



Estudio *ab initio* de mecanismos de reacción en sistemas moleculares fotosensibles

Isabel Gómez Lara

Departament de Química Física i Inorgànica

Memoria presentada para optar al título de Doctora en Química

M^a del Mar Reguero de la Poza, professora titular de Química Física, del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili

Faig constar que la present memòria, que porta per títol:

“Estudio *ab initio* de mecanismos de reacción en sistemas moleculares fotosensibles”,

ha estat realitzada sota la meva direcció al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili per la llicenciada en química Isabel Gómez Lara per obtenir el grau de Doctora en Química.

Tarragona, Maig de 2005

Dra. M^a del Mar Reguero de la Poza

A mi familia

*La práctica debe ser siempre edificada
sobre la buena teoría*

Leonardo Da Vinci

ÍNDICE:

PARTE I: INTRODUCCIÓN	1
1. Introducción	3
Referencias	10
2. Fotoquímica molecular	13
2.1 La superficie de energía potencial	16
2.2 Procesos fotoquímicos y fotofísicos	18
2.3 Fotoquímica adiabática y no adiabática	22
Referencias	33
3. Modelización de las reacciones fotoquímicas	35
3.1 Métodos multiconfiguracionales: el método CASSCF	38
3.2 Correlación dinámica en métodos multiconfiguracionales: RASSCF y CASPT2	40
3.3 Métodos híbridos: ONIOM	43
3.4 Modelización del medio de reacción	45
Referencias	49
PARTE II: RESULTADOS	53
4. Reacciones en biciclo[3.1.0]hexenonas y derivados	55
4.1 Introducción y antecedentes	57
4.2 Detalles computacionales	65
4.3 Estudio mecanístico de la transposición de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona a fenol	70
4.4 Mecanismo de interconversión entre 2,4-ciclohexadienona y 2,5-ciclohexadienona	90
4.5 Determinación de la entalpía de disociación del enlace O–H en la molécula de fenol y cálculo de su barrera	

de rotación interna	96
4.6 Influencia de los sustituyentes en las reacciones competitivas de las biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas	101
4.7 Influencia de los sustituyentes y del disolvente en la naturaleza del intermedio de la transposición de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas	118
Referencias	135
Anexos	145
5. Reacciones de transferencia intramolecular de carga	167
5.1 Introducción y antecedentes	169
5.2 Detalles computacionales	180
5.3 Transferencia intramolecular de carga en aminobenzonitrilos flexibles	183
5.4 Transferencia intramolecular de carga en sistemas con rotación impedida	227
5.5 Transferencia intramolecular de carga en aminopirimidinas	264
Referencias	281
Anexos	291
6. Mecanismo de ciclación fotocromática en benzopiranos	315
6.1 Introducción y antecedentes	317
6.2 Detalles computacionales	322
6.3 Estudio mecanístico de la ciclación fotoquímica de la Estructura abierta de 2H-benzopirano	323

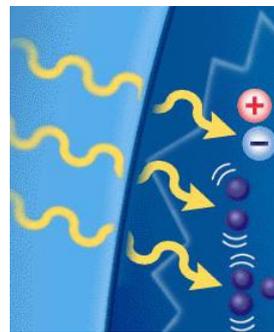
Referencias	342
PARTE III: CONCLUSIONES	347
7. Conclusiones	349
Lista de abreviaciones y símbolos	357
Lista de publicaciones	361
Agradecimientos	363

PARTE I

Introducción

Capítulo 1

Introducción



1. Introducción

El campo de la fotoquímica cubre todos los procesos que implican tanto un cambio químico producido por la acción de la radiación electromagnética, como la producción de radiación electromagnética originada por un cambio químico en el sistema. Estos procesos suponen la participación directa de al menos un estado excitado del sistema. Muchos procesos biológicos implican reacciones fotoquímicas, claros ejemplos de ellos son la fotosíntesis y la visión.¹ Los procesos fotográficos, utilizados desde hace más de un siglo, constituyen otro ejemplo del uso de la radiación para producir un cambio químico en un sistema. En los últimos tiempos, se ha producido también un especial interés en la radiación solar como fuente alternativa de energía, por lo que la investigación sobre el aprovechamiento y el almacenamiento de la energía solar se ha incrementado enormemente.

Existen muchos aspectos exclusivos de las reacciones fotoquímicas que no se encuentran en las reacciones “oscuras”. Las reacciones térmicas implican moléculas que se encuentran en su estado electrónico fundamental, cuyas energías translacional, vibracional y rotacional se distribuyen en una amplia gama de acuerdo a la distribución de Maxwell-Boltzmann, de forma que una reacción puede ocurrir con cierta probabilidad entre cualquiera de las moléculas que dispongan de energías superiores a una cantidad mínima necesaria para que se produzca la reacción. Por el contrario, en las reacciones fotoquímicas es posible controlar estrechamente y de forma muy simple el grado de excitación de las moléculas de reactivo mediante el uso de radiación monocromática de cualquier longitud de onda que se desee, suponiendo que las moléculas sean capaces de absorberla.

El hecho de que los caminos de reacción abiertos para una molécula electrónicamente excitada sean totalmente diferentes a los de su estado fundamental, abre innumerables posibilidades de aplicación de las reacciones fotoquímicas frente a las reacciones térmicas. De esta forma, los productos de una

Introducción

reacción fotoquímica pueden ser totalmente distintos a los de una pirólisis o cualquier otra reacción térmica producida a una temperatura equivalente a la energía aportada por la absorción de un fotón. Una configuración electrónica molecular determinada de una molécula excitada electrónicamente nunca se podrá obtener térmicamente, ya que siempre existirá algún camino de reacción disponible de menor energía que la molécula seguirá, mucho antes de que pueda alcanzar el estado electrónico excitado. Una consecuencia importante de este hecho es que se pueden obtener compuestos únicos, termodinámicamente y estructuralmente inestables, como productos mayoritarios de una reacción fotoquímica, que serían absolutamente inaccesibles para una reacción oscura. Los radicales libres y fragmentos moleculares producidos en las reacciones térmicas suelen ser muy reactivos, de modo que tienen un tiempo de vida muy corto, por lo que el estudio de su reactividad se hace casi imposible. Sin embargo, la ruptura de un determinado enlace u otras formas de cambio químico, mediante la utilización de una longitud de onda adecuada, pueden llevar a la producción de intermedios radicalarios con tiempo de vida media mucho mayor. Así pues, las técnicas fotoquímicas son muy adecuadas para la generación y posterior estudio de radicales libres a baja temperatura.

En los últimos años, la fotoquímica orgánica se ha revelado como uno de los grandes campos de investigación.² Con el desarrollo de este campo los horizontes de la Química se han ensanchado considerablemente. En principio, el estado electrónico fundamental de cualquier compuesto puede dar lugar a innumerables estados electrónicos excitados, cada uno de ellos con una distribución electrónica diferente que le conferirá propiedades diferentes, con lo que cada uno podrá dar lugar a una química tan rica como la del estado fundamental.³ En la práctica, solo los estados excitados de energías más bajas suelen resultar reactivos, pero esto es suficiente para que la reactividad se diversifique enormemente. Por esto, las reacciones fotoquímicas han producido un impacto considerable en la síntesis

química, tanto en los laboratorios de investigación como en los procesos industriales. Además de que hay compuestos casi imposibles de preparar por un proceso térmico, otros que se pueden sintetizar de manera mucho más directa y barata mediante un proceso fotoquímico.

Este interés se ha visto incrementado en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en ciencias de materiales.⁴ Las propiedades fotoquímicas de los materiales tienen un papel relevante, en especial en sus múltiples aplicaciones prácticas que tocan distintas disciplinas como la biología, la medicina, la electrónica, la ingeniería, etc, sin mencionar las contribuciones recientes en el ámbito de la síntesis de productos químicos de alto valor añadido y en las soluciones que esta disciplina aporta para paliar los graves problemas de contaminación del medioambiente (química solar). La importancia de los procesos fotoquímicos y fotofísicos que se producen en estas reacciones conduce a la necesidad de explicar la base física que subyace detrás de cada proceso.

La creciente demanda de las telecomunicaciones, junto con las limitaciones intrínsecas asociadas a los dispositivos convencionales basados en silicio, hace necesario el desarrollo de materiales alternativos que permitan la miniaturización a nanoescala. Las moléculas orgánicas con propiedades ópticas no lineales se plantean como una atractiva alternativa.⁵ Durante los últimos años se ha producido un auge en el estudio de moléculas cuyas propiedades físicas se pueden intercambiar reversiblemente mediante el uso de una fuente de radiación ya que abre las puertas al diseño de máquinas moleculares capaces de transferir, guardar o recuperar información.⁶ Sin embargo, la integración de dispositivos moleculares en circuitos funcionales continua siendo un desafío.

Mirando al futuro parece claro que se va a desarrollar un amplio número de aplicaciones de reacciones fotoquímicas en procesos muy diversos, y unido a esto se está produciendo un auge en la investigación de mecanismos de reacción y un desarrollo de las bases teóricas.

Introducción

En esta tesis se ha abordado el estudio teórico de varios sistemas moleculares fotosensibles de interés sintético y tecnológico. El uso de métodos *ab initio* ha permitido evaluar la naturaleza de los estados excitados implicados, las geometrías y energías de las especies que se forman y los mecanismos que conducen a sus transformaciones fotoquímicas, así como examinar el efecto producido en el mecanismo de reacción por factores como la variación de los grupos sustituyentes o el medio de reacción. Para ello, ha sido necesario el análisis de las superficies de energía potencial de los estados excitados de menor energía en cada uno de los sistemas en los que se producen las reacciones fotoquímicas estudiadas. Es esencial localizar puntos críticos (mínimos y estados de transición), caminos de reacción y puntos de interacción entre superficies, como son intersecciones cónicas, cruces reales y cruces evitados. Una condición imprescindible, que implica una dificultad importante añadida, es que es necesario llevar a cabo estos cálculos con una precisión similar a la del estado fundamental, por lo es indispensable el uso de una metodología *ab initio* que proporcione una descripción precisa de las superficies de energía potencial de los estados excitados implicados.

Esta memoria se ha estructurado de la siguiente forma: el capítulo 2 consiste en una introducción general que incluye los aspectos básicos a considerar en las reacciones fotoquímicas, mientras que en el capítulo 3 se describen los métodos teóricos que se han utilizado en el estudio de las reacciones estudiadas. El capítulo 4 está dedicado al estudio de los mecanismos de las diferentes transformaciones fotoquímicas que sufren los derivados de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas, se han comparado las reacciones competitivas y se ha determinado la naturaleza electrónica de los intermedios de reacción que se generan. En este capítulo se incluyen también la tautomerización ceto-fenólica, ya que es la última etapa de reacción de una transposición de las biciclohexenonas, y el mecanismo de interconversión entre los isómeros más importantes del fenol. Se ha evaluado además la entalpía de disociación del enlace O-H en la molécula de fenol y su

barrera de rotación interna. En el capítulo 5 se han estudiado diferentes sistemas con grupos π donador-aceptor en los que se pueden producir reacciones de transferencia intramolecular de carga. Se ha determinado el mecanismo por el cual transcurren estas reacciones, la naturaleza electrónica de las especies implicadas y el papel que juega el medio de reacción en el fenómeno de la fluorescencia dual. El capítulo 6 aborda los procesos que se producen en moléculas cuyas propiedades cromáticas se pueden intercambiar reversiblemente mediante el uso de una fuente de radiación. En concreto se han estudiado los isómeros cis y trans de la molécula de merocianina y se ha establecido el mecanismo de la reacción fotoquímica que conduce a la formación de la molécula de benzopirano. Por último, en el capítulo 7 se presentan las principales conclusiones extraídas de los capítulos anteriores.

Referencias

¹ (a) Szacilowski, K.; Macyk, W.; Drzewiecka-Matuszek, A.; Brindell, M.; Stochel, G. *Chem. Rev.* **2005**, artículo ASAP.

(b) Hoff, W. D.; Jung, K. H.; Spudich, J. L. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, *26*, 223-258.

(c) Schoenlein, R. W.; Peteanu, L. A.; Mathies, R. A.; Shank, C. V. *Science* **1991**, *254*, 412-415.

(d) Mathies, R. A.; Lin, S. W.; Ames, J. B.; Pollard, W. T. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1991**, *20*, 491-518.

² Suppan, A. G. *Chemistry and light* Cambridge Royal Society of Chemistry 1995

³ Klessinger, M.; Michl, J. *Excited states and photochemistry of small molecules*. VCH Publishers (New York) 1995

⁴ (a) Porterfield, W.W. *Inorganic Chemistry. A Unified Approach* Academic Press, Orlando, 1993.

(b) Illston, J. *Construction Materials. Their Nature and Behaviour* E & FN Spon. 1994.

⁵ (a) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*; Vol. 1 and 2; Chemla, D. S., Zyss, J., Eds.; Academic Press: London, 1987.

(b) *Organic Materials for Nonlinear Optics*; Special Publication No. 69; Hann, R. A., Bloor, D., Eds.; Royal Society of Chemistry: Oxford, 1989.

(c) Burland, D. M.; Miller, R. D.; Walsh, C. A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31.

(d) Marder, S. R.; Perry, J. W. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 804.

(e) Paley, M. S.; Harris, M. J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 568.

(f) Stiegman, A. E.; Graham, E.; Perry, K. J.; Khundkar, L. R.; Cheng, L.-T.; Perry, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7658.

(g) Jen, A. K.-Y.; Rao, V. P.; Wang, K. Y.; Drost, K. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 90.

⁶ (a) Balzani, V.; Venturi, M.; Credi, A. *Molecular Devices and Machines. A Journey into the Nanoworld* Wiley (New York) 1990.

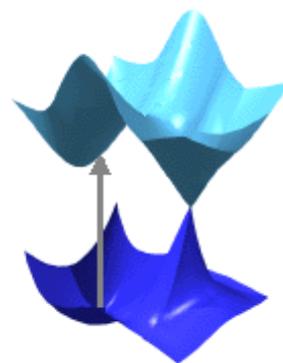
(b) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.

(c) Ball, P. *Nature* **2000**, *406*, 118.

Introducción

Capítulo 2

Fotoquímica molecular



2. Fotoquímica molecular

La fotoquímica molecular es la ciencia relacionada con la descripción física y química de los procesos que se derivan de la absorción de fotones, en términos de un modelo mecanístico concreto basado en estructuras moleculares y sus propiedades implícitas.¹ La parte “molecular” de la fotoquímica molecular hace referencia al uso de la molécula como unidad crucial para poder parametrizar, sistematizar y visualizar procesos fotoquímicos a nivel microscópico desde su inicio, mediante la absorción de un fotón, hasta su fin, con la identificación del producto. En cambio, la parte “foto” de la fotoquímica molecular implica la utilización de un fotón como iniciador de la reacción.

Las reacciones fotoquímicas pueden ocurrir a muy bajas temperaturas y en todas las fases, incluso en fase sólida. Recientemente se ha visto que ciertas reacciones fotoquímicas pueden producirse de manera extremadamente rápida. Por ejemplo, la fotoisomerización cis/trans de la molécula de retinal en el proceso de la visión tiene lugar en unos 200 femtosegundos. Esto demuestra que ciertas reacciones fotoquímicas pueden ser más rápidas que algunos procesos fotofísicos como la fluorescencia o la conversión interna, que tienen lugar en la escala de tiempo de los picosegundos a los nanosegundos. Generalmente, las reacciones fotoquímicas se inician a través de radiación UV (200–350 nm) o mediante luz visible (350–400 nm). Esta energía no se distribuye al azar en la molécula sino que es absorbida selectivamente por grupos cromóforos como $-C=C-$, $-C=O$, $-N=N-$, etc. De esta forma, las reacciones fotoquímicas pueden ser regio-selectivas ya que dependen de la naturaleza y la localización de los grupos cromóforos en la molécula. Asimismo, la naturaleza de los productos obtenidos puede estar en función de la longitud de onda utilizada para irradiar el sistema.

2.1 La superficie de energía potencial

La comprensión de los mecanismos fotoquímicos requiere el conocimiento del campo de fuerza que controla la evolución de la geometría molecular tanto en el estado electrónicamente excitado como en el estado electrónico fundamental. Desde el punto de vista de la química teórica, este campo de fuerzas se expresa, de forma general, en términos de superficies de energía potencial del estado excitado y del estado fundamental. Dicho de otra manera, la forma en que la energía de un sistema molecular varía al modificar su estructura, para un estado electrónico determinado, viene especificada por su superficie de energía potencial² (PES, *potential energy surface*). Una molécula formada por N átomos, después de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer,³ posee $3N-6$ grados de libertad, o $3N-5$ en el caso de una molécula lineal. Las otras seis (o cinco) coordenadas del conjunto original de $3N$ coordenadas representan el movimiento de translación del centro de masas del sistema y la rotación alrededor de los ejes espaciales. La energía electrónica de la molécula en función de las coordenadas independientes del sistema da lugar a una hipersuperficie (superficie en $3N-6(5)$ dimensiones). De este modo, una superficie de energía potencial constituye una representación matemática que relaciona la estructura molecular con la energía resultante, y ya que puede ser visualizada, proporciona un método especialmente útil para el tratamiento de muchos problemas de interés químico.

En la Figura 2.1 se muestra una descripción esquemática del curso que puede seguir una reacción fotoquímica a través de diferentes superficies de energía potencial. Tras la absorción de radiación, el sistema es promovido a un estado excitado, R^* . El proceso $R^* \rightarrow P^*$ que se muestra en la parte derecha del esquema constituye un camino de reacción adiabático. Un típico camino de reacción no-adiabático vendría dado por la secuencia $R + h\nu \rightarrow R^* \rightarrow P$ que se muestra en la parte izquierda del esquema, en el cual, parte de la reacción fotoquímica tiene lugar

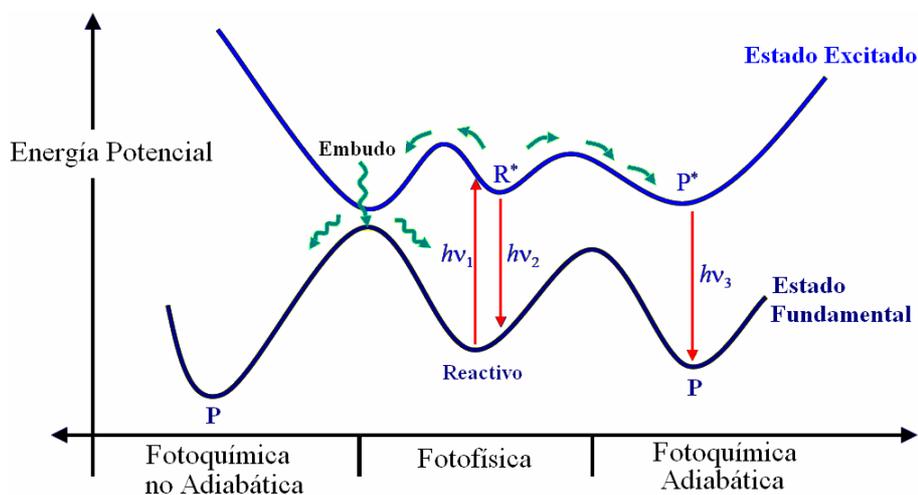


Figura 2.1 Descripción de una reacción fotoquímica utilizando perfiles de superficies de energía potencial.

a través de la superficie de energía potencial del estado excitado. Posteriormente, tiene lugar un proceso no radiativo hacia la superficie de energía potencial del estado fundamental a través de un embudo o un cruce entre superficies, para continuar a través de la superficie de energía potencial del estado fundamental. Estos procesos fotoquímicos tendrán lugar en competición con un proceso fotofísico, $R + h\nu \rightarrow R^* \rightarrow R + h\nu$ que se muestra en la parte central del esquema, que regenera el reactivo de partida. Este tipo de procesos contribuyen a la disminución del rendimiento cuántico de la reacción. Con esta información inicial se puede realizar una serie de reflexiones:

1. La absorción y emisión de radiación tiene lugar en las geometrías correspondientes a los mínimos de energía en las superficies del estado fundamental y del estado excitado.
2. La localización y magnitud de las barreras energéticas, los máximos que se muestran en la Figura 2.1, en las superficies del estado fundamental y del

estado excitado, controlarán el camino de reacción específico de una reacción fotoquímica.

3. Los procesos fotoquímicos y fotofísicos competitivos podrán determinar el rendimiento cuántico de la reacción.
4. La eficiencia del proceso no radiativo que puede tener lugar a través del cruce de superficies será el elemento clave en la discusión de los mecanismos fotoquímicos no-adiabáticos.

2.2 Procesos fotofísicos y fotoquímicos

Cuando un fotón se acerca a una molécula se produce una interacción entre el campo eléctrico asociado a la molécula y el campo eléctrico asociado a la radiación. Esta perturbación puede conducir a una reacción en la que la molécula absorbe el fotón, el cual deja de existir y transfiere su energía a la molécula, produciendo una variación en su estructura electrónica. Esta variación se ve reflejada en la modificación de la ocupación de los orbitales moleculares que conforman la configuración electrónica del estado fundamental. Se dice que la molécula se polariza debido al campo eléctrico generándose un momento dipolar de transición (TDM, *transition dipole moment*), siempre paralelo al campo externo. El momento dipolar de transición se puede calcular a partir de la integral del producto de las funciones de onda de los estados inicial (n) y final (m) de la transición espectral y el operador del momento dipolar (\hat{U}) de la radiación electromagnética, sumando sobre las coordenadas de todas las partículas cargadas

$$\text{TDM}_{n \rightarrow m} = \sum_{\alpha=x,y,z} \langle \Phi_n | \hat{U}_\alpha | \Phi_m \rangle \quad (2.1)$$

La fuerza del oscilador (f) es una medida de la intensidad de la banda espectral. Es un concepto clásico adaptado a la mecánica ondulatoria que indica la probabilidad de que el sistema pueda acceder desde su estado fundamental a un estado excitado como resultado de la absorción de un fotón. Para una transición entre un estado inicial (n) y un estado final (m), la fuerza del oscilador es directamente proporcional al cuadrado del módulo del momento dipolar asociado a esta transición por la diferencia de energía entre los dos estados

$$f_{n \rightarrow m} = 2/3 \Delta E_{nm} |TDM_{n \rightarrow m}|^2 \quad (2.2)$$

Los valores calculados de la fuerza del oscilador ayudarán a predecir el estado excitado que absorbe la mayor parte de la radiación inicial, ya que para transiciones prohibidas el valor de la fuerza del oscilador es prácticamente cero, mientras que para transiciones permitidas el valor de la fuerza del oscilador tiende a uno.

Clásicamente, el principio de Franck-Condon es la aproximación según la cual la transición electrónica más probable es aquella que tiene lugar sin cambios en la posición de los núcleos de la entidad molecular y sus alrededores, donde la transición involucrada se denomina transición vertical. Esto es debido a que la transición electrónica provocada por la radiación electromagnética ocurre muy deprisa en comparación con el movimiento nuclear, por lo que los núcleos permanecen prácticamente congelados en la configuración de equilibrio del estado fundamental durante la transición.

La absorción de radiación electromagnética que se produce en la excitación de un electrón desde un estado cuántico molecular inferior a otro superior es el primer paso de un largo camino hasta la obtención del producto fotoquímico final. Obviamente, la molécula electrónicamente excitada es inestable respecto al estado fundamental, por lo que si no modifica su estructura química mediante un proceso fotoquímico, buscará alguna forma de perder su energía de excitación para volver

al estado fundamental, dando lugar a un proceso fotofísico. Un proceso fotofísico se distingue de uno fotoquímico en que éste supone únicamente un cambio en el estado cuántico de la molécula sin que se produzca ninguna modificación en su naturaleza química, mientras que en un proceso fotoquímico el estado cuántico no tiene por que cambiar, pero siempre acaba en una especie química definida (un mínimo relativo o absoluto en una superficie de energía potencial).

En realidad, hay muchas vías posibles de desexcitación tanto fotoquímica como fotofísica (ver el diagrama de Jablonski en la Figura 2.2). La más favorable dependerá del tipo de molécula y de la naturaleza de los estados excitados implicados. Estos caminos de desexcitación acostumbran a ser procesos muy rápidos y se pueden clasificar en tres categorías bien diferenciadas:

1. Procesos radiativos, que implican la emisión de radiación electromagnética desde el estado electrónicamente excitado para regresar al estado electrónico fundamental.
2. Procesos no radiativos, en los que la población del estado inicialmente excitado se transfiere a otro estado sin que le acompañe ninguna emisión.
3. Procesos de *quenching*, que son procesos de desexcitación bi- o trimoleculares que implican la transferencia de energía de la molécula inicialmente excitada a otras partículas mediante choques inelásticos.

Una de las propiedades más interesantes de las moléculas electrónicamente excitadas es su tendencia a emitir radiación para volver al estado fundamental. Se pueden distinguir dos tipos de transiciones radiativas: la fluorescencia y la fosforescencia. El fenómeno de la fluorescencia implica la emisión radiativa desde un estado excitado de igual multiplicidad que el estado inferior de la transición. Generalmente en las moléculas orgánicas, esta transición se produce desde el estado excitado singlete de menor energía, S_1 , hasta el estado fundamental S_0 , por lo que se habla de una transición $S_1 \rightarrow S_0$. Debido a que no se produce un cambio

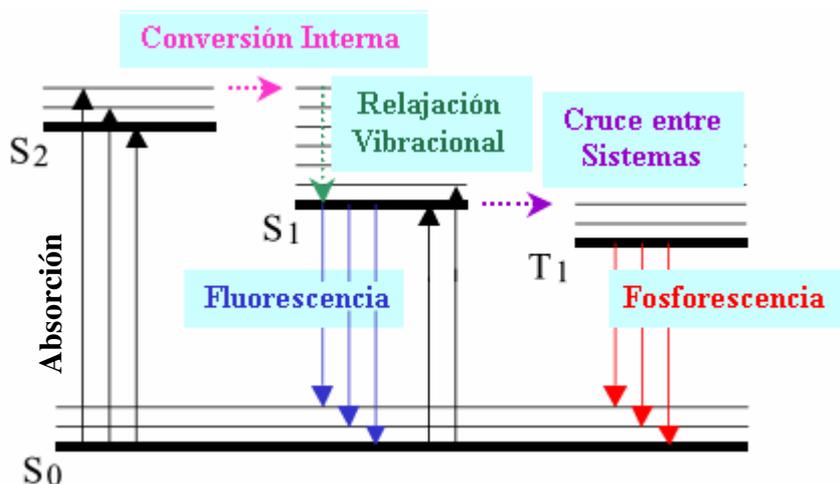


Figura 2.2 Diagrama de Jablonski: descripción esquemática de los diferentes procesos fotofísicos que pueden tener lugar tras la excitación inicial desde el estado fundamental.

en la multiplicidad del estado, esta transición está permitida por el espín, de forma que, en ausencia de otros factores de simetría, la emisión fluorescente está permitida por lo que habitualmente se produce de manera rápida, en el rango de los picosegundos a los nanosegundos.

Por el contrario, si la multiplicidad de espín del estado que emite es diferente a la del estado inferior se produce la fosforescencia. De este modo, si el estado triplete de menor energía se halla poblado, a menudo por haberse producido un cruce entre sistemas desde el estado S_1 , se puede observar la posterior transición $T_1 \rightarrow S_0$ dando lugar a la fosforescencia.

Las desexcitaciones no radiativas implican la conversión de un estado cuántico molecular en otro sin que se produzca una emisión de radiación. Estrictamente hablando, todas las desexcitaciones que no emiten radiación son no radiativas. Sin embargo, se acostumbra a utilizar el término no radiativo para definir un proceso intramolecular, es decir, una transición que ocurre entre estados cuánticos de una molécula individual sin necesidad de perturbaciones externas como colisiones con

otras partículas. Según el diagrama de Jablonski las transiciones radiativas son verticales mientras que las transiciones no radiativas son horizontales, ya que estas últimas ocurren entre estados electrónicos que se encuentran prácticamente degenerados en energía. Igual que sucede con las desexcitaciones radiativas, se pueden identificar dos tipos diferentes de desexcitaciones no radiativas según las multiplicidades de espín de los estados implicados. La conversión interna (IC, *internal conversion*) supone la transferencia de población entre estados electrónicos de igual multiplicidad de espín, mientras que en el cruce entre sistemas (ISC, *intersystem crossing*) la transferencia de población tiene lugar entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín. Igual que en la fluorescencia y la fosforescencia, el primer proceso está permitido mientras que el segundo es prohibido, a menos que el acoplamiento espín-órbita favorezca la mezcla de los estados singlete y triplete dando como resultado que esta transición se encuentre débilmente permitida.

2.3 Fotoquímica adiabática y no adiabática

En el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, la fotoquímica adiabática se define como un proceso que transcurre a través de una única superficie de energía potencial. En contraposición, la fotoquímica no adiabática se define como un proceso que se inicia en la superficie de energía potencial de un estado excitado y finaliza, como resultado de una transición no radiativa, en la superficie de energía potencial de otro estado electrónico, generalmente del estado fundamental.

Los caminos de reacción adiabáticos pueden ser investigados mediante el uso de las mismas herramientas que se utilizan para estudiar las reacciones térmicas, mientras que la descripción de las zonas de cruce entre diferentes superficies

requiere métodos especiales ya que la aproximación de Born-Oppenheimer deja de ser válida. Para entender la importancia de estos puntos de cruce es útil comparar el papel que juegan los estados de transición en las reacciones térmicas con el de los puntos de intersección en las reacciones fotoquímicas.⁴ En las reacciones térmicas, el estado de transición forma un cuello de botella que se debe superar para pasar de reactivos a productos. Un punto de intersección también forma un cuello de botella a partir del cual se puede pasar de un estado electrónico a otro. La principal diferencia entre los puntos de intersección y los estados de transición es que, mientras éstos últimos conectan dos mínimos de energía a través de un único camino de reacción, un punto de intersección entre dos estados electrónicos diferentes es un pico en la superficie del estado electrónico de menor energía que conecta ambos estados electrónicos y por donde se pueden seguir diversos caminos de reacción para conducir a diferentes fotoproductos.

El mecanismo de este decaimiento no radiativo ha sido aclarado recientemente. Teller⁵ fue el primero que señaló que el lugar más probable para que ocurra una conversión interna es en los cruces entre superficies. Zimmerman⁶ y Michl⁷ fueron los primeros en sugerir, de forma independiente, que ciertos fotoproductos se originan gracias a la conversión interna en un cruce entre superficies. Este cruce toma forma de una intersección cónica (CI, *conical intersection*), donde las dos superficies que interactúan forman un doble cono en la región en que sus energías están degeneradas. Tanto Zimmerman como Michl utilizaron el término embudo (*funnel*) o doble-embudo (*bi-funnel*) para describir esta característica. Para que se produzca esta intersección se deben cumplir dos condiciones:

1. Que la energía de los dos estados implicados, calculadas sin tener en cuenta la interacción entre ellos, sea la misma.
2. Que la interacción entre ellos sea nula.

Estas condiciones equivalen a requerir que, en un tratamiento *multi-estados*, los elementos del Hamiltoniano efectivo 2×2 sean

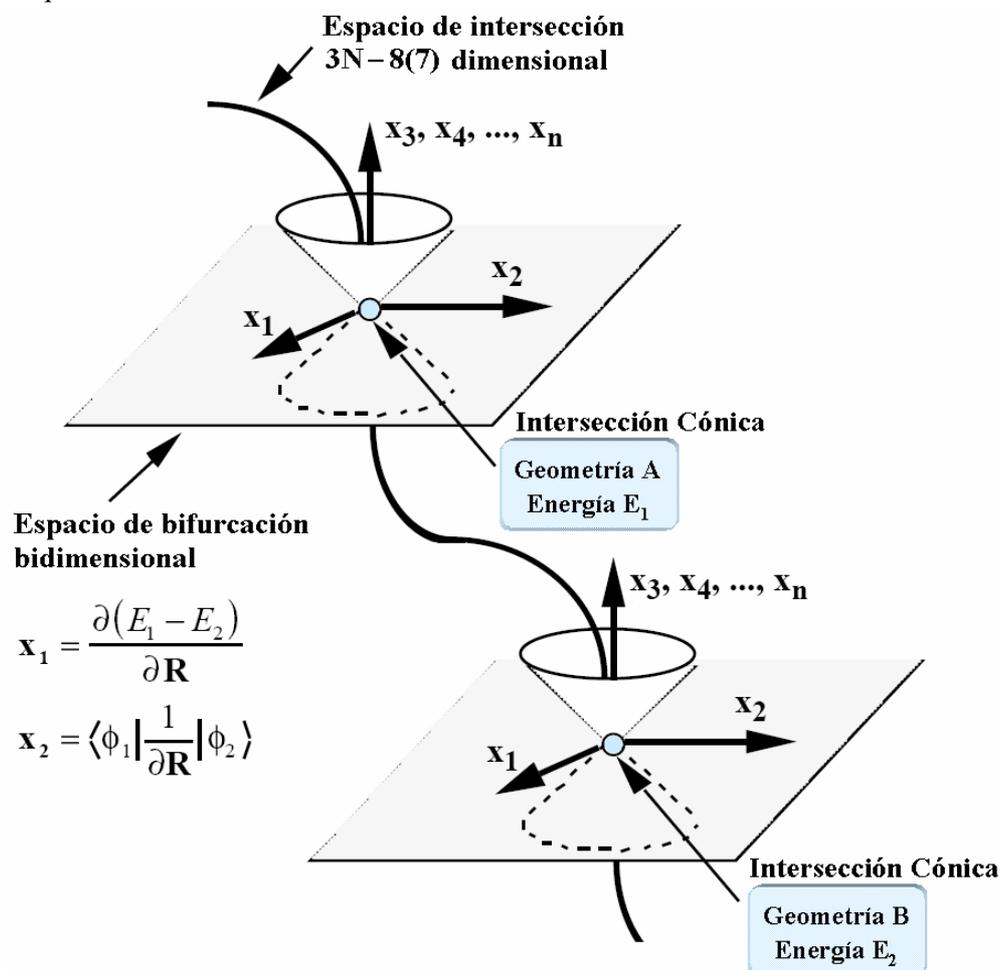
$$H_{11} = H_{22} \quad \text{y} \quad H_{12} = H_{21} = 0$$

Estos requerimientos hacen disminuir en dos los grados de libertad del sistema, lo que significa que la dimensión del espacio de la intersección cónica será $(3N-6(5))-2$. Desde el punto de vista de la reactividad química, un sistema podría evolucionar modificando estas $3N-8(7)$ coordenadas sin romper la degeneración. Las dos coordenadas que le hacen abandonar la degeneración se suelen representar por X_1 y X_2 , y expanden el llamado espacio de bifurcación (*branching space*), (Esquema 1). Se puede demostrar que estas coordenadas son el vector diferencia de gradiente (*gradient difference vector*) y el vector de acoplamiento entre estados (*derivative coupling vector*). Si se representa la energía de los dos estados implicados en la intersección en función de las coordenadas del espacio de bifurcación se obtiene la forma de doble cono que da nombre a la intersección cónica.

Supongamos que partimos del punto A de la intersección cónica representada en el Esquema 1. Si modificamos la geometría a través de una coordenada de reacción determinada perteneciente al espacio de intersección (diferente de X_1 y X_2) hasta el punto B, el sistema mantiene la degeneración pero la energía habrá cambiado de E_1 a E_2 . Las coordenadas que definen el espacio de bifurcación, X_1 y X_2 , tampoco tienen por qué ser las mismas en el punto A y B, ni la topología de cada una de las superficies que se cruzan. La línea que enlaza los puntos A y B se denomina a menudo *seam* o juntura de la intersección cónica, pero no deja de ser un subespacio de la hipersuperficie de la intersección cónica.

Un camino de reacción que caracteriza un cambio químico puede presentar varias orientaciones con respecto al espacio de bifurcación. Si la coordenada de reacción se extiende en el espacio de bifurcación (X_1, X_2) entonces el tránsito a través del cono es como la arena a través de un embudo. Por el contrario, si el

Esquema 1:



camino de reacción se extiende ortogonal a (X_1, X_2) , el *seam* del cruce comporta un movimiento paralelo al camino de reacción.

El decaimiento no radiativo de una superficie a otra puede ocurrir en cualquier punto de la hipersuperficie de la intersección cónica. Sin embargo, las regiones de mínima energía de la intersección son las más importantes desde el punto de vista químico ya que corresponden a los puntos con mayor probabilidad de que a través

de ellos se lleve a cabo la conversión interna o el cruce entre sistemas. Por ello, cuando se optimiza o localiza una intersección cónica lo que se busca no es un punto cualquiera del hiperespacio de degeneración, sino el de mínima energía. En esta tesis las intersecciones cónicas han sido optimizadas empleando el algoritmo descrito en la referencia [8]. Según la terminología introducida por Ruedenberg,⁹ se puede distinguir entre tres tipos de intersecciones cónicas según la forma en que se dispongan las superficies de energía potencial que generan la intersección, tal y como se muestra en la Figura 2.3. En la intersección cónica “en pico” (caso a)) el vértice del cono se localiza entre el punto de mínima energía de la superficie del estado excitado y el punto de máxima energía de la superficie del estado fundamental. Cuando se observa la representación en dos dimensiones de una intersección cónica en pico, se ve como las dos curvas que interseccionan muestran gradientes de signo opuesto. En este caso es de esperar los dos estados electrónicos presenten mínimos de energía en la superficie inferior. Si las curvas que interseccionan presentan gradientes de igual signo, el punto de menor energía en la intersección se localiza por encima de un mínimo local en la superficie del estado excitado, éste es el caso de la llamada intersección cónica “inclinada” (caso c)). En este caso uno de los estado electrónicos tiene un mínimo de energía en la superficie superior. En la intersección cónica “intermedia” (caso b)) la superficie de energía potencial del estado excitado es prácticamente plana en la zona de la intersección por lo que una parte de la curva presenta un gradiente cercano a cero.

La topología que presente la superficie de la intersección cónica y sus alrededores será el factor crítico que gobernará la formación de los diferentes fotoproductos. En la Figura 2.4 se muestran algunos ejemplos de cómo esta topología puede controlar los procesos fotoquímicos y fotofísicos en un determinado sistema. La coordenada de reacción empieza, después de la fotoexcitación inicial, en un estado excitado en la región de Franck-Condon y termina en el estado fundamental. En general, la evolución del estado excitado

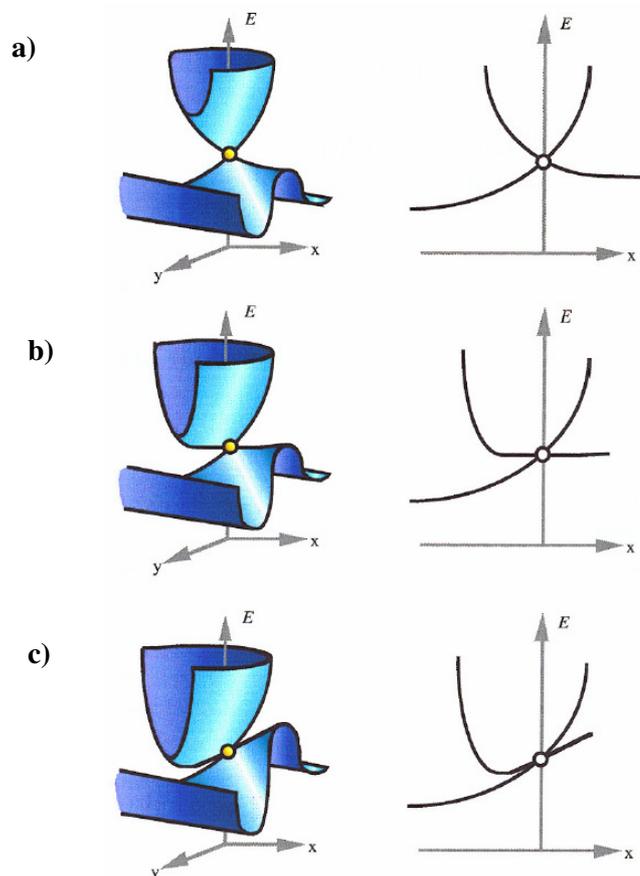


Figura 2.3 Representaciones tridimensionales (izquierda) y bidimensionales (derecha) de tres tipos diferentes de intersecciones cónicas. a) en pico, b) intermedia y c) inclinada.

depende tanto de la topología de la superficie de energía potencial del estado excitado, como de la topología del cruce entre las superficies que conduce al estado fundamental. Por ejemplo, si no existe barrera en la coordenada de reacción en el estado excitado (Figura 2.4 (b), (d), y (f)), la reacción será ultrarápida. Sin embargo, si existe una barrera energética en la coordenada de reacción en el estado excitado (Figura 2.4 (a) y (c)), entonces el proceso se encuentra activado por lo que se observará una dependencia de la temperatura o de la longitud de onda de

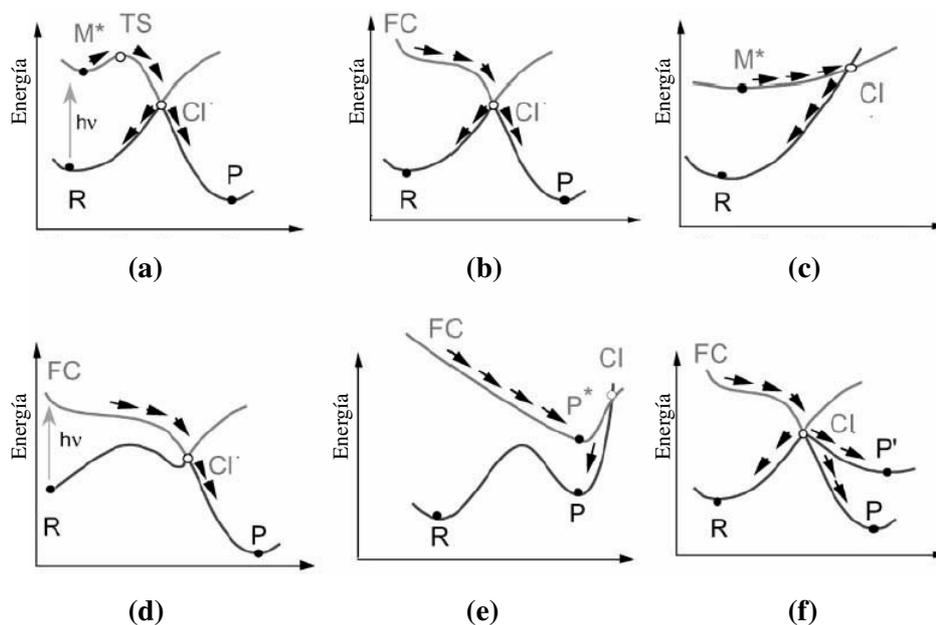


Figura 2.4 Representación esquemática de la topología del camino de reacción y de la posición de la intersección cónica (CI) a lo largo de la coordenada de reacción: (a) estado de transición previo a una intersección cónica en pico, (b) camino sin barrera hasta una CI, (c) camino con una CI inclinada, (d) igual que en los esquemas a ó b pero con una CI en la zona de productos, (e) igual que en el esquema c pero con una CI en la zona de productos, (f) igual que en los esquemas a ó b pero con múltiples caminos de relajación al estado fundamental.

excitación en la reacción fotoquímica. La topología de la intersección cónica inclinada (Figura 2.4 (c)) resulta interesante. Alcanzar el cruce de las superficies no es en realidad un proceso activado del tipo que se acostumbra a hablar en termoquímica. Aunque se disponga de suficiente energía para acceder al cruce de las superficies, el sistema puede oscilar entre el estado excitado y el estado fundamental en la región del cruce durante un tiempo considerable antes de que se produzca el decaimiento a la superficie del estado fundamental, por lo que la velocidad de la reacción puede ser menor que la que se puede predecir en base a la barrera energética. En contraposición, en una intersección cónica en pico, una vez

se ha alcanzado el cruce, el decaimiento a la superficie del estado fundamental tiene lugar en la escala de tiempo de menos que una vibración.

La formación del fotoproducto se verá también afectada por la posición del embudo a lo largo de la coordenada de reacción y la orientación del camino de relajación al estado fundamental que parte del embudo. Si la intersección cónica ocurre en la zona del producto de la coordenada de reacción (Figura 2.4 (d) y (e)) implica que se ha producido una reacción adiabática en la superficie del estado excitado antes de que se produzca el proceso no adiabático que conduce al sistema a la zona del producto en el estado fundamental. Siempre y cuando exista una barrera térmica para la reacción inversa suficientemente elevada, se podrá obtener un rendimiento alto de producto.

El cálculo del camino de reacción a través de una intersección cónica no es fácil. Para una reacción térmica el camino está definido únicamente por una estructura de transición. La dirección del vector de transición (la coordenada normal correspondiente a la frecuencia imaginaria), se suele utilizar para iniciar un cálculo de la coordenada intrínseca de reacción (IRC, *Intrinsic Reaction Coordinate*).¹⁰ Mediante un pequeño paso en la dirección de relajación inicial (IRD, *Initial Relaxation Direction*) a lo largo de este vector y continuando por el camino de máxima pendiente en coordenadas ponderadas en la masa, se conecta la estructura del estado de transición con los mínimos de energía del reactivo y del producto. En los alrededores de una intersección cónica no hay “valles” reales debido a que la superficie es convexa en todo el cono inferior de la intersección, ya que hay al menos una dirección de curvatura negativa perpendicular a la dirección descendente de máxima pendiente. Sin embargo, si el cono inferior de la intersección es elíptico, en las inmediaciones de la intersección hay dos direcciones, asociadas con los ejes menores de la elipse, con un gradiente mayor que todos los otros. En este caso, un sistema molecular que salga del vértice del cono con una pequeña velocidad orientada al azar, tendrá una mayor probabilidad

de relajarse a lo largo de estas dos direcciones ya que tienen una pendiente mayor que las otras.

En los alrededores de una intersección cónica, cuando la geometría del sistema se ha modificado ligeramente siguiendo las coordenadas X_1 y X_2 , la condición de que $H_{12} = H_{21} = 0$ deja de cumplirse, por lo que la energía de los estados interaccionantes, dada por

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \{ H_{11} + H_{22} \pm [(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2]^{1/2} \}$$

ya no es la misma a pesar de que H_{11} y H_{22} (las energías de los estados cuando no se tiene en cuenta la interacción entre ellos) sean iguales. Se produce entonces lo que se denomina cruce evitado, esquematizado en la Figura 2.5, donde ϕ_i y ϕ_j representan las configuraciones electrónicas dominantes en las funciones de onda de los dos estados implicados.

Si los elementos extradiagonales del Hamiltoniano efectivo son pequeños, el cruce evitado sólo se produce en las inmediaciones de la intersección cónica y la diferencia de energía entre las superficies diabáticas (líneas discontinuas en la Figura 2.5) y las adiabáticas (líneas continuas en la Figura 2.5) será pequeña. El cambio de configuración electrónica en cada una de las superficies adiabáticas (de ϕ_i a ϕ_j y viceversa) se producirá en un rango pequeño de geometrías moleculares, por lo que será un cambio brusco (esquema a) de la Figura 2.5). Por el contrario, si los elementos extradiagonales H_{12} y H_{21} son grandes, se produce un cruzamiento fuertemente evitado que comienza lejos del punto de cruzamiento de las superficies diabáticas, con un cambio grande entre la energía diabática y la adiabática. El cambio de configuración se produce lentamente, en un rango amplio de geometrías moleculares.

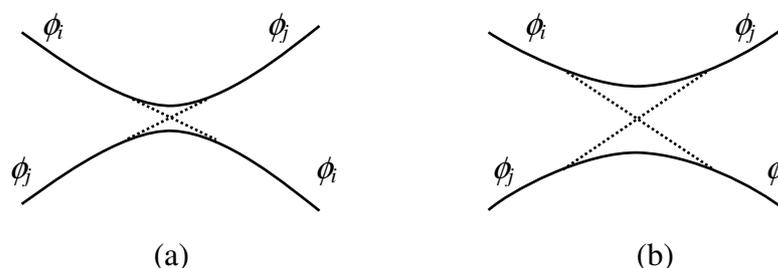


Figura 2.5 Representación esquemática de un cruce evitado. En líneas discontinuas se muestran las superficies diabáticas (sin interacción entre estados) y en líneas continuas las superficies adiabáticas (la interacción entre estados produce el cruce evitado)

En la representación plana de un cruce evitado, se observa que éste da lugar a un estado de transición en la superficie adiabática inferior y a un mínimo de energía en la adiabática superior. Sin embargo, en realidad una intersección cónica en pico, de cono elíptico, da lugar a dos estados de transición asociados a los ejes largos de la elipse. Estos estados de transición son importantes porque están asociados a las barreras de los caminos de reacción adiabáticos entre mínimos de energía de diferente configuración electrónica y requieren menos energía que el camino a través de la intersección cónica alrededor de la cual se originan. Desafortunadamente, los problemas técnicos que surgen en la búsqueda de estos estados de transición son numerosos. Por ejemplo, los orbitales moleculares con los que se inicie el cálculo determinan generalmente si la búsqueda del estado de transición del cruce evitado será fructífera: no conviene que sean adecuados para describir un estado electrónico u otro, sino que deben describir ambos estados electrónicos a la vez de forma equilibrada. Otro problema habitual es que, al estar cerca de la geometría molecular en donde los dos estados electrónicos están degenerados, se pueden producir problemas en la convergencia de la energía.

En definitiva, no siempre es posible determinar la geometría y la energía de estos puntos críticos en los caminos adiabáticos pero, una vez localizada una

intersección cónica, se puede asumir que deben existir uno o dos estados de transición correspondientes a los cruces evitados que se localizarán a energías inferiores a la que se localiza la intersección cónica.

Referencias

¹ (a) Gilbert, A.; Baggot, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*. Blackwell (London) 1990.

(b) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH Publishers (New York) 1994.

(c) Michl, J.; Bonacic-Koutecky, V. *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*. Wiley (New York) 1990.

² Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C. *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum (New York) 1975.

³ Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik* **1927**, *84*, 457.

⁴ Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 321-328.

⁵ Teller, E. *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 109.

⁶ Zimmerman, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1566.

⁷ Michl, J. *J. Mol. Photochem.* **1972**, 243.

⁸ (a) Ragazos, I. N.; Robb, M. A.; Bernardi, F.; Olivucci, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 217.

(b) Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Schlegel, H. B. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 269-274.

(c) Celani, P.; Robb, M.A.; Garavelli, M.; Bernardi, F.; Olivucci, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 1-8.

(d) Garavelli, M.; Celani, P.; Fato, M.; Bearpark, M.J.; Smith, B. R.; Olivucci, M.; Robb, M.A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2023–2032.

⁹ Atchity, G. J.; Xantheas, S. S.; Ruedenberg, K.; *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 1862-1876.

¹⁰ (a) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.

(b) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.

Capítulo 3

Modelización de las reacciones fotoquímicas



3. Modelización de las reacciones fotoquímicas.

El objetivo de los métodos teóricos y computacionales, en el estudio de mecanismos fotoquímicos, consiste en la descripción de los procesos que tienen lugar a nivel molecular desde la absorción de energía hasta la formación de producto. Esto implica la descripción de la coordenada de reacción desde un punto en la zona de Franck-Condon, localizado en la superficie de energía potencial del estado espectroscópico, hasta el mínimo de energía del fotoproducto, localizado en la superficie de energía potencial del estado fundamental. El desarrollo de métodos químico-cuánticos capaces de estudiar tanto el estado fundamental como diferentes estados excitados en moléculas orgánicas de forma equilibrada ha dado lugar a muchas aplicaciones en el campo de los mecanismos de reacciones fotoquímicas orgánicas. Las herramientas que permiten modelizar los procesos que tienen lugar en el estado excitado se encuentran hoy en día disponibles en paquetes de programas químico-cuánticos estándar.¹ Los dos paquetes de programas que se han utilizado en este trabajo son Gaussian² y Molcas.³

El estudio de estructuras químicas en las que se están rompiendo o formando enlaces (en general estados de transición), no puede ser expresado en términos de una función de onda monodeterminantal, así como tampoco los estados electrónicos excitados definidos por configuraciones electrónicas de capa abierta, o las situaciones en que varios estados electrónicos se encuentran prácticamente degenerados. Para corregir esta deficiencia es necesario el uso de funciones de onda que vayan más allá del nivel HF y que estén representadas por más de una única configuración electrónica, por lo que es esencial la utilización de métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente (MCSCF, *MultiConfigurational Self-Consistent-Field*) como el método de espacio activo completo (CASSCF, *Complete Active Space Self-Consistent Field*) y métodos perturbacionales como CASPT2 (*Complete Active Space Second-order Perturbation Theory*) cuando se

requiere también la inclusión de la correlación dinámica a fin de obtener valores más precisos de energías.

Los métodos teóricos que se han utilizado en este trabajo en el estudio de mecanismos de reacciones fotoquímicas se han limitado a aquellos que permiten una descripción correcta de los diferentes estados excitados tal y como se detallará a continuación.

3.1 Métodos multiconfiguracionales: el método CASSCF

La imposibilidad de utilizar el método *Full-CI* ha llevado a la aparición de diversos métodos teóricos que se diferencian por los criterios utilizados para escoger un subconjunto de los términos de la interacción de configuraciones de forma que el resultado final se aproxime lo mejor posible al *Full-CI*. Uno de ellos es el método CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*),⁴ que se utiliza en este trabajo para estudiar la topología de las superficies de energía potencial de los estados implicados en las reacciones de interés.

En el método CASSCF se utiliza la nomenclatura (n,m) para definir el número de electrones activos (n) y el número de orbitales activos (m) que conjuntamente definen el espacio activo. Se deben incluir los orbitales moleculares cuya ocupación es diferente a cero o dos, o que cambian de ocupación o de forma (enlaces que se rompen o se forman) a lo largo de la reacción en estudio. El método CASSCF realiza un *Full-CI* con los orbitales moleculares activos y los electrones que los ocupan en la configuración de referencia, de modo que traslada el problema de la elección de las configuraciones a la elección de los orbitales y electrones que configuran el espacio activo. De esta forma, la elección del espacio activo en el método CASSCF es crucial si se desea describir correctamente la redistribución electrónica en el proceso químico de interés. Generalmente, esta elección se realiza

utilizando la intuición química, esto implica enlaces que se forman o se rompen, sistemas π electrónicos, etc., pero a veces se debe llegar a una situación de compromiso cuando se necesitan espacios activos muy grandes o la reacción transcurre a través de muchas etapas. Esto es debido a las dificultades técnicas inherentes en el método CASSCF ya que la expansión CI aumenta enormemente con el tamaño del espacio activo. En la práctica el límite en el tamaño de este espacio se alcanza alrededor de 10–12 orbitales activos.

La obtención de una función de onda multiconfiguracional bien optimizada es de especial importancia para el cálculo de propiedades de transición, como por ejemplo momentos dipolares de transición. El método que permite el cálculo de esta propiedad a partir de la función de onda de referencia CASSCF es el denominado CASSI (*CAS State Interaction*)⁵ que se encuentra integrado en el paquete de programas Molcas. Este método hace posible la obtención de funciones de onda ortogonales y densidades de transición de funciones de onda CASSCF optimizadas independientemente, para un número de estados electrónicos excitados de igual o diferente simetría al estado fundamental.

En los estudios que se engloban en esta tesis se ha utilizado a menudo un método desarrollado recientemente por Robb⁶ y colaboradores que se encuentra implementado en el paquete de programas Gaussian, y permite caracterizar e interpretar la función de onda CASSCF. Este método se basa en la teoría clásica del enlace de valencia (VB, *Valence-Bond*)⁷ y calcula la matriz de densidad de intercambio de espín, \mathbf{P} , que está relacionada con la matriz de densidad reducida de segundo orden. Los elementos de la matriz \mathbf{P} , que se obtiene en la base de orbitales activos localizados sobre los centros atómicos, permiten un análisis cuantitativo de los órdenes de enlace. En esta base, la función de onda es equivalente a una función VB “extendida” que contiene los determinantes covalentes de una función VB, donde cada orbital molecular está ocupado por un electrón, y los determinantes iónicos adicionales, en los que la ocupación de algún orbital es cero

o dos. Este método es especialmente útil en la determinación de estructuras π resonantes en compuestos orgánicos. En estos casos, el espacio activo CASSCF está compuesto principalmente de orbitales moleculares π y los elementos P_{ij} de la matriz \mathbf{P} indican el tipo de enlace π entre cada par de centros i y j . Los valores extremos de $+1$, $-1/2$ y -1 que pueden adoptar estos elementos P_{ij} corresponden a electrones apareados, no enlazantes y paralelos respectivamente. Esta información permite describir las estructuras electrónicas en un lenguaje de conceptos muy intuitivos para el químico.

3.2 Correlación dinámica en métodos multiconfiguracionales: RASSCF y CASPT2

Sin duda alguna, el método CASSCF es uno de los más adecuados en el estudio topológico de las superficies de energía potencial, tanto del estado fundamental como de los diferentes estados excitados de interés. Sin embargo, una desventaja del método CASSCF es que tan solo incluye la correlación estática y la correlación dinámica de unos pocos electrones activos, por lo que desafortunadamente no proporciona energías cuantitativamente exactas. De esta forma, la obtención de energías de excitación precisas, en especial cuando se trabaja a la vez con estados excitados iónicos y covalentes, requiere de un tratamiento adicional a mayor nivel de cálculo que incluya la correlación dinámica entre electrones activos e inactivos. El método más utilizado en estos casos es el método CASPT2.⁸ Este método está basado en la teoría de perturbación multiconfiguracional usando como función de onda de orden cero la función de onda de referencia CASSCF, y proporciona una gran parte de la correlación dinámica a la energía incluyendo las correcciones perturbativas hasta el segundo orden. También aquí, la correcta selección del espacio activo para el cálculo de la

función de onda de orden cero CASSCF es de suma importancia para poder obtener resultados CASPT2 correctos. En este trabajo se ha utilizado extensamente este método para obtener energías más precisas de las geometrías de los puntos críticos de las superficies de energía potencial localizados con el método CASSCF.

En algunos casos puede suceder que el peso de la función de onda de referencia CASSCF sea demasiado pequeño, lo que indicaría una partición incorrecta del Hamiltoniano y la presencia, por tanto, de estados intrusos en la función de onda de primer orden que hacen que las correcciones a la energía no sean fiables. Generalmente estos estados intrusos surgen de orbitales Rydberg que no han sido incluidos en el espacio activo. Esta situación se puede corregir de dos modos diferentes. Una primera solución consiste en la expansión de la función de onda de referencia mediante la ampliación del espacio activo de forma que se incluyan los orbitales causantes del estado intruso en cuestión. Desafortunadamente esta solución no es siempre aplicable, debido a los límites del tamaño del espacio activo. La segunda solución, que es la más utilizada, consiste en eliminar el estado intruso mediante la aplicación de una técnica de *level shift*⁹ que consiste en desplazar todas las configuraciones en el espacio de interacción de primer orden hacia arriba en energía mediante la adición de una constante. Para poder obtener resultados coherentes es necesario utilizar el mismo *level shift* en el cálculo CASPT2 de todos los estados electrónicos que se deseen comparar. En esta tesis, todos los cálculos CASPT2 se han realizado utilizando un *level shift* de 0.2 después de realizar una serie de pruebas con diferentes valores.

Es necesario señalar que en el Hamiltoniano de orden cero las funciones de onda dominadas por configuraciones de capa abierta se encuentran favorecidas respecto a las funciones de onda dominadas por capas cerradas.¹⁰ Por esto, en algunos casos en que se desea comparar los resultados CASPT2 con valores experimentales, es necesaria la utilización de diferentes operadores de Fock, denominados G1, G2 y G3, en la construcción del Hamiltoniano de orden cero.¹¹

El gran inconveniente de este método de cálculo es su limitación ya que no permite optimizar geometrías. Sólo se puede obtener el gradiente y sólo numéricamente, por lo que los cálculos se encarecen excesivamente, en especial al aumentar el tamaño del sistema, y se pierde precisión.

Un método que combina las características de las funciones de onda CASSCF con otras funciones de onda de interacción de configuraciones más avanzadas, y que incluye parte de los efectos de la correlación dinámica es el método RASSCF (*Restricted Active Space Self-Consistent Field*),¹² que permite describir estados excitados iónicos y covalentes de forma ecuánime.

El método RASSCF incluye cinco subespacios de orbitales moleculares en lugar de los tres que incluye el método CASSCF. El espacio formado por los orbitales moleculares inactivos y virtuales presentan las mismas características que en el método CASSCF, sin embargo, los orbitales moleculares que configuran el espacio activo en el método CASSCF se dividen ahora en 3 categorías diferentes:

- Espacio RAS1: este espacio, que generalmente se encuentra doblemente ocupado en un cálculo CASSCF, incluye orbitales moleculares con un número limitado de vacantes de forma que sólo permiten, por ejemplo, excitaciones simples o dobles.
- Espacio RAS2: presenta las mismas propiedades que el espacio de orbitales activos en la función de onda CASSCF, donde están permitidas todas las posibles ocupaciones y acoplamientos de espín.
- Espacio RAS3: está formado por orbitales moleculares que pueden ser ocupados sólo por un número limitado de electrones.

La nomenclatura utilizada para describir el espacio RASSCF es un poco más complicada que en el método CASSCF. La notación $(n, m^I + m^{II} + m^{III})[h,e]$ indica el número de electrones activos (n), el número de orbitales activos en los espacios RAS1, RAS2 y RAS3 (m^I , m^{II} , y m^{III}) respectivamente, y el número máximo de vacantes en el espacio RAS1 (h) y de electrones en el espacio RAS3 (e), definiendo

de esta forma las restricciones en las excitaciones entre los diferentes espacios activos.

El hecho de que para el método RASSCF se encuentre implementada la optimización de geometrías lo hace especialmente atractivo en estudios de superficies de energía potencial, aunque su coste computacional es elevado y limita su aplicación. Además, las energías calculadas con este método pueden ser comparables a las obtenidas mediante los métodos MRCI y CASPT2 en algunos casos.¹³

Este método se ha utilizado sólo en el estudio de uno de los sistemas del capítulo 5. Todos los resultados RASSCF que se presentan en esta tesis han sido obtenidos por el grupo del Profesor M. A. Robb, en el Imperial College London.

3.3 Métodos híbridos: ONIOM

A pesar del rápido ritmo al que se están desarrollando los equipos informáticos utilizados para realizar los cálculos computacionales, aún hay un gran número de problemas químicos que requieren solución y donde las técnicas químico-cuánticas no son aplicables por su gran tamaño. Una solución a este problema consiste en el uso de métodos semiempíricos. No obstante, una forma más precisa de estudiar este tipo de sistemas consiste en la utilización de un método híbrido, en donde se estudia una parte del sistema a un nivel alto de cálculo, y el resto del sistema se describe a un nivel menor de precisión.

ONIOM es un método híbrido desarrollado por Morokuma¹⁴ y colaboradores que permite la aplicación de diferentes niveles de teoría a diferentes partes de una molécula o sistema molecular. Según la terminología de Morokuma, en el método ONIOM a dos niveles de cálculo, la geometría del sistema molecular completo, incluyendo todos los átomos, se define como la geometría “real” y se describe a un

nivel “bajo” de teoría. La geometría “modelo” se refiere a un subconjunto de átomos del sistema completo que se describe tanto a un nivel “bajo” como a un nivel “alto de teoría”. Los átomos de unión entre las dos particiones se acostumbran a sustituir por átomos de hidrógeno en la geometría del sistema modelo para representar enlaces covalentes, por ejemplo enlaces de tipo C–C. De esta forma, la energía queda definida mediante la expresión

$$E^{ONIOM} = (E_{\text{modelo}})^{\text{alto}} + (E_{\text{real}})^{\text{bajo}} - (E_{\text{modelo}})^{\text{bajo}} \quad (3.1)$$

y el gradiente se obtiene de

$$\frac{\partial E^{ONIOM}}{\partial q} = \frac{\partial (E_{\text{modelo}})^{\text{alto}}}{\partial q} \cdot J + \frac{\partial (E_{\text{real}})^{\text{bajo}}}{\partial q} - \frac{\partial (E_{\text{modelo}})^{\text{bajo}}}{\partial q} \cdot J \quad (3.2)$$

donde J es el Jacobiano, que es necesario para convertir el sistema de coordenadas del sistema modelo en el sistema de coordenadas del sistema real. El Hessiano y otras propiedades se expresan a su vez de forma similar. Esto permite llevar a cabo optimizaciones y cálculo de frecuencias vibracionales.

La forma más habitual en que se utiliza esta técnica consiste en combinar un método de mecánica cuántica (QM, *Quantum Mechanics*) con un método de mecánica molecular (MM, *Molecular Mechanics*). No obstante, en los casos en los que se ha usado esta técnica en esta tesis se han utilizado dos métodos QM: la región del sistema donde tiene lugar el proceso químico como la ruptura o formación de enlaces, y el sistema π conjugado de interés, se ha tratado a un nivel más preciso de teoría, mediante el método CASSCF, mientras que el resto del sistema se ha estudiado mediante el método B3LYP, que proporciona una mejor

descripción del sistema que cualquier método MM. De esta forma, la energía del sistema viene dada por la expresión

$$E^{\text{ONIOM}} = (E_{\text{modelo}})^{\text{CASSCF}} + (E_{\text{real}})^{\text{B3LYP}} - (E_{\text{modelo}})^{\text{B3LYP}} \quad (3.3)$$

Las dos ventajas principales que confiere este método híbrido, mediante la combinación de los métodos CASSCF y B3LYP, son: en primer lugar la gran reducción del tiempo computacional si se compara con un cálculo realizado sobre el sistema completo a nivel CASSCF, y en segundo lugar la posibilidad de estudiar estados excitados (siempre que la excitación se localice en el modelo), con la habilidad del método CASSCF. Sin embargo, es necesario evaluar, calibrar y confirmar la validez de este método en nuestros sistemas de estudio. Esto es lo que se ha hecho en un apartado del capítulo 4. Tal y como se muestra ahí, los resultados cualitativos obtenidos son sólo parcialmente satisfactorios.

3.4 Modelización del medio de reacción.

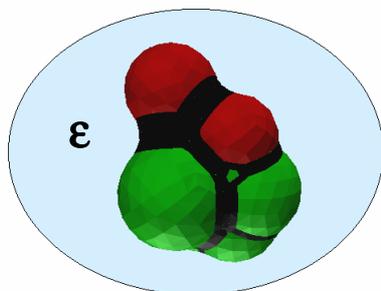
Durante los últimos años se ha realizado un considerable esfuerzo en la elaboración de métodos teóricos que permitan el acercamiento de la química cuántica al límite de la precisión experimental en fase gas. Sin embargo, en el mundo de la química experimental lo más habitual es trabajar en disolución. En un gran número de sistemas moleculares, el medio de reacción juega un papel fundamental, ya que puede llegar a modificar la estructura molecular y electrónica, y la reactividad de un compuesto químico. De este modo, se hace necesario evaluar las interacciones soluto-solvente, en especial en estados electrónicos de

transferencia de carga que dan lugar a estructuras de tipo zwitteriónicas, ya que serán los más susceptibles a ser alterados por el efecto de un disolvente polar.

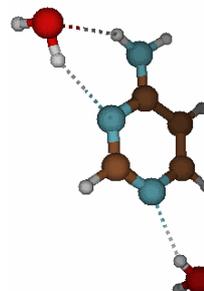
Recientemente se han invertido muchos esfuerzos en el desarrollo de estrategias computacionales que permitan la utilización conjunta de métodos *ab initio* y modelos de solvatación en el estudio de un sistema molecular.¹⁵ En este trabajo se ha utilizado un modelo continuo de solvatación en conjunto con el método CASSCF (sólo en ocasiones puntuales se ha utilizado también el método CASPT2).

En los modelos continuos de solvatación¹⁶ el disolvente está caracterizado por un medio continuo sin estructura que se polariza por efecto del soluto provocando una respuesta electrostática que afecta a la energía, la estructura y las propiedades del soluto. En este trabajo se ha utilizado el modelo del continuo polarizable (PCM, *Polarizable Continuum Model*)¹⁷ desarrollado originalmente por Tomasi, Miertus y Scrocco. En el modelo PCM el solvente es tratado como un dieléctrico continuo infinito, mientras que el soluto se localiza en una cavidad molecular obtenida en términos de esferas entrelazadas localizadas alrededor de cada átomo del soluto (ver Esquema 1). A este procedimiento también se le conoce como generador de poliedros (GELPOL, *Generating Polyhedra*),¹⁸ y garantiza que la cavidad mantiene la forma real de la molécula. La superficie divisoria entre el solvente y el soluto se divide en pequeños elementos utilizados para calcular las integrales de la superficie como sumas finitas. Estos elementos, llamados *tesserae* se definen como proyecciones en la superficie de las caras del poliedro inscrito en cada esfera. Cada *tesserae* está caracterizado por sus vértices, su área y su número de puntos representativos (el promedio de vértices en la superficie). Cuanto mayor sea el número de *tesseraes* utilizado (y menor el área que los define), más preciso será el cálculo de las integrales de la superficie, aunque lógicamente se incrementará el coste computacional.

Esquema 1:



Esquema 2:



Los modelos continuos no son capaces sin embargo de describir las interacciones químicas específicas entre el soluto y el disolvente, como por ejemplo la formación de enlaces de hidrógeno. De esta manera, cuando es importante tener en cuenta estas interacciones solvente-soluto, es necesario la inclusión específica de algunas moléculas reales de disolvente junto con la molécula de soluto de interés y calcular todo el sistema como un clúster o supermolécula, junto con el dieléctrico continuo. Esta aproximación, aunque es mucho más precisa, dificulta y aumenta los cálculos a realizar, por lo que una elección adecuada de las características del sistema a ser estudiado puede determinar la viabilidad de estos cálculos. De esta forma, es necesario realizar una buena elección del número de moléculas específicas de disolvente a incluir para no encarecer innecesariamente los cálculos.

En la mayoría de las aplicaciones del modelo PCM de esta tesis interesaba utilizar un disolvente con una constante dieléctrica suficientemente grande como para producir un efecto substancial sobre la molécula de soluto, pero que presentara una estructura molecular simple para facilitar su inclusión explícita en el sistema a calcular si fuera necesario, sin aumentar excesivamente su complejidad. El disolvente que mejor se adecua a estas premisas es el agua, con constante dieléctrica de 78.39 y una estructura molecular simple. Además, por ser un

disolvente prótico, permite la formación de enlaces de hidrógeno, una de las interacciones más comunes entre soluto y disolvente, que puede llevar a modificaciones particulares de las propiedades de un sistema. Por estos motivos es el disolvente que se ha utilizado en la mayoría de los casos, a pesar de no ser el disolvente más común en los estudios experimentales. El número de moléculas de agua explícitas a incluir dependerá del número de heteroátomos capaces de formar puentes de hidrógeno en el soluto, así como su posición relativa. Por ejemplo, en el Esquema 2 se muestra una molécula de 4-aminopirimidina, en la que se necesitan un mínimo de dos moléculas de agua reales para describir los enlaces de hidrógeno más revelantes que se pueden formar.

Tal y como se verá posteriormente este método en combinación con el método CASSCF proporciona resultados muy satisfactorios. Además, también es posible la utilización de este método en combinación con el método CASPT2, donde se adicionan los efectos del medio de reacción al Hamiltoniano monoeléctrico como una perturbación constante, es decir, que el efecto del medio de reacción no se trata de forma autoconsistente. No obstante, los requisitos de memoria para dichos cálculos son en algunos casos extremadamente elevados por lo que este tipo de cálculos sólo se ha realizado de forma esporádica.

Referencias

¹ (a) Robb, M. A.; Garavelli, M.; Olivucci, M.; Bernardi, F., en: *Reviews in Computational Chemistry* K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd (Ed.), Wiley (New York) 2000, pp. 87–146.

(b) Roos, B. O.; Fülcher, M. P.; Malmqvist, P.-Å.; Merchán, M.; Serrano-Andrés, L. “Theoretical studies of electronic spectra of organic molecules.” En: *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy* S. R. Langhoff (Ed.), Kluwer Academic Publishers, (Dordrecht, The Netherlands) 1995, pp. 357.

² Gaussian 03, Revision B.05, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

³ MOLCAS Version 5.4, Andersson, K., Barysz, M.; Bernhardsson, A.; Blomberg, M.R.A.; Cooper, D.L.; Fleig, T.; Fülcher, M.P.; DeGraaf, C.; Hess, B.A.; Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Neogrády, P.; Olsen, J.; Roos, B.O.; Sadlej, A.J.; Schütz, M.; Schimmelpfennig, B.; Seijo, L.; Serrano-Andrés, L.; Siegbahn, P.E.M.; Ståhring, J.; Thorsteinsson, T.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O., Lund University, Sweden (2002).

⁴ Roos, B. O. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 399-446.

⁵ (a) Malmqvist, P.-Å. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 479.

(b) Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *Chem. Phys. Letters* **1989**, *155*, 189.

⁶ Blancafort, L.; Celani, P.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *110*, 92-99.

⁷ (a) McWeeny R *Spins in chemistry* Academic, (London), 1970.

(b) Eyring, H.; Walter, J.; Kimball, G. E. *Quantum chemistry* Wiley, (New York), 1944.

⁸ (a) Anderson, K.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.

(b) Anderson, K.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.

⁹ (a) Roos, B. O.; Andersson, K. *Chem. Phys. Letters* **1995**, *245*, 215.

(b) Roos, B. O.; Andersson, K.; Fülcher, M. P.; Serrano-Andrés, L.; Pierloot, K.; Merchán, M.; Molina, V. *J. Mol. Struct. Theochem* **1996**, *388*, 257.

¹⁰ Andersson, K.; Roos, B. O. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *45*, 591.

¹¹ Andersson, K. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *91*, 31-46.

¹² (a) Malmqvist, P.-Å.; Rendell, A.; Roos, B. O. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5477.

(b) Olsen, J.; Roos, B. O.; Jorgesen, P.; Jensen, H. J. A. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2185.

(c) Roos, B. O. "The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations." En *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*, Lawley, K. P. (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., (Chichester, England), 1987, pp. 399.

(d) Boggio-Pasqua, M.; Bearpark, M. J.; Klene, M.; Robb, M. A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7849.

¹³ Boggio-Pasqua, M.; Bearpark, M. J.; Klene, M.; Robb, M.A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7849–7860.

¹⁴ (a) Maseras, F.; Morokuma, K. *J Comput Chem* **1995**, *16*, 1170.

(b) Humbel, S.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J Chem Phys* **1996**, *105*, 1959.

(c) Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J Phys Chem* **1996**, *100*, 19357.

(d) Svensson, M.; Humbel, S.; Morokuma, K. *J Chem Phys* **1996**, *105*, 3654.

(e) Dapprich, S.; Komaromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *Theochem-J Mol Struct* **1999**, *462*, 1.

(f) Vreven, T.; Morokuma, K. *J Comput Chem* **2000**, *21*, 1419.

(g) Vreven, T.; Mennucci, B.; da Silva, C. O.; Morokuma, K.; Tomasi, J. *J Chem Phys* **2001**, *115*, 62.

¹⁵ (a) Tapia, O. and Bertrán, J. (Ed.) *Solvent Effects and Chemical Reactivity* Kluwer, Dordrecht, 1996.

(b) Ruiz-López, M. F.; Rivail, J. L. *Enciclopedia of Computational Chemistry* Wiley, (New York), 1998, pp. 437.

¹⁶ (a) Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027.

(b) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2161.

(c) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. en: *Reviews in Computational Chemistry* K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd (Ed.), Wiley (New York) 1995.

¹⁷ (a) Miertus, S.; Scrocco, Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.

(b) Miertus, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239.

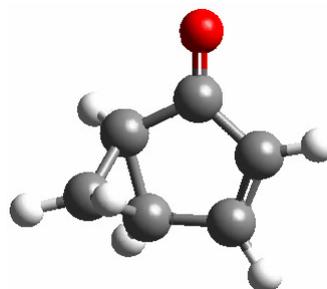
(c) Cossi, M.; Barone, V.; Cammi, R.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.

(d) Amovilli, C.; Barone, V.; Cammi, R.; Cancès, E.; Cossi, M.; Menucci, B. Pomelli, C. S.; Tomasi, J. *Advances in Quantum Chem.* **1998**, *32*, 227.

¹⁸ Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E.; Tunòn, I. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1127.

Capítulo 4

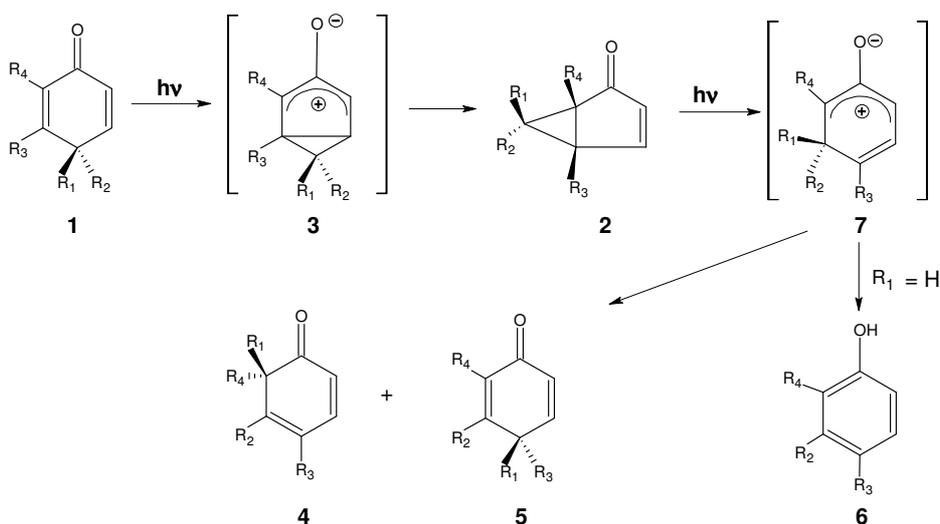
Reacciones en biciclo[3.1.0]hexenonas y derivados



4.1 Introducción y antecedentes

La compleja reactividad fotoquímica de las ciclohexadienonas de conjugación cruzada (p.ej. **1** en Esquema 1) ha fascinado a los químicos durante las pasadas décadas, tanto por sus perspectivas sintéticas como desde el punto de vista mecanístico, lo que ha conducido a la publicación de excelentes trabajos en este tema.¹ En realidad, una de las primeras transformaciones fotoquímicas que se investigó fue la que se originaba al exponer a la luz un sesquiterpeno natural como el α -santonin.² Los procesos primarios que ocurrían en disolventes orgánicos neutros fueron reconocidos como transposiciones de biciclo[3.1.0]hexenonas **2**, también llamadas “lumiproductos” en la década de los 50.³ Las eficientes fotoreacciones que los lumiproductos pueden originar complican aún más de lo habitual el estudio de estos sistemas. Estos compuestos, en los cuales un anillo de ciclopropano ha reemplazado a uno de los dobles enlaces de una 2,5-ciclohexadienona, comparten la alta fotoreactividad de sus precursores, originando

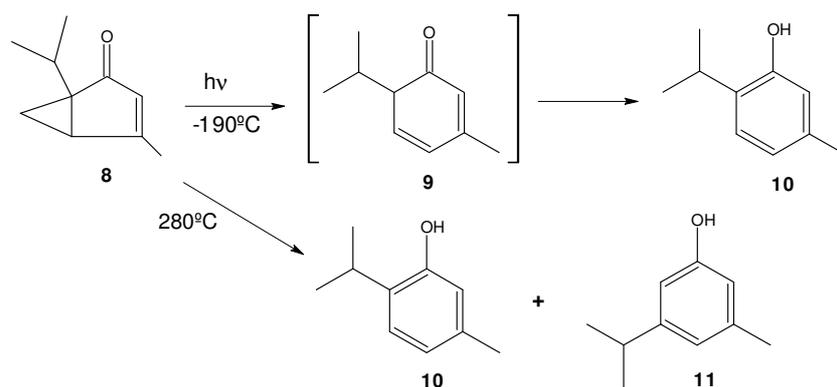
Esquema 1:



transposiciones secuenciales que involucran una, dos, tres o incluso cuatro fotoreacciones no fáciles de identificar. Esta amplia reactividad conduce, por ejemplo, a la obtención de productos fenólicos, así como a otras ciclohexadienonas (**4-6**) para los que algunos autores^{1a-d} han sugerido la participación de un intermedio zwitteriónico (**7**) en el mecanismo.

La umbellulona (**8**) es un monoterpreno que se encuentra de forma omnipresente en los aceites esenciales de las plantas.^{4,5} En 1958, Eastman⁶ observó que muestras de **8** que habían sido expuestas a la luz solar invariablemente contenían timol (**10**). Esta observación le animó a estudiar la pirólisis y fotólisis de la umbellulona. La irradiación de **8** durante 4 horas mediante una lámpara de arco de mercurio proporcionó timol con rendimientos casi cuantitativos, mientras que calentando a 280°C se obtenía una mezcla de timol y sim-timol (**11**). Eastman sugirió la posibilidad de un mecanismo a través de radicales libres para la reacción fotoquímica y un mecanismo iónico para el reordenamiento térmico. Algunos años más tarde, Chapman y colaboradores⁷ estudiaron la reacción fotoquímica a baja temperatura. Controlando mediante IR el resultado de la irradiación de **8** en nitrógeno líquido pudieron identificar la dienona **9**, el tautómero cetónico del timol, como intermedio (Esquema 2).

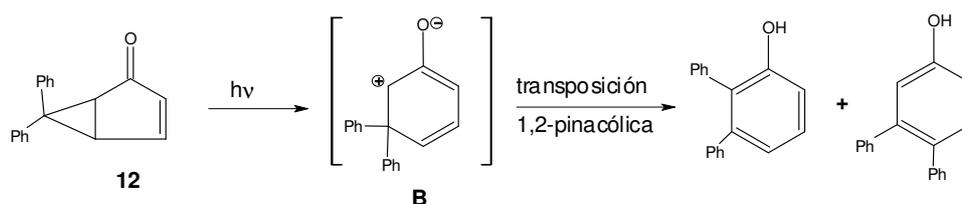
Esquema 2:



Trabajando a -190°C lograron detectar y atrapar un intermedio ceténico, si bien no estaba claro que estuviera involucrado en la reacción a mayores temperaturas. Es sorprendente que no haya más estudios mecanísticos sobre esta interesante transformación, mientras que sí se han descrito transposiciones fotoquímicas similares en otras biciclo[3.1.0] hexenonas,⁸ aunque el número de estudios escasea en comparación con el gran número de trabajos que describen la preparación de compuestos bicíclicos a partir de ciclohexenonas,⁹ fenoles,¹⁰ y ciclohexadienonas.¹¹

En 1961, Zimmerman^{11a} sugirió que la transformación fotoquímica de la 6,6-difenilbiciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona (**12**) para dar los fenoles 2,3 y 3,4-disustituidos procedía a través de un intermedio zwitteriónico (**B**, Esquema 3).

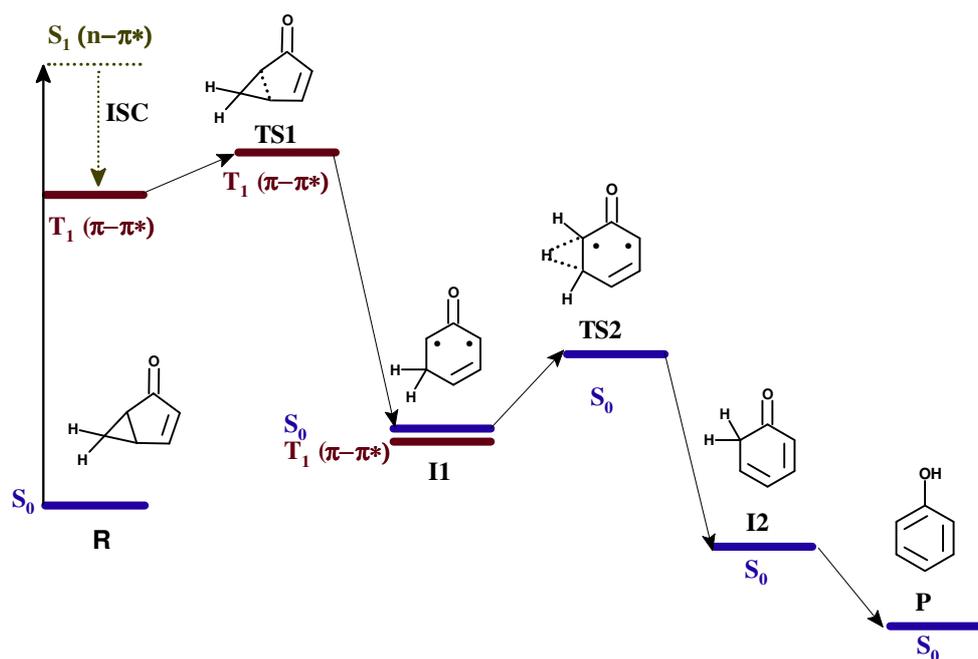
Esquema 3:



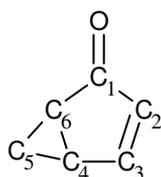
La existencia de este intermedio zwitteriónico se apoyaba en el hecho de que cuando éste era generado por otras vías oscuras, la proporción de los productos fenólicos obtenidos era la misma que a través de la reacción fotoquímica. Ésta y otras observaciones experimentales como su captura nucleófila¹² condujeron a la aceptación general del zwitterión **B** como el verdadero intermedio fotoquímico. En consecuencia, este intermedio ha sido postulado en muchos procesos fotoquímicos de otras biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas¹³ o ciclohexadienonas⁵ pero, aunque se han realizado numerosos estudios para elucidar el mecanismo de estas reacciones, no se han podido descartar otras alternativas como intermedios dirradicalarios. Más recientemente, se ha encontrado que las biciclo[3.1.0]hexenonas sustituidas conducen a ortofenoles de forma cuantitativa al ser expuestos a luz solar o irradiando a 350nm.^{14,15} Este resultado incitó a realizar un estudio¹⁵ para determinar

el camino de la reacción prototipo de la transposición de la biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona (**R**) a fenol (**P**) a nivel semiempírico AM1¹⁶ usando un método de interacción de conFIGuraciones 3×3¹⁷ (Esquema 4). De este estudio se concluyó que la transposición fotoquímica se llevaba a cabo mediante un mecanismo que involucraba la ruptura del enlace interno del ciclopropano en su primer estado excitado triplete, el cual conducía a un intermedio dirradicalario (**II**) con energías muy próximas entre los estados singlete fundamental y triplete. Este intermedio, ya en su estado fundamental, podría experimentar la migración de un hidrógeno dando 2,4-hexadienona (**I2**) que tautomeriza a fenol (**P**).

Esquema 4:

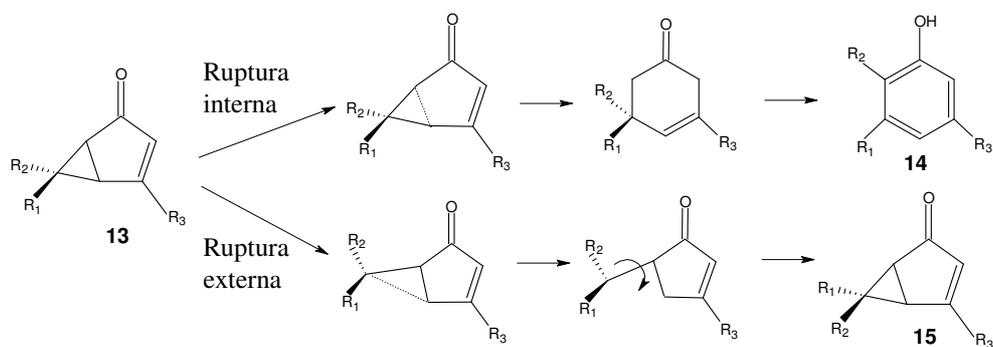


Esquema 5:



Un factor determinante en el rendimiento fenólico que se obtiene en esta familia de compuestos es el tipo y número de sustituyentes en C₃ y C₅ (ver Esquema 5 para la numeración). Experimentalmente, se ha observado que sustituyentes tipo alcoxi en C₃ favorecen la ruptura del enlace interno de ciclopropano, obteniéndose mayoritariamente el producto fenólico (**14**).^{8d,13b,c} Por el contrario, sustituyentes vinílicos en C₅ protegen la ruptura del enlace interno, concediendo preferencia a una reacción competitiva que implica la ruptura del enlace externo del anillo de ciclopropano que conduce a la formación de los isómeros endo/exo (**15**) del reactivo (Esquema 6).^{13b}

Esquema 6:



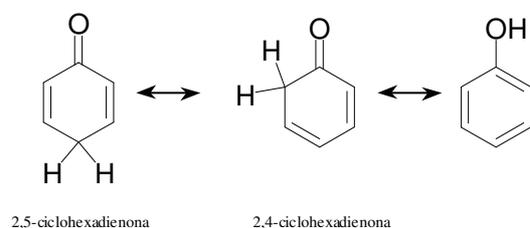
Los rendimientos se pueden modificar con la longitud de onda de excitación así como con la polaridad del disolvente, lo que hace este tipo de sistemas aún más interesantes. La razón de esta múltiple reactividad se debe principalmente al

complejo entrelazado de los estados excitados de menor energía, singletes y tripletes de carácter ($n-\pi^*$) y ($\pi-\pi^*$), ya que dadas las pequeñas diferencias de energía entre ellos, los cambios de sustituyentes así como las condiciones del entorno pueden modificar las posiciones relativas de las superficies correspondientes y cambiar el estado reactivo más favorable y los productos mayoritarios obtenidos. Se ha asumido como regla general⁸⁻¹² que la transposición fotoquímica de las biciclo[3.1.0]hexenonas se origina después de una fotoexcitación inicial de su estado fundamental singlete S_0 a un estado singlete excitado $^1(n-\pi^*)$ seguido de un decaimiento no radiativo vía cruce entre sistemas hacia el primer estado excitado triplete T_1 , en el que comienza la reacción. La controversia se centra en la naturaleza electrónica ($n-\pi^*$ o $\pi-\pi^*$) de este estado T_1 . Algunos autores^{8,11} defienden la hipótesis de que el estado reactivo para la formación de fenoles (**14**) es el estado $^3(n-\pi^*)$ mientras que el estado $^3(\pi-\pi^*)$ conduce a la formación del fotoisómero (**15**). Sin embargo, en un estudio posterior¹⁵ se postula que es el estado $^3(\pi-\pi^*)$ el responsable también de la transposición fotoquímica a fenol.

Con motivo de elucidar la naturaleza electrónica de T_1 ($n-\pi^*$ o $\pi-\pi^*$) y por la imposibilidad de localizar a nivel semiempírico un mínimo de energía con una estructura electrónica similar a la del zwitterión **B**, se planteó la necesidad de realizar un estudio teórico a un nivel superior de cálculo mediante el uso de métodos *ab initio*. Por este motivo se inició el presente trabajo, en el que se ha llevado a cabo un estudio a nivel CASSCF/CASPT2 de la transposición térmica y fotoquímica de una serie de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas sustituidas. La descripción del mecanismo general de reacción se presenta en el apartado 4.3, mientras que el estudio de las reacciones competitivas se presenta en el apartado 4.6 y el análisis de la naturaleza del intermedio de reacción en el apartado 4.7.

La última parte de la reacción merece una atención especial debido al gran número de procesos químicos en los que se producen interconversiones tautoméricas.¹⁸ En este caso se produce una tautomerización ceto-fenólica, más interesante todavía por varios factores. En primer lugar, el fenol es un atractivo objeto de estudio debido a las buenas propiedades que presenta como disolvente, y a su carácter antioxidante que le hace jugar un papel importante en muchos procesos biológicos.^{18b} Su producto de disociación, el radical fenoxi, también es un intermedio crucial en muchas aplicaciones biológicas e industriales.^{18c} En segundo lugar, el tautomerismo ceto-fenólico se revela como una excepción a la regla general de mayor estabilidad de los isómeros cetónicos frente a los enólicos debido al alto grado de aromaticidad del fenol. A pesar de ello, los isómeros cetónicos del fenol se encuentran como intermedios en muchas reacciones en donde la etapa determinante es la de enolización (brominación^{18d} o pirólisis^{18e,f} de fenoles, procesos sintéticos^{18g,h} y mecanismos bioquímicos y enzimáticos^{18h-m}).

Esquema 7:



Tal y como se muestra en el Esquema 7, son dos las principales formas tautoméricas del fenol. Sin lugar a dudas, la conversión entre la molécula de 2,4-ciclohexadienona y la molécula de fenol tiene lugar mediante un mecanismo a través de un único estado de transición, aunque sorprendentemente la barrera correspondiente no se ha calculado anteriormente a un nivel alto de teoría. El mecanismo de isomerización entre las moléculas de 2,4-ciclohexadienona y 2,5-

ciclohexadienona continúa siendo incierto ya que puede involucrar uno o dos estados de transición. La gran mayoría de trabajos tanto experimentales^{18d,m,n,o} como teóricos,^{18b,19} se han centrado en la determinación de constantes cinéticas y de equilibrio, así como en determinar las energías relativas entre los diferentes isómeros. Solo un trabajo reciente, realizado a nivel B3LYP, propone un diagrama de energía potencial en el que se incluyen estados de transición.²⁰ En este trabajo proponen un mecanismo a través de un único estado de transición para la conversión de 2,4-ciclohexadienona a fenol, así como de 2,4- a 2,5-ciclohexadienona, con barreras de 69.7 kcal/mol y 96.4 kcal/mol respectivamente. A raíz de la comparación de nuestros resultados para la última etapa de la reacción de la biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona con esta referencia bibliográfica, nos propusimos determinar, mediante cálculos CASSCF/CASPT2, si la conversión entre los diferentes isómeros del fenol tiene lugar a través de una o dos etapas, y determinar las barreras energéticas asociadas a cada una de ellas. Tal y como mostraremos en el apartado 4.4, nuestros resultados difieren de los obtenidos a nivel B3LYP tanto cualitativa como cuantitativamente.

En lo que se refiere a la reacción de disociación de la molécula de fenol a radical fenoxi, la literatura ofrece una amplia variedad de información tanto teórica²¹ como experimental.²² Sin embargo, aunque las entalpías de disociación de enlace (BDE, *bond dissociation enthalpies*) O–H relativas calculadas para una serie de fenoles sustituidos se encuentran en buena concordancia con los experimentales, los valores absolutos son bastante dispersos y no existen datos teóricos realizados a nivel CASSCF/CASPT2. Recientemente, se ha publicado una interesante revisión en la que se recogen más de 90 referencias experimentales con el fin de proporcionar un valor recomendado de BDE(O–H).²³ Para la molécula de fenol, sugieren que el mejor valor es de 88.7 ± 0.6 kcal/mol, en donde el intervalo de valores experimentales aceptables es de [83.3, 89.6] kcal/mol. No obstante, los autores de esta revisión manifiestan que quizás nuevos datos teóricos o

experimentales puedan invalidar algunas de sus selecciones debido a la gran discrepancia en los resultados experimentales utilizados para determinar esta entalpía de disociación de enlace. Los resultados de nuestros cálculos relativos a este punto se presentan en el apartado 4.5.

Otro punto que merece una especial consideración se refiere a la barrera de rotación interna del enlace O–H en la molécula de fenol, debido a que ésta puede aportar información esencial a cerca de la naturaleza del enlace así como de la extensión de la conjugación en sistemas aromáticos.²⁴ En fenoles no sustituidos, la barrera experimental para la rotación a través del enlace O–H es de 3.4 kcal/mol,²⁵ mientras que otros estudios teóricos proponen barreras de rotación internas de [3.2, 3.7] kcal/mol.^{21,26} Nuestros resultados a este respecto obtenidos a nivel CASSCF/CASPT2 se recogen también en el apartado 4.5.

4.2 Detalles computacionales

La optimización de todas las geometrías se ha llevado a cabo mediante cálculos CASSCF sin utilizar ninguna restricción de simetría. Para incorporar el efecto de la correlación dinámica de los electrones de valencia en la energía relativa de algunos puntos relevantes en las superficies de energía potencial del estado fundamental y los estados excitados singletes y tripletes de menor energía, se han realizado algunos cálculos puntuales a nivel CASPT2 basados en la función de onda de referencia CASSCF, donde se han utilizado estados promedios 0.5/0.5 para los estados S_0/S_1 y para los estados T_1/T_2 . En la determinación de la entalpía de disociación del enlace O–H en la molécula de fenol, debido a que se conoce que el método CASPT2, algunas veces denotado como CASPT2-0, subestima la energía de los estados electrónicos de capa abierta respecto a los de capa cerrada, se ha realizado una serie de cálculos utilizando diferentes operadores de Fock en donde

se ha utilizado la matrix de Hartree-Fock completa para la construcción del Hamiltoniano de orden cero.²⁷

El espacio activo mínimo necesario para el estudio de la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona está constituido por los electrones y orbitales del sistema π de la molécula (los orbitales π y π^* de los fragmentos de etileno y de carbonilo) junto con el par no enlazante del átomo de oxígeno del grupo carbonílico, dando lugar a una función de onda CASSCF(6,5) en la descripción de los estados S_0 , $^{1,3}(\pi-\pi^*)$ y $^{1,3}(n-\pi^*)$. Sin embargo, en la caracterización de los estados de transición, tanto en la ruptura del enlace interno como del enlace externo del anillo de ciclopropano, es necesario incluir el par de electrones y orbitales σ y σ^* del enlace C-C que se rompe o se forma en cada etapa de la reacción, dando lugar a una función de onda CASSCF(8,7). De este modo, la unificación del espacio activo lleva a la utilización de un CASSCF(8,7) para todos los estados excitados en la etapa de reacción $R \rightarrow I1$ (ver Esquema 4). El estudio de la segunda parte de la reacción $I1 \rightarrow P$, se ha llevado a cabo únicamente para los estados S_0 y $^3(\pi-\pi^*)$ utilizando un CASSCF(8,8). Aunque para la optimización de las estructuras que corresponden a mínimos (I1, I2 y P) se podrían utilizar espacios activos más pequeños, es necesario usar un CASSCF(8,8) tanto en la optimización de la geometría TS2, correspondiente a la migración del H del C₅ al C₆, como en la de la geometría TS3, correspondiente a la migración del H del C₆ al O. Por ello, todos los cálculos relativos a esta segunda parte de la reacción se han realizado con un espacio activo que incluye 5 ó 6 orbitales tipo π/π^* junto con 3 ó 2 orbitales tipo σ/σ^* . Debido a que es imposible unificar los espacios activos de las dos partes de la reacción señaladas, la estructura I1 se ha calculado con los dos espacios activos diferentes, CASSCF(8,7) y CASSCF(8,8), con la finalidad de comparar las dos energías obtenidas y poder escalar la segunda parte de la reacción cuando se quieren comparar las energías de los puntos críticos de esta segunda parte de la

reacción con los de la primera (se puede ver una descripción más detallada de los espacios activos descritos en los Anexos 4.1–4.4). Por otro lado, para obtener una mejor descripción del radical fenoxi en el cálculo de la entalpía de disociación del enlace O–H, se ha creído necesario ampliar el espacio activo incluyendo el par no enlazante del átomo de oxígeno, tanto en la molécula de fenol como en la de radical fenoxi, por lo que se han utilizado funciones de onda CASSCF (10,9) y CASSCF (9,8) respectivamente.

En lo que se refiere a las moléculas de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas sustituidas, se ha utilizado el mismo espacio activo en la molécula con un sustituyente metoxi en C₃ que en el caso de la molécula no sustituida. No obstante, la molécula con un sustituyente vinil en C₅ ha requerido aumentar el espacio activo con los electrones y orbitales π y π^* del fragmento vinílico añadido, por lo que se ha utilizado una función de onda CASSCF(10,9) tanto para la ruptura del enlace interno como del enlace externo del anillo de ciclopropano. En el estudio de la estructura II con un sustituyente fenil en C₅ se han incluido los electrones y orbitales π y π^* del grupo fenil, por lo que se ha utilizado una función de onda CASSCF(14,13). El estudio del derivado que incluye dos sustituyentes fenil en C₅ requiere de la utilización de una función de onda CASSCF(20,19) debido a la inclusión de los dos anillos aromáticos en la molécula. Desafortunadamente, aunque los medios computacionales han aumentado enormemente en los últimos años, la realización de un cálculo de este tipo en un sistema de 33 átomos continúa siendo hoy en día impracticable. Por este motivo, se ha optado por la utilización de un método híbrido para describir la reactividad de dicho sistema. De esta forma, se ha utilizado el método ONIOM que se encuentra implementado en Gaussian 03, en el que se ha dividido la molécula en dos niveles. El sistema calculado a alto nivel de cálculo (primer nivel), CASSCF, ha sido el fragmento de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona, en la que se han sustituido los átomos de carbono de los anillos fenílicos que se encuentran unidos a C₅ por átomos de hidrógeno. En el segundo

nivel de cálculo, donde se incluyen los sustituyentes fenílicos, se ha utilizado el método B3LYP, por lo que los cálculos realizados vienen especificados por un modelo ONIOM(CASSCF(8,7):B3LYP). Asimismo, para poder comprobar la fiabilidad de estos resultados, se han realizado los mismos tipos de cálculos en los derivados correspondientes a un sustituyente metoxi en C₃ así como a un sustituyente vinil en C₅ a fin de comparar estos resultados con los obtenidos a nivel CASSCF/CASPT2.

Todas las geometrías se han optimizado usando una base de funciones doble zeta de valencia 6-31G(d). También se han realizado algunos cálculos puntuales sobre algunos puntos estacionarios de interés relevante con el conjunto de funciones cc-pVDZ de Dunning [9s5p1d/3s2p1d] para los carbonos y el oxígeno y [4s1p/2s2p] para los hidrógenos. La determinación precisa de la entalpía de disociación del enlace O–H en la molécula de fenol, sin embargo, necesita un tratamiento a mayor nivel de cálculo. Para poder minimizar el error de superposición de base (BSSE, *Basis Set Superposition Error*) que aparece debido a la utilización de un conjunto finito de funciones de base y conduce a una descripción no equilibrada de la molécula completa con la de sus productos de disociación, se ha utilizado el conjunto de funciones cc-pVTZ de Dunning aumentadas con un conjunto de funciones difusas, [11s6p3d2f/5s4p3d2f] para los carbonos y el oxígeno y [6s3p2d/4s3p2d] para los hidrógenos, designadas como Aug-cc-pVTZ.

Todos los puntos estacionarios, tanto mínimos como estados de transición, han sido caracterizados por sus frecuencias vibracionales armónicas, calculadas al nivel de teoría CASSCF. Estas frecuencias han sido utilizadas para calcular las energías vibracionales de punto cero (ZPVE, *Zero Point Vibrational Energy*) que se han utilizado para corregir las energías de los diferentes puntos estacionarios. No obstante, se sabe que las frecuencias vibracionales armónicas calculadas a nivel SCF sobreestiman las frecuencias fundamentales observadas experimentalmente en

una media de aproximadamente el 12% debido a la combinación de la correlación electrónica y los efectos de anarmonicidad vibracional. Por ello, para poder predecir las energías vibracionales del punto cero con mayor fiabilidad en las moléculas de fenol y radical fenoxi, y poder obtener así la entalpía de disociación del enlace O–H de forma más precisa, se han escalado estas ZPVE en un factor de 0.89.²⁸

Las conexiones entre las estructuras de los estados de transición y los mínimos se han confirmado mediante cálculos de coordenada intrínseca de reacción (IRC, *Intrinsic Reaction Coordinate*) a nivel CASSCF.

Los puntos de cruce singlete/triplete de mínima energía en la superficie de intersección entre los estados S_0 y T_1 han sido localizados usando el algoritmo de intersección cónica de Bearpark y colaboradores²⁹ dentro del formalismo del método de promedio de estados MCSCF a nivel de teoría CASSCF. Se ha calculado la constante de acoplamiento espín-órbita (SOC, *Spin-Orbit Coupling*) en los puntos de cruce S_0/T_1 usando la aproximación a un electrón con las cargas nucleares efectivas de 3.6 para los átomos de carbono y 5.6 para los de oxígeno, optimizadas por Koseki y colaboradores.³⁰ Los cálculos SOC han sido realizados a nivel CASSCF utilizando orbitales promediados entre los dos estados.

Las entalpías de disociación del enlace O–H, BDE(O–H), en la molécula de fenol se han determinado mediante las ecuaciones

$$\text{BDE(O-H)} = \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}) + \Delta H_f(\text{H}) - \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \quad (4.1)$$

$$\Delta H_f(298 \text{ K}) = \Delta E_0 + \Delta(\text{ZPVE}) + \Delta(\text{RT}) \quad (4.2)$$

donde H_f son las entalpías de las diferentes especies a 298 K. Para estos cálculos se ha utilizado la energía exacta del átomo de hidrógeno (–0.5 hartrees).

4.3 Estudio mecanístico de la transposición de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona a fenol.

Se ha iniciado este estudio teórico optimizando la geometría de la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona en su estado fundamental a nivel CASSCF en fase gas. Aunque inicialmente se utilizó un espacio activo CASSCF(6,5) para describir esta estructura, finalmente se amplió a CASSCF(8,7) ya que es el espacio activo mínimo necesario para unificar los diversos puntos estacionarios localizados en cada una de las diferentes superficies de energía potencial. A continuación, se han calculado las energías de excitación vertical correspondientes a los estados excitados de menor energía. Tal y como se muestra en la Tabla 4.1, los resultados obtenidos a nivel CASSCF, independientemente del espacio activo utilizado así como del conjunto de funciones de base empleado, indican que los dos estados tripletes de menor energía, $^3(\pi-\pi^*)$ y $^3(n-\pi^*)$, se encuentran prácticamente degenerados en la región de Franck-Condon. Sin embargo, todos los resultados obtenidos a nivel CASPT2 predicen que el estado excitado triplete de menor energía es de tipo $(n-\pi^*)$, mientras que el de tipo $(\pi-\pi^*)$ se encuentra siempre a una energía superior al primero, aunque la diferencia de energía entre ellos continúa siendo relativamente pequeña, entre 4.2 y 6.4 kcal/mol. En lo que se refiere a los estados excitados de tipo singlete, el primero que encontramos es de tipo $(n-\pi^*)$, que se localiza a una energía superior con respecto a los dos estados excitados tripletes. Se han realizado algunos intentos para obtener el estado excitado singlete de tipo $(\pi-\pi^*)$ pero por problemas de convergencia en la energía no se ha logrado obtenerlo, aunque si sabemos que se encuentra a una energía muy superior al resto de estados mencionados. Cabe destacar que la energía de excitación vertical de 84.9 kcal/mol calculada a nivel CASPT2(8,7)/cc-pDVZ para el estado excitado singlete de menor energía, $^1(n-\pi^*)$, se encuentra en buena

concordancia con el máximo de absorción a 350 nm (81.7 kcal/mol) que se observa en el espectro UV en los derivados de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas sustituidos en C₂, estudiados en la referencia [15].

Tabla 4.1 Energías de excitación verticales (kcal/mol) para los estados excitados de menor energía en la región de Franck-Condon en la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona obtenidas a diferentes niveles de cálculo.

Estado	CASSCF(8,7) ^a	CASSCF(8,7) ^b	CASPT2(8,7) ^b
	6-31G(d)	cc-pVDZ	cc-pVDZ
³ ($\pi-\pi^*$)	89.7	89.9	81.5
³ ($n-\pi^*$)	90.9	88.7	77.3
¹ ($n-\pi^*$)	96.0	94.1	84.9

El hecho de que experimentalmente la reacción se pueda llevar a cabo tanto en pyrex como en cuarzo indica que la reacción no depende del estado al que se realice la excitación inicial. Esto hace pensar en la existencia de un mecanismo eficaz de cruce que siempre hace posible que el estado reactivo se pueble. No obstante, todos los estudios experimentales parecen apuntar a que el estado reactivo es de tipo triplete,^{10,11} por lo que nos centraremos principalmente en los estados ³($\pi-\pi^*$) y ³($n-\pi^*$) aunque esporádicamente se den también datos sobre el estado ¹($n-\pi^*$).

En este trabajo no se han estudiado los detalles que conciernen a los procesos fotofísicos que conducen a la formación del estado T₁ después de la fotoexcitación inicial desde el estado S₀ a un estado excitado singlete. Sin embargo, el estudio realizado por Reguero³¹ y colaboradores a nivel CASSCF en la molécula de acroleína (O=CH-CH=CH₂), que es el fragmento fotosensible de nuestro sistema, permite formarse una idea acerca de los procesos fotoquímicos y fotofísicos que

tienen lugar en este tipo de sistemas. En la molécula de *s-trans*-acroleína, después de la excitación inicial el sistema se relaja a un mínimo plano $^1(n-\pi^*)$, S_1 . Desde este punto, mediante un cruce entre sistemas, se produce un decaimiento no radiativo al estado $^3(\pi-\pi^*)$ que en esta geometría plana corresponde al estado T_2 . Por giro alrededor del doble enlace C=C roto en el estado $^3(\pi-\pi^*)$ se llega a una intersección cónica con el estado $^3(n-\pi^*)$, que no se poblará de manera apreciable ya que el mínimo absoluto para los estados tripletes corresponde a una geometría rotada (el ángulo diedro H-C=C-H calculado era de 90°) del estado $^3(\pi-\pi^*)$. Aunque en la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona, la rotación a través del enlace C=C no está favorecida debido a la rigidez del anillo de cinco miembros, nuestros cálculos CASSCF(8,7)/6-31G(d) predicen un ángulo diedro de 63.1° en la estructura correspondiente al mínimo del estado $^3(\pi-\pi^*)$. De esta forma, se puede considerar que en principio el proceso fotofísico que conduce a la formación del estado $^3(\pi-\pi^*)$ en la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona, será paralelo al que se describió en la molécula de acroleína, aunque no se puede descartar que se produzca un proceso fotoquímico, si éste es rápido, a través de los estados $^1(n-\pi^*)$ o $^3(n-\pi^*)$.

Las geometrías optimizadas en la zona de reactivos para el estado fundamental y para los estados excitados T_1 , T_2 y S_1 se recogen en la Figura 4.1. Tanto a nivel CASSCF como a nivel CASPT2, el mínimo correspondiente al estado excitado de menor energía T_1 es de tipo $(\pi-\pi^*)$, mientras que los estados excitados T_2 y S_1 , de tipo $(n-\pi^*)$, se localizan a energías superiores (Tabla 4.2). Comparando las estructuras correspondientes a los mínimos localizados en las superficies de energía potencial de los estados S_0 y $^3(\pi-\pi^*)$, denotadas como R- S_0 y R- T_1 , se puede observar que la variación en la distancia de enlace C-O es de únicamente 0.012 \AA , descubriéndose claramente como un doble enlace C=O. Sin embargo, en la estructura correspondiente al estado T_1 , la distancia de enlace C_3-C_4 se alarga

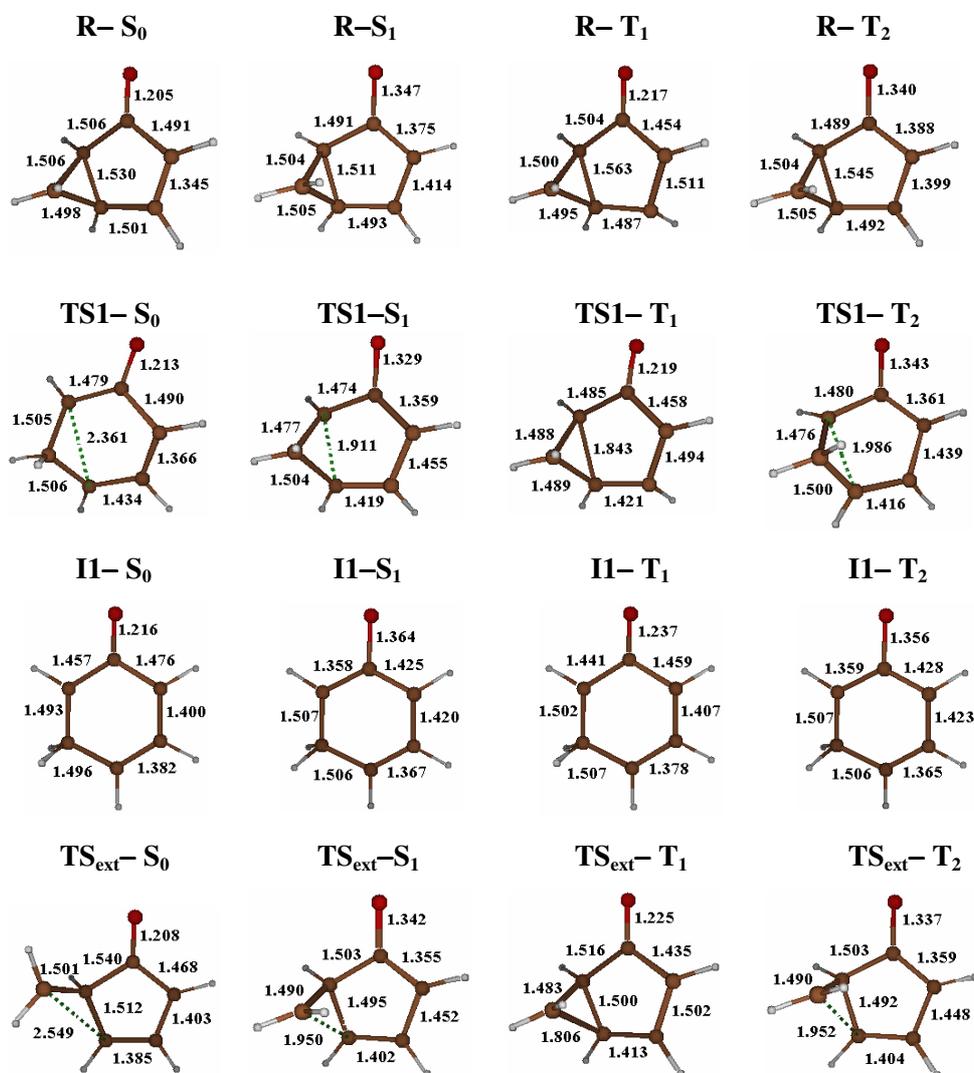


Figura 4.1 Geometrías del estado fundamental y los estados S₁, T₁ y T₂ en la ruptura del enlace interno y externo del anillo de ciclopropano optimizadas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en la molécula de bicyclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

notablemente en 0.166 Å. Este resultado es consistente con la característica electrónica de que la excitación en el estado T₁ se localiza principalmente sobre el

fragmento alqueno. El ángulo diedro $C_1-C_2-C_3-C_4$ medido en la estructura R-T₁ (-14.7°) es algo menor que en el caso de la molécula de ciclopentenona (-23°),³² revelando la alta rigidez del anillo de cinco miembros del sistema bicíclico. Por el contrario, las estructuras correspondientes a los mínimos localizados en las superficies de energía potencial de los estados $^3(n-\pi^*)$ y $^1(n-\pi^*)$, indicadas como R-T₂ y R-S₁, muestran una distancia de enlace C-O intermedia entre simple y doble enlace, y una corta distancia C_1-C_2 característica de un doble enlace. Tal y como se verá a continuación, estas características en las distancias de enlace se mantendrán en todos los puntos estacionarios localizados en las superficies $^3(n-\pi^*)$ y $^1(n-\pi^*)$, por lo que se pueden considerar las diferencias más significativas con respecto a estructuras localizadas en las superficies S₀ y T₁.

Tabla 4.2 Energías relativas y correcciones ZPVE (kcal/mol) calculadas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) y CASPT2(8,7)/cc-pVDZ de los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial del estado fundamental y de los estados T₁, T₂ y S₁ en la primera etapa de la reacción de apertura interna del anillo de ciclopropano en la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.

Estado	Estructura R			Estructura TS1			Estructura II		
	ΔE CASSCF	ΔE CASPT2	ZPVE ^a	ΔE CASSCF	ΔE CASPT2	ZPVE ^a	ΔE CASSCF	ΔE CASPT2	ZPVE ^a
S ₀	0.0	0.0	69.3	33.4	39.4	65.9	22.1	26.2	66.8
$^3(\pi-\pi^*)$	65.3	64.6	67.2	69.7	65.8	66.1	20.9	27.7	66.6
$^3(n-\pi^*)$	71.5	67.2	67.1	87.9	85.0	65.4	43.0	54.0	66.6
$^1(n-\pi^*)$	75.1	71.4	67.3	87.0	81.3	65.8	43.2	54.6	66.3

^aCalculado a partir de las frecuencias vibracionales armónicas obtenidas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d)

La posición relativa de los estados excitados en la región de Franck-Condon y en sus estructuras relajadas no es suficiente para elucidar la naturaleza electrónica del estado reactivo T ($n-\pi^*$ o $\pi-\pi^*$). También es necesario conocer la barrera energética, correspondiente al estado de transición, que el sistema debe superar para seguir el camino de reacción sobre cada una de las superficies de energía potencial. En la Tabla 4.2 se muestran las energías relativas, junto con la corrección ZPVE aplicada, correspondientes a los puntos estacionarios localizados en las PES del estado fundamental y de los estados excitados S_1 , T_1 y T_2 en la apertura interna del anillo de ciclopropano, $R \rightarrow TS1 \rightarrow I1$ (ver Esquema 4). Los parámetros geométricos para cada una de estas estructuras se muestran también en la Figura 4.1. En el Anexo 4.5 se recogen las diferencias de energías verticales entre los diferentes estados para cada una de las geometrías optimizadas. En todas las estructuras localizadas el estado excitado de menor energía T_1 es de tipo ($\pi-\pi^*$), mientras que el estado excitado triplete de tipo ($n-\pi^*$) es T_2 . De este modo, se puede considerar que el estado excitado a través del cual transcurrirá la reacción fotoquímica será el $^3(\pi-\pi^*)$, ya que se poblará con mayor probabilidad al ser el mínimo de menor energía, y además posee el estado de transición más bajo en energía. Cabe destacar que la barrera que se debe superar para que se produzca la ruptura del enlace interno del anillo de ciclopropano a través del estado $^3(\pi-\pi^*)$ es de únicamente 1.2 kcal/mol a nivel CASPT2, mientras que a través del estado $^3(n-\pi^*)$ sería necesario superar una barrera de 17.8 kcal/mol al mismo nivel de cálculo. Este resultado está en concordancia con un estudio teórico reciente sobre el tiempo de vida del estado triplete en las α,β -enonas cíclicas realizado por Robb y colaboradores,³² y con las observaciones experimentales de la referencia [15], ya que la energía proporcionada por la excitación inicial, de 81.7 kcal/mol, es suficiente para superar la barrera correspondiente al $TS1-T_1$ pero no la correspondiente al $TS1-T_2$. En consecuencia, y a pesar de lo que sugieren otros

autores,^{8,11} nuestros resultados sugieren que el canal de reacción por la PES del estado $^3(n-\pi^*)$ no es accesible y por tanto la reacción a través de este estado no será competitiva con la reacción de transposición que ocurre a través del estado $^3(\pi-\pi^*)$.

De igual forma, el resultado de la barrera correspondiente a la transposición térmica en la superficie del estado fundamental, TS1-S₀, de 39.4 kcal/mol concuerda satisfactoriamente con los 280°C a la que se producía la reacción de transposición térmica de la umbellulona (**8**) a timol (**10**) llevada a cabo por Eastman⁶ (Esquema 2).

Un parámetro interesante a comentar respecto a las estructuras TS1 localizadas en las diferentes superficies de energía potencial, se refiere a la distancia C₄-C₆ correspondiente al enlace interno del anillo de ciclopropano que se rompe. Ésta presenta unos valores entre 1.8–1.9 Å para todos los estados excitados, mientras que en el estado S₀ se ha alargado enormemente hasta el valor de 2.36 Å, más próxima a la estructura II-S₀ (2.52 Å) que a la del R-S₀, por lo que este estado de transición se revela como un estado de transición tardío. En cambio, el ángulo diedro C₃-C₄-C₅-C₆ en la estructura TS1-S₀ (51.5°) se asemeja más a la estructura R-S₀ (94.1°) que a la estructura II-S₀ (0.0°). En lo que respecta a los estados T₂ y S₁, éstos se encuentran muy próximos en energía y ambos presentan geometrías muy similares en el TS1 y el II. En estos estados excitados de tipo (n-π*) uno de los electrones desapareados se encuentra sobre el orbital n del átomo de oxígeno y el otro deslocalizado sobre los átomos C₁, C₂ y C₃, provocando una disminución de la distancia de enlace entre estos átomos de carbono. La distancia C-O se mantiene intermedia entre un simple y doble enlace igual que en la estructura R. El hecho de que estos dos electrones tengan el mismo espín o no, por estar localizados en centros alejados, no afecta mucho a la energía.

En la estructura II el estado T₁ se localiza a una energía inferior respecto al estado S₀, aunque ambos se encuentran prácticamente degenerados con una

diferencia de energía de únicamente de 1.2 kcal/mol a nivel CASSCF. Sin embargo, a nivel CASPT2, aunque se mantiene la degeneración, se produce una inversión en el orden de los estados, siendo así el estado S_0 el que presenta una estructura más estable en esta región. El principal cambio geométrico producido en todos los estados es la formación del ciclo de 6 átomos de carbono totalmente plano. Las geometrías optimizadas de los estados S_0 y T_1 no presentan diferencias apreciables entre ellas. Ambas mantienen la distancia de enlace C–O corta, típica de doble enlace, aunque también disminuye apreciablemente la distancia C_1 – C_6 . El doble enlace C=C encuentra deslocalizado principalmente entre los átomos de carbono C_2 , C_3 y C_4 , en donde la distancia de enlace C_3 – C_4 difiere únicamente en 0.004 Å en ambas estructuras y parece tener más carácter de doble que de simple enlace. Los estados T_2 y S_1 se encuentran a su vez degenerados en esta zona de las superficies de energía potencial. Ambos mantienen la distancia de enlace C–O como en las estructuras R y TS1, entre simple y doble enlace, aunque ahora el doble enlace se localiza entre los átomos de carbono C_1 y C_6 . Además, el doble enlace que se deslocalizaba entre los carbonos C_1 , C_2 y C_3 se extiende también al átomo C_4 , disminuyendo la distancia de enlace C_3 – C_4 aún más que en las estructuras II– S_0 y II– T_1 .

En lo que concierne a la naturaleza electrónica (zwiterión o dirradical) del estado S_0 en la estructura II, resalta en primer lugar la corta distancia de enlace C–O (1.216 Å) típica de un doble enlace que indica un alto carácter π –enlazante. A nivel CASSCF/cc-pVDZ se ha obtenido para esta estructura un momento dipolar de 4.28 D y unas cargas totales de Mulliken de –0.332 y 0.252 sobre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono del grupo carbonilo respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos para el mismo estado S_0 en la geometría del reactivo, al mismo nivel de teoría, ya que presenta un momento dipolar de 3.48 D junto con unas cargas totales de Mulliken de –0.261 y 0.242 sobre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono del grupo carbonilo respectivamente. El análisis de los orbitales

naturales del espacio activo de la función de onda CASSCF/cc-pVDZ del estado S_0 para la estructura II muestra un número de ocupación de 1.44 sobre el átomo de oxígeno y 0.56 respecto al átomo de carbono enlazado a éste, y una carga neta no significativa sobre el anillo. Por consiguiente esta estructura no debe ser considerada como un intermedio zwitteriónico sino como un diradicaloide que presenta el enlace C=O polarizado. Aunque este resultado está de acuerdo con otros estudios computacionales sobre compuestos con grupos oxalílicos,³² está en contra de evidencias experimentales, de Zimmerman^{11a,12} y otros autores,^{5,13} que apoyan la existencia de la especie zwitteriónica. Esta discrepancia entre los resultados teóricos y experimentales, puede provenir de una limitación de los métodos de cálculo empleados hasta el momento para intentar describir este tipo de estructuras. Por ello se ha considerado interesante realizar un estudio más detallado de esta estructura, que se muestra en el apartado 4.7 de este capítulo.

En la Figura 4.2 se han representado los resultados obtenidos a nivel CASPT2 para los estados S_0 y T_1 en la apertura interna del anillo de ciclopropano, $R \rightarrow TS1 \rightarrow I1$. Tal y como se ha comentado anteriormente, los resultados obtenidos mediante el método CASSCF en comparación con el método CASPT2 presentan diferencias cualitativas respecto a la posición relativa de los estados S_0 y T_1 en la estructura II. A nivel CASSCF, el estado electrónico de menor energía corresponde al estado T_1 mientras que a nivel CASPT2, el estado electrónico de menor energía es el S_0 . En cualquier caso, las diferencias de energía son poco significativas. También existe una diferencia apreciable entre los resultados CASSCF y CASPT2 en cuanto a la altura de la barrera energética entre las estructuras R y TS1 en la superficie de energía potencial del estado T_1 . A nivel CASPT2 esta barrera es tan sólo de 1.2 kcal/mol, fácilmente superable incluso por un estado excitado de vida corta.

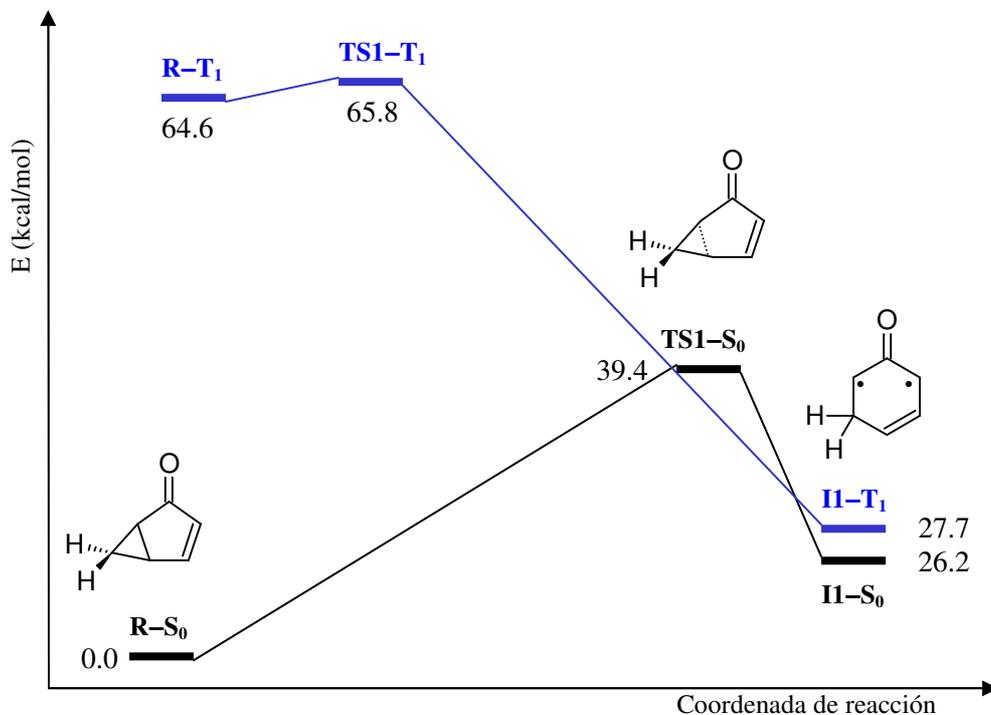


Figura 4.2 Perfiles energéticos de las superficies de energía potencial de los estados S_0 y T_1 para la ruptura interna del anillo de ciclopropano obtenidos a nivel CASSCF(8,7)/CASPT2/cc-pVDZ.

El hecho de que los estados S_0 y T_1 se encuentren prácticamente degenerados en la zona del II nos hace pensar que puede existir en esta región un cruce entre sistemas que conecte la superficie del estado T_1 con la del estado S_0 de forma que, aunque la reacción fotoquímica se inicie en la superficie del estado T_1 después de la excitación inicial, se continúe por el estado S_0 hasta el producto fenólico.

Efectivamente, se han localizado a nivel CASSCF(6,6)/6-31G(d) dos puntos de mínima energía muy próximos entre sí pero con algunas características diferentes, en la hipersuperficie que corresponde al cruce entre sistemas de dimensión $N-1$ (donde N sería la dimensión de cada PES). En la Tabla 4.3 se muestran las energías relativas, correspondientes a los dos cruces localizados, calculadas a diferente nivel

de teoría junto con las constantes de acoplamiento espín-órbita. Los parámetros geométricos para cada una de estas estructuras se muestran en la Figura 4.3.

Tabla 4.3 Energías (kcal/mol) calculadas a diferentes niveles de teoría y constantes de acoplamiento espín-órbita (SOC, cm^{-1}) para los puntos de cruce de mínima energía entre las superficies de energía potencial de los estados S_0 y T_1 en la apertura interna del anillo de ciclopropano. Energías relativas al estado fundamental del reactivo.

Estructura ^a	Estado	CASSCF(6,6) 6-31G(d)	CASSCF(6,6) cc-PVDZ	CASPT2 cc-pVDZ	SOC ^a
Cruce-1- S_0/T_1	1A	36.6	36.2	43.4	1.0
	3A	36.7	36.3	41.2	
Cruce-2- S_0/T_1	1A	24.5	23.7	27.4	0.1
	3A	24.5	23.8	31.2	

^aCalculado en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF(6,6)/6-31G(d)

El primer mínimo energético localizado en la superficie del cruce entre sistemas se encuentra muy próximo a la zona del TS1 para el estado S_0 ya que presenta una energía y una geometría muy parecida a la de la estructura TS1- S_0 , mientras que el segundo mínimo energético se localiza más próximo a la zona II. Por otro lado, el primer cruce presenta un acoplamiento espín-órbita elevado, de 1.0 cm^{-1} , lo que nos hace pensar en un posible cruce evitado entre superficies de los dos estados implicados, donde se produciría un cambio en el estado electrónico de forma que se podría cambiar de la superficie de energía potencial del estado T_1 a la del estado S_0 . Pero debido a que la reacción fotoquímica se produce en esta zona a través del estado T_1 , el canal de reacción no se acerca a la geometría del TS1 en el estado S_0 , por lo que no podría producirse ahí el cambio de superficies entre estos estados. Por esta razón se han calculado las energías del estado S_0 y las constantes de acoplamiento espín-órbita a lo largo del camino de reacción del estado T_1 , tal como se muestra en la Figura 4.4. Observando el gráfico, podemos ver que el punto

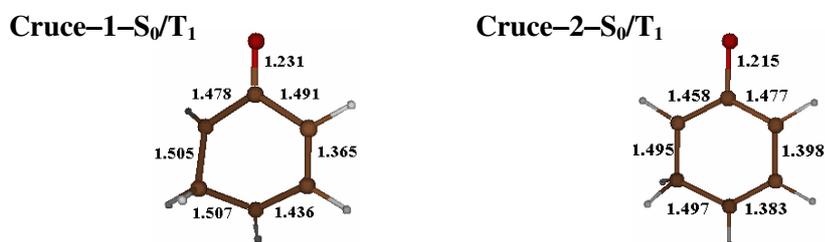


Figura 4.3 Geometrías de los cruces entre sistemas entre los estados S₀ y T₁ optimizados a nivel CASSCF(6,6)/6-31G(d). Todas las distancias están expresadas en Å.

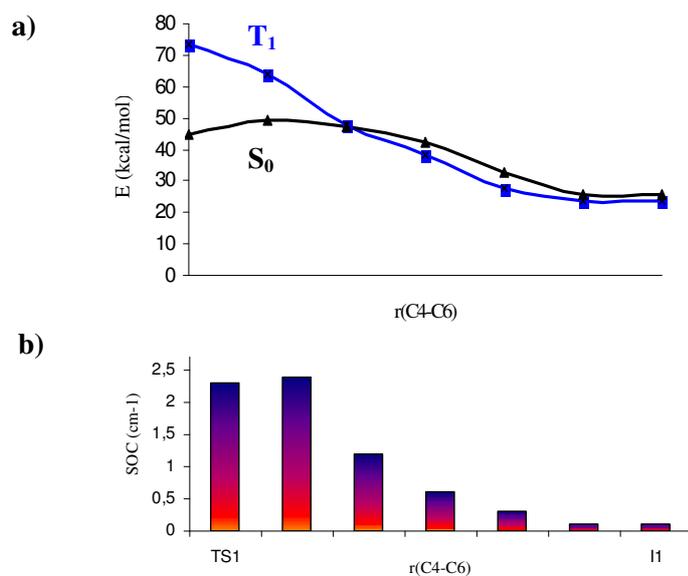


Figura 4.4 a) Perfiles energéticos de las superficies de energía potencial de los estados S₀ y T₁ para el camino de reacción desde la estructura TS1-T₁ hasta la estructura II-T₁. b) Constantes de acoplamiento espín-órbita entre los estados S₀ y T₁ para cada uno de los puntos obtenidos en el perfil que se muestra en a).

3 presenta una diferencia de energía muy pequeña entre los estados S₀ y T₁ junto con un SOC relativamente alto, por lo que es en esta geometría donde la

probabilidad de que se produzca el cambio de estado electrónico es máxima.

El segundo punto cruce de mínima energía se encuentra muy próximo a la geometría II, donde ambos estados presentan una energía y una geometría muy similar. Dado que el SOC en este punto es muy pequeño, podría corresponder a un cruce real donde no se produce este cambio electrónico de forma que, si ya se ha producido el cambio del estado T_1 al S_0 como hemos indicado anteriormente, la reacción continuará por la PES del estado S_0 .

También se han localizado dos mínimos en la hipersuperficie de la intersección cónica entre los estados S_0 y S_1 en las proximidades de este intermedio $^1(n-\pi^*)$, pero no son de interés para la reacción aquí estudiada ya que la barrera asociada a la ruptura interna del anillo de ciclopropano sobre esta superficie de energía potencial es de 9.9 kcal/mol a nivel CASPT2, muy superior a la barrera de 1.2 kcal/mol a través de la superficie $^3(\pi-\pi^*)$. Las energías y geometrías de estas intersecciones cónicas se muestran en el Anexo 5.6.

Dado que algunos autores^{8,11,13b} defienden la hipótesis de que la reacción que se produce a través del estado $^3(\pi-\pi)$ es la de la isomerización mediante la ruptura del enlace externo del anillo de ciclopropano, se ha creído interesante estudiar esta isomerización a fin de comprobar si puede ser una reacción competitiva a la ruptura del enlace interno descrita anteriormente. Por esta razón se ha localizado el estado de transición, TS_{ext} , para esta reacción correspondiente a los estados S_0 , S_1 , T_1 y T_2 . En la Tabla 4.4 se comparan las barreras de energía de la ruptura del enlace externo con las de la ruptura del enlace interno del anillo de ciclopropano para cada uno de los estados mencionados. Las geometrías correspondientes a los estados de transición de la ruptura externa se recogen en la Figura 4.1 junto con los de la ruptura interna.

Estos resultados parecen demostrar que en la ruptura externa, el estado excitado triplete de menor energía, por el que se llegaría al producto de fotoisomerización, es de tipo $(\pi-\pi^*)$ igual que en el caso de la ruptura interna, ya

que continúa siendo el estado excitado con el estado de transición de menor energía. Cabe destacar que en la superficie T_1 la energía del TS_{ext} es mayor que la del TS_{int} (TS_1), pero las diferencias entre las barreras energéticas obtenidas no son suficientemente grandes como para poder discriminar una reacción a favor de la otra: la barrera de la ruptura del enlace externo es de únicamente 2.7 kcal/mol, por lo que la probabilidad de que se produzca la reacción de isomerización no es despreciable. Cualquier variación en los sustituyentes puede variar esta situación y favorecer una reacción u otra. Esta hipótesis está de acuerdo con los resultados experimentales, en los que se observan tanto la formación de productos fenólicos como de fotoisómeros y en donde la proporción de cada uno de ellos varía en función de los sustituyentes de la molécula.

Tabla 4.4 Energías y correcciones ZPVE (kcal/mol) de los estados de transición en las superficies de energía potencial del estado fundamental y de los estados T_1 , T_2 y S_1 en la apertura interna y externa del anillo de ciclopropano en la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Energías relativas al estado fundamental del reactivo.

Estado	Estructura	CASSCF(8,7) 6-31G(d)	CASSCF(8,7) cc-PVDZ	CASPT2(8,7) cc-pVDZ	ZPVE ^a
S_0	TS_{int}	33.4	31.7	39.4	65.9
	TS_{ext}	34.6	32.0	38.3	64.4
$^3(\pi-\pi^*)$	TS_{int}	69.7	68.5	65.8	66.1
	TS_{ext}	73.1	70.5	67.3	65.0
$^3(n-\pi^*)$	TS_{int}	87.9	84.1	85.0	65.4
	TS_{ext}	85.3	81.3	82.4	65.4
$^1(n-\pi^*)$	TS_{int}	87.0	83.6	81.3	65.8
	TS_{ext}	85.4	82.3	81.9	64.6

^aCalculado a partir de las frecuencias vibracionales armónicas obtenidas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d)

Lo mismo ocurre con la reacción térmica que tiene lugar a través de la superficie del estado S_0 . Aunque en este caso la ruptura del enlace externo está más favorecida cinéticamente que la ruptura del enlace interno, la diferencia de energía entre los dos estados de transición asociados a dichas transposiciones es de únicamente 1.1 kcal/mol, por lo que cabe imaginar que a la temperatura a la que tiene lugar la reacción térmica (280°C), se pueden superar ambas barreras sin ninguna dificultad.

Tal como se ha dicho anteriormente, la primera parte de la reacción, $R \rightarrow TS1 \rightarrow I1$, ha sido estudiada a nivel CASSCF(8,7) para todos los estados excitados. Por el contrario, en la conversión de I1 a fenol se ha trabajado a nivel CASSCF(8,8). Debido a que es imposible unificar los espacios activos de las dos parte de la reacción señaladas, la estructura I1 se ha calculado con los dos espacios activos diferentes, CASSCF(8,7) y CASSCF(8,8). Con todo, el uso del espacio activo (8,8) tanto en esta estructura como en la estructura I2 presenta un problema, debido a la inclusión dentro del espacio activo de sólo uno de los dos enlaces equivalentes, C–H del átomo C_5 en la estructura I1 y del átomo de C_6 en la estructura I2. Si se realiza una optimización de geometría en esas condiciones, las distancias C–H de los dos enlaces equivalentes por simetría se hacen distintas. Para resolver el problema se puede tomar una de las dos opciones siguientes: modificar el espacio activo para la optimización de geometría de forma que incluya o excluya los dos enlaces C–H, o bien emplear una restricción en la optimización que impongan la misma distancia de enlace con los dos hidrógenos. En nuestro caso se ha optado por combinar ambas opciones, en primer lugar se han optimizando las geometrías I1 e I2 a nivel CASSCF(6,6)/6-31G(d) y posteriormente se han optimizado a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d) congelando las distancias C–H equivalentes por simetría.

En la Tabla 4.5 se muestran las energías absolutas para la estructura II en los mínimos de los estados S_0 y T_1 , calculadas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) y CASSCF(8,8)/6-31G(d). Las diferencias entre las energías obtenidas a distinto nivel de cálculo permitirá escalar los resultados de la segunda parte de la reacción cuando se quieran comparar las energías de los puntos críticos de esta segunda etapa con los de la primera. La diferencia de energía entre ambos cálculos es de la misma magnitud en los dos estados calculados, pero sorprendentemente grande, lo que sucede a menudo cuando se incluyen en el espacio activo orbitales σ , aunque éstos tengan una ocupación cercana a dos. Cuando se examina la función de onda CASSCF(8,8), se observa que la configuración correspondiente a la diexcitación $\sigma \rightarrow \sigma^*$ presenta un peso de 0.072 no despreciable, lo que justifica la variación de energía encontrada.

Tabla 4.5 Energías absolutas (en hartrees) de los estados S_0 y T_1 en la estructura II calculadas con espacios activos (8,7) y (8,8) y diferencias de energía entre ambos niveles de cálculo.

Estructura	Estado	CASSCF(8,7) ^a 6-31G(d)	CASSCF(8,8) ^b 6-31G(d)	ΔE (hartrees)	ΔE (kcal/mol)
II	S_0	-305.55089	-305.56728	-0.01639	-10.3
	T_1	-305.55254	-305.56911	-0.01657	-10.4

^aCalculado en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d)

^bCalculado en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d)

Una vez comprobado que los estados implicados en la transposición fotoquímica de la biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona a fenol son los estados S_0 y T_1 , nos hemos centrado en ellos para el estudio de la segunda etapa de la reacción. En la Tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos a diferentes niveles de teoría para la conversión de II a fenol, donde se ha tomado como nivel de referencia la energía de la estructura II en el estado S_0 calculada a nivel CASSCF(8,8). En la Figura 4.5

se han representado los resultados obtenidos a nivel CASPT2 para los estados S_0 y T_1 en la conversión de $I1 \rightarrow P$. Las geometrías correspondientes a cada una de las estructuras involucradas en esta etapa de la reacción se muestran en la Figura 4.6. En el Anexo 4.7 se presentan las energías verticales a los diferentes estados para cada una de las geometrías optimizadas.

Tabla 4.6 Energías relativas y correcciones ZPVE (kcal/mol) de los puntos estacionarios en las superficies de energía potencial del estado fundamental y del estado T_1 en la conversión de $I1 \rightarrow P$.

Estado	Estructura	CASSCF(8,8) 6-31G(d)	CASSCF(8,8) cc-PVDZ	CASPT2(8,8) cc-pVDZ	ZPVE ^a
S_0	I1	0.0	0.0	0.0	66.4
	TS2	18.9	16.5	6.2	65.3
	I2	-45.8	-45.8	-35.0	68.6
	TS3	28.2	18.1	18.4	65.1
	P	-52.8	-54.7	-54.1	68.6
T_1	I1	-1.4	-0.9	2.2	66.1
	TS2	58.5	56.1	46.5	66.9
	I2	6.6	6.6	10.5	66.3
	TS3	88.1	82.7	75.1	62.5
	P	29.0	34.6	24.6	63.5

^aCalculado a partir de las frecuencias vibracionales armónicas obtenidas a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d).

En primer lugar, se puede observar que la barrera energética de 6.2 kcal/mol (a nivel CASPT2) que se debe superar en la conversión de $I1 \rightarrow I2$ es mucho menor que la barrera de 39.4 kcal/mol necesaria para que se lleve a cabo la primera etapa de reacción, $R \rightarrow TS1$, en la superficie de energía potencial del estado fundamental. De este modo, si es posible superar la barrera a través de $TS1-S_0$ en

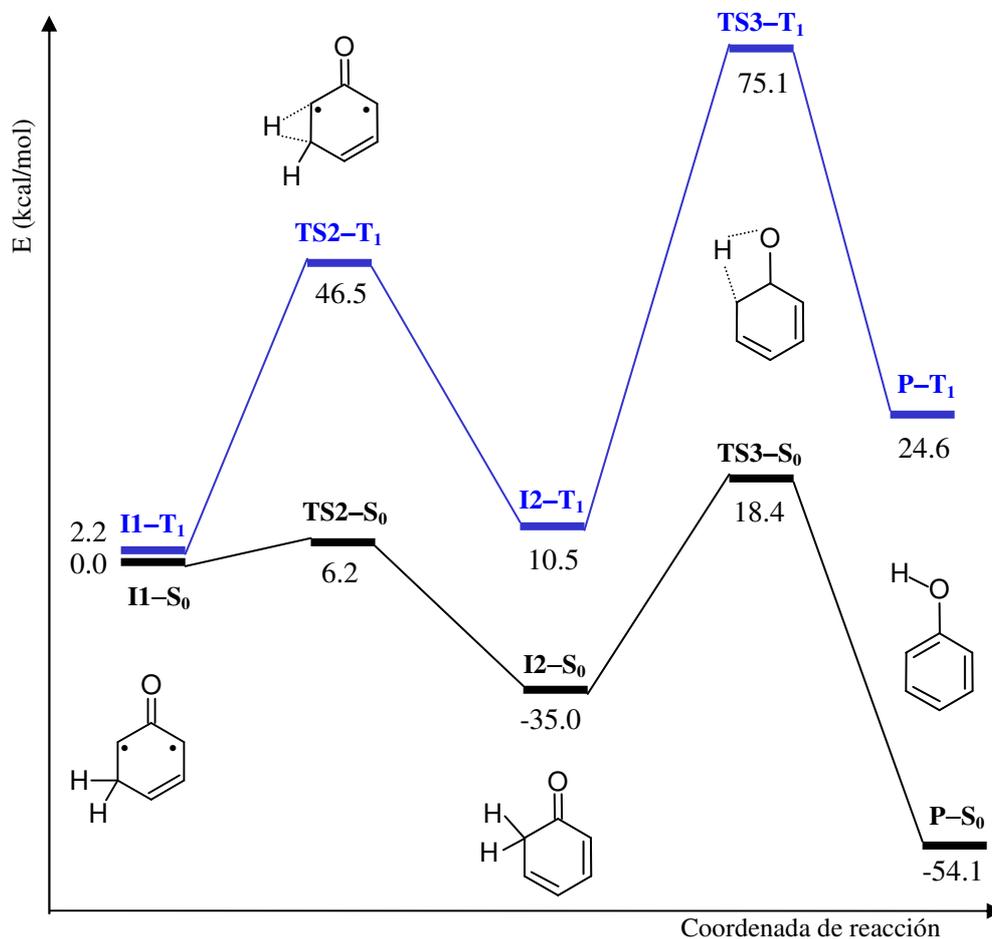


Figura 4.5 Perfiles energéticos de las superficies de energía potencial de los estados S_0 y T_1 para conversión de I1 a fenol obtenidos a nivel CASSCF(8,8)/CASPT2/cc-pVDZ.

la reacción de transposición térmica, será posible superar también la barrera a través de $TS2-S_0$. Cabe señalar que los resultados a nivel CASPT2 disminuyen considerablemente esta barrera y aumentan la energía correspondiente a las estructuras I2 en ambos estados en comparación con los resultados obtenidos a nivel CASSCF. Para la misma reacción a través de la superficie T_1 la barrera es de 46.5 kcal/mol a nivel CASPT2. Esta barrera es enormemente elevada, por lo que

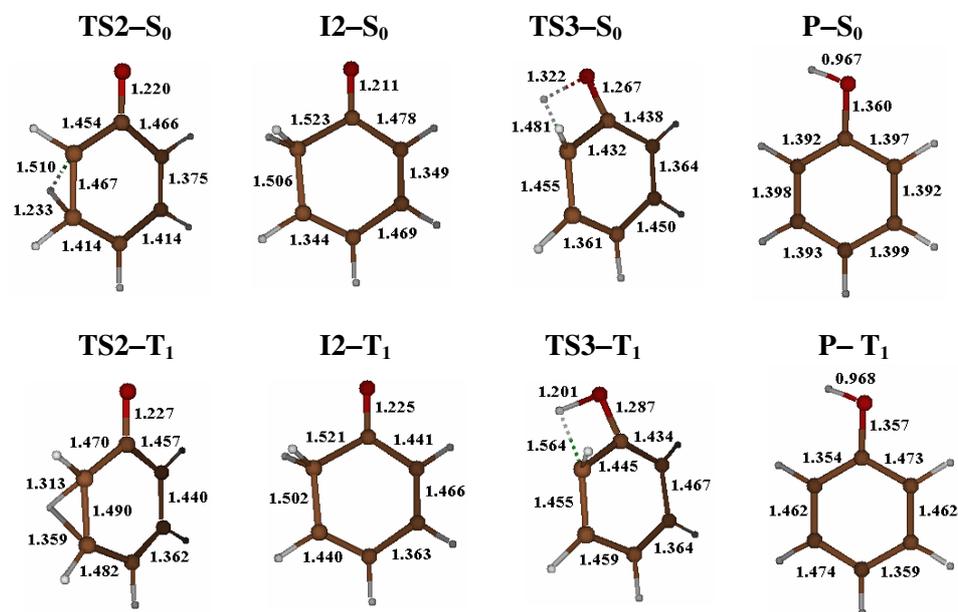


Figura 4.6 Geometrías de los puntos críticos localizados en las superficies S_0 y T_1 en la etapa de reacción $II \rightarrow P$ optimizadas a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d). Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

esta etapa de la reacción no se dará a través del estado T_1 que no tiene posibilidad de competir con el estado S_0 . En general, este estado se encuentra bastante alejado energéticamente en todas las estructuras del proceso $II \rightarrow P$, por lo que se confirma que la desactivación no radiativa al estado fundamental debe tener lugar necesariamente en la zona comprendida entre las estructuras $TS1-S_0$ y $I1-S_0$, tal y como se ha descrito anteriormente, y que la reacción hasta la formación de fenol transcurrirá por la superficie de energía potencial del estado S_0 . El intermedio de reacción $I2-S_0$ se encuentra más estabilizado energéticamente que el reactivo inicial $R-S_0$, como cabe esperar ya que esta estructura corresponde a un isómero estable de la molécula de fenol.

Si comparamos las geometrías obtenidas para ambos estados en la estructura $TS2$, se observa que la distancia C_5-H del enlace que se rompe es menor en la

estructura TS2-S₀ que en la TS2-T₁, lo que significa que este estado de transición es temprano para la reacción en el estado fundamental y más tardío en el estado T₁. Comparando estas estructuras con las del intermedio I1, las distancias de enlace C₄-C₅ y C₅-C₆ se acortan en ambos estados de transición, mientras que la distancia C₁-C₆ se alarga sólo en la estructura TS1-T₁ perdiendo su carácter parcial de doble enlace.

En lo que se refiere a la geometría I2, la molécula de 2,4-ciclohexadienona, en la estructura I2-S₀ los dobles enlaces del anillo se localizan principalmente entre los carbonos C₂-C₃ y C₄-C₅ mientras que en la estructura I2-T₁, debido a la excitación $\pi \rightarrow \pi^*$, se deslocalizan entre los átomos de carbono C₂, C₃, C₄ y C₅.

La última etapa de la reacción, I2 → P, se puede considerar como una reacción de tautomerización ceto-enólica que tiene lugar a través de un estado de transición, TS3, intermedio entre estas dos estructuras, con un átomo de hidrógeno moviéndose entre los átomos C₆ y O. Aunque las estructuras I2-S₀ y TS3-S₀ muestran un cierto parecido entre ellas, con dos dobles enlaces localizados principalmente entre C₂=C₃ y C₄=C₅, este estado de transición se encuentra ligeramente tensionado debido a que el átomo de oxígeno el grupo carbonil sale 20° fuera del plano de la molécula. Esta gran distorsión puede explicar en parte la alta barrera de activación asociada a este estado de transición, calculada en 74.0 kcal/mol a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d) (ver Tabla 4.6). Este resultado se encuentra relativamente en buena concordancia con los valores de 69.4 kcal/mol obtenido por Zhu y Bozzelli²⁰ a nivel QBS-QB3, y de 66.5 kcal/mol calculado por Le³³ y colaboradores a nivel B3LYP/6-311++G(d,p). No obstante, cuando mejoramos nuestro nivel de cálculo a CASPT2/cc-PVDZ, obtenemos 53.4 kcal/mol para esta barrera y una diferencia de energía de -19.1 kcal/mol entre la molécula de fenol y su isómero I2. Estos resultados se comentarán con más detalle en el siguiente apartado.

4.4 Mecanismo de interconversión entre 2,4-ciclohexadienona y 2,5-ciclohexadienona.

A partir del intermedio II se puede producir otra reacción de isomerización para dar 2,5-ciclohexadienona, en competición con la reacción de isomerización a 2,4-ciclohexadienona y posterior tautomerización a fenol. Es bien conocido que en la tautomerización ceto-fenólica existe predominantemente la forma fenólica debido a la alta estabilidad que le confiere la aromaticidad del anillo bencénico, por lo que se sabe *a priori* que el producto fenol estará termodinámicamente favorecido. A pesar de ello, consideramos interesante estudiar esta reacción competitiva centrándonos en la interconversión entre las dos formas cetónicas y comparar nuestros resultados con los que se presentan en la referencia [20], ya que nos generaban ciertas dudas.

El primer paso de este estudio fue la optimización y comparación de las energías de los tres isómeros considerados. Según nuestros resultados, la molécula de fenol es más estable que cualquiera de sus dos tautómeros, las moléculas de 2,4-ciclohexadienona y 2,5-ciclohexadienona, en 19.1 kcal/mol y 17.2 kcal/mol (a nivel CASPT2) respectivamente. Como se ve, la diferencia de energía entre estas dos formas cetónicas es realmente pequeña, resultando la 2,5-ciclohexadienona 1.9 kcal/mol más estable que la 2,4-ciclohexadienona.

La geometría optimizada para la molécula de fenol es totalmente plana, con el átomo de hidrógeno hidroxil en el mismo plano del anillo bencénico. Sus dos formas cetónicas, aunque también son planas, revelan una pérdida de aromaticidad, como cabe esperar por la introducción de un átomo de carbono sp^3 en el anillo de la molécula. La posición de este átomo de carbono en la molécula de 2,5-ciclohexadienona permite la conjugación de los dos dobles enlaces C=C con el grupo carbonil, lo que explica la mayor estabilidad de este isómero frente a la

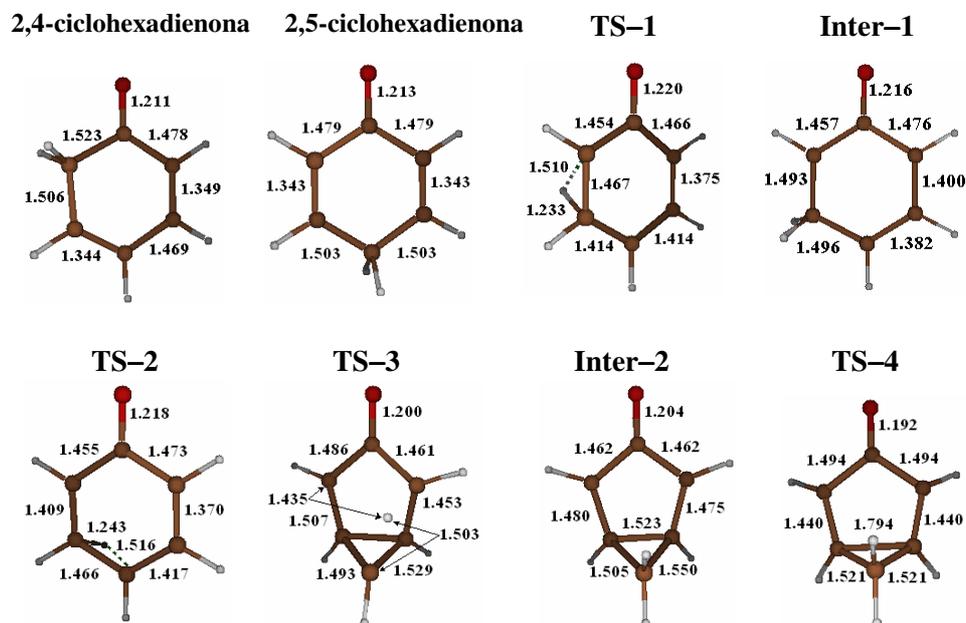


Figura 4.7 Geometrías del estado fundamental implicadas en la interconversión entre las moléculas de 2,4- y 2,5-ciclohexadienona optimizadas a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d). Todas las distancias están expresadas en Å.

molécula de 2,4-ciclohexadienona. Las geometrías optimizadas para estos dos isómeros se muestran en la Figura 4.7.

Tal y como se ha dicho anteriormente en la introducción, el mecanismo de interconversión entre las dos formas cetónicas de la molécula de fenol continúa siendo dudoso ya que puede involucrar una o dos etapas de reacción. Nuestro estudio inicial en la conversión de 2,4-ciclohexadienona a 2,5-ciclohexadienona se centró en el mecanismo de reacción en dos etapas, a través del intermedio II. El perfil energético obtenido para dicha conversión se muestra en la Figura 4.8 y las geometrías optimizadas de los puntos críticos en la Figura 4.7. En la Tabla 4.7 se recogen las energías relativas junto con las correcciones ZPVE aplicadas, correspondientes a las estructuras localizadas, calculadas a diferentes niveles de teoría. La primera etapa de la reacción corresponde a la reacción inversa de una de

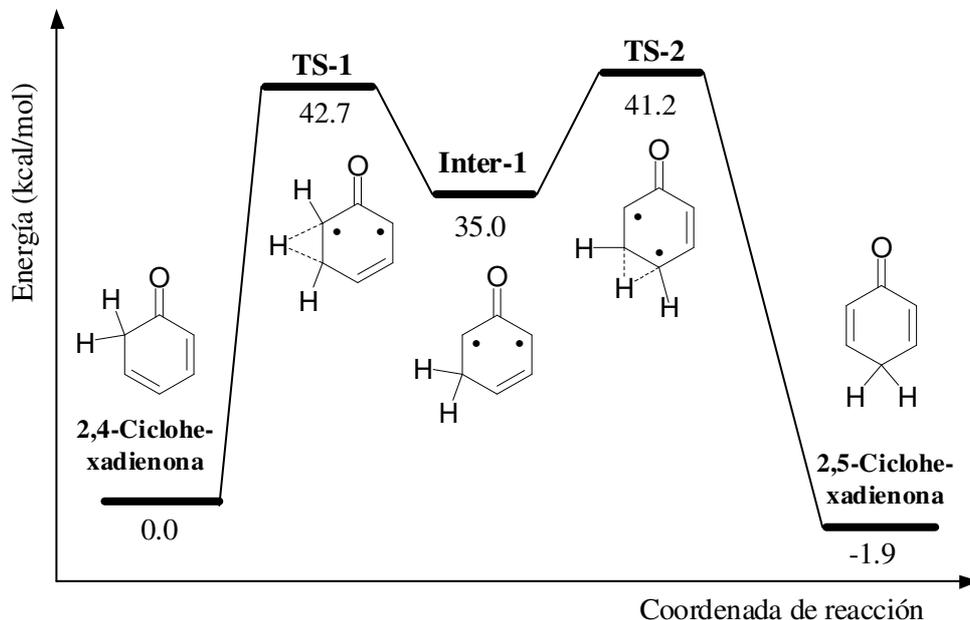


Figura 4.8 Perfil energético para la conversión de 2,4-ciclohexadienona \rightarrow 2,5-ciclohexadienona obtenido a nivel CASSCF(8,8)/CASPT2/cc-pVDZ.

las etapas de la transposición ya estudiada ($I1-S_0 \rightarrow TS2-S_0 \rightarrow I2-S_0$), que se renombra para dar una visión más unificada del problema que estudiamos ahora. Esta etapa de reacción implica la migración de uno de los átomos de hidrógeno enlazados al átomo de carbono sp^3 hacia el átomo de carbono adyacente para conducir a la formación del intermedio 4,6-dehidro-2-ciclohexenona (**Inter-1**). La segunda etapa de la reacción tiene lugar a través de un estado de transición (**TS-2**) que involucra la migración de un átomo de hidrógeno desde C_5 hasta C_4 para conducir a la molécula de 2,5-ciclohexadienona. En esta estructura la distancia $H-C_4$ (1.516 Å) es mucho mayor que la distancia $H-C_5$ (1.243 Å) indicando un estado de transición temprano. Sin embargo, la estructura electrónica del anillo se asemeja en gran medida a la de la molécula de 2,5-ciclohexadienona, con un doble enlace localizado entre C_2-C_3 y otro doble enlace deslocalizado entre $C_4-C_5-C_6$. Aunque este estado de transición se localiza a 42.7 kcal/mol a nivel CASPT2, la

barrera energética que se debe superar desde la estructura Inter-1, es de únicamente 7.7 kcal/mol.

Tabla 4.7 Energías relativas y correcciones ZPVE (kcal/mol) calculadas a diferentes niveles de teoría para las estructuras involucradas en la conversión de 2,4-ciclohexadienona a 2,5-ciclohexadienona, según el mecanismo que se muestra en la Figura 4.8.

Estructura	CASSCF(8,8) 6-31G(d)	CASSCF(8,8) cc-pVDZ	CASPT2(8,8) cc-pVDZ	ZPVE ^a
2,4-ciclohexadienona	0.0	0.0	0.0	68.6
TS-1	61.9	69.4	42.7	65.2
Inter-1	43.6	43.5	35.0	66.4
TS-2	61.3	58.9	41.2	65.3
2,5-ciclohexadienona	-2.5	-2.7	-1.9	68.4

^aCalculado a partir de las frecuencias vibracionales armónicas obtenidas a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d).

Debido a que Zhu y Bozzelli²⁰ sugieren que la interconversión entre las moléculas de 2,4-ciclohexadienona y 2,5-ciclohexadienona ocurre a través de un mecanismo que involucra una única etapa de reacción, se decidió realizar un estudio en la transposición directa con la intención de comparar ambos mecanismos de reacción y poder obtener una descripción fiable del equilibrio entre estas dos formas cetónicas. El perfil energético obtenido para la transposición directa de un átomo de hidrógeno de C₆ a C₄ se muestra en la Figura 4.9. Las geometrías optimizadas correspondientes a los puntos críticos involucrados en esta reacción se presentan en la Figura 4.7, y sus energías en la Tabla 4.8 junto con las correcciones ZPVE aplicadas.

Como se muestra en la Figura 4.9, se ha localizado un estado de transición (TS-3) correspondiente a la migración directa de un átomo de hidrógeno desde el átomo C₆ al C₄, muy parecido al postulado por Zhu y Bozzelli. La barrera

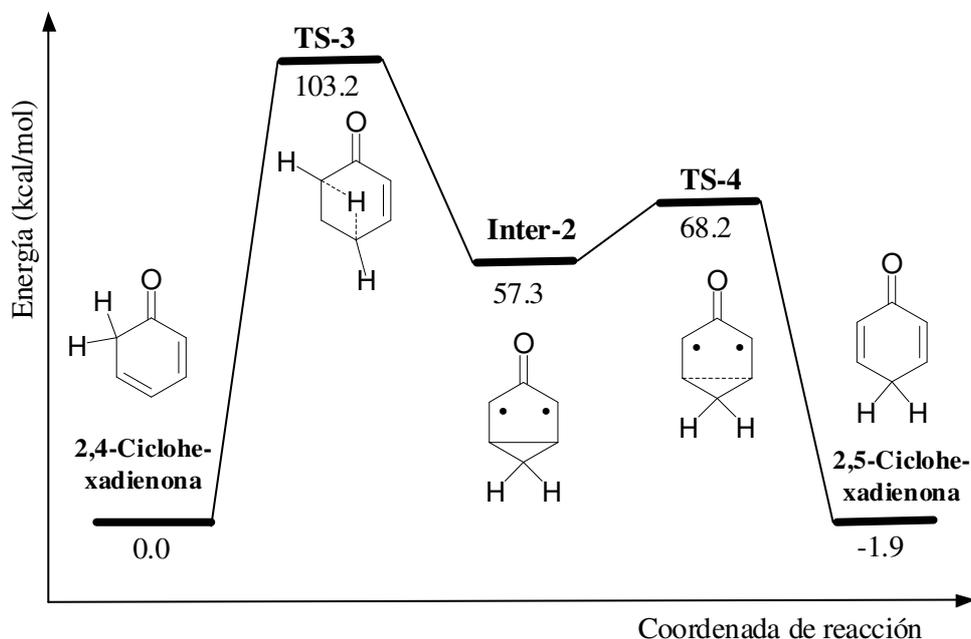


Figura 4.9 Perfil energético para la conversión de 2,4-ciclohexadienona \rightarrow 2,5-ciclohexadienona obtenido a nivel CASSCF(8,8)/CASPT2/cc-pVDZ.

energética asociada a este estado de transición es de 103.2 kcal/mol a nivel CASPT2/cc-pVDZ, en concordancia con el valor de 100.8 kcal/mol obtenido por Zhu y Bozzelli a nivel QBS-QB3. Pero, aunque es cierto que este estado de transición presenta un único valor propio negativo en la matriz del Hessiano correspondiente a una frecuencia vibracional imaginaria de -2347 cm^{-1} relativa al modo normal del movimiento de un átomo de hidrógeno entre los átomos C_6 y C_4 , los cálculos IRC no conectan exactamente este estado de transición con las dos estructuras cetónicas. Mientras que el cálculo IRC en el camino hacia la formación del enlace $\text{H}-\text{C}_6$ conduce a la formación de la molécula de 2,4-ciclohexadienona, el cálculo IRC en el camino hacia la formación del enlace $\text{H}-\text{C}_4$ conduce hasta un intermedio (**Inter-2**) que se encuentra antes en el camino de reacción que la estructura de la 2,5-ciclohexadienona. Este sorprendente resultado puede ser

racionalizado desde el punto de vista de la elevada distorsión necesaria para que se produzca la migración de un hidrógeno desde C₆ hasta C₄. En la estructura correspondiente a este estado de transición, el átomo C₄ se ve forzado a salir 30° fuera del plano del anillo mientras que el átomo C₆ se ve obligado, a su vez, a salir 30° fuera del plano en sentido opuesto. De esta forma, el átomo de hidrógeno que migra junto con los átomos C₄, C₅ y C₆ se disponen en el espacio en un cuadrado con ángulos de casi 90° entre ellos y distancias H–C₆ y H–C₄ de 1.435 Å y 1.503 Å respectivamente. Esta inusual distribución hace que el ángulo formado por los átomos C₃, C₄ y C₅ disminuya hasta 62.2° (valor que se halla bastante alejado de los 109.5° característico en un átomo de carbono tetraédrico) y que los átomos C₃ y C₅ se aproximen pudiendo formar un enlace entre ellos (la distancia C₃–C₅ es de 1.523 Å en el intermedio **Inter–2**).

Tabla 4.8 Energías relativas y correcciones ZPVE (kcal/mol) calculadas a diferentes niveles de teoría para las estructuras involucradas en la conversión de 2,4-ciclohexadienona a 2,5-ciclohexadienona, según el mecanismo de la Figura 4.9.

Estructura ^a	CASSCF(8,8) 6-31G(d)	CASSCF(8,8) cc-pVDZ	CASPT2(8,8) cc-pVDZ	ZPVE ^a
2,4-ciclohexadienona	0.0	0.0	0.0	68.6
TS–3	137.1	132.0	103.2	63.5
Inter–2	75.5	72.0	57.3	67.2
TS–4	84.6	84.3	68.2	65.5
2,5-ciclohexadienona	-2.5	-2.7	-1.9	68.4

^aCalculado a partir de las frecuencias vibracionales armónicas obtenidas a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d).

A nivel CASPT2/cc-pVDZ, el mínimo correspondiente a la estructura **Inter–2** se localiza a 57.3 kcal/mol con respecto a la molécula de 2,4-ciclohexadienona. La elevada rigidez del anillo de cinco miembros en esta estructura justifica que se

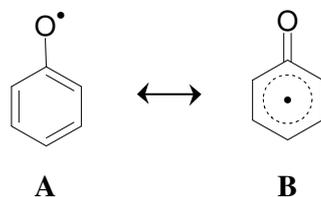
localice a una energía tan elevada. Además, la pérdida de la conjugación, debido a la pérdida de los dobles enlaces en esta estructura, conlleva también a una desestabilización importante. Próximo a este intermedio se ha localizado un estado de transición (**TS-4**) correspondiente a la apertura del anillo de cinco miembros, en donde la distancia del enlace C₃-C₅ que se rompe es de 1.794 Å. Tal y como se puede observar de los resultados que se muestran en la Tabla 4.8, la ruptura del enlace C₃-C₅ requiere únicamente 10.9 kcal/mol a nivel CASPT2/cc-pVDZ, ya que esta estructura presenta una geometría muy similar a la de dicho intermedio. Ahora sí, los cálculos de la coordenada de reacción intrínseca realizados confirman que este estado de transición conecta con los mínimos **Inter-2** y 2,5-ciclohexadienona.

De este modo, se puede concluir que el mecanismo para la interconversión directa entre las moléculas de 2,4-ciclohexadienona y 2,5-ciclohexadienona postulado por Zhu y Bozzelli, es en realidad un mecanismo que implica dos etapas de reacción, y dado que la barrera energética es aproximadamente el doble que la del mecanismo en dos etapas descrito inicialmente, se puede deducir que el camino de reacción más probable para la interconversión entre las dos formas cetónicas es el propuesto en un primer lugar: 2,4-ciclohexadienona → **TS-1** → **Inter-1** → **TS-2** → 2,5-ciclohexadienona, ya que es el que se revela térmicamente más accesible.

4.5 Determinación de la entalpía de disociación del enlace O-H en la molécula de fenol y cálculo de su barrera de rotación interna.

Como ya se dijo en la introducción de este capítulo, el radical fenoxi es un intermedio crucial en muchas aplicaciones biológicas e industriales,^{18c} y sin embargo su energía de formación a partir de la molécula de fenol no ha sido nunca

Esquema 8:



obtenida con un alto nivel de cálculo, por lo que nos planteamos el reto de estudiarlo aquí.

Tras la ruptura homolítica del enlace hidroxil en la molécula de fenol, el fragmento fenoxi resultante se relajará a su estructura de equilibrio que, tal y como se muestra en el Esquema 8, puede mantener la misma geometría que el correspondiente fragmento en la molécula de fenol (**A**), o deslocalizar el electrón en el anillo aromático de forma que se reduzca la distancia de enlace C–O lo suficiente como para formar un doble enlace entre ellos (**B**).

Cuando optimizamos esta estructura a nivel CASSCF(7,7)/6-31G(d) (Figura 4.10), encontramos una geometría plana quinoidal, en la que las distancias de enlace C₂–C₃ y C₅–C₆ son menores que el resto. Esta geometría es muy similar a la optimizada por Wu y Lay^{21a} utilizando el método BLYP. El enlace C–O del radical fenoxi presenta un considerable carácter de doble enlace, tal y como indica la corta distancia de enlace obtenida, de 1.236 Å, por lo que esta molécula se revela como una estructura del tipo **B** que se representa en el Esquema 8. Aquí, el átomo de oxígeno se comporta como un grupo electroatrayente, tal y como muestran las cargas de Mulliken totales de –0.260 y 0.131 sobre los átomos de oxígeno y carbono del grupo carbonil respectivamente calculadas a nivel CASSCF/cc-pVDZ.

Se ha calculado la entalpía para la disociación homolítica del enlace O–H en la molécula de fenol, BDE(O–H) a diferentes niveles de teoría utilizando las expresiones (4.1) y (4.2) que se muestran en el apartado de detalles

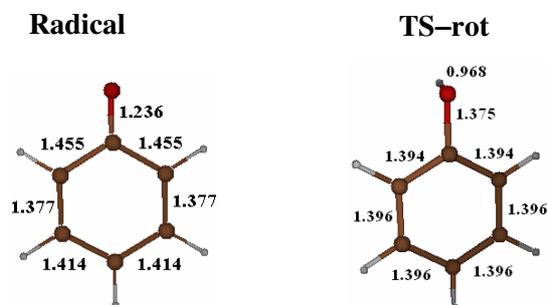


Figura 4.10 Geometrías del radical fenoxi y el estado de transición correspondiente a la barrera de rotación interna del enlace O–H optimizadas a nivel CASSCF(7,7)/6-31G(d) y CASSCF(8,8)/6-31G(d). Todas las distancias están expresadas en Å.

computacionales en este capítulo, en las que se ha utilizado la energía exacta del átomo de hidrógeno, -0.5 hartrees, y se ha incluido la corrección de la variación de energía vibracional del punto cero de 7.3 kcal/mol, calculada según se explica en el apartado 4.2. En la Tabla 4.9 se muestran los resultados obtenidos tanto a nivel CASSCF como a nivel CASPT2 utilizando diferentes conjuntos de funciones de base de Pople. Se puede observar que los valores correspondientes a la BDE en la molécula de fenol aumentan principalmente al incluir los efectos de la correlación dinámica, aunque también se ven ligeramente incrementados al aumentar el espacio activo utilizado en la descripción del sistema y al utilizar un conjunto de funciones de base mayor. Estos resultados subestiman la BDE(O–H) en comparación con el valor recomendado de 88.7 ± 0.6 kcal/mol en la revisión de la referencia [23], obtenido como valor medio de una serie de valores experimentales, o el más reciente de 87.0 kcal/mol de la referencia [36].

Generalmente, el uso de un conjunto finito de bases en el cálculo *ab initio* hace aparecer el error de superposición del conjunto de base (BSSE) que provoca una descripción incorrecta de los valores de las energías de disociación respecto a valores experimentales. Esto es debido al hecho de que la función de onda de los

productos de disociación se expande en un conjunto de funciones de base menor que la función de onda del complejo. Una forma de minimizar este problema consiste en ampliar el conjunto de funciones de base en la mayor medida posible. Esta mejora planteada desde criterios teóricos coincide con la tendencia de los resultados anteriores, que se acercan más al valor experimental cuanto mayor es la base utilizada en el cálculo.

Tabla 4.9 Entalpías de disociación del enlace O–H en la molécula de fenol (en kcal/mol) calculadas a nivel CASSCF(8,8)/CASPT2 y CASSCF(10,9)/CASPT2, utilizando diferentes conjuntos de funciones de base de Pople.

Funciones de base	CASSCF(8,8)		CASSCF(10,9)	
	ΔE_{CASSCF}	ΔE_{CASPT2}	ΔE_{CASSCF}	ΔE_{CASPT2}
6-31G*	66.9	72.8	68.2	72.6
6-31G**	70.6	80.0	71.5	79.8
6-311G**	70.8	80.6	72.1	80.4

Por ello, se han querido mejorar los resultados de la BDE(O–H) en la molécula de fenol utilizando diferentes conjuntos de funciones de base de Dunning polarizadas de valencia. Los resultados obtenidos tanto a nivel CASSCF como a nivel CASPT2 se recogen en la Tabla 4.10. También en este caso al mejorar el nivel de cálculo (incluir la correlación dinámica, ampliar el espacio activo y/o aumentar el número de funciones de base), el valor de la BDE(O–H) se acerca más al valor experimental. De este modo nuestro mejor resultado, obtenido a nivel CASPT2(10,9)/Aug-cc-pVTZ, proporciona un valor de la entalpía de disociación del enlace O–H de 84.8 kcal/mol que, aunque ligeramente menor que el valor recomendado de 88.7 ± 0.6 kcal/mol, se incluye dentro del intervalo de valores

experimentales aceptados [83.3, 89.6] kcal/mol extraídos de la revisión de resultados experimentales realizada por Santos.²³

Tabla 4.10 Entalpías de disociación del enlace O–H en la molécula de fenol (en kcal/mol) calculadas a nivel CASSCF(8,8)/CASPT2 y CASSCF(10,9)/CASPT2, utilizando diferentes conjuntos de funciones de base de Dunning.

Funciones de base	CASSCF(8,8)		CASSCF(10,9)	
	ΔE_{CASSCF}	ΔE_{CASPT2}	ΔE_{CASSCF}	ΔE_{CASPT2}
cc-pVDZ	69.3	78.8	68.4	80.3
cc-pVTZ	71.7	84.4	74.3	84.6
Aug-cc-pVTZ	72.6	84.6	73.1	84.8

Finalmente, se sabe que en el Hamiltoniano de orden cero las funciones de onda dominadas por configuraciones de capa abierta se encuentran favorecidas respecto a las funciones de onda dominadas por capas cerradas, por lo que las energías de disociación se subestiman en unas 3–6 kcal/mol.³⁴ Para corregir este error, se ha realizado una última serie de cálculos utilizando diferentes operadores de Fock en la construcción del Hamiltoniano de orden cero, empleando el conjunto de funciones de base Aug-cc-pVTZ. En la Tabla 4.11 se recogen los resultados obtenidos a nivel CASPT2 utilizando diferentes operadores de Fock en la construcción del Hamiltoniano de orden cero. Se observa que en este caso la corrección no llega a 1 kcal/mol en el mejor de los casos, y que los mejores valores los proporcionan los resultados obtenidos con los operadores G2 y G3.

Nuestro mejor valor de la BDE(O–H), de 85.7 kcal/mol, aunque aún ligeramente inferior, se puede considerar en buena concordancia con los valores bibliográficos recomendados por Santos,²³ de 88.7 ± 0.6 kcal/mol, y Wayner,³⁵ de 87.0 kcal/mol.

Tabla 4.11 Entalpías de disociación del enlace O–H en la molécula de fenol (kcal/mol) calculadas a nivel CASPT2/Aug-cc-pVTZ utilizando diferentes operadores de Fock en la construcción del Hamiltoniano de orden cero, con funciones de onda de referencia CASSCF(8,8) y CASSCF(10,9).

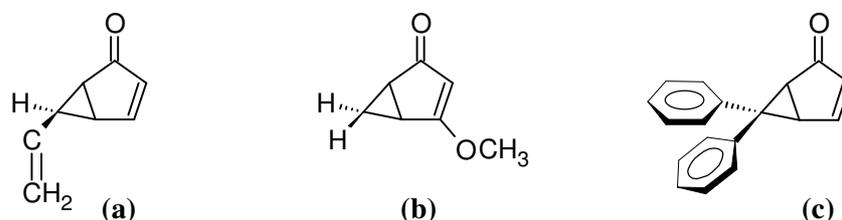
	$\Delta E_{\text{CASPT2-0}}$	$\Delta E_{\text{CASPT2-G1}}$	$\Delta E_{\text{CASPT2-G2}}$	$\Delta E_{\text{CASPT2-G3}}$
CASSCF(8,8)	84.6	84.9	85.6	85.3
CASSCF(10,9)	84.8	85.1	85.7	85.5

La rotación interna del enlace O–H en la molécula de fenol ocurre a través de un estado de transición (Figura 4.10) donde el enlace O–H se dispone 90° fuera del plano del anillo, mientras que el ángulo formado por los átomos de H, O, y C₁ es de 109° igual que en la molécula de fenol. Es importante mencionar que, aunque se mantiene la aromaticidad debido a que los dobles enlaces C=C se encuentran totalmente deslocalizados sobre el anillo, en esta estructura la distancia del enlace O–H es mayor que en la molécula de fenol en 0.015 Å. La barrera asociada a esta rotación es de 1.5 kcal/mol a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d) y de 3.3 kcal/mol a nivel CASPT2(8,8)/cc-pVDZ, en excelente concordancia con el valor experimental estimado en 3.4 kcal/mol.²⁵

4.6 Influencia de los sustituyentes en las reacciones competitivas de las biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas.

Tal y como se ha mencionado en la introducción, un factor determinante en el rendimiento fenólico que se obtiene en la familia de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas es el tipo y número de sustituyentes en C₃ y C₅ (ver Esquema 5 para la numeración), ya que puede favorecer una reacción competitiva u otra. Este efecto puede ser debido a cambios cuantitativos (diferencia de energía entre barreras) o a

Esquema 9:



cambios cualitativos por modificación de la posición relativa de los estados excitados involucrados en las reacciones fotoquímicas. Experimentalmente, se ha observado que sustituyentes tipo alcoxi en C₃ favorecen la ruptura del enlace interno de ciclopropano, obteniéndose mayoritariamente el producto fenólico.^{8d,13b,c} Por el contrario, sustituyentes vinílicos en C₅ protegen la ruptura del enlace interno, concediendo preferencia a la ruptura del enlace externo del anillo de ciclopropano que conduce a la formación de los isómeros endo/exo del reactivo (Esquema 6).^{13b} Por este motivo, se ha considerado interesante realizar un estudio teórico sobre tres derivados representativos de los diferentes comportamientos: (a) 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona, (b) 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona y (c) 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona (Esquema 9).

Iniciemos la discusión con la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. En todos los cálculos se ha utilizado un espacio activo CASSCF(10,9), mínimo necesario para unificar los diversos puntos estacionarios localizados en cada una de las diferentes superficies de energía potencial. En la Tabla 4.12 se muestran las energías de excitación vertical, correspondientes a los estados excitados de menor energía, calculadas a diferentes niveles de cálculo. Tal y como sucede en la molécula no sustituida, los dos estados tripletes de menor energía, ³($\pi-\pi^*$) y ³($n-\pi^*$), se encuentran prácticamente degenerados en la región de Franck-Condon a nivel CASSCF. Cabe destacar que, únicamente a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d), el estado de menor energía es el de tipo ($\pi-\pi^*$). A nivel CASPT2 sin embargo, se

favorece la estabilización del estado $^3(n-\pi^*)$ frente al estado $^3(\pi-\pi^*)$, quedando el primero 7.8 kcal/mol por debajo del segundo, en buen acuerdo con la información experimental que predice este estado como el de menor energía. En lo que se refiere al estado excitado $^1(n-\pi^*)$, a nivel CASSCF se localiza a energía superiores con respecto a los dos estados excitados tripletes, aunque en este caso esta diferencia de energía no es tan grande como en la molécula no sustituida, llegando a situarse a nivel CASPT2 sorprendentemente a una energía inferior al estado $^3(\pi-\pi^*)$, por lo que parece ser que este tipo de sustituyentes favorecen los estados de tipo $(n-\pi^*)$ con respecto de los de tipo $(\pi-\pi^*)$ en la región de Franck-Condon.

Tabla 4.12 Energías de excitación verticales (kcal/mol) para los estados excitados de menor energía en la región de Franck-Condon en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.

Estado	CASSCF(10,9)	CASSCF(10,9)	CASPT2(10,9)
	6-31G(d)	cc-pVDZ	cc-pVDZ
$^3(n-\pi^*)$	94.8	84.6	76.4
$^3(\pi-\pi^*)$	89.1	86.4	84.2
$^1(n-\pi^*)$	93.1	88.3	83.2

No obstante, la posición relativa de estos estados excitados en la región de Franck-Condon no es suficiente como para elucidar la naturaleza electrónica del estado reactivo T_1 ($n-\pi^*$ o $\pi-\pi^*$), por lo que se han localizado los mínimos y los estados de transición para las dos reacciones competitivas en los diferentes estados excitados. En la Tabla 4.13 se muestran las energías relativas junto con la corrección ZPVE aplicada, de los puntos estacionarios tanto de la reacción de apertura interna del anillo de ciclopropano, $R \rightarrow TS_{int} \rightarrow II$, como de la apertura

externa, $R \rightarrow TS_{\text{ext}} \rightarrow R'$ (ver Esquema 6). Las geometrías de estos puntos críticos se muestran en los Anexos 4.8–4.11.

Tabla 4.13 Energías relativas y correcciones ZPVE (kcal/mol) obtenidas a diferentes niveles de cálculo de los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial del estado fundamental y de los estados T_1 , T_2 y S_1 tanto en la apertura interna como externa del anillo de ciclopropano en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.

Estructura ^a	Estado	CASSCF(10,9) 6-31G(d)	CASSCF(10,9) cc-pVDZ	CASPT2(10,9) cc-pVDZ	ZPVE ^b
R	S_0	0,0	0,0	0,0	95,7
	$^3(\pi-\pi^*)$	66,4	64,9	64,8	94,4
	$^3(n-\pi^*)$	74,3	70,3	70,1	96,8
	$^1(n-\pi^*)$	76,0	73,3	72,8	95,9
TS_{int}	S_0	34,0	36,9	40,1	92,9
	$^3(\pi-\pi^*)$	70,9	74,2	67,1	93,1
	$^3(n-\pi^*)$	86,4	91,6	83,1	92,3
	$^1(n-\pi^*)$	92,2	93,3	89,6	93,4
TS_{ext}	S_0	21,9	24,9	22,7	93,0
	$^3(\pi-\pi^*)$	70,2	72,6	64,8	92,3
	$^3(n-\pi^*)$	78,7	80,3	74,9	92,1
	$^1(n-\pi^*)$	81,6	83,1	76,6	92,8
II	S_0	24,1	27,8	29,2	94,2
	$^3(\pi-\pi^*)$	22,0	23,5	29,5	93,8

^aLas geometrías de estos puntos críticos se muestran en los Anexos 4.8–4.11.

^bCalculado a partir de las frecuencias vibracionales armónicas obtenidas a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d).

A diferencia de lo que sucede en la región de Franck-Condon, el estado excitado de menor energía, tanto en el mínimo de equilibrio como en los estados de transición, es el estado $^3(\pi-\pi^*)$. Por ello, será éste el estado excitado a través del cual transcurrirán las reacciones fotoquímicas de transposición e isomerización, en oposición a lo que pensaban algunos autores experimentales,^{13b} ya que será el que

se poblará con mayor probabilidad al poseer el mínimo de menor energía, y presentar las barreras de reacción más bajas. Estos resultados predicen correctamente la evidencia experimental de que para este compuesto la ruptura externa está favorecida respecto a la ruptura interna del anillo de ciclopropano: a nivel CASPT2(10,9)/cc-pVDZ la reacción de formación del fotoisómero a través del estado $^3(\pi-\pi^*)$ es un proceso sin barrera, pero se explica la presencia del correspondiente fenol como producto minoritario ya que la barrera necesaria para que se produzca la ruptura interna del anillo de ciclopropano a través de esta superficie es de únicamente 2.3 kcal/mol al mismo nivel de teoría. Algo similar ocurre con los estados excitados $^3(n-\pi^*)$ y $^1(n-\pi^*)$, en los que la ruptura externa está muy favorecida frente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano. No obstante, las reacciones fotoquímicas no se llevarán a cabo a través de estas dos superficies ya que sus barreras no pueden competir con las de la superficie del estado $^3(\pi-\pi^*)$, mucho menos energéticas.

A través de la superficie del estado fundamental también se encuentra favorecida la reacción térmica de isomerización, ya que la barrera de energía que se debe superar para que se produzca la ruptura del enlace externo a través de esta superficie es prácticamente la mitad que la necesaria para que se produzca la ruptura del enlace interno del anillo de ciclopropano. Cabe destacar que mientras que en la molécula no sustituida ambos estados de transición se localizaban prácticamente a la misma energía, la inclusión del sustituyente vinil hace disminuir drásticamente la energía del estado de transición correspondiente a la ruptura externa.

En el intermedio derivado de la ruptura interna del anillo de ciclopropano, la estructura II, igual que en la molécula no sustituida, los estados S_0 y T_1 se encuentran prácticamente degenerados con una diferencia de energía de únicamente 0.3 kcal/mol a nivel CASPT2, siendo más estable el estado S_0 .

En cuanto a las geometrías de estos puntos críticos, tanto las estructuras optimizadas en la zona del reactivo como en la zona del intermedio mantienen las mismas características que en la molécula no sustituida para todos los estados estudiados. Las principales variaciones geométricas que se observan con respecto a la molécula no sustituida se muestran principalmente en las geometrías de los estados de transición correspondientes a la ruptura externa del anillo de ciclopropano. En todos ellos, la distancia C_4-C_5 del enlace que se rompe es menor que en el caso de la molécula no sustituida, en especial en el estado de transición en la superficie S_0 en el que esta distancia disminuye de forma notable en 0.244 Å. Una justificación, tanto para la disminución de estas distancias de enlace como para la disminución de las barreras energéticas asociadas a dichos estados de transición, es que el grupo vinil en el C_5 permite la deslocalización del electrón desapareado por lo que se favorece este estado de transición con respecto al de la ruptura del enlace interno. Esta deslocalización se traduce en un alargamiento de la distancia del enlace $C=C$ del grupo vinil junto con una ligera disminución de la distancia de enlace entre los átomos de carbono del grupo vinil y del fragmento bicíclico.

Otra variación geométrica importante con respecto a la molécula no sustituida se produce en las geometrías correspondientes al estado de transición asociado a la ruptura interna del anillo de ciclopropano. A diferencia de la molécula no sustituida, el átomo de oxígeno sale fuera del plano del anillo de ciclopropano 16° y 15° en las estructuras de los estados S_0 y T_1 , y 27° y 26° en la de los estados T_2 y S_1 respectivamente. Esta distorsión más acentuada en los estados de tipo $(n-\pi^*)$ podría explicar la elevada barrera energética asociada a la ruptura del enlace interno en estos estados excitados.

Por último, para poder comprobar la fiabilidad del método ONIOM en el estudio de este tipo de reacciones, con la finalidad de aplicarlo a sistemas mayores como el de la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona, se ha aplicado

este método híbrido en el estudio del derivado con un sustituyente vinil y se han comparado los resultados con los obtenidos a nivel CASSCF. En los cálculos ONIOM, el fragmento de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona se ha calculado a nivel CASSCF(8,7) mientras que el fragmento correspondiente al grupo vinil se ha calculado a nivel B3LYP. Estos resultados se han comparado también con los obtenidos a nivel CASSCF(8,7), en los que se ha excluido el grupo vinil en la definición del espacio activo, con el fin de averiguar cual de las dos últimas aproximaciones proporciona los resultados más próximos a los obtenidos a nivel CASSCF(10,9) que son los que se tomaran como referencia. Los resultados obtenidos a estos tres niveles de cálculo se muestran en la Tabla 4.14, donde se recogen las energías relativas, junto con la corrección ZPVE aplicada, correspondientes a los puntos estacionarios localizados en las PES de los estados S_0 y T_1 tanto en la apertura interna como externa del anillo de ciclopropano.

Se puede observar que, si bien el método híbrido CASSCF(8,7):B3LYP proporciona una descripción cualitativa acertada sobre el tipo de transposición más favorecida en este sistema, así como unos resultados cuantitativos notablemente satisfactorios en la estimación de la barrera correspondiente a la ruptura interna, no ocurre lo mismo con la estimación de la barrera correspondiente a la ruptura externa. Este hecho puede ser debido a que el grupo vinil juega un papel crucial en la descripción del estado de transición asociado a esta transposición, debido a la deslocalización del electrón desapareado por la ruptura sobre el doble enlace C=C tal y como se ha descrito anteriormente, por lo que la no inclusión del fragmento vinílico en el cálculo a nivel CASSCF definido en el método híbrido, conduce a una mala descripción de dichos estados de transición. No obstante, los resultados obtenidos a nivel CASSCF(8,7) excluyendo el fragmento C=C del espacio activo son aún peores. El método ONIOM predice también acertadamente el estado más estable en la estructura del intermedio derivado de la ruptura interna, si bien la

diferencia de energía entre los estados S_0 y T_1 es notoriamente elevada en comparación a la obtenida a nivel CASSCF(10,9).

Tabla 4.14 Energías relativas y correcciones ZPVE consideradas (en kcal/mol) obtenidas a diferentes niveles de cálculo de los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial de los estados S_0 y T_1 tanto en la apertura interna como externa del anillo de ciclopropano en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.

Estructura	CASSCF(8,7) 6-31G(d)		CASSCF(10,9) 6-31G(d)		ONIOM ^a CASSCF(8,7)/B3LYP 6-31G(d)	
	ΔE	ZPVE	ΔE	ZPVE	ΔE	ZPVE
R- S_0	0,0	90,0	0,0	95,7	0,0	89,7
R- T_1	69,7	89,7	66,4	94,4	68,2	87,1
TS _{int} - S_0	41,3	87,9	34,0	92,9	34,3	86,1
TS _{int} - T_1	79,3	88,6	70,9	93,1	71,3	86,4
TS _{ext} - S_0	34,6	86,7	21,9	93,0	16,8	86,7
TS _{ext} - T_1	78,8	87,7	70,2	92,3	67,1	85,8
I1- S_0	14,5	89,2	24,1	94,2	25,1	87,4
I1- T_1	12,9	88,7	22,0	93,8	48,5	87,5

^aLas geometrías de estos puntos críticos se muestran en los Anexos 4.12–4.15.

En los Anexos 4.12–4.15 se muestran las geometrías optimizadas para los estados S_0 y T_1 correspondientes a los diferentes puntos estacionarios localizados a nivel CASSCF(8,7):B3LYP en esta molécula. Al comparar las geometrías obtenidas a este nivel de cálculo con las obtenidas a nivel CASSCF(10,9) se observa una estrecha semejanza en las geometrías correspondientes a reactivos e intermedios en ambos estados. Como era de esperar, las mayores diferencias radican en las distancias de los enlaces que se rompen en los estados de transición de la ruptura externa del anillo de ciclopropano, en las que la distancia de enlace

C_4-C_5 obtenida a nivel CASSCF(8,7):B3LYP es ligeramente menor en las geometrías optimizadas para ambos estados.

Por último, cabe destacar la ventaja de la utilización del método híbrido en relación al coste computacional, ya que los cálculos ONIOM CASSCF(8,7):B3LYP requieren únicamente un 30% del tiempo necesario para realizar el mismo ciclo de optimización en un cálculo a nivel CASSCF(10,9), mientras que a nivel CASSCF(8,7) el tiempo requerido es un 40% del tiempo de cálculo necesario a nivel CASSCF(10,9).

Continuamos la discusión con el segundo derivado estudiado, la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona (ver Esquema 9 (b)). En este sistema, se ha utilizado un espacio activo CASSCF(8,7), el mínimo necesario para unificar los diversos puntos estacionarios localizados en cada una de las diferentes superficies de energía potencial.

En la Tabla 4.15 se muestran las energías de excitación vertical correspondientes a los estados excitados de menor energía, calculadas a diferentes niveles de cálculo. Tal y como sugieren algunos autores experimentales,^{8d,13b,c} el estado excitado $^3(\pi-\pi^*)$ se ve favorecido por la inclusión del sustituyente metoxi en C_3 , de forma que, a diferencia de lo que ocurre en la molécula no sustituida así como en la molécula con un sustituyente vinil en C_5 , a nivel CASSCF es más estable que el estado $^3(n-\pi^*)$ y, aunque a nivel CASPT2(8,7)/cc-pVDZ se invierte esta situación, el estado $^3(\pi-\pi^*)$ sólo es 1.4 kcal/mol más inestable que el estado $^3(n-\pi^*)$ a comparación con la diferencia de energía de 4.2 kcal/mol obtenida al mismo nivel de cálculo en la molécula no sustituida, y de 7.8 kcal/mol obtenida a nivel CASPT2(10,9)/cc-pVDZ en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. El estado excitado $^1(n-\pi^*)$, si bien a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) se encuentra prácticamente degenerado con el estado excitado $^3(n-\pi^*)$, a nivel

CASPT2 se localiza a energías claramente superiores con respecto a los dos estados excitados tripletes.

Tabla 4.15 Energías de excitación verticales (kcal/mol) para los estados excitados de menor energía en la región de Franck-Condon en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona, obtenidos en la geometría optimizada a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d).

Estado	CASSCF(8,7) 6-31G(d)	CASSCF(8,7) cc-pVDZ	CASPT2(8,7) cc-pVDZ
$^3(\pi-\pi^*)$	91,7	91,5	85,5
$^3(n-\pi^*)$	97,1	93,1	84,1
$^1(n-\pi^*)$	99,4	97,9	91,1

Igual que en los anteriores sistemas estudiados, es necesario evaluar las barreras energéticas para la ruptura interna y externa del anillo de ciclopropano sobre cada una de las superficies de energía potencial con el fin de determinar tanto el estado reactivo como la reacción fotoquímica más favorecida. En la Tabla 4.16 se muestran las energías relativas, junto con la corrección ZPVE aplicada, de los puntos estacionarios localizados en las PES del estado fundamental y de los estados excitados S_1 , T_1 y T_2 tanto para la reacción de apertura interna del anillo de ciclopropano, $R \rightarrow TS_{int} \rightarrow I1$, como para la apertura externa, $R \rightarrow TS_{ext} \rightarrow R'$ en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Tal y como sucede en las otras dos moléculas estudiadas hasta el momento, el estado excitado de menor energía es el estado $^3(\pi-\pi^*)$ en todas las zonas de las superficies de energía potencial exploradas, tanto a nivel CASSCF como a nivel CASPT2, por lo que se puede considerar que el estado excitado a través del cual transcurrirá la reacción fotoquímica será el $^3(\pi-\pi^*)$ igual que en los anteriores sistemas. Asimismo estos resultados predicen correctamente la evidencia experimental de que la ruptura interna está favorecida respecto a la ruptura externa del anillo de ciclopropano

gracias a la inclusión del grupo metoxi en la posición C₃. En la superficie de energía potencial del estado $^3(\pi-\pi^*)$ se ha calculado que, a nivel CASPT2(8,7)/cc-pVDZ, la barrera asociada a la transposición hacia la formación del producto fenólico requiere 2.9 kcal/mol, a diferencia de las 5.3 kcal/mol necesarias para superar la barrera asociada a la ruptura del enlace externo del anillo de ciclopropano. La pequeña diferencia de las energías de ambas barreras explicaría la observación experimental de encontrar el correspondiente fenol como producto mayoritario, mientras que el fotoisómero correspondiente se obtiene de manera muy minoritaria. Las reacciones de transposición e isomerización a través de los estados excitados de tipo $(n-\pi^*)$ se encuentran desfavorecidas por tener barreras energéticas más altas, por lo que no se pueden considerar como estados reactivos competitivos con el estado excitado $^3(\pi-\pi^*)$. De las reacciones térmicas a través de la superficie del estado fundamental también se encuentra ligeramente favorecida la de formación del isómero, si bien la diferencia de energía de 3.6 kcal/mol con la barrera de ruptura del enlace interno es demasiado pequeña como para descartar que se produzca también la reacción de transposición. Cabe destacar que dichas barreras energéticas son del mismo orden de magnitud que las obtenidas en la molécula no sustituida, por lo que el estado fundamental apenas se muestra afectado por la inclusión del grupo metoxi en la molécula.

En el intermedio de reacción derivado de la ruptura interna del anillo de ciclopropano, la estructura II, igual que sucedía en los anteriores sistemas estudiados, los estados S₀ y T₁ están prácticamente degenerados, ya que la diferencia de energía entre ellos es de 1.7 kcal/mol a nivel CASPT2(8,7)/cc-pVDZ, siendo el estado S₀ el que presenta una estructura más estable en esta región.

En los Anexos 4.16–4.19 se muestran las geometrías optimizadas para el estado fundamental y para los estados excitados T₁, T₂ y S₁ de los diferentes puntos estacionarios localizados en este sistema. Al comparar las diferentes geometrías obtenidas en este sistema con las de la molécula no sustituida, se puede observar

que se mantienen las mismas características para todos los estados estudiados. La única diferencia apreciable radica una vez más en las distancias del enlace que se rompe en cada uno de los estados de transición calculados. De forma generalizada, en el sistema con un grupo metoxi en C₃ se observa un ligero aumento de la distancia del enlace C₄-C₆ en los estados de transición correspondientes a la ruptura del enlace interno del anillo de ciclopropano, mientras que la distancia del enlace C₄-C₅ se muestra levemente disminuida en los estados de transición correspondientes a la ruptura del enlace externo del anillo de ciclopropano, en comparación con la molécula no sustituida.

Tabla 4.16 Energías relativas y correcciones ZPVE (kcal/mol) obtenidas a diferentes niveles de cálculo de los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial del estado fundamental y de los estados T₁, T₂ y S₁ en la apertura interna y externa del anillo de ciclopropano en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.

Estructura ^a	Estado	CASSCF(8,7) 6-31G(d)	CASSCF(8,7) cc-pVDZ	CASPT2(8,7) cc-pVDZ	ZPVE
R	S ₀	0,0	0,0	0,0	91,6
	³ (π-π*)	63,4	63,4	64,4	89,9
	³ (n-π*)	78,3	71,3	72,0	89,4
	¹ (n-π*)	93,1	76,2	76,5	89,9
TS _{int}	S ₀	38,6	32,7	42,0	87,9
	³ (π-π*)	74,9	69,6	67,3	88,6
	³ (n-π*)	92,6	85,1	84,6	87,9
	¹ (n-π*)	92,6	85,4	82,7	88,2
TS _{ext}	S ₀	38,6	31,7	38,4	86,7
	³ (π-π*)	78,6	71,9	69,7	87,7
	³ (n-π*)	83,2	82,4	83,9	87,2
	¹ (n-π*)	92,3	85,1	84,6	87,4
II	S ₀	28,0	22,6	27,8	89,1
	³ (π-π*)	26,6	18,8	29,5	88,8

^aLas geometrías de estos puntos críticos se muestran en los Anexos 4.16–4.19.

Por último, tal y como se ha realizado en la molécula 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona, se han comparado los resultados anteriormente mencionados con los obtenidos mediante el método ONIOM, en los que el fragmento de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona se ha calculado a nivel CASSCF(8,7) mientras que el fragmento metoxi se ha calculado a nivel B3LYP. En este caso, estos resultados se han comparado con los obtenidos a nivel CASSCF(8,7) y a nivel CASPT2. Los resultados obtenidos a estos tres niveles de cálculo se muestran en la Tabla 4.17, donde se recogen las energías relativas, junto con la corrección ZPVE aplicada, correspondientes a los puntos estacionarios localizados en las PES de los estados S_0 y T_1 tanto en la apertura interna como externa del anillo de ciclopropano.

Tabla 4.17 Energías relativas y correcciones ZPVE (kcal/mol) obtenidas a diferentes niveles de cálculo de los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial de los estados S_0 y T_1 para la apertura interna y externa del anillo de ciclopropano en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.

Estructura	CASSCF(8,7) cc-pVDZ		CASPT2(8,7) cc-pVDZ		ONIOM ^a CASSCF(8,7)/B3LYP cc-pVDZ	
	ΔE	ZPVE	ΔE	ZPVE	ΔE	ZPVE
R- S_0	0,0	91,6	0,0	91,6	0,0	89,7
R- T_1	63,4	89,9	64,4	89,9	65,6	88,0
TS _{int} - S_0	32,7	87,9	42,0	87,9	35,5	86,1
TS _{int} - T_1	69,6	88,6	67,3	88,6	72,8	86,7
TS _{ext} - S_0	31,7	86,7	38,4	86,7	33,6	84,5
TS _{ext} - T_1	71,9	87,7	69,7	87,7	75,9	85,7
I1- S_0	22,6	89,1	27,8	89,1	24,7	87,1
I1- T_1	18,8	88,8	29,5	88,8	23,7	86,8

^aLas geometrías de estos puntos críticos se muestran en los Anexos 4.20–4.23.

En primer lugar, se puede observar que los resultados obtenidos a nivel CASSCF(8,7):B3LYP/cc-pVDZ de las barreras energéticas para la ruptura interna

y externa a través de la superficie del estado fundamental se aproximan satisfactoriamente a los resultados obtenidos a nivel CASPT2(8,7)/cc-pVDZ, en mayor medida que los resultados obtenidos a nivel CASSCF(8,7)/cc-pVDZ. No obstante, si bien a nivel CASSCF(8,7):B3LYP/cc-pVDZ se predice correctamente la reacción fotoquímica más favorable en este sistema a través de la superficie T_1 , las barreras energéticas asociadas a ambos procesos se encuentran ligeramente sobreestimadas. De hecho, los valores obtenidos a nivel CASSCF(8,7) se aproximan más a los resultados obtenidos a nivel CASPT2 que los resultados obtenidos a nivel CASSCF(8,7):B3LYP.

Cabe también destacar que, aunque el método ONIOM a nivel CASSCF(8,7):B3LYP no predice correctamente el estado más estable en la región del intermedio derivado de la ruptura del enlace interno, la diferencia de energía entre los estados S_0 y T_1 calculada con este método híbrido se ajusta mejor que la obtenida a nivel CASSCF a la calculada a nivel CASPT2.

En los Anexos 4.20–4.23 se muestran las geometrías optimizadas para los estados S_0 y T_1 correspondientes a los diferentes puntos estacionarios localizados a nivel CASSCF(8,7):B3LYP en esta molécula. Al comparar las geometrías obtenidas a este nivel de cálculo con las obtenidas a nivel CASSCF(8,7) se observa una gran similitud entre ellas, aunque se aprecia una ligera disminución de la distancia del enlace C_4-C_6 en los estados de transición correspondientes a la ruptura del enlace interno. Pero la diferencia más significativa en todas las geometrías obtenidas con este método híbrido en comparación con las optimizadas a nivel CASSCF, radica en la distancia de enlace entre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono del grupo metoxi. A nivel CASSCF(8,7):B3LYP se aprecia un aumento de esta distancia de enlace en 0.02 \AA en todas las geometrías obtenidas, con la consecuente disminución, en la mayoría de los casos, de la distancia de enlace entre el átomo de oxígeno del grupo metoxi y el átomo de carbono del anillo al que se encuentra unido.

Finalmente, y después de los ensayos realizados en los dos sistemas sustituidos, se ha llevado a cabo un estudio a nivel CASSCF(8,7)/B3LYP en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona, ya que ella y sus derivados son los sistemas más estudiados por los autores experimentales^{8,11a-e,12} pero se revela como un sistema inabordable a nivel CASSCF. Se ha calculado el fragmento de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona a nivel CASSCF(8,7) mientras que los dos sustituyentes fenilos se han calculado a nivel B3LYP. Si bien no se espera obtener resultados cuantitativos mediante la utilización de este método, es de esperar que los resultados obtenidos predigan correctamente la reacción fotoquímica más favorable en este sistema, tal y como sucede en los anteriores sistemas estudiados.

Los resultados obtenidos a nivel CASSCF(8,7)/B3LYP se muestran en la Tabla 4.17, donde se recogen las energías relativas, junto con la corrección ZPVE aplicada, correspondientes a los puntos estacionarios localizados en las PES de los estados S_0 y T_1 tanto en la apertura interna como externa del anillo de ciclopropano en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.

La reacción térmica a través de la superficie del estado fundamental se encuentra notablemente favorecida hacia la formación del fotoisómero, ya que la barrera energética que se debe superar para que produzca la ruptura del enlace externo es prácticamente la mitad que la necesaria para que se produzca la ruptura del enlace interno del anillo de ciclopropano. Este hecho concuerda con los resultados experimentales que predicen la reacción de formación del isómero como la más favorable en este tipo de sistemas. Cabe destacar que dichas barreras energéticas son del mismo orden de magnitud que las obtenidas en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.

De la misma forma, en la superficie T_1 la reacción más favorecida es la de formación del fotoisómero. Estos resultados se ajustan a la observación experimental de que sustituyentes del tipo alqueno, altamente ricos en electrones, en la posición C_5 protegen la ruptura del enlace interno del anillo de ciclopropano,

favoreciendo así la formación del fotoisómero correspondiente. En cualquier caso, las barreras calculadas de 10.1 kcal/mol y 16.1 kcal/mol para las rupturas externa e interna respectivamente, que parecen demasiado elevadas como para que puedan ser fácilmente superadas fotoquímicamente, no pueden considerarse como resultados cuantitativos ya que, tal y como se ha visto anteriormente, su concordancia con métodos más precisos es únicamente cualitativa.

Tabla 4.17 Energías relativas y correcciones ZPVE (kcal/mol) obtenidas a diferentes niveles de cálculo de los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial de los estados S_0 y T_1 para la apertura interna y externa del anillo de ciclopropano en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.

Estructura ^a	ONIOM	ONIOM ^b	ZPVE ^c
	CASSCF(8,7)/B3LYP 6-31G(d)	CASSCF(8,7)/B3LYP cc-pVDZ	
R- S_0	0,0	0,0	170,3
R- T_1	66,6	66,6	168,0
TS _{int} - S_0	46,2	45,6	166,5
TS _{int} - T_1	83,1	82,7	166,7
TS _{ext} - S_0	26,0	25,7	168,1
TS _{ext} - T_1	76,9	76,7	166,4
I1- S_0	42,5	42,7	167,6
I1- T_1	37,4	37,0	167,5

^aLas geometrías de estos puntos críticos se muestran en los Anexos 4.24–4.27.

^bCalculado en las geometrías optimizadas a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d)

^cCalculado a partir de las frecuencias vibracionales armónicas obtenidas a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d)

En lo que concierne al intermedio de reacción derivado de la apertura del enlace interno, el método híbrido predice el estado T_1 como el más favorable en esta zona, igual que sucede en los diferentes sistemas estudiados a este nivel de cálculo. Sin embargo, en este caso la energía asociada a este intermedio en la

superficie S_0 parece encontrarse sobreestimada en mayor medida que en el resto de sistemas estudiados, ya que en este compuesto la diferencia de energía entre la estructura $I1-S_0$ y el estado de transición del cual deriva, el $TS_{int}-S_0$, es de únicamente 2.9 kcal/mol, a diferencia de las 20 kcal/mol aproximadamente que se calculaba en el resto de sistemas estudiados.

En los Anexos 4.24–4.27 se muestran las geometrías optimizadas para los estados S_0 y T_1 correspondientes a los diferentes puntos estacionarios localizados a nivel CASSCF(8,7):B3LYP en esta molécula. Los parámetros geométricos obtenidos en el fragmento de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona se asemejan en gran medida a los obtenidos en el resto de sistemas calculados. En este caso, las distancias de enlace C_4-C_5 en los estados de transición correspondientes a la ruptura del enlace interno del anillo de ciclopropano, son ligeramente inferiores a las obtenidas al mismo nivel de cálculo en la molécula con el grupo vinil como sustituyente en C_5 , en especial en la estructura $TS_{ext}-T_1$, en la que la distancia del enlace C_4-C_5 que se rompe es de tan solo 1.690 Å, la más pequeña calculada hasta el momento en un estado de transición de este tipo.

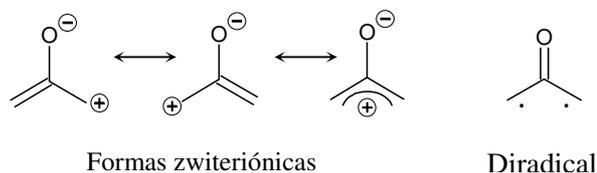
Por último, cabe destacar la ventaja que confiere la utilización de este método híbrido en la evaluación de la estructura tridimensional de la molécula. En todas las geometrías estudiadas los dos fragmentos fenilos se disponen en el espacio en posición perpendicular respectivamente. Esta orientación coincide con estudio teórico realizado recientemente sobre la direccionalidad de la interacción π/π en el dímero de benceno, en el que se ha determinado que la disposición perpendicular de estos dos fragmentos está más favorecida que la disposición paralela de los mismos.³⁶

4.7 Influencia de los sustituyentes y del disolvente en la naturaleza del intermedio de la transposición de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas.

Tal y como se ha visto en el apartado 4.3, la reacción de transposición de la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona a fenol tiene lugar a través de un mecanismo por pasos, mediante la ruptura del enlace interno del anillo de ciclopropano que conduce a la formación de un intermedio singlete de tipo diradical (ver Figura 4.2). La naturaleza diradicalaria de este intermedio está en contradicción con las evidencias experimentales que apuntan que el carácter de este intermedio es zwitteriónico. Esta discusión no se limita a la reacción aquí estudiada, sino que es un ejemplo más de la controversia sobre la naturaleza de compuestos con grupos oxialfílicos.^{8,11}

El interés en estos compuestos se ha acentuado en la última década ya que se han propuesto como intermedios reactivos en un amplio rango de reacciones orgánicas y biológicas incluyendo la transposición de óxidos de 1,2-propadieno,³⁷ reacciones de isomerización y cicloadición de ciclopropanonas,³⁸ eliminación reductiva de R,R'-dibromocetonas³⁹ y reacciones fotoquímicas de dienonas de conjugación cruzada.^{11g,40} Los estudios realizados recientemente sobre este tipo de compuestos, tanto teóricos como experimentales, se han centrado principalmente en aclarar el carácter electrónico, singlete o triplete, del estado fundamental así como la naturaleza diradical o zwitteriónica de la subestructura oxialfílica de estos intermedios (Esquema 10), mediante la determinación de la diferencia de energía con sus correspondientes ciclopropanonas,⁴¹ tratando de observar directamente un compuesto oxialfílico⁴² y utilizando estos intermedios para el desarrollo de nuevas transformaciones sintéticas.⁴³ Diferentes estudios teóricos realizados en sistemas parecidos al nuestro proponen un intermedio de tipo diradicaloide con el enlace C=O ligeramente polarizado,⁴⁴ sin embargo diversos autores experimentales

Esquema 10:

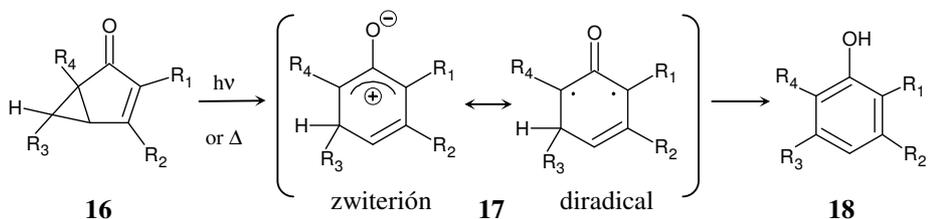


sugieren un intermedio de tipo zwitteriónico,^{5,11a,13} basándose principalmente en su captura nucleófila,^{12,45} por lo que la polémica sigue abierta.

Existen diversas razones que pueden explicar el desacuerdo de nuestro resultado anterior respecto al carácter electrónico del intermedio oxalílico de nuestra reacción con respecto a las evidencias experimentales. En primer lugar, está la ausencia de sustituyentes, en el caso estudiado en el apartado 4.3, que permitan estabilizar el oxalilil zwitteriónico. De hecho, en la mayor parte de los trabajos experimentales en los que la existencia del intermedio de reacción zwitteriónico parece indudable, las biciclo[3.1.0]hexenonas estudiadas poseían derivados fenílicos u otros sustituyentes con fuerte carácter de donores π en la posición C_5 (ver Esquema 5 para la numeración), por lo que parece aconsejable tener en cuenta estos sustituyentes alquenos ricos en electrones, ya que pueden estabilizar fuertemente los sistemas zwitteriónicos. En segundo lugar, es importante evaluar el efecto del disolvente en este tipo de estructuras, debido a que las interacciones soluto-solvente pueden modificar la geometría, la estructura electrónica y el momento dipolar de un soluto. Además, un disolvente polar favorecerá la existencia del intermedio zwitteriónico, ya que el proceso de solvatación estabilizará esta estructura polar.

Por estas razones, se ha considerado necesario realizar un estudio a alto nivel de teoría sobre la influencia de diferentes tipos de sustituyentes y el efecto del medio de reacción sobre la naturaleza de este intermedio, con el fin de reproducir mejor las condiciones experimentales en los cálculos teóricos y estar más seguros

Esquema 11:



(a) R₁= R₂= R₃= R₄=H

(b) R₁= CH₃ y R₂= R₃= R₄=H

(c) R₂= OCH₃ y R₁= R₃= R₄=H

(d) R₄= C₂H₃ y R₁= R₂= R₃=H

(e) R₃= C₂H₃ y R₁= R₂= R₄=H

(f) R₃= fenil y R₁= R₂= R₄=H

de la validez de nuestras conclusiones. Para ello, se han llevado a cabo cálculos CASSCF combinados con la inclusión del medio de reacción, en intermedios derivados de distintas biciclohexenonas sustituidas. De este modo, se han estudiado una serie de compuestos constituida por seis diferentes ciclohexenonas. Tal y como se muestra en el Esquema 11, el sistema más simple es la ciclohexenona sin sustituyentes, compuesto **17a**. Se han considerado también otros sistemas, en los que se ha incluido un sustituyente metil o vinil en C₂ y C₆ respectivamente, compuestos **17b** y **17d**, para ver si es posible que estos grupos puedan estabilizar el intermedio zwitteriónico mediante una deslocalización de la carga positiva que algunos autores proponen que se encuentra localizada en uno de los átomos adyacentes al grupo carbonil.^{8a,11a,13c,46} También se ha considerado el derivado con un grupo metoxi en C₃, compuesto **17c**, ya que, como ya se ha comentado en el apartado anterior, este grupo favorece la ruptura del enlace interno del anillo de ciclopropano.^{8d,13b,c} Por el contrario, un sustituyente vinil en C₅, compuesto **17e**, parece proteger esta ruptura por lo que también se ha incluido en este estudio a modo de comparación.^{13d} Finalmente, aunque el intermedio zwitteriónico sustentado por Zimmerman y Schuster^{11a} incluía dos grupos feniles en C₅, el sistema más grande estudiado incluye un solo grupo fenil en C₅, compuesto **17f**. La limitación

de este estudio viene dada por los requisitos computacionales del método empleado, ya que el aumento del espacio activo es el factor principal en el incremento del coste computacional. El cálculo con un único sustituyente fenil, que requiere de un espacio activo mínimo de 12 electrones en 12 orbitales en un sistema de 23 átomos, hace que nos encontremos en el límite de nuestras capacidades computacionales. No obstante, tal y como se verá a continuación, esta serie de compuestos es suficiente para elucidar el papel que, tanto los sustituyentes como la solvatación, juegan sobre la naturaleza del intermedio oxialílico que proviene de la reacción estudiada anteriormente.

La influencia del disolvente sobre la naturaleza de estos intermedios así como en su estabilización se ha evaluado con el método PCM sin utilizar ninguna compensación de cargas. La inclusión de moléculas discretas de disolvente en el estudio *ab initio* podría ser necesaria para la descripción correcta de la interacción soluto-disolvente pero, si el efecto producido por estas moléculas es prácticamente despreciable, la consecuencia será un aumento innecesario de los tiempos de cálculo y una mayor dificultad de llevarlos a cabo. Es conveniente, por tanto, establecer con precaución las características de los cálculos a realizar para mantenerlos dentro de los límites de la viabilidad. Por las razones que se explicaron en el capítulo 3, el disolvente que se ha utilizado en este estudio ha sido el agua, con una constante dieléctrica de 78.39, a pesar de no ser el más habitual en los estudios experimentales. Cuando ha sido necesario, se ha incluido una molécula definida de forma explícita cercana al átomo de oxígeno carbonilo.

Las estructuras electrónicas VB se han determinado a partir de los resultados de los cálculos de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden P_{ij} y los elementos diagonales de la matriz de densidad electrónica.

a) Naturaleza de los intermedios en fase gas.

Se ha estudiado el sistema más simple, **17a**, de forma más extensa para determinar que zonas de las superficies de energía potencial son significativas para determinar la naturaleza del intermedio de reacción de interés. Para comprobar si las conclusiones de esta investigación se pueden extender a otros derivados, se ha llevado a cabo el mismo análisis para el compuesto con un sustituyente vinil en C₅, el compuesto **17e**. En el resto de sistemas considerados, nos hemos limitado a analizar las estructuras que han demostrado ser cruciales para este estudio.

Como se ha dicho anteriormente, el único intermedio localizado en la superficie del estado fundamental para el derivado sin sustituyentes, el compuesto **17a**, muestra una estructura de tipo diradical, muy similar a otros intermedios oxialílicos descritos en otros estudios teóricos.^{5d,10,45} La Figura 4.11(a) recoge los parámetros geométricos de esta estructura junto con el esquema de su distribución electrónica en la terminología del lenguaje VB obtenida a partir de los valores de los elementos P_{ij} y de la matriz de densidad monoeléctrica que se muestran en la Figura 4.11(b). Con estos resultados cuantitativos se confirma la descripción cualitativa determinada anteriormente para este compuesto. El valor P_{O-C1} de 0.494 esta de acuerdo con el carácter de doble enlace asignado al grupo carbonilo. También, el hecho de que la densidad electrónica total π sobre el átomo de oxígeno sea de 3.32, hace que este átomo posea una carga neta de -0.32 , en sorprendente acuerdo con la carga de Mulliken obtenida anteriormente. La carga positiva está localizada principalmente sobre el átomo de carbono C₁ enlazado al átomo de oxígeno, (+0.19), pero el resto de ella se encuentra más deslocalizada sobre el anillo que lo que lo estaba en la descripción de Mulliken.

Se ha localizado otra estructura estable en la zona de este intermedio correspondiente a un mínimo en la superficie de energía potencial del primer estado excitado singlete. Los parámetros geométricos junto con las distribuciones

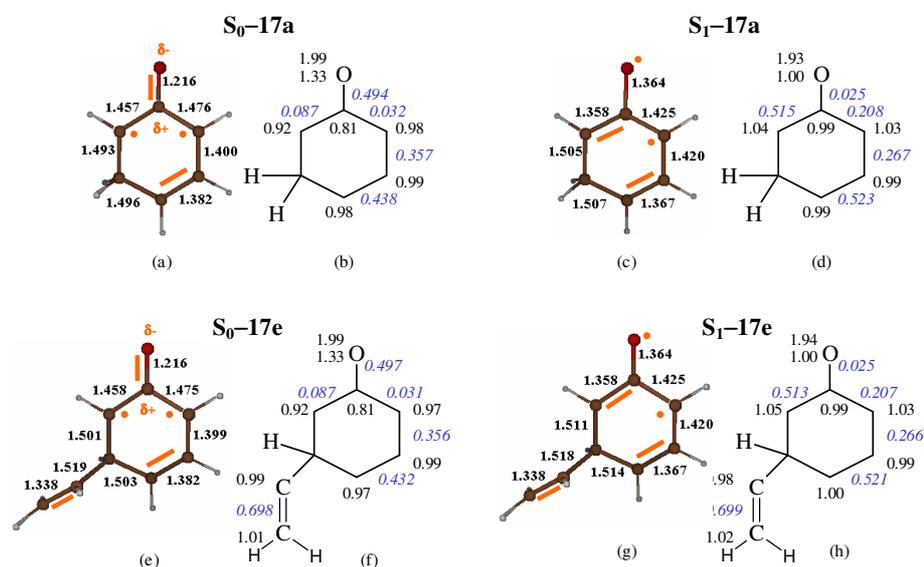


Figura 4.11 Geometrías, estructuras electrónicas (en naranja), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva, azul) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en negro) de los estados S_0 y S_1 obtenidos para los compuestos 17a y 17e en fase gas. Todas las distancias están expresadas en Å.

electrónicas VB se encuentran representados en la Figura 4.11(c). En este caso, la distancia de enlace C–O es de 1.364 Å, característica de un enlace simple, hipótesis confirmada por el valor P_{O-C1} de 0.025 tal y como se muestra en la Figura 4.11(d). Los valores de densidad electrónica de la Figura 4.11(d), muestran que la ocupación de los orbitales π y n del átomo de oxígeno son 1.00 y 1.93 respectivamente, indicando que la superficie S_1 corresponde, en esta geometría, a un estado $^1(n-\pi^*)$. Consecuentemente, no se puede considerar este intermedio como un zwitterión sino como un diradical con enlace simple en el grupo carbonilo que impide la posible polarización a nivel π . La minúscula carga positiva atribuida al átomo de oxígeno, que se deriva de la ocupación de los orbitales π y n, debe ser compensada con una fuerte polarización del enlace σ del carbonil.

Este mínimo en la superficie del estado fundamental es 23.7 kcal/mol más estable que el mínimo localizado en la superficie S_1 (Tabla 4.18), pero en esta última geometría las superficies S_0 y S_1 se encuentran prácticamente degeneradas, ya que el estado fundamental se localiza a únicamente 4 kcal/mol por debajo del estado ${}^1(n-\pi^*)$. De hecho, se ha localizado una intersección cónica en las proximidades del intermedio S_1 cuyos parámetros geométricos y electrónicos se encuentran representados en el Anexo 4.28. Esta intersección cónica se asemeja en gran medida al intermedio localizado en la superficie ${}^1(n-\pi^*)$, tal y como es de esperar ya que se localiza únicamente a 0.3 kcal/mol por encima de esta estructura. Como se vio en el apartado 4.3, la reacción fotoquímica de ruptura del enlace interno del anillo de ciclopropano en las biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas estudiadas no se produce a través de la superficie del estado S_1 por lo que ni el mínimo ni la intersección cónica encontradas en la zona del intermedio sobre esta superficie son de interés para este estudio.

Tabla 4.18 Energías relativas (kcal/mol) y momentos dipolares (Debyes) de los intermedios correspondientes a los estados S_0 y S_1 obtenidos en los compuestos **17a** y **17e** en fase gas.

Compuesto	Estado	Intermedio S_0		Intermedio S_1	
		ΔE	μ	ΔE	μ
17a ^a	S_0	0.0	4.1	19.3	3.9
	S_1	64.5	2.5	23.7	1.7
17e ^b	S_0	0.0	4.0	19.1	3.7
	S_1	44.5	1.0	22.7	1.7

^aResultados obtenidos a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d). Ver Figura 4.11.

^bResultados obtenidos a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d). Ver Figura 4.11.

Se ha realizado un estudio análogo sobre el intermedio con un sustituyente de tipo vinil en C₅, el compuesto **17e**. Tal y como se muestra en la Figura 4.11(e), el intermedio localizado en la superficie del estado fundamental para este compuesto, muestra prácticamente los mismos parámetros geométricos y las mismas características electrónicas en el fragmento de ciclohexenona que los obtenidos para el compuesto **17a**. El sustituyente vinil en C₅ únicamente hace incrementar ligeramente la distancia del enlace C₅-C₆, pero no varían de forma apreciable los valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden ni de la matriz de densidad monoeléctrica que se muestran en la Figura 4.11(g), a pesar de ser un grupo sustituyente electrónicamente rico. Lo mismo ocurre con el intermedio localizado en la superficie S₁. Éste apenas difiere de su análogo en el compuesto **17a**. En este caso, este intermedio S₁ es 22.7 kcal/mol menos estable que el intermedio localizado en la superficie S₀ aunque, de la misma forma que en el compuesto **17a**, en la geometría del mínimo S₁ los dos estados se separan sólo unas 4 kcal/mol. También se localiza una intersección cónica entre los estados S₀ y S₁ en las cercanías del intermedio S₁ que se localiza a menos de 0.1 kcal/mol por encima de esta estructura (ver Anexo 4.28), que como en el caso anterior, no es relevante para este estudio.

La similitud de entre los resultados obtenidos para los compuestos **17a** y **17e** hace pensar que los sustituyentes no cambian apreciablemente las características o las energías del intermedio ¹(n-π*), por lo que para el resto de compuestos de la serie se ha centrado la atención exclusivamente en los intermedios que se localizan en la superficie S₀. Las geometrías, distribuciones electrónicas VB y los valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden junto con los de la matriz de densidad monoeléctrica, para los compuestos **17b-f** se recogen en la Figura 4.12.

De nuevo, no se aprecia ninguna variación significativa respecto a las características geométricas o electrónicas de un compuesto a otro: la variación

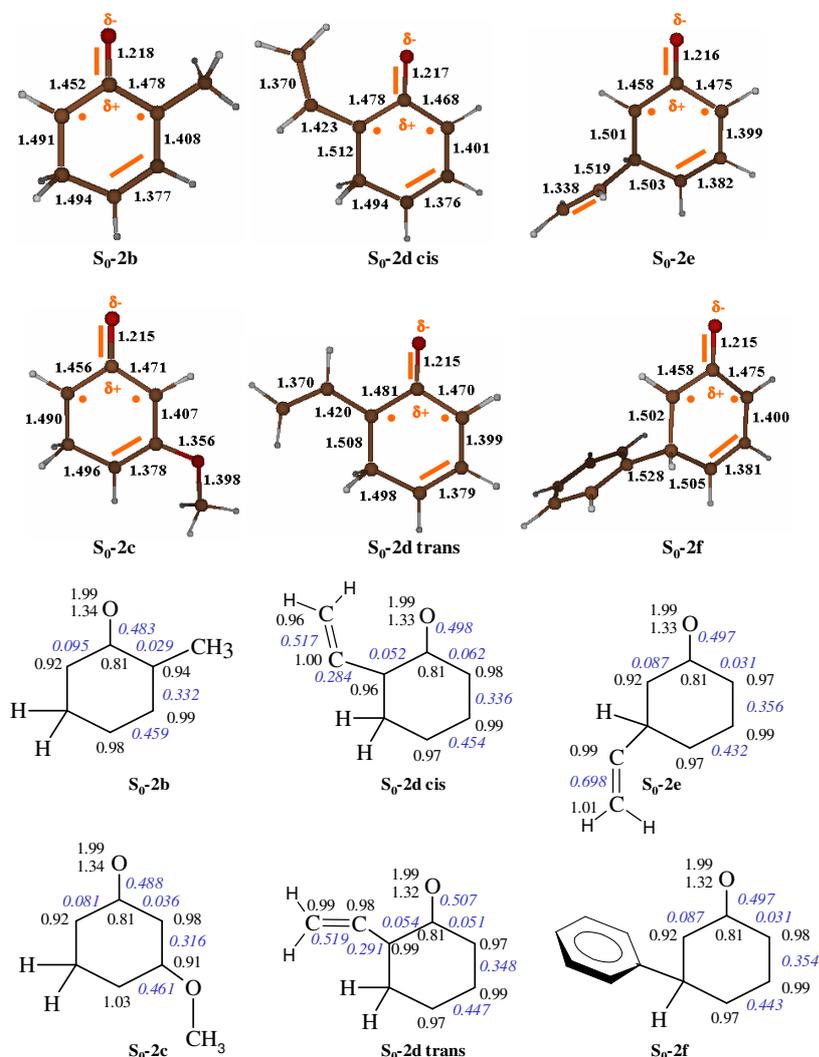


Figura 4.12 Geometrías, estructuras electrónicas (en naranja), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva, azul) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en negro) del estado S₀ obtenidos para los compuestos 2a-f en fase gas. Todas las distancias están expresadas en Å.

máxima de distancias de enlace es menor de 0.01 Å, los elementos P_{ij} varían en menos de 0.04, y la mayor variación respecto a las densidades electrónicas es de 0.08 sobre el átomo de carbono que está unido a un grupo sustituyente. De este

modo, se confirma la hipótesis de que los sustituyentes no influyen apreciablemente sobre las características de estos intermedios de reacción.

Se puede concluir, por tanto, que el intermedio generado en la reacción de transposición de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas a 2,4-ciclohexadienonas en fase gas, es de tipo diradical con el enlace C=O ligeramente polarizado, independientemente del tipo de sustituyentes en la molécula.

b) Naturaleza de los intermedios en un medio polar.

Tal y como se dijo anteriormente, el método escogido en este trabajo para incluir el efecto del disolvente es el modelo PCM, donde el disolvente es tratado como un continuo caracterizado por una constante dieléctrica, mientras que el sistema a calcular mediante el método CASSCF está formado bien por una simple molécula de soluto o por un *clúster* que incluye algunas moléculas de disolvente. Para comprobar si en nuestro caso es necesario considerar explícitamente moléculas de disolvente, se han realizado en primer lugar una serie de cálculos a modo de prospección en el compuesto más simple, el intermedio **17a**, para comparar los resultados obtenidos cuando se tiene en cuenta el disolvente sólo como un dieléctrico continuo, con los obtenidos cuando se considera explícitamente también una molécula de disolvente. El disolvente considerado es el agua.

Cuando se tiene en cuenta el efecto del disolvente, como un continuo, se localizan dos intermedios diferentes en la superficie del estado S_0 . Las geometrías junto con las estructuras electrónicas VB se muestran en las Figuras 4.13(a) y 4.13(c), mientras que los valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden y de la matriz de densidad monoeléctrica se muestran en las Figuras 4.13(b) y 4.13(d). La estructura que se muestra en la Figura 4.13(a) es

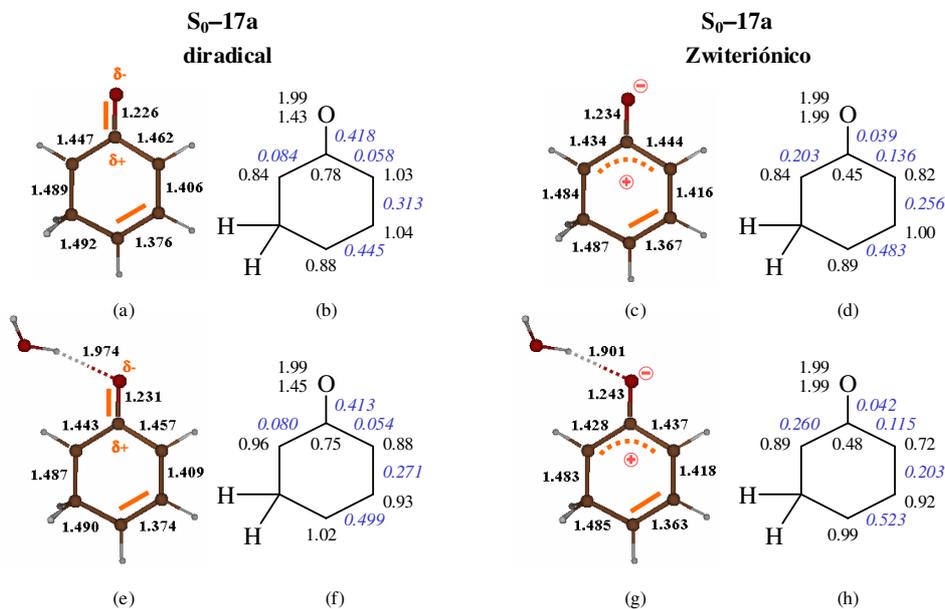


Figura 4.13 Geometrías, estructuras electrónicas VB (en naranja), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva, azul) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en negro) del estado S₀ obtenidos para el compuesto 2a en disolución. Todas las distancias están expresadas en Å.

similar a la del intermedio diradical localizado en fase gas. La corta distancia del enlace carbonil junto con el gran acoplamiento de espín, $P_{O-C1}=0.418$, y la carga neta de -0.43 sobre el átomo de oxígeno, indican la presencia de un doble enlace C=O con un grado de polarización superior al que se encontraba en fase gas. En contrapartida, el mínimo representado en la Figura 4.13(c), aunque también presenta una distancia de enlace carbonil corta, tiene un valor de P_{O-C1} de 0.039, lo que indica que no existe un doble enlace entre estos dos átomos. De hecho, la matriz de densidad monoeléctrica muestra una carga neta de -0.99 sobre el átomo de oxígeno, por lo que en realidad esta estructura corresponde a un intermedio zwitteriónico. La carga positiva se localiza principalmente sobre el átomo C₁ ($+0.45$), aunque los átomos de carbono 2, 4 y 6 también soportan parte de

ella. Esta estructura presenta un doble enlace deslocalizado en el anillo entre los átomos C₆, C₁, C₂ y C₃, y un doble enlace bien localizado entre C₃ y C₄.

Las diferencias de energía y los momentos dipolares para estas estructuras se recogen en la Tabla 4.19. Como es de esperar, el intermedio zwitteriónico muestra un momento dipolar mucho mayor que el del intermedio diradical. En cuanto a las energías, el intermedio diradical es 12.1 kcal/mol más estable que el zwitteriónico, por lo que finalmente, aunque la presencia del disolvente induzca a la formación de la especie zwitteriónica, su mínimo no será poblado ya que se encuentra termodinámicamente desfavorecido respecto al del diradical. También se ha localizado el intermedio en la superficie S₁ en disolución con la intención de comprobar si bajo solvatación esta estructura continua presentado las mismas características que en fase gas. La geometría y la estructura electrónica VB para este intermedio apenas varían en disolución (ver Anexo 4.29). Además, esta estructura es 28.9 kcal/mol menos estable que el intermedio diradical localizado en la superficie S₀, ligeramente más inestable que en fase gas, por lo que se puede asumir que incluso en disolución el camino de reacción a través de la superficie S₁ no será competitivo con el del estado fundamental.

Cuando se incluye una molécula de disolvente de forma explícita y se relaja el clúster en el medio continuo del disolvente, los mínimos obtenidos son bastante similares a los obtenidos en el cálculo anterior (ver Figura 4.13(e) y 4.13(g)). Tanto en la estructura diradical como en la zwitteriónica, la molécula de agua se sitúa en la orientación esperada, con uno de los átomos de hidrógeno cercano al átomo de oxígeno del grupo carbonil, formando un enlace de hidrógeno. La distancia entre ellos es ligeramente inferior en la estructura zwitteriónica debido a la mayor carga negativa sobre el átomo de oxígeno del grupo carbonil. La diferencia de energía entre estos dos intermedios se reduce muy ligeramente a 11.0 kcal/mol, de forma que el intermedio diradical continúa siendo el más estable.

Tabla 4.19 Energías relativas (kcal/mol) y momentos dipolares (Debyes) de los intermedios diradical y zwitteriónico, localizados en la superficie de energía potencial S_0 obtenidos en los compuestos **17a–f** en disolución.

Compuesto	μ diradical	μ zwitteriónico	ΔE (diradical-zwitteriónico)
17a ^a	5.9	7.6	12.1
17a+H₂O ^a	7.5	9.3	11.0
17b ^a	5.7	7.3	11.6
17c ^a	7.5	9.0	11.5
17d_{cis} ^b	5.2	7.0	11.2
17d_{trans} ^b	5.4	6.7	14.3
17e ^b	5.4	8.5	14.7
17f ^c	5.9	7.6	-5.5

^aResultados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d).^bResultados a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d).^cResultados a nivel CASSCF(14,13)/6-31G(d).

Consideremos ahora los cambios producidos en el soluto por la interacción con la molécula de disolvente, comparando los resultados que se muestran en la Figura 4.13(e) a (h), con los obtenidos previamente (Figura 4.13(a) a (d)). Los parámetros geométricos y electrónicos de la molécula de soluto apenas difieren de un cálculo a otro, observándose la mayor variación en la distancia de enlace C–O en el intermedio zwitteriónico, ya que es la especie más afectada por la presencia de la molécula de agua. Sin embargo, aún en este caso la diferencia es prácticamente despreciable (0.009 Å). Ya que la variación en la diferencia de energía entre los dos mínimos, diradical y zwitteriónico, es también muy pequeña, de 1.1 kcal/mol, podemos considerar que los cambios producidos por la inclusión de una molécula de disolvente en el clúster no resultan significativos y por tanto no es necesario

tener en cuenta explícitamente moléculas de disolvente en los cálculos *ab initio* para la obtención de una descripción apropiada del sistema. Así pues, en los cálculos a realizar en el resto de compuestos de nuestra serie se utilizará la descripción del disolvente únicamente a través del continuo.

En las Figuras 4.14 y 4.15 se muestran los intermedios localizados en disolución para los compuestos de **17b** a **17f**, que presentan en general las mismas características que los descritos en el compuesto **17a**. Igual que en fase gas, los cambios en los parámetros geométricos al variar los sustituyentes en la molécula son prácticamente imperceptibles, a excepción de la estructura zwitteriónica correspondiente al compuesto **17e**. En este caso, la distancia de enlace C–O del grupo carbonil aumenta en 0.035 Å mientras que la distancia de enlace C₁–C₆ disminuye en 0.048 Å. Sin embargo, los elementos P_{ij} de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden no varían significativamente en este compuesto, lo que significa que la variación en la geometría no implica un cambio en la distribución electrónica. Para el resto de compuestos de la serie, las variaciones en los parámetros electrónicos son similares a las que se producían en fase gas. Los cambios más notables se observan en las estructuras correspondientes al compuesto **17c**, en donde la densidad electrónica sobre los átomos C₃ y C₄, es decir, el átomo de carbono unido al sustituyente metoxi y el carbono adyacente a éste, varía en casi 0.2 debido a la presencia del átomo de oxígeno electronegativo.

El cambio crucial que se observa dentro de esta serie se refiere a las energías relativas entre los intermedios diradical y zwitteriónico, que se recogen en la Tabla 4.19. En los compuestos de **17a** a **17e** la diferencia de energía entre ambas estructuras es prácticamente la misma, con el intermedio diradical siempre más estable que el intermedio zwitteriónico en unas 11–15 kcal/mol. No obstante, en el compuesto **17f**, en el que el átomo C₅ se encuentra unido a un grupo fenil, la situación cambia drásticamente y la estructura zwitteriónica se convierte en la más estable, situándose 5.5 kcal/mol por debajo de la estructura diradicalaria.

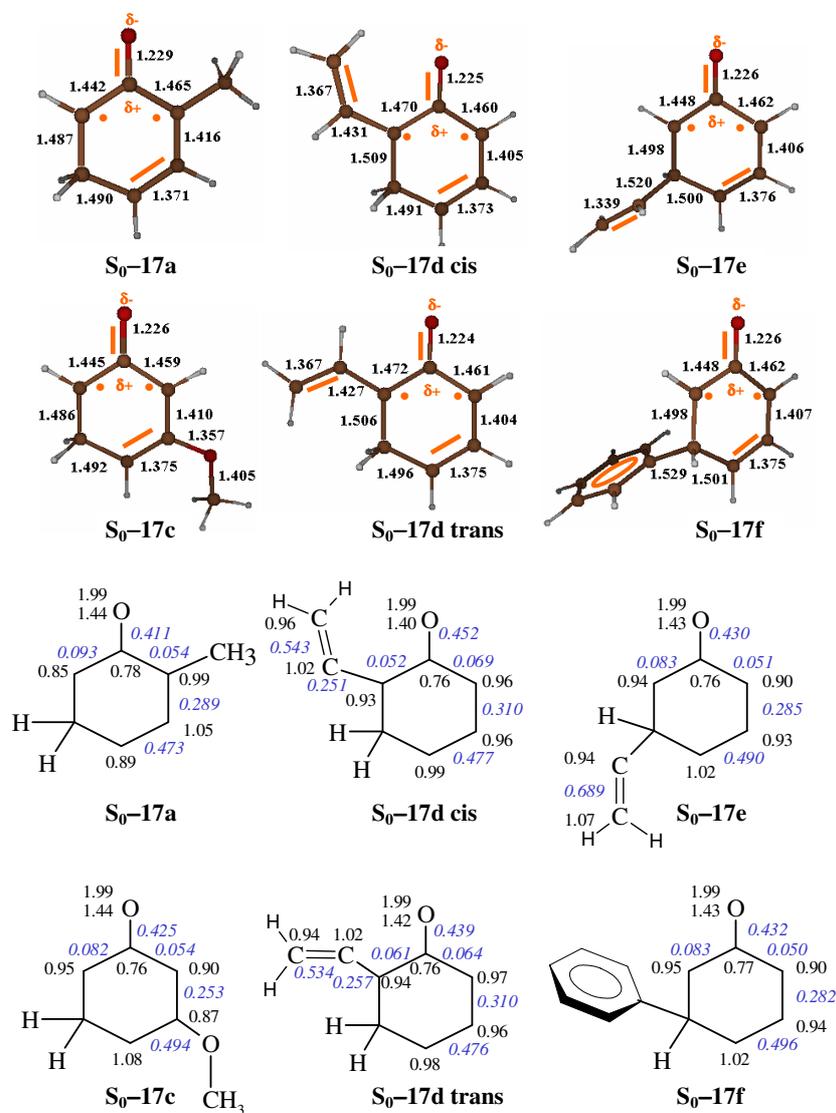


Figura 4.14 Geometrías, estructuras electrónicas (en naranja), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva, azul) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en negro) del intermedio diradical en el estado S_0 obtenidos para los compuestos 17a–f en disolución. Todas las distancias están expresadas en Å.

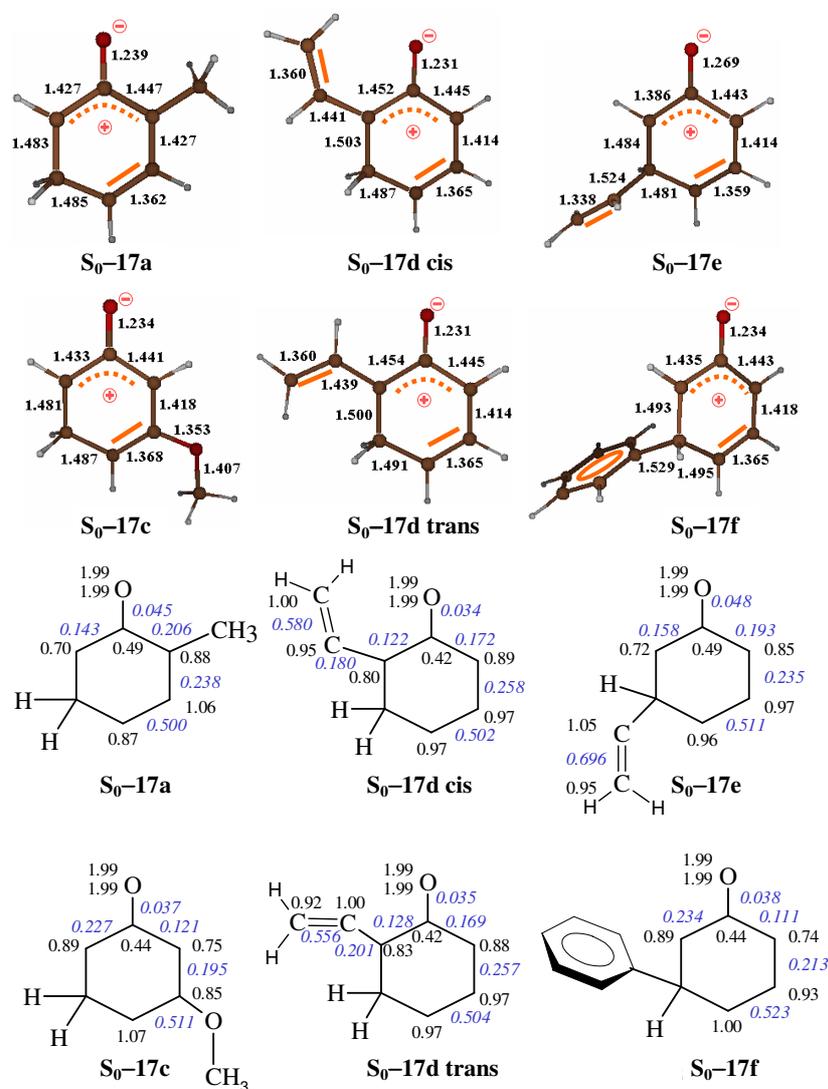


Figura 4.15 Geometrías, estructuras electrónicas (en naranja), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva, azul) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en negro) del intermedio zwitteriónico en el estado S₀ obtenidos para los compuestos 17a–f en disolución. Todas las distancias están expresadas en Å.

Es necesario enfatizar que esta inversión en la estabilidad relativa de estas dos estructuras se lleva a cabo únicamente cuando se cumplen dos circunstancias al mismo tiempo: el sistema debe tener al menos un grupo sustituyente como el fenil rico en electrones y el medio de reacción debe ser un disolvente polar. En este caso, no únicamente se localiza el intermedio zwitteriónico sino que se puede predecir que será poblado preferentemente, ya que se encuentra termodinámicamente favorecido con respecto al intermedio diradical.

De este modo, la utilización de cálculos *ab initio* junto con un modelo que permita describir el medio de reacción han permitido localizar, por primera vez, el intermedio zwitteriónico procedente de la transposición de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas a 2,4-ciclohexadienonas, demostrando que la localización de este intermedio es únicamente posible cuando se lleva a cabo la reacción en un disolvente polar que sea capaz de estabilizar dicha estructura. Además, para que este intermedio zwitteriónico sea más estable que el intermedio diradical, es también necesaria la presencia de un sustituyente rico en electrones, como por ejemplo un grupo fenil en C₅. Este hecho puede explicar el repetido apoyo de muchos grupos experimentales a la hipótesis del intermedio zwitteriónico, ya que en los trabajos experimentales más citados el sistema estudiado poseía dos grupos fenilos o derivados en el C₅. El desacuerdo entre otros estudios teóricos previos y las evidencias experimentales puede provenir de las simplificaciones introducidas en el estudio teórico mediante el uso de modelos, necesarios para proporcionar al sistema un tamaño tratable desde el punto de vista computacional, lo que a menudo implica el estudio en fase gas y la ausencia de sustituyentes en la molécula.

Referencias

¹ (a) Schaffner, K.; Demuth, M. *Rearrangements in the Ground and Excited State* de Mayo, P., Ed.; Academic: New York, 1980; Vol. 3, p 28.

(b) Kropp, P. J. *Org. Photochem.* **1967**, *1*,1.

(c) Schultz, A. G. In *Handbook of Photochemistry and Photobiology*; Horspool, W. M., Song, P. S., Eds.; CRC: Boca Raton, 1995; p 685.

(d) Chapman, O. L. *Adv. Photochem.* **1963**, *1*, 323.

(e) Shuster, D. I. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 65.

(f) Zimmerman, H. E. *Adv. Photochem.* **1963**, *1*, 183.

(g) Caine, D. In *Handbook of Photochemistry and Photobiology* Horspool, W. M., Song, P. S., Eds.; CRC: Boca Raton, 1995; p 701.

(h) Schaffner, K. *Adv. Photochem.* **1966**, *4*, 81.

² (a) Sestini, F. *Gazz. Chim. Ital.* **1876**, *6*, 359.

(b) Villavecchia, V. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2859.

³ (a) Barton, D. H. R.; de Mayo, P.; Shafiq, M. *J. Chem. Soc.* **1957**, 925.

(b) Arigoni, D.; Bosshard, H.; Bruderer, H.; Büchi, G.; Jeger, O.; Krebaum, L. J. *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 1732.

(c) Van Tamelen, E. E.; Levin, S. H.; Brenner, G.; Wolinsky, J.; Aldrich, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 66.

⁴ (a) Gillam, A. E.; West, T. F. *J. Chem. Soc.* **1945**, 95-98.

(b) Wheeler, J. W.; Chung, R. H. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1149-1151.

⁵ (a) Malizia, R. A.; Cardell, D. A.; Molli, J. S.; Gonzalez, S.; Guerra, P. E.; Grau, R. J. *J. Essent. Oil Res.* **2000**, *12*, 59-63.

(b) Chanegriha, N.; Baaliouamer, A.; Meklati, B.-Y.; Chretien, J. R.; Keravis, G. *J. Essent. Oil Res.* **1997**, *9*, 555-559.

(c) Schearer, W. R. *J. Nat. Prod.* **1984**, *47*, 964-9.

(d) Satar, S. *Pharmazie* **1984**, *39*, 66-7.

(e) Buttery, R. G.; Kamm, J. A. *J. Agric. Food Chem.* **1980**, *28*, 978-81.

⁶ Wheeler, J. W.; Eastman, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 236-237.

⁷ Barber, L.; Chapman, O. L.; Lassila, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5933-5934.

⁸ (a) Zimmerman, H. E.; Sebek, P.; Zhu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8549-8550.

(b) Matsuura, T.; Meng, J. B.; Ito, Y.; Irie, M.; Fukuyama, K. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2451-2456.

(c) Fisch, M. H.; Richards, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1547-1553.

(d) Dauben, W. G.; Hecht, S. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6102-6107.

(e) Schultz, A. G.; Macielag, M.; Plummer, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 391-395.

(f) Schultz, A. G.; Lockwood, L. O. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6354-6361.

⁹ (a) Zimmerman, H. E.; Zhu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5245-5262.

(b) Schuster, D. I.; Brown, R. H.; Resnick, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4504-4512.

(c) Dauben, W. G.; Spitzer, W. A.; Kellogg, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3674-3677.

¹⁰ (a) Kakiuchi, K.; Ue, M.; Yamaguchi, B.; Nishimoto, A.; Tobe, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3468-3470.

(b) Baeckström, P.; Jacobsson, U.; Koutek, B.; Norin, T. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3728-3732.

¹¹ (a) Zimmerman, H. E.; Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4486-4488.

(b) Zimmerman, H. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 1-11.

(c) Schultz, A. G.; Lavieri, F. P.; Macielag, M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1481-1484.

(d) Schultz, A. G. *Pure & Appl. Chem.* **1988**, *60*, 981-988.

(e) Zimmerman, H. E.; Lynch, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7745-7756.

(f) Quinkert, G.; Kleiner, E.; Freitag, B. J.; Glenneberg, J.; Billhardt, U. M.; Cech, F.; Schmieder, K. R.; Schudok, C.; Steinmetzer, H. C.; Bats, J. W.; Zimmermann, G.; Dü rner, G.; Rehm, D.; Paulus, E. F. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 469-537.

(g) Schuster, D. I. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 65-73.

(h) Quinkert, G.; Scherer, S.; Reichert, D.; Nestler, H. P.; Wennemers, H.; Ebel, A.; Urbahns, K.; Wagner, K.; Michaelis, K. P.; Wiech, G.; Prescher, G.; Bronstert, B.; Freitag, B. J.; Wicke, I.; Lisch, D.; Belik, P.; Crecelius, T.; Horstmann, D.; Zimmermann, G.; Bats, J. W.; Durner, G.; Rehm, D. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1683-1772.

¹² (a) Zimmerman, H. E.; Crumrine, D. S.; Doepp, D.; Huyffer, P. S. *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 434-45.

(b) Zimmerman, H. E.; Epling, G. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7806-11.

(c) Zimmerman, H. E. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1617-1628.

¹³ (a) Fisch, M. H. *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1472-3.

(b) Schultz, A. G.; Reilly, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5068-73.

(c) Zimmerman, H. E.; Sebek, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3677-3690.

¹⁴ Marchueta, I.; Verdaguer, X.; Moyano, A.; Pericàs, M. A.; Riera, A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3193-3196.

¹⁵ Marchueta, I.; Olivella, S.; Solà, L.; Moyano, A.; Pericàs, M. A.; Riera, A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3197-3200.

¹⁶ Salem, L.; Rowland, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92-111.

¹⁷ Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.

¹⁸ (a) Su, C.; Lin, C.; Wu, C.; Lien, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3289.

(b) Wright, J. S.; Johnson, E. R.; DiLabio, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1173.

(c) Halliwell, B.; Gutteridge, J. M. C. *Free Radicals in Biology and Medicine*, 2nd Ed.; Oxford University Press, Oxford, 1989.

(d) Tee, O. S.; Iyengar, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 455.

(e) Horn, C.; Roy, K.; Frank, P.; Just, T. "Shock-Tube Study on the High – Temperature Pyrolysis of Phenol"; 27th Symposium (International) on Combustion, University of Colorado at Boulder, **1998**.

(f) Ciprés, R.; Bettens, B. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1253.

(g) Hart, H. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 515.

(h) Rappoport, Z., *The chemistry of Enols*; Wiley-Chichester, U.K., 1990.

(i) Alagona, G.; Desmeules, P.; Ghio, C.; Kollman, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3623.

(j) Hupe, D. J. *New Comprehensive Biochemistry*; Ed. Elsevier: Amsterdam, **1984**.

(k) Capon, B.; Guo, B. Z.; Kowk, F. C.; Siddhanta, A. K.; Zukko, C. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 135.

(l) Jonson, W. P.; Gholamhossein, H.; Whitman, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 11001.

(m) Capponi, M.; Gut, I.; Wirz, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 344.

(n) Shiner, C. S.; Vorndam, P. E.; Kass, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5699.

(o) Santoro, D.; Louw, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 645.

¹⁹ (a) Gadosy, T. A.; McClelland, R. A. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *369*, 1.

(b) Pérez, P.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1557.

²⁰ Zhu, L.; Bozzelli, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3696.

²¹ (a) Wu, Y.; Lai, D. K. W. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7904.

(b) Himo, F.; Eriksson, L. A.; Blomberg, M. R. A.; Siegbahn, P. E. M. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *76*, 714.

(c) Chandra, A. K.; Uchimaru, T. *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, *3*, 407.

(d) Romero, M. L.; Méndez, F. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5874.

²² (a) Bordwell, F. G.; Cheng, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1736.

(b) Hoke, S. H. II; Yang, S. S.; Cooks, R. G.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4888.

(c) Bizarro, M. M.; Costa Cabral B. J.; Borges dos Santos, R. M.; Martinho, J. A. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1249.

²³ Borges dos Santos, R. M.; Martinho, J. A. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 707.

²⁴ (a) Head-Gordon, M.; Pople, J.A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1147.
(b) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab-Initio Molecular Orbital Theory*, Ed. Wiley New York, **1986**, 365.

²⁵ Quade, C. R. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 5490.

²⁶ Zierkiewicz, W.; Michalska, D.; Hobza, P. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 95.

²⁷ Anderson, K. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *91*, 31.

²⁸ (a) DeFrees, D. J.; McLean, A. D. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 333.
(b) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, L. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.

²⁹ (a) Ragazos, I. N.; Robb, M. A.; Bernardi, F.; Olivucci, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 217.
(b) Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Schlegel, H. B. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 269.

³⁰ Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10768-10772.

³¹ Reguero, M.; Olivucci, M.; Bernardi, F.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2103-2114.

³² García-Expósito, E.; Bearpark, M. J.; Ortuño, R. M.; Branchadell, V.; Robb, M. A.; Wilsey, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 18811-8814.

³³ Le, H. T.; Flammang, R.; Gerbaux, P.; Bouchoux, G.; Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11582.

³⁴ Andersson, K.; Roos, B. O. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *45*, 591.

³⁵ Wayner, D. D. M.; Luszyk, E.; Pagé, D.; Ingold, K. U.; Mulder, P.; Laarhoven, L. J. J.; Aldrich, H. S. *J. Amer. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8737.

³⁶ Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T. Mikami, M.; Tanabe K. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104-112.

³⁷ Hess, B. A. Jr.; Smentek, L.; Brash, A. R.; Cha, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *121*, 5603.

³⁸ (a) Turro, N. J. *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 25-32.

(b) Turro, N. J.; Edelson, S. S.; Williams, J. R.; Darling, T. R.; Hammond, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2283-2292.

³⁹ (a) Noyori, R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 61-73.

(b) Black, C.; Lario, P.; Masters, A. P.; Sorenson, T. S.; Sun, R. *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1910-1918.

⁴⁰ (a) Schuster, D. I. In *The Chemistry of Enones*; Patia, S., Rappoport, Z., Eds.; John Wiley and Sons Ltd. 1989; pp 664-673.

(b) Samuel, C. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 736-740.

⁴¹ (a) Coolidge, M.; Yamashita, K.; Morokuma, K.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1751-1754.

(b) Ichimura, A. S.; Lahti, P. M.; Matlin, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2868-2875.

(c) Powell, H. K.; Borden, W. T. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2654-2655.

(d) Hrovat, D. A.; Rauk, A.; Sorensen, T. S.; Powell, H. K.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4159-4166.

(e) Rauk, A.; Sorensen, T. S.; Sun, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4506-4514.

⁴² (a) Turecek, F.; Drinkwater, D. E.; McLafferty, F. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5950-5958.

(b) Hirano, T.; Kumagai, T.; Miyashi, T.; Akiyama, K.; Ikegami, Y. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1907-1914.

(c) Masters, A. P.; Parvez, M.; Sorensen, T. S.; Sun, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2804-2811.

(d) Sorensen, T. S.; Sun, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5592-5593.

(e) Sorensen, T. S.; Sun, F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1053-1061.

⁴³ (a) Schultz, A. G. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*; Horspool, W. M., Ed.; CRC Press: London, 1995, pp 716- 727.

(b) Schultz, A. G.; Lavieri, F. P.; Macielag, M.; Plummer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3991-4000.

(c) West, F. G.; Fisher, P. V.; Willoughby, C. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5936-5938.

(d) West, F. G.; Willoughby, D. W. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3796-3797.

(e) West, F. G.; Fisher, P. V.; Arif, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1595-1597.

(f) Pirrung, M. C. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 163-166.

⁴⁴ (a) Matlin, A. R.; Lahti, P. M.; Appella, D.; Straumanis, A.; Lin, S.; Patel, H.; Jin, K.; Schrieber, K. P.; Pauls, J.; Raulerson, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2164.

(b) Osamura, Y.; Borden, W. T.; Morokuma K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5112.

(c) Lim, D.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3494.

⁴⁵ (a) Patel, D. J.; Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5137-5145.

(b) Schuster, D. I.; Patel, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5145-5152.

(c) Schuster, D. I.; Liu, K.-C. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3329-3338.

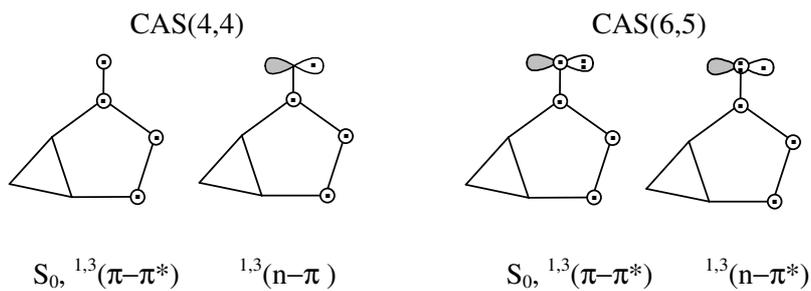
⁴⁶ Zimmerman, H. E.; Epling, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3245.

Capítulo 4

Anexos

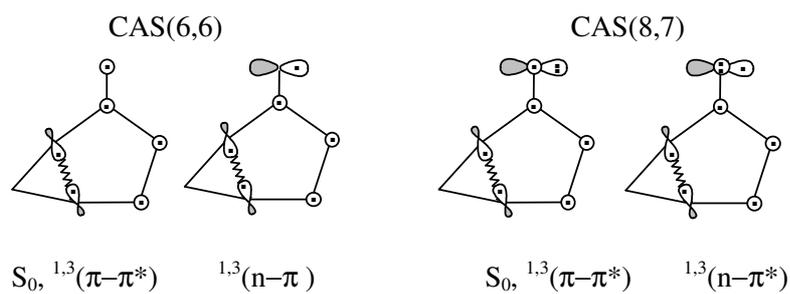
Anexo 4.1

Espacio activo mínimo necesario para describir los estados excitados singletes y tripletes en la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.



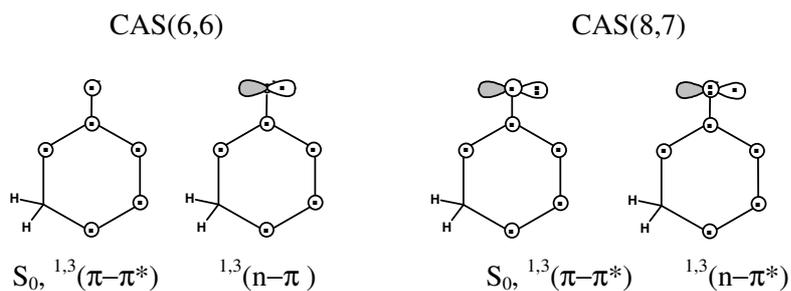
Anexo 4.2

Espacio activo mínimo necesario para describir los estados excitados singletes y tripletes en la estructura TS1.



Anexo 4.3

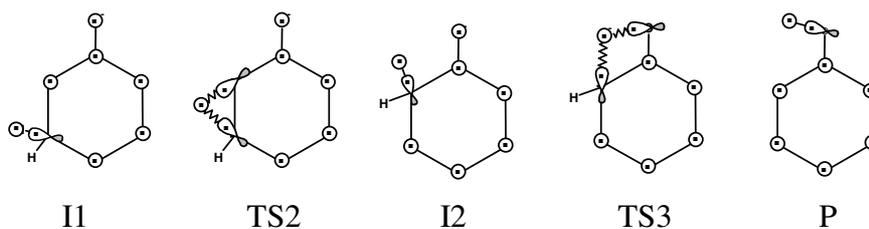
Espacio activo mínimo necesario para describir los estados excitados singletes y tripletes en la estructura I1.



Anexo 4.4

Espacio activo utilizado para describir los estados S_0 y T_1 en la etapa de transposición de I1 \rightarrow P.

CASSCF(8,8)



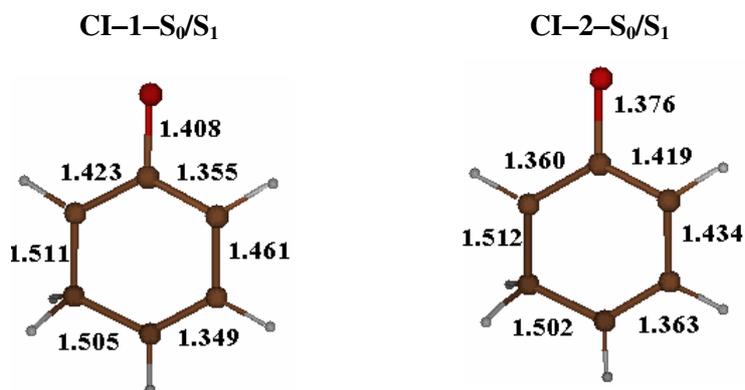
Anexo 4.5

Diferencias de energías verticales (kcal/mol) calculadas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) desde las geometrías optimizadas en las superficies de energía potencial de los estados excitados singletes y tripletes de menor energía en la etapa de reacción R→TS1→I1. Energías relativas al estado fundamental del reactivo.

Estructura R		Estructura TS1		Estructura I1	
Estado optimizado		Estado optimizado		Estado optimizado	
	S ₀		S ₀		S ₀
T ₁	89.8	T ₁	36.9	T ₁	24.7
T ₂	90.9	T ₂	88.6	T ₂	64.0
S ₁	96.0	S ₁	89.0	S ₁	91.2
	T ₁		T ₁		T ₁
S ₀	30.9	S ₀	44.1	S ₀	25.9
T ₂	98.7	T ₂	109.7	T ₂	57.5
S ₁	98.3	S ₁	107.6	S ₁	59.2
	T ₂		T ₂		T ₂
S ₀	16.4	S ₀	50.5	S ₀	42.9
T ₁	78.4	T ₁	81.0	T ₁	31.5
S ₁	74.6	S ₁	91.2	S ₁	48.4
	S ₁		S ₁		S ₁
S ₀	31.2	S ₀	50.8	S ₀	42.5
T ₁	89.2	T ₁	84.6	T ₁	31.5
T ₂	83.2	T ₂	93.5	T ₂	45.8

Anexo 4.6

Geometrías de las intersecciones cónicas entre los estados S_0 y S_1 optimizados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d). Todas las distancias están expresadas en Å.



Energías (kcal/mol) calculadas a diferentes niveles de teoría para las intersecciones cónicas entre las superficies de energía potencial de los estados S_0 y S_1 en la región del primer intermedio de reacción. Energías relativas al estado fundamental del reactivo.

Estructura	Estado	CASSCF(8,7) 6-31G(d)	CASSCF(8,7) cc-PVDZ	CASPT2 cc-pVDZ
CI-1- S_0/S_1	S_0	61.2	56.1	61.3
	S_1	61.3	56.2	68.7
CI-2- S_0/S_1	S_0	48.3	42.2	55.6
	S_1	48.4	42.4	52.1

Anexo 4.7

Diferencias de energías verticales (kcal/mol) calculadas a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d) desde las geometrías optimizadas en las superficies de energía potencial de los estados S_0 y T_1 en la etapa de reacción $I1 \rightarrow TS2 \rightarrow I2 \rightarrow TS3 \rightarrow P$. Energías relativas al estado fundamental del reactivo.

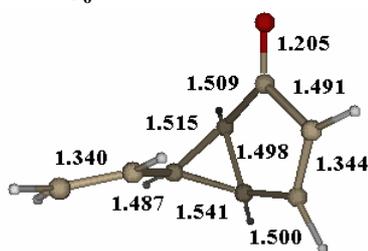
Estado optimizado	Estructura I1	Estructura TS2	Estructura I2	Estructura TS3	Estructura P
S_0					
T_1	0.04	47.2	22.7	102.6	37.3

Estado optimizado	Estructura I1	Estructura TS2	Estructura I2	Estructura TS3	Estructura P
T_1					
S_0	1.3	23.3	-29.8	41.1	-40.7

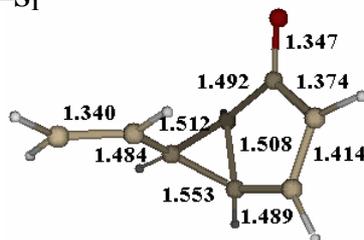
Anexo 4.8

Geometrías del estado fundamental y los diferentes estados excitados en la zona del reactivo optimizados a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

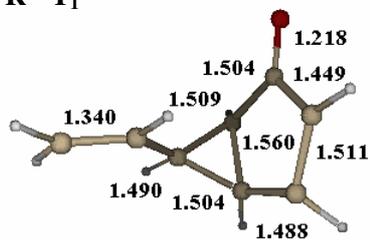
R-S₀



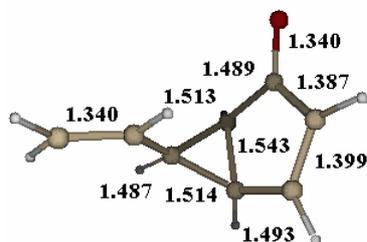
R-S₁



R-T₁



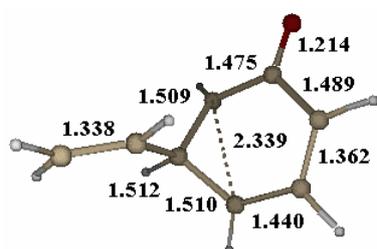
R-T₂



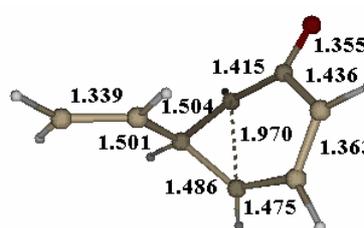
Anexo 4.9

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano para el estado fundamental y los diferentes estados excitados optimizados a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinilbiciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

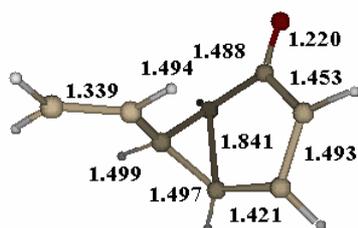
TS_{int}-S₀



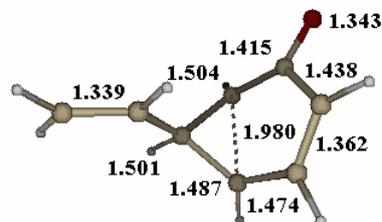
TS_{int}-S₁



TS_{int}-T₁



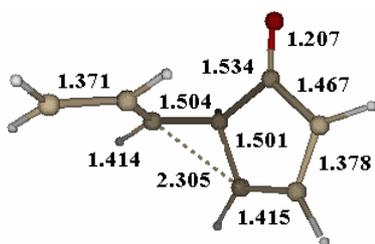
TS_{int}-T₂



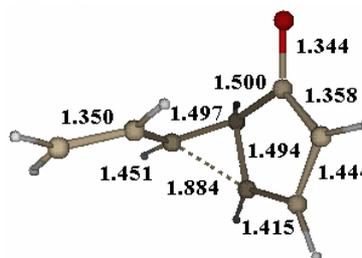
Anexo 4.10

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura externa del anillo de ciclopropano para el estado fundamental y los diferentes estados excitados optimizados a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

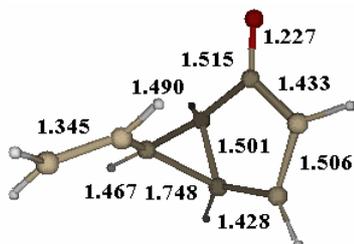
TS_{ext}-S₀



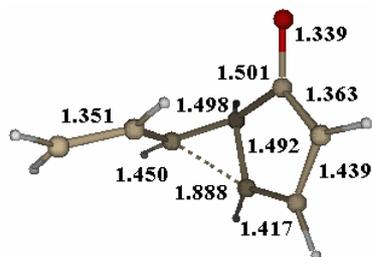
TS_{ext}-S₁



TS_{ext}-T₁

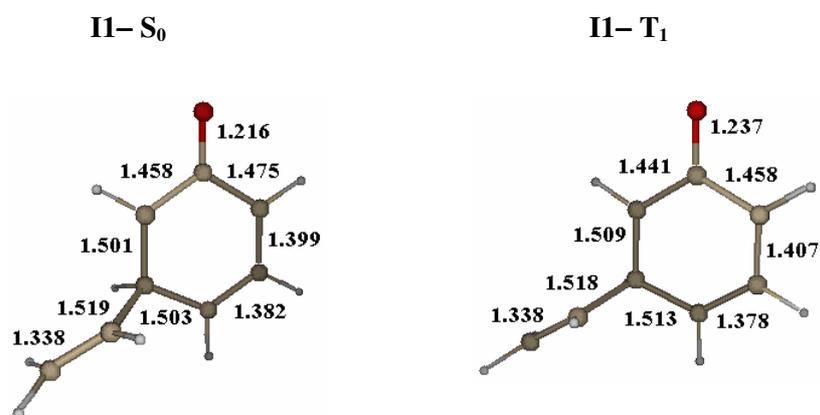


TS_{ext}-T₂



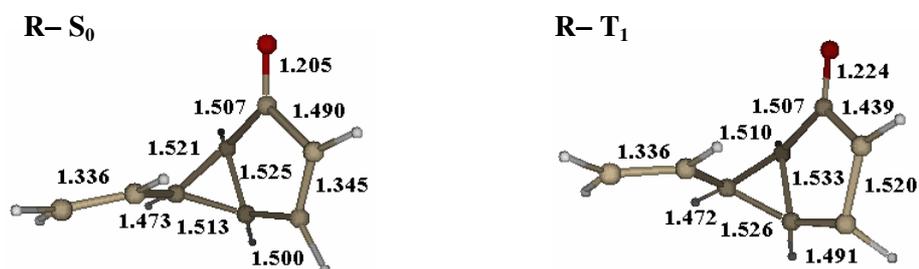
Anexo 4.11

Geometrías de los estados S_0 y T_1 correspondientes al intermedio de reacción tras la ruptura interna del anillo de ciclopropano optimizados a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



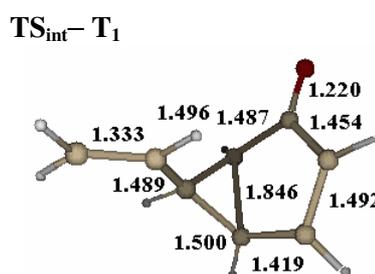
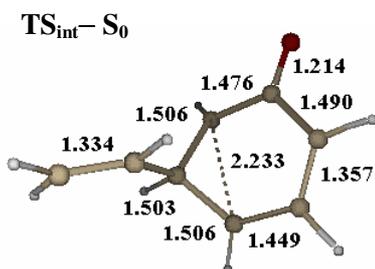
Anexo 4.12

Geometrías de los estados S_0 y T_1 en la zona del reactivo optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



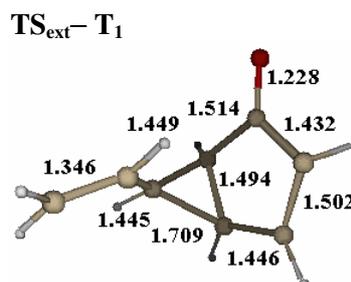
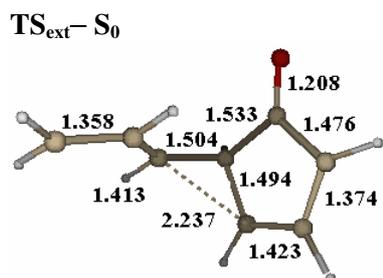
Anexo 4.13

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



Anexo 4.14

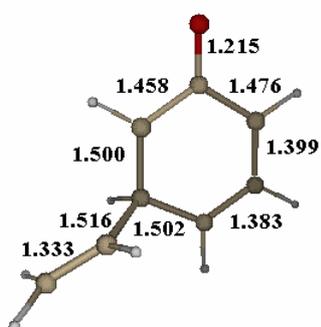
Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura externa del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



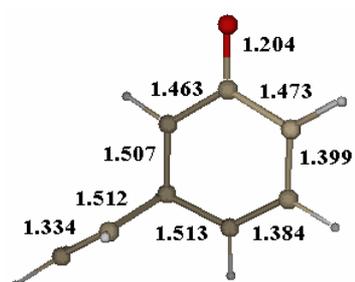
Anexo 4.15

Geometrías de los estados S_0 y T_1 correspondientes al intermedio de reacción tras la ruptura interna del anillo de ciclopropano optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

II- S_0

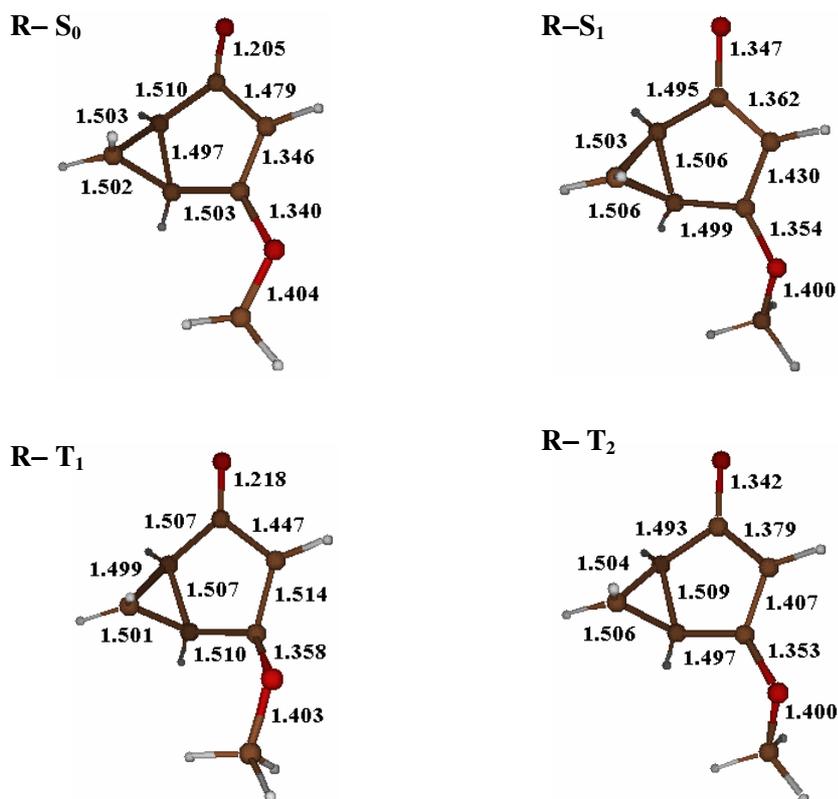


II- T_1



Anexo 4.16

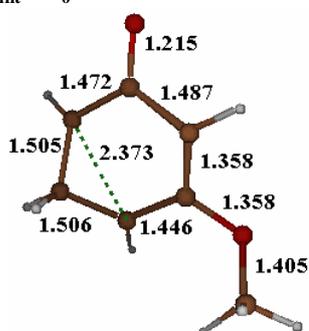
Geometrías del estado fundamental y los diferentes estados excitados en la zona del reactivo optimizados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



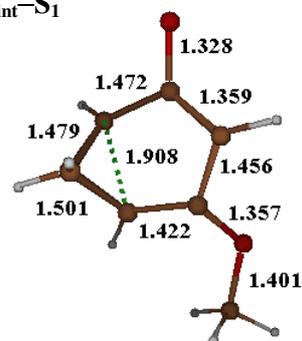
Anexo 4.17

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano para el estado fundamental y los diferentes estados excitados optimizados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxibiciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

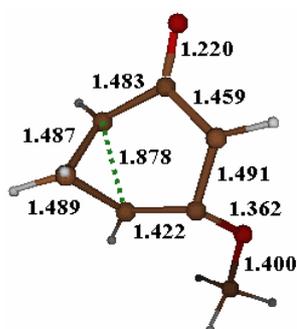
TS_{int}-S₀



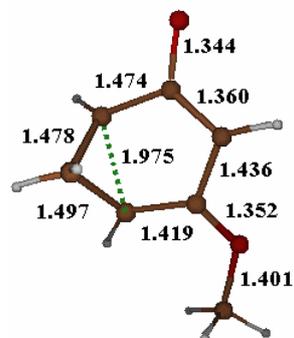
TS_{int}-S₁



TS_{int}-T₁



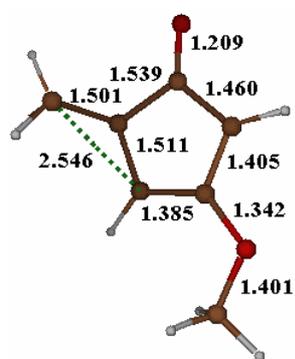
TS_{int}-T₂



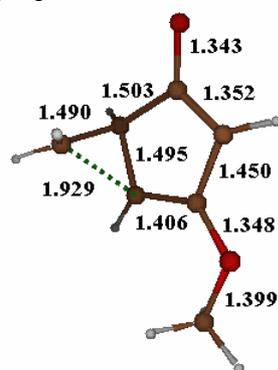
Anexo 4.18

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura externa del anillo de ciclopropano para el estado fundamental y los diferentes estados excitados optimizados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxibiciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

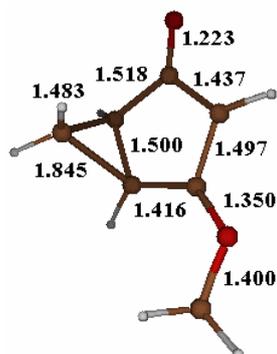
$TS_{ext}-S_0$



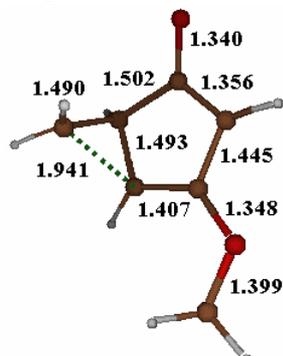
$TS_{ext}-S_1$



$TS_{ext}-T_1$



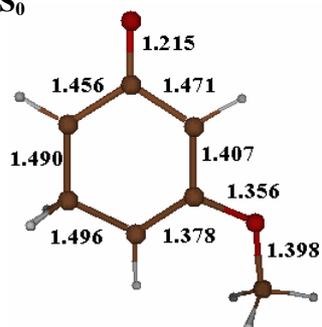
$TS_{ext}-T_2$



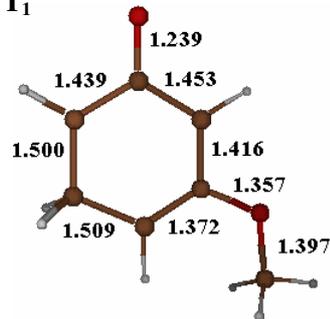
Anexo 4.19

Geometrías de los estados S_0 y T_1 correspondientes al intermedio de reacción tras la ruptura interna del anillo de ciclopropano optimizados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

II- S_0



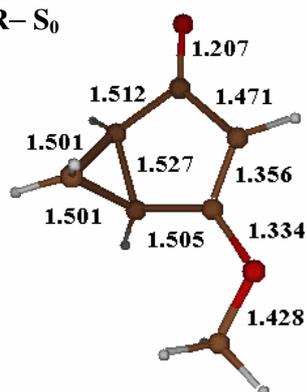
II- T_1



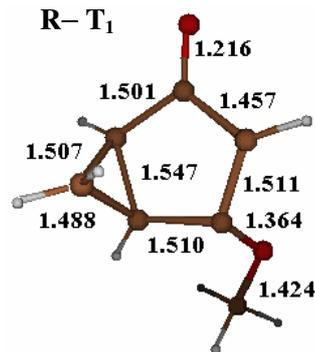
Anexo 4.20

Geometrías de los estados S_0 y T_1 en la zona del reactivo optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

R- S_0



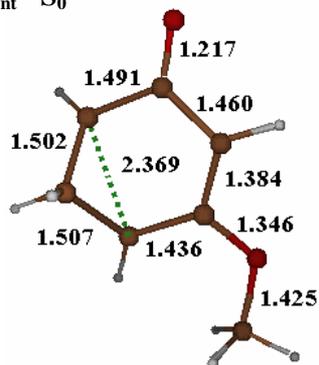
R- T_1



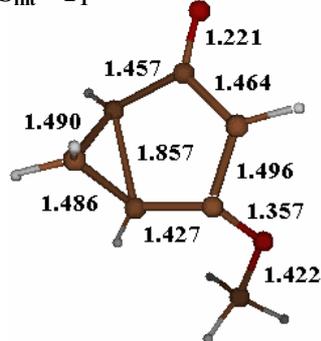
Anexo 4.21

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

$TS_{int}-S_0$



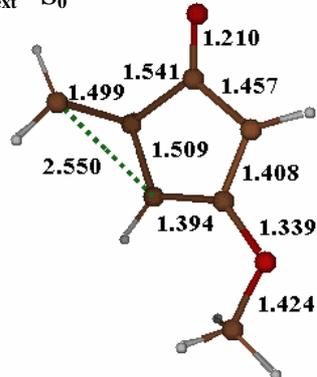
$TS_{int}-T_1$



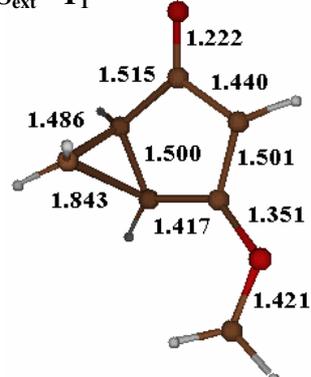
Anexo 4.22

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura externa del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

$TS_{ext}-S_0$



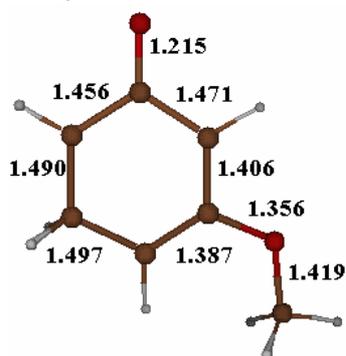
$TS_{ext}-T_1$



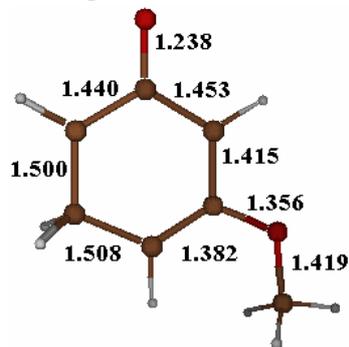
Anexo 4.23

Geometrías de los estados S_0 y T_1 correspondientes al intermedio de reacción tras la ruptura interna del anillo de ciclopropano optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

II- S_0



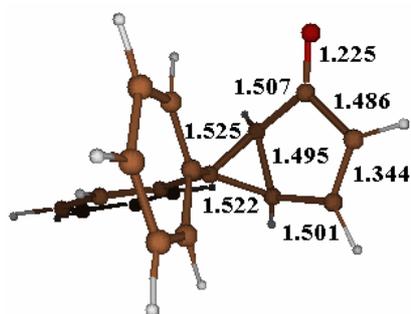
II- T_1



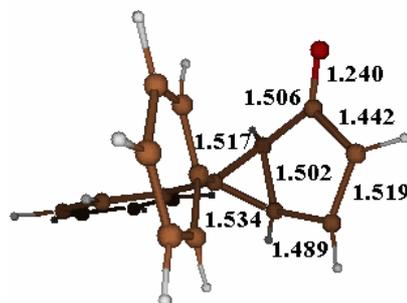
Anexo 4.24

Geometrías de los estados S_0 y T_1 en la zona del reactivo optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

R- S_0

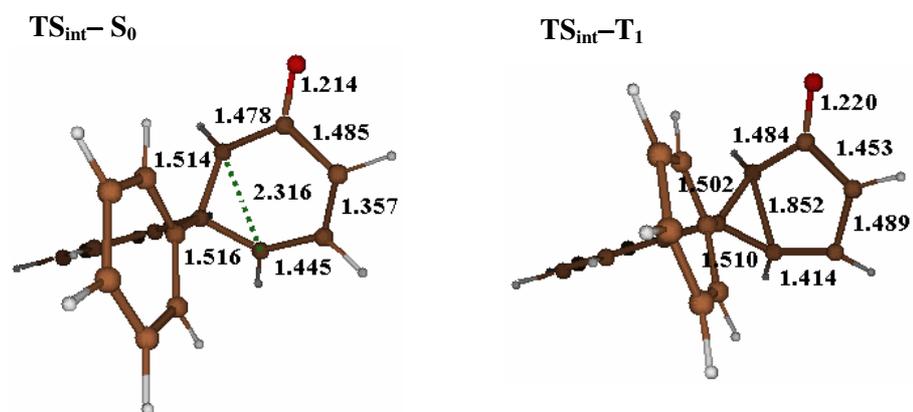


R- T_1



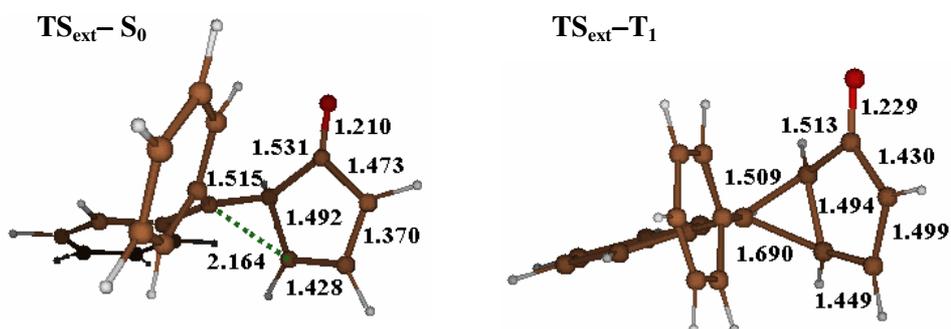
Anexo 4.25

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



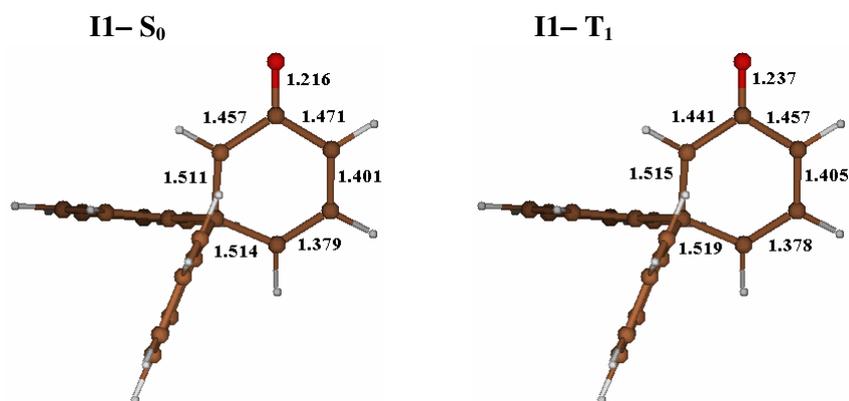
Anexo 4.26

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura externa del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



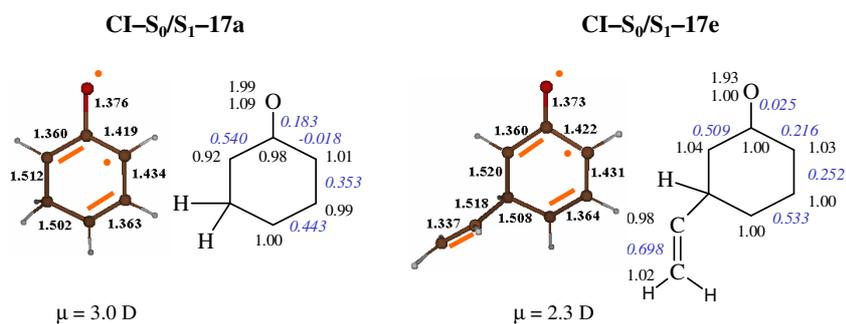
Anexo 4.27

Geometrías de los estados S_0 y T_1 correspondientes al intermedio de reacción tras la ruptura interna del anillo de ciclopropano optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



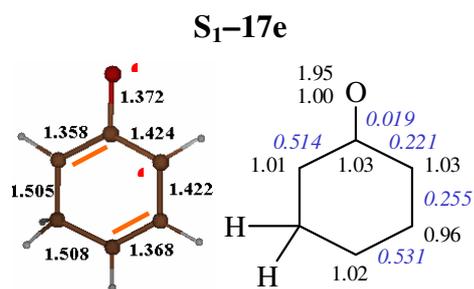
Anexo 4.28

Geometrías, estructuras electrónicas (en naranja), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva, azul) y de la matriz de densidad monoeléctronica (en negro) y momentos dipolares de las intersecciones cónicas entre los estados S_0 y S_1 obtenidas para los compuestos 17a y 17e en fase gas. Todas las distancias están expresadas en Å.



Anexo 4.29

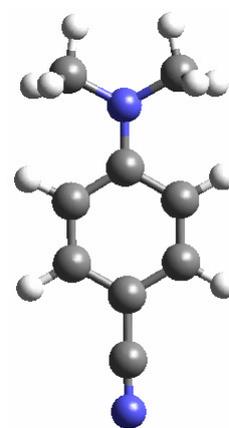
Geometría, estructura electrónica (en naranja), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva, azul) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en negro) y momento dipolar del intermedio localizado en la superficie S_1 para el compuesto 17a en disolución. Todas las distancias están expresadas en Å.



$$\mu = 2.3 \text{ D}$$

Capítulo 5

Reacciones de transferencia intramolecular de carga



5.1 Introducción y antecedentes

Las reacciones de transferencia electrónica son entre otros, uno de los procesos fotoquímicos elementales más importantes en química y biología.ⁱ Hace más de 5 décadas que Mullikenⁱⁱ introdujo el concepto de transición de transferencia de carga (CT, *Charge Transfer*) para referirse a una excitación directa a un estado en el que un electrón se transfiere desde un grupo donador (D) a uno aceptor (A). Un caso particular son las denominadas reacciones de transferencia intramolecular de carga que se producen en moléculas con grupos donador-aceptor π unidos mediante un enlace simple (D-A). Cuando estas moléculas se excitan de forma radiativa, se puede llegar a un estado localmente excitado (LE) de tipo (π - π^*), y/o a un estado de transferencia intramolecular de carga (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*), donde el grupo π -donor cede un electrón al grupo π -aceptor produciéndose un desacoplamiento de las dos subunidades y una separación de cargas (Esquema 1).

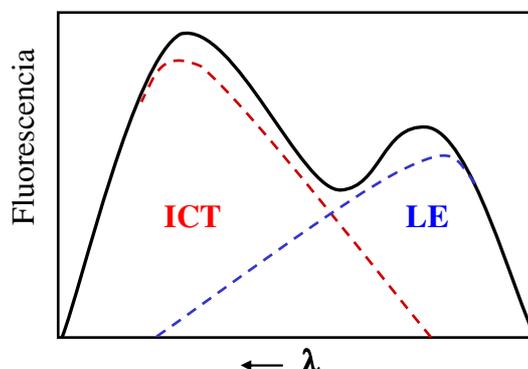
Esquema 1:



Posteriormente el sistema puede emitir radiativamente desde cualquiera de estos dos estados, traduciéndose en el espectro en la posible existencia de dos bandas de fluorescencia por lo que se habla de fluorescencia dual (Esquema 2).

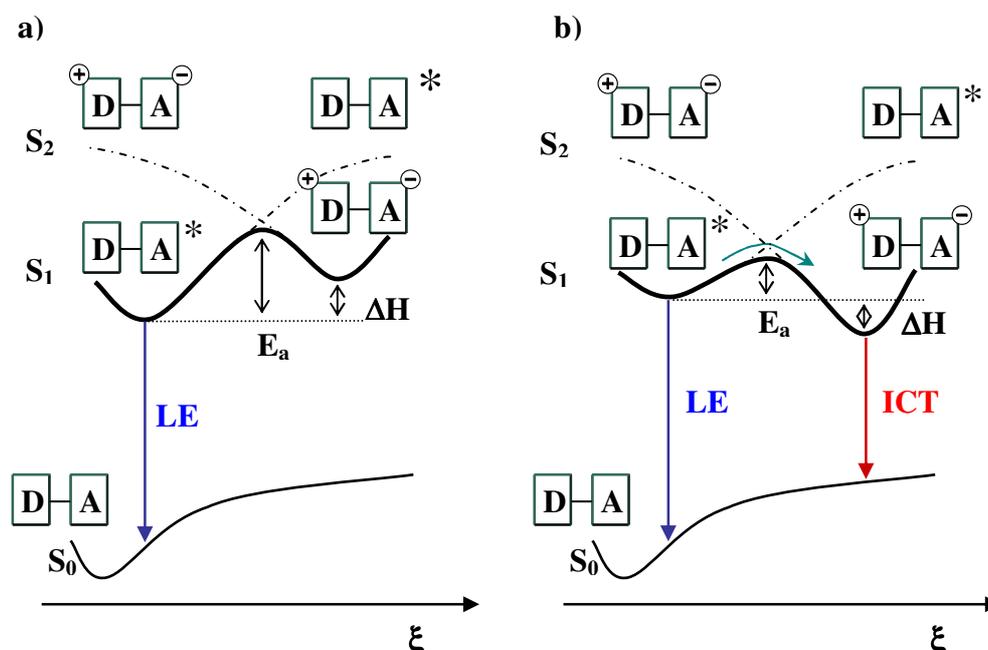
Desde su descubrimiento por Lippertⁱⁱⁱ en la molécula de 4-(N,N-dimetilamino) benzonitrilo (DMABN), el fenómeno de la fluorescencia dual ha sido objeto de una enorme atención durante las últimas cuatro décadas. Este interés se ha visto incrementado en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en indicadores fluorescentes^{iv} o en ciencias de materiales.^v Aunque son muchas las familias de compuestos que presentan esta peculiar reactividad, la molécula de

Esquema 2:



DMABN ha sido considerada como sistema prototipo en el estudio de dicho fenómeno debido a su simple arquitectura molecular. Tras la excitación en la zona del ultravioleta cercano usando un disolvente de polaridad adecuada, el espectro de emisión revela dos bandas de fluorescencia; una con el usual pequeño desplazamiento de Stokes (asignada a un estado excitado $\pi-\pi^*$ bencenoide, es decir el estado LE o estado de tipo 1L_b según la nomenclatura de Platt^{vi}), conocida generalmente como banda de fluorescencia “normal”, y una segunda banda, que aparece a una longitud de onda mayor que la anterior (atribuida a un estado excitado altamente polar ICT, o estado de tipo 1L_a), denominada banda de fluorescencia “anómala” (Esquema 2). Este fenómeno depende fundamentalmente de la energía relativa de estos dos estados y de la energía de activación del proceso, que puede ser modificada con la polaridad del disolvente, y se encuentra que la intensidad de la banda de fluorescencia anómala aumenta en detrimento de la emisión normal a medida que se incrementa la polaridad del medio. En fase gaseosa no se observa la banda de fluorescencia procedente del estado ICT, se cree que debido a que éste se localiza a una energía ligeramente mayor que el estado LE.^{vii} Este proceso se suele representar como un perfil de reacción en el que en la región de Franck-Condon el estado excitado de menor energía es el LE mientras

Esquema 3:



que el estado ICT se localiza a una energía superior. En una cierta región de las superficies de energía potencial, estos dos estados excitados se invierten y el estado de transferencia de carga se estabiliza frente al estado localmente excitado. De esta manera, si el estado ICT es menos estable que el estado LE o la barrera energética para el paso de LE \rightarrow ICT es demasiado elevada, únicamente se obtendrá en el espectro una banda de fluorescencia, la banda “normal” (caso a) en Esquema 3). Para poder observar fluorescencia dual es necesario que los cambios electrónicos que se produzcan en este proceso, así como los factores de entorno que intervengan, favorezcan tanto termodinámicamente como cinéticamente el estado ICT (caso b) en Esquema 3).

El mecanismo por el cual se rige este fenómeno es un asunto extremadamente controvertido y ha sido objeto de numerosos estudios experimentales^{viii} y teóricos.^{ix}

Las cuestiones centrales que mantienen viva la polémica en estas reacciones se refieren principalmente a:

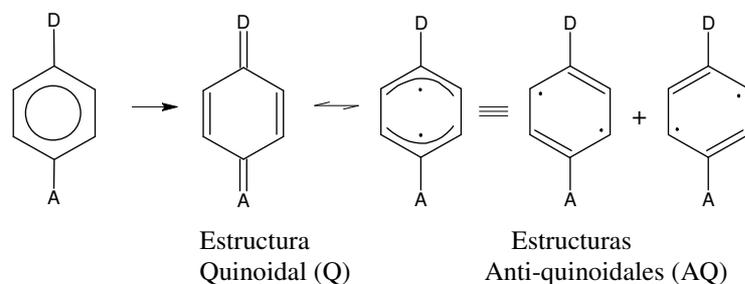
- a) Las estructuras moleculares y electrónicas de los estados ICT que emiten.
- b) La naturaleza del camino de reacción adiabático que conecta las especies LE con los estados ICT emisores.
- c) La naturaleza del camino de reacción no-adiabático vía una Intersección Cónica (CI) que conecta la estructura en la zona de Franck-Condon (FC) del estado S_2 con las especies LE e ICT, que emiten desde un estado S_1 .

La discusión acerca de la problemática de estas reacciones ICT requiere algunas definiciones y clarificaciones en términos mecanísticos como preludeo. En general, la información mecanística se expresa como una secuencia de estructuras que conectan geometrías iniciales y finales a lo largo de un camino de reacción. Sin embargo, los caminos de reacción en estados excitados pueden abarcar diversas superficies de energía potencial por lo que es necesario añadir una etiqueta al estado (S_0 , S_1 , etc.) a tales geometrías. El paso del camino de reacción en un estado al camino de reacción en otro estado tiene lugar en las intersecciones cónicas^x y la geometría asociada con dichos cruces de superficies constituye el elemento mecanístico central en la dinámica de los estados excitados. De este modo, para una determinada geometría, la estructura vendrá etiquetada con:

- a) El nivel del estado excitado (S_0 , S_1 , S_2).
- b) La geometría (planar P, rehibridizado R, twisted T, wagged W).
- c) La descripción de la distribución electrónica (LE, ICT).

Por ejemplo, denotaremos una estructura plana ICT en la superficie de energía potencial S_2 como S_2 -(P)ICT. Esta clarificación en la nomenclatura es necesaria ya que la nomenclatura utilizada por los experimentalistas no distingue entre una estructura plana ICT en el estado S_2 (la cual se denomina S_2 -(P)ICT en este estudio) y una estructura plana ICT en el estado S_1 (la cual se denomina S_1 -(P)ICT en este trabajo). La emisión de la banda de fluorescencia “anómala” podría ocurrir

Esquema 4:

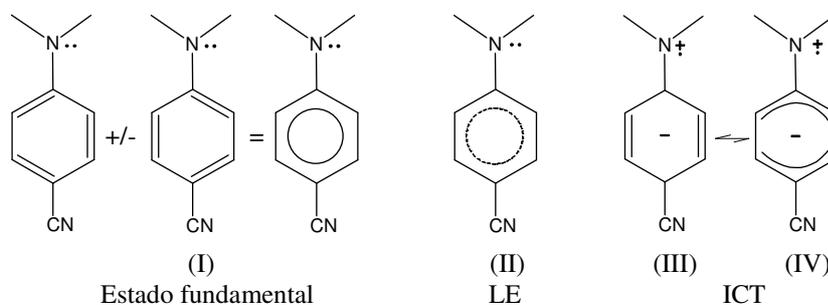


desde la estructura de menor energía S_1 -(P)ICT pero obviamente no desde S_2 -(P)ICT, por lo que la notación (P)ICT es en sí misma ambigua.

En sistemas donador-aceptor derivados del benceno, se acostumbra a hablar de dos tipos de estructuras electrónicas relativas al estado ICT que se basa principalmente en una comparativa geométrica del anillo bencénico: una estructura quinoidal (Q) en la que las distancias entre los átomos de carbono centrales del anillo son menores que en el estado fundamental, y una estructura anti-quinoidal (AQ) en la cual las distancias entre los carbonos adyacentes a los átomos de carbono centrales del anillo son menores que las del estado fundamental. Esta estructura AQ se acostumbra a representar como un híbrido resonante de las dos posibles estructuras anti-quinoidales (Esquema 4).

Estas estructuras electrónicas pueden ser determinadas mediante el análisis de la función de onda del estado excitado en cuestión. El lenguaje de la teoría del enlace de valencia (VB, *Valence Bond*) es particularmente apropiado para describir la estructura electrónica en estos sistemas debido a que el estado ICT presenta una estructura electrónica muy diferente a la del estado LE (Esquema 5 para aminobenzonitrilos). Denominaremos estructuras de transferencia de carga a las estructuras VB zwitteriónicas, como las estructuras (III) y (IV) del Esquema 5. Por lo contrario, se utilizará el nombre de estructuras covalentes para aquellas como las estructuras (I) y (II) del mismo esquema.

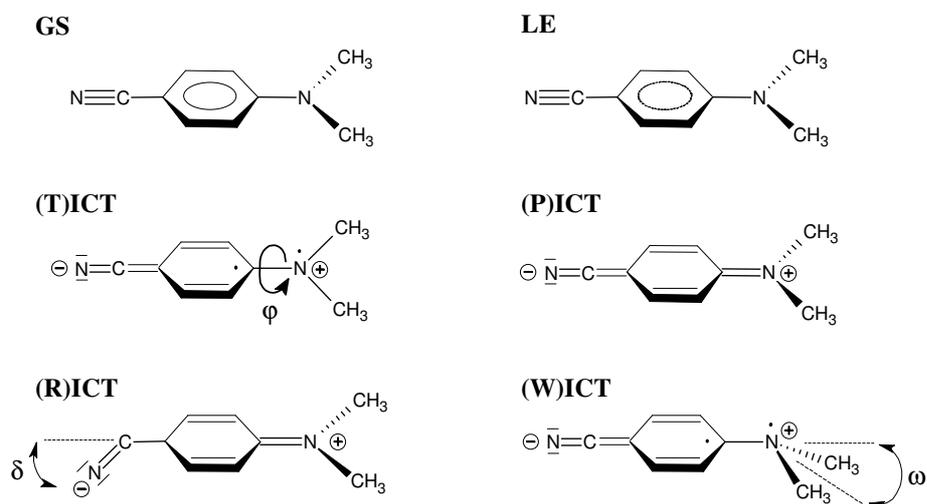
Esquema 5:



Respecto a la estructura electrónica y molecular de las especies ICT emisoras, son varios los modelos propuestos a lo largo de los años para explicar cómo se produce el desacoplamiento entre las dos subunidades $D^+ - A^-$. En sistemas similares al de DMABN (Esquema 6), el primero y más postulado es el modelo rotado, “twisted”, estructura (T)ICT,^{8c,d} que proviene de una rotación de 90° a través del enlace que une el sistema donador y el aceptor con lo que el grupo amino se dispone en posición perpendicular respecto al anillo benzénico. Zachariasse^{8j,k,l,r,s} sugirió una estructura plana para la especie emisora ICT, (P)ICT, en la cual el grupo amino se encuentra en el mismo plano benzénico. El modelo doblado, “wagged”, propuesto también por Zachariasse,^{8j,k} estructura (W)ICT, supone una rehibridación en el átomo de nitrógeno del grupo amino, pasando de una estructura plana sp^2 a una piramidal sp^3 . Por último, el modelo rehibridizado,^{9c,d,e} estructura (R)ICT, conlleva también una rehibridación, pero esta vez en el átomo de carbono del grupo ciano, de sp a sp^2 implicando una torsión en el enlace C-N del grupo ciano.

La naturaleza y la magnitud del acoplamiento electrónico entre la parte del grupo donador y la del grupo aceptor requieren también algunas aclaraciones previas. Se había asumido de forma general que el sistema se hallaba electrónicamente desacoplado en la conformación rotada (T)ICT debido a que el solapamiento entre los orbitales implicados de las dos mitades es cero, lo que conllevaría un

Esquema 6:



incremento en la separación de cargas en la estructura (T)ICT. Por el contrario, en la conformación plana (P)ICT las mitades amino y benzonitrilo se suponían fuertemente acopladas. Por consiguiente, la hipótesis habitual era que el enlace N-fenil presenta carácter de enlace simple en la estructura (T)ICT mientras que en la estructura (P)ICT presenta carácter de doble enlace.^{81.v} Además, la distribución electrónica quinoidal en el anillo bencénico favorece la formación del doble enlace N-fenil, mientras que sucede lo contrario con la distribución anti-quinoidal, por lo que se acostumbraba a asociar la estructura (P)ICT al carácter quinoidal del anillo bencénico y la estructura (T)ICT al carácter anti-quinoidal. Mediante medidas experimentales de infrarrojo de picosegundos^{8p} y de resonancia Raman^{8q} se determinó que el enlace N-fenil presentaba un carácter de enlace simple en el estado ICT, hecho que apoyaría el modelo (T)ICT. Por otro lado, los cálculos teóricos realizados por Zilberg y Haas^{9j} sugieren que el estado ICT presenta un fuerte carácter quinoidal en el fragmento fenil, hecho que favorecería la estructura (P)ICT, mientras que los cálculos de frecuencias IR realizados por Dreyer⁹ⁱ

coinciden con la hipótesis experimental de que el enlace N-fenil es un enlace sencillo, y un tercer grupo de estudios teóricos,^{9c,k,l} entre los que se incluyen los cálculos correlacionados CC2 más recientes realizados por Köhn,^{9l} ha encontrado un estado quinoidal (T)ICT en la superficie S_1 . De este modo, la conformación rotada del grupo amino y el carácter quinoidal del anillo fenil pueden no ser tan contradictorios como en un principio se pensó. No obstante, tal y como se mostrará posteriormente, el acoplamiento electrónico intrínseco (como el manifestado en la estructura VB) entre el grupo amino y el anillo de benceno en la familia de aminobenzonitrilos es grande en ambas estructuras, (P)ICT y (T)ICT, aunque en la estructura (T)ICT el solapamiento es nulo por lo que este acoplamiento no puede estabilizar la estructura electrónica.

La naturaleza del camino de reacción adiabático, que conecta la especie S_1 -LE con la especie emisora S_1 -ICT, ha sido también uno de los puntos más discutidos en la literatura tanto experimental como teórica. Zachariasse^{8j,k,l,m,r,s,t} ha sido uno de los autores que ha enfocado sus experimentos en el estudio de este camino de reacción adiabático. Se ha propuesto frecuentemente que la coordenada de reacción en la superficie S_1 involucra la rotación del grupo amino con respecto al anillo bencénico, dando lugar al llamado “mecanismo TICT”. Lamentablemente, en la literatura se ha utilizado el término TICT de forma general para denotar dos conceptos, el camino de reacción seguido después de la absorción inicial hasta las especies emisoras, y la estructura molecular asociada con las especies emisoras ICT. Uno de los motivos principales por el que este mecanismo ha sido el más postulado a lo largo de los años es la observación experimental de una única banda de emisión en el espectro de fluorescencia en dos tipos de sistemas moleculares: en compuestos en los que el grupo amino presenta una considerable rotación en su estado fundamental, como es el caso de la molécula de 3,5-dimetil-4-(dimetilamino)benzocitrilo, donde únicamente se observa la emisión correspondiente al estado ICT, y en compuestos con estructuras planas rígidas, en

los que la rotación del grupo amino no está permitida (como en las moléculas de 1-metil-5-cianoindoline (NMC5) y 1-metil-6-ciano-1,2,3,4-tetrahidroquinoline (NMC6)) donde la única banda de emisión observable corresponde al estado LE, incluso en disolvente altamente polares⁷. Aunque experimentos de ionización multifotónica no-resonante respaldan esta coordenada de reacción de rotación,^{8u,xi} recientemente se ha propuesto como coordenada alternativa^{8r,s,t,9l} la planarización del grupo amino acoplada a una coordenada de quinoidalización. Köhn^{9l} sugiere que además a lo largo de esta coordenada se podría encontrar un posible camino de decaimiento después de la excitación vertical inicial al estado S_2 . Para este modelo, se utilizó el término “transferencia intramolecular de carga planar”. Un trabajo reciente, en el que se observa fluorescencia dual en la molécula de 4-(diisopropilamino) benzonitrilo en fase cristalina^{8r} (similar a la molécula de DMABN), apoya este modelo. También el hecho de que en un experimento realizado recientemente sobre la molécula de fluoraceno (FPP), un derivado plano y sumamente rígido de la molécula de N-fenilpirrol (PP), se observe fluorescencia dual, pone en duda el mecanismo TICT.^{8s}

Otra cuestión bien diferente se refiere a la naturaleza del camino de reacción no-adiabático que conecta la región de Franck-Condon de la superficie de S_2 con las especies emisoras LE y ICT en la superficie S_1 . Los cálculos de la fuerza del oscilador realizados por Serrano-Andrés^{9b} sobre aminobenzonitrilos demuestran que el estado S_2 , de tipo 1L_a , debe ser considerado como el estado que absorbe la mayor parte de la excitación inicial, pese a que no sea el estado excitado de menor energía en la región de Franck-Condon (el estado 1L_b es el de menor energía). Este hecho se confirma también por las medidas de polarización realizadas en experimentos previos.^{3,8b} En un reciente trabajo,^{8u} Fuß observa que el camino de reacción evoluciona directamente desde el estado S_2 , de tipo 1L_a , a través de una conversión interna ultrarrápida (decaimiento no-radiativo) al estado S_1 . Fuß postula que esta transición se realiza a través de una intersección cónica (proceso no

adiabático) y que la posterior evolución se realiza a través de la superficie S_1 , hacia las estructuras LE y ICT de mínima energía en un proceso adiabático de bifurcación.

Por consiguiente, son dos los caminos de reacción ICT que son necesarios caracterizar de manera teórica:

- a) El camino de reacción no-adiabático $S_2 \rightarrow S_1$ que conduce a través del “embudo” o *funnel* que supone la intersección cónica.
- b) El camino de reacción adiabático que concurre a través de la superficie S_1 en donde tiene lugar la equilibración entre las especies LE y ICT.

Esto también formula la cuestión de cómo es la geometría de la intersección cónica desde donde el canal de reacción adiabático entra en la superficie S_1 desde la superficie S_2 . Tal y como se discutirá posteriormente, en algunas ocasiones la presencia de un prolongado *seam* de la intersección cónica comporta que la superficie S_1 pueda ser poblada a lo largo de todo un rango de geometrías moleculares.

Las contribuciones teóricas han ofrecido cierta comprensión acerca de la naturaleza de la coordenada de reacción ICT. Como regla general, la mayoría de estudios teóricos apuntan hacia la rotación del grupo amino como coordenada de reacción, a lo largo de la cual se produce el cambio de estado (a través de una intersección cónica o un cruce evitado) que conduce desde el estado LE hacia hasta la estructura TICT.^{9b,e,g,i,l,v,w,x} No obstante, un estudio realizado recientemente a alto nivel de cálculo sugiere que estos estados se pueden cruzar a través de una coordenada de piramidalización, que involucra la piramidalización del átomo de carbono del anillo bencénico al cual se encuentra unido el grupo amino, sin tener en cuenta el movimiento de rotación.^{9l}

Desgraciadamente, en la mayoría de estudios teóricos, los cálculos se han basado en simples exploraciones rígidas o relajadas (con optimizaciones de geometría en cada punto) de las superficies de los estados excitados a lo largo de la

coordenada de torsión. Debido a que no se ha esclarecido la separación entre los procesos adiabáticos y no-adiabáticos, no se puede llegar a una conclusión respecto a la coordenada a lo largo de la cual tiene lugar el decaimiento no-adiabático. Para ello se requiere una información más detallada de la geometría de la intersección cónica entre los estados excitados implicados así como de las dos coordenadas del espacio de bifurcación.

Así pues, este trabajo pretende llevar a cabo un estudio, mediante cálculos *ab initio*, que permita comprender el mecanismo a través del cual se conduce a la fluorescencia dual, así como las especies involucradas en estos procesos y los factores principales que gobiernan estas reacciones de transferencia intramolecular de carga.

Para ello, el trabajo se ha centrado en tres grupos diferentes de sistemas. En primer lugar se ha estudiado la molécula de DMABN, ya que constituye uno de los ejemplos más estudiados tanto teórica como experimentalmente. Con propósitos comparativos, se ha realizado también el estudio de la molécula *p*-aminobenzonitrilo (ABN) la cual, a diferencia de la molécula de DMABN, exhibe únicamente una banda de fluorescencia, la banda de fluorescencia “normal”, incluso en disolventes polares.^{8v,x,9f} En segundo lugar se han estudiado dos sistemas planos y rígidos donde la rotación a través del enlace N-fenil está impedida: la molécula de fluoraceno (FPP, 9H-pirrol-[1,2-a]-indolo) que exhibe fluorescencia dual, así como la molécula de 2,3-dihidro-1H-indol (indolina), un modelo simplificado del 1-metil-5-cianoindoline (NMC5) que no exhibe fluorescencia dual. En tercer lugar, se ha considerado interesante realizar también dicho estudio en una serie de moléculas pertenecientes a la familia de 4-(dialquilamino)pirimidinas, pues la inclusión de dos átomos de nitrógeno en el anillo aromático puede hacer variar el tipo de estados excitados involucrados en la reacción de transferencia intramolecular de carga. Para ello, se ha escogido la molécula de 4-aminopirimidina (APD), que no exhibe la banda de fluorescencia

“anómala” ni siquiera en disolventes muy polares, y la molécula de 4-dimetilamino-5-metilpirimidina (DMA5MPD), que en disolventes polares únicamente exhibe la banda de fluorescencia “anómala”. Adicionalmente, se discutirá la disminución del rendimiento fluorescente observado desde el estado LE al aumentar la temperatura.^{xiii} La comparación de los mecanismos responsables de la fluorescencia dual en los tres grupos de sistemas nos llevará a una visión más global del fenómeno de la transferencia intramolecular de carga.

5.2 Detalles computacionales.

Se han estudiado los diferentes estados electrónicos de las moléculas de ABN, DMABN, FPP, indolina, APD y DMA5MPD con el método CASSCF utilizando el conjunto de funciones de base 6-31G(d). Los 12 electrones y 11 orbitales que constituyen el espacio activo en las moléculas de ABN, DMABN y FPP, incluyen los 6 orbitales π del benceno, el par no enlazante del átomo de nitrógeno del grupo amino y o bien los 4 orbitales π del grupo ciano en el caso de los 4-aminobenzonitrilos, o bien los 4 orbitales π del dieno en el caso de la molécula de FPP. En los derivados de pirimidina, así como en la molécula de indolina, el espacio activo está constituido por 8 electrones y 7 orbitales, que incluyen los 6 orbitales π del anillo aromático y el par no enlazante del átomo de nitrógeno del grupo amino.

Todas las geometrías han sido totalmente optimizadas sin utilizar ninguna restricción de simetría. Se han realizado cálculos de frecuencias con el fin de determinar la naturaleza de todos los puntos estacionarios localizados. En la molécula de ABN las frecuencias se han calculado numéricamente, mientras que en los derivados de pirimidina y en la molécula de NMC5 se han calculado de forma analítica. En la molécula de DMABN no se ha podido realizar el cálculo de

frecuencias, ni siquiera numéricamente, debido al alto coste computacional que requieren en este sistema, sin embargo, debido a que cada uno de estos puntos estacionarios se han optimizado tomando como punto de partida los parámetros geométricos de las estructuras optimizadas de ABN, y estos cálculos han requerido de apenas pocos ciclos de optimización, no se espera que cambien su naturaleza. De la misma forma, los cálculos de frecuencias en la molécula de FPP requieren de un coste computacional demasiado elevado como para ser realizados analítica o numéricamente. La estrategia que se ha utilizado en este sistema ha sido reducir el espacio activo a un CASSCF(8,7), donde se han extraído dos orbitales moleculares con ocupación cercana a dos del espacio activo CASSCF(12,11) inicial, y calcular las frecuencias de forma analítica con el fin de comprobar la naturaleza (mínimos o estados de transición) de cada uno de los puntos estacionarios localizados.

También se han llevado a cabo cálculos de la coordenada de reacción intrínseca (IRC) para confirmar los caminos de reacción que enlazan estos puntos críticos (puntos estacionarios e intersecciones cónicas).

Las intersecciones cónicas han sido optimizadas empleando el algoritmo descrito en la referencia [xiii]. Se han utilizado orbitales de estado promedio y en los sistemas con espacios activos (12,11) no se ha calculado la corrección derivativa de la rotación orbital al gradiente, que suele ser muy pequeña, debido a que los requisitos de memoria hacen imposible la realización del cálculo. En algunos sistemas se han calculado secciones de los *seams* de la intersección cónica mediante minimizaciones de la diferencia de energía a lo largo del vector de diferencia de gradiente al variar la geometría en el espacio de intersección.

En el estudio de la molécula de ABN se ha incluido una parte importante de la correlación dinámica, crucial en la descripción de estados electrónicos polares, mediante el método RASSCF. Se han distribuido dieciocho electrones en dieciocho orbitales, con los espacios RAS1, RAS2 y RAS3 que contienen siete, cuatro y siete orbitales respectivamente. Se han permitido únicamente excitaciones simples y

dobles desde RAS1 y no más de dos electrones en RAS3 en todas las funciones de interacción de configuraciones. Estos orbitales han sido seleccionados utilizando un esquema iterativo simplificado de orbitales naturales. Todas las geometrías obtenidas en la molécula de ABN han sido reoptimizadas a este nivel de cálculo a partir de las geometrías optimizadas a nivel CASSCF. Las energías también se han calculado a nivel CASPT2 para comparar las obtenidas en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF y RASSCF.

Los cálculos CASPT2 para las moléculas de ABN y DMABN se han realizado con la función de onda de referencia CASSCF utilizando promedio de estados para los tres estados singletes de menor energía $S_0/S_1/S_2$. Debido a que en algunas zonas de las superficies de energía potencial los estados S_1 y S_2 se localizan a energías muy superiores con respecto al estado fundamental, se han utilizado también estados promedios 0.5/0.5 para los estados S_1/S_2 . Todos los cálculos CASPT2 se han realizado utilizando la matriz de Fock completa en la definición del hamiltoniano de orden cero, junto con un desplazamiento imaginario de 0.2 con el fin de evitar la inclusión de estados intrusos.

Se ha utilizado el método de interacción de estados CASSCF, CASSI, para calcular los momentos dipolares de transición de los diferentes estados excitados en la región de Franck-Condon. Éstos, junto a las energías de excitación, permiten la obtención de las fuerzas del oscilador.

Se han determinado las estructuras electrónicas VB a partir de los resultados de los cálculos de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden P_{ij} y los elementos diagonales de la matriz de densidad electrónica.^{xiv}

Finalmente, aunque los cálculos realizados en fase gas pueden ser suficientes para obtener una idea cualitativa del mecanismo mediante el cual transcurre la reacción, se debe tener en cuenta que el disolvente juega un papel crucial en el fenómeno de la fluorescencia dual, por lo que cabría esperar que éste pudiera modificar la topología de las superficies de energía potencial, así como las

estructuras de las especies implicadas. Por ello, se han reoptimizado todas las geometrías obtenidas en fase gas, en todos los sistemas estudiados, utilizando el modelo PCM implementado en Gaussian'03. El disolvente escogido para ello ha sido el acetonitrilo en el caso de los aminobenzonitrilos, que presenta una constante dieléctrica de 36.64, mientras que en los sistemas rígidos y en las aminopirimidinas se ha utilizado agua como disolvente, de constante dieléctrica 78.39. En todos los casos se ha definido un área promedio del *tesseracto* generado en cada esfera en la superficie de la cavidad de 0.2 \AA^2 .

5.3 Transferencia intramolecular de carga en aminobenzonitrilos flexibles.

a) Análisis del estado fundamental en las moléculas de ABN y DMABN.

Se ha iniciado este estudio teórico optimizando la geometría de las moléculas de ABN y DMABN en su estado fundamental a nivel CASSCF en fase gas. La estructura electrónica del estado fundamental para ambas moléculas corresponde a una combinación en fase de las dos estructuras tipo Kekulé (ver esquema 5), de naturaleza claramente covalente. Las distancias de enlace obtenidas a este nivel de cálculo son ligeramente superiores a las de estructuras cristalinas de rayos-X^{xv,xvi} tal y como se muestra en la Figura 5.1. Estas distancias de enlace calculadas presentan una desviación media de 0.014 \AA respecto a los datos experimentales en ambas moléculas, con una diferencia máxima de 0.025 \AA . Sin embargo, se ha observado que las medidas de rayos-X realizadas en fase sólida algunas veces subestiman las distancias de este tipo de enlaces en aproximadamente 0.02 \AA ,^{xvii} por lo que podemos considerar que nuestras distancias se encuentran en razonable concordancia con los valores experimentales.

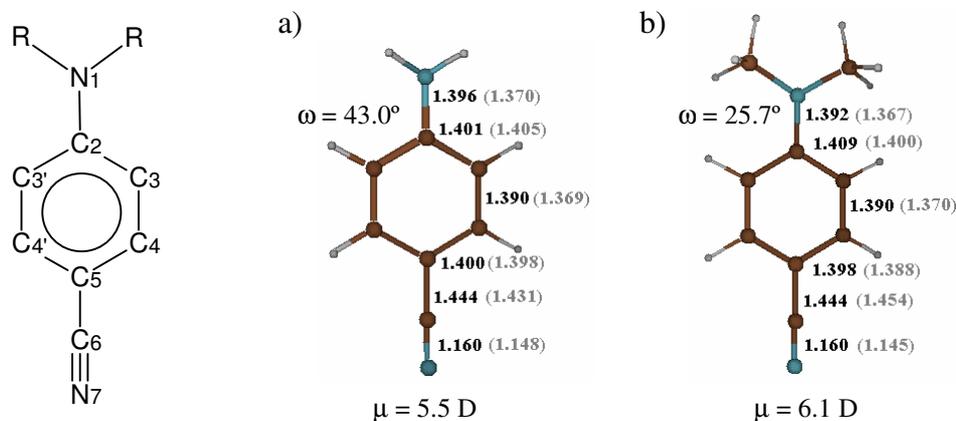


Figura 5.1 Numeración de cada uno de los átomos y geometrías optimizadas para el estado fundamental y momentos dipolares en las moléculas de (a) ABN y (b) DMABN. Los datos correspondientes a las estructuras cristalinas de rayos-X se muestran entre paréntesis (ver referencia [18]). Todas las distancias están en Å.

Asimismo, nuestros resultados se ajustan a los hallazgos experimentales en aminobenzonitrilos en los que la distancia C_2-C_3 es la más larga en el anillo bencénico, como cabe de esperar debido al efecto de los sustituyentes, mientras que la distancia C_3-C_4 es la más corta.^{xviii} Heine y colaboradores¹⁵ proponen la participación de estructuras iónicas en la función de onda del estado fundamental de estas moléculas para explicar el carácter de doble enlace observado en el enlace C-C central. No obstante, este argumento conduciría inevitablemente a un alargamiento de los enlaces C_2-C_3 y C_4-C_5 que no ha sido observado, por lo que podemos concluir que la medida de la longitud del enlace C_3-C_4 obtenida experimentalmente es demasiado corta.

En las estructuras calculadas para ambas moléculas, en las que no se ha utilizado ninguna simetría espacial, el grupo amino se encuentra piramidalizado, en conformidad también con los datos experimentales^{15,16} así como con los resultados obtenidos en cálculos previos.^{9f,i} La piramidalización o inversión del grupo amino puede ser cuantificada mediante la medida del ángulo de piramidalización ω (ver

Esquema 6) tal y como se define en la referencia [9i]. La estructura optimizada en la molécula de ABN presenta un ángulo de piramidalización de 43.0° mientras que para la molécula de DMABN este ángulo es de 25.7° . Estos valores son ligeramente superiores a los valores experimentales de $\omega = 34.0^{15}$ para la molécula de ABN y $\omega = 11.9^{15}/15.0^{16}$ para la de DMABN. La geometría plana de simetría C_{2v} , en la que $\omega = 0^\circ$, corresponde en realidad al estado de transición entre los dos mínimos piramidalizados equivalentes por simetría (ver Anexo 5.1). Esta barrera se ha calculado en 1.5 kcal/mol para la molécula de ABN y únicamente 0.3 kcal/mol para la de DMABN a nivel CASSCF. Esta insignificante barrera energética corresponde al movimiento conocido experimentalmente de inversión libre en aminobenzonitrilos.

En lo que respecta a los momentos dipolares de estas moléculas, las estructuras optimizadas a nivel CASSCF en fase gas presentan un momento dipolar de 5.5D para la molécula de ABN y 6.1D para la molécula de DMABN. Estos valores se hallan en gran concordancia con los datos experimentales de $5-7D^{xix}$ obtenidos, para ambas moléculas, en disolventes de baja polaridad como el n-heptano ($\epsilon \cong 2$).

b) Naturaleza de los estados LE y CT en la región de Franck-Condon.

La naturaleza de los estados excitados involucrados en las reacciones de transferencia intramolecular de carga continua siendo hoy en día un tema de considerable polémica.^{8a} La nomenclatura 1L_b y 1L_a fue introducida inicialmente por Platt⁶ para definir los estados excitados en hidrocarburos aromáticos no sustituidos como el benceno y el naftaleno. Para estas moléculas, el estado “prohibido” 1L_b es el estado excitado singlete de menor energía S_1 , mientras que el estado “permitido” 1L_a es el estado excitado S_2 .^{xx} Este concepto está basado en la reorganización simétrica de los orbitales moleculares ocupados y no ocupados.

Aunque esta nomenclatura se ha seguido utilizando frecuentemente en la literatura para describir los estados excitados en sistemas donador-aceptor, como es el caso de la familia de aminobenzonitrilos, cuando se destruye la simetría por sustitución, como es el caso que nos ocupa, este concepto deja de ser totalmente válido, ya que el estado 1L_b se mezcla con el 1L_a para dar lugar a los estados excitados S_1 y S_2 . A parte de esta mezcla ${}^1L_b/{}^1L_a$, la presencia de los sustituyentes donador y aceptor conduce a la aparición de un carácter de transferencia de carga sustancial,^{xxi} especialmente en el estado 1L_a . Por este motivo no se adoptará dicha nomenclatura en este trabajo sino que se utilizará la denotación LE y CT para describir los estados excitados implicados en esta familia de moléculas.

En oposición a los espectros de fluorescencia, los espectros de absorción para las moléculas de ABN y DMABN son muy similares. El espectro de absorción de la molécula de ABN en n-heptano ($\epsilon \cong 1.92$) presenta dos bandas claramente diferenciadas, una relativamente débil que se inicia alrededor de 92 kcal/mol (S_1) y otra más ancha e intensa con un máximo a unas 109 kcal/mol (S_2).^{8x} Para la molécula de DMABN las dos bandas se encuentran casi superpuestas, y los dos máximos de absorción se localizan en torno a las 92 y 102 kcal/mol respectivamente.^{8x,xxii} En disolventes ligeramente más polares como el dietil éter ($\epsilon = 4.3$) la banda de mayor intensidad se desplaza hacia el rojo en 2.3 kcal/mol.^{8x}

En la Tabla 5.1 se muestran las energías de absorción, los momentos dipolares y las fuerzas del oscilador calculados, junto con la información experimental disponible, para los dos estados excitados de menor energía en la región de Franck-Condon. Las energías de absorción calculadas desde el mínimo del estado fundamental son transiciones verticales, por consiguiente pueden ser comparadas con las energías correspondientes a los máximos de las bandas en el espectro de absorción, ya que se encuentra generalmente aceptado el hecho de que los máximos de dichas bandas se encuentren muy próximos a las energías de excitación verticales calculadas. Ya que no se dispone de valores experimentales

obtenidos en fase gas, se han comparado los resultados calculados con los obtenidos experimentalmente en disolventes de muy baja polaridad como el n-heptano ($\epsilon \cong 2$).

Tabla 5.1. Energías de absorción (kcal/mol), momentos dipolares (μ , D) y fuerzas del oscilador (f) en las moléculas de ABN y DMABN.

Molécula	Estado	ΔE	ΔE	ΔE	μ^d	f ^e
		CASSCF ^a	CASPT2 ^b	Exp ^c		
ABN	S ₁	111.0	101.9/100.3	> 92	5.3	0.068
	S ₂	152.0	118.1/117.1	> 109	11.8	0.478
DMABN	S ₁	111.0	99.1/95.7	92-102	6.0	0.006
	S ₂	140.7	106.3/104.7	99-106	13.8	0.608

^aResultados obtenidos a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) sin utilizar estados promedio.

^bCálculos CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF. Todos los cálculos CASPT2 se han realizando utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (los resultados promediando sobre los estados S₀/S₁/S₂ se muestran en gris).

^cValores obtenidos en disolventes de baja polaridad ($\epsilon \cong 2$). Ver referencias [8x] y [22].

^dMomentos dipolares obtenidos a nivel CASSCF.

^eValores de la fuerza del oscilador calculados con los momentos dipolares de transición y las energías de excitación CASSCF.

Los estados excitados S₁ y S₂ presentan las mismas características en ambas moléculas. Los momentos dipolares calculados para cada uno de los estados excitados ilustran la diferente naturaleza de estos. Tal y como los experimentos predicen, el estado excitado singlete de menor energía en la región de Franck-Condon en ambas moléculas es el estado LE, con momentos dipolares de 5.3 D para la molécula de ABN y 6.0 D para la de DMABN, ligeramente inferiores a los

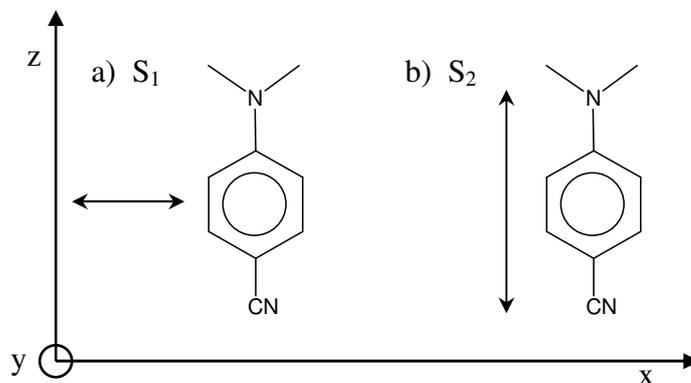


Figura 5.2 Representación esquemática de la orientación de los momentos dipolares de transición en los estados S_1 y S_2 en la región de Franck-Condon tanto para la molécula de ABN como para la de DMABN.

valores experimentales estimados entre 8–11 D.¹⁹ El estado CT aparece a energías más elevadas, exhibiendo momentos dipolares superiores de 11.8 D y 13.8 D para las moléculas de ABN y DMABN respectivamente, en mejor acuerdo con los valores experimentales estimados entre 11–16 D.¹⁹

Tal y como se muestra en la Tabla 5.1, las energías de excitación verticales calculadas a nivel CASSCF, si bien se ajustan cualitativamente a las experimentales, se encuentran sobreestimadas en gran medida, en especial en el estado S_2 . Las energías calculadas a nivel CASPT2 sin embargo, se ajustan mejor a las obtenidas experimentalmente. Este hecho pone de manifiesto la importancia de la inclusión de la correlación dinámica en los cálculos para la obtención de resultados cuantitativos.

Las fuerzas del oscilador correspondientes a la excitación al estado S_1 son muy pequeñas, en contraposición con las calculadas para el estado S_2 , que reflejan claramente que éste es el estado que absorbe la excitación inicial en ambas moléculas. Por ello, el estado S_2 lleva la mayor parte de la energía procedente de la absorción debido a que ésta es una transición permitida en la región de Franck-

Condon, con lo que debe ser considerado como el estado inicial tal y como se había determinado previamente en el estudio realizado por Serrano-Andrés.^{9b}

En la Figura 5.2 se muestra la orientación de los momentos dipolares de transición en los estados S_1 y S_2 en la región de Franck-Condon obtenidos mediante el método CASSI. Tal y como se observa en el espectro de polarización,^{8b} el estado S_1 retiene algunas características del estado 1L_b de la molécula de benceno ya que se encuentra polarizado en la dirección del eje corto de la molécula, característico de un estado localmente excitado de tipo $\pi-\pi^*$ bencenoide. Por el contrario, la polarización correspondiente al estado S_2 se extiende a lo largo del eje longitudinal de la molécula, como cabe esperar de un estado con un carácter substancial de CT.

c) Estudio mecanístico de la fluorescencia dual.

Comenzaremos la exposición de los resultados referentes al mecanismo que conduce a la fluorescencia dual en las moléculas de ABN y DMABN, con una discusión general de la topología de las superficies de los estados implicados en el fenómeno que se estudia, ofreciendo a continuación una documentación más detallada sobre los distintos aspectos del mecanismo.

La naturaleza genérica de la topología de las superficies de energía potencial calculadas se encuentra resumida en las ilustraciones que se muestran en las Figuras 5.3 y 5.4. En la Figura 5.3 se muestran dos porciones de las superficies de energía potencial S_1 y S_2 representadas en función de las coordenadas del espacio de bifurcación, la torsión del grupo amino y de la energía. El extremo izquierdo corresponde a la zona de Franck-Condon. En esta zona se encuentra el mínimo de energía del estado LE, mientras que el mínimo absoluto localizado para el estado ICT se encuentra en el extremo derecho de la figura. El punto A corresponde a un mínimo en la superficie de la intersección cónica localizada entre los estados LE y

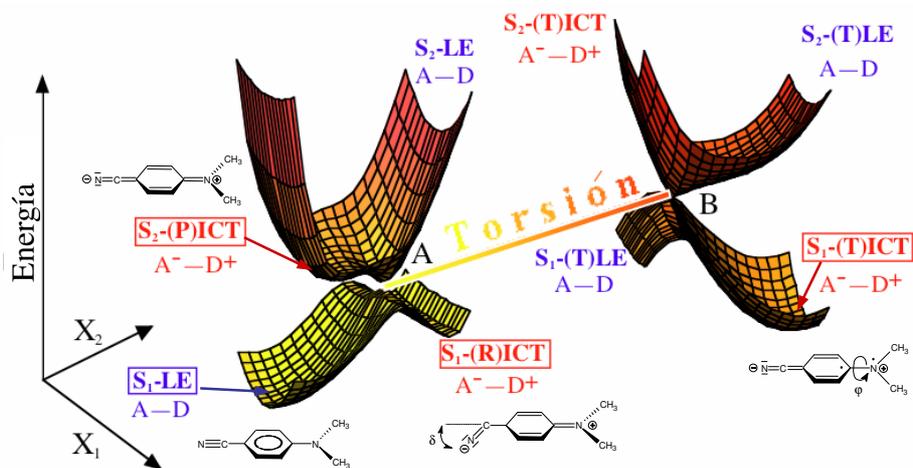


Figura 5.3 Representación esquemática de la intersección cónica S_1/S_2 prolongada en un espacio en 4 dimensiones que incluye tanto el espacio de bifurcación (X_1 , X_2), la torsión del grupo amino (espacio de intersección) y la energía. La coordenada de torsión viene representada por el eje coloreado que conecta las geometrías A (torsión cero) y B (torsión de 90°). Los mínimos optimizados son aquellos que se encuentran señalados en un recuadro.

ICT, mientras que el punto B representa un punto de la misma superficie de intersección cónica donde la geometría del sistema es diferente.

Las ideas más importantes relativas al mecanismo están asociadas a la prolongada superficie de intersección cónica S_1/S_2 que se representa en una dimensión como la coordenada coloreada en la Figura 5.3. Las dos coordenadas que abandonan la degeneración X_1 y X_2 implican principalmente deformaciones del esqueleto, que no incluyen la coordenada de torsión ni la del plegamiento del anillo bencénico, ya que éstas configuran el espacio de intersección. De esta forma, la degeneración S_1/S_2 , representada por la línea gruesa que une los puntos A y B, se preserva a lo largo de la torsión y piramidalización del grupo amino. El gradiente de color en el eje de torsión representa el aumento de energía desde el punto A, el

mínimo de la CI donde la torsión del grupo amino es de 0° , hasta el punto B, donde la torsión del grupo amino es de 90° .

El punto clave del mecanismo está asociado con el hecho de que la topología local de las superficies de energía potencial asociadas con la intersección cónica S_1/S_2 (se muestra en la Figura 5.3 como dos superficies cónicas opuestas) cambia de la geometría A a la B. En el punto A, el estado ICT presenta un mínimo de energía en la superficie S_2 (S_2 -(P)ICT) y el estado LE en la superficie S_1 (S_1 -LE). La estructura S_2 -LE que se muestra en la Figura 5.3 debe existir en la posición indicada, pero no necesariamente como un punto crítico o un mínimo que pueda ser optimizado. Se ha localizado una estructura S_1 -(P)LE que corresponde a un estado de transición que conecta dos mínimos S_1 -LE equivalentes por simetría (ver Anexo 5.2), ya que el grupo amino está ligeramente piramidalizado. No se ha encontrado ninguna estructura correspondiente a S_1 -(P)ICT, en cambio, sí se ha encontrado un mínimo correspondiente a S_1 -(R)ICT que, tal y como discutiremos posteriormente, presenta una estructura electrónica muy similar a la estructura S_2 -(P)ICT excepto por el cambio de hibridación en el grupo ciano, donde el ángulo C-C-N pasa a ser de 122° . Esta estructura, sin embargo, se localiza a una energía demasiado elevada como para ser interesante desde el punto de vista mecanístico.

A diferencia del punto A, en el punto B en el que el grupo amino se encuentra rotado 90° , el estado ICT ahora presenta un mínimo en la superficie S_1 (S_1 -(T)ICT). Se han localizado otros puntos críticos a 90° de rotación aunque no son importantes desde el punto de vista mecanístico: en la superficie S_0 , se ha encontrado un estado de transición, S_0 -(T)GS, que conecta dos mínimos S_0 -GS equivalentes por simetría. También en la superficie S_1 se ha localizado una estructura S_1 -(T)LE correspondiente a un estado de transición que conecta dos mínimos S_1 -LE equivalentes por simetría (ver Anexos 5.3 y 5.4). No se ha

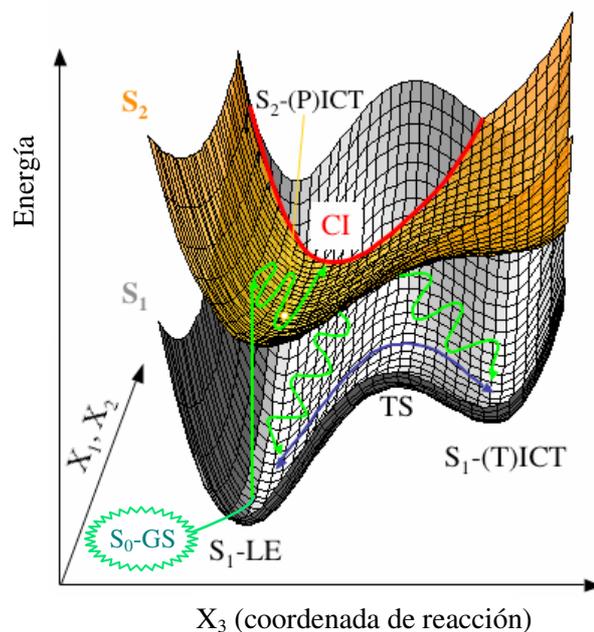


Figura 5.4 Representación esquemática de la intersección cónica S_1/S_2 en el espacio que incluye una de las dos coordenadas del espacio de bifurcación (X_1 , X_2) y la coordenada de reacción (principalmente la rotación del grupo amino) así como la energía. En rojo se ha representado la hiperlínea de intersección cónica. La curva de color verde muestra el camino de reacción no adiabático mientras que la curva de color azul muestra el camino de reacción adiabático.

encontrado ningún punto crítico en la superficie S_2 correspondiente al estado LE aunque este estado se encuentra en la posición indicada como $S_2-(T)LE$.

Así pues, el estado ICT posee mínimos de energía tanto a ángulos de torsión de 0° , en la superficie S_2 ($S_2-(P)ICT$) y en la superficie S_1 ($S_1-(R)ICT$), como a ángulos de torsión de 90° , en la superficie S_1 ($S_1-(T)ICT$).

En la Figura 5.4 se muestra un dibujo simplificado en donde se han representado las superficies de energía potencial S_1 y S_2 en el espacio definido por una de las dos coordenadas de bifurcación (X_1 o X_2) y la coordenada de reacción X_3 que representa principalmente la coordenada de torsión. La superficie de

intersección cónica aparece como un *seam* en tres dimensiones (línea de color rojo etiquetada como CI). Los mismos mínimos que se muestran en la Figura 5.3 también aparecen en esta Figura, a excepción del mínimo S_1 -(R)ICT, sin embargo en esta representación, la relación entre el camino de reacción y el *seam* de la intersección cónica se muestra de forma más clara. Cabe destacar que esta representación es correcta únicamente cuando la coordenada de reacción excluye las coordenadas del espacio de bifurcación. De este modo, en la Figura 5.4 se pueden visualizar de forma cualitativa los dos caminos de reacción claramente diferenciados, que tanto en la molécula de ABN como en la de DMABN, pueden llegar a poblar los mínimo LE y ICT después de la fotoexcitación inicial:

- i) un camino de reacción no adiabático que evoluciona en la superficie S_2 conduciendo al intermedio S_2 -(P)ICT y que decae después por el punto de mínima energía de la intersección cónica (curva de color verde).
- ii) un camino de reacción adiabático en la superficie S_1 entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT (curva de color azul).

Así pues, después de la fotoexcitación inicial, el sistema se relaja rápidamente en la superficie S_2 desde la zona de Franck-Condon hasta alcanzar la región del mínimo S_2 -(P)ICT. Esta relajación ha sido comprobada mediante el cálculo del gradiente en esta superficie y el cálculo de la coordenada de reacción intrínseca (IRC) (ver Anexo 5.5). Este mínimo se caracteriza por ser poco profundo, por lo que se puede acceder fácilmente a la superficie de la intersección cónica. Dependiendo de la extensión del movimiento vibracional de torsión y piramidalización, la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ puede suceder desde cualquier del *seam* del cruce, es decir, a cualquier ángulo de torsión del grupo amino, y por consiguiente puede conducir a la formación simultánea de las especies emisoras

S_1 -LE y S_1 -(T)ICT (las dos curvas verdes que evolucionan en la superficie S_1 en la Figura 5.4). De hecho, es de esperar que la conversión interna favorezca a la estructura S_1 -LE, ya que la geometría del mínimo de energía en la superficie de la intersección cónica no se encuentra rotada. Igualmente, el decaimiento de $S_2 \rightarrow S_1$ a ángulos de torsión pequeños está probablemente más favorecido en disolución debido a la fricción con el disolvente. Así pues, la relajación a la especie S_1 -LE se encuentra favorecida tanto energéticamente como dinámicamente. Este hecho podría explicar por qué todas las evidencias experimentales en disolución apuntan a que la especie S_1 -LE sea la única precursora del estado emisor ICT.

Finalmente, la conversión interna debería de ser seguida por una equilibración adiabática entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT a lo largo de la curva en azul. Así pues, la población final de los dos estados dependerá en mayor medida de la estabilidad relativa y de la barrera energética entre ellos, siendo éstos los factores que controlarán, en último término, la aparición de la fluorescencia dual.

d) Caracterización del proceso ICT no adiabático asociado con la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$.

En la Figura 5.5 se muestran las estructuras moleculares correspondientes a los puntos de menor energía en los *seams* de las intersecciones cónicas S_1/S_2 en las moléculas ABN y DMABN así como las dos coordenadas que abandonan la degeneración y que definen el espacio de bifurcación, es decir, el vector de acoplamiento entre estados y el vector de diferencia de gradiente. Estas dos coordenadas corresponden a X_1 y X_2 en la Figura 5.3. El aspecto más importante que cabe destacar es que el espacio de bifurcación está compuesto principalmente por deformaciones de esqueleto en el anillo bencénico, junto con el alargamiento

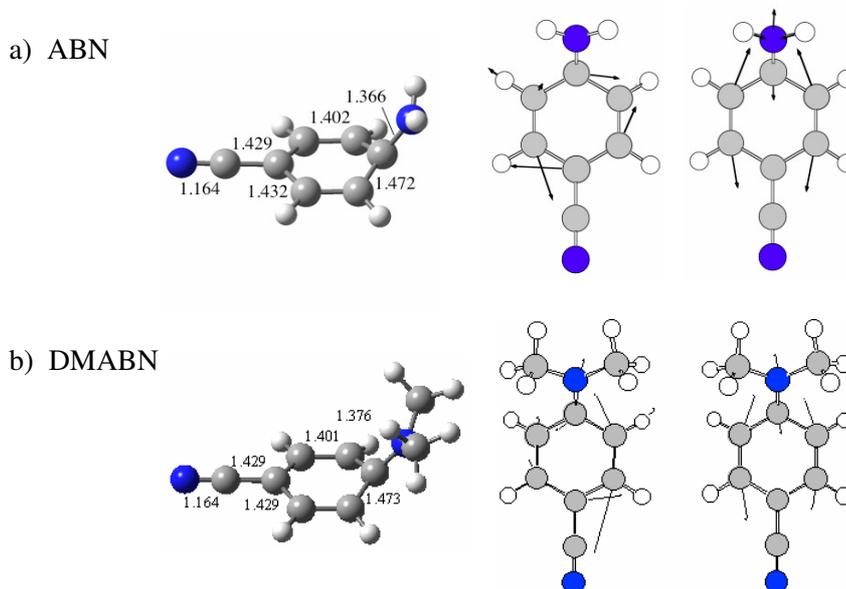


Figura 5.5 Intersección cónica S_1/S_2 en las moléculas de a) ABN y b) DMABN. Coordenadas del espacio de bifurcación: vector de acoplamiento entre estados (a la derecha) y vector de diferencia de gradiente (a la izquierda). Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

de la distancia C–N es decir, como ya se ha dicho anteriormente, no incluye la coordenada de torsión del grupo amino ni la de plegamiento del anillo bencénico.

En la Figura 5.6 se muestra un fragmento del *seam* de la intersección cónica a lo largo de la coordenada de torsión a través del enlace N–fenil y la de plegamiento del anillo bencénico en las moléculas de ABN y DMABN. El átomo de carbono al cual se encuentra unido el grupo amino y el átomo de nitrógeno del grupo amino se encuentran ligeramente piramidalizados, por lo que también se ha tenido en cuenta en la coordenada de plegamiento del anillo. El mínimo de la intersección cónica está representado en el punto cero de la abscisa, de forma que el mínimo de geometría plana corresponde a -30° de piramidalización. Se puede observar que en esta geometría la energía de la intersección cónica es bastante elevada, mientras

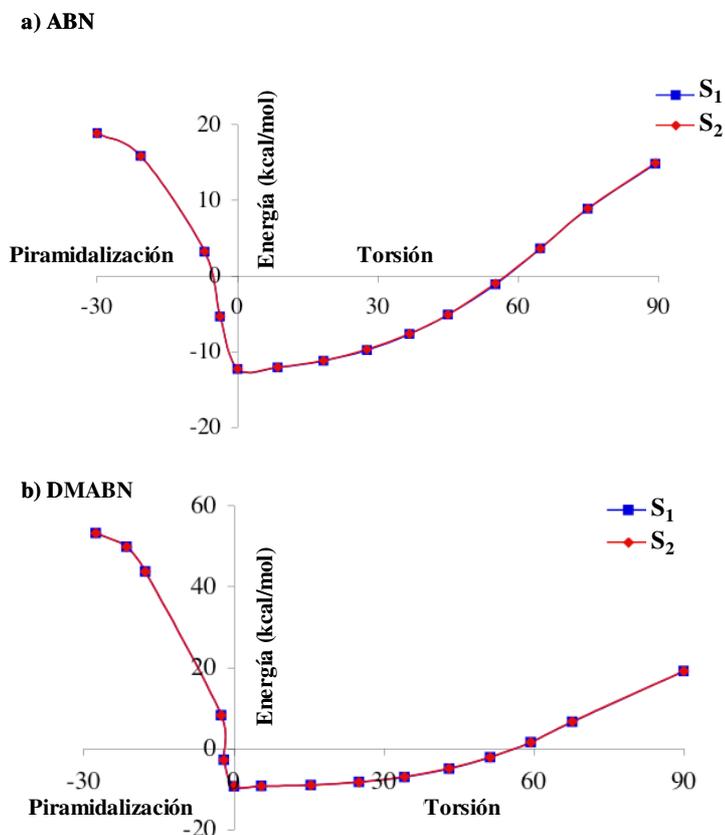


Figura 5.6 Seam de la CI S_1/S_2 en las moléculas de a) ABN y b) DMABN. Los ángulos son relativos a la estructura piramidalizada optimizada que se muestra en la Figura 5.5, y el punto de energía cero corresponde al mínimo S_2 -(P)ICT optimizado. La estructura a -30° de piramidalización corresponde a la estructura de intersección cónica planar. La energía en Franck-Condon en S_2 es $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de S_2 -(P)ICT.

que la región de cruce a baja energía tiene lugar a lo largo de la coordenada de torsión. El camino de mínima energía desde el mínimo S_2 -(P)ICT involucra la coordenada de plegamiento del anillo bencénico. Este hecho ha sido confirmado mediante el cálculo del perfil de energía entre el mínimo S_2 -(P)ICT y la intersección cónica S_1/S_2 por interpolación de geometrías como se muestra en la

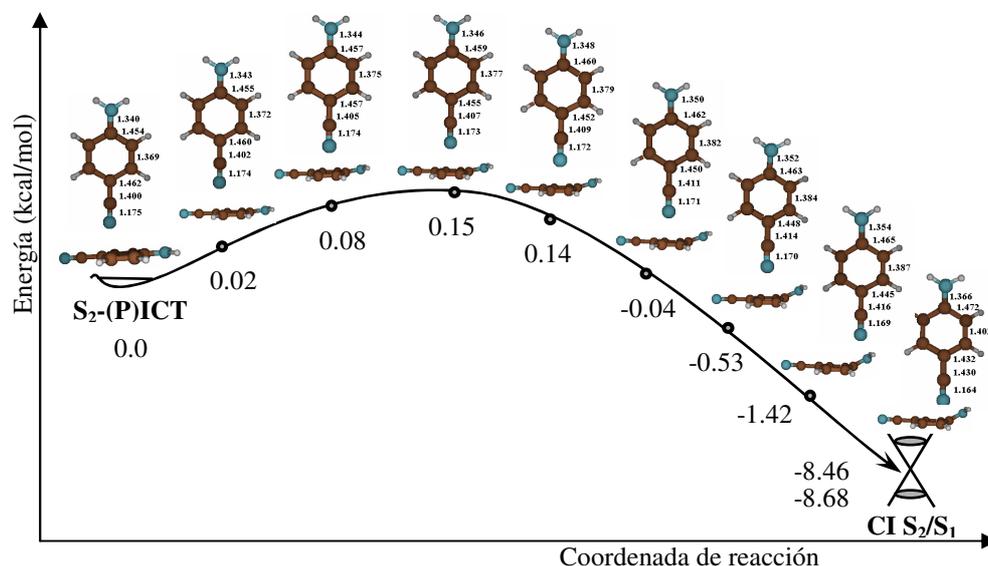


Figura 5.7 Perfil de energía entre el mínimo $S_2-(P)ICT$ y la intersección cónica S_1/S_2 obtenido a nivel CASSCF por interpolación de geometrías. Se ha de destacar que las energías relativas entre estas dos estructuras difieren de las de la Figura 5.4 ya que éstas se han obtenido sin utilizar orbitales promedio de estados. Todas las energías están expresadas en kcal mol⁻¹. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

Figura 5.7. Se ha encontrado una barrera energética realmente pequeña, de 0.15 kcal/mol, aunque no ha sido posible optimizar un estado de transición entre ambas estructuras.

La información mecanística más importante que se puede extraer de la Figura 5.6 es que la superficie de la intersección cónica se hace energéticamente accesible desde un amplio rango de ángulos de torsión. Por consiguiente, la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ puede tener lugar en todo un intervalo de ángulos de torsión, dependiendo de la energía vibracional en las coordenadas de torsión que el sistema conserve después de la fotoexcitación. Es decir, ambos mínimos, S_1-LE y $S_1-(T)ICT$, pueden ser poblados simultáneamente después de la conversión interna a través de dicha *seam*. Esta hipótesis coincide con la interpretación que Fuß

realizó de sus observaciones experimentales, concretamente, la formación simultánea de ambos fotoproductos, LE y TICT, en la superficie S_1 de la molécula de DMABN.^{8u} De hecho, Fuß es el único investigador que ha observado este fenómeno hasta el momento. Sin embargo, la interpretación de sus experimentos está basada en la hipótesis de un espacio de bifurcación formado por las coordenadas de torsión y de plegamiento del anillo bencénico, por lo que dicha interpretación necesitaría ser revisada a la vista de nuestros resultados. Por otra parte, Zilberg y Haas^{9j} sugirieron que la intersección cónica se localiza a lo largo de dos coordenadas: el modo Kekulé/anti-Kekulé y el modo quinoidalización/anti-quinoidalización, pero no lograron optimizar dicha intersección cónica. Sus hallazgos coinciden con nuestros resultados sobre el espacio de bifurcación.

Un punto crucial en el mecanismo que proponemos es que, si el mínimo (P)ICT se localizara en la superficie S_1 , en las moléculas de ABN y DMABN, podría ser poblado sin ninguna dificultad ya que la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ no necesita de la rotación del grupo amino. Por la misma razón, también es posible poblar el mínimo S_1 -(R)ICT ya que estas estructuras están estrechamente relacionadas tal y como se ha explicado previamente. Sin embargo, esto no descarta que en otros sistemas del tipo donador-aceptor, semejantes a las moléculas de ABN y DMABN, pueda existir una estructura S_1 -(P)ICT, o que el mínimo S_1 -(R)ICT se localizara a una energía inferior. Debido a que la única diferencia estructural entre estas dos especies reside en el ángulo C-C-N del grupo ciano, 180° en la estructura S_1 -(P)ICT y 122° en la estructura S_1 -(R)ICT, tampoco sería muy descabellado pensar, en otro tipo de sistemas donador-aceptor, la estructura S_1 -(P)ICT pudiera corresponder en realidad a un estado de transición que conectara dos mínimos S_1 -(R)ICT equivalentes por simetría. Dicho mínimo S_1 -(R)ICT puede incluso localizarse a una energía inferior al mínimo S_1 -(T)ICT, o

al menos ser accesible energéticamente. No obstante, este no es el caso de las moléculas aquí estudiadas.

Está claro que desde el punto de vista mecanístico, el aspecto más importante es la descripción de la topología de las superficies de energía potencial, por lo que no es esencial la obtención de energías exactas para tener una representación cualitativa del mecanismo que conduce al fenómeno de la fluorescencia dual, que es el objetivo principal de este trabajo. Sin embargo, en este caso, las estructuras electrónicas de los estados emisores LE y ICT son tan diferentes que cabría esperar que la correlación dinámica electrónica pueda cambiar incluso la topología de las superficies de energía potencial. Por esto, se ha tratado de aumentar los niveles de confianza de nuestros resultados mediante la evaluación de la correlación dinámica. Tanto la intersección cónica como el resto de estructuras localizadas en la molécula de ABN, han sido reoptimizadas con el método RASSCF el cual incluye una parte importante de la correlación electrónica dinámica. También se han recalculado las energías a nivel CASPT2 tanto en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF como las reoptimizadas a nivel RASSCF. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.2. Los resultados que requieren una mayor atención se son los de las geometrías de las intersecciones cónicas. La diferencia de energía entre los estados S_1 y S_2 en la CI S_1/S_2 calculada a nivel CASPT2, utilizando la geometría de la intersección cónica optimizada a nivel CASSCF, es de aproximadamente 13 kcal/mol, por lo que estos estados dejan de encontrarse degenerados a nivel CASPT2. Sin embargo, esta diferencia de energía se ve reducida a únicamente [0.8–3.7] kcal/mol a nivel CASPT2 cuando se utiliza la geometría de la intersección cónica optimizada a nivel RASSCF. Así mismo, se puede observar que para el resto de estructuras calculadas, las energías obtenidas a nivel RASSCF se aproximan en gran medida a las obtenidas a nivel CASPT2, siempre y cuando se utilicen las geometrías optimizadas a nivel RASSCF para los cálculos de las energías CASPT2. Este hecho pone de manifiesto la importancia de

optimizar este tipo de estructuras incluyendo una parte de la correlación dinámica. No obstante, los resultados obtenidos a nivel RASSCF y CASPT2 muestran que los resultados CASSCF son cualitativamente correctos y proporcionan las principales características, tanto geométricas como topológicas, de los puntos de cruce.

Tabla 5.2. Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en la molécula de ABN a nivel de cálculo CASSCF, RASSCF y CASPT2.

Geometría	ΔE CASSCF	ΔE RASSCF ^a	ΔE CASPT2 ^{b,c}	ΔE CASPT2 ^{c,d}
S ₁ -LE	0	0	0	0
S ₁ -(T)ICT	25.2	16.0	21.8/15.7	23.7/16.6
S ₂ -(P)ICT	35.0	28.5	13.4/14.5	18.6/19.7
S ₁ -TS LE-TICT	33.5	19.8	12.8/16.3	14.8/19.0
CI S ₁ /S ₂	26.9	22.7	[7.8,21.1]/ [8.1,21.2]	[18.2,19.0]/ [15.5,19.2]
CI S ₀ /S ₁	4.4	-6.9	[-19.8,5.5]	[-7.6,-0.6]
S ₁ -TS LE-CI	20.7	6.1	11.6/14.3	14.5/14.6

^aResultados obtenidos en las estructuras totalmente reoptimizadas a nivel RASSCF(18,7+4+7)[2,2]/6-31G(d).

^bCálculos CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF.

^cResultados utilizado promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris). Se han incluido las correcciones *Multi-state* únicamente en las intersecciones cónicas.

^dCálculos CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) en las geometrías optimizadas a nivel RASSCF.

e) Caracterización del camino de reacción adiabático en la superficie S₁.

Las energías para el camino adiabático de mínima energía que conecta los mínimos S₁-LE con los (T)ICT para las moléculas de ABN y DMABN se

Tabla 5.3. Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en las moléculas de ABN y DMABN a nivel de cálculo CASSCF, RASSCF y CASPT2.

Geometría	ABN			DMABN	
	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
	CASSCF	RASSCF ^a	CASPT2 ^b	CASSCF	CASPT2 ^b
S ₁ -LE	0	0	0	0	0
S ₁ -(T)ICT	25.2	16.0	15.7	2.4	-2.1
S ₁ -(R)ICT	37.8	28.7	20.8	33.5	22.2
S ₂ -(P)ICT	35.0	28.5	14.5	28.5	7.1
S ₁ -TS LE-TICT	33.5	19.8	16.3	18.1	3.3

^aResultados obtenidos para las estructuras totalmente reoptimizadas a nivel RASSCF(18,7+4+7)[2,2]/6-31G(d).

^bResultados CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂.

correspondiente al proceso inverso, ICT \rightarrow LE, es de 15.7 kcal/mol. Por tanto, el estado ICT puede ser poblado después de la equilibración, y este efecto se verá aumentado en disolventes polares ya que éstos estabilizarán aún más este estado respecto al estado LE. La molécula de ABN presenta un comportamiento muy diferente ya que la equilibración de LE \rightarrow ICT en fase gas es un proceso altamente endotérmico. La diferencia de energía a nivel CASSCF entre los mínimos S₁-LE y S₁-(T)ICT se ha calculado en 25.2 kcal/mol. El hecho de que la barrera de LE \rightarrow ICT sea de 19.8 kcal/mol, mientras que la barrera correspondiente al proceso inverso, ICT \rightarrow LE, se reduce a 8.3 kcal/mol, hace que en esta molécula el equilibrio se encuentre fuertemente desplazado hacia el estado LE por lo que la población del estado S₁-(T)ICT no será detectable.

Debido a que la reoptimización de geometrías en la molécula de DMABN mediante el método de cálculo RASSCF implica un coste computacional

tremendamente elevado, se han evaluado los efectos de la inclusión de la correlación electrónica dinámica en esta molécula mediante cálculos CASPT2 en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.3 junto con los resultados obtenidos en la molécula de ABN con fines comparativos. Las energías vibracionales del punto cero en la molécula de ABN se muestran en el Anexo 5.6 y las energías de excitación vertical a los diferentes estados implicados en las moléculas de ABN y DMABN se recogen en los Anexos 5.7 y 5.8. Los perfiles esquemáticos para el proceso $LE \leftrightarrow ICT$ a nivel CASPT2 se muestran en la Figura 5.9.

El primer punto que cabe destacar se refiere a la equilibración $LE \rightarrow ICT$ en la molécula de DMABN. Mientras que a nivel CASSCF es un proceso ligeramente endotérmico (2.4 kcal/mol), a nivel CASPT2 este proceso es ligeramente exotérmico (-2.1 kcal/mol). Este hecho podría encontrarse en contradicción con la conocida ausencia de fluorescencia dual en fase gas en esta molécula.^{8f,x} Sin embargo, $Fu\beta^{8u}$ sugiere que esta ausencia se encuentra probablemente relacionada con el hecho de que la excitación en la mayoría de experimentos se realiza cerca de la transición 0-0 de la banda L_b en donde el estado CT es energéticamente inaccesible.^{xxiii} De esta manera, $Fu\beta$ interpreta los experimentos de Salgado,^{23c} en los que un exceso de energía hace que aparezca un continuo amplio en el espectro de fluorescencia, como una emisión desde el estado ICT. También, medidas de emisión electro-ópticas obtenidas en diferentes moléculas en fase gas,^{xxiv} fueron capaces de detectar la emisión procedente del estado ICT mediante el análisis de la emisión bajo un campo eléctrico.

Además, el mecanismo ICT en fase condensada, en la molécula de DMABN, se ha medido como un proceso de exotermicidad dependiente de la polaridad del disolvente. En disolventes de baja polaridad se han medido entalpías estándar de -3.5, -2.7, -2.1 y -0.9 kcal/mol en la serie desde dietil éter ($\epsilon = 4.33$) hasta dipentil éter ($\epsilon = 2.82$),^{9b} y -1.4 kcal/mol en tolueno ($\epsilon = 2.38$),^{8h} que muestran un

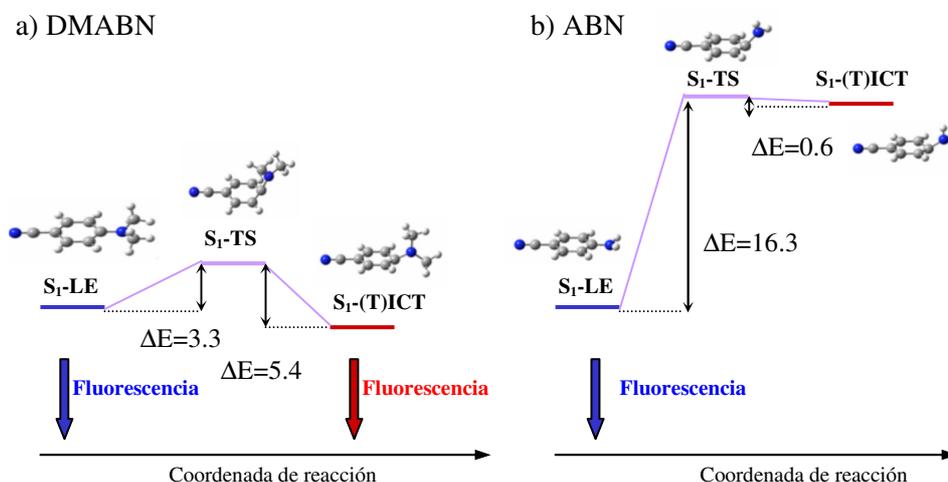


Figura 5.9 Perfiles esquemáticos de energía potencial obtenidos a nivel CASPT2 para el proceso LE ↔ ICT en las moléculas de a) DMABN y b) ABN. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

aumento considerable en la entalpía (en valor absoluto) al aumentar la polaridad del disolvente debido a la estabilización del estado ICT. Así pues, se puede considerar que el resultado obtenido a nivel CASPT2 para esta molécula se encuentra dentro de los límites de error esperados en estos cálculos en un sistema tan grande como éste.

En lo que concierne a las barreras energéticas, se puede observar que éstas se encuentran significativamente sobreestimadas a nivel CASSCF. En la molécula de DMABN, la barrera correspondiente al proceso LE → ICT se reduce drásticamente, de 18.1 kcal/mol a nivel CASSCF a 3.3 kcal/mol a nivel CASPT2, y de la misma manera, la barrera correspondiente al proceso inverso, ICT → LE, disminuye de 15.7 kcal/mol a nivel CASSCF a 5.4 kcal/mol a nivel CASPT2. Igualmente, en la molécula de ABN, aunque la barrera energética correspondiente al proceso LE → ICT disminuye ligeramente a nivel CASPT2, la barrera del proceso inverso, ICT → LE, se reduce de 8.3 kcal/mol a nivel CASSCF a únicamente 0.6 kcal/mol a nivel CASPT2, por lo que el equilibrio se encuentra casi

totalmente desplazado hacia el estado LE. Estos resultados refuerzan la hipótesis de que en la molécula de ABN, el estado S_1 -(T)ICT no se puede llegar a poblar, lo que explicaría el hecho de que no se observe fluorescencia dual ni siquiera en disolventes altamente polares.

Por último, es importante subrayar que aunque las energías correspondientes a las estructuras calculadas se ven afectadas por la correlación electrónica dinámica, la topología global de la superficie de energía potencial no se modifica: el método CASSCF proporciona una perspectiva cualitativa del mecanismo, mientras que la obtención de energías más precisas requiere necesariamente la inclusión de los efectos de la correlación dinámica.

f) Geometrías y estructuras electrónicas de los mínimos LE e ICT.

Nos centraremos ahora en la descripción estructural y electrónica de varios de los mínimos que se hallan en el corazón de la controversia ICT. En la Figura 5.10 se muestran las geometrías de varios de los mínimos optimizados en las superficies S_0 , S_1 y S_2 , junto con las estructuras electrónicas VB derivadas del análisis de la función de onda. Los valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden y de la matriz de densidad monoeléctrica se muestran en la Figura 5.11.

Desde el punto de vista de la estructura electrónica VB, el estado fundamental corresponde a una combinación en fase de las dos estructuras Kekulé (ver Esquema 5). Está claro que esta estructura covalente se mantiene en el estado S_1 -LE, tal y como muestran los momentos dipolares obtenidos para ambos estados. Del examen de los datos que se muestran en la Figura 5.11, se puede ver que las ocupaciones de los orbitales en las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE son muy parecidas, y la única diferencia apreciable entre ellas reside en las distancias de enlace, ya que el anillo bencénico en el estado S_1 -LE corresponde a una estructura de tipo anti-Kekulé.

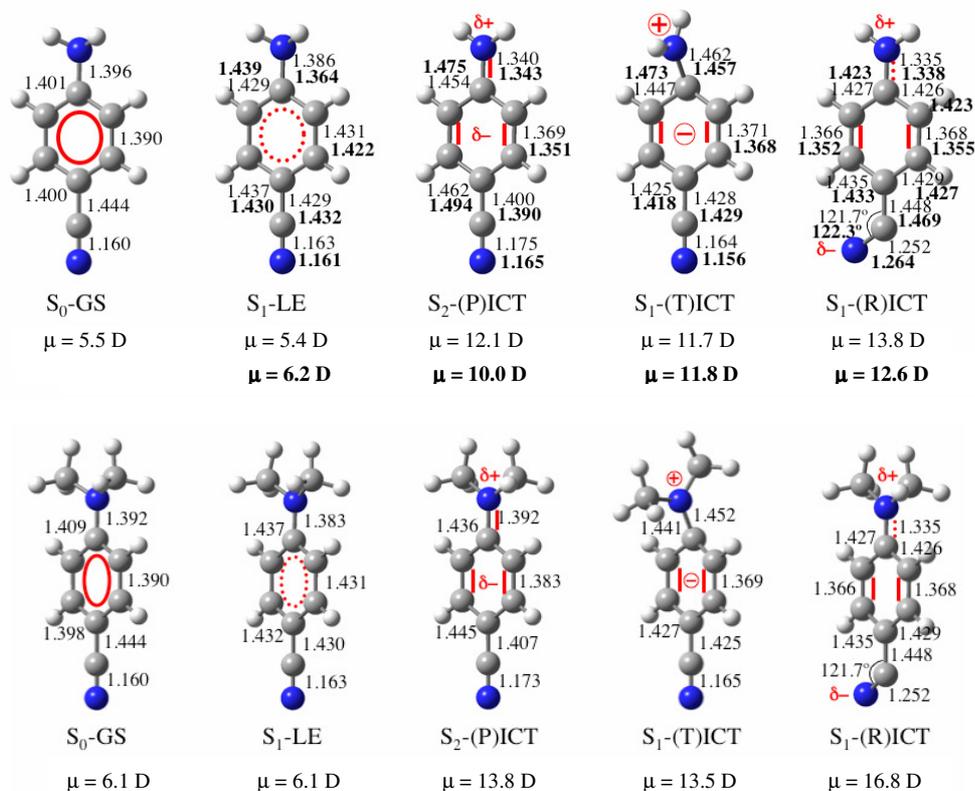
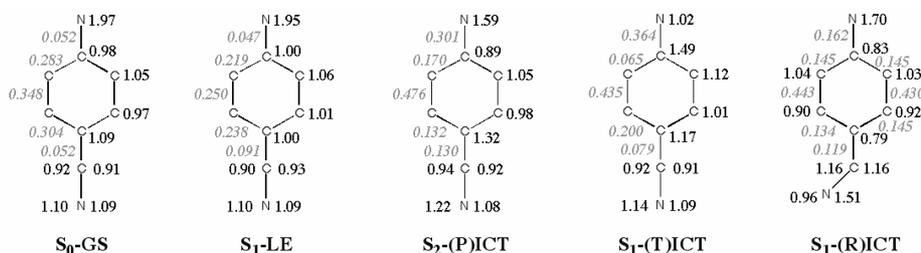


Figura 5.10 Geometrías y estructuras electrónicas (en rojo) del estado fundamental y los mínimos LE, PICT, TICT y RICT en las moléculas de ABN (arriba) y DMABN (abajo) a nivel CASSCF. Los valores RASSCF se encuentran en negrita. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

En las geometrías optimizadas para los mínimos S₀-GS y S₁-LE en la molécula de DMABN, el grupo amino se encuentra piramidalizado, con el átomo de nitrógeno de este grupo situado unos 2° fuera del plano del anillo bencénico, en posición anti respecto a sus sustituyentes. Esta ligera piramidalización no parece ser debida a una imprecisión numérica ya que este fenómeno se observa también en la molécula de ABN y persiste cuando se incluye parte de la correlación dinámica mediante el método RASSCF. Estos efectos geométricos se han observado

a) ABN



b) DMABN

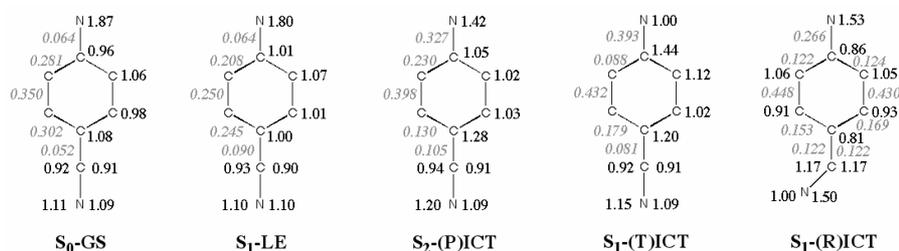


Figura 5.11 Valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva gris) y de la matriz de densidad monoeléctrica en las estructuras de a) ABN y b) DMABN. Los valores en paréntesis hacen referencia a la suma de las componentes de dentro y fuera del plano.

experimentalmente mediante espectroscopía electrónica de resolución rotacional en la molécula de ABN.²⁴

La geometría S_1 -LE optimizada para la molécula de ABN presenta un ángulo de piramidalización de $\omega=40^\circ$ a nivel CASSCF y este se reduce significativamente hasta $\omega=28^\circ$ a nivel RASSCF. En la molécula de DMABN, el ángulo de piramidalización es de $\omega=21.0^\circ$, en buena concordancia con el ángulo de $\omega=25.0^\circ$ obtenido a un nivel CASSCF mínimo.⁹ⁱ Las distancias de enlace C-C del anillo bencénico aumentan, en comparación a la estructura optimizada S_0 -GS, como cabe esperar en una combinación fuera de fase de dos estructuras Kekulé. Zachariasse^{xxv}

observó que, en la molécula de ABN, se producía una expansión de las distancias del anillo bencénico, en la que las distancias de los enlaces C–C centrales aumentaban en menor medida que los otros cuatro enlaces C–C, y una contracción de la distancia de enlace C–N del grupo amino tras la excitación al estado S_1 . Estas observaciones se encuentran en buena concordancia con los resultados obtenidos a nivel RASSCF (ver Figura 5.10).

En la literatura, existe una cierta discrepancia acerca de la estructura correspondiente al mínimo S_1 -LE. Experimentos de espectroscopía electrónica de resolución rotacional predicen un mínimo LE piramidalizado en la molécula de ABN²⁴ mientras que medidas de intensidad de banda de infrarrojo,^{xxvi} resonancia Raman de resolución en el tiempo de picosegundo y espectroscopía de absorción transitoria^{8q} predicen una conformación planar, en concordancia con otros cálculos previos a nivel CASSCF^{9b,xxvii} y a nivel semi-empírico.^{9m,s} Sin embargo, recientemente se han obtenido datos experimentales^{xxviii} extraídos de la estructura vibracional de la banda $S_0 \rightarrow S_1$ que apoyan una estructura parcialmente rotada, tal y como sugieren otros estudios teóricos.^{9l,x,xxix} Por último, Dreyer y Kummrow⁹ⁱ localizaron dos estados LE a nivel CASSCF, uno de ellos presentaba una estructura plana en tanto que el otro era piramidal.

Es evidente que los mínimos S_2 -(P)ICT, S_1 -(R)ICT y S_1 -(T)ICT muestran un carácter zwitteriónico muy similar con estructuras resonantes aniónicas de tipo quinoidal en el anillo bencénico (ver Esquema 4), por lo que todas ellas exhiben un elevado momento dipolar. Zilberg y Haas^{9j} sugieren que una estructura quinoidal de este tipo es incompatible con una estructura rotada. Sin embargo, este efecto se ha observado recientemente en un gran número de estudios teóricos realizados a un alto nivel de cálculo.^{9c,i,k,l} Además, los cálculos realizados por Zilberg y Haas,^{9j} en los que se propone una estructura plana para el estado ICT, fueron efectuados mediante la utilización de un espacio activo bastante restrictivo. En nuestro estudio

se ha localizado también un mínimo de energía (T)ICT con una estructura anti-quinoidal en el anillo bencénico. Este punto crítico, sin embargo, se localiza en la superficie S_2 a una energía muy elevada por lo que no es interesante desde el punto de vista mecanístico (ver Anexo 5.9).

Cabe señalar que los momentos dipolares calculados para estas estructuras son menores que los obtenidos experimentalmente, ya que éstos se han medido en disolventes polares. La mayor diferencia, en cuanto a la estructura electrónica, entre los mínimos S_2 -(P)ICT y S_1 -(R)ICT con respecto al mínimo S_1 -(T)ICT reside en la magnitud de la transferencia de carga, siendo ésta apreciablemente mayor en la estructura S_1 -(T)ICT, que es la única estructura que presenta una carga neta de +1 sobre el átomo de nitrógeno del grupo amino. Realmente, es de esperar que las especies S_2 -(P)ICT, S_1 -(R)ICT y S_1 -(T)ICT presenten estructuras electrónicas VB muy similares ya que estos estados están diabáticamente unidos mediante el seam de la intersección cónica, como se muestra en las Figuras 5.3 y 5.4. En el mínimo S_1 -(R)ICT, la carga negativa se localiza en el átomo de nitrógeno del grupo ciano por lo que es la especie que exhibe el momento dipolar más elevado debido a la gran separación de cargas en esta estructura, aunque la carga sobre el átomo de nitrógeno del grupo amino es sólo parcial. Esta especie, sin embargo, no es interesante desde el punto de vista mecanístico ya que se localiza muy por encima del mínimo S_1 -LE (ver Tabla 5.3).

En la estructura optimizada S_1 -(T)ICT la longitud del enlace N-fenil aumenta en 0.06 Å respecto a la estructura del estado fundamental, tanto en la molécula de ABN como en la de DMABN. Este incremento está en concordancia con otros cálculos CASSCF⁹ⁱ así como con cálculos CC2^{9l} realizados previamente. Por el contrario, la longitud del enlace N-fenil en las estructuras de los mínimos S_2 -(P)ICT y S_1 -(R)ICT es mucho más corta que la del mínimo S_1 -(T)ICT, incluso menor que la correspondiente en el estado fundamental.

Esto nos lleva a la cuestión que concierne al acoplamiento entre el grupo amino y el anillo bencénico. En la Figura 5.11 se puede ver que el acoplamiento entre el par no enlazante del átomo de nitrógeno del grupo amino y el anillo bencénico, definido por los valores obtenidos de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden, es mucho mayor en las estructuras zwitteriónicas, con valores de 0.327 en (P)ICT, 0.266 en (R)ICT y 0.393 en (T)ICT en la molécula de DMABN, en comparación con las estructuras covalentes S_0 -GS y S_1 -LE que presentan valores cercanos a cero. Así pues, estos valores de acoplamiento entre las dos subunidades se pueden considerar como una característica de los estados ICT. No obstante, debido al solapamiento nulo de los orbitales involucrados en la estructura S_1 -(T)ICT, la estabilización electrónica procedente de este efecto es necesariamente cero. De igual forma, debido al fuerte solapamiento entre los orbitales implicados en las estructuras S_2 -(P)ICT y S_1 -(R)ICT, la interacción de intercambio de espín atractiva es efectiva y se manifiesta mediante el acortamiento de la distancia de enlace N-fenil. Este hecho está de acuerdo con la reivindicación de Zachariasse de que el grupo amino se encuentra fuertemente acoplado al fragmento de benzonitrilo.^{81,v}

Los resultados obtenidos para la estructura S_1 -(T)ICT muestran que el grupo $-\text{CN}(\text{R})_2$ se halla piramidalizado a la vez que rotado 90° con respecto al anillo bencénico, por lo que el grupo puntual de simetría de esta estructura es un C_s . En la molécula de ABN el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 19° mientras que el átomo de carbono se localiza en unos 9° fuera del plano bencénico, aunque en posición anti, tanto a nivel CASSCF como a nivel RASSCF. En la molécula de DMABN, el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 14° mientras que el átomo de carbono se localiza, también en posición anti, en unos 8° fuera del plano bencénico. Estos resultados están de acuerdo con los cálculos realizados recientemente por Köhn y Hättig.⁹¹ Los datos obtenidos mediante espectroscopía de

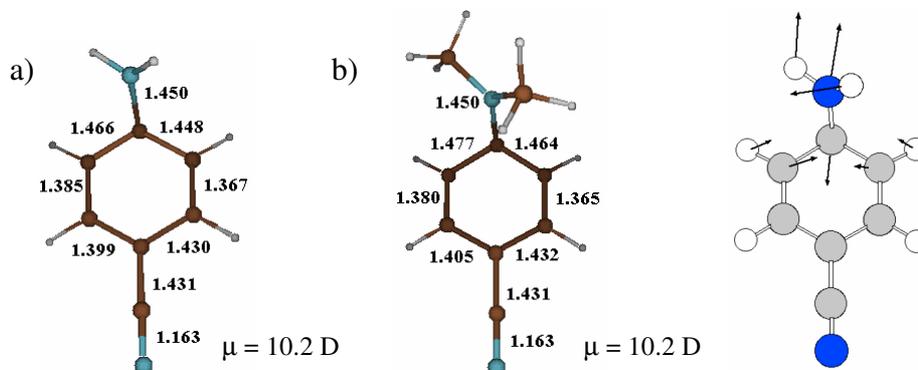


Figura 5.12 Estado de transición entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT en las moléculas de a) ABN y b) DMABN obtenidas a nivel CASSCF. Las flechas muestran el vector de transición. Todas las distancias están expresadas en Å.

resonancia Raman de resolución en el tiempo de picosegundos^{8q} también sugieren que el grupo $-\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ presenta un cierto carácter piramidal en la molécula de DMABN. Otros estudios teóricos^{9c,i,k} realizados previamente proponen que el mínimo S_1 -(T)ICT presenta una estructura no piramidalizada de simetría C_{2v} . En este trabajo se ha localizado una geometría rotada 90° de simetría C_{2v} que corresponde en realidad a un estado de transición que une los dos mínimos piramidalizados S_1 -(T)ICT equivalentes por simetría (ver Anexo 5.10).

Es posible caracterizar el camino de reacción ICT adiabático mediante el estado de transición que conecta los mínimos LE y (T)ICT en la superficie S_1 . Su geometría en las moléculas de ABN y DMABN se muestra en la Figura 5.12, así como el vector de transición correspondiente.

En esta estructura el grupo $-\text{CN}(\text{R})_2$ se halla piramidalizado a la vez que parcialmente rotado. Tanto el átomo de nitrógeno del grupo amino, como el átomo de carbono del anillo bencénico que se encuentra enlazado a este nitrógeno, se sitúan fuera del plano con respecto al anillo bencénico, pero a diferencia de lo que sucedía en la estructura S_1 -(T)ICT, estos dos átomos se disponen en posición sin

respectivamente. En la molécula de ABN el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 40° mientras el átomo de carbono se localiza en unos 9° fuera del plano bencénico, tanto a nivel CASSCF como a nivel RASSCF. Igualmente, en la molécula de DMABN el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 52° mientras el átomo de carbono se localiza, también en posición sin, en unos 21° fuera del plano bencénico. A su vez, el grupo $-\text{CN}(\text{R})_2$ se encuentra parcialmente rotado, con valores de $\alpha=48.2^\circ$ en la molécula de ABN y $\alpha=61.9^\circ$ en la molécula de DMABN, como cabe esperar de una geometría intermedia entre el mínimo $\text{S}_1\text{-LE}$ ($\alpha=0^\circ$) y el mínimo $\text{S}_1\text{-(T)ICT}$ ($\alpha=90^\circ$).

El enlace N-fenil en este estado de transición, aunque corresponde a una longitud intermedia a la obtenida en los mínimos $\text{S}_1\text{-LE}$ y $\text{S}_1\text{-(T)ICT}$, se aproxima mucho más a la distancia de enlace de la estructura $\text{S}_1\text{-(T)ICT}$. Asimismo, las distancias de enlace C-C del anillo bencénico se acercan más una geometría quinoidal como las correspondientes al mínimo $\text{S}_1\text{-(T)ICT}$ que a las obtenidas en el mínimo $\text{S}_1\text{-LE}$ para ambas moléculas. Por consiguiente, la proximidad de este estado de transición al mínimo $\text{S}_1\text{-(T)ICT}$, hace que esta estructura exhiba un momento dipolar bastante elevado, más característico de una estructura zwitteriónica que covalente.

Claramente, la coordenada de reacción adiabática en la superficie S_1 está dominada principalmente por la rotación del grupo amino, aunque involucra a su vez las deformaciones esqueléticas de quinoidalización en el anillo bencénico, junto con el plegamiento del anillo bencénico y la piramidalización del grupo $-\text{CN}(\text{R})_2$, en posición anti.

g) Desactivación no radiativa desde el estado localmente excitado S_1 -LE.

Zachariasse y colaboradores¹² han observado que el tiempo de decaimiento de fluorescencia así como el rendimiento cuántico disminuye enormemente al aumentar la temperatura en las moléculas de ABN y DMABN en disolventes de tipo alcano. Ellos determinaron que estas moléculas, después de la fotoexcitación inicial, podían sufrir una eficiente conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ activada térmicamente. Al aumentar la temperatura de 18°C a 287°C, en la molécula de DMABN en n-hexadecano, el rendimiento de la conversión interna aumenta de 0.04 a 0.95. Esto sucede a expensas de cruce entre sistemas y del rendimiento cuántico de fluorescencia. Por consiguiente, la conversión interna reemplaza el cruce entre sistemas como el camino de desactivación predominante del primer estado excitado singlete S_1 a energías superiores a 125°C.

Las energías de activación para la conversión interna que calculan estos autores presentan valores similares para ambas moléculas, 8.3 kcal/mol en la molécula de ABN y 7.5 kcal/mol en la molécula de DMABN. Zachariasse concluye que, debido a que el estado ICT no es accesible en disolventes de tipo alcano en esta clase de sistemas, el proceso de conversión interna, mediante activación térmica, no se encuentra relacionado con el mecanismo ICT.

En nuestro estudio sobre los 4-aminobenzonitrilos nos hemos interesado también en este canal de desactivación ya que la excitación al estado S_2 debe proporcionar al sistema suficiente energía como para acceder a dicho canal. En la Figura 5.13 se muestran los perfiles esquemáticos de energía potencial obtenidos a nivel CASSCF para la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$, mientras que en la Figura 5.14 se presentan las geometrías optimizadas de la intersección cónica S_0/S_1 , correspondiente al “embudo” que conduce a la conversión interna térmicamente activada, así como del estado de transición en la superficie S_1 que une dicha intersección cónica con el mínimo S_1 -LE en las moléculas de ABN y DMABN. La

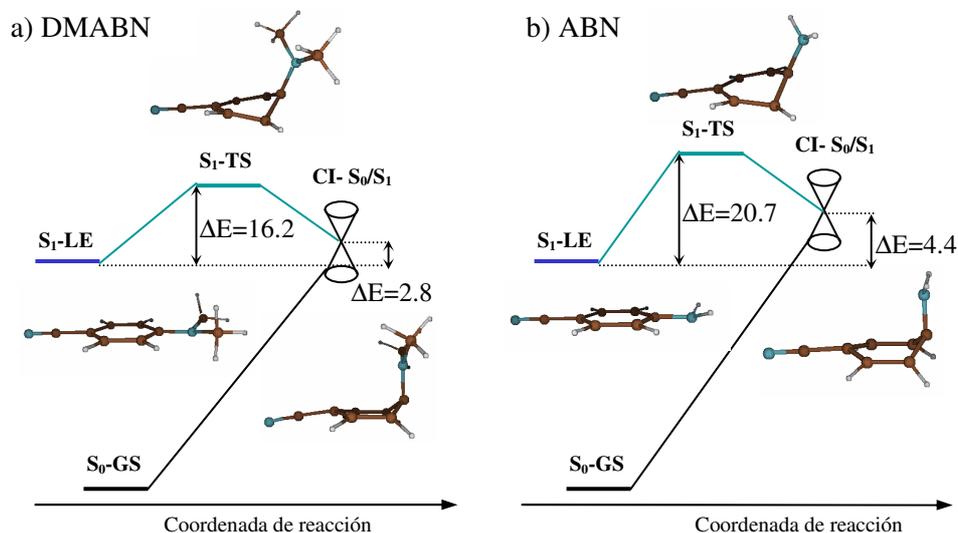


Figura 5.13 Perfiles esquemáticos de energía potencial obtenidos a nivel CASSCF para la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ en las moléculas de a) DMABN y b) ABN. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

distorsión necesaria para llevar al sistema desde el mínimo S_1 -LE hasta la intersección cónica consiste principalmente en el plegamiento del anillo bencénico junto con la piramidalización del átomo de carbono del anillo unido al grupo amino. Debido a que esta distorsión está fuertemente desfavorecida desde el punto de vista energético en el estado fundamental, la diferencia de energía entre los estados S_1 y S_0 se reduce rápidamente a lo largo de esta coordenada de reacción, conduciendo a la apertura del canal de desactivación de la conversión interna.

A nivel CASSCF, esta intersección cónica se localiza a 4.4 kcal/mol por encima del mínimo S_1 -LE en la molécula de ABN y a menos de 3 kcal/mol en la molécula de DMABN. Sin embargo, la diferencia de energía entre los estados S_0 y S_1 en la CI S_0/S_1 calculada a nivel CASPT2, utilizando la geometría de la intersección cónica optimizada a nivel CASSCF, es de aproximadamente 25 kcal/mol, tal y como se muestra en la Tabla 5.2. Cuando la geometría de la intersección cónica se reoptimiza a nivel RASSCF en la molécula de ABN, la

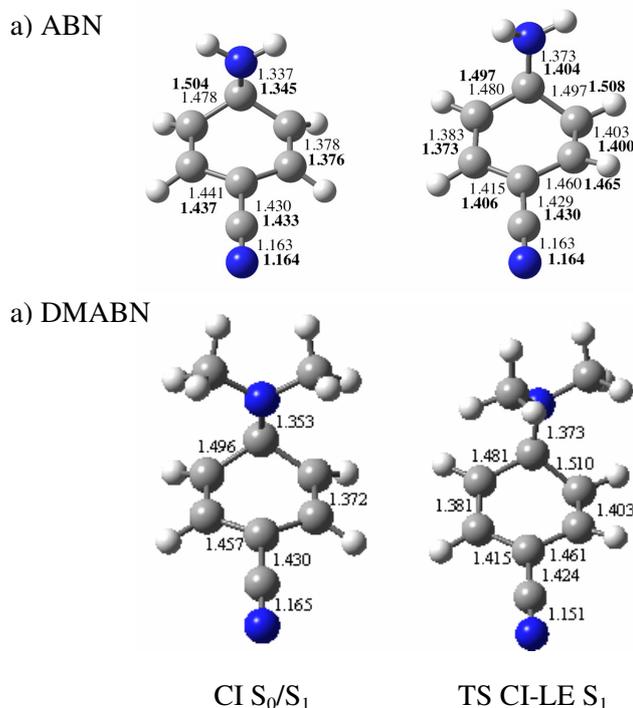


Figura 5.14 Geometrías de la intersección cónica S_0/S_1 y del estado de transición en la superficie S_1 que une dicha CI con la estructura S_1 -LE en las moléculas de a) ABN y b) DMABN. Todas las distancias están en Å.

diferencia de energía entre los estados S_0 y S_1 se reduce considerablemente, a unas 8 kcal/mol, a nivel CASPT2. Hay que subrayar que, tanto a nivel RASSCF como a nivel CASPT2, esta intersección cónica se localiza por debajo del mínimo S_1 -LE, hecho que muestra otra vez la importancia de incluir los efectos de la correlación dinámica en esta estructura.

Los resultados de la energía de activación del proceso de desactivación que corresponde a la barrera que tiene que superar el sistema para llegar a la intersección cónica S_0/S_1 se recogen en la Tabla 5.4. Comparando con los resultados experimentales, de 8.3 kcal/mol y 7.5 kcal/mol para las moléculas de

ABN y DMABN respectivamente, la barrera calculada a nivel CASSCF se encuentra considerablemente sobreestimada, con valores de 20.7 kcal/mol y 16.2 kcal/mol. Sin embargo, a nivel CASPT2 esta barrera se reduce significativamente hasta 11.6 kcal/mol y 8.2 kcal/mol, en mayor conformidad con los resultados experimentales. Por el contrario, la reoptimización del estado de transición en la molécula de ABN a nivel RASSCF, proporciona un valor de 6.1 kcal/mol que subestima ligeramente el valor experimental.

Tabla 5.4. Barrera de energía (kcal/mol) entre la estructura S_1 -LE y el mínimo de energía de la $CI-S_0/S_1$.

Molécula	ΔE CASSCF	ΔE RASSCF ^a	ΔE CASPT2 ^b	ΔE Exp. ^c
ABN	20.7	6.1	11.6	8.3
DMABN	16.2	-	8.2	7.5

^aResultados obtenidos en las estructuras totalmente reoptimizadas a nivel RASSCF(18,7+4+7)[2,2]/6-31G(d).

^bResultados CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.33/0.33/0.33 para los estados $S_0/S_1/S_2$.

^cDatos obtenidos de la referencia [13].

h) Influencia del disolvente en el mecanismo ICT.

El disolvente juega un papel crucial en el fenómeno de la fluorescencia dual, por lo que cabría esperar que éste modificara la topología de las superficies de energía potencial, las estructuras de las especies implicadas y las energías relativas entre ellas. Por este motivo, se ha incluido el efecto del disolvente en los cálculos de las superficies de energía potencial de los estados implicados en el mecanismo ICT para estudiar su posible influencia en el mecanismo de reacción. Para ello, se

han reoptimizado todas las geometrías obtenidas en fase gas para las moléculas de ABN y DMABN utilizando acetonitrilo como disolvente en el modelo PCM.

Las geometrías del estado fundamental, en las moléculas de ABN y DMABN optimizadas en acetonitrilo, apenas varían de las obtenidas en fase gas, como cabe esperar por el carácter covalente de estas estructuras. La única diferencia apreciable consiste en una disminución de la distancia de enlace C-N(H)₂ de 0.003 Å en la molécula de ABN. Sin embargo, sí que se observa un ligero aumento de los momentos dipolares de estas estructuras. A nivel CASSCF, la estructura S₀-GS muestra un momento dipolar de 7.0D en la molécula de ABN y 7.3D en la molécula de DMABN, en buen acuerdo con los valores experimentales de 5–7D¹⁹ obtenidos en ambas moléculas.

Las características de los estados excitados en la región de Franck-Condon se mantienen al incluir el efecto del disolvente. En la Tabla 5.5 se muestran las energías de absorción y los momentos dipolares obtenidos para los estados excitados de menor energía, S₁ y S₂, en esta región. En primer lugar, se puede observar que los momentos dipolares obtenidos para el estado S₁, si bien aumentan ligeramente respecto a los obtenidos en fase gas, se mantienen apreciablemente inferiores a los valores experimentales, estimados entre 8–11D¹⁹ para ambas moléculas. Por el contrario, el estado S₂ experimenta un aumento considerable en su momento dipolar, sobre todo en la molécula de ABN, dando valores muy concordantes con los valores experimentales, estimados entre 11–16D¹⁹ para ambas moléculas. Asimismo, las energías de excitación verticales calculadas a nivel CASSCF en acetonitrilo, si bien se ajustan cualitativamente a las experimentales, se encuentran sobreestimadas, aunque en menor medida que las obtenidas en fase gas. El estado S₁, debido a su carácter más covalente, no se ve prácticamente afectado por el efecto del disolvente, al contrario que el estado S₂ que, debido a su alto carácter de transferencia de carga, sufre una notoria estabilización a nivel CASSCF, de casi 13 kcal/mol en la molécula de ABN y de

casi 5 kcal/mol en la molécula de DMABN. Si embargo, estos valores quedan aún lejos de los obtenidos experimentalmente, lo que indica que es fundamental la inclusión de los efectos de la correlación dinámica si se desea obtener resultados cuantitativos más rigurosos. Sería de esperar que los cálculos CASPT2, que en fase gas proporcionan unos resultados satisfactorios, aporten una descripción más precisa del espectro de absorción de estas moléculas también en disolución.

Tabla 5.5. Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) en las moléculas de ABN y DMABN en fase gas y en acetonitrilo ($\epsilon = 36.64$).

Molécula	Estado	Fase Gas			Disolución		
		ΔE	ΔE	μ^b	ΔE	ΔE	μ^b
		CASSCF	CASPT2 ^a		CASSCF	Exp ^c	
ABN	S ₁	111.0	101.9/100.3	5.3	111.5	> 92	6.6
	S ₂	152.0	118.1/117.1	11.8	139.2	> 109	16.0
DMABN	S ₁	111.0	99.1/95.7	6.0	111.4	92-102	7.1
	S ₂	140.7	106.3/104.7	13.8	136.2	99-106	16.0

^aResultados CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizado promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris).

^bMomentos dipolares obtenidos a nivel CASSCF.

^cRango de valores experimentales dependiendo del disolvente (ver referencia [19]).

Desafortunadamente, el algoritmo que permite la optimización de intersecciones cónicas a nivel CASSCF no se encuentra implementado en el modelo PCM que se incluye dentro del paquete de programas Gaussian'03 por lo que no ha sido posible llevar a cabo la caracterización de la superficie de intersección cónica entre los estados S₁ y S₂ en disolución. Sin embargo, la relajación inicial que tiene lugar a través de la intersección cónica S₁/S₂ es un

proceso ultrarápido. FuB^{8u} advirtió que en fase gas esta relajación tiene lugar en 68 fs. Este proceso es demasiado rápido como para permitir una reorganización significativa del disolvente, por lo que ya que probablemente en disolución esta relajación tiene lugar en la misma escala de tiempo, y proceso de reorganización del disolvente se producirá más tarde. De acuerdo con esto, Kwok y colaboradores^{xxx} observaron el mismo espectro de absorción transitorio inicial en la molécula de DMABN tanto en disolventes polares como apolares, así como la misma población temporal de los estados LE y ICT en ambos tipos de disolventes. Es de esperar por tanto que la solvatación influya únicamente en las energías relativas de las especies LE e ICT.

La subsiguiente equilibración $LE \leftrightarrow ICT$ que tiene lugar en la superficie S_1 , se efectúa, sin embargo, en 1 ps en fase gas y en pocos picosegundos en solución.^{8m,27} Este proceso es suficientemente lento como para permitir una respuesta del disolvente. Esta equilibración implica un cambio continuo de las propiedades del sistema incluyendo, claro está, su momento dipolar. Un disolvente polar puede reducir la energía del sistema en una fase temprana y de esta manera modificar la energía de activación para este proceso. De hecho, la influencia del disolvente en la barrera de activación ya ha sido demostrada.^{xxxi} En la Figura 5.15 se presentan los perfiles esquemáticos de energía potencial para el proceso de equilibración $LE \leftrightarrow ICT$ obtenidos a nivel CASSCF con el modelo PCM utilizando CH_3CN como disolvente, y en la Tabla 5.6 se muestran las energías relativas de las diferentes estructuras reoptimizadas para las moléculas de ABN y DMABN. De la comparación de estos resultados con los valores CASSCF obtenidos en fase gas, se observa que todos los estados ICT sufren una enorme estabilización, como era de esperar por su alto carácter zwitteriónico. De esta manera, el proceso $LE \rightarrow ICT$, en la molécula de DMABN, se convierte en un proceso claramente exotérmico, en donde el mínimo $S_1-(T)ICT$ se localiza a 9.2 kcal/mol por debajo del mínimo

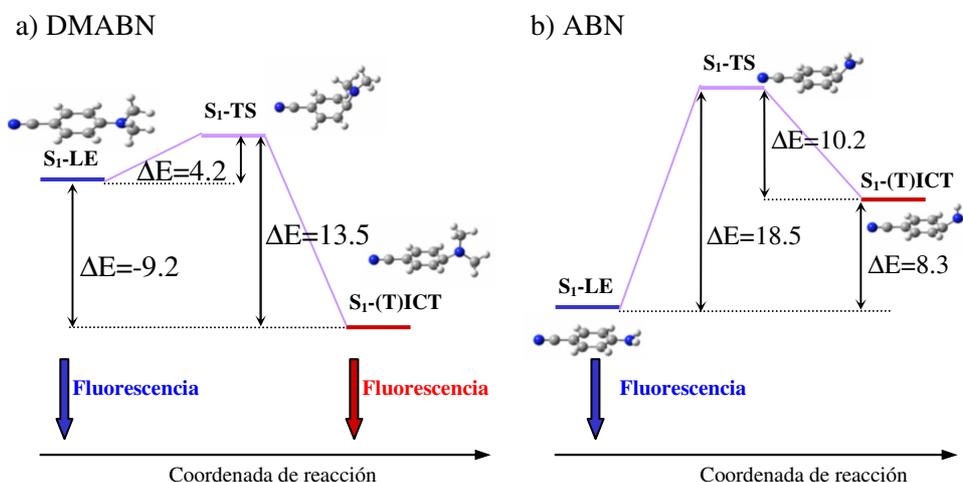


Figura 5.15 Perfiles esquemáticos de energía potencial para el proceso LE \leftrightarrow ICT obtenidos a nivel CASSCF con el modelo PCM utilizando CH₃CN como disolvente ($\epsilon=36.64$) en las moléculas de a) DMABN y b) ABN. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

S₁-LE. Además, la barrera de activación correspondiente se reduce drásticamente, de 18.1 kcal/mol en fase gas a únicamente 4.2 kcal/mol en acetonitrilo. Esta reducción concuerda con los datos experimentales que indican una reducción de la barrera de activación al aumentar la polaridad del disolvente. Además cabe esperar que ésta disminuya aún más si se incluyen los efectos de la correlación dinámica tal y como sucede en fase gas. No obstante, el hecho de que estas barreras de activación no se puedan medir directamente, ya que sus valores dependen de los modelos cinéticos que se hayan utilizado para determinarlas, hace que continúen siendo un tema de controversia. Por ejemplo, la barrera de activación en la molécula de DMABN utilizando acetonitrilo como disolvente es de 8.1 kcal/mol según Hicks,³¹ mientras que Heisel^{xxxii} propone de 2.1 kcal/mol en las mismas condiciones. La misma barrera se ha estimado en 1.2, 2.3, 3.2 y 4.7 kcal/mol en una serie de disolventes que van desde el dietil éter hasta el dipentil éter.^{xxxiii}

Así mismo, la barrera correspondiente al proceso inverso, ICT \rightarrow LE, en la molécula de DMABN, aumenta considerablemente respecto a la obtenida en fase gas, siendo de 13.5 kcal/mol cuando se calcula a nivel CASSCF en acetonitrilo. Este hecho confirma la hipótesis de que el equilibrio se encuentra desplazado a favor del mínimo S₁-(T)ICT en esta molécula.

Tabla 5.6. Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en las moléculas de ABN y DMABN a nivel de cálculo CASSCF, RASSCF y CASPT2, en fase gas y en acetonitrilo ($\epsilon = 36.64$).

Molécula	Geometría	Fase Gas			Disolución
		ΔE CASSCF	ΔE RASSCF	ΔE CASPT2 ^a	ΔE CASSCF
ABN	S ₁ -LE	0	0	0	0
	S ₁ -(T)ICT	25.2	16.0	15.7	8.3
	S ₁ -(R)ICT	37.8	28.7	20.8	14.3
	S ₂ -(P)ICT	35.0	28.5	14.5	27.3
	S ₁ -TS	33.5	19.8	16.3	18.5
DMABN	S ₁ -LE	0		0	0
	S ₁ -(T)ICT	2.4		-2.1	-9.2
	S ₁ -(R)ICT	33.5		22.2	12.0
	S ₂ -(P)ICT	28.5		7.1	22.6
	S ₁ -TS	18.1		3.3	4.2

^aResultados CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂.

En la molécula de ABN, también la estructura ICT de menor energía corresponde a la especie S₁-(T)ICT. Sin embargo, aunque gracias a la solvatación se estabiliza casi 17 kcal/mol a nivel CASSCF respecto a la estructura S₁-LE, esta

modificación es insuficiente para convertir el proceso $LE \rightarrow ICT$ en un proceso exotérmico, y la especie $S_1-(T)ICT$ se encuentra todavía termodinámicamente desfavorecida respecto a la especie S_1-LE en 8.3 kcal/mol. De la misma manera, pese a que la barrera energética correspondiente a este proceso se reduce casi a la mitad respecto a la calculada en fase gas, ésta continua siendo demasiado elevada como para ser superada con facilidad. Por el contrario, la barrera energética correspondiente al proceso inverso, $ICT \rightarrow LE$, aumenta ligeramente de 8.3 kcal/mol en fase gas a 10.2 kcal/mol en acetonitrilo, aunque continúa siendo menor que la barrera energética correspondiente al proceso $LE \rightarrow ICT$. Así pues, estos resultados refuerzan la hipótesis de que no se puede poblar el estado $S_1-(T)ICT$ en la molécula de ABN ya que el equilibrio se encuentra totalmente desplazado hacia la formación del mínimo S_1-LE , con lo que se justifica la ausencia de la banda de fluorescencia anómala incluso en disolvente altamente polares.

Examinaremos ahora el espectro de emisión de la molécula de DMABN en disolución. En disolventes muy poco polares como el ciclohexano^{19a} ($\epsilon = 2.02$), la banda de fluorescencia “normal”, procedente del estado LE, se observa a unas 84 kcal/mol, mientras que la banda de fluorescencia “anómala”, procedente del estado ICT, se descubre como un pequeño hombro en el espectro de fluorescencia a unas 74 kcal/mol. Sin embargo, al aumentar la polaridad del disolvente la intensidad de la banda de fluorescencia anómala aumenta considerablemente a la vez que disminuye su energía, mientras que la banda LE permanece prácticamente insensible a este efecto. En la Tabla 5.7 se muestran las energías correspondientes a las bandas de emisión LE y CT en la molécula de DMABN calculadas como diferencias verticales de energía entre el mínimo responsable de la emisión y el estado fundamental. Con los valores de esta tabla se comprueba que los cálculos CASSCF sobreestiman en gran medida las energías de emisión en fase gas, en especial en lo que refiere a la banda LE, si bien estos resultados se ajustan

cualitativamente a los valores experimentales. Los resultados obtenidos a nivel CASPT2, sin embargo, mantienen una buena correlación con los valores experimentales, sobretodo en el caso de la banda de emisión CT. De la misma manera, las energías de emisión CASSCF calculadas en acetonitrilo, aunque coinciden cualitativamente con la tendencia experimental (disminuyen al aumentar la polaridad del disolvente), se encuentran sobreestimadas en la misma magnitud que las calculadas en fase gas. Otra vez sería necesario incluir la correlación dinámica para obtener resultados cuantitativos de la energía.

Tabla 5.7. Energías (kcal/mol) correspondientes a las bandas de emisión del espectro de fluorescencia en la molécula de DMABN obtenidas en fase gas y en acetonitrilo ($\epsilon = 36.64$).

Emisión	Fase Gas			Disolución	
	ΔE CASSCF	ΔE CASPT2 ^a	ΔE Exp ^b	ΔE CASSCF	ΔE Exp ^c
LE	102.0	91.4	84	94.9	81
CT	83.7	75.5	74	72.8	60

^aResultados CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de todos los estados.

^cValores experimentales obtenidos en ciclohexano ($\epsilon = 2.02$) (ver referencia [19a]).

^dValores experimentales obtenidos en acetonitrilo (ver referencia [23j]).

Del examen de las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE optimizadas en acetonitrilo que se muestran en la Figura 5.16, se puede ver que no se produce ninguna variación geométrica significativa con respecto a las estructuras obtenidas en fase gas (ver Figura 5.10), tal y como era de esperar debido al carácter covalente de estas especies. De la misma manera, los momentos dipolares correspondientes a estas estructuras aumentan ligeramente tanto en la molécula de ABN como en la de DMABN. Por el contrario, debido al fuerte carácter zwitteriónico de las especies

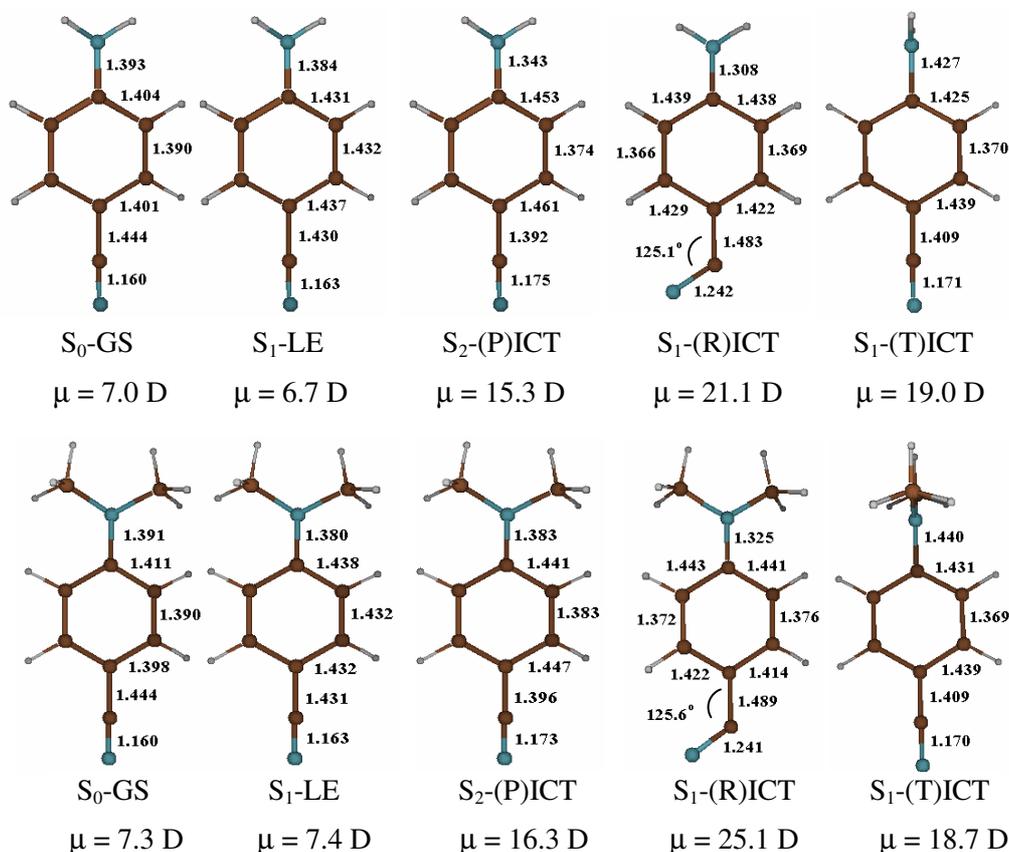


Figura 5.16 Geometrías y momentos dipolares del estado fundamental y los mínimos LE, PICT, TICT y RICT en las moléculas de ABN (arriba) y DMABN (abajo) optimizadas a nivel CASSCF con el modelo PCM utilizando CH_3CN como disolvente ($\epsilon=36.64$). Todas las distancias están expresadas en Å.

ICT, todas ellas experimentan un considerable aumento de su momento dipolar. Este aumento se manifiesta de forma más importante en las estructuras correspondientes a los mínimos S_1 -(R)ICT y S_1 -(T)ICT. Estos valores concuerdan bien con los datos experimentales que estiman el momento dipolar de estas especies entre 14–20 D dependiendo de la polaridad del disolvente.¹⁹

En lo que se refiere a la descripción geométrica las especies ICT, todas ellas se muestran como estructuras resonantes aniónicas de tipo quinoidal en el anillo bencénico tal y como sucede en fase gas. La estructura $S_2\text{-(P)ICT}$ sufre una ligera reducción en la distancia de enlace N-fenil y en la distancia C–C del carbono del grupo ciano unido al anillo bencénico, de forma que se incrementa ligeramente su carácter quinoidal. Esta variación se acentúa considerablemente en la estructura $S_1\text{-(R)ICT}$, en la que la distancia de enlace N-fenil se reduce en 0.01 \AA en la molécula de DMABN y en 0.03 \AA en la molécula de ABN a la vez que disminuyen las distancias de enlace entre los átomos de carbono centrales del anillo bencénico, y aumentan las distancias de los enlaces C–C de los extremos. En esta estructura se observa también un alargamiento de la distancia de enlace de C–C del carbono del grupo ciano con el carbono del anillo bencénico de 0.04 \AA , y el ángulo C-C-N aumenta de 122° en fase gas a 125° en acetonitrilo. Esta variación geométrica justifica el elevado aumento del momento dipolar en esta especie, de unos 7 D con respecto a la fase gas, ya que aumenta la separación de cargas en esta estructura.

En la estructura $S_1\text{-(T)ICT}$ la distancia de enlace N-fenil se reduce considerablemente, en 0.035 \AA en la molécula de DMABN y en 0.012 \AA en la molécula de ABN. También se observa una reducción de 0.02 \AA en el enlace ciano-fenil en ambas moléculas. No obstante, la variación más importante se produce en la piramidalización del grupo -CN(R)_2 : mientras que en fase gas, el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 19° y el átomo de carbono se localiza en unos 9° fuera del plano bencénico posición anti en la molécula de ABN, en acetonitrilo se sitúan en 4.4° y 3.4° respectivamente. De la misma manera, en la molécula de DMABN en fase gas, el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 14° y el átomo de carbono se localiza, también en posición anti, en unos 8°

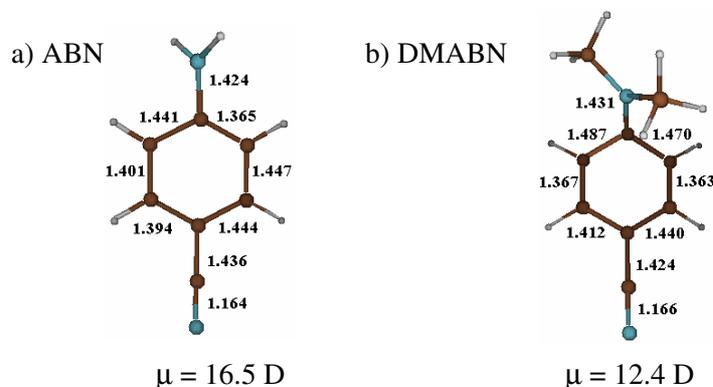


Figura 5.17 Geometrías y momentos dipolares del estado de transición entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT optimizadas a nivel CASSCF con el modelo PCM utilizando CH_3CN como disolvente ($\epsilon=36.64$). Todas las distancias están expresadas en Å.

fuera del plano bencénico, sin embargo en acetonitrilo, estos átomos se aproximan al plano del anillo bencénico situándose a 8.2° y 5.7° respectivamente.

Finalmente, en la Figura 5.17 se muestran las geometrías optimizadas en disolución correspondientes al estado de transición que conecta adiabáticamente las especies S_1 -LE y S_1 -(T)ICT. Estas estructuras presentan una disminución del enlace N-fenil de unos de 0.02 Å respecto a las obtenidas en fase gas, así como una ligera modificación de todas las distancias de enlace del anillo bencénico. En la molécula de ABN se observa un aumento considerable en el ángulo de rotación del grupo amino respecto al anillo bencénico, de $\alpha=48.2^\circ$ en fase gas a $\alpha=53.9^\circ$ en acetonitrilo. Esta variación es mucho más discreta en la molécula de DMABN, ya que el ángulo de rotación es únicamente 2° mayor que el calculado en fase gas. Este incremento del ángulo de rotación en la molécula de ABN justifica el aumento producido en el momento dipolar de esta estructura, ya que al aumentar la proximidad entre este estado de transición y la estructura S_1 -(T)ICT, aumenta también su carácter zwitteriónico.

5.4 Transferencia intramolecular de carga en sistemas con rotación impedida.

En los derivados heterocíclicos de 1-metil-5-cianoindolina (NMC5)^{xxxiv} y 1-metil-6-ciano-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (NMC6),^{xxxv} el nitrógeno amino está unido al anillo bencénico mediante una cadena de 2 y 3 átomos de carbono respectivamente que impide la rotación del grupo amino. En oposición a la molécula de DMABN, en estos compuestos la única banda de emisión observable corresponde al estado LE, incluso en disolvente altamente polares.⁷ Este hecho constituye uno de los principales argumentos en los que se sustentaba el modelo TICT, hasta que Zachariasse publicó sus experiencias sobre una molécula con rotación impedida, el fluoraceno (FPP), un derivado “planarizado” del N-fenilpirrol, que presenta fluorescencia dual.^{8s} Este sistema resulta por esto especialmente interesante en el análisis del fenómeno de la transferencia de carga y en este siguiente apartado se aborda su estudio.

Consideramos también que podría resultar esclarecedor comparar los resultados obtenidos en esta molécula con los de algún otro sistema planar que exhibiera únicamente la banda de fluorescencia normal, pero que guarde la máxima similitud posible con la molécula de fluoraceno para poner en evidencia los rasgos diferenciadores entre los dos sistemas. Para ello se ha utilizado un modelo de la molécula NMC5, en el que, para reducir el coste computacional y aumentar la similitud con el FPP se ha sustituido el sustituyente metil en el grupo amino por un hidrógeno y no se ha incluido el grupo ciano. Es decir, el sistema estudiado ha sido el 2,3-dihidro-1H-indol o indolina. De este sistema sólo se han estudiado los puntos que en el estudio de la molécula de fluoraceno se han revelado claves para entender el fenómeno de la transferencia intramolecular de carga.

a) **Estudio del mecanismo ICT en la molécula de fluoraceno.**

Igual que la molécula de DMABN, la molécula de fluoraceno (FPP), un derivado plano y sumamente rígido de la molécula de N-fenilpirrol (Figura 5.18), exhibe fluorescencia dual en disolventes polares.^{8s} Sin embargo, en este sistema rígido las estructuras de transferencia de carga que se localizaban en la superficie del estado S_1 en la molécula de DMABN, RICT y TICT, no están permitidas debido a que la mitad aceptora no dispone de ningún grupo que pueda sufrir una rehibridación en su estructura, y a que la rotación a través del enlace N-fenil está impedida debido a la alta rigidez de la estructura. De este modo, la única estructura posible para el estado emisor ICT en este sistema es la estructura PICT, que en las moléculas de ABN y DMABN se localizaba en la superficie de energía potencial del estado S_2 . Es de esperar que los cambios estructurales por la modificación de los sustituyentes en el sistema aceptor-donor, o/y los cambios de entorno por la inclusión de los efectos del disolvente, no modifiquen las características topológicas de las superficies de energía potencial de los estados LE y ICT, pero puedan producir variaciones cualitativas que den lugar a un comportamiento

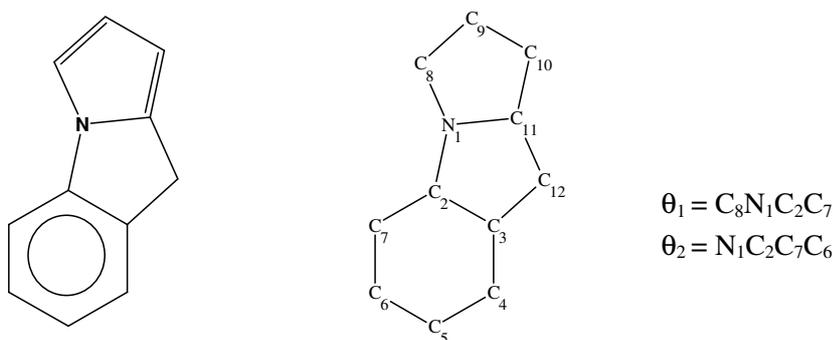


Figura 5.18 Estructura molecular, numeración atómica de la molécula de fluoraceno y definición de los ángulos diedros que cuantifican el plegamiento de la estructura.

fotoquímico diferente. En particular en este caso, la estructura PICT se debe estabilizar tanto como para localizarse en la superficie del estado S_1 .

En este trabajo se desea comprobar si esta hipótesis es correcta, caracterizando la naturaleza y estructura de las especies emisoras y elucidar el papel del disolvente en la aparición de la fluorescencia dual en este sistema.

En la Figura 5.19 se muestran de manera esquemática los perfiles de energía potencial obtenidos a nivel CASSCF en fase gas para los estados excitados singletes de menor energía en la molécula de FPP. En ellos se ha representado la energía respecto a dos coordenadas de reacción diferentes en una gráfica en dos dimensiones por simplicidad. La primera coordenada de reacción está asociada exclusivamente a deformaciones del esqueleto, involucrando variaciones en las distancias de enlace y manteniendo la molécula plana. La segunda coordenada de reacción, además de deformaciones en el esqueleto, lleva asociado un abandono de la planaridad debido a un plegamiento de la molécula, producido principalmente por la piramidalización del átomo C_2 . La magnitud de este plegamiento se ha evaluado con los ángulos diedros θ_1 y θ_2 que se encuentran definidos en la Figura 5.18.

Las geometrías de los diferentes mínimos localizados en las superficies de energía potencial de los estados S_0 , S_1 y S_2 se recogen en la Figura 5.20 junto con sus momentos dipolares y las estructuras electrónicas VB que se derivan del cálculo de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden y de la matriz de densidad monoeléctrica.

Tal y como se muestra en la Figura 5.19, el estado LE presenta un mínimo de energía localizado en la superficie S_1 . Esta especie S_1 -LE muestra una estructura totalmente plana al igual que la geometría optimizada para el estado fundamental. La diferencia principal entre las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE reside en las distancias de enlace en el anillo bencénico ya que, igual que en la familia de 4-aminobenzonitrilos, aumentan en el estado S_1 -LE, que corresponde a una

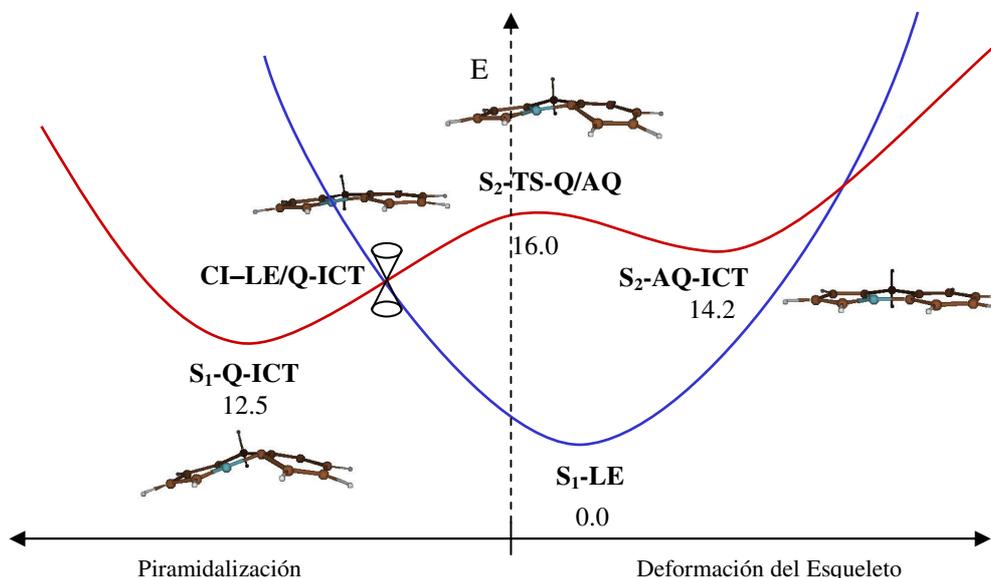


Figura 5.19 Perfiles esquemáticos de energía potencial para el proceso $LE \leftrightarrow ICT$ obtenidos a nivel CASPT2(12,11)/6-31G(d) en fase gas para la molécula de FPP. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

estructura de tipo anti-Kekulé, en comparación con la estructura S_0 -GS, que corresponde a una combinación en fase de las dos estructuras Kekulé (ver Esquema 5). Además, en ambas estructuras el anillo pirrólico presenta dos dobles enlaces bien localizados entre C_8-C_9 y $C_{10}-C_{11}$ tal y como se deduce por las cortas distancias de enlace así como el elevado valor P_{ij} entre estos átomos de carbono. Ambas especies exhiben un momento dipolar bajo, de 1.2 D y 0.7 D para S_0 -GS y S_1 -LE respectivamente, confirmando el carácter covalente de estas estructuras. Se ha localizado otro mínimo energético de tipo LE en la superficie S_3 que muestra una geometría quinoidal en el anillo bencénico, sin embargo esta estructura se localiza a una energía demasiado elevada como para ser relevante en el fenómeno aquí estudiado (en los Anexos 5.11 y 5.12 se recogen los resultados obtenidos para este estado excitado).

En lo que concierne al estado ICT, se han localizado dos estructuras estables de esta naturaleza electrónica. Una de ellas se encuentra en la superficie S_2 y presenta carácter anti-quinoidal en el anillo bencénico, S_2 -AQ-ICT, ya que en él se localizan dos dobles enlaces entre los átomos C_2 - C_7 y C_4 - C_5 tal y como se deduce por las distancias de enlace de 1.363 Å y 1.363 Å, así como el elevado valor de los elementos $P_{C_2C_7} = 0.314$ y $P_{C_4C_5} = 0.532$. Por el contrario, la otra estructura ICT se localiza en la superficie S_1 y presenta carácter quinoidal en el anillo bencénico, S_1 -Q-ICT, pues los dos dobles enlaces se localizan entre los átomos C_3 - C_4 y C_6 - C_7 tal y como se deduce por las distancias de enlace de 1.363 Å y 1.363 Å, y por el elevado valor de los elementos $P_{C_3C_4} = 0.441$ y $P_{C_6C_7} = 0.446$. La quinoidalización va acompañada de la piramidalización el átomo de carbono del anillo bencénico que se encuentra unido al átomo de nitrógeno, provocando un plegamiento de esta estructura. De esta forma, mientras que la especie S_2 -AQ-ICT presenta una estructura totalmente plana ($\theta_1 = 0.9^\circ$ y $\theta_2 = 179.5^\circ$), la especie S_1 -Q-ICT se encuentra caracterizada por unos ángulos diedros de $\theta_1 = 46.6^\circ$ y $\theta_2 = 141.4^\circ$, en donde los átomos de carbono y nitrógeno del enlace fenil-amino se localizan en posición anti respectivamente.

La característica común entre estas dos estructuras ICT se extrae del análisis de los valores obtenidos de la matriz de densidad monoeléctrica: la transferencia electrónica al anillo bencénico no se produce exclusivamente desde el par no enlazante del átomo de nitrógeno, sino de todo el grupo donador, por lo que se produce una redistribución de enlaces en el anillo pirrólico y desaparecen los dos dobles enlaces que en las especies covalentes se localizaban entre los átomos C_8 - C_9 y C_{10} - C_{11} para dar lugar a un único doble enlace localizado entre los átomos C_9 - C_{10} . Este hecho se deduce por la corta distancia del enlace C_9 - C_{10} , de 1.363 Å y 1.363 Å, y se confirma con el elevado valor del elemento $P_{C_9C_{10}}$, de 0.449 y 0.532, para las especies S_2 -AQ-ICT y S_1 -Q-ICT respectivamente. El elevado momento

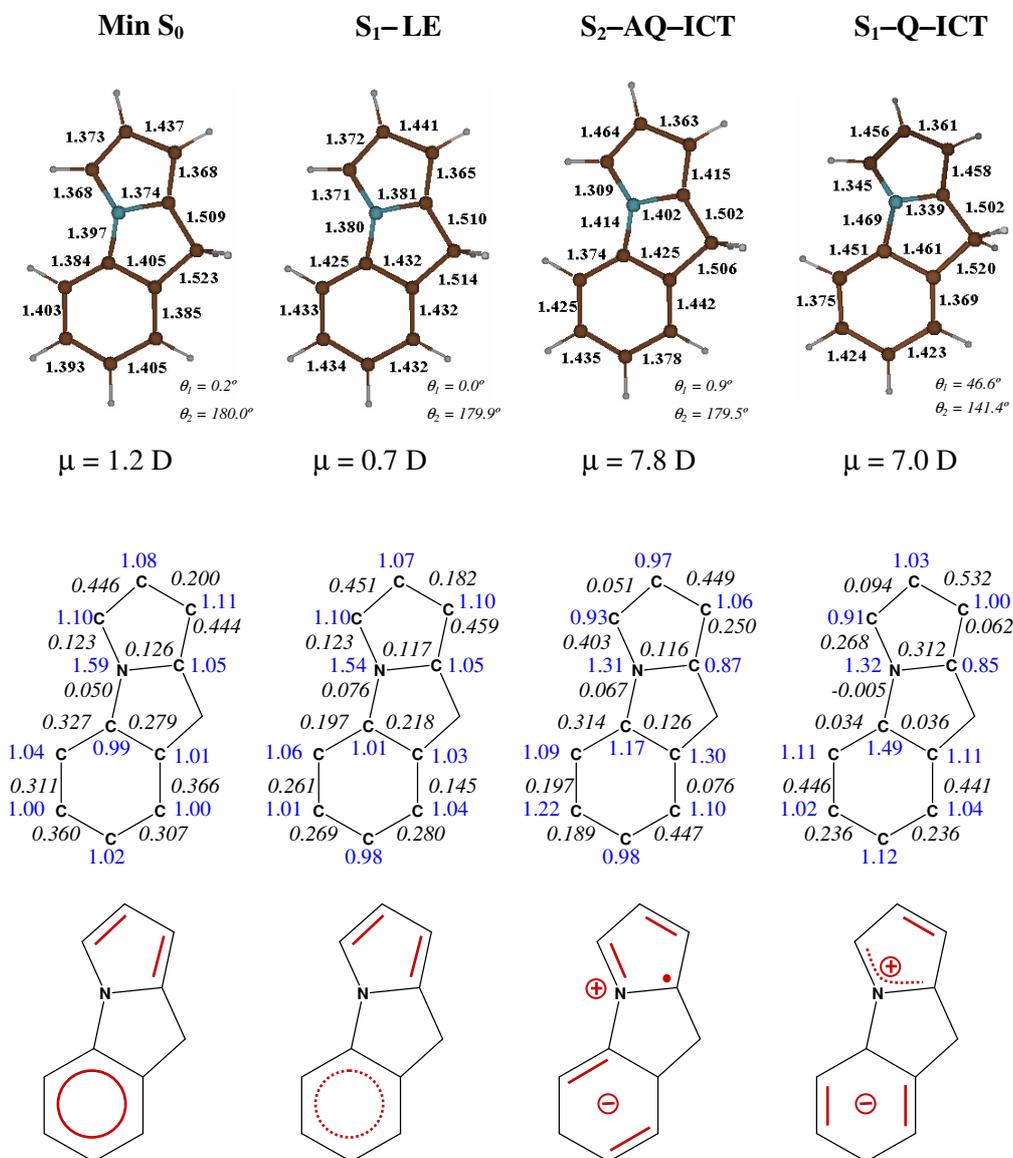


Figura 5.20 Geometrías y momentos dipolares (arriba), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva) y de la matriz de densidad monoeléctrica (azul) (en el centro), y estructuras electrónicas (abajo) del estado fundamental y los mínimos LE y PICT en la molécula de FPP en fase gas. Todas las distancias están en Å y los momentos dipolares en Debyes.

dipolar que exhiben estas especies, de 7.8 D y 7.0 D en S_2 -AQ-ICT y S_1 -Q-ICT respectivamente, ratifica la naturaleza zwitteriónica de estas estructuras.

Otro punto interesante a destacar respecto a las estructuras VB de los mínimos localizados en las diferentes superficies de energía potencial se refiere al acoplamiento entre el par no enlazante del átomo de nitrógeno del grupo amino y el anillo bencénico, definido por los valores obtenidos de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden. En las moléculas de ABN y DMABN este acoplamiento es prácticamente nulo en las estructuras covalentes mientras que aumenta de forma considerable en todas las estructuras zwitteriónicas. Por el contrario, en la molécula de FPP este acoplamiento es prácticamente inexistente en todas las especies localizadas, tanto covalentes como zwitteriónicas. Este hecho indica que la interacción de intercambio de espín no es efectiva, lo que se manifiesta en el alargamiento de la distancia de enlace N-fenil, en oposición a lo que sucede en las especies zwitteriónicas planas pertenecientes a la familia de aminobenzonitrilos.

Las energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras localizadas en la molécula de FPP en fase gas se recogen en la Tabla 5.8. Aunque la diferencia de energía entre estas dos estructuras ICT es muy pequeña (únicamente 1.7 kcal/mol a nivel CASPT2(12,11)/6-31G(d)) la estructura quinoidal se localiza en la superficie S_1 por lo que podría dar lugar a la emisión de la banda de fluorescencia anómala, mientras que la estructura anti-quinoidal se localiza en la superficie S_2 debido a la alta estabilidad del estado LE en esta geometría, por lo que no sería posible la emisión desde esta especie.

Es de esperar que en toda la región de los mínimos ICT exista una fuerte interacción entre los estados AQ-ICT, Q-ICT y LE, ya que las diferencias de energías entre ellos son pequeñas (ver Anexo 5.13) y además tienen lugar diversos cruces entre superficies. Por ejemplo, el estado LE se encuentra únicamente 3.4 kcal/mol, a nivel CASSCF, por debajo del estado ICT en el mínimo

correspondiente a la estructura S_2 -AQ-ICT, por lo que es probable que se produzca un cruce entre estas superficies cerca de esta estructura, aunque no ha sido posible localizarlo. Desafortunadamente, el gran tamaño de los cálculos en este sistema con 21 centros nucleares, 198 orbitales (con el conjunto de funciones de base 6-31G(d)) y un espacio activo (12,11), no permite la prospección que sería de desear de las superficies S_1 y S_2 en esta región. Sin embargo, se han localizado dos puntos críticos que proporcionan suficiente información para elucidar el mecanismo de la fluorescencia de la molécula de FPP en fase gas. Sus geometrías y estructuras electrónicas VB se muestran en la Figura 5.21.

Tabla 5.8 Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en la molécula de FPP en fase gas.

Estructura	ΔE		Estructura	ΔE	
	CASSCF	CASPT2		CASSCF	CASPT2
S_1 -LE	0.0	0.0	S_2 -TS-AQ/Q	17.5	16.0
S_2 -AQ-ICT	17.0	14.2	CI-LE/Q-ICT	[23.8,24.1] ^{a/}	
S_1 -Q-ICT	12.7	12.5		[17.2,18.8] ^b	

^aEnergía calculada utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S_1/S_2 implicados.

^bEnergía calculada sin utilizar promedio de estados.

El primer punto crítico localizado está relacionado con el camino de reacción adiabático que conecta los mínimos S_2 -AQ-ICT y S_1 -Q-ICT. Se trata de un estado de transición de naturaleza ICT, seguramente procedente de un cruce evitado entre las especies ICT quinoidal y anti-quinoidal (superficies S_2 y S_3 en esta región) aunque no ha sido posible localizar la correspondiente intersección cónica entre estos dos estados ICT por problemas de convergencia. Este estado de transición, S_2 -TS-Q/AQ, se localiza en la superficie S_2 a tan sólo 0.5 kcal/mol a

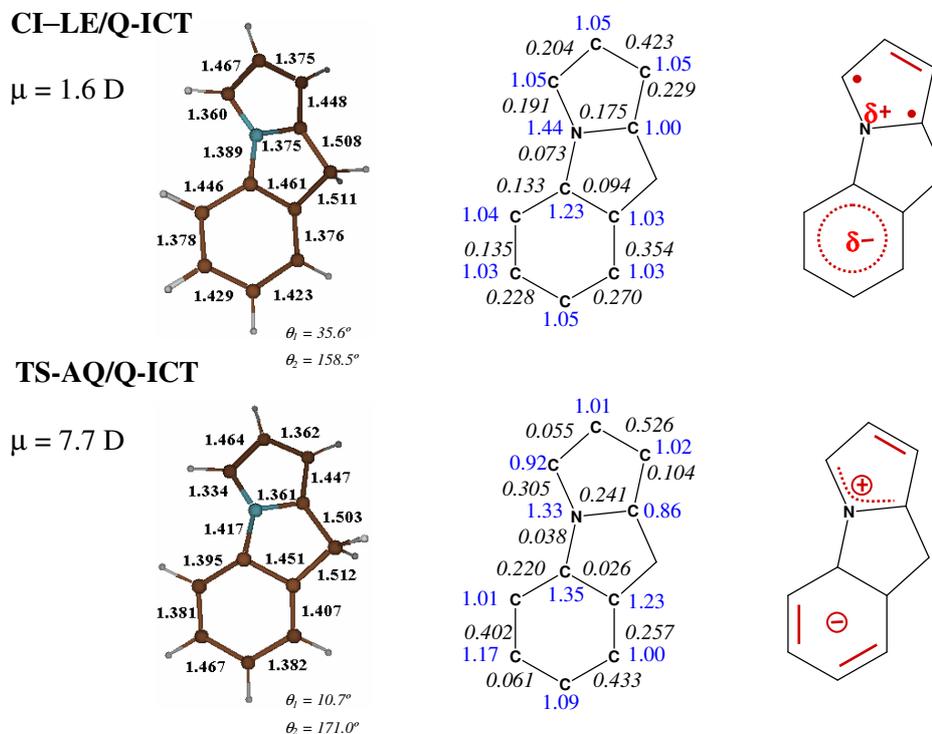


Figura 5.21 Geometrías y momentos dipolares, valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva) y de la matriz de densidad monoeléctronica (azul), y estructuras electrónicas VB de la intersección cónica entre los estados LE y Q-ICT (arriba) y del estado de transición que conecta los mínimos AQ-ICT y Q-ICT (abajo) en la molécula de FPP en fase gas. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) por encima del mínimo S_2 -AQ-ICT (ver Tabla 5.8). Esta estructura muestra una pequeña deformación fuera del plano, caracterizada por unos ángulos diedros de $\theta_1 = 10.7^\circ$ y $\theta_2 = 171.0^\circ$. También, la disposición de los dobles enlaces C=C en el anillo bencénico en esta estructura revelan una situación intermedia entre una estructura quinoidal y una anti-quinoidal. Asimismo, al ser una estructura de tipo ICT, mantiene las mismas características geométricas en el anillo pirrólico que las estructuras S_2 -AQ-ICT y S_1 -Q-ICT.

El otro punto crítico localizado está relacionado con el camino de reacción no-adiabático entre los estados Q-ICT y LE. Este punto corresponde a un mínimo en la superficie de la intersección cónica entre las superficies S_1 y S_2 de carácter ICT y LE, que se encuentra localizado aproximadamente a 5.3 kcal/mol a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) por encima del mínimo S_1 -Q-ICT. En esta estructura, la deformación fuera del plano es algo mayor que en el estado de transición descrito anteriormente, siendo los ángulos diedros de $\theta_1 = 35.6^\circ$ y $\theta_2 = 158.5^\circ$. Estos valores y la disposición quinoidal de los dobles enlaces C=C en el anillo bencénico, indican que esta intersección cónica se localiza próxima a la estructura S_1 -Q-ICT. Las coordenadas que constituyen el espacio de bifurcación se muestran en el Anexo 5.14. En el vector de acoplamiento entre estados, la componente que lleva al anillo pirrólico fuera del plano del anillo bencénico es prácticamente nula, por lo que el camino a lo largo de esta coordenada conduce hasta el mínimo S_1 -LE. Por el contrario, en el vector diferencia de gradiente, la componente que lleva al anillo pirrólico fuera del plano del anillo bencénico es bastante importante, por lo que a través de esta coordenada el sistema evoluciona hasta el mínimo S_1 -Q-ICT.

En la Tabla 5.9 se muestran las energías de absorción y los momentos dipolares calculados, junto con la información experimental disponible, para los estados excitados de menor energía en la región de Franck-Condon. Ya que no se dispone de valores experimentales obtenidos en fase gas, se han comparado los resultados calculados con los obtenidos experimentalmente en disolventes de muy baja polaridad como el n-heptano ($\epsilon \cong 2$). En la zona de Franck-Condon, el estado excitado de menor energía es el LE, que se localiza a 111.6 kcal/mol a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) por encima de la geometría optimizada del estado fundamental. Los estados de transferencia de carga, anti-quinoidal y quinoidal, se localizan a 139.6 kcal/mol y 140.0 kcal/mol respectivamente al mismo nivel de cálculo. Para confirmar la naturaleza electrónica de estos estados CT tan cercanos

en energía, se han determinado las estructuras VB mediante el análisis de la función de onda CASSCF, obteniendo los resultados de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden y de la matriz de densidad monoeléctronica que se muestran en la Figura 5.22. De los datos obtenidos se comprueba que el estado de transferencia de carga de menor energía, el estado S_2 , presenta una naturaleza anti-quinoidal en el anillo bencénico, tal y como se deduce del fuerte acoplamiento entre los átomos de carbono adyacentes al enlace N-fenil. El estado de transferencia de carga localizado en la superficie S_3 muestra una naturaleza quinoidal en el anillo bencénico, debido al fuerte acoplamiento entre los átomos de carbono centrales. Esta asignación de estados se ha corroborado mediante el cálculo del gradiente de cada una de estas superficies, que se muestra también en la Figura 5.22: las modificaciones geométricas que disminuyen la energía en la superficie S_2 llevan hacia una geometría anti-quinoidal, mientras que en la superficie S_3 conducen el sistema hacia una geometría quinoidal.

Tabla 5.9 Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) obtenidos a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) para la molécula de FPP en fase gas y en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Estado	Fase Gas			Disolución		
	ΔE	ΔE	μ	ΔE	ΔE	μ
	CASSCF	Exp ^a		CASSCF	Exp ^b	
S_1	111.6	109–114	0.9	112.0	109–111	1.3
S_2 (AQ-ICT)	139.6	114–119	9.6	126.1	111–114	12.7
S_3 (Q-ICT)	140.0		7.5			

^aValores estimados del espectro de absorción en n-heptano ($\epsilon = 1.92$) (ver referencia [8s]).

^bValores estimados del espectro de absorción en acetonitrilo a -45°C ($\epsilon = 50.2$) (ver referencia [8s]).

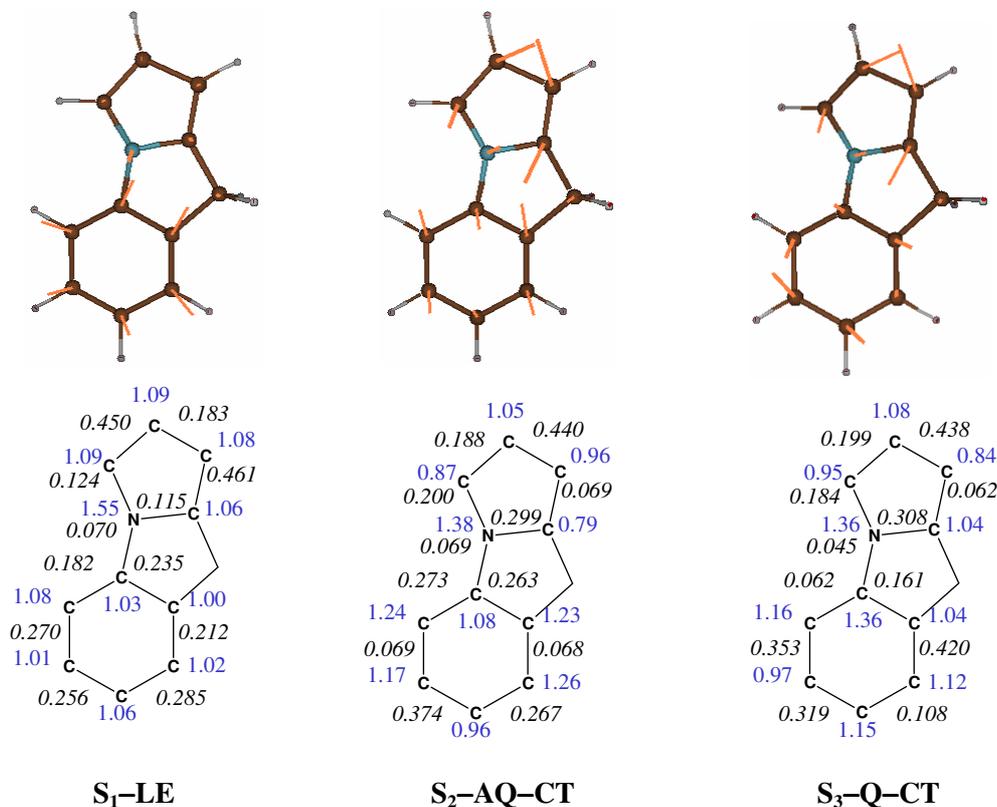


Figura 5.22 Fuerzas (arriba), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva) y de la matriz de densidad monoeléctrica (azul) (abajo), de los tres estados excitados singletes de menor energía en la región de Franck-Condon en la molécula de FPP.

La limitación debida al conjunto de funciones de base utilizado así como la falta de inclusión de la correlación dinámica en estos cálculos, hace que la pequeña diferencia de energía entre estos estados de carácter CT no sea significativa. Por este motivo, no se puede establecer con seguridad el orden energético de los estados Q y AQ, y por tanto la naturaleza electrónica, quinoidal o anti-quinoidal, del estado de transferencia de carga de menor energía en la región de Franck-Condon. Por esto, no es posible concluir cual de estos dos estados absorbe la excitación inicial, y no se puede establecer la secuencia cronológica de eventos en

la molécula de FPP en fase gas tras la irradiación a partir de estos resultados teóricos. Sin embargo, si se asume que, como en otros tipos de sistemas que exhiben fluorescencia dual, la absorción inicial del fotón excita el sistema al estado S_2 de tipo L_a ,^{9b} lo que suceda posteriormente será lo mismo independientemente de que este estado sea de naturaleza quinoidal o anti-quinoidal. La única información experimental que se ha encontrado relativa a esta cuestión es un estudio reciente realizado por Haas^{xxxvi} en la molécula de N-fenilpirrol, el derivado flexible de la molécula de FPP, en el que sólo se especifica que la excitación inicial lleva al sistema directamente al estado CT. Además, puede ser posible que esta diferencia de energía sea en realidad lo suficientemente pequeña como para provocar un acoplamiento vibracional entre estos dos estados dando lugar a una única superficie de transferencia de carga de tipo Jahn-Teller,^{xxxvii} tal y como propone Zachariasse^{8x} para otros sistemas rígidos.

Supongamos que la reacción fotoquímica se inicia desde la superficie del estado AQ-ICT, o que el gradiente de la superficie Jahn-Teller dirija hacia el mínimo S_2 -AQ-ICT. Desde esta estructura, para que se produzca el decaimiento no radiativo hacia la superficie S_1 es necesario que la molécula se pliegue ligeramente para evolucionar a través de un proceso adiabático hacia el otro mínimo ICT (ver Figura 5.19). En este proceso, que comienza en la superficie S_2 , el sistema debe superar la pequeña barrera del estado de transición, de sólo 0.5 kcal/mol a nivel CASPT2, con una deformación pequeña fuera del plano de $\theta_1 \cong 11^\circ$ y $\theta_2 \cong 171^\circ$. A partir de este punto el sistema tendrá carácter Q-ICT, y como tal seguirá evolucionando hasta su mínimo, en la superficie S_1 . Esto supone que deberá seguir un camino no adiabático a través del embudo de la intersección cónica S_1/S_2 (LE/Q-ICT), que precisa de una deformación fuera del plano mucho mayor. Sin embargo, la energía adicional necesaria es muy pequeña ya que el mínimo de la superficie de la intersección cónica S_1/S_2 entre los estados Q-ICT y

LE se encuentra prácticamente degenerado con el estado de transición que se ha tenido que superar (ver Tabla 5.8). Desde esta intersección cónica es posible poblar los mínimos S_1 -Q-ICT y S_1 -LE. No obstante la estructura S_1 -LE es 12.7 kcal/mol más estable que la estructura S_1 -Q-ICT, por lo que se encuentra más favorecida termodinámicamente. No ha sido posible localizar el estado de transición que conecta adiabáticamente las estructuras S_1 -Q-ICT y S_1 -LE, sin embargo la barrera de energía que se debe superar desde la estructura zwitteriónica para conducir a la especie S_1 -LE no será superior a 5.3 kcal/mol, que es la energía a la que se localiza la CI desde este mínimo ICT, por lo que la estructura S_1 -LE se encuentra a su vez favorecida cinéticamente. De este modo el mínimo S_1 -Q-ICT no permanecerá poblado el tiempo suficiente como para que esta especie pueda emitir radiativamente.

Por el contrario, si la excitación inicial es absorbida por el estado excitado Q-ICT en la región de Franck-Condon o el gradiente de la superficie Jahn-Teller dirige hacia el mínimo S_1 -Q-ICT, el sistema se relajará en esta dirección, pero antes de poder llegar al mínimo S_1 -Q-ICT, se alcanzará la intersección cónica S_1/S_2 entre los estados Q-ICT y LE por lo que las consecuencias serán exactamente las mismas que las expuestas anteriormente. En el Anexo 5.15 se muestran los perfiles de energía de los estados LE y Q-ICT a lo largo del camino interpolado entre la región de Franck-Condon y la CI- S_1/S_2 .

Así pues, cualquiera que sea el estado que absorba la excitación inicial, el camino de reacción desde la zona de Franck-Condon conducirá en todos los casos a la especie S_1 -LE, por lo que se explica el hecho de que el espectro de fluorescencia en fase gas exhiba únicamente la emisión procedente de este estado. En la Tabla 5.10 se muestra la energía correspondiente a la banda de emisión normal (calculada como diferencia vertical de energía entre el mínimo S_1 -LE y el estado fundamental) a distintos niveles de cálculo junto con la información extraída del

espectro de emisión obtenido en n-hexano. Estos resultados muestran que, si bien la energía de emisión a nivel CASSCF se encuentra ligeramente sobreestimada, a nivel CASPT2 este valor se ajusta sorprendentemente bien al valor del espectro de emisión.

Tabla 5.10 Energías (kcal/mol) correspondientes a la banda de emisión normal del espectro de fluorescencia en la molécula de FPP en fase gas.

Emisión	ΔE CASSCF	ΔE CASPT2	ΔE Exp ^a
LE	102.0	93.3	93

^aMáximo de la banda de emisión estimado del espectro de fluorescencia en n-hexano ($\epsilon = 1.92$) (ver referencia [8s]).

Para poder elucidar el mecanismo que conduce a la emisión de fluorescencia dual en este sistema, es necesario incluir los efectos del disolvente en los cálculos teóricos de forma que se puedan reproducir las condiciones experimentales. La mayor complejidad de estos cálculos nos exigió tomar decisiones sobre el disolvente a utilizar, el nivel de cálculo, y el tamaño de *tesserae* que define la superficie de la cavidad donde se localiza el soluto. Para no romper el hilo argumental, las pruebas realizadas para decidir cuáles son las condiciones de cálculo más adecuadas (teniendo también en cuenta la relación coste/calidad), se presentan al final de este apartado.

Para reproducir mejor el efecto producido sobre el sistema por un disolvente altamente polar, se decidió utilizar como disolvente agua por su elevada constante dieléctrica ($\epsilon = 78.39$). Todos los puntos críticos localizados en fase gas se han reoptimizado en disolución acuosa a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d), a excepción de la intersección cónica. Las energías de los diferentes mínimos se recalcularon

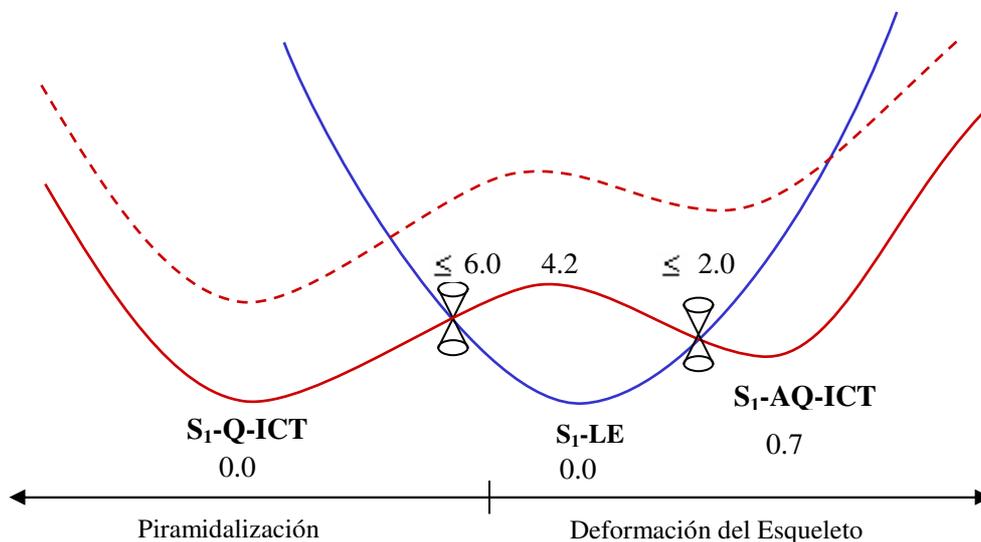


Figura 5.23 Perfiles esquemáticos de energía para el proceso $LE \leftrightarrow ICT$ obtenidos a nivel CASSCF(12,11)/Aug-cc-pVDZ en disolución acuosa para la molécula de FPP (las energías de las intersecciones cónicas son estimadas). En línea discontinua se muestran las superficies de energía potencial en fase gas. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

utilizando el conjunto de funciones de base de Dunning Aug-cc-pVDZ. Los perfiles de energía obtenidos para los estados LE e ICT se muestran de manera cualitativa en la Figura 5.23, manteniendo en línea discontinúa los perfiles de energía calculados en fase gas.

El estado ICT de carácter anti-quinoidal, igual que en fase gas, es el que presenta un momento dipolar más elevado, por lo que se estabiliza en mayor medida que el estado ICT de carácter quinoidal gracias al efecto del disolvente polar. Por el contrario, tanto el estado fundamental como el estado LE no se muestran apenas afectados por el medio de reacción debido a su naturaleza covalente, por lo que las superficies de energía potencial de estos estados apenas se modifican con la inclusión de un disolvente polar. Este hecho produce una diferencia crucial tanto cuantitativa como cualitativa con respecto a los resultados

obtenidos en fase gas para las especies ICT, en especial en lo que concierne a la especie AQ-ICT: el mínimo de naturaleza AQ-ICT que en fase gas se localiza en la superficie S_2 , se encuentra en disolución a una energía inferior al estado LE en esta geometría por lo que se localiza en la superficie S_1 . De esta forma, los tres mínimos de energía AQ-ICT, Q-ICT y LE se localizan en la superficie S_1 prácticamente degenerados en energía, por lo que las tres especies son susceptibles de emitir en disolventes polares.

El desplazamiento de las superficies de energía potencial de los estados ICT a energías inferiores conlleva ciertos cambios topológicos. Por un lado, la inversión entre los estados LE y ICT en la geometría AQ-ICT implica la aparición de una intersección cónica S_1/S_2 entre los estados AQ-ICT y LE, entre la zona de Franck-Condon y el mínimo S_1 -AQ-ICT. Por otro lado, la intersección cónica S_1/S_2 entre los estados Q-ICT y LE, ya localizada en fase gas, debe encontrarse en disolución a energías inferiores.

Con el fin de tener una estimación de la localización energética de estas dos intersecciones cónicas se han calculado los perfiles de energía para los dos estados ICT y el estado LE entre la zona de Franck-Condon y las geometrías de cada uno de los mínimos ICT con un conjunto de funciones de base 6-31G(d). Estos perfiles energéticos se muestran en la Figura 5.24. Las geometrías y las energías de cada punto se recogen en los Anexos 5.16 y 5.17. A este nivel de cálculo, los puntos de cruce entre el estado LE y cada uno de los estados ICT, se encuentran a menos de 2 kcal/mol por encima del mínimo AQ-ICT y a menos de 6 kcal/mol por encima del mínimo Q-ICT. Estos dos puntos de cruce, aunque pertenecen a las hipersuperficies de las intersecciones cónicas, no están optimizados, por lo que se si fuera posible llevar a cabo una optimización de intersección cónica en disolución, los valores que se obtendrían serían inferiores a los estimados por interpolación. Las barreras energéticas correspondientes a la equilibración

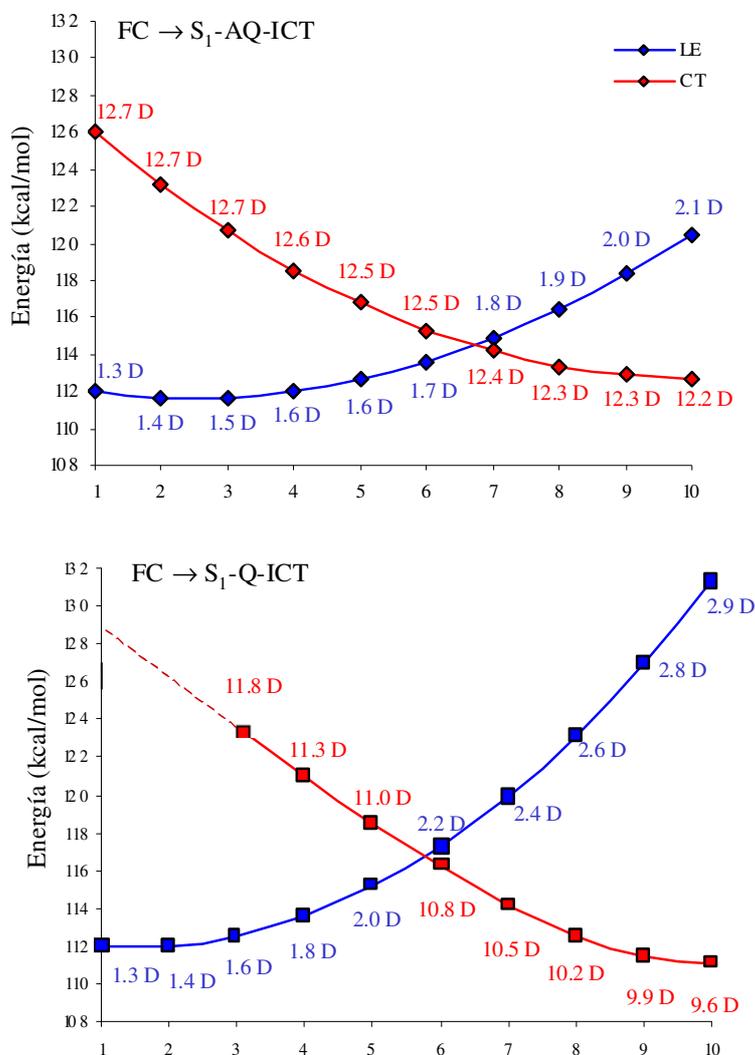


Figura 5.24 Perfiles de energía para los estados LE (en azul) y CT (en rojo) entre la región de Franck-Condon (punto 1) y los mínimos ICT (punto 10, arriba S₁-AQ-ICT, abajo S₁-Q-ICT) obtenidos por interpolación de geometrías a nivel CASSCF/6-31G(d) con el modelo PCM y utilizando agua como disolvente ($\epsilon=78.39$). Los momentos dipolares (Debyes) se muestran al lado de cada punto para cada uno de los estados.

adiabática LE ↔ AQ-ICT y LE ↔ Q-ICT deben ser también menores que 2

kcal/mol y 6 kcal/mol respectivamente. El estado de transición que conecta adiabáticamente los mínimos de energía de las especies AQ-ICT y Q-ICT a través de la superficie S_1 , S_1 -TS-Q/AQ, se ha localizado a unas 4 kcal/mol por encima de los mínimos ICT. Las superficies de energía potencial proyectadas en dos dimensiones, que se muestran en la Figura 5.23, no deben llevar a confusión: el camino de reacción Q-ICT \leftrightarrow AQ-ICT no se encuentra en la misma región del espacio que el mínimo S_1 -LE, y como se ha indicado, se realiza siempre a lo largo de la superficie S_1 , aunque debido a la simplicidad de las superficies que se muestran en esta figura parezca que se encuentre en la superficie S_2 .

En conclusión, las pequeñas barreras energéticas asociadas a las diferentes interconexiones entre las tres estructuras estables localizadas en la superficie S_1 aseguran la posible población de todas ellas, por lo que la emisión de fluorescencia se podría producir desde cualquiera de estos tres mínimos.

En la Figura 5.25 se recogen las geometrías de todos los mínimos localizados a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando agua como disolvente, junto con los momentos dipolares. De la comparación de estas geometrías con las optimizadas en fase gas que se muestran en la Figura 5.26 se puede ver que las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE no sufren ninguna variación geométrica apreciable, debido a su naturaleza covalente. Ambas estructuras son planas, tal y como indican los valores de los ángulos diedros $\theta_1 = 0^\circ$ y $\theta_2 = 180^\circ$, y la máxima variación que se produce en las distancias de enlace es de 0.003 Å. Tampoco se observa ningún cambio significativo en los valores de los momentos dipolares de cada una de ellas. La especie S_0 -GS sufre un ligero aumento del momento dipolar de 1.2 D en fase gas a 1.7 D en disolución acuosa, mientras que en la especie S_1 -LE apenas varía, con un valor de 1.0 D que curiosamente coincide con el estimado por Zachariasse^{8s} para dicha especie.

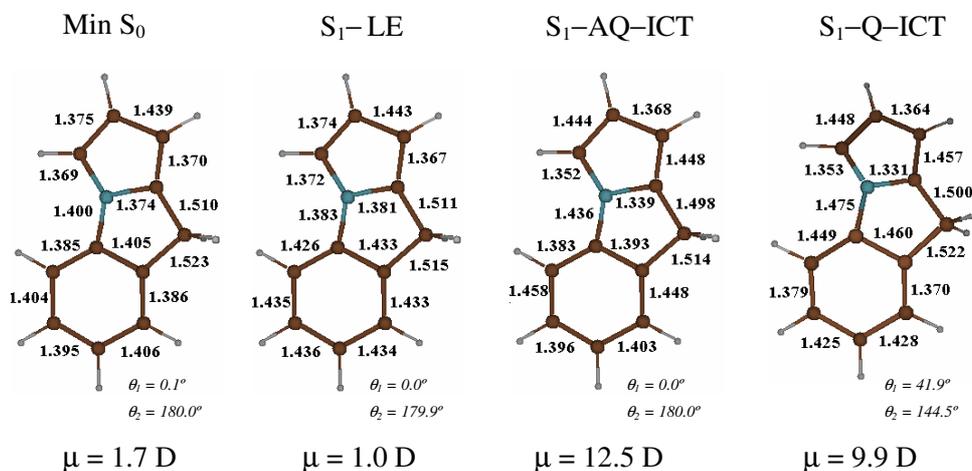


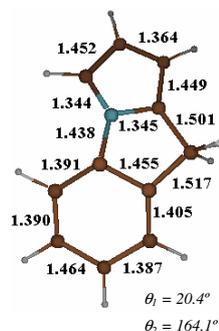
Figura 5.25 Geometrías y momentos dipolares del estado fundamental y los mínimos LE e ICT en la molécula de FPP optimizadas a nivel CASSCF/6-31G(d) con el modelo PCM utilizando agua como disolvente ($\epsilon=78.39$). Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

Por el contrario, las especies S_1 -AQ-ICT y S_1 -Q-ICT sí se ven afectadas por el medio de reacción debido a su elevado carácter zwitteriónico, en especial la estructura S_1 -AQ-ICT, que aunque continúa siendo totalmente plana sufre modificaciones en prácticamente todas las distancias de enlace. Las variaciones más importantes que se observan en el anillo bencénico tienen que ver con una redistribución de los dobles enlaces: mientras que en fase gas esta estructura muestra dos dobles enlaces bien localizados entre los átomos C_2 - C_7 y C_4 - C_5 , en disolución estos dos dobles enlaces se deslocalizan entre C_7 - C_2 - C_3 y C_4 - C_5 - C_6 , característico de una estructura anti-quinoidal híbrida (ver Esquema 4). La mayor variación que se observa en el anillo pirrólico se refiere también al enlace que en fase gas se localiza entre los átomos C_8 - N_1 y que en disolución se deslocaliza entre los átomos C_8 - N_1 - C_{11} . Además, la distancia correspondiente al enlace N-fenil aumenta 0.022 Å con respecto a la calculada en fase gas. Debido a la polarización

de esta estructura zwitteriónica por efecto del disolvente, su momento dipolar se ve incrementado de 7.8 D en fase gas a 12.5 D en agua, en sorprendente concordancia con el valor de 13 ± 1 D estimado por Zachariasse para la especie ICT emisora.

Las variaciones en las distancias de enlace de la estructura S_1 -Q-ICT no son tan significativas como en la estructura S_1 -AQ-ICT, siendo la máxima de tan sólo 0.005 Å. Esta estructura ya presenta en fase gas una deslocalización de un doble enlace en el anillo pirrólico entre los átomos C_8 - N_1 - C_{11} , por lo que esta distribución tampoco se ve modificada en disolución. El plegamiento en esta estructura molecular, que lleva al anillo pirrólico fuera del plano del anillo bencénico, disminuye en disolución del orden de 4°. Además, el aumento del momento dipolar en esta especie tampoco es tan notorio como el que se produce en la estructura S_1 -AQ-ICT. El valor en disolución, de 9.9 D, es inferior al propuesto por Zachariasse para la especie ICT emisora, pero hay que recordar que estos valores experimentales no dejan de ser una estimación, por lo que no debemos descartar esta estructura como especie emisora.

En la Figura 5.26 se muestra la geometría y el momento dipolar del estado de transición que conecta los dos mínimos ICT a través de la superficie S_1 optimizado a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando agua como disolvente. Las modificaciones en la geometría de este estado de transición son prácticamente las mismas que las que se producen en la especie AQ-ICT aunque menos pronunciadas. No obstante, la variación más significativa que se observa concierne a los ángulos diedros θ_1 y θ_2 que aumentan del orden de 10°, en oposición a la disminución de 4° que se observa en la estructura S_1 -Q-ICT en disolución. Sin embargo, los nuevos valores, de $\theta_1 = 20.4^\circ$ y $\theta_2 = 164.1^\circ$, hacen esta estructura más equidistante entre los dos mínimos ICT que conecta. Ya que este estado de transición también es de naturaleza zwitteriónica, su momento dipolar también se ve aumentado por efecto del disolvente polar con respecto al que exhibe en fase gas,

S₁-TS-AQ/Q-ICT

$$\mu = 11.1 \text{ D}$$

Figura 5.26 Geometría y momento dipolar del estado de transición que conecta los mínimos AQ-ICT y Q-ICT en la molécula de FPP, optimizada a nivel CASSCF/6-31G(d) con el modelo PCM y utilizando agua como disolvente ($\epsilon=78.39$). Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

en un orden de magnitud intermedio al aumento producido en las especies AQ-ICT y Q-ICT.

En la región de Franck-Condon los dos estados excitados de menor energía son los mismos que en fase gas. En la Tabla 5.11 se recogen las energías de excitación verticales calculadas a nivel CASSCF/Aug-cc-pVDZ desde el mínimo de energía del estado fundamental junto con los momentos dipolares de estos estados excitados y la información experimental de la que se dispone.

A este nivel de cálculo, las energías de excitación se sobreestiman ligeramente respecto a las experimentales. No ha sido posible calcular la energía de excitación vertical correspondiente al estado Q-ICT debido a problemas de convergencia a este nivel de cálculo, pero esta energía puede ser estimada por extrapolación del perfil que se muestra en la Figura 5.24. Según estos resultados, el estado Q-ICT se localizaría a unas 2 kcal/mol por encima del estado AQ-ICT en la región de

Franck-Condon. De cualquier modo, también en este caso es de esperar un acoplamiento vibracional que de lugar a una superficie de Jahn-Teller.

Tabla 5.11 Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) en la molécula de FPP en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Estado	CASSCF/Aug-cc-pVDZ		ΔE^a
	ΔE	μ	Exp.
S ₁	111.3	1.2	109-111
S ₂ (AQ-ICT)	118.6	12.8	111-114

^aValores estimados del espectro de absorción en acetonitrilo a -45°C ($\epsilon = 50.2$) (ver referencia [8s]).

Para poder elucidar la cronología de eventos que se suceden después de la excitación inicial en un medio de reacción fuertemente polar, se debería realizar un estudio teórico más detallado. En concreto, sería necesario calcular los valores de la fuerza del oscilador para cada uno de los estados excitados involucrados en el mecanismo ICT de forma que se pudiera determinar el estado que absorbe la excitación inicial en este sistema, así como los puntos de cruce entre los estados AQ-ICT y Q-ICT, que seguramente se localizarán cerca de la región de Franck-Condon, junto con los caminos de relajación desde esta zona. No obstante no se requiere de esta información para poder entender el mecanismo que conduce a la fluorescencia dual en este sistema. Independientemente del estado que absorba la excitación inicial, el sistema se relajará hasta uno de los dos mínimos ICT y desde cualquiera de ellos, debido a la barrera energética tan pequeña que conecta ambas estructuras, cualquiera de los dos puede ser poblado. Lo mismo sucederá con el mínimo S₁-LE, que se poblará a través de un camino no adiabático, a través de las intersección cónicas LE/Q-ICT o LE/AQ-ICT, o gracias a los caminos adiabáticos

que se abrirán en los alrededores de las intersecciones cónicas a través de los estados de transición producidos por cruces evitados. El espectro de emisión mostrará la banda de fluorescencia normal procedente de la especie S_1 -LE y la banda de fluorescencia anómala que puede estar compuesta, en realidad, por dos bandas de emisión debido a la desactivación radiativa desde ambos mínimos ICT. Esta hipótesis está de acuerdo con la interpretación realizada por Haas^{xxxviii} del espectro de emisión en la molécula de N-fenilpirrol, el derivado flexible de la molécula de FPP. De este modo, se podría entender fácilmente el por qué la controversia entre la naturaleza quinoidal o anti-quinoidal en la especie emisora ICT no ha sido resuelta todavía.

Tabla 5.12 Energías (kcal/mol) correspondientes a las bandas de emisión del espectro de fluorescencia en la molécula de FPP en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Emisión	ΔE CASSCF/Aug-cc-pVDZ	ΔE Exp. ^a
LE	102.0	92
AQ-ICT	95.3	77
Q-ICT	74.6	

^aValores correspondientes al máximo de banda extraídos del espectro de emisión en acetonitrilo a -45°C ($\epsilon = 50.2$) (ver referencia [8s]).

En la Tabla 5.12 se muestran las energías, calculadas a nivel CASSCF/Aug-cc-pVDZ en disolución acuosa, correspondientes a las bandas de emisión junto con la información extraída del espectro de fluorescencia obtenido en acetonitrilo a una temperatura de -45°C ($\epsilon = 50.2$). Nuestros resultados se ajustan de forma cualitativa a los datos experimentales, aunque sería deseable obtener una precisión mayor. Vista la importancia de la inclusión de la correlación dinámica en el cálculo de la banda de emisión procedente del estado LE en fase gas, así como la influencia

del conjunto de funciones de base utilizado para describir los estados ICT, lo más acertado sería calcular las energías de emisión procedentes de cada uno de los estados implicados a nivel CASPT2/Aug-cc-pVDZ para poder obtener una mejor descripción del espectro de fluorescencia en disolución. No obstante estas diferencias no son tan grandes como para que puedan indicar un posible cambio cualitativo en el mecanismo descrito anteriormente.

Volvemos ahora a la cuestión de la elección de las condiciones de cálculo de los sistemas en disolución. El único estudio experimental sobre la molécula de FPP es el realizado recientemente por Zachariasse.^{8s} Este autor trabajó a una temperatura de -45°C utilizando acetonitrilo como disolvente. En estas condiciones, la constante dieléctrica asociada al medio de reacción es de 50.2, mientras que en los programas utilizados para realizar los cálculos teóricos, la constante dieléctrica asignada a este disolvente es de 36.64. Para estudiar la influencia de este parámetro representativo del medio de reacción en los resultados teóricos, se optimizaron los mínimos de los estados LE, Q-ICT y AQ-ICT en acetonitrilo ($\epsilon = 36.64$), dimetilsulfóxido ($\epsilon = 46.70$) y agua (78.39), considerando temperatura ambiente. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.13. Tal y como era de esperar, el cambio en la constante dieléctrica del disolvente, cuando ésta es lo suficientemente elevada, no implica un cambio significativo en los resultados. Debido a que no se observa ninguna diferencia cuantitativa respecto a las energías relativas entre las diferentes estructuras involucradas en el fenómeno de la fluorescencia dual, todos los cálculos posteriores se realizaron utilizando agua como disolvente.

Además, para comprobar si se recobran los resultados obtenidos en fase gas cuando se lleva a cabo la reacción en un disolvente apolar, se ha calculado la posición relativa de las especies LE y AQ-ICT en n-heptano, que posee una constante dieléctrica muy pequeña ($\epsilon \cong 2$), en la estructura de equilibrio S_1 -AQ-ICT optimizada utilizando agua como disolvente, ya que es el punto crítico

que se encuentra más afectado por la polaridad del disolvente. A nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) en este disolvente apolar, se ha calculado que la especie AQ-ICT se localiza en la superficie S_2 a 0.2 kcal/mol por encima del estado LE. Este resultado se aproxima suficientemente a las 3.3 kcal/mol obtenidas en fase gas como para confirmar que el efecto del disolvente polar no es un artefacto del cálculo.

Tabla 5.13 Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , D) en la molécula de FPP utilizando diferentes disolventes.

Estructura	Acetonitrilo ^a		Dimetilsulfóxido ^a		Agua ^a	
	ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ
S_1 -LE	0.0	1.1	0.0	1.1	0.0	1.1
S_1 -AQ-ICT	6.0	12.1	5.9	12.1	5.5	12.2
S_1 -Q-ICT	4.2	9.5	4.1	9.6	3.9	9.6

^aValores obtenidos con el modelo PCM a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d).

Las pequeñas diferencias de energía entre los distintos mínimos hace aconsejable mejorar el nivel de cálculo, pero el coste computacional obliga a llegar a una solución de compromiso. Para ver qué factor influye más en las energías relativas de los estados estudiados, se realizaron algunos cálculos puntuales incluyendo la correlación dinámica, y otros aumentando el tamaño de la base. Estos resultados se recogen en las Tablas 5.14 y 5.15 (en el Anexo 5.18 se recogen las energías relativas entre las diferentes estructuras localizadas a diferente nivel de teoría). Los resultados obtenidos a nivel CASPT2/6-31G(d) no fueron muy

diferentes de los obtenidos a nivel CASSCF/6-31G(d), sin embargo, los resultados obtenidos cuando se aumentó el tamaño de la base sí fueron muy diferentes.

Tabla 5.14 Energías relativas (kcal/mol) entre las especies LE y AQ-ICT calculadas en disolución acuosa a nivel CASPT2(12,11)/6-31G(d), utilizando diferentes operadores de Fock en la construcción del Hamiltoniano de orden cero, en la molécula de FPP.

Estructura	$\Delta E_{\text{CASPT2-0}}$	$\Delta E_{\text{CASPT2-G1}}$	$\Delta E_{\text{CASPT2-G2}}$	$\Delta E_{\text{CASPT2-G3}}$
S ₁ -LE	0.0	0.0	0.0	0.0
S ₁ -AQ-ICT	7.6	6.3	6.1	6.9

Tabla 5.15 Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , D) en la molécula de FPP en disolución acuosa con el modelo PCM definiendo un área de *tesserae* de 0.2 Å².

Estructura	CASSCF ^a 6-31G(d)		CASSCF ^a cc-pVDZ		CASSCF ^a Aug-cc-pVDZ	
	ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ
S ₁ -LE	0.0	1.1	0.0	1.0	0.0/0.0	1.0/1.0
S ₁ -AQ-ICT	5.5	12.2	3.3	12.3	0.7/0.7	12.5/12.5
S ₁ -Q-ICT	3.9	9.6	2.5	9.7	0.1/0.0	9.9/10.0
S ₁ -TS-Q/AQ	7.6	11.1	6.1	11.3	4.2	11.8

^aEn gris y cursiva se muestran los valores obtenidos utilizando un área de *tesserae* de 0.05 Å².

El drástico cambio observado en las energías relativas cuando se utiliza el conjunto de funciones de base de Dunning Aug-cc-pVDZ hace aconsejable su uso, al menos en las estructuras que son cruciales para entender el mecanismo de

reacción. No obstante, su elevado coste computacional sólo nos ha permitido realizar cálculos puntuales, para mejorar las energías, sobre las geometrías optimizadas con el conjunto de funciones de base 6-31G(d).

La influencia del conjunto de funciones de base utilizado en el cálculo de las energías de cada uno de los estados también se pone de manifiesto en la región de Franck-Condon. En la Tabla 5.16 se recogen las energías de absorción correspondientes a los estados LE y AQ-ICT obtenidas a distinto nivel de cálculo. Aunque el estado LE no se ve muy afectado con el conjunto de funciones de base utilizado para describirlo, el estado ICT requiere de un conjunto de funciones de base suficientemente grande como para permitir una deslocalización de la carga negativa sobre el anillo bencénico así como de la carga positiva en el fragmento de pirrol y que de esta manera proporcione una descripción precisa de esta estructura zwitteriónica, tal y como se observa por los resultados que se recogen en esta tabla.

Tabla 5.16 Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) en la molécula de FPP en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Estado	CASSCF		CASSCF		CASSCF		ΔE^a Exp.
	6-31G(d)		cc-pVDZ		Aug-cc-pVDZ		
	ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ	
S ₁	112.0	1.3	111.8	1.2	111.3	1.2	109-111
S _{2 AQ-ICT}	126.1	12.7	123.5	12.8	118.6	12.8	111-114

^aValores estimados del espectro de absorción en acetonitrilo a -45°C ($\epsilon = 50.2$) (ver referencia [8s]).

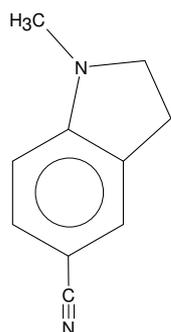
Para comprobar si el área de *tesserae* utilizada para definir la cavidad puede influir significativamente en los resultados obtenidos, se han recalculado las energías de las tres especies que pueden emitir radiativamente de forma más precisa, utilizando un área de *tesserae* de 0.05 \AA^2 . Los resultados obtenidos,

incluidos en la Tabla 5.15 en cursiva, no muestran ninguna variación apreciable con respecto a los cálculos realizados con un área de *tesserae* de 0.2 \AA^2 , por lo que se ha utilizado este tamaño de *tesserae* para el resto de los cálculos realizados en disolución debido a su menor coste computacional.

b) Análisis parcial del mecanismo ICT en la molécula de 2,3-dihidro-1H-indol.

En este apartado se desarrolla un estudio parcial sobre el mecanismo ICT en la molécula de 2,3-dihidro-1H-indol (Indolina), un derivado planarizado de la molécula de anilina, que puede considerarse un modelo del sistema rígido 1-metil-5-cianoindoline (NMC5) estudiado por Rotkiewicz³⁴ (ver Figura 5.27). En este último compuesto, los resultados experimentales muestran que, incluso en disolventes altamente polares, el espectro de emisión está compuesto únicamente por la banda de fluorescencia normal. Ya que la finalidad de este estudio es la comparación con los resultados obtenidos para la molécula de FPP, para determinar

a) NMC5



b) Indolina

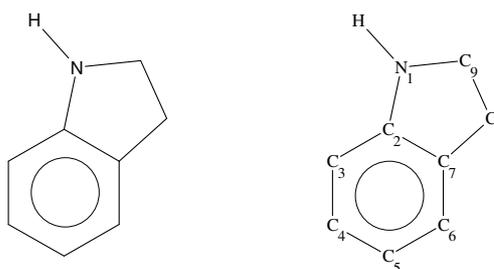


Figura 5.27 Estructura de las moléculas de a) NMC5 y b) Indolina y numeración de cada uno de los átomos en la molécula de indolina.

el por qué de la ausencia de la banda de fluorescencia anómala en el espectro de emisión en la molécula de NMC5, nos centraremos principalmente en el cálculo de las zonas de las superficies de energía potencial de los mínimos LE e ICT, en fase gas y en disolución.

Empezamos la discusión con el análisis de los estados excitados en la zona de Franck-Condon. En la Tabla 5.17 se muestran las energías de absorción junto con los momentos dipolares calculados, tanto en fase gas como en disolución, para la molécula de indolina. Tal y como sucede en los sistemas estudiados anteriormente, el estado LE, caracterizado por su bajo momento dipolar, es el de menor energía. Además, debido a su carácter más covalente, este estado no se ve prácticamente influido por la inclusión de un disolvente polar, de forma que la energía de excitación prácticamente no cambia y su momento dipolar se incrementa sólo muy ligeramente. El estado CT aparece a energías superiores, caracterizado por un momento dipolar mucho más elevado. Este momento dipolar sí se ve afectado por el efecto del disolvente, aumentando de 6.2 D en fase gas a 8.7 D en disolución tal y como es de esperar debido a su alto carácter de transferencia de carga.

Tabla 5.17 Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) para la molécula de Indolina en fase gas y en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Estado	Fase Gas		Disolución	
	ΔE CASSCF	μ	ΔE CASSCF	μ
S ₁	112.3	1.3	112.5	1.7
S ₂	164.5	6.2	157.2	8.7

Es interesante comparar estos resultados con los obtenidos en los 4-aminobenzonitrilos y en el fluoraceno. En los 4-aminobenzonitrilos el grupo ciano aumenta el carácter aceptor del sistema, mientras que en el FPP el grupo pirrol

aumenta el carácter donador. En ambos casos el estado de transferencia de carga se estabiliza, y su momento dipolar aumenta, debido tanto a la mayor transferencia de carga como a la separación entre ellas. Los disolventes polares aumentan todavía más la diferencia de estabilidad relativa entre los estados S_1 y S_2 de los tres sistemas, de forma que esta diferencia es de 27.7 kcal/mol y 24.8 kcal/mol para las moléculas de ABN y DMABN respectivamente (ver Tabla 5.5) y de 14.1 kcal/mol en la molécula de FPP (ver Tabla 5.16), mientras que esta diferencia es de 44.7 kcal/mol en la molécula de indolina (todos los cálculos a nivel CASSCF/6-31G(d)). Estos resultados apoyan la hipótesis de Zachariasse que sugiere que esta gran diferencia de energía entre los estados LE y CT en la región de Franck-Condon puede ser uno de los factores que impiden la aparición de la banda de fluorescencia anómala en este tipo de sistemas.^{8s,x}

Continuamos ahora con el estudio mecanístico de este sistema rígido. En la Figura 5.28 se muestran, de forma esquemática, los perfiles de energía potencial del estado fundamental y los estados LE y ICT, donde se representan los procesos de conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ y $S_1 \rightarrow S_0$ en fase gas. Las estructuras de estas intersecciones cónicas junto con las coordenadas del espacio de bifurcación se muestran en las Figuras 5.29 y 5.30 respectivamente.

Igual que sucede en las moléculas de ABN y DMABN, después de la excitación inicial, el sistema evoluciona en la superficie S_2 conduciendo a una estructura plana de transferencia de carga, S_2 -(P)ICT. Si bien las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE muestran las mismas características en el anillo bencénico que sus homólogas en los sistemas estudiados anteriormente, la especie S_2 -(P)ICT parece ser una estructura de tipo anti-quinoidal, pero de diferentes características que la localizada en la molécula de FPP. Lo que es interesante en este sistema es la aparición de una intersección cónica S_1/S_2 que se sitúa a 13.6 kcal/mol por debajo del mínimo S_2 -(P)ICT, igual que sucede en las moléculas de ABN y DMABN, y que muestra también el mismo tipo de plegamiento del anillo bencénico que en

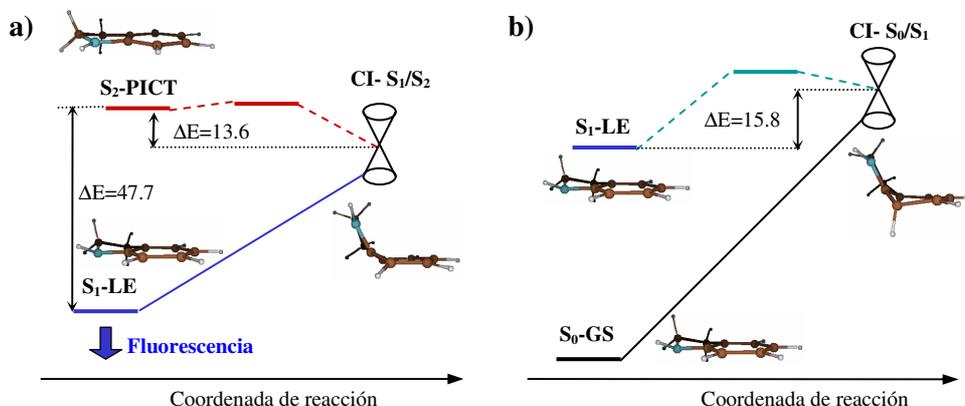


Figura 5.28 Perfiles esquemáticos de energía potencial obtenidos a nivel CASSCF en fase gas para la conversión interna: a) $S_2 \rightarrow S_1$ y b) $S_1 \rightarrow S_0$ en la molécula de indolina. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

estos sistemas. Esta deformación no es posible en la molécula de FPP por la gran rigidez del anillo pirrólico, y puede ser que por eso no se haya encontrado en este sistema. Ya que no se ha podido localizar el estado de transición entre estas dos estructuras, es de esperar que el camino de reacción que conduce desde este mínimo de transferencia de carga hasta la CI- S_1/S_2 involucre una barrera energética muy pequeña o prácticamente nula igual que sucede en la molécula de ABN, debido a la gran similitud que muestran estos dos sistemas. Asimismo, no se ha localizado ninguna estructura de transferencia de carga en la superficie S_1 por lo que es de prever que después del decaimiento a la superficie S_1 el sistema evolucione hasta el mínimo S_1 -LE. A diferencia de los aminobenzonitrilos flexibles, en este sistema rígido la rotación del grupo amino a través del enlace C-N entre el anillo bencénico y el grupo amino no está permitida por lo que no existe el mínimo S_1 -(T)ICT, responsable de la banda de fluorescencia anómala en la familia de aminobenzonitrilos y la intersección cónica S_1/S_2 no se extiende a lo largo de la coordenada de torsión. Esta suposición está apoyada por la observación experimental de la existencia de la banda de fluorescencia procedente del estado

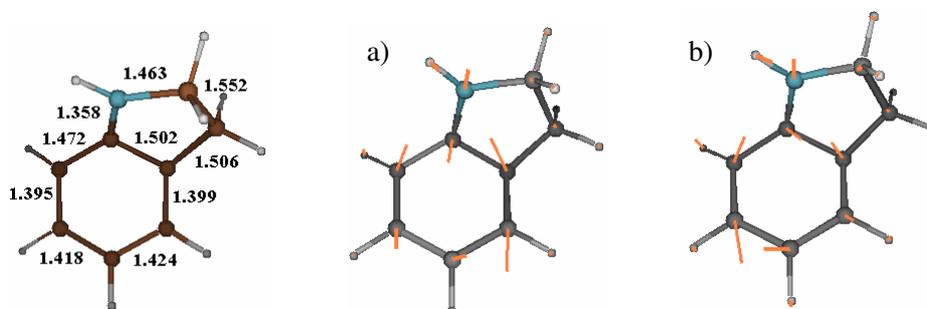


Figura 5.29 Intersección cónica S_1/S_2 en la molécula de indolina y coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector de acoplamiento entre estados y b) vector de diferencia de gradiente. Todas las distancias están expresadas en Å.

ICT en la molécula de 1-metil-7-ciano-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzacepino (NMC7),^{8k,x} donde el anillo heterocíclico está formado por siete miembros. Este fenómeno se atribuye al incremento de la flexibilidad del átomo de nitrógeno del grupo amino en el anillo de 7 miembros, en oposición a las moléculas más rígidas de 5 y 6 miembros, que permite que se pueda llevar a cabo una rotación a través del enlace N-fenil conduciendo a un mínimo de transferencia de carga, total o parcialmente rotado, en la superficie S_1 .

Tabla 5.18 Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , Debyes) para la molécula de indolina en fase gas y en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Estructura	Fase Gas		Disolución	
	ΔE CASSCF	μ^a	ΔE CASSCF ^b	μ^a
S_1 -LE	0.0	1.4	0.0	1.9
S_2 -(P)ICT	47.7	6.0	40.2	8.8
CI- S_1/S_2	[34.0,34.1]	2.5		
CI- S_0/S_1	15.7	3.1		

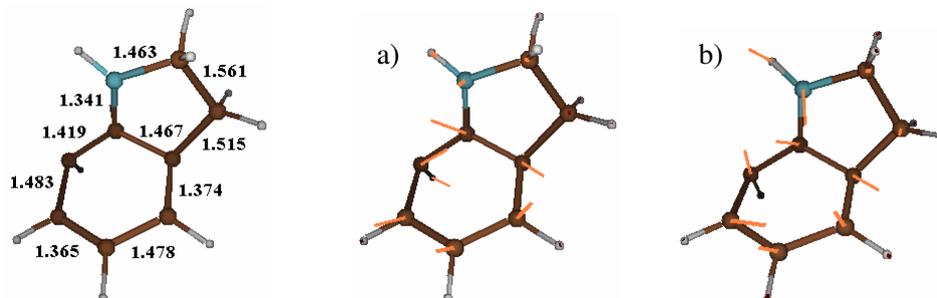


Figura 5.30 Intersección cónica S_0/S_1 en la molécula de indolina y coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector de acoplamiento entre estados y b) vector de diferencia de gradiente. Todas las distancias están expresadas en Å.

El proceso competitivo a la emisión de fluorescencia desde el estado LE en la molécula de indolina consiste en la desactivación no radiativa hacia el estado fundamental mediante la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$, tal y como se muestra en la Figura 5.28b). Igual que ocurre en la familia de aminobenzonitrilos flexibles, la intersección cónica S_0/S_1 , correspondiente al “embudo” que conduce a esta conversión interna, consiste principalmente en el plegamiento del anillo bencénico junto con la piramidalización del átomo de carbono del anillo unido al grupo amino. Esta distorsión está fuertemente desfavorecida en el estado fundamental, desde el punto de vista energético, por lo que la diferencia de energía entre los estados S_1 y S_0 se reduce rápidamente a lo largo de esta coordenada de reacción, conduciendo a la apertura del canal de desactivación de la conversión interna. A nivel CASSCF, esta intersección cónica se localiza a 15.8 kcal/mol por encima del mínimo S_1 -LE, muy superior a los valores de 4.4 kcal/mol y 2.8 kcal/mol que se han calculado para las moléculas de ABN y DMABN respectivamente. No se ha localizado el estado de transición que conecta el mínimo S_1 -LE con esta intersección cónica en la superficie S_1 , sin embargo es de esperar que el sistema conserve suficiente energía, de su excitación al estado S_2 , como para poder acceder a dicho canal de desactivación.

Para estudiar el sistema en disolución, se han reoptimizado las geometrías de los mínimos localizados en fase gas con el modelo PCM utilizando agua como disolvente, con el fin de comprobar cómo influye éste en la topología de las superficies de energía potencial de este sistema. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.18. Las energías verticales desde cada una de las estructuras localizadas a las diferentes superficies de energía potencial se muestran en el Anexo 5.19.

En la región de Franck-Condon, el mínimo S_1 -LE no se ve prácticamente afectado por la polaridad del disolvente debido a su carácter covalente. Por el contrario, la estructura de transferencia de carga, S_2 -(P)ICT, se estabiliza en más de 7 kcal/mol gracias al proceso de solvatación. Sin embargo, esta estabilización no es suficiente para invertir la posición relativa de los estados LE y ICT, ya que el mínimo correspondiente a la especie ICT continúa localizándose en la superficie S_2 y por tanto no se producirá un decaimiento fluorescente desde ella. Ya que tampoco en disolución se han localizado más mínimos de carácter ICT, la indolina tampoco exhibirá fluorescencia dual en disolvente altamente polares.

Seguimos ahora con la descripción de las geometrías correspondientes a los puntos críticos localizados. En la Figura 5.31 se presentan las geometrías de los mínimos optimizados en las superficies S_0 , S_1 y S_2 en fase gas, junto con el análisis de la función de onda correspondiente y las estructuras electrónicas VB que se derivan, mientras que en la Figura 5.32 se muestran las geometrías de estos mínimos optimizados en disolución. Igual que en las moléculas de ABN y DMABN, las especies S_0 -GS y S_1 -LE presentan estructuras covalentes muy similares, tal y como se observa por sus bajos momentos dipolares, así como por la ocupación electrónica de los orbitales implicados. También, al igual que en las moléculas de ABN y DMABN, y al contrario que en la molécula de FPP, el grupo amino se encuentra piramidalizado, con el sustituyente hidrógeno y el átomo de carbono del heterociclo al que se encuentra unido situados ligeramente fuera del plano. En la estructura S_0 -GS el ángulo de piramidalización para la molécula de

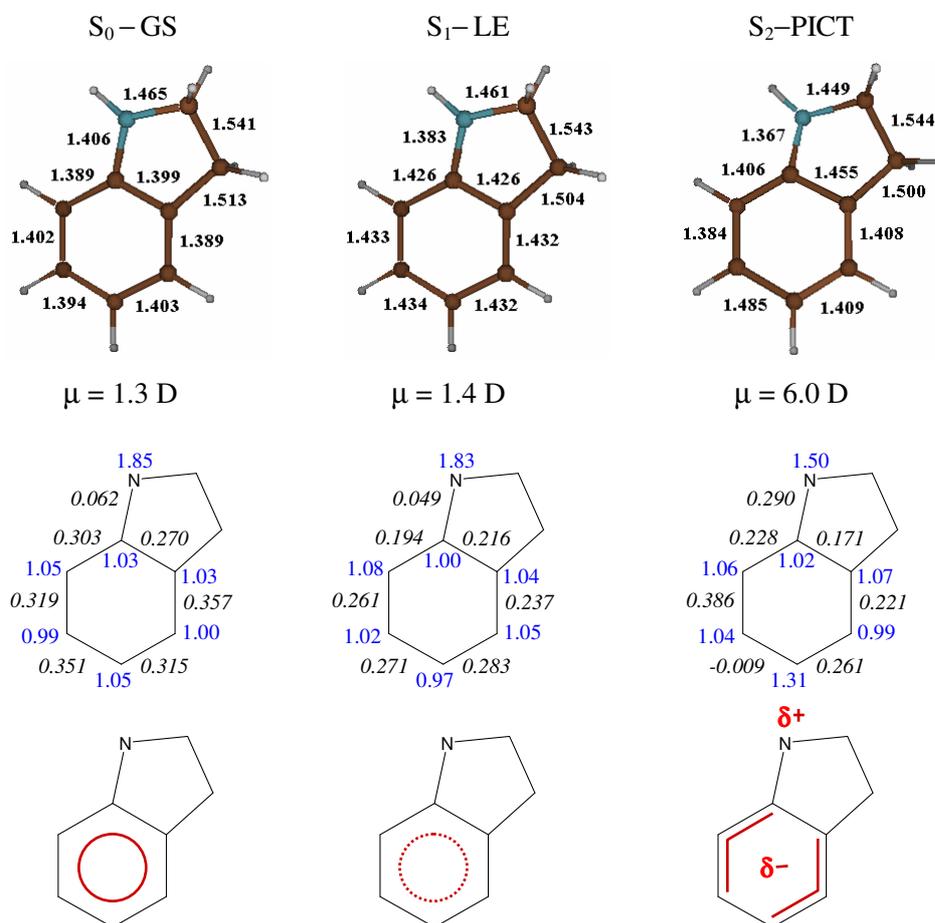


Figura 5.31 Geometrías y momentos dipolares (arriba), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva), y de la matriz de densidad mono-electrónica (azul) (en el centro), y estructuras electrónicas (abajo) del estado fundamental y los mínimos LE y PICT en la molécula de indolina en fase gas. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

indolina es de 10.3° , notablemente inferior a los valores de 43.0° y 25.7° obtenidos en las moléculas de ABN y DMABN respectivamente al mismo nivel de cálculo, tal y como es de esperar debido a la elevada rigidez de este sistema. La estructura S₁-LE presenta un ángulo de piramidalización de 9.4° , también visiblemente

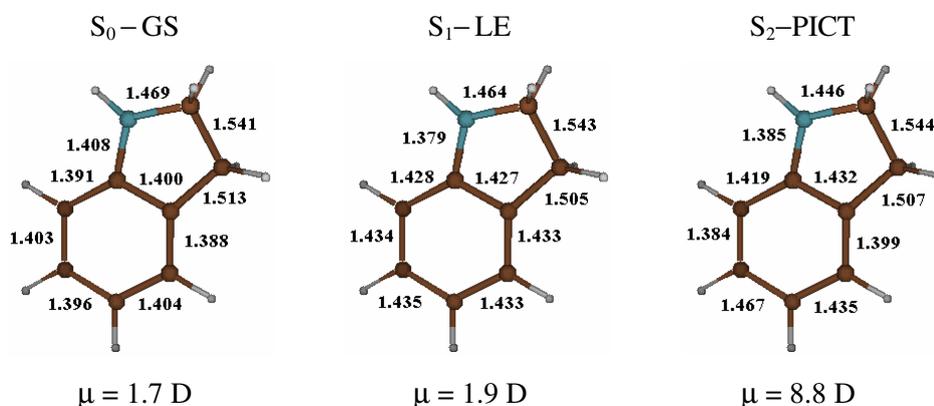


Figura 5.32 Geometrías y momentos dipolares del estado fundamental y los mínimos LE y PICT en la molécula de indolina optimizadas a nivel CASSCF con el modelo PCM y utilizando agua como disolvente ($\epsilon=78.39$). Todas las distancias están expresadas en Å.

menor que los correspondientes a las estructuras homólogas en las moléculas de ABN y DMABN, de 40.0° y 21.0° respectivamente.

Por el contrario, la estructura S_2 -(P)ICT muestra una geometría plana, con una distancia de enlace N-fenil mucho más corta que en las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE. En esta estructura el anillo bencénico presenta un ligero carácter anti-quinoidal, y una transferencia de carga sólo parcial (de 0.5 electrones), más parecida a la que presentan las estructuras S_2 -(P)ICT en las moléculas de ABN y DMABN, que a la molécula de FPP. También, el acoplamiento entre el par no enlazante del átomo de nitrógeno del grupo amino y el anillo bencénico es mucho mayor en la estructura S_2 -(P)ICT ($P_{\text{NIC}2}=0.290$) que en las estructuras más covalentes, S_0 -GS y S_1 -LE ($P_{\text{NIC}2}=0.062$ y $P_{\text{NIC}2}=0.049$ respectivamente).

Igual que en los aminobenzonitrilos flexibles, las estructuras optimizadas en disolución en la molécula de indolina, no difieren significativamente de las estructuras obtenidas en fase gas. La única diferencia apreciable se observa en la estructura S_2 -(P)ICT, en la que se produce un ligero alargamiento de la distancia

N-fenil y de las distancias C₂-C₃ y C₅-C₆, junto con una ligera reducción de las distancias C₂-C₇ y C₄-C₅, disminuyendo así el carácter anti-quinoidal del anillo bencénico.

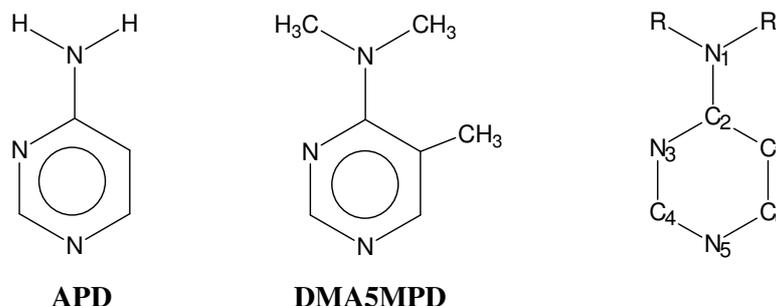
En definitiva, el mecanismo de fluorescencia en la molécula de indolina se asemeja más al de las moléculas de ABN y DMABN que a la de FPP.

5.5 Transferencia intramolecular de carga en aminopirimidinas.

La familia de aminopirimidinas constituye otro ejemplo de sistemas π que pueden dar lugar a transferencia intramolecular de carga. Estas moléculas se asemejan en gran medida a los aminobenzonitrilos, con la única diferencia de que incorporan átomos de nitrógeno en la mitad aceptora y no disponen del grupo ciano, por lo que en esta familia el estado ICT no puede adoptar la estructura tipo RICT. En este trabajo se han estudiado las moléculas de 4-aminopirimidina (APD) y 4-dimetilamino-5-metilpirimidina (DMA5MPD) (Esquema 7), ya que presentan un comportamiento bien diferente en disolventes polares. Mientras que la molécula de APD no exhibe fluorescencia dual ni siquiera en disolventes altamente polares, la molécula de DMA5MPD exhibe exclusivamente la banda de fluorescencia normal en fase gas y sólo la banda de fluorescencia anómala en disolución.^{xxxix} Sobre estos sistemas, aunque son similares a los aminobenzonitrilos y poseen una estructura molecular más simple, hay mucha menos bibliografía, posiblemente porque la inmensa mayoría de estudios experimentales y teóricos realizados desde el descubrimiento de la fluorescencia dual se han centrado en el estudio de la molécula de DMABN.

Iniciamos la exposición de nuestros resultados con el análisis de los estados excitados en la zona de Franck-Condon. En la Tabla 5.19 se muestran las energías de absorción y los momentos dipolares calculados a nivel CASSCF en fase gas y

Esquema 7:



en disolución acuosa, en las moléculas de APD y DMA5MPD, junto con la información experimental de la que se dispone. Hay que puntualizar que únicamente se ha encontrado información experimental respecto a la molécula de DMA5MPD, ya que no se observa fluorescencia dual en la molécula de APD, y los trabajos experimentales se han dirigido principalmente al estudio de los derivados que sí la exhiben.

Tabla 5.19 Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) en las moléculas de APD y DMA5MPD, obtenidas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en fase gas y en disolución acuosa.

Estado	APD				DMA5MP					
	Fase gas		Disolución		Fase gas			Disolución		
	ΔE CASSCF	μ	ΔE CASSCF	μ	ΔE CASSCF	ΔE^a Exp	μ	ΔE CASSCF	ΔE^b Exp	μ
LE	123.7	3.2	124.0	4.4	122.9	100.0	2.3	123.4	102.7	2.8
CT	169.5	7.2	159.6	9.7	147.3	116.4	8.8	139.3	111.3	10.5

^aValores estimados de los máximos de banda del espectro de absorción de la referencia [39a] en fase gas a 75°C.

^bValores estimados de los máximos de banda del espectro de absorción de la referencia [39a] en acetonitrilo a 25°C.

Tal y como sucede con la familia de aminobenzonitrilos, en ambas moléculas el estado excitado de menor energía es el estado LE, caracterizado por su bajo momento dipolar. El estado CT aparece a energías superiores, con un momento dipolar mucho más elevado. Si se comparan los resultados obtenidos en la molécula de DMA5MPD con los resultados experimentales extraídos del espectro de absorción en fase gas, se puede ver que las energías de absorción calculadas a nivel CASSCF para ambos estados se encuentran sobreestimadas en gran medida. Sería necesario incluir los efectos de la correlación dinámica mediante cálculos CASPT2 y utilizar un conjunto de funciones de base lo suficientemente grande para describir correctamente el estado CT, a fin de obtener unos valores de absorción más próximos a los valores experimentales.

Debido a su carácter más covalente, el estado LE no se ve prácticamente influido por la inclusión de un disolvente polar, de forma que la variación de la energía de excitación es muy pequeña y su momento dipolar aumenta también de forma muy ligera. Cabe destacar que nuestros resultados predicen que las energías de absorción del estado LE en disolución aumentan ligeramente respecto a las obtenidas en fase gas, en concordancia con los resultados experimentales para la molécula de DMA5MPD. Por el contrario, el estado CT disminuye en energía tal y como es de esperar por su carácter más zwitteriónico, aunque esta disminución no sea muy pronunciada. Igual que sucede en fase gas, las energías obtenidas a nivel CASSCF en disolución están sobreestimadas.

Aunque no se han calculado las fuerzas del oscilador para cada uno de los estados implicados en la reacción podemos considerar que, igual que en los sistemas análogos de los benzonitrilos, el estado que absorbe la excitación inicial será el CT, ya que cálculos realizados por Herbich^{39b} de la fuerza del oscilador en una familia de 4-dialquilaminopirimidinas con el método INDO/S así lo indican.

Desde la zona de Franck-Condon del estado CT, y a diferencia ahora de lo que sucede en los sistemas con transferencia intramolecular de carga hasta ahora

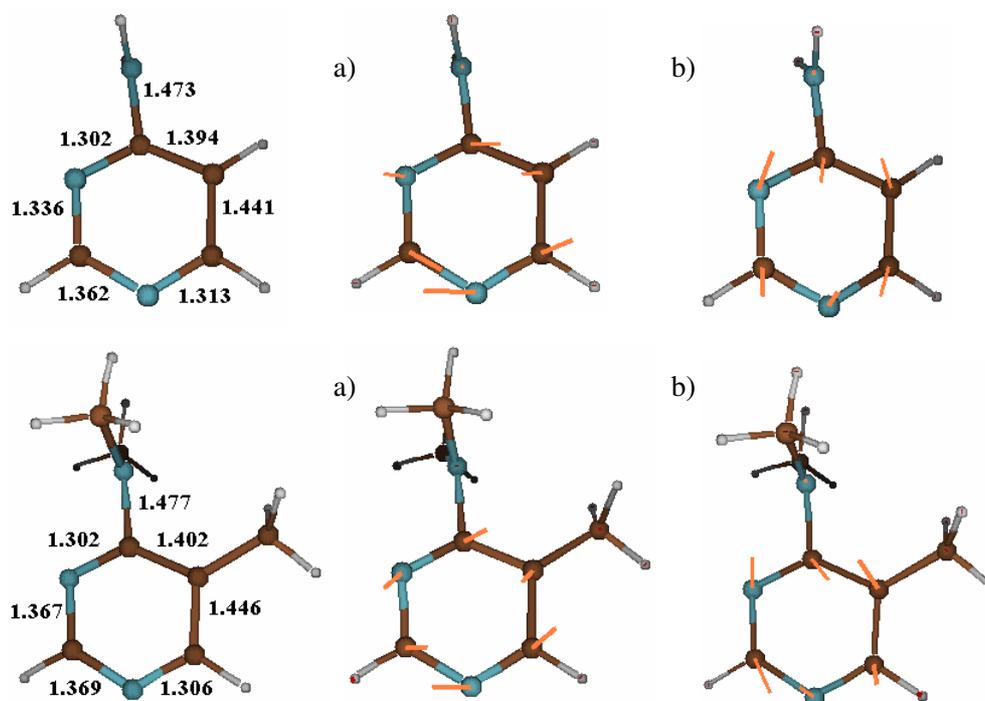


Figura 5.33 Intersección cónica S_1/S_2 entre los estados LE e ICT, junto con las coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector de acoplamiento entre estados y b) vector de diferencia de gradiente, en las moléculas de APD (arriba) y DMA5MPD (abajo), optimizadas en fase gas. Todas las distancias están en Å.

estudiados, los dos sistemas, APD y DMA5MPD, no evolucionan hasta una estructura ICT plana, sino se relajan rápidamente en un proceso sin barrera a través de la coordenada de rotación del enlace del grupo amino hasta una intersección cónica en pico entre los estados LE y CT, donde el grupo amino y el anillo aromático se disponen en posición perpendicular (Figura 5.33). Este hecho se ha comprobado mediante el cálculo del gradiente de la superficie S_2 en la zona de Franck-Condon y un cálculo IRC hasta la CI- S_1/S_2 en la molécula de APD (ver Anexo 5.20). Los perfiles energéticos de las zonas de interés de las superficies de energía potencial de los estados S_1 y S_2 a partir de este punto se recogen en la

Figura 5.34, para las moléculas de APD y DMA5MPD. Las energías, geometrías y los valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden junto con los de la matriz de densidad monoeléctrica, de los puntos críticos localizados se recogen en la Tabla 5.20 y las Figuras 5.35 y 5.36. En los Anexos 5.21–5.23 se muestran otros puntos críticos y perfiles energéticos de procesos secundarios de menor importancia.

Tabla 5.20 Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , D) de las moléculas de APD y DMA5MPD obtenidas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en fase gas y en disolución acuosa.

Estructura	APD				DMA5MPD			
	Fase gas		Disolución		Fase gas		Disolución	
	ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ
S ₁ -LE	0.0	3.5	0.0	6.8	0.0	2.8	0.0	5.3
S ₁ -TICT	16.8	8.3	5.3	11.6	-7.2	9.2	-15.7	12.1
S ₁ -TS1	22.1	7.8	6.0	11.2				
S ₁ -TS2	29.9	9.2						
CI-S ₁ /S ₂	34.7	9.0			9.7	9.8	1.3 ^a	12.1

^aCálculo puntual en la geometría optimizada en fase gas

Desde la CI-S₁/S₂ el sistema se puede relajar hasta el mínimo de energía de la especie LE o bien hasta el de la especie ICT. El hecho de que la topología de este mínimo en la superficie de la intersección cónica se corresponda a una CI en forma de pico, da lugar a la aparición de dos estados de transición asociados a cruces evitados que conectan las especies LE y ICT adiabáticamente a través de la superficie S₁. Ambos estados de transición han sido localizados en la molécula de APD, sus geometrías y sus vectores de transición se muestran en la Figura 5.37,

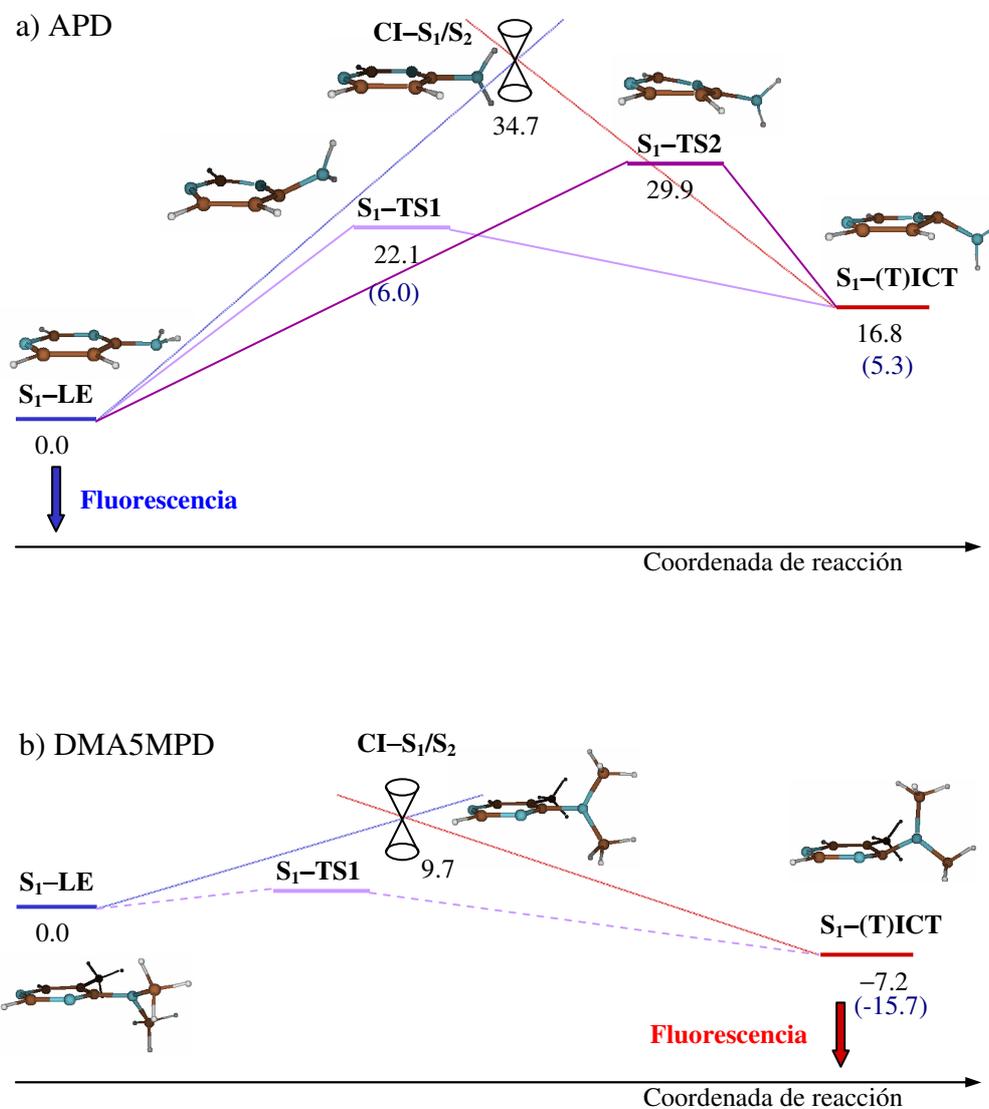


Figura 5.34 Perfil esquemático de energía potencial para el proceso LE \leftrightarrow ICT obtenido a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en las moléculas de APD y DMA5MPD en fase gas (energías rotuladas) y en disolución acuosa (energías entre paréntesis). Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

pero no ha sido posible localizar ninguno de ellos en la molécula de DMA5MPD,

ya que esta zona de la superficie potencial es considerablemente plana, por lo que una ligera modificación del ángulo de rotación del enlace amino en la especie S_1 -LE conduce directamente a la especie S_1 -(T)ICT. Aunque la equilibración adiabática $LE \leftrightarrow ICT$ se puede dar a través de cualquiera de estos dos estados de transición, el proceso más favorable en la molécula de ADP se produce a través de la estructura S_1 -TS1 ya que es la que implica una barrera energética menor tanto para el proceso directo como para el inverso. No obstante, la barrera de 22.1 kcal/mol que se debe superar para el proceso $LE \rightarrow ICT$ es muy superior a la barrera de 5.3 kcal/mol asociada al proceso inverso, y el hecho de que la especie S_1 -(T)ICT no esté favorecida termodinámicamente, hace que el equilibrio esté fuertemente desplazado a favor de la especie S_1 -LE en la molécula de ADP en fase gas. Esta situación no se ve modificada por el efecto de un disolvente polar ya que, tal y como se muestra en la Tabla 5.20, aunque el estado de transición se sitúa a energías relativas más bajas dando lugar a una barrera de 6.0 kcal/mol para el proceso $LE \rightarrow ICT$ y de 0.7 kcal/mol para el proceso inverso $ICT \rightarrow LE$ a nivel CASSCF, el equilibrio cinético continúa desplazado hacia la especie S_1 -LE. Además, aunque la especie S_1 -(T)ICT sufre también una fuerte estabilización cuando se incluye el medio polar, continúa estando desfavorecida termodinámicamente frente a la especie S_1 -LE, por lo que se explicaría el hecho de que este sistema no exhiba la banda de fluorescencia anómala ni siquiera en disolventes altamente polares.

En la molécula de DMA5MPD en cambio, la situación es diferente. En primer lugar, la especie S_1 -(T)ICT se encuentra favorecida termodinámicamente ya en fase gas. En segundo lugar, aunque no se haya podido localizar ninguno de los dos estados de transición que conectan adiabáticamente las especies LE y ICT a través de la superficie S_1 , sí se sabe que se localizarán a una energía inferior a la intersección cónica S_1/S_2 que los genera, de 9.7 kcal/mol a nivel CASSCF, y que el

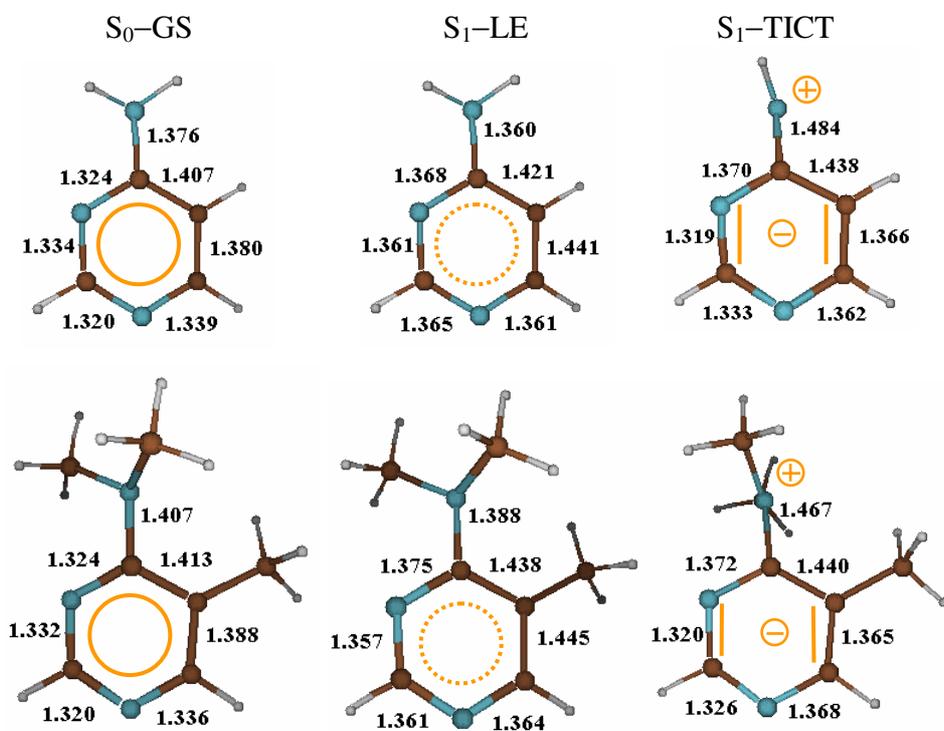


Figura 5.35 Geometrías y estructuras electrónicas VB (en naranja) del estado fundamental y los mínimos LE y TICT en las moléculas de APD (arriba) y DMA5MPD (abajo) obtenidas en fase gas. Todas las distancias están en Å.

proceso $LE \rightarrow ICT$ estará más favorecido cinéticamente que el proceso inverso, por lo que se explica el hecho de que no se observe la banda de fluorescencia normal en disolventes de baja polaridad. Estos resultados sugieren que en fase gas el mínimo favorecido es el S_1 -(T)ICT, por lo que se debería observar la banda de fluorescencia anómala, pero los resultados experimentales contradicen esta hipótesis.³⁹ Probablemente este fallo de los resultados teóricos sea debido a errores cuantitativos en el cálculo de las energías relativas de los mínimos S_1 -LE y S_1 -(T)ICT, por lo que habría que obtener sus energías incluyendo la correlación

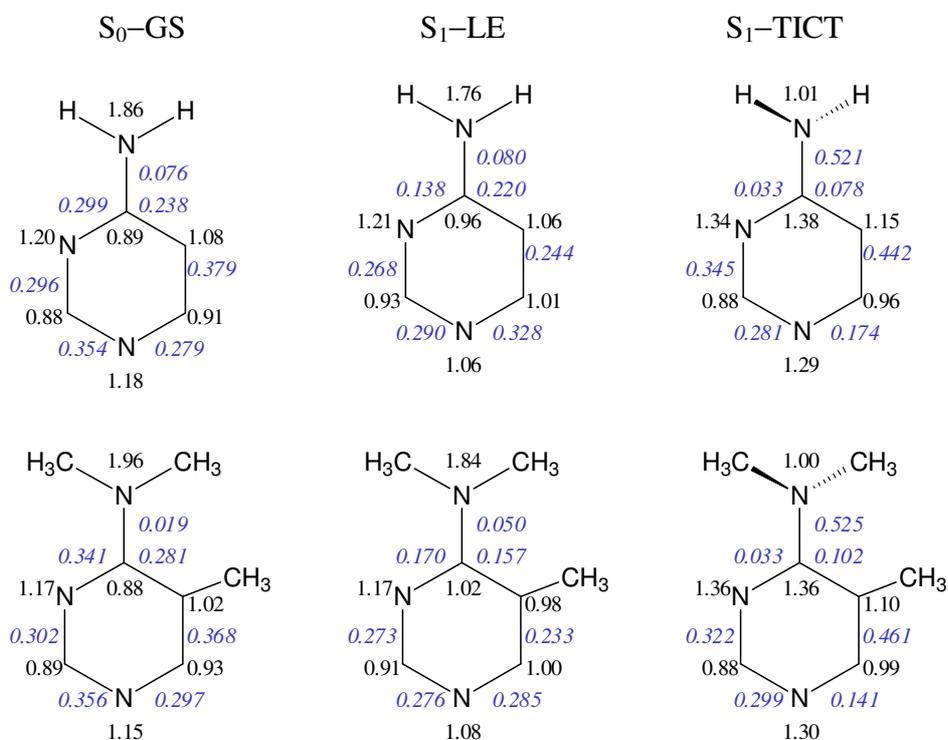


Figura 5.36 Valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en negro) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en azul y cursiva) del estado fundamental y los mínimos LE y TICT en la molécula de APD (arriba) y DMA5MPD (abajo).

dinámica en los cálculos para poder juzgar el papel de este factor en la discordancia de nuestros resultados teóricos.

La situación encontrada en fase gas se acentúa en un medio altamente polar, ya que la especie S_1 -(T)ICT se estabiliza hasta -15.7 kcal/mol con respecto a la especie S_1 -LE. Este dato concuerda con el valor experimental de $\Delta G = -14$ kcal/mol estimado por Herbich para este proceso en acetonitrilo.^{39b} Además, el hecho de que cualquiera de los dos posibles estados de transición que conectan las especies LE y ICT deben localizarse a una energía inferior a la CI - S_1/S_2 que los genera, implica que la barrera asociada al proceso $LE \rightarrow ICT$ debe ser inferior a 1.3

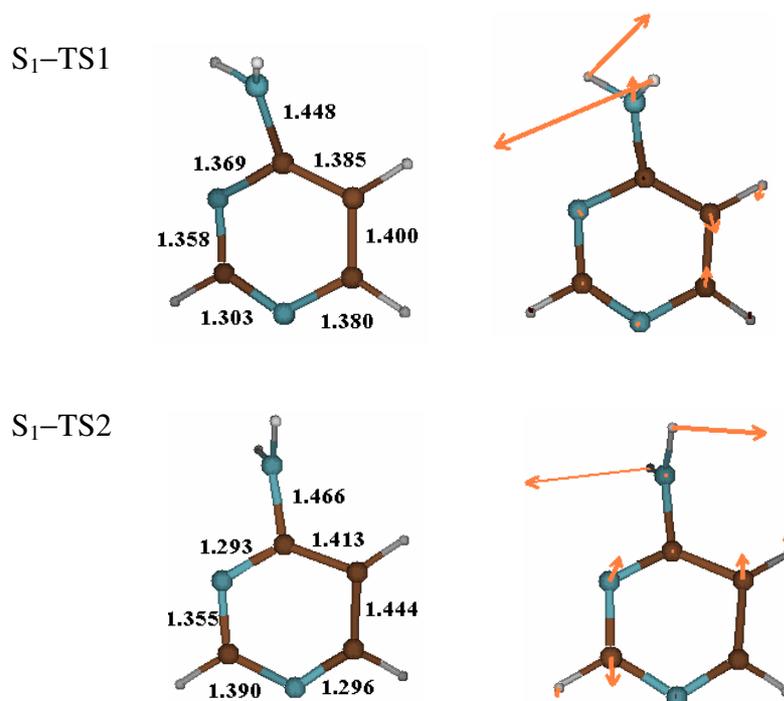


Figura 5.37 Estados de transición localizados entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT en la molécula de APD en fase gas. Las flechas muestran el vector de transición. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

kcal/mol, por lo que se puede considerarse que el proceso $LE \rightarrow ICT$ transcurre sin barrera. Cabe destacar que en la molécula de DMABN, que exhibe fluorescencia dual, la barrera asociada al proceso $LE \rightarrow ICT$ obtenida al mismo nivel de cálculo es de 4.2 kcal/mol y la especie S_1 -(T)ICT se localiza a -9.2 kcal/mol respecto al mínimo LE. Comparando los resultados para ambos sistemas es fácil justificar por qué en la molécula de DMA5MPD en disolución no se observa la banda de fluorescencia procedente del estado LE sino únicamente la procedente del estado ICT, ya que después de la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$, el equilibrio adiabático se desplazará completamente hacia la especie S_1 -(T)ICT sin llegar a poblar el mínimo S_1 -LE.

En la Tabla 5.21 se muestran las energías correspondientes a las bandas de emisión calculadas a nivel CASSCF en fase gas y utilizando agua como disolvente junto con la información experimental de la que se dispone, extraída del espectro de fluorescencia. Aunque nuestros resultados se ajustan cualitativamente a los datos experimentales, las energías de emisión calculadas a nivel CASSCF tanto en fase gas como en disolución se encuentran sobreestimadas en gran medida con respecto a los valores experimentales. Vista la importancia de la inclusión de la correlación dinámica en los sistemas de transferencia de carga estudiados anteriormente, así como la influencia del conjunto de funciones de base en la descripción de estados ICT, entendemos que para obtener buenos resultados cuantitativos sería necesario calcular las energías de emisión procedentes de cada uno de los estados implicados a nivel superior de teoría, mediante la realización de cálculos CASPT2, utilizando como mínimo un conjunto de funciones de base de Dunning doble- ζ polarizadas de valencia.

Tabla 5.21 Energías (kcal/mol) correspondientes a las bandas de emisión del espectro de fluorescencia, en las moléculas de ADP y DMA5MPD, calculadas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en fase gas y en disolución acuosa.

Emisión	ADP		DMA5MPD			
	ΔE	ΔE	ΔE	$\Delta E_{\text{Exp}}^{\text{a}}$	ΔE	$\Delta E_{\text{Exp}}^{\text{b}}$
	fase gas	disolución	fase gas	fase gas	disolución	disolución
LE	110.7	107.9	109.8	84.9	(109.1) ^c	–
CT	(92.8) ^c	(87.5) ^c	(78.4) ^c	–	73.9	54.5

^aValores estimados de los máximos de banda del espectro de emisión en fase gas a 75°C (ver referencia [39a]).

^bValores estimados de los máximos de banda del espectro de emisión en acetonitrilo a 25°C (ver referencia [39b]).

^cEsta banda no se observará en el espectro de emisión ya que el mínimo responsable de esta emisión no se poblará.

La eficiencia del proceso $LE \rightarrow ICT$ en la molécula de DMA5MPD está relacionada con la geometría del estado fundamental. La repulsión estérica producida por la inclusión del grupo metil en posición *orto* al grupo amino produce una pre-rotación a través del enlace amino, tal y como se puede observar en las geometrías que se presentan en la Figura 5.35. El ángulo de rotación de 23.6° calculado en la geometría del estado fundamental en esta molécula concuerda con el ángulo de 20° obtenido de la estructura de rayos-X.^{x1} Este comportamiento se da a su vez en la geometría de equilibrio de la especie LE, por lo que disminuye la barrera de rotación en comparación con otros sistemas coplanares como es el caso de la molécula de APD, de forma que un medio altamente polar se puede producir la supresión de dicha barrera.

Las estructuras electrónicas VB de las geometrías de equilibrio (Figura 5.35), obtenidas a partir de los valores P_{ij} y de la matriz de densidad monoeléctrica (Figura 5.36), muestran las mismas características que las de las moléculas de ABN y DMABN. Mientras que el estado fundamental presenta una estructura de tipo Kekulé en el anillo aromático, el estado LE está caracterizado por una estructura de tipo anti-Kekulé. La estructura (T)ICT presenta una carga neta positiva sobre el átomo de nitrógeno del grupo amino y una carga negativa neta deslocalizada en el anillo aromático, de naturaleza quinoidal. El valor del elemento P_{NIC2} de 0.521 y 0.525 de esta estructura para las moléculas de APD y DMA5MPD respectivamente confirma el fuerte acoplamiento entre las subunidades donora y aceptora, tal y como sucede en la familia de aminobenzonitrilos. Los momentos dipolares de 3.2 D y 12.1 D para el estado fundamental y el estado ICT respectivamente, calculados en disolución en la molécula de DMA5MPD, se encuentran en buena concordancia con los valores estimados por Herbich^{39b} de 4 D y 13 D para ambos estados a partir del método del ajuste solvatocrómico de fluorescencia.

Un proceso competitivo a la emisión de fluorescencia consiste en la desactivación no radiativa al estado fundamental. En la Figura 5.38 se muestra el

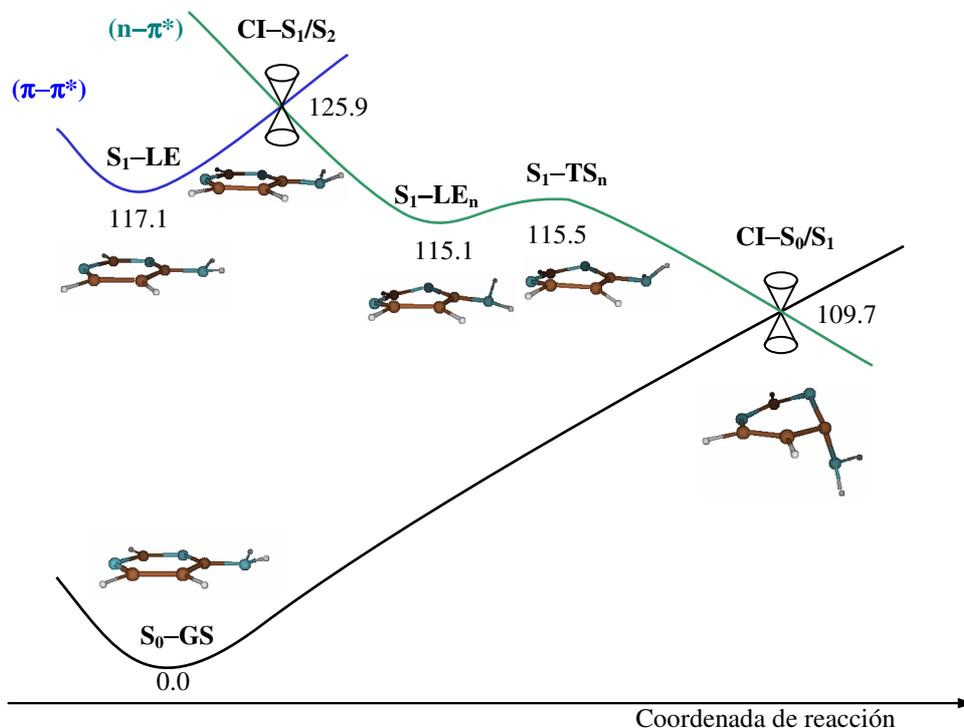


Figura 5.38 Perfil esquemático de energía potencial para la conversión interna $S_1\text{-LE} \rightarrow S_0\text{-GS}$ obtenido a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) para la molécula de APD en fase gas. Todas las energías están expresadas en kcal mol^{-1} .

perfil esquemático de energía potencial obtenido a nivel CASSCF en fase gas correspondiente a la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ en la molécula de APD. La presencia de heteroátomos en el anillo aromático hace que este proceso se diferencie del descrito en la familia de aminobenzonitrilos en que, en este caso, el decaimiento desde el estado LE al estado fundamental no es directo, ya que interviene un estado excitado de tipo $(n-\pi^*)$ que representaremos por LE_n . Este estado excitado $(n-\pi^*)$ está caracterizado por una configuración electrónica en la que el átomo de nitrógeno N_3 del anillo aromático posee un único electrón en su orbital no enlazante mientras que su orbital π se encuentra doblemente ocupado. Se

ha localizado una intersección cónica S_1/S_2 entre el estado LE de tipo $(\pi-\pi^*)$ y el estado LE_n que se localiza cerca de la geometría de equilibrio del estado LE. Desde esta intersección cónica es posible poblar tanto el mínimo de energía LE como el mínimo de energía LE_n que se localiza cerca del anterior. No ha sido posible localizar el estado de transición que conecta adiabáticamente estas dos especies en la superficie S_1 , no obstante es de esperar que la barrera asociada al proceso $LE \rightarrow LE_n$ sea inferior a 8.8 kcal/mol, que es la diferencia de energía entre el mínimo S_1-LE y la CI- S_1/S_2 . El hecho de que la especie S_1-LE_n se localice a 2.0 kcal/mol por debajo de la especie S_1-LE hace que este proceso se encuentre favorecido termodinámicamente, por lo que una vez que se accede a este canal de conversión interna resulta fácil poblar ambos estados. Desde esta estructura de naturaleza $(n-\pi^*)$, el proceso de desactivación hacia la superficie del estado fundamental pasa por un estado de transición que se localiza a únicamente 0.4 kcal/mol por encima del mínimo S_1-LE_n y que conduce rápidamente a la intersección cónica S_0/S_1 . De este modo, la barrera global para la desactivación no radiativa será inferior a 8.8 kcal/mol por lo que se puede pensar que este proceso no está desfavorecido cinéticamente. Estos resultados están de acuerdo con el bajo rendimiento cuántico de la emisión de fluorescencia procedente del estado LE, así como de la interpretación realizada por Herbich^{39b} del espectro de fluorescencia en una serie de aminopirimidinas, en que propone que el estado LE responsable de la banda de fluorescencia normal presenta una fuerte mezcla de carácter $(\pi-\pi^*)$ y $(n-\pi^*)$. Este proceso está también en gran concordancia con el mecanismo de desactivación no radiativa propuesto por Merchán^{xii} y por Robb^{xiii} en la molécula de citosina.

En la Figura 5.39 se presentan las geometrías optimizadas de las intersecciones cónicas S_1/S_2 y S_0/S_1 , asociadas a las dos conversiones internas aquí descritas, así como las coordenadas del espacio de bifurcación. El mínimo localizado en la superficie de intersección cónica S_1/S_2 muestra una geometría muy similar a la

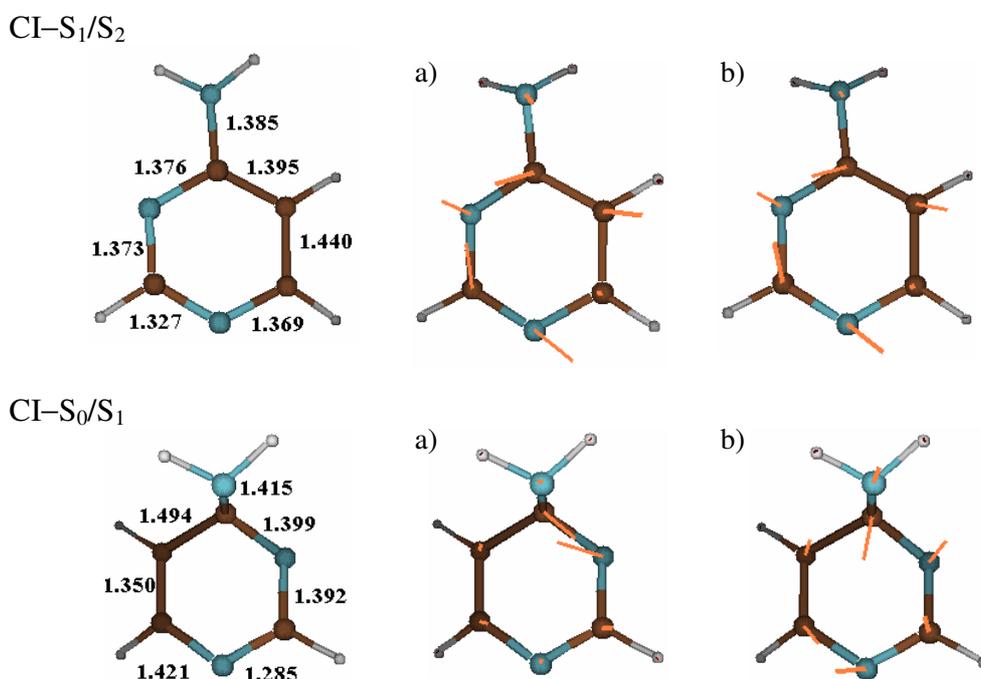


Figura 5.39 Intersección cónica S₁/S₂ entre los estados LE y LEn (arriba), e intersección cónica S₀/S₁ entre los estados LEn y S₀ (abajo), junto con las coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector de acoplamiento entre estados y b) vector de diferencia de gradiente, en la molécula de APD. Todas las distancias están expresadas en Å.

geometría de equilibrio LE ya que ambas estructuras se localizan próximas en la superficie de energía potencial. Por el contrario, el mínimo localizado en la superficie de intersección cónica S₀/S₁ muestra una geometría que recuerda en gran medida a la optimizada en las moléculas de ABN y DMABN ya que se encuentra fuertemente piramidalizada, con el grupo amino y el átomo de carbono del anillo aromático al cual está unido fuera del plano del anillo en posición sin. Debido a que el estado LE_n toma parte en esta CI, el átomo de nitrógeno del anillo aromático sobre el que se produce la excitación (n-π*) se encuentra también fuera del plano del anillo.

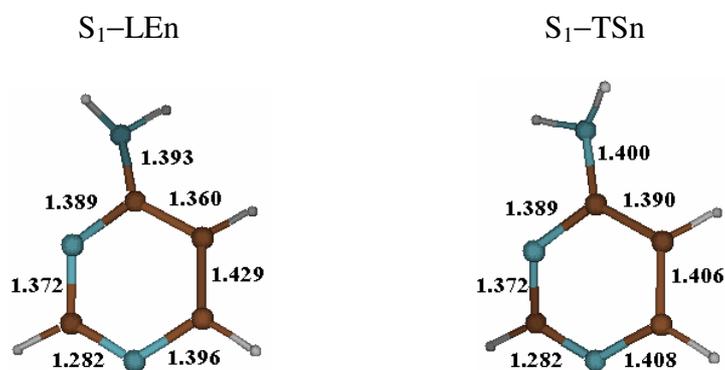


Figura 5.40 Geometrías de los dos puntos críticos localizados en la superficie S_1 del estado $(n-\pi^*)$ involucrados en la desactivación no radiativa al estado fundamental, en la molécula de APD. Todas las distancias están expresadas en Å.

Por último, en la Figura 5.40 se recogen las geometrías correspondientes al mínimo LE_n y al estado de transición que forman parte de este proceso. Debido a la poca diferencia de energía entre estas dos estructuras, sus geometrías son muy parecidas, ambas caracterizadas por la piramidalización del átomo de nitrógeno N_3 y del grupo $-C(NH_2)$ que salen fuera del plano de la molécula.

Para tener una idea global del mecanismo de transferencia intramolecular de carga, es interesante comparar los resultados obtenidos en las moléculas estudiadas hasta el momento. Para un sistema D-A flexible como la molécula de DMABN, donde todas las estructuras propuestas para el estado ICT pueden existir, TICT, RICT y PICT, es posible localizar un mínimo de equilibrio para cada una de ellas en la superficie de energía potencial del estado ICT. También es posible que se puedan localizar diferentes mínimos de naturaleza quinoidal y anti-quinoidal, aunque esto no era el objetivo principal del estudio realizado en estos sistemas. No obstante, el factor principal que determina qué mínimos pueden ser poblados y qué especies pueden emitir, es la energía relativa de cada uno de estos mínimos respecto al estado LE. Las características particulares de estos sistemas, como el

tipo de sustituyentes o la estructura nuclear que impida cierto tipo de movimientos, (como por ejemplo la ausencia del grupo ciano que imposibilita la existencia del modelo RICT o la presencia de sustituyentes que impidan la rotación a través del enlace N-fenil) junto con las condiciones de entorno, como la presencia de un disolvente polar, pueden variar sutilmente las relaciones entre las superficies de energía potencial y los diferentes mínimos, provocando que la especie favorecida cambie.

Buenos ejemplos de ello son los sistemas aquí estudiados, ABN, DMABN, FPP, indolina, ADP y DMA5MPD. Los dos sustituyentes metilos en la molécula de DMABN modifican las energías relativas de los diferentes mínimos pero no la forma de la superficie del estado Q-ICT. Este factor es suficiente para cambiar las características del espectro de emisión, provocando la aparición de dos bandas de fluorescencia en la molécula de DMABN y una única banda en la molécula de ABN. En las moléculas de FPP e indolina, la elevada rigidez del sistema y la ausencia del grupo ciano reduce las conformaciones accesibles, dejando el modelo plano como la única posibilidad para la especie ICT. No obstante, el tipo de sustituyentes en la molécula de FPP favorecen la especie PICT en mayor medida que en la molécula de indolina. Las áreas comunes a estos dos sistemas deben ser comparables topológicamente, sin embargo, la presencia de un disolvente fuertemente polar es el factor causante de una mayor estabilización de la estructura PICT que da lugar a la aparición de la banda de fluorescencia anómala.

Con estos resultados se puede concluir que no es posible establecer una regla general en lo que concierne a las especies ICT responsables de la emisión de la banda de fluorescencia anómala, o los principales factores que pueden dar lugar a la presencia o ausencia de fluorescencia dual en sistemas del tipo D-A, ya que cada caso debe ser estudiado en detalle, aunque *a priori* los fundamentos del proceso de transferencia intramolecular de carga sean los mismos en todos los sistemas.

Referencias

-
- ⁱ (a) Newton, M. D.; Sutin, N. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 437.
(b) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- ⁱⁱ (a) Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 600-608.
(b) Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811-824.
(c) Mulliken, R. S. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 801-822.
- ⁱⁱⁱ Lippert, E.; Lüder, W.; Boos, H. In *Advances in Molecular Spectroscopy*; Mangini, A., Ed.; Pergamon: Oxford, 1962; pp 443-457.
- ^{iv} (a) Rettig, W.; Lapouyade, R. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy*; Lakowitz, J. R., Ed.; Plenum Press: New York, 1994; Vol. 4.
(b) Rettig, W.; Baumann, W. *Photochem. Photophys.* **1992**, *6*, 79.
(c) Malval, J.-P.; Lapouyade, R. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2439.
(d) Malval, J.-P.; Gosse, I.; Morand, J.-P.; Lapouyade, R. In *Springer Series on Fluorescence*; Kraayenhof, R., Ed.; Springer: Berlin, 2002; Vol. 2, pp 87-100.
(e) Kundu, S.; Maity, S.; Bera, S. C.; Chattopadhyay, N. *J. Mol. Struct.* **1997**, *405*, 231.
(f) Al-Hassan, K. A.; Khanfer, M.F. *J. Fluoresc.* **1998**, *8*, 139.
- ^v (a) LaClair, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 325.
(b) LaClair, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3045.
- ^{vi} Platt, J. R. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484.

-
- vii Grabowski, Z.R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4031.
- viii (a) Rettig, W.; Bliss, B.; Dirnberger, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *305*, 8–14.
(b) Lippert, E.; Lüder, W.; Moll, F.; Nägele, W.; Boos, H.; Prigge, H.; Seibold Blankenstein, I. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 695–706.
(c) Rotkiewicz, K.; Grellmann, K. H.; Grabowski, Z. R. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315–318.
(d) Rotkiewicz, K.; Grellmann, K. H.; Grabowski, Z. R. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *21*, 212.
(e) Rettig, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971–988.
(f) Lippert, E.; Rettig, W.; Bonacic-Koutecky, V.; Heisel, F.; Miehé, J. A. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *68*, 1–173 y referencias en él.
(g) Rettig, W. *In Topics in Current Chemistry, Electron Transfer I*; Mattay, J., Ed.; Springer: Berlin, 1994; Vol. 169, pp 253–299.
(h) Leinhos, U.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2013–2021.
(i) Schuddeboom, W.; Jonker, S. A.; Warman, J. H.; Leinhos, U.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10809–10819.
(j) von der Haar, T.; Hebecker, A.; Il'ichev, Y. V.; Jiang, Y.-B.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1995**, *114*, 430.
(k) Zachariasse, K. A.; Grobys, M.; von der Haar, T.; Hebecker, A.; Il'ichev, Y.V.; Jiang, Y.-B.; Morawski, O.; Kühnle, W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *102*, 59–70.
(l) Il'ichev, Y. V.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5670–5680.
(m) Demeter, A.; Druzhinin, S., George, M.; Haselbach, E., Roulin, J.-L.; Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 351–360.

-
- (n) Changuenet, P.; Plaza, P.; Martin, M. M.; Meyer, Y. H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8186–8194.
- (o) Su, S.-G.; Simon, J. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 908–919.
- (p) Okamoto, H.; Inishi, H.; Nakamura, Y.; Kohtani, S.; Nakagaki, R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4182–4188.
- (q) Kwok, W. M.; Ma, C.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Phillips, D.; Toner, W. T.; Towrie, M.; Umaphathy, S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 984–990.
- (r) Techert, S.; Zachariasse, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5593–5600.
- (s) Zachariasse, K. A.; Druzhinin, S. I.; Bosch, W.; Machinek, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1705–1715.
- (t) Yoshihara, T.; Druzhinin, S. I.; Zachariasse, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8535–8539.
- (u) Fuß, W.; Pushpa, K. K.; Rettig, W.; Schmid, W. E.; Trushin, S. A. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 255–262.
- (v) Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 8–13.
- (w) Ma, C.; Kwok, W. M.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Phillips, D.; Toner, W. T.; Towrie, M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3294–3305.
- (x) Zachariasse, K. A.; von der Haar, T.; Hebecker, A.; Leinhos, U.; Kühnle, W. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1745–1750.
- ^{ix} (a) Sudholt, W.; Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Chem. Phys.* **1999**, *250*, 9–18 y referencias en él.
- (b) Serrano-Andrés, L.; Merchán, M.; Roos, B. O.; Lindh, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3189–3204.
- (c) Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 119–127.
- (d) Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 428–436.

-
- (e) Sobolewski, A. L.; Sudholt, W.; Domcke, W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2716–2722.
- (f) Lommatzsch, U.; Brutschy, B. *Chem. Phys.* **1998**, *234*, 35–57.
- (g) Parusel, A. B. J.; Köhler, G.; Nooijen, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4056–4064.
- (h) Parusel, A. B. J.; Rettig, W.; Sudholt, W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 804–815.
- (i) Dreyer, J.; Kummrow A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2577–2585.
- (j) Zilberg, S.; Haas, Y. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1–11.
- (k) Rappoport, D.; Furche, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1277–1284.
- (l) Köhn, A.; Hättig, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7399–7410.
- (m) Gedeck, P.; Schneider, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **1997**, *105*, 165–181 y referencias en él.
- (n) Moro, G. J.; Nordio, P. L.; Polimeno, A. *Mol. Phys.* **1989**, *68*, 1131–1141.
- (o) Kato, S.; Amatatsu, Y. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7241–7257.
- (p) Fonseca, T.; Kim, H. J.; Hynes, J. T. *J. Mol. Liq.* **1994**, *60*, 161–200.
- (q) Fonseca, T.; Kim, H. J.; Hynes, J. T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **1994**, *82*, 67–79.
- (r) Broo, A.; Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 383–395.
- (s) Gorse, A.-D.; Pesquer, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4039–4049.
- (t) Soujanya, T.; Saroja, G.; Samanta, A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 503–509.
- (u) Hayashi, S.; Ando, K.; Kato, S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 955–964.
- (v) Kim, H. J.; Hynes, J. T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **1997**, *105*, 337–343.
- (w) Mennucci, B.; Toniolo, A.; Tomasi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10621–10630.

-
- (x) Parusel, A. B. J.; Köhler, G.; Grimme, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6297–6306.
- ^x (a) Michl, J.; Klessinger, M. In *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH: New York, 1995.
(b) Michl, J.; Bonacic-Koutecky, V. In *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*; Wiley: New York, 1990.
(c) Klessinger, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 549–551.
- ^{xi} Fuß, W.; Rettig, W.; Schmid, W. E.; Trushin, S. A.; Yatsuhashi, T. *Faraday Discuss.* **2004**, *127*, 23–33.
- ^{xii} Druzhinin, S. I.; Demeter, A.; Galievsky, V. A.; Yoshihara, T.; Zachariasse, K. *A. J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8075–8085.
- ^{xiii} (a) Celani, P.; Robb, M. A.; Garavelli, M.; Bernardi, F.; Olivucci, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 1–8.
(b) Garavelli, M.; Celani, P.; Fato, M.; Bearpark, M. J.; Smith, B. R.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2023–2032.
- ^{xiv} Blancafort, L.; Celani, P.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *110*, 92–99.
- ^{xv} Heine, A.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *Acta Crystallogr.* **1994**, *B50*, 363–373.

-
- ^{xvi} Kajimoto, O.; Yokoyama, H.; Ooshima, Y.; Endo, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *179*, 455–459.
- ^{xvii} (a) Serrano-Andrés, L.; Lindh, R.; Roos, B. O.; Merchán, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9360.
(b) Baughman, R. H.; Kohler, B. E.; Levy, I. J.; Spangler, C. *Synth. Met.* **1985**, *11*, 37.
(c) Hamilton, T. P.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2341.
- ^{xviii} Merlino, S.; Sartori, F. *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 1476.
- ^{xix} (a) Shuddeboom, W.; Jonker, S. A.; Warman, J. M.; Leinhos, V.; Kuhnle, W.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10809.
(b) Rotkiewicz, K.; Grellmann, K. H.; Grabowski, Z. R. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315.
(c) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Siemiarczuk, A.; Cowley, D. J.; Baumann, W. *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 443.
(d) Gibson, E. M.; Jones, A. C.; Philips, D. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 454.
(e) Baumann, W. *Z. Naturforsch.* **1981**, *36a*, 868.
(f) Visser, R. J.; Weisenborn, P. C. M.; Varma, C. A. G. O.; DeHaas, M. P.; Warmann, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *104*, 38.
(g) Weisenborn, P.; Varma, C. A. G. O.; DeHaas, M. P.; Warmann, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 562.
(h) Brittinger, C.; Maiti, A.; Baumann, W.; Detzer, N. *Z. Naturforsch.* **1990**, *45a*, 883.
(i) Baumann, W.; Bischof, H.; Frohling, J.; Brittinger, C.; Rettig, W.; Rotkiewicz, K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, *64*, 49.

-
- (j) Cazean-Dubroca, C.; Ait Lyazidi, S.; Cambou, P.; Peirigua, A.; Cazean, Ph.; Pesquer, M. J.. *Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2347.
- ^{xx} Murrell, J. N. *The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen, London, 1963.
- ^{xxi} (a) Salem, L. *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin, New York, 1966.
- (b) Suzuki, S.; Fujii, T.; Imal, A.; Akahori, H. *J. Chem. Phys.* **1977**, *81*, 1592.
- ^{xxii} (a) Herbish, J.; Pérez-Salgado, F.; Rettschnick, R. P. H.; Grabowski, Z. R.; Wójtovicz, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3491.
- (b) Bulliard, C.; Allan, M.; Wirt, G.; Haselbach, E.; Zachariasse, K. A.; Detzer, N.; Grimme, S. J.. *Phys. Chem.* **1999**, *103*, 7766.
- ^{xxiii} (a) Peng, L. W.; Dantus, M.; Zewail, A. H.; Kemnitz, K.; Hicks, J. M.; Eisenthal, K. B. *J. Phys. Chem. A* **1987**, *81*, 6162–6167.
- (b) Howell, R.; Phillips, D. L.; Petek, H.; Yoshihara, K. *Chem. Phys.* **1994**, *188*, 303–316.
- (c) Salgado, F. P.; Herbich, J.; Kunst A. G. M.; Rettschnick, R. P. H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3184–3192.
- (d) Dedonder-Lardeux, C.; Jouvet, C.; Martrenchard, S.; Solgadi, D.; McCombie, J.; Howells, B. D.; Palmer, T. F.; Subarić-Leitis, A.; Monte, C.; Rettig, W.; Zimmermann, P. *Chem. Phys.* **1995**, *191*, 271–287.
- (e) Lommatzsch, U.; Gerlach, A.; Lahmann, C.; Brutschy, B. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6421–6435.

-
- (f) Grassian, V. H.; Warren, J. A.; Bernstein, E. R. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 3994–3999.
- ^{xxiv} (a) Bischof, H.; Baumann, W.; Detzer, N.; Rotkiewicz, K. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *116*, 180.
(b) Rotkiewicz, K.; Rubaszawska, W. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 444.
- ^{xxv} Berden, G.; van Rooy, J.; Meerts, W. L.; Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 373–379.
- ^{xxvi} Kummrow, A.; Dreyer, J.; Chudoba, C.; Stenger, J.; Theodorus, E.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T. J. *Chin. Chem. Soc.* **2000**, *47*, 721–728.
- ^{xxvii} Chudoba, C.; Kummrow, A.; Dreyer, J.; Stenger, J.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T.; Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 357–363.
- ^{xxviii} Saigusa, H.; Miyakoshi, N.; Mukai, C.; Fukagawa, T.; Kohtani, S.; Nakagaki, R.; Gordon, R. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5414–5422.
- ^{xxix} Scholes, G. D.; Phillips, D.; Gould, I. R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 521–526.
- ^{xxx} Kwok, W. M.; Ma, C.; Phillips, D.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Towrie, M. J. *Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4188–4197.
- ^{xxxi} Hicks, J. M.; Vandersall, M. T.; Sitzmann, E. V.; Eisenthal, K. B. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 413.

-
- ^{xxxii} Heisel, F.; Miehe, J. A.; Martinho, J. M. G. *Chem. Phys.* **1985**, *98*, 243.
- ^{xxxiii} Zachariasse, K. A. (comunicación privada que se incluye dentro de la referencia [9(b)]).
- ^{xxxiv} Rotkiewicz, K.; Grabowski, Z. R.; Krówczyński, A.; Kühnle, W. *J. Lumin.* **1976**, *12/13*, 877.
- ^{xxxv} Visser, R. J.; Varma, C. A. G. O. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 453.
- ^{xxxvi} Schweke, D.; Baumgarten, H.; Dick, B.; Rettig, W.; Haas, Y. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 576-585.
- ^{xxxvii} (a) Hochstrasser, R.; Marzacco, C. A. In: *Molecular Luminiscence* Lim, E. C. (Ed.), Benjamin, (New York), 1969, pp. 631-655.
 (b) Duben, A. J.; Goodman, L.; Koyanagi, M. In: *Excited States* Lim, E. C. (Ed.), Academic Press, (New York), 1974, pp. 295-329.
- ^{xxxviii} Belau, L.; Rettig, W.; Haas, Y. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3916-3925.
- ^{xxxix} (a) Herbich, J.; Pérez-Salgado, F.; Rettschnick, R. P. H.; Grabowski, Z. R.; Wójtowicz, H. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3491-3497.
 (b) Herbich, J.; Waluk, J. *Chem. Phys.* **1994**, *188*, 247-265.
 (c) Herbich, J.; Zbigniew, R.; Grabowski, Z. R.; Wójtowicz, H.; Golankiewicz, K. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3439-3444.

(d) Mishina, S.; Takayanagi, M.; Nakata, M.; Otsuke, J.; Araki, K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **2001**, *141*, 153–158.

(e) Herbich, J.; Karpiuk, J.; Zbigniew, R.; Grabowski, Z. R.; Tamai, N.; Yoshihara, K. *J. Lumin.* **1992**, *54*, 165-175.

(f) Kim, B. A.; So, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 1149-1152.

(g) Fung, B. M.; Sigh, R. V.; Alcock, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7301-7304.

^{xi} Ohms, U.; Guth, H. *Z. Krist.* **1984**, *166*, 213.

^{xii} Merchan, M.; Serrano-Andres, L. *J. Am. Chem. Soc* **2003**, *125*, 8108-8109.

^{xiii} Blancafort, L.; Robb, M. A. . *J. Am. Chem. Soc* **2004**, *108*, 10609-10614.

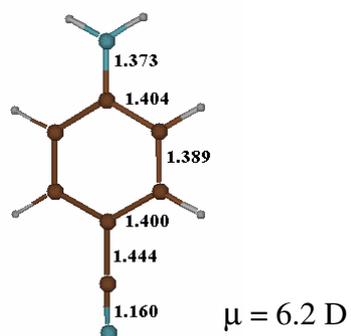
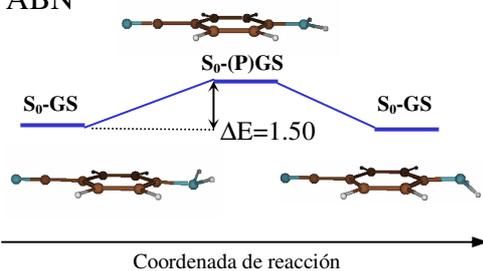
Capítulo 5

Anexos

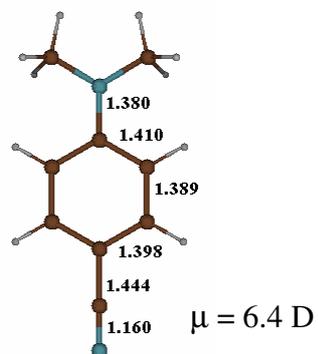
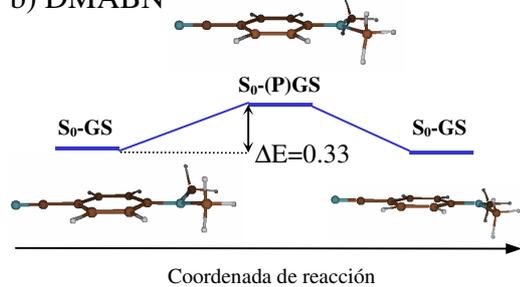
Anexo 5.1

Perfiles de reacción, geometrías y momentos dipolares de los estados de transición de simetría C_{2v} (a 0° de rotación) que conectan dos mínimos equivalentes en el estado fundamental. Las diferencias de energía están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.

a) ABN



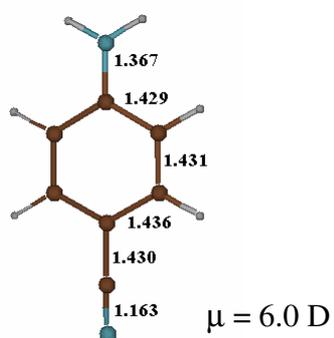
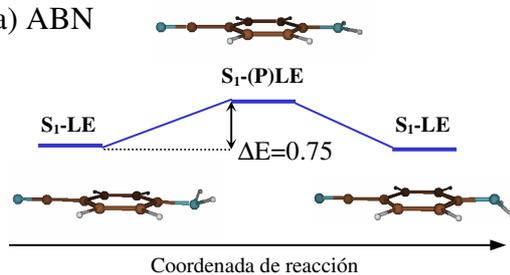
b) DMABN



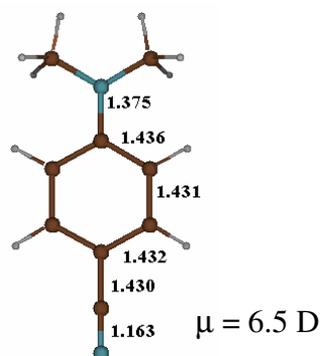
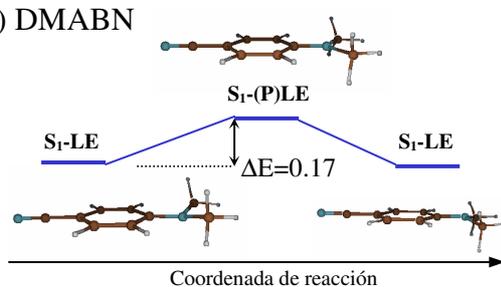
Anexo 5.2

Perfiles de reacción, geometrías y momentos dipolares de los estados de transición de simetría C_{2v} (a 0° de rotación) que conectan dos mínimos LE equivalentes en la superficie S_1 . Las diferencias de energía están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.

a) ABN

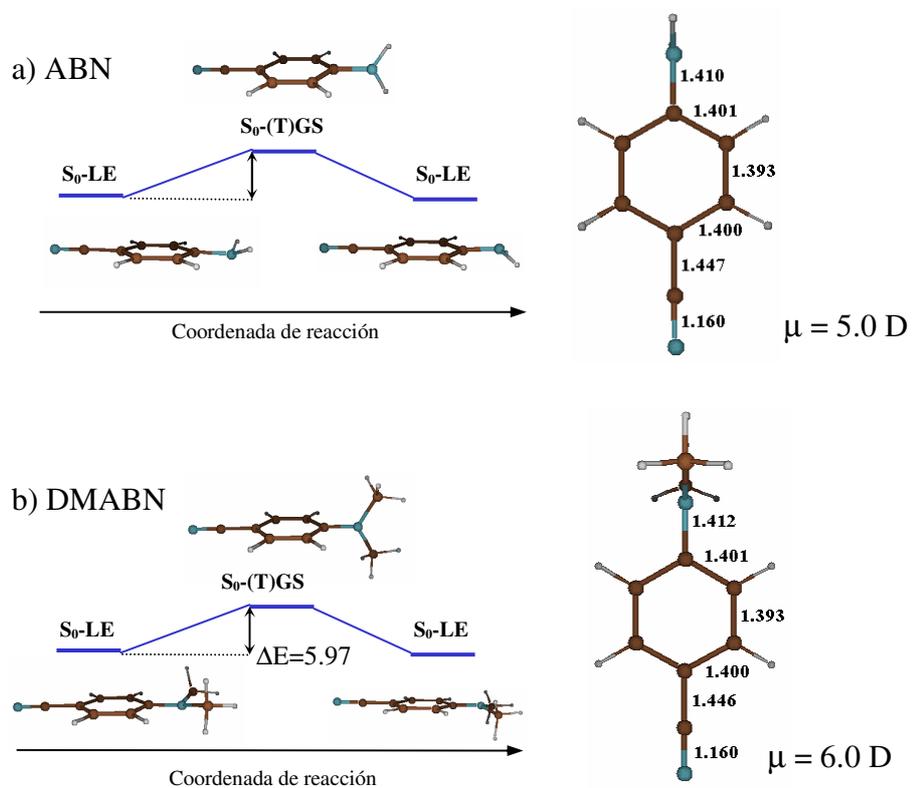


b) DMABN



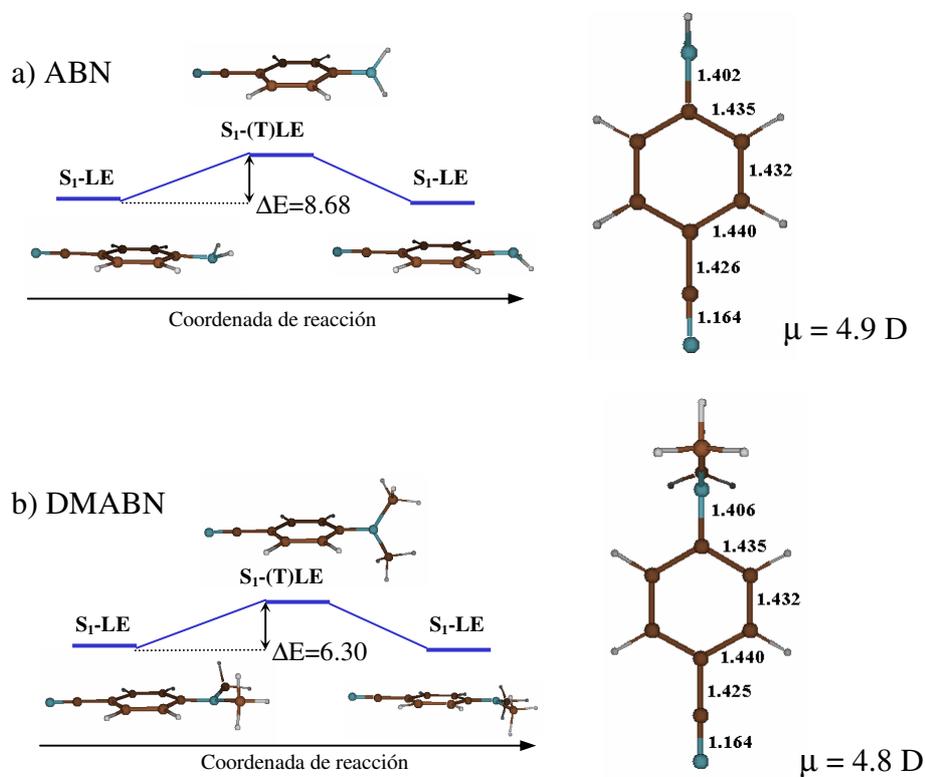
Anexo 5.3

Perfiles de reacción, geometrías y momentos dipolares de los estados de transición de simetría C_{2v} (a 90° de rotación) que conectan dos mínimos equivalentes en el estado fundamental. Las diferencias de energía están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



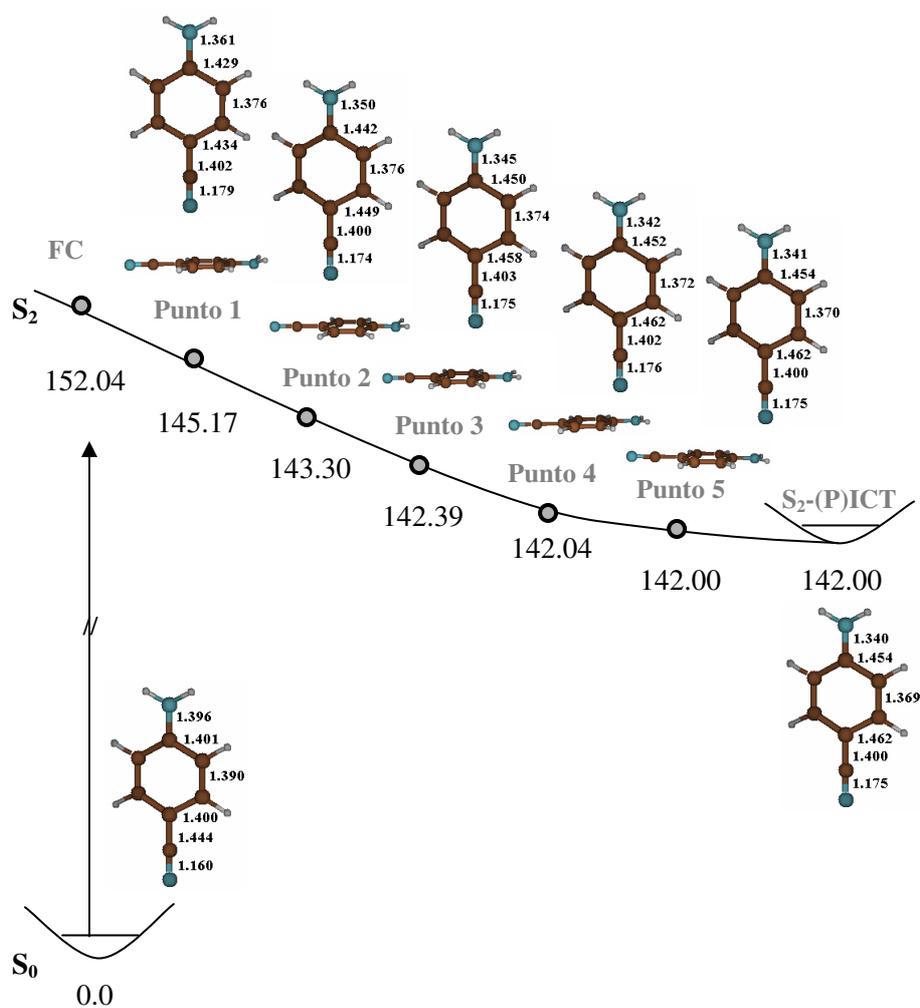
Anexo 5.4

Perfiles de reacción, geometrías y momentos dipolares de los estados de transición de simetría C_{2v} (a 90° de rotación) que conectan dos mínimos LE equivalentes en la superficie S_1 . Las diferencias de energía están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



Anexo 5.5

Coordenada de Reacción Intrínseca (IRC) desde la región de Franck-Condon en la superficie S_2 . Todas las energías están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



Anexo 5.6

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y energías vibracionales del punto zero (ZPVE, kcal/mol) en la molécula de ABN a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d).

Geometría	ΔE	ZPVE ^a
S ₀ -GS	0.0	78.0
S ₁ -LE	106.4	75.5
S ₁ -(T)ICT	131.7	79.2
S ₁ -(R)ICT	144.2	83.4
S ₂ -(P)ICT	141.4	82.0
S ₁ -TS LE-TICT	139.9	77.6
S ₁ -TS LE-CI	127.1	74.5

^aValores obtenidos del cálculo de frecuencias.

Anexo 5.7

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en la molécula de ABN a nivel de cálculo CASSCF y CASPT2.

Geometría	Superficie	ΔE CASSCF ^a		ΔE CASPT2 ^b		ΔE CASPT2 ^c	
	S₀	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
S ₀ -FC	S ₁	110,2	114,1	101,9	100,3	102,6	100,3
	S ₂	154,8	156,0	118,1	117,1	118,8	117,1
S ₁ -LE	S ₀	4,4	4,7	3,4	3,4	3,2	
	S₁	105,4	109,4	97,1	95,6	97,9	95,6
	S ₂	151,9	153,1	116,9	115,5	118,5	115,5
S ₁ -(T)ICT	S ₀	37,2	32,9	33,5	32,9	34,2	
	S₁	132,5	138,7	119,0	111,3	105,0	104,4
	S ₂	161,2	157,7	119,5	122,0	134,9	128,9
S ₂ -(P)ICT	S ₀	10,1	10,3	6,7	6,8	6,1	
	S ₁	113,8	117,3	101,1	99,7	101,9	99,7
	S₂	144,2	145,8	110,5	110,1	112,6	110,1
S ₁ -TS	S ₀	52,6	50,3	47,9	48,1	46,4	
	S₁	137,2	142,9	109,9	111,9	107,8	100,7
LE-TICT	S ₂	154,1	152,1	125,2	118,7	131,0	129,9
CI S ₁ /S ₂	S ₀	47,5	46,4	39,3	40,7	35,5	
	S₁	129,8	133,4	105,0	104,7	110,2	103,7
	S₂	132,3	133,6	118,2	117,7	118,9	116,8
CI S ₀ /S ₁	S ₀	104,6	110,9	83,5	85,1	84,2	75,8
	S₁	114,3	110,9	96,6	91,8	97,4	101,1
	S ₂	148,8		135,5		136,2	

^aResultados CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris. Cálculos realizados con el paquete de programas MOLCAS.

^bResultados *single-states* CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris.

^cResultados *multi-states* CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris.

Anexo 5.8

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en la molécula de DMABN a nivel de cálculo CASSCF y CASPT2.

Geometría	Superficie	ΔE CASSCF ^a		ΔE CASPT2 ^b		ΔE CASPT2 ^c	
	S₀	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
S ₀ -FC	S ₁	109,9	115,2	99,1	95,7	99,9	95,71
	S ₂	145,3	145,9	106,3	104,7	107,8	104,75
	S ₀	4,2	4,5	3,2	3,2	3,0	
S ₁ -LE	S₁	105,4	110,5	94,6	91,5	95,4	91,45
	S ₂	143,2	144,1	105,4	103,7	107,1	103,72
	S ₀	28,7	24,8	28,7	27,8	29,4	
S ₁ -(T)ICT	S₁	127,6	126,0	100,5	89,4	78,1	87,22
	S ₂	137,1	142,8	104,2	121,4	128,0	123,57
	S ₀	4,3	4,5	2,5	2,6	2,1	
S ₂ -(P)ICT	S₁	109,3	114,2	96,9	93,7	97,7	93,7
	S ₂	138,6	139,7	99,9	98,6	100,7	98,6
	S ₀	63,6	61,5	58,7	59,3	53,4	
S ₁ -TS	S₁	135,6	133,8	100,1	94,8	92,3	92,7
LE-TICT	S ₂	143,1	149,7	120,2	125,8	135,5	128,0
CI S ₁ /S ₂	S ₀	56,2	55,3	30,3	59,3	28,3	
	S₁	142,7	144,8	98,9	97,6	102,3	97,6
	S₂	144,2	148,2	111,6	109,8	112,4	109,8
CI S ₀ /S ₁	S ₀	120,7	122,23	80,9	79,92	81,6	79,9
	S₁	126,3	128,48	92,2	90,43	93,0	90,4
	S ₂	169,8		134,4		135,2	

^aResultados CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris. Cálculos realizados con el paquete de programas MOLCAS.

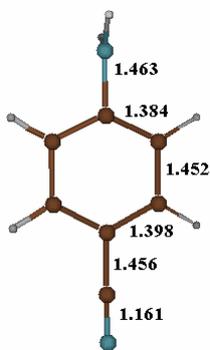
^bResultados *single-states* CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris.

^cResultados *multi-states* CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris.

Anexo 5.9

Geometrías, energías y momentos dipolares de los mínimos (T)ICT quinoidal y anti-quinoidal localizados en las superficies S_1 y S_2 . Las distancias de enlace están expresadas en Å.

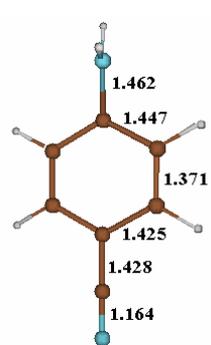
**S_2 -(T)ICT
anti-quinoidal**



$E = -377.37603$

$\mu = 13.4 \text{ D}$

**S_1 -(T)ICT
quinoidal**

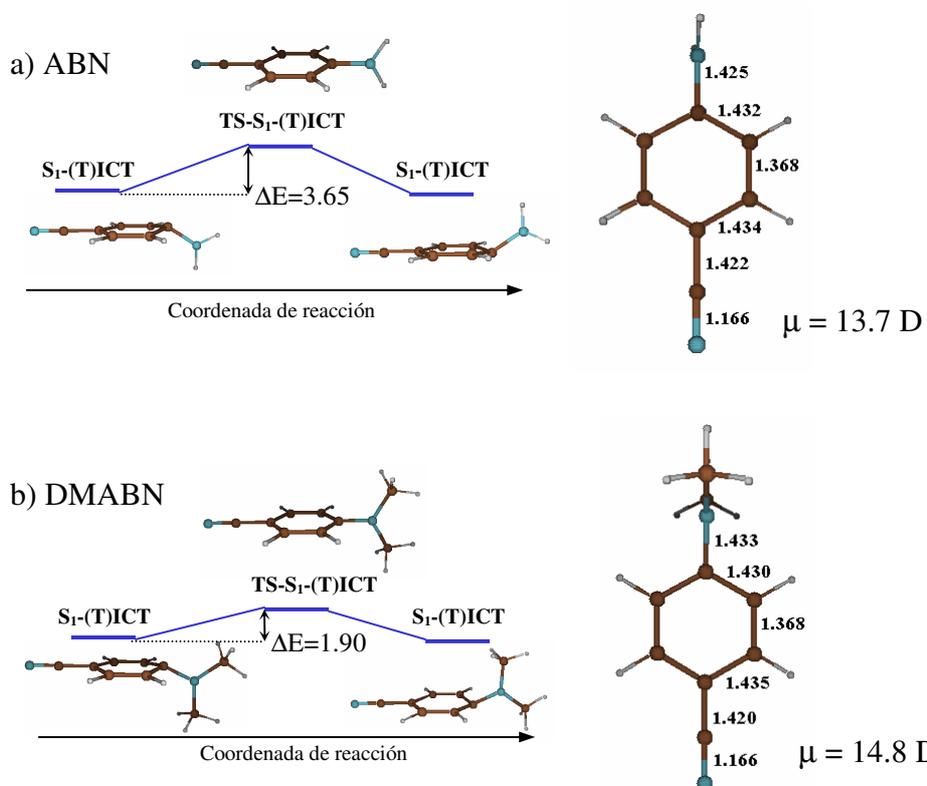


$E = -377.40987 \text{ hartrees}$

$\mu = 11.7 \text{ D}$

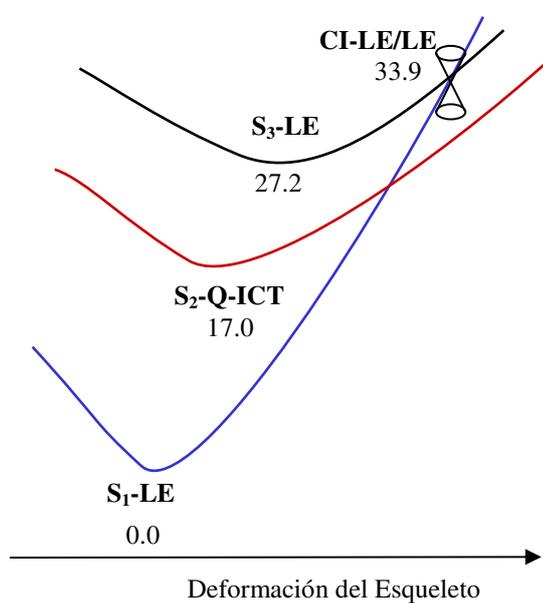
Anexo 5.10

Perfiles de reacción, geometrías y momentos dipolares de los estados de transición de simetría C_{2v} (a 90° de rotación) que conectan dos mínimos (T)ICT equivalentes en la superficie S_1 . Las diferencias de energía están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



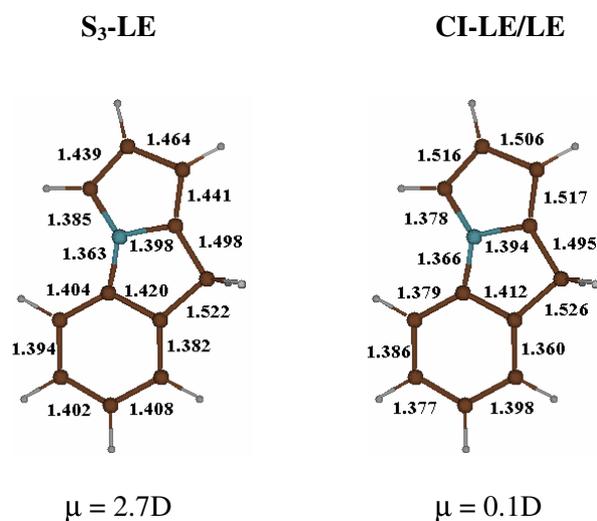
Anexo 5.11

Perfiles esquemáticos de energía potencial respecto a la coordenada de deformación del esqueleto para los estados S_1 , S_2 y S_3 obtenidos a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) en fase gas para la molécula de FPP. Todas las energías están expresadas en kcal mol⁻¹.



Anexo 5.12

Geometrías y momentos dipolares para el mínimo LE localizado en la superficie S_3 y la intersección cónica entre los dos estados LE. Todas las distancias están en Å y los momentos dipolares en Debyes.



Anexo 5.13

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , Debyes) en la molécula de FPP en fase gas y en disolución.

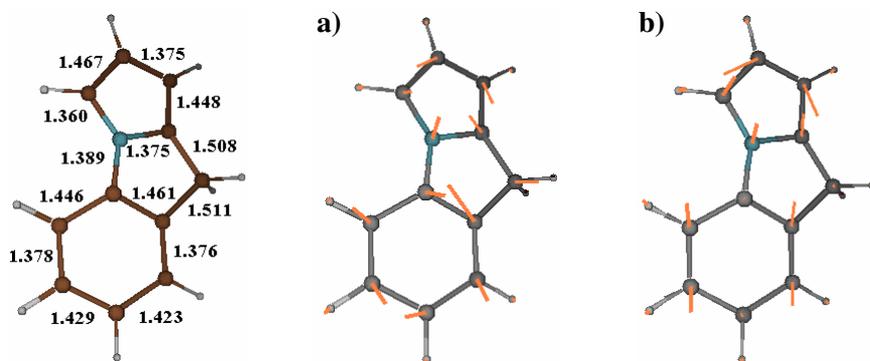
Fase Gas				Disolución			
Estructura	Superficie	ΔE^a	μ^a	Estructura	Superficie	ΔE^b	μ^b
S ₀ -GS	S ₀	0.0	1.2	S ₀ -GS	S ₀	0.0	1.7
	S ₁	111.6	0.9		S ₁	112.0	1.3
	S ₂	139.6	9.6		S ₂	126.1	12.7
	S ₃	140.0	7.5		S ₃		
S ₁ -LE	S ₀	4.8	0.7	S ₁ -LE	S ₀	4.7	1.5
	S ₁	106.8	1.1		S ₁	107.2	1.1
	S ₂	140.3	9.5		S ₂	125.0	12.5
S ₂ -AQ-ICT	S ₀	13.8	1.7	S ₁ -AQ-ICT	S ₀	12.4	2.5
	S ₁	120.4	1.1		S ₁	112.7	12.2
	S ₂	123.8	7.8		S ₂	120.5	2.1
S ₁ -Q-ICT	S ₀	35.6	2.3	S ₁ -Q-ICT	S ₀	32.8	3.0
	S ₁	119.5	7.0		S ₁	111.1	9.6
	S ₂	133.2	2.2		S ₂	131.4	2.9
S ₂ -TS-Q/AQ	S ₀	15.6	1.7	S ₁ -TS-Q/AQ	S ₀	16.8	2.5
	S ₁	122.9	1.5		S ₁	114.8	11.1
	S ₂	124.2	7.7		S ₂	123.4	2.3

^aValores obtenidos a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) en fase gas.

^bValores obtenidos con el modelo PCM a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando agua como disolvente ($\epsilon = 78.39$).

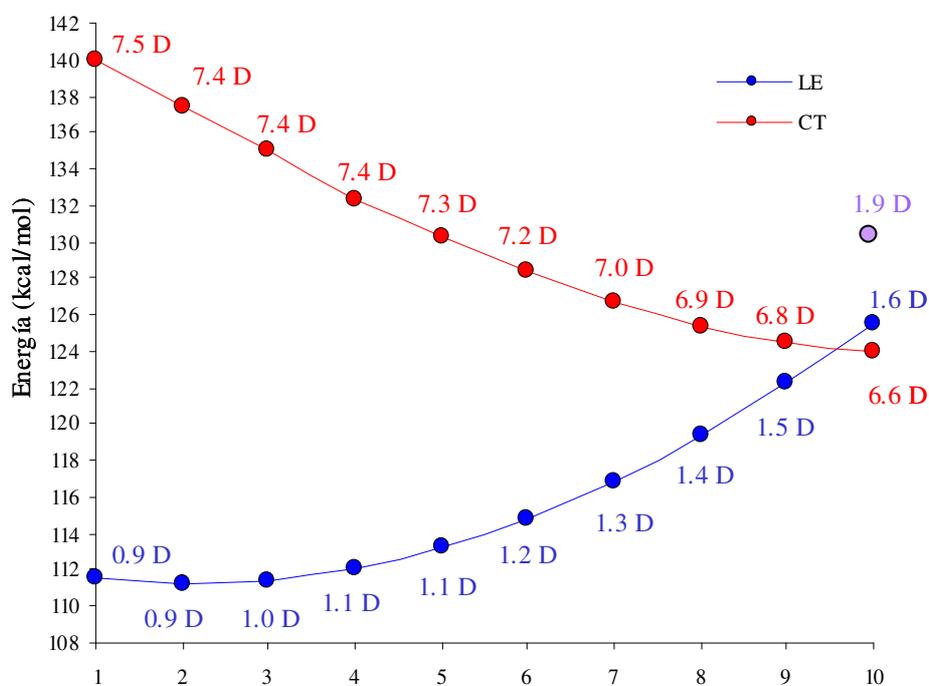
Anexo 5.14

Geometría de la intersección cónica entre los estados S_1 y S_2 de carácter, Q-ICT y LE, y coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector diferencia de gradiente y b) vector de acoplamiento entre estados, en la molécula de FPP. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.



Anexo 5.15

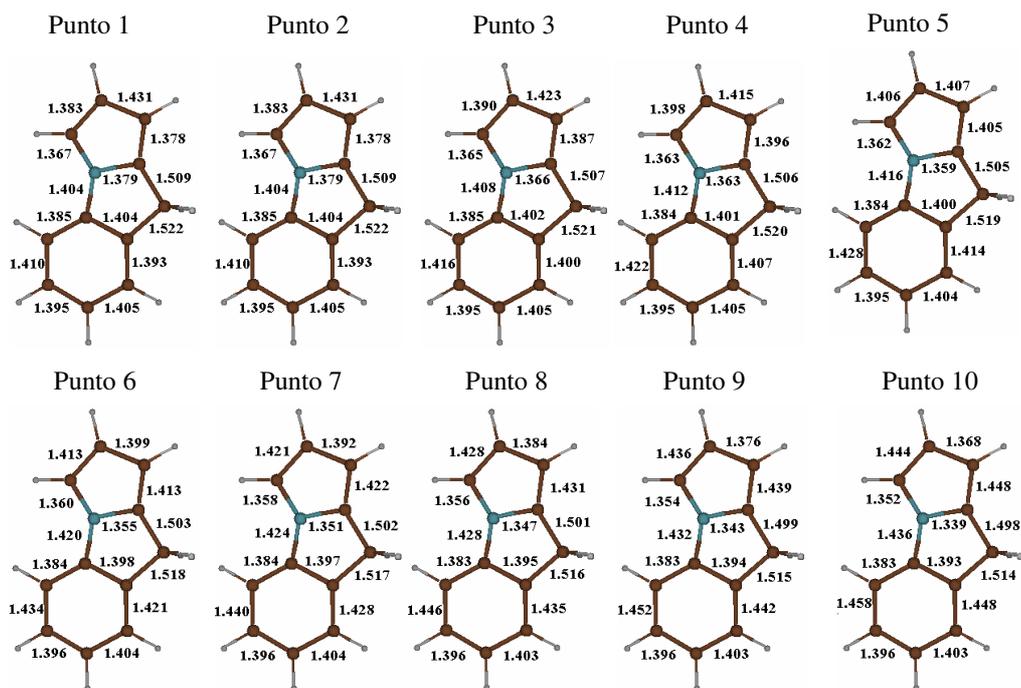
Perfil de energía para los estados LE (en azul) y Q-ICT (en rojo) entre la región de Franck-Condon (punto 1) y la CI-S₁/S₂ (punto 10) obtenido por interpolación de geometrías a nivel CASSCF. Los momentos dipolares (Debye) se muestran al lado de cada punto para cada uno de los estados. Las energías se han calculado sin utilizar promedio de estados. Con fines comparativos se presenta en lila la energía obtenida para la geometría optimizada de la CI-S₁/S₂ utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂.



Anexo 5.16

Geometrías y Energías (kcal/mol) para los estados LE y AQ-ICT entre la región de Franck-Condon y el mínimo S_1 -AQ-ICT obtenidos por interpolación de geometrías a nivel CASSCF/6-31G(d) con el modelo PCM y utilizando agua como disolvente. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

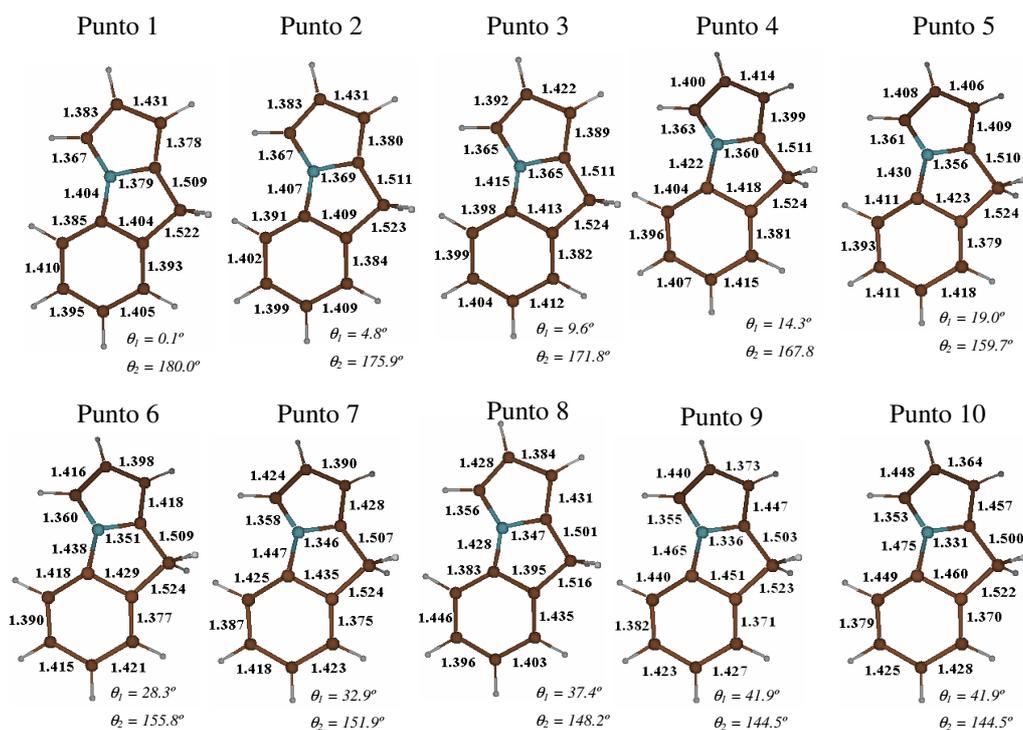
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	Punto 7	Punto 8	Punto 9	Punto 10
LE	112,0	111,6	111,7	112,0	112,6	113,6	114,9	116,4	118,3	120,5
AQ-ICT	126,1	123,2	120,7	118,6	116,8	115,3	114,2	113,4	112,9	112,7
$\Delta E_{(CT-LE)}$	14,1	11,6	9,1	6,6	4,1	1,7	-0,7	-3,1	-5,4	-7,7



Anexo 5.17

Geometrías y Energías (kcal/mol) para los estados LE y Q-ICT entre la región de Franck-Condon y el mínimo S₁-Q-ICT obtenidos por interpolación de geometrías a nivel CASSCF/6-31G(d) con el modelo PCM y utilizando agua como disolvente. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	Punto 7	Punto 8	Punto 9	Punto 10
LE	112,0	112,0	112,5	113,6	115,2	117,3	120,0	123,2	126,9	131,4
AQ-ICT			123,6	121,0	118,5	116,2	114,2	112,6	111,5	111,1
$\Delta E_{(CT-LE)}$	14,1	12,7	11,8	7,4	3,3	-1,2	-5,8	-10,6	-15,4	-20,3



Anexo 5.18

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , Debyes) en la molécula de FPP en disolución.

Geometría	Superficie	CASSCF ^a 6-31G(d)		CASSCF ^a cc-pVDZ		CASSCF ^a Aug-cc-pVDZ	
		ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ
S ₀ -GS	S ₀	0.0	1.7	0.0	1.7	0.0	1.8
	S ₁	112.0	1.3	111.8	1.3	111.3	1.2
	S ₂	126.1	12.7	123.5	12.8	118.6	12.8
S ₁ -LE	S ₀	4.7	1.5	4.3	1.5	4.1	1.5
	S ₁	107.2	1.1	106.6	1.0	106.1	1.0
	S ₂	125.0	12.5				
S ₁ -AQ-ICT	S ₀	12.4	2.5	11.8	2.6	11.5	2.6
	S ₁	112.7	12.2	109.9	12.3	106.8	12.5
	S ₂	120.5	2.1				
S ₁ -Q-ICT	S ₀	32.8	3.0	32.3	3.1	31.6	3.2
	S ₁	111.1	9.6	109.1	9.7	106.2	9.9
	S ₂	131.4	2.9				
S ₁ -TS-AQ/Q	S ₀	16.8	2.5				
	S ₁	114.8	11.1	112.7	11.3	110.3	11.8
	S ₂	123.5	2.3				

^aValores obtenidos con el modelo PCM a nivel CASSCF(12,11) utilizando agua como disolvente ($\epsilon = 78.39$).

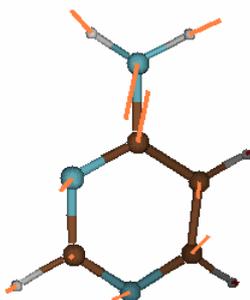
Anexo 5.19

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , Debyes) en la molécula de indolina calculadas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en fase gas y en disolución ($\epsilon = 78.39$).

Estructura	Superficie	Fase Gas		Disolución	
		ΔE CASSCF	μ	ΔE CASSCF	μ
S ₀ -GS	S ₀	0.0	1.3	0.0	1.7
	S ₁	112.3	1.3	112.5	1.7
	S ₂	164.5	6.2	157.2	8.7
S ₁ -LE	S ₀	5.1	1.3	5.3	1.7
	S ₁	107.2	1.4	107.4	1.9
	S ₂	161.0	6.2	153.2	8.8
S ₂ -PICT	S ₀	10.0	1.6	8.8	1.9
	S ₁	112.9	1.9	112.1	2.5
	S ₂	154.9	6.0	147.6	8.8

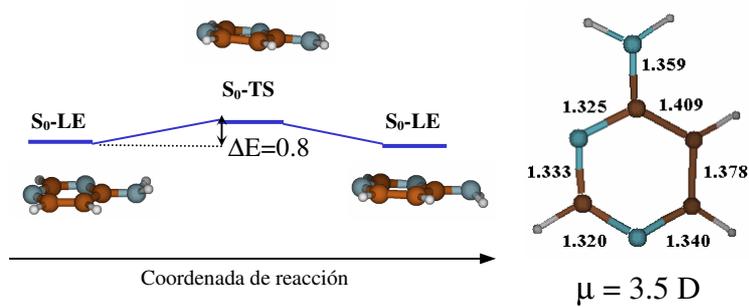
Anexo 5.20

Gradiente de la superficie S_2 en la zona de Franck-Condon en la molécula de APD



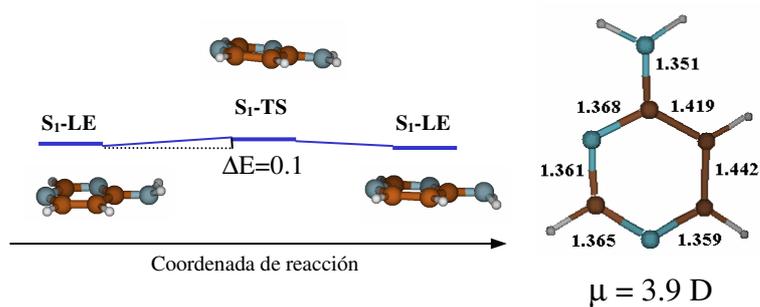
Anexo 5.21

Perfil de reacción, geometría y momento dipolar del estado de transición plano que conecta dos mínimos equivalentes en el estado fundamental en la molécula de APD. La diferencia de energía está en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



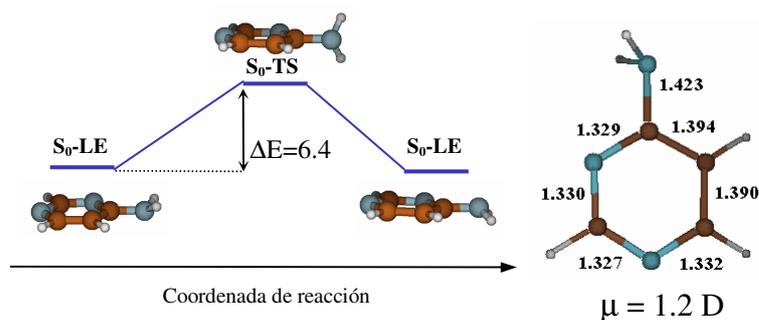
Anexo 5.22

Perfil de reacción, geometría y momento dipolar del estado de transición plano que conecta dos mínimos LE equivalentes en la molécula de APD. La diferencia de energía está en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



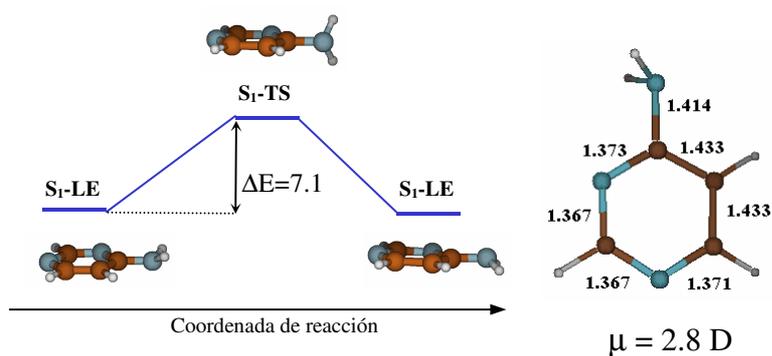
Anexo 5.23

Perfil de reacción, geometría y momento dipolar del estado de transición rotado 90° que conecta dos mínimos equivalentes en el estado fundamental en la molécula de APD. La diferencia de energía está en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



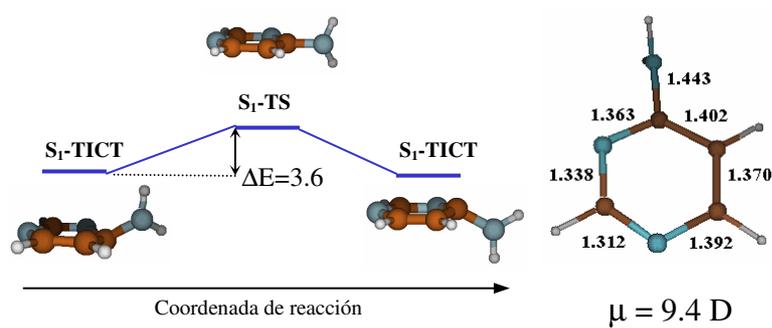
Anexo 5.24

Perfil de reacción, geometría y momento dipolar del estado de transición rotado 90° que conecta dos mínimos LE equivalentes en la molécula de APD. La diferencia de energía está en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



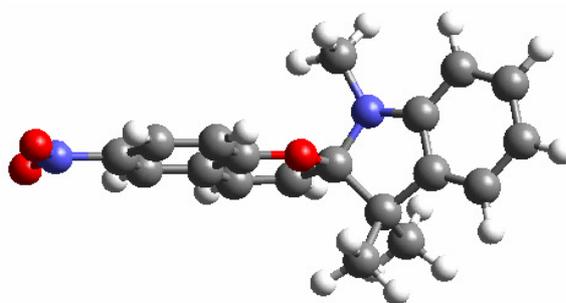
Anexo 5.25

Perfil de reacción, geometría y momento dipolar del estado de transición rotado 90° que conecta dos mínimos TICT equivalentes en la molécula de APD. La diferencia de energía está en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



Capítulo 6

Mecanismo de ciclación fotocromática en Benzopiranos



6.1 Introducción y antecedentes

Durante los últimos años se ha producido un creciente interés en el estudio de moléculas cuyas propiedades físicas se pueden cambiar reversiblemente mediante el uso de una fuente de radiación. Este comportamiento particular constituye las bases de lo que se conoce como fotocromismo. El interés en estos sistemas fotocromicos viene dado principalmente por sus potenciales aplicaciones en la tecnología electrónica así como en el diseño de dispositivos que puedan ser modulados mediante radiación electromagnética.¹ El fotocromismo se define como una transformación fotoquímica inducida mediante la absorción de radiación electromagnética entre dos especies químicas A y B que se diferencian, no sólo en su espectro de absorción sino también en sus índices de refracción, constante dieléctrica, estructura geométrica y potencial de oxidación/reducción. Los sistemas fotocromicos más extendidos involucran reacciones unimoleculares. En la Figura 6.1 se muestra el perfil de energía característico de un sistema fotocromico. La especie A, termodinámicamente más estable, se transforma mediante irradiación en la forma B. La reacción inversa puede tener lugar térmicamente, fenómeno que se conoce como fotocromismo de tipo T, o bien fotoquímicamente, que se conoce como fotocromismo de tipo P.

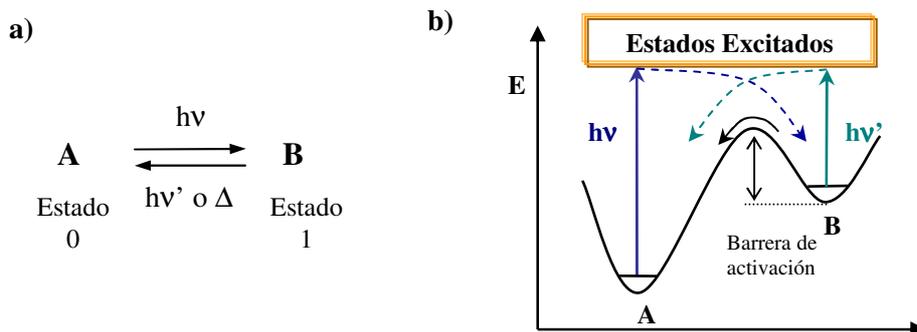


Figura 6.1 Representación esquemática de un sistema fotocromico (a) y de su perfil de energía (b)

A pesar de la existencia de muchas clases diferentes de materiales fotocromáticos orgánicos, la química de compuestos del tipo espiro es la que se encuentra mejor documentada ya que ha sido investigada extensamente por sus notables propiedades.² Desde su descubrimiento por Fischer y Hirshberg,³ la mayor atención se ha centrado en la familia de compuestos de espiropiranos y espirooxazinas debido a sus potenciales aplicaciones dentro del campo industrial.⁴ Estos compuestos se componen principalmente de dos heterociclos planos unidos mediante un carbono espiro tetraédrico común que impone la ortogonalidad entre estos heterociclos e impide la conjugación de los dos sistemas π -electrónicos. En consecuencia, los compuestos espiro son prácticamente incoloros ya que la transición electrónica más baja tiene lugar en la región del ultravioleta cercano ($\lambda < 400$ nm). Esta transición produce la ruptura del enlace espiro C–O en un estado excitado singlete en pocos picosegundos.⁵ Posteriormente, la subsecuente rotación a través del enlace C–C da lugar a un fotoisómero abierto, llamado merocianina (ME), el cual absorbe fuertemente en el visible ($\lambda = 500\text{--}700$ nm) debido a la deslocalización π -electrónica por conjugación. Estos fotoisómeros, en oposición a sus formas cerradas, muestran una intensa coloración junto con un alto momento dipolar. Cuando se detiene la irradiación, la solución vuelve al estado original bien de forma térmica o mediante la utilización de irradiación visible (Figura 6.2).

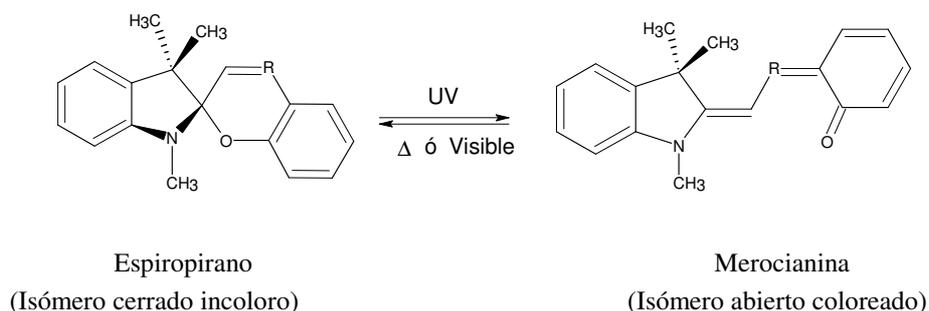


Figura 6.2 Fotocromismo experimentado por espiropiranos ($R = \text{CH}$) y espirooxazinas ($R = \text{N}$).

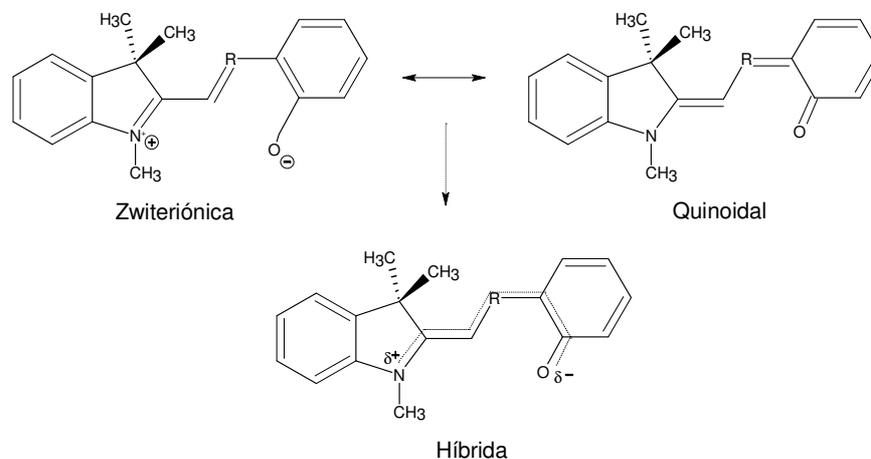


Figura 6.3 Estructuras resonantes de una forma de *trans*-merocianina en espiropiranos ($R = CH$) y espirooxazinas ($R = N$).

Tal y como se muestra en la Figura 6.3, la forma abierta, la merocianina, es un híbrido resonante entre una estructura zwiteriónica polar y una estructura quinoidal neutra de menor polaridad.⁶ La forma zwiteriónica contribuye significativamente a la forma abierta debido a que la aromaticidad del anillo que sostiene el átomo de oxígeno se pierde en la forma neutra. No obstante, el mayor o menor carácter zwiteriónico de las distintas especies en este equilibrio depende en mayor medida de la polaridad del disolvente y de la naturaleza de los sustituyentes.

La estructura de merocianina proporciona la posible existencia de 6 estereoisómeros⁷ con respecto a los enlaces $C=C$, cuatro de ellos de configuración *trans* y dos de configuración *cis* (Figura 6.4). Todas estas configuraciones pueden a su vez coexistir en su forma zwiteriónica así como en su forma quinoidal neutra. De todas estas posibilidades, se ha determinado que en disolución la forma abierta corresponde principalmente a la configuración *Trans-Trans-Cis* (TTC) y en menor contribución, a la configuración *Trans-Trans-Trans* (TTT).⁸ Debido al hecho de que la forma *cis* de la merocianina es la precursora de la forma cerrada del espiropirano, la conversión del isómero *cis* al *trans* debe ocurrir mediante un

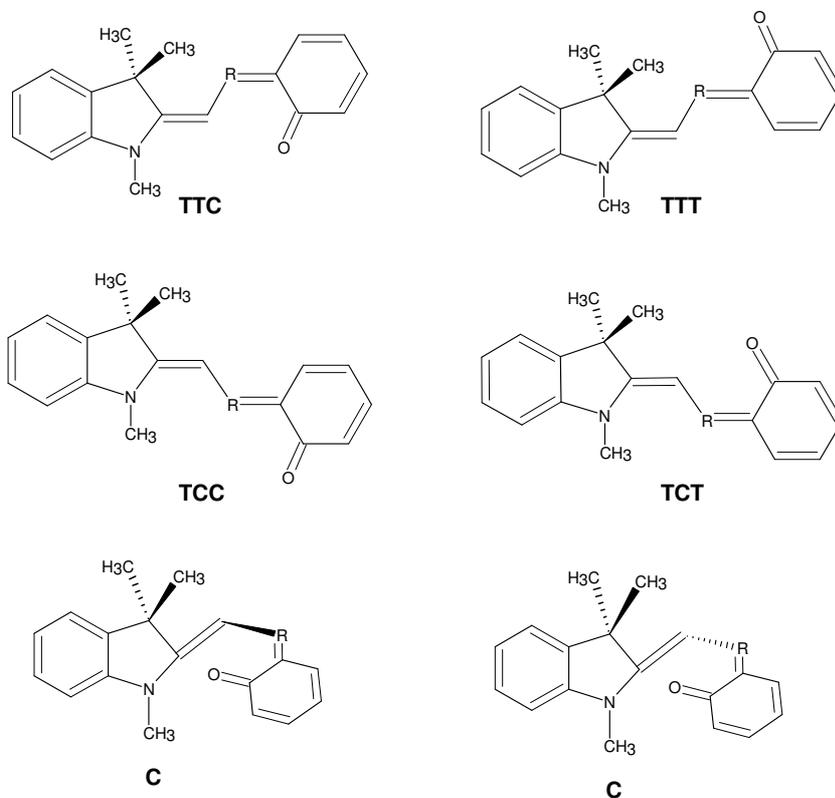


Figura 6.4 Estructuras resonantes de merocianina en espiropiranos ($R = CH$) y espirooxazinas ($R = N$). Nomenclatura de los isómeros según la referencia [8].

camino de reacción de baja energía vía la rotación secuencial de los tres ángulos diedros centrales. Esta rotación únicamente se puede llevar a cabo en la estructura quinoidal neutra, ya que en la estructura zwitteriónica, el doble enlace central impide dicha rotación.

Aunque el mecanismo fotoquímico del proceso de apertura del anillo de benzopirano ha sido estudiado extensamente durante los últimos años, el mecanismo de cierre y las especies intermedias que intervienen en la reacción continúa siendo hoy en día una incógnita. Existe muy poca información acerca de la estructura de las superficies de energía potencial que controlan la reacción de

cierre del anillo desde un punto de vista teórico. Esto puede ser debido al gran tamaño del sistema que imposibilita el uso de una metodología químico-cuántica adecuada. Sin embargo, se sabe que el espectro de absorción de los compuestos constituidos por dos heterociclos unidos mediante un átomo de carbono espiro es, en una primera aproximación, la suma de los espectros de los dos fragmentos individuales de la molécula,⁹ lo que significa que cada mitad apenas debe influir en las propiedades fotofísicas de la otra y de hecho los benzopiranos¹⁰ (2H-cromenos), que constituyen una de las dos mitades de estas moléculas, exhiben fotocromismo por sí mismos.

Basándonos en este hecho y debido a que los espiropiranos son un sistema demasiado grande para realizar sobre él los cálculos deseados, su estudio se realizará a través de un modelo simplificado, que será el espiropirano en la reacción que se representa en la Figura 6.5.

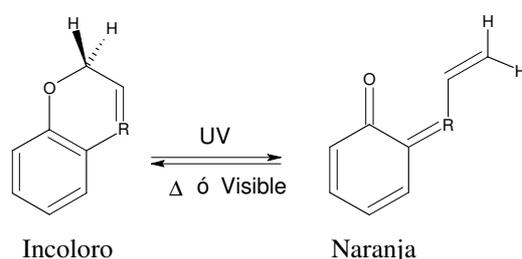


Figura 6.5 Equilibrio fotocromico entre las formas cerrada y abierta de los 2H-benzopiranos (R=CH) y 2H-benzooxazinas (R=N).

La reacción de apertura fue estudiada por Robb y colaboradores utilizando también la molécula de 2H-benzopirano, aunque a un nivel inferior de cálculo.¹¹ En su estudio determinaron que tras la excitación inicial a un estado excitado singlete, el sistema se relaja hasta un mínimo de energía en la superficie S_1 de estructura anti-Kekulé en el anillo bencénico, desde donde evoluciona a través de un estado de transición, correspondiente a un cruce evitado entre los estados S_1 y S_2 , que

conecta este mínimo con una intersección cónica entre los estados S_0 y S_1 dando lugar a una forma de merocianina plana extensamente conjugada.

6.2 Detalles computacionales

Se ha estudiado el estado fundamental y los estados excitados singletes de menor energía en la estructura abierta de 2H-benzopirano con el método CASSCF utilizando el conjunto de funciones de base 6-31G(d). Los 12 electrones y 11 orbitales que constituyen el espacio activo incluyen los orbitales π y π^* de los fragmentos de etileno y de carbonilo, junto con el par no enlazante del átomo de oxígeno del grupo carbonilo.

Todas las geometrías han sido totalmente optimizadas sin utilizar ninguna restricción de simetría. Se han realizado cálculos de frecuencias numéricos en todas las estructuras optimizadas, con el fin de determinar la naturaleza de los puntos estacionarios localizados. Las conexiones entre las estructuras de los estados de transición y los mínimos se han confirmado mediante cálculos de coordenada intrínseca de reacción (IRC, *Intrinsic Reaction Coordinate*) a nivel CASSCF.

Para incorporar el efecto de la correlación dinámica de los electrones de valencia en la energía relativa de algunos puntos relevantes en las superficies de energía potencial, se han realizado algunos cálculos puntuales a nivel CASPT2 basados en la función de onda de referencia CASSCF. Estos cálculos se han realizado utilizando en general un promedio de estados entre los tres estados singletes de menor energía $S_0/S_1/S_2$, pero debido a que en algunas zonas de las superficies de energía potencial los estados S_1 y S_2 se encuentran casi degenerados y a energías muy superiores al estado fundamental, se han utilizado también promedios de estados 0.5/0.5 entre los estados S_1/S_2 . Por la misma razón, la intersección cónica entre los estados S_0/S_1 se ha estudiado también utilizando

estados promedios 0.5/0.5 para estos estados. Todos los cálculos CASPT2 se han realizado utilizando la matriz de Fock completa en la definición del hamiltoniano de orden cero, junto con un desplazamiento imaginario de 0.2 con el fin de evitar la inclusión de estados intrusos.

Se ha utilizado el método CASSI, para calcular los momentos dipolares de transición de los diferentes estados excitados en la región de Franck-Condon, y con ellos y las energías de excitación, se han obtenido los valores de las fuerzas del oscilador.

En las intersecciones cónicas optimizadas no se ha calculado la corrección derivativa de la rotación orbital al gradiente, que suele ser muy pequeña, debido a que los requisitos de memoria hacen imposible la realización del cálculo. Esto da el punto de menor energía en el cruce.

Se han determinado las estructuras VB a partir de los resultados de los cálculos de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden P_{ij} y los elementos diagonales de la matriz de densidad electrónica.

6.3 Estudio mecanístico de la ciclación fotoquímica de la estructura abierta de 2H-benzopirano.

Para el estudio de la reacción fotoquímica correspondiente al cierre del anillo de seis miembros en la estructura abierta de 2H-benzopirano, se ha tenido en consideración el equilibrio entre los dos isómeros abiertos en esta molécula, tal y como se muestra en la Figura 6.6, y se han estudiado tanto la superficie del estado fundamental como las superficies de los dos estados singletes de menor energía.

Para ilustrar, antes de entrar en una descripción detallada, el mecanismo que conduce al fotocromismo del benzopirano de forma muy esquemática y cualitativa, en la Figura 6.7 se representan en tres dimensiones las superficies de energía

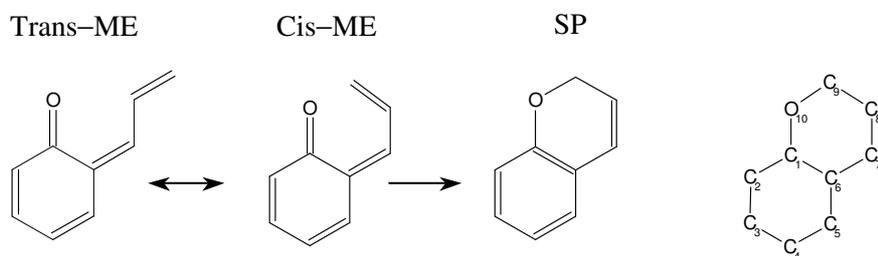


Figura 6.6 Estructura de los isómeros de benzoespíropirano estudiados, nomenclatura y numeración de cada uno de los átomos.

potencial del estado fundamental y del primer estado singlete excitado en este sistema. Debido a que la forma abierta de la molécula de benzopirano está constituida por dos isómeros mayoritarios, cis y trans, y la reacción fotoquímica se puede iniciar desde cualquiera de ellos, las coordenadas geométricas escogidas para esta representación han sido la coordenada de cierre/apertura del anillo de benzopirano y la coordenada de isomerización cis/trans. Si suponemos que la reacción se inicia desde el isómero trans de la merocianina, que sería la especie más abundante ya que es la más estable, la excitación al estado excitado y su inmediata relajación llevaría al sistema hasta el mínimo de energía que corresponde a la forma excitada trans. Desde allí el sistema evoluciona por la superficie del estado excitado a través de un estado de transición hacia el isómero cis, que es el precursor de la forma cerrada SP. La reacción continúa en un proceso sin barrera hasta una intersección cónica entre los estados S_0 y S_1 , a través de la cual el sistema retorna a la superficie del estado fundamental, desde donde puede evolucionar para dar lugar a la forma cerrada SP o retornar a cualquiera de los isómeros abiertos de la merocianina. A partir del producto SP también se puede reobtener el reactivo ME, bien fotoquímica o bien térmicamente. En el proceso real, sin embargo, también interviene el estado S_2 y la descripción del mecanismo se complica. Tampoco ayuda a simplificar el problema el que los resultados que proporcionan

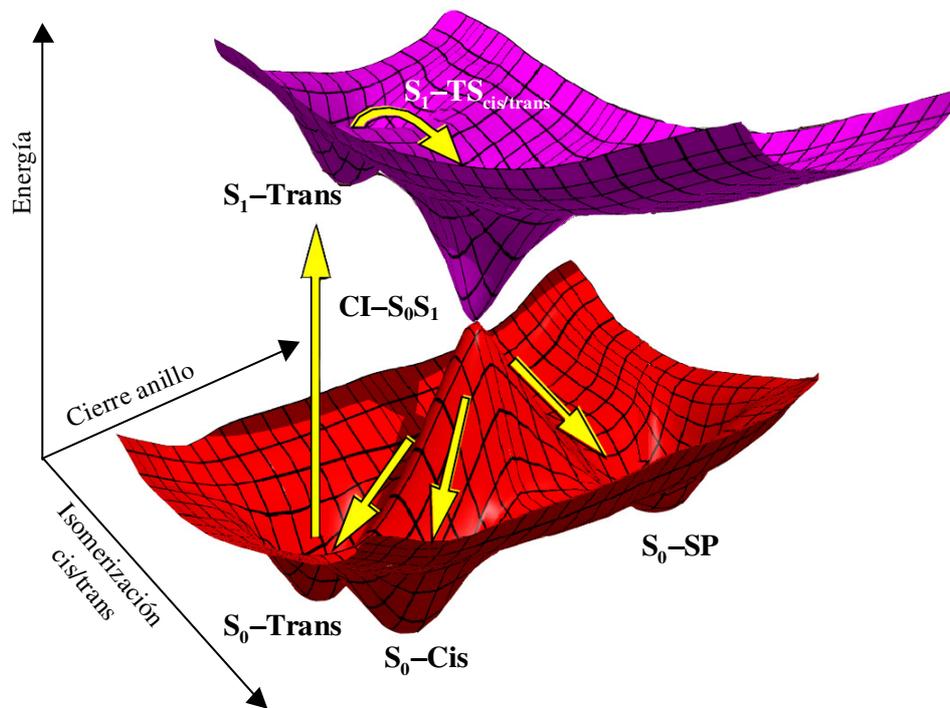


Figura 6.7 Representación esquemática de la intersección cónica entre los estados S_0 y S_1 en el espacio de las dos coordenadas implicadas en la reacción $ME \rightarrow SP$, la coordenada de isomerización cis/trans y la de cierre/apertura del anillo.

los métodos CASSCF y CASPT2 sean muy dispares, por lo que se analizará el problema por etapas.

Iniciamos la discusión con el análisis de los estados excitados en la zona de Franck-Condon en los dos isómeros cis y trans de la merocianina. En la Tabla 6.1 se muestran las energías de absorción calculadas a diferentes niveles de teoría junto con las fuerzas del oscilador correspondientes a los dos estados excitados de menor energía en la región de Franck-Condon de los isómeros abiertos cis y trans. Estas energías de absorción se han calculado como transiciones verticales desde el mínimo del estado fundamental. El estado excitado de menor energía es de tipo ${}^1(n-\pi^*)$ mientras que el estado excitado ${}^1(\pi-\pi^*)$ se localiza siempre a energías

superiores. En el estado $^1(n-\pi^*)$ el orbital “p” del átomo de oxígeno paralelo al sistema π del anillo se encuentra doblemente ocupado, por lo que el doble enlace C=O se rompe, quedando un electrón desapareado sobre el átomo C₁. Éste provoca la ruptura del doble enlace C₆=C₇, de forma que sobre el anillo de seis átomos de carbono se puede formar una estructura aromática que estabiliza el estado $^1(n-\pi^*)$ por debajo del estado $^1(\pi-\pi^*)$.

Tabla 6.1 Energías de absorción (kcal/mol) y fuerzas del oscilador (f) en los dos isómeros de la merocianina.

Estado	S ₀ -Trans			S ₀ -Cis		
	ΔE^a	ΔE^a	f ^b	ΔE^a	ΔE^a	f ^b
	CASSCF	CASPT2		CASSCF	CASPT2	
S ₀	0.0	0.0		1.5	6.2	
$^1(n-\pi^*)$	84.4	62.3	0.044	75.2	66.1	0.010
$^1(\pi-\pi^*)$	95.5	76.0	0.332	98.5	85.1	0.214

^aResultados obtenidos utilizando el promedio de los estados S₀/S₁/S₂.

^bValores de la fuerza del oscilador calculados con los momentos dipolares de transición y las energías de excitación CASSCF.

La fuerza del oscilador calculada para el estado S₁ es muy pequeña en ambos isómeros, lo que indica que este estado no es el responsable de la absorción de la excitación inicial. Esto es debido a que la excitación directa a un estado singlete de carácter (n- π^*) está prohibida por simetría, mientras que la excitación a un estado singlete de carácter ($\pi-\pi^*$) sí está permitida por simetría. En consecuencia, la fuerza del oscilador correspondiente al estado S₂ sí es lo suficientemente grande como para considerar a este estado excitado como el responsable de la absorción inicial. La reacción fotoquímica se iniciará por tanto desde cualquiera de los dos isómeros abiertos en la superficie del estado S₂. Las estructuras de merocianina

estudiadas en las referencias [12] absorben en la región del visible entre 500–700 nm (41–58 kcal/mol) dependiendo de las características intrínsecas del sistema. Si bien las energías de absorción calculadas tanto a nivel CASSCF como CASPT2 no se encuentran dentro de este intervalo, hay que recordar que estos valores experimentales corresponden a sistemas de merocianina grandes, como el que se muestra en la Figura 6.2, mientras que nuestros cálculos se han realizado sobre un modelo más pequeño. Es interesante observar la gran importancia de la inclusión de la correlación electrónica en las energías de absorción de los estados excitados, y que lleva a unas diferencias notables entre los resultados CASSCF y CASPT2.

Tal y como los experimentos predicen, el isómero trans de merocianina es más estable que el isómero cis,¹³ aunque la diferencia de energía entre ellos es muy pequeña. La barrera para pasar de uno a otro isómero, de 8.4 kcal/mol a nivel CASPT2 (ver Tabla 6.2) es pequeña, por lo que los dos isómeros, cis y trans, estarán poblados (aunque el isómero trans será el más abundante), y la reacción se podrá iniciar desde cualquiera de las dos estructuras. La topología de las superficies de energía potencial de los estados S_1 y S_2 en esta zona es muy similar a la del estado fundamental. En todas las superficies de los estados excitados también se encuentran mínimos de energía correspondientes a los dos isómeros, siendo ligeramente más estables las estructuras trans. La barrera energética entre los dos isómeros es poco importante en la superficie S_1 , sin embargo en la superficie S_2 la barrera de 20.7 kcal/mol calculada a nivel CASPT2 es demasiado elevada por lo que el equilibrio trans \leftrightarrow cis no está favorecido cinéticamente en esta superficie (Tabla 6.2). La primera etapa de la reacción, por tanto, después de la excitación inicial a la superficie S_2 del estado $^1(\pi-\pi^*)$, será la relajación hacia el mínimo de energía más cercano en esta superficie, cis o trans, dependiendo de la especie que se excite en la superficie del estado fundamental. Las energías relativas de las estructuras de equilibrio en las superficies de los estados excitados, igual que sucede en la región de Franck-Condon, también cambian notablemente cuando se

Tabla 6.2 Energías relativas (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) entre las diferentes estructuras en el proceso ME \leftrightarrow SP en la molécula de benzoespíropirano

Estructura	ΔE CASSCF ^a	ΔE CASSCF ^b	ΔE CASPT2 ^b	μ^a
S ₀ -Trans	0.0	0.0	0.0	2.6
S ₁ -(n- π^*)-Trans	50.2	46.9	42.2	1.5
S ₂ -(π - π^*)-Trans	72.7	69.0	54.5	3.9
S ₀ -Cis	6.9	1.5	6.2	2.6
S ₁ -(n- π^*)-Cis	54.3	48.6	45.2	1.4
S ₂ -(π - π^*)-Cis	77.7	74.1	59.4	3.8
S ₀ -TS _{cis/trans}	8.3	2.3	8.4	2.7
S ₁ -(n- π^*)-TS _{cis/trans}	60.1	57.7	52.5	1.5
S ₂ -(π - π^*)-TS _{cis/trans}	91.1	86.2	75.2	3.8
CI-S ₁ /S ₂ (trans)	86.4		[60.2, 60.6]	1.9
CI-S ₁ /S ₂ (TS)	107.0		[77.5, 78.4]	2.1
CI-S ₁ /S ₂ (cis)	98.6		[67.1, 72.6]	1.5
S ₀ -TS _{cerrar}	31.8	27.1	12.0	1.2
S ₁ -(n- π^*)-TS _{cerrar}	56.6	48.5	44.8	1.2
CI-S ₀ /S ₁	52.0		[28.7, 36.4]	2.0
S ₀ -SP	-10.3	-17.8	-23.7	1.4
S ₁ -(π - π^*)-SP	92.0	83.0	67.2	1.0

^aResultados obtenidos sin utilizar el promedio de los estados S₀/S₁/S₂ a excepción de las intersecciones cónicas donde se han utilizado promedio de estados 0.5/0.5 de los estados S₁/S₂ o S₀/S₁.

^bResultados obtenidos utilizando el promedio de los estados S₀/S₁/S₂ a excepción de las intersecciones cónicas donde se han utilizado promedio de estados 0.5/0.5 de los estados S₁/S₂ o S₀/S₁.

incluye la correlación dinámica. Los dos estados excitados se estabilizan, pero en mayor proporción el estado ¹(n- π^*), por lo que las diferencias de energías entre los estados S₁-(n- π^*) y S₂-(π - π^*) son menores a nivel CASPT2.

Se ha encontrado que la desexcitación no radiativa también se produce en la región de la merocianina, ya que en esta zona se localiza una intersección cónica entre los estados $S_1-(n-\pi^*)$ y $S_2-(\pi-\pi^*)$ que da lugar a una conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$. En realidad se han localizado tres mínimos diferentes en la superficie de la intersección cónica S_1/S_2 , uno de ellos localizado en la zona del isómero trans, otro en la zona del isómero cis y el último en la zona del estado de transición que conecta ambos isómeros. En la Figura 6.8 se recogen las geometrías de los tres mínimos localizados en la superficie de la intersección cónica S_1/S_2 junto con las coordenadas del espacio de bifurcación. De la observación de estas geometrías se deduce que todas ellas pertenecen a la misma superficie de intersección cónica, ya que todas presentan las mismas características, a excepción del ángulo diedro $C_6-C_7-C_8-C_9$ que define la conformación. En las tres estructuras la distancia del enlace C_1-O es muy corta (entre 1.175 Å y 1.185 Å), menor incluso que la distancia correspondiente a un doble enlace $C=O$ (de 1.215 Å en el estado fundamental). Es sobre todo la variación de este parámetro geométrico la que hace que la energía del estado S_1 , de tipo $(n-\pi^*)$ y por tanto con un enlace sencillo en el grupo carbonilo, aumente tanto como para degenerarse con la del estado S_2 . Pero esta distancia de enlace es también más corta que la correspondiente a las estructuras localizadas en la superficie del estado S_2 por lo que, a partir de la intersección cónica, las coordenadas del espacio de bifurcación que dirigen a ambos mínimos son similares (aumento de la distancia de enlace C_1-O) y la intersección cónica es de tipo “inclinada” (ver Figura 2.3 del Capítulo 2). Hay que destacar que en esta intersección cónica los vectores de acoplamiento entre estados y de diferencia de gradientes son prácticamente paralelos, por lo que el espacio de bifurcación es monodimensional (su única coordenada se muestra en la Figura 6.8)

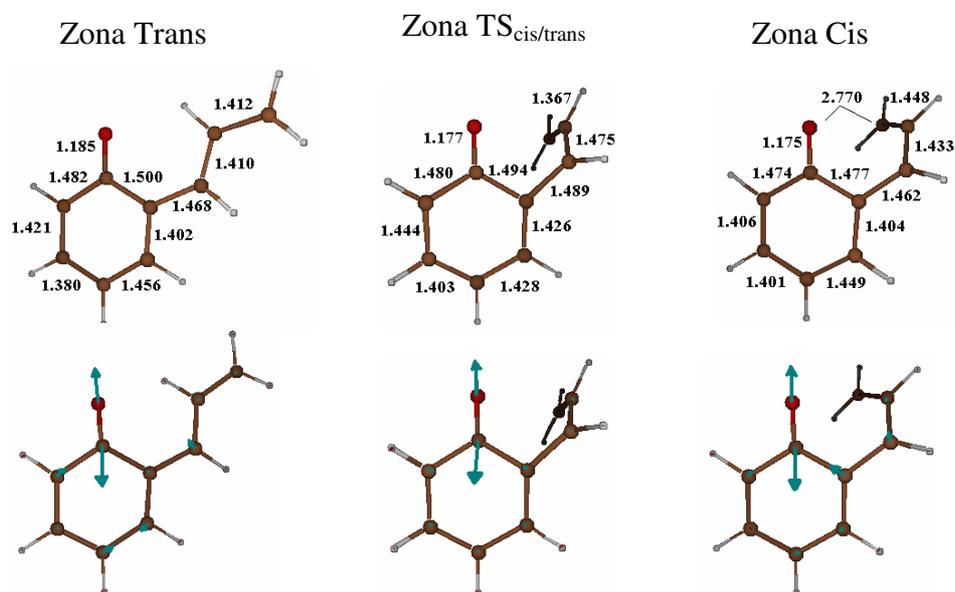


Figura 6.8 Geometrías de los mínimos localizados en la superficie de intersección cónica S_1/S_2 en la región de merocianina y coordenadas del espacio de bifurcación. Todas las distancias están expresadas en Å.

y la hipersuperficie de la intersección cónica tiene en este caso $(3N-7)$ dimensiones.

El hecho de que exista toda una hipersuperficie de intersección cónica S_1/S_2 a lo largo de toda la coordenada de isomerización cis/trans hace posible que la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ se pueda llevar a cabo en todo el rango de geometrías moleculares con diferentes ángulos diedros $C_6-C_7-C_8-C_9$. De este modo, sea quien sea el isómero mayoritario desde el cual se realice la excitación inicial, será posible poblar la superficie del estado S_1 . Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos por Bahr^{12c} mediante experimentos de fluorescencia de resolución temporal que confirman la existencia de al menos cuatro isómeros excitados diferentes en la estructura abierta con tiempos de vida de 15 ps, 45 ps, 120 ps y 2ns.

Estas intersecciones cónicas se han localizado a energías CASSCF bastante superiores a las de los mínimos de energía en las superficies de los estados excitados, por lo que a este nivel de cálculo parecen poco accesibles. Siguiendo la misma tónica que en los puntos críticos anteriormente calculados, la inclusión de la correlación dinámica mediante los cálculos CASPT2 estabiliza los estados excitados respecto al estado fundamental, haciendo las intersecciones cónicas más accesibles y conservando en gran medida la degeneración entre los estados S_1 y S_2 (ver Tabla 6.2). Este hecho no deja de ser sorprendente, ya que las geometrías de las intersecciones cónicas suelen ser bastante sensibles al cambio del método de cálculo. De hecho, los estados S_1 y S_2 se encuentran muy próximos en energía en la geometría de equilibrio S_2 -Trans, lo que hace pensar que el mínimo de la intersección cónica a nivel CASPT2 puede estar lejos del optimizado a nivel CASSCF. Por este motivo se ha calculado el perfil de energía a nivel CASPT2 para los estados S_1 y S_2 desde la geometría del isómero S_0 -Trans hasta la geometría de equilibrio S_2 -Trans, mediante interpolación de geometrías. Estos cálculos se han realizado con un promedio entre los estados S_1/S_2 de 0.5/0.5, por lo que las energías de los puntos extremos de este perfil, que se muestra en la Figura 6.9, no coinciden exactamente con los valores que se recogen en las Tablas 6.1 y 6.2, que están realizados con un promedio entre los estados $S_0/S_1/S_2$ de 0.33/0.33/0.33.

Los resultados que se recogen en esta figura muestran que en un punto muy cercano a la geometría de equilibrio S_2 -Trans, estos dos estados se encuentran prácticamente degenerados, por lo que es muy probable que la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ se produzca en esta zona de la superficie de energía potencial. Esto significa no sólo que no hace falta una energía extra para acceder a la intersección cónica, sino que esta CI se encuentra en el camino de relajación hacia el mínimo S_2 -Trans desde la zona de Franck-Condon. Este resultado se encuentra en concordancia con el hecho de que las especies abiertas de espiropiranos que se

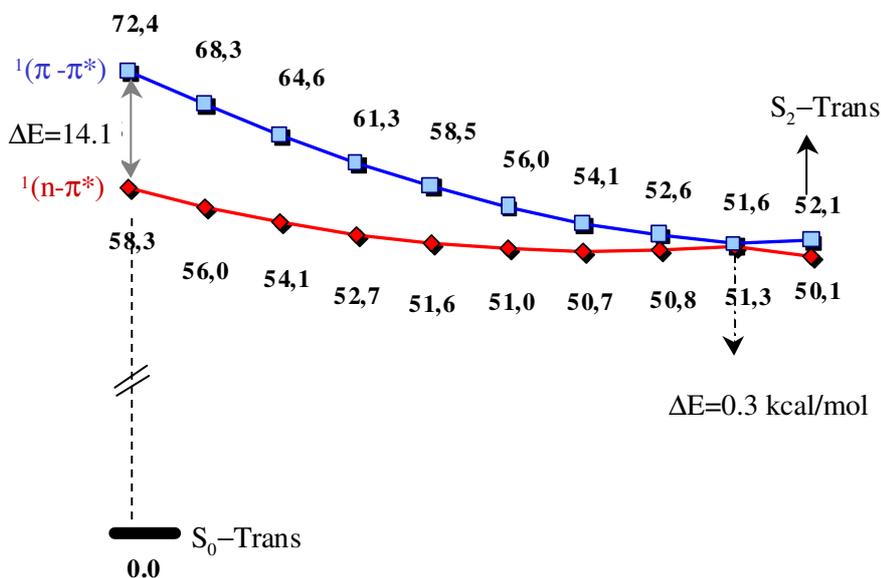


Figura 6.9 Perfil de energía para los estados S_1 y S_2 desde la zona de Franck-Condon en el isómero trans hasta el mínimo trans del estado S_2 obtenido mediante interpolación de geometrías a nivel CASSCF(12,11)/CASPT2/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S_1/S_2 . Todas las energías están en kcal/mol.

generan en la superficie del estado S_1 lo hacen de forma ultrarápida en unos 200 fs.^{12a}

Después de esta primera etapa de excitación al estado $S_2-(\pi-\pi^*)$ y decaimiento no radiativo a la superficie $S_1-(n-\pi^*)$, la segunda etapa de reacción tendrá lugar sobre esta última superficie. Es de esperar que la relajación desde el vértice del cono inferior de la intersección cónica, dirija al sistema hacia el mínimo S_1 -Trans. Desde aquí el sistema deberá superar una barrera de 10.3 kcal/mol (a nivel CASPT2) para acceder a la estructura S_1 -Cis que es la verdadera precursora de la forma cerrada SP. Se ha localizado un estado de transición en la superficie del estado S_1 asociado al cierre del anillo de benzopirano que se localiza sólo 2.3 kcal/mol a nivel CASSCF por encima del mínimo S_1 -Cis. En la Figura 6.10 se

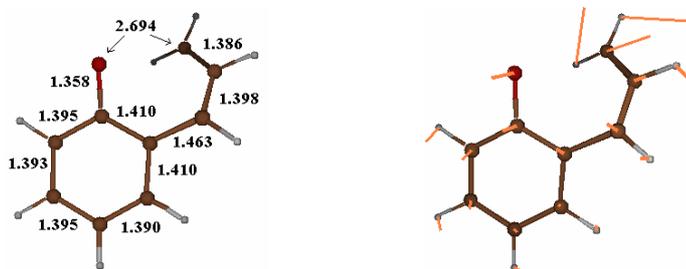


Figura 6.10 Geometría del estado de transición localizado en la superficie S_1 correspondiente al cierre del anillo y su vector de transición. Todas las distancias están expresadas en Å.

muestra la geometría de este estado de transición así como su vector de transición. El IRC calculado desde este estado de transición conduce en un sentido al mínimo S_1 -Cis, como era de esperar, y en el otro, a medida que la distancia O-C₉ disminuye para cerrar el anillo, hacia una intersección cónica entre los estados S_0 y S_1 . La geometría del mínimo de energía en la superficie de esta intersección cónica, optimizada a nivel CASSCF, se muestra en la Figura 6.11 junto con las coordenadas que configuran el espacio de bifurcación. La componente más importante de estas coordenadas está asociada al proceso de cierre y apertura del anillo de benzopirano. Además, esta estructura presenta una geometría intermedia a los isómeros cis-ME y SP, donde los átomos de C₉ y oxígeno se aproximan hasta 2.303 Å en disposición para formar enlace entre ellos, y a su vez se alarga la distancia de enlace C₁-O, por lo que se hace favorable la formación del enlace C₉-O. Este punto crítico coincide con el encontrado en el estudio del mecanismo de la apertura del benzopirano por Robb¹¹ y colaboradores. La explicación de la inversión de los estados S_0 y S_1 es clara: en el estado $^1(n-\pi^*)$ el orbital “n” del átomo de oxígeno de la estructura de merocianina queda monoocupado y por tanto disponible para crear el nuevo enlace σ que cierra el segundo anillo en el benzopirano. La configuración electrónica que correspondía al estado excitado en

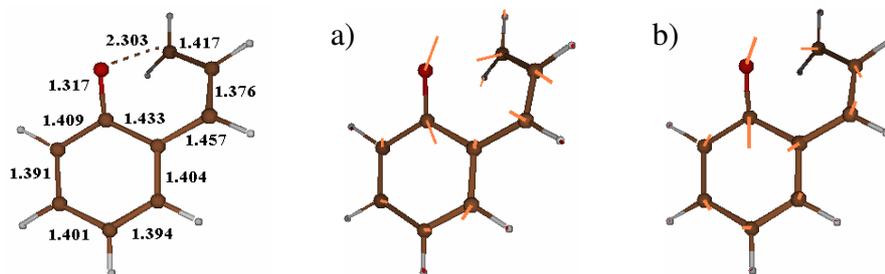


Figura 6.11 Geometría de la intersección cónica S_0/S_1 en la molécula de benzopirano y coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector de acoplamiento entre estados y b) vector de diferencia de gradiente. Todas las distancias están expresadas en Å.

el isómero abierto, corresponde a la configuración electrónica del estado fundamental del isómero cerrado.

Cuando las energías de los puntos críticos localizados en la superficie S_1 a nivel CASSCF se recalculan a nivel CASPT2, la topología que se encuentra es ligeramente diferente. La energía del estado de transición localizado a nivel CASSCF es, a nivel CASPT2, más baja que la del mínimo S_1 -Cis, lo que significa que este estado de transición ha desaparecido o cambiado de posición. Para resolver esta cuestión se ha calculado el perfil de energía a nivel CASPT2 para los estados S_0 y S_1 desde la estructura S_1 -Cis hasta la intersección cónica S_0/S_1 mediante interpolación de geometrías. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 6.12. Se puede observar que desde la geometría de equilibrio S_1 -Cis el sistema evoluciona en un proceso sin barrera hasta la intersección cónica S_0/S_1 donde se producirá el decaimiento a la superficie del estado fundamental. La geometría de esta intersección cónica a nivel CASPT2, no coincide con la optimizada a nivel CASSCF, pero se ha localizado un punto de degeneración de los estados S_0 y S_1 muy cerca de ella, unas 11.4 kcal/mol por debajo del mínimo S_1 -Cis. Esto significa que la evolución desde este mínimo hasta la intersección cónica S_0/S_1 será rápida y efectiva.

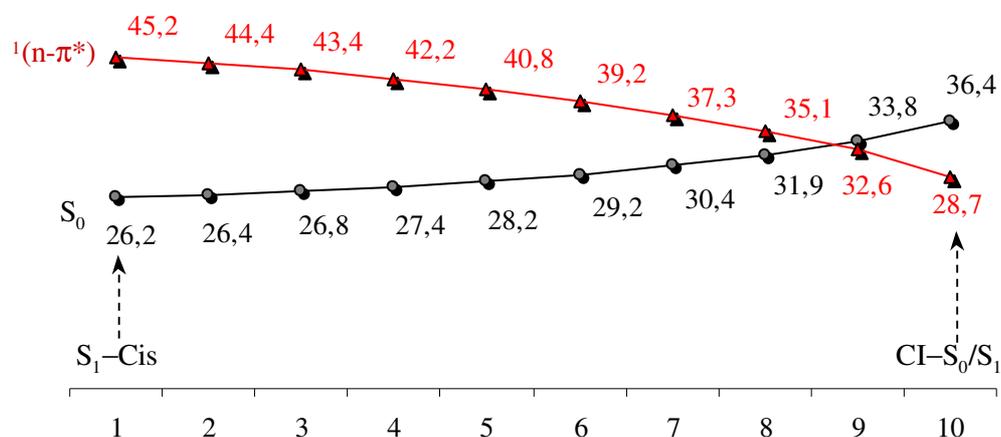


Figura 6.12 Perfil de energía para los estados S_0 y S_1 desde la estructura de equilibrio S_1 -Cis hasta la intersección cónica $CI-S_0/S_1$ obtenido mediante interpolación de geometrías a nivel CASSCF(12,11)/CASPT2/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S_0/S_1 . Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

Una vez se accede al canal de la intersección cónica S_0/S_1 el sistema decaerá a la superficie de energía potencial del estado fundamental desde donde puede llegar a la forma cerrada S_0 -SP o volver de nuevo a la forma abierta S_0 -Cis, que a su vez puede volver la forma S_0 -Trans más estable superando una barrera de únicamente 2.2 kcal/mol.

La conversión de la estructura abierta de merocianina a la estructura cerrada de benzopirano también se puede llevar a cabo de forma térmica. Se ha localizado un estado de transición en la superficie del estado fundamental que conecta las especies S_0 -Cis y S_0 -SP que se localiza a 24.9 kcal/mol a nivel CASSCF por encima del mínimo S_0 -Cis. La geometría de esta estructura y su vector de transición se muestran en la Figura 6.13. No obstante, a nivel CASPT2 la barrera asociada a este estado de transición disminuye drásticamente hasta 5.8 kcal/mol. El hecho de que a nivel CASPT2 el isómero cerrado SP se encuentre termodinámicamente muy favorecido respecto al isómero abierto cis (23.7 kcal/mol

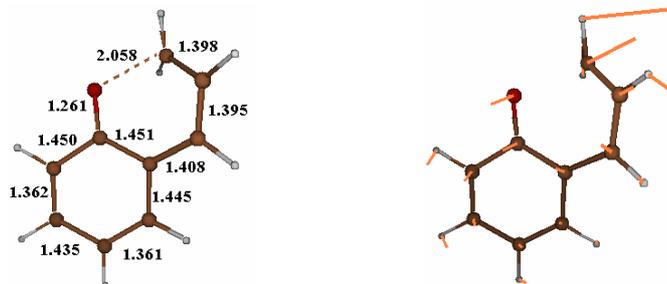


Figura 6.13 Geometría del estado de transición localizado en la superficie S_0 correspondiente al cierre del anillo y su vector de transición. Todas las distancias están expresadas en Å.

más estable) y que la barrera asociada al proceso inverso, $S_0\text{-SP} \rightarrow S_0\text{-Cis}$ sea de 35.7 kcal/mol, hace que el equilibrio se encuentre desplazado hacia la formación de la especie $S_0\text{-SP}$. Este resultado está de acuerdo con la evidencia experimental de que la forma abierta de merocianina evoluciona térmicamente a la forma cerrada de benzopirano en unos 20 s sin necesidad de aportar calor.^{12c}

Si se comparan las geometrías de los estados de transición localizados en las superficies de energía potencial S_0 y S_1 (Figuras 6.13 y 6.10 respectivamente) con la geometría de la intersección cónica S_0/S_1 (Figura 6.11) se puede apreciar que la principal diferencia entre ellos reside en la distancia entre los átomos C_9 y O que van a formar enlace. Mientras que en la estructura $S_1\text{-TS}_{\text{cerrar}}$ la distancia entre los átomos C_9 y O es de 2.694 Å, indicando que este estado de transición se localiza antes que la $CI\text{-}S_0/S_1$ (donde la distancia entre los átomos C_9 y O es de 2.303 Å) en el camino de reacción, en la estructura $S_0\text{-TS}_{\text{cerrar}}$ esta distancia es mucho más corta, de 2.058 Å, que la correspondiente a la $CI\text{-}S_0/S_1$, lo que indica que se encuentra más cercano a la estructura del isómero cerrado SP.

Un esquema de las superficies de energía potencial hasta aquí descritas se recoge en la Figura 6.14 donde se ha representado la coordenada de isomerización seguida de la coordenada asociada al cierre del anillo de merocianina en un

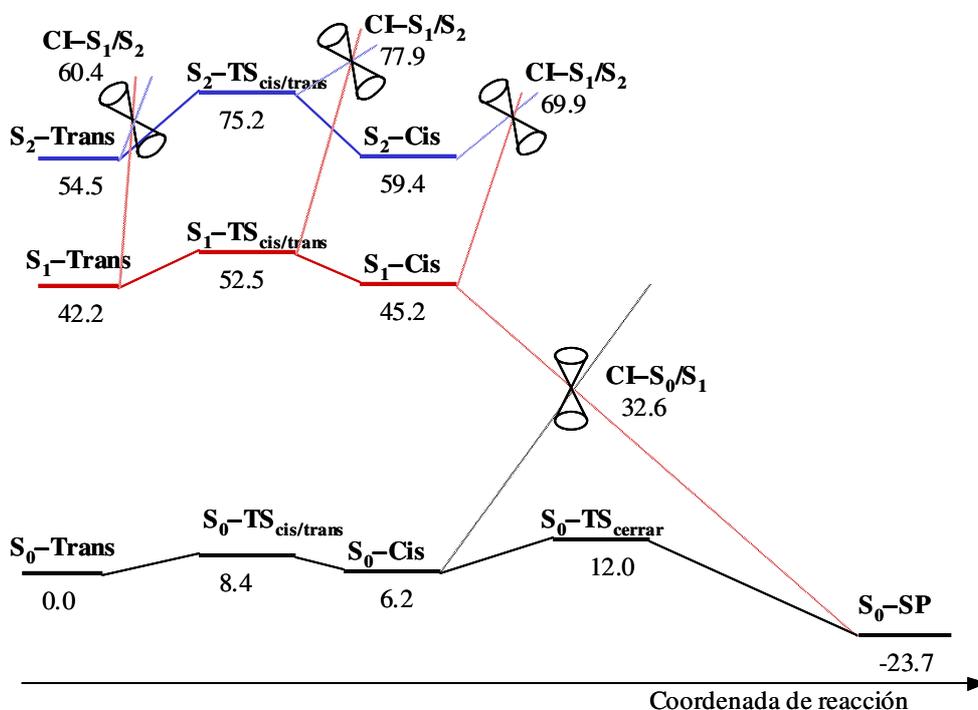


Figura 6.14 Perfiles esquemáticos de energía potencial para el proceso Trans–ME \leftrightarrow SP obtenido a nivel CASSCF(12,11)/CASPT2/6-31G*. Todas las energías están expresadas en kcal mol⁻¹.

esquema en dos dimensiones que representan la cronología de eventos que se suceden después de la excitación inicial. Una vez determinado el mecanismo de reacción térmico y fotoquímico que conduce al cierre del anillo de merocianina pasaremos a describir las estructuras localizadas asociadas al proceso de isomerización cis/trans así como del producto obtenido. En la Figura 6.15 se recogen las geometrías y las estructuras electrónicas VB correspondientes a los isómeros cis y trans de merocianina junto con el estado de transición que conecta estas estructuras, para cada uno de los estados electrónicos estudiados. En la Figura 6.16 se muestran los valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden, junto con los valores de la matriz de densidad monoeléctronica que se han

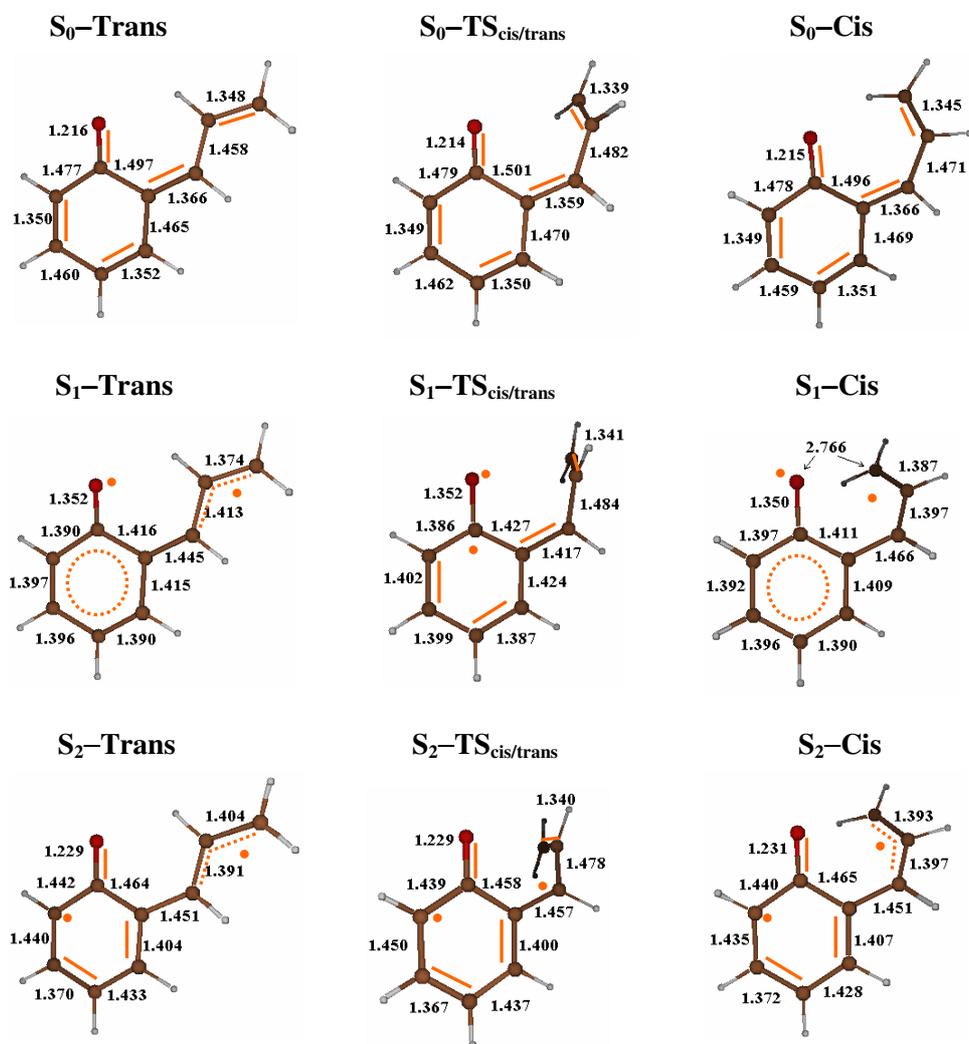


Figura 6.15 Geometrías y estructuras electrónicas VB (en naranja) correspondientes a los mínimos optimizados cis y trans junto con el estado de transición que conecta ambas estructuras en las superficies de los estados S_0 , S_1 y S_2 para la estructura de merocianina. Todas las distancias están expresadas en Å.

utilizado para determinar las anteriores estructuras VB. Del mismo modo, en la Figura 6.17 se presenta la geometría del isómero cerrado de benzopirano junto con

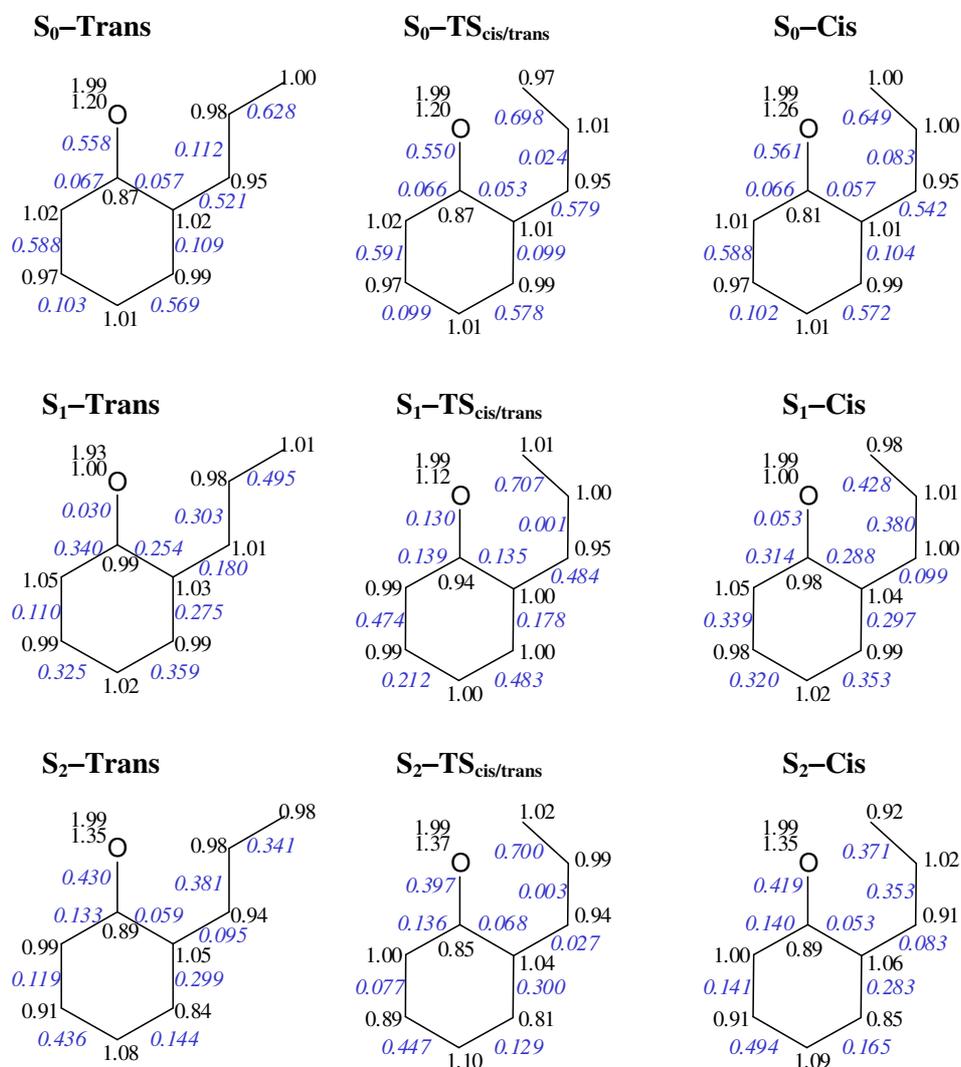


Figura 6.16 Valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en negro) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en azul y cursiva) de las estructuras involucradas en el proceso de isomerización cis/trans en las superficies de los estados S₀, S₁ y S₂ para la estructura de merocianina.

su estructura electrónica VB y los valores obtenidos para determinarla. Los dos isómeros abiertos cis y trans localizados en la superficie S₀, así como el estado de

transición que los conecta, presentan unas geometrías muy similares con los dobles enlaces C=C localizados entre C₂-C₃, C₄-C₅, C₆-C₇, y C₈-C₉, junto con una distancia de enlace C₁-O característica de un grupo carbonilo, si bien este enlace se encuentra ligeramente polarizado, ya que la densidad π electrónica total sobre el átomo de oxígeno de 3.19 (en trans-ME y TS_{cis/trans}) y 3.25 (en cis-ME) hace que este átomo posea una carga neta de -0.19 y -0.25 respectivamente. La carga positiva se localiza principalmente sobre C₁ con valores de +0.13 y +0.19 respectivamente. En contraposición, las estructuras cis y trans localizadas en la superficie del estado S₁ muestran una deslocalización de los dobles enlaces C=C en el anillo bencénico y un radical de tipo alilo entre los carbonos C₇-C₈-C₉. En cambio, el estado de transición que conecta estas dos estructuras muestra dobles enlaces C=C muy localizados, ya que ha perdido la aromaticidad del anillo bencénico, debido a que la rotación que se lleva a cabo rompe el enlace C₇-C₈, y hace que el acoplamiento entre estos dos átomos sea totalmente cero. Por otro lado, la distancia de enlace C₁-O en todas las estructuras localizadas en la superficie del estado S₁ se corresponde a un enlace simple, característico de un estado excitado de tipo (n- π^*).

Por último, las estructuras localizadas en la superficie del estado S₂, si bien muestran prácticamente las mismas características que las localizadas en la superficie del estado S₀, sitúan sus dobles enlaces C=C en posiciones diferentes. Además, estas estructuras se revelan como especies diradicalarias, con un electrón situado en el átomo C₂ y un fragmento tipo alilo en los carbonos C₇-C₈-C₉ en las estructuras de los mínimos cis y trans. El enlace C₁=O se encuentra también polarizado en estas estructuras, en mayor medida que en las estructuras localizadas en la superficie del estado fundamental, con una carga neta de -0.34 sobre el átomo de oxígeno y +0.11 sobre el C₁. La estructura del estado de transición en esta superficie, como en el estado S₁, el enlace π entre los carbonos C₇ y C₈ se rompe,

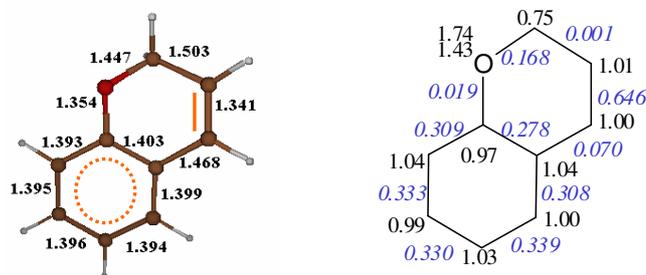


Figura 6.17 Geometría y estructura electrónica VB (en naranja) junto con los valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en negro) y de la matriz de densidad monoeléctronica (en azul y cursiva) de la forma cerrada de benzoespíropirano localizada en la superficie del estado S_0 , Todas las distancias están expresadas en Å.

localizándose un doble enlace totalmente formado entre los carbonos C_8 y C_9 , y un electrón desapareado en el carbono C_7 .

El isómero cerrado SP muestra una estructura tipo Kekulé en el anillo aromático y un doble enlace $C=C$ bien localizado entre los carbonos C_7 y C_8 . La elevada aromaticidad del anillo bencénico será el factor principal de la elevada estabilización de esta estructura.

Referencias

- ¹ (a) Feringa, B. L. (ed.) *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Darmstadt, 2001.
(b) *Photochromism: Memories and Switches*, guest editor Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683-1890.
(c) Willner, I; Rubin, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 367
(d) Horspool, W. M. (ed.), *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC press, Boca Raton, 1995.
(e) Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. (eds.) *Photochromism, Molecules and Systems in Studies in Organic Chemistry 40*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- ² (a) Bertelson, R. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *246*, 1.
(b) Desvergne, J. P.; Bouas-Laurent, H.; Deffieux, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *246*, 111.
(c) Schaffner, K.; Schmidt, R.; Brauer, H. D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *246*, 119.
(d) Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. (Eds.) *Photochromism and Systems* Elsevier, Amsterdam, 1990.
- ³ Fischer, E.; Hirshberg, Y. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4522.
- ⁴ (a) Kelly, J. M.; McArdle, C. B.; Maunder; M. J. de F. (Eds.) *Photochemistry and Polymeric Systems* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
(b) Perrott, C.; Pidgeon, K. J.; PCT, WO 96 18 927 (Chem. Abstr. 125: 93652).
(c) Crano, J. C.; Flood, T.; Knowles, D.; Kumar, A.; Gemert, B. V. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1395.
(d) Tschochner, R.; Ger. Offen DE 19,643,773 (Chem. Abstr. 128: 283583).
(e) Hou, L. S.; Schmidt, H. *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 435.

-
- (f) Scaudel, B.; Guerneur, C.; Sanchez, C.; Nakatani, K.; Delaire, V. J. *Mater. Chem.* **1997**, *7*, 61.
- (g) Yu, L. H.; Ming, Y. F.; Fan, M. G. *Sci. China Ser. B* **1995**, *25*, 799.
- (h) Hu, A. T.; Wang, W. H.; Lee, H. J. *J. Macromol. Sci. A: Pure Appl. Chem.* **1996**, *A33*, 803.
- (i) Wojtyk, J. T. C.; Kazmaier, P. M.; Buncel, E. *Chem. Commun.* **1998**, 1703.
- (j) Winkler, J. D.; Bowen, C. M.; Michelet, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3237.
- (k) Morrison, H. (Ed.), *Bioorganic Photochemistry. Biological Applications of Photochemical Switches*, vol. 2, Wiley, New York, 1993.
- (l) Willner, I.; Rubin, R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 367.
- (m) Hattori, S.; Japanese Patent 98,110,162 (Chem. Abstr. 128: 301912).
- (n) Chan, Y. P.; PCT, WO 97 10 241 (Chem. Abstr. 126: 310306).
- (o) Meng, J. B.; Li, X. L.; Wang, S. F.; Wang, Y. M.; Shi, Z. H.; Liu, J. Y.; Li, M. Z.; Chinese Patent 1,182,114 (Chem. Abstr. 132: 130063).
- (p) Khairutdinov, R. F.; Giertz, K.; Hurst, J. K.; Voloshina, E. N.; Voloshin, N. A.; Minkin, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12707.
- (q) Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 741.
- ⁵ (a) Tamai, N.; Miyasaka, H. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875 (y referencias en él).
- (b) Tamai, N.; Masuhara, H. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 189.
- (c) Ernsting, N. P.; Engeland, T. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5502.
- (d) Aramaki, S.; Atkinson, G. H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 181.
- (e) Wilkinson, F.; Worrall, D. R.; Hobley, J.; Jansen, L.; Williams, S. L.; Langley, A. J.; Matousek, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1331.
- (f) Fan, M.; Ming, Y.; Liang, Y.; Zhang, X.; Jin, S.; Yao, S.; Lin, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1387.

⁶ Salemi-Delvaux, C.; Luccioni-Houze, B.; Baillet, G.; Giusti, G.; Guglielmetti, R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *91*, 223.

⁷ Ernstring, N. P.; Arthen-Engeland, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5502.

⁸ (a) Hobley, J.; Malatesta, V.; Giroladini, W.; Stringo, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 53.

(b) Hobley, J.; Malatesta, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 57.

(c) Hobley, J.; Malatesta, Millini, R.; Montanari, L.; Parker, W. O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3259.

⁹ (a) Tyer, N. W., Jr.; Becker, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1289.

(b) Tyer, N. W., Jr.; Becker, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1295.

¹⁰ (a) Day, P. N.; Wang, Z.; Pachter, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9730.

(b) Becker, R. S.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5931.

(c) Becker, R. S.; Dolan, E.; Balke, D. E. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 239.

(d) Kolc, J.; Becker, R. S. *Photochem. Photobiol.* **1970**, *12*, 383.

(e) Edwards, L.; Kolc, J.; Becker, R. S. *Photochem. Photobiol.* **1971**, *13*, 423.

(f) Padwa, A.; Au, A.; Lee, G. A.; Owens, W. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1142.

(g) Zerbetto, F.; Monti, S.; Orlandi, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1984**, *80*, 1513.

(h) Lenoble, C.; Becker, R. S. *J. Photochem.* **1986**, *33*, 187.

(i) Van Gemert, B.; Bergomi, M.; Knowles, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *246*, 67.

(j) Pozzo, J.-L.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Lokshin, V.; Minkin, V. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1649.

(k) Aldoshin, S.; Chuev, I.; Utenyshev, A.; Filipenko, O.; Pozzo, J.-L.; Lokshin, V.; Guglielmetti, R. *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 1834.

(l) Luccioni-Houze, B.; Campredon, M.; Guglielmetti, R.; Giusti, G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *297*, 161.

(m) Ottavi, G.; Favaro, G.; Malatesta, V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, *115*, 123.

(n) Pozzo, J.-L.; Lokshin, V.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Dubest, R.; Aubard, J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, *114*, 185.

(o) Van Gemert, B. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Crano, J. C., Guglielmetti, R. J., Eds.; Plenum Press: New York, 1999; Vol. 1, Chapter 3.

¹¹ Celani, P.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10815-10820.

¹² (a) Hopley, J.; Bletz, M.; Asahi, T.; Fukumura, H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2265–2270.

(b) Chibisov, A.; Görner, H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4305–4312.

(c) Bahr, J. L.; Kodis, G.; Garza, L.; Lin, S.; Moore, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7124–7133.

¹³ Wojtyk, J. T. C.; Kazmaier, P. M.; Buncel, E. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2547-2551.

Mecanismo de ciclación fotocromica en benzopiranos

PARTE III

Conclusiones

7. Conclusiones

En este capítulo se recopilan las principales conclusiones que se pueden extraer sobre el mecanismo por el que transcurren las diferentes transposiciones térmicas y fotoquímicas en biciclo[3.1.0]hexenonas y derivados así como de la naturaleza electrónica de los intermedios de reacción que se obtienen. También se recogen las conclusiones extraídas del estudio de diferentes sistemas π donor-aceptor que exhiben fluorescencia dual, y del mecanismo de cierre en sistemas fotocromicos del tipo espiropirano.

a) Del estudio realizado sobre el mecanismo de transposición fotoquímica de la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona a fenol, se ha comprobado que el estado excitado triplete por el que se produce tanto la ruptura interna como la ruptura externa del anillo de ciclopropano es siempre de tipo ($\pi-\pi^*$). La transposición a través de la superficie de energía potencial del estado T_1 , tiene lugar en tres etapas de reacción. Inicialmente se produce la ruptura del enlace interno C-C del anillo de ciclopropano en un proceso apenas sin barrera que conduce a la formación del intermedio 4,6-dehidro-2-ciclohexenona. No obstante, se ha localizado un punto de cruce de mínima energía entre los estados S_0/T_1 en donde muy probablemente se puede producir el cambio de superficie de T_1 a S_0 mediante un ISC. Desde este intermedio, ya en su estado fundamental, la siguiente etapa transcurre a través de una migración-1,2 de hidrógeno para dar lugar a la molécula de 2,4-ciclohexadienona que en la tercera etapa de reacción tautomeriza a fenol.

b) Si bien la ruptura del enlace interno en esta molécula está más favorecida que la ruptura externa, el tipo y número de sustituyentes en C_3 y C_5 pueden favorecer un tipo de reacción u otra, aunque no modifican la posición relativa de los estados excitados involucrados en la reacción fotoquímica. De este modo, se ha

Conclusiones

comprobado que sustituyentes tipo alcoxi en C₃ favorecen la ruptura del enlace interno de ciclopropano, obteniéndose mayoritariamente el producto fenólico. Por el contrario, sustituyentes vinílicos en C₅ protegen la ruptura del enlace interno, concediendo preferencia a la ruptura del enlace externo del anillo de ciclopropano que conduce a la formación de los isómeros endo/exo del reactivo. En ambos casos, los resultados obtenidos se ajustan a las observaciones experimentales.

c) En este estudio se ha demostrado que el mecanismo para la interconversión directa entre las moléculas de 2,4-ciclohexadienona y 2,5-ciclohexadienona postulado por Zhu y Bozzelli, es en realidad un mecanismo que implica dos etapas de reacción. Además, esta interconversión se llevará a cabo mediante un mecanismo en dos etapas diferente al anterior, para el que la mayor barrera de energía es aproximadamente la mitad de la del mecanismo en dos etapas comentado inicialmente.

d) La correcta determinación de la entalpía de disociación del enlace O–H en la molécula de fenol requiere de un nivel elevado de teoría. El resultado más próximo al valor experimental recomendado se consigue utilizando un conjunto de funciones de base lo suficientemente grande como para minimizar el error de superposición de base, como es el caso de la Aug-cc-pVTZ. Además, es necesario la inclusión de la correlación dinámica mediante el método CASPT2 utilizando una función de onda CASSCF(10,9) y el operador de Fock G2 en la construcción del Hamiltoniano de orden cero, para una descripción precisa de cada uno de los fragmentos de la molécula.

e) Por primera vez se ha localizado el intermedio zwitteriónico procedente de la transposición de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas a 2,4-ciclohexadienonas mediante la utilización de cálculos *ab initio* en combinación con un modelo que describe el

medio de reacción. Se ha demostrado que la existencia de este intermedio es únicamente posible cuando se lleva a cabo la reacción en un disolvente polar que estabilice dicha estructura. Sin embargo, para que este intermedio zwitteriónico sea más estable que el intermedio diradical, es también necesaria la presencia de un sustituyente electrónicamente rico, como por ejemplo un grupo fenilo en C₅. Este hecho puede explicar el repetido apoyo de muchos grupos experimentales a la hipótesis del intermedio zwitteriónico, en la mayor parte de los trabajos experimentales en los que la existencia del intermedio de reacción zwitteriónico parece indudable, las biciclo[3.1.0]hexenonas estudiadas poseían derivados fenílicos u otros sustituyentes con fuerte carácter de donores π en la posición C₅. El desacuerdo entre otros estudios teóricos previos y las evidencias experimentales puede provenir de las simplificaciones introducidas en el estudio teórico mediante el uso de modelos, necesarios para proporcionar al sistema un tamaño tratable desde el punto de vista computacional, lo que a menudo implica el estudio en fase gas y la ausencia de sustituyentes en la molécula.

f) El estudio realizado sobre el mecanismo de reacciones de transferencia de carga intramolecular que se producen en moléculas con grupos π donor-aceptor unidos mediante un simple enlace, ha logrado por primera vez caracterizar de forma precisa el canal de conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$, así como el camino de equilibración adiabático entre los estados LE y ICT a través de la superficie S_1 , junto con la naturaleza electrónica de las especies ICT, en la familia de 4-aminobenzonitrilos. El nivel de cálculo utilizado ha permitido la descripción de ambos estados con un buen nivel de confianza, gracias a la inclusión de los efectos de la correlación dinámica combinados con optimizaciones de geometrías, así como la inclusión del medio de reacción en el estudio de estos estados excitados. En las moléculas de ABN y DMABN, tras la excitación inicial al estado S_2 , el sistema se relaja rápidamente hasta un mínimo poco profundo, S_2 -(P)ICT, desde

Conclusiones

donde puede alcanzar el mínimo en la superficie de intersección cónica S_1/S_2 en un proceso casi sin barrera. Se ha caracterizado la prolongada hiperlínea de intersección cónica (*seam*) entre las superficies S_1 y S_2 . Las dos coordenadas que abandonan la degeneración implican principalmente deformaciones del esqueleto, que no incluyen la torsión ni la piramidalización del grupo amino, por lo que la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ puede suceder de forma ultrarrápida desde cualquier lugar a lo largo de todo el *seam* del cruce, es decir, a cualquier ángulo de torsión del grupo amino, y por consiguiente puede conducir a la formación simultánea de las especies emisoras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT. Seguidamente, tiene lugar una equilibración adiabática entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT de forma que la población final de los dos estados dependerá sobre todo de la estabilidad relativa entre ellos así como de las barreras energéticas, por lo que son estos factores los que en último término controlan la fluorescencia dual. En la molécula de ABN, el equilibrio se encuentra desplazado a favor de la especie S_1 -LE, incluso en disolventes altamente polares, por lo que únicamente se observa la banda normal en el espectro de fluorescencia. Por el contrario, en la molécula de DMABN, el equilibrio se encuentra desplazado a favor de la especie S_1 -(T)ICT en un medio de reacción polar, por lo que la población de esta especie se refleja en el espectro de fluorescencia por la aparición de la banda anómala.

g) En el caso de sistemas rígidos donde la rotación a través del enlace amino está impedida, como en la molécula de FPP, las especies responsables de la emisión de fluorescencia dual son planas. Se han localizado las especies ICT de naturaleza quinoidal y anti-quinoidal en el anillo bencénico y se ha mostrado el efecto que produce un medio polar en la estabilización relativa de estas especies, dando lugar a un cambio cualitativo en la posición relativa de estas especies: la especie AQ-(P)ICT que en fase gas se localiza en la superficie S_2 , se estabiliza de

tal manera que se convierte en un mínimo localizado en la superficie S_1 desde donde se puede emitir radiativamente. La especie Q-(P)ICT también se estabiliza gracias al disolvente polar, por lo que resulta una especie competitiva desde donde también se puede producir la emisión que da lugar a la banda anómala en el espectro de fluorescencia. Se han localizado unas barreras energéticas muy pequeñas que conectan las especies LE, AQ-(P)ICT y Q-(P)ICT, por lo que todas ellas pueden ser pobladas. En contraposición con la hipótesis de Zachariasse, los resultados obtenidos muestran que inicialmente se forma una de las especies ICT, que será la precursora del estado emisor LE. No obstante, la población de este mínimo será muy rápida ya que ambas especies son termodinámicamente equivalentes y la barrera que conecta este proceso es muy pequeña. De acuerdo con la interpretación realizada por Haas del espectro de fluorescencia de la molécula de N-fenilpirrol, nuestros resultados indican que la banda de fluorescencia anómala debe estar compuesta por la emisión procedente de ambos mínimos ICT.

h) En las moléculas estudiadas pertenecientes a la familia de 4-aminopirimidinas, los sustituyentes modifican también la energía relativa entre las especies LE y ICT. La eficiencia del proceso $LE \rightarrow ICT$ en la molécula de DMA5MPD está relacionada con la repulsión estérica producida por la inclusión del grupo metil en posición *orto* al grupo donador, ya que produce una pre-rotación a través del enlace amino, por lo que disminuye la barrera asociada a este proceso, en comparación con otros sistemas coplanares como es el caso de la molécula de APD, de forma que un medio altamente polar puede producir una supresión de dicha barrera. Este hecho justifica la ausencia de la banda de emisión procedente del estado LE en el espectro de fluorescencia de la molécula de DMA5MPD. La presencia de heteroátomos en el anillo aromático hace que la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ en estos sistemas se lleve a cabo mediante dos canales de desactivación

Conclusiones

consecutivos, donde intervienen dos estados LE diferentes, uno de tipo ($\pi-\pi^*$) y otro de tipo ($n-\pi^*$).

i) El estudio realizado en los isómeros cis y trans de la estructura de merocianina ha permitido establecer el mecanismo de la reacción fotoquímica que conduce a la formación de la estructura cerrada de benzopirano. Se ha mostrado que existe una hipersuperficie de intersección cónica S_1/S_2 a lo largo de toda la coordenada de isomerización cis/trans que hace posible la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ en un amplio rango de geometrías moleculares con diferentes ángulos diedros, de modo que sea quien sea el isómero mayoritario desde el cual se realice la excitación inicial, será posible poblar la superficie del estado S_1 desde donde evoluciona la reacción fotoquímica. En el caso en que la reacción se inicie desde el isómero trans de merocianina, tras la población del estado S_1 en su forma trans el sistema evoluciona a través de un estado de transición hacia el isómero cis, que es el precursor de la forma cerrada de benzopirano y desde aquí continúa hasta una intersección cónica entre los estados S_0 y S_1 en un proceso sin barrera. Una vez en la superficie del estado fundamental, el sistema puede evolucionar por un camino de reacción para dar lugar a la forma cerrada de benzopirano o bien se puede llegar de nuevo a los isómeros abiertos de merocianina, si bien la estructura de benzopirano está más favorecida que la estructura de merocianina tanto termodinámica como cinéticamente.

Lista de abreviaciones y símbolos

A	Aceptor
ABN	p-aminobenzonitrilo
AQ	Anti-Quinoidal
APD	4-aminopirimidina
BDE	Bond Dissociation Enthalpy
BSSE	Basis Set Superposition Error
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field
CASPT2	Complete Active Space Second-order Perturbation Theory
CC2	Coupled-Cluster Singles and Doubles
CI	Conical Intersection
CI	Configuration Interaction
CT	Charge Transfer
D	Donor
DFT	Density Functional Theory
DMABN	4-(dimetilamino)benzonitrilo
DMA5MPD	4-(dimetilamino)-5-metil-pirimidina
E	Energía
f	fuerza del oscilador
FC	Franck-Condon
FPP	Fluoraceno
ICT	Intramolecular Charge Transfer
IC	Internal Conversion
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
IRD	Initial Relaxation Direction
ISC	InterSystem Crossing
HF	Hartree-Fock

L_a, L_b	Estados excitados en sistemas π con $(4N + 2)$ electrones
LE	Locally Excited
ME	Merocianina
MM	Molecular Mechanics
MP2	Second-order Moller-Plesset perturbation theory
MRCI	MultiReference Configuration Interaction
MCSCF	MultiConfigurational Self-Consistent Field
P	Matriz de densidad de intercambio de espín
PES	Potential Energy Surface
PICT	Planar Intramolecular Charge Transfer
PCM	Polarizable Continuum Model
Q	Quinoidal
QM	Quantum Mechanics
RASSCF	Restricted Active Space Self-Consistent Field
RAS1, 2, 3	Restricted Active Space 1, 2, 3
RICT	Rehibridized Intramolecular Charge Transfer
RHF	Restricted Hartree-Fock
ROHF	Restricted Open-shell Hartree-Fock
SCF	Self-Consistent Field
SOC	Spin-orbit coupling
SP	Spiropyran
$S_0, S_1 \dots$	Estados electrónicos singletes
$T_1, T_2 \dots$	Estados electrónicos tripletes
TDM	Transition Dipole Moment
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
UV	ultravioleta
VB	Valence Bond

WICT	Wagged Intramolecular Charge Transfer
X_1, X_2	vector de acoplamiento entre estados <i>derivative coupling vector</i> y vector de diferencia de gradiente <i>gradient difference vector</i> que configuran el espacio de bifurcación
X_3, \dots, X_n	coordenadas del espacio de intersección
ZPVE	Zero Point Vibrational Energy
μ	momento dipolar

Lista de Publicaciones

Autores: Gomez, I.; Olivella, S.; Reguero, M.; Riera, A.; Sole, A.

Título: Thermal and Photochemical Rearrangement of Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one to the Ketonic Tautomer of Phenol. Computational Evidence for the Formation of a Diradical Rather than a Zwitterionic Intermediate.

Revista: *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15375-15384.

Autores: Gomez, I.; Reguero, M.

Título: Substituent and solvent influence on the nature of the oxyallyl intermediate in the rearrangement of bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ones.

Revista: *Mol. Phys.* **2005**, accepted.

Autores: Gomez, I.; Reguero, M.

Título: Substituents Influence on the Competitive Photochemical Reactions of Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one. A CASSCF/CASPT2 Study.

Revista: *In preparation*

Autores: Gomez, I.; Rodriguez, E.; Reguero, M.

Título: A CASSCF/CASPT2 Study of the Tautomerism, Isomerization and Disociation Reactions of Phenol. Evidence of a Two Step Mechanism for their Isomers Interconversion.

Revista: *In preparation*

Autores: Gomez, I.; Reguero, M.; Boggio-Pasqua, M.; Robb, M.

Título: Intramolecular Charge Transfer in 4-aminobenzonitriles does not necessarily need the Twist.

Revista: *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7119-7129.

Autores: Gomez, I.; Reguero, M.; Robb, M.

Título: CASSCF Study on the LE \leftrightarrow ICT equilibrium in a Polar Medium on ABN and DMABN molecules.

Revista: *In preparation*

Autores: Gomez, I.; Reguero, M.; Robb, M. A.

Título: Solvent Influence on the Dual Fluorescence Mechanism in Fluorazene rigid system. Evidence of two competitive Charge Transfer States.

Revista: *In preparation*

Autores: Gomez, I.; Reguero, M.; Robb, M.

Título: Intramolecular Charge Transfer in 4-(dialkylamino)pyrimidines. Influence of the ($n-\pi^*$) State on the Non Radiative Desactivation.

Revista: *In preparation*

Autores: Gomez, I.; Reguero, M.; Robb, M.

Título: *Ab Initio* Study of the Thermal and Photochemical Ring-Closure Mechanism on Merocyanine Compounds.

Revista: *In preparation*

Autores: Gomez, I.; Reguero, M.; Cossi, M.

Título: Solvent Influence on the Photochromism Benzospirooxazine Compounds. An *Ab Initio* Study.

Revista: *In preparation*

Agradecimientos

En primer lugar quisiera expresar mi más sincera admiración y mi más profundo agradecimiento a la directora de esta Tesis, la Dra. M^a del Mar Reguero. Además de ser una gran directora de Tesis, ha sido capaz de transmitirme su entusiasmo por la fotoquímica y los mecanismos de reacción. Deseo agradecerle también la confianza que ha depositado en mi y el apoyo que de ella he recibido en cada uno de los proyectos realizados. Quisiera destacar especialmente el trato recibido por su parte y el cariño y comprensión mostrados en todo momento. Realmente creo que después de todos estos años, además de esta Tesis, hemos conseguido crear una buena amistad. Gracias Mar.

Un trabajo como el que aquí se presenta, siempre es el resultado conjunto de esfuerzos individuales, institucionales y comunitarios. Por ello quiero agradecer a los profesores y doctores del Grupo de Química Quántica: Rosa Caballol, Josep Manel Ricart, Josep Maria Poblet, Anna Clotet, Carles Bo, Joan Igual, Coen de Graaf, Jordi Carbó y Antoni Rodríguez, así como a la Universitat Rovira i Virgili, la oportunidad que me brindaron para introducirme en el mundo de la investigación.

También querría dar las gracias al equipo de informáticos, José Ortiz, Elisenda Mas y Joan Iglesias, por su paciencia y su disposición a solucionar cualquier problema técnico, que la verdad es que no han sido pocos.

I would like to thank Professor Michael A. Robb for giving me the opportunity of working in his group and for the extended e-mail discussions we have had during all these years. Thanks to him I have learned a lot about conical intersections and I have also improved my English.

A todas las personas que han decidido hacer la Tesis en el grupo, Gerard, Jorge, Susana, Benjamí, Nuria, David y Yannick. A ellos les deseo mucha suerte y que disfruten tanto como yo lo he hecho. También a los que ya no están, o bien

están a punto de finalizar, Elena, Esther, Xavi, Paco, Anaval, Campa, Elias, Alfred, Jose, Jesús y Dani.

A la familia y amigos quiero darles las gracias por haber estado a mi lado en todo momento respetando mi decisión. En especial a mis padres que me han animado a seguir adelante durante todos estos años. También quiero dar las gracias a Ana y Esther, mis eternas amigas, con quien he compartido tantas cosas dentro y fuera de la Universidad.

Finalmente a Enric, quiero agradecerle la comprensión y paciencia mostradas durante todos estos años. Él es mi mejor amigo, mi marido y quien mejor me conoce y sabe lo importante que ha sido para mí el llevar a cabo este proyecto. Muchas de las horas aquí invertidas se las he robado a él y a pesar de ello me ha prestado siempre el apoyo y cariño necesarios que sólo una gran persona puede dar.

