

2-Determinación experimental de los coeficientes de extinción molar (ϵ) y de las secciones eficaces de absorción (σ) UV de una serie de vinil éteres en distintas fases

2.1-Introducción

Como primer paso para esclarecer las posibles rutas de degradación de un compuesto liberado a la atmósfera es necesario establecer estudios preliminares para conocer las características espectroscópicas (Atkinson, 1999; Mellouki, 2003; Orlando, 2003). Este requisito se vuelve fundamental considerando que hay dos rutas principales de degradación de contaminantes orgánicos atmosféricos, ambas influenciadas o iniciadas por procesos fotoquímicos (Palm et al., 1999):

- a) reacciones con especies reactivas formadas o influenciadas por radiación solar, como por ejemplo radicales OH u ozono.
- b) fotólisis directa.

El grado de fotólisis puede ser determinado conociendo las características espectrales en la región de absorción ultravioleta (UV), pero solo debe ser considerado cuando los compuestos presentan bandas de absorción de radiación ultravioleta entre 290 y 800 nm. Este límite del espectro solar en la superficie terrestre queda definido por la absorción de las longitudes de onda más cortas debido a las moléculas de O₂ y O₃ en la estratosfera (Palm et al., 1998; Atkinson, 1999; Finlayson-Pitts, 2000). Por lo tanto, se asume que la degradación en la atmósfera de compuestos que no posean cromóforos capaces de absorber en la región de 290 nm procede principalmente por reacción con radicales OH^{*} y ozono. El cálculo de las constantes de reacción, ya sea fotolítica o de oxidación, de contaminantes orgánicos permitiría estimar posteriormente el valor de la vida media de estos compuestos en la atmósfera (Palm et al., 1998).

Los coeficientes de extinción molar (ϵ) y de las secciones eficaces de absorción (σ) UV son calculados a partir de los espectros UV de los compuestos investigados, tanto en fase gaseosa como en solución. La absorción de radiación por una especie química queda definida por la

ley empírica de Lambert y Beer, que para el caso de especies en solución se expresa como sigue, (ecuación 17):

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon * C * l \quad (17)$$

donde A es la absorbancia, I_0 es la intensidad del haz incidente, I es la intensidad del haz transmitido, C es la concentración de la especie responsable de la absorción (M), l es el camino óptico (cm) y $\varepsilon(\lambda)$ es el coeficiente de extinción molar de la especie dada.

En el caso de gases, la concentración (C) se calcula a partir de la teoría de los gases ideales ($C = N/V = P/kT$) y se suele expresar en unidades de moléculas•cm⁻³. El coeficiente de absorción se denomina sección eficaz de absorción UV, $\sigma(\lambda)$ (*UV absorption cross-section*, cm² molécula⁻¹) y es una sección representativa de la absorción cuyas unidades están dadas en longitud al cuadrado por entidad molecular. La ley de Lambert y Beer se expresa como sigue (ecuación 17a):

$$-\ln \frac{I_0}{I} = \sigma(\lambda) * C * l \quad (17a)$$

La relación entre la sección eficaz de absorción UV, σ (cm² molécula⁻¹), y el coeficiente de absorción molar, ε (M⁻¹ cm⁻¹), es:

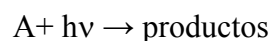
$$\sigma = \frac{\varepsilon}{N_A} \times 1000 \times \ln 10 = 3,825 \times 10^{-22} \varepsilon$$

donde N_A es la constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ molécula mol⁻¹).

El rendimiento cuántico (ecuación 18) de una reacción fotoquímica queda definido como:

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{número de moléculas transformadas}}{\text{números de fotones absorbidos}} \quad (18)$$

En condiciones troposféricas este valor es siempre menor que 1 (Atkinson, 1999). Tanto $\sigma(\lambda)$ como $\Phi(\lambda)$ son función de la longitud de onda. Para una reacción fotoquímica:



Se define la constante de reacción fotoquímica, k_{fot} , (ecuación 19) como

$$k_{\text{fot}} = \int F(\lambda) * \sigma(\lambda) * \Phi(\lambda) d\lambda \quad (19)$$

donde $F(\lambda)$ es el flujo actínico integrado en un rango de longitud de onda dado. Describe la intensidad total de la radiación disponible por molécula y puede ser medido exactamente en función de la hora del día y posición geográfica (Finlayson-Pitts, 2000). No se conocen aún, por el contrario, los valores de $\sigma(\lambda)$ y $\Phi(\lambda)$ para muchas especies químicas liberadas a la atmósfera como resultados de actividades antropogénicas.

El tiempo de vida media (τ_{over}) de compuestos químicos en la atmósfera que sufren más de un proceso de remoción puede ser estimado como (ecuación 20):

$$\frac{1}{\tau_{\text{over}}} = \frac{1}{\tau_{\text{fot}}} + \frac{1}{\tau_{\text{quim}}} \quad (20)$$

donde $1/\tau_{\text{quim}} = 1/\tau_{\text{OH}} + 1/\tau_{\text{NO}} + 1/\tau_{\text{O}_3}$, etc., donde $\tau_{\text{fot}} = (k_{\text{fot}})^{-1}$ y $\tau_{\text{X}} = (k_{\text{X}}[\text{X}])^{-1}$ es el tiempo de vida media del compuesto de interés asociado a la reacción con $\text{X} = \text{OH}^{\bullet}$, NO_3 , O_3 , etc y k_{X} es la constante de reacción para cada caso (Atkinson, 1999).

A partir de la evaluación las secciones eficaces de absorción UV y asumiendo ciertas consideraciones (flujo solar tabulado para latitudes medias e independiente de la altitud, rendimiento cuántico igual a la unidad), es posible estimar el tiempo de vida media de ciertos compuestos en la troposfera (Orlando, 2003; Chakir, 2005). El reciente y creciente empleo de vinil éteres ha estimulado el estudio de las rutas degradativas de estos compuestos en la troposfera (Atkinson, 2003), especialmente en reacciones químicas con OH^{\bullet} , NO_3 y O_3 . Con el objeto de determinar la contribución de la fotólisis al destino de estos compuestos en el medio ambiente se midieron en este trabajo los coeficientes de extinción molar en solución y las secciones eficaces de absorción UV en fase gaseosa. El grado de fotólisis es un parámetro importante para determinar la ruta degradativa de un compuesto orgánico y su tiempo de vida media en la atmósfera.

2.2-Materiales

En este trabajo se investigan las propiedades espectroscópicas (medida de la sección eficaz σ de absorción UV en fase gaseosa y del coeficiente de extinción molar ϵ de distintas

soluciones) de una serie de vinil éteres (Tabla 2-1), entre ellos: etilvinil éter (EVE, 99,0%), dietilenglicoldivinil éter (DVE-2, 99,5%), 1,4-butandioldivinil éter (BDDVE, 98,0%), isobutilvinil éter (iBVE, 99,0%), ciclohexilvinil éter (CVE, 99,0%), 1,4-ciclohexanedimetanoldivinil éter (CHBVE, 99,0%), 4-hydroxybutilvinil éter (HBVE, 99,0%) y octadecilvinil éter (ODVE, 80,0-89,0%, contenido de hexadecilvinil éter, 11,0-16,0%), todos ellos provenientes de BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania (www.basf.com/usa/intermediates). Los solventes empleados fueron: acetonitrilo (HPLC Gradient Grade, Carl Roth, Karlsruhe, Alemania), hexano (Picograde, Merck, Darmstadt, Alemania) y metanol (HPLC, Carl Roth, Karlsruhe, Alemania).

Tabla 2-1: Serie de vinil éteres analizados, número de registro de la *Chemical Abstracts Service* (CAS), peso molecular (PM) y densidad (δ) a 20 °C

Compuesto	N° CAS	PM (g mol ⁻¹)	δ (g cm ⁻³)
EVE Etil vinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₃	109-92-2	72,1	0,754
DVE-2 Dietilenglicol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O- CH=CH ₂	764-99-8	158,2	0,968
BDDVE 1,4-Butanodiol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH=CH ₂	3891-33-6	142,0	0,898
iBVE Isobutil vinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	109-53-5	100,2	0,769
CVE Ciclohexil vinil éter CH ₂ =CH-O-(C ₆ H ₁₁)	2182-55-0	126,2	0,891
CHDVE 1,4-Ciclohexandimetanol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -(C ₆ H ₁₀)-CH ₂ -O-CH=CH ₂	17351-75-6	196,3	0,92
HBVE 4-Hidroxibutil vinil éter CH ₂ =CH-O-(CH ₂) ₄ -OH	17832-28-9	116,1	0,944
ODVE Octadecil vinil éter CH ₂ =CH-O-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃	930-02-9	293,5	0,812

2.3-Sección Experimental

Se emplearon dos espectrofotómetros para la determinación de los espectros de absorción UV: Uvikon 860 (Kontron Analytical, Alemania) y Cary 2300 (Varian Techtron, Alemania) (Figura 2-1 y Anexo I).

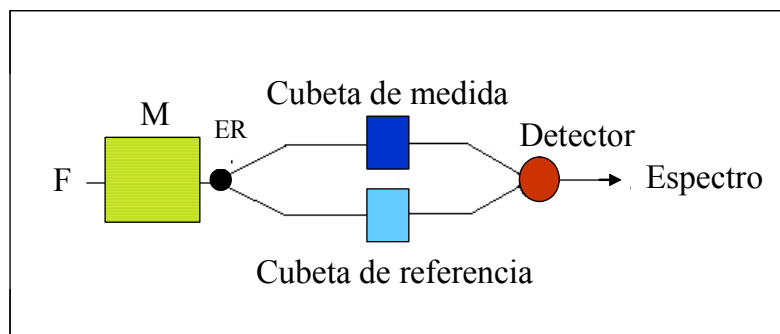


Figura 2-1: Principio general de funcionamiento de los espectrofotómetros UV utilizados en este trabajo. F: fuente de radiación, M: monocromador, ER: espejo rotatorio

Se realizaron distintos controles a fin de comprobar el buen funcionamiento de ambos espectrómetros: precisión en la longitud de onda, exactitud en la medida de la absorbancia, linealidad fotométrica (Anexo I). Ambos espectrofotómetros fueron purgados permanentemente con N_2 durante la medida de los espectros.

2.3.1-Determinación de los coeficientes de extinción molar de distintas soluciones

Los coeficientes de extinción molar (ϵ) de los compuestos estudiados fueron determinados en soluciones en los siguientes solventes: acetonitrilo, metanol y hexano (Tabla 2-2). Para cada par compuesto-solvente se estudió la linealidad de la ley de Lambert y Beer (Alebić-Juretić, 1991). Para el rango de concentraciones seleccionadas se cumple que la absorbancia es proporcional a la concentración del compuesto en el rango de longitud de onda analizado. Las medidas se realizaron con 1 nm de resolución en intervalos de 0,5 nm en una cubeta de cuarzo Suprasil de 10 mm de camino óptico (Hellma Heraeus, Alemania). Los espectros de absorción UV fueron registrados entre 5% y 95% de transmitancia (rango de mínimo error fotométrico), en el rango de longitudes de onda de 200 a 450 nm en acetonitrilo y de 210 a 450 nm en metanol y en hexano (debido a la absorción UV de estos solventes). La temperatura en la cámara de medida se mantuvo constante a 30 °C. Los espectros fueron registrados contra el solvente de referencia correspondiente.

Tabla 2-2: Soluciones preparadas para la medición de los coeficientes de extinción molar de los vinil éteres

Compuesto	Concentración \pm error absoluto / M		
	hexano	metanol	acetoneitrilo
EVE	$(2,09 \pm 0,02) 10^{-4}$	$(1,05 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(8,37 \pm 0,01) 10^{-5}$
DVE-2	$(1,23 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(1,22 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(9,80 \pm 0,01) 10^{-5}$
BDDVE	$(1,26 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(1,26 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(1,01 \pm 0,01) 10^{-4}$
iBVE	$(1,54 \pm 0,02) 10^{-4}$	$(7,68 \pm 0,08) 10^{-5}$	$(6,14 \pm 0,07) 10^{-5}$
CVE	$(1,41 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(7,06 \pm 0,07) 10^{-5}$	$(2,82 \pm 0,03) 10^{-5}$
CHDVE	$(9,37 \pm 0,09) 10^{-5}$	$(1,87 \pm 0,02) 10^{-5}$	$(1,87 \pm 0,02) 10^{-5}$
HBVE	$(1,63 \pm 0,02) 10^{-4}$	$(2,60 \pm 0,03) 10^{-5}$	$(9,76 \pm 0,01) 10^{-5}$
ODVE	$(5,45 \pm 0,07) 10^{-5}$	$(1,10 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(1,11 \pm 0,01) 10^{-4}$

2.3.2-Determinación de las secciones eficaces de absorción UV en fase gaseosa

Los espectros de absorción UV en fase gaseosa fueron registrados en el rango de longitudes de onda de 200 a 300 nm entre 20 y 25 °C, dependiendo de la presión de vapor de cada compuesto. Las medidas se realizaron con 1 nm de resolución en intervalos de 0,5 nm, en una celda de cuarzo Suprasil de 100 mm de camino óptico (Hellma Heraeus, Alemania). Los espectros en fase gaseosa fueron registrados contra nitrógeno como referencia. Para cada caso, se registraron varios espectros a distintas concentraciones.

2.3.2.1-Cálculo de las concentraciones en fase gaseosa

La concentración de los compuestos en fase gaseosa es dosificada mediante la saturación de un flujo lento de gas inerte (N_2) con el compuesto estudiado a través de un saturador (Figura 2-2) a presión atmosférica a una temperatura determinada. Ambos flujos son determinados por controladores de flujo másico Tylan FC 260 (1000 sccm y 10 sccm).

Se hace burbujear un flujo menor de gas inerte en la fase líquida del compuesto investigado a través de un disco poroso siendo por lo tanto saturado con el compuesto. El flujo ya saturado es diluido en el saturador por un flujo mayor de gas. Para evitar que el compuesto condense en la línea que conduce hacia la celda de medida, la relación entre el flujo de dilución y el flujo menor debe ser mayor o igual a la relación entre la presión parcial del vapor de la sustancia en el saturador y la presión parcial a temperatura ambiente. En caso contrario la

línea completa debe ser calentada. En el anexo II se detallan el principio de funcionamiento del saturador y la determinación de la presión de vapor de los vinil éteres.

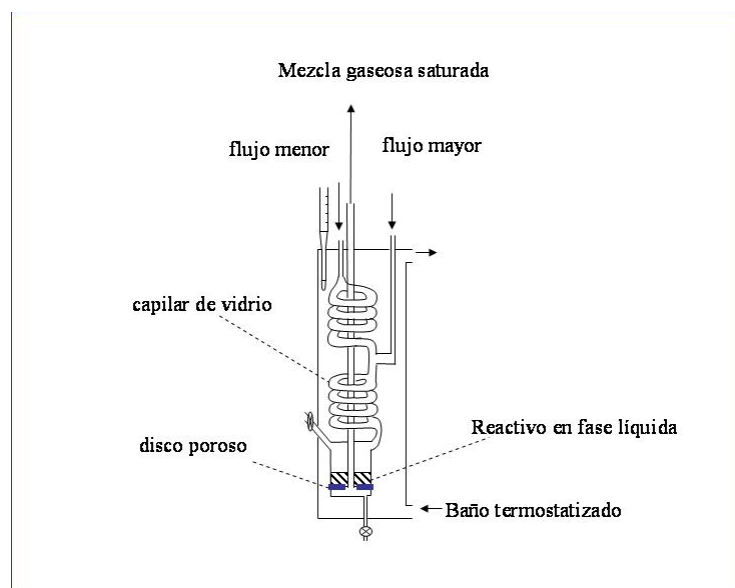


Figura 2-2: Esquema del dispositivo saturador empleado en la determinación de las secciones eficaces de absorción UV de los vinil éteres en fase gaseosa.

En la Tabla 2-3 se presentan valores de presión de vapor (P_v) de cada vinil éter utilizados en el cálculo de la concentración en fase gaseosa. Los valores de P_v calculados en este estudio son comparables a los valores entregados por el fabricante, excepto en el caso de HBVE, cuyo valor calculado en este trabajo difiere significativamente del publicado por el fabricante. Los rangos de concentraciones en fase gaseosa para cada vinil éter, en los que los espectros de absorción UV fueron medidos, se presentan en la misma tabla. Debido a los valores reducidos de P_v de los vinil éteres CHDVE y ODVE, sus espectros en fase gaseosa no pudieron ser medidos en estas condiciones experimentales.

Tabla 2-3: Presiones de vapor y rango de concentraciones en fase gaseosa para la determinación de los coeficientes de absorción UV de vinil éteres.

Compuesto	Concentración en fase gaseosa (moléculas cm ⁻³)	Presión de vapor (mbar) (T / °C.)	
		Literatura	Este trabajo
EVE Etil vinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₃	8,4 10 ¹⁶ -3,8 10 ¹⁷	564,3 (20) ^a Método de Antoine ^a	564,3 (20) ^a
DVE-2 Dietilenglicol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ - CH ₂ -O-CH=CH ₂	2,4 10 ¹³ -1,4 10 ¹⁴	0,3 (20) ^e	0,3 (20) en N ₂ (liq) ^c
BDDVE 1,4-Butanodiol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - O-CH=CH ₂	8,1 10 ¹³ -6,9 10 ¹⁴	1,5 (20) ^e Método de Antoine ^a	1,4 (20) en N ₂ (liq) ^c
iBVE Isobutil vinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	4,6 10 ¹⁵ -1,1 10 ¹⁷	71,9 (20) ^a Método de Antoine ^a	71,9 (20) ^a
CVE Ciclohexil vinil éter CH ₂ =CH-O-(C ₆ H ₁₁)	3,7 10 ¹⁴ -8,6 10 ¹⁵	4,75 ^b (25)	0,740 a 0,357 Medida directa de presión (25)
CHDVE 1,4-Ciclohexanodimetanol divinil éter CH ₂ =CH-O-CH ₂ -(C ₆ H ₁₀)-CH ₂ -O- CH=CH ₂	NE	0,014 ^e (25) 0,3 ^c (50)	0,014 ^e (25)
HBVE 4-Hidroxibutil vinil éter CH ₂ =CH-O-(CH ₂) ₄ -OH	2,7 10 ¹³ -8,9 10 ¹³	0,30 ^e (20)	0,06 (20) en N ₂ (liq) ^c
ODVE Octadecil vinil éter CH ₂ =CH-O-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃	NE	0,00041 ^d (25)	

NE: no estudiado en fase gaseosa

a: R. M. Stephenson and S. Malanowski. "Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds", Elsevier Co., Inc., New York, 1987.

b: Syracuse Research Corporation, (<http://syrres.com>), EPI Suite, Mpbpvp.

c: Anexo II-Determinación de la presión de vapor

d: Syracuse Research Corporation, (<http://syrres.com>), PhysProp Database: Neely, W.B., Blau, G.E., 1985

e: BASF Aktiengesellschaft, Alemania.

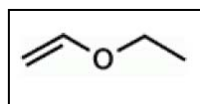
2.4-Resultados

2.4.1-Generalidades

A continuación se presentan los espectros de absorción UV medidos en fase gaseosa y en solución de la serie de vinil éteres seleccionados para este estudio. Los espectros de absorción UV en fase gaseosa aquí presentados son promedios de diferentes mediciones independientes a diferentes concentraciones de compuesto en fase gaseosa a la misma temperatura. En todos los casos se comprobó la validez de la linealidad de la ley de Lambert y Beer. Las condiciones particulares de medidas fueron descritas en la sección 2.3.

Los resultados serán discutidos en la sección 2.5

2.4.1.1-Etil vinil éter (CAS 109-92-2)



Líquido límpido incoloro, de amplio uso como intermediario en síntesis químicas. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania.

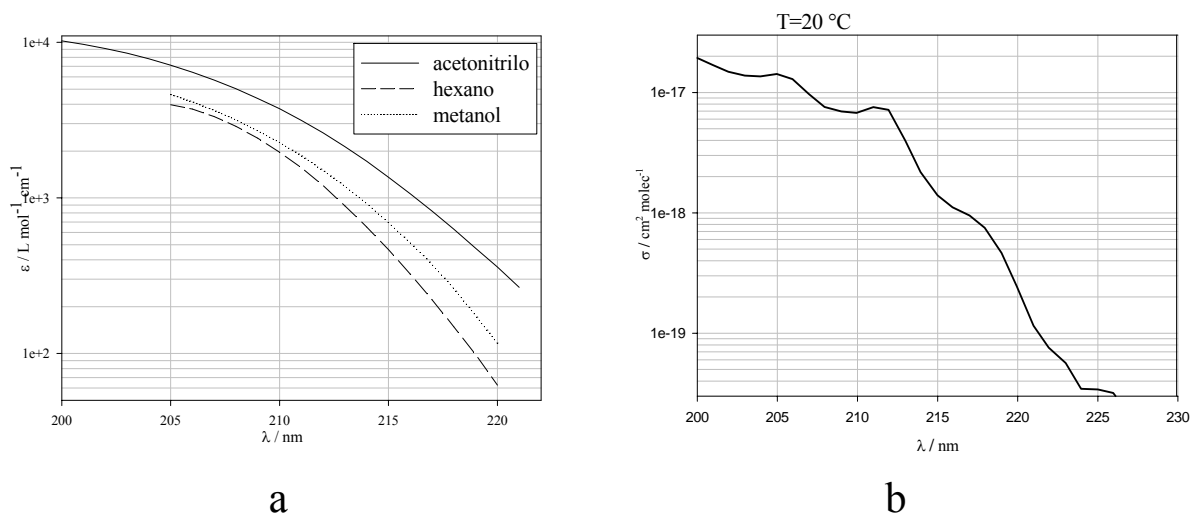
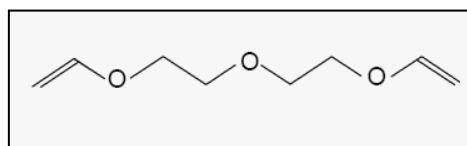


Figura 2-3: Espectros UV de etil vinil éter (EVE), (a) en soluciones: $8,37 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $1,05 \cdot 10^{-4}$ M en metanol, $2,09 \cdot 10^{-4}$ M en hexano (b) en fase gaseosa a 564,3 mbar.

2.4.1.2-Dietilenglicol divinil éter (CAS 764-99-8)



Líquido incoloro o ligeramente amarillo, utilizado como monómero funcional intermediario en la industria de

pinturas.

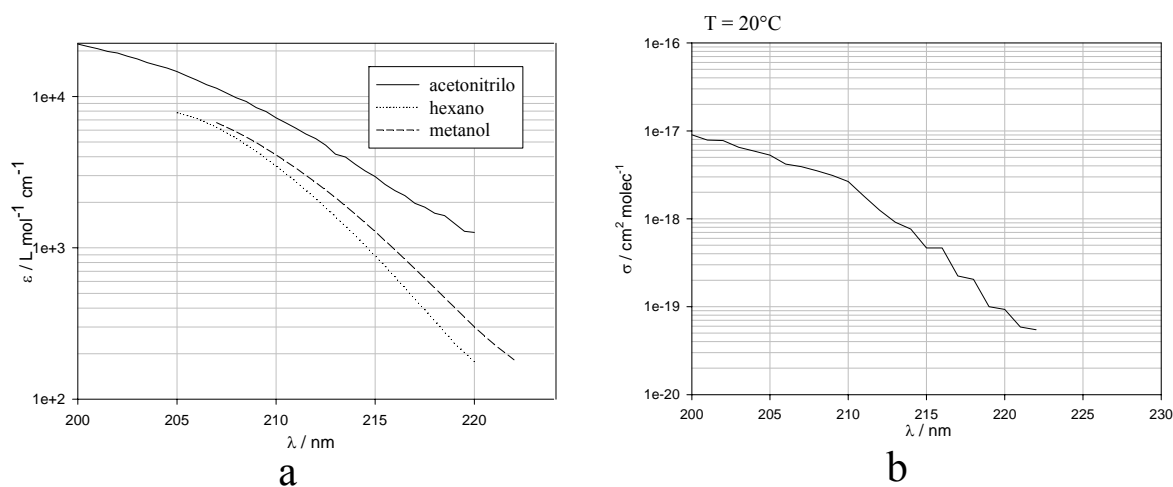
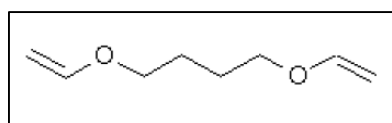


Figura 2-4: Espectros UV de dietilenglicol divinil éter (DVE-2), (a) en soluciones: $9,80 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en acetonitrilo, $1,22 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en metanol, $1,23 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en hexano (b) en fase gaseosa a $0,3 \text{ mbar}$

2.4.1.3-1,4-Butanodiol divinil éter (CAS 3891-33-6)



Líquido incoloro o ligeramente amarillo, de olor característico. Soluble en agua. Empleado como intermediario en la producción de pinturas de exteriores (resistentes al

desgaste atmosférico).

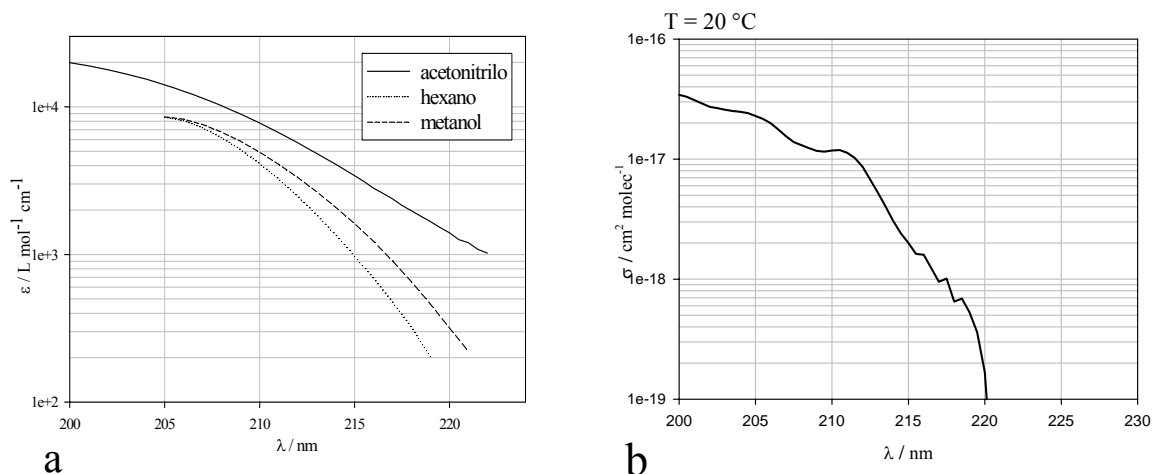
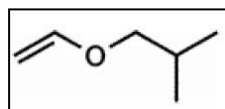


Figura 2-5: Espectros UV de 1,4-butandiol divinil éter (BDDVE), (a) en soluciones: $1,01 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en acetonitrilo, $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en metanol, $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en hexano (b) en fase gaseosa a $1,4 \text{ mbar}$.

2.4.1.4-Isobutil vinil éter (CAS 109-53-5)



Líquido incoloro, miscible en agua. Usado como intermediario en la producción de pinturas.

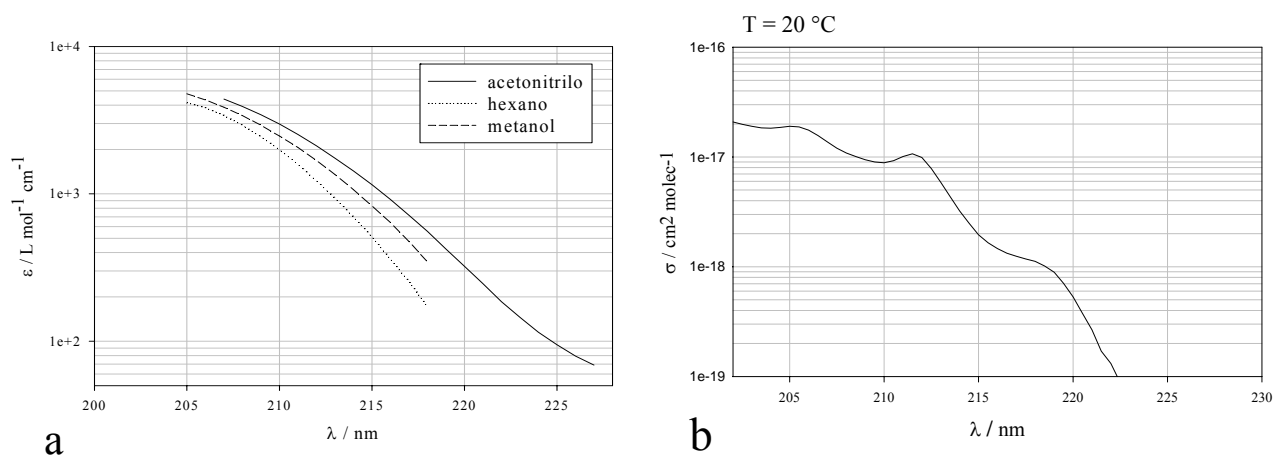
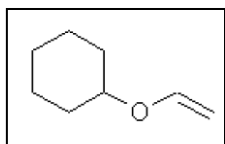


Figura 2-6: Espectros UV de isobutil vinil éter (iBVE), (a) en soluciones: $6,14 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $7,68 \cdot 10^{-5}$ M en metanol, $1,54 \cdot 10^{-4}$ M en hexano (b) en fase gaseosa 71,9 mbar.

2.4.1.5-Ciclohexil vinil éter (CAS 2182-55-0)



Líquido incoloro o ligeramente amarillo. Soluble en agua. Usado como intermediario en la industria de pinturas.

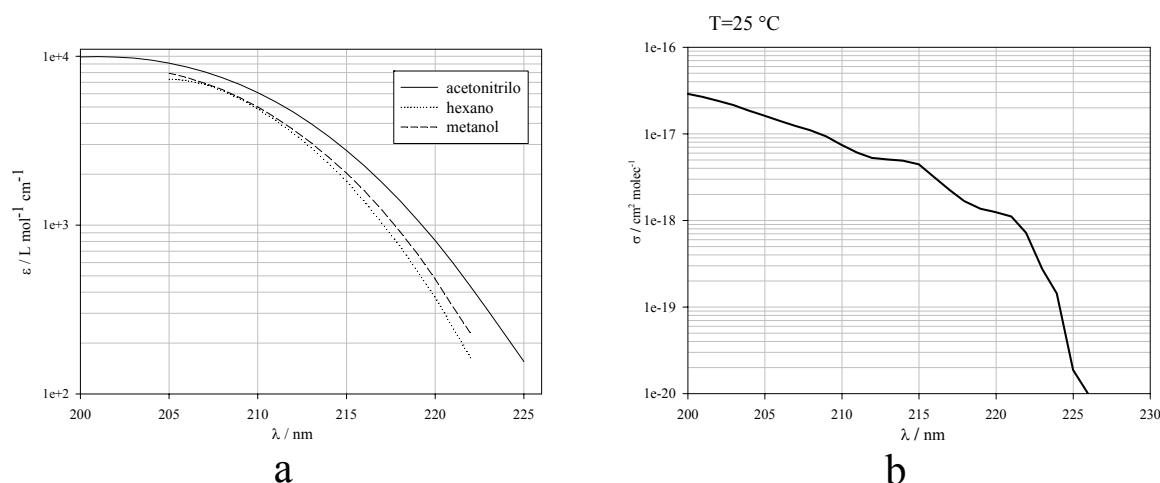
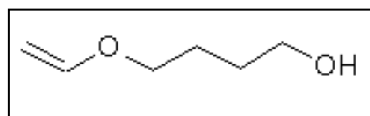


Figura 2-7: Espectros UV de ciclohexil vinil éter (CVE), (a) en soluciones: $2,82 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $7,06 \cdot 10^{-5}$ M en metanol, $1,41 \cdot 10^{-4}$ M en hexano (b) en fase gaseosa a diferentes presiones (0,740 a 0,357 mbar).

2.4.1.6-4-Hidroxibutil vinil éter (CAS 17832-28-9)



Líquido incoloro o ligeramente amarillo. Usado como intermediario en la producción de pinturas de exteriores (resistentes al desgaste atmosférico).

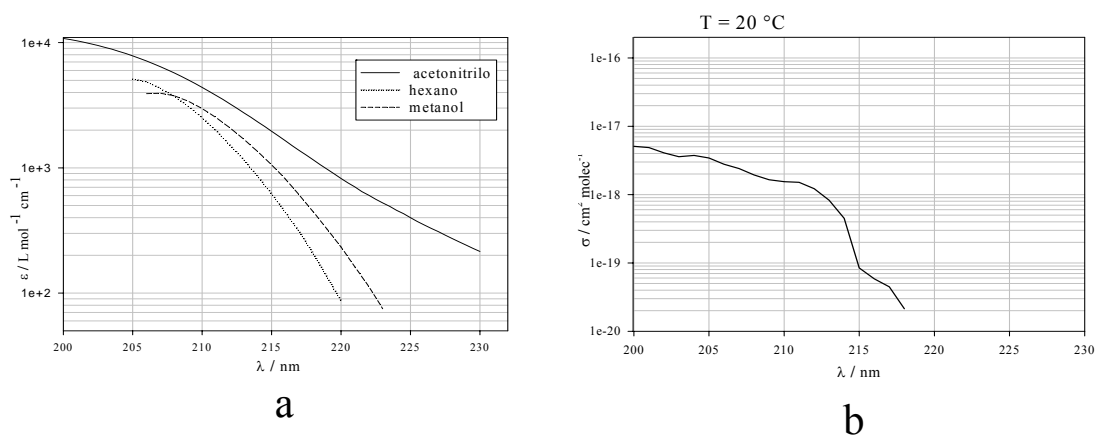
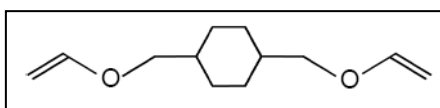


Figura 2-8: Espectros UV de 4-hidroxibutil vinil éter (HBVE), (a) en soluciones: $9,76 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $2,60 \cdot 10^{-5}$ M en metanol, $1,63 \cdot 10^{-4}$ M en hexano (b) en fase gaseosa a 0,014 mbar.

2.4.1.7-1,4-Ciclohexanodimetanol divinil éter (CAS 17351-75-6)



Líquido incoloro o ligeramente amarillo. Usado en la síntesis de polímeros como monómero de entrecruzamiento.

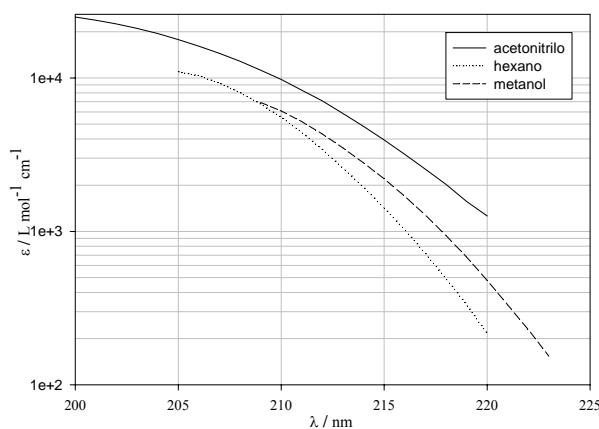
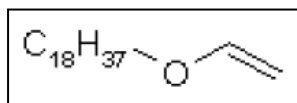


Figura 2-9: Espectros UV de 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter (CHDVE), en soluciones: $1,87 \cdot 10^{-5}$ M en acetonitrilo, $1,87 \cdot 10^{-5}$ M en metanol, $9,37 \cdot 10^{-5}$ M en hexano

2.4.1.8-Octadecil vinil éter (CAS 930-02-9)



Líquido o sólido (punto de fusión=27°C) incoloro o amarillo.
Empleado como intermediario en la producción de polímeros.

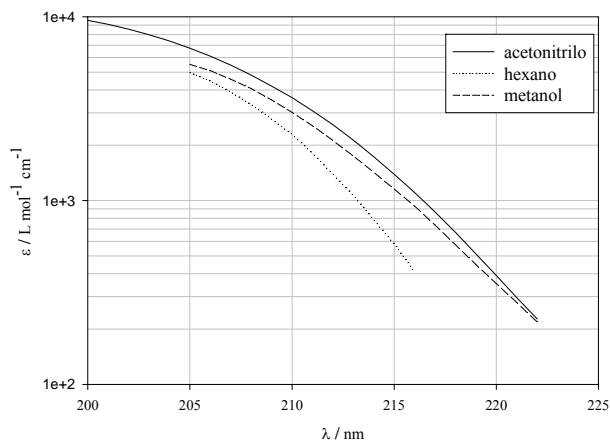


Figura 2-10: Espectros UV de octadecil vinil éter (ODVE), en soluciones: $1,11 \cdot 10^{-4}$ M en acetonitrilo, $1,10 \cdot 10^{-4}$ M en metanol, $5,45 \cdot 10^{-5}$ M en hexano

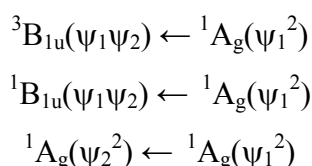
2.5-Discusión - Comparación entre los espectros de absorción UV en fase gaseosa y en solución

2.5.1-El espectro de absorción UV del etileno en fase gaseosa

El grupo etileno puede ser considerado como grupo responsable de la absorción ultravioleta (cromóforo) en los compuestos estudiados (C=C-OR) en el que un átomo de hidrogeno es sustituido por un grupo alcoxi. En la molécula de etileno no substituida, los dos electrones π se hallan en un OM que posee un nodo en el plano molecular y es antisimétrico con respecto a ese plano. En el estado basal de la molécula de etileno, los dos electrones π están asignados al mismo orbital ψ_1 y, por el Principio de Exclusión de Pauli, deben estar apareados. La configuración es $\Psi = \psi_1^2$, generando un estado completamente simétrico, descrito como 1A_g .

La excitación de uno de los electrones π de la molécula de etileno puede generar dos estados excitados, de simetría $^3B_{1u}$ o $^1B_{1u}$, triplete y singlete respectivamente. La excitación de ambos electrones π en dicha molécula genera un solo estado singlete excitado, de simetría 1A_g .

Por lo tanto, podría esperarse que el espectro de absorción del etileno mostrara tres transiciones:



La segunda transición, $^1B_{1u} \leftarrow ^1A_g$, es una transición V \leftarrow N (Valencia o primer estado excitado singlete \leftarrow Normal o estado basal), ocurre a 165 nm y es muy intensa. Se denomina también $\pi \rightarrow \pi^*$, indicando que se produce una transición desde un orbital π -enlazante a otro π -antienlazante. La primera es una transición singlete \rightarrow triplete y es, por lo tanto, prohibida. Sin embargo, ha sido observada como una banda extremadamente débil en fase líquida y en fase gaseosa en presencia de O₂ a alta presión (Hollas, 1998). La última de estas transiciones, $^1A_g \leftarrow ^1A_g$, involucraría dos electrones, y es por lo tanto prohibida. Sin embargo se observa una banda a 200 nm pero de baja intensidad. (Jaffé, 1962). La evidencia presentada por Merer et al. (1969) en base a estudios en etilenos substituidos en fase gaseosa es concluyente. Describe también la presencia de una serie de bandas de transición más allá de la capa de

valencia: $R \leftarrow N$ (Rydberg \leftarrow Normal) en la región de 200 a 240 nm de menor energía que la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Por otro lado, Merer et al. (1969) reconocen que ciertas transiciones débiles predichas teóricamente no han sido aun identificadas.

Cooper et al. (1995) estudiaron detalladamente el espectro de absorción electrónica del etileno en fase gaseosa y asignaron las bandas observadas en el espectro (Figura 2-11) a las correspondientes transiciones electrónicas. El primer sistema de bandas definido de 196,8 nm (6,3 eV) a 140,9 nm (8,8 eV) corresponde a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ desde el último orbital ocupado π a orbitales π^* .

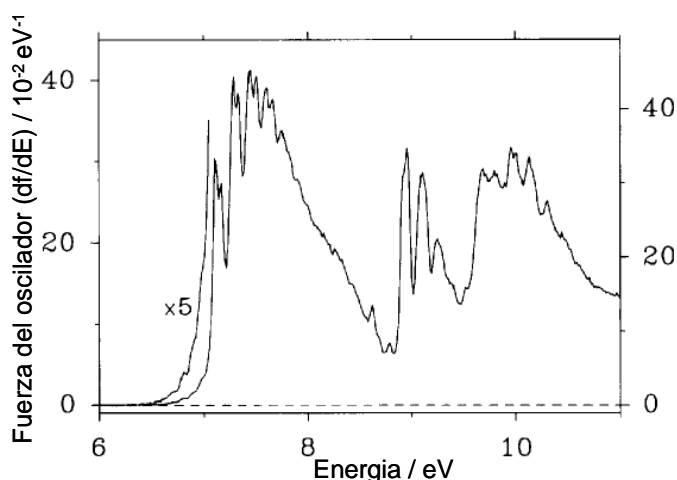


Figura 2-11: Espectro de absorción UV de la molécula de etileno en fase gaseosa (Cooper, 1995).

2.5.2-Los espectros de absorción UV de vinil éteres en fase gaseosa

La sustitución de un átomo de hidrógeno en la molécula de etileno por un grupo que posee un par de electrones no compartido (B) produce un corrimiento batocrómico (hacia mayores longitudes de onda) en ambas bandas. Sustituyentes de estas características son denominados auxocromos y poseen orbitales n (no enlazantes), donde se localiza el par de electrones no compartido. Este fenómeno puede ser explicado en términos de los efectos inductivos y de resonancia. La interacción del par de electrones no compartido del orbital n del grupo auxocromo con los electrones π del etileno generan tres nuevos niveles moleculares: π_1 , π_2 y π_3^* (Figura 2-12).

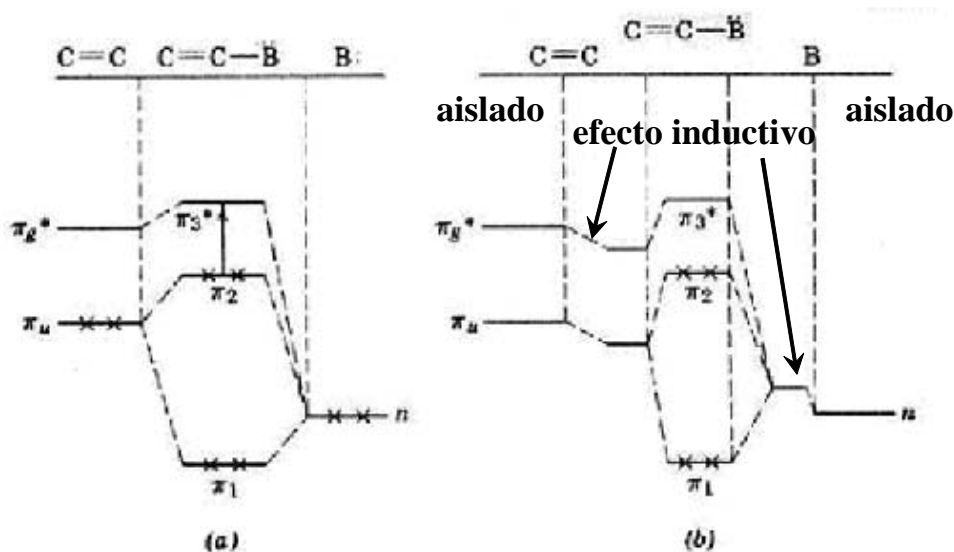


Figura 2-12: Diagrama de niveles de energía en etileno sustituido. (a) efecto de resonancia, (b) efectos de resonancia e inductivos.

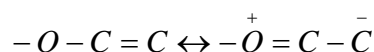
La diferencia de energía entre el orbital π_1 y el orbital no enlazante de B es mayor que la diferencia de energía entre los orbitales π_u y π_2 debido a la interacción con el orbital antienlazante π_g^* del etileno. Esta interacción genera una neta estabilización en el sistema. Otra consecuencia de la interacción del par de electrones no compartido del grupo auxocromo es el aumento de energía de los niveles π_2 y π_3^* , el orbital ocupado más alto y el orbital desocupado más bajo respectivamente. Sin embargo el par de electrones n interacciona más efectivamente con el orbital π_2 que con el π_3^* , por lo tanto el nivel de energía de π_2 se eleva más que el de π_3^* . Como consecuencia, la presencia de un par de electrones no compartido disminuye la energía de excitación y causa un corrimiento o desplazamiento hacia mayores longitudes de onda en el espectro de absorción UV de etilenos sustituidos en relación a la molécula de etileno no sustituida (Figura 2-12a).

En la Figura 2-12b, se advierte la contribución del efecto inductivo, debido a la diferente electronegatividad del sustituyente B. El desplazamiento de cierta densidad de carga desde el átomo de C α del grupo etileno hacia el sustituyente B disminuye la energía de los orbitales del etileno y aumenta la del sustituyente. La disminución de la energía de los orbitales del etileno disminuye la de ambos orbitales π_2 y π_3^* en aproximadamente la misma cantidad. De ahí que el efecto inductivo tiene poca influencia en el espectro de absorción UV.

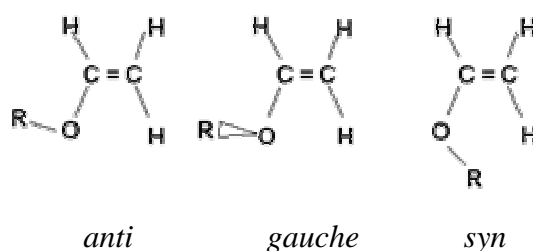
Por lo tanto debe ser analizado el efecto de los diferentes sustituyentes (R) sobre el átomo de O de la función éter. Más específicamente, se debe analizar la influencia de los distintos R

sobre la interacción entre el par de electrones no compartido del O y los electrones π del doble enlace etilénico.

En el caso específico de los compuestos estudiados, la unión directa entre un átomo de O y el doble enlace C = C puede conducir a una conjugación p- π efectiva en el sistema viniloxi, si la orientación espacial es favorable (Taskinen, 1994):



La efectividad o fuerza de la conjugación p- π es función de la estereoquímica y de la distribución de cargas en el grupo viniloxi, por lo tanto de la naturaleza, número y posición de los sustituyentes en el sistema -O-C=C. En general el aumento de tamaño del grupo alquilo R conduce a cambios estereoquímicos en la orientación de grupo alcoxi. Alquil vinil éteres con un grupo alquilo primario, como metil vinil éter, existen principalmente como conformero *syn* planar, mientras que *t*-butil vinil éter adopta la forma *gauche* no planar:



Según Taskinen et al. (1994) la fuerza de la conjugación p- π en estos compuestos aumentaría con la capacidad electrón-donor (tamaño) de distintos grupos alquilo R, pero a su vez este efecto inductivo sería reducido por la creciente contribución del conformero *gauche* de los alquil vinil éteres con R de tamaño creciente. Configuraciones no planares no son favorables para la conjugación p- π . Por lo tanto en vinil éteres con R de mayor tamaño es esperable un reducido efecto en la conjugación p- π en relación a los vinil éteres con R de menor tamaño (Taskinen, 1997). El efecto del aumento de tamaño del sustituyente R sobre la configuración del grupo viniloxi ha sido estudiado detalladamente en este trabajo. En el Capítulo 5 se presentan los parámetros conformacionales del grupo viniloxi para una serie de vinil éteres con R de tamaño creciente, predichos a partir de cálculos computacionales teóricos.

El efecto batocrómico en los espectros de absorción UV de algunos alquil vinil éteres ha sido descrito previamente (Merer, 1969). Los autores reportan un corrimiento de la banda intensa $V \leftarrow N$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) hacia la región de 200 nm (corrimiento batocrómico) debido a la presencia de sustituyentes alquilo. Basados en estudios de la influencia de la presión en fase gaseosa y de la caída del potencial de ionización con el número de sustituyentes, los autores asignan las bandas de absorción observadas en la región de 205 a 240 nm a transiciones $R \leftarrow N$.

Los espectros de etilenos sustituidos poseen perfiles menos estructurados que el de la molécula de etileno, muestran superposición de la banda $R \leftarrow N$ con el final de la banda $V \leftarrow N$ y las intensidades de las bandas de absorción caen rápidamente a mayores longitudes de onda. En base a estas consideraciones, es de esperarse un corrimiento batocrómico observado en los espectros de los vinil éteres en relación al espectro de la molécula de etileno no sustituida (Figuras 2-3 a 2-10). Los espectros en fase gaseosa presentan en general bandas anchas de intensidad media-débil que caen abruptamente en la región de 220 a 230 nm. La presencia y posición exacta de las bandas difusas observadas varían con los diferentes sustituyentes: $R = -CH_2-CH_3$, 205 y 211 nm; $R = -(CH_2)_4-O-CH=CH_2$, 205 y 210 nm; $R = -CH_2-CH(CH_3)-CH_3$, 205 y 211 nm; $R = -C_6H_{11}$, 214 y 221 nm. Mientras que los espectros de los etilenos sustituidos $R = -(CH_2)-O-(CH_2)_2-O-CH=CH_2$ y $R = -(CH_2)_4-OH$ no presentan estructura apreciable en la región espectral estudiada. Las bandas de absorción en los primeros etilenos mencionados arriba presentan además de una cierta estructura (bandas débiles), mayor intensidad de absorción (hasta 220 a 225 nm con $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molec}^{-1}$ a 200 nm). Según Merer (1969), las bandas débiles observadas en el espectro de absorción del tetrametiletileno en fase gaseosa son de naturaleza vibracional, ya que desaparecen a altas concentraciones de N_2 . En el caso de $R = -(CH_2)-O-(CH_2)_2-O-CH=CH_2$ se observa un espectro aplanado con $\sigma \approx 9 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molec}^{-1}$ a 200 nm mientras que con $R = -(CH_2)_4-OH$ la banda de absorción es menos intensa con $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molec}^{-1}$ a 200 nm.

En la tabla 2-4 se presentan los valores de las secciones eficaces de absorción UV (σ , $\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$) de los vinil éteres en fase gaseosa medidos entre 200 y 230 nm en intervalo de 1 nm.

Al comparar el desplazamiento de las bandas de absorción UV de los distintos vinil éteres sustituidos (Tabla 2-5) se obtiene que los sustituyentes $R = -C_6H_{11}$ (CVE) genera un efecto batocrómico más intenso y junto al $R = -CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ (iBVE), el efecto hipercrómico más intenso. Dado que para ambos sustituyentes el aumento de intensidad de las curvas son similares, se puede inferir que ambos sustituyentes presentan un grado similar de conjugación p- π , seguidos en orden de intensidad decreciente por $R = -CH_2-CH_3$ (EVE), $R = -(CH_2)_4-$ (BDDVE), $R = -(CH_2)_4-OH$ (HBVE) y $R = -(CH_2)-O-(CH_2)_2-$ (DVE-2).

En base a estos datos experimentales se puede clasificar a los sustituyentes R en la molécula de etileno aquí estudiados según su capacidad de producir efecto hipercrómico en el espectro de absorción UV en fase gaseosa como:

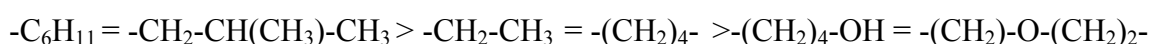


Tabla 2-4: Secciones eficaces de absorción UV de los vinil éteres en fase gaseosa a 20 °C (excepto CVE 25 °C). Las bandas de absorción observadas se marcan en negrita.

λ (nm)	Secciones eficaces de absorción UV, σ (10^{-19} cm ² molécula ⁻¹)					
	CVE	iBVE	EVE	BDDVE	HBVE	DVE-2
200	290,9	256,0	194,8	343,9	50,9	90,2
201	266,9	233,8	169,2	309,9	48,8	78,5
202	241,1	208,4	148,8	272,9	40,9	77,6
203	215,0	190,3	138,1	258,2	35,8	64,9
204	185,5	183,2	136,0	248,4	37,5	58,7
205	161,9	190,4	142,4	228,8	34,3	52,9
206	141,5	176,0	129,2	198,9	27,9	41,8
207	123,2	136,8	96,8	155,0	24,1	39,2
208	110,4	108,8	75,8	130,9	19,3	35,1
209	93,5	94,4	69,6	117,3	16,5	31,1
210	75,0	88,6	67,6	118,0	15,4	26,5
211	60,7	100,9	75,6	113,0	15,1	18,1
212	52,7	99,2	71,6	86,5	12,2	12,5
213	50,6	58,7	39,7	52,7	8,3	9,1
214	49,0	32,3	21,8	30,6	4,5	7,6
215	44,5	19,6	14,0	20,0	0,8	4,7
216	32,0	14,7	11,1	16,0	0,6	4,7
217	22,4	12,5	9,5	9,5	0,4	2,2
218	16,7	11,2	7,5	6,5	0,2	2,1
219	13,6	8,9	4,6	5,3		1,0
220	12,5	5,3	2,5	1,7		0,9
221	11,1	2,7	1,2	0,9		0,6
222	7,2	1,3	0,8			0,5
223	2,7	0,7	0,6			
224	1,4	0,5	0,3			
225	0,2	0,5	0,3			
226	0,1	0,3	0,3			
227		0,3	0,2			
228		0,2	0,2			
229		0,3	0,2			
230		0,2	0,3			

La presencia de uno o más átomos de mayor electronegatividad (átomo de oxígeno) en los sustituyentes produce una disminución del efecto batocrómico en la transición electrónica, debido probablemente a la disminución de la conjugación p- π en el sistema vinoxí (menor efecto inductivo).

BDDVE y DVE-2:

Teniendo en cuenta la presencia de dos grupos cromóforos similares por molécula, se divide la intensidad de la absorción (área bajo la curva σ vs λ) por el número de grupos cromóforos presentes obteniéndose la intensidad de absorción por grupo cromóforo: (a) R = $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-CH=CH}_2$: $2,5540 \cdot 10^{-16} / 2 = 1,277 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ nm}$, similar a R = $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ($1,5369 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ nm}$), (b) R = $-(\text{CH}_2)\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-O-CH=CH}_2$: $6,1533 \cdot 10^{-17} / 2 = 3,0771 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ nm}$, similar a R = $-(\text{CH}_2)_4\text{-OH}$ ($3,6814 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ nm}$).

Tabla 2-5: Comparación del efecto de distintos sustituyentes en las intensidades la absorción UV de etilenos substituidos en fase gaseosa entre 210 y 230 nm.

Compuesto	Sustituyente -R	Área bajo la curva 200-230 nm $\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ nm}$	Intensidad relativa ^a
CVE	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	$2,1 \cdot 10^{-16}$	1,00
iBVE	$-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-16}$	0,98
EVE	$-\text{CH}_2\text{-CH}_3$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	0,72
BDDVE ^b	$-(\text{CH}_2)_4\text{-}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	0,60
HBVE	$-(\text{CH}_2)_4\text{-OH}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	0,17
DVE-2 ^b	$-(\text{CH}_2)\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$	$3,1 \cdot 10^{-16}$	0,14

^a intensidad de la banda de absorción con respecto a CVE

^b se considera área / grupo cromóforo

2.5.2.1-Cálculo de la constante de reacción fotolítica

La constante de reacción fotolítica de una especie en la atmósfera fue definida mediante la ecuación 19 (Sección 2.1) como

$$k_{\text{fot}} = \int F(\lambda) * \sigma(\lambda) * \Phi(\lambda) \partial \lambda$$

donde $F(\lambda)$, el flujo actínico integrado en un rango de longitud de onda dado, es función de la hora del día y posición geográfica (Finlayson-Pitts, 2000), y de otros factores como presencia de nubes, cantidad total de ozono y de partículas. El rendimiento cuántico, $\Phi(\lambda)$, se considera

igual a la unidad cuando no hay valores disponibles en la literatura. En este caso se calcula una constante de fotólisis máxima.

En la literatura (Madronich, 1998) se reportan los valores de $F(\lambda)$ en intervalos de 2 nm en el rango de 290 a 320 nm, de 5 nm de 320 a 420 nm, de 10 nm de 420 a 520 nm y de 20 nm de 580 a 700 nm. Por esta razón la integral en la ecuación 19 se transforma en una suma de términos, como sigue:

$$k_{\text{fot}} = \sum_{\lambda=290}^{\lambda} F_{\text{av}}(\lambda) * \sigma_{\text{av}}(\lambda) * \Phi(\lambda) \quad (19a)$$

donde $F_{\text{av}}(\lambda)$ es el flujo actínico promedio integrado en el rango de longitud de onda dado $\Delta\lambda$. Las unidades de $F_{\text{av}}(\lambda)$ son fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Cabe destacar que el flujo actínico es igual a la irradiancia solar, $E(\lambda)$, cuando el ángulo de incidencia de la radiación solar con respecto a la línea perpendicular a la superficie terrestre (zenith), θ , es 0° , ya que $E(\lambda) = F(\lambda) \cos \theta$. La irradiancia solar se define como el número total de fotones por unidad de superficie, de tiempo y de longitud de onda. Los valores de $E(\lambda)$ se encuentran tabulados para distintos ángulos zenith y distintas altitudes (Madronich, 1998).

En la Figura 2-13 se muestran diferentes flujos actínicos a ángulo solar zenith de 0° .

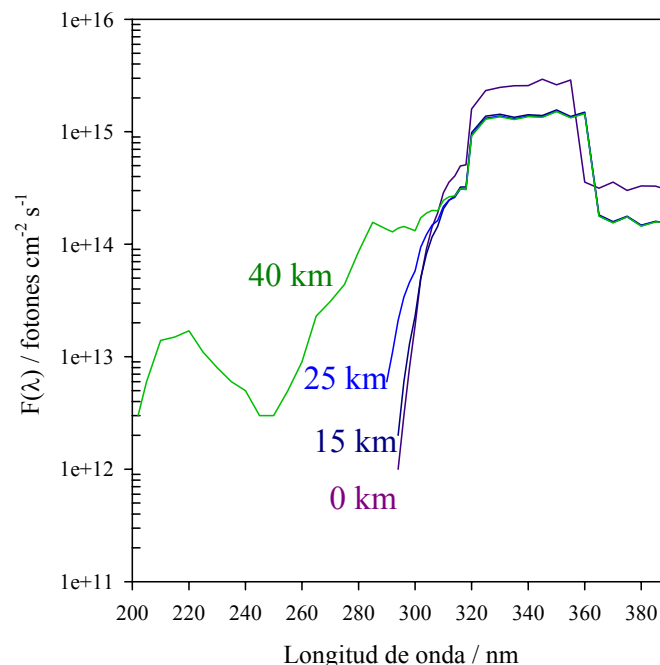


Figura 2-13: Flujos actínicos calculados en función de la altitud y para una ángulo solar zenith de 0° (Madronich, 1998).

A altitudes menores de 40 Km, los valores del $F(\lambda)$ a longitudes de onda inferiores a 290 nm se consideran igual a cero. Solo a partir de los 40 Km de altitud se detecta flujo actínico desde 202 nm (Tabla 2-6)

Tabla 2-6: Valores del flujo actínico a distintas altitudes para un ángulo solar zenith de 0° y como función del intervalo de longitud de onda (Madronich, 1998)

Intervalo de longitud de onda (nm)	0 km	15 km	25 km	40 km
202-205				0,03
205-210				0,06
210-215				0,14
215-220				0,15
220-225				0,17
225-230				0,11
230-235				0,08
235-240				0,06
240-245				0,05
245-250				0,03
250-255				0,03
255-260				0,05
260-265				0,09
265-270				0,23
270-275				0,31
275-280				0,44
280-285				0,86
285-290				1,57
290-292	0,00	0,00	0,06	1,36
292-294	0,00	0,00	0,11	1,29
294-296	0,01	0,02	0,21	1,39
296-298	0,03	0,06	0,34	1,44
298-300	0,08	0,13	0,46	1,38
300-302	0,19	0,23	0,58	1,32
302-304	0,49	0,50	0,94	1,72
304-306	0,91	0,82	1,22	1,89
306-308	1,42	1,16	1,48	2,00
308-310	1,90	1,44	1,63	1,99
310-312	2,87	2,07	2,17	2,46
312-314	3,57	2,46	2,47	2,64
314-316	4,04	2,69	2,62	2,70
316-318	4,97	3,23	3,10	3,12
318-320	5,10	3,24	3,09	3,06
320-325	15,96	9,81	9,35	9,18
325-330	23,28	13,78	13,21	12,97
330-335	24,81	14,32	13,79	13,59
335-340	25,65	13,45	13,03	12,87
340-345	25,75	14,19	13,79	13,65
345-350	29,31	13,95	13,59	13,47
350-355	26,16	15,63	15,27	15,14
355-360	28,87	13,7	13,41	13,31
360-365	3,57	14,91	14,63	14,53
365-370	3,15	1,82	1,79	1,78
370-375	3,57	1,59	1,56	1,55
375-380	3,01	1,78	1,75	1,75
380-385	3,30	1,48	1,46	1,45
385-390	3,29	1,60	1,59	1,58
390-395	3,01	1,54	1,57	1,56

Los espectros UV de los vinil éteres en fase gaseosa medidos en este trabajo no presentan absorción a longitudes de onda mayores de 290 nm. La sección eficaz de absorción σ es igual

a cero. De la ecuación 19 se obtiene entonces una constante de fotólisis máxima igual a cero para altitudes inferiores a 40 km. Por consiguiente, se puede afirmar que estos compuestos no sufren fotólisis degradativa en la troposfera.

2.5.3- Espectros de absorción UV de vinil éteres en solución

Los espectros de absorción UV en solución muestran características diferenciales de los espectros en fase gaseosa. El efecto solvente sobre las transiciones electrónicas se relaciona directamente con el grado de interacción entre solvente y soluto (solvatación), el cual es mayor cuando más polar es el solvente. En fase gaseosa, el espectro observado se corresponde al espectro de moléculas en mayor o menor medida, aisladas. En solución las moléculas se encuentran asociadas unas a otras pero de manera no uniforme, de ahí que no haya dos moléculas con idéntico entorno. Debido a esta interacción es que los espectros de moléculas en solución presentan bandas más anchas y de menor estructura. Solutos no polares interactúan con carácter dominante con solventes no polares solo a través de fuerzas débiles dipolo inducido-dipolo inducido y con solventes polares a través de fuerzas dipolo permanente-dipolo inducido, las cuales son, en general, más intensas que las primeras. El mismo esquema se puede plantear para el caso de solutos polares: con solventes no polares, las fuerzas de interacción dominantes serán dipolo-dipolo inducido y con solventes polares, dipolo-dipolo. Por lo tanto, soluciones en solventes menos polares (bajo poder de solvatación) tendrían menos efecto sobre la estructura de los espectros.

El corrimiento de la posición de las bandas de absorción en solución con respecto a la fase gaseosa se explica por cambios en las fuerzas de interacción entre el vector momento dipolar del solvente y el vector momento dipolar del estado basal y el del estado excitado de la molécula. (Jaffé, 1962). En el caso entre un soluto polar y un solvente no polar, las fuerzas de interacción dipolo-dipolo inducido diferirán entre el estado basal y el estado excitado de la molécula de soluto si ambos estados generan vectores en distintas direcciones. Si el vector momento dipolar disminuye en la transición, se espera un corrimiento hipsocrómico al azul (menores longitudes de onda) de la banda de absorción y viceversa. Si ambos, soluto y solvente, son polares la situación es más complicada debido a la fuerte orientación de las moléculas de solvente alrededor de las moléculas de soluto. El enlace puente de hidrógeno es un ejemplo extremo de esta situación. Cuando el momento dipolar disminuye con la excitación, el cambio de energía de solvatación es negativo conduciendo a corrimientos hipsocrómicos de la banda de absorción.

Tabla 2-8: Coeficientes de extinción molar UV de los vinil éteres en distintos solventes. Error relativo porcentual < 5%.

Coeficientes de extinción molar, ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)												
λ (nm)	CVE			iBVE			EVE			BDDVE		
	A	M	H	A	M	H	A	M	H	A	M	H
200	9905						10212			19929		
201	9943						9702			18966		
202	9897						9117			17864		
203	9744						8515			16658		
204	9487						7833			15457		
205	9098	7932	7315		4777	4139	7131	4603	3968	14074	8553	8514
206	8634	7483	7179		4344	3834	6432	4136	3718	12759	8239	8049
207	8081	6914	6799	4404	3870	3407	5721	3641	3330	11440	7584	7203
208	7464	6343	6250	3928	3398	2917	5030	3171	2884	10170	6733	6166
209	6790	5676	5580	3447	2921	2436	4356	2694	2420	8934	5839	5124
210	6096	5009	4878	2978	2469	1996	3745	2267	1965	7778	4929	4118
211	5375	4323	4178	2531	2064	1583	3147	1866	1562	6701	4082	3240
212	4674	3674	3500	2121	1684	1226	2621	1498	1199	5722	3329	2478
213	3988	3072	2866	1751	1355	935	2134	1185	888	4843	2661	1847
214	3350	2516	2307	1432	1068	697	1719	919	650	4097	2090	1356
215	2765	2028	1813	1156	830	511	1359	691	466	3420	1619	972
216	2246	1598	1377	918	640	360	1062	513	324	2817	1229	688
217	1790	1230	1027	717	477	254	821	373	222	2382	904	475
218	1400	919	748	557	346	171	630	261	149	1977	653	319
219	1072	676	533	423			474	175	99	1670	461	202
220	810	479	370	323			360	116	63	1403	318	
221	598	329	247	246			267			1201	221	
222	431	228	163	186						1023		
223	309			146								
224	220			115								
225	156			95								

Tabla 2-8 (continuación): Coeficientes de extinción molar UV de los vinil éteres en distintos solventes. Error relativo porcentual < 5%.

Coeficientes de extinción molar, ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)												
λ (nm)	HBVE			DVE-2			CHDVE			ODVE		
	A	M	H	A	M	H	A	M	H	A	M	H
200	10786			22204			24964			9570		
201	10324			20735			23753			9094		
202	9765			19367			22478			8558		
203	9157			17745			21022			7982		
204	8515			16092			19491			7386		
205	7822		5134	14622		7808	17774		10967	6745	5502	4973
206	7118	3907	4848	12857		7170	16125		10332	6103	5086	4462
207	6407	3940	4301	11357	6719	6266	14466		9241	5455	4570	3898
208	5724	3757	3703	9806	5842	5287	12839		8015	4816	4065	3325
209	5039	3403	3089	8449	4964	4341	11239	6927	6753	4199	3527	2779
210	4386	2972	2499	7235	4115	3472	9767	6093	5533	3634	3017	2288
211	3789	2519	1968	6174	3363	2732	8332	5189	4412	3082	2550	1806
212	3244	2085	1515	5265	2707	2111	7089	4309	3408	2585	2122	1389
213	2750	1690	1154	4163	2146	1601	5868	3498	2584	2131	1746	1066
214	2321	1349	851	3561	1668	1203	4838	2796	1937	1732	1424	787
215	1961	1058	619	2959	1280	884	3942	2197	1418	1389	1155	581
216	1640	813	437	2388	970	643	3179	1694	1024	1105	932	409
217	1373	606	307	1969	728	459	2539	1274	718	868	736	
218	1156	446	205	1694	543	330	2027	941	493	671	574	
219	976	324	133	1449	404	234	1568	682	333	512	448	
220	823	233	86	1265	300	176	1259	480	216	391	353	
221	704	162			230			332		296	278	
222	604	113			182			229		227	219	
223	525	75						154				
224	458	48										
225	400											

Otro tratamiento alternativo del efecto del solvente, especialmente en transiciones $V \leftarrow N$ se explica por la gran contribución de estados polares $-C^+—O^-$ de los estados excitados, más que en los estados basales. Estas estructuras serían estabilizadas por solventes polares, de ahí que en dichos solventes disminuye la diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado, produciéndose un corrimiento al rojo en estos espectros, en comparación con solventes no polares. Solo en el caso en que los estados basales sean más polares que los

excitados, es de esperarse un corrimiento al azul de dichas bandas de absorción con el incremento de la polaridad del solvente.

En la tabla 2-7 se presentan los valores de los coeficientes de extinción molar (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) de los vinil éteres en solución de distintos solventes medidos entre 200 y 225 nm en intervalos de 1 nm. El error relativo porcentual ($< 5\%$) en los valores de los coeficientes de extinción molar fue calculado teniendo en cuenta los errores relativos en la longitud del camino óptico ($10 \pm 0,1mm$), en la concentración (Tabla 2-2) y la medida de la absorbancia ($\pm 0,01$).

2.5.3.1-Efecto del solvente en espectros de absorción UV: Polaridad

La posición e intensidad de las bandas en los espectros UV/vis, así como las de los espectros infrarrojos y RMN de sustancias en solución, son dependientes del solvente utilizado en dicha solución. No solo las características espectroscópicas muestran dependencia con el solvente, también los equilibrios químicos y las constantes de reacción varían según el tipo de solvente seleccionado como medio de reacción. Las primeras evidencias de esta dependencia se remontan a los estudios de Berthelot y Saint-Gilles (1862) sobre la esterificación de ácido acético en etanol.

Los solventes fueron clasificados en primera instancia por Stobbe (1903) según su habilidad de isomerizar compuestos tautoméricos. Actualmente se los agrupa en solventes próticos o donores de enlace de hidrógeno (*hydrogen-bond donor*, HBD), solventes apróticos o aceptores de enlace de hidrógeno (*hydrogen-bond acceptor*, HBA), solventes anfipróticos, a la vez donores y aceptores de enlace de hidrógeno (*hydrogen-bond acceptor-donor*, HBA-D) y solventes que no participan en enlace de hidrógeno (*non hydrogen-bond*, NHB).

El factor responsable de los cambios observados en numerosas reacciones químicas y propiedades espectroscópicas es la solvatación diferencial entre: (a) reactivos y productos, que afecta la posición del equilibrio químico; (b) reactivos y complejos activados, que afecta la velocidad de reacción; (c) moléculas en estado basal y excitado, que afecta la absorción de radiación electromagnética. La solvatación depende de las fuerzas de interacción intermoleculares entre soluto y solvente, que pueden ser no específicas, como la fuerza de interacción electrostática derivadas de las fuerzas de Coulomb entre ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo; o fuerzas de polarización, generadas por momentos dipolares inducidos en moléculas por la presencia de iones o moléculas dipolares. La interacción intermolecular puede ser específica, como en el caso del enlace puente de hidrógeno entre dos moléculas HBD y HBA o por interacción entre moléculasceptoras de par de electrones (EPA) con

moléculas donoras de par de electrones (EPD). Obviamente la interacción molecular en solución es un parámetro de naturaleza complicada y difícil de determinar cuantitativamente. Con el objetivo de esclarecer el efecto del solvente sobre reacciones y sistemas químicos, se los ha tratado de clasificar en términos de su *polaridad*. Los modelos electrostáticos más simples para la descripción de la solvatación de iones y moléculas dipolares consideran al solvente como un continuo no estructurado y utilizan constantes físicas como constante dieléctrica estática (ϵ), momento dipolar permanente(μ), índice de refracción (η) o funciones derivadas de ellas como parámetros microscópicos del solvente a fin de evaluar el efecto del medio. Sin embargo, las interacciones soluto/solvente se llevan a cabo en un entorno a escala molecular, discontinuo, en donde cada una de las moléculas de solvente no solo interacciona en forma particular con cada molécula de soluto, sino también con otras moléculas de solvente en su entorno. Por esta razón, el modelo electrostático a menudo falla en correlacionar los efectos observados con los parámetros físicos del solvente. (Reichardt, 1994). Una aproximación más acertada debería considerar todas las interacciones, específicas e inespecíficas, entre soluto/solvente y entre solvente/solvente y, a altas concentraciones, también, entre soluto/soluto. Por lo tanto, la polaridad de un solvente se considera en términos generales como la capacidad de solvatación global y que depende, en principio, de todas las interacciones intermoleculares posibles, específicas y no específicas, entre soluto y solvente, pero descartando aquellas interacciones que conllevan a cambios químicos como oxidación, reducción, formación de complejos, etc.

2.5.3.2-Solvatocromismo

El término solvatocromismo fue introducido por Hantzsch en 1922 para describir la influencia del entorno de un compuesto a nivel molecular sobre la posición, intensidad y forma de sus bandas de absorción espectroscópicas en UV/vis/IR cercano.

Solvatocromismo negativo se define como un corrimiento hipsocrómico o “al azul” (hacia menores longitudes de onda) de una banda de absorción en UV/vis/IR cercano a medida que aumenta la polaridad del medio. Consecuentemente, se define solvatocromismo positivo a un corrimiento batocrómico o “al rojo” con el aumento de la polaridad del medio.

Obviamente el solvatocromismo es causado por la solvatación diferencial entre el estado basal y el primer estado excitado de una molécula (o grupo cromóforo) debido a la absorción de radiación UV/vis/IR cercano. Si al aumentar la polaridad del medio el estado basal de la molécula es estabilizado más eficientemente por solvatación que el primer estado excitado,

entonces se genera un solvatocromismo negativo. A su vez, la mejor estabilización del primer estado excitado de la molécula con relación al estado basal con el aumento de la polaridad generará un solvatocromismo positivo. En este contexto, el primer estado excitado se refiere al estado excitado que se genera por una transición de Franck-Condon. Con esto se considera que el tiempo requerido para excitar una molécula (aprox. 10^{-15} s) es mucho más breve que el tiempo empleado por una vibración o rotación molecular (10^{-12} - 10^{-10} s). Por lo tanto, la entidad responsable de la absorción (molécula o grupo cromóforo y capa de solvatación) no sufre alteraciones en sus posiciones relativas durante la transición electrónica. Con esto se puede considerar que los patrones de solvatación de la molécula o grupo cromóforo en el primer estado excitado no varían sustancialmente de los patrones de solvatación del estado basal inicial.

El solvatocromismo depende, a su vez, de la estructura química del grupo cromóforo y de las propiedades físicas del solvente, que condicionan la fuerza de las interacciones intermoleculares soluto/solvente, tanto en el estado basal como en el excitado. En general, un efecto solvatocrómico fuerte se relaciona con un cambio importante en la magnitud del momento dipolar permanente de una molécula debido a una excitación electrónica. Normalmente, si el momento dipolar permanente en el estado excitado (μ_e) es mayor que en el estado basal (μ_g), se observa un solvatocromismo positivo. Para el caso en que $\mu_e < \mu_g$, el solvatocromismo es negativo. A su vez, el solvatocromismo se ve afectado por la capacidad del soluto de formar enlaces puentes de hidrógeno (HBA o HBD) con las moléculas de solventes que lo rodean. El efecto se refleja tanto en la intensidad del efecto como en el signo.

2.5.3.3-Compuestos solvatocrómicos

La simplicidad en las medidas de los espectros de absorción UV/vis/IR cercano en solución ha llevado al desarrollo de escalas de polaridad basadas en este parámetro. Una compilación extensa de compuestos solvatocrómicos se encuentra en trabajos publicados por Reichardt (1994, 2003), Kamlet (1976, 1977, 1983), Abboud (1977) y Taft (1976).

Los compuestos seleccionados son generalmente indicadores de color, para los cuales la posición de la banda de absorción UV/vis ($\pi \rightarrow \pi^*$, CT, etc) varía de acuerdo al solvente usado.

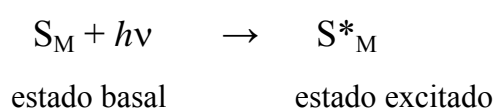
2.5.3.4-Parámetros empíricos de polaridad basados en espectroscopia UV/vis/IR cercano

Como ya se mencionó, la polaridad de un solvente depende del conjunto de todas las interacciones intermoleculares posibles, específicas y no específicas, entre soluto y solvente, por lo cual no es descrita adecuadamente por un único parámetro físico, como constante dieléctrica o momento dipolar (Reichardt, 1994). Se han definido varios “parámetros empíricos de polaridad de solvente”, basados en la variación de reactividades químicas de sistemas seleccionados o en el corrimiento de la absorción espectral de diversas series de compuestos.

Meyer introdujo en 1914 el parámetro L como una medida del poder de enolización de distintos solventes sobre compuestos 1,3-dicarbonílicos, en particular, la dependencia de la tautomerización ceto-enólica del acetoacetato de etilo con el solvente. En 1948, Winstein definió la escala Y de polaridad basada en la dependencia de la sustitución nucleofílica 1 (S_N1) de 2-cloro-2-metilpropano con diversos solventes. En 1958, Kosower desarrolló la escala Z de polaridad basada en los cambios de la intensidad de absorción intermolecular de transferencia de carga (CT) del ioduro de 1-etil-4-(metoxicarbonil)piridinio en diferentes solventes. Desde aquel entonces se han desarrollado varias escalas de polaridad de solventes basadas en medidas espectroscópicas en UV/vis/IR cercano (Reichardt, 1994). Los compuestos de referencia seleccionados presentan distintos comportamientos solvatocrómicos y, dependiendo de su estructura química, presentan distintos tipos de interacciones soluto/solvente. Estas escalas se denominan, en general, escalas solvatocrómicas y se basan en relaciones lineales de energía libre (*Linear Free-Energy Relationships* o LFE).

2.5.3.5-Relaciones Lineales de Energía Libre

Las relaciones Lineales de Energía Libre (LFE) involucran relaciones empíricas entre constantes de equilibrio de una reacción química o entre la absorción espectroscópica de una serie seleccionada de compuestos en solución. Para el caso de escalas solvatocrómicas, se considera la siguiente ecuación:



donde S_M es la molécula de soluto S en el medio M en el estado basal y S^*_M es la molécula de soluto S en el estado excitado. A fin de crear una escala solvatocrómica de polaridad a partir

de una serie de compuestos, existen dos parámetros en la ecuación anterior que pueden ser alterados secuencialmente: (a) cambios en la molécula de soluto S a partir de cambios en su fórmula química, esto es, introducción de diferentes sustituyentes químicos a la molécula de soluto original. Esto puede ser explicado por las ecuaciones de Hammett-Taft, que relacionan los corrimientos de longitud de onda en la posición de las bandas de absorción espectroscópicas debido a cambios en los sustituyentes químicos en una molécula determinada (Kosover, 1962). (b) cambios en el medio M por cambios en el solvente utilizado. Si se registran cambios dependientes del solvente en la posición espectral de la banda de absorción estudiada del soluto, se puede establecer una escala de polaridad basada en cambios espectroscópicos.

2.5.3.5.1-Escala π^* de Kamlet, Abboud y Taft (KAT)

En la literatura se encuentran un gran número de escalas solvatocrómicas de polaridad basadas en el análisis de un único parámetro. La mayoría de ellas se basan en el análisis de un número reducido de compuesto estándares y debido a ello presentan cierta limitación en el análisis de correlación de otros procesos dependientes del solvente. Estas escalas consideran en forma general las interacciones específicas e inespecíficas típicas presentes en el par soluto/solvente estudiado.

La escala π^* de Kamlet, Abboud y Taft (KAT) (Abboud, 1977) será descrita en particular. Inicialmente esta escala se basó en el análisis del corrimiento de la banda de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ de longitud de onda más larga de una serie de siete compuestos nitroaromáticos: 4-etilnitrobenceno, 4-metoxinitrobenceno, 4-(dietilamino)nitrobenceno, 3-(dietilamino)nitrobenceno, 2-(metilamino)-5-metilnitrobenceno, 4-metiloxi- β -nitroestireno y 4-(dimetilamino)benzofenona. Estos compuestos presentan una transición electrónica intramolecular (CT) desde el sustituyente electrón donador (OMe, NR₂, alquil) hacia el sustituyente electrón aceptor (NO₂, COC₆H₅) a través del sistema aromático. A raíz de esto, el estado excitado es más polar que el estado basal y por lo tanto se observa un solvatocromismo positivo. Los corrimientos de las bandas de absorción en diferentes solventes han sido utilizados para la construcción de la escala de polaridad π^* . La primera escala se desarrolló eliminando efectos altamente específicos, como enlaces puente de hidrógeno y solventes aromáticos y polihalogenados (Abboud, 1977). Teniendo en cuenta estas condiciones, se cumple la siguiente ecuación:

$$(XYZ)_c = (XYZ)_0 + s \pi^* \quad (21)$$

donde $(XYZ)_c$ tiene en cuenta el valor de la propiedad en un solvente determinado, $(XYZ)_0$ se refiere al valor de la propiedad dada en ciclohexano (seleccionado como solvente de referencia) y s mide la susceptibilidad de la propiedad $(XYZ)_c$ a los efectos de polaridad.

En el caso particular de la escala solvatocrómica de KAT:

$$\nu_{\max} = \nu_0 + s \pi^* \quad (10^3 \text{ cm}^{-1}) \quad (22)$$

donde ν_{\max} es la posición de la banda de absorción UV/vis/IR cercano del compuesto indicador en un solvente determinado y ν_0 la posición de la banda correspondiente en el solvente de referencia, ciclohexano.

El criterio de eliminación de solventes próticos, aromáticos o polihalogenados se basa en la selección de solventes con un momento dipolar permanente único y predominante, ya que el factor preponderante en el efecto de la polaridad de solventes sobre la propiedad espectroscópica seleccionada en los solutos analizados parece ser la interacción dipolar intermolecular soluto/solvente más que el efecto del solvente actuando como un continuo dieléctrico en el seno de la solución.

Finalmente, la escala ha sido expandida por el uso de otros compuestos indicadores y refinada por correlaciones de cuadrados mínimos (Kamlet, 1983). Los parámetros π^* optimizados fueron normalizados: 0,00 para ciclohexano y 1,00 para dimetil sulfóxido. Los parámetros fueron promediados para excluir efectos específicos soluto/solvente y anomalías espectrales.

La escala KAT fue corregida (Kamlet, 1977) por la inclusión de solventes HBD y HBA. Los términos acidez y basicidad deben ser entonces considerados en la ecuación (22) como sigue:

$$(XYZ)_c = (XYZ)_0 + s \pi^* + a\alpha + b\beta \quad (23)$$

donde α es el parámetro de acidez y describe la capacidad de una molécula de solvente de donar un protón a una molécula de soluto mediante un enlace puente de hidrógeno, β es un parámetro de basicidad y provee una medida de la capacidad de una molécula de solvente de aceptar un protón (o donar un par de electrones) de una molécula de soluto en un enlace puente de hidrógeno. Los parámetros a y b son una medida de la susceptibilidad de $(XYZ)_c$ al cambio de acidez o basicidad del medio respectivamente.

La ecuación (23) se desarrolló aún más por el agregado del término δ , o “término de corrección por polarizabilidad”, de la forma:

$$(XYZ)_c = (XYZ)_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta \quad (24)$$

en donde δ es 0 en el caso de solventes alifáticos no clorados, 0,5 para solventes alifáticos policlorados y 1,0 para solventes aromáticos. δ se expresa como una función del índice de refracción del solvente:

$$\delta = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1) \quad (25)$$

Los valores de δ reflejan el hecho de que las diferencias en la polarizabilidad de los solventes son, en general, más acentuadas entre diferentes clases de solventes más que entre distintos miembros de una misma clase.

Los parámetros $(XYZ)_0$, s , d , a y b son coeficientes característicos del proceso en estudio e independientes del solvente y muestran la susceptibilidad de dicho proceso a las propiedades del solvente: π^* , α y β .

Los valores de π^* reflejan interacciones soluto/solvente de origen dispersivo, inductivo y electrostático. Reflejan la capacidad del solvente de establecer interacciones dipolo/dipolo y dipolo/dipolo inducido en su entorno, y es por ello que este parámetro es un índice de dipolaridad y polarizabilidad del solvente (SPP).

2.5.3.5.2-Escala $E_T(30)$ de Dimroth y Reichardt

Los valores de $E_T(30)$ se basan en el efecto de solvatocromismo negativo del indicador N-fenolato de piridinio (indicador 30 en Reichardt (2003)) y se define como la energía molar (kcal/mol) de la transición electrónica de dicho indicador en solución a temperatura ambiente (25°C) y presión normal (1 bar), según la ecuación (Reichardt, 1994):

$$\begin{aligned} E_T(30) \text{ (kcal/mol)} &= h\nu_{\max} N_A \\ E_T(30) \text{ (kcal/mol)} &= 2,8591 \cdot 10^{-3} \nu_{\max} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \\ E_T(30) \text{ (kcal/mol)} &= 28591 / \lambda_{\max} \text{ (nm)} \end{aligned} \quad (26)$$

donde λ_{\max} es la longitud de onda del máximo de absorción de la transición CT ($\pi \rightarrow \pi^*$) de mayor longitud de onda del indicador 30. Debido a la escasa solubilidad del indicador 30 en solventes no polares, la escala ha sido corregida empíricamente para este grupo de solventes por el uso del indicador 37 como indicador secundario (ecuación 27). De modo que para solventes no polares, la ecuación (26) se expresa como:

$$E_T(30) \text{ (kcal/mol)} = \{[28591 / \lambda_{\max} \text{ (nm)}] - 1,808\} / 0,9424 \quad (27)$$

donde λ_{\max} corresponde a la longitud de onda del máximo de absorción del indicador secundario 37. El rango de la escala E_T se define entre 63,1 kcal/mol para el agua considerado como solvente polar extremo y 30,7 kcal/mol para tetrametilsilano (TMS) como solvente no polar extremo. Esto significa que la energía de excitación electrónica de la molécula indicador 30 decrece 32,4 kcal/mol de un medio polar, agua, a un medio no polar, TMS.

Teniendo en cuenta estos dos solventes (agua y TMS) como extremos en la escala de polaridad, la escala $E_T(30)$ puede ser normalizada y expresada en forma adimensional. De modo que:

$$E_T^N = [E_T \text{ (solvente)} - E_T \text{ (TMS)}] / [E_T \text{ (agua)} - E_T \text{ (TMS)}] \quad (28)$$

Por lo tanto el rango de la escala E_T^N queda definido entre 0,00 para TMS y 1,00 para agua. Los valores adimensionales de la escala E_T^N son matemáticamente más comprensibles y fáciles de visualizar. Por ejemplo, el valor de 0,503 para el ciclopentanol indica que este solvente muestra un 50,3% de la polaridad del agua considerando al indicador 30 como referencia.

De acuerdo a esta escala, los solventes pueden ser agrupados en tres grandes categorías (Tabla 2-8):

Tabla 2-8: Clasificación de solventes de acuerdo a la escala $E_T(30)$ de polaridad (Reichardt, 2003)

Solventes	Escala de polaridad	
	$E_T(30)$	E_T^N
HBD o próticos	47-63 kcal/mol	0,5-1,0
Dipolar no HBD o apróticos	40-47 kcal/mol	0,3-0,5
Apolar no HBD	30-40 kcal/mol	0,0-0,3

2.5.3.6-Efecto de la polaridad en los espectros de absorción UV de vinil éteres

Los espectros en solución de los compuestos estudiados presentan corrimientos batocrómicos en relación a los espectros de la fase gaseosa (Figuras 2-3 a 2-10).

Tabla 2-9: Parámetros de polaridad para los solventes utilizados en este estudio. ϵ_r : constante dieléctrica, η_D : índices de refracción, μ : momento dipolar en unidades Debye, π^* : parámetro de polaridad de la escala KAT, α : parámetro de acidez, β : parámetro de basicidad, $E_T(30)$ y E_T^N : parámetros de polaridad de la escala de Dimroth y Reichardt.

Solvente	η_D^a	ϵ_r^a	μ^a	π^{*b}	β^b	α^b	$E_T(30)^b$	$E_T^N{}^b$
Hexano	1,3749	2,0	0,0	-0,08	0,00	0,00	31,0	0,009
Metanol	1,3288	33,0	1,70	0,60	0,62	0,93	55,4	0,762
Acetonitrilo	1,3442	36,6	3,92	0,75	0,31	0,19	45,6	0,460

a: Lide, D. (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, b: Reichardt, 2003

Teniendo en cuenta lo discutido anteriormente y relacionando diferentes parámetros de polaridad de los solventes con el aumento de la intensidad de absorción de la banda de absorción UV de los solutos en estos solventes, es posible predecir la susceptibilidad a la polaridad de las interacciones soluto/solvente y analizar la naturaleza de la transición electrónica del grupo cromóforo responsable de la absorción UV observada (Reichardt, 2003). Las constantes dieléctricas (ϵ_r), los índices de refracción (η_D), los momentos dipolares (μ , unidades Debye) y los parámetros solvatocrómicos de los solventes utilizados en este trabajo se resumen en la Tabla 2-9.

El cambio en la transición electrónica muestra dependencia con los distintos solventes utilizados, siendo más intensa en el caso de acetonitrilo y menos marcada en el caso de hexano (Figuras 2-14 y 2-15 y Tabla 2-10). El aumento de la intensidad de absorción se debe principalmente al ensanchamiento de la banda de absorción a longitudes de onda mayores de 225 nm. CVE presenta las mayores áreas de absorción UV en el rango analizado, independientemente del solvente, seguido por CHDVE y HBVE.

La tendencia general en la variación de la intensidad de absorción UV de la serie de vinil éteres estudiada con el solvente se muestra en la Figura 2-14-A. En un solvente dipolar de tipo no HBD ($\alpha \approx 0$) como acetonitrilo, aumenta la probabilidad de la transición electrónica hacia el estado excitado π^* más que en un solvente prótico HBD/A como metanol ($\alpha=0,93$), con respecto a un medio apolar como hexano.

Tabla 2-10: Intensidad de absorción UV de las soluciones de cada compuesto en el rango 209 a 216 nm.

Vinil éter	Intensidad de absorción UV ($L\ nm\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)		
	Solvente		
	Hexano	Metanol	Acetonitrilo
CVE	23020,6	24258,5	30764,2
CHDVE*	11590,1	14196,0	23522,4
HBVE	10368,6	13780,6	21774,6
ODVE	9510,3	14243,1	17204,0
BDDVE*	8457,9	11121,9	19217,6
EVE	8101,7	10029,2	17433,1
iBVE	8346,6	11250,3	14152,4
DVE-2*	7247,5	9122,7	17418,4

* se considera intensidad de absorción por grupo cromóforo.

El desplazamiento en la misma dirección de las regresiones lineales (Figura 2-14-A) de la intensidad de absorción de los vinil éteres en acetonitrilo y metanol (ambas con respecto a hexano) indica la existencia de interacciones soluto/solvente diferentes en ambos casos.

La disminución de la intensidad de absorción UV de estos solutos en metanol ($\alpha=0,93$) se asocia a la formación de enlaces puentes de hidrógenos, que estabilizarían el estado basal del grupo cromóforo por interacción con el par de electrones no apareados del átomo de O.

En la Figura 2-14-B se pone en evidencia el efecto general de los solventes acetonitrilo y metanol sobre la transición estudiada. La diferencia de las intensidades de absorción UV entre soluciones de un mismo vinil éter en acetonitrilo y metanol es calculada, tomando como referencia al valor de la absorción UV de cada solución en hexano. La transición electrónica UV en los compuestos CVE ($-C_6H_{11}$), ODVE ($-(CH_2)_{17}-CH_3$) e iBVE ($-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$) se muestran como las menos afectadas por el cambio de polaridad del medio acetonitrilo a metanol, mientras que DVE-2 ($-(CH_2)-O-(CH_2)_2-$) se muestra como el más susceptible al pasar de un solvente dipolar no HBD a uno prótico HBD.

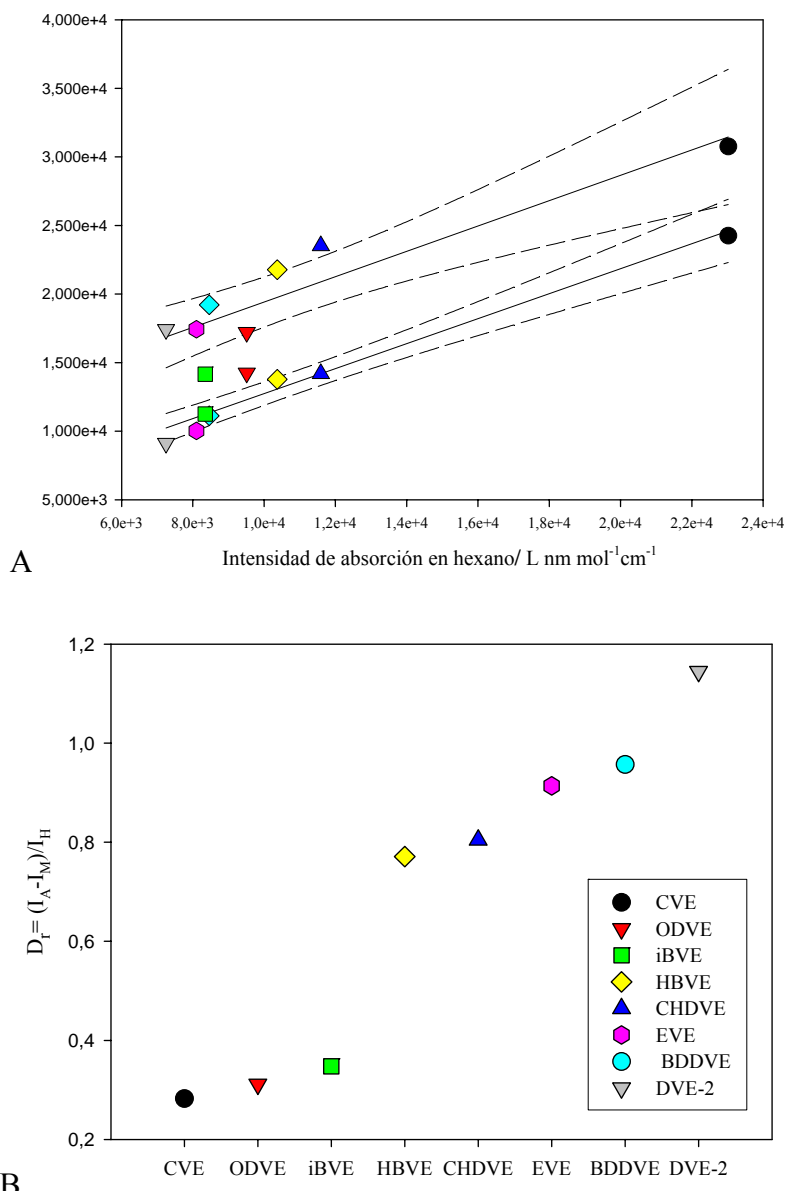


Figura 2-14: **A-** Aumento de la intensidad de absorción UV de soluciones de vinil éteres en acetonitrilo (línea superior) y en metanol (línea inferior) con respecto a hexano. ●-CVE, ▲-CHDVE, ◆-HBVE, ▼-ODVE, ◆-BDDVE, ●-EVE, ■-iBVE y ▼-DVE-2. **B-** Diferencia relativa (D_r) de intensidades de la absorción en acetonitrilo (I_A) con respecto a a metanol (I_M) referida a hexano (I_H)

En la Figura 2-15 se ilustra la intensidad de las bandas de absorción UV únicamente en función del parámetro π^* de polaridad del solvente. En acetonitrilo, los vinil éteres muestran un aumento marcado de la intensidad de absorción en comparación con los espectros de las soluciones en metanol como solvente (Tabla 2-10 y Figura 2-15). Ya que acetonitrilo es un solvente dipolar no HBD, la interacción soluto/solvente en dichas soluciones se deben principalmente a interacciones del tipo dipolo/dipolo y dipolo/dipolo inducido. El aumento de

la intensidad de absorción en acetonitrilo con respecto a hexano y metanol refleja una disminución de la energía de excitación electrónica en la transición UV. El estado excitado de dicha transición debe ser por lo tanto más polarizable que el estado basal.

En este caso, cuando un electrón es promovido durante la transición electrónica hacia un orbital π^* más difuso, se genera un estado excitado de mayor polarizabilidad que el estado basal capaz de interactuar más eficientemente con solventes de elevado índice de polaridad y por lo tanto la energía de la transición disminuirá, produciendo un efecto batocrómico. Los sustituyentes que presentan mayor absorción en acetonitrilo se pueden ordenar según el grado de polaridad de sus estados excitados durante la transición electrónica. En otras palabras, la mayor intensidad de absorción observada en acetonitrilo se correlaciona con un mayor grado de polarizabilidad (por ende, mayor interacción) de la configuración electrónica del estado excitado, o sea, estabilización más eficiente por interacciones dipolo/dipolo o dipolo/dipolo inducido.

Con respecto al hexano, el aumento de susceptibilidad en acetonitrilo es mayor en CHDVE (-CH₂-(C₆H₁₀)-CH₂-) y menor en iBVE (-CH₂-CH(CH₃)-CH₃) (Figura 2-16). Para la serie estudiada la sensibilidad al SPP del solvente de los estados excitados de los vinil éteres sustituidos es:

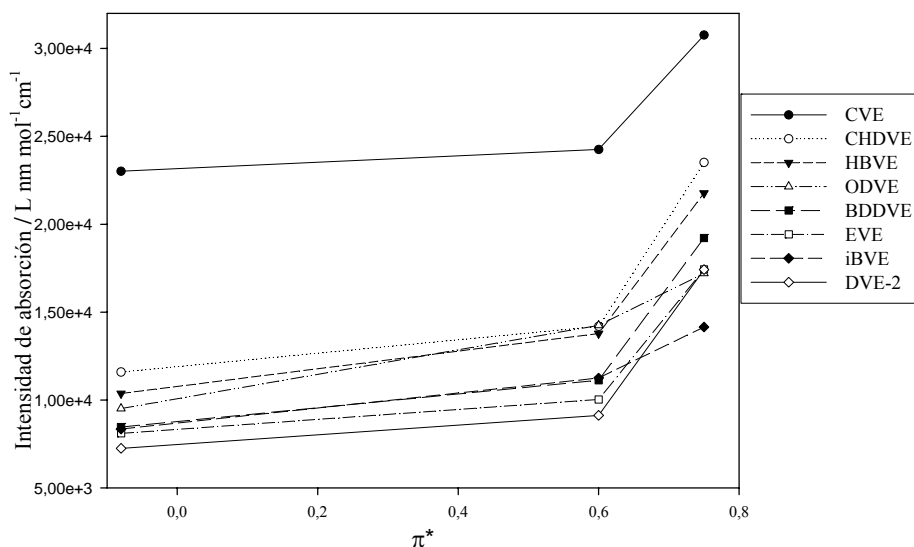
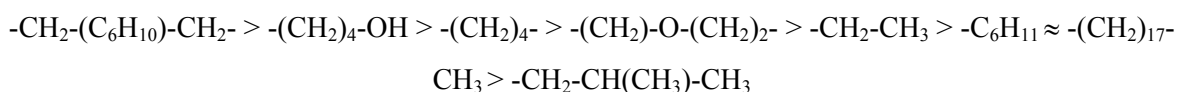


Figura 2-15: Intensidad de absorción UV de los vinil éteres estudiados en función del parámetro de polaridad (π^*) del solvente.

En las soluciones de metanol, las interacciones del tipo puente de hidrógeno prevalecen por sobre las interacciones del tipo fuerzas de dispersión. La interacción puente de hidrógeno disminuirá la energía del orbital n de los electrones no apareados del O en el estado basal pero no en el estado excitado (Reichardt, 2003) por lo tanto se observa un corrimiento hipsocrómico debido a la contribución específica de esta interacción. En general se observa que el efecto en el cambio de la intensidad de absorción en metanol es casi nulo en comparación con las soluciones en hexano. La presencia de ambos tipos de interacción soluto/solventes (fuerzas intermoleculares inespecíficas y puente de hidrógeno) en metanol genera efectos opuestos en el corrimiento de la banda de absorción (Figura 2-15). Por un lado, la interacción más efectiva dipolo/dipolo en el estado excitado disminuye la energía de la transición electrónica (efecto batocrómico) y por el otro, la estabilización del estado basal por interacción tipo puente de hidrógeno la aumenta (efecto hipsocrómico).

Como se explicó en la sección 2.5.3.5.1, los parámetros s , a y b (ecuación 23) son coeficientes característicos del proceso en estudio e independientes del solvente y muestran la susceptibilidad de dicho proceso a las propiedades del solvente: π^* , α y β . La serie de vinil éteres estudiados pueden ser considerada como solutos no HBD ($b=0$), ya que excepto HBDE, estos compuestos no contienen H capaz de formar enlaces puente de hidrógeno. Bajo esta consideración, el parámetro s de susceptibilidad (ecuación 22 y Figura 2-16) se estima como la relación entre el cambio de intensidad de absorción UV de las soluciones en acetonitrilo (solvente dipolar no HBD) con respecto a hexano y el parámetro de polaridad del solvente (en este caso $\pi^*=0,75$). La variación de la susceptibilidad de los vinil éteres al grado de acidez del solvente (a) se deriva de la ecuación 23 y muestra en la Figura 2-17.

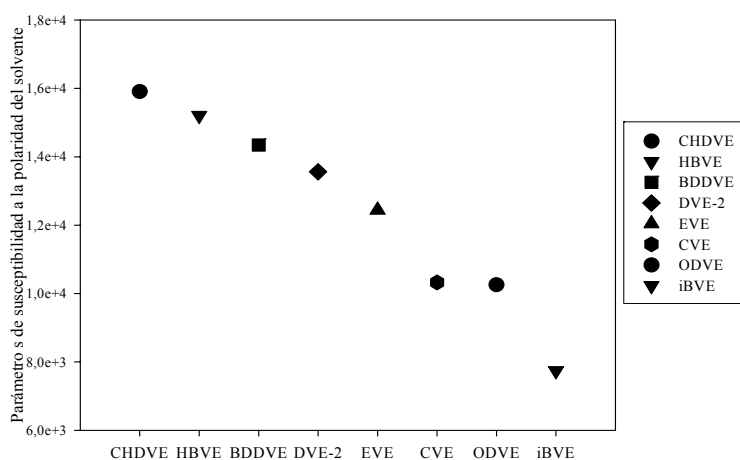


Figura 2-16: Susceptibilidad de la transición UV (s) de la serie de vinil éteres a la polaridad de acetonitrilo ($\pi^*=0,75$) con respecto al hexano.

El efecto hipsocrómico de la formación de enlace puentes de hidrógenos se evidencia sobre la transición electrónica de los vinil éteres en el valor negativo de los parámetros de susceptibilidad (a) de cada soluto a la acidez del solvente.

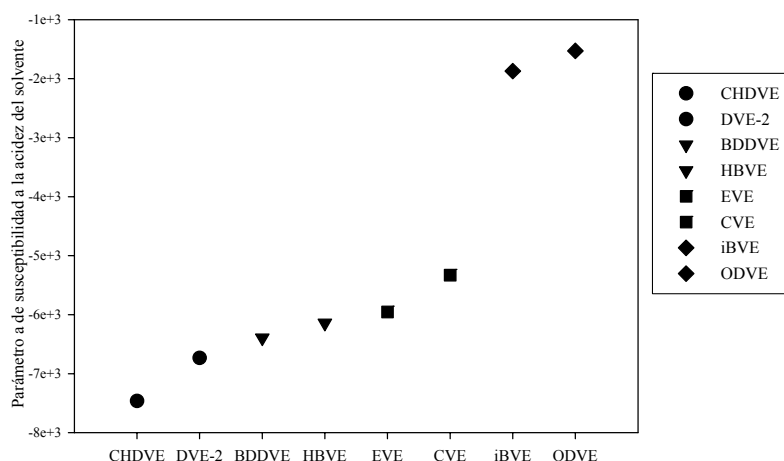
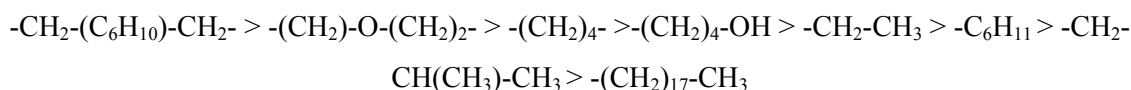


Figura 2-17: Susceptibilidad de la transición UV (a) de la serie de vinil éteres a la acidez de metanol ($\alpha=0,93$) con respecto al hexano.

La sensibilidad vinculada a la acidez del solvente de los sustituyentes de los vinil éteres en metanol es:



Cualitativamente, expresa la capacidad HBA del grupo cromóforo de los sustituyentes y consecuentemente la estabilización de la configuración del estado basal debido a la formación de enlaces puente de hidrógeno con moléculas del solvente.

El análisis del comportamiento observado en esta serie de compuestos referente al cambio de intensidad electrónica en diferentes solventes puede ser llevado a cabo considerando la LFE de Dimroth y Reichardt (sección 2.5.3.5.2). Esta escala se basa en la variación de la energía molar (kcal/mol) con el solvente de la transición electrónica del indicador 30 en solución a temperatura ambiente. Aplicada a nuestro sistema se observa el comportamiento que se muestra en la Figura 2-18 (Tabla 2-10).

En metanol como solvente, la energía de la transición electrónica de los vinil éteres aumenta y por ende la intensidad de la transición disminuye. Esta LFE pone en evidencia la existencia de un efecto de solvatocromismo negativo (efecto hipsocrómico) en metanol con respecto a acetonitrilo. Para cada vinil éter es posible aproximar semicuantitativamente este efecto

(Figura 2-14-B) al corrimiento de la banda de absorción en acetonitrilo con respecto a metanol, tomando al espectro de absorción UV en hexano como referencia: CVE: 28,3%; ODVE: 31,1%; iBVE: 34,8%; HBVE: 77,1%; CHDVE: 80,5%; EVE: 91,4%; BDDVE: 95,7% y DVE-2: 114,5%.

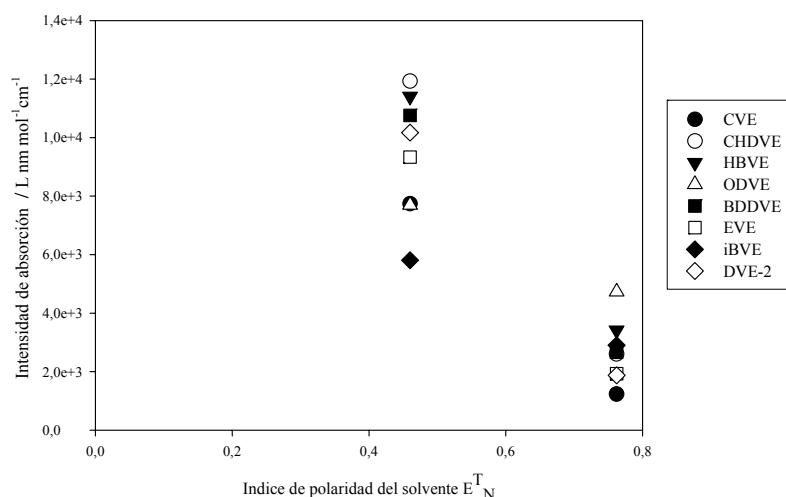


Figura 2-18: Intensidad de absorción UV de los vinil éteres estudiados en función del índice de polaridad (E_N^T) del solvente referido a hexano.

De las consideraciones anteriores se puede afirmar que vinil éteres con sustituyentes R del tipo alifáticos (lineales y cíclicos) presentan menor susceptibilidad a la capacidad del solvente de actuar como donador de enlace de hidrógeno (HBD), así como a la polarizabilidad del solvente (SPP). Esta clase de sustituyentes generan el menor efecto batocrómico por interacciones del tipo dipolo/dipolo (en acetonitrilo) pero a su vez son más insensibles a la acidez del medio. La presencia del heteroátomo O en el sustituyente genera estados excitados más polarizables, que disminuyen la energía de la transición electrónica, pero también más susceptibles a cambios en las propiedades del medio.

En medio acuoso sería de esperar un comportamiento similar al observado en metanol, donde las interacciones del tipo puente de hidrógeno juegan un papel importante al estabilizar los estados basales electrónicos de estos compuestos. Los espectros UV de esta serie de compuestos en medio de creciente polaridad presentarían un efecto final de solvatochromismo negativo.