

# ELECTROCICLACION 6 $\pi$ FOTOINDUCIDA DE TRIFENILAMINA EN MEDIO HOMOGÉNEO Y MICROHETEROGÉNEO. UN ESTUDIO MECANÍSTICO.

Sanmartín Rocío A., Salum María L. y Bonesi Sergio M.

Departamento de Química Orgánica, CIHIDECAR-CONICET, 3er Piso, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria (C1428EGA), Universidad de Buenos Aires.

smbonesi@qo.fcen.uba.ar; mlsalum@qo.fcen.uba.ar



XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021



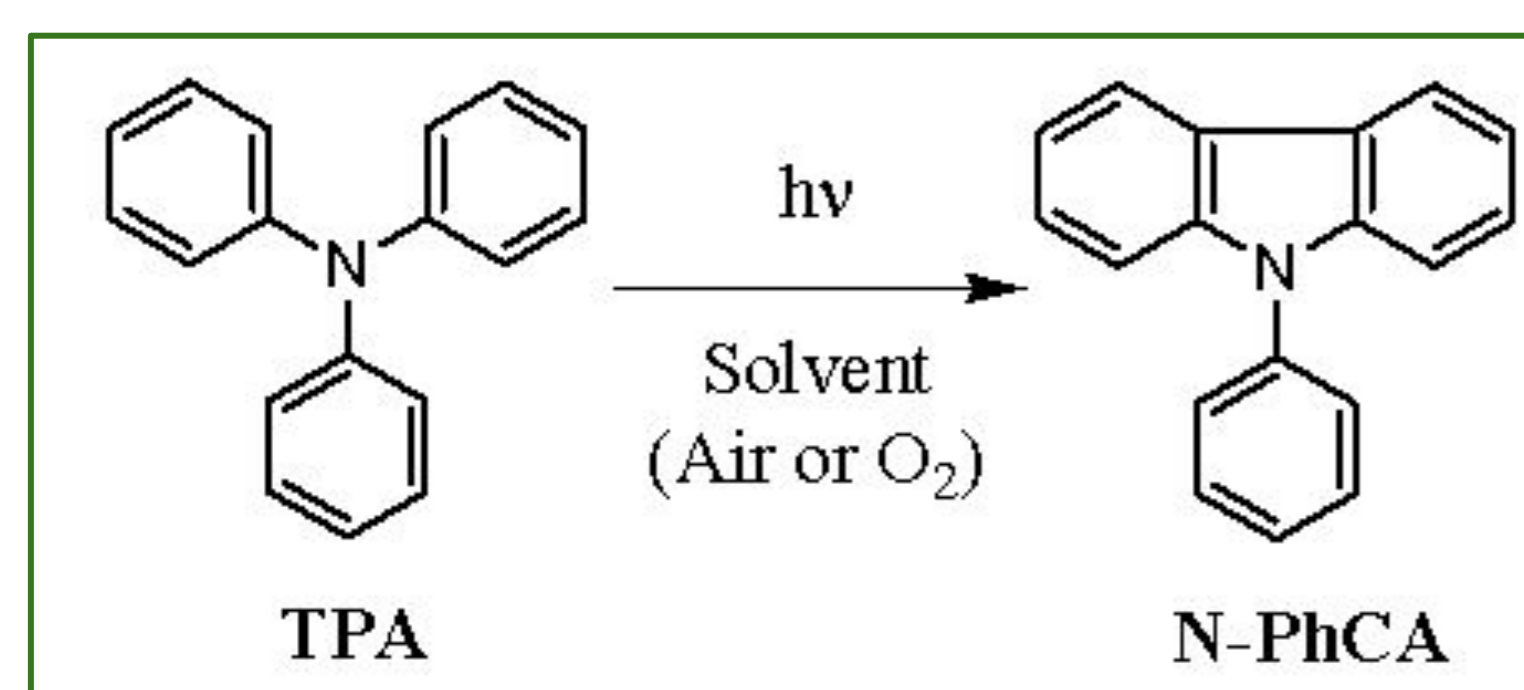
## INTRODUCCIÓN

Las **reacciones pericíclicas fotoinducidas** en medio homogéneo se aplican en síntesis orgánica como un **método suave y alternativo** para la preparación de compuestos heterocíclicos, que en muchos casos se destacan por presentar **propiedades biológicas y farmacológicas**. La fotorreacción electrocíclica de arilaminas involucra la participación de 6 electrones  $\pi$  y, desde el estado excitado triplete, se forma una nueva unión C-C para dar origen al núcleo carbazol (o dibenzopirrol). La fotorreacción sigue un mecanismo concertado y tiene lugar porque está permitida por simetría orbital. En esta oportunidad se presentan los resultados preliminares obtenidos al estudiar la irradiación directa (254 nm) de **trifenilamina (TFA)** en **medio homogéneo** (solventes orgánicos) y **microheterogéneo** (solución micelar) en **diferentes atmósferas** ( $N_2$ , aire y  $O_2$ ) mediante **técnicas en estado estacionario y resuelto en el tiempo** (láser flash fotólisis).

## EXPERIMENTAL

Las **irradiaciones en escala preparativa** de soluciones homogéneas (ciclohexano, acetonitrilo y metanol) y micelar (SDS y CTAC) de TPA ( $C = 5.0 \times 10^{-3}$  M) se realizaron en un **banco óptico** provisto con 6 lámparas germicidas (254 nm) cada una de 18 W. Las irradiaciones se realizaron en diferentes atmósferas:  $N_2$ , aire y  $O_2$ . La fotorreacción se siguió por espectroscopias **UV-visible** y **RMN de protón**. Los experimentos por **láser flash fotólisis** se realizaron con un equipo Laser InnoLas SpitLight-100 Nd:YAG Q-switched operando a 355 nm. El monitoreo de la señal se realizó con un **equipo Edinburgh Inst.** con arreglo de 90 grados, cuenta con una **lámpara de arco** de Xe de 450 W, un monocromador Czerny-Turner, y un fotomultiplicador de diodos. Las señales se toman con un **osciloscopio Tektronix TDS 3012C digital** y los datos se procesaron con un software L900 provisto por Edinburgh Inst. Las soluciones se colocaron en cubetas de cuarzo de 4 caras transparentes (1x1 cm) cuyas concentraciones se ajustaron a valores de OD de 1.0 a 355 nm. Los fiteos no lineales se realizaron por cuadrados mínimos.

## RESULTADOS



Esquema 1: Reacción fotoquímica estudiada en medio homogéneo y solución micelar.

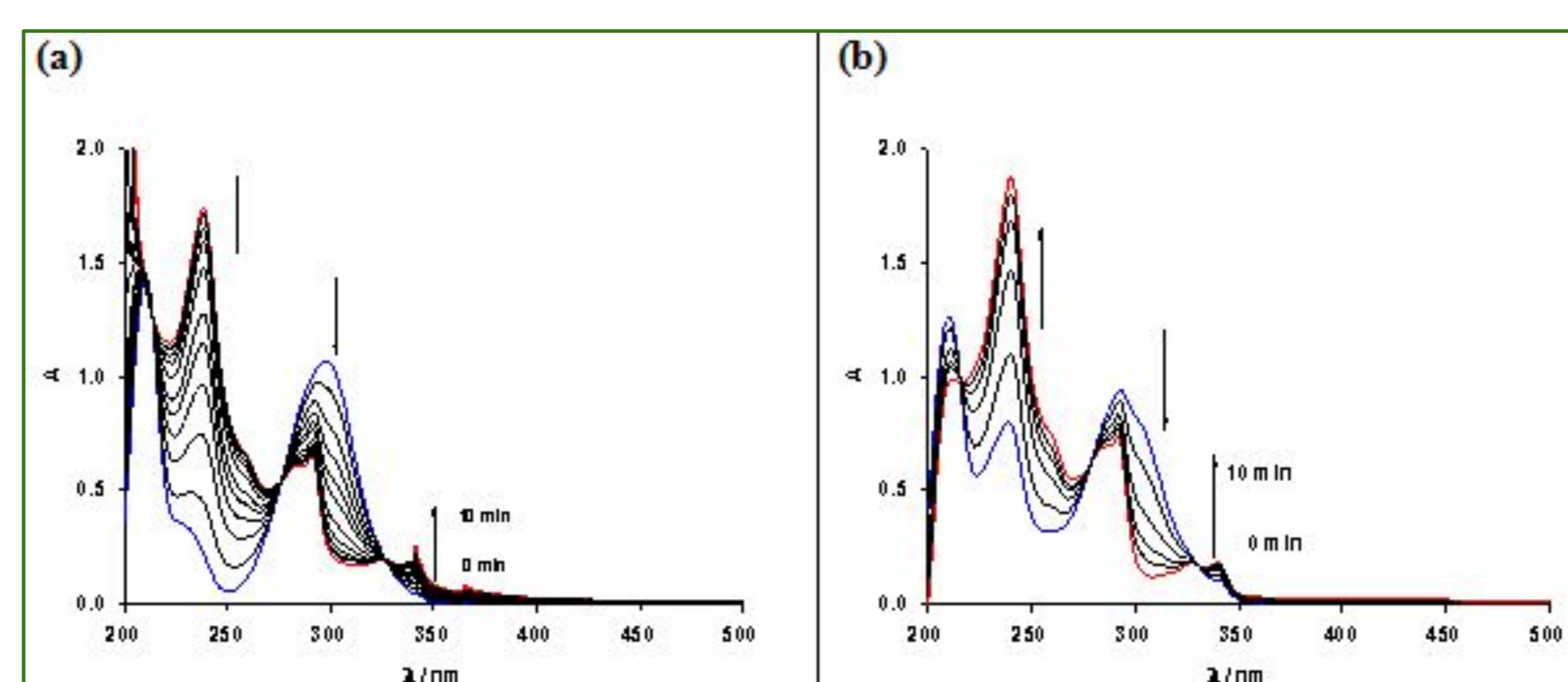


Figura 1: Variación de los espectros de absorción UV-visible de TPA ( $\lambda = 254$  nm; Concentración:  $5.0 \times 10^{-5}$  mol. $dm^{-3}$ ) en (a) metanol y (b) solución micelar SDS (0.10 mol. $dm^{-3}$ ) en atmósfera de aire.

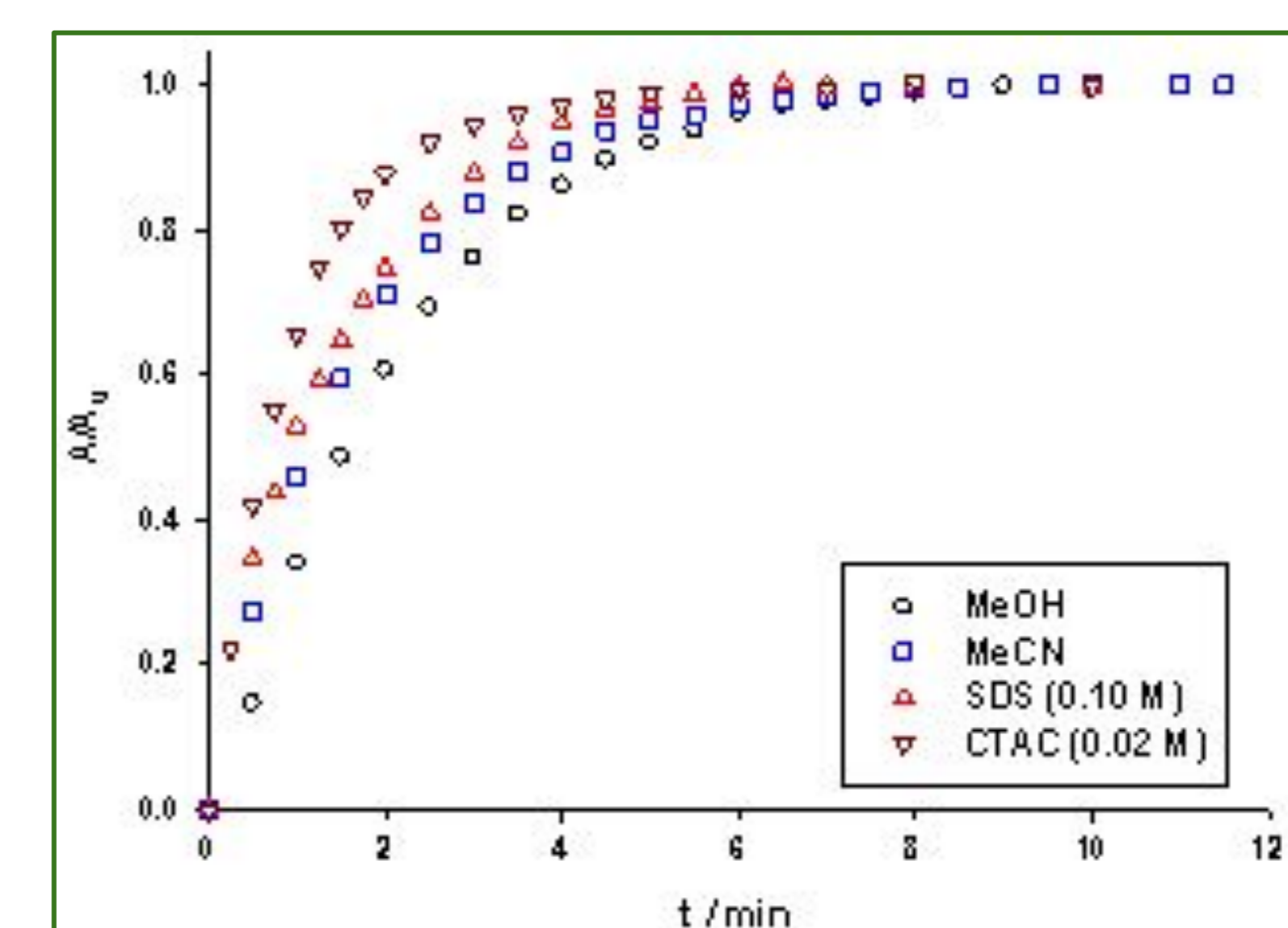


Figura 2: Absorbancia relativa ( $A/A_0$ ) vs. el tiempo de formación de N-PhCA registrada a 345 nm por irradiación directa ( $\lambda = 254$  nm) de TPA ( $5.0 \times 10^{-5}$  mol. $dm^{-3}$ ) en: (o) metanol; (□) acetonitrilo; (Δ) solución micelar de SDS (0,10 mol. $dm^{-3}$ ) y (▼) Solución micelar de CTAC (0,020 mol. $dm^{-3}$ ).

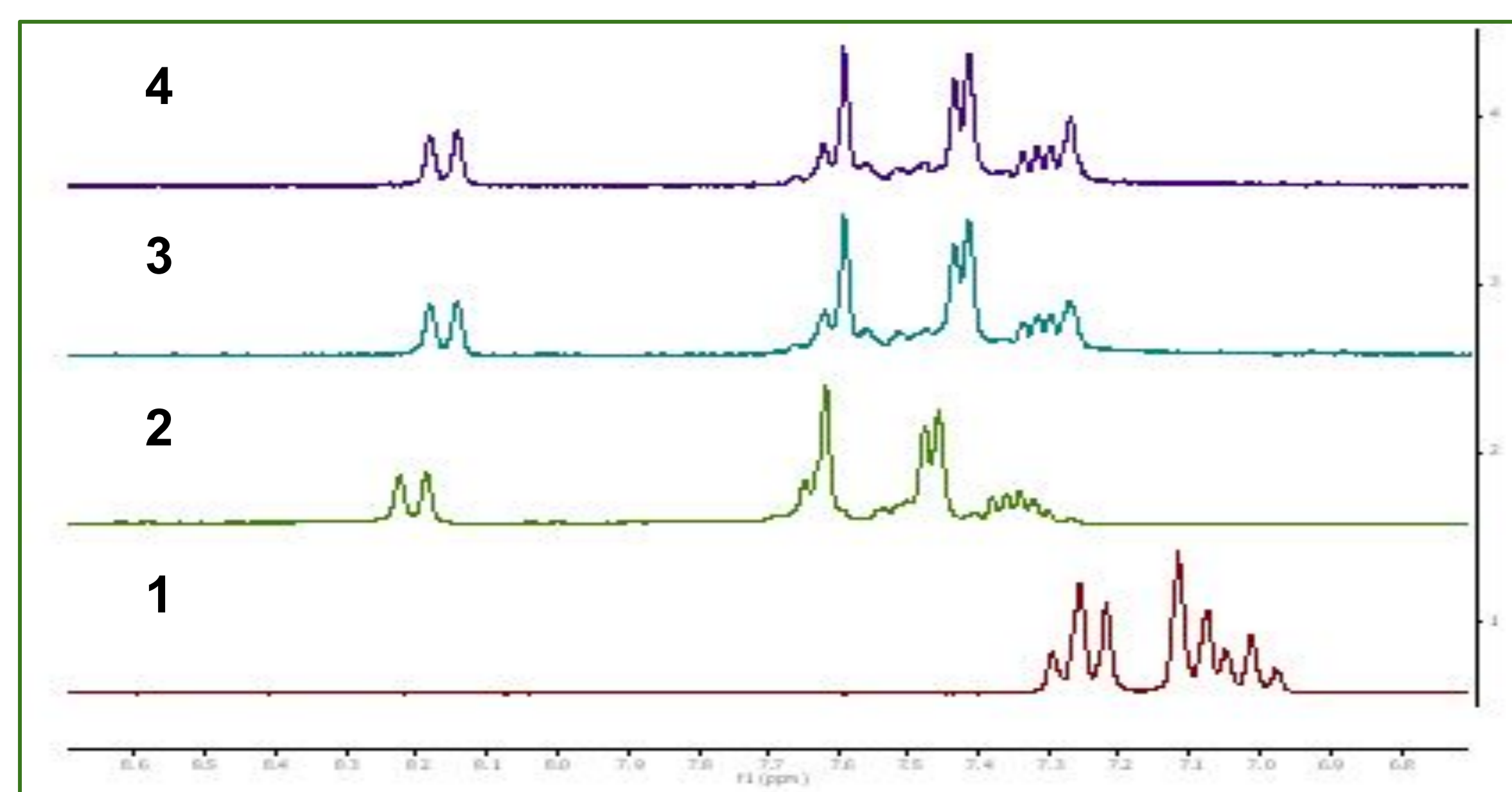


Figura 3: Espectros de RMN protónico (200 MHz) de: (1) TPA; (2) N-PhCA; (3) Solución irradiada de TPA en acetonitrilo (254 nm; Conc.:  $5 \times 10^{-4}$  mol. $dm^{-3}$ ; aire) durante 3 horas, y (4) Solución irradiada de TPA en metanol (254 nm; Conc.:  $5 \times 10^{-4}$  mol. $dm^{-3}$ ; aire) durante 3 horas.

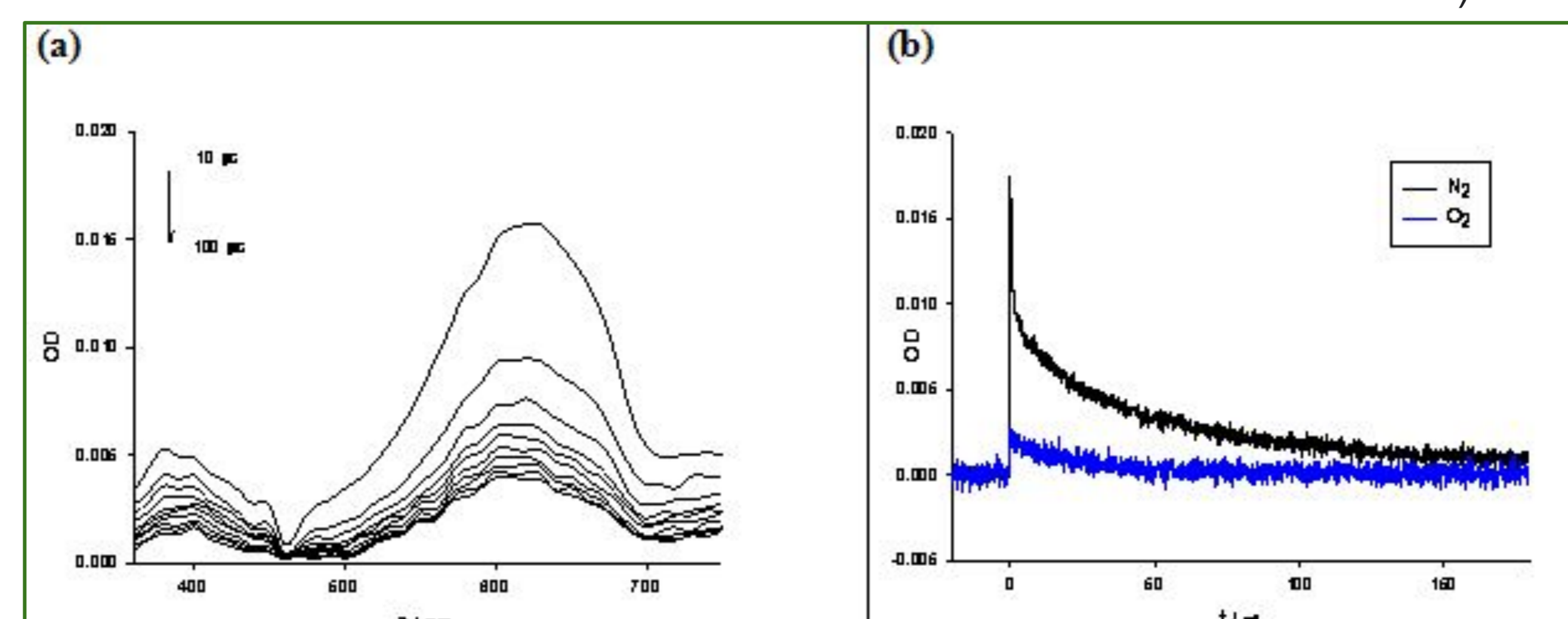
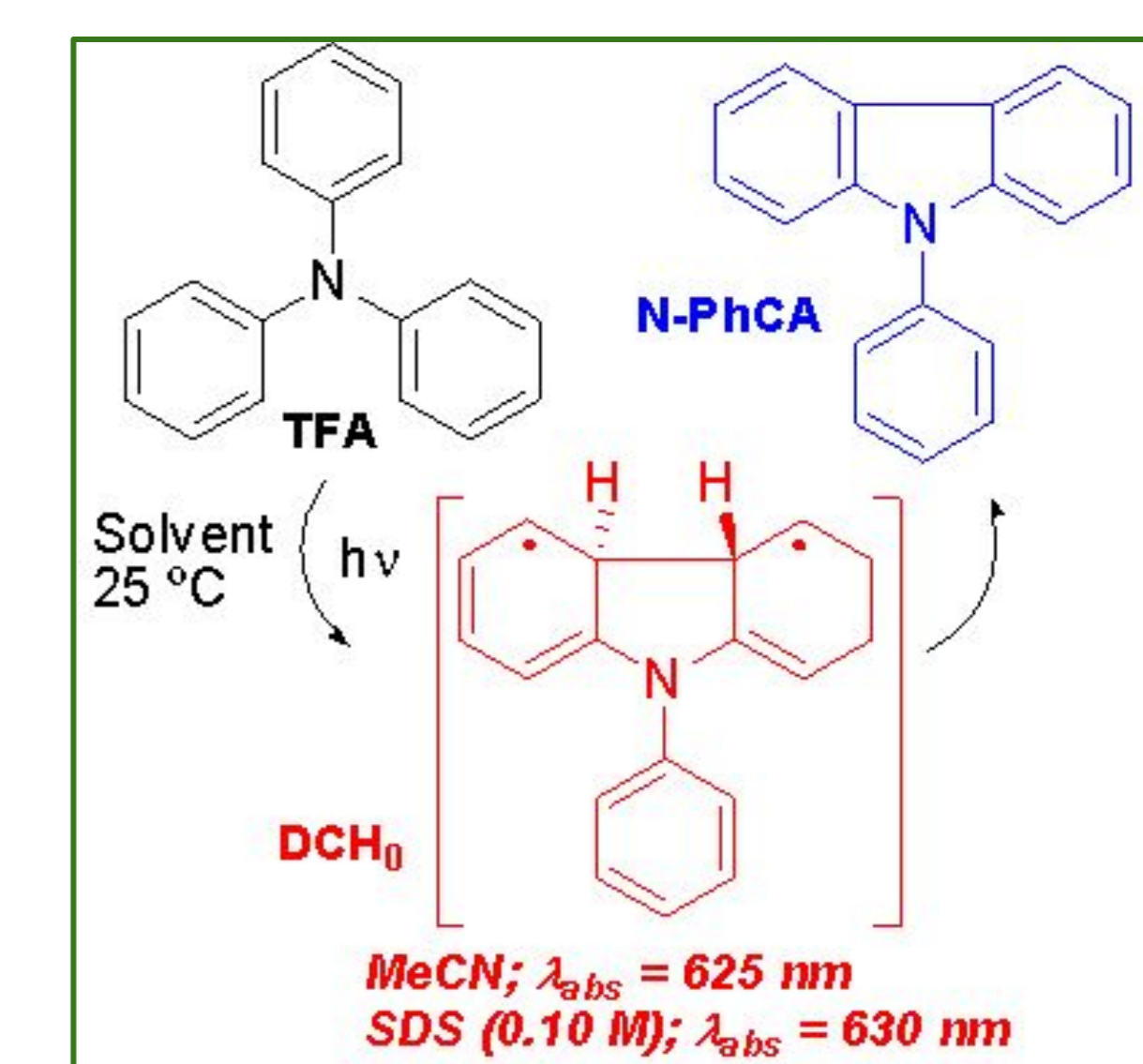


Figura 4: (a) Espectros de absorción UV-visible resuelto en el tiempo ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) en acetonitrilo saturado con  $N_2$  después de un pulso de láser de 355 nm. (b) Trazas del transiente N-fenil-4a,4b-dihidrocarbazol ( $DHC_0$ ) registradas en acetonitrilo a  $\lambda = 625$  nm después de un pulso de láser de 355 nm en atmósfera de  $N_2$  y  $O_2$ .



Esquema 2: Estructura del transiente  $DHC_0$  detectado por láser flash fotólisis (355 nm) en MeCN y SDS (0,10 M).

## CONCLUSIONES

- (1) La irradiación directa de TPA en diferentes solventes y en atmósfera de aire u oxígeno condujo a la formación de **N-fenilcarbazol (N-PhCA)** como principal fotoproducto después de 3 h de irradiación involucrando una **reacción pericíclica fotoinducida** (ver Esquema 1).
- (2) La espectroscopía UV-visible mostró que la TPA se fotoconvierte en N-PhCA eficientemente en **medio homogéneo** y en **medio micelar** (ver Figura 1).
- (3) El hecho que los tres **puntos isobésticos** centrados a 225, 278 y 315 nm **no se modifiquen en función del tiempo** nos indica que la fotorreacción produce limpiamente N-PhCA (ver Figura 1).
- (4) La **espectroscopía de RMN protónica** del crudo de fotorreacción obtenido luego de irradiar (254 nm) TPA en acetonitrilo y en metanol, respectivamente, mostró un **consumo cuantitativo** de TPA formándose aproximadamente un 95% de N-PhCA (ver Figura 3). En la misma figura se muestran los espectros de TPA (**espectro (1)**) y el del N-PhCA (**espectro (2)**) de modo de mostrar la total fotoconversión del sustrato.
- (5) La **superposición de las curvas de absorbancia relativa** ( $A/A_0$ ) en función del tiempo muestran que la formación de N-PhCA ocurre en forma **eficiente** y que **depende del solvente** de reacción (ver Figura 2).

- (6) La **velocidad** de formación de N-PhCA es más **lenta** cuando el **solvente es polar y prótico**, como lo es el metanol. Tal comportamiento se lo atribuimos a la formación de **punto de hidrógeno** entre el par de electrones del grupo amino y el metanol inhibiendo la ciclación.
- (7) La **velocidad** de formación de N-PhCA es más **rápida** en **soluciones micelares** de SDS y CTAC debido a que estos **medios confinados** le confiere la **hidrofobicidad** adecuada e inhibe la formación de punto de hidrógeno entre sustrato y el agua (ver Figura 2).
- (8) La técnica de **láser flash fotólisis** permitió **caracterizar** al transiente N-fenil-4a,4b-dihidrocarbazol ( $DHC_0$ ) en acetonitrilo a través de su espectro de absorción UV-visible (ver Figura 4(a)). Espectros similares se obtuvieron en soluciones micelares de SDS y CTAC.
- (9) La traza del transiente a 625 nm en atmósfera de  $N_2$  muestra un **comportamiento biexponencial** (ver Figura 4(b)) que se atribuye a la **competencia entre la reversión del transiente a TPA y la formación de fotoproducto**. Los valores de las constantes de velocidades son:  $k_d = 1,9 \times 10^5$  s $^{-1}$  y  $k_R = 1,8 \times 10^9$  M $^{-1}$ .s $^{-1}$ .
- (10) La traza del transiente registrada en atmósfera de  $O_2$  muestra un **comportamiento monoexponencial** (ver Figura 4(b)) y corresponde a un proceso de **pseudo primer orden** al **reaccionar el transiente  $DHC_0$  con oxígeno molecular** debido a que la concentración de transiente es mucho menor que la de oxígeno,  $[DHC_0] = 7,1 \times 10^{-7}$  M y  $[O_2] = 2,0 \times 10^{-3}$  M.
- (11) Los valores de las **constantes de velocidad**  $k_{O_2}$  en MeCN y en SDS (0,10 M) son iguales a:  $2,7 \times 10^7$  M $^{-1}$ .s $^{-1}$  y  $5,3 \times 10^6$  M $^{-1}$ .s $^{-1}$ , respectivamente.