

Capítulo 3

3. Fotoisomerizaciones *Z-E* de ésteres α,β -insaturados.

3.1. Introducción.

La isomerización fotoquímica *Z-E* de olefinas es un proceso que juega un papel muy importante en fenómenos biológicos como la visión.⁷⁶ Este proceso muchas veces produce una proporción de isómeros *Z/E* diferente a la resultante en condiciones térmicas y, por lo tanto, puede permitir disponer de cantidades considerables del isómero minoritario.⁷⁷

Se han llevado a cabo varios estudios, experimentales y teóricos, para entender los aspectos fundamentales del proceso fotoquímico de isomerización *Z-E* como, por ejemplo, cuales son los estados excitados que participan y el mecanismo asociado. Los substratos más utilizados han sido mono-olefinas y 1,3-dienos. De esta forma se ha podido saber que, a menudo, esta isomerización se produce a través de una transferencia de energía triplete en un proceso fotosensibilizado⁷⁸ (**Esquema 43**). Cabe recordar que los fotosensibilizadores son especies con capacidad de absorber energía lumínica, pasando al primer estado excitado triplete y, después, transferirla excitando al substrato a su estado triplete T_1 (**Esquema 43**). Evidentemente, para que haya transferencia de energía, el estado triplete del dador ha de ser de energía más alta que el del aceptor.

También se han investigado olefinas conjugadas a anillos aromáticos, especialmente en estudios de fotólisis de destello. Estos estudios permiten detectar

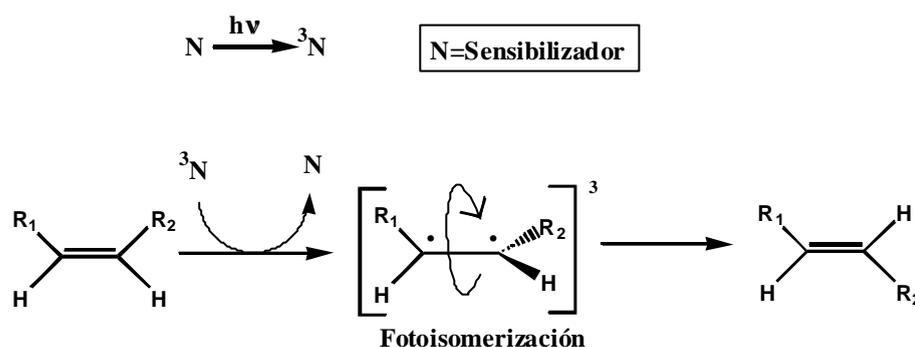
⁷⁶ Honig, B.; Ebrey, T. G. *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, **1974**, 3, 151.

⁷⁷ (a) Ramamurthy, V.; Liu, R. S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2935. (b) Dondoni, A.; Perrone, D.; Turturici, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 2389.

⁷⁸ (a) Hammond, G. S.; Saltiel, J.; Lamola, A. A.; Turro, H. J.; Bradshaw, J. S.; Cowan, D. O.; Counsell, R. C.; Vogt, V.; Dalton, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3197. (b) Lee, E. K. C.; Denschlag, H. O. Haninger, Jr., G. A. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 4547. (c) Saltiel, J.; Neuberger, K. R.; Wrighton, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3658.

especies transitorias y medir el tiempo de vida de éstas, así como la eficacia de los fotosensibilizadores usados.⁷⁹ En algunos casos también se han utilizado sistemas policonjugados debido a la absorción que presentan en el UV-visible y al tiempo de vida suficientemente largo del transitorio asociado a estas moléculas. Estas dos características hacen que este tipo de compuestos pueda ser detectado con los equipos más comúnmente usados.

Generalmente se acepta que el estado excitado triplete de más baja energía del etileno y sus alquil derivados⁸⁰ más sencillos es π,π^* y, excepto para los cicloalquenos altamente tensionados, la principal propiedad de este estado es la posibilidad de rotación alrededor del doble enlace, con la posible formación de la mezcla de isómeros *Z/E* del alqueno considerado⁸¹ (**Esquema 43**).



Esquema 43

En general se asume que la isomerización *Z-E* fotosensibilizada de alquenos produce, generalmente, un estado excitado con la configuración *Z* o *E* (**Figura 22**), dependiendo de cual haya sido la estereoquímica de la olefina de partida. Después, se produce una relajación de estas especies excitadas planas de manera que se llega a una

⁷⁹ Por ejemplo: (a) Furuchi, H.; Arai, T.; Kuriyama, Y.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 211. (b) Karatsu, T.; Hiresaki, T.; Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K.; Wirz, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3355. (c) Saltiel, J.; Wang, S.; Ko, D. H.; Gormin, D. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5383.

⁸⁰ Artículo de revisión sobre el estado excitado de los alquenos, ver: Merer, A. J.; Mulliken, R. S. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 639.

⁸¹ (a) Horspool, W. H. *Photochemistry* **2001**, *32*, 117. (b) Kropp, P. J. *J. Org. Photochem.* **1979**, *4*, 1.

especie intermedia triplete común y ortogonal (**C**), mediante la pérdida de energía vibracional. Esta especie, **C**, se desactiva rápidamente para proporcionar el isómero *Z* o *E* en el estado fundamental. La relación (*Z/E*) en el equilibrio fotoestacionario será función de las velocidades relativas tanto de excitación de los isómeros *Z-E* como de la desactivación del intermedio ortogonal para dar cada uno de los isómeros. Cabe destacar que los dos estereoisómeros asociados a **C** (**Figura 22**) son isoenergéticos debido a su relación de enantioisomería.

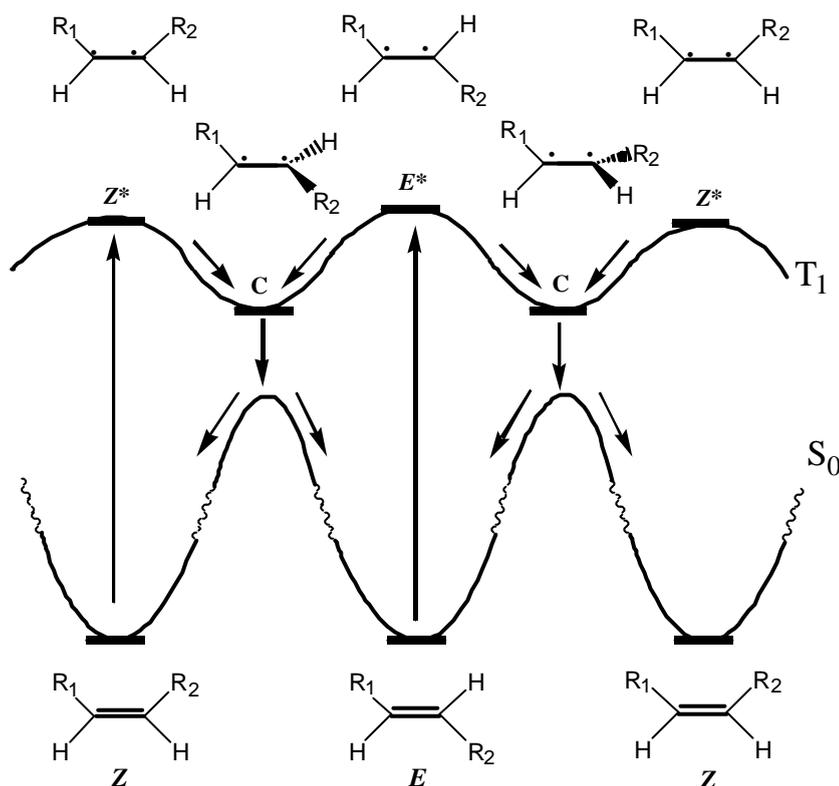


Figura 22: Fotoisomerización *Z-E* de alquenos.

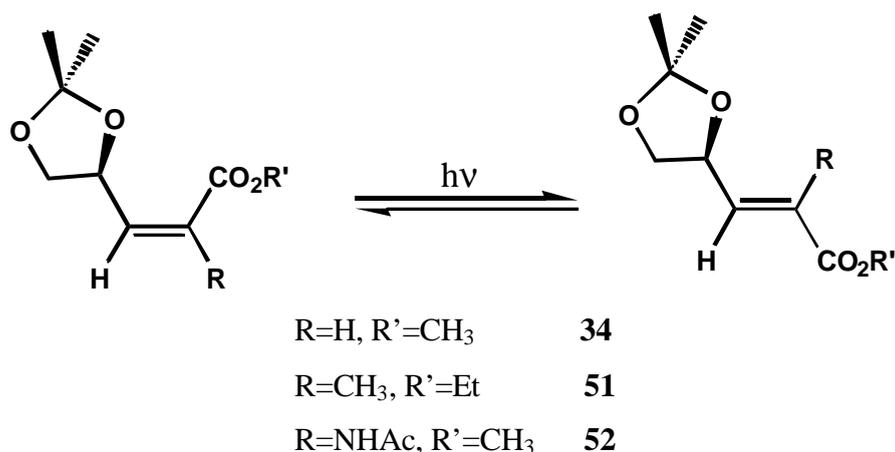
Recientemente se han estudiado mediante experimentos de fotólisis de destello compuestos carbonílicos α,β -insaturados,⁸² entre los que cabe destacar las enonas cíclicas. Estudios iniciales realizados por Bonneau,⁸³ han mostrado que el estado excitado triplete π,π^* de varias enonas puede ser generado mediante un pulso de excitación producido por un láser a 265 o a 353 nm y que estos tripletes muestran una

⁸² Schuster, D. I.; Dunn, D. A.; Heibel, G. E.; Brown, P. B.; Rao, J. M.; Woning, J.; Bonneau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6245.

⁸³ Bonneau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3816.

absorción a 260-280 nm con unos tiempos de vida situados entre 8 ns para la metil vinil cetona y 185 ns para la 2-ciclopentenona.⁸²

Como se ha visto en la página 60 del capítulo 2, cuando se intentaron realizar cicloadiciones fotoquímicas [2+2] entre uno de los pentenoatos representados en el **Esquema 44** y etileno, no se obtenía el cicloadducto esperado y, en cambio, lo único que se observaba era la fotoisomerización *Z-E*. En la bibliografía no existían datos sobre transitorios asociados a la isomerización *Z-E* de ésteres α,β -insaturados ni tampoco sobre la posible existencia de estados excitados diastereoisoméricos provenientes de olefinas quirales. Con todos estos antecedentes, en nuestro grupo de investigación se decidió estudiar el proceso de fotoisomerización de los ésteres **34**, **51** y **52**^{84,85} (**Esquema 44**) mediante irradiaciones fotoquímicas en continuo y fotólisis de destello. Estos estudios fueron realizados por Marta Martín, Elena Muray y Joan Rifé en sus respectivas Tesis Doctorales.^{34,68,86}



Esquema 44

⁸⁴ (a) Trost, B. M.; Reiffen, M.; Crimmin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 259. (b) Ibuka, T.; Akimoto, N.; Tanaka, M.; Nishii, S.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4055.

⁸⁵ Jiménez, J. M; Bourdelande, J. L; Ortuño, R. M. *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 3777.

⁸⁶ Joan Rifé i Canela, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1999.

Las irradiaciones en continuo permiten observar la influencia del disolvente y la eficiencia de los fotosensibilizadores, así como determinar la relación *Z/E* en el estado fotoestacionario para cada uno de los compuestos.

La identificación de los posibles transitorios generados en el proceso de fotoisomerización *Z-E* y la medida de sus tiempos de vida se han podido realizar con la técnica de fotólisis de destello. También se han determinado las constantes de velocidad de desactivación de algunos de los fotosensibilizadores utilizados por parte de los ésteres α,β -insaturados estudiados mediante cinéticas de Stern-Volmer.

Los ésteres **34**, **51** y **52** no presentan bandas de absorción por encima de los 290 nm, longitud de onda a partir de la cual el pyrex deja pasar la luz. Por lo tanto, cuando se realizaban irradiaciones de estos compuestos, en disolventes que no tenían propiedades fotosensibilizadoras (acetato de etilo, acetonitrilo o diclorometano) no se producía isomerización. Es decir, dichos substratos no pueden absorber, por ellos mismos, suficiente energía como para poder inducir el proceso de la isomerización. Sin embargo, en presencia de los fotosensibilizadores benzofenona y acetofenona (0.1 equivalentes respecto al pentenonato) sí que se apreciaba, en todos los casos, isomerización *Z-E*. Las irradiaciones de las soluciones de estos compuestos utilizando un reactor de cuarzo, provocaba la formación de sustancias de descomposición no identificadas.

En la **Tabla 8** y en la **Figura 23** se resumen los experimentos realizados con los diferentes compuestos **34**, **51** y **52**.

Tabla 8: Isomerización *Z-E* fotosensibilizada de los pentenoatos **34**, **51** y **52**.

Entrada	Pentenoato	Sensibilizador	Disolvente	Relación <i>Z/E</i>	Tiempo (min)
1	34-Z	Ph ₂ CO	MeCN	0.6	120
2	34-Z	AcPh	MeCN	0.6	120
3	34-Z	Me ₂ CO	Me ₂ CO	0.6 ^(a)	30
4	34-E	Ph ₂ CO	MeCN	0.3	120
5	34-E	AcPh	MeCN	0.4	120
6	34-E	Me ₂ CO	Me ₂ CO	0.6 ^(a)	30
7	51-Z	Ph ₂ CO	MeCN	0.7 ^(a)	40
8	51-Z	Me ₂ CO	Me ₂ CO	1.1 ^(a)	60
9	51-E	Ph ₂ CO	MeCN	0.7 ^(a)	40
10	51-E	Me ₂ CO	Me ₂ CO	1.1 ^(a)	60
11	52-Z	Ph ₂ CO	MeCN	3.5 ^(a)	25
12	52-Z	Me ₂ CO	Me ₂ CO	3.2 ^(a)	10
13	52-E	Ph ₂ CO	MeCN	3.5 ^(a)	25
14	52-E	Me ₂ CO	Me ₂ CO	3.2 ^(a)	10

^(a) Relación en el estado fotoestacionario.

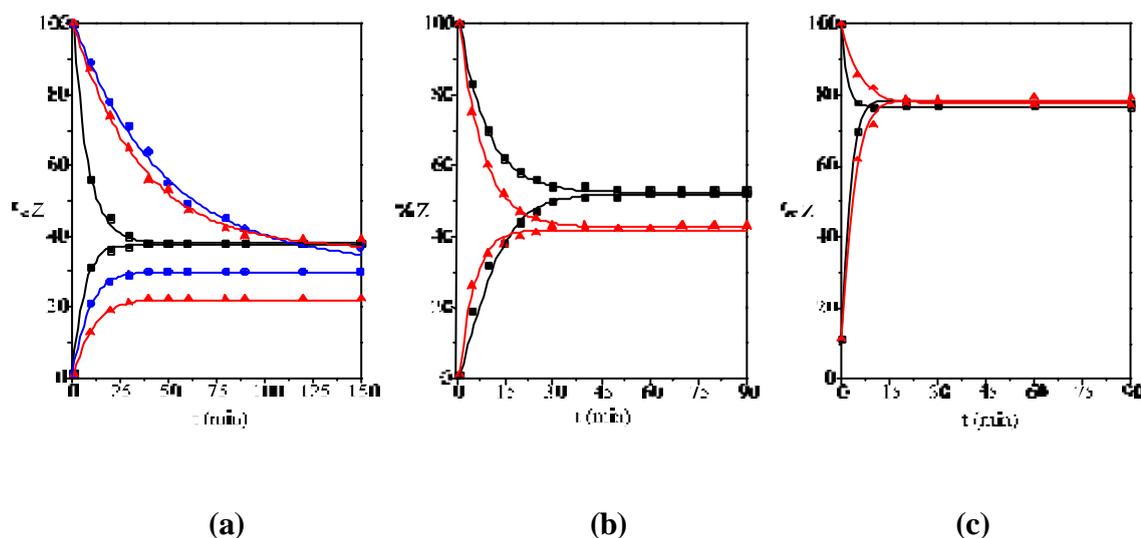


Figura 23: Variación del porcentaje del isómero *Z* para la fotoisomerización *Z-E* de las olefinas **34** (a), **51** (b) y **52** (c) en acetona, benzofenona o acetofenona. Las curvas de color azul son las reacciones fotoquímicas realizadas en acetonitrilo y en presencia de acetofenona, en negro con acetona y en rojo con benzofenona y utilizando acetonitrilo como disolvente.

Si nos fijamos en los experimentos realizados en presencia de 0.1 eq. de benzofenona o de acetofenona en acetonitrilo como disolvente, se detecta cierta isomerización de **34** a pesar de que el proceso resulta lento (**Figura 23 (a)**, **Tabla 8**, entradas 1, 2, 4, 5). Además parece que la acetofenona es más eficiente que la benzofenona. Los experimentos realizados con **51** y **52** en acetonitrilo y utilizando 0.1 eq de benzofenona muestran que éstos pentenoatos reaccionan con más rapidez que **34** llegándose al equilibrio fotoestacionario en 40 y 25 minutos, respectivamente (**Figura 23 (b) y (c)**, **Tabla 8**, entradas 7, 9, 11, 13) con una relación (*Z/E*) de 0.7 para **51** y de 3.5 para el aminopentenoato **52**.

Cuando se utiliza acetona como disolvente y como fotosensibilizador, la velocidad de isomerización de **34** aumenta muchísimo, llegándose al estado fotoestacionario en tan sólo 30 minutos con una relación (*Z/E*) = 0.6 (**Figura 23 (a)**, **Tabla 8**, entradas 3, 6). El aminopentenoato **52** isomeriza más rápido que **34** y **51** tanto en acetona como en acetonitrilo/benzofenona. Cuando se utiliza acetona, **52** llega al equilibrio fotoestacionario en tan sólo 10 minutos con una relación (*Z/E*) de 3.2. Sólo para el compuesto **52** parece que la proporción (*Z/E*), en el equilibrio fotoestacionario, es independiente del fotosensibilizador utilizado.

También se realizaron estudios de fotólisis de destello con los pentenoatos **34**, **51** y **52** para comprobar experimentalmente la presencia de estados excitados triplete postulados como intermedios en la fotoisomerización. A partir de estos experimentos se observó la existencia de dos especies con tiempos de vida diferentes: **A** y **B**. El tiempo de vida asociado a la especie de vida corta (**A**) estaba situado entre 2.5 μ s para **34-E** y 16.3 μ s para **34-Z**, mientras que el de la especie de vida larga (**B**) era del orden de los milisegundos (a modo de ejemplo: 1.3 ms para **34-E** y 0.47 ms para **34-Z**).

Para asignar la posible naturaleza de los transitorios observados se realizaron dos tipos de experimentos: (a) Utilización de una especie generadora de tripletes (fotosensibilizador) y (b) comportamiento de estas especies delante de desactivadores de tripletes como puede ser el naftaleno.

A partir del primer tipo de experimentos se observó que los pentenoatos **34**, **51** y **52** eran capaces de desactivar los tripletes transitorios de la benzofenona y la

acetofenona, típicas sustancias generadoras de tripletes, pudiéndose determinar las constantes de desactivación de los diferentes fotosensibilizadores por parte del pentenoato en cuestión.

El primero de los desactivadores tripletes que se probó fue el naftaleno. Estos experimentos fueron realizados con el pentenoato **34-E** y mostraron que el transitorio **A** se desactivaba más rápido cuanto más cantidad de desactivador se adicionaba y que la absorción del transitorio **B** decrecía considerablemente, sugiriendo que **B** deriva de **A**. Además la absorción del transitorio triplete del naftaleno aumentaba cuando se añadía una pequeña cantidad de **34-E**. Todos estos efectos parecen indicar que **A** es un triplete.

3.2. Objetivos.

De acuerdo con lo expuesto en la introducción, los objetivos de este capítulo son:

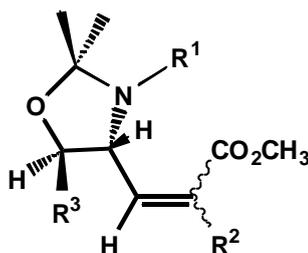
- La ampliación del estudio experimental de la isomerización fotoquímica *Z-E* a varios ésteres α,β -insaturados de cadena abierta, mediante irradiaciones en continuo y experimentos de fotólisis de destello.
- Una racionalización mediante cálculos teóricos de los resultados encontrados en el estudio experimental de la isomerización fotoquímica *Z-E*.

3.3. Resultados y discusión.

Se discutirán, primeramente, los experimentos de irradiación en continuo y fotólisis de destello con ésteres α,β -insaturados quirales que poseen, como sustituyente en C_β , un anillo de oxazolidina. Seguidamente, se presentarán los resultados de un estudio teórico, de estos procesos, que implica los mencionados ésteres y aquéllos que poseen, en C_β , un anillo dioxolánico como sustituyente. Finalmente, se discutirán los resultados de un estudio, tanto experimental como teórico, con enoatos estructuralmente más simples.

3.3.1. Irradiaciones en continuo.

En el **Esquema 45** se representa la familia de ésteres α,β -insaturados considerados en este primer apartado. Estos substratos fueron suministrados por el Profesor Ari M. P. Koskinen, de la Universidad Tecnológica de Helsinki (Finlandia). Los ésteres α,β -insaturados **53**,⁸⁷ **54**,⁸⁸ **55**⁸⁹ y **56**⁹⁰ (**Esquema 45**) poseen configuración *R* en el C₄ del anillo de oxazolidina y, además, los compuestos **56-Z**, **56-E** presentan otro centro quiral, en el C₅ de dicho anillo, de configuración *R*. La principal diferencia estructural de éstos ésteres, respecto a **34**, **51** y **52** (**Esquema 44**), radica en que los primeros poseen un anillo de oxazolidina como sustituyente del C _{β} del doble enlace C=C, mientras que los segundos poseen un anillo de dioxolano. Para finalizar se compararán los resultados experimentales con los correspondientes a aquellos que habían sido estudiados previamente en nuestro grupo (**Esquema 44**).



Esquema 45

En el caso concreto de los ésteres **53** y **54** sólo se dispuso de los isómeros *Z* para realizar los experimentos.

⁸⁷ (a) Beaulieu, P. L.; Duceppe, J-S.; Johnson, C. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4196. (b) Marshall, J. A.; Beaudoin, S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 581.

⁸⁸ Koskinen, A. M. P.; Chen, J. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6977.

⁸⁹ (a) Kauppinen, P. M.; Koskinen, A. M. P. *Tetrahedron, Lett.* **1997**, *38*, 3103. (b) Nevalainen, M.; Kauppinen, P. M.; Koskinen, A. M. P. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2061.

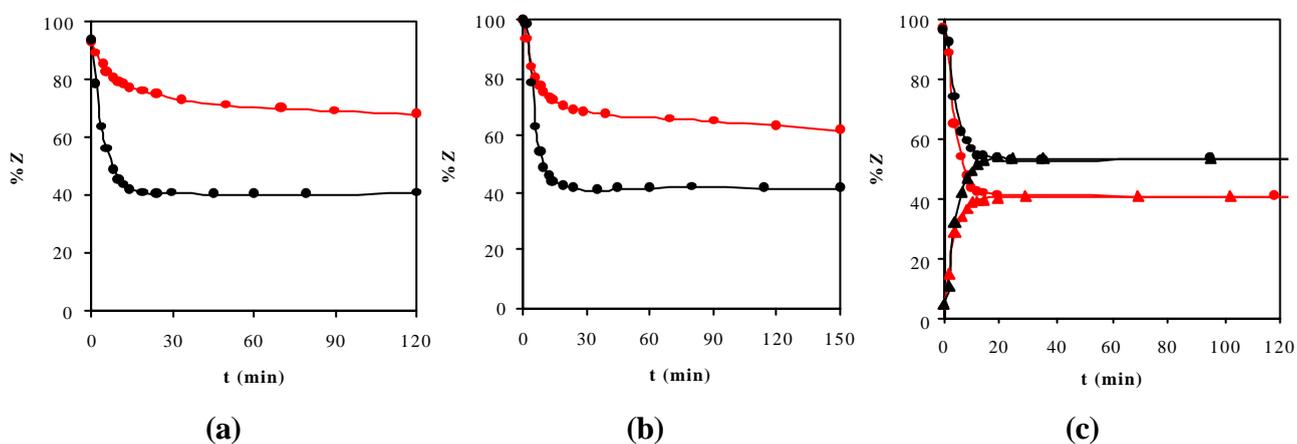
⁹⁰ (a) Pak, C. S.; Lee, E.; Lee, G. H. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1523. (b) Koskinen, A. M. P.; Otsomaa, L. *A. Tetrahedron*, **1997**, *53*, 6473.

Los ésteres **53**, **54**, **55** y **56** no presentan bandas de absorción por encima de los 280 nm ya que las $\lambda_{\text{máx}}$ oscilan entre los 191 y 216 nm aproximadamente, por lo tanto, en ausencia de fotosensibilizadores y utilizando pyrex como filtro no pueden fotoisomerizar. Los fotosensibilizadores utilizados para realizar el estudio de la fotoisomerización *Z-E* de **53**, **54**, **55** y **56** fueron la acetona y la benzofenona.

Los diferentes experimentos se realizaron preparando una solución del orden de 10^{-3} M en acetonitrilo o acetona como disolvente, introduciéndola en un reactor de pyrex, bajo atmósfera de nitrógeno, enfriando la solución a -73 °C y, posteriormente, irradiando el sistema usando una lámpara de mercurio de media presión de 125 W. Cuando se utilizaba acetonitrilo como disolvente se añadían aproximadamente 0.1 equivalentes de fotosensibilizador para inducir la fotoisomerización *Z-E* de los ésteres considerados. Las reacciones se siguieron mediante cromatografía de gases y, en el caso de las olefinas **53** y **54** se realizaron también espectros de ^1H RMN y/o masas al finalizar los experimentos de irradiación en continuo, ya que no se disponía del otro isómero para ser utilizado como referencia. Cabe destacar que en todos los experimentos solamente se identificaron los isómeros *Z-E* y que en ninguna ocasión se detectaron cicloaductos [2+2] u otros fotoproductos. Los resultados obtenidos, en estos experimentos, se presentan en la **Tabla 9** y la **Figura 24**.

Tabla 9: Isomerización Z-E fotosensibilizada de los pentenoatos **53**, **54**, **55** y **56**.

Entrada	Pentenoato	Sensibilizador	Disolvente	Relación Z/E	Tiempo (min)
1	53-Z	Ph ₂ CO	MeCN	2.1	120
2	53-Z	Me ₂ CO	Me ₂ CO	0.7 ^(a)	25
3	54-Z	Ph ₂ CO	MeCN	1.6	150
4	54-Z	Me ₂ CO	Me ₂ CO	0.7 ^(a)	25
5	55-Z	Ph ₂ CO	MeCN	0.7 ^(a)	20
6	55-Z	Me ₂ CO	Me ₂ CO	1.2 ^(a)	15
7	55-E	Ph ₂ CO	MeCN	0.7 ^(a)	20
8	55-E	Me ₂ CO	Me ₂ CO	1.2 ^(a)	15
9	56-Z	Ph ₂ CO	MeCN	NO SE PRODUCE ISOMERIZACIÓN	
10	56-Z	Me ₂ CO	Me ₂ CO		
11	56-E	Ph ₂ CO	MeCN		
12	56-E	Me ₂ CO	Me ₂ CO		

^(a) Relación en el estado fotoestacionario.**Figura 24:** Variación del porcentaje del isómero Z para la fotoisomerización Z-E de las olefinas: (a) **53**, (b) **54** y (c) **55** en acetona y benzofenona. Las curvas de color negro son las reacciones fotoquímicas realizadas en acetona y en rojo en acetonitrilo y utilizando benzofenona como fotosensibilizador.

Los resultados de los experimentos de irradiación en continuo de **53** y **54** son muy similares. En los dos casos, con acetona, se alcanza el equilibrio fotoestacionario en menos de 30 minutos con un porcentaje del isómero *Z* de aproximadamente 40%, mientras que cuando se utiliza benzofenona como sensibilizador, el proceso de la fotoisomerización resulta mucho más lento (**Figura 24 (a)** y **(b)**). Con el éster **55** (*Z* o *E*) se llega al equilibrio fotoestacionario independientemente del isómero y del fotosensibilizador utilizado, siendo la proporción del isómero mayoritario en el estado fotoestacionario dependiente del sensibilizador usado (**Figura 24 (c)**).

Cuando se irradia la olefina **56**, tanto el isómero *Z* como el *E*, no se produce isomerización aún utilizando acetona como fotosensibilizador. Estos resultados son sorprendentes teniendo en cuenta que **56** es muy similar estructuralmente a **54** y únicamente difieren en que el primero posee un grupo metilo en la posición 5 del anillo de oxazolidina.

Se observa una gran similitud en el comportamiento de estos ésteres (**Figura 24**) respecto a los estudiados previamente en el grupo de investigación (**Figura 23**).

3.3.2. Estudios con fotólisis de destello.

La fotólisis de destello es una técnica que permite el estudio del comportamiento de las especies excitadas generadas al irradiar un sustrato con un láser a una longitud de onda determinada. El estudio se basa en la observación de los espectros de absorción de estas especies y su evolución temporal.

La fotólisis de destello tiene una cierta analogía con la espectroscopia UV-visible (ver **Figura 76**, página 215). La diferencia consiste en que en la primera técnica la muestra es irradiada dos veces, primero con un haz de luz excitador de duración muy corta (un pulso láser) y, posteriormente, con un haz analizador equivalente al de la espectroscopia UV-visible. Por esta razón los espectros de absorción que se registran corresponden a las especies excitadas, o a especies que se forman a partir de ellas.

Es importante que la desactivación se produzca en una escala de tiempo notablemente superior a la duración del pulso del haz excitador. El aparato utilizado en este estudio posee un láser con un pulso de 9 nanosegundos, por lo tanto, con éste se pueden estudiar fenómenos que tengan lugar en una escala de tiempo superior.

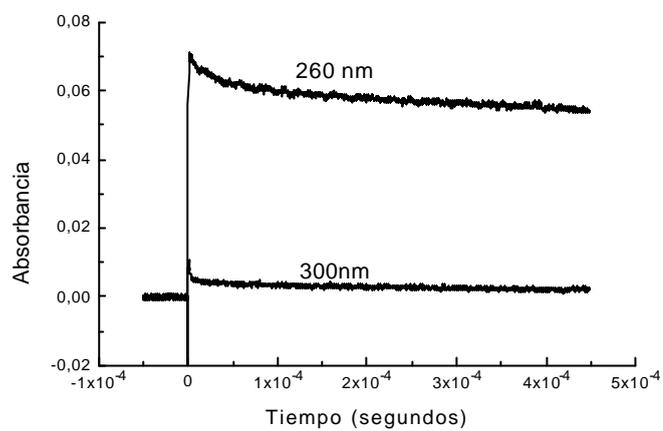
3.3.2.1. Espectros de absorción de las especies transitorias.

Se han realizado experimentos de fotólisis de destello con los ésteres **53**, **54**, **55** y **56**. El disolvente utilizado ha sido el acetonitrilo, por analogía a los estudios realizados previamente con los ésteres **34**, **51** y **52**.

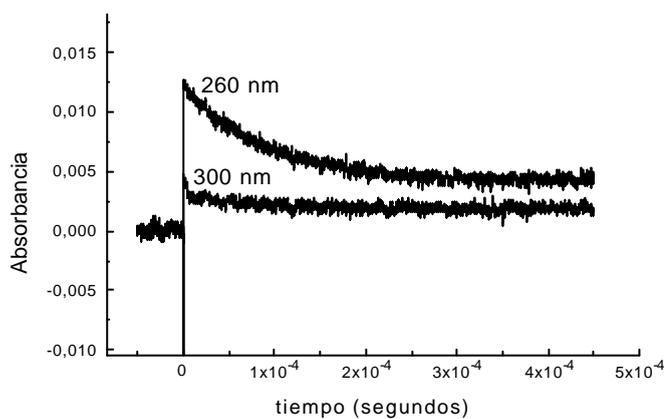
En la **Figura 25** se muestra como disminuye la absorción de los transitorios correspondientes a **54-Z**, **55-E** y **56-E**, en función del tiempo, a dos longitudes de onda del detector diferentes: 300 nm y 260 nm. Puede observarse como la curva de desactivación de 300 nm presenta una caída rápida, mientras que la de 260 nm es lenta. Esto parece indicar que hay dos especies involucradas en el proceso con tiempos de vida diferentes (**A** y **B**). El tiempo de vida asociado a la especie de caída rápida (**A**) es, en todos los casos, más pequeño que el tiempo de vida asociado a la especie lenta (**B**). Éstos datos pueden ajustarse según distintas hipótesis mecanísticas mediante el denominado análisis global.⁹¹ De acuerdo con este procedimiento, las curvas de desactivación mostradas en la **Figura 25** son compatibles con la existencia de dos especies transitorias **A** y **B**, relacionadas a través de un mecanismo **A**→**B**. Estos datos son análogos a los encontrados para **31**, **51** y **52**. Los espectros resultantes del análisis global de los datos cinéticos de la desactivación de los transitorios correspondientes a **54-Z**, **55-E**, y **56-E** están representados, a modo de ejemplo, en la **Figura 26**. Cabe destacar que el tiempo de registro utilizado para estudiar el éster **56-E** ha sido diferente al utilizado con **54-Z** y **55-E**.

⁹¹ Carey, M. *EPA Newsletter*, **1994**, 52, 21.

(a)



(b)



(c)

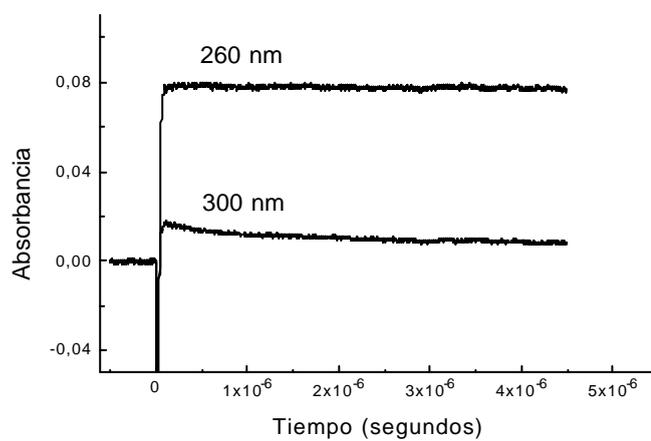
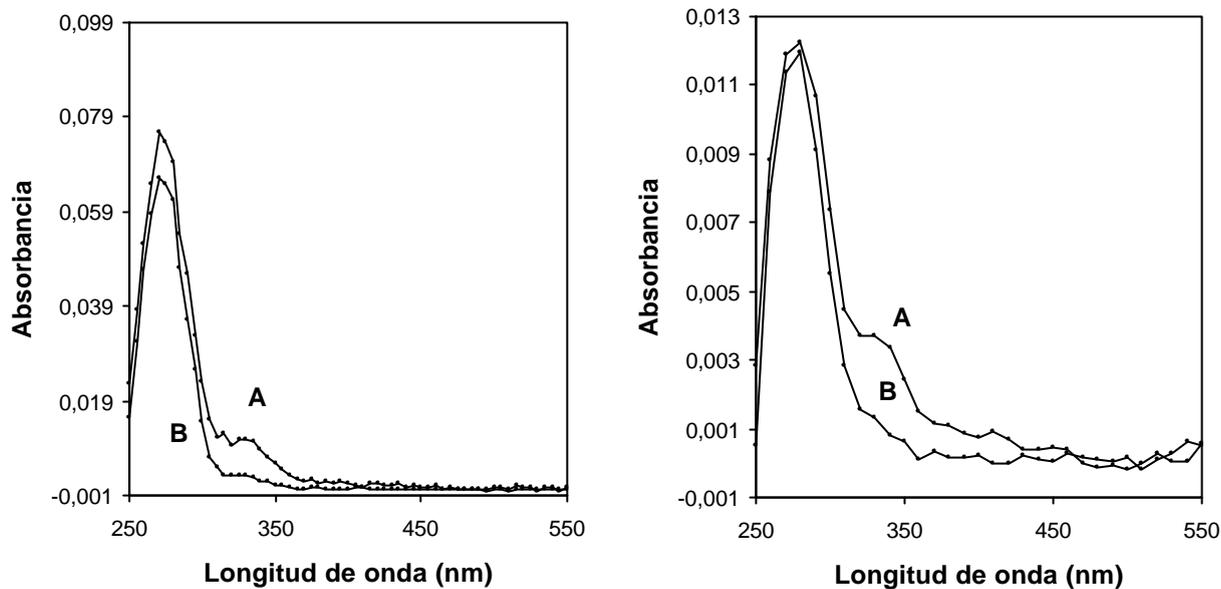
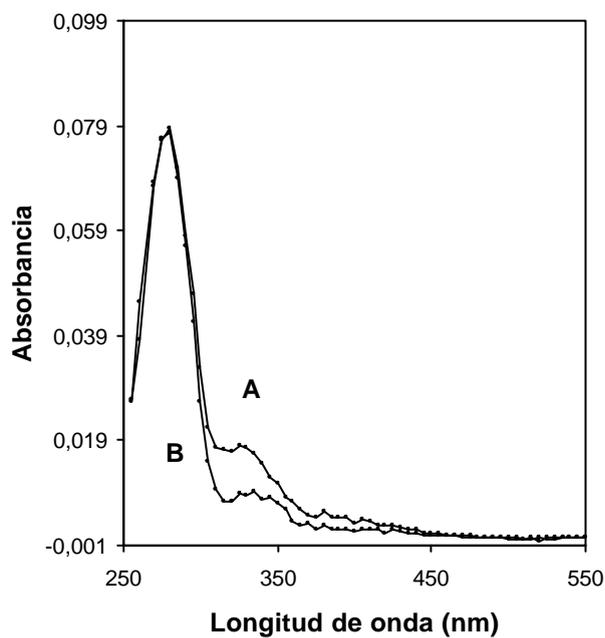


Figura 25: Curvas de desactivación a $\lambda_{\text{detector}}$ 260 o 300 nm de una solución de (a) **54-Z**, (b) **55-E** y (c) **56-E** en acetonitrilo y saturada de nitrógeno excitada con $\lambda_{\text{exc}}=266$ nm.



(a)

(b)



(c)

Figura 26: Espectros resultantes del análisis global de los datos cinéticos de la desactivación del transitorio correspondiente a (a) 54-Z, (b) 55-E y (c) 56-E.

Los tiempos de vida de las especies transitorias **A** y **B**, correspondientes los ésteres estudiados se muestran en la **Tabla 10**. Cabe destacar que el tiempo de vida de la especie **B** fue deducido en un registro de ventana más amplio que el recogido en la **Figura 25**.

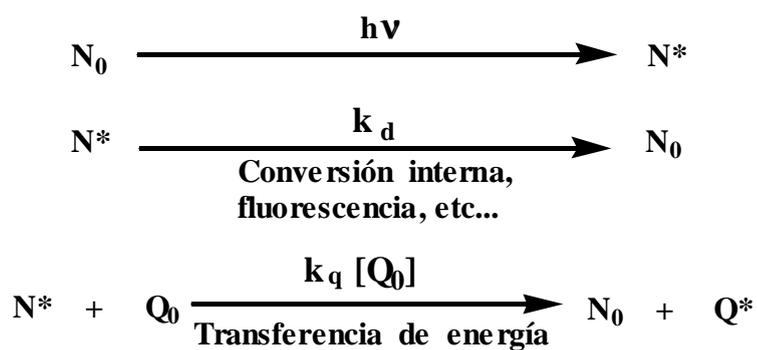
Tabla 10: Tiempo de vida de los transitorios **A** y **B** para los ésteres **53-56**.

	Tiempo de vida (μs)	
	ESPECIE A	ESPECIE B
53-Z	0.98	84
54-Z	2.0	130
55-Z	11.4	79
55-E	3.7	85
56-Z	1.4	130
56-E	0.83	81

Se realizaron experimentos para asignar la posible naturaleza de los transitorios observados para los ésteres **53-56** de manera análoga a los realizados con **31**, **51** y **52**. Concretamente se recurrió a la utilización de una especie generadora de tripletes (fotosensibilizador).

3.3.2.2. Utilización de una especie generadora de tripletes.

El papel de los fotosensibilizadores de tripletes en este tipo de procesos puede resumirse en el **Esquema 46**. Cuando se envía el haz de fotones, éstos son captados por el sensibilizador, pasando del estado fundamental N_0 al estado excitado N^* , siendo éste quien promociona la olefina Q_0 al estado triplete Q^* mediante una transferencia de energía. Por lo tanto, la olefina actúa como un desactivador del sensibilizador. Sin embargo, el fotosensibilizador también puede desactivarse por si mismo mediante una conversión interna, fluorescencia, etc, de manera que la velocidad de desaparición del triplete del fotosensibilizador es la suma de las velocidades asociadas a cada una de las posibles vías de desactivación.

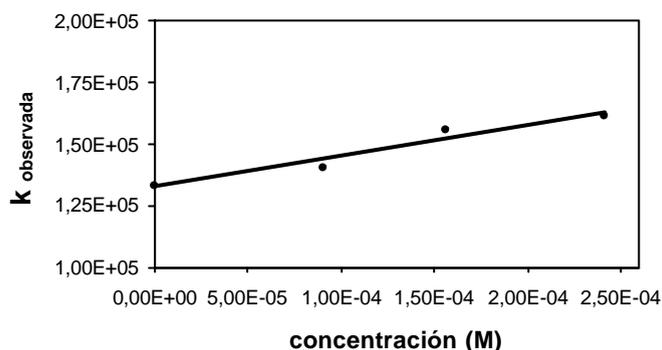


$$V = k_d [N^*] + k_q [Q_0] [N^*]$$

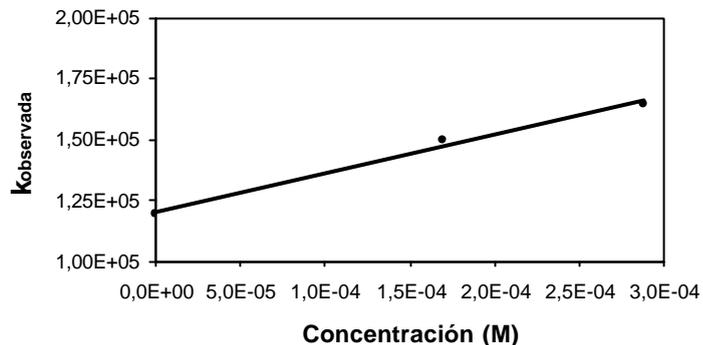
$$k_{obs} = k_d + k_q [Q_0]$$

Esquema 46

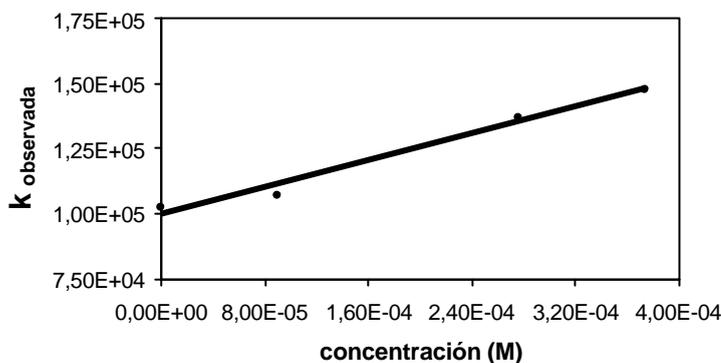
Se observó que los compuestos **54-Z**, **55-Z** y **55-E** desactivaban en mayor o menor grado el triplete transitorio de la benzofenona cuando ésta se utilizaba como sensibilizador, mientras que las olefinas **56-E** y **56-Z** no eran capaces de desactivarlo. Esto está totalmente de acuerdo con los resultados de las irradiaciones en continuo en los que, para los dos últimos casos, la benzofenona no es capaz de inducir fotoisomerización (ver **Tabla 9**). En la **Figura 27** se representan las gráficas de Stern-Volmer, es decir, la representación de la constante de velocidad de desactivación del triplete de la benzofenona (k_{obs}) vs la concentración de los pentenoatos **54-Z**, **55-Z** y **55-E** ($[Q_0]$). De la pendiente de estas representaciones lineales se puede determinar el valor de la constante de velocidad de desactivación del fotosensibilizador por parte del pentenoato considerado (k_q).



(a) $k_{\text{obs}} = 1.3 \cdot 10^5 + 1.2 \cdot 10^8 [Q_0]$



(b) $k_{\text{obs}} = 1.2 \cdot 10^5 + 1.6 \cdot 10^8 [Q_0]$



(c) $k_{\text{obs}} = 9.8 \cdot 10^4 + 1.3 \cdot 10^8 [Q_0]$

Figura 27: Gráficas de Stern-Volmer de la velocidad de desactivación de los tripletes de la benzofenona vs la concentración de (a) **54-Z**, (b) **55-Z** y (c) **55-E**.

En la **Tabla 11** se muestran las constantes de velocidad de desactivación (k_q) determinadas para los pentenoatos considerados. También se han incluido las correspondientes a los ésteres estudiados anteriormente: **34**, **51** y **52**. Si se observan los valores de dicha tabla, se puede ver como k_q para la acetofenona es siempre más grande que para la benzofenona. Esto está de acuerdo con los resultados de las irradiaciones en continuo en el caso del pentenoato **34**, donde se observa que la acetofenona parece ser un fotosensibilizador más eficiente que la benzofenona (**Figura 23**, página 88).

Tabla 11: Constantes de desactivación de la acetofenona y/o benzofenona por parte de los pentenoatos **34**, **51**, **52**, **54** y **55**.

Enoato	$k_q (\times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	
	Benzofenona	Acetofenona
34-E	0.4	7.8
34-Z	0.7	17.7
51-Z	3.5	21.9
51-E	4.6	32.1
52-Z	9.5	38.9
54-Z	1.2	--
55-Z	1.6	--
55-E	1.3	--

Si nos fijamos en las constantes de desactivación del transitorio de la benzofenona, la diferencia entre la k_q de los isómeros del éster **55** respecto a la correspondiente a **54-Z** no es tan grande como la existente entre los pentenoatos **34** y **51**. En todos los casos, sin embargo, estamos delante de valores de constantes de desactivación pequeños.

Con todos estos resultados, sumados a los que ya se habían obtenidos en el estudio de los pentenoatos **31**, **51** y **52**, puede concluirse que la especie que absorbe a 300 nm (**A**) parece ser un triplete.

3.3.3. Estudio teórico de la fotoisomerización *Z-E* de olefinas quirales mediante cálculos DFT.

En este apartado se presentarán los resultados hallados en el estudio teórico de la fotoisomerización *Z-E* usando el funcional BLYP.

Para escoger el funcional más adecuado, se realizó un estudio preliminar calculando las energías de excitación singlete-triplete del etileno con distintos funcionales y con el método CCSD(T) y la base cc-pVTZ, utilizando las geometrías optimizadas a nivel de cálculo QCISD/6-31G* (ver **Tabla 12**).

Tabla 12: Energía^a de excitación adiabática singlete-triplete del etileno.

	CCSD(T)	BPW91	B3PW91	BLYP	B3LYP
$\Delta E(T_1-S_0)$	67.8	64.0	62.4	66.3	64.6

^(a)Energías en kcal/mol.

Los valores recogidos en la **Tabla 12** muestran que el funcional BLYP es el que proporciona una energía de excitación más parecida a la obtenida con el método CCSD(T). Cuando se utiliza el funcional BLYP y la base 6-31G*, la energía de excitación singlete-triplete es de 65.7 kcal/mol. Este mismo funcional es el que utilizan Brink y col⁹² para estudiar la fotoisomerización *Z-E* del butadieno y hexatrieno en un trabajo publicado con posterioridad al inicio de nuestro estudio.

En este apartado, primero se presentarán los resultados obtenidos al explorar las superficies del estado fundamental y del primer estado excitado triplete para las olefinas **34**, **52** y **57** representadas en la **Figura 28**. Cabe destacar que ésta última olefina es análoga a **51** donde, por simplicidad, el éster etílico ha sido sustituido por un éster metílico. Posteriormente, se analizarán los resultados obtenidos para los pentenoatos **54**, **55** y **56** y, finalmente, se compararán los resultados con los obtenidos en los experimentos descritos en apartados anteriores.

⁹² Brink, M.; Johnson, H.; Ottoson, C-H. *J Phys. Chem.* **1998**, *102*, 6513.

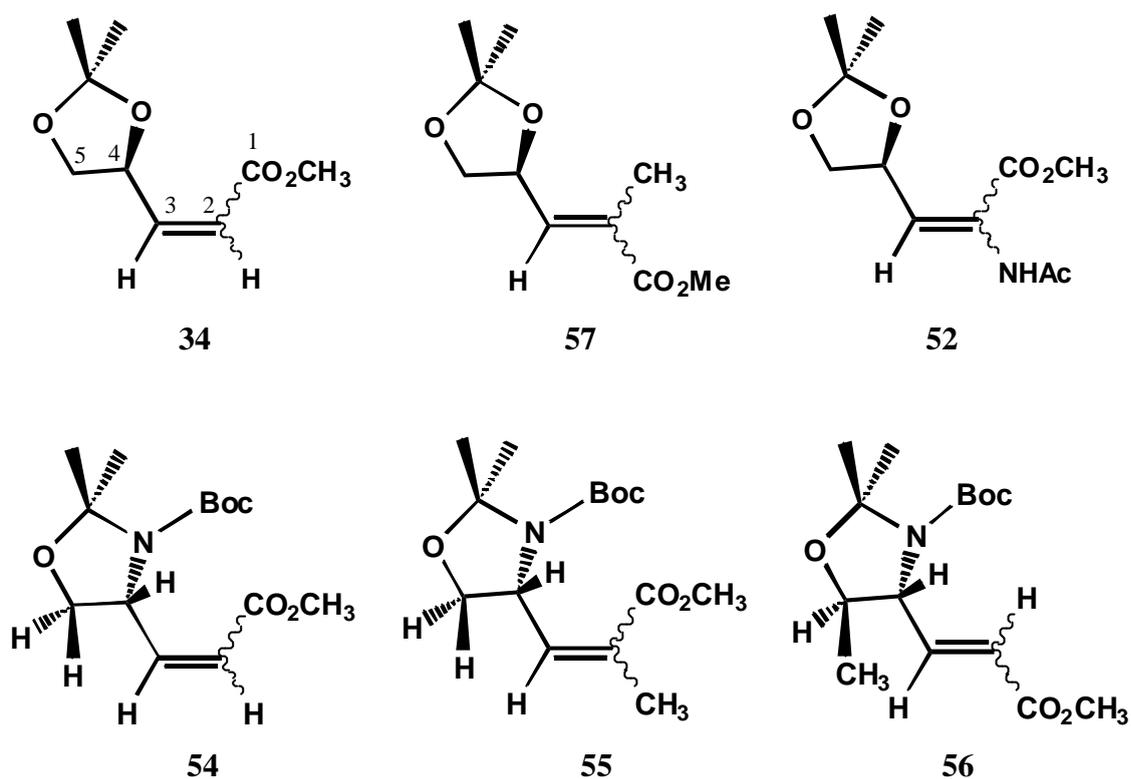


Figura 28: Moléculas consideradas en el estudio teórico.

3.3.3.1. Estado fundamental de las olefinas 34, 57 y 52.

Para las olefinas **34**, **57** y **52** se ha realizado una exploración previa de la superficie del estado fundamental a nivel AM1 para distintos valores del ángulo diedro C₂-C₃-C₄-C₅. A partir de las geometrías de mínima energía así obtenidas se ha realizado la optimización a nivel de cálculo BLYP/6-31G* sin ningún tipo de restricción.

En la **Figura 29** están representadas las geometrías de mínima energía para cada uno de los isómeros de **34**, **57** y **52** en el estado fundamental y, en la **Tabla 13**, se muestran los valores de los parámetros geométricos más significativos de estas estructuras, así como la energía relativa de cada olefina respecto al estereoisómero más estable en cada caso.

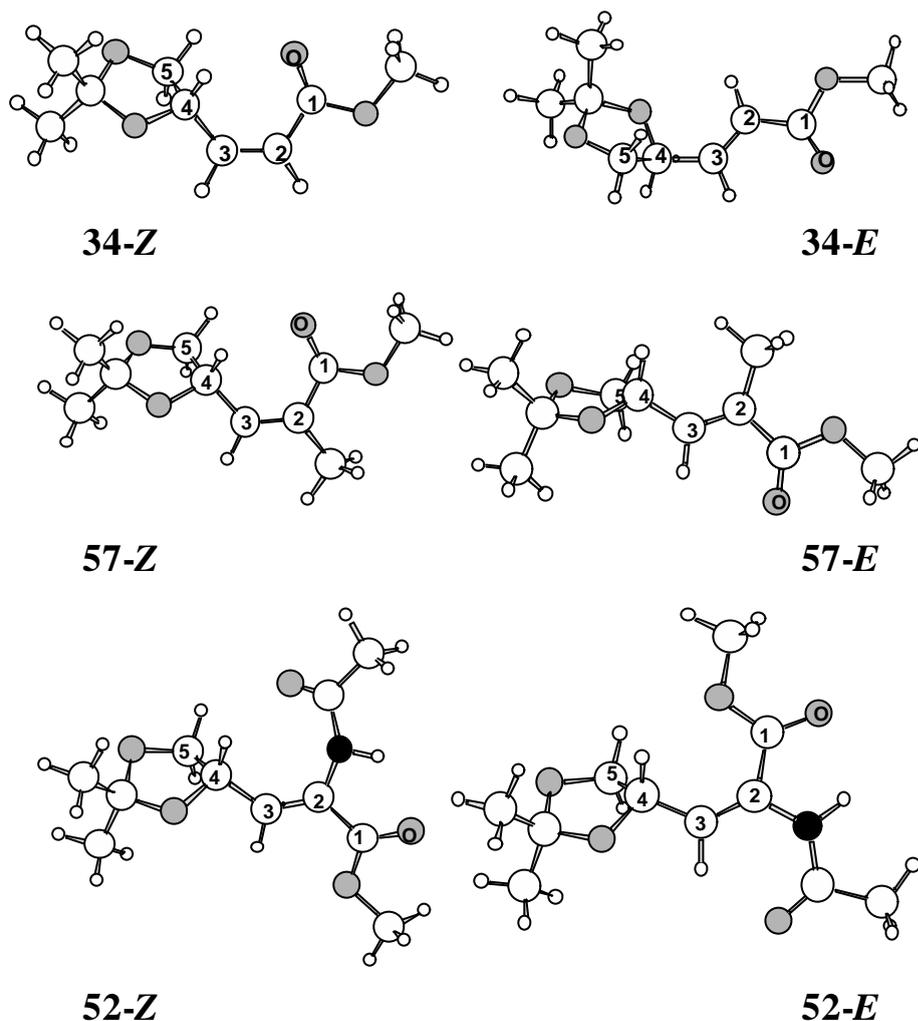


Figura 29: Geometrías de mínima energía para los isómeros *Z* y *E* de las olefinas **34**, **57** y **52** en el estado fundamental.

Tabla 13: Parámetros geométricos^a y energías relativas^b al isómero más estable para las olefinas **34**, **57** y **52** en el estado fundamental.

OLEFINA	C3-C2	C2-C1	C1-O	φ^c	δ^d	ΔE
34-Z	1.35	1.48	1.23	0.5	88.1	0.7
34-E	1.35	1.48	1.23	179.3	-108.7	0.0
57-Z	1.36	1.50	1.23	-0.3	89.0	0.0
57-E	1.36	1.51	1.23	-178.1	108.9	0.4
52-Z	1.36	1.50	1.23	171.1	113.7	0.0
52-E	1.36	1.50	1.24	-0.2	94.5	0.6

^(a) Véase la numeración de los átomos en la **Figura 29**. Distancias en Å y ángulos diedros en grados. ^(b)

En kcal/mol. ^(c) φ es el ángulo diedro formado por los átomos C₁-C₂-C₃-C₄. ^(d) δ es el ángulo diedro formado por los átomos C₂-C₃-C₄-C₅.

Si se inspecciona la **Tabla 13** se puede observar como las distancias C₂-C₃, C₂-C₁ y C₁-O son prácticamente iguales en todos los casos. El ángulo diedro C₅-C₄-C₃-C₂ proporciona información acerca de la orientación del dioxolano en el espacio, de manera que cuando adquiere valores próximos a los 100 grados el grupo CH₂ (C₅) se sitúa hacia atrás respecto al plano que contiene el doble enlace y la función éster (**Figura 29**). Por otra parte, cuando los valores de ángulo diedro son negativos, como en el caso de la olefina **34-E**, el grupo CH₂ se orienta hacia delante. Cabe destacar que en todos los casos se han estudiado las dos orientaciones posibles del dioxolano y en la **Figura 29** se muestran las conformaciones más estables en cada caso.

Si se observa la diferencia energética *Z-E* para cada una de las olefinas en la **Tabla 13**, se puede ver que en el caso de la olefina **34** el estereoisómero más estable es el *E* ya que supone tener los dos sustituyentes más voluminosos en *trans*. Para la olefina **57** sustituimos el hidrógeno por un grupo mucho más voluminoso (un metilo) y, por lo tanto, ahora la disposición más favorable es aquella en que el grupo dioxolano y el éster metílico están en *cis*. Finalmente para la olefina **52**, el estereoisómero más estable es el *Z* donde el grupo amino está en *cis* respecto al dioxolano.

Para los estereoisómeros **34-E** y **34-Z** se han calculado las energías de punto cero, las correcciones térmicas a la energía y la entropía. De esta manera se ha determinado que la diferencia de energía de Gibbs, a 1 atmósfera y 25°C, es de 0.7 kcal/mol, valor que coincide con la diferencia de energía potencial que se muestra en la **Tabla 13**.

La diferencia de energías entre los isómeros *Z* y *E* en el estado fundamental puede relacionarse con la relación *Z/E* observada en el equilibrio fotoestacionario (**Tabla 8** de la página 88). Esta relación *Z/E* depende, principalmente, de la constante de desactivación del sensibilizador por parte de la olefina y, también, de la tendencia que el enoato triplete tenga para desactivarse hacia los isómeros *Z* y *E* en el estado fundamental. Para fotosensibilizadores de elevada energía, como por ejemplo la acetona, puede asumirse que la transferencia de energía es tan efectiva que la proporción de isómeros en la mezcla final depende sólo de la velocidad de desactivación del triplete del enoato. La **Tabla 8** muestra que, para todos los enoatos, los resultados obtenidos utilizando acetona como sensibilizador están en buen acuerdo

con las energías relativas de los isómeros *Z* y *E* en el estado fundamental (**Tabla 13**). Para el enoato **51**, la benzofenona invierte la relación *Z/E* en el equilibrio fotoestacionario con respecto a la acetona (**Tabla 8**).

3.3.3.2. Primer estado triplete para las olefinas **34**, **57** y **52**.

En primer lugar, se presentarán los resultados para la olefina **34** de manera exhaustiva y, posteriormente, de manera más resumida, los correspondientes a las olefinas **57** y **52**.

En la **Figura 30** se presenta el perfil de energía potencial correspondiente al primer estado triplete de la olefina **34**.

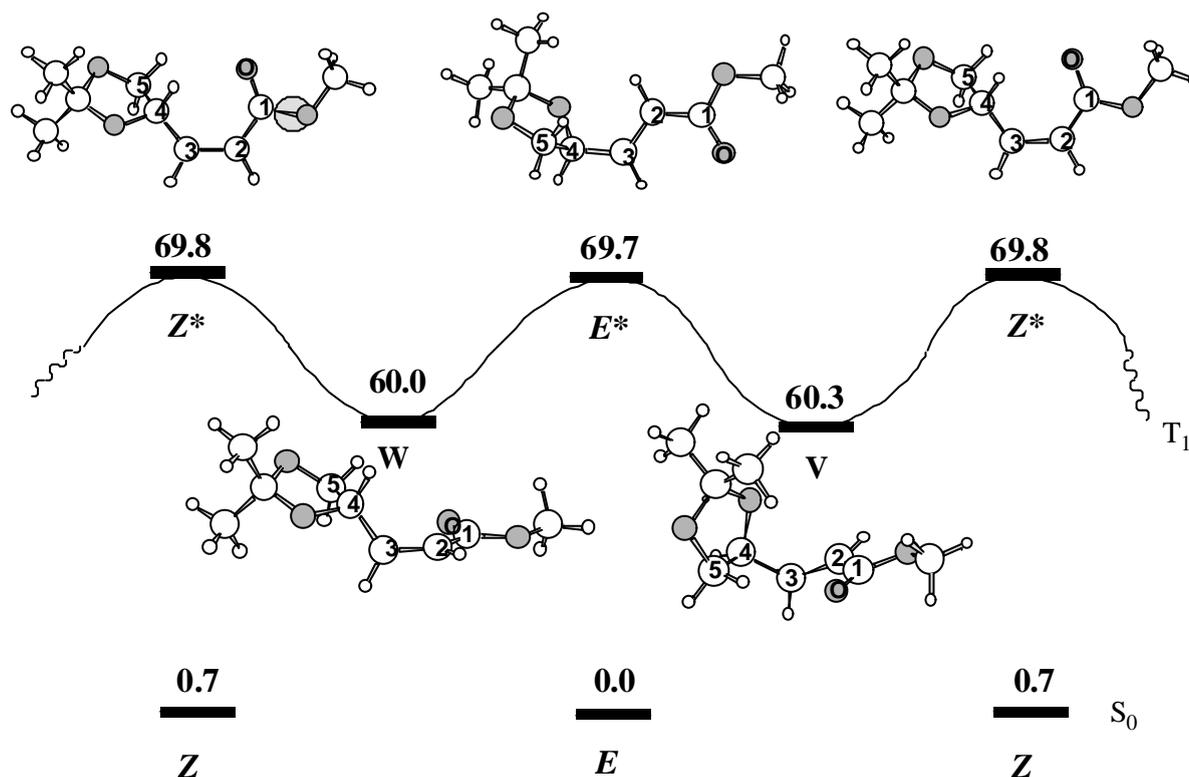


Figura 30: Representación esquemática del perfil de energía potencial correspondiente a la rotación alrededor del enlace C₃-C₂ y de las estructuras de los puntos estacionarios en el estado T₁ de la olefina **34**.

Las energías relativas al isómero más estable en el estado fundamental se dan en kcal/mol.

Como se puede observar, aparecen dos mínimos, **V** y **W**, conectados a través de dos estados de transición, **Z*** y **E***. **V** y **W** son tripletes ortogonales, es decir, con los sustituyentes de cada carbono del doble enlace en planos perpendiculares, mientras que en **E*** y **Z*** todos los sustituyentes están en el mismo plano. En la **Figura 30** se representan las cuatro estructuras correspondientes a estos puntos estacionarios. Si nos fijamos en los mínimos **V** y **W** se puede apreciar que la relación entre ellos es de diastereoisomería, si tenemos en cuenta que el C₄ es un centro quiral con la misma configuración en ambos casos.

En la **Tabla 14** se muestran los parámetros geométricos más importantes para los puntos estacionarios de la superficie de potencial T₁ de la olefina **34**. También se recoge la población atómica de espín obtenida en el análisis de población de Mulliken.

Tabla 14: Parámetros geométricos^a más importantes y población atómica de espín^b para los puntos estacionarios de la superficie de potencial T₁ de la olefina **34**

Estructur a	C3-C2	C2-C1	C1-O	φ^a	δ^a	O ^b	C1 ^b	C2 ^b	C3 ^b
V	1.46	1.46	1.24	81.3	-91.2	0.15	-0.01	0.80	0.92
W	1.46	1.47	1.24	-76.3	96.7	0.16	0.02	0.80	0.91
Z*	1.50	1.43	1.26	-6.0	92.8	0.27	0.04	0.66	0.83
E*	1.50	1.43	1.26	179.7	-69.3	0.26	0.01	0.71	0.86

^(a) Véase la numeración de los átomos en la **Figura 30**. Distancias en Å y ángulos diedros en grados. δ es el ángulo diedro formado por los átomos C₅-C₄-C₃-C₂ y φ el formado por los átomos C₄-C₃-C₂-C₁. ^(b) Análisis de población de Mulliken.

La comparación de la **Tabla 14** y la **Tabla 13** muestra que la principal diferencia de las estructuras **V**, **W**, **Z*** y **E***, respecto a las del estado fundamental es el incremento de la distancia C₂-C₃. Si se tiene en cuenta que la longitud media de un enlace simple C-C es de 1.54 Å, no es de extrañar que se pueda producir la rotación alrededor del enlace C₂-C₃ en el estado T₁, produciéndose así la isomerización *Z-E* de las olefinas. Además, los enlaces C₁-O y C₂-C₁ en las estructuras **Z***, **E***, **V** y **W** no han modificado significativamente su longitud respecto a la que tienen en el estado fundamental, es decir, hay poca deslocalización electrónica hacia el carbonilo del éster.

La población atómica de espín obtenida en el análisis de población de Mulliken muestra que, en todos los casos, los electrones desapareados están principalmente localizados en el C₂ y el C₃. Sin embargo hay que destacar la mayor población atómica de espín, sobre el oxígeno del carbonilo, para las estructuras **Z*** y **E*** respecto a las perpendiculares **V** y **W**.

Para todas estas estructuras se han calculado energías de punto cero, las correcciones térmicas a la energía y la entropía. De esta manera, se ha determinado que ΔG^\ddagger para la interconversión **V-W** es de 8.7 kcal/mol, valor muy similar a la barrera energética de 9.4 kcal/mol (ver **Figura 30**). Como los valores de diferencias de energía de Gibbs son muy similares a los incrementos correspondientes de energía potencial, para las olefinas más complejas no se han calculado las energías de Gibbs.

Los perfiles de energía potencial del estado T₁, para las olefinas **57** (**Figura 31**) y **52** (**Figura 32**) son muy similares al de la olefina **34** (**Figura 30**).

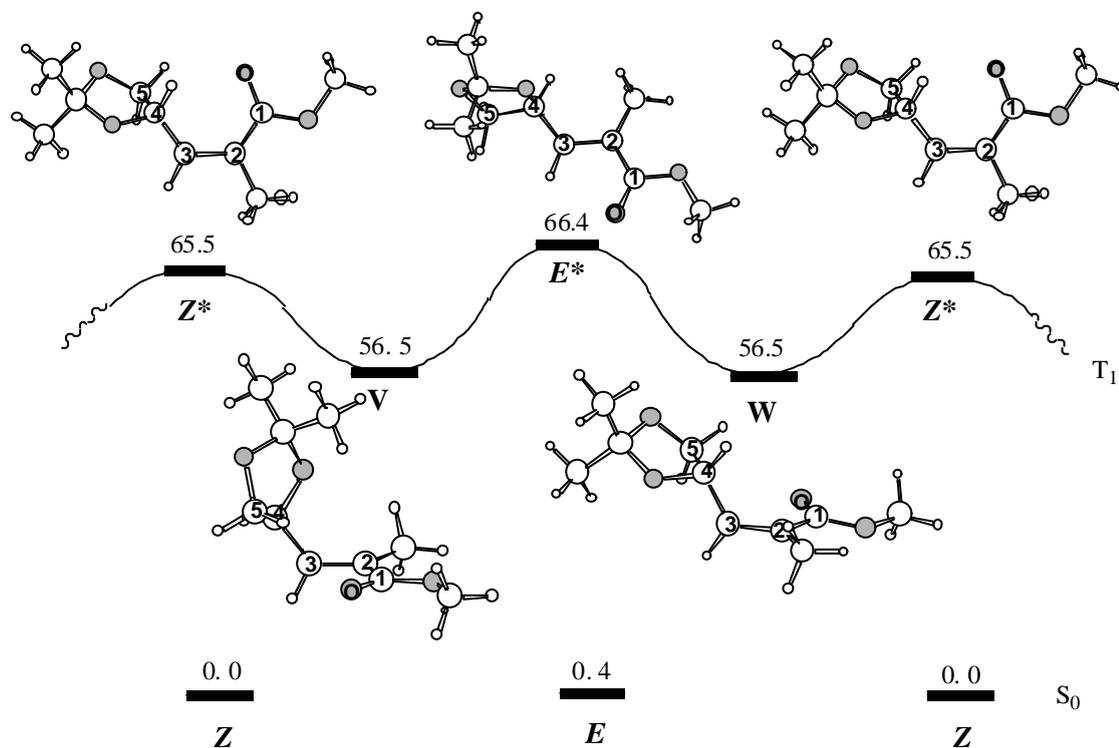


Figura 31: Representación esquemática del perfil de energía potencial correspondiente a la rotación alrededor del enlace C₃-C₂ y de las estructuras de los puntos estacionarios en el estado T₁ de la olefina **57**.

Las energías relativas al isómero más estable en el estado fundamental se dan en kcal/mol.

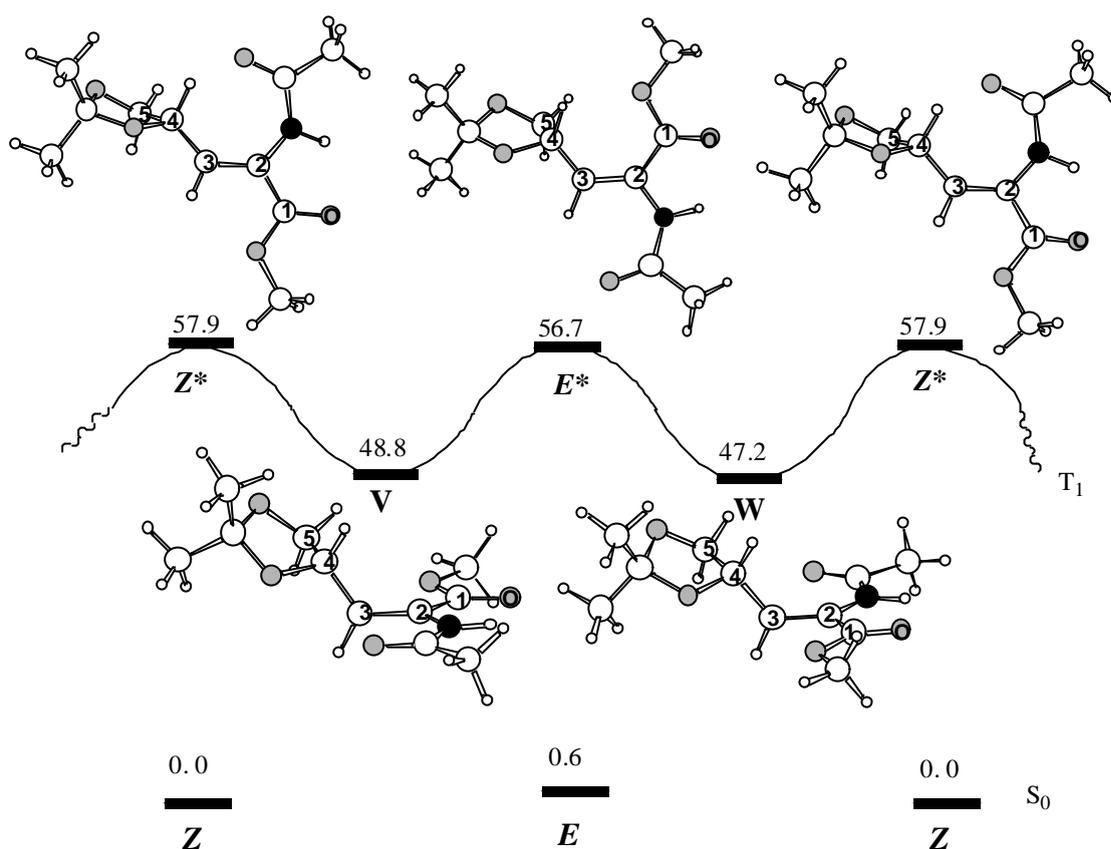


Figura 32: Representación esquemática del perfil de energía potencial correspondiente a la rotación alrededor del enlace C_3-C_2 y de las estructuras de los puntos estacionarios en el estado T_1 de la olefina **52**. Las energías relativas al isómero más estable en el estado fundamental se dan en kcal/mol.

Puede verse como, en ambos casos, aparecen también dos mínimos, **V** y **W**, de energías muy similares e interconectados mediante estados de transición que implican barreras de entre 7 y 10 kcal/mol. Sin embargo, se observa que las olefinas **57** y **52** presentan menor diferencia de energía T_1-S_0 que la olefina **34**.

3.3.3.3. Olefinas **54**, **55** y **56**.

Para las olefinas **54**, **55** y **56** también se han realizado exploraciones de la superficie del estado fundamental a nivel AM1, donde se ha variado el valor del ángulo diedro $C_2-C_3-C_4-N$, además de la orientación del grupo carbonilo de la amida (**Figura 33**).

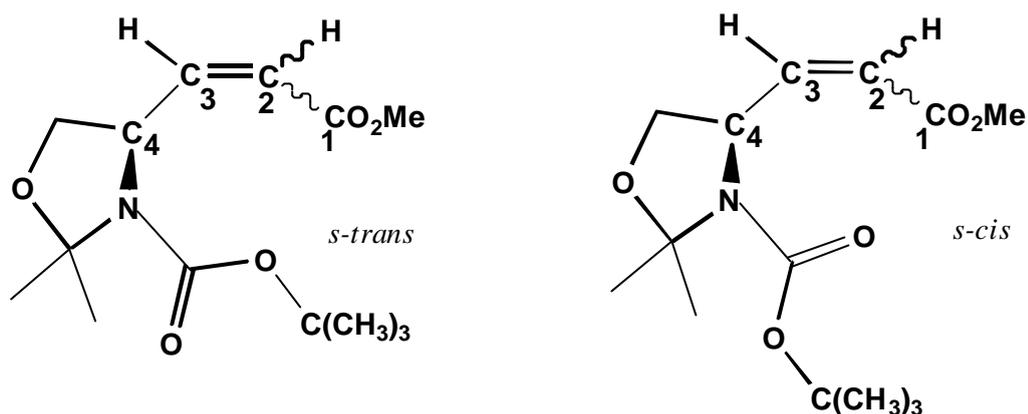


Figura 33: Diferente orientación del grupo carbonilo de la amida en la molécula **54**.

A partir de las estructuras más estables encontradas en este estudio preliminar, se ha realizado la optimización a nivel de cálculo BLYP/6-31G* sin ningún tipo de restricción, obteniéndose, como geometrías más estables, las representadas en las **Figuras 34, 35 y 36**. A partir de los isómeros en el estado fundamental y, alargando previamente la distancia C₂-C₃ y girando la molécula alrededor de dicho enlace +90° y -90°, respectivamente, se han buscado los mínimos ortogonales de la superficie triplete. En las figuras anteriores también se representan las geometrías de mínima energía **V** y **W** encontradas para esta superficie T₁.

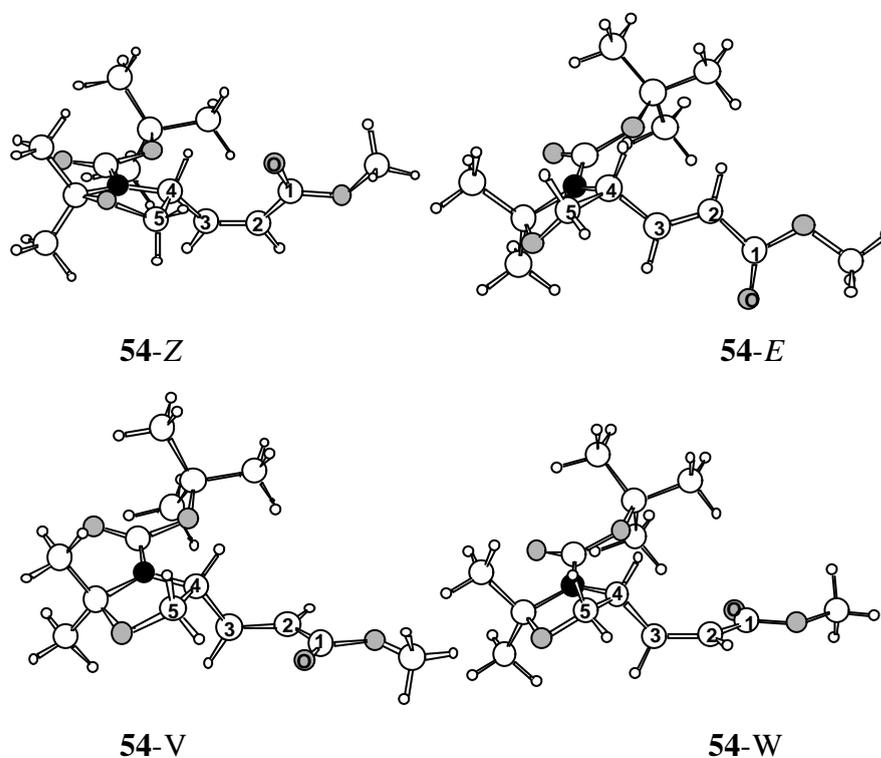


Figura 34: Geometrías correspondientes a los puntos estacionarios de la superficie de potencial T₁ y S₀ de la olefina **54**.

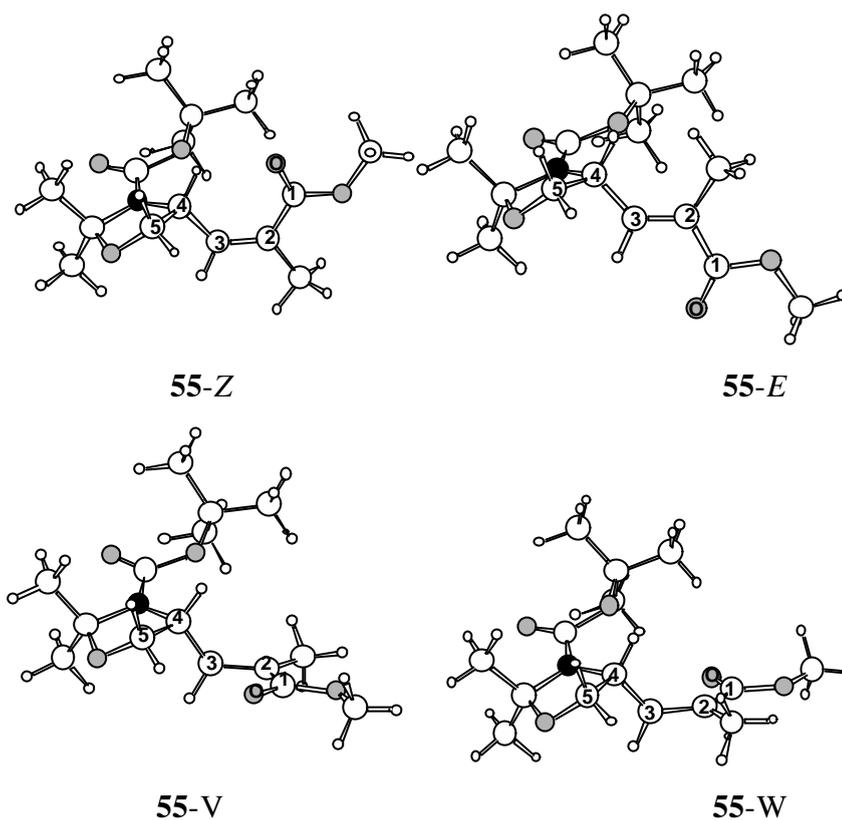


Figura 35: Geometrías correspondientes a los puntos estacionarios de la superficie de potencial T_1 y S_0 de la olefina 55.

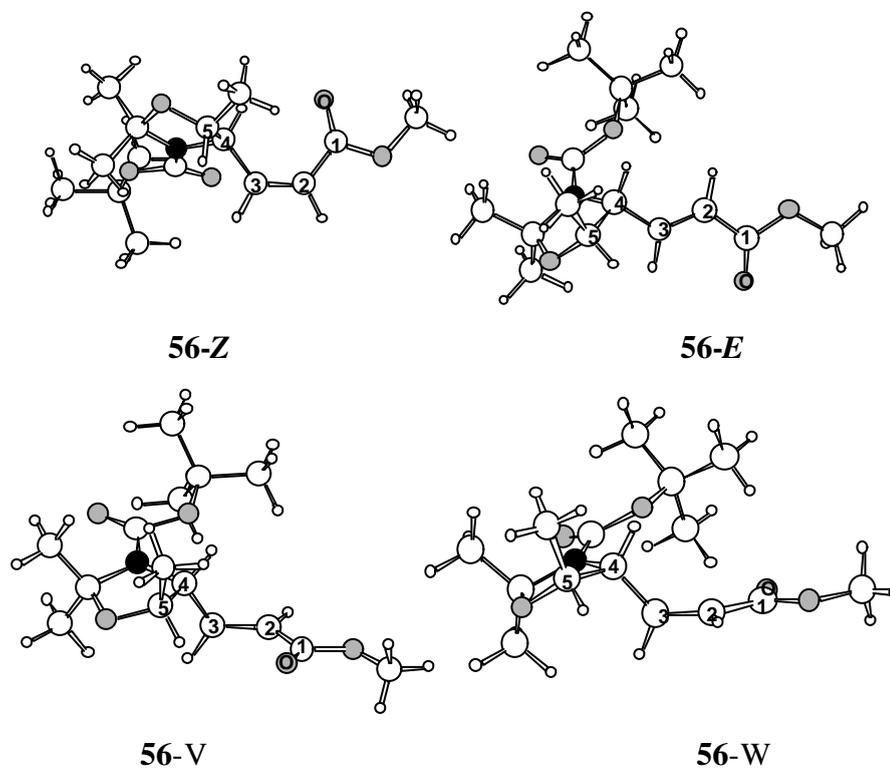


Figura 36: Geometrías correspondientes a puntos estacionarios de la superficie de potencial S_0 y T_1 de la olefina 56.

Los parámetros geométricos más significativos de todas estas estructuras, así como la energía relativa de cada una de ellas respecto al isómero más estable en el estado fundamental, en cada caso, se muestran en la **Tabla 15**. En dicha tabla se puede observar como la diferencia de energía entre el triplete de mínima energía, respecto al isómero más estable en el estado fundamental, es muy parecida para las olefinas **54** y **56** (59.6 kcal/mol), mientras que para **55** es ligeramente inferior (56.1 kcal/mol).

Tabla 15: Parámetros geométricos^a y energías relativas^b al isómero más estable, en cada caso, para los puntos estacionarios de las superficies de potencial S_0 y T_1 de las olefinas **54**, **55** y **56**.

OLEFINA	C3-C2	C2-C1	C1-O	N-C4-C3-C2	φ^c	δ^d	ΔE
54-Z	1.35	1.48	1.23	160.4	-2.3	-87.3	1.4
54-E	1.35	1.49	1.23	119.6	179.5	-129.3	0.0
54-V	1.46	1.46	1.24	144.1	77.8	-103.0	59.6
54-W	1.46	1.46	1.24	143.8	-102.4	-105.3	60.7
55-Z	1.36	1.50	1.23	137.0	1.0	-112.1	0.0
55-E	1.36	1.51	1.23	130.3	178.7	-118.8	0.2
55-V	1.47	1.47	1.24	140.7	76.9	-108.1	56.1
55-W	1.47	1.47	1.24	142.0	-102.8	-107.0	57.6
56-Z	1.36	1.48	1.23	149.8	-4.7	-98.1	0.5
56-E	1.35	1.49	1.23	119.1	179.5	-128.1	0.0
56-V	1.46	1.46	1.24	138.1	77.6	-108.6	59.6
56-W	1.46	1.46	1.24	147.8	-102.7	-99.4	60.5

^(a) Véase la numeración de los átomos en las **Figura 34**, **Figura 35** y **Figura 36** según se trate de la molécula **54**, **55** y **56**, respectivamente. Distancias en Å y ángulos diedros en grados. ^(b) En kcal/mol. ^(c) φ es el ángulo diedro formado por los átomos $C_4-C_3-C_2-C_1$. ^(d) δ es el ángulo diedro formado por los átomos $C_5-C_4-C_3-C_2$.

3.3.3.4. Comparación con los resultados experimentales.

En la **Tabla 16** se presentan las energías de excitación T_1-S_0 calculadas para los pentenoatos **34**, **57**, **52**, **54**, **55** y **56**, las constantes de desactivación de la acetofenona

y/o la benzofenona, por parte de las olefinas anteriores determinadas en experimentos de fotólisis de destello, y la energía triplete de los fotosensibilizadores utilizados.

Tabla 16: Energías de los tripletes de las olefinas^a **34**, **51-57** y de los fotosensibilizadores y constantes de desactivación del triplete de la acetofenona y/o la benzofenona.

		ΔE (kcal/mol)	$k_q 10^8$ (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	
			Benzofenona	Acetofenona
Olefina	34-E	60.0	0.4	7.8
	56-E	59.6	No la desactiva	--
	34-Z	59.3	0.7	17.7
	56-Z	59.0	No la desactiva	--
	54-Z	58.1	1.2	--
	51-Z (57-Z)	56.5	3.5	21.9
	51-E (57-E)	56.1	4.6	32.1
	55-Z	56.1	1.6	--
	55-E	55.8	1.3	--
	52-Z	47.2	9.5	38.9
Sensibilizador	Acetona	75.5 (78) ^b		
	Acetofenona	66.4 (74) ^b		
	Benzofenona	59.2 (69) ^b		

^(a) Diferencia de energía potencial entre el isómero *Z* o *E* en el estado fundamental y la estructura más estable del estado T₁ para cada una de las olefinas en kcal/mol.

^(b) Valores experimentales extraídos de la referencia 93

Los valores relativos de las energías calculadas de los tripletes de los fotosensibilizadores están en buen acuerdo cualitativo con los valores experimentales, ya que la acetona es la que presenta una energía triplete más elevada, mientras que la benzofenona es el fotosensibilizador con energía de triplete más baja. Sin embargo, desde un punto de vista cuantitativo, el acuerdo no es tan bueno, especialmente para la

⁹³ Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*; The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc, 1978; p. 352.

acetofenona y la benzofenona. La magnitud de la diferencia entre valores calculados y experimentales parece estar relacionada con el número de sustituyentes aromáticos del fotosensibilizador. Las energías de los tripletes de los fotosensibilizadores también se han calculado usando el funcional B3LYP. Los valores obtenidos para benzofenona (62.8) y acetofenona (69.1) se aproximan más a los valores experimentales que los obtenidos a nivel BLYP. Por el contrario, para la acetona el valor B3LYP (73.2) implica un error mayor.

La velocidad de la isomerización *Z-E* (**Figura 23**) observada en los experimentos de irradiación en continuo está en buen acuerdo con la energía relativa de los fotosensibilizadores utilizados. Cuanto más aumenta la energía triplete de los fotosensibilizadores (benzofenona < acetofenona < acetona) más rápido se llega al equilibrio fotoestacionario. Además, teniendo en cuenta esta ordenación energética de los fotosensibilizadores, se justifica que, dado un éster concreto, sea la benzofenona la que presente las constantes de desactivación más pequeñas en comparación a las obtenidas para la acetofenona (**Tabla 16**). Finalmente, la acetona tiene suficiente energía como para excitar cualquiera de las olefinas estudiadas ya que su energía triplete se encuentra por encima de la energía de los tripletes de cualquiera de los ésteres α,β -insaturados considerados.

Inspeccionando las energías de los tripletes de las olefinas **34**, **57**, **52**, **54** y **55** (**Tabla 16**) se puede ver como las olefinas **34** y **54** son las que presentan el valor de energía más alto. Esto está de acuerdo con el hecho de que estas olefinas sean las que tarden más en alcanzar el equilibrio fotoestacionario y las que presenten constantes de desactivación de los fotosensibilizadores más pequeñas (**Tabla 16**). Por otro lado, las olefinas **52**, **57** y **55** son las que poseen una energía de triplete más pequeña. Esto explica el hecho de que alcancen el equilibrio fotoestacionario más rápidamente que las otras dos olefinas y que su constante de desactivación sea la más grande.

Las energías calculadas para los tripletes de las olefinas **56-Z** y **56-E** son muy similares a las de **34** (**Tabla 15**). Por lo tanto, según éstos resultados, al menos la acetona debería ser capaz de excitar el éster **56** a su estado triplete provocando la fotoisomerización *Z-E*. Sin embargo, esto no ocurre. El hecho de que **53** y **54** si que isomericen, cuando la única diferencia que existe entre estas dos respecto a **56** es la

ausencia de un grupo metilo en el anillo de oxazolidina, indica que dicho grupo metilo juega un papel importante. Puede ser que la presencia del metilo, junto a los demás sustituyentes del anillo de oxazolidina, provoque un impedimento estérico suficientemente grande como para que el fotosensibilizador no pueda aproximarse a **56**, lo que haría que la transferencia de energía no fuera efectiva.⁹⁴

Resumiendo, podemos decir que existe una buena concordancia entre el valor de las constantes de desactivación con relación a la energía relativa del triplete de la benzofenona, o la acetofenona, respecto a la del pentenoato. De este modo, cuanto más grande sea esta diferencia de energía, el fotosensibilizador será más eficiente y más grande será la constante de desactivación que presente. Los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos están en buen acuerdo con los resultados de los experimentos de irradiación en continuo y de fotólisis de destello, por lo que se refiere a constantes de desactivación y al papel de los fotosensibilizadores.

3.3.3.5. *Cálculos teóricos para racionalizar el tiempo de vida de los transitorios.*

Los experimentos de fotólisis de destello, descritos en los apartados **3.3.2.1** y **3.3.2.2**, revelan que las especies triplete provenientes de los enoatos considerados presentan tiempos de vida del orden de los microsegundos, es decir, sensiblemente mayores que los encontrados en la bibliografía para varias cetonas α,β -insaturadas.⁸² Cabe destacar que, en la bibliografía no se ha encontrado ningún dato experimental para ésteres α,β -insaturados.

El tiempo de vida de una especie en estado triplete está relacionado con la facilidad que ésta tiene para desactivarse y pasar a la superficie de potencial del estado fundamental. Este proceso tiene lugar a través de un cruce entre sistemas (ISC). Según Salem y Rowland⁹⁵ hay dos requisitos que se han de cumplir para que un cruce entre sistemas entre un estado triplete y un estado singlete sea efectivo. Primero, debe haber

⁹⁴ *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH publishers, Inc., 1995, página 290.

⁹⁵ Salem, L.; Rowland, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92.

una interacción entre las funciones de onda electrónicas de ambos estados a través del operador de interacción espín-órbita y, segundo, la separación entre los niveles energéticos del singlete y del triplete no debe ser muy grande.

Para el etileno, la energía del estado triplete es mínima cuando éste tiene los sustituyentes de cada carbono perpendiculares, por este motivo generalmente se asume⁹⁶ que en esta geometría es donde se produce el cruce intersistemas de manera más eficiente. Sin embargo, Caldwell y col.⁹⁷ han calculado los elementos de la matriz del acoplamiento espín-órbita (SOC) para algunos alquenos y han encontrado que éste varía de manera importante con el ángulo de rotación alrededor del enlace C=C, siendo cero en la geometría correspondiente a una torsión de 90 grados y máximo en los ángulos diedros de 45 y 135°. A partir de este resultado, Caldwell y colaboradores concluyen que la máxima probabilidad de ISC se producirá para ángulos de torsión próximos a 45° y 135°, en que el SOC es suficientemente grande y la diferencia de energía T_1/S_0 suficientemente pequeña.

Para el éster **34** se ha calculado el SOC y la diferencia de energía T_1-S_0 para los puntos estacionarios (Z^* , V , E^* y W) al igual que para los puntos intermedios correspondientes al ángulo de torsión alrededor del enlace C_2-C_3 entre los valores $\pm 45^\circ$ y $\pm 135^\circ$ de la superficie de energía potencial T_1 (ver **Figura 29** para la numeración de los átomos). Para cada uno de estos puntos, se ha realizado una estimación de la energía en el estado singlete con el funcional BLYP dentro de un formalismo no restringido, rompiendo la simetría entre las densidades de espín α y β . El acoplamiento espín-órbita se ha calculado mediante cálculos de interacción de configuraciones usando un espacio activo de dos electrones en dos orbitales. Los resultados obtenidos en la **Figura 37** muestran que el SOC es insignificante en los mínimos de energía, **34-V** y **34-W**, donde la diferencia de energía T_1-S_0 es la más pequeña. Este resultado está de acuerdo con los encontrados por Caldwell y colaboradores para el etileno.⁹⁷ La constante de

⁹⁶ (a) Saltiel, J.; Charlton, J. L. *In Rearrangements in Ground and Excited States*; de Mayo, P., Ed.; Academic Press: New York, 1980; p25. (b) Caldwell, R. A. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1196. (c) Caldwell, R. A.; Cao, C. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6174. (d) Bonneau, R.; Herran, B. *Laser Chem.* **1984**, *4*, 151. (e) Goerner, H. Schulte-Frohlinde, D. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1835.

⁹⁷ Caldwell, R. A.; Caracci, L.; Doubleday, Jr. C. E.; Furlani, T. R.; King, H. F.; McIver, Jr., J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6901.

acoplamiento es máxima para aquellas estructuras que se encuentran a medio camino entre los mínimos (**V** y **W**) y los estados de transición **Z*** y **E***.

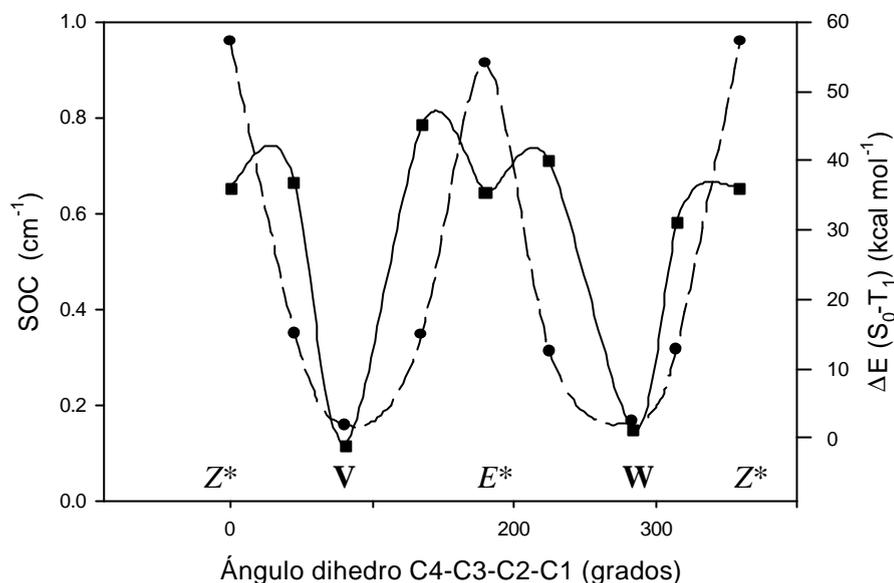


Figura 37: Variación de la diferencia de energía S_0-T_1 (línea discontinua) y la constante de acoplamiento espín-órbita (línea continua) de **34** frente a la variación del ángulo de torsión alrededor del enlace C_2-C_3 .

Por lo tanto, la probabilidad de cruce entre sistemas debería ser muy pequeña en las estructuras de los mínimos energéticos **34-V** y **34-W** debido a que el SOC es insignificante, y también en las geometrías de los estados de transición **34-Z*** y **34-E***, debido a la gran diferencia de energía T_1-S_0 . Por el contrario, el ISC debería ser más probable para ángulos de torsión C_2-C_3 intermedios entre los mínimos y los estados de transición de interconversión entre éstos.

La forma de las superficies de energía potencial T_1 para **34**, **57**, y **52** (ver **Figuras 30**, **31** y **32**, respectivamente) muestra que la rotación alrededor del enlace C_2-C_3 en la superficie de potencial T_1 implica barreras energéticas del orden de 7-10 kcal/mol. Esto significa que para alcanzar las estructuras con un ángulo de torsión de 45° y 135° se requiere un coste energético que podría ser la causa de los tiempos de vida observados experimentalmente.

Para averiguar si este comportamiento era debido a la función éster conjugada o bien a la influencia de los heteroátomos en el sustituyente (dioxolano u oxazolidina) extendimos el estudio teórico al 2-pentenoato de metilo y al aldehído **58** que se presentan en la **Figura 38**.

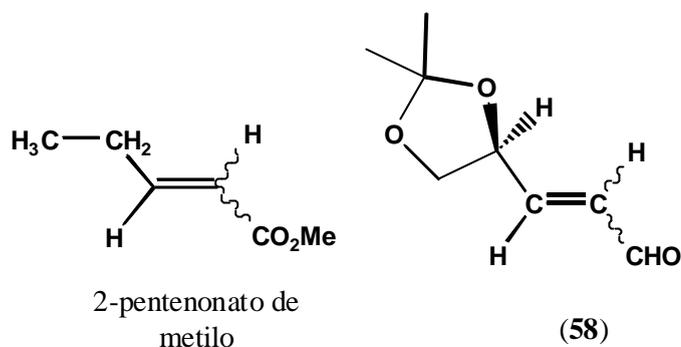


Figura 38: Substratos considerados para el estudio teórico.

En la **Tabla 17** se resumen los resultados energéticos obtenidos para el 2-pentenoato de metilo y el aldehído **58**.

Tabla 17: Energías calculadas^a para varias estructuras del estado S_0 y T_1 para el aldehído **58** y el 2-pentenoato de metilo.

	Estado	Z(Z*)	V	E(E*)	W
Aldehído 58	S_0	0.5		0.0	
	T_1	53.5	56.8	59.2	56.9
2-pentenoato de metilo	S_0	0.6		0.0	
	T_1	70.8	60.7	69.8	60.7

^(a)Energías relativas al isómero más estable en el estado fundamental. En kcal/mol.

La **Tabla 17** muestra que los resultados obtenidos para el 2-pentenoato son muy similares a los asociados a los ésteres α,β -insaturados anteriores (ver **Tabla 14** y **Tabla 15**), mientras que en el caso del aldehído los puntos estacionarios **58-Z*** y **58-E*** pasan a ser mínimos, siendo **58-Z*** el mínimo absoluto de la superficie de energía T_1 .

En la **Figura 39** se representan los puntos estacionarios encontrados para el aldehído **58**.

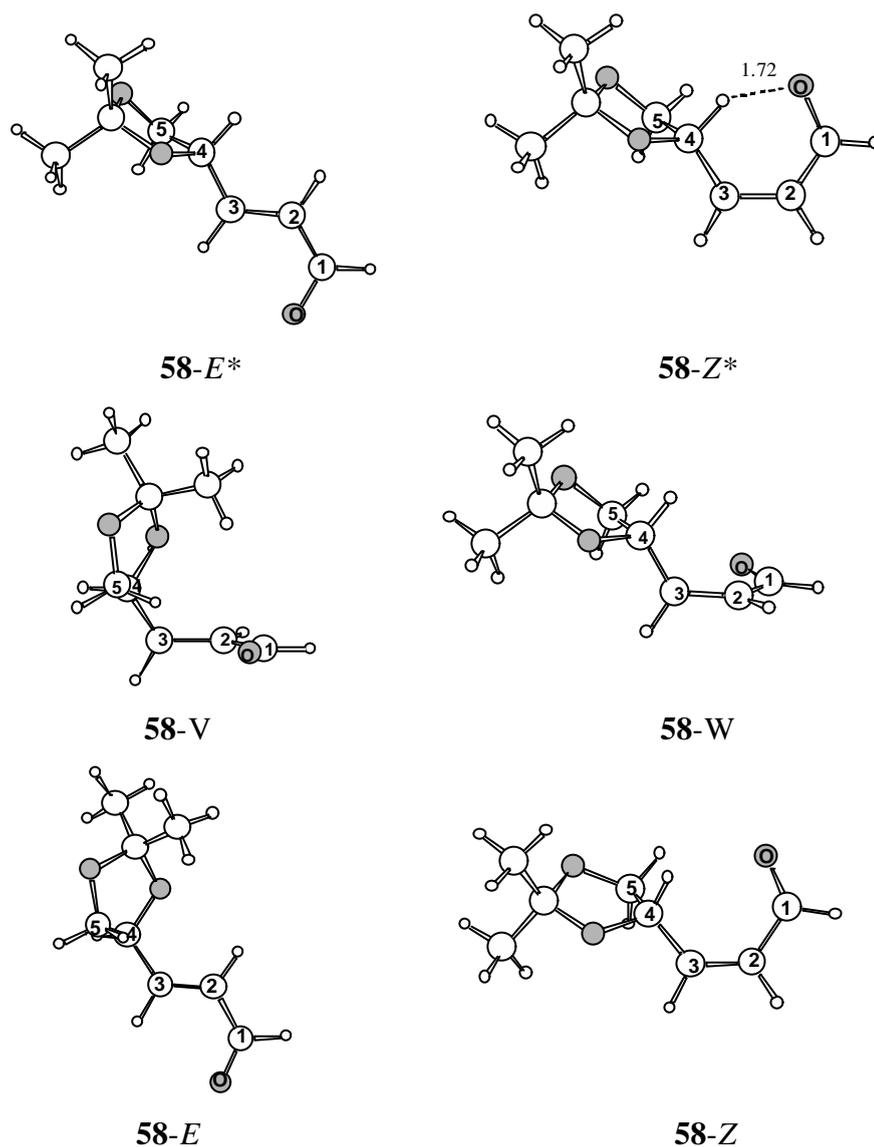


Figura 39: Geometrías correspondientes a los puntos estacionarios de la superficie de potencial S_0 y T_1 de la olefina **58**. La distancia seleccionada está en Å.

Los parámetros geométricos más importantes para los puntos estacionarios de las superficies de potencial S_0 y T_1 así como las poblaciones atómicas de espín para **58** se muestran en la **Tabla 18**.

Tabla 18: Parámetros geométricos^a más importantes y población atómica de espín^b para los puntos estacionarios de las superficies de potencial S₀ y T₁ de la olefina **58**.

Estructura	C1-O	C2-C1	C3-C2	φ^c	δ^d	O ^b	C1 ^b	C2 ^b	C3 ^b
58-Z	1.24	1.48	1.36	1.2	88.1	--			
58-E	1.23	1.49	1.35	179.4	-109.2				
58-Z*	1.32	1.41	1.40	3.0	112.7	0.68	0.37	0.04	0.53
58-V	1.25	1.45	1.46	79.2	-89.1	0.31	-0.02	0.70	0.92
58-E*	1.30	1.43	1.41	-179.4	118.5	0.74	0.28	0.20	0.62
58-W	1.25	1.45	1.46	-71.8	96.4	0.31	-0.03	0.70	0.91

^(a) Véase la numeración de los átomos en la **Figura 39**. Distancias en Å y ángulos diedros en grados. ^(b)

Análisis de población de Mulliken. ^(c) φ es el ángulo diedro formado por los átomos C₄-C₃-C₂-C₁. ^(d) δ es el ángulo diedro formado por los átomos C₅-C₄-C₃-C₂.

Los valores de distancia para los enlaces C₁-O y C₁-C₂ en las estructuras **58-Z*** y **58-E*** indican la existencia de una deslocalización electrónica importante. La población atómica de espín muestra que los electrones desapareados están principalmente localizados en el O y el C₃, mientras que en **58-V** y **58-W**, y todas las estructuras triplete del éster **34** (**Tabla 14**), las poblaciones de espín máximas se observan en el C₂ y el C₃. Un análisis más detallado muestra que **58-Z*** y **58-E*** corresponden al estado triplete n- π^* en vez de al estado excitado triplete π - π^* . La distancia entre el hidrógeno del C₄ y el átomo de oxígeno del carbonilo en **58-Z*** es de tan sólo 1.72 Å (**Figura 39**), es decir, existe un fuerte interacción entre dichos átomos, la cual no existe en **34**. Esta interacción es la misma que la asociada al proceso Norrish de tipo II. Este tipo de estabilización se observa también para el *cis*-4-metoxi-2-butenal pero no para el *cis*-2-butenal (**Figura 40**). Por ello, tanto la presencia del grupo aldehído como la existencia de un heteroátomo unido al átomo C₄ parecen poder contribuir a esta estabilización adicional de las estructuras tipo Z*.



Figura 40: *Cis*-4-metoxi-2-butenal y *cis*-2-butenal.

No hemos localizado los estados de transición de interconversión entre los mínimos de la superficie triplete T_1 para **58**, pero se espera que las barreras de energía sean más pequeñas que las encontradas para el éster **34**. Concretamente, Reguero y colaboradores, al estudiar la fotofísica de la acroleína, concluyeron que el proceso de interconversión entre los mínimos triplete $\pi\pi^*$ y $n\pi^*$ es muy rápido y favorable.⁹⁸

En el caso del aldehído **58**, la superficie de energía potencial triplete es mucho más plana que las asociadas a los pentenoatos **34**, **52** y **57**, por lo tanto, la energía necesaria para alcanzar aquellas estructuras, con una gran probabilidad a producir el cruce entre sistemas (ver **Figura 37**), se espera que sea mucho más pequeña. Todos estos resultados nos indujeron a pensar que los tiempos de vida de los tripletes transitorios correspondientes a los enoatos **34-56**, considerablemente más largos que los asociados a las cetonas α,β -insaturadas, eran debidos principalmente a la topología de la superficie de potencial T_1 en la que la rotación alrededor del enlace C_2-C_3 presentaba barreras del orden de las 7-10 kcal/mol.

3.3.4. Estudio de ésteres α,β -insaturados estructuralmente más simples.

Para profundizar en el análisis de la fotoisomerización *Z-E* de los compuestos carbonílicos α,β -insaturados se decidió estudiar el crotonato de metilo y el acrilato de metilo mediante experimentos de irradiación en continuo, fotólisis de destello y cálculos teóricos análogos a los anteriormente realizados para **34-57**.

⁹⁸ Reguero, M.; Olivucci, M.; Bernardi, F.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2103.

Los experimentos de irradiación en continuo mostraron que el crotonato de metilo presentaba fotoisomerización cuando se utilizaba benzofenona como fotosensibilizador pero que no se llegaba al equilibrio fotoestacionario después de 40 minutos de irradiación (**Figura 41**).

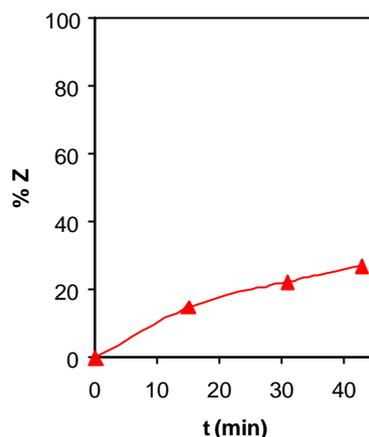
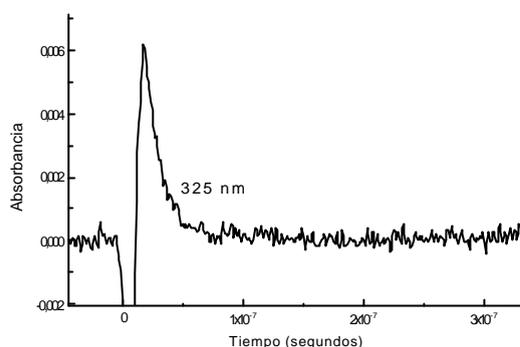


Figura 41: Variación del porcentaje del isómero Z para la fotoisomerización Z-E del crotonato de metilo. Reacción fotoquímica realizada utilizando benzofenona como fotosensibilizador.

En cuando a los experimentos de fotólisis de destello, en la **Figura 42** se presenta la curva de desactivación y el espectro resultante del análisis global correspondientes al transitorio observado para el acrilato de metilo. En este caso, se aprecia sólo la existencia de una especie de tiempo de vida inferior a 20 ns. Este resultado nos desconcertó ya que estábamos delante de un éster α,β -insaturado con un tiempo de vida del orden de los nanosegundos. Un resultado similar se ha encontrado para el crotonato de metilo.

(a)



(b)

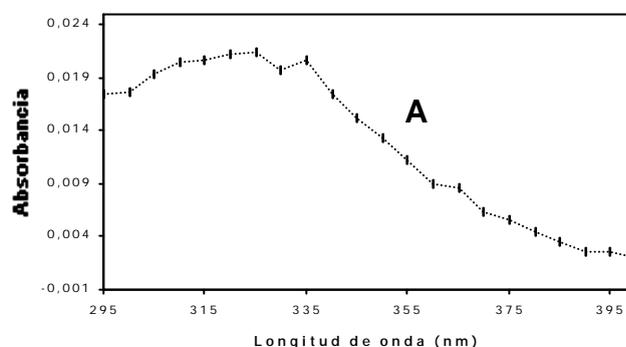


Figura 42: (a) Curva de desactivación a $\lambda_{\text{detector}}=325$ nm. y (b) Espectro resultante del análisis global de los datos cinéticos de la desactivación del transitorio correspondiente al acrilato de metilo (disolvente: acetonitrilo y $\lambda_{\text{exc}}=266$ nm).

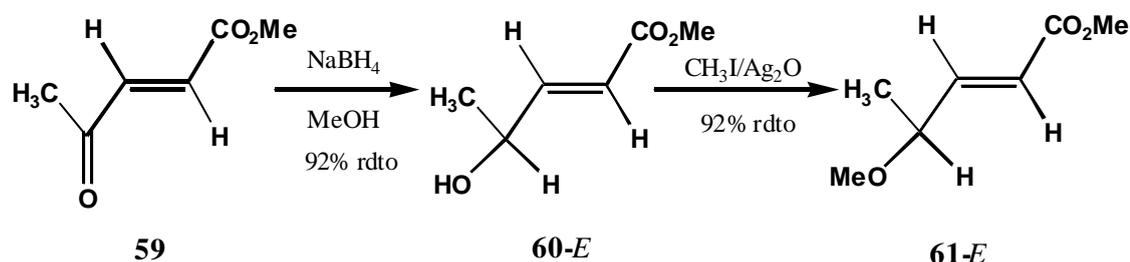
En la **Tabla 19** se presentan los resultados del estudio teórico de las superficies de potencial triplete y singlete del acrilato y el crotonato de metilo. De esta tabla se puede observar que las barreras de energía relativas entre los mínimos y los estados de transición de interconversión en la superficie triplete eran tan altas (alrededor de las 10 kcal/mol) como para los ésteres **34**, **52** y **57**. Por lo tanto, la suposición que hicimos de relacionar el tiempo de vida de los transitorios triplete con la barrera conformacional es cuestionable, ya que si fuera correcta, para el crotonato y el acrilato de metilo tendríamos que observar tiempos de vida de los transitorios similares al de los ésteres **34-56**.

Tabla 19: Energías calculadas^a de varias estructuras correspondientes al estado S₀ y T₁ para el acrilato y el crotonato de metilo.

	Estado	Z (Z*)	V (=W)	E (E*)
Acrilato de metilo	S ₀	0.0		0.0
	T ₁	73.4	61.6	73.4
Crotonato de metilo	S ₀	1.5		0.0
	T ₁	73.9	62.1	72.3

^(a) En kcal/mol.

El origen del tiempo de vida largo observado para los pentenoatos **34-56** podía ser debido a la existencia del anillo de dioxolano o oxazolidina. Para evaluar el efecto del heteroátomo unido al C γ al carbonilo del éster se sintetizaron los substratos **60-E** y **61-E**, en su forma racémica, (**Esquema 47**) con el objetivo de obtener ésteres α,β -insaturados mucho más simples estructuralmente que los anteriores.^{99,100}



Esquema 47

Los resultados obtenidos en la irradiación en continuo de **60** y **61** quedan recogidos en la **Figura 43** y la **Tabla 20**. El hidroxiéster **60-E**, aunque no presentaba isomerización cuando se utilizaba benzofenona, si que lo hacía cuando era la acetona el fotosensibilizador. Es decir, la energía triplete de la benzofenona no parece ser suficientemente grande para excitar a **60-E** debido, probablemente, a que el triplete de **60-E** tiene una energía más alta que el dador. En cambio, el metiléster **61**, derivado de **60**, si que presentaba isomerización cuando se utilizaba benzofenona como fotosensibilizador.

⁹⁹ Montserrat Monsalvatje i Llagostera, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1993.

¹⁰⁰ Tiecco, M.; Testaferri, L.; Marini, F.; Santi, C.; Bagnoli, L.; Temperini, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 747.

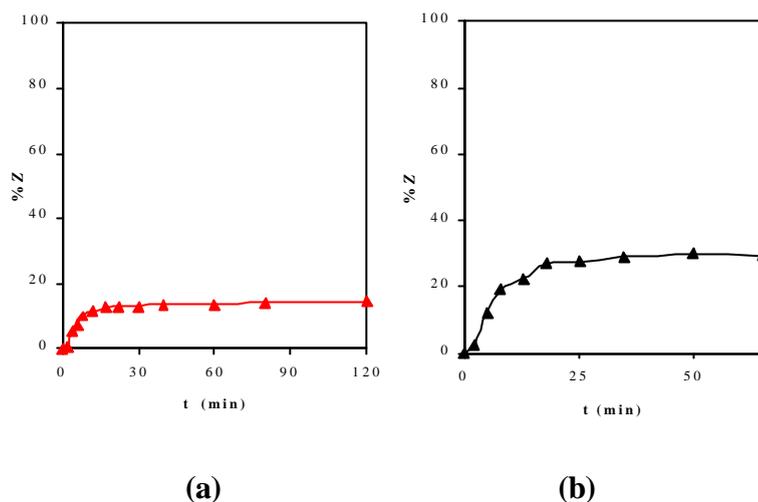


Figura 43: Variación del porcentaje del isómero Z para la fotoisomerización Z-E de las olefinas: (a) **61-E** en acetonitrilo y utilizando benzofenona como fotosensibilizador, (b) **60-E** en acetona.

Tabla 20: Isomerización Z-E fotosensibilizada de los pentenoatos **60** y **61**.

Entrada	Pentenoato	Sensibilizador	Disolvente	Relación Z/E	Tiempo (min)
13	60-E	Ph ₂ CO	MeCN	Sin isomerización	
14	60-E	Me ₂ CO	Me ₂ CO	0.4 ^(a)	35
15	61-E	Ph ₂ CO	MeCN	0.2	120

^(a) Relación en el estado fotoestacionario.

Se han optimizado las geometrías de los mínimos energéticos en el estado fundamental y en el primer estado triplete para las olefinas **60** y **61**. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 21**.

Tabla 21: Energías de los tripletes^a de las olefinas **60** y **61**.

	ΔE (kcal/mol)
60-Z	63.2
60-E	61.8
61-Z	61.3
61-E	61.6

^(a) Diferencia de energía potencial entre el isómero Z o E en el estado fundamental y la estructura más estable del estado T₁ para cada una de las olefinas en kcal/mol.

Los valores de ΔE obtenidos para estas olefinas son similares a los de los ésteres **34**, **54**, **55** y **56**. Si comparamos estos valores con la energía de los fotosensibilizadores utilizados (**Tabla 16**) parece claro que estamos en un rango de energías en las cuales la benzofenona es muy poco eficiente, como se observa en los experimentos de irradiación en continuo (ver **Figura 43**).

Los resultados obtenidos al estudiar los ésteres **60-E** y **61-E** mediante experimentos de fotólisis de destello son análogos a los obtenidos para los pentenoatos **34-56**. Se observa que los transitorios muestran curvas de desactivación, con caídas diferentes a $\lambda_{\text{detector}}$ 275 y 295 nm. La curva de desactivación a 295 nm correspondería a la especie triplete (**A**), en analogía a los experimentos anteriores, mientras que la de 275 nm sería la correspondiente a la especie **B**. El tiempo de vida del transitorio triplete de **60-E** y **61-E** es de 0.30 y 0.56 μs respectivamente, valores ligeramente más pequeños que los asociados a los ésteres estructuralmente más complejos (ver **Tabla 10**), pero sensiblemente mayores que los correspondientes al acrilato y crotonato de metilo.

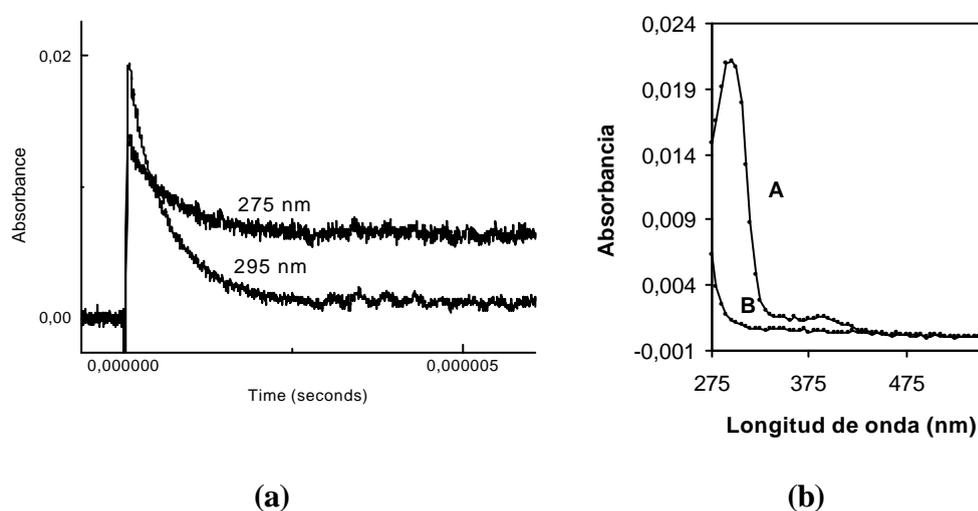
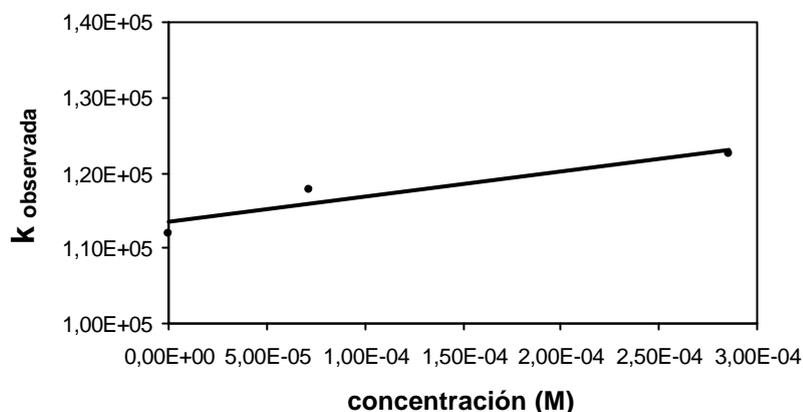


Figura 44: (a) Curva de desactivación a $\lambda_{\text{detector}}= 275$ y 295 nm. y (b) Espectro resultante del análisis global de los datos cinéticos de la desactivación del transitorio correspondiente al ester **61-E** (disolvente: acetonitrilo y $\lambda_{\text{exc}}= 266\text{nm}$).

La constante de velocidad de desactivación de la benzofenona por parte del pentenoato **61-E** fue de $0.3 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**Figura 45**).



$$k_{\text{obs}} = 1.1 \cdot 10^4 + 0.3 \cdot 10^8 [\text{E}]$$

Figura 45: Gráfica de Stern-Volmer de la velocidad de desactivación del triplete de la benzofenona vs la concentración de **61-E**.

Por lo tanto, a la vista de estos resultados, parece claro que el heteroátomo (O, N) unido al C γ al carbonilo del éster parece tener una influencia importante en el tiempo de vida elevado observado para los transitorios triplete de los pentenoatos **34-61**. Quizás la existencia de este heteroátomo provoque que la naturaleza del transitorio observado en los experimentos de fotólisis de destello sea distinta a la del mínimo $^3(\pi-\pi^*)$ que hasta ahora hemos estado considerando al realizar los cálculos teóricos.

3.4. Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante los cálculos teóricos están en buen acuerdo con los resultados de los experimentos de irradiación en continuo y fotólisis de destello, por lo que se refiere a constantes de desactivación y al papel de los fotosensibilizadores. Cuanto más grande es la diferencia de energía entre el triplete del éster α,β -insaturado y el triplete del fotosensibilizador, más grande es la constante de desactivación del fotosensibilizador por parte de dicho éster. Además se ha observado, mediante

experimentos de fotólisis de destello, que el heteroátomo (N, O) en la posición γ de un compuesto carbonílico α,β -insaturado parece tener una influencia importante en el tiempo de vida largo observado para sus transitorios. Cabe destacar que en la bibliografía no existían datos sobre los transitorios asociados a ésteres α,β -insaturados previamente al estudio realizado en esta Tesis Doctoral.