

A03

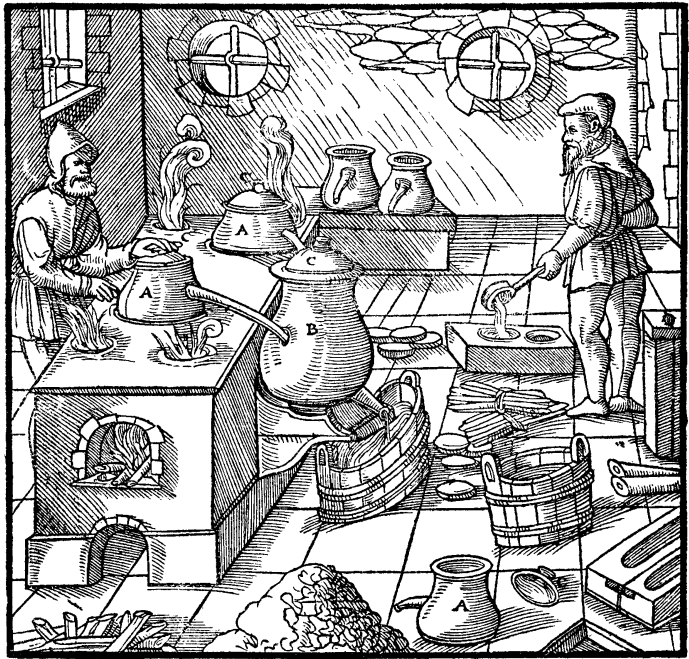
---

09



Maurizio D'Auria

# Fotochimica applicata alla sintesi organica



Copyright © MMIV  
ARACNE editrice S.r.l.

[www.aracne-editrice.it](http://www.aracne-editrice.it)  
[info@aracne-editrice.it](mailto:info@aracne-editrice.it)

via Raffaele Garofalo, 133 A/B  
00173 Roma  
*redazione:* (06) 72672222 – telefax 72672233  
*amministrazione:* (06) 93781065

ISBN 978-88-7999-780-5

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,  
di riproduzione e di adattamento anche parziale,  
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie  
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: ottobre 2004

## Indice

<b>1. Elementi di fotochimica</b> .....	pag. 8
1.1 Introduzione .....	pag. 8
1.2 Stati elettronici eccitati .....	pag. 8
1.3 Processi monomolecolari .....	pag. 10
1.4 Processi fotofisici .....	pag. 12
1.5 Processi bimolecolari .....	pag. 15
<b>2. Processi fotochimici e loro applicabilità nella sintesi organica</b> .....	pag. 19
2.1 Introduzione .....	pag. 19
2.2 Sintesi organica e l'analisi retrosintetica .....	pag. 19
2.2.1 <i>La fotochimica nei testi dedicati alla sintesi organica</i> .....	pag. 21
2.2.1.1 Caso 1 .....	pag. 21
2.2.1.2 Caso 2 .....	pag. 23
2.3 Reazioni utili dal punto di vista sintetico .....	pag. 25
2.3.1 <i>Norrish I</i> .....	pag. 25
2.3.2 <i>Reazioni di estrazione di idrogeno (Norrish II)</i> .....	pag. 27
2.3.3 <i>Cicloaddizioni 2+2</i> .....	pag. 28
2.3.3.1 <i>Cicloaddizioni 2+2 ad enoni</i> .	pag. 32
2.3.3.2 <i>Reazione di de Mayo</i> .....	pag. 39
2.3.3.3 <i>Reazione di Paternò-Büchi</i> ...	pag. 40
2.3.3.3.1 <i>Reazioni di metatesi</i>	pag. 42
2.3.4 <i>Elettrocicliche</i> .....	pag. 43
2.3.5 <i>Riarrangiamenti</i> .....	pag. 44
2.3.5.1 <i>Shift sigmatropici</i> .....	pag. 44
2.3.5.2 <i>Riarrangiamento di-<math>\pi</math>-metano</i>	pag. 46
2.3.5.3 <i>Riarrangiamenti di composti carbonilici <math>\alpha,\beta</math>-insaturi</i> .....	pag. 46
2.3.5.4 <i>Riarrangiamenti di composti carbonilici <math>\beta,\gamma</math>-insaturi. Riarrangiamento oxa-di-<math>\pi</math>- metano</i> .....	pag. 48
2.3.5.5 <i>Riarrangiamenti di dienoni</i> ....	pag. 50
2.4 <b>Sintesi asimmetrica per via fotochimica</b> .....	pag. 51
2.4.1 <i>Reazioni fotochimiche indotte con luce circolarmente polarizzata</i> .....	pag. 51
2.4.2 <i>Reazioni fotochimiche con induzione asimmetrica da sostituenti chirali</i> ....	pag. 52
2.4.3 <i>Reazioni fotochimiche in sistemi organizzati</i> .....	pag. 52

# 1. Principi di fotochimica

## 1.1 Introduzione

La chimica quantistica predice che le molecole esistono in una varietà di stati elettronici che differiscono sia per l'energia che per la funzione d'onda. La chimica classica si occupa di reazioni di molecole nel loro stato elettronico fondamentale (lo stato a più bassa energia). La reattività di stati a più alta energia (stati elettronici eccitati) è l'oggetto della fotochimica.

Un vantaggio della fotochimica è che reazioni che sono termodinamicamente sfavorite quando i reagenti sono nello stato fondamentale possono aver luogo da uno stato eccitato.

Due leggi fondamentali sono state formulate nei primi anni della fotochimica. La prima è la legge di Grotthus-Draper: solo una radiazione assorbita in un sistema può produrre una modificazione chimica. La seconda è la legge di Stark-Einstein: la quantità di radiazione assorbita è limitata a un quanto per ogni molecola che prende parte alla reazione. Ci sono molte eccezioni a queste due leggi (per esempio i processi multifotonici). Tuttavia queste due leggi governano la maggioranza dei processi fotofisici e fotochimici.

Alla radiazione luminosa, o meglio ad un fotone, è associata un'energia inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione stessa. Nello spettro della radiazione avremo, con energia decrescente, i raggi X (fino a lunghezze d'onda di 10 nm), l'ultravioletto (fino a 400 nm), il visibile (la luce che noi siamo in grado di vedere, fino a lunghezza d'onda di 1000 nm), l'infrarosso (fino a 100000 nm) e infine le microonde (1 nm è un milionesimo di millimetro).

L'assorbimento della luce quindi implica un aumento dell'energia della molecola. Se l'energia è piccola, come per esempio quando la radiazione assorbita è nel campo dell'infrarosso, questa energia viene spesa in moti vibrazionali della molecola: quello che può accadere è se la distanza fra carbonio e ossigeno nella molecola dell'ossido di carbonio è normalmente di 0.1131 nm, l'energia assorbita venga spesa per far variare questo valore.

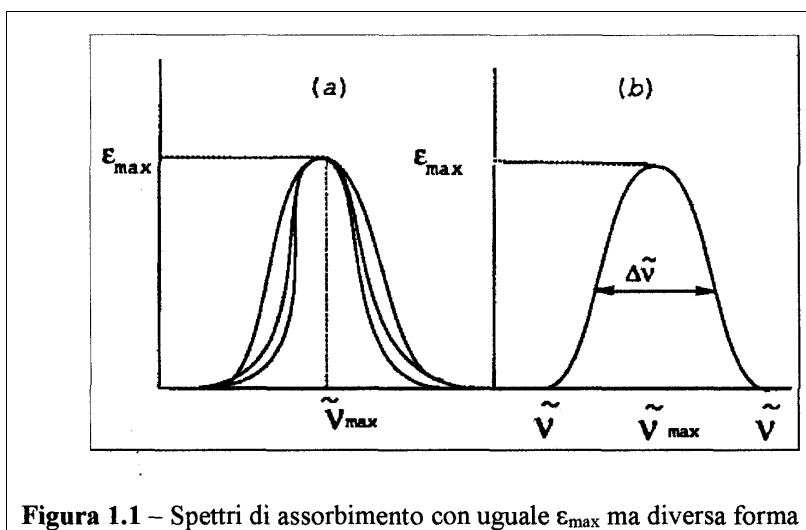
In linea molto generale i processi fotochimici coinvolgono due passaggi: 1. la produzione di uno stato eccitato e 2. gli eventi che determinano il destino dello stato eccitato. L'assorbimento di un quanto di radiazione nella regione UV-VIS produce una specie ad alta energia che dissipa la sua energia utilizzando principalmente due processi fondamentali di disattivazione: 1. una reazione chimica che porta a un fotoprodotto e 2. un processo fisico che ripristina lo stato fondamentale. Tutti questi processi possono essere mono e bimolecolari.

## 1.2 Stati elettronici eccitati

La legge di Grotthus-Draper richiede, per produrre uno stato eccitato, una sovrapposizione della luce incidente con quella assorbita dal sistema chimico. La spettroscopia molecolare rappresenta il metodo generalmente accettato per registrare stati eccitati. Nella spettroscopia molecolare di assorbimento, le transizioni elettroniche sono presentate graficando la quantità di radiazione monocromatica assorbita (espressa come assorbanza) in funzione di una quantità correlata all'energia del fotone (la lunghezza d'onda). Lo spettro UV-VIS mostra alcune bande di assorbimento che corrispondono a differenti stati eccitati. La banda a lunghezza d'onda più alta è associata allo stato eccitato più basso. La transizione elettronica responsabile per una data banda spettrale è localizzata in una parte della molecola (può essere un atomo o un gruppo di atomi) ed è detta cromoforo.

Transizioni elettroniche pure dovrebbero produrre uno spettro a linee. Tuttavia, poiché le molecole sono eccitate anche da un punto di vista vibrazionale e rotazionale, usualmente si ottengono delle bande molto larghe e prive di struttura. I massimi delle bande di assorbimento corrispondono approssimativamente alle energie dei vari stati eccitati.

Le quantità spettrali più importanti che si possono ottenere sperimentalmente sono l'energia di transizione e l'intensità e la polarizzazione delle bande. Questi dati sono correlati all'energia ed alla quantità di energia assorbita. D'altra parte, i termini teorici che descrivono uno spettro UV-VIS sono 1. il momento di transizione, il quadrato del quale determina 2. la forza dell'oscillatore ( $f$ ), una misura dell'intensità della banda, e 3. la polarizzazione di transizione.



**Figura 1.1** – Spettri di assorbimento con uguale  $\epsilon_{\max}$  ma diversa forma

In accordo con la legge di Lambert-Beer [ $A = \log I_0/I = \epsilon cl$  dove  $I_0$  è la radiazione incidente,  $I$  è la radiazione trasmessa,  $\epsilon$  è il coefficiente di estinzione molare,  $c$  è la concentrazione molare, e  $l$  è la lunghezza del cammino ottico] l'assorbanza ( $A$ ) di una radiazione da parte di un mezzo isotropo omogeneo è proporzionale alla concentrazione ( $c$ ) delle specie assorbenti e alla lunghezza del cammino di assorbimento ( $l$ ). La costante di proporzionalità ( $\epsilon$ ) è il coefficiente di estinzione molare.  $\epsilon_{\max}$  rappresenta una misura dell'intensità della banda di assorbimento e un indicatore di quanto la transizione elettronica sia permessa.

Lo svantaggio che si può osservare nell'uso dell' $\epsilon_{\max}$  come misura dell'intensità di banda è illustrato dalla figura 1.1 dove sono riportate tre bande di diversa forma con la stessa  $\epsilon_{\max}$ .

L'intensità viene più correttamente espressa dall'intensità di assorbimento integrata, dove  $\epsilon$  viene integrata entro le lunghezze d'onda limite della banda. Questo valore è proporzionale alla forza sperimentale dell'oscillatore ( $f_{\text{exp}}$ )

$$[f_{\text{exp}} = 4.32 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon(\nu) d\nu = 4.32 \times 10^{-9} \epsilon_{\max} \Delta\nu]. \text{ Con bande simmetriche, l'integrale può}$$

essere sostituito dalla differenza nelle lunghezze d'onda a mezza altezza.

La teoria degli orbitali molecolari ci può essere di grandissimo aiuto al fine di identificare la natura delle transizioni osservate.

Vale la pena di ricordare che i termini HOMO, LUMO e SOMO stanno per highest occupied molecular orbital, lowest occupied molecular orbital, e singly occupied molecular orbital.

### 1.3 Processi monomolecolari

Una configurazione monoeccitata di una molecola viene prodotta generalmente promuovendo un elettrone da un orbitale a un orbitale non occupato nella configurazione dello stato fondamentale. Questo avviene in due modi. Si può avere una configurazione in cui i due SOMO hanno identiche funzioni di spin (entrambi  $\alpha$  oppure  $\beta$ ). In questo caso abbiamo una configurazione a spin paralleli con un numero quantico totale di spin  $S = 1$ . Alternativamente si può avere una configurazione opposta con spin antiparalleli, uno  $\alpha$  e uno  $\beta$ . Una configurazione elettronica con spin antiparalleli, per convenzione, viene definita come stato di singoletto ( $S_x$  con  $x = 0, 1, 2 \dots n$ , dove  $S_0$  è lo stato di singoletto fondamentale e  $S_1$  è il primo stato di singoletto eccitato). Al contrario, una configurazione con spin paralleli viene definita come stato di tripletto  $T_x$ .

Le configurazioni elettroniche sono ulteriormente classificate in accordo con il numero di elettroni eccitati in rapporto alla configurazione dello stato fondamentale. Una configurazione in cui non ci sono SOMO è una configurazione *closed shell* mentre una configurazione con un SOMO è una configurazione *open shell*. Una configurazione con un numero dispari di SOMO identifica un radicale.

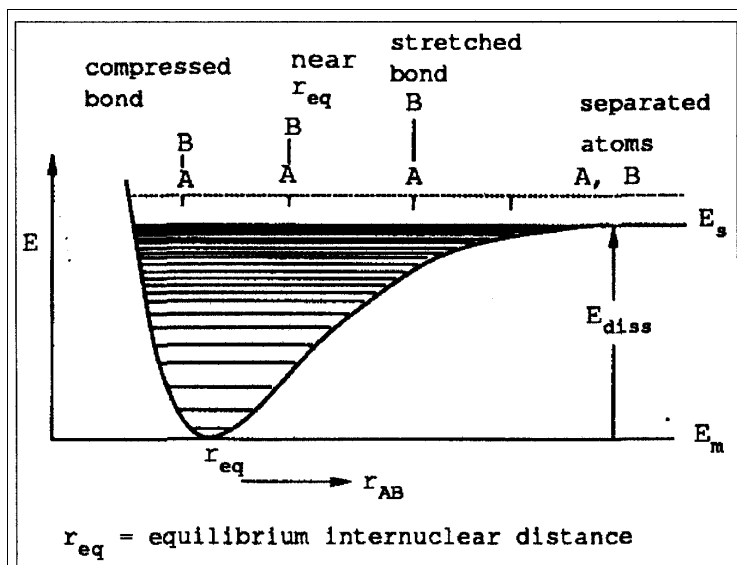


Figura 1.2

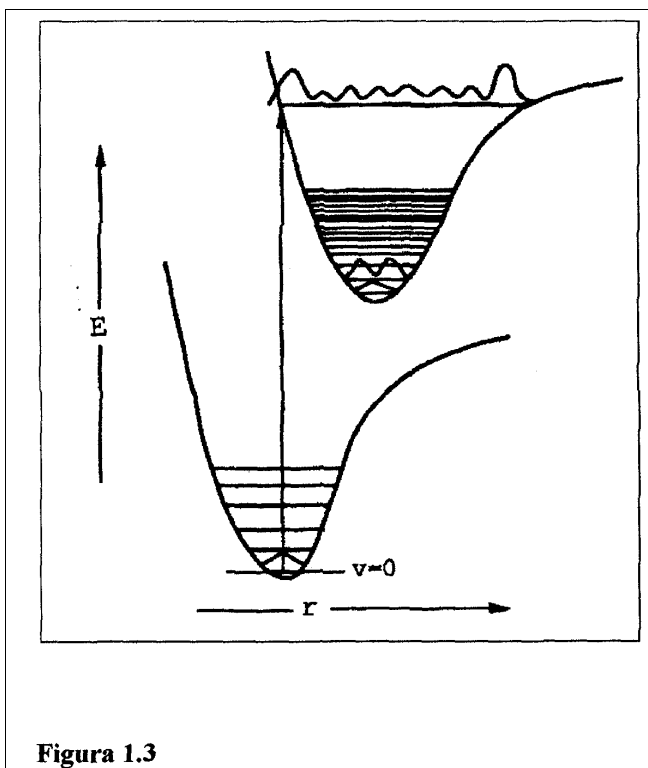


Quando facciamo uno spettro elettronico registriamo solo le transizioni  $S_0 \rightarrow S_x$ ; ogni banda spettrale corrisponde a stati di singoletto diversi. La transizione  $S_0 \rightarrow T_x$  non vengono osservate negli spettri elettronici perché sono vietate (ovviamente questo divieto può essere facilmente oltrepassato).

L'energia di stati elettronici in funzione delle coordinate nucleari rappresenta una superficie di energia (Figura 1.2). In una molecola biatomica l'unica variabile è la distanza fra i nuclei. L'energia va all'infinito quando i nuclei si avvicinano, passa attraverso un minimo ( $E_m$ ) ad una distanza di equilibrio  $r_{eq}$ , e va verso un limite  $E_s$ , quando  $r$  va all'infinito. La differenza  $E_s - E_m$  è l'energia di dissociazione.

Per semplicità le transizioni fra due stati elettronici sono considerate transizioni fra stati vibrazionali. Le intensità relative delle bande nello spettro è governato dal principio di Franck-Condon che afferma che la transizione elettronica che ha la maggiore probabilità (e quindi intensità) è quella fra lo stato vibrazionale fondamentale del più basso stato elettronico allo stato vibrazionale più alto che si trova sulla sua verticale (transizione verticale, Figura 1.3). Transizioni ad altri livelli vibrazionali possono aver luogo ma con minore probabilità.

L'interpretazione quantomeccanica del principio di Franck-Condon è che l'intensità di una transizione vibrazionale è proporzionale al quadrato dell'integrale di sovrapposizione fra le funzioni d'onda vibrazionali dei due stati coinvolti nella transizione.



In accordo con questa definizione la banda di assorbimento vibrazionale più intensa corrisponde alla transizione in quello stato vibrazionale in cui la funzione d'onda vibrazionale

ha la massima sovrapposizione con la funzione d'onda vibrazionale del più basso stato elettronico.

Poiché, però, una transizione possa avvenire è necessario che sia soddisfatta un'altra condizione: il momento di transizione  $\bar{M}$  deve non essere uguale a zero (eq. 1).

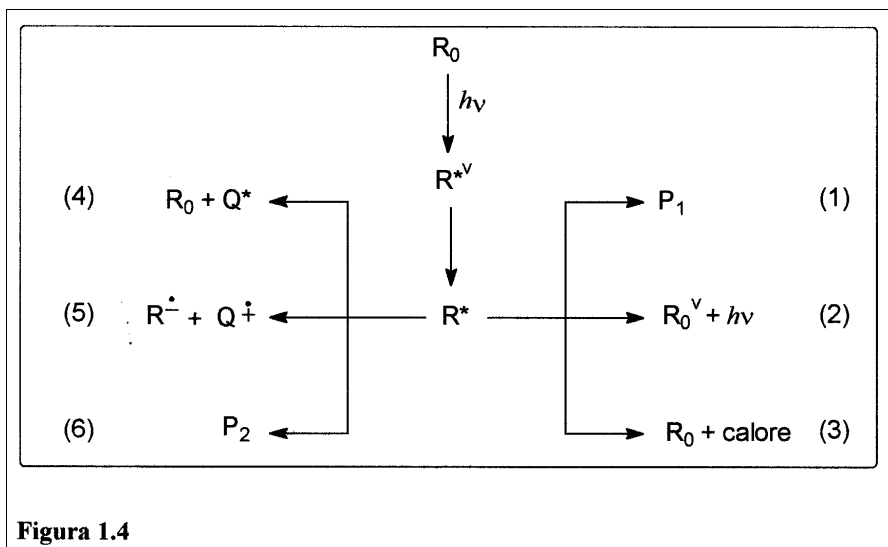
$$\bar{M} = \int \psi_v^* \psi_v d\tau_n \int \psi_e^* \mu_e \psi_e d\tau_e \int \psi_s^* \psi_s d\tau_s \quad (1)$$

Il momento di transizione è dato da tre integrali: se uno di questi è uguale a zero la transizione corrispondente è vietata. Ammesso che la transizione sia permessa è necessario verificare la sua intensità che è data dalla forza dell'oscillatore (eq. 2).

$$f = \frac{|\bar{M}|}{\Delta E} \quad (2)$$

Se  $f$  è grande, la banda risultante avrà un'alta intensità: allo stesso tempo, l'emissione di un fotone da uno stato eccitato sarà anche altamente probabile, per cui la vita media dello stato eccitato sarà molto bassa.

La forza dell'oscillatore dipende da una serie di parametri che dipendono sia dalla simmetria degli orbitali che dallo spin. Applicando la teoria dei gruppi, ogni orbitale può essere definito simmetrico (g) o antisimmetrico (u) rispetto ad un elemento di simmetria. Le transizioni in cui non si ha cambiamento della simmetria sono proibite mentre sono permesse quelle in cui si passa da uno stato g a uno stato u e viceversa. Dal punto di vista dello spin una transizione elettronica è permessa solo se la molteplicità degli stati iniziali e finali è identica. Così, le transizioni S→S sono permesse mentre le transizioni S→T sono proibite.



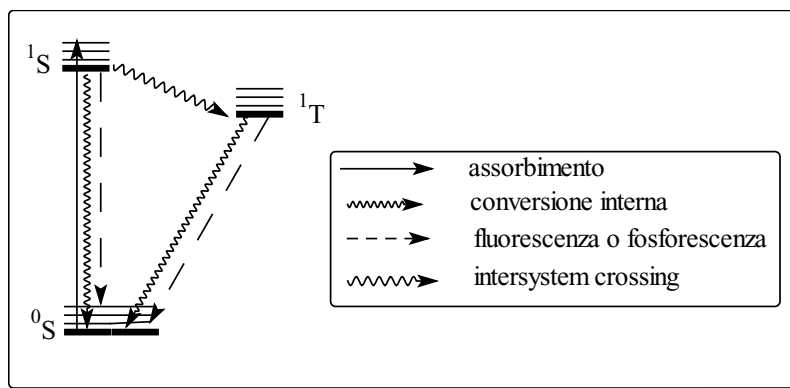
**Figura 1.4**

## 1.4 Processi fotofisici

La disattivazione di uno stato eccitato avviene attraverso processi fotochimici o fotofisici, sia monomolecolari che bimolecolari. In un meccanismo monomolecolare (Fig. 1.4) la molecola eccitata vibrazionalmente  $R^{*v}$  rilassa a  $R^*$  al livello vibrazionale fondamentale.

Il tempo di vita media di  $R^*$  è estremamente corto ( $10^{-12}$  s) e, se non avviene una reazione competitiva che porta al prodotto  $P_1$  (1),  $R^*$  ritorna rapidamente ad uno stato fondamentale vibrazionalmente eccitato  $R_0^v$ . Questo può avvenire mediante emissione spontanea di un fotone (transizione radiativa) (2) oppure attraverso un decadimento non radiativo di energia elettronica mediante la sua trasformazione in energia vibrazionale (3) (transizione non radiativa), con conseguente aumento della temperatura del sistema. In un meccanismo bimolecolare  $R^*$  può interagire e trasmettere la sua energia di eccitazione ad un'altra molecola Q per formare  $Q^*$  in un processo che è chiamato quenching o sensibilizzazione (4), può perdere o acquistare un elettrone (trasferimento monoelettronico fotoindotto, SET) (5), oppure reagire con un'altra molecola per dare direttamente un prodotto (6).

Un decadimento fotofisico monomolecolare può avvenire in due modi: 1. fra stati elettronici di eguale molteplicità: avremo cioè che la transizione  $S_1 \rightarrow S_0$  può avvenire, attraverso una transizione radiativa, mediante emissione di fluorescenza o, attraverso una transizione non radiativa, per conversione interna; 2. fra stati elettronici di differente molteplicità: avremo le transizioni  $T_1 \rightarrow S_0$  radiativa mediante emissione di fosforescenza e la transizione  $S_1 \rightarrow T_1$  non radiativa mediante intersystem crossing. Tutti questi dati vengono riassunti nel diagramma di Jablonski riportato in Fig. 1.5.



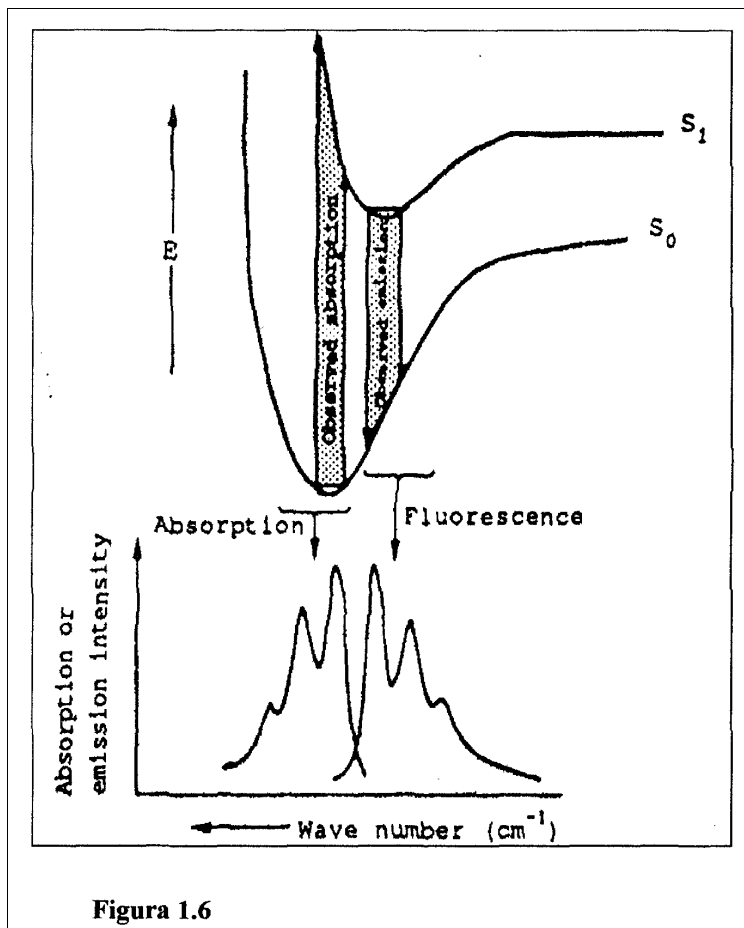
**Figura 1.5** - Diagramma di Jablonski

La fluorescenza è un'emissione spontanea di radiazione ( $\tau \sim 10^{-8}$  s) spin-permessa fra stati vibrazionali della stessa molteplicità. Normalmente ha luogo fra lo stato  $S_1$  termicamente rilassato e uno stato vibrazionalmente eccitato di  $S_0$  (Figura 1.6).

La fosforescenza è un'emissione spin-proibita fra stati vibrazionali di differente molteplicità, generalmente fra lo stato  $T_1$  e uno stato  $S_0$  eccitato vibrazionalmente. Dato che lo stato di tripletto ha generalmente un'energia minore del singoletto, la fosforescenza si osserva a lunghezze d'onda maggiori. Non viene osservata nello stato gassoso o liquido, per cui vengono utilizzati soluzioni vetrificate a bassa temperatura.

Il tempo di vita media della fosforescenza è relativamente lungo ( $\tau \sim 10^{-4} - 10$  s). La fluorescenza si ha invariabilmente dallo stato  $S_1$ , la fosforescenza dallo stato  $T_1$ ,

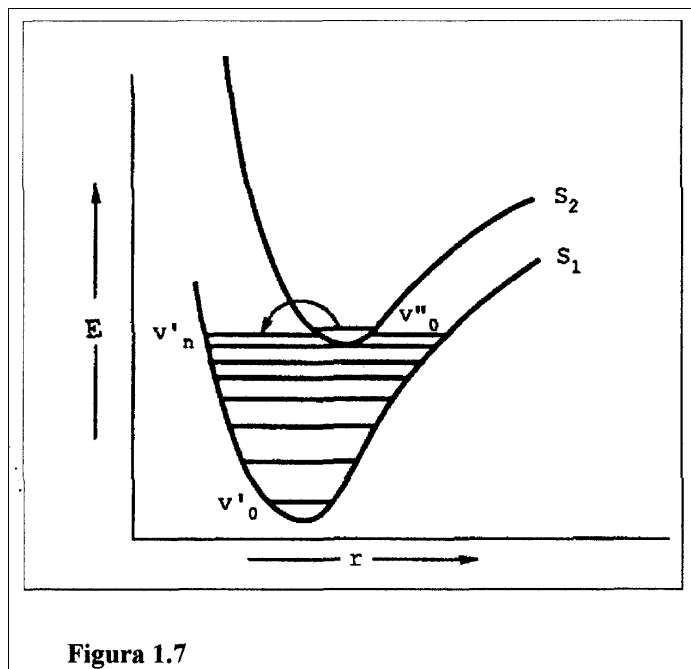
indipendentemente da quale stato siano stati creati. Emissioni da stati eccitati più alti sono rare.



La conversione interna è una transizione non radiativa fra due stati elettronici di eguale molteplicità. Il rilassamento vibrazionale è spesso implicato nella transizione (Figura 1.7), per cui la conversione interna è tanto più efficiente quanto minore è la differenza di energia fra i livelli vibrazionali più bassi degli stati elettronici coinvolti.

L'intersystem crossing è una transizione non radiativa fra stati vibrazionali di differente molteplicità. Le transizioni più comuni sono quelle  $S_1 \rightarrow T_1$  e  $T_1 \rightarrow S_0$ . L'intersystem crossing è una transizione spin-proibita ed ha luogo come conseguenza dell'accoppiamento spin-orbita. L'accoppiamento spin-orbita è un processo in cui un elettrone cambia il suo spin e risulta dal mescolamento del momento magnetico di spin dell'elettrone e del momento angolare dell'orbitale. La probabilità di una transizione spin-proibita come l'isc aumenta in presenza di una molecola paramagnetica ( $O_2$ ,  $NO$ ) o in presenza di atomi con alto peso atomico, sia che siano parte della molecola o che siano esterni alla molecola eccitata. L'effetto dell'atomo pesante è causato dall'interazione della funzione d'onda di una molecola eccitata con l'atomo

pesante. L'interazione è correlata con la grandezza del numero quantico principale  $N$ . Nella Tabella 1.1 viene riportata la costante di accoppiamento spin-orbita di alcuni elementi.



### 1.5 Processi bimolecolari

La disattivazione bimolecolare di uno stato eccitato viene comunemente chiamato quenching. Il componente che accelera questo processo si chiama quencher. Ci sono due tipi principali di quenching: 1. il quenching fotochimico in cui l'energia di eccitazione viene trasformata in energia chimica e si forma un prodotto; 2. il quenching fotofisico che viene diviso a sua volta in a. self-quenching e b. quenching da impurezze. Il quenching da impurezze viene ulteriormente suddiviso in i. quenching indotto da trasferimento elettronico, ii. quenching indotto da trasferimento di energia e iii. quenching prodotto da atomi pesanti.

La fluorescenza viene spesso quencheda da un aumento della concentrazione (self-quenching). Contemporaneamente, a più alta lunghezza d'onda si osserva una nuova banda di emissione che è causata dalla fluorescenza di un'entità bimolecolare che viene formata dalla collisione di una molecola nello stato fondamentale con un'altra molecola nello stato eccitato. Se questo componente bimolecolare è stabile solo nello stato eccitato e se si dissocia nei componenti al ritorno allo stato fondamentale, lo si definisce un eccimero (da excited dimer) se i due componenti sono uguali o exciplex (da excited complex) se i due componenti sono diversi. La formazione di un eccimero (o exciplex) deriva dall'interazione del SOMO a più bassa energia e del SOMO a più alta energia della molecola eccitata rispettivamente con l'HOMO e il LUMO dello stato fondamentale. Poiché gli orbitali corrispondenti sono molto vicini in energia, le interazioni sono forti e i processi molto veloci.