

ÍNDICE

Capítulo I. Introducción

I.1. Aspectos generales.....	1
I.1.1. Mecanismo de los procesos sensibilizados por TEF.....	8
I.2. Fotosensibilizadores.....	10
I.2.1. Sal de 2,4,6-trifenil(tia)pirilio.....	11
I.2.2. Metoxinaftalenos sustituidos.....	14
I.2.2.1. Reacciones fotosensibilizadas.....	16
I.3. Oxetanos.....	18
I.3.1. Preparación e interés sintético.....	18
I.3.2. Ciclorreversión de oxetanos.....	20
I.3.2.1. Reparación de los fotoproductos (6-4) en el ADN....	22
I.3.2.2. Cálculos teóricos sobre el mecanismo de CR de oxetanos en condiciones de TEF.....	25
I.3.2.3. Antecedentes experimentales de la CR de iones radicales de oxetanos.....	27
I.4. Metátesis de olefinas.....	34
I.5. Referencias bibliográficas.....	36

Capítulo II. Objetivos.....45

Capítulo III. Captura nucleofílica intermolecular del catión radical

1,4 de oxetano por acetonitrilo.....	51
III.1. Resultados y discusión.....	56
III.1.1. Síntesis del <i>trans,trans</i> -2-ciclopropil-3-fenil- 4-metiloxetano.....	56
III.1.2. Irradiaciones en estado estacionario.....	57
III.1.2.1. Seguimiento por CG-EM.....	57

III.1.2.2. Seguimiento por ^1H -RMN.....	58
III.1.3. Aislamiento del aducto A	62
III.1.4. Mecanismo de la reacción.....	62
III.1.5. Generación del aducto A por vía no fotoquímica.....	65
III.2. Conclusiones.....	68
III.3. Parte experimental.....	69
III.3.1. Catalizadores.....	69
III.3.2. Reactivos.....	69
III.3.2.1. Síntesis y caracterización del oxetano 1	69
III.3.3. Productos.....	73
III.3.3.1. Caracterización del aducto A	73
III.3.3.2. Caracterización del aducto A'	77
III.4. Referencias bibliográficas.....	81

Capítulo IV. Ciclorreversión reductiva del

***trans,trans*-2-(4-cianofenil)-3-fenil-4-metiloxetano**

por transferencia electrónica fotoinducida.....	83
IV.1. Resultados y discusión.....	87
IV.1.1 Síntesis del oxetano 4	87
IV.1.2. Irradiaciones sensibilizadas en estado estacionario.....	88
IV.1.3. Desactivación de la fluorescencia de 1-MN.....	90
IV.1.4. Principales mecanismos de desactivación del estado excitado singlete del fotosensibilizador.....	93
IV.1.5. Irradiaciones con resolución temporal (FDL).....	95
IV.1.5.1. Detección de especies transitorias de reacción.....	95
IV.1.5.2. Cálculo de la constante de desactivación del triplete de 1-MN.....	101

IV.1.6. Multiplicidad del estado excitado implicado en la transferencia electrónica: singlete frente triplete.....	104
IV.1.7. Estudios en estado estacionario y en tiempo resuelto en presencia de otros desactivadores.....	105
IV.1.7.1. Cálculo de la constante de desactivación del singlete y del triplete de 1-MN.....	105
IV.1.7.2. Contribuciones relativas de los diferentes caminos de desactivación.....	110
IV.2. Conclusiones.....	112
IV.3. Parte experimental.....	114
IV.3.1. Sensibilizadores.....	114
IV.3.2. Reactivos y productos.....	114
IV.3.3. Irradiaciones preparativas en estado estacionario.....	114
IV.3.4. Voltametría cíclica de 4 , 6a y 6b	118
IV.4. Referencias bibliográficas.....	120

Capítulo V. Estereodiferenciación en la ciclorreversión fotoquímica de diadas diastereoméricas metoxinaftaleno-oxetano.....

V.1. Resultados y discusión.....	127
V.1.1. Síntesis y caracterización de los oxetanos 8 y 9	127
V.1.2. Ciclorreversión fotosensibilizada de los oxetanos 8 y 9	136
V.1.3. Interacciones intramoleculares en los estados fundamentales y excitados.....	140
V.1.3.1. Interacciones en el estado fundamental.....	140
V.1.3.2. Interacciones en los estados excitados.....	143
V.1.3.2.1. Acetonitrilo como disolvente.....	144

V.1.3.2.2. Cloroformo como disolvente.....	148
V.1.4. Mecanismo de la reacción.....	151
V.2. Conclusiones.....	153
V.3. Parte experimental.....	154
V.3.1. Reactivos.....	154
V.3.1.1. (S)-Naproxeno.....	154
V.3.1.2. Síntesis y caracterización del oxetano 10	155
V.3.1.3. Síntesis y caracterización de 8 y 9	160
V.3.2. Fotoproductos.....	171
V.3.2.1. Síntesis y caracterización del fotoproducto 11	171
V.3.3. Figuras complementarias correspondientes a los espectros de FDL.....	175
V.4. Referencias bibliográficas.....	179

**Capítulo VI. “Foto-metátesis” de oxetanos bicíclicos por
transferencia electrónica.....181**

VI.1. Resultados y discusión.....	185
VI.1.1. Irradiaciones en estado estacionario.....	185
VI.1.2. Desactivación de los estados excitados.....	187
VI.1.2.1. Singlete.....	187
VI.1.2.1.1. Fotosensibilizador 1-MN.....	187
VI.1.2.1.2. Fotosensibilizador 2,7-DMN.....	191
VI.1.2.1.3. Contribuciones relativas de los diferentes caminos de desactivación del singlete de 1-MN....	194
VI.1.2.2. Triplete.....	195
VI.1.2.2.1. Fotosensibilizador 1-MN.....	195
VI.1.2.2.2. Fotosensibilizador 2,7-DMN.....	197

VI.1.2.3. Recapitulación: desactivación de los estados excitados.....	200
VI.1.3. Cálculo de los potenciales de reducción (Voltametría cíclica).....	201
VI.1.4. Termodinámica de la transferencia electrónica.....	202
VI.1.4.1. Fotosensibilizador 1-MN.....	202
VI.1.4.2. Fotosensibilizador 2,7-DMN.....	203
VI.2. Conclusiones.....	205
VI.3. Parte experimental.....	206
VI.3.1. Sensibilizadores.....	206
VI.3.2. Reactivos y productos.....	206
VI.3.3. Reacción de cicloconversión.....	207
VI.3.4. Tiempo de vida de fluorescencia del 2,7-DMN.....	208
VI.4. Referencias bibliográficas.....	210
 Capítulo VII. Instrumentación.....	213
VII.1. Instrumentación general.....	215
VII.2. Instrumentación fotoquímica.....	218
VII.2.1. Irradiaciones con lámpara convencional.....	218
VII.2.2. Irradiaciones con fotorreactor multilámpara.....	219
VII.3. Fotólisis de destello láser.....	221
VII.4. Medidas de fluorescencia.....	225
 Capítulo VIII. Conclusiones.....	229

RESÚMENES	235
CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	249
PUBLICACIONES	253
ANEXO	257