

Estudio cinético de la fotodegradación del ión *p*-hidroxibencenodiazonio en medio polar

Kinetic study of the photodegradation of p-hydroxybenzenediazonium ion in polar media

QUINTERO* B, CABEZA MC, MARTÍNEZ PUENTEDURA MI, MARTÍNEZ DE LAS PARRAS PJ, GUTIÉRREZ MP

Depto. de Química Física, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, 18071 Granada, España.

Este estudio está dedicado al Profesor J. Thomas Gómez con motivo de su jubilación

*Autor de contacto: Tel.: +34-958-249071 fax: +34 958 244090

Correo electrónico: bqosso@ugr.es

RESUMEN

Se ha realizado un estudio sobre la fotodescomposición del ión *p*-hidroxibencenodiazonio (PDQ) basado en los datos espectrofotométricos y cromatográficos obtenidos con disoluciones de PDQ expuestas a irradiación UV (254 nm) en medio de acetonitrilo y agua. Los resultados de HPLC y HPLC-masa (HPLC/MS) indican que el 4-acetamidofenol es el principal producto que se forma tras la irradiación de PDQ en acetonitrilo. Esto se explica como consecuencia de la formación inicial del catión arilo, que posteriormente participa en una reacción de Ritter. El análisis cinético de los datos espectrofotométricos revela que la fotodegradación de PDQ es más rápida en acetonitrilo (constante de velocidad observada, $k_{obs} = 0,1442 \text{ s}^{-1}$) que en acetonitrilo acidificado ($k_{obs} = 0,009 \text{ s}^{-1}$), lo que indica una mayor fotoestabilidad de la especie protonada derivada de PDQ. La constante de segundo orden ($0,062 \text{ M s}^{-1}$) encontrada para la fotodescomposición de PDQ en tampón fosfato (pH 7) se justifica por el establecimiento de un equilibrio entre las especies protonada y no protonada procedentes de la disociación ácida de PDQ.

PALABRAS CLAVE: *p*-hidroxibencenodiazonio. Fotodescomposición. Catión arilo. Análisis cinético.

ABSTRACT

A study on the photodecomposition of p-hydroxybenzenediazonium ion (PDQ) has been made using chromatographic and spectrophotometric data obtained from UV-irradiated (254 nm) PDQ solutions in acetonitrile and aqueous media. The HPLC and HPLC-mass results indicate that 4-acetamidophenol is the main product formed after the irradiation of PDQ in acetonitrile. This is explained as a consequence of the initial formation of the aryl cation which is later involved in a Ritter's reaction. A kinetic analysis of the spectrophotometric data reveals that PDQ photodegradation is faster in acetonitrile (observed rate constant (k_{obs}) = 0.1442 s⁻¹) than in acidified acetonitrile (k_{obs} = 0.009 s⁻¹) indicating a higher photostability of the protonated species derived from PDQ. The second order constant (0.062 M s⁻¹) found for the PDQ photodecomposition in phosphate buffer (pH 7) is explained in term of the equilibrium between protonated and non-protonated species coming from the acid dissociation of PDQ

KEY WORDS: *p*-hydroxybenzenediazonium. Photodecomposition. Aryl cation. Kinetic analysis.

Fecha de recepción: 10-10-2007

Fecha aceptación: 13-11-2007

INTRODUCCIÓN

Los iones arenodiazonios poseen una reconocida capacidad carcinogénica y mutagénica [1]. A diferencia de otros iones arenodiazonios, la descomposición del ión *p*-hidroxibencenodiazonio (PDQ) mantenido en oscuridad en un medio acuoso neutro, se produce a través un proceso homolítico. El anión hidróxilo desencadena esta degradación homolítica, pero los productos primarios producen una reacción autocatalizada en la que parecen estar involucrados los radicales semiquinona, hidroxifenilo, peroxilo y arilo [2-4]. La descomposición de tetrafluoroborato de PDQ se produce igualmente por efecto la radiación luminosa ambiental o instrumental. La desdiazonización fotoquímica de los iones arenodiazonios conduce a la formación del catión arilo [5] una especie química altamente reactiva que ha presentado notables dificultades para su caracterización [6-8].

En este estudio, se ha analizado la cinética de la fotodegradación de PDQ (254 nm) a partir de las mediciones espectroscópicas efectuadas con disoluciones de tetrafluoroborato de PDQ en acetonitrilo y medio acuoso.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El tetrafluoroborato *p*-hidroxibencenodiazonio (PDQ) se obtuvo según el procedimiento descrito anteriormente [9] y se almacenó a -18 °C en oscuridad. Los tampones fosfato de fuerza iónica 0,1 M (pH 7) se utilizaron después de haber sido filtrados con resina Chelex 100 (50-100 malla seca, sal sódica), adquirida a Sigma-Aldrich (Madrid, España). El 4-acetamidofenol y el HCl se adquirieron a Sigma-Aldrich (Madrid, España). Se utilizaron acetonitrilo (ACN) (máx. 0,02% de agua) y acetonitrilo (HPLC grado gradiente), ambos de Merck (Madrid, España). En todo el proceso se empleó agua bidestilada obtenida con un sistema Millipore.

Instrumental

Para realizar las medidas espectrofotométricas se utilizó un espectrofotómetro Cintra 10 (GBC

INTRODUCTION

Arenediazonium ions are known to have mutagenic and carcinogenic capacity [1]. Unlike other arenediazonium ions, the decomposition of *p*-hydroxybenzenediazonium ion (PDQ) in a neutral aqueous medium kept in darkness, proceeds through a homolytic process. This homolytic degradation is triggered by the hydroxyl anion but the primary products produce a self-catalyzed reaction in which aryl, hydroxyphenylperoxyl and semiquinone radicals appear to be involved [2-4]. PDQ tetrafluoroborate degradation by either environmental light or apparatus light sources has been also observed. The photodediazoniating of arenediazonium ions originates the formation of aryl cation [5] a highly reactive species which has presented remarkable difficulties to be characterized [6-8].

In this work, kinetics of PDQ photodegradation (254 nm) has been analyzed from the spectroscopic measurements carried out with irradiated PDQ tetrafluoroborate solutions in acetonitrile and aqueous media.

EXPERIMENTAL

Materials

p-Hydroxybenzenediazonium tetrafluoroborate (PDQ) was obtained according to the procedure described elsewhere [9] and stored at -18°C in darkness. Phosphate buffers of ionic strengths 0.1 M (pH 7) were used after filtering through Chelex 100 resin (50-100 dry mesh, sodium salt) from Sigma-Aldrich (Madrid, Spain). 4-Acetamidophenol and HCl were from Sigma-Aldrich (Madrid, Spain). Acetonitrile (ACN) (water max. 0.02%) and acetonitrile (HPLC gradient grade) both from Merck (Madrid, Spain) were used. Doubly distilled water from a Millipore system was always used.

Instrumental

Spectrophotometric measurements were made in a Cintra 10 Spectrophotometer (GBC Scientific Equipment, Hucoa Erlöss, Madrid, Spain) equipped with a Frigomix external thermostatic water bath (B. Braun-Biotech S. A., Barcelona, Spain). For

Scientific Equipment, Hucoa Erlöss, Madrid, España) con baño maría termostático externo Frigomix (B. Braun-Biotech S. A., Barcelona, España). Para el HPLC/MS se utilizó un sistema Waters Integrity System. El sistema consistió en un detector de matriz de fotodiodos Waters 996, un detector de masas Thermobeam y un módulo de separación Waters 2690. Para la separación cromatográfica se utilizó una columna de Spherisorb (S-5-NH₂, 10 μm), una bomba inteligente L-6250 y un detector de UV de longitud de onda fija L-400 (254 nm), y como fase móvil se empleó acetonitrilo/agua (95:5). Los experimentos de HPLC/MS se llevaron a cabo en el Instituto de Tecnología Química (Universidad Politécnica de Valencia, España).

Procedimientos de irradiación

En los experimentos de HPLC/MS, las disoluciones de PDQ ($6,46 \times 10^{-3}$ M) en ACN se irradiaron durante 24 minutos utilizando un fotoreactor Luzchem (Ottawa, Canadá) equipado con lámparas con un máximo de emisión a 350 nm. Para realizar el análisis cinético se utilizaron disoluciones de PDQ ($3,93 \times 10^{-5}$ M) en tampón fosfato (pH 7) y ACN. Las muestras de estas disoluciones se colocaron en cubetas de cuarzo (3 mL) y se irradiaron con lámparas Uvatom (8 W), con máximos de emisión a 254 y 360 nm, situadas unos 5 cm por encima de la cubeta. La dosis de luz absorbida por las muestras fue $7,7 \times 10^{-4}$ J.s⁻¹.cm⁻², determinada mediante actinometría con ferrioxalato [10].

Análisis cinético

Antes del análisis cinético se realizaron algunos experimentos para comprobar la influencia de la lámpara del espectrofotómetro en la degradación de PDQ. Los espectros UV-Vis correspondientes a una disolución de PDQ ($3,93 \times 10^{-5}$ M) en tampón fosfato (pH 7) se registraron diez veces a intervalos de 2 minutos. No se observaron modificaciones espectrales, por lo que no es de esperar que se produzca fotodegradación de PDQ debida a la radiación procedente de la fuente de luz del espectrofotómetro. El análisis cinético se realizó utilizando la absorbancia a 344 nm de los espectros registrados después de la irradiación de

HPLC/MS, a Waters Integrity System was used. It consisted of a Waters 996 photodiode array detector, a thermobeam mass detector, and a Waters 2690 separation module. Chromatographic separation was performed using a Spherisorb column (S-5-NH₂, 10 μm packing), an L-6250 intelligent pump and an L-400 fixed wavelength UV detector (254 nm) and acetonitrile/water (95:5) as mobile phase. HPLC/MS experiments were made at Instituto de Tecnología Química (Universidad Politécnica de Valencia).

Irradiation procedures

For the HPLC/MS experiments PDQ solutions ($6,46 \times 10^{-3}$ M) in ACN were irradiated for 24 min using a Luzchem Photoreactor (Ottawa, Canada) equipped with lamps with an emission maximum at 350 nm. Aerated solutions of PDQ ($3,93 \times 10^{-5}$ M) in phosphate buffer (pH 7) and ACN were used in the kinetic analysis. Samples of these solutions were placed in quartz cuvettes (3 mL) and irradiated with Uvatom lamps (8 W) with emission maxima at 254 nm and 360 nm situated *ca* 5 cm above the cuvette. The dose of light absorbed by the samples was $7,7 \times 10^{-4}$ J.s⁻¹.cm⁻² as determined by ferrioxalate actinometry [10].

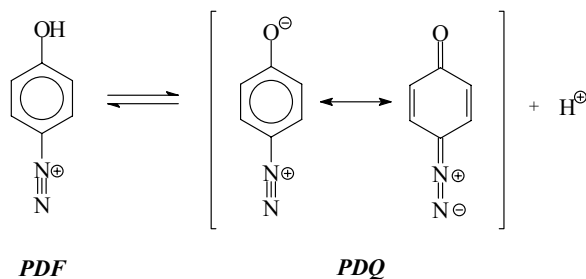
Kinetic analysis

Previous to the kinetic analysis, some experiments were performed in order to test the influence of the spectrophotometer light source on the PDQ degradation. Thus, UV-Vis spectra corresponding to a PDQ solution ($3,93 \times 10^{-5}$ M) in phosphate buffer (pH 7) were registered ten times in intervals of 2 minutes. No spectral modification was observed so that PDQ photodegradation coming from the spectrophotometer light source is not expected. The kinetic analysis was performed using the absorbance at 344 nm from the spectra registered after the irradiation of the samples for periods of 3-5 s. In all the experiments a sample containing an aliquot of the irradiated solution was kept in darkness as a reference.

las muestras durante períodos de 3 a 5 segundos. En todos los experimentos se conservó en la oscuridad una muestra con un alícuota de la disolución irradiada como referencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro de absorción de PDQ ($3,93 \times 10^{-5}$ M) en un medio acuoso tamponado (tampón fosfato 0,1 M, pH 7) muestra un máximo a 348 nm, mientras que el espectro registrado con una disolución que contiene la misma concentración de PDQ en ACN presenta dos bandas de absorción con máximos a 344 nm (hombro, 356 nm) y 312 nm. Al aumentar el contenido de agua hasta el 4,2% (v/v), se observa un descenso significativo de absorbancia en la banda de 312 nm junto con un aumento simultáneo a 344 nm (Figura 1). Estos resultados y el espectro registrado con una disolución de PDQ en ACN/HCl (0,004%) permiten asignar la banda de 344 nm a la especie no protonada derivada de PDQ, por semejanza con los resultados espectroscópicos obtenidos en el análisis del equilibrio de disociación entre la especie protonada (*p*-hidroxibencenediazonio o paradiazobenzol) y la especie no protonada, con máximos a 316 y 348 respectivamente [2].



RESULTS AND DISCUSSION

The absorption spectrum of PDQ (3.93×10^{-5} M) in an aqueous buffered medium (phosphate buffer 0.1 M, pH 7) shows a maximum located at 348 nm, whereas the spectrum registered using a solution containing the same concentration of PDQ in ACN presents two absorption bands with maxima at 344 nm (shoulder, 356 nm) and 312 nm. Increasing the content of water up to 5.3 % (v/v), a significant decrease in absorbance in the 312 nm band is observed together with a simultaneous increase at 344 nm (Fig.1). These results and the spectrum registered using a solution of PDQ in ACN/HCl (0.004%), lead us to assign the band at 312 nm to the non-protonated species derived from PDQ, in accordance with the spectroscopic results obtained in the analysis of the dissociation equilibrium between the protonated species (*p*-hydroxybenzenediazonium or paradiazophenol) and the non-protonated species with maxima at 316 and 348 respectively [2].

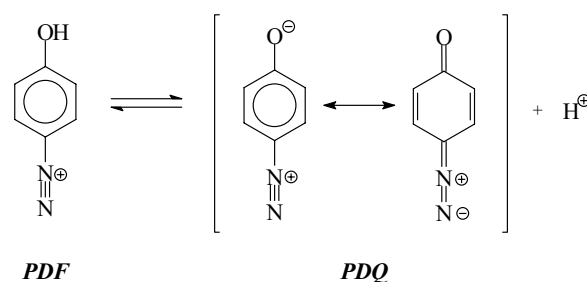
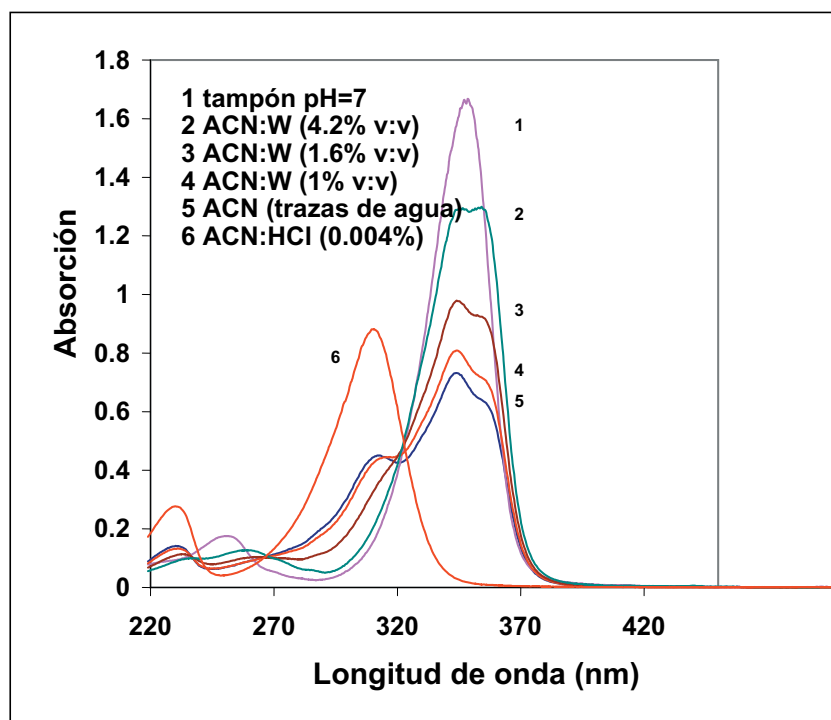


FIGURA 1. Espectros de absorción de soluciones de PDQ ($3,93 \times 10^{-5}$ M) en un medio tampón acuoso tamponado (tampón fosfato 0,1 M, pH 7) y en ACN conteniendo diferentes proporciones de agua (W).

FIGURE 1. Absorption spectrum of PDQ (3.93×10^{-5} M) solutions in an aqueous buffered medium (phosphate buffer 0.1 M, pH 7) and in ACN containing different proportions of water (W).

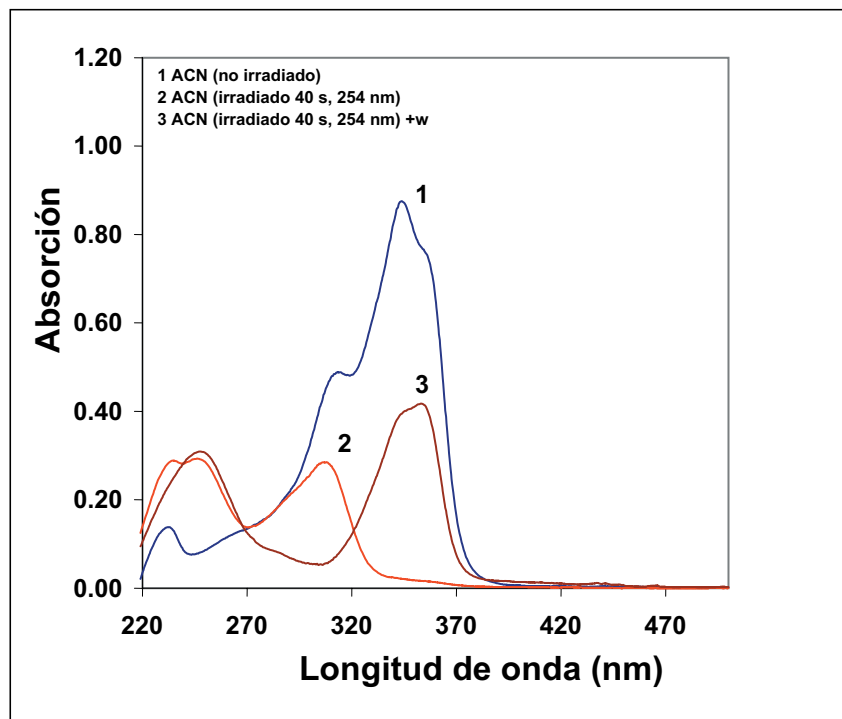


La irradiación controlada (254 nm) de una disolución de PDQ en ACN provoca la desaparición completa de la banda a 344 nm, mientras que a 312 nm todavía se registra una absorción significativa. Añadiendo agua a las muestras irradiadas se observa un desplazamiento de la banda de absorción de 312 a 344 nm (Figura 2). Estos resultados indican que la especie protonada derivada de PDQ es más estable a la fotodegradación a 254 nm que la especie no protonada.

A controlled irradiation (254 nm) of a PDQ solution in ACN provokes the complete disappearance of the band at 344 nm whereas a significant absorption is still registered at 312 nm. By adding water to the irradiated samples a shift of the absorption band from 312 nm to 344 nm (Fig. 2) is observed. These results indicate a higher stability of the protonated species derived from PDQ to the photodegradation at 254 nm.

FIGURA 2. Espectros de absorción de disoluciones de PDQ ($3,93 \times 10^{-5}$ M) en ACN (contenido en agua: 0,02%) antes y después de la irradiación a 254 nm (Espectros 1 y 2). Influencia del agua (w) añadida (hasta el 10%) a la disolución irradiada (Espectro 3).

FIGURE 2. Absorption spectra of PDQ solutions (3.93×10^{-5} M) in ACN (water content: 0.02 %) before and after the irradiation at 254 nm (Spectra 1 and 2). Influence of the water (w) added (up to 10%) to the irradiated solution (Spectrum 3).

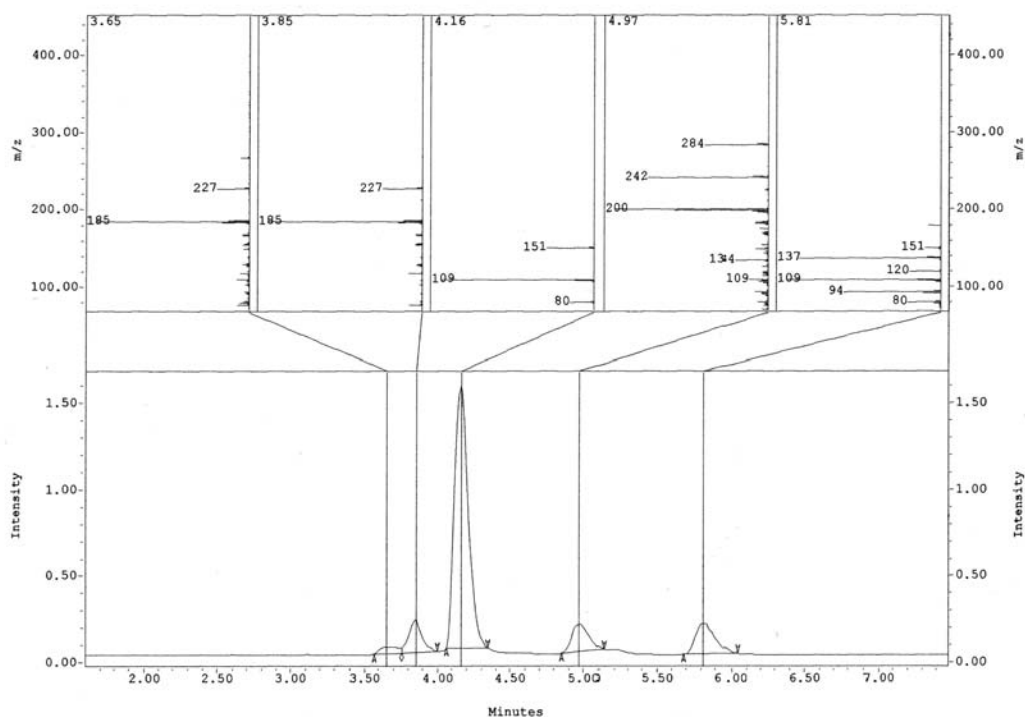


Los resultados obtenidos en los experimentos de HPLC/MS se muestran en la Figura 3. El análisis de una muestra irradiada de PDQ en ACN da lugar a un producto principal identificado como 4-acetamidofenol (tiempo de retención: 4,16 minutos; m/z: 151, 109, 80; bandas de absorción: 247 nm, 290 nm) por comparación con los resultados obtenidos con el compuesto original. Además, se han detectado otros productos secundarios (tiempos de retención: 3,65, 3,85 y 4,97 minutos), probablemente resultantes de un proceso secundario de dimerización/acetilación. Sorprendentemente, el pico correspondiente a PDQ (tiempo de retención: 5,81 minutos) presenta un patrón de fragmentación (m/z: 151, 137, 120, 109, 94, 80) que es una combinación de los fragmentos procedentes de PDQ (m/z: 120, 94), 4-acetamidofenol (m/z: 151, 109, 80) y otro compuesto que no fue identificado. Estos dos últimos compuestos podrían haberse formado como resultado de una fotodescomposición en el sistema de detección de HPLC. Un experimento complementario confirmó que, cuando se evitó el detector HPLC, sólo se encontraron fragmentos procedentes de PDQ (m/z: 120, 94).

The results obtained in the HPLC/MS experiments are shown in Fig. 3. The analysis of an irradiated sample of PDQ in ACN gives rise to a major product identified as 4-acetamidophenol (retention time: 4.16 min; m/z: 151, 109, 80; absorption bands: 247 nm, 290 nm) as compared with the results obtained with the original compound. Together with this, other minor products are detected (retention times: 3.65; 3.85 and 4.97 min) probably as a result of a dimerization/acylation secondary process. Surprisingly, the peak corresponding to PDQ (retention time: 5.81 min) presents a fragmentation pattern (m/z: 151, 137, 120, 109, 94, 80) which is a combination of the fragments coming from PDQ (m/z: 120, 94), 4-acetamidophenol (m/z: 151, 109, 80) and another compound not identified, both of them formed probably as a result of a photodecomposition in the HPLC detection system. A complementary experiment confirmed that only the PDQ fragments (m/z: 120, 94) were detected when the HPLC detector was avoided.

FIGURA 3. HPLC/MS obtenido con una disolución de PDQ (6.46×10^{-3} M) en ACN, irradiada durante 24 minutos.

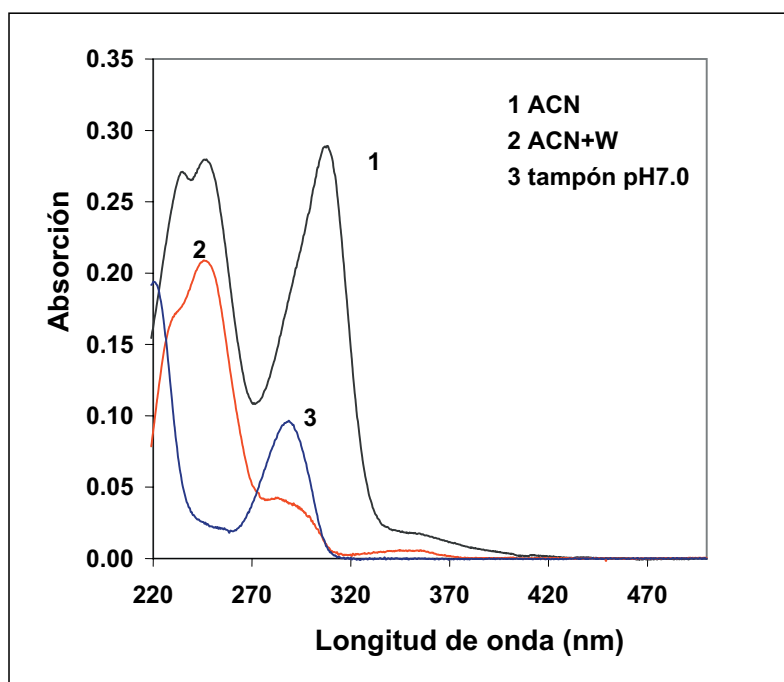
FIGURE 3. HPLC/MS obtained with a PDQ (6.46×10^{-3} M) solution in ACN, irradiated for 24 min.



Los espectros UV registrados con disoluciones de PDQ (3.93×10^{-5} M) irradiadas a 254 nm en ACN, ACN/agua (8%) y tampón fosfato se muestran en la Figura 4. La disolución de PDQ en ACN da lugar a la aparición de bandas de absorción debido al 4-acetamidofenol y a la especie protonada derivadas de PDQ (312 nm). Este último compuesto no está presente en las muestras irradiadas de PDQ en ACN/agua, en las que sólo se reconoce la absorción de 4-acetamidofenol (247 nm, hombro 290 nm). La disolución irradiada de PDQ en medio tamponado (pH 7) origina la formación de hidroquinona (289 nm) [11].

The UV spectra registered from PDQ solutions (3.93×10^{-5} M) irradiated at 254 nm in ACN, ACN/water (8%) and phosphate buffer are showed in Fig. 4. The PDQ solution in ACN produces the appearance of the absorption bands due to 4-acetamidophenol (247 nm) and the protonated species derived from PDQ (312 nm). This later compound is not present in the irradiated samples of PDQ in ACN/water in which only the absorption of 4-acetamidophenol is recognizable (247 nm, shoulder 290 nm). The irradiated solution of PDQ in buffered medium (pH 7) originates the formation of hydroquinone (289 nm) [11].

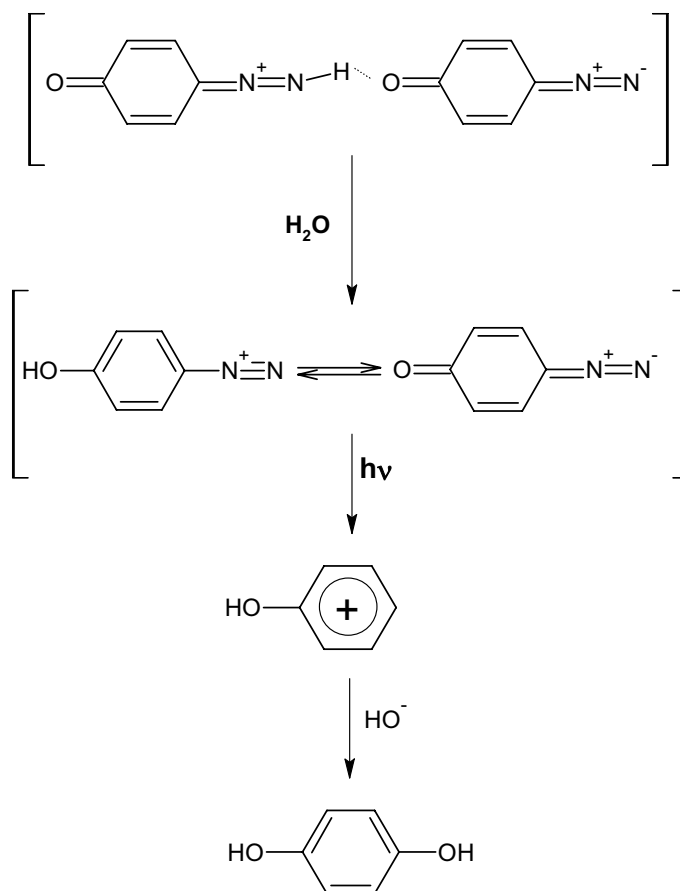
FIGURA 4. Espectros UV registrados con una disolución de PDQ ($3,93 \times 10^{-5}$ M) irradiada durante 24 segundos a 254 nm en ACN, ACN/agua (8%) y tampón fosfato (0,1 M, pH 7)
FIGURE 4. UV spectra registered from PDQ (3.93×10^{-5} M) irradiated for 24 s at 254 nm in ACN, ACN/water (8%) and phosphate buffer (0.1 M, pH 7)



Los resultados experimentales se interpretan en función de la descomposición fotoquímica de PDQ mediante una reacción heterolítica mediada por catión arilo, en concordancia con los resultados publicados para otros iones arenodiazonios [12][13]. Los principales productos derivados de la fotodegradación de PDQ parecen ser consecuencia de la distinta situación inicial que se alcanza al solubilizar el PDQ en agua o ACN. El tetrafluorborato de PDQ cristaliza formando dímeros [2], a partir de los cuales se alcanza un equilibrio de disociación en medio acuoso, prevaleciendo la especie no protonada a pH superior a 5 (Esquema 1).

The experimental results found are interpreted on the basis of the photochemical decomposition of PDQ via a heterolytic reaction mediated by aryl cation in a good agreement with those results reported for others arenediazonium ions [12][13]. The major products derived from the PDQ photodegradation appear to be a consequence of the different initial situation reached when PDQ is solubilized in water or ACN. The solid tetrafluorborate salts of PDQ crystallizes forming dimmers [2] from which the dissociation equilibrium is reached in aqueous media prevailing the non-protonated species at pH above 5 (Scheme 1).

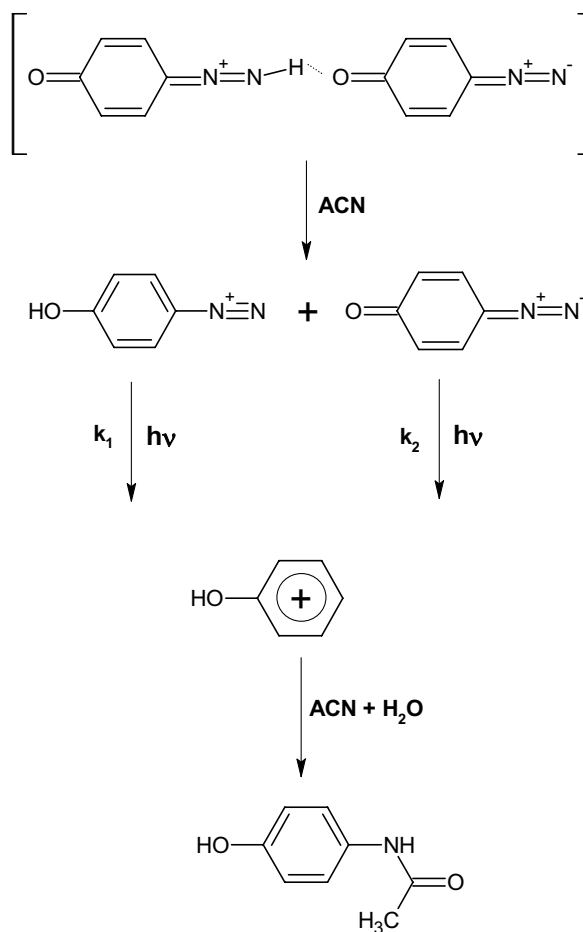
ESQUEMA 1
SCHEME 1



En ACN, es posible que el dímero en estado sólido se disocie en disolución sin que se llegue a establecer un equilibrio, al menos en ausencia de una proporción significativa de agua (Esquema 2).

In ACN, the solid dimer is possible to be dissociated in solution so that no equilibrium can be reached in the absence of a significant proportion of water (Scheme 2).

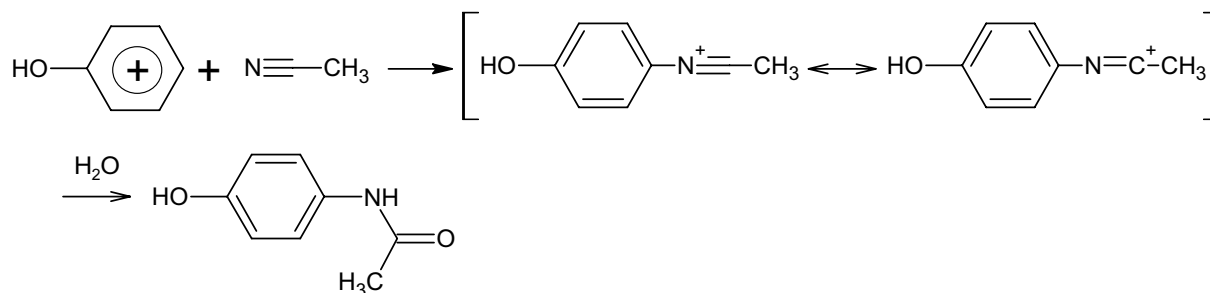
ESQUEMA 2
SCHEME 2



Así, tanto la especie protonada como la no protonada derivadas de PDQ están presentes en el medio. En este caso, la transformación de la especie no protonada de PDQ en 4-acetamidofenol podría ser el resultado de la formación del cation arilo cuya adición al acetonitrilo origina un ion nitrilio que sufre una hidrólisis a la correspondiente amida según el conocido esquema de la reacción Ritter [14] [15] (Esquema 3), favorecida por la presencia de una pequeña cantidad de agua presente en el ACN comercial.

Thus, both protonated and non-protonated species derived from PDQ are present in the medium. In this case, the transformation of PDQ non-protonated species into 4-acetamidophenol could be the result of the formation of the aryl cation which reacts with acetonitrile to give a nitrilium ion which, in the presence of a little amount of water, undergoes hydrolysis to the corresponding amide, according to the known scheme for the Ritter's reaction [14][15] (Scheme 3).

ESQUEMA 3
 SCHEME 3



Por otro lado, después de tiempos de irradiación inferiores al minuto, se observa que una parte de la especie protonada de PDQ permanece inalterada. Esto puede atribuirse a la menor velocidad de fotodegradación de esta especie ($k_1 < k_2$). Así, al añadir agua, la deprotonación de la especie protonada facilita la transformación prácticamente total del PDQ en *p*-acetamidofenol.

Se han representado los valores de absorbancia a 344 nm frente al tiempo de irradiación. Los datos procedentes de las muestras disueltas en ACN se pueden ajustar a la ecuación integrada para una reacción de primer orden (Figura 5), sin embargo, se obtiene un mejor ajuste al orden cero con los datos procedentes de una disolución tamponada de PDQ (Figura 6). Esta diferencia en el ajuste se justifica teniendo en cuenta la diferente situación de PDQ en ACN y en agua. En disoluciones de ACN, la velocidad de fotodegradación se puede expresar como

$$-\frac{d[\text{PDQ}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{PDQ}] \Rightarrow \text{Ln} \frac{[\text{PDQ}]_0}{[\text{PDQ}]} = k_{\text{obs}} t \Rightarrow \text{Ln} \frac{A_0}{A} = k_{\text{obs}} t$$

donde A_0 y A representan, respectivamente, la absorbancia inicial ($t = 0$) y la absorbancia en el tiempo t .

Besides, after irradiation periods shorter than one minute, it is observed that a part of the PDQ protonated species remains unaltered. This observations are due to the lower photodegradation rate for this species ($k_1 > k_2$). By adding water, deprotonation of PDQ protonated species facilitates the practically complete transformation of PDQ into *p*-acetamidophenol.

The absorbance values at 344 nm have been plotted versus the time of irradiation. The data from the samples containing ACN can be adjusted to the integrated equation for a first order reaction (Fig. 5) but a better adjustment to a zero order is obtained for the data from a PDQ buffered solution (Fig. 6). A tentative explanation could be given considering the different situation of PDQ in ACN and water. For ACN solutions the photodegradation rate can be expressed as

wherein A_0 and A represent respectively the initial absorbance ($t = 0$) and the absorbance for $t = t$.

En la descomposición fotoquímica de PDQ en un medio acuoso tamponado, el equilibrio entre especie protonada y no protonada permite formular la ecuación de velocidad como

For the photochemical decomposition of PDQ in a buffered aqueous medium, the equilibrium between protonated and non-protonated species allows us to formulate the rate equation as

$$-\frac{d[\text{PDQ}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{PDQ}]; \quad [\text{PDQ}] = \frac{K_a [\text{PDQ}]_0}{K_a + [\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{PDQ}]_0 - [\text{PDQ}] = k_{\text{obs}} t$$

$$\frac{[\text{PDQ}]_0 - [\text{PDQ}]}{[\text{PDQ}]_0} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} k_{\text{obs}} t; \quad (K_a \gg [\text{H}^+]) \Rightarrow$$

$$\frac{A_0 - A}{A_0} = k_{\text{obs}} t$$

FIGURA 5. Representaciones gráficas de la absorbancia medida a 344 nm (línea superior) y de $\ln(A/A_0)$ vs. tiempo de irradiación a 254 nm de una disolución de PDQ ($3,93 \times 10^{-5}$ M) en ACN.

FIGURE 5. Plots of the absorbance measured at 344 nm (upper line) and $\ln(A/A_0)$ vs. time of irradiation at 254 nm of a PDQ solution (3.93×10^{-5} M) in ACN.

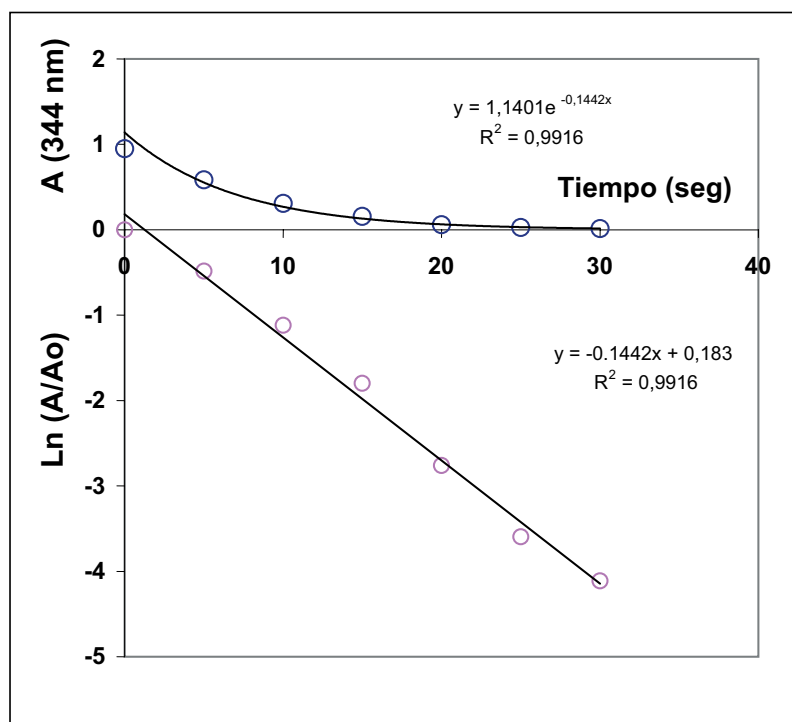
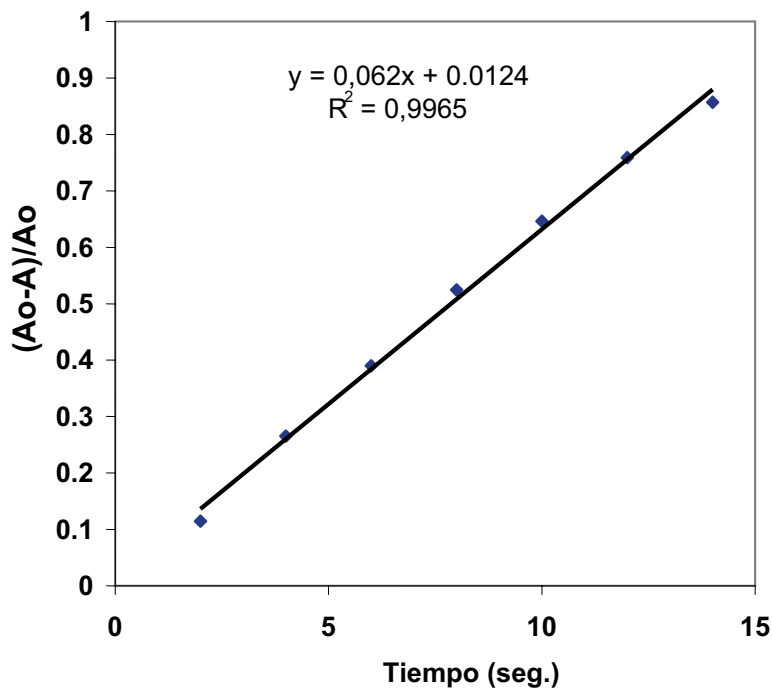


FIGURA 6. Representación de los datos de absorbancia medidos a 348 nm expresados como $(A_0 - A)/A_0$ vs. el tiempo de irradiación a 254 nm de una disolución de PDQ ($3,93 \times 10^{-5}$ M) en tampón fosfato (0,1 M, pH 7).

FIGURE 6. Plot of the data of absorbance measured at 348 nm expressed as $(A_0 - A)/A_0$ vs. time of irradiation at 254 nm of a PDQ solution (3.93×10^{-5} M) in phosphate buffer (0.1 M, pH 7).



Por otra parte, en la Tabla I se reúnen los valores de la constante de velocidad encontrados en el análisis cinético. Se puede comprobar que el proceso transcurre de forma más lenta cuando se irradian las disoluciones de PDQ en ACN/HCl (0,004%), lo que concuerda con una descomposición más lenta de la especie protonada derivada de PDQ cuando no se llega a establecer un equilibrio con la forma no protonada, tal como se ha visto anteriormente. Asimismo, aunque se ha indicado [15] que el disolvente no afecta a la velocidad de desdiazonización en el caso del ion bencenodiazonio, la presencia en la posición 4 de un grupo ionizable, como es el caso de PDQ, provoca cambios significativos en la velocidad del proceso tal como se aprecia en los datos de la Tabla I, ya que al añadir una pequeña proporción de tampón fosfato (0,4 %) al ACN disminuye la constante de velocidad observada en aproximadamente un 41%.

Besides, the values found for the constant rates in the kinetic analysis are shown in Table I. It can be observed that the degradation process proceeds much slower with solutions of PDQ in ACN/HCl (0.004%) that is consistent with a slower decomposition of protonated species derived from PDQ in the absence of any equilibrium with the non-protonated form as discussed previously. Likewise, it has been reported that the solvent does not affect to the rate of dediazonation for the benzenediazonium ion [16]. However, a solvent influence is noted in the case of PDQ as being due to the ionisable group in 4 position, as indicated in Table I in which it can be observed that a little proportion of phosphate buffer (0.4 %) added to ACN decreases the observed constant rate *ca.* 41 %

TABLA 1. Valores de la constante de velocidad observada calculados a partir del análisis cinético de la fotodescomposición de PDQ (254 nm) en varios medios.

TABLE 1. Values of the observed constant rate calculated from the kinetic analysis of the PDQ photodecomposition (254 nm) in several media.

	k_{obs}
ACN/HCl (0,004%) <i>ACN/HCl (0.004%)</i>	0,009 s ⁻¹
ACN <i>ACN</i>	0,1442 s ⁻¹
ACN/tampón fosfato pH 7 (0,4 %) <i>ACN/phosphate buffer pH 7 (0.4 %)</i>	0,0854 s ⁻¹
Tampón fosfato pH 7 <i>Phosphate buffer pH 7</i>	0,062 M.s ⁻¹

BIBLIOGRAFÍA/BIBLIOGRAPHY

- Toth B, Patil K, Erickson J, Gannett P. Cancer induction using different administrations of benzenediazonium sulfate in mice. *In Vivo* **1999**; 13: 125.
- Quintero B, Morales J.J, Quiros M, Martínez M.I, Cabeza M.C. Dediazoniation of p-hydroxybenzenediazonium ion in a neutral aqueous medium. *Free Rad.Biol&Med.* **2000**; 29: 464.
- Quintero B, Cabeza M.C, Martínez M.I, Gutiérrez M.P, Martínez P.J. Dediazoniation of p-hydroxy and p-nitrobenzenediazonium ions in an aqueous medium. Influence of the chelating agent diethylenetriaminepentaacetic acid. *Can. J. Chem.* **2003**; 81: 832.
- Quintero B, Martínez Puentedura M.I, Megías M.T, Cabeza M.C, Gutiérrez M.P, Martínez de las Parras P.J. Oxidative effects induced by dediazoniation of the p-hydroxybenzenediazonium ion in a neutral aqueous medium. *J. Chrom. A* **2004**; 1035: 227.
- Zollinger H. En "The Chemistry of Triple-bonded Functional Groups", Supplement C: Patai, S., Rappoport, Z., Eds.: Wiley: New York.; Parte 1, Capítulo 15, pág. 603; **1983**.
- Hori K, Sonoda T, Harada M, Yamazaki-Nishida S. Theoretical study on the reactivity of phenyl cation with a propyl group at Ortho-position. *Tetrahedron.* **2000**; 56: 1429.
- Winkler M, Sander W. Isolation of the phenyl cation in a solid argon matrix. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**; 39: 2014
- Winkler M., Sander W. Generation and Reactivity of the Phenyl Cation in Cryogenic Argon Matrices: Monitoring the Reactions with Nitrogen and Carbon Monoxide Directly by IR Spectroscopy. *J. Org. Chem.* **2006**; 71: 6357
- Daněk O, Snobl D, Kniěk I, Nouzová S. Diazotierung der aminophenole in konzentrierter fluorborsäure. *Coll. Cze. Chem. Commun.* **1967**; 32: 1642.
- Braun M.A, Maurette M.T, Oliveros E. *Technologie Photochimique.* Lausanne: Presses Polytechniques Romandes; 1986
- Morales J.J. Estudio del proceso de desdiazoción del tetrafluoroborato de p-hidroxibenzenodiazonio en medio acuoso neutro: Tesina de Licenciatura. Universidad de Granada; 1997
- Milanesi S, Fagnoni M, Albin A.(Sensitized) photolysis of diazonium salts as a mild general method for the generation of aryl cations. Chemoselectivity of the singlet and triplet 4-substituted phenyl cations. *J. Org. Chem.* 2005; 70: 603.
- Fagnoni M, Albin A. Arylation Reactions: The Photo-SN1 Path via Phenyl Cation as an Alternative to Metal Catalysis. *Acc Chem Res.* 2005; 38: 713.
- Ritter J.J, Minieri P.P. New reaction of nitriles. I. Amides from alkenes and mononitriles. *J.Am.Chem.Soc.* 1948; 70: 4045.
- de Lijser H.J.P, Arnold D.R. Experimental and theoretical investigations into the addition of cations, radicals, and radical cations to nitrile. *J. Phys. Chem. A.* 1998; 102: 5592.
- Szele I, Zollinger H. Dediazoniation of arenediazonium ions in homogeneous solution. Part XII. Solvent effects in competitive heterolytic and homolytic dediazoniations. *Helv. Chim. Acta.* 1978; 61: 1721.