
Una visión moderna sobre la desactivación de cetonas aromáticas por beta-fenilos

Ganador del Premio P. Salvador Gil 2014 en la categoría de Química. (Entregado el pasado 28 de noviembre de 2014 durante la Asamblea General Ordinaria de la AIQS)

Roger Bresolí-Obach¹, Santi Nonell^{*}

¹Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, E-08017, Barcelona, Spain

Una visió moderna sobre la desactivació de cetones aromàtiques per beta-fenils

Guanyador del Premi P. Salvador Gil 2014 en la categoria de Química. (Lliurat el passat 28 de novembre de 2014 durant l'Assemblea General Ordinària de l'AIQS)

A modern view on the beta phenyl quenching of aromatic ketones

P. Gil Salvador 2014 Award in Chemistry category. (November 28, 2014 in the Annual General Assembly of the AIQS)

Recibido: 8 de julio de 2015; aceptado: 4 de marzo de 2016

SUMARIO

La desactivación por beta fenilos (en inglés, Beta Phenyl quenching o BPQ) es una reacción que se produce a partir del estado triplete de cetonas aromáticas con un grupo fenilo en posición beta. Esta revisión presenta las principales características que definen la reacción de BPQ. Se discute el mecanismo de reacción y los efectos de los sustituyentes, disolventes y la restricción de la rotación de los grupos fenilo.

Palabras clave: BPQ; fenalenona; cetonas aromáticas; β -fenilpropiofenonas; estado triplete; oxígeno singlete.

SUMMARY

The Beta Phenyl Quenching (BPQ) reaction occurs from the triplet state of aromatic ketones with aromatic group in position beta. This review discusses the main features that define the BPQ reaction, namely the reaction mechanism and the effects of substituents, solvent and hindered rotation of the phenyl rings.

Keywords: BPQ reaction; phenalene; aromatic ketones; β -phenylpropiofenones; triplet state; singlet oxygen.

SUMARI

La desactivació per beta fenils (en anglès, Beta Phenyl Quenching o BPQ) és una reacció que es produeix a partir de l'estat triplet de cetones aromàtiques amb un grup fenil en posició beta. Aquesta revisió presenta les principals característiques que defineixen la reacció de BPQ. Es discuteix el mecanisme de reacció i els efectes dels substituents, dissolvents i la restricció de la rotació dels grups fenil.

Paraules clau: BPQ; fenalenona; cetones aromàtiques; β -fenilpropiofenones; estat triplet; oxigen singlet.

*Autor para la correspondencia: santi.nonell@iqs.url.edu

INTRODUCCIÓN

Desde los años cuarenta es conocida la habilidad de grupos aromáticos para lograr la desactivación de los estados tripletes (n,π^*) de cetonas aromáticas.^{1,2} Por ejemplo, esta es la razón por la cual el tiempo de vida del triplete de cetonas aromáticas como la benzofenona es menor en solventes aromáticos en comparación con sus análogos de polaridad no aromáticos.³ La eficiencia de esta desactivación puede verse aumentada varios órdenes de magnitud cuando se puede realizar de una vía intramolecular.

En 1970, se publicaron tres artículos, cada uno de un grupo de investigación distinto donde empezaron a racionalizar todo el conocimiento generado en este tema durante las décadas anteriores.⁴⁻⁶ Se estudiaron los estados triplete de distintas propiofenonas y observaron que el tiempo de vida del estado (n,π^*) triplete era mucho menor en los derivados que contenían un grupo fenilo en posición β del carbonilo (ver 1a y 1b versus 1c y 1d respectivamente en la tabla 1).^{5,7} Esta reducción del tiempo de vida es debida a que debe existir y encontrarse favorecido otro camino para la desactivación del triplete. Propusieron que debía ser una reacción intramolecular y la llamaron en inglés β -phenyl quenching (BPQ). Una desactivación similar se encontró para la familia de compuestos β -vinil-propiofenonas⁸ y en menor medida, en cetonas alifáticas con un fenilo en la posición β .⁹

Posteriormente, Scaiano *et al* observaron que las β -fenilpropiofenonas eran fotoestables, a diferencia de otras cetonas aromáticas. Propusieron que debería existir una interacción entre el orbital $^3(n,\pi^*)$ de la cetona aromática con el grupo fenilo y una posterior formación de un intermedio con un tiempo de vida muy corto (menor de 20 ps) que evoluciona regenerando la cetona inicial.¹⁰ Posteriormente, Wisniewski-Knittel *et al* sugirieron que este intermedio debería ser un exciplexo intramolecular con un cierto grado de transferencia de carga.¹¹

Investigaciones posteriores observaron que el estado $^3(\pi,\pi^*)$ era menos reactivo que el $^3(n,\pi^*)$ para la reacción de BPQ.^{11,12} Esto se demostró variando la naturaleza del estado triplete de menor energía, ya que añadiendo un grupo cesor electrónico a la cetona aromática se favorece que el estado T_1 sea el (π,π^*) (ver 1a y 1c en versus 1b y 1d respectivamente).^{11,12}

Tabla 1 Tiempo de triplete y su orbital de menor energía para distintas cetonas aromáticas.

X	Y	τ_r / ns	Triplete de menor energía	Referencia
H	H	2700	(n,π^*)	Ref. ¹¹
OMe	H	3500	(π,π^*)	Ref. ¹¹
H	Ph	0.89	(n,π^*)	Ref. ¹¹
OMe	Ph	50	(π,π^*)	Ref. ¹¹

MECANISMO

En 2008, Bucher propuso el siguiente mecanismo para la reacción de BPQ (figura 1).¹³ En primer lugar, para que se pueda dar dicho ataque es necesario que el triplete se encuentre en la conformación "gauche" ya que esta conformación permite el solapamiento entre el orbital n del carbonilo y los orbitales π del sistema aromático. Debido que esta conformación no sea la mínima energética debe existir un

preequilibrio entre las conformaciones antiperiplanar (mínima energía) y gauche.

Posteriormente se produce una adición del oxígeno carbonílico al carbono *ipso* u *orto* del sistema aromático en beta, generando un ciclo de 5 o 6 carbonos respectivamente. En ambos casos se pierde la aromaticidad de dicho fenilo debido a la formación de un carbono sp^3 . Para las β -fenilpropiofenonas, cálculos computacionales predicen que el ataque en la posición ipso está favorecido frente al ataque en orto.¹³ Además, dicha adición posee un cierto grado de transferencia de carga debido a las características electrónicas del carbonilo y del sistema aromático.^{11,14,15}

Los productos de adición son biradicales tripletes que evolucionan espontáneamente mediante cruzamiento entre sistemas al estado singlete gracias a la baja diferencia energética entre ambos estados. Asimismo este compuesto generado no tiene un mínimo de energía en la hipersuperficie de potencial evolucionando hacia la cetona aromática inicial.¹³

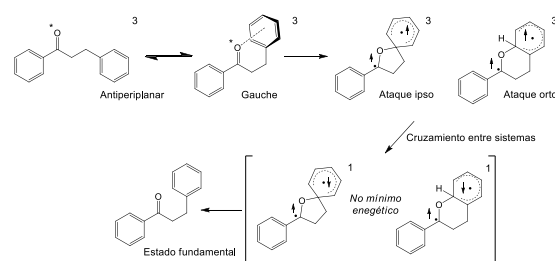


Figura 1 Mecanismo de reacción de BPQ para β -fenilpropiofenonas.

Recientemente, esta propuesta de mecanismo se ha confirmado experimentalmente con otra familia de cetonas aromáticas, las 9-fenilfenalenonas.^{16,17} En estos compuestos la adición en la posición orto se encuentra favorecida respecto a la posición ipso. Además, el naftoxanteno obtenido presenta un mínimo energético en la hipersuperficie de energía potencial por tres razones: (i) mayor número de electrones π deslocalizados debido a la expansión del sistema aromático, (ii) mayor rigidez, (iii) recombinación del biradical formado para convertirse en una especie no radicalaria.¹⁷ Este naftoxanteno posee un tiempo de vida de pocos microsegundos que evoluciona por vía térmica y/o fotoquímica a la 9-fenilfenalenona inicial (Figura 2).

Adicionalmente, el naftoxanteno presenta propiedades diferenciales respecto a la fenalenona inicial como por ejemplo, un desplazamiento del espectro de absorción al rojo (360 y 520 nm respectivamente) o la presencia de un enlace $C(sp^3)-H$ extraordinariamente débil (solo 28.8 kcal·mol⁻¹, calculado en el nivel de teoría UM05-2X/6-31G(d)).^{16,17} Únicamente ha sido posible aislar el naftoxanteno sin revertir térmicamente en una matriz de argón a 10 K, pero si se ha atrapado con tetracianoetileno (por abstracción de hidrógeno y/o hidruro) obteniéndose el catión naftoxantenio o el radical naftoxantenilo en medios polares o apolares respectivamente.^{16,17}

También, en este estudio se obtuvo la primera evidencia experimental de que la reacción de BPQ se puede dar desde el estado singlete ya que se observa la formación del naftoxanteno con dos cinéticas distintas: una muy rápida y otra más lenta que se atribuyen al singlete y al triplete respectivamente.¹⁷ Esto concuerda con observaciones previas de reducción del tiempo de vida del singlete de 30 ps (fenalenona) a 13 ps (9-fenilfenalenona).¹⁴ Recientemente, se han publicado otras evidencias experimentales (con

derivados de la acetofenona con sustituyentes α -ciclopropilos) que concuerdan con este mecanismo propuesto.¹⁸

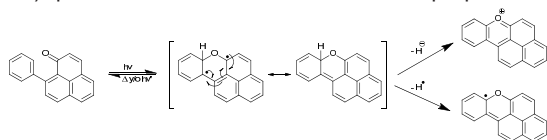


Figura 2 Reacción de BPQ para la 9-fenilfenaleno y posibles desactivaciones (“electrodesclacion”, abstracción de hidruro, y abstracción de hidrógeno) para el naftoxanteno generado.

EFFECTOS DE LOS SUSTITUYENTES

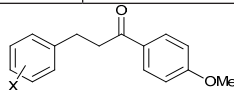
Los sustituyentes pueden tener un cierto efecto en la reacción de BPQ. Estos efectos se pueden clasificar en dos grupos. El primero se debe a una cesión o donación electrónica y el segundo es debido a un cierto impedimento estérico que dificulta la rotación de los enlaces para la obtención del conformero adecuado para la reacción de BPQ.

Efectos electrónicos

En general, sustituyentes aceptores electrónicos como el $-\text{NO}_2$ o el $-\text{CF}_3$ reducen significativamente la velocidad de la reacción de BPQ. En cambio, donadores de electrones (principalmente en posición para) como el $-\text{OMe}$ aceleran la reacción de BPQ (Tabla 2).¹⁹

Tabla 2 Tiempo de vida del triplete para distintas *p*-metoxipropiofenonas en tolueno (excepto a benceno). Las siglas de los efectos electrónicos son: CI (cesor inductivo), CM (cesor mesómero), AI (aceptor inductivo) y AM (aceptor mesómero).

X	τ_T / ns	Efecto electrónico	Referencia
4-OMe	3	CM CI	Ref. ¹⁹
4-Me	11	CI	Refs. ^{19,20}
4-C-C ₆ H ₁₁	13	CI	Ref. ¹⁹
3-Me	28 ^a	CI	Ref. ²⁰
4-Cl	54	CM AI	Ref. ¹⁹
4-Br	58	CM AI	Ref. ¹⁹
H	60	----	Refs. ^{19,20}
4-CN	590	AM	Ref. ¹⁹
3-CF ₃	620	AM	Ref. ¹⁹
4-CF ₃	1030	AM	Ref. ¹⁹
3,5-(CF ₃) ₂	2650	AM	Ref. ¹⁹



Estos efectos electrónicos son debidos al carácter parcial de transferencia de carga que posee la reacción de BPQ y por lo tanto, cuantos más electrones haya en la posición β del sistema aromático, más favorecida se encontrará la reacción.

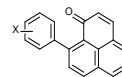
En el caso límite de que el anillo aromático en β sea muy rico en electrones (sustitución en *para* con N,N'-dimetilnilina) se puede llegar a observar emisión de luz por parte de la especie generada debido a la reacción de BPQ.²¹ Un efecto de sustitución electrónica similar se encuentra en los compuestos de la familia de 9-fenilfenalenas (Tabla 3).

Estos efectos de sustitución electrónica también pueden variar otras propiedades que dependan del triplete, como por ejemplo, la reducción de la capacidad de transferencia de energía a un aceptor adecuado. En caso particular de

la fenaleno se ha observado una reducción del rendimiento cuántico de transferencia de energía para la generación de oxígeno singlete (Φ_A) de 1 (fenaleno)²²⁻²⁵ a 0.01 (9-(4-metoxifenil)-fenaleno).^{14,26}

Tabla 3 Tiempo de vida del triplete y rendimiento cuántico para la formación de oxígeno singlete para distintas 9-fenilfenalenas en acetonitrilo.

Compuesto	τ_T / ns	Φ_A	Referencia
4-OMe	80	0.01	Refs. ^{14,17}
H	160	0.08	Refs. ^{14,17}
2,2'-Me	800	0.14	Refs. ¹⁷
2-NO ₂	17000	0.51	Refs. ¹⁴
Fenaleno	38000	1	Refs. ²²⁻²⁵



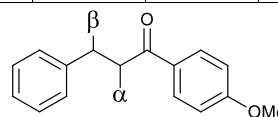
Efectos estéricos

La sustitución en las posiciones α y β en la cetona aromática tiene cierto efecto en la reacción de BPQ, debido que pueden favorecer o dificultar la rotación de ciertos enlaces para la obtención de la conformación ideal para la desactivación.

La sustitución en α dificulta la reacción de BPQ ya que afecta a la libertad rotacional de la cetona aromática dificultando la geometría correcta para la reacción de BPQ.²⁷ En cambio, la sustitución en β favorece la reacción de BPQ debido que la conformación de mínima energía es gauche entre el fenilo en β y el grupo carbonilo. Cuando se produce una doble sustitución en β se favorece más aún la conformación gauche en frente de la antiperiplanar (tabla 4).²⁰ El efecto de sustitución en α tiene un peso mayor que en β , ya que cuando se realizan dichas sustituciones simultáneamente, se observa un incremento del tiempo de vida.

Tabla 4 Tiempo de vida del triplete para distintas *p*-metoxipropiofenonas en metanol. Las siglas a y b se refieren al estereoisomero *syn* y *anti* respectivamente.

α	β	τ_T / ns	Referencia
H	H	239	Refs. ^{19,20}
Me	H	1270	Ref. ²⁷
-CH ₂ -Ph	H	1190	Ref. ²⁷
H	Me	90-95	Refs. ^{20,27}
H	Ph	90	Ref. ²⁷
H	Me, Me'	10	Ref. ²⁰
Me	Ph	680	Ref. ²⁷
Me	Me	510 ^a 1060 ^b	Refs. ^{27,28}
Me	Et	290 ^a 460 ^b	Ref. ²⁸



La quiralidad en las posiciones α y β también juegan un rol importante, ya que dependiendo de la disposición espacial de estos grupos pueden estabilizarse distintas conformaciones. Moorthy *et al* observaron una discriminación de tiempos de vida entre distintos diastereoisomeros lo que atribuyeron a la facilidad de rotación entre distintos conformeros.²⁹ También describieron la dependencia de la intensidad del triplete con el diastereoisomero en cuestión,

sugiriendo que debería ser necesario una reorganización para llegar al estado de transición.^{29,30}

Posteriormente, *Singhal et al* sintetizaron y estudiaron derivados de 3-etil-3-fenil-2-metilpropiofenonas. Se observó que ambos estereoisómeros poseían un distinto conformero de mínima energía. Para el isómero *anti* el conformero de mínima energía facilitaba la abstracción de hidrógeno en γ , mientras que el isómero *syn* favorecía la reacción de BPQ (figura 3).²⁸ También determinaron que el isómero *anti* podía reaccionar vía BPQ a partir de un conformero de mayor energía, estimándose un 20% de rendimiento de reacción.²⁸ A partir de estas evidencias experimentales se postula que la conformación de transición para la reacción de BPQ debería ser una que permitiese una interacción coplanar entre el orbital n del oxígeno carbonílico y el anillo de fenilo en β .^{13,17,27}

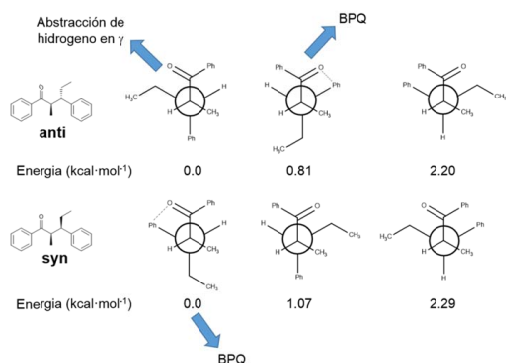


Figura 3 Proyecciones de Newman para las distintas conformaciones de mínima energía para los diastereoisómeros *anti* y *syn* de 3-etil-3-fenil-2-metilpropiofenona. Los valores de energía para las distintas conformaciones se obtienen de la referencia ²⁸ (método cálculo dinámica molecular AM1).

Finalmente, si se sustituye el eslabón metileno en beta por un grupo éter se facilita la reacción de BPQ, debido a que se reduce el número de interacciones no enlazantes favoreciendo con ello la conformación óptima para dicha desactivación.³¹ En cambio si se sustituye por un tioéter se dificulta la reacción de BPQ (Figura 4).³²

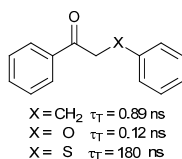


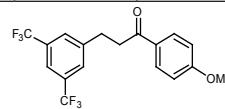
Figura 4 Estructura y tiempos de vida de triplete para oxo- y sulfo-derivados de β -fenilpropiofenona. Los tiempos de vida del triplete se obtienen de las referencias.^{11,31,32}

EFFECTOS DE LOS SOLVENTES

Leigh et al estudiaron los distintos τ_T de diez cetonas aromáticas cuyo triplete se puede desactivar por la reacción de BPQ. Se observó una reducción de τ_T (hasta un orden de magnitud) variando de un solvente polar a uno apolar.¹⁹ Estos resultados experimentales confirman que la reacción de BPQ tiene un carácter parcial de transferencia de carga entre un sistema donador (grupo fenilo) y un sistema aceptor (cetona aromática). Recientemente, para la familia de las 9-fenilfenalenas también se ha observado dicho efecto de disolvente.^{14,17}

Tabla 5 Tiempo de vida del triplete en distintos solventes para un mismo derivado de la β -fenilpropiofenona.¹⁹ Los valores de E_T^N se obtuvieron de la ref.³³

	Metanol	Acetonitrilo	Tolueno	Iso-octano
E_T^N	0.762	0.460	0.099	0.012
$\tau_T / \mu\text{s}$	10.3	3.06	2.65	1.83



REACCIÓN DE BPQ EN MEDIOS CON ROTACIÓN RESTRINGIDA

En las secciones 3 y 4 se han descrito los principales parámetros que describen la reacción de BPQ en en solución, pero también se observa esta reacción en medios con rotación restringida. En estas condiciones la reacción de BPQ se da con menor efectividad debido a una restricción de la movilidad conformacional. Por subsiguiente, el tiempo de vida del triplete se convierte en una medida de la velocidad de la reorganización conformacional dando información sobre la organización, viscosidad y rigidez de ese microentorno.

Reacción de BPQ en ciclodextrinas

Se han realizado estudios complejando la *p*-metoxi- β -fenilpropiofenona con distintas ciclodextrinas. Las ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos de glucosa utilizados típicamente en alimentación y en industria farmacéutica para administración de fármacos. Se observa que el tiempo de vida del triplete aumenta si se compleja con γ -ciclodextrinas pero no con α - o β -ciclodextrinas.³⁴ Esto es debido a los distintos tamaños de la cavidad interna de las ciclodextrinas, siendo únicamente la γ -ciclodextrina suficientemente grande como para que se incorpore la molécula completamente dentro de la cavidad, dificultando así la rotación (Figura 5).³⁴⁻³⁶

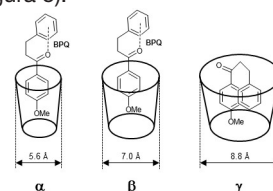


Figura 5 Complejación de *p*-metoxi- β -fenilpropiofenona para distintas ciclodextrinas. Se indican los distintos tamaños de la cavidad interna para las ciclodextrinas estudiadas.

Reacción de BPQ en zeolitas

Se han realizado estudios complejando β -fenilpropiofenona en las cavidades hidrofóbicas de zeolitas, observándose un incremento del tiempo de vida del triplete a valores similares a la acetofenona. Estas evidencias experimentales confirman la restricción rotacional que impone la cavidad hidrofóbica de la zeolita, impidiendo por completo la reacción de BPQ.³⁷ Adicionalmente, se puede detectar fosforescencia a temperatura ambiente de la β -fenilpropiofenona debido a la restricción de la reacción de BPQ.

Reacción de BPQ en cristales líquidos

Se han realizado estudios disolviendo *p*-metoxi- β -fenilpropiofenona en distintas fases de un cristal líquido. El cristal líquido es un tipo especial de estado de agregación de la materia con propiedades de las fases líquida y

sólida. Se observaron τ_T mayores para la fase esméctica que para la fase nemática, que también era ligeramente superiores a τ_T libre en solución.

Además, en la fase esméctica se observa que el decaimiento del triplete es multiexponencial, indicando que hay distintas conformaciones posibles con rotación restringida mientras que para la fase nemática se observa un decaimiento monoexponencial (Figura 6).^{38,39} Sorprendentemente, a pesar del alto orden de asociación de los cristales líquidos, únicamente se observa una pequeña disminución en la capacidad de dar lugar a la reacción de BPQ.^{38,40} Posteriormente se probaron otros derivados con sustitución en el grupo aromático en beta, observándose efectos similares a los expuestos previamente en la sección 3.1.⁴¹

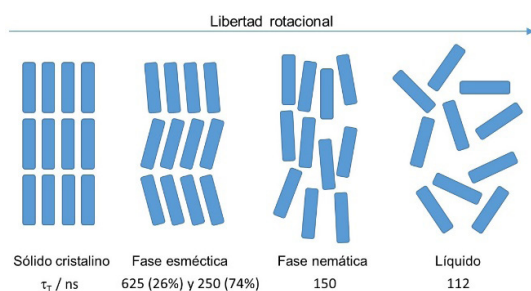


Figura 6 Representación gráfica de la disposición espacial de estado sólido, cristal líquido (fases esméctica y nemática) y líquido ordenados de menor a mayor libertad rotacional. Debajo se incluyen los τ_T de la *p*-metoxi- β -fenilpropiofenona en estas condiciones (ref.³⁸).

Reacción de BPQ en polímeros (pPVK)

Se han utilizado derivados de β -fenilpropiofenona como aditivos en el polímero poli-(fenilo vinilo cetona) (siglas en inglés pPVK) para aumentar su fotoestabilidad. La introducción de esta fenona permite la transferencia de energía de otras cetonas aromáticas y posterior desactivación del estado triplete por reacción de BPQ (Figura 7).⁴² La transferencia de energía entre distintas cetonas aromáticas se encuentra muy favorecida con constantes de desactivación cercanas al límite difusional ($k_q = 1-2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).⁴³ Debido a esta transferencia de energía dificulta otras reacciones típicas de cetonas aromáticas como Norrish tipo I o II, que son las responsables de la fotodegradación del polímero.

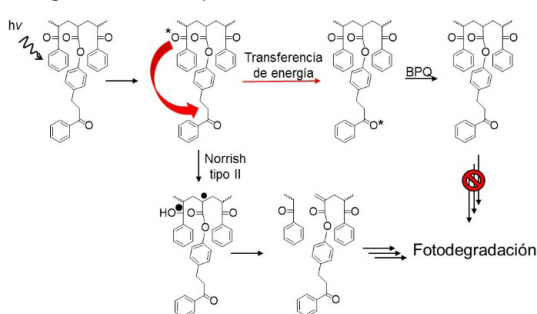


Figura 7 Efecto de la β -fenilpropiofenona como aditivo en pPVK para el aumento de su fotoestabilidad.

Reacción de BPQ en estado sólido

Finalmente, también se ha estudiado la reacción de BPQ en estado sólido. *Scaiano et al* han demostrado que la reacción de BPQ puede reducir el tiempo de vida del triplete de propiofenonas de los 8 μs a 0.4-0.7 μs , dependiendo

de la proximidad del anillo fenilo en la estructura cristalina.⁴⁴ También se observó dependencia del tiempo de vida del triplete en sustancias enantioméricas puras respecto a su mezcla racémica debido al distinto empaquetamiento cristalino (Figura 8).⁴⁴

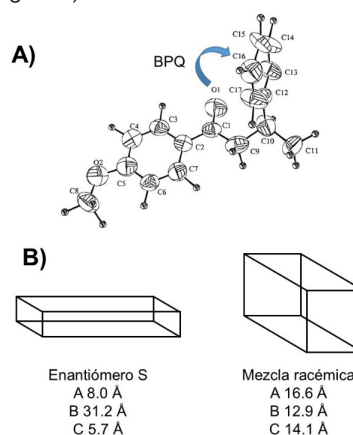


Figura 8 A) Estructura cristalográfica de (*S*)-*p*-metoxi-3-fenil-3-metilpropiofenona. B) Tamaño de las celdas unitarias cristalinas del enantiómero S y de la mezcla racémica. Adaptado de la referencia ⁴⁴.

Otro compuesto estudiado son las ciclohexanonas 2,6 disustituidas, que en ausencia de un anillo aromático en beta del carbonilo, este compuesto fotoevoluciona tanto en solución como en estado sólido dando lugar a una reacción Norrish tipo I seguida de decarbonilación. En cambio, si se añade un grupo aromático en beta, entonces se puede dar la reacción de BPQ que en estado sólido compite eficientemente contra la reacción de Norrish tipo I en estado sólido pero no en solución (Figura 9).⁴⁵ Esto es debido a que el empaquetamiento en estado sólido que es ideal para la reacción de BPQ.

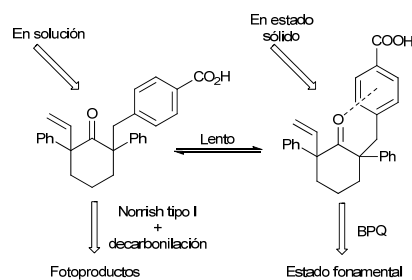


Figura 9 Posibles conformaciones y su reactividad preferente para ciclohexanonas 2,6 disustituidas.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Evidencias experimentales de la reacción de BPQ se conocen desde la década de los 40 y su racionalización empezó en la década de los 70 hasta la propuesta y posterior confirmación experimental de su mecanismo recientemente. Se puede modular la reactividad de esta reacción principalmente por 4 parámetros: i) orbital de mínima energía del triplete ii) densidad electrónica en anillo aromático en β , iii) capacidad de rotación de sus enlaces para obtener una conformación "gauche" tanto mediante impedimento estérico en la molécula como en entornos con restricción rotacional y iv) polaridad del entorno. Debido a esta reactividad

vidad la reacción de BPQ ha sido aprovechada para el estudio de viscosidad y rigidez de distintos microentornos, tales como ciclodextrinas, zeolitas o cristales líquidos.

Recientemente, se ha hipotetizado que la reacción de BPQ debería ser una reacción clave para la biosíntesis de fluorenonas, tales como la Haemofluorenona A y B y Lachnanthofluorenona.^{17,46,47} Tal hipótesis hubiera sido difícil de proponer sin el conocimiento actual de la reacción de BPQ y por eso, se espera en un futuro un repunte de dicha reacción en distintas temáticas tanto aplicadas (por ejemplo, en ciencia de polímeros) como otras más teóricas (por ejemplo, estudio de aromaticidad y antiaromaticidad).

AGRADECIMIENTOS

Parte de esta investigación descrita en esta revisión ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ 2010-20870-C03-01 y CTQ 2013-48767-C3-1-R). R. B-O. Agradece a AIQS por la concesión del premio Salvador Gil y a la Generalitat de Catalunya (DURSI) y al fondo social europeo por la concesión de una beca predoctoral (2015 FI_B 00315). Finalmente, nosotros queremos agradecer a todos los investigadores que han contribuido a comprender la reacción de BPQ y cuyos nombres aparecen en las referencias.

REFERENCIAS

- Hatt, H. H.; Pilgrim, A.; Stephenson, E. F. M. *J. Chem. Soc.* **1941**, 478.
- Bergmann, F.; Hirshberg, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 1429.
- Bell, J. A.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 528.
- Whitten, D. G.; Punch, W. E. *Mol. Photochem.* **1970**, 2, 77.
- Wagner, P. J.; Kelso, P. A.; Kempainen, A. E.; Haug, A.; Graber, D. R. *Mol. Photochem.* **1970**, 2, 81.
- Sternitz, F. R.; Nicodem, D. E.; Muralidharan, V. P.; O'Donnell, C. M. *Mol. Photochem.* **1970**, 2, 87.
- Wagner, P. J.; Kempainen, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5898.
- Morrison, H.; Tisdale, V.; Wagner, P. J.; Liu, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7189.
- Carlson, G. L. B.; Quina, F. H.; Zarnegar, B. M.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 347.
- Scaiano, J. C.; Perkins, M. J.; Sheppard, J. W.; Platz, M. S.; Barcus, R. L. *J. Photochem.* **1983**, 21, 137.
- Wismontski-Knittel, T.; Kilp, T. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 110.
- Netto-Ferreira, J. C.; Leigh, W. J.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2617.
- Bucher, G. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 5411.
- Flors, C.; Ogilby, P. R.; Luis, J. G.; Grillo, T. A.; Izquierdo, L. R.; Gentili, P. L.; Bussotti, L.; Nonell, S. *Photochem. Photobiol.* **2006**, 82, 95.
- Flors, C.; Nonell, S. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 293.
- Anamimoghadam, O.; Symes, M. D.; Busche, C.; Long, D. L.; Caldwell, S. T.; Flors, C.; Nonell, S.; Cronin, L.; Bucher, G. *Org. Lett.* **2013**, 15, 2970.
- Bucher, G.; Bresoli-Obach, R.; Brosa, C.; Flors, C.; Luis, J. G.; Grillo, T. A.; Nonell, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 18813.
- Ranaweera, R. A. A. U.; Weragoda, G. K.; Bain, J.; Watanabe, S.; Abe, M.; Gudmundsdottir, A. D. *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, 28, 137.
- Leigh, W. J.; Banisch, J. A. H.; Workentin, M. S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 12, 988.
- Boch, R.; Bohne, C.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 2053.
- Weigel, W.; Wagner, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12858.
- Oliveros, E.; Suardi-Murasecco, P.; Aminian-Saghafi, T.; Braun, A. M.; Hanseu, H.; Hansen, H. *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 79.
- Nonell, S.; González, M.; Trull, F. R. *Afinidad* **1993**, 44, 445.
- Schmidt, R.; Tanielian, C.; Dunsbach, R.; Wolff, C.; Womb, C. *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, 79, 11.
- Martí, C.; Cuenca, O.; Casals, M.; Nonell, S.; Jürgens, O. *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, 97, 11.
- Lazzaro, A.; Corominas, M.; Martí, C.; Flors, C.; Izquierdo, L. R.; Grillo, T. A.; Luis, J. G.; Nonell, S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3, 706.
- Samanta, S.; Mishra, B. K.; Pace, T. C. S.; Sathya-murthy, N.; Bohne, C.; Moorthy, J. N. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4453.
- Singhal, N.; Koner, A. L.; Mal, P.; Venugopalan, P.; Nau, W. M.; Moorthy, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14375.
- Moorthy, J. N.; Patterson, W. S.; Bohne, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11094.
- Moorthy, J. N.; Monahan, S. L.; Sunoj, R. B.; Chandrasekhar, J.; Bohne, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3093.
- Netto-Ferreira, J. C.; Avellar, I. G. J.; Scaiano, J. C. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 89.
- Yamaji, M.; Wakabayashi, S.; Tobita, S. *Research on Chemical Intermediates*, **2006**, 32, 749.
- Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319.
- Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. *J. Photochem. Photobiology. A* **1988**, 45, 109.
- De Lucas, N. C.; Netto-Ferreira, J. C. *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 103, 137.
- Bohne, C.; Barra, M.; Boch, R.; Abuin, E. B.; Scaiano, J. C. *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, 65, 249.
- Casal, H. L.; Scaiano, J. C. *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 628.
- Workentin, M. S.; Fahie, B. J.; Leigh, W. J. *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 1435.
- Leigh, W. J. *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 1130.
- Leigh, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6114.
- Workentin, M. S.; Leigh, W. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9666.
- Leigh, W. J.; Scaiano, J. C.; Paraskevopoulos, C. I.; Charette, G. M.; Sugamori, S. E. *Macromolecules* **1985**, 18, 2148.
- Encinas, M. V.; Scaiano, J. C. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 63, 305.
- Boch, R.; Bohne, C.; Scaiano, J. C. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1423.
- Ng, D.; Yang, Z.; Garcia-Garibay, M. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 9113.
- Duque, L.; Restrepo, C.; Sáez, J.; Gil, J.; Schneider, B.; Otálvaro, F. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 4640.
- Schneider, B.; Duque, L.; Zapata, C.; Ot, F. *Org. Lett.* **2013**, 15, 2011.