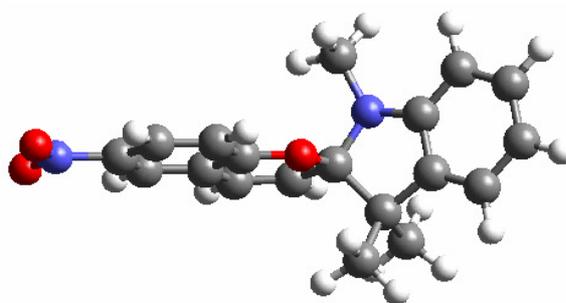


Capítulo 6

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.

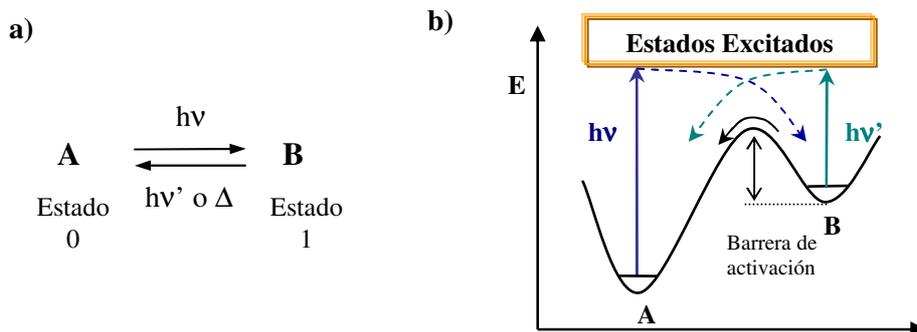


Figura 6.1 Representación esquemática de un sistema fotocromico (a) y de su perfil de energía (b)

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 ($\lambda = 500–700$ 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).

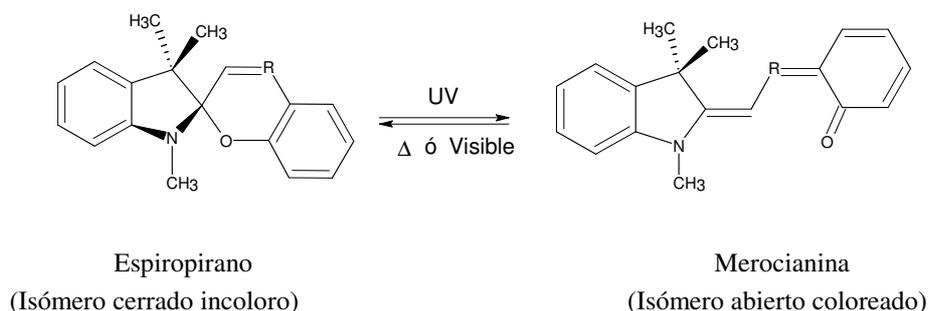


Figura 6.2 Fotocromismo experimentado por espiropiranos (R = CH) y espirooxazinas (R = N).

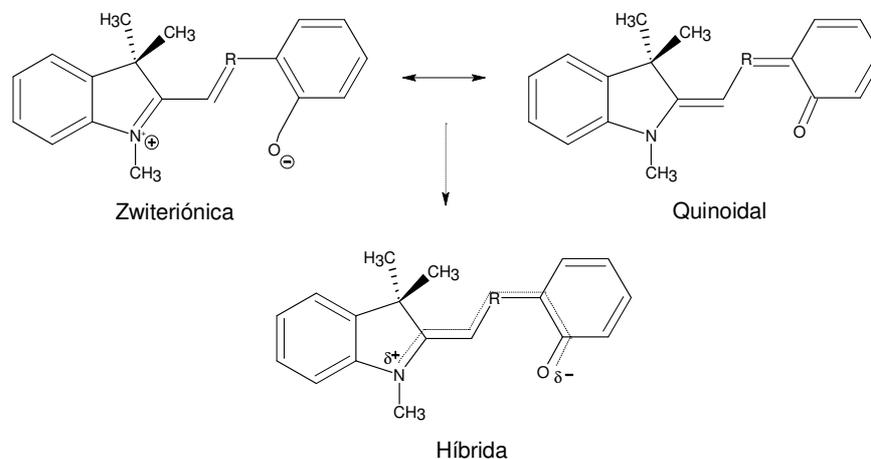


Figura 6.3 Estructuras resonantes de una forma de *trans*-merocianina en espiropiranos ($\text{R} = \text{CH}$) y espirooxazinas ($\text{R} = \text{N}$).

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 $\text{C}=\text{C}$, 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

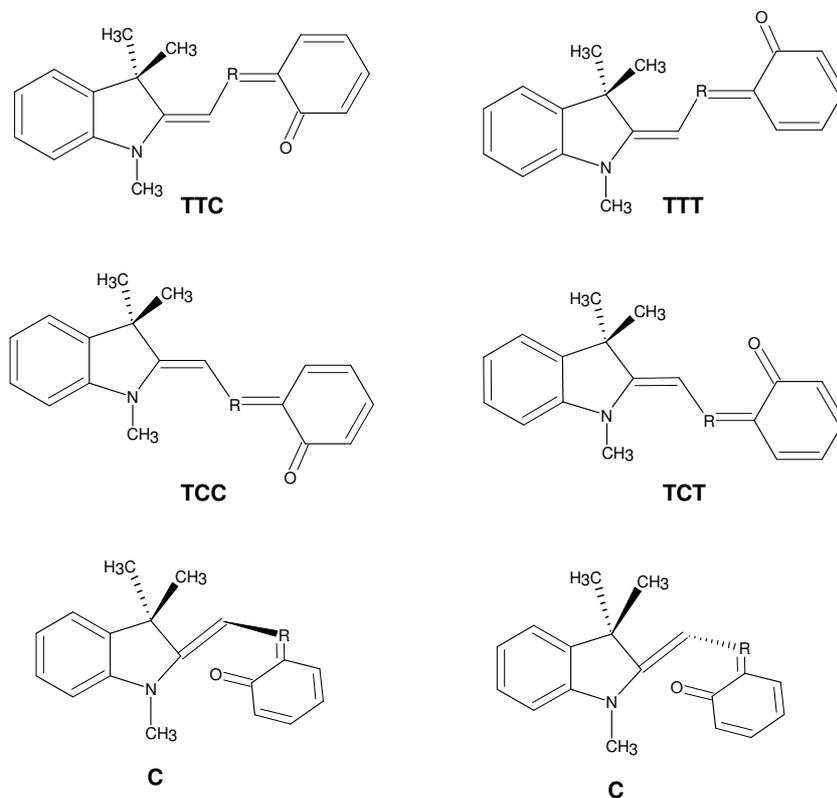


Figura 6.4 Estructuras resonantes de merocianina en espiropiranos ($R = CH$) y espirooxazinas ($R = N$). Nomenclatura de los isómeros según la referencia [8].

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.

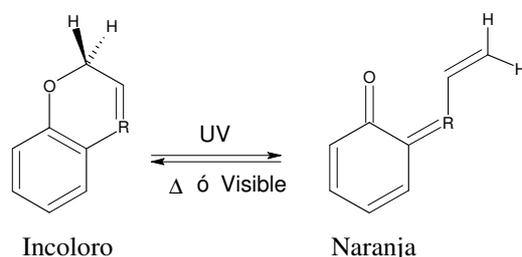


Figura 6.5 Equilibrio fotocromico entre las formas cerrada y abierta de los 2H-benzopiranos (R=CH) y 2H-benzooxazinas (R=N).

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

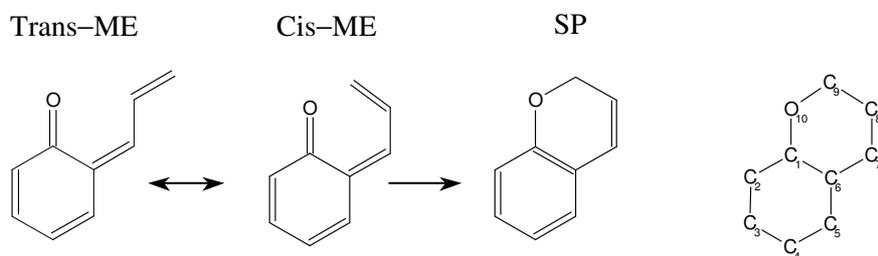


Figura 6.6 Estructura de los isómeros de benzoespíropirano estudiados, nomenclatura y numeración de cada uno de los átomos.

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

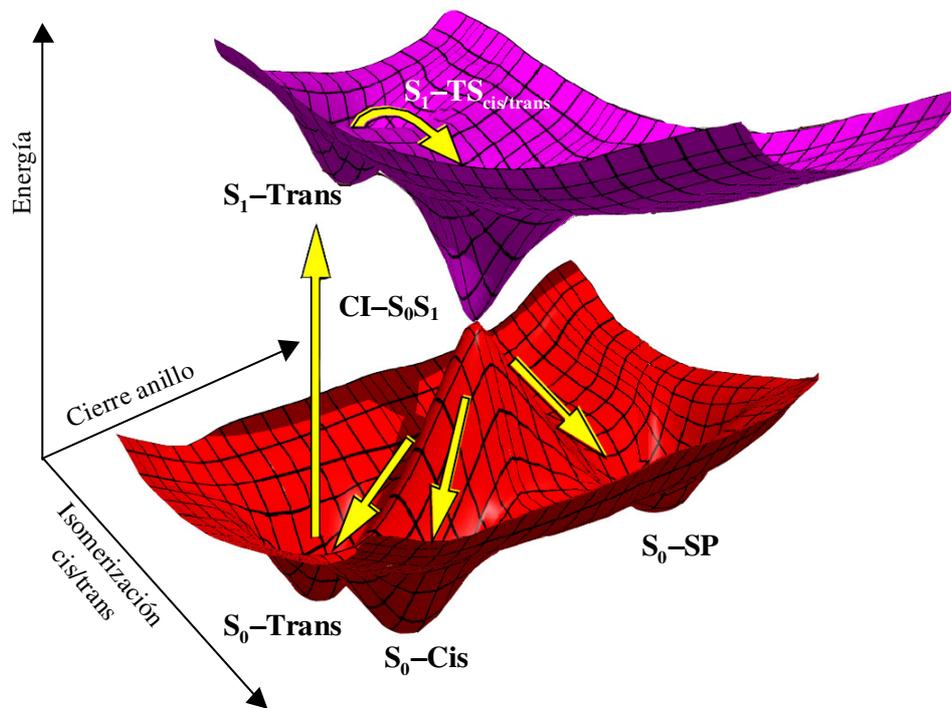


Figura 6.7 Representación esquemática de la intersección cónica entre los estados S_0 y S_1 en el espacio de las dos coordenadas implicadas en la reacción $ME \rightarrow SP$, la coordenada de isomerización cis/trans y la de cierre/apertura del anillo.

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)

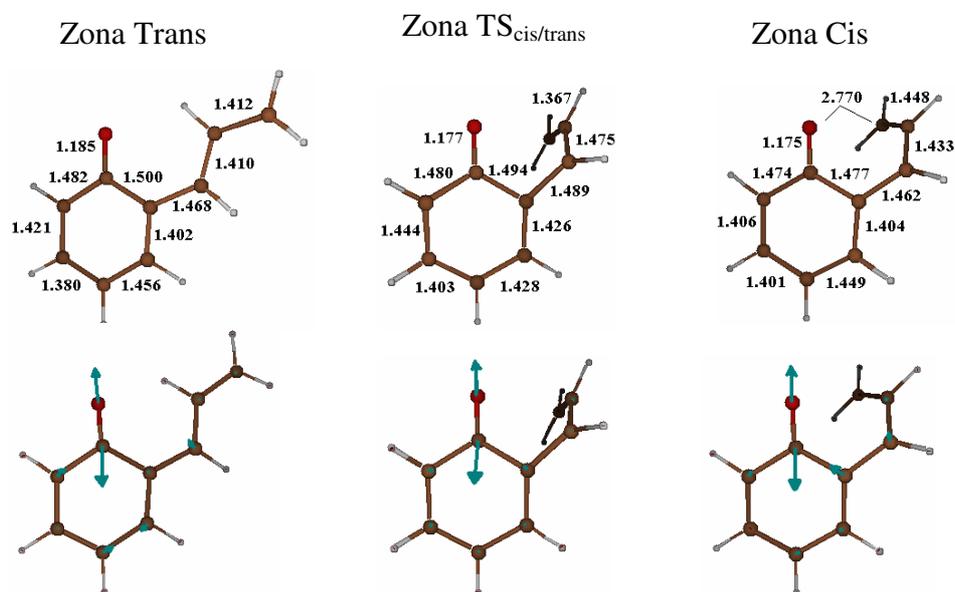


Figura 6.8 Geometrías de los mínimos localizados en la superficie de intersección cónica S_1/S_2 en la región de merocianina y coordenadas del espacio de bifurcación. Todas las distancias están expresadas en Å.

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

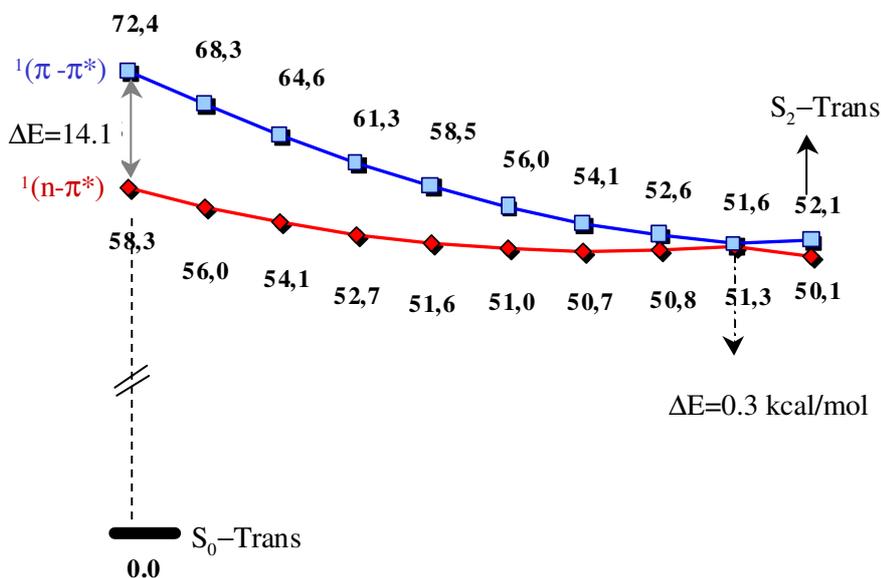


Figura 6.9 Perfil de energía para los estados S_1 y S_2 desde la zona de Franck-Condon en el isómero trans hasta el mínimo trans del estado S_2 obtenido mediante interpolación de geometrías a nivel CASSCF(12,11)/CASPT2/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S_1/S_2 . Todas las 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

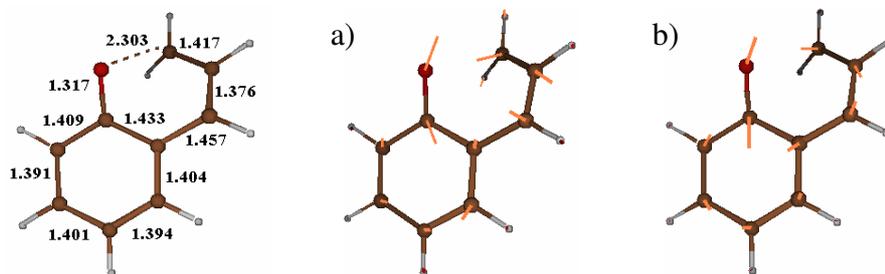


Figura 6.11 Geometría de la intersección cónica S_0/S_1 en la molécula de benzopirano y coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector de acoplamiento entre estados y b) vector de diferencia de gradiente. Todas las distancias están expresadas en Å.

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.

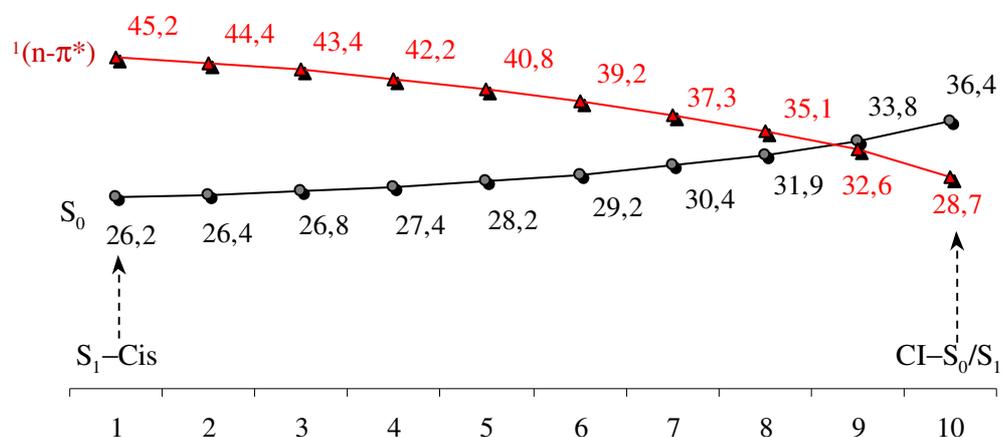


Figura 6.12 Perfil de energía para los estados S_0 y S_1 desde la estructura de equilibrio S_1 -Cis hasta la intersección cónica $CI-S_0/S_1$ obtenido mediante interpolación de geometrías a nivel CASSCF(12,11)/CASPT2/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S_0/S_1 . Todas las 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

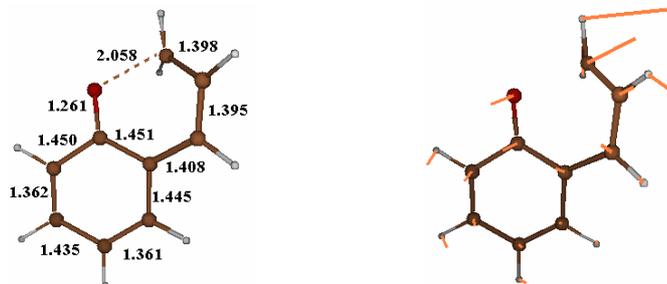


Figura 6.13 Geometría del estado de transición localizado en la superficie S_0 correspondiente al cierre del anillo y su vector de transición. Todas las distancias están expresadas en Å.

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

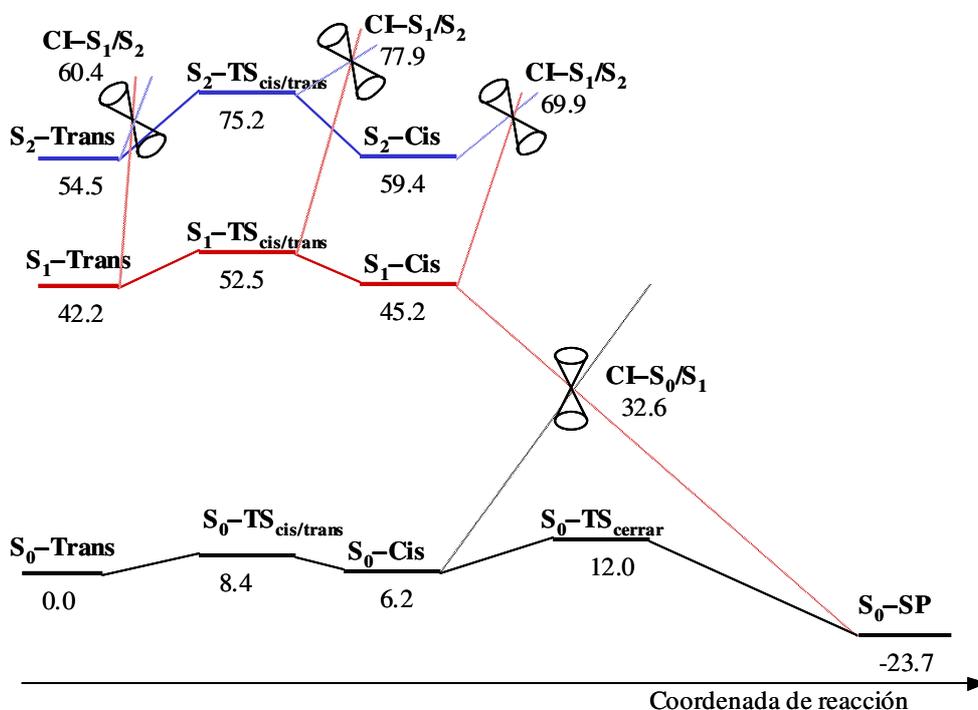


Figura 6.14 Perfiles esquemáticos de energía potencial para el proceso Trans–ME \leftrightarrow SP obtenido a nivel CASSCF(12,11)/CASPT2/6-31G*. Todas las energías están expresadas en kcal mol⁻¹.

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

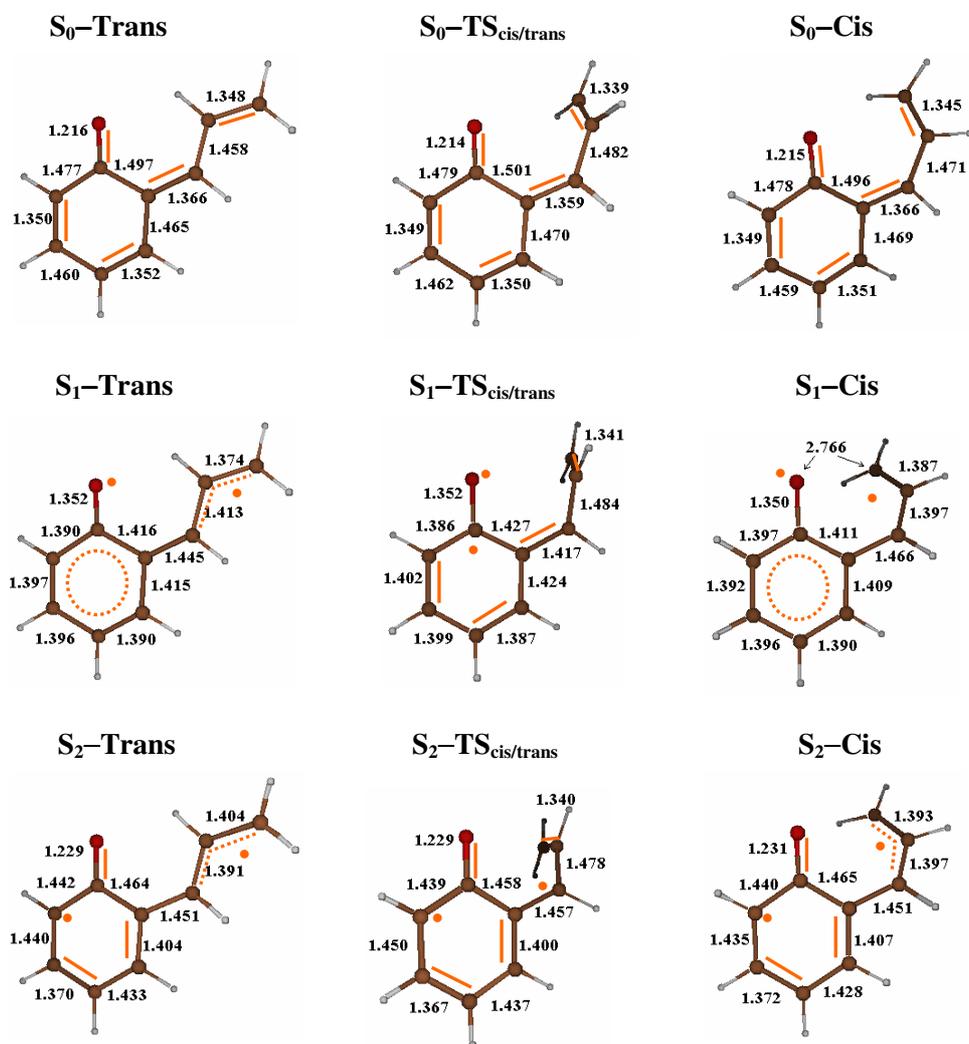


Figura 6.15 Geometrías y estructuras electrónicas VB (en naranja) correspondientes a los mínimos optimizados cis y trans junto con el estado de transición que conecta ambas estructuras en las superficies de los estados S₀, S₁ y S₂ para la estructura de merocianina. Todas las distancias están expresadas 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

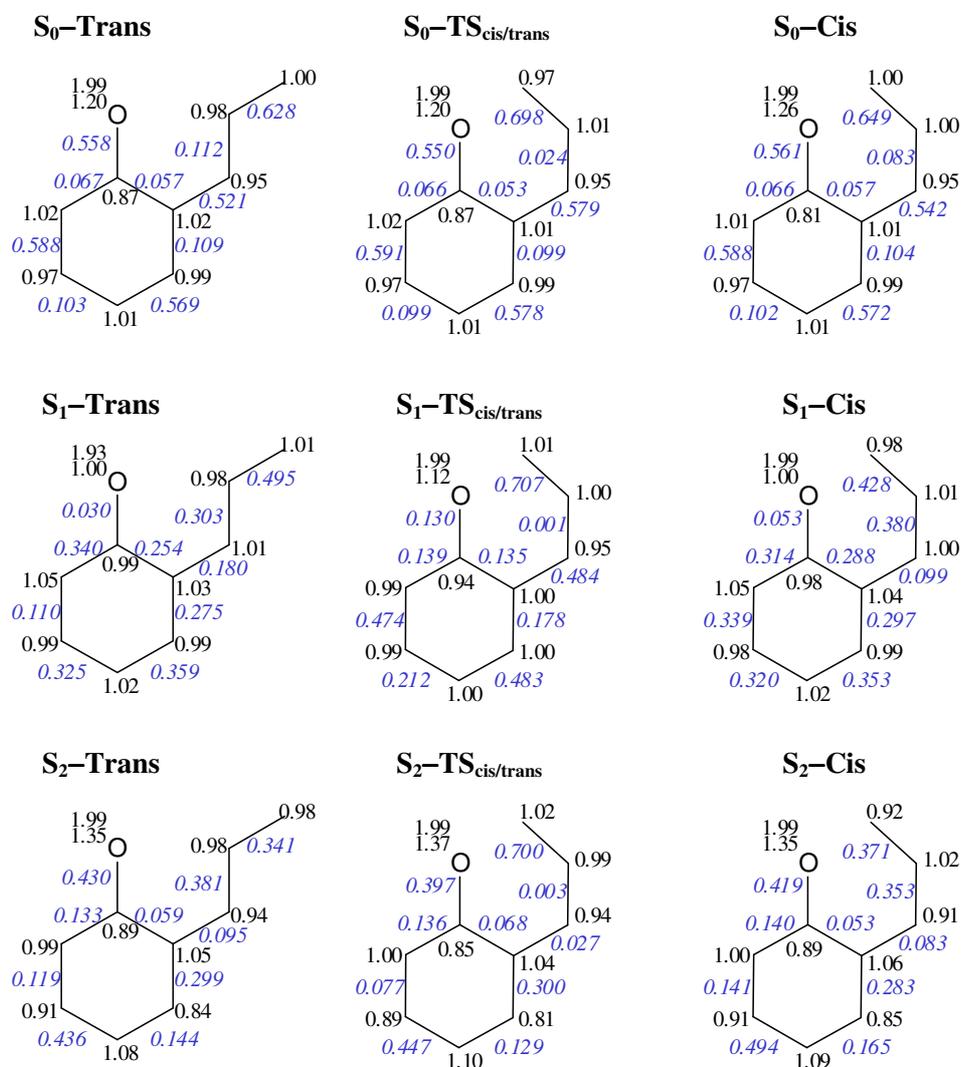


Figura 6.16 Valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en negro) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en azul y cursiva) de las estructuras involucradas en el proceso de isomerización cis/trans en las superficies de los estados S₀, S₁ y S₂ para la estructura de merocianina.

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,

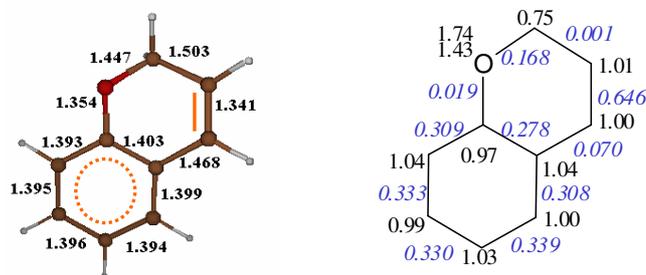


Figura 6.17 Geometría y estructura electrónica VB (en naranja) junto con los valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en negro) y de la matriz de densidad monoeléctronica (en azul y cursiva) de la forma cerrada de benzo[spiro]pirano localizada en la superficie del estado S_0 , 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 Ernsting, 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) Hogley, 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
