

Capítulo 5

5. Estudio teórico de fotocicloadiciones [2+2].

Como ya se ha mencionado en el capítulo 2, en el caso de ésteres o cetonas α,β -insaturadas cíclicas la reacción de fotocicloación a alquenos produce el ciclobutano, mientras que cuando la reacción se lleva a cabo con una cetona o un éster α,β -insaturado de cadena abierta no se forma el aducto y, en la mayoría de los casos, se observa la fotoisomerización *Z-E* del compuesto carbonílico. Hasta el momento, no hemos encontrado ningún estudio computacional completo que considere la fotocicloación [2+2] de enonas cíclicas o enoatos a alquenos, con el fin de intentar justificar este hecho experimental.

5.1. Introducción.

Estudios basados en sensibilización de tripletes y técnicas de desactivación muestran que la fotocicloación de enonas a alquenos se produce exclusivamente vía el

estado triplete más bajo en energía.¹⁰⁷ En la mayoría de los casos de cicloadición de enonas a alquenos este estado corresponde al $^3(\pi\pi^*)$. Sin embargo, hay casos especiales, tales como el de las enonas rígidas (**Tabla 22**, página 138), donde el estado $^3(n\pi^*)$ se aproxima energéticamente al estado $^3(\pi\pi^*)$.

Algunos de los trabajos computacionales más interesantes que se han llevado a cabo para intentar entender el mecanismo de las fotorreacciones son los dedicados a la dimerización [2+2] del etileno¹⁰⁸ y a la reacción de Paterno-Buchi¹⁰⁹ entre el etileno y el formaldehído. En todos estos trabajos hay un factor común y es la generación de especies 1,4-birradicalarias que pueden evolucionar a la formación del producto de cicloadición o revertir al producto de partida.

Muy recientemente han sido publicados dos trabajos que estudian la fotocicloadición [2+2] entre la acroleína (modelo más sencillo de α,β -enona) y el etileno.^{110,111} Wilsey y colaboradores han estudiado las superficies de potencial que participan en la reacción de fotocicloadición [2+2] de la acroleína con el etileno¹¹⁰ mediante cálculos CASSCF y utilizando la base 6-31G*. Las superficies de potencial

¹⁰⁷ (a) Lam, E. Y. Y.; Valentine, D.; Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3482. (b) Ruhlen, J. L.; Leermakers, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4944. (c) Chapman, O. L.; Kocj, T. H.; Klein, F.; Nelson, P. J.; Brown, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1657. (d) de Mayo, P. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 41. (e) Devaquet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5160. (f) Schuster, D. I. in *Rearrangements in Ground and Excited States*; de Mayo, P., Ed.; Academic Press: New York, 1980; Vol. 3, pp 167. (g) Schuster, D. I.; Heibel, G. E.; Brown, P.; Turro, N. J.; Kumar, C. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8261. (h) Schuster, D. I. in *The Chemistry of Enones*; Patai, S.; Rappoport, Z., Eds.; Wiley: Chichester, England, 1989; pp 623. (i) Schuster, D. I. *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 645. (j) Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3324. (k) Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6245.

¹⁰⁸ (a) Doubleday, C.; McIver, J.; Page, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 7904. (b) Doubleday, C. Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11968 (c) Olivucci, M.; Ragazos, I. N.; Bernardi, F.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3710. (d) Bernardi, F.; Bottoni, A.; Olivucci, M.; Venturini, A.; Robb, M. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**, *90* (12), 1617.

¹⁰⁹ Palmer, I. J.; Ragazos, I. N.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2121.

¹¹⁰ Wilsey, S.; González, L.; Robb, M. A.; Houk, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5866.

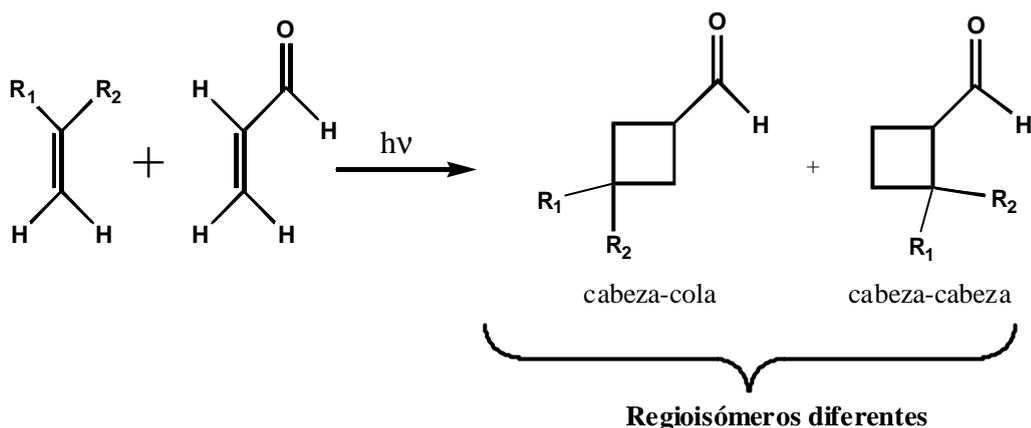
¹¹¹ Bertrand, C.; Bouquant, J.; Pete, J. P.; Humbel, S. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **2001**, *538*, 165.

estudiadas han correspondido al estado fundamental S_0 y a los estados excitados $^3(\pi\pi^*)$, $^1(n\pi^*)$ y $^3(n\pi^*)$. De este estudio exhaustivo se ha visto que las superficies de potencial relevantes a la hora de entender la reactividad de este sistema son las correspondientes al estado fundamental y al primer estado excitado triplete. Los resultados obtenidos muestran que, en la primera parte de la reacción, el $^3(\pi\pi^*)$ de la *s-trans*-acroleína ataca al etileno en estado fundamental para formar 1,4-birradicales triplete. Éstos pueden evolucionar hacia la superficie del estado fundamental a través de un cruce entre sistemas. Éste se ha visto que es especialmente eficaz ya que ambas superficies están muy próximas entre sí en un rango amplio de geometrías. En la superficie del estado fundamental es donde se produce la competencia entre la formación de los aductos o la fragmentación de los birradicales hacia los reactivos. La preferencia que presenta el birradical a formar el ciclobutano o a disociarse se ha visto que depende considerablemente de la conformación que presente.

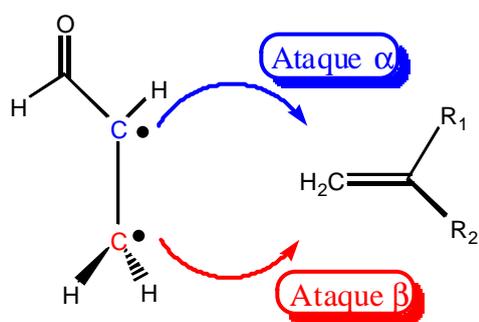
Humbel y colaboradores¹¹¹ también han estudiado la fotocicloación [2+2] de la acroleína utilizando métodos semi-empíricos, *ab initio* y DFT. Cabe destacar que los resultados obtenidos sobre las superficies de potencial que participan y el mecanismo propuesto no difieren significativamente con los encontrados en el trabajo anterior,¹¹⁰ siendo la novedad de este estudio la validación de diferentes métodos de cálculo para describir las diferentes superficies de potencial que participan en el proceso. Así, se observa que la primera parte de la reacción (superficie triplete) puede ser descrita de manera correcta con casi cualquier método mono-configuracional. Concretamente se ha comprobado que los cálculos puntuales B3LYP reproducen los resultados Coupled Cluster con una dependencia muy pequeña de la base utilizada. Sin embargo, hay una mayor discrepancia entre los resultados obtenidos utilizando diferentes niveles de cálculo cuando se intentan estudiar los singletes de capa abierta.

Por lo que se refiere a reacciones entre compuestos carbonílicos α,β -insaturados y alquenos sustituidos, sólo se ha encontrado en la bibliografía un trabajo donde se hace un estudio, a nivel de cálculo MP3/6-31G*//UHF/3-21G, de la fotocicloación del triplete de la acroleína a distintos alquenos¹¹² (**Esquema 49**).

¹¹² Broeker, J. L.; Eksterowicz, J. E.; Belk, A. J.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1847.


Esquema 49

Según este estudio, en la reacción entre el ${}^3(\pi\pi^*)$ de la acroleína y un alqueno deficiente en electrones, por ejemplo acrilonitrilo, el ataque preferente se produce entre el carbono β de la enona y el carbono menos sustituido del alqueno (**Figura 55**). Esto proporcionaría mayoritariamente aductos de tipo cabeza-cabeza. En cambio, cuando se considera la reacción con alquenos ricos en electrones, por ejemplo metil vinil éter, el ataque se produce entre el carbono α de la enona al carbono menos sustituido del alqueno. Esto es coherente con la regioquímica mayoritaria observada (página 56) pero no explica los resultados experimentales encontrados por Weedon y colaboradores.^{66(f)}


Figura 55: Ataque α o β de la acroleína a un alqueno.

5.2. Objetivos.

A la vista de estos precedentes, un primer objetivo fue intentar entender por qué la mayoría de compuestos carbonílicos α,β -insaturados de cadena abierta no proporcionan el anillo de ciclobutano en las reacciones de cicloadición fotoquímica [2+2]. Por lo tanto, se planteó realizar:

- Un estudio teórico de la cicloadición fotoquímica [2+2] entre compuestos carbonílicos α,β -insaturados con etileno.
- Comparación entre los resultados obtenidos en el estudio de la fotocicloadición [2+2] y la fotoisomerización *Z-E* de los compuestos carbonílicos α,β -insaturados.

Un segundo objetivo fue intentar justificar la regioquímica mayoritaria encontrada experimentalmente cuando la reacción fotoquímica [2+2] se produce entre cetonas cíclicas y olefinas sustituidas, por lo tanto, se realizó:

- Un estudio teórico de la cicloadición fotoquímica [2+2] entre la 2-ciclohexenona y 1,1-dimetoxietileno.

5.3. Resultados y discusión.

Primero se presentarán los resultados obtenidos en el estudio de las superficies de energía potencial correspondientes al estado fundamental (S_0), al primer estado excitado triplete (T_1) y al segundo estado excitado triplete (T_2) de las reacciones de fotocicloadición [2+2] de diferentes compuestos carbonílicos α,β -insaturados con etileno. A continuación, se comparará el proceso de la fotocicloadición [2+2] frente a la desactivación del compuesto carbonílico y, por último, se presentarán los resultados del estudio de la reacción entre la 2-ciclohexenona y el 1,1-dimetoxietileno.

5.3.1. Fotocicloaddición [2+2] entre compuestos carbonílicos α,β -insaturados y etileno.

Los resultados de este estudio se expondrán de la siguiente manera. Primero se considerarán los reactivos y los productos asociados a las reacciones de fotocicloaddición [2+2] entre diferentes compuestos carbonílicos α,β -insaturados (2-ciclohexenona, acroleína, acrilato de metilo y crotonato de metilo) y etileno. Después, se verán los resultados obtenidos en el estudio de la superficie correspondiente al primer estado excitado triplete. A continuación, se considerará la superficie de potencial del segundo estado excitado triplete y, por último, se expondrán los resultados de la superficie del estado fundamental.

El sistema ciclohexenona/etileno se estudiará mediante cálculos CASSCF/6-31G* para poder ser comparado directamente con los resultados CASSCF obtenidos por Wilsey y colaboradores¹¹⁰ para el sistema acroleína/etileno. Todos los sistemas se explorarán mediante cálculos DFT usando el funcional B3LYP. En estudios previos se ha puesto de manifiesto que este funcional proporciona buenos resultados en sistemas donde participan tanto especies de capa cerrada como birradicales.^{113,114}

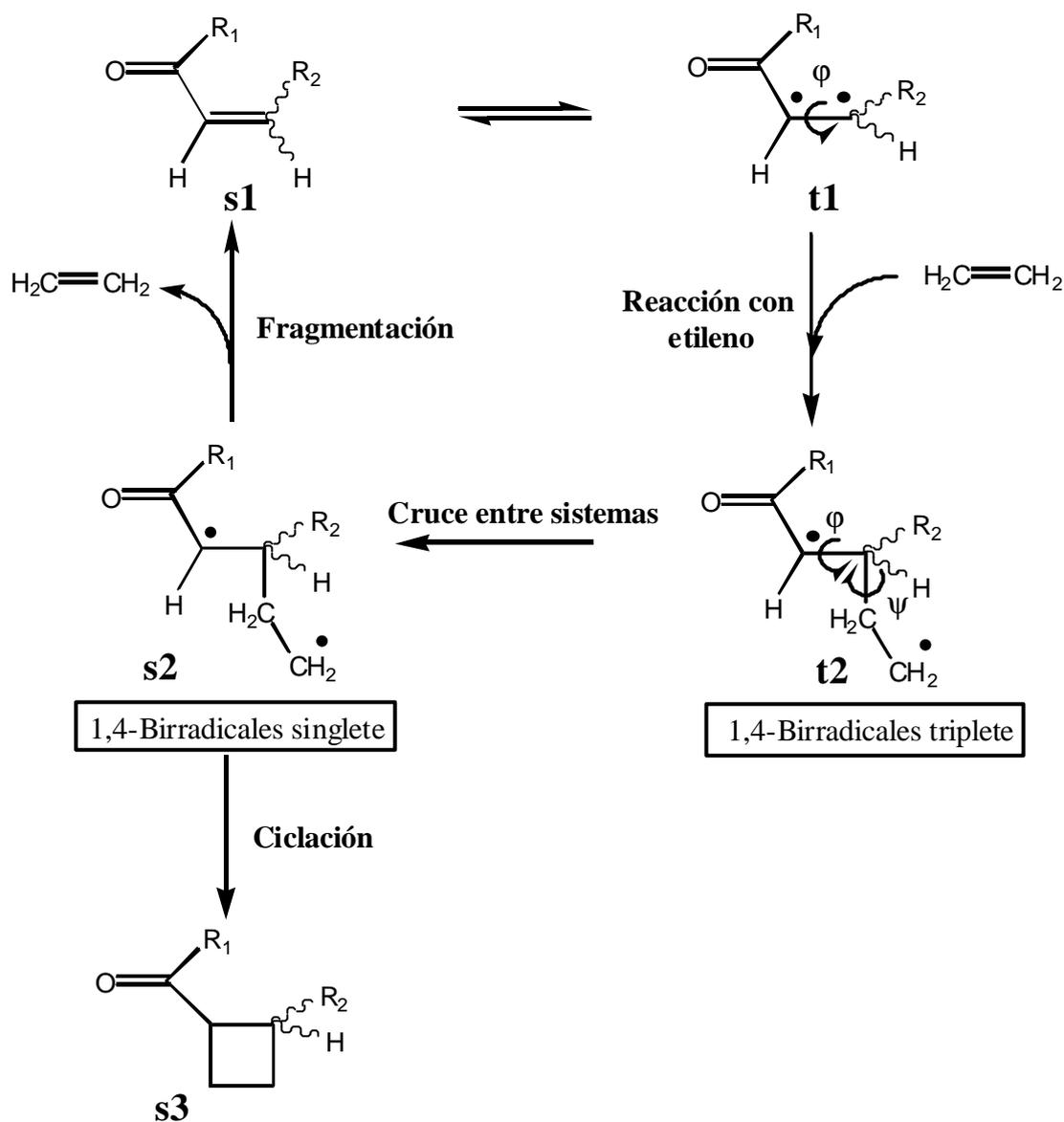
El espacio activo utilizado para los cálculos CASSCF en el estudio de la de superficie de potencial correspondiente al primer estado excitado triplete y al estado fundamental incluye todos los orbitales π del compuesto carbonílico α,β -insaturado y del etileno con los respectivos electrones, es decir, se consideran 6 electrones en 6 orbitales.

El proceso de relajación más eficiente que experimenta un compuesto carbonílico α,β -insaturado conduce a la formación del triplete $^3(\pi\pi^*)$ ortogonal (**t1**) (ver **Figura 47**, página 134). En el **Esquema 50** se muestran los procesos más importantes

¹¹³ Goldstein, E.; Beno, B.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036.

¹¹⁴ Branchadell, V.; Font, J.; Moglioni, A. G.; Ochoa de Echagueen, C.; Oliva, A.; Ortuño, R. M.; Veciana, J.; Vidal-Gancedo, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9992.

en la reacción entre el triplete de un compuesto carbonílico α,β -insaturado (**t1**) y el etileno. **t1** puede desactivarse al estado fundamental a través de un cruce entre sistemas. Sin embargo, si el tiempo de vida del triplete es suficientemente largo, éste puede reaccionar con una molécula de etileno para formar un 1,4-birradical triplete (**t2**). En el caso concreto del $^3(\pi\pi^*)$ de la acroleína se ha visto que el ataque β está favorecido respecto el ataque α .¹¹⁰ Para el sistema 2-ciclohexenona/etileno también se han considerado los dos ataques obteniéndose como más favorable el β . Por lo tanto, en este capítulo nos centraremos únicamente en este ataque.



Esquema 50

El ataque β de **t1** al etileno se puede producir mediante diferentes orientaciones relativas en el espacio de los dos substratos, de manera que los birradicales **t2** obtenidos pueden adoptar diferentes conformaciones. En la **Figura 56** se representan las proyecciones de Newman de las diferentes conformaciones que pueden adoptar los 1,4-birradicales después del ataque β del compuesto carbonílico α,β -insaturado al etileno.

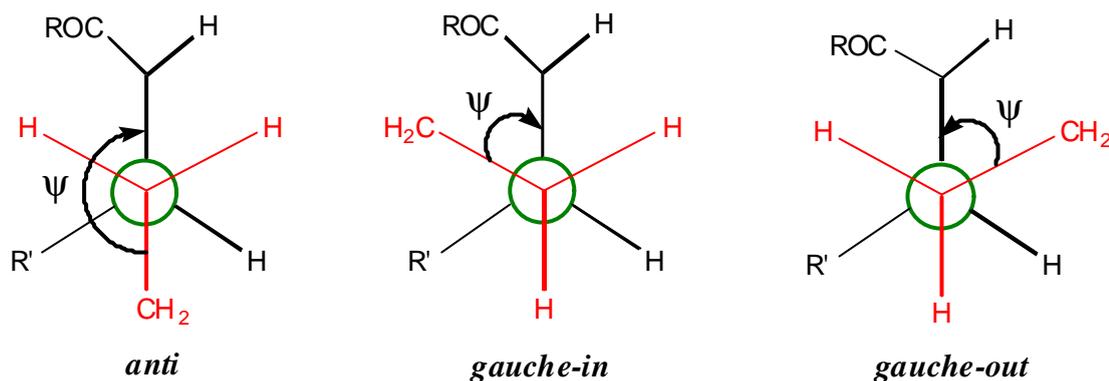


Figura 56: Proyecciones de Newman de las diferentes conformaciones que pueden adoptar los 1,4-birradicales después del ataque β del compuesto carbonílico α,β -insaturado al etileno.

En particular, se han considerado los siguientes conformeros: *anti* (**t2a**, ψ alrededor de 180°), *gauche-in* (**t2g-in**, ψ alrededor de $+60^\circ$) y *gauche-out* (**t2g-out**, ψ alrededor de -60°). El birradical triplete **t2** puede evolucionar al correspondiente birradical singlete **s2** a través de un cruce entre sistemas. Una vez el sistema se encuentra en la superficie correspondiente al estado fundamental hay dos posibles caminos de reacción. El primero de ellos consiste en la disociación del etileno para revertir al compuesto carbonílico α,β -insaturado en el estado fundamental (**s1**), mientras que el camino alternativo da lugar a la formación del compuesto ciclobutánico correspondiente (**s3**).

5.3.1.1. Reactivos y productos.

En la **Tabla 26**, se presentan las energías de excitación singlete-triplete calculadas para la acroleína, 2-ciclohexenona, acrilato de metilo y crotonato de metilo tanto a nivel CASSCF como B3LYP. En dicha tabla, también se incluyen los

parámetros geométricos más importantes de las estructuras correspondientes a los mínimos en el estado fundamental (**s1**) y primer estado excitado triplete (**t1**) y, en la **Figura 57**, se representan las geometrías B3LYP correspondientes a los mínimos de la 2-ciclohexenona y el crotonato de metilo en el estado fundamental y en el primer estado excitado triplete.

Tabla 26: Energías relativas y parámetros geométricos^a más importantes para mínimos correspondientes al estado fundamental y ³($\pi\pi^*$) de diferentes compuestos carbonílicos α,β -insaturados.

Método de cálculo	Compuesto carbonílico α, β -insaturado	Estado	ΔE (kcal/mol)	O-C1	C1-C2	C2-C3	ϕ^b
CASSCF	Acroleína ^c	S ₀	0.0	1.21	1.48	1.34	--
		³ ($\pi\pi^*$)	60.2	1.22	1.44	1.47	--
	2-ciclohexenona	S ₀	0.0	1.21	1.48	1.34	2°
		³ ($\pi\pi^*$)	67.5	1.22	1.45	1.49	36°
	Acrilato de metilo	S ₀	0.0	1.20	1.49	1.34	180°
		³ ($\pi\pi^*$)	61.5	1.20	1.46	1.47	80°
Crotonato de metilo	S ₀	0.0	1.20	1.48	1.34	180°	
	³ ($\pi\pi^*$)	62.1	1.20	1.46	1.47	77°	
B3LYP	Acroleína	S ₀	0.0	1.22	1.47	1.34	0°
		T ₁	57.4	1.24	1.44	1.45	93°
	2-ciclohexenona	S ₀	0.0	1.22	1.48	1.34	3°
		T ₁	63.9	1.24	1.44	1.47	31°
	Acrilato de metilo	S ₀	0.0	1.21	1.49	1.33	0°
		T ₁	60.4	1.22	1.46	1.45	87°
	Crotonato de metilo	S ₀	0.0	1.22	1.48	1.34	180°
		T ₁	61.0	1.22	1.46	1.46	79°

^(a) Para la numeración de los átomos, ver **Figura 57**. Distancias en Å. ^(b) ϕ es el ángulo de torsión alrededor del enlace C₂-C₃. ^(c) Datos extraídos de la referencia 104.

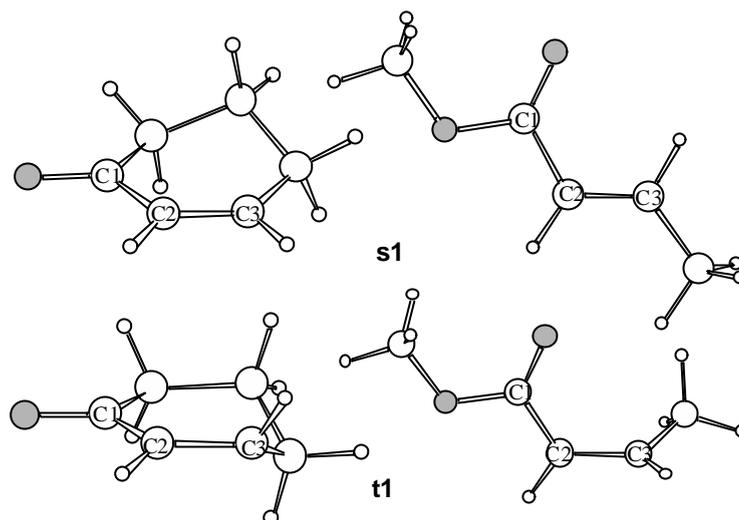


Figura 57: Estructuras B3LYP de los mínimos de la 2-ciclohexenona y el crotonato de metilo en el estado fundamental (**s1**) y en el estado excitado $^3(\pi\pi^*)$ (**t1**).

Como se observa en la **Tabla 26** la energía de excitación singlete-triplete para todas las moléculas consideradas es bastante similar, siendo ligeramente superior para la ciclohexenona. Los valores experimentales tabulados para la acroleína y la 2-ciclohexenona, son 70 y 74 kcal/mol respectivamente.¹¹⁵

Para un sistema acíclico el ángulo de torsión ϕ alrededor del enlace C_2-C_3 en el mínimo triplete está próximo a los 90° , mientras que para compuestos cíclicos el ángulo ϕ depende de manera importante de la rigidez de la molécula como ya vimos en el capítulo 4.

Cabe destacar que en el caso del acrilato de metilo y del crotonato de metilo se ha considerado una conformación *s-cis* del enlace $C=O$ respecto al enlace $C=C$ ya que se ha observado, tanto por cálculos CASSCF como por cálculos B3LYP que esta orientación es ligeramente más favorable que la *s-trans*.

En la **Tabla 27** se presentan las energías y energías de Gibbs de reacción para la formación de ciclobutanos a partir de la fotocicloaddición [2+2] entre los compuestos carbonílicos α,β -insaturados considerados y etileno y, en la **Figura 58**, se recogen las

¹¹⁵ Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc, 1978, pág. 293.

geometrías B3LYP de los compuestos ciclobutánicos (**s3**) para los sistemas 2-ciclohexenona/etileno y crotonato de metilo/etileno.

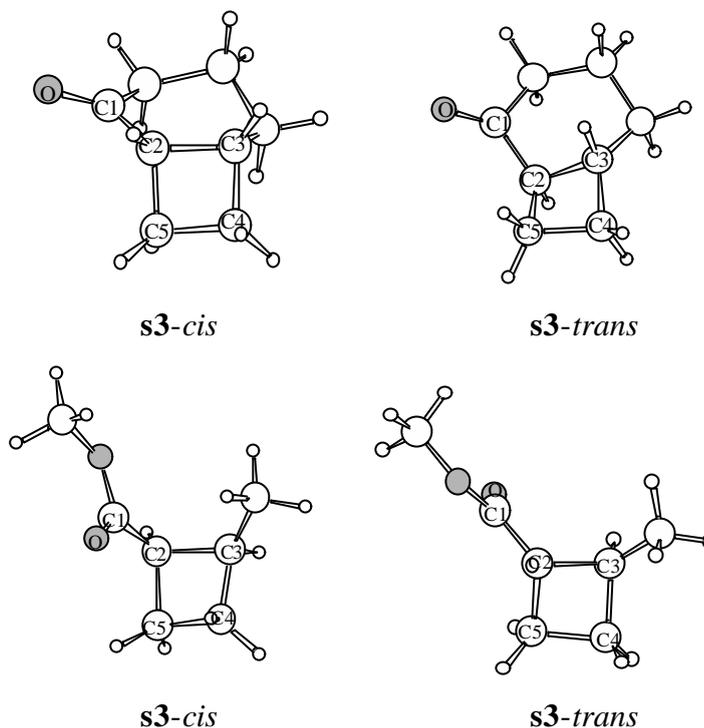


Figura 58: Geometrías B3LYP de los compuestos ciclobutánicos (**s3**) que se pueden obtener en la reacción de fotocicloación [2+2] entre 2-ciclohexenona o crotonato de metilo y etileno.

Tabla 27: Energías^a y energías de Gibbs de reacción a 1 atm y 298 K para reacciones de formación de ciclobutanos.

Nivel de cálculo	Compuesto carbonílico α, β -insaturado	Estereoquímica del aducto final	ΔE	ΔG
CASSCF	Acroleína ^b	--	-3.6	--
	2-ciclohexenona	<i>trans</i>	+7.7	+26.3
		<i>cis</i>	+0.5	+18.7
B3LYP	Acroleína	--	-19.7	-4.2
	2-ciclohexenona	<i>trans</i>	-8.9	+7.6
		<i>cis</i>	-14.5	+1.6
	Acrilato de metilo	--	-21.6	-6.0
	Crotonato de metilo	<i>trans</i>	-18.6	-3.0
<i>cis</i>		-17.2	-1.1	

^(a) Energía en kcal/mol. ^(b) Datos extraídos de la referencia 110.

Si se observa con atención la **Tabla 27** y se comparan los valores obtenidos con los distintos niveles de cálculo para un mismo sistema, se observa una diferencia significativa entre ambos resultados. Si nos fijamos en los valores B3LYP vemos que la reacción de formación del ciclobutano es energéticamente favorable en todos los casos. En cambio, si se consideran los resultados CASSCF, la reacción de formación del ciclobutano pasa a ser mucho menos favorable. Esta falta de concordancia entre los dos métodos puede ser atribuida a una falta de correlación dinámica en el método CASSCF, lo cual ya ha sido observado anteriormente en otros trabajos donde se considera el estudio de reacciones de cicloadición mediante métodos CASSCF y DFT.^{113,116}

Para el sistema 2-ciclohexenona/etileno se observa que el aducto termodinámicamente más favorable es el de estereoquímica *cis* (**Tabla 27**), lo cual concuerda con los resultados experimentales, ya que cuando se hace reaccionar la 2-ciclohexenona con etileno se obtiene el aducto biciclo[4.2.0]-2-octanona en relación *cis/trans*=2.2 (**Esquema 23**, página 53).⁵¹

5.3.1.2. Estudio de la superficie correspondiente al primer estado excitado triplete.

Debido a la gran tendencia que tienen los compuestos carbonílicos α,β -insaturados a desactivarse hacia el estado $^3(\pi\pi^*)$, es previsible que la superficie de potencial del primer estado excitado triplete que se origina cuando **t1** reacciona con el etileno en estado fundamental juegue un papel importante en la reacción de fotocicloadición [2+2]. En este apartado se mostrarán los resultados obtenidos en el estudio de dicha superficie de potencial (**Esquema 50**).

¹¹⁶ Nguyen, M. T.; Chandra, A. K.; Sakai, S.; Morokuma, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 65.

En la **Tabla 30** se presentan las energías y energías de Gibbs relativas de los puntos estacionarios correspondientes al ataque del etileno al ${}^3(\pi\pi^*)$ de la 2-ciclohexenona, acroleína, acrilato de metilo y crotonato de metilo. En la **Figura 59** y **Figura 60** se muestran las geometrías B3LYP correspondientes a los puntos estacionarios de las reacciones de la 2-ciclohexenona y del crotonato de metilo, respectivamente, y en la **Tabla 28** y **Tabla 29** se representan los parámetros geométricos más relevantes de estos puntos estacionarios. No se incluyen los resultados geométricos correspondientes a la acroleína y al acrilato de metilo ya que las distancias de enlace son prácticamente iguales para todos los sistemas acíclicos si consideramos puntos estacionarios equivalentes y mismo nivel de cálculo.

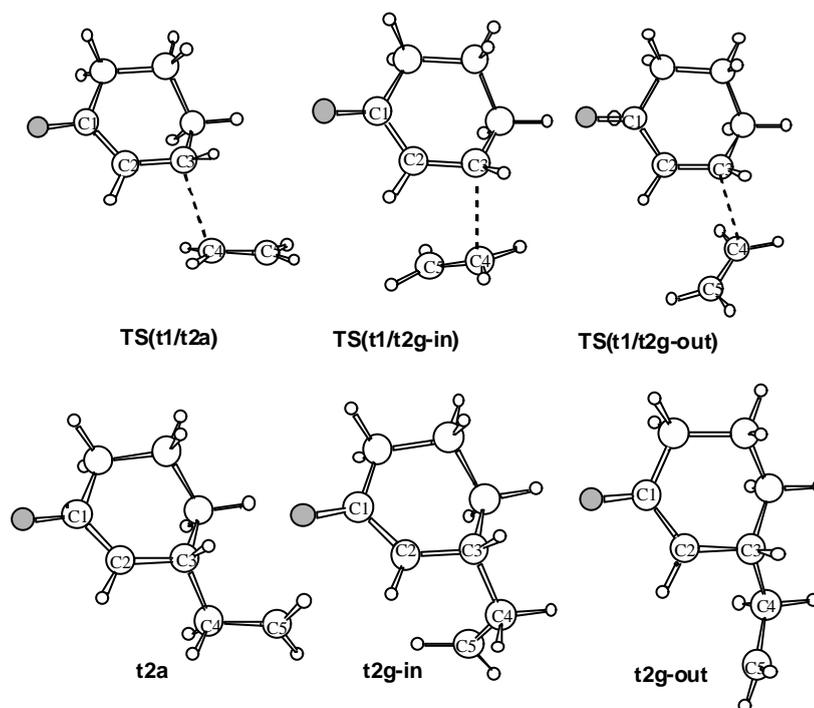


Figura 59: Geometrías B3LYP de los puntos estacionarios correspondientes al ataque del etileno al ${}^3(\pi\pi^*)$ de la ciclohexenona (**t1**).

Tabla 28: Parámetros geométricos^a B3LYP (CASSCF) más relevantes para los puntos estacionarios correspondientes al ataque del etileno al ${}^3(\pi\pi^*)$ de la ciclohexenona (**t1**).

	C4-C5	C4-C3	C3-C2	C2-C1	C1-O	ϕ^b	ψ^b
TS(t1/t2a)	1.35 (1.38)	2.40 (2.27)	1.47 (1.49)	1.44 (1.45)	1.24 (1.22)	-25° (-30°)	+194° (180°)
TS(t1/t2g-in)	1.35 (1.38)	2.46 (2.29)	1.48 (1.49)	1.43 (1.45)	1.25 (1.22)	-19° (-25°)	+34° (+47°)
TS(t1/t2g-out)	1.35 (1.38)	2.42 (2.28)	1.47 (1.49)	1.43 (1.45)	1.25 (1.22)	-22° (-27°)	-47° (-58°)
t2a	1.49 (1.50)	1.55 (1.57)	1.50 (1.51)	1.44 (1.45)	1.24 (1.22)	-15° (-17°)	-169° (-173°)
t2g-in	1.49 (1.50)	1.55 (1.58)	1.50 (1.50)	1.44 (1.45)	1.24 (1.22)	-14° (-18°)	+62° (+62°)
t2g-out	1.49 (1.50)	1.55 (1.57)	1.50 (1.51)	1.44 (1.45)	1.24 (1.22)	-14° (-17°)	-62° (-63°)

^(a) Distancias en Å. Para ver numeración de los átomos ver **Figura 59**. ^(b) ϕ es el ángulo de torsión alrededor del enlace C₂-C₃ y ψ es el ángulo diedro entre los átomos C₂-C₃-C₄-C₅.

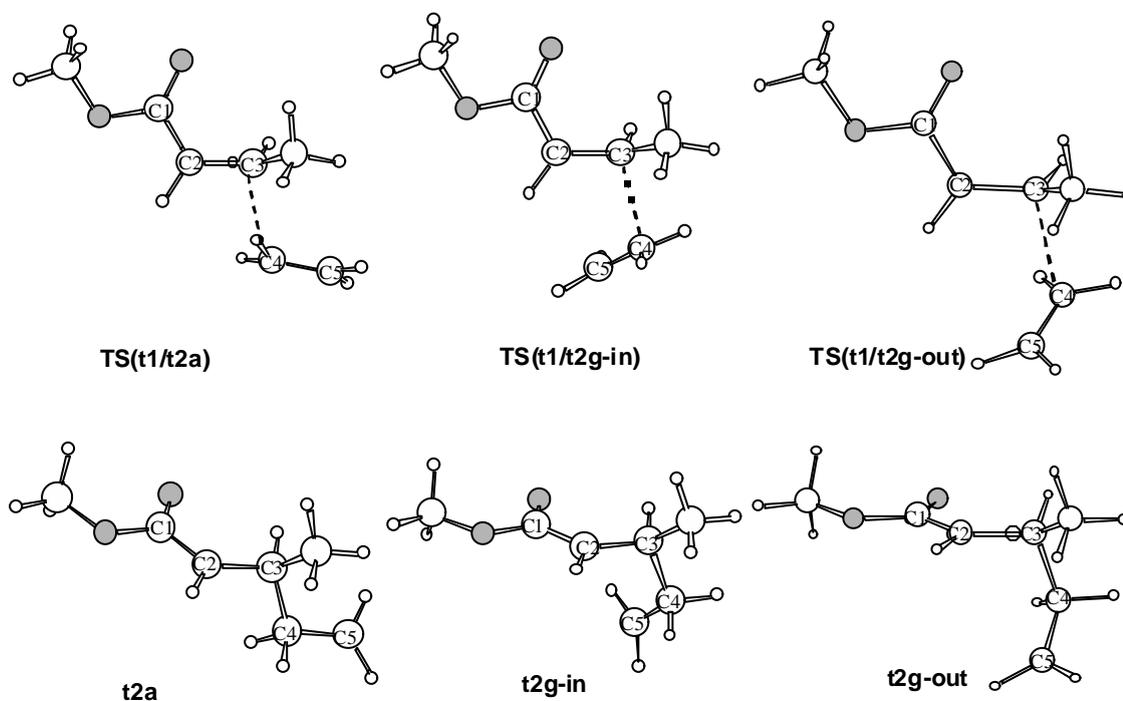


Figura 60: Geometrías B3LYP de los puntos estacionarios correspondientes al ataque del etileno al ${}^3(\pi\pi^*)$ del crotonato de metilo (**t1**).

Tabla 29: Parámetros geométricos^a B3LYP (CASSCF) más relevantes para los puntos estacionarios correspondientes al ataque del etileno al ${}^3(\pi\pi^*)$ del crotonato de metilo (**t1**).

	C4-C5	C4-C3	C3-C2	C2-C1	C1-O	ϕ^b	ψ^b
TS(t1/t2a)	1.36	2.31	1.47	1.46	1.22	68°	181°
TS(t1/t2g-in)	1.36	2.30	1.47	1.46	1.23	69°	+47°
TS(t1/t2g-out)	1.36	2.30	1.47	1.46	1.22	68°	-57°
t2a	1.49	1.56	1.49	1.45	1.23	125°	172°
t2g-in	1.49	1.56	1.49	1.45	1.23	136°	+62
t2g-out	1.49	1.58	1.49	1.45	1.23	152°	-61

^(a) Distancias en Å. Para ver numeración de los átomos ver **Figura 60**. ^(b) ϕ es el ángulo de torsión alrededor del enlace C₂-C₃ y ψ entre los átomos C₂-C₃-C₄-C₅.

Si analizamos con atención cada una de las tablas se puede observar como la distancia C₁-O es prácticamente igual en todos los casos, es decir, el doble enlace C=O se mantiene a lo largo del proceso. Las distancias entre los átomos C₂-C₁ y C₃-C₂ quedan también invariables. Sin embargo, la distancia entre los carbonos C₄-C₅, que no es más que el fragmento etilénico, experimenta un importante cambio ya que en las estructuras correspondientes a los estados de transición (**Figura 59** y **Figura 60**) presenta un fuerte carácter de doble enlace, mientras que cuando se forma el 1,4-birradical la distancia se alarga hasta los 1.49-1.50 Å.

Si nos fijamos en las geometrías de los estados de transición de tipo **TS(t1/t2)** y comparamos los valores CASSCF con los B3LYP (**Tabla 28**) vemos que la distancia C₄-C₃ es más larga con el método B3LYP. Ésto, al igual que las distancias entre los átomos C₃-C₂ y C₅-C₄, muestran que los cálculos B3LYP predicen estados de transición más cercanos a los reactivos que los cálculos CASSCF. Además se verifica que para los compuestos carbonílicos α,β -insaturados acíclicos los estados de transición del tipo **TS(t1/t2)** tienen una distancia C₄-C₃ ligeramente menor que en el caso de la ciclohexenona.

Tabla 30: Energías^a y energías de Gibbs a 1 atm y 298 K para los puntos estacionarios correspondientes a ataque del etileno a **t1** obtenidos con el método B3LYP (CASSCF).

	ACROLEINA + ETILENO^b		2-CICLOHEXENONA + ETILENO	
	ΔE	ΔG	ΔE	ΔG
TS(t1/t2a)	+5.1 (+14.6)	+15.7	+2.9 (+11.9)	+13.2
TS(t1/t2g-in)	+5.0 (+14.6)	+15.6	+1.8 (+11.1)	+12.3
TS(t1/t2g-out)	+5.0 (+14.6)	+15.6	+2.4 (+11.7)	+12.8
t2a	-26.2 (-15.2)	-13.3	-27.6 (-18.8)	-14.6
t2g-in	-26.0 (-15.3)	-13.3	-27.4 (-18.5)	-14.2
t2g-out	-26.1 (-14.9)	-12.9	-27.7 (-19.1)	-14.7
	CROTONATO DE METILO + ETILENO		ACRILATO DE METILO + ETILENO	
	ΔE	ΔG	ΔE	ΔG
TS(t1/t2a)	+4.5	+15.1	+5.4	+17.0
TS(t1/t2g-in)	+4.3	+14.9	+5.4	+16.7
TS(t1/t2g-out)	+4.3	+14.9	+5.3	+16.8
t2a	-27.2	-14.7	-22.7	-9.5
t2g-in	-27.4	-13.7	-23.1	-9.0
t2g-out	-27.3	-14.0	-22.3	-8.6

^(a) Energías en kcal/mol. ^(b) Datos CASSCF extraídos de la referencia 110.

Para cada sistema, los tres conformeros de **t2** tienen energías similares y las correspondientes barreras de energía también son muy parecidas. Independientemente del nivel de cálculo utilizado, la formación de éstos birradicales está favorecida termodinámicamente. Además, para los sistemas acíclicos las barreras de energía potencial son unas 3 kcal/mol mayores que para la 2-ciclohexenona.

Si se comparan los valores obtenidos con los diferentes niveles de cálculo se puede observar que el método CASSCF sobrestima las barreras de energía potencial y subestima la exotermicidad de la formación de **t2** respecto a los resultados B3LYP. Esta

falta de concordancia entre los dos métodos, como ya se ha comentado anteriormente, puede ser atribuida a una falta de correlación dinámica en el método CASSCF.

En el caso del sistema acroleína/etileno se han realizado cálculos puntuales CCSD(T) a partir de las geometrías CASSCF(6,6) para los puntos estacionarios correspondientes a la formación del 1,4-birradical **t2a**. Así mismo, se ha estudiado el efecto de la base sobre las energías calculadas usando la base cc-pVTZ. Dado que los cálculos CCSD(T) con la base cc-pVTZ son muy costosos, se ha hecho una estimación del efecto de la base a nivel MP2, de manera que la energía CCSD(T)/cc-pVTZ se ha estimado a partir de la ecuación 2:

$$E_{\text{CCSD(T)/cc-pVTZ}} \approx E_{\text{CCSD(T)/6-31G}^*} + [E_{\text{MP2/cc-pVTZ}} - E_{\text{MP2/6-31-G}^*}] \quad (2)$$

En la **Tabla 31** se comparan las energías obtenidas con los distintos niveles de cálculo. La introducción de correlación dinámica con los cálculos CCSD(T) disminuye notablemente la barrera y aumenta la exotermicidad respecto a los cálculos CASSCF, mientras que el aumento de la base en el cálculo CCSD(T) disminuye un poco más la barrera. En los cálculos B3LYP el aumento de la base aumenta ligeramente la barrera debido a una disminución del error de superposición de base, de manera que el resultado coincide con la estimación de la barrera a nivel CCSD(T)/cc-pVTZ. Como consecuencia de esto, se puede concluir que el método B3LYP, con la base 6-31G*, infravalora ligeramente las barreras energéticas de las reacciones de formación de los 1,4-birradicales.

Tabla 31: Energías relativas^a para los puntos estacionarios correspondientes a la formación del 1,4-birradical **t2a** con distintos niveles de cálculo.

	ACROLEÍNA+ETILENO				
	B3LYP/ 6-31G*	B3LYP/ cc-pVTZ	CASSCF(6/6) ^b 6/31G*	CCSD(T)/ 6-31G*	CCSD(T)/ cc-pVTZ ^c
TS(t1/t2a)	+5.1	+6.8	+14.6	+7.5	+6.8
t2a	-26.2	-21.9	-15.2	-26.3	-25.6

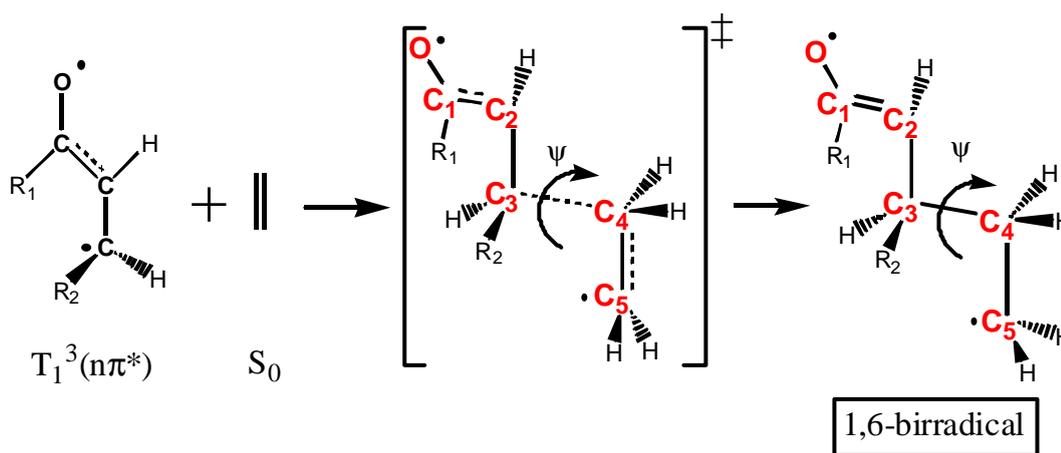
^(a) Energías en kcal/mol. ^(b) Datos extraídos de la referencia 110. ^(c) Valores estimados a partir de la ecuación 2.

5.3.1.3. Ataque del etileno al $^3(n\pi^*)$ de la 2-ciclohexenona.

Cabe recordar que Wilsey y colaboradores¹¹⁰ vieron que el ataque del etileno al $^3(\pi\pi^*)$ de la acroleína era más favorable que al $^3(n\pi^*)$. Cuanto más rígida es una cetona α,β -insaturada los estados $^3(n\pi^*)$ y $^3(\pi\pi^*)$ se aproximan (**Tabla 22**, página 138). Por este motivo, se decidió hacer una exploración de la superficie de potencial correspondiente al ataque del etileno al $^3(n\pi^*)$ de la 2-ciclohexenona para ver cual era la importancia de ésta en el transcurso de la reacción fotoquímica.

Este estudio se realizó mediante cálculos CASSCF con un espacio activo que contiene los seis orbitales π del sistema con sus correspondientes electrones, además, del orbital n del oxígeno con sus dos electrones (CASSCF(8,7)). Cabe destacar que esta superficie de potencial sólo se podría estudiar mediante cálculos B3LYP en aquellas regiones en que correspondiera al triplete de energía más baja.

El ataque del etileno al $^3(n\pi^*)$ de un compuesto carbonílico α,β -insaturado conduce a la formación de un 1,6-birradical (**Esquema 51**). Este birradical puede presentar el mismo tipo de conformaciones que los 1,4-birradicales.



Esquema 51

En la **Figura 61** se representan las geometrías de los puntos estacionarios correspondientes a la formación de los 1,6-birradicales. La mayor diferencia que presentan las geometrías de los 1,6-birradicales (**Figura 61**) respecto a la de los 1,4-birradicales (**Tabla 28**, página 162) es el alargamiento de la distancia O-C₁ y el acortamiento de la distancia C₁-C₂.

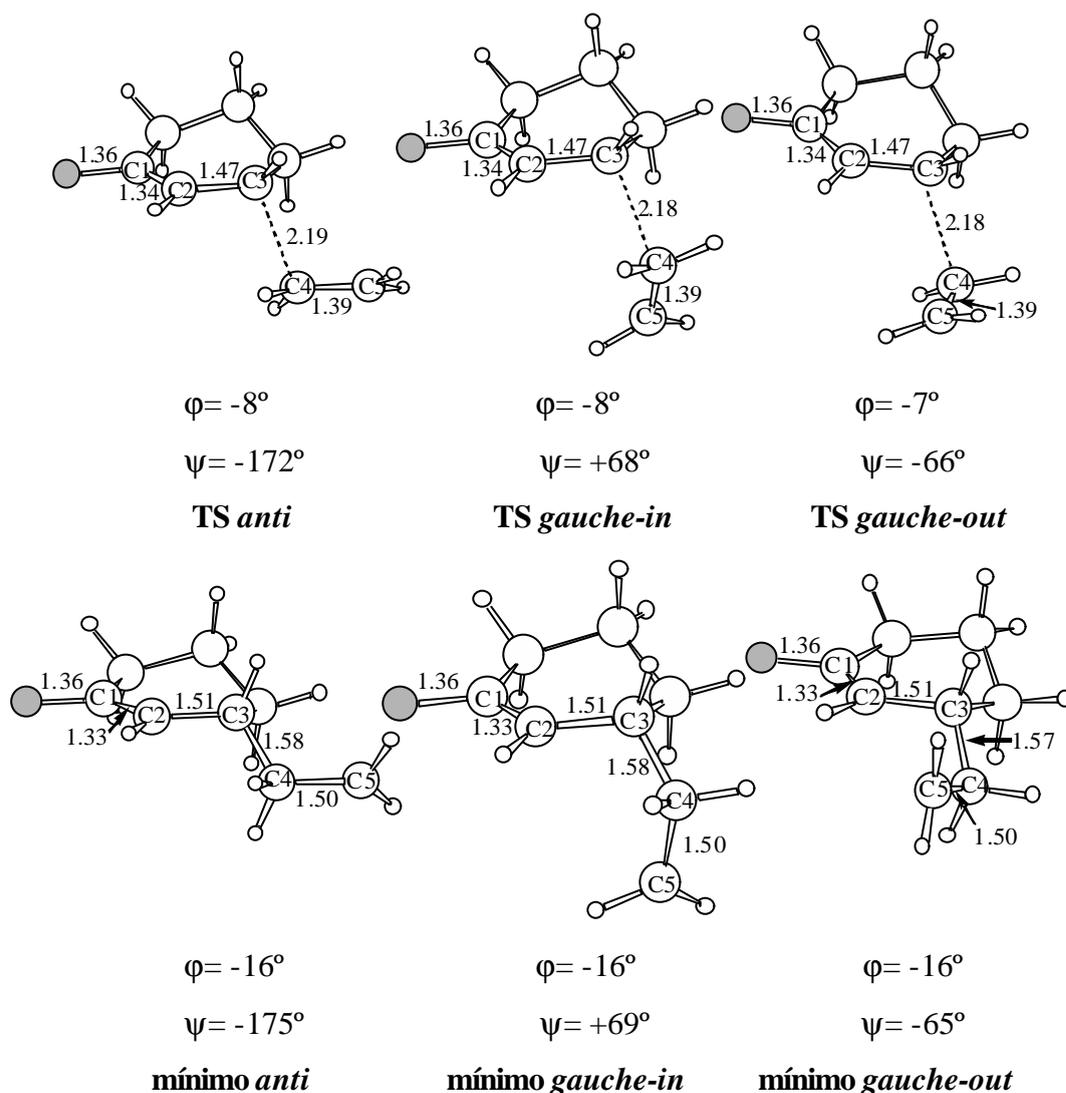


Figura 61: Geometrías CASSCF(8,7)/6-31G* de los puntos estacionarios correspondientes al ataque del etileno al ³(nπ*) de la 2-ciclohexenona. ϕ es el ángulo de torsión alrededor del enlace C₂-C₃ y ψ es el ángulo diedro entre los átomos C₂-C₃-C₄-C₅. Distancias en Å.

En la **Figura 62** se representan, esquemáticamente, los perfiles de energía potencial correspondientes al ataque del etileno a los ³(nπ*) y ³(ππ*) de la ciclohexenona. Tal como puede observarse, los puntos estacionarios asociados al ataque

al $^3(\pi\pi^*)$ están siempre por debajo de los correspondientes al ataque al $^3(n\pi^*)$. Por lo tanto, es de esperar que la superficie de potencial correspondiente al ataque al $^3(n\pi^*)$ no juegue ningún papel en la reacción de fotocicloaddición [2+2], al menos en el caso de las moléculas consideradas.

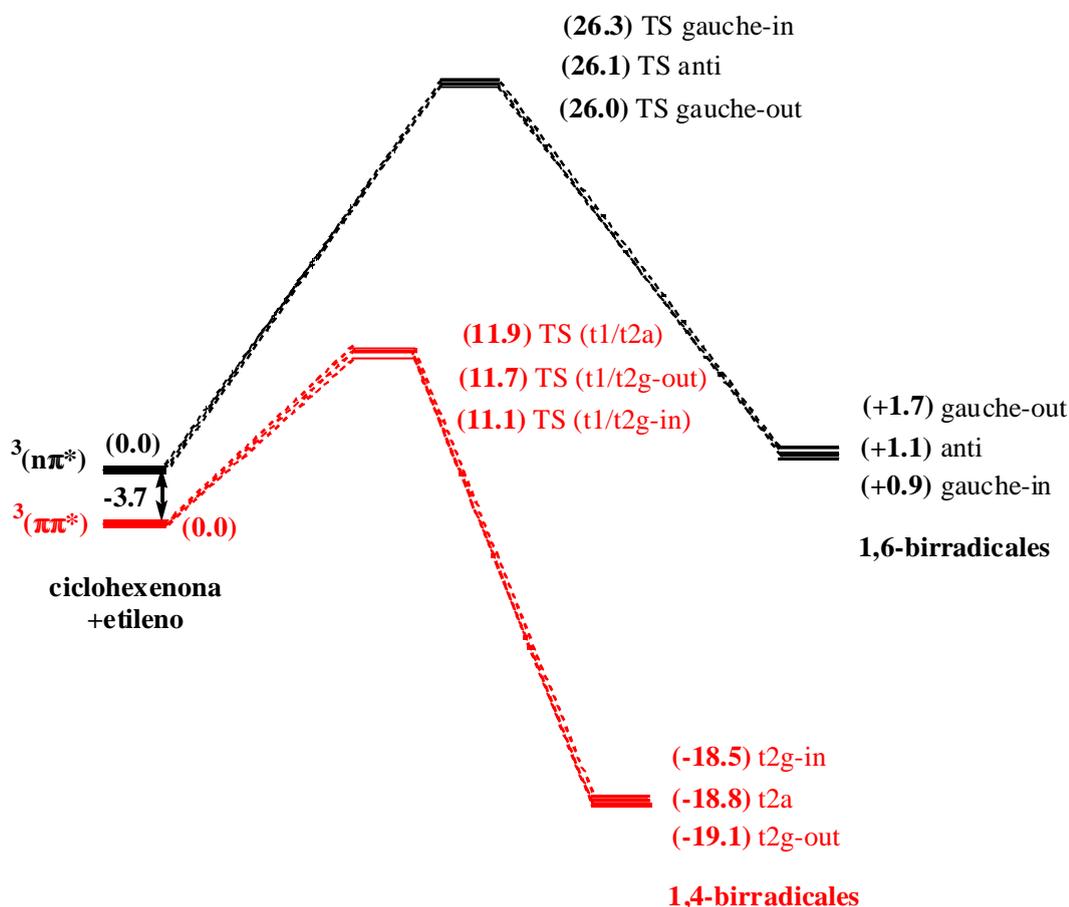


Figura 62: Representación esquemática del perfil de energía potencial correspondiente al ataque de la especie $^3(n\pi^*)$ de la ciclohexenona al etileno en estado fundamental. En rojo se incluye el perfil de energía potencial correspondiente al ataque del $^3(\pi\pi^*)$ de la ciclohexenona al etileno. En paréntesis se indican las energías en kcal/mol.

5.3.1.4. Evolución de los 1,4-birradicales triplete (t_2).

Una vez se han formado los 1,4-birradicales triplete (t_2), cabe preguntarse cómo pueden evolucionar estos puntos estacionarios. Una de las posibilidades es la interconversión de los mínimos *gauche* t_{2g} hacia el mínimo *anti* t_{2a} , o viceversa

(Figura 63). La otra posibilidad es la evolución de estos birradicales triplete hacia la superficie del estado fundamental.

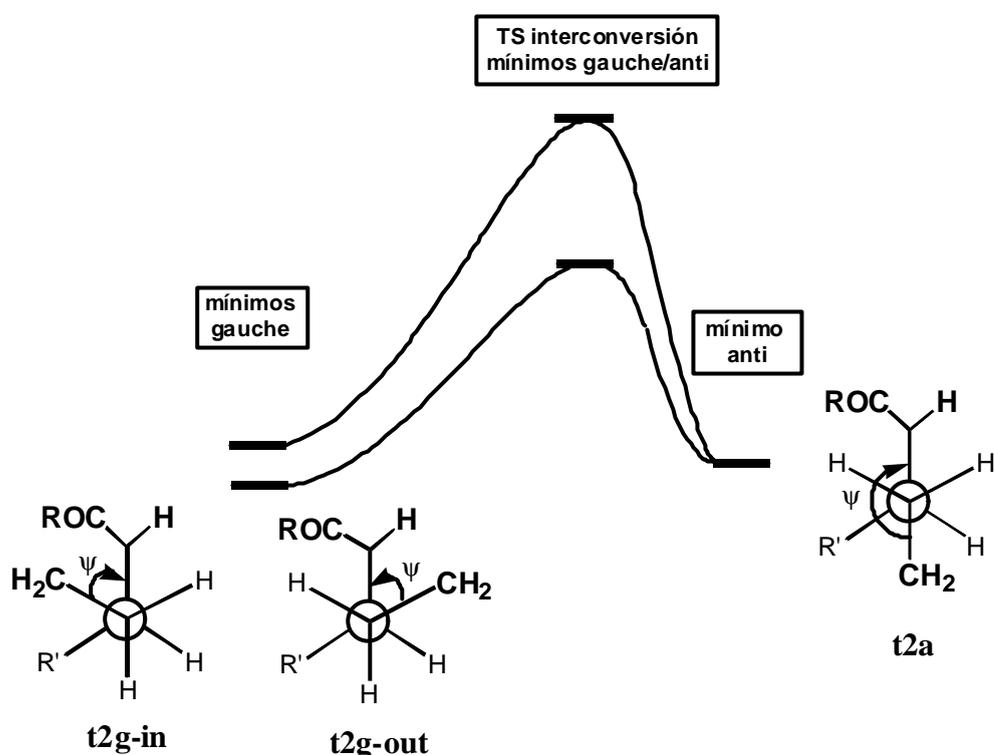


Figura 63: Perfil energético cualitativo correspondiente a la interconversión entre los mínimos *gauche* y *anti* en la superficie T_1 .

Las energías relativas respecto a **t2a** de los estados de transición de interconversión entre los mínimos *gauche* y el mínimo *anti* en el estado T_1 para todos los sistemas estudiados se muestran en la **Tabla 32**. En la **Figura 64** se representan las geometrías B3LYP correspondientes a estos estados de transición para el caso de la 2-ciclohexenona y el crotonato de metilo.

A partir de los resultados de la **Tabla 32**, se puede deducir que las barreras energéticas de interconversión se hallan entre las 3 y las 6 kcal/mol independientemente de cual sea el método de cálculo utilizado y de si el sistema incluye un compuesto carbonílico cíclico o acíclico.

Tabla 32: Energías^a y energías de Gibbs a 1atm y 298 K para los estados de transición de interconversión *gauche-anti* de los 1,4-birradicales triplete obtenidos con el método B3LYP (CASSCF).

		TS(t2g-in/t2a)	TS(t2g-out/t2a)
ACROLEÍNA	ΔE	3.1 (3.7) ^b	3.0 (3.5) ^b
	ΔG	3.8	3.7
CICLOHEXENONA	ΔE	5.2 (5.5)	3.1 (3.2)
	ΔG	5.9 (6.4)	3.7 (3.9)
ACRILATO DE METILO	ΔE	3.0	3.0
	ΔG	4.0	3.9
CROTONATO DE METILO	ΔE	3.0	5.0
	ΔG	3.6	6.0

^(a) Energías relativas a **t2a** en kcal/mol. ^(b) Datos extraídos de la referencia 110.

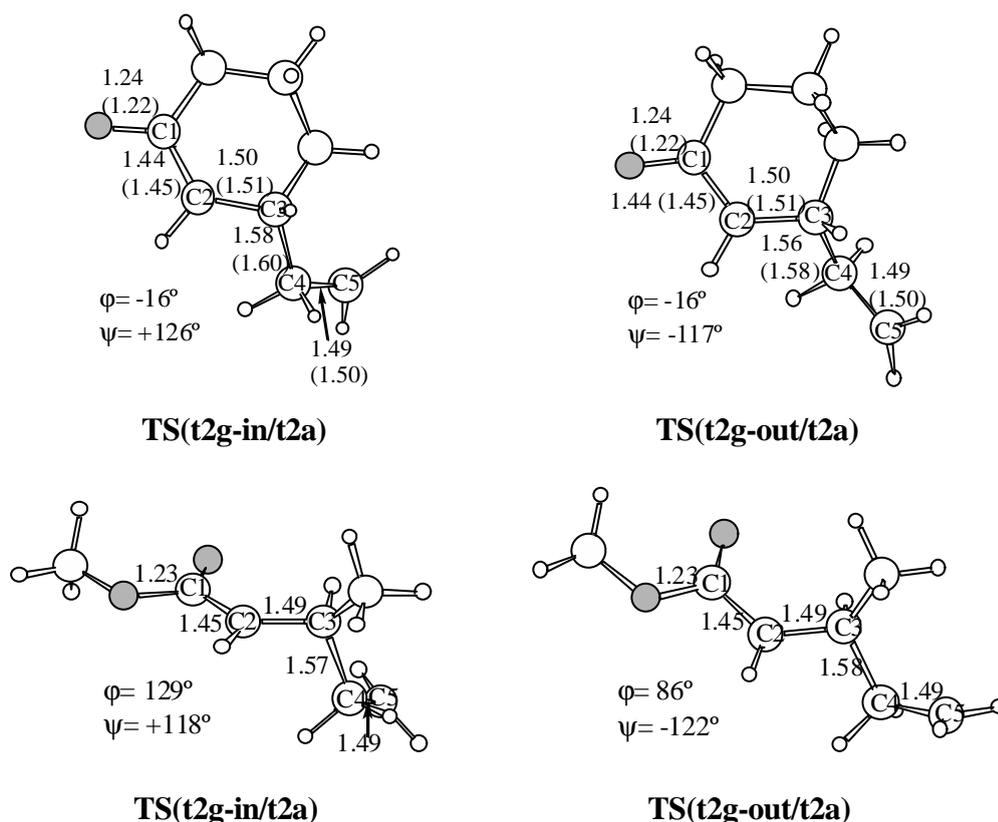


Figura 64: Geometrías B3LYP correspondientes a los estados de transición conformacionales de **t2** en los sistemas ciclohexenona/etileno y crotonato/etileno. En paréntesis se especifican las distancias de las geometrías CASSCF. ϕ es el ángulo de torsión alrededor del enlace C₂-C₃ y ψ es el ángulo diedro entre los átomos C₂-C₃-C₄-C₅. Distancias en Å.

La estructura correspondiente al estado de transición de interconversión entre el mínimo *gauche-in* y el mínimo *anti* (**TS(t2g-in/t2a)**) presenta un valor de ψ próximo a los $+120^\circ$, el cual está entre los valores de ángulos diedros de los correspondientes mínimos. De manera análoga pasa con el estado de transición **TS(t2g-in/t2a)** en que el valor de ψ es cercano a -120° .

Con respecto a la evolución de los 1,4-birradicales triplete hacia el estado fundamental, Wilsey y colaboradores han afirmado que, para el sistema acroleína/etileno, en la región de los 1,4-birradicales la superficie triplete está muy próxima en energía a la superficie del estado fundamental y que, por lo tanto, hay un rango de geometrías bastante amplio donde puede producirse el cruce entre sistemas.¹¹⁰

Se optimizaron las geometrías de los 1,4-birradicales singlete (**s2**), análogos a los de la superficie triplete (**t2**). En la **Tabla 33** se recogen las energías relativas de las estructuras obtenidas. Las geometrías B3LYP correspondientes a la 2-ciclohexenona y el crotonato de metilo se representan en la **Figura 65** y en la **Tabla 34** se recogen los parámetros geométricos más importantes de estos dos sistemas solamente, ya que todos los sistemas acíclicos presentan parámetros geométricos muy similares.

Para estudiar la superficie de potencial singlete correspondiente a las especies birradicales con el método B3LYP se ha utilizado un formalismo no restringido (UB3LYP) rompiendo la simetría entre las densidades de espín α y β . La energía calculada de esta manera no corresponde a un estado singlete puro sino que presenta contaminación de espín. La contribución del triplete a esta contaminación puede estimarse realizando una proyección de espín. Goldstein y colaboradores¹¹³ han observado que, para la disociación de la molécula de hidrógeno, la verdadera energía del singlete está entre la energía B3LYP contaminada de espín (la obtenida directamente del cálculo UB3LYP) y la energía singlete corregida con la proyección de espín.

Tabla 33: Energías^a B3LYP (CASSCF) de los 1,4-birradicales singlete relativas a **t2a**.

	Acroleína ^b		Ciclohexenona		Acrilato de metilo		Crotonato de metilo	
	ΔE	$\Delta E'^c$	ΔE	$\Delta E'^c$	ΔE	$\Delta E'^c$	ΔE	$\Delta E'^c$
s2a	-1.4 (-1.6)	-3.5	-0.5 (-0.5)	-1.4	-2.0	-4.9	-2.4	-5.9
s2g-in	-0.3 (0.0)	-1.4	-0.1 (-0.1)	-0.6	-0.7	-1.9	-1.2	-5.3
s2g-out	-0.6 (-0.3)	-1.8	-0.6 (-0.5)	-1.4	-0.8	-2.5	-0.6	-2.4

^(a) Energías en kcal/mol. ^(b) Datos CASSCF extraídos de la referencia 110. ^(c) Energía B3LYP corregida.

Como se puede observar en la **Tabla 33** los mínimos 1,4-birradicales singlete se encuentran muy próximos en energía respecto a los correspondientes mínimos 1,4-birradicales triplete. Las mayores diferencias corresponden a las 2.0 y 2.4 kcal/mol entre el **t2a** y el correspondiente **s2a** de los sistemas acrilato de metilo/etileno y crotonato de metilo/etileno, respectivamente. Por lo tanto, es de esperar que los birradicales **t2** tengan tendencia a evolucionar hacia los correspondientes birradicales **s2**.

La proyección de espín produce una reducción de la energía B3LYP contaminada de espín que oscila entre las 0.6 y 5.9 kcal/mol dependiendo del grado de mezcla del triplete en el singlete contaminado y que viene determinado por el valor de $\langle S^2 \rangle$ y de la diferencia de energía entre el triplete y el estado singlete contaminado. En el caso de los mínimos **s2** $\langle S^2 \rangle$ oscila entre los valores de 0.86 y 0.99. Como ya se ha comentado la verdadera energía del singlete se encontraría entre las energías contaminadas de espín (energía B3LYP sin corregir) y la energía que considera la proyección de espín (energía B3LYP corregida).

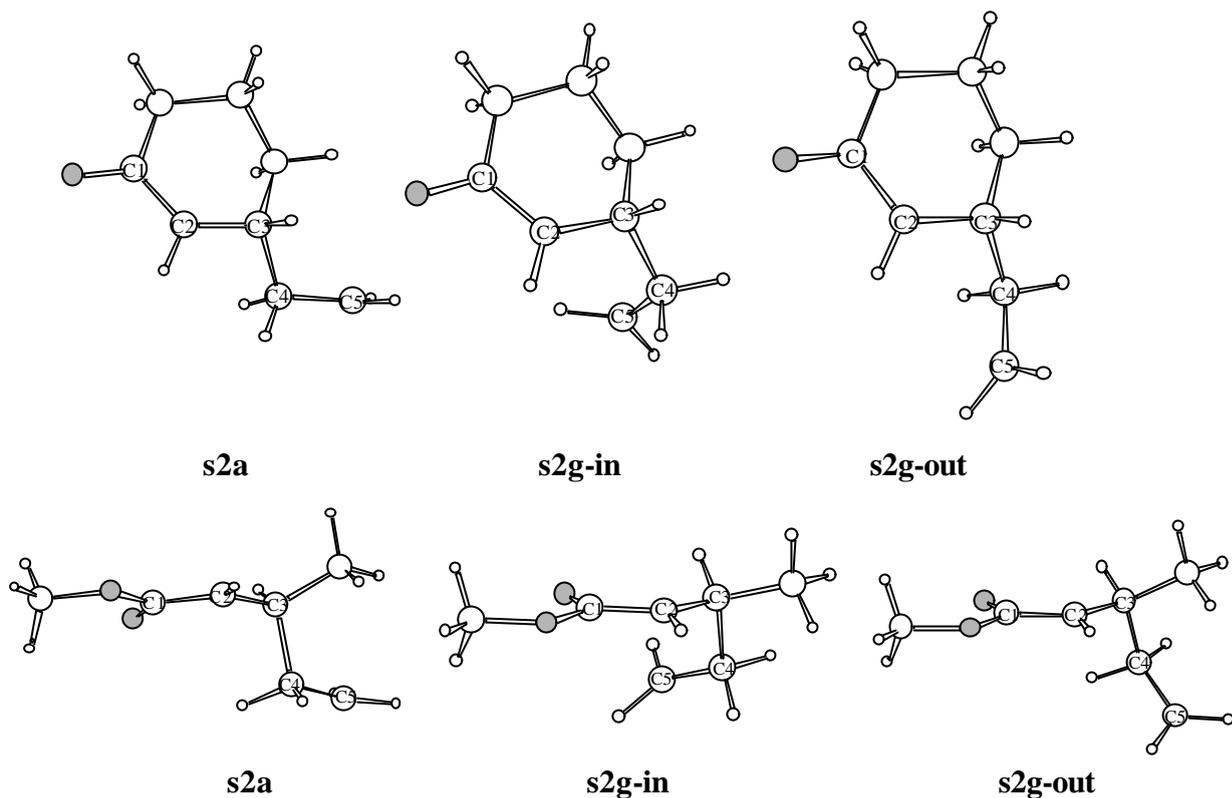


Figura 65: Geometrías B3LYP correspondientes a los mínimos **s2a**, **s2g-in** y **s2g-out** del sistema 2-ciclohexenona/etileno y crotonato de metilo/etileno.

En la **Tabla 34** se puede observar que, en general, hay una buena concordancia entre las distancia CASSCF y B3LYP si consideramos puntos estacionarios equivalentes. Es decir, que no hay diferencias significativas entre las geometrías obtenidas por ambos niveles de cálculo. Además, si comparamos estas distancias con las de las estructuras análogas correspondientes a los 1,4-birradicales triplete (ver **Tabla 28** y **Tabla 29**) se observa que no hay mucha diferencia estructural entre los mínimos de ambas superficies de potencial.

Si se comparan los parámetros geométricos de los birradicales singlete (**s2**) derivados de la ciclohexenona con los obtenidos para el crotonato de metilo se observa que la distancia entre C₃-C₄, en el primer caso, ronda los 1.56 Å, mientras que para el crotonato de metilo es un poco más larga.

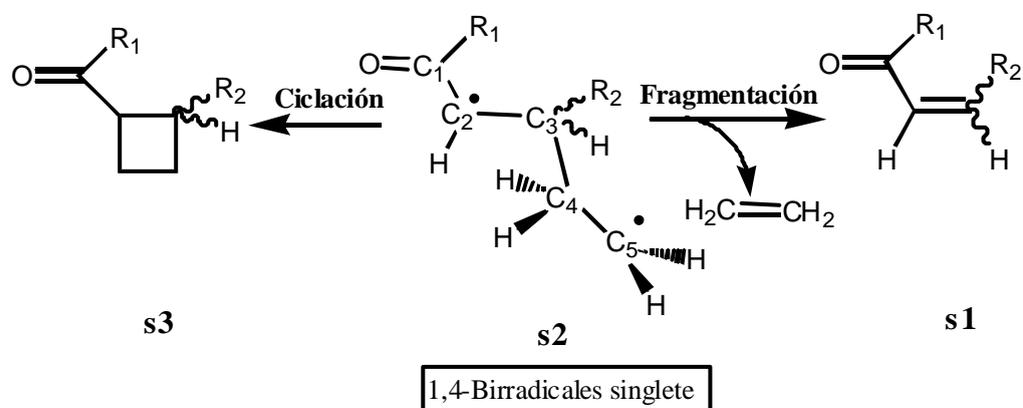
Tabla 34: Parámetros geométricos^a B3LYP (CASSCF) más relevantes para los 1,4-birradicales de los sistemas 2-ciclohexenona/etileno y crotonato de metilo/etileno en el estado fundamental.

	C4-C5	C4-C3	C3-C2	C2-C1	C1-O	ϕ^b	ψ^c
2-ciclohexenona/etileno							
s2a	1.49 (1.49)	1.58 (1.59)	1.49 (1.50)	1.44 (1.45)	1.24 (1.22)	-10° (-11°)	184° (-178°)
s2g-in	1.49 (1.50)	1.55 (1.57)	1.50 (1.50)	1.44 (1.45)	1.24 (1.22)	-14° (-18°)	+65° (+65°)
s2g-out	1.49 (1.50)	1.57 (1.58)	1.49 (1.50)	1.44 (1.45)	1.24 (1.22)	-15° (-16°)	-66° (-66°)
Crotonato de metilo/etileno							
s2a	1.47	1.64	1.47	1.45	1.23	156°	180°
s2g-in	1.46	1.65	1.46	1.44	1.23	164°	+71°
s2g-out	1.48	1.61	1.48	1.45	1.23	152°	-71°

^(a) Distancias en Å. ^(b) ϕ es el ángulo de torsión alrededor del enlace C₂-C₃ ^(c) ψ es el ángulo diedro entre los átomos C₂-C₃-C₄-C₅. Para numeración de los átomos ver **Figura 65**.

5.3.1.5. Estudio de la superficie correspondiente al estado fundamental.

Una vez en la superficie del estado fundamental, los 1,4-birradicales pueden experimentar dos procesos: (a) fragmentación del birradical para revertir a los reactivos o (b) ciclación para dar lugar al anillo de ciclobutano (**Esquema 52**).



Esquema 52

En la **Figura 66** se representa el perfil esquemático de energía potencial correspondiente a los diferentes procesos que pueden experimentar los 1,4-birradicales en la superficie del estado fundamental. Los mínimos *gauche* **s2g** pueden ciclar para formar el ciclobutano **s3**, pueden fragmentar originando los reactivos de partida o bien pueden convertirse en el mínimo *anti* **s2a**. El mínimo 1,4-birradical *anti*, sin embargo, sólo tiene la posibilidad de fragmentarse o convertirse en un mínimo *gauche* **s2g**.

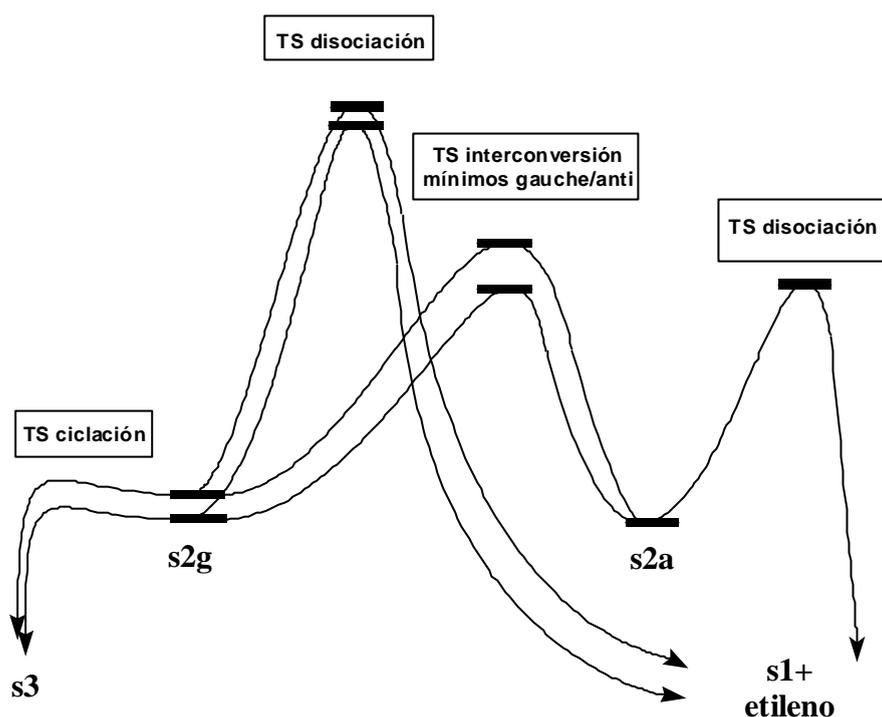


Figura 66: Perfil esquemático de energía potencial correspondiente a los diferentes procesos que pueden experimentar los 1,4-birradicales, de los diferentes sistemas estudiados, en la superficie del estado fundamental.

En la **Tabla 35** se pueden encontrar las energías B3LYP y CASSCF(6,6) correspondientes a los puntos estacionarios más relevantes en la superficie del estado fundamental de los sistemas acroleína/etileno y 2-ciclohexenona/etileno. Para las energías obtenidas con el método B3LYP se presentan los valores obtenidos antes y después de aplicar la proyección de espín. En dicha tabla también se incluyen las energías de Gibbs B3LYP. En la **Tabla 36** se presentan las energías B3LYP de los sistemas formados acrilato de metilo/etileno y crotonato de metilo/etileno.

En la **Figura 67** y **Figura 68** se representan las geometrías B3LYP correspondientes a los estados de transición de interconversión entre los mínimos **s2g** y el mínimo **s2a** de los sistemas 2-ciclohexenona/etileno y crotonato de metilo/etileno respectivamente. También se representan, para los mismos sistemas, los estados de transición de disociación. En la **Tabla 37** y **Tabla 38** se recogen los parámetros geométricos más importantes para los puntos estacionarios de estos dos sistemas en la superficie S_0 .

Tabla 35: Energías^a relativas B3LYP (CASSCF) para los puntos estacionarios^b más relevantes de los sistemas acroleína/etileno y 2-ciclohexenona/etileno en la superficie S_0 .

	ACROLEÍNA+ETILENO ^c			2-CICLOHEXENONA+ETILENO		
	ΔE	ΔG	$\Delta E'^d$	ΔE	ΔG	$\Delta E'^d$
Procesos que puede experimentar el 1,4-birradical <i>anti</i> S_0 .						
s2a	0.0 (0.0)	0.0	0.0	0.0 (0.0)	0.0	0.0
TS(s2g-in/s2a)	+2.7 (3.2)	+3.2	+2.1	+4.3 (4.7)	+5.2	+3.6
TS(s2g-out/s2a)	+3.3 (3.6)	+3.6	+2.9	+3.2 (3.8)	+3.5	+3.7
TS(s2a/s1)	+2.1 (2.4)	+2.1	-1.2	+3.2 (4.0)	+3.6	-1.1
Procesos que puede experimentar el 1,4-birradical <i>gauche-in</i> en el S_0 .						
s2g-in	0.0 (0.0)	0.0	0.0	0.0 (0.0)	0.0	0.0
TS(s2g-in/s2a)	+1.6 (1.6)	+2.6	0.0	+3.9 (4.3)	+4.7	+2.8
TS(s2g-in/s3)	+0.1 (0.6)	+1.2	-1.4	--	--	--
TS(s2g-in/s1)	+2.8 (3.1)	+3.0	-1.3	+5.1 (6.5)	+4.8	+0.7
Procesos que puede experimentar el 1,4-birradical <i>gauche-out</i> en el S_0 .						
s2g-out	0.0 (0.0)	0.0	0.0	0.0 (0.0)	0.0	0.0
TS(s2g-out/s2a)	+2.5 (2.3)	+3.1	+1.2	+3.3 (3.8)	+4.1	+3.7
TS(s2g-out/s3)	-- (0.8)	--	--	--	--	--
TS(s2g-out/s1)	+2.8 (3.4)	+3.1	-1.2	+4.8 (6.7)	+5.6	+0.6

^(a) Energías en kcal/mol. ^(b) Para la nomenclatura utilizada en la identificación de cada uno de los puntos estacionarios más relevantes de la superficie S_0 , ver **Figura 67** ^(c) Datos CASSCF extraídos de la referencia 110. ^(d) Energía B3LYP corregida.

Si nos fijamos en la **Tabla 35**, vemos que los resultados que se obtienen tanto a nivel CASSCF como B3LYP son cualitativamente muy similares. Una tendencia que se observa es que, normalmente, las barreras de energía potencial B3LYP (sin corregir) son ligeramente inferiores a las barreras CASSCF. Como consecuencia de esto se dificulta la búsqueda de los estados de transición de formación del ciclobutano a nivel B3LYP, de manera que sólo se ha podido localizar el correspondiente a la formación del ciclobutano a partir de **s2g-in** en el caso de la acroleína.

Analizando los datos de la **Tabla 35** se puede observar que en el caso del 1,4-birradical *anti* (**s2a**) de la acroleína el proceso de fragmentación está favorecido aproximadamente 1 kcal/mol respecto a la interconversión hacia los birradicales *gauche* (**s2g**), mientras que en el caso de la ciclohexenona hay una mayor competencia entre los dos procesos. Este comportamiento se observa tanto a nivel CASSCF como B3LYP.

El proceso más favorable para los birradicales *gauche* (**s2g**) es la ciclación. En el sistema acroleína/etileno las barreras de energía CASSCF correspondientes al proceso de ciclación no superan las 0.9 kcal/mol, valor mucho más pequeño que las barreras de energía de los otros dos procesos competitivos: interconversión hacia el mínimo *anti* **s2a** (aproximadamente unas 2 kcal/mol) o fragmentación (aproximadamente unas 3 kcal/mol). Para el sistema ciclohexenona/etileno, a pesar de distintos intentos, no se pudieron encontrar los estados de transición de ciclación y lo único que se obtenían eran estados de transición de rotación del metileno terminal del 1,4-birradical si la búsqueda se realizaba mediante cálculos CASSCF, o los aductos si la búsqueda se realizaba mediante cálculos B3LYP. Es decir, para el sistema ciclohexenona/etileno el proceso de ciclación parece estar aún mucho más favorecido que para la acroleína. Esto sugiere que la formación del anillo a partir de un birradical **s2g** tiene asociada una barrera de energía muy pequeña y, por lo tanto, el proceso se espera que sea muy rápido. Además, en este caso, las barreras de energía de los procesos competitivos son más grandes que las encontradas para el sistema acroleína/etileno. Concretamente, para la interconversión hacia **s2a** la barrera está entre 3-4.5 kcal/mol y para la fragmentación entre 5-7 kcal/mol. Es decir, parece que en el caso de la ciclohexenona la formación de ciclobutano está ligeramente más favorecida que en la acroleína, independientemente del método de cálculo considerado.

Tabla 36: Energías^a relativas B3LYP para los puntos estacionarios^b más relevantes de los sistemas acrilato de metilo/etileno y crotonato de metilo/etileno en la superficie S₀.

	ACRILATO DE METILO+ETILENO			CROTONATO DE METILO+ETILENO		
	ΔE	ΔG	ΔE' ^c	ΔE	ΔG	ΔE' ^c
Procesos que puede experimentar el 1,4-birradical <i>anti</i> S ₀ .						
s2a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS(s2g-in/s2a)	+3.0	+3.2	+2.4	+3.4	+3.6	+3.3
TS(s2g-out/s2a)	+3.1	+3.4	+2.6	+4.5	+4.6	+3.6
TS(s2a/s1)	+1.0	+1.0	-1.5	+0.5	+0.4	-1.3
Procesos que puede experimentar el 1,4-birradical <i>gauche-in</i> S ₀ .						
s2g-in	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS(s2g-in/s2a)	+1.7	+2.4	-0.6	+2.2	+2.3	+2.7
TS(s2g-in/s3)	0.0	+0.6	-1.0	--	--	--
TS(s2g-in/s1)	-0.05	+1.0	-3.6	+0.1	+0.5	-0.7
Procesos que puede experimentar el 1,4-birradical <i>gauche-out</i> S ₀ .						
s2g-out	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS(s2g-out/s2a)	+1.9	+3.1	+0.2	+2.7	+3.4	+0.1
TS(s2g-out/s3)	--	--	--	--	--	--
TS(s2g-out/s1)	+1.6	+2.2	-1.9	+1.0	+1.4	-2.2

^(a) Energías en kcal/mol. ^(b) Para la nomenclatura utilizada en la identificación de cada uno de los puntos estacionarios más relevantes de la superficie S₀, ver **Figura 68**. ^(c) Energía B3LYP corregida.

Si se comparan las energías B3LYP de la **Tabla 35** y **Tabla 36** se puede observar que los 1,4-birradicales *anti* (**s2a**) correspondientes al crotonato de metilo y acrilato de metilo aún tienen más tendencia a disociarse que los de las enonas α,β-insaturadas (acroleína y ciclohexenona).

Los birradicales **s2g-out** del acrilato y crotonato de metilo (**Tabla 36**) tienen mucha tendencia a ciclar en todos los casos. El siguiente proceso competitivo a la ciclación, en el caso de los ésteres, pasa a ser el de fragmentación, contrariamente a lo que se observa con las enonas α,β -insaturadas donde es aproximadamente 1 kcal/mol más favorable el proceso de interconversión hacia el mínimo **s2a**. Además, si en el caso de la ciclohexenona y la acroleína los estados de transición de disociación y interconversión estaban entre 1.7 y 4.8 kcal/mol, respectivamente, por encima del correspondiente mínimo *gauche*, para el crotonato y el acrilato de metilo estos procesos se hacen más favorables, ya que dicha diferencia se sitúa entre 1 y 2.7 kcal/mol.

Para los birradicales *gauche-in* (**s2g-in**) del acrilato y crotonato de metilo (**Tabla 36**) se aprecia el mismo comportamiento cualitativo que para los mínimos **s2g-out**, observándose en los primeros una mayor tendencia a la disociación. Para el sistema acrilato de metilo/etileno, el estado de transición de disociación **TS(s2g-in/s1)** tiene una energía más baja que el mínimo **s2g-in**. No hemos de olvidar que los cálculos B3LYP no están considerando una superficie de potencial con un estado de espín concreto, sino que, dependiendo de la geometría, la energía obtenida tiene una mayor o menor contaminación de espín. En el caso concreto del acrilato de metilo, el valor de $\langle S^2 \rangle$ para el mínimo **s2g-in** es de 0.97 y para el estado de transición **TS(s2g-in/s1)** es de 0.49.

A la vista de estos resultados, en el caso de los birradicales *gauche* (**s2g**) de los ésteres α,β -insaturados considerados parece que hay una mayor competencia entre los procesos de disociación e interconversión respecto a la ciclación para formar el anillo de ciclobutano. Es decir, en el caso de los ésteres α,β -insaturados la cicloadición [2+2] con etileno es menos favorable que para la 2-ciclohexenona.

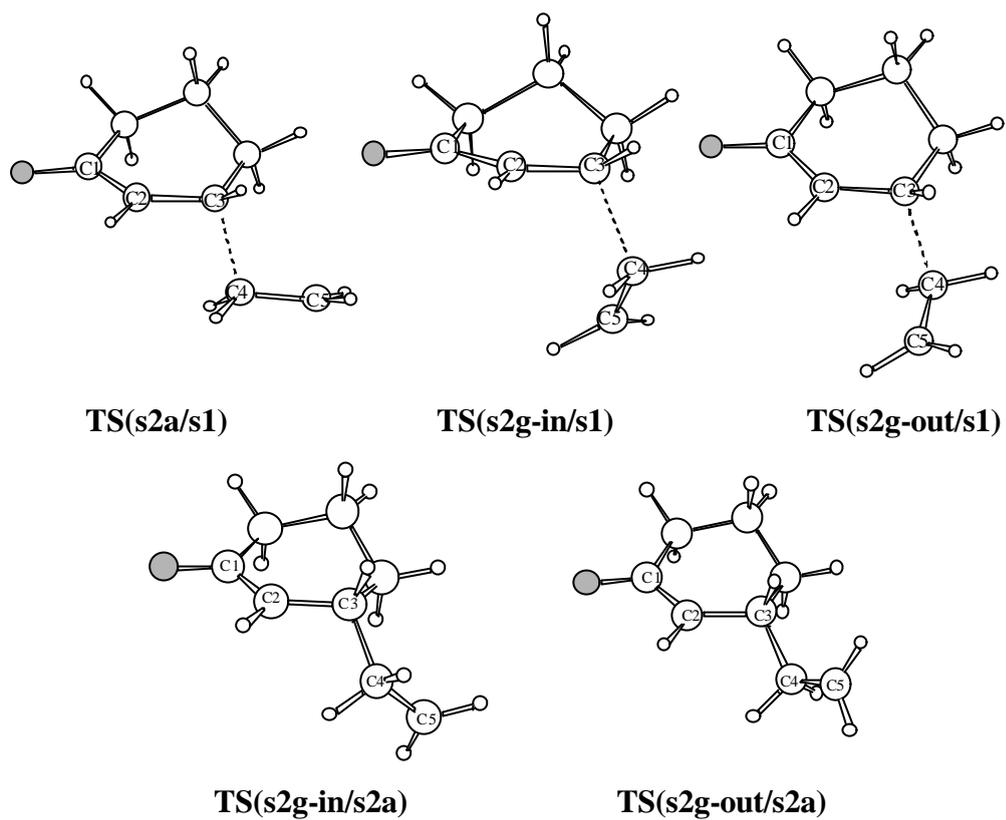


Figura 67: Geometrías B3LYP correspondientes a los puntos estacionarios de la superficie de potencial del estado fundamental del sistema 2-ciclohexenona/etileno.

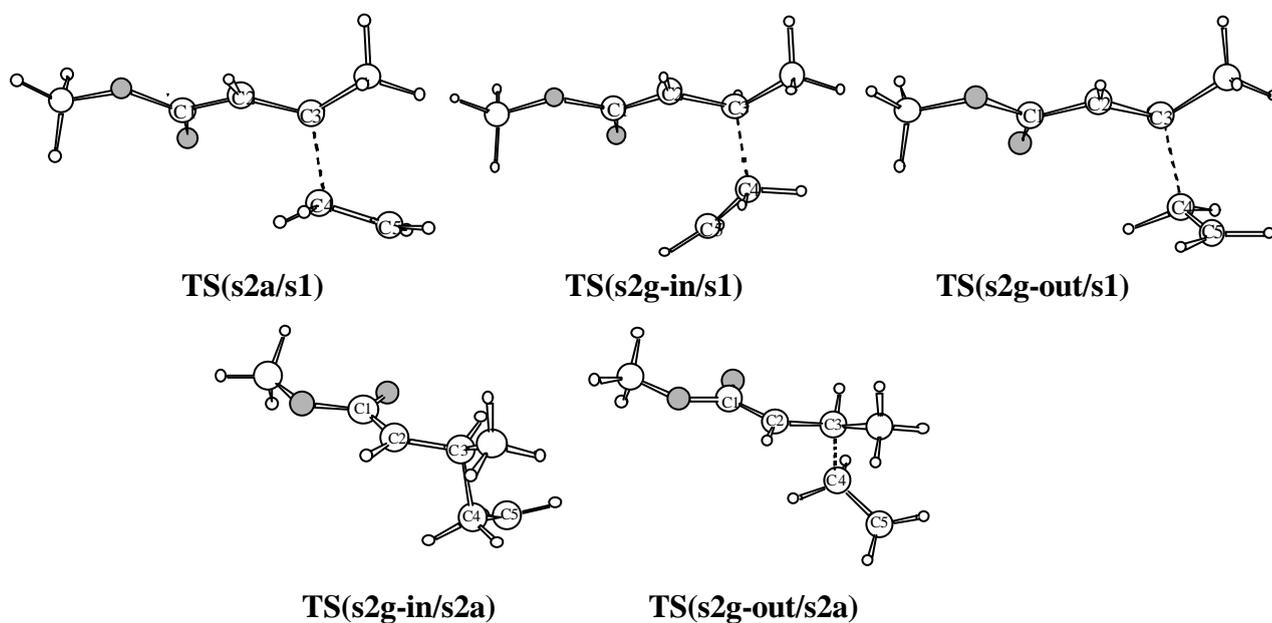


Figura 68: Geometrías B3LYP correspondientes a los puntos de la superficie de potencial del estado fundamental del sistema crotonato de metilo/etileno.

Tabla 37: Parámetros geométricos^a B3LYP (CASSCF) más relevantes para los puntos estacionarios S₀ del sistema 2-ciclohexenona/etileno.

	C4-C5	C4-C3	C3-C2	C2-C1	C1-O	ϕ^b	ψ^c
TS(s2g-in/s2a)	1.48 (1.49)	1.61 (1.62)	1.49 (1.50)	1.44 (1.45)	1.24 (1.22)	-11° (-14°)	+124° (+123°)
TS(s2g-out/s2a)	1.49 (1.50)	1.56 (1.60)	1.50 (1.50)	1.44 (1.45)	1.24 (1.22)	-15° (-17°)	-123° (-120°)
TS(s2a/s1)	1.43 (1.44)	1.82 (1.82)	1.44 (1.44)	1.45 (1.46)	1.24 (1.22)	11° (17°)	180° (-178°)
TS(s2g-in/s1)	1.42 (1.44)	1.82 (1.82)	1.44 (1.44)	1.44 (1.46)	1.24 (1.22)	15° (22°)	+78° (+77°)
TS(s2g-out/s1)	1.42 (1.43)	1.84 (1.84)	1.43 (1.44)	1.44 (1.45)	1.24 (1.22)	7° (15°)	-70° (-62°)

^(a) Distancias en Å. Para numeración de los átomos ver **Figura 67**. ^(b) ϕ es el ángulo de torsión alrededor del enlace C₂-C₃ ^(c) ψ es el ángulo diedro entre los átomos C₂-C₃-C₄-C₅.

Tabla 38: Parámetros geométricos^a B3LYP más relevantes para los puntos estacionarios S₀ del sistema crotonato de metilo/etileno.

	C4-C5	C4-C3	C3-C2	C2-C1	C1-O	ϕ^b	ψ^c
TS(s2g-in/s2a)	1.46	1.66	1.47	1.45	1.23	148°	+118°
TS(s2g-out/s2a)	1.46	1.70	1.46	1.45	1.23	156°	-120°
TS(s2a/s1)	1.43	1.76	1.44	1.45	1.23	161°	183°
TS(s2g-in/s1)	1.44	1.70	1.45	1.43	1.24	169°	+69°
TS(s2g-out/s1)	1.43	1.78	1.44	1.45	1.23	160°	-79°

^(a) Distancias en Å. Para numeración de los átomos ver **Figura 68**. ^(b) ϕ es el ángulo de torsión alrededor del enlace C₂-C₃ ^(c) ψ es el ángulo diedro entre los átomos C₂-C₃-C₄-C₅.

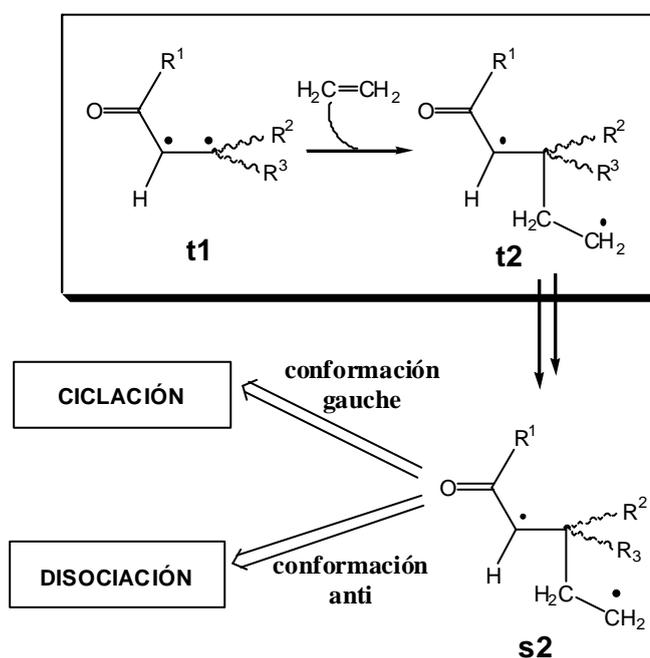
Analizando los valores de la **Tabla 37** se puede observar que, en general, no hay diferencias significativas entre las geometrías obtenidas por ambos niveles de cálculo si consideramos puntos estacionarios equivalentes.

Si se comparan las geometrías de los estados de transición de disociación (**TS(s2/s1)**) se puede apreciar que las distancias C₃-C₄ en el sistema crotonato de

metilo/etileno son 0.06-0.12 Å más cortas que en el sistema 2-ciclohexenona/etileno, es decir, los estados de transición de disociación en el primer caso están más próximos a los mínimos birradicales.

Los resultados encontrados hasta ahora muestran que la superficie de energía potencial para los 1,4-birradicales singlete (**s2**) es bastante plana, tal como se ha observado para el tetrametileno singlete.¹¹⁷

En general podemos decir que en todos los casos los mínimos *gauche* (**s2g**) tienen mucha tendencia a ciclar, mientras que el mínimo anti (**s2a**) presenta dos procesos competitivos: fragmentación y conversión hacia los mínimos *gauche*. El hecho de que la conformación de los 1,4-birradicales singlete sea *gauche* o *anti* depende, principalmente, de la velocidad de formación de las distintas conformaciones de los 1,4-birradicales triplete a partir del ataque del etileno al $^3(\pi\pi^*)$ del compuesto carbonílico α,β -insaturado (**t1**). Los 1,4-birradicales triplete *gauche* tienen tendencia a evolucionar hacia birradicales singlete *gauche*, mientras que los mínimos **t2a** tienen tendencia a formar mínimos **s2a** (**Esquema 53**).



Esquema 53

¹¹⁷ (a) Bernardi, F.; Bottoni, A.; Celani, P.; Olivucci, M.; Robb, M. A.; Venturini, A. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 229. (b) Doubleday, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15083. (c) Moriarty, N. W.; Lindh, R.; Karlström, G. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *289*, 442.

Si consideramos sólo las barreras de energía potencial B3LYP correspondientes a la formación de los 1,4-birradicales triplete (**Tabla 39**), se puede observar como éstas son ligeramente más bajas en el caso de la ciclohexenona. Para esta cetona cíclica también se favorece en 1.1 kcal/mol, en el mejor de los casos, la formación de los mínimos *gauche*, mientras que en el caso de los compuestos acíclicos no existe diferencia significativa entre las barreras de energía que dan lugar a los diferentes conformeros. Estos resultados están de acuerdo con el hecho experimental de que la reacción fotoquímica [2+2] entre la 2-ciclohexenona y el etileno,⁵¹ da lugar a la formación del compuesto ciclobutánico con un rendimiento elevado. Para los compuestos acíclicos, contrariamente a lo que sucede experimentalmente en la mayoría de los casos, también se esperarían la formación del anillo de ciclobutano, aunque fuera con un rendimiento menor. Sin embargo, no hemos de olvidar que el mínimo **t1** puede desactivarse hacia **s1** a través de un cruce entre sistemas y que este proceso compite con la reacción de cicloadición [2+2] (**Esquema 50**)

Tabla 39: Barreras de energía potencial B3LYP^a de formación de 1,4-birradicales triplete.

	Ciclohexenona	Acroleína	Acrilato de metilo	Crotonato de metilo
TS(t1/t2g-in)	+1.8	+5.0	+4.3	+5.4
TS(t1/t2g-out)	+2.4	+5.0	+4.3	+5.3
TS(t1/t2a)	+2.9	+5.1	+4.5	+5.4

^(a) Energías en kcal/mol.

5.3.2. Fotocicloadicción [2+2] frente a desactivación del compuesto carbonílico.

En la **Figura 69** se representan esquemáticamente las superficies de potencial correspondientes a los estados T_1 y S_0 para un compuesto carbonílico α,β -insaturado. En el capítulo 4 se han localizado los puntos de intersección entre las superficies $^3(\pi\pi^*)$ y fundamental de distintas enonas cíclicas mediante cálculos CASSCF y se ha visto que

existe una buena correlación entre la energía necesaria para alcanzar dicha intersección $\Delta E(T_1/S_0)$ y el tiempo de vida del $^3(\pi\pi^*)$.

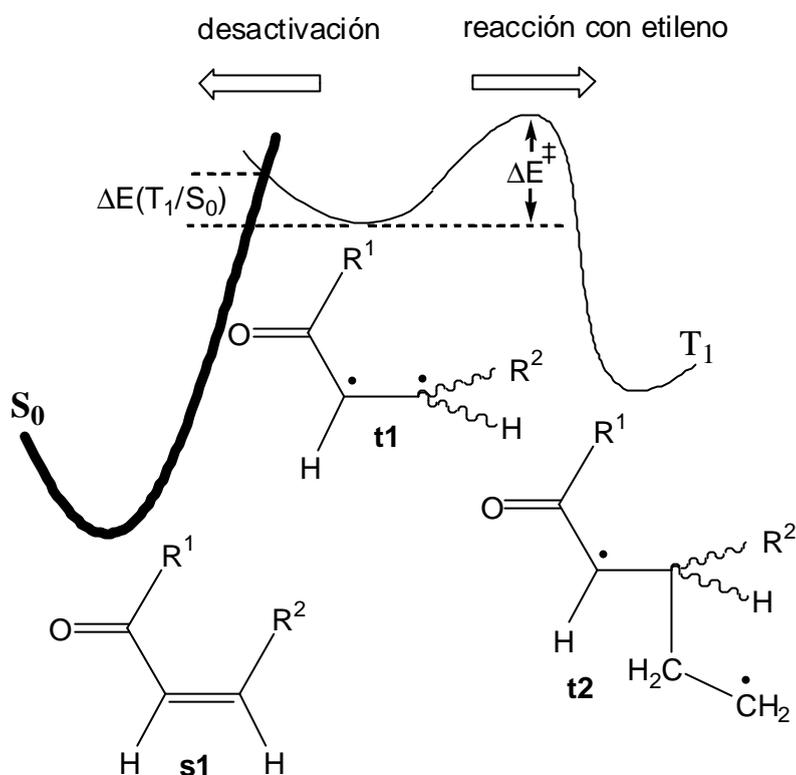


Figura 69: Fotocicloaddición [2+2] versus desactivación.

En este capítulo se ha visto que las barreras de potencial CASSCF para la reacción de formación de los 1,4-birradicales triplete (**t2**) son demasiado elevadas debido a una falta de correlación dinámica. Por el contrario, las barreras obtenidas con el método B3LYP son más razonables. Por esta razón se creyó conveniente hacer una estimación de la energía necesaria para llegar al punto de intersección T_1/S_0 con el funcional B3LYP. Por lo tanto, se recalcularon las energías del mínimo **t1** y del punto de intersección T_1/S_0 en la superficie triplete a partir de las geometrías CASSCF a nivel de cálculo B3LYP/6-31G*. El mismo tipo de cálculos puntuales se realizaron a nivel CCSD(T)/6-31G*. De esta manera se consigue hacer una estimación de los efectos de la correlación dinámica en la $\Delta E(T_1/S_0)$. Como se observa en la **Tabla 40** no hay diferencias significativas entre los resultados CASSCF, B3LYP y CCSD(T).

Tabla 40: Diferencia de energía^a entre el mínimo ortogonal $^3(\pi\pi^*)$ y el punto de intersección T_1 $^3(\pi\pi^*)/S_0$ a partir de las geometrías CASSCF(6,5).

	$\Delta E(T_1/S_0)$ CASSCF(6,5) (kcal/mol)	$\Delta E(T_1/S_0)$ B3LYP^b (kcal/mol)	$\Delta E(T_1/S_0)$ CCSD(T)^b (kcal/mol)
Acrilato de metilo	0.3	0.2	0.2
Crotonato de metilo	0.3	0.3	--
Acroleína	0.3	0.1	0.1
Metil vinil cetona	0.3	0.1	0.1
Ciclopentenona	6.6	8.5	7.0
Ciclohexenona	2.1	2.2	2.0
Cicloheptenona	0.2	0.1	--

^(a) Energía en kcal/mol. ^(b) Cálculos puntuales a partir de las geometrías CASSCF(6,5).

Si comparamos estos valores con las barreras de energía potencial correspondientes a la formación de los diferentes conformeros de **t2** (Tabla 41), se puede observar que para los sistemas acíclicos las barreras B3LYP son mucho más grandes que la energía necesaria para alcanzar el punto de intersección $^3(\pi\pi^*)/S_0$. Sin embargo, para la ciclohexenona la barrera de energía correspondiente a la formación del mínimo birradical triplete **t2g-in** (1.8 kcal/mol) es similar a la energía necesaria para alcanzar el punto de intersección (aproximadamente unas 2 kcal/mol). Aunque las dos magnitudes no son estrictamente comparables, estos resultados parecen indicar que el diferente comportamiento de los compuestos carbonílicos α,β -insaturados cíclicos respecto a los acíclicos en las reacciones de fotocicloadición [2+2] puede estar directamente relacionado con el tiempo de vida del intermedio transitorio $^3(\pi\pi^*)$. Parece lógico pensar que el hecho de que los compuestos carbonílicos α,β -insaturados acíclicos no experimenten la reacción de fotocicloadición se debe a la gran facilidad que éstos tienen para desactivarse hacia el estado fundamental en vez de reaccionar con una olefina. Es decir, el transitorio triplete $^3(\pi\pi^*)$ vive muy poco tiempo como para producir la reacción de cicloadición fotoquímica [2+2].

Tabla 41: Comparación entre la $\Delta E(T_1/S_0)$ (desactivación) y ΔE^\ddagger B3LYP (fotocicloadición [2+2]).

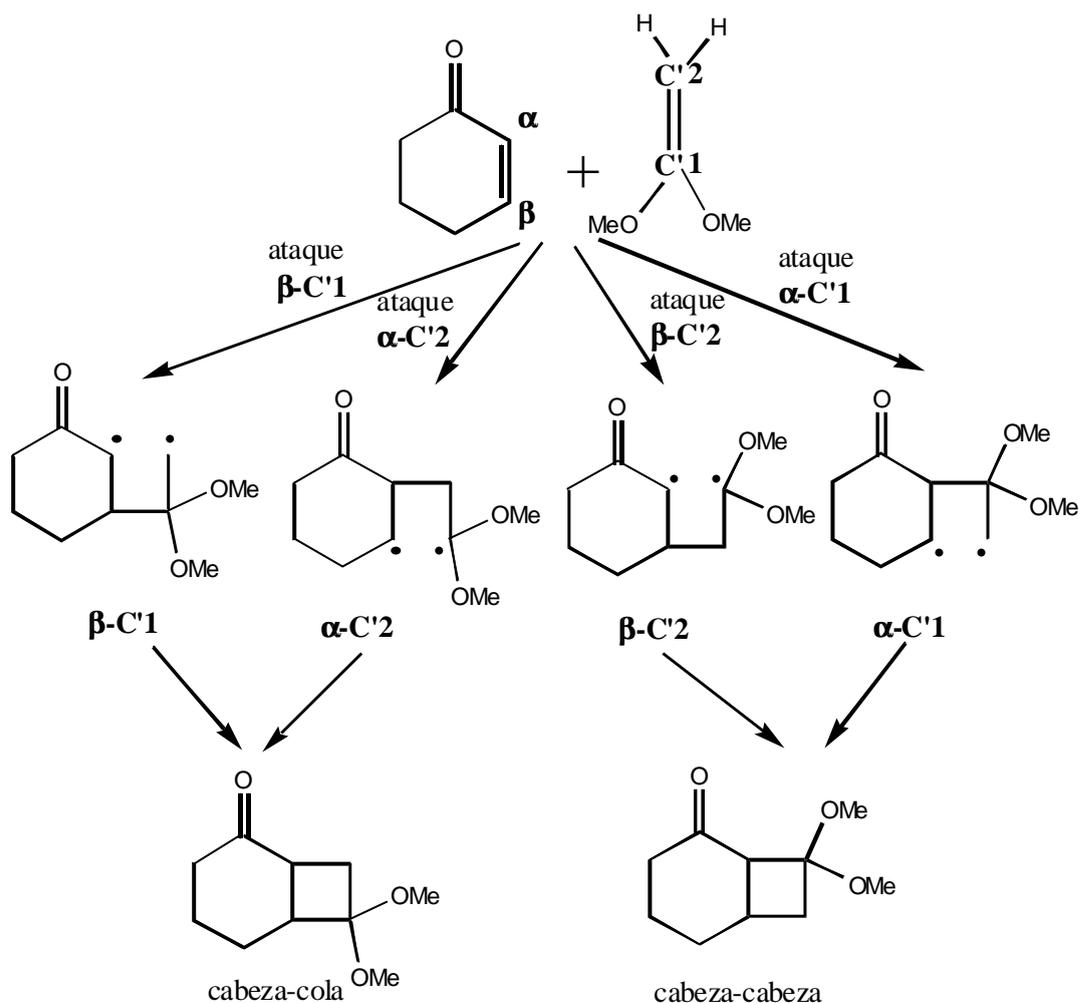
	$\Delta E(T_1/S_0)$ (kcal/mol)		ΔE^\ddagger (kcal/mol)
	CASSCF(6,5)	B3LYP^a	B3LYP^b
Acrilato de metilo	+0.3	+0.1	+4.3
Crotonato de metilo	+0.3	+0.3	+5.3
Acroleína	+0.3	+0.1	+5.0
Ciclohexenona	+2.1	+2.2	+1.8

^(a) Cálculo puntual a partir de las geometrías CASSCF(6,5). ^(b) Considero la barrera de energía más baja de la **Tabla 39**.

5.3.3. Regioquímica de las reacciones de cicloadición fotoquímica [2+2].

En este apartado se presentarán los resultados obtenidos en el estudio teórico de la reacción de cicloadición fotoquímica [2+2] entre la 2-ciclohexenona y el 1,1-dimetoxietileno con el funcional B3LYP y la base 6-31G*. Se pretenderá entender por qué cuando se realiza experimentalmente la reacción entre estos dos sustratos se obtiene mayoritariamente el aducto cabeza-cola (**Esquema 26**, página 56) y, además, se intentarán racionalizar los resultados obtenidos por Weedon y colaboradores (**Esquema 28**, página 58).

En la reacción de cicloadición fotoquímica [2+2] entre la 2-ciclohexenona y el 1,1-dimetoxietileno los dos aductos regioisómeros que se pueden obtener son los representados en el **Esquema 54**: cabeza-cola y cabeza-cabeza. Cada uno de estos aductos puede venir de dos birradicales diferentes. Estos birradicales derivan del ataque del carbono α o β de la enona al carbono más sustituido (C'1) o al menos sustituido (C'2) de la olefina. Al formarse el primer enlace sigma se pueden llegar a obtener los cuatro tipos de 1,4-birradicales triplete representados en el **Esquema 54**. Los birradicales β -C'1 y α -C'2 proporcionarían aductos cabeza-cola, mientras que los birradicales β -C'2 o α -C'1 originarían los aductos cabeza-cabeza (**Esquema 54**). La regioquímica del aducto obtenido se verá influida por la estructura del 1,4-birradical que se forme más favorablemente.



Esquema 54

Cada uno de éstos 1,4-birradicales, a su vez, puede adoptar diferentes conformaciones en el espacio: *anti*, *gauche-out* y *gauche-in*, de manera análoga a lo que se ha visto con el sistema 2-ciclohexenona/etileno.

Primero se localizaron todos los 1,4-birradicales triplete para observar si la regioquímica mayoritaria obtenida experimentalmente estaba gobernada por la estabilidad de estos mínimos. En la **Figura 70** se representan los mínimos *anti*, *gauche-in* y *gauche-out* para los birradicales provenientes de los ataques $\beta-C'1$ y $\beta-C'2$ y, en la **Figura 71**, los derivados de los ataques $\alpha-C'1$ y $\alpha-C'2$. En la **Tabla 42** se recogen los parámetros geométricos más relevantes de todas estas estructuras y en la **Tabla 43** se muestran las energías relativas así como las poblaciones atómicas de espín.

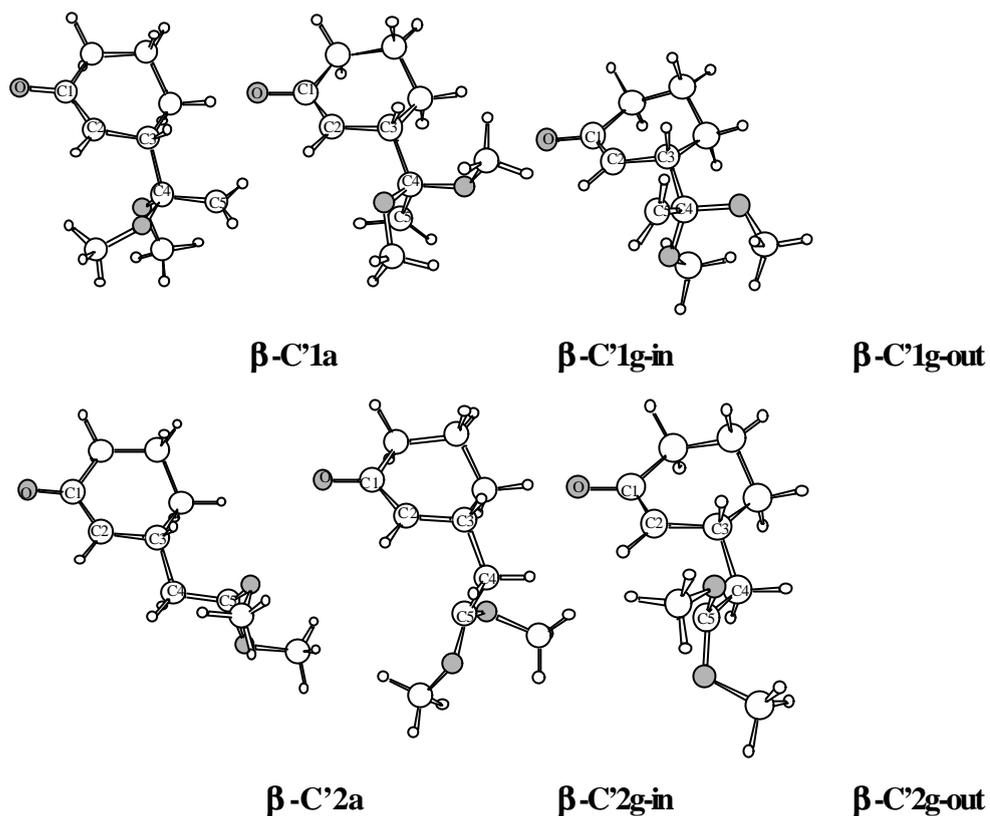


Figura 70: 1,4-Birradicales triplete derivados de los ataques de tipo β -C'1 y β -C'2.

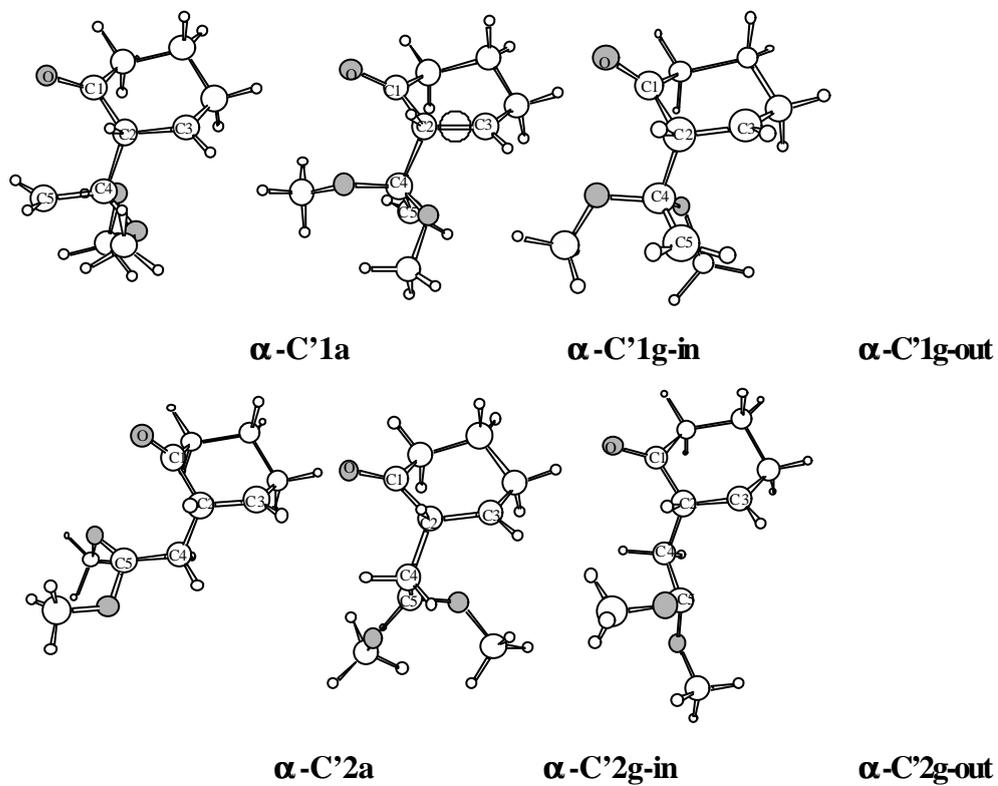


Figura 71: 1,4-Birradicales triplete derivados de los ataques de tipo α -C'1 y α -C'2.

Tabla 42: Parámetros geométricos^a más relevantes para los 1,4-birradicales triplete del sistema 2-ciclohexenona/1,1-dimetoxietileno.

Estructura		C4-C5	C4-C3	C3-C2	C2-C1	C1-O	ϕ^b	ψ^c
β-C'1	a	1.50	1.58	1.50	1.44	1.24	-7°	-167°
	g-in	1.50	1.57	1.50	1.44	1.24	-12°	+61°
	g-out	1.50	1.57	1.50	1.44	1.24	-17°	-75°
β-C'2	a	1.50	1.55	1.50	1.44	1.24	-14°	-170°
	g-in	1.50	1.56	1.50	1.44	1.24	-15°	+62°
	g-out	1.50	1.55	1.50	1.44	1.24	-15°	-63°
		C4-C5	C4-C2	C3-C2	C2-C1	C1-O	ϕ	ψ'^d
α-C'1	a	1.51	1.57	1.50	1.54	1.21	-26°	-177°
	g-in	1.51	1.57	1.50	1.54	1.22	-18°	-69°
	g-out	1.50	1.57	1.50	1.53	1.22	-41°	+66°
α-C'2	a	1.50	1.59	1.50	1.54	1.22	-42°	+174°
	g-in	1.50	1.60	1.50	1.54	1.22	-16°	-65°
	g-out	1.50	1.58	1.50	1.55	1.21	-30°	+63°

^(a) Distancias en Å. ^(b) ϕ es el ángulo de torsión alrededor del enlace C₂-C₃. ^(c) Para las estructuras del tipo **β -C'1** o **β -C'2**, ψ es el ángulo diedro entre los átomos C₂-C₃-C₄-C₅ (ver **Figura 70**). ^(d) Para las estructuras del tipo **α -C'1** o **α -C'2**, ψ' es el ángulo diedro entre los átomos C₃-C₂-C₄-C₅ (ver **Figura 71**).

Si inspeccionamos la **Tabla 42** se puede observar que las distancias C₂-C₁ y C₁-O varían significativamente, según se trate de los birradicales derivados de un ataque β o α . En cambio, el resto de distancias son prácticamente iguales.

Tabla 43: Energías relativas^a y población atómica de espín^b para los 1,4-birradicales triplete del sistema 2-ciclohexenona/1,1-dimetoxietileno.

Estructura		ΔE	C5	C4	C3	C2	C1	O	-OMe ^c
β -C'1	a	-15.1	1.08	-0.03	-0.03	0.81	-0.12	0.33	0.04
	g-in	-20.7	1.08	-0.04	-0.04	0.80	-0.12	0.33	0.04
	g-out	-17.5	1.08	-0.04	-0.04	0.81	-0.12	0.33	0.04
β -C'2	a	-27.7	0.83	-0.03	-0.05	0.81	-0.12	0.33	0.09
	g-in	-26.3	0.84	-0.03	-0.04	0.81	-0.13	0.33	0.10
	g-out	-27.7	0.83	-0.03	-0.05	0.82	-0.12	0.33	0.10
α -C'1	a	-6.8	1.07	0.00	1.03	-0.04	0.00	0.00	0.02
	g-in	-4.4	1.07	0.00	1.01	-0.03	0.00	0.00	0.03
	g-out	-5.9	1.06	0.00	1.01	-0.04	0.02	0.03	0.02
α -C'2	a	-14.9	0.85	0.01	1.02	-0.05	0.01	0.01	0.09
	g-in	-16.5	0.83	0.00	1.02	-0.06	0.00	0.00	0.10
	g-out	-17.0	0.83	0.01	1.02	-0.06	0.01	0.00	0.10

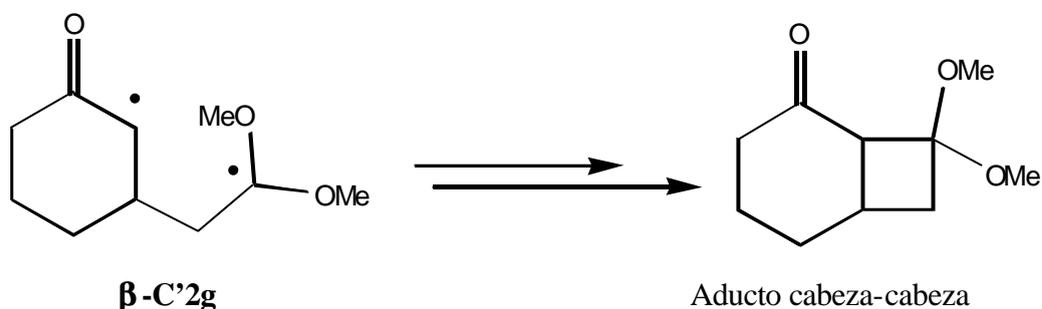
^(a) Energías, en kcal/mol, relativas a **t1** + 1,1-dimetoxietileno en estado fundamental. ^(b) Análisis de la población de Mulliken. Para la numeración de los átomos ver **Figura 70** y **Figura 71**. ^(c) Suma de la población atómica de espín para los oxígenos de los grupos metoxilo.

Como se puede ver en la **Tabla 43**, los 1,4-birradicales triplete más estables son los derivados del ataque **β -C'2**, aproximadamente 6 kcal/mol más bajos en energía que el mínimo **β -C'1g-in** que es el siguiente más estable. Las energías de formación de los birradicales **β -C'1** y **α -C'2** están entre las -15 kcal/mol y las -21 kcal/mol, mientras que los birradicales **α -C'2** son los menos estables, tan sólo unas 4.4-6.8 kcal/mol por debajo de los reactivos. Recordemos que en el caso del sistema 2-ciclohexenona/etileno, la energía de los 1,4-birradicales triplete derivados de un ataque β estaba alrededor de las -27 kcal/mol (**Tabla 30**), valores similares a los encontrados para los birradicales provenientes de un ataque **β -C'2** del sistema 2-ciclohexenona/1,1-dimetoxietileno.

Si nos fijamos en la población atómica de espín de los puntos estacionarios considerados (**Tabla 43**) se puede explicar la diferente estabilidad entre ellos. Los

mínimos de tipo α -C'1 tienen los electrones desapareados localizados en los átomos C₃ y C₅. En la **Figura 71** se observa que el carbono C₅ es el metileno terminal del 1,1-dimetoxietileno, mientras que C₃ es el C β de la ciclohexenona. En cambio, en los mínimos de tipo β -C'2 los electrones desapareados están en los átomos C₅ y C₂ donde es posible su deslocalización hacia el grupo carbonilo o hacia los oxígenos de los grupos metoxilo, respectivamente, explicándose así la mayor estabilidad de estos últimos. Esta importante deslocalización de los electrones desapareados hacia el carbonilo en los mínimos β está de acuerdo con los valores de las distancias C₂-C₁ y C₁-O anteriormente comentados.

Si suponemos que las barreras de energía están relacionadas con la estabilidad relativa de los mínimos 1,4-birradicales triplete, parece claro que la formación de los mínimos β -C'2 estaría muy favorecida. Si los mínimos β -C'2g ciclaran, obtendríamos aductos del tipo cabeza-cabeza (**Esquema 55**), regioquímica contraria a la que se observa mayoritariamente cuando se realiza la reacción entre la 2-ciclohexenona y 1,1-dimetoxietileno.^{61(a)}



Esquema 55

A la vista de estos resultados se decidió buscar los estados de transición de formación de los diferentes 1,4-birradicales. En la **Figura 72** se encuentran las geometrías correspondientes a los estados de transición de formación provenientes de los ataques β -C'1 y β -C'2 y, en la **Figura 73**, los que derivan de un ataque α -C'1 o α -C'2. Los parámetros geométricos más relevantes de cada uno de ellos se encuentran recogidos en la **Tabla 44**. En la **Tabla 45** se presentan las barreras de energía correspondientes al proceso de formación de los birradicales, así como las poblaciones atómicas de espín de los estados de transición.

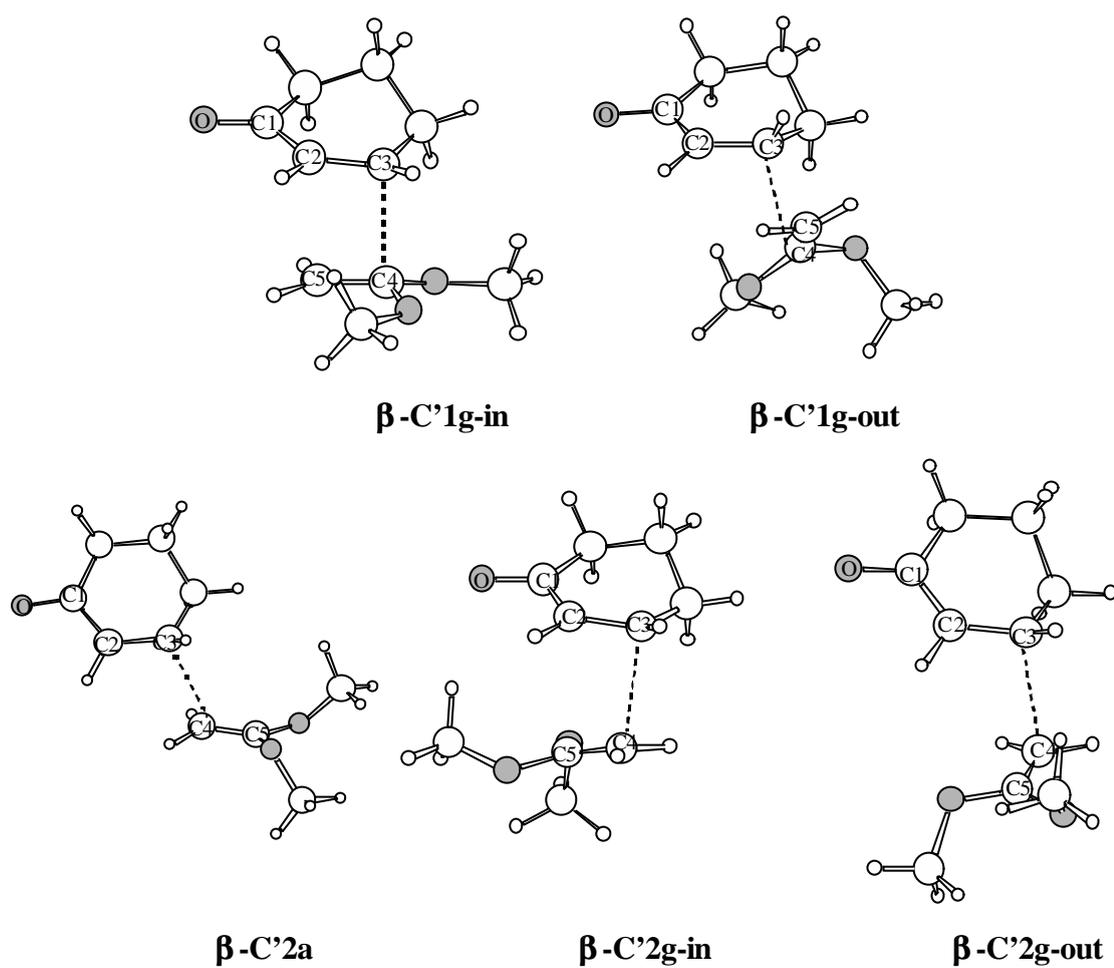


Figura 72: Geometrías correspondientes a los estados de transición de formación de los tripletes 1,4-birradicales del tipo β -C'1 y β -C'2.

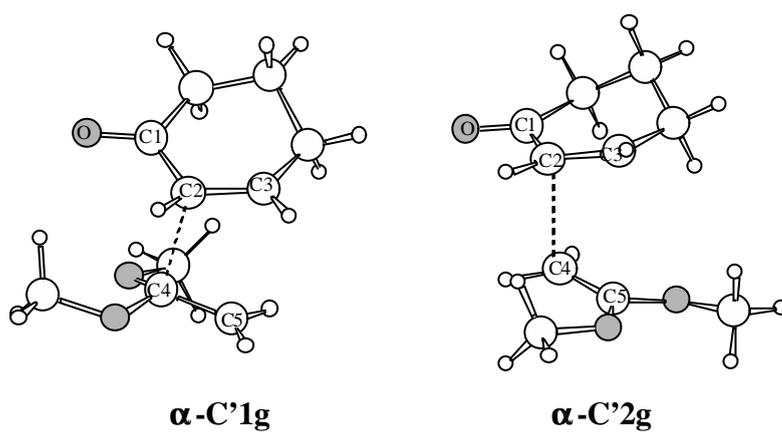


Figura 73: Geometrías correspondientes a los estados de transición de formación de los tripletes 1,4-birradicales del tipo α -C'1 y α -C'2.

Tabla 44: Parámetros geométricos^a más relevantes de los estados de transición de formación de los mínimos triplete 1,4-birradicales.

Estructura		C4-C5	C4-C3	C3-C2	C2-C1	C1-O	C2-C5	ϕ^b	ψ^c
β-C'1	g-in	1.41	2.36	1.44	1.44	1.24	2.64	-6°	+19
	g-out	1.38	2.36	1.47	1.44	1.25	3.70	-19°	-102
β-C'2	a	1.36	2.42	1.47	1.43	1.25	--	-21°	-162
	g-in	1.36	2.53	1.47	1.43	1.26	2.96	-7°	+27
	g-out	1.36	2.43	1.48	1.43	1.25	3.51	-21°	-63
		C4-C5	C4-C2	C3-C2	C2-C1	C1-O	C3-C5	ϕ	ψ'^d
α-C'1	g	1.44	2.16	1.44	1.47	1.23	2.77	-17°	+9
α-C'2	g	1.38	2.33	1.47	1.44	1.24	2.95	-14°	+24

^(a) Distancias en Å. ^(b) ϕ es el ángulo de torsión alrededor del enlace C₂-C₃. ^(c) Para las estructuras del tipo **β -C'1** o **β -C'2**, ψ es el ángulo diedro entre los átomos C₂-C₃-C₄-C₅ (ver **Figura 72**). ^(d) Para las estructuras del tipo **α -C'1** o **α -C'2**, ψ' es el ángulo diedro entre los átomos C₃-C₂-C₄-C₅ (ver **Figura 73**).

Si se analizan los parámetros geométricos de la **Tabla 44**, se puede ver como la distancia C-C correspondiente al enlace que se está formando (C₃-C₄ en las estructuras del tipo β y C₂-C₄ en las estructuras del tipo α) es más larga para los estados de transición en los que participa el C β de la ciclohexenona (ataques del tipo β -C'). Cuando el ataque de la ciclohexenona se produce sobre el carbono menos sustituido del 1,1-dimetoxietileno (C'2), esta distancia C-C es más grande que cuando se produce el ataque sobre el carbono más sustituido (C'1). En general, cuanto más grande es la distancia del enlace C-C que se está formando, más pequeña es la distancia C₄-C₅.

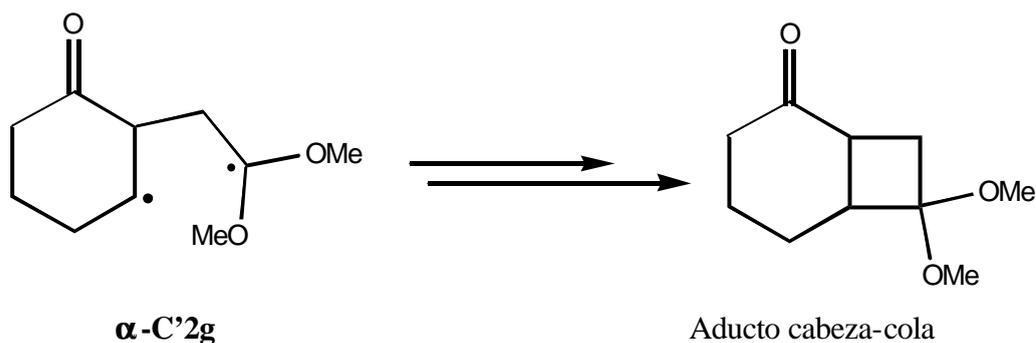
Para los ataques **β -C'1**, **α -C'1** y **α -C'2** cabe destacar que sólo se han buscado los estados de transición de formación de birradicales *gauche-in* y *gauche out*, ya que estos serían los que darían lugar a birradicales con una conformación adecuada para producir la ciclación. Además, en los ataques **α -C'1** y **α -C'2** el sistema ha evolucionado a la misma estructura, aún partiendo de geometrías claramente diferentes.

Tabla 45: Barreras de energía^a correspondientes a la formación de los 1,4-birradicales triplete del sistema 2-ciclohexenona/1,1-dimetoxietileno, población atómica de espín^b y transferencia de carga del 1,1-dimetoxietileno a la 2-ciclohexenona.

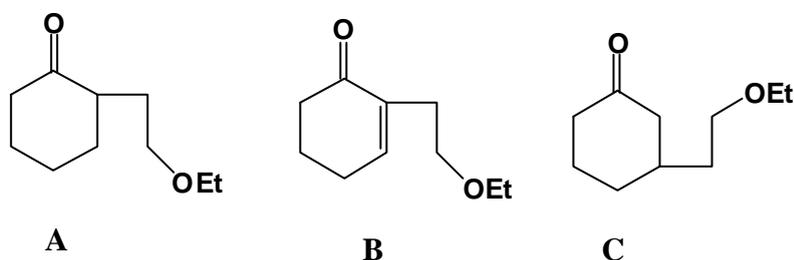
Estructura		ΔE^\ddagger	C5	C4	C3	C2	C1	O	-OMe ^c	q ^d
β -C'1	g-in	+2.6	0.65	0.15	0.51	0.47	-0.02	0.25	0.08	0.25
	g-out	+9.9	0.53	-0.12	0.61	0.68	-0.06	0.35	0.00	0.10
β -C'2	a	+5.2	0.29	-0.13	0.73	0.71	-0.07	0.37	0.03	0.07
	g-in	+2.0	0.22	0.04	0.77	0.60	-0.02	0.35	0.04	0.14
	g-out	+4.3	0.29	-0.13	0.74	0.70	-0.07	0.37	0.03	0.08
α -C'1	g	+5.8	0.84	0.16	0.78	0.14	0.00	0.10	0.08	0.22
α -C'2	g	-0.1	0.25	0.15	0.89	0.40	0.02	0.24	0.09	0.25
ciclohexenona (t1)			--		0.93	0.73	-0.07	0.37	--	

^(a) Energías en kcal/mol. ^(b) Análisis de la población de Mulliken. Para la numeración de los átomos ver **Figura 72** y **Figura 73**. ^(c) Suma de la población atómica de espín para los oxígenos de los grupos metoxilo. ^(d) Transferencia de carga del 1,1-dimetoxietileno hacia la 2-ciclohexenona.

Analizando la **Tabla 45** es sorprendente que el estado de transición de formación α -C'2g sea más bajo en energía que los reactivos. Este resultado podría ser debido al error de superposición de base. Para comprobarlo, se recalculó dicha barrera de reacción con la base cc-pVTZ a partir de las geometrías B3LYP/6-31G*, obteniéndose una barrera de reacción de +1.6 kcal/mol. En cualquier caso, este resultado indica que la formación del mínimo *gauche* proveniente de un ataque de tipo α -C'2 está cinéticamente muy favorecida. Este ataque produciría 1,4-birradicales que, al ciclar, darían lugar a aductos de tipo cabeza-cola (**Esquema 56**). Cabe destacar que la regioquímica cabeza-cola es la que mayoritariamente se observa cuando se hace reaccionar fotoquímicamente 2-ciclohexenona con 1,1-dimetoxietileno (**Esquema 26**, página 56).

**Esquema 56**

Teniendo en cuenta que para la reacción entre la ciclohexenona triplete y el etileno, la barrera energética (ΔE^\ddagger) es del orden de las 2 kcal/mol (**Tabla 41**, página 186), parece lógico pensar que cuando la reacción se produce con el 1,1-dimetoxietileno la formación del 1,4-birradical triplete *gauche* proveniente del ataque α -C'2 será cinéticamente muy favorable, ya que la barrera de energía es muy pequeña (**Tabla 45**). También es probable que se puedan formar los 1,4-birradicales derivados del ataque β -C'2 e incluso el birradical β -C'1g-in. Todo esto está de acuerdo con los resultados encontrados por Weedon y colaboradores^{66(f)} cuando realizaron la reacción fotoquímica entre 2-ciclohexenona y éter etil vinílico en presencia de una sustancia capturadora de radicales (**Esquema 28**, página 58). Las únicas especies que se obtenían eran **A**, **B** y **C**, representadas en la **Figura 74**. La característica de todas ellas es que provienen de 1,4-birradicales donde el primer enlace se ha formado entre el carbono menos sustituido de la olefina (C'2) y el C α o β de la ciclohexenona triplete.

**Figura 74:** Birradicales **A**, **B** y **C** (referencia 66 (f)).

Si comparamos las poblaciones atómicas de espín de los birradicales (**Tabla 43**) con las de los estados de transición (**Tabla 45**) se puede observar que hay diferencias notables. En los estados de transición, los electrones desapareados están principalmente situados en el fragmento de la ciclohexenona, mientras que en los mínimos, un electrón desapareado siempre se encuentra situado en el fragmento del 1,1-dimetoxietileno. Es decir estos estados de transición se parecen más a los reactivos (**Tabla 45**) y, por esta razón, la estabilidad de los intermedios no tiene porque coincidir con la de los correspondientes estados de transición. De esta manera, el birradical termodinámicamente más estable es β -C'2g-out (**Tabla 43**), mientras que el cinéticamente más favorable es α -C'2g (**Tabla 45**).

En los estados de transición se produce una transferencia de carga del 1,1-dimetoxietileno hacia la ciclohexenona (**Tabla 45**), por lo tanto, el fragmento 1,1-dimetoxietileno se puede entender como una especie que tendrá tendencia a ceder electrones a la ciclohexenona para formar el enlace sigma correspondiente. Esta donación de electrones hacia el fragmento de la ciclohexenona se ha de producir desde el HOMO del 1,1-dimetoxietileno. Si nos fijamos en este orbital (**Figura 75**) puede observarse como está polarizado hacia el carbono menos sustituido (C'2). Es decir, esta transferencia de carga será más favorable cuando el ataque se produce sobre el C'2 del dimetoxieteno.

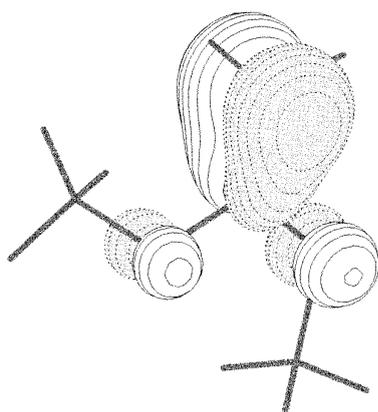


Figura 75: HOMO del 1,1-dimetoxietileno.

Según Houk y colaboradores,¹¹² el carbono α de un compuesto α,β -insaturado es el más susceptible a recibir el ataque de un nucleófilo, por lo que es razonable que el

ataque más favorable se produzca entre el carbono menos sustituido del 1,1-dimetoxietileno y el C α del triplete de la ciclohexenona. Esto está de acuerdo con que el 1,4-birradical triplete α -C'2g sea el cinéticamente más favorable.

El hecho de que el siguiente mínimo 1,4-birradical con más tendencia a formarse sea el β -C'2g-in está indicando que lo que predomina es la participación del carbono menos sustituido del 1,1-dimetoxietileno en el ataque respecto a la participación del C α o C β de la 2-ciclohexenona.

El tercer 1,4-birradical triplete cinéticamente más favorable es el β -C'1g-in. De esta estructura cabe destacar el valor pequeño del ángulo ψ , lo que permite que la distancia entre el carbono α del fragmento de la 2-ciclohexenona y el carbono menos sustituido del 1,1-dimetoxietileno sea tan sólo de 2.64 Å. De esta forma se favorece la transferencia de carga que puede ser la causante de la estabilidad del estado de transición que da lugar a este birradical.

Debido a que la formación del mínimo birradical *gauche*, proveniente del ataque de tipo α -C'2 está muy favorecida, se intentó buscar el mínimo α -C'2g en la superficie del estado fundamental. A pesar de todos los esfuerzos realizados no se logró conseguir el mínimo α -C'2g, ya que el sistema siempre evolucionaba hacia el compuesto ciclobutánico de regioquímica cabeza-cola. (**Esquema 56**). Por lo tanto, podemos decir que el birradical triplete 1,4 α -C'2g tiene mucha tendencia a formarse a través del ataque entre el C'2 del 1,1-dimetoxietileno y el C α de la enona. Una vez formado se desactiva, a través de una cruce entre sistemas hacia la superficie del estado fundamental evolucionando, muy rápidamente, a la formación del anillo de ciclobutano de regioquímica cabeza-cola.

5.4. Conclusiones

Del estudio teórico del estado fundamental y de la primera superficie de potencial triplete de la reacción de cicloadición [2+2] entre el etileno y un compuesto carbonílico α,β -insaturado, se puede concluir que el ataque del etileno al compuesto carbonílico lleva a la formación de intermedios 1,4-birradicales triplete, los cuales tienen mucha tendencia a evolucionar hacia el estado fundamental. Estos 1,4-birradicales, cuando se encuentran en el estado fundamental, pueden experimentar dos procesos: ciclación y fragmentación. La formación del anillo de ciclobutano requiere una conformación *gauche*. Concretamente para los birradicales *gauche* el proceso de ciclación está más favorecido que el de interconversión hacia el mínimo *anti* y el de fragmentación. En cambio, en el caso de los birradicales *anti*, la fragmentación está en competencia con el proceso de interconversión *anti/gauche*.

Para explicar la diferencia entre el comportamiento experimental de los compuestos carbonílicos α,β -insaturados cíclicos respecto a los acíclicos, se ha de considerar la competencia entre el proceso de desactivación del $^3(\pi\pi^*)$ del compuesto carbonílico y la reacción de éste con la olefina para formar el 1,4-birradical triplete. La competencia entre estos dos procesos ha sido considerada explícitamente por primera vez en esta Tesis Doctoral. Para la 2-ciclohexenona la barrera de energía potencial correspondiente a la formación del 1,4-birradical triplete es más baja que para los sistemas acíclicos y comparable con la energía necesaria para alcanzar el punto de intersección $^3(\pi\pi^*)/S_0$. Sin embargo, para los compuestos acíclicos el proceso de desactivación del mínimo $^3(\pi\pi^*)$ es mucho más favorable que la reacción con el etileno.

Del estudio teórico de la reacción de cicloadición [2+2] fotoquímica entre 2-ciclohexenona y 1,1-dimetoxietileno, se ha observado que la estabilidad de los intermedios birradicales triplete no coincide con la ordenación energética de los estados de transición de formación de los correspondientes birradicales. Se ha comprobado que la formación del regioisómero cabeza-cola está favorecida y viene determinada, principalmente, por la velocidad de formación de los 1,4-birradicales triplete, al igual que la formación de los productos obtenidos por Weedon y colaboradores^{66(f)} al realizar la reacción fotoquímica en presencia de captadores de birradicales.