



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Orgánica

**Estudio de la reacción fotoinducida
de electrociclación de triarilaminas mono, di y trisustituidas en
diferentes solventes para la preparación de carbazoles
sustituidos**

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la
Universidad de Buenos Aires en el área de Química orgánica

Lic. Iván Exehomio Romero Cordero

Director de Tesis: Dr. Sergio M. Bonesi.

Co-Director de Tesis: Dr. Alberto Postigo.

Consejero de Estudios: Dr. Sergio Hernán Szajnman.

Lugar de Trabajo: Departamento de Química Orgánica y Cátedra de Química Orgánica I. Facultad de Farmacia y Bioquímica – UBA

Buenos Aires, 2025

Estudio de la reacción fotoinducida de electrociclación de triarilaminas mono, di y trisustituidas en diferentes solventes para la preparación de carbazoles sustituidos.

El presente trabajo de Tesis Doctoral se centra en el estudio de la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas para la obtención de carbazoles, núcleos heterocíclicos de interés científico y tecnológico. En el primer capítulo se introduce el valor del núcleo carbazólico y se revisan métodos sintéticos, con énfasis en la construcción del anillo B del heterociclo.

El segundo capítulo aborda la fotorreacción de triarilaminas en acetonitrilo bajo irradiación a 254 nm, destacando el efecto inhibitorio de grupos atractores de electrones por formación de complejos de transferencia de carga (CTC). Se realizaron correlaciones de energía libre de Hammett para analizar estos efectos y se propuso un mecanismo.

El tercer capítulo examina la influencia del solvente, concluyendo que la reacción es más eficiente en medios polares como metanol y acetonitrilo. Se estudió cómo el solvente afecta los CTC en triarilaminas sustituidas y se estableció que el estado triplete es el intermedio fotorreactivo clave.

En el cuarto capítulo se presenta una metodología fotoquímica y sostenible para la perfluoroalquilación de triarilaminas mediante transferencia electrónica a través de complejos EDA, empleando acetona como fotosensibilizador, logrando buenos rendimientos y alta regio- y quimioselectividad.

El quinto capítulo compara la eficiencia de la irradiación directa con la fotosensibilizada por acetona, siendo esta última más eficaz, especialmente en compuestos perfluoroalquilados. La regioselectividad observada se correlacionó exitosamente con estudios computacionales.

Finalmente, el sexto capítulo detalla la metodología experimental utilizada a lo largo del trabajo.

Palabras claves: Triarilaminas, carbazoles, electrociclación $[6\pi]$, complejo de transferencia de carga (CTC), complejos EDA, regioselectividad.

Study of the photoinduced electrocyclization reaction of mono-, di-, and trisubstituted triarylamines in different solvents for the synthesis of substituted carbazoles.

This doctoral thesis focuses on the study of the photoinduced $[6\pi]$ electrocyclization reaction of triarylamines for the synthesis of carbazoles—heterocyclic scaffolds of scientific and technological relevance. The first chapter introduces the significance of the carbazole nucleus and reviews synthetic methods, with particular emphasis on the construction of ring B of the heterocycle.

The second chapter explores the photoreaction of triarylamines in acetonitrile under 254 nm irradiation, highlighting the inhibitory effect of electron-withdrawing groups due to the formation of charge transfer complexes (CTCs). Hammett free energy correlations were performed to analyze these substituent effects, and a reaction mechanism was proposed.

The third chapter examines the solvent effect, concluding that the reaction proceeds more efficiently in polar solvents such as methanol and acetonitrile. The impact of solvent polarity on the formation and stability of CTCs in substituted triarylamines was investigated, establishing the triplet state as the key photoreactive intermediate.

The fourth chapter presents a sustainable and photochemical methodology for the perfluoroalkylation of triarylamines via electron transfer from EDA complexes, using acetone as a photosensitizer. This approach provided good yields and high regio- and chemoselectivity.

The fifth chapter compares the efficiency of direct irradiation with acetone-sensitized photoreactions, the latter proving more effective, particularly for perfluoroalkylated compounds. The observed regioselectivity was successfully supported by computational studies.

Finally, the sixth chapter details the experimental procedures employed throughout the course of the research.

Keywords: triarylamines, carbazoles, $[6\pi]$ electrocyclization, charge-transfer complexes (CTCs), EDA complexes, regioselectivity.

Agradecimientos

Agradezco al CONICET por la beca y el financiamiento que hicieron posible esta tesis doctoral. También agradezco a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires por toda la formación académica recibida durante estos años, y a la Facultad de Farmacia y Bioquímica, que se convirtió en mi segunda casa a lo largo de esta aventura.

A mis directores, el Dr. Sergio Bonesi y el Dr. Alberto Postigo, quienes formaron una dupla maravillosa, llena de ideas, que supo impulsarme y guiarme a lo largo de estos años de investigación, sacando lo mejor de mí en cada etapa del trabajo. Con Sergio nunca faltó el entusiasmo para avanzar; con Alberto, su calma y objetividad siempre me transmitieron la confianza necesaria para seguir. Se convirtieron en verdaderos mentores, y sus enseñanzas quedarán grabadas en mí.

Hablando de mentores, agradezco también al Dr. Gustavo Cabrera, quien en 2014 me abrió las puertas de su laboratorio en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, primero para mi tesis de grado y luego para la de maestría. Con su paciencia y dedicación, me mostró lo apasionante de la química orgánica, que desde entonces quise seguir aprendiendo.

También quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Beatriz Lantaño, de la Facultad de Farmacia y Bioquímica, por estar siempre dispuesta a colaborar con cada detalle experimental en la preparación de trifenilaminas sustituidas; al Dr. Sebastián Barata, por su entusiasmo y sus ideas en las reacciones de perfluoralquilación; y a la Dra. Margarita Vallejos, de la Universidad Nacional del Nordeste (Corrientes), por su valiosa colaboración en los cálculos computacionales.

A mis colegas de las facultades de Ciencias Exactas y Naturales y de Farmacia y Bioquímica de la UBA, quienes me acompañaron de distintas formas durante esta experiencia. En especial a Dami, Sergio, Erwin, Daniela, Sol, Sheila y Loydel.

Quiero agradecer muy especialmente a mi amigo José “Veci”, por ayudarme a expresar mis ideas creativas de una manera tan estética y significativa en las tapas de revista que surgieron a partir de esta tesis.

Gracias a mis viejos amigos y a los nuevos que la vida me fue regalando, tanto a quienes dejé allá como a quienes conocí acá. Gracias por darme espacios para reír, desahogarme y aprender también de ustedes y sus luchas. Gracias Luz, Alex, Luis, Norge, Barbie, Apu, Anita, Génesis, Lourdesita, Daniela, José y David.

A mis compañeros de la Soka Gakkai Argentina, por su aliento constante en cada encuentro, y muy especialmente a mi mentor de vida, Daisaku Ikeda, por impulsarme

Agradecimientos

siempre a seguir creciendo, a alcanzar mis metas y, sobre todo, a no rendirme jamás y alentar también a los demás.

Finalmente, quiero agradecer a mi principal fuente de apoyo: mi familia.

A mi compañero de vida, Carlos, por escucharme en los momentos de queja y en los de alegría, por consolarme, por celebrar conmigo cada paso, por estar siempre, de forma incondicional.

A mis gatos, Detective Miao y Aurorita, por acompañarme y sentarse a mi lado en tantos momentos de estudio y escritura.

A mi hermano Ángel, por ser un ejemplo en la lucha por las propias convicciones, y por mostrarme lo que significa convertirse en investigador científico.

A mi hermana Teresa, por estar siempre presente pese a los kilómetros de distancia. Y a mis sobrinos, Ellencita, Yihad, Iad, Bastián y el pequeño Augusto, por regalarme tantas risas y ternura.

Y, por último, a mis padres, Heriberto y Evangelina, por cuidarme, quererme y protegerme, por educarme con amor. En especial, a ti mamá: gracias infinitas por ser un ejemplo de lucha y resiliencia, por enseñarme el valor de la educación y por creer en mí, apoyándome desde el principio en esta idea de hacer un doctorado lejos de mi país

Dedicatoria

A la señora Eva.

Porque con su amor, su lucha y su fe en mí, sembró esta conquista muchos años
antes de que yo la soñara.

*Hay situaciones en la vida que uno siente como si hubiera entrado en un túnel oscuro.
Pero una vez que atravesamos el túnel, podemos volver a disfrutar de un hermoso
paisaje. Lo importante es no detenerse a mitad de camino y seguir esforzándonos y
perseverando hasta el final, basados en la fe.*

Josei Toda.

CAPÍTULO 1.....	1
Introducción.....	1
1.1 Métodos térmicos y electroquímicos para la obtención de carbazoles.....	2
1.2 Métodos fotocatalizados y fotoquímicos para la obtención de carbazoles	6
1.3 Trabajo por desarrollarse en esta tesis.....	16
1.4 Referencias.....	18
CAPÍTULO 2.....	21
Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.....	21
2.1 Introducción.....	21
2.2 Preparación de triarilaminas mono, di y trisustituidas.....	22
2.3 Fotoquímica de triarilaminas mono sustituidas.....	24
2.4. Fotoquímica de triarilaminas di y trisustituidas.....	32
2.5 Efecto del sustituyente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de las trifenilaminas (1 – 16).....	37
2.6 Absorción y emisión de fluorescencia de las trifenilaminas (1 – 16).....	38
2.7. Conclusiones.....	45
2.8. Referencias.....	47
CAPÍTULO 3.....	49
Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas.....	49
3.1 Introducción.....	49
3.2 Espectros de absorción UV visible y de emisión fluorescente de triarilaminas mono, di y trisustituidas.....	50
3.3. Fotoquímica de triarilaminas mono, di y trisustituidas en diferentes solventes.....	64
3.4 Supresión (<i>quenching</i>) de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en diversos solventes.....	73
3.5. Propuesta de mecanismo de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas considerando supresión (<i>quenching</i>) del triplete.....	79
3.6. Conclusiones.....	81
3.7. Referencias.....	84
CAPÍTULO 4.....	87
Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida.....	87
4.1. Introducción.....	87
4.2. Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas.....	95
4.3. Complejo EDA involucrado en la reacción de perfluoralquilación de trifenilaminas.....	109
4.4 Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de perfluoralquilación de trifenilaminas mediante un complejo EDA formado entre TMEDA/ <i>n</i> -C _n F _{2n+1} I	114

4.5 Propiedades fotofísicas de trifenilaminas perfluoralquiladas.....	116
4.6. Preparación fotoinducida de carbazoles perfluoralquilados.	120
4.7. Mecanismo propuesto para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas perfluoralquiladas.	127
4.8 Propiedades fotofísicas de carbazoles perfluoralquilados.	130
4.9 Conclusiones.....	133
4.10 Referencias.	135
CAPÍTULO 5.....	140
Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.	140
5.1 Introducción.....	140
5.2 Reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de triarilaminas sustituidas con grupos donores y aceptores de electrones.	145
5.3 Reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de trifenilaminas sustituidas con grupos perfluoralquilo, atractores de electrones por efecto inductivo.	153
5.4 Efecto del sustituyente en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de triarilaminas.....	167
5.4. Propiedades fotofísicas de triarilaminas.	170
5.5 Mecanismo de reacción propuesto de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de triarilaminas en acetona.	177
5.6 Estudio computacional de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas.....	179
5.7 Conclusiones.....	191
5.8 Referencias.	194
Capítulo 6.	197
Detalles experimentales y caracterización de compuestos.	197
6.1 Materiales e instrumental analítico.	198
6.2 Preparación de las trifenilaminas (2 – 16).....	200
4-metiltrifenilamina (2).....	200
4-aminotrififenilamina (3).....	201
4-clorotrififenilamina (4).....	201
4-formiltrifenilamina (5).....	202
4-acetiltrifenilamina (6)	202
4-nitrotrifenilamina (7)	203
4,4'-dimetiltrifenilamina (8)	204
4-bromo- <i>N,N</i> -(4-metoxifenil)anilina (9)	204
4,4'-diformiltrifenilamina (10).....	205
4,4'-diacetiltrifenilamina (11)	206
4,4'-dinitrotrifenilamina (12).....	207

Tri- <i>p</i> -tolilamina (13)	207
Tris-(4-formilfenil)amina (14)	208
Tris-(4-acetilfenil)amina (15).....	209
Tris-(4-nitrofenil)amina (16)	209
6.3 Preparación de las trifenilamina perfluoralquiladas (17 – 27).....	210
6.3.1 Procedimiento general para la preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas (17) y (19 – 27).....	210
6.3.2 Procedimientos probados para la reacción de trifluormetilación de la trifenilamina (1).	212
6.3.3 Caracterización completa de trifenilaminas perfluoralquiladas (17 – 27).....	212
4-Perfluorbutiltrifenilamina (17).....	212
4-Trifluormetiltrifenilamina (18)	213
4-Perfluorpropiltrifenilamina (19)	213
4-Perfluorhexiltrifenilamina (20).....	214
4-Perfluorociltrifenilamina (21).....	214
4-perfluordeciltrifenilamina (22)	215
4-Amino-3-perfluorbutiltrifenilamina (23).....	215
Di-4-tolil-4-perfluorbutiltrifenilamina (24).....	215
4-((4-Formilfenil)(fenil)amino)-2-perfluorbutilbenzaldehído (25)	216
4-Perfluorbutil- <i>N</i> -fenil- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolil)anilina (26)	216
4,4'-diperfluorbutiltrifenilamina (27)	217
6.4 Procedimiento general para la preparación de carbazoles por irradiación directa con luz de 254 nm.	217
6.5 Procedimiento general para el seguimiento en el tiempo de la irradiación directa con luz de 254 nm de trifenilaminas a través de espectroscopia de absorción UV visible.	218
6.6 Procedimiento general para la determinación de espectros de emisión fluorescente de trifenilaminas y carbazoles.	218
6.7 Espectros normalizados de absorción UV visible (línea azul) y de emisión fluorescente (línea roja) de trifenilaminas (1 – 22), (24), (26) y (27) y carbazoles (1 ^a), (17b – 22b), (24b), (26b/226c) y (27b) registrados en acetonitrilo.	219
6.8 Procedimiento para la determinación de los perfiles de consumo relativo de las trifenilaminas (1 – 16) y constantes cinéticas de consumo (<i>k</i>) por espectroscopía de absorción UV visible.....	223
6.9 Procedimiento general para el análisis por HPLC de las mezclas producto de la irradiación directa con luz de 254 nm de trifenilaminas.	224
6.10 Supresión (<i>quenching</i>) de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de las trifenilaminas (1), (2), (4), (8) y (13) en diferentes solventes con TMDO.	224
6.11 Procedimiento general para la preparación de carbazoles por fotosensibilización de trifenilaminas en acetona con luz de 310 nm.	225

6.12 Seguimiento por HPLC de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas.	226
6.13 Procedimiento para la determinación de los perfiles de consumo relativo de las trifenilaminas (1 – 16) y constantes cinéticas de consumo (k) para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de trifenilaminas.	226
6.14 Rendimientos químicos para la irradiación directa en acetonitrilo ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm) y fotosensibilizada en acetona ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm) de trifenilaminas sustituidas ^a	227
6.15 Caracterización completa de los carbazoles obtenidos por irradiación en acetonitrilo ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm) y fotosensibilizada con acetona ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm) de trifenilaminas sustituidas.	228
9-Fenil-9 <i>H</i> -carbazol (1a).....	228
Mezcla de 9-(<i>p</i> -tolil)-9 <i>H</i> -carbazol (2a) y 3-metil-9-fenil-9 <i>H</i> -carbazol (2b).....	228
9-(4-Aminofenil)-9 <i>H</i> -carbazol (3a)	229
9-(4-Clorofenil)-9 <i>H</i> -carbazol (4a) y 3-cloro-9-fenil-9 <i>H</i> -carbazol (4b)	229
Mezcla de 3-metil-9-(4-metilfenil)-9 <i>H</i> -carbazol (8a) y 3,6-dimetil-9-fenil-9 <i>H</i> -carbazol (9b)	230
Mezcla de 3-metoxi-9-(4-metoxifenil)-9 <i>H</i> -carbazol (9a) y 3,6-dimetoxi-9-fenil-9 <i>H</i> -carbazol (9b)	230
3,6-dimetil-(9-metilfenil)-9 <i>H</i> -carbazol (13a)	231
9-Fenil-3-perfluorbutil-9 <i>H</i> -carbazol (17b).....	231
Mezcla de 9-(trifluormetilfenil)-9 <i>H</i> -carbazol (18a) y 9-fenil-3-trifluormetil-9 <i>H</i> -carbazol (18b)	232
9-Fenil-3-perfluorpropil-9 <i>H</i> -carbazol (19b).....	232
9-Fenil-3-perfluorhexil-9 <i>H</i> -carbazol (20b)	233
9-Fenil-3-perfluorocetil-9 <i>H</i> -carbazol (21b)	233
9-Fenil-3-perfluordecil-9 <i>H</i> -carbazol (22b)	234
3-Metil-6-perfluorbutil-9-(4-metilfenil)-9 <i>H</i> -carbazol (24b)	234
Mezcla de 3-perfluorbutil-9-(4-metilfenil)-9 <i>H</i> -carbazol (26b) y 3-metil-6-perfluorbutil-9-fenil-9 <i>H</i> -carbazol (26c).....	235
3,6-Diperfluorbutil-9-fenil-9 <i>H</i> -carbazol (27b).....	236
6.16 Determinación de la constante de asociación de los complejos formados por las 4,4'-diformiltrifenilamina (10) y trifenilamina (1) con yoduro de perfluorbutilo.	236
6.17 Titulación por RMN de ¹⁹ F de yoduro de perfluorbutilo con TMEDA en acetonitrilo deuterado y determinación de la constante de asociación del complejo EDA.	237
6.18 Procedimiento para cálculos computacionales.	238
6.19 Referencias.	240
Publicaciones.	244
Tapas de revistas.	245
Presentaciones en eventos científicos y premios.	245

Listado de abreviaturas y símbolos.

*	Estado Excitado
APCI	Ionización química a presión atmosférica (<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>)
CD ₃ CN	Acetonitrilo deuterado
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CI	Conversión Interna
COSY	<i>CO</i> rrrelation <i>Sp</i> ectroscop <i>Y</i>
CTC	Complejo de transferencia de Carga
Cy	Ciclohexano
DCM	Diclorometano
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DFT	Teoría del funcional de la densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
DHC ₀	Dihidrocarbazol
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
EDA	Complejo Donor-Aceptor de electrones (<i>Electron Donor-Acceptor complex</i>)
ESI	Ionización por electrospray (<i>Electrospray Ionization</i>)
ET	Transferencia electrónica (<i>Electron Transfer</i>)
ET	Energía triplete
Et ₂ O	Éter dietílico
FC	Fotocatalizador
HAT	Transferencia de átomo de Hidrógeno (<i>Hydrogen Atom Transfer</i>)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
HR-MS	Espectrometría de masas de alta resolución (<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>)
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence - Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
$h\nu$	Radiación
ISC	Cruce intersistema
k	Constante cinética
K	Constante de asociación
K _{SV}	Constante de Stern-Volmer
LED	Diodo Emisor de Luz (<i>Light-Emitting Diode</i>)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MeCN	Acetonitrilo
MeOH	Metano
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
NCS	<i>N</i> -Clorosuccinimida
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
OLED	Diodo Orgánico Emisor de Luz (<i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
p.f	Punto de fusión
PC	<i>Photocatalysts</i>

Abreviaturas y símbolos

PET	Transferencia Electrónica Fotoinducida (<i>Photoinduced Electron Transfer</i>)
ph	Fenilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S ₀	Estado singulete basal
S ₁	Primer estado singulete excitado
SCE	Electrodo de Calomel Saturado (<i>Saturated Calomel Electrode</i>)
SEA	Sustitución Electrofílica Aromática
SMD	Modelo de solvatación basado en la densidad (<i>Solvation Model Based on Density</i>)
SNA	Sustitución Nucleofílica Aromática
T ₁	Primer estado triplete
TFA	Trifenilamina
TFE	trifluoroetanol
THC	Tetrahidrocarbazol
THF	Tetrahidrofurano
TMDO	Dióxido de tetrametil 1,2-diazetina
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilendiamina
TS	Estado de transición (<i>Transition State</i>)
UV	Ultravioleta
δ	Desplazamiento químico
Δλ	Desplazamiento batocrómico/hipsocrómico
Δν	Desplazamiento de Stokes
λ	Longitud de onda
Φ _i	Rendimiento cuántico del evento i

CAPÍTULO 1.

Introducción.

El esqueleto de carbazol es una estructura heterocíclica de origen natural o sintético y posee múltiples aplicaciones en ciencia y tecnología. En la Figura 1.1 se muestra su estructura química junto con una familia de moléculas que contienen en su estructura al núcleo carbazol. Estas moléculas se destacan por su potencial en áreas como la química medicinal y la ciencia de los materiales. Por ejemplo, compuestos bioactivos tales como los derivados de la elipticina y de estaurosporina que actúan como agentes antitumorales [1], [2], las cabazomicinas A y B como antibióticos [1] y el carazolol y el carvedilol como antihipertensivos [3] se han informado en la literatura. Por otro lado, la molécula de carbazol presenta cuatro ventajas que la hacen atractiva para su investigación en el área de ciencias de los materiales: (i) es un material económico, (ii) es de fácil funcionalización en el átomo de nitrógeno, (iii) posee varias posiciones de unión en el esqueleto carbazólico, y (iv) cuenta con la aromaticidad que le confiere estabilidad en un amplio rango de temperaturas.[4] Dichas características o ventajas permiten el desarrollo de nuevos materiales tales como los compuestos A y B, dibujados en la Figura 1.1, que se usan para la fabricación de diodos emisores de luz orgánicos (OLED, por sus siglas en inglés) azul y rojo, respectivamente.[5] Asimismo, se ha informado de diindolo[3,2-*b*: 2',3'-*h*]carbazoles que se destacan por poseer potenciales propiedades para la fabricación de semiconductores [6] y de estructuras poliméricas derivadas de poli(2,7-carbazol) que tienen potencial aplicación como componentes en la fabricación de celdas solares.[7]

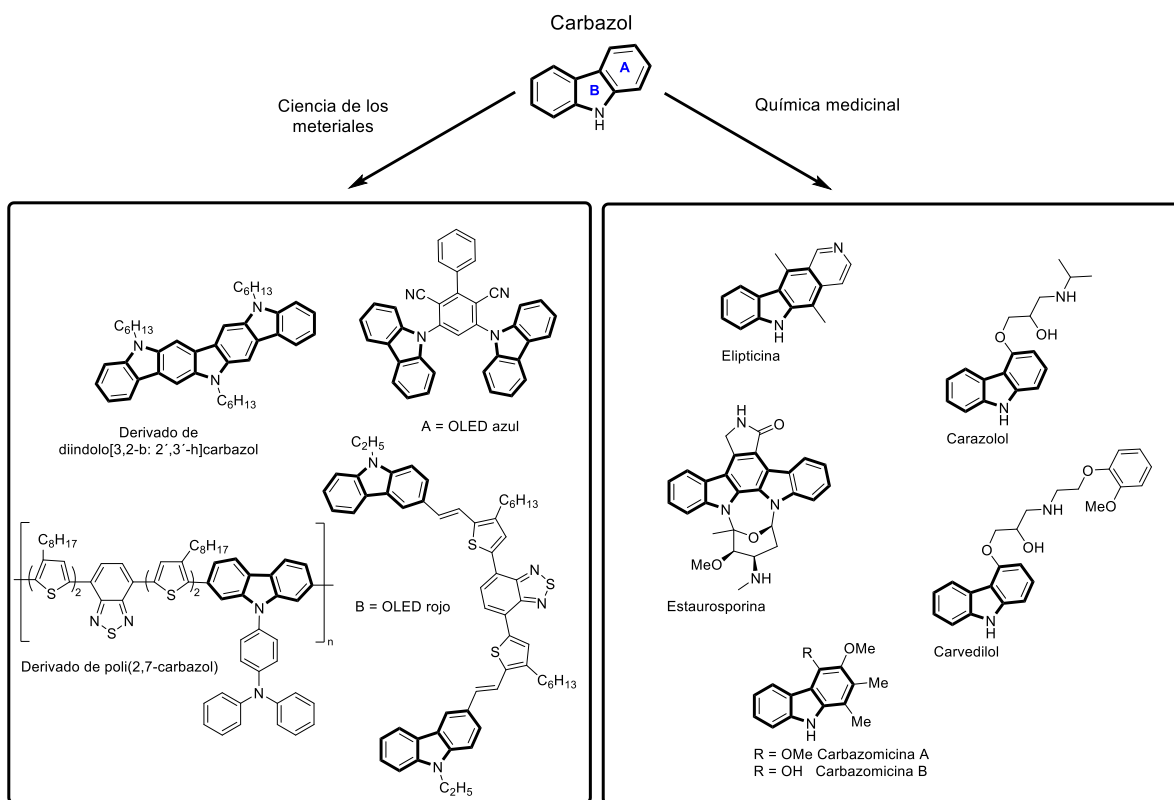


Figura 1.1. Ejemplos de moléculas que contienen el esqueleto de carbazol en sus estructuras, con aplicación en química medicinal y ciencia de los materiales.

Dado el indiscutible atractivo del núcleo heterocíclico del carbazol, se han desarrollado numerosos métodos para su síntesis, los cuales se centran en la construcción de su esqueleto característico. Una estrategia de preparación consiste en construir el anillo A (ver Figura 1.1) mediante la formación de un nuevo enlace C-C sobre un sustrato indólico que se encuentre adecuadamente sustituido.[8] Por otro lado, la síntesis también puede abordarse enfocándose en la formación del anillo B (ver Figura 1.1), involucrando la generación de un enlace C-C o C-N en un sustrato adecuado.

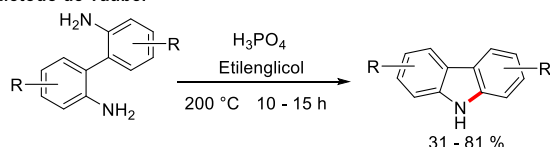
Entre las principales estrategias utilizadas para la obtención de carbazoles podemos mencionar las siguientes reacciones: inserción de nitreno, indolización de Fischer, ciclación de Pummerer, reacción de Diels-Alder y ciclación deshidrogenativa de diarilaminas, entre otras más.[8] Estas transformaciones pueden llevarse a cabo mediante diversos métodos, como procesos térmicos, electroquímicos, fotocatalíticos y fotoquímicos.[9] En este trabajo de Tesis, la formación del esqueleto del carbazol se abordará a partir de reacciones dirigidas específicamente a la construcción del anillo B como se describe a continuación.

1.1 Métodos térmicos y electroquímicos para la obtención de carbazoles.

Uno de los primeros métodos térmicos informados para la síntesis de derivados de carbazol, fue descubierto por Täuber en el año 1890, el cual promueve la formación de

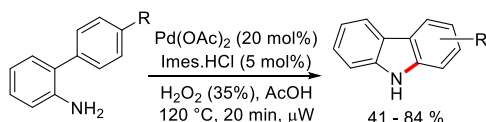
carbazoles a partir de 2,2'-diaminobifenilos, promovida por un medio ácido (HCl o H_3PO_4) y temperatura de 200 °C.[10] Posteriormente se han realizado algunas modificaciones con la motivación de aumentar el alcance de esta reacción y los resultados han mostrado que la reacción de ciclación no procede cuando los grupos arilo del sustrato se encuentran sustituidos con grupos atractores de electrones.[9] Por otro lado, la utilización de sistemas catalíticos con metales de transición ha dado buenos resultados, pudiéndose sintetizar carbazoles con múltiples sustituyentes. Es así que en la literatura se ha informado la ciclación de derivados de 2-aminofenilos para la formación de un nuevo enlace C-N, reacción mediada por activación de la unión C-H empleando Pd como catalizador. Dicha reacción permite obtener los correspondientes carbazoles con buenos rendimientos, mostrando un amplio alcance frente a diferentes grupos funcionales y su posición en el anillo aromático. Además, esta metodología se ha podido expandir hacia otros sustratos tales como *N*-acetilaminobifenilos, 2-azidobifenilos y 2-mesilbifenilos.[9] Algunos ejemplos representativos se muestran en la Figura 1.2. Es importante indicar que la reacción catalizada tiene un mayor alcance y permite obtener los carbazoles con mejores rendimientos.

Método de Täufer

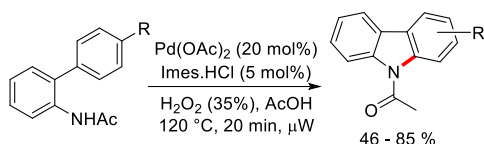


Método catalizado por Paladio y activación C-H

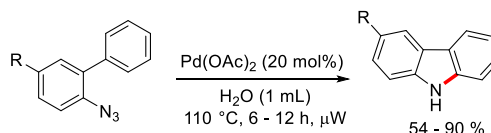
a) 2-aminobifenilo.



b) 2-acetaminobifenilo.



c) 2-azidobifenilo.



d) 2-mesilbifenilo.

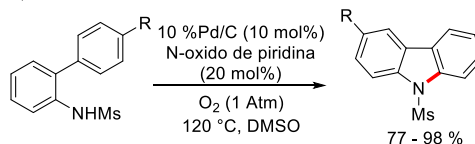


Figura 1.2. Algunos métodos de obtención de carbazoles por vía térmica mediante la formación de un nuevo enlace C-N.

Respecto a los métodos térmicos informados frecuentemente en la literatura, la preparación de carbazoles mediante la formación de un nuevo enlace C-C se ha logrado a través de la ciclación oxidativa de biarilaminas usando cantidades catalíticas de Pd. En la Figura 1.3 se muestran tres condiciones de reacción en las que hacen uso de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como catalizador que permite la generación de la nueva unión C-C y la obtención de una serie de carbazoles sustituidos con grupos dadores y aceptores de electrones en ambos anillos aromáticos.[8] En la misma figura también se muestra la obtención de 4-aminocarbazoles a partir de 2-iodo-*N*-fenilanilinas aplicando un método

de aminación y posterior arilación en presencia de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y trifenilfosfina [9]. Además, los correspondientes carbazoles se obtienen con modestos a buenos rendimientos químicos y los mejores rendimientos se logran obtener cuando: (i) el átomo de nitrógeno de la 2-iodo-*N*-fenilnilina se encuentra metilado y (ii) en presencia de grupos atractores de electrones (CO_2Me , Cl y F). [9]

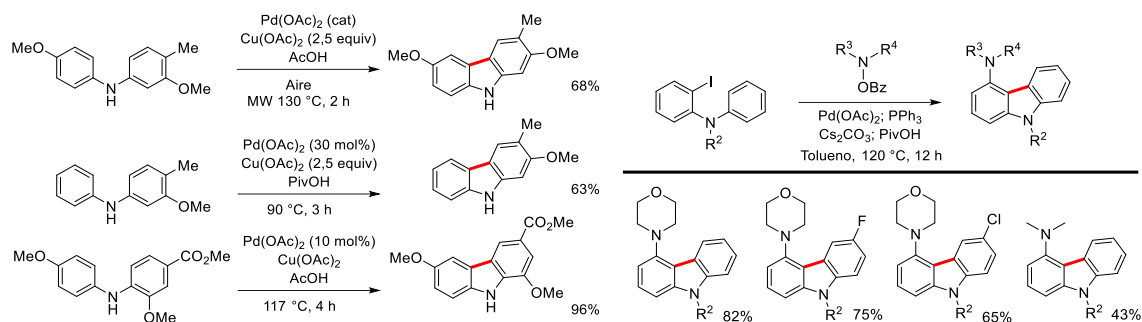


Figura 1.3. Algunos métodos de obtención de carbazoles por vía térmica, mediante la formación de un nuevo enlace C-C.

En los ejemplos anteriores se puede notar que los métodos térmicos para la obtención de carbazoles suelen requerir condiciones de reacción fuertes; estas incluyen temperaturas superiores a 100°C , tiempos de reacción prolongados, uso de medios fuertemente ácidos, empleo de diversos aditivos y catalizadores costosos, como aquellos basados en paladio combinados con otros ligandos. Estas condiciones no solo implican un elevado costo, sino que también presentan un impacto ambiental significativo, lo que motiva el interés en desarrollar métodos alternativos más sostenibles y amigables con el medio ambiente.

Los métodos de síntesis electroquímicos se consideran una metodología más amigable con el medio ambiente, ya que no requieren del uso de catalizadores metálicos ni oxidantes adicionales para llevar a cabo la reacción de ciclación y se suelen realizar a temperatura ambiente. En el caso de la síntesis de carbazoles, el sustrato inicial puede ser un compuesto de tipo 2-acetamidobifenilo, 2-arilsulfonamidobiarilo, diarilamina o una triarilamina. Estos sustratos se pueden oxidar a intermediarios reactivos de tipo catión radical, que posteriormente se ciclan para formar carbazoles. En el caso de las diarilaminas y triarilaminas los potenciales de oxidación se encuentran entre 0,6 y 1,1 V *versus* al electrodo de calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés). Durante el proceso de transferencia electrónica inicial se forma un catión radical que presentará su propia reactividad, aunque es posible que ocurra una segunda oxidación. Este proceso puede conducir a la formación de múltiples productos de reacción, como polímeros, dímeros o hidrocarburos, entre otros [11].

Para ejemplificar algunas reacciones electroquímicas, se tiene el caso de los sustratos de tipo 2-arilsulfonamidobiarilos para los cuales es posible obtener diversos carbazoles

bajo las siguientes condiciones: (i) uso de ioduro de tetrabutilamonio ($n\text{Bu}_4\text{NI}$) como catalizador, (ii) uso de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) como electrolito soporte para favorecer el transporte de iones, (iii) electrodo de grafito como ánodo, (iv) electrodo de platino como cátodo, (v) mezcla de trifluoretanol y diclorometano en proporción (1:1) y, finalmente, aplicación de una corriente constante de 1,7 mA para hacer posible la electrolisis.[9] Esta reacción tiene un amplio alcance, obteniéndose carbazoles con grupos atractores y dadores de electrones en ambos anillos del sustrato y rendimientos entre 20 y 85% como se muestra en la Figura 1.4. Otra alternativa informada en la literatura es la obtención de *N*-acetilcarbazoles a partir de derivados de 2-acetamidobifenilo. Esta alternativa es un método más simple y se realiza bajo condiciones libres de catalizador, requiriéndose sólo las siguientes condiciones experimentales: (i) electrodos de grafito, (ii) hexafluorisopropanol (HFIP; 0,06 M) y etóxido de sodio como base, y (iii) usando una corriente de electrólisis de 5 mA. En estas condiciones experimentales se obtienen *N*-acetilcarbazoles con grupos atractores y dadores de electrones con rendimientos de alrededor de 60%. En este método de síntesis ocurren dos etapas de oxidación, la primera etapa involucra la oxidación de 2-acetamidobifenilo a su correspondiente catión radical, el cual pierde un protón dado las condiciones básicas del medio para generar el radical amonio que, en una segunda etapa, se oxida al correspondiente intermediario catiónico que se cicla por una reacción de tipo sustitución electrofílica aromática para formar el carbazol deseado.[9]

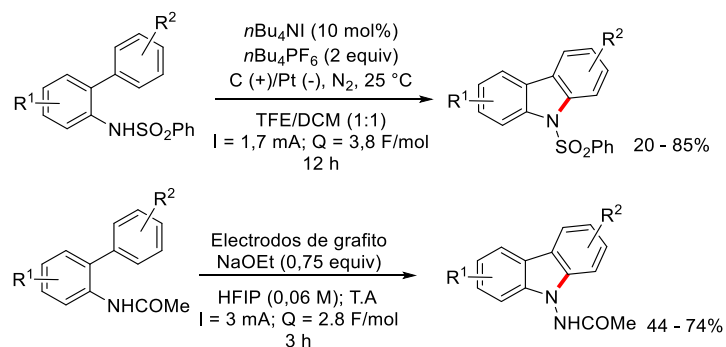


Figura 1.4. Métodos electroquímicos para la obtención de carbazoles vía la formación de una nueva unión C-N.

Respecto a las triarilaminas, se conoce el ejemplo de la oxidación electroquímica de la tris-(4-metiltrifenil)amina. En una primera etapa se oxida al catión radical que inmediatamente dona un segundo electrón para generar una especie dicatiónica, que es altamente reactiva. Este intermediario presenta dos vías de reacción: una intermolecular y reversible en la cual se forman dímeros σ , mediante la formación de nuevos enlaces C-C y otra vía intramolecular e irreversible, que consiste en la formación del carbazol como se muestra en la Figura 1.5. La obtención de uno u otro producto depende de la temperatura, a $-45\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene el producto cinético que corresponde a

los dímeros σ , mientras que, a temperatura ambiente, se obtiene el carbazol como producto termodinámico.[9]

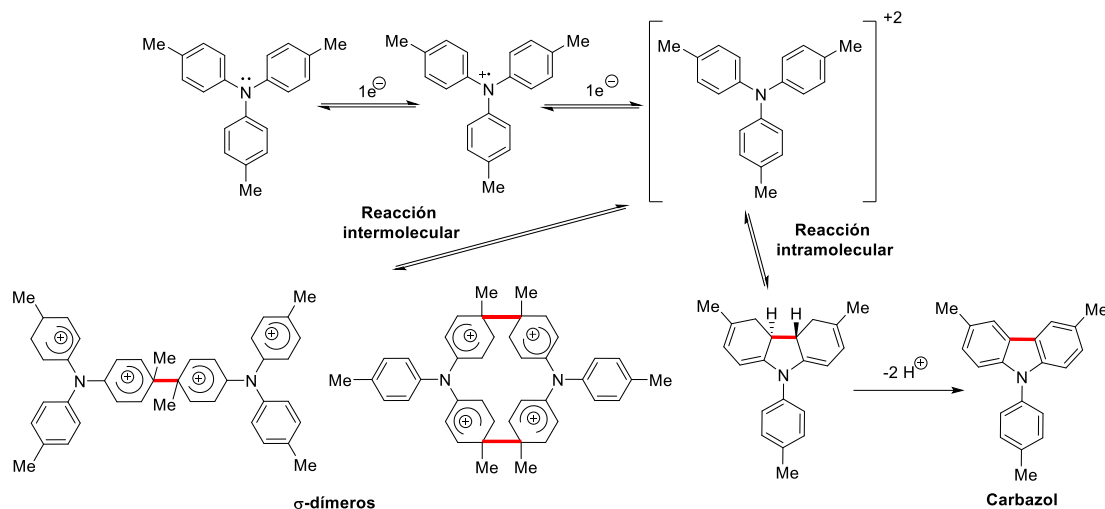


Figura 1.5. Formación electroquímica de un derivado de carbazol y dímeros σ

Los ejemplos anteriores demuestran que los métodos electroquímicos son muchos más amigables con el ambiente, en general las condiciones de reacción son más suaves y tienen un mayor alcance respecto a los sustratos utilizados. Sin embargo, otra alternativa para desarrollar métodos de síntesis de carbazoles, consiste en los procesos fotocatalíticos y fotoquímicos, donde la aplicación de radiación electromagnética juega un papel fundamental en la generación de especies reactivas que conducen a la formación de productos deseados, en nuestro caso, los carbazoles.

1.2 Métodos fotocatalizados y fotoquímicos para la obtención de carbazoles

Antes de exponer algunos métodos de síntesis fotocatalizados y fotoquímicos de obtención de carbazoles, es necesario repasar algunos términos referentes a la fotoquímica que permitirán comprender las diferencias entre cada mecanismo, así como las especies reactivas en cada uno de ellos.

En las reacciones mediadas por luz, el fotón proveniente de la fuente de radiación actúa como un reactivo, cuya función es excitar a una especie presente en la mezcla de reacción, que permita desencadenar una transformación química. De esta manera existen las reacciones por irradiación directa en las que el o los sustratos son directamente irradiados a una determinada longitud de onda, pasando a estados excitados reactivos (singulete o triplete) que conducen a la formación de productos, como se esquematiza en el diagrama de Jablonski de la Figura 1.6-(a). Por otro lado, en las reacciones fotocatalizadas, un sustrato específico conocido como fotocatalizador (FC) absorbe un fotón de una fuente apropiada para generar un estado excitado FC^* , el cual puede interaccionar con el sustrato por diferentes vías: (i) transferencia de energía,

(ii) transferencia electrónica fotoinducida (PET, por su sigla en inglés) o (iii) transferencia de átomo, desencadenando las reacciones que generan el o los productos de reacción. En la Figura 1.6-(b) se esquematizan los procesos fotocatalizados por transferencia electrónica fotoinducida.[12]

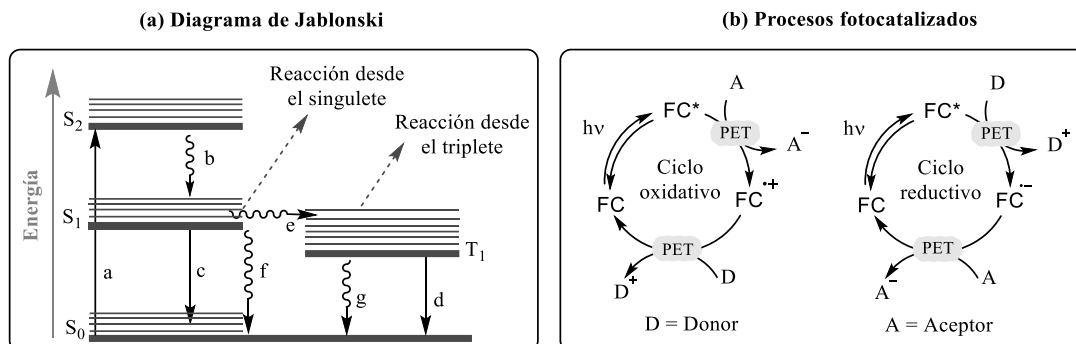


Figura 1.6. (a) Diagrama de Jablonski para la irradiación directa de una molécula y (b) procesos fotocatalizados de transferencia electrónica (PET).

El diagrama de Jablonski de la Figura 1.6-(a), muestra todos los procesos radiativos y no radiativos posibles cuando una molécula absorbe radiación de una fuente lumínica, pasando de su estado electrónico singulete fundamental (S_0), donde los espines de los electrones están apareados, al primer estado excitado singulete (S_1), donde el espín del electrón en el estado superior de energía continúa apareado con el del estado fundamental. En este diagrama los fenómenos radiativos se representan a través de líneas llenas mientras que los procesos no radiativos se representan mediante líneas curvas. En el diagrama los procesos radiativos **a**, **c** y **d** corresponde a fenómenos de absorción de radiación, emisión de fluorescencia y emisión de fosforescencia respectivamente. Los procesos no radiativos **b**, **f** y **g** consisten en mecanismos de conversión interna, donde la energía absorbida se pierde debido a fenómenos de relajación vibracional y colisiones entre moléculas del medio. El proceso **e** se conoce como conversión intersistema (ISC, por su sigla en inglés) y consiste en el fenómeno que se produce cuando el electrón invierte su espín al pasar del estado excitado S_1 al estado excitado triplete T_1 . Finalmente, ambos estados electrónicos S_1 y T_1 pueden ser activos para una transformación química permanente; el estado electrónico fotorreactivo va a depender del rendimiento cuántico de cruce de intersistema (ϕ_{ISC}) como se muestra en la Ecuación 1.1.

$$\phi_{ISC} = \frac{n_{ISC}}{n_p}$$

Ecuación 1.1. Rendimiento cuántico de cruce de intersistema

El rendimiento cuántico ϕ se define como la cantidad de eventos fotofísicos o fotoquímicos n_x que ocurren en un evento, dividido por la cantidad de fotones n_p

absorbidos a una longitud de onda λ . [13] En este caso el rendimiento cuántico de la Ecuación 1.1, se refiere al proceso de cruce intersistema.

Con esta información respecto a los procesos fotoquímicos y fotocatalizados *in mente*, es posible comprender algunos métodos que se han aplicado para la síntesis de carbazoles. Respecto a los métodos fotocatalizados, el grupo de investigación de Collins de la Universidad de Montreal ha dedicado parte de su investigación a la obtención de carbazoles a partir de una ciclación fotoredox de diversas triarilaminas en la que se involucra la formación de un catión radical irradiando al sistema con fuentes de luz UV o visible. Por otro lado, introducen la aplicación de reactores de flujo continuo, logrando optimizar los tiempos de reacción. [9] Las investigaciones de Collins han logrado ampliar el alcance de las reacciones para la obtención de carbazoles, en particular, resulta posible preparar *N*-arilcarbazoles que son difíciles de obtener por métodos térmicos ampliamente informados.

En 2013, Collins informó la obtención de *N*-arilcarbazoles usando un sensibilizador de Cu(I) generado *in situ*, mediante la adición al medio de reacción de una difenilafosfina (Xantphos) y una diamina como la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (dmp). La mezcla de reacción se irradió con luz visible siguiendo las condiciones del método A tal cual se indica en la Figura 1.7. En estas condiciones se observó que: (i) el uso del reactor de flujo continuo disminuyó el tiempo de reacción a 20 horas, obteniendo el carbazol correspondiente con 75% de rendimiento ya que trabajando en condiciones “*batch*”, la fotorreacción requería 14 días para obtener el 9-fenil-9*H*-carbazol con un 85 % de rendimiento; (ii) los rendimientos fueron de moderados a altos (50 – 95%) con triarilaminas sustituidas con grupos dadores de electrones; (iii) cuando se irradiaron triarilaminas mono sustituidas con grupos metilo, metoxilo e iodo se observó selectividad en todos los casos hacia la formación de carbazol “*exo*” en el que el anillo sustituido no se encuentra incorporado al esqueleto de carbazólico. [14]

Posteriormente, en 2015, Collins estudió la reacción usando el mismo sensibilizador de Cu(I), enfocándose en dos aspectos: (i) la aplicación de luz UV y (ii) un análisis más detallado de los efectos electrónicos de los sustituyentes con la finalidad de ampliar el alcance de la fotorreacción (ver Figura 1.7, método B). Respecto al primer punto, se observó que la utilización de luz UV generaba una disminución contundente en el tiempo de reacción, pasando de 20 horas con irradiación de luz visible a 15 min irradiando a 300 nm, en ambos casos usando un reactor de flujo continuo. En segundo lugar, la reacción con grupos atradores de electrones se realizó con derivados de triarilaminas sustituidas con ésteres metílicos y se sólo se obtuvo el **carbazol *exo*** con 37% de

rendimiento para la triarilamina *meta* sustituida. Finalmente, y para evaluar el efecto de los halógenos, se irradiaron con luz visible triarilaminas sustituidas (F, Cl, Br, I) en posición *para* y se obtuvieron selectivamente los correspondientes **carbazoles *exo*** cuando el halógeno era Cl, Br o I, mientras que para el F se obtuvo el **carbazol *endo***. Sin embargo, cuando la irradiación de la triarilamina sustituida con flúor se realizó con luz UV, sólo se obtuvo el **carbazol *exo***. [15]

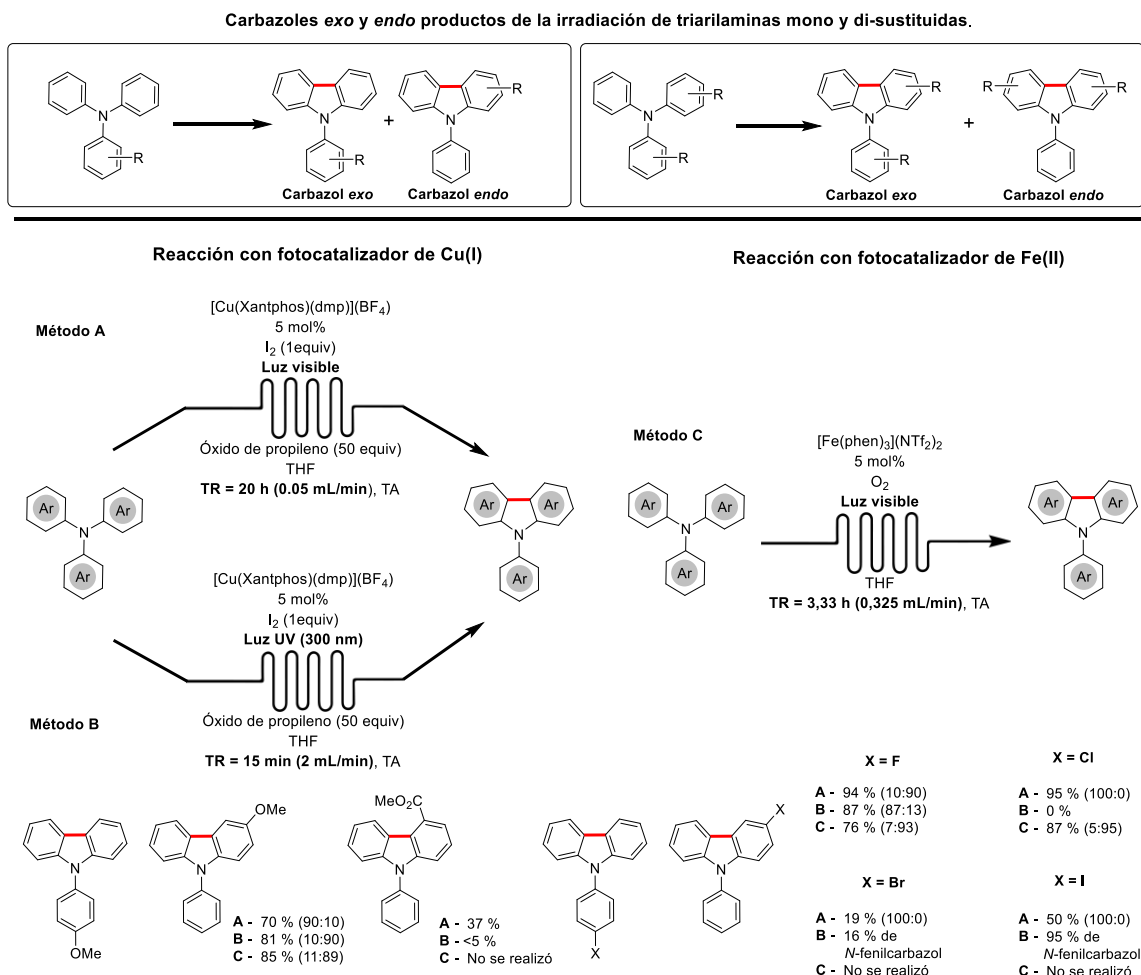


Figura 1.7. Ciclación fotocatalizada de triarilaminas mediante formación de enlace C-C y catalizadores de Cu(I) y Fe(II).

Posteriormente, el grupo de Collins realizó otro aporte a la síntesis de 9-*aryl-9H*-carbazoles, en el que diseñó un sistema más amigable con el medio ambiente empleando ahora un fotocatalizador basado en Fe(II), el cual le permitió usar oxígeno molecular como agente oxidante y, a su vez, disminuir aún más los tiempos de reacción (ver Figura 1.7, método C). Con estas condiciones, los autores lograron disminuir el tiempo de reacción de 20 h a 3 h irradiando las soluciones con luz visible y, además, se prepararon con altísimas regioselectividad carbazoles *endo* sustituidos con grupos metilo, metoxilo, cloro y flúor. [16].

Recientemente se ha informado la síntesis de *N*-fenilcarbazoles por un método en el que se favorece una transferencia electrónica fotoinducida que desencadena la reacción sobre sustratos de tipo 2-bromo-*N,N*-difenilnilina o bien 2-cloro-*N,N*-difenilnilina. La fotorreacción se llevó a cabo irradiando con luz LED azul una solución de tipo 2-bromo-*N,N*-difenilnilina en DMSO en presencia de 2 equivalentes de *tert*-butóxido de potasio. Luego de 3 horas de irradiación se obtiene el 9-fenil-9*H*-carbazol con 81% de rendimiento. La formación de un excíplejo entre la 2-bromo-*N,N*-difenilnilina y el anión del dimetilsulfóxido que es capaz de emitir luz a 445 nm (ver Figura 1.8), desencadena la fotorreacción a través de procesos de transferencia electrónica.[17]

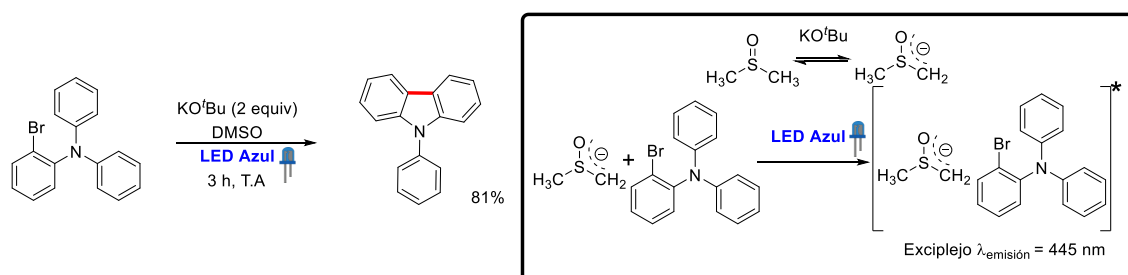


Figura 1.8. Síntesis fotoinducida de 9-fenil-9*H*-carbazol irradiando el excíplejo con luz visible.

Finalmente, los métodos fotoquímicos por irradiación directa se destacan como una alternativa para la obtención de carbazoles. A diferencia de los métodos fotocatalíticos, en estos casos los productos se generan a partir del estado excitado fotorreactivo (singulete o triplete) del sustrato que se obtiene por irradiación directa con luz UV o visible. Una de las principales ventajas de los métodos por irradiación directa es su mayor sustentabilidad ambiental en comparación con los métodos térmicos o fotocatalíticos. Esto se debe a que los fotones, a diferencia de otros reactivos o catalizadores, no generan residuos al finalizar la reacción, posicionándolos como un "reactivo verde" por excelencia.[18]

Antes de abordar la reacción de electrociclación fotoinducida de di y triarilaminas es necesario destacar algunos aspectos generales sobre las reacciones pericíclicas. Las reacciones pericíclicas están constituidas por: (i) reacciones de cicloadición, (ii) reacciones electrocíclicas, (iii) reordenamientos sigmatrópicos y (iv) reacciones de transferencia de grupo y se caracterizan por tener una alta estereoespecificidad cuya dirección depende de la manera en cómo se haya inducido la reacción, ya sea por calor o luz.[19] Estas reacciones se rigen por las reglas de Woodward y Hoffmann o reglas de simetría orbital, las cuales sólo aplican para mecanismos concertados donde vale el principio de simetría orbital, el cual predice que ciertas reacciones van a estar permitidas y otras prohibidas de acuerdo con la manera en que se solapan los orbitales del o los sustratos. Es decir, la reacción va a ocurrir en la vía que permita el máximo solapamiento

orbital en el curso de la reacción por vía térmica o fotoquímica según sea el caso. Por ejemplo, para un sistema de 6 electrones π , según las reglas de Woodward y Hoffmann, la reacción por vía térmica se da desde el orbital molecular lleno de mayor energía (HOMO, por su sigla en inglés) mediante un movimiento de orbitales disrotatorio, que permite el solapamiento efectivo de orbitales en la electrociclación. En el caso de la reacción por vía fotoquímica, el sustrato se irradia con una dada longitud de onda para alcanzar el orbital vacío de menor energía (LUMO, por su sigla en inglés). En dicho estado excitado, ocurre un movimiento conrotatorio de orbitales que permite el máximo solapamiento orbital [19] y tenga lugar la electrociclación correspondiente. En la Figura 1.9 se muestran los orbitales involucrados en el proceso de electrociclación del (2E,4Z,6E)-2,4,6-octatrieno térmico y fotoquímico.

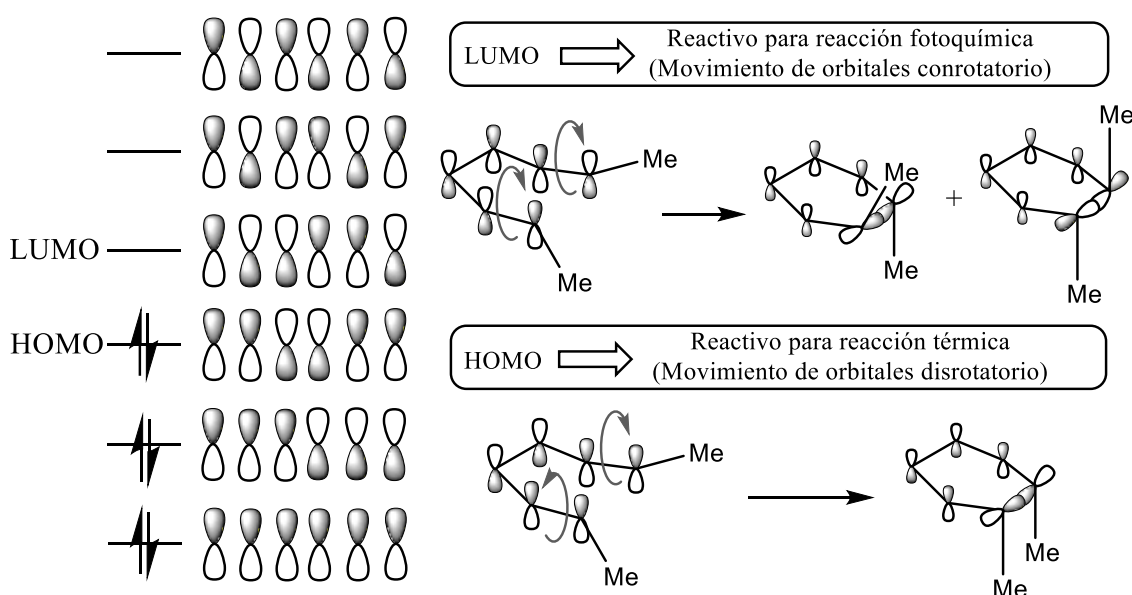


Figura 1.9. Reacción de electrociclación para un sistema de 6 electrones π .

Como se puede observar en la Figura 1.9, la reacción es altamente estereoespecífica, y la posición de los sustituyentes en el producto final va a estar definida por cómo haya sido el movimiento de electrones en la reacción de electrociclación por cada vía térmica o fotoquímica. En el caso de la reacción por vía térmica, se obtiene sólo un producto, mientras que por vía fotoquímica se obtiene una mezcla de enantiómeros para el (2E,4Z,6E)-2,4,6-octatrieno. En el caso de las di y triarilaminas, se consideran como un sistema de 6 electrones π , que en condiciones fotoquímica generan los correspondientes carbazoles como producto final de reacción.

La síntesis de carbazoles por irradiación directa con luz UV tuvo sus inicios en 1960 con el grupo de Grellmann de la Universidad de Brandeis, Massachusetts. Los investigadores se enfocaron en entender el mecanismo de esta reacción y obtuvieron que, al irradiar difenilamina, N-metildifenilamina y trifenilamina en presencia de oxígeno,

se formaban los correspondientes carbazoles, respectivamente, con rendimientos de alrededor de 60 %. Por otro lado, mediante la técnica espectroscópica resuelta en el tiempo de laser *flash* fotólisis se identificó la formación de un transiente que presenta una banda de absorción a 610 nm, al que le asignaron la estructura de un dihidrocarbazol zwitteriónico, el transiente *N*-metil-4*a*,4*b*-dihidrocarbazol (**DHC₀**) para el caso de la *N*-metildifenilamina [20], [21], [22] (ver Figura 1.10). Por otro lado, en la década del 70 en la Universidad de Gunna, Tunaka y colaboradores demostraron que en el caso las difenilaminas el cruce intersistema (ISC) es casi cuantitativo hacia el triplete, siendo este el estado electrónico fotoreactivo que conlleva a la formación de carbazoles fotoquímicamente [23].

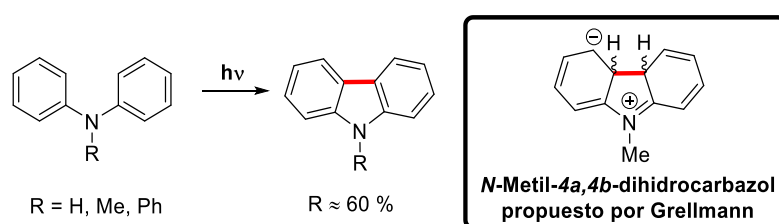


Figura 1.10. Carbazoles obtenidos por irradiación directa de difenilaminas y trifenilamina.

Los resultados obtenidos por Grellmann generaron un gran interés en el estudio de la irradiación directa de di y triarilaminas en cuanto al estudio del aspecto del mecanismo de reacción. En el año 2014, Bonesi, Albini y colaboradores estudiaron la irradiación de la trifenilamina (**TFA**) a 310 nm en solventes polares y no polares y en atmósfera de argón y de oxígeno, respectivamente. Cuando la irradiación de la trifenilamina se llevó a cabo en atmósfera de argón se obtuvo al 9-fenil-9*H*-carbazol con un 53% de rendimiento además de formarse dos tetrahidrocarbazoles (THC) en un 19% de rendimiento. La formación de los THC resultó de la reacción de desproporción desde el transiente *N*-fenil-4*a*,4*b*-dihidrocarbazol (**DHC₀**).[24]

El rol del oxígeno en el medio de reacción fue estudiado por los mismos autores y demostraron que el intermediario biradicalario *N*-fenil-4*a*,4*b*-dihidrocarbazol (**DHC₀**) reacciona con oxígeno molecular para formar el intermediario peroxilo (**A**) que, a su vez, se reordena para dar el intermediario hidroperoxilo (**B**) que finalmente, libera agua oxigenada y se rearomatiza el intermediario para dar el *N*-fenilcarbazol (ver Figura 1.11). La formación de estos intermediarios se demostró mediante la realización de experimentos de co-oxidación agregando agentes nucleofílicos como trifenilfosfinas y sulfuros (o tioéteres) al medio de reacción. La presencia de trifenilfosfinas, favoreció la formación del fosfinóxido correspondiente, pero se inhibió completamente la formación de 9-fenil-9*H*-carbazol. Por otro lado, la adición de sulfuros al medio de reacción mostraron ser nucleófilos menos reactivos que las triaril fosfinas y que reaccionaron con

el intermediario hidroperoxilo (**B**) para dar el correspondiente sulfóxido generando una especie intermediaria **C** que se aromatiza con pérdida de agua para formar el 9-fenil-9*H*-carbazol (ver Figura 1.11). Este trabajo demuestra la formación de los intermediarios **A** y **B** en el mecanismo de reacción y, que los procesos de ciclación oxidativa y de co-oxidación están acoplados, como se puede observar en la Figura 1.11.

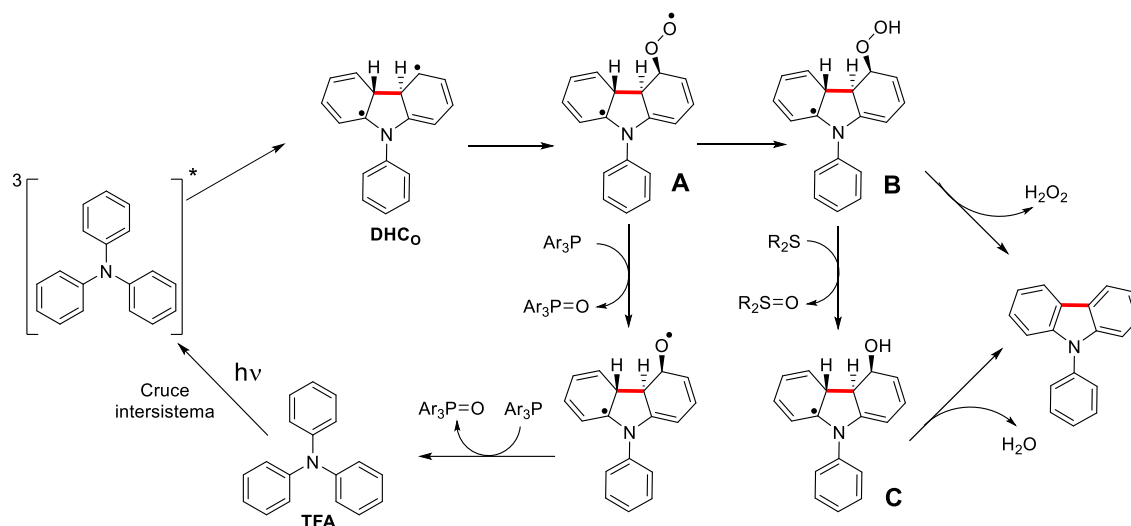


Figura 1.11. Mecanismo propuesto para formación de 9-fenil-9*H*-carbazol y co-oxidación de trifetilfosfinas y sulfuros.

Recientemente, en 2024, Bonesi y Protti realizaron una revisión bibliográfica con la intención de recopilar información mecanística de la reacción de electrociclación de di y trifetilaminas, prestando bastante atención en los aportes realizados por Grellmann. En este trabajo se demuestra la utilidad de la técnica espectroscópica resuelta en el tiempo de laser *flash* fotólisis para la detección y caracterización de estados excitados y especies transientes involucradas en el mecanismo de reacción. Los experimentos realizados para la trifetilamina (**TFA**) en medio homogéneo y presencia de oxígeno, demostraron la formación de tres transientes diferentes localizados a 530 nm, 430 nm y 620 nm, respectivamente, que corresponden a la trifetilamina en su estado electrónico triplete (^3TFA), al *N*-fenil-4*a*,4*b*-dihidrocarbazol en su estado de triplete ($^3\text{DHC}^*$) y al *N*-fenil-4*a*,4*b*-dihidrocarbazol en su estado fundamental (**DHC₀**). La técnica de laser *flash* fotólisis aplicada en esta reacción mostró que se formaba el transiente $^3\text{DHC}^*$ con λ_{abs} a 430 nm concomitantemente con la señal del triplete de la trifetilamina (^3TFA ; λ_{abs} : 530 nm) decrecía. Asimismo, la desaparición de la banda correspondiente al transiente $^3\text{DHC}^*$ (λ_{abs} : 430 nm) ocurría a la misma velocidad con la del transiente de **DHC₀** (λ_{abs} : 620 nm) se formaba. Estos resultados permitieron demostrar claramente la secuencia de transientes involucrados en la reacción fotoquímica tal como se muestra en la Figura 1.12. [25] Además, en la misma figura se indican los transientes y sus datos espectroscópicos para la *N*-metildifenilamina y la difetilamina.

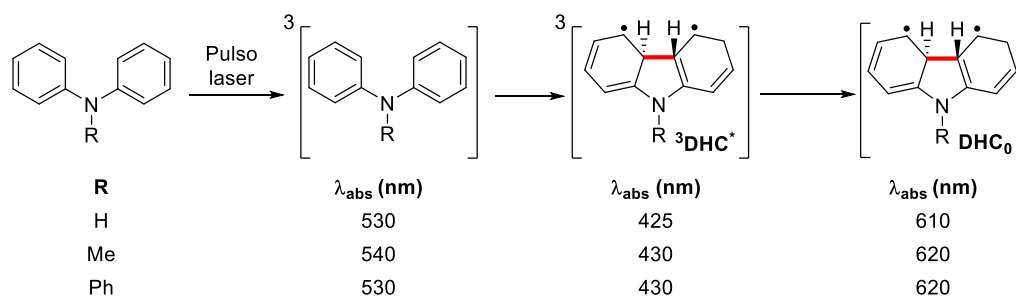


Figura 1. 12. Transientes involucrados en la reacción de electrociclación fotoinducida de di y triarilaminas que se detectaron por láser flash fotólisis.

El mecanismo general propuesto en la Figura 1.13, se inicia con la excitación de la trifenilamina a su estado electrónico de singulete, el cual por un proceso de cruce intersistema eficiente pasa al estado electrónico en el cual se da la $[6\pi]$ -electrociclación para generar el transiente $^3\text{DHC}^*$, el que, a su vez, cambia de multiplicidad transformándose en el trans transformándose en el transiente DHC_0 en su estado electrónico singulete. Por reacción de dicho transiente con oxígeno o por una reacción de desproporción se forman el carbazol y los tetrahydrocarbazoles. Los autores que mediante la técnica de laser *flash* fotólisis es posible evidenciar que hay dos procesos bimoleculares en los que el oxígeno participa: uno de ellos es la reacción con el DHC_0 para producir especies de tipo peroxilo e hidroperoxilo con posterior formación del carbazol y peróxido de hidrógeno; mientras que la segunda es la supresión (*quenching*, del término en inglés) del triplete de la trifenilamina, llevándola a su estado fundamental. A su vez, la reacción del DHC_0 con oxígeno compite con la reacción unimolecular de apertura del transiente DHC_0 a **TFA**, tal cual se describe en la Figura 1.13. [25]

La fotoquímica de di y triarilaminas también ha sido estudiada en medio micro-heterogéneo, con el objetivo de analizar si este medio confinado puede alterar la eficiencia y selectividad de la fotorreacción, ya que el medio micro heterogéneo se comporta como un verdadero "*micro reactor*". Los medios micro heterogéneos utilizados para realizar el estudio fotoquímico fueron micelas, albúmina sérica humana o bovina y ciclodextrinas.[25]

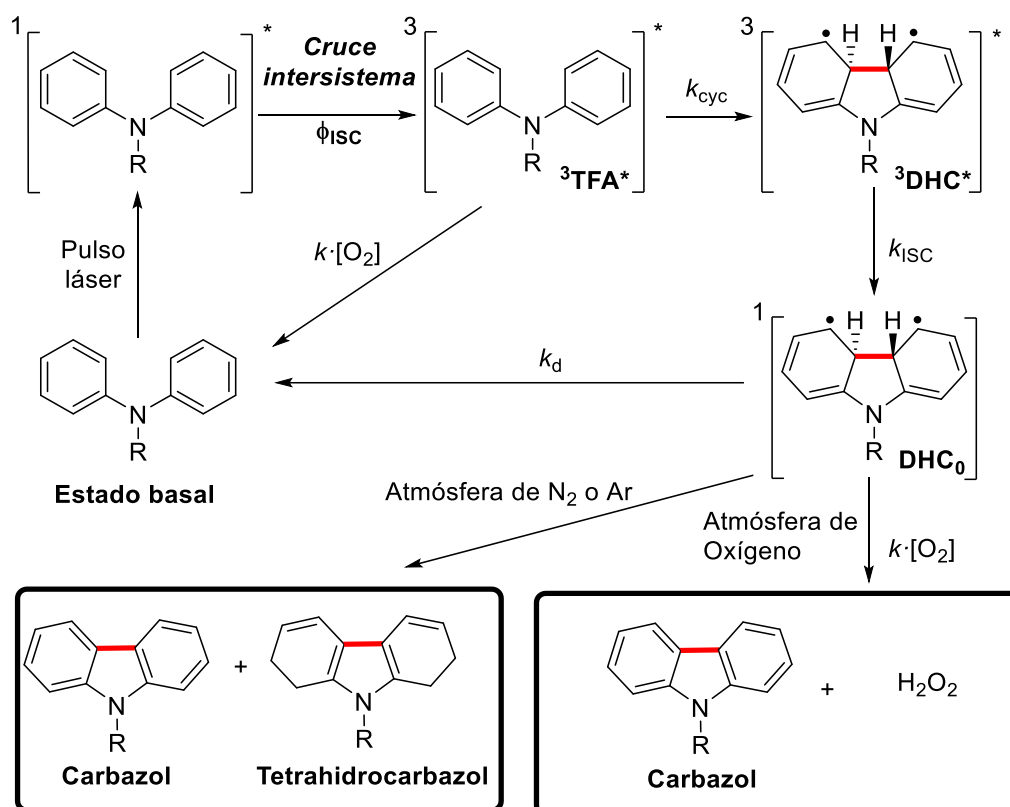


Figura 1.13. Mecanismo general de la electrociclación de di y trifenilaminas en atmósfera de N_2 , Ar u O_2 .

En el caso de la trifenilamina, las fotorreacciones realizadas en medios micelares se observa un aumento en las velocidades de reacción respecto a medios homogéneos (acetonitrilo, metanol y ciclohexano) y este comportamiento se atribuye a que en el medio confinado e hidrofóbico de las micelas se favorece la formación de 9-fenil-9H-carbazol por sobre los procesos radiativos y no radiativos que ocurren en forma competitiva. Por otro lado, en este estudio se demostró que la fotorreacción ocurre dentro de la cavidad hidrofóbica de las micelas empleando la espectroscopía de RMN a través del experimento NOESY. [9], [25] Los resultados obtenidos al irradiar a la trifenilamina en albúmina sérica y β -ciclodextrina son similares, se produce una mejora en el rendimiento de la fotorreacción debido a que la misma ocurre en un medio confinado e hidrofóbico, donde hay mayor restricción de los movimientos traslacionales y de rotación. En el caso de la albúmina, se informa que la naturaleza de la proteína permite controlar la difusión de oxígeno, que se evidencia por un aumento en la concentración del transiente DHC_0 y que es independiente de la concentración de oxígeno molecular en el medio, debido al rápido decaimiento del triplete de la trifenilamina cuya velocidad es más alta que la difusión de oxígeno intramolecular.[9], [25].

Los resultados experimentales descriptos en este capítulo con respecto a la preparación de carbazoles dan prueba suficiente de la amplia variedad de estrategias existentes para la obtención de este heterociclo tan atractivo. A su vez, los métodos fotocatalizados y fotoquímicos de irradiación directa muestran una química bastante interesante desde el punto de vista del mecanismo de la fotorreacción ya que se han podido detectar y caracterizar muchos de los transientes e intermediarios claves involucrados en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida. Sin embargo, un estudio detallado y profundo sobre la fotoquímica preparativa y los aspectos mecanísticos de la fotorreacción de triarilaminas mono, di y tri sustituidas con grupos de diferente naturaleza electrónica aún no ha sido abordado, así como tampoco se ha estudiado el efecto del solvente sobre la fotorreacción de dichas triarilaminas sustituidas.

1.3 Trabajo por desarrollarse en esta tesis.

La obtención de 9-aril-9*H*-carbazoles a partir de triarilaminas constituye un enfoque atractivo respecto al potencial sintético y a la aplicación de estos compuestos en materiales, el desarrollo preparativo, los aspectos fotofísicos y fotoquímicos involucrados en la reacción y por último su mecanismo. Todos estos aspectos de la fotorreacción van de la mano con los intereses del grupo de Fotoquímica Orgánica liderado por el Dr. Sergio Bonesi y el grupo de Química Radicalaria liderado por el Dr. Alberto Postigo. El presente trabajo de tesis doctoral, llevado a cabo de manera conjunta entre ambos grupos de investigación, propone el estudio de la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de trifenilaminas mono, di y trisustituidas desde el punto de vista preparativo y mecanístico.

En el Capítulo 2 de esta tesis se estudiará la reacción fotoinducida de electrociclación $[6\pi]$ de mono, di y trifenilaminas sustituidas por irradiación directa con luz UV de 254 nm en acetonitrilo y atmósferas de aire y argón, haciendo énfasis en el efecto del sustituyente en cada sustrato, detallando los aspectos fotofísicos, fotoquímicos y cinéticos.

En el Capítulo 3 se abordará el efecto del solvente (acetonitrilo, metanol, éter dietílico y ciclohexano) en la fotorreacción de electrociclación $[6\pi]$ de mono, di y trifenilaminas sustituidas irradiadas a 254, 310 y 366 nm, detallando los aspectos fotofísicos, fotoquímicos y cinéticos. Por otro lado, se caracterizarán algunos estados electrónicos fotorreactivos mediante experimentos de quenching molecular.

El Capítulo 4 consistirá en la síntesis de trifenilaminas perfluoralquiladas, como un sustrato selectivo hacia la obtención de carbazoles *endo* perfluoralquilados. La síntesis de los sustratos se planteará por un método libre de fotocatalizadores y la reacción

electrociclación $[6\pi]$ por un método fotosensibilizado con acetona, haciendo énfasis en aspectos fotofísicos, fotoquímicos y cinéticos.

El Capítulo 5 buscará comparar los resultados obtenidos para la reacción de electrociclación $[6\pi]$ de triarilaminas por irradiación directa y por fotosensibilización con acetona, haciendo especial énfasis en la regioselectividad de la reacción para sustratos perfluoralquilados y la estabilidad de los intermediarios de reacción involucrados, además del detalle en los aspectos fotofísicos, fotoquímicos y cinéticos.

Finalmente, el Capítulo 6 detallará la metodología experimental utilizada junto a la caracterización detallada de cada uno de los compuestos obtenidos.

1.4 Referencias.

- [1] S. M. Kasim, B. M. Al-Dabbagh, and Y. F. Mustafa, "A review on the biological potentials of carbazole and its derived products," *Eurasian Chem. Commun.*, vol. 4, no. 6, pp. 495–512, 2022, doi:10.22034/ecc.2022.334196.1377.
- [2] Q. Cui, R. Bian, F. Xu, Q. Li, W. Wang, and Q. Bian, *New molecular entities and structure–activity relationships of drugs designed by the natural product derivatization method from 2010 to 2018*, 1st ed., vol. 69. Elsevier B.V., 2021. doi: 10.1016/B978-0-12-819487-4.00016-1.
- [3] N. Senthilkumar *et al.*, "Synthesis of active metabolites of carvedilol, an antihypertensive drug," *Synth. Commun.*, vol. 41, no. 2, pp. 268–276, 2011, doi: 10.1080/00397910903534072.
- [4] B. Wex and B. R. Kaafarani, "Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 34, pp. 8622–8653, 2017, doi: 10.1039/c7tc02156a.
- [5] P. Ledwon, "Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications," *Org. Electron.*, vol. 75, no. June 2019, p. 105422, 2019, doi: 10.1016/j.orgel.2019.105422.
- [6] R. Bujaldón, A. Vilche, J. Puigdollers, C. Puigjaner, X. Alcobé, and D. Velasco, "Insight into the Diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole Core as an Air-Stable Semiconductor for OTFTs," *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 7, pp. 3675–3684, 2023, doi: 10.1021/acsaelm.3c00412.
- [7] L. Wang *et al.*, "Synthesis and photovoltaic properties of low-bandgap polymers based on N-arylcarbazole," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 8, pp. 1748–1754, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.02.029.
- [8] J. Roy, A. K. Jana, and D. Mal, "Recent trends in the synthesis of carbazoles: An update," *Tetrahedron*, vol. 68, no. 31, pp. 6099–6121, 2012, doi: 10.1016/j.tet.2012.05.007.
- [9] I. E. Romero, A. Postigo, and S. M. Bonesi, "Preparation of Carbazoles Involving 6 π -Electrocyclization, Photoredox-, Electrochemical-, and Thermal Cyclization Reactions: Mechanistic Insights," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 30, no. 8, 2024, doi: 10.1002/chem.202303229.

- [10] G. W. Gribble, *Indole Ring Synthesis: From Natural Products to Drug Discovery*, First Edit., no. June 2016. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. doi: 10.1002/9781118695692.ch31.
- [11] Demetrios Kyriacou, *Modern Electroorganic Chemistry*, First Edit. 1994. doi: 10.1007/978-3-642-78677-8.
- [12] N. E. S. Tay, D. Lehnherr, and T. Rovis, "Photons or Electrons? A Critical Comparison of Electrochemistry and Photoredox Catalysis for Organic Synthesis," *Chem. Rev.*, vol. 122, no. 2, pp. 2487–2649, 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00384.
- [13] J. W. Petr Klán, *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, First Edit. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [14] A. C. Hernandez-Perez and S. K. Collins, "A visible-light-mediated synthesis of carbazoles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 48, pp. 12696–12700, 2013, doi: 10.1002/anie.201306920.
- [15] A. C. Hernandez-Perez, A. Caron, and S. K. Collins, "Photochemical Synthesis of Complex Carbazoles: Evaluation of Electronic Effects in Both UV- and Visible-Light Methods in Continuous Flow," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 46, pp. 16673–16678, 2015, doi: 10.1002/chem.201502661.
- [16] S. Parisien-Collette, A. C. Hernandez-Perez, and S. K. Collins, "Photochemical Synthesis of Carbazoles Using an [Fe(phen)₃](NTf₂)₂/O₂ Catalyst System: Catalysis toward Sustainability," *Org. Lett.*, vol. 18, no. 19, pp. 4994–4997, 2016, doi: 10.1021/acs.orglett.6b02456.
- [17] M. A. Cuellar *et al.*, "Visible-Light-Driven Synthesis of Phenanthridin-6(5H)-one and N-Substituted Carbazole Derivatives through Intramolecular C-H Arylation," *European J. Org. Chem.*, vol. 26, no. 38, 2023, doi: 10.1002/ejoc.202300361.
- [18] S. Protti, D. Dondi, M. Fagnoni, and A. Albini, "Photochemistry in synthesis: Where, when, and why," *Pure Appl. Chem.*, vol. 79, no. 11, pp. 1929–1938, 2007, doi: 10.1351/pac200779111929.
- [19] M. B. Smith and J. March, *March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure*, Sixth Edit. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [20] K.-H. Grellmann and H. Sherman, Gwendolyn M; Linschitz, "Photo-Conversion of Diphenylamines to Carbazoles, and Accompanying Transient Species," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 12, p. 1881, 1963.

- [21] H. Linschitz and K.-H. Grellmann, "Reaction Pathways in the Photochemical Conversion of Diphenylamines to Carbazoles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 2, p. 303, 1964.
- [22] E. W. Förster, K. H. Grellmann, and H. Linschitz, "Reaction Patterns and Kinetics of the Photoconversion of *N*-Methyldiphenylamine to *N*-Methylcarbazole," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 10, pp. 3108–3115, 1973, doi: 10.1021/ja00791a004.
- [23] T. Tanaka, I; Shizuka, H; Takayama, Y; Morita, "Kinetics and mechanism of the photocyclization of diphenylamines. I. Photochemical primary processes of diphenylamines," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 12, pp. 7270–7277, 1970.
- [24] S. M. Bonesi, D. Dondi, S. Protti, M. Fagnoni, and A. Albini, "(Co)oxidation/cyclization processes upon irradiation of triphenylamine," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 18, pp. 2932–2935, 2014, doi: 10.1016/j.tetlet.2014.03.086.
- [25] S. M. Bonesi and S. Protti, "On the application of nanosecond laser flash photolysis to the investigation of the photoreactivity of di and triarylamines .," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 23, pp. 2269–2288, 2024.

CAPÍTULO 2.

Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

2.1 Introducción.

En el capítulo anterior se mencionaron los trabajos realizados por Collins y colaboradores en cuanto a la síntesis de 9-aril-9*H*-carbazoles por métodos fotocatalizados con Cu(I) y Fe (II). Los resultados obtenidos por su grupo muestran que el alcance de la reacción se limita para la obtención de carbazoles sustituidos con grupos donores de electrones (metilo y metoxilo) y halógenos. Esto motivó a plantear en este capítulo la preparación de carbazoles a partir de la electrociclación [6 π] fotoinducida a 254 nm de triarilaminas mono, di y trisustituidas con grupos donores y aceptores de electrones, cuyas estructuras se muestran en la Figura 2.1.

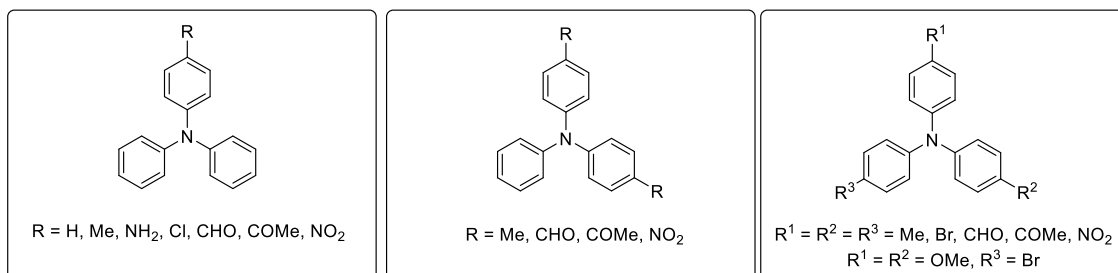


Figura 2.1. Estructura de las triarilaminas mono, di y trisustituidas estudiadas.

En el capítulo anterior también se comentó sobre algunos trabajos referidos a la electrociclación [6 π] por irradiación directa con luz UV de difenilamina, *N*-

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

metildifenilamina y trifenilamina que permitieron proponer un mecanismo para la obtención de carbazoles. Considerando que mediante la aplicación de este tipo de radiación la obtención de carbazoles es posible, en este capítulo se describen los resultados obtenidos al irradiar soluciones de una serie de triarilaminas sustituidas con luz de 254 nm como fuente de radiación, preparadas en acetonitrilo y llevadas a cabo en atmósferas de aire y argón, haciendo énfasis en el estudio fotofísico, fotoquímico preparativo y cinético de la fotorreacción.

2.2 Preparación de triarilaminas mono, di y trisustituidas.

La preparación de las triarilaminas sustituidas se realizó siguiendo metodologías informadas en la literatura, usando siempre a la trifenilamina (**1**) como material de partida. Por ejemplo, las triarilaminas formiladas, acetiladas y nitradas se prepararon mediante reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática (SEA), haciendo reaccionar la trifenilamina (**1**) con el electrófilo (E^+) adecuado para obtener un producto o una mezcla de productos mono, di y trisustituidos siempre en la posición *para*, como se muestra en la Figura 2.2.

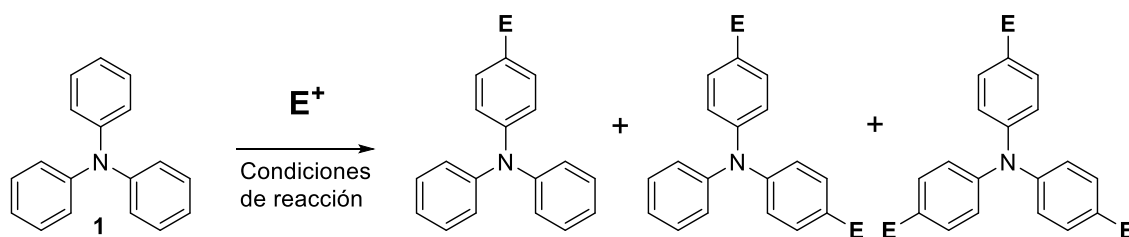


Figura 2.2. Reacción general de Sustitución Electrofílica Aromática (SEA) de trifenilamina.

Cabe indicar que todas las triarilaminas obtenidas a través de esta metodología se caracterizaron por su punto de fusión y por espectroscopía de RMN y los datos obtenidos coinciden con aquellos informados en la literatura.[1] A modo de ejemplo se indica a continuación la metodología general de preparación y la caracterización espectroscópica de las trifenilaminas mono, di y triacetiladas aplicando la reacción de acilación de Friedel-Crafts. Para ello, se trató a la trifenilamina (**1**) con 1, 2 o 3 equivalentes de cloruro de acetilo como agente acilante en presencia de tricloruro de aluminio como ácido Lewis en diclorometano a temperatura ambiente. Finalizada la reacción y posterior tratamiento de la mezcla de reacción, los productos acetilados se purificaron y aislaron por cromatografía de adsorción en columna. Cada una de las trifenilaminas mono, di y trisustituidas obtenidas se les identificó por su punto de fusión y mediante la espectroscopía de RMN de ^1H tal cual se detalla en el Capítulo 6 de este trabajo de Tesis. Para identificar el patrón de sustitución, se analizaron las señales aromáticas de los correspondientes espectros de RMN ^1H de cada producto y en la Figura 2.3 se muestran las ampliaciones de dichos espectros. Las señales diagnóstico

Capítulo 2 - Electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

que nos indican el patrón de sustitución son las señales observadas entre 7,80 y 7,90 ppm y entre 7,00 y 7,15 ppm y presentan multiplicidad de doblete con constante de acoplamiento protón-protón (J) de aproximadamente 8 Hz permitiendo concluir que el grupo acetilo se encuentra en la posición *para* del anillo aromático. Además, se determinó que la integración de dichas señales sigue el patrón 2, 4 y 6 que son indicativas de la mono, di y tri acetilación de la trifenilamina, respectivamente.

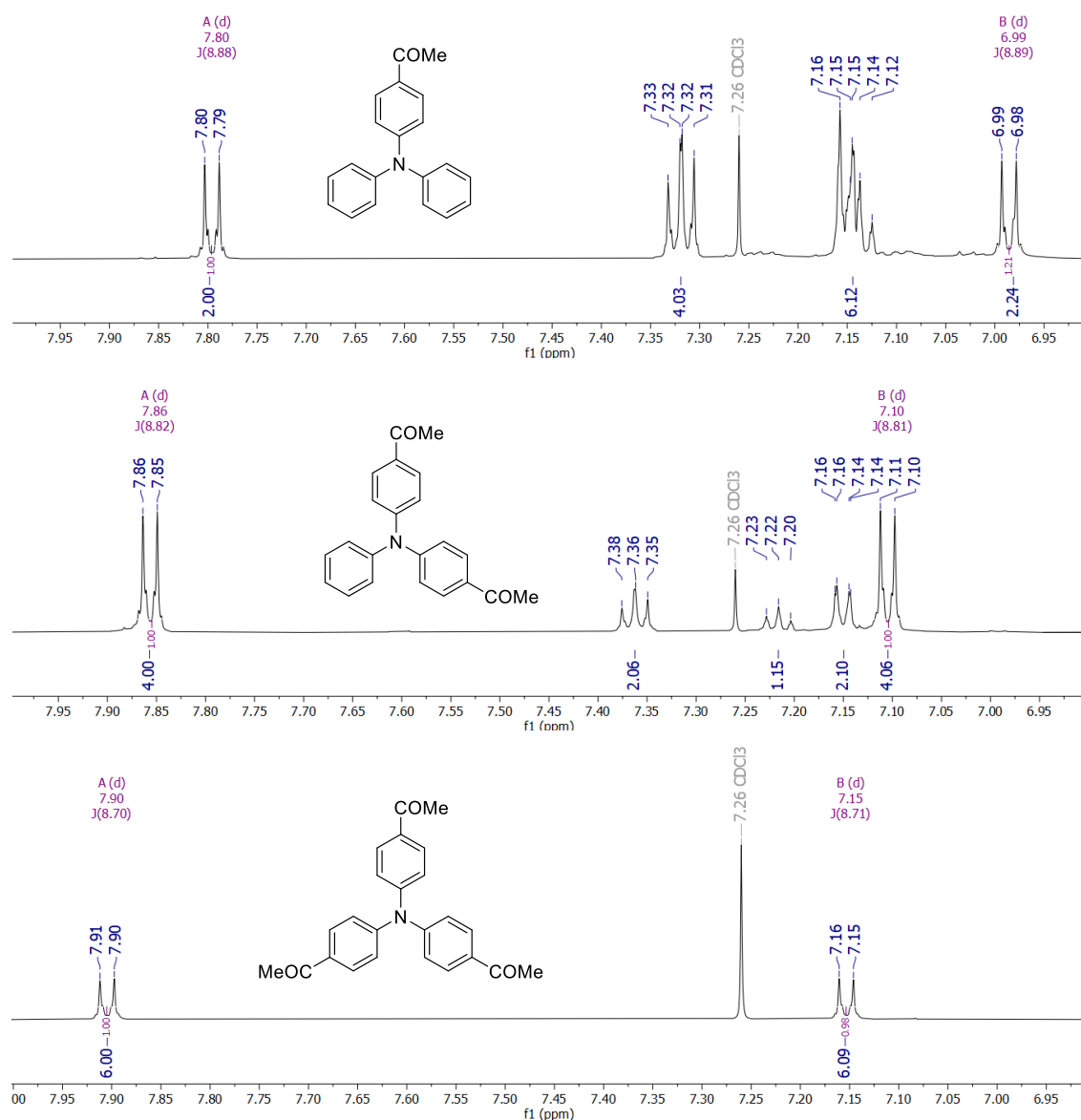


Figura 2.3. Ampliación de los espectros de RMN ^1H de trifenilamina mono, di y triacetilada registrados en CDCl_3 con un espectrómetro de 600 MHz

En la Figura 2.4 se muestran las estructuras de las trifenilaminas que se prepararon por diferentes métodos de síntesis informados en la literatura para realizar el estudio fotoquímico que se describe en este capítulo. Además, en la misma figura se indican el tipo de reacción que se llevó a cabo y el rendimiento químico de cada triarilamina. Cabe aclarar que en el caso de las reacciones de tipo SEA, mediante la modificación de las

Capítulo 2 - Electrociclación [6π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

condiciones de reacción, se logró favorecer la formación de uno u otro producto. Por otro lado, las trifenilaminas sustituidas con grupos metilo y amino se obtuvieron a partir de reacciones de reducción de los sustratos formilos y nitro derivados, respectivamente, mientras que la preparación de la *p*-bromofenil-di-(*p*-metoxifenil)amina se llevó a cabo a través de una reacción de Sustitución Nucleofílica Aromática (SNA) sobre la *tris*-4-bromofenilamina. Todas las metodologías empleadas para la preparación de los sustratos en este capítulo fotoquímico se detallan en el Capítulo 6 de este trabajo de Tesis.

Acetilación de Friedel-Crafts	Formilación de Vilsmeier-Haack	
<chem>COc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> 85 % <chem>COc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(OC)cc3</chem> 26 % <chem>COc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(OC)cc3</chem> 79 %	<chem>O=Cc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> 85 % <chem>O=Cc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(O=C)cc3</chem> 73 % <chem>O=Cc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(O=C)cc3</chem> 62 %	
Nitración	Reducción de Wolff-Kishner	
<chem>[O-][N+](=O)c1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> 90 % <chem>[O-][N+](=O)c1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc([N+](=O)[O-])cc3</chem> 45 % <chem>[O-][N+](=O)c1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc([N+](=O)[O-])cc3</chem> 88 %	<chem>Cc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> 65 % <chem>Cc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(C)cc3</chem> 60 % <chem>Cc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(C)cc3</chem> 65 %	
Reducción con NH ₂ NH ₂ / Pd-C	Halogenaciones con NCS y NBS	SNA
<chem>Nc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> 80 %	<chem>Clc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> 24 % <chem>Brc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(Br)cc3</chem> 60 %	<chem>COc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(Br)cc3</chem> 23 %

Figura 2.4. Estructura química, metodología empleada y rendimiento químico de las triarilaminas preparadas para realizar el estudio fotofísico y fotoquímico.

Además, en la Figura 2.4 se muestran los sustratos obtenidos con un código de colores para hacer más didáctico el análisis en las secciones posteriores. En este, los sustituyentes indicados en color rojo corresponden a grupos atractores de electrones por efecto de resonancia, los indicados en color verde a atractores por efecto inductivo y los indicados en color azul a donores de electrones. En la siguiente sección se procederá a hacer el análisis de la fotoquímica a 254 nm en acetonitrilo de las triarilaminas divididas en las familias mono, di y trisustituidas.

2.3 Fotoquímica de triarilaminas mono sustituidas.

Para iniciar este estudio se eligió a la trifenilamina (**1**) como compuesto de referencia y se preparó una solución en acetonitrilo de concentración igual a 5×10^{-5} M a la cual se le procedió a registrar el espectro de absorción UV visible. Este procedimiento se repitió

Capítulo 2 - Electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

para cada una de las trifenilaminas sustituidas y los espectros de absorción UV visible registrados en acetonitrilo se muestran en el Capítulo 6 de esta Tesis. A modo de ejemplo, en la Figura 2.5 se muestra la numeración asignada a cada uno de los sustratos monosustituidos y los espectros de absorción UV visible para la trifenilamina (**1**), 4-metiltrifenilamina (**2**) y la 4-acetiltrifenilamina (**6**).

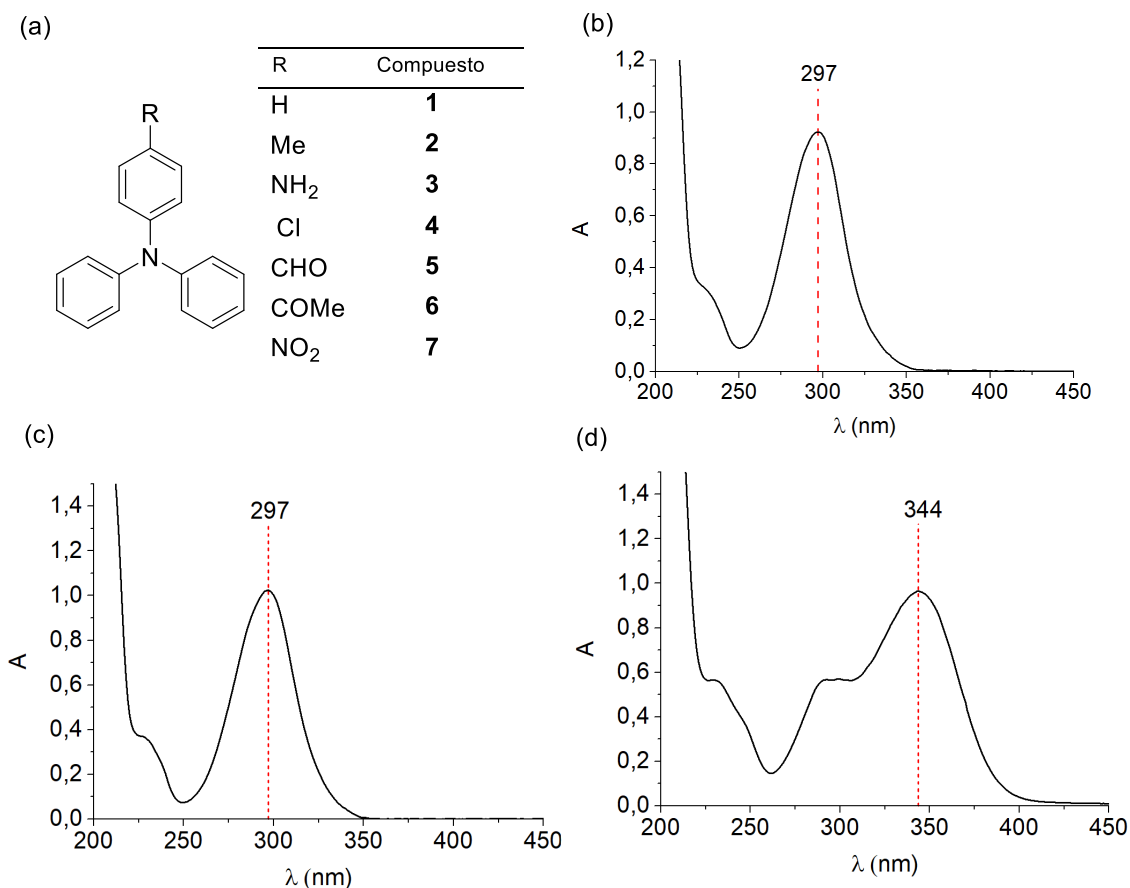


Figura 2.5. (a) Estructura y numeración de las trifenilaminas mono sustituidas. Espectros de absorción UV visible de (b) trifenilamina (**1**), (c) 4-metiltrifenilamina (**2**) y (d) 4-acetiltrifenilamina (**6**) registrados en acetonitrilo en atmósfera de aire a 298 K. Concentración de los sustratos 5×10^{-5} M.

En la Figura 2.5 se puede observar que en los espectros de UV visible las bandas de menor energía se localizan a λ_{max} igual a 297 nm para (**1**) y (**2**) mientras que la λ_{max} se ubica a 344 nm para la 4-acetiltrifenilamina (**6**). Para el resto de las trifenilaminas, sus bandas de menor energía se localizan a valores de λ_{max} entre 296 nm y 397 nm, dependiendo de la naturaleza del sustituyente (los espectros se muestran en el Capítulo 6 de este trabajo de Tesis). Con estos resultados y considerando la primera ley básica para transformaciones fotoquímicas (principio de activación fotoquímica), que establece que sólo la luz que absorbe un sistema puede generar un cambio fotoquímico, se seleccionaron como fuente de radiación para el estudio fotoquímico, lámparas

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

germicidas que emiten radiación electromagnética a 254 nm, longitud de onda dónde todos los sustratos sintetizados absorben dicha radiación.

Justificada la longitud de onda de trabajo, se procedió a irradiar las soluciones de cada una de las trifenílaminas (**1** – **7**) de concentración 5×10^{-5} M en atmósfera de aire y de argón, por tiempos de irradiación entre 20 y 240 minutos. Las soluciones se colocaron en cubetas de cuarzo de doble cara transparentes de 1 cm de ancho y se irradiaron con 3 lámparas germicidas de 18 W cada una ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm) a temperatura ambiente y el curso de la fotorreacción se siguió por espectroscopía de UV visible. En el caso de las trifenílaminas (**5** – **7**) no se observó cambio en los espectros de absorción UV visible en la ventana de tiempo de irradiación estudiada, indicando que no ocurre ninguna transformación química permanente, mientras, que para las trifenílaminas (**1** – **4**), se observaron cambios espectrales con el tiempo de irradiación indicando una transformación química. A modo de ejemplo, en la Figura 2.6, se muestra el seguimiento de la fotorreacción para las trifenílaminas (**1**), (**2**) y (**6**). En el caso de la trifenílmina (**1**) y la 4-metiltrifenílmina (**2**), se observó la aparición de tres puntos isobésticos a 215 nm, 275 nm y 325 nm para la trifenílmina (**1**) y a 216 nm, 275 nm y 328 nm para la 4-metiltrifenílmina (**2**) y estos puntos isobésticos se mantuvieron constantes en el tiempo. Este comportamiento espectroscópico permitió concluir que hubo una transformación química debido a la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de las trifenílaminas para dar los correspondientes carbazoles como producto principal. En el caso de la 4-acetiltrifenílmina (**6**) no se observó ningún cambio significativo en el espectro de absorción UV visible con el tiempo (ver Figura 2.6) lo que nos permitió concluir que no hubo una transformación fotoquímica permanente para este sustrato.

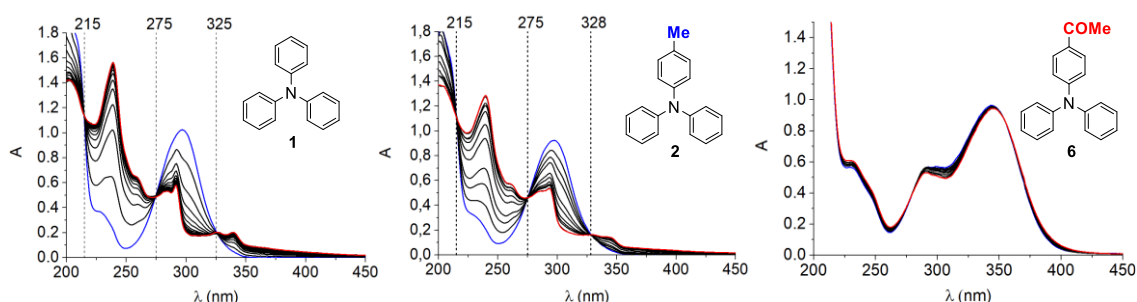


Figura 2.6. Variación de espectros de absorción UV visible con el tiempo de irradiación de trifenílmina (**1**), 4-metiltrifenílmina (**2**) y 4-acetiltrifenílmina (**6**) en atmósfera de aire por irradiación de 254 nm. Concentración 5×10^{-5} M. Línea azul: reacción a tiempo cero, línea roja: reacción a tiempo final.

Con el objeto de aislar e identificar los fotoproductos, los carbazoles **exo** y **endo**, se llevaron a cabo las irradiaciones en escala preparativa de las trifenílaminas mono sustituidas en acetonitrilo y en atmósfera de aire. La fotorreacción estudiada se muestra en la Figura 2.7 y, además, se indica la numeración correspondiente al esqueleto

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

carbazólico. La concentración de las trifenilaminas mono sustituidas, así como los tiempos de irradiación para alcanzar altas conversiones se detallan en el Capítulo 6.

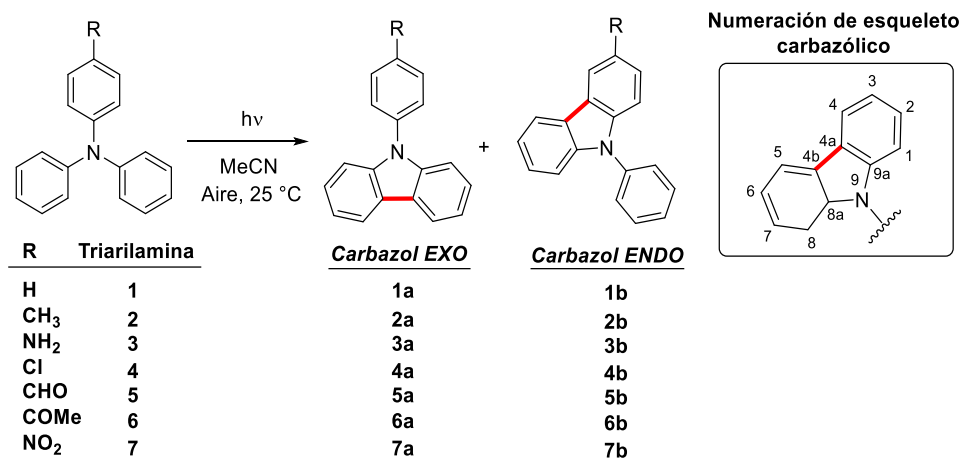


Figura 2.7. Esquema general de irradiación de triarilaminas mono sustituidas y numeración del esqueleto carbazólico

Las fotorreacciones se monitorearon por métodos espectroscópicos y cromatográficos tales como espectroscopía de absorción UV visible, HPLC y cromatografía en capa delgada. Una vez finalizadas las irradiaciones, el acetonitrilo se evaporó a presión reducida, obteniéndose residuos oleosos que luego se purificaron por técnicas cromatográficas como la cromatografía en columna o cromatografía en placa preparativa de sílica gel, según la masa de sustrato de partida utilizado para realizar las fotorreacciones en escala preparativa. Los fotoproductos así aislados se caracterizaron por su punto de fusión (cuando correspondía) y por espectroscopía de RMN, y la información obtenida de las propiedades físicas y espectroscópicas se compararon con aquellos previamente informados en la literatura.

A modo de ejemplo, en la Figura 2.8 se muestran los espectros de RMN protónico de la trifenilamina (**1**) y su correspondiente fotoproducto 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) y de la 4-metiltrifenilamina (**2**) y la mezcla de fotoproductos 9-(4-metilfenil)-9*H*-carbazol (**2a**) y 3-metil-9-fenil-9*H*-carbazol (**2b**).

En los espectros mostrados en la Figura 2.8, se observa que los carbazoles presentan una señal en los espectros de RMN protónico entre 7,95 ppm y 8,17 ppm que resulta ser una señal diagnóstico típico del núcleo carbazólico y que se asignaron a los protones unidos a las posiciones 4 y 5 del heterociclo. Cabe agregar que este comportamiento espectroscópico también se observa para los otros carbazoles mono sustituidos estudiados en este trabajo cuyos valores de desplazamientos químicos de H-4/H-5 se pueden observar entre 8 ppm y 9 ppm, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes unidos al núcleo carbazólico.

Capítulo 2 - Electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

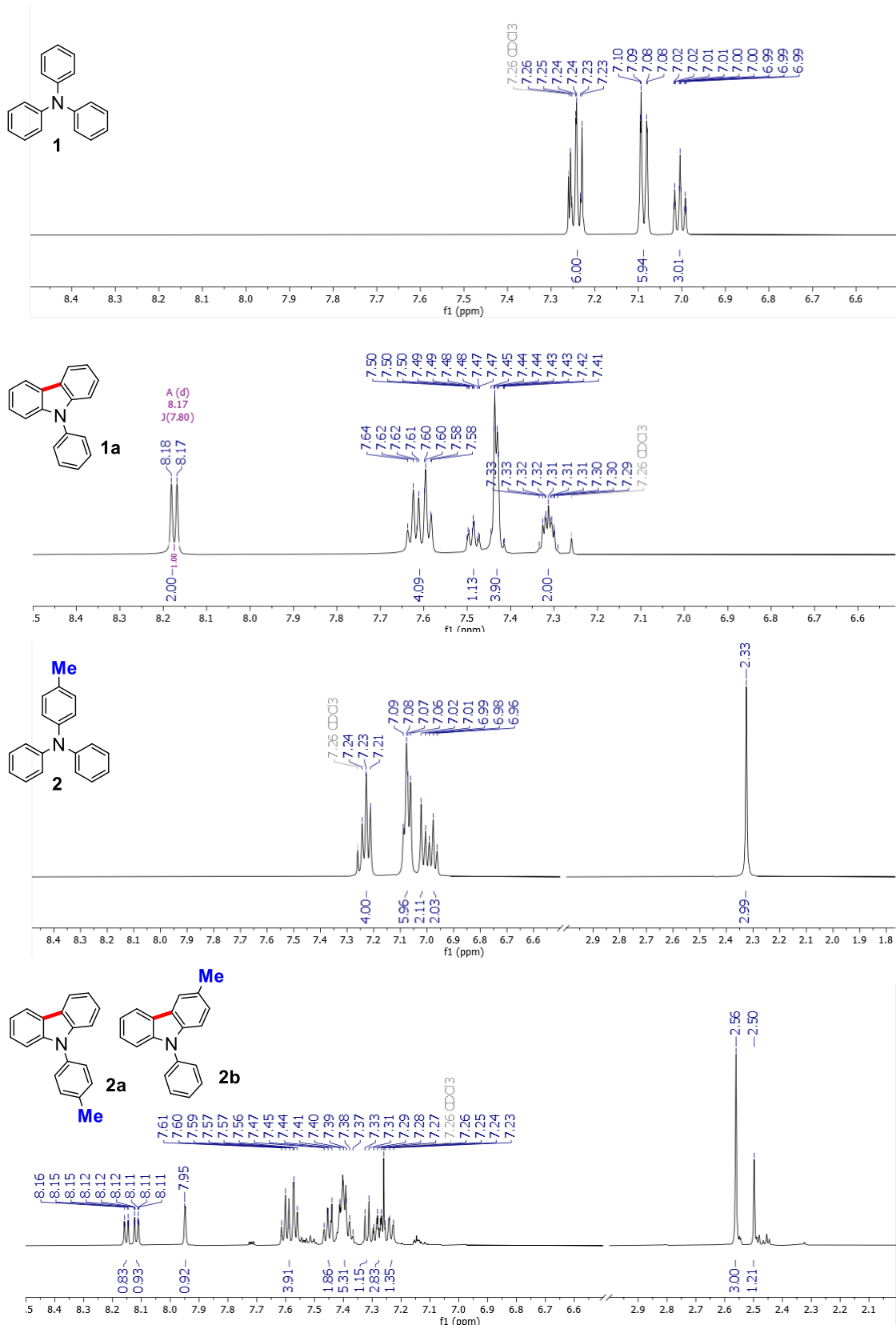


Figura 2.8. Espectros de RMN de ^1H de triarilaminas (1) y (2) y de los carbazoles (1a), (2a) y (2b) registrados en CDCl_3 en un espectrómetro de 600 MHz.

En el espectro de RMN ^1H del 9-fenil-9H-carbazol (1a) que se muestra en la Figura 2.8 se observa una señal a 8,17 ppm que se asignaron a los H-4/H-5 por tratarse de una

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

molécula simétrica. Dicha señal integra para dos protones y presenta una multiplicidad de doblete con una constante de acoplamiento J de 7,80 Hz. En el espectro de RMN ^1H de la mezcla de reacción obtenida a partir de la irradiación de (**2**) (ver Figura 2.8) se observan tres señales bien definidas a 7,95 ppm, 8,11 ppm y 8,15 ppm, respectivamente. La presencia de dichas señales permite concluir que, luego de la fotorreacción, se han formado los regioisómeros **exo** y **endo** en la mezcla de reacción. Aplicando este criterio, podemos fácilmente identificar en la mezcla de reacción al regioisómero **exo** (**2a**) debido a que el doblete con desplazamiento químico de 8,15 ppm se asignó a los protones H-4/H-5 dada la simetría de la molécula, mientras que el regioisómero **endo** (**2b**) presenta una señal a 8,11 ppm con multiplicidad de doblete ($J_o = 7,7$ Hz y $J_m = 1,0$ Hz) que se asignó al H-5 y otra a 7,95 ppm con multiplicidad de doblete ($J_m = 1,8$ Hz) que se asignó al protón H-4 del núcleo carbazólico. Esta asignación se realizó en base a los datos espectroscópicos informados previamente en la literatura.[2]

La irradiación de la trifenilamina (**1**) dio como único producto al 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) con un rendimiento igual a 79%, mientras que la irradiación de la 4-metiltrifenilamina (**2**) dio como resultado una mezcla de regioisómeros **exo/endo**, el 9-(4-metilfenil)-9*H*-carbazol (**2a**) y el 3-metil-9-fenil-9*H*-carbazol (**2b**) con un 54 % de rendimiento. La proporción de dichos carbazoles en la mezcla de reacción se determinó mediante la integración de los grupos metilos correspondientes a cada uno de los regioisómeros a partir del espectro de RMN protónico y corroborado por un análisis cromatográfico de HPLC, obteniéndose en ambos casos una proporción de 71 a 29 a favor del regioisómero **endo** (**2b**). Es interesante remarcar que el resultado obtenido para el compuesto (**2**) es similar al informado por Collins y colaboradores, donde los autores obtuvieron la mezcla de carbazoles **endo/exo** en una proporción de 67 a 33 a favor del regioisómero **endo**.[3] Para el resto de las trifenilaminas mono sustituidas estudiadas, la proporción de los fotoproductos se determinó usando las mismas herramientas espectroscópica y cromatográfica. Cabe mencionar que la separación de dichos regioisómeros **endo/exo** se intentó mediante técnicas cromatográficas comunes, sin embargo, no pudo ser posible debido al comportamiento cromatográfico similar de los mismos tanto en cromatografía en columna usando gel de sílice, como en cromatografía preparativa de capa fina. La Tabla 2.1 resume los resultados obtenidos para cada una de las trifenilaminas estudiadas en cuanto a rendimiento químico, rendimiento cuántico de fotorreacción (Φ_R) y constantes de velocidad de consumo de triarilaminas (k) determinadas en atmósfera de argón y de aire.

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

Tabla 2.1. Irradiación directa (λ_{exc} : 254 nm) de trifenilaminas mono sustituidas en MeCN a 25 °C

Sustrato	Rendimiento de fotoproducto			Φ_R^a	k (min ⁻¹)	
	R (%)	Endo (%)	Exo (%)		Argón	Aire
1 (R = H)	79			0,017	0,158	0,189
2 (R = Me)	54	71	29	0,014	0,078	0,079
3 (R = NH₂)	28		100	0,014	0,042	0,043
4 (R = Cl)	51	17	83	0,015	0,097	0,078
5 (R = CHO)	0			<0,001	<0,001	<0,001
6 (R = COMe)	0			<0,001	<0,001	<0,001
7 (R = NO₂)	0			<0,001	<0,001	<0,001

^aRendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) calculados usando como referencia una solución de trifenilamina (5×10^{-3} M). Φ_R : 0,017. Error: $\pm 0,001$. [4]

A partir de los resultados que se muestran en la Tabla 2.1, las irradiaciones de las trifenilaminas (**1 – 4**) llevadas a cabo en atmósfera de aire dieron los correspondientes carbazoles con rendimientos químicos de moderados a altos, indicando que la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida ocurrió eficientemente. Además, los rendimientos cuánticos de fotorreacción variaron entre 0,014 y 0,017 mostrando que los procesos radiativos y no radiativos compiten significativamente con la fotorreacción. Sin embargo, en el caso de las trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones fuertes (**5 – 7**) no hubo reacción fotoquímica recuperándose en todos los casos el material de partida siendo coincidente estos resultados con lo observado al seguir la irradiación de trifenilamina (**6**) por espectroscopía de absorción UV visible (ver Figura 2.6).

A partir de los valores de los constantes de velocidad de consumo de las triarilaminas (k) (ver Figura 2.1), se puede concluir que existe un notable efecto del sustituyente sobre la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de las trifenilaminas (**1 – 7**). Para la obtención de los valores de constante de velocidad de consumo de los sustratos (**1 – 7**), se construyeron primero los perfiles de consumo relativo ($A_{\text{rel}} = A/A_0$) donde A es la absorbancia a la máxima longitud de absorción del sustrato en función del tiempo y A_0 es el valor de la absorbancia a tiempo cero (ver Figura 2.9-(a)). Dado que los perfiles relativos se ajustan a decaimientos exponenciales de primer orden, los mismos se linealizaron aplicando la función logaritmo neperiano obteniéndose los perfiles lineales mostrados en la Figura 2.9-(b). Los valores de las constantes de velocidad de consumo (k) se obtuvieron directamente a partir del valor de las pendientes de las regresiones

Capítulo 2 - Electrociclación [6π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

lineales de los perfiles logarítmicos mostrados en la Figura 2.9-(b) y los valores se muestran en la Tabla 2.1. Resultados similares se observaron cuando los experimentos se realizaron en atmósfera de argón y los valores de k también se muestran en la tabla. A partir de los valores de las constantes de velocidad de consumo se concluye que hay efecto significativo del sustituyente sobre la velocidad de la reacción de electrociclación. Es así como la trifenilamina (**1**) presenta la mayor velocidad de consumo mientras que las triarilaminas sustituidas con grupos atractores (**4 – 7**) y donores de electrones (**2 – 3**) se caracterizan por presentar velocidades de reacción más lentas e incluso nulas.

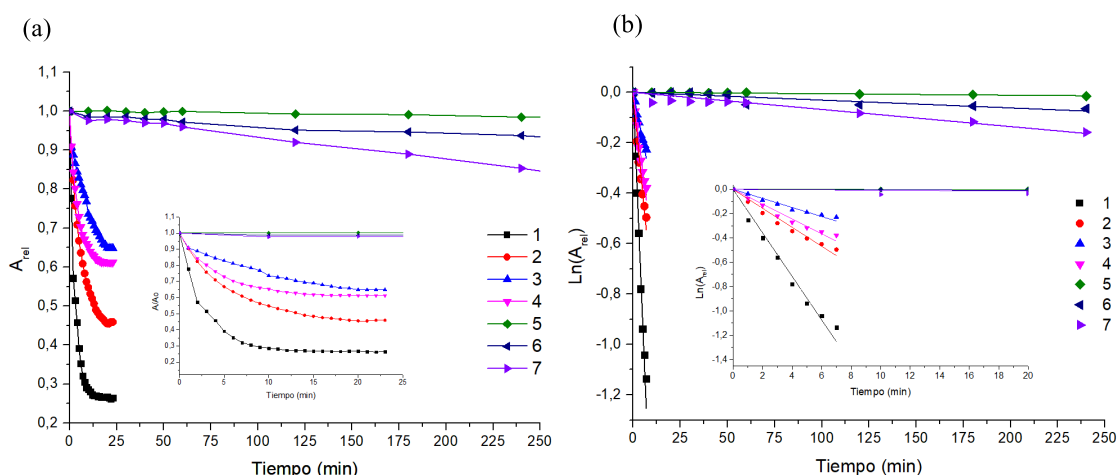


Figura 2.9. (a) Consumo relativo ($A_{rel} = A/A_0$) en el tiempo de trifenilaminas **1** - **7** (5×10^{-5} M) irradiadas a 254 nm en acetonitrilo a 25 °C en atmósfera de aire. (b) $\ln(A_{rel})$ en función del tiempo y curva de regresión del ajuste lineal para la determinación de constantes cinéticas de consumo de primer orden.

Los rendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) de las triarilaminas mono sustituidas medidos en atmósfera de aire se muestran en la Tabla 2.1. Dichos parámetros se midieron usando como actinómetro a la trifenilamina (**1**) cuyo valor de rendimiento cuántico de referencia informado en la literatura es de $\Phi_{ref} = 0.017 \pm 0.001$. [4] Los valores de Φ_R obtenidos para las trifenilaminas (**1 – 4**) variaron entre 0,014 y 0,017. Estos valores bajos de rendimiento cuántico de fotorreacción nos indican que existen procesos radiativos y no radiativos que compitieron significativamente con la reacción fotoquímica. Por otro lado, para las trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones (**5 – 7**) se obtuvieron valores de Φ_R menores a 0,001 indicando que dichos sustratos no son fotorreactivos.

La formación de un complejo de transferencia de carga (CTC, por su sigla en inglés) en el estado excitado de las trifenilaminas con grupos fuertemente atractores de electrones (**5 – 7**) se plantea como el principal responsable de la poca o nula reactividad de estas moléculas. El CTC se forma entre el fragmento $\text{Ph}_2\text{N-}$ y el grupo atractor de electrones de la trifenilamina $-\text{PhX}$ (dónde X es 4-CHO, 4-COMe y 4-NO₂). En la Figura 2.10 se

Capítulo 2 - Electrociclación [6π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

observa para el caso de la 4-acetiltrifenilamina (**6**) la estructura del CTC y los procesos fotofísicos y fotoquímicos involucrados.

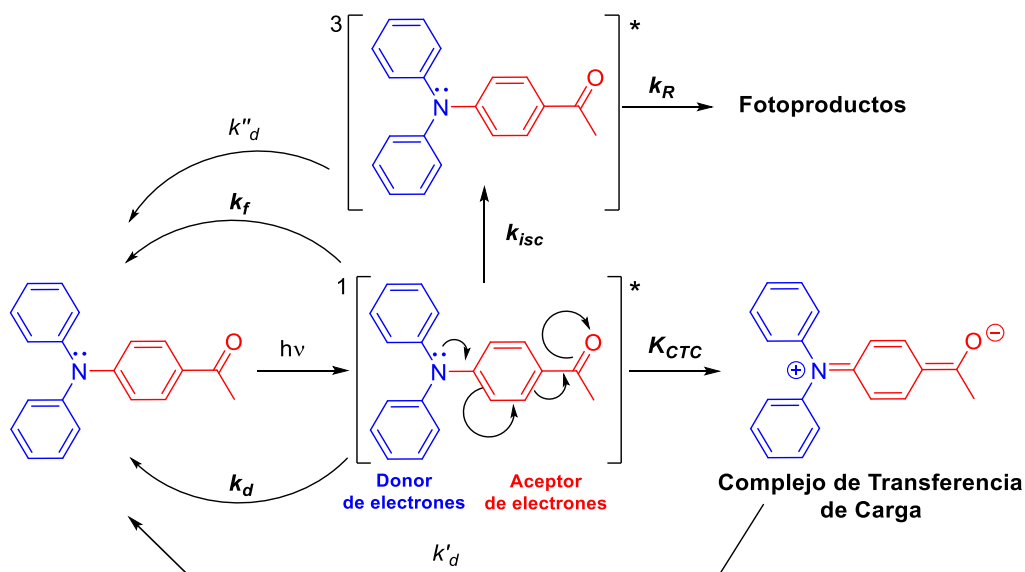


Figura 2.10. Formación del CTC para la 4-acetiltrifenilamina (**6**) y los procesos fotofísicos involucrados.

El comportamiento fotofísico de la 4-acetiltrifenilamina (**6**) así como para las trifetilaminas (**5**) y (**7**) se pueden describir según la Figura 2.10. Entonces, dichas trifetilaminas pasan a su estado electrónico singlete luego de absorber radiación a 254 nm el cual se desactiva a través de procesos radiativo (k_f) y no radiativos (k_{ic} y k_{isc}), o bien ocurre el proceso de transferencia de carga que conduce al CTC. Este último paso está muy favorecido debido a la presencia del grupo atractor de electrones y compite fuertemente con el proceso de cambio de multiplicidad (k_{isc}) ya que el complejo CTC inhibe la formación de los correspondientes carbazoles. Cabe agregar que la formación de los carbazoles ocurren desde el estado excitado triplete (ver más adelante la justificación) y luego de irradiar las trifetilaminas (**5 – 7**), incluso por periodos de tiempo de hasta 48 horas, no se pudo detectar la formación de carbazoles por RMN ni por HPLC.

2.4. Fotoquímica de triarilaminas di y trisustituidas.

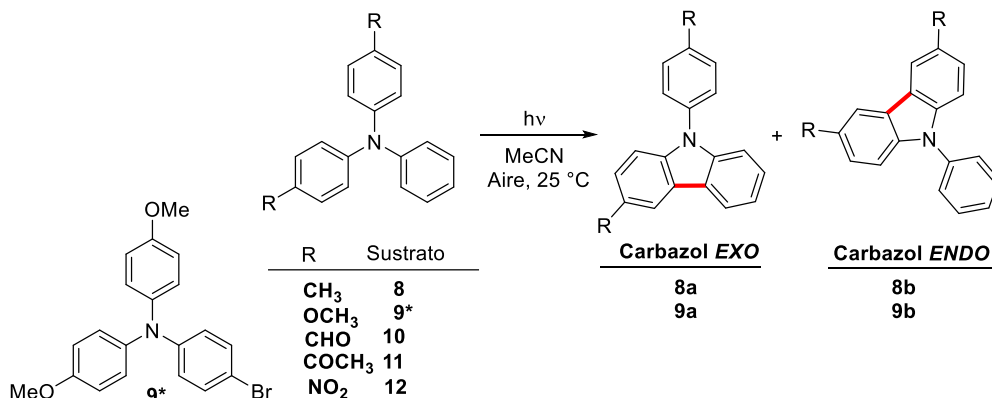
La fotoquímica de las trifetilaminas di y trisustituidas se estudió siguiendo la misma metodología que para las triarilaminas mono sustituidas y en la Figura 2.11 se muestra la fotorreacción para ambas familias de compuestos y la distribución de productos. Para el caso de las trifetilaminas disustituidas se consideró la formación de los dos posibles regioisómeros **endo** y **exo**.

La irradiación de las trifetilaminas (**8**) y (**9**) rindió la formación de mezclas de regioisómeros de los carbazoles **endo/exo**. En el caso de la trifetilamina (**9**) se

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

obtuvieron los carbazoles (**9a**) y (**9b**) que no presentan ningún enlace C-Br. Este resultado se debe a que el enlace C-Br puede romperse homolíticamente debido a la absorción de luz UV [5], tal como también lo obtuvo el grupo de Collins al irradiar con luz de 300 nm la 4-bromotrifetilamina, obteniendo como fotoproducto de ciclación al 9-fenil-9H-carbazol (**1a**).[6]

a) Trifenilaminas disustituidas



b) Trifenilaminas Trisustituidas

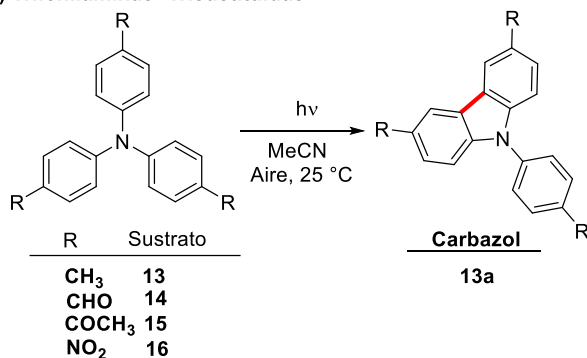


Figura 2.11. Esquema general de irradiación de trifenilaminas di y trisustituidas.

La conversión de las triarilaminas y el rendimiento de los correspondientes carbazoles se muestran en la Tabla 2.2. Por otro lado, las trifenilaminas disustituidas con grupos fuertemente atradores de electrones (**10 – 12**) no formaron productos luego de 48 horas de irradiación, mostrando un comportamiento similar al observado para las trifenilaminas mono sustituidas con los mismos grupos (R = CHO, COMe y NO₂). Para la *tris*-(*p*-metilfenil)amina (**13**) se obtuvo el carbazol (**13a**) con un 66 % de rendimiento, mientras que para las trifenilaminas trisustituidas con grupos atradores de electrones (**14 – 16**) no se obtuvieron los carbazoles trisustituidos esperados. Al igual que para las trifenilaminas mono sustituidas, la separación cromatográfica de los regioisómeros **endo/exo** (**8a/8b** y **9a/9b**) no fue posible, por lo que la relación de estos carbazoles se realizó mediante la integración de las señales diagnóstico de los espectros de RMN protónico y por HPLC.

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 2.2, se observa que la irradiación de la trifenilamina (**8**) produjo al carbazol **exo** (**8a**) como producto mayoritario mientras que la irradiación de la trifenilamina (**9**) dio al carbazol **endo** (**9b**) como producto mayoritario, siendo estos resultados iguales a los observados previamente por Collins y colaboradores.[6]

Tabla 2. 2. Irradiación directa de Trifenilaminas di y trisustituidas a 254 nm en MeCN a 25 °C.

Sustrato	Rendimiento de fotoproducto			Φ_R^a	k (min ⁻¹)	
	R (%)	Endo (%)	Exo (%)		Argón	Aire
8 (R = Me)	90	31	69	0,023	0,095	0,101
9 (R = OMe)	28	65	35	0,029	0,114	0,121
10 (R = CHO)	0			<0,001	<0,001	<0,001
11 (R = COMe)	0			<0,001	<0,001	<0,001
12 (R = NO₂)	0			<0,001	<0,001	<0,001

Sustrato	Rendimiento de fotoproducto (%R)	Φ_R^a	k (min ⁻¹)	
			Argón	Aire
13 (R = Me)	66	0,022	0,028	0,067
14 (R = CHO)	0	<0,001	<0,001	<0,001
15 (R = COMe)	0	<0,001	<0,001	<0,001
16 (R = NO₂)	0	<0,001	<0,001	<0,001

^aRendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) calculados usando como referencia una solución de trifenilamina (5×10^{-3} M). Φ_R : 0,017. Error: $\pm 0,001$. [4]

La confirmación de la distribución de productos se realizó mediante HPLC y espectroscopía de RMN protónico, eligiendo como señales diagnóstico a los protones H-4 y H-5 del núcleo carbazólico.[7],[8] Por ejemplo, en el caso de la mezcla de carbazoles (**8a**) y (**8b**), las señales H-4 y H-5 del núcleo de carbazol (**8a**) aparecen centradas a valores de δ de 7,93 ppm con multiplicidad de doblete ($J_m = 1,7$ Hz) y a 8,10 ppm con multiplicidad de doblete ($J_o = 7,8$ Hz), mientras que para el regioisómero (**8b**) los protones H-4 y H-5 dan una única señal centrada a valor de δ de 7,90 ppm, como un doblete ($J_m = 1,7$ Hz), tal cual se muestra en la Figura 2.12. La relación de las integraciones de las señales diagnóstico de ambos regioisómeros dio la proporción mostrada en la Tabla 2.2. Además, las señales de los protones de los grupos metilos del regioisómero (**8a**) se observan a valores de δ de 2,55 ppm y 2,48 ppm ya que éste

Capítulo 2 - Electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

presenta dos grupos metilos magnéticamente diferentes. En el caso del regioisómero (**8b**) se observa una única señal para los metilos a valores de δ de 2,54 ppm debido a la simetría de la molécula.

Los rendimientos cuánticos de reacción (Φ_R) también se midieron para los sustratos **8**, **9** y **13** obteniéndose valores entre 0,022 y 0,029 (ver Tabla 2.2), lo que nos permite concluir que los procesos fotofísicos compiten significativamente con la etapa de la fotorreacción.

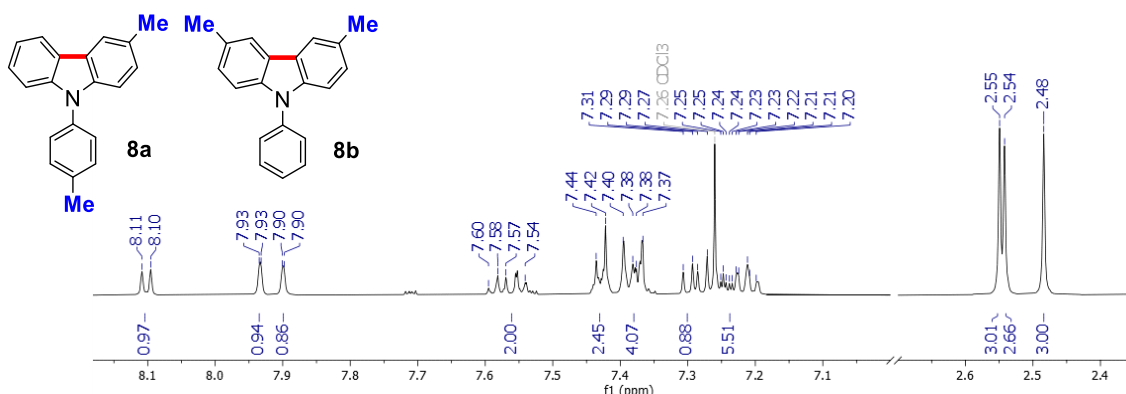


Figura 2.12. Espectro de RMN ^1H de la mezcla de carbazoles (**8a**) y (**8b**) registrados en CDCl_3 en un espectrómetro de 600 MHz.

A continuación, se procedió a determinar las constantes de velocidad de consumo de las triarilaminas di (**8 – 12**) y trisustituidas (**13 – 16**) haciendo uso de la metodología descrita para las triarilaminas mono sustituidas. Para ello, se procedió a seguir por espectroscopía de absorción UV visible la fotorreacción de las triarilaminas mencionadas irradiando con luz de 254 nm las soluciones en acetonitrilo y en atmósfera de argón y aire. En la Figura 2.13 se muestra la variación de los espectros de absorción con el tiempo para la 4,4'-dimetiltrifenilamina (**8**) y la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**).

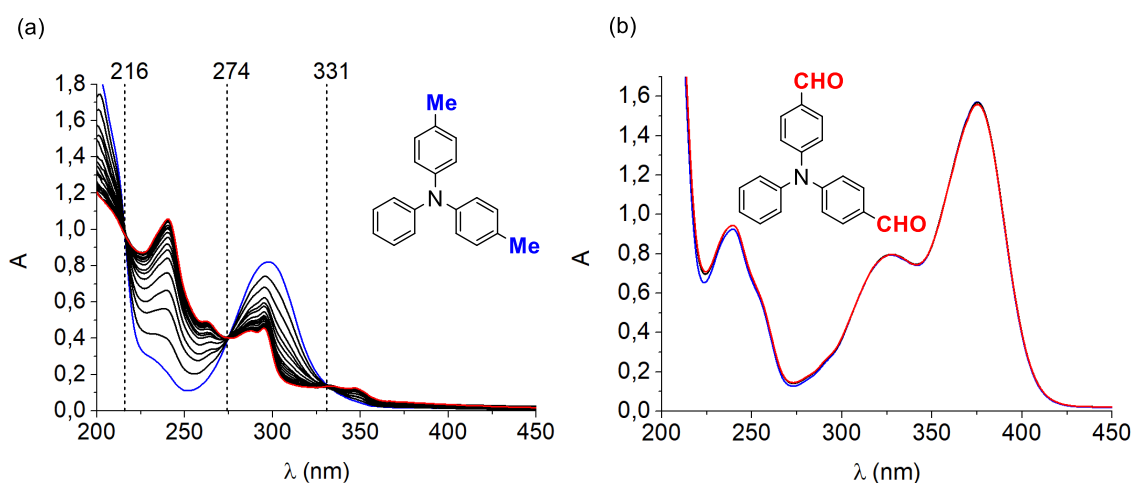


Figura 2.13. Variación de los espectros de absorción UV visible de (a) 4,4'-dimetiltrifenilamina (**8**) y (b) 4,4'-diformiltrifenilamina (**9**) registrados en acetonitrilo por irradiación con λ_{exc} : 254 nm. Concentración 5×10^{-5} M. Línea azul: reacción a tiempo cero, línea roja: reacción a tiempo final.

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

En el caso de la triarilamina (**8**) se observa la formación de tres puntos isobésticos a 216 nm, 274 nm y 331 nm, los cuales no varían su posición con el tiempo de irradiación (20 min), mientras que la triarilamina (**10**) no se observa ningún cambio espectral con el tiempo de reacción.

A continuación, se construyeron los gráficos de consumo relativo de las triarilaminas ($A_{rel} = A/A_0$) y, a partir de estos, previa linealización, se obtuvieron los perfiles cinéticos que luego de aplicar un ajuste de cuadrados mínimos, se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad de consumo de las triarilaminas (**8 – 16**). Los valores así obtenidos, se muestran en la Tabla 2.2 para los experimentos realizados en atmósfera de argón y aire. En la Figura 2.14 se muestra, a modo de ejemplo, el consumo relativo y los perfiles cinéticos de las triarilaminas en atmósfera de argón.

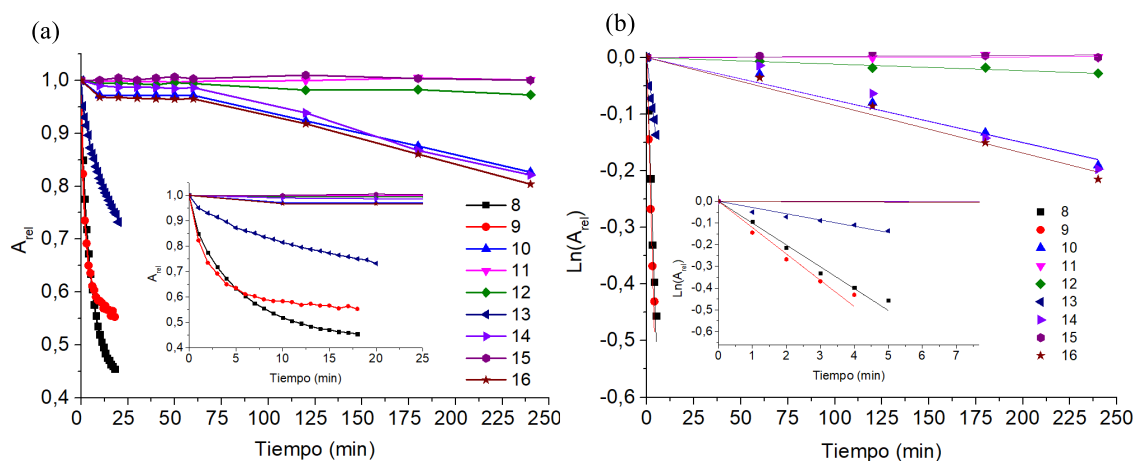


Figura 2.14. (a) Consumo relativo (A_{rel}) y (b) perfiles cinéticos obtenidos por irradiación de trifenilaminas di y trisustituidas con luz de 254 nm en acetonitrilo a 25 °C en atmósfera de argón.

A partir de los gráficos que se muestran en la Figura 2.14 se observa la existencia de un marcado efecto del sustituyente en la electrociclación [6 π] fotoinducida, en el cual las trifenilaminas con grupos donores de electrones ($R = \text{Me}$, OMe) se consumen casi en su totalidad convirtiéndose en los correspondientes carbazoles, mientras que las trifenilaminas con grupos fuertemente atractores de electrones ($R = \text{CHO}$, COMe , NO_2) no conducen a la formación de productos luego de más de 48 horas de irradiación. Como ya se indicó previamente en este trabajo de Tesis, para dichas trifenilaminas también se plantea la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC, por su sigla en inglés) para explicar la inhibición de la reacción fotoquímica.

Para analizar este interesante efecto del sustituyente en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida, a continuación, se realizará un análisis cuantitativo mediante la utilización de la relación de energía libre de Hammett.

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

2.5 Efecto del sustituyente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de las trifenilaminas (**1** – **16**).

La ecuación de Hammett es una relación de energía libre que permite conocer cuantitativamente del efecto del sustituyente mediante una relación simple entre las constantes cinéticas (**k**) y el parámetro del sustituyente (σ_p), como se observa en la Ecuación 2.1.[9]

$$\text{Log}(k/k_0) = \rho\sigma_p$$

Ecuación 2.1. Relación lineal de energías libres de Hammett

Dónde **k** es la constante cinética observada para las trifenilaminas mono, di y trisustituidas (**2** – **16**), **k₀** es la constante cinética observada para el compuesto de referencia, en este caso, es la trifenilamina **1**, σ_p es el parámetro Hammett del sustituyente [10] y ρ es una constante que refleja la sensibilidad de la reacción al sustituyente. Las constantes cinéticas observadas fueron calculadas previamente (Tablas 2.1 y 2.2) siguiendo un análisis de cinética de primer orden para la electrociclación [6 π] fotoinducida de las trifenilaminas (**1** – **16**) en acetonitrilo y en atmósferas de aire y argón.

La Figura 2.15 muestra el gráfico obtenido para la relación lineal de Hammett de las trifenilaminas (**1** – **16**) a partir de las constantes de velocidad medidas en atmósfera de argón. En dicho gráfico se observan dos correlaciones lineales que cruzan por el punto (0,0) y que corresponde a la trifenilamina (**1**) donde R es el átomo de hidrógeno. Una de las rectas (**línea negra punteada**) muestra que existe una correlación lineal entre los grupos donores de electrones mientras que la otra recta (**línea azul punteada**) agrupa a los sustituyentes atractores de electrones. Cabe destacar que las líneas punteadas describen el ajuste lineal obtenido al realizar una regresión lineal por cuadrados mínimos con los datos experimentales. Luego, para los grupos atractores de electrones, la regresión lineal nos da un valor de ρ igual a -3,28.

El signo negativo de ρ nos indica que la velocidad de fotorreacción aumenta a medida que el parámetro del sustituyente σ_p disminuye, es decir, que el efecto atractor de electrones disminuye (nos desplazamos del grupo nitro al cloro). Además, la magnitud de ρ nos indica que el efecto del sustituyente es muy importante. Por otro lado, la correlación lineal obtenida para los grupos donores de electrones nos da un valor ρ de magnitud pequeño y signo positivo cuyo valor es igual a 0,37. Este resultado nos está indicando que la velocidad de reacción aumenta a medida que la constante del sustituyente σ_p aumenta y la magnitud de ρ nos informa que el efecto del sustituyente no es tan marcado como lo observado para grupos atractores de electrones.

Capítulo 2 - Electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

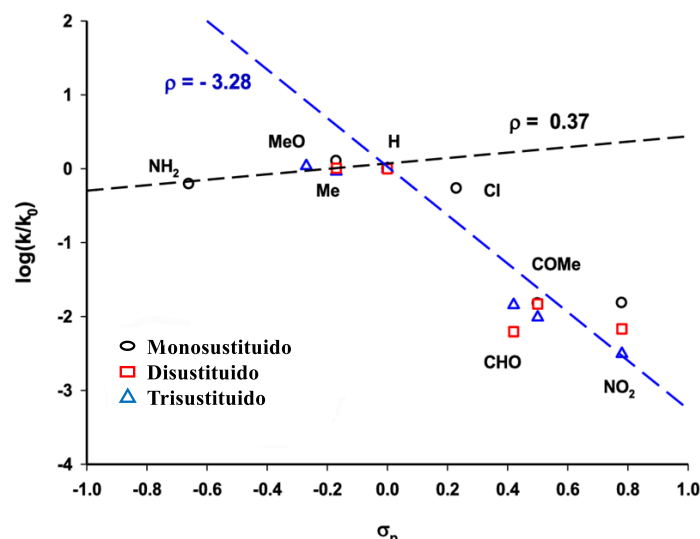


Figura 2.15. Correlación lineal de Hammett para irradiación de trifenilaminas (1 – 16) a 254 nm en MeCN y atmósfera de argón a 25 °C.

El comportamiento tipo “campana” obtenido apara la irradiación a 254 nm en MeCN de las trifenilaminas (1 – 16), refleja como la naturaleza del sustituyente puede modificar considerablemente el curso de la fotorreacción. Es evidente que la máxima velocidad de fotorreacción se alcanza cuando la unidad de trifenilamina no está sustituida con ningún grupo funcional. Cuando el sustituyente son grupos donores de electrones no se observa un efecto significativo sobre las velocidades de fotorreacción. Sin embargo, cuando la trifenilamina se sustituye con grupos atractores de electrones las constantes de velocidad de fotorreacción disminuyen marcadamente debido a la formación del CTC que inhibe significativamente la reacción. Este comportamiento se lo atribuimos al hecho que el estado excitado triplete no se puebla eficientemente verificándose que $k_{CTC} \gg k_{ISC}$ y, por lo tanto, se obtienen valores de constantes de velocidades de fotorreacción (k) muy pequeños.

2.6 Absorción y emisión de fluorescencia de las trifenilaminas (1 – 16).

Dado el efecto del sustituyente observado al estudiar la fotorreacción de electrociclación $[6\pi]$ de las triarilaminas mono, di y trisustituidas (1 – 16), se decidió estudiar también las correlaciones lineales de energía libre de Hammett sobre los espectros de absorción UV visible y de emisión de fluorescencia en términos de algunos parámetros fotofísicos y espectroscópicos.

Para ello, se registraron los espectros de absorción de las trifenilaminas sustituidas (1 – 16) en acetonitrilo a 25 °C que se caracterizan por presentar una banda centrada entre 297 nm y 411 nm, dependiendo del sustituyente unido a la trifenilamina. Los valores de λ_{abs}^M para cada sustrato se muestran en la Tabla 2.3. Además, en la Figura 2.16 se

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

muestran, a modo de ejemplo, los espectros de absorción y emisión fluorescente de las trifenilaminas (**2**) y (**6**), respectivamente.

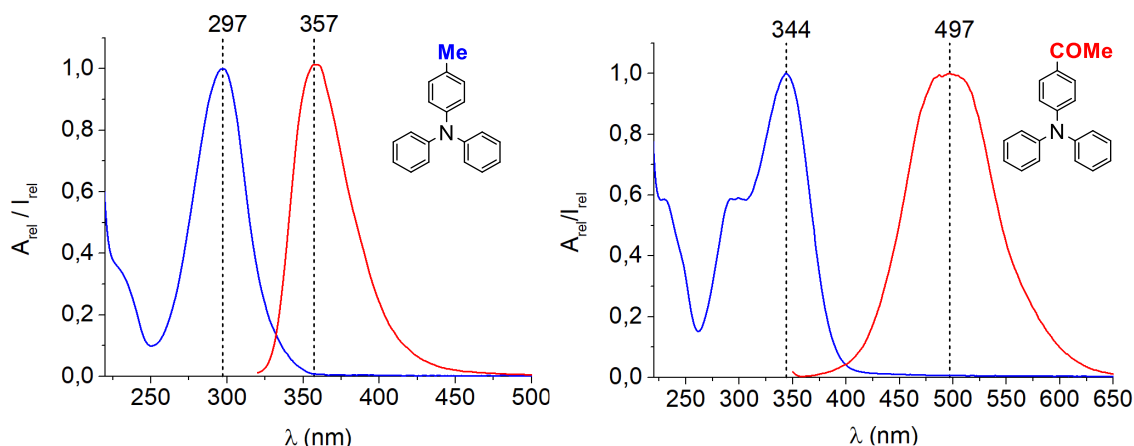


Figura 2.16. Espectros normalizados de absorción (línea azul) y emisión fluorescente (línea roja) de 4-metiltrifenilamina (**2**) y 4-acetiltrifenilamina (**6**) registrados en acetonitrilo a 25 °C. Concentración 5×10^{-5} M.

A partir de los datos presentados en la Tabla 2.3 podemos concluir que la banda de menor energía de las trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **7**) presenta un desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda$) que se atribuye a los efectos inductivos y de resonancia de los sustituyentes. Por ejemplo, la trifenilamina (**1**) tiene un valor de λ_{abs}^M igual a 297 nm mientras que para la 4-nitrotrifenilamina (**7**) es de 400 nm, lo que nos permite calcular un valor de $\Delta\lambda$ igual a 103 nm. El mismo comportamiento lo observamos si calculamos el valor de $\Delta\lambda$ para las trifenilaminas disustituidas (**8** – **12**) tomando como referencia al sustrato **1**. Nuevamente, en este caso, el valor de $\Delta\lambda$ es igual a 114 nm, mientras que para las trifenilaminas trisustituidas el valor de $\Delta\lambda$ resultó ser igual a 103 nm.

Los espectros de emisión fluorescente de las trifenilaminas (**1** – **4**), (**8** – **9**) y (**13**) se registraron en acetonitrilo a 25 °C que se caracterizan por presentar una banda centrada entre 340 nm y 381 nm, dependiendo de la naturaleza del sustituyente. En todos los casos, los espectros fluorescentes resultaron ser imágenes especulares de la banda de menor energía del espectro de absorción UV visible mostrando $\Delta\nu$ de Stokes entre 4372 cm^{-1} y 7241 cm^{-1} .

Por otro lado, las trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones (**5** – **7**; **10** – **12** y **14** – **16**) mostraron un comportamiento diferente. En efecto, dichos sustratos no son cromóforos fluorescentes, sin embargo, mostraron espectros de emisión fluorescente que se asignaron a los correspondientes complejos de transferencia de carga (CTC, por su sigla en inglés), como se puede observar en la Figura 2.16 para el caso de la 4-acetiltrifenilamina (**6**). Más adelante abordaremos la caracterización espectroscópica de los CTC.

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

Tabla 2.3. Datos espectroscópicos y energías de las trifenilaminas **1 - 16** en MeCN a 25 °C

Sustrato	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fluor}}^{\text{M}}$ (nm)	$\Delta\nu^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\lambda^{(0,0)}$ (nm)	$\Delta E^{(0,0)}$ (eV)	$\lambda_{\text{fluor}}^{(\text{CTC})}$ (nm)	$\Delta E^{(\text{CTC})}$ (eV)	$\Delta\nu^{(\text{CTC})}$ (cm ⁻¹)	$\Phi_{\text{f}}^{\text{b}}$
1 R = H	297	354	5421	330	3,75	-	-	-	0,050
2 R = Me	297	357	5965	333	3,71	-	-	-	0,048
3 R = NH ₂	296	340	4372	340	3,64	-	-	-	0,068
4 R = Cl	298	381	7087	352	3,51	-	-	-	0,045
5 R = CHO	352	-	-	398	3,11	516	2,40	9029	0,039 ^c
6 R = COMe	344	-	-	397	3,11	497	2,49	8949	0,123 ^c
7 R = NO ₂	397	-	-	426	2,90	530	2,33	6321	<0,001 ^c
8 R = Me	297	362	6046	335	3,69	-	-	-	0,052
9 R = OMe	298	380	7241	353	3,50	-	-	-	0,010
10 R = CHO	374	-	-	408	3,03	478	2,68	5817	0,167 ^c
11 R = COMe	366	-	-	398	3,11	467	2,79	5909	0,308 ^c
12 R = NO ₂	411	-	-	441	2,80	526	2,35	5319	0,001 ^c
13 R = Me	302	362	6235	338	3,66	-	-	-	0,039
14 R = CHO	371	-	-	400	3,09	462	2,68	5309	0,506 ^c
15 R = COMe	362	-	-	393	3,14	450	2,79	5402	0,462 ^c
16 R = NO ₂	400	-	-	441	2,80	526	2,35	5989	0,004 ^c

^a Desplazamientos de Stokes, calculados como $\Delta\nu = 10^7(1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{fluor}}^{\text{CTC}})$ cm⁻¹,

^b Rendimiento cuántico de emisión fluorescente (Φ_{f}), calculado usando trifenilamina como actinómetro (5,0 x10⁻⁵ M, Φ_{f} = 0,050). [11]

^c Φ_{f} referido al complejo de transferencia de carga (CTC).

Capítulo 2 - Electrociclación [6π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

En la Tabla 2.3 se muestran los valores de los parámetros espectroscópicos $\lambda^{(0,0)}$ y λ^{CTC} , respectivamente, que se obtuvieron directamente a partir de los espectros de absorción y emisión fluorescente. El parámetro $\lambda^{(0,0)}$ se determinó a partir del cruce de los espectros de absorción UV visible y el de emisión fluorescente y corresponde a la transición electrónica (0;0) mientras que el parámetro λ^{CTC} es la longitud de onda máxima de emisión fluorescente del CTC. A su vez estos parámetros espectroscópicos permitieron calcular fácilmente la energía de la transición (0;0) y la energía del máximo de la banda de emisión fluorescente del CTC, i.e. $\Delta E^{(0,0)}$ y $\Delta E^{(\text{CTC})}$, respectivamente. Los valores de dichas energías se muestran también en la Tabla 2.3.

Un análisis detenido de los valores de $\Delta E^{(0,0)}$ de las trifenilaminas mono, di y trisustituidas coleccionados en la Tabla 2.3 permite concluir que hay una dependencia con las propiedades electrónicas de los sustituyentes. Por tal motivo, se graficaron los valores de $\Delta E^{(0,0)}$ con las constantes del sustituyente σ_p de acuerdo a la correlación lineal de energías libres de Hammett tal cual se muestra en la Ecuación 2.2 [12]

$$\Delta E^{(0,0)} = \rho \sigma_p$$

Ecuación 2.2. Correlación lineal de energías libres Hammett

En la Figura 2.17 se muestra el gráfico obtenido a partir de la Ecuación 2.2 que describe una correlación en forma de “campana” en la que se observan dos rectas con pendientes opuestas de acuerdo a la aplicación de una regresión lineal a los datos experimentales. Es así que para los grupos donores de electrones (línea roja) se obtuvo un valor de ρ de **0,15** mientras que para los grupos atractores de electrones (línea azul) el valor de la pendiente ρ es de **-1,12**.

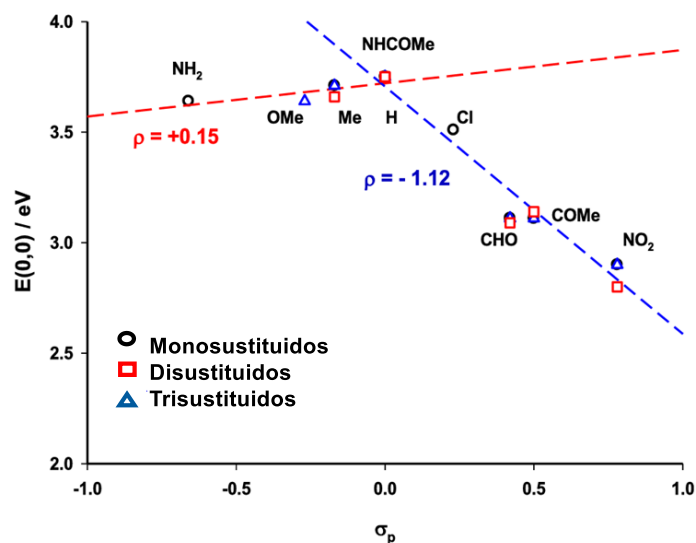


Figura 2.17. Correlación de Hammett entre $\Delta E^{(0,0)}$ y σ_p de las trifenilaminas 1 – 16.

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

Estos resultados permiten concluir que ambos tipos de sustituyentes promueven un desplazamiento batocrómico de la transición electrónica (0;0) respecto a la trifenilamina **1**, siendo este efecto mucho más pronunciado para las trifenilaminas que poseen grupos atractores de electrones que aquellas que muestran grupos donores de electrones.

Este comportamiento observado en la correlación de Hammett se puede racionalizar de la siguiente manera, considerando que el grado de polarización que presenta este tipo de moléculas según el tipo de sustituyente unido al sistema trifenilamina. Por ejemplo, el grupo Ph₂N- puede actuar como un débil donador de electrones frente al grupo fenilo sustituido con un grupo atractor de electrones, como sucede en el caso de la 4-acetiltrifenilamina (**6**). Por otro lado, el grupo Ph₂N- también puede actuar como un débil aceptor de electrones cuando se enfrenta a un grupo donador de electrones, como en el caso de la 4-aminotrifenilamina (**3**). Este comportamiento electrónico permite el desarrollo de un momento dipolar en el estado fundamental de la molécula bajo análisis y dicho dipolo se estabiliza favorablemente cuando el solvente es acetonitrilo.

El rendimiento cuántico de emisión fluorescente (ϕ_f) de las trifenilaminas sustituidas es un parámetro fotofísico que también se midió en acetonitrilo a 25 °C y que describe, a partir de su valor cuánta energía absorbida por el sustrato se devuelve al medio como radiación electromagnética. Los valores de ϕ_f se midieron usando como actinómetro una solución de trifenilamina **1** en acetonitrilo a 25 °C cuyo valor es igual a 0,050.[11] Para las trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones (R = Me, OMe y NH₂) y débilmente atractor de electrones (R = Cl) se observaron valores de ϕ_f entre 0,010 y 0,068 y desafortunadamente, no muestran una clara correlación con la naturaleza del sustituyente. Además, los bajos valores de ϕ_f obtenidos (ver Tabla 2.3) indica que los procesos radiativos como la conversión interna (ϕ_{ci}) y el cruce intersistema (ϕ_{isc}) compiten significativamente con la emisión fluorescente.

También se midieron los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ_f) de las trifenilaminas mono, di y trisustituidas con grupos atractores de electrones (**5** – **7**; **10** – **12** y **14** – **16**) en acetonitrilo a 25 °C. Si bien ya hemos indicado que esta familia de compuestos no son buenos cromóforos, sin embargo, tienen la capacidad de generar complejos de transferencia de carga (CTC, por su sigla en inglés) que resultan ser cromóforos fluorescentes. Los espectros de emisión fluorescente de los sustratos (**5**), (**6**), (**10**), (**11**), (**14**) y (**15**) junto con el sustrato (**1**) registrados en acetonitrilo (C: 5x10⁻⁵ M) se muestran en la Figura 2.18. Dichos espectros de emisión fluorescente muestran efectivamente que los complejos de transferencia de carga de las trifenilaminas sustituidas con formilo y acetilo son excelentes cromóforos fluorescentes en comparación con la referencia (**1**). Cabe agregar que los nitro derivados (**7**), (**12**) y (**16**)

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

también forman los correspondientes CTC pero resultaron ser pobres cromóforos fluorescentes.

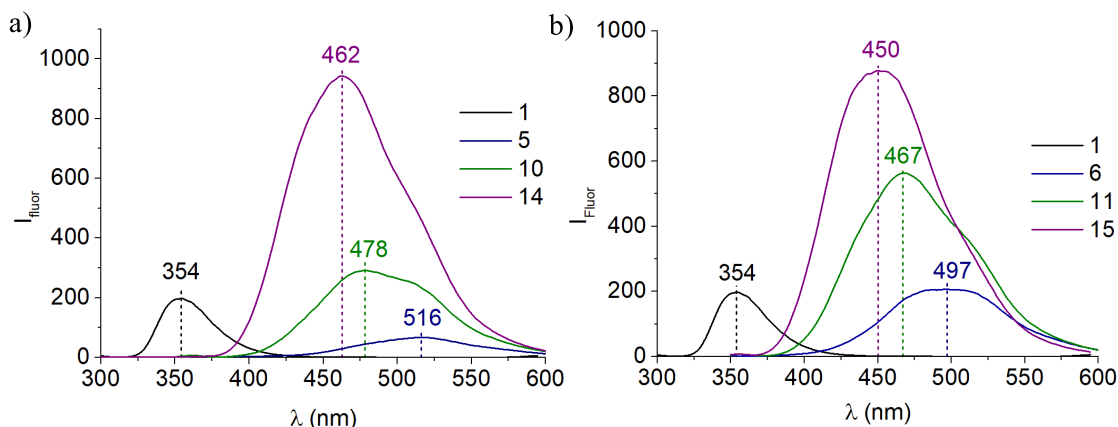


Figura 2.18. Espectros de emisión fluorescente de (a) trifenílaminas (**1**), (**5**), (**10**) y (**14**) y (b) (**1**), (**6**), (**11**) y (**15**) registrados MeCN a 25 °C. Concentración de las soluciones 5×10^{-5} M.

Luego, se precisó a medir los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente del complejo de transferencia de carga (ϕ_r^{ctc}) correspondientes a las trifenílaminas con grupos CHO, COMe y NO₂ y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 2.3. A partir de dichos valores se observó que al aumentar la sustitución en el esqueleto de trifenílmina se produce un notable aumento en el valor de ϕ_r^{ctc} . Por ejemplo, para las trifenílaminas acetiladas (**6**), (**11**) y (**15**) los valores de ϕ_r^{ctc} fueron de 0,123; 0,308 y 0,506. Este comportamiento también se observó para el grupo formilo pero, para el grupo nitro (trifenílaminas **7**, **12** y **16**), los valores de ϕ_r^{ctc} fueron muy bajos, 0,001 para mono y nitro derivado y 0,004 para el sustrato trisustituido. Este comportamiento observado para los nitro derivados implica que los procesos no radiativos de desactivación son los caminos preferidos para este tipo de compuestos.[13],[14]

En base a los resultados experimentales presentados en este capítulo podemos decir que la electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifenílmina (**1**) y trifenílaminas sustituidas con grupos donores y débilmente atractores de electrones ocurre eficientemente cuando se irradian las soluciones con luz a 254 nm en acetonitrilo y en atmósferas de aire y argón. Los regioisómeros **exo/endo** se obtienen con rendimientos químicos de buenos a excelentes y en algunos casos, con notable selectividad y se caracterizaron por métodos físico y espectroscópicos. Por otro lado, se demostró que la fotorreactividad de las trifenílaminas cambia drásticamente cuando el esqueleto se encuentra sustituido con grupos fuertemente atractores de electrones tales como formilo, acetilo y nitro. En estos casos, la fotorreacción se encuentra inhibida debido a la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC) a partir del estado excitado singulete.

Capítulo 2 - Electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

A partir de nuestros resultados y considerando los antecedentes informados en la literatura [15], [16], [4], [17] en la Figura 2.19 se propone un mecanismo de reacción que describe todos los procesos fotofísicos y fotoquímicos relacionados con la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de trifenilaminas mono sustituidas y que es válido para el resto de los sustratos di y trisustituidos (**8 – 16**)

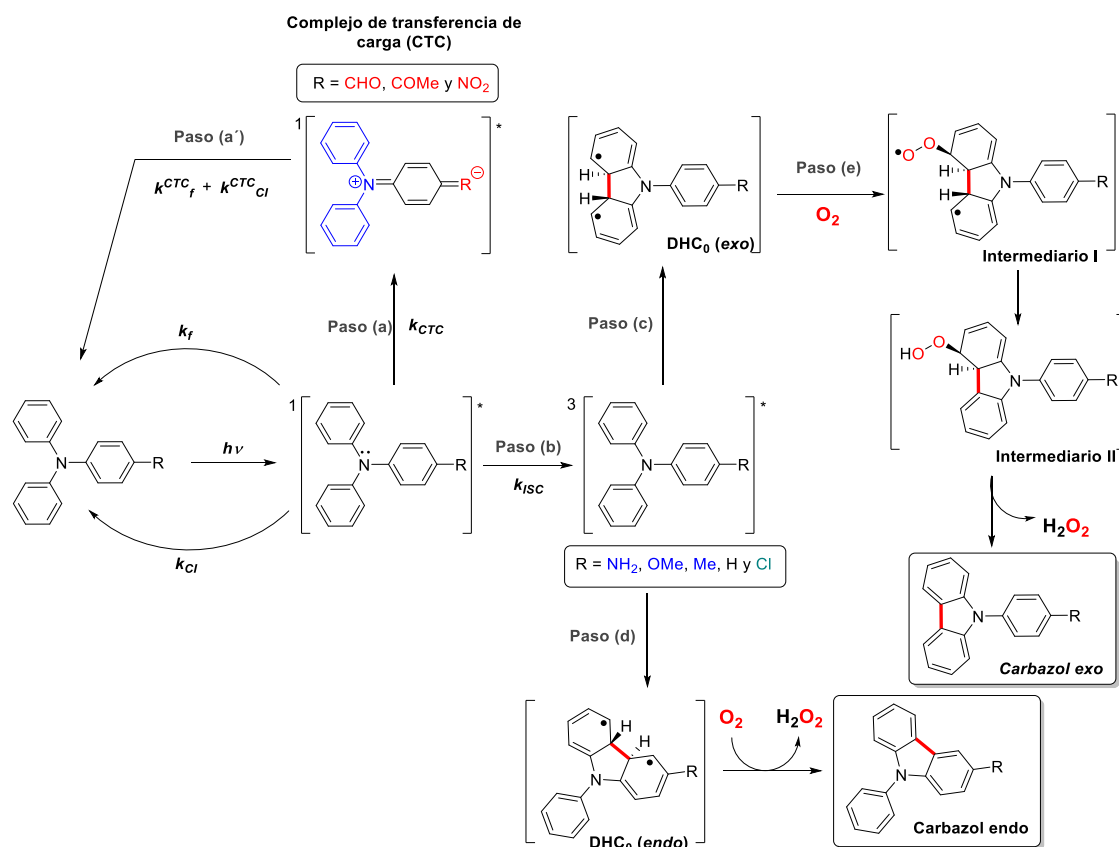


Figura 2.19. Mecanismo propuesto para la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono sustituidas.

La irradiación a 254 nm de las triarilaminas con grupos donores de electrones ($R = \text{NH}_2, \text{OMe}$ y Me), neutro ($R = \text{H}$) y débilmente atractor de electrones ($R = \text{Cl}$) conduce a la formación del estado excitado singulete el cuál se desactiva por el proceso radiativo de emisión fluorescente (k_f) o los procesos no radiativos de conversión interna (k_{CI}) y cruce intersistema (k_{ISC}). En el caso de las triarilaminas sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones ($R = \text{CHO}, \text{COMe}$ y NO_2), se forma el CTC que fue caracterizado a través de los espectros y rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (**paso a**; k_{CTC}) y que luego, este CTC se desactiva por emisión fluorescente (k_f^{CTC}) y conversión interna ($k_{\text{CI}}^{\text{CTC}}$) para dar el sustrato en su estado fundamental (**paso a**). Volviendo a las triarilaminas fotorreactivas, una vez que han absorbido la radiación y se han poblado los estados singulete, ocurre un cambio en la multiplicidad formándose el estado electrónico fotorreactivo triplete a través de un proceso no radiativo de cruce

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

de intersistema (**paso b**). Este paso no radiativo presenta un valor de rendimiento cuántico de cruce de intersistema ϕ_{ISC} para la trifenilamina **1** de $0,98 \pm 0,06$ [18] en solventes polares, lo que sugiere que dicho estado electrónico se puebla efectivamente y, además, es el estado electrónico fotorreactivo desde donde ocurre el proceso de electrociclación [6 π]. Así, a partir de este estado triplete se generan dos posibles rutas de ciclación, una de estas lleva a la formación del intermediario biradical *trans-N*-aril-4*a*,4*b*-dihidrocarbazol DHC₀(**exo**) (**paso c**) mientras que la otra ruta conduce a la formación del intermediario biradical *trans-N*-fenil-4*a*,4*b*-dihidrocarbazol DHC₀(**endo**) (**paso d**). Esta reacción de ciclación ocurre de manera estereoespecífica formándose los intermediarios biradicales en sus respectivos estados triplete [18],[15] que, a través de un cambio de multiplicidad, se forma los intermediarios DHC₀(**exo**) y DHC₀(**endo**). Luego el intermediario DHC₀(**exo**) reacciona con el oxígeno molecular para formar al intermediario I (**paso e**), que es un radical peroxilo, que luego se transforma en un radical hidroperoxilo (intermediario II) a través de una reacción intramolecular de transferencia de átomo de hidrógeno HAT (por sus siglas en inglés). Finalmente, este intermediario II libera peróxido de hidrógeno y se aromatiza para dar el fotoproducto **carbazol exo**. El proceso arriba descrito ocurre paralelamente para dar el DHC₀ (**endo**) según el **paso d** para luego, reaccionar con oxígeno molecular para formar finalmente al **carbazol endo** y peróxido de hidrógeno.

2.7. Conclusiones.

En este Capítulo se estudió la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de las trifenilaminas (**1 – 16**) irradiando las soluciones en acetonitrilo con luz de 254 nm en atmósferas de aire y de argón. Los resultados mostraron que la fotorreacción procede eficientemente sólo con trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones (R = NH₂, OMe, Me) y débilmente atractor de electrones (R = Cl) obteniéndose los correspondientes carbazoles como únicos fotoproductos y, en el caso de trifenilaminas mono y disustituidas, se obtiene una mezcla de regioisómeros **endo/exo**. Además, los carbazoles se obtuvieron con buenos a excelentes rendimientos químicos. Los rendimientos cuánticos de fotorreacción (ϕ_R) medidos para esta reacción muestran que los procesos radiativos y no radiativos compiten significativamente con el paso de la electrociclación [6 π].

Las trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones son buenos cromóforos fluorescentes y los espectros de emisión fluorescente son imágenes especulares de la banda de menor energía de los correspondientes espectros de absorción UV visible. Además, los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ_f) variaron entre 0,010 y 0,068 pero no mostraron ninguna dependencia con la naturaleza y la cantidad de

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

sustituyentes. Por otro lado, las trifenilaminas con grupos atractores de electrones ($R = \text{CHO}$, COMe y NO_2) no son cromóforos fluorescentes, sin embargo, dichas moléculas forman un complejo de transferencia de carga (CTC) eficientemente. Estos complejos se caracterizaron a través de sus espectros de emisión fluorescentes que presentan desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) mayor a 5000 cm^{-1} y rendimientos cuánticos de emisión (ϕ_i^{CTC}) entre 0,039 y 0,506. Los CTC compiten con el cruce de intersistema para poblar el estado triplete de cada trifenilamina y en consecuencia, inhiben la fotorreacción e electrociclación [6 π]

El efecto del sustituyente en la electrociclación [6 π] de las trifenilaminas (**1** – **16**) se estudió en forma cuantitativa aplicando la relación lineal de energías libres de Hammett. Cuando se correlacionaron las velocidades de reacción (k) con la constante del sustituyente (σ_p) se obtuvo un gráfico tipo “*campana*” y el vértice superior correspondió a la trifenilamina **1** mostrando dos correlaciones lineales diferentes, una correlación para los grupos donores de electrones con un valor de ρ_1 igual a +0,37 y otra correlación para los grupos atractores de electrones con un valor de ρ_2 igual a -3,28. La relación de las pendientes ρ_2/ρ_1 resultó ser igual a 9:1 indicando que la desaceleración de la fotorreacción es más importantes con grupos aceptores de electrones que con grupos donores. También se estudió el efecto del sustituyente sobre la energía de la transición electrónica (0;0) ($\Delta E^{(0,0)}$) y al correlacionar dicho parámetro termodinámico con la constante del sustituyente σ_p se obtuvo igualmente un comportamiento tipo “*campana*” con una relación ρ_2/ρ_1 de aproximadamente 7,5:1. Esta relación indica que ambas familias de sustituyentes conducen al desplazamiento batocrómico de la $\Delta E^{(0,0)}$, respecto a la de la trifenilamina. Además, los grupos atractores de electrones muestran nuevamente un mayor efecto sobre este parámetro que los grupos donores de electrones.

Por último, podemos concluir que en este capítulo se realizó, por primera vez, un **estudio sistemático** de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifenilaminas mono, di y trisustituidas demostrando el importante efecto que el sustituyente tiene sobre esta reacción pericíclica. Los resultados obtenidos dan pie para profundizar y comprender más la fotorreacción en términos del **efecto del solvente** con el objetivo de analizar la eficiencia, la distribución de regioisómeros **endo/exo**, las velocidades de reacción y el efecto del solvente tanto en los parámetros cinéticos como espectroscópicos.

2.8. Referencias

- [1] J. Weng, Q. Mei, Q. Fan, Q. Ling, B. Tong, and W. Huang, "Bipolar luminescent materials containing pyrimidine terminals: Synthesis, photophysical properties and a theoretical study," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 44, pp. 21877–21887, 2013, doi: 10.1039/c3ra43631d.
- [2] X. Liu, H. Sheng, Y. Zhou, and Q. Song, "Palladium-catalyzed C-H bond activation for the assembly of: *N*-aryl carbazoles with aromatic amines as nitrogen sources," *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 11, pp. 1665–1668, 2020, doi: 10.1039/c9cc09493h.
- [3] S. Parisien-Collette, A. C. Hernandez-Perez, and S. K. Collins, "Photochemical Synthesis of Carbazoles Using an [Fe(phen)₃](NTf₂)₂/O₂ Catalyst System: Catalysis toward Sustainability," *Org. Lett.*, vol. 18, no. 19, pp. 4994–4997, 2016, doi: 10.1021/acs.orglett.6b02456.
- [4] R. A. Sanmartín, M. L. Salum, S. Protti, M. Mella, and S. M. Bonesi, "The Photoinduced Electrocyclization Reaction of Triphenylamine (TPA) in Sustainable and Confined Micellar Solutions: A Steady-State and Laser Flash Photolysis Approach," *ChemPhotoChem*, vol. 6, no. 4, 2022, doi: 10.1002/cptc.202100247.
- [5] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, 1991.
- [6] A. C. Hernandez-Perez, A. Caron, and S. K. Collins, "Photochemical Synthesis of Complex Carbazoles: Evaluation of Electronic Effects in Both UV- and Visible-Light Methods in Continuous Flow," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 46, pp. 16673–16678, 2015, doi: 10.1002/chem.201502661.
- [7] M. Feofanov, V. Akhmetov, R. Takayama, and K. Amsharov, "Transition-metal free synthesis of: *N*-aryl carbazoles and their extended analogs," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 19, no. 33, pp. 7172–7175, 2021, doi: 10.1039/d1ob00940k.
- [8] K. Uwa, Y. Y. Tseng, and K. Kamikawa, "Synthesis of *N*-Arylcarbazoles by Palladium-Catalyzed Direct C–H Arylation of 2-(Diaryl amino)phenyl Triflates," *Eur. J. Org. Chem.*, pp. 892–895, 2017, doi: 10.1002/ejoc.201601467.
- [9] L. P. Hammett, "Some Relations Between Reaction Rates and Equilibrium Constants," *Chem. Rev.*, vol. 17, no. 1, pp. 125–136, 1935, doi: doi.org/10.1021/cr60056a010
- [10] C. Hansch, A. Leo, and R. W. Taft, "A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters," *Chem. Rev.*, vol. 91, no. 2, pp. 165–195, 1991, doi: 10.1021/cr00002a004.

Capítulo 2 - Electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en acetonitrilo a 254 nm.

- [11] N. Chattopadhyay, C. Serpa, P. Purkayastha, L. G. Arnaut, and S. J. Formosinho, "Photocyclization of triphenylamine: An investigation through time-resolved photoacoustic calorimetry," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 1, pp. 70–73, 2001, doi: 10.1039/B006031N.
- [12] S. M. Bonesi and R. Erra-Balsells, "Electronic spectroscopy of N- and C-substituted chlorocarbazoles in homogeneous media and in solid matrix," *J. Lumin.*, vol. 93, no. 2, pp. 51–57, 2001, doi: 10.1016/S0022-2313(01)00240-X.
- [13] A. Giussani and G. A. Worth, "Insights into the Complex Photophysics and Photochemistry of the Simplest Nitroaromatic Compound: A CASPT2//CASSCF Study on Nitrobenzene," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 13, no. 6, pp. 2777–2788, 2017, doi: 10.1021/acs.jctc.6b01149.
- [14] Y. Poronik, B. Sadowski, S. Kamil, F. Quina, V. Vullev, and D. Gryko, "Revisiting the non-fluorescence of nitroaromatics: presumption versus reality," *J. Mater. Chem. C.*, vol. 10, pp. 2870 – 2904, 2022. doi: <https://doi.org/10.1039/D1TC05423F>.
- [15] S. M. Bonesi, D. Dondi, S. Protti, M. Fagnoni, and A. Albini, "(Co)oxidation/cyclization processes upon irradiation of triphenylamine," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 18, pp. 2932–2935, 2014, doi: 10.1016/j.tetlet.2014.03.086.
- [16] S. Protti, M. Mella, and S. M. Bonesi, "Photochemistry of triphenylamine (TPA) in homogeneous solution and the role of transient N-phenyl-4a,4b-dihydrocarbazole. A steady-state and time-resolved investigation," *New J. Chem.*, vol. 45, no. 36, pp. 16581–16593, 2021, doi: 10.1039/d1nj03101e.
- [17] S. M. Bonesi and S. Protti, "On the application of nanosecond laser flash photolysis to the investigation of the photoreactivity of di and triarylamines," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 23, pp. 2269–2288, 2024.
- [18] N. Chattopadhyay, C. Serpa, L. G. Arnaut, and S. J. Formosinho, "Energetics of photocyclization of polyphenylamines and assignment of the intermediate: A time-resolved photoacoustic calorimetric study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 17, pp. 3690–3695, 2001, doi: 10.1039/b104228a.

CAPÍTULO 3

Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas.

3.1 Introducción.

En el capítulo anterior se realizó un estudio sistemático de la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas con luz a 254 nm en acetonitrilo y atmósferas de aire y argón. Se observó que las trifenilaminas unidas a grupos donores de electrones (R = NH₂, OMe y Me) y débilmente atractores de electrones (R = Cl) forman carbazoles **endo/exo** como fotoproductos principales con rendimientos de buenos a altos. Por otro lado, la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de trifenilaminas unidas a grupos fuertemente atractores de electrones (R = CHO, COMe y NO₂) no fue exitosa y no se obtuvieron los correspondientes carbazoles sustituidos. Este comportamiento se atribuyó a la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC, por su sigla en inglés) en dichas trifenilaminas luego de irradiarlas con luz de 254 nm. La formación de este CTC inhibe la fotorreacción.

Desde los primeros aportes al estudio de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de difenilaminas y trifenilaminas en la década de los 60 y hasta el presente no se ha realizado un estudio sistemático en cuanto al efecto del solvente en la reacción de

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

ciclación. Por tal motivo, se decidió avanzar con el estudio del efecto del solvente analizando la distribución de productos, los rendimientos químicos de los mismos, rendimientos cuánticos de fotorreacción y propiedades espectroscópicas de los sustratos en solventes polares y no polares.

Las investigaciones previas en medio homogéneo se encuentran enfocadas en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de la difenilamina, *N*-metildifenilamina y trifenilamina (**1**) donde se informa la formación de los correspondientes carbazoles en solventes como metanol [1],[2],[3], mezclas acuosas con metanol y acetonitrilo, respectivamente,[4] y solventes de menor polaridad como ciclohexano y metilciclohexano. [5],[6],[7],[8],[9] Posteriormente, la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifenilamina (**1**) también se ha informado en solventes polares y no polares.[10]

La electrociclación [6 π] fotoinducida de *N*-metildifenilamina y trifenilamina también ha sido estudiada en medio microheterogéneo. Los medios utilizados han sido albúmina sérica y micelas. En el caso de la *N*-metildifenilamina se informa la obtención de *N*-metilcarbazol como producto de ciclación en albúmina sérica [11] y para la trifenilamina (**1**) se informa la obtención de 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) en medio micelar.[12]

Teniendo en cuenta los antecedentes presentados en cuanto al estudio de la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas, en este capítulo se propone la realización de un estudio sistemático de la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en solventes polares y no polares (metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano) en atmósfera de aire, con la intención de analizar el efecto del solvente sobre los siguientes parámetros cinéticos y espectroscópicos (i) el rendimiento químico de la reacción y la distribución de fotoproductos carbazoles *endo/exo*, (ii) el rendimiento cuántico de la fotorreacción (Φ_R), (iii) las constantes de velocidad de consumo de la fotorreacción (*k*) y (iv) el estudio del comportamiento fotofísico de las triarilaminas a través de sus espectros de absorción UV visible y emisión fluorescente.

3.2 Espectros de absorción UV visible y de emisión fluorescente de triarilaminas mono, di y trisustituidas.

Los sustratos escogidos para el estudio de propiedades fotofísicas en los solventes metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano son los mismos que los analizados en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis y se muestran en la Figura 3.1.

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

Se registraron los espectros de absorción UV visible y de emisión fluorescente de soluciones 5×10^{-5} M en acetonitrilo, metanol, éter dietílico y ciclohexano, respetivamente, de cada una de las triarilaminas mono, di y trisustituidas. De cada uno de los espectros obtenidos se recolectaron diferentes parámetros espectroscópicos tales como: la longitud de onda de absorción de mínima energía ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$), la longitud de onda de emisión fluorescente ($\lambda_{\text{f}}^{\text{M}}$) y la longitud de onda de emisión del complejo de transferencia de carga ($\lambda_{\text{CTC}}^{\text{CTC}}$), la longitud de onda de la transición (0,0) ($\lambda^{(0,0)}$), la energía de la transición electrónica (0;0) ($\Delta E^{(0,0)}$) y la energía del complejo de transferencia de carga (ΔE^{CTC}), los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) y los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ_{f}).

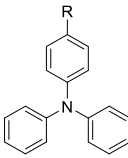
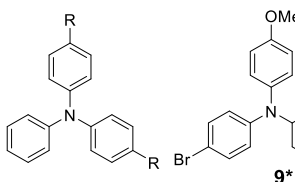
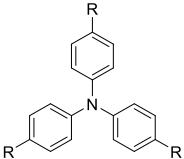
Triarilaminas mono sustituidas		
	R	Sustrato
	H	1
	CH ₃	2
	NH ₂	3
	Cl	4
	CHO	5
	COCH ₃	6
	NO ₂	7
Triarilaminas disustituidas		
	R	Sustrato
	CH ₃	8
	OCH ₃	9*
	CHO	10
	COCH ₃	11
	NO ₂	12
Triarilaminas trisustituidas		
	R	Sustrato
	CH ₃	13
	CHO	14
	COCH ₃	15
	NO ₂	16

Figura 3.1. Estructuras y numeración de las triarilaminas mono, di y trisustituidas usadas para estudio del efecto del solvente en la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida.

En la Tabla 3.1 se muestran los parámetros espectroscópicos obtenidos para las triarilaminas mono sustituidas (**1 – 7**). Los espectros de absorción UV visible de estas triarilaminas se caracterizaron por tener una banda de menor energía ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$) centrada entre 296 nm y 398 nm, dependiendo del sustituyente unido a la triarilamina y de la polaridad del solvente. A partir de los datos obtenidos (ver Tabla 3.1), se puede concluir que la $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ de las triarilaminas mono sustituidas (**1 – 7**) presentan un desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda$) que aumenta con la fuerza atractora del sustituyente y como así con la polaridad del solvente. Por ejemplo, al comparar a la triarilamina unida al grupo con mayor carácter donador de electrones, la 4-aminotriarilamina (**3**) que presenta un grupo fuertemente donador de electrones, con la 4-nitrotriarilamina (**7**), cuyo grupo nitro ejerce el mayor efecto atractor de electrones entre la familia de las triarilaminas estudiadas, observamos un notable desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda > 0$) en los solventes usados. Los valores de $\Delta\lambda$ registrados fueron iguales a 87 nm en ciclohexano (Cy), 89 nm en

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

éter dietílico (Et₂O), 99 nm en metanol (MeOH) e igual a 102 nm en acetonitrilo (MeCN). Este resultado espectroscópico se debe a los efectos inductivos y de resonancia de los sustituyentes unidos a las trifenilaminas que, a su vez, son sensibles a los efectos polares y no polares de los solventes.

Los datos obtenidos en la Tabla 3.1 también permiten concluir que la naturaleza del solvente causa el desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda$) de la $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ de las trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **7**). Este efecto es más notorio en trifenilaminas unidas a grupos COMe y NO₂ para las que se registró un mayor desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda$) al pasar de ciclohexano a acetonitrilo. Por ejemplo, para la 4-acetiltrifenilamina (**6**) el $\Delta\lambda$ es igual a 21 nm y para la 4-nitrotrifenilamina (**7**) el $\Delta\lambda$ es igual a 15 nm. El efecto del solvente observado permitió asignar la banda de menor energía de los espectros de absorción UV visible a la transición electrónica π, π^* , la cual es sensible a la polaridad del solvente [13].

Los espectros de emisión fluorescente de las trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **7**) se registraron a 25 °C en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano, respectivamente. El efecto del solvente se analizó mediante los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) que mostraron un aumento de dicho parámetro con la polaridad del solvente. Los $\Delta\nu$ estuvieron entre 2485 cm⁻¹ y 9222 cm⁻¹ (ver Tabla 3.1), dependiendo del sustituyente unido a la trifenilamina y a la polaridad del solvente. Para las trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones se registraron espectros de emisión fluorescente que resultaron ser imágenes especulares de la banda de menor energía del espectro de absorción UV visible registrada en todos los solventes de interés. En el caso de trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones, se registraron espectros fluorescentes cuyas bandas anchas no se correspondieron como imágenes especulares de las bandas de menor energía de los espectros de absorción UV visible. Dichos espectros se asignaron al complejo de transferencia de carga (CTC, por su sigla en inglés) que forman estos sustratos y que se ve ampliamente afectado por la naturaleza del solvente. Para lograr una mejor comprensión del comportamiento espectroscópico de la emisión fluorescente de las trifenilaminas (**1** -**7**), en la Figura 3.2 se muestran los espectros de emisión fluorescente normalizados de la 4-metiltrifenilamina (**2**), la 4-clorotrififenilamina (**4**) y la 4-formiltrifenilamina (**5**) en acetonitrilo, metanol, éter dietílico y ciclohexano. En los espectros de emisión fluorescente de la Figura 3.2 se observa en todos los casos un desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda$) en la banda de emisión cuando el solvente cambia de ciclohexano a acetonitrilo.

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

Tabla 3.1. Datos espectroscópicos y energías de las trifenilaminas mono sustituidas (1 – 7) en diferentes solventes a 25 °C

Sustrato	Solvente	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ (nm)	$\lambda_{\text{f}}^{\text{M}}$ (nm)	$\Delta\nu^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\lambda^{(0,0)}$ (nm)	$\Delta E^{(0,0)}$ (eV)	$\lambda^{(\text{CTC})}_{\text{f}}$ (nm)	$\Delta E^{(\text{CTC})}$ (eV)	$\Delta\nu^{(\text{CTC})}$ (cm ⁻¹)	$\Phi_{\text{f}}^{\text{b}}$
1	MeCN	297	357	5659	330	3,76	-	-	-	0,051
	MeOH	297	351	5180	327	3,79	-	-	-	0,050
	(Et) ₂ O	299	347	4626	326	3,80	-	-	-	0,051
	Cy	300	346	4432	326	3,80	-	-	-	0,054
2	MeCN	297	362	6046	331	3,75	-	-	-	0,049
	MeOH	297	355	5501	332	3,73	-	-	-	0,045
	(Et) ₂ O	298	352	5148	331	3,75	-	-	-	0,058
	Cy	301	353	4894	331	3,75	-	-	-	0,044
3	MeCN	296	377	7259	339	3,66	-	-	-	0,069
	MeOH	296	393	8338	335	3,70	-	-	-	0,070
	(Et) ₂ O	297	393	8225	334	3,69	-	-	-	0,039
	Cy	296	393	8338	335	3,70	-	-	-	0,046
4	MeCN	298	-	-	342	3,52	398	3,12	8431	0,045 ^c
	MeOH	298	365	6160	335	3,70	-	-	-	0,019
	(Et) ₂ O	300	361	5633	333	3,72	-	-	-	0,023
	Cy	301	354	4974	333	3,72	-	-	-	0,025
5	MeCN	351	-	-	404	3,07	519	2,39	9222	0,039 ^c
	MeOH	355	408	3659	385	3,22	-	-	-	0,001
	(Et) ₂ O	351	-	-	391	3,17	461	2,69	6798	0,325 ^c
	Cy	352	398	3283	376	3,30	-	-	-	0,021
6	MeCN	344	-	-	400	3,10	468	2,65	8949	0,308 ^c
	MeOH	352	381	2162	387	3,20	465	2,67	6904	0,003 ^c
	(Et) ₂ O	345	416	2807	382	3,25	-	-	-	0,162
	Cy	346	396	1875	370	3,25	-	-	-	0,023
7	MeCN	398	-	-	428	2,90	449	2,76	2854	0,001 ^c
	MeOH	395	-	-	428	2,90	438	2,83	2485	0,000 ^c
	(Et) ₂ O	386	-	-	418	2,97	520	2,38	6676	0,004 ^c
	Cy	383	-	-	422	2,94	469	2,64	4788	0,003 ^c

^a Desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$), calculados como $\Delta\nu = 10^7(1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{fluor/CTC}})$ cm⁻¹,

^b Rendimiento cuántico de emisión fluorescente (Φ_{f}), calculado usando trifenilamina (**1**) como actinómetro (5,0 x 10⁻⁵ M, Φ_{f} = 0,050).[3]

^c Φ_{f} referido al complejo de transferencia de carga (CTC).

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

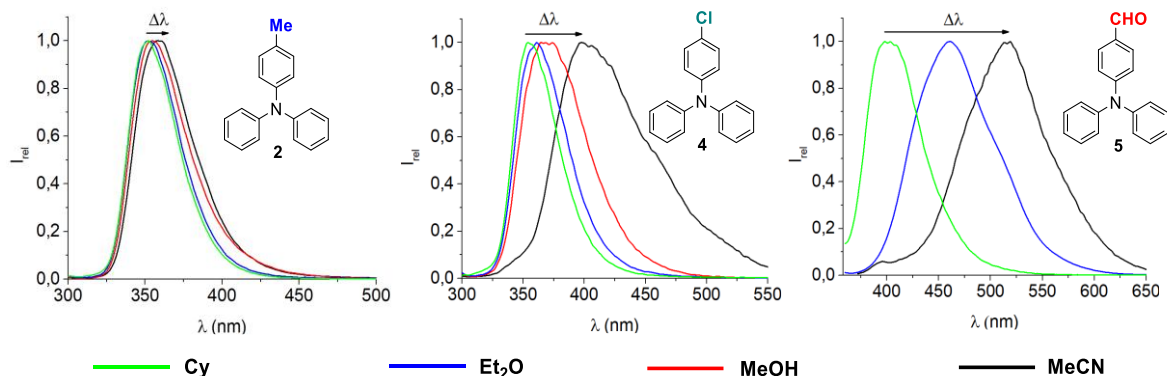


Figura 3.2. Espectros normalizados de emisión fluorescente de la 4-metiltriphenilamina (**2**), la 4-clorotriphenilamina (**4**) y la 4-formiltriphenilamina (**5**) en ciclohexano (línea verde), éter dietílico (línea azul), metanol (línea roja) y acetonitrilo (línea negra) a 25 °C. Concentración 5×10^{-5} M.

Los valores de $\Delta\lambda$ calculados para las triphenilaminas (**2**), (**4**) y (**5**) fueron de 9 nm, 44 nm y 167 nm, respectivamente, demostrando un efecto claro del solvente en la emisión fluorescente de cada una de las triphenilaminas. Por otro lado, al observar la forma de los espectros de emisión fluorescente y compararlos con los espectros de absorción UV visible de las triphenilaminas (**2**), (**4**) y (**5**), por ejemplo, en acetonitrilo, se puede notar que los espectros de la 4-clorotriphenilamina (**4**) y la 4-formiltriphenilamina (**5**) no corresponden a la imagen especular de los espectros de absorción UV visible, mientras que para la 4-metiltriphenilamina (**2**) sí se observa que se trata de la imagen especular (ver Figura 3.3). Como se mencionó anteriormente, este tipo de bandas que no son imágenes especulares se asignaron a la emisión del complejo de transferencia de carga (CTC).

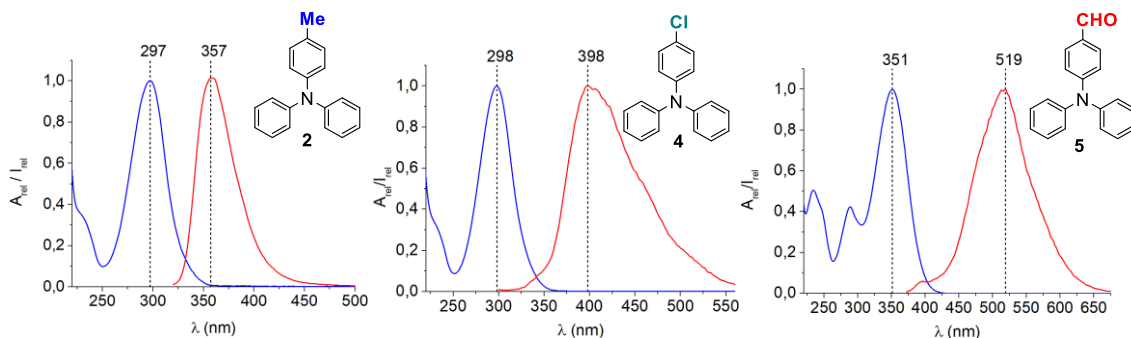


Figura 3.3. Espectros normalizados de absorción (línea azul) y emisión fluorescente (línea roja) de 4-metiltriphenilamina (**2**) y 4-clorotriphenilamina (**4**) y 4-formiltriphenilamina (**5**) registrados en acetonitrilo a 25 °C. Concentración 5×10^{-5} M.

Los datos mostrados en la Tabla 3.1 indican que las triphenilaminas (**4**), (**5**), (**6**) y (**7**) en al menos uno de los solventes estudiados forman un CTC cuando se irradian con luz UV. La formación de estos CTC se ve más favorecida en solventes polares como acetonitrilo y metanol ya que logran una mejor estabilización. Por ejemplo, para el caso de la 4-clorotriphenilamina (**4**) el correspondiente CTC entre el fragmento $\text{Ph}_2\text{N-}$ (donor débil de electrones) y el grupo 4-clorofenilo (atractor de electrones) solamente se observa en un solvente muy polar como lo es el acetonitrilo donde ocurre una fuerte estabilización del

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

complejo (ver Figura 3.4). Cabe destacar que en los otros solventes estudiados no se observó un comportamiento similar para la trifenilamina (**4**) (ver Figura 3.2).

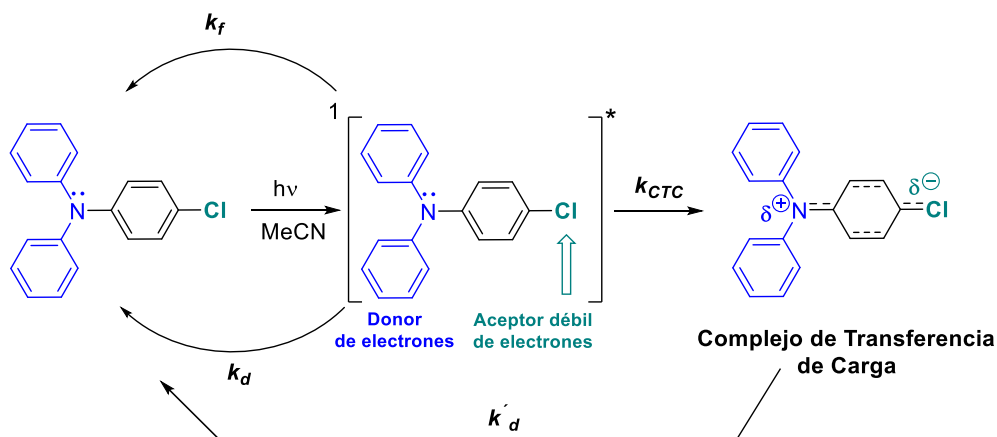


Figura 3.4. Formación de CTC para la 4-clorotrifenilamina (**4**) y los procesos fotofísicos involucrados.

Los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (Φ_f) de las trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **7**) se determinaron en acetonitrilo, metanol, éter dietílico y ciclohexano a 25 °C. Los valores de Φ_f se midieron usando como actinómetro una solución de trifenilamina (**1**) en acetonitrilo cuyo valor de Φ_f es igual a 0,050.[3] Las trifenilaminas (**2**) y (**3**) registraron un ligero aumento en el valor del Φ_f con el aumento en la polaridad del solvente, mientras que en la trifenilamina (**1**) no se observó un efecto del solvente (ver Tabla 3.1). En el caso de la trifenilamina (**4**) el mayor valor Φ_f se registró en acetonitrilo y, como ya se mencionó anteriormente, dicho valor corresponde a la emisión del complejo de transferencia de carga (CTC). En los solventes estudiados se observó un aumento en el valor de Φ_f de la trifenilamina (**4**) con la disminución de la polaridad del solvente, tal cual se puede observar en la Tabla 3.1. En general los valores de Φ_f obtenidos para las trifenilaminas (**1** – **4**) fueron bajos ubicándose entre 0,019 y 0,069 (ver Tabla 3.1), lo que indica que los procesos no radiativos como la conversión interna (CI) y el cruce intersistema (ISC, por su sigla en inglés) compiten eficazmente con la emisión fluorescente.

Los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (Φ_f) de las trifenilaminas sustituidas con grupos fuertemente atradores de electrones (**5** – **7**) también se midieron en cada uno de los solventes. En general, se puede decir que no se pudo deslumbrar un efecto claro del solvente para esta familia de compuestos. Los valores de Φ_f estuvieron entre 0,001 y 0,325 (ver Tabla 3.1). Para el caso de 4-nitrotrifenilamina (**7**) se registró la formación de CTC pero los valores de Φ_f fueron menores a 0,004, indicando que estos CTC actúan como pobres cromóforos fluorescentes. Por otro lado, para la 4-formiltrifenilamina (**5**) y 4-acetiltrifenilamina (**6**) los valores mayores de Φ_f se registraron

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

en éter dietílico y acetonitrilo. En el caso de la 4-formiltrifenilamina (**5**) en éter dietílico el valor de ϕ_f fue de 0,325 indicando que el CTC formado resulta ser un excelente cromóforo fluorescente en este solvente. Estos resultados indican que para las trifenilaminas (**5**) y (**6**) en solventes como acetonitrilo y éter dietílico, la emisión fluorescente del CTC compite notoriamente con procesos de desactivación no radiativos como la conversión interna y el cruce de intersistema.

Los valores de energía de la transición electrónica (0;0) ($\Delta E^{0,0}$) se calcularon fácilmente a través de los espectros de absorción y emisión fluorescente (ver Tabla 3.1), observando una cierta dependencia con la polaridad del solvente. Para estudiar en detalle el efecto del solvente en los valores de $\Delta E^{(0,0)}$, primero se graficaron los de $\Delta E^{(0,0)}$ en función de las constantes del sustituyente σ_p con la finalidad de poder establecer una correlación lineal de energías libres de Hammett [14], como la obtenida en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis. Dicha correlación se describe mediante la Ecuación 2.2 y los valores de σ_p de Hammett fueron tomados de la literatura.[15]

$$\Delta E^{(0,0)} = \rho \sigma_p$$

Ecuación 2.2. Correlación lineal de energías libres de Hammett.

En la Figura 3.5-(a) se muestra el gráfico obtenido a partir de la Ecuación 2.2 que describe la correlación de las trifenilaminas (**1 – 7**) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano. El gráfico describe una correlación en forma de “campana” similar a la obtenida en el Capítulo 2. En esta correlación se observa para los grupos donores de electrones una recta con pendiente positiva, mientras que para los grupos aceptores de electrones se observan 4 rectas (una para cada solvente) con pendientes negativas. Este resultado nos permite concluir que existe un efecto del solvente en el desplazamiento batocrómico de la transición electrónica (0;0) en las trifenilaminas sustituidas con grupos aceptores de electrones (**4 – 7**), mientras que las trifenilaminas que presentan grupos donores no muestran el mismo efecto. Para las trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones (línea azul) se obtuvo un valor de ρ igual a **0,14** mientras que para las trifenilaminas con grupos aceptores de electrones se pudo notar que los valores de ρ decrecen con el aumento de la polaridad del solvente. Por ejemplo, en metanol el valor de la pendiente ρ obtenido es igual a **-1,23** mientras que en ciclohexano el valor de ρ es igual a **-1,16**. Este resultado muestra claramente cómo el solvente tiene un impacto sobre los valores de ρ al analizar el efecto del sustituyente en los valores de $\Delta E^{(0,0)}$. Con la intención de mostrar este efecto gráficamente el efecto del solvente sobre ρ , en la Figura 3.5-(b) se graficaron los valores de ρ en cada solvente *versus* el valor del parámetro del solvente de Reichardt $E_T(30)$ [16] y se obtuvo una recta

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

con pendiente negativa igual a $-2,31 \times 10^{-3}$ que nos permite concluir que el desplazamiento batocrómico de la transición electrónica (0;0) aumenta con la polaridad del solvente.

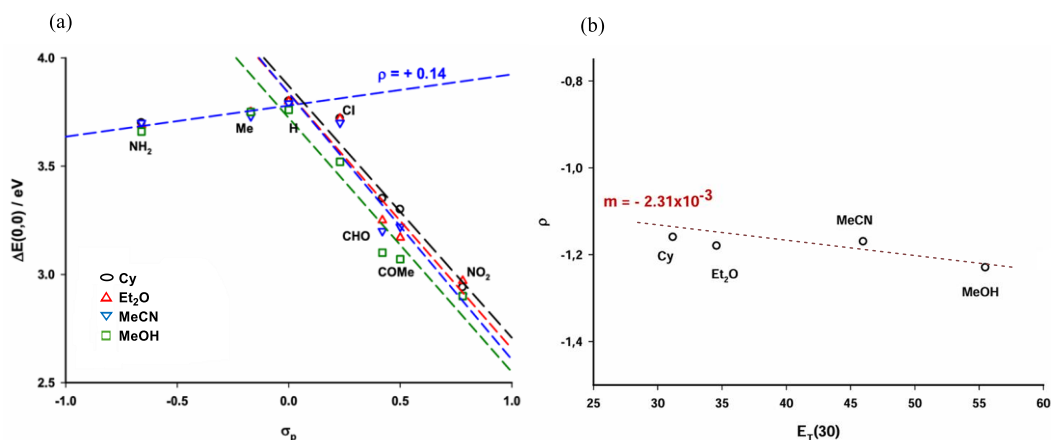


Figura 3.5. (a) Correlación de Hammett de $\Delta E(0,0)$ de las trifenílaminas **1 – 7** con parámetro σ_p del sustituyente (b) Correlación de los valores de ρ para grupos atractores de electrones con parámetro Reichardt del solvente $E_T(30)$

El comportamiento obtenido es muy similar al que se mostró en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis cuando el solvente fue acetonitrilo y se puede aplicar el mismo análisis. Las trifenílaminas mono sustituidas (**1 – 7**) presentan diferente grado de polarización dependiendo del sustituyente al cual están unidas. Esta polarización se origina debido a que el grupo $\text{Ph}_2\text{N-}$ se puede comportar como un donador débil de electrones o como un aceptor débil de electrones y la manera en cómo actúe va a depender de la naturaleza donora o aceptora de electrones que tenga el tercer grupo arilo unido a la trifenílmina. Entonces, para moléculas unidas a grupos donores de electrones esta polarización no presenta un efecto del solvente, es decir, no se generan grandes cambios en el momento dipolar de las moléculas en el estado fundamental en cada uno de los solventes. Por otro lado, en el caso de las trifenílaminas mono sustituidas unidas a grupos aceptores de electrones ($\text{R} = \text{Cl}, \text{CHO}, \text{COMe}$ y NO_2), la polarización es mucho mayor, sobre todo para los grupos formilo, acetilo y nitro en los que operan los efectos de resonancia que generan una mayor polarización, conduciendo a un aumento en los momentos dipolares en el estado fundamental. Dichos dipolos se estabilizan favorablemente en solventes polares, generando los desplazamientos batocrómicos observados experimentalmente.

Las trifenílaminas di y trisustituidas también se analizaron considerando los mismos parámetros que para las trifenílaminas mono sustituidas. En la Tabla 3.2 se muestran los datos obtenidos para las trifenílaminas disustituidas (**8 – 12**). Los espectros de absorción UV visible se caracterizaron por presentar bandas centradas entre 295 nm y

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

411 nm, dependiendo del sustituyente unido a la trifenilamina y del solvente. En los espectros de absorción UV visible registrados se observó el desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda$) en la banda de menor energía $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ con el aumento de la fuerza atractora de electrones del sustituyente y con la polaridad del solvente. Por ejemplo, al comparar a la trifenilamina (**8**) que está unida a dos grupos metilo en posición *para* con la trifenilamina (**12**) que se encuentra unida a dos grupos nitro también en posición *para*, se obtuvieron los siguientes desplazamientos de batocrómicos ($\Delta\lambda$) en cada solvente: 89 nm en ciclohexano, 96 nm en éter dietílico, 109 nm en metanol y 113 nm en acetonitrilo. Este resultado nos permite llegar a la conclusión de que los efectos inductivos y de resonancia de cada sustituyente favorecen el desplazamiento batocrómico de $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ en cada uno de los solventes. Dado este comportamiento espectroscópico, podemos concluir que $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ es sensible al efecto del solvente, por lo que se asignó dicha banda a una transición electrónica π, π^* . [13]

Los espectros de emisión fluorescente de las trifenilaminas (**8** – **12**) se registraron en cada uno de los solventes antes mencionados a 25 °C. El efecto del solvente se analizó mediante los desplazamientos batocrómicos ($\Delta\lambda$) de la banda de emisión fluorescente y de los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$). En la Figura 3.6 se muestran los espectros de emisión fluorescente de las trifenilaminas (**8**), (**9**) y (**10**) registrados en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano. En los espectros registrados se puede notar el aumento del parámetro $\Delta\lambda$ con la polaridad del solvente y, al mismo tiempo, se observa un aumento en dicho parámetro cuando el sustituyente es un grupo atractor de electrones (comparar los espectros de emisión fluorescente de (**8**), (**9**) y (**10**) en la Figura 3.6).

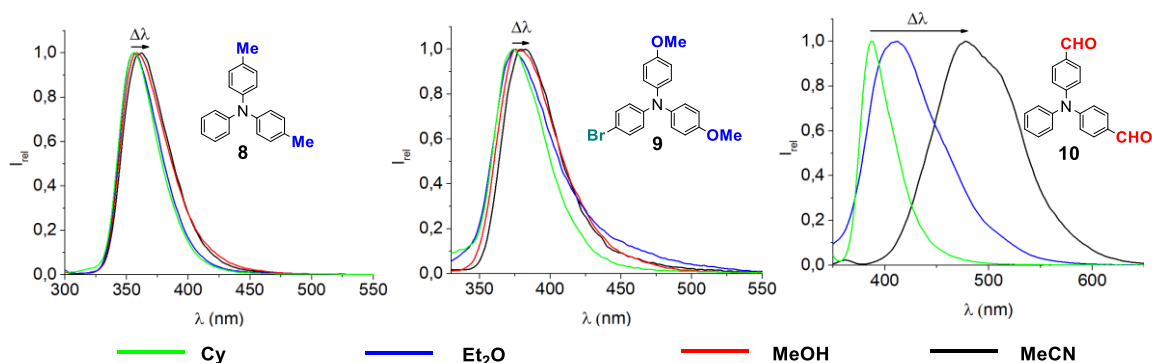


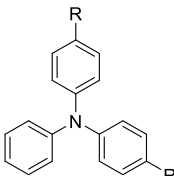
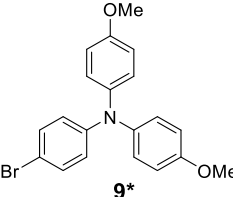
Figura 3.6. Espectros normalizados de emisión fluorescente de triarilaminas (**8**), (**9**) y (**10**) en ciclohexano (línea verde), éter dietílico (línea azul), metanol (línea roja) y acetonitrilo (línea negra) a 25 °C. Concentración 5×10^{-5} M.

Los resultados mostrados en la Tabla 3.2 y en la Figura 3.6 indican que las trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones (**8**) y (**9**) no se forman complejos de transferencia de carga debido a que los espectros de emisión fluorescente corresponden

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

a la imagen especular de la banda de menor energía de los espectros de absorción UV visible. Por otro lado, para las trifenilaminas (**10** – **12**) se observó un ensanchamiento en las bandas de emisión en solventes como acetonitrilo, así como mayores desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) que estarían indicando la formación de complejos de transferencia de carga (CTC).

Tabla 3.2. Datos espectroscópicos y energías de las triarilaminas (**8** – **12**) en diferentes solventes a 25 °C.

						R	Compuesto			
						Me	8			
						OMe	9*			
						CHO	10			
						COMe	11			
						NO ₂	12			
Sustrato	Solvente	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ (nm)	$\lambda_{\text{f}}^{\text{M}}$ (nm)	$\Delta\nu^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\lambda^{(0,0)}$ (nm)	$\Delta E^{(0,0)}$ (eV)	$\lambda^{(\text{CTC})}_{\text{f}}$ (nm)	$\Delta E^{(\text{CTC})}$ (eV)	$\Delta\nu^{(\text{CTC})}$ (cm ⁻¹)	$\Phi_{\text{f}}^{\text{b}}$
8	MeCN	298	362	5933	336	3,69	-	-	-	0,053
	MeOH	298	358	5624	334	3,71	-	-	-	0,037
	(Et) ₂ O	300	356	5243	335	3,70	-	-	-	0,047
	Cy	302	356	5023	334	3,71	-	-	-	0,044
9	MeCN	295	383	7789	352	3,52	-	-	-	0,010
	MeOH	296	376	7188	350	3,54	-	-	-	0,016
	(Et) ₂ O	298	375	6890	347	3,57	-	-	-	0,007
	Cy	301	374	6485	346	3,58	-	-	-	0,013
10	MeCN	375	-	-	409	3,03	478	5746	2,59	0,167 ^c
	MeOH	377	412	2253	394	3,15	-	-	-	0,002
	(Et) ₂ O	369	412	2828	384	3,23	-	-	-	0,150
	Cy	372	388	1019	379	3,27	-	-	-	0,009
11	MeCN	367	-	-	400	3,10	468	5880	2,65	0,308 ^c
	MeOH	369	381	854	387	3,20	465	5595	2,67	0,003 ^c
	(Et) ₂ O	363	416	3510	382	3,25	-	-	-	0,162
	Cy	364	381	1226	373	3,32	-	-	-	0,008
12	MeCN	411	-	-	444	2,79	463	2733	2,68	0,001 ^c
	MeOH	407	-	-	438	2,83	459	2784	2,70	0,000 ^c
	(Et) ₂ O	396	-	-	430	2,88	476	4244	2,60	0,011 ^c
	Cy	391	-	-	420	2,95	470	4299	2,64	0,001 ^c

^a Desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$), calculados como $\Delta\nu = 10^7(1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{fluo/CTC}})$ cm⁻¹,

^b Rendimiento cuántico de emisión fluorescente (Φ_{f}), calculado usando trifenilamina como actinómetro (5,0 x10⁻⁵ M, Φ_{f} = 0,050).[3]

^c Φ_{f} referido al complejo de transferencia de carga (CTC).

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

En solventes como éter dietílico y ciclohexano las trifenilaminas (**10**) y (**11**) no formaron CTC debido a que estos solventes presentan menor polaridad para poder estabilizar dichos complejos. En el caso de la trifenilamina dinitrada (**12**) se observa la formación de CTC en todos los solventes a pesar de presentar una emisión fluorescente muy débil.

Los parámetros espectroscópicos obtenidos para las trifenilaminas trisustituidas (**13** – **16**) se muestran en la Tabla 3.3. En los espectros de absorción UV visible la banda de menor energía de absorción ($\lambda^{\text{M}}_{\text{abs}}$) se encuentra centrada entre 299 nm y 398 nm. Al igual que lo observado para trifenilaminas mono y disustituidas, en las trifenilaminas (**13** – **16**) se registró un aumento en el desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda$) al aumentar la fuerza atractora de electrones del sustituyente unido a la trifenilamina, así como al aumentar la polaridad del solvente. Por ejemplo, al calcular los $\Delta\lambda$ entre la 4-trimetiltrifenilamina (**13**) y la 4-trinitrotrifenilamina (**16**) en cada uno de los solventes se obtienen los siguientes valores: $\Delta\lambda$ igual a 78 nm en ciclohexano, $\Delta\lambda$ igual a 85 nm en éter dietílico, $\Delta\lambda$ igual a 96 nm en metanol y $\Delta\lambda$ igual a 99 nm en acetonitrilo. Estos resultados nos permiten concluir que para las trifenilaminas trisustituidas (**13** – **16**) la banda $\lambda^{\text{M}}_{\text{abs}}$ es sensible al efecto del solvente, lo que permite asignarla a la transición electrónica π , π^* [13], como se observó para las trifenilaminas mono y disustituidas.

Los espectros de emisión fluorescente de las trifenilaminas trisustituidas (**13** – **16**) fueron registrados en cada uno de los solventes a 25 °C. El efecto del solvente fue analizado en términos de los desplazamientos batocrómicos ($\Delta\lambda$) de la banda de emisión fluorescente y de los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$). Los resultados obtenidos reflejan que el aumento en la polaridad del solvente conduce a mayores valores de $\Delta\nu$ (ver Tabla 3.3), siendo este efecto de mayor importancia en las trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones.

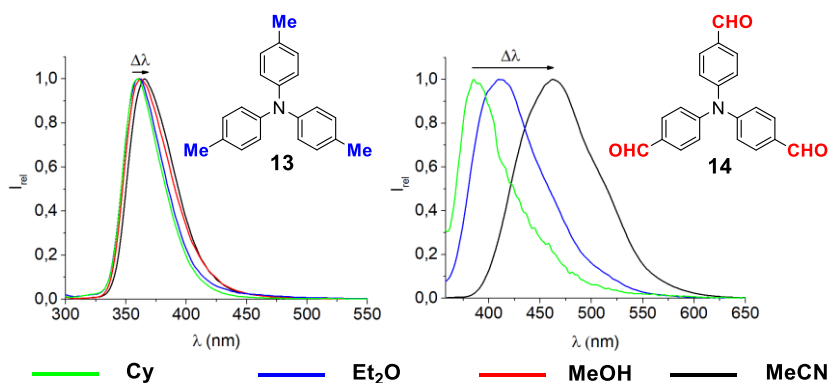
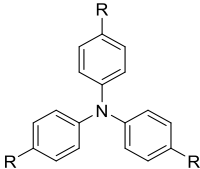


Figura 3.7. Espectros normalizados de emisión fluorescente de triarilaminas trisustituidas (**13**) y (**14**) en ciclohexano (línea verde), éter dietílico (línea azul), metanol (línea roja) y acetonitrilo (línea negra) a 25 °C. Concentración 5×10^{-5} M.

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

En la Figura 3.7 se pueden observar los espectros de emisión fluorescente de las trifenilaminas (**13**) y (**14**) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano. En la figura se observa que el aumento en la polaridad del solvente conduce a un mayor desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda$). Sin embargo, al comparar a las trifenilaminas (**13**) y (**14**) se aprecia que el efecto del solvente sobre amina (**13**) este efecto parece no tener mucha importancia, mientras que para la amina (**14**) se observan valores de $\Delta\lambda$ de mayor magnitud. Este resultado nos indica que la trifenilamina (**14**) forma un complejo de transferencia de carga (CTC) en solventes como acetonitrilo y metanol (ver Tabla 3.3) debido a que estos solventes pueden estabilizar mejor el desarrollo de cargas generado en este complejo.

Tabla 3.3. Datos espectroscópicos y energías de las triarilaminas trisustituidas (**13** – **16**) en diferentes solventes a 25 °C.

					R	Compuesto				
					Me	13				
					CHO	14				
					COMe	15				
					NO ₂	16				
										
Sustrato	Solvente	$\lambda^{\text{M}}_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda^{\text{M}}_{\text{f}}$ (nm)	$\Delta\nu^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\lambda^{(0,0)}$ (nm)	$\Delta E^{(0,0)}$ (eV)	$\lambda^{(\text{CTC})}_{\text{f}}$ (nm)	$\Delta E^{(\text{CTC})}$ (eV)	$\Delta\nu^{(\text{CTC})}$ (cm ⁻¹)	$\Phi_{\text{f}}^{\text{b}}$
13	MeCN	299	366	6122	339	3,66	-	-	-	0,039
	MeOH	299	363	5897	339	3,66	-	-	-	0,041
	(Et) ₂ O	300	361	5633	338	3,67	-	-	-	0,037
	Cy	303	360	5226	338	3,67	-	-	-	0,047
14	MeCN	369	-	-	400	3,10	462	5455	2,68	0,506 ^c
	MeOH	369	423	3460	393	3,15	457	5218	2,71	0,042
	(Et) ₂ O	365	410	3007	380	3,26	-	-	-	0,002
	Cy	368	386	1267	375	3,30	-	-	-	0,002
15	MeCN	362	-	-	391	3,17	450	5402	2,76	0,462 ^c
	MeOH	364	377	947	391	3,17	489	7023	2,54	0,006
	(Et) ₂ O	358	391	2358	371	3,34	-	-	-	0,059
	Cy	361	377	1176	368	3,37	-	-	-	0,002
16	MeCN	398	-	-	446	2,78	531	6293	2,33	0,010 ^c
	MeOH	395	-	-	440	2,82	491	4950	2,53	0,016 ^c
	(Et) ₂ O	385	-	-	415	2,99	475	4921	2,61	0,007 ^c
	Cy	381	-	-	412	3,01	495	6045	2,50	0,013 ^c

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

La formación de complejos de transferencia de carga (CTC) se observó para las triarilaminas (**14**), (**15**) y (**16**). Sin embargo, en el caso de la trifenilamina triformilada (**14**) y triacetilada (**15**) en solventes como éter dietílico y ciclohexano no se registró la formación de un CTC debido a la poca estabilización que estos tendrían en dichos solventes. La trifenilamina (**16**) forma un CTC en todos los solventes y se caracterizó porque la emisión fluorescente de dichos CTC es muy pequeña.

Los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ_f) de las triarilaminas di y trisustituidas, fueron medidos usando una solución de trifenilamina (**1**) en acetonitrilo como actinómetro de referencia, cuyo valor de ϕ_f es igual a 0,050.[3] Las trifenilaminas metiladas (**8**) y (**12**) dieron valores entre 0,037 y 0,053 (ver Tabla 3.2 y 3.3) similares a los obtenidos para la 4-metiltrifenilamina (**2**) cuyos valores variaron entre 0,044 y 0,058 (ver Tabla 3.1). Este resultado demuestra que el grupo metilo como sustituyente no tiene un efecto importante en la emisión fluorescente de las trifenilaminas. A su vez, estos valores tan pequeños de ϕ_f nos indican que los procesos no radiativos de conversión interna (CI) y cruce de intersistema (ISC) compiten significativamente con la emisión fluorescente. En el caso de la trifenilamina (**9**) los rendimientos cuánticos de fluorescencia ϕ_f disminuyen significativamente a valores entre 0,007 y 0,016 (ver Tabla 3.2), debido a la presencia del átomo de bromo, que por efecto del átomo pesado favorece los procesos no radiativos sobre la emisión fluorescente.[13] Las trifenilaminas sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones ($R = \text{CHO}$, COMe , NO_2) mostraron comportamientos variados. Estos sustratos no son buenos cromóforos, sin embargo, para las trifenilaminas formiladas y acetiladas (**5**), (**6**), (**10**), (**11**), (**14**) y (**15**) en solventes como acetonitrilo y metanol se obtuvieron espectros de emisión fluorescente que fueron asignados a los correspondientes complejos de transferencia de carga (CTC) estabilizados en dichos solventes. Estos CTC en algunos casos pueden ser excelentes cromóforos, como las trifenilaminas (**14**) y (**15**) en acetonitrilo, que tiene valores de ϕ_f de 0,506 y 0,462 respectivamente (ver Tabla 3.3). Los CTC se caracterizaron en todos los casos por presentar espectros de emisión fluorescentes que no se corresponden con las imágenes especulares de las bandas de menor energía de los espectros de absorción UV visible y también por presentar desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) y desplazamientos batocrómicos ($\Delta\lambda$) elevados y altamente sensibles al efecto de solventes polares.

Finalmente, para las triarilaminas di y trisustituidas (**8** – **16**) se estudió el efecto del sustituyente en los valores de la energía de la transición electrónica (0,0) ($\Delta E^{0,0}$) mediante una correlación lineal de energías libres de Hammett (ver Ecuación 2.2) en cada uno de los solventes. Los valores de $\Delta E^{(0,0)}$ se graficaron en función del parámetro

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

del sustituyente σ_p obteniéndose el gráfico que se observa en la Figura 3.8-(a). Al igual que para las trifenilaminas mono sustituidas, se obtuvo un gráfico en forma de “campana” con correlaciones de pendientes opuestas. Para los grupos donores de electrones se obtuvo sólo un valor de pendiente ρ con signo positivo, mientras que para los grupos atractores de electrones se obtuvieron 4 rectas diferentes (una para cada solvente) con valores de ρ de signo negativo. La correlación correspondiente a los grupos donores de electrones dio un valor de pendiente ρ igual a **0,79**. Este resultado indica que para estos sustituyentes no hay un efecto del solvente en la energía de la transición electrónica (0,0). Por otro lado, las 4 correlaciones obtenidas para los grupos atractores de electrones, indican un marcado efecto del solvente en la $\Delta E^{(0,0)}$ (ver Figura 3.8-(a))

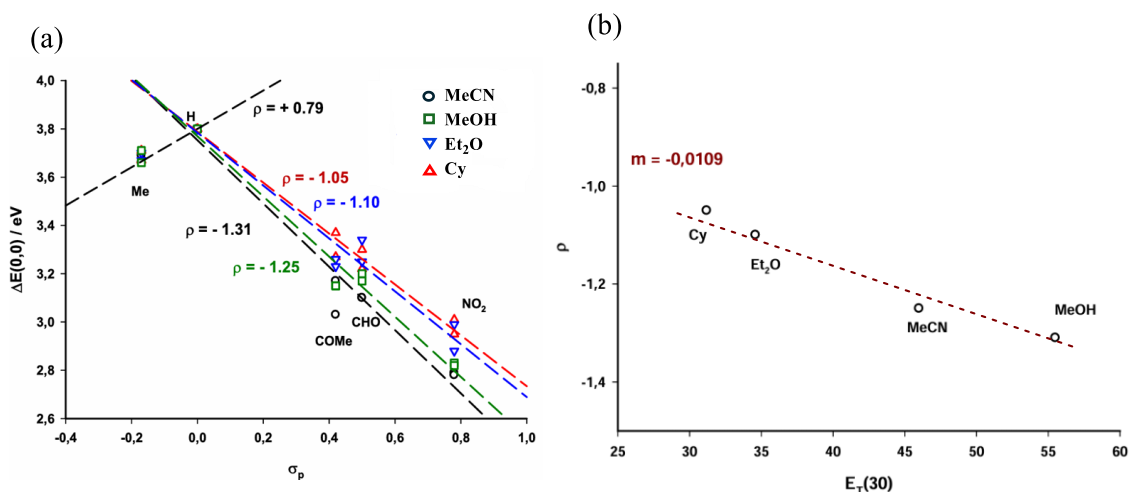


Figura 3.8. (a) Correlación de Hammett de $\Delta E^{(0,0)}$ de trifenilamina di y trisustituidas (**8 – 16**) con parámetro σ_p del sustituyente y (b) Relación de los valores de ρ para grupos atractores de electrones con parámetro Reichardt del solvente $E_T(30)$.

Para analizar gráficamente el efecto del solvente en las trifenilaminas di y trisustituidas (**8 – 16**) se graficaron los valores de ρ obtenidos en cada solvente *versus* el parámetro del solvente de Reichardt ($E_T(30)$) y se obtuvo una correlación lineal (ver Figura 3.8-(b)) con pendiente igual a $-1,09 \times 10^{-2}$. Este valor es aproximadamente cinco veces mayor al obtenido para trifenilaminas mono sustituidas cuyo valor fue de $-2,31 \times 10^{-3}$ (ver Figura 3.5). Estos resultados nos permiten concluir que el efecto del solvente en la energía de la transición electrónica (0;0) $\Delta E^{(0,0)}$ de las trifenilaminas di y trisustituidas es mayor que en las trifenilaminas mono sustituidas y que el desplazamiento batocrómico aumenta con la polaridad del solvente, debido a la polarización de la molécula que conduce a la formación de dipolos que se encuentran más estabilizados en solventes polares.

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

3.3. Fotoquímica de triarilaminas mono, di y trisustituidas en diferentes solventes.

Para realizar la irradiación directa de las trifenilaminas (**1** – **16**) con luz de 254 nm, se prepararon soluciones de concentración igual a 5×10^{-5} M de cada una de las trifenilaminas y en cada uno de los solventes (metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano) y luego, se registraron los espectros de absorción UV visible. Posteriormente, se procedió a irradiar con luz de 254 nm cada una de las soluciones de las trifenilaminas (**1** – **16**) en atmósfera de aire y a 25 °C, por tiempos de irradiación entre 20 y 240 min. La metodología experimental para la irradiación se muestra en el Capítulo 6 de este trabajo de Tesis. Cada una de las irradiaciones se siguió por espectroscopía de absorción UV visible en cada uno de los solventes. En el caso de las trifenilaminas mono y disustituidas que pueden conducir a la formación de carbazoles *endo/exo*, la proporción de dichos regioisómeros se determinó por el método cromatográfico de HPLC.

El seguimiento de las fotorreacciones por espectroscopía de absorción UV visible de las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**3**), (**4**), (**8**), (**9**) y (**13**) en cada uno de los solventes mostró cambios espectrales con el tiempo de irradiación indicando una transformación química permanente. Cabe destacar que estas trifenilaminas se encuentran sustituidas con grupos donores de electrones (NH₂, OMe y Me), débilmente atractor de electrones (Cl) y sin sustituir (trifenilamina). A modo de ejemplo, en la Figura 3.9, se muestra el seguimiento de la fotorreacción para la 4,4'-dimetiltrifenilamina (**8**) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano. La variación con el tiempo del espectro de absorción UV visible de la trifenilamina (**8**) mostró la aparición de tres puntos isobésticos en los cuatro solventes estudiados que se ubicaron alrededor de 215 nm, 277 nm y 300 nm y que se mantuvieron constantes en el tiempo. Por otro lado, la formación de la mezcla de carbazoles *endo/exo* se pudo comprobar porque en el tiempo final (línea roja) de cada irradiación se registró la aparición de tres nuevas bandas alrededor de 240 nm, 294 nm y 342 nm que son características del núcleo carbazólico. Para lograr una mejor visualización del espectro a tiempo final de irradiación, en la Figura 3.9 se muestran dichos espectros insertados en la figura y coloreados de rojo. Este comportamiento espectroscópico nos permitió concluir que hubo una transformación química permanente debido a la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de las trifenilaminas para producir los correspondientes carbazoles.

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

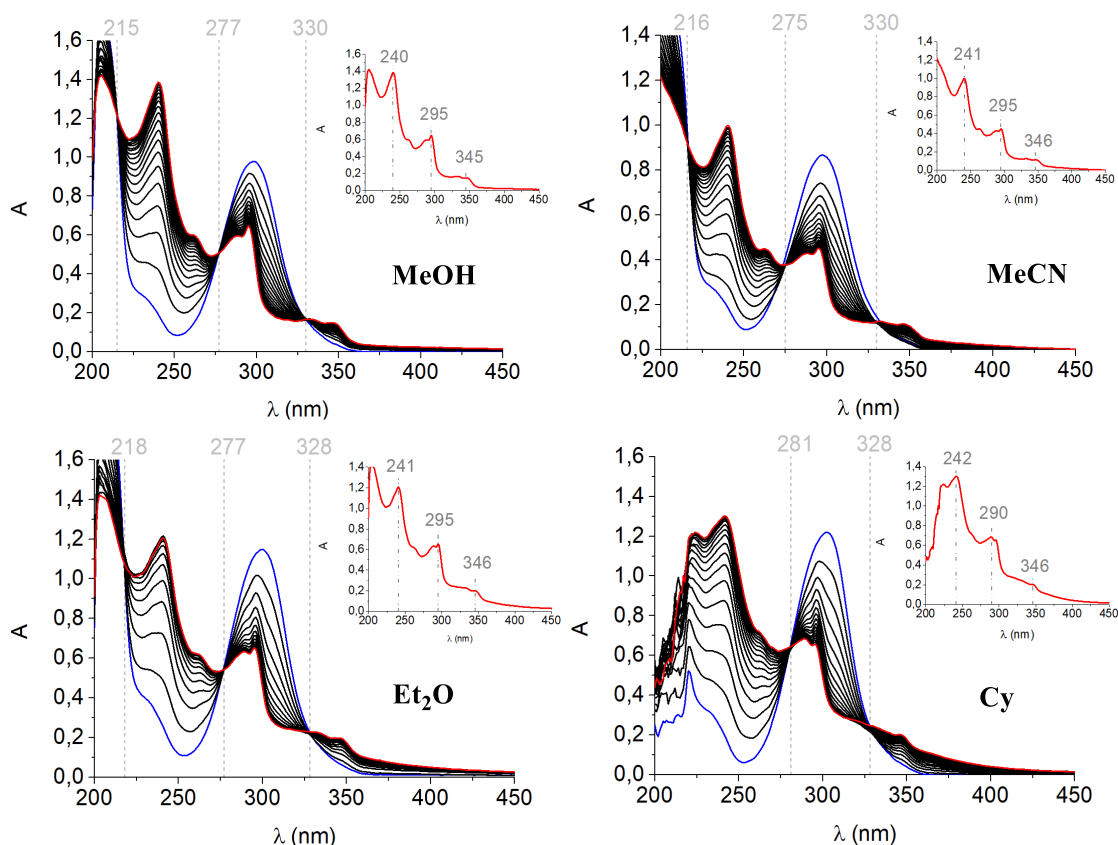


Figura 3.9. Seguimiento de reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de 4,4'-dimetiltriphenilamina (**8**) a 254 nm en metanol (MeOH), acetonitrilo (MeCN), éter dietílico (Et_2O) y ciclohexano (Cy). Línea azul (tiempo cero), línea roja (tiempo final).

En el caso de la irradiación con luz de 254 nm de las triarilaminas (**5**), (**6**), (**7**), (**10**), (**11**), (**13**), (**14**), (**15**) y (**16**) en cada uno de los solventes, no se observaron cambios en los espectros de absorción UV visible en la ventana de tiempo de irradiación estudiada de 240 minutos, indicando que no ocurrió ninguna transformación química permanente. Cabe destacar que estas triarilaminas se encuentran sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones (CHO, COMe y NO_2). Para ejemplificar claramente lo observado, se seleccionó el seguimiento de la irradiación con luz de 254 nm de la 4-formiltriphenilamina (**5**) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano que se muestra en la Figura 3.10. En la figura se puede observar que los espectros de absorción UV visible no presentaron cambios significativos en el tiempo de irradiación. Este resultado nos permite concluir que esta familia de triarilaminas no reacciona cuando se las irradia con luz de 254 nm en solventes polares y no polares.

Una vez finalizadas las irradiaciones de las triarilaminas (**1** – **16**) con luz de 254 nm en cada uno de los solventes, se procedió a realizar el análisis por HPLC de cada una de las mezclas de irradiación a tiempo final. Este análisis se realizó para poder determinar los rendimientos de fotoproducto en cada una de las irradiaciones, así como la determinación de la proporción de regioisómeros **endo/exo** en el caso de las

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

trifenilaminas mono y disustituidas con grupos donores de electrones y débilmente atractores (Cl). Para la identificación de los fotoproductos carbazólicos se usaron como muestras testigo a los carbazoles y mezclas de carbazoles **endo/exo** obtenidos en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis.

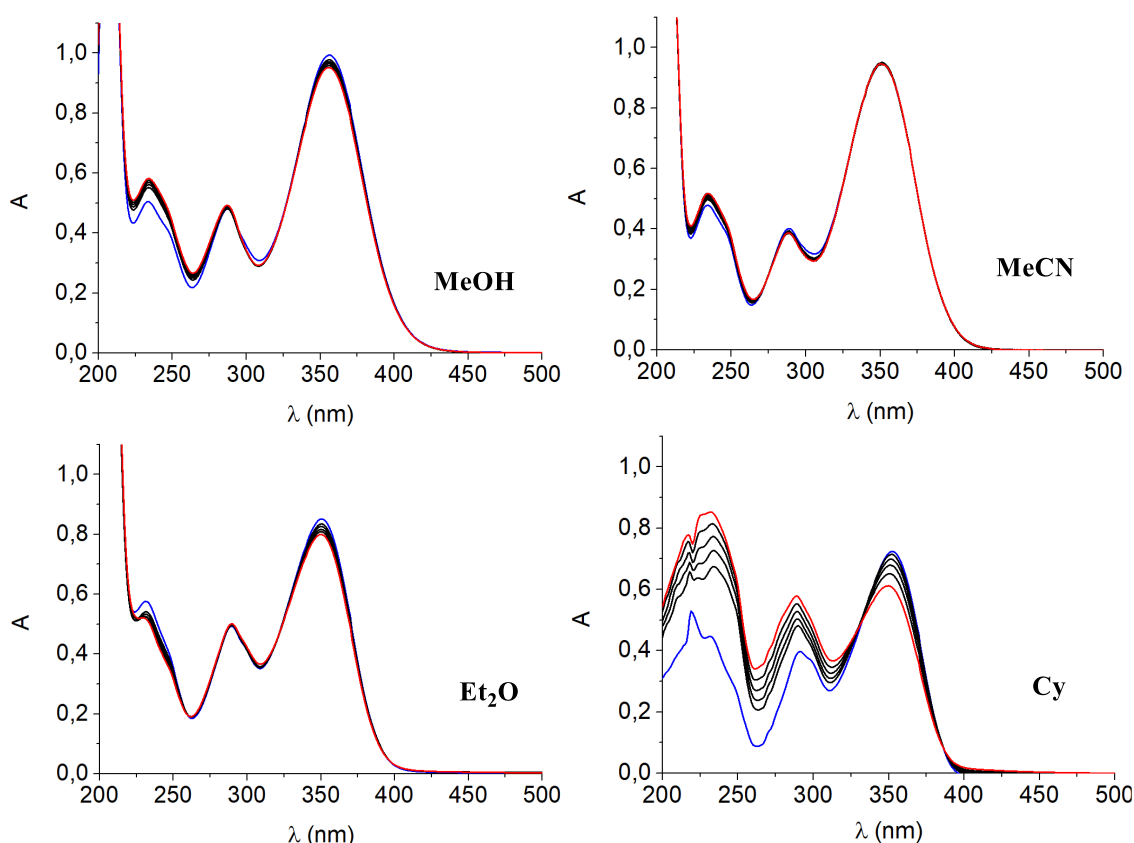


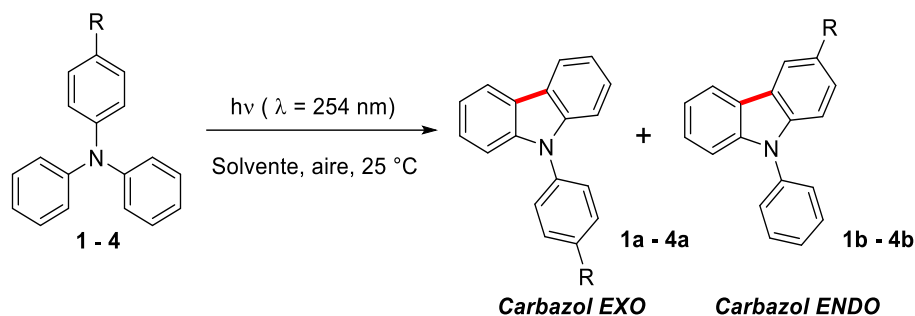
Figura 3.10. Irradiación directa de 4-formiltrifenilamina (**5**) a 254 nm en metanol (MeOH), acetonitrilo (MeCN), éter dietílico (Et₂O) y ciclohexano (Cy). Línea azul (tiempo cero), línea roja (tiempo final).

Los resultados obtenidos en términos de rendimiento químico, rendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) y constantes de velocidad de consumo de trifenilaminas (k) para la irradiación con luz de 254 nm de las trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **4**) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano en atmósfera de aire a 25 °C se muestran en la Tabla 3.4.

Los resultados mostrados en la Tabla 3.4 indican que las irradiaciones de las trifenilaminas (**1** – **4**) en los solventes seleccionados y en atmósfera de aire dieron como resultado los correspondientes carbazoles con rendimientos de moderados a altos, lo que indica que la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida ocurrió en todos los casos. Por otro lado, para las trifenilaminas mono sustituidas (**5** – **7**) no se registraron datos debido a que en ninguno de los casos se formó carbazol como producto.

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

Tabla 3.4. Irradiación directa (λ_{exc} : 254 nm) de trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **4**) en diferentes solventes en atmósfera de aire a 25 °C.



Compuesto	Solvente	Rendimiento de fotoproducto			Φ_R^a	$k (\text{min}^{-1})$
		<i>R</i> (%)	<i>Exo</i> (%)	<i>Endo</i> (%)		
1 (R = H)	MeCN	78	-	-	0,017	0,307
	MeOH	70	-	-	0,017	0,380
	(Et) ₂ O	70	-	-	0,017	0,190
	Cy	61	-	-	0,018	0,170
2 (R = CH₃)	MeCN	73	28	72	0,014	0,185
	MeOH	78	32	68	0,020	0,247
	(Et) ₂ O	73	41	59	0,014	0,147
	Cy	55	39	61	0,011	0,163
3 (R = NH₂)	MeCN	30	86	14	0,014	0,067
	MeOH	36	88	12	0,020	0,068
	(Et) ₂ O	7	100	0	0,004	0,061
	Cy	5	100	0	0,009	0,060
4 (R = Cl)	MeCN	51	97	3	0,061	0,387
	MeOH	59	81	19	0,030	0,216
	(Et) ₂ O	4	100	0	0,004	0,068
	Cy	2	100	0	0,007	0,065

^aRendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) calculados usando como referencia una solución de trifenilamina (5×10^{-3} M). Φ_R : 0,017. Error: $\pm 0,001$. [12]

En cuanto al efecto del solvente sobre los rendimientos, se puede observar que para las trifenilaminas (**1**) y (**2**) existe una pequeña disminución en el rendimiento al disminuir la polaridad del solvente, sobre todo para la reacción realizada en ciclohexano (ver Tabla 3.4). En el caso de la irradiación de la trifenilamina (**2**) el producto favorecido en todos los casos es el 3-metil-9-fenil-9*H*-carbazol (**2b**) que corresponde al regioisómero **endo**. Este producto se obtiene con más de 60% en la mezcla de regioisómeros. Por otro lado,

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

la irradiación de las trifenilaminas (**3**) y (**4**) procede con más eficiencia en solventes polares como acetonitrilo y metanol. La irradiación de ambas trifenilaminas conduce a la formación de los carbazoles **exo** (**3a**) y (**4a**) como productos principales formando más de un 80% en la mezcla de los correspondientes regioisómeros. En solventes como éter dietílico y ciclohexano el rendimiento de las fotorreacciones decae drásticamente. Esto puede estar asociado a que en dichos solventes los procesos no radiativos y radiativos compiten eficientemente con la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida o bien, se deba a una mala estabilización del estado electrónico fotorreactivo, así como a las especies intermediarias que se forman durante la fotorreacción.

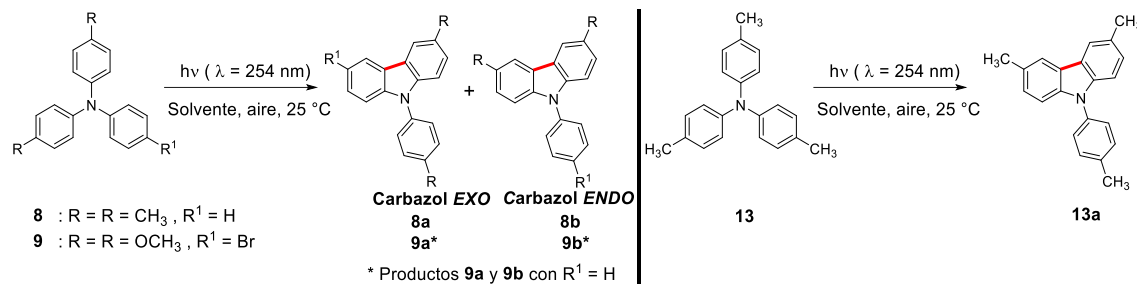
Los resultados obtenidos para la irradiación directa con luz de 254 nm de las trifenilaminas di y trisustituidas (**8**), (**9**) y (**13**) para las que se observaron cambios en los espectros de absorción UV visible y que condujeron a la formación de carbazoles se muestran en la Tabla 3.5. Los carbazoles fueron obtenidos con rendimientos de moderados a altos en todos los casos. La irradiación de la trifenilamina (**8**) condujo a la formación de la mezcla de carbazoles (**8a**) y (**8b**) y en todos los casos el producto más favorecido en la mezcla fue el 3-metil-9-(4-metilfenil)-9*H*-carbazol (**8a**) que corresponde al regioisómero **exo** con más de una 56%. Por otro lado, la irradiación de la trifenilamina (**9**) también condujo a la formación de la mezcla de regioisómeros (**9a**) y (**9b**) siendo el regioisómero 3,6-dimetoxi-9-fenil-9*H*-carbazol (**9b**) **endo** el que se formó con un rendimiento mayor a 60% y como se mencionó en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis, el enlace C-Br de la trifenilamina (**9**) se rompió homolíticamente durante la irradiación, no observándose así en los fotoproductos. En el caso de la trifenilamina (**13**) en todos los solventes estudiados se logró identificar al carbazol (**13a**) con más de 24% de rendimiento. Los resultados mostrados en las Tablas 3.4 y 3.5 nos permiten concluir que las reacciones pierden eficacia al disminuir la polaridad del solvente, siendo el ciclohexano el peor solvente para realizar la reacción de electrociclación. Este resultado se puede atribuir a que los intermediarios en la reacción de electrociclación [6 π] de trifenilaminas deben estar más estabilizados en solventes polares. Finalmente, la distribución de regioisómeros **endo/exo** en las reacciones de electrociclación [6 π] de las trifenilaminas estudiadas (ver Tablas 3.4 y 3.5) es un factor que no depende en gran medida del efecto del solvente y que parece estar más relacionado a los coeficientes orbitales de los átomos involucrados durante el proceso neto de electrociclación. Este punto tan interesante se discutirá más adelante en este trabajo de Tesis.

Los rendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) de las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**3**), (**4**), (**8**), (**9**), (**13**) (ver Tablas 3.4 y 3.5) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

en atmósfera de aire fueron medidos usando como actinómetro a la trifenilamina (**1**) cuyo valor de rendimiento cuántico de referencia informado en la literatura es de $\Phi_{\text{ref}} = 0,017 \pm 0,001$.^[12] Los valores de Φ_R obtenidos van desde 0,005 a 0,061. Estos valores de rendimiento cuántico son bajos y nos indican que los procesos radiativos y no radiativos compiten eficientemente con la reacción de electrociclación [6 π].

Tabla 3.5. Irradiación directa (λ : 254 nm) de triarilaminas (**8**), (**9**) y (**13**) en diferentes solventes en atmósfera de aire a 25 °C.



Compuesto	Solvente	Rendimiento de fotoproducto			Φ_R^a	k (min ⁻¹)
		R (%)	Exo (%)	Endo (%)		
8	MeCN	51	56	44	0,023	0,211
	MeOH	68	62	38	0,018	0,172
	(Et) ₂ O	44	71	29	0,019	0,138
	Cy	30	73	27	0,010	0,202
9	MeCN	32	32	68	0,029	0,202
	MeOH	58	29	71	0,029	0,131
	(Et) ₂ O	62	32	68	0,005	0,081
	Cy	21	40	60	0,011	0,092
13	MeCN	50			0,022	0,187
	MeOH	59			0,018	0,314
	(Et) ₂ O	45			0,008	0,115
	Cy	24			0,008	0,145

^aRendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) calculados usando como referencia una solución de trifenilamina (5x10⁻³ M). Φ_R : 0,017. Error: $\pm 0,001$.^[12]

En general se observa que los valores de Φ_R aumentan con la polaridad del solvente (ver Tabla 3.5), lo que nos indica que la reacción de electrociclación [6 π] se ve más favorecida en solventes polares, tal cual como se vio reflejado durante el análisis de los rendimientos químicos obtenidos para cada triarilamina. A modo de ejemplo, tenemos el caso de la 4-clorotriarilamina (**4**) que tiene un valor de Φ_R igual a 0,007 en ciclohexano y Φ_R igual a 0,061 en acetonitrilo. Esto indica que la reacción de

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

electrociclación [6 π] fotoinducida tiene mayor eficiencia en un medio polar, debido a una mejor estabilización del estado electrónico fotorreactivo de triplete. En el caso de las trifenilaminas sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones los valores de Φ_R fueron menores a 0,001 lo cual indica que estos sustratos no son fotorreactivos como se pudo observar en el seguimiento de las irradiaciones para la 4-formiltrifenilamina (**5**) (ver Figura 3.10). El comportamiento fotoquímico preparativo observado para dichas trifenilaminas se asocia a la formación de complejos de transferencia de carga (CTC, por su sigla en inglés) que se forman entre el fragmento Ar₂N- y el grupo atractor de electrones de la trifenilamina -PhX (dónde X es 4-CHO, 4-COMe y 4-NO₂) y que se ven altamente estabilizados en solventes polares como se mencionó anteriormente (ver Tablas 3.1, 3.2 y 3.3).

Los gráficos de seguimiento por espectroscopía de UV visible de las irradiaciones con luz de 254 nm de las trifenilaminas (**1** – **16**) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano previamente obtenidos (ver Figuras 3.9 y 3.10) se usaron para construir gráficos de consumo relativo ($A_{rel} = A/A_0$) en el tiempo para cada trifenilamina y cada solvente. Luego, a partir de estos gráficos, y previa linealización, se obtuvieron perfiles cinéticos de primer orden sobre los cuales fue posible realizar un ajuste por cuadrados mínimos que permitió determinar las constantes cinéticas de velocidad de consumo (k) de las trifenilaminas a través de la pendiente de las rectas obtenidas por regresión lineal. Los valores así obtenidos, se muestran en las Tablas 3.4 y 3.5 y en la Figura 3.11 se observan las curvas obtenidas para las trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **7**), disustituidas (**8**) y (**9**) y trisustituida (**13**). Las trifenilaminas di y trisustituidas unidas a grupos formilo, acetilo y nitro no son mostradas en la Figura 3.11 porque su comportamiento es igual al de las trifenilaminas (**5**), (**6**) y (**7**) con constantes cinéticas de velocidad de consumo k menores a 0,001 min⁻¹. En la Figura 3.11 se puede observar que el comportamiento fotoquímico para las trifenilaminas (**5**), (**6**) y (**7**) es totalmente diferente al del resto de las trifenilaminas, mostrando velocidades de reacción prácticamente nulas en la ventana de tiempo de reacción. Este resultado se debe a que dichas trifenilaminas forman un CTC que inhibe la fotorreacción. Para estos sustratos pocos reactivos se probaron tiempos de irradiación de hasta 48 horas en los que aún no se pudo detectar la formación de carbazol.

Los resultados obtenidos respecto a las constantes de velocidad de consumo de las trifenilaminas (k) estudiadas y las otras variables estudiadas (ver Tablas 3.4 y 3.5) indican que existe un notable efecto del solvente en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de las trifenilaminas. Para cuantificar este efecto, con las constantes cinéticas calculadas se procedió a realizar una correlación de energías libre de

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

Hammett, usando a la trifenilamina (**1**) como compuesto de referencia en cada solvente (k_H) y los valores reportados de σ_p [15]. La correlación se realizó siguiendo la Ecuación 2.1[17] usada anteriormente en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis.

$$\text{Log}(k_R/k_H) = \rho\sigma_p$$

Ecuación 2.1. Correlación lineal de energías libres de Hammett.

En esta ecuación k_R es la constante cinética observada para cada trifenilamina mono sustituida (**2** – **7**) en cada solvente estudiado, k_H es la constante cinética observada de la trifenilamina (**1**) en cada solvente, ρ es la sensibilidad de la fotorreacción al efecto del sustituyente y σ_p es el parámetro de Hammett del sustituyente.

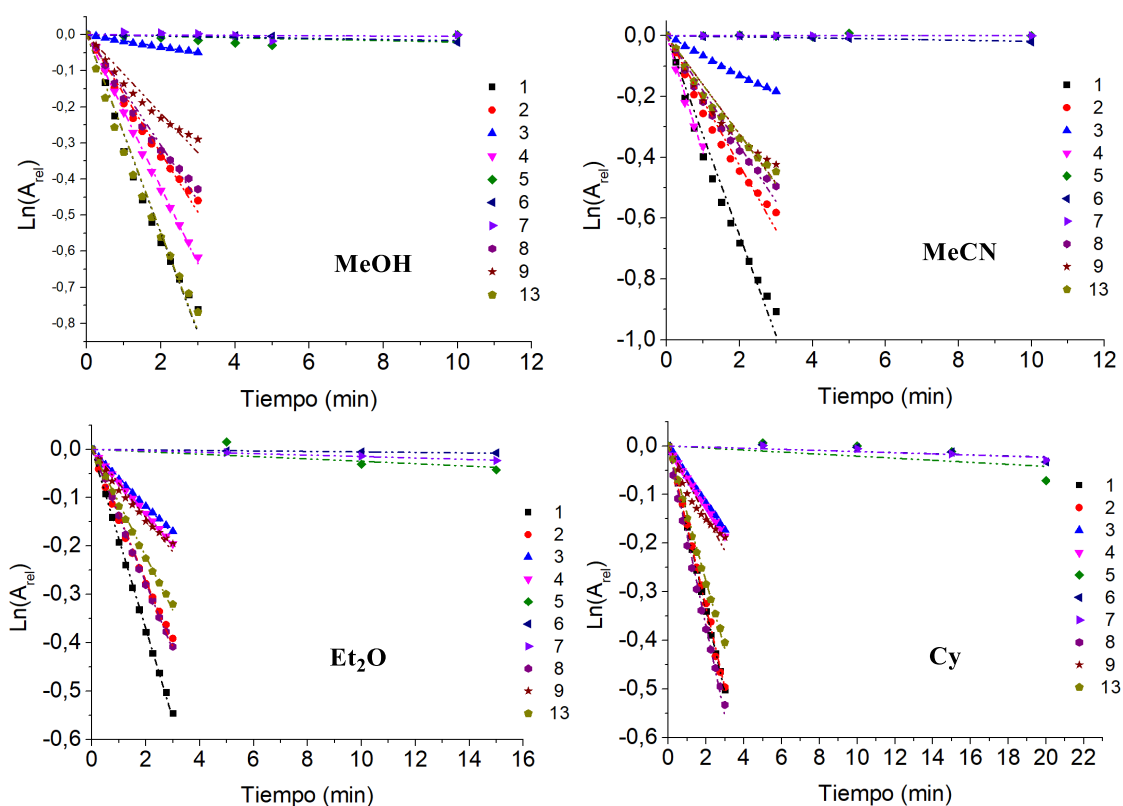


Figura 3.11. Perfiles cinéticos obtenidos por irradiación de trifenilaminas mono, di y trisustituidas con Luz a 254 nm en metanol (MeOH), acetonitrilo (MeCN), éter dietílico (Et_2O) y ciclohexano (Cy) en atmósfera de aire a 25 °C.

La Figura 3.12-(a) muestra el gráfico obtenido para la correlación lineal de Hammett de las trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **7**) a partir de las constantes cinéticas de consumo calculadas. En este gráfico se observa que la correlación muestra una forma de “campana” similar al obtenido en el Capítulo 2 de la presente Tesis. Se puede observar que existen cuatro correlaciones para los grupos donores de electrones (**líneas enteras**) y cuatro correlaciones para los grupos atractores de electrones (**líneas punteadas**), a su vez, estas correlaciones lineales se cruzan y pasan por el punto (0,0) que corresponde al sustituyente R igual al átomo de hidrógeno de la trifenilamina (**1**). El

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

hecho de que haya cuatro correlaciones para grupos donores de electrones y cuatro para grupos aceptores de electrones quiere decir que el solvente tiene un efecto en la reacción de electrociclación $[6\pi]$ de ambos tipos de familias. Este resultado nos permite concluir que la naturaleza del sustituyente y la polaridad del solvente, claramente afectan la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida.

Por otro lado, en todos los solventes se cumple que para los grupos atractores de electrones los valores de la pendiente ρ son negativos y se encuentran entre **-3,72** y **-6,29** lo que indica que la velocidad de la fotorreacción aumenta a medida que el parámetro del sustituyente σ_p disminuye, es decir, la velocidad de fotorreacción aumenta cuando el efecto atractor de electrones del sustituyente disminuye, yendo del grupo nitro a cloro. También, las magnitudes de ρ son grandes y esto indica que para esta familia de compuestos el efecto del sustituyente es de gran importancia. Cuando analizamos a las trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones, tenemos que los valores de pendiente ρ son positivos y se encuentran entre **0,72** y **1,90** lo que indica que la velocidad de fotorreacción aumenta a medida que el parámetro σ_p aumenta, es decir, la velocidad de reacción aumenta cuando disminuye el efecto donador de electrones del sustituyente, yendo del grupo amino a metilo. Finalmente, los valores de ρ nos indican que el efecto del sustituyente es menor para esta familia de compuestos.

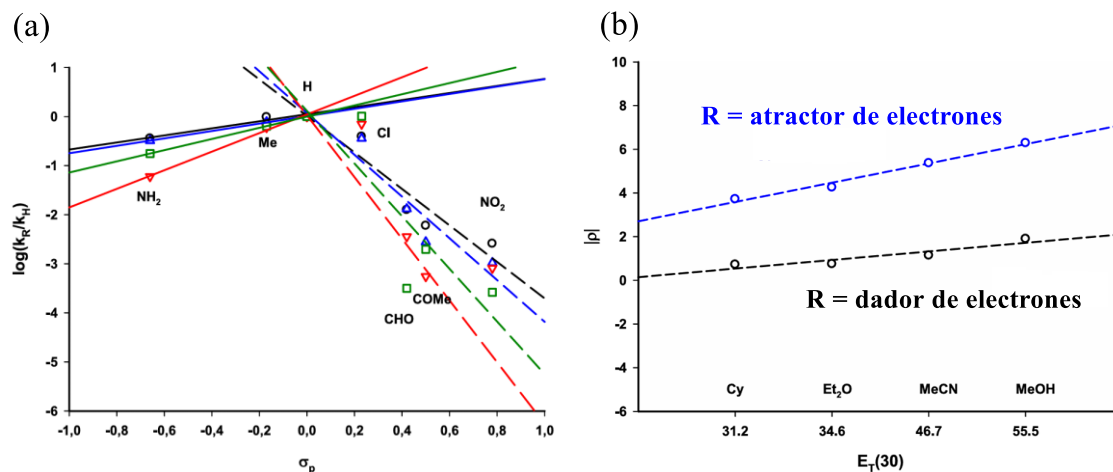


Figura 3.12. (a) Correlación lineal de Hammett para irradiación con luz 254 nm de las trifenilaminas mono sustituidas (1 – 7) en ciclohexano (círculos negros), éter dietílico (triángulos hacia arriba azules), acetonitrilo (cuadrados verdes) y metanol (triángulos hacia abajo rojos) y (b) Correlación lineal entre el valor absoluto de ρ y el parámetro de polaridad del solvente de Reichardt ($E_T(30)$).

Para analizar el efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida, los valores de ρ obtenidos en cada solvente fueron graficados *versus* la polaridad de los mismos, usando el parámetro de polaridad de Reichardt.[16] En la Figura 3.12-(b) se observan dos correlaciones lineales que fueron obtenidas al graficar estos parámetros, una para

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

grupos dadores de electrones (**línea punteada negra**) con pendiente m igual a **0,39** y otra para grupos atractores de electrones (**línea punteada azul**) con pendiente m igual a **0,88**. Lo observado en esta figura nos permite concluir que el efecto del solvente en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida aumenta con la polaridad del solvente, yendo desde ciclohexano con $E_T(30)$ igual 31,2 a metanol con $E_T(30)$ igual a 55,5. Por otro lado, también podemos concluir que el efecto del sustituyente en la electrociclación [6 π] fotoinducida es mayor cuando la trifenilamina se encuentra unida a grupos atractores de electrones.

En la Tabla 3.6 se muestran los valores la pendiente ρ de cada correlación realizada y en cada uno de los solventes. Al analizar estos valores se puede ver claramente que los grupos donores de electrones unidos a trifenilaminas tienen un menor efecto en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida, mientras que con grupos atractores de electrones este efecto cobra mucha más importancia y se observa en la formación de los complejos de transferencia de carga (CTC) cuando la trifenilamina se encuentra sustituida con grupos formilo, acetilo o nitro.

Tabla 3.6. Valores de ρ obtenidos a partir de la correlación lineal de Hammett de trifenilaminas mono sustituidas (1 – 7) en diferentes solventes.

Solvente	$E_T(30)$	ρ	
		Grupos dadores de electrones	Grupos atractores de electrones
Ciclohexano	31,2	0,72	-3,72
Éter dietílico	34,6	0,75	-4,26
Acetonitrilo	46,7	1,14	-5,37
Metanol	55,5	1,90	-6,29

En la Tabla 3.6 también se muestra que el efecto del sustituyente aumenta con la polaridad del solvente. En el caso de grupos donores de electrones el estado fotorreactivo debe estar mejor estabilizado y esto conduce a la formación de productos más eficientemente, mientras que, para trifenilaminas unidas a grupos atractores de electrones, la formación de los CTC se ve favorecida en solventes más polares que puedan estabilizar el desarrollo de cargas en dichos complejos.

3.4 Supresión (*quenching*) de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en diversos solventes.

En el capítulo precedente y durante el desarrollo de éste, se ha mencionado en repetidas ocasiones que el estado fotorreactivo de las trifenilaminas corresponde al estado electrónico excitado triplete, a través del cual, se describió el mecanismo de reacción

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

propuesto en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis (ver Capítulo 2, Figura 2.19) tomando en consideración los antecedentes previamente informados.[1],[18],[4],[19],[20] A continuación, se describe un experimento de supresión (*quenching*) del estado electrónico excitado de triplete de las trifenilaminas, realizado con la finalidad de comprobar experimentalmente la multiplicidad del estado excitado involucrado en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida.

Para la realización del experimento de supresión (*quenching*) del estado electrónico de triplete, debe haber en el sistema que se estudia una especie donora de energía triplete (E_T) y una especie aceptora de dicha energía, de manera que cuando éstas se encuentren en la solución ocurra la transferencia de energía triplete en un proceso termodinámicamente favorecido. En nuestro experimento la especie aceptora de energía triplete le vamos a dar el nombre de “*quencher*” y se agrega a la solución que contiene a una dada trifenilamina (donora de energía triplete) para luego proceder a irradiar dicha solución resultante con luz. Luego, si ocurre la inhibición la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida debemos interpretar los resultados del experimento como que ocurrió la supresión (el *quencheo*) del estado electrónico excitado triplete de la correspondiente trifenilamina. Para la realización de este experimento se seleccionaron a las trifenilaminas (1), (2), (4), (8) y (13) como donores de energía de triplete y al dióxido de tetrametil-1,2-diazetina (TMDO, por su sigla en inglés) como aceptor de energía triplete (*quencher*). Esta selección fue realizada considerando los valores informados de energía triplete (E_T) del TMDO y la trifenilamina (1) en una matriz de poliestireno a 77 K. En el caso del TMDO la E_T es igual a 2,34 eV [21] mientras que para la trifenilamina (1) el valor de E_T es igual a 3,00 eV [22]. En el caso de las trifenilaminas metiladas (2), (8) y (13) y la trifenilamina clorada (4) los valores de E_T no se encuentran informados en la literatura y se consideró como aproximación que los grupos metilo y cloro no deben ejercer un cambio significativo en el valor de E_T de estas trifenilaminas, manteniendo el valor de E_T alrededor de 3,00 eV.

En la Figura 3.13 se muestra de manera esquemática a través de un diagrama de Jablonski la supresión de energía triplete E_T de la trifenilamina (1) por efecto del TMDO. En este proceso, la trifenilamina (1) absorbe radiación electromagnética y pasa al estado electrónico excitado singulete, sobre el cual ocurre un proceso de cruce de intersistema que conduce a la formación de la trifenilamina en estado triplete (^{31}) (ϕ_{ISC} igual a $0,98 \pm 0,06$).[3] Luego, la (^{31}) transfiere su energía triplete E_T al TMDO que se encuentra también en la solución, en un proceso termodinámicamente favorecido con ΔG_T igual a -0,66 eV, causando la inhibición de la reacción de electrociclación $[6\pi]$ debido a la

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

disminución en la población de trifenilamina (**1**) en el estado fotorreactivo triplete. Gracias a este experimento satisfactorio hemos podido comprobar experimentalmente que el estado fotorreactivo de las trifenilaminas es el estado de triplete.

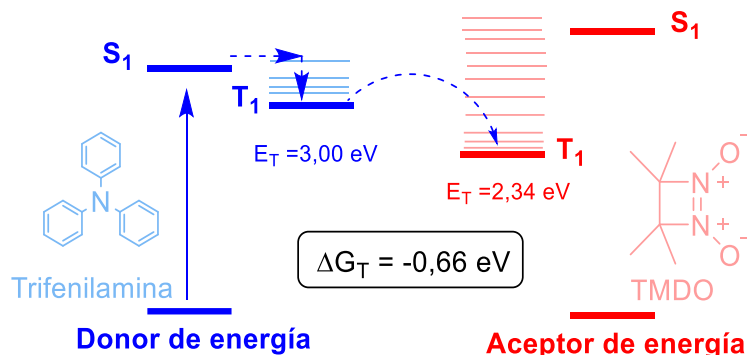


Figura 3.13. Esquema de supresión (quenching) de la trifenilamina en estado triplete (^{31}) por adición de TMDO.

El experimento de supresión (quenching) de las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**4**), (**8**) y (**13**) se realizó usando como “quencher” al TMDO el que se agregó a soluciones de las triarilaminas de concentración $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ en metanol, acetonitrilo y éter dietílico, respectivamente. Primero, se irradiaron cada una de las soluciones de las trifenilaminas con luz de 310 nm en ausencia de “quencher” y se determinaron las constantes cinéticas de velocidad de consumo de trifenilamina correspondientes (k_0). Estas constantes se determinaron mediante una regresión lineal, por ajuste de cuadrados mínimos como el realizado previamente para las irradiaciones con luz de 254 nm. Luego, se procedió a hacer irradiaciones con luz de 310 nm de cada una de las soluciones de las trifenilaminas con cantidades crecientes de “quencher” y se determinaron las constantes de velocidad de consumo en cada caso (k_Q). Las irradiaciones fueron realizadas a 310 nm, debido a que a esta longitud de onda el TMDO no absorbe la radiación. Con los valores de k_0 y k_Q registrados se procedió a realizar curvas de Stern-Volmer, graficando la relación (k_0/k_Q) versus la concentración de TMDO en cada una de las mezclas irradiadas. En la Figura 3.14 se pueden observar las curvas de Stern-Volmer obtenidas en cada solvente. Con los puntos graficados se logró realizar una regresión lineal por cuadrados mínimos que permitió conocer la pendiente de cada una de las rectas. Cada una de las pendientes obtenidas es igual a la constante de Stern-Volmer (K_{SV}) que refleja la supresión (quenching) del estado electrónico triplete excitado de cada trifenilamina en cada solvente. Gracias a este experimento podemos concluir que el estado electrónico excitado triplete es el estado fotorreactivo de las triarilaminas (**1**, **2**, **4**, **8** y **13**) debido a que el TMDO suprime (quenchea) la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida en todos los casos. Este resultado concuerda con los obtenidos para trifenilamina, difenilamina y *N*-

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

metildifenilamina respecto al estado fotorreactivo triplete que conduce a la formación de carbazoles previamente informado en la literatura.[1],[18],[4],[19],[20].

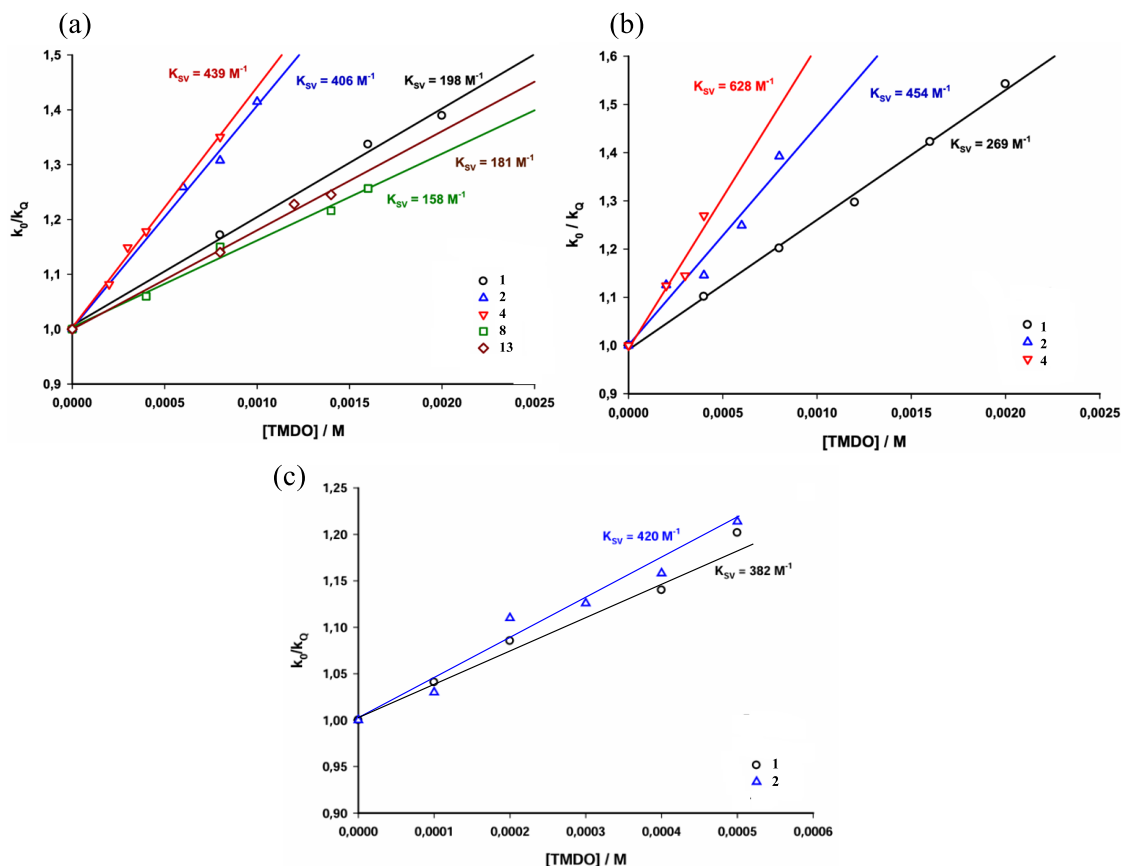


Figura 3.14. Curvas de Stern-Volmer de trifenílaminas (1), (2), (4), (8) y (13) con TMDO actuando como quencher a 25 °C en (a) acetonitrilo, (b) metanol y (c) éter dietílico.

Con el valor de la constante de Stern-Volmer (K_{SV}) es posible determinar el valor de la constante cinética de *quencheo* (k_q), conociendo el valor de tiempo de vida del triplete (τ_T) de cada trifenílmina, mediante la Ecuación 3.3.

$$K_{SV} = k_q \cdot \tau_T$$

Ecuación 3.1. Ecuación para determinar la constante cinética de quencheo (k_q).

De las trifenílaminas sustituidas a las que se les determinó la K_{SV} sólo se encuentra informado el tiempo de vida del triplete (τ_T) de la trifenílmina (1). Este valor de τ_T es igual a 52 ns [18] y con el mismo se calculó la constante cinética de *quencheo* (k_q) de la trifenílmina (1) en metanol, acetonitrilo y lo éter dietílico. Los valores calculados de k_q fueron igual a $5,2 \times 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ en metanol, $3,8 \times 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ en acetonitrilo y k_q igual a $7,4 \times 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ en éter dietílico. Estos resultados nos permiten concluir que la supresión (*quenching*) del estado triplete de la trifenílmina (1) por efecto del TMDO se encuentra controlado por difusión en todos los solventes estudiados.

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

Para analizar los valores de K_{SV} de las trifenilaminas (2), (4), (8) y (13) se calculó la relación entre la K_{SV} de cada una de esta trifenilaminas sustituidas que llamaremos $K_{SV}(R)$ y la K_{SV} de la trifenilamina (1) que llamamos $K_{SV}(H)$. Esta relación $K_{SV}(R)/K_{SV}(H)$ se calculó para todas las trifenilaminas estudiadas y en cada uno de los solventes y los valores obtenidos se muestran en Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Relación entre las constantes de Stern-Volmer $K_{SV}(R)/K_{SV}(H)$ de algunas trifenilaminas (2), (4), (8) y (13) acetonitrilo, metanol y éter dietílico.

Solvente	Compuesto	K_{SV} (M^{-1})	$K_{SV}(R)/K_{SV}(H)$	Solvente	Compuesto	K_{SV} (M^{-1})	$K_{SV}(R)/K_{SV}(H)$
MeCN	1	198	1	MeOH	1	269	1
	2	406	2,1		2	454	1,7
	4	439	2,2		4	628	2,3
	8	158	0,8	Et ₂ O	1	382	1
	13	181	0,9		2	420	1,1

A partir de los valores así obtenidos y mostrados en la Tabla 3.7 se puede observar que la 4-clorotrifenilamina (4) tiene el valor de la relación $K_{SV}(R)/K_{SV}(H)$ más alto. En acetonitrilo $K_{SV}(R)/K_{SV}(H)$ es igual a 2,2 y en metanol a 2,3. Este resultado indica que el átomo de cloro unido a la trifenilamina favorece el proceso de cruce intersistema, lo que conduce a un aumento en la población del estado excitado triplete. Este comportamiento en la 4-clorotrifenilamina (4) se puede explicar debido al acoplamiento spin-orbita, característico en sistemas halogenados (cloro, bromo o yodo)[13], lo cual conduce a un aumento en la población de (³4). En el caso de la 4-metiltrifenilamina (2) el valor de la relación $K_{SV}(R)/K_{SV}(H)$ es igual a 1,7 en metanol, 2,1 en acetonitrilo y 1,1 en éter dietílico. Este resultado sugiere que, en solventes más polares como metanol y acetonitrilo, el grupo metilo de la trifenilamina (2) favorece el proceso de cruce intersistema, aumentando la población del estado excitado triplete (³2). Este comportamiento ha sido informado previamente para moléculas como tolueno y *p*-xileno por estudios de espectroscopía de fotoelectrones resuelta en el tiempo.[23] Los resultados para éstas moléculas estudiadas mediante dicha técnica indican que el proceso de cruce intersistema se encuentra más favorecido que la conversión interna. Sin embargo, para las trifenilaminas (8) y (13) que se encuentran dimetiladas y trimetiladas respectivamente, se obtuvieron valores en acetonitrilo de la relación $K_{SV}(R)/K_{SV}(H)$ menores a 1. Este resultado indica que en estas trifenilaminas hay una menor población en los estados electrónicos triplete (³8) y (³13) respecto a la trifenilamina (1), lo que sugiere que el aumento del número de grupos metilo en la trifenilamina conduce a una

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

mayor competencia entre los procesos no radiativos de cruce intersistema y conversión interna.

Durante este trabajo hemos comprobado la factibilidad de la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de diversas trifenilaminas con luz de 254 nm y 310 nm. Ahora, con la intención de estudiar la accesibilidad al estado electrónico excitado triplete de las trifenilaminas, en esta sección estudiaremos la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida con luz de 366 nm. Para la realización de este experimento se seleccionó a las trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **4**). Se prepararon soluciones en acetonitrilo y metanol de concentración 5×10^{-5} M de las trifenilaminas (**1** – **4**) y se irradiaron con luz de 366 nm en atmósfera de aire y a 25 °C. La reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de cada trifenilamina fue seguida por espectroscopía de absorción UV visible y a partir de los espectros obtenidos se construyeron perfiles de consumo relativo ($A_{rel} = A/A_0$), que posteriormente fueron linealizados mediante la función logaritmo neperiano. De esta manera se obtuvieron perfiles lineales como los mostrados en la Figura 3.15. Los valores de las constantes de velocidad de consumo (k) en cada solvente se determinaron a partir de la pendiente de las rectas obtenidas que también se muestran en la Figura 3.15.

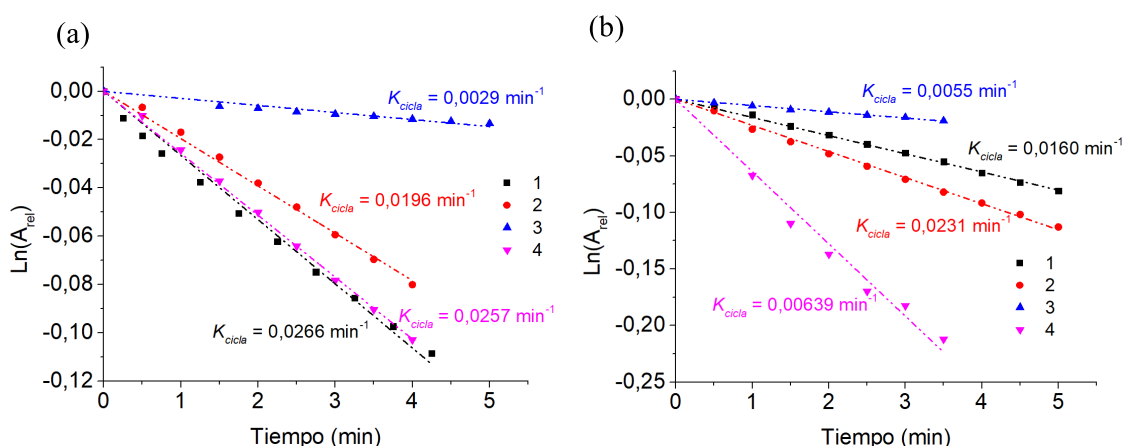


Figura 3.15. Perfiles cinéticos obtenidos para la irradiación de las trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **4**) con luz a 366 nm en atmósfera de aire en (a) metanol y (b) acetonitrilo a 25 °C.

Este experimento demuestra que la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida con luz de 366 nm es posible, a pesar de la poca absorbancia que presentan las trifenilaminas (**1** – **4**) a esta longitud de onda (ver Capítulo 2, Figura 2.5). Cabe destacar que, en el seguimiento de las irradiaciones con luz de 366 nm, en todos los casos se observó la aparición de puntos isobésticos, que permanecieron constantes en el tiempo, y que fueron indicativos de que estaba ocurriendo la transformación química permanente correspondiente a la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida para la formación de los carbazoles como fotoproductos principales. Podemos concluir con que la irradiación

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

de las trifenilaminas (**1** – **4**) con luz de 366 nm es posible acceder al estado electrónico triplete de manera eficiente.

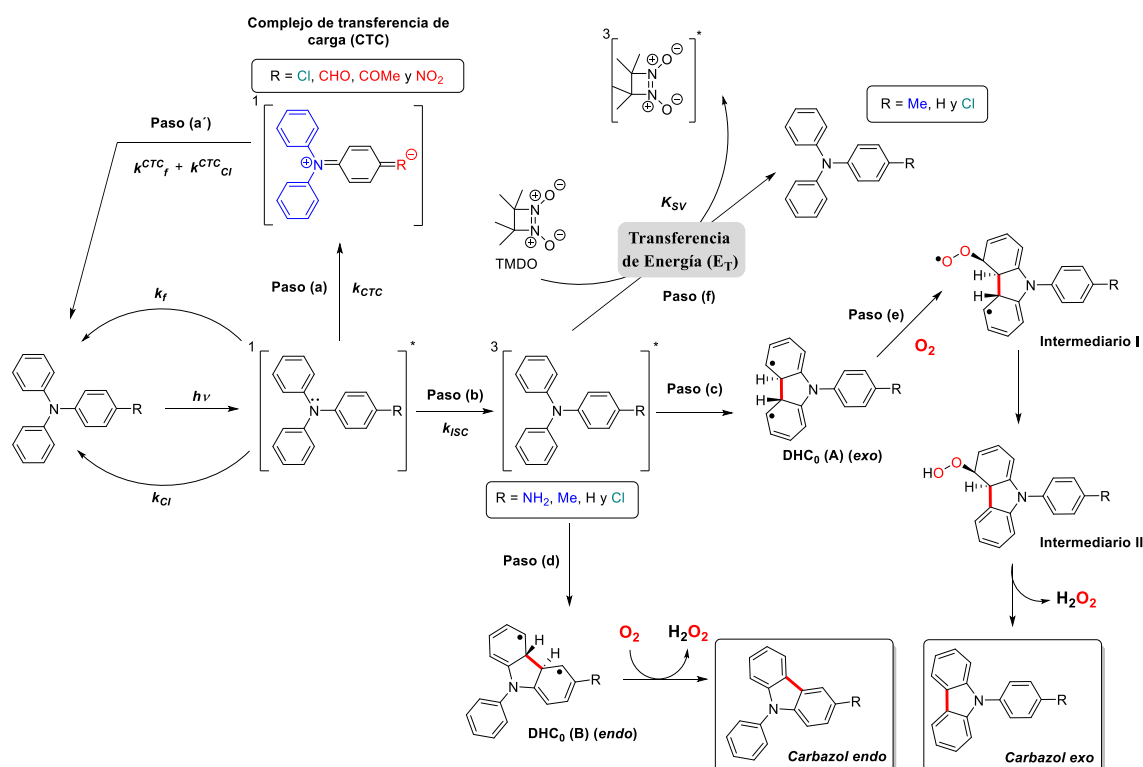
3.5. Propuesta de mecanismo de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas considerando supresión (*quenching*) del triplete.

En el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis se propuso un mecanismo para la electrociclación [6 π] fotoinducida, a partir de los resultados obtenidos para las irradiaciones con luz de 254 nm en acetonitrilo de las trifenilaminas (**1** – **16**). La presencia de cada uno de los intermediarios se planteó considerando los antecedentes encontrados en la literatura para la difenilamina, *N*-metildifenilamina y trifenilamina (**1**), que destacan al estado electrónico triplete como el estado fotorreactivo de estos sustratos.[1],[18],[4],[19],[20].

Por otro lado, este capítulo nos ha brindado una visión más amplia de la electrociclación [6 π] fotoinducida de diversas trifenilaminas. Hemos estudiado el fenómeno de supresión (*quenching*) del estado electrónico fotorreactivo triplete de las trifenilaminas, por medio de la adición de TMDO como agente aceptor de energía triplete. Esto nos permitió caracterizar al estado fotorreactivo de las trifenilaminas de manera inequívoca y nos permite incluir esta variable de *quenching* en el mecanismo de reacción. Antes de presentar el mecanismo de reacción es importante recordar que, según los resultados experimentales obtenidos, las trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones (NH₂, OCH₃ y CH₃), débilmente atractor (Cloro) y la trifenilamina sin sustituir conducen a la formación de carbazoles eficientemente, al ser irradiadas con luz de 254 nm. Por otro lado, las trifenilaminas sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones (CHO, COCH₃ y NO₂) forman complejos de transferencia de carga (CTC) luego de irradiar con luz de 254nm inhibiéndose la fotorreacción.

A continuación, en la Figura 3.16 se presenta un mecanismo para la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de trifenilaminas mono sustituidas (**1** – **7**), incluyendo la supresión (el *quencheo*) del estado electrónico fotorreactivo triplete. La irradiación con luz de 254 nm de las trifenilaminas (**1** – **4**) que se encuentra unidas a los grupos (NH₂, CH₃, H y Cl) conduce a la formación del estado electrónico singulete, el cual se desactiva mediante los procesos de emisión fluorescente (k_f), conversión interna (k_{CI}) y cruce de intersistema (k_{ISC}). Por otro lado, las trifenilaminas mono sustituidas (**4** – **7**) que se encuentran unidas a los grupos (Cl, CHO, COCH₃ y NO₂) al ser irradiadas con luz de 254 nm forman un CTC (**paso a**) que se desactiva por emisión fluorescente (k^{CTC}_f) y conversión interna (k^{CTC}_{CI}) para volver a sus respectivos estados basales (**paso a'**). En el caso de la trifenilamina (**4**) la formación del CTC se comprobó al observar la diferencia

entre los espectros de emisión fluorescente en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano, evidenciando que dicho CTC se forma en acetonitrilo debido a una mejor estabilización del solvente polar. Por otro lado, también se observó que la 4-clorotrifetilamina (**4**) conduce a la formación de carbazoles **endo/exo**. Este resultado nos lleva a pensar que para este sustrato se debe cumplir que $k_{CTC} < k_{ISC}$ considerando el acoplamiento spin-orbita que puede tener la trifetilamina clorada.[13] Al volver a las trifetilaminas mono sustituidas (**1** – **4**) se tiene que el proceso de cruce intersistema (k_{ISC}) conduce a la formación del estado electrónico fotorreactivo triplete (**paso b**). En el caso de la trifetilamina (**1**) esta informado que el valor de ϕ_{ISC} es igual a $0,98 \pm 0,06$. [3] Una vez que el estado excitado triplete de las trifetilaminas (**1** – **4**) se encuentra poblado, se generan dos posibles rutas de ciclación, una de ellas conduce a la formación del intermediario biradical *trans-N*-aril-4*a*,4*b*-dihidrocarbazol DHC₀(**exo**) (**paso c**) mientras que la otra da origen al intermediario biradical *trans-N*-fenil-4*a*,4*b*-dihidrocarbazol DHC₀(**endo**) (**paso d**). Estos intermediarios se forman de manera estereoespecífica con multiplicidad triplete para luego, mediante un proceso de cruce intersistema, convertirse en los intermediarios en sus respectivos estados singuletes DHC₀(**exo**) y DHC₀(**endo**). [3], [20], [10], [12], [24].



80

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

Los intermediarios $\text{DHC}_0(\text{exo})$ y $\text{DHC}_0(\text{endo})$ que tienen multiplicidad singulete reaccionan con oxígeno molecular. La reacción del $\text{DHC}_0(\text{exo})$ conduce a la formación del intermediario I (**paso e**), que es un radical peroxilo y que luego se transforma en un radical hidroperoxilo (intermediario II) a través de una transferencia de átomo de hidrógeno (HAT, por su sigla en inglés). Por último, el intermediario II se aromatiza, liberando peróxido de hidrógeno formado al **carbazol exo**. Estas reacciones descriptas anteriormente ocurren de manera simultánea sobre el intermediario $\text{DHC}_0(\text{endo})$ (**paso d**) para generar al **carbazol endo** y peróxido de hidrógeno.

En el mecanismo de reacción propuesto se suma una nueva ruta que consiste en la supresión (el *quencheo*) del estado fotorreactivo triplete de las trifenilaminas mono sustituidas (**1 – 4**). Una vez que la trifenilaminas se encuentran en estado triplete, la adición de TMDO a la mezcla conduce a un proceso de transferencia de energía de triplete (**paso f**).

En este proceso de transferencia de energía la trifenilamina mono sustituida (**1 – 4**) transfiere su energía de triplete al TMDO en un proceso termodinámicamente factible que conduce a la supresión (*quenching*) del estado electrónico fotorreactivo y, en consecuencia, a la inhibición de la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida. La supresión de la reacción fue comprobada mediante un experimento de Stern-Volmer en el que se obtuvieron constantes K_{SV} con valores entre 158 M^{-1} y 628 M^{-1} . Este experimento de supresión (*quenching*) del triplete de triarilaminas mono, di y trisustituidas demuestra por primera vez que el estado fotorreactivo de las trifenilaminas en la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida corresponde al estado triplete. Este mecanismo propuesto es también válido para trifenilaminas mono y di sustituidas.

3.6. Conclusiones.

En este capítulo se estudió la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de trifenilaminas (**1 – 16**) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano con luz de 254 nm en atmósfera de aire y a temperatura ambiente. Primero se abordó el aspecto fotofísico de cada una de las trifenilaminas en los solventes polares y no polares seleccionados para este estudio. Respecto a los espectros de absorción UV visible de las trifenilaminas (**1 – 16**) se observaron desplazamientos batocrómicos en la banda de absorción de menor energía $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ con el cambio de los sustituyentes unidos a las trifenilaminas y el solvente. Al considerar el sustituyente, se observó que la banda $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ se desplaza hacia el rojo cuando las trifenilaminas están sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones como formilo, acetilo y nitro. Respecto al efecto del solvente se observó que el desplazamiento batocrómico aumenta con la polaridad

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

del solvente y que este efecto tiene mayor importancia en trifenilaminas sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones. Este resultado nos permitió concluir que la banda $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ observada en los espectros de absorción UV visible corresponde a una transición electrónica π, π^* .

Mediante los espectros de emisión fluorescente se pudo observar que las trifenilaminas sustituidas con grupos metilo, amino, metoxilo, y sin sustituir, presentan espectros de espectros de emisión fluorescente que corresponden a la imagen especular de la banda de menor energía de los espectros de absorción UV visible en todos los solventes. De esta manera se demostró que estas trifenilaminas no forman complejos de transferencia de carga (CTC). Por otro lado, la 4-clorotrifenilamina (**4**) forma un CTC en acetonitrilo y este se pudo comprobar al comparar la forma de los espectros de emisión fluorescente en cada uno de los solventes y los desplazamientos de Stokes correspondientes. En el caso de las trifenilaminas sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones como formilo y acetilo se observó la formación de CTC en solventes como acetonitrilo y metanol que fueron caracterizados por sus $\phi_{\text{r}}^{\text{CTC}}$ y desplazamientos de Stokes. En solventes como éter dietílico y ciclohexano los espectros de emisión fluorescente correspondieron a la imagen especular de la banda de menor energía de los espectros de absorción UV visible. De esta manera se tiene que la formación de los CTC está asociada a la estabilización que estos pueden tener en solventes altamente polares. Los CTC de las trifenilaminas formiladas y acetiladas demostraron que pueden ser buenos cromóforos fluorescentes en solventes polares. En el caso de las trifenilaminas nitradas, se observó formación de CTC en todos los solventes usados.

El efecto del sustituyente y del solvente en el valor de la energía de la transición (0,0) de las trifenilaminas mono sustituidas fue analizado mediante una correlación de energías libres de Hammett. La correlación obtenida tuvo forma de “*campana*” mostrando que para grupos donores de electrones no existe un efecto importante del solvente en el desplazamiento batocrómico de la energía de la transición (0,0). Por otro lado, para los grupos atractores de electrones se observó que existe un efecto importante del solvente que causa desplazamiento batocrómico en la energía de la transición (0,0). Este efecto aumenta con la polaridad del solvente y se atribuyó a la polarización de las trifenilaminas que al tener al grupo $\text{Ar}_2\text{N}-$ que puede actuar como un donador débil de electrones cuando las mismas se encuentran unidas a grupos cloro, formilo, acetilo y nitro. La polarización que se genera en estas estructuras conduce a la formación de un dipolo en el estado fundamental que se estabiliza en solventes polares.

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

En cuanto al aspecto fotoquímico de la irradiación de las trifenilaminas (**1** – **16**) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano con luz de 254 nm se observó que las trifenilaminas unidas a grupos donores de electrones (amino, metoxilo, metilo), débilmente atractor (cloro) y sin sustituir conducen a la formación de carbazoles **endo/exo** con rendimientos químicos de moderados a altos. En solventes más polares como acetonitrilo y metanol se obtuvieron rendimientos más altos que en solventes menos polares como éter dietílico y ciclohexano. Por otro lado, las trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones (formilo, acetilo y nitro) son inertes ante la fotorreacción en todos los solventes. Este resultado se asocia a la formación de CTC en estas moléculas que inhiben la formación del estado electrónico fotorreactivo triplete.

El efecto del sustituyente y del solvente en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida por irradiación directa con luz de 254 nm se estudió mediante una correlación de energías libres de Hammett. Se obtuvieron cuatro correlaciones en forma de “*campana*” cuyo vértice correspondió a la trifenilamina (**1**) y se observó que existe un efecto del solvente tanto para grupos donores de electrones como para aceptores de electrones. Sin embargo, el efecto del solvente tiene mayor importancia en trifenilaminas sustituidas con grupos aceptores de electrones. Estos sustituyentes causan una desaceleración más importante en la reacción que los grupos donores de electrones. De las correlaciones observadas se puede concluir a partir del valor de ρ que existe una dependencia con la polaridad del solvente, lo que implica que el efecto del sustituyente en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida se incrementa con la polaridad del solvente.

Finalmente, se realizó la supresión (*quenching*) de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas en metanol, acetonitrilo y éter dietílico mediante la adición de TMDO comportándose como aceptor de energía triplete. Estos experimentos mostraron que la fotorreacción de electrociclación [6 π] se inhibe satisfactoriamente, demostrando por primera vez y de manera inequívoca que el estado fotorreactivo de las trifenilaminas en la electrociclación [6 π] fotoinducida es el estado electrónico excitado triplete.

3.7. Referencias.

- [1] R. Rahn, J. Schroeder, J. Troe, and K. H. Grellmann, "Intensity-Dependent Ultraviolet Laser Flash Excitation of Diphenylamine in Methanol: A Two-Photon Ionization Mechanism Involving the Triplet State," *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 23, pp. 7841–7846, 1989, doi: 10.1021/j100360a023
- [2] T. Suzuki, Y. Kajii, K. Shibuya, and K. Obi, "Photocyclization of Diphenylamine Studied by Time-Resolved Thermal Lensing. Heat of Reaction, Energetics, and Reactivity of Intermediates," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 65, no. 4, pp. 1084–1088, 1992, doi: 10.1246/bcsj.65.1084
- [3] N. Chattopadhyay, C. Serpa, L. G. Arnaut, and S. J. Formosinho, "Energetics of photocyclization of polyphenylamines and assignment of the intermediate: A time-resolved photoacoustic calorimetric study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 17, pp. 3690–3695, 2001, doi: 10.1039/b104228a.
- [4] H. Görner, "Photoinduced oxygen uptake of diphenylamines in solution and their ring closure revisited," *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 6, pp. 1245–1250, 2008, doi: 10.1021/jp076788q.
- [5] H. Linschitz and K.-H. Grellmann, "Reaction Pathways in the Photochemical Conversion of Diphenylamines to Carbazoles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 2, p. 303, 1964.
- [6] E.W. Foster and K. H. Grellmann, "The light-induced conversion of triphenylamine to the excited triplet state of 11,12-dihydrocarbazole," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 536–538, 1972, doi: 10.1016/0009-2614(72)80258-6
- [7] E. W. Förster, K. H. Grellmann, and H. Linschitz, "Reaction Patterns and Kinetics of the Photoconversion of *N*-Methyldiphenylamine to *N*-Methylcarbazole," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 10, pp. 3108–3115, 1973, doi: 10.1021/ja00791a004.
- [8] G. Fischer, E. Fischer, K. H. Grellmann, A. Temizer, and H. Linschitz, "Photoconversion of *N*-Methyldiphenylamine to *N*-Methylcarbazole. Calculated and Observed Quantum Yields as a Function of Oxygen Concentration," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, no. 20, pp. 6267–6269, 1974, doi: 10.1021/ja00827a004.
- [9] K. H. Grellmann, W. Kühnle, H. Weller, and T. Wolff, "The Photochemical Formation of Dihydrocarbazoles from Diphenylamines and Their Thermal Rearrangement and Disproportionation Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 23, pp. 6889–6893, 1981, doi: 10.1021/ja00413a019.

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

- [10] S. Protti, M. Mella, and S. M. Bonesi, "Photochemistry of triphenylamine (TPA) in homogeneous solution and the role of transient *N*-phenyl-4*a*,4*b*-dihydrocarbazole. A steady-state and time-resolved investigation," *New J. Chem.*, vol. 45, no. 36, pp. 16581–16593, 2021, doi: 10.1039/d1nj03101e.
- [11] M. Marin, V. Lhiaubet-Vallet, and M. A. Miranda, "Enhanced photochemical [6 π] electrocyclization within the lipophilic protein binding site," *Org. Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 1788–1791, 2012, doi: 10.1021/ol3003805.
- [12] R. A. Sanmartín, M. L. Salum, S. Protti, M. Mella, and S. M. Bonesi, "The Photoinduced Electrocyclization Reaction of Triphenylamine (TPA) in Sustainable and Confined Micellar Solutions: A Steady-State and Laser Flash Photolysis Approach," *ChemPhotoChem*, vol. 6, no. 4, 2022, doi: 10.1002/cptc.202100247.
- [13] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, 1991
- [14] S. M. Bonesi and R. Erra-Balsells, "Electronic spectroscopy of N- and C-substituted chlorocarbazoles in homogeneous media and in solid matrix," *J. Lumin.*, vol. 97, no. 2, pp. 83–101, 2002, doi: 10.1016/S0022-2313(01)00240-X.
- [15] C. Hansch, A. Leo, and R. W. Taft, "A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters," *Chem. Rev.*, vol. 91, no. 2, pp. 165–195, 1991, doi: 10.1021/cr00002a004.
- [16] C. Reichardt and T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Third, Updated and Enlarged Edition*, Third. Weinheim, 2003. doi: 10.1002/9783527632220.
- [17] L. P. Hammett, "Some Relations Between Reaction Rates and Equilibrium Constants," *Chem. Rev.*, vol. 17, no. 1, pp. 125–136, 1935, doi: doi.org/10.1021/cr60056a010
- [18] N. Chattopadhyay, C. Serpa, P. Purkayastha, L. G. Arnaut, and S. J. Formosinho, "Photocyclization of triphenylamine: An investigation through time-resolved photoacoustic calorimetry," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 1, pp. 70–73, 2001, doi: 10.1039/B006031N.
- [19] H. Görner, "Photocyclization of 2,6-dichlorodiphenylamines in solution," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 211, no. 1, pp. 1–6, 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.01.010.

Capítulo 3 – Efecto del solvente en la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas mono, di y trisustituidas

- [20] S. M. Bonesi, D. Dondi, S. Protti, M. Fagnoni, and A. Albini, "(Co)oxidation/cyclization processes upon irradiation of triphenylamine," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 18, pp. 2932–2935, 2014, doi: 10.1016/j.tetlet.2014.03.086.
- [21] S. M. Bonesi and R. Erra-Balsells, "Photochemistry of *N*-acetyl and *N*-benzoyl carbazoles: Photo-Fries rearrangement and photoinduced single electron transfer," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 110, no. 3, pp. 271–284, 1997, doi: 10.1016/S1010-6030(97)00126-3.
- [22] S. A. Bagnich *et al.*, "Excimer formation by steric twisting in carbazole and triphenylamine-based host materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 5, pp. 2380–2387, 2015, doi: 10.1021/jp512772j.
- [23] A. B. Stephansen and T. I. Sølling, "Distortion dependent intersystem crossing: A femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy study of benzene, toluene, and *p*-xylene," *Struct. Dyn.*, vol. 4, no. 4, 2017, doi: 10.1063/1.4977735.
- [24] S. M. Bonesi and S. Protti, "On the application of nanosecond laser flash photolysis to the investigation of the photoreactivity of di and triarylamines," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 23, pp. 2269–2288, 2024.

CAPÍTULO 4.

Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida.

4.1. Introducción.

En los precedentes Capítulos 2 y 3 de este trabajo de Tesis se realizó el estudio sistemático de la reacción de electrociclación [6 π] con luz de 254 nm de trifenilaminas mono, di y trisustituidas en solventes polares y no polares como metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano a temperatura ambiente. La irradiación directa de las trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones (amino, metoxilo y metilo) ligeramente atractor de electrones (cloro) y la trifenilamina (**1**) condujo a la formación de carbazoles *endo/exo* como fotoproducto principal en todos los solventes. Por otro lado, en la irradiación de las trifenilaminas sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones (formilo, acetilo y nitro) no se obtuvieron los carbazoles correspondientes. Este resultado fue racionalizado debido a que esta familia de trifenilaminas forma complejos de transferencia de carga (CTC) que se caracterizaron a través de sus espectros de emisión fluorescente, rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (Φ_f^{CTC}) y desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$). Además, se realizaron correlaciones de energías libres de Hammett que demostraron que estos CTC se estabilizan muy bien en solventes polares como metanol y acetonitrilo. Finalmente, en el Capítulo 3 se demostró que el estado electrónico triplete de las trifenilaminas es el responsable de la formación de carbazoles *endo/exo* de acuerdo con el estudio de supresión (*quenching*) de la

fotorreacción mediante la adición de dióxido de tetrametil-1,2-diazetina (TMDO) al medio de reacción.

Uno de los resultados obtenidos en el Capítulo 3 llama poderosamente la atención. La 4-clorotrifenilamina (**4**) forma un CTC en acetonitrilo, que fue debidamente caracterizado y, a su vez, la trifenilamina (**4**) reacciona cuando se irradia con luz de 254 nm en acetonitrilo para formar una mezcla de carbazoles *endo/exo* con un rendimiento de 50%. Es decir, la 4-clorotrifenilamina (**4**) reacciona a través de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida con luz de 254 nm en acetonitrilo, a pesar de formar un CTC en el mismo solvente. Por otro lado, las trifenilaminas sustituidas con grupos formilo, acetilo y nitro no reaccionan debido a que forman un CTC que inhibe la población del estado fotorreactivo triplete. Estos resultados nos llevan a pensar que la diferencia de reactividad que existe entre estas trifenilaminas que forman CTC (cloradas, formiladas, acetiladas y nitradas) se puede justificar por los efectos inductivos y de resonancia de los grupos atractores de electrones que conducen a la formación de estos CTC en el estado excitado. Por ejemplo, para la formación del CTC de la 4-clorotrifenilamina (**4**) en acetonitrilo, el grupo Ph₂N- actúa como un donador de electrones y el grupo Ph-Cl como un atractor de electrones por efecto inductivo (ver Figura 4.1-(a)). En el caso de la 4-formiltrifenilamina (**5**), la formación del CTC al irradiar la molécula con luz de 254 nm ocurre porque el grupo Ph₂N- actúa como un donador de electrones y el grupo Ph-CHO como atractor de electrones por efecto de resonancia (ver Figura 4.1-(b)). Entonces, el CTC de 4-clorotrifenilamina (**4**) no se estabiliza muy bien en acetonitrilo, lo que permite que exista población de moléculas de 4-clorotrifenilamina (**4**) en estado excitado singulete que pueden cambiar su multiplicidad a través de un proceso de cruce intersistema y generar la 4-clorotrifenilamina (**4**) en estado triplete que finalmente conduce a la formación de carbazoles *endo/exo*. Es decir, para este proceso se puede inferir que la k_{CTC} es menor o cercana a la k_{ISC} para que de esta manera exista competencia entre los procesos. En el caso de las trifenilaminas unidas a grupos formilo, acetilo y nitro, la formación del CTC, está más favorecida debido a que la fuerza impulsora del mismo es el fuerte efecto atractor de electrones por resonancia, además el CTC formado se puede estabilizar muy bien en solventes como metanol y acetonitrilo. Este escenario nos permite deducir que la k_{CTC} es mucho mayor que la k_{ISC} , hecho que no permite la formación de fotoproductos.

Este resultado nos llevó a plantear en este capítulo de este trabajo de Tesis la síntesis de trifenilaminas perfluoralquiladas con el objetivo de utilizarlas en reacciones de electrociclación [6 π] fotoinducidas para la preparación de carbazoles perfluoralquilados. Este objetivo se planteó considerando que las cadenas perfluoralquiladas unidas a un

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

anillo aromático ejercen un efecto inductivo atractor de electrones, debido a los átomos de flúor enlazados a la cadena carbonada. Para las cadenas perfluoralquílicas homólogas de hasta 3 átomos de carbono los valores del parámetro de Hammett σ_p se encuentran informados y los valores de σ_p son los siguientes: 0,54 para el CF_3 , 0,52 para el CF_2CF_3 y 0,48 para el $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$. [1] Por otro lado, el valor de σ_p para el átomo de cloro es igual a 0,23. [1] Con estos datos es posible predecir que las trifenilaminas perfluoralquiladas formen CTC y, simultáneamente, sean reactivas frente a la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida permitiendo la preparación de carbazoles perfluoralquilados.

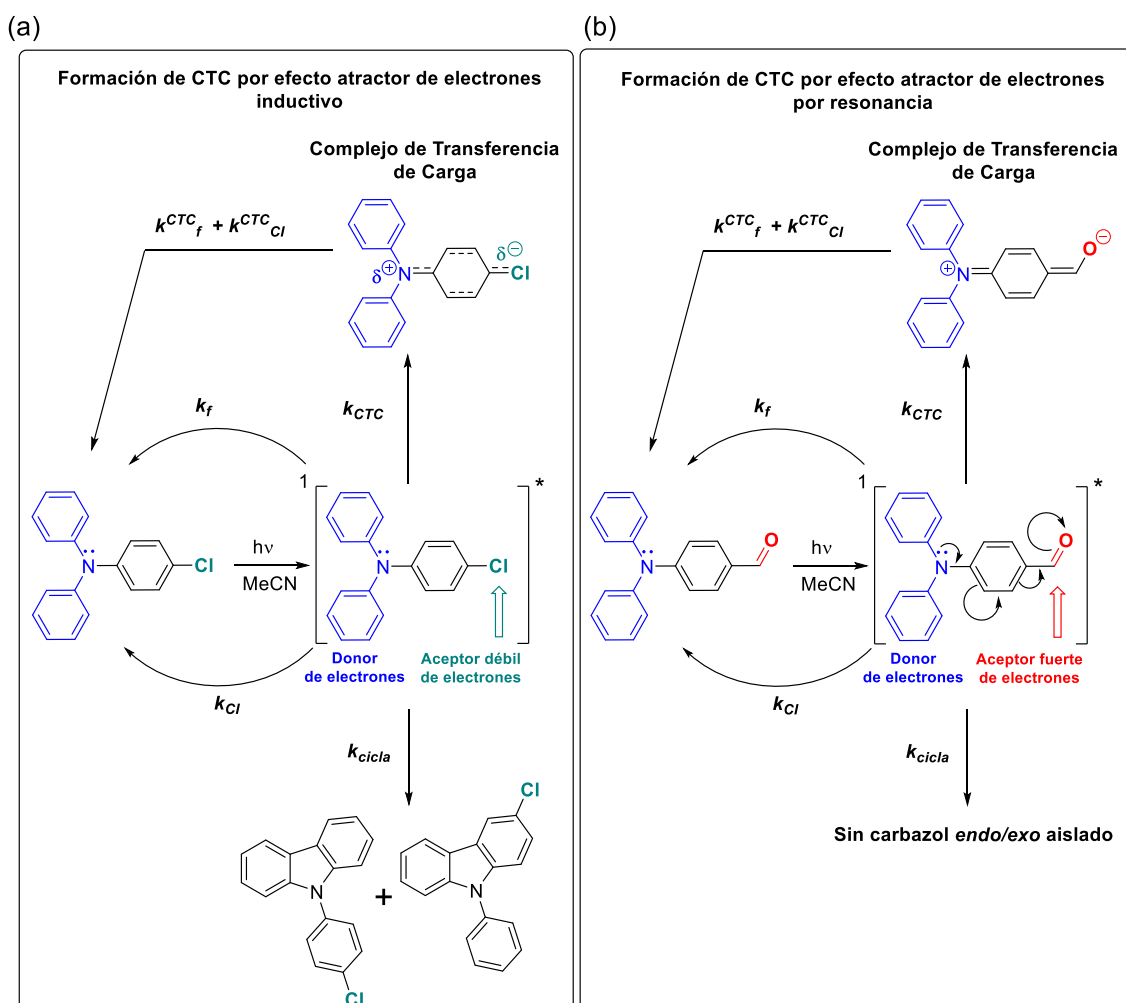


Figura 4.1. Formación de CTC por irradiación con luz de 254 nm en (a) 4-clorotrifetilamina (4) y (b) 4-formiltripetilamina (5)

Las metodologías de las que se harán uso en la preparación de las trifenilaminas sustituidas con grupos perfluoralquilo se han desarrollado previamente en el laboratorio del Dr. Alberto Postigo. El grupo de investigación del Dr. Postigo ha realizado significativas contribuciones en el desarrollo de metodologías fotocatalizadas con luz UV visible para la generación de radicales perfluoralquilo (R_F) a partir de haluros de perfluoralquilo ($\text{R}_F\text{-X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y su posterior incorporación a diversas estructuras

orgánicas.[2],[3],[4],[5],[6],[7] Entre los compuestos de tipo R_F-X utilizados, se destacan los yoduros de perfluoralquilo (R_F-I), conocidos por tener una mayor reactividad frente a otros halogenuros de perfluoralquilo.

Los yoduros de perfluoralquilo (R_F-I) junto a una base Lewis pueden funcionar como una dupla adecuada para la generación de radicales perfluoralquilo ($R_F\cdot$) a través de la formación de un complejo EDA (Electron Donor Acceptor Complex; por su sigla en inglés). Un complejo EDA es una entidad formada por la interacción entre una especie donora de electrones (**D**) y otra especie aceptora de electrones (**A**) (ver Figura 4.2). El yoduro perfluoralquilo (R_F-I) actúa como una especie aceptora de electrones mientras que la base Lewis se comporta como un donador de electrones, formando un complejo EDA. Una vez formado el complejo EDA, la aplicación de radiación UV visible promueve un proceso de transferencia electrónica (ET, por su sigla en inglés) donde un electrón de la base Lewis se transfiere al orbital antienlazante σ^* del enlace R_F-I , formando un par ion radical, que presenta una fragmentación, para finalmente conducir a la generación de radicales perfluoralquilo ($R_F\cdot$) [8],[9] como se muestra en la Figura 4.2.

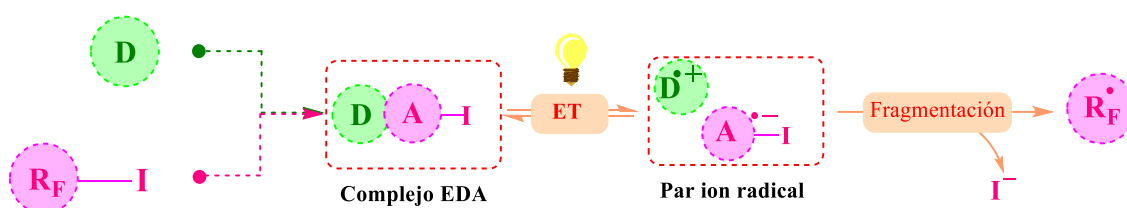


Figura 4.2. Generación de radicales R_F a partir de un complejo EDA.

Respecto a la base de Lewis usada para la transformación, se ha informado la formación de complejos EDA usando bases Lewis como trietilamina [10], enaminas [11], cetonas [12], fosfinas [13], iones cloruro [14] y agua.[15] La generación de radicales perfluoralquilo ($R_F\cdot$) a partir de la irradiación directa de complejos EDA es una estrategia que ha venido tomando importancia para la realización de reacciones de perfluoralquilación, suplantando los métodos convencionales. Dichos métodos consisten en la aplicación de estrategias de fotocatalisis, utilización de ciertos metales pesados, métodos electroquímicos y térmicos.

A continuación, se van a mencionar dos ejemplos en los que la irradiación de complejos EDA, usando una trifenilamina como especie donora de electrones, han sido usados como estrategia para la obtención de radicales perfluoralquilo ($R_F\cdot$) y arilo ($Ar\cdot$). Como primer ejemplo tenemos a la obtención de radicales arilo ($Ar\cdot$) a partir de la irradiación de un complejo EDA en el que una trifenilamina actúa como especie donora de electrones. En el trabajo realizado por el grupo de Procter y colaboradores [16] utilizan a una trifenilamina como base Lewis (donor de electrones) y a una sal de sulfonio

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

(aceptor de electrones) para formar un complejo EDA, el cual mediante radiación con luz LED azul actúa como precursor de radicales arilo (**Ar**) para la preparación de alquilarenos y cianoarenos (Ver Figura 4.3-(a)). Por otro lado, para la obtención de radicales perfluoralquilo (**R_F**) el grupo de C-J Li ha informado la utilización de un complejo EDA formado con trifenilamina (**1**). En este trabajo, el complejo EDA se propuso entre una α -perfluoralquilsulfonilpropiofenona (aceptor de electrones) y trifenilamina (**1**) (donor de electrones). Al irradiar este complejo EDA con LED azul, se desencadenan una serie de reacciones que finalizan en la formación de radicales perfluoralquilo (**R_F**), que posteriormente se adicionan a diferentes derivados de benceno, haciendo posible la reacción de perfluoralquilación, como se muestra en la Figura 4.3(b).[17]

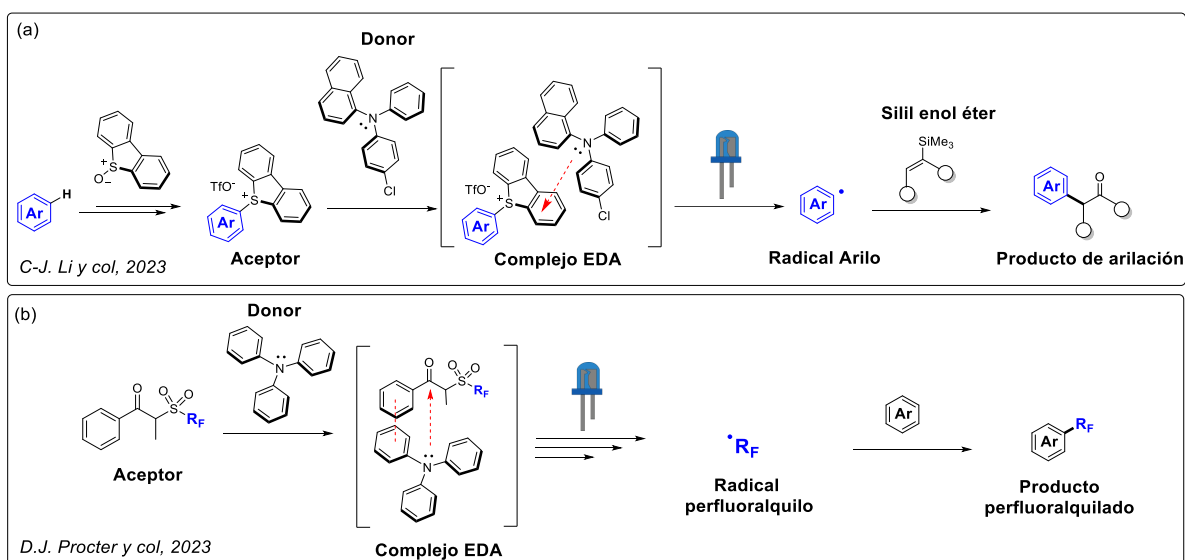


Figura 4.3. Formación de complejos EDA con trifenilaminas para obtención de (a) radicales arilo (**Ar**) y (b) radicales perfluoralquilo (**R_F**)

Considerando el potencial de los complejos EDA para la obtención de radicales perfluoralquilo (**R_F**), en este capítulo se planteará la perfluoralquilación directa de trifenilamina (**1**) mediante un complejo EDA a través de irradiación con luz visible. Esta reacción de perfluoralquilación también se va a realizar mediante métodos fotocatalizados con luz visible, con la intención de comparar metodologías y encontrar la que brinde mejores resultados. Además, las trifenilaminas perfluoralquiladas obtenidas posteriormente serán usadas como sustratos para reacciones de electrociclación [6 π] fotoinducida, con la finalidad de obtener carbazoles perfluoralquilados como producto final.

En los antecedentes para la preparación de carbazoles perfluoralquilados informados hasta la fecha, se destaca que existen dos métodos de preparación, método directo y método indirecto. El método directo consiste en la unión de una cadena perfluoralquímica

en alguna posición del esqueleto de carbazol. Mientras que en el método indirecto consiste en reacciones de acoplamiento para formar el esqueleto de carbazol, en la que uno de los sustratos ya tiene unida previamente la cadena perfluoralquilada. En cuanto a carbazoles perfluoralquilados, esta última metodología (indirecta) se encuentra ampliamente informada en la literatura en comparación a los métodos directos, que aún se encuentran poco explorados. A modo de ejemplo, En la Figura 4.4-(a) se muestran dos reacciones que conducen a la formación de carbazoles trifluormetilados. Estas reacciones consisten en un método indirecto ya que, para su realización, se mezclan dos sustratos que se acoplan, donde uno de ellos ya tiene previamente el resto perfluoralquílico unido.[18],[19] Por otro lado, para la perfluoralquilación directa del esqueleto de carbazol en la Figura 4.4-(b) se muestran dos ejemplos en los que la reacción se hace por vía térmica, usando un reactivo de Cu como fuente de radiales R_F . Mediante esta técnica se logra perfluoralquilar al 9-fenil-9*H*-carbazol y al carbazol en la posición 3 con cadenas perfluoralquílicas C_nF_{2n+1} ($n = 1, 2, 3, 4$ y 5) y con rendimientos mayores al 80 %. [20],[21]

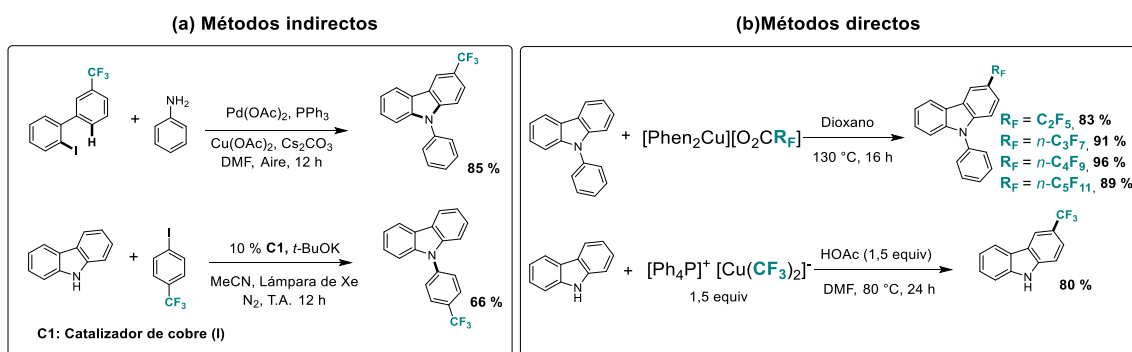


Figura 4.4. Reacciones para la preparación de carbazoles perfluoralquilados por (a) métodos indirectos y (b) métodos directos.

En los métodos de perfluoralquilación de carbazoles descritos anteriormente la principal fuente de energía para llevar a cabo la reacción se suministra de manera térmica. Los métodos fotoinducidos de perfluoralquilación directa de carbazoles también pueden plantearse, sin embargo, son muy escasos. Entre estas metodologías fotoinducidas, podemos destacar el aporte realizado por Postigo y colaboradores.[22] En este trabajo se informa la perfluoralquilación del carbazol y *N*-metilcarbazol mediante la fotólisis del yoduro de perfluorobutilo n -C₄F₉-I con luz de 254 nm en medio acuoso. En ambos casos se determinó que la cadena perfluoralquímica se unió en la posición 3 del esqueleto carbazólico con rendimientos de 59% para el 3-perfluorbutilcarbazol y 50 % para el 3-perfluorbutil-*N*-metilcarbazol (ver Figura 4.5-(a)). La desventaja de esta metodología es que se necesita un gran exceso de n -C₄F₉-I y la utilización de luz de 254 nm que puede ser potencialmente dañina. Otra metodología interesante consiste en realizar la reacción de perfluoralquilación usando 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

benzoquinona (DDQ) como fotocatalizador y luz visible. En este caso la reacción se informó usando al reactivo de Langlois como fuente de radicales trifluormetilo.[23] Sin embargo, este método se caracteriza por su bajo rendimiento y poca selectividad, como se puede observar en la Figura 4.5-(b).

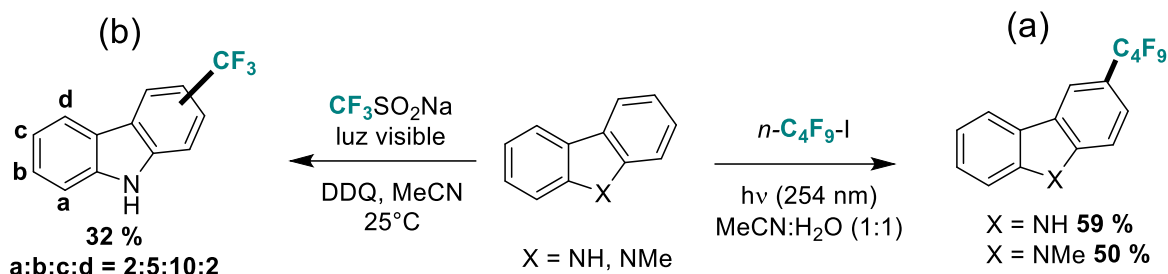


Figura 4.5. (a) Reacción de perfluoroalquilación por irradiación directa de carbazol y N-metilcarbazol y (b) reacción de trifluorometilación fotocatalizada con DDQ del carbazol.

Hasta el momento, en este trabajo de Tesis doctoral, se han mencionado métodos para preparar carbazoles a través de una reacción de ciclación de un sustrato adecuado, formando un nuevo enlace C-C o C-N. En la introducción de este trabajo de tesis (Capítulo 1) y, durante del desarrollo de este Capítulo, se han dado algunos ejemplos para acceder al núcleo carbazólico de manera térmica, electroquímica y fotoinducida. Sin embargo, entre los métodos fotoinducidos, aún no han sido mencionados los métodos fotoinducidos por transferencia de energía. Una reacción fotocatalizada por un proceso de transferencia de energía, se refiere por lo general, a una reacción donde una especie (usualmente un fotocatalizador (PC)) absorbe radiación electromagnética en forma de luz y accede a un estado excitado, desde el cual actúa como donador de dicha energía y la transfiere a una especie que se encuentra en su estado fundamental (Ver Figura 4.6). Esta especie reacciona para formar los productos esperados en la reacción, que pueden ser productos de reacciones pericíclicas, isomerización, clivaje homolítico de enlaces o pasos organometálicos.

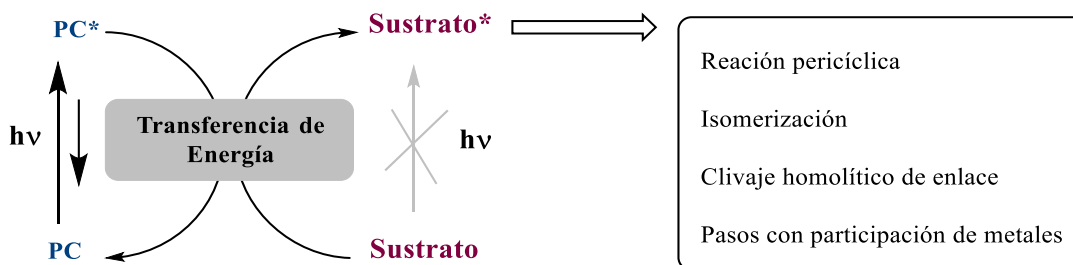


Figura 4.6. Excitación indirecta de sustrato por transferencia de energía fotoinducida.

Las reacciones por transferencia de energía permiten acceder a estados triplete altamente reactivos de algunos sustratos y tienen como beneficio que, pueden hacer posible reacciones en las que los sustratos tienen coeficientes de absorción molar

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

muy bajos o requieren longitudes de onda de irradiación de muy alta energía que pueden ser dañinas o conducir a reacciones colaterales no deseadas.

A continuación, se muestran dos ejemplos en los que el esqueleto carbazólico se obtiene a través de una reacción por transferencia de energía triplete (E_T). En el ejemplo de la Figura 4.7-(a) se muestra la preparación de carbazoles sustituidos a partir de la irradiación de *o*-nitroarilos, con luz LED azul en presencia de un fotocatalizador (4CzIPN) y trifetilfosfina.[24] En esta reacción el 4CzIPN actúa como un fotosensibilizador que absorbe la radiación de la lámpara LED azul y transfiere su energía triplete (E_T) al *o*-nitroarilo para hacer posible la reacción de ciclación. Por otro lado, en la Figura 4.7-(b) se muestra una reacción similar en el que el fotocatalizador Ir[dF(CF₃)ppy]₂(dtbpy)PF₆ actúa como donador de energía triplete (E_T) cuando de lo excita con luz LED azul.[25] La energía triplete se transfiere al derivado nitrado y, sobre este, se desencadenan una serie de reacciones que conducen a la formación de carbazoles sustituidos.

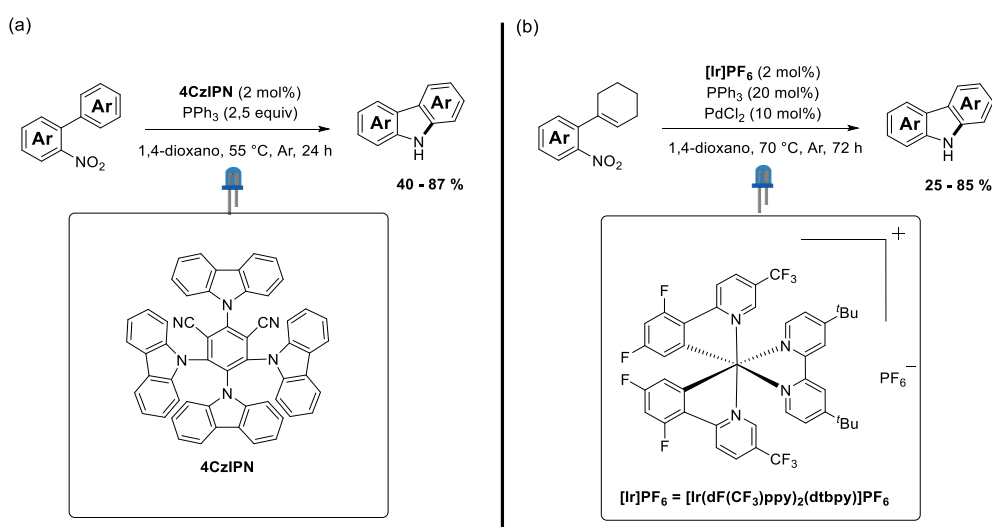


Figura 4.7. Preparación de carbazoles sustituidos mediante una reacción fotosensibilizada usando como fotocatalizadores (a) 4CzIPN y (b) Ir[dF(CF₃)ppy]₂(dtbpy)PF₆

La preparación de carbazoles perfluoralquilados de manera indirecta a través de una reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de trifenilaminas perfluoralquiladas no ha sido explorada hasta el momento tanto por métodos de irradiación directa, fotocatalizados o de fotosensibilización (transferencia de energía). Tomando todo esto en consideración, en este capítulo de este trabajo de Tesis se plantea la utilización de un complejo EDA formado entre yoduros de perfluoralquilo (*n*-C_nF_{2n+1}-I) y *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA) como fuente de radicales perfluoralquilo (**R_F**) para la preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas. Estas trifenilaminas se prepararán mediante la irradiación del complejo EDA entre TMEDA y *n*-C_nF_{2n+1}-I con luz LED azul en una mezcla de solventes MeCN:DMF:H₂O (4:4:1). Una vez que los sustratos hayan

sido preparados, se propone realizar la reacción de electrociclación [6 π] por irradiación directa con luz de 254 nm y por un método fotosensibilizado a 310 nm, usando acetona como donador de energía triplete, para obtener carbazoles perfluoralquilados. Al igual que en los Capítulos 2 y 3 de este trabajo de Tesis, en este Capítulo se propone hacer un estudio sistemático de la reacción en cuanto a: (i) los rendimientos químicos de la reacción, (ii) distribución de los regioisómeros *endo/exo*, (iii) rendimientos cuánticos de fotorreacción (ϕ_R), (iv) propiedades fotofísicas de las trifenilaminas y carbazoles perfluoralquilados preparados y (iv) propuesta de mecanismos de reacción involucrados.

4.2. Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas.

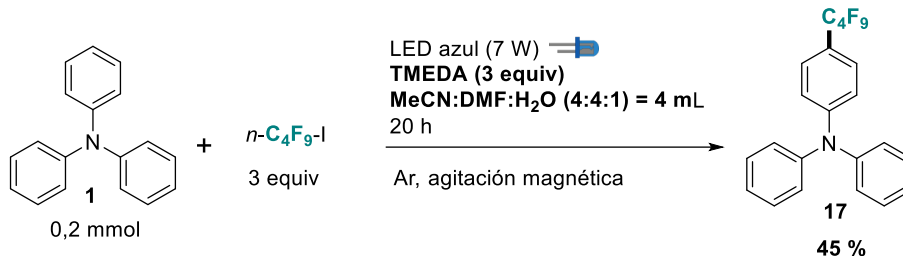
Para la preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas se probaron diferentes métodos fotocatalizados, así como por irradiación de un complejo EDA formado entre TMEDA y yoduro de perfluorbutilo (*n*-C₄F₉I) con luz LED azul. Para cada reacción realizada se determinó el rendimiento y se compararon entre ellos con la intención de seleccionar la metodología óptima para la realización de la reacción de perfluoralquilación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1. Para los métodos fotocatalizados se usaron fotocatalizadores orgánicos como la Eosina Y y el Rosa de Bengala y también el fotocatalizador metálico Ru(bpy)₃(Cl)₂ y las soluciones se irradiaron con luz LED verde. Durante el proceso de optimización de la reacción de perfluoralquilación también se consideraron como variables la ausencia de luz, la atmósfera del medio de reacción, el solvente o el cambio de base. Las reacciones de optimización se llevaron a cabo usando yoduro de perfluorbutilo (*n*-C₄F₉I) como fuente de radicales perfluoralquilo (**R_F**) y trifenilamina (**1**) como sustrato. La conversión, los rendimientos de reacción y la proporción de fotoproductos formada se analizaron mediante espectros de RMN protónico y cromatografía de HPLC.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en la Tabla 4.1 y en la entrada 1 de dicha tabla se indica la condición óptima para la reacción de mono perfluoralquilación de la trifenilamina (**1**). Para realizar el estudio se disolvieron 0,2 mmol de trifenilamina (**1**), 3 equivalentes de yoduro de perfluorbutilo (*n*-C₄F₉I) y 3 equivalentes de *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina (TMEDA) disueltos en una mezcla de solventes MeCN:DMF:H₂O (4:4:1) saturada con argón y la solución resultante se irradió con lámparas LED azul durante 20 horas. Bajo estas condiciones experimentales se obtuvo a la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) con un rendimiento del 45%. El producto perfluoralquilado (**17**) se aisló de la mezcla de reacción usando cromatografía en columna de gel de sílice y hexanos (100%) como solvente de elución. La caracterización de la trifenilamina (**17**) se realizó mediante espectroscopía de RMN de ¹H, ¹³C, ¹⁹F y espectrometría de masas

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

de alta resolución (HRMS, por su sigla en inglés). Los espectros se muestran en la Figura 4.8.

Tabla 4.1. Condiciones de optimización para la preparación 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) a partir de trifenilamina (**1**)



Entrada	Modificación en condición optimizada	Rendimiento (%) ^a
1	Ningún cambio	45
2	Sin TMEDA	3
3	Sin Luz	0
4	Eosina Y (3 mol %), LED verde	35
5	Eosina Y (3 mol %), LED verde en atmósfera de O ₂	30
6	Eosina Y (3 mol %), LED verde en atmósfera de aire	28
7	Eosina Y (3 mol %), LED verde, 36 horas	61 ^b
8	Eosina Y (3 mol %), MeCN, LED verde	26
9	Eosina Y (3 mol %), MeCN: DMF (1:1), LED verde	21
10	Eosina Y (3 mol %), Cs ₂ CO ₃ (3 equiv), LED verde	36
11	Rosa de bengala (5 mol %), LED verde	25
12	Ru(bpy) ₃ (Cl) ₂ (5 mol %)	41

^a Los rendimientos se determinaron por HPLC.

^b Conversión del 92 % y obtención de una mezcla de producto mono, di y triperfluoralquilado en una relación 66:12:22

En el espectro de RMN protónico (ver Figura 4.8-(a)) se puede apreciar que la unión de la cadena perfluoralquílica (-C₄F₉) ocurrió en la posición *para* de uno de los anillos aromáticos de la trifenilamina (**1**). Las señales diagnóstico para demostrar la sustitución en posición *para* de la trifenilamina (**1**) se observan en el espectro como un doblete centrado a 7,37 ppm (*J_o* igual a 8,57 Hz) y otro doblete centrado a 7,06 ppm (*J_o* igual a 8,60 Hz) que integran para dos protones, respectivamente. El resto de los otros diez protones completan las señales esperadas para la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**).

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

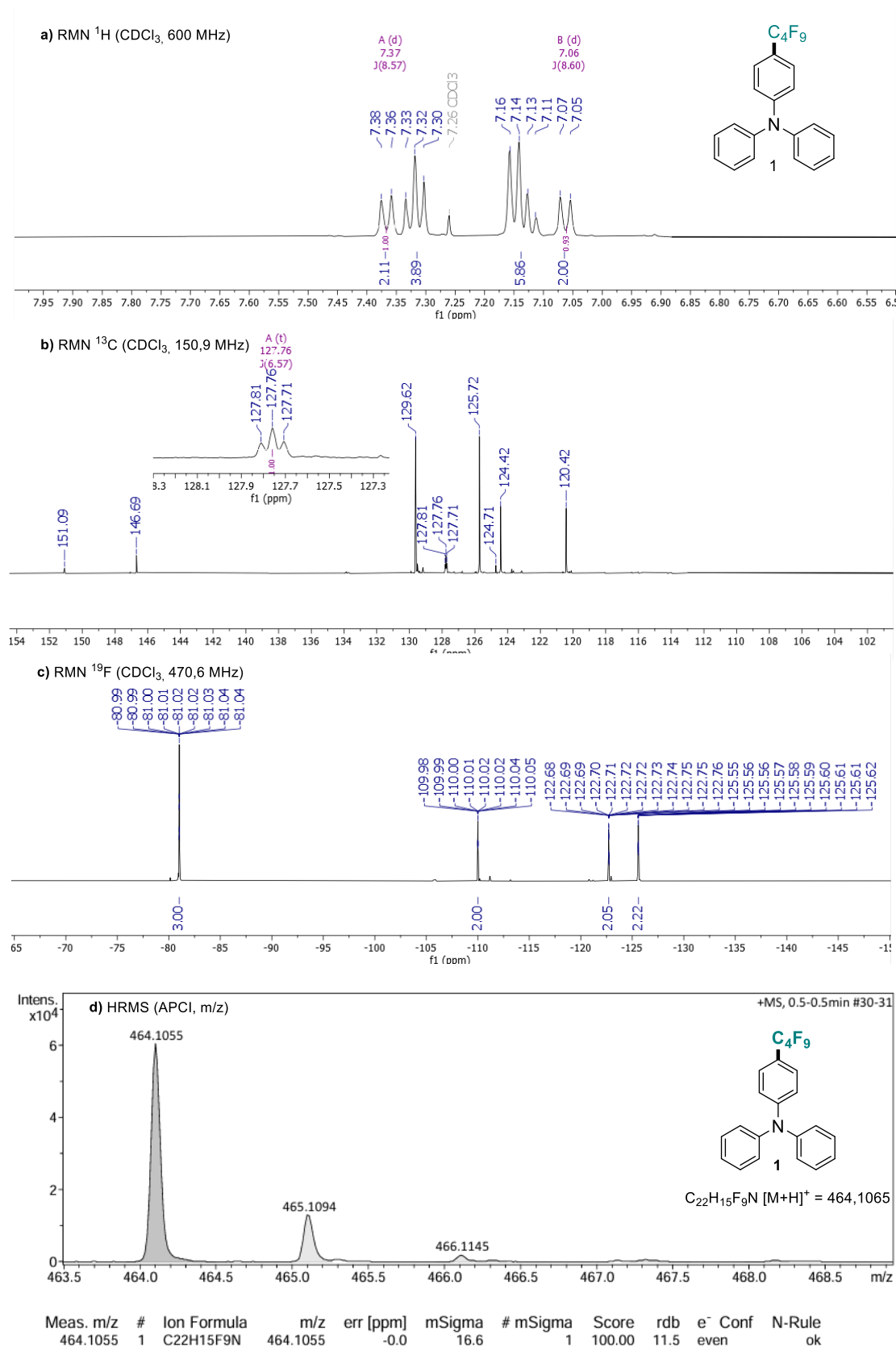


Figura 4.8. Espectros parciales de RMN de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (17) (a) RMN ^1H , (b) RMN ^{13}C y (c) RMN ^{19}F registrados en CDCl₃ y (d) espectro de masas de alta resolución (HRMS) de 4-perfluorbutiltrifenilamina (17).

En el espectro parcial de RMN de ^{13}C (ver Figura 4.8-(b)) podemos contar un total de 8 señales en las que una de ellas consiste en un triplete centrado a 127,8 ppm con una constante de acoplamiento J igual a 6,6 Hz. En este espectro de RMN de ^{13}C es importante destacar que el mismo se encuentra desacoplado a ^1H pero no a ^{19}F . Por lo tanto, estos acoplamientos se observan en el espectro y son los que originaron la señal a 127,8 ppm observada con una multiplicidad triplete. Para ejemplificar esto claramente, vamos a considerar a la molécula de trifluorometilbenceno que presenta acoplamientos $^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}$ a distancias de uno, dos, tres y cuatro enlaces con constantes de acoplamiento J_{CF} ubicadas entre 1,0 Hz y 272,2 Hz [26] como se puede observar en la Figura 4.9. En el trifluorometilbenceno los carbonos 1, 2 y 3 del anillo bencénico se deben observar como señales con multiplicidad de cuarteto (q) en el espectro de RMN de ^{13}C , al igual que el carbono del grupo trifluorometilo. Sin embargo, el desdoblamiento de estas señales en el espectro de RMN de ^{13}C va a causar que las mismas tengan una intensidad muy baja y en muchos casos no se lleguen a apreciar en el espectro. Esto sucede más que todo en los átomos de carbono pertenecientes a la cadena perfluoralquilada, que tienen constantes de acoplamiento (J) más grandes. Debido a esto, para caracterizar a la cadena perfluoralquilada luego de hacer una reacción de perfluoralquilación, es fundamental determinar el espectro de RMN de ^{19}F que permite verificar la identidad de esta, como se muestra más adelante.

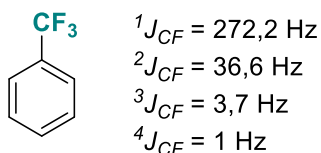


Figura 4.9. Constantes de acoplamiento $^{19}\text{F} - ^{13}\text{C}$ (J_{CF}) del trifluorometilbenceno.

Volviendo al caso de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**), los átomos de carbono de la cadena perfluoralquilada de $-\text{C}_4\text{F}_9$ se deberían observar en un rango aproximado entre 123 – 103 ppm [26], sin embargo, esta región del espectro no cuenta con esas 4 señales (ver Figura 4.8-(b)) debido a lo mencionado anteriormente. La identidad de la cadena perfluoralquilada se verificará a través del espectro de RMN ^{19}F . Respecto de los átomos de carbono de la trifenilamina (**17**), se observan 8 señales como era de esperarse para una trifenilamina mono sustituida en posición *para*. El triplete centrado a 127,8 ppm tiene una constante de acoplamiento $^3J_{\text{CF}}$ igual a 6,6 Hz y corresponde al átomo de carbono 3 de la trifenilamina (**17**) (ver Figura 4.10), mientras que la señal a 124,7 ppm corresponde al carbono cuaternario 4, que se debería observar como un triplete, pero la señal tiene una intensidad muy baja y no se llega a apreciar.

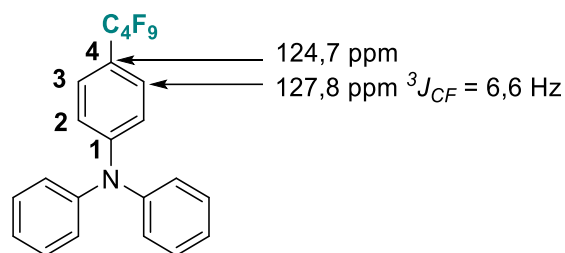


Figura 4.10. Señales diagnóstico en el espectro de RMN de ^{13}C de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (17).

En el espectro parcial de RMN de ^{19}F se observan cuatro señales con integrales en la relación 3, 2, 2 y 2 (ver Figura 4.8-(c)) que confirman la presencia de la cadena perfluoralquilada ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$) unida al esqueleto de la trifenilamina. Finalmente, mediante el espectro de masas de alta resolución (HRMS, por su sigla en inglés) se confirmó a través del valor de la relación m/z de la especie $[\text{M}+\text{H}]^+$ igual a 464,1055 que el compuesto sintetizado fue la 4-perfluorbutiltrifenilamina (17). Este tipo de caracterización se realizó para todas las nuevas trifenilaminas perfluoralquiladas preparadas en este trabajo de Tesis, como se detalla en la parte experimental.

Retomando las condiciones usadas para la preparación de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (17). Para confirmar que la reacción de perfluoralquilación ocurre de manera fotoinducida y también evaluar el efecto de la base, se realizaron dos experimentos, uno en ausencia de luz y otro en ausencia de base. Cuando se irradió a la trifenilamina (1) en las condiciones óptimas pero en ausencia de TMEDA se obtuvo la 4-perfluorbutiltrifenilamina (17) con un rendimiento de tan solo el 3% (ver Tabla 4.1, entrada 2), mientras que cuando se realizó la fotorreacción en ausencia de luz, el fotoproducto (17) no se formó (ver Tabla 4.1, entrada 3) recuperándose toda la trifenilamina (1). Estos resultados demostraron que en la reacción la presencia de la base es fundamental para formar el fotoproducto y que la reacción requiere que se irradie el sistema con luz azul. Los efectos de la base y de la luz sobre la fotorreacción son fundamentales y van a ser considerados más adelante, cuando discutamos la formación del complejo EDA para promover la formación de radicales perfluoralquilo (R_F) y el mecanismo involucrado en la fotorreacción.

En la Tabla 4.1 se puede observar que la reacción de perfluoralquilación de la trifenilamina (1) también se llevó a cabo mediante el uso de fotoorganocatalizadores como Eosina Y y Rosa de Bengala. Cuando la reacción se realizó usando Eosina Y como fotocatalizador e irradiando con luces LED verdes en atmósfera de argón el rendimiento de la reacción disminuyó a 35 % (ver Tabla 4.1, entrada 4). Luego, realizando la fotorreacción usando Eosina Y en atmósfera saturada con oxígeno o con aire, también se observó una disminución en el rendimiento de la 4-

perfluorbutiltrifenilamina (**17**) alcanzando un valor de 30% en atmósfera de oxígeno y 28% en atmósfera de aire (ver Tabla 4.1, entradas 5 y 6). Este resultado nos permite concluir que la presencia de oxígeno en el medio de la reacción causa la inhibición de la reacción de perfluoralquilación. Otra variable analizada fue la modificación del tiempo de reacción. Con el objeto de aumentar el rendimiento de 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**), la trifenilamina (**1**) se irradió durante 36 horas obteniéndose una mezcla de productos mono, di y triperfluoralquilados en una proporción 66:12:22 y un rendimiento global de reacción de 61% (Tabla 4.1, entrada 7) concluyéndose que el aumento del tiempo de reacción no es favorable para inducir un aumento en la formación de la trifenilamina (**17**). Este resultado representa un aumento en el rendimiento de la trifenilamina (**17**) pasando de 35 % en 20 horas (ver Tabla 4.1, entrada 4) a 40% en 36 horas, sin embargo, la pérdida en la quimioselectividad dando como resultados 3 productos de reacción, conduce a complicaciones en la separación y el aislamiento del fotoproducto de interés, por lo que esta metodología sería poco práctica para su aplicación. El efecto del solvente también se evaluó. Por ejemplo, al llevar a cabo la fotorreacción usando Eosina Y como fotocatalizador, pero en ausencia de agua en el medio de reacción, se observó una disminución en el rendimiento de la reacción (Tabla 4.1, entradas 8 y 9). Finalmente, el reemplazo de TMEDA por Cs_2CO_3 condujo a un ligero aumento en el rendimiento de la fotorreacción (Tabla 4.1, entrada 10).

Los resultados obtenidos cuando se usó el Rosa de Bengala como fotoorganocatalizador indican que este es menos eficiente para la reacción de perfluoralquilación de la trifenilamina (**1**). Con este fotocatalizador se obtuvo a la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) con un rendimiento de tan solo el 25% (Tabla 4.1, entrada 11). Por otro lado, al usar el fotocatalizador metálico de rutenio $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ se obtuvo a la trifenilamina (**17**) con un rendimiento del 41 % (Tabla 4.1, entrada 12). Sin embargo, este fotocatalizador es muy costoso y no existe un aumento en el rendimiento de reacción tan elevado que justifique su uso.

Los resultados mostrados en la Tabla 4.1 indican que la condición óptima para realizar las reacciones de perfluoralquilación corresponde a la entrada 1 de la Tabla 4.1. Esta metodología permite preparar un único producto de mono perfluoralquilación y tiene la cualidad de que no se requiere un fotocatalizador metálico, lo que convierte a la metodología más amigable con el medio ambiente y permite el desarrollo de reacciones más limpias y fáciles de purificar.

Las condiciones encontradas para la reacción de perfluoralquilación de la trifenilamina (**1**) (ver Tabla 4.1, entrada 1) se usaron para preparar una familia de trifenilaminas

perfluoralquiladas con diversas longitudes de cadenas perfluoralquílicas y así evaluar el alcance de la reacción respecto a la cadena perfluoralquilada. Por otro lado, la reacción de perfluoralquilación usando $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ se evaluó en una serie de trifenilaminas sustituidas con la finalidad de evaluar el alcance de la reacción respecto al sustrato. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.2.

La reacción para evaluar el alcance de la reacción respecto a la cadena perfluoralquilada se realizó irradiando con luces LED azules una mezcla de trifenilamina (**1**) (0,2 mmol) con 3 equivalentes de $n\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ ($n = 3, 4, 6, 8$ y 10) y 3 equivalentes de TMEDA en una mezcla MeCN:DMF:H₂O (4:4:1) en atmósfera de argón. Los rendimientos de las reacciones de perfluoralquilación estuvieron entre 35% y 55% (ver Tabla 4.2). En el caso de la preparación de la trifenilamina trifluormetilada (**18**) se utilizó un método alternativo debido a la no disponibilidad de yoduro de trifluormetilo. En este procedimiento se usó como fuente de radicales trifluormetilo al reactivo de Langlois (trifluormetanosulfonato de sodio).[27] Se hizo reaccionar una mezcla de 0,2 mmol de trifenilamina (**1**) con 3 equivalentes de reactivo de Langlois, 1 equivalente de persulfato de potasio y 1 mol% de $[\text{Ir}\{\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}\}_2(\text{dtbpy})]\text{PF}_6$ en una mezcla MeCN: DMF (1:1), irradiando con luces LED azules durante un tiempo de 20 horas. Bajo estas condiciones de reacción se obtuvo una mezcla de las trifenilaminas mono, di y trisustituidas con un rendimiento global del 57% y una proporción de 68:16:16 respectivamente. De esta manera la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) se obtuvo con un rendimiento del 39%. Para esta reacción se probaron varias condiciones con la intención de aumentar la quimioselectividad hacia la formación de la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**), sin embargo, no se pudo aumentar este rendimiento debido a la alta reactividad del radical trifluormetilo, como se detalla en el Capítulo 6 de este trabajo de Tesis.

La reacción con yoduro de perfluorpropilo ($n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$) condujo a la obtención de la 4-perfluorpropiltrifenilamina (**19**) con un rendimiento de 38% (ver Tabla 4.2). El descenso en el rendimiento de producto con $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ se puede atribuir al hecho de ser un líquido muy volátil y puede escapar del medio de reacción durante tantas horas de irradiación. Con el objeto de favorecer la formación de la 4-perfluorhexiltrifenilamina (**20**), se usó un exceso de yoduro de perfluorhexilo ($n\text{-C}_6\text{F}_{17}\text{I}$) y de TMEDA obteniéndose el fotoproducto (**20**) con un 55% de rendimiento (ver Tabla 4.2). Cuando se realizaron las reacciones con los yoduros de perfluoroctilo y perfluordecilo ($n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ y $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$) se observó que estos yoduros eran muy poco solubles en la mezcla de reacción y se utilizó un agente de transferencia de fase como yoduro de tetrabutilamonio con la finalidad de mejorar la solubilidad en la mezcla y aumentando la temperatura de reacción a 35 °C. De esta

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

manera los rendimientos obtenidos fueron de 37 % para la 4-perfluorocetiltrifenilamina (**21**) y 38% para la 4-perfluorodeciltrifenilamina (**22**) (ver Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Alcance de la reacción de perfluoralquilación de trifenilaminas respecto a la cadena perfluoralquilada y la trifenilamina.

Compuesto	n	%R ^a			
	18	1	57 ^{b,c}		
	19	3	38		
	17	4	45		
	20	6	55 ^d		
	21	8	37		
	22	10	38 ^e		
			23, 34 %		24, 36 %
			25, 5 %		0 %
			0 %		

^a Rendimiento global de la reacción determinado por HPLC.

^b Reacción de trifluorometilación realizada por método fotocatalizado con Ir (III).

^c Rendimiento de mezcla de trifenilamina mono, di y trifluorometilada en proporción 68:16:16.

^d Reacción realizada con 7 equivalentes de *n*-C₆F₁₃-I y 7 equivalentes de TMEDA.

^e Reacción realizada añadiendo 3 equivalentes de yoduro de tetrabutilamonio a 35 °C.

Para estudiar el efecto del sustituyente en la reacción de perfluoralquilación se seleccionaron algunas trifenilaminas sustituidas con grupos donores y atractores de electrones (NH₂, Me, CHO y NO₂) previamente preparadas de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis, para someterlas a reacciones de perfluoralquilación. Las trifenilaminas seleccionadas para la reacción de perfluoralquilación con yoduro de perfluorbutilo (*n*-C₄F₉I) fueron la 4-aminotriphenilamina (**3**), la 4-nitrotrifenilamina (**7**), la 4,4'-dimetiltrifenilamina (**8**), la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) y la 4,4'-dinitrotrifenilamina (**12**). Dichas trifenilaminas nos permitieron evaluar el efecto del sustituyente en el rendimiento de la reacción y también estudiar la posición de formación del nuevo enlace C-C en cada sustrato. Los resultados señalados en la Tabla 4.2 muestran que la reacción de perfluoralquilación es más eficiente en

trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones. En el caso de la 4-aminotrifetilamina (**3**) al hacerla reaccionar en las condiciones de perfluoralquilación, condujo a la formación de la trifetilamina (**23**) con un rendimiento del 34%. Respecto a la posición de la sustitución, ésta tuvo lugar en el anillo más activado y en la posición *orto* al grupo amino. Este patrón de sustitución se ha encontrado previamente para derivados *para*-sustituídos de anilinas.[28] Respecto a la reacción de perfluoralquilación de la 4,4'-dimetiltrifenilamina (**8**), se obtuvo como producto a la trifetilamina (**24**) con un rendimiento del 36%. En este caso la unión del grupo perfluoralquilo se dio en el grupo fenilo libre de la trifetilamina (**8**). Por otro lado, en el caso de trifetilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones, sólo se obtuvo producto perfluoralquilado cuando se hizo reaccionar a la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) y el rendimiento de la reacción fue de tan solo 5% en la trifetilamina (**25**) formada. Las trifetilaminas nitradas (**8**) y (**12**) no condujeron a la formación de productos perfluoralquilados en las condiciones de reacción. Estos resultados nos permiten concluir que las reacciones de perfluoralquilación de trifetilaminas sustituidas actúan de manera análoga a la reacción de sustitución electrofílica aromática (SEA) y esto se debe a que los radicales perfluoralquilo se comportan como especies radicalarias muy electrofílicas.[29],[30]

Los resultados mostrados de la Tabla 4.2 muestran que en la trifetilamina (**25**) la unión con la cadena perfluoralquilada ocurrió en una posición inesperada según lo discutido anteriormente y este comportamiento se va a justificar más adelante cuando se desarrolle la formación de complejos EDA en la mezcla de reacción. Por otro lado, la caracterización de las trifetilaminas perfluoralquiladas obtenidas se realizó por espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F y por espectrometría de masas de alta resolución (HRMS). A modo de ejemplo, en la Figura 4.11 se muestran los espectros de RMN protónico de las trifetilaminas (**17**), (**23**), (**24**) y (**25**) con la intención de demostrar cómo han sido determinados los parámetros de sustitución en los productos de la reacción de perfluoralquilación.

En la Figura 4.11-(a) se muestra el espectro RMN protónico de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) para que sirva como referencia y a partir de este poder ver los cambios en los espectros de las trifetilaminas (**23**), (**24**) y (**25**) que tienen un parámetro de sustitución diferente. En el espectro de RMN protónico de la trifetilamina (**23**) (ver Figura 4.11-(b)) se observa que la sustitución ocurrió en el anillo más activado y en posición *orto* al grupo amino, debido a las tres señales que se encuentran centradas a 7,22 ppm (J_o igual a 7,92 Hz), 7,01 ppm (J_o igual a 7,97 Hz) y 6,96 ppm (J_o igual a 7,27 Hz) con multiplicidad de triplete (t), doblete (d) y triplete (t) e integrales en proporción 4, 4 y 2 respectivamente. Estas señales corresponden a los dos grupos fenilo

sin sustitución de la trifenilamina (**23**). Por otro lado, las otras tres las tres señales que se encuentran centradas a 7,12 ppm, 7,09 ppm (J_o igual a 8,67 Hz y J_m igual a 2,57 Hz) y 6,67 ppm (J_o igual a 8,67 Hz) con multiplicidad de singulete (s), doble doblete (dd) y doblete (d) integran cada una para un protón y corresponden al anillo sustituido con los grupos amino y perfluorbutilo de la trifenilamina (**23**).

En la Figura 4.11-(c) se muestra el espectro de RMN protónico registrado para la trifenilamina (**24**). En este caso se observan dos dobletes centrados a 7,31 ppm (J_o igual a 8,88 Hz) y 6,98 ppm (J_o igual a 8,88 Hz) que integran para dos 2 protones cada una. Estas señales corresponden al grupo fenilo sustituido en posición *para* con la cadena perfluoralquilada ($-C_4F_9$). Por otro lado, en este espectro se observan dos dobletes centrados a 7,12 ppm (J_o igual a 8,38 Hz) y 7,04 ppm (J_o igual a 8,38 Hz) que integran para 4 protones cada una y corresponde a los dos grupos fenilo sustituidos en posición *para* con grupos metilo.

Finalmente, en el espectro de RMN protónico de la trifenilamina (**25**) (ver Figura 4.11-(d)), el patrón de sustitución observado resultó ser inesperado como se mencionó anteriormente, los radicales perfluoralquilo tienen carácter electrofílico, por lo que se esperaba que la sustitución de la cadena perfluoralquilada se diera en el grupo fenilo sin sustituir (grupo más rico en electrones) de la trifenilamina (**10**), como se obtuvo cuando se realizó la reacción de perfluoralquilación en la trifenilamina (**8**). Sin embargo, en el espectro obtenido se puede observar rápidamente que la sustitución ocurrió en uno de los anillos unido a un grupo formilo, debido a que se observan dos singuletes a 10,17 ppm y 9,93 ppm que corresponden a dichos grupos. Por otro lado, en la región aromática del espectro se observan dos señales con multiplicidad de doblete (d) centradas a 7,88 ppm (J_o igual a 8,62 Hz) y a 7,22 ppm (J_o igual a 8,43 Hz) que integran para 2 protones cada una y corresponden al anillo formilado al que no se unió la cadena perfluoralquilada. También se observan un triplete (t) y un doblete (d) centrados a 7,43 ppm (J_o igual a 7,87 Hz) y 7,17 ppm (J_o igual a 7,19 Hz) que integran para dos protones cada grupo de señales y se asignaron al grupo fenilo sin sustituir de la trifenilamina (**25**). Luego, la señal con multiplicidad doblete centrado a 8,07 ppm (J_o igual a 8,62 Hz) y el multiplete centrado a 7,29 ppm completan los 4 protones faltantes en la estructura. El multiplete centrado a 7,29 ppm hizo imposible elucidar el patrón de sustitución en la trifenilamina (**25**) y debido a esto se hicieron experimentos de NOESY (por su sigla en inglés) que permitieron elucidar completamente la estructura.

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

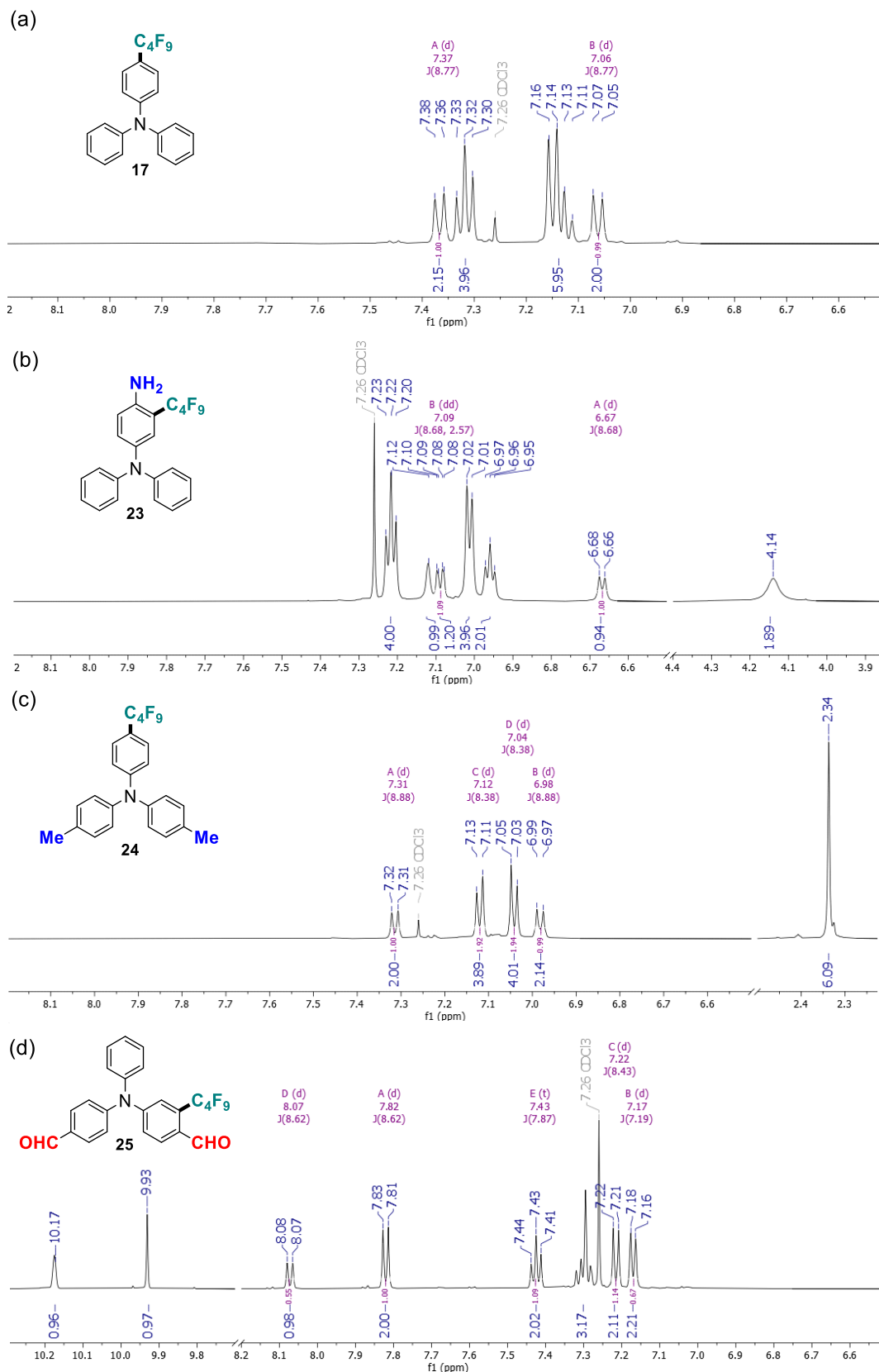


Figura 4.11. Fracción de espectros de RMN protónico (CDCl_3 , 600 MHz) de (a) trifenilamina (**17**), (b) trifenilamina (**23**), (c) trifenilamina (**24**) y (d) trifenilamina (**25**).

En el espectro de RMN protónico de la trifenilamina (**25**) (ver Figura 4.11-(d)) no se pudo identificar claramente su patrón de sustitución debido a que la señal centrada 7,29 ppm

que se observó como un multiplete con integral igual a 3 protones, de los cuales 1 de ellos pertenece al grupo fenilo sin sustituir de la trifenilamina y los otros dos al resto perfluoralquilado de la molécula junto al protón del doblete centrado a 8,07 ppm. Mediante este espectro sólo podemos llegar a la conclusión de que cuando se realizó la reacción de perfluoralquilación en la trifenilamina (**10**), la sustitución pudo haber ocurrido en la posición *orto* (molécula **A**) al átomo de nitrógeno o en la posición *meta* (trifenilamina **25**), como se muestra en la Figura 4.12.

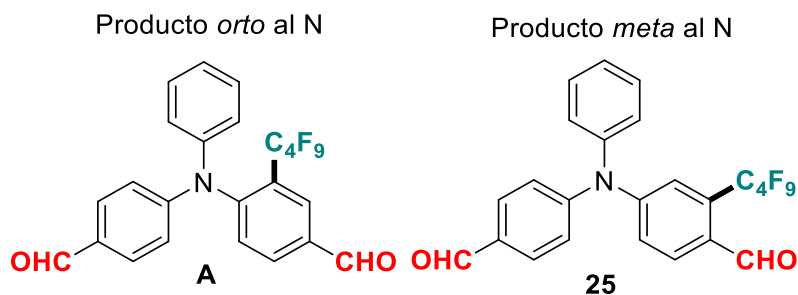


Figura 4.12. Posibles productos de perfluoralquilación de trifenilamina (**10**) según espectro de RMN protónico obtenido.

Para identificar el patrón sustitución en el compuesto obtenido se realizó un experimento de RMN de tipo NOSEY selectivo en una dimensión (1D *Selective* NOESY, por su sigla en inglés). Este experimento consistió en irradiar a la muestra a la frecuencia de los protones unidos a los grupos formilo de la molécula con la finalidad de observar los cambios en las señales cercanas y de esta manera poder identificar los protones vecinos a cada grupo carbonilo presente en la estructura. En un primer experimento se irradió a la muestra a la frecuencia de 9,96 ppm y se observó que el doblete centrado a 7,85 ppm invierte su fase y pierde intensidad (ver Figura 4.13-(a)). Este resultado nos indicó que el protón del grupo carbonilo que aparece a 9,96 ppm se encuentra cercano a los dos protones que aparecen a 7,85 ppm en el espectro de RMN protónico. En otro experimento se irradió la muestra a 10,20 ppm y se obtuvo que el doblete centrado a 8,10 ppm invierte su fase y pierde intensidad (ver Figura 4.13-(b)). Este resultado indicó que el protón del grupo carbonilo que aparece a 10,20 ppm es cercano al protón que aparece a 8,10 ppm. Gracias a este experimento pudimos llegar a la conclusión de que el producto de perfluoralquilación de la trifenilamina (**10**) corresponde a la trifenilamina (**25**). Cabe destacar que, si se hubiese obtenido al compuesto **A** como producto de perfluoralquilación, el resultado obtenido en el experimento de NOESY selectivo en una dimensión al irradiar la muestra a 10,20 ppm hubiese sido el cambio en la intensidad y fase de la señal centrada a 7,29 ppm, indicando que a esa frecuencia se encontraban dos protones cercanos al grupo carbonilo.

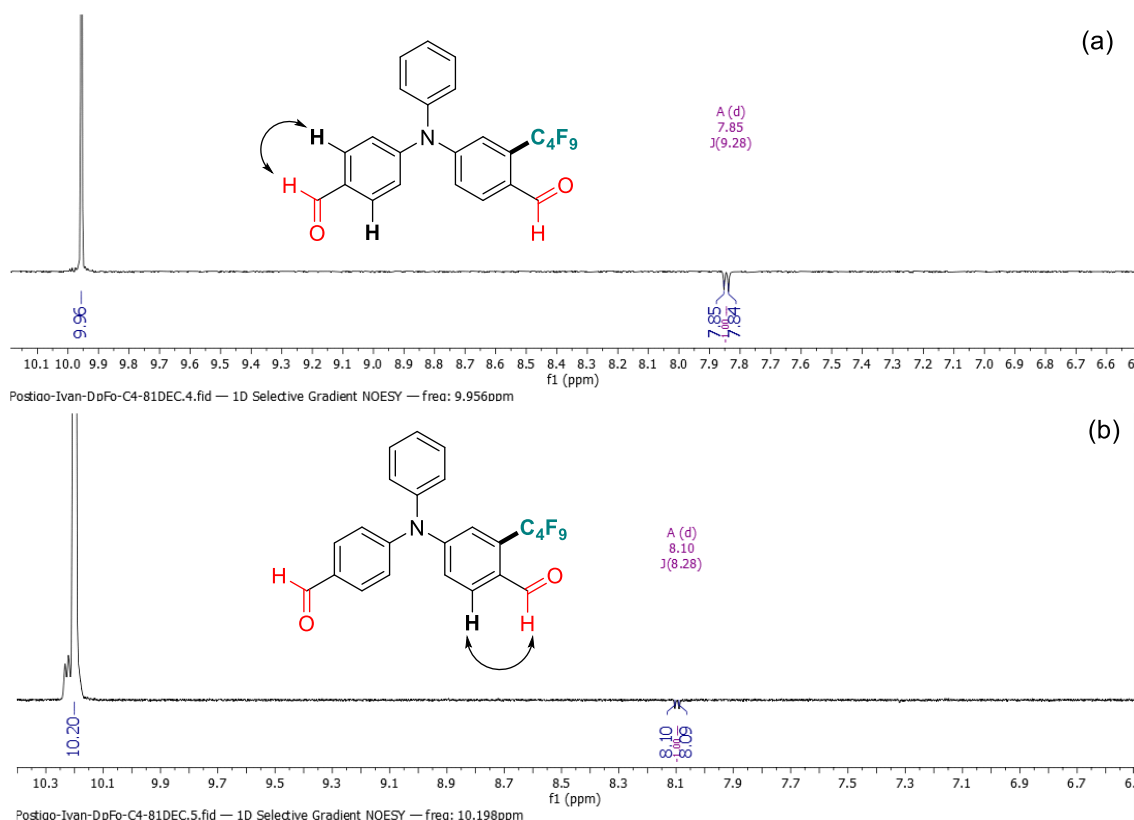


Figura 4.13. Experimentos de NOESY electivo en una dimensión irradiando la muestra a frecuencias de (a) 9,96 ppm y (b) 10,20 ppm

Este resultado sin duda fue inesperado, debido a que la cadena perfluoralquímica se unió a la región de menor densidad electrónica de la molécula, considerando que los radicales perfluoralquilo tienen carácter electrofílico. Para buscar una explicación a este resultado se consideró que la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) podría estar formando un complejo con el yoduro de perfluorbutilo (n -C₄F₉I) denominado exiplejo o **exciplex** (del inglés; **excited complex** = **exciplex**) y de esta manera asistir la unión del radical n -C₄F₉· a la posición *meta* con respecto al átomo de nitrógeno de la trifenilamina (**10**). De ser así, la formación del complejo en el estado excitado (**exciplex**) ocurriría entre el orbital no enlazante del átomo de oxígeno del grupo formilo y el enlace σ^* de la unión CF₂-I como se observa en la Figura 4.14.

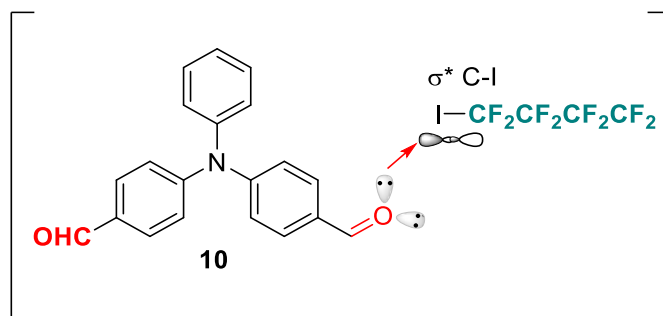


Figura 4.14. Formación de complejo **exciplex** entre la trifenilamina (**10**) y el yoduro de perfluorbutilo.

Para demostrar la formación de este complejo **exciplex** se realizó un experimento de supresión (*quenching*) de la emisión fluorescente de la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) por adición de yoduro de perfluorbutilo ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$) en la mezcla de solventes usada en la reacción de perfluoralquilación de MeCN: DMF: H₂O (4:4:1). En la Figura 4.15-(a) se muestra que la adición de cantidades crecientes de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ a una solución de 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) conduce al quenching de la emisión fluorescente. Este resultado nos indica que efectivamente hay una interacción entre ambas especies. Con los datos obtenidos del experimento de *quenching* de la emisión fluorescente de la trifenilamina (**10**) se realizó una curva de Stern-Volmer. Para ello, se graficó el cociente entre los valores de intensidad de emisión fluorescente sin adicionar $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ (I_0) y con las adiciones sucesivas de yoduro de perfluorbutilo (I) *versus* la concentración de este último en cada adición, como se muestra en la Figura 4.15-(b).

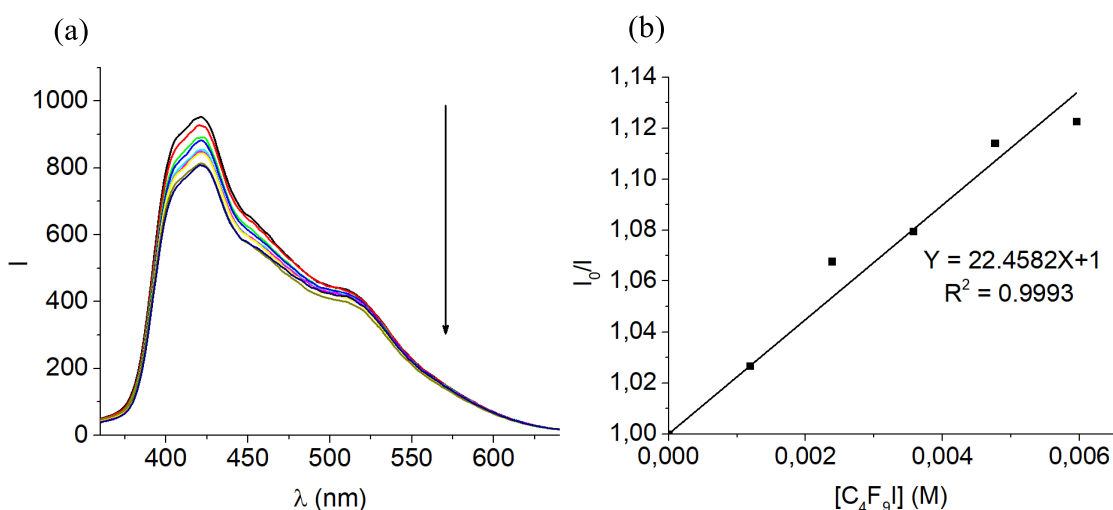


Figura 4.15. (a) Supresión (*quenching*) de la emisión fluorescente de una solución de 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) (Concentración igual a 5×10^{-5} M) en MeCN: DMF: H₂O (4:4:1) por adición de yoduro de perfluorbutilo ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$) de 0,3 a 2,3 equivalentes y (b) Curva de Stern-Volmer para supresión de la emisión fluorescente de 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) por efecto de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$.

Los resultados mostrados en la Figura 4.15 nos permiten concluir que la disminución en la emisión fluorescente de la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) por adición de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ se atribuye a la formación de un exiplexo entre ambas moléculas. En este complejo se plantea que el átomo de oxígeno de uno de los grupos carbonilo de la trifenilamina (**10**) actúa como donador de electrones y el enlace antienlazante σ^* del yoduro de perfluorbutilo como aceptor de electrones. De esta manera, la formación de este complejo asiste a la formación del nuevo enlace C-C en la posición *meta* al átomo de nitrógeno de la trifenilamina, conduciendo a la formación de la trifenilamina (**25**).

En la siguiente sección de este trabajo de Tesis nos vamos a enfocar en evaluar nuestro sistema de reacción para estudiar cuál de los posibles complejos EDA en el estado

fundamental se pueden formar en las condiciones de reacción y que sea responsable de la generación de radicales perfluoralquilo (R_F).

4.3. Complejo EDA involucrado en la reacción de perfluoralquilación de trifenilaminas.

Las condiciones de reacción utilizadas para las reacciones de perfluoralquilación de las trifenilaminas (ver Tabla 4.2) cuentan con un excelente donador de electrones como la TMEDA y con una especie aceptora de electrones como el yoduro de perfluoralquilo que pueden formar un complejo EDA en el estado fundamental. El grupo de investigación de Lui, Chen y Yu determinaron la constante de asociación del complejo formado entre la TMEDA y el yoduro de perfluorbutilo ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$). [31], [32] Para determinar esta constante realizaron un experimento de titulación en CDCl_3 usando como herramienta la espectroscopía de RMN de ^{19}F . En este experimentado prepararon soluciones de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en CDCl_3 y fueron añadiendo cantidades crecientes de TMEDA. Registraron los espectros de RMN de ^{19}F después de cada adición de TMEDA y mediante una correlación lineal adecuada pudieron determinar la constante de asociación del complejo en CDCl_3 como K_{EDA} igual a $1,45 \text{ M}^{-1}$.

Tomando en cuenta la metodología usada por Lui, Chen, Yu y colaboradores, se planteó un experimento similar, para determinar la constante de asociación del complejo EDA formado entre TMEDA y el yoduro de perfluorbutilo ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$) en acetonitrilo deuterado a 298 K. En nuestro experimento preparamos una solución de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en acetonitrilo deuterado, añadimos como estándar interno al trifluormetilbenceno ($\delta \text{CF}_3\text{-Ph}$ igual a -63,1831 ppm) y se registró el espectro de RMN de ^{19}F de esta mezcla. Luego, se prepararon 7 tubos con igual concentración de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ y trifluormetilbenceno, en cada uno ellos se realizaron adiciones crecientes de TMEDA y se registraron los espectros de RMN de ^{19}F correspondientes. Cada uno de los espectros se procesó para luego compararlos y registrar los cambios en los desplazamientos químicos ($\Delta\delta$) para la señal de $-\text{CF}_2\text{I}$ con cada adición de TMEDA, como se muestra en la Figura 4.16. Mediante estos valores y como se detalla en la parte experimental de este trabajo de Tesis (Capítulo 6) se determinó la constante de asociación del complejo formado entre la TMEDA y el $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en acetonitrilo deuterado a 298 K obteniendo un valor de $8,00 \text{ M}^{-1}$. Este valor de constante de asociación resultó ser mayor al obtenido para el mismo complejo en cloroformo deuterado y se debe a que en un solvente de mayor polaridad como el acetonitrilo la formación del complejo debe estar más favorecida, debido a una mejor estabilización del desarrollo de cargas presente.

La formación del complejo EDA entre la TMEDA y el yoduro de perfluorbutilo también se estudió mediante espectroscopía de absorción UV visible. Para esto se registraron los

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

espectros de absorción UV visible de la TMEDA, el yoduro de perfluorbutilo y la mezcla entre TMEDA y el yoduro de perfluorbutilo, como se puede observar en la Figura 4.17-(a). Estos espectros fueron registrados en la mezcla de solventes MeCN:DMF: H₂O (4:4:1).

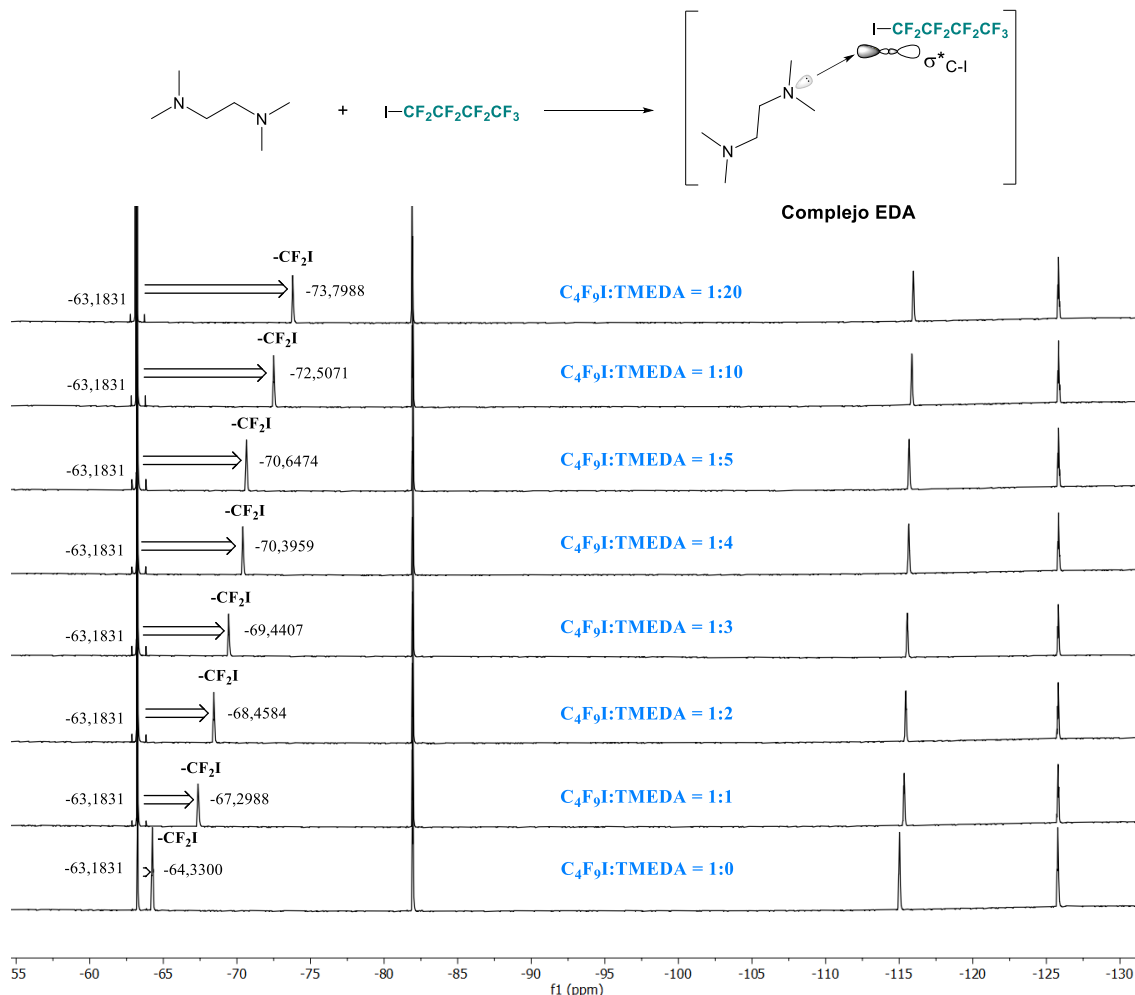


Figura 4.16. Titulación por RMN de ¹⁹F de una solución con de *n*-C₄F₉I con TMEDA a 298 K para determinar la constante de asociación del complejo TMEDA-C₄F₉I en acetonitrilo deuterado.

Por otro lado, también se evaluó si la trifenilamina (**1**) puede formar un complejo EDA con el yoduro de perfluoralquilo ya que se podría considerar a la trifenilamina (**1**) como un a especie donora de electrones y ser capaz de formar un complejo EDA con el yoduro de perfluoralquilo. Debido a esto, la formación de un complejo EDA entre la trifenilamina (**1**) y el yoduro de perfluorbutilo (*n*-C₄F₉I) fue estudiada mediante espectroscopía de absorción UV visible. En este caso se registraron los espectros de absorción UV visible de la trifenilamina (**1**), el *n*-C₄F₉I y la mezcla de ambos en MeCN:DMF: H₂O (4:4:1) como se puede observar en la Figura 4.17-(b). Al comparar los espectros de absorción UV visible del sistema TMEDA/*n*-C₄F₉I con el de trifenilamina (**1**)/*n*-C₄F₉I se puede observar que la absorbancia entre 400 nm y 500 nm del complejo formado con la trifenilamina (**1**) es mayor a la del complejo obtenido con la TMEDA (ver Figura 4.17).

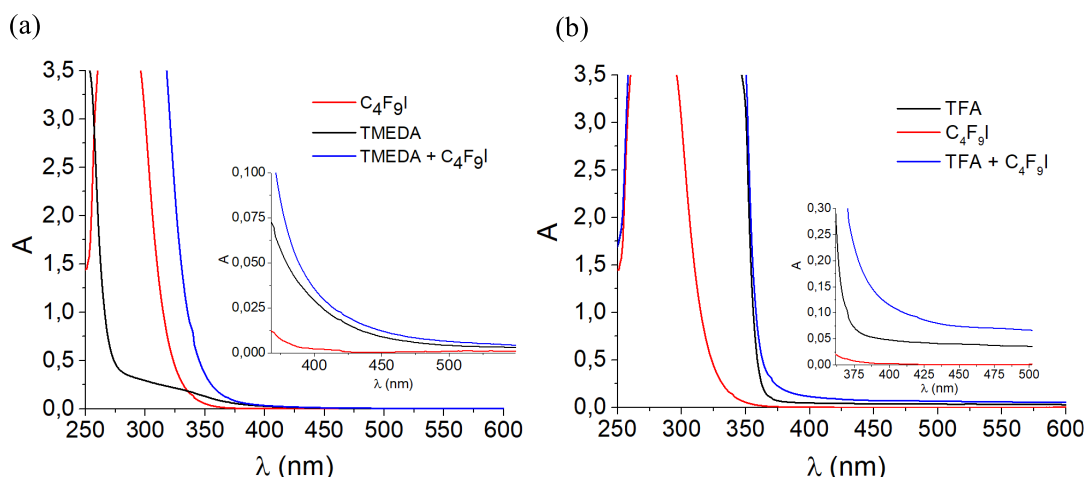


Figura 4.17. Espectros de absorción UV visible de (a) $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ (146 mM) en línea roja, TMEDA (146 mM) en línea negra y mezcla de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ (146 mM) y TMEDA (146 mM) línea azul y (b) $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ (146 mM) en línea roja, TFA (50 mM) en línea negra y mezcla $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ (146 mM) y TFA (50 mM) línea azul. Espectros registrados en $\text{MeCN}:\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}$ (4:4:1) a 25 °C.

Para determinar la constante de asociación del complejo formado entre la trifenilamina (**1**) y el yoduro de perfluorbutilo ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$) se realizó un experimento de titulación en acetonitrilo deuterado, evaluando en el cambio de la señal $-\text{CF}_2\text{I}$ en los espectros de RMN de ^{19}F registrados al adicionar cantidades crecientes de trifenilamina (**1**) en los tubos. Sin embargo, no se registraron cambios en la señal $-\text{CF}_2\text{I}$ en ninguno de los espectros y por lo tanto no pudimos calcular la constante de asociación del complejo mediante esta técnica. Como alternativa para poder calcular la constante de asociación del complejo trifenilamina (**1**)/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ se realizó un experimento de supresión (*quenching*) de la emisión fluorescente de la trifenilamina (**1**) por adición de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ como se observa en la Figura 4.18-(a). Para realizar este experimento se preparó una solución de trifenilamina (**1**) de concentración 5×10^{-5} M en $\text{MeCN}:\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}$ (4:4:1) y se registró el espectro de emisión de fluorescencia (I_0). Luego se procedió a añadir cantidades crecientes de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ entre 0,2 y 1,9 equivalentes a soluciones de trifenilamina (**1**) en $\text{MeCN}:\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}$ (4:4:1) y se registraron los espectros de emisión fluorescente (I). Con los datos obtenidos en este experimento se realizó una curva de Stern-Volmer y se determinó la constante de Stern-Volmer (K_{SV}) con un valor igual a 68 M^{-1} . Por otro lado, para determinar la constante de asociación del complejo trifenilamina (**1**)/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ se utilizó la Ecuación de Hill (Ecuación 4.1).

$$\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \text{Log} K_{\text{complejo}} + n \text{Log} [n - \text{C}_4\text{F}_9]$$

Ecuación 4.1. Ecuación de Hill para determinar constante de asociación de complejo trifenilamina (**1**)/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$

En la Ecuación 4.1, I_0 es la intensidad de emisión fluorescente de la trifenilamina (**1**) antes de agregar el yoduro de perfluorbutilo e I es la intensidad de emisión fluorescentes

luego de cada adición de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$. Al graficar los datos según la Ecuación 4.1 se obtuvo una correlación lineal por cuadrados mínimos (ver Figura 4.18-(b)) en la que a través del valor de la pendiente de la recta obtenida se pudo calcular la constante de asociación del complejo trifenilamina (**1**)/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ obteniendo un valor igual a 10 M^{-1} .

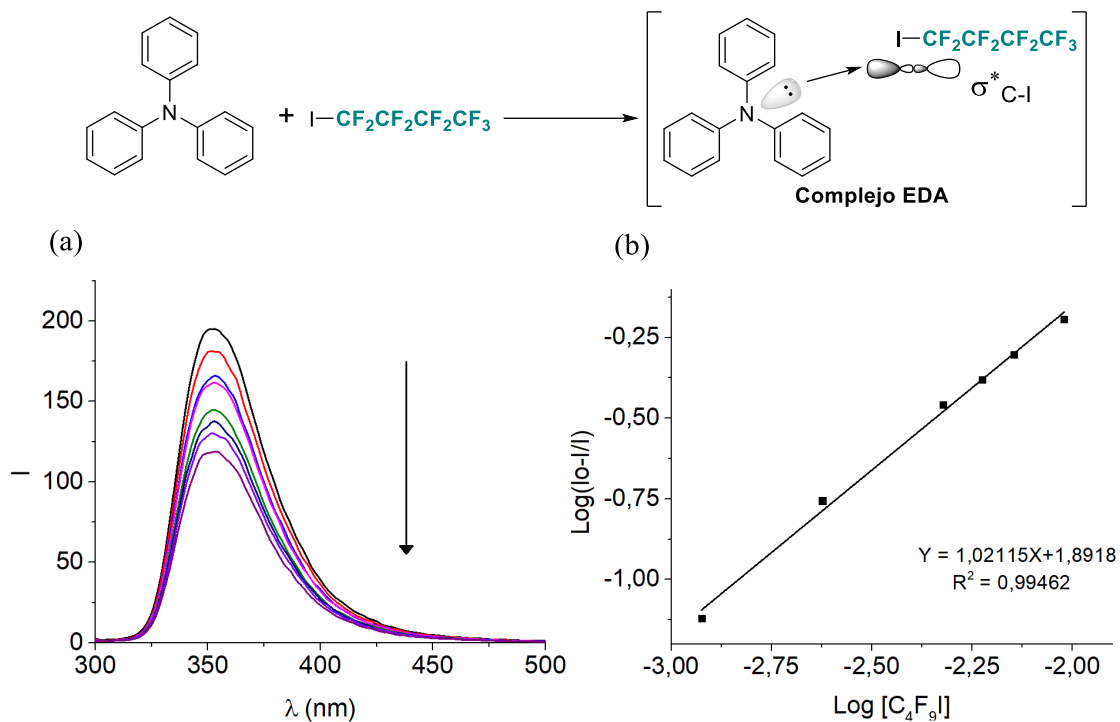


Figura 4.18. (a) Supresión de la emisión fluorescente de una solución de trifenilamina (**1**) ($5 \times 10^{-5}\text{ M}$) en MeCN: DMF: H_2O (4:4:1) por adición de yoduro de perfluorbutilo ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$) de 0,2 a 1,9 equivalentes y (b) Gráfica de $\text{Log}((I_0-I)/I)$ versus $\text{log}[n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}]$ para la determinación de la constante de asociación del complejo trifenilamina (**1**)/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$

Estos experimentos de RMN de ^{19}F y emisión fluorescente para la determinación de la constante de asociación de los complejos EDA entre los pares TMEDA/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ y trifenilamina (**1**)/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ permitieron demostrar que en nuestras condiciones de reacción (ver Tabla 4.2) ambos complejos se forman. En el caso del complejo TMEDA/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ se obtuvo una constante de asociación en acetonitrilo deuterado de 8 M^{-1} mientras que para el complejo trifenilamina (**1**)/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ la constante se obtuvo en MeCN:DMF: H_2O (4:4:1) con un valor igual a 10 M^{-1} .

Teniendo este panorama en consideración, lo más importante para aclarar respecto a nuestras condiciones de reacción, es cuál de estos complejos EDA (TMEDA/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ o trifenilamina (**1**)/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$) es el responsable principal de la generación de radicales perfluoralquilo (R_F) para obtener trifenilaminas perfluoralquiladas como productos de reacción. Para responder a este interrogante, necesitamos apelar al resultado experimental que se obtuvo cuando se realizó la optimización de la reacción de perfluoralquilación de la trifenilamina (**1**) (ver Tabla 4.1, entrada 2). Este resultado indica que la reacción en ausencia de TMEDA conduce a la formación de la 4-

perfluorbutiltrifenilamina (**17**) con tan solo un 3% de rendimiento. Este resultado demuestra que el complejo trifenilamina (**1**)/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ no es eficiente en la producción de radicales perfluoralquilo (R_F) y por lo tanto el principal responsable de su producción es el complejo TMEDA/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$. Se puede concluir que el complejo trifenilamina (**1**)/ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ no es fotoactivo a la longitud de onda de irradiación.

Para poder explicar este resultado se debe considerar la estabilidad de las aminas como catión radical una vez que el respectivo complejo EDA se irradió con luz LED azul y ocurrió la transferencia electrónica como se muestra en la Figura 4.19. Si consideramos el complejo EDA formado entre la trifenilamina (**1**) actuando como donador de electrones y al yoduro de perfluorbutilo como aceptor de electrones, al irradiarlo con la luz LED azul se forma un par ión radical, a partir del cual se generarían los radicales perfluorbutilo en un paso posterior (ver Figura 4.19-(a)). En este caso el catión radical de la trifenilamina (**1**) puede ser estabilizado por efecto de resonancia, sin embargo, también puede recibir nuevamente el electrón transferido por parte del anión radical del yoduro de perfluorbutilo en un proceso reversible (*Back Electron Transfer*, denominado en inglés) evitando así la formación de radicales perfluorbutilo.

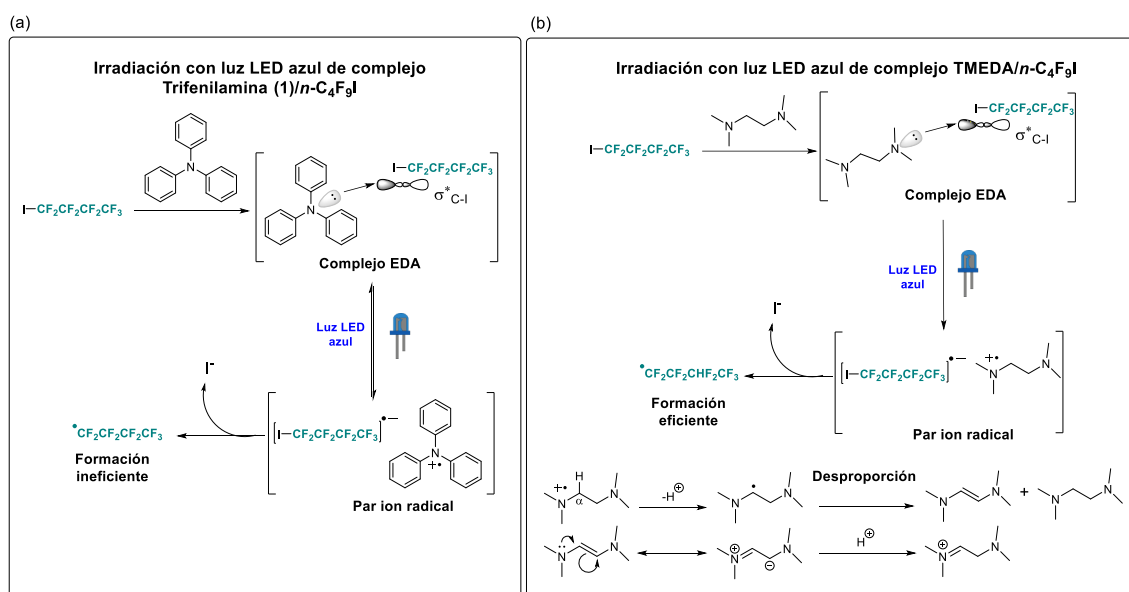


Figura 4.19. Formación de complejos EDA entre trifenilamina (**1**) y TMEDA con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ y formación de radicales perfluorbutilo por irradiación con luz LED azul.

Por otro lado, cuando analizamos al complejo EDA formado entre la TMEDA y el yoduro de perfluorbutilo, tenemos a la TMEDA actuando como donador de electrones (donor sacrificial). Al irradiar al complejo EDA con luz LED azul ocurre el proceso de transferencia electrónica que conduce a la formación de otro par ión radical (ver Figura 4.19-(b)). En este caso se forma el catión radical de la TMEDA. Esta especie (catión radical de la TMEDA), al igual que los cationes radicales de muchas aminas alifáticas, se caracteriza por desprotonarse en el carbono alfa al átomo de nitrógeno cargado, para

generar un radical que sufre una reacción de desproporción y posteriormente la formación de un catión iminio [33] sensible a reacciones de hidrólisis en el medio de reacción. Esto nos permite concluir que el catión radical de la TMEDA es altamente reactivo y por lo tanto inhibe el proceso de *Back Electron Transfer*, favoreciendo así la formación eficiente de radicales perfluoralquilo (R_F).

Una vez identificado el complejo EDA responsable de generar eficientemente radicales perfluoralquilo en las condiciones de reacción empleadas es posible proponer un mecanismo de reacción para la reacción de perfluoralquilación fotoinducida.

4.4 Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de perfluoralquilación de trifenilaminas mediante un complejo EDA formado entre TMEDA/ n - $C_nF_{2n+1}I$

La perfluoralquilación de trifenilaminas tales como la trifenilamina (**1**), la 4-aminotrifenilamina (**3**), la 4,4'-dimetiltrifenilamina (**8**) y la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) realizada mediante la irradiación directa con luz LED azul del complejo EDA formado entre la TMEDA y los yoduros de perfluoralquilo n - $C_nF_{2n+1}I$ (con n igual 3, 4, 6, 8 y 10) fue posible, obteniéndose las correspondientes trifenilaminas sustituidas con el residuo perfluoralquilado con rendimientos de bajos a moderados. En la Figura 4.20 se muestra el mecanismo de la fotorreacción de perfluoralquilación de la trifenilamina (**1**) propuesto.

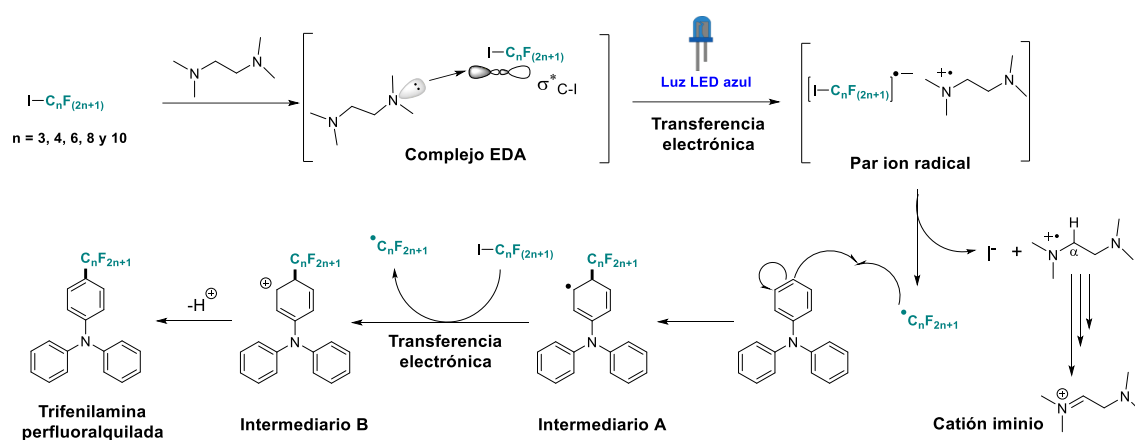


Figura 4.20. Mecanismo propuesto para la reacción de perfluoralquilación de trifenilaminas por irradiación con luz LED azul de un complejo EDA formado entre TMEDA y n - $C_nF_{(2n+1)}I$

La generación de los radicales perfluoralquilo (R_F) se promovió mediante la irradiación con luz LED azul de un complejo EDA formado entre una trifenilamina y diversos yoduros de perfluoralquilo n - $C_nF_{2n+1}I$ (con n igual 3, 4, 6, 8 y 10). Este mecanismo inicia con la formación de un complejo EDA en el que la TMEDA dona electrones al orbital antienlazante σ^* del enlace $-CF_2-I$ de la cadena perfluoralquilada. La irradiación de este complejo EDA produce una transferencia electrónica que conduce a la formación de un par ion radical, es decir, un catión radical (TMEDA $^+$) y un anión radical (n - $C_nF_{2n+1}I$ $^-$). El catión radical de la TMEDA es altamente reactivo y, luego de la pérdida de un protón ocurre una reacción de desproporción con posterior formación del cation iminio. Esta

serie de reacciones que le ocurre al catión radical permite que el proceso de transferencia electrónica sea irreversible. Por otro lado, el anión radical de la cadena perfluoralquilada se fragmenta, liberando yoduro al medio de reacción y radicales perfluoralquilo (R_F). Una vez formado el radical perfluoralquilo este se adiciona a la trifenilamina (**1**) para formar al intermediario radicalario (**A**), el cual se oxida al intermediario de Wheland (**B**) por acción de otra molécula de yoduro de perfluoralquilo, involucrando una segunda reacción de transferencia electrónica. Finalmente, la desprotonación del intermediario de Wheland (**B**) conduce a la formación de la trifenilamina perfluoralquilada, como se puede observar en la Figura 4.20. Este mecanismo también es válido para la 4-aminotrifenilamina (**3**), la 4,4'-dimetiltrifenilamina (**8**) y la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) ya que fueron perfluoralquiladas con yoduro de perfluorbutilo.

La Reacción de trifluormetilación de la trifenilamina (**1**) se realizó mediante un método fotocatalizado con un complejo de iridio (III), usando el reactivo de Langlois como fuente de radicales trifluormetilo, debido a la baja disponibilidad de yoduro de trifluormetilo. La metodología fotocatalizada con un complejo de iridio (III) usada para la trifluormetilación de la trifenilamina (**1**) se basó en un procedimiento realizado por Noël, Alcazar y colaboradores.[27] Los estudios mecanísticos realizados por estos investigadores indican que la reacción de trifluormetilación ocurre mediante un ciclo reductivo debido a que en experimentos de supresión (*quenching*) de luminiscencia, al agregar cantidades crecientes del reactivo de Langlois observaron disminución de hasta un 58 % en la emisión, cuando usaron el catalizador $[Ir\{dF(CF_3)ppy\}_2(dtbbpy)]PF_2$. Por otro lado, los investigadores plantearon la utilización de un agente oxidante como $(NH_4)_2S_2O_8$ para facilitar la rearomatización del intermediario radicalario formado en el medio de reacción, una vez que el radical trifluormetilo se adiciona al sustrato.

Con estos datos en mente, la reacción de trifluormetilación se realizó bajo las condiciones que se muestran en la Figura 4.21-(a) con las cuales se obtiene una mezcla de trifenilaminas mono, di y tri sustituidas con el grupo trifluormetilo en una proporción 68:16:16 con un rendimiento total de reacción del 57%. En el mecanismo propuesto para esta reacción, primero el catalizador de Ir (III) absorbe la radiación emitida por la luz LED azul para pasar a su estado excitado desde el cual acepta un electrón del reactivo de Langlois, como lo demostraron Noël, Alcazar y colaboradores mediante experimentos de supresión (*quenching*) de la luminiscencia. Esta transferencia electrónica conduce a la formación de dióxido de azufre y radicales trifluormetilo. Estos últimos se adicionan a la trifenilamina (**1**) para formar al intermediario (**A**) el cual se oxida por acción del anión persulfato para generar al intermediario de Wheland (**B**) el cual pierde un protón en el

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

medio de reacción para generar a la 4-trifluorometiltrifenilamina (**18**). Por otro lado, el anión persulfato también oxida al Ir(II) para hacer posible el cierre del ciclo catalítico, como se puede observar en la Figura 4.21-(b).

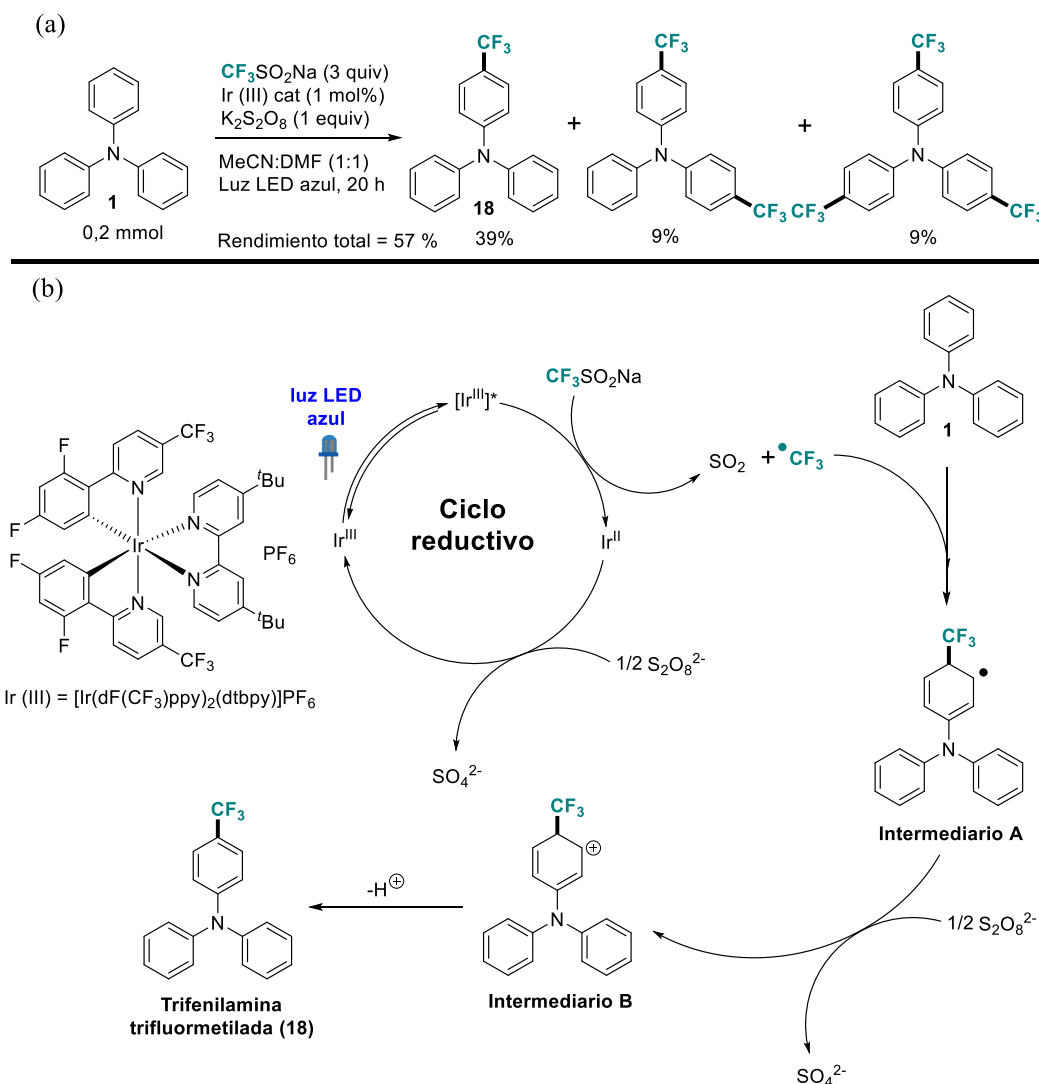


Figura 4.21. (a) Condiciones de reacción de trifluorometilación de la trifenilamina (**1**), (b) mecanismo propuesto para la trifluorometilación de la trifenilamina (**1**) fotocatalizada por Ir (III).

4.5 Propiedades fotofísicas de trifenilaminas perfluoralquiladas.

De igual forma que en el Capítulo 3 de este trabajo de Tesis, se determinaron las propiedades fotofísicas de las trifenilaminas mono perfluoralquiladas (**17 – 22**) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano y los resultados obtenidos se compararon con los correspondientes a la trifenilamina (**1**). Para esto se prepararon soluciones de concentración igual a 5×10^{-5} M de cada una de las trifenilaminas (**17 – 22**) y se registraron los espectros de absorción UV visible y emisión fluorescente de cada trifenilamina en cada solvente. Los datos obtenidos de: longitud de onda de absorción de mínima energía ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$), longitud de onda de emisión fluorescente ($\lambda_{\text{f}}^{\text{M}}$) y emisión del complejo de transferencia de carga ($\lambda_{\text{CTC}}^{\text{f}}$), longitud de onda de la transición (0,0) ($\lambda^{(0,0)}$),

energía de la transición electrónica (0,0) y energía del complejo de transferencia de carga ($\Delta E^{(0,0)}$ y ΔE^{CTC}), desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) y rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (Φ_f) se muestran en la Tabla 4.3.

En los espectros de absorción UV visible se pudo observar que no existe un efecto importante en el desplazamiento de la banda de máxima absorción (λ_{abs}^M) de las trifenilaminas mono perfluoralquiladas (**17** – **22**) respecto a la trifenilamina (**1**). Los espectros de absorción UV visible se caracterizan por tener una banda λ_{abs}^M centrada entre 296 nm y 298 nm (ver Tabla 4.3) y no fueron observados desplazamientos batocrómicos notables al pasar de solventes no polares a polares, a diferencia de las trifenilaminas sustituidas con grupos formilo, acetilo y nitro analizadas en el Capítulo 3 de este trabajo de Tesis donde este efecto fue muy notable y se analizó mediante correlaciones lineales de energías libres de Hammett.

Los espectros de emisión fluorescente de las trifenilaminas mono perfluoralquiladas (**17** – **22**) mostraron un desplazamiento de la banda hacia el rojo con el aumento en la polaridad del solvente. Por otro lado, los valores de los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) se analizaron en un dado solvente y se compararon con la trifenilamina (**1**). Por ejemplo, fijando el solvente en acetonitrilo, la trifenilamina (**1**) presenta un desplazamiento de Stokes ($\Delta\nu$) igual a 4904 cm^{-1} mientras que la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) muestra un valor de $\Delta\nu$ en acetonitrilo igual a 8908 cm^{-1} . Asimismo, analizando los valores de $\Delta\nu$ de las trifenilaminas (**17** – **22**) en metanol y acetonitrilo se observa que el desplazamiento de Stokes $\Delta\nu$ varía entre 8143 cm^{-1} y 9515 cm^{-1} .

Estos resultados nos permiten concluir que los grupos perfluoralquilo presentan un efecto significativo sobre la emisión fluorescente del núcleo trifenilamina e indica que la emisión fluorescente observada se puede atribuir atribuida a la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC). La confirmación de dicho CTC resulta del ensanchamiento de los espectros de emisión fluorescente acompañada por un desplazamiento batocrómico de la banda de emisión de los espectros al aumentar la polaridad del solvente, confirma la presencia de un CTC.

Para mostrar con mayor claridad la formación de los complejos de transferencia de carga (CTC) en las trifenilaminas perfluoralquiladas, a modo de ejemplo, en la Figura 4.22 se muestran los espectros normalizados de absorción UV visible y emisión fluorescente de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) en acetonitrilo (ver Figura 4.22-(a) y ciclohexano (ver Figura 4.22-(b)). Adicionalmente, en la Figura 4.22-(c) se muestran los espectros normalizados de emisión fluorescente de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6π] fotoinducida

Tabla 4.3. Datos espectroscópicos y energías de las trifenilaminas mono perfluoralquiladas (**17** – **22**) comparados con la trifenilamina (**1**) en diferentes solventes a 25 °C

Sustrato	Solvente	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ (nm)	$\lambda_{\text{f}}^{\text{M}}$ (nm)	$\Delta\nu^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\lambda^{(0,0)}$ (nm)	$\Delta E^{(0,0)}$ (eV)	$\lambda^{(\text{CTC})}_{\text{f}}$ (nm)	$\Delta E^{(\text{CTC})}$ (eV)	$\Delta\nu^{(\text{CTC})}$ (cm ⁻¹)	$\Phi_{\text{f}}^{\text{b}}$
1 R = H	MeCN	298	349	4904	330	3,76	-	-	-	0,050
	MeOH	298	348	4821	327	3,79	-	-	-	0,050
	(Et) ₂ O	298	346	4655	326	3,80	-	-	-	0,051
	Cy	298	345	4572	326	3,80	-	-	-	0,045
18 R = CF ₃	MeCN	296	-	-	345	3,59	402	8908	3,08	0,186 ^c
	MeOH	296	-	-	341	3,63	390	8143	3,18	0,136 ^c
	(Et) ₂ O	296	-	-	335	3,70	366	6461	3,39	0,103 ^c
	Cy	296	351	5294	331	3,74	-	-	-	0,071
19 R = C ₃ F ₇	MeCN	297	-	-	350	3,59	402	8794	3,08	0,024 ^c
	MeOH	297	-	-	345	3,59	396	8418	3,13	0,019 ^c
	(Et) ₂ O	297	-	-	342	3,63	376	7074	3,30	0,131 ^c
	Cy	297	356	5580	335	3,70	-	-	-	0,074
17 R = C ₄ F ₉	MeCN	297	-	-	350	3,54	409	9220	3,03	0,035 ^c
	MeOH	297	-	-	347	3,57	394	8289	3,15	0,032 ^c
	(Et) ₂ O	297	-	-	343	3,61	375	7003	3,31	0,161 ^c
	Cy	297	357	5659	336	3,69	-	-	-	0,115
20 R = C ₆ F ₁₃	MeCN	297	-	-	351	3,53	414	9515	2,99	0,051 ^c
	MeOH	297	-	-	347	3,57	397	8481	3,12	0,041 ^c
	(Et) ₂ O	297	-	-	343	3,61	380	7354	3,26	0,149 ^c
	Cy	297	357	5659	336	3,69	-	-	-	0,111
21 R = C ₈ F ₁₇	MeCN	297	-	-	351	3,53	408	9160	3,04	0,058 ^c
	MeOH	297	-	-	347	3,57	396	8418	3,13	0,047 ^c
	(Et) ₂ O	297	-	-	343	3,61	377	7145	3,29	0,161 ^c
	Cy	297	366	6348	341	3,64	-	-	-	0,131
22 R = C ₁₀ F ₂₁	MeCN	298	-	-	348	3,56	413	9457	3,00	0,048 ^c
	MeOH	298	-	-	345	3,59	398	8544	3,12	0,034 ^c
	(Et) ₂ O	297	-	-	343	3,61	378	7215	3,28	0,190 ^c
	Cy	298	358	5737	337	3,69	-	-	-	0,097

^a Desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$), calculados como $\Delta\nu = 10^7(1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{fluor/CTC}})$ cm⁻¹,

^b Rendimiento cuántico de emisión fluorescente (Φ_{f}), calculado usando trifenilamina como actinómetro (5,0 x10⁻⁵ M, Φ_{f} = 0,050). [34]

^c Φ_{f} referido al complejo de transferencia de carga (CTC).

De esta manera podemos observar que el espectro de emisión fluorescente de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) en ciclohexano corresponde exactamente a la imagen especular de la banda de menor energía del espectro de absorción UV visible (ver Figura 4.22-(b)). Por otro lado, en el espectro de emisión fluorescente de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) en acetonitrilo se observa un ensanchamiento de la banda que nos permite confirmar la presencia de un CTC (ver Figura 4.22-(a)). Finalmente, en los espectros de emisión fluorescente de la trifenilamina (**17**) de la Figura 4.22-(c), podemos observar el desplazamiento batocrómico en la banda de emisión fluorescente con el aumento de la polaridad del solvente, que indican una mayor estabilización del CTC. Este comportamiento se observó para todas las trifenilaminas mono perfluoralquiladas (**17** – **22**) (ver Tabla 4.3), de manera que podemos concluir que en el estado excitado de estas trifenilaminas el grupo Ph₂-N actúa como un grupo donador de electrones y el fragmento Ph-R_F (R_F = C_nF_{2n+1}) como un atractor de electrones por efecto inductivo, formando así un CTC que se estabiliza en solventes polares. Por otro lado, en ciclohexano para todas las trifenilaminas mono perfluoralquiladas (**17** – **22**) se registraron espectros de emisión fluorescente que correspondieron a la imagen especular de la banda de menor energía del espectro de absorción UV visible. Este resultado indica que la emisión fluorescente registrada corresponde al cromóforo trifenilamina, debido a que el ciclohexano no es capaz de estabilizar al CTC como los otros solventes más polares.

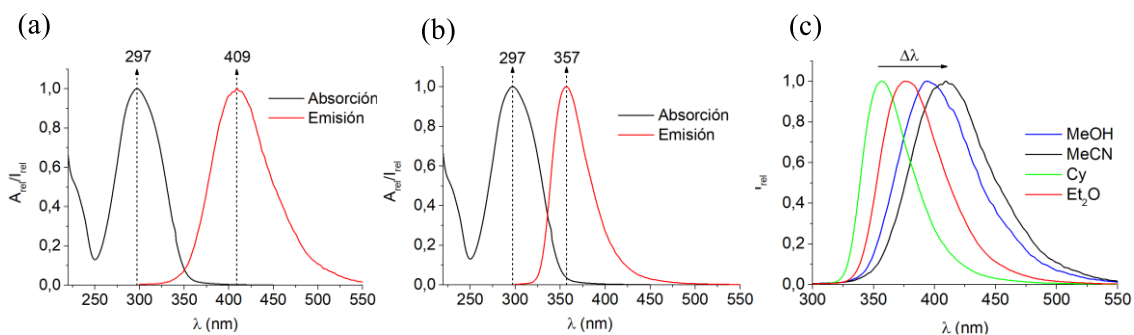


Figura 4.22. Espectros normalizados de absorción UV visible y emisión fluorescente de 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) en (a) acetonitrilo y (b) ciclohexano y (c) espectros normalizados de emisión fluorescente de 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) en metanol (MeOH), acetonitrilo (MeCN), éter dietílico (Et₂O) y ciclohexano (Cy).

Los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (Φ_f) de las trifenilaminas mono perfluoralquiladas (**17** – **22**) se determinaron en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano a 25 °C. Para esto, los valores de Φ_f se midieron usando como actinómetro una solución 5x10⁻⁵ M de trifenilamina (**1**) en acetonitrilo cuyo valor de Φ_f es igual a 0,050.[34] Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.3, donde se puede observar que las trifenilaminas perfluoralquiladas con n igual a 3, 4, 6, 8 y 10 (**17**, **19**, **20**, **21** y **22**) tienen un comportamiento bastante similar. Los valores de Φ_f en acetonitrilo

y metanol se encuentran entre valores de 0,019 y 0,058, mientras que en solventes de menor polaridad como éter dietílico y ciclohexano se registró un aumento en los valores de Φ_f , ubicándose entre 0,074 y 0,190. Estos datos nos permiten concluir que en solventes de mediana y baja polaridad se favorece el proceso de emisión fluorescente y dicho proceso compite eficazmente con los procesos no radiativos de conversión interna y cruce de intersistema. Por otro lado, en el caso de la trifenilamina trifluormetilada (**18**) se observa el efecto contrario, un aumento de los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente con la mayor polaridad de los solventes.

4.6. Preparación fotoinducida de carbazoles perfluoralquilados.

La preparación de carbazoles perfluoralquilados se intentó a través de métodos directos e indirectos. En cuanto a los métodos directos se probó un método fotocatalizado y otro mediante la irradiación directa de un complejo EDA. Para este último se planteó la reacción de perfluoralquilación del 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) se realizó usando luces LED azules para irradiar exclusivamente al complejo EDA formado entre la TMEDA y el *n*-C₄F₉I, como se detalla en la parte experimental de este trabajo de Tesis (ver Capítulo 6). Sin embargo, no se obtuvo carbazol perfluoralquilado usando esta última metodología. Como segunda opción, se probó la reacción de perfluoralquilación del 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) a través de un método fotocatalizado, usando Eosina Y como fotocatalizador y yoduro de perfluorbutilo (*n*-C₄F₉I) como fuente de radicales (**R_F**). Esta metodología tampoco fue exitosa, al igual que en el método anterior, luego de 20 horas de irradiación con luces LED azules, sólo se recuperó el 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**). Estos resultados nos llevaron a plantear la preparación de carbazoles perfluoralquilados mediante un método indirecto, usando como material de partida a las trifenilaminas mono perfluoralquiladas (**17 – 22**) y (**24**) preparadas anteriormente.

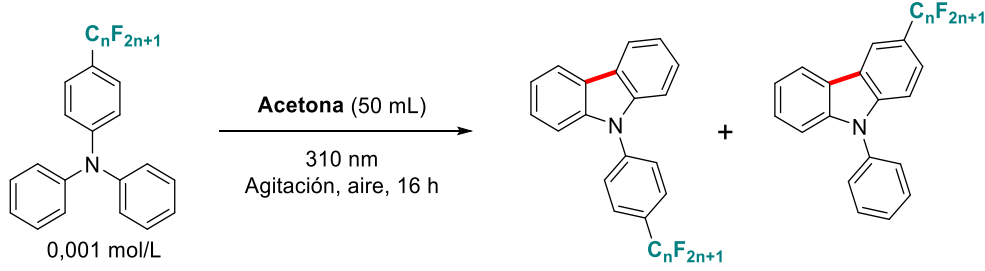
Para la preparación de carbazoles perfluoralquilados mediante la electrociclación [6 π] fotoinducida de trifenilaminas perfluoralquiladas se probaron dos métodos: uno por irradiación directa con luz de 254 nm como el utilizado en los Capítulos 2 y 3 de este trabajo de Tesis y otro fotosensibilizado en acetona, irradiando con luz de 310 nm. Como sustratos de prueba para estas reacciones se seleccionó a la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) y la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) y los resultados respecto a este proceso de optimización se muestran en la Tabla 4.4.

Como se observa en la Tabla 4.4, mediante el método fotosensibilizado en acetona irradiando con luz de 310 nm se obtuvieron los mejores resultados para la reacción de electrociclación [6 π] tanto de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) como la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**). En el caso de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) se obtuvo

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

al 9-fenil-3-(perfluorbutil)-9*H*-carbazol (**17b**) con un 99% de rendimiento (isómero **endo**), mientras que el otro regioisómero correspondiente al carbazol **exo** (**17a**) no fue formado (ver Tabla 4.4, entrada 1). Por otro lado, cuando se irradió la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) se obtuvo una mezcla de carbazoles **endo/exo** en una proporción 85/15 en la que el 9-fenil-3-(trifluormetil)-9*H*-carbazol (**18b**) fue identificado como el regioisómero mayoritario (ver Tabla 4.4, entrada 6). Además, en los resultados observados se puede evidenciar que existe una diferencia entre la reactividad de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) y la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**), en la que la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) tiene una mayor velocidad de reacción. La irradiación en acetona con luz de 366 nm de las trifenilaminas (**17**) y (**18**) (ver Tabla 4.4, entrada 2 y 7) necesitó a mayores tiempos de irradiación para la obtención de los respectivos carbazoles debido a la baja absorptividad de la acetona a esta longitud de onda.

Tabla 4.4. Optimización de las condiciones de reacción para la electrociclación [6 π] fotoinducida de trifenilaminas perfluoralquiladas.

					
0,001 mol/L 17, n = 4 18, n = 1			Carbazol EXO 17a, n = 4, 0 % 18a, n = 1, 15 %		
			Carbazol ENDO 17b, n = 4, 100 % 18b, n = 1, 85 %		
Entrada	Sustrato	Modificación en condición optimizada	Rendimiento de fotoproducto ^a		
			R (%)	Endo (%)	Exo (%)
1	17	Ningún cambio	99	100	0
2	17	366 nm, 54 h	50	100	0
3	17	MeOH, 366 nm, 24 h	- ^b	-	-
4	17	MeOH, 310 nm, 20 h	- ^b	-	-
5	17	MeOH, 254 nm, 5 h	- ^b	-	-
6	18	7 h	85	85	15
7	18	366 nm, 15 h	63	58	42
8	18	MeOH, 366 nm, 9 h	22	90	10

^a Rendimientos determinados por HPLC.

^b Producto de descomposición no identificados donde la cadena perfluoralquilada -C₄F₉ no queda intacta luego del tiempo de irradiación.

Respecto a las reacciones realizadas en condiciones de irradiación directa con luz de longitud de onda de 254 nm, 310 nm y 366 nm de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) en metanol condujo en todos los casos a la formación de productos de descomposición (ver Tabla 4.4, entradas 3, 4 y 5). En el análisis de los espectros de RMN protónico de las mezclas de reacción no se identificaron las señales diagnóstico de los protones H-4/H-5 típicas del núcleo carbazólico y por otro lado en el espectro de RMN de ^{19}F se pudo confirmar que la identidad de la cadena perfluoralquilada no se mantuvo intacta luego de la irradiación. Por otro lado, la irradiación directa de la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) en metanol con luz de 366 nm (ver Tabla 4.4, entrada 8) condujo a la formación de una mezcla de carbazoles *endo/exo* en una proporción 90/10 en la que el 9-fenil-3-(trifluormetil)-9*H*-carbazol (**18b**) fue identificado como el regioisómero mayoritario. Sin embargo, el rendimiento global de esta reacción fue de tan solo el 22%. Estos resultados nos permitieron concluir que la mejor condición para la reacción de electrociclación [6 π] de trifenilaminas perfluoralquiladas, consiste en el método fotosensibilizado en acetona irradiando con luz de 310 nm.

La caracterización de los fotoproductos 9-fenil-3-(perfluorbutil)-9*H*-carbazol (**17b**) y la mezcla de regioisómeros 9-(4-trifluormetilfenil)-9*H*-carbazole (**18a**) y 9-fenil-3-(trifluormetil)-9*H*-carbazol (**18b**) obtenidos al aplicar la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm se realizó registrando los espectros de RMN de ^1H , de ^{13}C y de ^{19}F . En el caso del 9-fenil-3-(perfluorbutil)-9*H*-carbazol (**17b**) también se registró el espectro de masas de alta resolución (HRMS). La caracterización por espectroscopia de RMN se realizó para todos los carbazoles preparados en este capítulo y los espectros de HRMS se registraron para todos carbazoles perfluoralquilados excepto, la mezcla de carbazoles (**18a**) y (**18b**) debido a que éstos ya estaban previamente informados en la literatura. A modo de ejemplo, en la Figura 4.23 se muestran los espectros de RMN protónico y de ^{13}C del 9-fenil-3-(perfluorbutil)-9*H*-carbazol (**17b**). En el espectro de RMN protónico (ver Figura 4.23-(a)) se pueden identificar las señales diagnóstico típicas del esqueleto carbazólico ubicadas entre 8,20 ppm y 8,38 ppm. Estas señales corresponden a los protones unidos en las posiciones 4 y 5 del esqueleto carbazólico. Por otro lado, el conjunto de señales ubicadas entre 7,35 ppm y 7,66 ppm corresponden al resto de protones del esqueleto y el grupo fenilo unido en la posición 9 del carbazol (**17b**).

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida

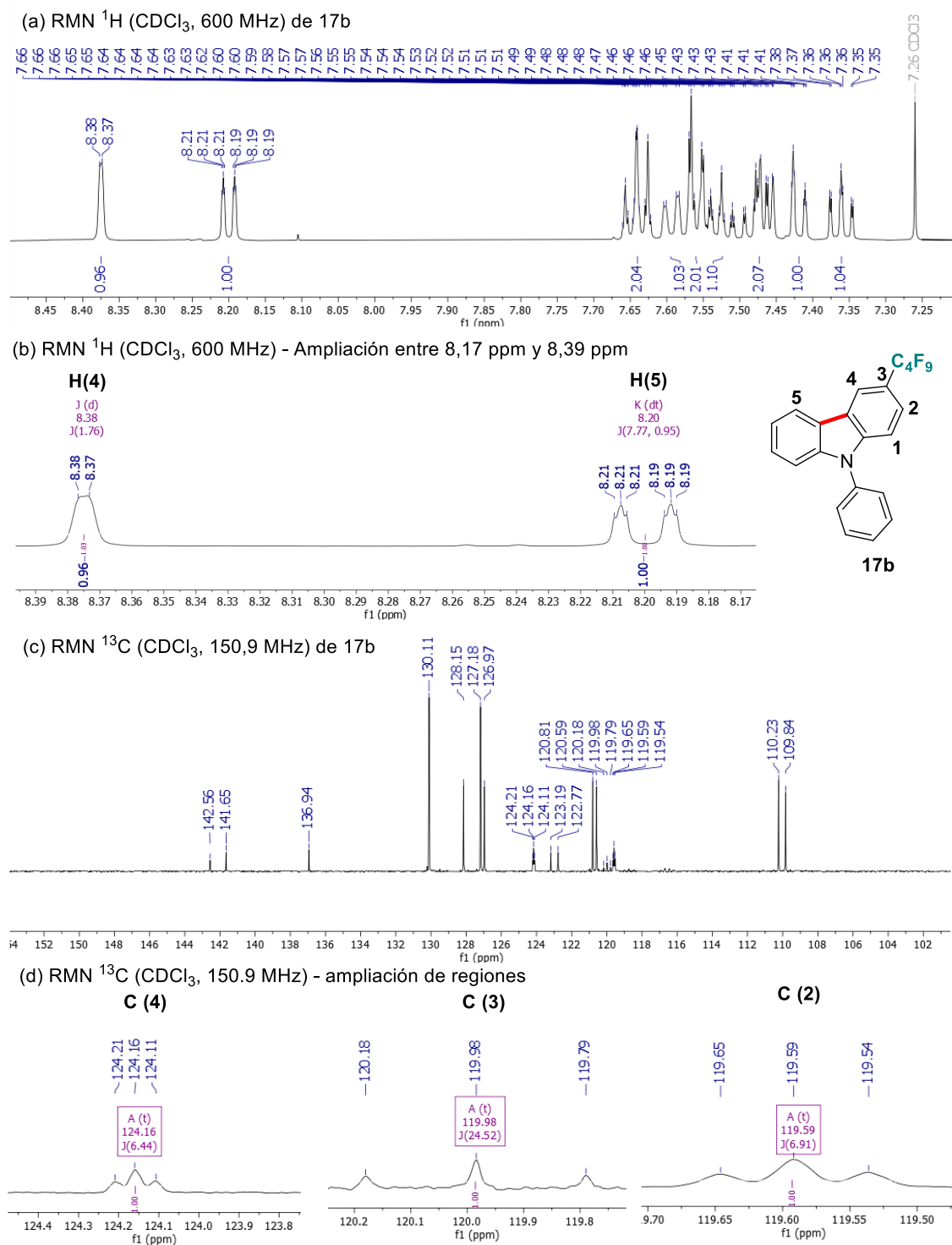


Figura 4.23. Fracción de espectros de RMN de 9-fenil-3-(perfluorbutil)-9H-carbazol (**17b**) (a) RMN protónico y (b) ampliación, (c) fracción de espectro de RMN ^{13}C y (d) ampliación de señales de carbonos 2, 3 y 4 de núcleo carbazólico.

En la Figura 4.23-(b) se puede apreciar una ampliación entre 8,17 ppm y 8,39 ppm del espectro de RMN protónico del carbazol (**17b**). En esta ampliación se pueden observar claramente la señal a 8,20 con multiplicidad de doble triplete (dt) y constantes de acoplamiento J_o igual a 7,77 Hz y J_m igual a 0,95 Hz que fue asignada al protón unido a la posición 5 del carbazol H(5). Por otro lado, el doblete centrado a 8,38 ppm con J_m

igual a 1,76 Hz fue asignada al protón unido en la posición 4 del carbazol H(4). De esta manera se confirmó que el regioisómero obtenido en la reacción correspondía al carbazol (**17b**).

En el espectro de RMN de ^{13}C se contaron un total de 16 señales (ver Figura 4.23-(c)). La identificación de la estructura del carbazol (**17b**) se realizó mediante la búsqueda de señales diagnósticas. En este caso las señales de ^{13}C de las posiciones 2, 3 y 4 se caracterizan por encontrarse acopladas a los átomos de ^{19}F del grupo $-\text{CF}_2$ de la cadena perfluoralquilada y observarse con una multiplicidad de triplete (t).[26]. De esta manera se identificaron las señales de los carbonos C(2) centrada a 119,6 ppm ($^3J_{\text{CF}}$ igual a 6,9 Hz), C(3) centrada a 120,0 ppm ($^2J_{\text{CF}}$ igual a 24,5 Hz) y C(4) centrada a 124,2 ppm ($^3J_{\text{CF}}$ igual a 6,4 Hz) como se puede visualizar en la Figura 4.23-(d). Finalmente, la identidad de la cadena perfluoralquilada del grupo perfluorbutilo ($-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) fue comprobada mediante el espectro de RMN de ^{19}F , como se ilustra en la Figura 4.24. En el espectro se observan 4 señales que integran para 3, 2, 2 y 2 flúor que confirmaron la identidad de la cadena perfluoralquilada.

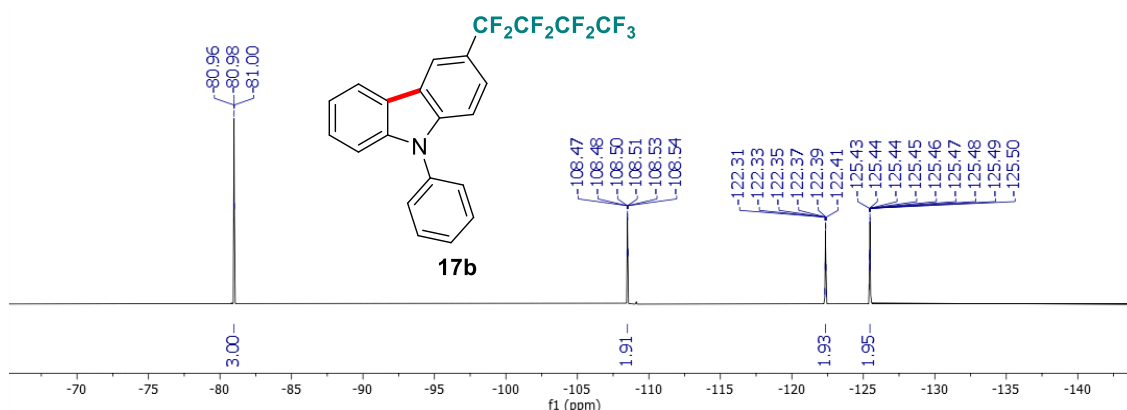


Figura 4.24. Espectro de RMN de ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz) de 9-fenil-3-(perfluorbutil)-9H-carbazol (**17b**).

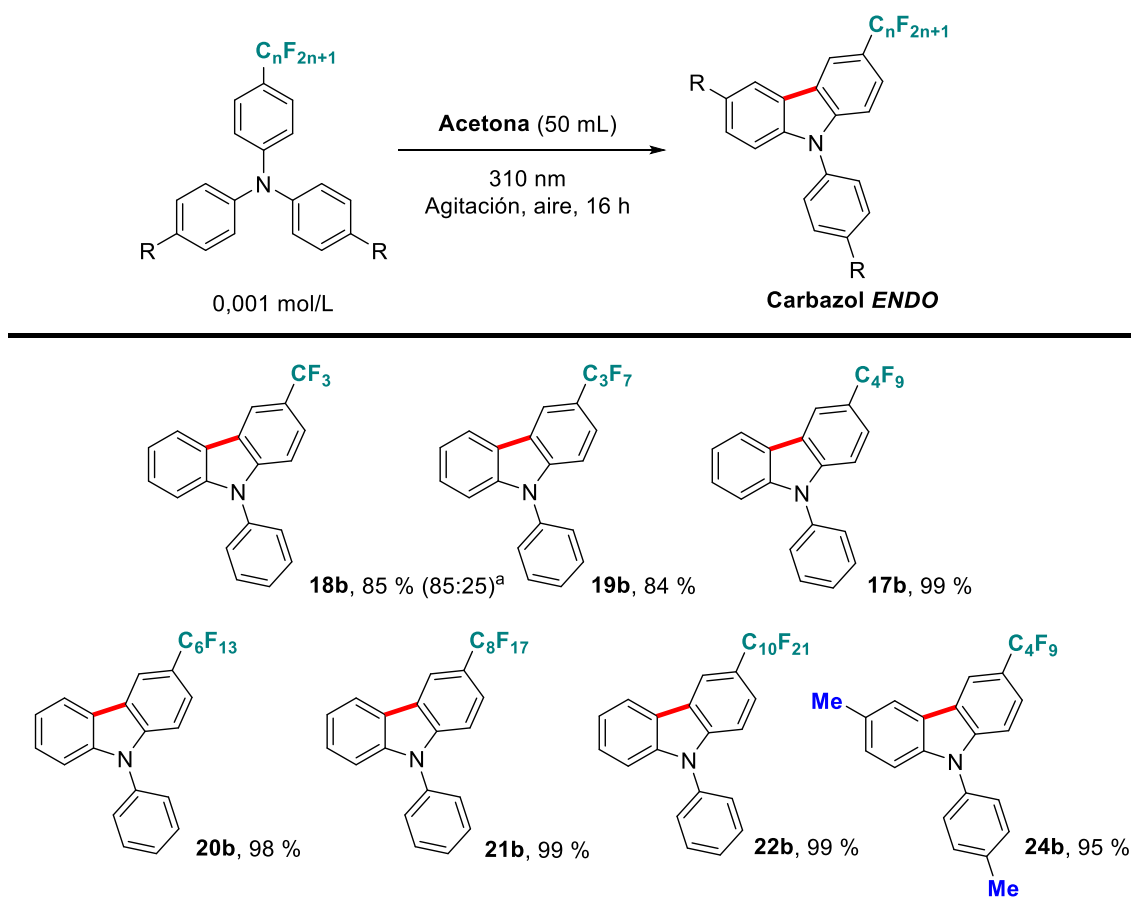
Una vez encontradas las mejores condiciones para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm (ver Tabla 4.4), se procedió a realizar la reacción de electrociclación usando como sustrato a las trifenilaminas mono perfluoralquiladas (**17** – **24**) para probar el alcance de la reacción hacia la formación de carbazoles. En la Tabla 4.5 se observan los resultados obtenidos.

A partir de los resultados de la Tabla 4.5 se puede notar que los rendimientos químicos de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona para las trifenilaminas perfluoralquiladas son excelentes, por encima del 84%. En el caso de la trifenilamina (**18**) se obtuvo una mezcla de regioisómeros **endo/exo** en una proporción 85/15 en la que el 9-fenil-3-(trifluormetil)-9H-carbazol (**18b**) resultó ser el regioisómero mayoritario. Por otro lado, para las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17**), (**19**), (**20**), (**21**)

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

y (**22**) se obtuvo sólo un fotoproducto en cada caso que resultó ser el 9-fenil-3-(perfluoralquil)-9*H*-carbazol, es decir, el regioisómero **endo** fue el único regioisómero formado en todos los casos. Este resultado nos indica que las cadenas perfluoralquiladas producen una altísima regioselectividad en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida. Al comparar este resultado con otros tipos de trifenilaminas (ver Capítulo 3, Tabla 3.4) podemos concluir que esta propiedad respecto a la regioselectividad de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida se puede atribuir a cadenas perfluoralquiladas homólogas de tres o más átomos de carbono.

Tabla 4.5. Alcance de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas perfluoralquiladas (**17** – **24**).



^a La reacción se realizó durante 7 h. Se muestra la estructura del regioisómero *endo*, mayoritario en la mezcla

Con la intención de profundizar en el alcance de la fotorreacción y a su vez comprender más en profundidad el efecto de la cadena perfluoralquilada sobre la regioselectividad de la ciclación, se procedió a irradiar a las trifenilaminas perfluoralquiladas (**23**) y (**24**). En el caso de la trifenilamina (**23**) se supuso que, luego de la irradiación, se podrían formar los tres fotoproductos carbazólicos: el regioisómero **exo** (**23a**) y los carbazoles (**23b-1**) y (**23b-2**) que corresponden a los posibles carbazoles **endo** que se podrían generar (ver Figura 4.25-(a)). Sin embargo, los carbazoles supuestos no se formaron en

estas condiciones según se pudo corroborar por cromatografía de capa delgada, HPLC y RMN protónico (ver Figura 4.25-(a)). Este resultado experimental se debe a que las aminas pueden presentar un proceso de transferencia de carga con cetonas en su estado excitado triplete, generando la supresión (*quenching*) del mismo, según se ha informado previamente en la literatura.[35] En nuestro caso la cetona es el solvente acetona que con luz de 310 nm puebla eficientemente su estado electrónico triplete que se suprime por la amina (**23**) inhibiendo así la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada. Cabe destacar que a nuestro mecanismo lo estamos considerando como un mecanismo fotosensibilizado por el estado triplete de la acetona, como vamos a mostrar más adelante en este trabajo de Tesis doctoral.

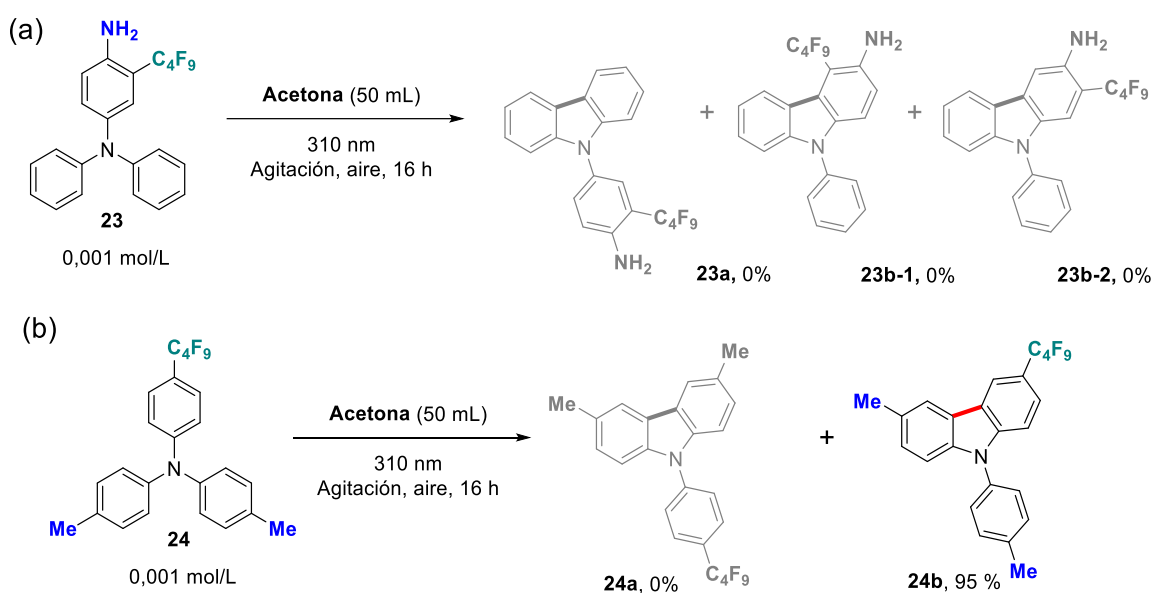


Figura 4.25. (a) Posibles fotoproductos en la electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifenilamina (**23**) y (b) Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de la trifenilamina (**24**)

En el caso de la trifenilamina (**24**), la electrociclación [6 π] fotosensibilizada con luz de 310 nm podría dar como principales fotoproductos a los carbazoles (**24a**) y (**24b**) (ver Figura 4.25-(b)), siendo el carbazol (**24a**) el regioisómero **exo** respecto a la cadena perfluoralquilada mientras que el carbazol (**24b**) corresponde regioisómero **endo**. Como se puede observar en la Figura 4.25-(b) el regioisómero **exo** (**24a**) (dibujado en color gris) no se obtuvo como fotoproducto, mientras que el carbazol (**24b**) se obtuvo como único fotoproducto de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada con un rendimiento del 95%. Este resultado nos permite confirmar la altísima regioselectividad de la electrociclación [6 π] fotoinducida de trifenilaminas perfluoralquiladas, en la cual la formación de la nueva unión C-C va a estar determinada por la posición de la cadena perfluoralquilada en la estructura, quedando esta unida al esqueleto carbazólico en el producto final. Para confirmar con mayor certeza esta afirmación, se deben hacer

estudios adicionales de la fotorreacción de electrociclación [6 π] con otras trifenilaminas perfluoralquiladas. La trifenilamina (**24**) es muy particular, en el sentido de poseer en su estructura grupos donores de electrones por efecto inductivo (grupo metilo) y el grupo atractor de electrones perfluoralquilo R_F, que ejerce éste último un efecto inductivo. La completa selectividad hacia la formación del carbazol **endo** (**24b**) indica que esta regioselectividad en la electrociclación [6 π] fotoinducida está gobernada por la presencia del grupo perfluoralquilo.

La electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17 – 22**) y (**24**) es altamente quimioselectiva, a diferencia de las otras trifenilaminas metiladas y metoxiladas estudiadas anteriormente, que condujeron a mezclas de carbazoles **endo/exo** cuando la reacción se realizó por irradiación directa con luz de 254 nm en metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano. Estos resultados fueron similares a aquellos resultados obtenidos por Collins y colaboradores donde se llevó a cabo la reacción de electrociclación [6 π] fotocatalizada con luz visible de trifenilaminas usando complejos de Cu y Fe que condujeron a mezclas de carbazoles **endo/exo**. [36],[37],[38] Los resultados obtenidos en los capítulos previos de este trabajo de Tesis (ver Capítulo 2 y 3) demostraron que las trifenilaminas unidas a grupos fuertemente atractores de electrones no reaccionan para formar carbazoles debido a la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC) altamente estabilizado que inhibe la población del estado electrónico fotorreactivo triplete. En el caso del átomo de cloro como sustituyente en la trifenilamina, el efecto atractor de electrones es mucho menor habiéndose detectado la formación de un CTC. Sin embargo, se obtuvo la formación de carbazoles **endo/exo** al realizar la reacción de electrociclación [6 π] por irradiación directa con luz de 254 nm de la 4-clorotrifenilamina (**4**). Respecto a las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17 – 22**) se demostró que éstas forman CTC en solventes como acetonitrilo y metanol. Sin embargo, la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm dio excelentes resultados, con rendimientos por encima de 84% y una altísima regioselectividad hacía la formación del carbazol **endo**.

4.7. Mecanismo propuesto para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas perfluoralquiladas.

Como se ha mencionado anteriormente, el mecanismo de la reacción de electrociclación [6 π] en acetona con luz de 310 nm, consiste en un proceso fotosensibilizado. Para verificar esta afirmación es necesario evaluar la factibilidad termodinámica del proceso. De manera similar a como se mostró en el Capítulo 3 de este trabajo de Tesis (ver

Capítulo 3, Figura 3.13) para el proceso de supresión (*quenching*) del estado excitado de trifenilaminas por parte del TMDO como *quencher*. A continuación, en la Figura 4.26 se muestra de manera esquemática el proceso de fotosensibilización del estado excitado de triplete de la trifenilamina (**1**) por parte de la acetona. En la Figura 4.26 se tiene a la acetona, que funciona como fotosensibilizador debido a su elevada energía triplete (E_T) igual a 332 KJ/mol con un rendimiento cuántico de cruce de intersistema ϕ_{ISC} igual a 0,95 cuando se la excita con luz de 320 nm.[39] De esta manera la acetona puede transferir su energía de triplete a la trifenilamina (**1**) (E_T igual a 295 KJ/mol)[40] en un proceso termodinámicamente favorecido con un ΔG_T igual a -37 KJ/mol. Gracias a este proceso de transferencia de energía triplete se puede formar el estado fotorreactivo triplete de la trifenilamina (**1**) que conduce a la formación de 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) como se ha mencionado anteriormente.

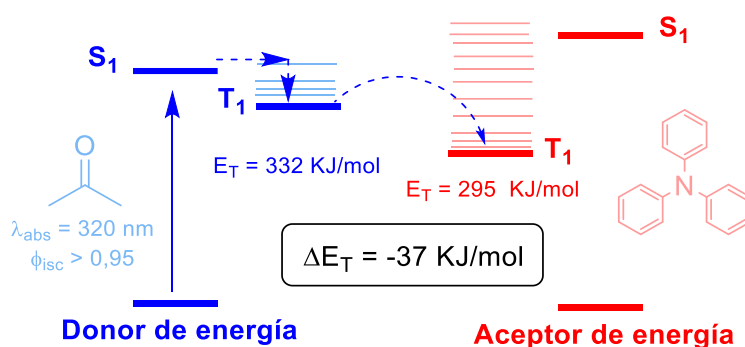


Figura 4.26. Fotosensibilización de la trifenilamina (**1**) con acetona irradiando la solución con luz de 320 nm.

Los resultados obtenidos previamente para trifenilaminas perfluoralquiladas (**17 – 22**) y (**24**) nos demuestran que efectivamente la reacción es factible. Sin embargo, para confirmar lo planteado en la Figura 4.26 se realizó la irradiación en acetona con luz de 310 nm de una solución 0,001 M de trifenilamina (**1**) y se siguió la misma por HPLC. En la Figura 4.27-(a) se muestran los cromatogramas obtenidos para la irradiación de la trifenilamina (**1**) a distintos tiempos. La línea azul corresponde a la solución de trifenilamina (**1**) en acetona antes de irradiar, las líneas negras se refieren a los cromatogramas obtenidos a diferentes tiempos de irradiación y la línea roja corresponde al tiempo final de irradiación, cuando ya se ha consumido toda la trifenilamina (**1**). Este resultado nos indica que toda la trifenilamina (**1**) se consumió durante el tiempo de irradiación para transformarse en el 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) (ver Figura 4.27-(b)). De esta manera, se puede concluir que la fotorreacción de electrociclación [6 π] de la trifenilamina (**1**) ocurrió de manera fotosensibilizada, en un proceso de transferencia de energía de triplete de la acetona (donor) para la trifenilamina (**1**) (aceptor), tal cual se muestra en la Figura 4.26.

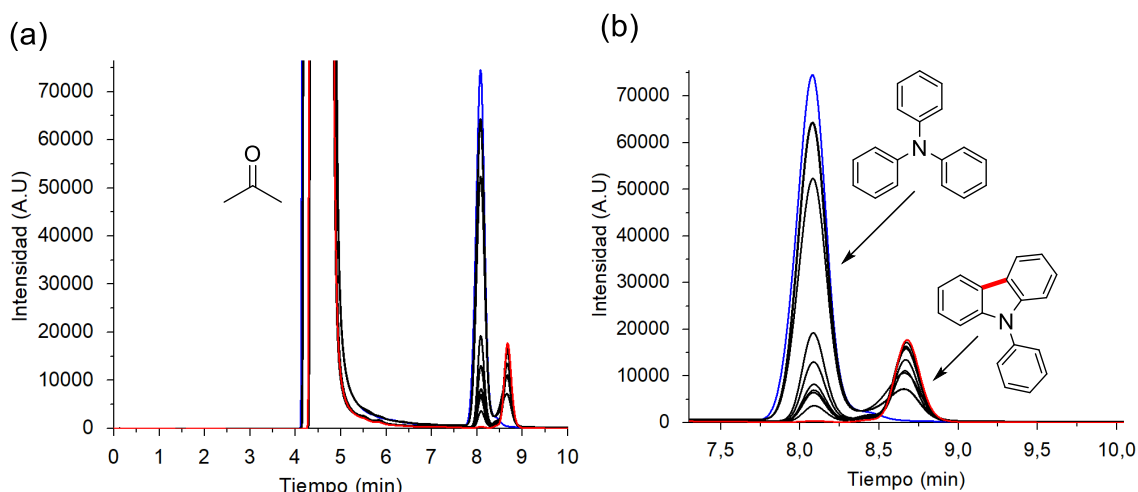


Figura 4.27. (a) Seguimiento en el tiempo por HPLC de la electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilamina (**1**) y (b) Ampliación de cromatograma en (a). Línea azul (tiempo inicial) y línea roja (tiempo final).

Los resultados obtenidos hasta el momento nos permiten concluir que las energías de triplete de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17** – **22**) y (**24**) deben ser similar a la energía de triplete de la trifenilamina (**1**) (E_T igual a 295 KJ/mol en MeOH), para que de esta manera pueda ser termodinámicamente posible el proceso de transferencia de energía de triplete de por parte de la acetona (E_T igual a 332 KJ/mol) cuando se la excita con la luz de 310 nm. A continuación, se muestra el mecanismo de la fotorreacción sensibilizada en la Figura 4.28. La fotorreacción se inicia por la excitación de la acetona con luz de 310 nm y se alcanza su estado excitado singulete el cual rápidamente cambia su multiplicidad a triplete en un proceso no radiativo de cruce de intersistema altamente favorecido con un ϕ_{ISC} igual a 0,95. Desde este estado triplete, la acetona transfiere su energía E_T a la trifenilamina perfluoralquilada (**R_F-TFA**) ocasionando la excitación de esta al estado electrónico de triplete excitado **³RF-TFA**. A partir de este estado fotorreactivo se generan dos posibles rutas de ciclación, una de ellas lleva a la formación del intermediario biradical *trans*-N-aril-4a,4b-dihidrocarbazol DHC₀(*exo*) (**paso a**) mientras que la otra conduce a la formación del intermediario biradical *trans*-N-fenil-4a,4b-dihidrocarbazol DHC₀(*endo*) (**paso b**). De acuerdo a los resultados experimentales, en general, el **paso a** se encuentra menos favorecido que el **paso b**, en especial para trifenilaminas unidas a cadenas perfluoralquiladas -C_nF_{2n+1} con n igual a 3, 4, 6, 8 y 10. Por otro lado, como ya se ha mencionado anteriormente esta reacción de ciclación ocurre de manera estereoespecífica, primero formándose los intermediario biradicales en estado de triplete y luego a través de un cambio de multiplicidad pasando a los estados singulete de DHC₀(*exo*) y DHC₀(*endo*). [41],[34],[42] El intermediario mayoritario DHC₀(*endo*) reacciona con oxígeno molecular para formar al

Capítulo 4 – Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas y electrociclación [6 π] fotoinducida

intermediario I (**paso c**), que es un radical peroxilo, que mediante una reacción intramolecular de transferencia de átomo de hidrógeno (HAT, por su sigla en inglés) se transforma en el intermediario II, un radical hidroperoxilo. Por último, el Intermediario II libera peróxido de hidrógeno y se aromatiza para generar el fotoproducto carbazol **endo**. El proceso arriba descrito también ocurre de manera simultánea para el DHC₀(**exo**), según el **paso d**, generando al carbazol **exo** sólo en el caso de la irradiación de la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**)

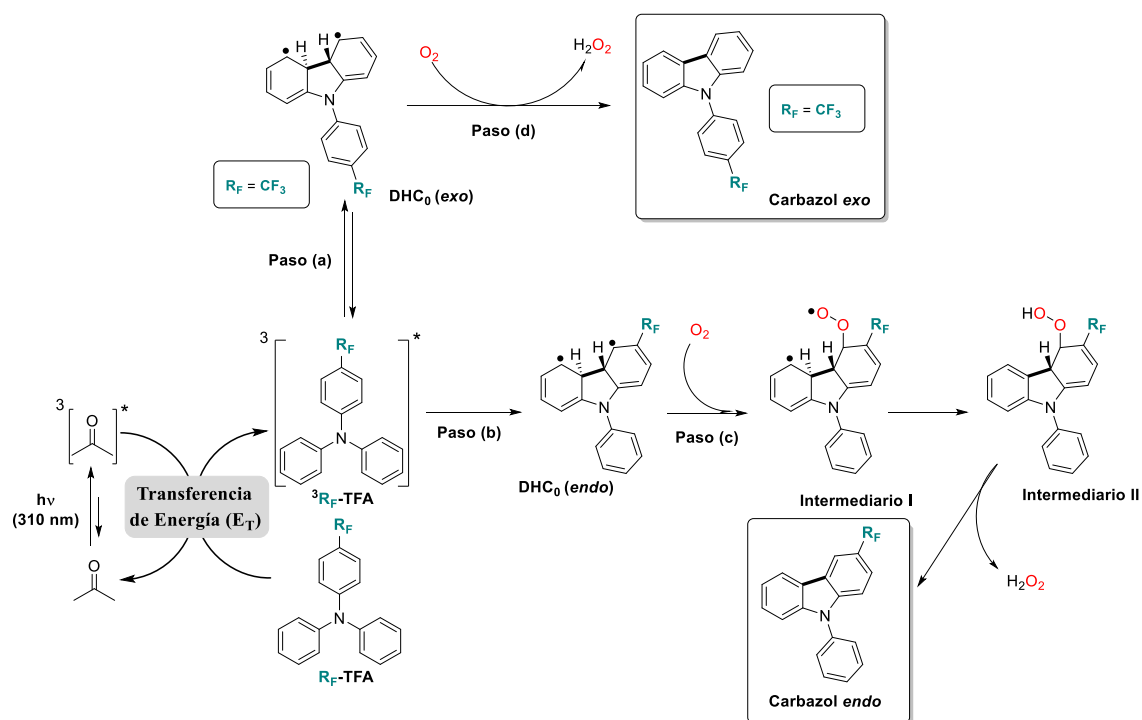


Figura 4.28. Mecanismo propuesto para la electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas mono perfluoralquiladas (**18** – **22**)

En el caso de la trifenilamina (**24**) aplica el mismo mecanismo de reacción. En este el intermediario DHC₀(**exo**) no se forma mientras que el intermediario DHC₀(**endo**) corresponde al dihidrocarbazol con la cadena perfluoralquilica unida en la posición 3 del esqueleto carbazólico.

4.8 Propiedades fotofísicas de carbazoles perfluoralquilados.

Se registraron los espectros de absorción UV visible y de emisión fluorescente de los carbazoles perfluoralquilados (**17b** – **22b**) a partir de soluciones en acetonitrilo de concentración igual a 5x10⁻⁵ M de cada uno de ellos. Con los datos obtenidos se determinaron las propiedades fotofísicas de la longitud de onda de máxima absorción correspondiente a la banda de mínima energía (λ^{M}_{abs}), la longitud de onda de emisión fluorescente (λ^{M}_f), la longitud de onda de la transición (0,0) ($\lambda^{(0,0)}$), la energía de la transición electrónica (0,0) ($\Delta E^{0,0}$), los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) y los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ_f) como se muestra en la Tabla 4.6.

Los resultados obtenidos se compararon con los correspondientes al 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) con la intención de evaluar formación de complejos de transferencia de carga (CTC, por sus siglas en inglés) en estos carbazoles perfluoralquilados.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 4.6 se puede observar que la $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ es de 338 nm para todos los carbazoles perfluoralquilados (**17b** – **22b**) y de 339 nm para el 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**). Este resultado indica que el grupo perfluoralquilo ($-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$) unido al núcleo carbazol, no ejerce ningún efecto en la longitud de onda de la banda de menor energía de absorción respecto al 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**). Por otro lado, en los espectros de emisión fluorescente la banda $\lambda_{\text{f}}^{\text{M}}$ de los carbazoles perfluoralquilados (**17b** – **22b**) muestra un desplazamiento batocrómico de 12 nm en promedio respecto al 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**). Este resultado se debe al efecto inductivo atractor que ejerce la cadena perfluoralquilada en el esqueleto de carbazol.

Tabla 4.6. Propiedades fotofísicas de carbazoles perfluoralquilados (**17b** – **22b**) comparadas con el 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) en acetonitrilo a 25 °C.

Sustrato	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ (nm)	$\lambda_{\text{f}}^{\text{M}}$ (nm)	$\Delta\nu^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\lambda^{(0,0)}$ (nm)	$\Delta E^{(0,0)}$ (eV)	$\Phi_{\text{f}}^{\text{b}}$
9-fenil-9<i>H</i>-carbazol	339	341	147	340	3,64	0,104
10 (R = CF₃)	338	353	1257	341	3,64	0,071
11 (R = C₄F₉)	338	353	1257	341	3,64	0,071
12 (R = C₃F₇)	338	353	1257	341	3,64	0,075
13 (R = C₆F₁₃)	338	352	1177	341	3,64	0,067
14 (R = C₈F₁₇)	338	353	1257	341	3,64	0,070
15 (R = C₁₀F₂₁)	338	354	1250	341	3,64	0,081

^a Desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$), calculados como $\Delta\nu = 10^7(1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{fuo/CTC}})$ cm⁻¹,

^b Rendimiento cuántico de emisión fluorescente (Φ_{f}), calculado usando 9-fenil-9*H*-carbazol como actinómetro (5,0 x10⁻⁵ M, Φ_{f} = 0,104)[43].

Los espectros de emisión fluorescente de los carbazoles perfluoralquilados (**17b** – **22b**) muestran bandas ligeramente ensanchadas que podrían estar asociadas a la formación de un CTC en estos compuestos. Por ejemplo, en la Figura 4.29 se muestran los espectros normalizados de absorción UV visible y emisión fluorescente del 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) y el 9-fenil-3-(perfluorbutil)-9*H*-carbazol (**17b**). En la Figura 4.29-(b) se puede observar que el espectro de emisión fluorescente de (**17b**) se encuentra un poco ensanchado y no parece ser la imagen especular del espectro de absorción UV visible mientras que para (**1a**) se observa que el espectro de emisión fluorescente es la imagen especular del espectro de absorción UV visible (ver Figura 4.29-(a)). El análisis de los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) para cada carbazol sustituido con distintos grupos perfluoralquilo muestra que los valores de $\Delta\nu$ son mayores cuando de lo compara con

el 9-fenil-9H-carbazol (**1a**). Por ejemplo, para el carbazol (**1a**) el $\Delta\nu$ es igual a 147 cm⁻¹ mientras que para el 9-fenil-3-(perfluorbutil)-9H-carbazol (**17b**) el valor de $\Delta\nu$ es igual a 1257 cm⁻¹. Como se puede observar en la Tabla 4.6 los valores de $\Delta\nu$ para los otros carbazoles perfluoralquilados varían entre 1177 cm⁻¹ y 1257 cm⁻¹. Esta diferencia tan grande en los valores de $\Delta\nu$ nos permite concluir que en los carbazoles perfluoralquilados (**17b** – **22b**) puede estar involucrada la formación de un CTC, en el que la cadena perfluoralquilada atrae los electrones presentes en el esqueleto de carbazol.

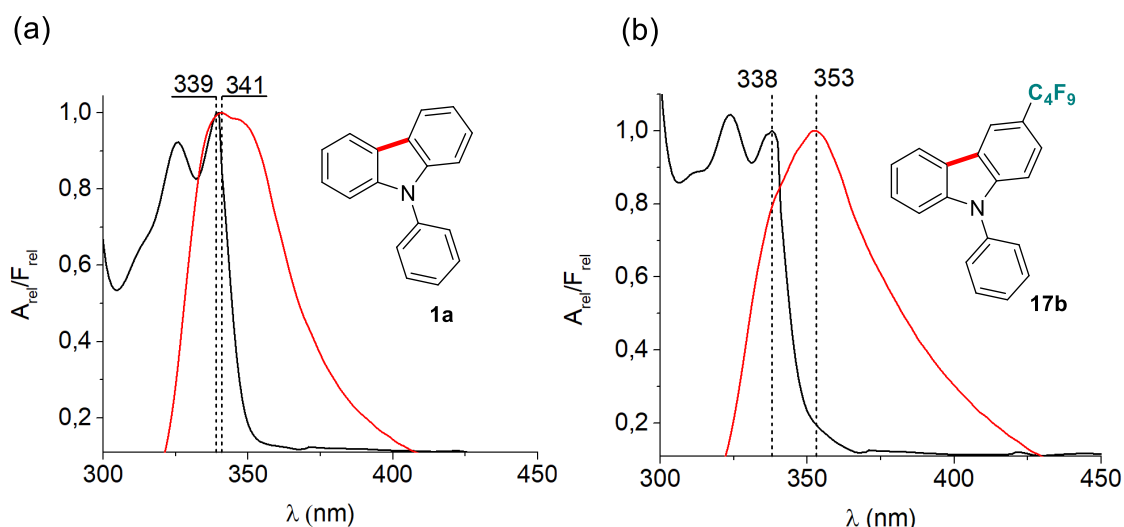


Figura 4.29. Espectros normalizados de absorción UV visible (línea negra) y emisión fluorescente (línea roja) de (a) 9-fenil-9H-carbazol (**1a**) y 9-fenil-3-(perfluorbutil)-9H-carbazol (**17b**) en acetonitrilo a 25 °C. Concentración igual a 5x10⁻⁵ M.

La longitud de onda $\lambda^{(0,0)}$ se determinó fácilmente a través del punto de cruce entre los espectros de absorción UV visible y de emisión fluorescente de cada carbazol perfluoralquilado (**17b**- **22b**). A partir de estos valores se determinaron también los valores de energía de la transición electrónica (0,0) como se puede observar en la Tabla 4.6. Los resultados nos indican que $\Delta E^{(0,0)}$ es igual en todos los casos, lo que quiere decir que la naturaleza de la cadena perfluoralquilada no ejerce ningún efecto en la transición electrónica (0,0).

Finalmente, se midieron los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ_f) de los carbazoles perfluoralquilados (**17b** – **22b**), usando como actinómetro una solución de concentración igual a 5x10⁻⁵ M de 9-fenil-9H-carbazol (**1a**) en acetonitrilo, cuyo valor de ϕ_f es conocido y es igual a 0,104.[43] Los valores de ϕ_f de los carbazoles perfluoralquilados (**17b** – **22b**) varían entre 0,067 y 0,081 tal como se observa en la Tabla 4.6. El resultado obtenido señala que los grupos perfluoralquilo generan una disminución en el valor de ϕ_f haciendo que los procesos no radiativos de cruce intersistema y conversión interna tengan una mayor participación en la relajación de la

molécula una vez absorbe radiación electromagnética. Por otro lado, también podemos concluir que los carbazoles perfluoralquilados (**17b** – **22b**) pueden actuar como buenos cromóforos fluorescentes al igual que el 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**). Y finalmente, la longitud de la cadena perfluoralquilada no parece afectar significativamente el proceso de emisión fluorescente.

4.9 Conclusiones.

La perfluoralquilación de trifenilaminas mediante la irradiación con luz LED azul de un complejo EDA formado entre la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA) y yoduros de perfluoralquilo ($n\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$, con n igual a 3, 4, 6, 8 y 10) en una mezcla de solventes de MeCN: DMF: H₂O en proporción (4:4:1) condujo a la formación de trifenilaminas mono perfluoralquiladas con rendimientos moderados. Respecto al alcance de la reacción, sólo dan buenos resultados con trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones como metilo y amino. Esta metodología para la formación de radicales perfluoralquilo (**R_F**) por irradiación de un complejo EDA resultó ser un método suave, lo que permitió favorecer reacciones de mono perfluoralquilación. Por otro lado, el método desarrollado resultó ser el más eficaz para la perfluoralquilación de la trifenilamina (**1**) en comparación a otras estrategias para la obtención de radicales perfluoralquilo (**R_F**) mediadas por el uso de fotocatalizadores, como Eosina Y o el Rosa de Bengala. De esta manera la perfluoralquilación de trifenilaminas por irradiación de un complejo EDA TMEDA/yoduro de perfluoralquilo con luz LED azul se propone como un método eficiente, libre de fotocatalizadores metálicos y aditivos, lo que lo hace más amigable con el medio ambiente y además resulta en reacciones más limpias y fáciles de tratar para la purificación de los productos.

La formación de complejos EDA con trifenilamina (**1**) y TMEDA se estudió mediante técnicas de supresión de la emisión fluorescente y RMN de ¹⁹F y se obtuvo que ambas aminas pueden actuar como donores de electrones en la formación de un complejo con yoduro de perfluorbutilo. Sin embargo, se encontró que el complejo formado entre TMEDA y el yoduro de perfluoralquilo es la principal fuente de radicales perfluoralquilo (**R_F**) en el sistema, debido a que la ausencia de TMEDA en el medio de reacción causa una drástica disminución en el rendimiento de reacción.

Las trifenilaminas perfluoralquiladas preparadas (**17** – **22**) resultaron formar complejos de transferencia de carga (CTC) en solventes como acetonitrilo y metanol. La irradiación directa con luz de 254 nm en acetonitrilo de la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) y la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) no condujo a la formación exitosa de carbazoles, mientras que la sensibilización con acetona irradiando con luz de 310 nm en presencia de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17** – **22**) condujo a reacciones de electrociclación [6 π]

altamente regioselectivas en las que se obtuvo en todos los casos al carbazol **endo** con excelentes rendimientos, mayores al 84%. En este método la acetona actúa como un donador de energía triplete mientras que la trifenilamina como aceptor de dicha energía. De esta manera se genera efectivamente el estado fotorreactivo de triplete de las trifenilaminas perfluoralquiladas que conduce a la formación de carbazoles. La irradiación usando acetona como fotosensibilizador permite un acceso rápido al estado triplete de las trifenilaminas y a su vez evita la formación de CTC que pueden inhibir la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida.

La irradiación de la trifenilamina trisustituida (**24**) en acetona con luz de 310 nm resultó ser un experimento clave para comprender la regioselectividad en la fotorreacción de electrociclación [6 π]. Se obtuvo que entre las posibilidades de ciclación de la trifenilamina (**24**) la preferida fue la que correspondió a la presencia de la cadena perfluoralquímica en el esqueleto del carbazol. Esto nos permite concluir que en la irradiación de trifenilaminas perfluoralquiladas existe una altísima tendencia a que el producto mayoritario o único producto sea el carbazol unido a la cadena perfluoralquilada en su esqueleto principal.

La electrociclación [6 π] fotosensibilizada con acetona con de trifenilaminas perfluoralquiladas irradiando con luz de 310 nm resultó ser una estrategia altamente eficiente en cuanto a rendimientos y quimioselectividad. Esto la hace atractiva para su aplicación sobre trifenilaminas unidas a grupos diversos, donores y atractores de electrones como las que fueron estudiadas por irradiación directa en los capítulos 2 y 3 de este trabajo de Tesis.

4.10 Referencias.

- [1] C. Hansch, A. Leo, and R. W. Taft, "A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters," *Chem. Rev.*, vol. 91, no. 2, pp. 165–195, 1991, doi: 10.1021/cr00002a004.
- [2] D. E. Yerien, S. Barata-Vallejo, D. Mansilla, and A. Postigo, "Rose Bengal-photocatalyzed perfluorohexylation reactions of organic substrates in water. Applications to late-stage syntheses," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 21, no. 5, pp. 803–812, 2022, doi: 10.1007/s43630-021-00154-3.
- [3] B. Lantaño, S. Barata-Vallejo, and A. Postigo, "Organic dye-photocatalyzed fluoroalkylation of heteroarene-*N*-oxide derivatives," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 16, no. 36, pp. 6718–6727, 2018, doi: 10.1039/c8ob01653d.
- [4] D. E. Yerien, M. V. Cooke, M. C. García Vior, S. Barata-Vallejo, and A. Postigo, "Radical fluoroalkylation reactions of (hetero)arenes and sulfides under red light photocatalysis," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 17, no. 15, pp. 3741–3746, 2019, doi: 10.1039/C9OB00486F.
- [5] E. W. Mora Flores, M. L. Uhrig, and A. Postigo, "Photocatalyzed reductive fluoroalkylation of 2-acetoxglycals towards the stereoselective synthesis of α -1-fluoroalkyl-*C*-glycosyl derivatives," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 18, no. 42, pp. 8724–8734, 2020, doi: 10.1039/d0ob01914c.
- [6] B. Lantaño, D. E. Yerien, S. Barata-Vallejo, and A. Postigo, "Visible light-catalyzed fluoroalkylation reactions of free aniline derivatives," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 20, no. 8, pp. 971–983, 2021, doi: 10.1007/s43630-021-00078-y.
- [7] S. Barata-Vallejo, M. V. Cooke, and A. Postigo, "Radical Fluoroalkylation Reactions," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 8, pp. 7287–7307, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02066.
- [8] G. Cavallo *et al.*, "The halogen bond," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 4, pp. 2478–2601, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00484.
- [9] G. Filippini, M. Silvi, and P. Melchiorre, "Enantioselective Formal α -Methylation and α -Benzylation of Aldehydes by Means of Photo-organocatalysis," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, no. 16, pp. 4447–4451, 2017, doi: 10.1002/anie.201612045.
- [10] C. Rosso, J. D. Williams, G. Filippini, M. Prato, and C. O. Kappe, "Visible-Light-Mediated Iodoperfluoroalkylation of Alkenes in Flow and Its Application to the

- Synthesis of a Key Fulvestrant Intermediate,” *Org. Lett.*, vol. 21, no. 13, pp. 5341–5345, 2019, doi: 10.1021/acs.orglett.9b01992.
- [11] T. Yajima, M. Murase, and Y. Ofuji, “Visible Light-Induced Radical Iodoperfluoroalkylation of Unactivated Olefins Cooperatively Catalyzed by Enamines and Amines,” *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2020, no. 25, pp. 3808–3811, 2020, doi: 10.1002/ejoc.201901896.
- [12] T. Mao *et al.*, “A general and green fluoroalkylation reaction promoted: Via noncovalent interactions between acetone and fluoroalkyl iodides,” *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 12, pp. 1815–1818, 2020, doi: 10.1039/c9cc09517a.
- [13] L. Helmecke, M. Spittler, K. Baumgarten, and C. Czekelius, “Metal-Free Activation of C-I Bonds and Perfluoroalkylation of Alkenes with Visible Light Using Phosphine Catalysts,” *Org. Lett.*, vol. 21, no. 19, pp. 7823–7827, 2019, doi: 10.1021/acs.orglett.9b02812.
- [14] R. Beniazza, L. Remisse, D. Jardel, D. Lastécouères, and J. M. Vincent, “Light-mediated iodoperfluoroalkylation of alkenes/alkynes catalyzed by chloride ions: Role of halogen bonding,” *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 54, pp. 7451–7454, 2018, doi: 10.1039/c8cc02765j.
- [15] M. Slodowicz, S. Barata-Vallejo, A. Vázquez, N. S. Nudelman, and A. Postigo, “Light-induced iodoperfluoroalkylation reactions of carbon-carbon multiple bonds in water,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 135, pp. 137–143, 2012, doi: 10.1016/j.jfluchem.2011.10.002.
- [16] A. Dewanji, L. van Dalsen, J. A. Rossi-Ashton, E. Gasson, G. E. M. Crisenza, and D. J. Procter, “A general arene C–H functionalization strategy via electron donor–acceptor complex photoactivation,” *Nat. Chem.*, vol. 15, no. 1, pp. 43–52, 2023, doi: 10.1038/s41557-022-01092-y.
- [17] D. J. Castillo-Pazos *et al.*, “Triarylaminas as catalytic donors in light-mediated electron donor-acceptor complexes,” *Chem. Sci.*, vol. 14, no. 13, pp. 3470–3481, 2023, doi: 10.1039/d2sc07078b.
- [18] X. Liu, H. Sheng, Y. Zhou, and Q. Song, “Palladium-catalyzed C-H bond activation for the assembly of: *N*-aryl carbazoles with aromatic amines as nitrogen sources,” *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 11, pp. 1665–1668, 2020, doi: 10.1039/c9cc09493h.

- [19] G. J. Zha *et al.*, “Microenvironment modulation of cuprous cluster enables inert aryl chlorides activation in single-molecule metallaphotoredox amination,” *J. Catal.*, vol. 405, pp. 313–321, 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2021.12.007.
- [20] Y. Huang, M. J. Ajitha, K. W. Huang, Z. Zhang, and Z. Weng, “A class of effective decarboxylative perfluoroalkylating reagents: [(phen)₂Cu](O₂CR_F),” *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 20, pp. 8468–8474, 2016, doi: 10.1039/c6dt00277c.
- [21] H. Liu, J. Wu, Y. Jin, X. Leng, and Q. Shen, “Mechanistic Insight into Copper-Mediated Trifluoromethylation of Aryl Halides: The Role of CuI,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, no. 35, pp. 14367–14378, 2021, doi: 10.1021/jacs.1c07408.
- [22] B. Lantaño, S. Barata-Vallejo, M. R. Torviso, S. M. Bonesi, J. E. Argüello, and A. Postigo, “Direct CH perfluoroalkylation of (di)benzo(hetero)arenes in aqueous media,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 161, pp. 149–155, 2014, doi: 10.1016/j.jfluchem.2014.02.008.
- [23] B. Chang, H. Shao, P. Yan, W. Qiu, Z. Weng, and R. Yuan, “Quinone-Mediated Trifluoromethylation of Arenes and Heteroarenes with Visible Light,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 334–341, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01682.
- [24] Z. Qu, P. Wang, X. Chen, G. J. Deng, and H. Huang, “Visible-light-driven Cadogan reaction,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 32, no. 8, pp. 2582–2586, 2021, doi: 10.1016/j.ccllet.2021.02.047.
- [25] Z. Qu, X. Ji, S. Tang, G. J. Deng, and H. Huang, “Hydrogen-Borrowing Reduction/Dehydrogenative Aromatization of Nitroarenes through Visible-Light-Induced Energy Transfer: An Entry to Pyrimidoindazoles and Carbazoles,” *Org. Lett.*, vol. 24, no. 39, pp. 7173–7177, 2022, doi: 10.1021/acs.orglett.2c02894.
- [26] E. Pretsch, P. Bühlmann, and M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Fifth. Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-662-62439-5.
- [27] I. Abdiaj, C. Bottecchia, J. Alcazar, and T. Noël, “Visible-Light-Induced Trifluoromethylation of Highly Functionalized Arenes and Heteroarenes in Continuous Flow,” *Synth.*, vol. 49, no. 22, pp. 4978–4985, 2017, doi: 10.1055/s-0036-1588527.

- [28] S. Barata-Vallejo, D. E. Yerien, and A. Postigo, "Benign Perfluoroalkylation of Aniline Derivatives through Photoredox Organocatalysis under Visible-Light Irradiation," *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2015, no. 36, pp. 7869–7875, 2015, doi: 10.1002/ejoc.201501189.
- [29] A. Bravo, H. R. Bjørsvik, F. Fontana, L. Liguori, A. Mele, and F. Minisci, "New Methods of Free-Radical Perfluoroalkylation of Aromatics and Alkenes. Absolute Rate Constants and Partial Rate Factors for the Homolytic Aromatic Substitution by *n*-Perfluorobutyl Radical," *J. Org. Chem.*, vol. 62, no. 21, pp. 7128–7136, 1997, doi: 10.1021/jo970302s.
- [30] Al. Postigo, "Aromatic radical perfluoroalkylation reactions," *Can. J. Chem.*, vol. 90, no. 6, pp. 493–497, 2012, doi: 10.1139/v2012-026.
- [31] Y. Liu *et al.*, "Visible-Light Induced Radical Perfluoroalkylation/Cyclization Strategy to Access 2-Perfluoroalkylbenzothiazoles/Benzoselenazoles by EDA Complex," *Org. Lett.*, vol. 21, no. 11, pp. 4019–4024, 2019, doi: 10.1021/acs.orglett.9b01175.
- [32] F. L. Zeng *et al.*, "Metal-Free Visible-Light Promoted Radical Cyclization to Access Perfluoroalkyl-Substituted Benzimidazo[2,1-*a*]isoquinolin-6(5*H*)-ones and Indolo[2,1-*a*]isoquinolin-6(5*H*)-ones," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 361, no. 22, pp. 5176–5181, 2019, doi: 10.1002/adsc.201901016.
- [33] A. K. V. Mruthunjaya and A. A. J. Torriero, "Mechanistic Aspects of the Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Aniline Derivatives," *Molecules*, vol. 28, no. 2, 2023, doi: 10.3390/molecules28020471.
- [34] N. Chattopadhyay, C. Serpa, L. G. Arnaut, and S. J. Formosinho, "Energetics of photocyclization of polyphenylamines and assignment of the intermediate: A time-resolved photoacoustic calorimetric study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 17, pp. 3690–3695, 2001, doi: 10.1039/b104228a.
- [35] R. W. Yip, R. O. Loutfy, Y. L. Chow, and L. K. Magdzinski, "The triplet state of ketones in solution: quenching of triplet acetone by olefins," *Can. J. Chem.*, vol. 50, no. 21, 1972, doi: <https://doi.org/10.1139/v72-554>.
- [36] A. C. Hernandez-Perez and S. K. Collins, "A visible-light-mediated synthesis of carbazoles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 48, pp. 12696–12700, 2013, doi: 10.1002/anie.201306920.

- [37] A. C. Hernandez-Perez, A. Caron, and S. K. Collins, "Photochemical Synthesis of Complex Carbazoles: Evaluation of Electronic Effects in Both UV- and Visible-Light Methods in Continuous Flow," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 46, pp. 16673–16678, 2015, doi: 10.1002/chem.201502661.
- [38] S. Parisien-Collette, A. C. Hernandez-Perez, and S. K. Collins, "Photochemical Synthesis of Carbazoles Using an [Fe(phen)₃](NTf₂)₂/O₂ Catalyst System: Catalysis toward Sustainability," *Org. Lett.*, vol. 18, no. 19, pp. 4994–4997, 2016, doi: 10.1021/acs.orglett.6b02456.
- [39] F. Strieth-Kalthoff and F. Glorius, "Triplet Energy Transfer Photocatalysis: Unlocking the Next Level," *Chem*, vol. 6, no. 8, pp. 1888–1903, 2020, doi: 10.1016/j.chempr.2020.07.010.
- [40] S. A. Bagnich *et al.*, "Excimer formation by steric twisting in carbazole and triphenylamine-based host materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 5, pp. 2380–2387, 2015, doi: 10.1021/jp512772j.
- [41] S. M. Bonesi, D. Dondi, S. Protti, M. Fagnoni, and A. Albini, "(Co)oxidation/cyclization processes upon irradiation of triphenylamine," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 18, pp. 2932–2935, 2014, doi: 10.1016/j.tetlet.2014.03.086.
- [42] S. M. Bonesi and S. Protti, "On the application of nanosecond laser flash photolysis to the investigation of the photoreactivity of di and triarylamines .," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 23, pp. 2269–2288, 2024.
- [43] S. M. Bonesi and R. Erra-Balsells, "Electronic spectroscopy of N- and C-substituted chlorocarbazoles in homogeneous media and in solid matrix," *J. Lumin.*, vol. 97, no. 2, pp. 83–101, 2002, doi: 10.1016/S0022-2313(01)00240-X.

CAPÍTULO 5.

Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

5.1 Introducción.

En el capítulo anterior de este trabajo de Tesis se demostró que la reacción de perfluoralquilación de trifenilaminas mediante la irradiación con luz LED azul de un complejo EDA formado entre la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA) y diversos yoduros de perfluoralquilo (n -C_nF_{2n+1}I), resultó ser un método sencillo y práctico para la obtención de productos mono perfluoralquilados. Por otro lado, la reacción de perfluoralquilación procede eficientemente cuando la trifenilamina se encuentra unida a grupos donores de electrones como metilo y amino. Posteriormente se prepararon soluciones en acetona de las trifenilaminas perfluoralquiladas obtenidas y se irradiaron con luz de 310 nm. Este procedimiento dio como resultado la obtención de carbazoles perfluoralquilados, producto de una reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada. Los carbazoles se obtuvieron con rendimientos mayores al 84% y además se observó una elevada regioselectividad en la reacción de electrociclación [6 π], favoreciendo en todos los casos la formación del carbazol **endo**, en el cual la cadena perfluoralquilada se ubica en el esqueleto carbazólico de la molécula. Por otro lado, en los Capítulos 2 y

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

3 de este trabajo de Tesis estudiamos la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida por irradiación directa con luz de 254 nm de triarilaminas sustituidas. Los resultados obtenidos fueron que la reacción procede de manera exitosa para formar mezclas de carbazoles *endo/exo* cuando se irradian trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones (amino, metoxilo y metilo), ligeramente atractor de electrones (cloro) y la trifenilamina (**1**). En el caso de trifenilaminas sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones (formilo, acetilo y nitro) no se obtuvieron los carbazoles correspondientes.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en los Capítulos 2, 3 y 4 de este trabajo de Tesis, en este nuevo capítulo se propone la realización de un estudio sistemático de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de triarilaminas en acetona con luz de 310 nm. Para este estudio vamos a seleccionar algunas de las trifenilaminas preparadas en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis que se encuentran sustituidas con grupos amino, metilo, metoxilo, cloro, formilo, acetilo y nitro, junto a algunas trifenilaminas perfluoralquiladas preparadas en el Capítulo anterior de este trabajo de Tesis doctoral. En la Figura 5.1 se muestra la estructura y numeración de las trifenilaminas seleccionadas.

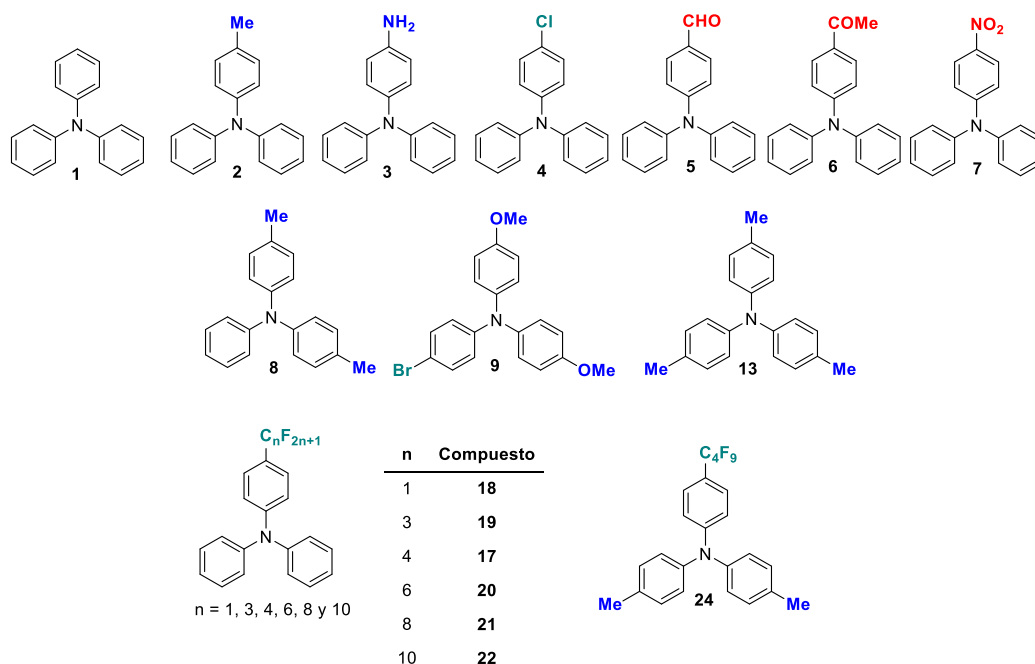


Figura 5.1. Triarilaminas mono, di y trisustituidas seleccionadas para estudio sistemático de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm.

Nuestro estudio se encuentra enfocado en comparar diversos aspectos respecto de la reacción de electrociclación [6 π] por irradiación directa con luz de 254 nm y fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de triarilaminas. Entre algunos aspectos a destacar tenemos a la regioselectividad de la reacción de electrociclación [6 π]

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

fotoinducida de trifenilaminas. Previamente demostramos que por irradiación directa se obtienen mezclas de carbazoles **endo/exo**, mientras que, en el método fotosensibilizado observamos una alta regioselectividad hacia la formación del carbazol **endo**. De esta manera la motivación en nuestro estudio es descifrar si la regioselectividad de la reacción es una variable que se encuentra relacionada al mecanismo de reacción (por irradiación directa o fotosensibilizado) o más bien a un efecto del sustituyente unido a la trifenilamina. En segundo lugar, se quiere estudiar el efecto del sustituyente en los rendimientos de reacción, con la intención de conocer el alcance del método de electrociclación [6 π] fotosensibilizado por acetona para trifenilaminas sustituidas con diversos grupos como amino, metilo, metoxilo, cloro, formilo, acetilo y nitro. En tercer lugar, se va a estudiar la cinética de la reacción, con la finalidad de comparar las velocidades de reacción y los rendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) entre los métodos por irradiación directa y fotosensibilizada. Finalmente se van a estudiar algunas propiedades fotofísicas de los sustratos y productos a través de espectros de absorción UV visible y emisión fluorescente.

Como se pudo observar en el Capítulo 4 de este trabajo de Tesis, la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas perfluoralquiladas es un proceso altamente regioselectivo. Este resultado nos lleva a suponer que dicha regioselectividad puede estar asociada a un efecto del sustituyente unido a la trifenilamina, de tal manera que estos conduzcan a reacciones más favorecidas cinética y termodinámicamente. Como hemos visto durante el desarrollo de este trabajo de Tesis, en los mecanismos de reacción se han propuesto diversos transientes de reacción, como las trifenilaminas en estado electrónico triplete y dihidrocarbazoles (**DCH₀**) biradicalarios. Las diferencias de energía de este tipo de especies podría ser un dato clave para explicar la regioselectividad de la reacción. Tomando esta idea en consideración, en este Capítulo de este trabajo de Tesis doctoral se propone la realización de un estudio computacional del perfil de energía de las reacciones de electrociclación [6 π] fotoinducidas de las triarilaminas, basado en los mecanismos de reacción propuestos anteriormente. La finalidad de estos cálculos es adquirir una herramienta adicional que nos permita explicar los resultados experimentales en cuanto a la regioselectividad de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas.

El uso de la química computacional como herramienta para comprender mecanismos de reacciones químicas es de gran utilidad, ya que permite conocer detalles a nivel molecular. Por ejemplo, se pueden estudiar a nivel estructural y energético estados excitados con multiplicidad singulete o triplete, intermediarios de reacción y estados de

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

transición. El conocimiento en detalle de estas estructuras permite justificar mecanismos de reacción y comprender en profundidad resultados experimentales.

Los métodos computacionales ejecutados a través de la Teoría del Funcional de Densidad (DFT, por su sigla en inglés) se han convertido en los métodos más usados para el estudio de la estructura electrónica de moléculas y en física del estado sólido.[1] Esto se debe a que mediante los métodos DFT es posible estudiar sistemas con un gran número de electrones obteniendo buenos resultados. Por otro lado, estos métodos suelen tener un costo computacional menor y pueden predecir con buena precisión propiedades físicas y químicas de múltiples sistemas. Mediante cálculos computacionales usando métodos DFT es posible conocer superficies de energía de una reacción, haciendo énfasis en propiedades de los sustratos, estados de transición, intermediarios y productos. Entre las propiedades que se pueden conocer destacan: las energías potenciales, las longitudes de enlace, los ángulos diedros y las densidades electrónicas.

La recopilación de toda esta información para una reacción química permite identificar los caminos de menor y mayor energía que lleven a la formación de productos. A modo de ejemplo, a continuación, se muestra el estudio realizado por Paton, Smith y colaboradores en el que estudiaron mediante un método DFT el perfil de energía libre de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de 2-arilalcóxiconas para obtener un dihidrobenzofurano usando un catalizador de Iridio como agente de transferencia de energía triplete.[2] Los cálculos realizados por los investigadores les permitieron plantear un perfil de energía relativa para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada. En este perfil obtuvieron que la energía necesaria para pasar del estado basal (**S**₀) al estado triplete excitado (**T**₁) del sustrato **A** es igual a 62,5 Kcal.mol⁻¹ (ver Figura 5.2). Luego, los investigadores estudiaron el estado de transición (**TS**, por su sigla en inglés) de la reacción de electrociclación [6 π], considerando el movimiento conrotatorio y disrotatorio de los orbitales de los átomos de carbono involucrados en la formación del nuevo enlace C-C. Los resultados señalan que el **TS** de menor energía corresponde al del movimiento conrotatorio de los orbitales, tal como lo indica la teoría de simetría orbital para un sistema de este tipo. Luego de ocurrir la electrociclación [6 π] fotosensibilizada se genera el **intermediario I** con multiplicidad triplete, que posteriormente a través de un proceso de cruce intersistema pasa al estado singulete, que es de menor energía. Finalmente, mediante un desplazamiento suprafacial [1,4]-H se forma el producto final tal como se observa en la Figura 5.2.

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

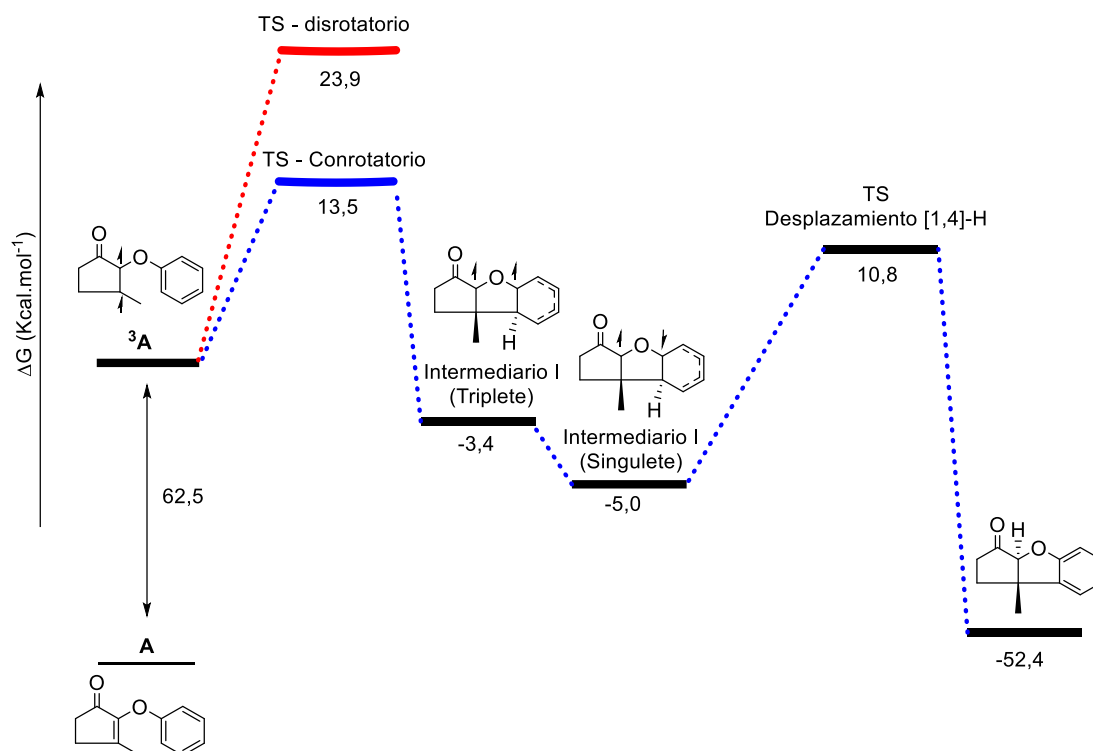


Figura 5.2. Perfil de energía libre (Kcal.mol^{-1}) para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de una 2-arilalcoxi cetona

Respecto a la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas no se han realizado demasiados estudios computacionales respecto al perfil energético de esta reacción. En el año 2000 Chattopadhyay y colaboradores realizaron un estudio de la reacción electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifenilamina (**1**) en el que usaron el método computacional semi empírico AM1-SC1 para determinar la energía del intermediario de tipo dihidrocarbazol (**DCH₀**).^[3] Los resultados obtenidos indicaron que la estructura más estable para el dihidrocarbazol corresponde a una con configuración *trans* de los átomos de hidrógeno. El **DCH₀** con configuración *cis* es de mayor energía. Por otro lado, los investigadores lograron simular el espectro electrónico del **DCH₀** y encontraron una señal de absorción a 643,6 nm que se asignó a la transición S_0 , S_1 del **DCH₀**. Este resultado es muy cercano al valor encontrado experimentalmente mediante la técnica de láser *flash* fotólisis para el **DCH₀** que presentó una banda ancha entre 610 nm y 620 nm. Estos ejemplos, nos permiten comprender la utilidad que puede tener la química computacional como un soporte teórico de mecanismos de reacción y poder justificar la formación de ciertos productos.

En vista de lo interesante que resulta ser el mecanismo de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas y que no ha sido explorada en detalle mediante cálculos computacionales, en este Capítulo de este trabajo de Tesis se propone el estudio del perfil de energía libre de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

algunas trifenilaminas mediante cálculos computacionales por DFT. Los métodos usados van a ser de tipo DFT y no semi empíricos debido a que estos últimos en la actualidad se encuentran obsoletos ya que son menos robustos y, por lo general, sus resultados son menos precisos a los obtenidos por DFT.[4] El estudio computacional a realizar se plantea con la intención de comprender mejor la regioselectividad de la electrociclación [6 π] fotoinducida en ciertos sustratos, como la trifenilaminas perfluoralquiladas que conducen a la exclusiva formación de carbazoles **endo** en la mayoría de los casos. Las variables que se van a considerar para este estudio computacional van a estar enfocadas en i) la optimización de los estados de transición (**TS**), intermediarios, sustratos y productos, ii) estudio de las densidades de spin en los estados de transición (**TS**) y iii) determinación de las distancias de nuevo enlace C-C en el **TS** de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida.

5.2 Reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de triarilaminas sustituidas con grupos donores y aceptores de electrones.

Los resultados presentados en esta sección corresponden a la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de trifenilaminas sustituidas con grupos amino, metilo, metoxilo, formilo, acetilo y nitro. Estas trifenilaminas se prepararon a partir de la trifenilamina (**1**) en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis y su estructura se muestra en la Figura 5.3 junto a la reacción general de electrociclación [6 π] fotosensibilizada. Para el estudio cinético de la reacción de electrociclación [6 π] se prepararon soluciones en acetona de concentración 5×10^{-5} M y se irradiaron con luz de 310 nm en atmósfera de aire a 25 °C. Cada reacción se monitoreó por HPLC y se determinaron los rendimientos químicos, la relación de carbazoles **endo/exo**, los rendimientos químicos de fotorreacción (Φ_R) y las constantes de velocidad de consumo (k).

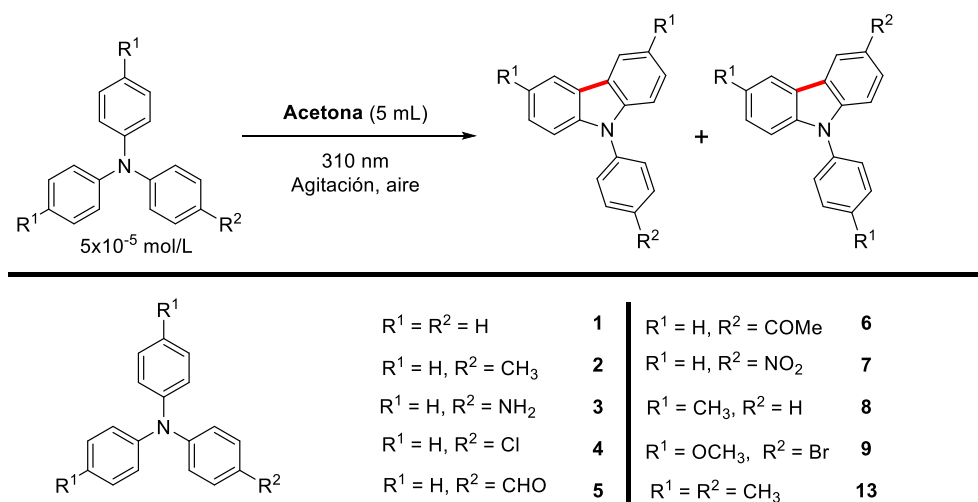
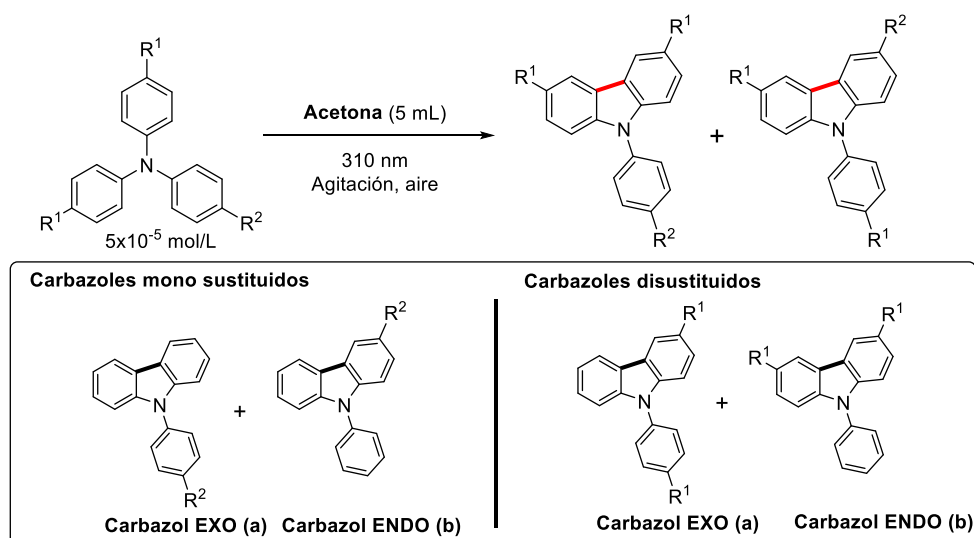


Figura 5.3. Esquema de irradiación en acetona con luz de 310 nm de triarilaminas (**1 – 9**) y (**13**)

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

Los resultados obtenidos para estas irradiaciones se muestran en la Tabla 5.1. En ellos se puede observar que la irradiación en acetona con luz de 310 nm condujo a la formación de carbazoles **endo/exo** cuando se irradiaron las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**4**), (**8**), (**9**) y (**13**). Los rendimientos obtenidos fueron superiores al 80%, salvo en el caso de la trifenilamina (**4**) para la que se obtuvo una mezcla de carbazoles **endo/exo** con un rendimiento del 48%. Por otro lado, se puede observar que en el caso de las trifenilaminas (**3**), (**5**), (**6**) y (**7**) no se obtuvo producto carbazólico.

Tabla 5.1. Irradiación fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas (**1 – 9**) y (**13**)



Trifenilamina	R ¹	R ²	Rendimiento de fotoproducto ^a			Φ_R^b	k (min ⁻¹)
			R (%)	Exo (%)	Endo (%)		
1	H	H	98	-	-	0,010	0,113
2	H	CH ₃	95	26	74	0,010	0,121
3	H	NH ₂	0	-	-	<0,001	<0,001
4	H	Cl	48	24	76	0,015	0,247
5	H	CHO	0	-	-	<0,001	<0,001
6	H	COMe	0	-	-	<0,001	<0,001
7	H	NO ₂	0	-	-	<0,001	<0,001
8	CH ₃	H	96	66	34	0,013	0,129
9	OCH ₃	H	80	28	72	0,011	0,088
13	CH ₃	CH ₃	84	-	-	0,016	0,121

^a Rendimientos y distribución de regioisómeros *endo/exo* determinada por HPLC.

^b Determinado usando como actinómetro de referencia trifenilamina ($\Phi_R = 0,017 \pm 0,001$)

**Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.**

Los resultados mostrados en la Tabla 5.1 tienen una similitud bastante grande con los resultados obtenidos en los Capítulos 2 y 3 de este trabajo de Tesis, cuando las reacciones se realizaron por irradiación directa con luz de 254 nm. Las similitudes encontradas en los resultados de ambos métodos son que las trifenilaminas reactivas que se pudieron transformar en carbazoles y que resultó similar la distribución de productos **endo/exo** en cada caso. Por ambos métodos de irradiación, ya sea irradiación directa y fotosensibilizado, obtuvimos que la irradiación de las trifenilaminas sustituidas con grupos metoxilo, metilo y cloro conducen a la formación de mezclas de carbazoles **endo/exo**. Por otro lado, respecto a las trifenilaminas sustituidas con grupos fuertemente atractores de electrones (**5**), (**6**) y (**7**) la irradiación no conduce a la formación de carbazoles por ninguno de los dos métodos planteados. Para visualizar mejor esta comparación, en la Tabla 5.2 se comparan los rendimientos obtenidos por irradiación directa y fotosensibilización de las trifenilaminas (**2**), (**3**), (**4**), (**8**) y (**9**). En el caso de los resultados por irradiación directa a 254 nm se muestran los rendimientos obtenidos cuando la reacción se llevó a cabo en acetonitrilo (ver Capítulo 3, Tabla 3.5 y Tabla 3.6).

Tabla 5.2. Rendimientos químicos y distribución de carbazoles **endo/exo** en la irradiación directa con luz de 254 nm en MeCN e irradiación en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas.

Sustrato	Rendimiento ^a en MeCN a 254 nm			Rendimiento ^a en acetona a 310 nm		
	R (%)	Exo (%)	Endo (%)	R (%)	Exo (%)	Endo (%)
2	73	28	72	95	26	74
3	30	86	14	0	-	-
4	51	97	3	48	24	76
8	51	56	44	96	66	34
9	32	32	68	80	28	72

^a Rendimientos determinados por HPLC.

En la Tabla 5.2 se puede observar que la reacción realizada a través del método fotosensibilizado en acetona es más eficiente para las trifenilaminas (**2**), (**8**) y (**9**). La mezcla de carbazoles se obtiene con rendimientos mayores de 80% y respecto a la distribución de productos **endo/exo** es bastante similar en ambos métodos. Este resultado permite concluir que la utilización de acetona como solvente y fotosensibilizador de las trifenilaminas en nuestro método, no está relacionada a la regioselectividad de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida. Por otro lado, en el método fotosensibilizado obtuvimos que la trifenilamina (**3**) no conduce a la formación de fotoproducto carbazólico, mientras que, la irradiación directa de la trifenilamina (**3**) genera una mezcla de carbazoles **endo/exo**. La explicación de este resultado se debe

a que las aminas presentan un fenómeno de transferencia de carga con cetonas, generando la supresión (*quenching*) del estado excitado triplete de la cetona por efecto de la amina.[5] Cabe destacar que en el capítulo anterior de este trabajo de Tesis doctoral obtuvimos un resultado similar para la trifenilamina perfluoralquilada (**23**) que también se encuentra unida a un grupo amino, lo que conduce a la inhibición de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada debido a la transferencia electrónica de la amina a la acetona presente en el medio de reacción. Finalmente, la irradiación de la trifenilamina (**4**) por irradiación directa en acetonitrilo con luz de 254 nm y por fotosensibilización con acetona con luz de 310 nm condujo a la mezcla de carbazoles *endo/exo* con rendimientos similares de 51% y 48%, respectivamente. Sin embargo, se puede observar que existe una gran diferencia en la proporción de los regioisómeros *endo/exo*. En el caso de la irradiación directa se obtiene una mezcla de carbazoles con una relación *endo/exo* igual a 3/97 en favor del carbazol *exo*, mientras que cuando la reacción se realizó por fotosensibilización con acetona se obtuvo la mezcla de carbazoles con una relación *endo/exo* igual a 76/24 en favor del carbazol *endo*. Este resultado se debe a la descomposición del 3-cloro-9-fenil-9*H*-carbazol (**4b**) por efecto de la radiación con luz de 310 nm. Al hacer el seguimiento por HPLC de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada con acetona con luz de 310 nm de la 4-clorotrifenilamina (**4**) se pudo evidenciar que a los 2 min de iniciada la irradiación se empieza a observar la aparición de múltiples señales en el cromatograma, indicando la formación de otros productos diferentes a los carbazoles (**4a**) y (**4b**), como se puede observar en la Figura 5.4-(a).

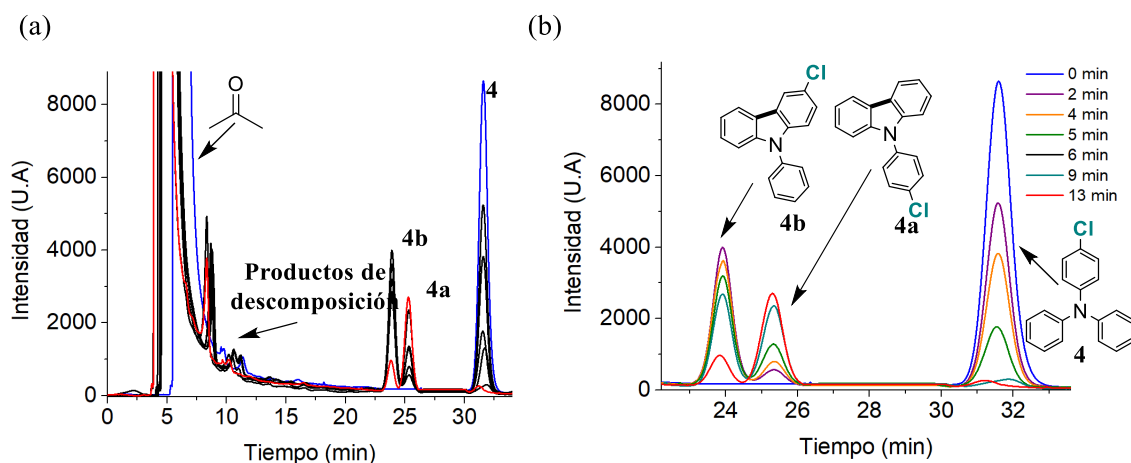


Figura 5.4. (a) Seguimiento por HPLC de la electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de la 4-clorotrifenilamina (**4**). Línea azul (tiempo inicial), líneas negras (tiempos intermedios) y línea roja (tiempo final). (b) Ampliación de cromatograma, con detalle de tiempos de irradiación.

Al estudiar los cromatogramas en detalle, prestando atención en la desaparición y formación de cada uno de los compuestos, se puede observar que luego de los 2 min

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

de irradiación (ver Figura 5.4-(b)) la formación de 3-cloro-9-fenil-9*H*-carbazol (**4b**) se detiene y este se empieza a consumir junto a la 4-clorotrifetilamina (**4**), mientras que la cantidad de 9-(4-clorofenil)-9*H*-carbazol (**4a**) comienza a crecer. Luego, se observa que a los 9 min ya se ha consumido prácticamente toda la 4-clorotrifetilamina (**4**) y los carbazoles (**4a**) y (**4b**) se encuentran prácticamente en igual proporción. A los 13 min se observa claramente como la presencia de carbazol (**4b**) decae más aún en el cromatograma. Este resultado demuestra que el carbazol (**4b**) tiene una baja foto estabilidad. De hecho, en la literatura se ha informado que el 3-clorocarbazol, el 2,6-diclorocarbazol y el 3-bromocarbazol son compuestos que dan reacciones de degradación en presencia de luz a 290 nm, oxígeno y agua.[6]

Una vez observada la fotodegradación del 3-cloro-9-fenil-9*H*-carbazol (**4b**) en el cromatograma de la Figura 5.4-(b) se decidió informar en la Tabla 5.2 los valores de rendimiento obtenidos a los 5 min donde la trifetilamina (**4**) se ha consumido en un 50% y la proporción de carbazoles (**4b**) y (**4a**) es de 76/24 en favor del carbazol (**4b**). Cabe destacar que para la irradiación directa de la 4-clorotrofenilamina (**4**) no se informó la degradación por efecto de la luz a 254 nm del carbazol (**4b**), debido a que esta reacción se siguió solo por espectros de absorción UV visible en los que este proceso secundario no se puede apreciar. La mezcla de reacción se analizó por HPLC sólo en el tiempo final, cuando ya había ocurrido la degradación del carbazol (**4b**).

De esta manera los resultados obtenidos para la electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de las trifetilaminas (**1**), (**2**), (**4**), (**8**) y (**9**) fueron similares a los obtenidos cuando se realizó la reacción por irradiación directa con luz de 254 nm. Esto indica que en ambos casos las trifetilaminas estudiadas alcanzan al estado electrónico fotorreactivo triplete que desencadena la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida. En el caso de las trifetilaminas (**5**), (**6**) y (**7**) la reacción fotosensibilizada no dio resultado y esto se atribuye a la formación de un complejo de transferencia de carga en acetona (CTC), cuya caracterización se va a mostrar más adelante.

En cuanto a la distribución de productos, se puede observar que fueron obtenidas las mezclas de carbazoles *endo/exo* con diferentes proporciones con preferencia hacia algunos de los carbazoles dependiendo de la trifetilamina que se haya hecho reaccionar. Estos resultados son similares a los obtenidos por irradiación directa a 254 nm en este trabajo de Tesis y también a los informados previamente por el grupo de Collins en sus diversos trabajos dónde abordaron la reacción electrociclación [6 π] fotoinducida de trifetilaminas a través de métodos fotocatalizados.[7],[8],[9] Estos resultados nos permiten concluir que la regioselectividad en la reacción de

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

electrociclación [6 π] fotoinducida de trifenilaminas es una variable que se encuentra relacionada a la diferencia de en los valores de coeficiente orbital en los anillos sustituidos y no sustituidos de cada trifenilamina. Es decir, se trata de un efecto del sustituyente. Se espera que la naturaleza de un sustituyente donador o atractor de electrones unido a un anillo de la trifenilamina ejerza un efecto en los valores de coeficiente orbital de cada átomo de dicho anillo. Esto podría favorecer la formación de un producto respecto de otro. Para conocer estos valores y comprender mejor la distribución de fotoproductos, se hará uso de la química computacional como herramienta para estudiar el comportamiento de estas electrociclaciones.

Para determinar las constantes de velocidad de consumo (k) de cada trifenilamina que se muestran en la Tabla 5.1, se realizó el seguimiento de las irradiaciones por HPLC. A modo de ejemplo, en la Figura 5.5 se muestra el curso de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm para la 4-metiltrifenilamina (**2**) y la 4-formiltrifenilamina (**5**).

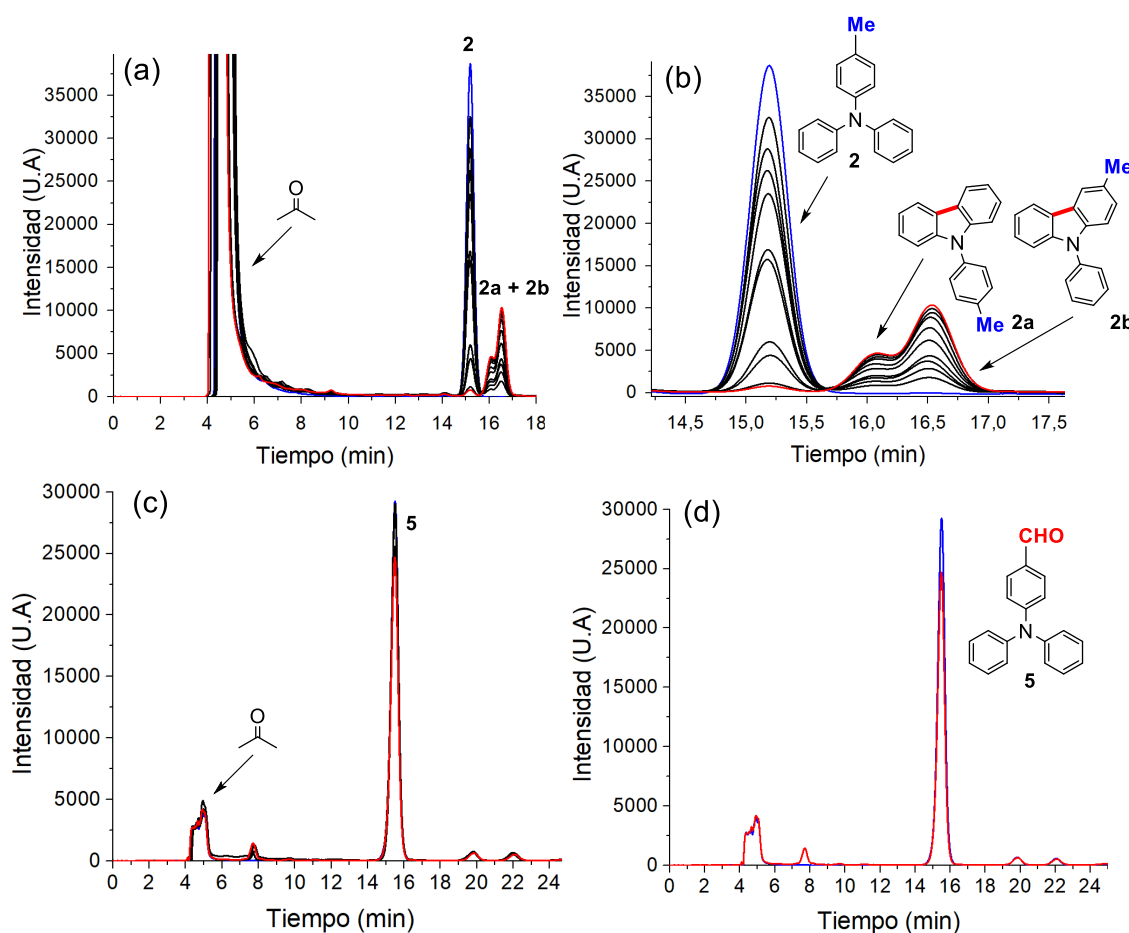


Figura 5.5. Seguimiento por HPLC de la electrociclación [6 π] fotosensibilizada a 310 nm de (a) 4-metiltrifenilamina (**2**) y (b) ampliación de cromatograma de trifenilamina (**2**), (c) 4-formiltrifenilamina (**5**) y (d) cromatograma a tiempo inicial y final (**5**). Leyenda: línea azul (reacción a tiempo inicial), línea roja (reacción a tiempo final).

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

Cuando se realizó la irradiación de la 4-metiltrifenilamina (**2**) se pudo observar que luego de 30 min se consumió toda la trifetilamina (**2**) y se originaron como fotoproductos principales el 9-(4-metilfenil)-9*H*-carbazol (**2a**) y el 3-metil-9-fenil-9*H*-carbazol (**2b**) (ver Figura 5.5-(a)). En la ampliación del cromatograma, se puede observar que el carbazol **endo** (**2b**) se encuentra en mayor proporción (ver Figura 5.5-(b)) y para poder determinar la relación exacta entre regioisómeros (ver Tabla 5.1) se realizó otra inyección modificando el flujo de fase móvil en el HPLC, como se detalla en la parte experimental. Por otro lado, la irradiación de la 4-formiltrifenilamina (**5**) luego de 240 min no condujo a ningún cambio químico, como se puede observar en la Figura (5.5-(c)) y el consumo del sustrato fue prácticamente nulo y no se pudo detectar la formación de carbazol. En el caso de las trifetilaminas (**6**) y (**7**) luego de ser irradiadas durante 240 min no se observaron cambios que indicaran la formación de producto. Para los casos de las trifetilaminas (**1**), (**2**), (**8**), (**9**) y (**13**) se detectó la máxima formación de fotoproductos de tipo carbazólico luego de transcurridos 30 minutos de irradiación y a tiempos mayores se empezó a observar la formación de otros productos secundarios, posiblemente de descomposición del sustrato y/o de los productos carbazólicos.

A partir de los cromatogramas obtenidos para la irradiación de cada trifetilamina, se realizaron perfiles de consumo relativo ($A_{rel} = A/A_0$) donde el parámetro **A** es el área bajo la señal de cada trifetilamina en el tiempo. Mediante estos gráficos, y previa linealización, se obtuvieron perfiles cinéticos de primer orden sobre los cuales fue posible realizar un ajuste lineal por cuadrados mínimos que permitió determinar las constantes de consumo de cada trifetilamina (**k**) a partir de las pendientes de las rectas obtenidas. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.1 y en la Figura 5.6 se observan los perfiles cinéticos obtenidos para cada trifetilamina.

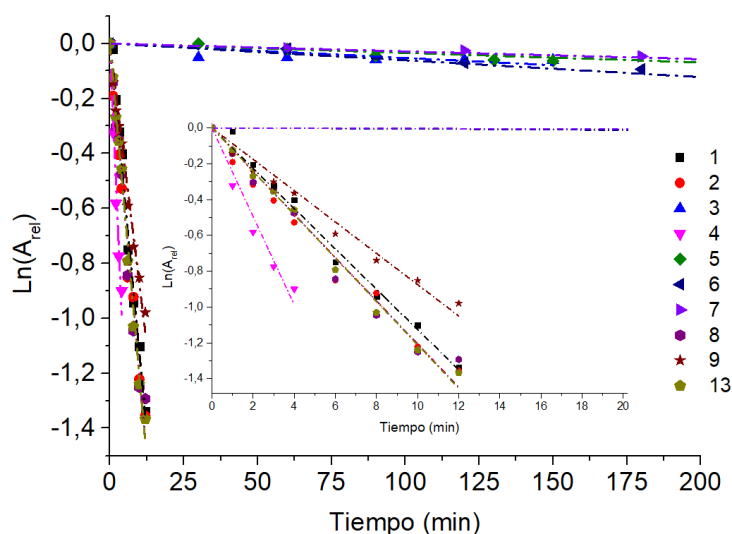


Figura 5.6. Correlación lineal entre $\ln(A_{rel})$ en función del tiempo) de las triarilaminas (**1** – **9**) y (**13**) junto a ampliación en ventana de tiempo de 0 a 20 min.

**Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.**

Como se puede observar en la Figura 5.6, la trifenilamina (**1**) y las trifenilaminas (**2**), (**4**), (**8**), (**9**) y (**13**) que se encuentran sustituidas con grupos metilo, cloro y metoxilo reaccionan en una ventana de tiempo pequeña. Durante dicho tiempo ocurre la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona a 310 nm. Es importante destacar que para la 4-clorotrifenilamina (**4**) pudimos observar que hay un proceso adicional que es la descomposición del carbazol (**4b**). En el caso del 3-clorocarbazol este proceso de descomposición cumple una cinética de primer orden.[6] De esta manera podemos sugerir que la constante de velocidad de consumo para la 4-clorotrifenilamina (**4**) (ver Tabla 5.1) en realidad representa a los procesos de electrociclación [6 π] fotosensibilizada y descomposición del carbazol (**4b**). En el caso de las trifenilaminas (**5** – **7**) y (**3**), resulta evidente de la Figura 5.6 la poca reactividad que tienen frente a la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada, con constantes cinéticas en el orden de $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y que en ningún caso se obtienen carbazoles.

Las constantes cinéticas de consumo de las trifenilaminas y los rendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) se determinaron irradiando las soluciones a dos longitudes de onda de excitación: irradiación directa con luz de 254 nm y fotosensibilización con acetona irradiando con luz de 310 nm. En la Tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos en cada experimento. Cabe agregar que los datos obtenidos por irradiación directa con luz de 254 nm corresponden a los valores descriptos previamente en el Capítulo 3 de este trabajo de Tesis.

Tabla 5.3. Rendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) y constantes cinéticas (k) de reacciones de electrociclación [6 π] de trifenilaminas realizadas por irradiación directa y fotosensibilización.

Sustrato	Irradiación en MeCN a 254 nm		Irradiación en acetona a 310 nm	
	Φ_R^a	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Φ_R^a	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
1	0,017	0,307	0,010	0,113
2	0,014	0,185	0,010	0,121
4	0,061	0,387	0,015	0,247
8	0,023	0,211	0,013	0,129
9	0,029	0,202	0,011	0,088
13	0,022	0,187	0,016	0,121

^a Determinado usando como actinómetro de referencia trifenilamina ($\Phi_R = 0,017 \pm 0,001$).[10]

Los resultados mostrados en la Tabla 5.3, indican que la reacción de electrociclación [6 π] de las trifenilaminas estudiadas es más rápida cuando se realiza la irradiación directa con luz de 254 nm en acetonitrilo. Este resultado era de esperar ya que la radiación de 254 nm es de mayor energía. Sin embargo, la reacción fotosensibilizada demostró ser una reacción más eficiente en cuanto a los rendimientos químicos de

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

fotorreacción. Además, permite el uso de una fuente de luz de menor energía y no tan peligrosa como la radiación emitida a 254 nm por las lámparas germicidas. Finalmente, los rendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) fueron calculados usando como actinómetro una solución de trifenilamina (**1**) en acetonitrilo de concentración igual a 5×10^{-5} M, cuyo valor de Φ_R es conocido y es igual a $0,017 \pm 0,001$. [10] Los valores de Φ_R de las trifenilaminas (**2**), (**4**), (**8**), (**9**) y (**13**) se encuentran entre 0,010 y 0,016 cuando la reacción de electrociclación [6 π] se realizó por fotosensibilización en acetona con luz de 310 nm. Estos valores son un poco más bajos que los obtenidos cuando la reacción de ciclación se realizó por irradiación directa con luz de 254 nm en acetonitrilo. En ambos casos los valores de Φ_R indican que la reacción de electrociclación [6 π] de la trifenilamina (**1**) y las trifenilaminas (**2**), (**4**), (**8**), (**9**) y (**13**) cuando se las irradia con luz de 254 nm (en acetonitrilo) o con luz de 310 nm (en acetona) compiten eficientemente el proceso de desactivación no radiativo del estado triplete a través de un proceso de conversión interna. En el caso de las triarilaminas (**5 – 7**) los valores de Φ_R fueron menores a 1×10^{-3} cuando la irradiación se llevó a cabo en acetona con luz de 310 nm. Este resultado es igual al obtenido y discutido en los Capítulos 2 y 3 de este trabajo de Tesis e indica que se forman los complejos de transferencia de carga (CTC) de las trifenilaminas (**5 – 7**) y, este proceso, compite eficientemente frente a la fotorreacción de electrociclación [6 π]. Por otro lado, es importante destacar que en el caso de la triarilamina (**3**), sustrato que posee en su estructura un grupo amino, ocurre una transferencia electrónica desde el grupo amino hacia la cetona en estado excitado triplete.

5.3 Reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de trifenilaminas sustituidas con grupos perfluoralquilo, atractores de electrones por efecto inductivo.

En el Capítulo anterior de este trabajo de Tesis se describió que la electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas mono perfluoralquiladas es una reacción altamente regioselectiva que conduce a la formación de carbazoles **endo** con rendimientos químicos mayores al 84% donde la cadena perfluoralquilada se localiza en la posición tres del esqueleto carbazólico. Para el estudio sistemático de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm a realizar en esta sección del trabajo, se seleccionó a las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17 – 22**) y (**24**) cuyas estructuras se muestran en la Figura 5.7. La trifenilamina perfluoralquilada (**23**) no se seleccionó para este estudio debido a que en el Capítulo 4 observamos que esta trifenilamina luego de ser irradiada no conduce a la formación de carbazol, debido a la presencia del grupo amino en la estructura que causa

**Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.**

la inhibición (*quenching*) de la reacción debido a un proceso de transferencia electrónica entre la acetona en estado triplete y el grupo amino.[5]

Para la realización del estudio sistemático de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm, se prepararon soluciones en acetona de concentración igual a 5×10^{-5} M de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17** – **22**) y (**24**). Luego, dichas soluciones se irradiaron con luz de 310 nm en atmósfera de aire y a temperatura ambiente. Se realizó el seguimiento de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada mediante HPLC, comparando los tiempos de retención con los de soluciones testigo de cada uno de los carbazoles perfluoralquilados previamente preparados. Los rendimientos químicos, la distribución de productos *endo/exo*, los rendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) y las velocidades de consumo de las trifenilaminas (*k*) se muestran en la Tabla 5.4.

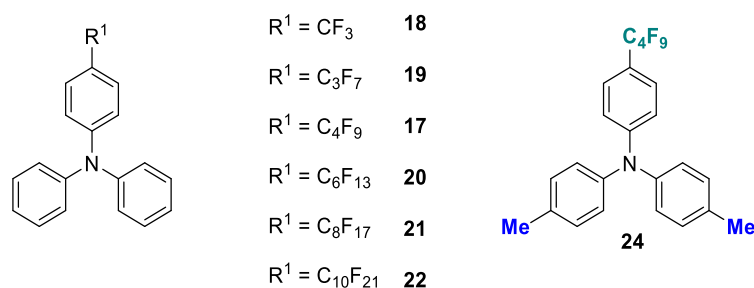


Figura 5.7. Trifenilaminas mono perfluoralquiladas seleccionadas para estudio de reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm

Además de las trifenilaminas perfluoralquiladas seleccionadas (**17** – **22**) y (**24**), se decidió preparar dos trifenilaminas perfluoralquiladas adicionales, con la intención de estudiar la regioselectividad de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada. Las trifenilaminas (**26**) y (**27**) fueron preparadas siguiendo la metodología desarrollada en el Capítulo 4 de este trabajo de Tesis (ver Figura 5.8). Para preparar a la trifenilamina (**26**), se partió de la 4-metiltrifenilamina (**2**), la cual se mezcló con 3 equivalentes de TMEDA y 3 equivalentes de yoduro de perfluorbutilo (*n*-C₄F₉I) en una mezcla de solventes de MeCN: DMF: H₂O (4:4:1). La mezcla obtenida fue irradiada con luz LED azul durante 20 horas. Luego de purificar la mezcla de reacción por cromatografía en columna, la trifenilamina (**26**) se obtuvo con un 38% de rendimiento. Para preparar a la trifenilamina (**27**), se repitió el procedimiento anterior, esta vez usando como trifenilamina de partida a la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**). De esta manera la trifenilamina (**27**) se obtuvo con un 20% de rendimiento. Esta diferencia en rendimientos de las trifenilaminas (**26**) y (**27**), concuerda con los resultados obtenidos en el Capítulo 4 de este trabajo de Tesis doctoral. Los menores rendimientos obtenidos en la reacción de perfluoralquilación de

**Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.**

dichas trifenilaminas se atribuyó a la presencia de grupos atractores de electrones y que los grupos perfluoralquílicos tienen carácter electrofílico.

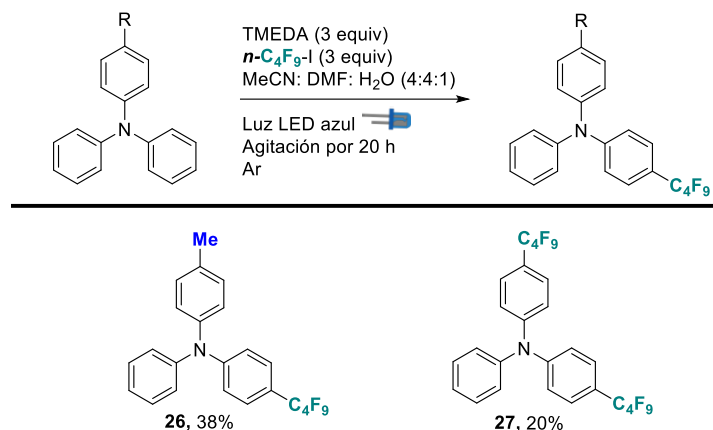


Figura 5.8. Preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas (**26**) y (**27**) por irradiación con luz LED azul de un complejo EDA formado entre TMEDA y $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$.

La reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**26**) y (**27**) es sumamente interesante, ya que estas reacciones nos podrían indicar claramente cuál es el efecto de la cadena perfluoralquilada en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida. Por ejemplo, si consideramos la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifenilamina (**26**), tenemos que existe la posibilidad de formar los carbazoles (**26a**), (**26b**) y (**26c**), dependiendo de los anillos involucrados en la formación del nuevo enlace C-C, como se puede observar en el caso hipotético de la Figura 5.9-(a).

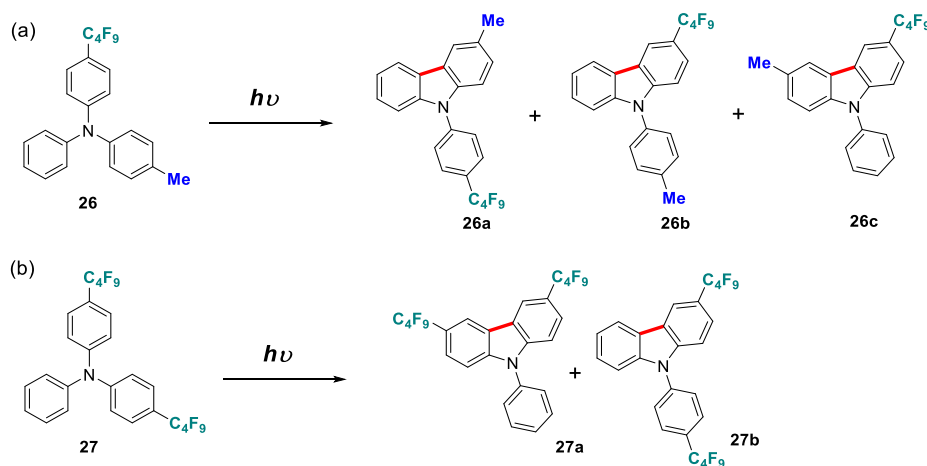


Figura 5.9. Posibles fotoproductos de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de (a) la trifenilamina (**26**) y (b) la trifenilamina (**27**).

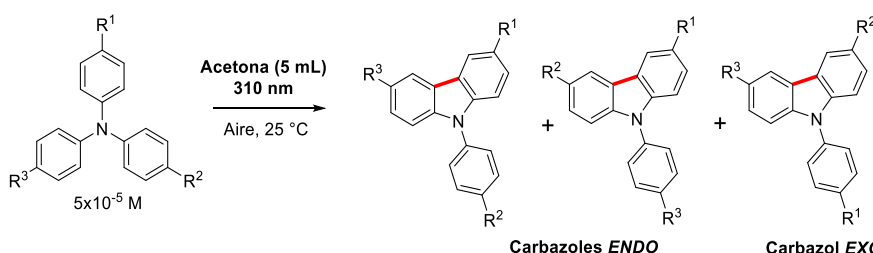
Por otro lado, si pensamos en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifenilamina (**27**), se pueden formar los carbazoles (**27a**) y (**27b**), como se puede observar en el caso hipotético de la Figura 5.9-(b). Según los resultados obtenidos anteriormente, la presencia de la cadena perfluoralquílica en el esqueleto carbazólico prevalece en las reacciones de electrociclación [6 π] fotoinducida. De esta manera la

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

irradiación en acetona con luz de 310 nm de las trifenilaminas (**26**) y (**27**) es el experimento que permitirá comprobar nuestra teoría.

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17 – 22**), (**24**), (**26**) y (**27**). Los rendimientos para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de las trifenilaminas perfluoralquiladas fueron mayores que 78%, indicando que la reacción es altamente eficiente. Por otro lado, en cuanto a la regioselectividad en la reacción de electrociclación [6 π] se observó que el carbazol **endo** en todos los casos es el regioisómero favorecido. En todos los fotoproductos mayoritarios la cadena perfluoralquilada se encuentra unida al esqueleto principal de carbazol y no al grupo fenilo, tal como se muestra en la Tabla 5.4. Este resultado comprueba nuestra teoría de que en la reacción electrociclación [6 π] fotoinducida de trifenilaminas perfluoralquiladas, la presencia de la cadena perfluoralquilica unida al esqueleto carbazólico prevalece y conduce a la formación de los fotoproductos principales.

Tabla 5.4. Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas perfluoralquiladas (**17 – 22**), (**24**), (**26**) y (**27**)



Trifenilamina	R ¹	R ²	R ³	Rendimiento de fotoproducto ^a			Φ_R^b	<i>k</i> (min ⁻¹)
				<i>R</i> (%)	<i>Exo</i> (%)	<i>Endo</i> (%)		
18	CF ₃	H	H	84	15	85	0,002	0,028
19	C ₃ F ₇	H	H	93	0	100	0,001	0,008
17	C ₄ F ₉	H	H	95	0	100	0,001	0,009
20	C ₆ F ₁₃	H	H	95	0	100	0,001	0,010
21	C ₈ F ₁₇	H	H	96	0	100	0,001	0,009
22	C ₁₀ F ₂₁	H	H	92	0	100	0,001	0,009
24	C ₄ F ₉	CH ₃	CH ₃	95	0	100	0,001	0,006
26	C ₄ F ₉	CH ₃	H	81	52 ^c	48	0,001	0,006
27	C ₄ F ₉	C ₄ F ₉	H	78	0	100	0,001	0,015

^a Rendimientos y distribución de regioisómeros endo/exo determinada por HPLC.

^b Determinado usando como actinómetro de referencia trifenilamina ($\Phi_R = 0,017 \pm 0,001$).

^c Producto mayoritario carbazol **exo** respecto al grupo metilo.

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

En la Tabla 5.4, se muestra que para las trifenilaminas (**17** – **22**) los resultados son análogos a los obtenidos en el Capítulo 4 de este trabajo de Tesis. Sólo para la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) se obtuvo la mezcla de carbazoles (**18a**) y (**18b**) con una relación de 85/15 en favor del carbazol (**18b**) que corresponde al regioisómero **endo**. En el caso de las trifenilaminas unidas a cadenas perfluoralquiladas homólogas de 3, 4, 6, 8 y 10 átomos de carbono (**19** – **22**) y (**17**) se obtuvo en todos los casos, como único carbazol detectado por HPLC, al regioisómero **endo** con rendimientos superiores al 92%. Este resultado indica que la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de trifenilaminas perfluoralquiladas mono sustituidas, el carbazol **endo** es el más favorecido. Sin embargo, el hecho de que en el caso de la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) se logró identificar un 15% de carbazol **exo**, puede ser indicativo de que la regioselectividad en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de trifenilaminas perfluoralquiladas, está controlada por factores electrónicos y también por una pequeña contribución estérica, por parte de la cadena perfluoralquilada unida a la trifenilamina.

Para las trifenilaminas di y trisustituidas perfluoralquiladas (**26**) y (**27**) primero se realizaron las reacciones de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en escala preparativa, como se detalla en la parte experimental de este trabajo de Tesis. A partir de estas reacciones se aisló y caracterizó cada uno de los productos mediante espectroscopia de RMN y espectrometría de masas de alta resolución. Los carbazoles aislados y caracterizados posteriormente se usaron como soluciones testigo para el seguimiento por HPLC de las reacciones de electrociclación [6 π] fotosensibilizada. Los resultados obtenidos para las trifenilaminas perfluoralquiladas (**24**), (**26**) y (**27**) se muestran en la Tabla 5.4 y son muy interesantes en cuanto a la regioselectividad en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada. Por otro lado, estos resultados se detallan más claramente en la Figura 5.10. En el caso de la trifenilamina (**24**), ya la habíamos estudiado en el Capítulo 4 de este trabajo de Tesis y los resultados que obtuvimos son reproducibles. El rendimiento total en la electrociclación de la trifenilamina (**24**) fue del 95% y se obtuvo sólo el carbazol **endo** (**24b**) respecto a la cadena perfluoralquilada como fotoproducto principal (ver Figura 5.10-(a)). El caso de la trifenilamina (**26**) es mucho más interesante, porque como ya se había mencionado anteriormente, existía la posibilidad de que se formaran tres carbazoles. Sin embargo, la irradiación de la trifenilamina (**26**) sólo condujo a la formación de los carbazoles (**26b**) y (**26c**) con un 81% de rendimiento. Ambos carbazoles tienen a la cadena perfluoralquímica unida a la posición 3 del esqueleto carbazólico. La mezcla de estos carbazoles se obtuvo en una proporción 52/48 en favor del carbazol (**26b**) el cual es el

**Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.**

regioisómero **exo** respecto al grupo metilo (ver Figura 5.10-(b)). Finalmente, la irradiación en acetona con luz de 310 nm de la trifenilamina (**27**), condujo sólo a la formación del carbazol (**27b**) con un 78% de rendimiento. Este carbazol corresponde al regioisómero **endo** y se caracteriza porque ambos grupos perfluoralquilo se encuentran unidos al esqueleto carbazólico. El carbazol (**27a**) no se identificó en la mezcla de reacción (ver Figura 5.10-(c)).

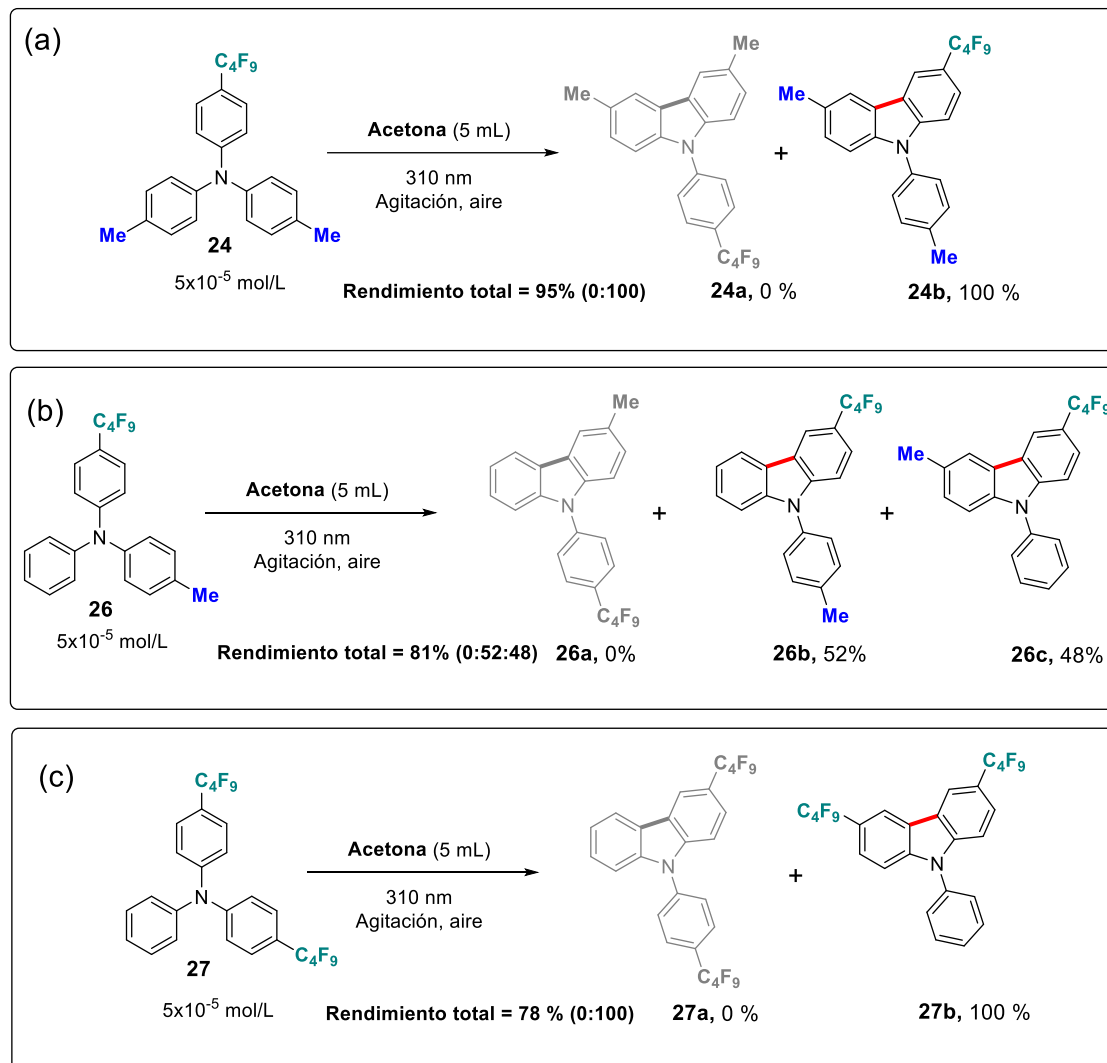


Figura 5.10. Resultados de regioselectividad en la electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de (a) la trifenilamina (**24**), (b) la trifenilamina (**26**) y (c) la trifenilamina (**27**)

Estos experimentos, en cuanto a la regioselectividad en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**24**), (**26**) y (**27**) nos permitieron observar que la cadena perfluoralquímica se encuentra exclusivamente en el esqueleto carbazólico luego de ocurrir el proceso de electrociclación. De esta manera se puede concluir que en las trifenilaminas perfluoralquiladas, la naturaleza electrónica del grupo perfluoralquilo conduce a la reacción de electrociclación [6 π] hacia la formación de productos en los que el mismo se encuentre unido al esqueleto

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

carbazólico. La explicación a este hecho experimental se va a estudiar más adelante mediante cálculos computacionales en cuanto al perfil de energías libres de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de diversas trifenilaminas y al estado de transición involucrado en la electrociclación [6 π].

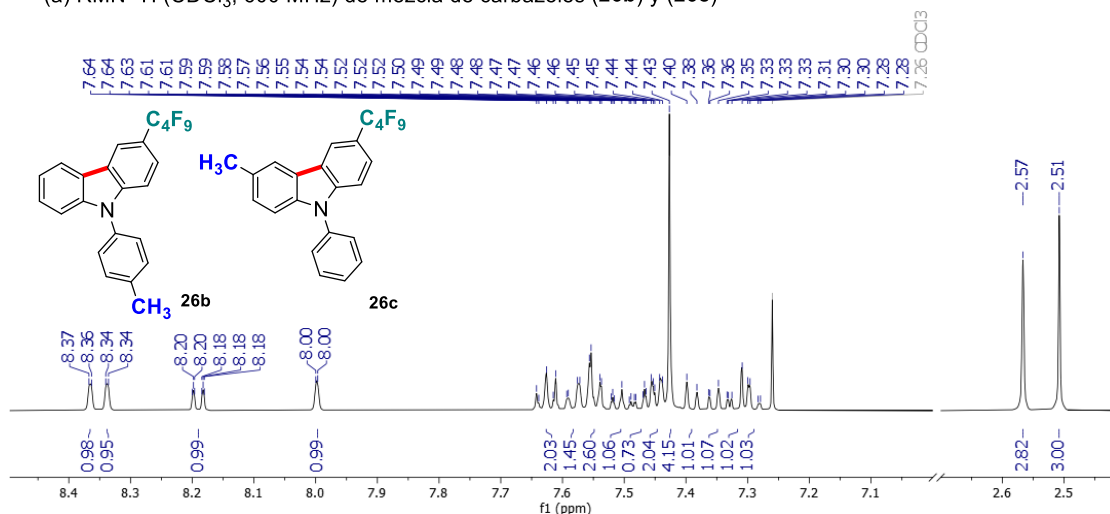
Como se mencionó anteriormente los productos de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**26**) y (**27**) se aislaron y se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y espectrometría de masas de alta resolución (HRMS). En el caso de la mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**), se trató de realizar una separación mediante técnicas cromatográficas, para caracterizar a cada regioisómero de manera individual. En el análisis por cromatografía en capa delgada se observó la mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**) como un único punto, usando diversas fases móviles constituidas por hexanos (100%) y mezclas de hexanos con acetato de etilo y cloruro de metileno. La separación de los regioisómeros (**26b**) y (**26c**) también se trató mediante cromatografía por placa preparativa usando como fase estacionaria gel de sílice, sin embargo, tampoco fue posible, debido a que sólo se observó una banda en la placa preparativa una vez terminada la elución. En los análisis por HPLC realizados se utilizó una columna R-18 (ver detalles en la parte experimental, Capítulo 6) junto a diversas formas de elución, con flujo isocrático y gradientes de elución. Sin embargo, las bandas de los regioisómeros (**26b**) y (**27c**) en el HPLC no pudieron ser resueltas con una buena resolución. La dificultad en la separación de estos regioisómeros se debe a la similitud existente entre ellos, de tal manera que la separación en diversos sistemas cromatográficos se hace extremadamente dificultosa. Debido a lo mencionado anteriormente los regioisómeros (**26b**) y (**26c**) fueron analizados mediante espectroscopia de RMN como una mezcla de reacción. Gracias a los espectros de RMN protónico se pudo determinar la proporción entre regioisómeros (**26b**) y (**26c**) en la mezcla. Para confirmar exactamente la presencia de los regioisómeros (**26b**) y (**26c**) en la mezcla, se registraron espectros de RMN en dos dimensiones (RMN-2D), además de los espectros de ^{13}C y ^{19}F . A continuación, se detallan la caracterización de la mezcla aislada de regioisómeros (**26b**) y (**26c**) y cómo se descartó el regioisómero (**26a**) como componente de la mezcla de reacción.

En la Figura 5.11-(a) se muestra el espectro de RMN protónico de la mezcla aislada de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de la trifenilamina (**26**). En este espectro en la región entre 8,00 ppm y 8,40 ppm se observa la presencia de 4 señales bien definidas. La presencia de señales en esta región es característica del núcleo carbazólico, como ya hemos visto anteriormente. A su vez, estas señales corresponden a los protones unidos a las posiciones 4 y 5 del heterociclo. Una vez que hemos

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

verificado que nuestra mezcla está constituida por carbazoles pasamos a observar la región alifática del espectro. En esta región se observa la presencia de dos señales de tipo singlete a 2,57 ppm y 2,51 ppm. La presencia de sólo dos singletes en el espectro confirma que nuestra mezcla está constituida sólo por dos carbazoles, ya que si se hubiese obtenido una mezcla de los tres carbazoles (**26a**, **26b** y **26c**) se observarían tres singletes en esta región, cada uno correspondiente a un carbazol diferente. Mediante el valor de las integrales de los singletes a 2,57 ppm y 2,51 ppm se pudo determinar que la relación de regioisómeros en la mezcla es de 52:48 en la que el regioisómero con el singlete a 2,51 ppm es el carbazol mayoritario de la mezcla.

(a) RMN ^1H (CDCl_3 , 600 MHz) de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**)



(b) RMN ^1H (CDCl_3 , 600 MHz) de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**) (ampliación)

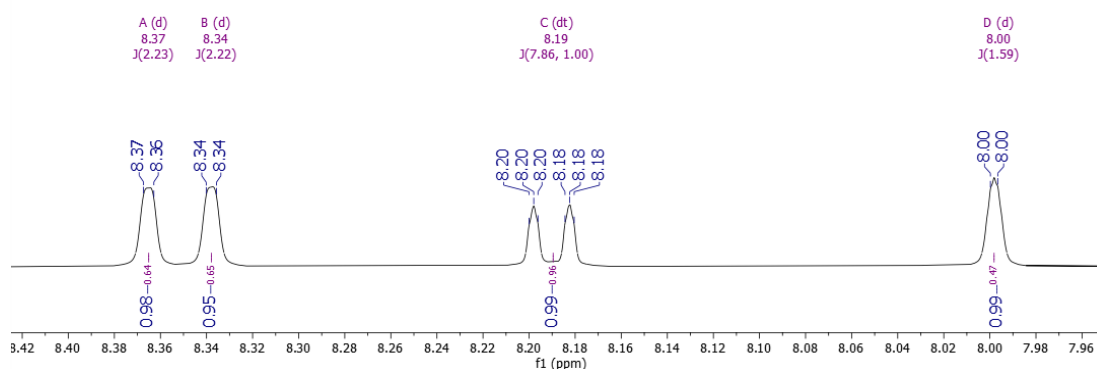


Figura 5.11. (a) Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 600 MHz) de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**) y (b) ampliación en la región entre 8,0 y 8,4 ppm

En la Figura 5.11-(b) se muestra una ampliación de la región entre 8,00 ppm y 8,40 ppm del espectro de RMN protónico de la mezcla de irradiación de la trifenilamina (**26**). Las señales se pueden observar claramente y están constituidas por un doblete centrado a 8,37 ppm ($J_m = 2,2$ Hz), otro doblete centrado a 8,34 ppm ($J_m = 2,2$ Hz), un doble triplete centrado a 8,19 ppm ($J_o = 7,9$ Hz y $J_m = 1,0$ Hz) y un doblete centrado a 8,00 ppm ($J_m = 2,0$ Hz). De estas señales observadas, el doble triplete a 8,19 ppm es importante para

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

destacar. El hecho de que se observe una señal con esta multiplicidad significa que en la mezcla uno de los componentes es un carbazol que posee uno de los anillos del esqueleto principal sin sustituir (**26a** o **26b**). Por lo tanto, el otro componente de la mezcla tiene que ser el carbazol (**26c**). Mediante el espectro de RMN protónico de la mezcla de reacción que resulta de la irradiación de la trifenilamina (**26**) se puede concluir que la misma se encuentra constituida por el carbazol (**26c**) como uno de sus componentes. Para comprobar esta afirmación se registró el espectro bidimensional de tipo COSY (por su sigla en inglés). En la Figura 5.12 se muestra el espectro COSY registrado para la mezcla de irradiación aislada de la trifenilamina (**26**). En este espectro se puede observar claramente el acoplamiento ^1H - ^1H entre los protones del grupo metilo con señal a 2,59 ppm con el protón ubicado a 8,02 ppm. Este acoplamiento corresponde al carbazol (**26c**) como se puede observar en la Figura 5.12. Por otro lado, gracias a este experimento pudimos también identificar al carbazol (**26c**) como el componente minoritario en la mezcla, presente en un 48%.

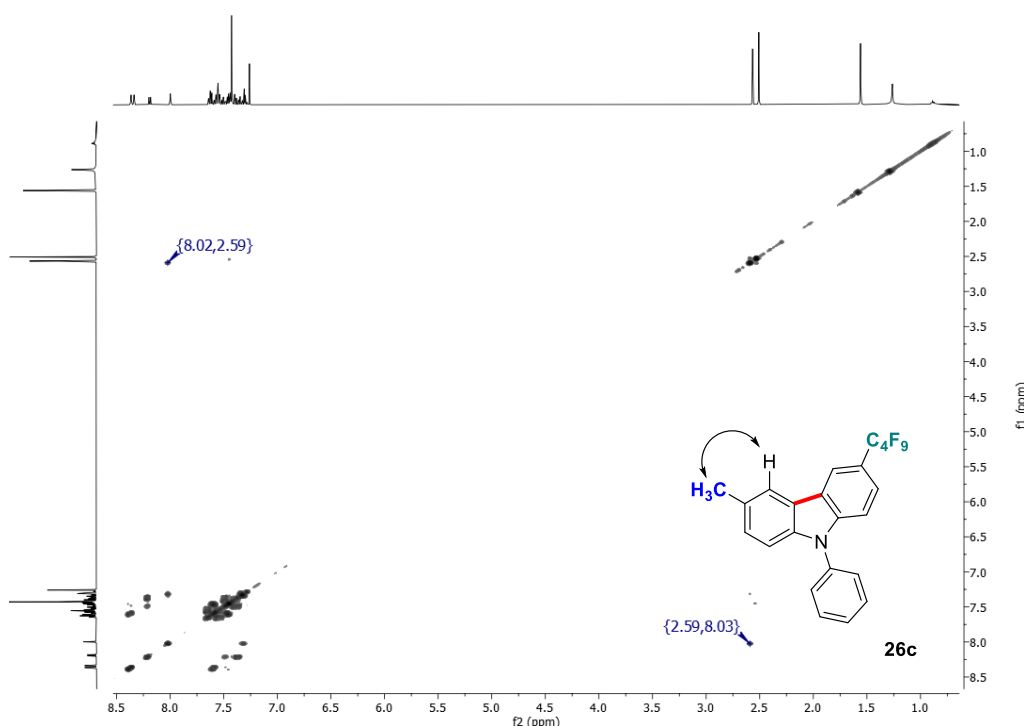


Figura 5.12. Espectro de RMN-2D de tipo COSY (600 MHz) de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**). Acoplamiento ^1H - ^1H diagnóstico del carbazol (**26c**) señalado.

En la Figura 5.13 se muestra una ampliación del espectro COSY de la mezcla aislada producto de la irradiación de la trifenilamina (**26**). En este espectro se pueden observar claramente los acoplamientos presentes de los grupos metilo y gracias a este análisis se pudo identificar que el otro carbazol presente en la mezcla de regioisómeros correspondía al carbazol (**26b**). En este espectro se muestra que los protones del grupo metilo a 2,51 ppm no se acoplan a ningún protón ubicado en la región entre 8,0 ppm y

8,4 ppm. El único acoplamiento observado para los protones de este grupo metilo ubicado a 2,51 ppm ocurre con los protones ubicados a 7,43 ppm, que corresponden el grupo fenilo unido a la posición 9 del carbazol, tal cual como se puede observar en la Figura 5.13. De esta manera se pudo identificar al otro regioisómero de la mezcla como al carbazol (**26b**). Por otro lado, esta ampliación permitió observar mejor los acoplamientos de los protones del grupo metilo ubicado a 2,57 ppm con los protones vecinos en la estructura a 8,00 ppm y 7,29 ppm, correspondientes a la estructura (**26c**).

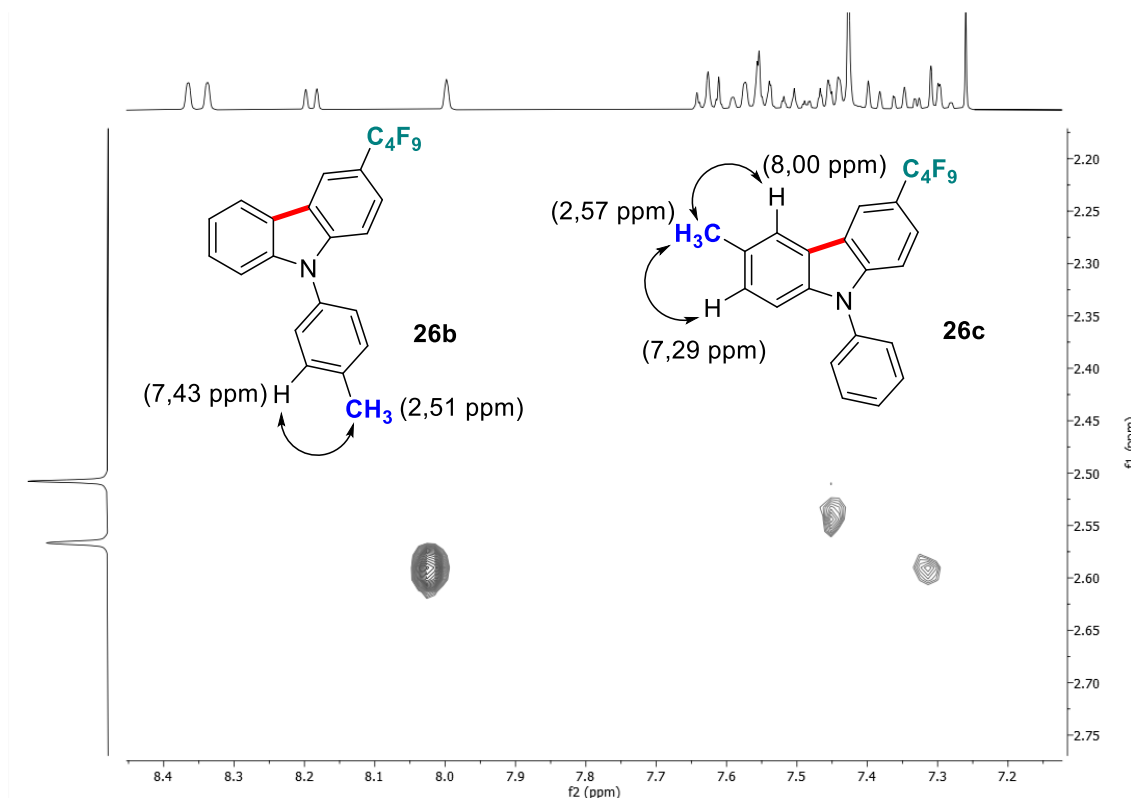


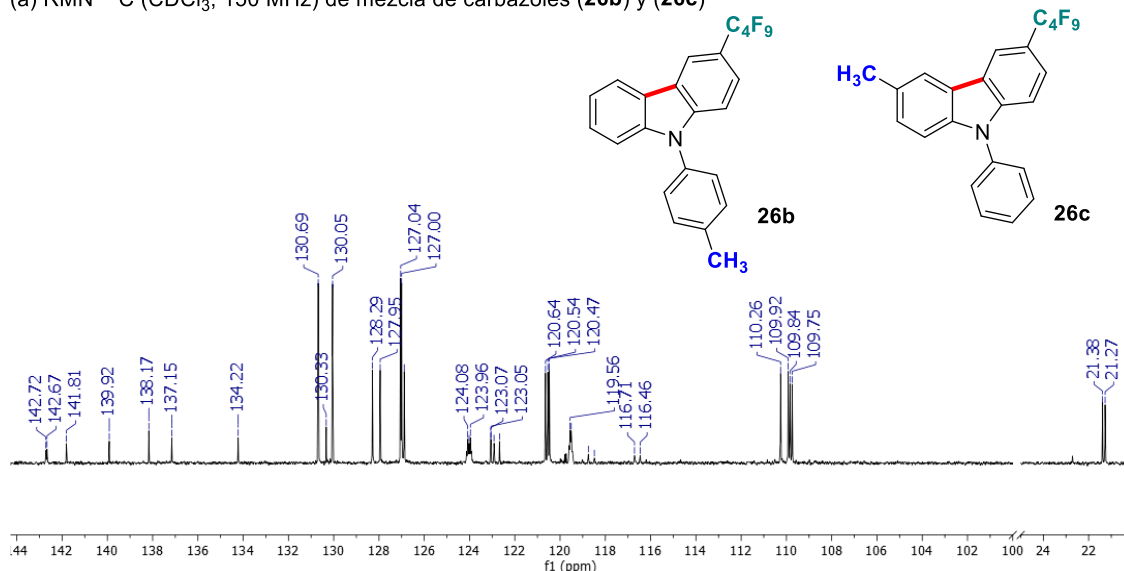
Figura 5.13. Ampliación del espectro de RMN-2D de tipo COSY de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**). Acoplamientos ^1H - ^1H diagnóstico de los carbazoles (**26b**) y (**26c**) señalados.

En el espectro de RMN de ^{13}C de la mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**) se pueden apreciar un total de 32 señales de las 34 señaladas esperadas para esta mezcla (ver Figura 5.14-(a)). En la región alifática del espectro se pueden observar dos señales a 21,3 ppm y 21,4 ppm que corresponden a los grupos metilo de los carbazoles (**26b**) y (**26c**). Por otro lado, es importante recordar que las señales de los carbonos 2, 3 y 4 de cada carbazol en el espectro se observan como un rango de señales debido a los acoplamientos ^{13}C - ^{19}F a dos y tres enlaces. En el caso del espectro de RMN de ^{13}C de la mezcla aislada de carbazoles (**26b**) y (**26c**) se observan cuatro rangos de señales: el primero se encuentra entre 116, 5 ppm y 116,7 ppm, luego el segundo se encuentra entre 118,6 ppm y 118,8 ppm, le sigue el tercero que está entre 119,5 ppm y 119,6 ppm y por el último el cuarto se encuentra entre 124,0 ppm y 124,1 ppm. Estas señales se pueden apreciar mejor en la Figura 5.14-(b) que muestra una ampliación de la región

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

entre 109 ppm y 144 ppm del espectro de RMN de ^{13}C . Mediante estos espectros de RMN de ^{13}C se puede inferir que las dos señales de los átomos de carbono faltantes para completar las 34 señales esperadas, probablemente se encuentren solapadas por otras, en especial por las señales de los carbonos 2, 3 y 4 que deberían tener multiplicidad de triplete.

(a) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz) de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**)



(b) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz) de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**) - ampliación región aromática

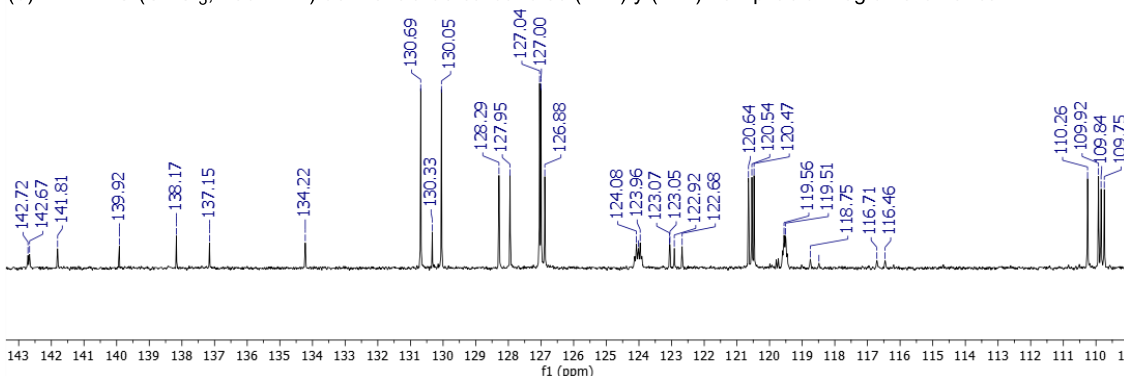


Figura 5.14. a) Espectro RMN ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz) de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**) y b) Espectro RMN ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz) de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**) con ampliación de la región aromática.

Para comprobar la presencia de todas señales de ^{13}C de los carbazoles (**26b**) y (**26c**) en la mezcla, se procedió a registrar los espectros de RMN bidimensionales de tipo HSQC (por su sigla en inglés) y HPMC (por su sigla en inglés) de la mezcla de carbazoles formada por (**26b**) y (**26c**). Mediante estos espectros es posible identificar acoplamiento ^1H - ^{13}C a distancias de un enlace en el caso del espectro HSQC o acoplamiento ^1H - ^{13}C a dos y tres enlaces en el espectro de tipo HPMC. Gracias a estos experimentos se pudo determinar si dos señales de ^{13}C con desplazamientos químicos muy similares se encontraban solapadas, prestando especial atención a las señales de los carbonos 2, 3 y 4 debido a su desdoblamiento por acoplamiento con el átomo de

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

flúor. En la Figura 5.15-(a) se muestra una ampliación del espectro HSQC de la mezcla de carbazoles formada por (**26b**) y (**26c**). En esta ampliación se muestran los protones ubicados a 8,34 ppm y 8,37 ppm. Estos protones se encuentran acoplados a una distancia de un enlace con dos átomos de ^{13}C solapados que se encuentran ubicados en el rango entre 119,5 ppm y 119,6 ppm. De esta manera fueron identificados los acoplamientos a un enlace del carbono 4 de cada carbazol, tal cual se muestra en la Figura 5.15-(a). Por otro lado, en otra ampliación del espectro de HSQC registrado (ver Figura 5.15-(b)) se observa que la señal de protones del doblete de doblete centrado a 7,58 ppm se encuentra acoplada a dos átomos de carbono solapados que se ubican en el rango entre 124,0 ppm y 124,1 ppm. De esta manera se logró identificar que las señales de ^{13}C del carbono 2 de cada carbazol se encontraban solapadas, como se muestra en la Figura 5.15-(b).

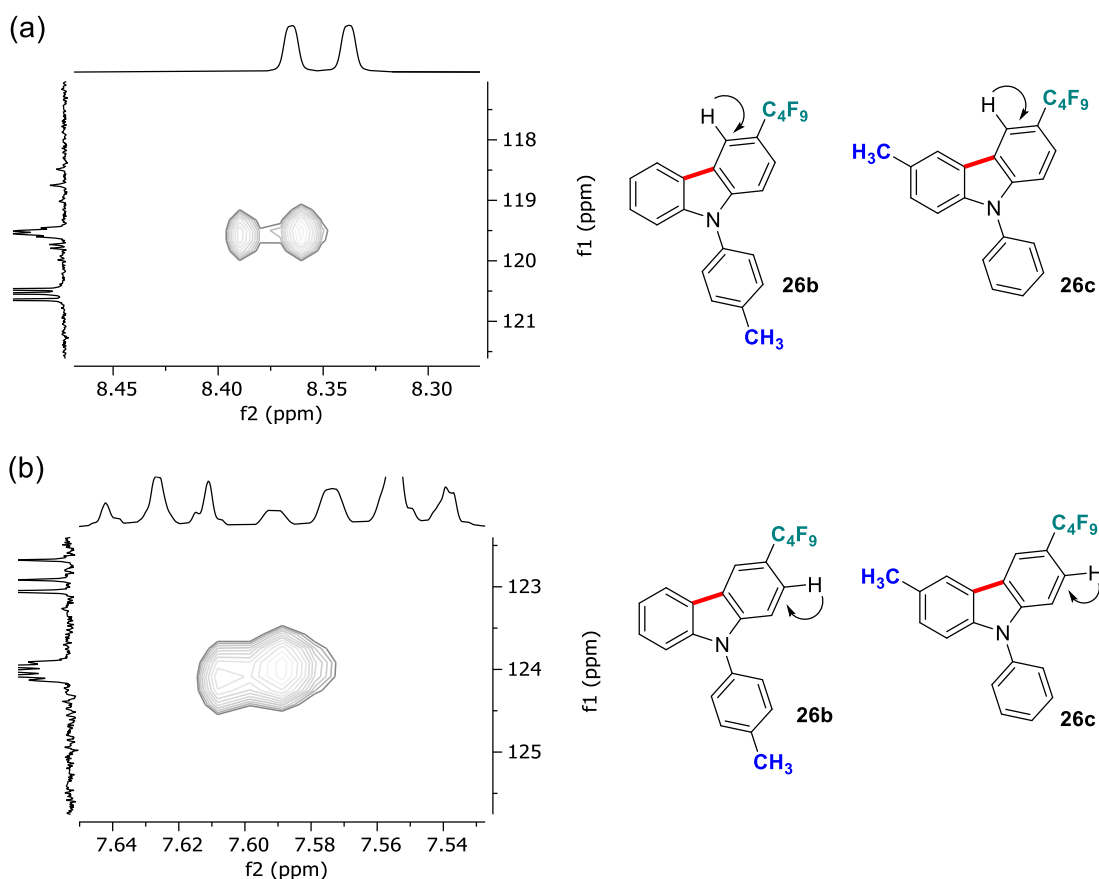


*Figura 5.15. Ampliaciones de espectro de RMN-2D de tipo HSQC de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**). (a) Acoplamiento ^1H - ^{13}C de carbono 4 y (b) Acoplamiento ^1H - ^{13}C de carbono 2*

Finalmente, mediante el espectro de RMN-2D de tipo HMBC de la mezcla de los carbazoles (**26b**) y (**26c**) se pudo identificar la señal de ^{13}C correspondiente al carbono 3 de cada carbazol. En este caso se observa que las señales ubicadas en los rangos entre 116,5 ppm y 116,7 ppm y otra entre 118,6 ppm y 118,8 ppm se correlacionan con los protones ubicados a 8,34 ppm y 8,37 ppm (ver Figura 5.16).

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

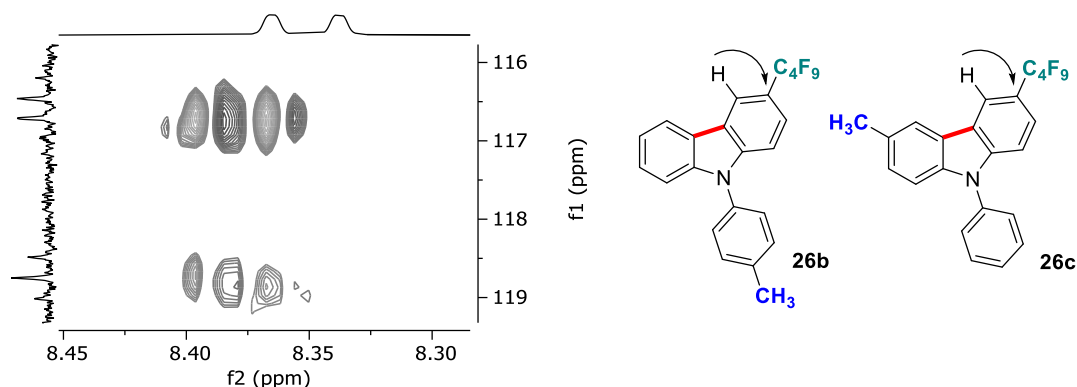


Figura 5.16. Ampliación en espectro de RMN-2D de tipo HMBC de mezcla de carbazoles (**26b**) y (**26c**). Acoplamiento ^1H - ^{13}C de carbono 3 de carbazoles carbazoles (**26b**) y (**26c**)

Finalmente, podemos concluir después de este análisis espectroscópico mono y bidimensional de RMN que la mezcla de reacción está constituida efectivamente por los carbazoles sustituidos con cadenas perfluoralquiladas (**26b**) y (**26c**). Además, este estudio nos permitió descartar sin lugar a dudas, que el carbazol (**26a**) no se forma durante la reacción fotosensibilizada de electrociclación [6 π] de la trifenilamina (**26**).

En la Tabla 5.4 también se muestran los valores de rendimiento cuántico de fotorreacción (Φ_R) y de la constante cinética de consumo (k) correspondientes a la irradiación de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17 – 22**), (**24**), (**26**) y (**27**). La determinación de estos valores se llevó a cabo de igual forma que para las trifenilaminas estudiadas anteriormente. Cada irradiación se siguió por HPLC, registrando los cromatogramas correspondientes a diferentes tiempos. Luego, a partir de los cromatogramas obtenidos para la irradiación de cada trifenilamina perfluoralquilada estudiada, se realizaron perfiles cinéticos relativos de consumo ($A_{\text{rel}} = A/A_0$) donde A es el área bajo la señal de cada trifenilamina en función del tiempo. Los gráficos obtenidos para cada trifenilamina se linealizaron para así obtener perfiles cinéticos de primer orden sobre los cuales fue posible realizar un ajuste lineal por cuadrados mínimos que permitió determinar las constantes de consumo de cada trifenilamina (k) a partir de los valores de las pendientes de cada recta obtenida. En la Figura 5.17 se observan las rectas obtenidas para cada trifenilamina perfluoralquilada.

En la Figura 5.17 se muestra la gráfica de $\ln(A_{\text{rel}})$ vs tiempo de irradiación obtenida para la irradiación de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17 – 22**), (**24**), (**26**) y (**27**) en acetona con luz de 310 nm cuyos valores de constante de velocidad de consumo (k) se muestran en la Tabla 5.4. En la gráfica obtenida se puede observar que las triarilaminas (**18**) (4-trifluorometiltrifenilamina) y (**27**) (4,4'-diperfluorbutiltrifenilamina) son las que reaccionan más rápidamente con constantes de velocidad observadas iguales a 0,028 min^{-1} y 0,015 min^{-1} respectivamente. Por otro lado, el resto de trifenilaminas

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

perfluoralquiladas reaccionan con velocidades muy similares con valores entre 0,006 min⁻¹ y 0,010 min⁻¹.

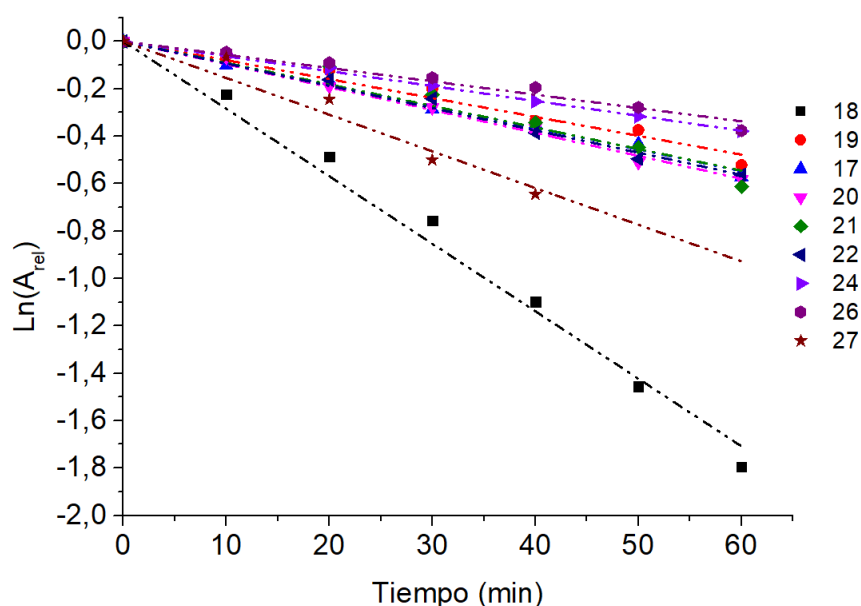


Figura 5.17. Correlación lineal entre $\ln(A_{rel})$ en función del tiempo de las triarilaminas (17 – 22), (24), (26) y (27) para la irradiación en acetona con luz de 310 nm.

El resultado obtenido respecto a la trifenilamina (27) es muy interesante ya que pese a tener dos grupos perfluorbutilo unidos a su estructura la velocidad en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada aumenta. Esto nos permite sugerir que el aumento de grupos perfluoralquilo unidos a la trifenilamina puede estar relacionado con un aumento en la velocidad de electrociclación [6 π] fotosensibilizada. Para comprobar esta teoría sería necesario preparar otra familia de trifenilaminas di y tri perfluoralquiladas, que está fuera del alcance de este trabajo de Tesis doctoral. Otro resultado interesante respecto a la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de trifenilaminas perfluoralquiladas es que al compararlas con las trifenilaminas estudiadas anteriormente existe un claro efecto del sustituyente en la reacción de ciclación. Este efecto se pudo notar al comparar las ventanas de tiempo en las que se estudió la irradiación de las trifenilaminas para determinar las constantes de velocidad de consumo (k). Por ejemplo, en el caso de la trifenilamina (1) y las trifenilaminas sustituidas con grupos metilo, metoxilo y cloro (2), (4), (8), (9) y (13) la ventana de tiempo en la que se realizó la determinación k fue de 12 min, mientras que para las trifenilaminas sustituidas con grupos formilo, acetilo y nitro (5), (6) y (7) fue de 200 min. Y finalmente, en el caso de las trifenilaminas perfluoralquiladas (17 – 22), (24), (26) y (27) la ventana utilizada fue de 60 minutos. Este efecto del sustituyente en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm se estudiará más adelante.

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

Los rendimientos cuánticos de fotorreacción (Φ_R) de las trifenilaminas (**17** – **22**), (**24**), (**26**) y (**27**) se calcularon haciendo uso de un actinómetro como una solución de trifenilamina (**1**) en acetonitrilo de concentración igual a 5×10^{-5} M, cuyo valor de Φ_R es conocido y es igual a $0,017 \pm 0,001$. [10] Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.4. El valor de Φ_R para la irradiación en acetona con luz de 310 nm de la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) fue de 0,002 mientras que para el resto de las trifenilaminas perfluoralquiladas estudiadas fue de 0,001. Estos valores de Φ_R tan bajos indican que en la irradiación de trifenilaminas perfluoralquiladas en acetona con luz de 310 nm compite con el proceso no radiativo de desactivación del estado triplete de las trifenilaminas. Por otro lado, es importante recordar que en el Capítulo 4 de este trabajo de Tesis se obtuvo que las trifenilaminas perfluoralquiladas (**18** – **22**) forman complejos de transferencia de carga (CTC) en solventes como acetonitrilo y metanol. Esto nos permite pensar que dicho CTC también se esté formando en acetona y sea otra variable a considerar como posible proceso competitivo de relajación de este tipo de sustratos, que conduce a rendimientos cuánticos de fotorreacción Φ_R tan bajos.

5.4 Efecto del sustituyente en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de triarilaminas.

Los valores de las constantes de velocidad de consumo (k) de las trifenilaminas estudiadas hasta en el momento (ver Tabla 5.1 y Tabla 5.4) indican la existencia de un notable efecto del sustituyente en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de las trifenilaminas. Este efecto se estudió previamente en los Capítulos 2 y 3 de este trabajo de Tesis en forma cuantitativa haciendo uso de una correlación de energías libres a través de la ecuación de Hammett (Ecuación 2.1). [11]

$$\text{Log}(k_R/k_0) = \rho\sigma_p$$

Ecuación 2.1. Relación lineal de energías libres de Hammett.

En dicha ecuación k_R es la constante cinética observada para una trifenilamina sustituida y k_0 es la constante cinética observada para la trifenilamina (**1**) usada como referencia, ρ es la pendiente de la relación lineal y refleja la sensibilidad al efecto del sustituyente en la reacción y σ_p es la constante del sustituyente de Hammett que está unido en la posición *para* relativo al grupo -NPh₂ del sustrato, en este caso la trifenilamina. [12] Para realizar este estudio se seleccionó a las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**4**), (**5**), (**6**), (**7**), (**9**), (**18**) y (**19**) cuyos valores del parámetro σ_p se encontraban disponibles. Los valores de k_R y k_0 se tomaron de las Tablas 5.1 y 5.4. La Figura 5.18 muestra el gráfico obtenido para la correlación lineal de Hammett de las trifenilaminas seleccionadas. En el gráfico se

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

observa que la correlación tiene forma de “campana” en la que las trifenilamina (**1**) y las trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones muestran una correlación con un valor de pendiente positivo (**línea negra punteada**) cuyo valor de ρ es igual a **0,29**. Por otro lado, para las trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones la correlación observada tiene un valor de pendiente negativo (**línea roja punteada**) cuyo valor de ρ es igual a **-4,57**. Este valor de ρ negativo y de gran magnitud implica que la velocidad de la fotorreacción aumenta a medida que el efecto atractor de electrones del sustituyente σ_p disminuye, cuando nos desplazamos desde el grupo nitro al cloro. Por otro lado, la magnitud de 4,57 indica que este efecto del sustituyente es muy grande. Respecto a la otra correlación observada con ρ es igual a **0,29**, se concluye que la velocidad de la fotorreacción aumenta cuando el efecto donador de electrones del sustituyente de la trifenilamina disminuye, yendo de metoxilo a hidrógeno. Sin embargo, el valor de la magnitud de ρ es de apenas 0,29 lo que implica que para estas trifenilaminas el efecto del sustituyente no es tan importante.

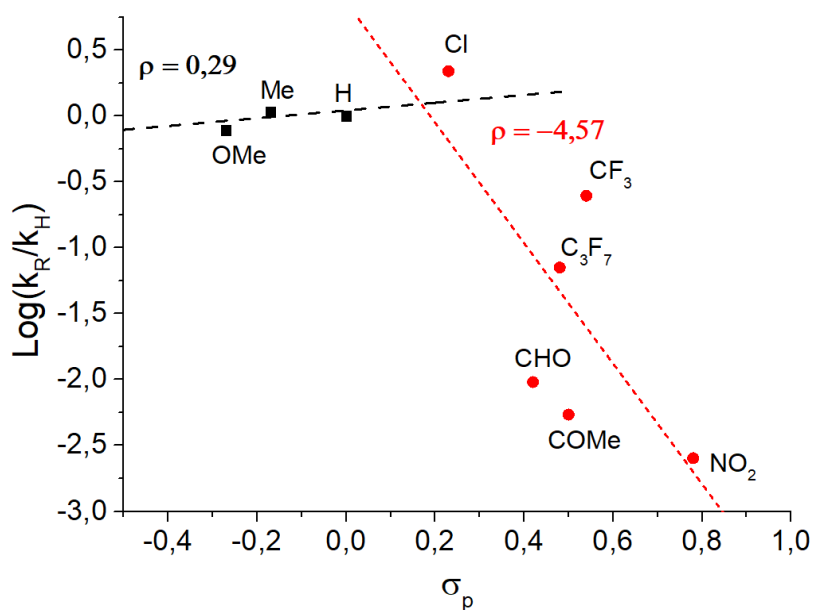


Figura 5.18. Correlación lineal de Hammett para la irradiación en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas (**1**), (**2**), (**4**), (**5**), (**6**), (**7**), (**9**), (**18**) y (**19**)

Este comportamiento en forma de “campana” se observó anteriormente en este trabajo de Tesis (ver Capítulo 2 y Capítulo 3) cuando se discutieron los experimentos por irradiación directa a 254 nm, en el que, por ejemplo, en acetonitrilo se obtuvo un ρ igual a **0,37** para grupos donores de electrones y un ρ igual a **-3,28** para grupos atractores de electrones. Estos resultados indican que el efecto del sustituyente en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de trifenilaminas sustituidas con donores de electrones es ligeramente mayor en acetonitrilo que en acetona, cuando la reacción se realiza de manera fotosensibilizada. Respecto a las trifenilaminas sustituidas con grupos

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

atractores de electrones se tiene que la reacción fotosensibilizada en acetona tiene un mayor efecto del sustituyente.

Una variable interesante para discutir en la correlación de Hammett obtenida es que la reactividad hacía la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de las trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones no es algo que se deba a la fuerza del efecto atractor de electrones sino al fenómeno mediante el cual este proceso ocurre. Por ejemplo, para la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) y la 4-perfluorpropiltrifenilamina (**19**) la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada fue exitosa, pero para la 4-formiltrifenilamina (**5**) y 4-acetiltrifenilamina (**6**) no se obtuvieron carbazoles. Cuando analizamos los valores de σ_p tenemos que para el grupo formilo σ_p es igual a 0,42, para la cadena perfluoralquilo $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ σ_p es igual a 0,48, para el grupo acetilo σ_p es igual a 0,50 y para el grupo $-\text{CF}_3$ σ_p es igual a 0,54.[12] Es decir que el grupo formilo tiene un efecto atractor de electrones menor al del grupo perfluorpropilo y, sin embargo, la presencia de la cadena perfluorpropilo unida a la trifenilamina conduce a la formación del correspondiente carbazol sustituido mientras que el grupo formilo inhibe la reacción de electrociclación [6 π] sin dar el formilcarbazol esperado. Asimismo, el grupo acetilo tiene un efecto atractor de electrones menor al grupo trifluorometilo y sólo la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) conduce a la formación del correspondiente carbazol. De esta manera podemos concluir que las trifenilaminas unidas a grupos atractores de electrones por efecto de resonancia son inertes ante la reacción de electrociclación [6 π] mientras que aquellos sustituyentes atractores de electrones por efecto inductivo de tipo perfluoralquilo no inhiben la fotorreacción.

En efecto, los resultados obtenidos al estudiar la electrociclación [6 π] fotosensibilizada de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17 – 22**), (**24**), (**26**) y (**27**) demostraron, en todos los casos, la formación de los carbazoles esperados. En la Figura 5.18 se puede observar a través de las trifenilaminas (**18**) y (**19**) que el efecto inductivo atractor del grupo perfluoralquilo desacelera la reacción de electrociclación [6 π] al compararlas con las trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones. Sin embargo, en las trifenilaminas perfluoralquiladas la reacción de electrociclación [6 π] ocurre con muchísimo éxito y una alta regioselectividad. Las trifenilaminas (**5 – 7**) que se encuentran sustituidas con grupos atractores de electrones por efecto de resonancia, mostraron una reactividad nula para la fotorreacción de electrociclación [6 π]. La razón de esto se debe a que estas trifenilaminas forman un complejo de transferencia de carga (CTC) que no conduce a la población del estado electrónico fotorreactivo triplete, como

se va a demostrar a continuación a través de la determinación de las propiedades fotofísicas de las triarilaminas.

5.4. Propiedades fotofísicas de triarilaminas.

En esta sección se van a estudiar las propiedades fotofísicas de las trifenilaminas perfluoralquiladas di y trisustituidas (**24**), (**26**) y (**27**) en solventes como metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano. Para este estudio se prepararon soluciones de las trifenilaminas (**24**), (**26**) y (**27**) de concentración igual a 5×10^{-5} M y luego se registraron sus espectros de absorción UV visible y de emisión fluorescente. Por otro lado, también se estudiarán las propiedades fotofísicas de las trifenilaminas (**5 – 7**) en acetona, con la finalidad de confirmar la formación de complejos de transferencia de carga (CTC) en estas estructuras. Cabe destacar que para las trifenilaminas (**5 – 7**) en el Capítulo 3 de este trabajo de Tesis ya se confirmó la formación de CTC en solventes como metanol, acetonitrilo y éter dietílico. Para las trifenilaminas (**24**), (**26**) y (**27**) no fue posible realizar la determinación de las propiedades fotofísicas en acetona, debido a que estas trifenilaminas absorben la radiación electromagnética en el mismo rango que la acetona.

En la Tabla 5.5 se muestran las propiedades fotofísicas determinadas como: la longitud de onda de absorción de mínima energía (λ_{abs}^M), la longitud de onda de emisión fluorescente (λ_f^M) y emisión fluorescente del complejo de transferencia de carga (λ_{CTC}^{CTC}), la longitud de onda de la transición (0,0) ($\lambda^{(0,0)}$), la energía de la transición electrónica (0,0) y energía del complejo de transferencia de carga ($\Delta E^{(0,0)}$ y ΔE^{CTC}), los desplazamientos de Stokes ($\Delta \nu$) y los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ_f).

En la Tabla 5.5 primero se presentan las propiedades fotofísicas de las trifenilaminas (**5 – 7**) en acetona. En esta tabla se puede observar que la longitud de onda de absorción de mínima energía (λ_{abs}^M) en acetona de la 4-formiltrifenilamina (**5**) es igual a 351 nm, para la 4-aciltrifenilamina (**6**) λ_{abs}^M es igual a 344 nm y para la 4-nitrotrifenilamina (**7**) λ_{abs}^M es igual a 395 nm. En el caso de los espectros de emisión fluorescente de las trifenilaminas (**5 – 7**), se observó que en todos los casos la banda de emisión fluorescente presentó un ensanchamiento y resultó no ser la imagen especular de la banda de menor energía del espectro de absorción UV visible correspondiente. Esto se puede observar claramente en la Figura 5.19 en la que se muestran los espectros normalizados de absorción UV visible y emisión fluorescente de la 4-formiltrifenilamina (**5**) y la 4-aciltrifenilamina (**6**), respectivamente, registrados en acetona a 25 °C.

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

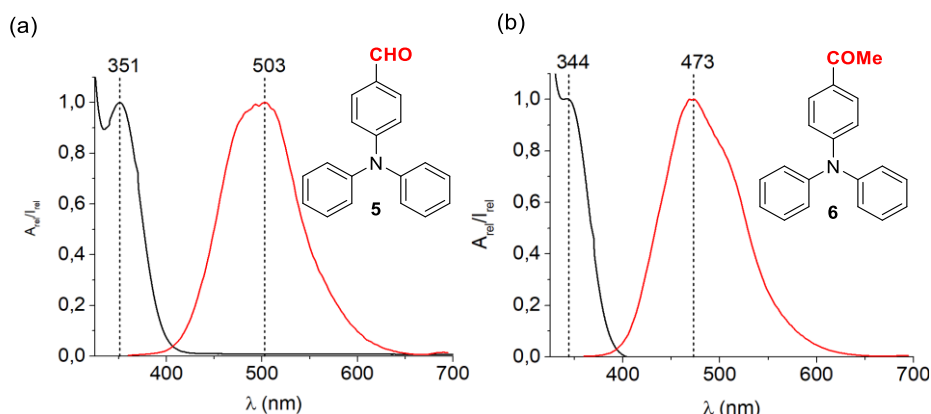


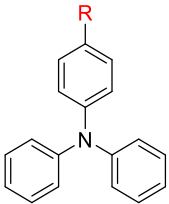
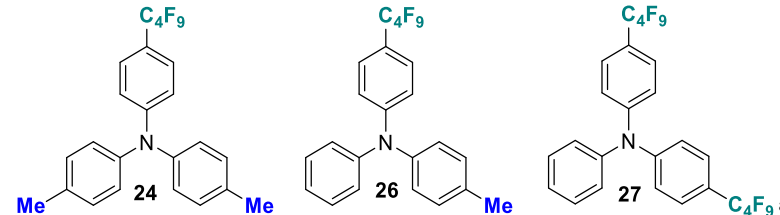
Figura 5.19. Espectros de absorción UV visible (línea negra) y emisión de fluorescencia (línea roja) de (a) la 4-formiltriphenilamina (**5**) y la (b) 4-acetiltriphenilamina (**6**) en acetona a 25 °C.

El comportamiento espectroscópico de las triphenilaminas (**5** – **7**) da indicios de la formación de un CTC en acetona. Los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) para estas triphenilaminas se encuentran entre 3994 cm^{-1} y 8609 cm^{-1} y confirman que las triphenilaminas (**5** – **7**) en acetona forman un complejo de transferencia de carga, en el cual el desarrollo de cargas se encuentra estabilizado por un solvente polar como la acetona. Este comportamiento se había observado previamente en otros solventes como metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano (ver Capítulo 3, Tabla 3.1). Finalmente, los valores de los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ_f) de los CTC variaron entre 0,000 y 0,153 para las triphenilaminas (**5** – **7**). Además, podemos decir que para el caso de la 4-nitrotriphenilamina (**7**) también se forma su correspondiente CTC pero resulta ser un muy mal cromóforo fluorescente y se desactiva eficientemente por vía no radiativa. Por otro lado, las triphenilaminas (**5**) y (**6**) forman un CTC en acetona que resulta ser un excelente cromóforo fluorescente.

Para las triarilaminas perfluoralquiladas (**24**), (**26**) y (**27**), las propiedades fotofísicas se determinaron en acetonitrilo, metanol, éter dietílico y ciclohexano, como se muestra en la Tabla 5.5. De acuerdo a los datos mostrados en la Tabla 5.5, no se observa un efecto del solvente en los valores de $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ obtenidos a partir de los espectros de absorción UV visible de las triphenilaminas (**24**), (**26**) y (**27**). Sin embargo, los valores de $\lambda_{\text{f}}^{\text{M}}$ así como los valores de $\lambda_{0,0}$ de las triphenilaminas (**24**), (**26**) y (**27**) muestran un desplazamiento batocrómico con el aumento de la polaridad del solvente siendo el valor de $\Delta\lambda$ de 14 nm para (**24**), 15 nm para (**26**) y 9 nm para (**27**) para los valores de $\lambda_{0,0}$. Este efecto observado nos permite asignar a la banda de menor energía de los espectros de absorción UV visible de las triphenilaminas (**24**), (**26**) y (**27**) a una transición electrónica π, π^* que es sensible a la polaridad del solvente.[14]

**Capítulo 5 – Electrociclación [6π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.**

Tabla 5.5. Datos espectroscópicos y energías de las trifenilaminas (**5** – **7**) en acetona y las trifenilaminas (**24**), (**26**) y (**27**) en acetonitrilo, metanol, éter dietílico y ciclohexano.

		<table> <tr> <th>R</th> <th>N°</th> </tr> <tr> <td>CHO</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>COMe</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>NO₂</td> <td>7</td> </tr> </table>	R	N°	CHO	5	COMe	6	NO ₂	7									
R	N°																		
CHO	5																		
COMe	6																		
NO ₂	7																		
Sustrato	Solvente	$\lambda^{\text{M}}_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda^{\text{M}}_{\text{f}}$ (nm)	$\Delta\nu^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\lambda^{(0,0)}$ (nm)	$\Delta E^{(0,0)}$ (eV)	$\lambda^{\text{(CTC)}_{\text{f}}}$ (nm)	$\Delta E^{\text{(CTC)}}$ (eV)	$\Delta\nu^{\text{(CTC)}}$ (cm ⁻¹)	$\Phi_{\text{f}}^{\text{b}}$									
5	Acetona	351	-	-	406	3,05	503	2,46	8609	0,153 ^c									
6	Acetona	344	-	-	393	3,15	473	2,62	7928	0,130 ^c									
7	Acetona	395	-	-	427	2,90	469	2,64	3994	0,000									
24	MeCN	286	-	-	353	3,51	418	2,97	11042	0,057 ^c									
	MeOH	286	-	-	349	3,55	412	3,01	10693	0,035 ^c									
	(Et) ₂ O	287	-	-	348	3,56	391	3,17	9268	0,180 ^c									
	Cy	287	-	-	339	3,66	368	3,37	7669	0,146 ^c									
26	MeCN	294	-	-	352	3,52	409	3,03	9567	0,057 ^c									
	MeOH	294	-	-	349	3,55	405	3,06	9322	0,046 ^c									
	(Et) ₂ O	289	-	-	346	3,58	384	3,22	8560	0,057 ^c									
	Cy	289	-	-	337	3,68	363	3,42	7054	0,133 ^c									
27	MeCN	319	386	5541	345	3,59	-	-	-	0,133									
	MeOH	318	373	4637	342	3,62	-	-	-	0,130									
	(Et) ₂ O	317	361	3845	340	3,65	-	-	-	0,293									
	Cy	317	350	2974	336	3,68	-	-	-	0,317									

Desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$), calculados como $\Delta\nu = 10^7(1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{fluor/CTC}})$ cm⁻¹.

^b Rendimiento cuántico de emisión fluorescente (Φ_{f}), calculado usando trifenilamina (**1**) como actinómetro (5,0 x10⁻⁵ M, Φ_{f} = 0,050). [13]

^c Φ_{f} referido al complejo de transferencia de carga (CTC).

En los espectros de emisión fluorescente de las trifenilaminas (**24**), (**26**) y (**27**) se observó que para las trifenilaminas (**24**) y (**26**) la banda de emisión fluorescente no es la imagen especular de la banda de menor energía del espectro de absorción UV visible correspondiente. Este comportamiento se observó en todos los solventes usados. Por otro lado, para la trifenilamina (**24**) los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) estuvieron entre 7699 cm⁻¹ y 11042 cm⁻¹, mientras que para la trifenilamina (**26**) los $\Delta\nu$ se ubicaron entre 7054 cm⁻¹ y 9567 cm⁻¹. Estos resultados nos indican que las trifenilaminas (**24**) y (**26**) forman un CTC en todos los solventes usados. Para ejemplificar este fenómeno, en la Figura 5.20 se muestran los espectros de absorción UV visible y de emisión fluorescente registrados para la trifenilamina (**17**), la trifenilamina (**24**) y la trifenilamina (**26**). En esta

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

figura se añadieron los espectros de la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**) con la intención de demostrar cómo la adición de grupos metilo a la estructura de la trifenilamina aumenta la transferencia de carga en el CTC, que se ve reflejada por un aumento en los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$).

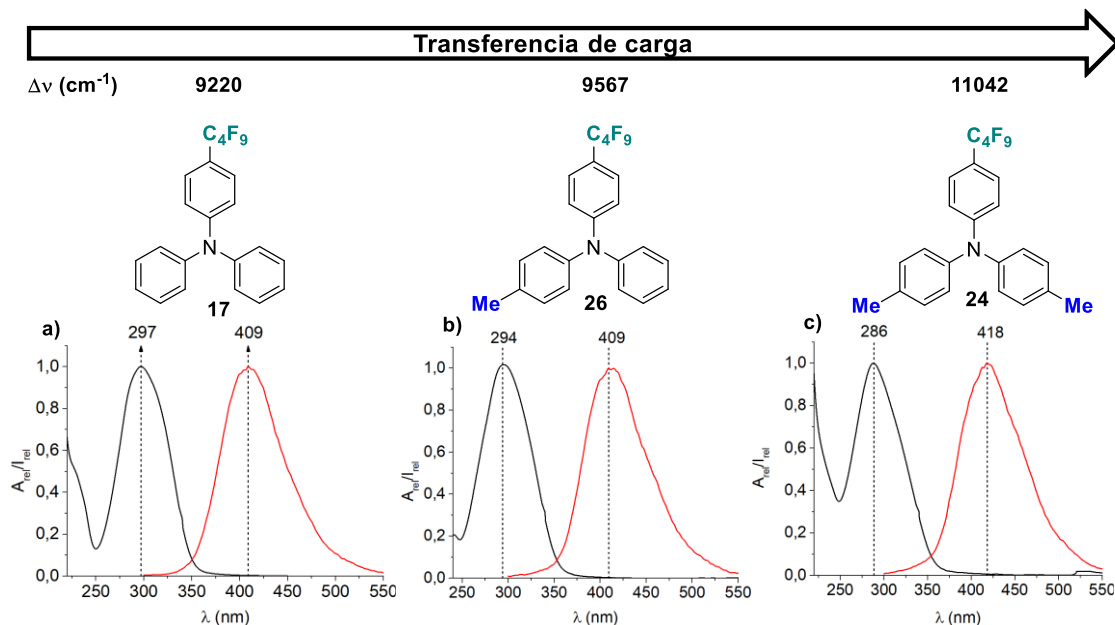


Figura 5.20. Espectros normalizados de absorción UV visible (línea negra) y emisión fluorescente (línea roja) de a) la 4-perfluorbutiltrifenilamina (**17**), b) la trifenilamina (**26**) y c) la triarilamina (**24**) en acetonitrilo a 25 °C junto a desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) para cada trifenilamina.

Tal como nos muestra la Tabla 5.5, en las trifenilaminas (**24**) y (**26**) los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) son mayores en solventes más polares (acetonitrilo y metanol) y disminuyen en solventes de menor polaridad como éter dietílico y ciclohexano. Esto se debe a que la formación del CTC en estas trifenilaminas conduce al desarrollo de densidad de carga en lados opuestos de estas estructuras. Este desarrollo de cargas que va a estar mejor estabilizado en solventes de mayor polaridad. A modo de ejemplo, en la Figura 5.21 se muestra la formación del CTC para la trifenilamina (**24**). En este CTC el grupo (4-metilfenil)₂N- actúa como donador de electrones y el grupo -Ph-C₄F₉ como atractor de electrones. Así una vez que la trifenilamina (**24**) se excita por acción de la radiación electromagnética, los electrones se desplazan desde el grupo (4-metilfenil)₂N- hasta el grupo -Ph-C₄F₉ dado que ambos sustituyentes muestran un comportamiento antagónico, tal cual se muestra en la 5.21. El desarrollo de densidades de carga generado en este CTC va a estar mejor estabilizado en solventes más polares, lo cual se evidencia en mayores desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$). A través de la Figura 5.21 también podemos comprender porqué la trifenilamina (**24**) presenta un valor de $\Delta\nu$ que es mayor al observado para las trifenilaminas (**17**) y (**26**). Esta molécula tiene mayor número de grupos donores de electrones (los grupos metilo) que favorecen la transferencia de carga hacia el grupo -Ph-C₄F₉.

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

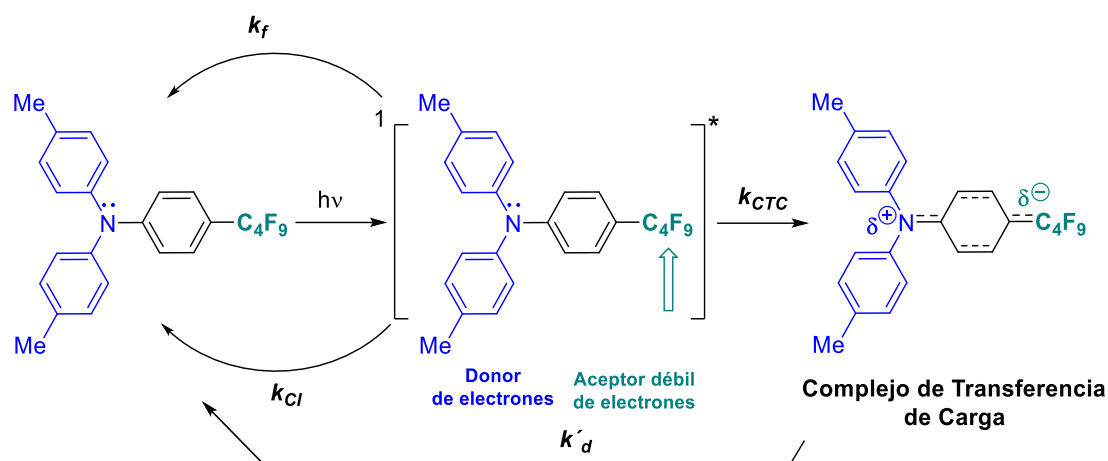


Figura 5.21. Formación de complejo de transferencia de carga (CTC) para la trifenilamina (24) y procesos fotoquímicos involucrados.

En el caso de la trifenilamina (27) los espectros de emisión fluorescente registrados en todos los solventes resultaron ser la imagen especular de la banda de menor energía de los espectros de absorción UV visible correspondientes. Por otro lado, al observar los valores de los $\Delta\nu$ en cada solvente para esta trifenilamina (27) (ver Tabla 5.5) se observa que los valores de $\Delta\nu$ se encuentran entre 2974 cm^{-1} y 5541 cm^{-1} . Esto representa una disminución bastante notable en comparación a la trifenilaminas (24) y (26) y nos permite concluir que la trifenilamina (27) no forma CTC en ninguno de los solventes estudiados.

Respecto a los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ_f) de las trifenilaminas (24), (26) y (27) mostrados en la Tabla 5.5, se puede observar que los valores de ϕ_f aumentan con la disminución de la polaridad del solvente. Los valores de ϕ_f de mayor magnitud se obtuvieron cuando las mediciones se realizaron en ciclohexano. Este resultado implica que el proceso radiativo de emisión fluorescente de las trifenilaminas (24), (26) y (27) en un solvente como ciclohexano se encuentra más favorecido respecto a los procesos no radiativos de conversión interna y cruce de intersistema. Este resultado también nos permite concluir que las trifenilaminas (24), (26) y (27) resultan ser excelentes cromóforos fluorescentes en ciclohexano.

Por otro lado, también se analizaron las propiedades espectroscópicas y fotoquímicas del carbazol (24b), la mezcla de carbazoles formada entre (26b) y (26c) y el carbazol (27b) con el objeto de complementar su caracterización y, a su vez, comparar los resultados con los obtenidos con aquellos obtenidos anteriormente para el 9-fenil-9H-carbazol (1a) y el carbazol perfluoralquilado (17b). Los espectros de absorción UV visible y de emisión de fluorescencia de los carbazoles se registraron a partir de soluciones de concentración igual a 5×10^{-5} M en acetonitrilo y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.6.

**Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.**

Tabla 5.6. Propiedades fotofísicas de carbazoles perfluoralquilados (**17b**), (**24b**), (**26b/26c**) y (**27b**) comparadas con 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) determinadas en acetonitrilo a 25 °C.

Sustrato	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ (nm)	$\lambda_{\text{f}}^{\text{M}}$ (nm)	$\Delta\nu^{\text{a}}$ (cm ⁻¹)	$\lambda^{(0,0)}$ (nm)	$\Delta E^{(0,0)}$ (eV)	$\Phi_{\text{f}}^{\text{b}}$
9-fenil-9<i>H</i>-carbazol	339	341	147	340	3,64	0,104
17b	338	353	1257	341	3,64	0,071
24b	344	364	1597	349	3,55	0,064
26b/26c	340	358	1479	344	3,60	0,070
27b	332	346	1219	336	3,69	0,045

^a Desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$), calculados como $\Delta\nu = 10^7(1/\lambda_{\text{abs}} - 1/\lambda_{\text{fluo/CTC}})$ cm⁻¹,

^b Rendimiento cuántico de emisión de fluorescencia (Φ_{f}), calculado usando 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) como actinómetro (5,0 x10⁻⁵ M, Φ_{f} = 0,104).[15]

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 5.6 se puede observar que la $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ para los carbazoles (**24b**) la mezcla de (**26b/26c**) y (**26b**) es de 344 nm, 340 nm y 332 nm respectivamente. Estas diferencias se pueden deber a la presencia de grupos metilo y perfluorbutilo en las estructuras, cuyos efectos electrónicos antagónicos generan un cambio en la $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$. Comparando los valores de $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ de los carbazoles (**24b**) y (**26b/26c**) con el valor del carbazol (**17b**) podemos concluir que a medida que se agrega un grupo metilo al 3-perfluorbutilcarbazol (**17b**) se produce un corrimiento batocrómico ($\Delta\lambda$) de la longitud máxima de absorción, es decir que al agregar un grupo metilo a la estructura carbazólica el valor de $\Delta\lambda$ es de 2 nm mientras que al agregar dos grupos metilos, el valor de $\Delta\lambda$ es de 6 nm. Tal comportamiento espectroscópico se atribuye al efecto hiperconjugativo donador de electrones del grupo metilo. Por otro lado, cabe agregar que si comparamos los valores de $\lambda_{\text{abs}}^{\text{M}}$ entre el carbazol (**17b**) y (**27b**) podemos observar un desplazamiento hipsocrómico ($\Delta\lambda$), cuyo valor es igual a -6 nm y se atribuye al efecto atractor de electrones del segundo grupo perfluorbutilo presente en la estructura del carbazol (**27b**).

En los espectros de emisión fluorescente de (**24b**) la mezcla de (**26b/26c**) y (**27b**) se observó un ligero ensanchamiento en la banda de emisión que se puede asociar a la formación de un CTC, como se observó anteriormente para los carbazoles perfluoralquilados (**17b** – **22b**). En la Figura 5.22 se muestran los espectros de absorción UV visible y emisión fluorescente normalizados registrados para los carbazoles (**1a**), (**17b**) y (**24b**).

En la Figura 5.22 se puede observar en los espectros de los carbazoles (**17b**) y (**24b**) que existe un ligero ensanchamiento en la banda de emisión fluorescente. Por otro lado, al comparar los valores de desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$) observamos que para el 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) es igual a 147 cm⁻¹ mientras que para los carbazoles (**17b**) y (**24b**) los valores de $\Delta\nu$ son de 1257 cm⁻¹ y 1597 cm⁻¹ respectivamente.

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

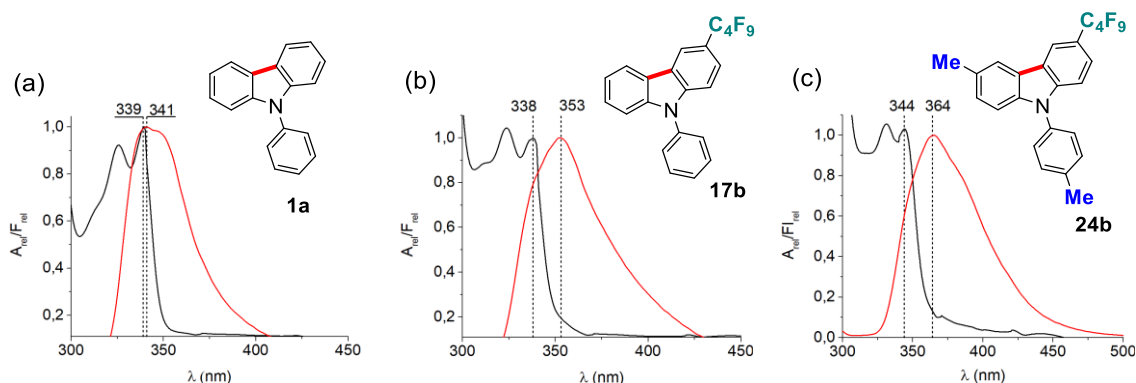


Figura 5.22. Espectros normalizados de absorción UV visible (línea negra) y emisión fluorescente (línea roja) de (a) 9-fenil-9H-carbazol (**1a**), b) 3-perfluorbutil-9-fenil-9H-carbazol (**17b**) y c) carbazol (**24b**) en acetonitrilo a 25 °C.

Este resultado indica que la adición de un grupo perfluorbutilo genera un aumento en el $\Delta\nu$ y la adición de dos grupos metilo y un grupo perfluorbutilo genera un aumento aún mayor. De esta manera podemos concluir que la adición de estos grupos funcionales a la estructura del carbazol generan un aumento en la transferencia de carga intramolecular que ocurre dentro de la molécula. En el caso de los carbazoles estudiados esta transferencia de carga va a estar favorecida en sistemas donde haya un grupo donador de electrones y otro atractor, como los carbazoles (**24b**) y la mezcla de carbazoles (**26b/26c**) que tienen mayores desplazamientos de Stokes. Un caso contrario, es el del carbazol (**27b**) que tiene unido a su estructura dos grupos perfluorbutilo, atractores de electrones y ningún grupo donador de electrones. Debido a esto el carbazol (**27b**) es el carbazol perfluoralquilado con menor desplazamiento de Stokes.

Los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ_f) de los carbazoles se determinaron usando como actinómetro de referencia una solución de 9-fenil-9H-carbazol (**1a**) en acetonitrilo de concentración igual a 5×10^{-5} M, cuyo valor de ϕ_f es conocido e igual a 0,104.[15] Los valores de ϕ_f de los carbazoles (**24b**), (**26b/26c**) y (**27b**) estuvieron entre 0,045 y 0,070, como se muestra en la Tabla 5.6. Este resultado indica que los grupos funcionales unidos al esqueleto carbazólico generan una disminución en ϕ_f . Por otro lado, es interesante mencionar la comparación entre los valores de ϕ_f de los carbazoles (**17b**) y (**27b**) que son de 0,071 y 0,045 respectivamente. Este resultado nos puede sugerir que el aumento de grupos perfluorbutilo en el esqueleto carbazólico puede estar directamente relacionado con la disminución del ϕ_f . Finalmente, los resultados obtenidos en cuanto a los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente nos permiten concluir que los carbazoles perfluoralquilados estudiados en este trabajo de Tesis pueden ser buenos cromóforos fluorescentes.

5.5 Mecanismo de reacción propuesto de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de triarilaminas en acetona.

En el Capítulo 4 de este trabajo de Tesis se propuso un mecanismo para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17 – 22**) y (**24**). Asimismo, en este capítulo demostramos que las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**4**), (**8**), (**9**) y (**13**) sustituidas con grupos metilo, metoxilo y cloro y sin sustituir irradiadas en acetona con luz de 310 nm producen los correspondientes carbazoles involucrando la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada. Por otro lado, las trifenilaminas sustituidas con grupos formilo, acetilo y nitro (**5**), (**6**) y (**7**) no electrociclizan debido a la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC) que inhibe la fotorreacción. En base a los resultados obtenidos, se plantea a continuación un mecanismo general para la electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas sustituidas (**R-TFA**) que se muestra en la Figura 5.23. Este mecanismo inicia con la irradiación de la mezcla de reacción con luz de 310 nm donde se genera el estado excitado singulete de la acetona que es el fotosensibilizador de energía triplete capaz de absorber la radiación incidente y cambia eficientemente de multiplicidad, poblando el estado excitado triplete con un ϕ_{ISC} igual a 0,95. La acetona desde este estado de energía (E_T igual a 332 KJ/mol)[16] transfiere su energía triplete a la trifenilamina sustituida (**R-TFA**) presente en el medio de reacción. Este proceso se encuentra termodinámicamente favorecido, considerando que los valores de energía triplete son similares al de la trifenilamina (**1**) cuyo valor de E_T igual a 295 KJ/mol.[17]. De esta manera, una vez que la energía triplete se transfirió a la trifenilamina sustituida poblando su estado triplete ($^3\text{R-TFA}$) van a ocurrir dos posibles rutas de ciclación, una de ellas lleva a la formación del intermediario biradical *trans*-N-aril-4a,4b-dihidrocarbazol DHC₀(**exo**) (**paso a**) y la otra ruta lleva a la formación del otro intermediario biradicalario, el *trans*-N-fenil-4a,4b-dihidrocarbazol DHC₀(**endo**) (**paso b**). De acuerdo con los datos experimentales obtenidos vimos que para trifenilaminas sustituidas con grupos metilo y metoxilo (**2**), (**8**) y (**9**) ambas rutas de ciclación compiten y se obtienen mezclas de carbazoles **endo/exo**. Por otro lado, en el caso de las trifenilaminas sustituidas con un átomo de cloro y con cadenas perfluoralquílicas, se observó que el carbazol **endo** es el principal fotoproducto.

Cabe destacar que la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida es estereoespecífica y debido a esto se forman los dihidrocarbazoles con configuración *trans*. Además, estos intermediarios se forman en el estado electrónico triplete y luego mediante un cambio de multiplicidad pasan al estado electrónico singulete de DHC₀(**exo**) y DHC₀(**endo**). [13],[18],[19] Los intermediarios DHC₀(**exo**) y DHC₀(**endo**) reaccionan con oxígeno

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

molecular en el siguiente paso. Por ejemplo, el intermediario $\text{DHC}_0(\text{endo})$ reacciona con oxígeno molecular para formar al intermediario I (**paso c**) que es un radical peroxilo. El intermediario I da una reacción intramolecular de transferencia de átomo de hidrógeno (HAT, por su sigla en inglés) para formar al intermediario II, una radical hidroperoxilo. Este radical hidroperoxilo reacciona para liberar peróxido de hidrógeno y aromatizarse, generando así al carbazol **endo** como producto final de esta ruta. Esta serie de reacciones ocurren de manera simultánea sobre el intermediario $\text{DHC}_0(\text{exo})$, de acuerdo con el **paso d**, para dar finalmente al carbazol **exo** como producto final de esta ruta.

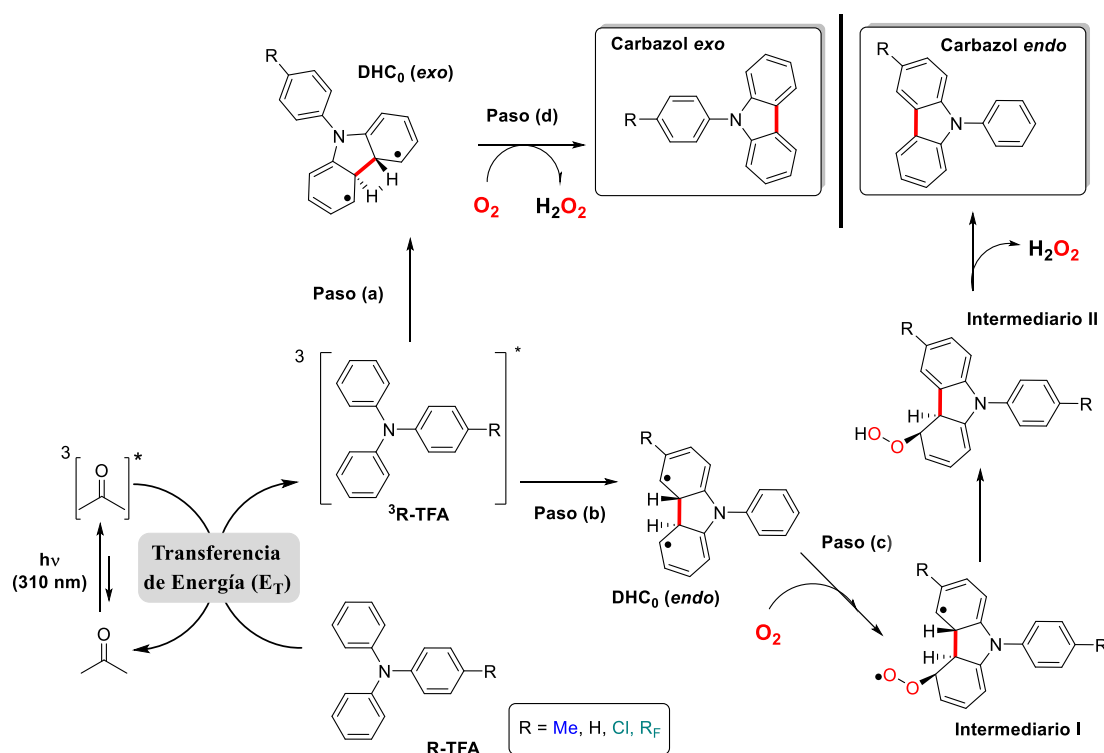


Figura 5.23. (a) Mecanismo propuesto para la electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de triarilaminas y (b) Formación de CTC en trifenilaminas por absorción de luz de 310 nm.

Es importante destacar que durante la irradiación de las trifenilaminas estudiadas en este trabajo de Tesis existen dos procesos que están ocurriendo de manera simultánea, los procesos fotofísicos y el proceso fotoquímico que conduce a la transformación química permanente de las trifenilaminas. En el caso de la irradiación en acetona con luz de 310 nm, la acetona transfiere su energía triplete a las trifenilaminas reactivas que posteriormente se transforman en carbazoles. A su vez esta irradiación con luz de 310 nm está causando la excitación de las trifenilaminas estudiadas, que luego se relajan a través de diferentes procesos radiativos y no radiativos. Esta consideración es de gran importancia para las trifenilaminas que pueden formar complejos de transferencia de carga. En la Figura 5.24, se observa la formación de los CTC de las trifenilaminas (**5 – 7**), que están sustituidas por grupos formilo, acetilo y nitro. Cuando estas trifenilaminas

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

se irradian en acetona con luz de 310 nm el principal proceso que ocurre es la formación de CTC, cuya formación se demostró a través de la determinación de las propiedades fotofísicas en acetona de cada trifenilamina (**5 – 7**). Este CTC se encuentra altamente estabilizado y su formación inhibe la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada. En el caso de las trifenilaminas sustituidas con un átomo de cloro y a cadenas perfluoralquílicas, se demostró la formación de CTC en solventes como acetonitrilo y metanol (ver Figura 5.24). Esto nos permite pensar que en acetona esta CTC también se puede formar, pero no debe estar tan bien estabilizado, lo cual hace posible la reacción de electrociclación [6 π].

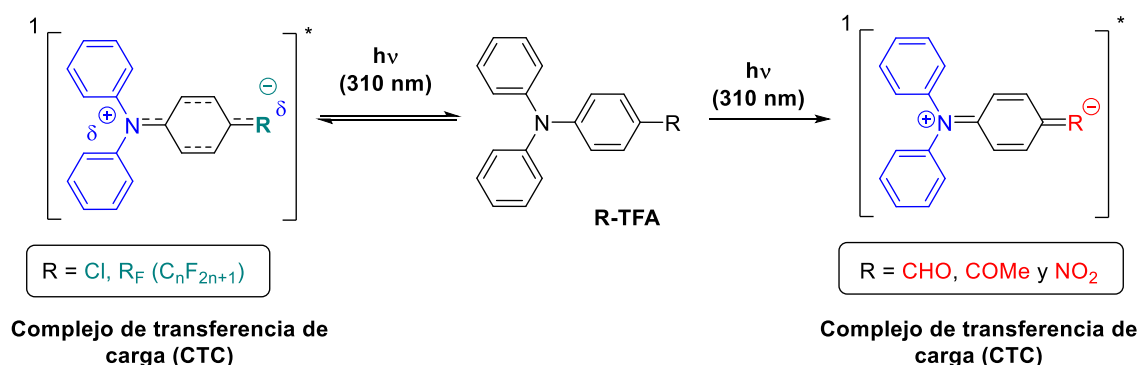


Figura 5.24. Formación de CTC de trifenilaminas por absorción de luz de 310 nm

En los mecanismos propuestos en este trabajo de Tesis siempre se ha destacado la formación de los intermediarios DHC₀(**exo**) y DHC₀(**endo**). Conocer la estabilidad de estos intermediarios, así como los estados de transición que conducen a su formación puede ser un enfoque clave para entender la regioquímica de la electrociclación [6 π] de las trifenilaminas. En base a los mecanismos propuestos, en la siguiente sección realizaremos un estudio computacional del perfil energético de la reacción de electrociclación [6 π] de las trifenilaminas, con la finalidad de comprender la regioquímica de la reacción.

5.6 Estudio computacional de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas.

El perfil energético de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de una selección de triarilaminas se describe en esta sección. Para la realización de este estudio se consideraron algunos transientes mostrados en el mecanismo de reacción de la sección anterior. Se realizó la optimización de la geometría y determinaron las energías relativas de: la triarilamina en el estado basal (**S**₀), la triarilamina en el primer estado excitado triplete (**T**₁), el estado de transición de la reacción (**TS**, por su sigla en inglés) de la electrociclación [6 π] fotoinducida y los intermediarios de tipo biradical dihidrocarbazon

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

(**DCH₀**) con multiplicidad triplete y singulete involucrados. A partir de los valores de energías obtenidos, se calcularon las energías relativas de las triarilaminas, como la diferencia de energía libre del primer estado triplete y el estado fundamental ($\Delta G_{S_0-T_1}$) de cada triarilamina. También se calcularon las energías relativas de los **TS** e intermediarios **DCH₀** respecto a la energía del primer estado excitado triplete (**T₁**) de cada trifenilamina. Estos cálculos se realizaron con la finalidad de comprender mejor el mecanismo de reacción propuesto y poder explicar la regioselectividad en la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida, en especial para trifenilaminas perfluoralquiladas.

Las trifenilaminas seleccionadas para los cálculos del perfil energético de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida, son las trifenilaminas (**1**), (**4**), (**7**), (**18**) y (**26***) cuyas estructuras se muestran en la Figura 5.25. La trifenilamina (**26***), tal cual se observa en la Figura 5.24, está sustituida en posición *para* por un grupo metilo en uno de sus anillos y en otro anillo, está sustituida por un grupo trifluormetilo, también en posición *para*. La trifenilamina (**26***) fue seleccionada como una referencia de la trifenilamina (**26**), con la intención de poder realizar los cálculos computacionales con un menor tiempo de máquina al que requería la trifenilamina (**26**) por estar unida a un grupo perfluorbutilo.

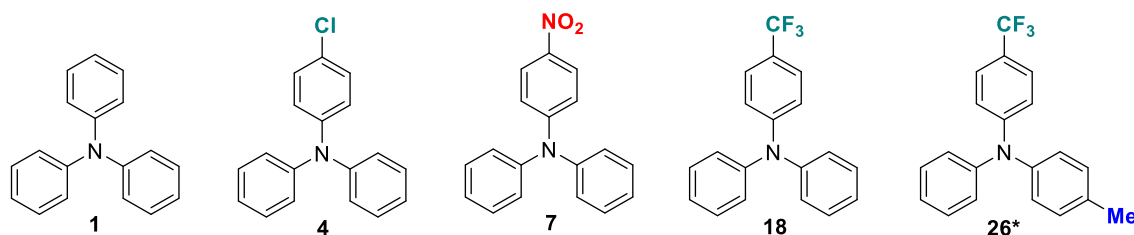


Figura 5.25. Triarilaminas seleccionadas para estudio computacional de la electrociclación [6 π] fotoinducida.

Los cálculos computacionales se realizaron usando DFT (por su sigla en inglés) junto al nivel de teoría (U)B3LYP y el conjunto base 6-311++G(d,p). Los cálculos se realizaron en el programa Gaussian 16, según se describe en la parte experimental de este trabajo de Tesis (ver Capítulo 6). Se seleccionó el sistema de cálculo (U)B3LYP/6-311++G(d,p) debido a que se encuentra informado que el mismo resulta efectivo para el estudio de reacciones fotoquímicas que ocurren desde el estado electrónico triplete. [20],[18] Todas las optimizaciones se realizaron en acetonitrilo usando el modelo de solvatación continuo SMD (por su sigla en inglés).[21]

Para ejemplificar los perfiles de energía libre calculados para las trifenilaminas (**1**), (**4**), (**7**), (**18**) y (**26***), en la Figura 5.26 se muestra el perfil de energía libre obtenido para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetonitrilo de la trifenilamina (**1**). En la misma figura también se muestra el resultado experimental de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de la trifenilamina

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

(1). El perfil de energía libre obtenido muestra que la trifenilamina (1), en su primer estado excitado triplete ($^3\mathbf{1}$), sigue la reacción de electrociclación [6 π] para formar al biradical *trans*-*N*-fenil-4*a*,4*b*-didridrocarbazol en el estado triplete ($^3\mathbf{DHC}_0$). Este proceso involucra la formación del estado de transición **TS-1**, en el que se pueden observar a los dos átomos de carbono involucrados en la formación del nuevo enlace C-C a una distancia de 2,17 Å. La formación de este nuevo enlace tiene una barrera energética de 9,6 Kcal/mol relativa a la energía de $^3\mathbf{1}$. La energía libre del $^3\mathbf{DHC}_0$ es igual a -3,4 Kcal/mol, lo que indica que la reacción de electrociclación [6 π] de la trifenilamina (1) es un proceso exergónico, favorecido termodinámicamente. Finalmente, el $^3\mathbf{DHC}_0$ cambia su multiplicidad a $^1\mathbf{DHC}_0$ mediante un proceso de cruce de intersistema que también se encuentra favorecido termodinámicamente. Estos resultados se ajustan a los obtenidos anteriormente, en los que se había planteado un sistema similar, exceptuando la presencia del estado de transición.[3]

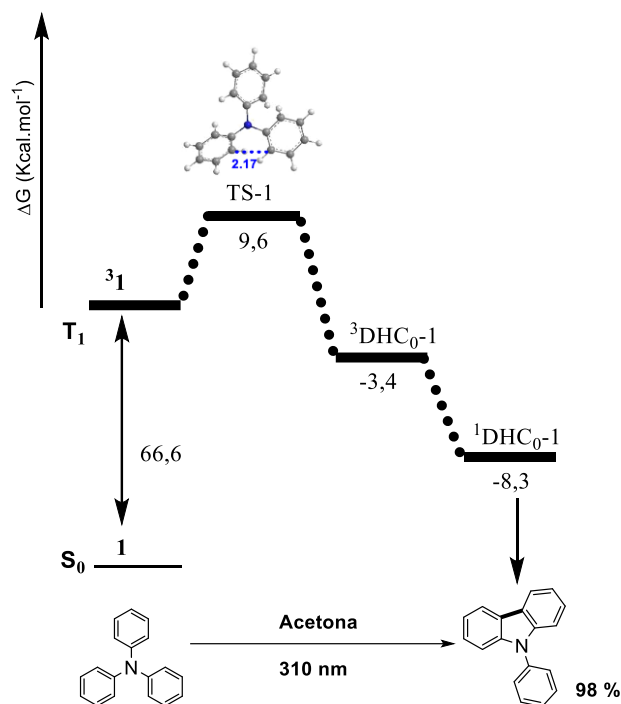


Figura 5.26. Perfil de energía libre para la reacción de la electrociclación [6 π] de trifenilamina (1) junto a rendimiento de la reacción cuando se realiza en acetona con luz de 310 nm

Como se mencionó anteriormente, los estados de transición (**TS**) de las triarilaminas en la reacción de electrociclación [6 π] se optimizaron y a partir de las geometrías obtenidas se calcularon las densidades de spin de Mulliken que a su vez fueron representadas en isosuperficies de densidad de spin en cada **TS**. Estos cálculos se realizaron con la finalidad de conocer cómo se encuentran distribuidos los spines desapareados en la estructura de cada **TS** proveniente de una triarilamina en el estado excitado triplete. Para ejemplificar este punto, consideremos a la trifenilamina (1) la cual

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

accede a su primer estado electrónico excitado triplete ($^3\mathbf{1}$) a través de un proceso de transferencia de energía triplete por parte de la acetona (ver Figura 5.27). La trifenilamina ($^3\mathbf{1}$) posee dos spins desapareados que se pueden distribuir a lo largo de toda la estructura y en el estado de transición **TS-1** pueden tener una mayor población en puntos específicos del **TS-1**. Así, el estudio de la isosuperficie de densidad de spin en el **TS** nos permite apreciar cómo es esta distribución.

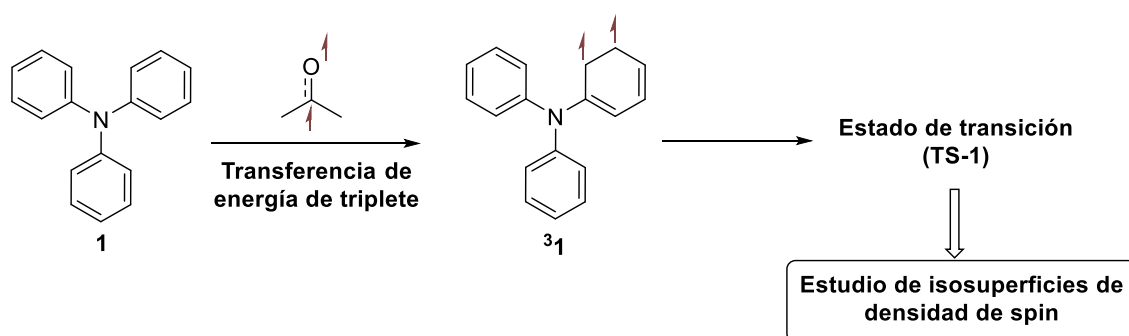


Figura 5.27. Esquema para estudio de isosuperficies de densidad de spin de estados de transición (**TS**) de triarilaminas.

En la Figura 5.28 se muestra las densidades de spin de Mulliken junto a la isosuperficie de densidad de spin obtenida para el estado de transición (**TS-1**) de la trifenilamina (**1**). En la figura se puede observar que la densidad de spin se encuentra simétricamente distribuida entre los anillos involucrados en la electrociclación [6 π] y el átomo de nitrógeno de la trifenilamina (**1**). Por otro lado, la mayor contribución de densidad de spin se encuentra en los átomos de carbono de la estructura, con valores entre 0,17 y 0,31.

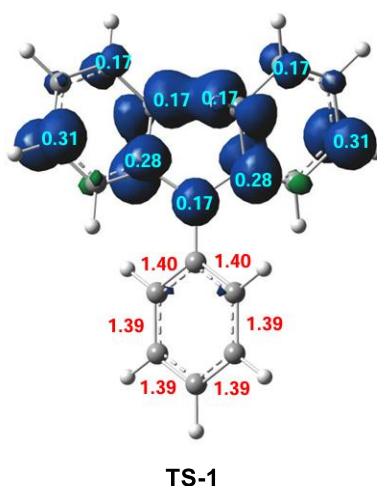


Figura 5.28. Isosuperficie de densidad de spin (0,06 e) del estado de transición (**TS-1**) de la trifenilamina (**1**) en la electrociclación [6 π] fotoinducida. Valores de densidad de spin indicados en azul brillante y distancias de enlace en rojo.

Un análisis como el realizado con la trifenilamina (**1**) se replicó para las triarilaminas (**4**), (**7**), (**18**) y (**26***) y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.7. En esta tabla se muestran los valores de energías relativas para la electrociclación [6 π] de cada

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

trifenilamina, además de la distancia de enlace entre los átomos de carbono involucrados en los estados de transición y los rendimientos experimentales obtenidos para la electrociclación [6 π] fotosensibilizada de las trifenilaminas con luz de 310 nm en acetona. En el caso de las trifenilaminas (**4**), (**7**), (**18**) y (**26***) se señalaron las diferentes rutas de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida posibles.

Los datos mostrados en la Tabla 5.7 para la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de la 4-clorotriphenilamina (**4**) y la 4-trifluorometiltriphenilamina (**18**) demuestran que la energía libre del estado de transición correspondiente a la ciclación **endo** (ruta b) es menor a la de la ciclación **exo** (ruta a). Por ejemplo, para la 4-clorotriphenilamina (**4**) la energía relativa del **TS-4(b)** es de 11,6 Kcal/mol mientras que para el otro estado de transición **TS-4(a)** es de 13,1 Kcal/mol. La diferencia de energía que existe entre ambos estados de transición es igual a 1,5 Kcal/mol. Este resultado explica la regioselectividad de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de la 4-clorotriphenilamina (**4**) hacia la formación del 3-cloro-9-fenil-9*H*-carbazol (**4b**), que corresponde al regioisómero **endo**. Este análisis también es válido para la 4-trifluorometiltriphenilamina (**18**) en cuya reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida el 3-trifluorometil-9-fenil-9*H*-carbazol (**18b**) resulta ser el producto mayoritario, debido a que proviene de un estado de transición (**TS-18(b)**) de menor energía. Este resultado nos permite concluir que para las triphenilaminas (**4**) y (**18**) el estado de transición más accesible en cuanto a energía es el que corresponde a la ruta b, donde el átomo de cloro y el grupo trifluorometilo están unidos a uno de los anillos involucrados en la formación del nuevo enlace C-C. Por otro lado, también es importante estudiar la energía de los intermediarios (**DHC₀**) de reacción. Al observar los valores de energía libre relativa de ³**DHC₀** y ¹**DHC₀** para cada ruta de ciclación (a o b) de las triphenilaminas (**4**) y (**18**), se evidencia que la energía libre es menor en ambos casos para la ruta b, que corresponde a la formación del carbazol **endo**. Para la triphenilamina (**4**) la formación del intermediario ³**DHC₀-4(b)** es un proceso exergónico, mientras que la formación del ³**DHC₀-4(a)** es un proceso endergónico. Para la triphenilamina (**18**) la formación de los intermediarios ³**DHC₀-18(b)** y ³**DHC₀-18(a)** son procesos endergónicos. Finalmente, la formación del intermediario ¹**DHC₀** para las triarilaminas (**4**) y (**18**) en ambas rutas (a y b) corresponde a un proceso exergónico. Este proceso ocurre mediante un cruce de intersistema del estado triplete al estado singulete. Los valores negativos de energías obtenidos para los ¹**DHC₀** demuestran que la formación de los carbazoles **endo/exo** producto de la irradiación de la triphenilaminas (**4**) y (**18**) es un proceso termodinámicamente factible, en el que la formación del carbazol **endo** se encuentra más favorecida.

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

Tabla 5.7. Energías libres relativas para la electrociclación [6 π] fotoinducida de triarilaminas en estado triplete y distancias de enlace C-C en el estado de transición.

Carbazoles producto en la electrociclación[6 π] fotoinducida de triarilaminas

Trifenilaminas mono sustituidas

Ruta a Ruta b

Trifenilamina 26*

Ruta a Ruta b Ruta c

Triarilamina	Ruta	Energías relativas (Kcal.mol ⁻¹)				d _{c-c} (Å)	Carbazol ^c (%R)
		$\Delta G_{(S_0-T_1)}^a$	TS ^b	³ DHC ₀ ^b	¹ DHC ₀ ^b		
1	-	66,6	9,6	-3,4	-8,3	2,17	100
4	a		13,1	0,1	-4,6	2,17	26
	b	63,5	11,6	-1,3	-6,5	2,15	74
7	a		37,3	24,2	22,2	2,03	0
	b	39,9	32,8	22,6	18,6	1,93	0
18	a		15,4	2,2	-1,7	2,19	15
	b	62,1	13,6	1,0	-4,3	2,14	85
26*	a		15,9	3,4	-0,9	2,17	0
	b	61,6	14,0	0,8	-5,8	2,13	52
	c		14,0	1,9	-2,7	2,13	48

^a Diferencia entre las energías libres del estado triplete (T₁) y fundamental (S₀).

^b Energías libres relativas a la energía de triplete (T₁) de cada triarilamina.

^c Porcentaje de carbazol en la mezcla de reacción.

El valor de las distancias de enlace en cada estado de transición también es un parámetro importante, ya que nos podría estar indicando lo favorecido que estaría este proceso. Esto lo podemos notar al analizar las distancias de enlace en el estado de transición de la triarilaminas (**4**) y (**18**) en el que en ambos casos la distancia es menor para el estado de transición correspondiente a la ruta b, que genera los carbazoles *endo*.

Los perfiles de energía libre para la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de las triarilaminas (**4**) y (**18**) se muestran en la Figura 5.29. En estos perfiles se muestran todos los parámetros calculados en la Tabla 5.7 y, además, se puede observar

Capítulo 5 – Electrociclación $[6\pi]$ fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

claramente como la formación del 3-cloro-9-fenil-9*H*-carbazol (**4b**) y el 3-trifluorometil-9-fenil-9*H*-carbazol (**18b**) son los procesos más favorecidos cinética y termodinámicamente.

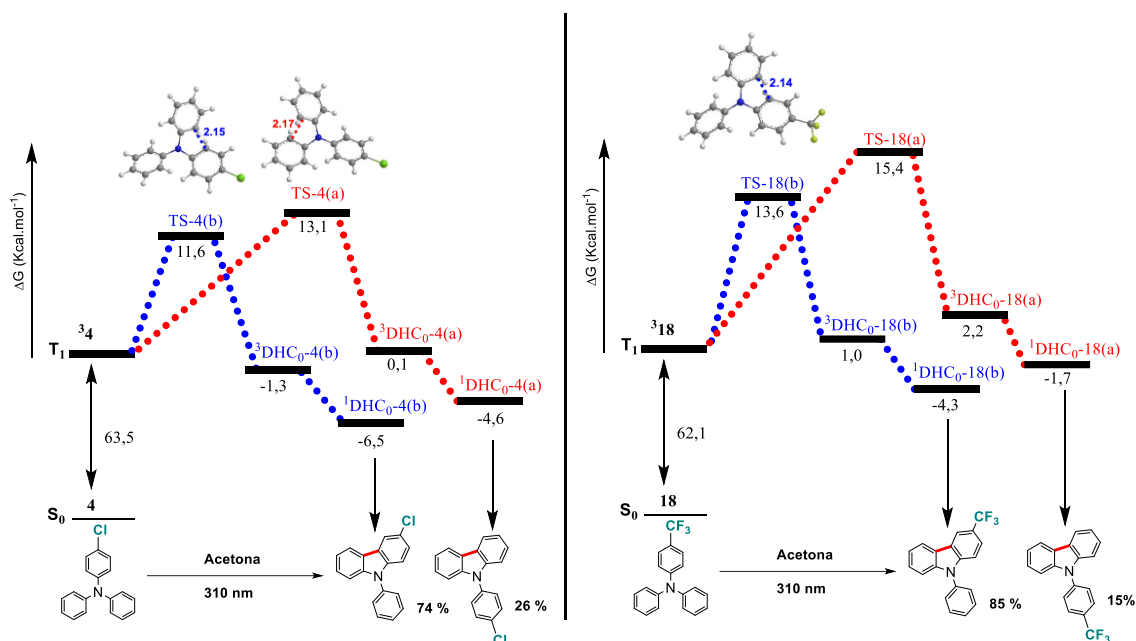


Figura 5.29. Perfil de energía libre para la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de las triarilaminas (**4**) y (**18**)

En la Figura 5.30 se muestran las isosuperficies de densidad de spin obtenidas para los estados de transición **TS-4(a)** y **TS-4(b)** de la triarilamina (**4**) y **TS-18(a)** y **TS-18(b)** de la triarilamina (**18**). En los **TS-4(a)** y **TS-18(a)** que corresponden a la formación del carbazol **exo**, se puede observar que la distribución de densidad de spin es simétrica en los anillos que se encuentran involucrados en la formación del nuevo enlace C-C.

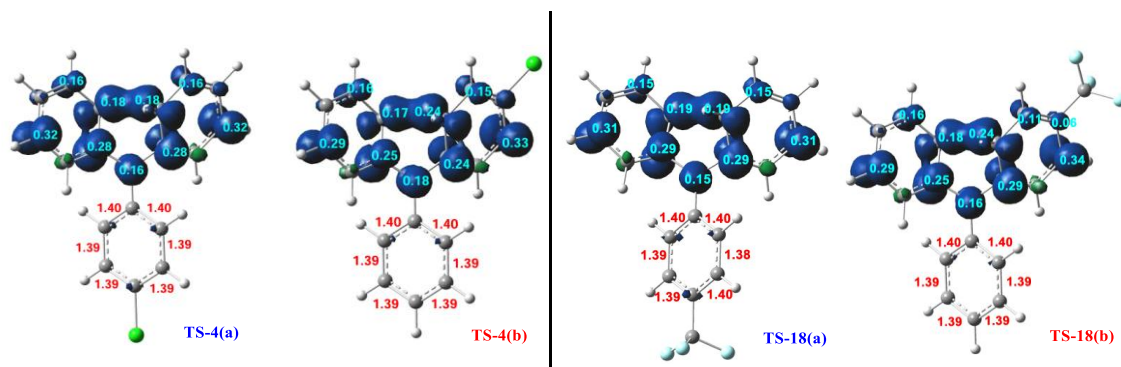


Figura 5.30. Isosuperficie de densidad de spin (0,06 e) de los estados de transición de la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de las triarilaminas (**4**) y (**18**). Valores de densidad de spin indicados en azul brillante y distancias de enlace en rojo.

Respecto a los **TS-4(b)** y **TS-18(b)** que corresponden a la formación del carbazol **endo**, se evidencia que la distribución de densidad de spin es asimétrica, en los anillos involucrados en la formación del nuevo enlace C-C. En el caso del **TS-4(b)** la mayor densidad de spin se encuentra ubicada en el anillo sustituido con el átomo de cloro y

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

para el **TS-18(b)** la mayor densidad de spin está ubicada en el anillo sustituido con el grupo trifluormetilo. Este resultado se debe a que para anillos sustituidos en estado triplete con dichos grupos funcionales (cloro y trifluormetilo), la densidad de spin es atraída hacia la posición donde están unidos.[22] Este efecto puede estar altamente relacionado con la estabilización de los estados de transición que conduce a una mayor formación de los carbazoles **endo**.

En la Tabla 5.7 se puede observar que de las trifenilaminas estudiadas, la trifenilamina (**7**) es la que posee el valor de energía de activación más alto para acceder a los estados de transición **TS-7(a)** y **TS-7(b)**. Para el **TS-7(a)** la energía relativa es de 37,3 Kcal/mol, mientras que para el **TS-7(b)** la energía es de 32,8 Kcal/mol. En el caso de las otras trifenilaminas estudiadas los valores de energía de **TS** varían entre 9,6 Kcal/mol y 15,9 Kcal/mol. Estos valores nos permiten concluir que la barrera energética para acceder a los estados de transición de la reacción de electrociclación [6 π] de la trifenilamina (**7**) es muy alta y, debido a esto, el proceso de ciclación no está favorecido. Adicionalmente, en la Tabla 5.7 se observa que la formación de los intermediarios **DHC₀** en estado triplete y singulete de la trifenilamina (**7**) involucran en procesos endergónicos y que no están termodinámicamente favorecidos. De esta manera podemos concluir que la electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifenilamina (**7**) es proceso que no se encuentra favorecido ni cinética ni termodinámicamente.

Las isosuperficies de densidad de spin de los estados de transición **TS-7(a)** y **TS-7(b)** de la electrociclación [6 π] de la trifenilamina (**7**) se calcularon y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.31. En los **TS-7(a)** y **TS-7(b)** se puede observar que la densidad de spin se encuentra asimétricamente distribuida en los anillos involucrados en la formación del nuevo enlace C-C de ambos **TS**. Este resultado demuestra la magnitud del efecto atractor de electrones del grupo nitro.

En el **TS-7(b)** se puede observar como la mayor densidad de spin se encuentra localizada en el anillo unido al grupo nitro. Por otro lado, en el **TS-7(a)** la densidad de spin se encuentra mayormente concentrada en los anillos involucrados en la formación del nuevo enlace C-C. Sin embargo, existe una pequeña proporción localizada en el grupo nitro de este estado de transición. Este resultado se debe a que para anillos bencénicos en estado triplete unidos a grupos nitro se encuentra informado que la deslocalización del spin ocurre hasta el átomo de oxígeno.[22] Esto trae como consecuencia una disminución de la densidad de spin en los grupos fenilo, lo que puede estar relacionado a las altas energías de activación de esta trifenilamina (**7**).

Capítulo 5 – Electrociclación $[6\pi]$ fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

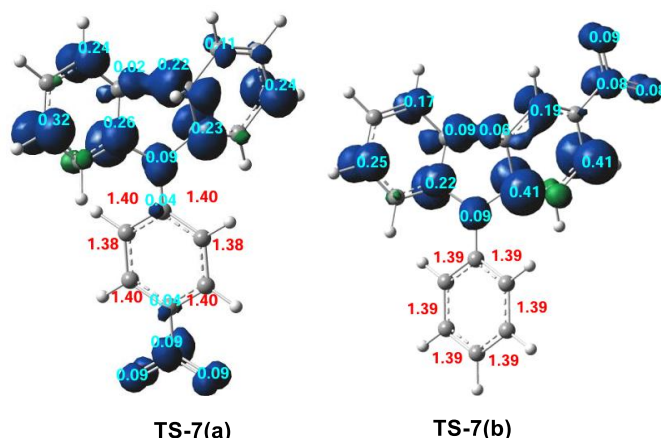


Figura 5.31. Isosuperficie de densidad de spin (0,06 e) de los estados de transición de la electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de la trifenílmina (**7**). Valores de densidad de spin indicados en azul brillante y distancias de enlace en rojo.

Experimentalmente se encontró que la trifenílmina (**7**) es fotoquímicamente inerte. Este comportamiento ya se ha discutido en este Capítulo y los Capítulos 2 y 3 de este trabajo de Tesis. Dicho comportamiento se atribuye a la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC) que se forma en el estado excitado cuando el grupo $\text{Ph}_2\text{N-}$ transfiere densidad de carga hacia el grupo Ph-NO_2 . Este proceso inhibe la formación del estado fotoreactivo triplete de la trifenílmina (**7**) y, en consecuencia, no es posible que la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida ocurra. Por otro lado, mediante los cálculos realizados para el perfil de energía de la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de la trifenílmina (**7**), pudimos comprobar que este proceso cinético y termodinámico no se encuentran favorecidos. De esta manera, se concluye que los resultados teóricos predicen en forma muy precisa los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de investigación.

Los resultados obtenidos para el perfil de energía de la trifenílmina (**26***) se muestran en la Tabla 5.7. En este caso se estudiaron las tres rutas de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida, rutas a, b y c que conducen a la formación de los carbazoles (**26*a**), (**26*b**) y (**26*c**). En la Figura 5.32 se muestran los perfiles de energía libre planteados a partir de los valores de energías relativos mostrados en la Tabla 5.7. En la Figura 5.32 se puede observar que la trifenílmina en estado triplete (**³26***) conduce a la formación de los estados de transición **TS-26*(a)**, **TS-26*(b)** y **TS-26*(c)** con valores de energía relativos a la (**³26***) de 14,0 Kcal/mol para los estados de transición **TS-26*(b)** y **TS-26*(c)** y 15,9 Kcal/mol para **TS-26*(a)**. Este resultado nos muestra que las rutas de electrociclación $[6\pi]$ b y c, en las que el anillo sustituido con el grupo trifluorometilo está involucrado en la formación del nuevo enlace C-C se encuentran favorecidas cinéticamente. El **TS-26*(a)** en el que el anillo sustituido con el grupo trifluorometilo no está involucrado en la formación del nuevo enlace C-C se encuentra menos estabilizado.

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

De esta manera podemos concluir que el grupo trifluormetilo ejerce un efecto estabilizador en los estados de transición de la trifenilamina ($^3\mathbf{26}^*$). Las energías relativas de los intermediarios $^3\mathbf{DHC}_0\text{-}\mathbf{26}^*(\mathbf{a})$, $^3\mathbf{DHC}_0\text{-}\mathbf{26}^*(\mathbf{b})$ y $^3\mathbf{DHC}_0\mathbf{26}^*(\mathbf{c})$ son de 3,4 Kcal/mol, 0,8 Kcal/mol y 1,9 Kcal/mol respectivamente. Estos valores nos indican que para todos los estados de transición de la trifenilamina ($^3\mathbf{26}^*$) la electrociclación [6 π] es un proceso endérgico. A su vez este dato nos permite concluir que la formación del $^3\mathbf{DHC}_0\text{-}\mathbf{26}^*(\mathbf{b})$ es el proceso más favorecido, lo cual coincide con el resultado experimental. Finalmente, el cambio de multiplicidad de triplete a singulete de los intermediarios para formar a los transientes $^1\mathbf{DHC}_0\text{-}\mathbf{26}^*(\mathbf{a})$, $^1\mathbf{DHC}_0\text{-}\mathbf{26}^*(\mathbf{b})$ y $^1\mathbf{DHC}_0\mathbf{26}^*(\mathbf{c})$ en todos los casos es un proceso exérgico, favorecido termodinámicamente, siendo el proceso más favorecido la formación del intermediario $^1\mathbf{DHC}_0\text{-}\mathbf{26}^*(\mathbf{b})$.

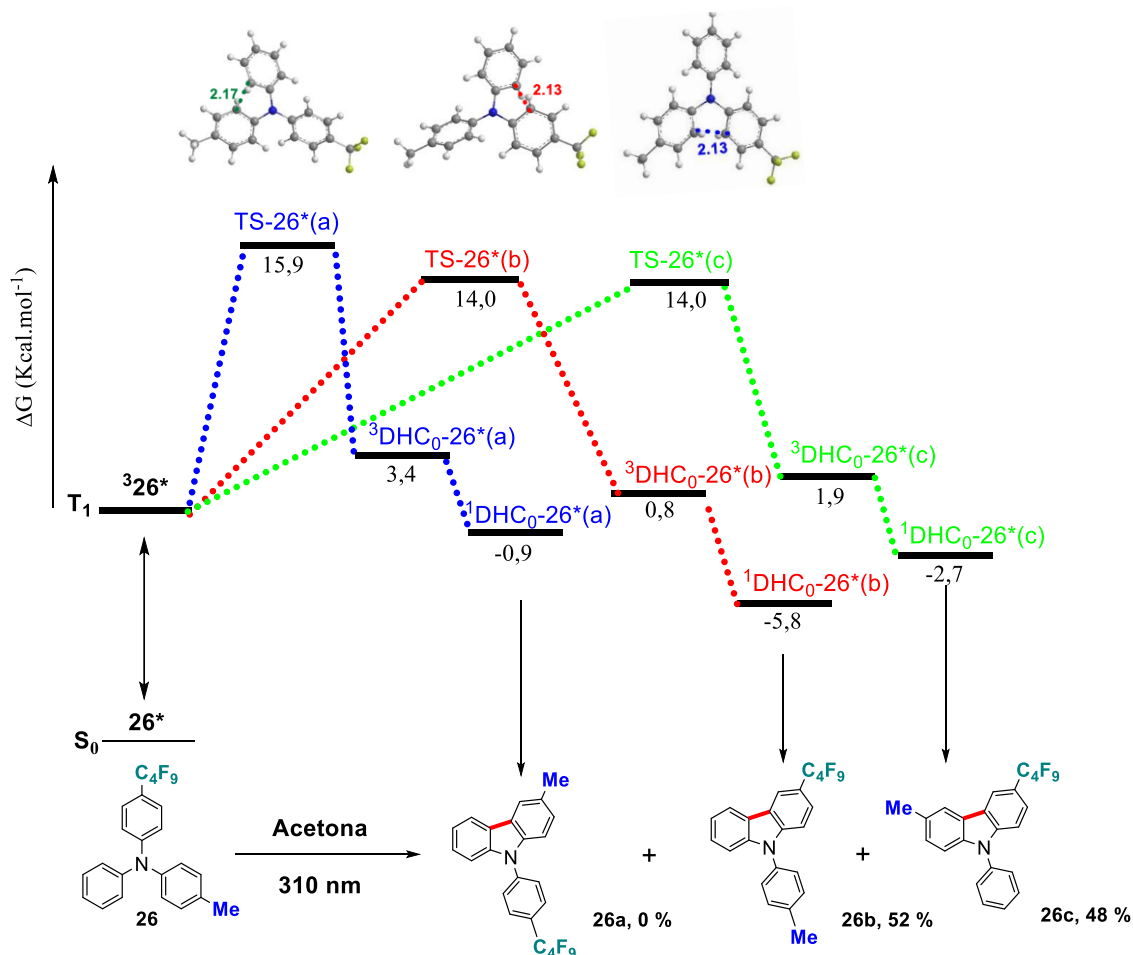


Figura 5.32. Perfil de energía libre para la electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifenilamina ($\mathbf{26}^*$) y comparación con el resultado experimental para la trifenilamina ($\mathbf{26}$)

El perfil de energía libre calculado para la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifenilamina ($\mathbf{26}^*$) coincide con el resultado experimental obtenido para la trifenilamina ($\mathbf{26}$) y nos permite concluir que el carbazol ($\mathbf{26b}$) es el fotoproducto obtenido con mayor rendimiento químico, debido a que su reacción de electrociclación [6 π]

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

conduce a la formación de intermediarios $^3\text{DHC}_0\text{-26}^*(\text{b})$ y $^1\text{DHC}_0\text{-26}^*(\text{b})$ más estables que llevan a la formación del producto mayoritario. Por otro lado, el carbazol (**26a**) experimentalmente no se obtiene y esto se debe a que la formación de dicho fotoproducto involucra alcanzar al estado de transición **TS-26*(a)** que es de mayor energía y, a su vez, la formación de los intermediarios $^3\text{DHC}_0\text{-26}^*(\text{a})$ y $^1\text{DHC}_0\text{-26}^*(\text{a})$ se encuentra menos favorecida termodinámicamente. Mediante la aproximación realizada con la trifetilamina (**26***) para los cálculos de perfiles de energía libre, podemos concluir que en la reacción de electrociclación [6 π] de la trifetilamina (**26**) el carbazol (**26a**) no se obtiene, debido a que su formación pasa por un proceso menos favorecido cinética y termodinámicamente.

En la Figura 5.33 se muestran las isosuperficies de densidad de spin obtenidas para los estados de transición **TS-26*(a)**, **TS-26*(b)** y **TS-26*(c)** de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifetilamina (**26***). En todos los estados de transición se puede observar que la distribución de densidad de spin es asimétrica, lo cual tiene sentido, considerando que los tres estados de transición son asimétricos respecto a los sustituyentes involucrados en cada uno de ellos.

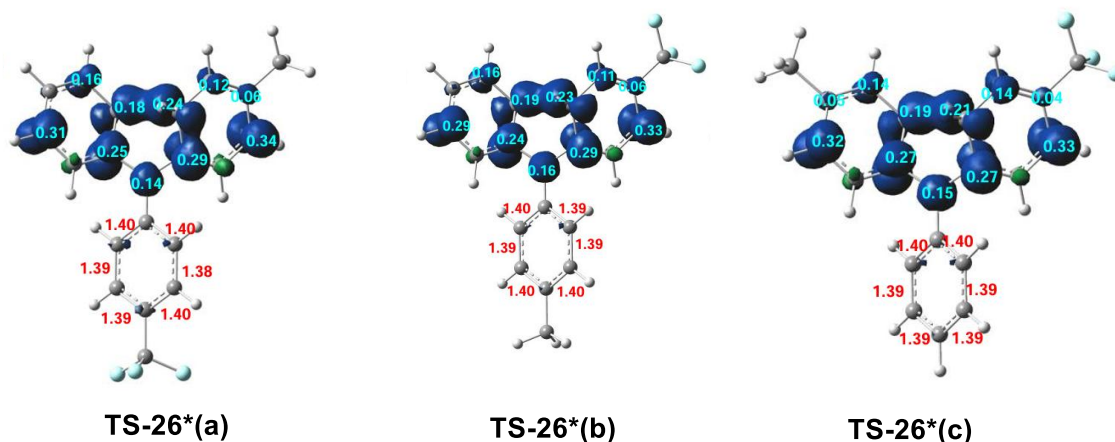


Figura 5.33. Isosuperficie de densidad de spin (0,06 e) de los estados de transición de la electrociclación [6 π] fotoinducida de la trifetilamina (**26***). Valores de densidad de spin indicados en azul brillante y distancias de enlace en rojo.

En estos estados de transición la distribución de densidad de spin se encuentra en los anillos involucrados en la formación del nuevo enlace C-C. En los estados de transición **TS-26*(b)** y **TS-26*(c)** hay una mayor densidad de spin localizada en el anillo sustituido con el grupo trifluorometilo. Estos estados de transición son los que conducen a la formación de los carbazoles mayoritarios de la reacción de electrociclación [6 π]. Este resultado nos permite concluir que el grupo trifluorometilo ejerce un efecto estabilizador en los estados de transición cuando el anillo de la trifetilamina al que se encuentra unido está involucrado en la formación del nuevo enlace C-C. En el caso del **TS-26*(a)** la

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

densidad de spin se encuentra desplazada hacia el anillo unido al grupo metilo. Sin embargo, este grupo no ejerce un efecto estabilizador y por ende alcanzar este estado de transición requiere mayor energía. Se llega a esta conclusión teniendo en cuenta estudios previos realizados luego de analizar el efecto del sustituyente sobre arenos en el estado triplete donde la densidad de spin no se encuentra estabilizada.[22]

En las isosuperficies de densidad de spin obtenidas para cada uno de los estados de transición de la trifenilaminas, pudimos observar que cuando uno de los anillos de la trifenilamina involucrados en la formación del nuevo enlace C-C se encuentra unido a un grupo atractor de electrones como cloro, trifluormetilo y nitro, la densidad de spin se desplaza hacia ese anillo. Esto se debe a que dichos grupos atraen la densidad de spin en el estado triplete de la molécula, generando estructuras de resonancia contribuyentes. En el caso del grupo nitro, la densidad de spin se desplaza incluso hasta los átomos de oxígeno presentes en dicho grupo funcional (ver Figura 5.34). Por otro lado, cuando la molécula se encuentra sustituida por un grupo donador electrones, la densidad de spin se queda localizada en el anillo.[22] Para ejemplificar esto claramente, en la Figura 5.34 se muestran las estructuras de resonancia más contribuyentes para el tolueno, clorobenceno y nitrobenzono.

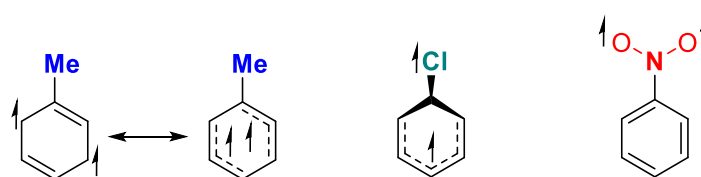


Figura 5.34. Estructuras de resonancia más contribuyentes de tolueno, clorobenceno y nitrobenzono en estado electrónico de triplete.

Los perfiles de energía calculados para las trifenilaminas (1), (4), (7), (18) y (26*) junto a las isosuperficies de densidad de spin calculadas para cada estado de transición de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida nos permitieron concluir que el sustituyente unido a la trifenilamina afecta directamente la reactividad y regioselectividad de la fotorreacción. Esto se pudo ver claramente a través de las energías de los estados de transición de cada trifenilamina y la distribución de densidad de spin en cada uno de ellos. En el caso de las trifenilaminas sustituidas con cloro y trifluormetilo, la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida es regioselectiva hacia la formación del carbazol **endo**, en el que el grupo atractor de electrones queda unido a la posición 3 del carbazol, en el esqueleto principal. Las rutas que llevan a la formación de dichos fotoproductos se caracterizaron por tener estado de transición de menor energía e intermediarios **DHC₀** en sus respectivos estados electrónicos triplete y singulete que están estabilizados muy favorablemente.

5.7 Conclusiones.

La reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones (metilo y metoxilo) y atractores de electrones por efecto inductivo (cloro y cadenas perfluoralquílicas) es un procedimiento efectivo para la preparación de carbazoles. Mediante este procedimiento se obtienen carbazoles **endo/exo** con rendimientos altos. En el caso especial de la reacción usando trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones por efecto inductivo como cloro y cadenas perfluoralquílicas se observó una altísima regioselectividad en la reacción de electrociclación [6 π] hacía la formación del carbazol **endo**. Por otro lado, para trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones por efecto de resonancia como formilo, acetilo y nitro, la irradiación con luz de 310 nm en acetona de dichas aminas no conduce a la formación de carbazoles. Estas trifenilaminas (sustituidas con formilo, acetilo y nitro) forman un complejo de transferencia de carga en acetona, que se encuentra altamente estabilizado en este solvente. La formación del CTC inhibe la población del estado fotorreactivo triplete de las trifenilaminas, inhibiendo la formación de carbazoles.

Al comparar los resultados obtenidos para la reacción de electrociclación [6 π] de trifenilaminas por irradiación directa con luz de 254 nm y mediante transferencia de energía usando a la acetona como fotosensibilizador de energía de triplete y luz de 310 nm se observa que la reacción fotosensibilizada es un método más eficiente dado que permite obtener a los carbazoles con mayores rendimientos químicos. Además, el método fotosensibilizado muestra un mayor alcance ya que se obtienen carbazoles perfluoralquilados a partir de trifenilaminas perfluoralquiladas involucrando una reacción de electrociclación [6 π] y que por el método de irradiación directa no es posible. Por otro lado, la única desventaja encontrada para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada es que se requieren mayores tiempos de reacción en comparación a el método de irradiación directa.

Las trifenilaminas sustituidas con grupos amino están fuera del alcance del método de electrociclación [6 π] fotosensibilizado en acetona con luz de 310 nm debido a que el grupo amino forma un complejo de transferencia de carga con las moléculas de acetona en estado triplete. Este proceso de transferencia de carga causa la supresión (*quenching*) del estado triplete de la acetona, no permitiendo así el proceso de fotosensibilización desde la acetona hacia la trifenilamina.

El efecto del sustituyente en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas se estudió mediante una correlación lineal

Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas. Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.

de energías libres de Hammett obteniéndose una correlación con forma de “campana” concluyéndose que tanto los grupos donores como atractores de electrones afectan la velocidad de la fotorreacción. En el caso de trifenilaminas sustituidas con grupos donores de electrones, la velocidad de la reacción aumenta a medida que el efecto donador de electrones del sustituyente disminuye y para trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones, la velocidad de la reacción aumenta a medida que el efecto atractor de electrones disminuye. Este comportamiento también se observó cuando se realizó la reacción de electrociclación [6 π] de trifenilaminas por irradiación directa con luz de 254 nm. Luego de comparar ambos métodos de irradiación se llega a la conclusión de que el efecto del sustituyente en la reacción de electrociclación [6 π] de trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones es más importante cuando las reacciones se hacen en acetona.

La formación de complejos de transferencia de carga (CTC) en acetona de trifenilaminas sustituidas con grupos formilo, acetilo y nitro se logró establecer a partir de las propiedades fotofísicas de las mismas. Estas trifenilaminas son inertes ante la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida. Por otro lado, la reacción de electrociclación [6 π] de la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) y 4-perfluorpropiltrifenilamina (**19**) fueron exitosas. Estas trifenilaminas tienen valores de σ_p cercanos a los valores de σ_p de la 4-formiltrifenilamina (**5**) y la 4-acetiltrifenilamina (**6**) que son inertes frente a la reacción de electrociclación [6 π]. Este resultado nos permite concluir que la formación del CTC que inhibe la fotorreacción de electrociclación [6 π] no depende de la fuerza del efecto atractor de electrones dado por el valor σ_p del sustituyente, sino del efecto electrónico a través del cual se da el proceso. Es decir, las trifenilaminas sustituidas con grupos atractores de electrones por efecto de resonancia son inertes a la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida. Esto se debe a que el desarrollo de carga presente en estos CTC debe estar mejor estabilizado en el solvente de reacción (acetona), causando la inhibición de la reacción de ciclación.

La regioselectividad en la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm se estudió mediante la irradiación de las trifenilaminas (**26**) y (**27**). Estas trifenilaminas dieron como resultado a los carbazoles (**26b**), (**26c**) y (**27b**) respectivamente, los cuales tienen en común que la cadena perfluoralquilada se encuentra unida en todos los casos al esqueleto del carbazol. Es decir, no se identificó la formación de carbazoles con la cadena perfluoralquímica unida al grupo fenilo de la posición 9 del esqueleto carbazólico. Este resultado nos indicó el importante efecto que presentan las cadenas perfluoralquiladas en la regioselectividad de la fotorreacción de

**Capítulo 5 – Electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona de triarilaminas.
Efecto de cadenas perfluoralquiladas en la fotociclación.**

electrociclación [6 π] fotoinducida, conduciendo a la formación del carbazol **endo** como producto mayoritario. Este comportamiento se estudió mediante la construcción de los perfiles de energía libre de la reacción de electrociclación [6 π] fotoinducida, mediante cálculos computacionales usando DFT y el conjunto base (U)B3LYP/6-311++G(d,p). De esta manera se obtuvo que las rutas de electrociclación [6 π] de las trifenilaminas en las que la cadena perfluoralquilada se encuentra unida a uno de los anillos involucrados en la formación del nuevo enlace C-C resultan más favorecidas desde el punto de vista cinético y termodinámico. Estas rutas involucran estados de transición (**TS**) de menor energía, así como la formación de los intermediarios **DHC₀** con multiplicidad triplete y singulete más estables, que conducen a la formación de los productos mayoritarios de la reacción de electrociclación [6 π] que corresponden a los carbazoles **endo** respecto a la cadena perfluoralquímica.

5.8 Referencias.

- [1] J. P. Perdew and A. Ruzsinszky, "Fourteen Easy Lessons in Density Functional Theory," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 110, pp. 2801–2807, 2010, doi: 10.1002/qua.22829
- [2] N. Münster, N. A. Parker, L. van Dijk, R. S. Paton, and M. D. Smith, "Visible Light Photocatalysis of 6 π Heterocyclization," *Angew. Chemie*, vol. 129, no. 32, pp. 9596–9600, 2017, doi: 10.1002/ange.201705333.
- [3] N. Chattopadhyay, C. Serpa, P. Purkayastha, L. G. Arnaut, and S. J. Formosinho, "Photocyclization of triphenylamine: An investigation through time-resolved photoacoustic calorimetry," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 1, pp. 70–73, 2001, doi: 10.1039/B006031N.
- [4] W. Thiel, "Semiempirical quantum-chemical methods," *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 145–157, 2014, doi: 10.1002/wcms.1161.
- [5] R. W. Yip, R. O. Loutfy, Y. L. Chow, and L. K. Magdzinski, "The triplet state of ketones in solution: quenching of triplet acetone by olefins," *Can. J. Chem.*, vol. 50, no. 21, 1972, doi: <https://doi.org/10.1139/v72-554>.
- [6] J. Mumbo, D. Deyerling, B. Henkelmann, G. Pfister, and K. W. Schramm, "Photodegradative fate and potential phototoxic products of bromocarbazoles and chlorocarbazoles in water," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 35, pp. 27525–27538, 2017, doi: 10.1007/s11356-017-0055-6.
- [7] A. C. Hernandez-Perez and S. K. Collins, "A visible-light-mediated synthesis of carbazoles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 48, pp. 12696–12700, 2013, doi: 10.1002/anie.201306920.
- [8] A. C. Hernandez-Perez, A. Caron, and S. K. Collins, "Photochemical Synthesis of Complex Carbazoles: Evaluation of Electronic Effects in Both UV- and Visible-Light Methods in Continuous Flow," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 46, pp. 16673–16678, 2015, doi: 10.1002/chem.201502661.
- [9] S. Parisien-Collette, A. C. Hernandez-Perez, and S. K. Collins, "Photochemical Synthesis of Carbazoles Using an [Fe(phen)₃](NTf₂)₂/O₂ Catalyst System: Catalysis toward Sustainability," *Org. Lett.*, vol. 18, no. 19, pp. 4994–4997, 2016, doi: 10.1021/acs.orglett.6b02456.

- [10] R. A. Sanmartín, M. L. Salum, S. Protti, M. Mella, and S. M. Bonesi, "The Photoinduced Electrocyclization Reaction of Triphenylamine (TPA) in Sustainable and Confined Micellar Solutions: A Steady-State and Laser Flash Photolysis Approach," *ChemPhotoChem*, vol. 6, no. 4, 2022, doi: 10.1002/cptc.202100247.
- [11] L. P. Hammett and Department, "Some Relations Between Reaction Rates and Equilibrium Constants," *Chem. Rev.*, vol. 17, no. 1, pp. 125–136, 1935, doi: 10.3762/bjoc.7.203.
- [12] C. Hansch, A. Leo, and R. W. Taft, "A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters," *Chem. Rev.*, vol. 91, no. 2, pp. 165–195, 1991, doi: 10.1021/cr00002a004.
- [13] N. Chattopadhyay, C. Serpa, L. G. Arnaut, and S. J. Formosinho, "Energetics of photocyclization of polyphenylamines and assignment of the intermediate: A time-resolved photoacoustic calorimetric study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 17, pp. 3690–3695, 2001, doi: 10.1039/b104228a.
- [14] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, 1991.
- [15] S. M. Bonesi and R. Erra-Balsells, "Electronic spectroscopy of N- and C-substituted chlorocarbazoles in homogeneous media and in solid matrix," *J. Lumin.*, vol. 97, no. 2, pp. 83–101, 2002, doi: 10.1016/S0022-2313(01)00240-X.
- [16] F. Strieth-Kalthoff and F. Glorius, "Triplet Energy Transfer Photocatalysis: Unlocking the Next Level," *Chem*, vol. 6, no. 8, pp. 1888–1903, 2020, doi: 10.1016/j.chempr.2020.07.010.
- [17] S. A. Bagnich *et al.*, "Excimer formation by steric twisting in carbazole and triphenylamine-based host materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 5, pp. 2380–2387, 2015, doi: 10.1021/jp512772j.
- [18] S. M. Bonesi, D. Dondi, S. Protti, M. Fagnoni, and A. Albini, "(Co)oxidation/cyclization processes upon irradiation of triphenylamine," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 18, pp. 2932–2935, 2014, doi: 10.1016/j.tetlet.2014.03.086.
- [19] S. M. Bonesi and S. Protti, "On the application of nanosecond laser flash photolysis to the investigation of the photoreactivity of di and triarylamines .," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 23, pp. 2269–2288, 2024.

- [20] C. L. Firme, S. J. Garden, N. C. De Lucas, D. E. Nicodem, and R. J. Correa, "Theoretical study of photochemical hydrogen abstraction by triplet aliphatic carbonyls by using density functional theory," *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, no. 2, pp. 439–450, 2013, doi: 10.1021/jp307505e.
- [21] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 18, pp. 6378–6396, 2009, doi: 10.1021/jp810292n.
- [22] M. Baranac-Stojanović, "Substituent Effect on Triplet State Aromaticity of Benzene," *J. Org. Chem.*, vol. 85, no. 6, pp. 4289–4297, 2020, doi: 10.1021/acs.joc.9b03472.

Capítulo 6.

Detalles experimentales y caracterización de compuestos.

6.1 Materiales e instrumental analítico.

La trifenilamina (**1**), *N*-bromosuccinimida, *N*-clorosuccinimida, cloruro de acetilo, oxiclорuro de fósforo, yoduros de perfluoralquilo, así como cualquier otro reactivo inorgánico u orgánico usado en esta Tesis doctoral son de origen comercial y se adquirieron a través de empresas como Sintorgan, Dorwil, BDH Co, Sigma Aldrich, Merck, Fluka, y TCI (Tokio Chemical Industry, por su sigla en inglés) o se tomaron de los drogueros del Laboratorio de Fotoquímica Orgánica del Departamento de Química Orgánica, FCEyN, UBA y de la Cátedra de Química Orgánica I, FFyB, UBA. El TMDO (*N,N,N,N*-tetrametil-1,2-diazetina óxido) fue gentilmente donado por el Laboratorio de Fotoquímica Orgánica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Pavía, Pavía, Italia.

Los solventes usados para llevar a cabo la preparación de cada uno de los sustratos fueron de calidad “grado analítico” o superior y, cuando fue necesario, fueron purificados mediante destilación y secado, siguiendo los métodos descritos en la literatura [1]. Los solventes usados para las irradiaciones y determinación de propiedades fotofísicas fueron de calidad HPLC o en su defecto fueron purificados mediante destilación y secado [1].

Las irradiaciones se llevaron a cabo en atmósferas de argón, aire y oxígeno dependiendo de la reacción realizada.

Las lámparas usadas para las irradiaciones cuentan con las siguientes especificaciones dependiendo de la longitud de onda usada.

Irradiación a 254 nm: tubos cilíndricos de 60 cm, adquiridos en Argentina, conocidos comercialmente como “lámparas germicidas” de Hg de baja presión que emiten radiación electromagnética de 254 nm y 18 W de potencia.

Irradiación a 310 nm: tubos cilíndricos de 43 cm, adquiridos en Italia a través de la empresa HelioQuartz SpA, Milano, las que mediante un tratamiento especial en el tubo de cuarzo con sales de fósforo se aíslan todas las líneas de mercurio, excepto la que corresponde a 310 nm, obteniendo así una emisión de radiación electromagnética de la lámpara igual a 310 ± 30 nm.

Irradiación a 366 nm: tubos cilíndricos de 60 cm, adquiridos en Argentina, conocidos comercialmente como “lámparas de luz negra” que emiten luz de 366 nm.

Irradiación a 430 nm: lámparas de luz LED azul ($\lambda = 435$ nm) y 7 W de potencia, adquiridas en Argentina.

Irradiación a 520 nm: lámparas de luz LED verde ($\lambda = 520$ nm) y 7W de potencia, adquiridas en Argentina.

Los puntos de fusión se determinaron mediante un aparato Fisher – Jones.

Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro RMN marca Bruker Ultrashield 600 MHz Plus disponible en el servicio de resonancia magnética nuclear del IQUIMEFA (CONICET – FFyB) y también en el UMYFORM (CONICET – FCEN) en un espectrómetro RMN Bruker Advance Neo 500 MHz. Los espectros de RMN se registraron a 600 MHz (para ^1H), 150,6 MHz (para ^{13}C) y 470,6 (para ^{19}F) en CDCl_3 , DMSO-d_6 y CD_3CN dependiendo del experimento a realizar. Para la caracterización completa de algunos compuestos se registraron espectros bidimensionales como COSY (por su sigla en inglés, *Correlation Spectroscopy*), HSQC-DEPT (por su sigla en inglés, *Heteronuclear Single Quantum Coherence – Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*) y HMBC (por su sigla en inglés, *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*). Los espectros de RMN se procesaron en el programa MestReNova. Los desplazamientos químicos (δ) se informaron en ppm relativos al tetrametilsilano (TMS) usado como estándar interno y las constantes de acoplamiento (J) se encuentran informadas en Hz. Los patrones de partición de las señales se abrevian como se indica a continuación: singulete (s), doblete (d), triplete (t), cuartete (q), multiplete (m), doble doblete (dd) y doble triplete (dt).

Los espectros de masas de alta resolución se registraron en espectrómetro Bruker MicroOTOF-QII disponible en el UMYFORM (CONICET – FCEN) y también en un espectrómetro Waters modelo Xevo G2S Q-TOF disponible en el CIBION – CONICET.

Los espectros de UV-visible se registraron en un espectrofotómetro Jasco V-570 de doble haz. Las medidas se realizaron usando celdas de cuarzo (1 cm x 1 cm) a 298 K. Los espectros obtenidos se procesaron con el programa OriginLab.

Los espectros de emisión fluorescente se registraron en un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 4. Las medidas se realizaron con celdas de cuarzo (1 cm x 1 cm) de cuatro caras transparentes a 298 K. Los espectros obtenidos se procesaron en el programa OriginLab.

Los análisis por HPLC (por su sigla en inglés) se realizaron en un cromatógrafo líquido de la marca Shimadzu constituido por una bomba LC-10AT, degasificador DGU-14A, sistema controlador SCL-10A, detector de UV-vis CTO-10AS, inyector automático SIL-10AD y horno para columna CTO-10AS. Los cromatogramas obtenidos se procesaron y analizaron mediante los programas LabSolutions V5.85 y OriginLab.

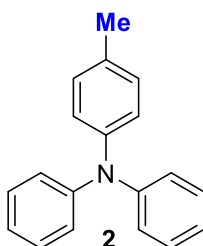
La evolución de las reacciones, así como pureza de los productos se analizó mediante cromatografía de capa delgada usando cromatofolios de sílica gel F254 de 200 μm de espesor, sobre soporte de aluminio de la marca Merck. El revelado de las placas se realizó bajo una lámpara UV con luz de 254 nm o 365 nm.

La separación y purificación de los sustratos y productos de irradiación se realizó mediante dos técnicas cromatográficas: cromatografía en columna y cromatografía por placa preparativa, ambas en fase normal. Para las separaciones por cromatografía en columna se utilizó sílica gel 60 (0,063 – 0,200 mm) marca Merck y para las separaciones por placa preparativa se utilizó sílica gel 60 PF254 y yeso. Las placas se prepararon en el laboratorio. La elución de los compuestos de interés se realizó con hexanos (100 %) o mezclas hexanos/acetato de etilo.

6.2 Preparación de las trifenilaminas (2 – 16).

Las trifenilaminas formiladas, acetiladas y nitradas fueron preparadas modificando las condiciones de reacción de manera de favorecer el mayor rendimiento posible en el producto mono, di o trisustituido de interés según fuera el caso.

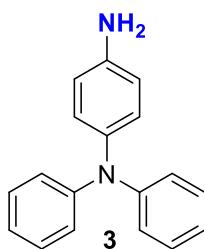
4-metiltrifenilamina (2)



La 4-metiltrifenilamina (**2**) se preparó mediante una reacción de reducción de Wolf-Kishner de la 4-formiltrifenilamina (**5**) siguiendo el procedimiento general informado en la literatura.[2] Se pesaron 0,08005 g (0,29 mmol) de 4-formiltrifenilamina (**5**) y se mezclaron con 8 mL de etilenglicol, luego se agregaron 0,03857 g (0,69 mmol) de hidróxido de potasio y 48 μL de hidrato de hidracina al 60 % (0,53 mmol). La mezcla resultante se calentó en baño de arena a temperatura de reflujo durante 2 horas, luego se dejó enfriar y se añadieron 20 mL de agua y se realizaron extracciones sucesivas con CH_2Cl_2 (3x10 mL), finalmente, se secó la fase orgánica con Na_2SO_4 y se evaporó el solvente a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna usando hexanos (100 %) como fase móvil. Se obtuvo la 4-metiltrifenilamina (**2**) como un sólido blanco con 65 % de rendimiento (0,04884 g), punto de fusión 55 – 56 $^{\circ}\text{C}$. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,24 – 7,21 (t, 4H, J = 8,54 Hz), 7,09 – 7,06 (m, 6H), 7,02 – 7,01 (d, 2H, J = 8,43 Hz), 6,99 – 6,96 (t, 2H, J = 7,33 Hz), 2,33 (s, 3H). Los

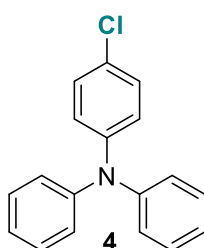
desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[3]

4-aminotrifetilamina (3)



La 4-aminotrifetilamina (**3**) se preparó mediante la reducción de la 4-nitrotrifetilamina (**7**) siguiendo el siguiente método informado en la literatura.[4] En un aparato de reflujo se mezclaron (0,29959 g, 1,00 mmol) de 4-nitrotrifetilamina (**7**) con 0,01627 g de Pd/C (10 %) y 8 mL de etanol seco, la mezcla se calentó a temperatura de reflujo hasta disolver la 4-nitrotrifetilamina (**7**) y luego se agregaron gota a gota 310 μ L de hidrato de hidracina al 60 % (3,40 mmol). La mezcla se calentó a temperatura de reflujo por 2 horas y luego se filtró en caliente. A la mezcla de reacción en etanol se le agregó agua y se recrystalizó en una mezcla de etanol y agua. La 4-aminotrifetilamina (**3**) se obtuvo como cristales grises en forma de agujas con un 80 % de rendimiento (0,20811 g), pf: 144 – 146 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,21 – 7,18 (t, 4H, $J_o = 7,70$ Hz), 7,04 – 7,03 (d, 4H, $J_o = 8,03$ Hz), 6,97 – 6,96 (d, 2H, $J_o = 8,56$ Hz), 6,93 – 6,90 (td, 2H, $J_o = 7,30$, $J_m = 1,18$ Hz), 6,66 – 6,65 (d, 2H, $J_o = 8,71$ Hz), 3,71 (s, 2H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[4]

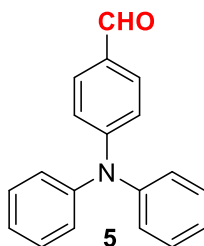
4-clorotrifetilamina (4)



La 4-clorotrifetilamina (**4**) se preparó mediante una halogenación con *N*-clorosuccinimida siguiendo un procedimiento general para alquilbencenos.[5] En un balón de 100 mL se mezclaron (0,30159 g, 1,23 mmol) de trifetilamina (**1**), (0,50663 g, 3,79 mmol) de *N*-clorosuccinimida, (0,04408 g, 0,26 mmol) de ácido *p*-toluensulfónico junto a 35 mL de metanol. La mezcla se agitó por 24 horas a temperatura ambiente, luego se evaporó el solvente a presión reducida. El residuo obtenido se separó por cromatografía de placa preparativa usando hexanos (100 %) como fase móvil, una mancha fluorescente (revelada con luz de 365 nm) en la parte superior de la placa se

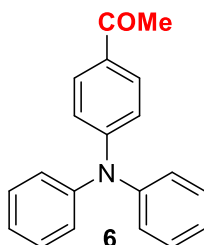
separó y extrajo con CH_2Cl_2 , luego se evaporó el solvente y se obtuvo un sólido blanco correspondiente a la 4-clorotrifetilamina (**4**) con un 24 % de rendimiento (0,082414 g), pf: 107 – 109 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,26 – 7,26 (m, 4H), 7,19 – 7,17 (d, 2H, $J_o = 8,47$ Hz), 7,07 – 7,05 (d, 4H, $J_o = 7,97$ Hz), 7,03 – 6,99 (m, 4H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[3]

4-formiltrifetilamina (**5**)



La 4-formiltrifetilamina (**5**) se preparó mediante una reacción de formilación de Vilsmeier-Haack en la trifetilamina (**1**), según el procedimiento indicado en la literatura .[6] Se pesaron (1,20035 g, 5,00 mmol) de trifetilamina (**1**) y se disolvieron en 50 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) y se mezclaron con 18,6 mL (0,20 mol) de oxiclورو de fósforo (POCl_3). La mezcla de reacción se dejó bajo agitación durante 1 hora a temperatura ambiente para luego verterla en un vaso de precipitado con agua-hielo y neutralizar con una solución acuosa de NaOH al 20 %. El sólido obtenido se filtró y purificó por recristalización en una mezcla etanol:agua. La 4-formiltrifetilamina (**5**) se obtuvo como cristales amarillos en forma de agujas con un rendimiento del 85 % (1,16074 g) pf: 130 – 132 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 9.81 (s, 1H), 7,69 – 7,67 (d, 2H, $J_o = 8,78$ Hz), 7,36 – 7,33 (t, 4H, $J_o = 8,48$ Hz), 7,18 – 7,16 (m, 6H), 7,03 – 7,01 (d, 2H, $J_o = 8,74$ Hz). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[6]

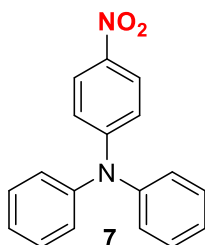
4-acetiltrifetilamina (**6**)



La 4-acetiltrifetilamina (**6**) se preparó mediante una reacción de acilación de Friedel – Crafts realizada sobre la trifetilamina (**1**). Para la preparación se pesaron (0,2000 g, 0,82 mmol) de trifetilamina (**1**) y se disolvieron en 10 mL de diclorometano, luego se agregaron (0,22000 g, 1,64 mmol) de tricloruro de aluminio y la mezcla sometió a agitación magnética. En este punto se agregó gota a gota una solución constituida por

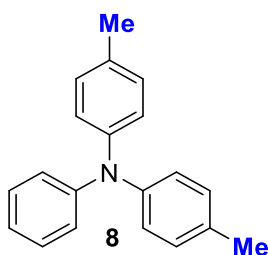
(480 μ L, 5,08 mmol) de anhídrido acético en 4 mL de diclorometano. Una vez añadido el anhídrido acético la mezcla obtenida se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 10 horas y luego se vertió en 20 mL de una solución acuosa de HCl 2 M, la fase orgánica se separó y se lavó 3 veces con agua. Finalmente, se secó la fase orgánica con Na_2SO_4 y se evaporó el solvente a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna usando como fase móvil una mezcla de hexanos/acetato de etilo en proporción 90:10. La 4-acetiltrifenilamina (**6**) se obtuvo como un polvo verde lima con un 85% de rendimiento (0,19929 g) pf: 153 – 154 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,80 – 7,79 (d, 2H, $J_o = 8,86$ Hz), 7,33 – 7,31 (td, 4H, $J_o = 8,56$ Hz, $J_m = 1,94$ Hz), 7,16 – 7,12 (m, 6H), 6,99 – 6,98 (d, 2H, $J_o = 8,89$ Hz), 2,53 (s, 3H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[6]

4-nitrotrifenilamina (**7**)



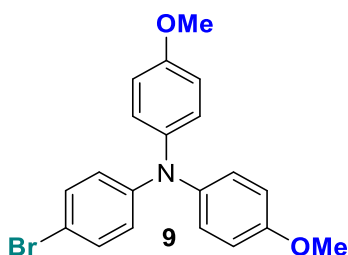
La 4-nitrotrifenilamina (**7**) se preparó siguiendo una metodología informada en la literatura para la mono nitración de la trifenilamina (**1**).[4] Se pesaron (0,50260 g, 2 mmol) de trifenilamina (**1**), se mezclaron en un balón con 18 mL de ácido acético glacial y 6 mL de cloroformo y luego se añadieron (0,17664 g, 2 mmol) de nitrato de sodio a la mezcla de reacción. Esta mezcla se calentó durante 2 horas a 90 °C. Pasado el tiempo de reacción, se dejó enfriar la mezcla de reacción y se vertió en 50 mL de agua, para después hacer extracciones con diclorometano (3 x 20 mL). Luego la fase orgánica se lavó con una solución acuosa de bicarbonato de sodio al 5% (3 x 25 mL) y posteriormente se secó con Na_2SO_4 , se filtró el desecante y el solvente se evaporó a presión reducida. El sólido obtenido se recrystalizó en una mezcla de etanol agua para obtener a la 4-nitrotrifenilamina (**7**) como cristales de color naranja con forma de escamas con un 90% de rendimiento (0,52217 g) pf: 141 – 142 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,05 – 8,03 (d, 2H, $J_o = 9,32$ Hz), 7,38 – 7,36 (t, 4H, $J_o = 8,40$ Hz), 7,22 – 7,20 (t, 2H, $J_o = 7,46$ Hz), 7,19 – 7,18 (dd, 4H, $J_o = 8,54$ Hz, $J_m = 1,16$ Hz), 6,93 – 6,92 (d, 2H, $J_o = 9,33$ Hz). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[4]

4,4'-dimetiltrifenilamina (8)



La 4,4'-dimetiltrifenilamina (**8**) se preparó mediante una reacción de reducción de Wolf-Kishner de la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) siguiendo el procedimiento general informado en la literatura.[2] Se pesaron (0,22991 g, 1,00 mmol) de 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) y se mezclaron con 12 mL de etilenglicol, luego se agregaron (0,25921 g, 4,62 mmol) de hidróxido de potasio y 300 μ L de hidrato de hidracina al 60% (3,31 mmol). La mezcla resultante se calentó en un baño de arena a temperatura de reflujo durante 2 horas y luego se dejó enfriar. La mezcla de reacción enfriada se trató con 50 mL de agua y se realizaron extracciones con diclorometano (3 x 15 mL). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 , se filtró y el solvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna, usando hexanos (100%) como fase móvil. La 4,4'-dimetiltrifenilamina (**8**) se obtuvo como un sólido blanco con un 60% de rendimiento (0,16388 g) pf: 113 – 114 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,21 – 7,18 (t, 2H, $J_o = 7,94$ Hz), 7,06 – 7,02 (m, 6H), 6,99 – 6,98 (d, 4H, $J_o = 8,52$ Hz), 6,95 – 6,93 (td, 1H, $J_o = 7,19$ Hz, $J_m = 1,20$ Hz), 2,31 (s, 6H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[3]

4-bromo-*N,N*-(4-metoxifenil)anilina (9)

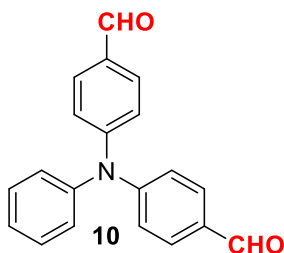


La 4-bromo-*N,N*-(4-metoxifenil)anilina (**9**) se preparó tomando como referencia un método informado para reacciones de metoxilación de sustratos de tipo arenos bromados, tomando como material de partida la tris-(4-bromofenil)amina.[7] Primero, se preparó la tris-(4-bromofenil)amina mediante una reacción de bromación con *N*-bromosuccinimida de la triphenilamina (**1**) siguiendo una metodología general para compuestos aromáticos.[8] Se pesaron (0,20077 g, 0,82 mmol) de triphenilamina (**1**), se mezclaron con (0,42771 g, 2,41 mmol) de *N*-bromosuccinimida y 10 mL de acetonitrilo. La mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Se evaporó el solvente a

presión reducida y el sólido obtenido se recrystalizó de acetonitrilo. La tris-(4-bromofenil)amina se obtuvo como cristales blancos en forma de escamas con un 60% de rendimiento (0,23712 g). RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,36 – 7,35 (d, 6H, $J_o = 8,79$ Hz), 6,93 – 6,91 (d, 6H, $J_o = 8,82$ Hz). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto. [9].

Para preparar la 4-bromo-*N,N*-(4-metoxifenil)anilina (**9**) en un balón sumergido en un baño de hielo se agregaron (2,5 mL, 61,72 mmol) de metanol y se mezclaron bajo agitación con (0,19604 g, 8,52 mmol) de sodio hasta que se consumiera todo el sodio metálico, luego se agregaron 3,5 mL de DMF y (0,35698 g, 1,03 mmol) de yoduro de cobre (I). Por otro lado, se pesaron (0,19653 g, 0,41 mmol) de tris-(4-bromofenil)amina y se agregaron a la mezcla mencionada anteriormente. La mezcla de reacción se calentó durante 2 horas a temperatura de reflujo y bajo atmósfera de argón. Finalizado el tiempo de reacción, se dejó enfriar la mezcla y posteriormente se filtró el yoduro de cobre (I), realizando lavados con metanol, luego se evaporó el metanol y se añadieron 20 mL de diclorometano a la mezcla para finalmente hacer lavados con una solución acuosa de HCl al 5 % (3 x 15 mL). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se evaporó el solvente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna, usando como fase móvil una mezcla de hexanos/acetato de etilo (90/10). La 4-bromo-*N,N*-(4-metoxifenil)anilina (**9**) se obtuvo como un sólido amarillo pálido con un 23% de rendimiento (0,03621 g) pf: 99 – 100 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,24 – 7,22 (d, 2H, $J_o = 8,93$ Hz), 7,03 – 7,01 (d, 4H, $J_o = 8,79$ Hz), 6,83 – 6,81 (d, 4H, $J_o = 8,94$ Hz), 6,80 – 6,78 (d, 2H, $J_o = 8,95$ Hz), 3,79 (s, 6H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[10]

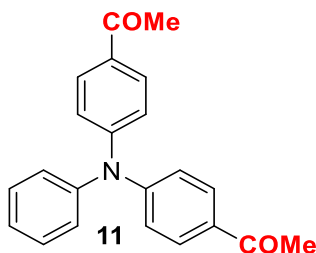
4,4'-diformiltrifenilamina (**10**)



La 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) se preparó mediante una reacción de formilación de Vilsmeier-Haack en la trifenilamina (**1**), según el procedimiento indicado en la literatura.[11] La reacción inicia con la preparación del reactivo de Vilsmeier-Haack y para esto, en un balón sumergido en un baño de hielo se agregaron de (7,2 mL, 93,80 mmol) de DMF, el balón se puso bajo atmósfera de argón y luego se añadieron gota a gota (9,5 mL, 101,90 mmol) de oxocloruro de fósforo. La mezcla de reacción se agitó a

0 °C durante 1 hora. Luego de transcurrido dicho tiempo, se agregaron al balón de reacción (1,0048 g, 4,08 mmol) de trifenilamina (**1**) y la mezcla de reacción se calentó a 95 °C durante 4 horas. Luego, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y la mezcla se vertió en 200 mL de agua con hielo. Se neutralizó la mezcla obtenida mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 M. Se realizaron extracciones con dicloroetano (5 x 40 mL) y luego la fase orgánica se lavó con agua (3 x 50 mL), se secó con Na₂SO₄, se filtró y se evaporó el solvente a presión reducida. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía en columna, usando como fase móvil una mezcla de hexanos/acetato de etilo (90/10). La 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) se obtuvo como un sólido amarillo pálido en forma de agujas con un rendimiento del 73% (0,89681 g) pf: 142 – 143 °C. RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ: 9,89 (s, 2H), 7,78 – 7,77 (d, 4H, J_o = 8,62 Hz), 7,41 – 7,38 (t, 2H, J_o = 7,89 Hz), 7,28 – 7,25 (m, 1H), 7,19 – 7,17 (m, 6H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[12]

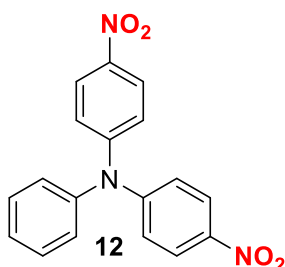
4,4'-diacetiltrifenilamina (**11**)



La 4,4'-diacetiltrifenilamina (**11**) se preparó mediante una reacción de acilación de Friedel – Crafts realizada sobre la trifenilamina (**1**). Se pesaron (0,20015 g, 0,82 mmol) de trifenilamina (**1**) y se mezclaron con (0,21338 g, 1,61 mmol) de tricloruro de aluminio y 8 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se puso en un baño de hielo bajo agitación magnética y luego se agregaron gota a gota (113 µL, 1,61 mmol) de cloruro de acetilo y se agitó la mezcla de reacción por 24 horas, permitiendo que alcanzara la temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción, se vertió la mezcla de reacción en agua con hielo y se realizaron extracciones con diclorometano (3 x 15 mL), luego se secó la fase orgánica con Na₂SO₄, se filtró la mezcla y se evaporó el solvente a presión reducida. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna usando como fase móvil una mezcla de hexanos/acetato de etilo (90/10). La 4,4'-diacetiltrifenilamina (**11**) se obtuvo como un polvo amarillo claro con un 26% de rendimiento (0,07018 g) pf: 158 – 159 °C. RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ: 7,86 – 7,85 (d, 4H, J_o = 8,82 Hz), 7,38 – 7,35 (t, 2H, J_o = 8,41 Hz), 7,23 – 7,20 (t, 1H, J_o = 7,42 Hz), 7,16 – 7,14 (dd, 2H, J_o = 8,49 Hz, J_m = 1,20 Hz), 7,11 – 7,10 (d, 4H, J_o = 8,79 Hz), 2,56 (s,

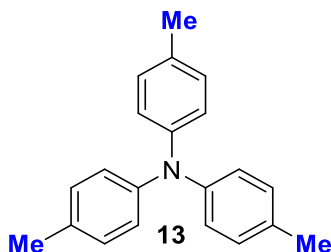
6H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[13]

4,4'-dinitrotrifenilamina (12)



La 4,4'-dinitrotrifenilamina (**12**) se preparó a través de una reacción de nitración sobre la trifenilamina (**1**). Se pesaron (0,20351 g, 0,83 mmol) de trifenilamina (**1**) y se disolvieron en 20 mL de acetona. La solución obtenida fue puesta en un baño de hielo y luego se añadieron gota a gota 5 mL de una solución acuosa de ácido nítrico de concentración 7,2 M con agitación constante. Una vez completada la adición del ácido, se retiró la mezcla del baño de hielo y se permitió que alcanzara la temperatura ambiente, para luego agitar durante 4 horas a esta temperatura. Finalizado el tiempo de reacción, la acetona se evaporó a presión reducida y el sólido obtenido se lavó con agua y se secó. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía de columna usando como fase móvil una mezcla de hexanos/acetato de etilo (80/20). La 4,4'-dinitrotrifenilamina (**12**) se obtuvo como un sólido naranja con un rendimiento del 45% (0,12512 g) pf: 182 – 184 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,16 – 8,14 (d, 4H, $J_o = 9,17$ Hz), 7,45 – 7,43 (t, 2H, $J_o = 7,44$ Hz), 7,34 – 7,31 (t, 1H, $J_o = 7,48$ Hz), 7,18 – 7,17 (dd, 2H, $J_o = 8,51$ Hz, $J_m = 1,27$ Hz), 7,16 – 7,14 (d, 4H, $J_o = 9,19$ Hz). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[14]

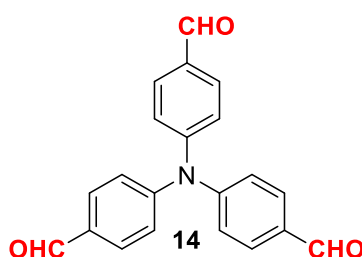
Tri-*p*-tolilamina (13)



La tri-*p*-tolilamina (**13**) se preparó mediante una reacción de reducción de Wolf-Kishner de la tris-(4-formilfenil)amina (**14**) siguiendo el procedimiento general informado en la literatura.[2] Se pesaron en un balón (0,10092 g, 0,31 mmol) de tris-(4-formilfenil)amina (**14**) y se mezclaron con 8 mL de etilenglicol, luego se agregaron (0,12278 g, 2,19 mmol)

de hidróxido de potasio y 140 μL de hidrato de hidracina al 60% (2,19 mmol). La mezcla obtenida se introdujo en un baño de arena y se calentó a temperatura de reflujo con agitación constante durante 2 horas y luego se dejó enfriar. El contenido del balón se vertió un 20 mL de agua y se realizaron extracciones con diclorometano (3 x 10 mL), luego la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 , se filtró y se evaporó el solvente a presión reducida. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna usando hexanos (100%) como fase móvil. La tri-*p*-tolilamina (**13**) se obtuvo como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 65% (0,08903 g) pf: 112 – 115 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,04 – 7,02 (d, 6H, $J_o = 8,01$ Hz), 6,96 – 6,95 (d, 6H, $J_o = 8,00$ Hz), 2,30 (s, 9H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[15]

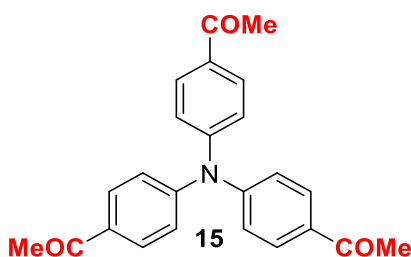
Tris-(4-formilfenil)amina (**14**)



La tris-(4-formilfenil)amina (**14**) se preparó mediante una reacción de formilación de Vilsmeier-Haack en la trifenilamina (**1**), según el procedimiento indicado en la literatura.[11] En un balón sumergido en un baño de hielo se agregaron de (7,2 mL, 93,80 mmol) de DMF, se pasó argón por el balón saturando la atmósfera y luego se añadieron gota a gota (9,5 mL, 101,90 mmol) de oxicloruro de fósforo. La mezcla de reacción se agitó a 0 °C durante 1 hora. Luego de transcurrido el tiempo, se agregaron al balón de reacción (1,0048 g, 4,08 mmol) de trifenilamina (**1**) y la mezcla de reacción se calentó a 95 °C durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y luego se vertió dicha mezcla en 200 mL de agua con hielo. Se neutralizó la mezcla obtenida mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 M. Se realizaron extracciones con diclorometano (5 x 40 mL) y luego la fase orgánica se lavó con agua (3 x 50 mL), se secó con Na_2SO_4 , se filtró y el solvente se evaporó a presión reducida. El sólido obtenido fue agregado a una mezcla formada por (7,6 mL, 81,50 mmol) de oxicloruro de fósforo y (5,8 mL, 74,61 mmol) de DMF sumergida en un baño de hielo en atmósfera de argón. La mezcla obtenida se calentó a 95 °C durante 1,5 horas y luego se dejó enfriar. El contenido del balón se vertió en 200 mL de agua con hielo y la mezcla obtenida se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido de sodio 1M. Finalmente, se realizaron extracciones con diclorometano (5 x 40 mL) y, a continuación, la fase orgánica se lavó con agua (3 x 50

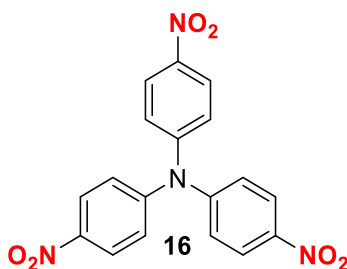
mL), se secó con Na_2SO_4 , se filtró y el solvente se evaporó a presión reducida. El sólido obtenido se purificó por cromatografía de columna usando una mezcla formada por hexanos y acetato de etilo en proporción (80/20). La tris-(4-formilfenil)amina (**14**) se obtuvo como un sólido amarillo verdoso con un rendimiento de 62% (0,83254 g) pf: 233 – 234 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 9,95 (s, 3H), 7,85 – 7,84 (d, 6H, $J_o = 8,58$ Hz), 7,25 – 7,24 (d, 6H, $J_o = 8,58$ Hz). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[11]

Tris-(4-acetilfenil)amina (**15**)



La tris-(4-acetilfenil)amina (**15**) se preparó mediante una reacción de acilación de Friedel – Crafts realizada sobre la trifenilamina (**1**). En un balón limpio y seco se pesaron (0,20199 g, 0,82 mmol) de trifenilamina (**1**) y se mezclaron con (0,33876 g, 2,54 mmol) de tricloruro de aluminio y 8 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se puso en un baño de hielo bajo agitación magnética y luego se agregaron gota a gota (180 μL , 2,52 mmol) de cloruro de acetilo y la mezcla de reacción se agitó por 24 horas, permitiendo que alcanzara la temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción, se vertió la mezcla de reacción en agua con hielo y se realizaron extracciones con diclorometano (3 x 15 mL), luego se secó la fase orgánica con Na_2SO_4 , se filtró la fase orgánica y se evaporó el solvente a presión reducida. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna usando como fase móvil una mezcla de hexanos/acetato de etilo (90/10). La tris-(4-acetilfenil)amina (**15**) se obtuvo como un sólido verde claro con un rendimiento de 79% (0,24043 g) pf: 159 – 160 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,91 – 7,90 (d, 6H, $J_o = 8,70$ Hz), 7,16 – 7,15 (d, 6H, $J_o = 8,71$ Hz), 2,58 (s, 9H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[16]

Tris-(4-nitrofenil)amina (**16**)



La tris-(4-nitrofenil)amina (**16**) se preparó mediante una reacción de nitración sobre la trifenilamina (**1**) de acuerdo a la metodología informada en la literatura.[17] En un balón limpio y seco se pesaron (0,20061 g, 0,82 mmol) de trifenilamina (**1**) y se mezclaron con 400 μ L de ácido acético. La mezcla se agitó vigorosamente a 60 °C obteniendo una suspensión. Por otro lado, se preparó una mezcla formada por 1200 μ L de ácido acético glacial y 214 μ L de ácido nítrico concentrado. La mezcla de ácidos preparada se agregó rápidamente a la suspensión formada entre trifenilamina (**1**) y ácido acético glacial y la mezcla obtenida se calentó a 100 °C durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción se dejó enfriar la mezcla de reacción obteniéndose un precipitado que se lavó con agua has pH neutro y luego se lavó con metanol y finalmente se secó a temperatura ambiente. La tris-(4-nitrofenil)amina (**16**) se obtuvo como un sólido amarillo intenso con un rendimiento del 88% (0,27443 g) pf: 189 – 191 °C. RMN ^1H (600 MHz, DMSO- d_6): δ : 8,24 – 8,23 (d, 6H, J_o = 9,14 Hz), 7,35 – 7,33 (d, 6H, J_o = 9,15 Hz). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[17]

6.3 Preparación de las trifenilamina perfluoralquiladas (**17** – **27**).

6.3.1 Procedimiento general para la preparación de trifenilaminas perfluoralquiladas (**17**) y (**19** – **27**).

Las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17**) y (**19** – **27**) se prepararon mediante la irradiación con luz LED azul (λ igual a 435 nm) de un complejo EDA formado entre *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA) y un yoduro de perfluoralquilo ($n\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$, con n igual a 3, 4, 6, 8 y 10).

Para la preparación de las trifenilaminas (**17**), (**19**) y (**20**), en un vial provisto con un agitador magnético con tapa se pesaron (0,05070 g, 0,20 mmol) de trifenilamina (**1**) y se disolvieron en 4 mL de una solución formada por MeCN: DMF: H₂O en proporción (4:4:1). Luego se añadieron (0,6 mmol, 3 equiv) de yoduro de perfluoralquilo ($n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ o $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{I}$) previamente pasado a través de una columna de alúmina para retener el yodo disuelto y (0,6 mmol, 3 equiv) de TMEDA. La mezcla fue desoxigenada mediante una corriente de argón y se irradió con luces LED azules (2 lámparas de 7 W cada una) durante 20 horas con agitación magnética. Luego de transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se vertió en 15 mL de acetato de etilo y se realizaron extracciones con agua (4 x 5 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄, se filtró y el solvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna, usando hexanos (100%) como fase móvil.

La preparación de la trifenilamina (**20**) se realizó usando 6 equivalentes del yoduro de perfluorhexilo ($n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{I}$) y de TMEDA.

Para la preparación de las trifenilaminas (**21**) y (**22**) en un vial provisto de un agitador magnético con tapa se pesaron (0,02663 g, 0,10 mmol) de trifenilamina (**1**), (0,3 mmol, 1 equiv) de yoduro de perfluoralquilo ($n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ o $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$), (0,11590g, 0,3 mmol, 3 equiv) de yoduro de tetra-*n*-butilamonio y se disolvieron en 4 mL de una solución formada por MeCN: DMF: H₂O en proporción (4:4:1), luego se añadieron (0,3 mmol, 3 equiv) de TMEDA. La mezcla fue desoxigenada mediante una corriente de argón y se irradió con luces LED azules (2 lámparas de 7 W cada una) durante 20 horas con agitación magnética. Luego de transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se vertió en 15 mL de acetato de etilo y se realizaron extracciones con agua (4 x 5 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄, se filtró y evaporó el solvente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía de columna, usando hexanos (100%) como fase móvil.

Para la preparación de la trifenilamina (**22**) la mezcla de reacción fue calentada a 35 °C.

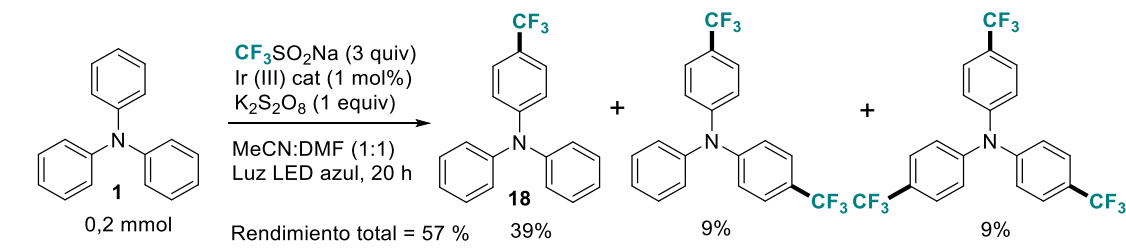
Las trifenilaminas perfluoralquiladas (**23**), (**24**), (**25**), (**26**) y (**27**) se prepararon siguiendo la metodología general a partir de la reacción de perfluoralquilación con yoduro de perfluorbutilo ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$) de las trifenilaminas adecuadas (**3**), (**8**), (**10**), (**2**) y (**17**) respectivamente. A continuación, se muestra, a modo de ejemplo, la preparación de la trifenilamina (**26**).

La trifenilamina (**26**) se preparó irradiando el complejo EDA formado entre la TMEDA y yoduro de perfluorbutilo ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$) con luz LED azul. Para ello, en un vial provisto de un agitador magnético con tapa se agregaron (0,51192 g, 0,2 mmol) de trifenilamina (**2**) y se disolvieron en 4 mL de una solución formada por MeCN: DMF: H₂O en proporción (4:4:1). Luego se añadieron (100 µL, 0,6 mmol, 3 equiv) del yoduro de perfluorbutilo ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$) previamente pasado a través de una columna de alúmina para retener el yodo disuelto y (100 µL, 0,6 mmol, 3 equiv) de TMEDA. La mezcla se burbujeó con argón y se irradió con luz LED azul (2 lámparas de 7 W cada una) durante 20 horas con agitación magnética. Luego de transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se vertió en 15 mL de acetato de etilo y se realizaron extracciones con agua (4 x 5 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄, se filtró y el solvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía de columna, usando hexanos (100%) como fase móvil.

6.3.2 Procedimientos probados para la reacción de trifluormetilación de la trifenilamina (1).

Para la reacción de trifluormetilación de la trifenilamina (1) se probaron tres procedimientos que se muestran en la Tabla 6.1 junto a los rendimientos para cada producto.

Tabla 6.1. Optimización de la reacción de trifluormetilación de la trifenilaminas (1)



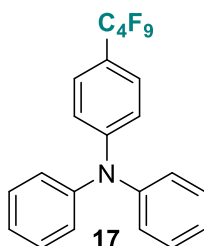
Entrada	Modificación en condición optimizada	Rendimiento (%) ^a
1	Ningún cambio	57 (68:16:16) ^b
2	Cs_2CO_3 , atmósfera de Ar	0
3	Cs_2CO_3 , atmósfera de O_2	52 (66:18:16) ^b
4	Cs_2CO_3 , atmósfera de aire	49 (65:18:17) ^b
5	DDQ (0,5 equiv)	30 (60:25:15)

^a Conversión de la trifenilamina (1) determinada por HPLC.

^b Proporción de producto mono, di y trifluormetilado

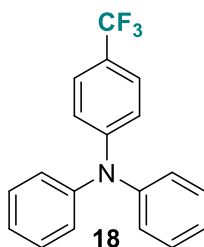
6.3.3 Caracterización completa de trifenilaminas perfluoralquiladas (17 – 27)

4-Perfluorbutiltrifenilamina (17)



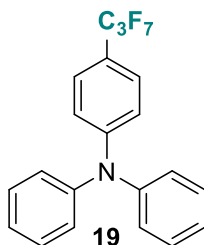
La 4-perfluorbutiltrifenilamina (17) se obtuvo como un aceite amarillo pálido con un 45% de rendimiento (0,04164 g). RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,38 – 7,36 (d, 2H, $J_o = 8,57$ Hz), 7,33 – 7,30 (t, 4H, $J_o = 7,57$ Hz), 7,16 – 7,11 (m, 6H), 7,07 – 7,05 (d, 2H, 8,60 Hz). RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 151,1, 146,7, 129,6, 127,7 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,6$ Hz), 125,7, 124,7, 124,4, 120,4. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -81,02 (t, 3F, $J = 9,85$ Hz), -110,01 (tq, 2F, $J = 13,31$ Hz y 2,96 Hz), -122,72 (q, 2F, $J = 9,95$ Hz), -125,58 (m, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{F}_9\text{N}$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺ de 464,1055 y encontrado de 464,1055.

4-Trifluormetiltrifenilamina (18)



La 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) se preparó siguiendo un procedimiento de trifluormetilación de anillos aromáticos a partir del reactivo de Langlois y un catalizador de Ir (III)[18]. Se pesaron (0,05104 g, 0,2 mmol) de trifenilamina (**1**) y se colocaron en un vial con tapa provisto de un agitador magnético junto a (0,10061 g, 0,6 mmol) de reactivo de Langlois (trifluormetanosulfonato de sodio), (0,05721 g, 0,2 mmol) de persulfato de potasio y (0,00224 g, 1 mol%) del fotocatalizador de iridio [Ir{dF(CF₃)ppy}₂(dtbpy)]PF₆. Luego se añadieron 4 mL de una mezcla de MeCN y DMF en proporción 1:1, se disolvieron los sólidos y la mezcla fue irradiada con luz LED azul (2 lámparas de 7 W) durante 20 horas con agitación magnética. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se vertió en 15 mL de acetato de etilo y se realizaron extracciones con agua (4 x 5 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄, se filtró y se evaporó el solvente a presión reducida. El crudo de la reacción fue purificado por cromatografía de placa preparativa usando hexanos (100%) como fase móvil. Luego de la elución en la parte superior de la placa se separó una banda fluorescente detectada con luz de 365 nm. Esta banda fue raspada de la placa y extraída con diclorometano. Luego de evaporar el solvente a presión reducida se obtuvo la 4-trifluormetiltrifenilamina (**18**) como un sólido blanco con un rendimiento del 39% (0,02318 g). RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ: 7,43 – 7,41 (d, 2H, *J*_o = 8,63 Hz), 7,32 – 7,28 (m, 4H), 7,14 – 7,09 (m, 6H), 7,06 – 7,05 (d, 2H, *J*_o = 8,61 Hz). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[19]

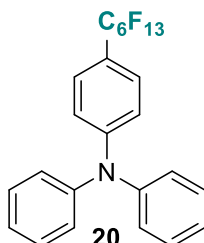
4-Perfluorpropiltrifenilamina (19)



La 4-perfluorpropiltrifenilamina (**19**) se obtuvo como un aceite amarillo pálido con un rendimiento del 38% (0,03051 g). RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ: 7,37 – 7,35 (d, 2H, *J*_o = 8,55 Hz), 7,33 – 7,30 (td, 4H, *J*_o = 7,47 Hz, *J*_m = 1,54 Hz), 7,16 – 7,11 (m, 6H), 7,07 –

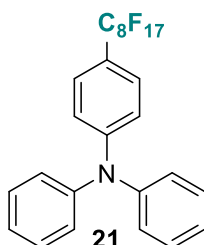
7,05 (d, 2H, $J_o = 8,55$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 151,1, 146,7, 129,6, 127,6 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,6$ Hz), 125,7, 124,7, 123,8, 120,4. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,00 (t, 3F, $J = 9,92$ Hz), -110,74 (d, 2F, $J = 9,96$ Hz), -126,42 (s, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_7\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 414,1087 y encontrado de 414,1076.

4-Perfluorhexiltrifenilamina (20)



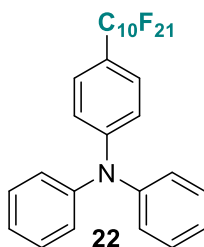
La 4-perfluorhexiltrifenilamina (**20**) se obtuvo como un aceite amarillo pálido con un rendimiento del 55% (0,06031 g). RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,39 – 7,38 (d, 2H, $J_o = 8,85$ Hz), 7,35 – 7,32 (t, 4H, $J_o = 8,53$ Hz), 7,18 – 7,13 (m, 6H), 7,09 – 7,07 (d, 2H, $J_o = 8,86$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 151,0, 146,7, 129,6, 127,7 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,6$ Hz), 125,7, 124,7, 124,4, 120,4. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,78 (t, 3F, $J = 10,13$ Hz), 109,99 (m, 2F), -121,50 (m, 2F), -121,80 (m, 2F), -122,79 (m, 2F), -126,10 (m, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{F}_{13}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 564,0991 y encontrado de 564,1004.

4-Perfluorociltrifenilamina (21)



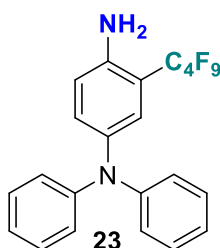
La 4-perfluorociltrifenilamina (**21**) se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento del 37% (0,04061 g). RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,37 – 7,35 (d, 2H, $J_o = 8,87$ Hz), 7,33 – 7,30 (m, 4H), 7,16 – 7,11 (m, 6H), 7,06 – 7,04 (d, 2H, $J_o = 8,87$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 151,1, 146,7, 129,6, 127,8 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,4$ Hz), 127,7, 124,7, 124,4, 120,4. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,74 (t, 3F, $J = 9,80$ Hz), -109,75 (m, 2F), -121,24 (m, 2F), -121,79 (m, 6F), -122,68 (m, 2F), -126,07 (m, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{F}_{17}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 664,0928 y encontrado de 664,0925.

4-perfluordeciltrifenilamina (**22**)



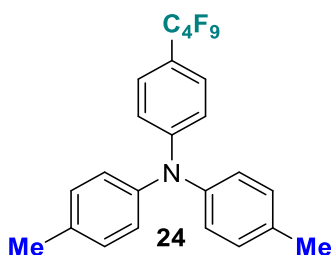
La 4-perfluordeciltrifenilamina (**22**) se como un sólido blanco con un rendimiento del 38% (0,02781 g). RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,37 – 7,35 (d, 2H, $J_o = 8,90$ Hz), 7,33 – 7,30 (m, 4H), 7,16 – 7,11 (m, 6H), 7,06 – 7,05 (d, 2H, $J_o = 8,90$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 151,1, 146,7, 129,6, 127,8 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,5$ Hz), 125,7, 124,4, 124,2, 120,4. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,74 (t, 3F, $J = 9,97$ Hz), -109,76 (t, 2F, $J = 14,53$ Hz), 121,24 (m, 2F), -121,71 (m, 10F), -122,66 (m, 2F), -126,07 (dd, 2F, $J = 14,32$ Hz y $J = 8,18$ Hz). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{F}_{21}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 764,0864 y encontrado de 764,0863.

4-Amino-3-perfluorbutiltrifenilamina (**23**)



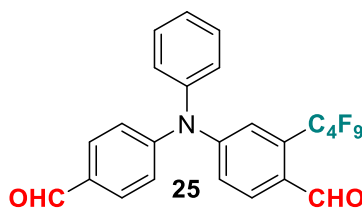
La 4-amino-3-perfluorbutiltrifenilamina (**23**) se obtuvo como un aceite de coloración ámbar con un rendimiento del 34% (0,03251 g). RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,23 – 7,20 (t, 4H, $J_o = 7,74$ Hz), 7,12 (s, 1H), 7,10 – 7,08 (dd, 1H, $J_o = 8,68$ Hz, $J_m = 2,57$ Hz), 7,02 – 7,01 (d, 4H, $J_o = 8,01$ Hz), 6,97 – 6,95 (t, 2H, $J_o = 7,45$ Hz), 6,68 – 6,66 (d, 1H, $J_o = 8,68$ Hz), 4,14 (s, 2H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 147,6, 142,2, 138,4, 131,3, 129,2, 126,3, 124,8, 122,8, 122,2, 119,1. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -,80,91 (t, 3F, $J = 10,10$ Hz), -109,00 (s, 2F), -122,90 (m, 2F), -125,80 (m, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_9\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 479,1164 y encontrado de 479,1181.

Di-4-tolil-4-perfluorbutiltrifenilamina (**24**)



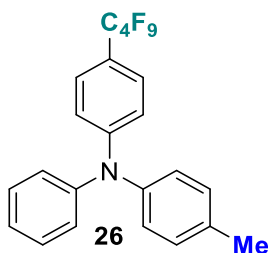
La di-4-tolil-4-perfluorbutiltrifenilamina (**24**) se obtuvo como un aceite amarillo pálido con un rendimiento del 36% (0,03536 g). RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,32 – 7,31 (d, 2H, $J_o = 8,57$ Hz), 7,13 – 7,11 (d, 4H, $J_o = 8,06$ Hz), 7,05 – 7,04 (d, 4H, $J_o = 8,36$ Hz), 6,99 – 6,98 (d, 2H, $J_o = 8,70$ Hz), 2,34 (s, 6H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 151,4, 144,1, 134,3, 130,2, 127,6, 125,9, 123,7, 119,1, 20,9. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -81,03 (t, 3F, $J = 9,90$ Hz), -109,92 (t, 2F, $J = 13,63$ Hz), -122,77 (m, 2F), -125,64 (td, 2F, $J = 12,91$ Hz y $J = 3,26$ Hz). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{F}_9\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 492,1368 y encontrado de 492,1370.

4-((4-Formilfenil)(fenil)amino)-2-perfluorbutilbenzaldehido (**25**)



El 4-((4-formilfenil)(fenil)amino)-2-perfluorbutilbenzaldehido (**25**) se obtuvo como un aceite amarillo pálido con un rendimiento del 5% (0,00519 g). RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 10,18 (s, 1H), 9,93 (s, 1H), 8,08 – 8,07 (d, 1H, $J_o = 8,62$ Hz), 7,83 – 7,81 (d, 2H, $J_o = 8,62$ Hz), 7,44 – 7,41 (t, 2H, $J_o = 7,87$ Hz), 7,32 – 7,28 (m, 3H), 7,22 – 7,21 (d, 2H, $J_o = 8,43$ Hz), 7,18 – 7,16 (d, 2H, $J_o = 7,19$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 190,5, 187,9, 151,1, 144,8, 132,2, 131,5, 131,1, 131,1, 130,4, 129,3, 127,0, 126,9, 124,6, 123,5, 120,9. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,90 (t, 3F, $J = 9,70$ Hz), -102,90 (t, 2F, $J = 14,40$ Hz), -121,80 (m, 2F), -125,60 (m, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{F}_9\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 520,0954 y encontrado de 520,0937.

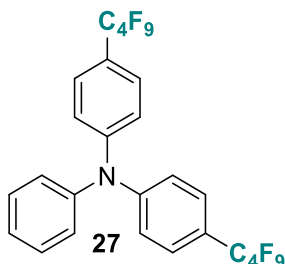
4-Perfluorbutil-N-fenil-N-(p-tolil)anilina (**26**)



La 4-perfluorbutil-N-fenil-N-(p-tolil)anilina (**26**) se obtuvo como un aceite amarillo claro con un rendimiento del 38% (0,03631 g). RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,35 – 7,33 (d, 2H, $J_o = 8,46$ Hz), 7,31 – 7,28 (t, 2H, $J_o = 7,09$ Hz), 7,14 – 7,13 (d, 4H, $J_o = 7,94$ Hz), 7,11 – 7,08 (t, 1H, $J_o = 7,52$ Hz), 7,06 – 7,04 (dd, 2H, $J_o = 8,42$ Hz y $J_m = 1,51$ Hz), 7,03 – 7,01 (d, 2H, $J_o = 8,62$ Hz), 2,35 (s, 3H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 151,6, 147,1, 144,4, 134,9, 130,7, 129,9, 128,1 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,2$ Hz), 126,5, 125,8, 124,6, 123,6, 120,2, 21,3. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -81,02 (t, 3F, $J = 9,67$ Hz), -109,94 (m, 2F),

-122,72 (m, 2F), -125,58 (m, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $C_{23}H_{17}F_9N$ $[M+H]^+$ de 478,1217 y encontrado de 478,1220.

4,4'-diperfluorbutiltrifenilamina (27)



La 4,4'-diperfluorbutiltrifenilamina (**27**) se obtuvo como un aceite amarillo pálido con un rendimiento del 20% (0,0272 g). RMN ^1H (600 MHz, $CDCl_3$): δ : 7,45 – 7,44 (d, 4H, J_o = 8,59 Hz), 7,38 – 7,35 (t, 2H, J_o = 8,36 Hz), 7,23 – 7,19 (tt, 1H, J_o = 7,23 Hz y J_m = 1,17 Hz), 7,16 – 7,14 (m, 6H). RMN ^{13}C $\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 150,9 MHz): δ : 150,6, 146,3, 130,4, 128,6 (t, $^3J_{CF}$ = 6,4 Hz), 126,9, 126,0, 123,0, 122,0. RMN ^{19}F ($CDCl_3$, 470,6 MHz): δ : -81,00 (t, 6F, J = 9,77 Hz), -110,30 (td, 4F, J = 13,47 Hz y J = 3,15 Hz), -122,69 (q, 4F, J = 10,04 Hz), -125,57 (td, 4F, J = 12,89 Hz y J = 3,50 Hz). HRMS (APCI, m/z) calculado para $C_{26}H_{14}F_{18}N$ $[M+H]^+$ de 682,0839 y encontrado de 682,0809.

6.4 Procedimiento general para la preparación de carbazoles por irradiación directa con luz de 254 nm.

La irradiación directa de las trifenilaminas (**1** – **16**) se realizó en escala preparativa usando acetonitrilo grado HPLC como solvente. Para la irradiación de las trifenilaminas (**1** – **16**) se prepararon soluciones de una determinada concentración y se irradiaron en tubos de cuarzo de 80 mL o 4 mL con tapa de teflón, según se muestra en la Tabla 6.1. La irradiación se realizó con agitación constante en un reactor provisto con 6 lámparas de Hg (lámpara germicida de 18 W con λ igual a 254 nm). En la Tabla 6.2 se muestra la concentración de cada una de las trifenilaminas irradiadas, el tubo de cuarzo usado y el tiempo de reacción.

Tabla 6.2. Concentración de trifenilaminas (**1** – **16**) irradiadas y tiempo de irradiación.

Trifenilamina	C (mM)	Tiempo de irradiación (h)	Volumen de tubo de cuarzo
1	26,8	16	4
2	19,7	9	4
3	0,52	19	80
4	10,1	4	4
5	0,13	32	80
6	0,13	30	80

7	0,12	52	80
8	27,2	13	4
9	0,35	11	80
10	0,13	48	80
11	0,13	55	80
12	0,13	55	80
13	25,9	10	4
14	0,13	45	80
15	0,13	55	80
16	0,13	53	80

Finalizado el tiempo de irradiación de cada trifenilamina, la mezcla de fotorreacción se evaporó a presión reducida. Los crudos de cada reacción se purificaron por cromatografía por placa preparativa o cromatografía en columna, usando como fase móvil hexanos (100%) o mezclas de hexanos/acetato de etilo y sílica gel como fase estacionaria.

6.5 Procedimiento general para el seguimiento en el tiempo de la irradiación directa con luz de 254 nm de trifenilaminas a través de espectroscopia de absorción UV visible.

Se prepararon soluciones en acetonitrilo, metanol, éter dietílico y ciclohexano de las trifenilaminas (**1** – **16**) de concentración igual a 5×10^{-5} M. Se registró el espectro de absorción UV visible de cada una de estas soluciones (espectro a tiempo cero) y luego dichas soluciones se irradiaron a diferentes tiempos, registrando los espectros de absorción UV visible luego de cada intervalo de irradiación. Las irradiaciones se llevaron a cabo en una celda de cuarzo (1 cm x 1 cm) a temperatura ambiente en un reactor provisto con 3 lámparas de Hg (lámpara germicida de 18 W con λ igual a 254 nm).

Este procedimiento se repitió para la irradiación directa en acetonitrilo de las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**3**) y (**4**) con luz de 366 nm.

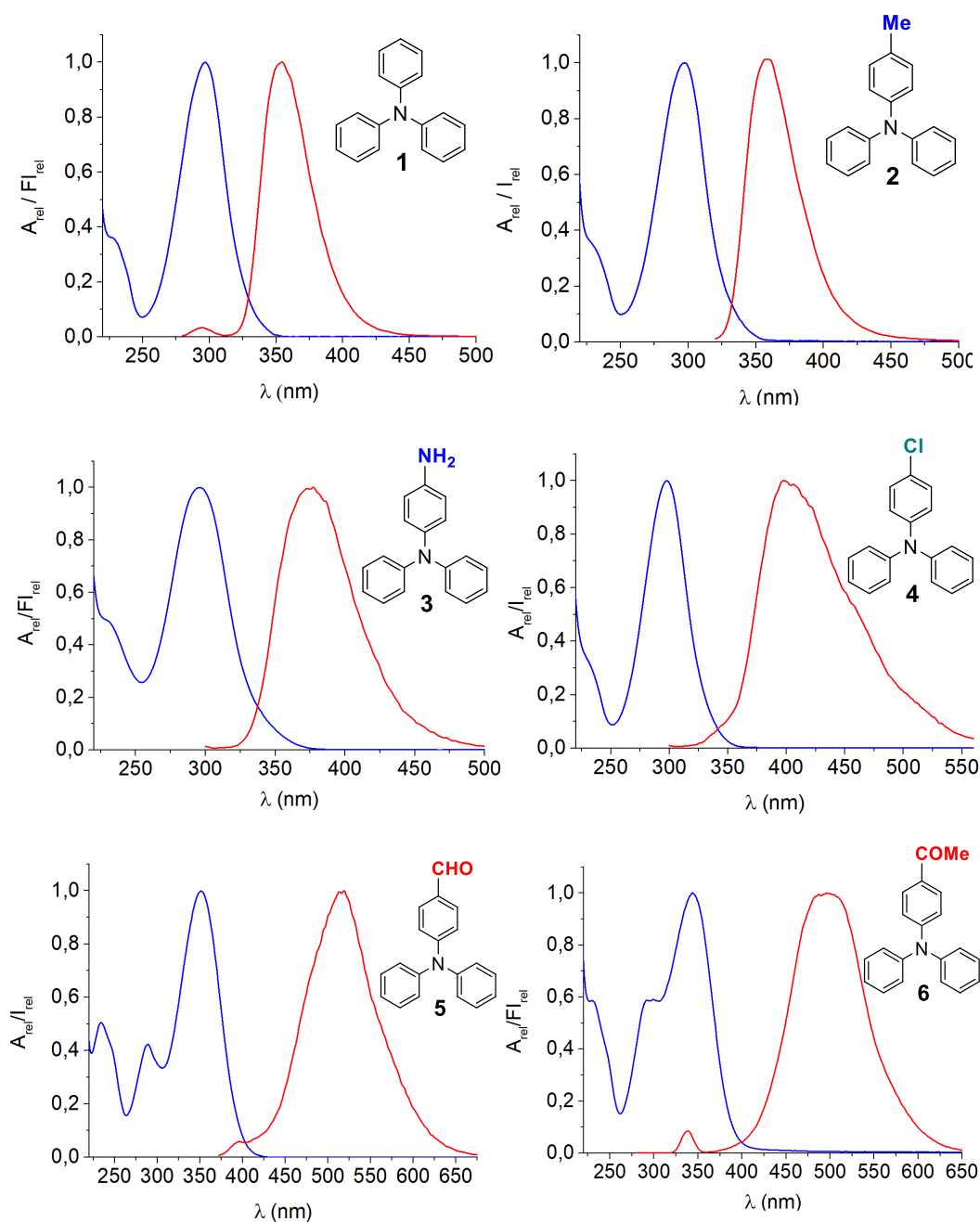
6.6 Procedimiento general para la determinación de espectros de emisión fluorescente de trifenilaminas y carbazoles.

Se prepararon soluciones de concentración igual a 5×10^{-5} M de las trifenilaminas (**1** – **22**), (**24**), (**26**) y (**27**) en el solvente de interés (acetonitrilo, metanol, éter dietílico, ciclohexano o acetona) y se registraron los espectros de emisión fluorescente. Para la trifenilamina (**1**) y las trifenilaminas sustituidas con grupos amino, metoxilo, metilo, cloro y cadenas perfluoralquiladas se seleccionó como longitud de onda de excitación igual a 290 nm. Por otro lado, para las trifenilaminas sustituidas con grupos formilo y acetilo, la

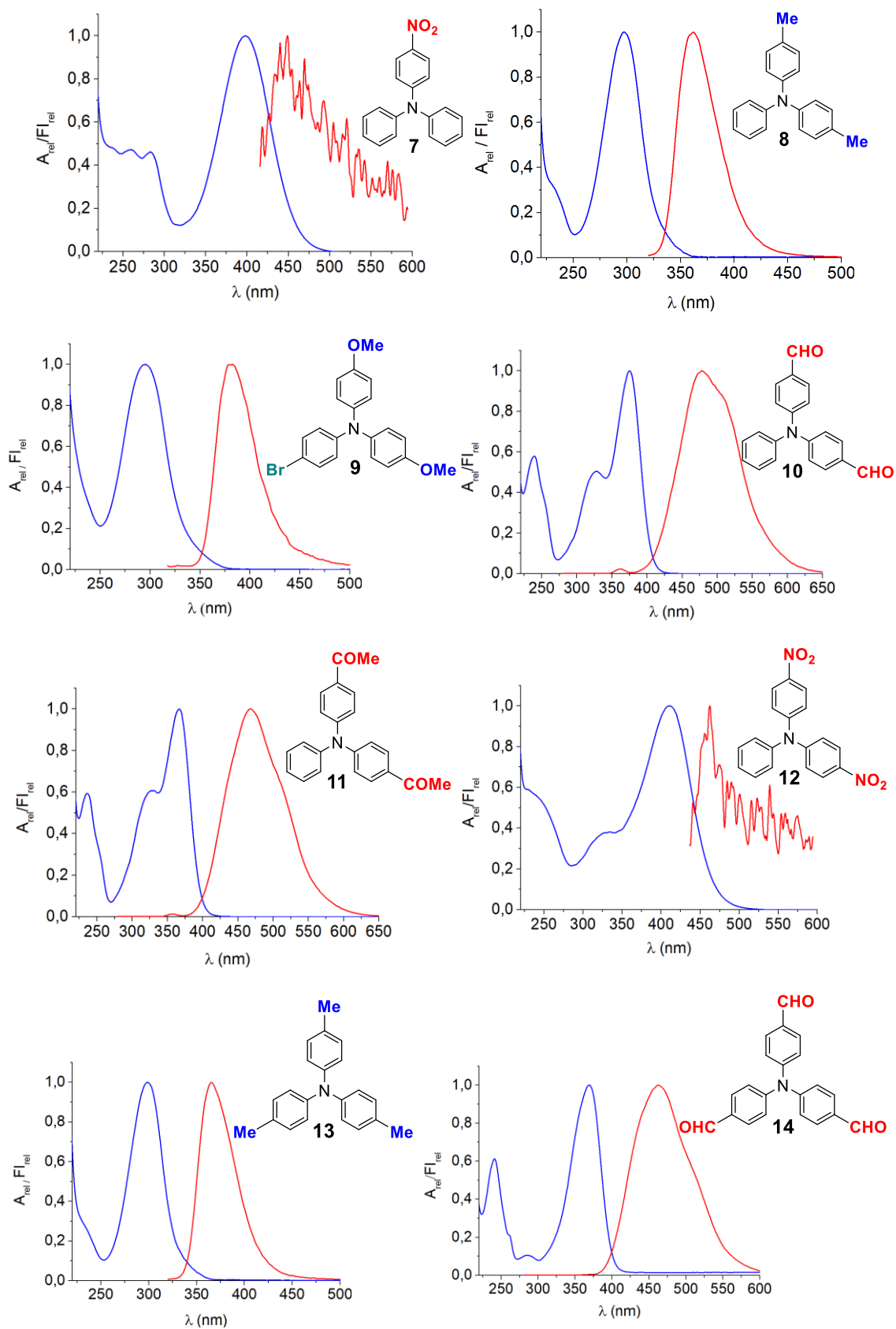
longitud de onda de excitación fue de 350 nm mientras que para las trifenilaminas nitradas fue de 400 nm.

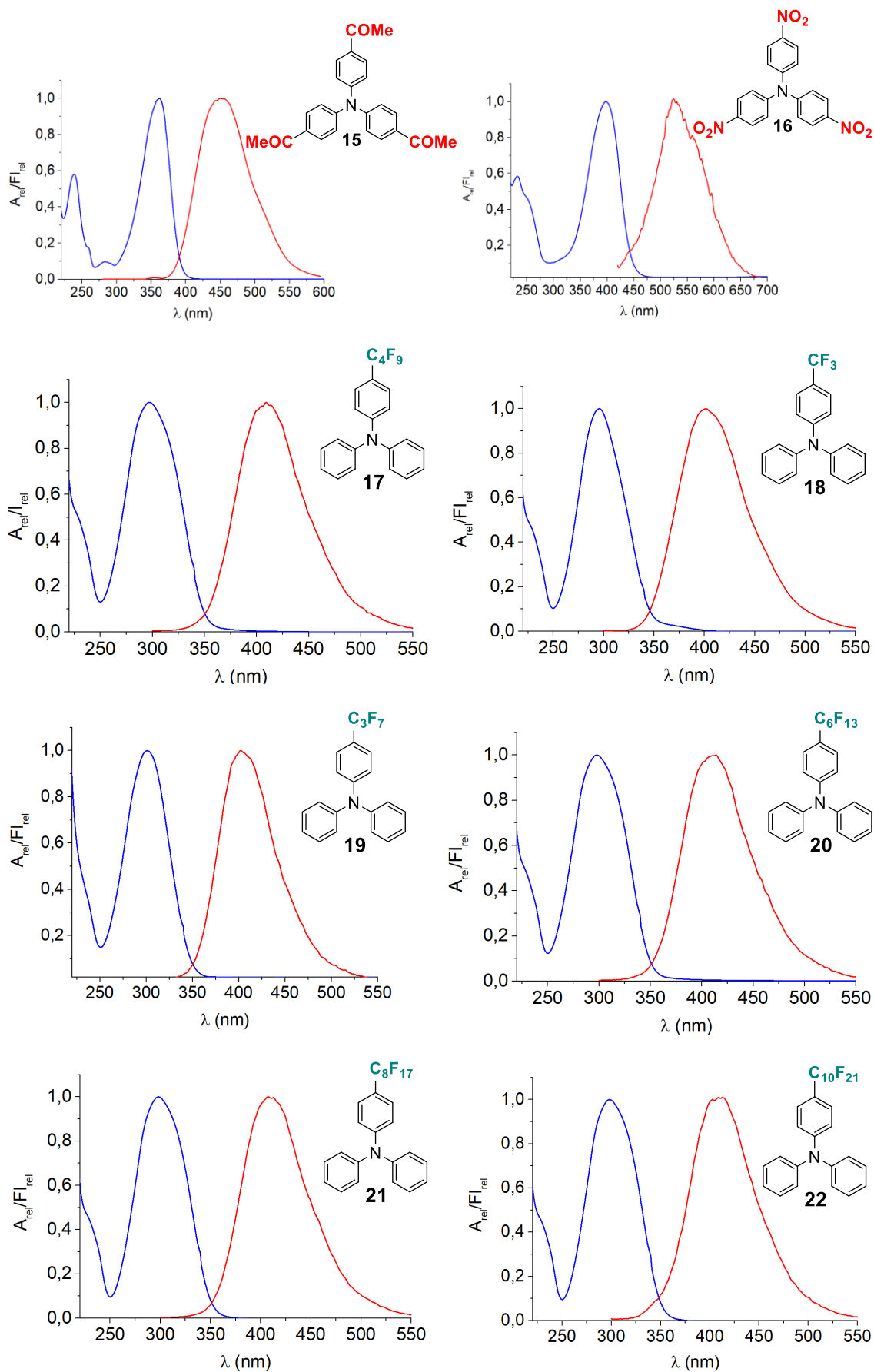
Los espectros de emisión fluorescente de los carbazoles (**1a**) y los carbazoles perfluoralquilados se registrados a partir de soluciones de concentración 5×10^{-5} M en acetonitrilo. Para estos carbazoles la longitud de onda de excitación seleccionada fue de 280 nm.

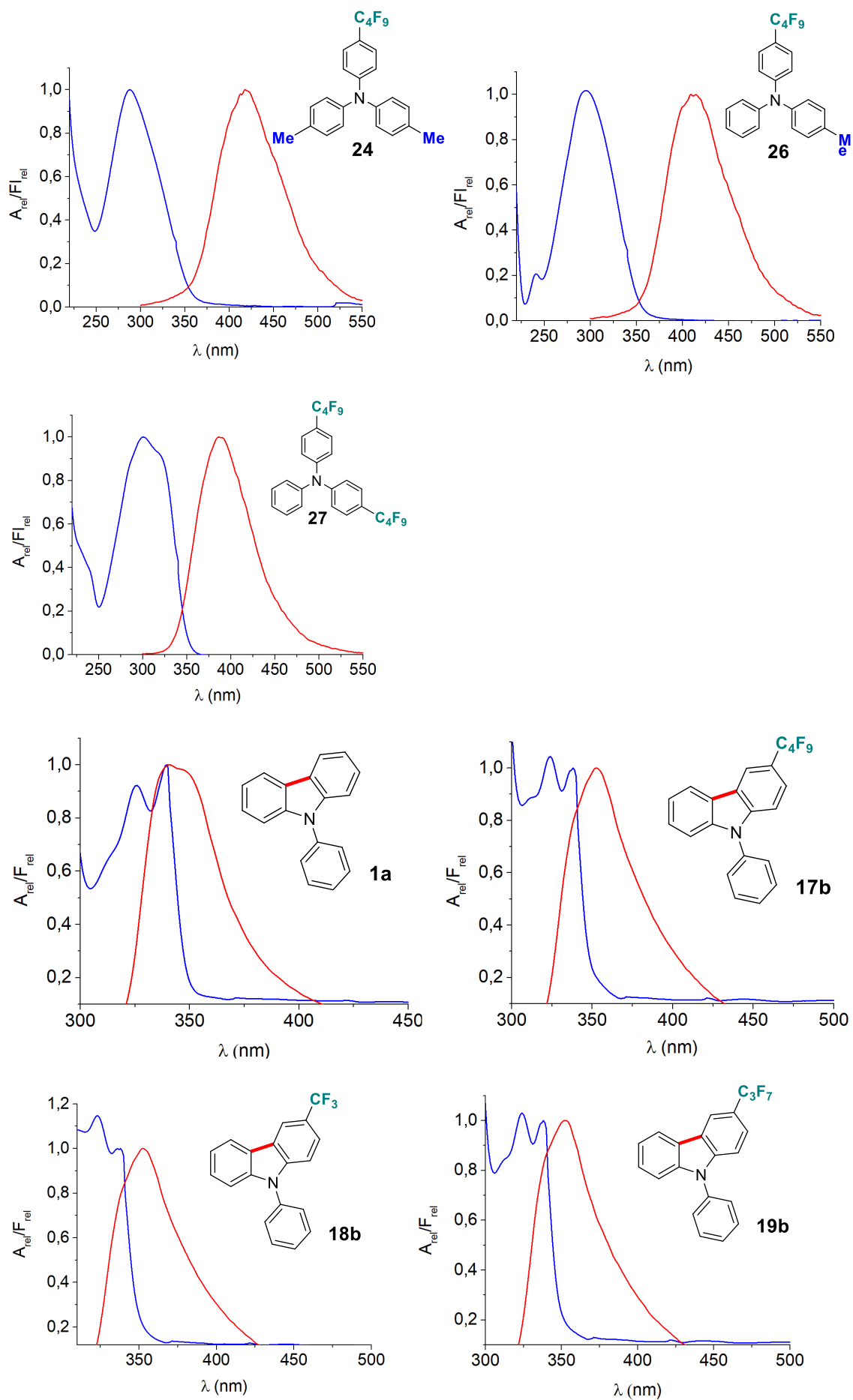
6.7 Espectros normalizados de absorción UV visible (línea azul) y de emisión fluorescente (línea roja) de trifenilaminas (1 – 22), (24), (26) y (27) y carbazoles (1^a), (17b – 22b), (24b), (26b/226c) y (27b) registrados en acetonitrilo.

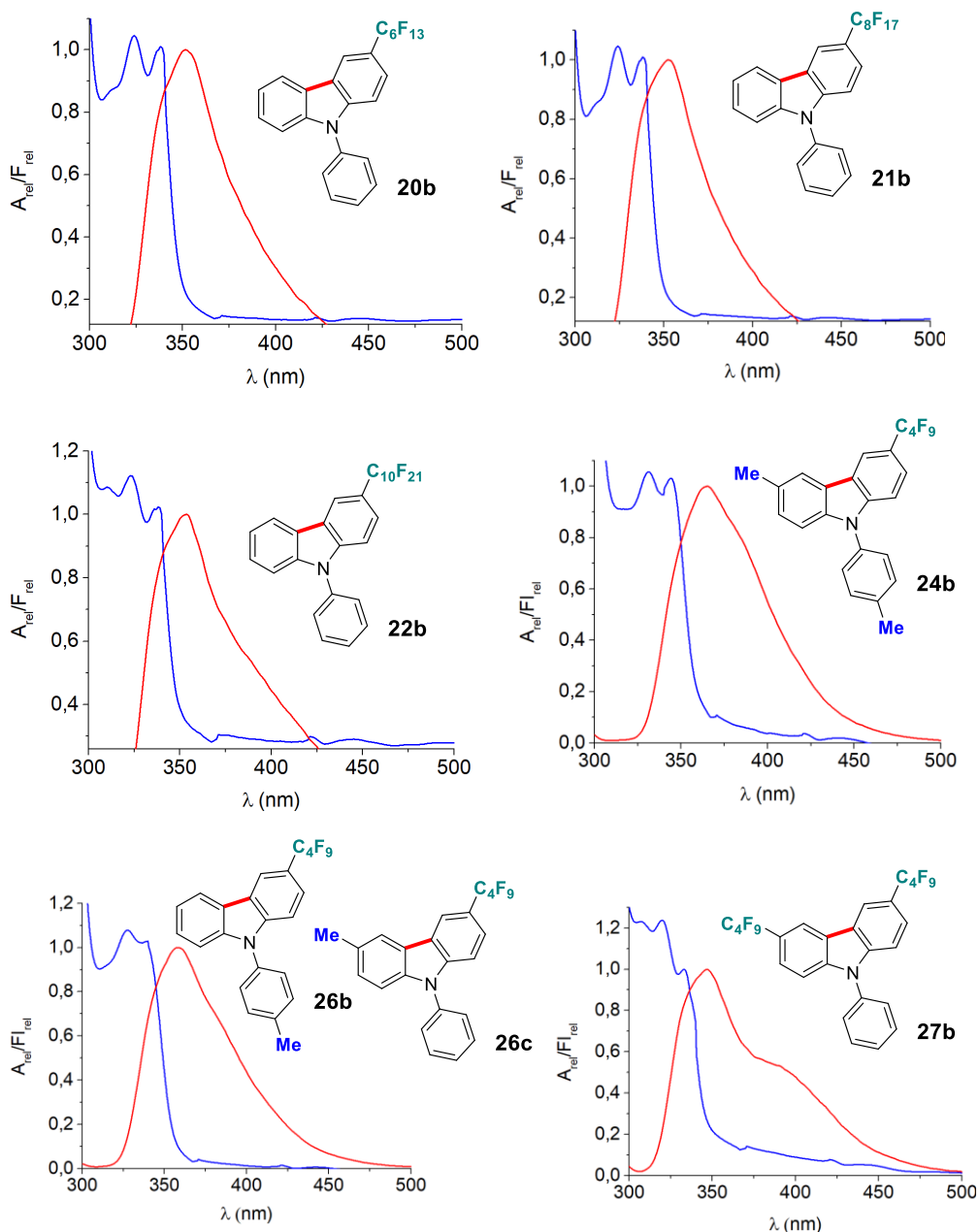


Capítulo 6 – Detalles experimentales y caracterización de compuestos.









6.8 Procedimiento para la determinación de los perfiles de consumo relativo de las trifenilaminas (1 – 16) y constantes cinéticas de consumo (k) por espectroscopía de absorción UV visible.

A partir de los espectros de absorción UV visible registrados a diferentes tiempos para la irradiación de cada una de las trifenilaminas en los solventes (metanol, acetonitrilo, éter dietílico y ciclohexano) se construyeron perfiles de consumo relativo en el tiempo. Para construir estos perfiles se registró la absorbancia de cada trifenilamina (**1 – 16**) a la longitud de onda de menor energía (λ_{abs}^M) a tiempo cero (A_0) y a diferentes tiempos de irradiación (A). Con estos valores se construyeron perfiles de consumo relativo, graficando $A_{rel} = A/A_0$ versus el tiempo de irradiación.

La determinación de las constantes cinéticas de consumo (k) de las trifenilaminas (**1** – **16**) se realizó graficando el $\ln(A_{rel})$ versus el tiempo de irradiación permitiendo linealizar los perfiles de consumo de las trifenilaminas previamente obtenidos describiendo un proceso de primer orden. La aplicación de un ajuste lineal a los datos linealizados permitió determinar el valor de las constantes de velocidad de consumo (k) a partir de los valores de la pendiente para cada trifenilamina.

6.9 Procedimiento general para el análisis por HPLC de las mezclas producto de la irradiación directa con luz de 254 nm de trifenilaminas.

Se prepararon soluciones de las trifenilaminas (**1** – **16**) en acetonitrilo grado HPLC de concentración igual a 5×10^{-5} M. Cada una de las soluciones se inyectó en el HPLC usando como fase móvil acetonitrilo (100%) o mezclas de acetonitrilo y agua con un flujo isocrático entre 0,600 mL/min y 1,000 mL/min. Las variables de fase móvil y flujo se modificaron de acuerdo con la trifenilamina analizada, buscando siempre obtener un cromatograma en el que el tiempo de retención de la trifenilamina no superara los 10 min. Cada una de las condiciones y tiempos de retención se registraron para cada una de las trifenilaminas. Las mezclas de fotorreacción a tiempo final de cada trifenilamina en cada solvente (acetonitrilo, metanol, éter dietílico y ciclohexano) se inyectaron en el HPLC usando las condiciones cromatográficas obtenidas para cada trifenilamina correspondiente. En el caso de las mezclas de fotorreacción obtenidas en ciclohexano y éter dietílico, primero se evaporó el solvente a presión reducida, luego se llevó a volumen con acetonitrilo y se inyectó en el HPLC.

Para el análisis cromatográfico de las mezclas de irradiación de las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**3**), (**4**), (**8**), (**9**) y (**13**) se ajustó la longitud de onda del detector a 291 nm, mientras que para las trifenilaminas (**5**), (**6**), (**7**), (**10**), (**11**), (**12**), (**14**), (**15**) y (**16**) la longitud de onda del detector se fijó a 350 nm.

En el caso de las trifenilaminas que dieron una mezcla de carbazoles *endo/exo* como principales fotoproductos para determinar la proporción de regioisómeros en algunos casos se tuvieron que modificar las condiciones cromatográficas para obtener una buena resolución de dichos compuestos. La fase móvil usada fue de MeOH-H₂O en proporción 90/10 con un flujo de 0,450 mL/min.

6.10 Supresión (*quenching*) de la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**4**), (**8**) y (**13**) en diferentes solventes con TMDO.

Se prepararon soluciones de concentración igual a 5×10^{-3} M de las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**4**), (**8**) y (**13**) en metanol, acetonitrilo y éter dietílico. Por otro lado, se prepararon soluciones de concentración igual a 1×10^{-3} M de TMDO (*N,N,N,N*-tetrametil-1,2-diazetina óxido) en los mismos solventes. A partir de estas soluciones se realizaron las

diluciones necesarias en cada experimento para cumplir la condición de tener un volumen total de solución o mezcla de 2 mL que contenga una concentración igual a 5×10^{-5} M de la trifenilamina y concentraciones del “quencher” TMDO crecientes entre 0 μ M y 2500 μ M, tal como se describe a continuación.

La irradiación de las muestras se realizó usando un reactor provisto de dos lámparas de 43 cm con longitud de onda de emisión de 310 nm y una cubeta de cuarzo de (1 cm x 1 cm) con todas sus caras transparentes. Para determinar las constantes cinéticas de velocidad de consumo de las trifenilaminas en ausencia de “quencher” (k_0) se tomó una alícuota de 200 μ L de cada trifenilamina y se llevó a un volumen final de 2 mL (concentración final igual a 5×10^{-5} M). Luego se irradió cada trifenilamina durante 10 min, registrando los espectros de absorción UV visible cada 0,5 min y a partir de los datos obtenidos se determinó la k_0 de cada trifenilamina. Para las irradiaciones de las trifenilaminas con adición de “quencher” se midieron 200 μ L de cada trifenilamina y mezclaron con cantidades crecientes de “quencher” (20, 30, 50, 75, 100 y 200 μ L) en cada experimento. Luego se agregó solvente hasta completar los 2 mL de mezcla. Cada mezcla se irradió durante 10 min, registrando los espectros de absorción UV visible cada 0,5 min y a partir de los datos obtenidos se determinó la k_q .

Finalmente, para cada trifenilamina y en cada solvente se graficó la relación k_0/k_q versus la concentración molar de TMDO. A través de un ajuste lineal por cuadrados mínimos se obtuvieron líneas rectas, cuyo valor de pendiente es igual a la constante de Stern-Volmer (K_{SV}) para cada trifenilamina.

6.11 Procedimiento general para la preparación de carbazoles por fotosensibilización de trifenilaminas en acetona con luz de 310 nm.

La reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm en escala preparativa de las trifenilaminas se realizó irradiando soluciones de diferente concentración de las trifenilaminas en acetona, tal como se describe a continuación.

Para las trifenilaminas (1), (2), (3), (4), (8), (9) y (13) en un tubo de cuarzo de 10 mL provisto de tapa y un agitador magnético se agregaron 5 mL de una solución de concentración igual a 0,02 M de la trifenilamina en acetona. La solución fue irradiada en un reactor con luz de 310 nm (2 lámparas de 43 cm de longitud) durante 7 horas con agitación constante. Luego de transcurrido el tiempo de reacción, se evaporó el solvente a presión reducida y el producto se purificó mediante cromatografía por placa preparativa o cromatografía en columna, usando hexanos como fase móvil.

Para la trifenilaminas (5 – 7) y (17 – 24), (26) y (27) en un tubo de cuarzo de 80 mL provisto con tapa y un agitador magnético se agregaron 50 mL de una solución de

concentración igual a 0,001 M de la trifenilamina en acetona. La solución fue irradiada por 16 horas con agitación constante en un reactor con luz de 310 nm (2 lámparas de 43 cm de longitud). Luego de transcurrido el tiempo de reacción, se evaporó el solvente a presión reducida y el producto fue purificado por cromatografía de placa preparativa o cromatografía en columna, usando hexanos como fase móvil.

6.12 Seguimiento por HPLC de la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm de trifenilaminas.

Se prepararon soluciones de concentración 5×10^{-5} M de las trifenilaminas (**1** – **7**), (**8**), (**9**), (**13**), (**17** – **24**), (**26**) y (**27**) en acetona. Se registró el cromatograma de cada una de las trifenilaminas a tiempo cero de irradiación. Cada una de las soluciones se inyectó en el HPLC usando como fase móvil acetonitrilo (100%) o mezclas de acetonitrilo y agua con un flujo isocrático entre 0,600 mL/min y 0,800 mL/min. Las variables de fase móvil y flujo se modificaron de acuerdo con la trifenilamina analizada, buscando siempre obtener un cromatograma en el que el tiempo de retención de la trifenilamina no superara los 20 min. Cada una de las condiciones y tiempos de retención se registraron para cada una de las trifenilaminas. Luego se registraron los cromatogramas de las mezclas de fotorreacción de cada trifenilamina a diferentes tiempos de irradiación de cero hasta 300 min dependiendo de la trifenilamina irradiada.

Para el análisis cromatográfico de la mezcla de irradiación de las trifenilaminas (**1**), (**2**), (**3**), (**4**), (**8**), (**9**), (**13**) y las trifenilaminas perfluoralquiladas (**17** – **24**), (**26**) y (**27**) se ajustó la longitud de onda del detector a 291 nm, mientras que para las trifenilaminas (**5**), (**6**) y (**7**) la longitud de onda del detector se fijó en 350 nm.

En el caso de las trifenilaminas que dieron una mezcla de carbazoles *endo/exo* se tuvieron que modificar las condiciones cromatográficas para obtener una buena resolución de dichos regioisómeros para determinar la proporción de los mismos. La fase móvil usada fue de MeOH-H₂O en proporción 90/10 con un flujo de 0,450 mL/min.

6.13 Procedimiento para la determinación de los perfiles de consumo relativo de las trifenilaminas (**1** – **16**) y constantes cinéticas de consumo (*k*) para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada de trifenilaminas.

Partiendo de un análisis similar al realizado para el seguimiento de la reacción electrociclación [6 π] fotoinducida por espectroscopia de absorción UV visible, para la determinación de los perfiles cinéticos de la reacción fotosensibilizada se usaron los cromatogramas de cada trifenilamina obtenidos luego de cada irradiación.

Los perfiles de consumo de trifenilamina $A_{rel} = A/A_0$ para la reacción de electrociclación [6 π] fotosensibilizada con luz de 310 nm de las trifenilaminas se construyeron a partir

del área de la banda de la trifenilamina en el cromatograma a tiempo cero de irradiación (A_0) y el área de dicha banda a diferentes tiempos de irradiación (A). Con estos datos se determinó el área relativa $A_{rel} = A/A_0$ y se graficó en función del tiempo de irradiación, obteniendo así el perfil de consumo de cada trifenilamina.

La determinación de las constantes cinéticas de consumo de las trifenilaminas estudiadas se realizó graficando $\ln(A_{rel})$ versus el tiempo de irradiación. Las curvas obtenidas correspondieron a líneas rectas que describen una cinética de primer orden. Las constantes cinéticas de consumo (k) se obtuvieron a partir de la pendiente luego de realizar un ajuste lineal sobre la recta obtenida para cada trifenilamina para la reacción fotosensibilizada en acetona con luz de 310 nm.

6.14 Rendimientos químicos para la irradiación directa en acetonitrilo ($\lambda_{exc} = 254$ nm) y fotosensibilizada en acetona ($\lambda_{exc} = 310$ nm) de trifenilaminas sustituidas^a

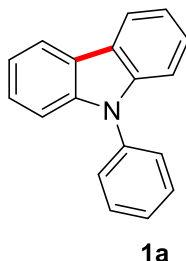
Trifenilamina	MeCN a 254 nm			Acetona a 310 nm		
	<i>R</i> (%)	<i>Exo</i> (%)	<i>Endo</i> (%)	<i>R</i> (%)	<i>Exo</i> (%)	<i>Endo</i> (%)
1	78	-	-	98	-	-
2	73	28	72	95	26	74
3	30	86	14	0	-	-
4	51	97	3	48	24	76
5	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-
8	51	56	44	96	66	34
9	32	32	68	80	28	72
13	50	-	-	84	-	-
17	-	-	-	84	15	85
18	-	-	-	93	0	100
19	-	-	-	95	0	100
20	-	-	-	95	0	100
21	-	-	-	96	0	100
22	-	-	-	92	0	100
24	-	-	-	95	0	100
26	-	-	-	81	52 ^b	48
27	-	-	-	78	0	100

^a Rendimiento calculado por HPLC.

^b Referido al regioisómero **exo** respecto al grupo metilo

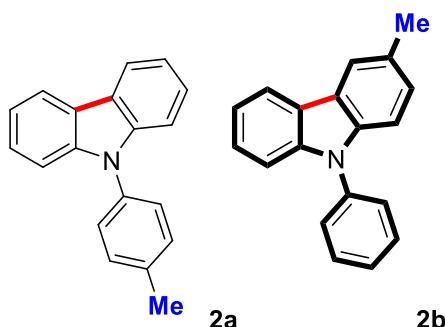
6.15 Caracterización completa de los carbazoles obtenidos por irradiación en acetonitrilo ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$) y fotosensibilizada con acetona ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$) de trifenilaminas sustituidas.

9-Fenil-9*H*-carbazol (1a**)**



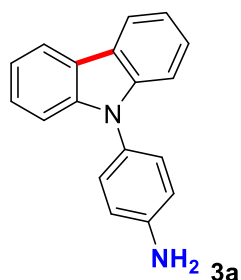
El 9-fenil-9*H*-carbazol (**1a**) se obtuvo como un sólido blanco, pf: 126 – 127 °C. RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ : 8,18 – 8,17 (d, 2H, $J_o = 7,80 \text{ Hz}$), 7,64 – 7,58 (m, 4H), 7,50 – 7,47 (td, 1H, $J_o = 7,23 \text{ Hz}$ y $J_m = 1,42 \text{ Hz}$), 7,45 – 7,41 (m, 4H), 7,33 – 7,30 (m, 2H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[20]

Mezcla de 9-(*p*-tolil)-9*H*-carbazol (2a**) y 3-metil-9-fenil-9*H*-carbazol (**2b**)**



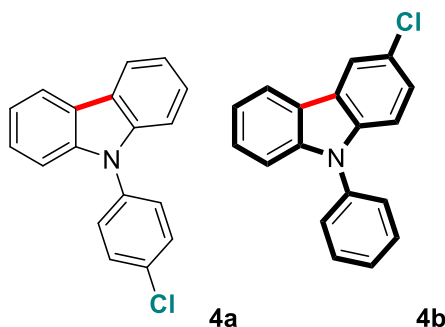
El 9-(*p*-tolil)-9*H*-carbazol (**2a**)-(exo) y el 3-metil-9-fenil-9*H*-carbazol (**2b**)-(endo) se obtuvieron como una mezcla de regioisómeros que no fue posible separar mediante métodos cromatográficos. En dicha mezcla el 3-metil-9-fenil-9*H*-carbazol (**2b**)-(endo) resultó ser el regioisómero mayoritario. La mezcla de carbazoles se obtuvo como un aceite de coloración amarillo pálido. RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃): δ : 8,16 – 8,14 (dt, 0,90H, $J_o = 7,79 \text{ Hz}$ y $J_m = 1,00 \text{ Hz}$)-(2a), 8,12 – 8,11 (dt, 1,02H, $J_o = 7,77 \text{ Hz}$ y $J_m = 1,00 \text{ Hz}$)-(2b), 7,95 – 7,95 (d, 1,01H, $J_m = 1,84 \text{ Hz}$)-(2b), 7,61 – 7,56 (m, 4,09H)-(2b), 7,47 – 7,44 (m, 1,97H)-(2a/2b), 7,42 – 7,37 (m, 5,73H)-(2a/2b), 7,32 – 7,31 (d, 1,11H, $J_o = 8,32 \text{ Hz}$)-(2b), 7,30 – 7,26 (m, 3,03H)-(2a/2b), 7,25 – 7,23 (dd, 1,30H, $J_o = 8,54 \text{ Hz}$ y $J_m = 1,92 \text{ Hz}$)-(2a), 2,56 (s, 3,02H)-(2b), 2,50 (s, 1,31H)-(2a). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para estos compuestos.[20], [21].

9-(4-Aminofenil)-9*H*-carbazol (3a)



El 9-(4-aminofenil)-9*H*-carbazol (**3a**)-(exo) se obtuvo como un sólido gris. RMN ^1H (600 MHz, DMSO- d_6): δ : 8,27 - 8,26 (dd, 2H, $J_o = 8,00$ Hz), 7,49 - 7,42 (t, 2H, $J_o = 8,00$ Hz), 7,26 - 7,24 (t, 4H, $J_o = 7,50$ Hz), 7,19 - 7,18 (d, 2H, $J_o = 9,00$ Hz), 6,87 - 6,80 (d, 2H, $J_o = 9,00$ Hz), 5,57 (s, 2H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para estos compuestos.[22]

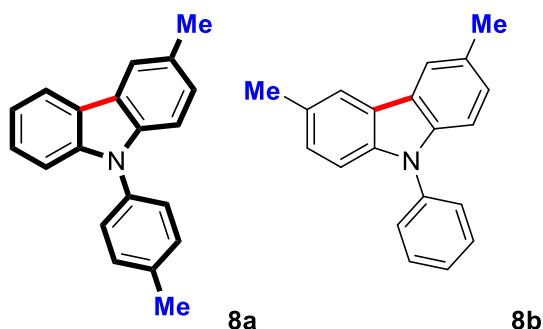
9-(4-Clorofenil)-9*H*-carbazol (4a) y 3-cloro-9-fenil-9*H*-carbazol (4b)



El 9-(4-clorofenil)-9*H*-carbazol (**4a**)-(exo) se obtuvo como un aceite amarillo pálido. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,16 - 8,14 (dt, 2H, $J_o = 7,77$ Hz y $J_m = 1,01$ Hz), 7,62 - 7,60 (m, 2H), 7,58 - 7,56 (m, 2H), 7,41 - 7,40 (m, 4H), 7,30 - 7,27 (m, 2H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[20]

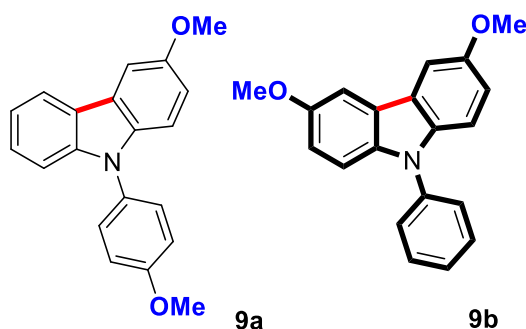
El 3-cloro-9-fenil-9*H*-carbazol (**4b**)-(endo) se obtuvo como un aceite amarillo pálido. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,11 - 8,10 (m, 2H), 7,65 - 7,58 (m, 2H), 7,56 - 7,52 (m, 2H), 7,52 - 7,45 (m, 2H), 7,41 - 7,40 (dt, 1H, $J_o = 8,30$ Hz y $J_m = 1,00$ Hz), 7,37 - 7,35 (dd, 1H, $J_o = 8,70$ Hz y $J_m = 2,00$ Hz), 7,35 - 7,28 (m, 2H). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[20],[21]

Mezcla de 3-metil-9-(4-metilfenil)-9*H*-carbazol (8a) y 3,6-dimetil-9-fenil-9*H*-carbazol (9b)



El 3-metil-9-(4-metilfenil)-9*H*-carbaol (**8a**)-(exo) y el 3,6-dimetil-9-fenil-9*H*-carbazol (**8b**)-(endo) se obtuvieron como una mezcla de regioisómeros que no fue posible separar mediante métodos cromatográficos. En dicha mezcla el 3-metil-9-(4-metilfenil)-9*H*-carbaol (**8a**)-(exo) resultó ser el regioisómero mayoritario. La mezcla de carbazoles se obtuvo como un aceite amarillo. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,11 – 8,10 (dt, 1,00 H, $J_o = 7,76$ Hz y $J_m = 1,00$ Hz)-(8a), 7,94 – 7,94 (d, 0,98H, $J_m = 1,72$ Hz)-(8b), 7,91 – 7,90 (d, 0,89H, $J_m = 1,74$ Hz)-(8a), 7,60 – 7,53 (m, 2,08H)-(8b), 7,45 – 7,43 (m, 2,56H)-(8a/8b), 7,40 – 7,35 (m, 4,32H)-8a/8b, 7,31 – 7,30 (d, 0,92H, $J_o = 8,32$ Hz)-(8b), 7,29 – 7,20 (m, 5,80H)-(8a/8b), 2,553 (s, 3,00H)-(8b), 2,554 (s, 2,76H)-(8a), 2,49 (s, 3,06H)-(8a). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para estos compuestos.[23],[24]

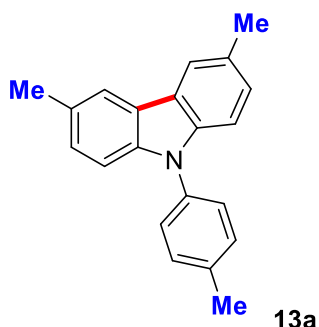
Mezcla de 3-metoxi-9-(4-metoxifenil)-9*H*-carbazol (9a) y 3,6-dimetoxi-9-fenil-9*H*-carbazol (9b)



El 3-metoxi-9-(4-metoxifenil)-9*H*-carbaol (**9a**)-(exo) y el 3,6-dimetoxi-9-fenil-9*H*-carbazol (**9b**)-(endo) se obtuvieron como una mezcla de regioisómeros que no fue posible separar mediante métodos cromatográficos. En dicha mezcla el 3,6-dimetoxi-9-fenil-9*H*-carbazol (**9b**)-(endo) resultó ser el regioisómero mayoritario. La mezcla de carbazoles se obtuvo como un aceite amarillo. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,10 – 8,08 (d, 0,45H, $J_o = 7,83$ Hz)-(9a), 7,61 – 7,53 (m, 6,52H)-(9a/9b), 7,45 – 7,42 (m, 2,59H)-(9a/9b), 7,34 – 7,33 (m, 2,48H)-(9a/9b), 7,25 – 7,22 (m, 0,67H)-(9a), 7,11 – 7,10 (m, 0,94H)-(9a), 7,05 – 7,03 (dd, 2,54H, $J_o = 9,07$ Hz y $J_m = 2,83$ Hz)-(9b), 3,95 (s, 6H)-(9b), 3,92 – 3,91 (m,

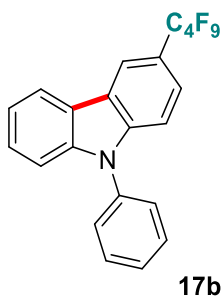
1,17H)-(9a). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para estos compuestos.[25],[24],[21]

3,6-dimetil-(9-metilfenil)-9H-carbazol (**13a**)



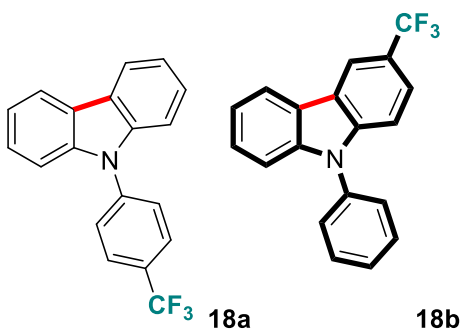
El 3,6-dimetil-(9-metilfenil)-9H-carbazol (**13a**) se obtuvo como un sólido blanco, pf: 105 – 106 °C. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 7,89 (s, 2H), 7,42 – 7,41 (d, 2H, $J_o = 7,88$ Hz), 7,38 – 7,37 (d, 2H, $J_o = 7,99$ Hz), 7,27 – 7,26 (d, 2H, $J_o = 8,31$ Hz), 7,20 – 7,19 (d, 2H, $J_o = 8,27$ Hz), 2,54 (s, 6H), 2,48 (s, 3H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 139,5, 136,9, 135,5, 130,4, 128,8, 127,0, 126,7, 123,3, 120,1, 109,4, 21,4, 21,2.

9-Fenil-3-perfluorbutil-9H-carbazol (**17b**)



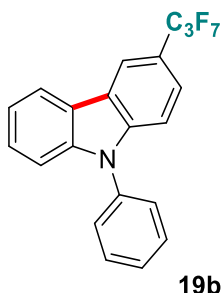
El 9-fenil-3-perfluorbutil-9H-carbazol (**17b**)-(endo) se obtuvo como un aceite amarillo pálido. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,38 – 8,37 (d, 1H, $J_m = 1,77$ Hz), 8,21 – 8,19 (dt, 1H, $J_o = 7,79$ Hz y $J_m = 0,97$ Hz), 7,66 – 7,63 (td, 2H, $J_o = 8,22$ Hz y $J_m = 1,29$ Hz), 7,60 – 7,58 (dd, 1H, $J_o = 8,72$ Hz y $J_m = 1,95$ Hz), 7,57 - 7,55 (m, 2H), 7,53 – 7,51 (td, 1H, $J_o = 7,91$ Hz y $J_m = 1,26$ Hz), 7,49 – 7,45 (m, 2H), 7,43 – 7,41 (dt, 1H, $J_o = 8,27$ Hz y $J_m = 0,98$ Hz), 7,38 – 7,35 (td, 1H, $J_o = 8,02$ Hz y $J_m = 1,02$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 142,5, 141,6, 136,9, 130,1, 128,1, 127,2, 126,1, 124,1 (t, $^3J_{CF} = 6,4$ Hz), 123,2, 122,8, 120,8, 120,6, 120,0 (t, $^2J_{CF} = 24,5$ Hz), 119,6 (t, $^3J_{CF} = 6,9$ Hz), 110,2, 109,8. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,98 (t, 3F, $J = 9,90$ Hz), -108,5 (td, 2F, $J = 12,26$ Hz y $J = 3,12$ Hz), -122,36 (q, 2F, $J = 9,78$ Hz), -125,47 (td, 2F, $J = 12,87$ Hz y $J = 3,30$ Hz). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{F}_9\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 462,0826 y encontrado de 462,0830.

Mezcla de 9-(trifluorometilfenil)-9*H*-carbazol (18a**) y 9-fenil-3-trifluorometil-9*H*-carbazol (**18b**)**



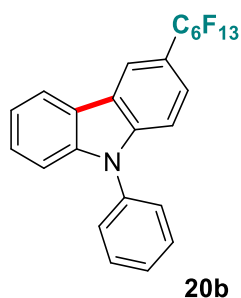
El 9-(trifluorometilfenil)-9*H*-carbazol (**18a**)-(exo) y el 9-fenil-3-trifluorometil-9*H*-carbazol (**18b**) se obtuvieron como una mezcla de regioisómeros amarilla que no pudo resolverse cromatográficamente. Sólo se pudo aislar el 9-fenil-3-trifluorometil-9*H*-carbazol (**18b**)-(endo) que resultó ser el regioisómero mayoritario. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,42 – 8,41 (d, 1H, $J_o = 1,76$ Hz), 8,19 – 8,18 (dd, 1H, $J_o = 7,81$ Hz y $J_m = 0,95$ Hz), 7,66 – 7,62 (m, 3H), 7,56 – 7,51 (m, 3H), 7,49 – 7,41 (m, 3H), 7,37 – 7,34 (td, 1H, $J_o = 7,99$ Hz y $J_m = 1,11$ Hz). Los desplazamientos químicos obtenidos coinciden con los informados en la literatura para este compuesto.[20]

9-Fenil-3-perfluorpropil-9*H*-carbazol (19b**)**



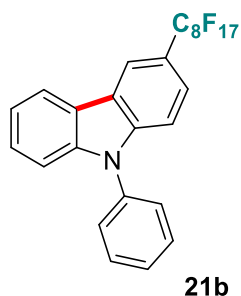
El 9-fenil-3-perfluorbutil-9*H*-carbazol (**19b**)-(endo) se obtuvo como un aceite amarillo pálido. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,37 – 8,36 (d, 1H, $J_m = 2,22$ Hz), 8,21 – 8,19 (dt, 1H, $J_o = 7,83$ Hz y $J_m = 0,97$ Hz), 7,66 – 7,63 (t, 2H, $J_o = 8,30$ Hz), 7,60 – 7,55 (m, 3H), 7,54 – 7,51 (t, 1H, $J_o = 7,39$ Hz), 7,49 – 7,45 (m, 2H), 7,43 – 7,41 (dt, 1H, $J_o = 8,31$ Hz y $J_m = 0,99$ Hz), 7,38 – 7,34 (td, 1H, $J_o = 7,97$ Hz y $J_m = 1,10$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 142,5, 141,6, 136,9, 130,1, 128,1, 127,2, 127,0, 124,0 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,3$ Hz), 123,2, 122,7, 120,8, 102,6, 119,8 (t, $^2J_{\text{CF}} = 24,7$ Hz), 119,5 (t, $^3J_{\text{CF}} = 7,1$ Hz), 110,2, 109,9. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -79,89 (t, 3F, $J = 9,92$ Hz), -109,27 (q, 2F, $J = 9,97$ Hz), -127,07 (s, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{F}_7\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 412,0858 y encontrado de 412,868.

9-Fenil-3-perfluorhexil-9*H*-carbazol (**20b**)



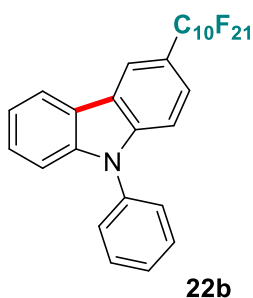
El 9-fenil-3-perfluorhexil-9*H*-carbazol (**20b**)-(endo) se obtuvo como un aceite amarillo pálido. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,37 – 8,36 (d, 1H, $J_m = 1,78$ Hz), 8,21 – 8,19 (dt, 1H, $J_o = 7,76$ Hz y $J_m = 0,98$ Hz), 7,66 – 7,62 (t, 2H, $J_o = 8,29$ Hz), 7,60 – 7,58 (dd, 1H, $J_o = 8,78$ Hz y $J_m = 1,79$ Hz), 7,57 – 7,55 (m, 2H), 7,54 – 7,51 (m, 1H), 7,49 – 7,45 (m, 2H), 7,43 – 7,41 (dt, 1H, $J_o = 8,30$ Hz y $J_m = 0,99$ Hz), 7,38 – 7,34 (td, 1H, $J_o = 8,09$ Hz y $J_m = 1,11$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 142,5, 141,6, 136,9, 130,1, 128,1, 127,2, 126,9, 124,1 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,5$ Hz), 123,2, 122,8, 120,8, 120,6, 120,1, 119,6 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,9$ Hz), 110,2, 109,8. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,76 (t, 3F, $J = 8,73$ Hz), -108,27 (m, 2F), -124,47 (m, 4F), -122,74 (m, 2F), 126,09 (m, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{F}_{13}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 562,0762 y encontrado de 562,0767.

9-Fenil-3-perfluorooctil-9*H*-carbazol (**21b**)



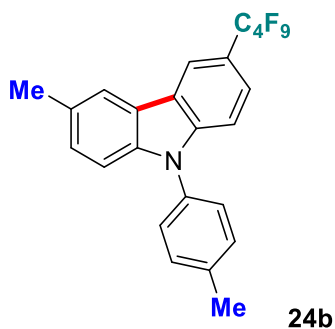
El 9-fenil-3-perfluorooctil-9*H*-carbazol (**21b**)-(endo) se obtuvo como un aceite amarillo pálido. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,38 – 8,37 (d, 1H, $J_m = 1,75$ Hz), 8,21 – 8,19 (d, 1H, $J_o = 7,79$ Hz), 7,66 – 7,62 (t, 2H, $J_o = 7,77$ Hz), 7,60 – 7,58 (dd, 1H, $J_o = 8,63$ Hz y $J_m = 1,75$ Hz), 7,57 – 7,55 (m, 2H), 7,54 – 7,51 (t, 1H, $J_o = 7,37$ Hz), 7,49 – 7,45 (m, 2H), 7,43 – 7,41 (d, 1H, $J_o = 8,18$ Hz), 7,38 – 7,34 (td, 1H, $J_o = 8,05$ Hz y $J_m = 1,07$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 142,5, 141,6, 136,9, 130,1, 128,1, 127,2, 126,9, 124,2 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,3$ Hz), 123,2, 122,8, 120,8, 120,6, 120,1 (t, $^2J_{\text{CF}} = 24,4$ Hz), 119,6 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,9$ Hz), 110,2, 109,8. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,75 (t, 3F, $J = 9,95$ Hz), -108,26 (tt, 2F, $J = 14,91$ Hz y $J = 3,45$ Hz), -121,14 (t, 2F, $J = 14,99$ Hz), -121,45 (m, 2F), -121,82 (m, 2F), -122,67 (m, 2F), -126,07 (m, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{F}_{17}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 662,0698 y encontrado de 662,0687.

9-Fenil-3-perfluordecil-9*H*-carbazol (**22b**)



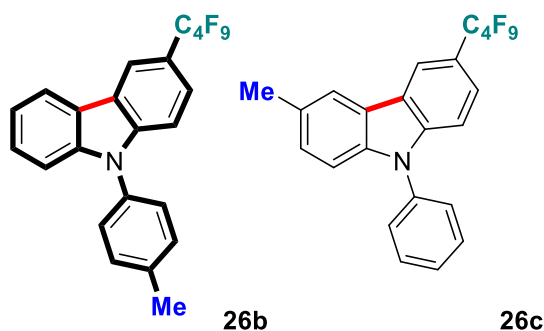
El 9-fenil-3-perfluordecil-9*H*-carbazol (**22b**)-(endo) se obtuvo como un sólido amarillo pálido. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,38 – 8,37 (d, 1H, $J_m = 1,77$ Hz), 8,21 – 8,19 (dt, 1H, $J_o = 7,78$ Hz y $J_m = 0,96$ Hz), 7,66 – 7,62 (m, 2H), 7,60 – 7,58 (dd, 1H, $J_o = 8,74$ Hz y $J_m = 1,77$ Hz), 7,57 – 7,55 (m, 2H), 7,54 – 7,51 (t, 1H, $J_o = 7,37$ Hz), 7,49 – 7,45 (m, 2H), 7,43 – 7,41 (dt, 1H, $J_o = 8,26$ Hz y $J_m = 1,01$ Hz), 7,38 – 7,34 (dt, 1H, $J_o = 8,03$ Hz y $J_m = 1,09$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 142,5, 141,6, 136,9, 130,1, 128,1, 127,2, 126,9, 124,2 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,3$ Hz), 123,2, 122,8, 120,8, 120,6, 120,1 (t, $^2J_{\text{CF}} = 24,5$ Hz), 119,6 (t, $^3J_{\text{CF}} = 7,0$ Hz), 110,2, 109,8. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,74 (t, 3F, $J = 9,94$ Hz), -108,26 (m, 2F), -121,13 (m, 2F), -121,45 (m, 2F), -121,78 (m, 8F), -122,67 (m, 2F), -126,08 (m, 2F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{13}\text{F}_{21}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 762,0634 y encontrado de 762,0629.

3-Metil-6-perfluorbutil-9-(4-metilfenil)-9*H*-carbazol (**24b**)



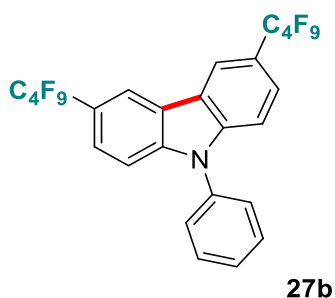
El 3-metil-6-perfluorbutil-9-(4-metilfenil)-9*H*-carbazol (**24b**)-(endo) se obtuvo como un aceite amarillo pálido. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,32 – 8,32 (d, 1H, $J_m = 2,20$ Hz), 7,99 – 7,98 (d, 1H, $J_m = 1,38$ Hz), 7,56 – 7,54 (dd, 1H, $J_o = 8,79$ Hz y $J_m = 1,76$ Hz), 7,42 – 7,40 (m, 5H), 7,28 – 7,28 (d, 2H, $J_m = 1,18$ Hz), 2,56 (s, 3H), 2,50 (s, 3H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 142,8, 140,1, 137,9, 134,4, 130,6, 130,1, 128,2, 126,9, 123,9, 1,22,9, 122,8, 120,4, 119,52 (t, $^3J_{\text{CF}} = 6,7$ Hz), 119,47, 109,9, 109,7, 21,4, 21,3. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,99 (t, 3F, $J = 9,80$ Hz), -108,45 (td, 2F, $J = 13,31$ Hz y $J = 2,97$ Hz), -122,39 (q, 2F, $J = 9,88$ Hz), -125,49 (dd, 2F, $J = 14,92$ Hz y $J = 10,71$ Hz). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{F}_9\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 490,1139 y encontrado de 490,1140.

Mezcla de 3-perfluorbutil-9-(4-metilfenil)-9*H*-carbazol (26b**) y 3-metil-6-perfluorbutil-9-fenil-9*H*-carbazol (**26c**)**



El 3-perfluorbutil-9-(4-metilfenil)-9*H*-carbazol (**26b**) y el 3-metil-6-perfluorbutil-9-fenil-9*H*-carbazol (**26c**) se obtuvieron como una mezcla de regioisómeros amarilla pálida que no pudo resolverse cromatográficamente, en la que el 3-perfluorbutil-9-(4-metilfenil)-9*H*-carbazol (**26b**) resultó ser el regioisómero mayoritario. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,37 – 8,36 (d, 1,00H, $J_m = 2,09$ Hz)-(**26b**), 8,34 – 8,33 (d, 0,98H, $J_m = 2,16$ Hz)-(**26c**), 8,20 – 8,18 (dt, 1,04H, $J_o = 7,82$ Hz y $J_m = 1,05$ Hz)-(**26b**), 8,01 – 8,00 (d, 0,97H, $J_m = 1,60$ Hz)-(**26c**), 7,64 – 7,61 (t, 2,11H, $J_o = 7,66$ Hz)-(**26c**), 7,59 – 7,57 (m, 1,54H)-(**26b/26c**), 7,56 – 7,54 (d, 2,69H, $J_o = 8,53$ Hz)-(**26c**), 7,52 – 7,49 (t, 1,09H, $J_o = 7,97$ Hz)-(**26c**), 7,49 – 7,46 (m, 0,79H)-(**26b**), 7,46 – 7,44 (d, 2,14H, $J_o = 7,69$ Hz)-(**26b/26c**), 7,43 (m, 4,17H)-(**26b**), 7,40 – 7,38 (d, 1,05H, $J_o = 8,21$ Hz)-(**26b**), 7,36 – 7,33 (t, 1,05H, $J_o = 7,47$ Hz)-(**26b**), 7,33 – 7,31 (d, 1,08H, $J_o = 8,36$ Hz)-(**26c**), 7,30 – 7,28 (d, 1,02H, $J_o = 7,55$ Hz)-(**26c**), 2,57 (s, 2,98H)-(**26c**), 2,51 (s, 3,01H)-(**26b**). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 142,72 (**26b**), 142,67 (**26c**), 141,38 (**26b**), 139,92 (**26c**), 138,17 (**26b**), 137,16 (**26c**), 134,22 (**26b**), 130,69 (**26b**), 130,33 (**26c**), 130,05 (**26c**), 128,29 (**26c**), 127,95 (**26c**), 127,04 (**26c**), 127,00 (**26b**), 126,89 (**26b**), 124,08 – 123,92 (m)-(**26b/26c**), 123,07 (**26c**), 123,05 (**26b**), 122,92 (**26c**), 122,62 (**26b**), 120,65 (**26b**), 120,54 (**26b**), 120,48 (**26c**), 119,56 – 119,46 (m)-(**26b/26c**), 118,75 – 118,49 (m)-(**26c**), 116,96 – 116,46 (m)-(**26b**), 110,26 (**26b**), 109,92 (**26c**), 109,85 (**26b**), 109,75 (**26c**), 21,38 (**26c**), 21,27 (**26b**). RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,99 (td, 6,00F, $J = 9,90$ Hz y $J = 5,00$ Hz)-(**26b/26c**), -108,47 (m, 4,10F)-(**26b/26c**), -122,37 (m, 4,06F)-(**26b/26c**), 125,48 (m, 3,98F)-(**26b/26c**). HRMS (ESI, m/z) calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{F}_9\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 476,1061 y encontrado de 476,1054.

3,6-Diperfluorbutil-9-fenil-9H-carbazol (**27b**)



El 3,6-diperfluorbutil-9-fenil-9H-carbazol (**27b**)-(endo) se obtuvo como un aceite amarillo pálido. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ : 8,44 – 8,43 (d, 2H, $J_m = 2,17$ Hz), 7,69 – 7,65 (m, 4H), 7,59 – 7,54 (m, 3H), 7,49 – 7,48 (d, 2H, $J_o = 8,72$ Hz). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ : 143,5, 136,3, 130,5, 128,9, 127,3, 125,3, 122,8, 121,2 (t, $^2J_{\text{CF}} = 24,5$ Hz), 120,1 (t, $^3J_{\text{CF}} = 7,1$ Hz), 110,5. RMN ^{19}F (CDCl_3 , 470,6 MHz): δ : -80,98 (t, 6F, $J = 9,02$ Hz), -108,71 (m, 4F), -122,29 (m, 4F), -125,46 (m, 4F). HRMS (APCI, m/z) calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{F}_{18}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ de 680,0682 y encontrado de 680,0664.

6.16 Determinación de la constante de asociación de los complejos formados por las 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) y trifenilamina (**1**) con yoduro de perfluorbutilo.

La determinación de las constantes de asociación de los complejos formados por la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) y trifenilamina (**1**) con yoduro de perfluorbutilo ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$) se realizaron mediante experimentos de Stern-Volmer, siguiendo la disminución en la emisión fluorescente de las trifenilaminas (**10**) y (**1**) por adición de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$.

Para la realización de las curvas de Stern-Volmer se prepararon soluciones de concentración 5×10^{-5} M de las trifenilaminas (**1**) y (**10**) en una mezcla de solventes MeCN:DMF:H₂O (4:4:1) y se registró el espectro de emisión fluorescente correspondiente a cada trifenilamina. El área bajo la curva de dichos espectros de emisión fluorescente obtenidos corresponde a (**I**₀). Luego se prepararon soluciones constituidas por trifenilamina (**1** o **10**) con concentración igual a 5×10^{-5} M y cantidades crecientes de yoduro de perfluorbutilo (de 0,2 equivalentes a 1,9 equivalentes) en una mezcla de MeCN:DMF:H₂O (4:4:1). Se registraron cada uno de los espectros de emisión fluorescente y el área bajo la curva de cada uno correspondió al valor (**I**).

Para la trifenilamina (**1**) los espectros de emisión fluorescente se determinaron con una longitud de onda de excitación de 290 nm mientras que para la 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**) se usó 350 nm.

Con los valores obtenidos de **I**₀, **I** y la concentración de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en cada medición para las trifenilaminas (**1**) y (**10**) se determinó la constante de asociación de los complejos

trifenilamina (**1**)- $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ y 4,4'-diformiltrifenilamina (**10**)- $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ mediante la Ecuación 4.1.

$$\text{Log}\left(\frac{I_0 - I}{I}\right) = \text{Log}K_{\text{complejo}} + n\text{Log}[C_4F_9I]$$

Ecuación 4.2. Ecuación de Hill para determinación de constante de asociación de complejo.

Donde I_0 e I son la emisión fluorescente de trifenilamina (**1**) y (**10**) en ausencia y presencia del yoduro de perfluorbutilo respectivamente, $[C_4F_9I]$ es la concentración molar del yoduro de perfluorbutilo y n es el número de sitios de unión disponibles en el fluoróforo.

6.17 Titulación por RMN de ^{19}F de yoduro de perfluorbutilo con TMEDA en acetonitrilo deuterado y determinación de la constante de asociación del complejo EDA.

Este experimento se realizó usando acetonitrilo deuterado como solvente y las soluciones se prepararon en 8 tubos de RMN alcanzando un volumen final de solución igual a 0,6 mL. Cada solución se preparó disolviendo yoduro de perfluorbutilo en el solvente deuterado de modo que su concentración sea igual a 0,05 M mientras que la concentración de TMEDA fue aumentando. Por otro lado, en cada uno de los tubos se agregó trifluormetilbenceno (δ $\text{CF}_3\text{-Ph}$ igual a -63,1831 ppm) cumpliendo el rol de estándar interno. En el primer tubo no se añadió TMEDA y se registró el espectro de RMN de ^{19}F . En los siguientes 7 tubos se añadieron cantidades crecientes de TMEDA (de 1 equivalente a 20 equivalentes) y se registraron los espectros de RMN de ^{19}F correspondientes a cada mezcla. Una vez registrados todos los espectros de RMN de ^{19}F se calculó el $\Delta\delta$ para la señal del $-\text{CF}_2\text{I}$ en cada espectro y junto a los datos de concentración molar de TMEDA y yoduro de perfluorbutilo se construyó la Tabla 6.3. Este experimento se realizó siguiendo la metodología informada en la literatura.[26]

Con los datos mostrados en la Tabla 6.3 se realizó un gráfico entre $1/\Delta\delta$ versus $1/[\text{TMEDA}]$ (ver Figura 6.1) para obtener la constante de formación del complejo EDA formado entre TMEDA y yoduro de perfluorbutilo a partir de la Ecuación 6.1. A partir de la ecuación de la recta obtenida y que se muestra en el gráfico, luego de realizar un ajuste lineal por cuadrados mínimos se determinó que la constante de asociación del complejo EDA en acetonitrilo deuterado es de 8 M^{-1} .

$$\frac{1}{\Delta\delta} = \frac{1}{K_{\text{complejo}}\Delta_o} \frac{1}{[\text{TMEDA}]} + \frac{1}{\Delta_o}$$

Ecuación 6.1. Ecuación de Hanna y Ashbaught para determinar constante de asociación de complejo.

Tabla 6.3. Datos recolectados para la determinación de la constante de asociación del complejo EDAA formado entre TMEDA y *n*-C₄F₉I.

Entrada	[<i>n</i> -C ₄ F ₉ I] / M	[TMEDA] / M	1/[TMEDA] / M ⁻¹	Δδ / ppm	1/Δδ / ppm ⁻¹
1	0,05	0,06	18,11	3,13405	0,3191
2	0,05	0,10	10,06	4,21545	0,2372
3	0,05	0,15	6,46	5,22575	0,1914
4	0,05	0,20	5,03	6,20055	0,1613
5	0,05	0,25	3,92	6,44065	0,1553
6	0,05	0,50	2,01	8,33125	0,1200
7	0,05	1,00	1,00	9,68035	0,1033

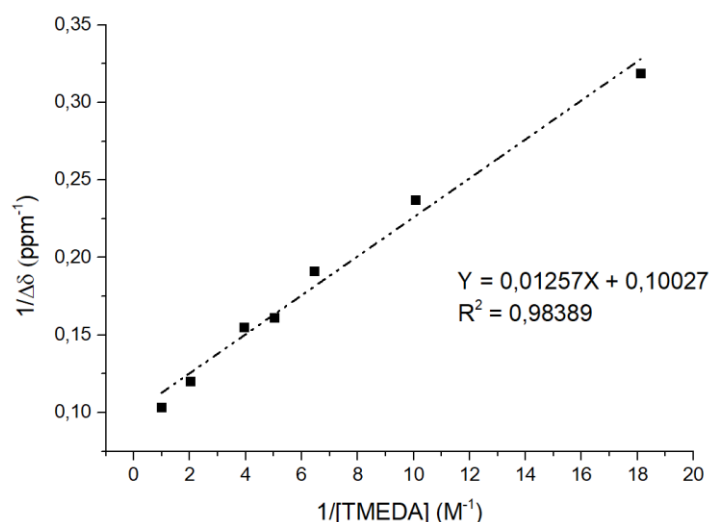


Figura 6.1. Gráfico de $1/\Delta\delta$ versus $1/[TMEDA]$ para la determinación de la constante de asociación de complejo EDA formado entre TMEDA y *n*-C₄F₉I

6.18 Procedimiento para cálculos computacionales.

Los cálculos de perfil de energía de la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida de trifenilaminas se realizaron usando el método por DFT (U)B3LYP y el conjunto base 6-311++G(2d,p). Para la ejecución de los cálculos se usó el programa Gaussian 16.[27] El método (U)B3LYP / 6-311++G(2d,p) fue seleccionado debido a que se encuentra informado en la literatura que éste es efectivo para describir reacciones fotoquímicas.[28],[29]. Finalmente, todas las optimizaciones se llevaron a cabo en acetonitrilo usando el método de solvatación continuo SMD (por su sigla en inglés).[30]

Las trifenilaminas seleccionadas para los cálculos fueron (1), (4), (7), (18) y (26*). Para cada una de estas trifenilaminas se realizó la optimización de la geometría en acetonitrilo de las siguientes especies involucradas en la reacción de electrociclación $[6\pi]$ fotoinducida:

- La trifenilamina en estado basal.
- La trifenilamina en su estado electrónico triplete excitado.
- El o los estados de transición (**TS**) involucrados en la reacción de electrociclación $[6\pi]$. Para estos también se calcularon las isosuperficies de densidad de spin.
- El o los dihidrocarbazoles (**DCH₀**) en estado triplete involucrados en la reacción de electrociclación $[6\pi]$.
- El o los dihidrocarbazoles (**DCH₀**) en estado singulete involucrados en la reacción de electrociclación $[6\pi]$.

Con la finalidad de caracterizar la naturaleza de los puntos estacionarios obtenidos en cada optimización, se realizó un cálculo de frecuencias. Mediante estos cálculos se pudo confirmar cada uno de los estados de transición (**TS**) calculados, debido a la presencia de una frecuencia imaginaria (frecuencia negativa), mientras que para los reactantes e intermediarios no se obtuvieron frecuencias imaginarias.

Para validar que cada uno de los estados de transición (**TS**) optimizados y tener la seguridad de que pertenecen al punto de cruce entre el sustrato (trifenilamina) y el producto (**³DCH₀**), se calcularon las coordenadas de reacción intrínsecas (IRC, por su sigla en inglés) desde cada estado de transición optimizado hacía atrás (el sustrato, trifenilamina) y hacía adelante (el producto, **³DCH₀**), a lo largo del modo de vibración correspondiente a la frecuencia imaginaria. Para realizar estos cálculos se utilizaron algoritmos de aproximación cuadrática local.[31]

6.19 Referencias.

- [1] W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth. 1997. doi: 10.1016/C2009-0-26589-5.
- [2] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, and A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of practical organic chemistry.*, Fifth Edit. London, 1998.
- [3] S. G. Modha, M. V. Popescu, and M. F. Greaney, "Synthesis of Triarylaminines via Sequential C-N Bond Formation," *J. Org. Chem.*, vol. 82, no. 22, pp. 11933–11938, 2017, doi: 10.1021/acs.joc.7b01778.
- [4] M. I. Mangione, R. A. Spanevello, and M. B. Anzardi, "Efficient and straightforward click synthesis of structurally related dendritic triazoles," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 75, pp. 47681–47688, 2017, doi: 10.1039/c7ra09558a.
- [5] P. Bovonsombat and E. MacNelis, "Ring Halogenations of Polyalkylbenzenes with *N*-Halosuccinimide and Acidic Catalysts," *Synth.*, vol. 2, no. 1, pp. 237–241, 1993, doi: 10.1055/s-1993-25839
- [6] Q. Qiu *et al.*, "Rational Design of Dual-State Emission Luminogens with Solvatochromism by Combining a Partially Shared Donor–Acceptor Pattern and Twisted Structures," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 25, no. 70, pp. 15983–15987, 2019, doi: 10.1002/chem.201903857.
- [7] W. J. Vera and A. K. Banerjee, "An efficient approach for the synthesis of 6,7-dimethoxy-2-tetralone and 5,6-dimethoxy-1-tetralone," *Arkivoc*, vol. 11, pp. 228–234, 2009, doi: 10.1039/d0ob01104e.
- [8] C. M. Carreño, J. L. Ruano García, G. Sanz, M. A. Toledo, and A. Urbano, "N-Bromosuccinimide in acetonitrile: A Mild and Regiospecific Nuclear Brominating Reagent for Methoxybenzenes and Naphthalenes," *J. Org. Chem.*, vol. 60, pp. 5328–5331, 1995.
- [9] T. H. Nguyen *et al.*, "Synthesis and characterization of hyperbranched conjugated polymers based on triphenylamine, phenoxazine, and benzothiadiazole for optoelectronic applications," *Opt. Mater. X*, vol. 20, no. September, p. 100270, 2023, doi: 10.1016/j.omx.2023.100270.
- [10] A. K. C. Mengel, B. He, and O. S. Wenger, "A triarylamine-triarylborane dyad with a photochromic dithienylethene bridge," *J. Org. Chem.*, vol. 77, no. 15, pp. 6545–6552, 2012, doi: 10.1021/jo301083a.

- [11] T. Mallegol, S. Gmouh, M. A. A. Meziane, M. Blanchard-Desce, and O. Mongin, "Practical and efficient synthesis of tris(4-formylphenyl)amine, a key building block in materials chemistry," *Synthesis (Stuttg.)*, no. 11, pp. 1771–1774, 2005, doi: 10.1055/s-2005-865336.
- [12] G. Lai, X. R. Bu, J. Santos, and E. Mintz, "Reinvestigation of the Vilsmeier-Haack Formylation of triphenylamine," *Synlett*, vol. 11, pp. 1275–1276, 1997, doi: 10.1055/s-1997-1024.
- [13] J. Weng, Q. Mei, Q. Fan, Q. Ling, B. Tong, and W. Huang, "Bipolar luminescent materials containing pyrimidine terminals: Synthesis, photophysical properties and a theoretical study," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 44, pp. 21877–21887, 2013, doi: 10.1039/c3ra43631d.
- [14] Q. D. Ling *et al.*, "Synthesis and dynamic random access memory behavior of a functional polyimide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 27, pp. 8732–8733, 2006, doi: 10.1021/ja062489n.
- [15] L. Cai *et al.*, "Effects of solvent and base on the palladium-catalyzed amination: PdCl₂(Ph₃P)₂/Ph₃P-catalyzed selective arylation of primary anilines with aryl bromides," *Tetrahedron*, vol. 70, no. 32, pp. 4754–4759, 2014, doi: 10.1016/j.tet.2014.05.048.
- [16] T. S. Hsiao, T. L. Chen, W. L. Chien, and J. L. Hong, "Molecular design for the highly-sensitive piezochromic fluorophores with tri-armed framework containing triphenyl-quinoline moiety," *Dye. Pigment.*, vol. 103, pp. 161–167, 2014, doi: 10.1016/j.dyepig.2013.11.016.
- [17] Y. T. Tsai, C. T. Lai, R. H. Chien, J. L. Hong, and A. C. Yeh, "Thermal and spectral stability of electroluminescent hyperbranched copolymers containing tetraphenylthiophene-quinoline-triphenylamine moieties," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 50, no. 2, pp. 237–249, 2012, doi: 10.1002/pola.25020.
- [18] I. Abdiaj, C. Bottecchia, J. Alcazar, and T. Noël, "Visible-Light-Induced Trifluoromethylation of Highly Functionalized Arenes and Heteroarenes in Continuous Flow," *Synth.*, vol. 49, no. 22, pp. 4978–4985, 2017, doi: 10.1055/s-0036-1588527.
- [19] W. C. Jang, D. W. Hwang, J. H. Seo, and H. M. Ko, "Transition-Metal-Free Diarylation of Isocyanates with Arynes," *Tetrahedron Lett.*, vol. 60, no. 38, p. 151018, 2019, doi: 10.1016/j.tetlet.2019.151018.

- [20] X. Liu, H. Sheng, Y. Zhou, and Q. Song, "Palladium-catalyzed C-H bond activation for the assembly of: *N*-aryl carbazoles with aromatic amines as nitrogen sources," *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 11, pp. 1665–1668, 2020, doi: 10.1039/c9cc09493h.
- [21] S. Parisien-Collette, A. C. Hernandez-Perez, and S. K. Collins, "Photochemical Synthesis of Carbazoles Using an [Fe(phen)₃](NTf₂)₂/O₂ Catalyst System: Catalysis toward Sustainability," *Org. Lett.*, vol. 18, no. 19, pp. 4994–4997, 2016, doi: 10.1021/acs.orglett.6b02456.
- [22] Y. Liu *et al.*, "Novel triphenylamine polyamides bearing carbazole and aniline substituents for multi-colored electrochromic applications," *Dye. Pigment.*, vol. 173, no. October 2019, p. 107995, 2020, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.107995.
- [23] M. Bhanuchandra, K. Murakami, D. Vasu, H. Yorimitsu, and A. Osuka, "Transition-Metal-Free Synthesis of Carbazoles and Indoles by an S_NAr-Based 'aromatic Metamorphosis' of Thiaarenes," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 35, pp. 10234–10238, 2015, doi: 10.1002/anie.201503671.
- [24] K. Uwa, Y. Y. Tseng, and K. Kamikawa, "Synthesis of *N*-Arylcarbazoles by Palladium-Catalyzed Direct C–H Arylation of 2-(Diarylamino)phenyl Triflates," *European J. Org. Chem.*, vol. 2017, no. 4, pp. 892–895, 2017, doi: 10.1002/ejoc.201601467.
- [25] M. Feofanov, V. Akhmetov, R. Takayama, and K. Amsharov, "Transition-metal free synthesis of: *N*-aryl carbazoles and their extended analogs," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 19, no. 33, pp. 7172–7175, 2021, doi: 10.1039/d1ob00940k.
- [26] Y. Liu *et al.*, "Visible-Light Induced Radical Perfluoroalkylation/Cyclization Strategy to Access 2-Perfluoroalkylbenzothiazoles/Benzoselenazoles by EDA Complex," *Org. Lett.*, vol. 21, no. 11, pp. 4019–4024, 2019, doi: 10.1021/acs.orglett.9b01175.
- [27] M. J. Frisch *et al.*, "Gaussian, Inc." Wallingford CT, 2016.
- [28] C. L. Firme, S. J. Garden, N. C. De Lucas, D. E. Nicodem, and R. J. Correa, "Theoretical study of photochemical hydrogen abstraction by triplet aliphatic carbonyls by using density functional theory," *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, no. 2, pp. 439–450, 2013, doi: 10.1021/jp307505e.
- [29] S. M. Bonesi, D. Dondi, S. Protti, M. Fagnoni, and A. Albini, "(Co)oxidation/cyclization processes upon irradiation of triphenylamine," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 18, pp. 2932–2935, 2014, doi:

10.1016/j.tetlet.2014.03.086.

- [30] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 18, pp. 6378–6396, 2009, doi: 10.1021/jp810292n.
- [31] M. Page, C. Doubleday, and J. W. McIver, "Following steepest descent reaction paths. The use of higher energy derivatives with ab initio electronic structure methods," *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 8, pp. 5634–5642, 1990, doi: 10.1063/1.459634.

Publicaciones.

Photoinduced $[6\pi]$ -Electrocyclic Reaction of Mono-, Di-, and Trisubstituted Tryphenylamines in Acetonitrile. A Steady-State Investigation.

Ivan E. Romero, Beatriz Lantaño, Al Postigo, and Sergio M. Bonesi.

J. Org. Chem. **2022**, 87, 20, 13439 – 13454.

<https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c00756>

Solvent Effects on the Photoinduced $[6\pi]$ -Electrocyclization Reactions of Mono-, Di-, and Trisubstituted Arylamines: Photophysical, Preparative Photochemistry, and Mechanistic Investigations.

Ivan E. Romero, Al Postigo, and Sergio M. Bonesi.

J. Org. Chem. **2023**, 88, 7, 4405 – 4421.

<https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c03022>

Preparation of Carbazoles Involving 6π -Electrocyclization, Photoredox-, Electrochemical-, and Thermal Cyclization Reactions: Mechanistic Insights.

Ivan E. Romero, Al Postigo, and Sergio M. Bonesi.

Chem. Eur. J. **2023**, 30, 8, e202303229

<https://doi.org/10.1002/chem.202303229>

Perfluoroalkylation of triarylamines by EDA Complexes and Ulterior Sensitized $[6\pi]$ -Electrocyclization to Perfluoroalkylated *Endo*-Carpazoles. Mechanistic and Photophysical Studies.

Ivan E Romero, Sebastian Barata-Vallejo, Sergio M. Bonesi, and Al Postigo.

Chem. Eur. J. **2024**, 30, 30, e202400905

<https://doi.org/10.1002/chem.202400905>

Syntheses of Carbazoles by Photosensitized Electrocyclization of Triarylamines. Effect of Inductive Electron-Withdrawing Groups on the Photocyclization.

Ivan E Romero, Margarita M. Vallejos, Sebastian Barata-Vallejo, Sergio M. Bonesi, and Al Postigo.

Chem. Eur. J. **2025**, 31, 22, e202500133

<https://doi.org/10.1002/chem.202500133>

Tapas de revistas.

Cover Feature: Perfluoroalkylation of triarylamine by EDA Complexes and Ulterior Sensitized $[6\pi]$ -Electrocyclization to Perfluoroalkylated *Endo*-Carbazoles. Mechanistic and Photophysical Studies.

Ivan E Romero, Sebastian Barata-Vallejo, Sergio M. Bonesi, and Al Postigo

Chem. Eur. J. **2024**, 30, e202401614

<https://doi.org/10.1002/chem.202401614>

Cover Feature: Syntheses of Carbazoles by Photosensitized Electrocyclization of Triarylamine. Effect of Inductive Electron-Withdrawing Groups on the Photocyclization.

Ivan E Romero, Margarita M. Vallejos, Sebastian Barata-Vallejo, Sergio M. Bonesi, and Al Postigo.

Chem. Eur. J. **2025**, 22, e202582203

<https://doi.org/10.1002/chem.202582203>

Presentaciones en eventos científicos y premios.

Estudio mecanístico de la electrociclación fotoinducida de mono, di y triarilaminas: efecto del solvente, propiedades fotofísicas y fotoquímica preparativa.

Premio al mejor póster en la sección de fisicoquímica orgánica.

Ivan E. Romero, Beatriz Lantaño, Sergio M. Bonesi y Al Postigo.

XXIV Simposio Nacional de Química Orgánica. Ciudad de Rosario. Argentina. **2023**.

Síntesis fotoinducida de trifenilaminas perfluoralquiladas mediante la formación de complejos EDA.

Ivan E Romero, Sebastian Barata-Vallejo, Sergio M. Bonesi, and Al Postigo.

XXIV Simposio Nacional de Química Orgánica. Ciudad de Rosario. Argentina. **2023**.