

## **Capítulo 4**

## 4. Fotofísica de compuestos carbonílicos $\alpha,\beta$ -insaturados.

### 4.1. Introducción.

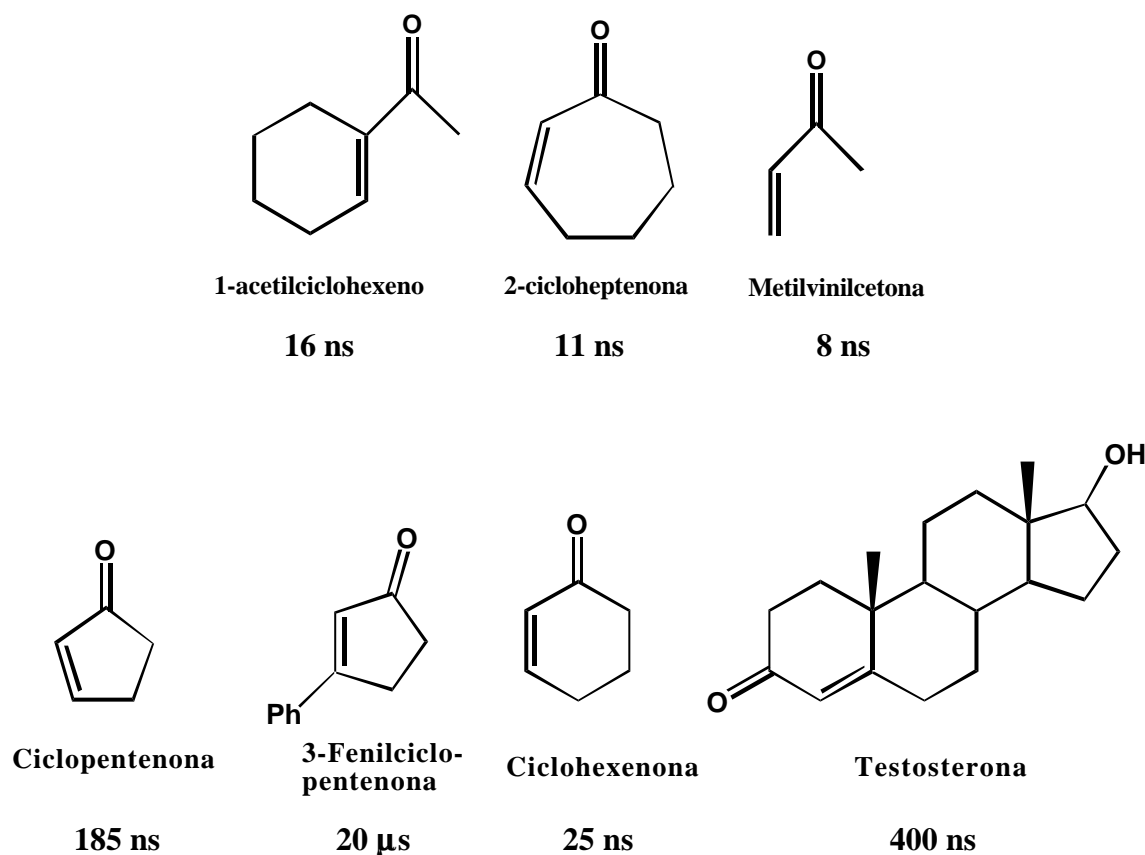
El tiempo de vida de varias  $\alpha,\beta$ -enonas ha sido determinado, como ya se ha indicado en el apartado 3.1, por Bonneau y Schuster *et al.*<sup>82,83</sup> Se ha comprobado que los tripletes correspondientes al 1-acetilciclohexeno, metilvinilcetona y 2-cicloheptenona (**Figura 46**), en que la rotación, en el estado triplete es estructuralmente posible, tienen un tiempo de vida corto. Esta propiedad ha sido asociada a la gran facilidad que tienen los mencionados tripletes para adoptar aquella geometría donde se favorezca el cruce entre sistemas hacia el estado fundamental. En el caso concreto del triplete de la metilvinil cetona, Bonneau atribuyó su corto tiempo de vida a la gran tendencia a desactivarse el estado fundamental ( $S_0$ ).<sup>101</sup> Aquellos tripletes con restricciones estructurales que dificultan la rotación del enlace carbono-carbono presentan un tiempo de vida mayor. Es el caso de la 2-ciclopentenona, la 2-ciclohexenona y, especialmente, la testosterona, cuyo tiempo de vida es de 400 ns (**Figura 46**). Más tarde, Kelly y McMurry<sup>102</sup> observaron que el estado excitado de la 3-fenilciclopentenona (**Figura 46**) presentaba un tiempo de vida de 20  $\mu$ s, mucho más grande que la ciclopentenona. Esta

---

<sup>101</sup> Bonneau, R.; Fournier de Violet, P. *C. R. Acad. Sci., Ser. 3* **1977**, 284, 631.

<sup>102</sup> Kelly, J. M.; McMurry, T. B. H.; Work, D. N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 981.

magnitud fue justificada por la conjugación entre el grupo fenilo y la enona en el estado excitado.<sup>103</sup>



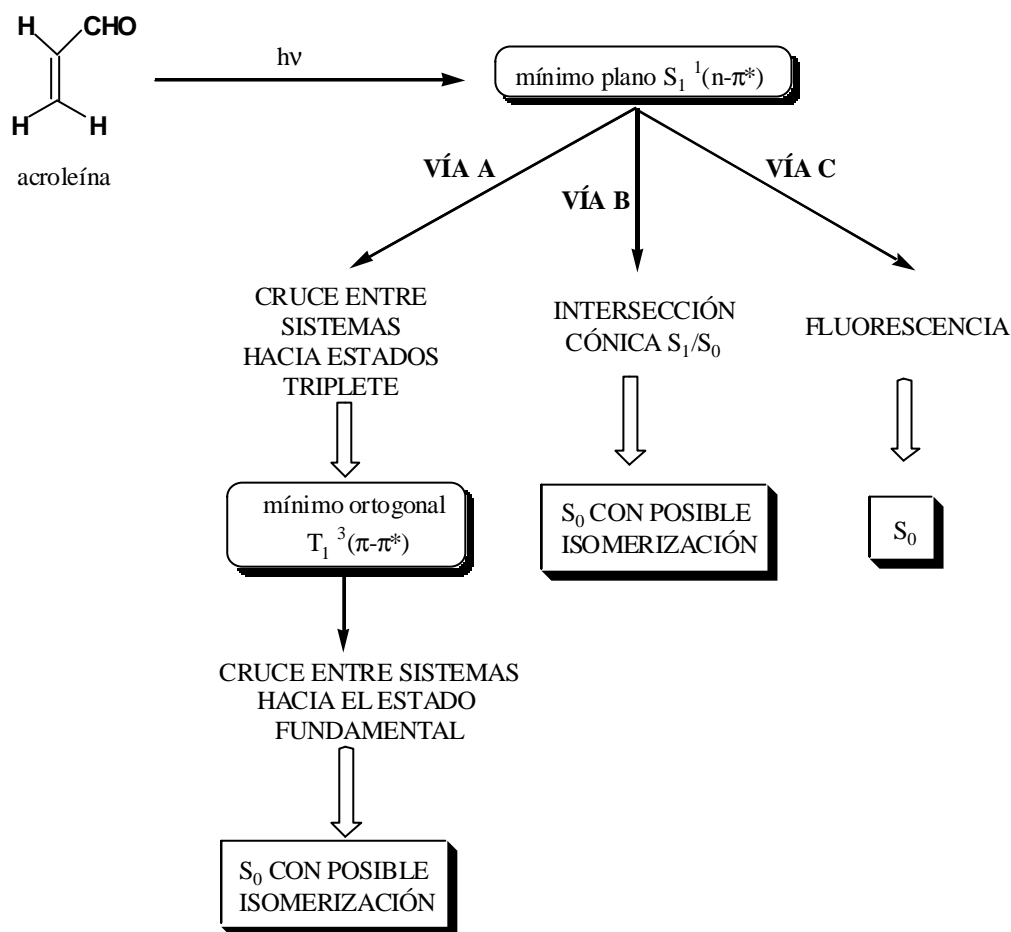
**Figura 46:** Tiempo de vida de los tripletes de varias cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas.

Reguero y colaboradores<sup>104</sup> estudiaron la fotofísica de la acroleína como modelo más simple de compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado mediante cálculos CASSCF(6,5)/6-31G\*. De este estudio concluyeron que, cuando se produce la excitación de la *s-trans*-acroleína, ésta evoluciona rápidamente hacia el primer estado excitado singlete ( $S_1$ ) y, desde aquí, se desactiva hacia el estado fundamental a través de tres posibles vías (**Esquema 48**). En la primera de ellas (**VÍA A**), el sistema evoluciona hacia el mínimo ortogonal  $T_1$   $^3(\pi\pi^*)$  y, muy cerca de este mínimo, se produce la desactivación hacia el estado fundamental a través de un cruce entre sistemas, el cual

<sup>103</sup> Kelly, J. F. D.; Doyle, M. E.; Guha, M.; Kavanagh, P. V.; Kelly, J. M.; McMurry, T. B. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1635.

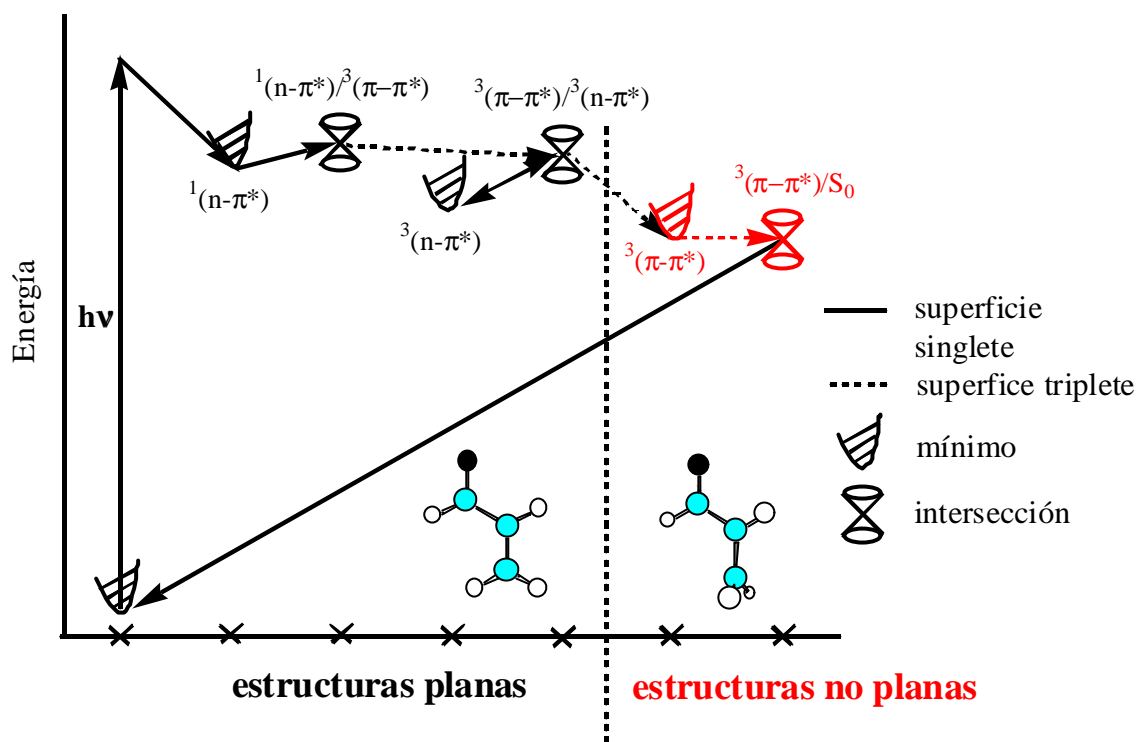
<sup>104</sup> Reguero, M.; Olivucci, M.; Bernardi, F.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2103.

puede producir la isomerización del enlace C=C. En la **VÍA B** participan sólo estados singlete: la relajación hacia  $S_0$  ocurre a través de una intersección cónica  $S_1/S_0$ . Esta segunda ruta sólo es efectiva en condiciones de gran exceso de energía vibracional y no ha sido considerada en esta Tesis Doctoral. Por último, la **VÍA C** implica la desactivación del singlete plano  $S_1^1(n\pi^*)$  a través de un proceso radiativo: la fluorescencia.



Esquema 48

En la **Figura 47** se representa, de manera detallada, la vía de relajación más favorable de la acroleína del estado  $S_1^1(n\pi^*)$  hacia el estado fundamental (**VÍA A**).



**Figura 47:** Esquema energético, para la vía de relajación más favorable, a partir de la *s-trans*-acroleína en el primer estado excitado singlete ( $S_1$ ).<sup>104</sup> Los puntos críticos son: mínimo plano  $S_0$ ; mínimo plano  $S_1$   $^1(n\pi^*)$ ; punto de intersección  $S_1$   $^1(n\pi^*)/T_2$   $^3(\pi\pi^*)$ ; intersección cónica  $^3(\pi\pi^*)/{}^3(n\pi^*)$ ; mínimo plano  $T_1$   $^3(n\pi^*)$ ; mínimo ortogonal  $T_1$   $^3(\pi\pi^*)$  y punto de intersección  $^3(\pi\pi^*)/S_0$ .

El cruce entre sistemas entre la superficie  $^1(n\pi^*)$  y la superficie  $^3(\pi\pi^*)$  tiene lugar en la región del punto de intersección entre ambas superficies (**Figura 47**). Este proceso se ha observado que es muy favorable.<sup>104,105</sup> Una vez en la superficie  $^3(\pi\pi^*)$  el sistema puede acceder a una intersección cónica  $^3(\pi\pi^*)/{}^3(n\pi^*)$  próxima en energía que proporciona una rápida y eficiente desactivación desde el estado  $T_2$   $^3(\pi\pi^*)$  al estado  $T_1$   $^3(n\pi^*)$ . Como las geometrías de los puntos de intersección  $^1(n\pi^*)/{}^3(\pi\pi^*)$  y  $^3(\pi\pi^*)/{}^3(n\pi^*)$  son planas, el sistema puede evolucionar desde  $^1(n\pi^*)$  a  $^3(n\pi^*)$  sin distorsionarse.

<sup>105</sup> (a) Zimmerman, H. E. *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 1617. (b) Paulisse, K. W.; Friday, T. O.; Grasko, M. L.; Polik, W. F. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 184.

El paso del sistema a través del punto crítico  ${}^3(\pi\pi^*)/{}^3(n\pi^*)$  puede dar lugar a dos mínimos  $T_1$  diferentes: el mínimo plano  ${}^3(n\pi^*)$  y el mínimo distorsionado  ${}^3(\pi\pi^*)$ . Como la relajación inicial tiene lugar en el plano de la molécula, se espera que el mínimo  ${}^3(n\pi^*)$  esté poblado.<sup>104</sup> Sin embargo, el mínimo  ${}^3(\pi\pi^*)$  es la estructura triplete con energía más baja por lo que es de esperar que esté más poblada. Desde el mínimo  ${}^3(\pi\pi^*)$  se produce la desactivación al estado fundamental a través de un cruce entre sistemas que ocurre en la región de la intersección  ${}^3(\pi\pi^*)/S_0$ . Esta última intersección es el paso determinante en el proceso de relajación ilustrado en la **Figura 47**.

Para la acroleína, el punto de intersección  $T_1 {}^3(\pi\pi^*)/S_0$  está sólo 0.3 kcal/mol por encima del mínimo triplete ortogonal  ${}^3(\pi\pi^*)$ . Como consecuencia, el tiempo de vida del triplete se espera que sea muy corto. Esta situación sería deferente para las cetonas cíclicas, tal como la ciclopentenona, donde la distorsión alrededor del enlace carbono-carbono está impedida.

## 4.2. Objetivos.

Los objetivos planteados en este capítulo son:

- Estudio de la fotofísica de diversas cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, mediante cálculos CASSCF, para justificar el valor de tiempo de vida de los transitorios tripletes asociados a estas cetonas.
- Estudio de la fotofísica de varios ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados acíclicos con el fin de encontrar una razón que justifique el tiempo de vida largo que se observa para los transitorios de este tipo de moléculas, que contienen un heteroátomo en el C $\gamma$  al carbonilo.

### 4.3. Resultados y discusión.

#### 4.3.1. Estudio teórico de la fotofísica de cetonas $\alpha$ , $\beta$ -insaturadas cíclicas.

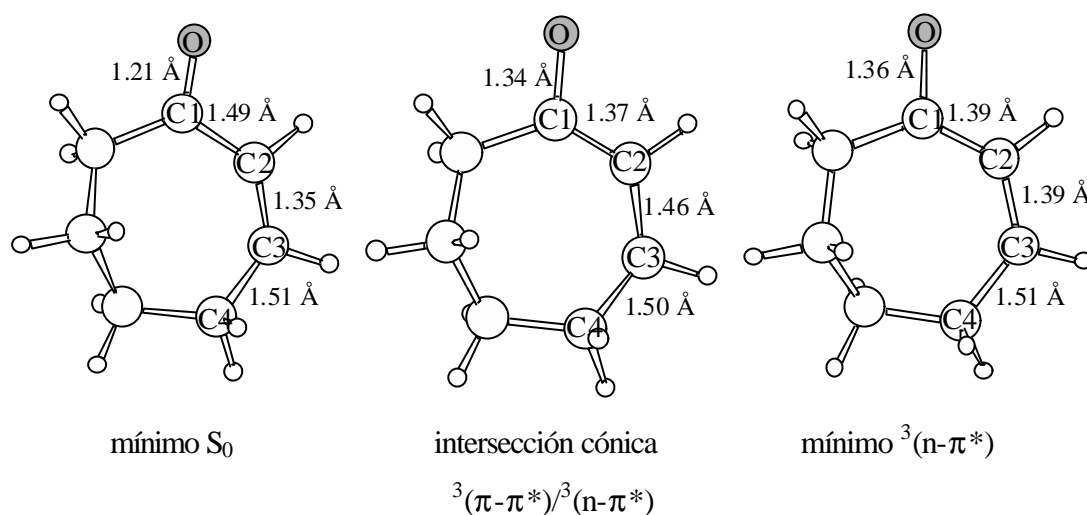
En este apartado, estudiaremos el estado fundamental y los primeros estados excitados triplete de la ciclopentenona, ciclohexenona y cicloheptenona, mediante cálculos CASSCF. Para estos compuestos carbonílicos  $\alpha$ , $\beta$ -insaturados cíclicos se conoce el tiempo de vida de los correspondientes tripletes.<sup>82,83</sup> También se ha considerado la metil vinil cetona como ejemplo de compuesto carbonílico  $\alpha$ , $\beta$ -insaturado de cadena abierta y con tiempo de vida conocido.<sup>82,83</sup>

De manera análoga al estudio efectuado por Reguero y colaboradores,<sup>104</sup> se ha considerado el espacio activo compuesto por los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  del fragmento C=C y los orbitales  $\pi$ ,  $\pi^*$  y n del fragmento C=O con sus correspondientes electrones, es decir, 6 electrones en 5 orbitales.

Los primeros pasos del proceso de desactivación descrito en la **Figura 47** producen sólo deformaciones en el plano de la molécula y se espera que las cetonas cíclicas presenten el mismo comportamiento que la acroleína. Por lo tanto, en este capítulo únicamente hemos considerado el mínimo plano  $S_0$ , la intersección cónica  ${}^3(\pi-\pi^*)/{}^3(n-\pi^*)$ , el mínimo plano  ${}^3(n-\pi^*)$ , el mínimo ortogonal  ${}^3(\pi-\pi^*)$  y la intersección  ${}^3(\pi-\pi^*)/S_0$ . Las energías relativas de todas las estructuras optimizadas se muestran en la **Tabla 22**. En la **Figura 48** se representan las geometrías optimizadas de los puntos críticos planos para la cicloheptenona. y, en la **Figura 50** se consideran las geometrías del mínimo  ${}^3(\pi-\pi^*)$  y del punto de intersección  ${}^3(\pi-\pi^*)/S_0$  para la ciclopentenona, ciclohexenona y cicloheptenona.

En la **Figura 48** se pone de manifiesto que los cambios geométricos más relevantes que se producen al pasar del mínimo  $S_0$  al mínimo triplete  ${}^3(n-\pi^*)$ , implican alargamientos o acortamientos en las distancias de enlace  $C_1-O$ ,  $C_2-C_3$  y  $C_3-C_4$ . Este

mismo comportamiento se observa en todos los sistemas considerados, obteniéndose valores de distancias de enlace similares para puntos críticos equivalentes. Por esta razón sólo se han representado, a modo de ejemplo, las geometrías correspondientes a la cicloheptenona.

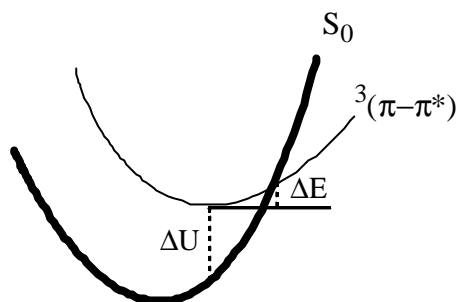


**Figura 48:** Geometrías CASSCF del mínimo  $S_0$ , de la intersección cónica  ${}^3(\pi-\pi^*)/{}^3(n-\pi^*)$  y del mínimo  ${}^3(n-\pi^*)$  para la cicloheptenona.

La **Tabla 22** muestra que el mínimo  ${}^3(\pi-\pi^*)$  es el triplete más bajo en energía para todos los sistemas considerados. Ninguno de ellos es tan rígido como para que el mínimo  ${}^3(n-\pi^*)$  sea el más bajo en energía.<sup>106</sup> Esto significa que el mecanismo de relajación a través de la intersección  ${}^3(\pi-\pi^*)/S_0$  (**Figura 47**) operará en todos los sistemas estudiados en este apartado. Además, se observa que a medida que aumenta la rigidez del sistema, la diferencia de energía entre los mínimos  ${}^3(n-\pi^*)$  y  ${}^3(\pi-\pi^*)$  disminuye. En la **Tabla 22** también se ha incluido la diferencia de energía entre el estado  ${}^3(\pi-\pi^*)$  y el estado  $S_0$  calculada a partir de la geometría del mínimo  ${}^3(\pi-\pi^*)$  ( $\Delta U$ , ver **Figura 49**). La diferencia de energía entre el mínimo  ${}^3(\pi-\pi^*)$  y el punto de intersección  ${}^3(\pi-\pi^*)/S_0$  en la superficie de potencial triplete se denominará a partir de ahora como  $\Delta E$ .

<sup>106</sup> Schuster, D. I.; Woning, J.; Kaprinidis, N. A.; Pan, Y.; Cai, B.; Barra, M.; Rhodes, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7029.





**Figura 49:** Representación esquemática de las superficies de potencial del estado  $S_0$  y  ${}^3(\pi-\pi^*)$ .

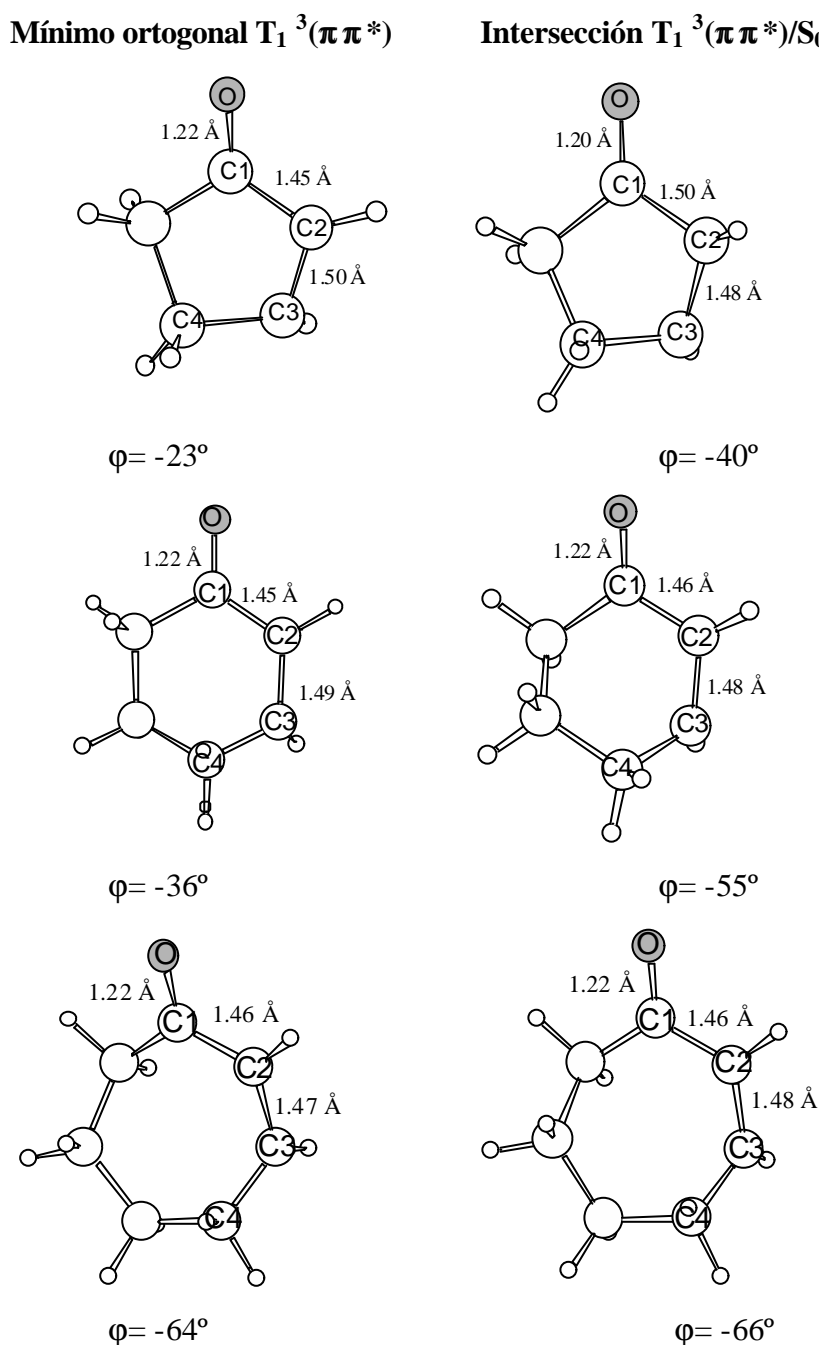
**Tabla 22:** Energías CASSCF(6,5)/6-31G\* (kcal/mol), relativas a el mínimo  ${}^3(\pi-\pi^*)$ , de las estructuras asociadas a la vía de desactivación más favorable de las  $\alpha,\beta$ -enonas.

Estructura	Ciclopentenona	Ciclohexenona	Cicloheptenona	Metil vinil cetona	acroleina <sup>a</sup>
mínimo plano $S_0$	<b>-71.1</b>	<b>-67.5</b>	<b>-57.6</b>	<b>-59.9</b>	<b>-60.2</b>
intersección cónica ${}^3(\pi\pi^*)/{}^3(n\pi^*)$	<b>+8.8</b>	<b>+8.9</b>	<b>+17.1</b>	<b>+17.0</b>	<b>+14.1</b>
mínimo plano ${}^3(n-\pi^*)$	<b>+3.9</b>	<b>+3.7</b>	<b>+11.4</b>	<b>+10.5</b>	<b>+9.2</b>
mínimo ortogonal ${}^3(\pi-\pi^*)$	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>
$\Delta U^b$	<b>-28.7</b>	<b>-18.8</b>	<b>-1.0</b>	<b>+1.3</b>	<b>+1.2</b>
intersección ${}^3(\pi-\pi^*)/S_0$	<b>+6.6</b>	<b>+2.1</b>	<b>+0.2</b>	<b>+0.3</b>	<b>+0.3</b>

<sup>(a)</sup> Datos extraídos de la referencia 104. <sup>(b)</sup>  $\Delta U$  es la diferencia de energía entre el estado  ${}^3(\pi-\pi^*)$  y el estado  $S_0$  a partir de la geometría del mínimo triplete distorsionado  ${}^3(\pi-\pi^*)$ .

La **Tabla 22** también muestra que la diferencia de energía  $\Delta E$  entre el mínimo  ${}^3(\pi-\pi^*)$  y el punto de intersección  ${}^3(\pi-\pi^*)/S_0$  aumenta a medida que disminuye el tamaño del anillo. Esta variación puede entenderse si se comparan las geometrías del

mínimo  ${}^3(\pi-\pi^*)$  y del punto de intersección  ${}^3(\pi-\pi^*)/S_0$  para la ciclopentenona, ciclohexenona y la cicloheptenona, las cuales están representadas en la **Figura 50**.



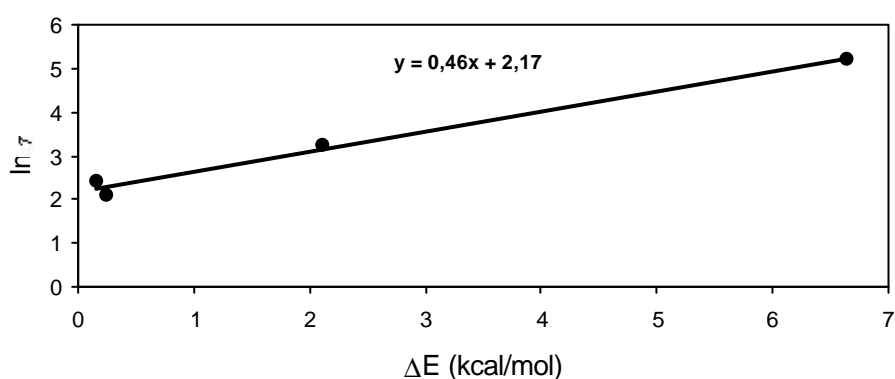
**Figura 50:** Geometrías CASSCF/6-31G\* del mínimo ortogonal  ${}^3(\pi\pi^*)$  y del punto de intersección  ${}^3(\pi\pi^*)/S_0$  para la ciclopentenona, ciclohexenona y cicloheptenona.  $\varphi$  es el ángulo diedro formado por los átomos C<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>.

Para el mínimo ortogonal  ${}^3(\pi\pi^*)$ , el ángulo diedro C<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub> varía entre los  $-23^\circ$  para la ciclopentenona a los  $-64^\circ$  para la cicloheptenona. Es decir, a medida que

aumenta el tamaño del anillo, el  ${}^3(\pi-\pi^*)$  presenta una estructura más torsionada con un ángulo  $\varphi$  cada vez más cercano a los  $-90^\circ$  correspondientes a la acroleína<sup>104</sup> y a la metilvinil cetona. Por el contrario, para la ciclopentenona y la ciclohexenona el ángulo de torsión es mucho menor debido a la rigidez impuesta por el anillo. Por lo que respecta a los puntos de intersección  ${}^3(\pi\pi^*)/S_0$ , puede observarse que el rango de variación del ángulo  $\varphi$  es mucho menor. Esto significa que la distorsión geométrica necesaria para alcanzar el punto de intersección es mayor, por ejemplo, para la ciclopentenona ( $\Delta\varphi=17^\circ$ ) que para la cicloheptenona ( $\Delta\varphi=2^\circ$ ). Por lo tanto, cuando la flexibilidad del anillo disminuye, se requiere más energía para alcanzar el punto de intersección (**Tabla 22**).

Parece que existe una relación entre la energía necesaria para alcanzar el punto de intersección ( $\Delta E$ ) y el tiempo de vida<sup>82,83</sup> experimental del triplete ( $\tau$ ). Si asumimos que  $\tau$  es la inversa de la constante de velocidad de desactivación hacia el estado fundamental ( $k_{ISC}$ ) y ésta cumple con la ecuación de Arrhenius, al representar  $\ln \tau$  frente a  $\Delta E$  deberíamos observar un comportamiento lineal (ecuación 1). En la **Figura 51** se recoge dicha representación.

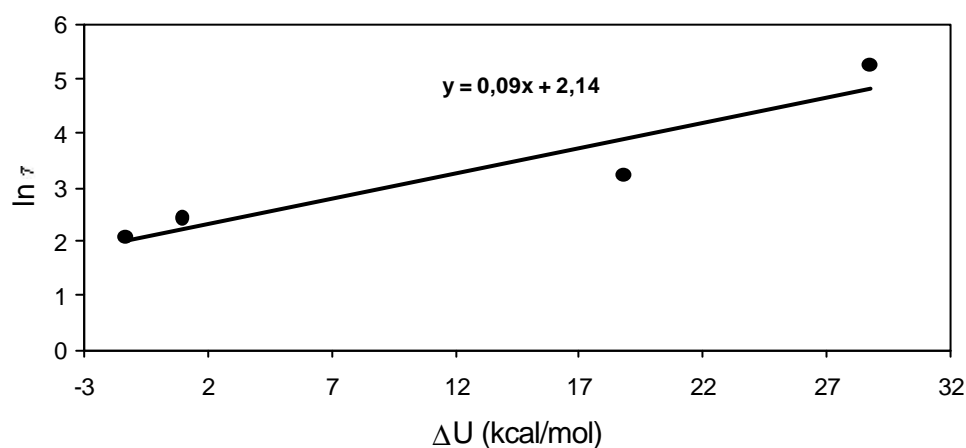
$$\ln \tau = -\ln A + \left(\frac{1}{RT}\right)(\Delta E) \quad (1)$$



**Figura 51:** Representación del logaritmo neperiano de los tiempos de vida experimentales de los tripletes correspondientes a cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas ( $\ln \tau$ ) vs la diferencia de energía entre el mínimo ortogonal  ${}^3(\pi\pi^*)$  y el punto de intersección  ${}^3(\pi\pi^*)/S_0$ .

La **Figura 51** muestra que realmente hay una correlación lineal entre  $\Delta E$  y  $\ln \tau$ . Sin embargo, la pendiente de la recta es de  $0.46 \text{ mol kcal}^{-1}$ , mucho menor que el valor  $1.7 \text{ mol kcal}^{-1}$  a  $298 \text{ K}$  que predice la ecuación **1**. Esta falta de concordancia puede ser consecuencia de que el factor pre-exponencial  $A$  también dependa de manera importante de la temperatura.

Bonneau y colaboradores<sup>83</sup> han sugerido que la disminución en la  $k_{\text{ISC}}$  en enonas cíclicas puede relacionarse con el aumento de la diferencia de energía entre la superficie  $^3(\pi\pi^*)$  y la  $S_0$  en la geometría del mínimo  $^3(\pi\pi^*)$  ( $\Delta U$ ). De esta manera el cruce entre sistemas (ISC) tendría lugar a partir de un proceso no radiativo “vertical”. Hemos buscado la correlación existente entre  $\ln \tau$  y  $\Delta U$  y, el resultado obtenido se muestra en la **Figura 52**. Como se puede observar en dicha gráfica, la correlación es peor que la obtenida para  $\Delta E$  (**Figura 51**). Además la pendiente ( $0.09 \text{ mol kcal}^{-1}$ ) está mucho más alejada del valor predicho por una ecuación de tipo Arrhenius.



**Figura 52:** Representación del logaritmo neperiano de los tiempos de vida experimentales de los tripletes correspondientes a cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas ( $\ln \tau$ ) vs  $\Delta U$ , diferencia de energía entre el estado triplete y el estado fundamental en la geometría del mínimo  $^3(\pi\pi^*)$ .

Se han calculado las constantes de acoplamiento espín-órbita para las geometrías del punto de intersección  $^3(\pi-\pi^*)/S_0$  con el mismo espacio activo utilizado hasta ahora. La **Tabla 23** muestra que estas constantes de acoplamiento espín-órbita son valores

muy pequeños en todos los casos. Por lo tanto, no parece probable que el SOC afecte a las diferencias de tiempo de vida observadas para los distintos tripletes.

**Tabla 23:** Constantes de acoplamiento espín-órbita (CASSCF/6-31G\*) calculadas para los puntos de intersección  $T_1^3(\pi\pi^*)/S_0$ .

Estructura	SOC ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ciclopentenona	+0.5
Ciclohexenona	+0.2
Cicloheptenona	+0.1
Metil vinil cetona	+0.3
Acroleína	+0.3

De este último apartado podemos concluir que existe una buena correlación entre la energía necesaria para alcanzar el punto de intersección  $^3(\pi-\pi^*)/S_0$  y el tiempo de vida del triplete, de manera que cuanto más grande es esta energía, mayor es el tiempo de vida. La variación de energía ( $\Delta E$ ) de un sistema a otro está estrechamente relacionada con la flexibilidad o rigidez del sistema.

#### 4.3.2. Estudio teórico de la fotofísica de ésteres $\alpha, \beta$ -insaturados acíclicos.

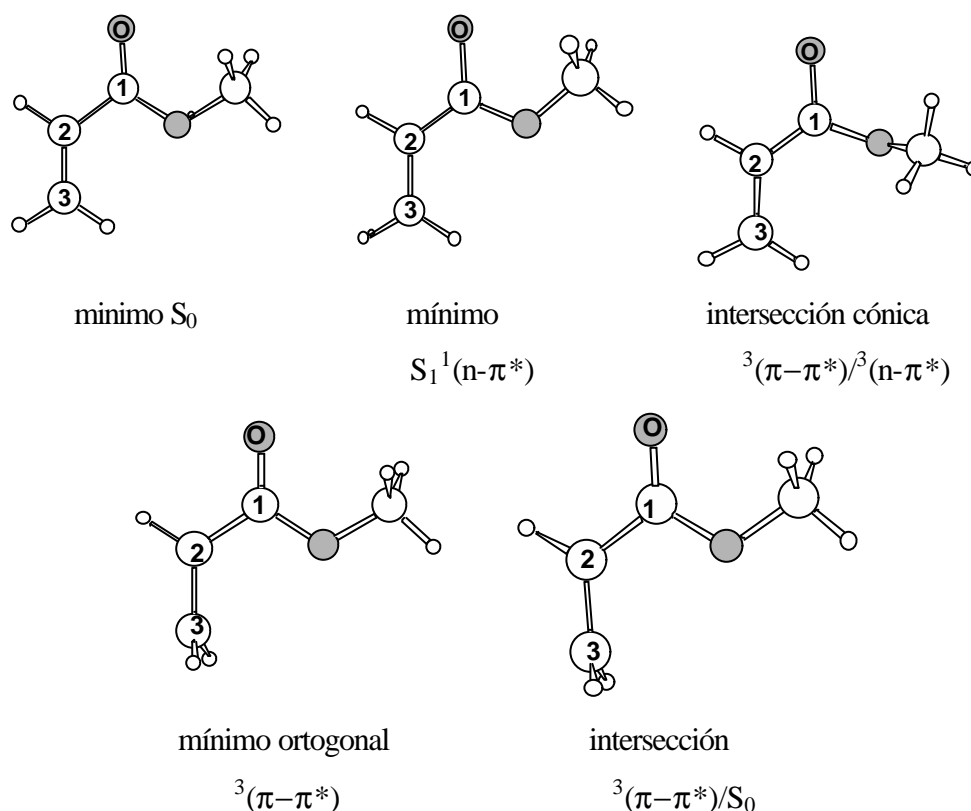
En este apartado se presentarán los resultados obtenidos en el estudio teórico de la fotofísica de ésteres  $\alpha, \beta$ -insaturados sencillos: el acrilato de metilo, el crotonato de metilo y el 4-metoxi-2-butenato de metilo. Cabe destacar que esta última molécula es un éster  $\alpha, \beta$ -insaturado con un heteroátomo unido al  $C\gamma$ . El espacio activo utilizado será el mismo que el considerado en el apartado 4.3.1.

Lo primero que se ha realizado ha sido un estudio similar al llevado a cabo por Reguero y colaboradores<sup>104</sup> cuando exploraron la vía de relajación más favorable de la *s-trans*-acroleína desde el primer estado excitado singlete ( $S_1$ ) (ver **Figura 47**). En este estudio se ha considerado concretamente el *s-trans*-acrilato de metilo como modelo más

sencillo de éster  $\alpha,\beta$ -insaturado. Los puntos críticos determinados son: el mínimo plano  $S_0$ , el mínimo plano  $S_1$   $^1(n\pi^*)$ , la intersección cónica  $^3(\pi\pi^*)/{}^3(n\pi^*)$ , el mínimo ortogonal  $^3(\pi\pi^*)$  y el punto de intersección  $^3(\pi\pi^*)/S_0$ .

Cabe destacar que a pesar de todos los intentos realizados para encontrar el mínimo plano  $^3(n\pi^*)$ , no se ha conseguido ningún resultado positivo. Creemos que esto es debido a que incluso en estructuras planas la superficie correspondiente al estado  $^3(\pi\pi^*)$  es ligeramente más estable que la correspondiente al estado  $^3(n\pi^*)$ . Tampoco se ha podido encontrar el punto de intersección  $^1(n-\pi^*)/{}^3(\pi-\pi^*)$ .

En la **Figura 53** se recogen las estructuras correspondientes a la vía de relajación considerada del *s-trans*-acrilato de metilo. En la **Tabla 24** se representan las energías CASSCF(6,5)/6-31G\*, relativas al mínimo  $^3(\pi-\pi^*)$ , y los parámetros geométricos más importantes de dichas estructuras.



**Figura 53:** Estructuras correspondientes a la vía de relajación considerada del *s-trans*-acrilato de metilo.

**Tabla 24:** Energías CASSCF(6,5)/6-31G\* (kcal/mol), relativas a el mínimo  $^3(\pi-\pi^*)$ , y parámetros geométricos<sup>a</sup> más importantes de las estructuras asociadas a la vía de relajación considerada del *s-trans*-acrilato de metilo.

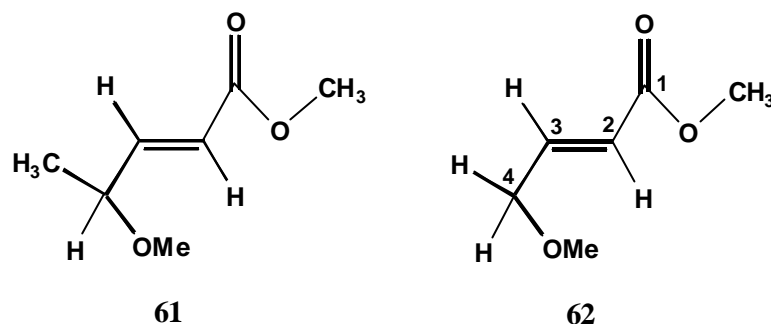
Estructura	$\Delta E$	O-C1	C1-C2	C2-C3	$\phi^b$
mínimo plano $S_0$	-61.6	1.20	1.48	1.34	180
mínimo plano $S_1$ $^1(n\pi^*)$	+32.4	1.34	1.36	1.41	180
intersección cónica $^3(\pi\pi^*)/{}^3(n\pi^*)$	+29.5	1.36	1.37	1.41	179
mínimo ortogonal $^3(\pi-\pi^*)$	0.0	1.20	1.46	1.47	-80
intersección $^3(\pi-\pi^*)/S_0^c$	+0.3	1.20	1.46	1.47	-87

<sup>(a)</sup> Para la numeración de los átomos ver **Figura 53**. Distancias en Å. <sup>(b)</sup>  $\phi$  es el ángulo diedro, en grados, formado por los átomos C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-H. <sup>(c)</sup> La diferencia de energía entre el mínimo  $^3(\pi-\pi^*)$  y el punto de intersección  $^3(\pi-\pi^*)/S_0$  en la superficie de potencial triplete se simboliza como  $\Delta E$ .

Al igual que sucedía con la *s-trans*-acroleína, las únicas estructuras ortogonales corresponden al mínimo  $^3(\pi-\pi^*)$  y al punto de intersección  $^3(\pi-\pi^*)/S_0$ , mientras que el resto son geometrías planas. Por los resultados obtenidos en este caso también se esperaría que el sistema tuviera una gran tendencia a evolucionar hacia el mínimo triplete  $^3(\pi\pi^*)$ , incluso más que en el caso de la *s-trans*-acroleína debido a que en el éster  $\alpha,\beta$ -insaturado parece que la superficie de energía triplete  $^3(n\pi^*)$  está siempre por encima de la superficie  $^3(\pi\pi^*)$ . Por lo tanto, parece que el paso determinante en la desactivación del acrilato de metilo también radica en donde se encuentra el punto de intersección  $^3(\pi\pi^*)/S_0$  respecto al mínimo  $^3(\pi\pi^*)$ . En el caso concreto del *s-trans*-acrilato de metilo, el punto de intersección está 0.3 kcal/mol por encima del mínimo T<sub>1</sub>. Por lo tanto, en comparación a los resultados obtenidos en el apartado **4.3.1**, uno se esperaría que el tiempo de vida fuera del orden de los nanosegundos, lo cual estaría de acuerdo con los experimentos de fotólisis de destello realizados para esta molécula ( $\tau < 20$ ns) (**Figura 42**, página 123).

Se han localizado el mínimo  $^3(\pi\pi^*)$  y el punto de intersección  $^3(\pi\pi^*)/S_0$  para el *s-cis*-acrilato de metilo, *s-trans* y *s-cis*-crotonato de metilo, y para el 4-metoxi-2-butenato de metilo (**62**) (**Figura 54**) análogo al éster  $\alpha,\beta$ -insaturado **61** con el cual se

han realizado experimentos de fotólisis de destello y se ha observado un transitorio triplete con un tiempo de vida de  $0.56\mu\text{s}$  (página 126). Para el acrilato y crotonato de metilo se han considerado las dos posibles orientaciones del grupo carbonilo respecto al doble enlace debido a la proximidad energética entre ambas situaciones.



**Figura 54:** 4-metoxi-2-pentenoato de metilo (**61**) y 4-metoxi-2-butenato de metilo (**62**).

En la **Tabla 25** se muestran los valores de energía necesaria para alcanzar el punto de intersección  ${}^3(\pi\pi^*)/S_0$  para el *s-cis*-acrilato de metilo, *s-cis* y *s-trans*-crotonato de metilo y el éster **62**. En dicha tabla también se recoge el ángulo de torsión alrededor del enlace  $C_2-C_3$  correspondiente a la estructura del mínimo  $T_1$  y a la del punto de intersección  ${}^3(\pi-\pi^*)/S_0$ .

**Tabla 25:** Energías CASSCF(6,5)/6-31G\* (kcal/mol) del punto de intersección  ${}^3(\pi\pi^*)/S_0$ , relativas al mínimo  $T_1$ . Se incluye el ángulo diedro  $\varphi$ .<sup>a</sup>

	$\Delta E$	$\varphi$ (mínimo $T_1$ )	$\varphi$ (intersección ${}^3(\pi-\pi^*)/S_0$ )
<i>s-cis</i> -acrilato de metilo	0.3	$-80^\circ$	$-88^\circ$
<i>s-cis</i> -crotonato de metilo	0.3	$-79^\circ$	$-82^\circ$
<i>s-trans</i> -crotonato de metilo	0.3	$-78^\circ$	$-83^\circ$
<b>62</b>	0.3	$-102^\circ$	$-92^\circ$

<sup>(a)</sup> Ángulo de torsión alrededor del enlace  $C_2-C_3$  (ver **Figura 53** y **Figura 54**).

En todos los casos, la  $\Delta E$  está alrededor de las 0.3 kcal/mol. Asumiendo que el factor determinante para explicar el tiempo de vida de la especie triplete  $T_1$  viene determinado por la energía necesaria para alcanzar el punto de intersección  $T_1/S_0$ , deberíamos estar delante de especies con un tiempo de vida muy similar, del orden de



los nanosegundos. Esto es lo que sucede para el acrilato y el crotonato de metilo, pero el tiempo de vida observado para el transitorio de **61** es mucho mayor.

Estos resultados confirman nuestras dudas sobre la naturaleza de los transitorios de tiempo de vida del orden de los  $\mu\text{s}$  descritos en el capítulo 3. Según los resultados que se acaban de presentar, el  $^3(\pi-\pi^*)$  de **61** debería tener un tiempo de vida similar al del acrilato y el crotonato de metilo. Sin embargo, el transitorio que se observa experimentalmente tiene un tiempo de vida mucho mayor. Tal como se ha puesto de manifiesto en el capítulo 3, la presencia de un oxígeno en el C $\gamma$  parece tener un papel importante en la existencia de estos transitorios de tiempo de vida largo.

Para intentar observar, de manera más eficaz, la existencia de los posibles transitorios triplete de tiempo de vida del orden de los nanosegundos, se ha pensado en la realización de experimentos de fotólisis de destello mediante un aparato que nos permita detectar especies a una escala de tiempo más corta que el utilizado para realizar los experimentos descritos en el capítulo 3. Por otra parte, para confirmar el papel del oxígeno en el C $\gamma$  sería necesario realizar cálculos CASSCF ampliando el espacio activo con el fin de incluir los pares de electrones libres del oxígeno del grupo metoxilo.

#### 4.4. Conclusiones

Del estudio teórico de la fotofísica de la ciclopentenona, ciclohexenona, cicloheptenona y metil vinil cetona se puede concluir que el ángulo de torsión en el mínimo  $^3(\pi\pi^*)$  depende fuertemente de la rigidez del sistema. Además, se ha observado que las geometrías correspondientes al punto de intersección  $^3(\pi\pi^*)/S_0$  están más distorsionadas que los respectivos mínimos  $^3(\pi\pi^*)$ . Por lo tanto, cuando la rigidez del sistema crece, es necesaria más energía para alcanzar el punto de intersección  $T_1/S_0$  y el tiempo de vida del mínimo  $^3(\pi\pi^*)$  es más largo. Las constantes de acoplamiento espín-órbita no parecen ser relevantes para entender la variación de los tiempos de vida de los mínimos  $^3(\pi\pi^*)$ . Finalmente, se ha comprobado que la energía necesaria para alcanzar el punto de intersección  $^3(\pi\pi^*)/S_0$  en el caso de varios ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados acíclicos es prácticamente igual que la encontrada para las cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados acíclicas.