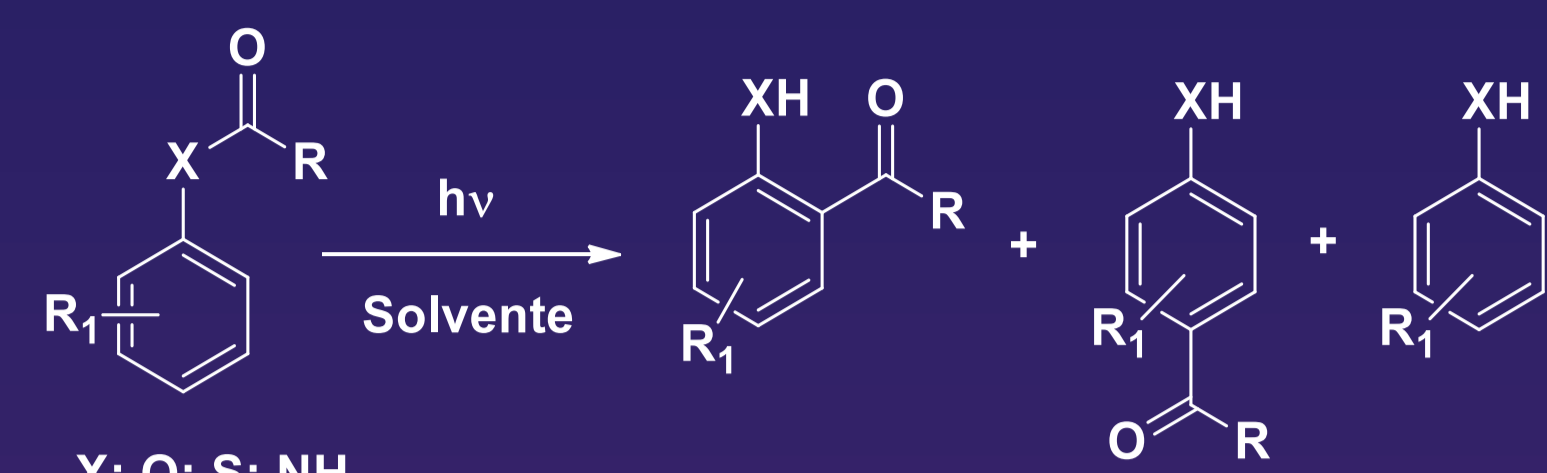


Introducción

El fotorreordenamiento de Fries fue descubierto por Anderson y Reese en 1960. La fotorreacción ocurre eficientemente en medio homogéneo y microheterogéneo cuando se irradian sustratos aromáticos que presentan grupos funcionales tales como ésteres, tioésteres y amidas.

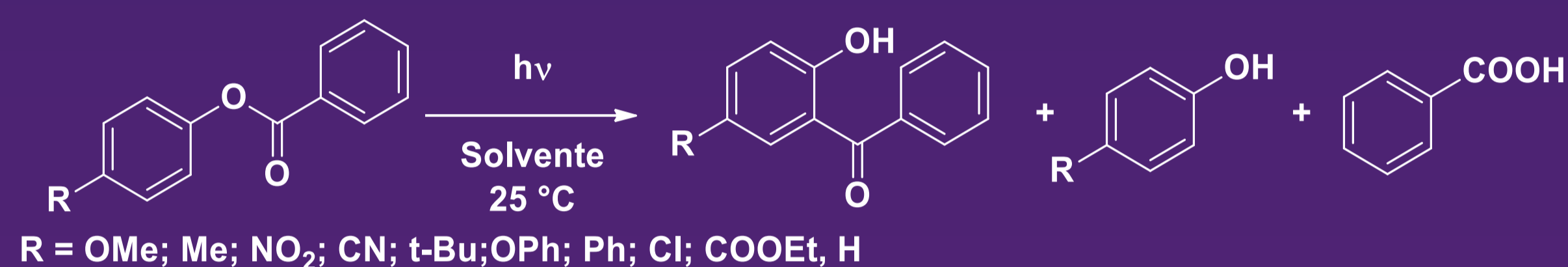


X: O; S; NH
R: alquilo o arilo R₁: sustituyentes donores y atractores de electrones.

La irradiación de benzoatos de arilos permite obtener 2'-hidroxibenzofenonas que son compuestos interesantes ya que se utilizan como filtros solares, entre otras aplicaciones sintéticas. Con el objeto de preparar 2'-hidroxibenzofenonas con alto rendimiento y regioselectividad, en esta comunicación presentamos los resultados del fotorreordenamiento de Fries de algunos benzoatos de arilo en medios homogéneo y microheterogéneo.

Estudio de la Fotorreacción

El fotorreordenamiento de Fries se estudió empleando una serie de benzoatos de arilo *p*-sustituídos en medio homogéneo y microheterogéneo excitando las soluciones a 254nm a temperatura ambiente. Dicha fotorreacción se indica a continuación.



R = OMe; Me; NO₂; CN; t-Bu; OPh; Ph; Cl; COOEt, H

El seguimiento de la fotorreacción se realizó usando la espectroscopia UV-Visible. En la **Figura 1** se muestran los cambios de los espectros de absorción en función del tiempo. La nueva banda ubicada al rojo cuya absorción aumenta con el tiempo corresponde a la transición *n,π** del grupo carbonilo de la 2-hidroxibenzofenona y la formación de la 2-hidroxibenzofenona en función del tiempo.

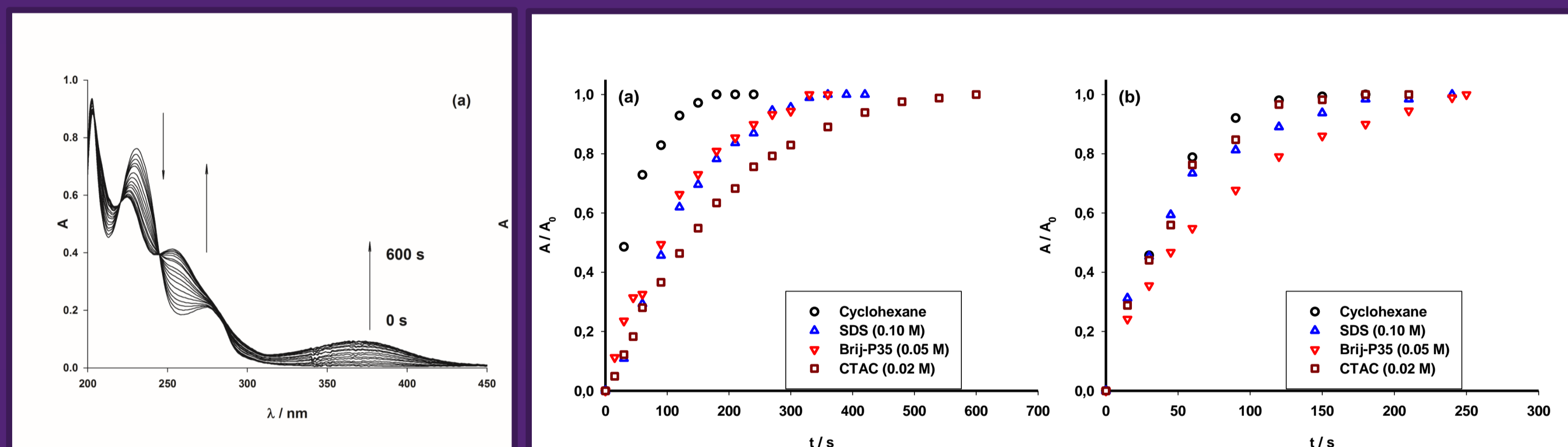


Figura 1 (izquierda). Variación de los espectros UV-visible con el tiempo de irradiación del benzoato de *p*-nitrofenilo en ciclohexano (λ_{exc} : 254 nm; C: 5×10^{-5} M), (**centro y derecha**). Absorbancias relativas (A/A_0) de formación de 2-hidroxibenzofenonas en función del tiempo de irradiación: (a) benzoato de *p*-metoxifenilo; (b) benzoato de *p*-carboxietilfenilo.

Benzoatos de Arilo	Rendimientos Cuánticos de Reacción (ϕ_r)			
	Ciclohexano	SDS	Brij-P35	CTAC
OMe	0.30	0.13	0.12	0.29
OPh	0.37	0.79	0.21	0.17
Me	0.40	0.55	0.41	0.14
t-Bu	0.50	0.55	0.26	0.27
H	0.35	0.50	0.21	0.41
Ph	0.59	0.53	0.21	0.50
Cl	0.47	0.45	0.21	0.30
CN	0.51	0.45	0.10	0.14
NO ₂	0.02	0.01	0.01	0.05

Tabla 1. Rendimientos Cuánticos de Reacción para la irradiación de benzoatos de arilo *p*-sustituídos en los solventes estudiados.

Benzoatos de arilo	Rendimiento Químico(%)				
	Ciclohexano	SDS (0.10 mol.dm ⁻³)	Brij-P35 (0.10 mol.dm ⁻³)	CTAC (0.02 mol.dm ⁻³)	
	Benzofenonas	Fenoles	Benzofenonas	Benzofenonas	Benzofenonas
OMe	46	27	94	95	93
OPh	55	28	76	85	89
Me	42	22	70	92	88
t-Bu	59	27	85	89	87
H	40 ^b	30	90 ^c	92 ^c	90 ^c
Ph	41	23	87	90	84
Cl	52	21	92	95	97
COOEt	48	24	95	93	> 99
CN	38	19	80	78	> 99
NO ₂	31	34	44	56	N. R. ^d

Tabla 2. Rendimientos Químicos de Reacción para la irradiación de benzoatos de arilo *p*-sustituídos en los solventes estudiados. ^a Rendimiento del fotoproducto determinado por ¹H-RMN del crudo de reacción. Concentración del sustrato $5,10^{-3}$ M. ^b 4-hidroxibenzofenona también se observa en un 27%. ^c 4-hidroxibenzofenona también se observa entre un 8-10%. ^d NR: no se observa reacción.

Conclusiones Finales

La fotorreacción estudiada en el presente trabajo presenta alta selectividad en medio micelar, como así también sucede eficientemente en medio homogéneo (**Tabla 1 y Figura 1**), pero en este caso, con la consecuente formación de los fenoles respectivos. El rendimiento de la reacción fue superior al 80% (**Tabla 2**) en los sistemas micelares estudiados mientras que la formación de los respectivos fenoles no fue evidenciada, eliminando los subproductos de reacción. En el caso del nitroderivado, el efecto de átomo pesado favorece los procesos de desactivación disminuyendo los rendimientos químicos.

Los sustratos interactúan eficientemente con los surfactantes estudiados, evidencia que se presenta mediante 2D-RMN (NOESY) y espectroscopia UV-Visible, pudiendo determinar los valores de K_b para cada caso (**Figura 2 y Tabla 3**). A partir de las regresiones lineales de Energía Libre de Hammett se pudo determinar la influencia del sustituyente concluyendo que los grupos atractores de electrones aumentan la velocidad de la fotorreacción, mientras que los grupos dadores de electrones, la desaceleran (**Figura 3**). Por otro lado, mediante cálculos de TD-DFT se lograron predecir eficientemente las energías de las bandas de absorción tanto de los sustratos como de los productos reordenados (**Figura 4**).

Sección Experimental

Los fenoles, el cloruro de benzoilo y los surfactantes (SDS, Brij-P35, CTAC) son de origen comercial. Para preparar los sistemas micelares se utilizó Agua MilliQ. Los benzoatos de arilos se sintetizaron por el procedimiento de Schotten-Bauman y se caracterizaron por métodos físicos y espectroscópicos. Las reacciones fotoquímicas de los benzoatos de arilo se realizaron en ciclohexano y en solución acuosa de los surfactantes irradiando las soluciones con $\lambda_{exc} = 254$ nm a temperatura ambiente. Los rendimientos cuánticos se determinaron por espectroscopia UV-Visible utilizando una solución de KI, KIO₃ y bórax en agua como actinómetro ($\phi = 0.74$). Las constantes de asociación (K_b) se determinaron por espectroscopia UV-Visible titulando las soluciones de los benzoatos de arilo (5.0×10^{-5} M) con los distintos surfactantes y la localización del sustrato dentro de la micela se determinó por 2D-RMN (NOESY). Los rendimientos químicos se determinaron mediante ¹H-RMN, ¹³C-RMN. Cálculos de TD-DFT se utilizaron para predecir las energías de las bandas de absorción de los compuestos estudiados.

Constantes de Asociación (K_b)

Las constantes de asociación (K_b) se midieron utilizando la Ec. (1) a partir del cociente entre la ordenada al origen y la pendiente de la regresión lineal.

$$K_b = \frac{[\text{Complejo}]}{[\text{Sustrato}][\text{Surfactante}]} \xrightarrow{\text{Ley de Lambert-Beer}} \frac{A_0}{A - A_0} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_c} + \frac{\epsilon_s}{\epsilon_c K_b} \cdot \frac{1}{[C_d]} \quad \text{Ec. (1)}$$

Benzoatos de Arilo	K_b / M^{-1}		
	SDS	Brij-P35	CTAC
OMe	1402	1398	70
OPh	80	581	31
Me	127	69	24
t-Bu	539	423	26
H	42	63	16
Ph	10	26	22
Cl	10	162	33
COOEt	102	1774	157
CN	18	1394	41
NO ₂	74	181	32

Tabla 3. Valores de las constantes de asociación de los benzoatos de arilo *p*-sustituídos.

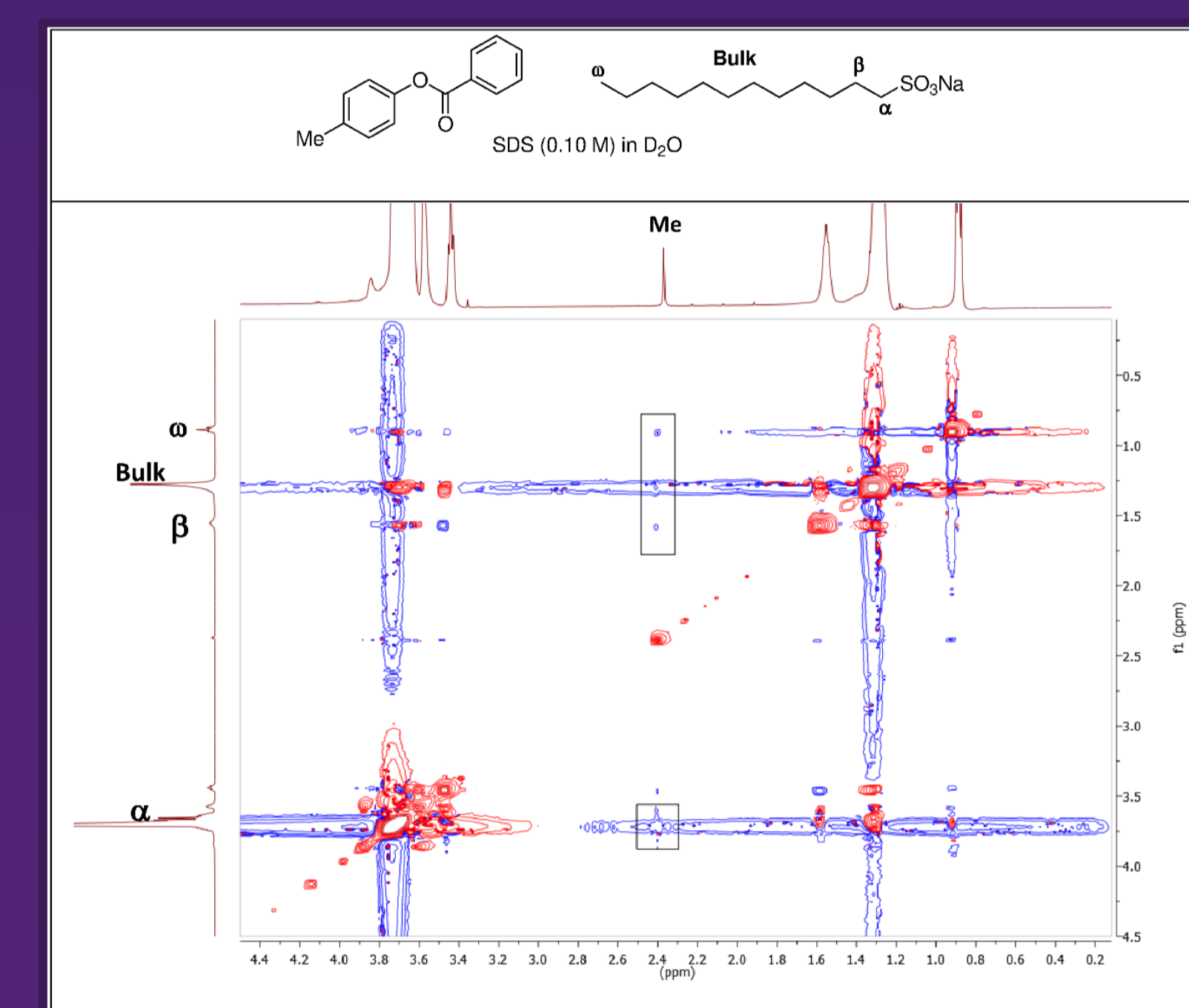


Figura 2. Espectro 2D-RMN (NOESY) del benzoato de *p*-metilfenilo en solución de SDS 0,1M en D₂O.

En la **Figura 2** se observa que los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono α , β y del bulk del detergente correlacionan a distancia con los átomos de hidrógeno del grupo metilo como así también con los de los anillos aromáticos, concluyendo que el sustrato se encuentra en el interior de la micela.

Efecto del sustituyente

Para estudiar el efecto del sustituyente en la velocidad de formación de las distintas benzofenonas sustituidas en la banda de absorción de mínima energía en el espectro UV-Vis se aplicó la relación lineal de energía libre de Hammett obteniéndose los gráficos mostrados en la **Figura 3**.

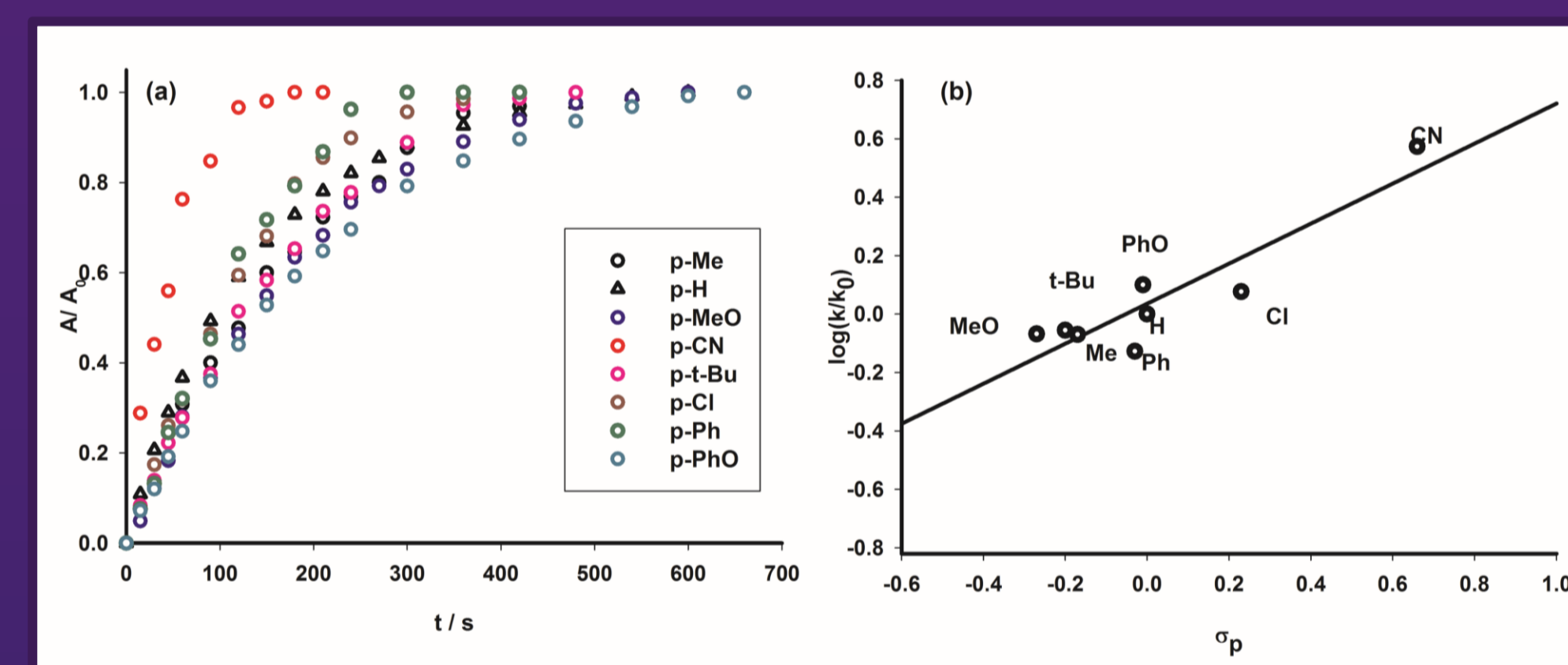


Figura 3. Curvas de la cinética de formación de las 2-hidroxibenzofenonas (a). Relación Lineal de Energía Libre de Hammett para distintos sustituyentes en CTAC 0,02M (b).

Por otro lado se estimaron las energías de las bandas de absorción de los benzoatos de fenilo *p*-sustituídos como así también de los fotoproductos reordenados obteniendo las relaciones lineales mostradas en la **Figura 4**.

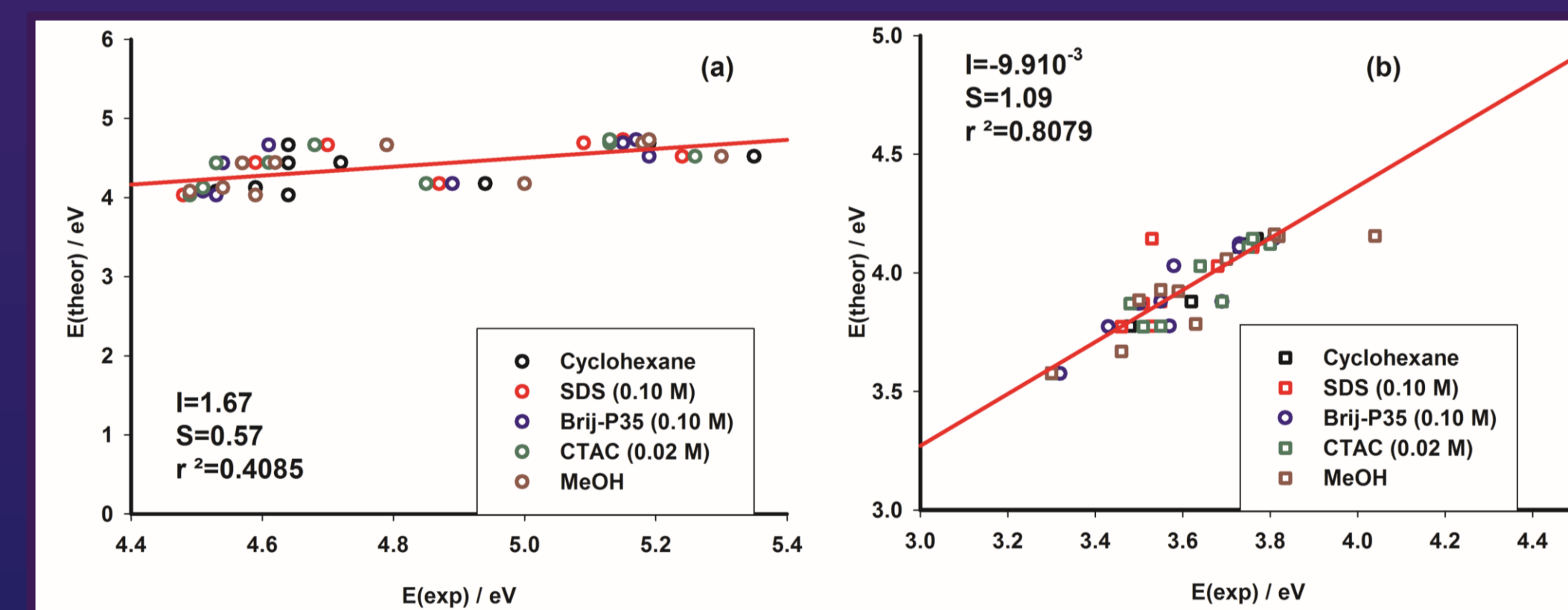


Figura 4. Relación Lineal de Energía Libre de Hammett para los benzoatos de arilo (a) y las 2-hidroxibenzofenonas (b).