

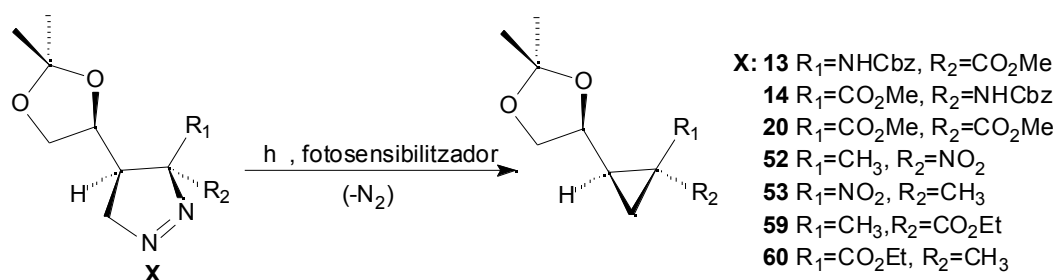
CAPÍTOL 5

1 ESTUDI MECANÍSTIC DE LA FOTÒLISI DE Δ^1 -PIRAZOLINES

En aquest capítol es presentarà un resum dels resultats obtinguts experimentalment i un estudi teòric mitjançant els mètodes basats en el funcional de la densitat, de la fotòlisi de Δ^1 -pirazolines.

1.1 Evidències experimentals de l'existència de diradicals triplet a la fotòlisi de Δ^1 -pirazolines i intents de captura d'aquests diradicals.

A la **Taula 1** es presenta un resum de les condicions de reacció així com els rendiments obtinguts, en aquesta tesi doctoral i en altres treballs del nostre grup de recerca, sobre les reaccions de fotòlisi dels substrats representats a l'**Esquema 1**.



Esquema 1. Reacció de fotòlisi estudiada. Diferents substrats emprats.

Taula 1. Condicions de reacció per a la fotòlisi a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (bany extern), de les diferents pirazolines estudiades.

pirazolina	[M] pirazolina	Benzofenona (eq)	Dissolvent	Temps irrad.	Rdt (%)
13 ¹	0.020	0.1	CH ₂ Cl ₂	13 min.	100
14 ¹	0.020	0.1	CH ₂ Cl ₂	15 min.	100
52	0.019	-	Acetona	6.5 h	46
53	0.015	-	Acetona	4 h	52
59	0.020	0.1	CH ₂ Cl ₂	30 min.	88
60	0.017	0.1	CH ₂ Cl ₂	20 min.	82

Com ja es va comentar en el Capítol 1, la tècnica de Fotòlisi de Flaix ens va permetre evidenciar l'existència d'espècies triplet en la reacció de descomposició fotoquímica de les Δ^1 -pirazolines sensibilitzada amb benzofenona. En el nostre grup de recerca, J. M. Jiménez i J. A. Castillo van estudiar el procés de fotosensibilització de les pirazolines **13**, **14**, **20**, **52** i **59**. El que es va observar va ser que en presència de pirazolina, la desactivació del triplet de la benzofenona era més ràpida, cosa que ens indicava que s'estava produint una transferència energètica de la benzofenona a la pirazolina, que es podia mesurar mitjançant la magnitud de la constant de desactivació (k_q , **Taula 2**). Com es pot veure, les k_q tenen el mateix ordre de magnitud excepte pel cas de la pirazolina que conté un grup nitro, l'eficiència de la qual en el procés de fotosensibilització és menor, fet que es tradueix en una k_q més petita.

¹ J. M. Jiménez, J. L. Bourdelande, R. M. Ortuño, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 3777.

Taula 2. Valors de la constant de desactivació (k_q) del T_1 de la benzofenona per part del T_1 de cada pirazolina.

Pirazolina	k_q ($s^{-1}mol^{-1}dm^3$)
13	$1.7 (\pm 0.2) \cdot 10^9$
14	$1.2 (\pm 0.2) \cdot 10^9$
20	$1.8 (\pm 0.2) \cdot 10^9$
52	$3.9 (\pm 0.2) \cdot 10^5$
59	$1.2 (\pm 0.2) \cdot 10^9$

El mecanisme postulat a partir d'aquestes dades suposava l'existència d'un diradical del tipus trimetilè triplet. Com a prova irrefutable de l'existència d'aquesta espècie intermèdia ens vam plantejar capturar-la mitjançant un captador radicalari. Així es van assajar diferents condicions que es detallen al capítol 9 (**¡Error!No se encuentra el origen de la referencia.**), utilitzant com a captadors radicalaris acetilendicarboxilat de metil i TEMPO, però cap d'elles va donar resultats satisfactoris.

L'anàlisi del cru de reacció de les diferents proves es va realitzar mitjançant cromatografia de gasos i posterior anàlisi dels pics més rellevants per espectrometria de masses (IE, IQ). En els cromatogrames de gasos apareixien tres pics importants que es van poder assignar gràcies al seu espectre de masses a:

- el captador emprat (acetilendicarboxilat de metil o TEMPO),
- el ciclopropà i
- la benzofenona.

Es van realitzar els espectres de masses d'altres pics no negligibles, però no va ser possible assignar cap d'aquests pics una espècie derivada de la captura del radical. Nogensmenys, si bé no va ser possible aïllar cap producte estable derivat de la captura del diradical, es va observar una gran disminució del rendiment de la reacció en presència del captador radicalari. Una cromatografia en gel de sílice del cru de la reacció, efectuada amb la pirazolina **59** en presència de TEMPO, ens va permetre obtenir el ciclopropà amb un rendiment del 40%, molt inferior al que s'obtenia a la

reacció de fotòlisi de la pirazolina **59** en absència de captador radicalari, que era del 90%. És a dir s'havia produït una disminució de més del 50%, en el rendiment de la reacció. Aquesta disminució es podria atribuir a la formació de subproductes a partir de l'espècie intermèdia de trimetilè i el TEMPO, ja que no es recuperava el substrat inicial.

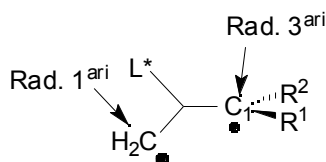


Figura 1. Radical trimetilè intermedi. L*: anell de dioxolà.

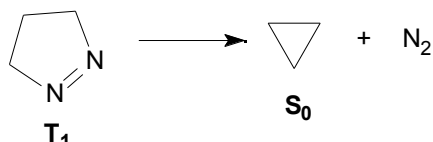
Com es pot observar a la **Figura 1**, els diradicals trimetilè derivats de les pirazolines considerades presenten un centre radicalari primari localitzat a C₃ i un centre radicalari terciari localitzat a C₁. Podria ser que el TEMPO reaccionés amb el radical primari per formar un enllaç C₃-O mentre que degut als impediments estèrics, el radical terciari no podria reaccionar amb el TEMPO i podria donar lloc a polímers difícils d'identificar, ja que com s'ha explicat a la introducció, els efectes estèrics són decisius en l'èxit dels processos de captura de diradicals.

1.2 Estudis teòrics del mecanisme de la fotòlisi de Δ^1 -pirazolines

En aquest apartat s'estudiarà primerament la reacció de fotòlisi de la ¹-pirazolina més simple (provenint de l'addició de diazometà a etilè) que ens permetrà extreure una sèrie de conclusions aplicables a l'estudi de la fotòlisi de la pirazolina **52**, que es va escollir com a model representatiu de les pirazolines estudiades experimentalment i per tractar-se del sistema més senzill pel que fa a la llibertat conformacional dels seus substituents.

1.2.1 Estudi teòric de la descomposició de la pirazolina provenint de l'atac de diazometà a etilè.

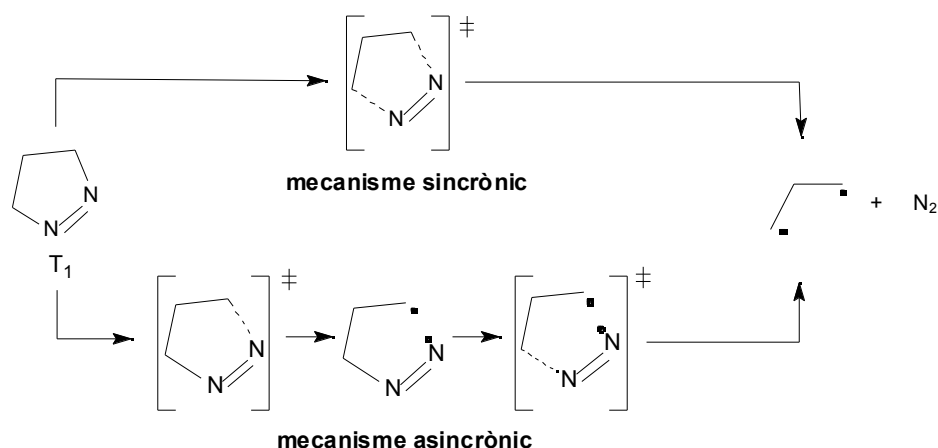
La reacció que s'estudiarà a continuació mitjançant els mètodes DFT és la que es representa a l'**Esquema 2**. En aquest estudi es partirà de l'estat excitat triplet independentment de com s'hi hagi arribat.



Esquema 2. Reacció de descomposició de la ¹-pirazolina triplet.

Primerament, calia esbrinar si la pèrdua de N₂ es produïa de manera sincrònica o asincrònica. Per tant, a priori, es van analitzar dos possibles mecanismes que es mostren a l'**Esquema 3**:

1. Mecanisme sincrònic: El trencament dels 2 enllaços C-N ocorre simultàniament a través d'un estat de transició concertat
2. Mecanisme asincrònic: El trencament dels dos enllaços C-N es produeix en dues etapes. En una primera etapa es produeix el trencament d'un dels enllaços C-N i s'arriba a una espècie diradicalària intermèdia que encara no ha perdut N₂ i, en una segona etapa es trenca l'altre enllaç C-N a través d'un altre estat de transició que condueix al diradical trimetilè i finalment al ciclopropà.



Esquema 3. Possibles mecanismes (sincrònic i asincrònic) de la fotòlisi de la Δ^1 -pirazolina.

La geometria de l'anell de pirazolina en el seu estat fonamental ja ha estat descrita anteriorment a la **¡Error!No se encuentra el origen de la referencia.,** pàgina **¡Error!Marcador no definido..** A nivell BPW91/6-31G* es tracta d'una estructura totalment plana amb simetria C_{2v} .

Posteriorment, es va optimitzar el primer estat excitat triplet de la pirazolina (T_1). Així, es va arribar a una estructura com la que es presenta a la **Figura 2**, que correspon al triplet (, *), i on la densitat d'spin es troba localitzada principalment sobre els àtoms N1 i N2.

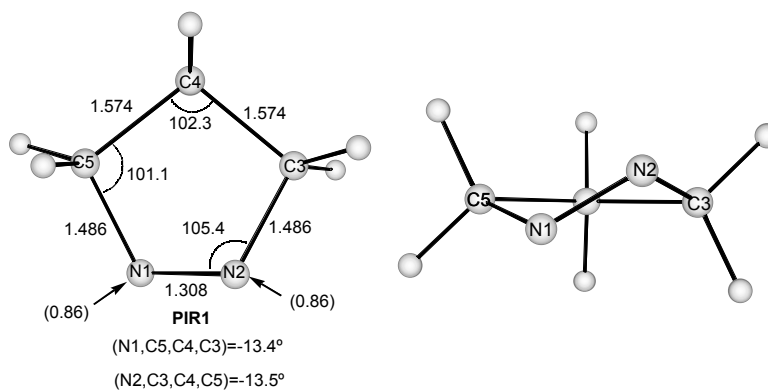


Figura 2. Estructura optimitzada a nivell UBPW91/6-31G* del primer triplet de la pirazolina. Distàncies en Å i angles en graus. Entre parèntesi densitat d'spin en u.a.

Els angles diedres detallats a la **Figura 2**, mostren que el mínim energètic de la pirazolina triplet ja no és una estructura plana. A la segona projecció de la mateixa figura s'observa clarament com un dels nitrògens (N2) es disposa per sobre del pla definit pels àtoms C3-C4-C5 i l'altre (N1) es troba per sota d'aquest pla.

La pirazolina triplet es va optimitzar amb diferents mètodes DFT, per a poder comparar els resultats. Tot i que la descomposició de la pirazolina es farà a l'estat triplet, es va calcular l'energia d'excitació singlet-triplet a diferents nivells de càlcul (**Taula 3**).

Taula 3. Energies d'excitació singlet-triplet (kcal·mol⁻¹), per diferents mètodes de càlcul i paràmetres geomètrics més rellevants de les geometries de mínima energia.

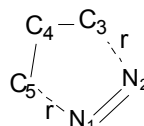
Mètode de càlcul	E(S/T)	Pirazolina triplet				
		N1-N2	N1-C5	C3-C4	C3-C4-C5	^a
BPW91/6-31G*	55.6	1.308	1.486	1.574	102.3	-13.4
BLYP/6-31G*	55.6	1.313	1.497	1.584	102.4	-13.3
B3LYP/6-31G*	54.8	1.307	1.481	1.568	102.3	-13.6

^a Angle diedre (N1-C5-C4-C3).

Pel que fa a les energies d'excitació, els resultats que es presenten a la **Taula 3**, indiquen que els diferents mètodes del funcional de la densitat ens donen valors d'energies que no difereixen significativament. Utilitzant les geometries de mínima energia BPW91/6-31G*, es va recalculer l'energia d'excitació amb una base més gran i amb el mateix funcional BPW91 obtenint-se un valor de 55.3 kcal·mol⁻¹. Com a referència es va prendre l'energia recalculada a nivell CCSD(T)/6-311G** que era de 60.2 kcal·mol⁻¹. S'observa, doncs, que els mètodes del funcional de la densitat subestimen aquesta magnitud energètica. Pel que fa als paràmetres geomètrics del mínim de la pirazolina triplet, la variació màxima existent entre els valors de dues distàncies analitzades per diferents mètodes és de l'ordre de 0.016 Å, i per tant no hi ha diferències significatives.

A partir de la geometria de la pirazolina triplet es va intentar la recerca d'un estat de transició sincrònic. Per tal de localitzar al voltant de quina distància es podia trobar aquest estat de transició, es van optimitzar estructures amb diferents valors de la distància r que es va mantenir constant durant l'optimització (**Taula 4**).

Taula 4. Energies de les estructures de pirazolina optimitzades per diferents valors de r constants. Distàncies en Å i energies en kcal·mol⁻¹.



r (N1-C5, N2-C3)	E (relativa al mínim)
1.486 (mínim)	0
1.7	11.6
1.9	20.0
2.1	12.4

Com es pot veure, pels resultats obtinguts a la **Taula 4**, l'estat de transició sincrònic s'hauria de trobar a una distància r entre 1.9 i 2.1 Å. A partir d'aquestes dues distàncies es va intentar la recerca de l'estat de transició. En el primer cas l'optimització conduïa a un estat de transició asincrònic, mentre que per a $r=2.1$ Å s'arribava als fragments trimetilè i N_2 separats (**Figura 3**).

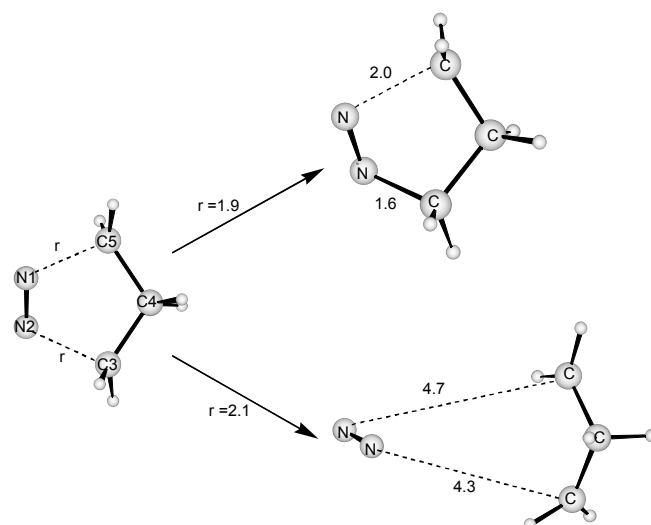
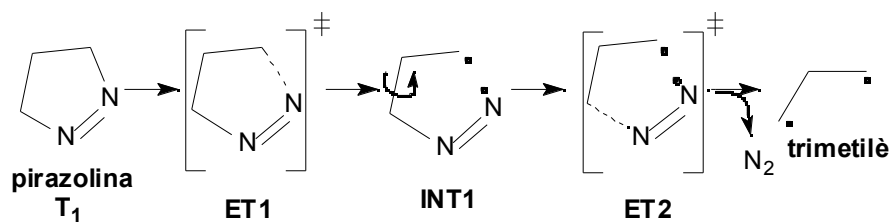


Figura 3. Estructures obtingudes per diferents valors de r en l'intent d'optimització d'un estat de transició sincrònic. Distàncies en Å.

Així doncs, segons els resultats obtinguts, es pot dir que la reacció de fotòlisi no transcorre mitjançant un mecanisme sincrònic ja que no s'ha aconseguit localitzar cap estat de transició d'aquesta naturalesa.

Per això, es va procedir a l'estudi del mecanisme asincrònic o per etapes que suposava l'existència d'una sèrie d'estats de transició i d'intermedis diradicalaris que es representen a l'**Esquema 4**, i que a partir d'ara anomenarem com a la figura s'indica.



Esquema 4. Espècies que intervenen en el mecanisme asincrònic.

A la **Taula 5** es presenten els resultats obtinguts a diferents nivells de càlcul per diferents paràmetres energètics referits a la pirazolina triplet.

Taula 5. Energies (kcal·mol⁻¹) referides a la pirazolina triplet.

	ΔE (BPW91/6-31G*)	ΔE (BPW91/6-311G**// BPW91/6-31G*)	ΔE (CCSD(T)/6-311G**// BPW91/6-31G*)	ΔG (BPW91/6-311G**// BPW91/6-31G*)
Pirazolina	0	0	0	0
ET1	12.7 (+12.7)	11.8 (+11.8)	13.7 (+13.7)	10.2 (+10.2)
INT1	-2.1	-4.4	-8.4	-9.2
ET2	0.0 (+2.1)	-3.1 (+1.3)	-6.2 (+2.2)	-9.9 (-0.7)
trimetilè	-10.9	-16.3	-28.8	-33.9

^a Entre parèntesi barreres energètiques per arribar als diferents estats de transició.

Es van recalculer les energies amb una base més gran i amb el mètode CCSD(T). En augmentar la base s'observa que les barreres energètiques disminueixen ja que l'error de superposició de base també disminueix. Si es comparen les barreres DFT amb les barreres CCSD(T) es veu que els mètodes DFT subestimen les barreres. L'última fila de la taula representa l'energia de reacció de la pèrdua de nitrogen en el triplet. Com es pot veure es tracta d'un procés molt favorable.

A la **Figura 4** es presenten les geometries optimitzades de les estructures que intervenen en el mecanisme asincrònic, **ET1**, **INT1**, **ET2** i **trimetilè**, així com els valors de la densitat d'spin sobre els àtoms on aquesta és més gran.

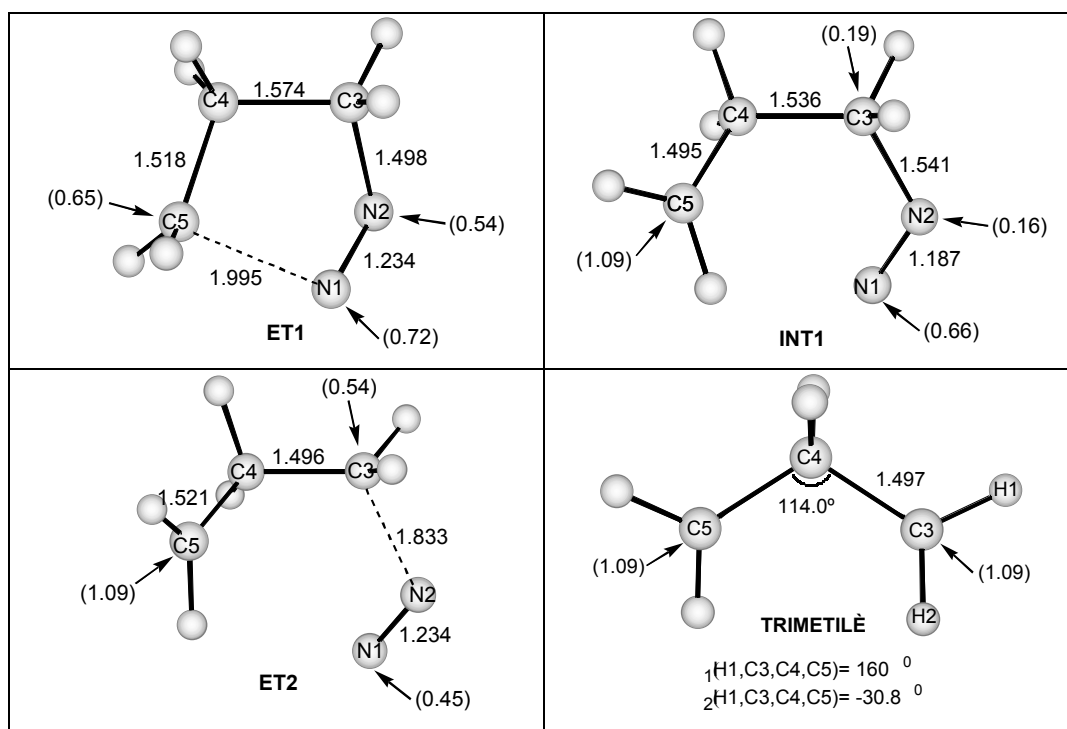


Figura 4. Geometries de mínima energia de **ET1**, **INT1**, **ET2** i **TRIMET**. Distàncies en Å. Entre parèntesi es representen les densitats d'spin en u.a.

Com es pot observar, a **ET1** la densitat d'spin es troba localitzada principalment sobre els àtoms N1, N2 i C5, mentre que a **INT1** i **ET2** la densitat d'spin disminueix molt a N2 i augmenta a C5, essent aquest últim i N1 els àtoms que presenten una densitat d'spin més elevada. En el **trimetilè**, els àtoms de carboni terminals són els que suporten la major part de densitat d'spin.

Per arribar a **INT1** on s'ha trencat l'enllaç N1-C5 és necessari passar per un estat de transició **ET1**, on aquest enllaç es troba parcialment trencat. Aquest pas suposa una barrera energètica de $11.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ i una energia de Gibbs d'activació de $10.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ambdues calculades amb el funcional BPW91 i la base 6-311G**.

La següent etapa del mecanisme consisteix en el trencament de l'enllaç C3-N2 a través de **ET2** mitjançant el qual es produirà la pèrdua d'una molècula de N_2 i l'obtenció

de l'intermedi diradicalari **trimetilè**. Aquest pas suposa una barrera energètica de $1.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, però en considerar el factor entròpic, l'estat de transició **ET2** queda per sota de l'intermedi, de manera que **INT1** no seria una espècie amb una existència efectiva i la reacció donaria lloc directament a la formació de **trimetilè** i nitrogen.

Malgrat que **INT1** no hauria d'existir en aquest cas, es va estudiar la rotació al voltant de l'enllaç C3-C4. Les possibles conformacions que resulten de la rotació al voltant de l'enllaç C3-C4 es representen mitjançant la seva projecció de Newman a la **Figura 5**.

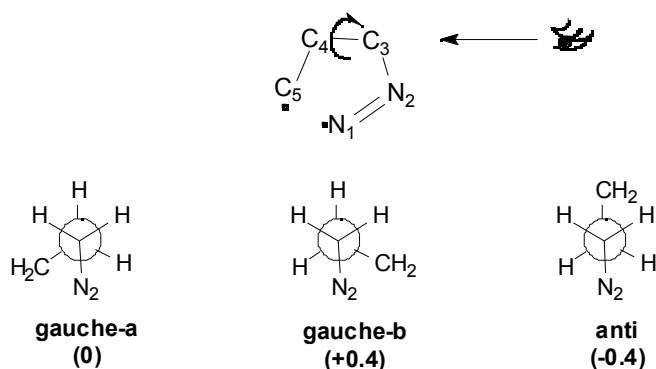
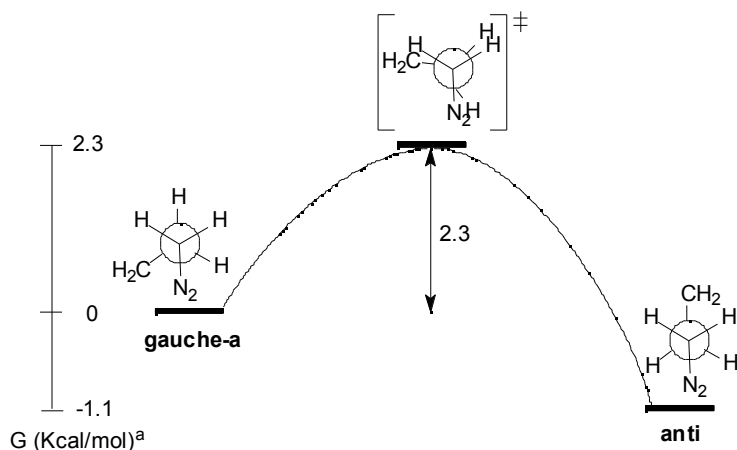


Figura 5. Possibles conformacions de **INT1**. Entre parèntesi energies BPW91/6-31G* relatives a la conformació *gauche-a* ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Qualsevol optimització de les conformacions eclipsades va menar a les corresponents conformacions alternades, per tant, cap de les conformacions eclipsades corresponia a un mínim energètic.

La conformació **gauche-a** és la que presenta **INT1** a la **Figura 4**, i s'obté directament després de trencar-se l'enllaç N1-C5. La conformació **gauche-b** té una energia més alta que la **gauche-a**, mentre que l'**anti** té una energia més baixa. Per tant, donada l'existència d'una conformació de més baixa energia, es va avaluar l'energia de Gibbs d'activació de la rotació per passar de la conformació **gauche-a** a l'**anti**, que va resultar ser de $2.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**Figura 6**). El procés d'eliminació de nitrogen és molt ràpid

ja que té una barrera molt petita, i per això, resulta evident que abans es produirà el procés d'extrusió de nitrogen per donar el **trimetilè** triplet, que la rotació al voltant de l'enllaç C3-C4.



^a Nivell de càlcul BPW91/6-311G**//BPW91/6-31G*

Figura 6. Energia de Gibbs d'activació de rotació de l'INT1.

A la **Figura 4** es troba representada la geometria de mínima energia del **trimetilè** i alguns dels paràmetres geomètrics més importants. Es tracta d'una estructura amb simetria C_2 , on l'eix C_2 és precisament la bisectriu del grup metilè central. És interessant destacar que els dos grups metilènics terminals, que són equivalents, estan piramidalitzats amb un angle de piramidalització (H1,C3,H2,C4) de 10.5° .

A partir de **trimetilè** triplet, per obtenir finalment l'anell de ciclopropà s'ha de produir un creuament entre sistemes fins al trimetilè singlet, el qual evolucionarà cap al ciclopropà sense barrera energètica².

² Y. Yamaguchi, H. F. Schaeffer, J. E. Baldwin, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 185, 143; S. J. Getty, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2085; C. Doubleday, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 3520.

Per poder trobar el creuament entre les superfícies del triplet i del singlet es va utilitzar un mètode posat a punt per Robb i col·laboradors³, i que ha estat aplicat a altres sistemes per Elena García-Expósito dins el nostre grup de recerca, amb uns resultats molt satisfactoris. El mètode permet localitzar mitjançant càlculs CASSCF el punt de creuament de mínima energia entre les superfícies de potencial del triplet T_1 i del singlet S_0 .

Utilitzant aquest mètode, es va trobar el punt de creuament entre la superfície del triplet i la del singlet, a nivell CASSCF amb 2 electrons en dos orbitals i amb la base 6-31G*, la geometria del qual es representa a la **Figura 7**.

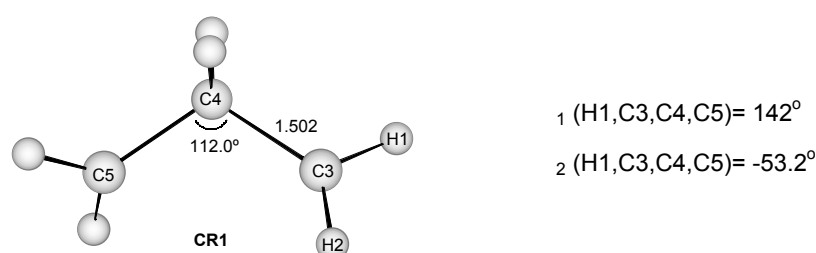


Figura 7. Punt de creuament (**CR1**) CASSCF(2,2)/6-31G* entre les superfícies del triplet i del singlet. Distàncies en Å.

Aquesta estructura suposa un gir dels metilens terminals respecte al mínim del trimetilè triplet, que es pot visualitzar amb la variació dels diedres ϕ_1 i ϕ_2 respecte aquest, que oscil·la entre 18 i 22° i que per tant, no és molt gran. És a dir, existeix una proximitat geomètrica entre el mínim i el punt de creuament **CR1**.

Recalculant l'energia del punt de creuament amb el funcional BPW91 i la base 6-31G*, es va poder trobar a aquest nivell de càlcul, la diferència d'energia des del mínim

³ M. J. Bearpark, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 223, 269-274; F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 321; M. A. Robb, M. Garavelli, M. Olivucci, F. Bernardi, *Rev. Comp. Chem.* **2000**, 15, 87-146.

del trimetilè triplet al punt de creuament. Els resultats obtinguts es presenten a la **Taula 6**.

Taula 6. Diferència d'energia entre el mínim del trimetilè i el punt de creuament entre els sistemes del T_1/S_0 . Unitats kcal·mol⁻¹.

Mètode de càlcul	E
CASSCF(2,2)/6-31G*	0.7
BPW91/6-31G**//CASSCF(2,2)/6-31G*	0.2

Com es pot veure a la taula, aquestes diferències energètiques trobades són petites a tots dos nivells de càlcul, i per tant, podem pensar que el trimetilè triplet és una espècie que no té un temps de vida gaire gran, ja que li és molt fàcil passar a la superfície del singlet, i en aquesta superfície cau ràpidament a l'estructura de ciclopropà.

A la **Figura 8**, es presenta un resum del mecanisme final proposat amb els paràmetres energètics i d'activació a diferents nivells de càlcul. En aquest mecanisme s'ha obviat **INT1** donat que, segons els càlculs teòrics l'existència d'aquesta espècie és dubtosa.

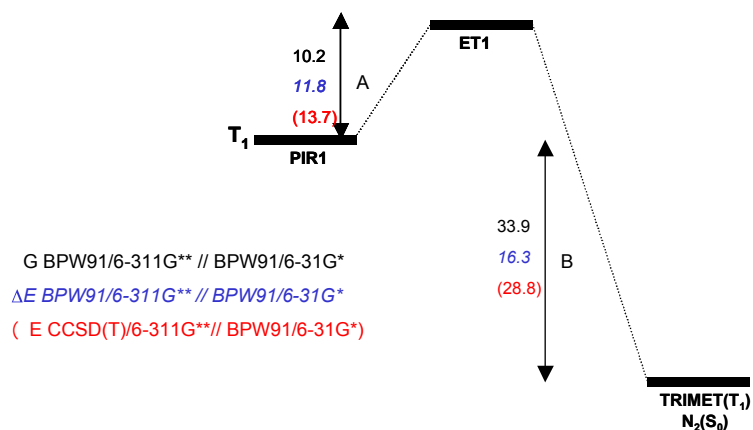
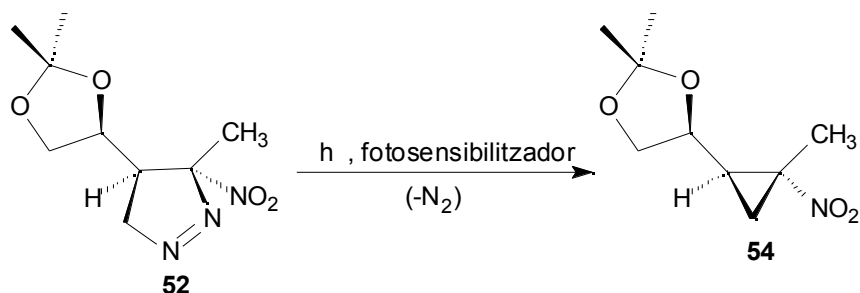


Figura 8. Mecanisme proposat. A: Barrera energètica o energia de Gibbs d'activació. B: Energia de reacció de l'extrusió de N_2 en el triplet.

S'ha de destacar, que pel que fa a l'energia de reacció d'extrusió de nitrogen, els valors que s'obtenen mitjançant el funcional BPW91 i amb el mètode CCSD(T) difereixen significativament. Aquest fet però, no afecta les nostres conclusions, ja que el que realment determina l'estereoespecificitat de la reacció són les barreres energètiques i aquestes tenen uns valors que no difereixen significativament quan s'empren els dos mètodes anteriors.

1.2.2 Estudi teòric de la fotòlisi de la pirazolina 52.

Basant-nos en els resultats teòrics exposats anteriorment, es va abordar l'estudi de la fotòlisi de la pirazolina **52** (**Esquema 5**), que provenia d'un atac *sin* del diazometà a la nitroolefina quiral **40-E**



Esquema 5. Reacció de descomposició fotoquímica de la pirazolina **52**.

Com ja s'ha comentat anteriorment, basant-nos en estudis previs realitzats mitjançant Fotòlisi de Flaix es parteix de la base que l'extrusió de nitrogen de l'anell de pirazolina ocorre a l'estat triplet. Així doncs, la pirazolina triplet no es genera per una excitació directa sinó per la transferència d'energia del triplet del sensibilitzador a la pirazolina. Tot i així es va estudiar i optimitzar la pirazolina singlet i es van calcular les energies d'excitació S_0/T_1 .

Es van optimitzar 3 estructures de pirazolina singlet per a diferents conformacions de l'anell de dioxolà. Les conformacions estudiades es mostren a la **Figura 9**.

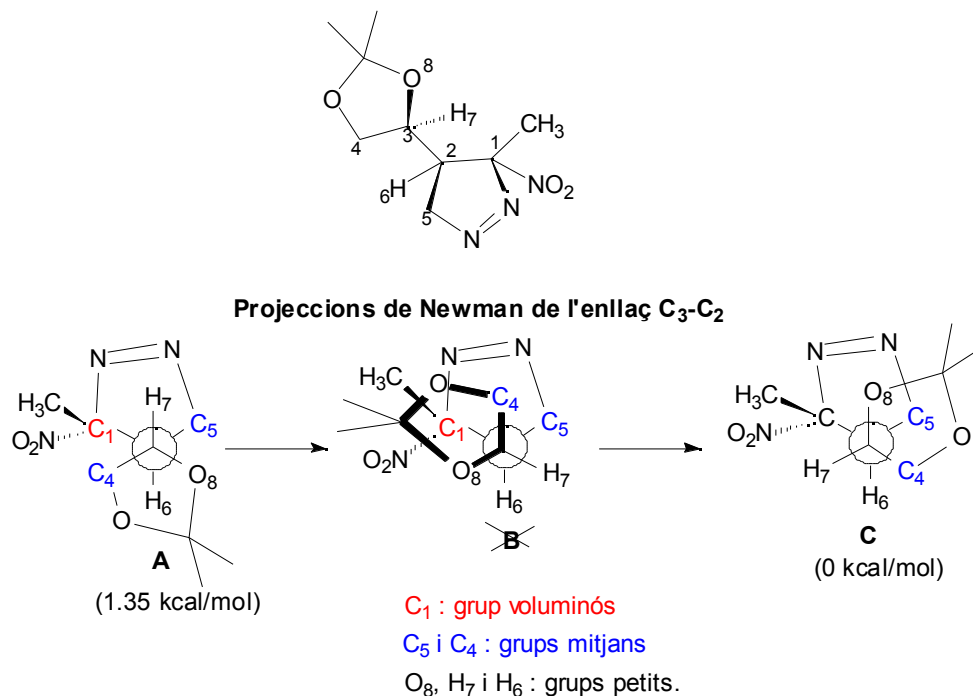


Figura 9. Possibles conformacions del dioxolà a la pirazolina singlet. Energies relatives BPW91/6-31G*.

De les tres conformacions la **B** és la menys favorable ja que té tots els grups voluminosos en gauche. De l'optimització de les conformacions **A** i **C**, es va arribar a dos mínims energètics que diferien en $1.35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, dels quals, el de menor energia va correspondre a una conformació del tipus **C** que es troba representada a la **Figura 10**.

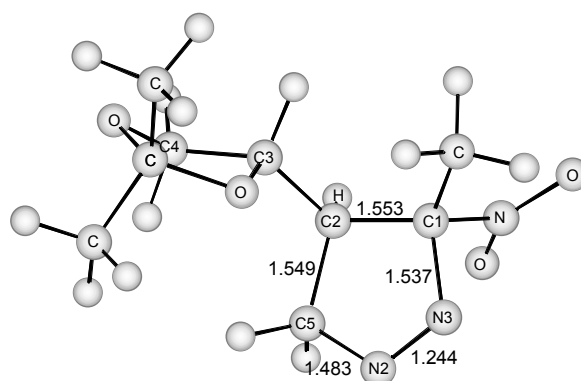


Figura 10. Geometria de mínima energia del singlet la pirazolina **52**. Distàncies en Å.

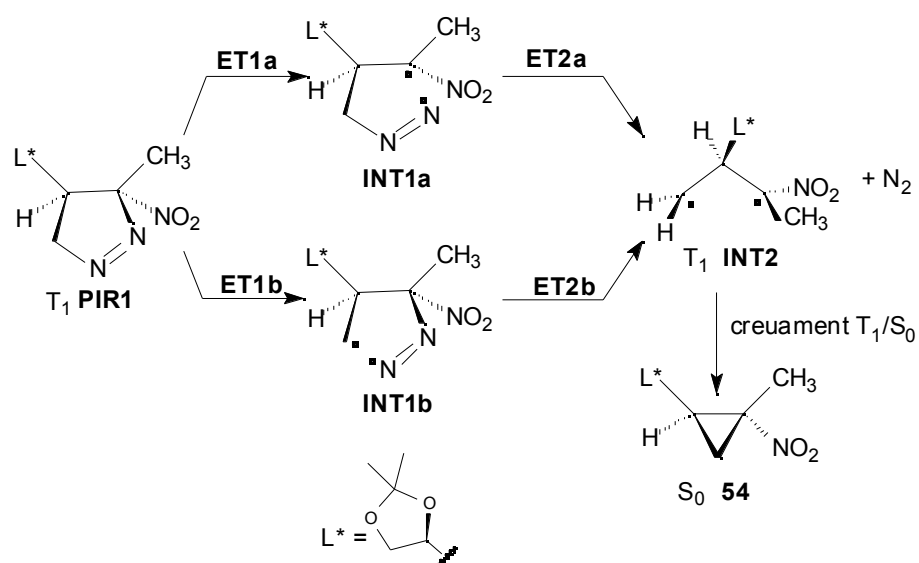
L'anell de pirazolina presenta una petita desviació de la planaritat ja que el diedre $\tau_{\text{N}}(\text{N2}, \text{C5}, \text{C2}, \text{C1})$ és de 9.7° . Aquesta desviació ja es començava a veure a l'estat de transició (**40-E-SIM**) que s'havia calculat anteriorment a la **¡Error!No se encuentra el origen de la referencia.** pàgina **¡Error!Marcador no definido.**, on el valor de τ_{N} era de 3.3° .

D'entrada, i tenint en compte els resultats obtinguts anteriorment per la descomposició fotoquímica de la pirazolina més senzilla, ja es va descartar un mecanisme del tipus sincrònic i es va plantejar un mecanisme com el que es presenta a l'**Esquema 6**, on s'anomenen totes les possibles espècies que hi intervenen.

A partir de **PIR1** la primera etapa de fotòlisi implica el trencament d'un dels dos enllaços C-N. En aquest trencament hi ha dues possibilitats:

1. **via a: ET1a/INT1a:** provenint del trencament de l'enllaç N3-C1
2. **via b: ET1b/INT1b:** provenint del trencament de l'enllaç N2-C5.

A partir de qualsevol d'aquests intermedis, i mitjançant **ET2**, s'arriba a l'estructura de trimetilè triplet substituït (**INT2**), el qual a partir d'un creuament entre sistemes condueix a l'obtenció del ciclopropà **54**.



Esquema 6. Mecanisme proposat per a la fotòlisi sensibilitzada de la pirazolina 52.

La geometria de PIR1 (T_1) representada a la Figura 11, es va trobar a partir de l'estructura corresponent a la pirazolina (S_0).

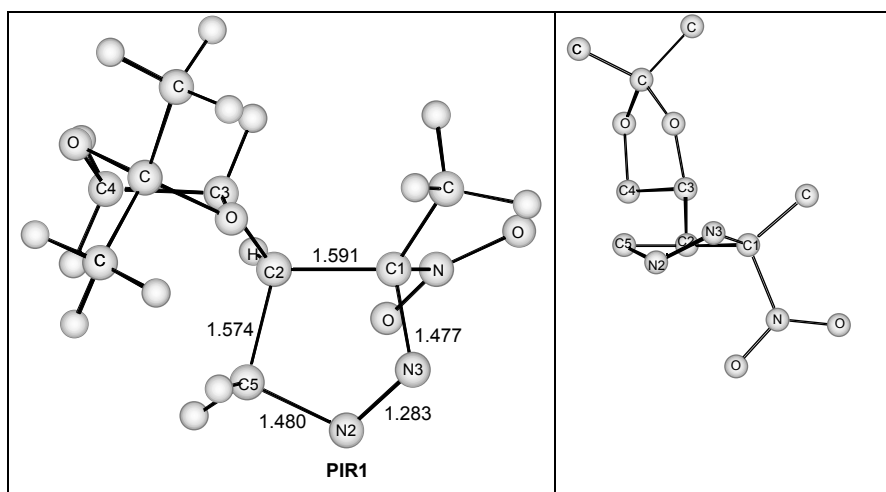


Figura 11. Geometria de mínima energia del triplet PIR1 BPW91/6-31G*. A la dreta projecció de l'anell de pirazolina. Distàncies en Å.

Com es pot veure a la **Figura 11**, l'anell de pirazolina en el seu estat triplet presenta una desviació de la planaritat més elevada que no pas en el seu estat singlet, representada per un diedre $\tau_N(N2,C5,C2,C1)$ de -13.8° . Aquesta desviació de la planaritat ja s'observava en la pirazolina provenint de l'addició de diazometà a etilè, on el valor de $\tau_N(N2,C5,C2,C1)$ era de -13.4° . Pel que fa a la conformació del dioxolà, és del mateix tipus que en la pirazolina singlet amb un angle $\tau_C(C4,C3,C2,C1)$ de 176.1° .

L'energia d'excitació S_0/T_1 és de $52.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a nivell BPW91 amb la base 6-31G* i augmenta lleugerament fins a $52.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, quan es recalcula amb una base triple. Per tant, podem veure que no hi ha un efecte gran de la base en aquest valor.

Per esbrinar quina de les dues vies proposades a l'**Esquema 6 (via a o via b)** resultava més favorable, es van fer optimitzacions parcials de les geometries mantenint constant la distància de l'enllaç que s'estava trencant i veient com evolucionava l'energia del sistema.

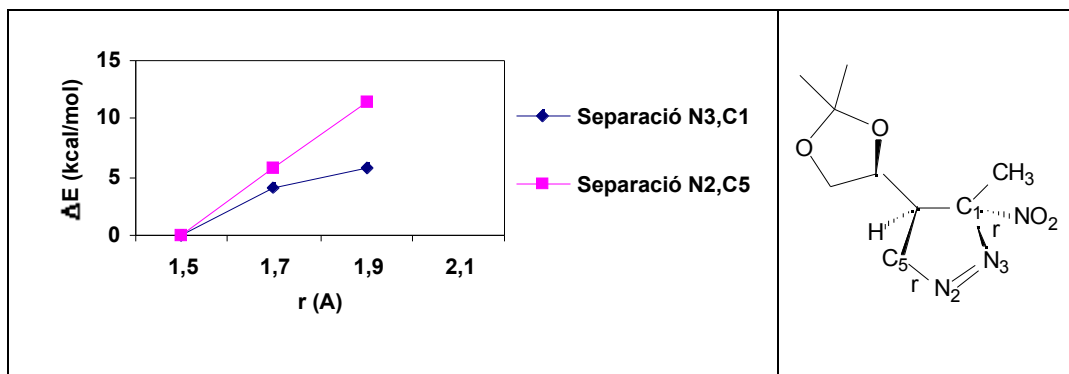


Figura 12. Evolució de l'energia en separar enllaços C-N a la pirazolina triplet.

Com es pot veure a la **Figura 12**, energèticament va resultar més favorable la separació de l'enllaç N3-C1 que la separació de l'enllaç N2-C5 ja que l'augment d'energia que experimenta el sistema és major en separar aquest darrer. Per tant, la fotòlisi és més favorable per la **via a**, a través de **ET1a**, la geometria de mínima energia del qual, juntament amb la de les altres espècies que intervenen en aquest mecanisme

es presenta a la **Figura 13**. A la **Taula 7** es presenten els paràmetres energètics referits a la pirazolina triplet.

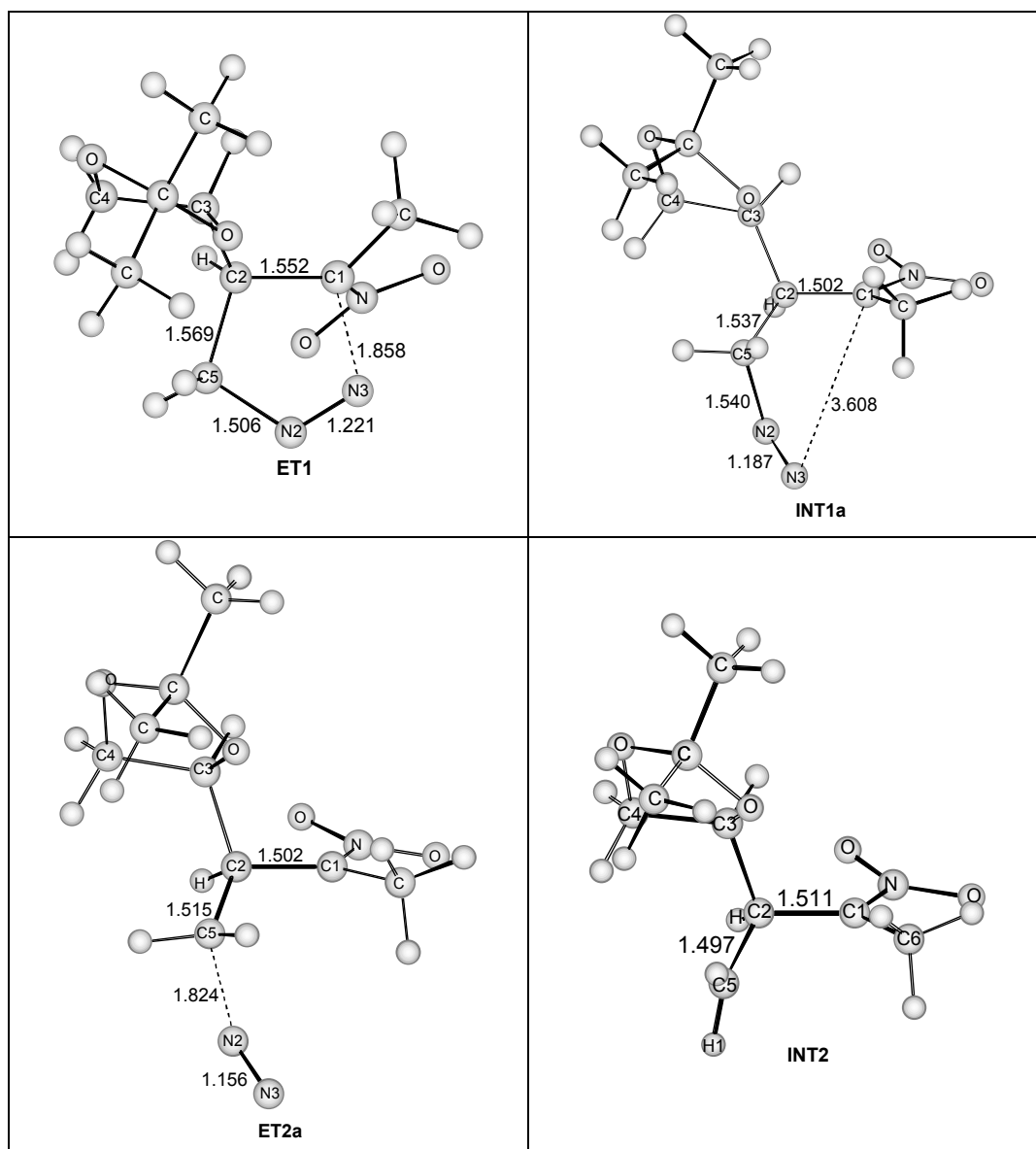


Figura 13. Estructures de mínima energia a nivell BPW91/6-31G*. Distàncies en \AA .

Taula 7. Energies (kcal·mol⁻¹) referides a la pirazolina triplet.

	ΔE (BPW91/6-31G*)	ΔE (BPW91/TZP// BPW91/6-31G*)	ΔG (BPW91/TZP// BPW91/6-31G*)
PIR1	0	0	0
ET1a	5.9 (+5.9)	5.0 (+5.0)	4.2 (+4.2)
INT1a	-12.0	-14.5	-18.2
ET2a	-9.8 (+2.2)	-13.1 (+1.4)	-18.6 (-0.4)
INT2	-23.9	-29.9	-46.5

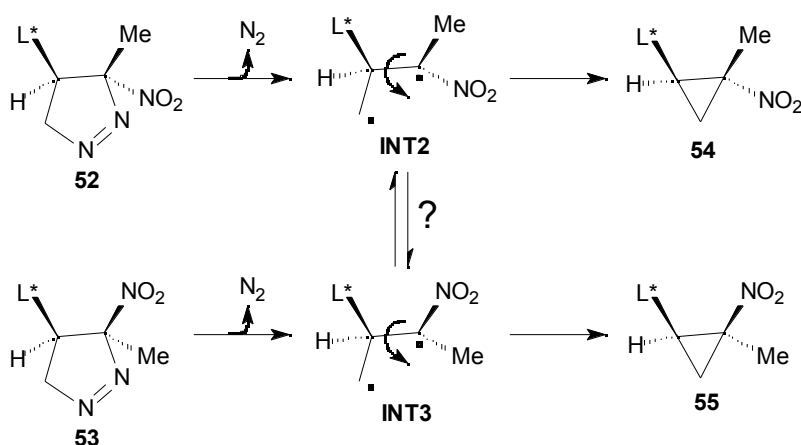
^a Entre parèntesi barreres energètiques per arribar als diferents estats de transició.

A partir de **ET1a** s'obté **INT1a** on l'enllaç C1-N3 s'ha trencat, essent la distància entre aquests àtoms de 3.608 Å. La geometria optimitzada d'aquest intermedi es mostra a la **Figura 13**. La conformació del dioxolà en l'estructura de mínima energia de **INT1a** va ser la que presenta un angle $\angle C(C4,C3,C2,C1)=168^\circ$, que és una conformació propera a la que tenia aquest anell a **PIR1**. També es van estudiar altres conformacions d'aquest intermedi, que van resultar estar per sobre energèticament. Aquesta primera etapa de la fotòlisi suposava una energia de Gibbs d'activació de 4.2 kcal·mol⁻¹.

L'estat de transició **ET2a** que ens va dur al trimetilè triplet substituït **INT2**, es va trobar separant l'enllaç N2-C5 fins 1.8 Å i optimitzant a nivell BPW91/6-31G*. Així es va arribar a la geometria que es representa a la **Figura 13**. Aquesta segona etapa suposa una energia de Gibbs d'activació de 0.3 kcal·mol⁻¹ a nivell BPW91/6-31G*, que si es recalcula amb una base triple (TZP), passa a ser negativa (-0.4 kcal·mol⁻¹). Això ja es va observar quan es va estudiar la fotòlisi de la Δ^1 -pirazolina derivada d'etilè, ja que el sistema evolucionava directament cap a l'espècie de **trimetilè**. La variació d'entropia del procés per passar de **INT1a** a **INT2** i nitrogen molecular és de +34.1 cal·(mol·K)⁻¹ que és molt favorable, ja que es passa d'un a dos fragments moleculars. Així doncs, i pel que s'ha dit anteriorment, es pot suposar que el sistema evoluciona ràpidament cap a **INT2**. En aquest cas doncs, no vam creure necessari optimitzar diferents conformacions del

dioxolà perquè podem suposar que qualsevol rotació de l'anell de dioxolà suposa una energia de Gibbs d'activació més alta.

En referència a **INT2** (**Figura 13**), la rotació al voltant de l'enllaç C1-C2 constitueix un dels fets crucials en aquest estudi, ja que perquè es mantingui l'estereoespecificitat de la reacció és necessari que el col·lapse del diradical per donar el ciclopropà sigui més ràpid que aquesta rotació. Aquest fet és el que s'estudiarà a continuació. És de destacar, que la rotació al voltant de l'enllaç C1-C2 pot convertir el trimetilè provenint de la fotòlisi de **52** en el provenint de la fotòlisi de **53** (**Esquema 7**).



Esquema 7. Rotació al voltant de l'enllaç C1-C2 que pot ocasionar la pèrdua d'estereoespecificitat de la fotòlisi. L*=dioxolà.

El perfil energètic de la rotació al voltant de l'enllaç C1-C2 es troba representat a la **Figura 14**, i com es pot observar existeixen dos mínims energètics per l'estructura de trimetilè triplet substituït. El mínim **INT2** que presenta una conformació relativa del dioxolà i el grup nitro en *trans* i vindria de la fotòlisi de la pirazolina **52**, i el mínim **INT3** on el dioxolà i el grup nitro es troben en posició relativa *cis* i vindria de la fotòlisi de la pirazolina diastereoisomèrica **53**. A la **Figura 14** també es mostren les geometries dels estats de transició que condueixen a la interconversió de l'un en l'altre, i les barreres energètiques i energies de Gibbs d'activació a nivell BPW91/6-31G*. **INT2** és 2.5

kcal·mol⁻¹ més estable que INT3. A la **Taula 8** es presenten els paràmetres geomètrics de les estructures de la **Figura 14**.

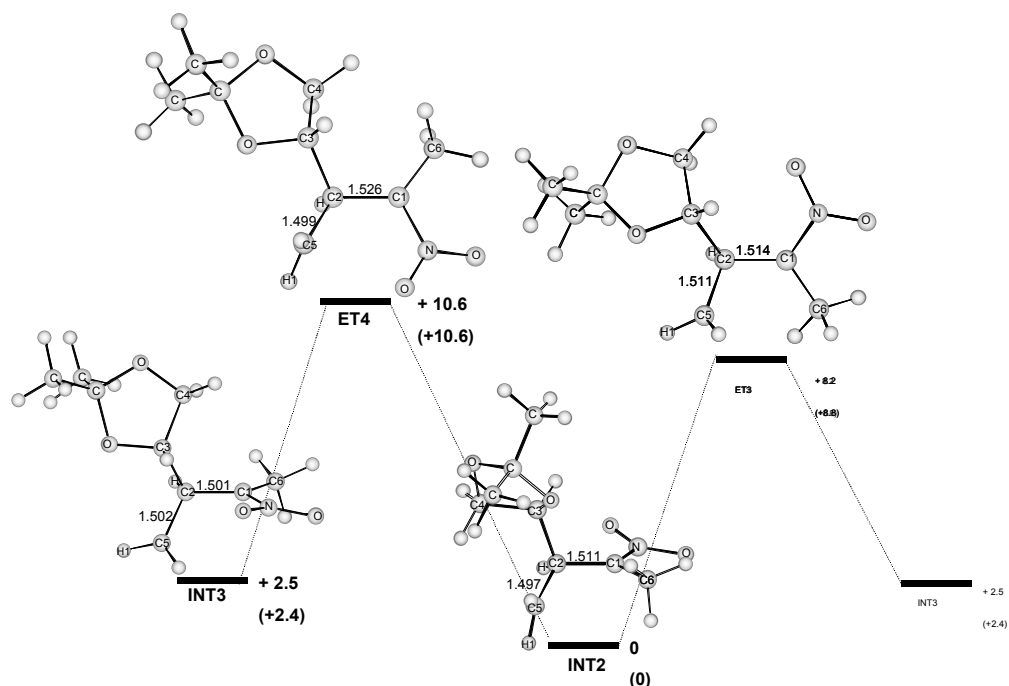
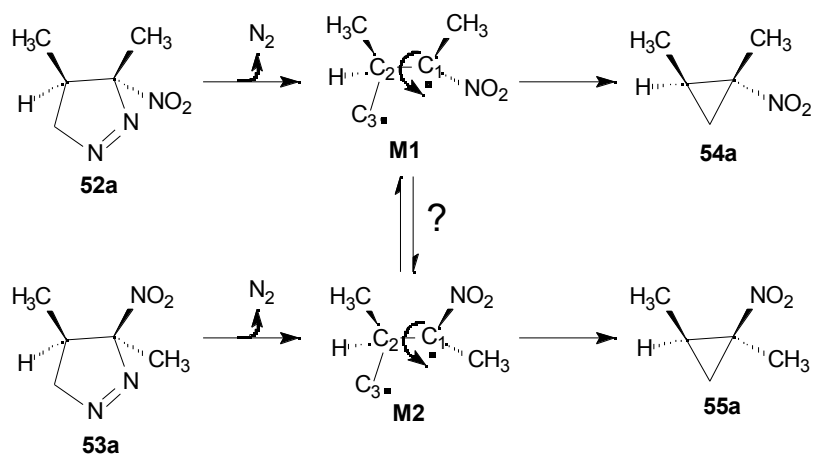


Figura 14. Perfil energètic corresponent a la rotació al voltant de l'enllaç C1-C2 a INT2 a nivell BPW91/6-31G*. (Entre parèntesi energies de Gibbs). Energies en kcal·mol⁻¹. Distàncies en Å.

Taula 8. Paràmetres geomètrics dels mínims i estats de transició de la **Figura 14**.

	c(C4-C3-C2-C1)	(C6-C1-C2-C5)	(H1-C5-C2-C1)
INT2	177.5	-33.3	-87.6
INT3	52.7	117.6	-157.4
ET3	86.6	36.5	-146.6
ET4	73.3	-163.8	-99.7

Per tal de comparar la barrera de rotació al voltant de l'enllaç C1-C2, amb la diferència energètica que suposa el punt de creuament entre sistemes, a partir del qual s'obtidria el compost ciclopropànic, es va utilitzar un model en el qual l'anell de dioxolà va ser substituït per un grup metil (**Esquema 8**).



Esquema 8. Model emprat per l'estudi de la rotació del metilè terminal substituït a **INT2**.

Es van trobar dues conformacions de mínima energia del **model** a nivell ROHF amb la base 4-31G:

1. **M1**: que equivaldria a **INT2** del sistema real
2. **M2**: que equivaldria a **INT3** del sistema real.

A la **Figura 15** es troben representades aquests mínims, així com els estats de transició de la rotació al voltant de l'enllaç C1-C2, i els punts de creuament S_0/T_1 . A la **Taula 9** es mostren els paràmetres geomètrics més rellevants d'aquestes estructures.

A la **Figura 15** es mostren les barreres energètiques de la rotació al voltant de l'enllaç C1-C2. Hi ha dos estats de transició a través dels quals es pot efectuar aquesta rotació i que són **ETa** i **ETb**, segons el sentit de gir. A partir de **M1** si es produeix una rotació al voltant de l'enllaç C1-C2 de $+88^\circ$ s'arriba a **ETa**. Aquesta rotació suposa una barrera energètica de $5.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. També a partir de **M1**, una rotació en sentit contrari de -132° , ens porta cap a **ETb** que té el metil cap amunt i el nitro cap avall i suposa una barrera energètica de $6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. És a dir, que la barrera de rotació més petita és de $5.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. S'ha de fer notar que aquestes barreres són inferiors que les que s'havien calculat pel sistema real (**Figura 14**).

Per altra banda, el punt de creuament **C1** entre les superfícies del triplet i del singlet més proper a **M1**, suposa una rotació al voltant de l'enllaç C2-C1 de $+1.6^\circ$ i un cost energètic de $0.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, molt inferior a la barrera de rotació. Per tant, es pot considerar que un cop el sistema arriba a **M1**, cau ràpidament a la superfície del singlet i directament s'obté l'estructura de ciclopropà que és el mínim energètic de la superfície singlet.

També es pot observar que, si es considera la rotació al voltant de l'enllaç C2-C5 (rotació del metilè no substituït), la proximitat geomètrica entre el punt de creuament **C1** i el mínim **M1** és més gran que amb qualsevol dels estats de transició **ETa** i a **ETb**. Un raonament anàleg és aplicable a **M2** respecte **C2** i els estats de transició **ETa** i **ETb**. Per tant, la distorsió del sistema és molt més gran per arribar a qualsevol dels estats de transició de la rotació al voltant de C1-C2, que per arribar al punt de creuament **C1**, i això és el que fa que la reacció de fotòlisi ocorri de manera estereoespecífica.

A la **Figura 16**, com a resum dels resultats obtinguts, es presenta el mecanisme proposat per a la descomposició fotoquímica de la pirazolina **52**, on es detallen les barreres energètiques i les energies de Gibbs d'activació ambdues recalculades amb la base TZP.

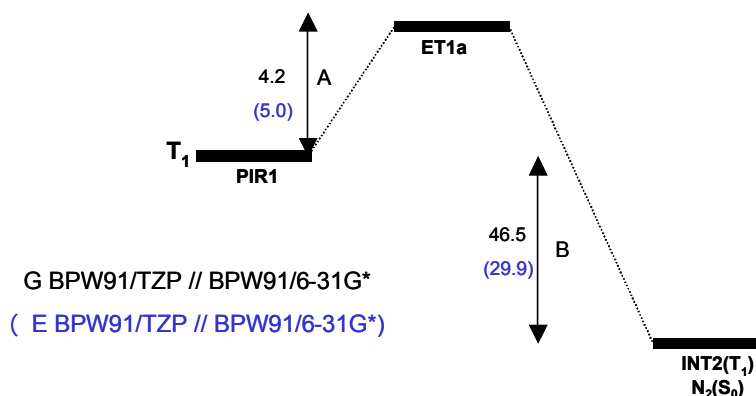
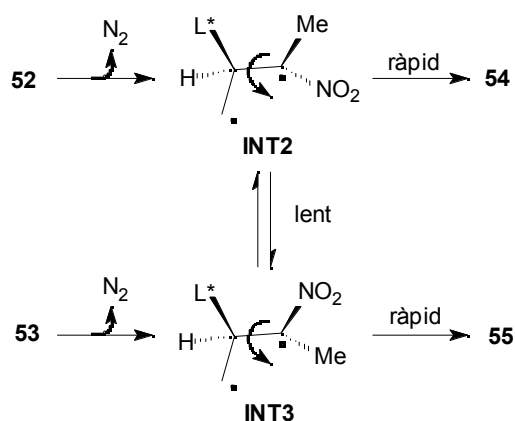


Figura 16. Mecanisme de la fotòlisi de la pirazolina **52** a la superfície del triplet. A: Barrera energètica o energia de Gibbs d'activació. B: Energia de l'extrusió de N_2 en el triplet.

Com passava pel cas de la pirazolina derivada d'etilè, els càlculs tornen a preveure que **INT1a** té una existència dubtosa i que, un cop el sistema es troba a **INT2**, s'ha vist mitjançant el model mostrat a l'**Esquema 8**, que el punt de creuament entre sistemes del triplet i del singlet es troba més a prop energètica i geomètricament que qualsevol dels estats de transició de la rotació dels metilens terminals i que aquest punt de creuament suposa una distorsió petita del sistema. Així quedaria explicat el fet pel qual aquest tipus de reaccions de fotòlisi de les pirazolines estudiades mantenen la quiralitat dels centres estereogènics, de manera que rendeixen estereoespecíficament un únic isòmer del compost ciclopropànic, com es mostra a l'**Esquema 9**.



Esquema 9. Estereoespecificitat de la reacció de fotòlisi. L^* =dioxolà.

A la vista dels resultats obtinguts a nivell teòric, sembla que a partir de la pirazolina **52**, el temps de vida de **INT2** serà curt, i que **INT1a** potser ni existeix. Aquests resultats suggereixen que el triplet que es detecta per Fotòlisi de Flaix podria correspondre a la pirazolina triplet, que seria l'espècie diradicalària intermèdia que tindria major temps de vida. Aquest raonament estaria d'acord amb la no captura de l'espècie triplet a les proves experimentals realitzades en presència de diferents captadors radicalaris. El mateix raonament es pot aplicar a les altres pirazolines considerades.