

Fotoquímica de Alquenos y sus reacciones con Oxígeno Molecular Singulete

Martín Pérez Comisso/ EFE Intro a la Fotoquímica/Dic. 2010

Índice

1.Introducción

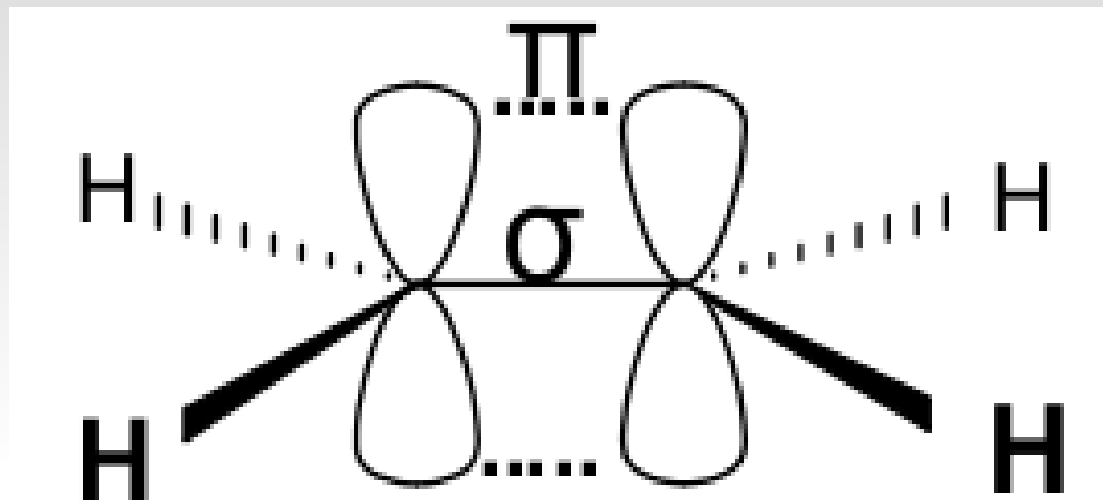
Alquenos/ Oxígeno Singlete/ Desactivación

2.Reacciones

*Isomerizaciones/ Rx. Pericíclicas/ Cicloadiciones/
Reacción ene/ Otras reacciones*

3. Conclusiones

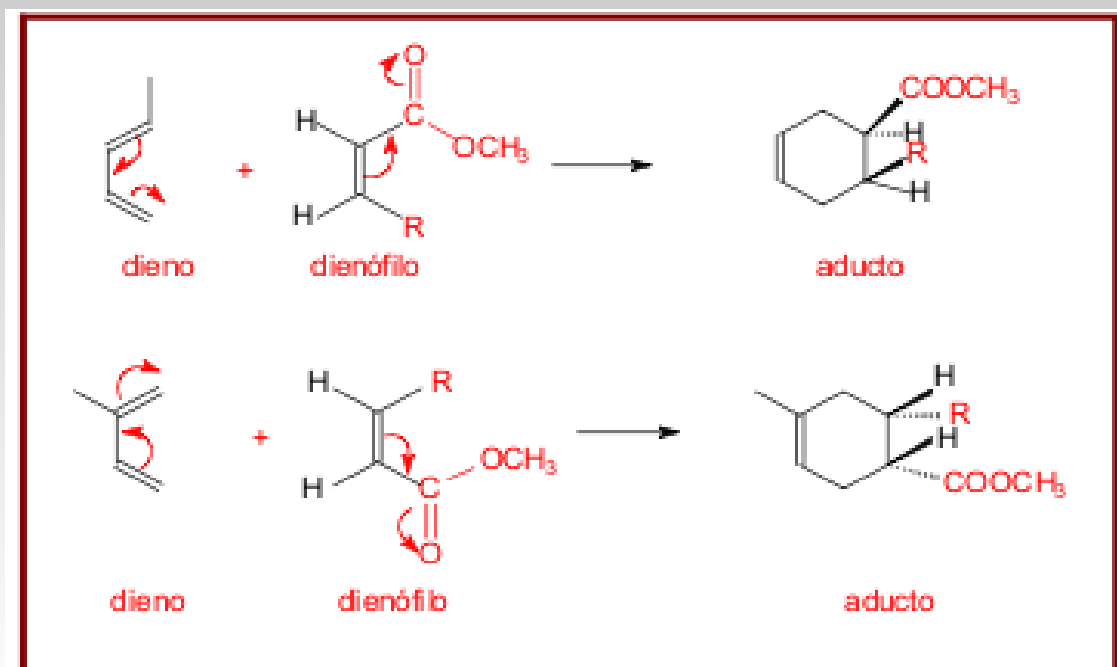
1. Introducción



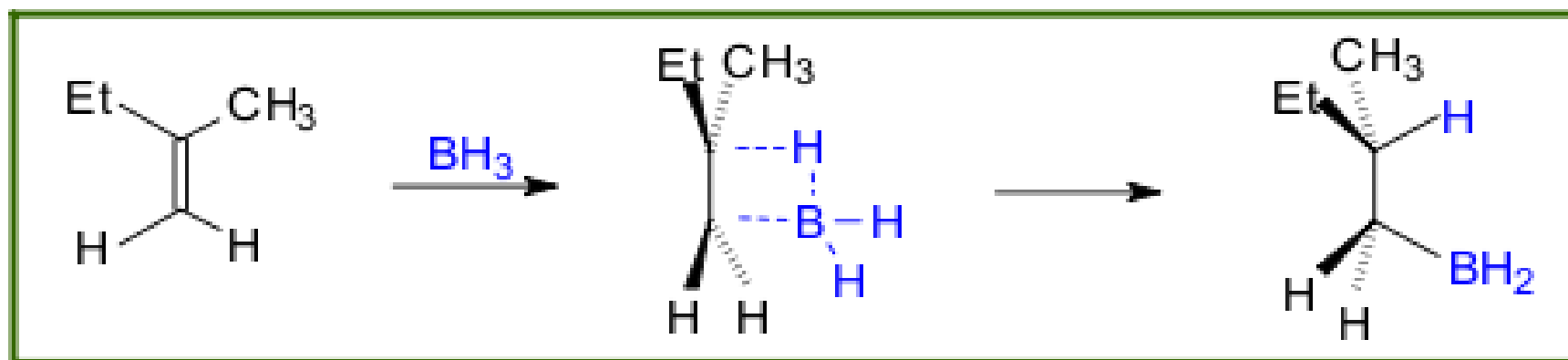
Los alquenos son compuestos orgánicos insaturados, que contienen al menos un doble enlace C=C. Este enlace tipo π tiene una energía de 611 KJ/mol y una distancia de 1.33 Å. Su estado físico depende del peso molecular.

Las oleofinas presentan una amplia y enorme reactividad. Reacciones de hidrogenación, halogenación, oxidación, ciclaciones, polimerizaciones, entre otras.

En todas las reacciones es de vital importancia la selectividad, especificidad y la estereoquímica que tengan los productos resultantes.



Reacción de Diels-Alder



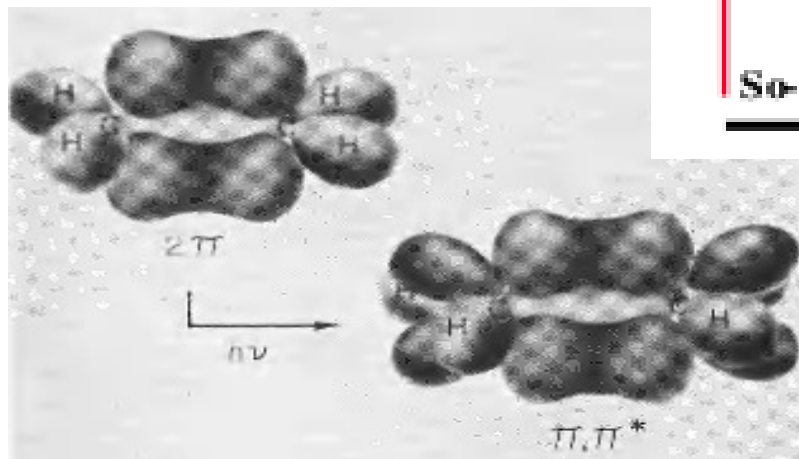
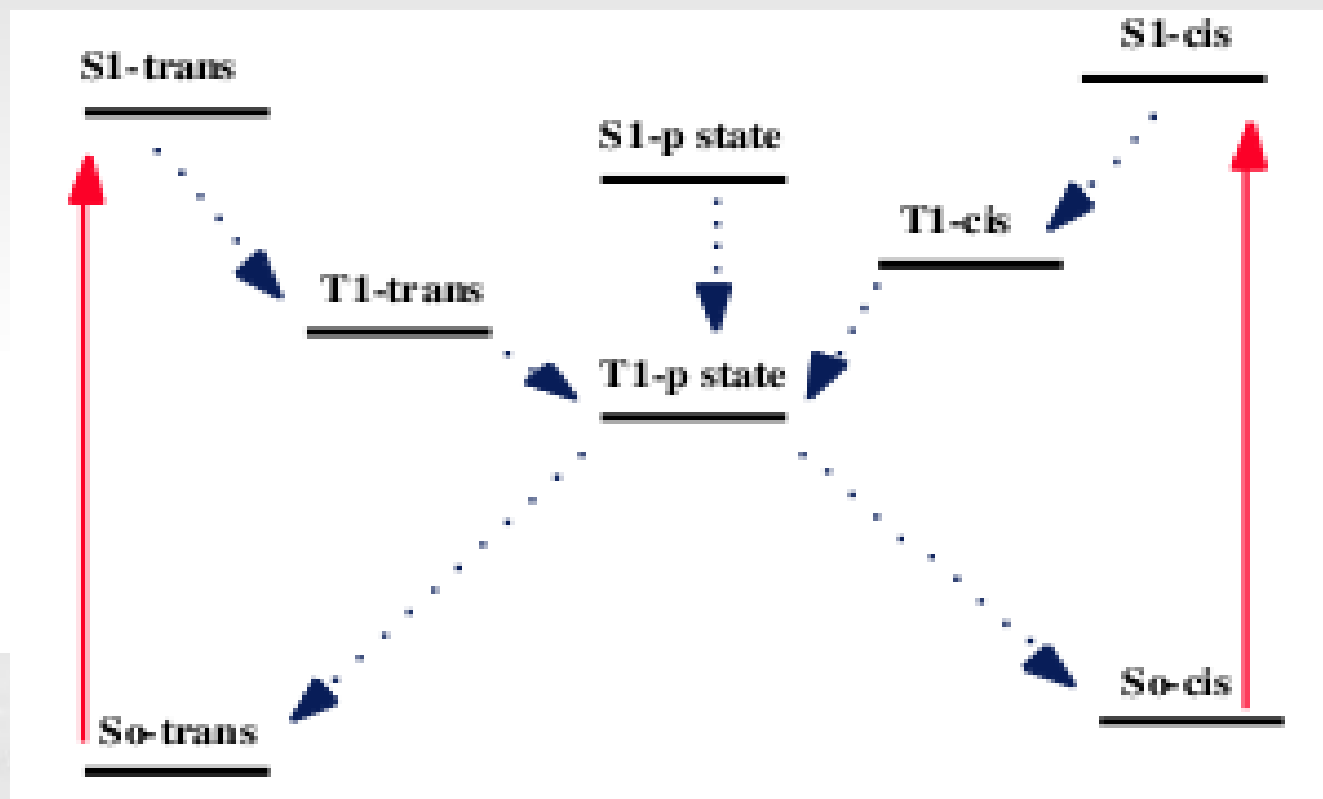
Reacción de Hidroboración

La estructura electrónica de los alquenos puede ser descrita por orbitales π , σ , and σ^* . Los monoalquenos tienen 3 estados de singuletes de baja y similar energía S_1 , S_2 , S_3 . La transición al estado excitado es difícil, por lo que la fluorescencia en alquenos es generalmente débil.

Oleofina + $h\nu \rightarrow$ Transición de Franck-Condon al Estado excitado verticalmente.

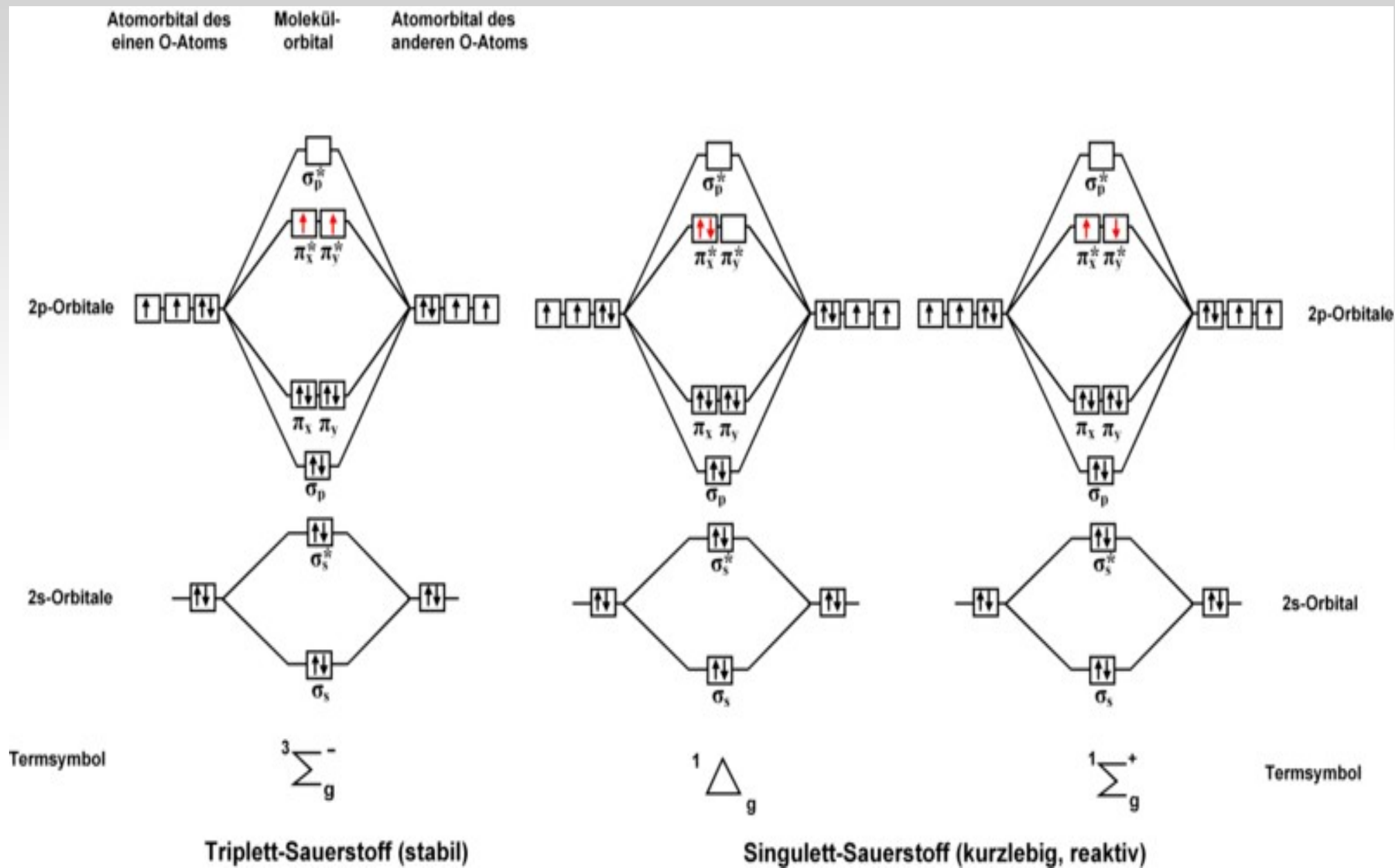
Pero en este proceso no hay libre rotación sobre el doble enlace y la relajación ocurre con el ángulo de enlace girado 90° , llevando el sistema al estado de baja energía S_1 , que no es planar y donde los orbitales p son ortogonales, llevando al conocido “estado p”.

El enorme cambio de geometría y el rápido decaimiento no-radiativo entrega una fluorescencia debil excepto en sistemas rírido (policiclos) donde esta rotación ocurre muy difícilmente.

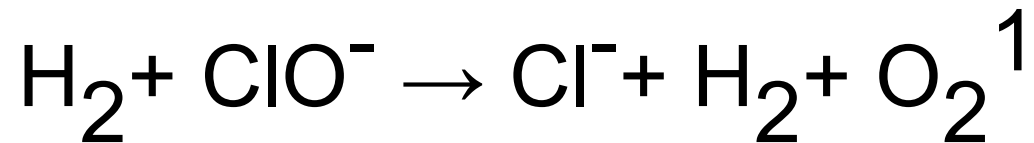
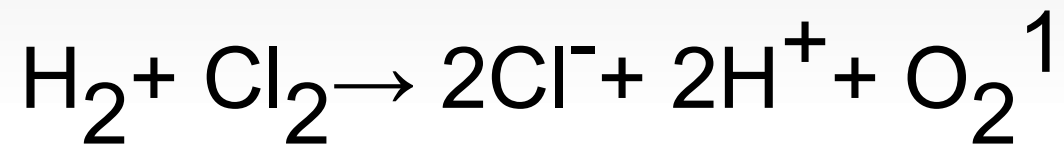


El **oxígeno** es el octavo elemento de la tabla periódica. Su estado basal es el triplete $^3\Sigma_g^-$ ($\pi_1^*\uparrow$ $\pi_2^*\uparrow$). Presenta además dos estados singuletes excitados $^1\Delta_g$ ($\pi_1^*\uparrow\downarrow$) con 92 KJ/mol y $^1\Sigma_g^+$ ($\pi_1^*\uparrow$ $\pi_2^*\downarrow$) con 155 KJ/mol

Este estado es muy inestable, de carácter electrofílico, de enorme reactividad (no impedido por espín)



El oxígeno molecular singulete se genera por métodos químicos (como descomposición de peróxido), físicos (como descarga de microondas en O₂ gaseoso) o fotoquímicos (como la fotosensibilización)



Esto lleva a tener cantidades de O₂ (1Δ_g) la que pueda reaccionar y desactivarse por distintas vías.

Las principales **vías de desactivación** son:

- Decaímiento radiativo
- Interacción con solvente
- Interacción con desactivante

Esta última vía puede llevar a la transferencia de energía (permitido por espín), transferencia de carga (por su carácter electrofilo) y a la formación de productos (al reaccionar con alquenos y otras especies)

2. Reacciones

**REACCIONES
FOTOQUÍMICAS
DE ALQUENOS**

ISOMERACIONES

RX PERICICLICAS

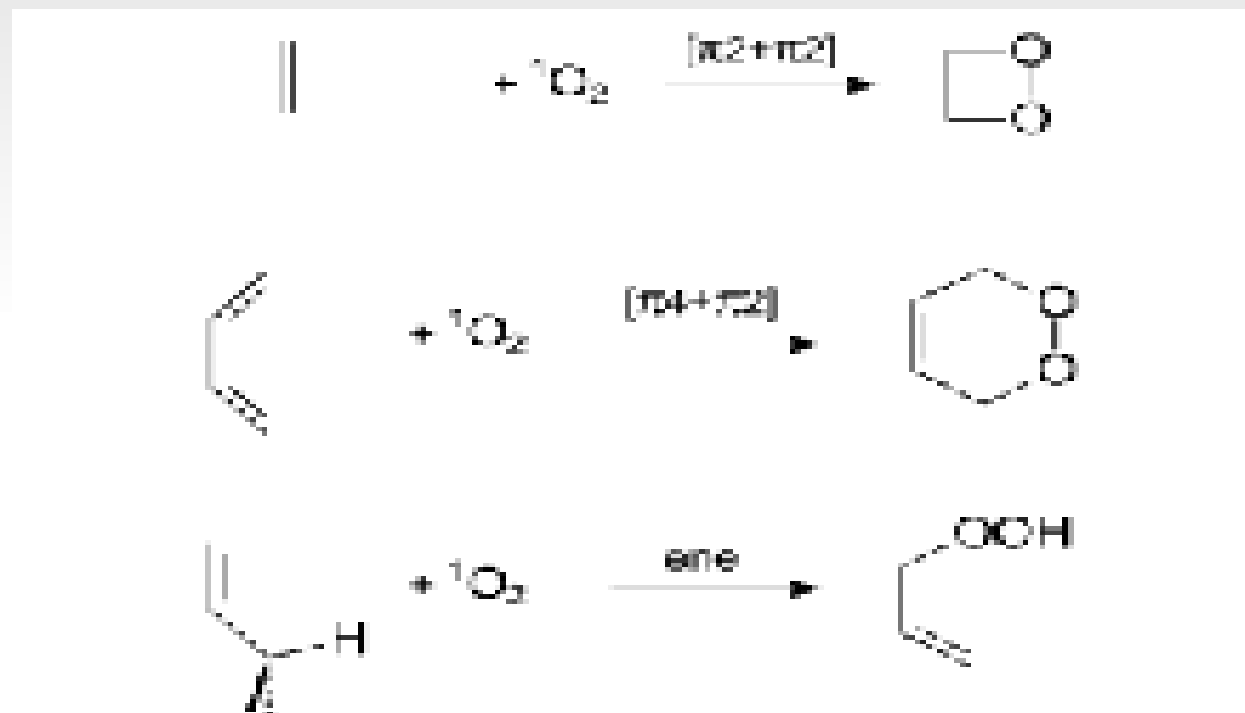
CICLOADICIÓN [2+2]

CICLOADICIÓN [2+4]

TRANSPOSICIONES

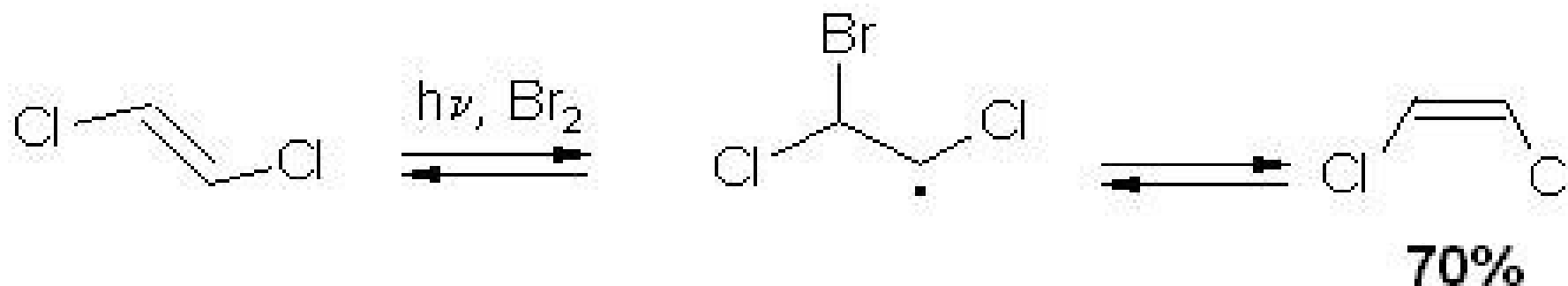
REACCIÓN ENE

Reacciones con Oxígeno Singulete



2.a Isomerizaciones

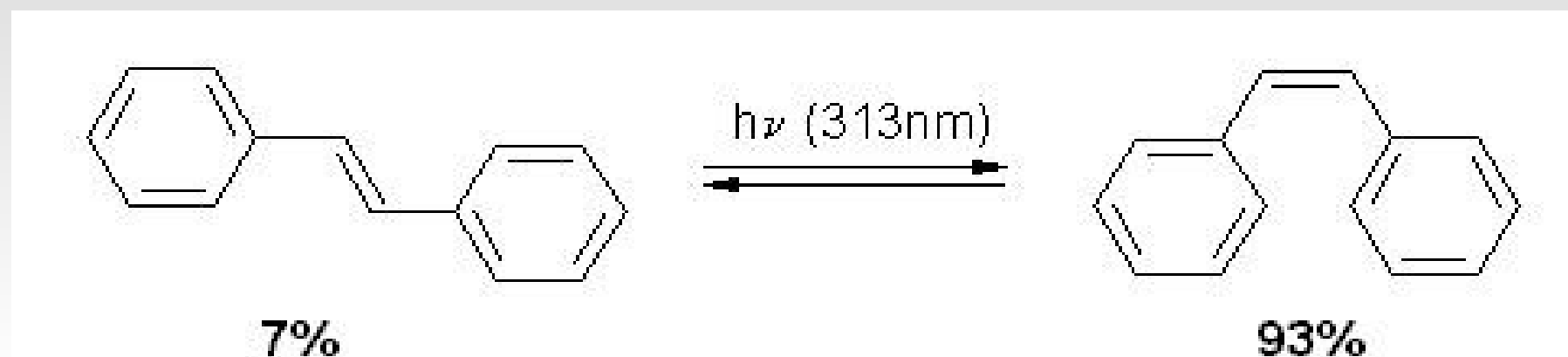
Las reacciones de halógenos fotoquímicamente catalizadas en de halógenos pasan por un intermediario radicalario que es capaz de rotar el enlace. Esta reacción no involucra el estado excitado del alqueno, pero conlleva el mismo principio que las “fotoisomerizaciones genuinas”



La Fotoisomerización “genuina” involucra en la formación del otro isomero:

- Una absorción selectiva de luz
- Transición vertical de Frank-Condon al estado $\pi\pi^*$ excitado
- Relajación no-vertical del estado excitado
- Relajación por decaimiento no-radiativo al estado basal.

Un caso clásico, es la isomerización del estilbeno.



Equilibrio fotoestacionario:
$$\frac{[E]}{[Z]} = \frac{\epsilon_Z}{\epsilon_E} \times \frac{\phi_{Z \rightarrow E}}{\phi_{E \rightarrow Z}}$$

Ejemplo: estilbeno ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$). 313 nm.

$$\epsilon_Z = 2400, \epsilon_E = 16200, \phi_{Z \rightarrow E} = 0.35, \phi_{E \rightarrow Z} = 0.50. [E]/[Z] = 7/93$$

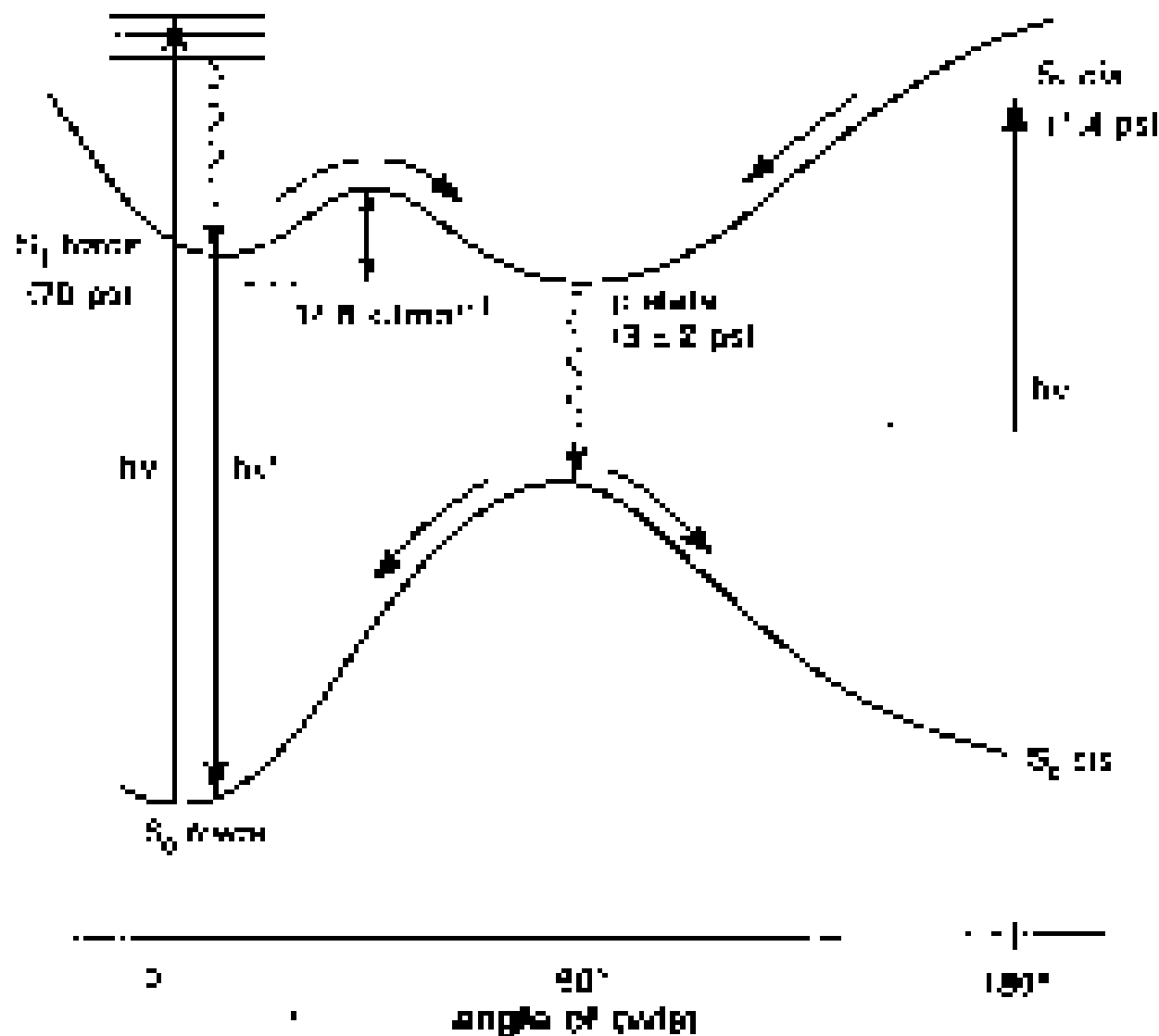
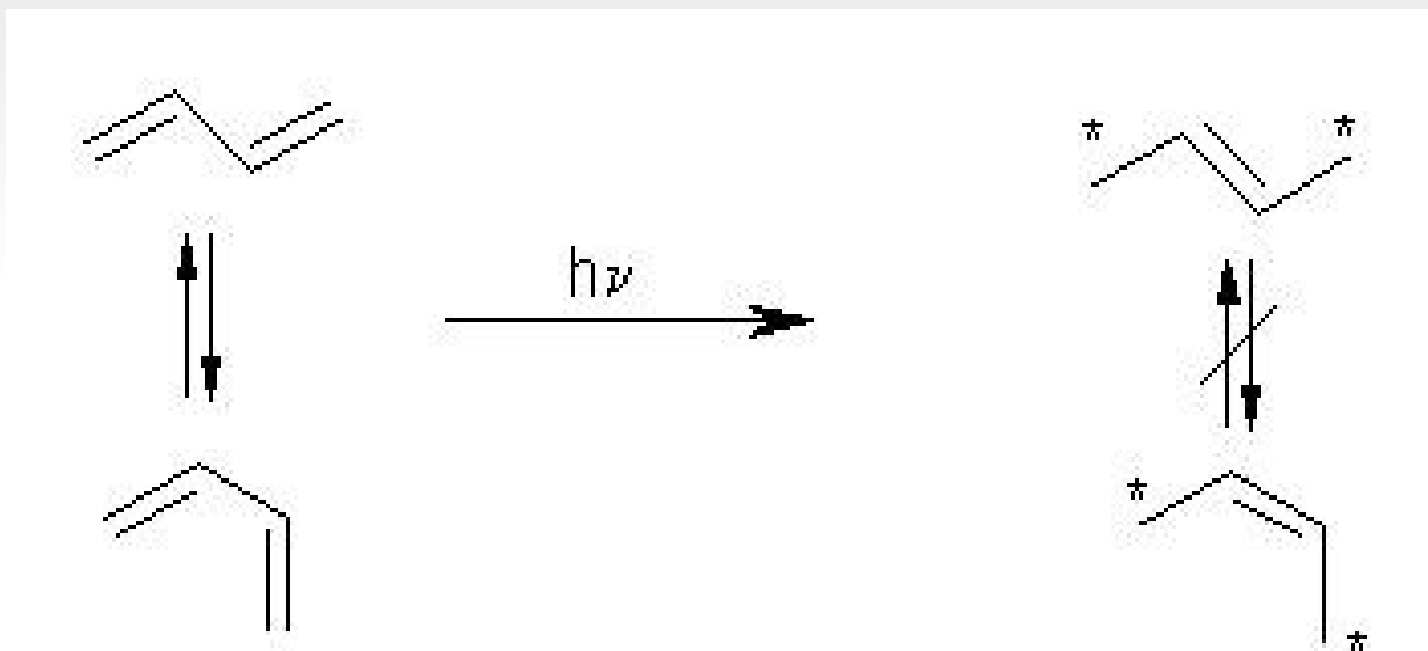


Fig. 6.2. Electrocyclic ring closure of stilbene (room temperature, toluene solution).

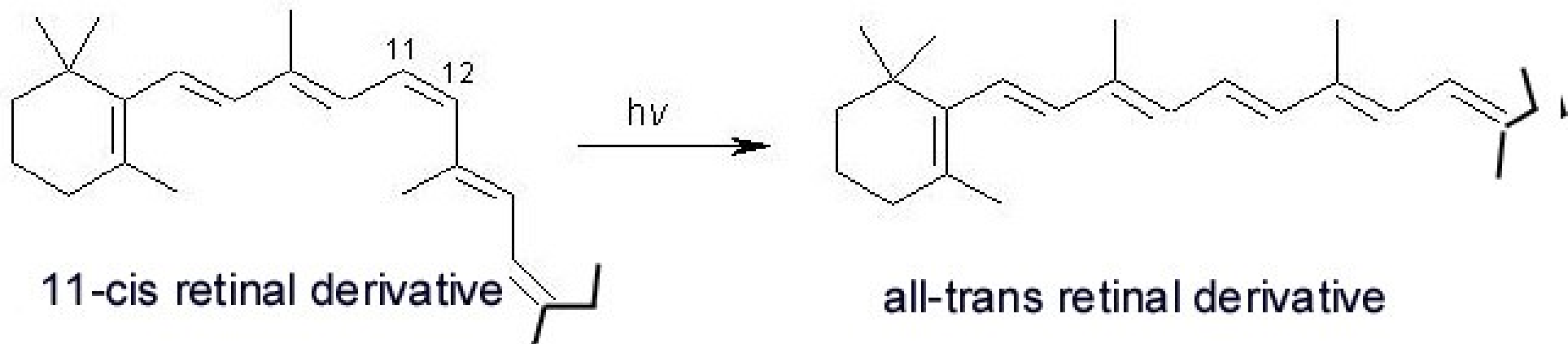
Reacción Fotoquímica Adiabatática

Consideraciones para alquenos y polienos:

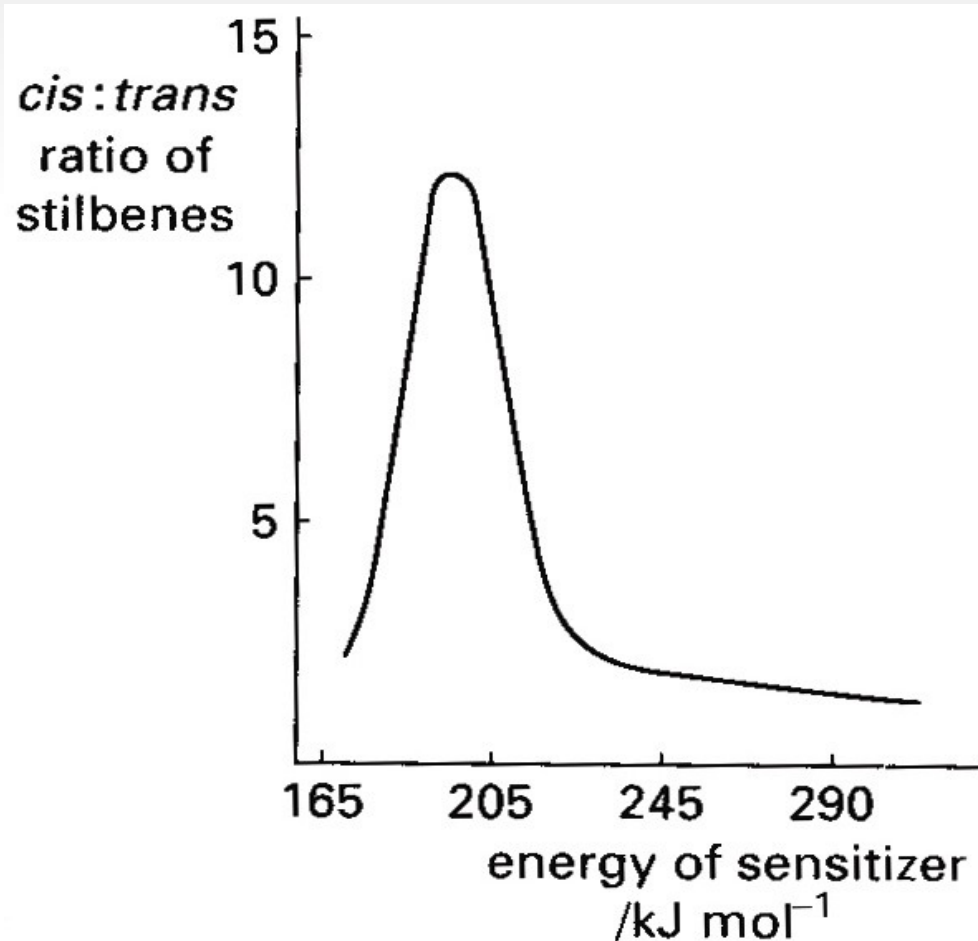
a) El enlace simple central tiene un carácter sustancial de doble enlace en el estado excitado y permite una rápida interconversión al estado basal, cambiando la isomería. Esto no sucede en el estado excitado.



b) El relajamiento en estados excitados no verticales en sistemas conjugados puede tener un ángulo de giro menor al recto (90°)



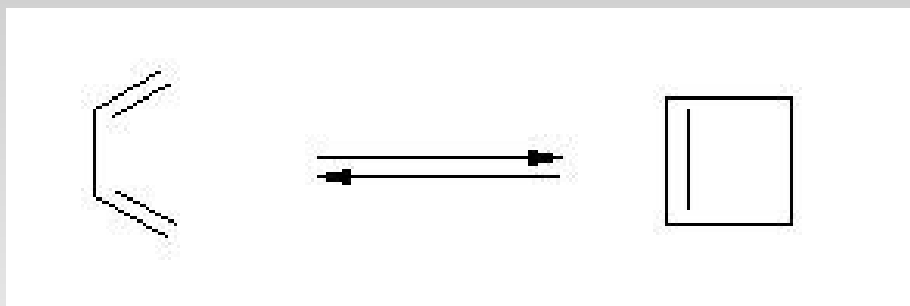
También se puede hacer la interconversión de los isómeros en el estado triplete $\pi\pi^*$ con ayuda de un sensibilizador. La energía del sensibilizador determina la proporción de isómero cis sobre el trans, por la diferencia de las absorbancias entre ambos compuestos.



2.b Reacciones Pericíclicas

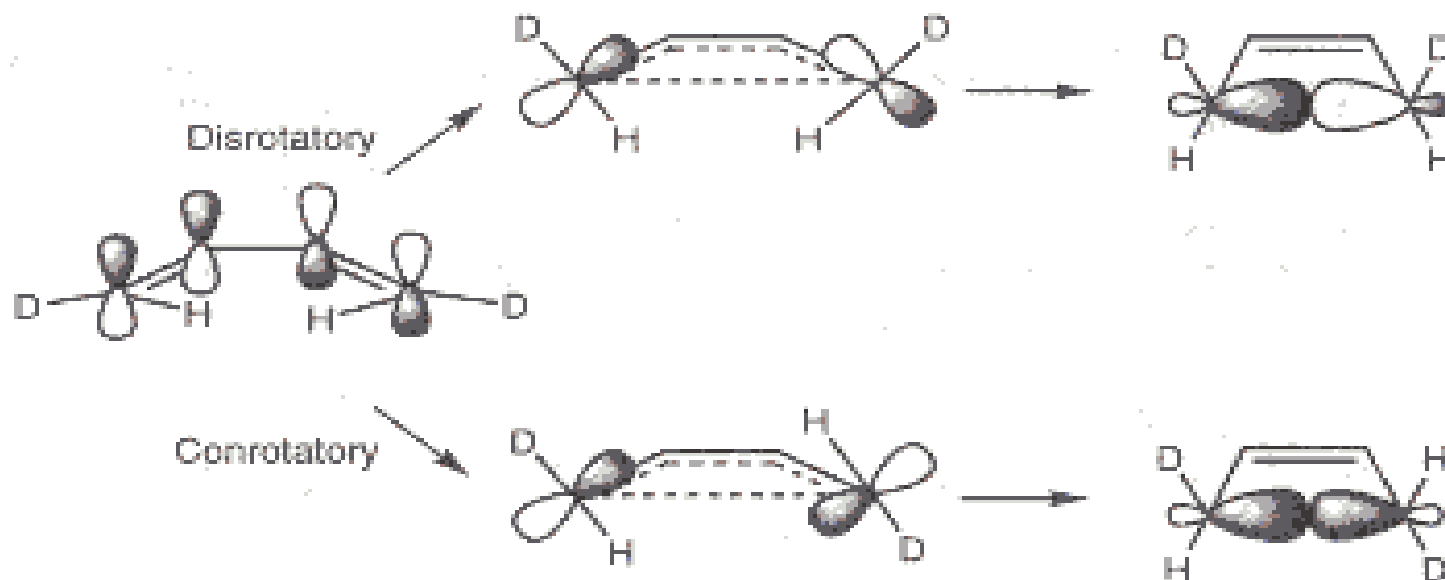
Una reacción pericíclica es un importante tipo de reacción que ocurre concertadamente a través de un estado de transición cíclico. Muchas famosas ciclaciones y la reacción electrocíclica son reacciones de esta clase.

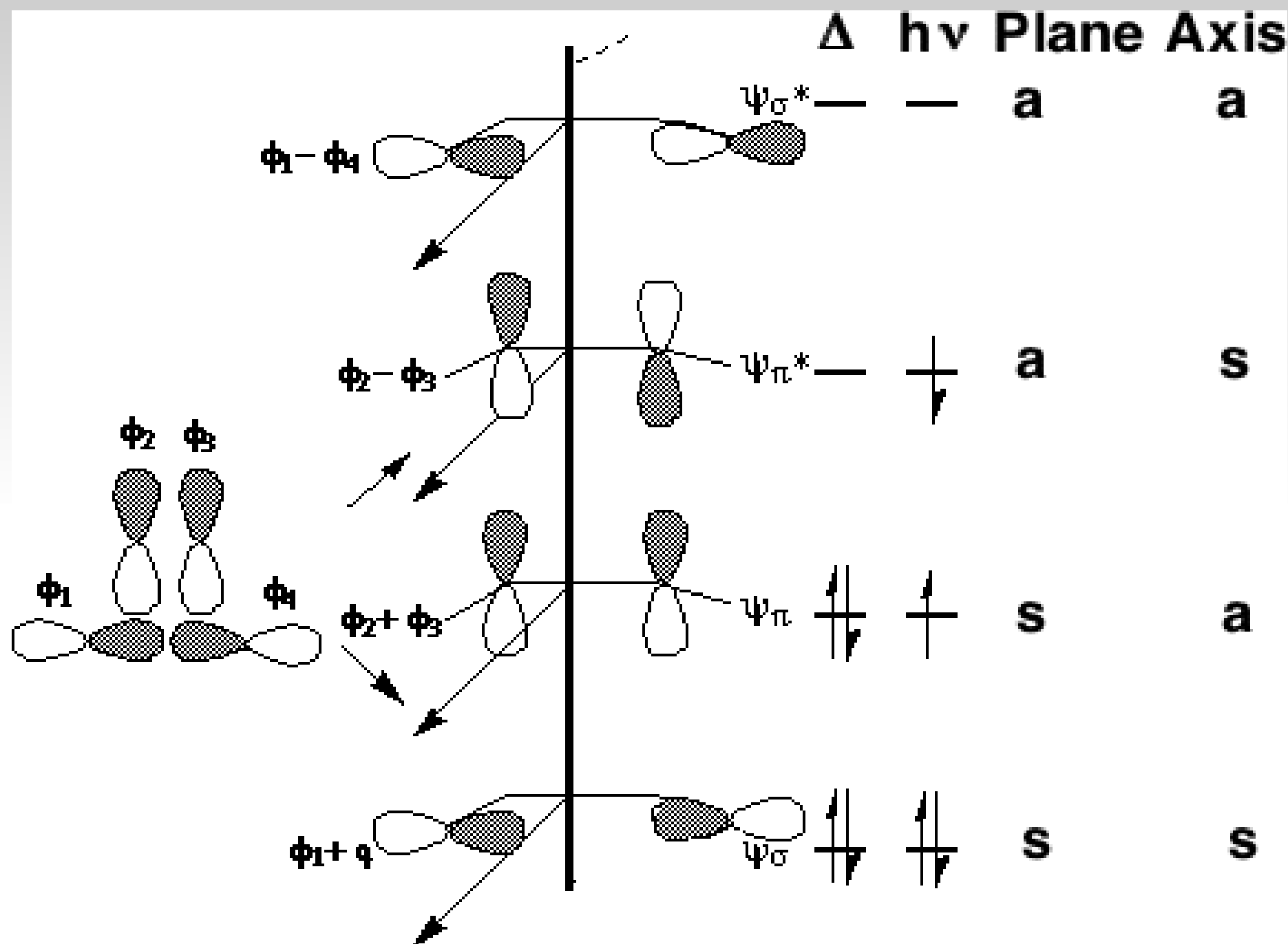
Debe haber simetría entre los orbitales de los reactivos para que exista correlación. Las **reglas de Woodward-Hoffmann** son las que han ayudado a comprender estas reacciones y más aún, la simplificación de Fukui con el concepto de **orbitales de frontera** (HOMO y LUMO) han permitido un amplio estudio de estas reacciones en los últimos años.



Las reacciones pericíclicas se pueden favorecer con la acción de calor o de luz, siendo ciclaciones térmicas y fotoquímicas, respectivamente

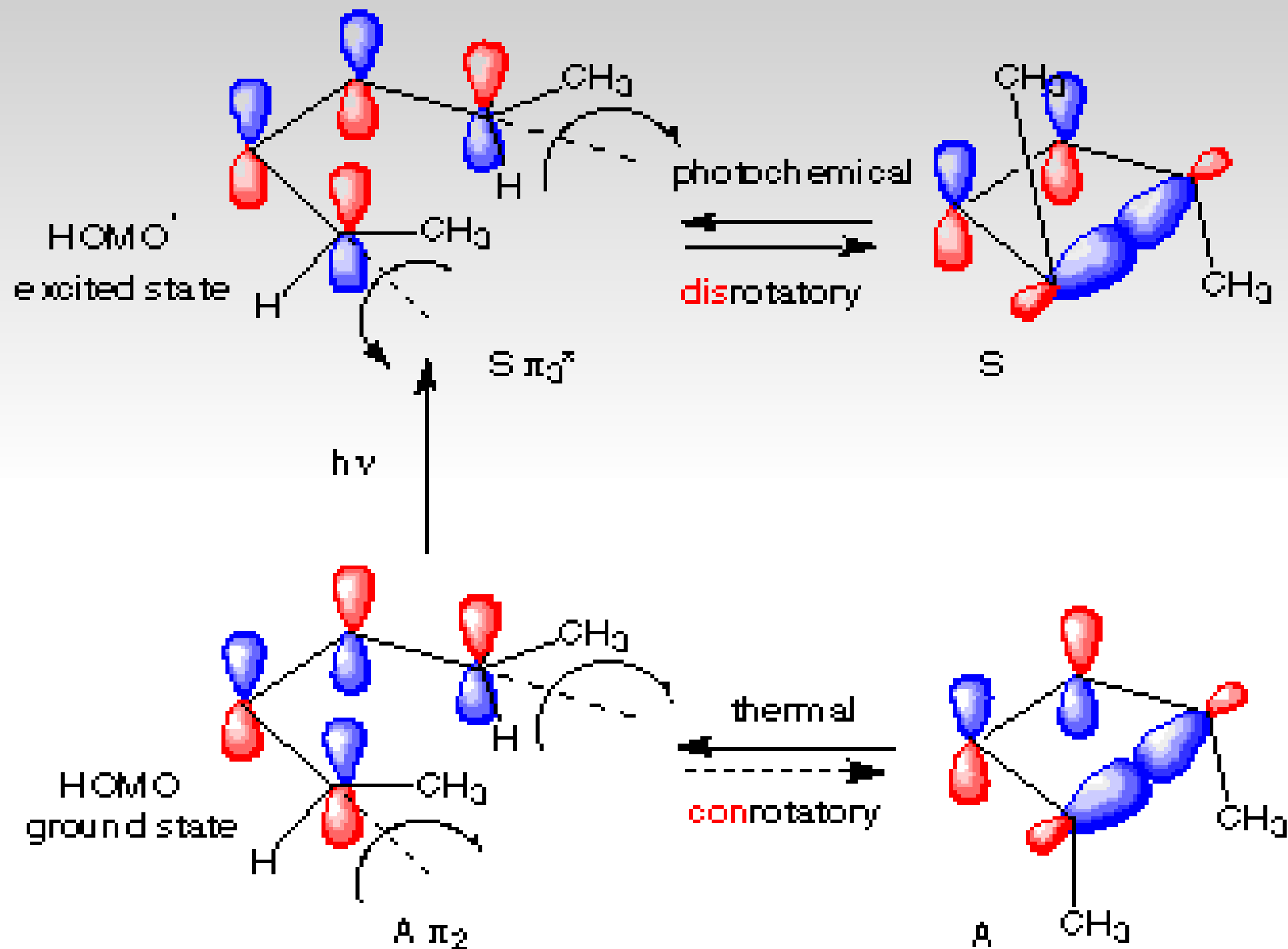
Las ciclaciones térmicas y fotoquímicas presentan diferencias en su estereoquímica cis o trans, siendo posible distinguir mecanismos **disrotatorios** y **conrotatorios** que sorpresivamente se comportan distintos para las ciclaciones térmicas y fotoquímicas.





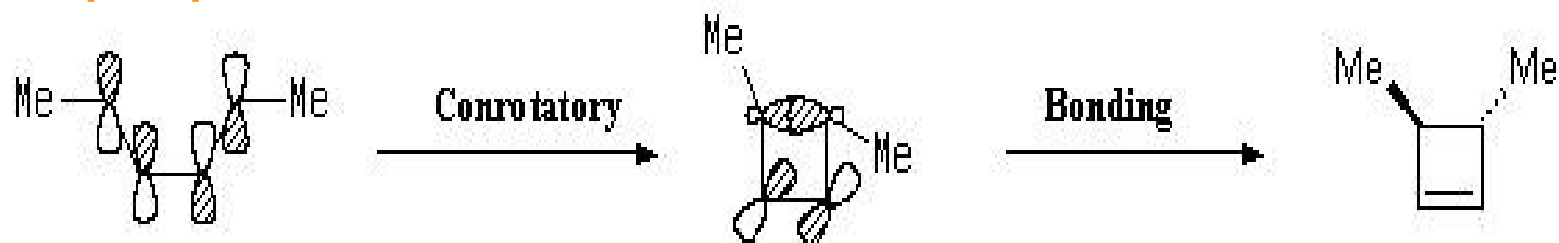
Ya que comprendemos los electrones como funciones de onda en una molécula, lo que buscamos es la superposición favorable (del signo) de dos orbitales. **La situación de enlace ocurre solo 2 orbitales adyacentes (atómicos y p) se solapan en la misma fase.**

Para una reacción electrocíclica la geometría está determinada solo por HOMO de la molécula que se cicla. Cuando vemos la ciclación entre dos moléculas consideramos el HOMO de un reactante, solapandose con el LUMO del otro reactante.

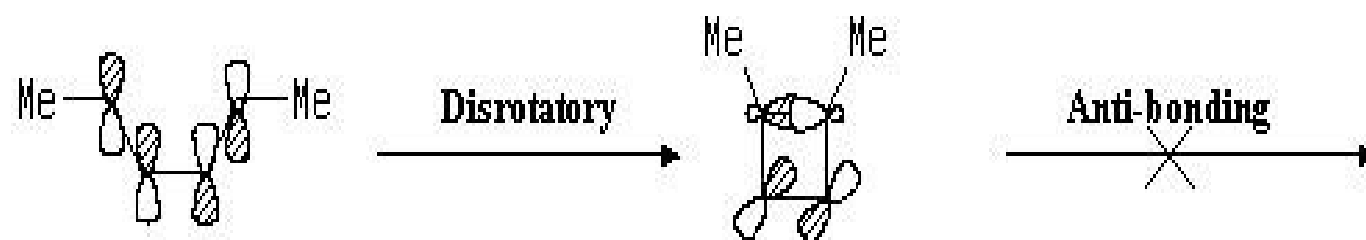


(2,4)-Hexadieno a Metilciclobuteno

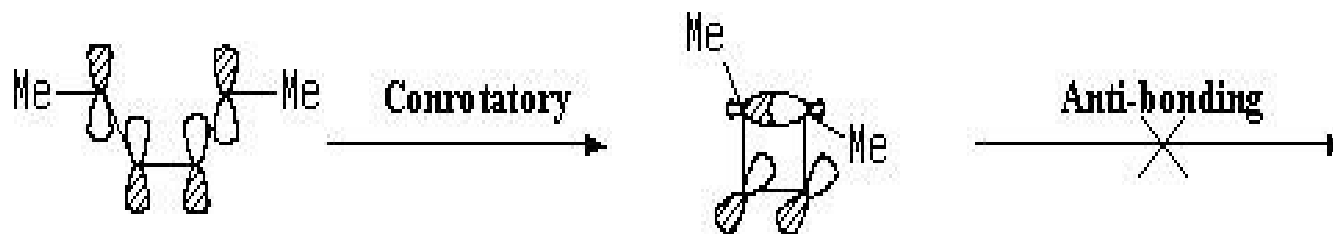
HOMO (π_2)



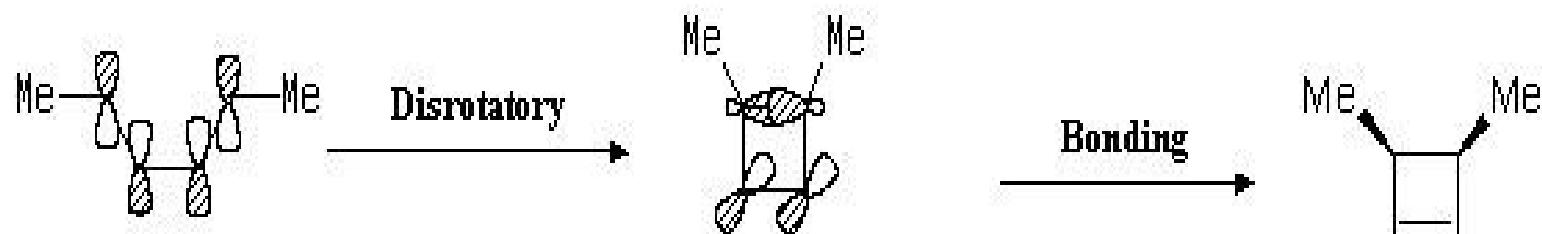
Termico



HOMO (π_2)



Fotoquímico



Dos pares de electrones

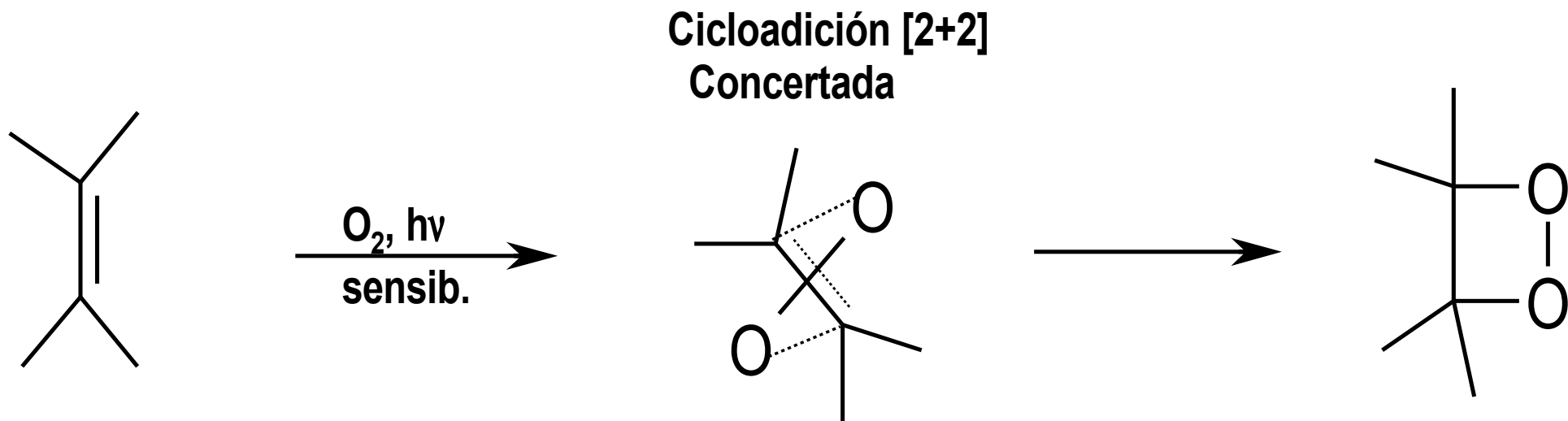
La diferencia entre los procesos fotoquímicos y térmicos es que en el primero se produce una excitación de los electrones, cambiando la distribución de los electrones y modificando el HOMO y LUMO de la molécula

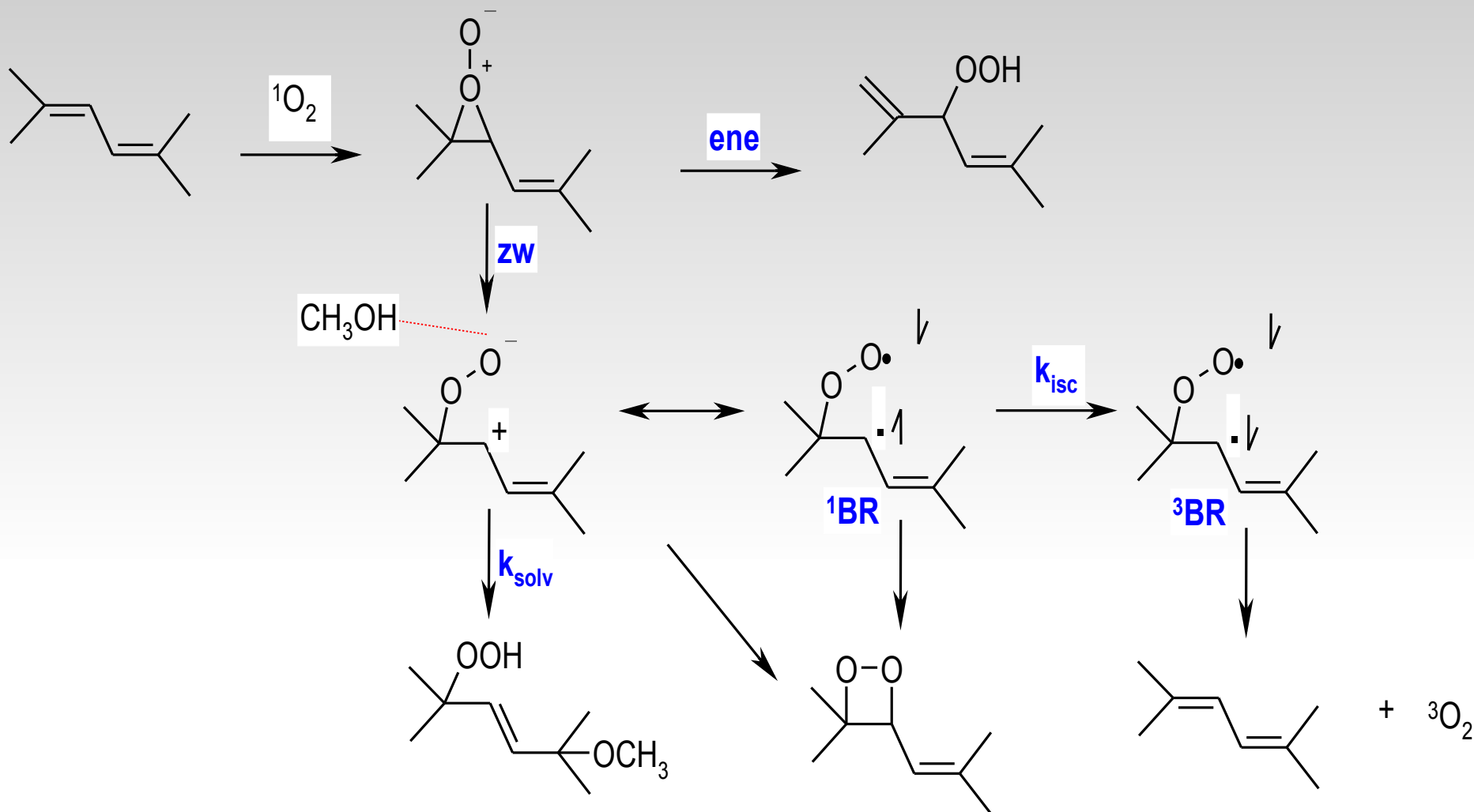
Dependiendo de la cantidad de pares de electrones, las reacciones ocurrirán de forma Conrotatoria o disrotatoria (W-H rules)

Número pares de e-	Rx Térmica	Rx Fotoquímica
Par	Conrotatoria	Disrotatoria
Impar	Disrotatoria	Conrotatoria

2. c Cicloadición [2+2]

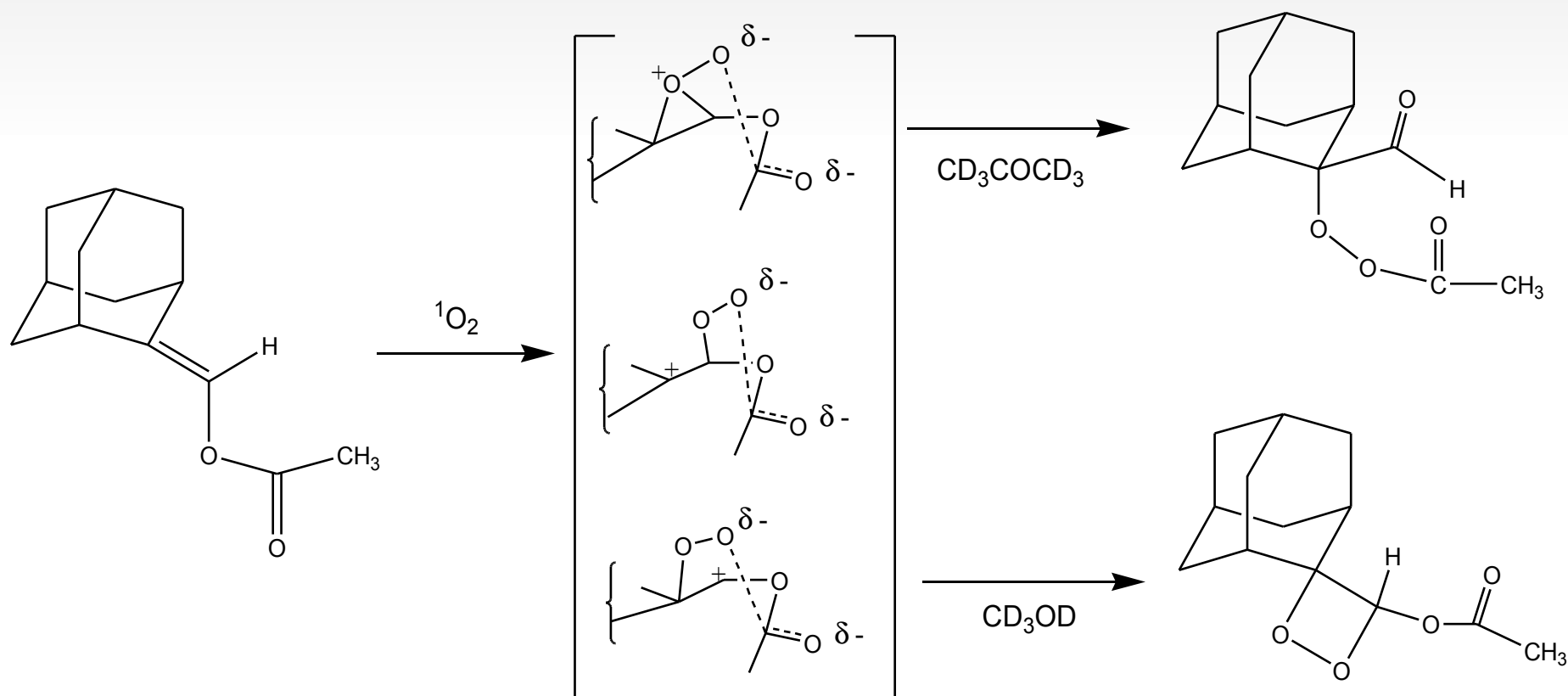
Para la reacción de cicloadición del $O_2(^1\Delta_g)$ a alquenos con la formación de **dioxetanos** como intermediarios, se ha postulado un mecanismo de ciclo-adición concertada, aunque varios investigadores han propuesto intermediarios similares a los propuestos para la reacción tipo ene





Existen oleofinas que presentan producto de ciclación como de la reacción ene.

Frente a enol esteres presenta una fuerte dependencia con el solvente. Una hipótesis para explicar esto es que la reacción conduce a productos después de la etapa limitante (k velocidad similares)



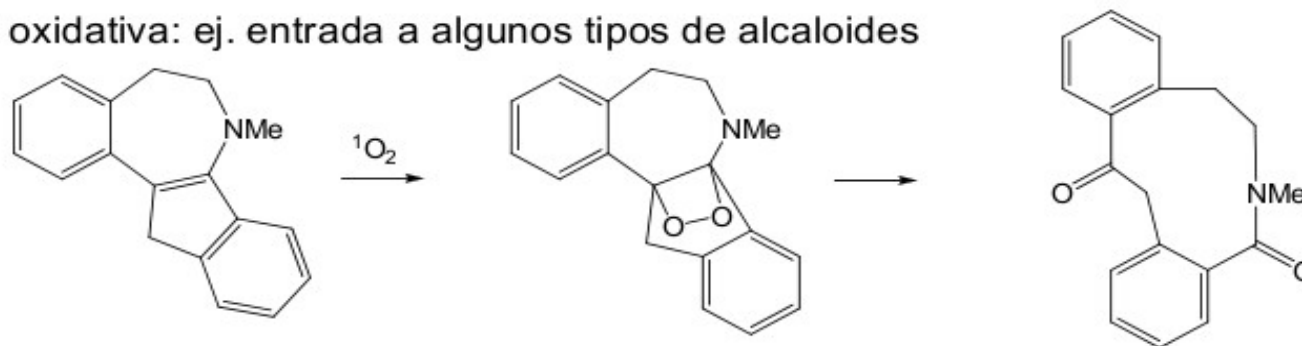
Se desconoce con precisión el mecanismo que domina la cicloadición, **hay divergencia en resultados teóricos.**

Semiempiricos	Perépoído (competencia)
Sust. Electrodonores	zwitterion
Ab initio, UHF semiemp y GVB-CI	biradicalico
Configuración	Exciplejo (competencia)

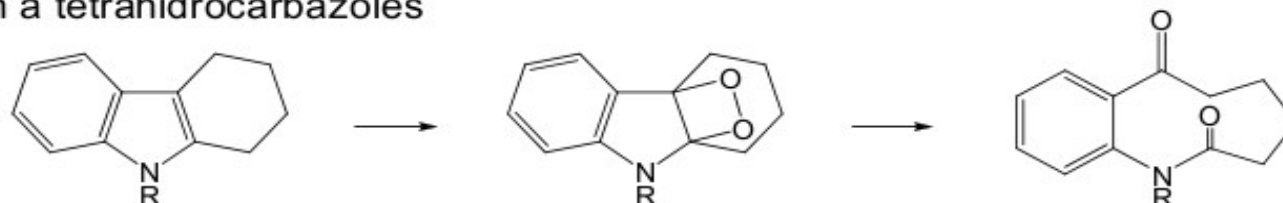
Finalmente, se cree que el mecanismo depende de la estructura del sustrato, las sustituciones alquílicas, accesibilidad a H, tensión sobre el doble enlace, impedimento estérico, efecto solvente y temperatura de la reacción.

• Aplicaciones sintéticas

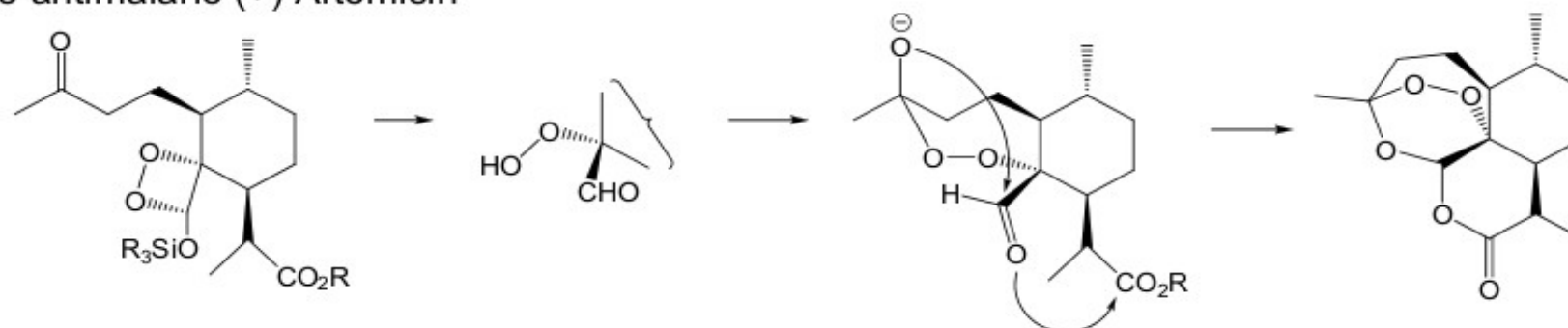
Ruptura oxidativa: ej. entrada a algunos tipos de alcaloides



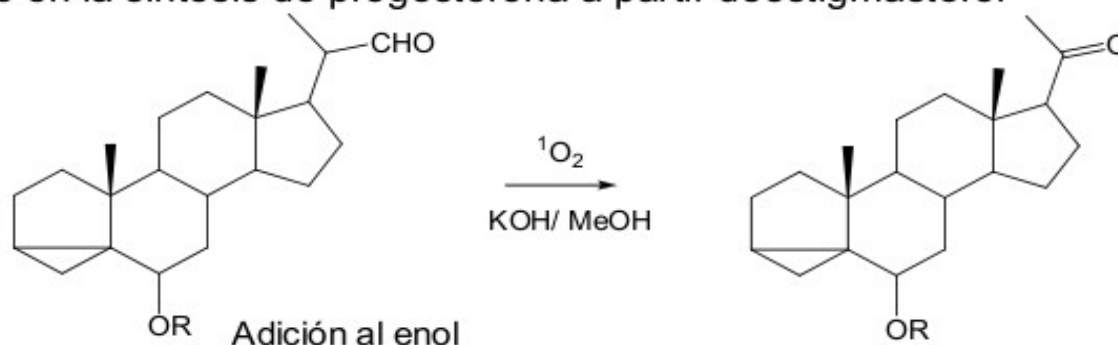
Aplicación a tetrahydrocarbazoles



Síntesis de antimalario (+) Artemisin



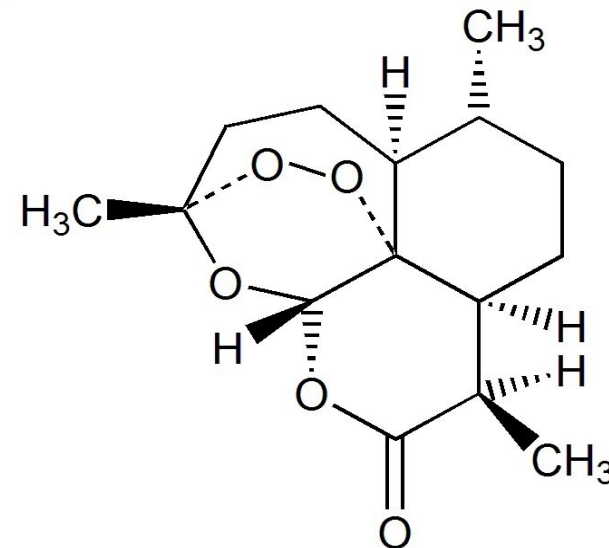
Paso clave en la síntesis de progesterona a partir de estigmasterol



2. d Cicloadición [2+4]

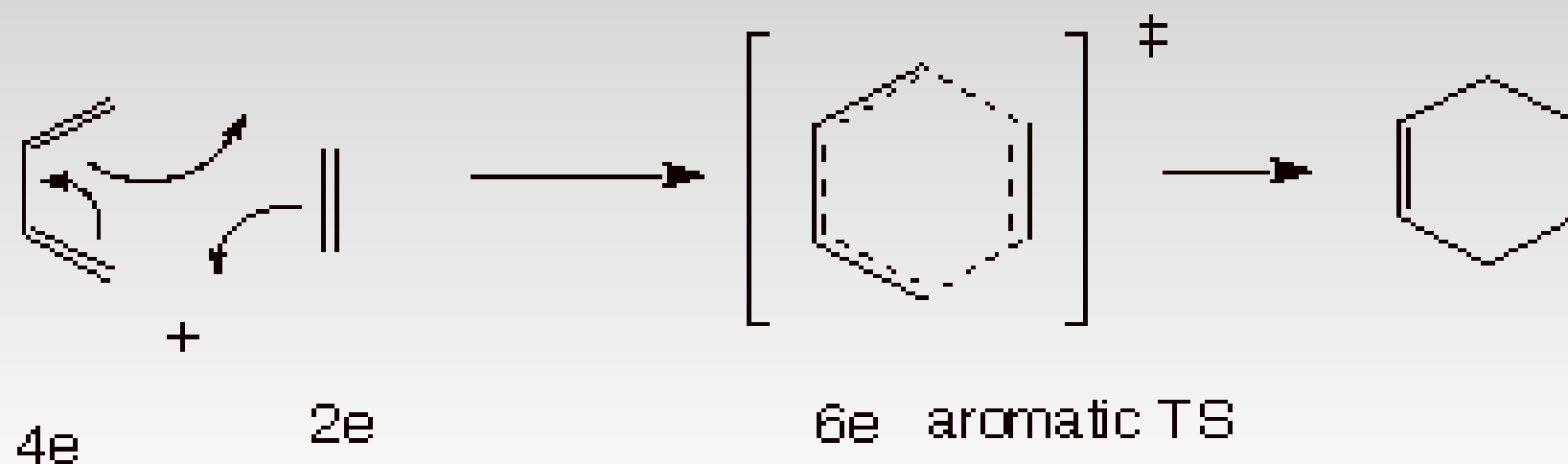
El oxígeno singulete con 1,3-dienos cíclicos o acíclicos forma **endoperóxidos**. Se propuso en un comienzo un mecanismo concertado (sincrónico o asincrónico) pero luego, con pruebas teóricas, se ha propuesto un mecanismo de dos etapas:

- a) formación de un excíplejo previo al endoperóxido, rápido y reversible
- b) Etapa reactiva donde el excíplejo colapsa y forma el endoperóxido.

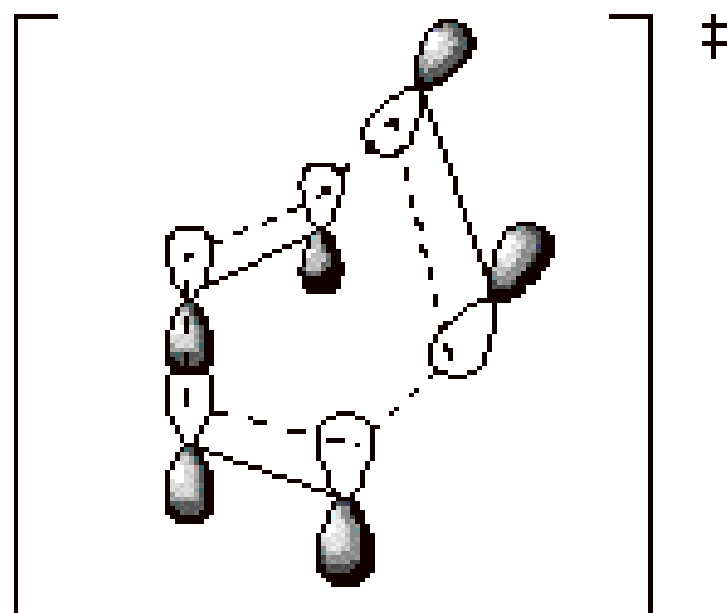


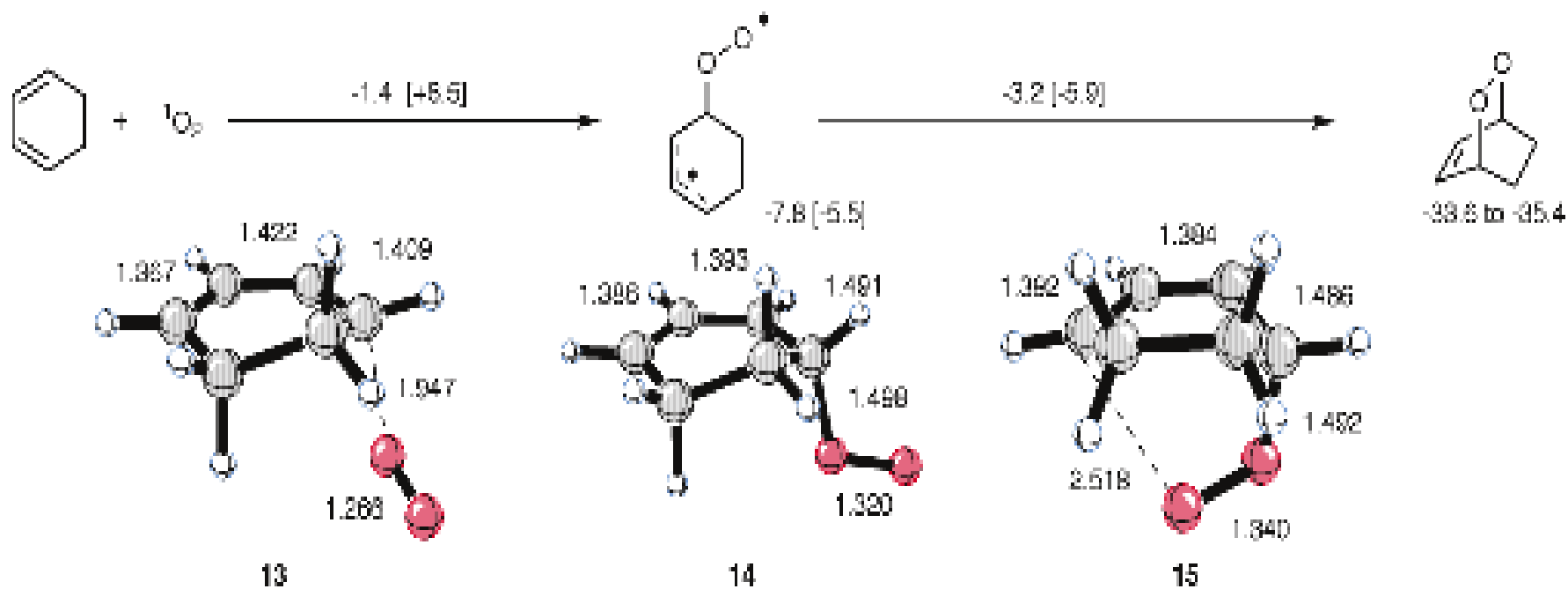
Artemisinina

Diels-Alder Cycloaddition



Orbital Picture:



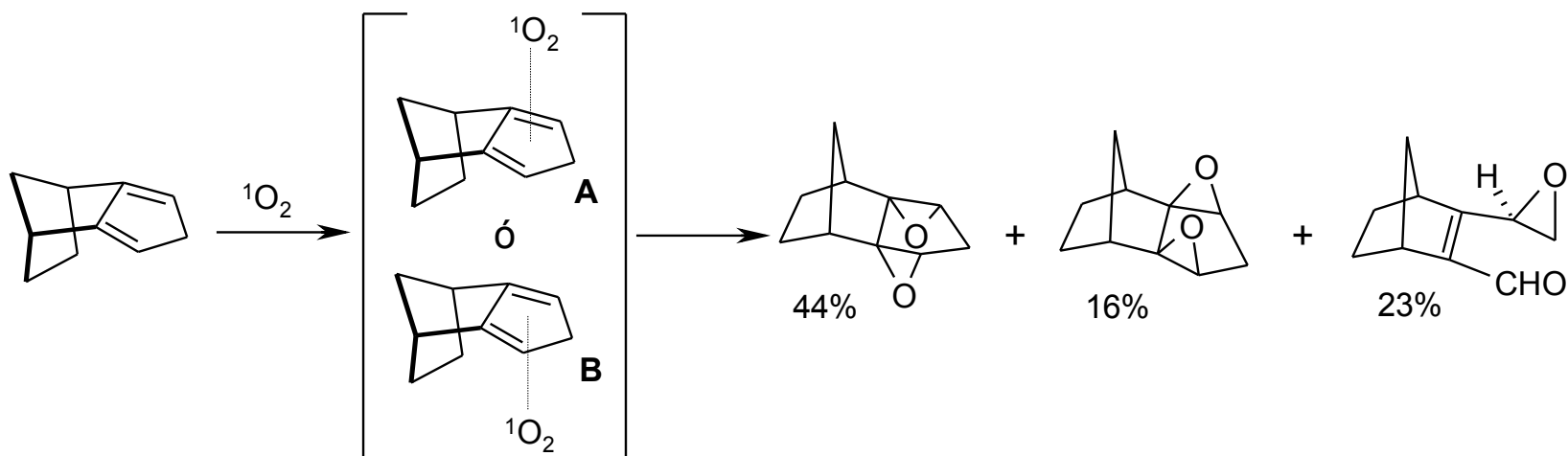


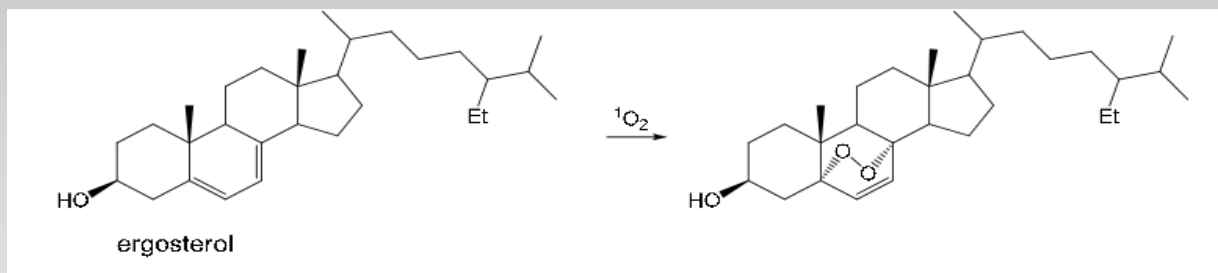
Leach and Houk. Chem Commun. 2002, 1243-1255

La ecuación que da cuenta del mecanismo propuesto es:

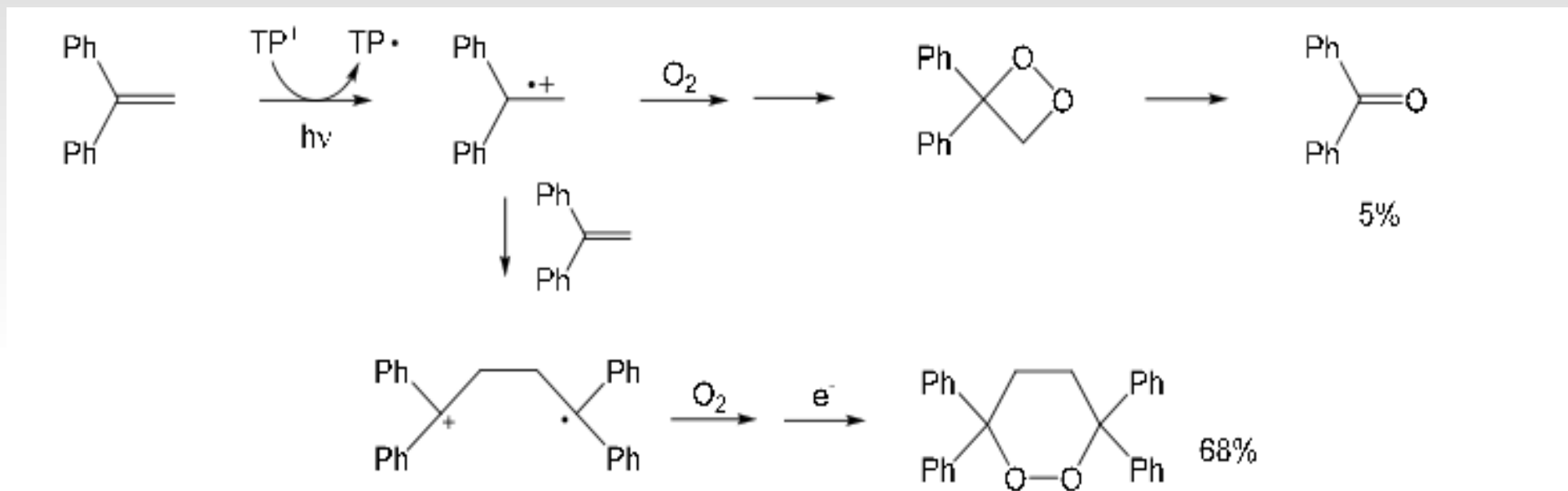
$$-\frac{d[O_2(^1\Delta_g)]}{dt} = (k_d + K k_R^M [M]) [O_2(^1\Delta_g)]$$

Frente a ciclopentadienos se han propuesto tres vías de reacción: Formación perepóxido, generación de excíplejo y una reacción similar a DA. Se ve favorecida el mecanismo del perepóxido.





Aplicación Endoperóxido

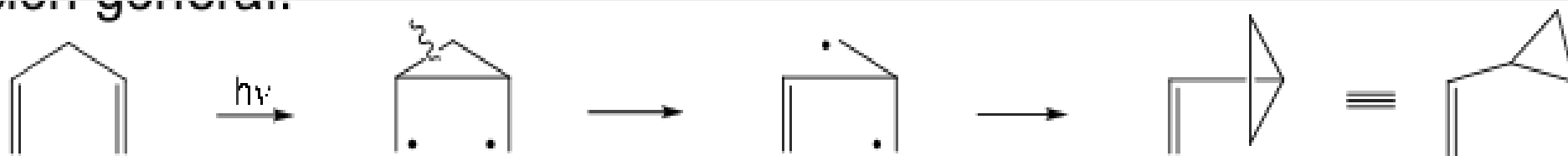


Existen casos en que las ciclaciones con oxígeno singulete compiten entre ellas y el producto dependerá de la distribución de los electrones dentro de la molécula en el momento de la interacción.

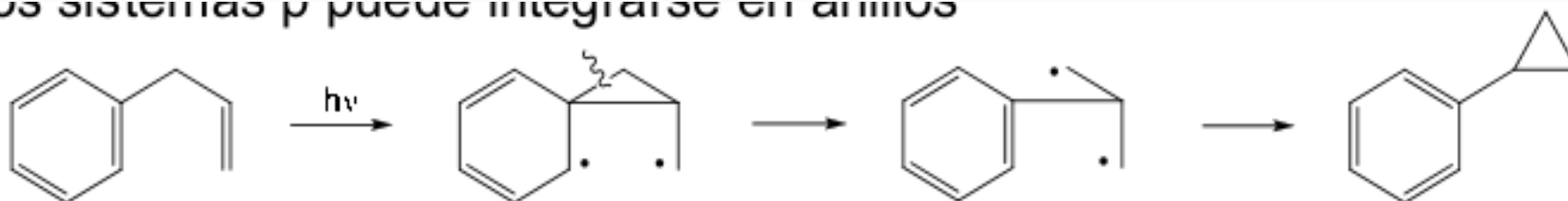
2. e Transposiciones

i) **Transposición di- π -metano:** Depende de la estabilidad de diradicales

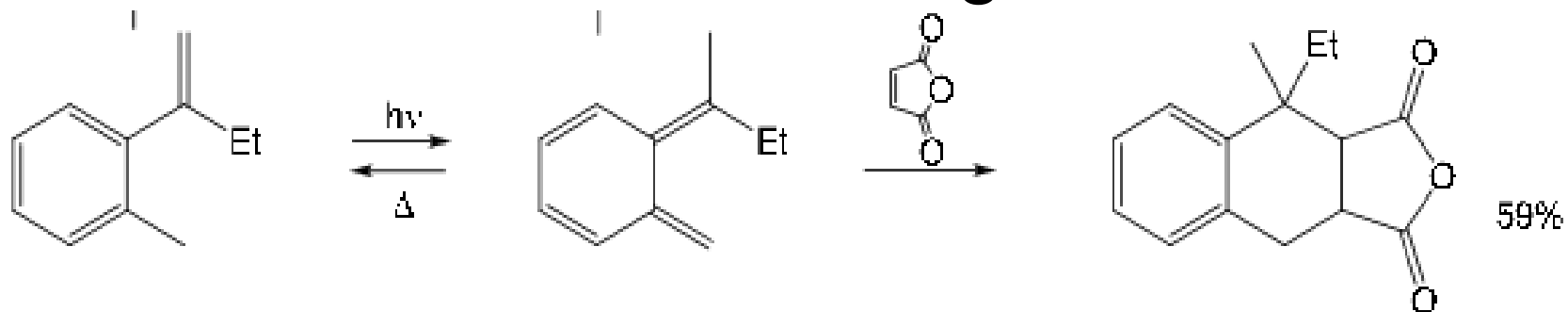
ocurren generalmente:



Los sistemas p puede integrarse en anillos

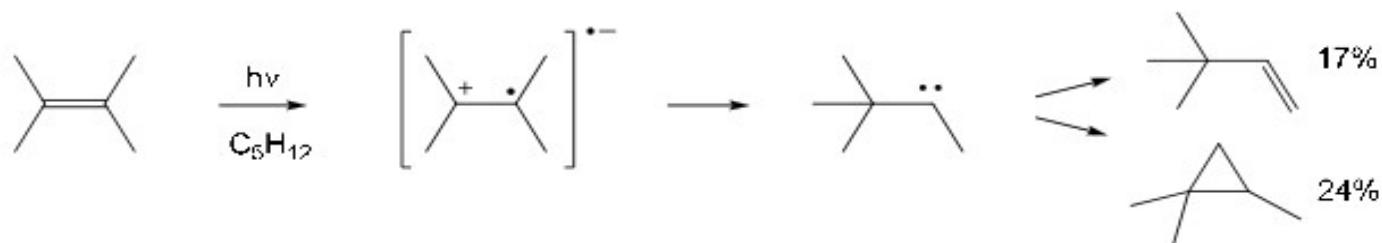


ii) **Transposición sigmatrópicas:** Concertadas, ocurren en singlete

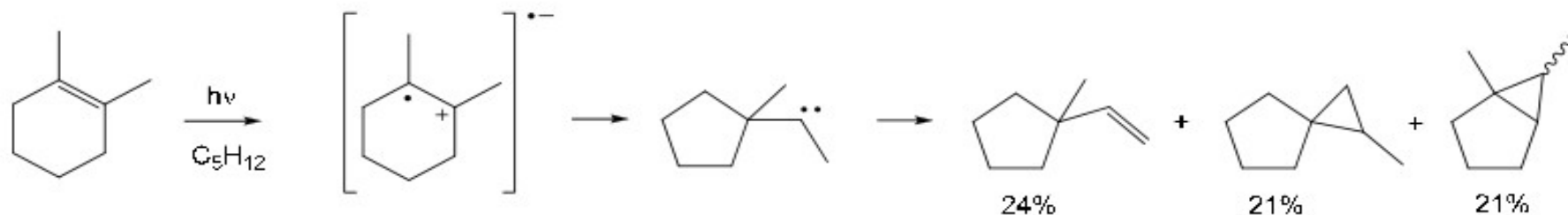


iii) Transposición vía carbenos

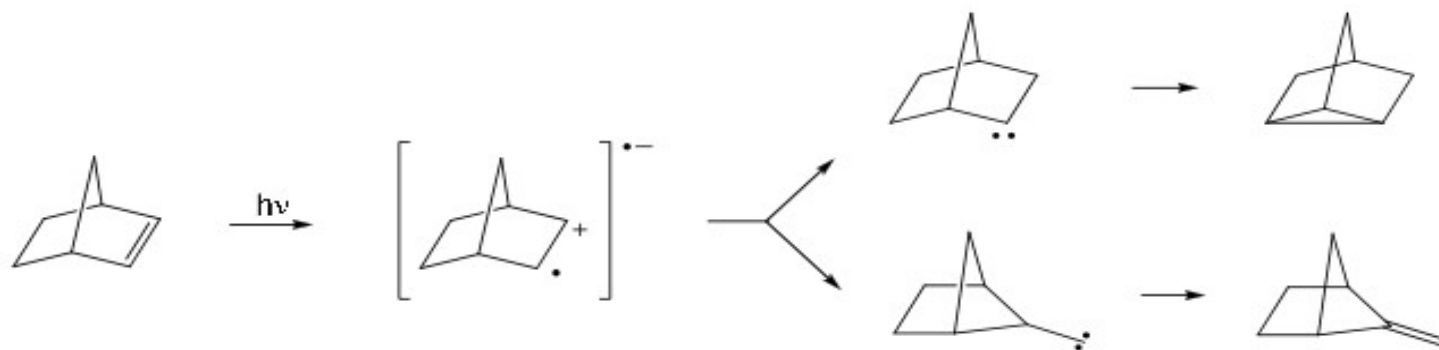
En alquenos simples polisustituídos, a través de estado Rydberg



En ciclos, contracción de anillo

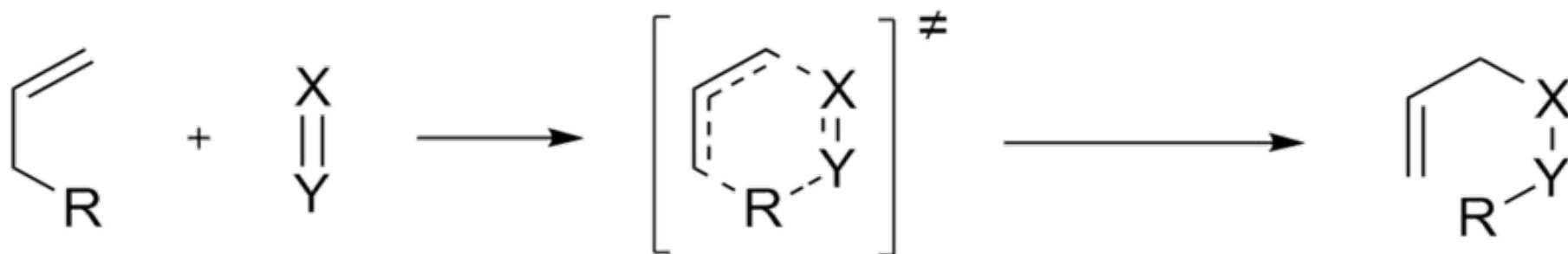


En sistemas bicíclicos



2. f REACCIÓN ENE

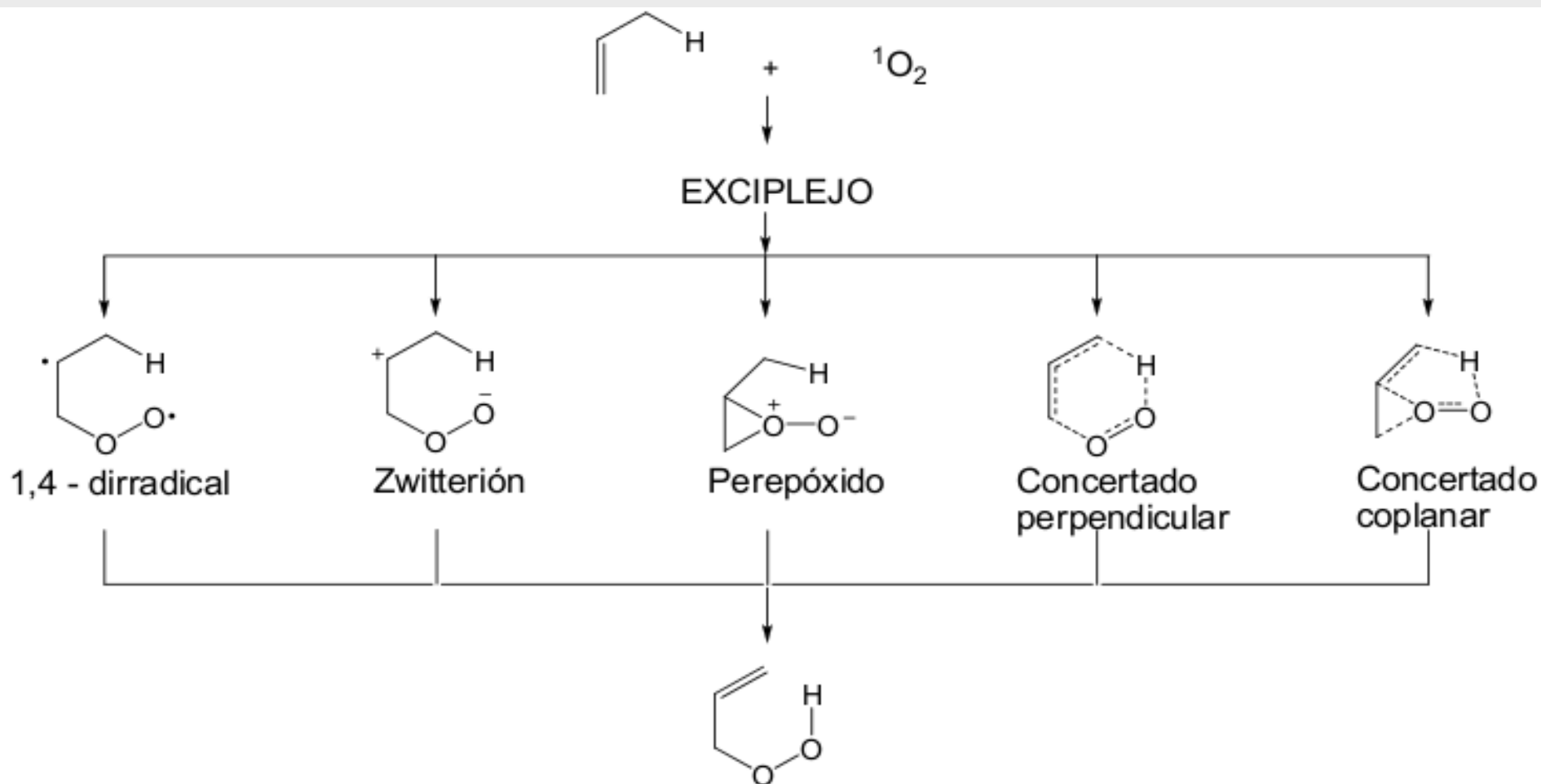
La **reacción ene** (también conocida como reacción Alder-ene) es una reacción química entre una oleofina con un hidrógeno alílico (el ene) y un enlace múltiple (el enofilo). Esta realiza una transferencia de un grupo hacia el enofilo. El producto es un alqueno donde el doble enlace ha modificado su posición. La reacción genera **peróxidos “cíclicos”** como productos.

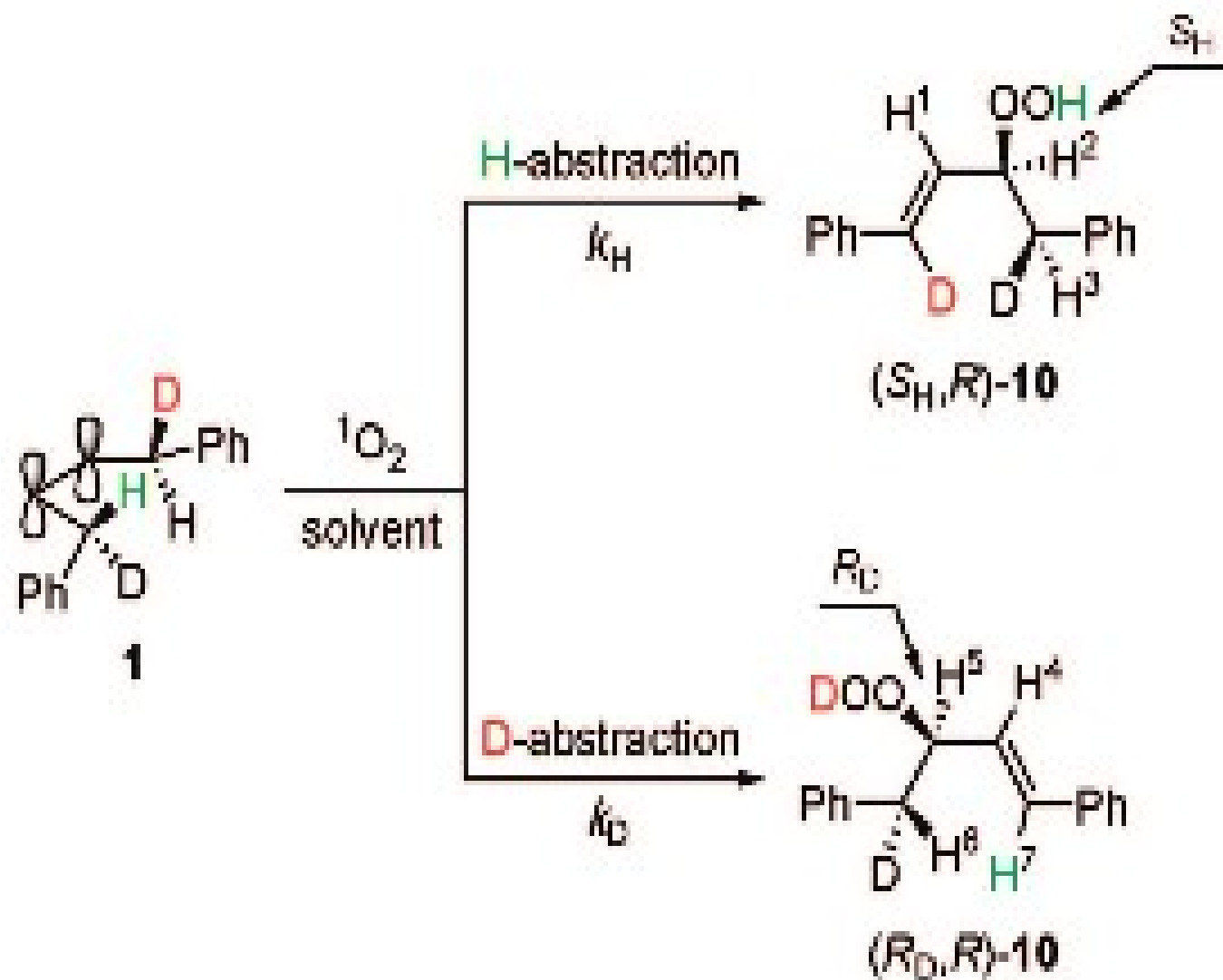


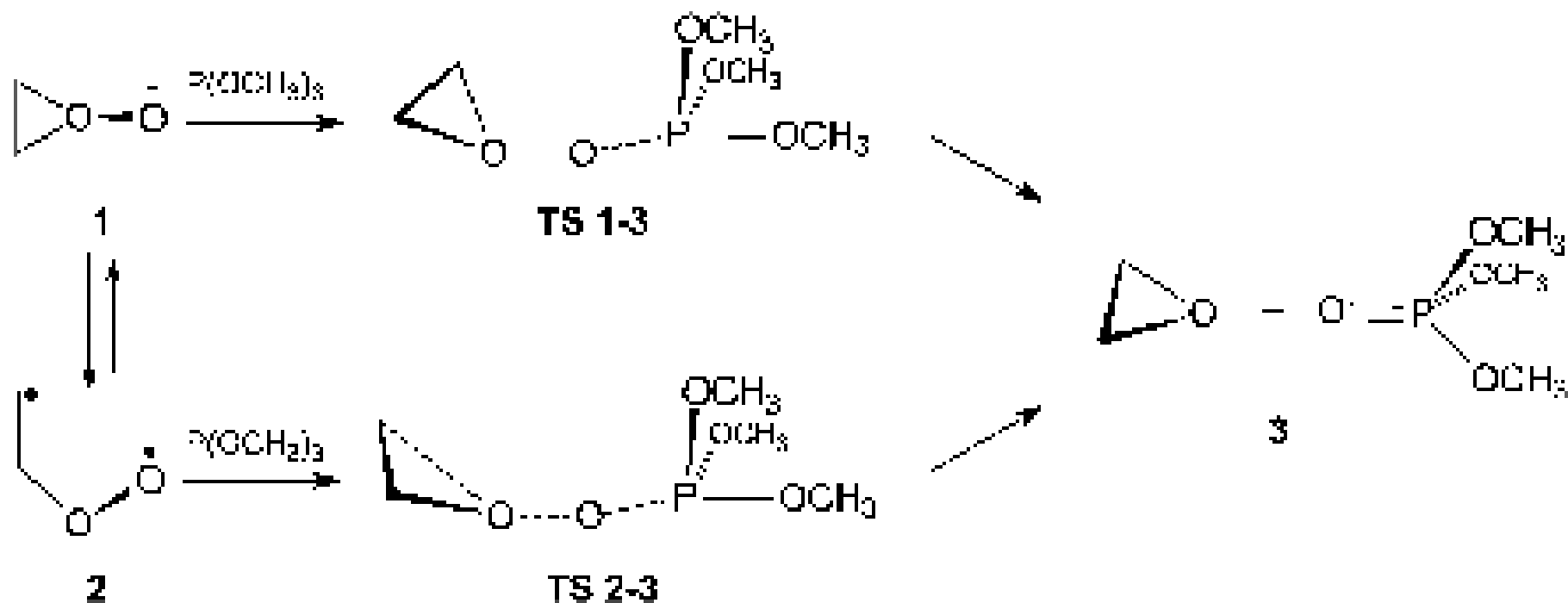
R: H, metal

X=Y: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, etc.

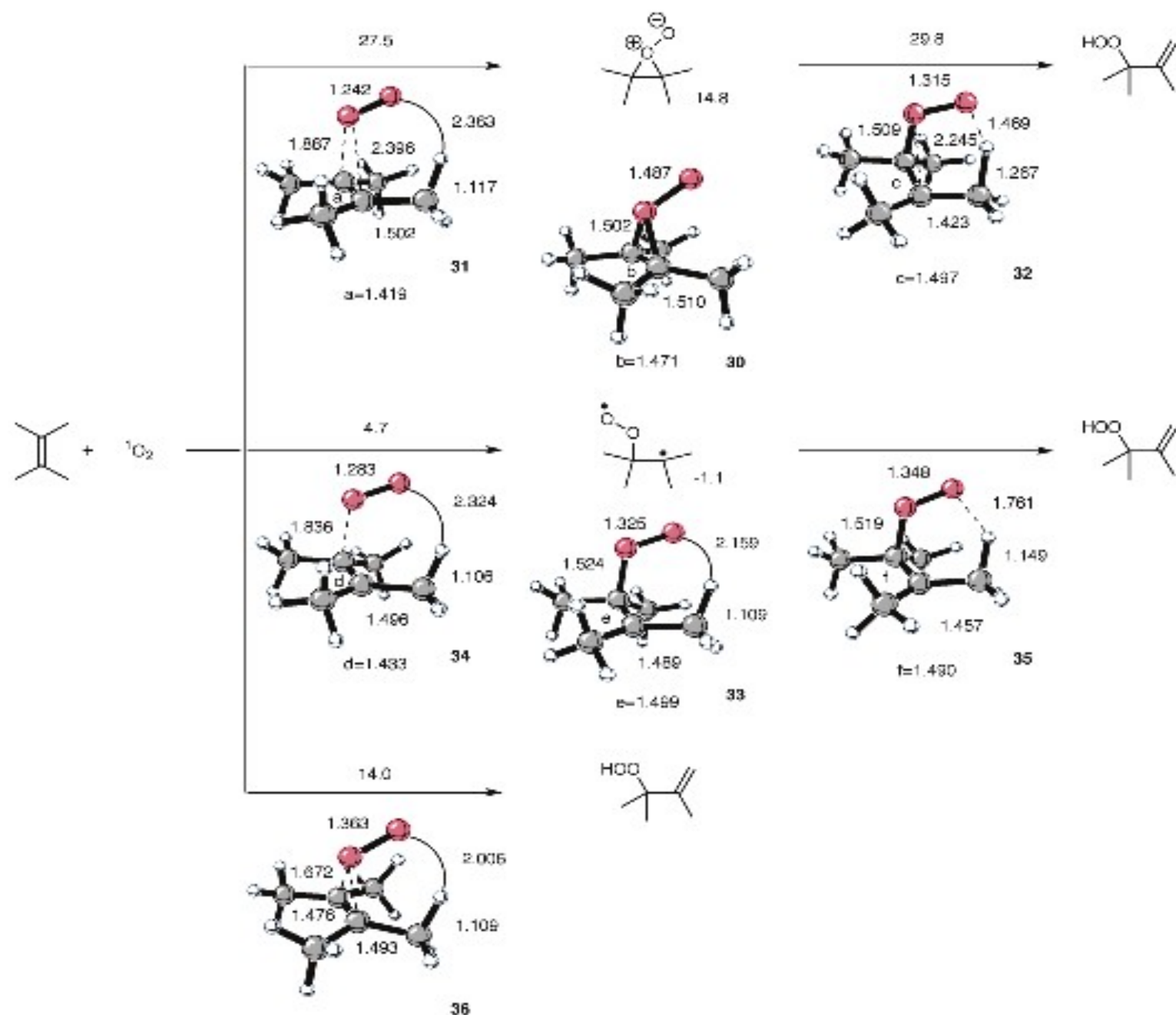
El mecanismo de la reacción ene aún sigue siendo un misterio a pesar de su amplio estudio, por que existen muchas propuestas e ideas; Pero **pocos resultados que sean determinantes** para asegurar que es alguno de los mecanismos.







Maranzana et al (JOC 2003, 68, 3125-3129) proponen que el mecanismo corresponde al de perepóxido, pero no fueron capaces de descartar, mediante reacciones de captura de perepóxido, la presencia del intermediario zwitterionico (diradicalico)

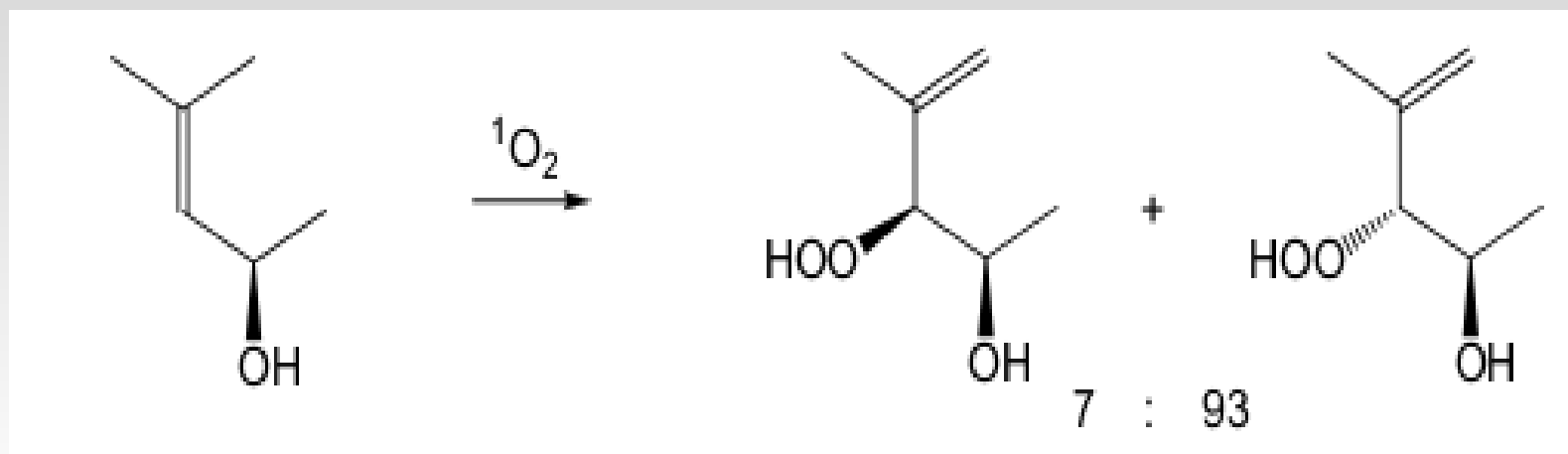


Leach and Houk. Chem Commun. 2002, 1243-1255

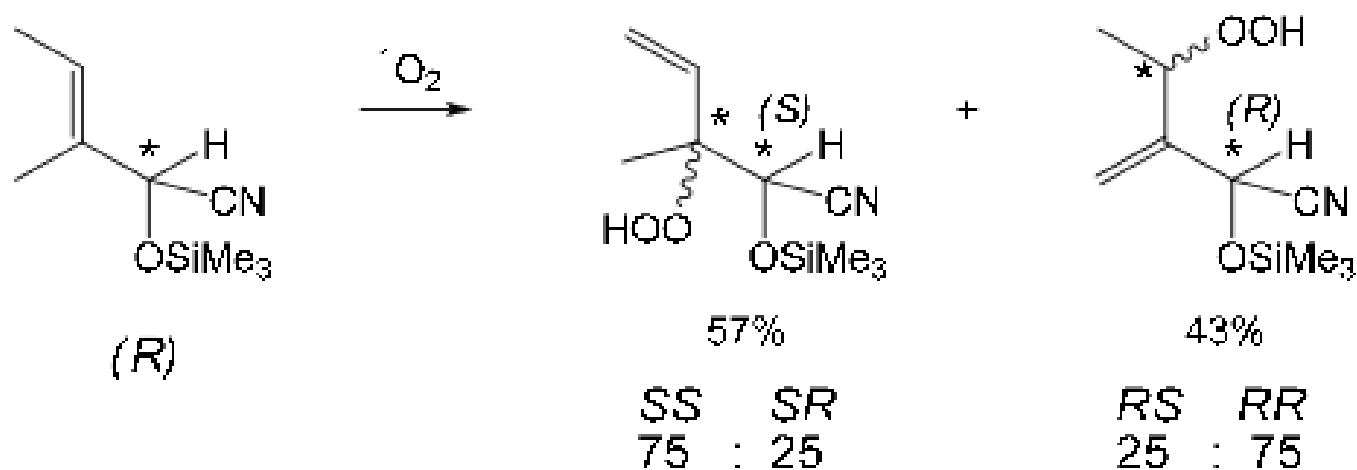
Selectividad

La selectividad de la reacción ene ha sido ampliamente estudiada por **Orfanopoulos**. La reacción ene presenta, dependiendo del sustrato, todo tipo de selectividades y especificidades que permiten obtener peróxidos muy especiales.

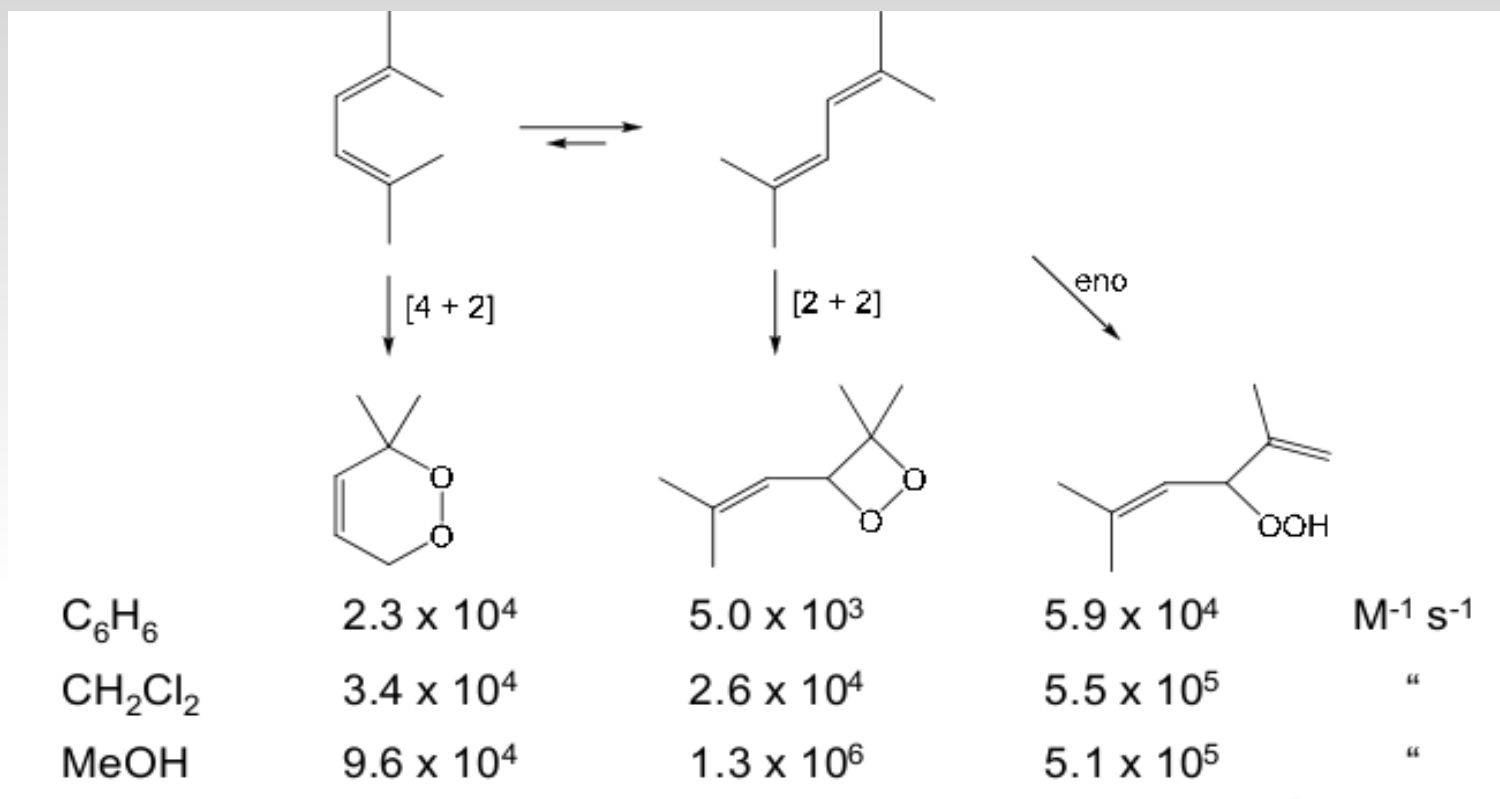
Estereoselectividad



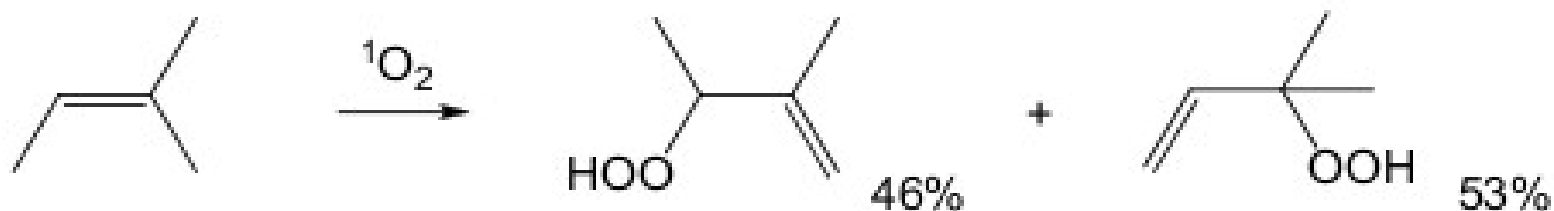
Enantioselectividad

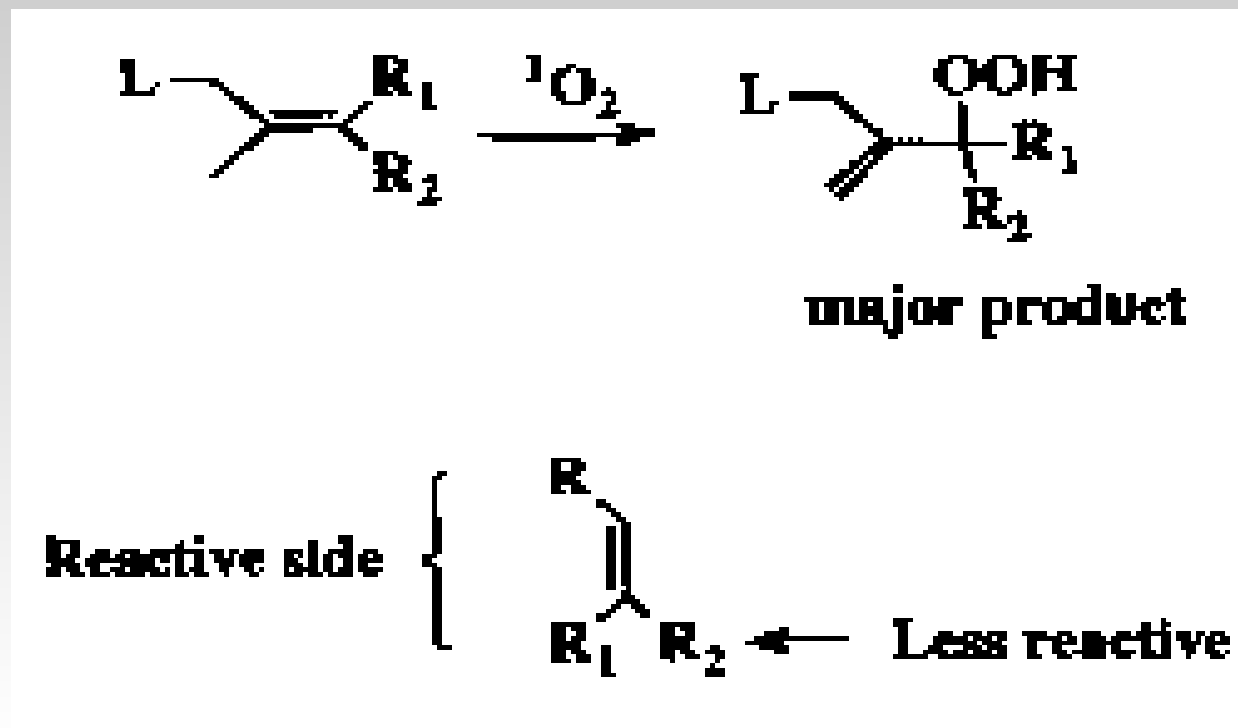


Quimioselectividad y Efecto Solvente



Regioselectividad (Efecto Cis)

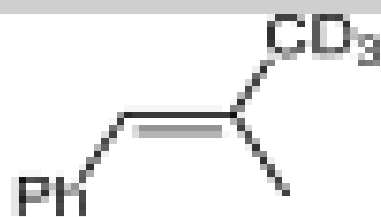




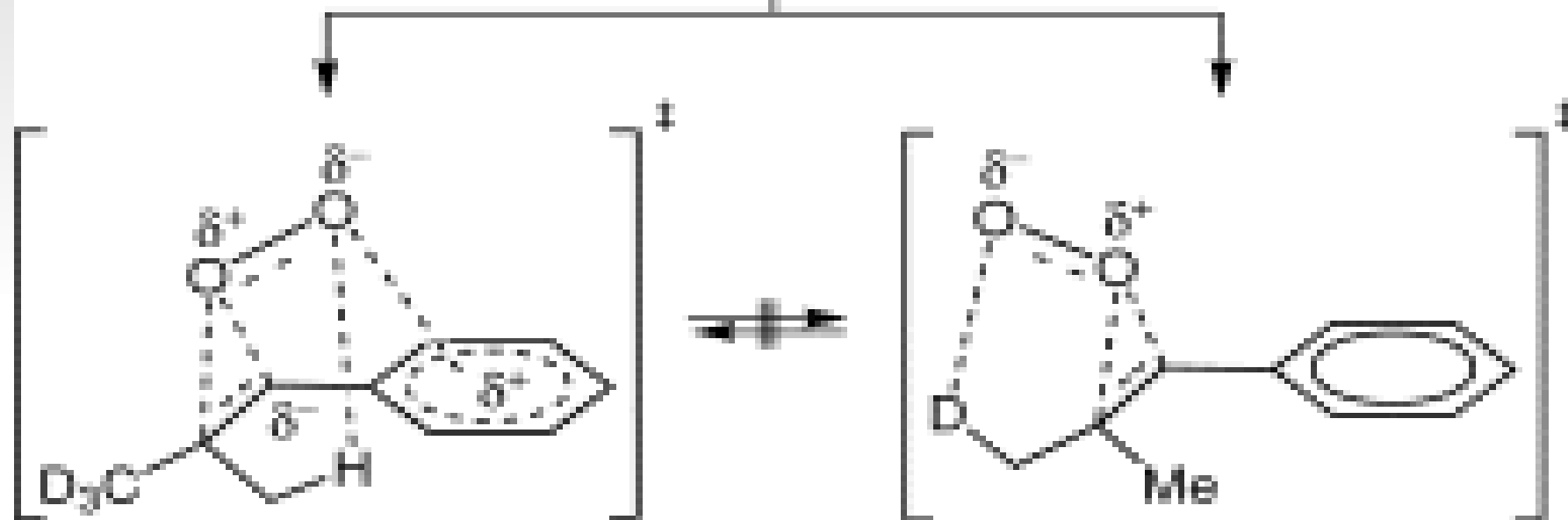
Scheme I

El **efecto cis** corresponde a una orientación en la formación del peróxido en especies trisustituidas.

Este efecto se debe a que existe una mayor estabilización por la cara cis de una oleofina trisustituida que por la trans.



94



TS_1

favorable



syn-**94**

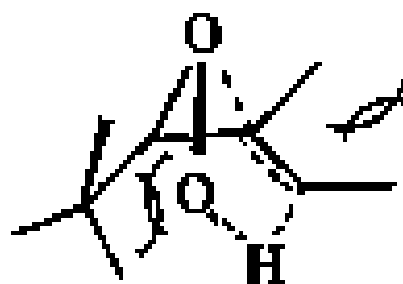
TS_2

unfavorable

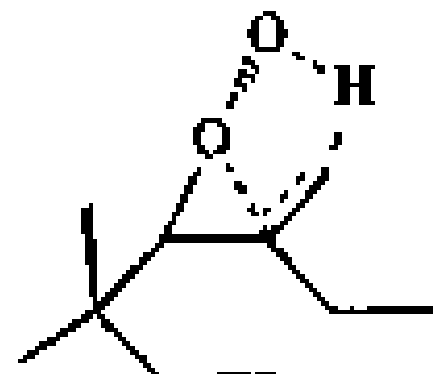


anti-**94**

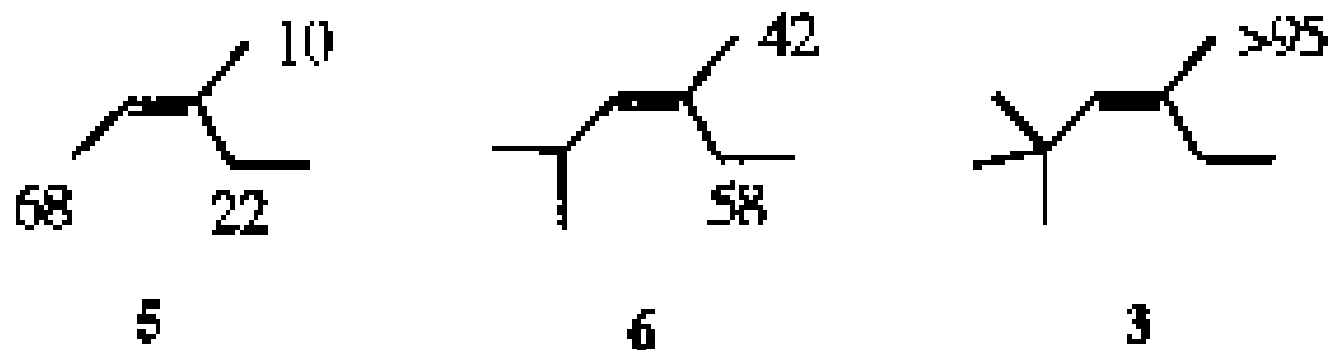
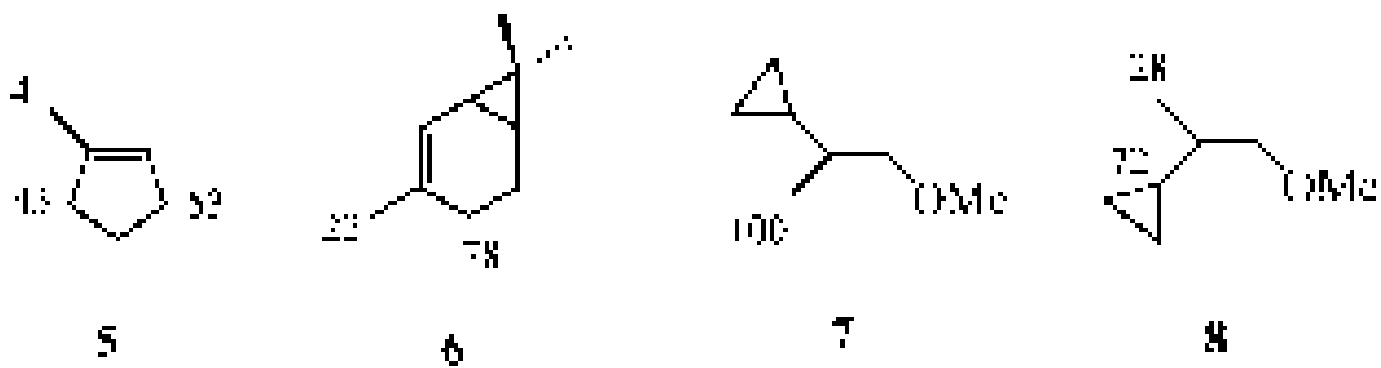
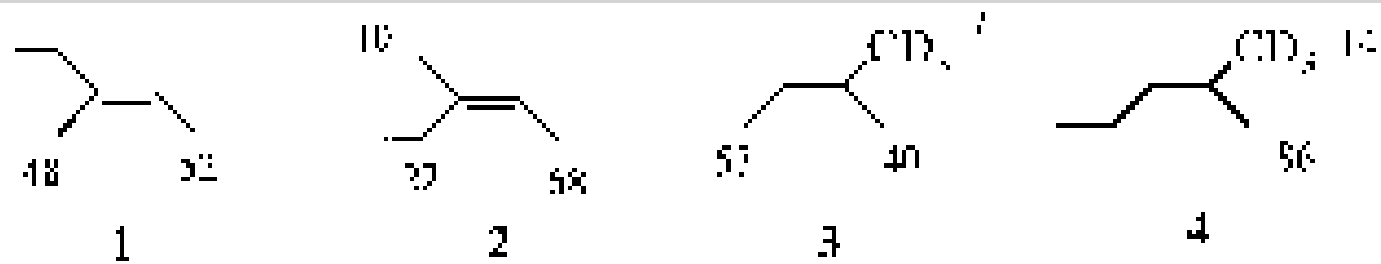
Stratakis y Orfanopoulos informaron en 1995 de una alteración en el efecto cis, que denominaron “**anti efecto cis**” y que ocurre cuando existen sustituyentes voluminosos en la cara cis.



TS_{III}
disfavored



TS_{IV}
favored



El **efecto solvente** es un orientador de la reactividad de la reacción, ya que favorece ciertos mecanismos por sobre otros. Para dienos Hasty y Kearns (1972) estudiaron la reacción:

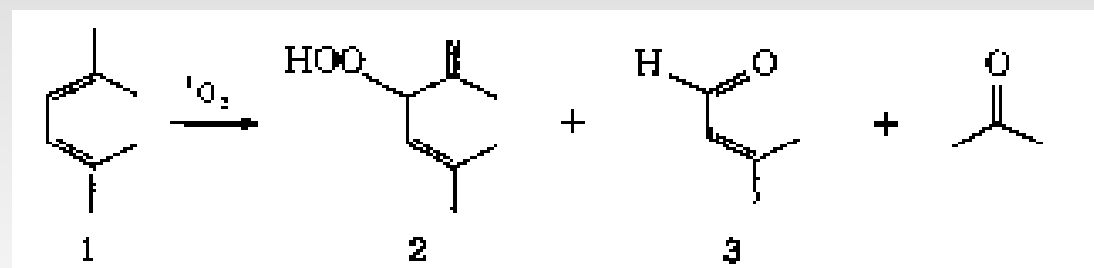


Table I. A Comparison of Solvent Effects on Product Distribution and Relative Rates of Photooxidation

Solvent	Product distribution 3:2 ratio	Rel rates of photooxidation $k_1/k_{1-cyclohexenyl}$
Acetonitrile	0.01	6.3
Methylene chloride	0.1	5.0
Acetone	0.2	2.2
Aqueous acetone (25 % H_2O)	1.5	13.0
Methanol	2.6	28.0
Aqueous methanol (30 % H_2O)	5.5	29.0

Efecto Isotópico

El **efecto isotópico cinético** (EIC / KIE) es una variación en la velocidad de una reacción química cuando en uno de los reactivos un átomo es sustituido por uno de sus isótopos.

$$EIC = \frac{k_H}{k_D}$$

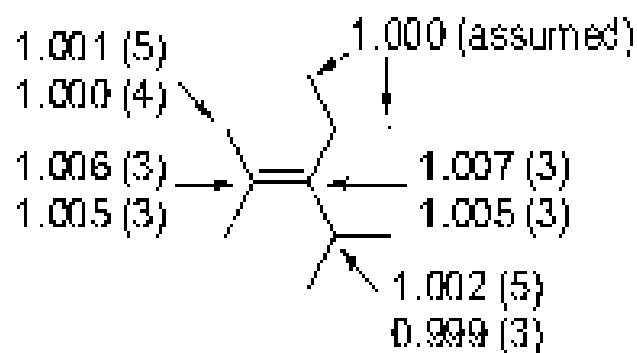
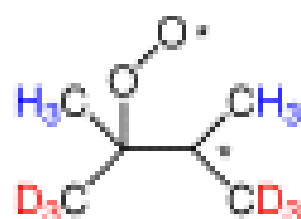


Figure 2. ¹³C Kinetic isotope effects (k_{12C}/k_{13C} , 10 °C) for the singlet oxygen ene reaction of 6.

open biradical or dipolar intermediates

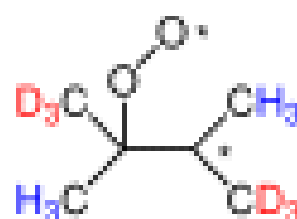
cis-14- d_6



Ol_1

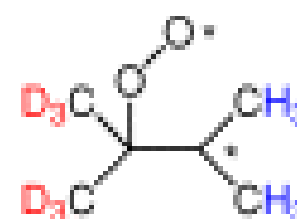


trans-14- d_6

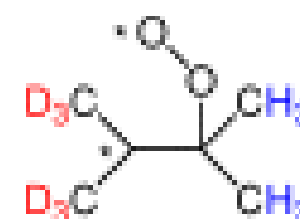


Ol_2

gem-14- d_6



Ol_3



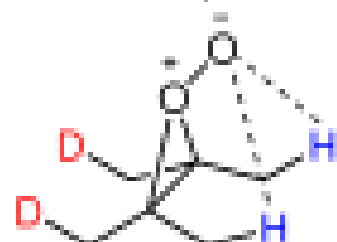
Ol_4

peroxide intermediates

cis-14- d_6



PE_1



PE_2

no isotopic competition

trans-14- d_6



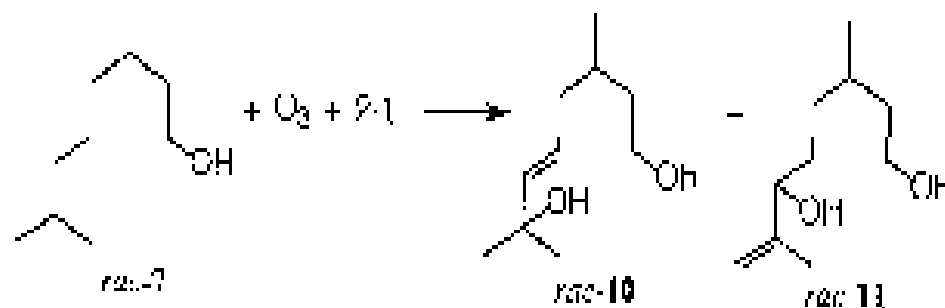
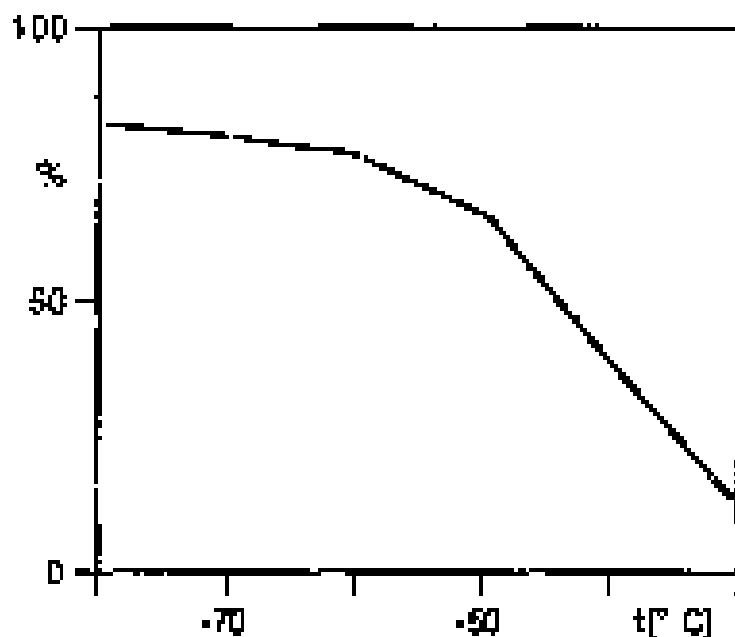
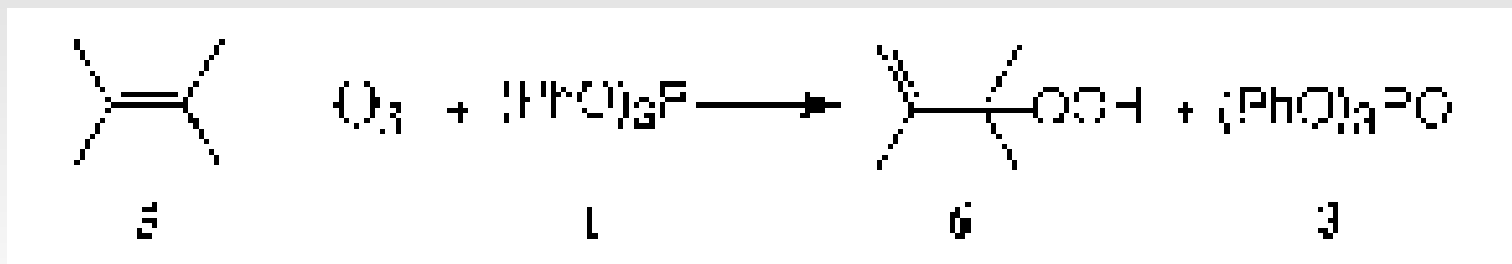
PE_3



PE_4

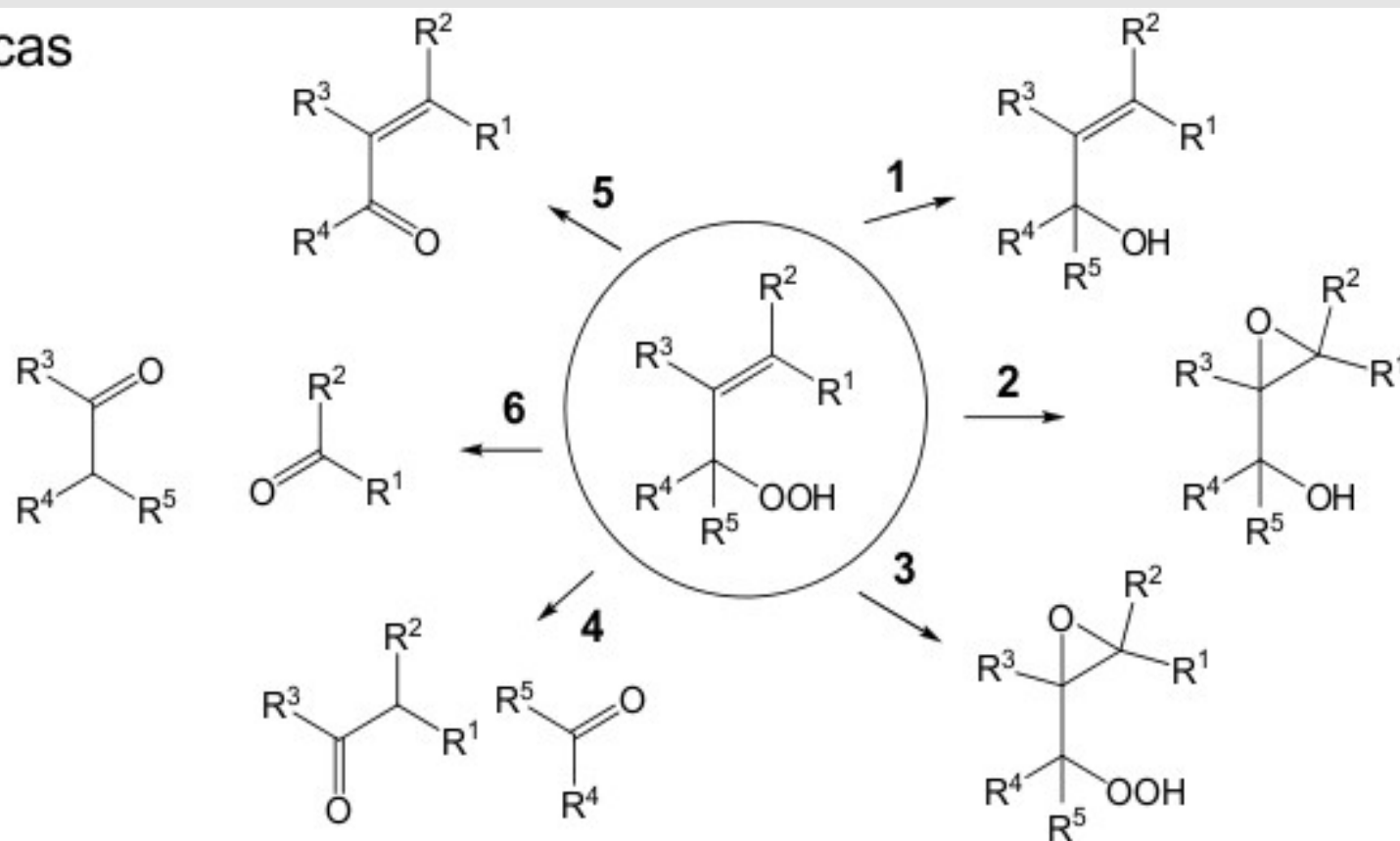
isotopic competition

La molécula de ozono también puede realizar la reacción ene con alquenos, como informo Falk y Leimhofer en 1995.



Aplicaciones

Aplicaciones sintéticas



3. Conclusiones

- El oxígeno singulete es una especie muy reactiva y versátil que presenta una interesante química asociada a alquenos.
- La reacción de oxígeno singulete con alquenos es una de las vías de desactivación para esta especie.
- Las oleofinas presentan una enorme variedad de reacciones fotoquímicas, principalmente isomerizaciones, ciclaciones y transposiciones.

3. Conclusiones

- Las principales reacciones de oleofinas con Oxígeno singlete son las cicloadiciones 2+2, 2+4 y la reacción ene
- Las isomerizaciones dependen del ángulo de rotación del enlace y muchas moléculas solo pueden hacer esto en estado excitado
- Las reacciones pericíclicas son un importante grupo de reacciones que Hoffmann, Woodward y Fukui hicieron aportes fundamentales a fines del S.XX. .

3. Conclusiones

- La estereoselectividad de una reacción electrocíclica depende de sí el proceso es fotoquímico o térmico y de los pares de electrones de la molécula.
- La cicloadición 2+2 forma dioxetanos y compite con la reacción ene, se cree que van por mecanismos semejantes
- La cicloadición 2+4 forma endoperoxidos y tiene 2 mecanismos propuestos para su explicación

3. Conclusiones

- La reacción ene produce peróxidos. Tiene múltiples propuestas de mecanismos donde ninguna tiene pruebas suficientes para asegurar su preponderancia
- El efecto cis afecta la estereoselectividad de los productos de la reacción ene
- Los solventes polares estabilizan mejor los intermediarios del peróxido