

pKa* EN EL ESTADO EXCITADO ELECTRONICO DE
FENOLES SUSTITUIDOS Y LA CONSTANTE
DE SUSTITUYENTE

R. Cetina, S. Meza y J. L. Mateos.

Contribución N° 247 del Instituto de Química.

Recibido, 20 de julio de 1967.

El cálculo o determinación de los valores de pKa* en el estado de excitación electrónico se basa en el trabajo de Förster (1) quien hizo notar que en el espectro de fluorescencia se observan variaciones cuando se hace cambiar el pH de las soluciones que contiene la sustancia fluorescente. Este hecho lo interpretó proponiendo la presencia de dos tipos de especies moleculares según el pH: en medio ácido se tendría la forma protonada y en medio básico la no protonada, cada una responsable de un espectro de fluorescencia propio. Tanto Förster (2) como Weller (3) usaron este fenómeno para determinar el pKa* de moléculas en su estado excitado.

De acuerdo con la termodinámica estadística, el valor de la constante K de equilibrio entre una base y su especie protonada tiene la fórmula

$$K = \frac{f_B - f_{H^+}}{f_{BH}} \times \exp - \frac{\Delta E}{RT} \quad 1$$

en la que las f representan las funciones de partición correspondientes a las diferentes especies presentes en la reacción, y ΔE la energía de disociación.

Para el caso de moléculas conjugadas tales como los fenoles, ΔE puede representarse por la suma de las diferencias de energías presentes en los productos y los reactivos.

$$\Delta E = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\text{est}} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{solv.}} \quad 2$$

De aquí que 1 puede escribirse como sigue:

$$K = f \exp - \frac{\Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\text{est}} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{solv}}}{RT} \quad 3$$

en la que $f = \frac{f_B - f_H}{f_{BH}}$, es la relación de las funciones de partición

de los diferentes tipos de moléculas que participan en la reacción. ΔE_{σ} es el cambio de energía debido a la modificación de las uniones σ ; ΔE_{est} es el cambio de energía debido a la modificación de las interacciones entre átomos no unidos (efecto estérico); ΔE_{π} el debido a la redistribución de los electrones por efecto de la disociación; ΔE_{solv} el provocado por las diferencias en la solvatación. Las únicas ΔE que dependen de la temperatura son la del efecto estérico y la de solvatación.

De conformidad con la termodinámica clásica, la constante de equilibrio puede afectar también la forma siguiente:

$$K = \exp - \frac{\Delta G}{RT} = \exp - \frac{\Delta S}{R} \exp - \frac{\Delta H}{RT} \quad 4$$

De 3 y 4 se deduce

$$\Delta G = -RT \ln f + \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\text{est}} + \Delta E_{\pi} - \Delta E_{\text{solv}} \quad 5$$

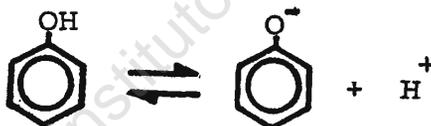
$$\begin{aligned} \Delta H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right) + \Delta_{\text{est}} + \Delta E_{\sigma} + \\ &+ \Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{solv}} - T \left(\frac{\partial \Delta E_{\text{est}}}{\partial T} \right) - T \left(\frac{\partial \Delta E_{\text{solv}}}{\partial T} \right) \quad 6 \end{aligned}$$

$$\Delta S = \frac{\partial \Delta G}{\partial T} - RT \frac{\partial \ln f}{\partial T} + R \ln f - \frac{\partial \Delta E_{\text{est}}}{\partial T} - \frac{\partial \Delta E_{\text{solv}}}{\partial T} \quad 7$$

Comparemos ahora las constantes de equilibrio de la ionización de un fenol en dos estados energéticos: el estado fundamental y un estado de excitación electrónico. La relación de las correspondientes constante de equilibrio sería

$$\frac{K^*}{K} = \frac{f^*}{f} \exp - \frac{\Delta E^*_{\sigma} - \Delta E_{\sigma}}{RT} \exp - \frac{\Delta E^*_{\pi} - \Delta E_{\pi}}{RT} \exp - \frac{\Delta E^*_{\text{est}} - \Delta E_{\text{est}}}{RT} \exp - \frac{\Delta E^*_{\text{solv}} - \Delta E_{\text{solv}}}{RT} \quad 8$$

El asterisco en la parte superior derecha de los símbolos representa la correspondiente propiedad en el estado de excitación electrónica. K es la constante de equilibrio de la reacción:



De aquí que

$$2.303 [-\log K^* - (-\log K)] = 2.303 \Delta \text{pKa} = 2.303 \log \frac{f^*}{f} - \frac{(\Delta E^*_{\sigma} - \Delta E_{\sigma}) + (\Delta E^*_{\text{est}} - \Delta E_{\text{est}}) + (\Delta E^*_{\pi} - \Delta E_{\pi}) + (\Delta E^*_{\text{solv}} - \Delta E_{\text{solv}})}{RT} \quad 9$$

Es común aceptar que los electrones de las uniones σ son poco afectados en la excitación de los electrones de los enlaces π . También puede verse que prácticamente no habrá cambio en las interacciones de átomos no unidos (efecto estérico). Sería también razonable pensar que las energías de solvólisis son tales que $\Delta E^*_{\text{solv}} =$

$= \Delta E_{\text{solv}}$ y finalmente $f^* = f$. Estas dos últimas suposiciones equivalen a proponer, según la ecuación 7, que $\Delta S^* = \Delta S$ pues se tendría:

$$\begin{aligned} R \ln f^* + RT \frac{\partial \ln f^*}{\partial T} - \frac{\partial \Delta E_{\text{solv}}}{\partial T} - \frac{\partial \Delta E_{\text{est}}^*}{\partial T} &= \\ = RT \ln f + RT \frac{\partial \ln f}{\partial T} - \frac{\partial \Delta E_{\text{solv}}}{\partial T} - \frac{\partial \Delta E_{\text{est}}}{\partial T} &= \end{aligned} \quad 10$$

Si $\Delta pK_a = pK_a^* - pK_a$, la ecuación 9 tomaría la siguiente forma simplificada:

$$\Delta pK_a = \frac{\Delta H^* - \Delta H}{2.303 RT} \quad 11$$

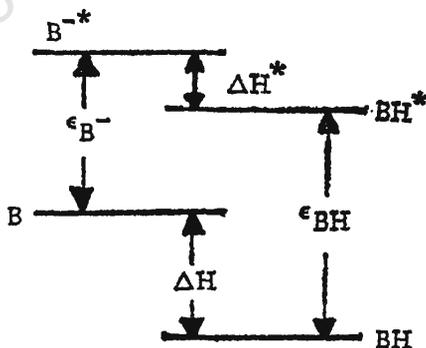
la ecuación 4 tomaría la forma

$$-2.303 RT \Delta pK_a = \Delta G^* - \Delta G = \Delta H^* - \Delta H \quad 12$$

y

$$\Delta pK_a = \frac{NhC}{2.303 RT} (\tilde{\nu}_{B^-} - \tilde{\nu}_{BH}) \quad \Delta pK_a = \frac{\Delta H^* - \Delta H}{2.303 RT} \quad 13$$

El ciclo de Förster nos proporciona una forma de estimar experimentalmente el valor de $\Delta H^* - \Delta H$.



En la figura aparece el ciclo de Förster. En ella B^{-*} y (BH)^{*} representan las especies electrónicamente excitadas y ε_B - ε_{BH} las respectivas energías de excitación. Se ve que

$$\begin{aligned}\Delta H + \epsilon_{B^-} &= \epsilon_{BH} + \Delta H^* \\ -\Delta H^* + \Delta H &= -\epsilon_{B^-} + \epsilon_{BH} \\ -(\Delta H^* - \Delta H) &= -(\epsilon_{B^-} - \epsilon_{BH})\end{aligned}$$

Del espectro de absorción, fluorescencia o fosforescencia puede obtenerse

$$N (\epsilon_{B^-} - \epsilon_{BH}) = N (h \nu_{B^-} - h \nu_{BH}) = -\Delta H^* - \Delta H$$

y de esta diferencia, aplicando la ecuación 13, se obtiene el valor de ΔpKa. Si se conoce el valor de pKa en el estado fundamental podrá obtenerse el de pKa*.

La ecuación 13 también puede escribirse así

$$\Delta pKa = \frac{N (\epsilon_B - \epsilon_{BH})}{2.303 RT} = \frac{Nh (\nu_{B^-} - \nu_{BH})}{2.303 RT} \quad 14$$

Si ν se expresa en términos de número de onda (ν = cū), la ecuación 14 se transforma a:

$$\begin{aligned}\text{o sea } \Delta pKa &= 2.0952 \times 10^{-3} (\tilde{\nu}_{B^-} - \tilde{\nu}_{BH}) & 15 \\ N &= 6.0226 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1} \text{ (constante de Boltzmann)} \\ h &= 6.6252 \times 10^{-27} \text{ ergs seg (molécula)}^{-1} \text{ (constante de Planck)} \\ c &= 2.99793 \times 10^{10} \text{ cm seg}^{-1} \text{ (velocidad de la luz)} \\ T &= 298.16^\circ \text{ K (temperatura de la experiencia)} \\ R &= 8.31432 \text{ joule mol}^{-1} \text{ (}^\circ\text{K)}^{-1} \text{ (constante de los gases).}\end{aligned}$$

Si se determina experimentalmente el valor de $\tilde{\nu}_{B^-} - \tilde{\nu}_{BH} = \Delta\tilde{\nu}$ puede obtenerse el valor de pK* si se conoce el pKa en el estado fundamental. e

Ahora bien, se ha discutido si para calcular Δū debe medirse la frecuencia de absorción de ambas especies químicas, la frecuencia de fluorescencia o ambas a la vez, tomando el promedio de las fre-

cuencias de absorción y fluorescencia, como lo hicieron Wehry y Rogers (4). Jaffé, Beveridge y Jones (5) han señalado algunos detalles importantes en cuanto al tipo de espectros que deben seleccionarse. Por ejemplo, es necesario tener en cuenta, si se está en presencia de una transición a un estado de singulete o a uno de triplete, y tener la certeza, para aplicar el ciclo de Förster, que las bandas en consideración (trátese de absorción o de fluorescencia), sean debidas a transiciones O-O. Aun con estas limitaciones, los autores anteriores aseguran que es suficiente el espectro de absorción para la determinación de los pK_a^* . Desde luego es inevitable establecer la igualdad o el poder despreciar la diferencia de los cambios de entropía como ya se hizo patente con anterioridad al establecer la ecuación 10, siendo válida a su vez la ecuación 11 para que puedan aplicarse 14 y 15.

Por lo tanto es admisible que la energía que fundamentalmente contribuye a las transiciones electrónicas a través de las cuales pue-

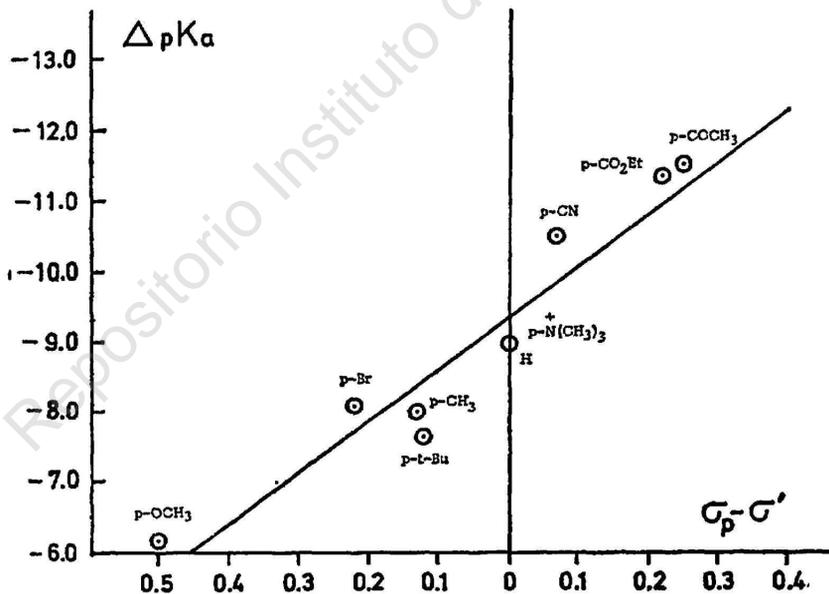


Fig. 1

den obtenerse experimentalmente los valores de ΔpK_a , son las debidas a los cambios de distribución de los electrones π en las moléculas conjugadas.

En el presente trabajo se calculó el pK_a^* utilizando los datos reportados por Cohen y Jones (6) para la banda 1LA de fenoles sustituidos en posición *para*, tal como aparecen en la tabla I. Del trazo de $\log \left(\frac{K_x}{K_H} \right)^*$ y los valores de σ de Hammett correspondientes, se encuentra que la recta resultante, calculada por el método de mínimos cuadrados, da un coeficiente de correlación γ de 0.78 y $\rho = 6.92$.

El trazo de $\log \left(\frac{K_x}{K_H} \right)^*$ en las ordenadas y σ de Brown (7) en las abscisas, da una recta que por el mismo método estadístico da para $\rho = 6.3$ y $\gamma = 0.91$ comparables a $\rho = 5.2$ y $\gamma = 0.97$ reportados por Jaffé (8) con valores de σ^+ y σ^- .

TABLA I

pK_a^* de fenoles sustituidos en la posición *para*.

Sustituyente	Banda 1LA‡		pK_a	pK_a^*
	$\tilde{\nu} (B)$	$\tilde{\nu} (BH)$		
H	43103	47393	11.16	2.17
p-CH ₃	41841	45662	11.60	3.59
p-t-Bu	42017	45662	11.55	3.91
p-OCH ₃	41322	44248	11.50	5.37
p-N (CH ₃) ₂	41152	45455	9.20	0.18
p-Br	40984	44843	10.57	2.48
p-CO ₂	35971	40984	10.61	0.10
p-CO ₂ Et	33784	39216	9.56	-1.83
p-CN	35461	40486	8.80	-1.74
p-COCH ₃	30581	36101	9.06	-2.51
p-CHO	29762	35088	8.40	-2.77
p-NO ₂	24938	31646	7.89	-6.17

†Los valores de $\tilde{\nu}$ aparecen en cm^{-1} .

Como la banda ${}^1\text{LA}$ corresponde a una transición polar del fenol y si suponemos que los efectos de resonancia (debidos fundamentalmente a la movilidad de los electrones π) son los que más contribuyen a esas transiciones y en concordancia con la ecuación 11, se pensó en la posible relación lineal entre los valores de ΔpK_a y los valores de la diferencia $\sigma_p - \sigma'$ (9). El valor de γ calculado resultó ser de 0.85 que pone de manifiesto esta relación.

Al correlacionar $\text{pK}_a^* - \text{pK}_a = \Delta\text{pK}_a$ con $\sigma_p - \sigma'$ se obtiene prácticamente una línea recta apreciada por el coeficiente de correlación que fue de 0.95 (Fig. 1). Este valor sugiere que al pasar el compuesto del estado fundamental al estado excitado se origina un cambio de acidez influido, entre otros factores, por el efecto del sustituyente en la deslocalización de los electrones π del sistema.

ABSTRACT

The pK_a^* values for the excited states of a large number of *para* substituted phenols have been determined. The data reported by Cohen and Jones (6) for the ${}^1\text{LA}$ bands of these phenols were required for the calculations (the basis of which is discussed in detail).

Plots of $\log \left(\frac{K_x}{K_H} \right)^*$ versus a variety of substituent parameters previously employed in the extensive literature of linear free energy correlations of phenolic properties have been made and their significance briefly discussed.

BIBLIOGRAFIA

1. F. Förster, *Naturwiss.*, **36**, 186 (1949).
2. F. Förster, *Z. Elektrochem.*, **54**, 42 (1950).
3. A. Weller, en G. Porter, B. Stevens, *Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 1, Cap. 7, Pág. 187. Pergamon Press, Ltd. (1961).
4. E. L. Wehry y L. B. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4234 (1965).
5. H. H. Jaffé, D. L. Breveridge y H. L. Jones, *Ibid.*, **86**, 2932 (1964).
6. L. A. Cohen y W. M. Jones, *Ibid.*, **85**, 3397 (1963).
7. H. C. Brown y Y. Okamoto, *Ibid.*, **79**, 1913 (1957).
8. H. H. Jaffé y H. L. Jones, *J. Org. Chem.*, **30**, 960 (1965).
9. R. W. Taft en M. S. Newmann, *Steric Effect in Organic Chemistry*, Cap. 13, Tabla V, Pág. 595.