y mostraron una relación lineal con el DN de Gutmann¹⁷.

Los desplazamientos químicos de ^{23}Na a dilución infinita, medidos respecto a una solución acuosa 3,0 M de NaClO_4 , muestran una proporcionalidad ($n = 14$, $r = 0,956$, $sd = 1,89$ ppm) frente a la SB, figura 2.6.(a), sin embargo se desvían formamida (103) y piridina (141) ($n = 16$, $r = 0,911$, $sd = 2,532$).

2.3.2. Desplazamiento químico de ^{19}F .

Por otro lado Spaziante y Gutmann¹⁸ encontraron también una dependencia con la naturaleza del disolvente y la concentración, de la señal de resonancia de ^{19}F del trifluoroyodometano. Este compuesto forma complejos con disolventes básicos a través de su átomo de yodo, lo que lleva a un aumento de la densidad electrónica

¹⁶ R. H. Erlich, A. I. Popov *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 5620; M. S. Greenberg, R. L. Bodner, A. I. Popov *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 2449; A. I. Popov *Pure Appl. Chem.* 1975, 41, 275.

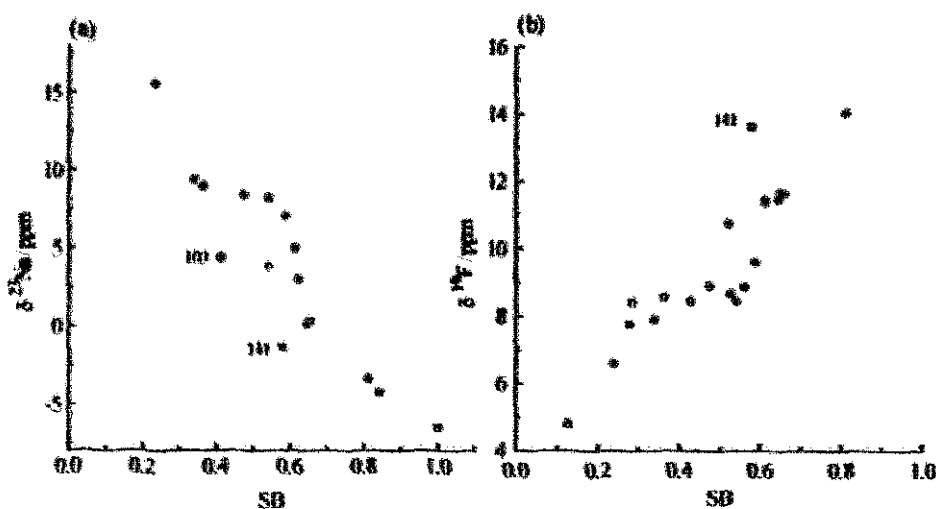
¹⁷ V. Gutmann, E. Wychera *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1966, 2, 257.

¹⁸ P. M. Spaziante, V. Gutmann *Inorg. Chim. Acta* 1971, 5, 273.

en los átomos de fluor y a un desplazamiento de la señal a campo alto. La magnitud de este desplazamiento será mayor cuanto mayor sea la basicidad del disolvente.

Esto se muestra en la figura 2.6.(b) donde se representan los desplazamientos químicos de ^{19}F a dilución infinita frente a la SB obteniéndose una concordancia aceptable ($n = 19$, $r = 0,923$, $sd = 0,86$ ppm) excepto para la piridina (141).

Figura 2.6



2.3.3. Constante de acoplamiento $J^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3$

Los haluros organoestánnicos presentan una marcada tendencia a formar aductos 1:1 con bases de Lewis y se ha comprobado que las constantes de acoplamiento $^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3$ cambian cuando el clorotrimetilestannano se disuelve en distintas bases de Lewis (aumentan con el carácter donador de la base).

El modelo de coordinación propuesto sugiere que la magnitud de la distorsión de la estructura del clorotrimetilestannano depende de la fuerza del enlace B-Sn. Así, un donador B débil debería dar un aducto en el que el enlace C-Sn-Cl es próximo

a 109° . Un donador B fuerte debería dar una estructura de bipiramide trigonal de manera que para complejos débiles puede existir una interacción estérica entre los grupos metilo y el donador. Esto indica que tanto las condiciones estéricas del aducto como la basicidad del donador determinan la magnitud de la interacción entre $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ y la base, esquema 2.2.

Esquema 2.2

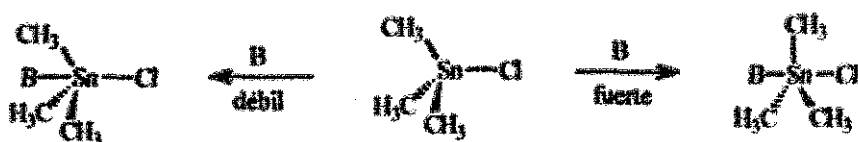
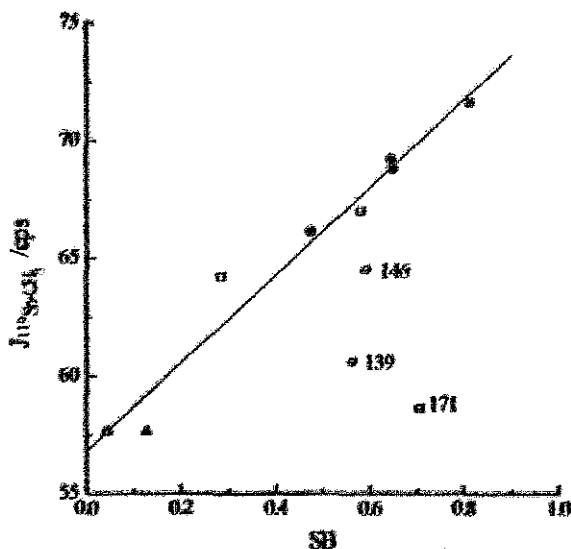


Figura 2.7



En la figura 2.7 se representan los valores de $J_{119\text{Sn-CH}_3}$ medidos por Bolles y Drago¹⁹ frente a la SB. Se observa una buena correlación ($n = 8$, $r = 0,980$, $sd =$

¹⁹ T. F. Bolles, R. S. Drago *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 5730.

1,13 Hz), únicamente se desvían tetrahidrofurano (146), dietil éter (139) y 2,6-dimetilpiridina (171). Los bajos valores de $J^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3$, para estos disolventes son debidos, en los dos primeros casos, a que son donadores pobres y en el caso de la 2,6-dimetilpiridina a efectos estéricos.

Hay que destacar que para el clorotrimetilestannano la relación E/C es 10,42, muy distinta de la obtenida para la escala SB (1,99).

2.4. Datos Termodinámicos.

2.4.1. Datos de Equilibrio.

Para comparar los desplazamientos de la posición de equilibrio con la basicidad de los disolventes es necesario seleccionar un equilibrio en el que únicamente una de las especies interaccione con el disolvente y que esta interacción sea determinante en el desplazamiento del equilibrio, y un conjunto de disolventes que muestren únicamente la interacción que se quiere medir.

2.4.1.1. Equilibrio entre el tricloro- y el tetraclorocobalto (II)²⁰.

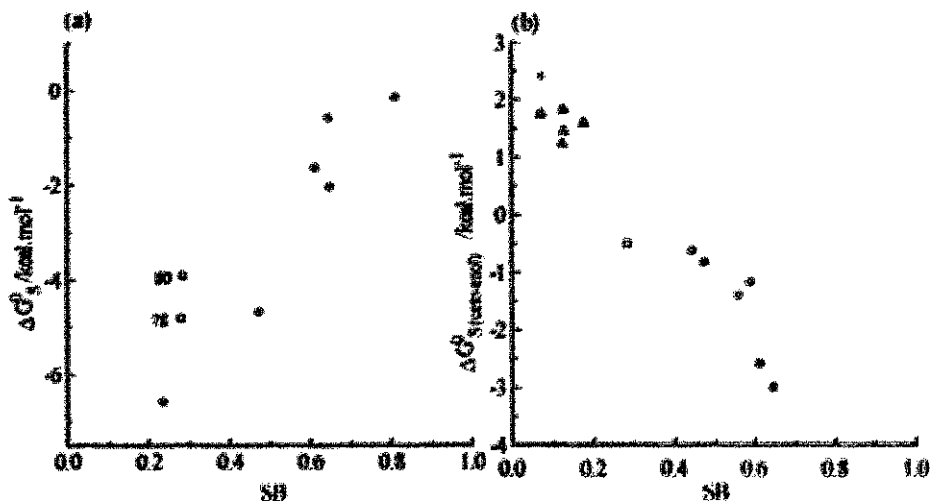


En la figura 2.8.(a) se representa ΔG°_s frente a la SB ($n = 8$, $r = 0,916$, $sd = 0,99 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Los datos muestran que la estabilidad del ion tetraclorocobalto (II), en general, disminuye al aumentar la basicidad de los disolventes. Sin embargo, los nitrilos (78 y 80) muestran un comportamiento irregular, se observa que CoCl_4^{2-} es más estable en acetona aunque ésta es más básica.

²⁰ a) U. Mayer *Pure Appl. Chem.* 1975, 47, 291.

b) W. Tschöbüll, V. Gulmanti, U. Mayer *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1975, 416, 323.

Figura 2.8



2.4.1.2. 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona.

Mills y Beak²¹ estudiaron el efecto de los disolventes en la constante de equilibrio para unas parejas de isómeros octo-enólicos y concluyeron que la posición del equilibrio en la 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona está controlada en gran parte por la basicidad del disolvente.

En la figura 2.8.(b) se representa la variación de la energía libre para este equilibrio frente a la SB, mostrando claramente la dependencia con la basicidad ($n = 13$, $r = 0,963$, $sd = 0,51$ kcal.mol⁻¹). Disolventes fuertemente básicos desplazan el equilibrio hacia la forma enol (que actúa como un donador de enlace de hidrógeno) lo que supone una disminución en ΔG° .

²¹ S. G. Mills, P. Beak *J. Org. Chem.* 1985, 50, 1216.

2.4.1.3. $\Delta G^\circ(K^+)$.

En la energía de transferencia entre disolventes para un catión alcalino, por lo general considerado un ácido de Lewis, una de las mayores contribuciones debería ser la de la basicidad. En la figura 2.9 se representan los valores de la energía libre de transferencia desde el agua a varios disolventes para el catión K^+ frente a la SB para esos disolventes²². Hay una buena correlación entre ambos conjuntos de datos ($n = 15$, $r = 0,946$, $sd = 4,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$), excepto para el sulfolano (92) y la formamida (103) que se desvían apreciablemente ($n = 16$, $r = 0,899$, $sd = 5,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

2.4.2. Datos de Entalpía de Solución.

2.4.2.1. ΔH_f (*p*-fluorofenol/*p*-fluoroanisol).

Debido a las limitaciones del método de alta dilución para obtener valores de entalpía de formación de enlace de hidrógeno, ΔH_f , por su dependencia de otro método para obtener la constante de equilibrio K_f y por el hecho de que ΔH_f es muy sensible a errores en K_f cuando ésta última es muy pequeña, Arnett y col.^{23a} desarrollaron el método de la base pura que tiene la ventaja de ser bastante independiente de K_f . En este método se produce la inyección de una pequeña cantidad de una sonda ácida en un exceso de base como disolvente (el disolvente puro). El calor resultante obviamente consta de dos términos: el calor debido a la interacción por enlace de hidrógeno y un término que engloba el resto de calor intercambiado, esta última contribución se anula a partir de la medida del calor de disolución de un

²² Y. Marcus *Pure Appl. Chem.* 1983, 55, 977; Y. Marcus, M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 3613.

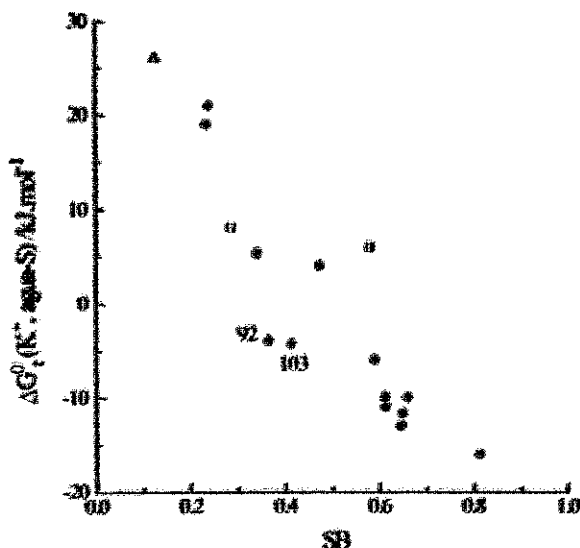
²³ a) E. M. Arnett, L. Joris, E. Mitchell, T. S. S. R. Murty, T. M. Gorrie, P. v. R. Schleyer *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2365.

b) E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. S. R. Murty *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 3875.

compuesto modelo apropiado. Al resultado de restar estas contribuciones se le resta a su vez el calor de solución del ácido y del homomorfo en un disolvente de referencia (CCl_4), de manera que los valores de ΔH_f se obtienen mediante la ecuación 2.10.

$$(\Delta H_f)_{A \rightarrow B} = (\Delta \bar{H}_S^A - \Delta \bar{H}_S^M)_{\text{base}} - (\Delta \bar{H}_S^A - \Delta \bar{H}_S^M)_{\text{disolvente ref}} \quad (2.10)$$

Figura 2.9



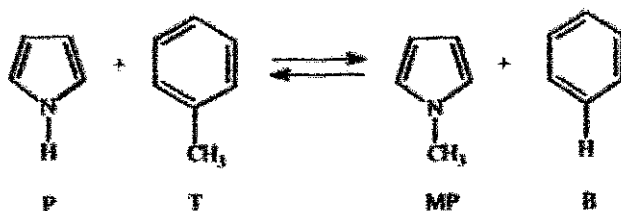
En la figura 2.10.(a) se muestran las entalpías de formación de enlace de hidrógeno, medidas por Arnett y col.²³, para una serie de disolventes no próticos, en el par *p*-fluorofenol/*p*-fluoroanisol frente a la SB. Como puede verse la correlación es bastante buena para todos los tipos de bases consideradas ($n = 39$, $r = 0.948$, $sd = 0.72 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

2.4.2.2. Pirrol

Una variante del método de la base pura de Arnett, denominado el método del disolvente puro²⁴, se ha aplicado al estudio de las entalpías de solvatación de cuatro sondas seleccionadas para obtener una escala de basicidad de enlace de hidrógeno.

Estas cuatro sondas (pirrol, N-metilpirrol, benceno y tolueno) se eligieron para evitar en lo posible efectos distintos a la basicidad (p. ej. efectos de cavidad o de dipolaridad/polarizabilidad). El compuesto seleccionado para caracterizar la basicidad de los disolventes a través de su metilación fue el pirrol puesto que tiene: (a) un momento dipolar bajo sólo modificado ligeramente por la N-metilación, (b) una estructura plana que evita cambios conformacionales durante la interacción con el disolvente y (c) ausencia de pares electrónicos en su esqueleto o que minimiza los cambios en la basicidad al metilar. Sin embargo, y puesto que la N-metilación aumenta el volumen, la basicidad y la polaridad del pirrol, se introdujo el par tolueno/benceno ya que la C-metilación provoca los mismos cambios en el benceno, esquema 2.3.

Esquema 2.3



A partir de las entalpías de solución ($\Delta H^\circ_{\text{soln}}$) para benceno, tolueno, pirrol y N-metilpirrol se obtuvieron los valores de $\delta\Delta H^\circ_{\text{soln}}$ (considerado el parámetro de basicidad de enlace de hidrógeno), según la ecuación 2.11

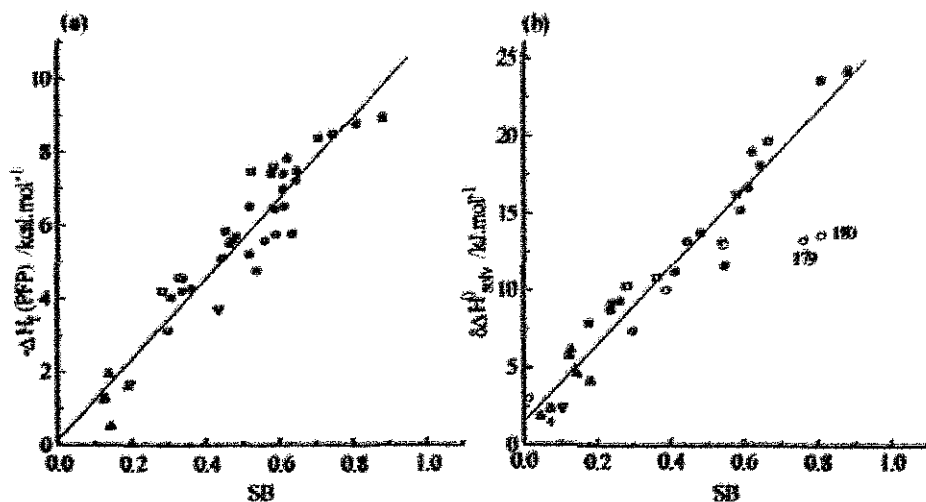
²⁴ J. Catalán, J. Gómez, A. Couto, J. Laynez *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1678.

$$\begin{aligned} \Delta \Delta H_{\text{sol}}^{\circ} &= [\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}(\text{P}) \cdot \Delta H_{\text{sol}}^{\circ}(\text{T}) - \Delta H_{\text{sol}}^{\circ}(\text{MP}) - \Delta H_{\text{sol}}^{\circ}(\text{B})]_{\text{BASE}} \\ &\cdot [\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}(\text{MP}) \cdot \Delta H_{\text{sol}}^{\circ}(\text{B}) - \Delta H_{\text{sol}}^{\circ}(\text{P}) - \Delta H_{\text{sol}}^{\circ}(\text{T})]_{\text{BASE}} \cdot K \quad (2.11) \end{aligned}$$

En la figura 2.10.(b) se comparan los resultados obtenidos frente a la escala SB. La correlación es bastante buena, excepto para el 2-propanol (179) y el 1-butanol (180) ($n = 33$, $r = 0,970$, $sd = 1,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Hay que destacar que en este caso la sonda utilizada era de tipo N-H, a diferencia de la utilizada por Arnett y col., que era de tipo O-H y que en el estudio se incluyen disolventes próticos.

Figura 2.10

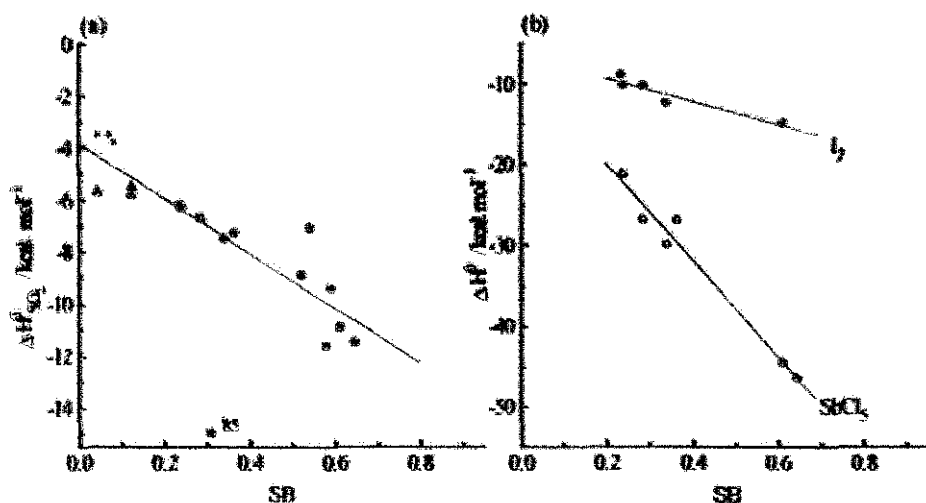


2.4.2.3. SO_2 , I_2 y SbCl_5 .

En la figura 2.11 se muestran las entalpías de solución desde la fase gas al disolvente puro de los ácidos de Lewis SO_2 , figura 2.11.(a), I_2 y SbCl_5 , figura 2.11.(b),

recogidas por Benoit y Louis¹⁵ como una función de los valores de SB. Los tres conjuntos de datos correlacionan con los valores de SB, $n = 17$, $r = 0,925$ y $sd = 1,01$ kcal.mol⁻¹ para SO₂ (en este caso el dato de la N,N-dimetilanilina (85) se ha excluido del ajuste); $n = 5$, $r = 0,946$ y $sd = 0,87$ kcal.mol⁻¹ para I₂ y $n = 6$, $r = 0,986$ y $sd = 1,93$ kcal.mol⁻¹ para SbCl₅.

Figura 2.11



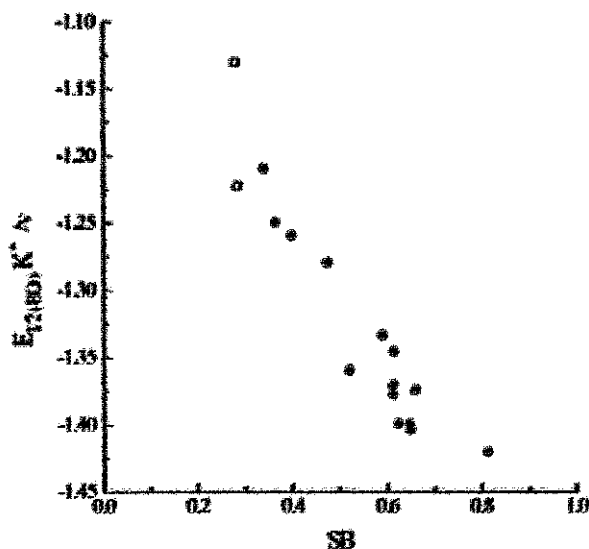
Estos resultados son de gran importancia ya que el análisis de componente principal llevado a cabo por Maria y col.¹¹ muestra que I₂ y SO₂ poseen un carácter de transferencia de carga, es decir, ambos actúan esencialmente de manera covalente, con valores de θ grandes y negativos, $\theta = -45^\circ$ y -51° respectivamente, mientras SbCl₅ posee un valor de $\theta = 40^\circ$ lo que indica un mayor carácter electrostático, sin embargo la escala SB tiene un valor de $\theta = 14^\circ$, lo que indica que hay un equilibrio entre las componentes electrostáticas y covalentes.

¹⁵ R. L. Benoit, C. Louis *The Chemistry of Nonaqueous Solvents* (Ed.: J. J. Lagowski), Academic Press, New York 1978, 5A, 63.

2.5. Datos Electroquímicos.

Ya que se considera que los cationes se comportan como ácidos de Lewis en su interacción con disolventes básicos, su potencial de onda media polarográfico debe variar en función de las propiedades donadoras (básicas) del disolvente.

Figura 2.12



En la figura 2.12 se ha representado el potencial de onda media para el K^+ relativo al bis(bifenil)Cr(I)/(0)²⁶ frente a los correspondientes valores de SB para los disolventes considerados y, como puede verse, existe la dependencia antes comentada ($n = 16$, $r = 0,943$, $sd = 0,03$ v). Cuando aumenta la basicidad, el potencial de onda media se desplaza a valores más negativos, lo que significa que el catión se estabiliza cada vez más.

²⁶ G. Grätzer *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 5458.

2.6. Datos Cinéticos.

2.6.1.



Si, como se ha visto, para el complejo $[\text{CoCl}_3]$ la posición del equilibrio está determinada principalmente por la complejación con las moléculas de disolventes, la velocidad de ruptura del complejo debe depender también de la basicidad de los disolventes.

En la figura 2.13.(a) se representa $\log k_{12}$ para la reacción frente a la SB observándose una correlación entre ambos grupos de valores ($n = 6$, $r = 0,879$, $sd = 0,839$). También hay que destacar que la velocidad del proceso es menor en los nitrilos estudiados [benzonitrilo (78) y acetonitrilo (80)] lo que, junto con lo observado para el equilibrio, ver figura 2.8.(a), sugiere que estos disolventes presentan alguna característica especial²⁰.

2.6.2. SbCl_5 .

De igual forma, para la reacción

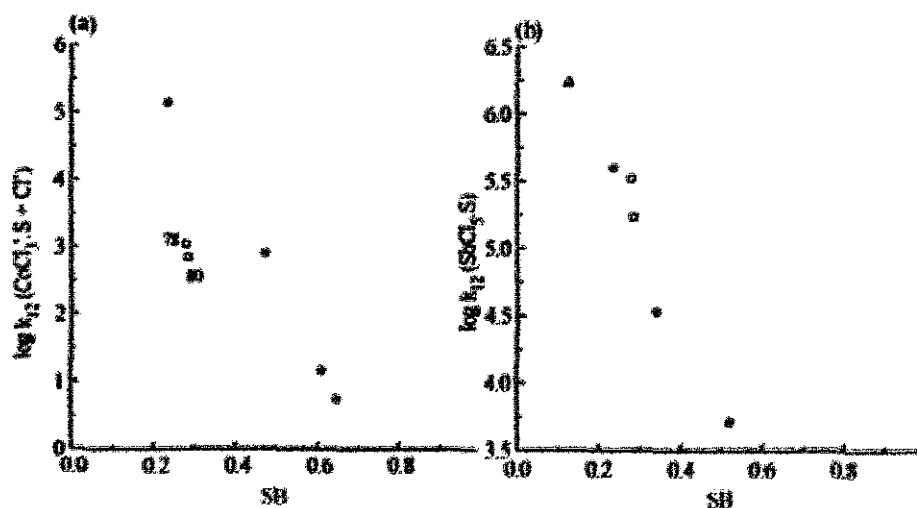


en la que el paso limitante de la velocidad es la ruptura del enlace coordinado entre el antimonio y la molécula de disolvente²¹, la representación de $\log k_{12}$ frente a SB, figura 2.13.(b), muestra una dependencia ($n = 6$, $r = 0,976$, $sd = 0,21$). Al aumentar

²¹ V. Gutmann, R. Schmid *Monatsh. Chem.* 1971, 102, 1217.

la basicidad del disolvente la constante de formación del ion hexacloroantimoniato disminuye²⁶.

Figura 2.13



3. Comparación de la Escala SB con otras Escalas de Basicidad.

(a) Escalas obtenidas en Disolventes Puros.

3.1. Escala B_{MeOD}.

En 1939-1941 Gordy y Stanford²⁸ midieron la vibración de tensión O-D del MeOD monomérico en una variedad de medios no próticos y recomendaron el uso de los desplazamientos debidos al disolvente como una medida de la basicidad de

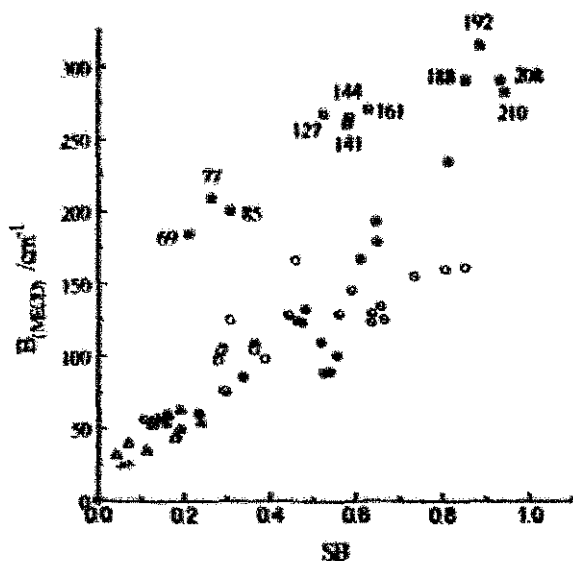
²⁸ W. Gordy *J. Chem. Phys.* 1939, 7, 93; 1941, 9, 25; W. Gordy, S. C. Stanford *ibid.* 1940, 8, 176; 1941, 9, 204.

Lewis. En 1968 Kagiya y col.²⁹ extendieron el estudio a otros disolventes y usaron el desplazamiento relativo al máximo encontrado en benceno (referencia) como una medida del poder donador de pares de electrones. Basados en las medidas de Kagiya y col., Koppel y Palm³⁰ definieron un parámetro de basicidad de Lewis, la escala $B_{(MEDD)}$

$$B_{(MEDD)} (\text{cm}^{-1}) = \Delta \tilde{\nu}_{OD} = \tilde{\nu}_{MEDD}^* - \tilde{\nu}_{MEDD-B}^* \quad (2.12)$$

donde $\tilde{\nu}_{MEDD}^*$ y $\tilde{\nu}_{MEDD-B}^*$ se refieren a la fase gas (como origen más lógico para la escala) y a un disolvente HBA respectivamente.

Figura 2.14



²⁹ T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1968, 41, 767.

³⁰ I. A. Koppel, V. A. Palm "The Influence of the Solvent on Organic Reactivity" en *Advances in Linear Free Energy Relationships* (Eds.: N. B. Chapman, J. Shorter), cap. 5, Plenum Press, Londres 1972, p. 204.

Posteriormente Shorter y col.³¹ revisaron algunas medidas de Kagiya y col. y realizaron otras nuevas, expandiendo la escala.

La representación de los valores de $B_{(MeOH)}$ ^{30,31} frente a los de SB, figura 2.14, muestra que salvo para aminas y piridinas, ambas escalas están relacionadas ($n = 55$, $r = 0,908$, $sd = 20,89 \text{ cm}^{-1}$).

La conducta excepcional de aminas y piridinas puede atribuirse al hecho, expuesto por Shorter y col.³¹, de que la banda $\bar{\nu}_{OD}$ es inusualmente compleja, un doblete, además es extremadamente débil en algunos casos. Estos autores no encontraron ninguna posible explicación para esta conducta y mostraron grandes discrepancias con los resultados de Kagiya y col.²⁹

3.2. Escala β .

En 1976 Kamlet y Taft⁹, utilizando el método solvatocrómico, desarrollaron la escala β como valor promedio de cinco propiedades: desplazamiento solvatocrómico para la 4-nitroanilina relativo a la N,N-dietil-4-nitroanilina, desplazamiento solvatocrómico para el 4-nitrofenol relativo al 4-nitroanisol, logaritmo de la constante de formación de complejos por enlace de hidrógeno con 4-fluorofenol (la escala pK_{HB} ³²), desplazamiento químico de ¹⁹F-RMN de complejos por enlace de hidrógeno con el 4-fluorofenol (escala Δ ³³) y logaritmo de la constante de formación de complejos por enlace de hidrógeno con el fenol. De estas cinco propiedades utilizadas sólo dos son para disolventes puros y las otras tres se midieron en disoluciones diluidas de bases en CCl₄. Posteriormente se extendieron por relación de estos valores con otras propiedades tales como constante de equilibrio de formación de complejos, desplazamientos de RMN de ¹H y ¹⁹F y constantes de velocidad para distintas reacciones.

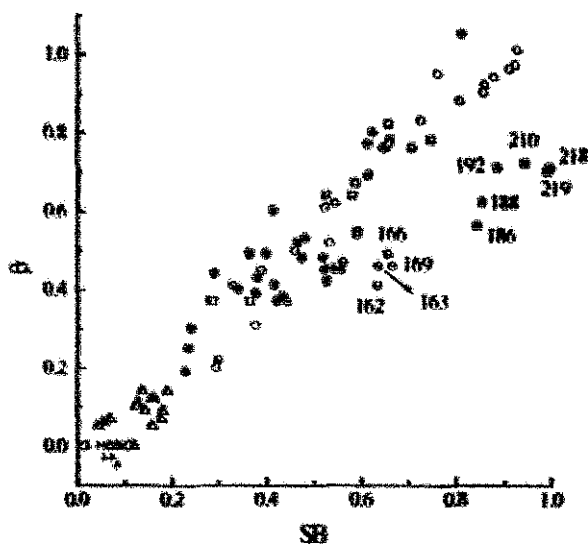
³¹ A. G. Burden, G. Collier, J. Shorter *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1976, 1627.

³² R. W. Taft, D. Gurka, L. Joris, P. v. R. Schleyer, J. W. Rakshys *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4801.

³³ D. Gurka, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4794.

En la correlación de esta escala con distintas propiedades dependientes de la basicidad se observó familia dependencia^{11,14b,34,35}. Esto les llevó a introducir un parámetro de covalencia coordinado³⁶, ξ , que toma los siguientes valores: 1 para bases con $N sp^3$; 0,60 para bases con $N sp^2$; 0,20 para bases con un $O sp^3$; 0,0 para $O sp^2$ unido a un C, S o N y -0,20 si el $O sp^2$ está unido a un P. Este parámetro se usa conjuntamente con el parámetro β en la ecuación $XYZ = (XYZ)_0 + b\beta + c\xi$.

Figura 2.15



En la figura 2.15 mostramos una representación de β frente a la SB que revela:

1. las dos escalas están relacionadas linealmente ($n = 93$, $r = 0,974$, $sd = 0,07$)
- y

³⁴ P.-C. Maria, J.-F. Gal *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 1296.

³⁵ M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft 1983, 48, 2877; M. J. Kamlet, A. Solomonovici, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 3734.

³⁶ M. J. Kamlet, J.-F. Gal, P.-C. Maria, R. W. Taft *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1985, 1583.

- aminas alifáticas y algunos éteres (alifáticos no cíclicos de cadena larga) se desvían de la tendencia general ($n = 103$, $r = 0,934$, $sd = 0,109$). Estas desviaciones pueden ser atribuidas a aspectos conformacionales ya que el grupo donador en las sondas utilizadas para desarrollar la escala β puede experimentar rotaciones.

Sin embargo no se observa separación en familias con lo que parece innecesario introducir el parámetro ξ para corregir los valores de la escala β .

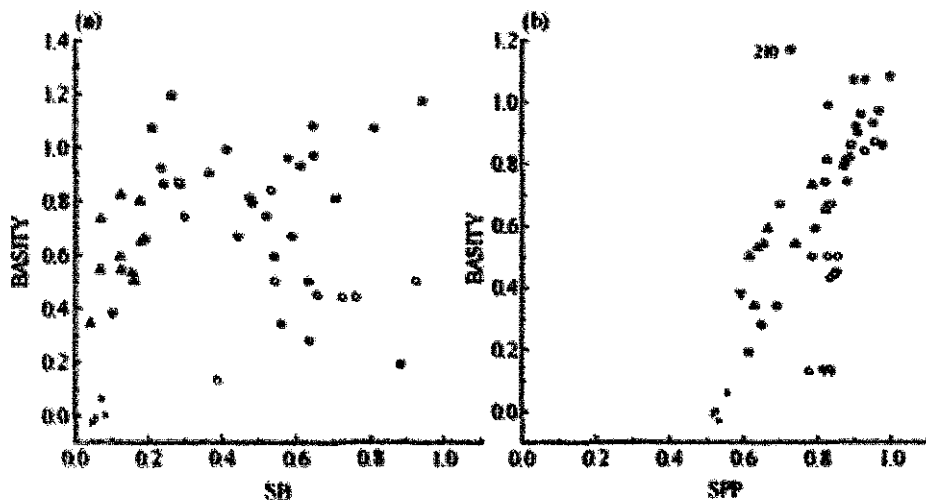
3.3. Escala Basity.

Swain y col.³⁷ llevaron a cabo un tratamiento biparamétrico basado en cálculos estadísticos de 1080 conjuntos de datos para 61 disolventes y 77 reacciones y propiedades físicas sensibles al disolventes (constantes de velocidad, relación de productos, constantes de equilibrio, espectros UV-Vis, IR, RSE y RMN) y establecieron que todos los efectos de los disolventes se pueden racionalizar en términos de dos escalas complementarias: A_j (σ Acity) que mide la tendencia del disolvente a solvatar aniones, acidez por enlace de hidrógeno y electrofilia, y B_j (σ Basity) que mide la tendencia a solvatar cationes, basicidad por enlace de hidrógeno y nucleofilia. Consideraron la suma ($A_j + B_j$) como una medida de polaridad en términos de la capacidad total de solvatación del disolvente.

Como puede verse en la figura 2.16.(a) no hay una relación lineal entre los datos de SB y los de B_j ($n = 51$, $r = 0,224$); sin embargo, en la representación de la escala Basity frente a nuestra escala de polaridad SPP, figura 2.16.(b), se observa cierta relación entre ambas ($n = 50$, $r = 0,788$, $sd = 0,189$) lo que parece indicar que contrariamente a lo supuesto por Swain y col. su escala de basicidad describe mayoritariamente la dipolaridad/polarizabilidad de los disolventes.

³⁷ C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell, S. Alumni *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 105, 502.

Figura 2.16



3.4. Escala B_p .

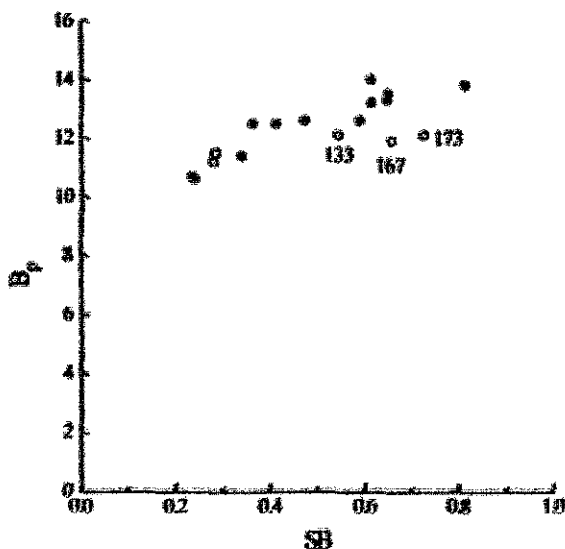
En 1993 Fawcett desarrolló una escala de basicidad, la escala B_p^{34} , para disolventes polares próticos y no próticos a partir de la energía Gibbs de solvatación estándar de un catión monovalente, basada en el método de la aproximación esférica (MSA), según la expresión:

$$G_s^{\ominus}(C^+) = -\frac{N_A z_+^2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \frac{B_p}{1 + r_+ B_p} \quad (2.13)$$

³⁴ W. R. Fawcett *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 9540.

donde N_0 es el número de Avogadro, z_i la carga iónica, e_0 la carga electrónica fundamental, ϵ_0 la permitividad en el vacío, ϵ_s la permitividad del disolvente y r_i el radio iónico.

Figura 2.17



En la representación de Bp frente a SB, figura 2.17, se observa que ambos conjuntos de datos están bastante bien relacionados ($n = 14$, $r = 0,927$, $sd = 0,442$) si excluimos los tres disolventes hidroxílicos [metanol (133), etanol (167) y 1-propanol (173)] cuyos valores de Bp, de acuerdo con Fawcett, no deben ser seguros, ya que la suposición TATB³⁹ (igual solvatación de Ph_4As^+ y Ph_4B^-) a partir de la que se han obtenido estos valores, no es correcta para disolventes próticos.

³⁹ B. G. Cox, A. J. Parker *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 408.

(b) Escalas obtenidas de soluciones diluidas del ácido y las bases en un disolvente inerte.

3.5. Escala DN.

En 1966 Gutmann^{37,40} utilizó el término "donicidad" para designar una medida de la capacidad para donar un par de electrones y propuso la escala DN (donor number) para expresar de una manera semicuantitativa la fuerza donadora del disolvente. Esta escala se define como el valor absoluto de la entalpía de formación del aducto entre el pentacloruro de antimonio y disolventes donadores (EPD), medida calorimétricamente en disoluciones diluidas de 1,2-dicloroetano, como disolvente inerte, a temperatura ambiente.

En la figura 2.18 se observa una proporcionalidad entre DN y la escala SB ($n = 26$, $r = 0,926$, $sd = 3,66 \text{ kcal.mol}^{-1}$) [no hemos incluido el valor de trietilamina (61,0)].

A pesar de que esta escala ha sido una de las más ampliamente utilizadas, actualmente su valor se ha cuestionado tanto conceptual⁴¹ como experimentalmente^{38,42}: (a) por la utilización de 1,2-dicloroetano como disolvente de referencia, ya que la existencia de dos isómeros rotacionales, el *gauche* polar y el *trans* no polar, podría complicar las interacciones soluto-disolvente, (b) por las reactividades del ácido de Lewis, así en base débiles no se han corregido los valores para tener en cuenta la disociación del complejo y (c) por el método calorimétrico empleado, que

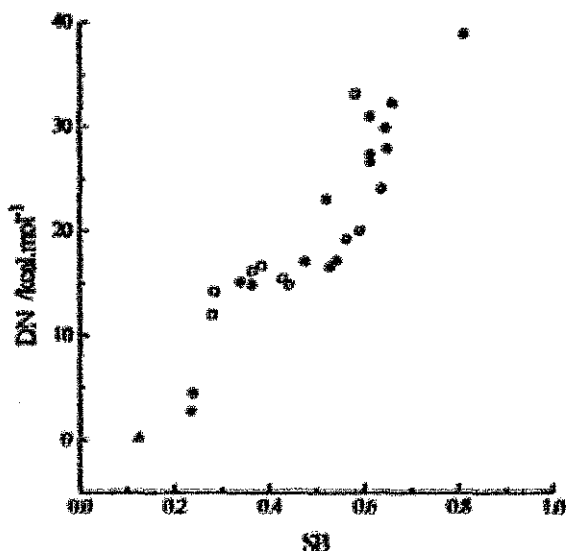
³⁷ V. Gutmann *Coord. Chem. Rev.* 1976, 18, 225.

³⁸ R. S. Drago *Coord. Chem. Rev.* 1980, 33, 251; R. S. Drago *Pure Appl. Chem.* 1980, 52, 2261.

⁴² Y. Y. Liu, R. S. Drago *Inorg. Chem.* 1972, 11, 202; G. Olofsson, I. Olofsson *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 7231; R. W. Taft, N. J. Pienta, M. J. Kamlet, E. M. Arnett *J. Org. Chem.* 1981, 46, 661; O. W. Kolling *Anal. Chem.* 1982, 54, 260; J. C. Bollinger, G. Yvernault, T. Yvernault *Thermochim. Acta* 1983, 60, 137.

no permite controlar la estequiometría del complejo formado ni separar las fuentes de calor debidas a reacciones laterales.

Figura 2.18



Bollinger y col. encontraron que la trietilamina es rápidamente cuaternizada por 1,2-dicloroetano bajo la acción catalítica de SbCl_5 , como ya habían sugerido anteriormente Taft y col.; éstos dieron un valor menor (30,7) que concuerda mejor con nuestros valores.

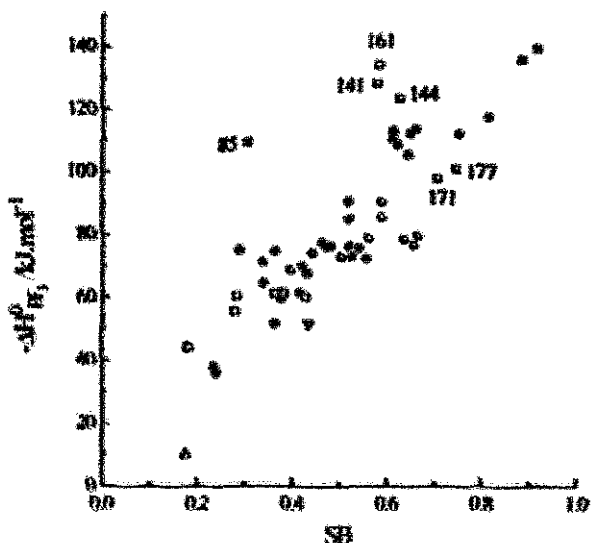
Estas críticas han llevado al desarrollo de escalas de basicidad de Lewis alternativas tales como la escala $\Delta H^\circ(\text{BF}_3)$.

3.6. Escala $\Delta H^\circ(\text{BF}_3)$.

Maria y Gal²⁴ establecieron una escala de basicidad de Lewis a partir de medidas calorimétricas de entalpías de formación de aductos 1:1 de disolventes EPD con trifluoruro de boro gaseoso, en diclorometano como disolvente a 25°C.

La escala fue establecida mediante una técnica experimental más adecuada que en el caso anterior y, especialmente, con una sonda (BF_3) que ofrece ventajas sustanciales respecto a la empleada por Gutmann y col. (SbCl_5).

Figura 2.19

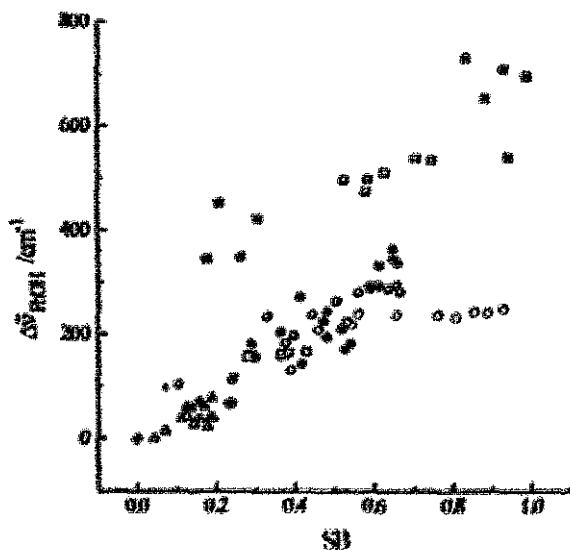


En la figura 2.19 se representan los valores de $-\Delta H^{\circ}_{\text{BF}_3}$ frente a la SB. Los dos parámetros están relacionados linealmente ($n = 52$, $r = 0,899$, $sd = 11,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La *N,N*-dimetilunilina (85) se desvía marcadamente de la tendencia general debido a que se hace altamente básica por complejación con BF_3 . También la piridina (141), 2-metil- (161) y 4-metilpiridina (144) son extremadamente básicas frente a BF_3 , mientras que 2,6-dimetil- (171) y 2,4,6-trimetilpiridina (177) siguen bastante bien la tendencia general.

⁴³ J.-F. Gal, P.-C. Maria *Prog. Phys. Org. Chem.* 1990, 17, 159; P.-C. Maria, J.-F. Gal, R. W. Taft *New J. Chem.* 1987, 11, 617.

3.7. Escala B_{MeOH}

Figura 2.20



Debido a la imposibilidad de medir la frecuencia $\bar{\nu}_{\text{MeOD}}$ del MeOD en el medio de la base pura por el solapamiento de las bandas del metanol libre y unido a la base y las bandas de absorción del disolvente, Koppel y Paju desarrollaron una nueva escala de basicidad de Lewis⁴⁴

$$B = \Delta \bar{\nu}_{\text{MeOH}}^{\text{CCl}_4} = \bar{\nu}_{\text{MeOH}}^{\text{CCl}_4} - \bar{\nu}_{\text{MeOH}}^{\text{CCl}_4} \quad (2.14)$$

donde $\bar{\nu}_{\text{MeOH}}^{\text{CCl}_4}$ y $\bar{\nu}_{\text{MeOH}}^{\text{CCl}_4}$ se refieren a las frecuencias de tensión del OH del fenol libre y del fenol unido a la base por enlace de hidrógeno, respectivamente, en CCl_4 .

Estos nuevos parámetros B sustituyeron a las correspondientes $\bar{\nu}_{\text{MeOD}}$ en su ecuación multiparamétrica $A = A_0 + yY + pP + eE + bB$.

⁴⁴ I. A. Koppel, A. I. Paju *Reakts. Spozobnost. Org. Soedin* 1974, 11, 121.

En la figura 2.20 se ha representado este nuevo parámetro B frente a nuestra escala viéndose que como en el caso de $B_{(METH)}$ se desvían aminas y piridinas. También se desvían algunos alcoholes.

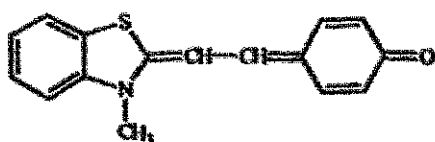
La comparación de nuestra escala SB con las establecidas anteriormente permite extraer varias conclusiones interesantes. Estas escalas son más o menos proporcionales a la SB ; sin embargo, la relación no es lo suficientemente buena como para asignarles un mutuo valor predictivo. En cualquier caso en ninguna de las representaciones anteriores se muestran efectos de familia dependencia.

Debe ser advertido por otra parte, que la 5-nitroindolina es una amina sustituida pero proporciona resultados coherentes con aquellos obtenidos usando un fenol como sonda ácida, ver figura 2.5.(a) y 2.10.(a), y no muestra familia dependencia. Estos resultados suscitan varias cuestiones sobre las supuestas características que debe poseer un compuesto para que sea una sonda adecuada en el desarrollo de una escala de basicidad.

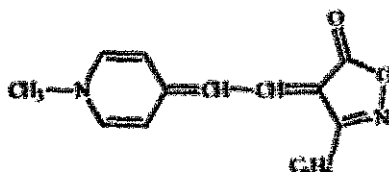
3. ESCALA DE ACIDEZ SA



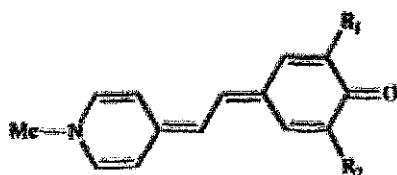
El gran solvatochromismo negativo de las merocianinas 1 y 2 llevó a Brooker y col.¹ a proponer estas sustancias como indicadores de polaridad del disolvente. Dentro de las merocianinas, la estilbeno betaina (SB) es una de las más importantes por poseer uno de los mayores desplazamientos hipsocromicos conocidos, aproximadamente 6500 cm^{-1} entre el cloroformo ($\lambda_{\text{max}} = 620\text{ nm}$) y el agua ($\lambda_{\text{max}} = 442\text{ nm}$).



1



2



SB	$R_1 = R_2 = \text{H}$
TBSB	$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{Bu}^t$
DTBSB	$R_1 = R_2 = \text{Bu}^t$

Sin embargo Bayliss y McRae², después de estudiar el espectro electrónico de 2 en varios disolventes, llegaron a la conclusión de que este desplazamiento solvatoacrómico correspondía más al carácter donador de protones del disolvente que a su constante dieléctrica.

¹ L. G. S. Brooker, G. H. Heyes, R. H. Sprague, R. H. Van Dyke, E. Vandare, G. Vanzandt, F. L. White, H. W. J. Cressman, S. G. Dent *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 5332.

² N. S. Bayliss, E. G. McRae *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 5803.

También se ha demostrado en la SB que el gran desplazamiento solvatocrómico no es debido a un cambio en los efectos no específicos del disolvente sino a un cambio en su acidez³. Ya que en la SB el átomo de oxígeno es el centro básico, una posible forma de reducir la contribución de la acidez del disolvente sería proteger este centro con dos grupos voluminosos en *orto*. Así la DTBSB (con dos grupos *tert*-butilo en *orto* respecto del oxígeno), en la que los efectos específicos están impedidos, presenta sólo un pequeño efecto solvatocrómico que puede atribuirse a efectos no específicos (esto hace que SB no sea una sonda adecuada para estudiar la polaridad del medio).

El grupo carbonilo de las estilbeno betainas tiene los dos pares solitarios del oxígeno situados en el plano del anillo quinónico, lo que permite tener dos (SB), uno (TBSB) o ningún canal (DTBSB) para la aproximación del disolvente ácido en función del número de grupos *tert*-butilo en *orto*.

Se ha mostrado recientemente⁴ para un conjunto de veinte alcoholes que la diferencia del número de ondas correspondiente al primer máximo de absorción de SB y TBSB, así como de TBSB y DTBSB es prácticamente idéntica y que un par solitario del átomo de oxígeno es lo suficientemente básico a través de enlace de hidrógeno como para servir de sonda de acidez en espectroscopía UV-Vis. Así, el máximo de absorción para TBSB se desplaza aproximadamente 1000 cm^{-1} desde el 1-decanol al etanol mientras que para DTBSB sólo lo hace aprox. 300 cm^{-1} .

Esta sensibilidad a la acidez y las idénticas características estructurales de TBSB y DTBSB, que deben conferirles similares sensibilidades a la basicidad y a la dipolaridad/polarizabilidad del disolvente, hacen de estos dos compuestos una pareja sonda/homomorfo apropiada para desarrollar una escala de acidez.

Un aspecto adicional del espectro de estas estilbeno betainas, que las hace aún más interesantes como sondas de acidez, es que su primera banda de absorción presenta estructura o no en función de la naturaleza del disolvente. En un disolvente no ácido, que no interacciona directamente con el par solitario del oxígeno, la banda

³ J. Catalán, E. Mena, W. Meutermaans, J. Elguero *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 96, 3615.

⁴ J. Catalán, P. Pérez, J. Elguero, W. Meutermaans *Chem. Ber.* 1993, 126, 2445.

es estructurada, mientras que no lo es cuando interacciona con un disolvente ácido^{3,5}, figura 3.1. Cuando esta pérdida de estructura ocurre en la DTBSB (con pirrol, N-metilformamida, formamida, glicerol, 2-propinol, 2-cloroctanol y 1,2-etanodiol), para evitar errores debidos al cambio en la forma de la banda, se considera ésta como el resultado de la superposición de cuatro Gaussianas⁴.

Debido a la baja presión de vapor de estas sondas no se han podido obtener su espectros en fase gas y tampoco ha sido posible determinarlos a partir de la relación lineal existente⁶ entre la posición de la primera banda de absorción en *n*-alcanos y la correspondiente función de Lorenz-Lorentz $f_1(n^2) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ debido a su insolubilidad en disolventes no próticos de baja polaridad.

Todo esto nos ha llevado a elegir el método de comparación solvatocrómico de Kamlet y Taft⁷ y la conducta de la DTBSB, en los disolventes estudiados, como la referencia no básica para desarrollar nuestra escala de acidez de disolventes, la escala SA⁸.

La utilización del método de comparación solvatocrómico requiere que se cumplan la siguientes condiciones:

1. La representación de los correspondientes valores de σ_{max} para la sonda y el homonorfo en una serie de disolventes de polaridad y basicidad variable, en los que la posibilidad de enlace de hidrógeno se ha excluido, deben mostrar una relación lineal con un coeficiente de correlación aceptable.
2. Los datos que representan a disolventes que pueden interaccionar por enlace de hidrógeno deben desplazarse de la regresión lineal una cantidad significativa estadísticamente, que refleje un orden razonable de acidez.

³ J. Catalán, P. Pérez, J. Elguero *J. Phys. Org. Chem.* 1992, 5, 609.

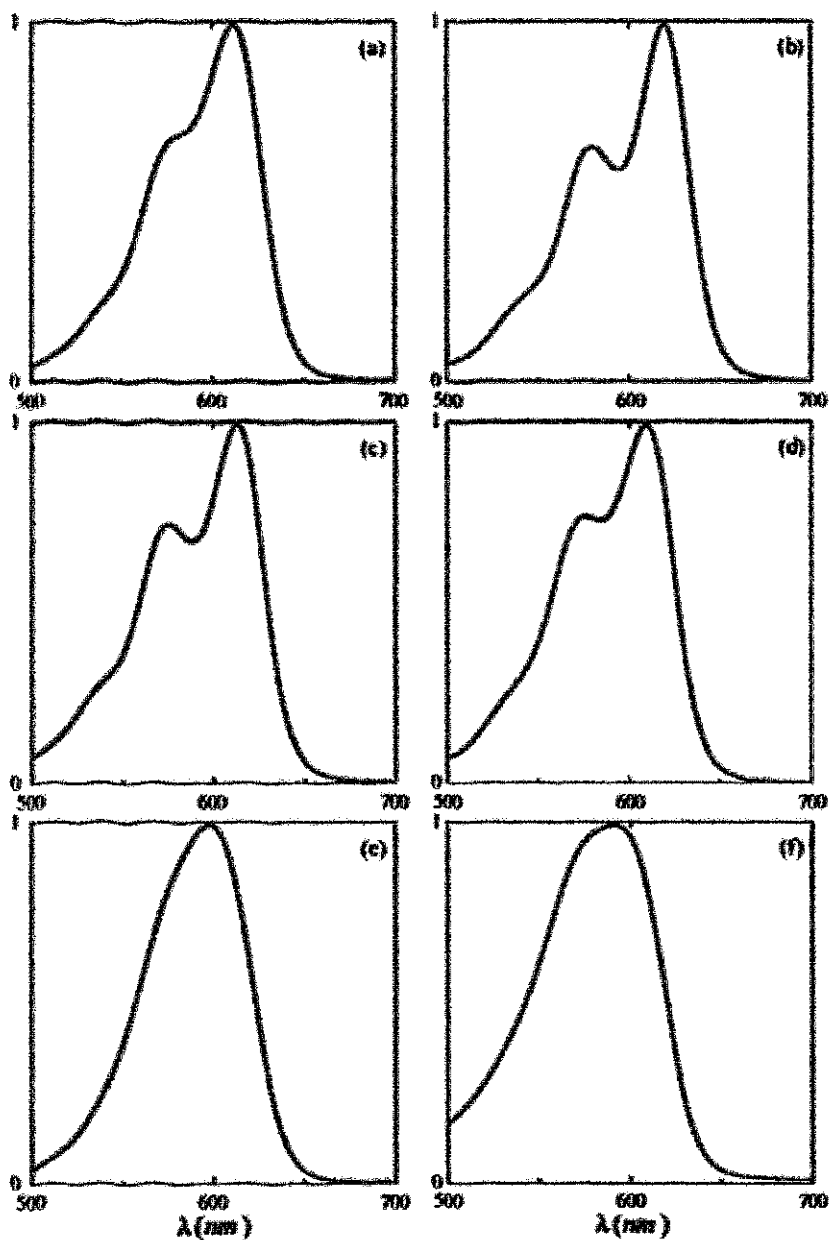
⁴ I. Renge *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1992, 69, 135.

⁷ a) M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 377.

b) R. W. Taft, M. J. Kamlet *ibid.* 1976, 98, 2886.

⁸ J. Catalán, C. Díaz *Liebigs Ann./Recueil* 1997, en prensa.

Figura 3.1 Espectros de absorción normalizados en el máximo para TBSB en (a) N,N-dietilformamida, (b) tetrametilguanidina, (c) butanona, (d) acetona, (e) DMSO y (f) carbonato de propileno.



En la figura 3.2 se representan los valores de $\bar{\nu}_{\text{IRCS}}$ y $\bar{\nu}_{\text{DRCS}}$ para los 121 disolventes estudiados y como puede verse se cumplen los requisitos del método de comparación solvatocrómico. Hay un grupo de 50 disolventes (■) considerados no ácidos y que son la base para la definición de acidez cero. Este grupo de disolventes muestran la siguiente relación lineal

$$\bar{\nu}_{\text{IRCS}} = (1,4049 \pm 0,0585) \bar{\nu}_{\text{DRCS}} - 6288,7 \quad (3.1)$$

($n = 50$, $r = 0,961$, $sd = 43,34 \text{ cm}^{-1}$).

Los disolventes de este grupo con los valores de $\bar{\nu}_{\text{IRCS}}$ que más se desvían respecto a los que deberían tener según el valor de $\bar{\nu}_{\text{DRCS}}$ son el 2-metiltetrahidrofurano que se desvía -83 cm^{-1} y la 4-metilpiridina que lo hace 67 cm^{-1} . En este grupo de disolventes no ácidos hay de distinta polaridad, tales como el 1,4-dioxano ($\text{SPI}^{\text{N}} = 0,701$) y la N,N-dietilformamida ($\text{SPI}^{\text{N}} = 0,939$) y desde ligeramente básicos, como el 1-metilpirrol ($\text{SB} = 0,244$), al más básico de nuestra escala SB, la tetrametilguanidina ($\text{SB} = 1$).

Los disolventes ácidos se desvían de la regresión lineal de forma proporcional a su acidez y la magnitud de este desplazamiento viene dada por el término $\Delta\bar{\nu}$, que se obtiene como la diferencia entre el valor de $\bar{\nu}_{\text{IRCS}}$ medido y el que le correspondería a este disolvente en la recta de los no ácidos

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{IRCS}} - (1,4049 \bar{\nu}_{\text{DRCS}} - 6288,7) \quad (3.2)$$

Los correspondientes valores de $\Delta\bar{\nu}$ para cada disolvente se dan en la Tabla 3.1. Con el fin de obtener una escala normalizada entre cero (para los cincuenta primeros disolventes de la tabla) y un valor próximo a la unidad para los disolventes más ácidos, hemos asignado arbitrariamente al etanol un valor de 0,4. Por consiguiente, el parámetro de acidez viene dado por la expresión

$$SA = \frac{\Delta \tilde{\nu}}{\Delta \tilde{\nu}_{\text{acetona}}} 0,4 = \frac{\Delta \tilde{\nu}}{1299,8} 0,4 \quad (3.3)$$

Los valores de SA se dan en la Tabla 3.1 en orden creciente dentro de cada grupo de ácidos (C-H, N-H y O-H).

La sensibilidad de la escala SA a la acidez de los disolventes estudiados está confirmada por el gran incremento del número de ondas para el disolvente más ácido de los estudiados, el 1,2-etanodiol con un $\Delta \tilde{\nu} = 2331 \text{ cm}^{-1}$. Esto nos ha permitido clasificar correctamente disolventes que apenas son ácidos o sólo lo son moderadamente; sin embargo, una sonda tan básica como TBSB no es apropiada para disolventes altamente ácidos ya que se protona (estos ácidos requieren una sonda menos básica).

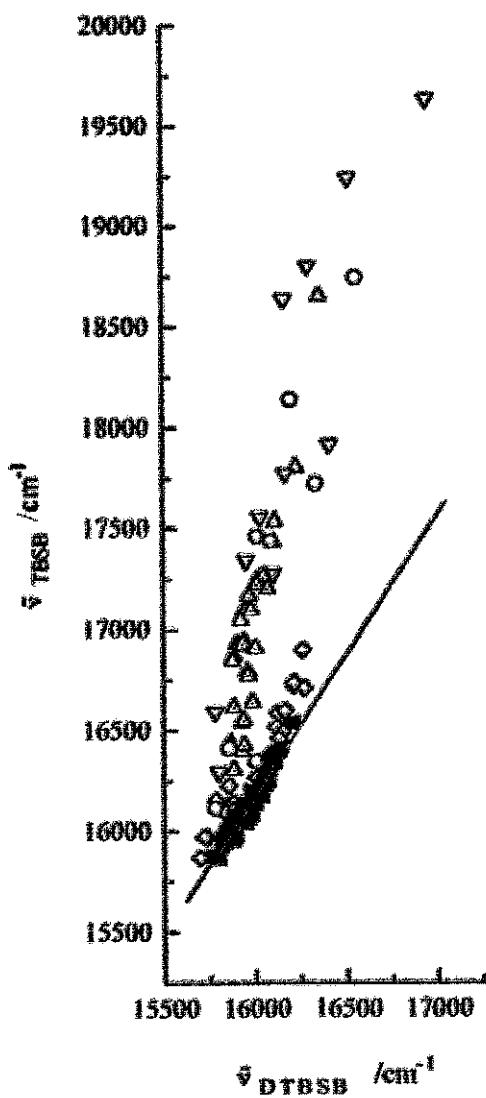
Hay que destacar que los disolventes acetona y butanona, a los que Kamlet y Taft⁹ dieron un valor de acidez bajo (0,08 y 0,06 respectivamente), en nuestra escala son no ácidos (se sitúan dentro de los 50 disolventes que definen la línea de referencia). Como puede verse en la figura 3.1 la sonda TBSB presenta estructura en ambos disolventes al igual que en N,N-dietilformamida y tetrametilguanidina. En esta figura también se muestran los espectros de TBSB en DMSO y en carbonato de propileno (ácidos C-H) con una pérdida de estructura en su primera banda que indica que la sonda interacciona con las sustancias ácidas.

Del análisis de los datos de la escala SA se obtienen varias conclusiones sobre la influencia de efectos estructurales en la acidez de los disolventes, principalmente:

1. Una adecuada sustitución dentro del grupo de los alcoholes permite abarcar todo el rango de acidez de enlace de hidrógeno. Por ejemplo el 2-octanol puede considerarse muy poco ácido ($SA = 0,088$) y el 1,2-etanodiol altamente ácido ($SA = 0,717$), los perfluoroalcoholes deben ser aún más ácidos.

⁹ M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2877.

Figura 3.2. Comparación solvatocrómica de TBSB y DTBSB (\bullet : no ácidos, Δ : alcoholes primarios, \triangle : alcoholes secundarios y terciarios, ∇ : resto alcoholes, \ominus : ácidos NH y \odot : resto disolventes).



2. La acidez de los *n*-alcoholes disminuye significativamente cuando aumenta la longitud de la cadena pero se estabiliza a partir del nonanol.
3. La ciclación disminuye la acidez. Así, 1-pentanol/ciclopentanol :0,319/0,258; 1-hexanol/ciclohexanol: 0,315/0,258; 1-heptanol/cicloheptanol: 0,302/0,183; 1-octanol/ciclooctanol 0,299/0,137.
4. La aromatización hace a la anilina (SA = 0,132) y al pirrol (SA = 0,387) ácidos frente a sus homólogos saturados ciclohexilamina y pirrolidina, respectivamente, que no lo son (SA = 0).
5. La acidez de los alcoholes disminuye drásticamente cuando aumenta la alquilación del carbono que soporta el grupo hidroxilo. Los valores de SA para 1-butanol, 2-butanol y 2-metil-2-propanol son respectivamente: 0,341; 0,221 y 0,145.

También ha sido posible evaluar la acidez del grupo fenólico de las formas abiertas de los salicilatos, que están presentes mayoritariamente como compuestos con formas cerradas debido a la presencia de enlace de hidrógeno intramolecular (IMHB) en su estructura.

Hay que resaltar que algunos de estos comportamientos estructurales (2, 3 y 4) son contrarios a los manifestados por estos disolventes en su comportamiento como básicos según la escala SB¹⁰.

¹⁰ J. Catalán, C. Díaz, V. López, P. Pérez, J.-L. G. de Paz, J.-G. Rodríguez *Liebigs Ann.* 1996, 1785.

Tabla 3.1 Número de ondas para los máximos de la primera banda de absorción de la sonda ($\bar{\nu}_{\text{TRSB}}$) y su homomorfo ($\bar{\nu}_{\text{DTBSB}}$), y los valores normalizados de SA.

nº	disolvente	$\bar{\nu}_{\text{DTBSB}}$	$\bar{\nu}_{\text{TRSB}}$	$\Delta\bar{\nu}$	SA
no ácidos					
1	2-metiltetrahidrofurano	15981	16080	-83,0	0,0(-0,026) ^[a]
2	butilamina	15967	16065	-78,3	0,0(-0,024)
3	4-metilmorfolina	15949	16045	-73,0	0,0(-0,022)
4	piperidina	15882	15954	-69,9	0,0(-0,021)
5	acetato de propilo	16035	16172	-66,9	0,0(-0,021)
6	ciclohexilamina	15895	15976	-66,2	0,0(-0,020)
7	tetrahidropirano	15962	16078	-58,3	0,0(-0,018)
8	1,4-dioxano	16002	16136	-56,5	0,0(-0,017)
9	acetato de isopentilo	16026	16171	-55,2	0,0(-0,017)
10	acetato de butilo	16026	16181	-45,2	0,0(-0,014)
11	acetato de metilo	16073	16249	-43,3	0,0(-0,013)
12	N,N-dietilanilina	15800	15867	-41,7	0,0(-0,013)
13	ortoformiato de metilo	16059	16232	-40,6	0,0(-0,012)
14	1,2-dimetoxictano	16055	16228	-39,0	0,0(-0,012)
15	tetrahidrofurano	15978	16120	-38,8	0,0(-0,012)
16	acetato de etilo	16040	16210	-35,9	0,0(-0,011)
17	2,4,6-trimetilpiridina	15836	15945	-14,3	0,0(-0,004)
18	2,6-dimetilpiridina	15818	15930	-4,0	0,0(-0,001)
19	adipato de metilo	15973	16150	-1,8	0,0 (0,000)
20	fosfato de etilo	16108	16342	0,6	0,0 (0,000)
21	1,3-dioxolano	15999	16190	1,7	0,0 (0,000)
22	4-metil-2-pentanona	16027	16230	2,4	0,0 (0,000)
23	butanona	16080	16306	3,9	0,0 (0,001)
24	formiato de propilo	16039	16250	5,5	0,0 (0,002)

Tablu 3.1 (Continua).

n°	disolvente	\bar{v}_{prase}	\bar{v}_{Tase}	$\Delta \bar{v}$	SA
25	oxalato de butilo	15983	16172	6,2	0,0 (0,002)
26	bis(2-metoxietil) eter	16046	16263	8,7	0,0 (0,003)
27	nitroetano	16089	16328 ^{bl}	13,3	0,0 (0,004)
28	pirrolidina	15899	16062	14,2	0,0 (0,004)
29	isobutironitrilo	16101	16349	17,4	0,0 (0,005)
30	1,2-dimetoxibenceno	15835	15980	22,1	0,0 (0,007)
31	tetrametilguanidina	15949	16142	23,9	0,0 (0,007)
32	acetona	16144	16416	24,0	0,0 (0,007)
33	formiato de metilo	16130	16397	24,7	0,0 (0,008)
34	2,3,3-trimetilindolenina	15809	15947	25,6	0,0 (0,008)
35	N,N-dimetilanilina	15760	15879	26,5	0,0 (0,008)
36	ciclopentanona	15987	16200	28,6	0,0 (0,009)
37	valeronitrilo	16042	16278	29,3	0,0 (0,009)
38	benzoato de etilo	15823	15974	33,0	0,0 (0,010)
39	benzoato de metilo	15814	15963	34,6	0,0 (0,011)
40	3,5,5-trimetil-2-ciclohexenona	15939	16142	38,0	0,0 (0,012)
41	N,N-diethylacetamida	16079	16341	40,3	0,0 (0,012)
42	butironitrilo	16086	16353	42,5	0,0 (0,013)
43	2-metilpiridina	15836	16003	43,7	0,0 (0,013)
44	1-metilpirrol	15860	16037	44,0	0,0 (0,014)
45	N,N-diethylformamida	16084	16358	50,3	0,0 (0,015)
46	fosfato de metilo	16211	16540	53,9	0,0 (0,017)
47	ciclohexanona	15973	16206	54,2	0,0 (0,017)
48	morfolina	15913	16124	56,5	0,0 (0,017)
49	tetrametilurea	16057	16328	58,2	0,0 (0,018)
50	4-metilpiridina	15875	16081	66,9	0,0 (0,021)

Tabla 3.1 (Continúa).

n°	disolvente	$\bar{\nu}_{\text{DMSO}}$	$\bar{\nu}_{\text{TMSH}}$	$\Delta \bar{\nu}$	SA
ácidos C-H					
51	triacetin (C ₉ H ₁₄ O ₆)	16003	16270	76,1	0,023
52	1-metil-2-pirrolidinona	16080	16381	78,9	0,024
53	N,N'-dimetilpropilenurea	16073	16377	84,7	0,026
54	N,N-dimetilacetamida	16130	16464	91,7	0,028
55	1,2-dicloroetano	15879	16116	96,3	0,030
56	propionitrilo	16151	16499	97,2	0,030
57	N,N-dimetilformamida	16159	16515	101,9	0,031
58	piridina	15869	16112	106,3	0,033
59	1,2-diclorobenceno	15697	15872	108,0	0,033
60	diclorometano	15876	16147	131,5	0,040
61	acetofenona	15832	16097	143,3	0,044
62	acetonitrilo	16270	16713	144,0	0,044
63	benzonitrilo	15848	16130	153,8	0,047
64	cloroformo	15735	15972	154,6	0,047
65	sulfolano	16115	16520	168,7	0,052
66	nitrobenceno	15718	15976	182,5	0,056
67	γ -butirolactona	16162	16603	185,7	0,057
68	N-metilimidazol	16125	16591	225,7	0,069
69	dimetil sulfóxido	16212	16723	235,5	0,072
70	N,N-dimetiltioformamida	15853	16231	247,8	0,076
71	nitrometano	16213	16742 ^[6]	253,1	0,078
72	fenil metil éter	15781	16155	273,0	0,084
73	carbonato de propileno	16262	16903	345,2	0,106
ácidos N-H					
74	etilendiamina	16005	16349	152,3	0,047
75	N-metilaniлина	15779	16118	238,8	0,073

Tabla 3.1 (Continúa).

n°	disolvente	$\bar{v}_{\text{C=O}}$	$\bar{v}_{\text{N-H}}$	$\Delta \nu$	SA
76	anilina	15856	16415	427,6	0,132
77	N-metilacetamida	16336	17726	1064,2	0,328
78	2-pirrolidinona	16089	17443	1128,3	0,347
79	pirrol	16012 ^[b]	17465	1258,4	0,387
80	N-metilformamida	16198 ^[b]	18143	1675,1	0,516
81	formamida	16553 ^[b]	18750	1783,4	0,549
ácidos hidroxílicos					
82	2-octanol	15880	16308	286,9	0,088
83	2-metil-2-butanol	15928	16399	310,4	0,096
84	3-pentanol	15938	16428	325,4	0,100
85	salicilato de etilo	15801	16295	384,9	0,118
86	ciclooctanol	15861	16438	443,6	0,137
87	2-hexanol	15935	16553	454,6	0,140
88	3-hexanol	15925	16540	455,7	0,140
89	2-metil-2-propanol	15985	16641	472,4	0,145
90	cicloheptanol	15882	16617	593,1	0,183
91	3-metil-2-butanol	15962	16775	638,7	0,196
92	2-pentanol	15960	16795	661,5	0,204
93	salicilato de metilo	15781	16594	712,0	0,219
94	2-butanol	16001	16909	717,9	0,221
95	1-undecanol	15876	16850	834,5	0,257
96	ciclopentanol	15924	16920	837,1	0,258
97	ciclohexanol	15930	16929	837,6	0,258
98	2-metil-1-pentanol	15939	16944	840,0	0,259
99	1-decanol	15886	16871	841,5	0,259
100	1-nonanol	15903	16932	878,6	0,270
101	2-propanol	16069	17207	920,4	0,283

Tabla 3.1 (Continúa).

n°	disolvente	\hat{q}_{DMSA}	\hat{q}_{MSA}	$\Delta \hat{q}$	SA
102	2-metil-1-butanol	15978	17098	939,2	0,289
103	2-butoxicanol	16102	17281	948,0	0,292
104	1-octanol	15922	17051	970,9	0,299
105	1-heptanol	15947	17098	982,8	0,302
106	2-metil-1-propanol	16045	17264	1011,1	0,311
107	1-hexanol	15969	17169	1022,9	0,315
108	3-metil-1-butanol	16009	17227	1024,7	0,315
109	1-pentanol	16018	17250	1035,0	0,319
110	1-butanol	16099	17436	1107,2	0,341
111	2-metoxietanol	16410	17920	1154,3	0,355
112	1-propanol	16110	17538	1193,8	0,367
113	2-feniletanol	15952	17345	1222,7	0,376
114	etanol	16226	17807	1299,8	0,400
115	alcohol bencílico	16029	17560	1329,6	0,409
116	2-propenol	16169	17777	1349,9	0,415
117	metanol	16357	18657	1965,8	0,605
118	glicerina	16945 ^(a)	19640	2122,7	0,653
119	2-propinol	16295 ^(a)	18806	2201,9	0,678
120	2-clorooctanol	16162 ^(a)	18640	2222,7	0,684
121	1,2-etanodiol	16516 ^(a)	19246	2331,4	0,717

^(a) Calculado a partir de la ec. 3.2; ^(b) Estimado por descomposición en gaussianas.

1. Correlación de Datos Experimentales con la Escala SA.

Puede que nuestra escala describe la acidez de enlace de hidrógeno (HEB) de los disolventes sin efectos contaminantes, podemos analizar conductas experimentales asignadas a este tipo de interacción específica y detectar cualquier desviación

de la dependencia en la acidez. Vamos a analizar datos obtenidos a partir de técnicas espectroscópicas y otras áreas de la química, para disolventes puros en todos los casos.

1.1. Datos de Espectroscopía IR.

1.1.1. $\tilde{\nu}_{C=O}$ (ureas).

La frecuencia de tensión del grupo carbonilo, $\tilde{\nu}_{C=O}$, en ureas no cíclicas y cíclicas como tetrametilurea (TMU) y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI)^{11,12} han sido correlacionadas con la capacidad electroreceptora de varios disolventes (representada esta por la escala AN de Gutmann¹³).

En la figura 3.3 se recogen los datos obtenidos por Nyquist y col.^{12a} para la $\tilde{\nu}_{C=O}$ de ambas ureas en distintos disolventes, frente a los correspondientes valores de SA. Los disolventes ácidos (metanol, etanol, 2-propanol y 2-metil-2-propanol) muestran una tendencia que es seguida por diclorometano, DMSO y nitrometano, para DMI también el acetonitrilo ($n = 7$, $r = 0,991$, $sd = 0,70 \text{ cm}^{-1}$ para TMU y $n = 8$, $r = 0,961$, $sd = 1,17 \text{ cm}^{-1}$ para DMI). El resto de disolventes de baja o nula acidez presentan frecuencias muy altas que no pueden ser asignadas a cambios en la acidez del disolvente.

La disminución del valor de $\tilde{\nu}_{C=O}$ al aumentar SA es razonable ya que la interacción del disolvente con el oxígeno debilita el enlace $C = O$ que se traduce en una disminución de la frecuencia.

¹¹ a) M. M. Wohar, J. K. Seehra, P. W. Jagodzinski *Spectrochim. Acta* 1983, 44A, 999.

b) E. I. Harnagea, P. W. Jagodzinski *Vib. Spectrosc.* 1996, 10, 169.

¹² a) R. A. Nyquist *Appl. Spectrosc.* 1989, 43, 1208.

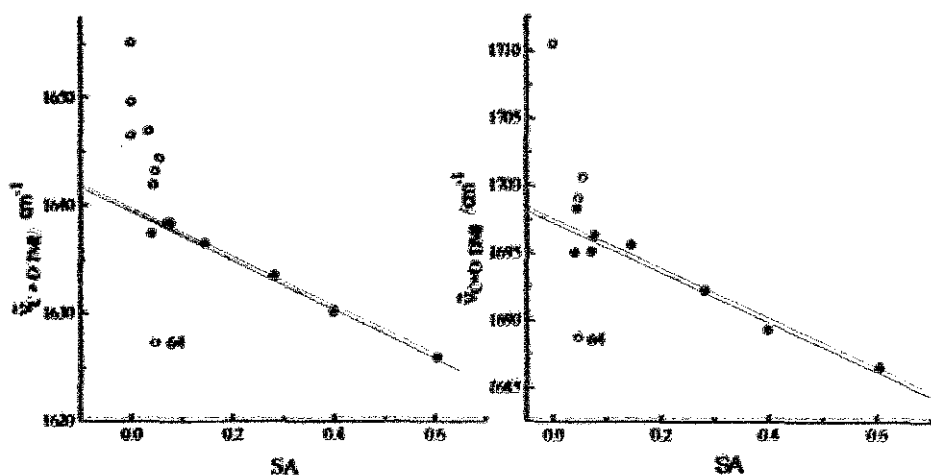
b) R. A. Nyquist, D. A. Luoma *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 1491.

c) R. A. Nyquist, C. L. Putzig, T. D. Clark *Vib. Spectrosc.* 1996, 12, 81.

¹³ U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger *Monatsh. Chem.* 1975, 106, 1235.

Hay que destacar el valor de $\bar{\nu}_{C=O}$ para el cloroformo (64), que es marcadamente bajo. Esto no puede ser atribuido a una gran acidez sino a que, como ha sido mostrado previamente por Nyquist, el cloroformo interacciona para dar un complejo de fórmula $(CCl_3H:CICCl_2H)_n$ que incrementa su acidez.

Figura 3.3



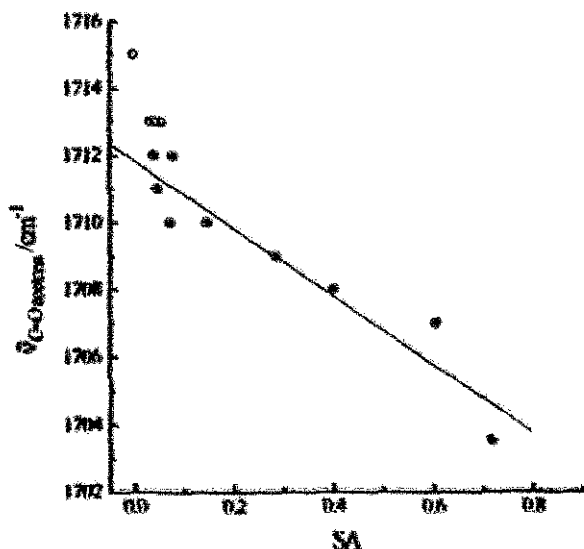
1.1.2. $\bar{\nu}_{C=O}$ (acetona).

En la figura 3.4 se representan los valores de $\bar{\nu}_{C=O}$ de la acetona para varios disolventes medidos por Nyquist^{12a} y para 1,2-etanodiol y nitrometano medidos por Symons¹⁴. Hay una buena correlación ($n = 9$, $r = 0,951$, $sd = 0,894 \text{ cm}^{-1}$) para los alcoholes, diclorometano, DMSO, cloroformo y nitrometano. Esto justifica que los alcoholes se desvíasen en la representación de $\bar{\nu}_{C=O}$ frente a la SPP, ver figura 1.6,

¹⁴ M. C.-R. Symons, G. Eaton, T. A. Shippey, J. M. Harvey *Chem. Phys. Lett.* 1980, 69, 344; M. C.-R. Symons, G. Eaton *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1985, 81, 1963.

ya que debido a su acidez interaccionan con la acetona mediante la formación de enlaces de hidrógeno.

Figura 3.4



1.2. Datos de Absorción UV-Vis.

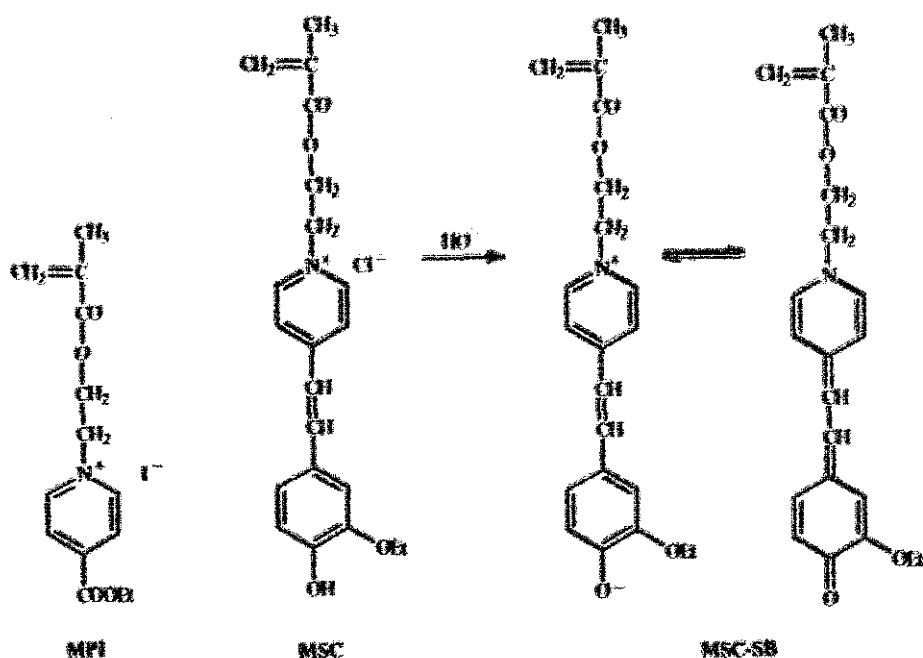
1.2.1. Transición electrónica con transferencia de carga (CT).

Strop y col.¹⁵ han llevado a cabo un estudio de la polaridad del microentorno de una serie de polímeros disueltos, sintéticos y naturales, mediante el desplazamiento solvatocrómico de la banda de transferencia de carga de un monómero embebido en las cadenas del polímero. Los monómeros utilizados fueron el yoduro de 1-metacrililoiloxietil-4-etoxicarbonilpiridinio, MPI, estructuralmente análogo al compuesto originalmente propuesto por Kosower para establecer su escala Z de

¹⁵ P. Strop, F. Mikes, J. Káňal *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 694.

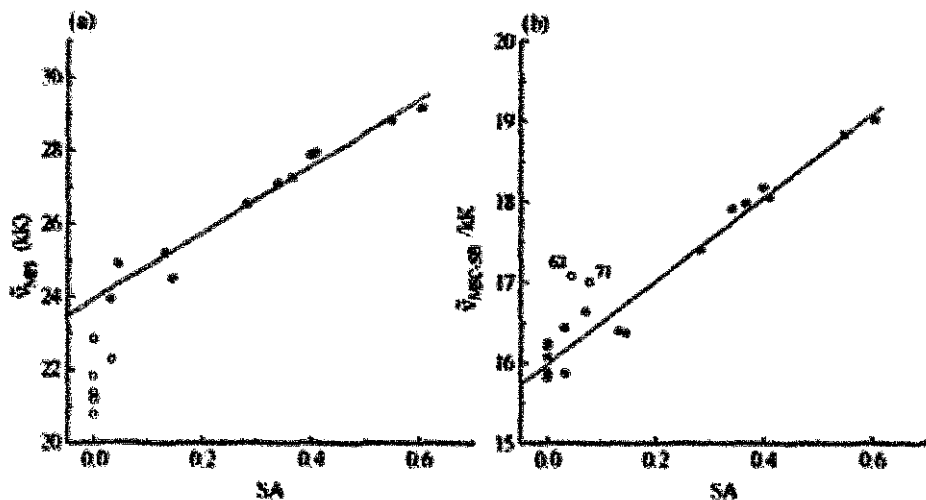
polaridad, y el cloruro de 1-(β -metacrilatoxiethyl)-4-(3-etoxi-4-hidroxiestiril)piridinio, MSC en forma de betaina, MSC-SB.

Los parámetros de polaridad semiempíricos obtenidos a partir de la banda solvatocrómica de MSC-SB fueron lineales con la escala $E_T(30)$ de Dimroth y Reichardt en todo el rango de aplicabilidad de MSC-SB y también con el parámetro Z , con lo que asumieron que la solvatación específica de estas moléculas no debía ser el factor más significativo.



En la figura 3.5 se representan los valores de $\bar{\nu}_{MPI}$ figura 3.5.(a) y $\bar{\nu}_{MSC-SB}$ figura 3.5.(b), frente a los valores de SA. Los disolventes ácidos muestran una buena correlación; así para MPI, $n = 11$, $r = 0,981$, $sd = 0,36$ kK y para MSC-SB, $n = 18$, $r = 0,982$, $sd = 0,25$ kK, en este último se desvían ligeramente nitrometano (71) y acetonitrilo (62). Las desviaciones de los máximos de los disolventes no ácidos en el gráfico de MPI no se pueden atribuir a cambios en la acidez.

Figura 3.5

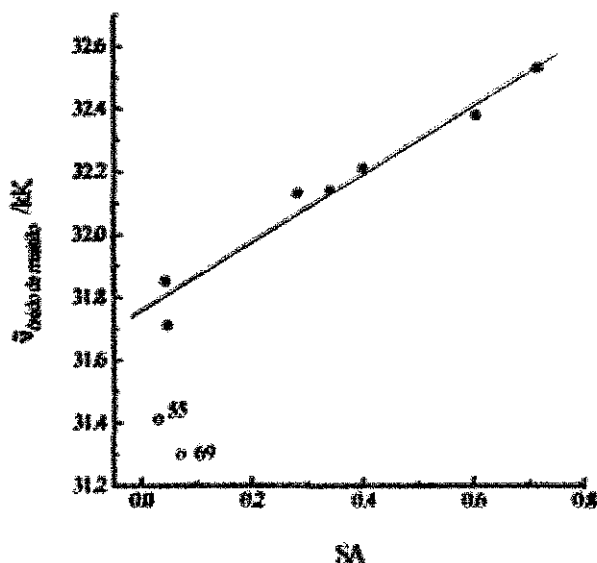


1.2.2. Transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$.

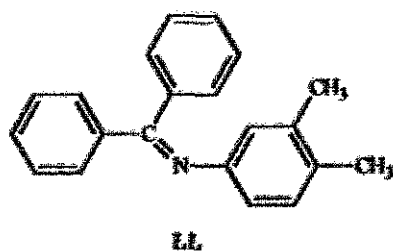
Kosower¹⁶ midió los máximos de la banda de absorción $n \rightarrow \pi^*$ del óxido de mesitilo (4-metil-3-penten-2-ona) en disolventes de polaridad variable, incluyendo alcoholes, y encontró una buena correlación entre estos valores y su escala Z. En la figura 3.6 se representan estos valores de $\bar{\nu}_{\max}$ frente a SA; excepto DMSO (69) y 1,2-dicloroetano (55) los disolventes muestran una buena correlación con SA ($n = 70$, $r = 0,981$, $sd = 0,06$ kK) que explica la desviación de los disolventes hidroxílicos en la representación de Z frente a nuestra escala SPP, ver figura 1.20.

¹⁶ E. M. Kosower *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 3261.

Figura 3.6



1.2.3. Transición electrónica $t_{2g} \rightarrow \pi^*$.



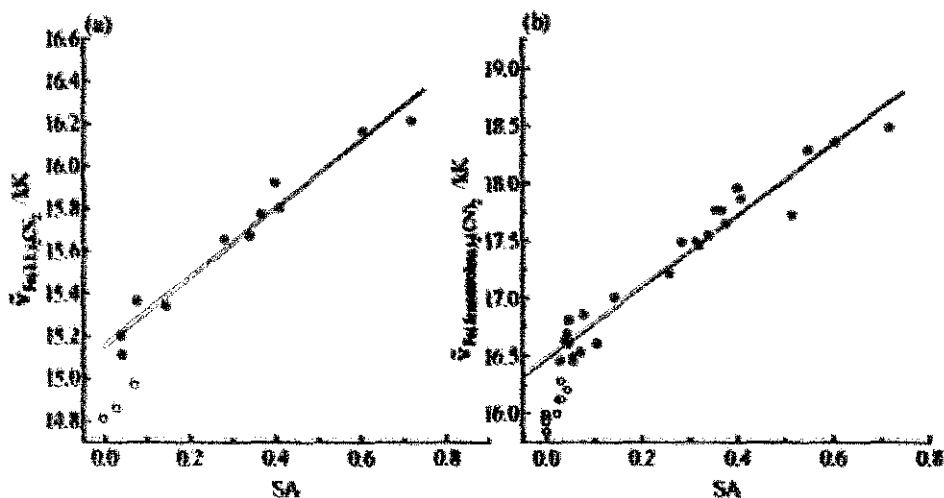
En la figura 3.7.(a) se muestran los valores de los máximos para la banda de absorción del bis[α -(2-piridil)benziliden-3,4-dimetilanilina]biscianoFe(II), $[\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2]$,¹⁷ asignada a la transferencia de carga desde el hierro a la base de Schiff, LL, frente a los valores de SA en varios disolventes. La proporcionalidad entre

¹⁷ J. Burgess *Spectrochim. Acta* 1962, 26A, 1957.

los dos conjuntos de datos ($n = 11$, $r = 0,981$, $sd = 0,07$ kK) es una clara indicación de que esas transiciones están influidas en gran parte por la acidez del disolvente.

Hay que resaltar que estos datos fueron incluidos en una de las seis series empleadas originalmente por Taft y Kamlet¹⁸ para construir su escala α .

Figura 3.7

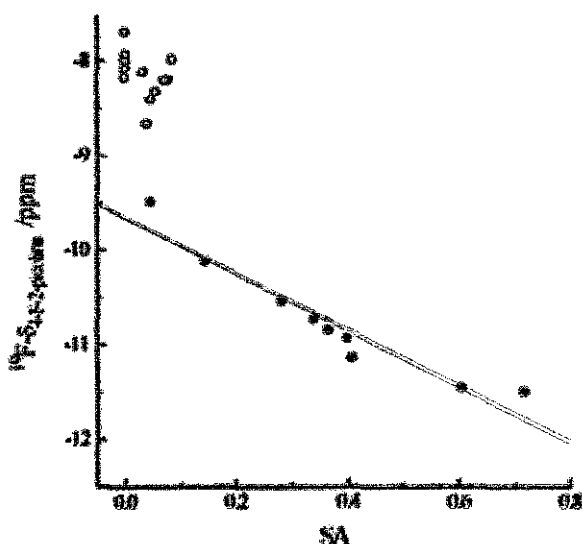


Por otro lado Spange y Keutel¹⁸ han investigado el solvatocromismo del complejo de Fe(II) $\text{Fe}(\text{fenantrolina})_2(\text{CN})_2$ en un gran número de disolventes de diferente polaridad y han atribuido el desplazamiento de la banda de absorción UV-Vis a la acidez por enlace de hidrógeno y a la dipolaridad/polarizabilidad de los disolventes. Como puede verse en la figura 3.7.(b) este conjunto de datos muestra una buena correlación con SA ($n = 25$, $r = 0,972$, $sd = 0,15$ kK).

¹⁸ S. Spange, D. Keutel *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 423.

1.3. Datos de Espectroscopía RMN.

Figura 3.8



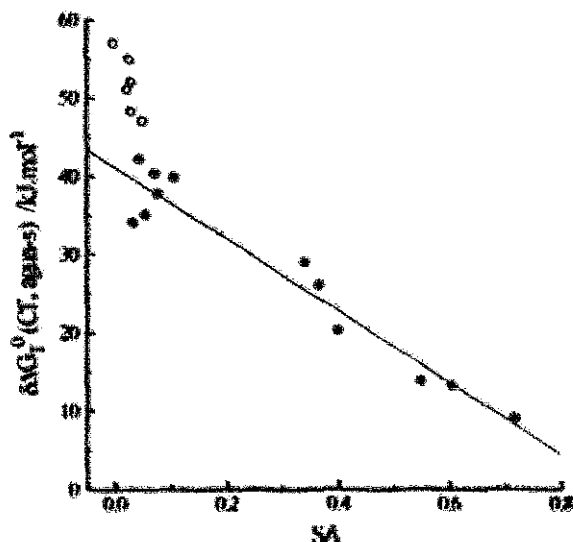
Giam y Lyle¹⁹ han obtenido los valores del desplazamiento químico de ^{19}F para la 4-fluoro-2-picolina en 32 disolventes, utilizando fluorobenceno como referencia interna. Encontraron que estos desplazamientos, en disolventes próticos, correlacionan bien con la escala $E_T(30)$ de Dimroth y Reichardt y que estos valores se sitúan en una línea separada respecto de los disolventes no próticos, ya que el fluor en posición *para* al nitrógeno del anillo es extremadamente sensible a los enlaces de hidrógeno para esos disolventes.

En la figura 3.8 se muestran los desplazamientos químicos de ^{19}F para la 4-fluoro-2-picolina frente a la SA para 22 disolventes. De nuevo, los disolventes ácidos muestran una correlación lineal con SA ($n = 9$, $r = 0,958$, $sd = 0,19$ ppm).

¹⁹ C. S. Giam, J. L. Lyle *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 3235.

1.4. Datos termodinámicos—Energía libre de Gibbs.

Figura 3.9



Marcus y col.²⁰ analizaron la energía libre de Gibbs de transferencia de aniones desde el agua a disolventes no acuosos en términos de los parámetros solvato-crómicos de Kamlet y Taft y vieron que el término dominante era el correspondiente a la acidez por enlace de hidrógeno. Así, $\Delta\Delta G_T^0$ en todos los casos es positiva (los aniones prefieren estar en un ambiente acuoso) pero menos en los alcoholes que en otros disolventes.

En la figura 3.9 se representan los valores de $\Delta\Delta G_T^0$ desde el agua a disolventes no acuosos del ion cloruro frente a los de SA para estos disolventes. Una vez más los disolventes ácidos muestran una relación lineal ($n = 12$, $r = 0,967$, $sd = 3,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$): la solvatación del ion Cl^- aumenta con la acidez del disolvente.

²⁰ Y. Marcus, M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 3613.

1.5. Datos cinéticos.

1.5.1. Isomerización del complejo $cis-[Pt(PEt)_2(m-MeC_6H_4)Cl]$.

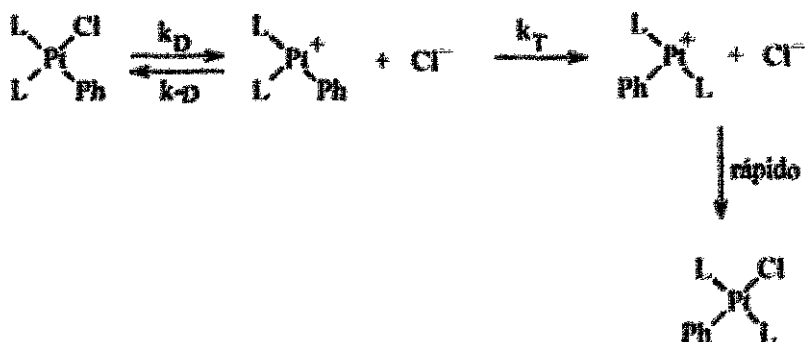
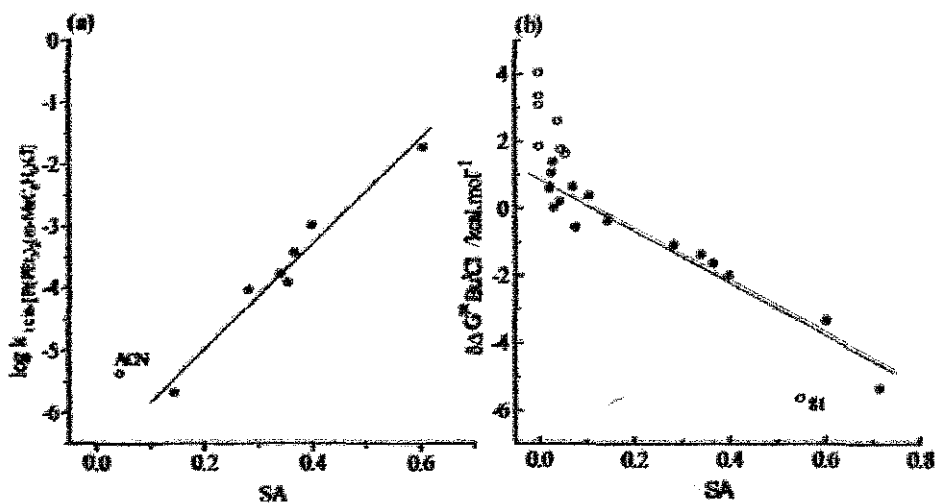


Figura 3.10



Romeo y col.²¹ han medido la velocidad de isomerización espontánea *cis-trans* del complejo $\text{cis}[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(m\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{Cl}]$ en varios disolventes hidroxílicos y en acetonitrilo. El papel del disolvente es promover la ruptura del enlace Pt-Cl en el paso limitante de la velocidad y a este respecto, la solvatación electrófila del ion Cl^- saliente a través de enlace de hidrógeno es el factor principal que determina las grandes diferencias observadas en la velocidad (disminuye cuatro órdenes de magnitud desde el metanol al 2-metil-2-propanol). En la figura 3.10.(a) se muestra una buena correlación entre los valores de $\log k_1$ y los correspondientes valores de SA ($n = 7$, $r = 0,981$, $sd = 0,25$); si se incluye el dato para el acetonitrilo ($n = 8$, $r = 0,966$, $sd = 0,35$).

1.5.2. Solvolisis del cloruro de *terc*-butilo.

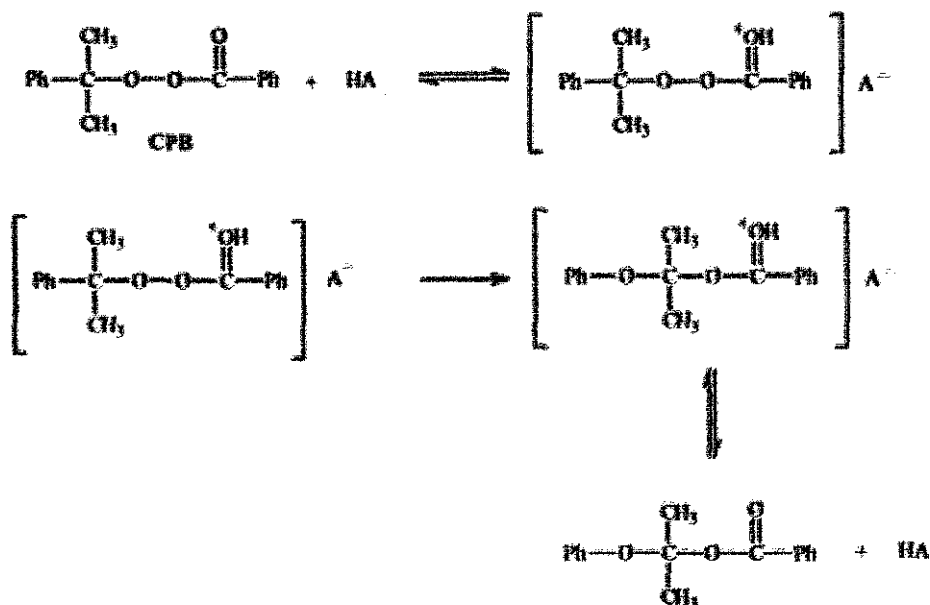
Abraham y col.²² han calculado los efectos del disolvente en la energía libre de Gibbs del estado de transición para la reacción de solvolisis del cloruro de *terc*-butilo y han mostrado que la polaridad y la acidez de enlace de hidrógeno son prácticamente los únicos efectos que influyen en dicho estado de transición. Los valores de $\delta\Delta G^\ddagger$ (obtenidos como la diferencia entre ΔG^\ddagger en un disolvente y ΔG^\ddagger en DMF como disolvente de referencia) se muestran en la figura 3.10.(b) frente a los correspondientes valores de SA. De nuevo los disolventes ácidos, a excepción de la formamida (81), presentan una relación lineal con SA ($n = 15$, $r = 0,965$, $sd = 0,49 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

²¹ R. Romeo, D. Minniti, S. Lanza *Inorg. Chem.* 1980, 19, 3663.

²² M. H. Abraham, P. L. Grellier, A. Naschzadeh, R. A. C. Walker *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1988, 1717.

1.5.3. Transposición del perbenzoato de cumilo.

Se ha mostrado que la velocidad de la transposición heterolítica del perbenzoato de cumilo (CPB)²³ está influida por la solvatación específica del disolvente. En disolventes alcohólicos esta velocidad es mucho mayor que en aquellos disolventes en los que no hay efectos específicos.

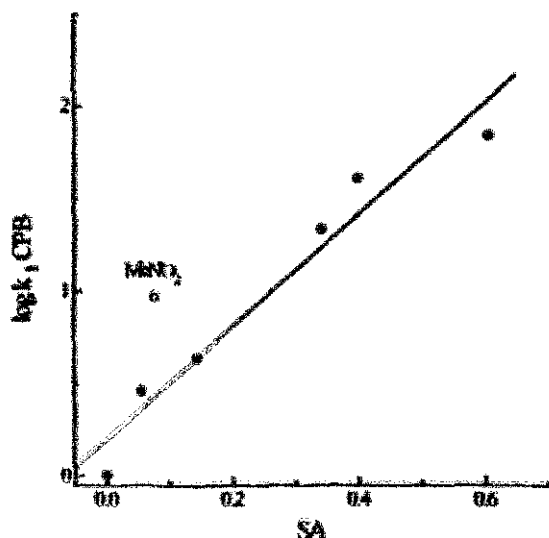


El ácido protona el peréster en un paso rápido que es inmediatamente seguido por la transposición. Cuando aumenta el carácter ácido del disolvente la polarización del enlace O-O en el peréster también se intensifica, ya que la densidad electrónica en el complejo peréster-ácido se desplaza hacia el oxígeno carbonílico a causa del enlace de hidrógeno; este aumento de polarización en el enlace O-O hace que la velocidad de transposición aumente. La figura 3.11 muestra una representación del logaritmo de las constantes de velocidad en varios disolventes, respecto a la constante

²³ N. V. Yablokova, V. A. Yablokov, A. V. Badyanova *Kinet. Catal. (Eng. Transl.)* 1967, 8, 39.

en ciclohexanona, frente a los valores de SA. Para los alcoholes hay una buena correlación ($n = 6$, $r = 0.974$, $sd = 0.18$), observándose que al aumentar la acidez aumenta también la constante de velocidad.

Figura 3.11



2. Comparación de la Escala SA con otras Escalas de Acidez.

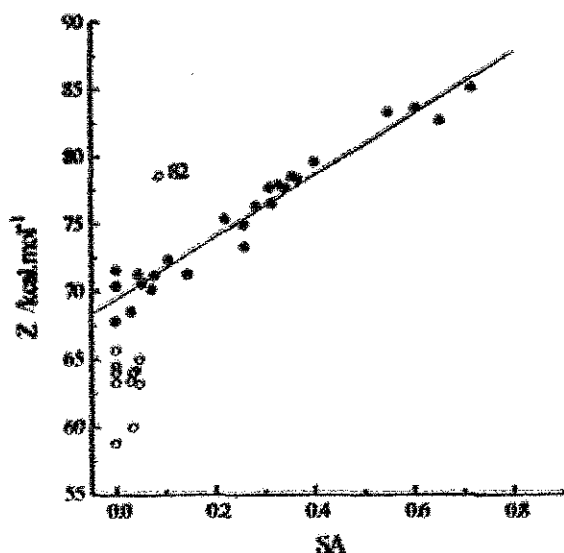
2.1. Escala Z.

La escala Z, propuesta en 1958 como una medida de polaridad, está basada en el fuerte solvatochromismo del par iónico yoduro de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridinio y se define por la posición, en kcal.mol^{-1} , del máximo de su primera banda de absorción²⁴. De acuerdo con la conducta de esta sonda, el valor de Z debe aumentar

²⁴ E. M. Kosower *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 3253.

por efectos de solvatación específica de los disolventes ácidos. La figura 3.12 es una representación de Z frente a SA. Los disolventes ácidos muestran una buena correlación ($n = 25$, $r = 0,974$, $sd = 1,14 \text{ kcal.mol}^{-1}$) excepto el 2-octanol (82) que se desvía marcadamente.

Figura 3.12



2.2. Escala ϕ .

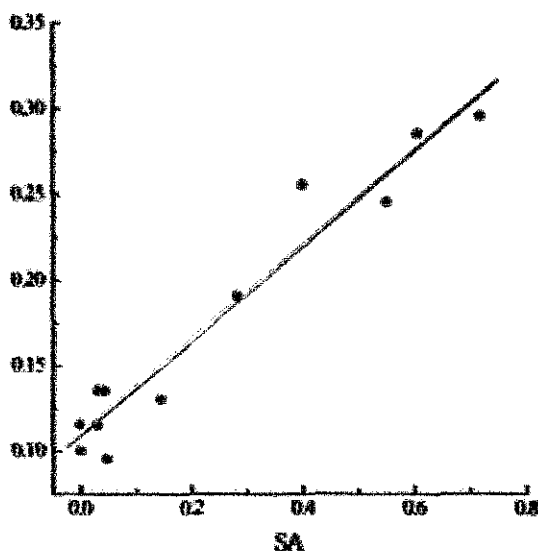
En 1968, Dubois y col.²⁵ formularon la escala ϕ basada en la posición de la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ de una selección de ocho cetonas alifáticas según la ecuación

$$\Delta \bar{\nu}_H^{\pi} = \bar{\nu}^S - \bar{\nu}^H = \Phi (\bar{\nu}^H - 32637) - 174 \quad (3.4)$$

²⁵ J.-E. Dubois, A. Bienvenüe *J. Chim. Phys.* 1968, 65, 1259.

donde $\tilde{\nu}^S$ es el número de onda de absorción en el disolvente S y $\tilde{\nu}^H$ en *n*-hexano como disolvente de referencia. Ya que esta transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ debe estar claramente influida por la solvatación del par electrónico implicado en el estado electrónico fundamental, debe ser muy sensible a la acidez del disolvente. La representación de ϕ frente a SA, figura 3.13, muestra una buena correlación entre ambas escalas ($n = 12$, $r = 0,972$, $sd = 0,02$).

Figura 3.13



2.3. Escala E.

En 1972, Koppel y Palm²⁶ definieron el poder de solvatación electrófilo del disolvente, E, a partir de los valores de $E_T(30)$ corregidos por la influencia de efectos no específicos (la polarización, Y, en la forma de la función $Y = (\epsilon-1)/(\epsilon+2)$) y la

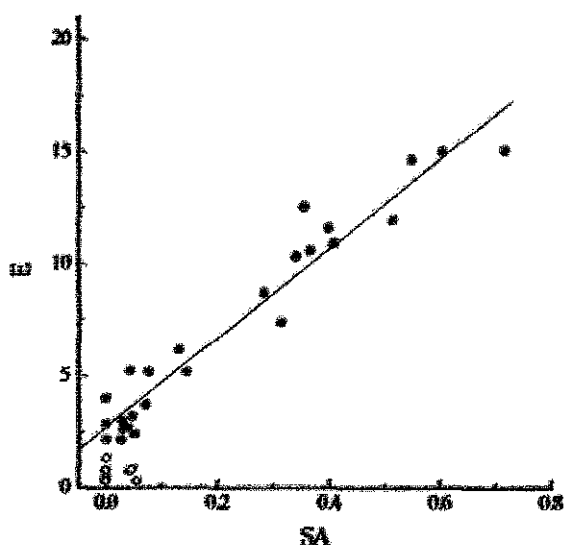
²⁶ I. A. Koppel, V. A. Palm "The Influence of the Solvent on Organic Reactivity" en *Advances in Linear Free Energy Relationships* (Eds.: N. B. Chapman, J. Shorter), cap. 5, Plenum Press, Londres 1973, p. 204.

polarizabilidad, P , según la función $P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$. Calcularon una contribución de 14,39 Y y 9,08 P a los valores de $E_T(30)$ de manera que la escala E se obtiene según la ecuación

$$E = E_T(30) - 25,57 - 14,39Y - 9,08P \quad (3.5)$$

En la figura 3.14 se ha representado esta escala frente a SA encontrándose que a pesar de la gran dispersión correlacionan bastante bien ($n = 25$, $r = 0,970$, $sd = 1,12$).

Figura 3.14



2.4. Escala AN.

Complementaria al DN, en 1975 Gutmann y col.¹³ desarrollaron una escala para caracterizar las propiedades electrófilas de los disolventes basada en las medidas de los desplazamientos químicos de ^{31}P de Et_3PO , extrapolados a dilución infinita, δ_{corr} , utilizando $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POCl}$ como referencia externa.

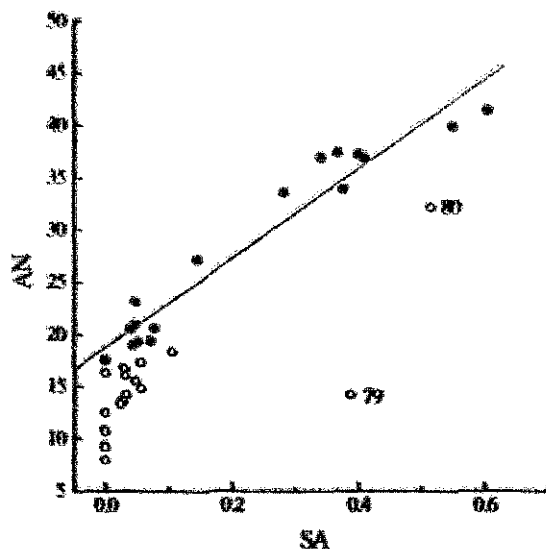
Estos valores de δ_{carb} referidos a los desplazamientos químicos del aducto 1:1 $Et_3PO-SbCl_5$ disuelto en 1,2-dicloroetano, determinan la escala AN (acceptor number) según la ecuación

$$AN = \frac{\delta_{carb}(A) - \delta_{carb}(n\text{-hexano})}{\delta_{carb}(SbCl_5, Et_3PO) - \delta_{carb}(n\text{-hexano})} 100 \quad (3.6)$$

con $AN = 0$ para n -hexano y $AN = 100$ para $Et_3PO-SbCl_5$.

La figura 3.15 representa AN frente a SA. Como puede verse, los datos para N-metilformamida (80) y pirrol (79) se desvían marcadamente ($n = 17$, $r = 0,970$, $sd = 2,22$).

Figura 3.15



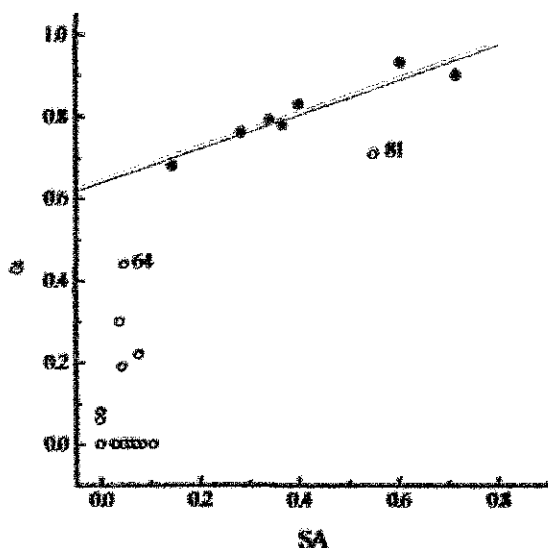
2.5. Escala α .

En 1976, Kamlet y Taft mediante el método de comparación solvatocrómico, desarrollaron la escala α de acidez de enlace de hidrógeno (disolventes HBD) como

valor promedio de seis conjuntos de datos que incluían datos espectroscópicos y cinéticos⁷⁶.

Dentro de los datos espectroscópicos utilizaron los incrementos de los desplazamientos solvatocrómicos de (1) la 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-N-piridinil)fenóxido [betaina utilizada para obtener la escala $E_T(30)$], (2) la merocianina utilizada en la escala χ_R , (3) la escala S de Brownstein²⁷ definida a partir de la Z de Kosower, relativos al 4-nitroanisol como referencia y (4) la bis[α -(2-piridilbenciliden)-3,4-dimetilanilina]¹⁷ relativos a la N,N-dietyl-4-nitroanilina.

Figura 3.16



Como datos cinéticos utilizaron las energías libres de transferencia del par iónico $\text{Et}_3\text{N}^+ \Gamma^-$ desde el metanol a una serie de disolventes²⁸ y las constantes de velocidad a 120°C de la solvolisis del cloruro de *tert*-butilo relativos al desplazamiento solvatocrómico del 4-nitroanisol como referencia.

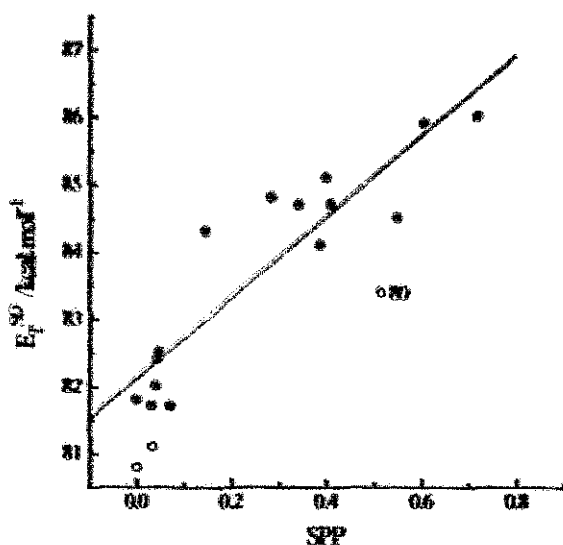
²⁷ S. Brownstein *Can. J. Chem.* 1960, 38, 1590.

²⁸ M. H. Abraham *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1972, 1343.

En la figura 3.16 se han representado los valores de α^* para una serie de disolventes frente a SA. Los alcoholes muestran una buena correlación ($n = 7$, $r = 0,951$, $sd = 0,03$), sin embargo, la formamida (81) se desvía marcadamente de esta tendencia.

2.6. Escala E_T^{30} .

Figura 3.17



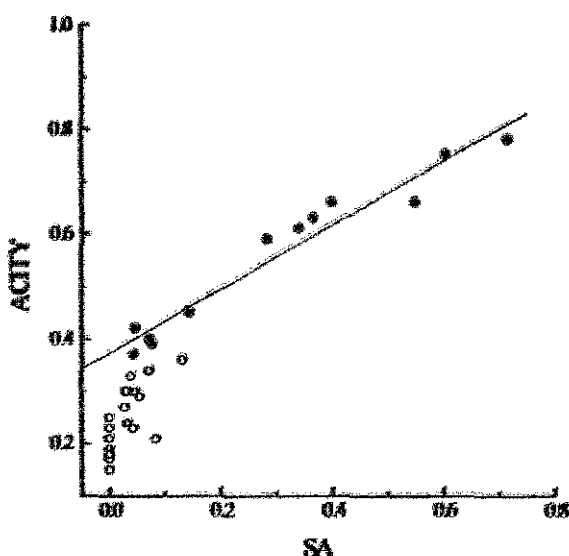
En 1977, Walter y col.²⁹ desarrollaron una escala de polaridad basándose en el solvatochromismo negativo de la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ del S-óxido de la *N,N*-dimetilbencamida. En la representación de esta escala frente a la $E_T(30)$ encontraron que los disolventes próticos se situaban en una línea separada y la consideraron, por tanto, adecuada para caracterizar a estos disolventes.

²⁹ W. Walter, O. H. Bauer *Liebigs Ann. Chem.* 1977, 421.

En la figura 3.17 se representa frente a SA. Hay una correlación entre ambas escalas ($n = 15$, $r = 0,911$, $sd = 0,67 \text{ kcal.mol}^{-1}$) desviándose únicamente la *N*-metilformamida (80).

2.7. Escala Acity.

Figura 3.18



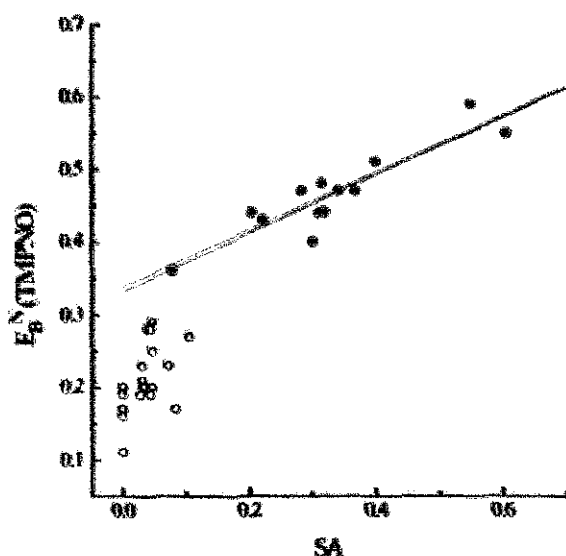
Basándose en un análisis estadístico de 1080 conjuntos de datos para 61 disolventes y 77 reacciones y propiedades fisicoquímicas sensibles al disolvente, tomadas de la literatura, Swain y col.³⁰ concluyeron en 1983 que los efectos de los disolventes se pueden racionalizar en función de dos escalas complementarias, A_2 o Acity que mide la tendencia del disolvente a solvatar aniones y B_2 o Basity, que mide la tendencia a solvatar cationes.

³⁰ C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell, S. Alunni *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 502.

En la figura 3.18 se representan los valores de A_2 frente a SA. Los dos conjuntos de datos correlacionan linealmente para los disolventes ácidos ($n = 12$, $r = 0,975$, $sd = 0,03$).

2.8. Escala E_B^N

Figura 3.19



En 1985 Wrona y col.³¹ usaron el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina N-oxilo (TMPNO) para desarrollar una escala de acidez de Lewis, a partir de las medidas de los máximos de absorción de la banda $n \rightarrow \pi^*$, que se mostró muy sensible a cambios en el disolvente. Estos máximos de absorción dependen de la acidez de Lewis del disolvente: los correspondientes números de ondas aumentan con la acidez. Tiene su valor máximo para el agua y mínimo para el n-hexano.

³¹ A. Janowski, I. Turowska-Tyrk, P. K. Wrona *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1985, 321.

El parámetro E_B^N se define como la energía en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ en el espectro de TMPNO medido en distintos disolventes. Los valores estándar del parámetro E_B^N se obtienen a partir de la ecuación

$$E_B^N = \frac{E_B(\text{disolvente}) - E_B(n\text{-hexano})}{E_B(\text{agua}) - E_B(n\text{-hexano})} \quad (3.7)$$

donde los valores para el agua y el *n*-hexano se toman como referencia. Esta escala correlaciona bien con la escala $E_T(30)$ y la escala AN, lo que según Wrona indica que el mecanismo de interacción entre el disolvente y la sustancia es similar (implica la participación del par electrónico no enlazante del átomo de oxígeno). En la figura 3.19 se muestra una representación de E_B^N frente a SA y como puede verse ambas están relacionadas linealmente para los disolventes considerados ácidos por la escala SA ($n = 13$, $r = 0,906$, $sd = 0,03$).

4. ANÁLISIS MULTIPARAMÉTRICOS

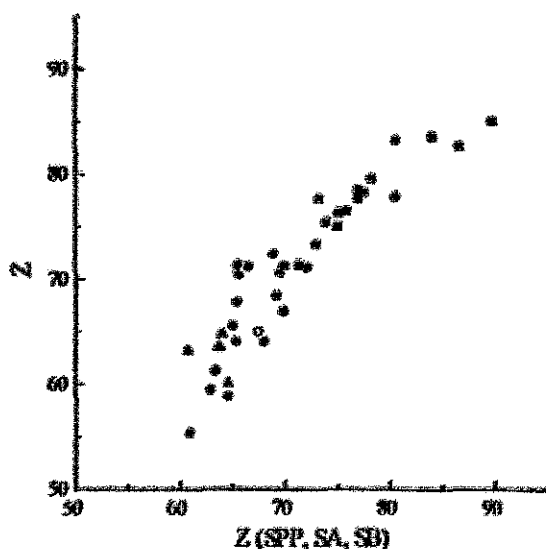


Dado que SPP, SB y SA son escalas puras de disolvente, en este capítulo vamos a analizar algunas de las escalas de disolvente estudiadas en capítulos anteriores así como el solvatochromismo del complejo de Fe(II) $\text{Fe}(\text{fenantrolina})_2\text{CN}_2^4$ en función de los parámetros SPP, SB y SA según la ecuación

$$A = A_0 \cdot a \text{ SPP} \cdot b \text{ SA} \cdot c \text{ SB}$$

Este análisis multiparamétrico permitirá establecer si estas escalas son puras y si no, cómo participan en ellas el efecto general y los específicos.

1. Escala Z² (■: alcoholes, ○: bencénico, ▲: policlorados y ●: resto)



¹ S. Spange, D. Keutel *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 423.

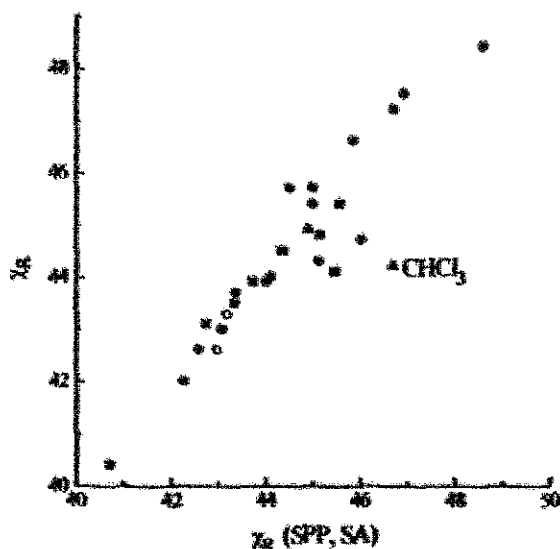
² E. M. Kosower *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 3253, 3261, 3267; E. M. Kosower, J. A. Skorz, W. M. Schwarz, Jr., J. W. Patton *ibid.* 1960, 82, 2188.

De acuerdo con las figuras 1.20 y 3.12 en la escala Z hay una contribución de efectos específicos que se traduce en una desviación de los disolventes ácidos cuando se representa en función de la escala SPP. El análisis multiparamétrico de esta escala establece que

$$Z = 35,375 + (29,762 \pm 8,439) SPP + (31,640 \pm 2,545) SA + (7,219 \pm 2,252) SB$$

($n = 38$, $r = 0,924$, $s.d. = 3,063 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Esta expresión permite determinar que Z es igualmente sensible a la polaridad y a la acidez de los disolventes siendo sólo poco sensible a la basicidad. En el ajuste no hemos incluido el 1,4-dioxano, el formiato de metilo³ ni el 2-octanol.

2. Escala Z_R ⁴ (■: alcoholes, ○: bencénico, ▲: policlorados y ●: resto)



³ Y. Marcus *Chem. Soc. Rev.* 1993, 409.

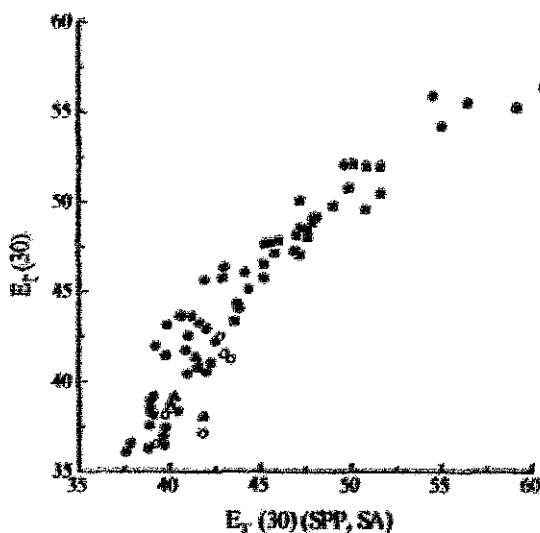
⁴ L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 2443.

A partir de los resultados para 26 disolventes (sin incluir el cloroformo) se obtiene la ecuación

$$\lambda_R = 62,695 - (20,099 \pm 1,636) SPP - (4,526 \pm 0,586) SA$$

($n = 26$, $r = 0,946$, $sd = 0,592 \text{ kcal.mol}^{-1}$), esto muestra que es mayoritariamente una escala de polaridad, pero también algo sensible a la acidez de los disolventes. El signo negativo del coeficiente de SA (efecto batocrómico) indica que durante la excitación electrónica se refuerza la interacción por enlace de hidrógeno entre disolventes próticos y el oxígeno de la carboxamida.

3. Escala $E_T(30)^5$ (■: alcoholes, ○: bencénico, ▲: policlorados y ●: resto).



La presencia del grupo fenóxido en la betaina utilizada para establecer esta escala hace que la sonda sea sensible a la acidez por enlace de hidrógeno. La ecuación que se obtiene al correlacionarla con nuestros parámetros

⁵ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Böhlmann *Liebigs Ann. Chem.* 1963, 661, 1.

$$E_T(30) = 26,374 + (16,015 \pm 1,573) SPP + (27,119 \pm 1,221) SA$$

($n = 77$, $r = 0,935$, $sd = 1,951 \text{ kcal.mol}^{-1}$), muestra que verdaderamente es mucho más sensible a la acidez que a la polaridad de los disolventes.

Los signos de los coeficientes son coherentes con una transición electrónica desde un estado fundamental con separación de cargas. La deslocalización de carga que tiene lugar durante la excitación lleva a un coeficiente positivo de SPP y el debilitamiento del enlace de hidrógeno sobre el oxígeno del grupo fenóxido a un coeficiente positivo de SA, traduciéndose ambos términos en un desplazamiento hipsocrómico de la sonda $E_T(30)$.

Escalas DN^b y AN^c .

$$DN = -23,811 + (21,161 \pm 6,868) SPP + (51,182 \pm 3,817) SA$$

($n = 26$, $r = 0,948$, $sd = 3,149$), $a/b = 0,41$.

$$AN = 1,900 + (13,491 \pm 2,849) SPP + (55,681 \pm 3,664) SA$$

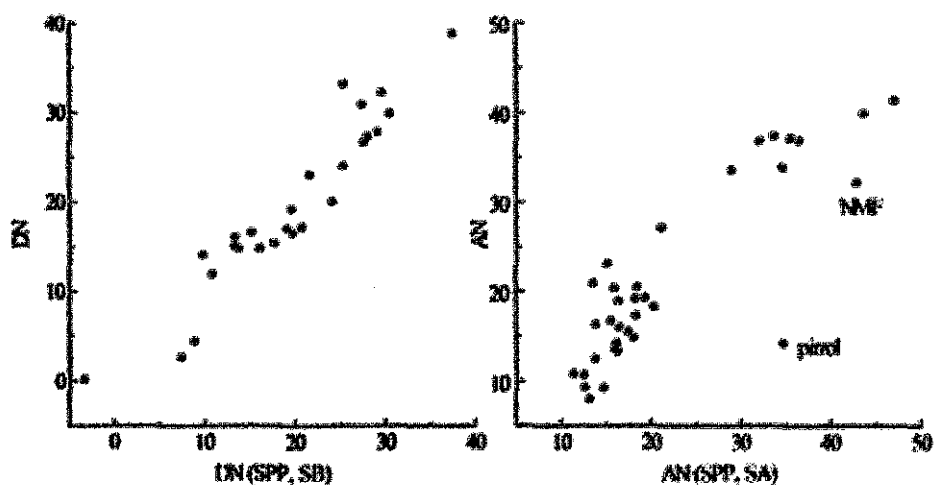
($n = 32$, $r = 0,948$, $sd = 3,632$), $a/b = 0,24$.

Tanto DN como AN son principalmente escalas de basicidad y acidez, respectivamente, pero tienen cierta participación de la polaridad, mayor en el caso de DN.

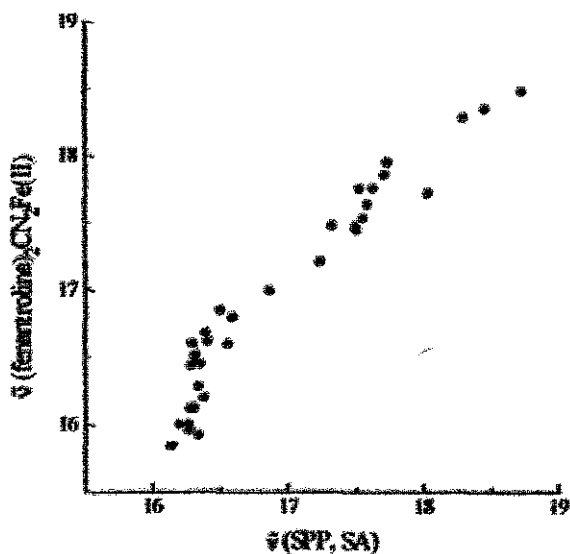
⁶ V. Gutmann, E. Wychem *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1966, 2, 257.

⁷ U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger *Monatsh. Chem.* 1975, 106, 1235.

NMF: N-metilformamida



Por último el análisis del solvatochromismo del complejo $\text{Fe(II) Fe(fenantrolina)}_2\text{CN}_2$



da la ecuación

$$\bar{\nu} = 17,725 - (1,667 \pm 0,743) SPP - (3,575 \pm 0,191) SA$$

($n = 35$, $r = 0,964$, $sd = 0,217$) que muestra, como ya habían establecido Spange y Keutel, que el desplazamiento de la banda de absorción UV-Vis es debida tanto a la acidez por enlace de hidrógeno como a la dipolaridad/polarizabilidad de los disolventes.

5. APLICACIÓN ESCALA SPP:

MECANISMO TICT EN 9,9'-BIARILOS



Los compuestos aromáticos bicromofóricos que presentan doble fluorescencia son de gran interés^{1,2} ya que la fluorescencia adicional está asociada frecuentemente con la formación de una estructura electrónica excitada muy polar. Estas formas polares se originan generalmente por la transferencia de un electrón desde un cromóforo a otro de la molécula, proceso que está implicado en algunos mecanismos muy importantes en la naturaleza tales como la visión y la fotosíntesis³. Este tipo de procesos es también de potencial interés para producir luz láser⁴, almacenar energía solar⁵ y desarrollar conductores orgánicos o superconductores.

La fluorescencia dual fue descubierta hace más de treinta años por Lippert y col.⁶ que encontraron que el *p*-N,N-dimetilaminobenzonitrilo (DMABN) emitía una fluorescencia "normal" (banda *b*) y una fluorescencia "anómala" a una energía considerablemente más baja (banda *a*). La fluorescencia a mayores longitudes de onda presentaba un solvatochromismo pronunciado, desplazándose al rojo al aumentar la polaridad del disolvente, lo que presuponía un gran carácter de transferencia de carga. Inicialmente asignaron esta fluorescencia a los estados emisores ¹L₂ y ¹L₄, que experimentan una inversión debido a la reorientación del disolvente.

¹ Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley, W. Baumann *Nouv. J. Chim.* 1979, 3, 443.

² a) W. Rettig *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 971.

b) E. Lippert, W. Rettig, V. Bonacic-Koutecky, F. Heisel, J. A. Miché *Adv. Chem. Phys.* 1987, 68, 1.

c) W. Rettig, W. Baumann *Progress in Photochemistry and Photophysics* (Ed.: J. F. Rabek), CRC Press: Boca Raton, Florida 1992, cap. 3.

d) W. Rettig *Topics in Current Chemistry* 169. *Electron Transfer I* (Ed.: J. Mattay), Springer-Verlag: Berlin 1994, p. 254.

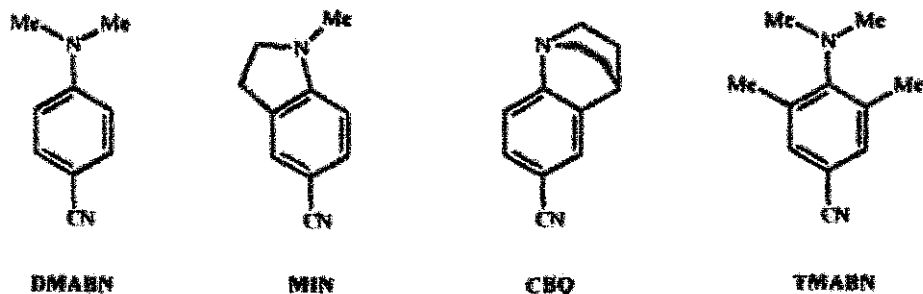
³ H. Lueck, M. W. Windsor, W. Rettig *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 4550.

⁴ A. Wiessner, G. Hüttmann, W. Kühnle, H. Staack *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 14923.

⁵ W. Rettig *Nachr. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 971.

⁶ E. Lippert, W. Lüder, H. Boos en *Advances in Molecular Spectroscopy* (Ed.: A. Mangini), Pergamon Press, Oxford 1962, p. 443.

Esta asignación fue posteriormente descartada debido al descubrimiento de una polarización paralela para ambas bandas⁷ (los momentos de transición a los estados 1L_x y 1L_y deberían estar situados en el plano molecular, perpendicular uno a otro), que se explicó mediante la hipótesis TICT¹ ("twisted intramolecular charge transfer"). Según esta hipótesis, la relajación del estado excitado de DMABN, en disolventes polares, está relacionada con una rotación interna de 90° del grupo Me_2N - junto con una transferencia electrónica intramolecular simultánea desde este grupo a un orbital aceptor adecuado, que lleva a una separación completa de cargas entre las subunidades donadora y aceptora con integral de solape mínima entre los orbitales de ambas (regla del mínimo solape).



Este mecanismo fue verificado con un gran número de compuestos modelo, entre ellos MIN, CBQ y TMABN, donde el grupo Me_2N - se mantiene rigidamente en una posición plana (MIN) o perpendicular (CBQ), o donde la disposición plana del grupo está impedida por sustituyentes en posición *orto*- en el anillo bencénico (TMABN). Para MIN, donde el grupo dimetilamino está más o menos fijo en una conformación coplanar con el esqueleto del benzonitrilo y donde el orbital del par solitario del nitrógeno anínico está integrado en el sistema π del benzonitrilo, sólo se observa la banda *b*. Los compuestos TMABN y CBQ, donde el grupo dimetilamino

⁷ K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski *Chem. Phys. Lett.* 1973, 19, 315.

está girado inicialmente y el par solitario del nitrógeno está prácticamente en el plano del anillo, perpendicular al sistema π , sólo presentan la banda α .

Además del TICT, se han propuestos otros modelos para explicar esta fluorescencia dual del DMABN como son: (a) formación de excíplejos con el disolvente⁸, (b) formación de dímeros en el estado fundamental y/o excímeros entre una molécula excitada y otra en el estado fundamental⁹, (c) transferencia protónica en el estado excitado¹⁰ y (d) rehibridación (piramidalización o planarización) del nitrógeno amino¹¹.

Sin embargo, la hipótesis TICT ha demostrado ser la más general, explicando resultados experimentales de compuestos muy diferentes bajo una gran variedad de condiciones, mientras que los otros mecanismos se aplican sólo a condiciones específicas. De hecho, se obtienen descripciones coherentes cuando se utiliza el modelo TICT y los otros mecanismos se tratan como factores adicionales, que algunas veces están presentes y otras no.

Dentro de los compuestos bicromofóricos capaces de formar estados TICT los más interesantes son los biarilos simétricos, es decir, aquellos donde donador y aceptor son iguales, porque en estos casos la formación del estado TICT implica un proceso de ruptura de la simetría. El biarilo mejor estudiado es el 9,9'-biantrilo (BA) cuya fluorescencia dual fue descubierta por Schneider y Lippert¹² en 1968. Encontraron que esta fluorescencia dual era dependiente de la temperatura y la

⁸ R. J. Visser, C. A. G. O. Varma *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 1980, 76, 453; R. J. Visser, P. C. M. Weisenborn, C. A. G. O. Varma *Chem. Phys. Lett.* 1984, 104, 38.

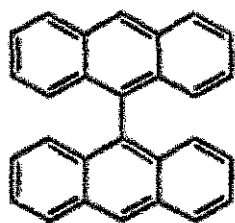
⁹ O. S. Khalil, R. H. Hofeldt, S. P. McGlynn *Spectrosc. Lett.* 1973, 6(3), 147; *J. Lumin.* 1973, 6, 229; O. S. Khalil *Chem. Phys. Lett.* 1975, 35, 172.

¹⁰ H. Dodiuk, E. M. Kosower *Chem. Phys. Lett.* 1975, 34, 253; E. M. Kosower, H. Dodiuk *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 924.

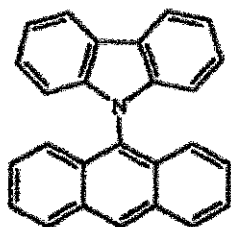
¹¹ W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinbos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 10809.

¹² F. Schneider, E. Lippert *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1968, 72, 1155.

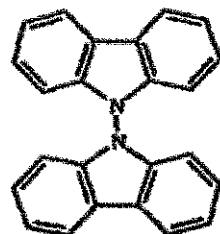
viscosidad^{12,13}; a bajas temperaturas o en disolventes muy viscosos sólo se mantiene la banda estructurada, correspondiente a la emisión *b* o LE (localmente excitada), que es bastante similar a la emisión del antraceno monomérico. También observaron que la posición de la banda *a*, la fluorescencia principal en disolventes polares a altas temperaturas, era muy sensible a la polaridad del disolvente, lo que indicaba que el estado fluorescente relajado, en disolventes polares, tenía un momento dipolar.



BA



C9A



BC

La existencia de este estado fluorescente con momento dipolar indica que en el estado excitado se produce la transferencia de carga desde una unidad antracénica a otra después de un proceso de relajación, que tiene lugar con pérdida de la simetría (con los dos antracenos no equivalentes, $A^{\cdot-}-A^{\cdot+}$). La hipótesis original es que la molécula, con una estructura ortogonal (simetría D_{2d}) en el estado fundamental, se hacía más plana durante esta relajación.

Posteriores estudios fotofísicos y teóricos han confirmado este proceso de transferencia de carga. Así, medidas de absorción de transientes en disolventes no polares dan espectros similares al del antraceno, mientras que en disolventes polares, los espectros pueden interpretarse como la suma de componentes debidos al catión radical y al anión radical del antraceno^{3,14,15}.

¹³ F. Schneider, E. Lippert *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1970, 74, 624.

¹⁴ N. Nakasima, M. Murakawa, N. Mataga *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1976, 49, 854; N. Mataga, H. Yao, T. Okada, W. Rettig *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 3383.

Schneider y Lippert estudiaron el solvatochromismo de BA en 30 disolventes¹³; dado que las formas electrónicas excitadas de este tipo de sistemas tienen momentos dipolares muy distintos en función de la polaridad del disolvente, su comportamiento debe ser bilineal. La relación bilineal se cumplía en 22 de los disolventes estudiados, y en ella el segmento que abarca los 9 disolventes menos polares que corresponde a un valor de $\Delta f' \leq 0,22$, con $\Delta f' = \{[(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1) - 0,5 \{(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)\}]$, tenía una pendiente cero. Esto fue atribuido a una disposición ortogonal entre los dos grupos arilos, tanto en el estado fundamental como en el excitado, de forma que por razones de simetría, los momentos dipolares de ambos estados son cero.

Sin embargo, la obtención de espectros de fluorescencia inducida por láser bajo condiciones free-jet^{16,17,18} (en fase gas a una temperatura de pocos grados Kelvin) ha confirmado que mientras en el estado electrónico fundamental los dos antracenos adoptan una conformación perpendicular, en el primer estado excitado singlete se encuentran formando un ángulo aproximado de 70-78°.

A partir de estos datos de espectroscopía free-jet^{16,17,18} se ha obtenido un valor próximo a cero para el desplazamiento de Stokes de BA en la fase gas, resultados que contradicen la explicación dada por Lippert sobre la pendiente nula en el segmento correspondiente a los disolventes poco polares.

Estos estudios también han mostrado que la molécula BA aislada o solvatada por ciclohexano no presenta emisión TICT y, sin embargo, sí lo hace cuando está solvatada por acetona, lo que indica que el nivel de energía del estado de transferencia de carga en BA debe ser muy alto, a menos que esté estabilizado por las moléculas polares que le rodean.

¹³ W. Rettig, M. Zander *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1983, 87, 1143.

¹⁶ L. R. Khundkar, A. H. Zewail *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 1302.

¹⁷ a) K. Yamasaki, K. Arita, O. Kajimoto, K. Hara *Chem. Phys. Lett.* 1986, 123, 24, 277.

b) O. Kajimoto, K. Yamasaki, K. Arita, K. Hara *Chem. Phys. Lett.* 1986, 123, 184.

c) K. Honma, K. Arita, K. Yamasaki, O. Kajimoto *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 3496.

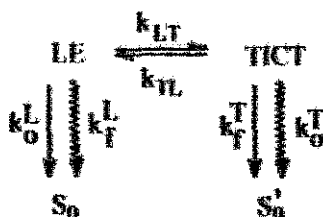
¹⁸ A. Subari-Leitis, Ch. Monte, A. Roggan, W. Rettig, P. Zimmermann, J. Heinze *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 4543.

Una representación de 28 de los datos de Lippert¹¹ frente a la escala de dipolaridad/polarizabilidad SPP¹² da también una relación bilineal, pero el tramo correspondiente a los disolventes menos polares presenta una pendiente no nula, con un valor para la fase gas cercano a cero, resultado que está en total acuerdo con la información obtenida por espectroscopia free-jet.

Si es cierto que la formación del estado TICT tiene lugar mediante un proceso de transferencia de carga con ruptura de la simetría, una molécula asimétrica debería comportarse de forma similar, es decir, debería poseer propiedades fotofísicas y dipolares similares a BA, en el estado TICT. Esto hizo que Rettig y Zander¹³ estudiaran compuestos en los que la simetría estaba ya rota en el estado fundamental, como en el caso de N-(9-antril)carbazol (C9A).

Basándose en el esquema cinético de dos estados, esquema 5.1,

Esquema 5.1



donde L y T representan los estados LE y TICT respectivamente y donde el subíndice "r" denota emisión radiativa y "o" no radiativa, calcularon la relación de rendimientos cuánticos de fluorescencia para BA y C9A en disolventes de distinta polaridad, ec. 5.1

$$\frac{\Phi_f^r}{\Phi_f^l} = \frac{k_f^r k_{LT}}{k_f^l (k_{TL} + k_f^r + k_o^r)} \quad (5.1)$$

¹¹ J. Catalán, V. López, P. Pérez *J. Fluoresc.* 1996, 6, 15.

y vieron que mientras para BA la relación de rendimientos cuánticos aumentaba con la polaridad del disolvente (desde 0,9 en 1-clorobutano a 10,8 en acetonitrilo) para C9A el valor de esta relación era ya mayor de 40 en 1-clorobutano, lo que indica que en este compuesto asimétrico es preferido el estado TICT.

Esta molécula también se ha estudiado en espectroscopia free-jet^{20,21} y en este caso, el ángulo de giro cambia desde 77,5° en el estado fundamental a 64° en el excitado. Teniendo en cuenta el marcado carácter donador del carbazol con respecto al antrilo y puesto que la interacción entre los dos grupos es fuerte, debido a la estructura de la molécula, es de esperar que el estado TICT en C9A esté energéticamente más bajo que para BA y probablemente más próximo al estado LE, de ahí que se forme más rápidamente el estado TICT en disolventes de polaridad media.

Durocher y col.²² estudiaron el bicarbazol (BC) en fase gas y en varias matrices a baja temperatura y dedujeron que el estado electrónico fundamental de este compuesto tiene una simetría D_{2d} que se reduce con el paso al estado singlete relajado. Posteriormente, en base a datos fotofísicos para el compuesto en fase gas y a temperatura ambiente en 3-metilpentano, etanol y acetonitrilo, aventuraron que a diferencia del BA, el bicarbazol podría no dar un mecanismo TICT.

Además de las investigaciones estructurales dirigidas a comprobar la hipótesis TICT, que hacen uso de la fotofísica de compuestos modelo, se ha presentado otro argumento estructural^{1,23,24} basado en una correlación entre la energía de los máximos

²⁰ Ch. Monte, A. Roggan, A. Subaric-Leitis, W. Rettig, P. Zimmermann *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 2580.

²¹ H. Yu, S. M. Zain, I. V. Eigenbrot, D. Phillips *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1994, 80, 7.

²² a) P. D. Harvey, B. Zelent, G. Durocher *Spectrosc. Int. J.* 1983, 2, 128.

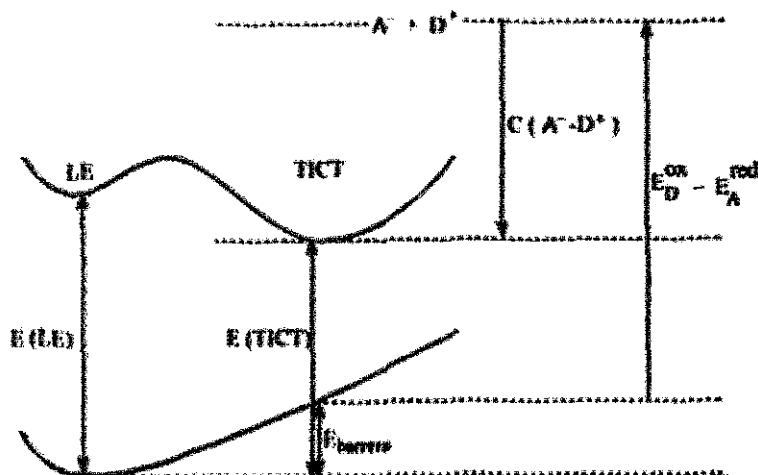
b) P. D. Harvey, G. Durocher *Can. J. Spectrosc.* 1984, 24, 29.

²³ Z. R. Grabowski, J. Dobkowski *Pure Appl. Chem.* 1983, 55, 245.

²⁴ T. von der Haar, A. Hebecker, Y. Il'ichev, Y. B. Jiang, W. Kühnle, K. A. Zachariasse *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1995, 114, 430.

de emisión de transferencia de carga, $E(\text{TICT})$ y los potenciales redox de los grupos donador y aceptor ($E_D^{\text{ox}} - E_A^{\text{red}}$)

Esquema 5.2



La condición para que tenga lugar la formación del estado TICT es que

$$E(\text{TICT}) + E_{\text{sohv}}(\beta_{\text{TICT}}) < E(\text{LE}) + E_{\text{sohv}}(\beta_{\text{LE}}) \quad (5.2)$$

Dentro del contexto de la hipótesis TICT, el estado de transferencia de carga de una molécula D/A con fluorescencia dual se supone que consta de dos grupos A^- y D^+ prácticamente desacoplados, haciendo este estado (A^-D^+) similar electrónicamente a un excíplejo intermolecular.

$$E(\text{TICT}) = E_D^{\text{ox}} - E_A^{\text{red}} + C(A^-D^+) + E_{\text{barreira}} \quad (5.3)$$

La energía del estado TICT (A^-D^+), ec. 5.3, se calcula partiendo de un proceso de oxidación/reducción de los grupos D y A situados a distancia infinita, esquema 5.2. $C(A^-D^+)$ es la atracción coulombica entre las partes catiónica y aniónica al pesar

desde el infinito a la distancia determinada por la estructura molecular y E_{barrera} indica la altura de la barrera a la rotación interna en el estado fundamental.

La energía de solvatación es una función del momento dipolar del soluto y de la polaridad del disolvente. En los casos donde $\mu_{\text{TICT}} > \mu_{\text{FE}}$, el disolvente estabilizará más el estado TICT siendo mayor esta estabilización cuanto mayor es la polaridad del disolvente. Esta es la razón por la que en ciertos casos la condición de la ecuación 5.2 sólo se cumple por encima de un cierto umbral de polaridad del disolvente.

1. Análisis del Solvatochromismo.

El solvatochromismo de los fluoróforos se calcula generalmente a partir de su desplazamiento de Stokes, es decir, de la diferencia entre las frecuencias de sus máximos de absorción ($\tilde{\nu}_a$) y emisión ($\tilde{\nu}_f$) en varios disolventes; los datos se obtienen aplicando las ecuaciones simplificadas derivadas por Lippert²⁵ y Mataga y col.²⁶, basadas en la teoría de Ooshika²⁷, que son de la forma

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = \frac{2}{hca^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) (\mu^* - \mu)^2 + cte \quad (5.4)$$

o la relación más general desarrollada por Bakshiev²⁸ a partir del modelo de Onsager²⁹.

²⁵ E. Lippert *Z. Naturforsch.* 1955, 10a, 541; *Z. Elektrochem.* 1957, 61, 962; *Z. Phys. Chem. N. F.* 1956, 6, 125.

²⁶ N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1955, 28, 690; 1956, 29, 465; N. Mataga, Y. Torishashi *ibid.* 1963, 36, 356; N. Mataga *ibid.* 1963, 36, 620, 654.

²⁷ Y. Ooshika *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954, 9, 594.

²⁸ N. G. Bakshiev *Opt. Spektrosk.* 1961, 10, 717; 1962, 12, 473; *Ukr. Fiz. Zh.* 1962, 7, 920; *Dołl. Akad. Nauk. SSSR* 1963, 152, 577; *Opt. Spektrosk.* 1964, 16, 821; 1965, 19, 345, 1486.

²⁹ L. Onsager *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1486.

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = \frac{2}{hca^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right)^2 (\mu^2 - \mu^{*2} - 2\mu\mu^* \cos \alpha) \cdot c/a \quad (5.5)$$

donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz, a el radio de la cavidad de Onsager, n el índice de refracción del disolvente y ϵ la constante dieléctrica. μ es el momento dipolar del cromóforo en el estado electrónico fundamental y μ^* el correspondiente a su estado electrónico excitado, implicados en la transición considerada.

Un cromóforo tendrá un valor determinado de μ y μ^* de forma que sus desplazamientos de Stokes, en una serie de disolventes, son función de la polaridad/polarizabilidad, según la ec. 5.6

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = m f(\text{polaridad / polarizabilidad}) \cdot c/a \quad (5.6)$$

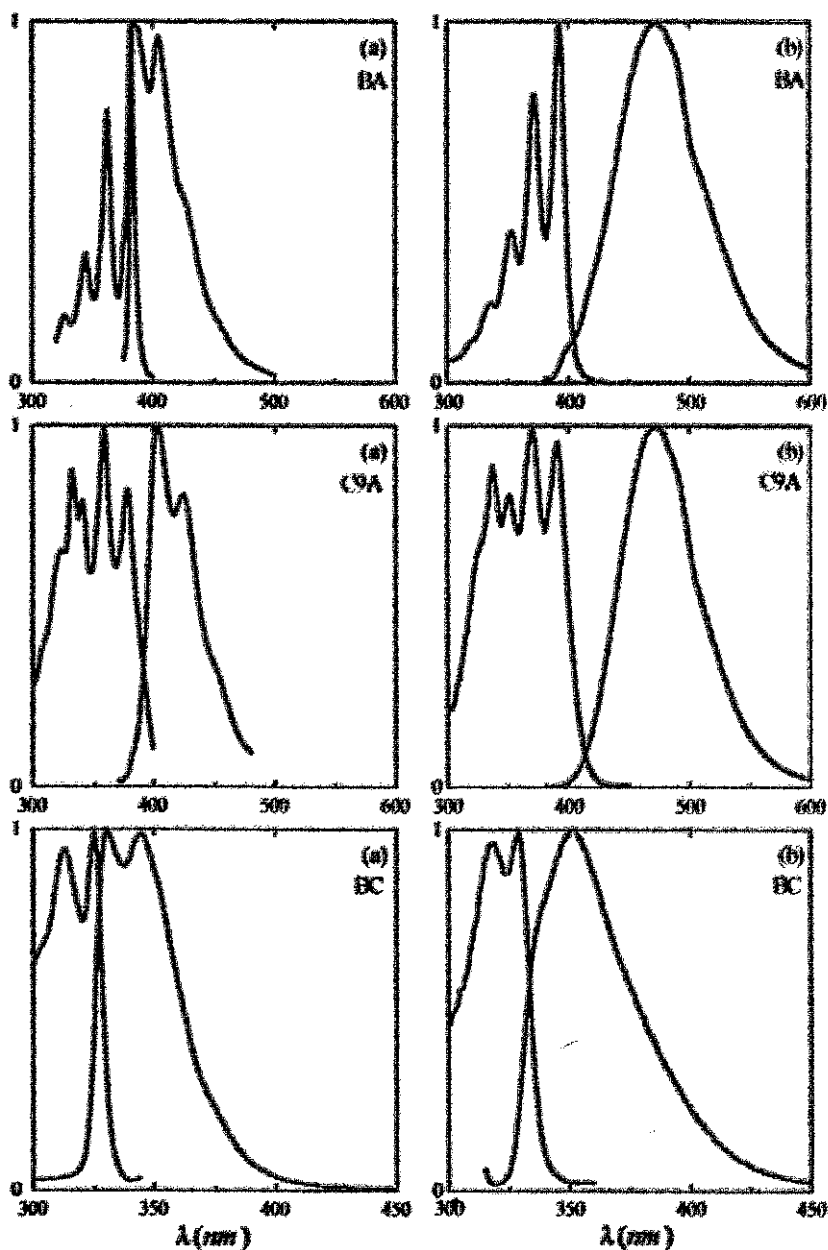
Si por encima de un valor de polaridad de disolvente se ve implicado en la fotofísica un estado electrónico excitado diferente entonces, la conducta solvatocrómica observada cambiará en lo que se refiere a la pendiente, de manera que la representación global frente a la polaridad del disolvente será bilineal.

Recientemente nuestro grupo¹⁹ mostró que al sustituir en estas ecuaciones la función de polaridad $f(\epsilon, n)$ de los disolventes por los correspondientes valores de SPP se obtenían resultados excelentes tanto en las relaciones lineales como bilineales. Esto nos ha llevado a estudiar el solvatocromismo de BA, C9A y BC en función de los valores de SPP en sesenta disolventes²⁰.

En la Tabla 5.1 se recogen los valores de la longitud de onda del primer máximo de absorción y del máximo de emisión de fluorescencia para los tres cromóforos, en los sesenta disolventes estudiados.

²⁰ J. Catalán, C. Díaz, V. López, P. Pérez, R. M. Claramunt *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 18392.

Figura 5.1 Espectros normalizados de emisión y excitación para BA, C9A y BC a temperatura ambiente en (a) perfluorohexano y (b) DMSO.



Los espectros de absorción para cada uno de los cromóforos, en los 60 disolventes, mantiene su envolvente y el desplazamiento batocrómico que muestran cuando aumenta la polaridad del disolvente es normal. Las diferencias entre las posiciones del primer pico de absorción para cada cromóforo en un disolvente muy "inerte", como perfluorohexano ($SPP^N = 0,214$) y uno muy polar, como DMSO ($SPP^N = 1,0$) son 854 cm^{-1} para BA, 818 cm^{-1} para C9A y 256 cm^{-1} para BC; los dos primeros valores son muy similares a los del antraceno en los dos disolventes ($\lambda^{\text{perfluorohexano}} = 368,4 \text{ nm}$ y $\lambda^{\text{DMSO}} = 380,4 \text{ nm}$, por tanto $\Delta\tilde{\nu} = 856 \text{ cm}^{-1}$), que es el cromóforo representativo de ambos.

En la Figura 5.1 se muestran los espectros de emisión y excitación para BA, C9A y BC en estos dos disolventes. Se observa que: (a) las emisiones de los tres cromóforos son estructuradas en perfluorohexano pero no en DMSO; (b) la emisión de C9A en DMSO es una banda bien definida mientras que la de BA presenta un hombro en la región de 400 nm que teóricamente puede ser asignado a la emisión LE y (c) las excitaciones en ambos disolventes son estructuradas para los tres cromóforos (estas bandas de excitación son superponibles a los espectros de absorción).

Tabla 5.1 Longitudes de onda del primer máximo de absorción y del máximo de emisión para BA, C9A y BC en los disolventes estudiados.

disolvente	BA		C9A		BC	
	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{0-0}}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{0-0}}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{0-0}}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$
perfluoro- <i>n</i> -hexano	380,8	385,6;404,2	378,5	404,8	325,9	330,2
2-metilbutano	387,3	395,0;411,4	383,9	413,2	328,0	338,0
<i>n</i> -pentano	387,6	411,4	383,3	413,2	327,6	336,6
<i>n</i> -hexano	387,7	411,6	383,9	414,1	327,7	335,4
<i>n</i> -heptano	388,4	414,9	384,6	415,8	328,2	336,1

Tabla 5.1 (Continúa).

disolvente	BA		C9A		BC	
	$\lambda_{\text{obs}}^{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{exc}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{obs}}^{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{exc}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{obs}}^{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{exc}}^{\text{max}}$
ciclohexano	389,4	413,6	385,0	415,2	328,8	338,4
metilciclohexano	388,8	414,0	385,0	415,5	328,1	336,4
n-hexadecano	389,4	414,6	385,9	416,5	328,8	337,7
cis-decalina	391,0	416,7	386,6	417,3	329,2	339,6
trietilamina	388,8	414,2	385,7	420,4	328,1	338,8
p-xileno	391,8	419,0	388,6	432,6	329,5	341,0
tributilamina	389,7	415,6	385,9	418,3	328,6	342,7
tetraclorometano	392,3	418,2	387,6	436,4		
o-xileno	391,6	419,8	388,2	434,6	327,0	339,4
etilbenceno	391,4	418,9	388,1	434,1	329,1	339,4
dibutil éter	389,5	414,4	386,4	425,7	328,5	339,4
tolueno	391,5	419,5	388,1	435,6	329,0	339,6
benceno	392,4	421,0	388,7	436,5	329,5	344,3
tetralina	393,0	421,4	389,6	432,1	330,5	342,9
dietyl éter	388,5	415,8	385,1	432,2	327,5	340,8
1,4-dioxano	391,1	423,1	388,1	441,7	328,2	344,3
acetato de isopentilo	389,7	420,2	386,8	435,8	328,4	345,3
fluorobenceno	391,0	417,7	387,6	438,0		
cloroformo	391,8	437,6	388,0	447,1		
acetato de etilo	390,7	433,0	386,3	443,4	327,8	344,1
1-hexanol	389,9	430,1	386,9	441,8	328,4	346,4
1-pentanol	389,3	428,7	386,3	443,2	327,9	347,7
2-metil-2-propanol	388,0	421,0	384,9	441,6	327,4	345,1
1-butanol	389,5	437,5	386,3	444,2	328,5	344,1

Tabla 5.1 (Continúa).

disolvente	BA		C9A		BC	
	$\lambda_{\text{obs}}^{0.05}$	$\lambda_{\text{obs}}^{0.01}$	$\lambda_{\text{obs}}^{0.05}$	$\lambda_{\text{obs}}^{0.01}$	$\lambda_{\text{obs}}^{0.05}$	$\lambda_{\text{obs}}^{0.01}$
1-propanol	388.7	440.1	386.4	447.4	327.7	345.7
2-propanol	388.3	440.5	385.4	449.7	327.0	346.1
etanol	388.8	449.5	386.1	449.9	327.4	343.9
metanol	388.2	453.4	385.7	457.6	327.4	344.7
formiato de propilo	389.3	436.9	386.5	446.5	328.1	347.6
dibencil éter	394.0	434.9	390.8	449.1		
fenil metil éter	392.4	433.6	389.2	448.7	329.2	349.6
clorobenceno	393.0	433.4	389.5	443.1	329.7	349.3
benzoato de etilo	392.3	437.9	389.1	446.0	329.2	348.9
benzoato de metilo	392.8	442.9	389.7	450.9		
1-clorobutano	389.9	417.6	386.8	437.5	328.3	344.1
tetrahidrofurano	390.7	433.0	387.2	444.6	328.4	345.4
acetonitrilo	389.2	470.6	386.0	472.5	327.8	344.3
propionitrilo	389.2	456.2	386.3	455.4	324.3	347.2
butironitrilo	389.5	449.4	386.7	457.7	327.6	348.9
valeronitrilo	389.7	442.2	386.8	451.5	327.8	347.4
benzonitrilo	390.6	448.6	390.6	459.5	329.6	351.2
diclorometano	391.5	447.9	388.3	455.3	328.8	348.5
1,2-diclorobenceno	393.2	440.6	390.3	448.8	330.1	351.9
piridina	393.6	441.9	390.4	459.5	329.8	351.3
carbonato de propileno	391.1	472.4	387.7	474.6	327.3	349.8
N,N-dietilacetamida	391.2	454.3	388.9	459.2	328.4	348.0
1,2-etanodiol	391.0	477.6	388.8	471.1	328.6	348.0
N,N-dietilformamida	391.3	457.8	388.7	461.9		

Tabla 5.1 (Continúa).

disolvente	BA		C9A		BC	
	$\lambda_{\text{obs}}^{\text{LE}}$	$\lambda_{\text{obs}}^{\text{TICT}}$	$\lambda_{\text{obs}}^{\text{LE}}$	$\lambda_{\text{obs}}^{\text{TICT}}$	$\lambda_{\text{obs}}^{\text{LE}}$	$\lambda_{\text{obs}}^{\text{TICT}}$
N-metilimidazol	393,6	475,1	390,6	473,1	329,3	351,9
tetrametilurea	391,6	443,4	388,8	457,1	328,1	349,9
N,N-dimetilformamida	391,8	467,6	389,3	468,8	328,5	347,6
N,N-dimetilacetamida	391,2	459,4	388,8	464,2	327,4	349,8
γ -butirolactona	391,6	464,0	388,6	468,7	327,9	349,9
sulfolano	393,2	470,5	390,2	471,4	328,7	348,9
dimetil sulfóxido	393,6	478,2	390,6	477,9	328,7	349,9

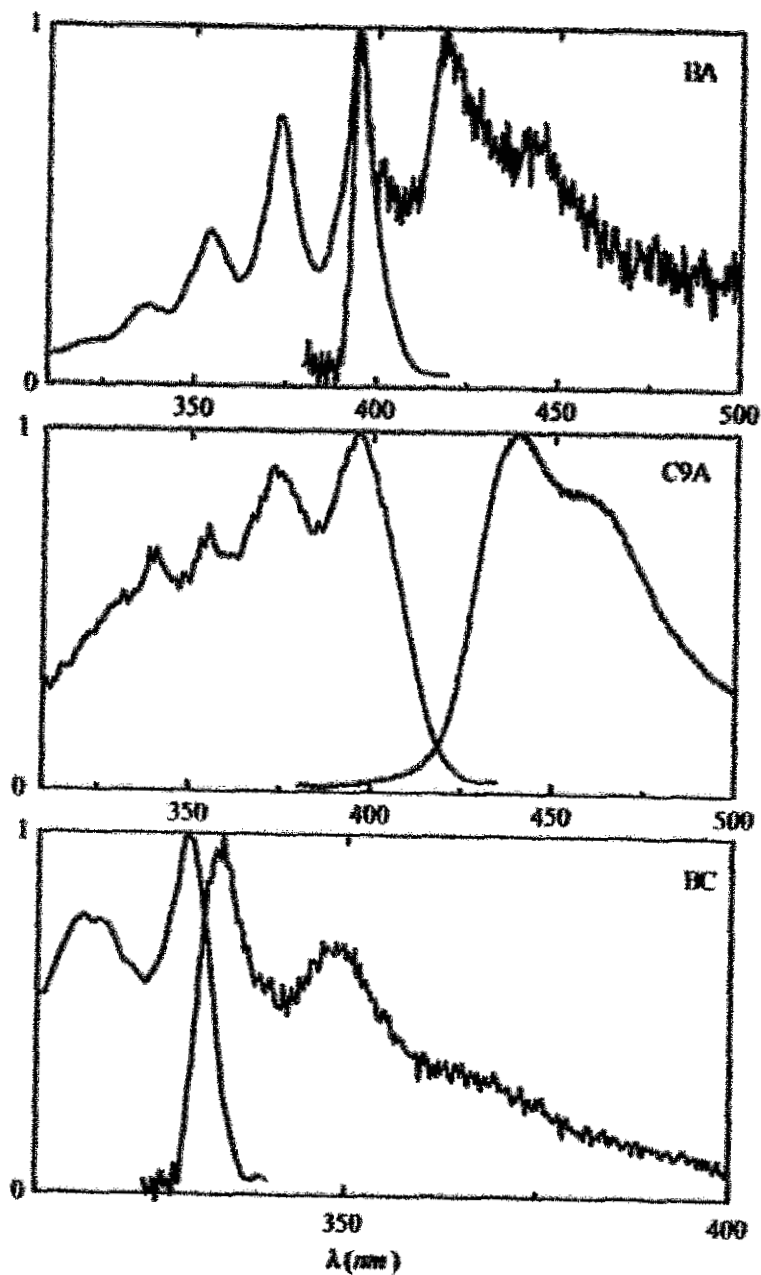
En la Figura 5.2 presentamos los espectros obtenidos en DMSO a 77 K. La situación es claramente diferente ya que las emisiones son estructuradas y pueden atribuirse a emisiones LE. Además no se producen los grandes desplazamientos batocrómicos que tienen lugar para BA y C9A en DMSO a temperatura ambiente, figura 5.1.

Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por Schneider y Lippert¹² para BA en glicerol, al ir de 344 a 182 K y con los de Visser y col.³¹ en 2-metilbutano al ir de 293 a 77 K. También Durocher y col.^{22b} verifican un cambio drástico en la fluorescencia de BC en etanol entre 165 y 77 K. Todos estos hechos apuntan a que al bajar la temperatura, se alcanza un punto donde los cromóforos emiten con una estructura molecular similar a la geometría Franck-Condon producida por el estado electrónico fundamental, sin que llegue a reorientarse el disolvente y sin que pueda darse un mecanismo TICT.

De los espectros de fluorescencia de BA y C9A a temperatura ambiente, figura 5.1, se puede deducir que la contaminación de la banda TICT por la componente LE

³¹ R. J. Visser, P. C. M. Weisenborn, P. M. van Kan, B. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, J. M. Watman, M. P. J. de Haas *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 1985, 81, 689.

Figura 5.2. Espectros de emisión y excitación para BA, C9A y BC a 77K en DMSO.



en DMSO y la de la banda LE por la componente TICT en perfluoro-*n*-hexano es despreciable. Por otro lado los espectros de fluorescencia con resolución temporal para BA, obtenidos por Kang y col.³² en carbonato de propileno y acetona, muestran que el efecto de la contaminación por la componente LE en la posición de los máximos de fluorescencia es muy baja. Puesto que la deconvolución de la fluorescencia de BA en sus componentes LE y TICT es un tema complejo^{15,24,32,33,34}, no hemos llevado a cabo la descomposición de las fluorescencias estáticas obtenidas a temperatura ambiente, en estas dos componentes.

En la Tabla 5.2 se dan los valores de los desplazamientos de Stokes para BA, C9A y BC. También se incluyen los calculados para BA por Schneider y Lippert⁴² con los que el acuerdo es, en general, satisfactorio.

En la figura 5.3 se representan los valores de los desplazamientos de Stokes de BA, en los sesenta disolventes estudiados, frente a sus correspondientes valores de SPP. La conducta solvatocrómica de BA es claramente bilineal y la zona de mayor pendiente (debida al mecanismo TICT) corresponde a disolventes con valores de SPP por encima de 0,8. Esta clara distribución bilineal sugiere que los máximos de emisión de fluorescencia para BA en cada uno de los disolventes estudiados corresponde en gran parte a un mecanismo LE o TICT. El segmento que corresponde a los disolventes menos polares tiene una pendiente no nula^{16a,19}.

Esta conducta contrasta fuertemente con la encontrada por Acree y col.³⁵ Estos autores estudiaron el solvatocromismo de BA en 45 disolventes, sin embargo, al representar los desplazamientos de Stokes en los 42 disolventes donde las funciones $\Delta f'$ de Lippert²⁵ o $F(\epsilon, n)$ de Bilot-Kawski²⁶ pudieron ser evaluadas, obtuvieron unos

³² T. J. Kang, W. Jarzaba, P. F. Barbara *Chem. Phys.* 1990, 149, 81.

³³ S. Muller, J. Heinze *Chem. Phys.* 1991, 137, 231.

³⁴ M. Schütz, R. Schmidt *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 2012.

³⁵ S. A. Tucker, J. M. Griffin, W. E. Acree, Jr., M. Zander, R. H. Mitchell *Appl. Spectrosc.* 1994, 48, 458.

²⁶ L. U. Bilot, A. Kawski *Z. Naturforsch.* 1962, 17a, 621.

resultados tan dispersos que la relación bilineal propuesta por Schneider y Lippert¹³ sólo se observaba claramente si se eliminaban 8 datos. Ellos consideraron la posibilidad de que en estos disolventes tuviesen lugar fotorreacciones y de que los estados LE y TICT estuvieran tan próximos que los máximos de emisión no pertenezcan exclusivamente a ninguno de ellos.

Tabla 5.2 Desplazamientos de Stokes para BA, C9A y BC en los disolventes estudiados y los valores de SPP para esos disolventes.

disolvente	SPP	ΔS			
		BA	[ref. 9]	C9A	BC
perfluoro- <i>n</i> -hexano	0,214	923 ^[a]		1717	399
2-metilbutano	0,479	1008 ^[a]	[1580]	1847	902
<i>n</i> -pentano	0,507	1493		1888	816
<i>n</i> -hexano	0,519	1498	[1540]	1899	701
ciclohexano	0,557	1502	[1510]	1889	701
metilciclohexano	0,563	1566		1907	752
<i>n</i> -hexadecano	0,578	1560		1903	802
<i>cis</i> -decalina	0,601	1577	[1540]	1903	931
trietilamina	0,614	1577		2140	962
<i>p</i> -xileno	0,617	1657		2140	962
tributilamina	0,624	1601		2007	1252
tetraclorometano	0,632	1579	[1440]	2885	
<i>o</i> -xileno	0,641	1715		2750	1117
etilbenceno	0,650	1678		2730	922
dibutil éter	0,652	1543	[1670]	2389	977
tolueno	0,655	1705		2810	949
benceno	0,667	1731	[1870]	2817	1305
tetralina	0,668	1715		2524	1094

Tabla 5.2 (Continúa).

disolvente	SPP	dS			
		BA	[ref. 9]	C9A	BC
dielil éter	0,694	1690	[1780]	2830	1191
1,4-dioxano	0,701	1934	[1990]	3127	1425
acetato de isopentilo	0,752	1863	[2040]	2907	1491
fluorobenceno	0,769	1634	[2540]	2969	
cloroformo	0,786	2671	[2320]	3407	
acetato de etilo	0,795	2500		3334	1445
1-hexanol	0,810	2398		3211	1583
1-pentanol	0,817	2361		3324	1737
2-metil-2-propanol	0,829	2020		3336	1567
1-butanol	0,837	2817		2275	1380
1-propanol	0,847	3005		3529	1589
2-propanol	0,848	3052	[2520]	3710	1688
etanol	0,853	3473	[3340]	3673	1466
metanol	0,857	3704	[3590]	4074	1533
formiato de propilo	0,815	2799		3477	1709
dibencil éter	0,819	2387		3321	
fenil metil éter	0,823	2421		3407	1773
clorobenceno	0,824	2372	[2270]	3106	1702
benzoato de etilo	0,835	2655		3279	1716
benzoato de metilo	0,836	2880		3483	
1-clorobutano	0,837	1702		2996	1399
tetrahidrofurano	0,838	2500		3334	1499
acetonitrilo	0,895	4445	[4040]	4743	1462
propionitrilo	0,875	3774		3928	2034
butironitrilo	0,915	3422		4012	1864
valeronitrilo	0,900	3047		3705	1721

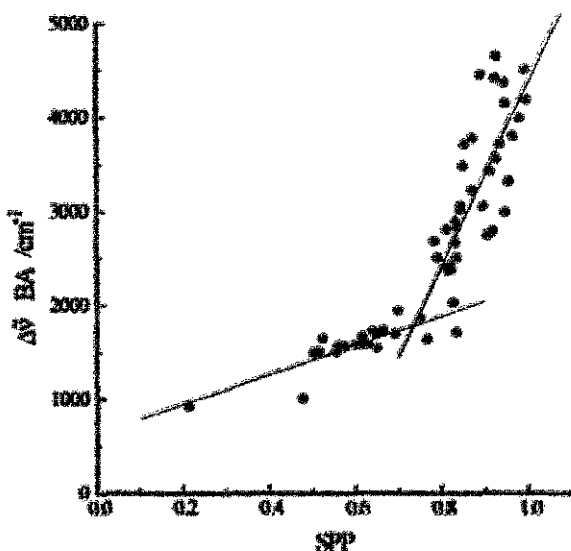
Tabla 5.2 (Continúa).

disolvente	SPP	dS			
		BA	[ref. 9]	C9A	BC
benzonitrilo	0,960	3311		3839	1856
diclorometano	0,876	3217	[3020]	3790	1720
1,2-diclorobenceno	0,911	2736	[2520]	3339	1877
piridina	0,922	2777	[3500]	3852	1855
carbonato de propileno	0,930	4401		4723	1965
N,N-dietilacetamida	0,930	3550		3937	1715
1,2-etanodiol	0,932	4637	[4080]	4493	1696
N,N-dietilformamida	0,939	3712		4077	
N-metilimidazol	0,950	4358		4465	1950
tetrametilurea	0,952	2983		3843	1899
N,N-dimetilformamida	0,954	4137		4356	1672
N,N-dimetilacetamida	0,970	3795		4178	1956
γ -butirolactona	0,987	3984		4397	1918
sulfolano	1,003	4178		4415	1762
dimetil sulfóxido	1,000	4494		4677	1844

ν_{as} se toma como valor medio de las frecuencias de los dos máximos de emisión.

En la figura 5.4 se muestran los datos correspondientes a C9A frente a SPP. Nuevamente la representación es claramente bilineal, pero en este caso la zona de mayor pendiente (mecanismo TICT) corresponde a disolventes cuyo valor de SPP es superior a 0,62, es decir, considerablemente menor que para BA, lo que indica que este cromóforo asimétrico es más propenso a adoptar el mecanismo TICT que el simétrico BA. En este caso los disolventes también se distribuyen en dos grupos y los que no muestran TICT son precisamente aquellos para los que C9A presenta espectros de emisión estructurados.

Figura 5.3



Por último en la figura 5.5 se representan los datos para BC. En este caso no se manifiesta un comportamiento bilineal y además la distribución de datos corresponde a una pendiente pequeña.

Ya que la energía del estado TICT está relacionada con la diferencia de potenciales redox^{23,24}, de las propiedades donadoras yceptoras de antraceno y carbazol, recogidas en la Tabla 5.3, se puede concluir que puesto que la diferencia para 9-cianoantraceno y antraceno es 3,4 eV y para el carbazol es mayor, por encima de 4 eV, en disolventes polares, 10,10'-diciano-9,9'-biantrilo y BA presentan emisión TICT y BC en cambio no.

Un análisis estadístico de la conducta de los tres cromóforos, figuras 5.3–5.5, muestra una alta dispersión de los datos. Así, el segmento TICT para BA corresponde a $n = 35$, $r = 0,730$ y $sd = 502 \text{ cm}^{-1}$ y para C9A corresponde a $n = 50$, $r = 0,898$ y $sd = 286 \text{ cm}^{-1}$. De igual forma el segmento LE para BA corresponde a $n = 24$, $r =$

0,821 y $sd = 128 \text{ cm}^{-1}$ y para C9A $n = 11$, $r = 0,787$ y $sd = 67 \text{ cm}^{-1}$, mejorando sensiblemente la situación para BC, $n = 54$, $r = 0,938$ y $sd = 147 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 5.4

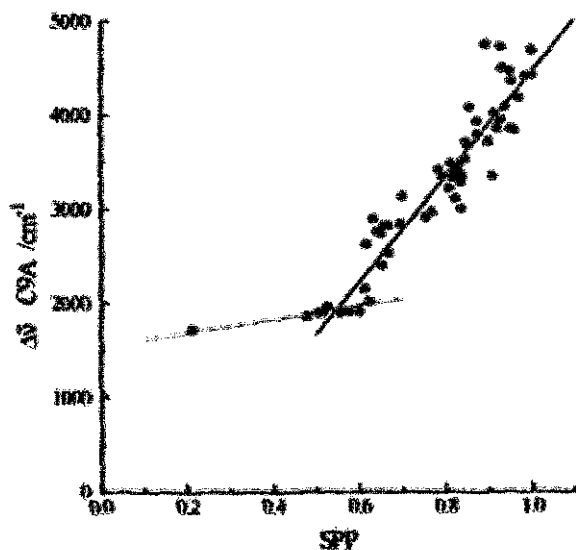


Tabla 5.3 Potenciales de Ionización y Potenciales Redox de bisderivados (en eV).

	PI ³⁸	E_D^{ox} ³⁷		E_A^{red}		$E_D^{\text{ox}} - E_A^{\text{red}}$
		ACN	ACN	DMF	DMF	
9-cianoantraceno	7,80	1,74	-1,70			3,44
carbazol	7,57	(1,47) ^[a]		-2,62 ³⁹		4,15
antraceno	7,47	1,45	-1,96	-1,92 ³⁹		3,41

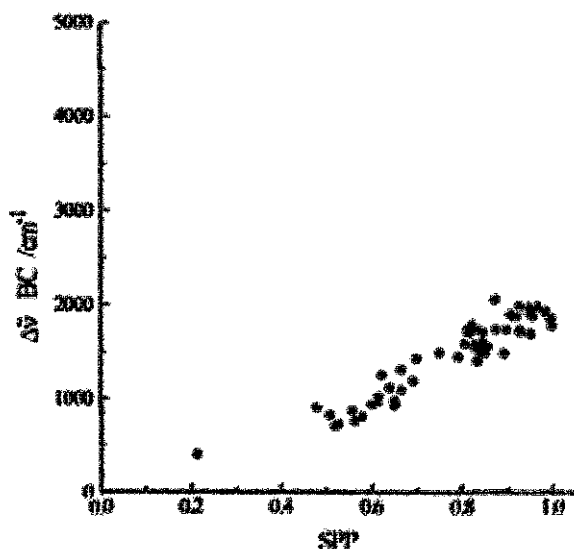
[a] Estimado de los valores de PI vs. E_D^{ox}

³⁷ C. K. Mann, K. K. Barnes *Electrochemical Reactions in Nonaqueous System*, Decker: New York 1970.

³⁸ R. D. Levin, S. G. Lias *Ionization Potential and Appearance Potential Measurements*, 1971-1981, N. B. S.: Washington DC 1982.

³⁹ H. Bock, V. Lechner-Knohlenc *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* 1985, 40B, 1463.

Figura 5.5



Estos resultados pueden tener varios orígenes:

1. BA muestra una sensibilidad extremadamente alta en series homólogas de disolventes. Su desplazamiento de Stokes disminuye aproximadamente 1300 cm^{-1} desde metanol a 1-hexanol, sin embargo esto no debe atribuirse a la diferente acidez de estos alcoholes porque el cambio en el desplazamiento de Stokes entre acetonitrilo y valeronitrilo es también de 1300 cm^{-1} .
2. Por otro lado, el ángulo entre los dos cromóforos puede ser ligeramente diferente en distintos disolventes y como resultado puede producirse un desplazamiento de las longitudes de onda de absorción y emisión.
3. También puede ser importante en algún disolvente el solapamiento de las dos emisiones, que hará que el valor del máximo esté artificialmente desplazado.

Estas consideraciones son trasladables también al cromóforo C9A.

La dispersión, tampoco debe atribuirse a una descripción imprecisa de los disolventes por la escala SPP, pues ésta ha demostrado ser una herramienta adecuada en la descripción del solvatochromismo de varios cromóforos^{19,40}.

Cuando se comparan las conductas de BA y C9A se ve que el segmento correspondiente al proceso TICT en BA es claramente más sensible a la polaridad del disolvente que el de C9A: siendo las pendientes 8500 y 5200 respectivamente. Esto está de acuerdo con los resultados de Rettig y col. en disolventes no próticos¹⁵. La menor pendiente de C9A es el resultado de una menor variación del momento dipolar en la excitación electrónica respecto al que tiene lugar en BA.

⁴⁰ J. Catalán, V. López, P. Pérez, R. Martín-Villamil, J.-G. Rodríguez *Liebigs Ann.* 1995, 241.

6. EXPERIMENTAL



1. Instrumentación.

1.1. Instrumentación para Espectros de Absorción.

Los espectros de absorción se han registrado en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2100. Para los casos en los que los cromóforos apenas son solubles en algún disolvente se ha reemplazado por un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5. Estos equipos utilizan como fuentes de luz bien una lámpara de deuterio, cuando la longitud de onda de interés se sitúa por debajo de aproximadamente 330 nm, o bien una de halógeno cuando lo hace por encima de 330 nm, realizándose el cambio entre ellas de manera automática. La luz de la lámpara es reflejada por espejos y se introduce en el monocromador en el que se selecciona la longitud de onda por medio de la red de difracción y unos espejos. Esta luz esencialmente monocromática, sale del monocromador por una rendija (seleccionada a 1 nm de anchura de haz) y se refleja en un espejo y en un semiespejo que divide el haz en dos, haz de referencia y haz de muestra. Ambos haces se modulan a 50 Hz por un "chopper". Después de atravesar las cubetas que contienen la referencia y la muestra se cuantifican con ayuda de un fotomultiplicador y así se puede calcular a cada longitud de onda la cantidad de luz que absorbe la muestra en disolución con respecto a la cubeta de referencia, que solamente contiene disolvente puro. Para disminuir errores es preciso, previamente a la medida del espectro de absorción, establecer la línea base, que no es más que el registro obtenido al situar cubetas con disolvente puro en ambos compartimentos de referencia y muestra. Este registro debe ser restado del espectro de absorción obtenido experimentalmente para obtener el espectro de absorción real de la muestra (esta operación se realiza automáticamente)

Todas las medidas espectrales se han hecho a 25°C usando células de cuarzo de 0,2 y 1 cm de paso óptico. En los caso donde hubo problemas de corte del disolvente se utilizó una célula de 0,05 mm.

La longitud de onda máxima se ha calculado a partir de la función derivada. Los resultados dados son las medias aritméticas de al menos ocho espectros cuyos máximos se desplazan menos de 0,2 nm. Los números de ondas tabulados son las conversiones directas de los valores de λ_{\max} .

1.2. Instrumentación para Espectros de Emisión y Excitación.

La interpretación correcta de los resultados en espectroscopia de emisión pasa por un perfecto conocimiento de la instrumentación utilizada y de cómo distintas variables pueden influir en los espectros que se obtienen. Hay que tener en cuenta que las técnicas de fluorescencia son muy sensibles y pueden detectar, a parte de la emisión del fluoróforo, interferencias debidas a emisiones residuales de los disolventes, luz dispersa procedente de disoluciones turbias, líneas Raman del disolvente, etc. Por otra parte no existen espectrofluorímetros ideales que conduzcan a espectros de emisión absolutos directamente, debido a múltiples factores tales como la dependencia con la longitud de onda de la intensidad de las fuentes empleadas en estos equipos, la eficiencia de los monocromadores y de los tubos fotomultiplicadores, etc. Para obtener resultados absolutos hay que tener en cuenta todos estos factores y evaluar su influencia sobre los datos experimentales medidos. En este apartado expondremos las propiedades de los componentes de un espectrofluorímetro y estudiaremos la forma de contrarrestar su influencia sobre los espectros de emisión.

Para obtener los espectros de emisión y excitación hemos empleado un espectrofluorímetro Aminco Bowman Series 2. Este instrumento utiliza como fuente de luz una lámpara de xenon. Estas lámparas son las empleadas habitualmente en los espectrofluorímetros debido a su gran intensidad para longitudes de onda superiores a aproximadamente 250 nm. El instrumento está equipado también con dos monocromadores para seleccionar las longitudes de onda de emisión y excitación. La luz de emisión se detecta con tubos fotomultiplicadores y se cuantifica con una electrónica adecuada.

Con las cuatro partes básicas de un espectrofluorímetro (fuente de luz, monocromador, accesorios ópticos y fotomultiplicador) el objetivo es obtener espectros de emisión y excitación "absolutos", es decir, independientes del equipo de medida, que representen la intensidad de fotones a cada longitud de onda. Para obtener directamente estos espectros "absolutos" debería cumplirse que:

1. la intensidad de salida de la fuente de luz fuese la misma en todas las longitudes de onda,
2. el monocromador actuase con la misma eficiencia para los fotones de todas las longitudes de onda,
3. la eficiencia del monocromador fuese independiente de la polarización de la luz,
4. el tubo fotomultiplicador detectase fotones de todas las longitudes de onda con la misma eficiencia.

Sin embargo, ni las fuentes de luz, ni los monocromadores, ni los tubos fotomultiplicadores cumplen estas cuatro condiciones y como resultado los espectros que se obtiene experimentalmente deben "corregirse" para dar lugar a los espectros "absolutos".

1.2.1. Fuentes de Luz.

En la actualidad las fuentes de luz más utilizadas son las lámparas de arco de xenon de alta presión. Proporcionan una luz continua y muy estable con el tiempo a partir de aproximadamente 270 nm y hasta 700 nm, excepto en la zona de 450 nm en que la intensidad de luz varía bruscamente. Las lámparas de xenon emiten luz de manera continua como consecuencia de la recombinación de electrones con átomos ionizados de xenon, que se generan por colisión entre átomos de xenon neutros y los electrones que fluyen a través del arco voltaico que se produce en el interior de

la lámpara. Por otra parte, la emisión de los átomos de xenon desde sus estados excitados da lugar también a líneas de emisión que se manifiestan hacia 450 nm. La intensidad de emisión de estas lámparas cae bruscamente por debajo de 280 nm. Además, muchas de ellas se denominan "libres de ozono" lo que significa que su operación no provoca la aparición de ozono en el medio circundante. Estas lámparas libres de ozono tiene una envoltura de cuarzo que no permite el paso de luz de longitud de onda inferior a 250 nm.

La dependencia con la longitud de onda de la intensidad de emisión de estas lámparas es el principal motivo de que se obtengan distorsiones en los espectros de excitación de las sustancias, en especial si absorben en el ultravioleta. En cuanto a los espectros de emisión, la dependencia espectral de la luz de la lámpara es mucho menos decisiva ya que en ellos se utiliza una única longitud de onda para la excitación; sin embargo, hay que tener cuidado cuando se comparan intensidades de emisión obtenidas a distintas longitudes de onda de excitación, ya que entonces sí puede ponerse de manifiesto la distinta intensidad de la lámpara a cada una de ellas.

Existen otros tipos de lámparas como la de mercurio de alta presión, cuya intensidad de salida está concentrada en líneas, la de arco de xenon-mercurio (su salida es menos uniforme que la de xenon) y las lámparas de mercurio de baja presión (utilizadas para calibración).

1.2.2. Monocromadores.

Los monocromadores que se utilizan en la mayoría de espectrofluorímetros utilizan redes de difracción en lugar de prismas. Las especificaciones de un monocromador suelen incluir datos sobre su dispersión y sus niveles en cuanto a luz de longitudes de onda no deseada o "stray light". Por dispersión se entiende la anchura, en nanómetros, del haz "monocromático" que se obtiene a la salida del monocromador en función de la anchura en milímetros de la rendija utilizada en el monocromador. Se expresa en nm/mm. Por luz no deseada o "stray light" se entiende

la luz que se obtiene a la salida del monocromador cuya longitud de onda no es la seleccionada. Para espectroscopia de emisión los monocromadores óptimos son aquellos que presentan pequeña dispersión y bajos niveles de "stray light", aparte de gran eficiencia para minimizar las pérdidas de luz. La resolución tiene una importancia secundaria, ya que los espectros de emisión raramente presentan picos con anchura menor de 5 nm. La anchura de las rendijas que permiten el paso de luz por el sistema pueden variarse y están presentes tanto a la entrada como a la salida del mismo. La intensidad de luz que pasa a través de un monocromador es aproximadamente proporcional al cuadrado del ancho de la rendija, por lo que rendijas grandes posibilitan alta intensidad de la señal luminosa pero mayor dispersión del haz de salida, al contrario de lo que sucede utilizando rendijas pequeñas. Por tanto la selección de la anchura de rendija suele ser un compromiso entre la capacidad de detección del espectrofluorímetro y la resolución de los picos del espectro. Los monocromadores pueden tener redes de difracción planas (generalmente fabricadas por métodos mecánicos y en las que no es extraño encontrar imperfecciones) o cóncavas (generalmente fabricadas por métodos holográficos y en las que los defectos son mínimos). Las imperfecciones en la red de difracción son el motivo principal para la aparición de luz no deseada por lo que las redes holográficas son las utilizadas principalmente en espectroscopia de emisión.

La eficiencia de transmisión de los monocromadores de red es función de la longitud de onda. Generalmente el monocromador de excitación se escoge de forma que tenga alta eficiencia en el ultravioleta, mientras que para el de emisión es preferible esta característica en el visible. Otra característica importante es que la eficiencia de transmisión también depende de la polarización de la luz. Por este motivo la intensidad de fluorescencia que se observa puede depender de la polarización que presente la emisión. Además, en casos extremos, el espectro de emisión puede desplazarse en longitudes de onda y variar de forma dependiendo de las condiciones de polarización escogidas para registrarlo. Una forma de evitar estos inconvenientes es mediante el uso de polarizadores definiendo una orientación determinada para

los mismos cuando se miden espectros de emisión. La disposición preferida es la llamada en *ángulo mágico*, en la que el polarizador de excitación selecciona por ejemplo luz polarizada verticalmente mientras que el de emisión orienta la luz a $54,7^\circ$ respecto de la vertical. Esta disposición particular lleva a una señal de emisión que es proporcional a la intensidad total de fluorescencia I_T , que viene dada por $I_v + 2I_h$, siendo I_v e I_h , respectivamente, las intensidades de luz de emisión polarizada vertical y horizontalmente. Hay que tener en cuenta que la presencia de polarizadores en los canales de emisión y de excitación conduce al menos a una división por cuatro en los niveles de intensidad de luz.

En toda la espectroscopia de emisión es esencial examinar muestras denominadas blancos, es decir, muestras que sean idénticas a las empleadas para la sustancia a investigar pero que no la contengan. De esta forma pueden detectarse dispersiones Raman o emisiones residuales correspondientes al disolvente que deben ser eliminadas del espectro de la muestra.

1.2.3. Filtros Ópticos.

Una importante fuente de errores en espectroscopia de emisión la constituye la presencia de luz dispersada o de luz de longitud de onda no deseada a la salida de los monocromadores. Para minimizar este problema es frecuente utilizar filtros ópticos que bien permiten seleccionar una determinada banda de emisión (llamados por esto filtros de paso de banda) eliminando el resto de la luz, o bien no dejan pasar luz por debajo de una determinada longitud de onda permitiendo bruscamente el paso por encima de ella prácticamente en un 90%. En general el uso de filtros ópticos disminuye algo la intensidad de la luz de emisión, sobre todo los de paso de banda, pero son muy útiles cuando es preciso eliminar las emisiones Raman del disolvente o bien las emisiones que aparecen justamente al doble de la longitud de onda de excitación (esta característica la presentan todos los monocromadores de red) y que pueden enmascarar las emisiones en el visible.

1.2.4. Fotomultiplicadores.

Casi la totalidad de los espectrofluorímetros usan tubos fotomultiplicadores (PMT, Photo-Multiplier Tubes) como detectores, por lo que es interesante conocer sus capacidades y limitaciones. UN PMT puede visualizarse como una fuente de corriente que es proporcional a la intensidad luminosa que recibe. Técnicamente un PMT consiste en un fotocátodo y una cadena de dinodos que constituyen las etapas de amplificación. El fotocátodo es una lámina delgada de un metal sobre la que inciden los fotones arrancando electrones de esta superficie. Mientras el fotocátodo se mantiene a un potencial constante negativo de unos -1000 ó -2000 voltios, los dinodos también se someten a un potencial negativo, pero que va decreciendo hacia cero al final de la cadena. Estas diferencias de potencial hacen que el primer electrón arrancado sea acelerado hacia el primer dinodo donde produce por colisión otros 15 ó 20 nuevos electrones que inciden sobre el segundo dinodo, generándose así nuevos electrones de manera exponencial. El proceso continúa hasta que el pulso de corriente llega al final de la cadena, donde se encuentra el ánodo. La magnitud del pulso de corriente depende de la intensidad de la luz que generó el primer electrón, y también del voltaje que se aplique al PMT para aumentar la señal. A mayor voltaje resulta un mayor número de electrones arrancados en cada dinodo con lo que la señal se amplifica considerablemente, pero sin embargo también se produce un aumento en el ruido electrónico que empeora la pureza de la señal. Como siempre, hay que establecer un compromiso entre la magnitud de la medida y su pureza que hay que resolver en cada caso. Para eliminar en gran parte el ruido causado por la amplificación es conveniente efectuar un promediado de un gran número de medidas análogas, con lo que la relación señal/ruido aumenta considerablemente a expensas de una mayor duración del experimento.

Una vez que hemos generado una corriente eléctrica en el PMT es preciso, para tener resultados cuantitativos, que ésta sea proporcional a la intensidad de luz incidente que genera la señal. Esta propiedad, conocida con el nombre de *linealidad*

del PMT, se consigue controlando perfectamente las caídas de potencial en la cadena de dinodos y en el fotocátodo. Actualmente la calidad de los materiales empleados en la fabricación de los PMT permite una altísima linealidad de respuesta en estos sistemas de detección. Sin embargo existe otro aspecto que si es muy influyente en la señal que se obtiene de un PMT, y es la distinta eficacia que presentan dependiendo de la longitud de onda de los fotones incidentes. Este aspecto, junto a la dependencia frente a la longitud de onda que también presentaban los monocromadores, es la causa más importante del comportamiento no ideal de los espectrofluorímetros en emisión.

1.3. Corrección de Espectros de Emisión y Excitación.

Hasta ahora hemos venido comentando la necesidad de efectuar correcciones en los espectros de emisión y excitación obtenidos durante un experimento a fin de obtener espectros absolutos. En realidad este tipo de correcciones pueden no ser necesarias si únicamente se quiere efectuar una comparación relativa de espectros obtenidos con el mismo espectrofluorímetro. Sin embargo, si se trata de comparar resultados de distintos aparatos y obtener datos cuantitativos, tales como rendimientos cuánticos, entonces las correcciones se hacen imprescindibles.

1.3.1. Corrección de Espectros de Excitación.

Como ya hemos comentado los espectros de excitación se ven fuertemente influenciados por el espectro de la lámpara que actúa como fuente de luz. Para efectuar la corrección es necesario convertir, a cada longitud de onda, la intensidad de la lámpara en una señal proporcional al número de fotones incidente. En el caso del espectrofluorímetro Aminco Bowman Series 2 esta corrección se realiza automáticamente al dividir la intensidad detectada en el canal de emisión, manteniendo una longitud de onda constante, por el correspondiente valor de la intensidad a cada

longitud de onda de excitación, controlado mediante un canal de referencia, bien utilizando en este canal un fotodiodo o un contador cuántico.

1.3.2. Corrección de Espectros de Emisión.

Para calcular espectros de emisión corregidos es preciso conocer la dependencia con la longitud de onda del sistema de detección, que incluye el monocromador de emisión y el fotomultiplicador. En nuestro caso hemos determinado esta dependencia mediante una fuente de luz estándar calibrada (una lámpara de filamento de tungsteno-halógeno de 45W de potencia) para la que conocíamos perfectamente su espectro de emisión $I(\lambda)$ por estar tabulado. El siguiente paso fue medir, siguiendo un procedimiento adecuado descrito por la casa fabricante, el espectro de esta lámpara $I(\lambda)$ con el sistema de detección del espectrofluorímetro, con lo que la sensibilidad del mismo se calculó mediante:

$$S(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I(\lambda)}$$

Para corregir un espectro de emisión no hay más que multiplicar el espectro medido por los factores de corrección $S(\lambda)$.

Los espectros de fluorescencia se han obtenido a 25°C y 77K con los polarizadores situados en ángulo mágico y con células de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Las soluciones usadas fueron bastante diluidas para excluir cualquier efecto de filtro interno. Como con los espectros de absorción, las longitudes de onda máximas se han determinado mediante la función derivada.

2. Síntesis y Purificación.

Disolventes.

Todos los disolventes utilizados fueron de la mayor pureza disponible. Algunos fueron redestilados en atmósfera inerte antes de usarlos. Para obtener la escala de acidez SA y con el fin de evitar que la sonda TBSB sufra protonación ha sido necesario secar los disolventes que no son comercialmente anhidros, mediante procedimientos habituales¹.

Alcoholes/Fenoles.

- Ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, 2-feniletanol, 2-metil-1-pentanol y 2-octanol. Se secan mediante reflujo con óxido de calcio y posterior destilación fraccionada.
- 3-pentanol. Se seca mediante reflujo con óxido de calcio, seguido de destilación, de nuevo se somete a reflujo con magnesio y finalmente a destilación fraccionada.
- 2-propenol y 2-propinol. Se secan con sulfato cálcico, y después de separar por decantación, se someten a reflujo con magnesio y se destilan fraccionadamente.
- 2-cloroctanol. Se seca con sulfato cálcico seguido de destilación con una nueva porción de sulfato cálcico y en presencia de una pequeña cantidad de carbonato sódico para eliminar trazas de ácido.
- salicilato de etilo y salicilato de metilo. Se secan con sulfato cálcico seguido de destilación fraccionada.

¹ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a ed., Pergamon Press, Oxford 1988.

Aminas/Iminas.

- piperidina, pirrolidina y butilamina. Se secan con óxido de bario seguido de destilación fraccionada con pentóxido de fósforo.
- morfolina, ciclohexilamina y etilendiamina. Se secan con lentejas de hidróxido potásico seguido de destilación, a continuación se someten a reflujo con sodio troceado y por último se destilan fraccionadamente.
- 4-metilmorfolina. Se seca con óxido de bario, después de la decantación se somete a reflujo con sodio troceado y se destila fraccionadamente.
- anilina, N,N-dietilanilina, N,N-dimetilanilina y N-metilanilina. Se secan con lentejas de hidróxido potásico seguido de destilación fraccionada.
- tetrametilguanidina. Se seca a reflujo con óxido de bario seguido de destilación fraccionada.

Cetonas.

- acetona, butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclopentanona, ciclohexanona y 3,5,5-trimetil-2-ciclohexanona. Se secan con sulfato cálcico, y después de la decantación se destilan con sulfato cálcico.
- acetofenona. Se seca con cloruro cálcico durante varios días seguido de destilación fraccionada.

Esteres.

- formiato de propilo y acetato de propilo. Se secan con hidruro cálcico y se destilan con pentóxido de fósforo.
- benzoato de etilo, benzoato de metilo, adipato de metilo, triacetin y γ -butirolactona. Se secan con sulfato cálcico seguido de destilación fraccionada.

– oxalato de butilo. Se lava con disolución saturada de bicarbonato sódico y se seca con sulfato magnésico. Finalmente se filtra, se seca con sulfato cálcico y se destila.

Amidas.

– N-metilacetamida y N-metilformamida. Se secan sobre tamiz molecular durante dos días seguido de destilación fraccionada.

– N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilformamida, tetrametilurea y N,N-dimetilpropileno. Se secan sobre óxido de bario y se destilan fraccionadamente.

– N,N-diethylacetamida. Se seca con óxido de bario durante dos días y después de la decantación se destila con óxido de bario.

Nitrilos.

– propionitrilo, butironitrilo, isobutironitrilo y valerionitrilo. Se agitan con hidruro cálcico hasta que cesa el desprendimiento de hidrógeno, después de la decantación se someten a reflujo sobre hidruro cálcico y finalmente se destilan.

Nitrocompuestos.

– nitrometano y nitroetano. Se secan con cloruro cálcico seguido de un reflujo con hidruro cálcico y destilación fraccionada.

– nitrobenceno. Se seca con cloruro cálcico y se destila con óxido de bario.

Aromáticos.

– pirrol y N-metilpirrol. Se secan con lentejas de hidróxido potásico y se destilan fraccionadamente con sodio troceado.

- N-metilimidazol y 2,3,3-trimetilindolenina. Se secan con sodio troceado seguido de destilación fraccionada.
- 1,2-dimetoxibenceno. Se seca con óxido de bario y se destila con sodio.
- 2-metilpiridina y 2,6-dimetilpiridina. Se secan con lentejas de hidróxido potásico y se destilan fraccionadamente.

Otros.

- fosfato de metilo y fosfato de etilo. Se secan con sodio troceado, se decantan y se destilan fraccionadamente.
- sulfolano. Se seca pasando el disolvente a través de una columna de tamiz molecular seguido de destilación fraccionada.

Síntesis de 1-metil-5-nitroindolina (MNI).²

A una solución de 6,0 g (0,037 mol) de 5-nitroindolina y 3,9 g (0,037 mol) de carbonato sódico en tetrahidrofurano se le añaden gota a gota 2,9 mL (0,047 mol) de yodometano y se calienta a reflujo durante 24 h.

Se deja enfriar, se añade una solución de carbonato sódico al 20% hasta pH básico y se extrae con cloroformo. Se seca con sulfato magnésico, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida.

El sólido resultante se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando como eluyente hexano:diclorometano:acetato de etilo (55:30:15). Se obtienen 5,8 g (89%) de 1-metil-5-nitroindolina como un sólido naranja, p. f. 113-114°.

² J. Catalán, C. Díaz, V. López, P. Pérez, J.-L. G. de Paz, J.-G. Rodríguez *Liebigs Ann.* 1996, 1785.

IR (KBr, $\bar{\nu}$, cm^{-1}) : 1610, 1600 (h) (C-C, Ar), 1530 y 1330 (NO_2), 1430 (CH_2), 1360 (CH_3), 900 y 820 (1,2,4-trisust.).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7,96 (dd, 1H, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 2,3$ Hz, H-6); 7,77 (d, 1H, $J = 2,3$ Hz, H-4); 6,20 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz, H-7); 3,60 (t, 2H, $J = 8,4$ Hz, H-2); 3,00 (t, 2H, $J = 8,4$ Hz, H-3); 2,87 (s, 3H).

EM (70 eV), m/z : 178 (M^+ , 100), 148 (37), 132 (72), 131 (51), 130 (33), 117 (11), 103 (9), 89 (15), 84 (17), 77 (14).

Análisis Elemental: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (178,2). Calculado: C 60,66; H 5,66; N 15,72. Encontrado: C 60,53; H 5,45; N 15,50.

5-nitroindolina (NI) ha sido purificada por cromatografía en columna de gel de sílice usando diclorometano:hexano (60:40) como eluyente.

2-fluoro-7-nitrofluoreno (FNF) se ha usado sin ninguna purificación.

2-(dimetilamino)-7-nitrofluoreno (DMANF) se ha sintetizado a partir del 2-amino-7-nitrofluoreno con trimetil fosfato³.

terc-butilestilbena betaina (TBSB) y *di-terc-butilestilbena betaina (DTBSB)* se han preparado por condensación de la sal de piridinio con el correspondiente *p*-hidroxibenzaldehído^{4,5}.

9,9'-biantrilo (BA) se ha sintetizado por reducción de antrona con zinc; *N-(9-antril)-carbazol (C9A)* se ha sintetizado por oxidación de carbazol con permanganato potásico y purificado por cromatografía en columna usando hexano/cloroformo (90:10) como eluyente y *bicarbazol (BC)* se ha obtenido por fusión del carbazol con 9-bromoantra-

³ J. Catalán, V. López, P. Pérez, R. Martín-Villamil, J.-G. Rodríguez *Liebigs Ann.* 1995, 241.

⁴ J. Catalán, P. Pérez, J. Elguero, W. Meutermans *Chem. Ber.* 1993, 126, 2445.

⁵ J. Catalán, E. Mens, W. Meutermans, J. Elguero *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3615.

ceno calentando a 300°C durante dos horas y media y purificado por cromatografía en columna usando hexano/cloroformo 60:40 como eluyente*.

El punto de fusión de MNI se ha medido en un aparato BUCHI y no está corregido. El espectro de resonancia magnética nuclear de protón se ha registrado en un espectrómetro de 200 MHz BRUKER VP-200 SY.

El espectro de IR se ha registrado en un espectrómetro Perkin-Elmer 781.

El espectro de masas se ha obtenido en un espectrómetro Hewlett-Packard 5985 mediante impacto electrónico.

El análisis elemental se ha realizado en un analizador Perkin-Elmer 2400 CHN y se expresa en tantos por ciento.

3. Cálculos teóricos.

Los cálculos teóricos para el análisis de la escala SIB se realizaron mediante el método *ab initio* Hartree-Fock. Las estructuras moleculares se optimizaron usando las funciones de base split-valence 6-31G**, confirmandose que la situación correspondía a un mínimo de energía mediante el cálculo de las frecuencias vibracionales. Se ha mostrado que este modelo predice estructuras moleculares con una aproximación de 1° en ángulos y 0,1 Å en distancias de enlace⁷.

Las funciones 6-31G** suponen un gran aumento de flexibilidad de la base respecto a las funciones STO-3G. Esta flexibilidad resulta determinante en el cálculo del mínimo de potencial electrostático molecular, como ha sido mostrado previamente⁸.

* G. Boyer, R. M. Claramunt, J. Elguero, M. Fathalla, C. Foces-Foces, C. Jaime, A. L. Llamas-Saiz *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1993, 757.

⁷ W. J. Hehre, L. Randon, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople *Ab Initio Molecular Orbital Theory* Wiley, New York, 1986.

⁸ H. Hagelin, J. S. Murray, T. Brinck, M. Berthelot, P. Politzer *Can. J. Chem.* 1995, 483.

El estudio de las propiedades moleculares de la sonda NI y de su homomorfo MNI se realizó mediante el método perturbacional de segundo orden, MP2⁹, que incluye correlación electrónica en el cálculo de la energía. Las funciones de base utilizadas son también 6-31G**. Los momentos dipolares y la polarizabilidad media obtenidas a este nivel MP2/6-31G** resultan en muy buen acuerdo con los datos experimentales¹⁰.

Todos los cálculos se llevaron a cabo con los programas Gaussian 92 y Gaussian 94¹¹.

⁹ M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch *Chem. Phys. Lett.* 1990, 275, 281.

¹⁰ M. A. Spackman *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 7594.

¹¹ M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Repogle, R. Gomperts, J. L. André, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople *Gaussian 94*, Revisión D1, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 1996.

CONCLUSIONES



1. La sonda DMANF y su homomorfo FNF presentan un aumento del momento dipolar con la excitación electrónica pero manteniendo su dirección por ello permiten obtener una escala de dipolaridad/polarizabilidad precisa a partir de fáciles medidas de espectroscopia UV-Vis.
2. La sonda NI y su homomorfo MNI permiten compensar adecuadamente la dipolaridad/polarizabilidad y la acidez por lo que son adecuados para construir una escala general de basicidad de enlace de hidrógeno a partir de medidas de espectroscopia UV-Vis fáciles y precisas.
3. La sonda TBSB y su homomorfo DTBSB compensan adecuadamente la dipolaridad/polarizabilidad y la basicidad por ello permiten la obtención de una escala general de acidez de enlace de hidrógeno a partir de datos espectroscópicos precisos y fácilmente medibles.
4. Una adecuada sustitución en familias de compuestos (aminas y alcoholes) permite cubrir todo el rango de la escala de basicidad SB.
5. La representación de la escala SB frente a otras escalas de basicidad no muestra familia dependencia. Por lo tanto, la escala SB puede ser considerada como una escala general de basicidad de disolventes.
6. Los resultados obtenidos con la escala SB indican que los ácidos fenólicos, como p. ej. el 4-nitrofenol, son más apropiados para describir la basicidad que las aminas no sustituidas, tales como las 4-nitroanilinas y sus derivados, ampliamente utilizados.

7. Una adecuada sustitución en los alcoholes permite cubrir todo el rango de acidez por enlace de hidrógeno.

8. La escala SPP sustituye con éxito a la función de polaridad $f(\epsilon, n)$ en el análisis del solvatochromismo de compuestos 9,9-biarilos.

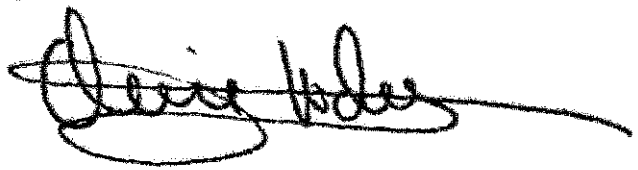
El solvatochromismo de BA y C9A presenta una clara conducta bilineal: un segmento que depende menos marcadamente de la polaridad del disolvente, asignable a la fluorescencia LE y otro cuya pendiente se atribuye a la emisión TICT. El mecanismo TICT es más factible en C9A que en BA sin embargo, en este último caso la longitud de onda de emisión es más sensible a la polaridad del disolvente.

BC no adopta el mecanismo TICT para el intervalo de polaridad que va desde el perfluorohexano al DMSO en parte como resultado de la baja afinidad electrónica del núcleo de carbazol que se traduce en una mayor diferencia en los potenciales redox.

9. El modelo sonda-homomorfo es el único capaz de direccionar las interacciones soluto-disolvente de forma adecuada si se utilizan las parejas de compuestos adecuados. Por ello creemos que no es cierto que existan tantas escalas de polaridad/dipolaridad, basicidad y acidez de disolventes como sondas se propongan.

do N.º 1000, ano 1987, 1.ª série
destinado em Apto "cum laude" por excelência
MAGDALÈNE 19- Outubro 1987

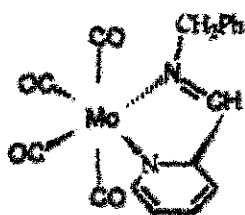
~~F. Garcia~~
F.º Garcia Blasco



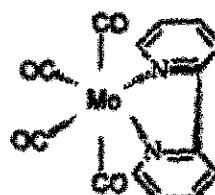


FE DE ERRATAS

- Pag. 18. Los compuestos

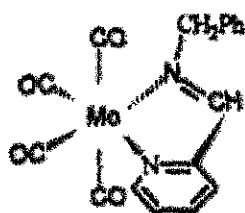


6

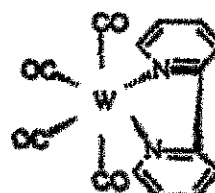


7

deben ser



6



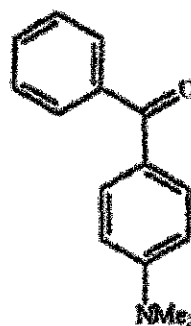
7

- Pag. 20. El compuesto



14

debe ser



14

- Pag. 46. Figura 1.3 donde dice □: alcoholes debe decir ■: alcoholes.

- Pag. 79. La reacción



debe ser



- Pag. 80. La reacción



debe ser



- Pag. 109. Último párrafo, tercera línea, donde dice carácter electrodonador debe decir carácter electrotractor.

- Pag. 194. El Esquema 3.1



- Pag. 159. Pie de *Tabla 3.1* donde dice ⁽⁴⁾ Calculado a partir de la ec. 3.2 debe decir Calculado a partir de la ec. 3.3.

- Pag. 226. Último párrafo, las síntesis y purificaciones de N-(9-antril)carbazol (C9A) y bicarbazol (BC) están intercambiadas.