

TESIS DOCTORAL

Fotoquímica de Sistemas Areno/Olefina

Presentada por

Edgar Abraham Leo Blasco

en la

Universidad Politécnica de Valencia
Departamento de Química



para la obtención del grado de

Doctor en Química

Dirigida por

Dra. Doña Rosa Tormos Faus

Valencia, mayo de 2006

Dña. Rosa Tormos Faus, Catedrática de Escuela Universitaria en la Universidad Politécnica de Valencia.

CERTIFICA: que la presente tesis doctoral, titulada: “**Fotoquímica de Sistemas Areno/Olefina**”, ha sido desarrollada por **Edgar A. Leo Blasco** bajo su dirección en el Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

Fdo. Dra. Rosa Tormos Faus

Valencia, mayo 2006

El contenido de la presente Tesis Doctoral ha generado las siguientes publicaciones:

Edgar A. Leo, Julio Delgado, Luis R. Domingo, Amparo Espinós, Miguel A. Miranda y Rosa Tormos *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 9643-9647.

Edgar A. Leo, Rosa Tormos y Miguel A. Miranda *Chemical Communications* **2005**, 1203-1205.

Edgar A. Leo, Rosa Tormos, Sandra Monti, Luis R. Domingo y Miguel A. Miranda *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 1758-1763.

Edgar A. Leo, Luis R. Domingo, Miguel A. Miranda y Rosa Tormos *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 4439-4444.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera dar las gracias a todas aquellas personas y organismos que han permitido llevar a cabo el presente trabajo.

En primer lugar a mi directora de tesis Rosa Tormos, por todos sus buenos consejos, su apoyo en lo científico y en lo personal, pues además de mi jefa la considero una amiga, y sin la cual esta Tesis simplemente aún no tendría fecha de presentación.

Al Jefe, Miguel A. Miranda, por todas sus buenas ideas fruto de la experiencia, y por su acertada pluma como corrector de mis imperfectos trabajos.

Al resto de profesores del grupo, que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme cuando les necesité: Isabel Morera, Chelo Jiménez, Sara Iborra, M^a José Climent, Paco Boscá, Julio Delgado y Amparo Espinós.

A todos los becarios y becarias de nuestro grupo de investigación y del Departamento, compañeros míos de trabajo y amigos, que han estado tan cerca de mí en el laboratorio, y por los buenos momentos que compartimos juntos. A Otman Benali, por dejar los cimientos sobre los cuales comencé mi Tesis. A Manolo Adelantado, por sus conocimientos técnicos de los aparatos que tanto me facilitaron el trabajo.

Y por supuesto, dar las gracias a la Fundación José y Ana Royo, y a la Universidad Politécnica de Valencia, por su inestimable apoyo económico sin el que no creo que hubiera podido continuar trabajando hasta el final.

A todos ellos, muchas gracias.

ALGUNAS ABREVIATURAS EMPLEADAS

AF – 2-Alilfenol.

AA – 2-Alilnilina.

CIS – Cruce intersistema.

D-()-A – Compuesto bicromofórico, donde D es el dador, -()- el puente molecular y A el aceptor.

DFT – Density functional theory (teoría del funcional de la densidad).

IN – Intermedio de reacción.

LCP – Luz polarizada circularmente.

OE – Orden de enlace.

PES – Potential energy surface (superficie de energía potencial).

RTE – Retrotransferencia de electrón.

TC – Transferencia de carga.

TE – Transferencia de electrón.

TEN – Transferencia de energía.

TIPEE – Transferencia intramolecular de protón en el estado excitado.

TP – Transferencia de protón.

TP/TE – Transferencia acoplada de protón y electrón.

TS – Estado de transición.

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Compuestos bicromofóricos	1
1.1.1. Definición.....	1
1.1.2. Procesos de transferencia intramolecular fotoinducida de energía, de protón y de electrón.....	2
1.1.2.1. Transferencia de energía.....	2
1.1.2.2. Transferencia de protón.....	3
1.1.2.3. Transferencia de electrón y formación de exciplexos intramoleculares.....	4
1.1.2.4. Procesos de transferencia acoplados.....	7
1.2. Fotoquímica y propiedades fotofísicas de fenoles	8
1.2.1 Fotoquímica de fenoles	8
A) Isomerizaciones.....	9
B) Ciclaciones intramoleculares.....	10
C) Fotomineralización.....	10
D) Eliminación o sustitución de halógeno en fenoles halogenados.....	11
E) Reacciones en presencia de alquilaminas	11
F) Reacciones en presencia de disolventes halogenados.....	12
G) Adiciones a olefinas	12
H) Cicloadiciones a olefinas.....	13
1.2.2 Propiedades fotofísicas de fenoles.....	13
1.3. Fotoquímica y propiedades fotofísicas de anilinas	16
1.3.1 Fotoquímica de las anilinas	16
1.3.2 Fotoquímica de derivados de la anilina	18
A) Fotodisociaciones.....	18
B) Fototransposiciones.....	18
C) Deshidrogenaciones.....	19
D) Reacciones de haloanilinas:	20
D.1) Reacción con enolatos.....	20
D.2) Reacción con dietilfosfito	20
E) Reacciones de adición a dienos conjugados	21
F) Formación de complejos organometálicos.....	22
G) Reactividad fotoquímica de anilidas	22
1.3.3 Propiedades fotofísicas de la anilina	24
1.4. Fotoquímica y propiedades fotofísicas de alquenos sencillos y estirenos.....	26
1.4.1 Fotoquímica de alquenos simples.....	26
1.4.2 Fotoquímica de estirenos.....	27
A) Isomerizaciones <i>cis/trans</i> del doble enlace en β -metilestirenos.....	28
B) Reacción de transposición di- π -metano y oxa-di- π -metano	28
C) Dimerizaciones [2+2] y [2+4].....	29
D) Cicloadición cruzada [2+2].....	30

E) Oxidaciones	30
F) Reacciones fotoquímicas en presencia de aminas.....	31
F.1) Adiciones intermoleculares	31
F.2) Adiciones intramoleculares	31
G) Reacciones fotosensibilizadas con alcoholes	32
1.4.3. Propiedades fotofísicas de alquenos sencillos y estirenos	32
1.5. Inducción quiral	34
1.5.1. Métodos fotoquímicos de inducción asimétrica en disolución.....	35
A) Empleo de sustituyentes quirales	35
B) Empleo de disolventes quirales	35
C) Empleo de agentes complejantes quirales	36
D) Fotosensibilización asimétrica	36
E) Luz polarizada circularmente (LCP).....	36
1.6. Antecedentes sobre sistemas areno/olefina	37
1.6.1. Fotoquímica de 2-alilfenoles	37
1.6.2. Fotoquímica de 2-alilanilinas	40
1.6.3. Fotoquímica de derivados de la <i>N</i> -cinamilanilina	42
1.6.4. Fotogeneración de metiluros de <i>o</i> -quinonas	42
1.6.5. Formación de complejos XH/ π	44
1.6.6. Diastereoselectividad controlada en la fotociclación de derivados rígidos de la 2-alilanilina	45
1.6.7. Competencia entre TP y TE	46
1.6.8. Intermedios birradicalarios en fotoquímica	47
2. OBJETIVOS.....	49
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
3.1. Fotogeneración de metiluros de <i>o</i>-quinonas a partir de <i>o</i>-cicloalquenilfenoles	53
3.1.1. Compuestos estudiados	53
3.1.2. Efecto del tamaño del anillo de cicloalqueno	53
3.1.3. Efecto de la sustitución sobre el fenol	54
3.1.4. Mecanismo de reacción	55
3.1.5. Acidez del estado excitado	56
3.1.6. Cálculos teóricos	57
3.2. Complejos intramoleculares NH/π de derivados de la 2-alilanilina en el estado fundamental y excitado.....	61
3.2.1. Compuestos estudiados	61
3.2.2. Estudios fotofísicos	61
3.2.3. Cálculos teóricos	70
3.2.4. Estudios fotoquímicos	72

3.3. Fotogeneración y reactividad de los 1,n-difenil-1,n-azabirradicales	74
3.3.1. Compuestos estudiados	74
3.3.2. El birradical 1,5	74
3.3.3. El birradical 1,4	78
3.3.4. Cálculos teóricos	81
3.4. Aumento de la reactividad en sistemas polifuncionales OH/NH/π a través de una transferencia acoplada protón/electrón en el estado excitado: la fotociclación del 2-alil-3-aminofenol	89
3.4.1. Compuestos estudiados	89
3.4.2. Estudios fotofísicos	89
3.4.3. Estudios fotoquímicos	90
3.4.4. Mecanismo de reacción	91
4. CONCLUSIONES	95
5. PARTE EXPERIMENTAL	99
5.1. Técnicas generales	99
5.2. Procedimientos generales	101
5.2.1. Procedimiento general para las irradiaciones	101
5.2.2. Procedimiento general para la realización de los espectros de fluorescencia	101
5.2.3. Métodos computacionales	102
5.2.3.1. Fotogeneración de metiluros de <i>o</i> -quinona	102
5.2.3.2. Estudio de la interacción intramolecular NH/ π	103
5.2.3.3. Canales posibles de reacción para los 1,4- y 1,5-azabirradicales	103
5.3. Síntesis de los compuestos	104
5.3.1. Alilaciones	104
A) Preparación de <i>O</i> -alilfenoles y <i>O</i> -ciclohexenilfenoles	104
B) Preparación de <i>N</i> -alilanilinas y <i>N</i> -cinamilanilinas	104
5.3.2. Transposiciones de Claisen	105
A) Preparación de 2-alilanilinas y 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas	105
B) Preparación del 2-alil-3-nitrofenol y el 6-alil-3-nitrofenol	106
5.3.3. Reducciones	106
A) Preparación del 2-alil-3-aminofenol, la 6-alil-3-metoxianilina y el 6-alil-3-aminofenol	106
B) Preparación de 1,2,3,4-tetrahidroquinolinas	107
5.3.4. Metilaciones	107
5.3.5. Preparación de 2-(2'-ciclopentenil)fenol, 2-(2'-ciclohex-enil)fenol, el 2-(2'-cicloheptenil)fenol, 2-(2'-ciclooctenil)fenol y 2-(2'-ciclohexenil)-4-metoxifenol	108
5.3.6. Preparación del 2-(2'-ciclohexenil)-4-acetilfenol y el 2-(2'-ciclohexenil)-4-trifluorometilfenol	108

5.3.7. Obtención del 1,2-difenilazacíclopentano y la 5-fenil-2,3,4,5-tetrahidro-1 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]acepina	109
5.3.8. Preparación del 1,2-difenilazacíclobutano	109
5.3.9. Preparación de la <i>N</i> -(4-fenilbut-3-enil)anilina.....	110
5.3.10. Síntesis alternativa de la 4-fenil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina	111
5.3.11. Fotoproductos de las irradiaciones	111
A) Capítulo 1. Irradiación de los <i>o</i> -cicloalquénilfenoles.....	111
B) Capítulo 2. Irradiación de las 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas.....	111
C) Capítulo 3. Irradiación del 1,2-difenilazacíclobutano, el 1,2-difenilazacíclopentano y la <i>N</i> -cinamilanilina	112
D) Capítulo 4. Irradiación de los compuestos bifuncionales	112
5.4. DESCRIPCIÓN DE LOS COMPUESTOS.....	113
6. REFERENCIAS.....	209
6.1. Referencias del Capítulo 1. <i>Introducción</i>.....	209
6.2. Referencias del Capítulo 3. <i>Resultados y discusión</i>	219
6.3. Referencias del Capítulo 4. <i>Parte experimental</i>.....	220
7. RESÚMENES DE LA TESIS.....	223
7.1. Resumen en castellano	223
7.2. Resumen en valencià	225
7.3. Summary in english.....	227

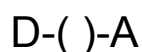
Capítulo 1. Introducción

1.1. COMPUESTOS BICROMOFÓRICOS

1.1.1. DEFINICIÓN

Podríamos definir un cromóforo como una subestructura de una molécula capaz de absorber luz dando lugar a procesos fotoquímicos y/o fotofísicos. Un compuesto bicromofórico es una molécula constituida por dos unidades moleculares diferenciables conectadas mediante un puente molecular y cuyo espectro de absorción es la superposición de los espectros de absorción de los dos cromóforos contenidos en ella.¹⁻³ El puente molecular es una unidad espaciadora que no influye sobre la estructura electrónica de los dos cromóforos, inhibiendo toda interacción intercromofórica en el estado fundamental y permitiendo que la excitación de cualquiera de los cromóforos dé lugar a interacciones entre ellos, pudiéndose observar la formación de complejos (exciplejos) o procesos intramoleculares de transferencia de electrón, de protón o de energía.

Normalmente representaremos un compuesto bicromofórico como $D-()-A$, donde D es el cromóforo que transfiere la carga, el protón o la energía, y A es el cromóforo aceptor. El puente molecular entre ambas especies lo representaremos como $()-$.



Esquema 1.1. Representación general de un compuesto bicromofórico.

¹ Bartholomew, G. P.; Bazan, G. C. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 30.

² Speiser, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1953.

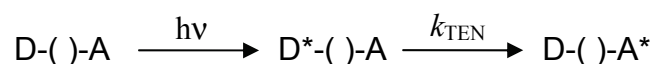
³ Levy, S.; Rubin, M. B.; Speiser, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10747.

1.1.2. PROCESOS DE TRANSFERENCIA INTRAMOLECULAR FOTOINDUCIDA DE ENERGÍA, DE PROTÓN Y DE ELECTRÓN

Estos procesos son de gran interés, ya que permiten diseñar nuevos materiales (principalmente dentro del campo de los polímeros y macromoléculas), y son una herramienta útil en síntesis orgánica.^{4,5} La transferencia intramolecular puede tener lugar por excitación de cualquiera de las subunidades, D o A.

1.1.2.1. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

Los procesos intramoleculares de transferencia de energía en compuestos bicromofóricos se describen usualmente según el siguiente esquema.



Esquema 1.2. Transferencia intramolecular de energía en compuestos bicromofóricos.

Donde la energía de excitación es transferida desde la subestructura dadora excitada D* (que absorbe la luz en las condiciones de trabajo) a la especie aceptora A, produciéndose más tarde la desactivación de D y la fotosensibilización de A*.

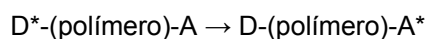
El proceso de transferencia de energía puede tener lugar por dos mecanismos: el de intercambio electrónico o el coulombico. El primero de ellos requiere un solapamiento efectivo entre los orbitales del dador y el aceptor, y tiene lugar sólo cuando la distancia entre ellos es menor de 10 Å (mecanismo de Dexter), mientras que el segundo implica una interacción dipolo-dipolo y puede producirse a distancias superiores (mecanismo de Förster).^{1-2,6}

⁴ Balzani, V.; Scandola, F. *Supramol. Photochem.* Ellis Horwood Limited: Chichester, **1991**.

⁵ Fagnoni, M. *Heteroc.* **2003**, *60*, 1921.

⁶ Wintengs, V. *Representative Kinetic Behavior of Excited Singlet States. Handbook of Organic Photochemistry*: Scaiano, J. C., Ed; CRC Press, Boca Ratón, **1989**.

Una de las aplicaciones del proceso de transferencia de energía en sistemas bicromofóricos es la obtención de información sobre la estructura y morfología de oligómeros, polímeros y biopolímeros.^{7,8} En estos compuestos, dos o más cromóforos D (dador) y A (aceptor) se encuentran regularmente unidos al esqueleto polimérico D-(polímero)-A, de modo que la energía de excitación, inicialmente sobre D, se transfiere a la subestructura A. Así es posible determinar las distancias intramoleculares mediante expresiones matemáticas basadas en las constantes de velocidad del proceso de transferencia de energía.

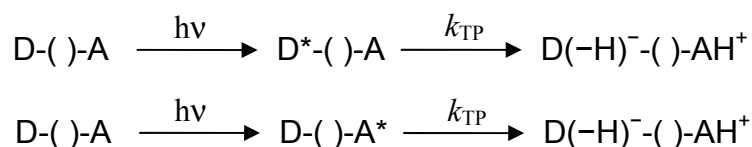


Esquema 1.3

1.1.2.2. TRANSFERENCIA DE PROTÓN

Las reacciones de transferencia de protón tienen una gran importancia, pues son la base de las reacciones químicas ácido-base y se encuentran presentes en muchas reacciones catalíticas en medios biológicos.⁹

Los procesos de transferencia protónica intramolecular iniciados por la luz pueden ser formulados mediante las expresiones del esquema 1.4, donde el cromóforo dador D transfiere un protón al cromóforo A, lo que produciría un cambio en la estructura química del sustrato. Este proceso puede ocurrir indistintamente mediante excitación de D o A.



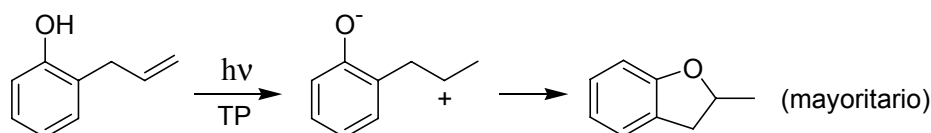
Esquema 1.4. Transferencia intramolecular de protón en compuestos bicromofóricos.

⁷ Cai, X.; Dass, C. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1841.

⁸ McGimpsey, W. G.; Chen, L.; Carraway, R.; Samaniego, W. N. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6082.

⁹ (a) Bardez, E. *Isr. J. Chem.* **1999**, *39*, 319. (b) Petrich, J. W. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 479. (c) Douhal, A.; Lahmani, F.; Zewail, A. H. *Chem. Phys.* **1996**, *207*, 477.

Los procesos de transferencia de protón en derivados de compuestos fenólicos como alilfenoles y alilnaftoles, permiten la síntesis de compuestos benzopiránicos y benzofuránicos. El esquema 1.5 muestra el resultado de la irradiación del 2-alilfenol; la formación mayoritaria de 2-metildihidrobenzofurano.¹⁰



Esquema 1.5. Irradiación del 2-alilfenol.

1.1.2.3. TRANSFERENCIA DE ELECTRÓN Y FORMACIÓN DE EXCIPLEJOS INTRAMOLECULARES

La transferencia electrónica (TE) fotoinducida en compuestos orgánicos es una etapa fundamental en muchos procesos fotoquímicos y fotobiológicos.¹¹⁻¹⁴ El mecanismo de transferencia electrónica intramolecular ha sido objeto de una gran atención con el fin de comprender en su totalidad algunas reacciones químicas fundamentales.¹⁵⁻²² Las áreas de estudio actuales en las que las reacciones de TE juegan un papel clave son varias.²³⁻³⁰ Cabe

¹⁰ Geresh, S.; Levy, O.; Markovits, Y.; Shani, A. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2803.

¹¹ Balzani, V. *Electron Transfer in Chemistry, Volume 1-5*. Wiley-VCH: Germany, **2001**.

¹² Fox, M. A.; Chanon, M. *Photoinduced electron transfer*: Elsevier: New York, **1988**: partes A-D.

¹³ Fox, M. A. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 365.

¹⁴ Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4860.

¹⁵ Marcus, R. A. *Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory*, in: H. Eyring Ed., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Academic Press, New York, **1964**, pp. 155-196.

¹⁶ Bunnet, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 413.

¹⁷ Kochi, J. K. *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press: New York, **1978**.

¹⁸ Bennet, L. E. *Prog. Inorg. Chem.* **1973**, *18*, 1.

¹⁹ Sutin, N. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 275.

²⁰ Pross, A. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 212.

²¹ Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4860.

²² Washington, I.; Brooks, C.; Turro, N. J.; Nakanishi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9892.

²³ Endicott, J. F.; Ramasami, T. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3740.

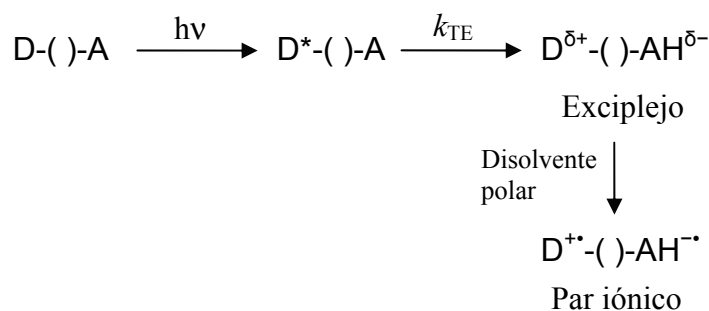
²⁴ Herbich, J.; Brutschy, B. *Electr. Transf. Chem.* **2001**, *4*, 697.

²⁵ Rehm, D.; Weller, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.

²⁶ Asaoka, S.; Wada, T.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3008.

destacar la química supramolecular de complejos organometálicos orientada al estudio de la fotosíntesis,^{31,32} la fotoquímica del ADN,^{33,34} el estudio de la conversión/almacenamiento de la energía solar³⁵ y las aplicaciones en síntesis orgánica.³⁶⁻³⁸ Asimismo, se ha dedicado gran atención al estudio de los procesos fotofísicos básicos que rigen la TE fotoinducida.³⁹

El proceso fundamental en una TE fotoinducida es el intercambio de un electrón entre dos moléculas, una de las cuales se encuentra en estado excitado, debido a la absorción de luz. Lo anteriormente dicho para dos moléculas también es aplicable para dos cromóforos que formen parte de una misma molécula; en este caso se trataría de una transferencia electrónica intramolecular. En el esquema 1.6 se resumen las especies principales que pueden encontrarse en un proceso de TE intramolecular entre un cromóforo dador (D) y otro aceptor (A). Por simplicidad, se ha escogido D como el cromóforo excitado (D*).



Esquema 1.6. Transferencia intramolecular fotoinducida de electrón.

- ²⁷ Alvaro, M.; Chretien, M.; Fornes, V.; Galletero, M.; Garcia, H.; Scaiano, J.C.J. *Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 16621.
²⁸ Juillard, M.; Chanon, M. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 425.
²⁹ Davidson, R. S. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1983**, *19*, 1.
³⁰ Kavarnos, G. J.; Turro, N. J. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401.
³¹ Mekozerov, A. N.; Barber, J.; Blankenship, R. B. *Biochem.* **2006**, *45*, 331.
³² Lewis, F. D. *Photochem. Photobiol.* **2005**, *81*, 65.
³³ Diederichen, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2317.
³⁴ Turro, N. J.; Barton, J. K. J. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1998**, *3*, 201.
³⁵ Cox, A. *Photochem.* **1997**, *28*, 455.
³⁶ Cossy, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, *131*, 344.
³⁷ Nelsen, Stephen F. *Electr. Transf. Chem.* **2001**, *1*, 342.
³⁸ Bernhardt, P. V.; Moore, E. G.; Riley, M. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3025.
³⁹ (a) Gould, I.; Farid, S. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 522. (b) Taube, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 329.

En algunos casos se puede formar un excíplejo, es decir un complejo entre un cromóforo excitado y otro en estado fundamental y que posee carácter de carga parcial en cada cromóforo y un elevado momento dipolar. En disolventes polares, los iones estarán solvatados, pudiendo llegar a ser separados por el propio disolvente dando lugar a iones libres. En el caso de la formación de un excíplejo, la longitud de la cadena y la distribución espacial son factores decisivos. Por ejemplo, los excíplejos suelen darse entre moléculas planas capaces de dar complejos de tipo sándwich y viven lo suficiente como para emitir luz.⁴⁰⁻⁴²

Los excíplejos se estabilizan por interacciones de transferencia de carga, por ello sus características espectroscópicas dependen tanto del potencial rédox de sus componentes, como de la polaridad del disolvente.⁶

En los últimos años se han realizado gran cantidad de estudios sobre la formación de excíplejos y complejos de transferencia de carga en compuestos bicromofóricos, utilizando la técnica de fluorescencia, tanto en estado estacionario como resuelta en el tiempo, prestando especial atención a posibles efectos estructurales, a la influencia del medio, a los efectos de la aplicación de un campo magnético, etc.⁴³⁻⁵⁵

⁴⁰ Rosenblum, G.; Zaltsman, I.; Stanger, A.; Speiser, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, *143*(2-3), 245.

⁴¹ Ranjan Bangal, P.; Chakravorti, S. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. And Biomol. Spect.* **1999**, *55A*, 2447.

⁴² Mataga, N.; Chosrowjan, H.; Taniguchi, S. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.* **2005**, *6*, 37.

⁴³ Verhoven, J. W. *Pure and Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1585.

⁴⁴ Reynders, P.; Ku, H. W.; Zachariase, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3929.

⁴⁵ Smith, T. A.; Shipp, D. A.; Scholes, G. D.; Ghiggino, K. P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *80*, 177.

⁴⁶ Verhoven, J. W.; Wegewijs, B.; Kroon, J.; Rettschik, R. P. M.; Padon-Row, H. N.; Oliver, A. M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *82*, 161.

⁴⁷ Vandantzig, N. A.; Shou, H. S.; Alfano, J. C.; Yang, N. C. C.; Levy, D. H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7068.

⁴⁸ Wang, H.; Zhang, B. W.; Cao, Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *92*, 29.

⁴⁹ Verhoven, J. W.; Wegewijs, B.; Hermant, R. M.; Jortner, J. M.; bixon, M.; Depaemelaere, S.; Deschryver, F. C. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1995**, *114*, 443.

⁵⁰ Wegewijs, B.; Verhoven, J. W. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1995**, *114*, 6.

⁵¹ Pozuelo, J.; Mendiutti, F.; Mattize, W. L. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1779.

⁵² Kurono, M.; Takasu, R.; Itoh, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9668.

⁵³ Cornelissen, C.; Rettig, W.; Devergne, J. P.; Bous-Laurant, H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *234*, 290.

⁵⁴ Galindo, F.; Jimenez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Chem. Commun.* **2000**, *18*, 1747.

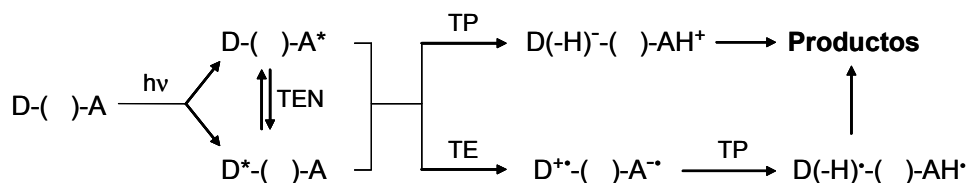
⁵⁵ Jimenez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 115.

Los exciplexos tienen numerosas aplicaciones ya que varias tecnologías están basadas en complejos orgánicos de transferencia de carga como:

- 1) Fotopolimerización por transferencia de carga basada en la excitación de un complejo aceptor/monómero que inicia un mecanismo en cadena radicalario.⁵⁶
- 2) Tecnología de las fotocopiadoras que utilizan los complejos de TC (de transferencia de carga) en películas de polímeros fotoconductores.⁵⁷
- 3) Fabricación de conductores organometálicos o “metales orgánicos”.⁵⁸

1.1.2.4. PROCESOS DE TRANSFERENCIA ACOPLADOS

Es de destacar que, en muchas ocasiones, los procesos de transferencia intramolecular de energía, de protón o de electrón no ocurren aisladamente, sino que se producen más de uno de ellos, de manera consecutiva en una misma reacción fotoquímica. Así, una transferencia protónica podría ir seguida de una electrónica, una electrónica de una de energía, etc. Algunas combinaciones posibles se muestran en el esquema 1.7.



Esquema 1.7. Posibles procesos fotoquímicos de transferencia, que pueden presentarse de manera consecutiva.

⁵⁶ Paczkowski, J.; Neckers, D. C. *Electr. Transf. Chem.* **2001**, 5, 516. (b) Shirota, Y.; Mikawa, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 126, 43. (c) Ledwith, A. *Pure and Appl. Chem.* **1977**, 49, 431.

⁵⁷ Guillet, J.; *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1985**, cap. 13.

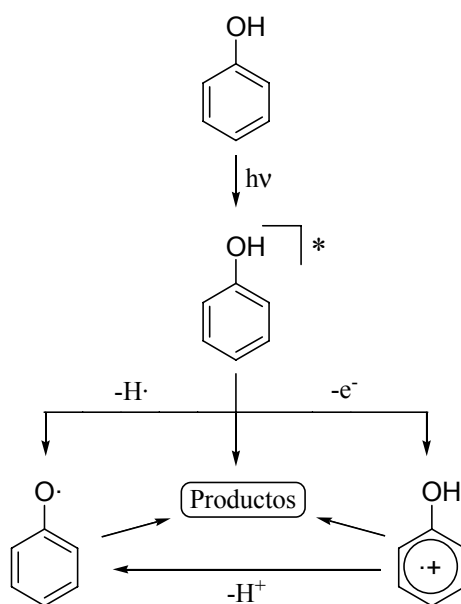
⁵⁸ Torrance, J. B. *Accs. Chem. Res.* **1979**, 12, 79.

1.2 FOTOQUÍMICA Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE FENOLES

Algunos de los objetivos del presente trabajo se han centrado en el estudio del comportamiento fotoquímico y fotofísico de compuestos con el cromóforo fenol. Por ello se ha considerado conveniente reunir los antecedentes bibliográficos sobre dicho cromóforo.

1.2.1 FOTOQUÍMICA DE FENOLES

Cuando un fenol absorbe luz, los procesos que pueden tener lugar son: a) la eyección de un electrón, para dar lugar a un catión radical, b) la ruptura homolítica del enlace O-H del grupo hidroxilo, que conduce al correspondiente radical fenoxi, o c) la formación directa de los productos desde el fenol excitado (esquema 1.8). Las especies intermedias evolucionarán en función del entorno en que se encuentren.

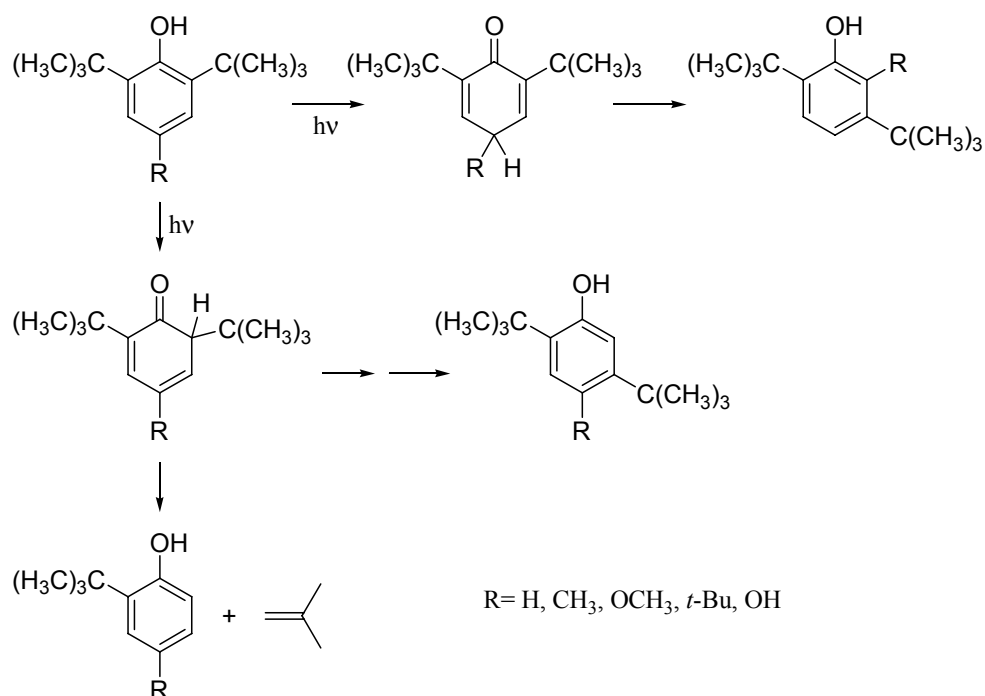


Esquema 1.8. Diagrama de posibles procesos fotoquímicos del fenol.

Atendiendo al tipo de productos que se forman, las principales reacciones fotoquímicas de los fenoles se pueden agrupar en las siguientes categorías:⁵⁹

A) Isomerizaciones

La transposición fotoquímica de di-*t*-butilfenoles se inicia por tautomerización a la forma cetónica. A partir de 2,6-di-*t*-butilfenoles, se obtienen productos de isomerización junto con trazas de productos de eliminación (esquema 1.9).⁶⁰



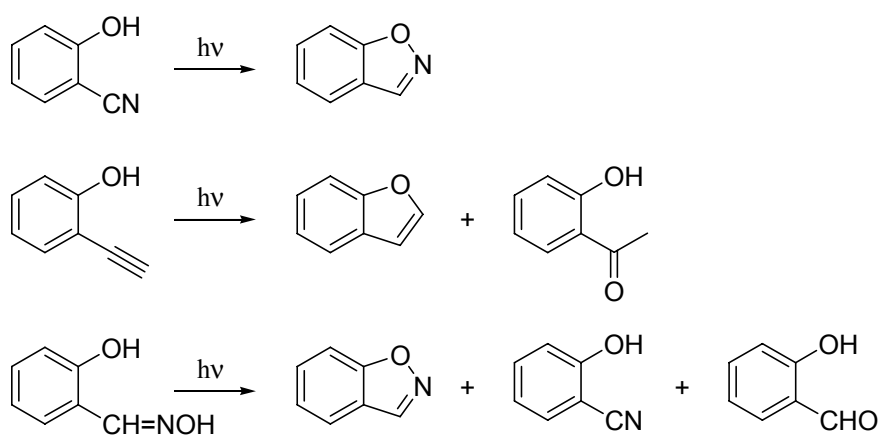
Esquema 1.9. Fototransposición de 2,6-di-*t*-butilfenoles.

⁵⁹ Brousmiche, D. W.; Briggs, A. G.; Wan, P. *Mol. Supramol. Photochem.* **2000**, *6*, 1.

⁶⁰ Matsuura, I.; Hirimoto, Y.; Okada, A.; Ogura, K. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2981

B) Ciclaciones intramoleculares

Las irradiaciones de fenoles *orto*-sustituidos como el 2-cianofenol, el 2-etinilfenol y la salicilaldoxima, permite la obtención de productos de ciclación (esquema 1.10) con buenos rendimientos, junto con otros productos minoritarios.⁶¹



Esquema 1.10. Ciclaciones intramoleculares de algunos fenoles *o*-sustituidos.

C) Fotomineralización

Los fenoles juegan un papel importante como antioxidantes en la estabilización de polímeros, aceites, alimentos, etc. Sin embargo, son agentes contaminantes de aguas residuales, lo que constituye un problema medioambiental, objetivo de un extenso estudio. En este sentido, el proceso fotoquímico más exhaustivamente estudiado en fenoles está basado precisamente en su eliminación mediante técnicas de fotodegradación en presencia de TiO₂. Numerosas publicaciones han recogido los avances realizados en este campo.⁶²⁻⁶⁵

⁶¹ Ferris, J. P.; Antonucci, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2010.

⁶² Bellobo, I. R.; Ascari, F.; Lagrasta, C.; Pinacci, P. L.; Tozzi, P. M.; Di Carlo, M. S.; Simoncelli, C. *Fresenius Environ. Bull.* **2003**, *12*, 1536.

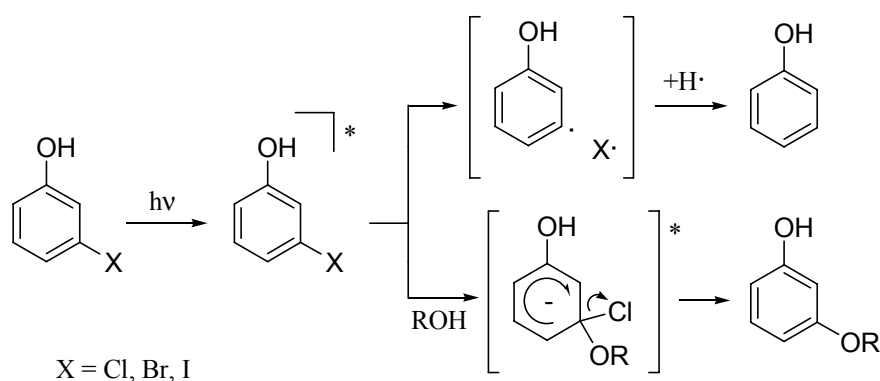
⁶³ Balcioglu, I. A.; Inel, Y. *J. Environ. Sci. Health. A Environ.* **1996**, *31*, 123.

⁶⁴ Tahiri, H.; Serpone, N.; Levanmao, R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *93*, 199.

⁶⁵ Scalfani, A.; Herrmann, J. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13655.

D) Eliminación o sustitución de halógeno en fenoles halogenados

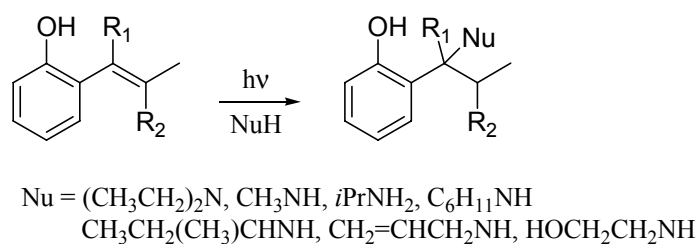
Cuando el anillo fenólico se encuentra sustituido con un halógeno, la irradiación conduce, entre otros procesos, a la ruptura homolítica del enlace C-X,^{66,67} como en el ejemplo que aparece en el esquema 1.11.



Esquema 1.11. Procesos de ruptura homolítica del enlace C-X tras irradiación, en halofenoles.

E) Reacciones en presencia de alquilaminas

La irradiación de *o*-alquenilfenoles en presencia de alquilaminas, da lugar a *o*-(1-alkilaminoalquil)fenoles. La reacción ocurre a través de una transferencia de protón.⁶⁸



Esquema 1.12. Fotoadiciones de alquilaminas sobre *o*-alquenilfenoles.

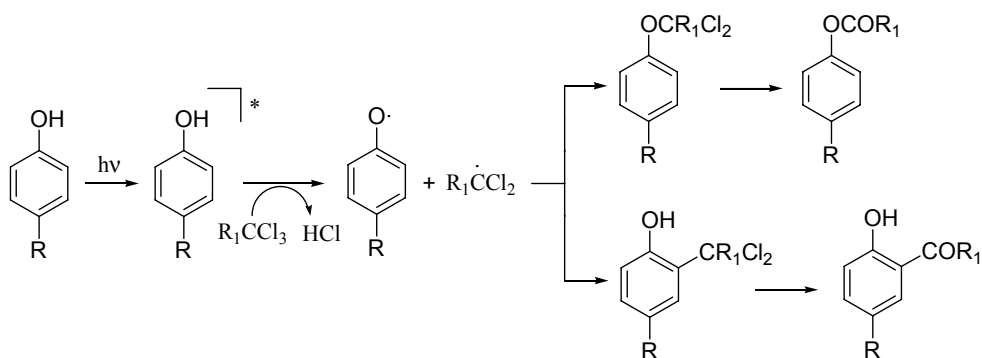
⁶⁶ Pinhey, J. T.; Rigby, R. D. G. *Tetrahedron. Lett.* **1969**, 16, 1271

⁶⁷ Schutt, L.; Bunce, N. J. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology 2nd Ed.*: Horspool, W.; Lenci, F. Ed; **2004**, 38/1-38/18.

⁶⁸ Yasuda, M.; Sone, T.; Tanabe, K.; Shima, K. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1* **1995**, 459.

F) Reacciones en presencia de disolventes halogenados

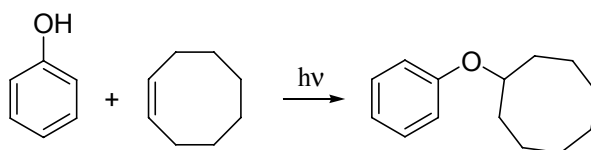
Al irradiar fenoles *para*-sustituídos en disolventes halogenados, se obtienen productos de haloalquilación en el oxígeno y/o en el carbono en orto al grupo hidroxilo, así como productos de acilación resultantes de la hidrólisis de los haloalquil derivados formados inicialmente (esquema 1.13).^{69,70}



Esquema 1.13. Fotoproductos haloalquilados y/o acilados del fenol en disolventes halogenados.

G) Adiciones a olefinas

Un ejemplo de este tipo de reacciones es la adición fotoinducida del fenol al cicloocteno (esquema 1.14).⁷¹



Esquema 1.14. Fotoadición del fenol al cicloocteno.

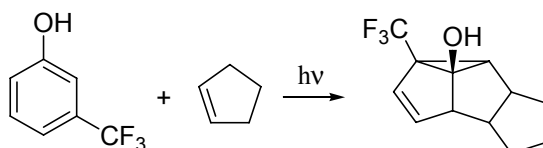
⁶⁹ Jiménez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 5825.

⁷⁰ Galindo, F.; Jiménez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *97*, 151.

⁷¹ Kato, H.; Kawanisi, M. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 865.

H) Cicloadiciones a olefinas

La reacción fotoquímica entre fenoles sustituidos y el ciclopenteno conduce a productos de fotocicloadición en *meta* (esquema 1.15).⁷²



Esquema 1.15. Fotocicloadición del *m*-trifluorometilfenol al ciclopenteno.

1.2.2 PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE FENOLES

De entre todos los compuestos heteroaromáticos, tal vez el fenol sea el que ha sido objeto de estudios fotofísicos más completos. Tratamientos teóricos de la estructura del fenol confirman la existencia de dos estados excitados singlete de naturaleza $\pi\pi^*$ en fase gaseosa. La reactividad desde estos dos estados excitados es diferente. Experimentos realizados en disolución indican que desde el S_1 se forma preferentemente el catión radical del fenol y electrón solvatado, que es detectado por transformación del N_2O (previamente adicionado como capturador de electrones) a N_2 , mientras que desde el S_2 se forman además radicales fenoxi y radicales H (estos últimos detectados como H_2). La eyección de electrones tiene lugar preferentemente en disolventes polares.⁷³⁻⁷⁹

⁷² Gilbert, A.; Jones, D. T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 1385.

⁷³ Zechner, J.; Köhler, G.; Grabner, G.; Getoff, N. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 37, 297.

⁷⁴ Köhler, G.; Getoff, N. *J. Chem. Soc. Faraday I* **1976**, 72, 2101.

⁷⁵ Zechner, J.; Köhler, G.; Grabner, G.; Getoff, N. *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 2006.

⁷⁶ Grabner, G.; Köhler, G.; Zechner, J.; Getoff, N. *J. Phys. Soc.* **1980**, 84, 3000.

⁷⁷ Grabner, G.; Köhler, G.; Marconi, G.; Monti, S.; Venuti, E. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3609.

⁷⁸ Monti, S.; Köhler, G.; Grabner, G. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13011.

⁷⁹ Eastman, J. W. *Spectrochim. Acta* **1970**, 26A, 1545.

La fluorescencia del fenol tiene lugar desde el S_1 ($\lambda_{\text{máx}} = 300 \text{ nm}$) y su rendimiento cuántico (Φ_F) depende de varios factores:

1) De la longitud de onda de excitación.^{72,73} Este es más acusado en disolventes apolares, en los que Φ_F decrece considerablemente con energías de excitación altas, mientras que en alcoholes y éteres apenas se observa este efecto.

2) Del disolvente empleado.^{74,78} Bien sean efectos del disolvente causados por perturbación física de los estados moleculares relevantes del cromóforo, o bien por efectos químicos específicos del disolvente, como la capacidad de formar enlaces de hidrógeno con el fenol, transferencia protónica o de carga, formación de agregados, etc.

3) De la temperatura,^{75,78} pues Φ_F aumenta al disminuir la temperatura.

4) De la concentración,⁷³ ya que si ésta es elevada, el fenol puede formar dímeros por enlace de hidrógeno. Estas asociaciones ya existen en el estado fundamental y a partir de un valor límite de 10^{-2} M se observa autoinhibición de la fluorescencia.

En la Tabla 1.1 se listan valores tomados de la bibliografía de máximos de emisión, energías de singlete S_1 y rendimiento cuántico de fluorescencia en disolvente apolar de algunos fenoles.

Tabla 1.1. Datos fotofísicos de algunos fenoles.^a

Compuesto	λ_f (nm)	E_S (kcal/mol)	Φ_f
Fenol	300 ⁸⁰	103.0 ⁸¹	0.066 ⁸⁰
4-metilfenol	310 ⁷⁹	97.7 ⁸⁰	0.065 ⁷⁶
4-metoxifenol	331 ⁷⁹	92.8 ⁸⁰	-
4-clorofenol	310 ⁷⁹	97.1 ⁸⁰	-
4-acetilfenol	-	82.6 ⁸²	-

a) λ_f es el máximo de emisión, E_S es la energía de singlete y Φ_f es el rendimiento cuántico de fluorescencia.

⁸⁰ Wehry, E. L.; Rogers, L. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4234.

⁸¹ Murov, S. L. *Handbook of Photochemistry*; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1973**.

⁸² Kearns, D. R.; Case, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5087.

En líneas generales, los fenoles son más ácidos en el estado excitado S_1 que en el estado fundamental S_0 , y la introducción de sustituyentes en el anillo fenólico varía la acidez de los estados excitados. Así por ejemplo, si la acidez del fenol en el estado fundamental (pK_a) es 10.0, su acidez en el primer estado excitado singlete (pK_a^*) es 4.0.⁸³

⁸³ Wehry, E. L.; Rogers, L. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 4234.

1.3 FOTOQUÍMICA Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE ANILINAS

Parte del trabajo que se presenta se ha centrado en el estudio del comportamiento fotoquímico y fotofísico de sistemas bicromofóricos constituidos por los cromóforos anilina y olefina. Por ello se ha considerado conveniente reunir los antecedentes bibliográficos sobre dichos cromóforos.

1.3.1 FOTOQUÍMICA DE LAS ANILINAS

La anilina es el modelo más básico de las aminas aromáticas. La introducción de un grupo amino en el ciclo aromático, permite la aparición de interacciones entre el compuesto y el disolvente en el estado fundamental y en el estado excitado.⁸⁴⁻⁹⁰ La influencia del disolvente sobre las aminas aromáticas se traduce no sólo en los efectos causados por la polarización electrónica, sino también en los efectos particulares generados por las interacciones locales como enlaces de hidrógeno y transferencias de protón.^{85,86}

La fotoquímica de las arilaminas no ha sido estudiada en profundidad, posiblemente porque estas moléculas presentan una alta luminiscencia y no son muy reactivas en procesos unimoleculares.

⁸⁴ Köhler, G. J. *Photochem* **1987**, 38, 217.

⁸⁵ Sarakar, S. K.; Kastha, G.S. *Spectrochim. Acta, Part A*, **1992**, 48, 1611.

⁸⁶ Cazeau-Dubroca, C. *Trends Phys. Chem.* **1991**, 2, 233.

⁸⁷ Cadogan, K. D.; Albrecht, A. C. *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 1868.

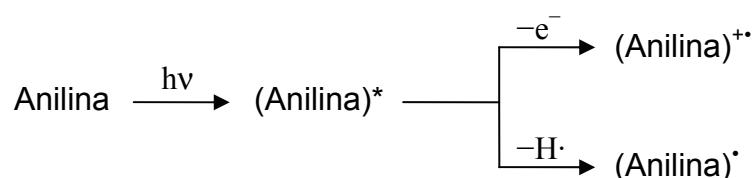
⁸⁸ Malkin, J. *Photophysical and Photochemical Properties of Aromatic Compounds*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1992**, p.117.

⁸⁹ Moglyn, S. P.; Azumi, T.; Kinoshita, M. *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1969**, p. 247.

⁹⁰ Köhler G.; Getoff, N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1980**, 76, 1576.

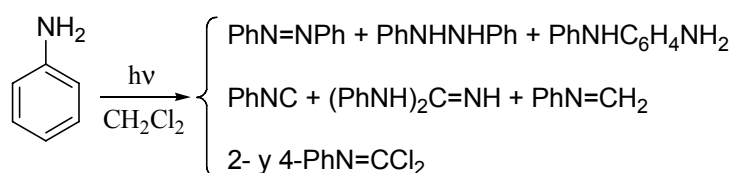
Los procesos que tienen lugar al excitar el cromóforo anilínico, son la eyección de un electrón del orbital p, generando el catión radical, o la ruptura homolítica del enlace N-H del grupo amino y que conduce a la formación del radical anilino.⁹¹ El mecanismo de fotodisociación y fotoionización transcurre principalmente desde el estado excitado singlete. Las especies intermedias evolucionarán según el medio en el que se encuentren para dar lugar a la formación de productos.

1) La irradiación a $\lambda = 254$ ó 300 nm de la anilina en heptano, conduce a la ruptura del enlace N-H, dando lugar a la formación de átomos de hidrógeno y radicales anilino. El rendimiento cuántico de la disociación aumenta con la energía de excitación y con la concentración de la anilina.^{92,93}



Esquema 1.16. Formación del catión radical o del radical de la anilina, tras su irradiación.

2) Por otra parte, la irradiación de la anilina en disolventes halogenados tales como CCl_4 , CHCl_3 o CH_2Cl_2 , conduce a la obtención de una mezcla compleja de compuestos.⁹⁴



Esquema 1.17. Fotoproductos de la irradiación de la anilina en disolventes halogenados.

⁹¹ Colussi, A. J.; Benson, S.W. *Int. J. Chem. Kinet.* **1978**, *10*, 1139.

⁹² Ruziev, Sh.; Malkin, Ya. N.; Kuz'min, V. A. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1986**, *3*, 537.

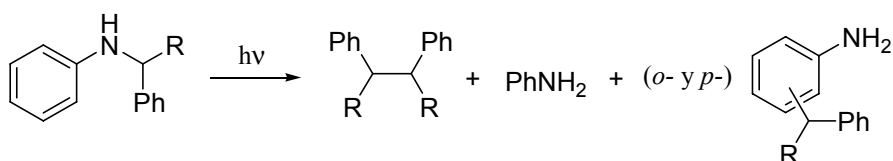
⁹³ Ruziev, Sh.; Malkin, Ya. N.; Kuz'min, V. A. *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 639.

⁹⁴ Boszczyk, W.; Latowski, T. Z.; Naturfosch., B. *Chem. Sci.* **1989**, *44*(12), 1589.

1.3.2 FOTOQUÍMICA DE DERIVADOS DE LA ANILINA

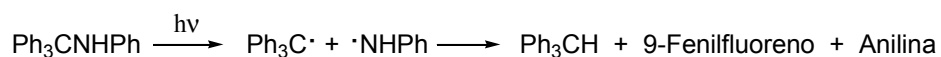
A) Fotodisociaciones

Además de los procesos comentados para la anilina, ha sido descrita la fotodisociación del enlace N-C en *N*-arilmetilanilinas. Así, los productos formados en la irradiación de la serie: PhCH₂NHPh, Ph₂CHNHPH y Ph₃CNHPH son:⁹⁵



Esquema 1.18. Fotodisociaciones del enlace N-C en *N*-arilmetilanilinas.

En esta serie, la ruptura del enlace N-C se ve favorecida a medida que aumenta la sustitución sobre el carbono. En el caso de Ph₃CNHPH los compuestos obtenidos son:



Esquema 1.19. Fotodisociaciones del enlace N-C en *N*-arilmetilanilinas.

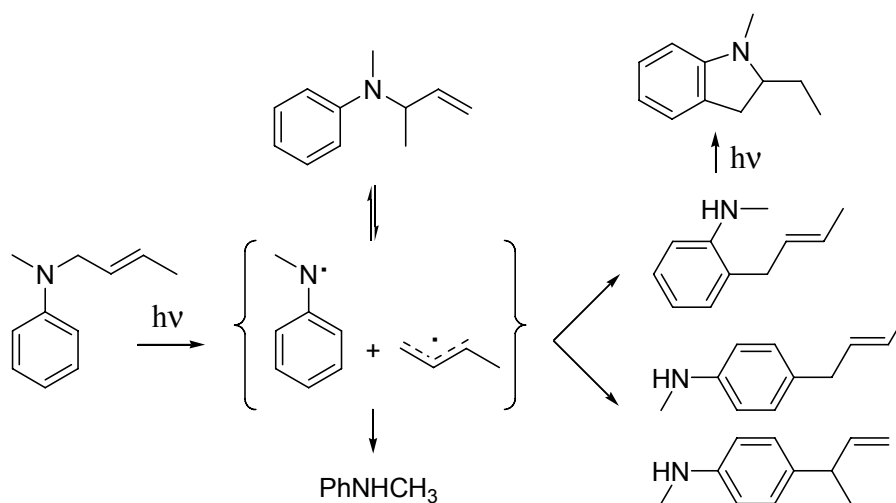
B) Fototransposiciones

La irradiación de *N*-alilnilinas conduce a la formación de aminas *orto*- y *para*-alil sustituidas.⁹⁶

Los autores de estos trabajos propusieron para este proceso dos mecanismos posibles: concertado y radicalario. En el esquema 1.20 se muestra el proceso a través de un mecanismo radicalario.

⁹⁵ Siskos, M. G.; Zarkadis, A.K.; Steenken, S.; Karacostas, N. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1925.

⁹⁶ a) Marcinkiewicz, S.; Green, J.; Mamalis, P. *Chemistry and Industry* **1961**, 439. b) Marcinkiewicz, S.; Green, J.; Mamalis, P. *Tetrahedron* **1961**, *14*, 208. c) Ogata, Y.; Takagi, K. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1642.

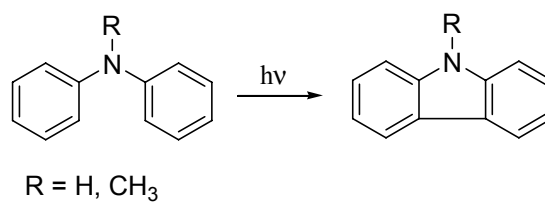


Esquema 1.20. Fotodisociación del enlace N-C en *N*-arilmtilanilinas.

C) Deshidrogenaciones

Las *N*-fenilanilinas conducen bajo irradiación a carbazoles, en disoluciones desoxigenadas, a partir de una reacción de desproporción.

Se ha descrito que la reacción tiene lugar desde el estado excitado triplete, a través de un intermedio tetrahidrocarbazólico.⁹⁷



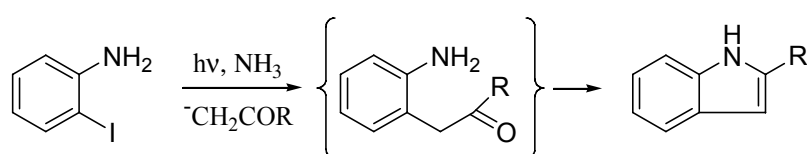
Esquema 1.21. Irradiación de *N*-fenilanilinas a carbazoles.

⁹⁷ Grellman, K-H.; Kühnle, W.; Weller, H.; Wolff, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6889.

D) Reacciones de haloanilinas:

D.1) Reacción con enolatos

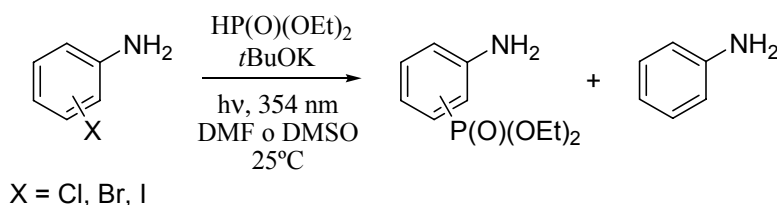
La 2-yodo y la 2-bromoanilina reaccionan con enolatos a través de un proceso de sustitución del halógeno, dando lugar a indoles con buenos rendimientos.⁹⁸



Esquema 1.22. Irradiación de 2-haloanilinas en presencia de enolatos.

D.2) Reacción con dietilfosfito

Las *orto*- y *para*-monohaloanilinas reaccionan en presencia del anión dietilfosfito, dando lugar a fosfonilanilinas, junto con compuestos deshalogenados.⁹⁹ Las *orto*-haloanilinas reaccionan de esta manera más rápidamente que las *para*.¹⁰⁰



Esquema 1.23. Irradiación de *orto* y *para*-haloanilinas en presencia del anión dietilfosfito.

⁹⁸ (a) Beuglemans, R.; Roussi, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 950. (b) Bard, R. R.; Bunnett, J. F. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1546.

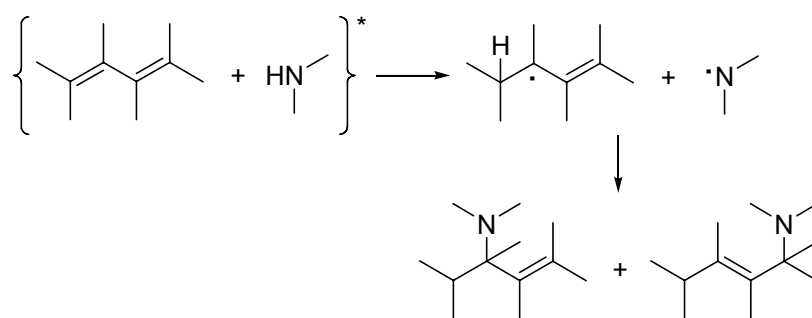
⁹⁹ Defacqz, N.; De Bueger, B.; Touillaux, R.; Cordi, A.; Marchand-Brynaert, J. *Synthesis*, **1999**, 8, 1368.

¹⁰⁰ (a) Galli, C.; Bunnett, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7140. (b) Bunnett, J. F. *Tetrahedron* **1993**, 49, 4477.

E) Reacciones de adición a dienos conjugados

Jolidon y Hansen describieron las primeras reacciones fotoquímicas entre dienos y anilinas llevadas a cabo con buenos rendimientos,¹⁰¹ si bien no incorporaron estudios mecanísticos. Posteriormente, Pienta y colaboradores aportaron datos acerca del mecanismo que sigue este tipo de reacción (esquema 1.24).^{102,103} La primera especie propuesta que se forma es el intermedio resultante de la transferencia de carga o electrón. Este, tras transferencia protónica da lugar a un radical que acopla con el de la amina, originando los productos finales.

Los dienos asimétricos dan como mínimo dos aductos isómeros, resultantes de la protonación del carbono terminal del dieno que origina el anión más estable.



Esquema 1.24. Reacción de adición de anilinas a dienos conjugados.

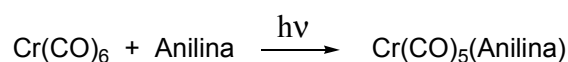
¹⁰¹ Jolidon, S.; Hansen, H. J. *Chimia*, **1979**, 33, 412.

¹⁰² Culp, S. J.; Bednar, W. M.; Pienta, N. J. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3953.

¹⁰³ Suresh, D.; Suresh, V. *Electr. Transf. Chem.* **2001**, 2, 379.

F) Formación de complejos organometálicos

El campo de las reacciones fotoquímicas de complejos metal-carbonilo con compuestos dadores de electrones ha sido ampliamente examinado por Strohmeir. El complejo anilina pentacarbonilo de cromo ha sido obtenido de la fotorreacción de la anilina con hexacarbonilo de cromo.¹⁰⁴

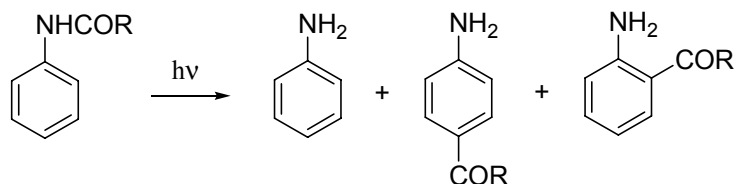


Esquema 1.25. Formación del complejo organometálico de anilina y pentacarbonilo de cromo.

G) Reactividad fotoquímica de anilidas

La fototransposición de Fries de anilidas consiste en la migración 1,3 ó 1,5 del grupo acilo, desde el átomo de nitrógeno a un carbono del anillo, para dar las *orto*- o *para*-acilanilinas, respectivamente.¹⁰⁵

Como subproductos se suelen obtener anilinas a través de un proceso de desacilación.

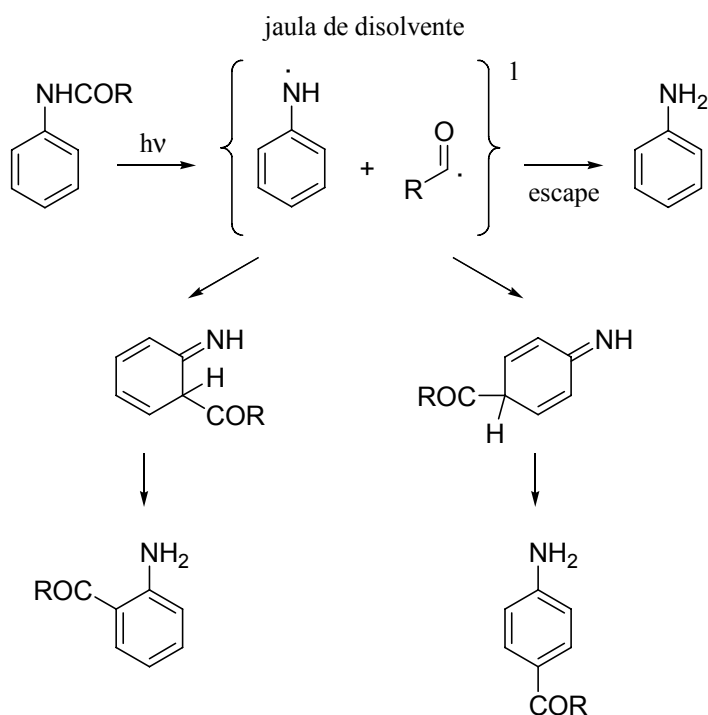


Esquema 1.26. Irradiación de anilidas.

¹⁰⁴ (a) Strohmeir, W. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 873. (b) Strohmeir, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 730. (c) Strohmeir, W.; Gerlach, K. *Z. Naturforsch.* **1960**, 15b, 813.

¹⁰⁵ (a) Stenberg, V. I. *Org. Photochem.* **1967**, 1, 127. (b) Bellús, D. *Adv. Photochem.* **1971**, 8, 109. (c) Hageman, H. J.; Houben-Weyl *Methoden der Organischen Chemie*, 4th Ed., Muller, E. Ed., Vol IV/5b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1975**, 985. (d) Coyle, J. D. *Chem. Rev.* **1978**, 78, 97.

El mecanismo propuesto para esta reacción, implica la ruptura fotoquímica del enlace carbonilo-nitrógeno desde un estado excitado singlete $\pi\pi^*$ de la molécula.¹⁰⁶ El par de radicales resultante puede recombinarse dentro de una celda o jaula de disolvente (cage), o bien difundirse fuera de ésta y abstraer hidrógeno del medio, dando lugar a la formación de anilinas.



Esquema 1.27. Mecanismo de la fototransposición de Fries de anilidas.

¹⁰⁶ (a) Shizuka H.; Tanaka, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 2343. (b) Shizuka, H.; Tanaka, I. *Bull. Chem. Soc. Japan*, *42*, 52, 1969. (c) H. Shizuka and I. Tanaka; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 57. (d) Carlsson, D. J.; Gan, L. H.; Wiles, D. M. *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2337. (e) Elad, D.; Rao, D. V.; Stenberg *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3252.

1.3.3 PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE ANILINAS

La anilina es la amina aromática que ha sido objeto de más estudios fotofísicos. En este apartado nos referiremos a los estados excitados de naturaleza singlete.

El espectro de absorción muestra dos bandas atribuibles a las transiciones ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ (290nm) y ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ (240 nm), correspondientes a los estados S_1 y S_2 , respectivamente.¹⁰⁷ El espectro de excitación es idéntico al de absorción.

La anilina es una molécula casi plana en el estado excitado S_1 (momento dipolar $\mu_a(S_1) = 2.801$ D), pero en el estado fundamental S_0 tiene un ángulo dihédrico de $\alpha = 38^\circ$ aprox. ($\mu_a(S_0) = 1.129$ D). Las medidas del momento dipolar permitieron determinar cuantitativamente el grado de separación de carga que acompaña la transición $S_1 \leftarrow S_0$ (transferencia de carga desde el átomo de nitrógeno hacia el anillo bencénico) ya que el momento dipolar en el S_1 muestra un aumento de casi el 150% respecto del S_0 .¹⁰⁸

Kohler y Getoff,¹⁰⁹ observaron que el rendimiento cuántico de fluorescencia disminuye considerablemente cuando se excita al S_2 respecto al rendimiento al excitar al S_1 . Este resultado implica transformaciones químicas fotoinducidas en el estado excitado singlete S_2 , atribuibles a la fotodisociación del enlace NH detectado por la emisión de H_2 , y eyección de un electrón (formación del electrón solvatado e^-_{aq} , $\Phi = 0.18$) detectado por transformación de N_2O , previamente adicionado como captador de electrones, en N_2 .

Los estudios de los procesos de relajación en el estado excitado han recibido gran atención en relación con las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de las aminas aromáticas. El proceso de relajación de la anilina en ciclohexano, en el estado excitado S_1 , consiste en un cruce intersistema ($\Phi_{CIS} = 0.68$), fluorescencia ($\Phi_F = 0.17$), conversión interna ($\Phi_{CI} = 0.08$), y la formación del radical anilino ($\Phi_{AN} = 0.07$) por la ruptura en β de la anilina. Al irradiar en disolución acuosa se observa una clara disminución de los

¹⁰⁷ Sarkar, S. K.; Kastha, G. S. *Spectrochim. Acta A.* **1992**, *48*, 1611.

¹⁰⁸ Jiang, J. C.; Lin, C. E. *Theochem.* **1997**, *392*, 181.

¹⁰⁹ Köhler, G.; Gettof, N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1980**, *13*, 76.

rendimientos cuánticos de fluorescencia ($\Phi_F = 0.03$) y cruce intersistema ($\Phi_{CIS} = 0.24$), en contraste con el aumento de conversión interna ($\Phi_{CI} = 0.54$) y la formación del electrón solvatado ($\Phi_{e^-_{aq}} = 0.18$).

La fluorescencia de la anilina tiene lugar desde el estado excitado singlete S_1 ($\lambda_{max} = 321$ nm) y su rendimiento cuántico depende de la longitud de onda de excitación: $\Phi_F = 0.17$ ($\lambda_{exc} = 290$ nm)¹¹⁰ y $\Phi_F = 0.11$ ($\lambda_{exc} = 254$ nm).¹¹¹

El rendimiento cuántico de fluorescencia Φ_F y de cruce intersistema Φ_{CIS} disminuyen significativamente al aumentar la temperatura. Este efecto puede atribuirse al aumento de los rendimientos cuánticos de formación del electrón solvatado $\Phi_{e^-_{aq}}$ y conversión interna Φ_{CI} .

Las anilinas y sus N-alquilderivados son buenos dadores de electrones. Por esto han sido ampliamente empleados para el estudio de la transferencia electrónica fotoinducida.¹¹²

Un ejemplo de estas investigaciones son las realizadas con anilinas secundarias y terciarias a través de un proceso inter- o intra-molecular para la desactivación de arenos que resulta en la formación de un exciplexo fluorescente estabilizado por transferencia de carga.¹¹³

¹¹⁰ Perichet, G.; Chapelon, R.; Pouyet. B. *J. Photochem.* **1980**, *13*, 67.

¹¹¹ Malkin, Ya. N.; Ruziev, Sh.; Pigorov, N. O.; Kuz'min, V. A. *Bull. Akad. USSR, Ser. Chem.* **1987**, *36*, 51.

¹¹² Yoon, U. C.; Mariano, P. S.; Givens, R. S.; Atwater III, B. W. *Advances in Electron Transfer Chemistry*. Vol. 4. Edited by P. S. Mariano. JAI Press Inc., Greenwich. **1994**, p. 117.

¹¹³ Weller, A. *The Exciplex*. Edited by M. Gordon and W. R. Ware. Academic Press, New York. **1975**, pp. 23-28.

1.4 FOTOQUÍMICA Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE ALQUENOS SENCILLOS Y ESTIRENOS

1.4.1 FOTOQUÍMICA DE ALQUENOS SIMPLES

El proceso principal en la irradiación directa de alquenos simples en disolventes no hidroxílicos es la isomerización *E/Z*, que también presentan con sensibilización de triplete. Otros procesos observables sólo en irradiación directa son: migración del doble enlace, formación de alquinos, abstracción de hidrógeno y transposiciones vía carbeno.^{114,115}

La irradiación de olefinas se realiza generalmente con lámparas de vapor de mercurio de baja presión (185 nm). Las olefinas altamente sustituidas se pueden irradiar con lámpara de media presión y filtros de cuarzo ($\lambda > 200$ nm).

Así, por ejemplo, la irradiación del 2,3-dimetil-2-buteno en hidrocarburos o éteres conduce a la formación de los fotoproductos del esquema 1.28 que provienen del carbeno o de la isomerización del doble enlace.¹¹⁶ La isomerización *E/Z* no es observable en este caso debido a la simetría del alqueno. El mismo comportamiento fotoquímico ha sido observado en fase gaseosa.¹¹⁷

En disoluciones alcohólicas o acuosas, se forman fotoproductos de adición en competición con los fotoproductos que provienen del carbeno.¹¹⁸

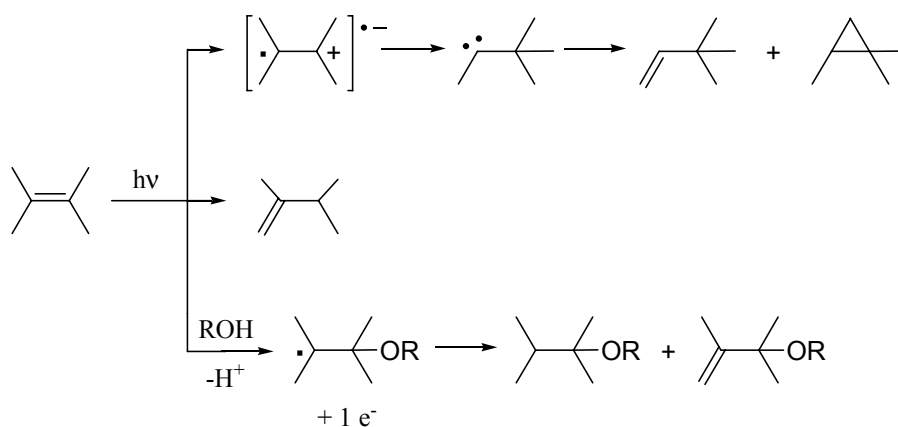
¹¹⁴ Horspool, W. M. *Photochem.* **2001**, *32*, 117.

¹¹⁵ Kropp, P. J. *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Ed. Horspool. CRC Press, Boca Raton. **1994**.

¹¹⁶ Fields, T. R.; Kropp, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7559.

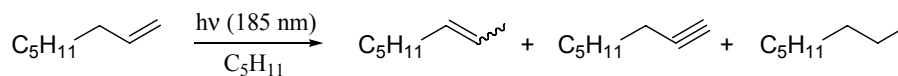
¹¹⁷ (a) Collin, G. J.; Deslauriers, H.; Wieckowski, A. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 944. (b) Collin, G. J.; Deslauriers, H. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1510.

¹¹⁸ Kropp, P. J.; Reardon, E. J.; Gabriel, Z. L. F.; Willard, K. F.; Hattaway, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7058.



Esquema 1.28. Procesos principales en la irradiación del 2,3-dimetil-2-buteno.

La irradiación del 1-octeno, alqueno monosustituido, conduce a los productos de migración del doble enlace *E/Z*-2-octeno (33%), además del alquino (27%) y un producto de reducción (2%).¹¹⁹



Esquema 1.29. Fotoproductos de la irradiación del 1-octeno.

1.4.2 FOTOQUÍMICA DE ESTIRENOS

El estireno y sus derivados juegan un papel importante en diferentes aspectos de la química orgánica: en la comprensión de la conjugación y la aromaticidad, como intermedios en síntesis (especialmente en química de polímeros) y como subestructuras de gran cantidad de productos naturales.¹²⁰

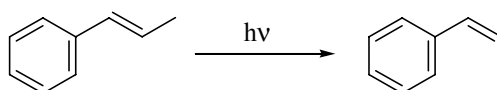
¹¹⁹ Inoue, Y.; Mukai, T.; Hakushi, T. *Chem. Lett.* **1984**, 1725.

¹²⁰ Grassian, V. H.; Bernstein, E. R.; Secor, H. V.; Seeman, J. I. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3470.

A) Isomerizaciones *cis/trans* del doble enlace en β -metilestirenos

A temperatura ambiente, el proceso de isomerización del doble enlace estirénico parece tener lugar a partir del estado triplete, al que se accede fácilmente tras irradiación directa.

Desde el estado singlete también puede ocurrir la isomerización *cis/trans* del doble enlace, pero siempre que haya activación térmica.¹²¹⁻¹²⁷



Esquema 1.30. Fotoisomerización *cis/trans* del β -metilestireno.

B) Reacción de transposición di- π -metano y oxa-di- π -metano

Cuando el estireno está separado por un carbono de otra insaturación, pueden tener lugar reacciones de fototransposición di- π -metano (esquema 1.31a) u oxa-di- π -metano (esquema 1.31b), a través de un mecanismo radicalario.^{128,129}

¹²¹ Rockley, M. G.; Salisbury, K. *J. Chem. Soc. Perkin II*. **1973**, 1582.

¹²² Hui, M. H.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 833.

¹²³ Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2204.

¹²⁴ Said, M.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 312.

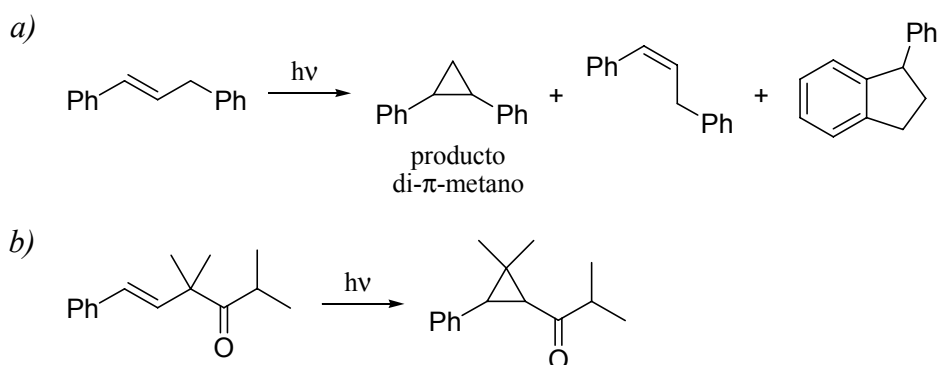
¹²⁵ Lewis, F. D.; Bassani, D. M.; Caldwell, R. A.; Unett, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10477.

¹²⁶ Brenan, C. N.; Caldwell, R. A.; Elbert, J. E.; Unett, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3460.

¹²⁷ Bearpark, M. J.; Olivucci, M.; Wilsey, S.; Bernardi, F.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6944.

¹²⁸ Griffin, G. W.; Covell, J.; Petterson, R. C.; Dodson, R. M.; Klose, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1410.

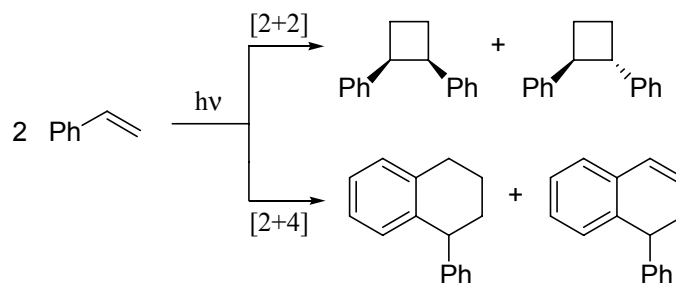
¹²⁹ Armesto, D.; Ortiz, M. J.; Agarrabeitia, A. R. *Mol. Supramol. Photochem.* **2005**, *12*, 161.



Esquema 1.31. Ejemplos de transposición di- π -metano (a) y oxa-di- π -metano (b).

C) Dimerizaciones [2+2] y [2+4]

La reacción fotoquímica de dimerización del estireno da lugar a la formación de cis- y trans-1,2-difenilciclobutano, 1-feniltetralina y 1-fenil-1,2-dihidronaftaleno,^{130,131} como se muestra en el esquema 1.32.



Esquema 1.32. Dimerización [2+2] (arriba) y [2+4] (abajo) del estireno.

¹³⁰ Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1289.

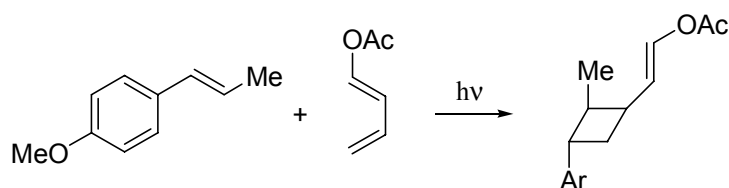
¹³¹ Brown, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1916.

La transferencia electrónica fotosensibilizada en el estireno y en algunos derivados, tales como el 4-metilestireno, el 3-metoxiestireno o el α -metilestireno, conduce a la formación de dímeros [4+2] como productos mayoritarios, mientras que en otros casos, como con el 4-metoxiestireno, se obtienen dímeros [2+2] junto con trazas de [2+4].^{132,133}

La competencia entre la dimerización [2+2] y la [2+4] en derivados del estireno, vía catión radical, parece estar relacionada con el potencial de ionización del dieno: así, estirenos de bajo potencial de ionización forman ciclobutanos, mientras que estirenos de elevado potencial de ionización dan lugar a tetralinas.

D) Cicloadición cruzada [2+2]

Un ejemplo de este tipo de procesos es la cicloadición [2+2] entre el (E)-1-(*p*-metoxifenil)propeno y el 1-acetoxi-1,3-butadieno, que tiene lugar al irradiar en presencia de dicianobenceno (DCB), en disolución de acetonitrilo.¹³⁴



Esquema 1.33. Ejemplo de cicloadición cruzada [2+2].

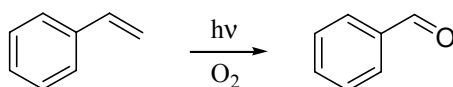
E) Oxidaciones

Por irradiación de los complejos de transferencia de carga de arilolefinas en presencia de oxígeno, se obtienen benzaldehídos, del mismo modo que poniendo en contacto dichas arilolefinas con semiconductores.¹³⁵

¹³² Yamaguchi, K.; Oh, S. C.; Shirota, Y. *Chem. Lett.* **1986**, 1445.

¹³³ Yamamoto, M.; Asanuma, T.; Nishijima, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 53.

¹³⁴ Bauld, N. L.; Bellville, D. J.; Harirchain, B.; Lorenz, K. T.; Pabon, R. A.; Reynolds, D. W.; Wirth, D. D.; Chiou, H. S.; Marsh, B. K. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 371.

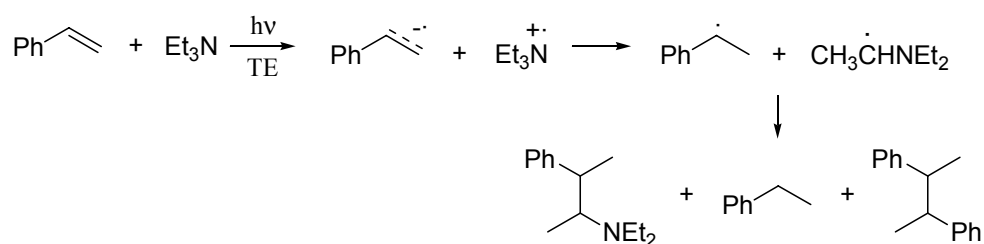


Esquema 1.34. Fotooxidación del estireno en presencia de oxígeno.

F) Reacciones fotoquímicas en presencia de aminas

F.1) Adiciones intermoleculares

Las reacciones fotoquímicas de estirenos con aminas en disolventes polares transcurren a través de los iones radicales generados por transferencia electrónica, dando lugar a los productos de reducción y aminados de los estirenos (ver esquema 1.35).¹³⁶



Esquema 1.35. Adición de la trietilamina al estireno.

F.2) Adiciones intramoleculares

La irradiación de estirilaminas conduce a ciclaciones intramoleculares en disolventes polares y apolares. La adición intramolecular genera mezclas de aductos regioisoméricos, donde la formación del enlace C-N ocurre desde el carbono en β o α . El mecanismo de la fotociclación es un mecanismo de transferencia electrónica intramolecular.¹³⁷

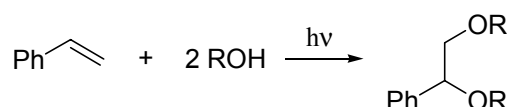
¹³⁵ Fox, M. A.; Chanon, M. *Photoinduced Electron Transfer*; Eisevier: New York, **1988**: partes B y C.

¹³⁶ Susumu, T.; Hida, S.; Takamuku, S.; Sakurai, H. *Nippon Kagaku Kaishi* **1984**, 152.

¹³⁷ Lewis, F. D.; Reddy, G.; Schneider, S.; Gahr, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3498.

G) Reacciones fotosensibilizadas con alcoholes

La irradiación fotosensibilizada del estireno en presencia de 9,10-dicianoantraceno (DCA) o de un sensibilizador de Cu^{+2} , en disoluciones de alcohol/acetonitrilo, conduce a los correspondientes 1,2-dialcoxi derivados, como se muestra en el esquema 1.36.¹³⁸



Esquema 1.36. Adición fotosensibilizada de alcoholes al estireno.

1.4.3. PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE ALQUENOS SENCILLOS Y ESTIRENOS

El espectro de absorción de alquenos simples en disolución consiste típicamente en bandas no estructuradas entre 185-195 nm ($\epsilon = 5 \cdot 10 \cdot 10^{13}$). Los máximos de absorción se desplazan a longitud de onda mayor (210-255 nm) al aumentar el grado de sustitución. El espectro de absorción consiste en dos transiciones $\pi-\pi^*$ y $\pi-R(3s)$. Además, presenta una absorción débil atribuible a la transición $\pi-\sigma^*$ de los alquenos en estado líquido.

Los alquenos presentan una fluorescencia débil desde el estado $\pi-R(3s)$. El máximo de emisión, cuando se excita a 185 nm, varía de 231 nm hasta a 263 nm, a medida que aumenta el grado de sustitución. El rendimiento cuántico es muy bajo y está comprendido entre $1 \cdot 10^{-6}$ y $1.5 \cdot 10^{-4}$.

En esta apartado haremos alusión a las propiedades fotofísicas del estireno, ya que el doble enlace aislado no se puede excitar en nuestras condiciones de trabajo (irradiación a longitud de onda $\lambda > 200$ nm).

El comportamiento espectroscópico del estireno ha sido ampliamente estudiado. Su espectro de absorción en fase gas en la región UV consiste en dos bandas. La de menor energía, más estructurada, se encuentra en la región de $\lambda = 260-290$ nm, y es asignable al

¹³⁸ Mizuno, K.; Yoshika, K.; Otsuji, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 941.

S₁, mientras que la segunda banda, correspondiente al S₂, es más intensa y está débilmente estructurada. Los máximos de absorción, en el caso del β-metilestireno (284 y 250 nm),¹³⁹ cambian ligeramente en disolventes polares apróticos.

La emisión de fluorescencia presenta dos componentes; una desplazada hacia el rojo, con λ_{max} = 303 nm, atribuida a la emisión desde el estado S₁ coplanar, y otra desplazada hacia el azul con λ_{max} = 293 nm, atribuida a un estado excitado torsionado resultante de una rotación interna alrededor del doble enlace C=C.

El tiempo de vida y el rendimiento cuántico de fluorescencia del estireno y del β-metilestireno en fase vapor son función de la longitud de onda de excitación, encontrándose valores máximos a 290 nm y valores mínimos alrededor de 255 nm. En disolución de hexano, se ha encontrado que a 254 nm el resultado es la excitación selectiva al S₂, mientras que a 281 nm se excita selectivamente al S₁. El rendimiento cuántico de fluorescencia es menor cuando la excitación es al nivel S₂ que cuando lo es al S₁, lo que indica que la conversión interna de S₂ a S₁ no es el único proceso de desactivación de S₂ en disolución. En la bibliografía reciente se pueden encontrar datos sobre la fluorescencia del estireno y del β-metilestireno.

En la Tabla 1.2 se muestran algunos de estos datos bibliográficos para el estireno y derivados.^{125,140}

Tabla 1.2. Datos fotofísicos de algunos estirenos.

Compuesto	λ _f (nm) ^a	τs (ns)	Φ _f	10 ⁻⁷ K _f (s ⁻¹)	Φ _i
Estireno	305	14.6	0.24	1.6	-
<i>trans</i> -β-metilestireno	308	11.8	0.35	3.0	0.03
<i>cis</i> -β-metilestireno	308	2.2	0.03	1.4	0.03

a) Espectros realizados a temperatura ambiente en soluciones desoxigenadas de ciclohexano. Donde λ_f es el máximo de emisión, τs es el tiempo de vida, Φ_f es el rendimiento cuántico de fluorescencia y Φ_i es el rendimiento cuántico de la isomerización *cis-trans*.

¹³⁹ Jaffe, H. H.; Orchin, M. *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Inc, New York. 1962.

¹⁴⁰ Brede, O.; David, F.; Steenken, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *97*, 127.

1.5. INDUCCIÓN QUIRAL

La síntesis asimétrica es un área de especial relevancia en la química actual debido a la importancia que presentan los compuestos quirales en numerosos campos, como por ejemplo el farmacéutico y agrícola, donde a menudo la eficacia de un agente biológico quiral depende del enantiómero administrado. La enantio- y la diastereodiferenciación son los principales objetivos a la hora de desarrollar nuevas metodologías de catálisis o síntesis asimétrica. Se han dedicado esfuerzos considerables en los últimos años para desarrollar nuevas vías que permitan controlar la estereoselectividad.¹⁴¹⁻¹⁵⁰ En este contexto, la inducción asimétrica fotoquímica es una alternativa muy atractiva a las síntesis asimétricas térmica o enzimática, con las ventajas de que la irradiación puede realizarse en un amplio rango de temperaturas sin afectar al mecanismo de reacción y puede controlarse la estereoquímica en el estado excitado.¹⁵¹⁻¹⁶⁰

¹⁴¹ Wessig, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2168.

¹⁴² Seyden-Penne, J. *Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis*; Wiley, New York, **1995**.

¹⁴³ Nógrádi, M. *Stereoselective Synthesis*, 2nd Ed., VCH, Weinheim, **1995**.

¹⁴⁴ Noyori, R. *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; Wiley, New York, **1994**.

¹⁴⁵ Wong, C. H.; Whitesides, G. M. *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*; Pergamon, Oxford, **1994**.

¹⁴⁶ Collins, A. N.; Sheldrake, G. N.; Crosby, J. *Chirality in Industry*; Wiley, Chichester, **1992**, Vol. 1; Wiley, Chichester, **1997**, Vol. 2.

¹⁴⁷ Sheldon, R. A. *Chirotechnology-Industrial Synthesis of Optically Active Compounds*; Marcel Dekker, New York, **1993**.

¹⁴⁸ Hayashi, T.; Tomioka, K.; Yonemitsu, O. *Asymmetric Synthesis: Graphical Abstracts and Experimental Methods*; Kodansha/Gordon and Breacht Tokyo/Amsterdam, **1998**.

¹⁴⁹ Gawley, R. E.; Aube, J. *Principles of Asymmetric Synthesis*, ed. Baldwin, J. E.; Magnus, F. R. S.; Magnust P. D. Pergamon, Oxford, **1996**.

¹⁵⁰ Ager, D. J.; East, M. B. *Asymmetric Synthetic Methodology*, CRC Press, Boca Raton. **1996**.

¹⁵¹ Boyd, M. K.; Zopp, G. M. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2003**, *99*, 396.

¹⁵² Raw, H. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 535.

¹⁵³ (a) Inoue, Y. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 741. (b) Everitt, S. R. L.; Y. Inoue, *Organic Molecular Photochemistry*, ed. Ramamurthy, V.; Schanze, K. Marcel Dekker, New York, **1999**, p. 71.

¹⁵⁴ Inoue, Y.; Matsushima, E.; Wada, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10687.

¹⁵⁵ (a) Koch, H.; Runsink, J.; Scharf, H. D.; Leismann, H. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1485. (b) Buschmann, H.; Scharf, H. D.; Hoffman, N.; Plath, M. W.; Runsink, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5367. (c) Koch, H.; Runsink, J.; Scharf, H. D. *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 3217.

¹⁵⁶ Inoue, Y.; Takamuku, S.; Kunitomi, Y.; Sakurai, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 1672..

¹⁵⁷ Tolbert, L. M.; Ali, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1742.

¹⁵⁸ Martin, R. H. *Chimia*, **1975**, *29*, 137.

¹⁵⁹ Cochez, Y.; Jespers, J.; Libert, V.; Mislou, K.; Martin, R. H. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, *84*, 1033.

¹⁶⁰ Cochez, Y.; Martin, R. H.; Jespers, J. *Isr. J. Chem.* **1976/77**, *15*, 29.

1.5.1. MÉTODOS FOTOQUÍMICOS DE INDUCCIÓN ASIMÉTRICA EN DISOLUCIÓN

En las reacciones fotoquímicas asimétricas, el medio de reacción y la fuente quiral utilizada son los factores más importantes para determinar el mecanismo de transferencia de la información quiral y el rendimiento óptico de los fotoproductos.

La estequiometría fuente quiral/sustrato y la forma de excitación, se convierten en un problema de inevitable elección. Así, las reacciones fotoquímicas asimétricas en disolución se han clasificado en varias categorías por Rau e Inoue, según la fase y la fuente quiral utilizada.^{161,162}

A) Empleo de sustituyentes quirales

Una fuente química quiral es frecuentemente utilizada en fotoquímica asimétrica; un sustituyente quiral, que juega el papel de un auxiliar quiral, próximo a un sustrato proquiral para facilitar la diastereodiferenciación. La inducción asimétrica depende de ciertas características del sustituyente quiral, como el factor estérico, electrónico e interacciones por enlaces de hidrógeno en el estado excitado o fundamental. El sustituyente quiral se utilizó en fotociclaciones, fotocicloadiciones [2+2], fototransposiciones y fotoeliminaciones.¹⁶³⁻¹⁶⁵

B) Empleo de disolventes quirales

El disolvente quiral juega un papel activo como un dador de electrón o protón en la etapa/s de enantiodiferenciación, o actúa como un entorno quiral pasivo cuando interviene en la formación de enlaces débiles de hidrógeno.¹⁶⁶

¹⁶¹ Inoue, Y.; Everitt, S. R. L. *Mol. Supramol. Photochem.* **1999**, *3*, 71.

¹⁶² Rau, H. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 535.

¹⁶³ Grenn, B. S.; Rabinsohn, Y.; Rejto, M. *Carbohydr. Res.* **1975**, *45*, 115.

¹⁶⁴ Grenn, B. S.; Rabinsohn, Y.; Rejto, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 313.

¹⁶⁵ Grenn, B. S.; Hagler, A. T.; Rabinsohn, Y.; Rejto, M. *Isr. J. Chem.* **1976/77**, *15*, 124.

¹⁶⁶ Inoue, Y.; Ikeda, H.; Kaneda, M.; Suminara, T.; Everitt, S. R. L.; Wada, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 406.

C) Empleo de agentes complejantes quirales

Es una de las fuentes quirales más eficientes para inducir actividad óptica en moléculas proquirales usando un agente complejante quiral que interacciona con el sustrato en cualquiera de las etapas de reacción fotoquímica y en el proceso térmico.¹⁶⁷

D) Fotosensibilización asimétrica

El uso de los fotosensibilizadores quirales mostró ser un método prometedor para transferir la información quiral desde el sensibilizador a la molécula proquiral con gran eficiencia, aunque la pureza óptica es de baja a moderada.¹⁶⁸

E) Luz polarizada circularmente (LCP)

Las reacciones fotoquímicas asimétricas directas con la LCP juegan un papel crucial en la síntesis abiótica de moléculas naturales ópticamente activas.^{169,170} La LCP fue la primera en utilizarse, pero los rendimientos ópticos son en general bajos.¹⁷¹

¹⁶⁷ Wada, T.; Inoue, Y. *Mol. Supramol. Photochem.* **2004**, *11*, 341.

¹⁶⁸ Inoue, Y. *Mol. Supramol. Photochem.* **2004**, *11*, 129.

¹⁶⁹ Sato, I.; Sugie, R.; Matsueda, Y.; Furumura, Y.; Soai, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4490.

¹⁷⁰ Bowering, N.; Lischke, T.; Schmidtke, B.; Muller, N.; Khalil, T.; Heinzmann, U. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1187.

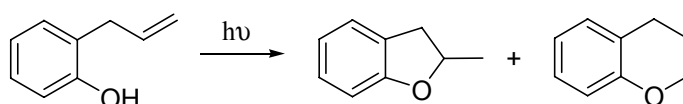
¹⁷¹ Rau, H. *Mol. Supramol. Photochem.* **2004**, *11*, 1.

1.6. ANTECEDENTES SOBRE SISTEMAS ARENO/OLEFINA

1.6.1. FOTOQUÍMICA DE 2-ALILFENOLES

La fotoquímica del 2-alilfenol y sus derivados ha sido exhaustivamente estudiada. En los últimos 30 años han aparecido varias publicaciones sobre la fotociclación de este tipo de compuestos a dihidrobenzofuranos y dihidrobenzopiranos, debido al interés existente sobre aspectos mecanísticos de esta reacción.¹⁷²⁻¹⁷⁸

En el esquema 1.37 se muestran los fotoproductos inicialmente detectados en la irradiación del 2-alilfenol, si bien Shani y colaboradores detectaron trazas de productos no identificados.



Esquema 1.37. Fotociclación del 2-alilfenol

La fotociclación fue explicada de acuerdo con la teoría de transferencia protónica intramolecular en el estado excitado, según la cual el proceso ocurre a través de la protonación del estado fundamental de la olefina desde el fenol en estado excitado, seguida por ciclación térmica de los zwitteriones resultantes.¹⁶²⁻¹⁶⁸ Posteriores estudios han propuesto como mecanismo de reacción la transferencia electrónica molecular en el estado excitado desde la subestructura dadora fenólica a la subestructura aceptora olefínica.¹⁷⁹

¹⁷² Jimenez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 783.

¹⁷³ Jimenez, M. C.; Marquez, F.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 197.

¹⁷⁴ Kitamura, T.; Imagawa, T.; Kawanisi, M. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3451.

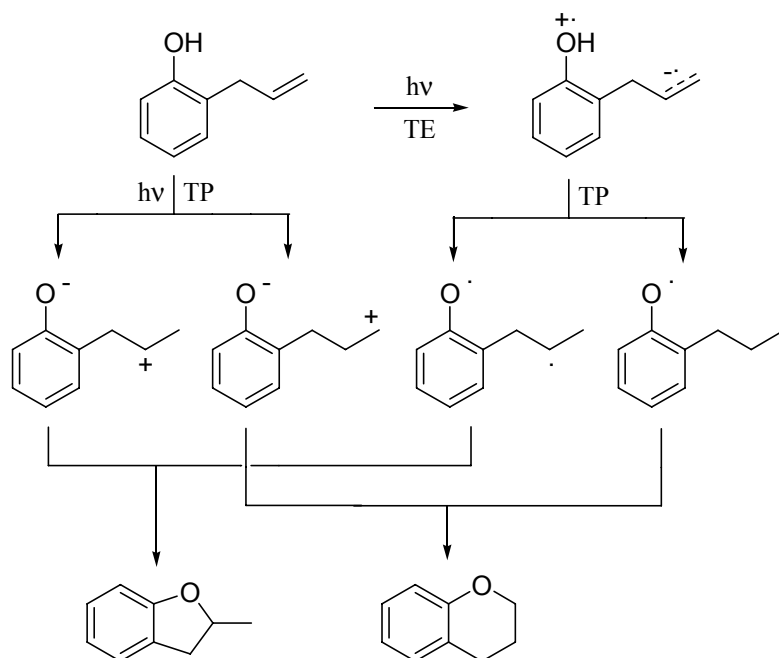
¹⁷⁵ Shani, A.; Mechoulam, R. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 601.

¹⁷⁶ Kropp, P. J.; Krauss, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7466.

¹⁷⁷ Horspool, W. M.; Pauson, P. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 195.

¹⁷⁸ Fráter, G.; Schmid, H. *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 255.

¹⁷⁹ Morrison, H. *Org. Photochem.* **1979**, *4*, 143.



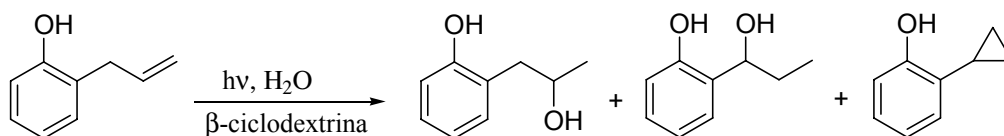
Esquema 1.38. Posibles procesos involucrados en la fotociclación del 2-alilfenol

Ambas rutas explican la formación preferencial del éter cíclico de cinco miembros frente al de seis miembros, ya que tanto el carbocatión como el radical son más estables en los intermedios precursores del dihidrobenzofurano que en los que conducen al dihidrobenzopirano, debido a la sustitución.

En un trabajo más reciente sobre la fotoquímica del 2-alilfenol¹⁸⁰ se detectaron, además de los dos éteres cíclicos mencionados, siete productos minoritarios adicionales cuando se llevó a cabo la irradiación en ciclohexano. La formación de los nuevos fotoproductos se ha explicado mediante rutas mecanísticas que implican transferencia inicial de electrón o protón entre dos moléculas de 2-alilfenol, así como reacción di- π -metano. En el esquema 1.39 se muestran los productos minoritarios detectados, así como las vías de obtención propuestas.

¹⁸⁰ Miranda, M. A.; Tormos, R. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3304.

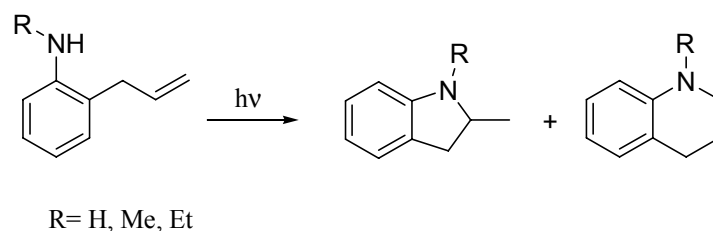
La irradiación del 2-alilfenol empleando un medio de ciclodextrina permite conseguir la adición de agua al doble enlace aislado.¹⁸²



Esquema 1.40. Adición de agua a 2-alilfenoles en ciclodextrinas.

1.6.2. FOTOQUÍMICA DE 2-ALILANILINAS

La irradiación directa en benceno de la 2-alilanilina y sus *N*-alquil derivados ha sido estudiada por Hansen y colaboradores.¹⁰¹ La irradiación de estos compuestos conduce a la obtención de indolinas y tetrahydroquinolinas, como se muestra en el esquema 1.41.



R= H, Me, Et

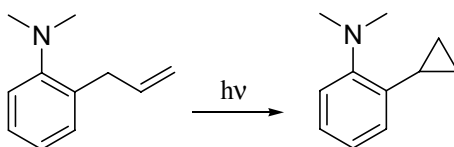
Esquema 1.41. Fotoproductos de la 2-alilanilina.

La fotociclación, según los autores, ocurre a través de un mecanismo de transferencia electrónica desde la subestructura dadora anilínica en estado excitado a la subestructura aceptora olefínica en el estado fundamental.¹⁸³ Se formaría el catión radical de la anilina y el anión radical de la olefina. Tras transferencia protónica y recombinación se llegaría a los productos.

¹⁸² (a) Jiménez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Chem. Commun.* **2001**, 22, 2328. (b) Monti, S.; Manoli, F.; Manet, I.; Marconi, G.; Mayer, B.; Tormos, R. E.; Miranda, M. A. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2005**, *173*, 349.

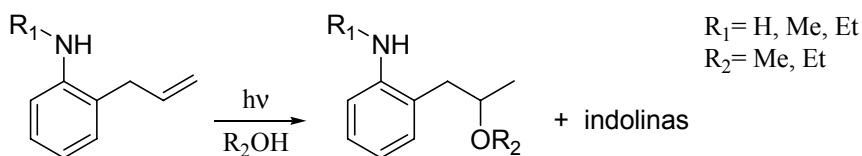
¹⁸³ Benali, O.; Miranda, M. A.; Tormos, R., *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2317.

Cuando el nitrógeno de la anilina está disustituido con grupos alquilo, los productos formados son los resultantes de la fototransposición di- π -metano (esquema 1.42).¹⁸⁴



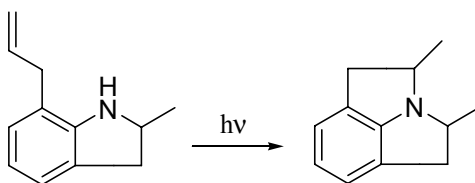
Esquema 1.42. Fotoquímica de la *N,N*-dialquil-2-alilanilina.

La irradiación de *o*-alquenilanilinas en presencia de alcoholes da lugar a *o*-(1-alquiléter)anilinas. Se ha propuesto que la reacción ocurre a través de un mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida a partir de un intermedio espirodienimínico.¹⁸⁵



Esquema 1.43. Irradiación de *o*-alquenilanilinas en presencia de alcohol.

Por otra parte, las 8-aliltetrahidroquinolinas ciclan en presencia de ácido polifosfórico, PdCl₂ o bajo irradiación UV para dar lugar a productos cíclicos. Por ejemplo, la irradiación de la 8-alil-2-metilindolina, conduce a los derivados del [3,2,1-hi]indol (esquema 1.44).¹⁸⁶



Esquema 1.44. Fotociclación de la 8-alil-2-metilindolina.

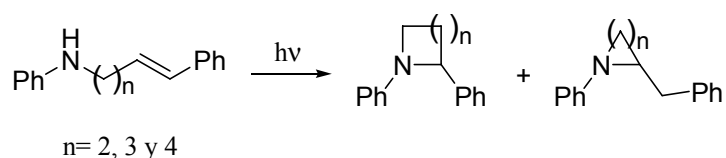
¹⁸⁴ Scholl, B.; Hansen, H. J. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1936.

¹⁸⁵ Jolindon, S.; Hansen, H. J. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2581.

¹⁸⁶ Kouznetsov, V.; Palma, A.; Ewert, C.; Varlamov, A. *J. Heterocyclic Chem.* **1998**, *35*, 761.

1.6.3. FOTOQUÍMICA DE DERIVADOS DE LA *N*-CINAMILANILINA

Los homólogos de cadena larga de la *N*-cinamilanilina ciclan bajo irradiación directa dando lugar a pirrolidinas y piperidinas junto con productos de isomerización *cis/trans* (esquema 1.45). Además, los autores de este trabajo observaron regioselectividad en disolventes polares. El mecanismo propuesto para la fotociclación es un mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida con formación del radical catión de la anilina y el radical anión del estireno que recombina para dar lugar a los fotoproductos de ciclación (mecanismo similar al de la fotociclación de la 2-alilililina). En estos compuestos se observó también la formación de exciplejos intramoleculares.¹⁸⁷



Esquema 1.45. Fotociclación de algunas *N*-cinamilanilinas.

1.6.4. FOTOGENERACIÓN DE METILUROS DE *o*-QUINONAS

Los metiluros de *o*-quinonas (6-alkilidenciclohexa-2,4-dienonas) son intermedios sintéticos valiosos con comportamiento dual como reactivos electrófilos y nucleófilos.¹⁸⁸ Además tienen una interesante actividad biológica, como citotoxinas responsables del efecto de algunos medicamentos antitumorales, antibióticos y alquilantes del ADN.¹⁸⁹

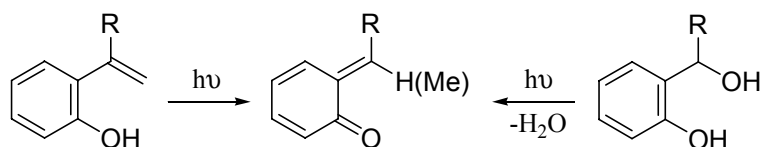
Estos intermedios han sido generados de diversas maneras, incluyendo la transferencia intramolecular de protón en el estado excitado (TIPEE) en *o*-hidroxiestirenos o mediante la eliminación de agua foto-inducida desde *o*-hidroxibencil alcoholes (esquema 1.46).

¹⁸⁷ Lewis, F. D.; Wagner-Brenan, J. M.; Millert, A. M. *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 595.

¹⁸⁸ Wan, P.; Barker, B.; Diao, L.; Fischer, M.; Shi, Y.; Yang, C. *Can. J. Chem.*, **1996**, *74*, 465.

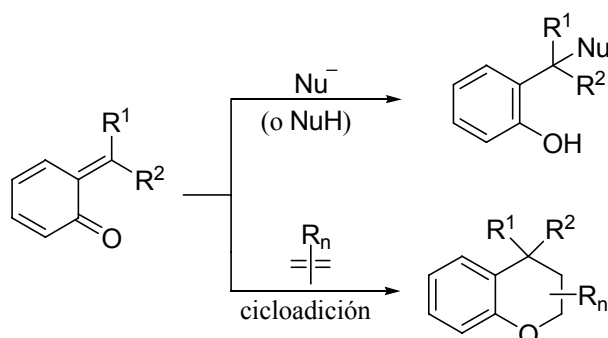
¹⁸⁹ (a) Peter, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *101*, 753. (b) Bolton, J. L.; Pisha, E.; Zhang, F.; Qiu, S. *Chem. Res. Toxicol.*, **1998**, *11*, 1113. (c) Pande, P.; Shearer, J.; Yang, J.; Greenber, W. A.; Rokita, S. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6773.

Asimismo, han sido detectados por medio de fotólisis de destello láser de ambos precursores y exhiben bandas características absorción de un transiente a 400 nm.¹⁹⁰⁻¹⁹²



Esquema 1.46. Fotogeneración de metiluros de *o*-quinonas mediante TIPEE en *o*-hidroxiestirenos (izq.) o por deshidratación de *o*-hidroxibencil alcoholes (der.).

En presencia de agua, los metiluros de *o*-quinonas conducen a una hidratación catalizada por ión hidronio por medio de un mecanismo de reacción que involucra un equilibrio rápido de protonación sobre el oxígeno carbonílico, seguido por una adición nucleofílica de agua. Los únicos fotoproductos son los correspondientes bencil alcoholes. Otros nucleófilos (MeOH, SCN⁻, Br⁻, etc.) o alquenos electrónicamente ricos pueden también ser usados para atrapar el intermedio generado, para dar productos de adición o cicloadición, respectivamente (esquema 1.47).^{191,192}



Esquema 1.47. Reacción de los metiluros de *o*-quinonas con nucleófilos y dienófilos.

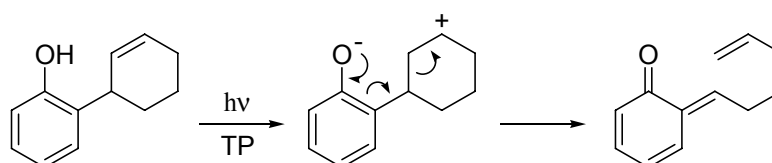
¹⁹⁰ (a) Foster, K. L.; Baker, S.; Brousmiche, D. W.; Wan, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1999**, *129*, 157.

(b) Barker, B.; Diao, L.; Wan, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, *104*, 91.

¹⁹¹ (a) Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Zhu, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 717. Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Zhu, Y. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2002**, *1*, 67. (b) Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Zhu, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8089. (c) Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Zhu, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9854.

¹⁹² (a) Brousmiche, D. W.; Wan, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, *149*, 71. (b) Diao, L.; Yang, C.; Wan, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5369.

La inserción de un grupo metileno entre las especies fenol y olefina parece impedir la formación de los metiluros de *o*-quinonas, las cuales nunca se han observado en la fotólisis del *o*-alilfenol. No obstante, en una comunicación nuestro grupo ha informado de la generación de un metiluro de *o*-quinona desde el 2-(2'-ciclohexenil)fenol (esquema 1.48) a través de una transferencia intramolecular de protón en el estado excitado inicial, desde la subunidad fenólica al doble enlace, y posterior ruptura del enlace C-C, con apertura concomitante de anillo.¹⁹³



Esquema 1.48. Fotogeneración de metiluros de *o*-quinonas desde el 2-(2'-ciclohexenil)fenol.

1.6.5. FORMACIÓN DE COMPLEJOS XH/ π

Algunos autores han propuesto la formación de exciplexos en sistemas amina/olefina, aunque su papel como intermedios en el mecanismo de fotociclación no ha sido establecido.^{187,194}

La interacción intramolecular entre sistemas amino y alilo en 2-alilanilinas ha sido analizada teóricamente con cálculos semiempíricos, además de ser evidenciada en el estado fundamental por medio de espectroscopía ultravioleta e infrarroja.^{195,196} Trabajos similares han sido publicados para las interacciones OH/ π en 2-alilfenoles.¹⁹⁶⁻¹⁹⁸

¹⁹³ Delgado, J.; Espinós, A.; Jiménez, M. C.; Miranda, M. A. *Chem. Commun.* **2002**, 20, 2636.

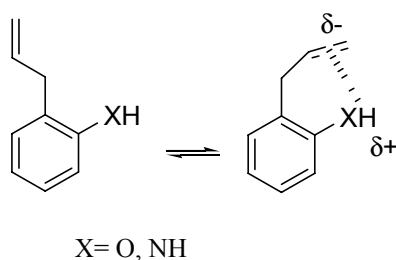
¹⁹⁴ Jolindon, S.; Hansen, H. J. *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2581.

¹⁹⁵ Trinquier, G.; Paillous, N.; Lattes, A.; Malrieu, J.-P., *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 403.

¹⁹⁶ Trinquier, G.; Malrieu, J.-P., *J. Mol. Struct.* **1978**, 49, 155.

¹⁹⁷ Gersh, S.; Levy, O.; Markovits, Y.; Shani, A., *Tetrahedron* **1975**, 31, 2803.

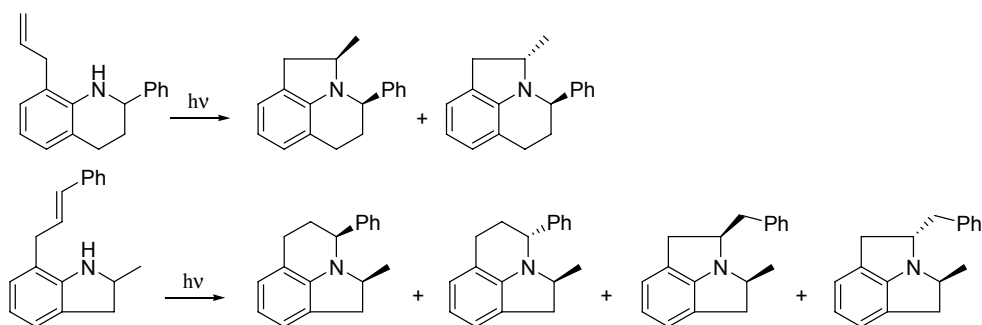
¹⁹⁸ Bosch-Mol탈vá, M. T.; Domingo, L. R.; Jiménez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1998**, 2175.



Esquema 1.49. Formación de complejos intramoleculares XH/π.

1.6.6. DIASTEREOSELECTIVIDAD CONTROLADA EN LA FOTOCICLACIÓN DE DERIVADOS RÍGIDOS DE LA 2-ALILANILINA

Estudios recientes de nuestro grupo han mostrado que la fotociclación de los compuestos 8-alil-2-fenil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina y 7-(*trans*-2-cinamil)-2-metilindolina, derivados rígidos de la 2-alilanilina, tiene lugar con una marcada regioselectividad, dando lugar a lilolidinas como fotoproductos mayoritarios. En ambos casos fueron detectados excíplejos, tanto en hexano como en acetonitrilo, lo cual apoya el mecanismo de transferencia de electrón en el estado excitado propuesto en el caso de las 2-alilanilinas.¹⁹⁹



Esquema 1.50. Fotociclación de la 8-alil-2-fenil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina y la 7-(*trans*-2-cinamil)-2-metilindolina.

¹⁹⁹ Benali, O.; Miranda, M. A.; Tormos, R.; Gil, S., *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7915.

Aunque la diastereoselectividad es limitada a temperatura ambiente, en el caso de la 7-(*trans*-2-cinamil)-2-metilindolina ésta resultó ser dependiente de la temperatura, dando predominantemente el isómero *cis* a temperaturas altas o el *trans* a temperaturas bajas. Las relaciones lineales que se obtuvieron al representar el $\ln(k_t/k_c)$ frente a la inversa de la temperatura, permitieron una estimación de los parámetros de activación de este proceso (figura 1.1).

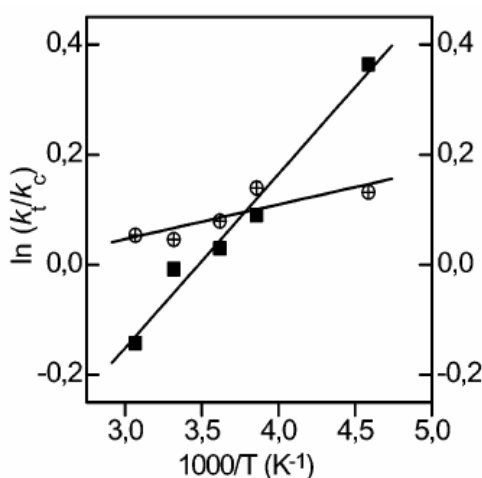


Figura 1.1. Efecto de la temperatura en el exceso diastereomérico (*ed*) en la fotociclación de la 8-allyl-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (\oplus) y la 7-(*trans*-2-cinamil)-2-metilindolina (\blacksquare); $k_t/k_c = (100 + \%ed)/(100 - \%ed)$. Los grados de conversión fueron próximos al 80%.

1.6.7. COMPETENCIA ENTRE TP Y TE

La transferencia de protón (TP) y de electrón (TE) en el estado excitado son dos de los procesos fotoquímicos más importantes (véase apartados 1.1.2.2 y 1.1.2.3, respectivamente). La competencia entre TP y TE (así como TP/TE acoplados) ha despertado recientemente una atención considerable, tanto desde el punto de vista teórico como práctico. En este contexto, se han estudiado sistemas polifuncionales que contienen un dador de protón, un dador de electrón y una especie aceptora.

Por ejemplo, los compuestos 4-dialquilaminosalicilaldehído y 4'-dialquilamino-3-hidroxiflavona muestran una fluorescencia dual asociada con una transferencia de protón intramolecular y una transferencia de carga en el estado excitado singlete.²⁰⁰⁻²⁰³

1.6.8. INTERMEDIOS BIRRADICALARIOS EN FOTOQUÍMICA

Los intermedios birradicalarios juegan un importante papel en muchos de los procesos térmicos y fotoquímicos. Los birradicales 1,n-diaril-1,n-alquendiilo (ej., esquema 1.51, izquierda) han sido propuestos como intermedios en una amplia variedad de reacciones tales como la foto-isomerización geométrica de cicloalcanos,²⁰⁴ la dimerización de estirenos²⁰⁵ y la fotoextrusión de CO₂, N₂, SO₂ o CO en lactonas,²⁰⁶ azoalcanos cíclicos,²⁰⁷ sulfonas²⁰⁸ o cetonas,^{209,210a,b} respectivamente. También han sido generados vía fotólisis, mediante la técnica de dos láseres-dos colores, del 1,n-dicloro-1,n-difenilalcanos.^{210,211}

²⁰⁰ Bardez, E.; Chatelain, A.; Larrey, B.; Valeur, B. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 2357.

²⁰¹ Moses, D. S.; Guharay, J.; Sengupta, P. K. *Spectrochim. Acta A*, **1999**, *55*, 903.

²⁰² Zhu, A.; Wang, B.; White, J. O.; Drickamer, H. G. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 891.

²⁰³ Chou, P.-T.; Yu, W.-S.; Cheng, Y.-M.; Pu, S.-C.; Yu, Y.-C.; Lin, Y.-C.; Huang, C.-H.; Chen, C.-T. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 6487.

²⁰⁴ Jones, G., II; Chow, Y. L. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1447.

²⁰⁵ (a) Caldwell, R. A.; Diaz, J.F.; Hrcir, D.C.; Unett, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8138. (b) Brown, W.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1916. (c) Li, T.; Padias, A.B.; Hall, H. K., Jr. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3899. (d) Kaufmann, K.F. *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 2649.

²⁰⁶ (a) Givens, R.S. *Org. Photochem.* **1981**, *5*, 227. (b) Budac, D.; Wan, P. *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, *67*, 135.

²⁰⁷ (a) Kopecky, K. R.; Soler, J. *Can. J. Chem.*, **1974**, *52*, 2111. (b) Kohmoto, Sh.; Yamada, K.; Joshi, U.; Kawatujji, T.; Yamamoto, M.; Yamada, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 127.

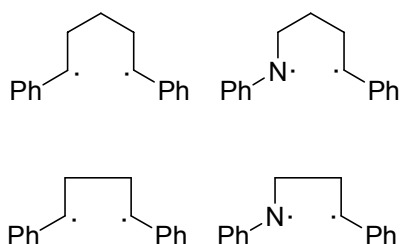
²⁰⁸ Zimmt, M. B.; Doubleday, Ch., Jr.; Turro, N. J. *J. Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134*, 549.

²⁰⁹ (a) Peyman, A.; Beckhaus, H. D.; Rüchardt, C. *Chem. Ber.* **1998**, *121*, 1027. (b) Zimmt, M. B.; Doubleday, Ch., Jr.; Gould, I. R.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6724. (c) Tarasov, V. F.; Klimenok, B. B.; Askerov, D. B.; Buchachenko, A. L. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1985**, *34*, 330.

²¹⁰ (a) Banks, J. T.; García, H.; Miranda, M. A.; Perez-Prieto, J.; Scaiano J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5049.

(b) Perez-Prieto, J.; Miranda, M.A.; García, H.; Kónya, K.; Scaiano, J. C. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3773. (c) Miranda, M. A.; Font-Sanchis, E.; Perez-Prieto, J.; Scaiano, J. C. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7842.

²¹¹ (a) Perez-Prieto, J.; Miranda, M. A.; Font-Sanchis, E.; Kónya, K.; Scaiano, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4923. (b) Miranda, M. A.; Perez-Prieto, J.; Font-Sanchis, E.; Kónya, K.; Scaiano, J. C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5713.



Esquema 1.51. Ejemplos de estructuras de algunos 1,n-azabirradicales y sus análogos con carbonos.

Comparativamente se conoce muy poco de los aza birradicales análogos (ej., esquema 1.51 derecha). Un precedente relacionado fue publicado por Platz y Burns.²¹² Estos autores fueron capaces de generar el birradical 1-imino-8-naftoquinometano (junto con 1-metil-8-nitrenonaftaleno) bajo fotólisis del 1-azido-8-metilnaftaleno en una matriz de 2-metiltetrahidrofurano a 77 °K, y la estructura fue asignada mediante ESR.

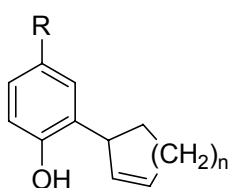
Los radicales centrados en nitrógeno también han sido propuestos como intermedios en la fotoquímica de pirrolidinas y sistemas bicromofóricos estireno-amina.¹⁸⁷ Sin embargo, aún no se han llevado a cabo estudios sistemáticos de la formación y del comportamiento de este tipo de birradicales.

²¹² Platz, M. S.; Burns, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4425.

Capítulo 2. Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. En la línea de anteriores investigaciones de nuestro grupo sobre la fotogeneración de metiluros de *o*-quinonas a partir de *o*-cicloalquenilfenoles (véase apartado 1.6.4), deseáramos ampliar nuestros estudios al efecto del tamaño del anillo de cicloalqueno y a la sustitución en el fenol sobre el mecanismo de fotogeneración de dichos intermedios.



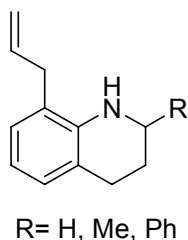
R= H, OCH₃, COCH₃, CF₃
n= 1, 2, 3 y 4

Esquema 2.1. Estructura de los *o*-cicloalquenilfenoles a estudiar.

2.2. Ya que el grupo amino y el sistema alilo son las dos subestructuras que participan en la fotociclación de las 2-alilanilinas, su interacción intramolecular (tanto en el estado fundamental como en el excitado) sería un factor clave por su influencia en las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de este grupo de compuestos (véanse los apartados 1.6.2 y 1.6.5).

Por tanto, y ya que la caracterización de las especies asociadas XH/ π constituye un campo a estudiar con mayor profundidad, sería interesante conocer si este tipo de especies exhiben bandas características de absorción que permitan su excitación selectiva. Si fuera así, sus propiedades de emisión podrían ser diferentes de aquellas del cromóforo anilina aislado, en el caso de que se mantuviera algún tipo de asociación NH/ π en el estado excitado.

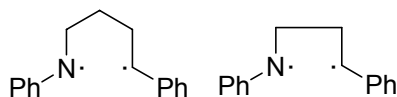
El segundo objetivo consistiría en llevar a cabo una investigación sistemática de este problema mediante medidas tanto en los espectros de emisión como de excitación. Para limitar la libertad conformacional, se han seleccionado como sustratos modelo algunas 8-allyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolinas.



Esquema 2.2. Estructura de las 8-allyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolinas a estudiar.

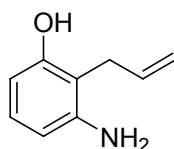
2.3. Como se indicó en el apartado 1.6.8, aún no se ha llevado a cabo un estudio sistemático de la formación y del comportamiento de los birradicales centrados en N y C dentro de una misma molécula.

Por tanto, hemos estado interesados en la química del birradical 1,5-difenil-1,5-azapentandiilo como una extensión lógica de nuestros estudios previos sobre su análogo centrado en el carbono (esquema 2.3).^{210a,c} También es conocida la química del análogo carbonado del birradical 1,4-difenil-1,4-azabutanodiilo,^{210b} por lo que sería interesante investigar las posibles similitudes y diferencias respecto de este 1,n-azabirradical.



Esquema 2.3. Estructura de los 1,n-azabirradicales estudiados.

2.4. En contraste con los estudios fotofísicos y fotoquímicos existentes sobre los sistemas polifuncionales (véase apartado 1.6.7), las reacciones químicas resultantes de los procesos TP/TE acoplados permanecen prácticamente inexploradas. Como objetivo, se ha pensado diseñar un modelo simple que pudiera combinar la fotoquímica conocida de los 2-alilfenoles y las 2-alilanilinas (apartados 1.6.1 y 1.6.2, respectivamente) en la misma molécula, para intentar resolver esta cuestión. De esta manera, los procesos irreversibles que sufren estos compuestos proporcionarían una huella dactilar fotoquímica (además de fotofísica) para elucidar el mecanismo implicado.



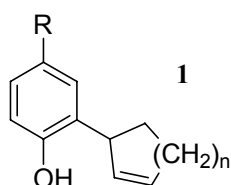
Esquema 2.4. Estructura del 2-alil-3-aminofenol, combinación del 2-alilfenol y la 2-alilanilina.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1. FOTOGENERACIÓN DE METILUROS DE O-QUINONAS A PARTIR DE o-CICLOALQUENILFENOLES

3.1.1. COMPUESTOS ESTUDIADOS

Para estudiar el efecto del tamaño del anillo de cicloalqueno y de la sustitución en el fenol sobre el mecanismo de fotogeneración de los metiluros de *o*-quinonas, se emplearon los 2-(2'-cicloalquenil)fenoles **1a-g** (ver estructuras en el diagrama 3.1).



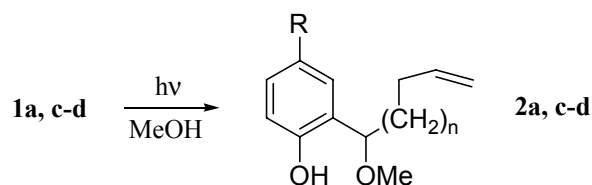
	R	n
a	H	2
b	H	1
c	H	3
d	H	4
e	OCH ₃	2
f	CF ₃	2
g	COCH ₃	2

Diagrama 3.1. Estructuras de los 2-(2'-cicloalquenil)fenoles estudiados.

3.1.2. EFECTO DEL TAMAÑO DEL ANILLO DE CICLOALQUENO

Los espectros de absorción de los compuestos **1a-g** mostraron su banda de máxima intensidad por debajo de 300 nm, por lo que todos los experimentos de irradiación fueron llevados a cabo empleando luz filtrada por cuarzo, y se utilizó metanol como disolvente con el objetivo de atrapar los posibles metiluros de *o*-quinona intermedios resultantes.

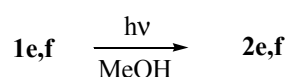
Los aductos de metanol **2** fueron los únicos fotoproductos detectados y el tamaño del anillo cicloalquénico resultó ser un factor clave en cuanto a la eficiencia de la reacción.



Esquema 3.1. Resultado de la irradiación de los 2-(2'-cicloalquenil)fenoles, según el tamaño del anillo.

Los mejores resultados con fenoles sin sustituyentes fueron los obtenidos para el compuesto cíclico de seis miembros **1a** (ca. 55% de rendimiento tras 6 h; además, se recuperó el 10% del producto de partida sin reaccionar y se obtuvo ca. 35% de polímero no identificado). En el caso del derivado de ciclopentenilo **1b** no se detectaron por GC-MS o ¹H-RMN ni siquiera trazas de algún producto asignable a **2b**. Con los análogos de anillos de 7- y 8-miembros **1c** y **1d**, sólo se obtuvieron pequeñas cantidades de los fotoproductos correspondientes **2c** y **2d** (ca. 5%) bajo las mismas condiciones de reacción. La irradiación prolongada de **1b-d** resultó en la formación de cantidades significativas de polímero.

3.1.3. EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN SOBRE EL FENOL



Esquema 3.2. Resultado de la irradiación de los 2-(2'-cicloalquenil)fenoles, según la sustitución.

Se seleccionaron tres fenoles sustituidos en *para* con diferentes grupos electrón dadores y aceptores, véanse compuestos **1e-g** en diagrama 3.1.

El compuesto **1g**, con un sustituyente acetilo, fue fotoestable ya que no se observó ningún producto. Las velocidades relativas de fotorreacción de **1e** y **1f** se muestran en la figura 3.1, empleando el compuesto sin sustitución **1a** para comparación. A partir de estos

datos, está claro que los sustituyentes electrón aceptores (como CF_3) aceleran el proceso, mientras que los grupos electrón dadores (como OMe) tienen el efecto opuesto. No obstante, la reacción fue limpia en los tres casos, y se obtuvieron rendimientos de moderados a buenos (hasta del 43% para **2e** y del 88% para **2f**), cuando las irradiaciones fueron suficientemente prolongadas.

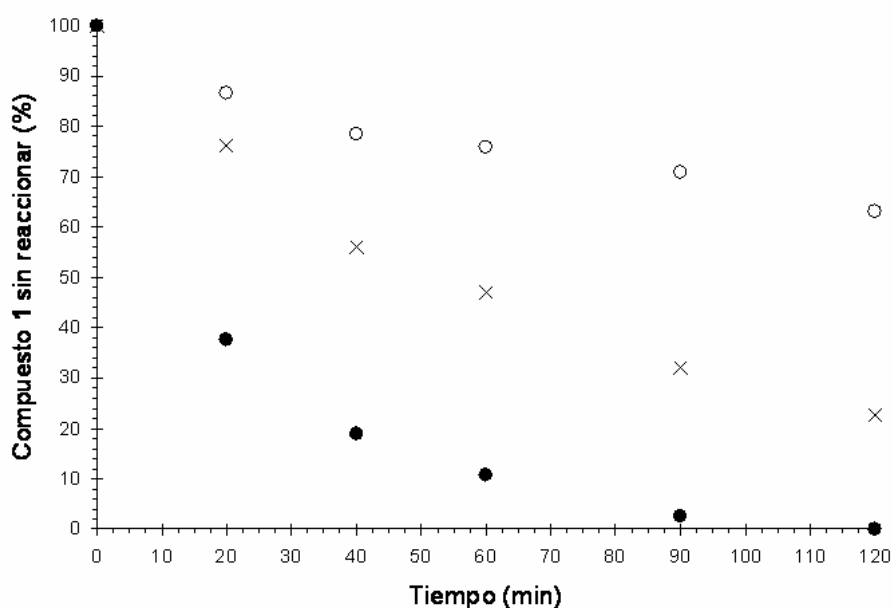


Figura 3.1. Cinética de la fotorreacción de **1a** (x), **1e** (o) y **1f** (•).

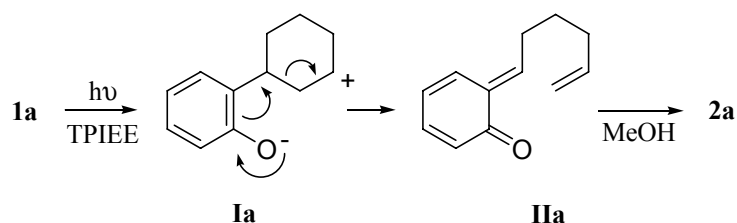
3.1.4. MECANISMO DE REACCIÓN

El mecanismo de reacción propuesto para explicar la formación de **2a** se resume en el esquema 3.3. Este mecanismo puede extenderse a todos los *o*-cicloalquenilfenoles estudiados.

Inicialmente tiene lugar una transferencia intramolecular de protón en el estado excitado desde la subunidad del fenol al doble enlace cicloalquénico, generando el intermedio

zwitteriónico **1a**. Más tarde, **1a** sufriría una fragmentación del enlace C-C con apertura concomitante del anillo, llevando al metiluro de *o*-quinona **IIa**. Ya que las irradiaciones fueron llevadas a cabo empleando metanol como disolvente, el intermedio **IIa** sería rápidamente atrapado para dar el producto final **2a**.

El estado excitado involucrado debe ser de naturaleza singlete, ya que el compuesto **1g** (para el que el rendimiento cuántico de cruce intersistema debe estar cerca de la unidad, como es de esperar para una acetofenona sustituida)²¹³ no es reactivo.



Esquema 3.3. Mecanismo que explica la formación de **2a** por irradiación de **1a** en metanol.

3.1.5. ACIDEZ DEL ESTADO EXCITADO

Con el objetivo de explicar el efecto del sustituyente en el anillo fenólico sobre los rendimientos de reacción, se determinó la acidez del estado excitado singlete de menor energía (pK_a^*) para los fenoles **1a**, **1e** y **1f**, ya que esta propiedad debe estar directamente relacionada con la viabilidad del paso clave de la TIPEE.

Para ello se utilizó el ciclo de Förster, basado en la acidez conocida en el estado fundamental (pK_a), y en las energías de singlete de los fenoles y sus bases conjugadas (fenolatos), obtenidas del punto de intersección de los espectros normalizados de absorción y fluorescencia en medio metanólico neutro y básico.²¹⁴⁻²¹⁷ Los resultados se muestran en la tabla 3.1.

²¹³ Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc.: New York, **1993**; p 4.

²¹⁴ Wehry, E. L.; Rogers, L. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 4234.

Tabla 3.1. Acidez de los estados excitados singlete (pK_a^*) para los fenoles **1a**, **1e** y **1f** en metanol, calculada empleando el ciclo de Förster.

Compuesto	E_{HA}^a	$E_{A^-}^a$	pK_a^b	pK_a^*
1a	100.7	93.0	10.00	4.52
1e	93.3	86.6	10.21	5.29
1f	101.2	93.1	8.68	2.71

a) Energías de singlete de los fenoles (E_{HA}) y sus bases conjugadas (E_{A^-}) en kcal/mol.

b) Los valores de pK_a fueron tomados de la bibliografía.^{214,217} Se asumieron aproximadamente los mismos valores en agua y en metanol, que fue también empleado para las medidas de absorción-fluorescencia.

Cualitativamente, los valores obtenidos de pK_a^* fueron consistentes con las reactividades relativas de la fotorreacción. Por tanto, **1f** fue el más reactivo de los tres fenoles, seguido de **1a** y después de **1e**; se encontró el mismo orden para la acidez en los estados excitados. Además, las reactividades relativas de los tres sustratos apoyan el mecanismo TIPEE propuesto.

3.1.6. CÁLCULOS TEÓRICOS

El mecanismo de la fotoisomerización del 2-(2'-ciclohexenilfenol) **1a** al metiluro de *o*-quinona **IIa** fue estudiado teóricamente empleando los métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT), como se indica en el apartado de Métodos computacionales de la Parte Experimental.

Tras una exploración exhaustiva de la superficie de energía potencial (PES) para el proceso de isomerización en el estado fundamental (S_0), se encontró y se caracterizó una estructura de transición (TS) que conectaba ambos isómeros: **TSa**. En la tabla 3.2 se presentan las energías totales y relativas de los puntos estacionarios localizados en el estado S_0 , junto con las energías computadas para el S_1 , mientras que las geometrías de las diferentes especies **1a**, **Ia**, **IIa** y **TSa** se muestran en la figura 3.2.

²¹⁵ Marciniak, B.; Kozubek, H.; Paszyc, S. *J. Chem. Educ.*, **1992**, *69*, 247.

²¹⁶ Weller, A. Z. *Elektrochem.*, **1952**, *56*, 662.

²¹⁷ Liotta, C. L.; Smith, D. F.; Hopkins, H. P.; Rhodes, K. A. *J. Phys. Chem.*, **1972**, *76*, 1909.

Tabla 3.2. Energías totales (en u.a.) y relativas^a (en kcal/mol, entre paréntesis) de los reactivos, intermedios y estados de transición involucrados en la isomerización **1a** y **1b** en **IIa** y **IIb**.

	(S ₀) ^b	(S ₁) ^c
1a	-540.915165	-540.735429 (112.8)
Ia		-540.772471 (89.5)
TSa	-540.834771 (50.4)	-540.754279 (101.0)
IIa	-540.874457 (25.5)	-540.774704 (88.1)
1b	-501.597181	-501.415133 (114.2)
Ib		-501.465569 (82.6)
TSb	-501.516561 (50.6)	-501.435332 (101.6)
IIb	-501.560293 (23.1)	-501.459647 (86.3)

a) Relativa a **1a** (S₀) y **1b** (S₀).

b) Cálculos B3LYP/6-31G*.

c) Cálculos de la energías para las interacciones configuracionales (singlete).

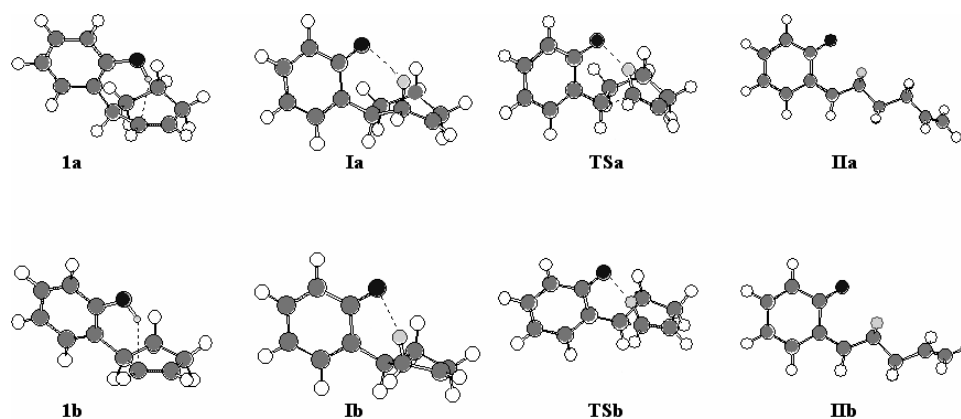


Figura 3.2. Estructuras de los puntos estacionarios involucrados en la fotoisomerización de **1a** y **1b** en **IIa** y **IIb**. Los compuestos **1a** y **1b** presentaron una interacción intramolecular OH-C entre el átomo de hidrógeno del fenol y el sistema π del doble enlace C2-C3, indicados mediante líneas punteadas.

La isomerización térmica del 2-(2'-ciclohexenil)fenol **1a** (S_0) al metiluro de *o*-quinona **IIa** (S_0) presenta una barrera de 50.4 kcal/mol. Este valor tan alto impide claramente el proceso de isomerización. Además, la reacción es muy endotérmica, 25.5 kcal/mol. Por tanto, bajo condiciones de equilibrio térmico la formación del metiluro de *o*-quinona **IIa** es cinética y termodinámicamente muy desfavorable.

La energía calculada para las interacciones configuracionales que incluyen únicamente las excitaciones electrónicas verticales de **1a** (S_0) a **1a** (S_1) es 112.8 kcal/mol. Esta especie podría convertirse en la más estable **Ia** (S_1), que se encuentra 23.3 kcal/mol por debajo de **1a** (S_1). La barrera de energía para la transformación de **Ia** (S_1) en **IIa** (S_1), vía **TSa** (S_1), es 11.5 kcal/mol. Además, la transformación de **Ia** (S_1) en **IIa** (S_1) es ligeramente exotérmica en 1.4 kcal/mol. Estos valores nos permiten entender la conversión del intermedio **Ia** (S_1) en **IIa** (S_2). Finalmente, la desactivación de **IIa** (S_1) permite la formación de **IIa** (S_0).

Una representación esquemática del PES para la transformación de **1a** en **IIa** en los estados S_0 y S_1 se muestran en la figura 3.3.

También fueron calculadas las energías S_1 para la transformación, experimentalmente desfavorable, del 2-ciclopentenilfenol **1b** en su correspondiente metiluro de *o*-quinona **IIb**, con el objetivo de investigar los efectos del tamaño del anillo en el proceso de fotoisomerización. Se eligió esta reacción porque fue la menos eficiente de la serie. De nuevo, las energías relativas se resumen en la tabla 3.2, mientras que las geometrías correspondientes se muestran en la figura 3.2.

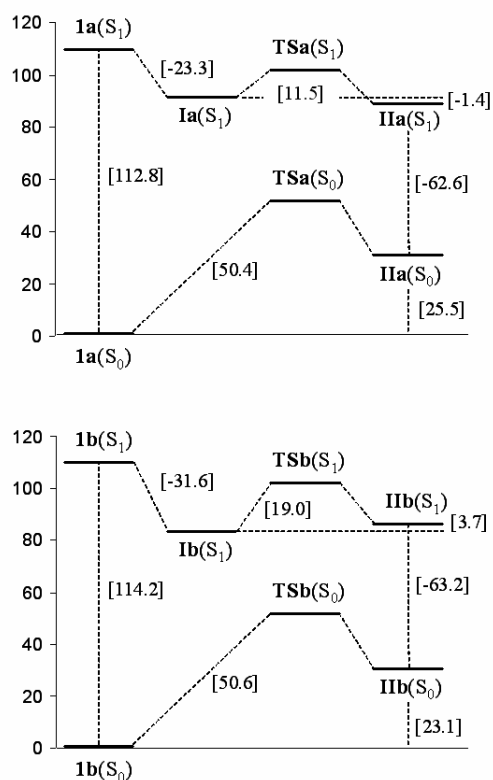


Figura 3.3. Perfil energético (en kcal/mol) para la isomerización de **1a** en **IIa** y **1b** en **IIb**, en los estados S₀ y S₁.

En el estado fundamental, el proceso de isomerización para el 2-(2'-ciclopentenil)fenol **1b** es ligeramente menos endotérmico, 23.1 kcal/mol, que para el 2-(2'-ciclohexenil)fenol **1a**. Presenta una barrera similar (de 50.6 kcal/mol), pero aun así no es favorable.

En el estado excitado, la barrera para el proceso de apertura del anillo en el intermedio **Ib** (S₁) es 19.0 kcal/mol, significativamente mayor que el valor encontrado para **Ia**. Además, la transformación de **Ib** (S₁) en **IIb** (S₁) es endotérmica por 3.7 kcal/mol. Estos resultados podrían explicar la falta de isomerización de **1b** en **IIb**. La mayor barrera encontrada para el proceso de ruptura del enlace en el intermedio **Ib** comparado con **Ia** es atribuible a una mayor estabilización del primero (ver tabla 3.2). Esta estabilización está asociada con la atenuación de la tensión en los cambios de hibridación de sp² a sp³ en el átomo de carbono C2 perteneciente al anillo de ciclopenteno presente en **1b** (S₁).

3.2. COMPLEJOS INTRAMOLECULARES NH/ π DE DERIVADOS DE LA 2-ALILANILINA EN EL ESTADO FUNDAMENTAL Y EXCITADO

3.2.1. COMPUESTOS ESTUDIADOS

La caracterización de las especies asociadas NH/ π se llevó a cabo mediante una investigación sistemática, sirviéndose de medidas de UV-visible y de fluorescencia, tanto en los espectros de emisión como de excitación. Para limitar la libertad conformacional del grupo amino, se seleccionaron como sustratos las 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas **3a-c** (diagrama 3.2).

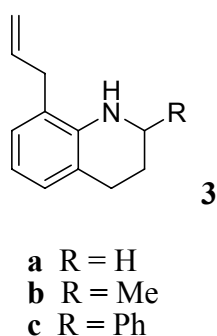


Diagrama 3.2. Estructuras de las 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas **3a-c** estudiadas.

3.2.2. ESTUDIOS FOTOFÍSICOS

La figura 3.5a muestra los espectros de absorción ultravioleta de **3a** a dos concentraciones diferentes (0.3 y 0.03 mM), con dos máximos sobre 250 y 300 nm. En el caso de la disolución más concentrada fue distinguible una cola que se extendía hasta *ca.* 380 nm. En principio, esta absorción a longitud de onda larga podría ser atribuida a un complejo NH/ π en el estado fundamental. Con el objetivo de comprobar esta hipótesis, los espectros de absorción de **3a** fueron registrados a diferentes concentraciones y se compararon con aquellos de la 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (**5a** en el diagrama 3.3), que carece del sustituyente alilo, a las misma concentración.

En la figura 3.5b se representa el espectro diferencia ($3a - 5a$). Claramente muestra una banda emergente bien definida con un máximo a 340-350 nm.

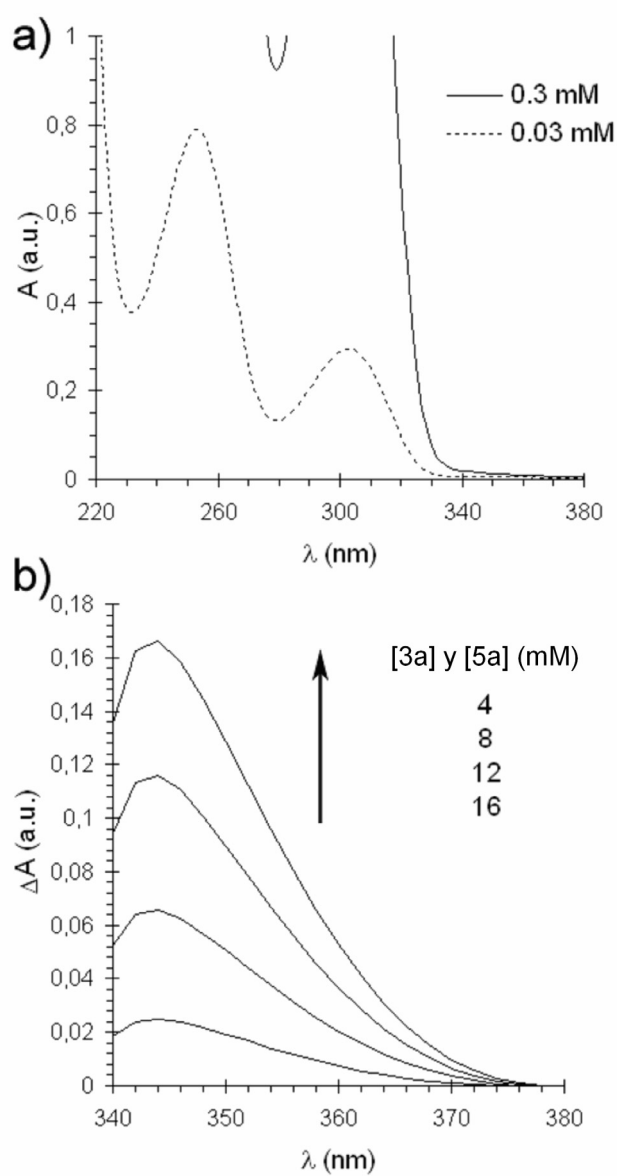


Figura 3.5. a) Espectros de absorción de **3a** en acetonitrilo a las concentraciones de 0.3 y 0.03 mM; b) Diferencia entre los espectros de UV ($3a - 5a$) en la región de longitud de onda larga.

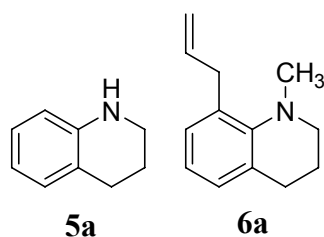


Diagrama 3.3. Estructuras de los compuestos patrón empleados.

Los espectros de fluorescencia de **3a** fueron obtenidos excitando tanto en el máximo de absorción (300 nm) como sobre la banda de longitud de onda larga (330 nm). Es de remarcar que la λ_{max} de emisión resultó fuertemente dependiente de la longitud de onda de excitación (figura 3.6). La aparición de la banda a 420 nm, altamente desplazada hacia el rojo respecto de la emisión usual de las anilinas (320-350 nm), podría en principio ser atribuida al complejo excitado AB*.²¹⁸

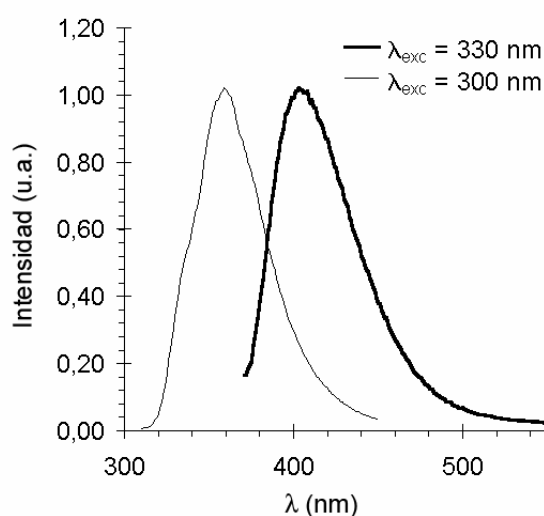


Figura 3.6. Espectros normalizados de emisión de **3a** en acetonitrilo, excitando a $\lambda = 300$ y 330 nm.

²¹⁸ Para datos recientes sobre los espectros de emisión de complejos de transferencia de carga en el estado excitado ver: (a) Saito, H.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y. *Chem. Commun.*, **2004**, 1652. (b) Saito, H.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1900.

Ya que la emisión exhibió una marcada dependencia con la longitud de onda de excitación, se registraron los espectros de excitación, que se muestran en la figura 3.7. Es importante destacar que, mientras el máximo de excitación de las especies que emiten a 360 nm fue prácticamente el mismo que el máximo de absorción principal mostrado en la figura 3.5a, el espectro de excitación obtenido para la emisión a 420 nm coincide con la absorción a longitud de onda larga observada en la figura 3.5b. Esto confirma la formación de un complejo en el estado fundamental, presente en pequeñas cantidades, que bajo absorción de luz genera la especie excitada correspondiente.

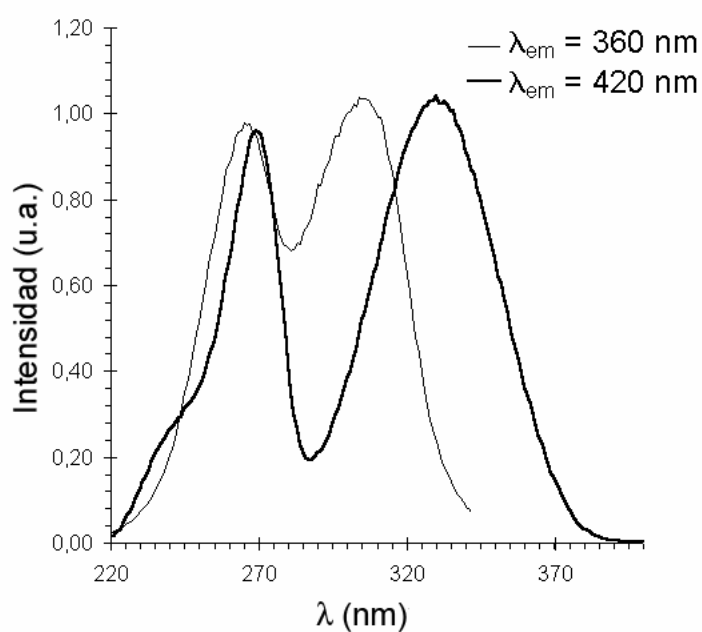


Figura 3.7. Espectros normalizados de excitación de **3a** en acetonitrilo, para las emisiones a $\lambda_{\text{max}} = 360$ y 420 nm.

Estudios análogos de fluorescencia se llevaron a cabo para **3b** y **3c**. La figura 3.8 muestra los espectros de emisión de ambos compuestos, empleando 300 nm y 330 nm como longitud de onda de excitación. De nuevo, se observaron dos bandas distintas. Sus espectros de excitación fueron diferentes (figura 3.9), como era de esperar debido a la

existencia de dos especies diferentes en el estado fundamental. Por tanto, el comportamiento de **3b** y **3c** fue similar a aquel indicado arriba para **3a**.

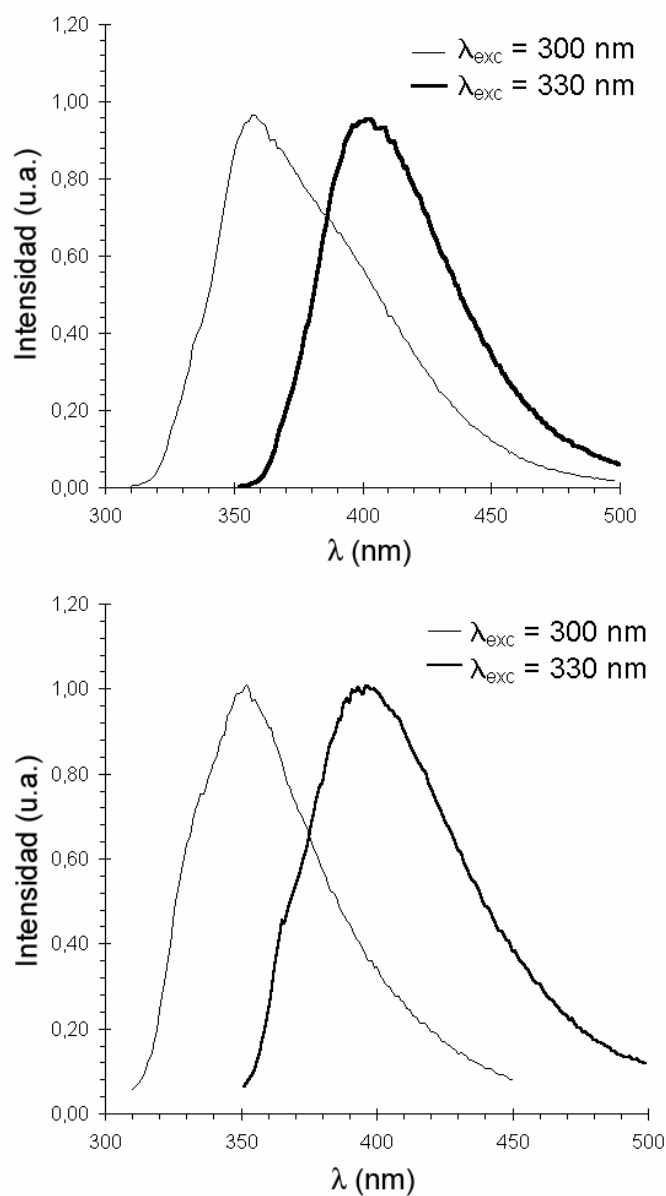


Figura 3.8. Espectros normalizados de emisión de **3b** (arriba) y **3c** (abajo) en acetonitrilo, excitando a $\lambda = 300$ y 330 nm.

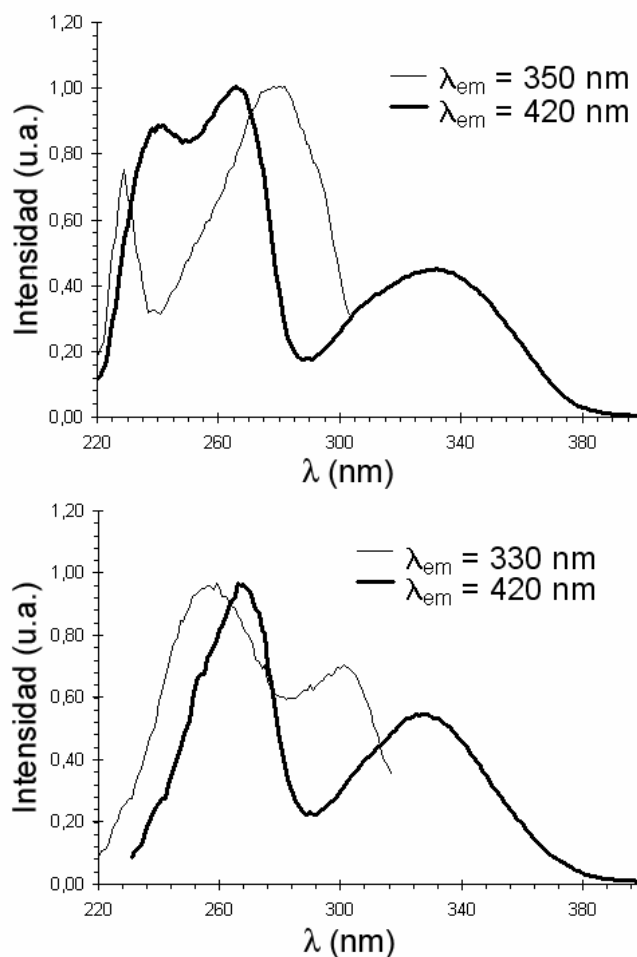


Figura 3.9. Espectros normalizados de excitación en acetonitrilo de **3b** (arriba), para las emisiones a $\lambda = 350$ y 420 nm, y de **3c** (abajo), para las emisiones a $\lambda = 330$ y 420 nm.

De acuerdo con los estudios existentes, supusimos que la interacción intramolecular en AB y AB* era del tipo NH/ π . Para verificar esta hipótesis, se realizaron estudios paralelos sobre los dos sustratos modelo, los compuestos **5a** y **6a** (diagrama 3.3). Por tanto, la 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (**5a**) nos permitiría determinar el papel del grupo alilo. Por otra parte, la 8-alil-N-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina (**6a**) sería un sustrato adecuado para averiguar si el grupo NH libre es necesario para la formación del complejo.

Los espectros UV de **5a** y **6a** (figura 3.10), fueron similares al de **3a**, con máximos al rededor de 250 y 300 nm, pero con una marcada menor absorción a longitudes de onda larga. Los espectros de fluorescencia fueron medidos excitando a 300 y 330 nm. Como era de esperar por la falta de interacción NH/ π , no se detectó ninguna emisión resultante de la excitación de un complejo en el estado fundamental para estos compuestos modelo (figura 3.11).

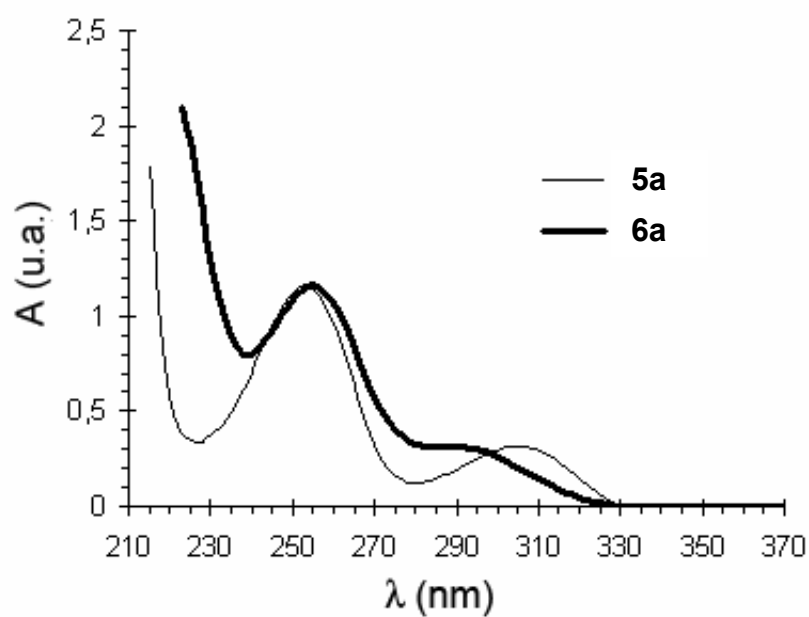


Figura 3.10. Espectros de absorción de **5a** y **6a** en acetonitrilo (0.03 mM).

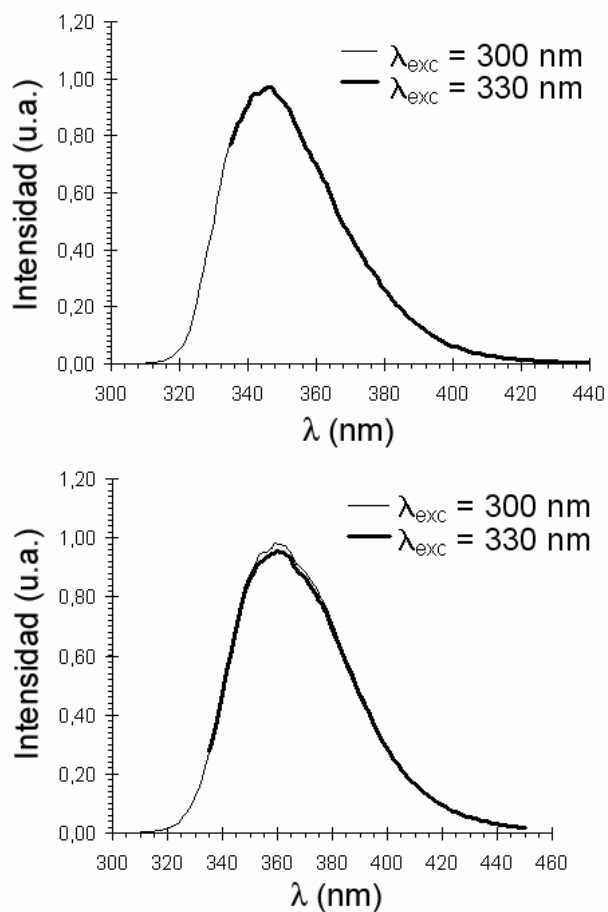


Figura 3.11. Espectros de emisión de **5a** (arriba) y **6a** (abajo) en acetonitrilo, excitando a $\lambda = 300$ y 330 nm.

Para averiguar si la banda observada a 340-360 nm pudiera ser el resultado de dos emisiones superpuestas, se registraron los espectros de excitación a diferentes λ_{em} para **5a** y **6a**. Como se muestra en la figura 3.12, no se obtuvo ninguna evidencia de la existencia de un complejo en el estado fundamental.

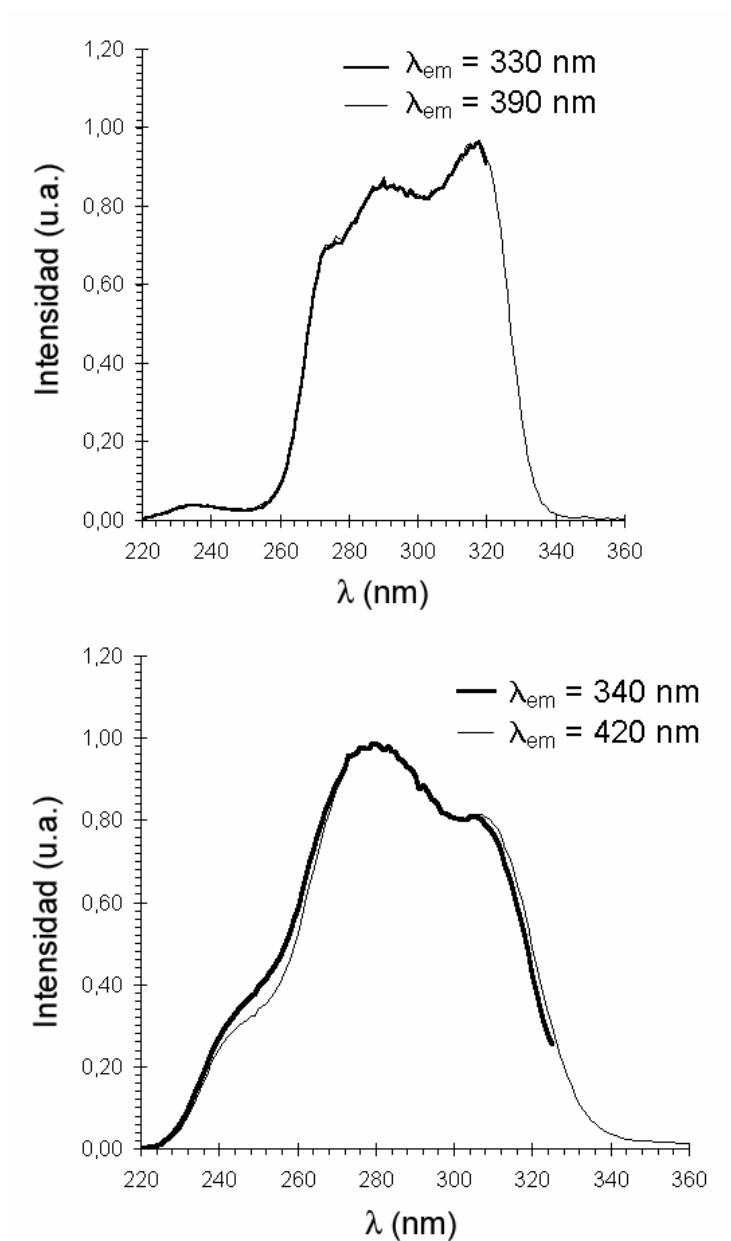


Figura 3.12. Espectros de excitación en acetonitrilo de **5a**, para las emisiones a $\lambda = 330$ y 390 nm (arriba), y de **6a**, para las emisiones a $\lambda = 340$ y 420 nm (abajo).

Estos resultados experimentales obtenidos para **5a** y **6a** confirman que tanto el grupo NH como la olefina son necesarios para la formación del complejo en el estado excitado observado para **3a-c**.

3.2.3. CÁLCULOS TEÓRICOS

La interacción intramolecular NH/ π fue estudiada teóricamente empleando los métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT), como se indica en el apartado de Métodos computacionales de la Parte Experimental. Se optimizaron dos estructuras (**I** y **II** en la figura 3.13): en **I** el sustituyente alilo muestra una disposición extendida relativa al anillo de benceno, mientras que en **II** los enlaces sigma del sustituyente alilo están girados para aproximar el sistema π al átomo de hidrógeno de la amina. Las energías calculadas se resumen en la tabla 3.4.

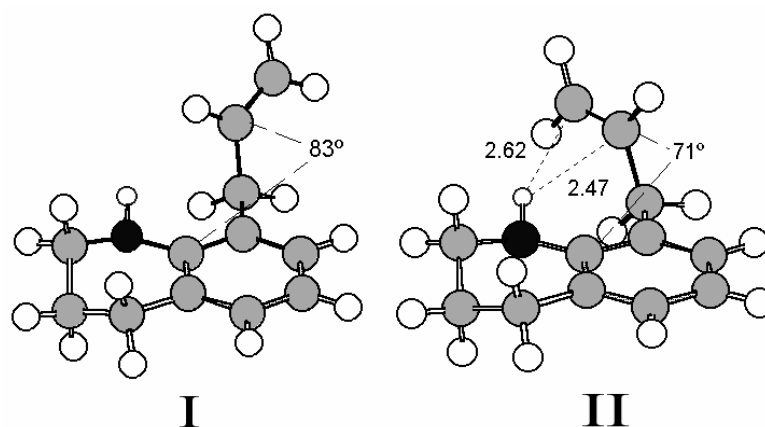


Figura 3.13. Geometrías B3LYP/6-31G** optimizadas para las estructuras I y II de **3a**.

Tabla 3.4. Energías totales (u.a.) y relativas (kcal/mol, entre paréntesis) de las estructuras **I** y **II**.

	I	II	
HF/6-31G**	-517.610065	-517.613309	(-2.0)
HF/6-31+G**	-517.622489	-517.625136	(-1.7)
B3LYP/6-31G**	-521.068650	-521.072260	(-2.3)
B3LYP/6-31+G**	-521.086983	-521.089951	(-1.9)
MP2/6-31G**	-519.403955	-519.407946	(-2.5)

De acuerdo con el método B3LYP/6-31G**, la estructura **II** es 2.3 kcal/mol más estable que **I**. Para confirmar el resultado DFT, se realizaron más optimizaciones a los niveles computacionales HF y MP2 (ver apartado de Métodos computacionales de la Parte Experimental). Los resultados se aproximaron a aquellos al nivel B3LYP, con **II** entre 2.0 y 2.5 kcal/mol por debajo de **I** en energía, de acuerdo con una interacción NH/ π favorable (ver tabla 3.4). La misma tendencia se observó cuando se usaron funciones difusas para optimizar las estructuras **I** y **II** a los niveles HF/6-31+G** y B3LYP/6-31+G**, donde las diferencias de energía eran de alguna manera menores (entre 1.7 y 1.9 kcal/mol), aunque aún mayores que aquellos estimados usando el modelo semiempírico PCILO para las 2-alilnilnas (entre 1.0 y 1.7 kcal/mol).¹⁹⁶

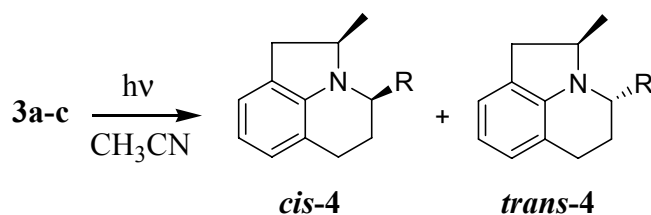
Un análisis detallado de las geometrías de **I** y **II** fue realizado a los tres niveles computacionales; para cada estructura, las diferencias asociadas con la metodología empleada fueron muy minoritarias. El sustituyente alilo en **I** se posiciona perpendicularmente al plano aromático (ver figura 3.13), con el doble enlace C=C en una disposición eclipsada relativa a los hidrógenos bencílicos, posicionados lejos de la amina. En **II**, el enlace simple CH₂-CH= está girado cerca de 120 grados (respecto a aquellos de **I**), y las distancias entre el átomo de hidrógeno de la amina y los átomos de carbono CH₂= y CH= son 2.62 y 2.47 Å, respectivamente. En **I**, la distancia más corta entre el hidrógeno de la amina y los carbonos olefínicos es 2.70 Å. Los ángulos dihédricos relevantes de ambas estructuras se muestran en la figura 3.13. La inclusión de las funciones difusas al nivel B3LYP/6-31+G** incrementa ligeramente las distancias entre el átomo de hidrógeno de la amina y los átomos de carbono CH₂= y CH= de **II** a 2.76 y 2.58 Å, respectivamente.

Las propiedades espectroscópicas de las dos estructuras fueron evaluadas (ver apartado de Métodos computacionales de la Parte Experimental). Las energías de excitación vertical resultantes fueron 105.3 kcal/mol (para **I**) y 100.6 kcal/mol (para **II**). Sin sobreestimar el valor cuantitativo de estas energías, que no tienen en cuenta los efectos de la temperatura y el disolvente, ni los cambios en la geometría del estado excitado, es interesante resaltar que se encuentran cualitativamente de acuerdo con los resultados experimentales: la interacción NH/ π existente en **II** produce una disminución de la energía requerida para la excitación vertical.

3.2.4. ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS

Para completar la caracterización de estos sistemas, se llevó a cabo un estudio de su fotoquímica. Como se indicó en el apartado 1.6.6, el compuesto **3c** exhibe un comportamiento fotoquímico similar al de la 2-alilanilina.

En la misma línea, los fotoproductos resultantes de la irradiación de **3a-c** usando luz de 254 nm y 300 nm, en disolución de acetonitrilo, y bajo atmósfera de argón, fueron las *cis*- y *trans*-lilolidinas **4** (esquema 3.4). Su asignación estereoquímica se realizó mediante experimentos de NOE.



Esquema 3.4. Fotoproductos de la irradiación de **3a-c**.

La distribución de los fotoproductos tras 30 minutos de irradiación se resume en la tabla 3.3. En el caso de **3b** y **3c** se obtuvo una mezcla de las *cis*- y *trans*-lilolidinas y el exceso diastereomérico (ed) fue bajo. La figura 3.4 muestra la cinética de la fotorreacción para los compuestos **3a-c**, en la que no se observó un efecto claro del tamaño del sustituyente. Los

datos correspondientes para el compuesto similar 2-alilnilina se han incluido para comparación. En general, los rendimientos cuánticos de la fotorreacción fueron bajos (0.15 ± 0.05 a 254 y 300 nm). Especialmente este fue el caso a longitudes de onda más largas que 300 nm ($\Phi < 0.05$ a 335 nm).

Tabla 3.3. Distribución de los fotoproductos encontrada para la irradiación de **3a-c** a 254 y 300 nm.

Compuesto	λ (nm)	Conv. (%)	Productos (%)		
			<i>cis</i> -4	<i>trans</i> -4	ed (%)
3a	254	46	100		-
3b	254	26	52	48	4
3c	254	36	61	39	22
3a	300	50	100		-
3b	300	47	50	50	0
3c	300	58	51	49	2

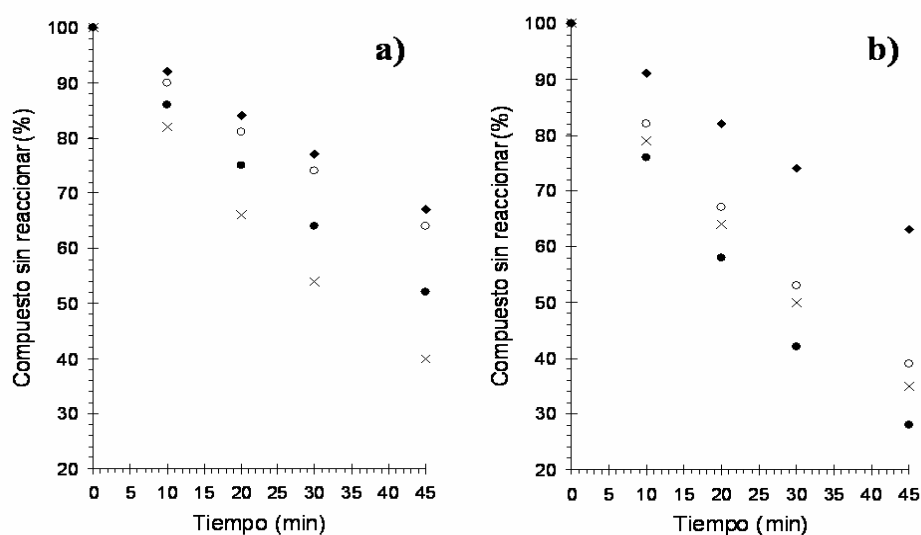


Figura 3.4. Cinética de la fotorreacción de **3a** (x), **3b** (o), **3c** (•) y la 2-alilnilina (♦), usando a) 254 nm y b) 300 nm.

3.3. FOTOGENERACIÓN Y REACTIVIDAD DE LOS 1,N-DIFENIL-1,N-AZABIRRADICALES

3.3.1. COMPUESTOS ESTUDIADOS

Para llevar a cabo un estudio sistemático de la formación y del comportamiento de los 1,n-azabirradicales, se generaron los birradicales 1,5-difenil-1,5-azapentanodiilo (**Ia**) y 1,4-difenil-1,4-azabutanodiilo (**Ib**) por fotólisis de la pirrolidina **7a** o la acetidina **7b**, respectivamente (ver diagrama 3.4).

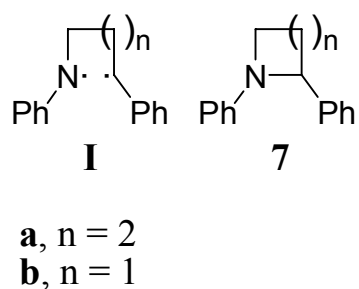
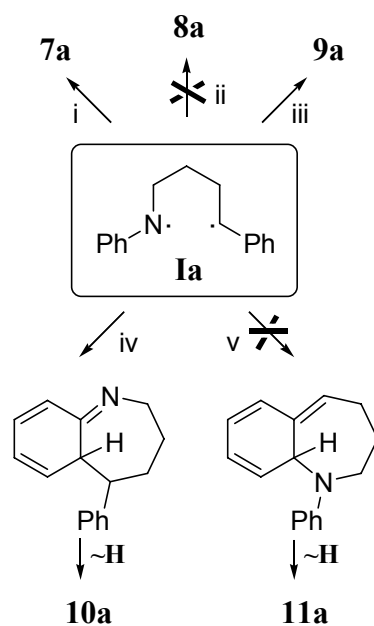


Diagrama 3.4. Formulas estructurales de los 1,n-azabirradicales estudiados (**Ia-b**) y de sus precursores (**7a-b**).

3.3.2. EL BIRRADICAL 1,5

La fotólisis de la pirrolidina **7a** conduce a la ruptura homolítica del enlace N1-C2. Las posibles vías de reacción para el birradical **Ia** generado son: *i*) formación del enlace C-N con cierre del anillo, que conduce de nuevo al producto de partida, *ii*) o *iii*) desproporción, y *iv*) o *v*) acoplamiento C-C o C-N con transposición intramolecular (ver esquema 3.5). Las evidencias de las vías que tienen lugar desde **Ia** fueron obtenidas del análisis de la distribución final de productos, cuyas estructuras se encuentran en el diagrama 3.5.



Esquema 3.5. Rutas mecánicas disponibles para el 1,5-azabirradical Ia.

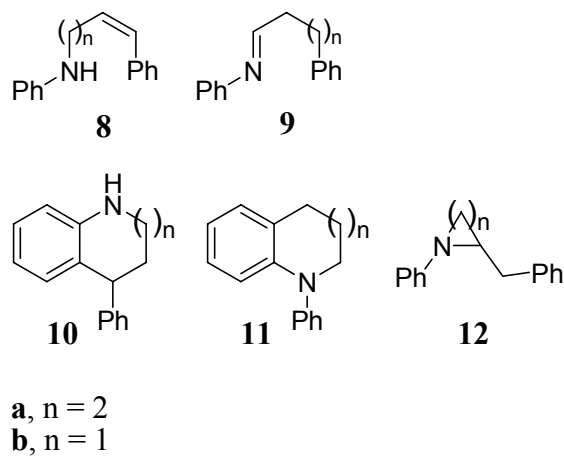


Diagrama 3.5. Fórmulas estructurales de los compuestos 8-12.

Como se indica arriba, la formación del enlace C-N a través de la ruta *i*) conduciría de vuelta a la pirrolidina **7a**. En este contexto, sería conveniente mencionar que incluso tras irradiación prolongada, la mayor parte del producto de partida **7a** permaneció aparentemente "sin reaccionar". Para determinar si (y de ser así en qué extensión) la retrociclación estaba teniendo lugar, se resolvió la mezcla racémica de **7a** en sus dos enantiómeros puros mediante HPLC equipado con una columna quiral semipreparativa. Más tarde, se irradiaron en paralelo los dos enantiómeros hasta un grado de conversión en otros productos de *ca.* 5%. El análisis de la fracción de pirrolidina mediante HPLC quiral reveló que la extensión de la inversión desde cualquiera de los dos enantiómeros de **7a** fue aproximadamente del 10% (figura 3.14). Ya que la vía *i*) debería ocurrir sin una enantioselectividad significativa en las condiciones de reacción, un 10% de inversión de la configuración es equivalente al 20% de reformación de **7a** tras la homólisis del enlace C-N. En otras palabras, la ruta *i*) representa aproximadamente el 80% de todos los procesos que tienen lugar desde **1a**.

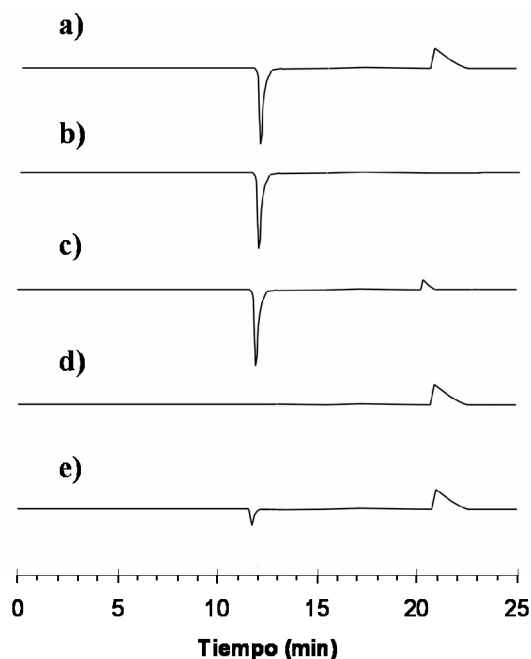


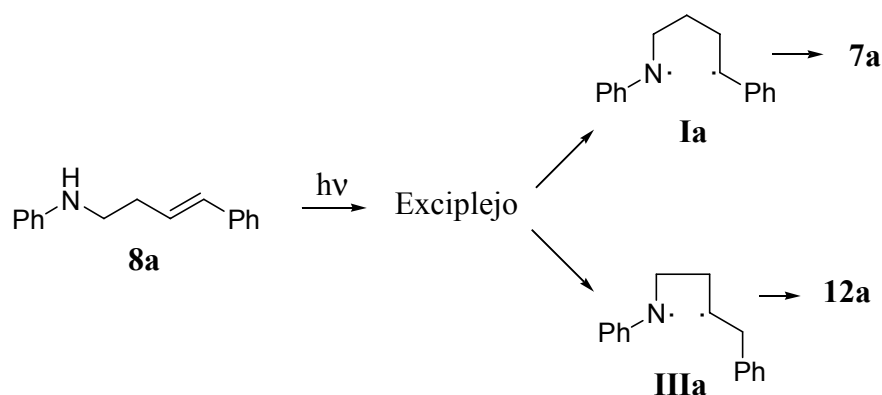
Figura 3.14. Análisis con HPLC quiral de a) **7a** racémico, b) y d) sus dos enantiómeros puros, y c) y e) irradiación independiente de cada enantiómero.

En cualquier caso, la retrociclación debe ser la vía de reacción más importante; por tanto, incluso si tuviera lugar completamente con inversión de la configuración, aún así representaría dos tercios (10% vs. 10+5%) de todos los procesos que tienen lugar desde **1a**. Sin embargo, si existe alguna clase de “memoria de la quiralidad” durante el cierre del anillo, más del 80% del birradical **1a** seguiría esta vía. Por este motivo, la multiplicidad del birradical (singlete vs. triplete) jugaría un papel importante. Aunque no se obtuvieron evidencias experimentales por fotólisis de destello láser, los cálculos mostraron que los dos estados están prácticamente degenerados (ver más abajo). Esto sugiere que la situación más probable sea la retrociclación con un alto grado de racemización.

En cuanto a los dos procesos posibles de desproporción, no se obtuvieron evidencias de la ruta *ii*), ya que no se detectaron trazas del alqueno **8a**. Por el contrario, la ruta *iii*) parece estar presente como indica la formación de 4-fenilbutanal y anilina, los productos obvios de hidrólisis de la imina **9a**. Finalmente, de los dos posibles productos de transposición intramolecular sólo se obtuvo **10a**. Su formación tuvo lugar a través de la ruta *iv*), que involucra la típica transposición Claisen con migración 1,3-bencílica.²¹⁹ El producto alternativo de la transposición con acoplamiento C-N (**11a**) no se formó.

Como se indicó en el apartado 1.6.3, Lewis estudió la fotoquímica de la *N*-(4-fenilbut-3-enil)anilina **8a**.¹⁸⁷ Tras irradiación, se encontró que este sistema bicromofórico anilina/estireno sufría un proceso de fotociclación (esquema 3.6), con formación de **7a** como fotoproducto mayoritario. Además, el análisis GC-MS reveló la formación de 2-bencil-1-fenilacetidina (**12a**) y otros varios productos minoritarios no identificados.

²¹⁹ Galindo, F. J. *Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2005**, 6, 123.

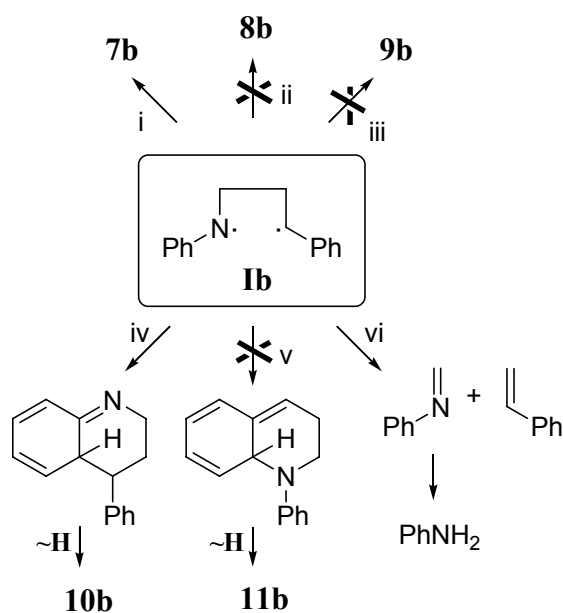


Esquema 3.6. Mecanismo propuesto por Lewis que explica la formación de los fotoproductos tras la irradiación de **8a**.

Estos resultados fueron explicados vía transferencia de H desde la anilina al estireno, en un exciplexo intramolecular. La mayor estabilidad del radical bencílico **Ia** (en comparación con el radical secundario de **IIIa**) explicaría la formación preferente de la pirrolidina. Ya que esto constituye una generación alternativa del 1,5-difenil-1,5-azabirradical **Ia**, todos los compuestos obtenidos por irradiación de **8a** e indicados en el esquema 3.5, deberían también ser encontrados en la mezcla de fotólisis de **7a**. Por tanto, **10a** bien podría ser uno de los productos minoritarios mencionados (pero no identificados) por Lewis en su trabajo previo. Como esto constituye una evidencia mecanística, su detección tras irradiación de **8a** confirmaría el mecanismo propuesto. De hecho, cuando irradiamos la *N*-(4-fenilbut-3-enil)anilina (**8a**) bajo las mismas condiciones que **7a**, se obtuvo el compuesto **10a**.

3.3.3. EL BIRRADICAL 1,4

Como en el caso de **Ia**, existen varias vías disponibles para **Ib**, tras ruptura homolítica del enlace N1-C2 de la acetidina **7b** por irradiación: *i*) reformación del enlace C-N con cierre del anillo y que conduce de vuelta al producto de partida, *ii*) o *iii*) desproporción, *iv*) o *v*) acoplamiento C-C o C-N con transposición intramolecular, y *vi*) ruptura C2-C3, para producir las unidades olefina e imina (ver esquema 3.7).



Esquema 3.7. Rutas mecanísticas disponibles para el 1,4-azabirradical **Ib**.

La primera vía, nueva formación del enlace C-N a través de la ruta *i*), conduciría de vuelta a la acetidina **7b**. En este contexto, hay que incidir en el hecho de que el compuesto **7b** reaccionó cerca de 10 veces más rápido que su homólogo **7a** bajo las mismas condiciones de irradiación. Como para **7a**, la extensión de la retrociclación se determinó en este caso mediante irradiación paralela de los dos enantiómeros de **7b**. Tras alcanzar el 20% de conversión, el análisis de la fracción de acetidina mediante HPLC quiral mostró que el grado de inversión de la configuración desde cualquiera de los dos enantiómeros de **7b** fue *ca.* 5%. Como se discutió arriba para **7a**, esto equivale a un 10% de reformación de **7b** tras homólisis del enlace C-N. En otras palabras, la ruta *i*) únicamente representa un tercio de todos los procesos que ocurren realmente desde **Ib**.

Los compuestos de desproporción **8b** o **9b** no fueron detectados en la mezcla de reacción. De la misma manera, ni siquiera se observaron trazas de **11b**. Sin embargo, sí se encontró una pequeña cantidad del producto de transposición Claisen **10b** en el crudo de irradiación. Con mucho, el proceso predominante para el 1,4-azabirradical **Ib** fue la ruptura

3.3.4. CÁLCULOS TEÓRICOS

Los canales de reacción posibles fueron estudiados teóricamente al nivel computacional UB3LYP/6-31G*. Para el 1,5-azabirradical **Ia** fueron considerados cinco canales de reacción (ver esquema 3.5), involucrando cinco estados de transición, **TS7a-TS11a**, dos intermedios, **IN10a** y **IN11a**, y tres productos, **7-9a**, los cuales fueron localizados y caracterizados. Las energías totales y relativas se resumen en la tabla 3.5, mientras que las geometrías de los estados de transición se dan en la figura 3.15.

Tabla 3.5. Energías UB3LYP/6-31G* totales (E en u.a.) y relativas (ΔE en kcal/mol) de los puntos estacionarios involucrados en las reacciones de los 1,5 y 1,4-azabirradicales **Ia** y **Ib**.

	E	ΔE
Ia	-674.612038	
TS7a	-674.609753	1.4
TS8a	-674.591593	12.8
TS9a	-674.596918	9.5
TS10a	-674.601312	6.7
TS11a	-674.592697	12.1
7a	-674.693157	-50.9
8a	-674.676009	-40.1
9a	-674.686381	-46.7
IN10a	-674.644664	-20.5
IN11a	-674.633548	-13.5
Ib	-635.299171	
TS7b	-635.288351	6.8
TS8b	-635.261434	23.7
TS9b	-635.267275	20.0
TS10b	-635.297475	1.1
TS(imina^a + estireno)	-635.294029	3.2
7b	-635.355189	-35.2
8b	-635.362715	-39.9
9b	-635.370033	-44.5
IN10b	-635.342065	-26.9
Imina^a + estireno	-635.334448	-22.1

a) La imina de la anilina con el formaldehído.

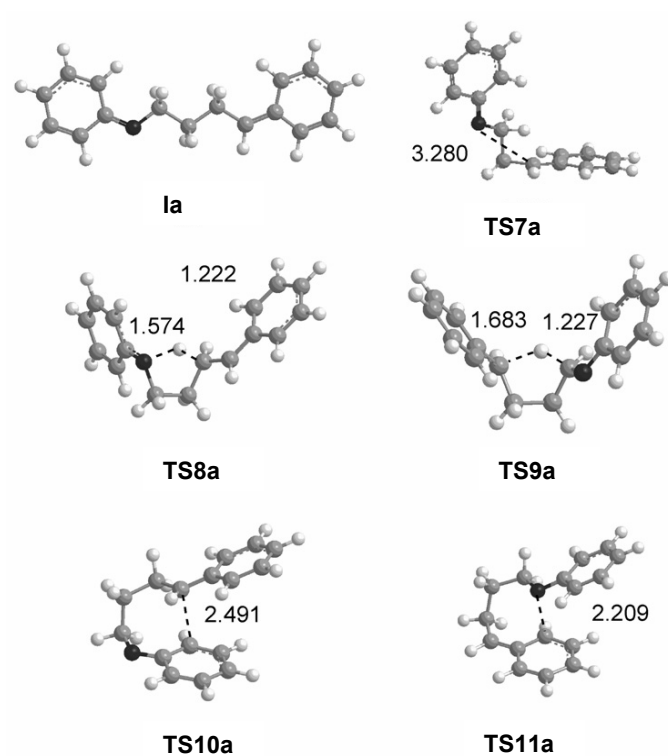


Figura 3.15. Geometrías del 1,5-azabirradical **1a** y de las estructuras de transición **TS7a-TS11a** involucradas en las reacciones de **1a**. Las longitudes de enlace entre los átomos directamente involucrados en la reacción se dan en ángstroms.

El canal de reacción más favorable corresponde a la ciclación, para dar la pirrolidina **7a**, vía **TS7a**. El proceso prácticamente carece de barrera de activación y es fuertemente exotérmico (-50.9 kcal/mol). Para las reacciones de desproporción, la abstracción de hidrógeno por el radical centrado en el C5 vía **TS9a** es 3.3 kcal/mol más favorable que para el radical centrado en el N1 *via* **TS8a**. Ambas reacciones también son procesos muy exotérmicos, -40.1 y -46.7 kcal/mol. Finalmente, para el ataque intramolecular del radical a los dos anillos aromáticos, la energía del **TS10a** es 5.5 kcal/mol más baja que para el **TS11a**. Además, la formación del **IN10a** es también 7.0 kcal/mol más exotérmica que la del **IN11a**. Estos resultados indican que los canales de reacción más favorables son aquellos que proceden a través de **TS7a**, **TS9a** y **TS10a**, en claro acuerdo con los hallazgos experimentales.

Por tanto, los procesos que involucran un ataque por el radical centrado en el carbono (canales *iii* y *iv*) están claramente favorecidos sobre aquellos asociados con el radical centrado en el nitrógeno (canales *ii* y *v*), menos reactivo. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 3.16.

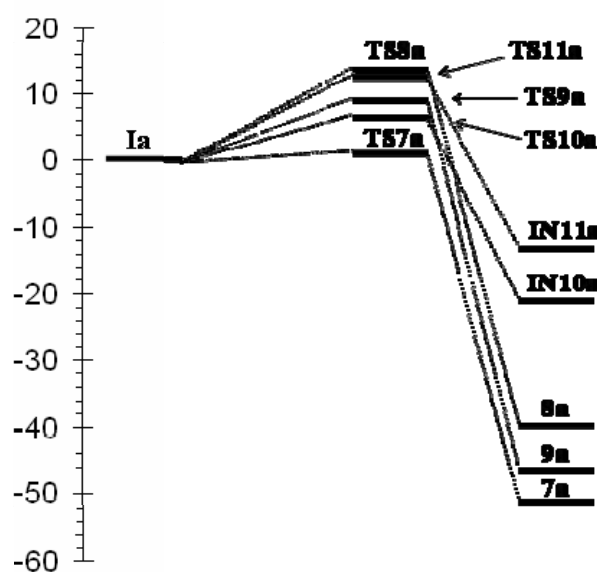


Figura 3.16. Perfil energético (en kcal/mol) para todos los canales de reacción posibles de **Ia**.

En lo referente a las geometrías de los estados de transición (TSs) involucrados en las reacciones de **Ia** dadas en la figura 3.15, el análisis del movimiento atómico de la única frecuencia imaginaria de **TS7a** ($28.9i \text{ cm}^{-1}$) indica que este TS está principalmente asociado con la rotación del enlace C2-C3. El acoplamiento intramolecular del birradical con formación del enlace N1-C5 prácticamente no presenta barrera energética. Para los TSs correspondientes a las reacciones de desproporción, las longitudes de los enlaces que se forman y rompen son: 1.574 Å (N1-H) y 1.222 Å (C4-H) en **TS8a**, o 1.683 Å (C5-H) y 1.227 Å (C2-H) en **TS9a**. Finalmente, en los TSs correspondientes al ataque intramolecular del radical a los anillos aromáticos, las longitudes de los enlaces que se forman son 2.491 Å (C5-C(Ar)) en **TS10a** y 2.209 Å (N1-C(Ar)) en **TS11a**.

La extensión de la formación del enlace a lo largo de la vía de reacción viene proporcionada por el concepto de orden de enlace (OE).²²⁰ El valor del OE del enlace en formación N1-C5 en **TS1a** es 0.01, un valor muy bajo que indica que la formación del enlace aún no se ha iniciado. Es de notar que este TS ha sido asociado con la rotación del enlace C2-C3. En los TSs correspondientes a las reacciones de desproporción, los valores de los OE de los enlaces que se forman y rompen son: 0.23 (N1-H) y 0.60 (C4-H) en **TS8a**, en comparación con 0.23 (C5-H) y 0.64 (C2-H) en **TS9a**. Estos valores apuntan a unos procesos de formación y ruptura del enlace asincrónicos donde los últimos están ligeramente más avanzados que los primeros. Finalmente, en los TSs asociados con el ataque del radical al anillo aromático, los valores de OE de los enlaces que se forman son 0.21 (C5-C(Ar)) en **TS10a** y 0.32 (N1-C(Ar)) en **TS11a**. La formación del enlace en el **TS10a** más favorable, está más retrasada que en **TS11a**.

Los valores iniciales de $\langle S^2 \rangle$ para el birradical singlete **Ia** (1.04) se convirtieron en 0.49 tras aniquilación de espín. Estas desviaciones de $\langle S^2 \rangle$ de cero indican que las especies birradicalarias no son estados espín singlete puros.²²¹ Un valor de la unidad para $\langle S^2 \rangle$ indica una mezcla 1:1 de estados singlete y triplete.²²² El análisis de la densidad total de espín atómico en el birradical **Ia** indicó que se encuentra principalmente localizado sobre el átomo de nitrógeno (-0.63) y sobre el carbono bencílico (0.76). Al nivel UB3LYP/6-31G*, el birradical triplete **Ia**, con $\langle S^2 \rangle = 2.06$, se encuentra sólo 0.1 kcal/mol por encima del birradical singlete. Sin embargo, la densidad de espín atómico sobre el nitrógeno tiene ahora un valor positivo (0.63), indicando que ambos electrones tienen espín α . Por el contrario, tanto los birradicales singlete y triplete degenerados tienen idénticas estructuras electrónicas y geométricas.

²²⁰ Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.

²²¹ Goldstein, E.; Beno, B.; Houk K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036.

²²² Cramer, C. J.; Dulles, F. J.; Giesen, D. J.; Almlöf, J. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 165.

Para el 1,4-azabirradical **Ib** se han considerado también cinco canales de reacción (ver esquema 3.7), que involucran cinco estados de transición (**TS7b-TS10b** y **TS(imina+estireno)**), un intermedio (**IN10b**) y cinco productos (**7b-9b**, estireno y la imina de la anilina con el formaldehído), los cuales fueron localizados y caracterizados. Las energías totales y relativas se resumen en la tabla 3.5, mientras que las geometrías de los TSs vienen dadas en la figura 3.17.

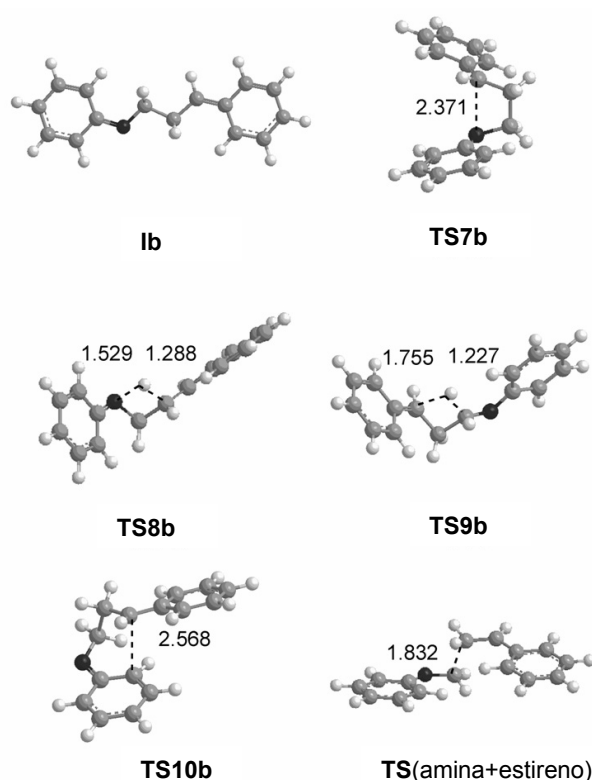


Figura 3.17. Geometrías del 1,4-azabirradical **Ib** y de las estructuras de transición **TS1b-TS4b** y **TS(imina+estireno)** involucradas en sus reacciones. Las longitudes de enlace entre los átomos directamente involucrados en la reacción vienen dadas en angstroms

De acuerdo con los cálculos DFT, el acoplamiento del radical centrado en el C4 de **Ib** con el carbono aromático en *orto* al átomo de nitrógeno (que conduce en última instancia a **10b** tras la migración 1,3 del H) es un canal de reacción factible. A este nivel computacional, el proceso (canal *iv*) parece no tener barrera de activación. La conformación favorable de bote del **TS10b** de seis miembros es una explicación para su baja energía de activación. Por otra parte, la ruptura del enlace C2-C3 *vía* **TS(imina+estireno)** (canal *vi*) también presenta una barrera muy baja, de 3.2 kcal/mol. El proceso de cierre del anillo *vía* **TS7b** (canal *i*) con formación de la acetidina **7b** presenta una energía de activación de 6.8 kcal/mol, de algo mayor que aquella calculada para la formación de la pirrolidina **7a**; la mayor tensión asociada con el cierre de un anillo de cuatro miembros explicaría esta diferencia. Por contra, las reacciones de desproporción *ii* y *iii* presentan enormes energías de activación. Las transposiciones cíclicas de cuatro miembros requeridas para las reacciones de abstracción intramolecular de hidrógeno explicarían la gran energía de **TS8b** y **TS9b**. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 3.18.

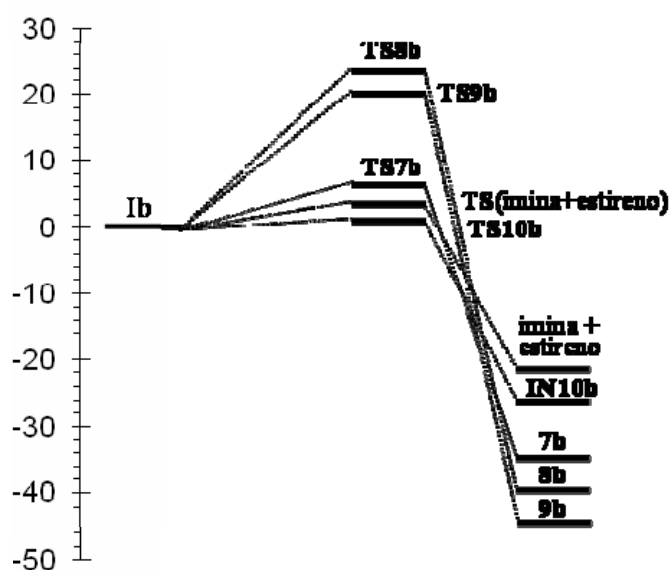


Figura 3.18. Perfil energético (en kcal/mol) para todos los canales de reacción posibles de **Ib**.

Todas las posibles reacciones mostradas en el esquema 3.7 son exotérmicas (entre -22 y -45 kcal/mol). De nuevo, la formación de la acetidina de cuatro miembros **7b** es 15.7 kcal/mol más energética que la formación de la pirrolidina de cinco miembros **7a**, en claro acuerdo con la mayor tensión del anillo de cuatro miembros.

Las geometrías de los TSs involucrados en las reacciones del 1,4-azabirradical **Ib** vienen dados en la figura 3.17. En **TS7b** la distancia N1-C4 es de 2.371 Å y el ángulo diedro N1-C2-C3-C4 es de sólo -24.8 grados, apuntando a una disposición casi planar. El análisis del movimiento atómico de la única frecuencia imaginaria de **TS7b** (265.5i cm⁻¹) indica que este TS está principalmente asociado con la formación del enlace N1-C4. Para los TSs correspondientes a las reacciones de desproporción, las longitudes de los enlaces que se forman y se rompen son: 1.529 Å (N1-H) y 1.288 Å (C3-H) en **TS8b**, o 1.755 Å (C4-H) y 1.227 Å (C2-H) en **TS9b**. En **TS10b**, asociado con el ataque del radical C4 al anillo aromático, la longitud del enlace que se forma C4-C(Ar) es 2.568 Å; este valor es mayor que el encontrado para la formación del enlace C-C en **TS10a**.

En lo que respecta a los órdenes de enlace (OE), el valor del OE de N1-C4 en **TS7b** es 0.21; esto apunta a una formación temprana del enlace.²²³ En los TSs asociados con las reacciones de desproporción, los valores de los OE para los enlaces que se forman y se rompen son 0.27 (N1-H) y 0.53 (C3-H) en **TS8b**, o 0.15 (C4-H) y 0.70 Å (C2-H) en **TS9b**. En **TS10b**, correspondiente al ataque del radical C4 al anillo aromático, el valor del OE del enlace C-C formado es 0.13 (C4-C(Ar)). Por tanto, la formación del enlace en **TS10b** está menos avanzada que en **TS10a**. Finalmente, en **TS(imina+estireno)** el valor del OE de C2-C3 es 0.63; por lo que la ruptura del enlace ya ha comenzado.

²²³ Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.

Los valores de $\langle S^2 \rangle$ iniciales para el birradical triplete **Ib** (1.04) se convirtieron en 0.49 tras la aniquilación de espín. El análisis de la densidad total de espín atómico en el birradical **Ib** indicó que se encuentra principalmente localizado sobre el átomo de nitrógeno (-0.63) y sobre el carbono bencílico (0.76). Al nivel UB3LYP/6-31G*, el birradical triplete **Ib**, con $\langle S^2 \rangle = 2.06$, se encuentra sólo 0.5 kcal/mol por encima del birradical singlete. Sin embargo, la densidad de espín atómico sobre el nitrógeno tiene ahora un valor positivo (0.64), indicando que ambos electrones tienen espín α . Por el contrario, ambas especies tienen idénticas estructuras electrónicas y geométricas.

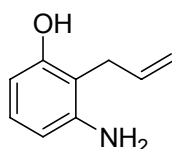
Para los birradicales **Ia** y **Ib**, tanto los estados singlete como triplete se encuentran degenerados. Sin embargo, debido al hecho de que los productos e intermedios del esquema 3.7 tienen configuraciones de capa cerrada, las rutas de reacción asociadas con el estado triplete se encuentran muy desfavorecidas debido a la formación de especies excitadas triplete.^{223,224}

²²⁴ Domingo, L.R.; Pérez-Prieto, J. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 614.

3.4. AUMENTO DE LA REACTIVIDAD EN SISTEMAS POLIFUNCIONALES OH/NH/ π A TRAVÉS DE UNA TRANSFERENCIA ACOPLADA PROTÓN/ELECTRÓN EN EL ESTADO EXCITADO: LA FOTOCICLACIÓN DEL 2-ALIL-3-AMINOFENOL

3.4.1. COMPUESTOS ESTUDIADOS

Con el fin de alcanzar el cuarto objetivo, se sintetizó un modelo simple que contenía los cromóforos propios del 2-alilfenol y la 2-alililanilina en una misma molécula (ver diagrama 3.6), ya que la fotoquímica de estos compuestos bicromofóricos es bien conocida por separado (apartados 1.6.1 y 1.6.2, respectivamente).



18

Diagrama 3.6. Estructura del 2-alil-3-aminofenol, combinación de los bicromóforos 2-alilfenol y 2-alililanilina.

3.4.2. ESTUDIOS FOTOFÍSICOS

La figura 3.19 muestra los espectros de fluorescencia de **18** y los compuestos de referencia fenol, anilina, 2-alilfenol (AF) y 2-alililanilina (AA). Fueron registrados en acetonitrilo, usando disoluciones con la misma absorbancia ($A = 0.1$) a la longitud de onda de excitación (280 nm). El máximo de emisión de **18** resultó cercano al de la anilina y su intensidad extremadamente débil.

Es conocido que la sustitución de un alilo en *orto* respecto del fenol y la anilina disminuye la intensidad de la emisión, debido a la existencia de un proceso de fotociclación.^{183,198} Por tanto, podríamos anticipar una alta fotorreactividad en el caso de **18**.

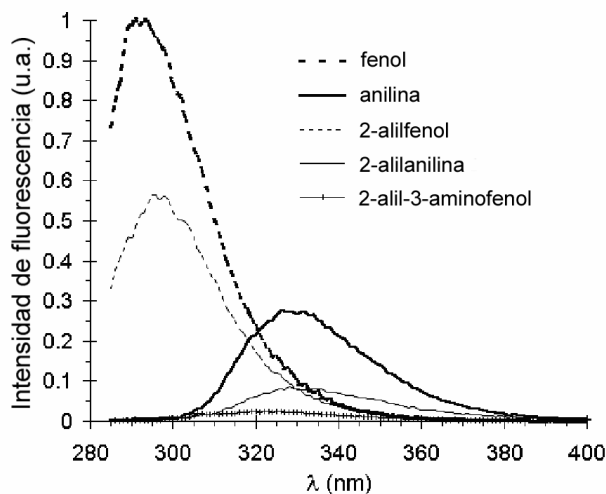
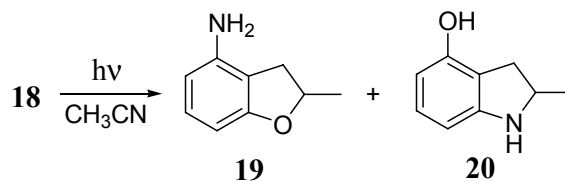


Figura 3.19. Espectros de emisión del 2-alil-3-aminofenol (**18**) y sus compuestos de referencia.

3.4.3. ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS

La fotoquímica de **18** se comparó con aquella de los compuestos monofuncionales de referencia bajo las mismas condiciones (ver Procedimiento general para las irradiaciones en Parte experimental). Los resultados se muestran en la tabla 3.6 (entradas 1-3).

El proceso mayoritario fue la ciclación al dihidrobenzofurano **19** en el esquema 3.9 (comportamiento similar al fenol), aunque se formaron cantidades minoritarias de la indolina **20** (producto derivado de la anilina). Esto no puede ser explicado con las bases de las reactividades relativas del AF y la AA (ver la tabla 3.6, entradas 1 y 2, y figura 3.20).

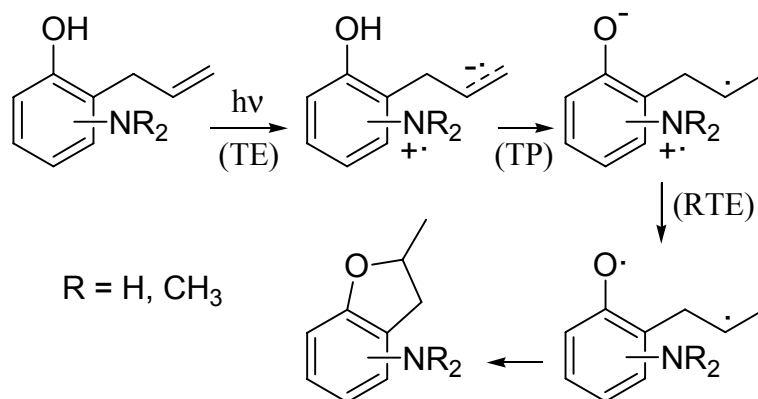


Esquema 3.9. Estructuras de los compuestos estudiados.

Además, en el caso de **18** la conversión fue mucho mayor (tabla 3.6, entrada 3) y la cinética de la reacción mucho más rápida (figura 3.20) comparada con la de cualquiera de los compuestos de referencia AF o AA. Claramente, la combinación de los sustituyentes hidroxilo y amino en el mismo anillo produce un dramático efecto sinérgico.

3.4.4. MECANISMO DE REACCIÓN

En el esquema 3.10 se muestra un mecanismo acoplado TP/TE que explica razonablemente la mayor fotociclación a **19**. Comenzaría por una TE intramolecular en el estado excitado desde la anilina a la olefina, para generar un ión birradical. La protonación de la posición aniónica por parte del grupo fenólico y posterior retrotransferencia de electrón (RTE) desde el fenóxido al catión radical sobre la anilina, conduciría al producto final tras el acoplamiento del 1,5-birradical intermedio. El primero y el último pasos de este mecanismo son idénticos a aquellos que han sido ampliamente aceptados para los derivados de la AA, como se indicó en el apartado 1.6.2.



Esquema 3.10. Mecanismo de TP/TE acoplado que explica la fotociclación de **18**.

La transferencia de electrón desde el estado excitado singlete de las anilinas a los alquenos sería termodinámicamente favorable, de acuerdo con la ecuación de Weller: $\Delta G = 23.06 [E_{D/D^+} - E_{A/A^{\cdot-}}] - E_S^*$.²²⁵ El incremento de la energía libre estimado (ΔG) es *ca.* -10 kcal/mol, de acuerdo con los potenciales rédox relevantes ($E_{D/D^+} = 0.8-0.9$ V,²²⁶ $E_{A/A^{\cdot-}} = -2.6$ V vs SCE)²²⁷ y con las energías del estado excitado singlete en anilinas ($E_S^* = 88-94$ kcal/mol).²²⁸

El paso clave sería la TP intramolecular en el estadio anión birradical, donde tanto el fenol como el catión radical de la anilina podrían actuar como dadores. Con el fin de resolver esta disyuntiva, se preparó el derivado dimetilamino **21** en el diagrama 3.7, el cual también mostró una fotorreactividad muy alta, para dar **22** (ver tabla 3.6, entrada 4 y figura 3.20). Este resultado demuestra que es el fenol quien actuaría como dador en el proceso de TP. Para confirmar este hecho, se sintetizó el compuesto **23** en el diagrama 3.7 por metilación del fenol. Su irradiación resultó en una fotociclación mucho más lenta, para conducir a la indolina **24** (tabla 3.6, entrada 5 y figura 3.20).

Por otra parte, la RTE propuesta desde el fenóxido al catión radical de la anilina es termodinámicamente favorable en vista de los potenciales rédox encontrados en la bibliografía.²²⁹

De acuerdo con este mecanismo, una transferencia de electrón debería poder ocurrir también con un grupo amino localizado en la posición *para*. Esto fue confirmado mediante la fotólisis del compuesto **25** en el diagrama 3.7, que procedió muy rápida para dar **26** (tabla 3.6, entrada 6, figura 3.20). En contraste, alejar el sustituyente hidroxilo del grupo alilo como en **27** resultó en un drástico descenso de la fotorreactividad para dar **28**, que fue comparable a la de la AA (tabla 3.6, entrada 7 y figura 3.20).

²²⁵ Rehm, D.; Weller, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.

²²⁶ Weinberg, N. L. *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part II, John Wiley & Sons: New York, **1975**; Vol. 5, pp. 807-810.

²²⁷ Koch-Pomeranz, U.; Hansen, H. J. *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 768.

²²⁸ Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc.: New York, **1993**; p 4.

²²⁹ Bordwell, F. G.; Cheng, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1792.

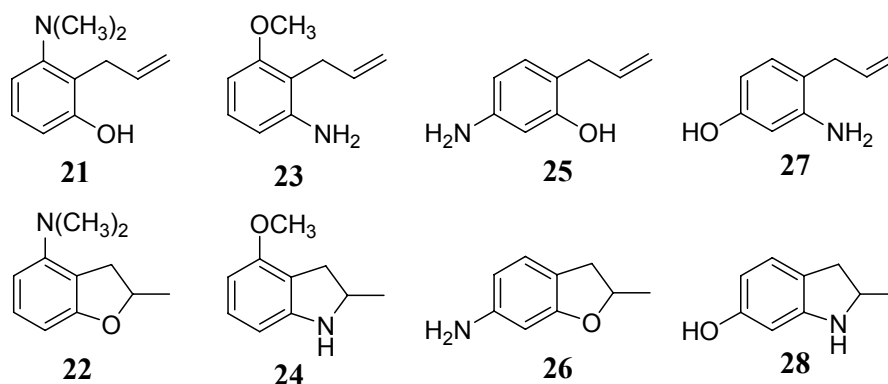


Diagrama 3.7. Estructura de los compuestos polifuncionales comparados con **18** (arriba) y de sus respectivos fotoproductos (abajo).

Tabla 3.6. Distribución de fotoproductos encontrada para los compuestos **18**, **21**, **23**, **25**, **27**, 2-alilfenol y 2-alilfenol tras 30 minutos de irradiación.

Entrada	Compuesto	Conv. (%)	Distribución de fotoproductos (%)								
			19	20	22	24	26	28	Indolina ^a	Dihidrobenzofur. ^a	
1	2-alilfenol	6	-	-	-	-	-	-	-	100	-
2	2-alilfenol	7	-	-	-	-	-	-	-	-	100
3	18	56	85	15	-	-	-	-	-	-	-
4	21	37	-	-	100	-	-	-	-	-	-
5	23	11	-	-	-	100	-	-	-	-	-
6	25	41	-	-	-	-	100	-	-	-	-
7	27	4	-	-	-	-	-	100	-	-	-

a) Los fotoproductos fueron 2-metilindolina para la 2-alilfenol y 2,3-dihidro-2-metilbenzofurano para el 2-alilfenol.

En la figura 3.20 se resumen las cinéticas de reacción de todos los compuestos estudiados (**18**, **21**, **23**, **25** y **27**), comparándolas con las de los compuestos de referencia AA y AF. Las rápidas conversiones que presentan los compuestos **18**, **21** y **25**, en contraste con las de **23**, **27** y las de los compuestos de referencia AA y AF, claramente demuestran la existencia de un efecto sinérgico en los primeros, como consecuencia de un mecanismo de TP/TE acoplados, y no de un simple efecto inductivo o mesomérico.

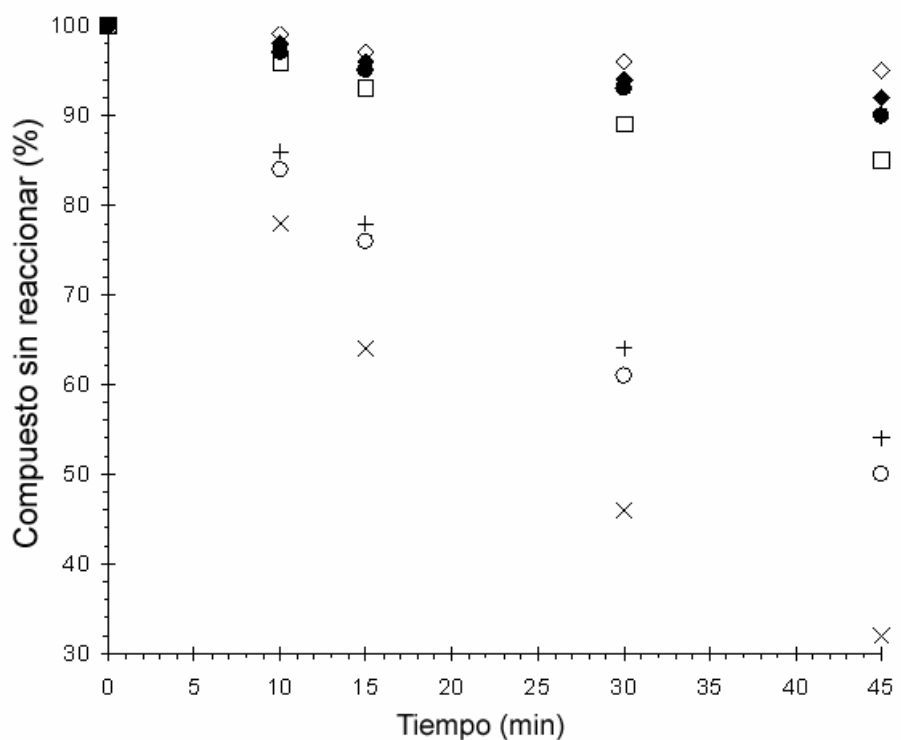


Figura 3.20. Cinéticas de fotorreacción de **18** (x), **21** (+), **23** (□), **25** (o), **27** (◇), 2-alilfenol (●) y 2-alilnilina (◆).

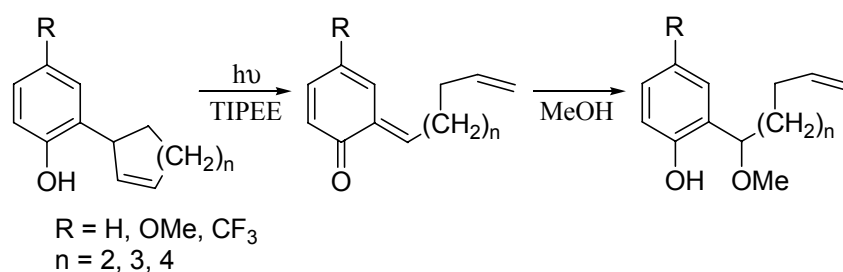
Aunque todas las irradiaciones presentadas en la tabla 3.6 fueron llevadas a cabo bajo las mismas condiciones, los rendimientos cuánticos para la fotociclación fueron determinados para dos compuestos seleccionados (**18** y el 2-alilfenol), para obtener más información cuantitativa para la comparación. Los valores (obtenidos usando la isomerización *E/Z* del β -metilestireno como actinómetro químico)¹²⁵ fueron 0.25 para **18** y 0.02 para el 2-alilfenol. Esto está de acuerdo con los datos preparativos mostrados en las entradas 2 y 3 de la tabla 3.6, y confirma que la eficiencia de la reacción se incrementa en un orden de magnitud como consecuencia de una transferencia de protón/electrón acoplada.

Capítulo 4. Conclusiones

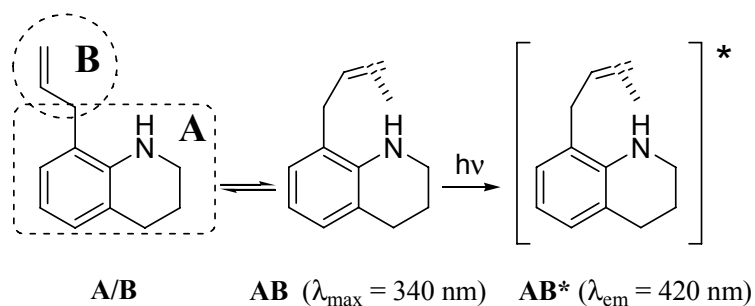
4. CONCLUSIONES

4.1. En resumen, hemos obtenido una visión mecanística más completa de la formación de 6-alkilidenciclohexa-2,4-dienonas (metiluros de *o*-quinonas) mediante fotólisis de *o*-cicloalquenilfenoles. El tamaño del anillo se presenta como un factor crítico en el proceso, obteniéndose los mejores resultados con los derivados del ciclohexenilo. Esto fue racionalizado mediante cálculos DFT.

La eficiencia de la reacción también depende de la sustitución en el anillo: los grupos electrón aceptores aceleran la reacción, mientras que ocurre lo contrario con los sustituyentes electrón dadores. Esto es consistente con un mecanismo TIPEE, como queda evidenciado por la acidez relativa de los diferentes fenoles en los estados excitados singlete. Finalmente, la reacción no tiene lugar desde los estados excitados triplete, como se muestra por la falta de reacción en el caso de la cetona **1g**.



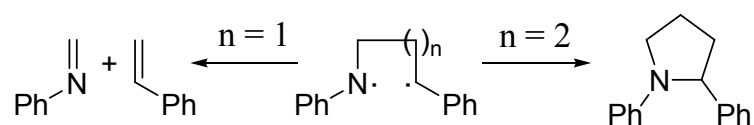
4.2. Los estudios fotofísicos realizados sobre las 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas **3a-c** demuestran la formación de un complejo intramolecular NH/ π en el estado fundamental (AB). La excitación de este complejo, que puede conseguirse a longitudes de onda larga (330-340 nm), da lugar a las correspondientes especies excitadas AB*. La emisión desde AB* está desplazada al rojo (420 nm) con respecto a la observada cuando el monómero A es excitado ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm). Esto está apoyado por estudios teóricos DFT, que refuerzan las conclusiones obtenidas de los cálculos semiempíricos PCILO previos y proporcionan una estimación de la excitación vertical singlete-singlete, y que se encuentran razonablemente de acuerdo con los datos experimentales.



4.3. La química del birradical 1,5-difenil-1-azapentandiilo **1a** está dominada por el acoplamiento intramolecular N-C, para dar el producto cíclico de cinco miembros (ej., pirrolidina **7a**). La desproporción es un proceso minoritario que tiene lugar sólo en un sentido: abstracción del átomo de H en α al centro de N por el radical bencílico C5. Otra vía minoritaria es el acoplamiento C5-C(Ar), con formación de **10a** (equivalente a la transposición foto-Claisen de **7a**). Este comportamiento es análogo al del birradical 1,5-difenil-1,5-pentandiilo, aunque en el caso del compuesto carbonado la extensión de la desproporción es mucho mayor^{209a,210a} y se observó acoplamiento C5-arilo con formación del anillo de siete miembros.

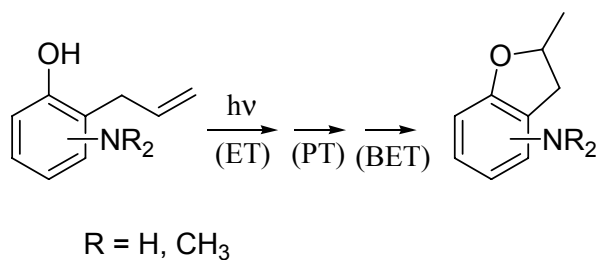
En lo referente al derivado 1,4, el comportamiento del birradical 1,4-difenil-1,4-butanodiilo es muy similar al de su análogo 1-aza: el proceso predominante es la ruptura C2-C3 (detectada por la formación del estireno), aunque el acoplamiento C1-C4 (o N1-C4) para dar los anillos de cuatro miembros también tiene lugar en una extensión significativa; el acoplamiento C4-arilo es un proceso minoritario en ambos casos.

Una buena correlación fue observada entre los resultados experimentales y los cálculos teóricos al nivel computacional UB3LYP/6-31G*.



4.4. Se observó un aumento dramático del rendimiento en la fotociclación en el caso del 2-alil-3-aminofenol **18**, y de sus isómeros 2-alil-3-(dimetilamino)fenol **21** y 2-alil-5-aminofenol **25**, comparada con la de los compuestos de referencia 2-alilfenol y 2-alilalanilina. Estos resultados pueden ser explicados por la existencia de un proceso acoplado TP/TE con un efecto sinérgico sobre la fotorreactividad de dichos compuestos, que fue mucho menor en el caso de la 2-alil-3-metoxianilina **23** y del 4-alil-3-aminofenol **27**.

Esto incrementa el potencial interés de los sistemas polifuncionales que contienen un dador de protón, de electrón y una especie aceptora, y nos permite obtener información fotoquímica (además de la fotofísica) del mecanismo involucrado, a través de reacciones irreversibles que constituyen una huella dactilar del mismo.



Capítulo 5. Parte experimental

5.1. TÉCNICAS GENERALES

Los puntos de fusión se realizaron en un aparato BÜCHI 510 y no están corregidos.

Los espectros de IR se ha registrado en un espectrofotómetro de transformada de Fourier JASCO FT/IR-460 Plus. Solamente se especifica la frecuencia máxima de absorbancia o transmitancia de las bandas más intensas en cm^{-1} .

Los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN se realizaron con un espectrómetro Varian Gemini 300 de 300 MHz utilizando cloroformo deuterado como disolvente. Se usó tetrametilsilano como referencia interna para el cálculo del desplazamiento químico del protón. Los valores de los desplazamientos químicos se dan en ppm. Como referencia para el desplazamiento en los espectros de ^{13}C RMN se usó la señal del cloroformo a 77 ppm. Los valores de constantes de acoplamiento se indican en Hz.

Los espectros de masas fueron determinados con un espectrómetro Hewlett-Packard HP-6890 Series, indicándose los valores de m/z de sus distintos fragmentos y entre paréntesis la abundancia relativa respecto al pico base en tanto por cien. Los espectros de masas de alta resolución se realizaron en un VG Autospect Instrument en el Servicio de Espectrometría de la Universidad de Valencia.

Los espectros de emisión y excitación se realizaron con un espectrofluorímetro Edinburgh Analytical Instruments modelo FS900 provisto de una lámpara de Xenón de 450 W de potencia y detectores de conteo de fotones en el rango 200-550 nm. En los espectros realizados a temperatura ambiente se utilizó hexano como disolvente apolar, mientras que el disolvente polar empleado fue acetonitrilo. El patrón utilizado para la determinación de los rendimientos cuánticos fue el β -metilestireno.

Los análisis elementales se realizaron en la Unidad de Análisis Elemental de la Universidad de Santiago de Compostela.

Para la cromatografía líquida en columna abierta se ha utilizado gel de sílice Merck 60 de tamaño de partícula entre 0.063 y 0.200 mm (Ref.: 1.07734). Para la cromatografía preparativa se ha empleado gel de sílice Merck 60 PF₂₅₄ (Ref.: 7747). Para la cromatografía en capa fina se han utilizado cromatofolios plásticos Merck 60 PF₂₅₄ (Ref.: 1.05735).

Para la cromatografía líquida HPLC se ha utilizado un equipo isocrático WATERS modelo 6000 A con detector de índice de refracción, provisto de una columna semipreparativa de sílice microporasil. En todas las separaciones se ha utilizado como eluyente mezclas de hexano-acetato de etilo.

Para cromatografía y operaciones generales se emplearon disolventes de grado técnico. Para cromatografía HPLC los disolventes usados fueron comerciales de grado HPLC. Las irradiaciones y reacciones se llevaron a cabo empleando disolventes comerciales secos sin ser destilados.

La resolución de los enantiómeros fue llevada a cabo mediante cromatografía de HPLC semipreparativo, equipado con una columna quirál Quiracel OD, y empleando como eluyente isopropanol-hexano.

Para la destilación a vacío de las mezclas se empleó un microdestilador Büchi GKR-51.

El cloruro de zinc fue activado con cloruro de tionilo, lavado con éter seco y secado en un desecador a vacío previamente a su uso. El β -metilestireno utilizado para medir rendimientos cuánticos de fluorescencia fue purificado en columna y destilado en el microdestilador. El resto de los reactivos fueron obtenidos de las diferentes casas comerciales y han sido utilizados sin purificación ni tratamiento.

5.2. PROCEDIMIENTOS GENERALES

5.2.1. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LAS IRRADIACIONES

Para las irradiaciones se utilizó un fotorreactor multilámparas de la marca Luzchem, equipado con 8 lámparas de 4 W de Hg de baja presión, con máximos de emisión a 254 o 300 nm (esta última es el máximo de una distribución gaussiana).

Las disoluciones irradiadas se prepararon disolviendo 10 mg del sustrato en 10 ml de disolvente en un tubo de pyrex (irradiaciones a 300 nm) o cuarzo (a 254 nm), dispuestos en una gradilla en el centro del fotorreactor.

El curso de la reacción se siguió por cromatografía de capa fina o de gases. Los crudos se analizaron por cromatografía de gases-masas y/o por ^1H RMN.

5.2.2. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA REALIZACIÓN DE LOS ESPECTROS DE FLUORESCENCIA

Se prepararon disoluciones de los compuestos cuya fluorescencia se iba a medir, de modo que la absorbancia a la longitud de onda de excitación estuviera comprendida entre 0.2-0.3. Como disolvente apolar se utilizó hexano y acetonitrilo como disolvente polar.

Las energías de singlete de los compuestos estudiados se determinaron a partir de los espectros de emisión y excitación obteniendo el punto de intersección entre dichas bandas, cuyos máximos (correspondientes a las transiciones 1-0 y 0-1 respectivamente) habían sido previamente normalizados.

Las medidas de rendimientos cuánticos se realizaron utilizando disoluciones de β -metilestireno (patrón) y del sustrato a estudiar, con la misma absorbancia a la λ de excitación.

5.2.3. MÉTODOS COMPUTACIONALES

5.2.3.1. Fotogeneración de metiluros de *o*-quinona

Para evaluar las energías relativas de los intermedios y de los estados de transición en el estado excitado singlete (S_1), se estudió inicialmente la PES en el estado excitado triplete (T_1). Más tarde, se asumió que las geometrías optimizadas del triplete eran las mismas que en el S_1 y por tanto fueron empleadas para obtener las energías S_1 .

Los cálculos de la teoría del funcional de la densidad²³⁰ se llevaron a cabo usando los métodos B3LYP o UB3LYP,²³¹ junto con el conjunto base estándar 6-31G*.²³² Las optimizaciones de la geometría de los estados singlete (S_0) y triplete (T_1) se resolvieron empleando el método analítico de gradiente Berny.²³³ Para los estados triplete minimizados, las funciones de onda UB3LYP no mostraron contaminación de espín ($\langle S^2 \rangle \approx 2.0$). Las energías para los estados excitados singlete (S_1) fueron evaluadas mediante cálculos de interacción en la configuración incluyendo sólo excitaciones de un único electrón.²³⁴ Todos los cálculos fueron llevados a cabo con el paquete de programas Gaussian 98.²³⁵

²³⁰ (a) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, **1989**. (b) Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.

²³¹ (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.

²³² Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, **1986**.

²³³ (a) Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.*, **1982**, *3*, 214. (b) Schlegel, H. B. "Geometry Optimization on Potential Energy Surface," in *Modern Electronic Structure Theory*; Yarkony D. R., Ed.; World Scientific Publishing: Singapore, **1994**.

²³⁴ Foresman, J. B.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 135.

²³⁵ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; W. Gill, P. M.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.6*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **1998**.

5.2.3.2. Estudio de la interacción intramolecular NH/ π

Los cálculos DFT fueron llevados a cabo empleando el método B3LYP,²³¹ junto con el paquete base estándar 6-31G** y 6-31+G**. ²³² Además, se realizaron las optimizaciones HF/6-31G**, HF/6-31+G** y MP2/6-31G**. ²³² Las optimizaciones fueron llevadas a cabo usando el método de optimización de gradiente analítico de Berny. ²³³ Todos los cálculos fueron realizados con el conjunto de programas Gaussian 98. ²³⁵ Las energías verticales de los estados excitados singlete fueron calculadas usando el método dependiente del tiempo (TD-DFT). ²³⁶ Las propiedades espectroscópicas de las dos estructuras fueron evaluadas computando el primer estado excitado singlete, usando la aproximación tiempo-dependiente (TD) ²³⁷ al nivel B3LYP/6-31G**.

5.2.3.3. Canales de reacción posibles para los 1,4- y 1,5-azabirradicales

Los cálculos DFT fueron llevados a cabo empleando el método B3LYP,²³¹ junto con el paquete base estándar 6-31G*. ²³² Se empleó en formalismo sin restricciones (UB3LYP) para todos los cálculos DFT. Las optimizaciones fueron realizadas usando el método de optimización de gradiente analítico Berny. ²³⁶ Los puntos estacionarios fueron caracterizados por cálculos de frecuencia, con el fin de verificar que los estados de transición (TSs) tienen una única frecuencia imaginaria. La ruta de la coordenada intrínseca de reacción (IRC) ²³⁸ fue trazada con el objetivo de comprobar los perfiles energéticos que conectan cada uno de los TS con los dos mínimos asociados del mecanismo propuesto, mediante el método de integración de segundo orden González-Schlegel. ²³⁹ Las estructuras electrónicas de los puntos estacionarios fueron analizadas por el método del orbital de enlace natural (NBO). ²⁴⁰ Todos los cálculos fueron llevados a cabo con el conjunto de programas Gaussian 98. ²³⁵

²³⁶ (a) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, 454. (b) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahud, D.R., *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4439.

²³⁷ (a) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, 454. (b) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahud, D.R., *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4439.

²³⁸ Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 4161.

²³⁹ (a) González, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523. (b) González, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5853.

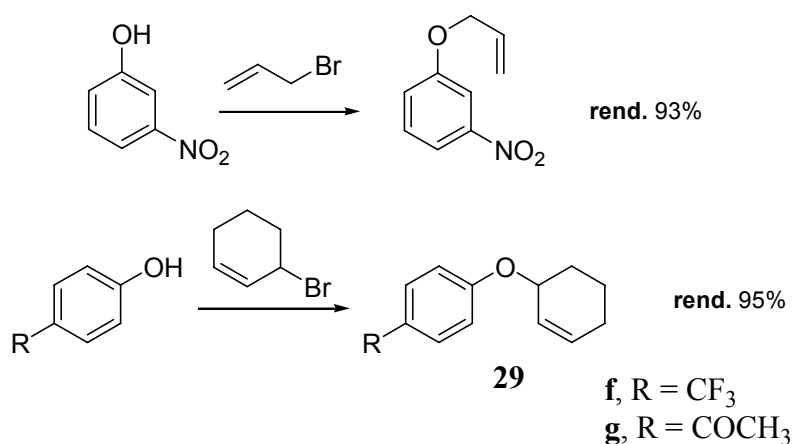
²⁴⁰ Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735.

5.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

5.3.1. ALILACIONES

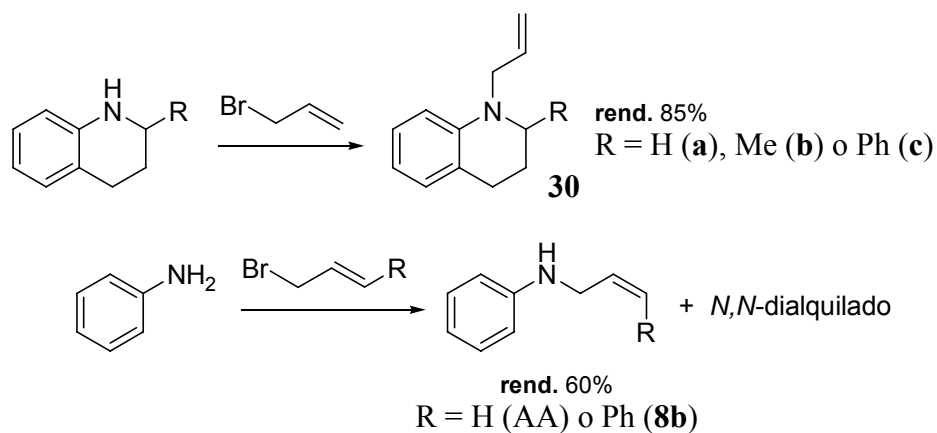
A) Preparación de *O*-alilfenoles y *O*-ciclohexenilfenoles.

Se disolvieron 10 mmoles de bromuro de alilo o bromuro de 2-ciclohexenilo en 20 ml de acetona. Se añadieron 10 mmoles del fenol, 5 mmoles de carbonato potásico y se llevó a reflujo durante 3 horas. Transcurrido este tiempo se enfrió, se filtró el carbonato potásico depositado y se eliminó el disolvente por destilación a vacío. El crudo fue purificado en columna usando como eluyente mezclas de hexano-diclorometano.



B) Preparación de *N*-alilanilinas y *N*-cinamilanilinas.

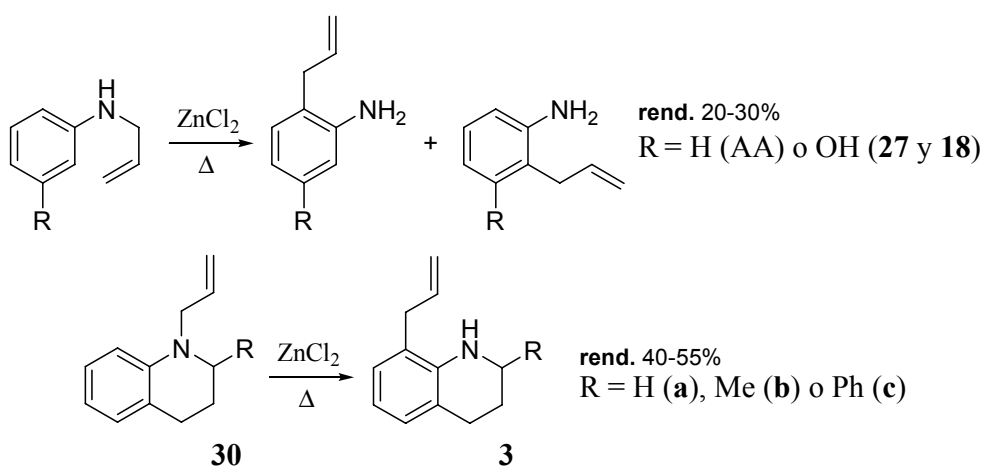
Se disolvieron 5 mmoles de bromuro de alilo o bromuro de cinamilo en 20 ml de acetona. Se añadieron 15 mmoles de anilina y 5 mmoles de carbonato potásico, y se llevaron a reflujo durante 1,5 horas. Transcurrido este tiempo se enfrió, se filtró el carbonato potásico depositado y se eliminó el disolvente a vacío. El crudo fue purificado en columna usando como eluyente mezclas de hexano-diclorometano o hexano-acetato de etilo.



5.3.2. TRANSPOSICIONES DE CLAISEN

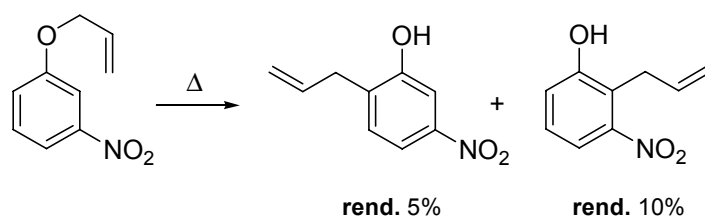
A) Preparación de 2-alilanilinas y 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas.

Estos compuestos se obtuvieron por transposición amino-Claisen de la *N*-alilanilina y derivados, agitando 1 hora a 140°C en presencia de cloruro de zinc activado bajo atmósfera de argón, y empleando *p*-xileno como disolvente. Antes de enfriar, la pasta que se formó se disolvió mediante adición de una solución acuosa de NaOH al 40%. Se extrajo con acetato de etilo y se lavó con agua. La solución orgánica resultante fue destilada y el producto se aisló por columna de gel de sílice usando como eluyente hexano-diclorometano.



B) Preparación del 2-alil-3-nitrofenol y el 6-alil-3-nitrofenol

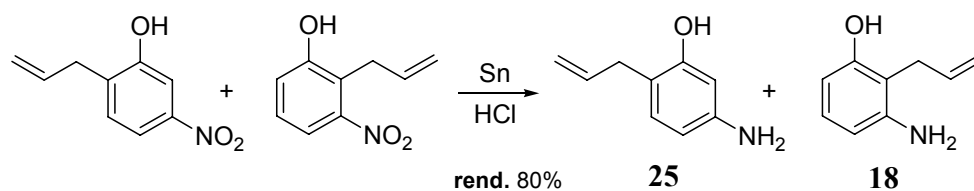
Se agitaron 40 mmoles de *O*-alil-3-nitrofenol a 210°C durante 50 min. La mezcla de los productos de transposición se aisló por cromatografía en columna de gel de sílice, empleando mezclas de hexano-acetato de etilo. Debido a los bajos rendimientos, se repitió el proceso varias veces con el producto de partida no reaccionado que fue recuperado.



5.3.3. REDUCCIONES

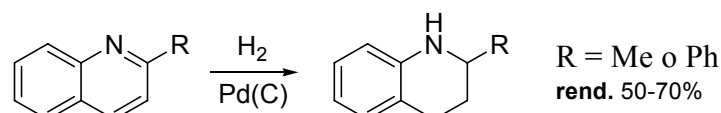
A) Preparación del 2-alil-3-aminofenol, la 6-alil-3-metoxianilina y el 6-alil-3-aminofenol

Se disolvieron 4 mmoles del compuesto a reducir (mezcla del 2- y el 6-alil-3-nitrofenol, o el 2-alil-3-nitroanisol) en 10 ml de etanol, se añadieron 30 mmoles de estaño metálico en granalla, 8 ml de agua destilada y 3 ml de HCl concentrado, y se llevó a reflujo durante 1 h. Posteriormente se neutralizó con carbonato potásico, se filtró el residuo sólido y se extrajo con éter. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio y se eliminó el disolvente por destilación a vacío. Los productos se purificaron en columna de gel de sílice, empleando hexano-acetato de etilo como eluyente.



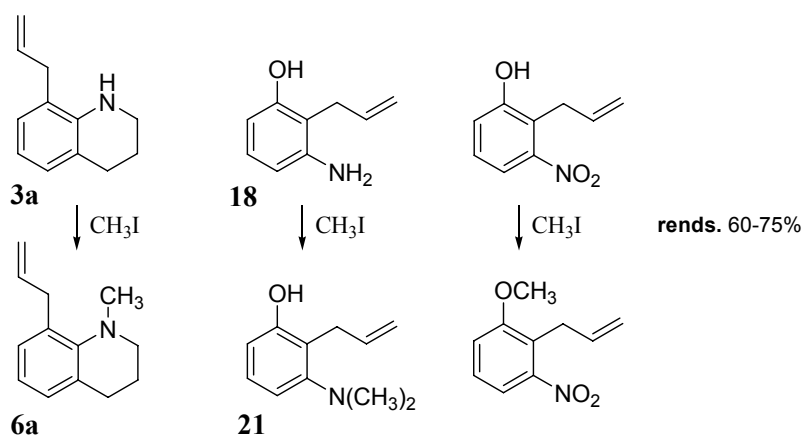
B) Preparación de 1,2,3,4-tetrahidroquinolinas

Se disolvieron 20 mmoles de la 2-metilquinolina o la 2-fenilquinolina en 100 ml de etanol. Se añadió una punta de espátula de Pd sobre carbono como catalizador y se dejó agitando 24 h bajo atmósfera de hidrógeno a una presión de 70 psi. Transcurrido este tiempo, se filtró el catalizador y se eliminó el disolvente por destilación a vacío. El producto hidrogenado se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice, empleando mezclas de hexano-diclorometano como eluyente.



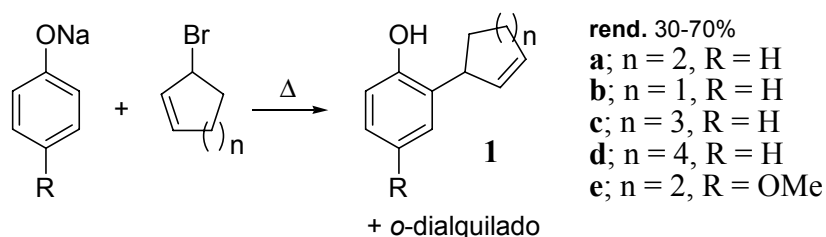
5.3.4. METILACIONES

Se añadieron 5 mmoles de yoduro de metilo a 2 mmoles del compuesto a metilar (8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina, 2-alil-3-aminofenol, o 2-alil-3-nitrofenol) disueltos en 10 ml de acetona, junto con 2 mmoles de carbonato potásico. Se dejaron agitar 4 horas a temperatura ambiente en un recipiente cerrado. Transcurrido este tiempo, se filtró el carbonato potásico depositado y se eliminó el disolvente. El crudo fue purificado en columna usando mezclas de hexano-diclorometano.



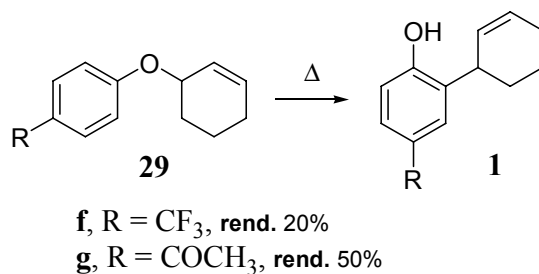
5.3.5. PREPARACIÓN DEL 2-(2'-CICLOPENTENIL)FENOL, EL 2-(2'-CICLOHEXENIL)FENOL, EL 2-(2'-CICLOHEPTENIL)FENOL, EL 2-(2'-CICLOOCTENIL)FENOL Y EL 2-(2'-CICLOHEXENIL)-4-METOXIFENOL

Se añadieron lentamente 20 mmoles del bromuro de 2-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 2-cicloheptenilo o 2-ciclooctenilo a la sal sódica obtenida a partir de 40 mmoles de fenol o *p*-metoxifenol, en tolueno a 80°C. Tras 2 h, la disolución fue neutralizada con HCl y extraída con diclorometano. Se lavó la fase orgánica con agua, se secó y se eliminó el disolvente. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna usando como eluyente mezclas de hexano-diclorometano.



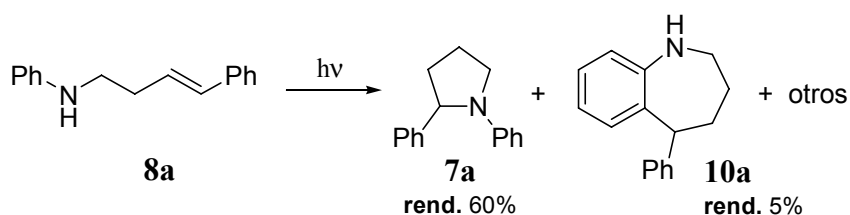
5.3.6. PREPARACIÓN DEL 2-(2'-CICLOHEXENIL)-4-ACETILFENOL Y EL 2-(2'-CICLOHEXENIL)-4-TRIFLUOROMETILFENOL

Los éteres **29f** y **29g** resultantes de la síntesis del apartado 3.1, se agitaron sin disolvente a temperatura ambiente durante 24 h o calentando a 195°C durante 15 min, respectivamente. El crudo de reacción se sometió a cromatografía en columna usando como eluyente mezclas de hexano-acetato de etilo.



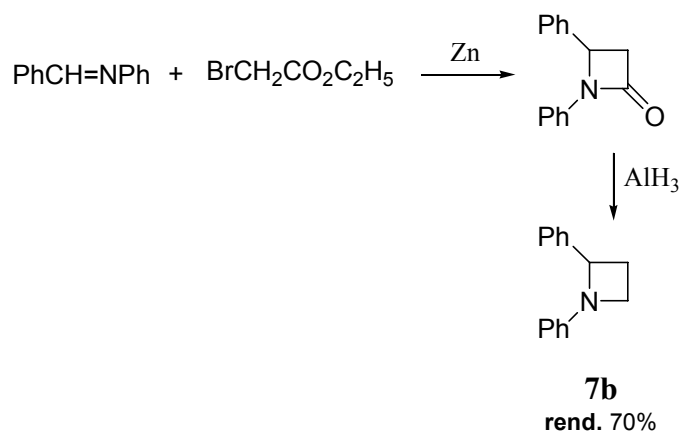
5.3.7. OBTENCIÓN DEL 1,2-DIFENILAZACICLOPENTANO Y LA 5-FENIL-2,3,4,5-TETRAHIDRO-1H-BENZO[b]ACEPINA

Se irradiaron 100 mg de la *N*-(4-fenilbut-3-enil)anilina (**8a**) disueltos en 100 ml de acetonitrilo, a 300 nm en el fotorreactor durante 45 min. Los productos se obtuvieron por cromatografía en columna de gel de sílice del crudo de irradiación, empleando como eluyente mezclas de hexano-diclorometano.



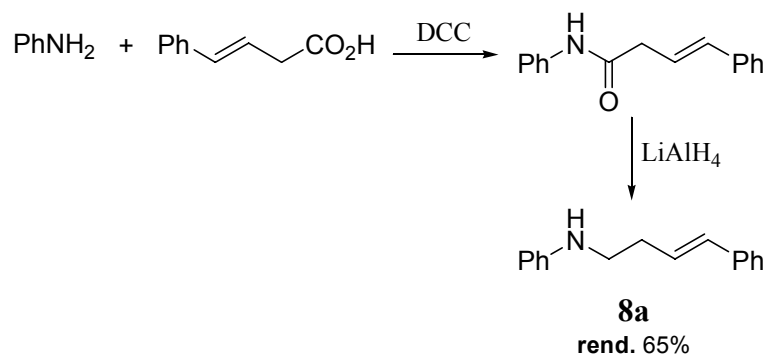
5.3.8. PREPARACIÓN DEL 1,2-DIFENILAZACICLOBUTANO

A una disolución de 20 mmoles de benzilidenanilina en 20 ml de tolueno anhidro se añadieron 20 mmoles de zinc en láminas y se llevó a reflujo. Al alcanzar el reflujo se van añadiendo poco a poco 10 mmoles de α -bromoacetato de etilo durante 10-15 min y se prolonga el reflujo 45 min más. Más tarde, se detuvo la reacción añadiendo 20 ml de una disolución de hidróxido amónico. La fase orgánica se lavó con sendas disoluciones diluidas de HCl y NaHSO_3 , y por último con agua. Se secó con sulfato de magnesio y se concentró en el rotavapor. Al aceite resultante se le añadieron 20 ml de metanol y se dejó precipitar. Al cabo de 2 horas se filtró el sólido blanco resultante, que se identificó como la 1,4-difenilacetidin-2-ona (2,00 g, rendimiento del 90%). Se añadieron 1.52 mmoles de esta última a una disolución de 5.32 mmoles de AlCl_3 anhidro y 2.66 mmoles de LiAlH_4 en éter anhidro que previamente estuvo 10 min agitándose. La mezcla se llevó a reflujo durante 1,5 h y se añadieron 10 ml de agua muy lentamente. La reacción se extrajo en éter, se secó en sulfato de magnesio y se eliminó el disolvente. El compuesto se obtuvo por purificación del residuo resultante por cromatografía en columna de gel de sílice, empleando como eluyente mezclas de hexano-diclorometano.



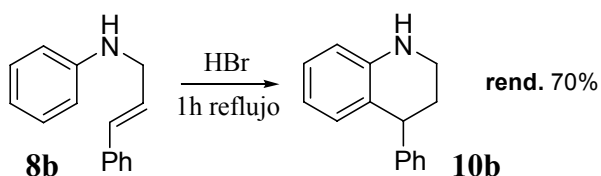
5.3.9. PREPARACIÓN DE LA N-(4-FENILBUT-3-ENIL)ANILINA

Se añadieron 25 mmoles de anilina a una disolución de 25 mmoles del ácido 4-fenilbut-3-enóico y 25 mmoles de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida en 50 ml de diclorometano. La mezcla se dejó en agitación 2 h a temperatura ambiente, se filtró el sólido sobrenadante y se concentraron las agua madres. El sólido blanco resultante se añadió a una disolución de 166 mg (4.37 mmoles) de LiAlH_4 en THF y se llevó la mezcla a reflujo durante 1 h. La reacción se detuvo añadiendo agua y se extrajo con éter. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio y se eliminó el disolvente. El compuesto se obtuvo por purificación del residuo resultante por cromatografía en columna de gel de sílice, empleando como eluyente mezclas de hexano-diclorometano.



5.3.10. SÍNTESIS ALTERNATIVA DE LA 4-FENIL-1,2,3,4-TETRAHIDROQUINOLINA

Se disolvieron 500 mg de *N*-cinamilanilina (**8b**) en 25 ml de ácido bromhídrico concentrado y se llevó a reflujo durante 1 h. Se añadió carbonato potásico a la disolución hasta la neutralización del medio ácido y se extrajo con éter. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio y se eliminó el disolvente por destilación a vacío. El compuesto se obtuvo por purificación del residuo resultante por cromatografía en columna de gel de sílice, empleando como eluyente mezclas de hexano-diclorometano.



5.3.11. FOTOPRODUCTOS DE LAS IRRADIACIONES

A) Capítulo 1. Irradiación de los *o*-cicloalquenilfenoles

A continuación se resumen los fotoproductos obtenidos por irradiación de los diferentes sustratos; los rendimientos se indican entre paréntesis:

Irradiación de **1a** (2 h, 80% conversión): **2a** (55%). Irradiación de **1c-d** (4 h, 80% conversión): **2c-d** (5%). Irradiación de **1e** (2 h, 60% conversión): **2e** (43%). Irradiación de **1f** (1 h, 90% conversión): **2f** (88%).

B) Capítulo 2. Irradiación de las 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas

La tabla 3.3 resume la distribución de los fotoproductos obtenidos por irradiación de los sustratos **3a-c**.

C) Capítulo 3. Irradiación del 1,2-difenilazaclobutano, el 1,2-difenilazaclopentano y la *N*-cinamilanilina

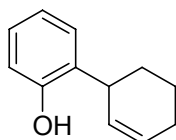
A continuación se resumen los fotoproductos obtenidos por irradiación de los diferentes sustratos; la distribución de los fotoproductos se indica entre paréntesis:

Irradiación de **7a** (4 h, 24% conversión): 4-fenilbutanal + anilina (57%) y **10a** (43%).
Irradiación de **7b** (30 min, 30% conversión): estireno (93%) y **10b** (7%).
Irradiación de **2b** (2 h, 55% conversión): **13** (25%), **14** (11%), **15** (6%), **16** (33%) y **17** (25%).

D) Capítulo 4. Irradiación de los compuestos bifuncionales

La tabla 3.6 resume la distribución de los fotoproductos obtenidos por irradiación de los sustratos **18**, **21**, **23**, **25** y **27**.

5.4. DESCRIPCIÓN DE LOS COMPUESTOS



2-(2'-Ciclohexenil)fenol²⁴¹ (1a)

Estado físico: Aceite.

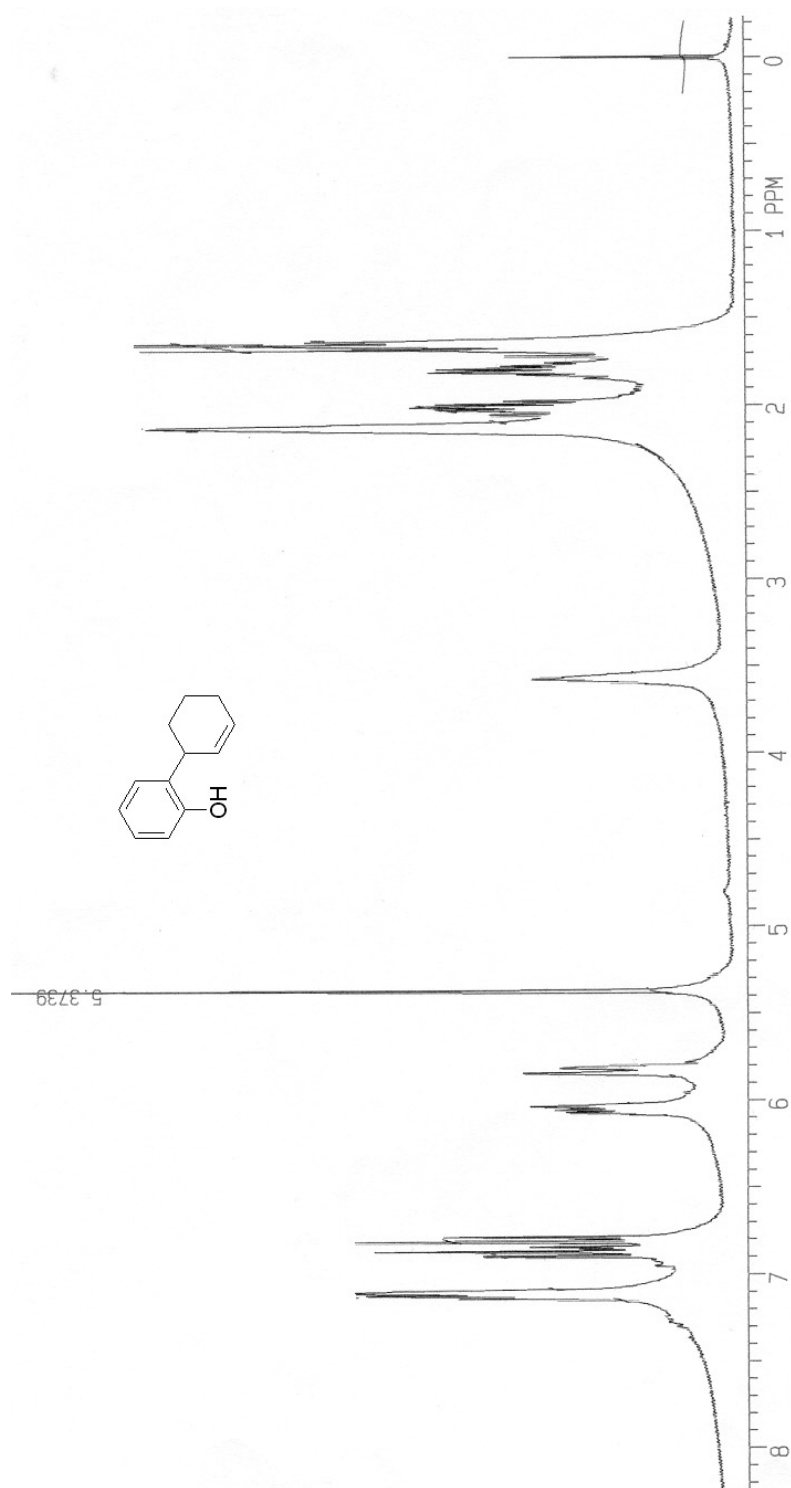
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

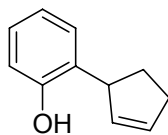
IRTF: ν_{\max} = 3610 (OH), 3498 (OH).

¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.50-2.30 (m, 6H, 3xCH₂), 3.50-3.65 (m, 1H, CH=CHCH), 5.37 (s, 1H, OH), 5.80-5.90 (m, 1H, CHCH=CH), 6.00-6.10 (m, 1H, CHCH=CH), 6.70-7.00 (m, 2H, 4-CH, 6-CH), 7.05-7.20 (m, 2H, 3-CH, 5-CH).

MS (m/z, (%)): 174 (M⁺, 100), 159 (35), 145 (75), 131 (58), 120 (26).

²⁴¹ Frater, G.; Schmid, H. *Helv.Chim. Acta* **1967**, 50, 255.





2-(2'-Ciclopentenil)fenol²⁴¹ (1b)

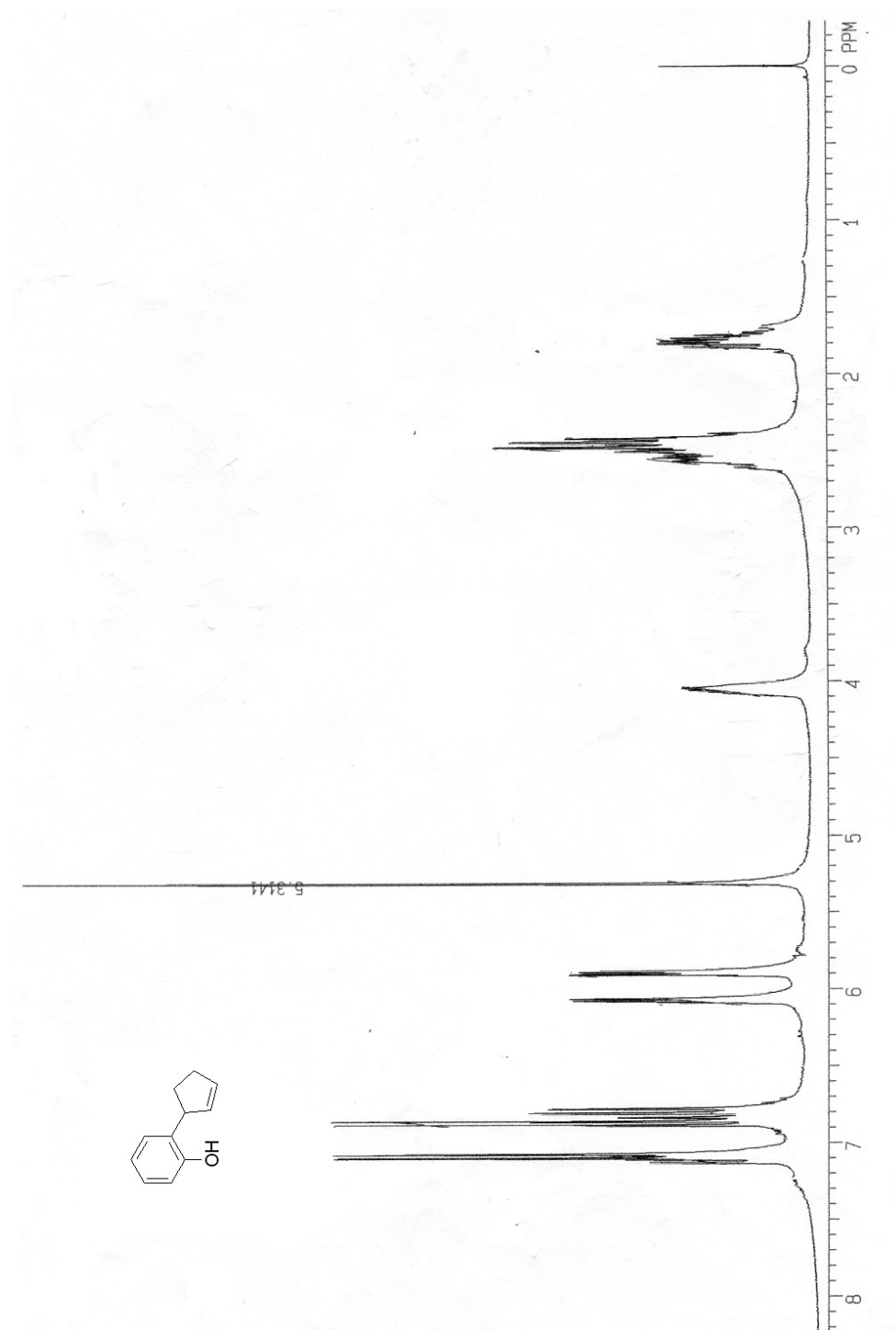
Estado físico: Aceite.

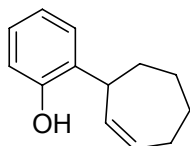
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

IRTF: ν_{\max} = 3610 (OH), 3498 (OH).

¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.65-1.90 (m, 1H, CH₂), 2.35-2.65 (m, 3H, 2xCH₂), 3.95-4.10 (m, 1H, CH=CHCH), 5.31 (s, 1H, OH), 5.80-5.90 (m, 1H, CHCH=CH), 6.00-6.10 (m, 1H, CHCH=CH), 6.70-6.90 (m, 2H, 4-CH, 6-CH), 7.00-7.15 (m, 2H, 3-CH, 5-CH).

MS (m/z, (%)): 160 (M⁺, 100), 145 (46), 131 (42), 115 (23).





2-(2'-Cicloheptenil)fenol²⁴² (1c)

Estado físico: Aceite.

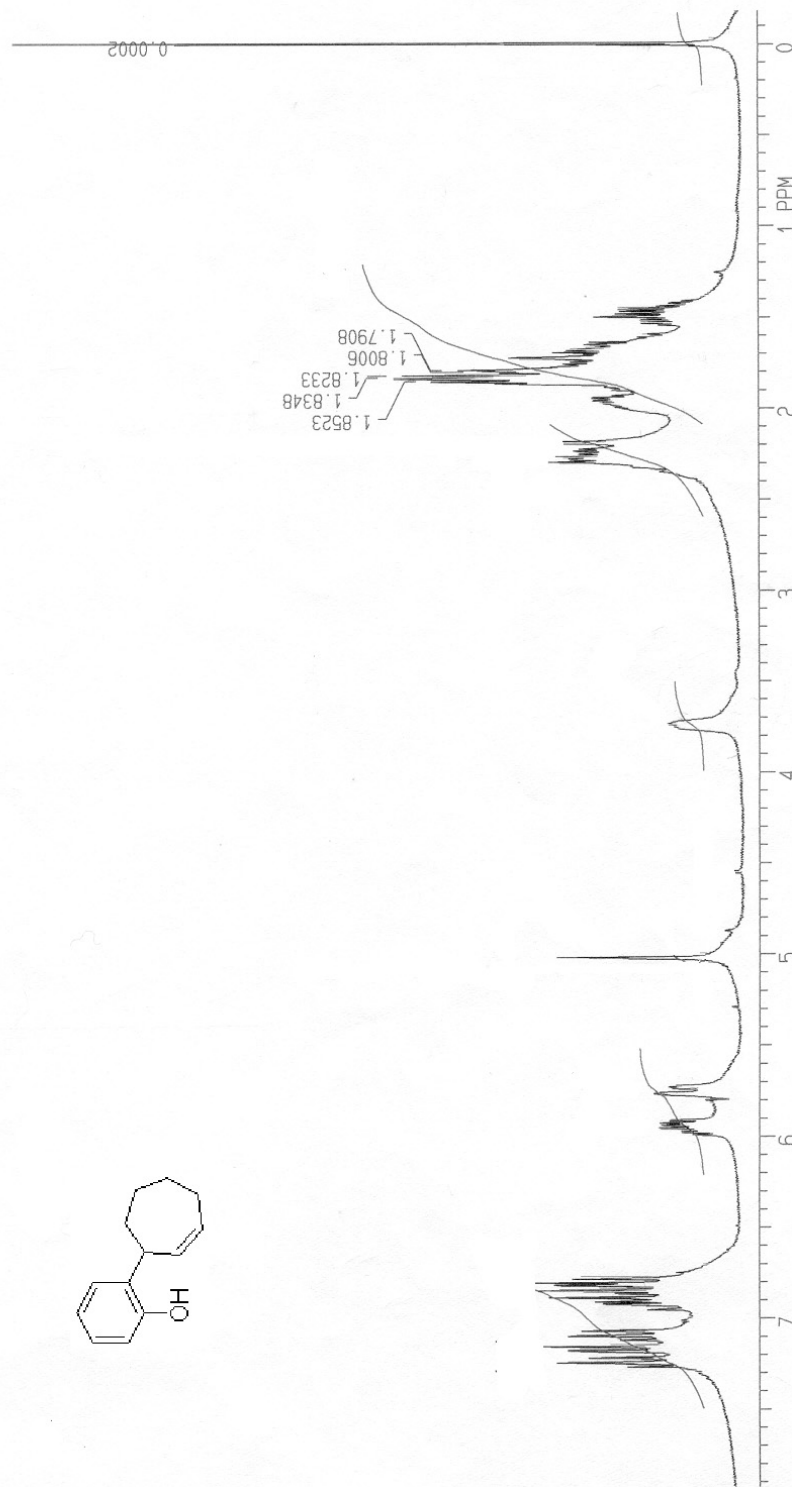
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

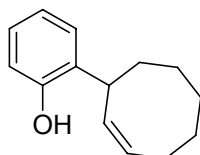
IRTF: ν_{\max} = 3608 (OH), 3417 (OH).

¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.30-2.40 (m, 8H, 4xCH₂), 3.70-3.80 (m, 1H, CH=CHCH), 5.05 (s, 1H, OH), 5.65-6.05 (m, 2H, CHCH=CH, CHCH=CH), 6.70-7.00 (m, 2H, 4-CH, 6-CH), 7.05-7.30 (m, 2H, 3-CH, 5-CH).

MS (m/z, (%)): 188 (M⁺, 100), 145 (50), 131 (39), 129 (42), 107 (86).

²⁴² Cristol, S. J.; Ilenda, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5862.





2-(2'-Ciclooctenil)fenol (1d)

Estado físico: Aceite.

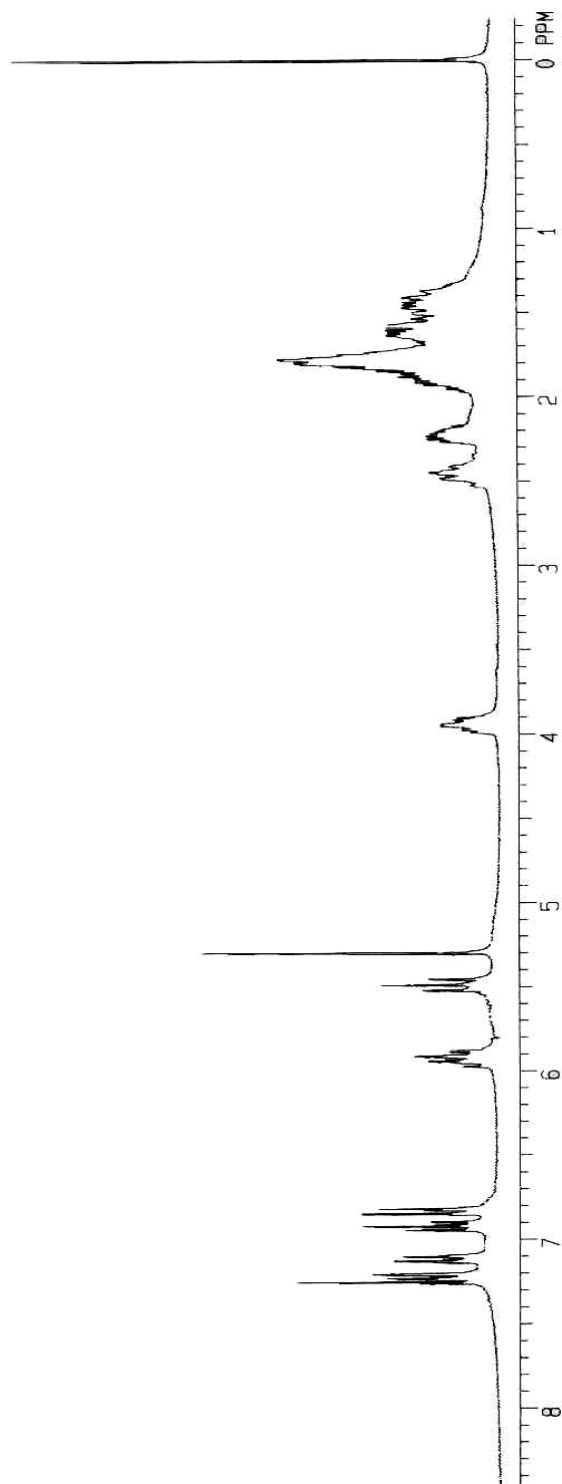
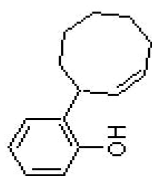
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

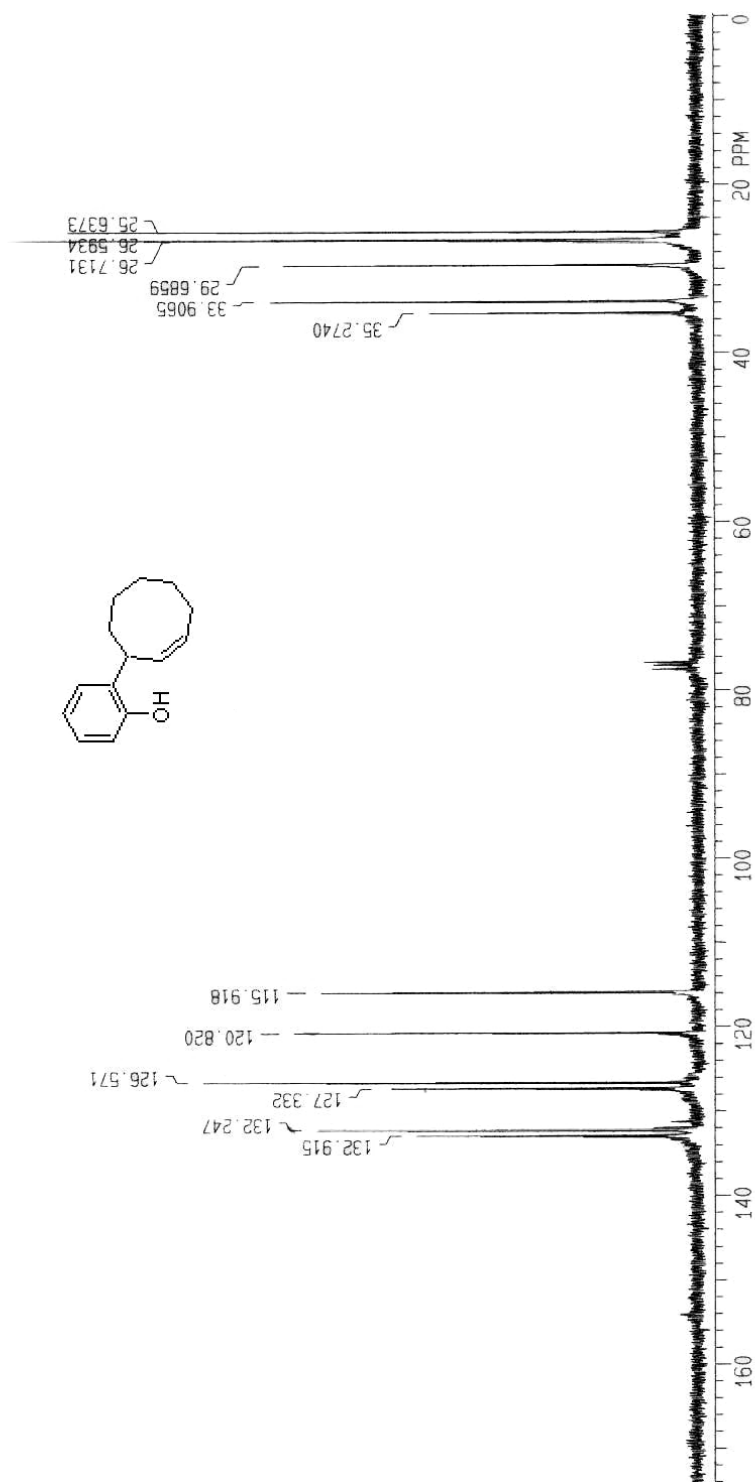
IRTF: ν_{\max} = 3610 (OH), 3498 (OH).

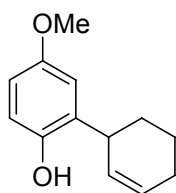
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.20-2.00 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 2.15-2.55 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CHCH}_2$), 3.86-4.00 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CHCH}$), 5.33 (s, 1H, OH), 5.49 (t, 1H, $J = 10$ Hz, $\text{CHCH}=\text{CH}$), 5.90 (m, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}$), 6.82-7.22 (m, 4H, $4 \times \text{ArH}$).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 25.6 (CH_2), 26.6 (CH_2), 26.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 33.9 ($\text{CH}=\text{CHCH}_2$), 35.3 ($\text{CH}=\text{CHCH}$), 115.9 (6-CH), 120.8 (4-CH), 126.6 (5-CH), 127.3 (3-CH), 131.8 (2-C), 132.3 ($\text{CH}=\text{CHCH}$), 132.9 ($\text{CH}=\text{CHCH}$), 154.2 (1-C).

MS (m/z, (%)): 202 (M^+ , 75), 159 (34), 145 (46), 131 (32), 120 (84), 107 (100), 95 (37), 91 (23), 77 (23). Masa exacta (EI): calculada para $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ 202.1358 (M^+); encontrada: 202.1364.







2-(2'-Ciclohexenil)-4-trifluorometilfenol²⁴³ (1e)

Estado físico: Aceite.

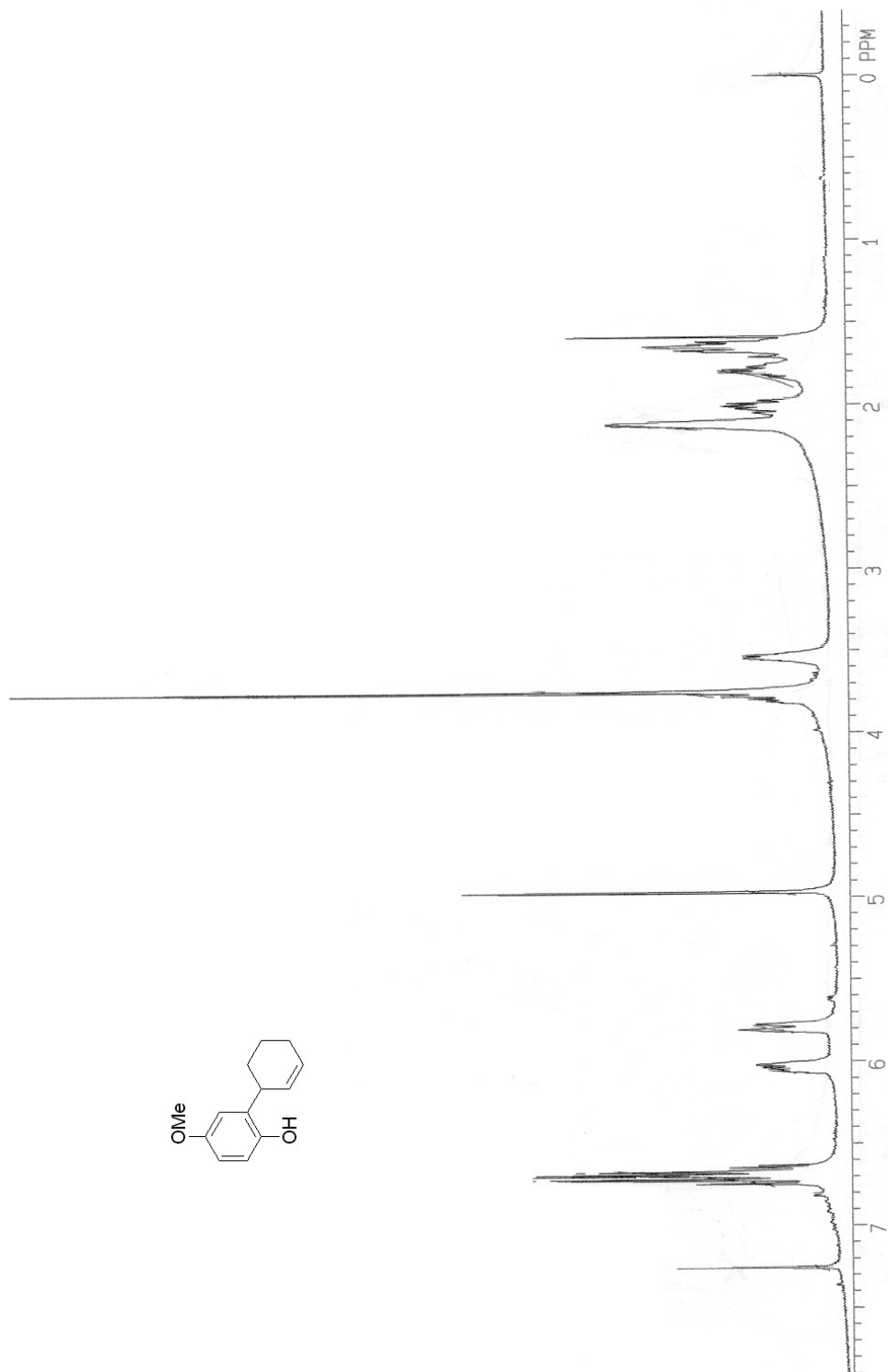
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

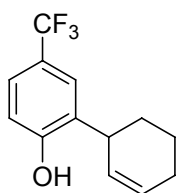
IRTF: ν_{\max} = 3610 (OH), 3498 (OH).

¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.51-2.15 (m, 6H, 3xCH₂), 3.50-3.60 (m, 1H, CH=CHCH), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 4.97 (s, 1H, OH), 5.75-5.85 (m, 1H, CHCH=CH), 6.00-6.10 (m, 1H, CHCH=CH), 6.60-6.75 (m, 3H, 3-CH, 5-CH, 6-CH).

MS (m/z, (%)): 204 (M⁺, 100), 161 (33), 150 (31). Masa exacta (EI): calculada para C₁₃H₁₆O₂: 204.1150 (M⁺); encontrada: 204.1178.

²⁴³ Hosokawa, T.; Miyagi, S.; Murahashi, S.; Sonoda, A.; Matsuura, Y.; Tanimoto, S.; Kakudo, M. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 719.





2-(2'-Ciclohexenil)-4-trifluorometilfenol (1f)

Estado físico: Aceite.

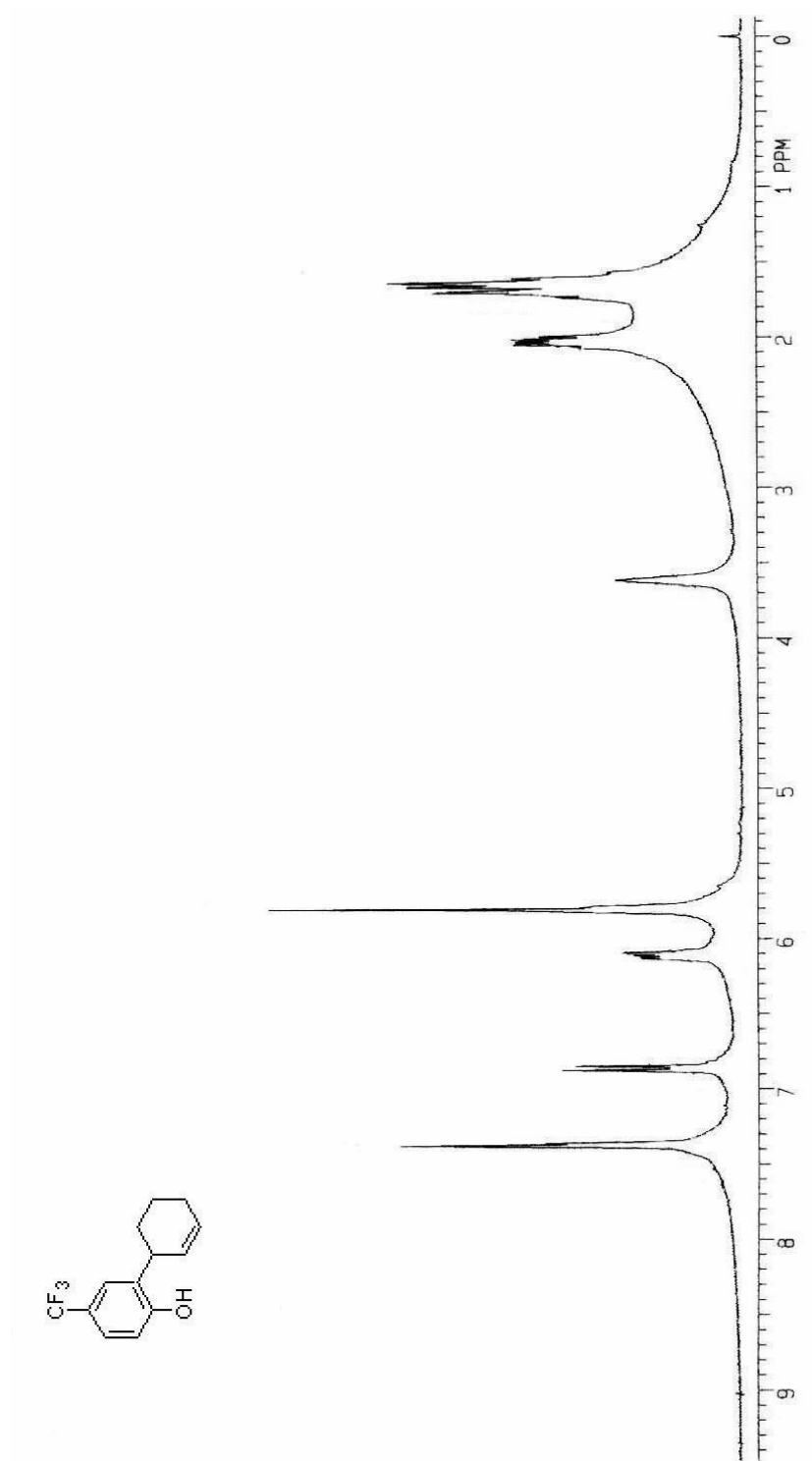
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

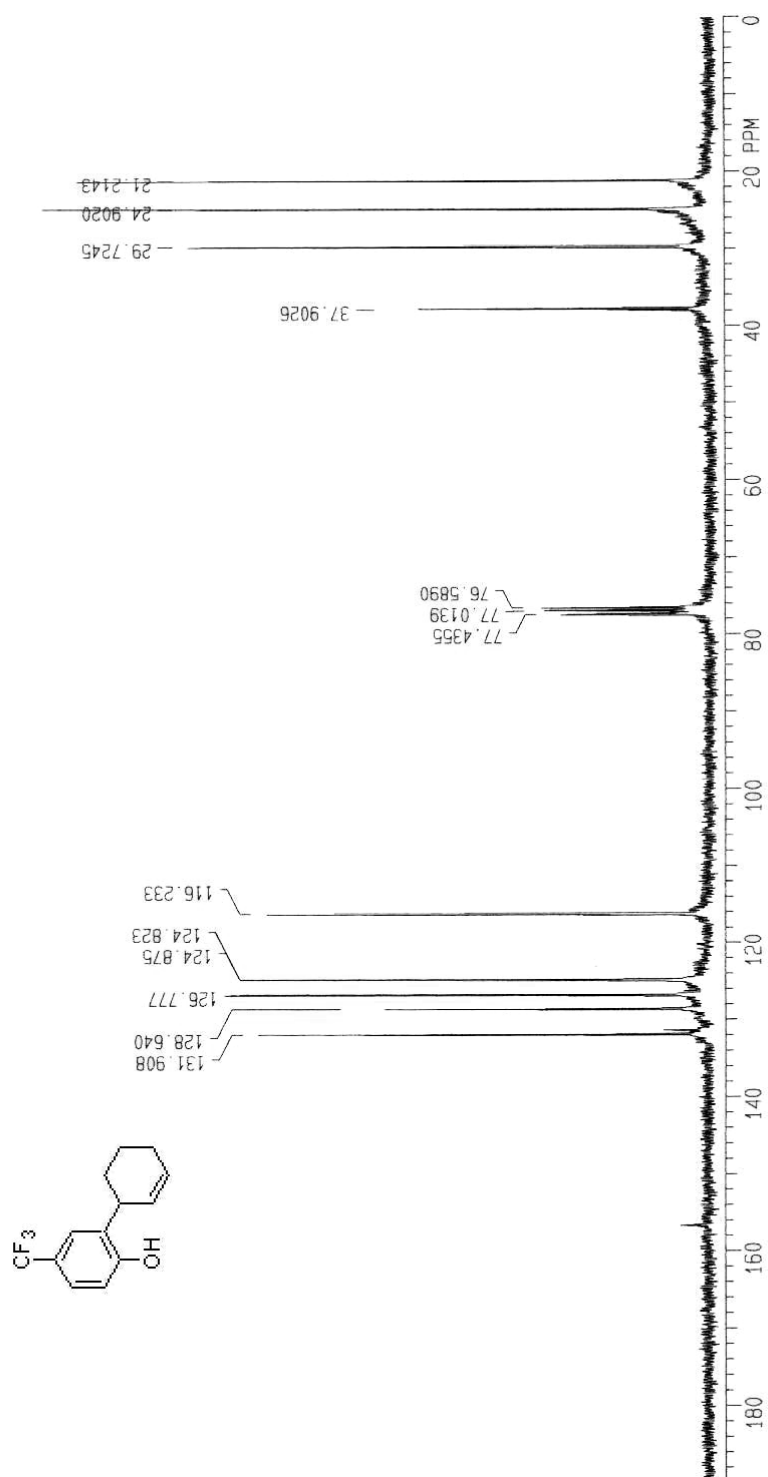
IRTF: ν_{\max} = 3602 (OH), 3471 (OH).

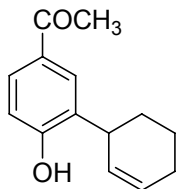
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.40-2.30 (m, 6H, 3xCH₂), 3.61 (m, 1H, CHCH=CH), 5.75 (m, 2H, CH=CH, CH=CH), 6.05-6.15 (m, 1H, OH), 6.86 (d, 1H, J = 9 Hz, 6-CH), 7.37 (m, 2H, 3-CH, 5-CH).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 21.2 (CH₂), 24.9 (CH₂), 29.7 (CH₂), 37.9 (CHCH=CH), 116.2 (6-CH), 120.1 (CF₃), 124.8 (5-CH), 124.9 (4-C), 126.8 (CHCH=CH), 128.6 (3-CH), 131.8 (2-C), 131.9 (CHCH=CH), 156.8 (1-C).

MS (m/z, (%)): 242 (M⁺, 100), 227 (45), 223 (17), 213 (38), 199 (51), 188 (35), 175 (15), 145 (29). Masa exacta (EI): calculada para C₁₃H₁₃OF₃: 242.0919 (M⁺); encontrada: 242.0917.







2-(2'-Ciclohexenil)-4-acetilfenol (1g)

Estado físico: Sólido. Punto de fusión: 99-100 °C

Purificación: Recristalización de hexano y diclorometano.

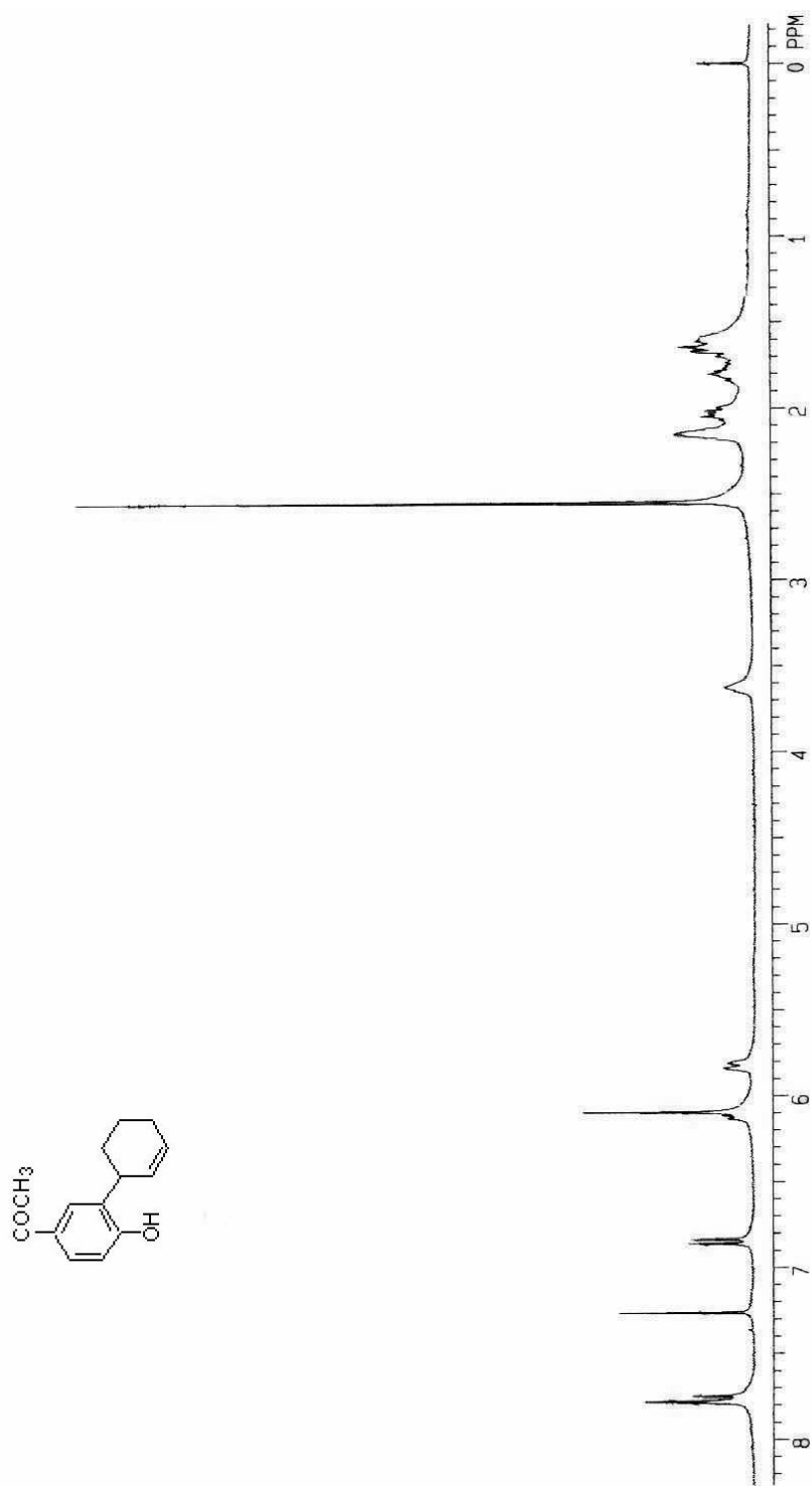
IRTF: ν_{\max} = 3600 (OH), 3458 (OH), 1680 (C=O).

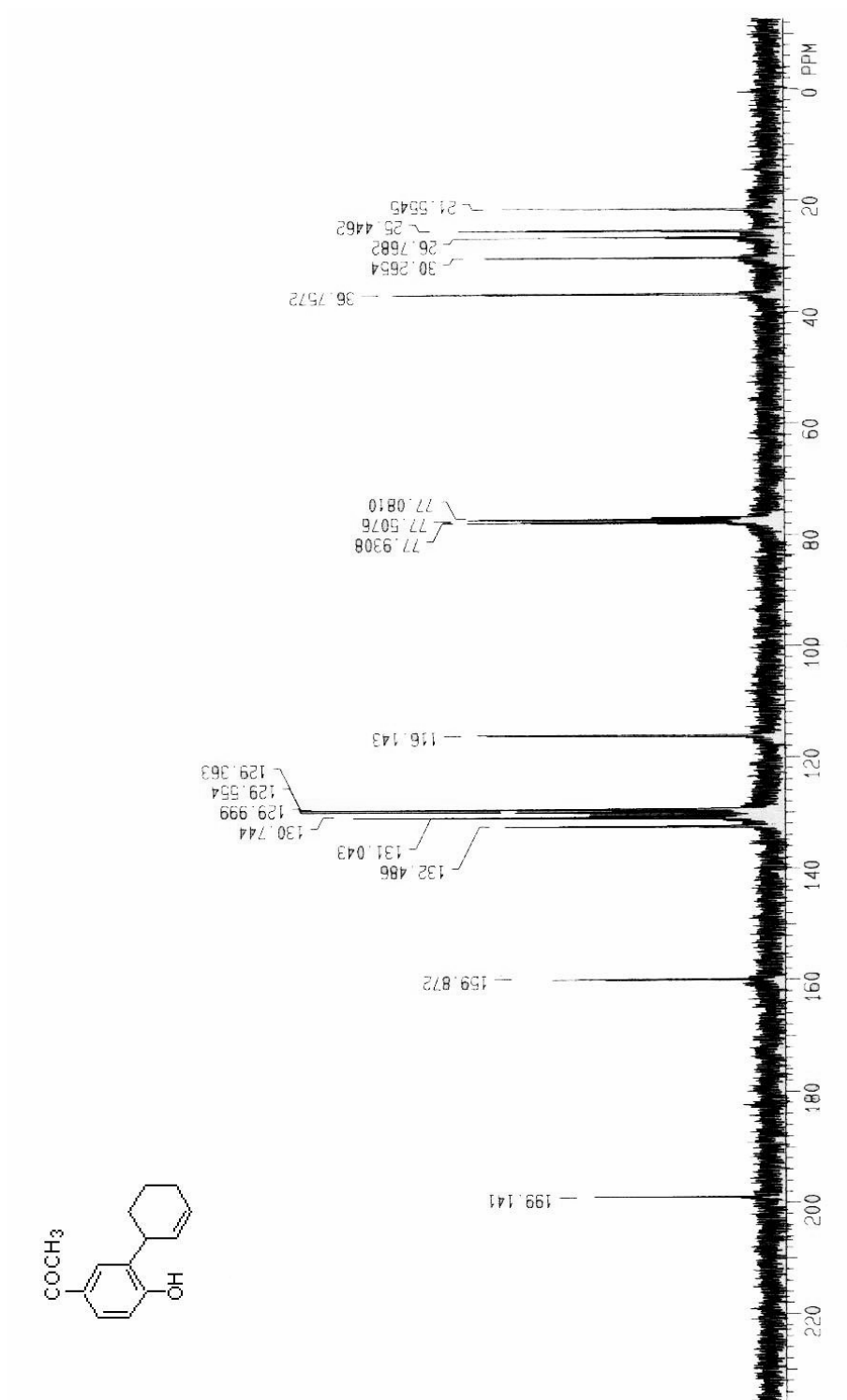
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.50-2.20 (m, 6H, 3xCH₂), 2.55 (s, 3H, CH₃), 3.61 (m, 1H, CHCH=CH), 5.80-5.86 (m, 1H, CH=CH), 6.06-6.15 (m, 2H, CH=CH, OH), 6.85 (d, 1H, J = 8 Hz, 6-CH), 7.74-7.8 (m, 2H, 3-CH, 5-CH).

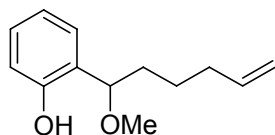
¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 21.6 (CH₂), 25.4 (CH₂), 26.8 (CH₃), 30.3 (CH₂), 36.8 (CHCH=CH), 116.1 (6-CH), 129.4 (CHCH=CH), 129.6 (5-CH), 130.0 (2-C), 130.7 (4-C), 131.0 (CHCH=CH), 132.5 (3-CH), 159.9 (1-C), 199.1 (C=O).

MS (m/z, %): 216 (M⁺, 70), 201 (100), 173 (15), 145 (16). Masa exacta (EI): calculada para C₁₄H₁₆O₂ 216.1150 (M⁺); encontrada: 216.1150.

Análisis elemental calculado para C₁₄H₁₆O₂: C, 77.81; H, 7.46; encontrado: C, 77.36; H, 7.35.







2-(1-Metoxi-5-hexenil)fenol (2a)

Estado físico: Aceite.

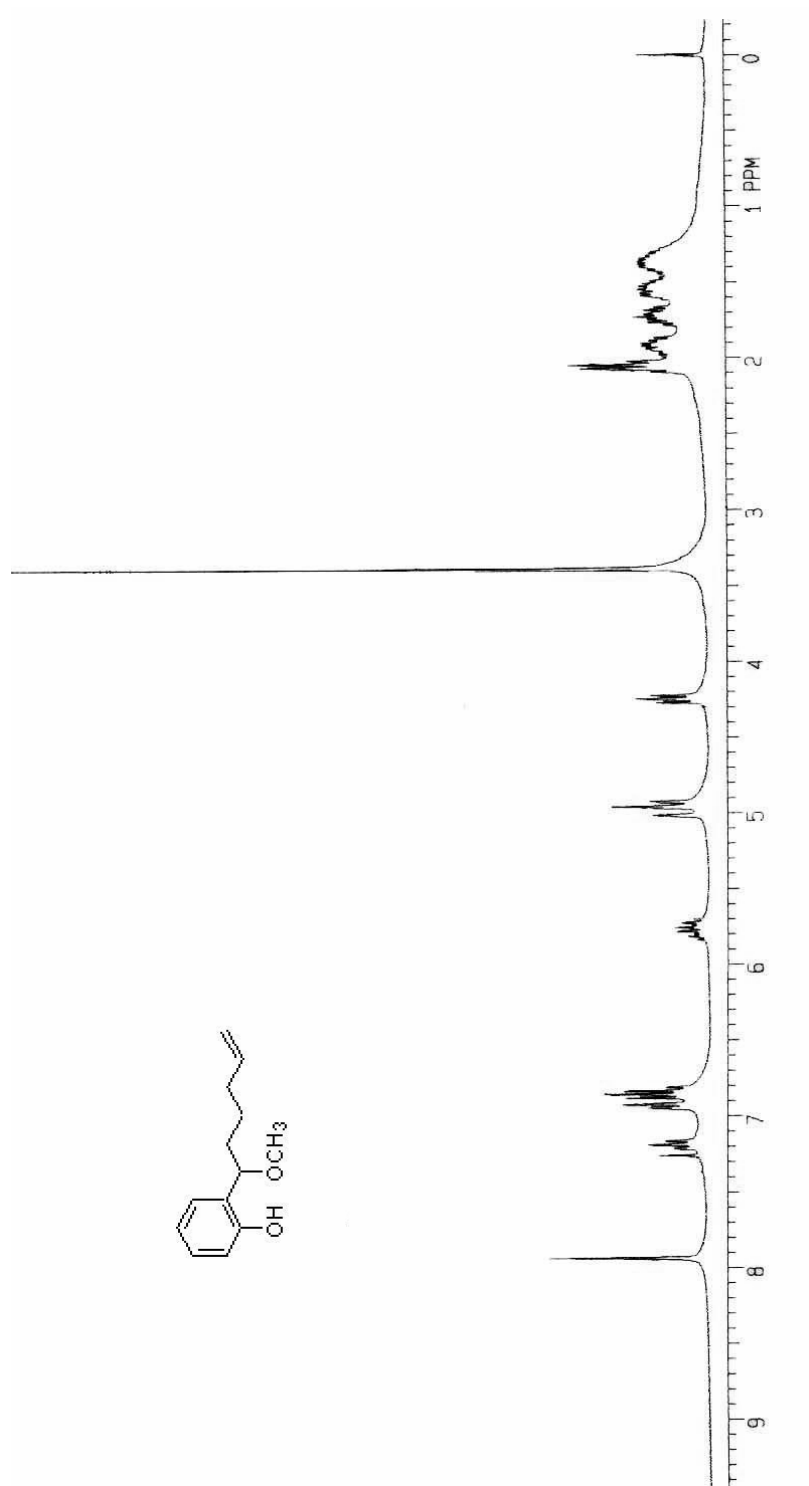
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

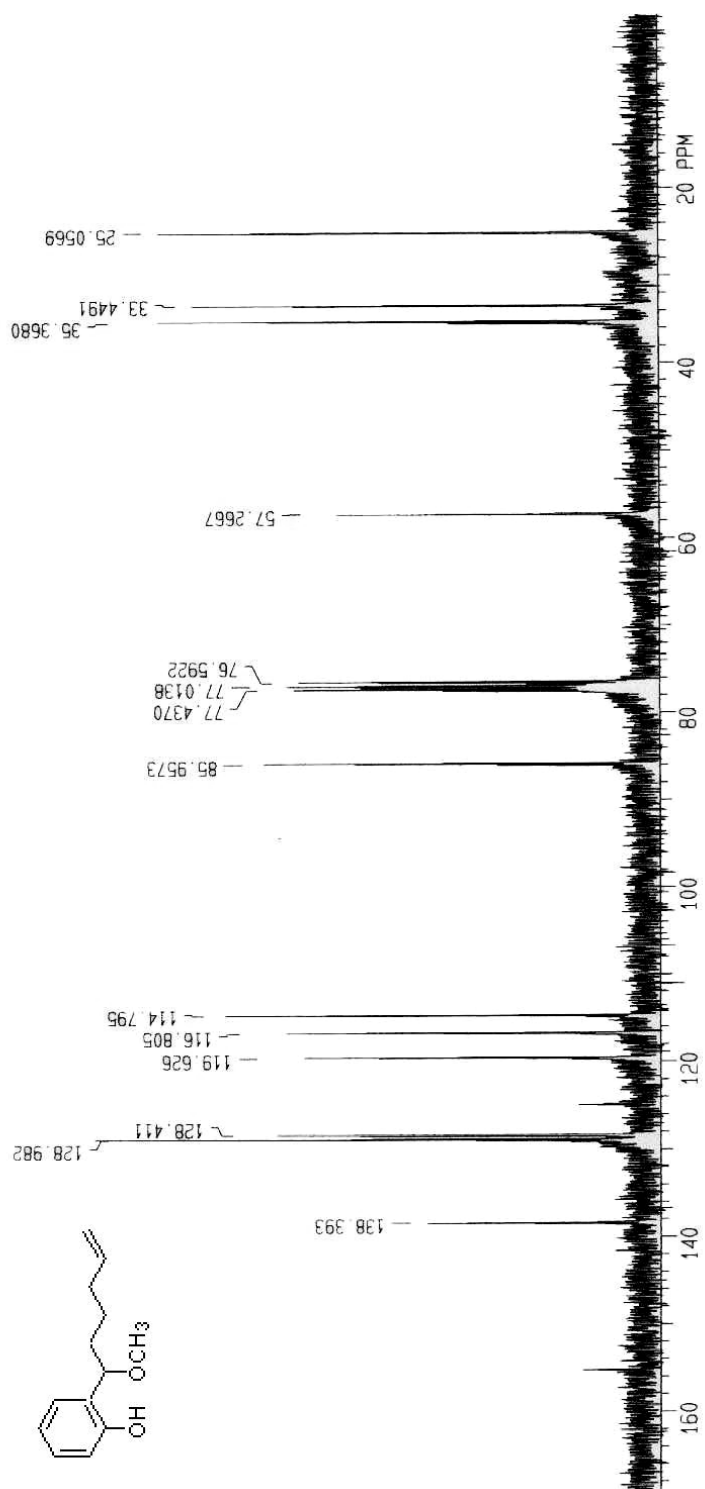
IRTF: ν_{\max} = 3378 (OH), 1244.

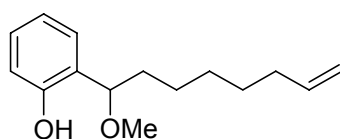
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.30-2.10 (m, 6H, 3xCH₂), 3.39 (s, 3H, CH₃), 4.25 (t, 1H, J = 7 Hz, CH₂OMe), 5.04 (m, 2H, CH=CH₂), 5.68-5.84 (m, 1H, CH=CH₂), 6.78-6.96 (m, 3H, 4-CH, 5-CH, 6-CH), 7.14-7.24 (m, 1H, 3-CH), 7.94 (s, 1H, OH).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 25.1 (CH₂), 33.1 (CH₂), 35.4 (CH₂), 57.3 (CH₃), 86.0 (CHOMe), 114.8 (CH=CH₂), 116.8 (6-CH), 119.6 (4-CH), 124.9 (2-C), 128.4 (5-CH), 129.0 (3-CH), 138.4 (CH=CH₂), 155.3 (1-C).

MS (m/z, (%)): 206 (M⁺, 25), 174 (57), 159 (17), 146 (20), 137 (100), 133 (60), 131 (25), 120 (25), 107 (16). Masa exacta (EI): calculada para C₁₃H₁₈O₂ 206.1307 (M⁺); encontrada: 206.1354.







2-(1-Metoxi-7-octenil)fenol (2d)

Estado físico: Aceite.

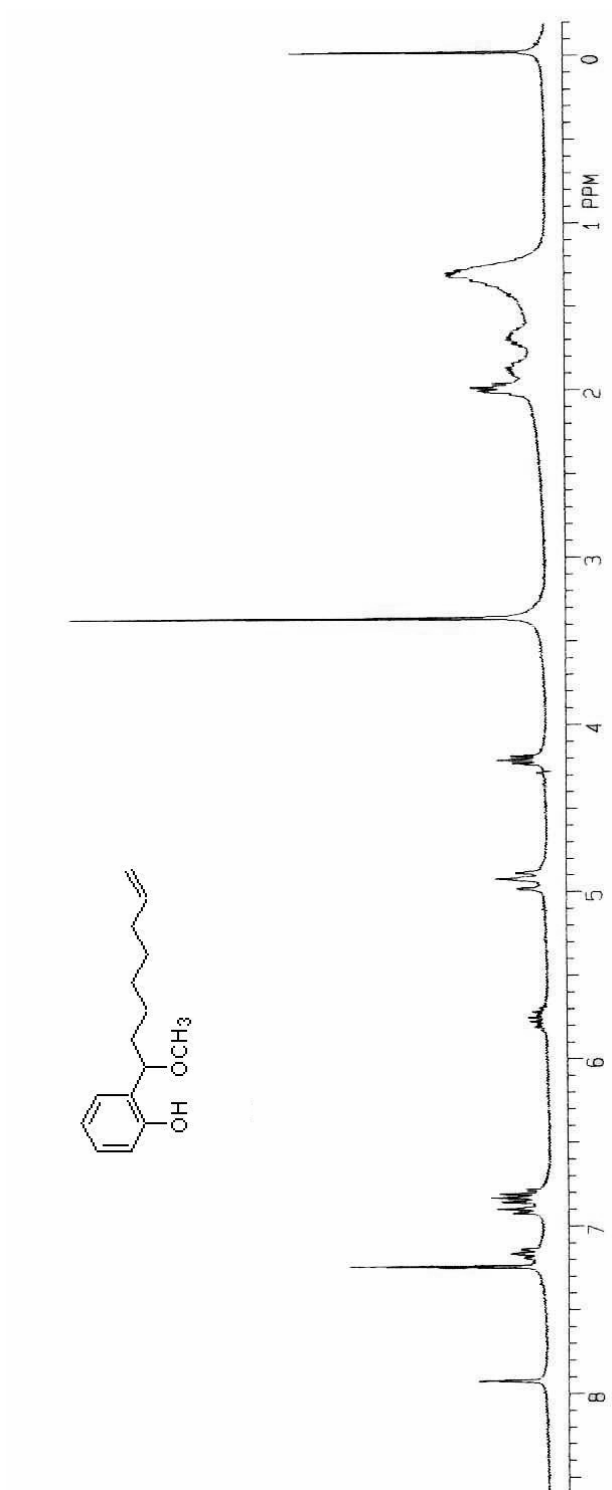
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

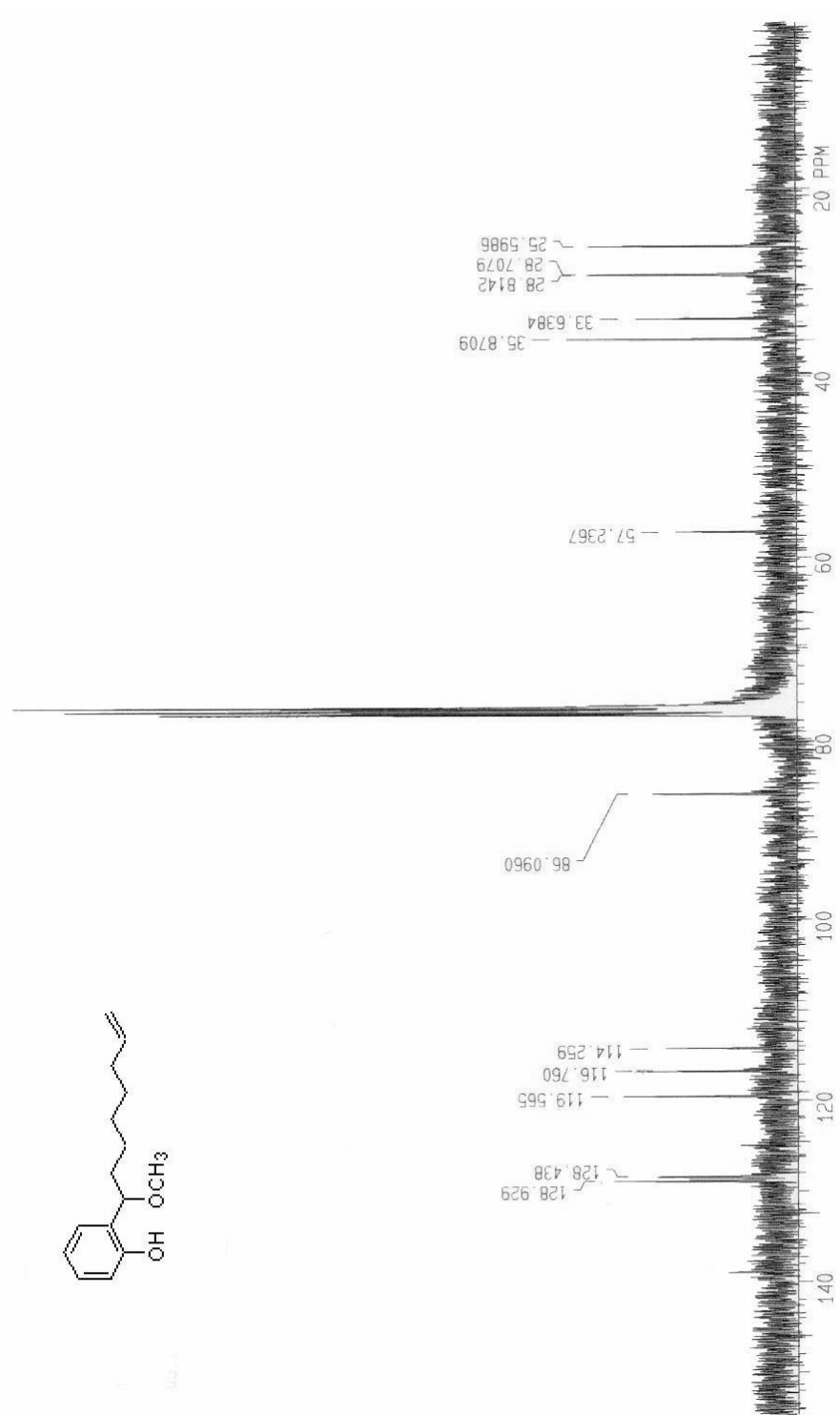
IRTF: ν_{\max} = 3377 (OH), 1243.

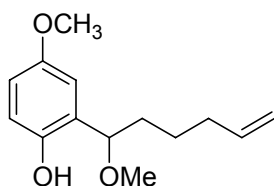
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.16-2.06 (m, 10H, 5xCH₂), 3.36 (s, 3H, CH₃), 4.21 (t, 1H, J = 7 Hz, CH_2OCH_3), 4.86-5.00 (m, 2H, CH=CH₂), 5.68-5.84 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.76-6.94 (m, 3H, 4-CH, 5-CH, 6-CH), 7.12-7.20 (m, 1H, 3-CH), 7.92 (s, 1H, OH).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 25.6 (CH₂), 28.7 (CH₂), 28.8 (CH₂), 33.6 (CH₂), 35.9 (CH₂), 57.2 (CH₃), 86.1 (CH_2OMe), 114.3 (CH=CH₂), 116.8 (6-CH), 119.6 (4-CH), 124.5 (2-C), 128.4 (5-CH), 128.9 (3-CH), 138.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 155.3 (1-C).

MS (m/z, (%)): 234 (M⁺, 18), 202 (10), 137 (100), 133 (29), 120 (41), 107 (43). Masa exacta (EI): calculada para C₁₅H₂₂O₂ 234.1620 (M⁺); encontrada: 234.1630.







4-Metoxi-2-(1-metoxi-5-hexenil)fenol (2e)

Estado físico: Aceite.

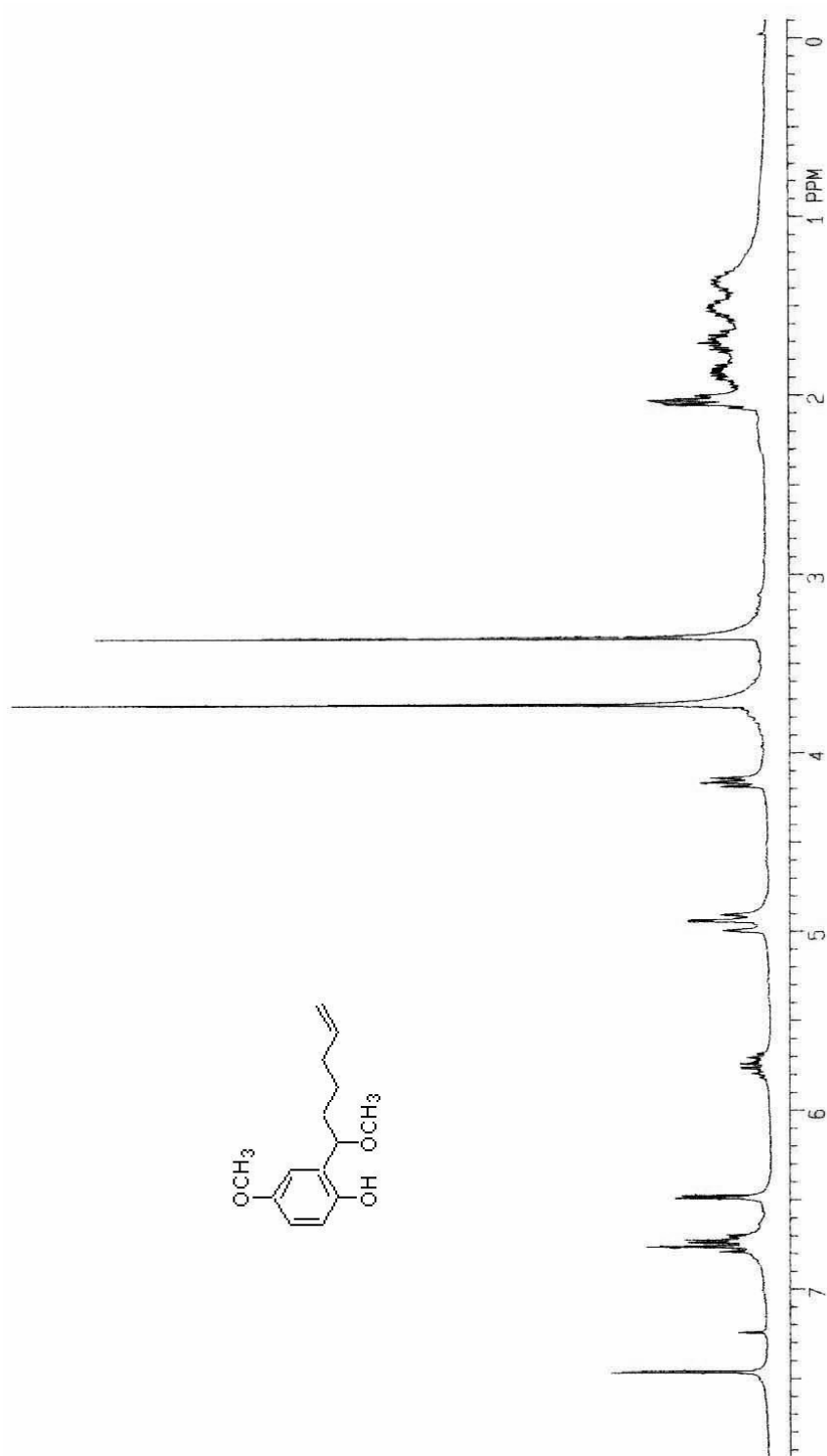
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

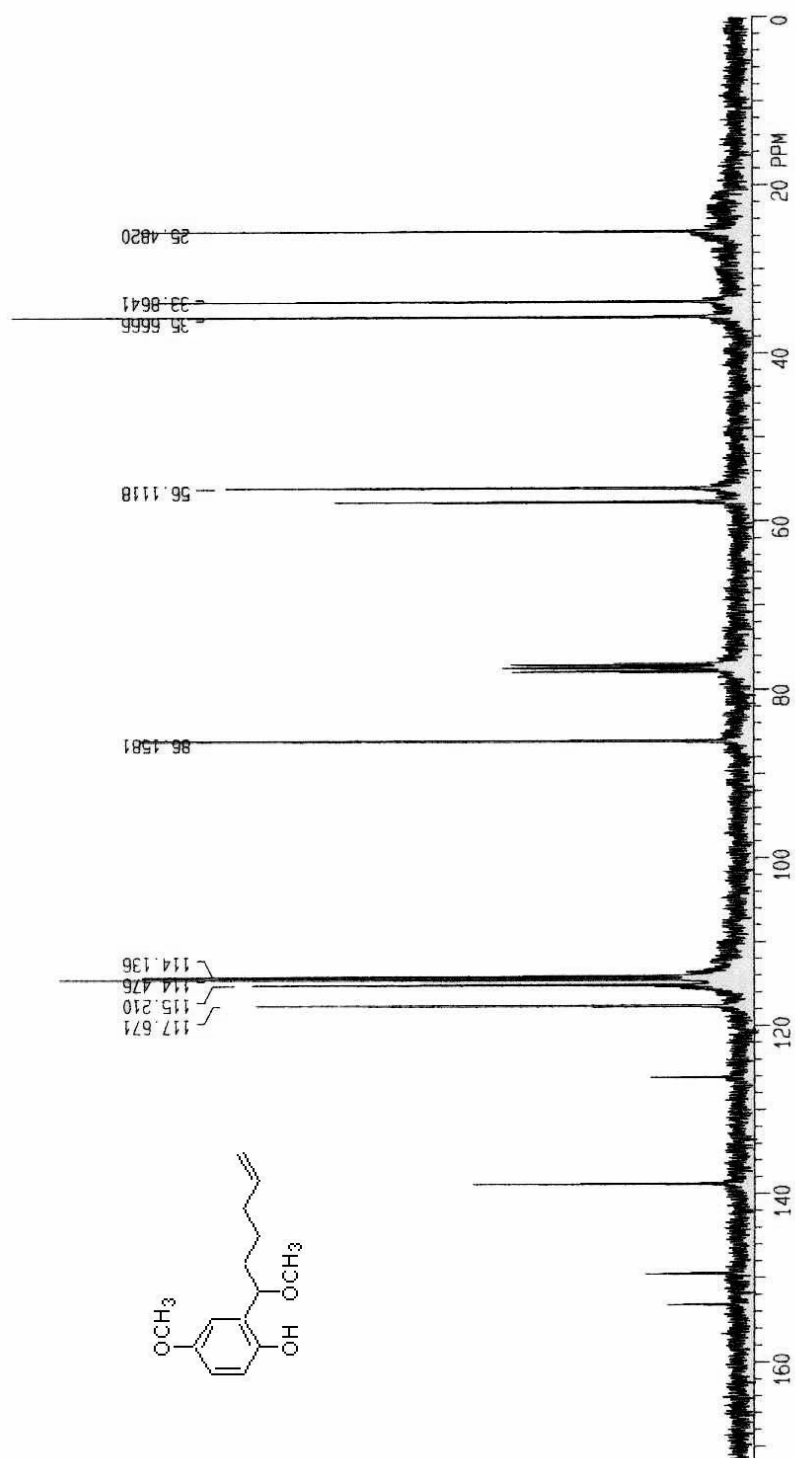
IRTF: ν_{\max} = 3400 (OH), 1270, 1240.

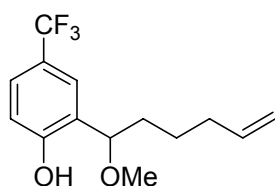
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.4-2.2 (m, 6H, 3xCH₂), 3.36 (s, 3H, CH₃), 3.73 (s, 3H, CH₃), 4.16 (t, 1H, J = 7 Hz, $\underline{\text{C}}\text{HOCH}_3$), 4.86-5.20 (m, 2H, CH= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 5.66-5.82 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 6.50 (d, 1H, J = 3 Hz, 6-CH), 6.71-6.82 (m, 2H, 3-CH, 5-CH), 7.50 (s, 1H, OH).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 25.5 (CH₂), 33.9 (CH₂), 35.7 (CH₂), 56.1 (CH₃), 57.7 (CH₃), 86.2 ($\underline{\text{C}}\text{HOCH}_3$), 114.5 + 114.1 (5-CH + CH= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 115.2 (3-CH), 117.7 (6-CH), 126.0 (2-C), 138.7 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 149.7 (1-C), 153.3 (4-C).

MS (m/z, (%)): 236 (M⁺, 22), 204 (100), 189 (12), 175 (10), 163 (74), 161 (22), 152 (18), 150 (30), 137 (24), 107 (10). Masa exacta (EI): calculada para C₁₄H₂₀O₃ 236.1412 (M⁺); encontrada: 236.1431.







2-(1-Metoxi-5-hexenil)-4-trifluorometilfenol (2f)

Estado físico: Aceite.

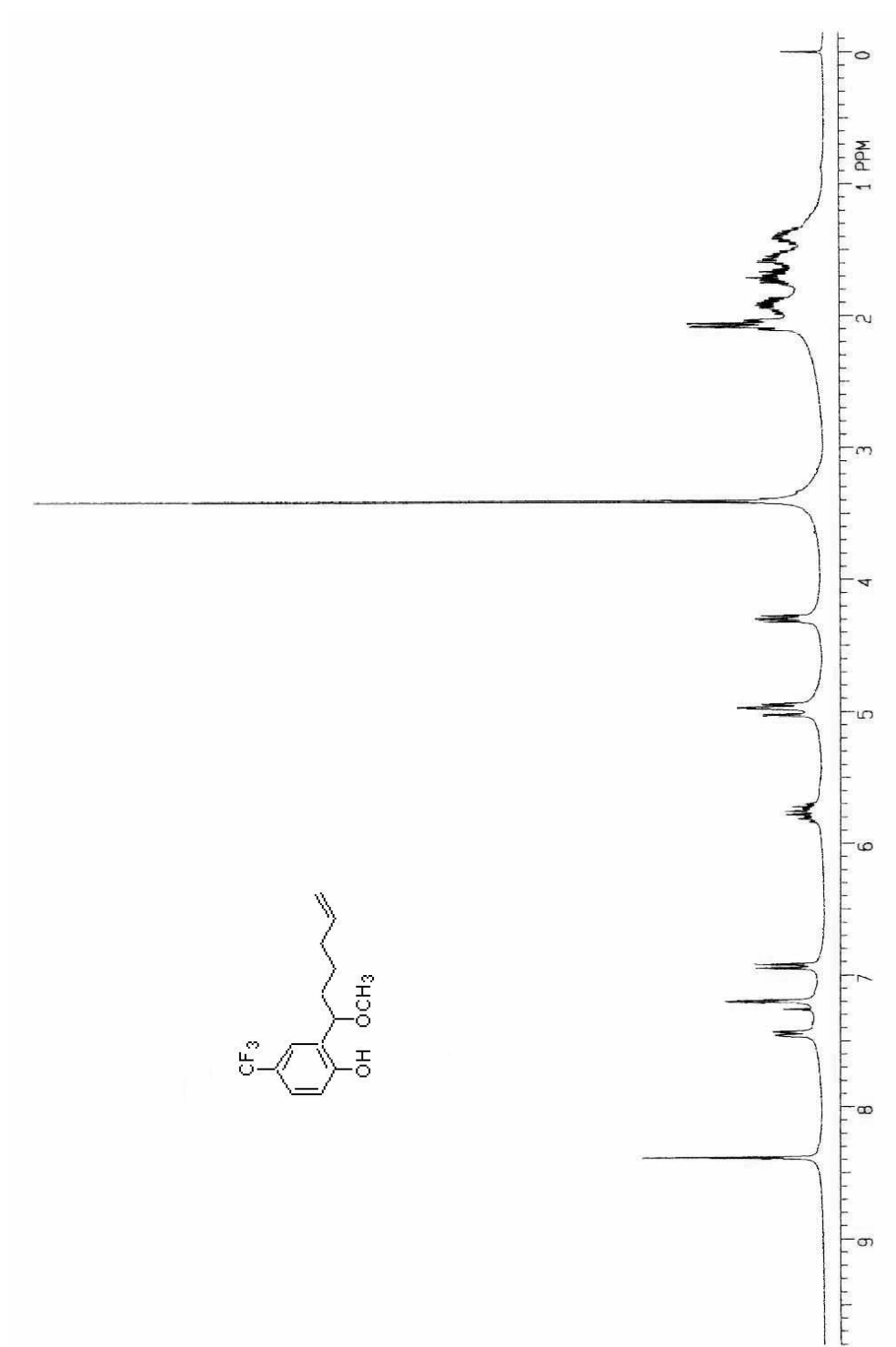
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

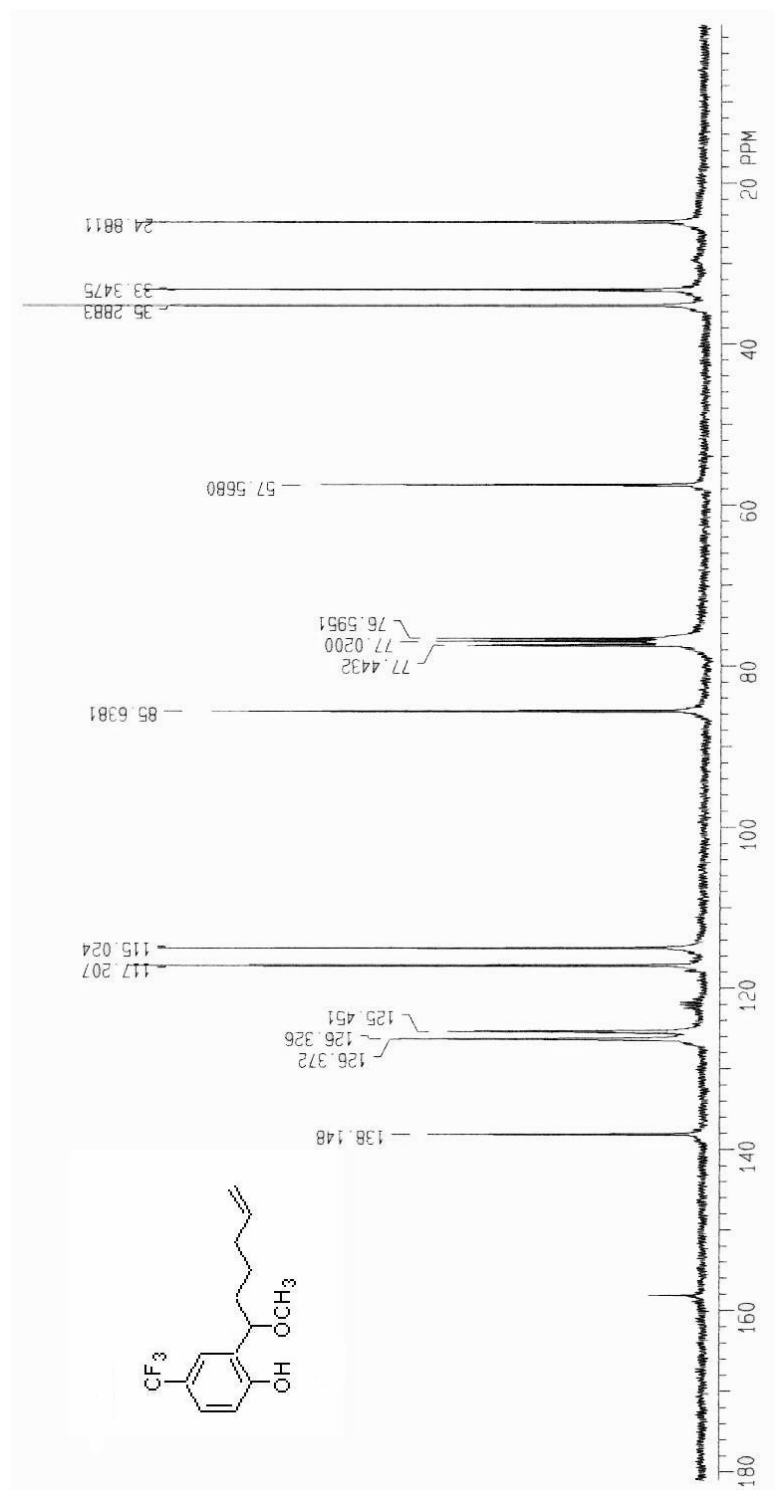
IRTF: ν_{\max} = 3346 (OH), 1329, 1126.

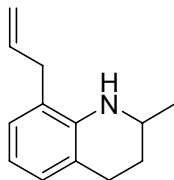
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.30-2.03 (m, 6H, 3x CH_2), 3.41 (s, 3H, CH_3), 4.30 (dd, 1H, $J_1 = 8$ Hz, $J_2 = 6$ Hz, CH_2OCH_3), 4.90-5.06 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.68-5.86 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.93 (d, 1H, $J = 8$ Hz, 6-CH), 7.20 (m, 1H, 3-CH), 7.45 (dd, 1H, $J_1 = 8$ Hz, $J_2 = 2$ Hz, 5-CH), 8.39 (s, 1H, OH).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 24.9 (CH_2), 33.4 (CH_2), 35.3 (CH_2), 57.6 (CH_3), 85.6 (CH_2OCH_3), 115.0 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.2 (6-CH), 121.8 (4-C), 125.5 (5-CH), 126.3 (3-CH), 138.1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 158.3 (1-C).

MS (m/z , (%)): 274 (M^+ , 6), 242 (20), 227 (11), 205 (100), 201 (27), 188 (17), 175 (14). Masa exacta (EI): calculada para $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{F}_3$: 274.1181 (M^+); encontrada: 274.1174.







8-Alil-2-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (3b)

Estado físico: Aceite.

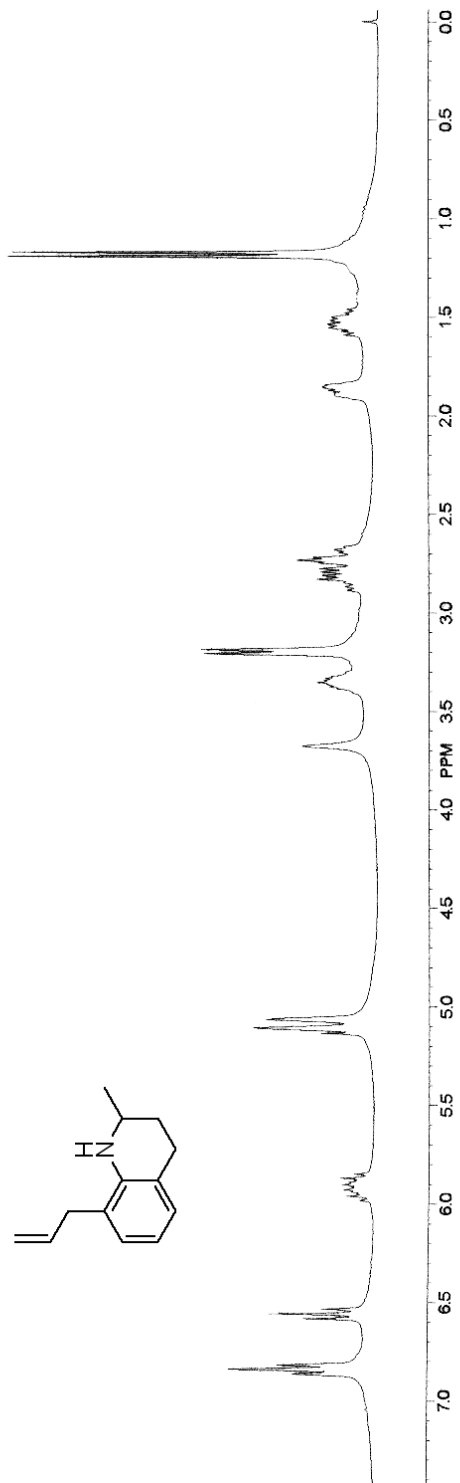
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

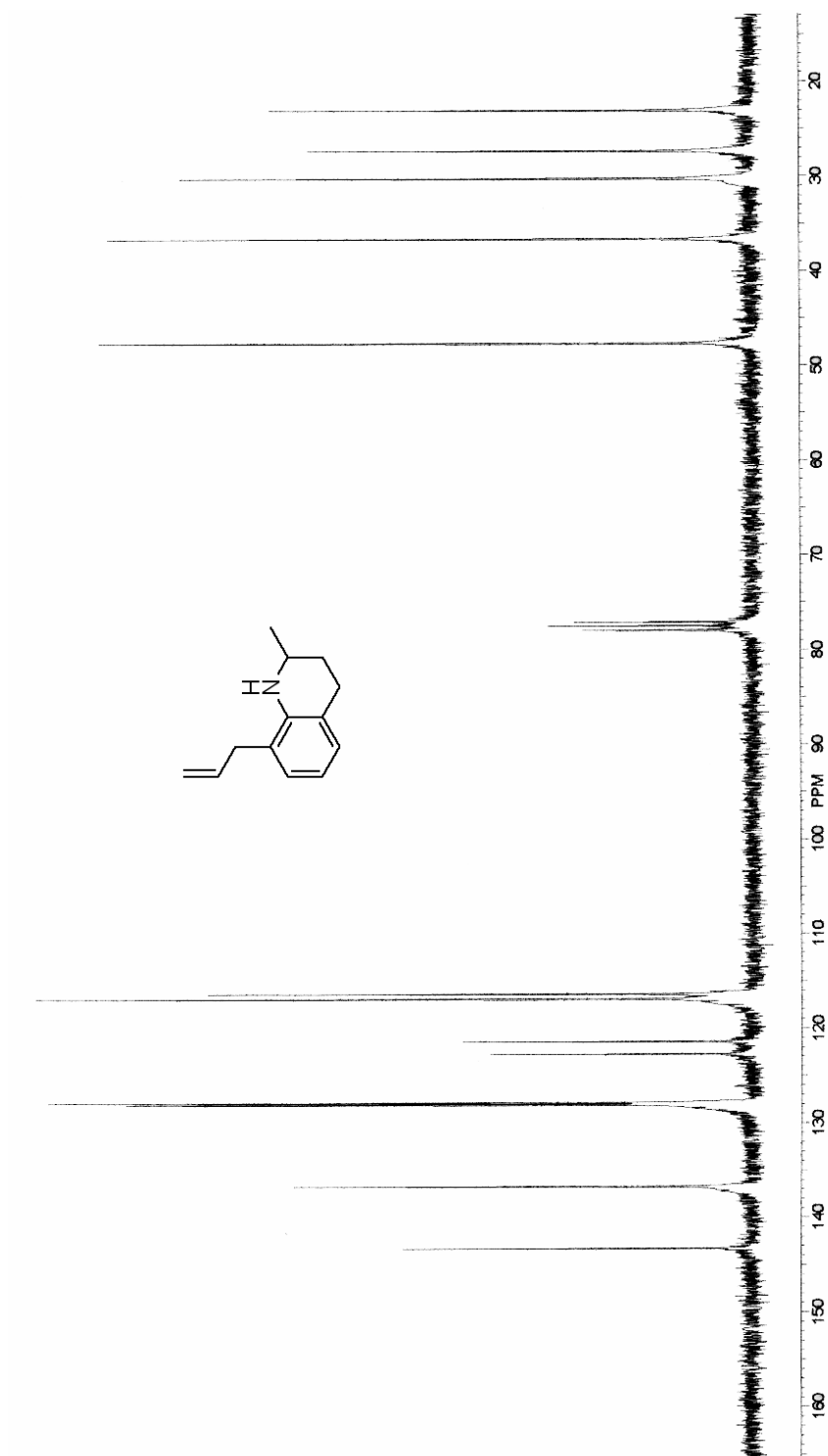
IRTF: ν_{\max} = 3406 (NH), 2927, 2846, 1599, 1471.

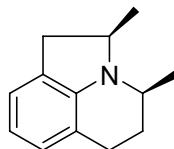
^1H RMN (δ , ppm): 1.17 (d, J = 6.0 Hz, 3H, CH_3), 1.45-1.61 (m, 1H, 3- CH_2), 1.82-1.93 (m, 1H, 3- CH_2), 2.65-2.90 (m, 2H, 4- CH_2), 3.20 (d, J = 6.0 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.40 (m, 1H, 2-CH), 3.70 (m, 1H, NH), 5.03-5.17 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.83-6.00 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.56 (t, J = 7.0 Hz, 1H, 6-CH), 6.79-6.89 (m, 2H, 5-CH, 7-CH).

^{13}C RMN (δ , ppm): 23.1 (CH_3), 27.4 (3- CH_2), 30.3 (4- CH_2), 36.7 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 47.7 (2-CH), 116.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.9 (6-CH), 121.4 (CCH_2CH_2), 122.8 (8-C), 127.9- 128.1 (5-CH, 7-CH), 136.7 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 143.3 (CNH).

MS (m/z , (%)): 187 (M^+ , 65), 172 (100). Masa exacta (EI): calculada para $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$: 187.1361 (M^+); encontrada: 187.1366.







***cis*-2-Metil-4-metil-1,2,3,4-tetrahidro-4*H*-pirrolo[3,2,1-*ij*]quinolina (*cis*-4b)**

Estado físico: Aceite.

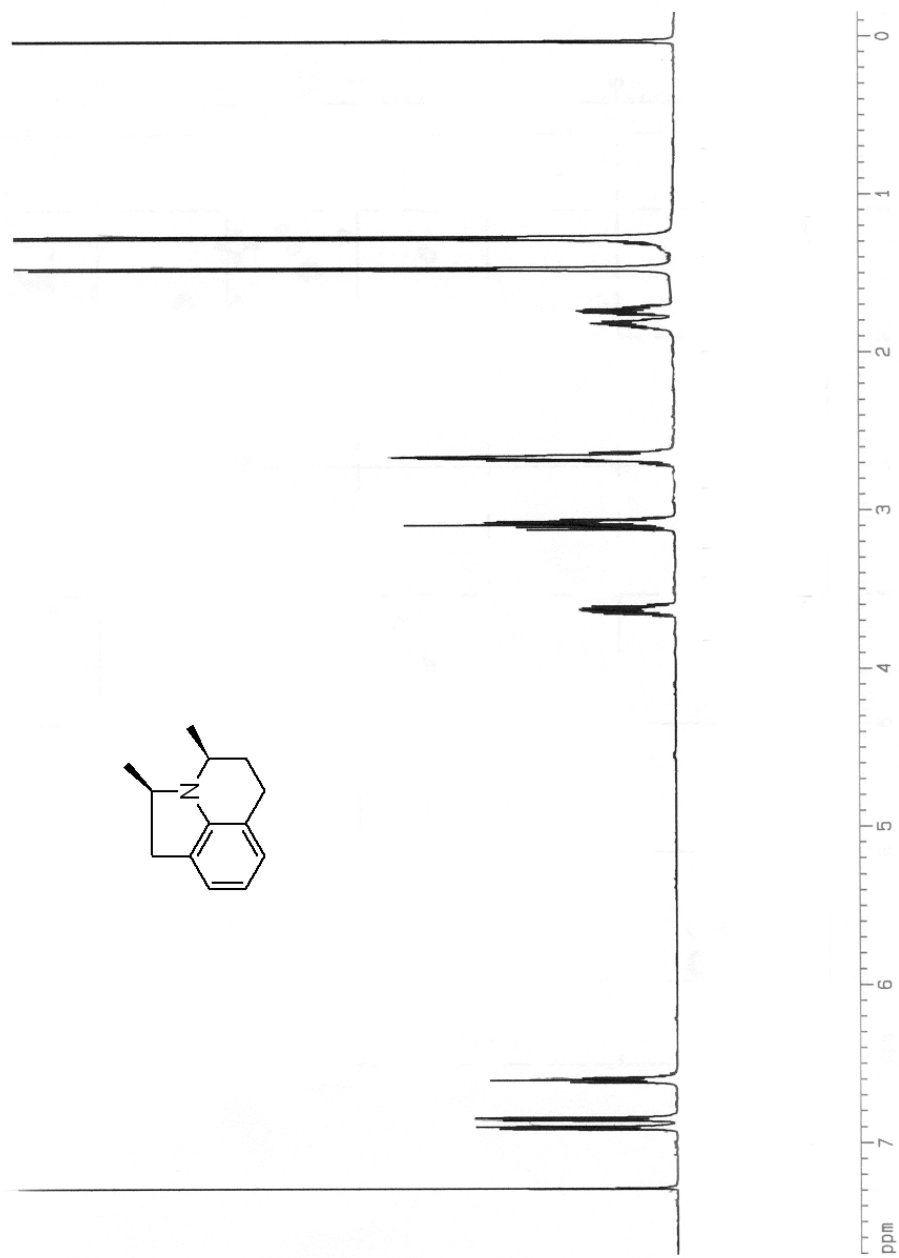
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

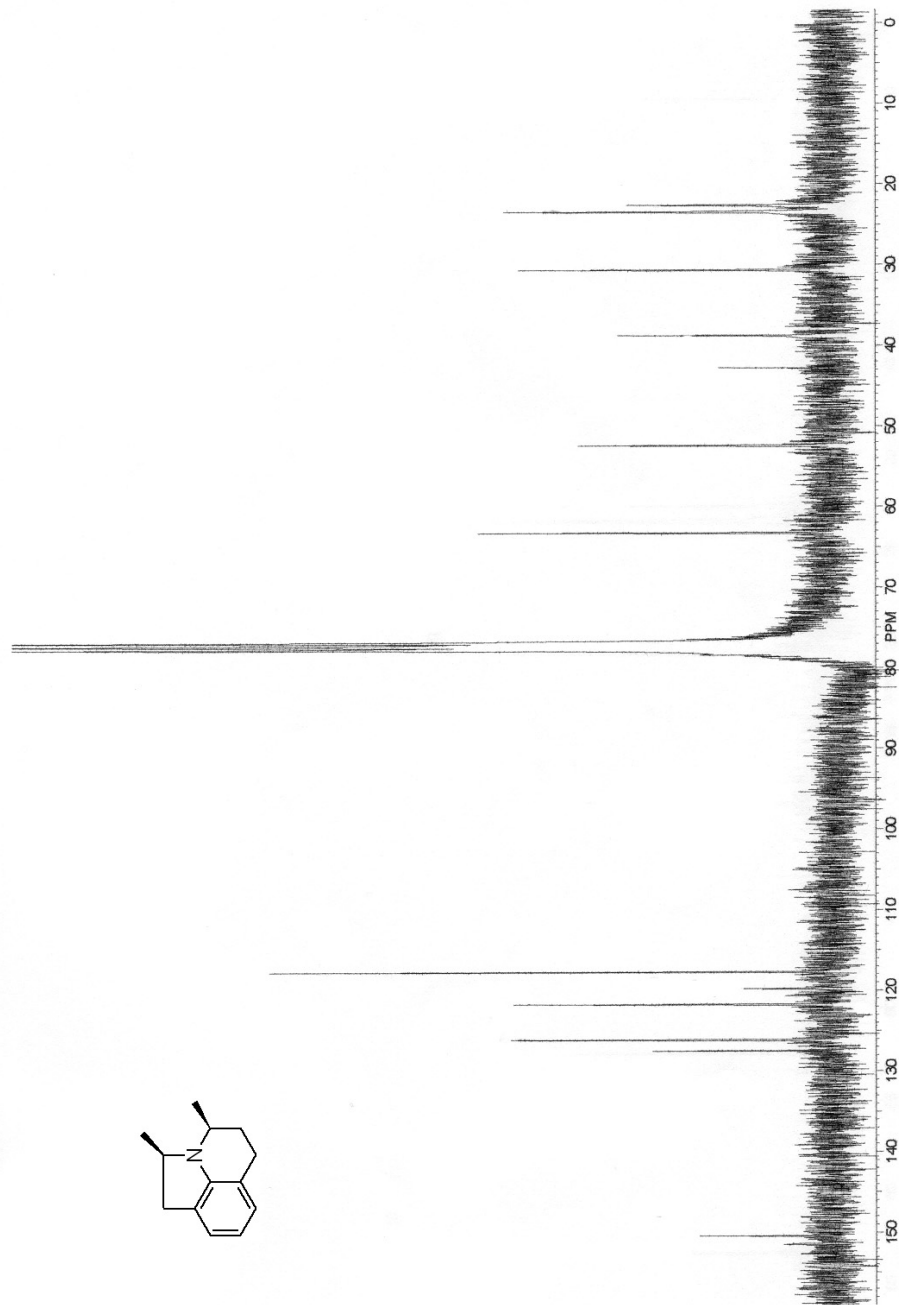
IRTF: ν_{\max} = 1600, 1481, 1340.

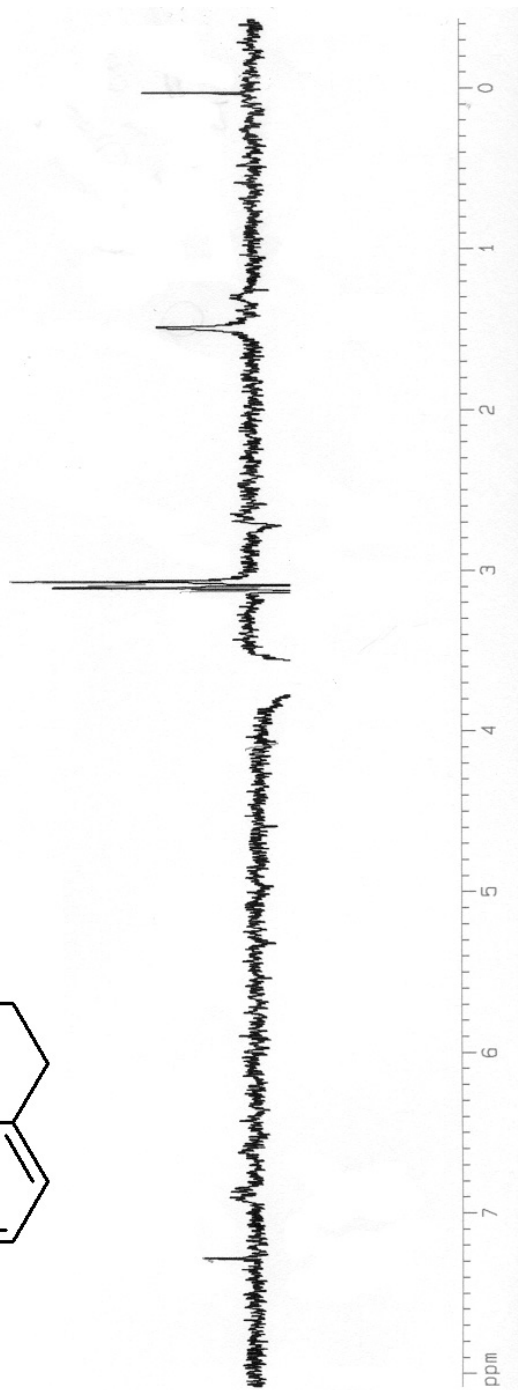
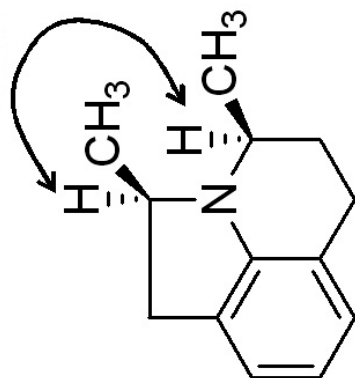
¹H RMN (δ , ppm): 1.24 (d, J = 6.5 Hz, 3H, 2-CHCH₃), 1.44 (d, J = 6.0 Hz, 3H, 4-CHCH₃), 1.65-1.85 (m, 2H, 5-CH₂), 2.56-2.68 (m, 3H, 4-CH + 6-CH₂), 2.98-3.12 (m, 2H, 1-CH₂), 3.53-3.65 (m, 1H, 2-CH), 6.57 (t, J = 7.5 Hz, 1H, 8-CH), 6.81 (d, J = 7.5 Hz, 1H, 9-CH), 6.87 (d, J = 7.5 Hz, 1H, 7-CH).

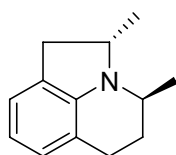
¹³C RMN (δ , ppm): 22.7 (4-CHCH₃), 23.5 (2-CHCH₃), 30.8 (6-CH₂), 38.8 (5-CH₂), 43.0 (1-CH₂), 52.5 (2-CH), 63.4 (4-CH), 117.8 (8-CH), 119.9 (7-CHC), 121.8 (9-CH), 126.2 (7-CH), 127.6 (9-CHC), 150.6 (CN).

MS (*m/z*, (%)): 187 (M⁺, 10), 172 (28), 83 (24), 71 (35), 69 (44), 57 (100). Masa exacta (EI): calculada para C₁₃H₁₇N: 187.1361 (M⁺); encontrada: 187.1339.









***trans*-2-Metil-4-metil-1,2,3,4-tetrahidro-4*H*-pirrolo[3,2,1-*ij*]quinolina (*trans*-4b)**

Estado físico: Aceite.

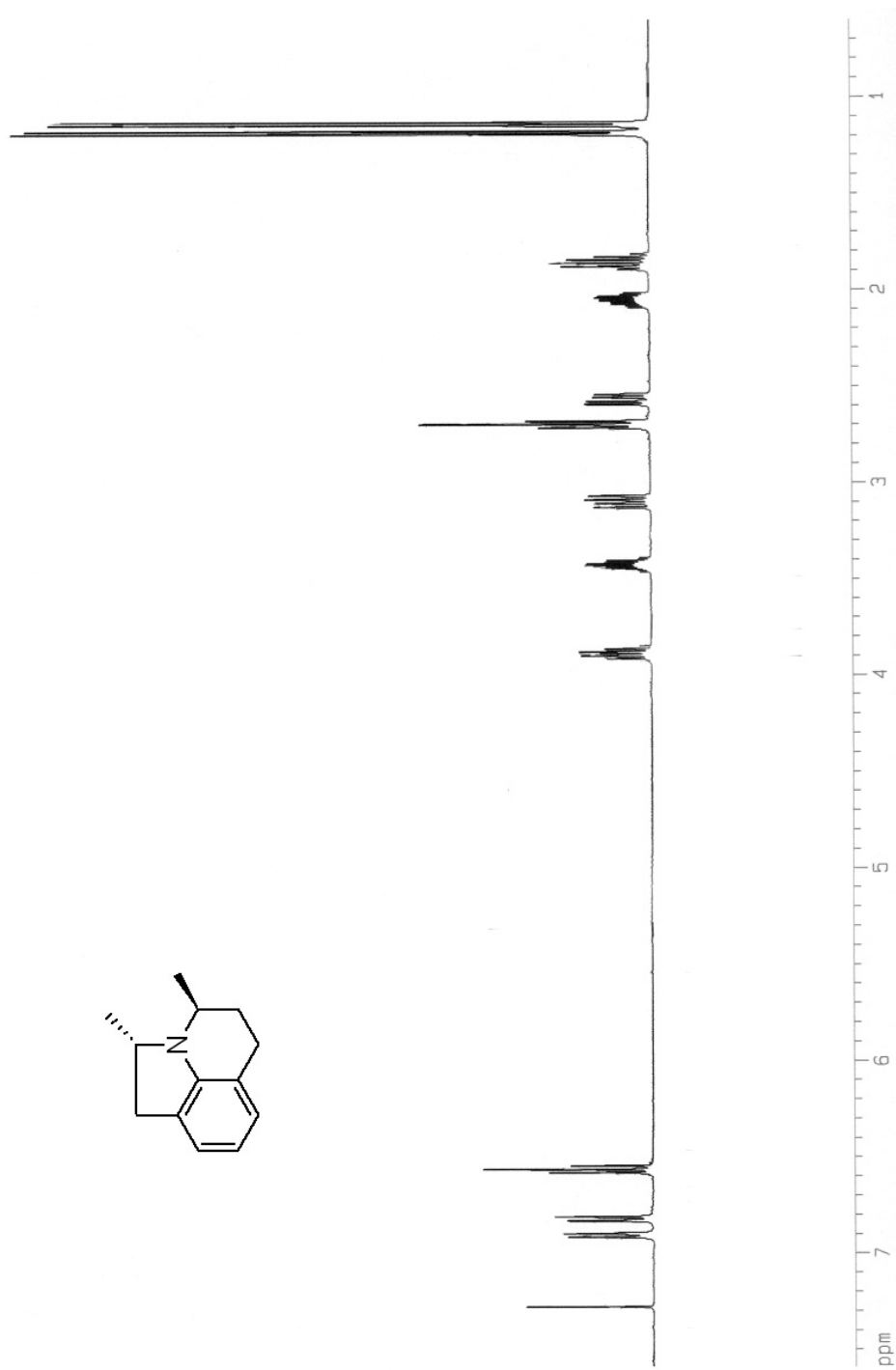
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

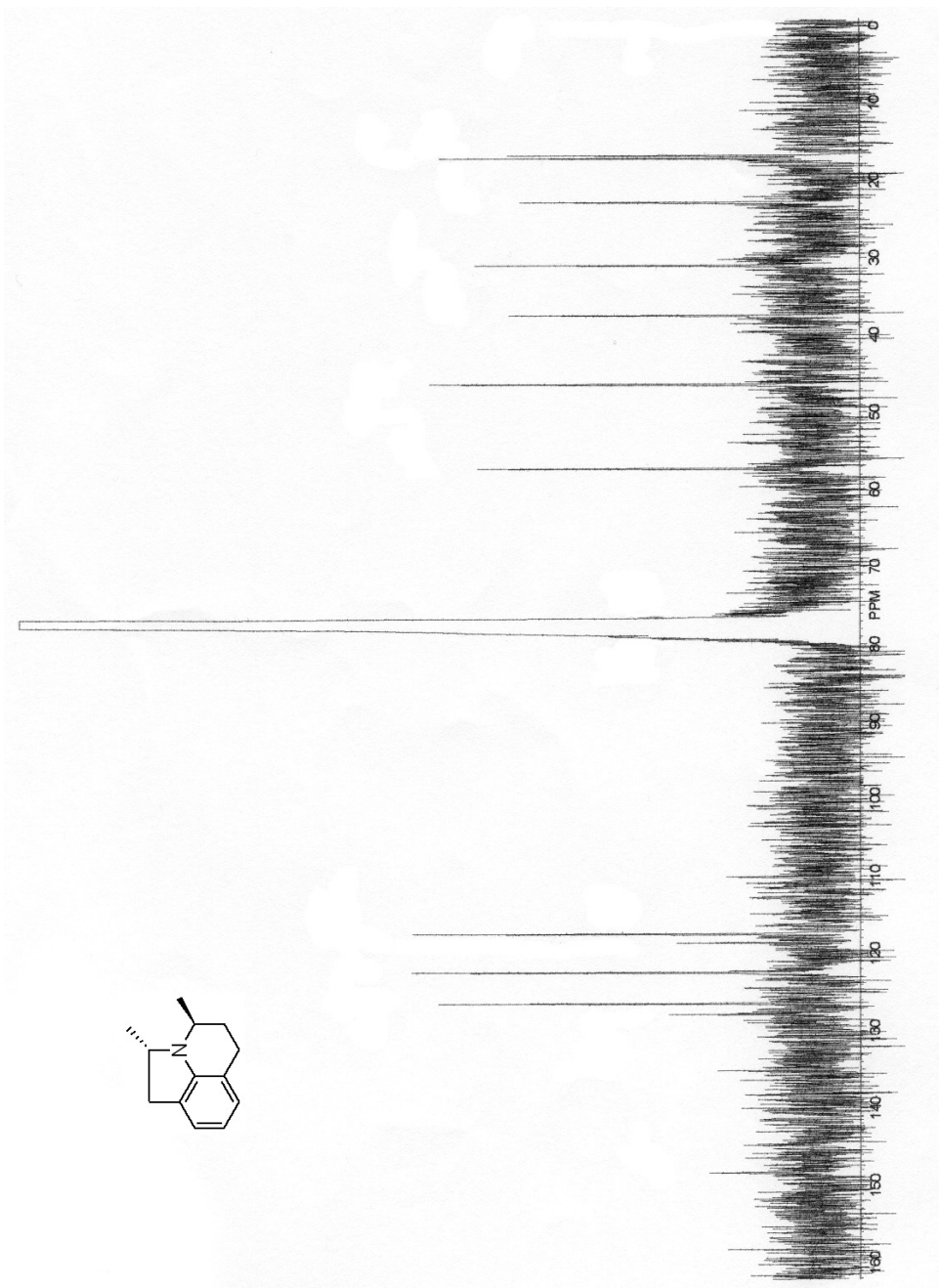
IRTF: ν_{\max} = 1600, 1481, 1340.

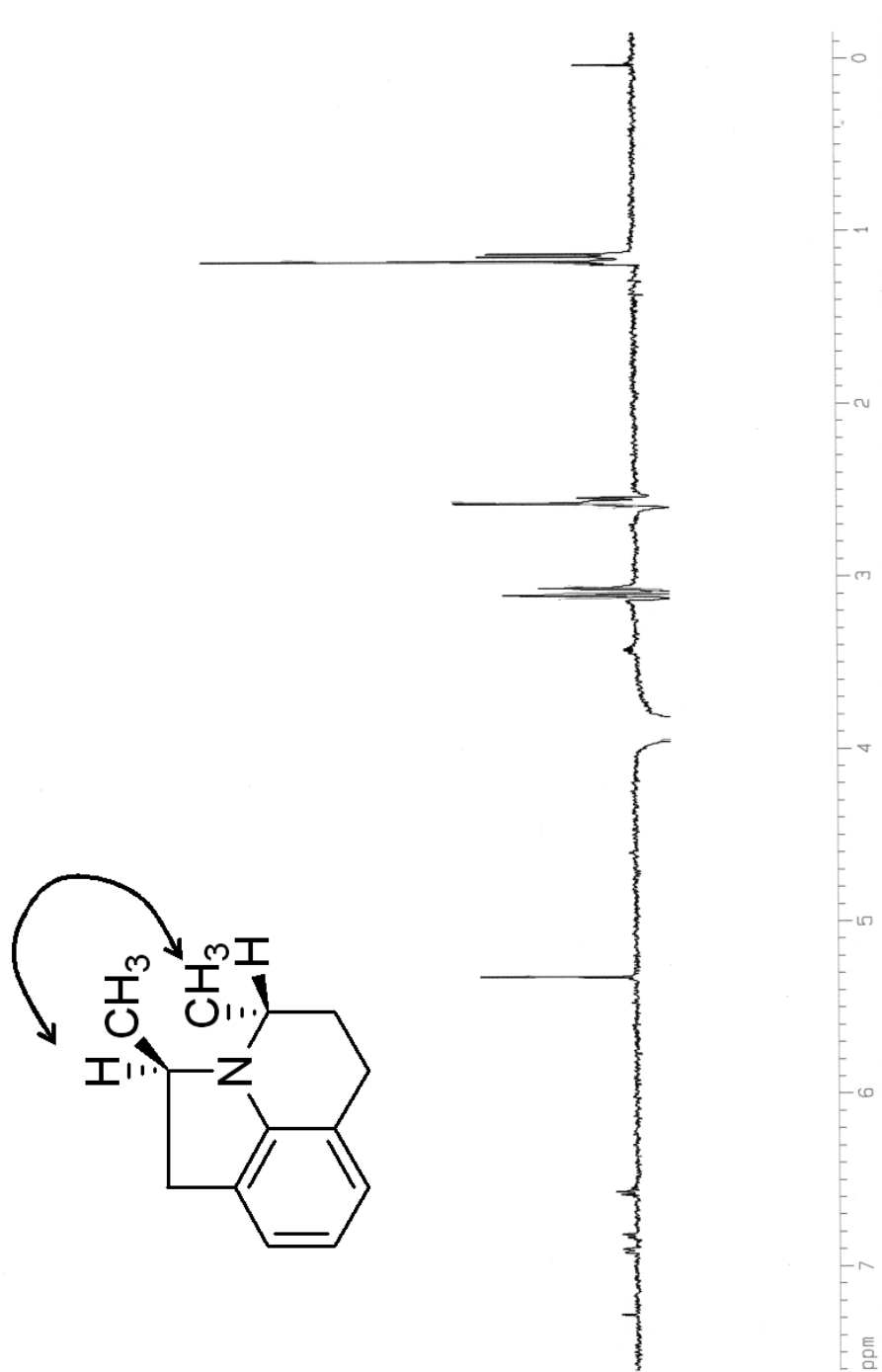
^1H RMN (δ , ppm): 1.11 (d, J = 6.5 Hz, 3H, 2-CHCH₃), 1.15 (d, J = 6.5 Hz, 3H, 4-CHCH₃), 1.76-1.89 (m, 1H, 5-CH₂), 1.96-2.08 (m, 1H, 5-CH₂), 2.54 (dd, J_1 = 8.5 Hz, J_2 = 6.5 Hz, 1H, 6-CH₂), 2.67 (t, J = 6.5 Hz, 2H, 6-CH₂), 3.07 (dd, J_1 = 8.5 Hz, J_2 = 7.0 Hz, 1H, 1-CH₂), 3.40 (m, 1H, 4-CH), 3.86 (m, 1H, 2-CH), 6.54 (t, J = 7.5, 1H, 8-CH), 6.80 (d, J = 7.5 Hz, 1H, 9-CH), 6.88 (d, J = 7.5 Hz, 1H, 7-CH).

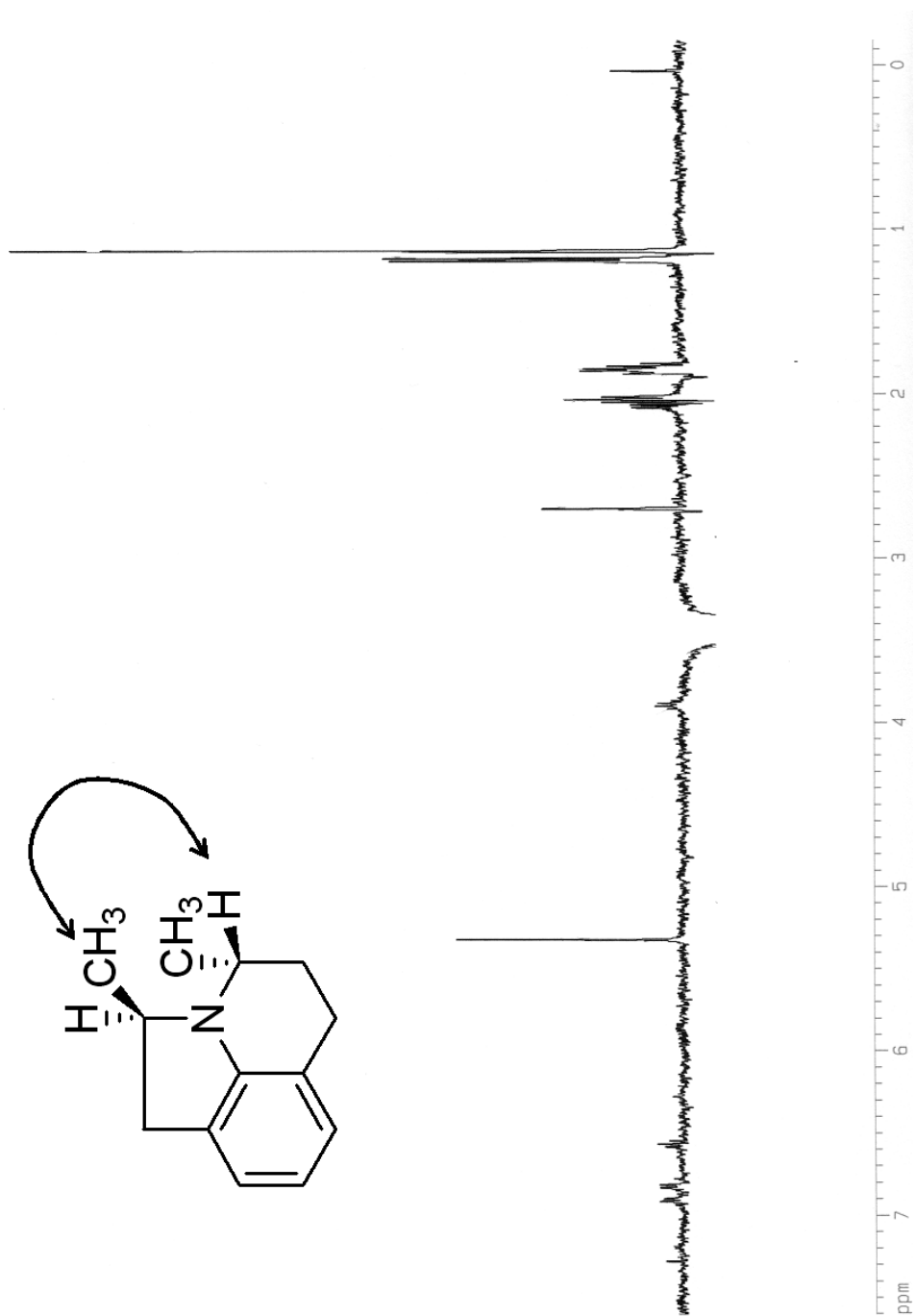
^{13}C RMN (δ , ppm): 16.9 (4-CHCH₃), 17.2 (2-CHCH₃), 22.9 (6-CH₂), 31.0 (5-CH₂), 37.5 (1-CH₂), 46.5 (2-CH), 57.3 (4-CH), 117.5 (8-CH), 118.7 (7-CH), 122.5 (9-CH), 126.5 (7-CH), 127.9 (9-CH), 148.4 (CN).

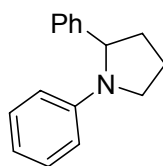
MS (m/z , (%)): 187 (M^+ , 7), 172 (26), 125 (22), 123 (38), 119 (31), 97 (66), 83 (67), 71 (43), 69 (91), 57 (100). Masa exacta (EI): calculada para C₁₃H₁₇N: 187.1361 (M^+); encontrada: 187.1339.











1,2-difenilazaciclopentano¹⁸⁷ (7a)

Estado físico: Aceite.

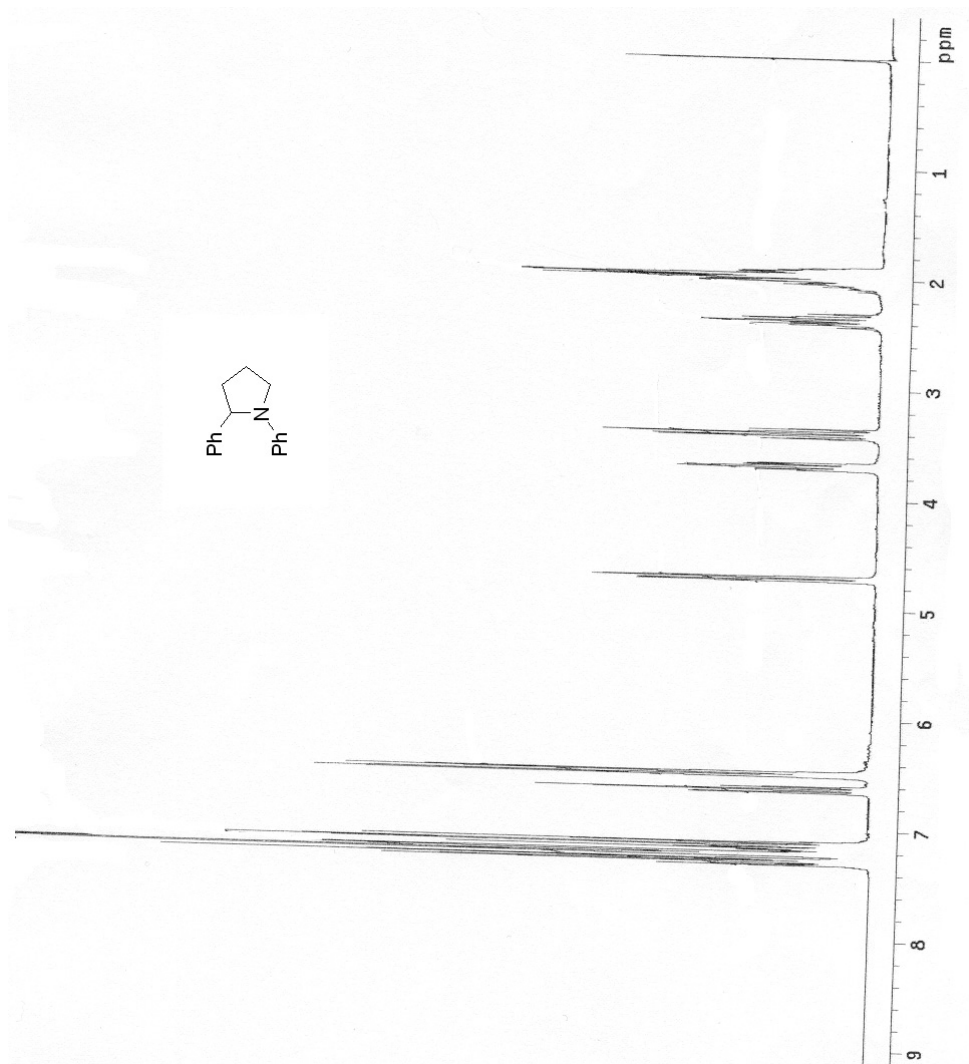
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

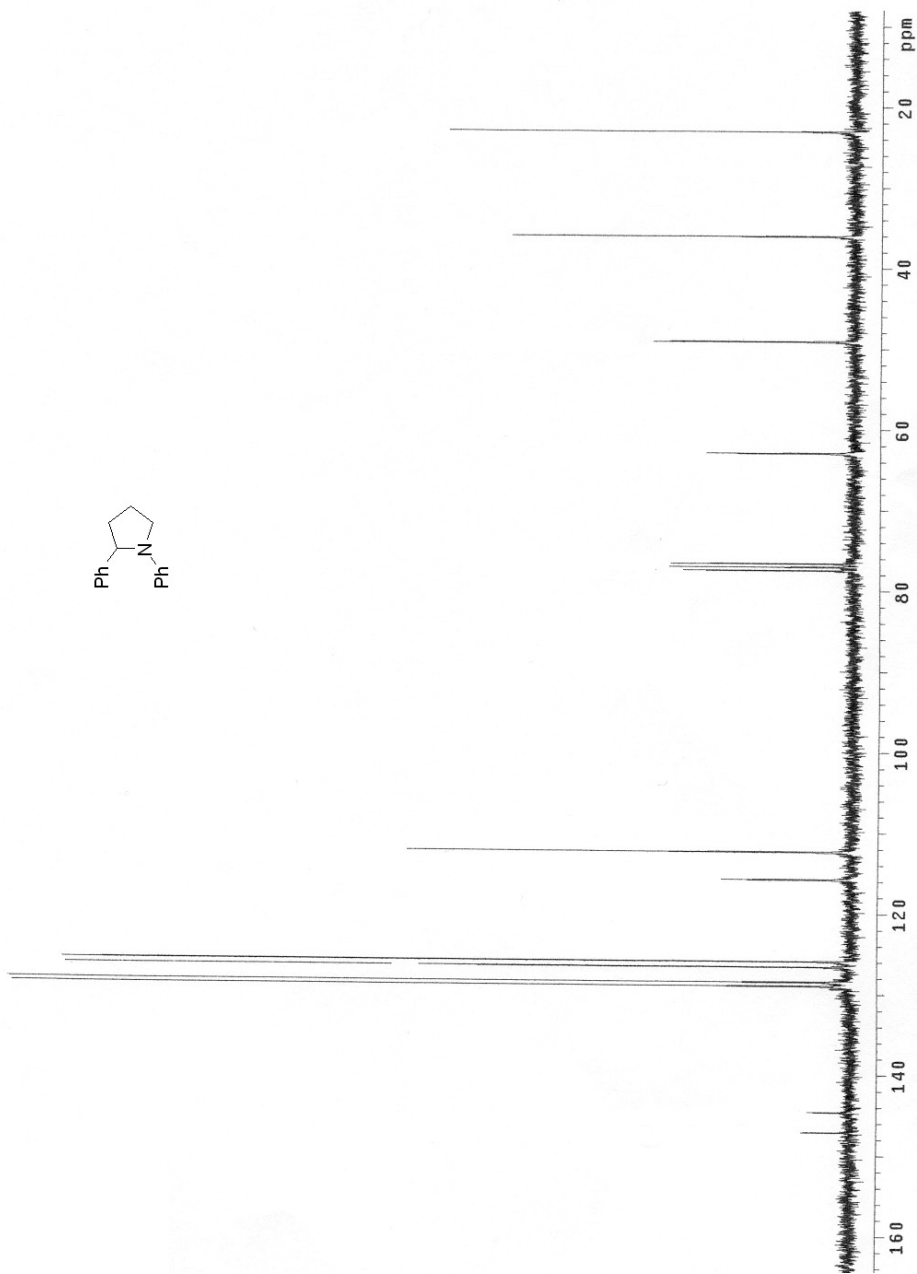
IRTF: ν_{\max} = 3452 (NH), 3362 (NH), 1620, 1494, 1457

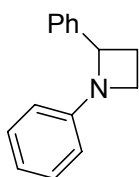
¹H RMN (δ , ppm): 1.90-2.10 (m, 3H, CHCH₂CH₂), 2.30-2.45 (m, 1H, CHCH₂), 3.30-3.45 (m, 1H, NCH₂), 3.65-3.75 (m, 1H, NCH₂), 4.70-4.75 (m, 1H, NCH), 6.49 (d, J= 8 Hz, 2H, 2-CH, 6-CH), 6.63 (t, J= 8 Hz, 1H, 4-CH), 7.10-7.35 (m, 7H, 3-CH, 5-CH, CH(Ph)).

¹³C RMN (δ , ppm): 23.0 (CHCH₂CH₂), 36.0 (CHCH₂), 49.1 (NCH₂), 62.9 (NCH), 112.3 (2-CH(Ph), 6-CH(Ph)), 115.7 (4-CH(Ph)), 125.9 (3-CH(Ph), 5-CH(Ph)), 126.6 (4-CH), 128.4 (2-CH, 6-CH), 128.9 (3-CH, 5-CH), 144.6 (1-C(Ph)), 147.1 (1-CN).

MS (m/z , (%)): 223 (M⁺, 67), 194 (25), 146 (100), 77 (31).







1,2-difenilazaclobutano²⁴⁴ (7b)

Estado físico: Aceite.

Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

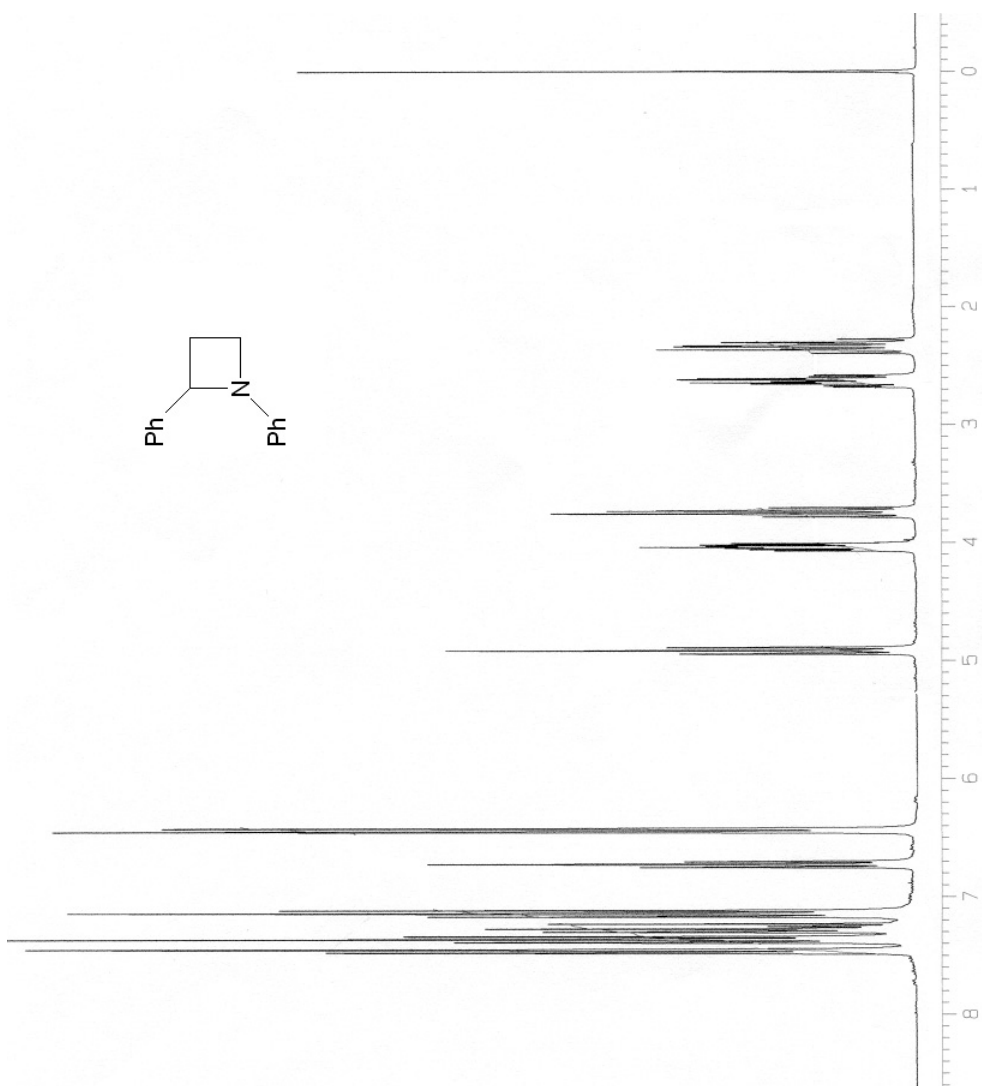
IRTF: ν_{\max} = 3452 (NH), 3362 (NH), 1620, 1494, 1457

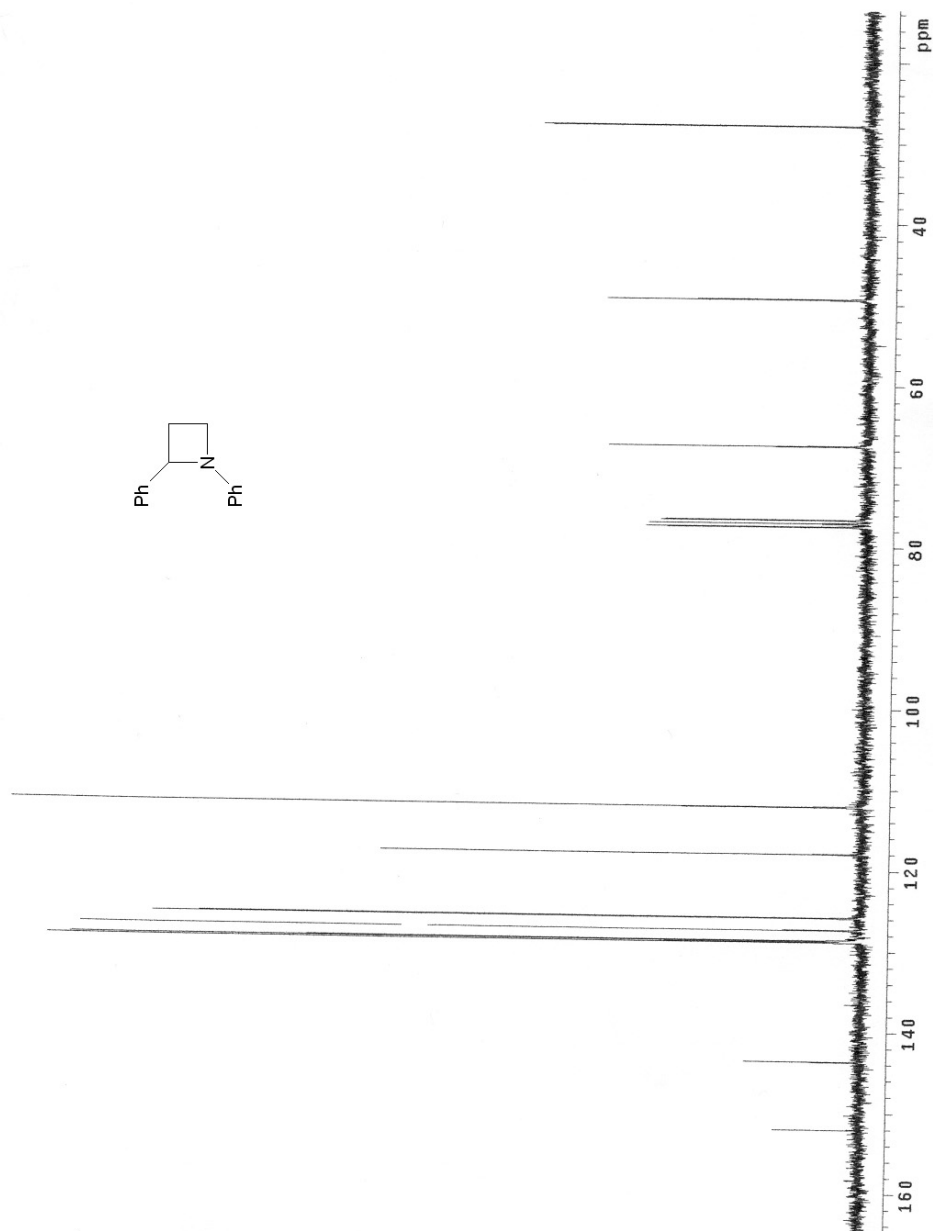
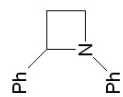
¹H RMN (δ , ppm): 2.25-2.40 (m, 1H, CHCH₂), 2.60-2.75 (m, 1H, CHCH₂), 3.65-3.85 (m, 1H, NCH₂), 4.00-4.15 (m, 1H, NCH₂), 4.92 (t, J= 8 Hz, 1H, NCH), 6.45 (d, J= 8 Hz, 2H, 2-CH, 6-CH), 6.73 (t, J= 8 Hz, 1H, 4-CH), 7.10-7.55 (m, 7H, 3-CH, 5-CH, CH(Ph)).

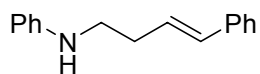
¹³C RMN (δ , ppm): 27.8 (CHCH₂), 49.3 (NCH₂), 67.4 (NCH), 112.1 (2-CH(Ph), 6-CH(Ph)), 117.9 (4-CH(Ph)), 125.8 (3-CH(Ph), 5-CH(Ph)), 127.3 (4-CH), 128.6 (2-CH, 6-CH), 128.8 (3-CH, 5-CH), 143.6 (1-C(Ph)), 152.0 (1-CN).

MS (m/z , (%)): 209 (M⁺, 38), 105 (100), 104 (63), 77 (35).

²⁴⁴ Jackson, M. B.; Mander, L. N.; Spotswood, T. M. *Austr. J. Chem.* **1983**, *36*, 779.







***N*-(4-fenilbut-3-enil)anilina¹⁸⁷ (8a)**

Estado físico: Aceite.

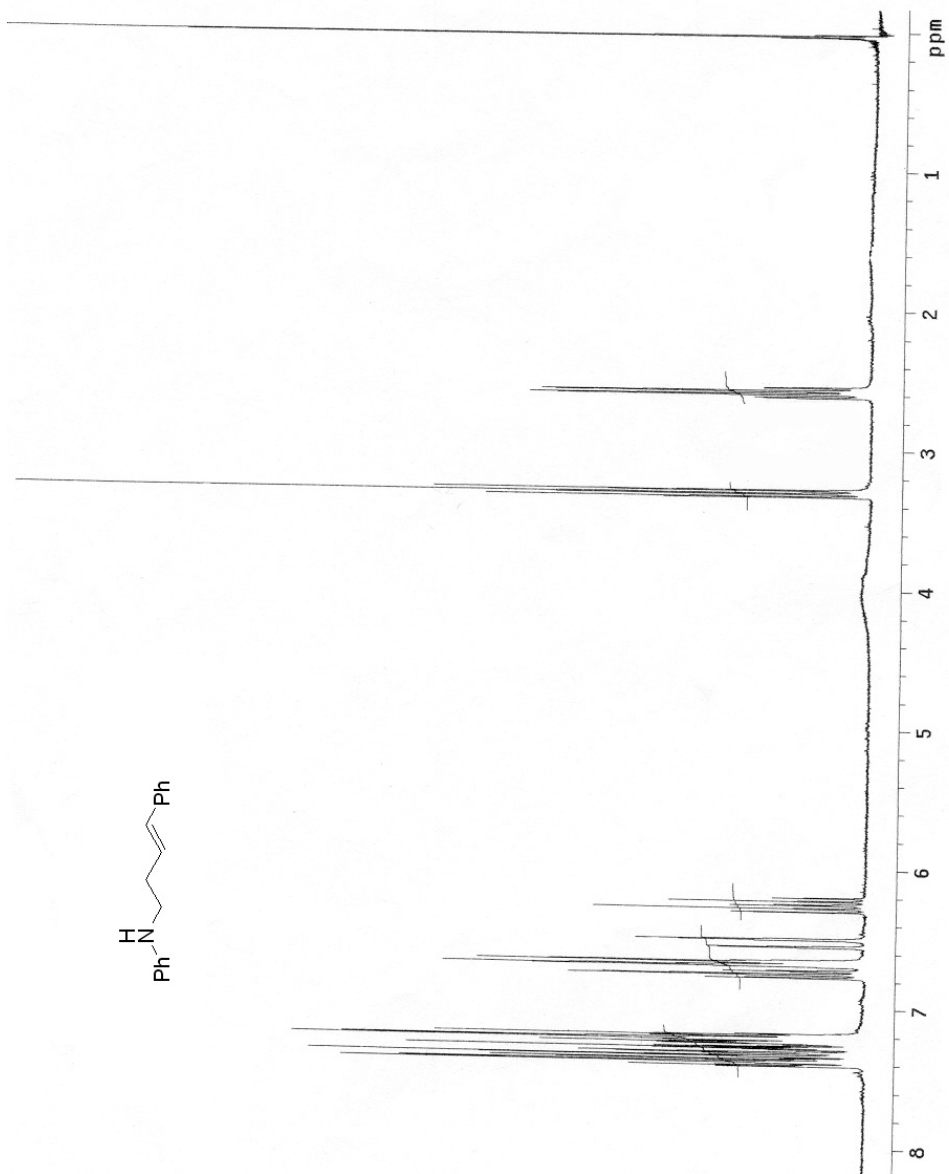
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

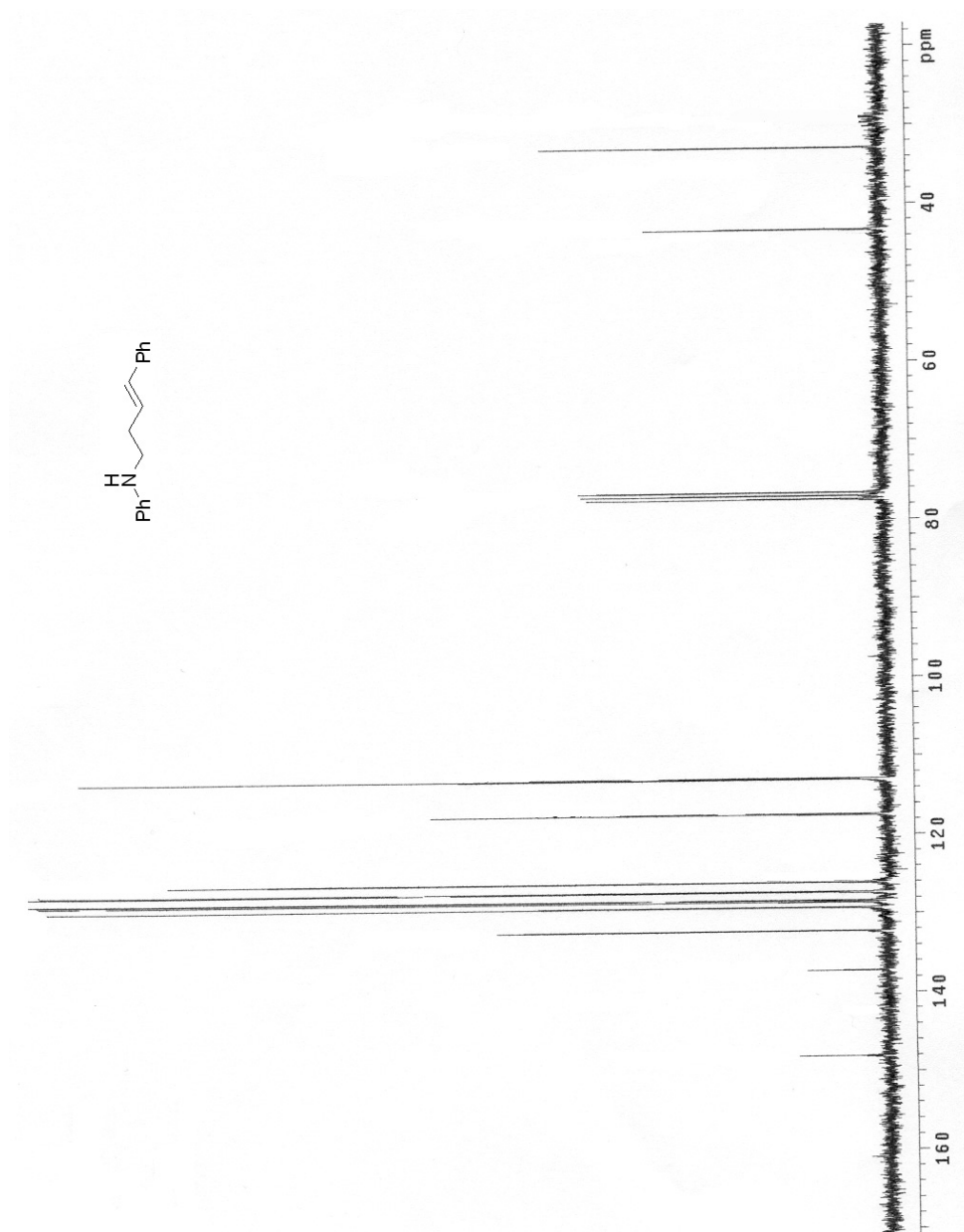
IRTF: ν_{\max} = 3452 (NH), 3362 (NH), 1620, 1494, 1457

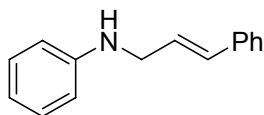
¹H RMN (δ , ppm): 2.50-2.60 (m, 2H, CH_2CH), 3.20-3.30 (m, 2H, NHCH_2), 3.40-4.00 (m, 1H, NH), 6.15-6.22 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 6.40-6.50 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 6.60-6.75 (m, 3H, 2-CH, 4-CH, 6-CH), 7.15-7.40 (m, 7H, 3-CH, 5-CH, 5xCH(Ph)).

¹³C RMN (δ , ppm): 32.9 (CH_2CH), 43.3 (NHCH_2), 113.0 (2-CH, 6-CH), 117.4 (4-CH), 126.0 (2-CH(Ph), 6-CH(Ph)), 127.3 ($\text{CH}=\text{CHPh}$), 128.4 (3-CH(Ph), 5-CH(Ph)), 128.5 (3-CH, 5-CH), 129.2 (4-CH(Ph)), 132.2 ($\text{CH}=\text{CHPh}$), 137.2 (1-C(Ph)), 148.0 (1-CNH).

MS (m/z , (%)): 223 (M^+ , 6), 106 (100), 77 (14).







***N*-cinamilanilina²⁴⁵ (8b)**

Estado físico: Aceite.

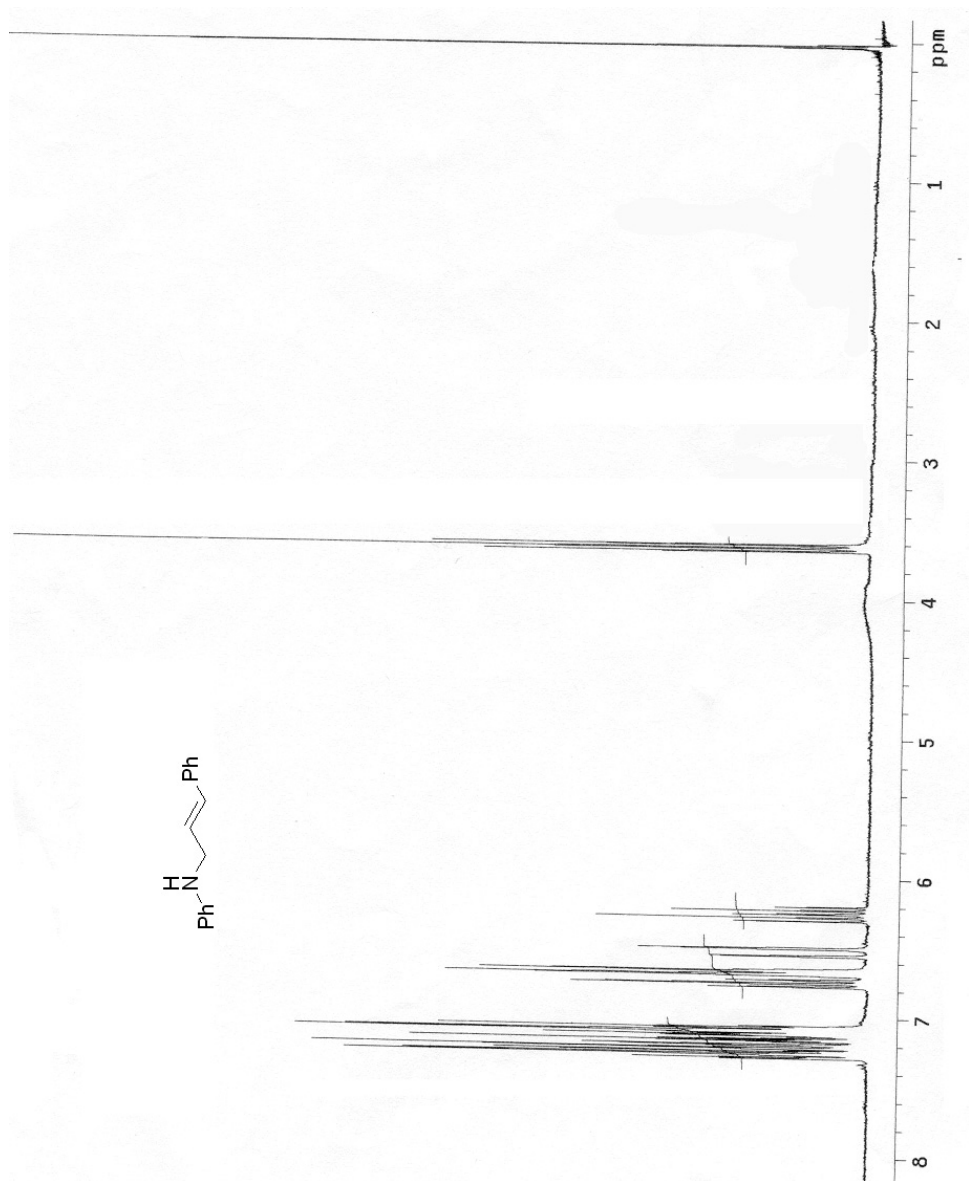
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

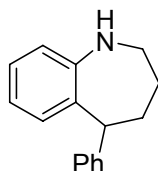
IRTF: ν_{\max} = 3452 (NH), 3362 (NH), 1620, 1494, 1457.

¹H RMN (δ , ppm): 3.50-3.70 (m, 2H, NHCH₂), 3.40-4.00 (m, 1H, NH), 6.20-6.25 (m, 1H, CH=CHPh), 6.45-6.55 (m, 1H, CH=CHPh), 6.60-6.75 (m, 3H, 2-CH, 4-CH, 6-CH), 7.05-7.30 (m, 7H, 3-CH, 5-CH, 5xCH(Ph)).

MS (m/z , (%)): 209 (M⁺, 69), 117 (100), 115 (44).

²⁴⁵ Hurd, C. D.; Jenkins, W. W. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1418.





5-fenil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[b]acepina²⁴⁶ (10a)

Estado físico: Aceite.

Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

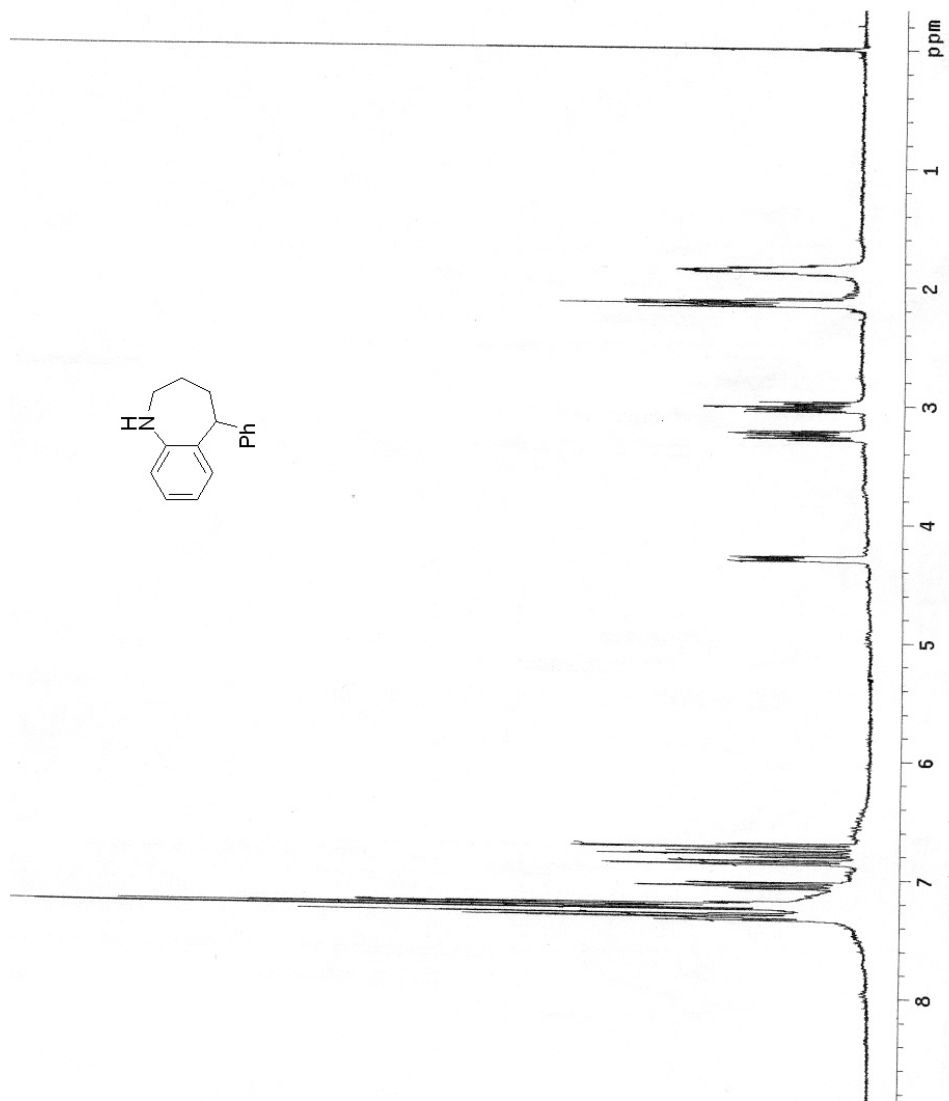
IRTF: ν_{\max} = 3452 (NH), 3362 (NH), 1620, 1494, 1457

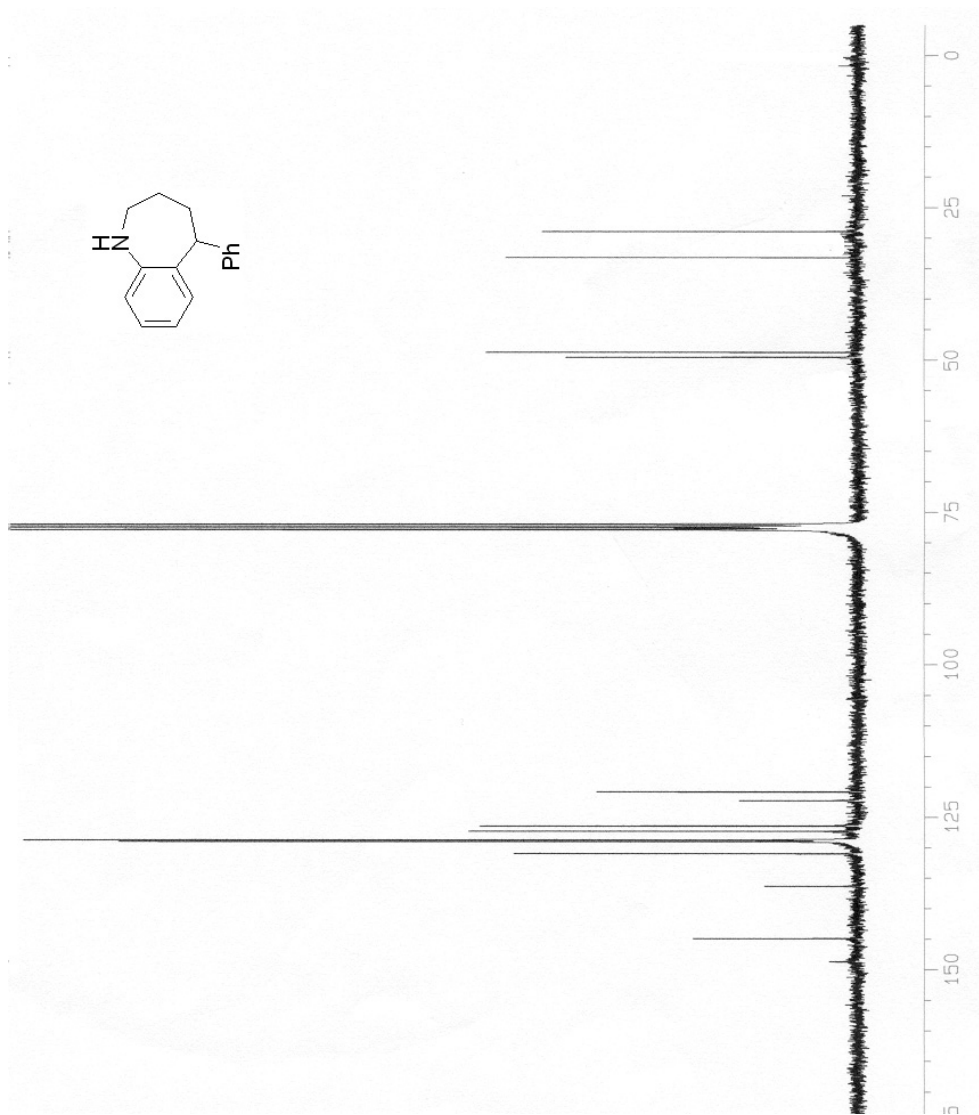
¹H RMN (δ , ppm): 1.80-1.90 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.10-2.20 (m, 2H, CH₂CH), 2.90-3.10 (m, 1H, NHCH₂), 3.20-3.30 (m, 1H, NHCH₂), 4.25-4.30 (m, 1H, PhCH), 6.70 (d, J= 8.0 Hz, 1H, 6-CH), 6.78 (t, J= 8.0 Hz, 1H, 4-CH), 6.85 (d, J= 8.0 Hz, 1H, 3-CH), 7.05 (t, J= 8.0 Hz, 1H, 5-CH), 7.18-7.36 (m, 6H, Ph).

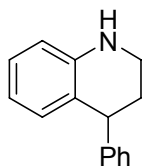
¹³C RMN (δ , ppm): 28.9 (NHCH₂CH₂), 32.3 (CH₂CH), 48.7 (NHCH₂), 49.6 (CH₂CH), 120.8 (6-CH), 122.3 (4-CH), 126.1 (4-CH(Ph)), 126.9 (5-CH), 130.6 (3-CH), 128.3 (2-CH(Ph), 6-CH(Ph)), 128.6 (3-CH(Ph), 5-CH(Ph)), 136.3 (2-C), 144.9 (1-C(Ph)), 148.7 (1-CN_H).

MS (m/z , (%)): 223 (M⁺, 100), 194 (93), 180 (27), 132 (30), 117 (37).

²⁴⁶ Werner, L. H.; Ricca, S.; Rossi, A.; De Stevens, G. *J. Med. Chem.* **1967**, *10*, 575.







4-fenil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina²⁴⁷ (10b)

Estado físico: Aceite.

Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

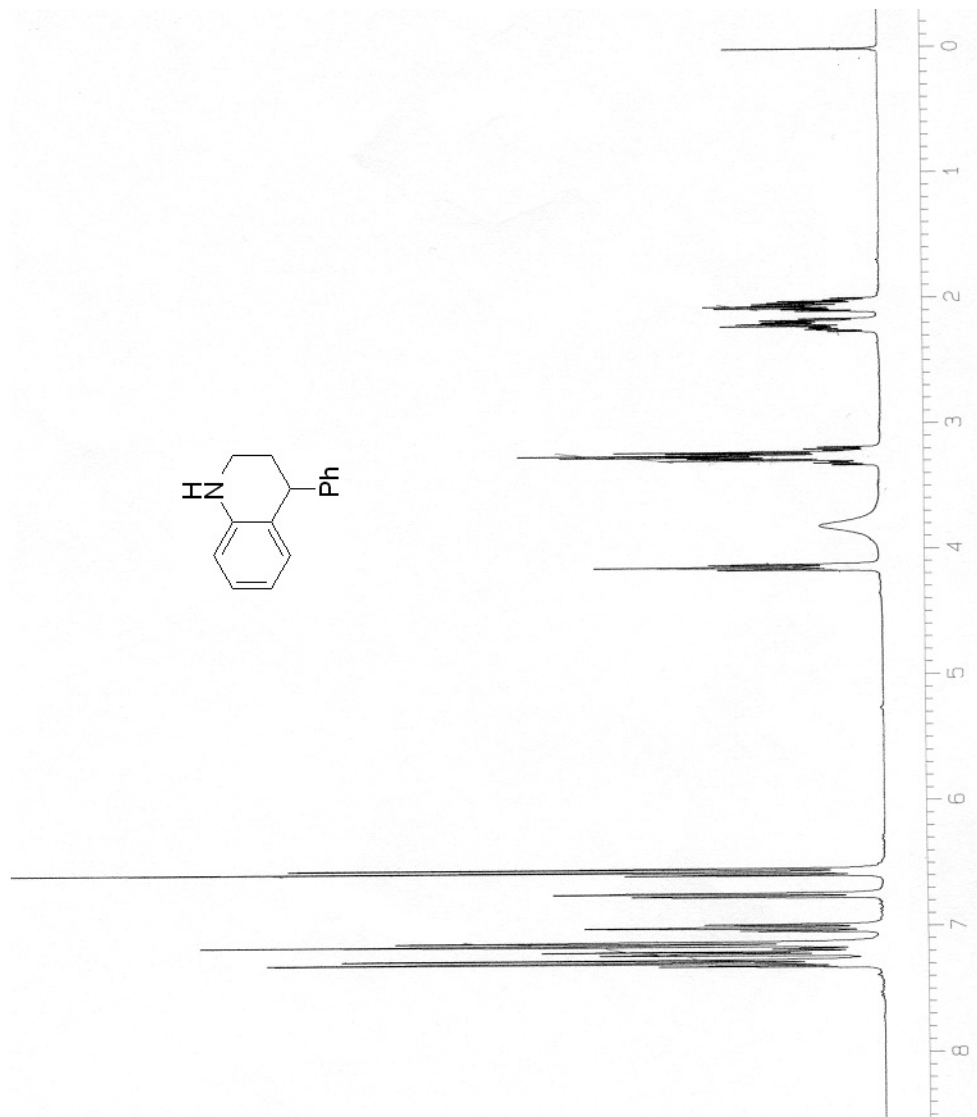
IRTF: ν_{\max} = 3452 (NH), 3362 (NH), 1620, 1494, 1457

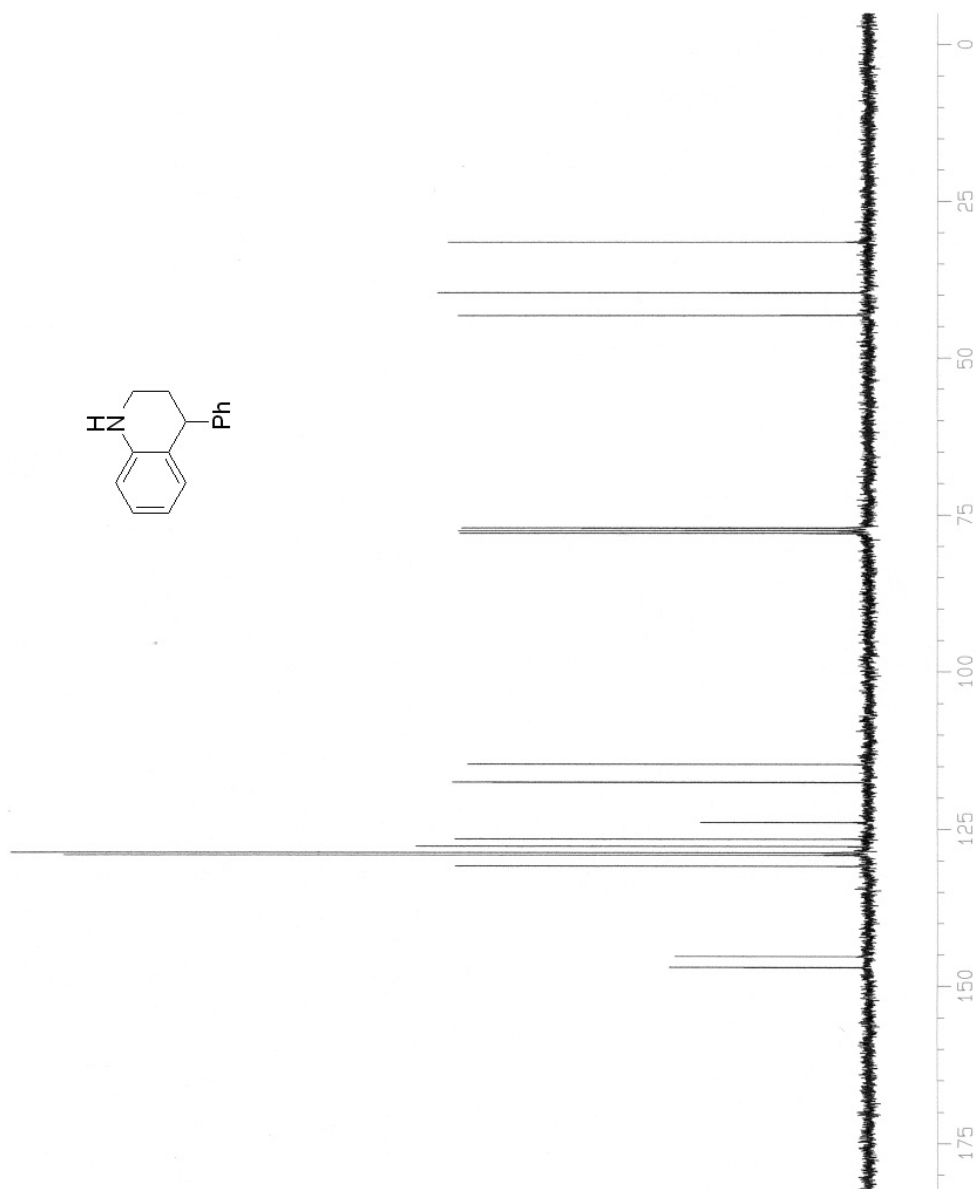
¹H RMN (δ , ppm): 2.00-2.30 (m, 2H, CHCH₂), 3.15-3.30 (m, 2H, NHCH₂), 4.10-4.20 (m, 1H, PhCH), 6.50-6.65 (m, 2H, 6-CH, 4-CH), 6.75 (d, J= 8.0 Hz, 1H, 3-CH), 7.00 (t, J= 8.0 Hz, 1H, 5-CH), 7.10-7.35 (m, 6H, Ph).

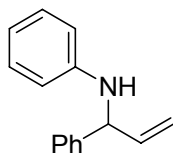
¹³C RMN (δ , ppm): 31.5 (CH₂CH), 39.6 (NHCH₂), 43.2 (CH₂CH), 114.7 (6-CH), 117.5 (4-CH), 123.9 (2-C), 126.5 (4-CH(Ph)), 127.7 (5-CH), 128.7 (2-CH(Ph), 6-CH(Ph)), 129.1 (3-CH(Ph), 5-CH(Ph)), 130.9 (3-CH), 145.3 (1-C(Ph)), 147.1 (1-CN_H).

MS (m/z , (%)): 209 (M⁺, 100), 194 (27), 132 (25), 130 (54).

²⁴⁷ Hesse, K. D. *Just. Lieb. Ann. Chem.* **1970**, 741, 117.







***N*-(1-fenilalil)benzenamina²⁴⁸ (13)**

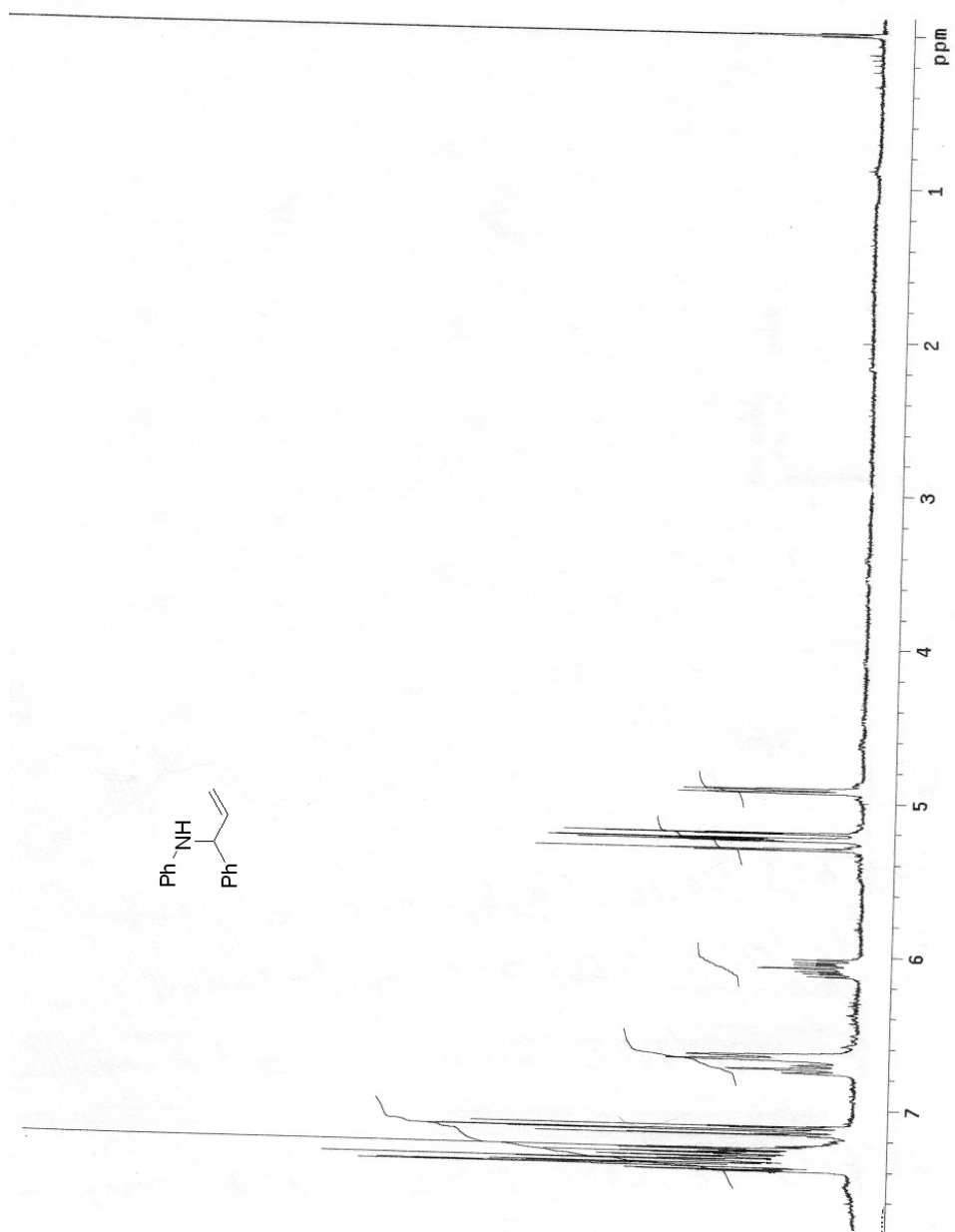
Estado físico: Aceite.

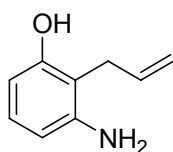
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

IRTF: ν_{\max} = 3452 (NH), 3362 (NH), 1620, 1494, 1457

¹H RMN (δ , ppm): 4.80 (d, J = 5.7 Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 5.20-5.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.00-6.20 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.60 (d, J = 8.0 Hz, 2H, 2-CH, 6-CH), 6.75 (t, J = 8.0 Hz, 1H, 4-CH), 7.10-7.40 (m, 7H, 3-CH, 5-CH, Ph).

²⁴⁸ Shea, R. G.; Fitzner, J. N.; Fankhauser, J. E.; Spaltenstein, A.; Carpino, P. A.; Peevey, R. M.; Pratt, D. V.; Tenge, B. J.; Hopkins, P. B. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5243.





2-allyl-3-aminofenol²⁴⁹ (18)

Estado físico: Aceite.

Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

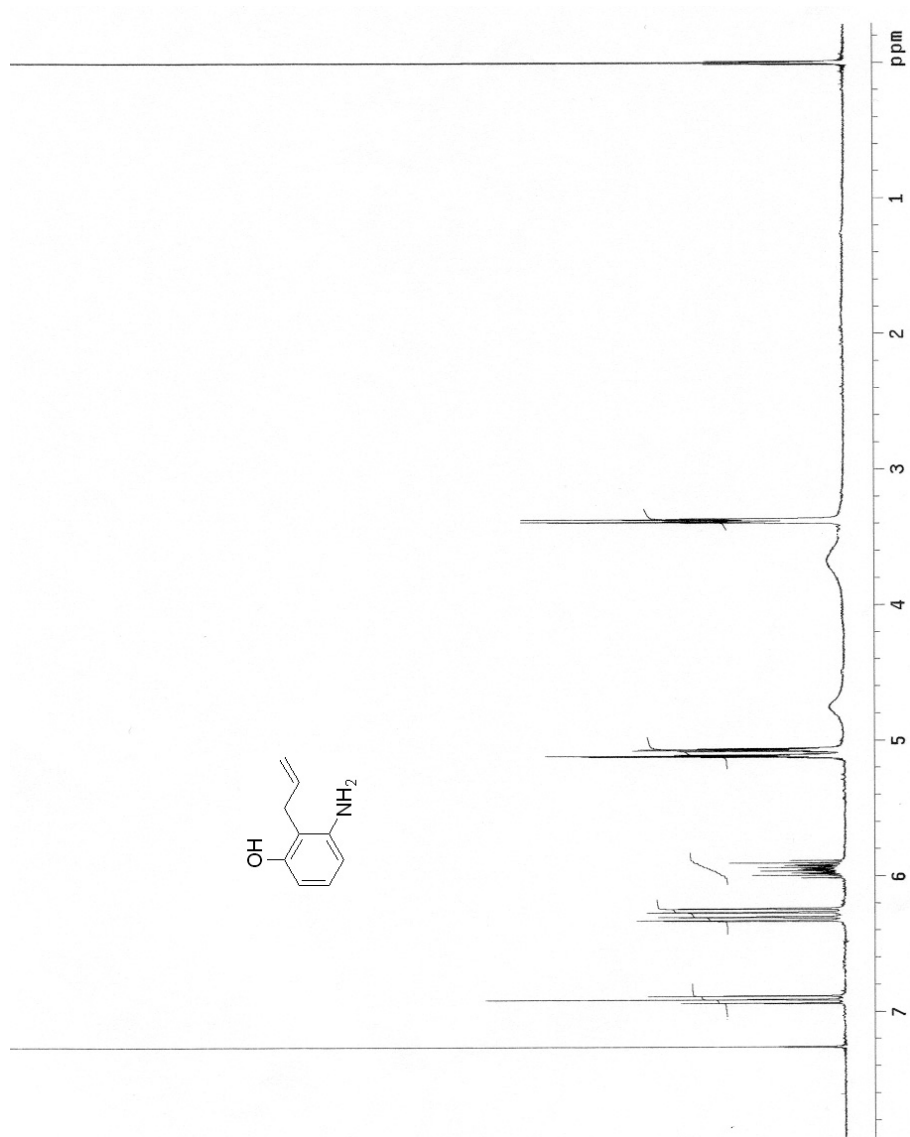
IRTF: ν_{\max} = 3390 (OH), 3326 (OH), 3075 (NH), 2865 (NH)

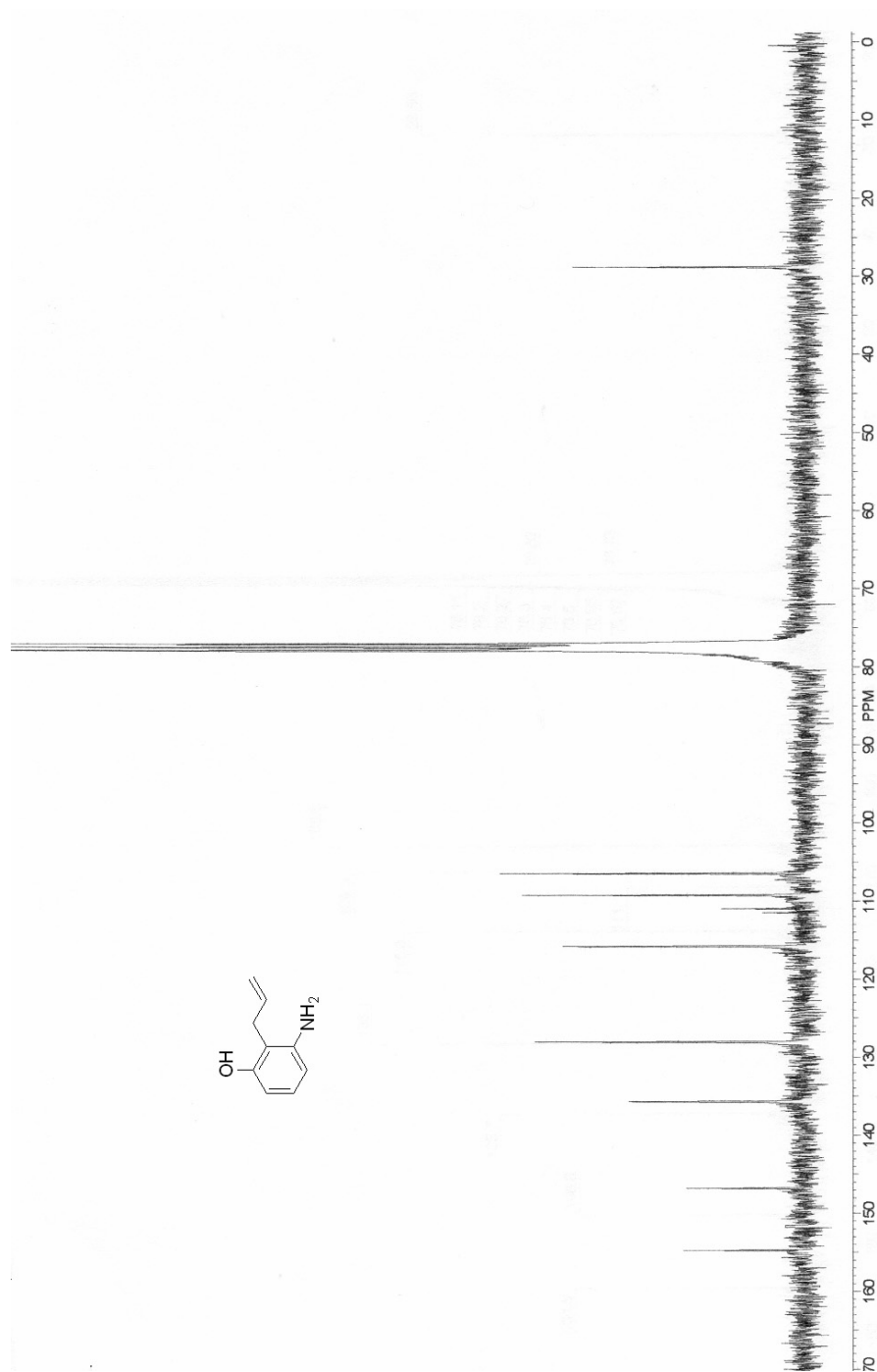
¹H RMN (δ , ppm): 3.38 (d, J= 5.7 Hz, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.10-5.18 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$), 5.85-6.00 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.25 (d, J= 8.0 Hz, 1H, 4-CH), 6.31 (d, J= 8.0 Hz, 1H, 6-CH), 6.91 (t, J= 8.0 Hz, 1H, 5-CH).

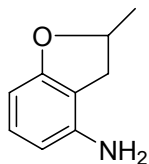
¹³C RMN (δ , ppm): 28.7 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 106.5 (6-CH), 109.3 (4-CH), 111.0 (2-C), 115.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 128.1 (5-CH), 135.7 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 146.8 (3-C), 154.8 (1-C).

MS (m/z , (%)): 149 (M^+ , 100), 134 (60), 122 (28). Masa exacta (EI): calculada para $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$: 149.0840 (M^+); encontrada: 149.0846.

²⁴⁹ Brown, A. R.; Copp, F. C. *J. Chem. Soc.* **1954**, 873.





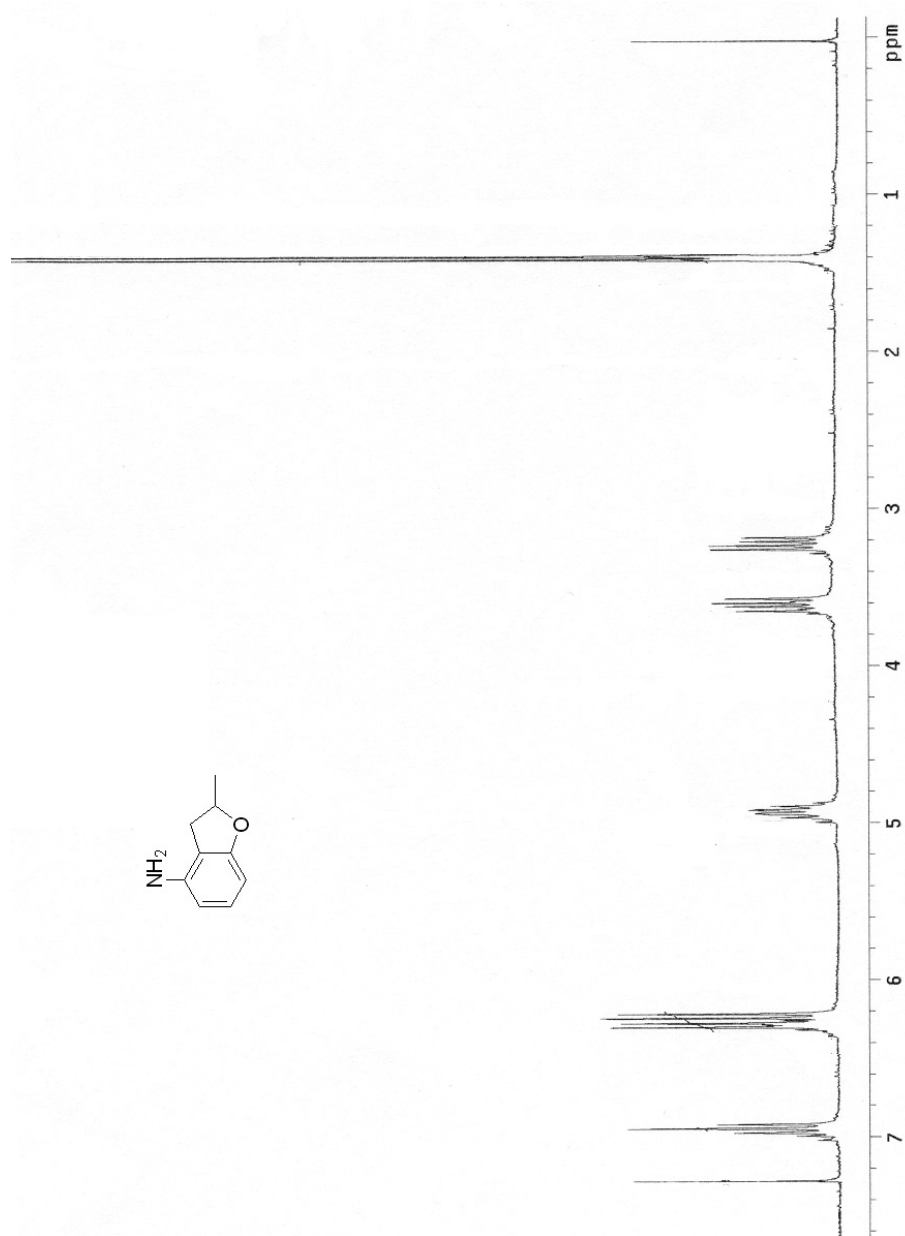


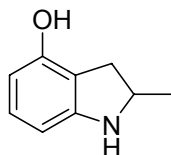
4-amino-2,3-dihidro-2-metilbenzofurano (19)

Estado físico: Aceite.

^1H RMN (δ , ppm): 1.39 (d, $J= 5$ Hz, 3H, CH_3), 3.20-3.35 (m, 1H, 3- CH_2), 3.50-3.70 (m, 1H, 3- CH_2), 4.85-5.00 (m, 1H, 2-CH), 6.20-6.30 (m, 2H, 7-CH, 5-CH), 6.90-7.00 (m, 1H, 6-CH).

MS (m/z , (%)): 149 (M^+ , 100), 134 (70).



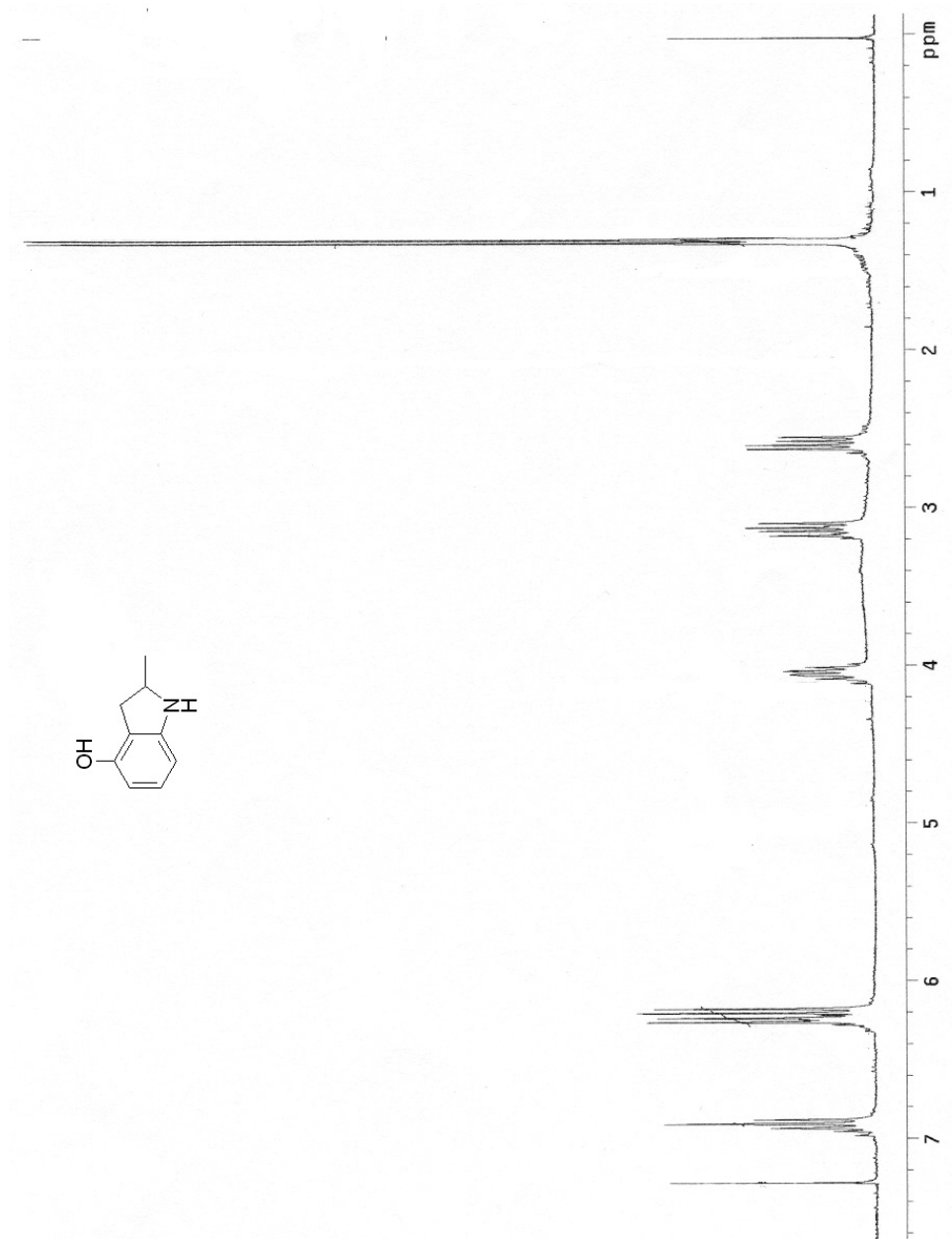


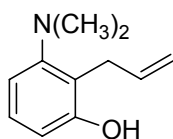
4-hidroxi-2-metilindolina (20)

Estado físico: Aceite.

¹H RMN (δ , ppm): 1.30 (d, J= 6 Hz, 3H, CH₃), 2.55-2.65 (m, 1H, 3-CH₂), 3.05-3.20 (m, 1H, 3-CH₂), 4.00-4.10 (m, 1H, 2-CH), 6.19 (d, J= 8 Hz, 1H, 7-CH), 6.25 (d, J= 8 Hz, 1H, 5-CH), 6.91 (t, J= 8 Hz, 1H, 6-CH).

MS (m/z , (%)): 149 (M⁺,100), 134 (70).





2-allyl-3-(dimetilamino)fenol²⁵⁰ (21)

Estado físico: Aceite.

Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

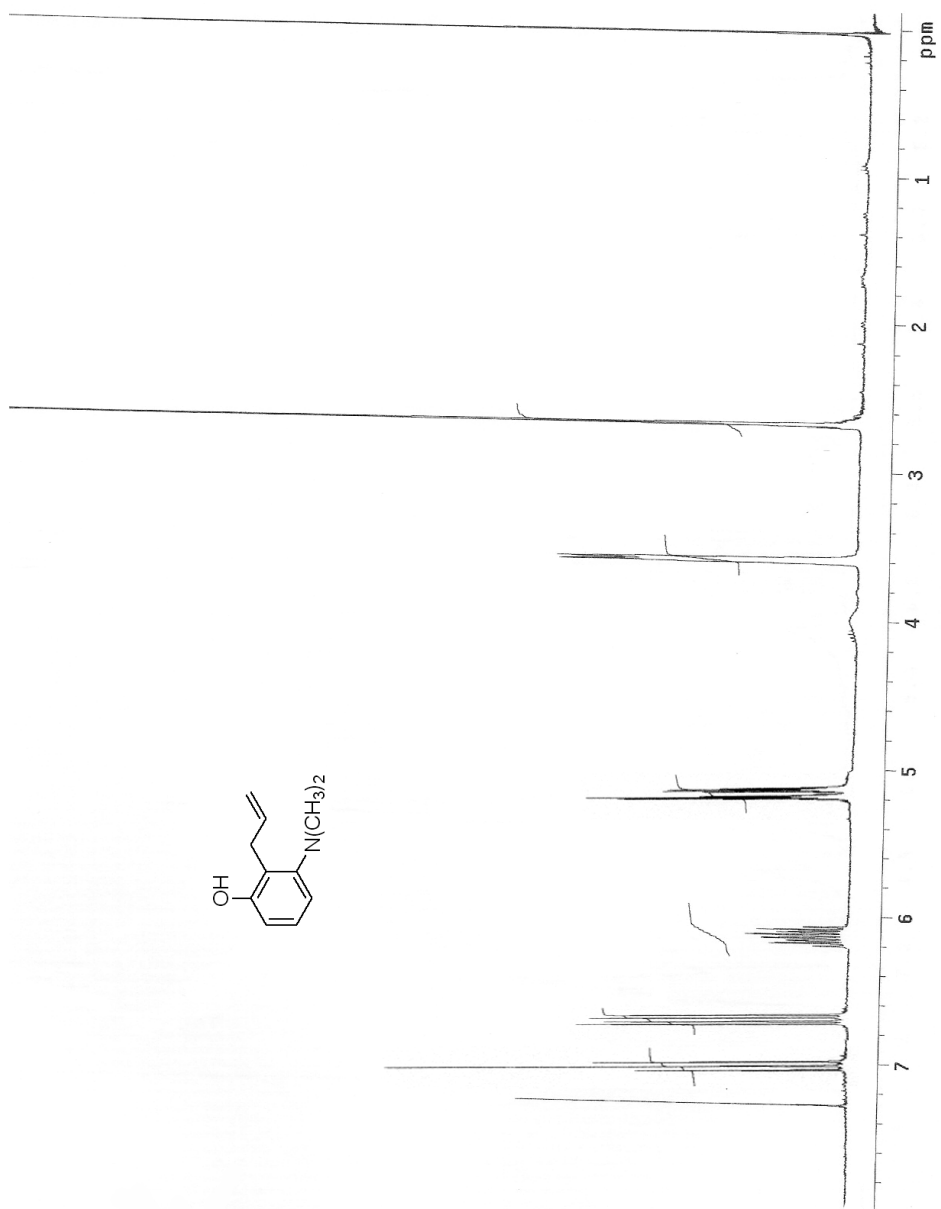
IRTF: ν_{\max} = 3390 (OH), 3325 (OH).

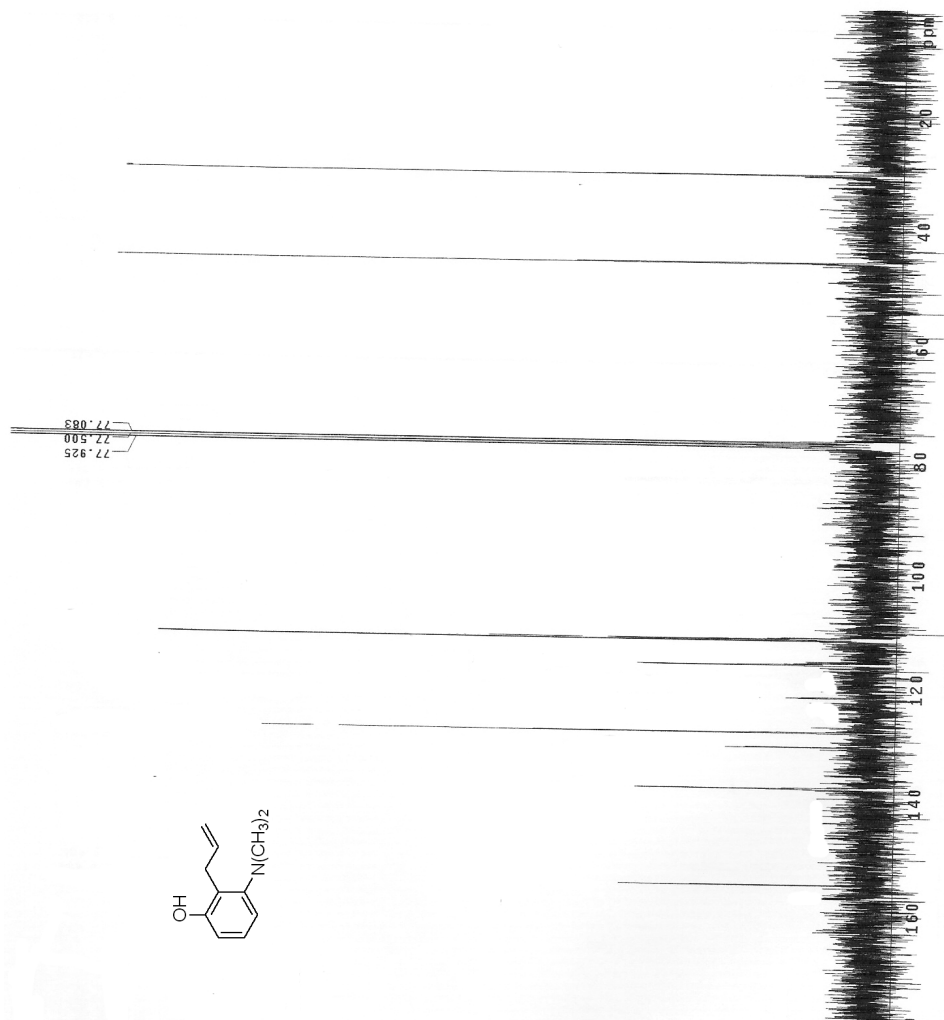
¹H RMN (δ , ppm): 2.68 (s, 6H, CH₃), 3.59 (d, J= 5.7 Hz, 2H, CH₂CH=CH₂), 5.10-5.20 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 6.06-6.22 (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 6.67 (d, J= 8.0 Hz, 1H, 4-CH), 6.71 (d, J= 8.0 Hz, 1H, 6-CH), 7.07 (t, J= 8.0 Hz, 1H, 5-CH).

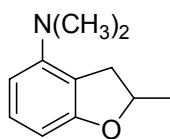
¹³C RMN (δ , ppm): 30.4 (CH₂CH=CH₂), 45.9 (CH₃), 111.5 (6-CH), 111.5 (4-CH), 116.0 (2-C), 121.7 (CH₂CH=CH₂), 127.9 (5-CH), 130.4 (CH₂CH=CH₂), 137.7 (3-C), 154.6 (1-C).

MS (m/z , (%)): 177 (M⁺, 60), 162 (40), 148 (100).

²⁵⁰ Kraus, G. A.; Woo, S. H. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4841.





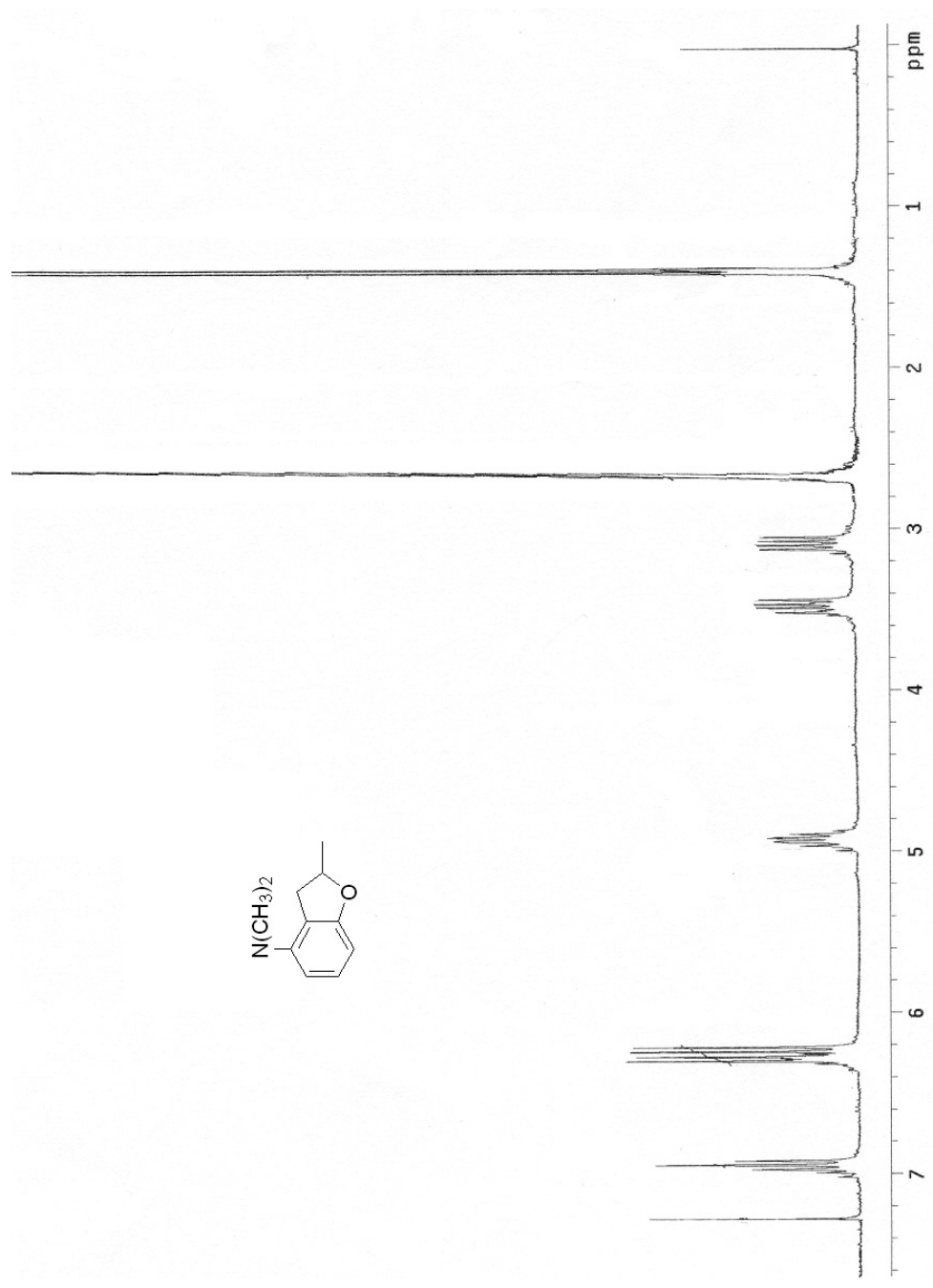


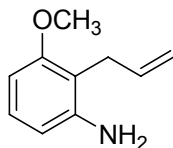
4-(dimetilamino)- 2,3-dihidro-2-metilbenzofurano (22)

Estado físico: Aceite.

^1H RMN (δ , ppm): 1.29 (d, $J=5$ Hz, 3H, CH_3), 2.68 (s, 6H, CH_3), 3.00-3.18 (m, 1H, 3- CH_2), 3.40-3.60 (m, 1H, 3- CH_2), 4.85-5.00 (m, 1H, 2-CH), 6.20-6.30 (m, 2H, 7-CH, 5-CH), 6.90-7.00 (m, 1H, 6-CH).

MS (m/z , (%)): 177 (M^+ , 100), 162 (31), 147 (25).





2-alil-3-metoxianilina²⁵¹ (23)

Estado físico: Aceite.

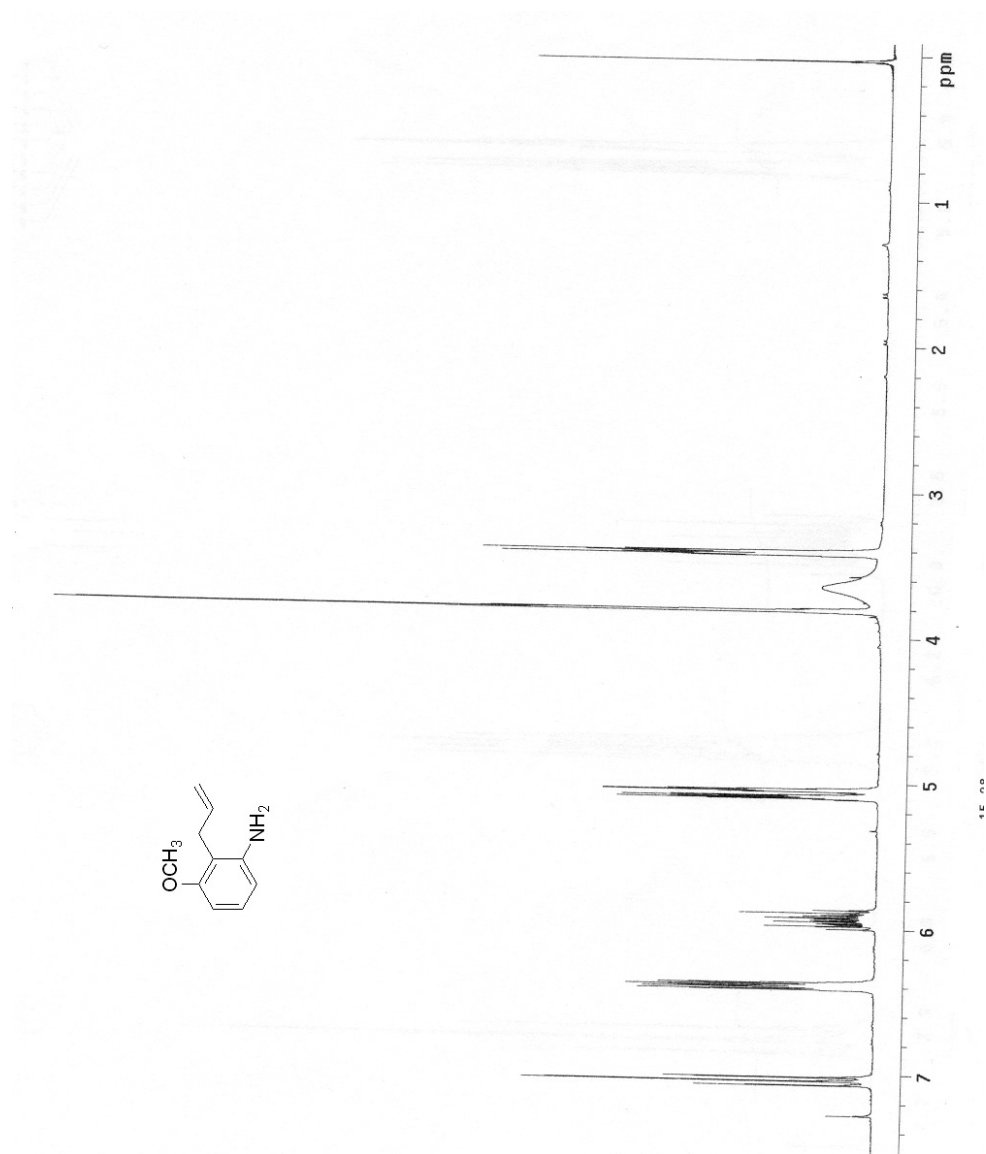
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

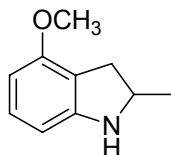
IRTF: ν_{\max} = 3075 (NH), 2865 (NH)

¹H RMN (δ , ppm): 3.42 (d, J= 6.0 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.81 (s, 3H, CH_3), 5.02-5.12 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.85-6.00 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.34-6.42 (m, 2H, 4-CH, 6-CH), 7.05 (t, J= 8.0 Hz, 1H, 5-CH).

MS (m/z , (%)): 163 (M^+ , 100), 148 (42), 133 (25), 106 (30).

²⁵¹ Sakamuri, S.; Kozikowski, A. P. *Chem. Commun.* **2001**, 5, 475.



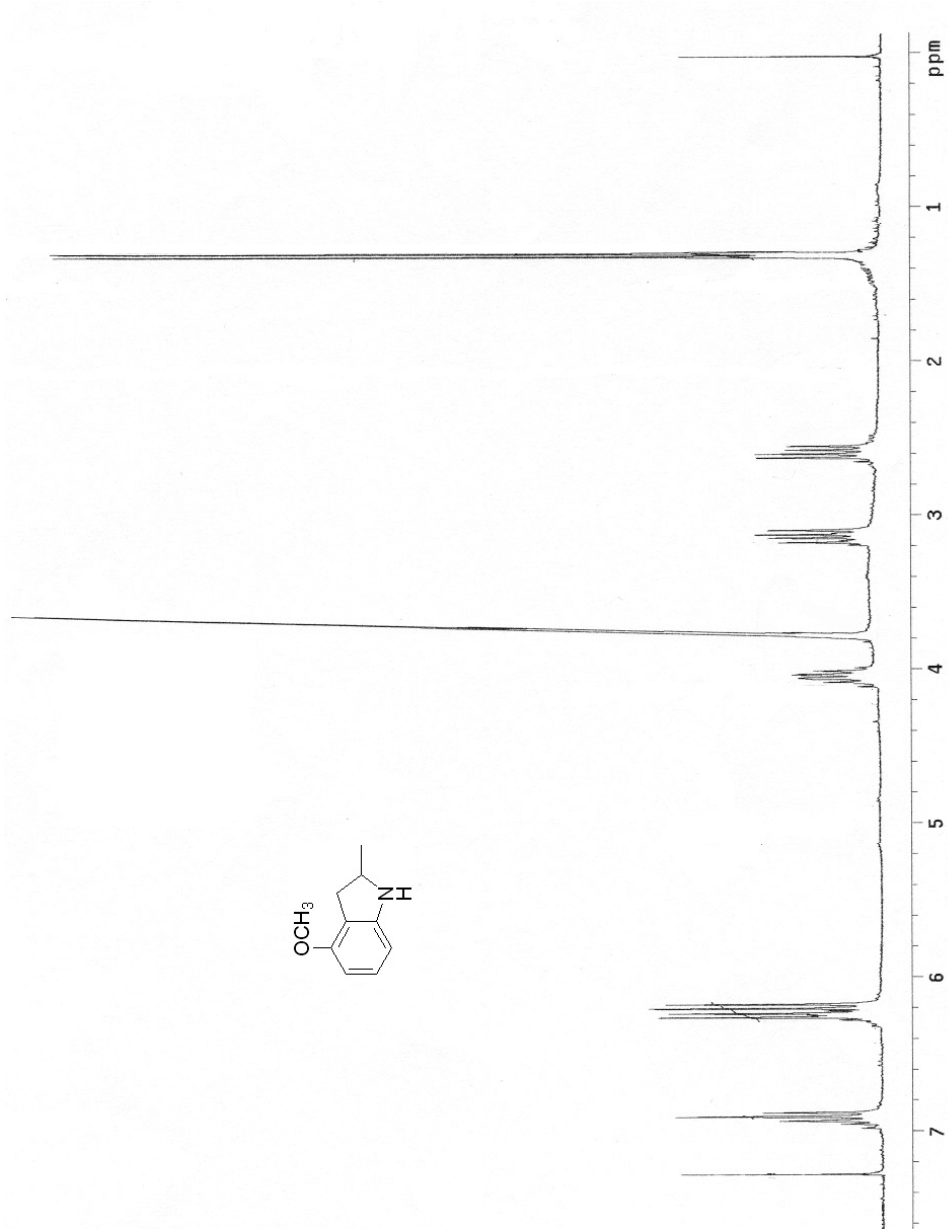


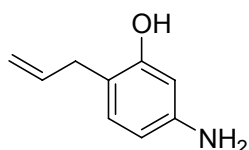
4-metoxi-2-metilindolina (24)

Estado físico: Aceite.

¹H RMN (δ , ppm): 1.30 (d, J= 6 Hz, 3H, CH₃), 2.55-2.65 (m, 1H, 3-CH₂), 3.05-3.20 (m, 1H, 3-CH₂), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 4.00-4.10 (m, 1H, 2-CH), 6.20 (d, J= 8 Hz, 1H, 7-CH), 6.30 (d, J= 8 Hz, 1H, 5-CH), 6.95 (t, J= 8 Hz, 1H, 6-CH).

MS (m/z , (%)): 163 (M⁺,45), 148 (100), 133 (36).





2-allyl-5-aminofenol²⁵¹ (25)

Estado físico: Aceite.

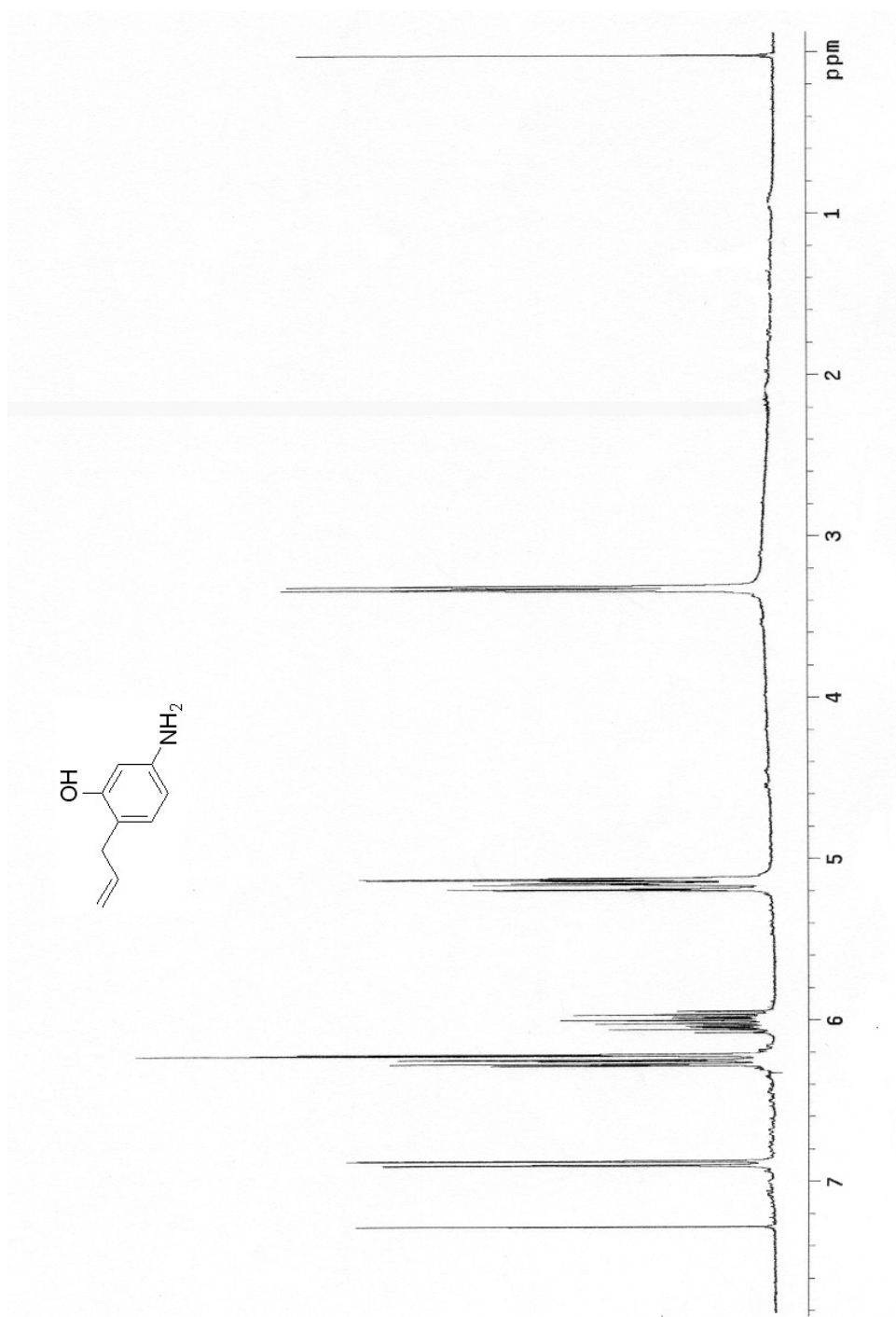
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

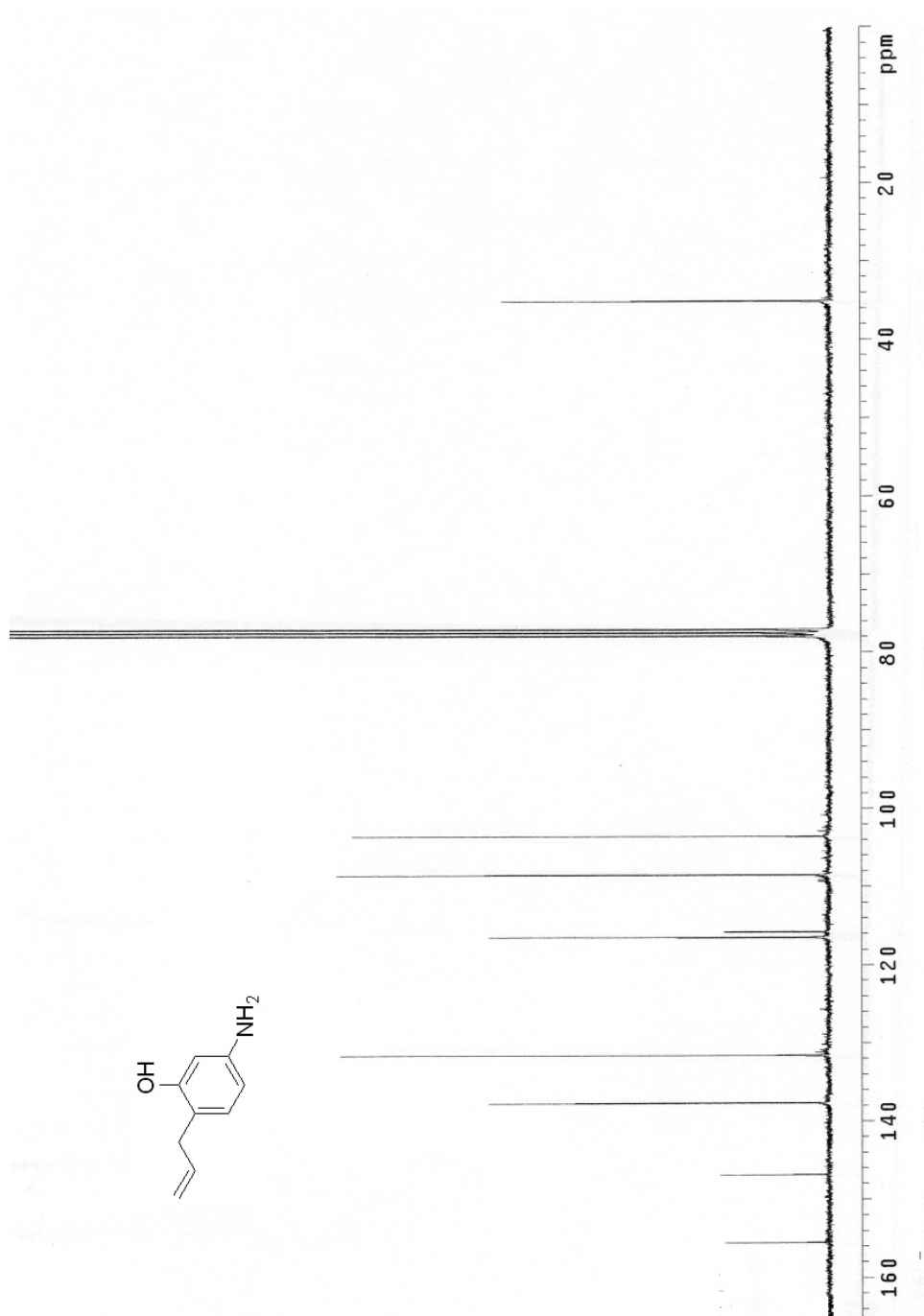
IRTF: ν_{\max} = 3520 (OH), 3350 (OH), 3356 (NH), 3300 (NH)

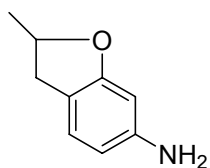
¹H RMN (δ , ppm): 3.32 (d, J= 6.0 Hz, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.10-5.20 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 5.94-6.09 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}=\text{CH}_2$), 6.20-6.28 (m, 2H, 2-CH, 4-CH), 6.89 (d, J= 8 Hz, 1H, 5-CH).

¹³C RMN (δ , ppm): 35.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 103.5 (2-CH), 108.5 (4-CH), 115.8 (6-C), 116.5 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 131.6 (5-CH), 137.7 ($\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}=\text{CH}_2$), 146.8 (3-C), 155.5 (1-C).

MS (m/z , (%)): 149 (M^+ , 100), 134 (20), 122 (54). Masa exacta (EI): calculada para $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$: 149.0842 (M^+); encontrada: 149.0849.





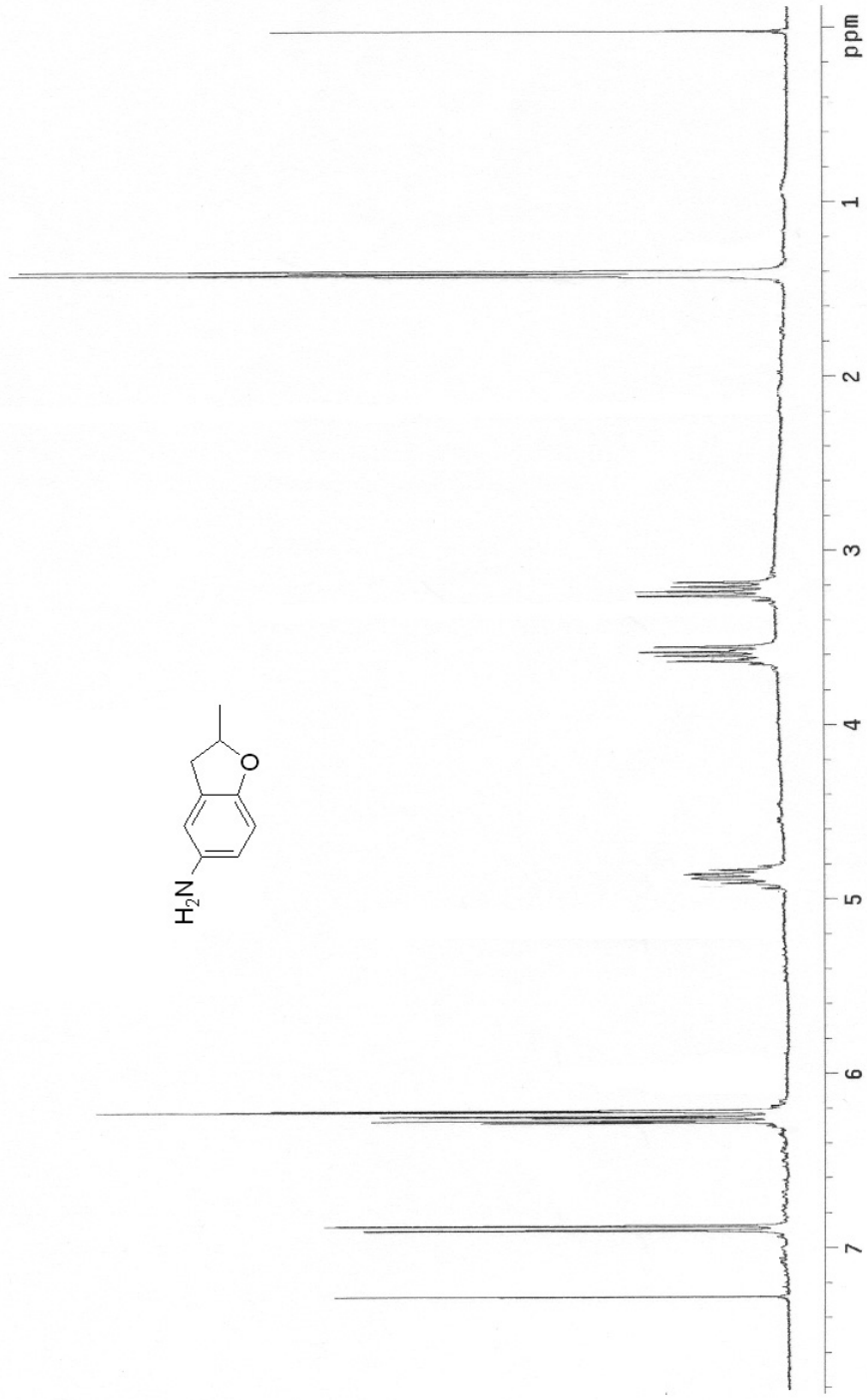


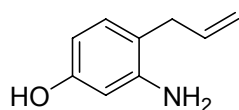
3-amino-6,7-dihidro-7-metilbenzofurano (26)

Estado físico: Aceite.

¹H RMN (δ, ppm): 1.20 (d, J= 5 Hz, 3H, CH₃), 3.15-3.25 (m, 1H, 6-CH₂), 3.30-3.65 (m, 1H, 6-CH₂), 4.75-4.95 (m, 1H, 7-CH), 6.20-6.30 (m, 2H, 2-CH, 4-CH), 6.85-6.95 (m, 1H, 5-CH).

MS (m/z, (%)): 149 (M⁺, 70), 134 (100).





4-allyl-3-aminofenol (27)

Estado físico: Aceite.

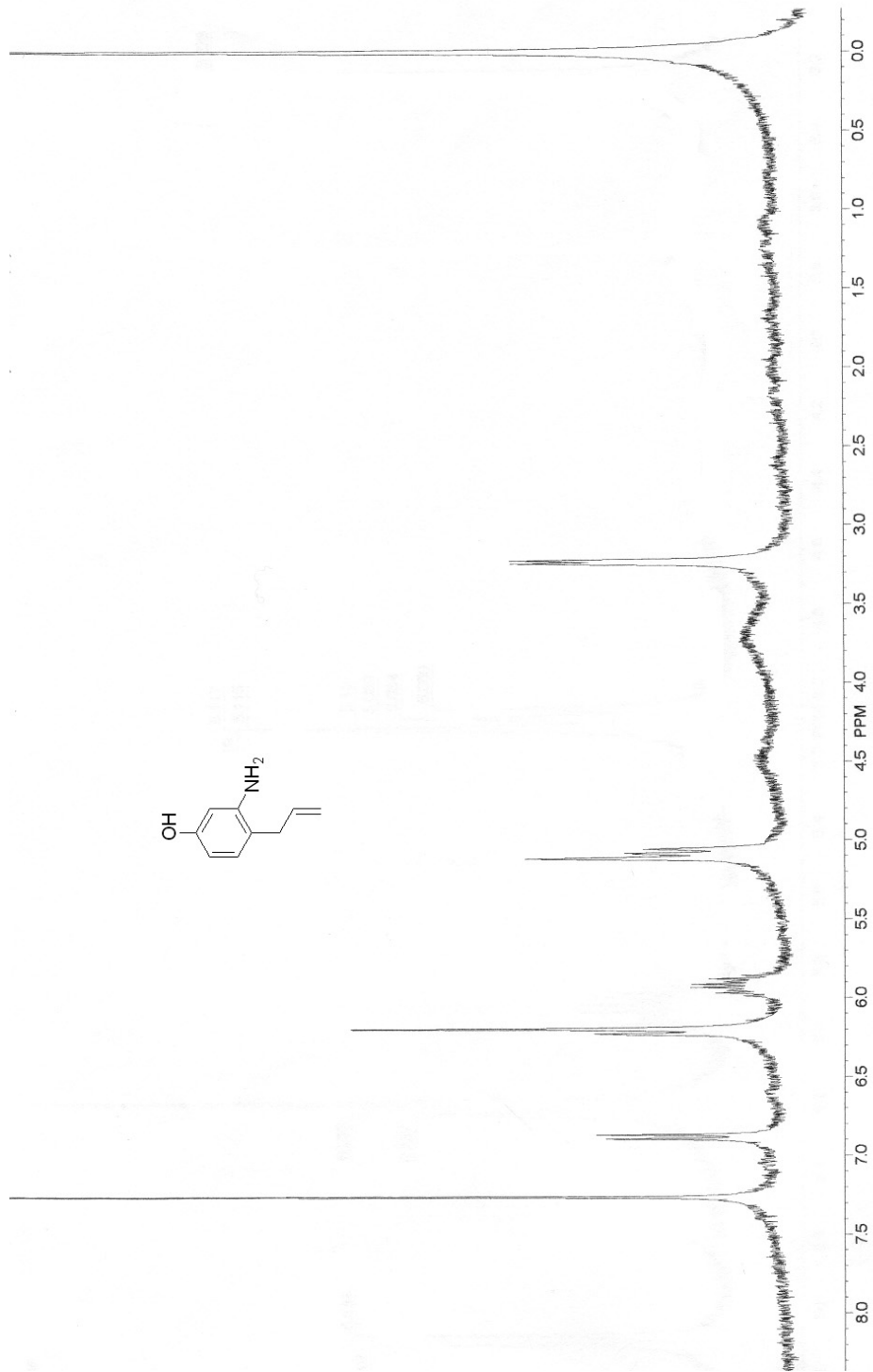
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

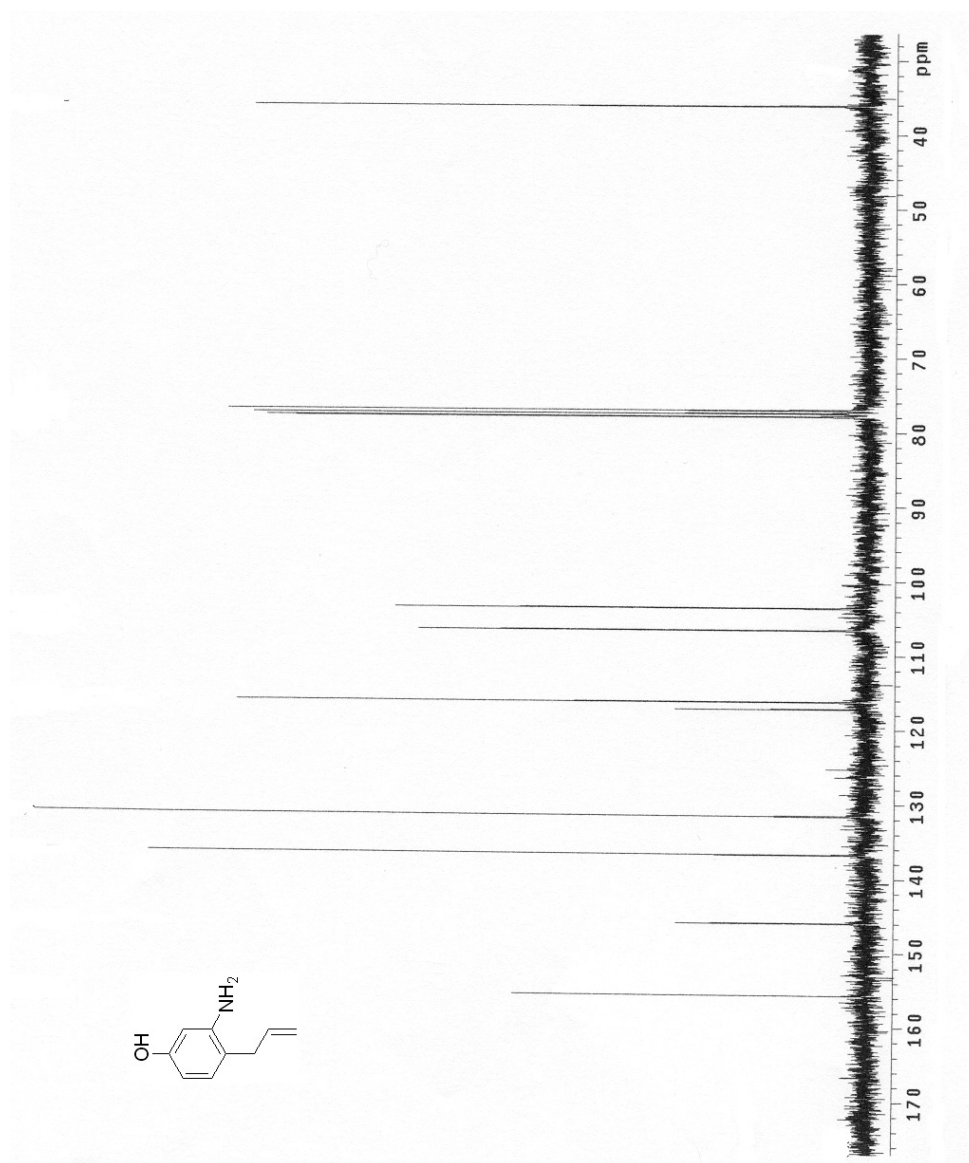
IRTF: ν_{\max} = 3550 (OH), 3410 (OH), 3376 (NH), 3315 (NH)

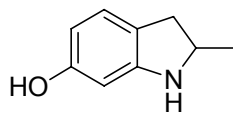
¹H RMN (δ , ppm): 3.24 (d, J= 5.0 Hz, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.05-5.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 5.85-6.00 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}=\text{CH}_2$), 6.15-6.25 (m, 2H, 2-CH, 6-CH), 6.88 (d, J= 8Hz, 1H, 5-CH).

¹³C RMN (δ , ppm): 36.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 103.6 (2-CH), 106.6 (6-CH), 116.2 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 117.2 (4-C), 131.6 (5-CH), 136.8 ($\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}=\text{CH}_2$), 146.0 (3-C), 155.7 (1-C).

MS (m/z , (%)): 149 (M^+ , 100), 134 (20), 122 (56). Masa exacta (EI): calculada para $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$: 149.0840 (M^+); encontrada: 149.0847.





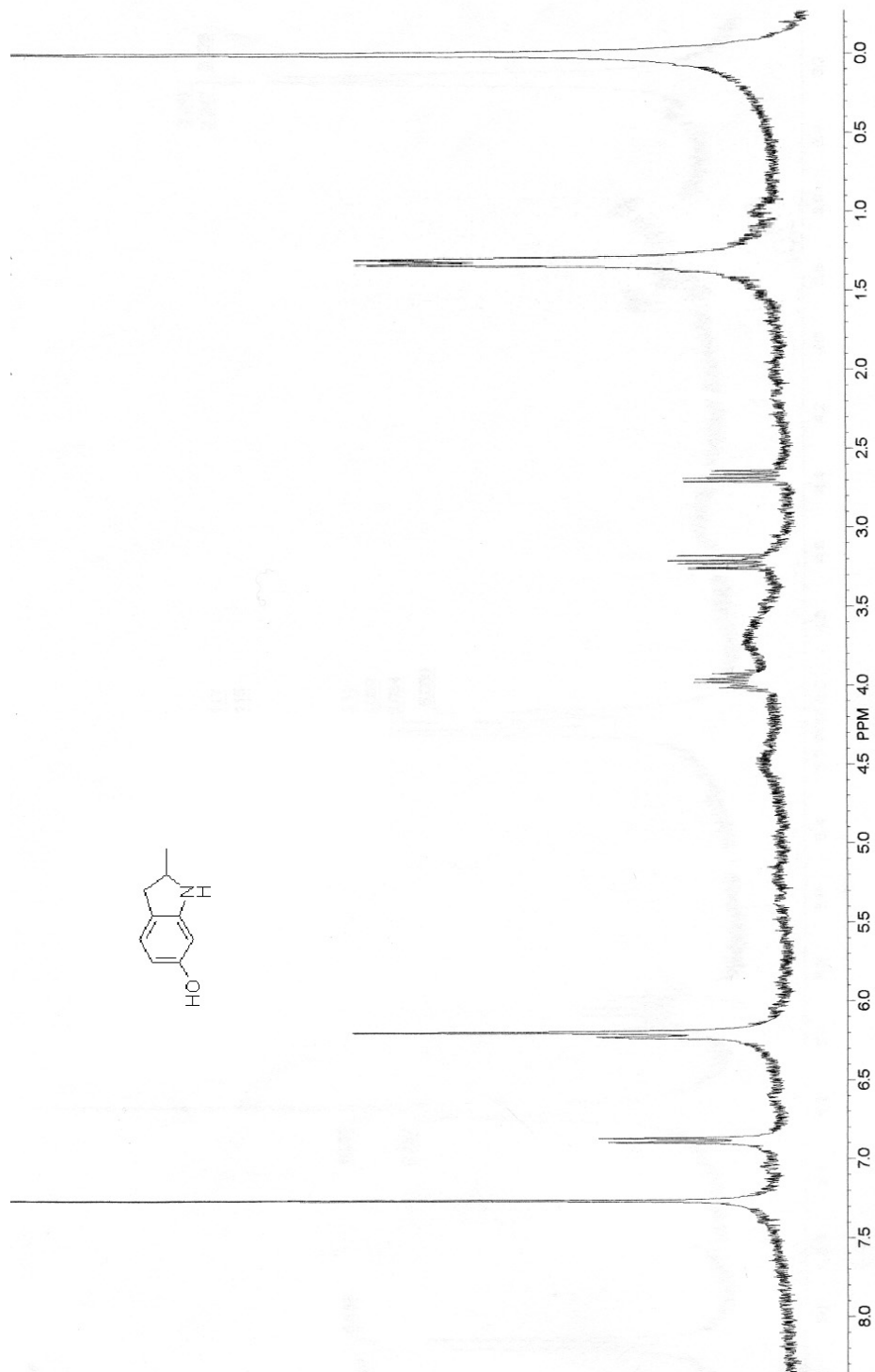


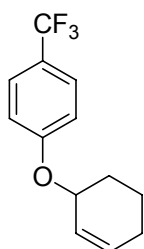
3-hidroxi-7-metilindolina (28)

Estado físico: Aceite.

¹H RMN (δ , ppm): 1.25 (d, J= 6 Hz, 3H, CH₃), 2.65-2.70 (m, 1H, 6-CH₂), 3.15-3.25 (m, 1H, 6-CH₂), 3.90-4.05 (m, 1H, 7-CH), 6.15 (s, 1H, 2-CH), 6.20 (d, J= 8 Hz, 1H, 4-CH), 6.85 (d, J= 8 Hz, 1H, 5-CH).

MS (m/z , (%)): 149 (M⁺, 70), 134 (100).





1-(2'-Ciclohexeniloxi)-4-trifluorometilbenzeno (29f)

Estado físico: Aceite.

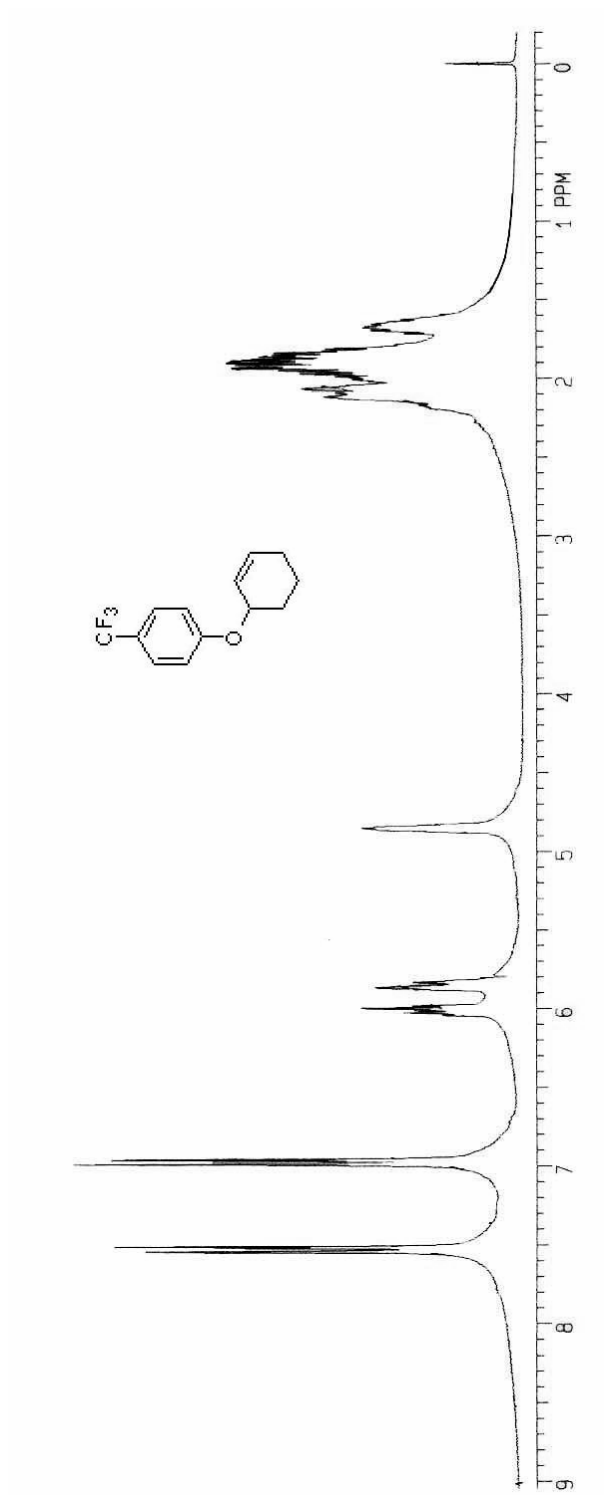
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

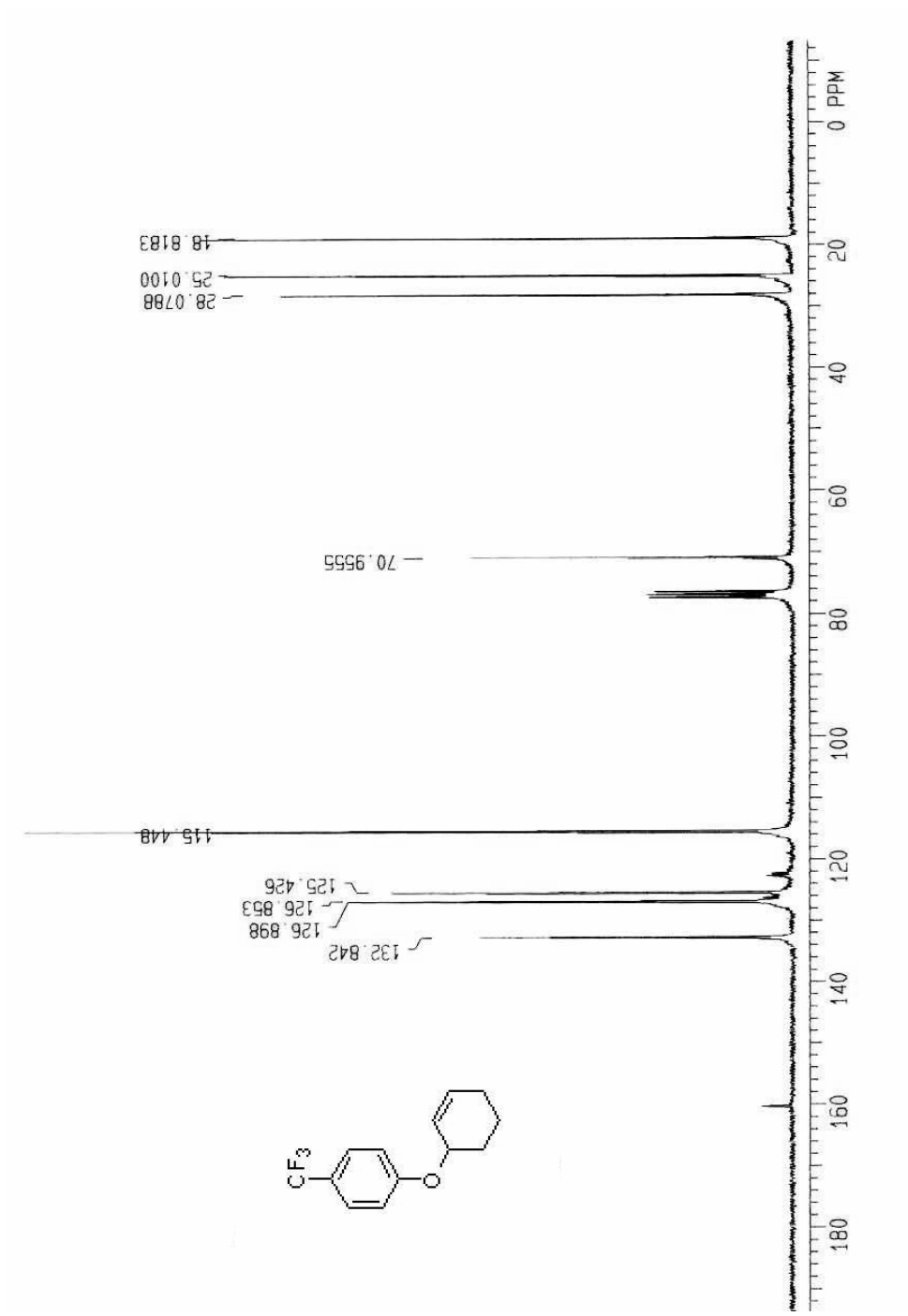
IRTF: $\nu_{\max} = 1165$.

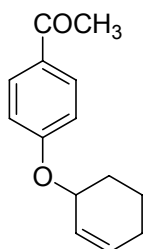
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1.56\text{-}2.26$ (m, 6H, $3 \times \text{CH}_2$), 4.85 (m, 1H, OCH), 5.80-5.90 (m, 1H, CHCH=CH), 5.98-6.06 (m, 1H, CHCH=CH), 6.97 (d, 2H, $J = 8$ Hz, 2-CH, 6-CH), 7.53 (d, 2H, $J = 8$ Hz, 3-CH, 5-CH).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 18.8$ (CH_2), 25.0 (CH_2), 28.1 (CH_2), 71.0 (OCH), 115.5 (2-CH, 6-CH), 122.3 (4-C), 125.4 (3-CH, 5-CH), 126.9 (CHCH=CH), 132.8 (CHCH=CH), 160.0 (1-C).

MS (m/z, (%)): 242 (M^+ , 3), 162 (4), 143 (9), 81 (100), 80 (48), 79 (27). Masa exacta (EI): calculada para $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{OF}_3$: 242.0919 (M^+); encontrada: 242.0943.







4-(2'-Ciclohexeniloxi)acetofenona (29g)

Estado físico: Sólido. Punto de fusión: 47-49 °C

Purificación: Recristalización de hexano y diclorometano.

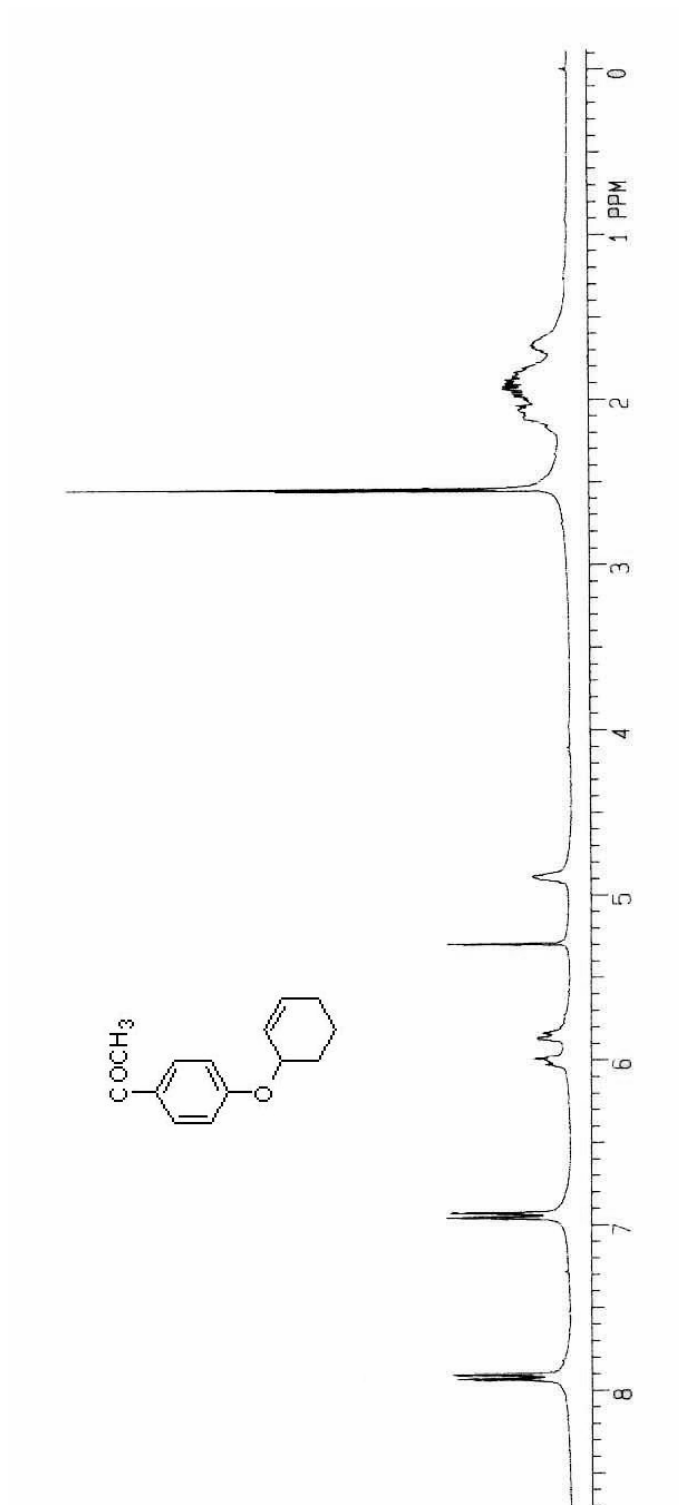
IRTF: ν_{\max} = 1684 (C=O), 1170.

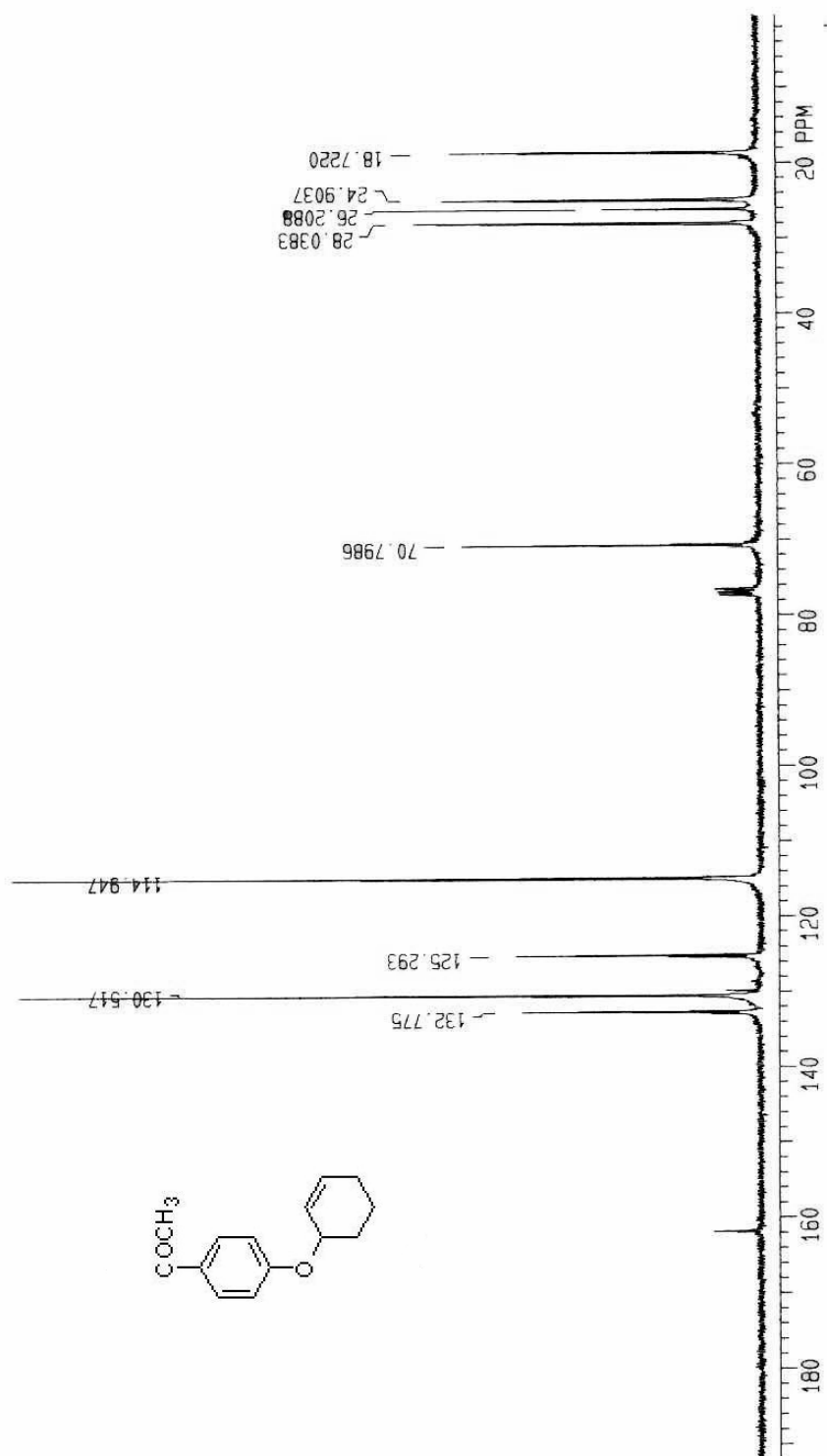
^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.50-2.45 (m, 6H, 3xCH₂), 2.55 (s, 3H, CH₃), 4.89 (m, 1H, OCH), 5.81-5.88 (m, 1H, CHCH=CH), 5.96-6.05 (m, 1H, CHCH=CH), 6.94 (d, 2H, J = 9 Hz, 2-CH, 6-CH), 7.92 (d, 2H, J = 9 Hz, 3-CH, 5-CH).

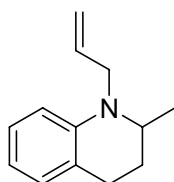
^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 18.7 (CH₂), 24.9 (CH₂), 26.2 (CH₃), 28.0 (CH₂), 70.8 (OCH), 115.0 (2-CH, 6-CH), 125.3 (3-CH, 5-CH), 129.9 (4-C), 130.5 (CHCH=CH), 132.8 (CHCH=CH), 161.8 (1-C), 196.6 (C=O).

MS (m/z, (%)): 216 (M⁺, 7), 137 (100), 121 (26), 81 (85), 79 (56), 78 (26). Masa exacta (EI): calculada para C₁₄H₁₆O₂: 216.1150 (M⁺); encontrada: 216.1142.

Análisis elemental calculado para C₁₄H₁₆O₂: C, 77.81; H, 7.46; encontrado: C, 77.67; H, 7.55.







1-Alil-2-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (30b)

Estado físico: Aceite.

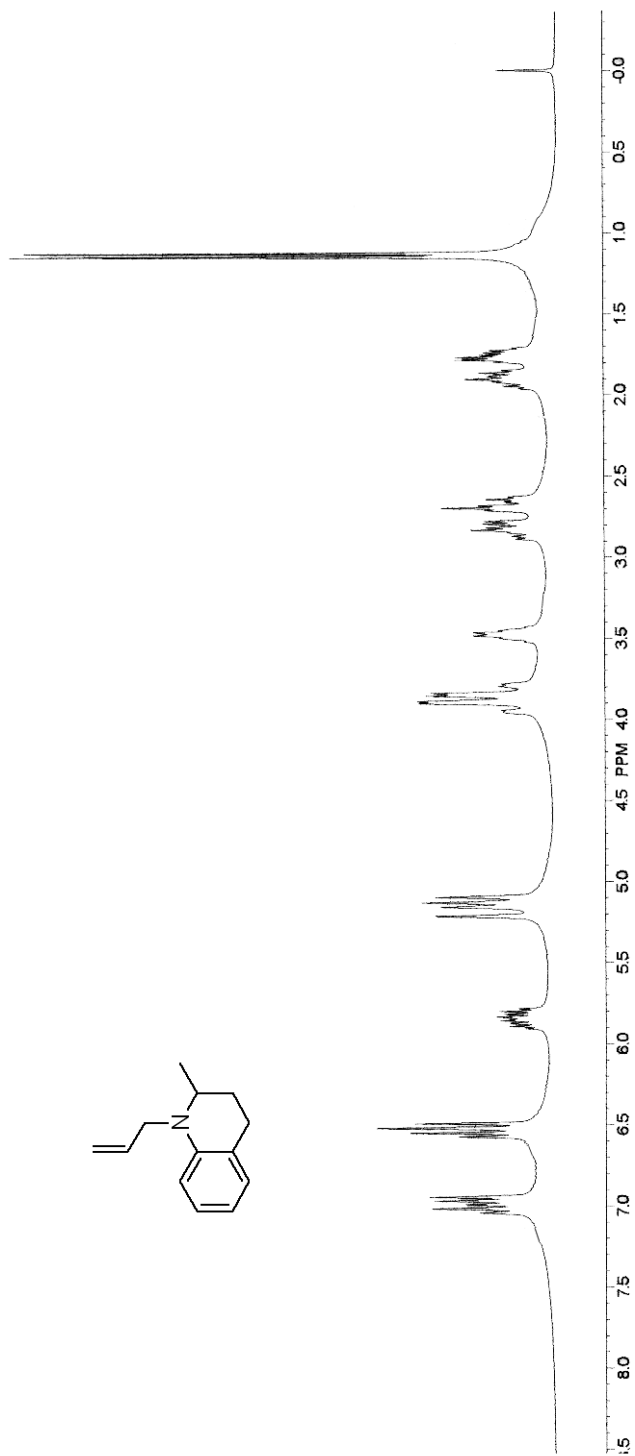
Purificación: Cromatografía en columna con gel de sílice (gradiente de hexano y diclorometano).

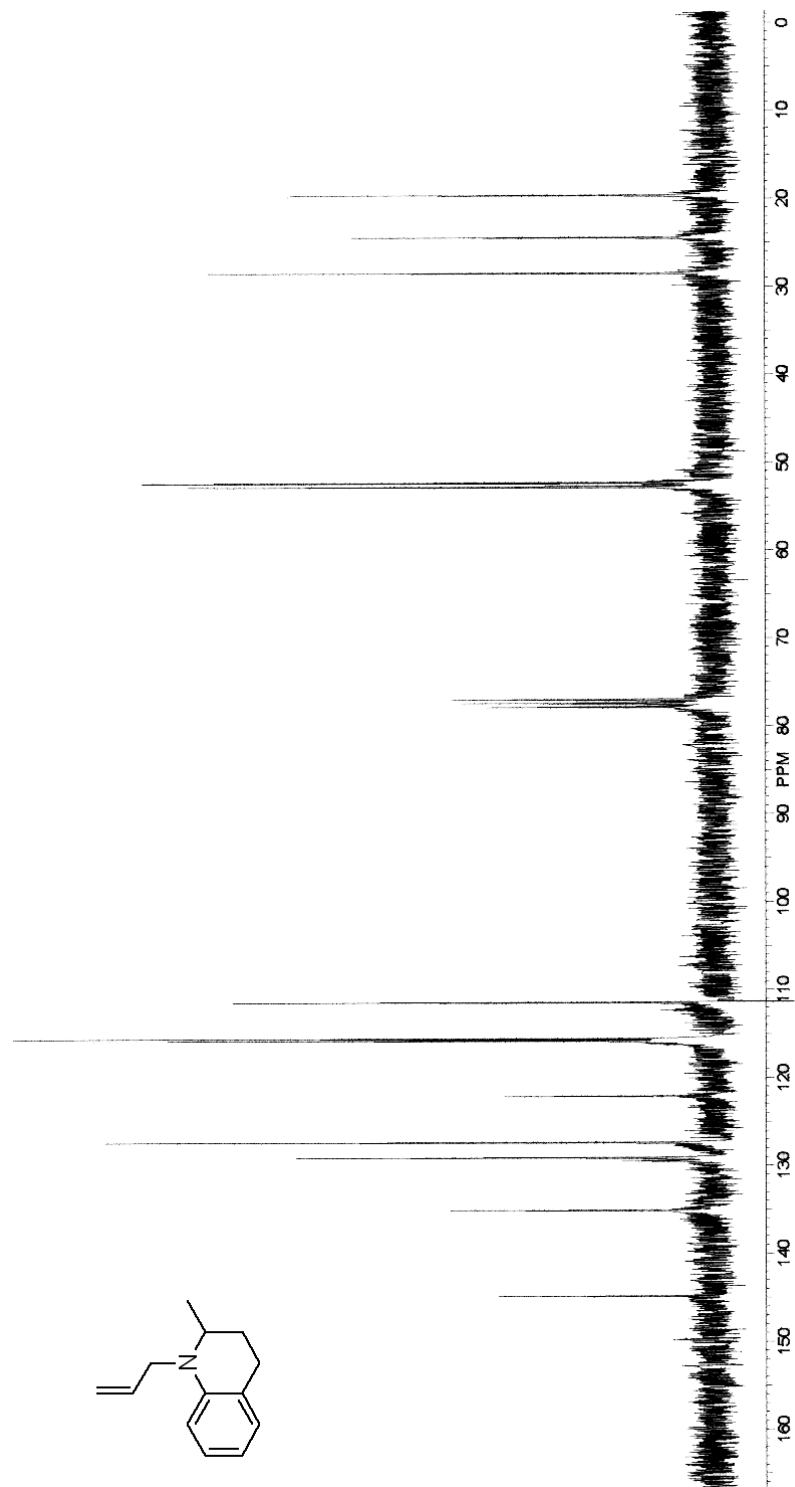
IRTF: ν_{\max} = 1603, 1496, 744.

^1H RMN (δ , ppm): 1.14 (d, J = 6.5 Hz, CH_3), 1.70-1.95 (m, 2H, 3- CH_2), 2.60-2.90 (m, 2H, 4- CH_2), 3.48 (m, 1H, 2-CH), 3.75-3.98 (m, 2H, NCH_2), 5.07-5.24 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.84 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.47-6.58 (m, 2H, 6-CH, 8-CH), 6.92-7.06 (m, 2H, 5-CH, 7-CH).

^{13}C RMN (δ , ppm): 19.7 (CH_3), 24.5 (3- CH_2), 28.6 (4- CH_2), 52.9-52.5 (2-CH, NCH_2), 111.5 (8-CH), 115.9-115.6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, 6-CH), 122.1 (CCH_2CH_2), 127.4 (7-CH), 129.2 (5-CH), 135.2 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 144.9 (CNH).

MS (m/z , (%)): 187 (M^+ , 32), 172 (100), 130 (32). Masa exacta (EI): calculada para $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$: 187.1361 (M^+); encontrada: 187.1357.





Capítulo 6. Referencias

6.1. REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

- 1) Bartholomew, G. P.; Bazan, G. C. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 30.
- 2) Speiser, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1953.
- 3) Levy, S.; Rubin, M. B.; Speiser, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10747.
- 4) Balzani, V.; Scandola, F. *Supramol. Photochem.* Ellis Horwood Limited: Chichester, **1991**.
- 5) Fagnoni, M. *Heteroc.* **2003**, *60*, 1921.
- 6) Wintengs, V. *Representative Kinetic Behavior of Excited Singlet States. Handbook of Organic Photochemistry*: Scaiano, J. C., Ed; CRC Press, Boca Ratón, **1989**.
- 7) Cai, X.; Dass, C. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1841.
- 8) McGimpsey, W. G.; Chen, L.; Carraway, R.; Samaniego, W. N. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6082.
- 9) (a) Bardez, E. *Isr. J. Chem.* **1999**, *39*, 319. (b) Petrich, J. W. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 479. (c) Douhal, A.; Lahmani, F.; Zewail, A. H. *Chem. Phys.* **1996**, *207*, 477.
- 10) Geresh, S.; Levy, O.; Markovits, Y.; Shani, A. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2803.
- 11) Balzani, V. *Electron Transfer in Chemistry, Volume 1-5*. Wiley-VCH: Germany, **2001**.
- 12) Fox, M. A.; Chanon, M. *Photoinduced electron transfer*: Elsevier: New York, **1988**: partes A-D.
- 13) Fox, M. A. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 365.
- 14) Jortner, J. J. *Chem. Phys.* 1976, *64*, 4860.
- 15) Marcus, R. A. *Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory*, in: H. Eyring Ed., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Academic Press, New York, **1964**, pp. 155-196.
- 16) Bunnet, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 413.
- 17) Kochi, J. K. *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press: New York, **1978**.
- 18) Bennet, L. E. *Prog. Inorg. Chem.* **1973**, *18*, 1.
- 19) Sutin, N. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 275
- 20) Pross, A. *Acc. Chem. Res.* 1985, *18*, 212.
- 21) Jortner, J. J. *Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4860.

- 22) Washington, I.; Brooks, C.; Turro, N. J.; Nakanishi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9892.
- 23) Endicott, J. F.; Ramasami, T. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3740.
- 24) Herbich, J.; Brutschy, B. *Electr. Transf. Chem.* **2001**, *4*, 697.
- 25) Rehm, D.; Weller, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.
- 26) Asaoka, S.; Wada, T.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3008.
- 27) Alvaro, M.; Chretien, M. N.; Fornes, V.; Galletero, M. S.; Garcia, H.; Scaiano, J. C. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 16621.
- 28) Juillard, M.; Chanon, M. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 425.
- 29) Davidson, R. S. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1983**, *19*, 1.
- 30) Kavarnos, G. J.; Turro, N. *J. Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401.
- 31) Mekozerov, A. N.; Barber, J.; Blankenship, R. B. *Biochem.* **2006**, *45*, 331.
- 32) Lewis, F. D. *Photochem. Photobiol.* **2005**, *81*, 65.
- 33) Diederichen, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2317.
- 34) Turro, N. J.; Barton, J. K. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1998**, *3*, 201.
- 35) Cox, A. *Photochem.* **1997**, *28*, 455.
- 36) Cossy, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, *131*, 344.
- 37) Nelsen, Stephen F. *Electr. Transf. Chem.* **2001**, *1*, 342.
- 38) Bernhardt, P. V.; Moore, E. G.; Riley, M. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3025.
- 39) (a) Gould, I. R.; Farid, S. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 522. (b) Taube, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 329.
- 40) Rosenblum, G.; Zaltsman, I.; Stanger, A.; Speiser, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, *143(2-3)*, 245.
- 41) Ranjan Bangal, P.; Chakravorti, S. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. And Biomol. Spect.* **1999**, *55A*, 2447.
- 42) Mataga, N.; Chosrowjan, H.; Taniguchi, S. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.* **2005**, *6*, 37.
- 43) Verhoven, J. W. *Pure and Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1585.
- 44) Reynders, P.; Ku, H. W.; Zachariase, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3929.
- 45) Smith, T. A.; Shipp, D. A.; Scholes, G. D.; Ghiggino, K. P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *80*, 177.

- 46) Verhoven, J. W.; Wegewijs, B.; Kroon, J.; Rettschik, R. P. M.; Padon-Row, H. N.; Oliver, A. M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *82*, 161.
- 47) Vandantzig, N. A.; Shou, H. S.; Alfano, J. C.; Yang, N. C. C.; Levy, D. H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7068.
- 48) Wang, H.; Zhang, B. W.; Cao, Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *92*, 29.
- 49) Verhoven, J. W.; Wegewijs, B.; Hermant, R. M.; Jortner, J. M.; bixon, M.; Depaemelaere, S.; Deschryver, F. C. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1995**, *114*, 443.
- 50) Wegewijs, B.; Verhoven, J. W. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1995**, *114*, 6.
- 51) Pozuelo, J.; Mendicutti, F.; Mattize, W. L. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1779.
- 52) Kurono, M.; Takasu, R.; Itoh, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9668.
- 53) Cornelissen, C.; Rettigm, W.; Devergne, J. P.; Bous-Laurant, H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *234*, 290.
- 54) Galindo, F.; Jimenez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Chem. Commun.* **2000**, *18*, 1747.
- 55) Jimenez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 115.
- 56) Paczkowski, J.; Neckers, D. C. *Electr. Transf. Chem.* **2001**, *5*, 516. (b) Shirota, Y.; Mikawa, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *126*, 43. (c) Ledwith, A. *Pure and Appl. Chem.* **1977**, *49*, 431.
- 57) Guillet, J.; *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1985**, cap. 13.
- 58) Torrance, J. B. *Accs. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79.
- 59) Brousmiche, D. W.; Briggs, A. G.; Wan, P. *Mol. Supramol. Photochem.* **2000**, *6*, 1.
- 60) Matsuura, I.; Hirimoto, Y.; Okada, A.; Ogura, K. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2981
- 61) Ferris, J. P.; Antonucci, F. R. *J Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2010.
- 62) Bellobono, I. R.; Ascari, F.; Lagrasta, C.; Pinacci, P. L.; Tozzi, P. M.; Di Carlo, M. S.; Simoncelli, C. *Fresenius Environ. Bull.* **2003**, *12*, 1536.
- 63) Balcioglu, I. A.; Inel, Y. *J. Environ. Sci. Health. A Environ.* **1996**, *31*, 123.
- 64) Tahiri, H.; Serpone, N.; Levanmao, R. *J Photochem. Photobio. A: Chem.* **1996**, *93*, 199.
- 65) Scalfani, A.; Herrmann, J. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13655.
- 66) Pinhey, J. T.; Rigby, R. D. G. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *16*, 1271

- 67) Schutt, L.; Bunce, N. J. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology 2nd Ed.*: Horspool, W.; Lenci, F. Ed; **2004**, 38/1-38/18.
- 68) Yasuda, M.; Sone, T.; Tanabe, K.; Shima, K. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1* **1995**, 459.
- 69) Jiménez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Tetrahedron* **1995**, 51, 5825.
- 70) Galindo, F.; Jiménez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, 97, 151.
- 71) Kato, H.; Kawanisi, M. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 865.
- 72) Gilbert, A.; Jones, D. T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 1385.
- 73) Zechner, J.; Köhler, G.; Grabner, G.; Getoff, N. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 37, 297.
- 74) Köhler, G.; Getoff, N. *J. Chem. Soc. Faraday I* **1976**, 72, 2101.
- 75) Zechner, J.; Köhler, G.; Grabner, G.; Getoff, N. *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 2006.
- 76) Grabner, G.; Köhler, G.; Zechner, J.; Getoff, N. *J. Phys. Soc.* **1980**, 84, 3000.
- 77) Grabner, G.; Köhler, G.; Marconi, G.; Monti, S.; Venuti, E. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3609.
- 78) Monti, S.; Köhler, G.; Grabner, G. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13011.
- 79) Eastman, J. W. *Spectrochim. Acta* **1970**, 26A, 1545.
- 80) Wehry, E. L.; Rogers, L. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4234.
- 81) Murov, S. L. *Handbook of Photochemistry*; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1973**.
- 82) Kearns, D. R.; Case, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5087.
- 83) Wehry, E. L.; Rogers, L. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4234.
- 84) Köhler, G. *J. Photochem* **1987**, 38, 217.
- 85) Sarakar, S. K.; Kastha, G.S. *Spectrochim. Acta, Part A*, **1992**, 48, 1611.
- 86) Cazeau-Dubroca, C. *Trends Phys. Chem.* **1991**, 2, 233.
- 87) Cadogan, K. D.; Albrecht, A. C. *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 1868.
- 88) Malkin, J. *Photophysical and Photochemical Properties of Aromatic Compounds*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1992**, p.117.
- 89) Moglym, S. P.; Azumi, T.; Kinoshita, M. *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1969**, p. 247.
- 90) Köhler G.; Getoff, N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1980**, 76, 1576.
- 91) Colussi, A. J.; Benson, S.W. *Int. J. Chem. Kinet.* **1978**, 10, 1139.

- 92) Ruziev, Sh.; Malkin, Ya. N.; Kuz'min, V. A. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1986**, *3*, 537.
- 93) Ruziev, Sh.; Malkin, Ya. N.; Kuz'min, V. A. *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 639.
- 94) Boszczyk, W.; Latowski, T. Z.; Naturfosch., B. *Chem. Sci.* **1989**, *44*(12), 1589.
- 95) Siskos, M. G.; Zarkadis, A.K.; Steenken, S.; Karacostas, N. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1925.
- 96) a) Marcinkiewicz, S.; Green, J.; Mamalis, P. *Chemistry and Industry* **1961**, 439. b) Marcinkiewicz, S.; Green, J.; Mamalis, P. *Tetrahedron* **1961**, *14*, 208. c) Ogata, Y.; Takagi, K. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1642.
- 97) Grellman, K-H.; Kühnle, W.; Weller, H.; Wolff, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6889.
- 98) (a) Beuglemans, R.; Roussi, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 950. (b) Bard, R. R.; Bunnett, J. F. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1546.
- 99) Defacqz, N.; De Bueger, B.; Touillaux, R.; Cordi, A.; Marchand-Brynaert, J. *Synthesis*, **1999**, *8*, 1368.
- 100) (a) Galli, C.; Bunnett, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7140. (b) Bunnett, J. F. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4477.
- 101) Jolidon, S.; Hansen, H. J. *Chimia*, **1979**, *33*, 412.
- 102) Culp, S. J.; Bednar, W. M.; Pienta, N. J. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3953.
- 103) Suresh, D.; Suresh, V. *Electr. Transf. Chem.* **2001**, *2*, 379.
- 104) (a) Strohmeir, W. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 873. (b) Strohmeir, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 730. (c) Strohmeir, W.; Gerlach, K. *Z. Naturforsch.* **1960**, *15b*, 813.
- 105) (a) Stenberg, V. I. *Org. Photochem.* **1967**, *1*, 127. (b) Bellús, D. *Adv. Photochem.* **1971**, *8*, 109. c) Hageman, H. J.; Houben-Weyl *Methoden der Organischen Chemie*, 4th Ed., Muller, E. Ed., Vol IV/5b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1975**, 985. (d) Coyle, J. D. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 97.
- 106) (a) Shizuka H.; Tanaka, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 2343. (b) Shizuka, H.; Tanaka, I. *Bull. Chem. Soc. Japan*, *42*, 52, 1969. (c) H. Shizuka and I. Tanaka; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 57. (d) Carlsson, D. J.; Gan, L. H.; Wiles, D. M. *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2337. (e) Elad, D.; Rao, D. V.; Stenberg *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3252.
- 107) Sarkar, S. K.; Kastha, G. S. *Spectrochim. Acta A.* **1992**, *48*, 1611.
- 108) Jiang, J. C.; Lin, C. E. *Theochem.* **1997**, *392*, 181.

- 109) Köhler, G.; Gettof, N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1980**, *13*, 76.
- 110) Perichet, G.; Chapelon, R.; Pouyet, B. *J. Photochem.* **1980**, *13*, 67.
- 111) Malkin, Ya. N.; Ruziev, Sh.; Pigorov, N. O.; Kuz'min, V. A. *Bull. Akad. USSR, Ser. Chem.* **1987**, *36*, 51.
- 112) Yoon, U. C.; Mariano, P. S.; Givens, R. S.; Atwater III, B. W. *Advances in Electron Transfer Chemistry*. Vol. 4. Edited by P. S. Mariano. JAI Press Inc., Greenwich. **1994**, p. 117.
- 113) Weller, A. *The Exciplex*. Edited by M. Gordon and W. R. Ware. Academic Press, New York. **1975**, pp. 23-28.
- 114) Horspool, W. M. *Photochem.* **2001**, *32*, 117.
- 115) Kropp, P. J. *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Ed. Horspool. CRC Press, Boca Raton. **1994**.
- 116) Fields, T. R.; Kropp, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7559.
- 117) (a) Collin, G. J.; Deslauriers, H.; Wieckowski, A. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 944.
(b) Collin, G. J.; Deslauriers, H. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1510.
- 118) Kropp, P. J.; Reardon, E. J.; Gabriel, Z. L. F.; Willard, K. F.; Hattaway, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7058.
- 119) Inoue, Y.; Mukai, T.; Hakushi, T. *Chem. Lett.* **1984**, 1725.
- 120) Grassian, V. H.; Bernstein, E. R.; Secor, H. V.; Seeman, J. I. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3470.
- 121) Rockley, M. G.; Salisbury, K. *J. Chem. Soc. Perkin II.* **1973**, 1582.
- 122) Hui, M. H.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 833.
- 123) Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2204.
- 124) Said, M.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 312.
- 125) Lewis, F. D.; Bassani, D. M.; Caldwell, R. A.; Unett, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10477.
- 126) Brenan, C. N.; Caldwell, R. A.; Elbert, J. E.; Unett, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3460.
- 127) Bearpark, M. J.; Olivucci, M.; Wilsey, S.; Bernardi, F.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6944.
- 128) Griffin, G. W.; Covell, J.; Petterson, R. C.; Dodson, R. M.; Klose, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1410.

- 129) Armesto, D.; Ortiz, M. J.; Agarrabeitia, A. R. *Mol. Supramol. Photochem.* **2005**, *12*, 161.
- 130) Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1289.
- 131) Brown, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1916.
- 132) Yamaguchi, K.; Oh, S. C.; Shirota, Y. *Chem. Lett.* **1986**, 1445.
- 133) Yamamoto, M.; Asanuma, T.; Nishijima, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 53.
- 134) Bauld, N. L.; Bellvile, D. J.; Harirchain, B.; Lorenz, K. T.; Pabon, R. A.; Reynolds, D. W.; Wirth, D. D.; Chiou, H. S.; Marsh, B. K. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 371.
- 135) Fox, M. A.; Chanon, M. *Photoinduced Electron Transfer*; Eisevier: New York, **1988**: partes B y C.
- 136) Susumu, T.; Hida, S.; Takamuku, S.; Sakurai, H. *Nippon Kagaku Kaishi* **1984**, 152.
- 137) Lewis, F. D.; Reddy, G.; Schneider, S.; Gahr, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3498.
- 138) Mizuno, K.; Yoshika, K.; Otsuji, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 941.
- 139) Jaffe, H. H.; Orchin, M. *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Inc, New York. 1962.
- 140) Brede, O.; David, F.; Steenken, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *97*, 127.
- 141) Wessig, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2168.
- 142) Seyden-Penne, J. *Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis*; Wiley, New York, **1995**.
- 143) Nógrádi, M. *Stereoselective Synthesis*, 2nd Ed., VCH, Weinheim, **1995**.
- 144) Noyori, R. *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; Wiley, New York, **1994**.
- 145) Wong, C. H.; Whitesides, G. M. *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*; Pergamon, Oxford, **1994**.
- 146) Collins, A. N.; Sheldrake, G. N.; Crosby, J. *Chirality in Industry*; Wiley, Chichester, **1992**, Vol. 1; Wiley, Chichester, **1997**, Vol. 2.
- 147) Sheldon, R. A. *Chirotechnology-Industrial Synthesis of Optically Active Compounds*; Marcel Dekker, New York, **1993**.

- 148) Hayashi, T.; Tomioka, K.; Yonemitsu, O. *Asymmetric Synthesis: Graphical Abstracts and Experimental Methods*; Kodansha/Gordon and Breacht Tokyo/Amsterdam, **1998**.
- 149) Gawley, R. E.; Aube, J. *Principles of Asymmetric Synthesis*, ed. Baldwin, J. E.; Magnus, F. R. S.; Magnust P. D. Pergamon, Oxford, **1996**.
- 150) Ager, D. J.; East, M. B. *Asymmetric Synthetic Methodology*, CRC Press, Boca Raton. **1996**.
- 151) Boyd, M. K.; Zopp, G. M. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2003**, *99*, 396.
- 152) Raw, H. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 535.
- 153) (a) Inoue, Y. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 741. (b) Everitt, S. R. L.; Y. Inoue, *Organic Molecular Photochemistry*, ed. Ramamurthy, V.; Schanze, K. Marcel Dekker, New York, **1999**, p. 71.
- 154) Inoue, Y.; Matsushima, E.; Wada, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10687.
- 155) (a) Koch, H.; Runsink, J.; Scharf, H. D.; Leismann, H. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1485. (b) Buschmann, H.; Scharf, H. D.; Hoffman, N.; Platht M. W.; Runsink, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5367. (c) Koch, H.; Runsink, J.; Scharf, H. D. *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 3217 .
- 156) Inoue, Y.; Takamuku, S.; Kunitomi, Y.; Sakurai, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 1672..
- 157) Tolbert, L. M.; Ali, M.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1742.
- 158) Martin, R. H. *Chimia*, **1975**, *29*, 137.
- 159) Cochez, Y.; Jaspers, J.; Libert, V.; Mislow, K.; Martin, R. H. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, *84*, 1033.
- 160) Cochez, Y.; Martin, R. H.; Jaspers, J. *Isr. J. Chem.* **1976/77**, *15*, 29.
- 161) Inoue, Y.; Everitt, S. R. L. *Mol. Supramol. Photochem.* 1999, *3*, 71.
- 162) Rau, H. *Chem. Rev.* 1983, *83*, 535.
- 163) Grenn, B. S.; Rabinsohn, Y.; Rejto, M. *Carbohydr. Res.* **1975**, *45*, 115.
- 164) Grenn, B. S.; Rabinsohn, Y.; Rejto, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 313.
- 165) Grenn, B. S.; Hagler, A. T.; Rabinsohn, Y.; Rejto, M. *Isr. J. Chem.* **1976/77**, *15*, 124.

- 166) Inoue, Y.; Ikeda, H.; Kaneda, M.; Suminara, T.; Everitt, S. R. L.; Wada, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 406.
- 167) Wada, T.; Inoue, Y. *Mol. Supramol. Photochem.* **2004**, *11*, 341.
- 168) Inoue, Y. *Mol. Supramol. Photochem.* **2004**, *11*, 129.
- 169) Sato, I.; Sugie, R.; Matsueda, Y.; Furumura, Y.; Soai, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4490.
- 170) Bowering, N.; Lischke, T.; Schmidtke, B.; Muller, N.; Khalil, T.; Heinzmann, U. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1187.
- 171) Rau, H. *Mol. Supramol. Photochem.* **2004**, *11*, 1.
- 172) Jimenez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 783.
- 173) Jimenez, M. C.; Marquez, F.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 197.
- 174) Kitamura, T.; Imagawa, T.; Kawanisi, M. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3451.
- 175) Shani, A.; Mechoulam, R. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 601.
- 176) Kropp, P. J.; Krauss, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7466.
- 177) Horspool, W. M.; Pauson, P. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 195.
- 178) Fráter, G.; Schmid, H. *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 255.
- 179) Morrison, H. *Org. Photochem.* **1979**, *4*, 143.
- 180) Miranda, M. A.; Tormos, R. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3304.
- 181) Chow, Y. L.; Zou, X.-M.; Gaitan, T. J.; Wu, Z.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3813.
- 182) (a) Jiménez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R. *Chem. Commun.* **2001**, *22*, 2328.
 (b) Monti, S.; Manoli, F.; Manet, I.; Marconi, G.; Mayer, B.; Tormos, R. E.; Miranda, M. *A. J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2005**, *173*, 349.
- 183) Benali, O.; Miranda, M. A.; Tormos, R., *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2317.
- 184) Scholl, B.; Hansen, H. J. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1936.
- 185) Jolindon, S.; Hansen, H. J. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2581.
- 186) Kouznetsov, V.; Palma, A.; Ewert, C.; Varlamov, A. *J. Heterocyclic Chem.* **1998**, *35*, 761.
- 187) Lewis, F. D.; Wagner-Brenan, J. M.; Millert, A. M. *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 595.
- 188) Wan, P.; Barker, B.; Diao, L.; Fischer, M.; Shi, Y.; Yang, C. *Can. J. Chem.*, **1996**, *74*, 465.

189) (a) Peter, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *101*, 753. (b) Bolton, J. L.; Pisha, E.; Zhang, F.; Qiu, S. *Chem. Res. Toxicol.*, **1998**, *11*, 1113. (c) Pande, P.; Shearer, J.; Yang, J.; Greenber, W. A.; Rokita, S. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6773.

190) (a) Foster, K. L.; Baker, S.; Brousmiche, D. W.; Wan, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1999**, *129*, 157. (b) Barker, B.; Diao, L.; Wan, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, *104*, 91.

191) (a) Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Zhu, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 717. Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Zhu, Y. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2002**, *1*, 67. (b) Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Zhu, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8089. (c) Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Zhu, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9854.

192) (a) Brousmiche, D. W.; Wan, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, *149*, 71. (b) Diao, L.; Yang, C.; Wan, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5369.

193) Delgado, J.; Espinós, A.; Jiménez, M. C.; Miranda, M. A. *Chem. Commun.* **2002**, *20*, 2636.

194) Jolindon, S.; Hansen, H. J. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2581.

195) Trinquier, G.; Paillous, N.; Lattes, A.; Malrieu, J.-P., *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 403.

196) Trinquier, G.; Malrieu, J.-P., *J. Mol. Struct.* **1978**, *49*, 155.

197) Geresh, S.; Levy, O.; Markovits, Y.; Shani, A., *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2803.

198) Bosch-Moltalvá, M. T.; Domingo, L. R.; Jiménez, M. C.; Miranda, M. A.; Tormos, R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1998**, 2175.

199) Benali, O.; Miranda, M. A.; Tormos, R.; Gil, S., *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7915.

200) Bardez, E.; Chatelain, A.; Larrey, B.; Valeur, B. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 2357.

201) Moses, D. S.; Guharay, J.; Sengupta, P. K. *Spectrochim. Acta A*, **1999**, *55*, 903.

202) Zhu, A.; Wang, B.; White, J.O.; Drickamer, H.G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 891.

203) Chou, P.-T.; Yu, W.-S.; Cheng, Y.-M.; Pu, S.-C.; Yu, Y.-C.; Lin, Y.-C.; Huang, C.-H.; Chen, C.-T. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 6487.

204) Jones, G., II; Chow, Y. L. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1447.

205) (a) Caldwell, R. A.; Diaz, J.F.; Hrcir, D.C.; Unett, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994** *116*, 8138. (b) Brown, W.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1916. (c) Li, T.; Padias, A.B.; Hall, H. K., Jr. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3899. (d) Kaufmann, K.F. *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 2649.

206) (a) Givens, R.S. *Org. Photochem.* **1981**, *5*, 227. (b) Budac, D.; Wan, P. *J. Photochem. Photobiol. A.* **1992**, *67*, 135.

207) (a) Kopecky, K. R.; Soler, J. *Can. J. Chem.*, **1974**, *52*, 2111. (b) Kohmoto, Sh.; Yamada, K.; Joshi, U.; Kawatujji, T.; Yamamoto, M.; Yamada, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 127.

208) Zimmt, M. B.; Doubleday, Ch., Jr.; Turro, N. *J. Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134*, 549.

209) (a) Peyman, A.; Beckhaus, H. D.; Rüchardt, C. *Chem. Ber.* **1998**, *121*, 1027. (b) Zimmt, M. B.; Doubleday, Ch., Jr.; Gould, I. R.; Turro, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6724. (c) Tarasov, V. F.; Klimenok, B. B.; Askerov, D. B.; Buchachenko, A. L. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1985**, *34*, 330.

210) (a) Banks, J. T.; García, H.; Miranda, M. A.; Perez-Prieto, J.; Scaiano J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5049. (b) Perez-Prieto, J.; Miranda, M.A.; García, H.; Kónya, K.; Scaiano, J. C. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3773. (c) Miranda, M. A.; Font-Sanchis, E.; Perez-Prieto, J.; Scaiano, J. C. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7842.

211) (a) Perez-Prieto, J.; Miranda, M. A.; Font-Sanchis, E.; Kónya, K.; Scaiano, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4923. (b) Miranda, M. A.; Perez-Prieto, J.; Font-Sanchis, E.; Kónya, K.; Scaiano, J. C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5713.

212) Platz, M. S.; Burns, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4425.

6.2. REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

213) Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc.: New York, **1993**; p 4.

214) Wehry, E. L.; Rogers, L. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 4234.

215) Marciniak, B.; Kozubek, H.; Paszyc, S. *J. Chem. Educ.*, **1992**, *69*, 247.

216) Weller, A. Z. *Elektrochem.*, **1952**, *56*, 662.

217) Liotta, C. L.; Smith, D. F.; Hopkins, H. P.; Rhodes, K. A. *J. Phys. Chem.*, **1972**, *76*, 1909.

- 218) Para datos recientes sobre los espectros de emisión de complejos de transferencia de carga en el estado excitado ver: (a) Saito, H.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y. *Chem. Commun.*, **2004**, 1652. (b) Saito, H.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1900.
- 219) Galindo, F. J. *Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2005**, *6*, 123.
- 220) Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- 221) Goldstein, E.; Beno, B.; Houk K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036.
- 222) Cramer, C. J.; Dulles, F. J.; Giesen, D. J.; Almlöf, J. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 165.
- 223) Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.
- 224) Domingo, L.R.; Pérez-Prieto, J. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 614.
- 225) Rehm, D.; Weller, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.
- 226) Weinberg, N. L. *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part II, John Wiley & Sons: New York, **1975**; Vol. 5, pp. 807-810.
- 227) Koch-Pomeranz, U.; Hansen, H. J. *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 768.
- 228) Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc.: New York, **1993**; p 4.
- 229) Bordwell, F. G.; Cheng, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1792.

6.3. REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

- 230) (a) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, **1989**. (b) Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- 231) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- 232) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, **1986**.
- 233) (a) Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.*, **1982**, *3*, 214. (b) Schlegel, H. B. "Geometry Optimization on Potential Energy Surface," in *Modern Electronic Structure Theory*; Yarkony D. R., Ed.; World Scientific Publishing: Singapore, **1994**.

- 234) Foresman, J. B.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 135.
- 235) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J., J. A. ; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; W. Gill, P. M.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.6*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **1998**.
- 236) (a) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *256*, 454. (b) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahud, D.R., *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- 237) (a) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *256*, 454. (b) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahud, D.R., *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- 238) Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161.
- 239) (a) González, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523. (b) González, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5853.
- 240) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- 241) Frater, G.; Schmid, H. *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 255.
- 242) Cristol, S. J.; Ilenda, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5862.
- 243) Hosokawa, T.; Miyagi, S.; Murahashi, S.; Sonoda, A.; Matsuura, Y.; Tanimoto, S.; Kakudo, M. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 719.
- 244) Jackson, M. B.; Mander, L. N.; Spotswood, T. M. *Austr. J. Chem.* **1983**, *36*, 779.
- 245) Hurd, C. D.; Jenkins, W. W. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1418.
- 246) Werner, L. H.; Ricca, S.; Rossi, A.; De Stevens, G. *J. Med. Chem.* **1967**, *10*, 575.
- 247) Hesse, K. D. *Just. Lieb. Ann. Chem.* **1970**, 741, 117.
- 248) Shea, R. G.; Fitzner, J. N.; Fankhauser, J. E.; Spaltenstein, A.; Carpino, P. A.; Peevey, R. M.; Pratt, D. V.; Tenge, B. J.; Hopkins, P. B. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5243.
- 249) Brown, A. R.; Copp, F. C. *J. Chem. Soc.* **1954**, 873.

- 250) Kraus, G. A.; Woo, S. H. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4841.
251) Sakamuri, S.; Kozikowski, A. P. *Chem. Commun.* **2001**, *5*, 475.

Capítulo 7. Resúmenes

7.1. RESUMEN DE LA TESIS EN CASTELLANO

Se han generado 6-alkilidenciclohexa-2,4-dienonas (metiluros de *o*-quinonas) mediante fotólisis de 2-(2'-cicloalquencil)fenoles y han sido atrapadas con metanol, para dar lugar a productos de cadena abierta. Los mejores resultados se obtuvieron con los derivados con ciclohexenilo. En el caso del derivado con cicloplentenilo, no se observó el fotoproducto, mientras que sí se formaron pequeñas cantidades desde los análogos de anillos de 7- y 8-miembros. Por tanto, el tamaño del anillo aparece como un factor clave en la formación de metiluros de *o*-quinonas. Este resultado experimental ha sido racionalizado mediante cálculos DFT. Por otra parte, la sustitución sobre el fenol también parece jugar un papel importante en el proceso. De esta manera, los grupos electrón aceptores como el CF₃ aceleran la reacción, mientras que ocurre lo contrario en el caso de los grupos electrón donantes como el OCH₃. Esto se explica mediante un mecanismo de TPIEE, ya que los anteriores resultados son consistentes con las acideces en el estado excitado de los diferentes fenoles. La falta de reactividad observada en el caso del *p*-acetilfenol, donde el rendimiento cuántico de cruce intersistema es próximo a la unidad, permite descartar un mecanismo desde el estado triplete.

Por otra parte, se han estudiado las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de tres 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas. Estos compuestos exhiben un comportamiento fotoquímico similar al de la 2-alilnilina, sufriendo fotociclación a lilolidinas. Los espectros de absorción, emisión y excitación de las 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas, empleando los convenientes compuestos modelos para su comparación, demuestran la formación de un complejo intramolecular NH/ π en el estado fundamental (AB). Esta especie puede absorber luz a longitudes de onda larga (330-340 nm), dando lugar al correspondiente complejo excitado AB*. La emisión desde AB* está desplazada hacia el rojo (420 nm) con respecto a la observada cuando el monómero A es excitado ($\lambda_{exc} = 300$ nm). Estos resultados experimentales han sido racionalizados mediante cálculos DFT.

Además, hemos generado el birradical 1,5-difenil-1,5-azapentandiolo por fotólisis de la pirrolidina 1,2-difenilazaciclopentano. Entre las rutas de reacción seguidas por el birradical,

la formación del enlace C-N con cierre del anillo resultó ser el proceso predominante, como determinó la irradiación por separado de cualquiera de los dos enantiómeros puros del 1,2-difenilazaclopentano. La desproporción fue un proceso minoritario y sólo tuvo lugar vía abstracción de H por el radical bencílico C5. Otro proceso minoritario fue el acoplamiento C5-arilo, con formación de la 5-fenil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*b*]acepina equivalente a la transposición foto-Claisen del 1,2-difenilazaclopentano. De la misma manera, el birradical 1,4-difenil-1,4-azabutanodiilo fue generado por fotólisis de la acetidina 1,2-difenilazaclobutano. Esta especie sufrió predominantemente ruptura del enlace C2-C3, como indicó la extensa formación de estireno. Aunque la formación del enlace N1-C4 también tuvo lugar, este no es la ruta mayoritaria que tiene lugar desde el birradical. Además, también se observó el acoplamiento C-4-arilo para dar la 4-fenil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina. Todas las rutas de reacción posibles fueron estudiadas teóricamente al nivel computacional UB3LYP/6-31G* y se encontró que los resultados estaban de acuerdo con las observaciones experimentales.

En el cuarto capítulo hemos estudiado las prácticamente inexploradas reacciones que tienen lugar desde procesos de TP/TE acoplados, comparándolas con los procesos fotoquímicos bien conocidos de transferencia de protón (TP) y de electrón (TE). Para solventar este asunto se ha diseñado un modelo simple (el 2-alil-3-aminofenol) que combina la fotoquímica conocida del 2-alilfenol (AF) y la 2-alilnilina (AA) en la misma molécula. De esta manera, hemos conseguido determinar el mecanismo involucrado, mediante el estudio de los procesos fotoquímicos irreversibles que tienen lugar. La cinética de fotociclación de los 2-alil-3-(o 5-)aminofenoles está dramáticamente acelerada, cuando la comparamos con la de los compuestos de referencia, como consecuencia de un proceso acoplado de transferencia de protón/electrón.

7.2. RESUMEN DE LA TESIS EN VALENCIÀ

S'han generat 6-alkilidenciclohexa-2,4-dienones (metiluros d'*o*-quinones) per mitjà de fotòlisi de 2-(2'-cicloalquenil)fenols i han sigut atrapades amb metanol, per a donar lloc a productes de cadena oberta. Els millors resultats es van obtenir amb els derivats amb ciclohexenilo. En el cas del derivat amb cicloplentenilo, no es va observar el fotoproducte, mentre que sí es van formar xicotetes quantitats des dels anàlegs d'anells de 7- i 8-membres. Per tant, la grandària de l'anell apareix com un factor clau en la formació de metilurs d'*o*-quinones. Este resultat experimental ha sigut racionalitzat per mitjà de càlculs DFT. D'altra banda, la substitució sobre el fenol també pareix jugar un paper important en el procés. D'esta manera, els grups electró acceptors com el CF₃ acceleren la reacció, mentre que ocorre el contrari en el cas dels grups electró donors com l'OCH₃. Açò s'explica per mitjà d'un mecanisme de TPIEE, ja que els anteriors resultats són consistents amb les acidesses en l'estat excitat dels diferents fenols. La falta de reactivitat observada en el cas del *p*-acetilfenol, on el rendiment quàntic d'encreuament intersistema és pròxim a la unitat, permet descartar un mecanisme des de l'estat triplet.

Per altra banda, s'han estudiat les propietats fotoquímiques i fotofísiques de tres 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolines. Estos compostos exhibixen un comportament fotoquímic semblant al de la 2-alilnilina, patint fotociclació a lilolidines. Els espectres d'absorció, emissió i excitació de les 8-alil-1,2,3,4-tetrahidroquinolines, emprant els convenients compostos models per a la seua comparació, demostren la formació d'un complex intramolecular NH/ π en l'estat fonamental (AB). Esta espècie pot absorbir llum a longituds d'ona llarga (330-340 nm), donant lloc al corresponent complex excitat AB*. L'emissió des d'AB* està desplaçada cap al roig (420 nm) respecte a l'observada quan el monòmer A és excitat ($\lambda_{exc} = 300$ nm). Estos resultats experimentals han sigut racionalitzats per mitjà de càlculs DFT.

A més, hem generat el birradical 1,5-difenil-1,5-azapentandiilo per fotòlisi de la pirrolidina 1,2-difenilazaciclopentano. Entre les rutes de reacció seguides pel birradical, la formació de l'enllaç C-N amb tancament de l'anell va resultar ser el procés predominant, com va determinar la irradiació per separat de qualsevol dels dos enantiòmers purs del 1,2-

difenilazacíclopentano. La desproporció va ser un procés minoritari i només va tindre lloc via abstracció de H pel radical benzílic C5. Un altre procés minoritari va ser la transposició C5-arilo, amb formació de la 5-fenil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*b*]acepina equivalent a la transposició foto-Claisen del 1,2-difenilazacíclopentano. De la mateixa manera, el birradical 1,4-difenil-1,4-azabutanodiilo va ser generat per fotòlisi de l'acetidina 1,2-difenilazacíclobutano. Esta espècie va patir predominantment ruptura de l'enllaç C2-C3, com va indicar l'extensa formació d'estiré. Encara que la formació de l'enllaç N1-C4 també va tindre lloc, este no és la ruta majoritària que té lloc des del birradical. A més, també es va observar la transposició C-4-arilo per a donar la 4-fenil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina. Totes les rutes de reacció possibles van ser estudiades teòricament al nivell computacional UB3LYP/6-31G* i es va trobar que els resultats estaven d'acord amb les observacions experimentals.

En este capítol hem estudiat les pràcticament inexplorades reaccions que tenen lloc des de processos de TP/TE acoplats, comparant-les amb els processos fotoquímics ben coneguts de transferència de protó (TP) i d'electró (TE). Per a resoldre este assumpte s'ha dissenyat un model simple (el 2-alil-3-aminofenol) que combina la fotoquímica coneguda del 2-alilfenol (AF) i la 2-alilnilina (AA) en la mateixa molècula. D'esta manera, hem aconseguit determinar el mecanisme involucrat, per mitjà de l'estudi dels processos fotoquímics irreversibles que tenen lloc. La cinètica de fotociclació dels 2-alil-3-(o 5-) aminofenols està dramàticament accelerada, quan la comparem amb la dels compostos de referència, com a conseqüència d'un procés adaptat de transferència de protó/electró.

7.3. SUMMARY OF THE THESIS IN ENGLISH

6-Alkylidenecyclohexa-2,4-dienones (*o*-quinone methides) have been generated by photolysis of 2-(2'-cycloalkenyl)phenols and trapped by methanol, to give ring-opened products. The best results have been obtained with the cyclohexenyl derivatives. In the case of the cyclopentenyl derivative, the photoproduct was not observed, while only small amounts of it were formed from the 7- and 8-membered ring analogues. Thus, ring size appears to be a key factor in the formation of *o*-quinone methides. This experimental result has been rationalized by means of DFT calculations. On the other hand, phenol substitution also appears to play a role in the process. Thus, electron withdrawing groups such as CF₃ accelerate the reaction, while the opposite is true for electron donating groups such as OCH₃. This is explained by an ESIPT mechanism, as the above results are consistent with the excited state acidities of the different phenols. The lack of reactivity in the case of the *p*-acetylphenol, where the intersystem crossing quantum yield is close to the unity, allows us to rule out a mechanism involving the triplet state.

Furthermore, the photochemical and photophysical properties of three 8-allyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolines have been studied. These compounds exhibit a 2-allylaniline-like photochemical behavior, undergoing photocyclization to lilolidines. The absorption, emission and excitation spectra of the 8-allyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolines, employing convenient model compounds for comparison, demonstrate the formation of a NH/ π intramolecular ground state complex (AB). This species can absorb light at long wavelengths (330-340 nm), giving rise to the corresponding excited complex AB*. Emission from AB* is red-shifted (420 nm) with respect to that observed when the monomer A is excited ($\lambda_{exc} = 300$ nm). These experimental results have been rationalized by means of density-functional theory (DFT) calculations.

On the other hand, the 1,5-diphenyl-1,5-azapentanedyl biradical was generated by photolysis of the pyrrolidine 1,2-diphenylazacyclopentane. Among the reaction pathways followed by the biradical, C-N bond reformation with ring closure was found to be the predominating process, as determined by separate irradiation of either of the pure enantiomers of the 1,2-diphenylazacyclopentane. Disproportionation was a minor process

and took only place *via* H abstraction by the C5 benzylic radical. Another minor pathway was C5-aryl coupling, with formation of 5-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzo[*b*]azepine equivalent to photo-Claisen rearrangement of 1,2-diphenylazacyclopentane. Likewise, the 1,4-diphenyl-1,4-azabutanediyl biradical was generated by photolysis of the azetidine 1,2-diphenylazacyclobutane. This species underwent predominating C2-C3 cleavage, as indicated by the extensive styrene formation. Although N1-C4 bond reformation also took place, this is not the major pathway occurring from the biradical. Besides, C-4 aryl coupling to give 4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline was also observed. All the possible reaction pathways were theoretically studied at the UB3LYP/6-31G* computational level; the results were found to be in good agreement with the experimental observations.

In the fourth chapter we have studied the practically unexplored reactions arising from coupled PT/ET processes, compared with the well-known excited state proton transfer (PT) and electron transfer (ET) photochemical processes. A simple model (2-allyl-3-aminophenol) has been designed to address this issue by combining the known photochemistry of 2-allylphenols (AP) and 2-allylanilines (AA) in the same molecule. Thus, we have achieved a photochemical (rather than photophysical) fingerprint for the involved mechanism, provided by irreversible processes. The photocyclisation rate of 2-allyl-3-(or 5-) aminophenols is dramatically enhanced, when compared with reference compounds, as a consequence of a coupled proton/electron transfer process.