

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.

