

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> -cicloalquencilfenoles.....	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