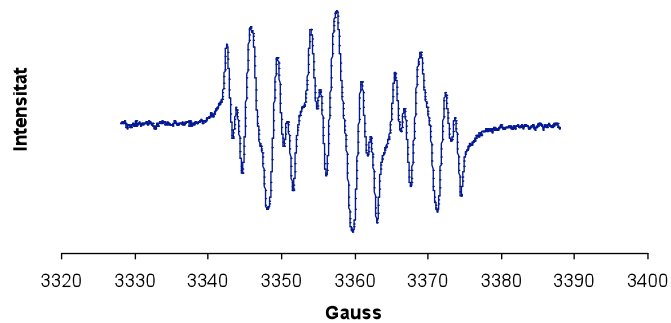
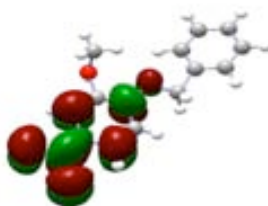


FRAGMENTACIONS MESOLÍTIQUES DELS RADICALS ANIONS DE
BENZIL FENIL ÈTERS, BENZIL FENIL TIOÈTERS I CLORURS DE BENZIL SUBSTITUÏTS.
ESTUDI TEÒRIC I PER EPR.



Xavier Asensio Montaner

Tesi Doctoral
Març 2009

JOSEP MARIA LLUCH LÓPEZ I JORDI MARQUET CORTÉS, CATEDRÀTICS DE QUÍMICA FÍSICA I DE QUÍMICA ORGÀNICA, RESPECTIVAMENT, DEL DEPARTAMENT DE QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA, CERTIFIQUEM QUE

El senyor Xavier Asensio Montaner, llicenciat en Química per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha realitzat sota la nostra direcció en el Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona el treball de investigació titulat

Fragmentacions mesolítiques dels radicals anions de benzil fenil èters, benzil fenil tioèters i clorurs de benzil substituïts. Estudi teòric i per EPR.

que es presenta en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Química. I perquè consti als efectes escaients, signem aquest certificat a Bellaterra, 28 de Gener de 2009.

Dr. Josep M. Lluch López

Dr. Jordi Marquet Cortés

M'agradaria pensar, encara que només sigui per uns moments, que tot l'estudi fet durant aquests anys i que queda recollit en aquest treball, serveixi en certa mesura per donar un pas més a entendre el complex món que ens envolta. Un món d'àtoms, molècules, energia,... i qui sap si d'alguna cosa més. És per això que he intentat traduir l'esforç d'aquests anys en aquest treball, de manera que qualsevol que volgués continuar en aquest estudi pogués tenir una bona ajuda llegint el que s'ha fet.

Aquest treball no hagués estat possible sense la confiança que em van dipositar els meus directors de projecte, els professors Josep Maria Lluch i López i en Jordi Marquet Cortés. Els vull agrair les discussions tan científiques com personals al llarg d'aquest temps. Molt especialment vull agrair a la doctora Àngels González Lafont tota l'ajuda, que no ha estat poca, i l'interès en el meu treball, sobretot en aquells moments d'estancament durant la investigació, novament moltes gràcies Àngels.

Em resultaria difícil agrair a tots aquells que, en petita o gran mesura, han fet possible que hagi pogut dedicar-me a fer el que més m'agrada durant aquest temps, *a investigar*. És un llistat gran i possiblement em deixaria a molta gent pel camí, a tots ells moltes gràcies.

Finalment, si algú he d'agrair realment que avui presenti aquesta Tesi Doctoral són als meus pares i a tu Helena. Sense la vostra ajuda i la vostra comprensió no ho hagués aconseguit. Gràcies, us estimo.

Un dia el meu *avi* (Senyor Francesc Carreres i Creus) em va dir:
“Si no actues tal com penses acabaràs pensant tal com actues.”

SUMARI

1. INTRODUCCIÓ GENERAL.....	5
1.1. Els processos de transferència electrònica.....	5
1.2. Fragmentació reductiva d'enllaços covalents forts.....	8
1.2.1. Coneixements generals.....	8
1.3. La transferència electrònica fotoinduïda.....	10
1.3.1. Coneixements generals.....	10
1.3.2. Estudis fotoquímics realitzats en el grup d'investigació. L'assistència electrostàtica a la fragmentació.....	11
1.4. La fragmentació reductiva d'enllaços fortament polars.....	13
1.4.1. Fragmentació reductiva d'halurs d'aril.....	13
1.4.2. Modes de fragmentació aniomesolítica. El principi de regioconservació de l'espín.....	14
1.4.3. Fragmentació reductiva d'èters d'aril.....	16
1.4.3.1. El seu interès industrial.....	16
1.4.3.2. Antecedents.....	17
1.4.3.3. Termodinàmica i cinètica de la fragmentació reductiva d'èters. Estudi electroquímic en el nostre grup d'investigació.....	19
1.4.3.3.1. Estudi comparatiu entre el 4-cianofenil benzil èter i 4-cianobenzil fenil èter.....	21
1.4.3.3.2. Comportament electroquímic dels èters de 4-nitrofenil benzil i 4-nitrobenzil fenil.....	22
1.5. Fragmentació reductiva d'halurs de benzil.....	27
1.6. Fragmentació reductiva d'enllaços no polars.....	29
2. OBJECTIUS I PLANTEJAMENT DEL TREBALL.....	31
3. MÈTODES.....	33
3.1. Breu introducció a la química quàntica.....	33
3.1.1. Metodologia de Càlcul.....	34
3.1.1.1. Mètodes del Funcional de la Densitat.....	34
3.1.1.1.1. Equacions de Kohn-Sham.....	35
3.1.1.2. Optimització de geometries.....	37
3.1.1.3. Caracterització de geometries.....	37
3.1.1.4. Camí de reacció.....	37
3.1.1.5. Paràmetres Termodinàmics.....	38
3.1.1.6. Càrregues i Espín.....	38
3.1.2. Mètodes de Solvatació.....	39
3.2. Estudis d'EPR per a la detecció de radicals anions.....	41
3.2.1. El seu interès.....	41
3.2.2. Introducció a la tècnica.....	41
3.2.2.1. La Interacció hiperfina.....	44
3.2.3. Interpretació d'un espectre d'EPR.....	47
3.2.4. Aspectes experimentals en la realització d'un espectre d'EPR.....	49
4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O.....	51

4.1. Estudi Teòric	51
4.1.1. Estudi Comparatiu en fragmentacions homolítiques	51
4.1.1.1. Estudi teòric del radical anió de 4-cianofenil benzil èter (1a)	54
4.1.1.2. Estudi teòric del radical anió del 2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (1e)	65
4.1.1.3. Efecte del solvent en els camins de reacció	72
4.1.1.4. Conclusions	73
4.1.2. Estudi Comparatiu fragmentació Homolítica vs. Heterolítica	74
4.1.2.1. Estudi teòric del radical anió del 4-cianobenzil fenil èter (2a)	74
4.1.2.2. Diferències entre els isòmers 1a i 2a	77
4.1.2.3. Comparació dels estudis realitzats teòricament (fase gas) i els descrits experimentalment	81
4.1.3. Influència dels grups electroatracients en els processos de fragmentació aniomesolítica de radicals anions d'èters benzil fenil substituïts	83
4.1.3.1. Fragmentació mesolítica homolítica de 1a-1d	84
4.1.3.2. Fragmentació mesolítica heterolítica de 2a-2d	89
4.1.3.3. Influència de les funcions d'ona en el mètode de càlcul	94
4.1.3.4. Configuracions electròniques d'Enllaç de València	95
4.1.4. Comparació teoricoexperimental pels èters de nitro benzil fenil i èters nitro fenil benzil	99
4.1.4.1. Estudi teòric del comportament de l'espècie dianiònica de 2d	100
4.1.4.2. Estudi teòric del comportament de l'espècie dianiònica de 1d	110
4.1.4.3. Conclusions	113
4.2. Estudis d'EPR	115
4.2.1. Resultats experimentals	115
4.2.1.1. Experiments de reducció per a 1e	116
4.2.1.2. Experiments de reducció per a 1a	118
4.2.1.3. Discussió	118
4.2.1.4. Conclusions	124
5. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-S	125
5.1. Breu Introducció	125
5.2. Resultats i Discussió	126
5.2.1. Estudi del parell isomèric 3a – 4a	126
5.2.2. Estudi del parell isomèric 3d – 4d	130
5.3. Conclusions	135
6. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-Cl	137
6.1. Breu Introducció	137
6.2. Resultats i Discussió	138
6.3. Conclusions	144
7. CONCLUSIONS FINALS	145
8. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL	147
8.1. Síntesi dels productes utilitzats	147
8.1.1. Síntesi del 2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (1e)	147
8.1.2. Síntesi del 4-cianofenil benzil èter (1a)	148
8.2. Experiments d'EPR	150
8.2.1. Consideracions inicials	151
8.2.2. Utilització d'un <i>mirall de potassi</i> com agent reductor	152

8.2.2.1. Preparació de la mostra utilitzada	152
8.2.2.2. Preparació de la cel·la utilitzada.....	153
8.2.2.3. Formació del mirall de potassi	153
8.2.2.4. Reducció de 1e amb el mirall de potassi.....	154
8.2.3. Utilització de mètodes electroquímics com agent reductor	155
8.2.3.1. Preparació de la mostra utilitzada	155
8.2.3.2. Preparació de la cel·la utilitzada per a la generació i detecció del radical anió de 1e.....	155
9. ANNEX.....	157
9.1. Espectres	157
9.2. Ordinadors i programari.....	161
9.3. Abreviatures.....	163
9.4. Referències.....	165

1. INTRODUCCIÓ GENERAL

1.1. Els processos de transferència electrònica

La transferència d'electrons ha estat i és, tema d'estudi per tal d'explicar moltes de les reaccions químiques que avui coneixem. Descriure el procés a través del qual es transfereixen els electrons no és una tasca fàcil, doncs la pròpia naturalesa de l'electró fa impossible descriure amb exactitud el seu moviment.

Al llarg de la Llicenciatura de Ciències Químiques, tots hem observat que la majoria de reaccions que ens explicaven en les assignatures de Química Orgànica, eren descrites *movent* els electrons de dos en dos. En canvi, a la classe de Química Inorgànica les reaccions eren descrites mitjançant moure els electrons d'un en un. *És que la naturalesa diferencia una reacció orgànica de la que és inorgànica? Com es mouen realment els electrons?*

En els inicis de la Química Orgànica Física, el concepte de transferència monoelectrònica era utilitzat de manera habitual per explicar els mecanismes de les reaccions. No obstant, des dels treballs realitzats per Ingold¹ la teoria de la transferència monoelectrònica va començar a perdre pes i la majoria de les reaccions orgàniques van passar a ser explicades per processos a dos electrons. Per altra banda, la Química Inorgànica mai ha deixat de considerar la transferència monoelectrònica com una eina per explicar les reaccions de tipus inorgànic. Els principis quimicofísics que regeixen els processos orgànics i inorgànics han de ser els mateixos i, per tant, si considerem el fenomen de la transferència monoelectrònica aquest ha de ser comú a totes les branques de la química.

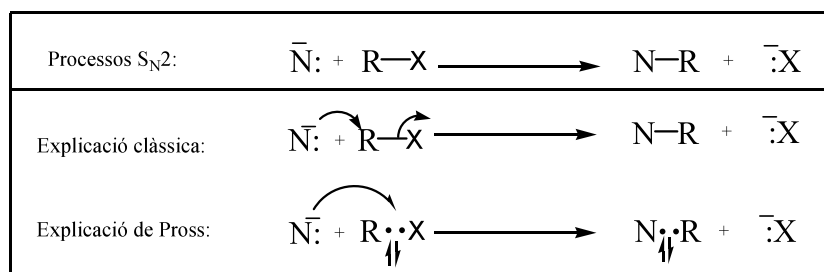
L'establiment del mecanisme $S_{RN}1$,² mecanisme radicalari en cadena iniciat per un procés de transferència monoelectrònica (encara que en molts casos no es coneix amb certesa l'etapa d'iniciació), va fer ressorgir la idea de considerar la transferència monoelectrònica a la Química Orgànica per explicar algunes de les reaccions denominades "polars". Aquesta idea s'ha anat estenen, i bona prova d'això és l'aplicació, ja estàndard, de la teoria de Marcus (teoria quantitativa) a reaccions de transferència monoelectrònica entre compostos orgànics.³ Aquesta teoria permet entendre les relacions entre la constant de

1. INTRODUCCIÓ GENERAL

velocitat i l'energia lliure de reacció associada en els processos de transferència monoelectrònica.

La diferència entre processos polars i processos que transcorren via transferència monoelectrònica (també anomenats processos SET, de l'anglès "Single Electron Transfer") no està encara ben definida per a totes les reaccions orgàniques. De fet, es recorre molt sovint a una separació fenomenològica per poder classificar els mecanismes de reacció orgànica: aquelles reaccions en les que es poden detectar intermedis radicalaris discrets són considerades processos SET i aquelles en que no, són considerades processos polars. A continuació es comenten algunes de les contribucions més importants realitzades en aquest camp.

Pross⁴ considera que la diferència entre un procés de substitució nucleòfila polar i un procés SET no recau sobre el nombre d'electrons involucrats en la reacció, sinó si després de la transferència electrònica, els electrons desaparellats s'acoblen, o no, immediatament per formar un nou enllaç (Esquema 1).



Esquema 1

Per tant, el fet que un procés sigui a dos electrons vol dir que els electrons, que mantenen els seus espins aparellats en els reactius es mantenen en la mateixa situació en els productes de la reacció. D'aquesta manera podem considerar els processos nucleòfils polars com processos SET en els que té lloc l'acoblament immediat dels electrons per formar un nou enllaç.

Chanon⁵ ha intentat relacionar la Química Orgànica i la Inorgànica establint paral·lelismes entre processos explicats via transferència electrònica, i ha estudiat la frontera que separa els processos via SET i els processos polars.⁶

Segons Ashby⁷ algunes de les reaccions orgàniques clàssiques considerades polars (com les reaccions de nucleòfils diversos davant de compostos carbonílics i halurs d'alquil) són, en realitat, processos iniciats per transferència monoelectrònica des del nucleòfil al substrat i transcorren a través d'intermedis radicalaris.

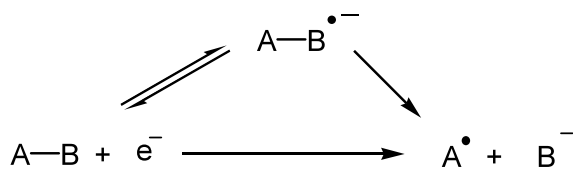
Aquests autors argumenten que no s'hauria d'assignar el mecanisme d'una reacció segons quin tipus de reacció es tracti, ja que dins d'un mateix tipus de reacció el mecanisme pot canviar de ser un procés polar a ser un procés SET. Aquest canvi és dependent del potencial d'oxidació del nucleòfil (és a dir, de la seva capacitat com a dador monoelectrònic), del potencial de reducció de l'electròfil (és a dir, de la seva capacitat com acceptor d'electrons) i de la polaritat del solvent.

1.2. Fragmentació reductiva d'enllaços covalents forts

1.2.1. Coneixements generals

En els últims anys s'han fet molts estudis de reaccions que transcorren a través de transferències monoelectròniques⁸ (SET), el que ha portat al desenvolupament de nous processos químics. Alguns d'aquests han consistit en debilitar enllaços covalentment forts en molècules neutres, mitjançant la generació dels corresponents ions radicals els quals són espècies molt més reactives que les molècules neutres originals. D'aquesta manera enllaços covalentment forts en molècules neutres, com C-C o C-heteroàtom, poden ser debilitats selectivament a través de processos SET,⁹ fins a ser fragmentats. La velocitat de trencament d'aquestes reaccions és, en general, significativament més gran que la velocitat observada per a la fragmentació dels mateixos enllaços en substrats neutres.

Les reaccions de transferència monoelectrònica que condueixen a la dissociació d'enllaços poden ser descrites mecanísticament i en termes generals mitjançant una via concertada o seqüencial (per etapes successives), tal i com es mostra en el següent esquema:

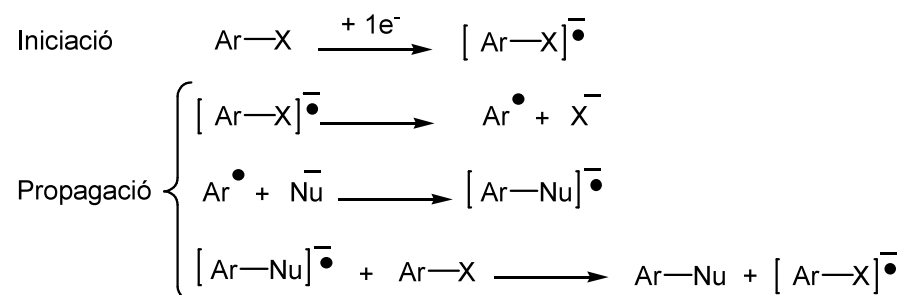


Esquema 2

Els dos casos són descrits com processos on la transferència electrònica condueix cap a la dissociació, sent el segon bastant més comú en electroquímica. A la pràctica, quan parlem de processos que transcorren de manera concertada, són aquells processos en els quals no hem estat capaços de detectar una espècie intermèdia radical anió. Això no vol dir que tal espècie no existeixi, sinó que almenys la instrumentació que disposem no ens permet la seva detecció. Els avenços tecnològics i els estudis teòrics, cada cop més precisos i més utilitzats, han estat significatius en poder discernir entre una via i l'altre, ajudant a entendre el mecanisme que condueix a la fragmentació.

Parlant en termes generals, les transferències electròniques dissociatives són útils perquè poden constituir un mètode elegant i químicament net per tal de generar espècies tals com nucleòfils ($A-B^{\cdot-}$), o bé, altres espècies susceptibles a reaccionar (A^{\cdot}). Des d'un punt de vista pràctic, les espècies reactives obtingudes són les mateixes, independentment que les transferències electròniques dissociatives es produeixin per un sola etapa o per més d'una.

Les fragmentacions unimoleculars de radicals per donar lloc a radicals i anions constitueixen etapes elementals de processos químics i bioquímics d'interès on es produeix una transferència electrònica inicial.¹⁰ Un altre exemple molt comú és el cas de les reaccions de substitució nucleofílica aromàtica, una de les més importants eines sintètiques en l'àmbit de la química orgànica. Aquestes reaccions es donen entre nucleòfils i compostos aromàtics, i aquestes poden ser iniciades per transferències electròniques d'esfera externa (sense interaccions químiques amb l'acceptor) donant lloc a l'anió radical del substrat de partida. Aquest és capaç d'evolucionar dissociativament per donar un radical lliure el qual és atacat pel nucleòfil per donar l'anió radical del producte final. La cadena es tanca amb una transferència electrònica d'esfera externa de l'anió radical del producte final al substrat. Aquest mecanisme és l'anomenat $S_{RN}1$ (veure Esquema 3).



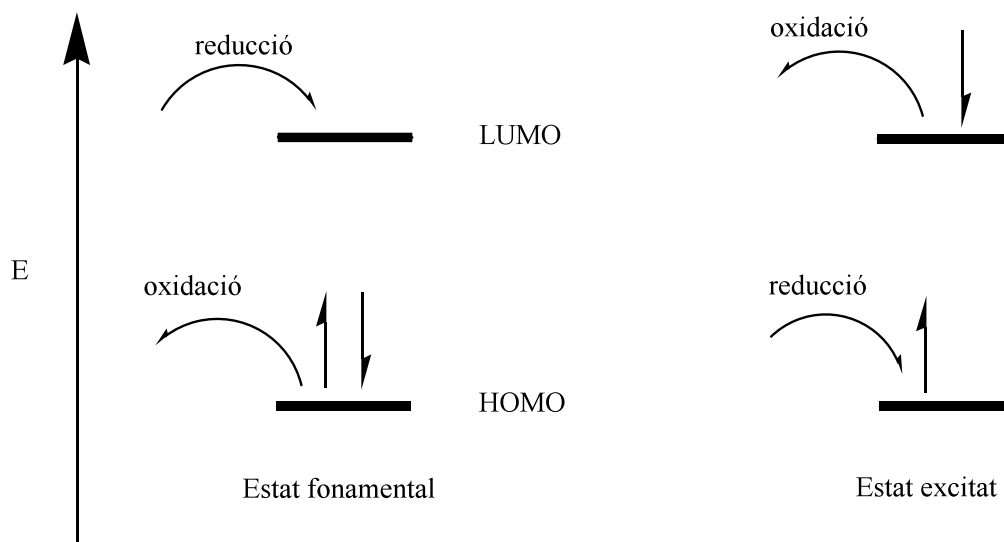
Esquema 3

Conèixer el mecanisme de reacció, la seqüència de les etapes de transferència electrònica i de les reaccions químiques consecutives, té un gran valor sintètic ja que permet predir quina química pot ser induïda. Per poder aprofundir en aquest coneixement cada cop es fa més necessari la utilització de la química teòrica; mostra d'això és la gran quantitat d'estudis teòrics realitzats en els darrers anys com és el cas d'aquest treball.

1.3. La transferència electrònica fotoinduïda

1.3.1. Coneixements generals

És conegut que amb la irradiació de llum som capaços de fer passar espècies, en el seu estat fonamental, a estats excitats. Aquests estats són molt més oxidants i reductors que els respectius estats fonamentals (Esquema 4), per tant, és d'esperar que els processos de transferència electrònica juguin un paper més important en les reaccions fotoquímiques que en les tèrmiques.

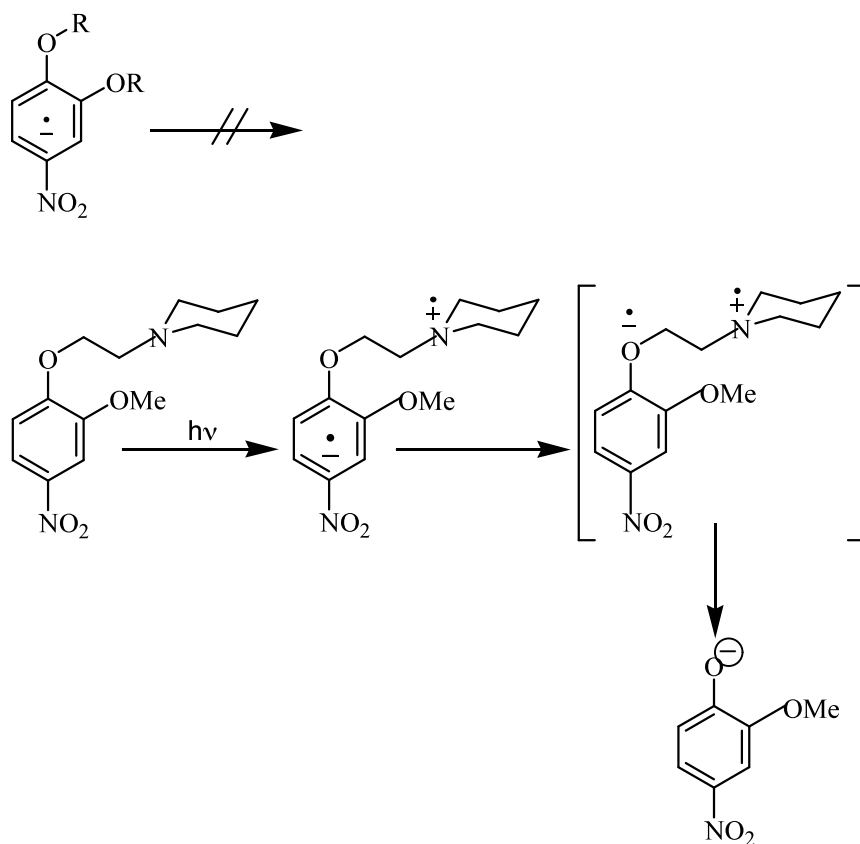


Esquema 4

Afavorir els processos de transferència electrònica irradiant el nostre sistema per tal d'aconseguir l'escissió d'enllaços ha estat objecte d'estudi durant molts anys en el nostre grup. Cal remarcar, molt especialment, els estudis realitzats per a la fragmentació d'enllaços selectius com veurem en el següent apartat.

1.3.2. Estudis fotoquímics realitzats en el grup d'investigació. L'assistència electrostàtica a la fragmentació

La distribució electrònica dels intermedis reactius determina, en gran part, el resultat d'una reacció química o fotoquímica. Per tant, l'alteració coulòmbica de la distribució de càrregues pot conduir a nous processos químics. En el nostre grup de treball,¹¹ s'han portat amb èxit diversos estudis aproximant cations a l'enllaç de trencament, obtenint fragmentacions reductives d'èters de nitrofenil, nitroanisols, etc. En aquests casos s'utilitza una cadena metilènica de longitud variable amb una amina terciària en la posició terminal per tal de modular el sistema. Veure Esquema 5.



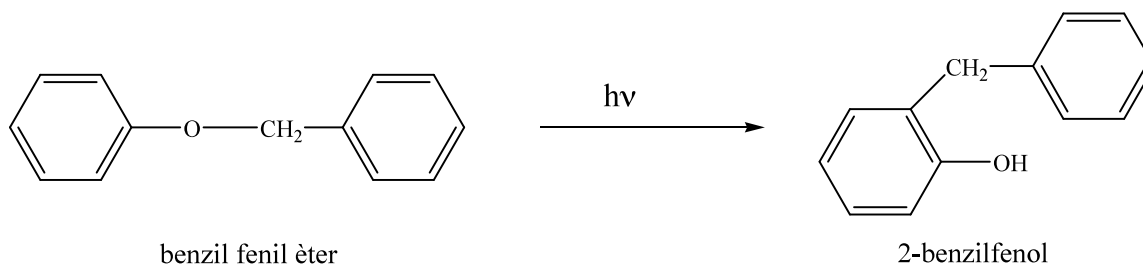
Esquema 5

Així doncs, podem modular la reactivitat d'un èter nitroaromàtic mitjançant Interaccions Coulòmbiques Controlades Topològicament (TCCI, de l'anglès

1. INTRODUCCIÓ GENERAL

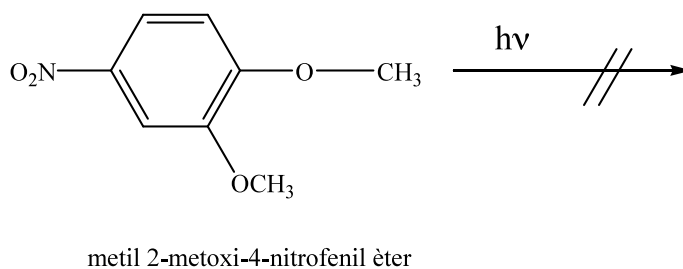
“Topologically Controlled Coulombic Interactions”). Dit d’una altra manera, un procés minoritari pot ser afavorit (assistit) electrostàticament mitjançant l’aproximació de càrregues a la regió d’interès.

La fragmentació fotoquímica del benzil fenil èter és un procés radicalari ben conegut que dóna lloc a una transposició molt relacionada amb la transposició de foto-Fries¹² (veure Esquema 6).



Esquema 6

De tota manera, aquesta reacció perd eficiència quan els anells benzènics presenten substituents.¹³ En el nostre grup de recerca, per exemple, és ben conegut que els alquil nitrofenil èters són estables a la fragmentació fotoquímica (Esquema 7).



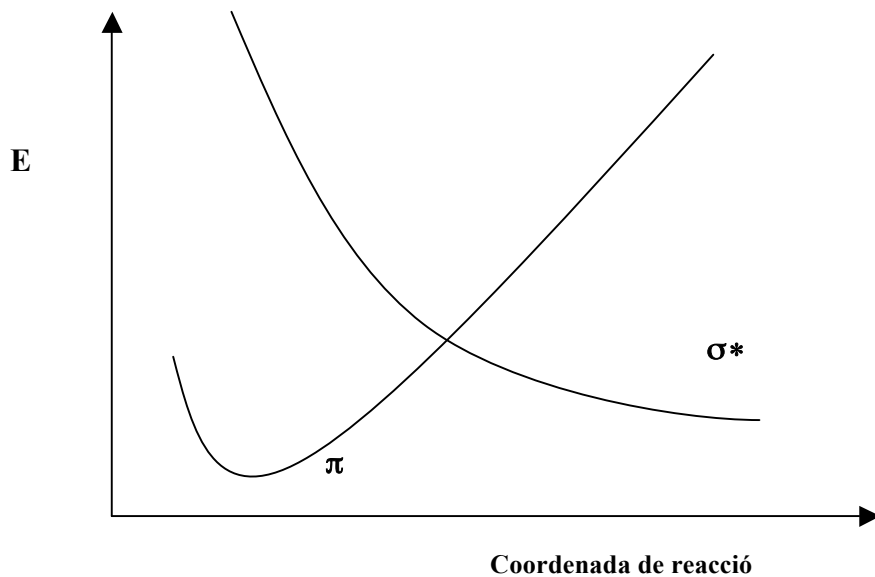
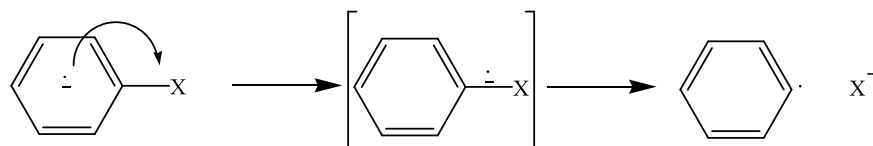
Esquema 7

1.4. La fragmentació reductiva d'enllaços fortament polars

1.4.1. Fragmentació reductiva d'halurs d'aril

La importància d'aquests processos que impliquen la fragmentació d'enllaços a tres electrons, denominades per Maslak¹⁴ fragmentacions mesolítiques, ha donat lloc a la realització d'estudis teòrics per descriure tals trencaments. En un primer moment els estudis es van focalitzar en espècies halogenoaromàtiques relativament simples d'estudiar teòricament, però experimentalment difícils de seguir el seu trencament degut a l'alta velocitat de fragmentació. Després d'un començament relativament lent a principis dels anys 80, l'estudi en els mecanismes de Dissociative Electron Transfer (DET) i les seves possibles conseqüències i aplicacions són ara una àrea d'estudi.

Així, a partir de consideracions qualitatives i de càlculs semiempírics realitzats, Symons,¹⁵ Bunnet,¹⁶ Rossi,¹⁷ Saveant¹⁸ i Pierini¹⁹ entre d'altres, han proposat que la fragmentació dels enllaços C-X en anions radicals halogenoaromàtics és conseqüència d'una transferència electrònica intramolecular des de l'anió radical π^* a l'enllaç C-X, mitjançant un creuament d'orbitals. En una primera etapa es formaria un anió radical π^* , estable respecte la dissociació. Posteriorment, una transferència electrònica intramolecular transformaria l'anió radical π^* en un anió radical σ^* (estat fragmentatiu). Veure Esquema 8 de la pàgina següent.



Esquema 8

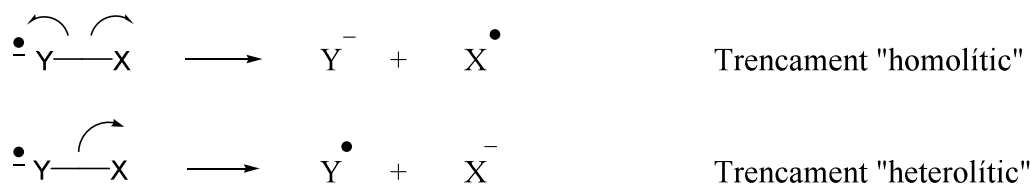
Aquests estudis teòrics revelen el fet que perquè hi hagi un creuament d'estats i es pugui produir la transferència electrònica d'un sistema a l'altra és necessari que l'halogen surti del pla molecular. D'aquesta manera el sistema π^* pot interaccionar, acoblar, amb el sistema σ^* localitzat en l'enllaç C-X.

Recents innovacions experimentals en tècniques com la de radiòlisis de polsos, han permès un estudi experimental molt més ampli en el camp del trencament dels radicals anions, molt especialment en el cas d'espècies que presenten una alta velocitat de trencament.²⁰

1.4.2. Modes de fragmentació aniomesolítica. El principi de regioconservació de l'espín

Aquests processos de fragmentació reductiva van ser racionalitzats per Maslak i col·laboradors. Anomenaren fragmentacions aniomesolítiques aquelles on es produeix un trencament de radicals anions per donar lloc al radical i al corresponent anió; són, per tant, fragmentacions d'enllaços a tres electrons. Les fragmentacions d'ions radicals en les quals

l'electró extra es troba confinat en una regió de la molècula, pot ser de tipus "homolític" o "heterolític" segons es produeixi amb regioconservació de la càrrega o de l'espín respectivament (Esquema 9).

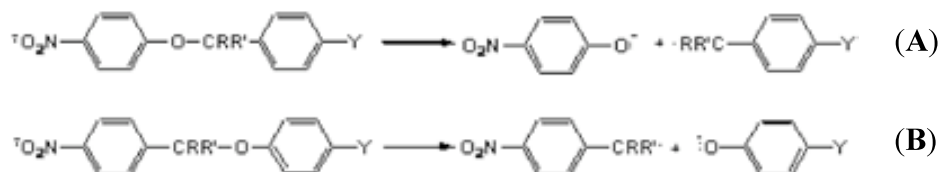


Y= regió de la molècula més electroatraient

Esquema 9

No hi ha a la literatura articles que donin explicacions raonables del diferent comportament en aquests modes de fragmentació. Tot i així, s'han establert regles empíriques per tal de predir aquest tipus de reactivitat. Una d'elles és l'anomenat "**principi de la regioconservació de l'espín**",²¹ proposat per Guthrie i Maslak. Aquest principi es basa en estudis empírics sobre la fragmentació reductiva d'èters d'aril i nitrobenzil per una part i èters de benzil i nitroaril per una altra, i afirma que "la fissió de l'anió radical d'un èter d'alquil i aril tindrà lloc sense problemes únicament si la densitat d'espín roman, després de la fragmentació, en la regió de la molècula en la que es trobava localitzada inicialment".

En el cas concret dels estudis realitzats pels èters benzil fenil substituïts amb un grup nitro (veure Esquema 10), observen que les espècies que fragmenten heterolíticament (via **B**), ho fan a una velocitat molt més ràpida que les espècies que fragmenten homolíticament (via **A**) amb una diferència de velocitats entre un trencament i l'altra de 4 ordres de magnitud.



Esquema 10

1. INTRODUCCIÓ GENERAL

Per al seu estudi han utilitzat un agent químic com agent reductor, concretament el radical anió de 2,4,6-tri-tert-butilnitrobenzè (TBNB⁻, K⁺ o Li⁺) en Me₂SO o THF. El potencial de reducció pel TBNB és tal que permet la transferència electrònica des del TBNB⁻ a **A** i **B**.

Estudis fets al laboratori pel nostre grup,²² han demostrat que en les fragmentacions mesolítiques homolítiques existeix una barrera cinètica intrínseca, que no està present en les fragmentacions mesolítiques heterolítiques, de manera que les homolítiques es veuen alentides. Això està d'acord amb el *principi de regioconservació de l'espín*, ja que és en els trencaments mesolítics heterolítics on la densitat d'espín es troba a la mateixa regió de la molècula en la que es trobava inicialment (veure Esquema 10).

1.4.3. Fragmentació reductiva d'èters d'aril

1.4.3.1. El seu interès industrial

La fragmentació reductiva d'èters de diaril i d'èters d'alquil i aril és un important procés químic amb previsible aplicacions industrials i mediambientals. És ben conegut que les reserves de carbó excedeixen, actualment, en molt a les del petroli. La producció de petroli a partir de carbó (liqüefacció) exigeix la hidrogenació a temperatures i pressions molt altes. Aquesta tecnologia suposa la producció de grans quantitats de diòxid de carboni (gas causant de l'efecte hivernacle) i el consum de grans quantitats d'aigua. Tampoc no hem d'ignorar el perill de l'emissió a l'atmosfera d'hidrocarburs carcinògens.²³ Per tant, una futura utilització del carbó com alternativa al petroli passa, obligatòriament, per aconseguir la seva liqüefacció a baixes temperatures i pressions. L'estructura del carbó és molt complicada, però el coneixement actual indica que els enllaços que han de ser fragmentats per despolimeritzar el carbó són aquells associats a funcions de tipus èter i èster aromàtiques.²⁴ La manera més suau d'aconseguir aquestes fragmentacions és a través de processos reductius (fragmentació d'enllaços a tres electrons).

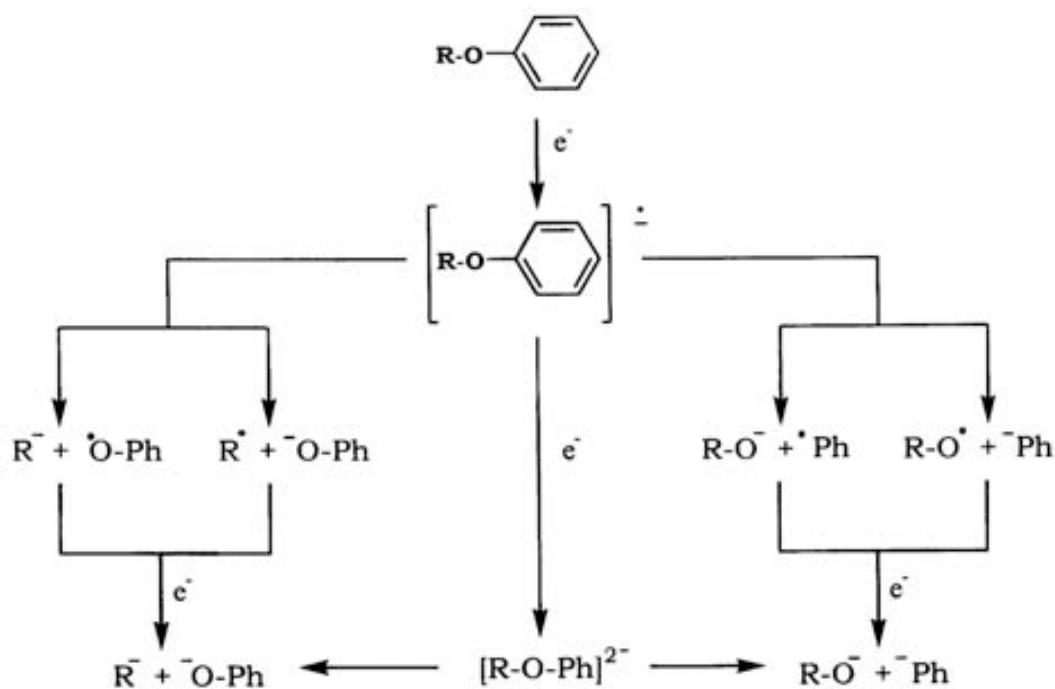
Tot això, ha donat lloc a un considerable esforç en l'estudi de les ruptures reductives d'èters de diaril i d'èters d'alquil i aril, tant des del punt de vista sintètic com mecanístic.²⁵

1.4.3.2. Antecedents

Els resultats existents a la literatura per a la reducció d'aquesta família d'espècies han estat revisats per Maercker de manera exhaustiva,²⁶ i d'aquests estudis se n'han pogut extreure un seguit de conclusions que passaré a comentar.

La primera etapa de la reacció condueix als corresponents anions radicals, coneguts des de 1968 a través d'estudis d'EPR.²⁷ Els dianions també han estat considerats com possibles intermedis, i com ja veurem més endavant seran claus per explicar la fragmentació en determinades espècies. Aquests anions radicals intermedis tenen característiques comunes als radicals derivats dels halurs benzílics i arílics, que són intermedis claus en els processos $S_{RN}1$.

En l'Esquema 11 de la pàgina següent es mostra, de manera simplificada, el possible mecanisme d'actuació d'aquestes espècies.

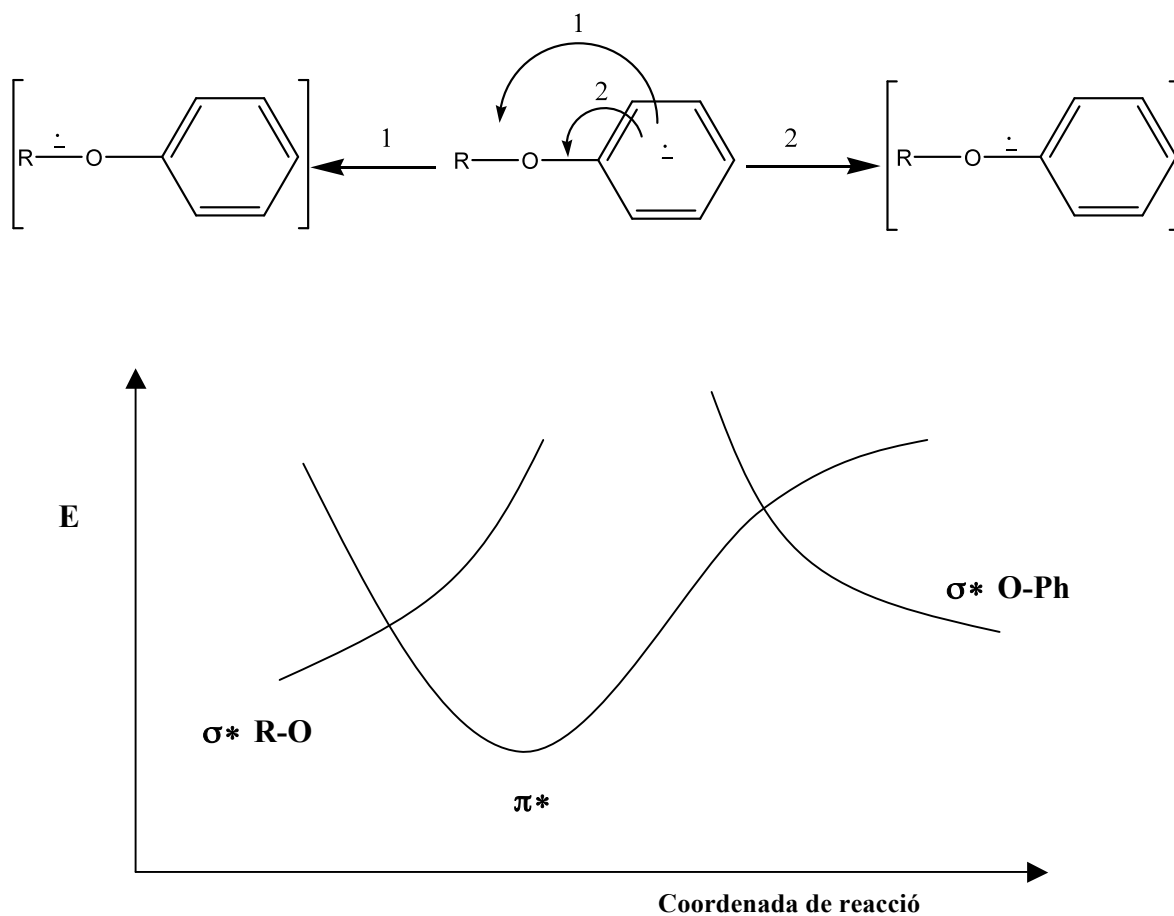


Esquema 11

En el cas dels èters d'alquil i aril, apareix a més un interessant problema de selectivitat en el trencament del radical anió, que pot tenir lloc sobre l'enllaç èter alquílic o

1. INTRODUCCIÓ GENERAL

arílic (R-O vs Ar-O). De manera relacionada amb la descripció dels halurs d'aril, s'ha considerat que la fragmentació també es produeix al passar d'un estat π^* , no dissociatiu, a un estat fragmentatiu σ^* , tal com es mostra en l'Esquema 12.



Esquema 12

La selecció del solvent, en molts casos, és determinant per afavorir un trencament o altre. Per exemple, en la fragmentació reductiva de l'anisol (metoxibenzè), es produeix fàcilment la fragmentació en l'enllaç R-O en utilitzar solvents polars apròtics, mentre que quan utilitzem dissolvents apolars (isooctà, heptà, tributilamina) i el potassi com agent reductor s'observa fragmentació majoritària de l'enllaç O-Ph.

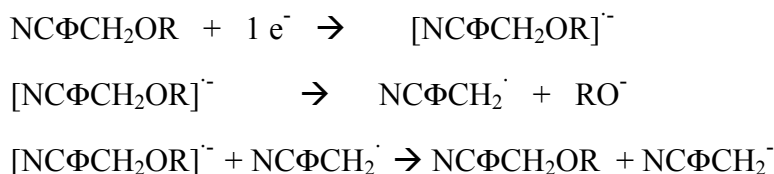
1.4.3.3. Termodinàmica i cinètica de la fragmentació reductiva d'èters. Estudi electroquímic en el nostre grup d'investigació

En el laboratori d'electroquímica del grup d'investigació de la Dra. Gallardo, s'han realitzat diversos estudis focalitzats en la fragmentació reductiva d'èters,²⁸ emprant com a eines electroquímiques la voltametria cíclica i tècniques electrolítiques.¹⁸

Un d'aquests estudis s'ha centrat en la comparació de paràmetres termodinàmics i cinètics en els processos de fragmentacions animesolítiques d'èters cianobenzílics i èters cianofenílics, amb l'objectiu final de determinar les barreres intrínseques per aquests processos. S'ha observat que les barreres en els processos de fragmentació pels radicals anions de 4-cianobenzil alquil èters són, com a promig, 3 kcal/mol més baixes que les corresponents a les dels radicals anions dels 4-cianofenil alquil èters. En el primer dels casos, el procés de trencament mesolític afavorit és l'heterolític, mentre que pels altres tipus d'èters és l'homolític. Per tant, això vol dir, que per aquest conjunt d'espècies, el trencament heterolític és més ràpid que l'homolític (tal i com prediu *el principi de regioconservació d'espín*).

Per obtenir els paràmetres cinètics i termodinàmics es va emprar el model descrit per Saveánt²⁹ aplicant, conjuntament, la teoria de Marcus.

A arrel dels estudis fets es va proposar un mecanisme general per aquest tipus de fragmentacions. A continuació presento el mecanisme per a un tipus de trencament heterolític (veure Esquema 13):



Esquema 13

S'ha demostrat que el trencament d'enllaç entre l'oxigen i el carboni benzílic és l'etapa determinant de la velocitat en la reducció dels èters estudiats.

1. INTRODUCCIÓ GENERAL



Anàlogament pel trencament mesolític homolític:



Es va aplicar l'equació de Marcus per tal de descriure energèticament aquests processos, atès que es considera que el trencament mesolític té lloc mitjançant una transferència electrònica intramolecular del sistema π^* a l'orbital antienllaçant σ^* de l'enllaç que fragmenta. Aquest tipus de transferències electròniques són ben descrites per l'equació de Marcus:

$$\Delta G^\# = \Delta G_0^\# (1 + \Delta G^\circ/4\Delta G_0^\#)^2 \quad (\text{eq. 1.4.3.3.-1})$$

on:

$\Delta G^\#$: barrera d'energia lliure d'activació

$\Delta G_0^\#$: barrera intrínseca d'energia lliure

ΔG° : energia lliure estàndard de la reacció

A continuació, es mostra en la Taula 1, els resultats obtinguts per a un conjunt d'experiments portats a terme.

Taula 1. Comparació dels paràmetres termodinàmics i cinètics^a pels dos modes de fragmentació aniomesolítica de l'enllaç C-O en èters cianobenzílics i èters cianofenílics.

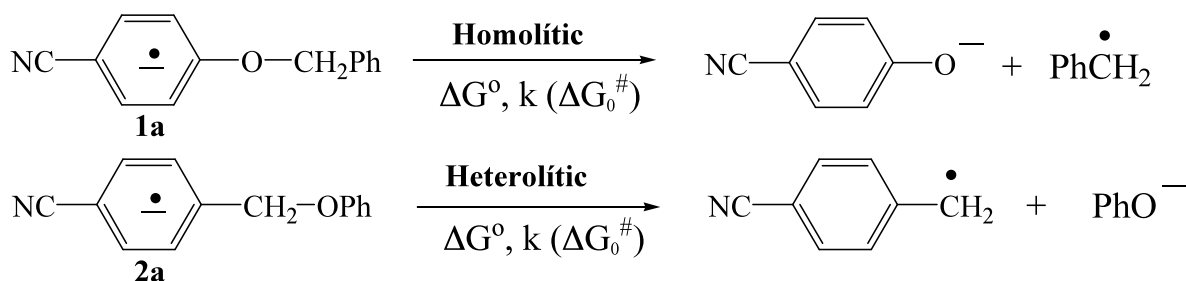
Tipus de trencament	Espècie	ΔG°	log k	ΔG^\ddagger	ΔG_o^\ddagger
mesolític					
“Heterolític”	NC Φ CH ₂ O Φ	-10,45	5,0 ± 0,5	10,3	15,1
	NC Φ CH ₂ OCH ₃	0,30	1,0 ± 0,2	15,7	15,5
“Homolític”	NC Φ OCH ₂ Φ	-16,67	2,9 ± 0,2	13,1	20,6
	NC Φ OCH ₂ CHCH ₂	-13,67	3,1 ± 0,2	12,9	19,1
	NC Φ OCH ₃	-2,83	1,0 ± 0,2	15,7	17,2
	NC Φ O(CH ₂) ₂ CHCH ₂	-2,37	0,7 ± 0,2	16,1	17,2

^aLes energies estan donades en kcal/mol; la k en s⁻¹.

Podem veure que aquells compostos que presenten un trencament mesolític heterolític tenen una barrera intrínseca més baixa (15,3 kcal/mol com a promig) que els que presenten una fragmentació mesolítica homolítica (18,5 kcal/mol com a promig). Aquesta diferència de comportament (més de 3 kcal/mol) és independent de la termodinàmica (com es pot veure en els diferents valors de ΔG°) i sembla deguda a alguna diferència cinètica fonamental entre els dos tipus de fragmentació.

1.4.3.3.1. Estudi comparatiu entre el 4-cianofenil benzil èter i 4-cianobenzil fenil èter

En el cas particular del 4-cianofenil benzil èter i del 4-cianobenzil fenil èter (a partir d'aquest moment seran descrits com **1a** i **2a** respectivament), el seu estudi experimental va donar lloc a resultats interessants.³⁰ Experimentalment, es va observar que aquests dos isòmers presentaven una diferència en la barrera intrínseca de 5,5 kcal/mol, essent la fragmentació heterolítica la més afavorida cinèticament. Però, en canvi, el procés termodinàmicament més favorable era el que es produïa en el substrat que fragmentava per una via homolítica amb una diferència de 6,2 kcal/mol entre ΔG° . Veure Esquema 14 i Taula 2.

**Taula 2.** Comparació dels paràmetres cinètics i termodinàmics^a dels dos isòmers, **1a** i **2a**.

Tipus de trencament	Espècie	ΔG°	log k	ΔG^\ddagger	ΔG_0^\ddagger
Homolític	NC Φ OCH ₂ Φ (1a)	-16,67	2,9 \pm 0,2	13,1	20,6
Heterolític	NC Φ CH ₂ O Φ (2a)	-10,45	5,0 \pm 0,5	10,3	15,1

^aLes energies estan donades en kcal/mol; la k en s⁻¹.

Diferències energètiques (kcal/mol) entre els dos trencaments:

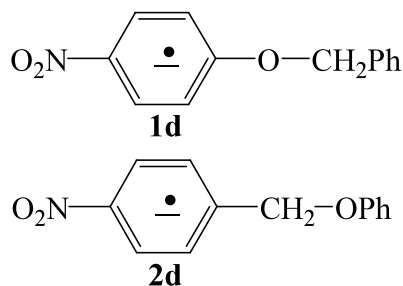
$$\Delta\Delta G^\circ = -6,22$$

$$\Delta\Delta G_0^\ddagger = 5,5$$

Aquests resultats han donat peu a un estudi teòric posterior descrit en aquest treball.

1.4.3.3.2. Comportament electroquímic dels èters de 4-nitrofenil benzil i 4-nitrobenzil fenil

Un estudi paral·lel s'ha realitzat en el grup de la Dra. Gallardo^{22a} amb les espècies 4-nitrofenil benzil èter i 4-nitrobenzil fenil èter, descrites a partir d'ara com **1d** i **2d** respectivament (Esquema 15)



Esquema 15

S'ha observat que les ones de reducció d'aquests èters estan situades a potencials molt més positius que les ones de reducció dels corresponents èters 4-cianofenil benzil (**1a**) i 4-cianobenzil fenil (**2a**). Les ones de reducció són poc amples, reversibles a qualsevol velocitat i corresponen a la formació i reoxidació d'un anió radical estable que no evoluciona químicament en el temps de la voltametria cíclica. Els resultats de les electròlisis també estan d'acord amb la formació d'un anió radical molt estable. Així doncs, la transferència electrònica directa a l'elèctrode dels èters **1d** i **2d** a potencials molt positius no condueix a una reacció unimolecular de trencament de l'enllaç C-O.

Aquests resultats mostren que la presència d'un grup fortament electroatraient com el grup nitro, situa la reducció d'aquests substrats a potencials molt més positius, que els potencials en que es situa la reducció dels èters alquil fenílics no substituïts. Però, d'altra banda, la major estabilització de l'anió radical dels èters alquil nitrofenílics fa que no sigui possible estudiar amb mètodes electroquímics el trencament reductiu de l'enllaç C-O.

Per a l'espècie 4-nitrofenil benzil èter, **1d**, s'obté una ona monoelectrònica i reversible a totes les velocitats d'escombrat (v). Una segona ona de reducció irreversible i bielectrònica que es situa a potencials més negatius de -2 V corresponent a la reducció del grup nitro per donar en varies etapes el derivat nitrós. En el següent voltagrama (veure Figura 1 de la pàgina següent) també observem a potencials més positius i després de la segona reducció de l'èter, una petita ona que correspon a l'oxidació del derivat nitrós format en l'última reducció.

1. INTRODUCCIÓ GENERAL

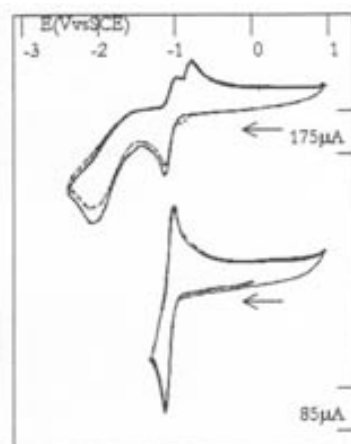


Figura 1. Voltagrama en DMF+0,1M TBABF₄ de **1d** – 5,5mM
 $v=0,5Vs^{-1}$

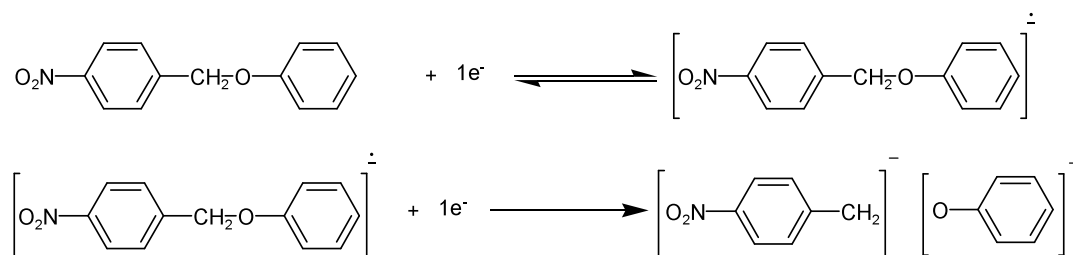
Ara bé, la sorpresa ve al realitzar l'experiment en l'èter **2d** (veure Figura 2), on després d'una ona monoelectrònica reversible com en el cas de l'isòmer **1d**, presenta una segona reducció electroquímica a un potencial de $-1,65$ V.



Figura 2. Voltagrama en DMF+0,1M TBABF₄ de **2d** – 5mM
 $v=0,5Vs^{-1}$

Analitzant detingudament aquesta segona ona, es veu que condueix al trencament de l'enllaç C-O. És a dir, que l'anió radical es redueix a $-1,65V$, potencial situat entremig de les dues ones de reducció que són característiques dels grups nitroaromàtics: reducció de l'anell que presenta el grup nitro ($\approx -1V$), i pròpiament la reducció del grup nitro ($\approx -2V$).

Realitzant un experiment d'electròlisi a un potencial controlat de $-1,65\text{V}$ i analitzant posteriorment els productes presents a la solució, s'ha comprovat que a aquest potencial té lloc la reducció del radical anió **2d**, el qual evoluciona químicament per donar productes procedents del trencament de l'enllaç $\text{C}_{\text{benzìlic}}\text{-O}$, tal com es recull en l'Esquema 16.



Esquema 16. Mecanisme de reacció de l'èter **2d** en DMF

Per tant, aquests resultats experimentals ens indiquen que el trencament reductiu de l'enllaç C-O per reducció electroquímica directa de l'èter **2d, no té lloc a nivell d'anió radical, és a dir no observem un trencament consecutiu a la primera transferència electrònica, sinó que té lloc després de la segona transferència.**

En conseqüència, el mecanisme de reacció, Esquema 16, és diferent del mecanisme observat en els èters **1a** i **2a** (dissociació via 1 electró) i diferent del mecanisme proposat per Maslak on la reducció *homogènia* de l'èter **2d**, condueix a la formació d'un anió radical que evoluciona químicament per donar l'anió fenolat i el radical anió nitrobenzil.

Què és el que està succeint realment? El trencament és degut a la transferència d'un únic electró o a la transferència d'un segon electró?

Retornant als experiments realitzats per Maslak,²¹ aquest utilitza un agent reductor químic (TBNB^- , K^+ o Li^+) per a la generació dels radicals, en canvi els experiments realitzats pel grup de la Dra. Gallardo la generació dels radicals és electroquímica. S'ha observat que el potencial de reducció per a l'espècie que ha utilitzat Maslak ($E_{1/2} = -1,500\text{V}$ en acetonitril vs. SCE) és un potencial molt proper al potencial associat a la segona transferència electrònica del voltograma ($E_{1/2} = -1,650\text{V}$ en DMF vs. SCE) per a l'espècie

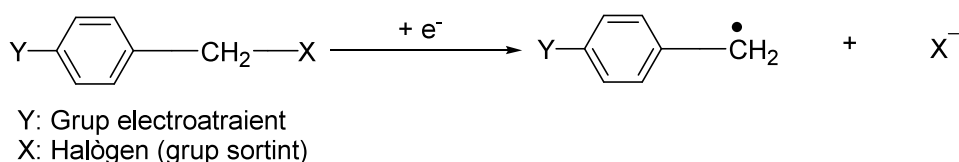
1. INTRODUCCIÓ GENERAL

2d. En altres paraules, la utilització d'aquesta espècie com agent reductor facilita la transferència d'un segon electró que és realment el causant de la fragmentació.

Per tal de discernir entre un mecanisme de fragmentació per a **2d**, via un electró o via dos electrons, realitzarem un estudi teòric. Com ja hem dit, actualment hi ha molt pocs estudis teòrics relacionats amb la fragmentació reductiva d'èters, i per tant, la realització de l'estudi teòric d'aquestes espècies pot contribuir a entendre el comportament fragmentatiu o a l'estabilitat d'aquestes, en el moment de ser reduïdes per algun agent.

1.5. Fragmentació reductiva d'halurs de benzil

Dintre de l'estudi de les fragmentacions reductives d'enllaços altament polars hem volgut dedicar un apartat a l'estudi de les fragmentacions reductives d'halurs de benzil. Aquestes intervenen en processos químics molt habituals com per exemple els processos de substitució nucleofílica. Tot i que existien nombrosos estudis experimentals, poques contribucions s'han fet a nivell teòric. En aquests estudis experimentals descrits a la literatura, s'usen diferents halurs de benzil substituïts en posició *para*, i s'observa que el mode de fragmentació aniomésolític favorable és l'heterolític (veure Esquema 17).



Esquema 17

Ara bé, la velocitat de fragmentació per a aquest tipus d'espècies és clarament més gran que pels èters benzil fenil substituïts, anteriorment comentats, que presenten una fragmentació mesolítica heterolítica. En conclusió, tot i que les dues famílies d'espècies (halurs de benzil substituïts i èters benzil fenil substituïts) contenen enllaços altament polars i forts, el seu comportament cinètic difereix significativament.

Els resultats experimentals descrits per Savéant i col·laboradors³¹ conclouen que en aquest tipus de reaccions, la fragmentació dependrà principalment del tipus d'halogen (X), que actuarà com a grup sortint, i el tipus de substituent present a l'anell aromàtic (Y). En ser reaccions que transcorren a escales de temps molt curtes, la pregunta que es sol plantejar és si el procés de fragmentació per a una determinada espècie és concertat o seqüencial. Dintre d'aquesta família d'espècies, hem centrat el nostre interès en els halurs que contenen un grup nitro i un grup ciano en posició *para* en l'anell benzílic. En ambdós casos, les investigacions dutes a terme intenten respondre al mecanisme que segueixen.

Savéant i col·laboradors han observat, en un primer moment, per voltametria cíclica que els radicals anions de les espècies clorur de 4-cianobenzil i clorur de 4-nitrobenzil presenten un comportament dissociatiu concertat, degut a la impossibilitat de detectar una ona reversible en el voltograma. Ara bé, un anàlisi més acurat amb elèctrodes de platí ha

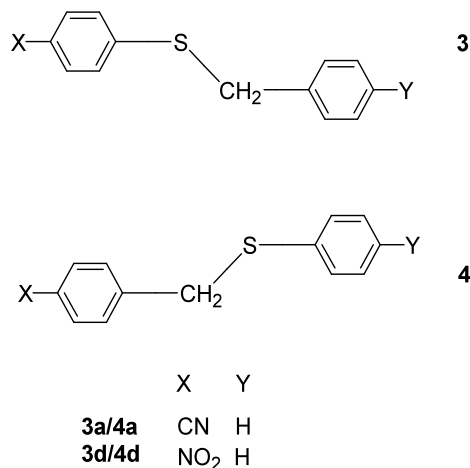
1. INTRODUCCIÓ GENERAL

permès la detecció d'una ona reversible per a l'espècie clorur de 4-nitrobenzil, suggerint que la fragmentació per aquesta espècie passa a través d'un intermedi radical anió. Tot i utilitzar la mateixa instrumentació i condicions experimentals, no han pogut detectar, en cap cas, una ona reversible pel clorur de 4-cianobenzil.

Altres autors han emprat l'espectroscòpia de ressonància paramagnètica electrònica per tal de comprovar la formació de radicals anions d'halurs de p-nitrobenzil i la seva subseqüent descomposició.³² En el cas dels compostos monohalogenats (ArCH_2X ; $\text{Ar} = \text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) els radicals anions de fluorur, clorur i bromur són estables, només en un determinat rang de temperatura (de 77 K a 160 K). En canvi el iodur descomposa inclús a temperatures molt baixes properes a 77 K, sent impossible la detecció d'alguna senyal. El iodur actua com a millor grup sortint. En el cas particular dels halurs de 4-cianobenzil fenil, no hem trobat cap exemple en la literatura on s'hagi pogut detectar un intermedi radical anió mitjançant tècniques de ressonància paramagnètica electrònica, molt probablement degut a l'alta velocitat de fragmentació d'aquestes que impossibilita el seu anàlisi en l'escala en que es treballa amb aquesta tècnica, inclús a baixes temperatures.

1.6. Fragmentació reductiva d'enllaços no polars

El nostre estudi també s'extindrà en veure el comportament respecte la fragmentació quan tenim una situació d'enllaços poc polars. Els sistemes que investigarem són els presentats en l'Esquema 18.



Esquema 18

Maslak i Theroff³³ han estudiat sistemes similars, i han remarcat que les fragmentacions per als radicals anions anàlegs **3a,3d** i **4a,4d** són unimoleculars, sent per **3a,3d** reaccions unimoleculars mesolítiques homolítiques i per als radicals anàlegs **4a,4d** reaccions unimolecular heterolítiques. A diferència dels experiments realitzats per Maslak pels ja comentats èters **1d** i **2d**, on el procés de reducció s'ha portat a terme amb la utilització d'un agent químic, en els experiments realitzats per aquests tioèters, Maslak i Theroff han utilitzat la voltametria cíclica. En els voltatges s'ha observat una ona de reducció reversible per tots ells propera a -1,1 V corresponent a la formació del radical anió, i una ona d'oxidació reversible corresponent als tiofenòxids de la fragmentació.

1. INTRODUCCIÓ GENERAL

2. OBJECTIUS I PLANTEJAMENT DEL TREBALL

L'objectiu principal del present estudi és aprofundir, des d'un punt de vista teòric i experimental en els **aspectes cinètics i mecanístics de les fragmentacions unimoleculares de radicals anions** que evolucionen per donar lloc a radicals i anions. Tractarem de veure el comportament que presenten aquests radicals anions en diferents famílies d'espècies i extreure'n conclusions que ens permetin veure quin patró segueixen.

El treball s'agrupa en diferents capítols (del capítol 4 al capítol 6), segons el tipus d'enllaç estudiat, i el qual és susceptible de ser fragmentat una vegada generat l'anió radical.

En el capítol 4, començarem per centrar-nos en la fragmentació reductiva d'un enllaç altament polar i fort, l'enllaç carboni-oxigen, estudiant èters benzil fenil substituïts. Aquest capítol es compon d'una part teòrica i una part experimental complementàries. Dintre de l'estudi teòric d'aquest capítol es pretén realitzar un estudi per tal d'explicar el diferent comportament fragmentatiu observat prèviament en els experiments electroquímics (grup de la Dra. Gallardo) pels èters 4-cianofenil benzil i 4-cianobenzil fenil; un parell isomèric que només difereixen en la posició O-C_{benzilic}. Com ja hem vist en la introducció, es coneix experimentalment que el substrat que presenta una fragmentació termodinàmicament afavorida, mostra el comportament cinètic més lent. Intentarem justificar les raons d'aquesta diferència de comportament racionalitzant teòricament el que succeeix en els dos modes de fragmentació (mesolític homolític i mesolític heterolític).

Tanmateix, en aquest estudi teòric es pretén raonar la influència de grups electroatracants presents en els anells aromàtics d'aquest tipus d'espècies.

L'estudi experimental consisteix en veure el comportament dels radicals anions fent un seguiment d'aquests per tècniques de Ressonància Electrònica Paramagnètica, podent analitzar la distribució electrònica del radical anió format.

Un cop argumentades les bases teòriques sobre el trencament dels èters estudiats, hem volgut estudiar teòricament i mitjançant el mateix mètode electrònic, la fragmentació d'espècies similars, però que contenen enllaços menys polars com els tioèters (capítol 5), i enllaços polars però de diferent naturalesa com els C-Cl (capítol 6). La finalitat és tornar a

2. OBJECTIUS I PLANTEJAMENT DEL TREBALL

poder descriure un patró de comportament una vegada és genera un radical anió en aquest tipus d'estructures.

Per a l'estudi teòric, bloc principal que compona aquesta tesi doctoral, el mètode d'estructura electrònica utilitzat és la Teoria del Funcional de la Densitat.

3. MÈTODES

3.1. Breu introducció a la química quàntica

Les propietats químicofísiques dels àtoms i les molècules depenen de la seva estructura electrònica i nuclear. Un tractament correcte i complet ha d'estar centrat, en la mesura que sigui possible, en la mecànica quàntica. En química quàntica tradicional, aquestes propietats s'obtenen solucionant l'equació de Schrödinger no-relativista independent del temps.³⁴

$$\mathbf{H}\psi = \mathbf{E}\psi \text{ (eq. 3.1.-1)}$$

On ψ és la funció d'ona que depèn de les coordenades nuclears i electròniques, E és l'energia associada i H és l'operador Hamiltonià del sistema. Conèixer ψ , és sinònim de conèixer totes les propietats del sistema i per això l'objectiu final a resoldre. Aquesta equació és, en general, massa complicada d'emprar i és necessari fer alguna aproximació. En la majoria dels casos és correcte assumir que els nuclis estan fixes mentre els electrons es mouen. Aquesta aproximació, anomenada aproximació de Born-Oppenheimer³⁵, fa possible separar l'equació anterior en una part electrònica i una part nuclear. Un cop feta la separació, la resolució d'ambdues equacions és relativament més fàcil que la resolució directa de ψ . En el cas particular de l'equació de Schrödinger electrònica, aquesta la podem descriure com:

$$\mathbf{H}^{\text{el}}\psi^{\text{el}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \mathbf{E}^{\text{el}}(\mathbf{R})\psi^{\text{el}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \text{ (eq. 3.1.-2)}$$

Cal destacar que l'energia electrònica (\mathbf{E}^{el}) més la repulsió internuclear (\mathbf{V}_{NN}) constitueix el que s'anomena energia potencial clàssica (\mathbf{U}): $\mathbf{U} = \mathbf{E}^{\text{el}} + \mathbf{V}_{\text{NN}}$ (eq. 3.1.-3)

Degut a les dificultats matemàtiques (esforç de càlcul molt gran) que ens trobem en la resolució de l'equació de Schrödinger, hem d'escollir el mètode i nivell de càlcul que ens descrigui millor l'estructura electrònica molecular a estudiar. En aquesta elecció cal tenir en compte el que es vol analitzar i amb quina precisió es vol obtenir. L'aparició i contínua evolució dels ordinadors i nous mètodes de càlcul, fa que la solució del problema esdevingui més accessible.

3.1.1. Metodologia de Càlcul

Segons el fonament teòric, els mètodes de càlcul electrònic s'agrupen en tres grans grups:

- **Mètodes ab initio:** resolen l'equació d'Schrödinger electrònica mitjançant l'aproximació Hartree-Fock (i mètodes postHartree-Fock per introduir la correlació electrònica). Usen el Hamiltonià electrònic sense simplificació i calculen les integrals sense fer aproximacions. Es pot estudiar la reactivitat.
- **Mètodes semiempírics:** simplifiquen el Hamiltonià electrònic, ometen algunes integrals bielectròniques i utilitzen paràmetres ajustables. També es pot estudiar la reactivitat.
- **Mètodes de mecànica molecular:** es basen en un model clàssic, sense tenir en compte, explícitament, els electrons. No es pot estudiar la reactivitat.

3.1.1.1. Mètodes del Funcional de la Densitat³⁶

Un mètode força diferent i no inclòs dintre d'aquesta classificació és el *mètode del funcional de la densitat* basat en la teoria que li dóna el mateix nom, DFT (de l'anglès, Density Functional Theory)³⁷, i desenvolupada a partir de la teoria quàntica. A diferència dels mètodes ab initio, aquest mètode no intenta resoldre l'equació de Schrödinger per a la funció d'ona electrònica molecular. La filosofia del mètode és diferent i parteix del teorema establert per Hohenberg i Khon en el 1964, segons el qual l'energia i totes les altres propietats electròniques d'una molècula en el seu estat fonamental estan determinades per un únic funcional de la densitat electrònica $\rho(x,y,z)$.

De fet, l'ús de la densitat electrònica enlloc de la funció d'ona pel càlcul de l'energia constitueix la base fonamental del DFT. L'inconvenient del mètode és que la fórmula matemàtica exacta que relaciona l'energia amb la densitat electrònica no és coneguda, i és necessari recórrer a expressions aproximades.

3.1.1.1.1. Equacions de Kohn-Sham

L'equivalent de les equacions Hartree-Fock en DFT són les anomenades equacions Kohn-Sham (KS)³⁸. Encara que no són les úniques equacions existents en aplicar el DFT,³⁹ les equacions de KS són les més utilitzades en aquesta metodologia, i les utilitzades en el nostre estudi.

Seguint el formalisme de KS l'energia electrònica d'un sistema és expressada com

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{ne}(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{eq. 3.1.1.1.-1})$$

on $T(\rho)$ és el terme d'energia cinètica d'un sistema d'electrons que no interaccionen, $E_{ne}(\rho)$ és el terme d'interacció dels electrons amb el nucli, $E_{ee}(\rho)$ és el terme que representa les interaccions de repulsió electrostàtica clàssica electró-electró i finalment el terme d'energia de correlació - bescanvi, que és un terme de correlació que inclou els efectes de l'energia de correlació i el terme de bescanvi. Existeixen expressions analítiques ben descrites per cadascun d'aquests termes excepte per a l'últim d'ells $E_{xc}(\rho)$. Per tant, és necessari trobar un funcional adequat per tal de que ens descriuï l'energia de correlació-bescanvi.

El terme $E_{xc}(\rho)$, és desglossat habitualment en una part que representa el bescanvi, E_x , i una part que representa la correlació. Cadascun d'ells poden ser funcionals locals que depenen només de ρ , LDA (Local Density Approximation), o bé funcionals amb correccions no locals que depenen tant de ρ com del seu gradient $\nabla\rho$; aquests últims s'acostumen a anomenar GGA (Generalized Gradient Approximation).

Actualment hi ha un bon nombre accessible de funcionals DFT. Els millors resultats obtinguts procedeixen d'aquells funcionals que combinen LDA o GGA amb energies de bescanvi HF. Aquests funcionals són els anomenats funcionals híbrids.

En aquest estudi, el funcional utilitzat és el funcional híbrid anomenat **B3LYP**⁴⁰ (de l'anglès, Becke's three-parameter hybrid method using the Lee, Yang and Parr's correlation functional). Aquest funcional és un dels més utilitzats avui en dia, i s'han obtingut excel·lents resultats al comparar-se amb altres estratègies de cost computacional similar. No obstant aquest camp està encara en progrés, i nous funcionals d'energia estan sent proposats per poder descriure la gran varietat de sistemes químics.

3. MÈTODES

La similitud dels mètodes HF i DFT és molt gran, i de fet substituint $E_{xc}(\rho)$ per l'expressió de bescanvi HF, $K\alpha\alpha_j$, s'obté la mateixa expressió de l'energia pels dos mètodes. Existeixen, però, diferències fonamentals entre els dos mètodes. En el DFT utilitzem un Hamiltonià aproximat, però la densitat electrònica final és potencialment exacta, en d'altres paraules l'única font d'error en la teoria és l'ús d'un $E_{xc}(\rho)$ aproximat. En canvi, en el HF és justament el contrari. El Hamiltonià utilitzat és l'exacte, però un determinant de Slater com a funció d'ona per a un sistema polieletrònic és sempre una solució aproximada.

El principal inconvenient de la DFT es troba en el fet que, si el funcional de correlació-bescanvi utilitzat no dóna els resultats esperats, no hi ha forma sistemàtica de millorar-los. No obstant, cal esperar que el treball actual de molts científics que es dediquen a millorar els funcionals de correlació-bescanvi existents donin els seus fruits i que finalment el químic teòric, disposi d'un procediment per millorar els càlculs DFT de forma sistemàtica, passant per diferents nivells d'aproximació.

Com que tenim sistemes de capa oberta aplicarem el formalisme de *no restricció d'espín*.

El conjunt de bases escollides per als càlculs havia de ser suficientment flexible per descriure els radicals anions a estudiar. Per tant, es va escollir el conjunt de bases split-valence 6-31+G,⁴¹ el qual inclou funcions difoses per representar millor espècies aniòniques com és el nostre cas en la majoria d'estructures que analitzarem. En alguns moments s'ha cregut convenient incloure funcions de base de polarització escollint el conjunt de base 6-31+G(d), i per l'estudi particular d'espècies dianiòniques s'han afegit més funcions de base de manera que s'ha emprat la base 6-31++G(d,p).

L'elecció d'aquest mètode respecte el gran conjunt de mètodes electrònics existents ha sigut una situació de compromís entre l'elecció d'un mètode que ens donés propietats mecanoquàntiques de gran exactitud amb un cost computacional raonable. Sí que és cert que l'elecció del mètode no va ser en un principi una decisió immediata, doncs el conjunt d'estudis on el DFT s'apliqués en l'estudi del trencament reductiu d'enllaços altament polars i forts no era massa habitual. La teoria del funcional de la densitat s'ha anat extenent en aquest tipus de trencament, prova d'això és que ha estat aplicada recentment en l'estudi

del mecanisme de reparació fotoenzimàtic que inclou una etapa de trencament del radical anió.⁴²

3.1.1.2. Optimització de geometries.

En la realització dels càlculs portats a terme s'han hagut d'optimitzar geometries. Això requereix trobar **punts estacionaris** (mínims i estats de transició) de la superfície d'energia potencial. S'han desenvolupat una sèrie d'algorismes d'optimització de geometries, els quals comproven si una petita variació sobre la geometria inicial provoca o no una disminució important de l'energia. Si el canvi és significatiu, la nova geometria es pren com a geometria inicial i es repeteix l'algorisme fins que, després de diverses iteracions, l'energia ja no canvia.

Els càlculs han estat portats a terme aplicant un algorisme que localitza punts de gradient zero anomenat algorisme de Schlegel,⁴³ utilitzant coordenades internes redundants. Sigui quin sigui l'algorisme emprat, és important fer ús dels coneixements químics per tal de triar una geometria inicial adient, que convergeixi ràpidament i, per tant, no requereixi una despesa computacional gran.

3.1.1.3. Caracterització de geometries

La diagonalització de la matriu de derivades segones de l'energia potencial analítica (Hessiana) ha estat feta per determinar la naturalesa del punt estacionari: cap valor propi negatiu indica un mínim en la superfície d'energia potencial, mentre que un valor propi negatiu identifica una estructura d'estat de transició. És necessari disposar d'una matriu Hessiana molt acurada per tal d'arribar a l'estat de transició, fet pel qual esdevé quasi imprescindible avaluar-lo analíticament, com a mínim al inici de l'optimització.

En aquest segon cas, el vector propi (anomenat també vector de transició), associat amb el valor propi negatiu, mostra la direcció en que l'energia potencial decreix. Les segones derivades analítiques de l'energia potencial respecte les coordenades cartesianes ponderades han sigut utilitzades per a la determinació de les freqüències vibracionals.

3.1.1.4. Camí de reacció

3. MÈTODES

El camí de reacció és aquell camí que *connecta* espècies que estan involucrades en el procés de reacció. Aquest camí pot ser estudiat mitjançant la utilització de mètodes d'optimització, i podem descriure'l com aquell camí que connecta punts estacionaris del procés de reacció a través de la vall de més baixa energia present en la superfície d'energia potencial. Aquest camí rep el nom de *camí de mínima energia* (més conegut com MEP: Minimum Energy Path). Estrictament, aquest MEP seria, si es construeix en coordenades cartesianes ponderades i sense considerar la correcció d'energia de punt zero, el camí de reacció que seguiria un hipotètic sistema que baixés des de l'estat de transició amb velocitat zero en cada punt.

Una estratègia aproximada per dibuixar un MEP és identificar una coordenada interna (distància d'enllaç, angles, etc.) o qualsevol combinació d'elles com a coordenada de reacció, i llavors realitzar càlculs de minimitzacions d'energia a diferents valors d'aquesta coordenada que es mantindrà congelada per a cada càlcul.

És important comentar que mentre els punts estacionaris són invariants a qualsevol tipus de transformació de coordenades, el MEP no. Això significa, que dependrà del sistema de coordenades escollit. Existeixen varis mètodes que utilitzen el MEP partint del punt de sella (estructura d'estat de transició) baixant a reactius i baixant a productes.

3.1.1.5. Paràmetres Termodinàmics

Les magnituds termodinàmiques calculades s'han obtingut utilitzant la formulació termodinàmica estadística⁴⁴ de les funcions de partició considerant els models de gas ideal, rotor rígid i oscil·lador harmònic. Hem assumit en els càlculs que la pressió del sistema és 1 atm i la temperatura de 298,15 K.

3.1.1.6. Càrregues i Espín

La manera que tenim d'assignar càrregues a àtoms està en funció del procediment que utilitzem de partir la densitat electrònica total entre els diferents àtoms. Les càrregues descrites en tot aquest treball provenen d'una metodologia desenvolupada per Weinhold i col·laboradors anomenada NPA⁴⁵ (Natural Population Analysis), la qual, en els darrers anys s'ha anat extenent cada vegada més. A diferència de les càrregues Mulliken, les obtingudes per NPA depenen molt menys del conjunt de bases escollides per a la realització del càlcul.

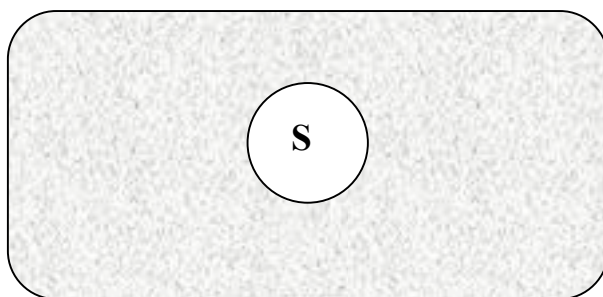
La distribució de l'espín electrònic per a cada àtom és la diferència entre les càrregues α i β . En el nostre cas, serà la diferència de càrregues netes atòmiques α i β calculades a partir del NPA.

3.1.2. Mètodes de Solvatació

En el nostre treball inclourem, en determinats moments, tractaments amb solvent utilitzant mètodes de solvatació implementats en diferents versions del paquet Gaussian. Incloure solvent en els nostres càlculs ens permet fer, a priori, una millor descripció de la situació real del sistema ja que el nostre estudi teòric fa referència a experiments portats a terme en fase condensada. A continuació presento en termes generals els diferents punts a tenir en compte alhora de realitzar càlculs amb solvent.

Els efectes del solvent es poden dividir principalment en dos grups: efectes de “curt abast” que inclourien interaccions específiques de molècules de solvent en les primeres esferes de solvatació amb el solut, tals com ponts d'hidrogen, i efectes de “llarg abast” produïts per una polarització del solvent.

Els tractaments dels mètodes teòrics per reproduir els efectes de solvent poden, també, dividir-se en dos grups: aquells que consideren molècules de solvent explícites i per tant, són capaços de descriure les interaccions de curt abast amb el solut, i aquells tractaments que descriuen el solvent com un medi continu incloent només els efectes de llarg abast. Aquests últims seran els que nosaltres utilitzarem per a la realització del nostre estudi en solvent, els quals ens suposen una reducció del cost computacional. Sovint, els mètodes continus de solvatació són anomenats SCRF (de l'anglès Self-Consistent Reaction Field). Aquests mètodes es caracteritzen perquè el solut **S** és col·locat en una cavitat (Figura 3), al voltant de la qual hi ha el solvent. El solvent, no és representat per cap estructura en concret, simplement està considerat com un medi polaritzable continu definit per una constant dielèctrica ϵ .



3. MÈTODES

Figura 3. Representació del Solut en una cavitat mentre que el solvent no està representat per cap estructura en concret.

La creació d'una cavitat en el medi suposa un cost energètic, és a dir, una desestabilització, mentre que les interaccions de dispersió (van der Waals) entre el solvent i el solut suposa una estabilització. La distribució de càrrega elèctrica de **S** polaritza el medi (indueix moments de càrrega) i això suposa també una estabilització. El treball associat a aquests processos dóna lloc a l'energia lliure de solvatació que pots ser expressada com:

$$\Delta G_{\text{solvatació}} = \Delta G_{\text{cavitat}} + \Delta G_{\text{dispersió}} + \Delta G_{\text{electrostatic}} \quad (\text{eq. 3.1.2.-1})$$

Els diferents mètodes SCRF difereixen en:

- La grandària i la geometria de la cavitat amb l'objectiu de representar el millor possible les interaccions entre el solut i el dissolvent.
- Com són calculades les contribucions de dispersió.
- Com és representada la distribució de càrrega de **S**.
- Com és descrit el medi dielèctric.

En el nostre estudi hem emprat el mètode PCM⁴⁶ de la versió A.9 del paquet Gaussian 98 i el mètode C-PCM de les versions B.04, B.05 i BC.02 del Gaussian 03. Aquests mètodes incorporen gradients analítics per a la localització de punts estacionaris.

3.2. Estudis d'EPR per a la detecció de radicals anions

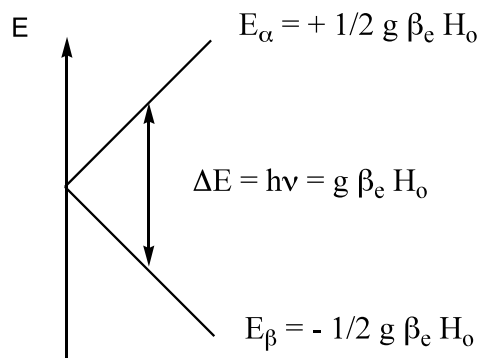
3.2.1. El seu interès

Com hem comentat en la introducció, la fragmentació reductiva d'espècies passa per la generació prèvia d'un radical anió el qual evoluciona cap a la fragmentació, en el cas que el mecanisme de trencament sigui per etapes. Seria interessant poder extreure el màxim d'informació química sobre la naturalesa del radical anió generat i així poder entendre el seu comportament. És per això que tècniques de ressonància paramagnètica electrònica habitualment anomenades tècniques de EPR o ESR (de l'anglès Electron Paramagnètic Ressonance o Electron Spin Ressonance) són utilitzades. Aquesta tècnica de ressonància ens pot ajudar a descriure la distribució electrònica en espècies paramagnètiques (com és el cas dels radicals) presents en el medi, i coneixent aquesta distribució electrònica podem racionalitzar la seva reactivitat. Per tal que el lector es pugui familiaritzar més amb la tècnica, explicarem breument en què consisteix.

3.2.2. Introducció a la tècnica

L'electró és una partícula carregada amb un moment angular d'espín (espín electrònic) que té associat un moment magnètic μ_e . En absència de camp magnètic, tots els electrons tenen aquest moment magnètic amb la mateixa energia, però la situació canvia quan un camp magnètic extern H_0 és present. És en aquest cas quan apareix una interacció magnètica entre μ_e i H_0 (efecte Zeeman electrònic), donant lloc a l'existència, de dos nivells d'energia. Si ΔE és la diferència entre aquests dos nivells, llavors som capaços d'induir transicions (condició de ressonància) enviant una ona electromagnètica apropiada: $h\nu = \Delta E$ (Esquema 19).

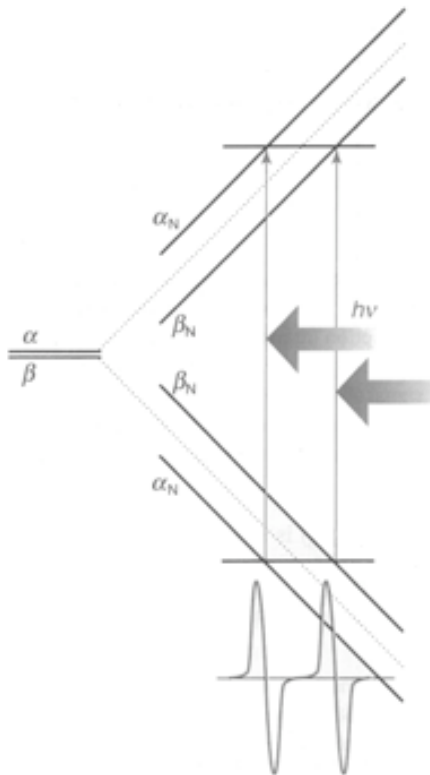
3. MÈTODES



Esquema 19

on g és un factor de proporcionalitat relacionat amb l'efecte Zeeman electrònic, β_e és el magnetó de Bohr i H_0 és el camp magnètic extern aplicat. En aquest cas particular (Esquema 19) hi hauria una única transició que es manifestaria en l'espectre en una única línia.

Ara bé, certs nuclis es caracteritzen per tenir un moment nuclear d'espín no nul. Si tenim un electró desaparellat prop d'aquests nuclis, apareix una interacció entre el moment magnètic associat a l'espín de l'electró (μ_e) i el moment magnètic associat a l'espín del nucli (μ_N). Aquesta interacció rep el nom d'interacció hiperfina i no depèn de H_0 . La interacció hiperfina entre un electró i un nucli d'espín $1/2$ dóna lloc a quatre nivells d'energia, a diferència dels dos nivells observats en l'Esquema 19. Com a resultat, l'espectre consisteix en dues línies enlloc d'una única (Esquema 20).



Esquema 20

Dos aspectes de primera importància per analitzar un espectre d'EPR i la seva interpretació en termes d'estructura molecular són, els ja esmentats, factor g i les interaccions hiperfines. L'espectre d'EPR del radical anió del benzè (Figura 4), $C_6H_6^-$, presenta en solució el següent aspecte, on a és l'acoblament hiperfí. El centre de l'espectre està relacionat amb el valor de g del radical. Com que $\Delta E = hv = g\beta_e H_0$, g està definida per $g = hv / \beta_e H_0$. El valor de g , per tant, té en compte la posició del senyal en l'espectre.

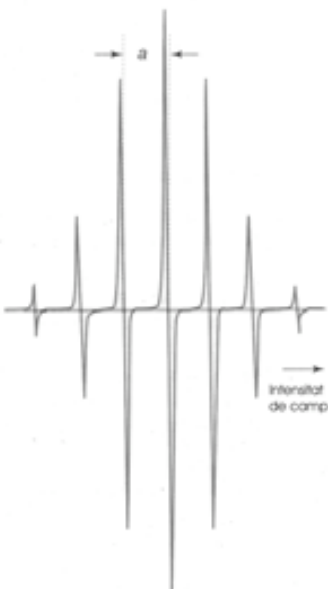


Figura 4. L'espectre d'EPR del radical anió del benzè

3.2.2.1. La Interacció hiperfina

L'estructura hiperfina d'un espectre d'EPR pot considerar-se com l'empremta dactilar, que ens ajuda a identificar els radicals presents a la mostra. A més a més, degut a que la magnitud dels desdoblaments depèn de la distribució de l'electró desaparellat prop del nucli magnètic present, l'espectre pot ser utilitzat per descriure l'orbital molecular ocupat per l'electró desaparellat. La interacció hiperfina té el seu origen en dues contribucions: interacció de contacte de Fermi i interacció dipolar (interacció anisotròpica).

Interacció de contacte de Fermi

És una interacció que es manifesta quan l'electró desaparellat està en contacte directe amb el nucli. Aquesta interacció queda definida per la següent equació:

$$W_{\text{FERMI}} = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \cdot (g \cdot \beta_e \cdot g_N \cdot \beta_N) \cdot |\Psi(0)|^2 \quad (\text{eq. 3.2.2.1.- 1})$$

on $|\Psi(0)|^2$ representa la densitat de probabilitat de trobar l'electró en contacte amb el nucli (distància r entre l'electró i el nucli igual a 0), g_N és un factor de proporcionalitat relacionat amb l'efecte Zeeman electrònic quan tenim presència d'un nucli magnètic, i β_N és el

magnetó de Bohr nuclear. El terme $(8\pi/3)g\beta_e g_N \beta_N |\Psi(0)|^2$ rep el nom de constant d'acoblament isotròpica i és expressada com A_{iso} . S'anomena així perquè aquesta interacció és isotròpica, és a dir, independent de l'orientació del radical. A_{iso} dependrà de la naturalesa i de l'estructura del radical doncs $g_N \beta_N$ caracteritza el nucli responsable de l'acoblament isotròpic hiperfí i $|\Psi(0)|^2$ caracteritza l'orbital que conté l'electró desaparellat a nivell del nucli responsable d'acoblament isotròpic hiperfí. Es coneix que només els orbitals s posseeixen una densitat de probabilitat, $|\Psi|^2$, no nul·la a una distància $r = 0$ de l'electró al nucli, i amb conseqüència només els orbitals s donaran lloc a valors de $|\Psi(0)|^2$ diferents de zero. La constant d'acoblament isotròpica serà, doncs, proporcional al caràcter s de l'orbital que conté l'electró no aparellat. Dins d'aquest context, i com veurem en l'apartat 3.2.3., és important fer referència a les constants d'acoblament atòmiques (A^*_{iso}), associades a un electró d'un orbital s. En la taula següent veiem alguns exemples:

Taula 3. Constants d'acoblament atòmiques (A^*_{iso}) per a diferents àtoms.

Àtom	$ \Psi(0) ^2$ (bohr) ⁻³	Nucli	A^*_{iso} (Gauss)
Nitrogen (2s)	5,59	¹⁵ N $g_N = 0,56$	775
Nitrogen (2s)	5,59	¹⁴ N $g_N = 0,40$	550
Fòsfor (3s)	7,25	³¹ P $g_N = 2,263$	3640

Interacció dipolar

Es basa en una interacció anisotròpica clàssica entre μ_e i μ_N . Amb la presència d'un camp magnètic H_0 , μ_e i μ_N tendeixen a alinear-se (veure figura 5) i es produeix aquest tipus d'interacció.

3. MÈTODES

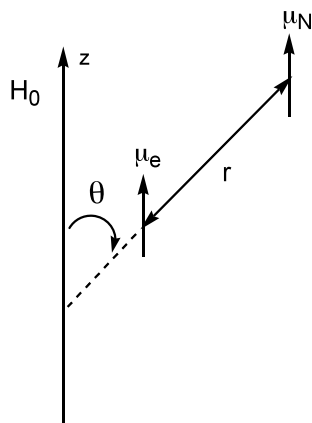


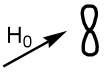


Figura 5. Interacció dipolar entre μ_e i μ_N en presència d'un camp magnètic H_0 . θ és l'angle format entre la direcció del camp magnètic i el vector que uneix els dos moments dipolars magnètics.

$$W_{\text{dip}} = \left(\frac{\mu_e \mu_N}{r^3} \right) \cdot (1 - 3 \cos^2 \theta) = (g \cdot \beta_e \cdot g_N \cdot \beta_N) \cdot \left[\frac{(3 \cdot \cos^2 \theta - 1)}{r^3} \right] \quad (\text{eq. 3.2.2.1.- 2})$$

El terme $g\beta_e g_N \beta_N [(3\cos^2\theta-1)/r^3]$ s'anomena constant d'acoblament anisotròpic i es representa amb la lletra τ . Aquesta constant depèn de θ , per tant, depèn de l'orientació del camp magnètic respecte al radical. S'ha comprovat que el valor de τ per a un electró desaparellat a un orbital s val zero, i que per un electró en un orbital p el valor de τ pot prendre diferents valors. Per determinar aquests valors, s'ha de calcular, sobre la regió de l'espai definit per l'orbital p, el promig de $g\beta_e g_N \beta_N [(3\cos^2\theta-1)/r^3]$. Aquest valor dependrà de l'orientació del camp magnètic sobre l'orbital p. A la taula 4 es mostren els valors que s'obtenen en funció de l'orientació del camp magnètic H_0 .

Taula 4. Càlcul dels termes associats a l'expressió $g\beta_e g_N \beta_N [(3\cos^2\theta-1)/r^3]$ en funció de l'orientació del camp aplicat (H_0).

orientació de H_0	$\langle 3\cos^2\theta-1 \rangle$	$\langle 3\cos^2\theta-1 \rangle \cdot \langle 1/r^3 \rangle$	$\langle g\beta_e g_N \beta_N [(3\cos^2\theta-1)/r^3] \rangle$
	4/5	$4/5 \langle 1/r^3 \rangle$	$\tau_{//} = 2B_0$
	-2/5	$-2/5 \langle 1/r^3 \rangle$	$\tau_{\perp} = -B_0$
	-2/5	$-2/5 \langle 1/r^3 \rangle$	$\tau_{\perp} = -B_0$

El valor de $2B_0$ correspon a la constant atòmica d'acoblament dipolar hiperfina.

Taula 5. Càlcul dels valors de $2B_0$ per a diferents àtoms.

Àtom	$\langle 1/r^3 \rangle$ (bohr) ⁻³	$2B_0$ (Gauss)	$-B_0$ (Gauss)
¹⁴ N (2p)	3,5	34	-17
³¹ P (3p)	4,2	206	-103
⁷⁵ As (4p)	9,2	183	-91,5

Una reorientació ràpida del radical al llarg del temps, com succeeix quan tenim el radical en fase líquida, suposa tenir un valor promig de les interaccions dipolars igual a zero. Per tant, en fase líquida només es podran calcular les interaccions de contacte de Fermi (interaccions isotròpiques). Les constants d'acoblament anisotròpiques podran ser obtingudes sempre i quan tinguem el radical en forma de monocristall, pols o una solució congelada.

3.2.3. Interpretació d'un espectre d'EPR

- Densitat d'espín: mesurant les constants d'acoblament experimentals, mesurades sobre el radical estudiat, i dividint-les pels corresponents valors de les constants d'acoblament atòmiques A^*_{iso} i $2B_0$ (valors teòrics tabulats) es pot determinar directament la densitat d'espín.

3. MÈTODES

$A_{\text{iso}} / A^*_{\text{iso}}$: densitat d'espín en l'orbital s de l'àtom.

$\tau / 2B_0$: densitat d'espín en l'orbital p de l'àtom.

Per tant, com ja hem dit, es podrà descriure la deslocalització de l'electró no aparellat dins dels diferents orbitals atòmics participants al HSOMO (de l'anglès Highest SemiOccupied Molecular Orbital).

Acoblament isotròpic d'un protó en posició α d'un carboni radical

En situacions on tenim un electró desaparellat en un orbital p d'un carboni en posició α respecte un hidrogen, és usual veure, experimentalment, acoblaments isotròpics significatius que forçosament venen deguts a l'espín nuclear no nul de l'hidrogen.

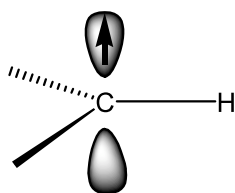


Figura 6. Representació d'un electró desaparellat en un orbital p d'un àtom de carboni.

El fenomen que explica aquest fet és el que s'anomena polarització de l'espín a través d'un enllaç σ . Qualitativament, aquest mecanisme s'explica remarcant que les dues configuracions *a* i *b* (veure Figura 7) no són equivalents des d'un punt de vista energètic. La situació *a* respecta les regles de Paulí (Principi d'exclusió) i de Hund (Regla de la màxima multiplicitat d'espín), en canvi la situació *b* respecta la regla de Paulí però no la de Hund. Això es tradueix amb una situació d'*a* lleugerament més estable, fet que afavoreix una orientació d'espín de l'electró 1s de l'hidrogen antiparal·lel a l'electró present en l'orbital $2p_z$ del carboni.

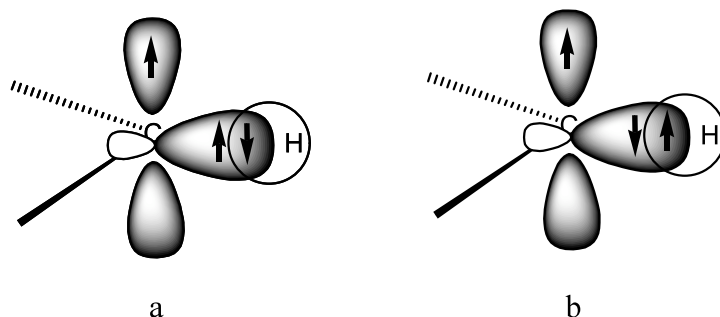


Figura 7. Configuracions a i b que difereixen de la posició de l'electró del carboni en l'enllaç sigma caboni - hidrogen.

Aquest fenomen de transmissió de l'espín és tant més gran com més fortament localitzat estigui l'electró sobre l'orbital $2p_z$ del carboni. Estudis realitzats descriuen una expressió que permet calcular la densitat d'espín (ρ) sobre el carboni híbrid sp^2 situat en α del protó, responsable de l'acoblament isotròpic observat $A_{iso}(H)$. Aquesta expressió rep el nom d'equació de McConnell.

$$A_{iso}(H) = Q \cdot \rho \quad (\text{eq. 3.2.3.- 1})$$

on Q és de l'ordre de 22,5 G (o 63 MHz).

3.2.4. Aspectes experimentals en la realització d'un espectre d'EPR

La manera de treballar en qualsevol tècnica química consisteix en la preparació de la mostra, realització de l'experiment, obtenció i anàlisi de resultats, i finalment l'interpretació dels resultats obtinguts. En les tècniques de EPR requereix una especial atenció la primera d'aquestes etapes. Com veurem en aquest treball, existeixen diferents mètodes per a la generació d'un radical sent aquest, habitualment, força inestable. La concentració en la que es sol treballar és entre 10^{-3} i 10^{-2} M de radical, ja que a concentracions superiors podem tenir col·lapses entre els propis radicals donant lloc a senyals amb molt de soroll. En general l'estabilitat del radical augmenta en baixar la temperatura del sistema. El problema és que en baixar la temperatura la resolució de l'espectre també disminueix (veure Figura 8) fent inaccessible, en determinats casos, el càlcul de les constants hiperfines.

3. MÈTODES

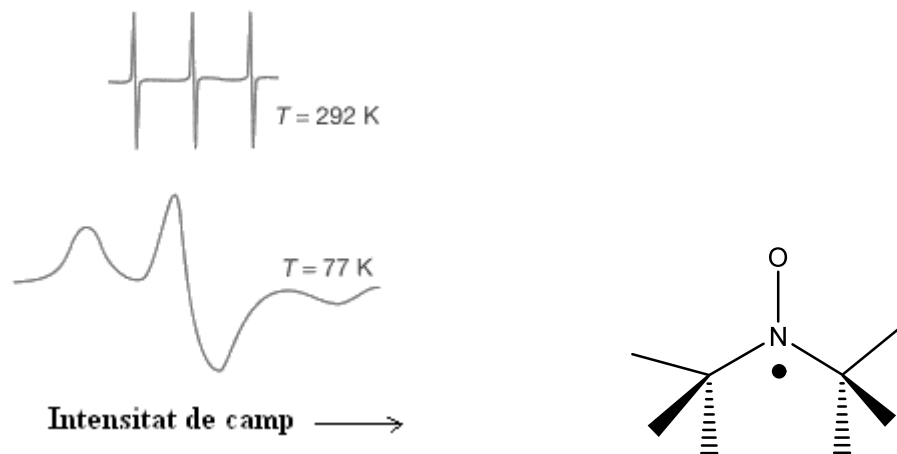


Figura 8. Espectre d'EPR del radical di-tert-butil-nitròxid

Per tant, no sempre serà possible el càlcul de les constants hiperfines anisotròpiques o constants dipolars, per més que nosaltres puguem congelar la solució en la que es troba el nostre radical.

Finalment, hem de comentar que l'elecció del solvent també és determinant en la realització d'un espectre d'EPR, doncs la resolució de l'espectre disminueix en augmentar la polaritat del solvent.

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

4.1. Estudi Teòric

4.1.1. Estudi Comparatiu en fragmentacions homolítiques

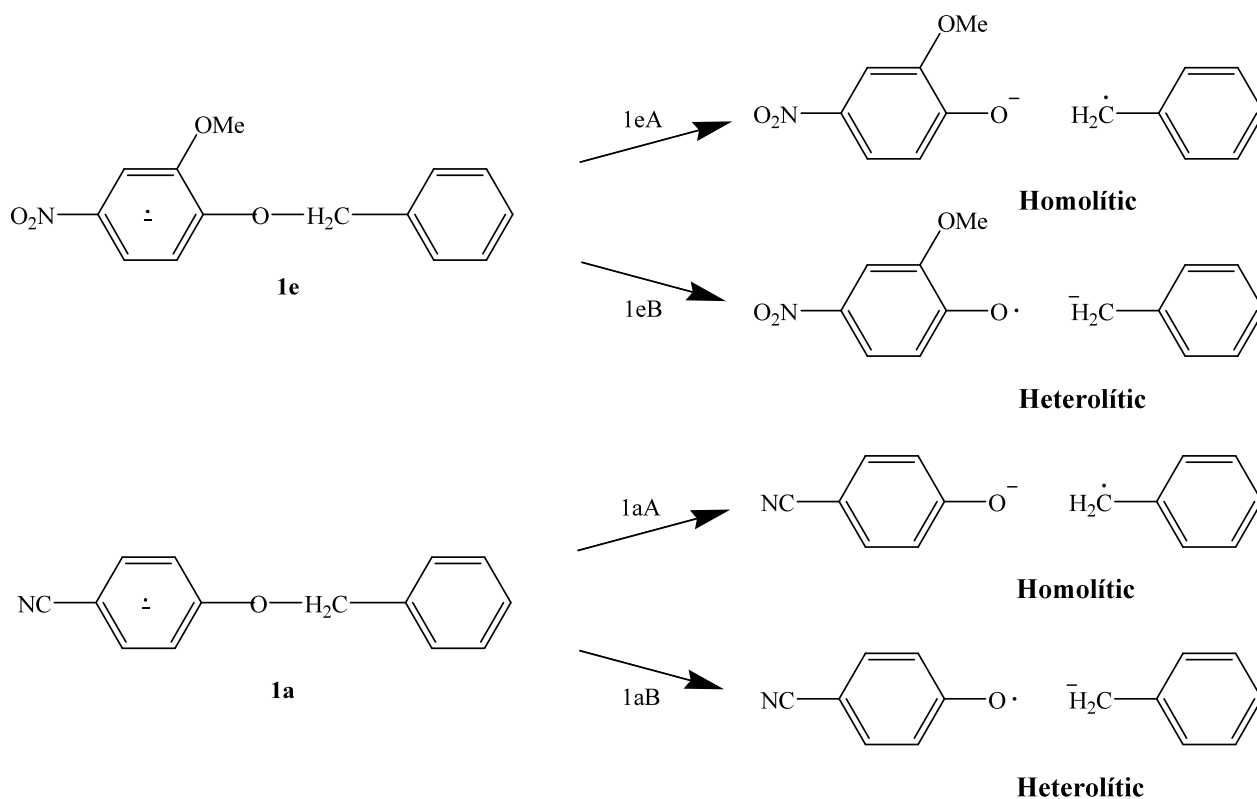
En aquest primer estudi teòric, hem volgut focalitzar el treball estudiant un parell d'espècies on l'estructura de partida és la mateixa (èter de benzil fenil) i on només difereixen els grups presents en l'anell fenílic. Els radicals anions de 2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (a partir d'ara **1e**) i el 4-cianofenil benzil èter (**1a**), són els èters escollits. En la seva elecció, també s'ha tingut en compte que aquests productes siguin relativament fàcils de sintetitzar per a un posterior estudi experimental amb tècniques d'EPR.

La base inicialment escollida, per a la realització del càlculs electrònics, és la 6-31+G, tot i que al llarg del capítol es remarcaran els casos concrets en que fem un canvi de base.

Consideracions inicials

Els radicals anions de 2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (**1e**) i el 4-cianofenil benzil èter (**1a**), poden experimentar a priori dues possibilitats de fragmentació aniomesolítica (fragmentació homolítica i heterolítica) descrites en el següent esquema (Esquema 21).

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

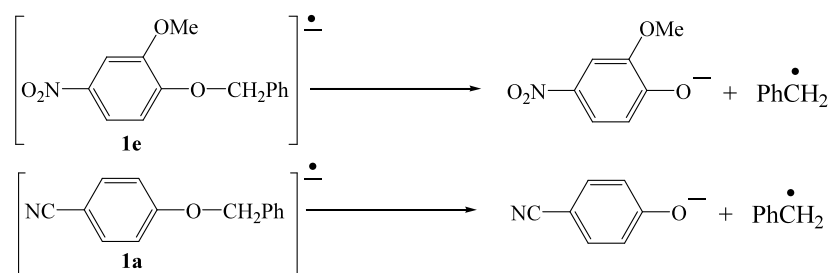


Esquema 21

En les vies de reacció 1eA i 1aA, s'observa que, després de la fragmentació, la càrrega negativa es localitza sobre l'àtom d'oxigen (formació de 2-metoxi-4-nitrofenolat i 4-cianofenolat, respectivament) i l'electró desaparellat es localitza sobre l'àtom de carboni. Aquestes dues vies estan cinèticament i termodinàmicament més afavorides que les vies de reacció 1eB i 1aB, on la càrrega negativa recau sobre l'àtom de carboni i l'electró desaparellat sobre l'àtom d'oxigen. En altres paraules, els radicals anions de 2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (**1e**) i 4-cianofenil benzil èter (**1a**) fragmentaran de manera

“homolítica” (vies 1eA i 1aA) i són les vies que hem estudiat mitjançant la realització de càlculs electrònics.

Els resultats experimentals portats a terme en el grup d'investigació de la Dra. Gallardo han afirmat que l'etapa determinant de la velocitat, pels diferents modes de fragmentació, és sempre *el procés de reorganització electrònica intramolecular* (veure Introducció 1.4.3.3.) que, finalment, dóna lloc al trencament. El nostre estudi teòric es centra justament en poder descriure aquest procés de la manera més precisa possible. Per tant, les reaccions estudiades teòricament, corresponents a cada una de les espècies, són:



Esquema 22

Mitjançant la realització de càlculs electrònics que es discuteixen a continuació, l'objectiu és explorar la superfície d'energia potencial localitzant mínims i estats de transició, connectats entre ells, que ens permetin descriure els camins de reacció associats al procés de fragmentació unimolecular mesolítica homolítica que segueixen. S'exposarà primer el procediment i resultats que fan referència a l'estudi del radical anió del 4-cianofenil benzil (**1a**), i després els referents al del radical anió de 2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (**1e**). Hem preferit començar l'estudi amb l'espècie **1a** per una major simplicitat del sistema (27 àtoms presents en l'estructura de **1a** respecte 32 àtoms en **1e**).

4.1.1.1. Estudi teòric del radical anió de 4-cianofenil benzil èter (**1a**)*Localització dels punts estacionaris.*

Existeixen moltes conformacions d'aquesta espècie a tenir en compte, perquè els graus de llibertat totals són $3N-6$, essent N el número d'àtoms. S'ha intentat localitzar el màxim de punts estacionaris per tal de descriure el màxim de bé el procés de fragmentació. Com a geometria de partida hem considerat aquella que manté el dos anells i el grup ciano en el mateix pla. Hem considerat com a valors dels paràmetres de partida (distàncies, angles i díedres) els valors tabulats en el programa Chem3D del paquet ChemOffice.

Espècie neutre

Tenint en compte una disposició geomètrica plana amb una càrrega de (0) i multiplicitat de (1), s'ha procedit a la cerca de l'estructura de mínima energia i s'ha aconseguit localitzar un mínim energètic amb una disposició geomètrica plana similar a la de partida. S'ha volgut analitzar si altres disposicions, amb anells fora de la planaritat condueixen a noves estructures, però amb les proves realitzades totes acabaven anant a parar al mateix mínim trobat.

Procés de Reducció

Tenint en compte la disposició geomètrica del mínim neutre cercat i canviant la càrrega (-1) i multiplicitat (2) per descriure el radical anió, hem trobat un primer punt estacionari (mínim), que a la vegada ens ha servit de punt de partida pels càlculs posteriors. Aquest mínim es manté en el mateix pla de partida, tenint en compte que el hidrògens benzílics estan fora d'aquest pla. Aquest punt estacionari l'anomenarem *reactiu* (Figura 9) a partir d'ara.

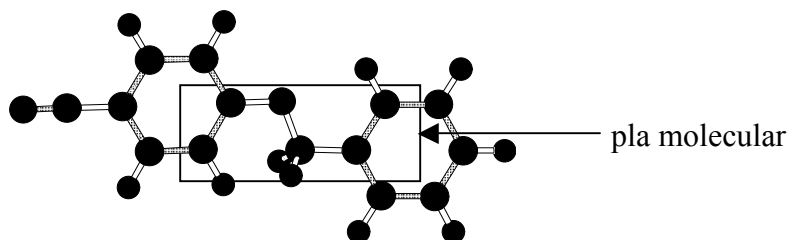


Figura 9. Estructura de *reactiu* pel radical anió de **1a**

El procés de fragmentació dóna lloc a dues espècies (anió 4-cianofenolat i radical benzil). Considerem que tenim els productes de la reacció quan tenim aquestes dues espècies completament separades. S'ha procedit a l'optimització de les dues espècies per separat, i escollint conformacions planes de partida. El seu càlcul ha estat relativament fàcil obtenint estructures planes (Figura 10).



Figura 10. Estructura de *productes* de la dissociació del radical anió de **1a**

Partint del radical anió que hem anomenat *reactiu*, s'ha intentat localitzar nous punts estacionaris optimitzant diferents conformacions d'aquest. Les conformacions analitzades tenen com a paràmetres geomètrics més rellevants la distància $O_7 - C_8$ i tres díedres associats amb el moviment de rotació entre els dos anells (veure Figura 11). Els altres díedres no varien massa perquè els anells aromàtics no es deformen significativament. El grup ciano manté ressonància, en tot moment, amb un dels anells el qual també adopta la planaritat.

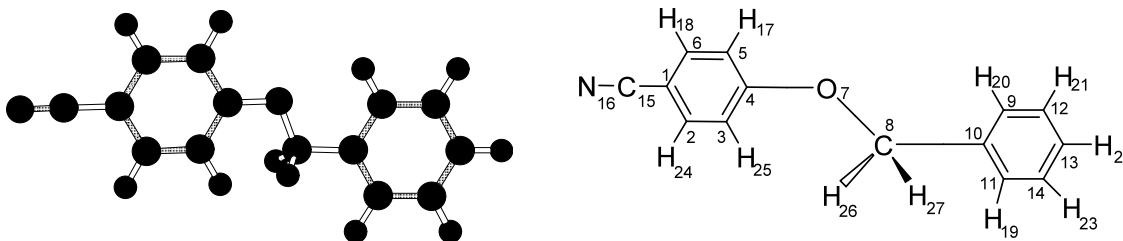


Figura 11. Estructura de *reactiu* del radical anió de **1a**

enllaç de trencament:

O_7C_8

díedres d'interès:

$C_5C_4O_7C_8$

$C_4O_7C_8C_{10}$

$O_7C_8C_{10}C_9$

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

La localització de nous punts estacionaris, i en concret, la localització de l'estructura associada a l'estat de transició del procés, a partir d'ara TS (de l'anglès Transition State), no ha donat el fruit desitjat. Les conformacions escollides per ser analitzades no han sigut a l'atzar, sinó conformacions en les quals creiem que poden ser properes a punts estacionaris. Per exemple, s'han provat conformacions en les quals tenim els dos anells situats en paral·lel, per si les interaccions de tipus $\pi - \pi$ *stacking* poden afavorir a l'estabilització. Veient que no hem tingut èxit en la localització de noves estructures, s'ha optat per una altra via.

Analitzant les energies potencials del *reactiu* i de *productes* (suma de les energies potencials de cada espècie), hem vist que els *productes* s'estabilitzen 21.7 kcal/mol respecte al *reactiu*. Per tant, si existeix un estat de transició que connecti el *reactiu* i *productes*, aquest TS ha de tenir una geometria més propera al primer (postulat de Hammond). Partint del *reactiu*, hem anat allargant la distància $O_7 - C_8$ per intentar descriure una superfície d'energia potencial monodimensional que tingui com a coordenada de reacció aquest paràmetre. Per a cada punt calculat, s'ha fixat aquesta distància i s'ha optimitzat la resta de paràmetres per tal de minimitzar l'energia. Els resultats obtinguts es mostren, de forma gràfica, a continuació:

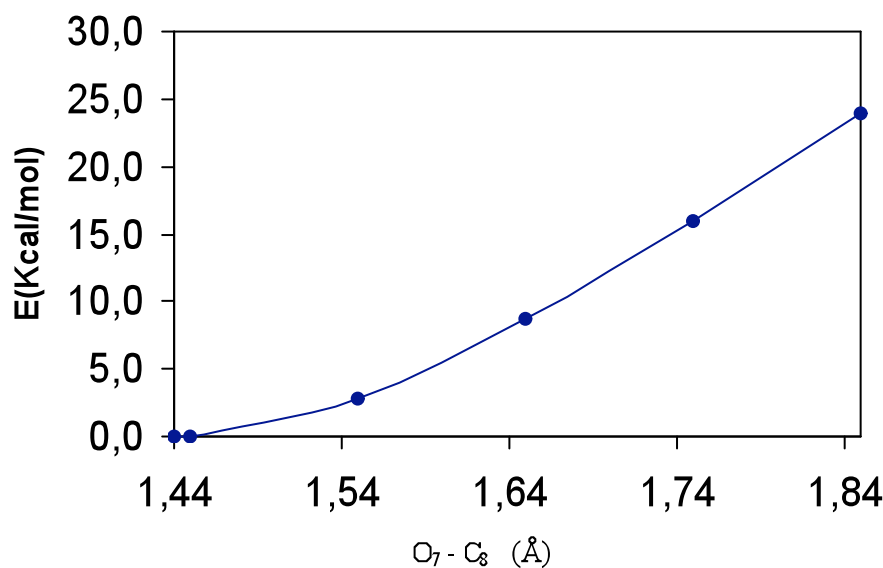


Figura 12. Representació de l'energia potencial del radical anió de **1a** en funció de distància $O_7 - C_8$

A mesura que hem començat a allargar l'enllaç, l'energia potencial del sistema augmenta, fet que és d'esperar en allunyar-se del mínim trobat. Però a mesura que s'han realitzat nous càlculs, l'energia creix progressivament amb la distància de l'enllaç O₇ - C₈, de manera que no s'ha pogut localitzar cap màxim d'energia. Per tant, escollint aquesta coordenada de reacció es produeix una pujada contínua d'energia i no sembla existir un estat de transició del trencament. Analitzant el conjunt de punts per a aquest camí de reacció s'ha vist que totes les estructures mantenen la planaritat. Segurament la coordenada de reacció a tenir en compte és aquella en la qual, a més de la distància, s'ha de considerar el gir dels anells. Si es manté la planaritat, els estats electrònics π^* i σ^* estan desacoblats i la transferència electrònica no és possible.

Hem realitzat diverses proves introduint petites desviacions, respecte la planaritat, jugant amb els tres díedres anteriorment esmentats (Figura 11). Els nostres resultats mostren que els punts amb distàncies O₇ - C₈ més grans que 1,55 Å porten cap a la fragmentació d'aquest enllaç, mentre que els punts amb distàncies més petites o iguals a aquest valor no fragmenten. Això ens deixa entendre, que l'estat de transició deu estar proper a una distància de 1,55 Å. Per tant, el que hem fet és aplicar un algorisme de localització directa d'estat de transició (algorisme de Berny Schlegel) i l'hem pogut trobar (Figura 13).

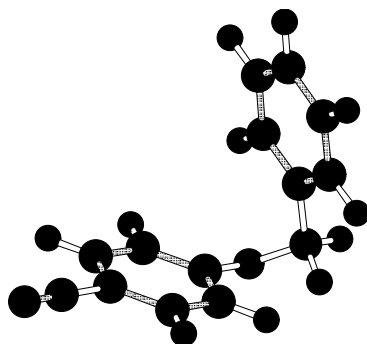


Figura 13. Estructura d'estat de transició (TS) del radical anió de **1a**

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

Per tal d'assegurar-nos que el punt estacionari és un estat de transició i, a més, que és l'adequat, l'hem caracteritzat. En diagonalitzar la matriu de constants de força, hem comprovat que, efectivament, és un punt estacionari amb un únic valor propi negatiu (freqüència imaginària). Per tal de veure si aquest estat de transició ens porta cap a la fragmentació de l'enllaç d'interès hem analitzat el vector de transició. S'observa que aquest vector té una contribució important en la direcció de trencament de l'enllaç O₇ - C₈ juntament amb una certa barreja dels angles diedres abans comentats.

D'altra banda, s'ha localitzat un altre punt estacionari (Figura 14), que anomenarem *mínim*, amb una distància C-O una mica més llarga que en el *reactiu*, i amb els anells aromàtics fora del pla molecular. Es tracta d'un conformer de més alta energia que el reactiu i el qual no forma part del camí de reacció.

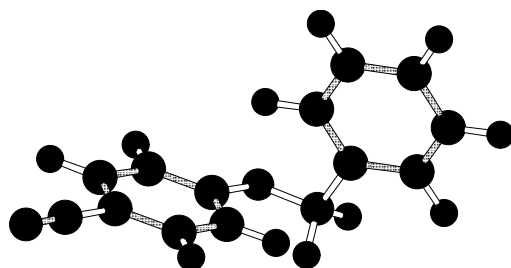


Figura 14. Estructura de *mínim* del radical anió de **1a**

Camí de reacció.

Una vegada localitzat l'estat de transició (TS), cal saber si el *reactiu* i *productes* trobats anteriorment connecten amb aquest TS, definint així el camí de reacció.

La manera sistemàtica de construir el camí de reacció és mitjançant un MEP⁴⁷ (de l'anglès, *Minimum Energy Path*, descrit en l'apartat 3.1.1.4.) que porta des de l'estat de transició fins a les valls de reactius i productes pel camí de màxima pendent. Hem vist que el MEP connecta directament des de l'estructura d'estat de transició cap a reactius.

El MEP cap a productes ha estat impossible d'obtenir, més endavant intentarem raonar el perquè. Partint de l'estat de transició, hem allargat la distància O₇ - C₈ 0,1 Å i en deixar relaxar el sistema obtenim un nou punt estacionari que presenta una estructura en forma de complex, el qual anomenarem a partir d'ara *complex*. En aquesta estructura ja

tenim l'enllaç O₇ - C₈ trencat (3,233 Å). Com es pot veure, els dos fragments estan en el mateix pla (Figura 15).

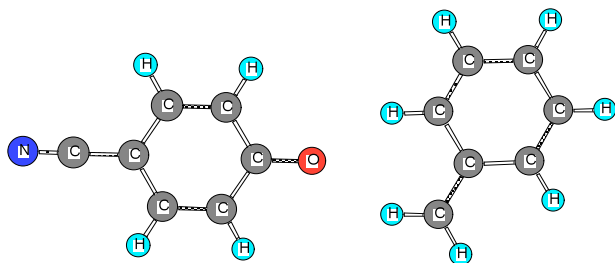


Figura 15. Estructura de *complex* del radical anió de **1a**

A continuació presentem una taula resum (Taula 6) dels diferents punts estacionaris localitzats. En les quatre primeres columnes es mostren els valors dels diferents paràmetres geomètrics per a cadascun dels punts estacionaris, mentre que les dues últimes fan referència al valor de l'energia potencial i l'energia lliure de Gibbs, considerant com origen de les energies la del *reactiu*.

Taula 6. Principals paràmetres geomètrics dels cinc punts estacionaris localitzats, i les corresponents energies potencials i energies lliures de Gibbs, referents al 4-cianofenil benzil èter (**1a**).^a

	O ₇ C ₈	C ₅ C ₄ O ₇ C ₈	C ₄ O ₇ C ₈ C ₁₀	O ₇ C ₈ C ₁₀ C ₉	ΔV	ΔG°
Reactiu	1,441	180,0	180,0	0,0	0,0	0,0
Mínim	1,446	177,3	-78,5	12,9	1,50	1,03
TS	1,481	129,5	-64,6	-40,5	2,41	1,21
Complex	3,233	1,1	180,7	0,0	-29,1	-33,4
Productes	∞	-	-	-	-21,7	-34,3

^a Les distàncies d'enllaç, angles dièdres i energies són donades en Å, graus i kcal/mol, respectivament

Discussió.

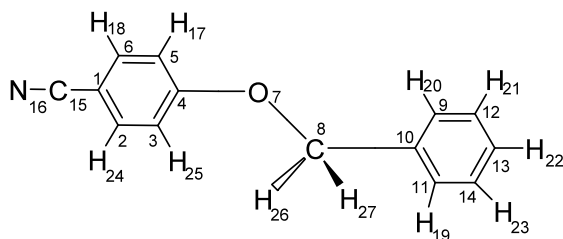
Passarem a la descripció de cada punt estacionari observant les diferències geomètriques i electròniques, explicant el perquè d'aquestes. Pel seguiment de les explicacions, recordar que l'enumeració dels àtoms està indicada en la Figura 11 del present treball. A més, per a la discussió d'aquest apartat presentem una taula (Taula 7) que recull la distribució d'espín electrònic sobre cada àtom i per a cada punt estacionari

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

localitzat (excepte el punt estacionari anomenat *mínim* el qual no forma part del camí de reacció).

Taula 7. Distribució d'espín electrònic sobre cada àtom (en unitats atòmiques, u.a.) per a cada punt estacionari localitzat per a l'espècie **1a**.

Àtom	Reactiu	Estat de Transició	Complex	Productes
1	0,158	0,151	0,000	-----
2	0,206	0,202	0,000	-----
3	-0,071	-0,071	0,000	-----
4	0,240	0,260	0,000	-----
5	-0,001	0,007	0,000	-----
6	0,051	0,043	0,000	-----
7	0,013	0,012	0,000	-----
8	0,000	0,031	0,728	0,729
9	-0,010	-0,004	0,217	0,219
10	0,026	0,017	-0,141	-0,143
11	0,086	0,086	0,213	0,219
12	0,079	0,079	-0,101	-0,103
13	0,021	0,017	0,236	0,240
14	0,001	0,006	-0,096	-0,103
15	0,014	0,014	0,000	-----
16	0,169	0,160	0,000	-----
17	0,000	0,000	0,000	-----
18	-0,002	-0,002	0,000	-----
19	-0,002	-0,001	-0,007	-0,007
20	0,000	0,001	-0,007	-0,007
21	-0,002	-0,001	0,003	0,003
22	-0,001	0,000	-0,008	-0,008
23	0,000	0,000	0,003	0,003
24	-0,007	-0,006	0,000	-----
25	0,002	0,002	0,000	-----
26	0,015	-0,001	-0,021	-0,021
27	0,015	0,000	-0,020	-0,021



Reactiu

Quan es transfereix un electró al 4-cianofenil benzil èter neutre per formar el corresponent radical anió, els dos anells aromàtics es mantenen en el mateix pla amb els corresponents angles díedres que es mostren a la Taula 6. És a dir, no sembla que es produeixin canvis geomètrics significatius al introduir un electró en el sistema. Sorprenentment, però, l'enllaç que experimentalment s'ha vist que trenca, O₇ - C₈, veu disminuïda la seva distància (de 1,460 Å a 1,441 Å), donant entendre que l'enllaç queda enfortit en el moment de generar-se el radical anió. Més avall intentarem raonar aquest fet.

Els nostres resultats teòrics indiquen que l'estat electrònic fonamental per al radical anió del 4-cianofenil benzil èter és un estat π^* (veure Figura 16) on l'electró extra queda confinat, en gran part a la regió cianofenílica però també està deslocalitzat en menor contribució sobre l'àtom d'oxigen i l'anell benzílic. Aquest no és l'estat adequat per produir la fragmentació de l'enllaç d'interès doncs no existeix una contribució σ^* en aquest.

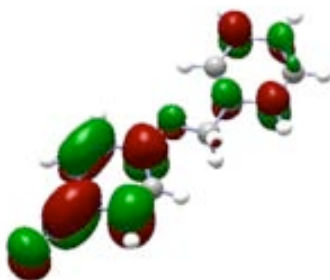


Figura 16. Espín orbital ocupat π^* del radical anió **1a**

Aquest espín orbital π^* és un HSOMO ja que al posar un electró al sistema neutre, aquest va a parar a un espín orbital que en un principi estava buit i ara esdevé semioocupat.

Observant la Figura 16 podem entendre el comportament, abans comentat, de l'enllaç de trencament (O₇ - C₈), el qual s'escurçava en introduir-se l'electró. L'HSOMO

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

presenta una contribució petita però significativa sobre l'àtom d'oxigen. En termes d'orbitals moleculars, és conegut que en l'enllaç C-O la major contribució a l'orbital molecular enllaçant ve deguda a l'àtom d'oxigen (més electronegatiu), i viceversa, l'àtom de carboni contribueix més significativament en l'orbital molecular antienllaçant (veure Figura 17). Per tant, si l'HSOMO de la Figura 16 té una certa contribució sobre l'oxigen i no sobre el carboni, és raonable pensar que estem reforçant l'enllaç, i disminuint la distància C-O.

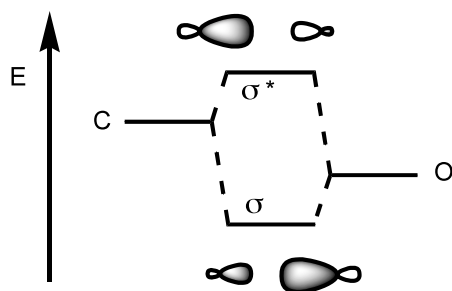


Figura 17. Representació dels orbitals moleculars sigma en l'enllaç carboni i oxigen

Mínim

En el *mínim*, l'enllaç $O_7 - C_8$ es manté pràcticament inalterat i és manté coplanar amb l'anell de cianofenil ($C_5C_4O_7C_8$: $177,3^\circ$). L'altra meitat de la molècula, la part benzílica, és la que es veu més alterada i s'observa que l'anell benzílic intenta adoptar la perpendicularitat.

Estat de Transició (TS)

Com ja hem comentat, la localització del TS ha estat costosa, ja que considerar com a coordenada de reacció exclusivament la distància $O_7 - C_8$, no és el més apropiat. Una particularitat del conjunt de punts analitzats, per aquest camí de reacció, és que totes les estructures mantenen la planaritat. Això ens pot ajudar a justificar el perquè no és possible trobar l'estat de transició per aquesta via. Nosaltres partim d'un radical anió amb un estat electrònic π^* . Cada punt del camí obté la matriu densitat inicial del punt anterior; de manera que els sistemes π i σ romanen perpendiculars. Per tant, el radical anió és impossible que assoleixi l'estat dissociatiu σ^* perquè el π^* no podrà barrejar-se per simetria dels estats.

Com a conseqüència cal produir altres distorsions per tal que la fragmentació sigui possible. Així hem considerat que, a més de jugar amb la distància de l'enllaç que volem fragmentar, és necessari treure de la planaritat els anells. Hem realitzat diverses proves introduint petites variacions, respecte la planaritat, jugant amb els tres díedres anteriorment esmentats.

La geometria d'aquest punt estacionari, TS, es caracteritza, a més del canvi de díedres, per un allargament en la distància de l'enllaç de fragmentació, 0,04 Å en comparació amb el radical anió de partida (*reactiu*).

Anteriorment s'ha comentat, que el MEP cap a productes no convergeix. Una possible explicació a aquest fet podria ser que just passat l'estat de transició, la separació entre els dos estats electrònics (π^* i σ^*) sigui molt petita, molt més que en la direcció cap a reactius. El MEP va saltant entre aquests dos estats i no pot convergir. Recordem que l'estat de transició és el punt d'intersecció entre els estats σ^* i π^* .

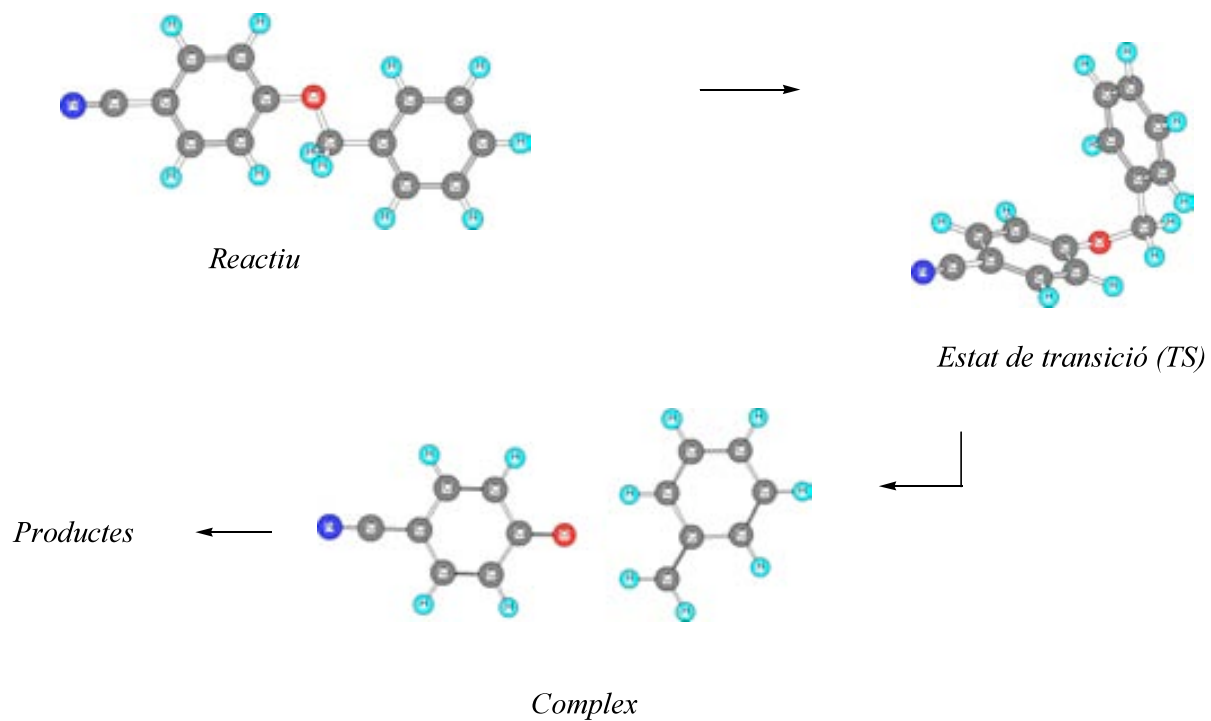
Complex

Una vegada assolit el TS, arribem a la formació d'un complex que està 29.1 kcal/mol per sota del *reactiu*. Aquest complex té l'enllaç O₇ - C₈ trencat (3,233 Å), on els dos fragments que el componen són l'anió cianofenolat i el radical benzil. Aquests dos fragments es mantenen units a través de l'interacció que manté l'àtom d'oxigen, carregat negativament, amb els hidrògens 27 i 19 del radical benzil. Podem dir que es tracta d'interaccions de pont d'hidrogen en fase gas. Quan aquests dos enllaços d'hidrogen es trenquen per obtenir els productes, l'energia potencial s'incrementa 7,4 kcal/mol.

En resum, per tal que es produeixi fragmentació en aquest radical anió, aquest s'ha de reorganitzar geomètricament (veure Esquema 23) i electrònicament. Primerament, des del reactiu pla cap a l'intermedi la distància O₇ - C₈ no presenta allargament i es manté coplanar amb l'anell de cianofenil, mentre que l'anell de benzil intenta adoptar un conformació perpendicular variant principalment un dels díedres (C₄O₇C₈C₁₀). En l'estat de transició s'ha produït l'allargament de l'enllaç de trencament, i aquest mateix enllaç deixa de ser coplanar. Això permet que l'HSOMO, que en un principi podia ser descrit com un

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

espín orbital π^* no fragmentatiu, pugui arribar a una situació (estat de transició) amb una important contribució σ^* i donar lloc a la fragmentació d'interès (Esquema 23).



Esquema 23

4.1.1.2. Estudi teòric del radical anió del 2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (1e)

Localització de punts estacionaris

De la mateixa manera que hem procedit per a la localització de punts estacionaris per a l'espècie **1a** s'ha fet per a l'espècie **1e**, però en aquest cas l'anàlisi d'aquesta espècie té la dificultat afegida de presentar més conformacions degudes a la rotació del grup nitro i del grup metoxi adjunts a l'anell fenílic. La numeració utilitzada per a aquesta espècie es mostra a continuació:

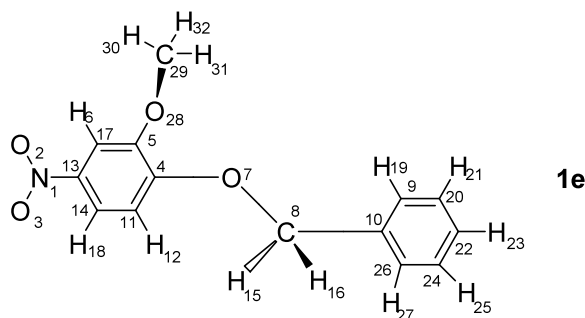


Figura 18. Numeració dels àtoms per a l'espècie **1e**

Espècie neutre

L'espècie neutre que hem localitzat de més baixa energia és caracteritzada per mantenir els dos anells fora del mateix pla, fet diferencial respecte la corresponent obtinguda per a **1a**. S'ha confirmat que la situació de planaritat del grup nitro és la situació més estable sent unes 7 kcal/mol la seva barrera de rotació. El grup metoxi sembla ser el causant de què els dos anells no mantinguin la planaritat, molt probablement degut a un efecte estèric d'aquest grup sobre l'estructura.

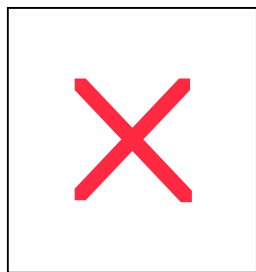


Figura 19. Estructura neutre de **1e**

Reactiu

En els càlculs referents al radical anió, hem hagut d'emprar, en un primer moment, el mètode semiempíric AM1⁴⁸ per refinar les geometries de partida. Posteriorment, hem hagut de partir en tots els casos d'una funció d'ona ben acurada mitjançant el càlcul de la matriu Hessiana en el primer pas d'optimització i treballar amb algorismes de convergència quadràtica. En determinats casos ens ha estat útil modificar el criteri de convergència per a la funció d'ona a valors de 10^{-6} (per defecte el en el programa *Gaussian* 98 és de 10^{-7}) en els primers passos d'optimització. Amb tot això volem destacar que el fet d'estudiar l'espècie **1e** on tenim uns pocs àtoms de més que a **1a**, ens ha dificultat molt més la localització de punts estacionaris per a la determinació del camí de reacció.

Una vegada resolt els problemes inicials de geometria i funció d'ona, s'ha procedit a la cerca de mínims pel radical anió partint de la geometria de l'estructura ja localitzada com espècie neutre. El mínim de més baixa energia obtingut, a partir d'ara l'anomenarem *reactiu*, que es mostra en la figura següent:

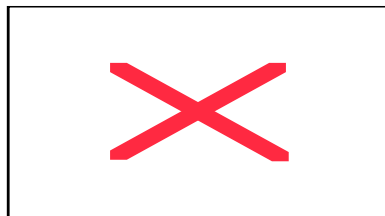


Figura 20. Estructura de *reactiu* de **1e**

Com podem observar, el mínim radical anió obtingut difereix geomètricament de l'espècie neutre trobada, i intenta situar els dos anells en el mateix pla. Veient la diferència geomètrica entre l'espècie neutre i el radical anió, hem volgut analitzar què succeeix en l'espècie neutre quan es transfereix directament un electró sense canviar la geometria. Com és sabut, abans de que es produeixi una reorganització geomètrica l'electró quedarà transferit en el sistema amb un determinada deslocalització. Aquesta transferència que té

lloc a **1e** s'ha estudiat realitzant un càlcul puntual de la matriu derivades segones agafant la geometria obtinguda per l'espècie neutre. Aquesta ionització condueix a una estructura que no és un punt estacionari en la superfície d'energia potencial del radical anió ja que presenta 4 freqüències imaginàries (-170, -78, -68 i -29 cm^{-1}). El mode normal de la freqüència imaginària més gran (-170 cm^{-1}) correspon a la rotació sobre l'enllaç C₈-C₁₀, fet que correspon a un moviment de relaxació de l'estructura cap a una situació de planaritat entre els dos anells, tot i que no acaben completament en el mateix pla (estructura de *reactiu*) molt probablement és degut a un efecte estèric del grup metoxi.

Estat de transició, Complex i Productes de dissociació

En aquest cas la localització de l'estat de transició (TS) que condueix cap a la fragmentació ha estat relativament fàcil. Partint d'una mateixa disposició geomètrica que en l'estat de transició localitzat per **1a**, i variant lleugerament l'angle díedre associat a la rotació de l'enllaç de trencament C-O per tal d'evitar impediments estèrics amb el grup metoxi, hem realitzat un càlcul de localització directe d'estat de transició obtenint un punt estacionari. Un cop caracteritzat i confirmant la naturalesa com estat de transició, hem analitzat el vector de transició associat donant per bona l'estructura trobada (vector associat al trencament d'aquesta espècie). La construcció del MEP s'ha portat amb èxit connectant reactius i productes. De la mateixa manera que hem fet per l'espècie **1a**, hem localitzat un punt estacionari (*complex*) on tenim el radical anió trencat, i on els dos fragments resultants interaccionen a través de ponts d'hidrogen. A diferència del complex localitzat per a **1a**, els dos fragments no tenen els anells en el mateix pla. Finalment també hem cercat i caracteritzat, per separat, els productes de dissociació, l'anió 2-metoxi-4-nitrofenolat i el radical benzil. En resum presento la taula següent on tenim descrits els diferents punts estacionaris localitzats:

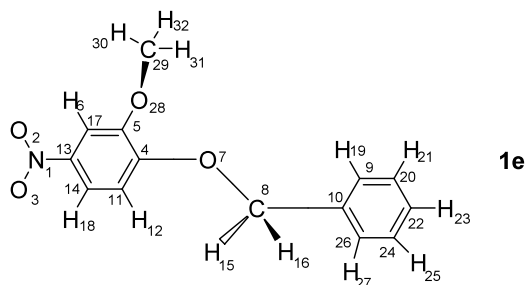
4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

Taula 8. Principals paràmetres geomètrics dels punts estacionaris localitzats, i les corresponents energies potencials i energies lliures de Gibbs, referents al 2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (**1e**).^a

1e	O ₇ C ₈	C ₅ C ₄ O ₇ C ₈	C ₄ O ₇ C ₈ C ₁₀	O ₇ C ₈ C ₁₀ C ₉	ΔV	ΔG°
Espècie Neutre	1,482	-176,0	178,6	102,0	-	-
Reactiu	1,445	-170,7	173,0	-23,7	0	0
TS	1,891	107,1	178,7	95,2	10,5	8,28
Complex	3,340	-154,1	-169,6	-1,4	-6,94	-10,5
Productes	∞	-	-	-	-1,73	-15,5

^a Les distàncies d'enllaç, angles diedres i energies són donades en Å, graus i kcal/mol, respectivament.

Per tal de dur a terme la discussió sobre els diferents punts estacionaris localitzats també farem referència a la taula següent (Taula 9) on tenim descrita les distribucions d'espín associades als àtoms.

Taula 9. Distribució d'espín electrònic sobre cada àtom (u.a.) per a cada punt estacionari localitzat per a l'espècie **1e**.

Àtom	Reactiu	TS	Complex	Productes
1	0,271	0,134	0,000	-----
2	0,241	0,130	0,000	-----
3	0,233	0,127	0,000	-----
4	0,144	0,097	0,000	-----
5	-0,052	-0,027	0,000	-----
6	-0,004	-0,002	0,000	-----
7	0,015	-0,015	0,000	-----
8	-0,001	0,333	0,728	0,729
9	-0,010	-0,004	0,170	0,219
10	-0,001	0,010	-0,015	-0,143
11	-0,057	-0,021	0,000	-----
12	0,002	0,001	0,000	-----
13	-0,019	-0,001	0,000	-----
14	0,121	0,058	0,000	-----
15	0,002	-0,010	-0,021	-0,021
16	0,002	-0,010	-0,020	-0,021
17	0,120	0,072	0,000	-----
18	-0,004	-0,001	0,000	-----
19	-0,001	-0,001	-0,004	-0,007
20	0,003	0,060	-0,080	-0,103
21	0,001	0,001	0,002	0,003
22	-0,002	-0,004	0,127	0,240
23	-0,001	-0,001	-0,004	-0,008
24	0,004	0,080	-0,001	-0,103
25	0,001	0,001	0,002	0,003
26	-0,002	-0,004	0,120	0,219
27	-0,001	-0,001	-0,004	-0,007
grup metoxi	-0,004	-0,002	0,000	-----

A l'igual que el mínim localitzat pel radical anió de **1a**, el HSOMO pel mínim de **1e** torna a ser un estat π^* no fragmentatiu, però amb clares diferències respecte l'anterior. En

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

un primer cop d'ull, el fet més significatiu és que en aquest cas no sembla haver-hi cap contribució en la regió benzílica, i dintre de la regió fenílica, el grup metoxi no sembla participar significativament en aquest HSOMO.

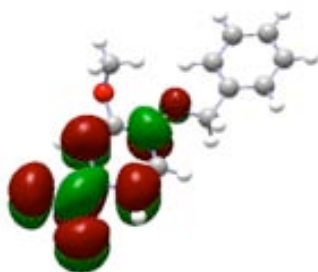


Figura 21. Espín orbital HSOMO de *reactiu 1e*.

Analitzant les distribucions d'espín es pot veure com, efectivament, la suma total de les distribucions corresponents als àtoms que constitueixen l'anell benzílic (0,003 u.a.), el grup metoxi (-0,004 u.a.) i els àtoms que constitueixen el grup metilènic ($C_8 = -0,001$ u.a., $H_{15} = 0,002$ u.a., $H_{16} = 0,002$ u.a.) no presenten valors grans. En canvi, els àtoms que constitueixen el grup nitro ($N_1 = 0,271$ u.a., $O_2 = 0,241$ u.a., $O_3 = 0,233$ u.a.) acumulen gran part de l'electró extra. Les posicions orto ($C_{17} = 0,120$ u.a., $C_{14} = 0,121$ u.a.) i la posició para respecte el grup nitro ($C_4 = 0,144$ u.a.) també participen significativament en confinar aquest electró extra. Per tant, tenim l'electró molt localitzat en la regió nitrofenílica de la molècula. Aquesta gran localització de l'electró en el grup electroatraient no és tan marcada en el cas de l'espècie **1a** on tenim una distribució total sobre el grup ciano de 0,283 u.a.

A l'igual que passa en el cas de **1a**, en el moment que l'electró és capturat, l'enllaç C_8-O_7 s'ha fet més fort. Per a **1e** però l'enfortiment d'aquest enllaç és més exagerat que per l'espècie anterior doncs passem de 1,482 Å en l'espècie *neutre* a 1,445 Å en el *reactiu*. Si recordem, l'efecte de l'electró extra per l'espècie **1a** suposa un escurçament de 1,460 Å (espècie *neutre*) a 1,441 Å (*reactiu*). Mirant la distribució d'espín continguda sobre l'àtom d'oxigen en l'enllaç de trencament en el *reactiu* de **1e** (0,015 u.a.), aquesta és lleugerament

superior a la continguda sobre el mateix àtom pel *reactiu* de **1a** (0,013 u.a.). De manera que sembla lògic pensar que l'orbital molecular enllaçant σ C-O quedi més enfortit per a **1e**.

Tal i com s'ha discutit, l'estat electrònic π^* no és l'apropiat per tal de produir la fragmentació de l'enllaç alquil èter C-O. Assolir l'estat de transició que condueix cap a la fragmentació suposa una reorganització geomètrica i electrònica important que es tradueix amb un cost energètic de 10,5 kcal/mol en termes d'energia potencial electrònica i 8,28 kcal/mol en termes d'energia lliure de Gibbs. Geomètricament parlant, es produeix una variació important, respecte el *reactiu*, en dos del tres díedres ($C_5C_4O_7C_8$ i $C_7C_8C_{10}C_9$) i un allargament significatiu en la distància de l'enllaç a trencar fins a 1.891 Å. Per tant, ja es pot començar a observar com el trencament per aquesta segona espècie presenta més dificultats que per a **1a**. Aquesta dificultat es torna a posar de manifest en analitzar els requeriments electrònics per tal d'assolir l'estructura de l'estat de transició. Retornant a la Taula 9, el canvi en la distribució d'espín sobre els àtoms que constitueixen l'enllaç de trencament (O_7C_8) és molt gran al passar del *reactiu* al TS, i en el cas concret del l'àtom de carboni passem de -0,001 u.a. pel *reactiu* a 0,333 u.a. pel TS. Si recordem el que passa pel mateix àtom amb **1a**, partim d'un valor de 0,000 u.a. pel *reactiu* i només és necessari poblar en 0,031 u.a. per assolir l'estat de transició.

Respecte el grup metoxi, no sembla jugar un paper rellevant al llarg del procés de fragmentació, doncs electrònicament no presenta cap canvi significatiu al passar del *reactiu* al TS.

Un cop assolida la fragmentació, la formació del *complex* localitzat esdevé termodinàmicament favorable ($\Delta G^\circ = -10,5$ kcal/mol), i en aquest *complex* ja tenim pràcticament la mateixa distribució electrònica que els productes de dissociació. La reacció de fragmentació és exergònica ($\Delta G_{\text{reacció}}^\circ = -15,5$ kcal/mol) però no tan afavorida termodinàmicament com ho és la reacció anterior per a **1a** ($\Delta G_{\text{reacció}}^\circ = -34,3$ kcal/mol).

Per tant, els nostres càlculs realitzats en fase gas, indiquen que la fragmentació per a **1e**, és tant cinèticament com termodinàmicament menys afavorida que per a **1a**.

4.1.1.3. Efecte del solvent en els camins de reacció

Un cop arribats a aquest punt hem volgut realitzar un breu estudi introduint l'efecte del solvent en els nostres càlculs per tal de veure si difereixen molt dels càlculs realitzats en fase gas, i per tant, si el nostre raonament realitzat en fase gas és extrapolable en fase condensada. En l'estudi teòric s'ha utilitzat el model continu polaritzat de Tomasi (PCM) seleccionant el THF com a solvent, el qual està definit per una constant dielèctrica de 7,58. Donada la impossibilitat d'optimitzar amb el mètode PCM en el nostre sistema i amb la versió A.7. del paquet Gaussian98 (versió disponible en el nostre grup en aquest moment de l'estudi), s'han fet càlculs puntuals de les geometries optimitzades en fase gas per tal d'incloure l'efecte del solvent. Hem de remarcar que l'energia calculada en fase condensada inclou els termes electrostàtics i no electrostàtics, i que aquesta energia és comparada amb l'energia potencial electrònica en fase gas.

Hem observat que la solvatació desestabilitza clarament el camí de reacció en fase gas de **1e**, incrementant la barrera d'energia associada de reactius a l'estructura de l'estat de transició en 7,4 kcal/mol. En canvi, l'efecte del solvent pel radical anió **1a**, manté pràcticament invariable la barrera d'energia, incrementant només 0,77 kcal/mol respecte la barrera d'energia obtinguda en fase gas. Per tant, des d'un punt de vist cinètic l'efecte del solvent en el procés de fragmentació del radical anió de l'espècie **1a** no és important, i la seva fragmentació depenent essencialment de la distribució electrònica del propi radical anió. Ens trobaríem amb una situació on tenim un estat de transició proper a reactius, i la distribució electrònica de reactius i TS és molt similar. En canvi, l'estructura d'estat de transició associada a l'espècie **1e** es troba força més allunyada de reactius, amb una distància en l'enllaç de trencament significativament més gran que la del *reactiu* (1,482 Å en el radical anió *reactiu* i 1,891 Å en el TS). És lògic pensar que l'efecte d'introduir un solvent apolar desestabilitzi molt aquesta estructura d'estat de transició produint un increment important en la barrera. Analitzant l'estabilitat dels productes respecte reactius, amb la inclusió de solvent, hem vist com el solvent desestabilitza els productes per a l'espècie **1e**, dificultant, termodinàmicament, el trencament. Per altra banda, la fragmentació de **1a** esdevé més favorable quan el solvent és present, disminuint l'energia de reacció de -21,7 kcal/mol en fase gas, a -30,0 kcal/mol en THF.

Per concloure aquest apartat només vull recalcar que l'inclusió del solvent encara ha evidenciat més la diferència en la fragmentació entre ambdues espècies, i aquests resultats estan d'acord en la dificultat de poder atrapar el radical anió per a **1a**, com veurem més endavant en l'estudi d'EPR realitzat.

4.1.1.4. Conclusions

Una transferència electrònica intramolecular des d'un estat inicial π^* no fragmentatiu, cap a un estat fragmentatiu caracteritzat per un espín orbital σ^* centrat en l'enllaç alquil èter C-O és condició necessària per tal d'assolir el trencament. No obstant, la situació de quasi planaritat en l'estructura de *reactiu* per a **1e** i de total planaritat per a **1a**, no és favorable per un acoblament π - σ^* i només un trencament de la simetria fa possible la transferència electrònica intramolecular per a ambdues espècies. El fet de la presència d'un grup nitro, localitza enormement l'electró cap aquest grup, més encara amb la presència de solvent, dificultant així la migració electrònica cap a la regió de trencament. Per tant, els nostres càlculs indiquen que la fragmentació per a **1e**, és tant cinèticament com termodinàmicament menys afavorida que per a **1a**.

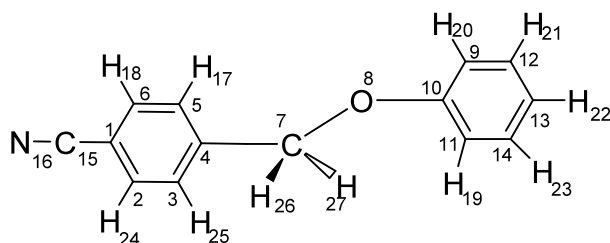
4.1.2. Estudi Comparatiu fragmentació Homolítica vs. Heterolítica

Com hem avançat en la introducció (1.4.3.3.1.), espècies que inicialment semblen molt similars com el 4-cianofenil benzil èter (**1a**) i el 4-cianobenzil fenil èter (**2a**), tenen un comportament molt diferent respecte la fragmentació reductiva. Es coneix experimentalment que el substrat **1a**, el qual fragmenta homolíticament, presenta una fragmentació termodinàmicament més afavorida que el seu homòleg **2a** (amb trencament heterolític); en canvi, és **1a** el que mostra el comportament cinètic més lent. Intentarem justificar les raons d'aquesta diferència de comportament racionalitzant el que succeeix en els dos modes de fragmentació (mesolític homolític i mesolític heterolític) per a aquestes espècies.

4.1.2.1. Estudi teòric del radical anió del 4-cianobenzil fenil èter (**2a**)

Per fer aquest estudi comparatiu, ens quedaria per analitzar, a nivell electrònic, la fragmentació de **2a**, i per fer-ho aplicarem la mateixa metodologia utilitzada en els casos anteriors per **1a** i **1e**.

Com a conformació de partida s'ha escollit, novament, aquella on tenim els dos anells en el mateix pla. Els paràmetres geomètrics més rellevants tornen a ser tres díedres i la distància de trencament C-O.



enllaç de trencament:



díedres d'interès:

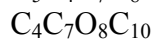


Figura 22. Numeració dels àtoms per a l'espècie **2a**

En aquest cas, i després d'estudiar detingudament el sistema, només s'han pogut localitzar 3 punts estacionaris que estan descrits a la Taula 10.

Taula 10. Principals paràmetres geomètrics dels tres punts estacionaris localitzats, i les corresponents energies potencials i energies lliures de Gibbs, referents al 4-cianobenzil fenil èter (**2a**).^a

2a	C ₇ O ₈	C ₅ C ₄ C ₇ O ₈	C ₄ C ₇ O ₈ C ₁₀	C ₇ O ₈ C ₁₀ C ₉	ΔV	ΔG°
TS	1,468	180,0	180,0	0,0	0,0	0,0
Complex	2,650	-90,8	174,5	-90,8	-13,1	-18,1
Productes	∞	---	---	---	-0,6	-14,2

^a Les distàncies d'enllaç, angles diedres i energies són donades en Å, graus i kcal/mol, respectivament.

Un del fets més rellevants és que alhora d'optimitzar l'estructura plana de partida, hem localitzat un punt estacionari que també manté la planaritat, però en el moment de caracteritzar aquest punt estacionari s'ha observat que es tracta d'un estat de transició (TS)

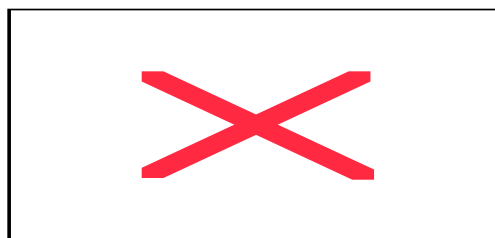


Fig.23- Estructura de TS de **2a**

En analitzar el vector de transició, aquest no conté cap component corresponent a la variació de la distància d'enllaç C₇ - O₈, sinó una barreja de girs corresponents a determinats diedres que permeten el trencament de la planaritat de la molècula. En altres paraules, aquest radical anió pla és un mínim al llarg de la direcció corresponent a la coordenada interna d'enllaç C₇ - O₈, però és un màxim al llarg de la direcció de gir dels dos anells que parteixen de la planaritat. Des d'un punt de vista geomètric l'electró extra

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

produeix, a diferència del que succeeix en **1a**, un allargament en la distància C₇ - O₈ respecte la molècula neutre (de 1,451 Å a 1,468 Å).

L'anàlisi del HSOMO (Fig.24) demostra que en aquest cas, l'electró extra també queda confinat en la regió cianofenílica.

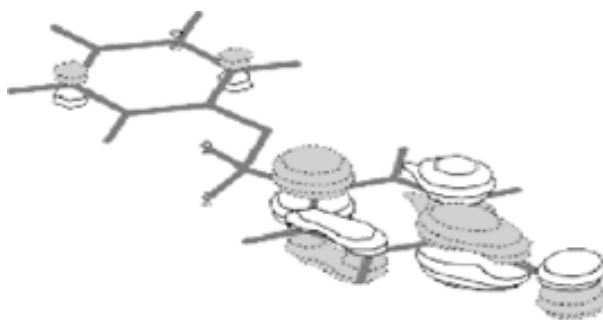


Fig.24 – Espín orbital ocupat π^* de **2a**

Una vegada localitzat aquest punt hem intentat localitzar-ne d'altres. Partint de la conformació plana, hem fet un petit desplaçament per treure els dos anells del pla i hem deixat relaxar tot el sistema. En el moment de relaxar-se, l'enllaç C₇ - O₈ es va allargant fins a fragmentar, obtenint un complex 13,1 kcal/mol per sota de l'estat de transició trobat. Els dos fragments interaccionen mitjançant dos ponts d'hidrogen entre l'oxigen i els hidrògens 15 i 16 (amb distàncies de 2,59 Å pels dos casos). A diferència de **1a**, els dos fragments d'aquest complex no estan en el mateix pla.

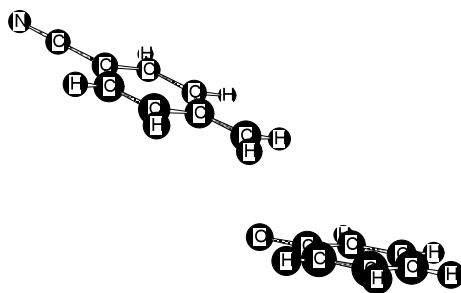


Fig.25 – Estructura de *Complex* de **2a**

4.1.2.2. Diferències entre els isòmers 1a i 2a

Tot i que són espècies molt similars estructuralment, el seu comportament alhora de fragmentar, reduïdes prèviament per un electró, és molt diferent. Una primera diferència significativa és que al passar de l'estructura *neutre* a *reactiu* de 4-cianofenil benzil èter, **1a**, es produeix un escurçament de l'enllaç que pretenem trencar. En el cas de l'altre isòmer, **2a**, tenim un allargament de l'enllaç, de manera que partim d'una situació més favorable perquè fragmenti.

El *reactiu* de 4-cianofenil benzil èter, **1a**, necessita que la distància O₇ - C₈ passi de 1,441 Å a 1,481 Å, a part de la variació dels 3 díedres, per tal d'assolir la regió d'intersecció i poder fragmentar (trencament homolític). Això permet explicar que tinguem un valor de barrera d'energia lliure de 1,21 kcal/mol, que cal superar. En el cas de l'altre èter, **2a**, on tenim un trencament heterolític, no tenim barrera d'energia lliure, o dit d'una altra manera, el seu valor és zero.

La pregunta que hom es podria plantejar en aquests moments és *per què és més difícil electrònicament arribar a la regió d'intersecció en el cas del trencament homolític que en el cas de l'heterolític?* Com ja hem comentat anteriorment, en l'estat dissociatiu hauríem de tenir una contribució important de l'espín orbital molecular σ^* centrat en l'enllaç de trencament O-C. En el *reactiu* del 4-cianofenil benzil èter, **1a**, l'electró desaparellat està principalment localitzat en la regió cianofenílica de la molècula. D'alguna manera s'ha de produir una migració de la densitat electrònica des de l'anell cianofenílic fins l'enllaç de trencament C-O. Com ja hem dit, el carboni és el que presenta una major contribució en l'estat dissociatiu, per tant, aquest àtom és el que ha d'estar electrònicament més poblat. La migració de l'electró desaparellat per poblar la regió O₇ - C₈ σ^* (amb un contribució més important l'àtom de carboni) en el cas de l'homolític, ha de passar per un camí més llarg que en el cas de l'heterolític, on tenim l'àtom de carboni unit directament a l'anell cianofenílic. Això podria ser una primera justificació de la diferència de barreres d'energia lliure.

Com ja hem dit, en el cas del trencament heterolític, l'anió radical pla és un estat de transició on el *vector de transició* associat no presenta una contribució en la direcció de

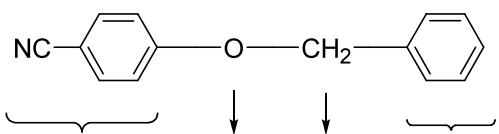
4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

trencament. Ara bé una petita variació dels díedres, permet fragmentar la molècula i obtenir el complex. Podem pensar que l'anió radical pla (TS) és l'estructura que es troba justament en la regió d'intersecció, i llavors una petita variació de la planaritat ja introdueix components d'interacció antienllaçants C-O i la molècula fragmenta. Això implica que en el cas de trencament heterolític tenim un comportament de *transferència electrònica dissociativa*, amb una barrera d'energia lliure de Gibbs de zero. La transferència electrònica està acoblada a la fragmentació.

La distribució electrònica en els diferents punts estacionaris localitzats per a **1a** i **2a** ens pot ajudar a entendre el diferent comportament d'aquestes espècies respecte la fragmentació. Per tal d'analitzar l'evolució electrònica d'un manera més acurada, al llarg del camí de reacció, hem analitzat dos paràmetres, la càrrega neta i la distribució de l'espín electrònic.

Com que ens interessa veure l'evolució electrònica des d'una regió de la molècula fins a l'enllaç de trencament, hem considerat més oportú descriure cada un dels èters en quatre parts. Per a cada una de les parts, s'han comptabilitzat els valors de càrrega neta NPA i distribució d'espín electrònic corresponents als àtoms que constitueixen cada una d'aquestes parts.

Començant per a l'espècie **1a**, a continuació presentem l'evolució electrònica des de *reactiu* fins a TS (Taula 11).

Taula 11. Càrrega neta NPA i distribució d'espín electrònic del 4-cianofenil benzil èter (**1a**).^a


<u>CÀRREGA</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Espècie Neutre	0,197	-0,530	0,342	-0,020
Reactiu	-0,508	-0,554	0,295	-0,235
Mínim	-0,501	-0,558	0,316	-0,257
TS	-0,496	-0,577	0,302	-0,228
<u>ESPÍN</u>				
Reactiu	0,766	0,013	0,000	0,224
Mínim	0,756	0,017	0,003	0,214
TS	0,761	0,012	0,031	0,201

^aValor de càrrega i espín en unitats atòmiques (u.a.)

Un vegada l'electró és transferit, la càrrega negativa addicional es manté, principalment, en l'anell de cianofenil i en l'àtom d'oxigen. Contràriament, la regió benzílica té una contribució total de càrrega propera a zero en els diferents punts estacionaris aniònics localitzats.

A mesura que passem del *reactiu* a TS, part de la càrrega negativa de l'anell cianofenílic migra cap a l'oxigen adjacent. Pel que fa a l'espín, podem veure que la contribució d'espín a l'enllaç de trencament augmenta a mesura que passem del *reactiu* a TS.

S'ha fet el mateix anàlisi pel complex format, una vegada s'ha produït el trencament. Es veu que el fragment benzílic és pràcticament neutre (càrrega neta NPA de 0,03 u.a.), però ja presenta un electró completament desparellat, (la distribució d'espín electrònic és de 1,00 u.a.). Això vol dir que dins el complex tenim ja format un cianofenolat i un radical benzil. Per tant, només és necessari una separació dels fragments per obtenir els

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

productes. De la mateixa manera s'ha procedit a descriure aquesta evolució electrònica per a **2a** (Taula 12).

Taula 12. Càrrega neta NPA i distribució d'espín electrònic de 4-cianobenzil fenil èter (**2a**).^a

CÀRREGA	A	B	C	D
Espècie neutre	-0,021	0,341	-0,532	0,196
TS	-0,812	0,299	-0,544	0,062
ESPÍN				
TS	0,833	0,043	-0,001	0,125

^aValor de càrrega i espín en unitats atòmiques (u.a.)

Si considerem, exclusivament, l'evolució de l'espín en la regió de l'enllaç de trencament C-O. veiem (Taula 13) que en els dos casos tenim una densitat d'espín molt similar en la zona de trencament (TS).

Taula 13. Distribució d'espín en la regió de trencament C-O per **1a** i **2a**.^a

<u>Homolític(1a)</u>		<u>Heterolític(2a)</u>	
Reactiu	0,013	Estat de transició (TS)	0,042
Estat de transició (TS)	0,043		

^aValor d'espín en unitats atòmiques (u.a.)

Això ens pot fer pensar que la distribució d'espín en aquest enllaç ha de ser d'aquest ordre perquè es produeixi el trencament. Però, mentre que en el trencament homolític, espècie **1a**, necessita que la densitat d'espín evolucioni fins tenir una contribució suficient en l'enllaç de trencament, en el cas de l'heterolític, espècie **2a**, tenim com a punt de partida un estat de transició pla, el qual ja mostra una significativa contribució en aquest enllaç.

4.1.2.3. Comparació dels estudis realitzats teòricament (fase gas) i els descrits experimentalment

Abans de tot caldria remarcar que la major part dels nostres càlculs teòrics s'han portat a terme en fase gas i per tant, no són directament comparables amb els resultats experimentals. Tot i aquest fet, els resultats dels càlculs teòrics estan qualitativament en acord amb els obtinguts experimentalment en solució i descrits en la introducció (1.4.3.3.1)

A l'igual que succeeix experimentalment, els dos tipus de fragmentació estudiats són exergònics, amb una situació termodinàmicament més favorable per a la fragmentació homolítica (4-cianofenil benzil èter, **1a**) que per l'heterolítica (4-cianobenzil fenil èter, **2a**). Hem vist a la introducció, que, experimentalment, el trencament homolític és 6,2 kcal/mol més favorable que l'heterolític, des del punt de vista termodinàmic. Els nostres resultats teòrics, en canvi, conclouen que aquesta diferència s'incrementa fins 20,5 kcal/mol.

Tanmateix, continuant l'estudi comparatiu, s'ha vist que, teòricament, el radical anió del 4-cianobenzil fenil èter, **2a**, fragmenta més ràpid que el seu isòmer **1a**, a l'igual que en els estudis experimentals. A continuació presentem una taula que recull els diferents valors de barreres d'energia lliure de Gibbs obtinguts experimentalment, i els corresponents obtinguts teòricament.

Taula 14. Comparativa en les barreres d'energia lliure de Gibbs (kcal/mol) per a **2a** i **1a**.

	<u>Experimental</u>		<u>Teòric</u>	
	ΔG^\ddagger	$\Delta\Delta G^\ddagger$	ΔG^\ddagger	$\Delta\Delta G^\ddagger$
Heterolític (NCArCH ₂ OPh), 2a	10,3		0,0	
Homolític (NCArOCH ₂ Ph), 1a	13,1		1,2	
		2,8		1,2

Es pot observar que els valors obtinguts de ΔG^\ddagger experimentalment són significativament més grans que els corresponents calculats teòricament en fase gas. El fet

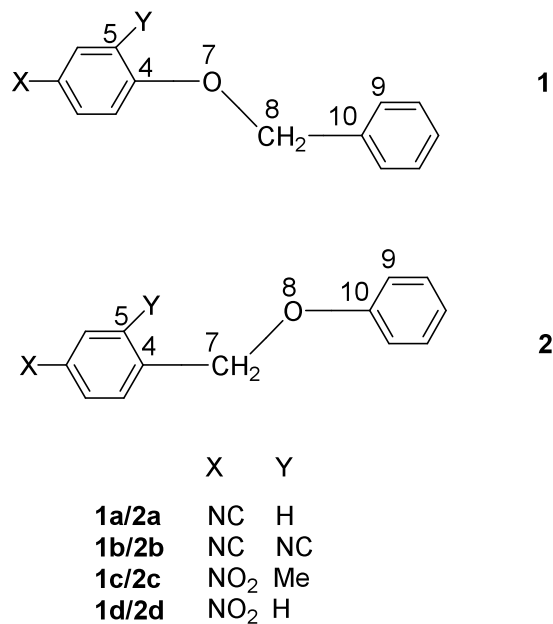
4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

de no considerar en els nostres càlculs el solvent justificarien, en part, la diferència de valors.

Ara bé, la comparació entre la teoria i l'experiment és qualitativament força bona quan comparem les diferències de barrera d'energia lliure de Gibbs entre els dos isòmers ($\Delta\Delta G^\ddagger$): 2,8 kcal/mol en l'experiment i 1,2 kcal/mol obtinguda en els càlculs teòrics (assumint que ΔG^\ddagger per a la fragmentació **2a** és zero). A més a més, això indica que qualsevol error sistemàtic en la metodologia teòrica ha estat anul·lat si comparem dues estructures molt similars (isòmers). El fet de tenir valors similars de $\Delta\Delta G^\ddagger$ ens indica que, en aquest cas particular, les diferències observades entre els dos modes de fragmentació es deuen, bàsicament a diferències electròniques dels radicals anions.

4.1.3. Influència dels grups electroatracients en els processos de fragmentació aniomesolítica de radicals anions d'èters benzil fenil substituïts

Un cop analitzats la parella d'isòmers **1a/2a**, hem pretès estendre aquest estudi a tres parelles d'isòmers més (homolític/heterolític), que presenten diferents grups adjunts als anells benzílics o fenílics. El propòsit és veure quins són els principals factors que determinen les velocitats relatives d'aquestes fragmentacions aniomesolítiques i veure si el principi de regioconservació de espín és extrapolable a més casos. Concretament, hem comparat (veure Esquema 24) la fragmentació homolítica dels radicals anions de 4-cianofenil benzil èter (**1a**), 2,4-dicianofenil benzil èter (**1b**), 2-metil-4-nitrofenil benzil èter (**1c**), i 4-nitrofenil benzil èter (**1d**), amb la corresponent fragmentació heterolítica de les espècies radicals anions de 4-cianobenzil fenil èter (**2a**), 2,4-dicianobenzil fenil èter (**2b**), 2-metil-4-nitrobenzil fenil èter (**2c**), i el 4-nitrobenzil fenil èter (**2d**). Com es pot deduir, a mesura que baixem al llarg d'aquesta sèrie (de **a** cap a **d**) la força electroatracient del grup estudiat és més gran.



Esquema 24

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

Primerament presentarem els resultats corresponents a la fragmentació homolítica de l'enllaç èter C-O dels radicals anions **1a-1d**, i després centrarem el nostre estudi en la fragmentació heterolítica dels radicals anions **2a-2d**, analitzant les diferències més rellevants en els dos tipus de trencament.

4.1.3.1. Fragmentació mesolítica homolítica de 1a-1d

Seguint el procediment que hem fet servir per a la recerca de punts estacionaris en els isòmers **1a**, **1e** i **2a**, hem localitzat per a cada radical anió de la sèrie **1a-1d** diferents punts estacionaris corresponents a les superfícies d'energia potencial. Els principals paràmetres geomètrics (la distància de trencament C-O i els tres angles díedres que indiquen l'orientació dels dos anells aromàtics), i els valors de l'energia potencial relativa (sense l'energia de punt zero) i l'energia lliure de Gibbs, són presentats en la Taula 15. Els paràmetres geomètrics corresponents a les molècules neutres són també inclosos i ens serviran per a la comparació que passarem a explicar.

Taula 15. Principals paràmetres geomètrics dels diferents punts estacionaris localitzats per a la fragmentació mesolítica de l'enllaç C-O dels radicals anions **1a-1d** amb les corresponents energies potencials i energies lliure de Gibbs. Les estructures neutres també són incloses.

1a	O ₇ C ₈ ^a	C ₅ C ₄ O ₇ C ₈ ^b	C ₄ O ₇ C ₈ C ₁₀ ^b	O ₇ C ₈ C ₁₀ C ₉ ^b	ΔV ^c	ΔG ^o ^c
Espècie Neutre	1,460	180,0	180,0	0,0	-	-
Reactiu	1,441	180,0	180,0	0,0	0	0
Mínim	1,446	177,3	-78,5	12,9	1,50	1,03
TS	1,481	129,5	-64,6	-40,5	2,41	1,21
Complex	3,233	1,1	180,7	0,0	-29,1	-33,4
Productes	∞	-	-	-	-21,7	-34,3
1b						
Espècie Neutre	1,464	180,0	180,0	0,0	-	-
Reactiu	1,440	180,0	180,0	0,0	0	0
Mínim 1	1,445	-171,9	-82,1	-17,1	1,66	1,40
Mínim 2	1,454	138,8	-70,1	-33,4	2,62	1,86
TS	1,547	82,2	-8,73	-103,2	4,58	4,55
Complex	3,382	-179,7	179,7	0,0	-24,7	-28,4
Productes	∞	-	-	-	-18,2	-31,4
1c						
Espècie Neutre	1,462	180,0	180,0	0,0	-	-
Reactiu	1,441	180,0	180,0	0,0	0	0
Mínim 1	1,459	98,7	177,3	171,5	0,33	-0,42
Mínim 2	1,484	118,3	-77,8	83,9	1,22	0,78
TS	1,901	106,4	-79,4	89,5	9,94	7,76
Complex	3,303	-179,9	-179,2	0,02	-6,43	-12,2
Productes	∞	-	-	-	0,84	-14,6
1d						
Espècie Neutre	1,463	180,0	180,0	0,0	-	-
Reactiu	1,441	180,0	180,0	0,0	0	0
Mínim 1	1,460	82,8	-177,8	8,0	0,28	-0,73
Mínim 2	1,485	110,7	-78,7	-90,4	1,23	0,88
TS	1,921	97,3	-78,8	-86,5	10,4	7,98
Complex	3,295	-0,3	179,9	0,0	-5,29	-9,28
Productes	∞	-	-	-	0,82	-12,8

^a Distàncies d'enllaç en Å. ^b Angles díedres en graus. ^c En kcal/mol.

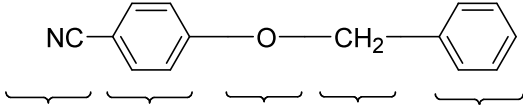
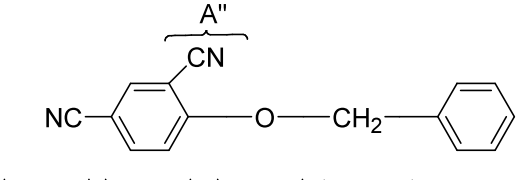
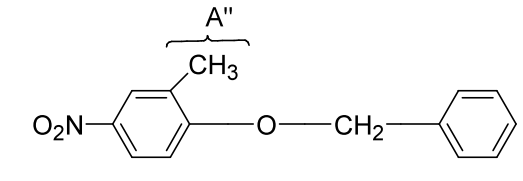
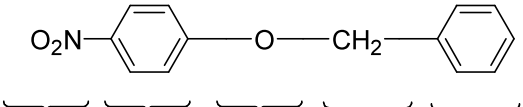
Els dos anells aromàtics de les espècies neutres dels radicals anions **1a-1d** es mantenen en el pla molecular. Una vegada l'electró és atrapat, diversos mínims existeixen amb distàncies C-O properes al valor de l'estructura neutre. En cada cas (**1a-1d**), l'estructura més estable en termes d'energia potencial (*reactiu*) és aquella que manté la

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

geometria plana i la distància C-O més curta. Els altres mínims, inclosos a la Taula 15, tenen distàncies de trencament C-O més llargues, i els seus anells aromàtics es desplacen fora del pla molecular. És a dir, aquests altres mínims són conformacions de més alta energia del corresponent reactiu radical anió, i no es tindran en compte perquè el camí de reacció calculat (MEP) va directament des del radical anió fins la corresponent estructura d'estat de transició (TS). Remarcar, per tant, que les barreres d'energia seran calculades a partir dels reactius radicals anions.

Les càrregues atòmiques netes i la distribució d'espín pels reactius i estats de transició dels radicals anions **1a-1d** són mostrades en la Taula 16. La transferència d'un electró es focalitza, principalment, en el sistema π del radical anió, concretament a l'orbital molecular π que alhora prové de l'orbital molecular π^* de l'espècie neutre. En **1a**, com ja hem comentat en l'estudi anterior, l'electró extra està principalment distribuït al llarg de l'anell fenílic, en el grup electroatraient, i en l'anell benzílic. En canvi en **1b**, la presència de dos grups ciano en el mateix anell localitza l'electró desaparellat en l'anell fenílic, amb una participació dels dos grups ciano. Degut al seu alt caràcter electroatraient, el grup nitro acapara la major part de l'electró transferit en **1c** i **1d**, tot i que part de l'electró es manté encara en l'anell fenílic.

Taula 16: Càrrega neta NPA i distribució d'espín electrònic dels reactius radicals anions **1a-d** i els corresponents estats de transició (en unitats atòmiques, u.a.).

1a						
	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	
Reactiu (càrrega)	-0,238	-0,270	-0,554	0,295	-0,235	
TS (càrrega)	-0,232	-0,264	-0,577	0,302	-0,228	
Reactiu (espín)	0,183	0,583	0,013	0,000	0,224	
TS (espín)	0,169	0,592	0,012	0,031	0,201	
1b						
	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>A''</u>
Reactiu (càrrega)	-0,136	-0,379	-0,545	0,314	-0,066	-0,188
TS (càrrega)	-0,149	-0,287	-0,586	0,298	-0,107	-0,169
Reactiu (espín)	0,048	0,745	0,014	0,014	0,025	0,153
TS (espín)	0,074	0,658	-0,001	0,054	0,090	0,124
1c						
	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>A''</u>
Reactiu (càrrega)	-0,921	0,187	-0,561	0,324	-0,054	0,025
TS (càrrega)	-0,683	0,271	-0,613	0,191	-0,197	0,032
Reactiu (espín)	0,730	0,247	0,014	0,004	0,006	-0,001
TS (espín)	0,368	0,135	-0,022	0,296	0,221	0,001
1d						
	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	
Reactiu (càrrega)	-0,919	0,209	-0,560	0,323	-0,053	
TS (càrrega)	-0,685	0,297	-0,613	0,186	-0,185	
Reactiu (espín)	0,728	0,249	0,014	0,004	0,005	
TS (espín)	0,372	0,134	-0,030	0,310	0,213	

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

En tots els casos, els reactius radicals anions presenten l'enllaç C-O lleugerament més curt (entorn els 0,02 Å) en comparació amb les corresponents espècies neutres (Taula 15). L'àtom d'oxigen, el qual està directament adjunt a l'anell fenílic, suporta un excés d'espín alfa, el qual no és negligible (0,013-0,014 u.a.), pels diferents reactius. Aquest fet, permet poblar l'orbital σ de l'enllaç C-O i enfortir l'enllaç.

Una transferència electrònica intramolecular cap a l'orbital molecular σ^* de l'enllaç C-O és necessària per produir la dissociació de l'enllaç. No obstant, per raons de simetria, no hi ha cap acoblament $\pi-\sigma^*$ en la geometria plana. Els estats π i σ^* s'acoblen quan es produeix un trencament de la simetria, i és així quan es pot produir la transferència electrònica intramolecular. En el cas present, el moviment de trencament de la simetria consisteix en el gir dels dos anells aromàtics. L'allargament de l'enllaç de trencament és degut a fluctuacions tèrmiques aleatòries des del *reactiu* radical anió fins a l'estructura de estat de transició (TS), la qual és assolida quan un significant excés d'espín alfa (0,031-0,310 u.a.) es localitza en l'àtom de carboni de l'enllaç C-O d'interès (veure Taula 16). Aquesta distribució d'espín indica que hi ha una certa població electrònica en l'orbital molecular σ^*_{C-O} . Com es mostra en la Taula 15, les diferents estructures d'estat de transició tenen els dos anells aromàtics girats per tal de fer possible l'acoblament electrònic $\pi-\sigma^*$. El vector de transició consisteix principalment en la variació de la distància de l'enllaç de trencament més algunes components associades al balanceig dels tres angles díedres descrits.

La migració de la densitat electrònica, des de la regió π en la part fenílica de la molècula cap a la regió σ^* de l'enllaç C-O (on la contribució principal recau sobre l'àtom de carboni), és més difícil a mesura que augmenta la força electroatraient dels substituents adjunts a l'anell fenílic. Això queda de manifest en la Taula 15, on al passar de **1a** a **1d**, la distància C-O que presenta l'estat de transició va de 1,481 Å (**1a**) a 1,921 Å (**1d**). El mateix succeeix amb les barreres d'energia potencial (de 2,41 kcal/mol a 10,4 kcal/mol) i per les barreres d'energia lliure d'activació (de 1,21 kcal/mol a 7,98 kcal/mol), les quals s'incrementen a mesura que augmenta la força electroatraient del grup adjunt a l'anell fenílic. Com es pot observar, un grup nitro té una major influència que dos grups ciano, tot i que la presència d'un grup metil facilita la migració de la densitat electrònica cap a la regió σ^*_{C-O} .

Les barreres d'energia lliure d'activació obtingudes són més baixes que les corresponents barreres d'energia potencial. Aquest fet es deu a una favorable contribució del terme entròpic en el procés de fragmentació. La contribució del terme entròpic es fa més evident quan tenim estats de transició més propers a productes (**1c** i **1d**), amb una major distància de trencament.

Cada estructura d'estat de transició dissocia cap a una estructura en forma de complex, on l'enllaç C-O està ja trencat amb distàncies més llargues de 3,2 Å. Aquests complexos estan compostats per dos fragments: un anió fenolat substituït amb una situació electrònica de capa tancada on pràcticament tenim una càrrega neta negativa, i un radical benzil neutre que conté pràcticament un electró α desaparellat.

Totes les reaccions de fragmentació són exergòniques, tot i que a mesura que baixem al llarg de la sèrie, la termodinàmica de la reacció es veu desafavorida. Al llarg del camí de reacció, en passar de reactius a productes, la càrrega localitzada sobre els grups electroatracants i el propi anell fenílic es desplaça cap a l'àtom d'oxigen que constitueix l'enllaç èter. Aquesta canvi és molt més difícil en augmentar el caràcter electroatracant dels substituents.

4.1.3.2. Fragmentació mesolítica heterolítica de 2a-2d

A continuació passarem a explicar la fragmentació mesolítica heterolítica pels radicals anions **2a** – **2d**, tot comparant-los amb els ja estudiats (**1a** – **1d**). Les taules 17 i 18 agrupen els principals resultats obtinguts referents als paràmetres geomètrics, energies, i distribucions de càrrega i d'espín pels diferents punts estacionaris localitzats.

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

Taula 17. Principals paràmetres geomètrics dels diferents punts estacionaris localitzats per a la fragmentació mesolítica de l'enllaç C-O dels radicals anions **2a-2d** amb les corresponents energies potencials i energies lliure de Gibbs. Les estructures neutres també són incloses.

2a	C ₇ O ₈ ^a	C ₅ C ₄ C ₇ O ₈ ^b	C ₄ C ₇ O ₈ C ₁₀ ^b	C ₇ O ₈ C ₁₀ C ₉ ^b	ΔV ^c	ΔG ^{o c}
Espècie Neutre	1,451	0,0	180,0	180,0	-	-
TS	1,468	0,0	180,0	180,0	0	0
Complex	2,642	89,0	175,4	89,8	-13,1	-16,0
Productes	∞	-	-	-	-0,6	-13,8
2b						
Espècie Neutre	1,438	0,0	180,0	180,0	-	-
TS	1,456	0,0	180,0	180,0	0	0
Complex	3,042	180,0	179,5	0,9	-13,8	-17,9
Productes	∞	-	-	-	10,3	-3,61
2c						
Espècie Neutre	1,467	-71,81	179,5	179,7	-	-
Reactiu	1,512	80,5	-179,5	179,2	0	0
Mínim	1,538	104,7	-63,4	74,9	2,54	2,33
TS	2,847	113,7	-30,2	-91,4	12,3	7,15
Complex	3,040	180,0	179,9	0,2	10,6	5,79
Productes	∞	-	-	-	32,1	17,3
2d						
Espècie Neutre	1,450	0,0	180,0	180,0	-	-
Reactiu	1,509	114,2	177,6	-178,0	0	0
Mínim	1,532	105,9	-67,6	73,9	1,55	1,15
TS	2,817	124,5	-65,2	94,0	13,1	8,02
Complex	3,036	-0,2	177,8	-177,4	11,1	6,41
Productes	∞	-	-	-	33,3	19,2

^a Distàncies d'enllaç en Å. ^b Angles díedres en graus. ^c En kcal/mol.

Els dos anells aromàtics de l'espècie neutre corresponents als reactius radicals anions **2a – 2d** estan en el mateix pla molecular, excepte en el cas de l'anell benzílic de **2c**, on hi ha una certa rotació de l'enllaç C₄C₇ per tal d'evitar impediments estèrics entre el grup metil i el grup metilènic (veure Taula 17). Contràriament al que succeeix en el cas homolític, en el moment que l'electró és capturat, cap punt estacionari localitzat presenta una distància de l'enllaç èter C-O més curta que la molècula neutre corresponent.

En l'exploració de la superfície d'energia potencial pels radicals anions **2a** (analitzada anteriorment) i **2b**, obtenim un situació on el punt d'inici del camí de reacció és una estructura d'estat de transició de geometria planar, que condueix directament cap a la dissociació. El vector de transició associat és una barreja entre el moviment de balanceig dels angles díedres que trenquen la planaritat de la molècula, però que no conté cap contribució corresponent a l'elongació de l'enllaç alquil èter C-O. En resum, per a **2a** i **2b**,

tenim una situació de transferència electrònica dissociativa concertada.

En el cas dels radicals anions **2c** i **2d**, la situació és diferent. Partint de les geometries localitzades per a les espècies neutres, hem localitzat un punt estacionari per a cada una d'aquestes espècies. L'anàlisi dels valors propis de les matrius Hessianes per a les estructures localitzades confirmen que són mínims en la superfície d'energia potencial. Aquestes estructures considerades reactius en el camí de reacció de fragmentació, no són planes, molt probablement degut a la pèrdua de conjugació entre el sistema π que suporta la major part de l'electró extra i l'àtom d'oxigen, a diferència del que succeeix en la conjugació present en els radicals anions reactius de **1**.

Les càrregues netes atòmiques i les distribucions d'espín pels reactius i TS dels radicals anions de **2a** – **2d** són presentades en la Taula 18. Tal com succeeix en els reactius radicals anions de **1**, l'electró extra es concentra majoritàriament en el sistema π . En **2a** i **2b** resideix principalment en l'anell benzílic, amb una certa participació en el grup ciano adjunt. El grup nitro acumula la major part de l'electró en els reactius **2c** i **2d**, encara que part de l'electró està present en l'anell benzílic.

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

Taula 18: Càrrega neta NPA i distribució d'espín electrònic dels reactius radicals anions **2a-d** i dels corresponents estats de transició (en unitats atòmiques, u.a.).

2a						
	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	
TS (càrrega)	-0,236	-0,576	0,299	-0,544	0,062	
TS (espín)	0,183	0,650	0,043	-0,001	0,125	
2b						
	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>A''</u>
TS (càrrega)	-0,184	-0,622	0,300	-0,524	0,171	-0,141
TS (espín)	0,128	0,743	0,025	0,000	0,015	0,088
2c						
	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>A''</u>
Reactiu (càrrega)	-0,871	-0,055	0,296	-0,539	0,156	0,014
TS (càrrega)	-0,559	0,048	0,146	-0,699	0,034	0,030
Reactiu (espín)	0,676	0,294	0,010	0,017	0,003	0,001
TS (espín)	0,153	0,192	0,326	0,189	0,136	0,004
2d						
	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	
Reactiu (càrrega)	-0,870	-0,044	0,296	-0,537	0,155	
TS (càrrega)	-0,561	0,076	0,142	-0,691	0,034	
Reactiu (espín)	0,675	0,296	0,010	0,016	0,003	
TS (espín)	0,159	0,187	0,326	0,201	0,127	

S'ha de remarcar que en els reactius radicals anions **2**, l'anell benzílic reté clarament més càrrega negativa que l'anell fenílic en els radicals anions **1** (on l'anell fenílic està adjunt a l'oxigen que configura l'enllaç èter).

Contràriament al cas dels reactius radicals anions de **1**, els TS **2a** i **2b** i els reactius radicals anions **2c** i **2d** presenten distàncies de l'enllaç èter C-O més llargues (0,0 – 0,06 Å) que les corresponents per a les espècies neutres. Tal i com s'ha explicat anteriorment, això és degut a que l'àtom de l'enllaç èter, que està directament unit a l'anell benzílic i que suporta l'electró extra, és l'àtom de carboni. Aquest àtom presenta un excés d'espín alfa (0,010 – 0,043 u.a.) en els punts estacionaris comentats. Això indica que l'electró extra contribueix a poblar l'orbital molecular σ^*_{C-O} , fet que debilita l'enllaç i l'allarga.

Degut al dèbil caràcter electrotraient dels grups cianos, l'electró extra ja pobla directament l'orbital molecular σ^*_{C-O} amb una contribució que no és negligible (l'excés d'espín α en l'àtom de carboni és de 0,043 o 0,025 u.a. en els radicals anions (TS) **2a** i **2b**, respectivament) amb distàncies C-O curtes. Per tant, amb moviments que permetin acoblar el sistema π i el sistema σ^* és suficient per tal d'iniciar el procés de fragmentació. Els radicals anions **2a** i **2b** són mínims al llarg de la direcció d'allargament de l'enllaç C-O, però màxims al llarg de la direcció de balanceig dels dos anells que els fa sortir de la planaritat. En el moment que es produeix un desplaçament d'uns pocs graus en aquesta última direcció i es deixa relaxar el sistema, l'enllaç C-O trenca cap el corresponent complex. En d'altres paraules, la transferència electrònica intermolecular és dissociativa pels trencaments heterolítics de **2a** i **2b**. En canvi, pels trencaments homolítics de **1a** – **1d**, i els trencaments heterolítics de **2c** i **2d**, només la transferència electrònica intramolecular és dissociativa.

Tal i com es pot veure en la taula 17, les estructures d'estat de transició per **2a** i **2b** apareixen a valors de la distància C-O de 1,468 i 1,456 Å, respectivament, i sense barrera d'energia. Contràriament, la presència d'un grup nitro en **2c** i **2d** retarda l'aparició del corresponent estat de transició (distàncies C-O de 2,847 i 2,817 Å, respectivament), amb altes barreres d'energia potencial (12,3 i 13,1 kcal/mol, respectivament) i amb barreres energia lliure (7,15 i 8,02 kcal/mol, respectivament) lleugerament atenuades per l'efecte entròpic. Els vectors de transició d'aquestes dues últimes estructures d'estat de transició, on tenim clarament els dos anells (fenílic i benzílic) girats, es caracteritzen per tenir una barreja entre una component associada a l'elongació de l'enllaç C-O i un moviment de balanceig relacionat amb els 3 angles díedres d'interès. En ambdós casos l'excés d'espín α

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

en l'àtom de carboni de l'enllaç C-O és el mateix, sent aquest de 0,326 u.a.

És de remarcar, que en termes de barrera d'energia potencial, les fragmentacions heterolítiques són més ràpides que les corresponents homolítiques per als casos **a** i **b**, però més lentes per a **c** i **d**. La contribució entròpica fa comparable les barreres d'energia lliure per a **c** i **d**. Cada estructura d'estat de transició dissocia cap a complex, on l'enllaç C-O ja està trencat (més llarg que 2,6 Å). Aquest complex està format per dos fragments: un radical benzil substituït que encara conserva part de la càrrega negativa original i que conté la major part de l'electró de l'electró α desaparellat, i una anió fenolat que conté la major part de la càrrega negativa i presenta un cert caràcter radicalari. Des d'aquests complexos fins a productes és necessari un important cost en termes d'energia potencial (des de 12,5 fins a 24,1 kcal/mol) i en termes d'energia lliure (de 2,2 a 14,3 kcal/mol). Els trencaments dels radicals de **2a** i **2b** són exergònics, a diferència de les fragmentacions de **2c** i **2d** que esdevenen endergòniques. Com ja s'ha comentat abans, aquest últim fet es produeix com a conseqüència de la dificultat de transferir un electró extra des de la meitat que conté un grup fortament electroatrant cap a l'altra meitat. Com és d'esperar, les fragmentacions homolítiques, on la càrrega neta negativa roman en la meitat que conté els grups electroatnants, són termodinàmicament més favorables respecte les corresponents heterolítiques.

4.1.3.3. Influència de les funcions d'ona en el mètode de càlcul

Amb l'objectiu d'analitzar l'influència de les funcions de polarització en aquest sistema estudiat, hem realitzat un conjunt de càlculs puntuals amb un nivell B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31+G i hem recalculat les barreres d'energia potencial de les diferents fragmentacions. Les noves barreres són molt properes (veure Taula 19) a les ja trobades amb l'anterior nivell de càlcul (B3LYP/6-31+G//B3LYP/6-31+G). Aquest fet, ens dona entendre que l'influència de les funcions de base de polarització no són determinants per a la descripció d'aquests sistemes.

Taula 19. Valors de barreres d'energia potencial calculats amb les bases B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31+G per a les diferents espècies **1a-d** i **2a-d**.

Reacció	ΔV^a	Reacció	ΔV^a
1a	3,30	2a	0
1b	6,77	2b	0
1c	10,6	2c	11,5
1d	10,9	2d	12,8

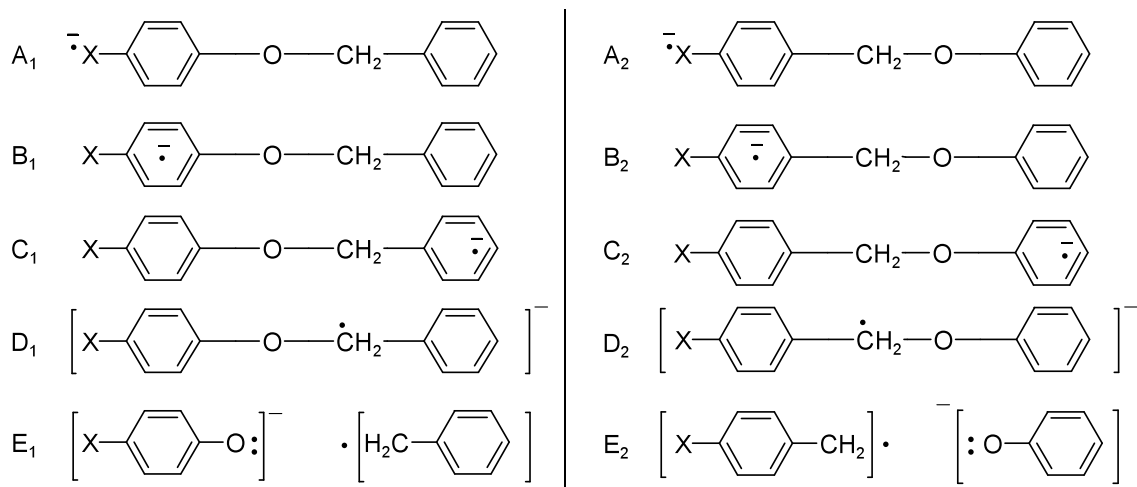
^aEn kcal/mol

4.1.3.4. Configuracions electròniques d'Enllaç de València

En aquest apartat, raonarem de manera qualitativa en termes de configuracions electròniques d'enllaç de valència les fragmentacions aniomesolítiques per a les diferents espècies presentades. Per tal de simplificar l'explicació, compararem el trencament dels radicals anions de **a** (presenta un grup ciano) i de **d** (presenta el grup nitro), els quals són els dos extrems de la sèrie estudiada. El raonament que farem consisteix en pensar que les configuracions rellevants en cada regió de la superfície d'energia potencial depenen principalment de la capacitat electroatracent dels substituents, tot i que el pes relatiu de cada configuració canvia del cas homolític a l'heterolític. En la Taula 20 hem llistat les diferents configuracions que necessitem per a dur a terme aquesta discussió. Els subíndexs 1 i 2 fan referència a la fragmentació homolítica i heterolítica respectivament.

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

Taula 20. Configuracions electròniques rellevants pel trencament dels radicals anions **a – d** sent X els substituents electroatracients (-CN o -NO₂). El subíndex 1 correspon a una fragmentació mesolítica homolítica i el subíndex 2 a una fragmentació mesolítica heterolítica.



La combinació adequada d'aquestes configuracions ha d'explicar les càrregues netes atòmiques i les distribucions d'espín calculades i mostrades en les Taules 16 i 18. Les configuracions A₁, B₁ i C₁ corresponen a tenir l'electró localitzat en els substituents electroatracients (X= -CN o -NO₂), en el grup fenil, i el grup benzil respectivament. El radical anió **1a** és descrit per una barreja d'aquestes tres configuracions, on B₁ contribueix amb el pes més important (excés d'espín alfa de 0,583 u.a. en el grup fenílic). L'estat de transició per a **1a** inclou D₁, a més de les tres configuracions citades, on B₁ continua sent la configuració dominant (excés d'espín alfa de 0,592 u.a. en el grup fenílic). D₁ és el resultat d'una transferència electrònica intramolecular entre el sistema π i l'orbital molecular σ* corresponent a l'enllaç èter. La petita contribució de D₁ produeix un excés d'espín α en l'àtom de carboni de 0,031 u.a. En la configuració E₁ l'enllaç C-O està ja trencat, la càrrega negativa està en l'anió cianofenolat (principalment en l'àtom d'oxigen), i l'electró desaparellat es troba en el radical benzil (principalment en l'àtom de carboni). A més a més, els productes de la fragmentació homolítica de l'espècie **1a** són definits per la configuració E₁. Les configuracions que tenen els subíndexs 2 són anàlogues a les que s'han descrit anteriorment per al trencament homolític, però en aquest cas per a l'heterolític. L'espècie radical anió de partida de **2a** (estat de transició) presenta les configuracions A₂, B₂, C₂ i D₂,

sent la configuració B_2 la dominant (excés de densitat d'espín de 0,650 i 0,043 u.a. en l'anell benzílic i en l'àtom de carboni respectivament). La petita contribució de D_2 és el fet distintiu però significatiu en l'estructura de l'estat de transició heterolític, de la mateixa manera que passava per l'estructura d'estat de transició de l'homolític (D_1). La cinètica, en aquest cas, depèn de la configuració electrònica de les configuracions D , és a dir, en el cost de poder poblar l'orbital molecular σ^*_{C-O} . Com més llunyà estigui el grup ciano de l'enllaç on s'ha de produir la migració, més alta serà la barrera d'energia potencial per assolir el trencament. Com a conseqüència, D_2 és més baixa que D_1 , i explica perquè la fragmentació heterolítica de **2a** és més ràpida que la fragmentació de **1a**. Per altra banda, E_2 és la configuració dels productes de la fragmentació heterolítica de **2a**. Per tant, la termodinàmica de trencament dels compostos cianosubstituïts **a** depenen de les configuracions E . Aquestes configuracions E no tenen res a veure a les configuracions D que determinen la cinètica. A causa de l'efecte estabilitzador del grup ciano en els productes, el qual és clarament més gran en l'anió cianofenolat que en el radical benzil, E_1 haurà de tenir una energia més baixa que E_2 , fet que explica perquè la fragmentació homolítica és la termodinàmicament afavorida.

El comportament pels radicals anions **d** és molt diferent. El radical anió **1d** és descrit per les configuracions A_1 i B_1 , sobretot per la primera on tenim un excés d'espín alfa de 0,728 u.a. sobre el grup nitro. L'estructura d'estat de transició inclou importants contribucions de A_1 i E_1 (excés d'espín alfa de 0,372 u.a. i 0,310 u.a. en el grup nitro i en l'àtom de carboni de l'enllaç de trencament, respectivament) i una certa participació de B_1 . Els corresponents productes són descrits per la configuració E_1 . En canvi, el radical anió **2d** és descrit per les configuracions A_2 (clarament dominant: amb un excés d'espín alfa en el grup nitro de 0,675) i B_2 . L'estructura d'estat de transició inclou contribucions de A_2 , B_2 , i principalment E_2 (on tenim un excés de 0,326 u.a. en l'àtom de carboni de l'enllaç C-O). La contribució de E_2 (o E_1) és un fet característic i rellevant en les estructures d'estat de transició pel que fa al trencament heterolític (homolític) dels radicals anions nitrosubstituïts **d**. La cinètica en aquests casos depèn de les configuracions E . Per altra banda, E_2 és la configuració de productes de la fragmentació heterolítica de **2d**. Llavors, tan la cinètica

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

com la termodinàmica de la fragmentació dels compostos nitrosubstituïts **d** depenen de les configuracions E. Degut al fort caràcter electroattractiu del grup nitro, E_1 és més baix que E_2 , i això explica perquè la fragmentació homolítica dels radicals anions **d** és més favorable que l'heterolítica en termes d'energia potencial tan cinèticament com termodinàmicament. Els compostos **b** i **c** cauen entremig de **a** i **d** al llarg de la sèrie **a-d**, sent el comportament de **b** molt proper a **a** i el comportament de **c** proper a **d**.

4.1.4. Comparació teóricoexperimental pels èters de nitro benzil fenil i èters nitro fenil benzil

Arribats aquest punt, el nostre estudi sembla contradir el que s'observa experimentalment (veure apartat de la introducció 1.4.3.3.2.), doncs en el nostre cas la fragmentació homolítica pels radicals anions **d** és més ràpida que la corresponent heterolítica. No obstant, aquesta predicció és en termes d'energia potencial. Analitzant les estructures d'estat de transició pel trencament de **1d** i **2d**, aquestes tenen distàncies C-O de 1,921 Å i 2,817 Å respectivament (veure Taula 15 i 17). Llavors, tal i com s'ha comentat més amunt, la contribució entròpica juga un paper important i en el nostre cas afavoreix l'estructura d'estat de transició on tenim distàncies C-O grans. Aquest fet fa que les barreres d'energia lliure per a la fragmentació homolítica i heterolítica siguin comparables, 7,98 i 8,02 kcal/mol respectivament.

Per altra banda, tots els resultats teòrics presentats corresponen a càlculs realitzats en fase gas. És d'esperar que la fragmentació heterolítica esdevingui més ràpida en un solvent polar. Aquesta suposició és raonable si pensem que la velocitat de fragmentació pels radicals anions **d** depèn de les configuracions corresponents als productes E_1 i E_2 .

Els nostres resultats teòrics suggereixen que la fragmentació heterolítica del radical anió **2d** és experimentalment més ràpida que la fragmentació homolítica de **1d** per raons no purament electròniques sinó degudes a l'efecte polar del solvent. Tot i així, els valors obtinguts teòricament no ens permeten justificar la diferència cinètica significativa, observada experimentalment, en la fragmentació entre aquestes dues espècies isomèriques. És a dir, analitzant els resultats teòrics obtinguts fins al moment, no podem explicar els fets experimentals publicats per Maslak i col·laboradors.

Però, com ja hem fet referència en la introducció del present treball, paral·lelament a l'estudi teòric portat a terme pel nostre grup d'investigació, el grup d'electroquímica de la Dra. Gallardo ha realitzat un conjunt d'experiments amb els mateixos productes utilitzats en el seu moment per Maslak i col·laboradors (**1d** i **2d**), els resultats dels quals suggereixen que la fragmentació de **2d** es produeix via la transferència de dos electrons. Per tal de justificar el mecanisme proposat per la Dra. Iluminada i col·laboradors per a la

fragmentació de l'espècie **2d**, hem realitzat un estudi teòric estudiant quin és el comportament del dianió de **2d**.

4.1.4.1. Estudi teòric del comportament de l'espècie dianiònica de 2d

El comportament del dianió de l'espècie **2d**, pot ser molt diferent en funció de quin estat electrònic és el més estable per aquesta espècie una vegada s'ha generat. A priori, podríem pensar en dues situacions electrònicament diferents: la generació d'un singlet o la generació d'un triplet. Inclús dins la possibilitat del singlet podem pensar en un singlet de capa tancada o bé de capa oberta. Aquestes situacions s'han plantejat com a possibles alhora de realitzar els diferents càlculs electrònics.

Per al seu estudi s'ha començat per emprar la mateixa base que hem utilitzat pels estudis anteriors, 6-31+G, doncs aquesta ha sigut satisfactòria per a l'estudi fet fins el moment. Ara bé, els resultats inicials obtinguts en aquest nou estudi, ens han fet replantejar l'elecció d'una nova base molt més gran. La base anteriorment emprada, 6-31+G, presenta clarament mancances per descriure l'incorporació d'un segon electró. Mancances que es veuen traduïdes en molts casos en la impossibilitat per convergir la funció d'ona en el primer pas d'optimització. En els casos que s'ha pogut localitzar alguna estructura amb la base 6-31+G, electrònicament obtenim resultats anòmals amb densitats de càrrega incongruents en la majoria dels àtoms. És per això que en vista de la poca qualitat i fiabilitat dels resultats ens hem vist obligats a augmentar el nombre de funcions de base, i utilitzar la base 6-31++G(d,p) per als estudis descrits a continuació.

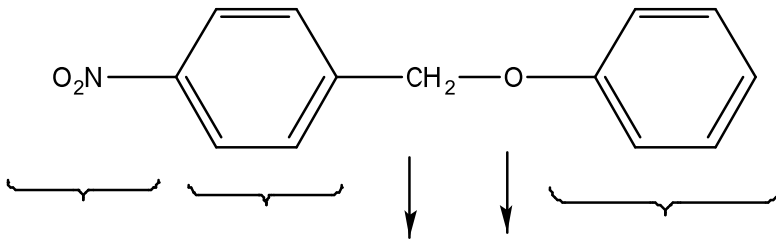
En un primer moment s'ha procedit a fer l'estudi de la fragmentació del dianió de **2d** en fase gas, tal i com s'ha anat fent al llarg d'aquest treball amb la fragmentació dels radicals anions **a-d**. Com s'explicarà més endavant, els resultats obtinguts ens han obligat a fer un canvi d'estratègia i s'ha procedit a fer un estudi del comportament del dianió en fase condensada utilitzant el mètode C-PCM i utilitzant acetonitril com a solvent, el qual presenta una constant dielèctrica ($\epsilon = 36,7$) similar a la dimetilformamida ($\epsilon = 37,0$) que és pròpiament el solvent utilitzat en la realització dels experiments electroquímics portats a terme pel grup de la Dra. Gallardo.

Fase Gas

La dificultat ja presentada en la cerca de punts estacionaris pels diferents radicals anions de la sèrie **a-d**, ens ha fet plantejar d'entrada la situació menys costosa electrònicament per al dianió **2d**. És per això que hem començat l'estudi pel singlet a capa tancada utilitzant el formalisme RB3LYP. Una vegada obtingut, s'ha procedit a la cerca del singlet a capa oberta i triplet partint de la funció d'ona convergida que hem obtingut pel singlet a capa tancada. En aquest punt del treball, voldria fer esment del grau de dificultat alhora de treballar amb aquest nou sistema dianiònic. El número de funcions de base s'incrementa de manera significativa respecte els altres sistemes ja estudiats, i la possibilitat de creuaments electrònics, fa que tinguem que conservar en tot moment la funció d'ona en cada cicle SCF i per a cada pas d'optimització realitzat.

Geomètricament parlant, per a la cerca de punts estacionaris del dianió de **2d** s'ha partit de la geometria ja localitzada, anteriorment, del radical anió *reactiu* de **2d**. Aquesta mateixa geometria de partida s'ha utilitzat per a localització dels diferents estats electrònics del dianió que pretenem trobar. Tenint en compte aquestes consideracions, hem trobat una estructura molt similar geomètricament per a cadascun dels estats electrònics del dianió, i molt similar respecte el radical anió reactiu. Les estructures localitzades s'han caracteritzat analitzant analíticament la matriu derivades segones, confirmant que són mínims en la superfície d'energia potencial.

En la Taula 21 exposem els resultats corresponents a les càrregues netes per a l'estructura del dianió en funció de l'estat electrònic. En el cas de l'espècie neutre i el radical anió reactiu de **2d**, s'han recalculat les càrregues netes amb el nou nivell de càlcul 6-31++G(d,p)//6-31++G(d,p) per tal de fer una comparació més acurada. D'aquesta manera podem observar les diferències electròniques a mesura que anem transferint els successius electrons.

Taula 21. Càrrega neta NPA (u.a.) per a l'espècie neutre, radical anió i dianió (singlet i triplet) per a **2d**.


<u>CÀRREGA</u>	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Espècie Neutre	-0,273	0,238	0,343	-0,545	0,237
Radical Anió Reactiu	-0,849	-0,071	0,308	-0,549	0,161
Dianió Singlet Reactiu (capa oberta)	-0,861	-0,100	0,292	-0,552	-0,779
Dianió Triplet Reactiu	-0,862	-0,099	0,291	-0,552	-0,778

El fet més a destacar, és que analitzant el dianió singlet a capa oberta i el triplet, hem vist que són degenerats en energia, presentant una distribució de càrregues equivalent en els dos estats. Comparant-los amb el singlet a capa tancada, aquest últim té una energia molt més gran (més de 30kcal/mol) que els anteriors i hem desestimat el seu estudi.

Prenent com exemple el singlet de capa oberta, i analitzant els orbitals canònics HOMO (Figura 26) per a alfa i per a beta, hem observat com l'orbital alfa està localitzat bàsicament en la regió fenílica, mentre que l'orbital beta en la regió nitrobenzíllica. És a dir, que tenim els dos electrons situats en una regió diferent de la molècula. L'interacció entre ells deu ser més aviat feble, i per tant, tenir els espins diferents o iguals no produeix canvis significatius, donant lloc a una degeneració d'estats electrònics entre el singlet i el triplet.

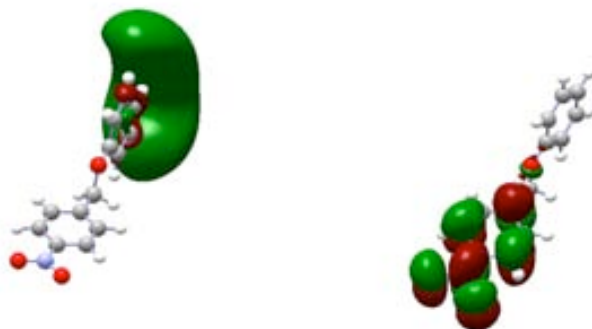


Figura 26: orbitals HOMO alfa i HOMO beta per a l'espècie dianiònica de **2d** per a l'estat electrònic singlet de capa oberta.

Termodinàmicament, s'ha determinat l'energia potencial de reacció, sent aquesta de -70,1 kcal/mol, reacció clarament exergònica a diferència de la reacció de trencament per al monoanió **2d**, on la reacció és endergònica. S'ha de destacar que l'estat electrònic més estable pels productes, un cop fragmentat el dianió, és de singlet en cada un dels dos fragments; aquest estat electrònic és el que s'ha considerat per determinar l'energia de reacció.

Presentats aquests resultats, ens hem disposat a descriure el procés de fragmentació (veure perfil de reacció en Figura 27) utilitzant la mateixa coordenada que hem anat prenent per fer tots els estudis de fragmentació al llarg d'aquest treball (enllaç de trencament C-O). Degut a la degeneració d'ambdós estats electrònics, sembla lògic pensar que la fragmentació per al singlet a capa oberta i per al triplet presentaran un mateix perfil de reacció amb barreres de fragmentació molt similars o iguals. És per això, que s'ha escollit indistintament un d'ells per a la realització d'aquesta coordenada, concretament el singlet a capa oberta.

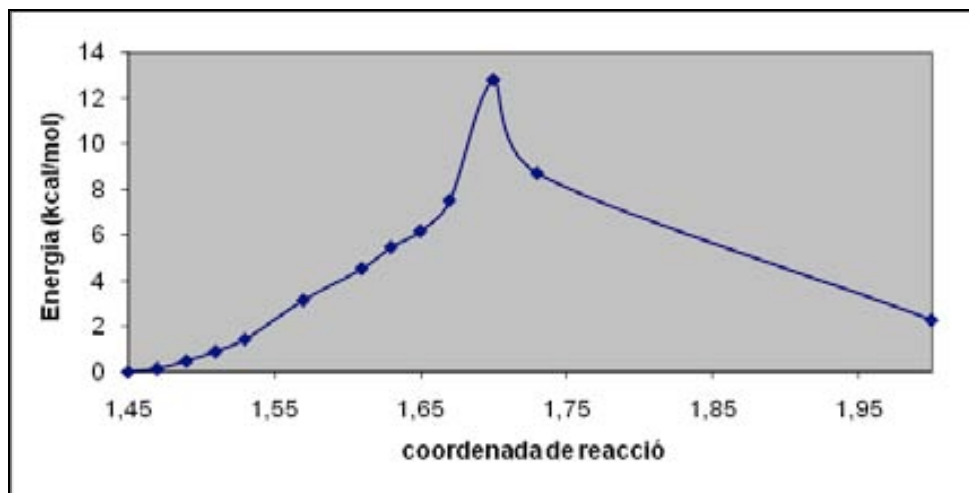


Figura 27. Representació de l'energia potencial partint del reactiu dianió singlet de capa oberta, en funció de la distància $O_7 - C_8$.

L'intent de localitzar algun complex, una vegada es produeix la fragmentació, ha estat impossible, i tot sembla indicar, que una vegada produït el trencament, cada un dels fragments carregats negativament tendeix allunyar-se l'un de l'altre.

Analitzant el gràfic de la Figura 27 de més amunt, podem apreciar com a distàncies properes a 1,70 Å hi ha un màxim d'energia que es situa a 12,8 kcal/mol. Sorprenentment, aquest valor és molt proper al valor trobat per a la barrera de la fragmentació unimolecular del radical anió **2d** ($\Delta V = 13,1$ kcal/mol). En altres paraules, sembla que cinèticament és tant difícil trencar el radical anió com el dianió.

Per tant, els resultats en fase gas emprant DFT com a mètode de càlcul electrònic no expliquen el fet experimental observat en el grup d'investigació de la Dra. Gallardo, on la segona transferència electrònica observada en el voltograma (Figura 2 de l'apartat 1.4.3.3.2) condueix al dianió de **2d**, el qual evoluciona cap a la dissociació.

Analitzant amb deteniment els resultats teòrics en comparació amb els obtinguts experimentalment per la Dra. Gallardo, ens hem plantejat algunes qüestions. És sabut que la primera transferència electrònica es produeix a la regió nitrobenzíllica, així ho confirmen els nostres experiments d'EPR que veurem en l'apartat 4.2 d'aquest capítol. *Però on es localitza el segon electró?* Respondre aquesta qüestió és clau per entendre el comportament dissociatiu del dianió.

Estudis experimentals fets per a espècies que contenen en la seva estructura una fragment nitrobenzílic tal com en **2d**, evidencien que el grup nitro presenta intrínsecament un potencial redox molt proper a $-1,6V$. En el nostre cas, és el potencial en el qual es produeix el trencament de la pròpia espècie **2d**, i per tant, tot sembla indicar que el grup nitro juga un paper determinant en l'entrada del segon electró. Sembla, per tant, que existeix una clara discrepància entre els resultats experimentals i els teòrics en fase gas.

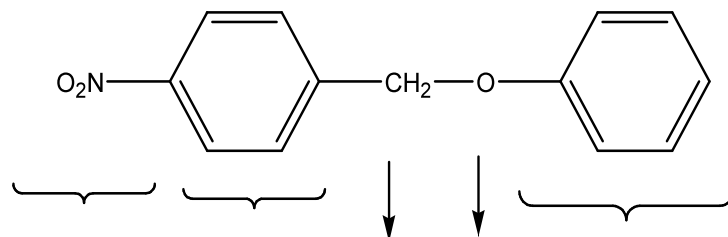
Tal i com hem indicat anteriorment, el fet és que en els estudis realitzats en fase gas, els dos electrons es situen els més lluny possible en tot moment, obtenint una distribució electrònica molt propera a productes. Pel que hem pogut veure, aquesta distribució electrònica no facilita cinèticament el trencament, sinó que més aviat estabilitza el dianió format, però en canvi, termodinàmicament la reacció esdevé molt exergònica.

És per tot això que s'ha procedit a fer un estudi en fase condensada, tot i la dificultat que això suposa, per tal de poder veure si el comportament del dianió és diferent i coherent amb els experiments.

Fase Condensada:

L'estudi en solvent s'ha començat per la realització de càlculs puntuals sobre els punts estacionaris localitzats en fase gas. Els valors de les càrregues netes queden descrites en la següent taula:

Taula 22. Càrrega neta NPA (u.a.) de l'espècie neutre, radical anió i dianió (singlet i triplet) de **2d** utilitzant com mètode de solvatació C-PCM i acetonitril com a solvent ($\epsilon = 36,7$).



<u>CÀRREGA</u>	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Espècie Neutre	-0,324	0,281	0,361	-0,553	0,235
Radical Anió Reactiu	-1,026	0,049	0,343	-0,572	0,205
Dianió Singlet Reactiu (capa tancada)	-1,436	-0,483	0,305	-0,571	0,185
Dianió Triplet Reactiu	-1,002	-0,003	0,316	-0,582	-0,729

La situació en fase condensada canvia radicalment. Hem realitzats els càlculs del dianió singlet reactiu tant a capa oberta com a capa tancada. El resultat obtingut són que tant en un cas com en l'altre acabem obtenint una estructura amb una situació de capa tancada. Hem realitzat un càlcul amb el triplet i hem vist que aquest és unes 30 kcal/mol menys estable que el corresponent singlet a capa tancada. Tot i que no hem aconseguit atrapar el singlet a capa oberta, aquest és segurament degenerat amb el triplet. En conclusió, l'estat electrònic que tindrem en compte i amb el que farem posteriors càlculs, és el singlet de capa tancada.

Posteriorment, hem realitzat diverses proves d'optimització amb solvent partint de l'estat electrònic singlet trobat. Els resultats es mostren en la següent taula:

Taula 23. Càrrega neta NPA (u.a.) del reactiu dianió singlet de **2d** utilitzant com mètode de solvatació C-PCM i acetonitril com a solvent ($\epsilon = 36.7$).

<u>CÀRREGA</u>	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Dianió Singlet Reactiu (càlcul puntual)	-1,436	-0,483	0,305	-0,571	0,185
Dianió Singlet Reactiu (optimització)	-1,509	-0,404	0,311	-0,576	0,178

Analitzant els orbitals HOMO alfa i beta partint del singlet, es pot veure com, un cop optimitzat el sistema en el dissolvent, aquests dos orbitals són iguals, tenint els dos orbitals localitzats a la mateixa regió nitrobenzíllica de la molècula, i amb la mateixa energia.



Figura 28. Orbitals HOMO alfa i HOMO beta del reactiu dianió singlet de **2d**.

Comparant els resultats amb els obtinguts en fase gas, es pot veure una clara diferència. En fase gas, el singlet a capa tancada té una energia molt més alta que el triplet i el singlet a capa oberta, sent aquests últims degenerats. Tenir dos electrons en un mateix orbital espacial, dos electrons molt propers en l'espai, no és una situació massa estable en

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

fase gas, tant és així, que el sistema prefereix col·locar els dos electrons en dues regions diferenciades de la molècula.

Veient que l'optimització en fase condensada ha estat possible, hem realitzat un perfil de reacció (Figura 29) fixant la distància de trencament i optimitzant la resta de variables geomètriques del sistema, partint del reactiu dianió amb un estat electrònic singlet.

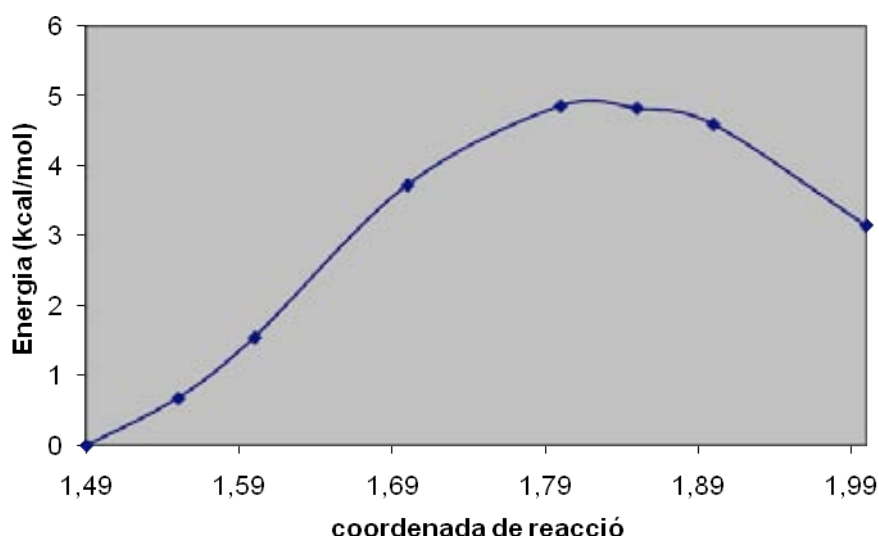
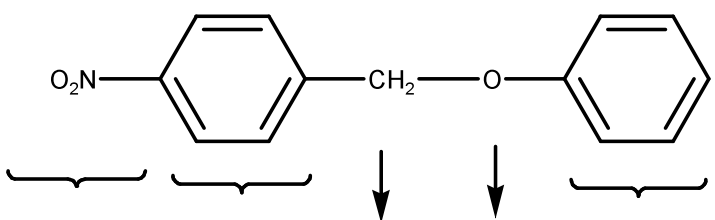


Figura 29. Representació de l'energia potencial (energia incloent els termes no electrostàtics) partint del reactiu dianió singlet, en funció de la distància C_7-O_8 .

Un cop descrit el perfil de reacció, hem procedit a la localització de l'estructura de l'estat de Transició amb un estat electrònic de singlet a capa oberta, utilitzant un algorisme de localització directa partint d'una distància de 1,85 Å en l'enllaç de trencament. Així, hem aconseguit obtenir el punt de sella amb una energia de 4,9 kcal/mol respecte el mínim reactiu dianió. Un valor clarament inferior al obtingut pel dianió en fase gas (12,8 kcal/mol).

A continuació exposem la distribució de càrrega neta associada a aquesta estructura d'estat de transició tot comparant-la amb el reactiu dianió singlet que hem localitzat en solvent.

Taula 24. Càrrega neta NPA (u.a.) del dianió singlet de **2d** (reactiu i TS) utilitzant com a metode de solvatació C-PCM i acetonitril com a solvent ($\epsilon = 36,7$).



<u>CÀRREGA</u>	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Dianió Singlet Reactiu	-1,509	-0,404	0,311	-0,576	0,178
Dianió Singlet TS	-1,337	-0,315	0,258	-0,669	0,063

Hem analitzat la termodinàmica de la reacció, considerant com a productes de fragmentació l'anió 4-nitrobenzil, i l'anió fenolat. La reacció continua sent exergònica amb una barrera d'energia potencial de reacció de $-15,9$ kcal/mol.

Un cop arribat aquest punt i veient els resultats obtinguts en fase condensada, podem afirmar que l'efecte del solvent és clau per entendre la fragmentació d'aquesta espècie. El solvent ens permet partir d'una situació electrònicament favorable pel trencament de l'espècie, a diferència del que passava en fase gas.

Veient que l'efecte del solvent és clau per al trencament de **2d**, ens podríem preguntar quin és l'efecte de l'espècie radical anió al marge del que hem vist pel dianió. S'ha de dir en aquest punt que la possibilitat d'establir un perfil de reacció associat al trencament de l'espècie radical anió **2d**, utilitzant un mètode continu de solvatació no és factible degut a que la cavitació no queda ben representada quan tenim un sistema tal com el que hem vist on l'estat de transició localitzat es troba a distàncies de trencament molt llargues ($2,817$ Å). És més, analitzant la distribució de càrregues del càlcul puntual amb solvent obtingut pel radical anió d'aquesta espècie, es pot veure una clara tendència del solvent per localitzar més densitat electrònica en el grup nitro, en comparació amb el que

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

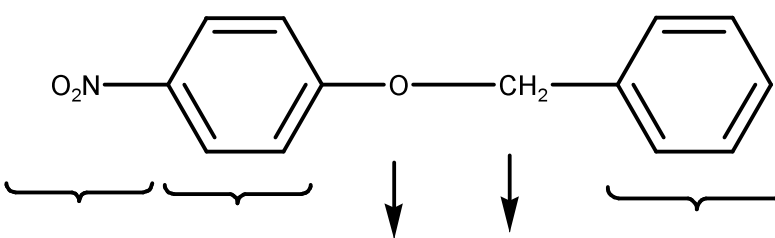
succeeix en fase gas. En conseqüència, aquesta situació dificulta, encara més, el trencament de l'enllaç C-O, ja que és necessari una major migració de la densitat electrònica cap a la regió de trencament, especialment cap al carboni de l'enllaç. És per això que, en aquest cas, no hem intentat establir un perfil de reacció tal com el dianió, on la fragmentació es produeix a distàncies molt més curtes en comparació amb el radical anió.

4.1.4.2. Estudi teòric del comportament de l'espècie dianiònica de **1d**

La pregunta que caldria fer-se ara, és què passa en el cas de l'altre isòmer **1d** quan transferim un segon electró en el sistema. Si recordem els experiments realitzats per a aquesta espècie (apartat 1.4.3.3.2. de la introducció), el sistema no sembla acceptar un segon electró a menys que augmentem el potencial fins a valors propers a $-2V$. I a més, un cop transferit el segon electró aquest no facilita el trencament de l'espècie, sinó que intervé en el procés de reducció del grup nitro. Per tant, el nostre estudi teòric hauria de permetre reproduir aquest comportament. Veient que el solvent juga un paper determinant en el comportament del dianió **2d**, s'ha passat a realitzar, directament, l'estudi del dianió **1d** en fase condensada.

La manera de procedir, ha sigut similar a la realitzada pel dianió anterior. Partint del punt estacionari que hem anomenat *radical anió reactiu* per **1d**, el qual es caracteritza per tenir els dos anells en el mateix pla, hem localitzat diferents estructures (punts estacionaris) corresponents als diferents estats electrònics per a l'espècie dianiònica. Els resultat es resumeixen a la Taula següent:

Taula 25. Càrrega neta NPA (u.a.) del reactiu dianió (singlet i triplet) de **1d** utilitzant com mètode de solvatació C-PCM i acetonitril com a solvent ($\epsilon = 36,7$).



<u>CÀRREGA</u>	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Dianió Singlet Reactiu	-1,591	-0,117	-0,580	0,328	-0,040
Dianió Triplet Reactiu	-1,066	0,261	-0,555	0,273	-0,913

Partint d'un singlet a capa oberta, aquest acaba convergint en un singlet a capa tancada. Analitzant novament les energies dels diferents estats electrònics hem vist que el triplet és, novament, molt més alt en energia (25,0 kcal/mol) que el singlet a capa tancada.

La situació electrònica del singlet a capa tancada és molt semblant a la que havíem vist pel singlet a capa tancada del dianió **2d**. Els dos electrons es situen a la regió nitrofenílica en dos orbitals espacials iguals (veure Figura 30).

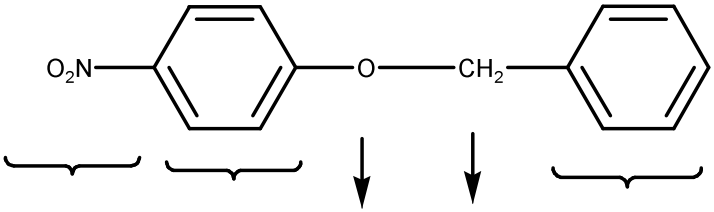


Figura 30. Orbitals HOMO alfa i HOMO beta del reactiu dianió singlet de capa tancada de **1d**.

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

Partint del singlet a capa tancada, el pas següent ha sigut la localització de l'estat de transició que condueixi al trencament d'aquesta espècie. Per fer-ho, hem fet una primera prova de localització directa partint de l'estructura trobada com estat de transició pel radical anió de **1d**. L'intent de localització ha sigut satisfactori, permetent-se estalviar de construir la corresponent coordenada de reacció associada a la fragmentació. En la taula (Taula 26) exposo les càrregues netes associades a l'estructura de reactius i estat de transició, per remarcar la migració electrònica esdevinguda.

Taula 26. Càrrega neta NPA (u.a.) del dianió singlet de reactiu i TS de **1d** utilitzant com mètode de solvatació C-PCM i acetonitril com a solvent ($\epsilon = 36,7$).



<u>CÀRREGA</u>	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Dianió Singlet Reactiu	-1,591	-0,117	-0,580	0,328	-0,040
Dianió Singlet TS	-1,315	0,030	-0,654	0,148	-0,209

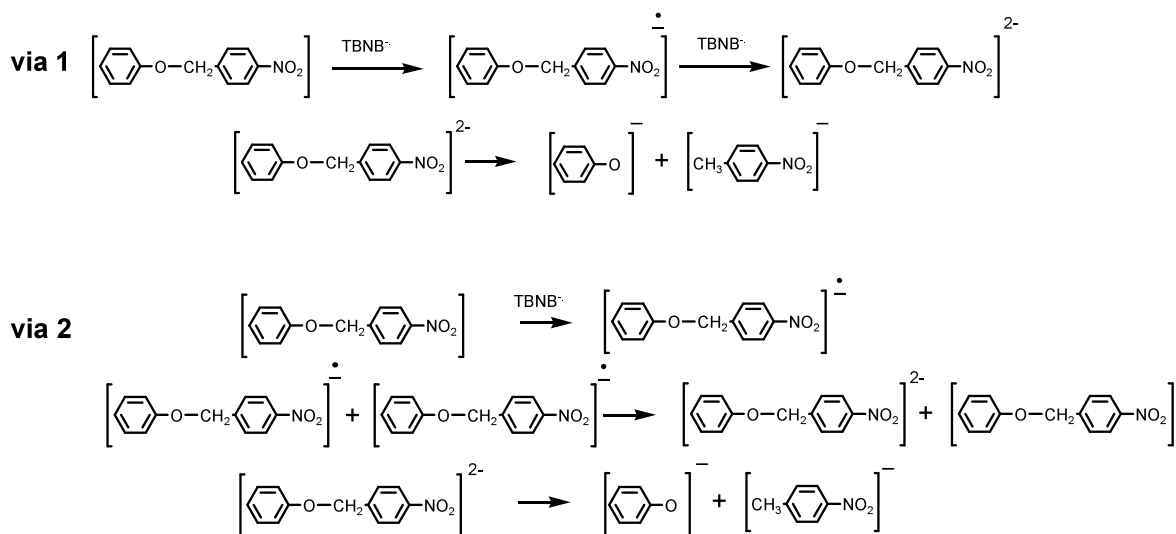
El valor de la barrera d'energia potencial que cal superar per assolir l'estat de transició és de 11,8 kcal/mol, valor més alt que l'obtingut (10,4 kcal/mol) pel radical anió d'aquesta espècie en fase gas. Per tant, el fet d'introduir un segon electró, no produeix una disminució de la barrera associada al trencament, al contrari, l'augmenta. Termodinàmicament, la ΔV° corresponent al dianió singlet és de $-8,76$ kcal/mol, per tant, aquesta fragmentació està termodinàmicament menys afavorida que per l'espècie dianiónica de **2d** ($-15,9$ kcal/mol).

Llavors, un cop arribats aquest punt i tenint només en compte els resultats teòrics obtinguts, podem pensar que el dianió format és estable com ho era el radical anió, o bé, que el dianió abans de que fragmenti presenta altres reaccions que no estan associades amb el trencament de l'enllaç èter i que nosaltres no hem tingut en compte en el nostre estudi

teòric. Aquesta segona de les hipòtesis és la que experimentalment s'ha observat. En cap moment s'ha detectat experimentalment la generació d'un dianió estable i en canvi, sí s'han detectat productes associats a la reducció del grup nitro. Es coneix que reaccions relacionades amb aquesta reducció poden donar-se a nivell de dianió. Aquestes, però, no han estat centre d'estudi d'aquest treball i, per tant, no han estat modelitzades.

4.1.4.3. Conclusions

Retornant als experiments realitzats per Maslak²¹ i veient els resultats que nosaltres hem obtingut, creiem que les reduccions de **1d** i **2d** mitjançant l'agent químic utilitzat per Maslak TBNB⁻, condueix a un radical anió estable per **1d** i a la formació del radical anió **2d**, el qual és capaç d'acceptar un segon electró per a la generació d'una espècie dianiònica. Creiem que la formació d'aquesta espècie dianiònica pot passar per dues vies. En la primera d'elles (via 1), l'agent reductor transfereix un primer electró i, un cop generat el radical anió, una segona transferència del propi agent reductor dona lloc al dianió. En la segona via (via 2), l'agent reductor genera el radical anió, i posteriorment és la pròpia espècie radical anió la que experimenta un procés de dismutació per donar l'espècie dianiònica i l'espècie neutre. Un cop generat el dianió, independent de la via, aquest evoluciona cap a la fragmentació. Podem esquematitzar les dues vies de la següent manera:



Esquema 25

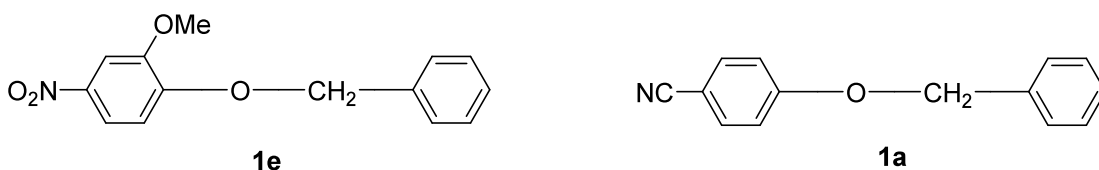
4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

Voldríem remarcar que els resultats realitzats per Maslak i els obtinguts per nosaltres, conjuntament amb el grup d'investigació de la Dra. Gallardo conclouen el mateix, és a dir, que per aquest tipus d'espècies la fragmentació heterolítica és cinèticament més afavorida que l'homolítica. Ara bé, el nostre treball ha permès comprendre les raons electròniques de l'anomenat “principi de la regioconservació de l'espín”, el qual no deixa de ser una regla que parteix de l'observació del comportament experimental.

4.2. Estudis d'EPR

L'objectiu d'aquest apartat és poder conèixer la naturalesa dels radicals anions del èters de benzil fenil substituïts, i comparar el seu comportament respecte la fragmentació homolítica. Per a fer-ho, utilitzarem una tècnica molt sensible a espècies paramagnètiques com és la tècnica, ja esmentada, de Ressonància Paramagnètica Electrònica. Extraient la informació dels corresponents espectres dels radicals formats, podem obtenir un conjunt de conclusions sobre la distribució electrònica de l'espècie radicalària, i de retruc entendre el comportament d'aquestes espècies respecte a la fragmentació.

Per al conjunt de proves realitzades hem utilitzat els ja coneguts 2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter, **1e**, i el 4-cianofenil benzil èter, **1a** (veure Esquema 26). Ambdós productes els hem sintetitzats prèviament i estan descrits en el capítol 8 del present treball.



Esquema 26

4.2.1. Resultats experimentals

Com ja hem comentat a la introducció, l'obtenció d'un espectre de EPR passa per la generació prèvia d'un radical. Els compostos **1e** i **1a** han estat reduïts mitjançant agents químics ("mirall de potassi") i utilitzant tècniques electroquímiques, per tal d'estudiar-los posteriorment mitjançant tècniques d'EPR. Un detall d'aquestes tècniques queden recollides al capítol 8 del present treball.

Voldríem remarcar que la preparació de les mostres és el punt clau per a l'obtenció d'espectres ben resolts. El solvent utilitzat per a tots els experiments realitzats ha sigut el

THF. Tot i que algunes proves inicials s'han fet amb DMSO, aquestes no seran descrites ja que la resolució dels espectres obtinguts ha sigut molt baixa i hem descartat ràpidament la seva utilització. Hem de recordar que el DMSO és un solvent més polar que el THF, i que en espectroscòpia de ressonància paramagnètica electrònica una major polaritat en els dissolvents no ajuda a l'obtenció de bones senyals.

4.2.1.1. Experiments de reducció per a **1e**

Reducció per reacció d'un mirall d'un metall alcalí

S'ha fet reaccionar una solució **1e** en THF amb un *mirall* de potassi preparat prèviament. La solució incolora de **1e** en THF canvia a un color groc pàl·lid en contacte amb el metall a una temperatura de 220 K. Hem enregistrat un espectre inicial no gaire ben resolt. Sospitant que la temperatura pot jugar un paper important en la composició del medi reactiu, hem tornat a realitzar el mateix experiment en diferents temperatures partint de 220 K fins a 298 K. Finalment a aquesta última temperatura (Figura 33), hem aconseguit obtenir un bon espectre caracteritzat per un patró de senyals 1-1-1. Cada línia exhibeix acoblaments addicionals que seran posteriorment analitzats.

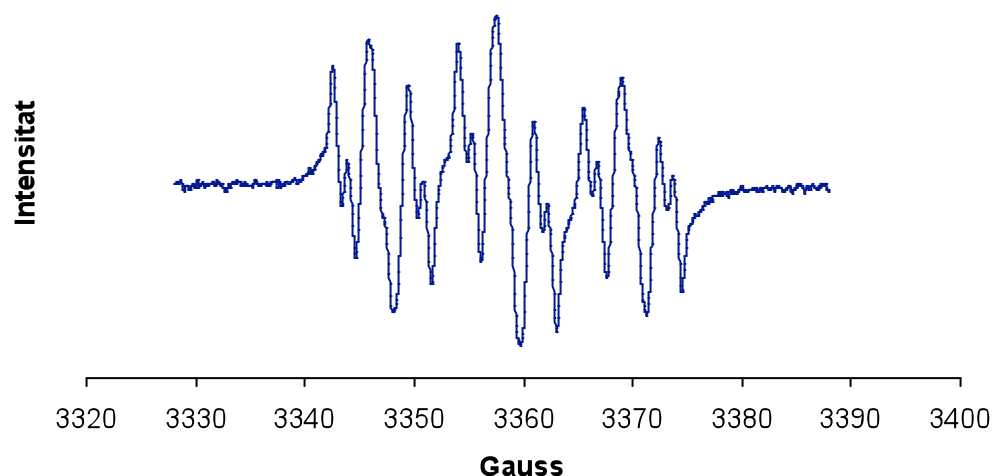


FIGURA 33. Espectre del radical de **1e** format, una vegada reduït amb un *mirall* de potassi a 298K.

Reducció Electroquímica de 1e

Hem volgut realitzar una reducció mitjançant un sistema de dos elèctrodes situats en una cel·la que es troba en la cavitat de l'aparell de ressonància. L'objectiu ha sigut realitzar una reducció electroquímica in situ, i veure la possibilitat de reproduir l'espectre net obtingut anteriorment.

Hem realitzat l'experiment a temperatura ambient utilitzant novament THF com a solvent aplicant un diferencial de voltatge de 0 fins a 13V, mantenint la intensitat controlada. Recordar que degut a que no hem utilitzat un sistema de tres elèctrodes (l'elèctrode de referència no està present), la determinació acurada del potencial del càtode no és possible. Tot i així, en el nostre cas no és necessari tenir el potencial de reducció ben definit ja que simplement volem aconseguir reduir l'espècie. L'espectre obtingut és el que es mostra a continuació:



Figura 34. Espectre del radical de **1e** format, una vegada reduït utilitzant un procés electroquímic.

Com es pot apreciar, aquest espectre és molt similar a l'espectre obtingut per a **1e** fent una reducció amb un *mirall* de potassi, i per tant, podem considerar aquest patró de senyals com a vàlid.

4.2.1.2. Experiments de reducció per a **1a**

S'han realitzat diferents experiments amb el compost **1a** utilitzant els mateixos mètodes reductius que hem utilitzat per a **1e**. Hem començat per la realització de reduccions químiques i conclouent amb experiments electroquímics amb un mateix rang de diferencial voltatge (0-13V).

Reducció mitjançant agents químics (mirall de potassi)

Per aquest cas i coneixent que per l'espècie **1e** la resolució dels espectres ha estat millor a temperatura ambient, hem realitzat els experiments per a **1a** també a temperatura ambient. Una vegada la solució de **1a** en THF ha estat reduïda, la solució ha presentat també una coloració groguenca. Com ja hem dit això suposa que algun tipus de reacció química s'esdevé. Ara bé, la coloració desapareix al cap de pocs segons a diferència dels experiments realitzats per **1e**. Sorprenentment, en l'enregistrament d'espectres ha estat impossible l'obtenció d'alguna senyal. Davant d'aquest fet hem pensat que l'estabilitat del radical anió format és molt baixa i que potser és necessari baixar la temperatura per atrapar el radical anió i detectar-lo. Un llarg conjunt d'experiments s'han portat a terme canviant les condicions de temperatura en un rang entre 298 K – 130 K. També s'han fet canvis de concentració per a l'espècie **1a** però en cap cas, hem pogut obtenir algun tipus de senyal.

Reducció mitjançant agents electroquímics

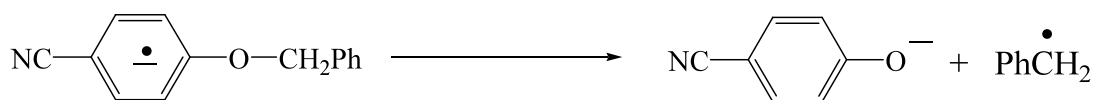
En aquest cas tampoc hem pogut obtenir cap espectre en el rang de voltatge utilitzat (0-13V). Com a curiositat hem intentat veure que succeïa si augmentàvem el voltatge, i no ha sigut fins a diferencials de voltatges propers a 24V que hem vist una petita senyal però que difícilment era assignable al radical anió.

4.2.1.3. Discussió

En aquest punt volem fer algunes consideracions per tal de justificar la no observació de l'espectre del radical anió per a l'espècie **1a**, a diferència de l'espècie **1e** que sí ha sigut possible la seva observació en les mateixes condicions.

Sembla raonable pensar que el radical anió per a **1a** s'ha format, ja que s'ha produït un canvi de color un cop aquesta espècie és reduïda, similar el que passa per a l'espècie **1e**. Ara bé, l'estabilitat d'aquest radical sembla ser massa baixa per ser detectada en l'escala que treballa aquesta tècnica de ressonància.

Possiblement, el sistema experimenta una reacció de fragmentació O-C_{benzàlic} a nivell de radical anió tal i com s'ha observat amb experiments de voltametria cíclica realitzats en el grup d'electroquímica de la Dr. Gallardo.³⁰ En l'Esquema 27 es poden veure els productes de fragmentació (fragmentació homolítica):



Esquema 27

El radical benzil producte de la fragmentació evoluciona ràpidament cap a la formació de toluè, el qual és una espècie diamagnètica no detectable en EPR. El fet de no detectar el radical anió per a **1a** implicaria que la velocitat de fragmentació d'aquest és massa gran per a l'escala en que pot treballar l'EPR, inclús en condicions de baixa temperatura on esperaríem a priori que el radical anió fos més estable i fragmentés més lentament.

Retornant a l'espècie **1e**, les senyals de l'espectre obtingut utilitzant el *mirall* de potassi com a mètode reductiu es mantenen amb una intensitat pràcticament constant durant 24 hores. Després d'aquest període de temps la intensitat decreix lentament i la coloració de la solució esdevé marronosa. El canvi de color pot ser explicat per la formació de l'espècie 2-metoxi-4-nitrofenolat, una vegada la fragmentació té lloc.

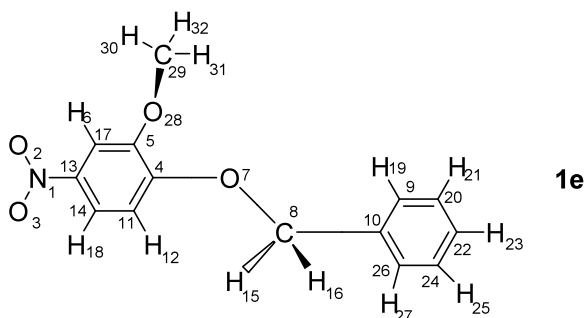
Interpretació de l'espectre obtingut per a 1e

Com ja hem comentat, per a l'espècie **1e** hem obtingut espectres utilitzant diferents mètodes reductius. Per a la seva interpretació ens hem centrat en l'obtingut utilitzant el mirall de potassi (espectre més ben resolt) el qual és molt semblant a l'obtingut mitjançant la reducció electroquímica.

4. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-O

Tal i com ja hem comentat, l'espectre enregistrat utilitzant el mètode reductiu del *mirall* de potassi (veure Figura 34) presenta un triplet principal d'intensitat 1-1-1. Aquesta distribució és probablement deguda a l'acoblament del nitrogen que constitueix el grup nitro present en **1e** ja que l'àtom de nitrogen presenta les següents característiques: ^{14}N (99,63%) amb $I = 1$, i ^{15}N (0,366%) $I = \frac{1}{2}$. Hem vist teòricament en els apartats anteriors, de la capacitat del grup nitro per atraure densitat electrònica, per tant, molt probablement, quan es transfereixi un electró cap a **1e**, aquest electró estarà distribuït en gran part sobre aquest grup i per tant sobre el nitrogen. De retruc, és raonable pensar que la regió nitrofenílica sigui la que presenti una major concentració electrònica deguda a aquest electró extra.

Cada línia d'aquest triplet de senyals mostra un patró 1-2-1, fet que només pot ser originat per l'acoblament de l'electró extra amb algun o alguns àtoms d'hidrogen. A part del ja mencionat àtom de nitrogen, el hidrogen és l'únic element dels que constitueixen l'espècie **1e** que té espín nuclear diferent de 0 ($^1\text{H} = \frac{1}{2}$) i, per tant, de donar acoblament amb l'electró extra. És sabut que el hidrogen pot donar lloc a acoblaments inductius amb electrons que es troben en un carboni en alfa (veure introducció, equació McConell). El fet de tenir una distribució 1-2-1 fa pensar en que tenim 2 H equivalents o quasi equivalents que acoblen part de l'electró extra, i això fa pensar que l'acoblament de l'electró s'esdevé amb els dos hidrògens en posició *orto* respecte el grup nitro. Finalment podem observar petits acoblaments dintre de les senyals del triplet 1-2-1 que poden ser degudes als acoblaments de l'electró extra amb el hidrogen en posició *meta* respecte el grup nitro. A la taula següent mostrem les diferents constants d'acoblament isotròpiques obtingudes experimentalment:

Taula 27. Valors de les constants d'acoblament hiperfines experimentals.^a

Àtom	Experimental
N ₁	11,46
H ₆ (orto)	3,37
H ₁₈ (orto)	3,50
H ₁₂ (meta)	1,28

^a en Gauss

Totes aquestes assignacions s'han fet tenint en compte el nostre criteri químic. Seria convenient observar quin espectre obtindríem mitjançant un programa de simulació d'espectres donant els valors de les constants d'acoblament que hem obtingut de l'espectre experimental i considerant la nostra proposta químic. Per dur a terme aquest espectre simulat (veure Figura 35) hem utilitzat un programa informàtic específic anomenat Bruker WinEPR Symphonia.⁴⁹

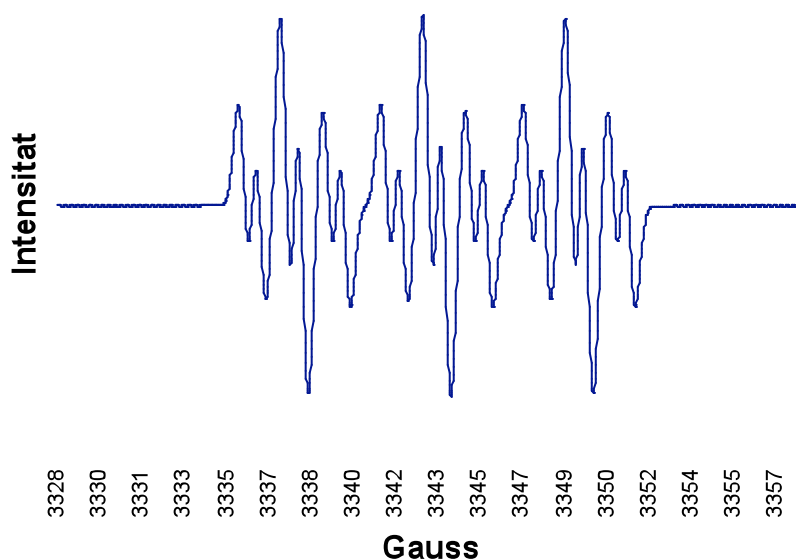


Figura 35. Espectre d'EPR simulat obtingut pel radical anió de **1e**.

Com es pot observar, l'espectre simulat i l'espectre experimental coincideixen prou bé, fet que demostra que la interpretació donada per nosaltres sobre en quins àtoms del sistema es produeix acoblaments és coherent. Ara bé, hom podria pensar què passa si l'electró recau sobre un àtom el qual no té un espín nuclear diferent de zero. En aquest cas lògicament no observariem un acoblament, i per tant no es manifestaria en l'espectre. Per tant, és probable que tinguem part de l'electró localitzat en el sistema pi dels àtoms de carboni en posició *ipso* i *para* respecte el grup nitro, posicions on difícilment es pot produir acoblament. Fixem-nos que a la regió benzílica del radical anió és difícil que electró estigui present ja que en cas que hi fos l'electró estaria situat en algun carboni de l'anell benzílic o en el carboni metilènic, i l'acoblament amb hidrògens en alfa s'hauria de manifestar d'alguna manera. Per tant, i tal com s'ha vist a la Taula 9 (de l'aparta 4.1.1.2.), tenim concentrat l'electró en la regió nitrofenílica. Per tal de veure si les discussions són raonables i estan en coherència amb els nostres resultats experimentals, a continuació hem fet un estudi teòric utilitzant el mètode DFT pel radical anió de **1e**.

Constants d'acoblament hiperfines per al mínim radical anió de 1e calculades teòricament

Partint de l'espècie que havíem localitzat com a mínim en l'apartat 4.1.1.2. pel radical anió de **1e**, hem procedit a estudiar si els resultats teòrics fins al moment per a **1e** són realment comparables amb l'estudi experimental realitzat per EPR d'aquesta espècie. Concretament, s'ha procedit a determinar teòricament el valor de les constants d'acoblament hiperfines per al mínim radical anió. L'aplicació del mètode del funcional de la densitat per calcular paràmetres d'EPR, tals com constants d'acoblament hiperfines, ha sigut testejat en els darrers anys. Entre els diferents estudis realitzats, s'ha vist que el funcional híbrid B3LYP calcula amb bona precisió les constants d'acoblament. A la Taula 28 es presenten els resultats experimentals obtinguts a fi de comparar-los amb els resultats teòrics obtinguts.

Taula 28. Valors de les constants d'acoblament hiperfines experimentals i calculades teòricament (DFT).^a

Àtom	Experimental	Teòric
N ₁	11,46	8,35
H ₆ (orto)	3,37	-3,77
H ₁₈ (orto)	3,50	-4,16
H ₁₂ (meta)	1,28	1,53

^a En Gauss

Hem de recordar que els diferents experiments d'EPR s'han realitzat partint d'una solució de **1e** i **1a** en THF. Com podem veure, els resultats obtinguts teòricament són comparables amb els obtinguts experimentalment per als diferents àtoms d'interès. Tenint en compte que el conjunt de càlculs teòrics realitzats són en fase gas i comparant aquests valors amb els obtinguts experimentalment en solució, podem extreure algunes conclusions sobre l'efecte del solvent. La constant d'acoblament associada al N₁ (11,46 G) és més gran que la calculada teòricament (8,35 G) en fase gas, i les constants d'acoblament dels hidrògens són més petites (en termes absoluts) experimentalment que en fase gas. Això es pot interpretar com: *la inclusió de solvent localitza encara més l'electró extra sobre el grup electroatraient, donant lloc a un acoblament més gran del nitrogen sobre l'electró*

desaparellat. De retruc, l'acoblament amb els hidrògens es veu disminuïda en solució perquè l'electró extra no contribueix tant en aquestes posicions de l'anell.

4.2.1.4. Conclusions

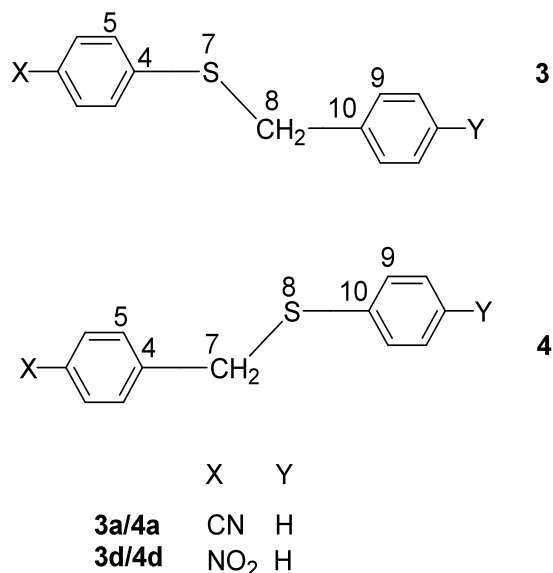
Un cop analitzats els resultats obtinguts, podem veure que per a l'espècie **1e** la fragmentació unimolecular és relativament lenta en comparació amb l'espècie **1a**. Com es pot veure en els diferents experiments realitzats per EPR, l'efecte del grup electrotraient és determinant en l'estabilitat dels radicals anions per a **1e** i per **1a**. Tot sembla indicar que el grup nitro estabilitza d'una manera molt important l'electró extra transferit de manera que la transferència electrònica intramolecular cap a la regió de l'enllaç de trencament no és favorable i, per tant, dificulta la fragmentació. En el cas de l'espècie **1a**, el fet de no poder obtenir un espectre del radical anió fa impossible descriure la distribució electrònica del radical anió que condueix a la fragmentació.

Tal i com s'ha vist, el nostre estudi teòric (apartat 4.1.1.) està d'acord amb els resultats experimentals realitzats per EPR, posant de manifest el diferent comportament dels radicals anions per a **1e** i **1a**.

5. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-S

5.1. Breu Introducció

Fins el moment hem parlat de l'enllaç C-O, un enllaç altament polar i fort, en estructures de tipus èter. Seria interessant veure quin és el comportament, davant de la fragmentació, quan tenim enllaços molt menys polars. En aquest apartat ens centrem en una família de compostos similars als estudiats pels èters, però en aquest cas, l'enllaç a ser trencat presenta un àtom de sofre en comptes d'un àtom d'oxigen, donant lloc als corresponents tioèters. En l'elecció dels tioèters a ser estudiats, hem considerat convenient treballar amb les següents parelles d'estructures, anàlogues al parell **1a-2a** i **1d-2d** dels èters ja estudiats:



Esquema 28

L'àtom de sofre es troba en el mateix grup de la taula periòdica que l'oxigen (columna 16), tenint ambdós elements els orbitals p de la capa de valència semioocupats sent $3s^2 3p^4$ pel sofre. Ara bé, els valors de les electronegativitats són molt diferents en els dos casos, sent l'oxigen un element molt més electronegatiu (3,5 en l'escala de Pauling) que el

sofre (2,5). Per tant, en els casos que estudiarem a continuació (tioèters de l'Esquema 28), l'enllaç C-S que pretenem trencar no és caracteritzat per ser un enllaç polar, doncs l'àtom de carboni té una electronegativitat similar a la del sofre (2,5). A més de la diferència d'electronegativitat entre l'oxigen i el sofre, aquest últim és un element més voluminós que l'oxigen, i disposa d'orbitals 3d no ocupats.

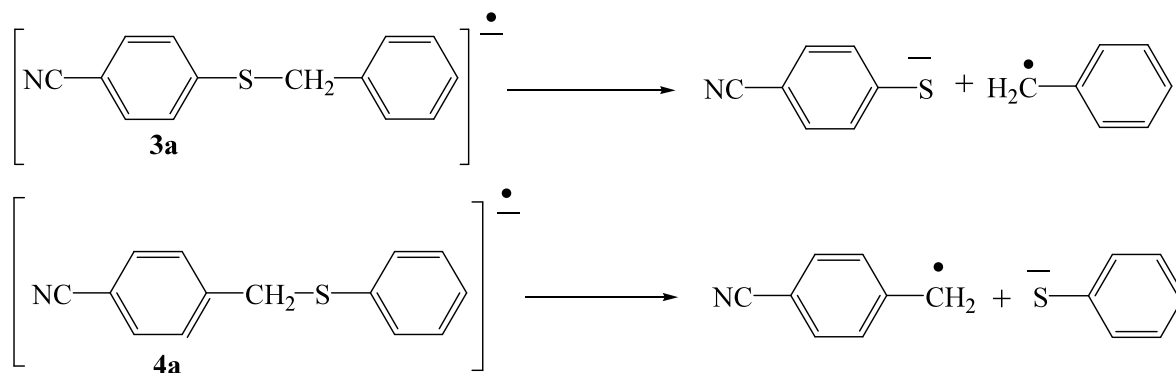
Per a la realització dels càlculs electrònics, tots ells en fase gas, s'ha emprat la base 6-31+G.

5.2. Resultats i Discussió

La manera de procedir per a la localització i caracterització dels diferents punts estacionaris, és la mateixa que hem anat realitzant per a la família d'èters anteriors. Passarem primerament a descriure la parella **3a** – **4a**, i posteriorment la parella **3d** – **4d**.

5.2.1. Estudi del parell isomèric **3a** – **4a**

El nostre estudi teòric es centra en poder descriure els processos de fragmentació associats als radicals anions de **3a** i **4a**. Per a **3a**, la fragmentació homolítica donant lloc als corresponents anió 4-ciano-tiofenòxid i radical benzil, és la fragmentació favorable, tant termodinàmicament com cinèticament. Per a **4a** la fragmentació favorable, termodinàmicament i cinèticament, és l'heterolítica donant lloc al radical 4-ciano-benzil i l'anió tiofenòxid. Veure Esquema 29:



Esquema 29

En la taula següent hi ha un resum de les diferents espècies trobades per a **3a** i **4a**:

Taula 29. Principals paràmetres geomètrics dels diferents punts estacionaris localitzats per a la fragmentació mesolítica de l'enllaç C-S dels radicals anions **3a** i **4a** amb les corresponents energies potencials i energies lliure de Gibbs. Les estructures neutres també són incloses.

3a	$S_7C_8^a$	$C_5C_4S_7C_8^b$	$C_4S_7C_8C_{10}^b$	$S_7C_8C_{10}C_9^b$	ΔV^c	ΔG°^c
Espècie neutre	1,920	179,8	180,0	90,2	-	-
TS	1,969	88,1	180,0	180,0	0	0
Complex	3,826	-0,7	-179,6	0,0	-22,4	-22,9
Productes	∞	-	-	-	-18,7	-29,6
4a	$C_7S_8^a$	$C_5C_4C_7S_8^b$	$C_4C_7S_8C_{10}^b$	$C_7S_8C_{10}C_9^b$	ΔV^c	ΔG°^c
Espècie neutre	1,914	88,1	-174,0	170,8	-	-
TS	1,947	89,1	-172,4	84,6	0	0
Complex	3,657	180,0	180,0	0,0	1,37	0,99
Productes	∞	-	-	-	13,8	3,02

^a Distàncies d'enllaç en Å. ^b Angles díedres en graus. ^c En kcal/mol.

Analitzant la parella de tioèters **3a** i **4a**, s'observa com en ambdós casos no tenim una barrera d'energia lliure d'activació per a la fragmentació. A més, la situació de partida és d'una estructura d'estat de transició que ens porta directament cap a la fragmentació. Per tant, tot sembla indicar que en un i altre cas es tracta d'una fragmentació dissociativa concertada. Aquesta situació és diferent a la observada pels radicals anions dels èters estudiats **1a** i **2a**, on la fragmentació homolítica de **1a** presenta una energia lliure d'activació de 1,21 kcal/mol, i la fragmentació heterolítica de **1d** no presenta barrera lliure d'activació.

Termodinàmicament, però, la fragmentació homolítica pel radical anió de **3a** cap a productes està molt més afavorida ($\Delta G^\circ = -29,6$ kcal/mol) que la fragmentació heterolítica pel radical anió de **4a** ($\Delta G^\circ = 3,02$ kcal/mol).

En la localització de punts estacionaris per a les espècies neutres, localitzem unes estructures planes per a **3a** i **4a** amb distàncies d'enllaç C-S similars (1,920 Å i 1,914 Å respectivament). En caracteritzar-les, veiem que són estats de transició amb un vector de transició que representa el moviment de balanceig dels anells per trencar la planaritat. Per tant, la situació de planaritat no sembla ser la disposició geomètrica afavorida. Les

5. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-S

estructures radicals anions localitzades com a estats de transició presenten distàncies C-S més grans que les corresponents neutres, remarcant la tendència dissociativa per a tots dues espècies. L'estructura d'estat de transició per a **3a** presenta una distància de l'enllaç C-S de 1,969 Å i l'espècie neutre localitzada per aquest mateix compost és de 1,920 Å, a diferència del que hem vist per a l'èter anàleg **1a**, el qual en el moment de transferir un electró, es produeix una disminució de la distància C-O, desfavorint la tendència cap a la fragmentació. Per a l'espècie **4a**, l'estructura de TS és molt similar a la localitzada per a **3a** i l'única diferència significativa entre ambdós TS és l'angle díedre C₇S₈C₁₀C₉. Per ambdós casos podem considerar que tenim situacions de tipus “*TS reactant like*” ja que les estructures de TS són més similars a reactius que a productes.

A continuació passarem a analitzar la càrrega neta i distribució d'espín electrònic per **3a** i **4a** (veure Taula 30).

Taula 30. Càrrega neta NPA (u.a.) i distribució d'espín electrònic (u.a.) per a **3a** i **4a**.

3a					
	A	A'	B	C	D
CÀRREGA					
Espècie Neutre	-0,033	-0,175	0,232	-0,037	0,014
TS	-0,235	-0,705	0,088	-0,079	-0,069
Complex	-0,117	-0,387	-0,477	0,099	-0,117
Productes	-0,125	-0,419	-0,456	0,070	-0,070
ESPÍN					
TS	0,194	0,709	0,000	0,093	0,005
Complex	0,000	0,000	0,000	0,687	0,313
Productes	-----	-----	-----	0,687	0,313

4a

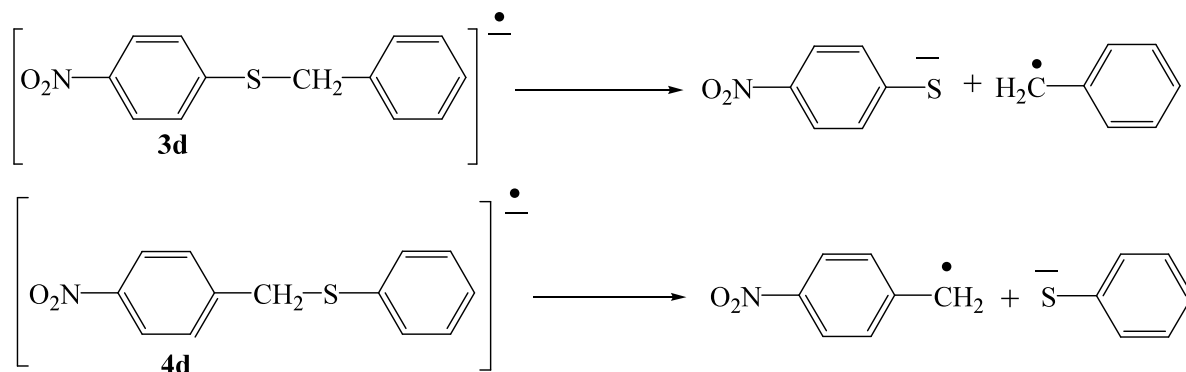
<u>CÀRREGA</u>	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Espècie Neutre	-0,025	0,012	-0,046	0,213	-0,153
TS	-0,116	-0,265	0,057	-0,338	-0,338
Complex	-0,085	-0,148	0,105	-0,508	-0,364
Productes	-0,035	-0,070	0,105	-0,556	-0,444
<u>ESPÍN</u>					
TS	0,061	0,270	0,379	0,250	0,041
Complex	0,056	0,267	0,574	0,087	0,016
Productes	0,057	0,290	0,652	-----	-----

Les espècies neutres localitzades com a mínims es caracteritzen per tenir una densitat de càrrega positiva sobre l'àtom de sofre a diferència del que succeeix amb els èters anàlegs. Aquest fet està en consonància amb el que ja sabíem, l'àtom de sofre no és tan electroatraient com l'oxigen. En el cas de **3a**, el sofre només assoleix una càrrega neta negativa una vegada s'ha assolit al trencament, sent la càrrega sobre l'àtom de sofre de -0,477 u.a. en el complex. L'estat de transició per a **3a** manifesta una certa contribució de densitat de càrrega positiva sobre aquest mateix àtom. La distribució d'espín electrònic per a **3a** en la regió de trencament és nul·la per l'àtom de sofre i és de 0,093 u.a. en la regió metilènica. Aquests mateixos valors comparats amb els obtinguts pel *reactiu* radical anió de **1a** (O : 0,013 u.a. i CH₂ : 0,000 u.a.) mostren com en el cas del tioèter tenim una contribució més significativa en l'enllaç a ser trencat, especialment sobre el carboni (la contribució dels hidrògens metilènics és menyspreable).

Per a **4a** tenim una situació electrònica inicial favorable per a la fragmentació, i on la càrrega neta de TS varia significativament al assolir el complex o productes.

5.2.2. Estudi del parell isomèric 3d – 4d

En aquest segon estudi, es pretén descriure els processos de fragmentació associats als radicals anions de **3d** i **4d**. Per a **3d**, la fragmentació homolítica donant lloc als corresponents anió 4-nitro-tiofenòxid i radical benzil, és la fragmentació favorable, tan termodinàmicament com cinèticament. Per a **4d** la fragmentació favorable, termodinàmicament i cinèticament, és l'heterolítica donant lloc als corresponents radical 4-nitro-benzil i l'anió tiofenòxid. Veure Esquema 30:



Esquema 30

A continuació presentem els punts estacionaris localitzats per al segon parell d'isòmers **3d** i **4d**.

Taula 31. Principals paràmetres geomètrics dels diferents punts estacionaris localitzats per a la fragmentació mesolítica de l'enllaç C-S dels radicals anions **3d** i **4d** amb les corresponents energies potencials i energies lliures de Gibbs. Les estructures neutres també són incloses.

3d	$S_7C_8^a$	$C_5C_4S_7C_8^b$	$C_4S_7C_8C_{10}^b$	$S_7C_8C_{10}C_9^b$	ΔV^c	ΔG°^c
Espècie neutre	1,922	180,0	180,0	89,9	-	-
Reactiu	1,958	90,0	-179,9	89,2	0	0
TS	2,598	91,0	-175,1	89,8	7,30	6,83
Complex	3,848	-0,7	-179,6	0,0	1,91	-2,87
Productes	∞	-	-	-	5,59	-6,79
4d	$C_7S_8^a$	$C_5C_4C_7S_8^b$	$C_4C_7S_8C_{10}^b$	$C_7S_8C_{10}C_9^b$	ΔV^c	ΔG°^c
Espècie neutre	1,935	89,6	-179,9	90,8	-	-
Reactiu	2,054	89,4	180,0	89,8	0	0
TS	3,518	32,3	-171,3	110,8	8,47	7,62
Complex	3,705	180,0	179,9	0,1	8,16	4,42
Productes	∞	-	-	-	26,4	14,2

^a Distàncies d'enllaç en Å. ^b Angles dièdres en graus. ^c En kcal/mol.

La primera cosa a destacar, i a diferència dels tioèters **3a** i **4a**, és que en aquest cas els processos de fragmentació tenen associades barreres d'energia lliure d'activació. És a dir, que la fragmentació de l'enllaç C-S es veu dificultada amb la presència d'un grup nitro. La fragmentació aniomesolítica homolítica per a **3d** presenta un valor d'unes 0,8 kcal/mol més favorable que la fragmentació aniomesolítica heterolítica de **4d**.

Si comparem els valors de barreres d'energia lliure d'activació de **3d** i **4d** amb els obtinguts pels èters anàlegs calculats en el capítol anterior, observem que els tioèters (**3d**: 6,83 kcal/mol i **4d**: 7,62 kcal/mol) presenten barreres d'energia lliure d'activació més baixes que els èters anàlegs (**1d**: 7,98 kcal/mol i **2d**: 8,02 kcal/mol).

En la localització de l'estat de transició associat a la fragmentació de **3d**, la seva obtenció ha estat relativament senzilla. Partint de l'estructura de reactiu per a **3d** i allargant la distància C-S hem pogut descriure un perfil de reacció sense masses problemes. L'estat de transició s'ha obtingut aplicant un algorisme de localització directa de TS (Berny Schlegel) en el punt de més alta energia obtingut en el perfil de reacció. La geometria del TS és molt similar a la del reactiu de partida i només el valor de la distància de trencament (de 1,958 Å de reactius a 2,598 Å al TS) canvia significativament. En altres paraules, la predisposició geomètrica de reactius ja és l'adequada per a produir-se el trencament.

5. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-S

En canvi la localització de l'estructura d'estat de transició per a **4d** ha estat molt costosa. A mesura que anem allargant la distància de trencament C-S, partint de l'estructura del reactiu localitzat, l'energia va augmentant paulatinament fins que s'estabilitza i l'hipersuperfície d'energia potencial esdevé molt plana. Per facilitar la localització empram passats curts en els punts on la variació d'energia és molt petita en augmentar la distància de trencament. Tot i així, és necessari disposar d'una matriu Hessiana molt acurada per tal d'arribar a l'estat de transició, fet pel qual esdevé necessari avaluar-la *analíticament* al llarg del camí de reacció. Aquest estat de transició presenta una geometria molt diferent a la geometria del reactiu. La distància d'enllaç C-S per assolir el trencament és de 3,518 Å, distància significativament més gran que la corresponent al reactiu de partida (1,935 Å).

En els dos casos, **3d** i **4d**, necessitem distàncies de trencament molt grans (ens apropem a productes) per assolir les estructures d'estat de transició i, per tant, esteriem parlant de d'estructures de tipus "*TS product like*".

Finalment comentar que la situació de planaritat no és la més estable tant pel que respecte a les espècies neutres com pels radicals anions de tots dos isòmers.

Els radicals anions de **3d** i **4d** situen principalment l'electró extra a la regió nitroarílica (veure Taula 32). Tot i així, una petita contribució és present en l'altra anell, sobretot en el cas del radical anió de **4d**.

Taula 32. Càrrega neta NPA (u.a.) i distribució d'espín electrònic (u.a.) per a **3d** i **4d**.

<u>CÀRREGA</u>		<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Espècie Neutre		-0,326	0,093	0,248	-0,033	0,018
Reactiu		-0,852	-0,156	0,122	-0,051	-0,063
TS		-0,601	-0,081	-0,180	0,047	-0,186
Complex		-0,535	-0,064	-0,387	0,096	-0,111
Productes		-0,553	-0,083	-0,364	0,070	-0,070
<u>ESPÍN</u>						
Reactiu		0,653	0,297	-0,004	0,030	0,024
TS		0,269	0,117	-0,037	0,434	0,217
Complex		0,000	0,000	0,000	0,688	0,312
Productes		-----	-----	-----	0,687	0,313

<u>CÀRREGA</u>		<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Espècie Neutre		-0,307	0,275	-0,034	0,169	-0,103
Reactiu		-0,813	-0,022	0,000	0,050	-0,215
TS		-0,535	0,110	0,087	-0,352	-0,311
Complex		-0,532	0,112	0,086	-0,366	-0,299
Productes		-0,349	0,214	0,135	-0,556	-0,444
<u>ESPÍN</u>						
Reactiu		0,597	0,276	0,020	0,068	0,039
TS		0,116	0,176	0,389	0,277	0,042
Complex		0,083	0,181	0,414	0,268	0,053
Productes		0,104	0,268	0,628	-----	-----

Per a les dues espècies, la reacció de fragmentació es produeix quan té lloc una transferència de la densitat electrònica des del sistema π on està inicialment localitzat l'electró extra, cap a la regió entre els àtoms de carboni i sofre que constitueixen l'enllaç a ser trencat. El bon solapament dels dos sistemes és clau perquè la transferència tingui lloc.

Reflexions

Tot i que a la literatura no hem trobat experiments de fragmentació reductiva per a tioèters arílics substituïts amb grups electroatracients de tipus nitril, sí que existeixen diferents exemples amb la presència de grups nitro en les seves estructures. Els valors experimentals (en DMF a 300 K) observats per Maslak i Theroff³³ en un parell d'espècies (4-nitrofenil difenilmetil tioèter i 4-nitrobenzilfenilmetil fenil èter), molts similars al parell isomèric estudiat teòricament **3d/4d**, mostren un mateix valor en les barreres d'energia lliure d'activació (16,3 kcal/mol) associades a les fragmentacions unimoleculares dels corresponents radicals anions. Per tant, experimentalment no sembla que s'observi diferència entre els dos modes de fragmentació mesolític homolític/heterolític.

5.3 Conclusions

Els dos modes de fragmentació aniomesolític, per a cada una de les parelles de tioèters analitzades, tenen un comportament cinètic diferent (en fase gas) en funció del grup electroatraient present. En presència de grups electroatracients relativament febles (-CN) ens trobem amb una situació de transferència electrònica dissociativa concertada, sense etapes, per a tots dos modes fragmentatius. En el cas dels tioèters amb grups més fortament electroatracients (-NO₂) tenim processos per etapes, sent la diferència de barreres d'energia lliure ($\Delta\Delta G^\ddagger$) molt petita entre una fragmentació mesolítica homolítica i mesolítica heterolítica (0,79 kcal/mol).

La presència d'àtoms amb electronegativitats similars en un enllaç (C-S) a ser fragmentat reductivament, no suposa diferències cinètiques en fase gas entre els dos modes fragmentatius aniomesolítics sempre i quan que tinguem estats de transició del tipus “*TS reactant like*”. Aquesta situació es manifesta quan tenim grups electroatracients dèbils (-CN). En el cas del èters anàlegs amb grups electroatracients dèbils (-CN), aquest fet canvia, i hem observat com la fragmentació heterolítica és més ràpida que l'homolítica. Per tant, tot sembla indicar, que la polaritat juga un paper determinant.

Per altra banda, en el cas dels tioèters on tenim estructures en presència de grups electroatracients forts (-NO₂), els radicals anions dels tioèters **3d** i **4d** generats tampoc no presenten diferències significatives en els seus respectius modes de fragmentació, tal i com succeïa en el cas del èters anàlegs **1d** i **2d**. Per tant, en el cas de tenir estats de transició del tipus “*TS product like*”, tenim comportaments similars en la fragmentació homolítica vs. heterolítica independentment que l'enllaç a ser fragmentat sigui molt o poc polar. La cinètica de la fragmentació està dominada per les configuracions electròniques ja properes a productes.

5. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-S

6. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-Cl

6.1. Breu Introducció

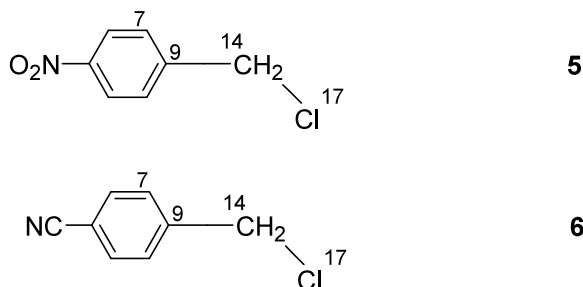
En aquest darrer capítol del treball pretenem portar a terme un estudi teòric sobre el comportament fragmentatiu dels clorurs de benzil *para* substituïts, on l'enllaç a ser trencat (C-Cl) torna a ser un enllaç altament polar i fort com succeïa en els cas dels èters prèviament estudiats (capítol 4).

Com hem comentat en la Introducció d'aquest treball (apartat 1.5.), les dades descrites a la literatura i obtingudes per voltametria cíclica ens aporten evidències ambigües per decidir si la fragmentació reductiva dels halurs de benzil substituïts segueix un mecanisme per etapes o un mecanisme concertat dissociatiu, doncs l'alta velocitat de fragmentació d'aquesta família d'espècies dificulta la seva detecció. En l'estudi teòric portat a terme, hem escollit dues espècies, el clorur de 4-nitrobenzil, **5**, i el clorur de 4-cianobenzil, **6**, de les que disposem informació experimental a la literatura. En la primera d'elles, **5**, s'ha pogut detectar experimentalment un radical anió intermedi que condueix cap a la dissociació quan s'ha treballat a temperatures molt baixes i inferiors a 100K.³² Contràriament, en la segona de les espècies, **6**, no s'ha pogut detectar un radical anió intermedi i experimentalment s'ha considerat que el seu trencament és concertat dissociatiu.⁵⁰

Hem volgut descriure el procés de fragmentació per a aquestes espècies intentant justificar el comportament experimental observat.

6.2. Resultats i Discussió

L'estudi realitzat s'ha portat a terme en fase gas. La base emprada en la realització dels càlculs electrònics és la 6-31+G. A continuació passem a descriure la numeració per a respectives estructures:



Esquema 31

Anàlisi de les espècies neutres

Per a l'exploració de la superfície d'energia potencial de les espècies neutres hem començat, per ambdós casos, amb diverses conformacions (veure Figura 37) associades a la rotació de l'enllaç C₉-C₁₄, on les conformacions *b* i *c* són equivalents.

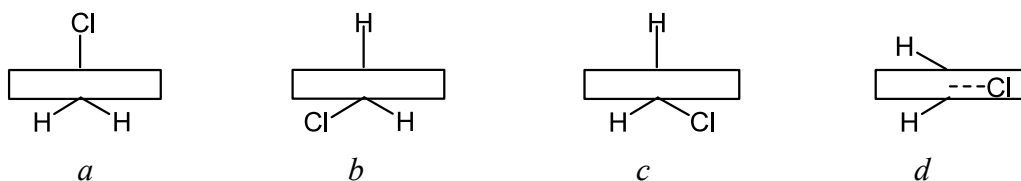


Figura 37. Conformacions analitzades per a les espècies neutres **5** i **6**.

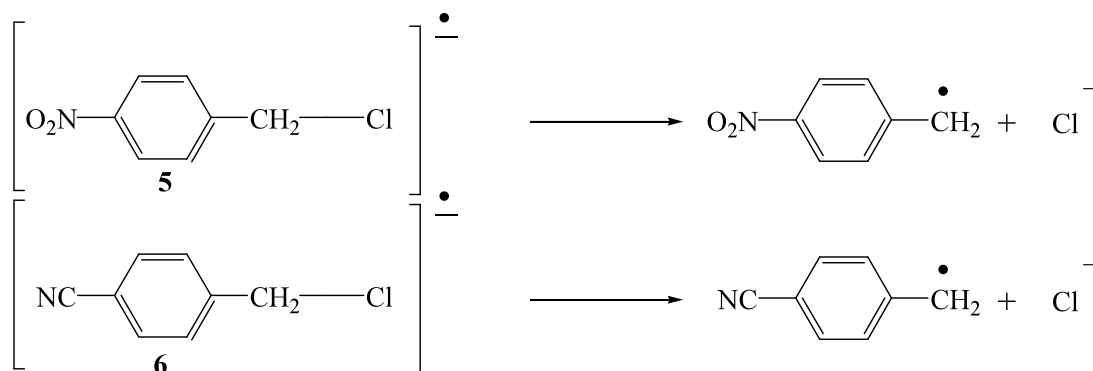
A partir d'aquestes, la localització de mínims aplicant algorismes de localització directa ens ha portat a l'obtenció de dos punts estacionaris. Optimitzant les conformacions *a*, *b* i *c*, aquestes tendeixen a disposar el clor en perpendicular a l'anell, és a dir una disposició com la que tenim en *a*. Mentre que optimitzant la conformació *d*, obtenim un punt estacionari mantenint el clor en el mateix pla de l'anell. La caracterització dels dos punts ens ha confirmant la naturalesa d'aquests, sent la conformació *a* un mínim i sent *d* un

estat de transició. Aquest últim punt estacionari presenta un vector de transició que descriu la rotació de l'enllaç intercanviant el clor de la cara de dalt amb la cara de baix.

Com ja veurem en la taula de més endavant (Taula 33), geomètricament parlant, els mínims absoluts per a les dues espècies són molt similars, sent les distàncies de trencament C₁₄-Cl₁₇ 1,919 Å i 1,924 Å respectivament. En el moment de generar-se el radical anió aquesta similitud desapareix manifestant un diferent comportament per a les espècies **5** i **6**.

Radicals anions

Els processos de fragmentació que es pretenen descriure per als radicals anions de **5** i **6** estan descrits en l'Esquema 32. Les fragmentacions que estudiarem són les que acaben donant lloc a l'anió clorur més els radicals anions de 4-nitrobenzil i 4-cianobenzil respectivament



Esquema 32

A continuació passem a descriure els punts estacionaris localitzats en la superfície d'energia potencial un cop s'ha produït la transferència electrònica (veure Taula 33).

Taula 33. Principals paràmetres geomètrics dels diferents punts estacionaris localitzats per a la fragmentació de l'enllaç C-Cl dels radicals anions **5** i **6** amb les corresponents energies potencials i energies lliure de Gibbs. Les estructures neutres també estan incloses.

5	$C_{14}Cl_{17}^a$	$C_9C_{14}Cl_{17}^b$	$C_7C_9C_{14}Cl_{17}^b$	ΔV^c	$\Delta G^{o\ c}$
Espècie Neutre	1,919	111,1	90,0	-	-
Radical Anió Reactiu	2,507	112,8	90,0	0	0
TS	3,228	116,6	41,4	3,50	2,89
Complex	3,482	103,5	0,0	2,11	0,98
Productes	∞	-	-	20,9	13,7
6					
Espècie Neutre	1,924	111,3	90,0	-	-
Radical Anió Reactiu	2,911	118,2	90,0	0	0
TS	3,211	128,5	60,2	0,52	1,03
Complex	3,588	100,8	180,0	1,22	-2,44
Productes	∞	-	-	12,4	6,14

^a Distàncies d'enllaç en Å. ^b Angles i angles dièdres en graus. ^c En kcal/mol.

Per a la localització dels radicals anions de **5** i **6**, hem partit de la mateixa geometria que la localitzada anteriorment per a la conformació més estable de les espècies neutres respectivament. Tant per una espècie com per l'altra, en el moment de transferir un electró hem observat un allargament considerable de la distància de trencament $C_{14}-Cl_{17}$, sent en el cas de l'espècie **6** de gairebé 1Å. A part d'aquesta distància la resta de paràmetres geomètrics s'han mantingut pràcticament invariables, i per tant, sembla ser que la disposició geomètrica de partida és l'adequada per facilitar el trencament. En aquest punt i veient les distàncies associades a l'enllaç de trencament (2,507 Å i 2,911 Å) per a totes dues espècies, ens hem plantejat el fet que potser ja tenim dissociades les espècies. Si es així, ens cal trobar un mínim, així com la corresponent estructura d'estat de transició que ens condueixi cap aquesta espècie radical anió ja trobada. Fent una exploració exhaustiva de la superfície d'energia potencial tot escurçant la distància de trencament de l'enllaç $C_{14}-Cl_{17}$, i partint de la geometria de radical anió, hem vist que l'energia augmenta progressivament tant per l'espècie **5** com per l'espècie **6**. No hi hagut manera de localitzar un punt estacionari amb una distància més curta.

A l'igual que hem fet pel cas del èters i tioèters hem pogut localitzar punts estacionaris descrits com complexes on tenim l'halogenur en el mateix pla de l'anell

interaccionant amb un hidrogen metilènic i un hidrogen fenílic. La seva localització ha estat relativament fàcil de localitzar partint de geometries on el clorur queda entre els dos hidrògens comentats.

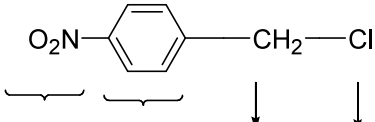
L'estructura presentada a la taula com a TS és una estructura que ens condueix des de l'espècie que hem anomenat radical anió, fins al complex localitzat. La localització d'aquestes estructures d'estat de transició s'ha fet mitjançant la utilització del mètode quasi-newtonià STQN (de l'anglès Transit-Guided Quasi-Newton) emprant la keyword OPT=QST2 implementada en el paquet Gaussian98. Aquest mètode és una estratègia per a la localització d'estructures d'estat de transició, que es caracteritza per la localització de TS per mitjà de l'interpolació entre les estructures de reactius i productes.

Tant cinèticament com termodinàmicament, la formació d'aquests complexos és més favorable en el cas de l'espècie **6** que en el cas de la **5** obtenint valors de les barreres d'energia lliure associades de 1,03 i 2,89 kcal/mol respectivament. Com es pot veure aquestes barreres són relativament baixes, sent més fàcil el trencament de **6** que el de **5**.

Tal i com hem fet pels estudis del èters i tioèters hem analitzat la càrrega neta i la distribució d'espín electrònic amb l'objectiu de descriure el comportament electrònic dels diferents punts estacionaris localitzats (Taula 34).

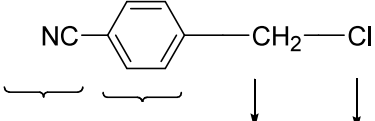
6. FRAGMENTACIÓ DE L'ENLLAÇ C-Cl

Taula 34. Càrrega neta NPA i distribució d'espín electrònic dels radicals anions del clorur de 4-nitrobenzil, **5**, i del clorur de 4-cianobenzil, **6**.^a

				
<u>CÀRREGA</u>	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Espècie Neutre	-0,294	0,292	0,121	-0,119
Radical Anió Reactiu	-0,620	0,084	0,161	-0,625
TS	-0,506	0,147	0,188	-0,829
Complex	-0,466	0,196	0,198	-0,928
Productes	-0,349	0,214	0,135	-1

ESPÍN

Radical Anió Reactiu	0,347	0,237	0,227	0,189
TS	0,202	0,229	0,439	0,130
Complex	0,191	0,247	0,547	0,015
Productes	0,104	0,268	0,628	-----

				
<u>CÀRREGA</u>	<u>A</u>	<u>A'</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Espècie Neutre	-0,020	0,026	0,123	-0,129
Radical Anió Reactiu	-0,105	-0,224	0,134	-0,805
TS	-0,093	-0,195	0,160	-0,872
Complex	-0,081	-0,120	0,150	-0,949
Productes	-0,035	-0,070	0,105	-1

ESPÍN

Radical Anió Reactiu	0,069	0,305	0,465	0,161
TS	0,066	0,301	0,529	0,104
Complex	0,065	0,297	0,637	0,001
Productes	0,057	0,291	0,652	-----

^aValor de càrrega i espín en unitats atòmiques (u.a.)

La contribució de distribució d'espín en les espècies considerades com a radicals anions reactius, ja presenta valors grans en l'enllaç a ser trencat (C₁₄-Cl₁₇), sent més rellevant en l'àtom de carboni (C₁₄). Aquest fet està en concordança amb el fet de tenir distàncies d'enllaç grans en els radicals anions. A mesura que ens movem de reactius a

productes, la tendència és tenir un clor amb una estructura electrònica de capa tancada formant el corresponent clorur, i deixar un electró desaparellat a l'altra regió fragmentada.

En ambdós casos, els orbitals HSOMO (veure Figura 38) reflecteixen un clar component antienllaçant en l'enllaç C-Cl. Això posa de rellevància el fet que, en el moment que es transfereix l'electró ja s'està produint el trencament. En el cas de l'espècie **5**, l'electró extra està més retingut que en l'espècie **6**, on hi ha una major contribució de l'orbital HSOMO sobre l'enllaç a ser trencat.

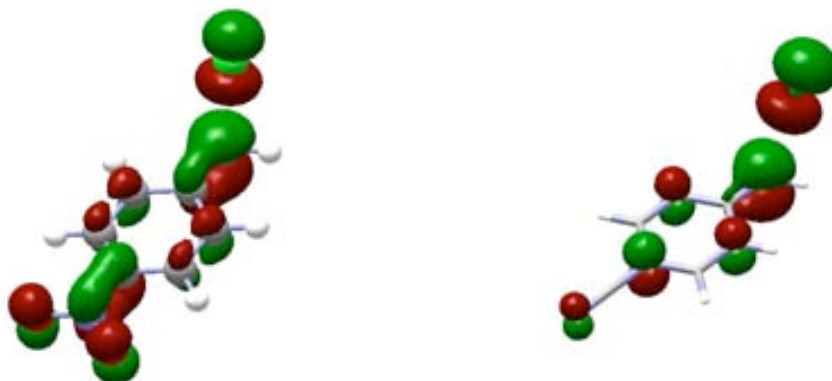


Figura 38. Espín orbital ocupat HSOMO del radical anió reactiu **5** i **6**.

Comparant ambdós espècies, sembla lògic pensar que serà més favorable la detecció d'un possible intermedi de reacció en el cas de l'espècie **5** que en l'espècie **6**, ja que les barreres d'energia potencial i energia de Gibbs per a aquesta última són més baixes. Això està d'acord amb els resultats obtinguts experimentals.³²

6.3. Conclusions

Els exemples descrits ens remarquen el fet que en el moment que es transfereix un electró en una família de compostos de tipus clorur de benzil, la tendència es produir la fragmentació $C_{\text{metilènic}}\text{-Cl}$ amb barreres d'energia lliure de Gibbs baixes. S'ha vist que la participació d'un o altre grup substituent en l'anell benzílic pot conduir a una fragmentació més o menys favorable.

S'ha observat teòricament que el radical anió de **5** és més estable a la fragmentació que **6**, és a dir, grups electroatracients forts favoreixen l'estabilització del radical anió i dificulten la seva fragmentació. Això està d'acord amb els resultats experimentals presents a la literatura, on remarquen que si es baixa la temperatura de la reacció a valors suficientment baixos som capaços de detectar el radical anió de **5** però no el radical anió de **6**.

7. CONCLUSIONS FINALS

Gran part de les conclusions d'aquest treball s'han anat comentant a la conclusió dels capítols 4,5 i 6. En aquest capítol 7 volem remarcar totes aquestes conclusions de manera resumida:

- Els resultats presentats ens han servit per interpretar com té lloc la fragmentació reductiva homolítica i heterolítica per a una sèrie d'espècies que tenen una base estructural en comú, i on l'enllaç de trencament és C-X (sent X: O, S i Cl).
- En les espècies estudiades de benzil fenil èters substituïts, s'ha confirmat que la transferència d'un electró dona lloc, en un primer moment, a radicals anions en un estat electrònic de caràcter π^* . L'anàlisi dels resultats mostra que l'estat π^* no és l'apropiat pel trencament C-O. Hi ha d'haver una transferència electrònica cap a un estat dissociatiu σ^* , en el qual tinguem una contribució important de l'espín orbital σ^* centrat en l'enllaç C-O.
- En els isòmers de tipus èters estudiats, els trencaments homolítics, en els quals la càrrega negativa recau a la meitat de la molècula on tenim grups electroatracients, la fragmentació és sempre termodinàmicament més favorable.
- A nivell cinètic els resultats influeixen molt en funció del grup electroatracient. Aquells radicals anions que contenen grups electroatracients febles (per exemple el grup ciano), els quals es caracteritzen per tenir estructures d'estat de transició de tipus "*TS reactant like*", presenten velocitats de trencament superiors en els trencaments heterolítics que en els homolítics. S'ha de remarcar que en els trencaments heterolítics hi ha un grau de migració menor de la densitat electrònica des del sistema π cap a la zona de trencament.

En canvi, els radicals anions que suporten grups electroatracients més forts (com el nitro), els quals es caracteritzen per presentar estructures d'estats de

7. CONCLUSIONS

transició de tipus “*TS product like*” les diferències entres els dos trencaments a nivell cinètic són molt similars.

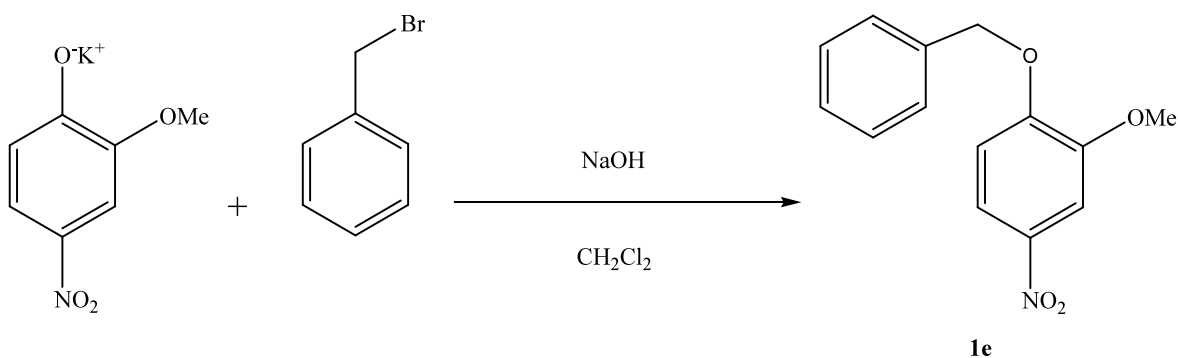
- Els nostres resultats teòrics estan d’acord amb el que prediu el principi empíric “*de regioconservació de l’espín*” però aquest principi només és aplicable en situacions on tenim estructures d’estat de transició “*TS reactant like*”. Els resultats obtinguts experimentalment per Maslak en la fragmentació d’èters nitrosubstituïts no poden ser explicats a través d’aquest principi empíric, i el seu comportament passa per la generació de dianions en el medi.
- Estudis d’EPR portats a terme només han sigut viables en aquella espècie (**1e**) on tenim un grup electroaïent suficientment fort (grup nitro) per retindre l’electró en l’escala de temps de l’aparell. L’electró desaparellat recau en el sistema π format pel grup nitro i l’anell fenílic adjunt.
- En el tipus d’espècies estudiades, com més petita sigui la diferència de polaritat en l’enllaç de trencament C-X, més petites seran les diferències entre els dos modes de fragmentació aniomesolítics. En el cas de l’enllaç de trencament C-S (enllaç molt poc polar) la influència dels grups electroatraients no és tan determinant en la cinètica entre les fragmentacions homolítiques i heterolítiques, sent ambdós trencaments concertats dissociatius quan tenim grups electroatraients dèbils (ciano).
- En el cas de tenir enllaços molt polars (C-Cl), la fragmentació es veu molt afavorida, i tot i que grups electroatraients forts (grup nitro) ajuden a lentificar la fragmentació, les velocitats són tan grans que dificulten la localització d’intermedis de reacció.

8. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

8.1. Síntesis dels productes utilitzats

Les síntesis realitzades per als dos productes, **1e** i **1a** es descriuen a continuació.

8.1.1. Síntesi del 2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (**1e**)



En un baló de 100 ml de capacitat equipat amb agitació magnètica, refrigerant de reflux i tub de clorur càlcic es dipositen 5,049 g (0,02075 mol) de 2-metoxi-4-nitrofenòxid potàssic dihidratat, i 22 ml de bromur de benzil. Es manté la mescla en agitació a 115°C durant 3 hores seguint la reacció per cromatografia de gasos. Es deixa refredar, i es filtra.

El residu es renta amb cloroform (25 ml). A continuació, sobre el cloroform es fan extraccions amb hidròxid sòdic 0,5 M (2x25 ml) i amb aigua (2x25 ml), s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora a pressió reduïda. El filtrat es destil·la a pressió reduïda (44-45°C, 1,5 mm Hg) per eliminar l'excés de bromur de benzil. Posteriorment, es reuneixen els residus de l'evaporació de cloroform i la destil·lació de bromur de benzil, i es cromatografien en columna a través de gel de sílice utilitzant com eluent una mescla acetat d'etil/hexà 1:4. S'obté un 52% de rendiment i el producte es recristal·litza en toluè.

8. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (els espectres del producte estan a l'Annex, capítol 9)

P.f.: **74-76°C**

$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

7.82 (dd, J=8.8 Hz i 2.6 Hz, 1H)

7.73 (d, j=2.6 Hz, 1H)

7.5-7.2 (m, 5H)

6.90 (d, J=8.8 Hz, 1H)

5.22 (s, 2H)

3.94 (s, 3H)

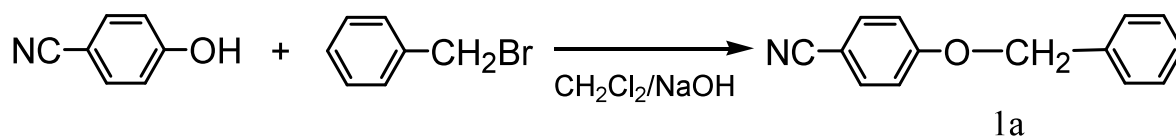
$^{13}\text{C-RMN}$ (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

153.5, 149.2, 141.5, 135.5, 128.7, 128.3, 127.2, 117.5, 117.1, 106.7, 71.0, 56.2

CG-EM m/z (%): **259 (M^+ ,4), 92 (8), 91 (100), 89 (2), 79 (3), 65 (9), 63 (2), 51 (4).**

UV (CH_3CN) $\lambda_{\text{màx.}}$ (nm): **342**

8.1.2. Síntesi del 4-cianofenil benzil èter (1a)



En un baló de 250 ml de capacitat provist de refrigerant a reflux i agitació magnètica s'introdueixen 2,382 g (0,020 mol) de 4-cianofenol, 1,19 ml (0,010 mol) de bromur de benzil, 30 ml CH_2Cl_2 , 30 ml de NaOH (25%) i una gota d'Aliquat 360 (catalitzador de transferència de fases). La mescla es manté a reflux durant 5 hores. La fase orgànica es renta 3x100 ml de NaOH (5%), s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent. Es recristal·litza el sòlid amb etanol i s'obté 1,989 g (0,0095 mol) d'uns cristalls blancs amb un rendiment del 94%.

4-cianofenil benzil èter (els espectres del producte estan a l'Annex, capítol 9)

P.f.: **92-94°C**

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

7.60 (d, J=8.75 Hz, 2H)

7.41 (s, 5H)

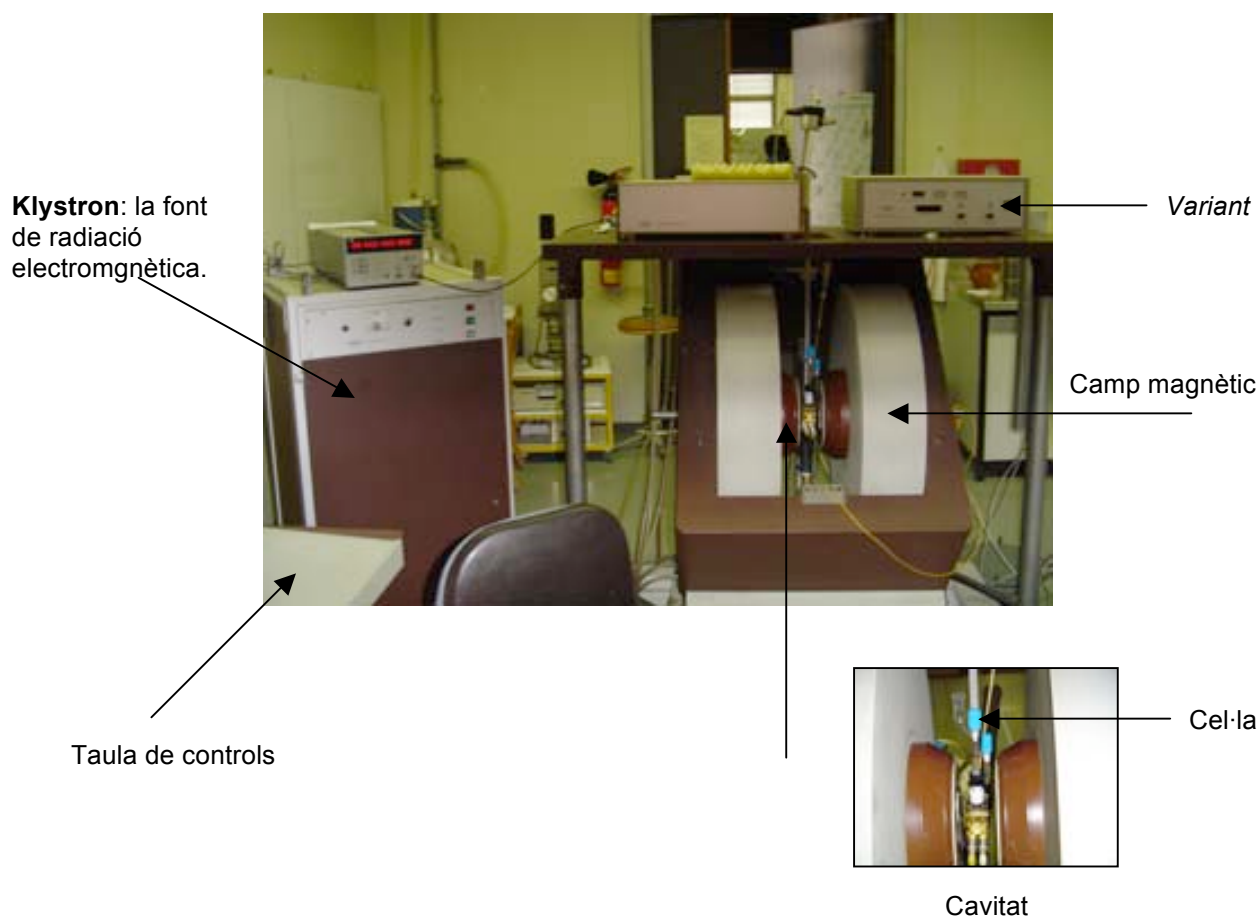
7.02 (d, J=8.75 Hz, 2H)

5.14 (s, 2H)

8.2. Experiments d'EPR

Els espectres d'EPR han estat enregistrats en el grup de Résonance Paramagnétique Électronique (www.unige.ch/sciences/chifi/epr/welcome.html) dirigit pel professor Michel Geoffroy en el Departament de Química Física de la Université de Genève (www.unige.ch), Suïssa. Hem utilitzat una aparell *Brucker, Model 200D* amb una modulació de camp de 100kHz, i equipat amb un sistema *Variant* per treballar a diferents temperatures. A l'Esquema 33 hi ha l'aparell amb el que hem treballat.

Esquema 33



8.2.1. Consideracions inicials

Un cop i prèviament sintetitzades les espècies que pretenem analitzar (**1e** i **1a**), l'obtenció d'un espectre ben resolt depen principalment de la bona preparació de les mostres. La primera cosa que hem fet, és realitzar proves de solubilitat amb les espècies sintetitzades, utilitzant diferents solvents (THF,DMSO,DMF,...) per veure amb quin d'ells podem dissoldre els nostres compostos. Com ja hem comentat, la resolució d'un espectre d'EPR es veu desfavorida amb una major polaritat del solvent, i per tant, en la mesura que sigui possible és aconsellable utilitzar solvents poc polars. En el nostre cas les dues espècies **1e** i **1a** són solubles en THF ($\epsilon = 7,58$), i és el solvent escollit pel conjunt de proves fetes. El THF ha estat destil·lat varies vegades i emmagatzema't en una ampolla que conté malles moleculars (4 Å). Les dues espècies sintetitzades i el THF han estat guardats a l'interior d'una caixa de guants (veure Figura 40) que es caracteritza per tenir una atmosfera inert de nitrogen en el seu interior, i la possibilitat de treballar en l'interior gràcies a un parell de guants externs. En la preparació de les mostres hem hagut d'utilitzar necessàriament la caixa de guants per tal de treballar en condicions anhidres i sense presència d'oxigen. L'oxigen és una espècie biradicalària que dona senyal en EPR, manifestant bandes molt amples en l'espectre i, per tant, interferint significativament en la senyal.

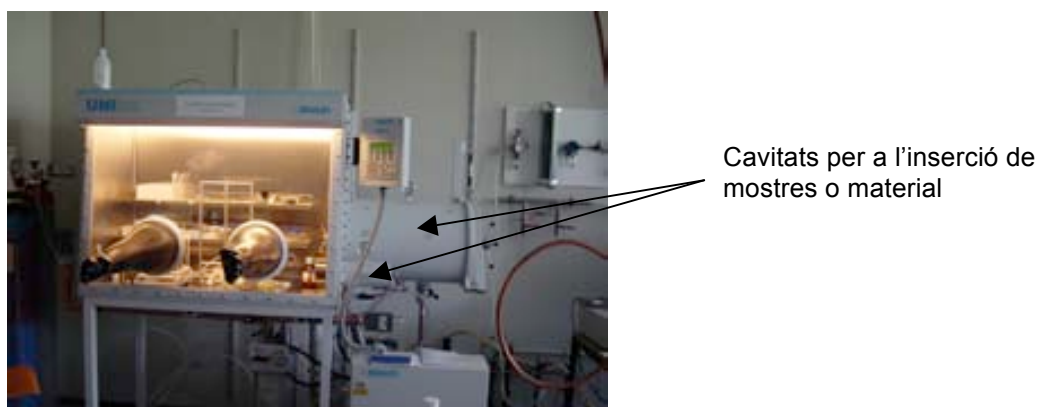


Fig. 40. Caixa de guants utilitzada en la preparació de les mostres

8. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

S'ha de remarcar que aquesta tècnica es basa en la detecció d'espècies paramagnètiques tals com radicals anions, i per això per a la preparació de les mostres utilitzarem determinats agents reductors que ens permetin la generació dels corresponents radicals anions per a **1e** i **1a**. A continuació mostraré la manera de procedir, en funció de cada agent o mètode reductiu emprat per a la espècie **1e**, espècie amb la que hem detectat senyal. La manera de procedir per a **1e** és extrapolable a **1a**.

El fet d'escollir un mètode o altre per a la generació del radical anió implica la utilització d'una determinada cel·la on es posa la mostra, i aquesta cel·la és posteriorment ubicada en la cavitat de l'EPR. Començarem per explicar aquells mètodes reductius que utilitzen agents químics, concretament un mirall de potassi (sublimació i condensació d'aquest metall en les parets de la cel·la). En aquestes reduccions utilitzem una altra espècie química que tingui un potencial de reducció suficient com per cedir un electró i generar el radical anió que volem. Conclourem els experiments amb la utilització d'un mètode electroquímic per a la generació del radical anió.

8.2.2. Utilització d'un *mirall de potassi* com agent reductor

En aquest cas utilitzem un mètode de reducció homogènia però amb la particularitat de que el potassi és un agent reductor fort. El potassi és sublimat (mirall de potassi) directament a una part de la cel·la utilitzada, i això ens permet fer més d'una reducció de la mostra sense la necessitat de preparar de nou tot el sistema.

8.2.2.1. Preparació de la mostra utilitzada

Treballant a l'interior de la caixa de guants, es posen, en un petit vial, 0,5 ml de THF i 16 mg ($6,178 \times 10^{-6}$ mol) del producte sintetitzat de **1e**. Es tanca el vial i ja tenim preparada la solució que conté l'espècie a ser reduïda. Per altra banda, en una càpsula de porcellana introduïm p-xilè, i preparem el potassi, tallant-lo en petits trossets, que utilitzarem per a dur a terme la sublimació. La utilització de p-xilè enlloc d'èter de petroli (freqüentment utilitzat alhora de treballar amb metalls) es deu a que aquest últim sol donar interferències en l'espectre d'EPR.

8.2.2.2. Preparació de la cel·la utilitzada

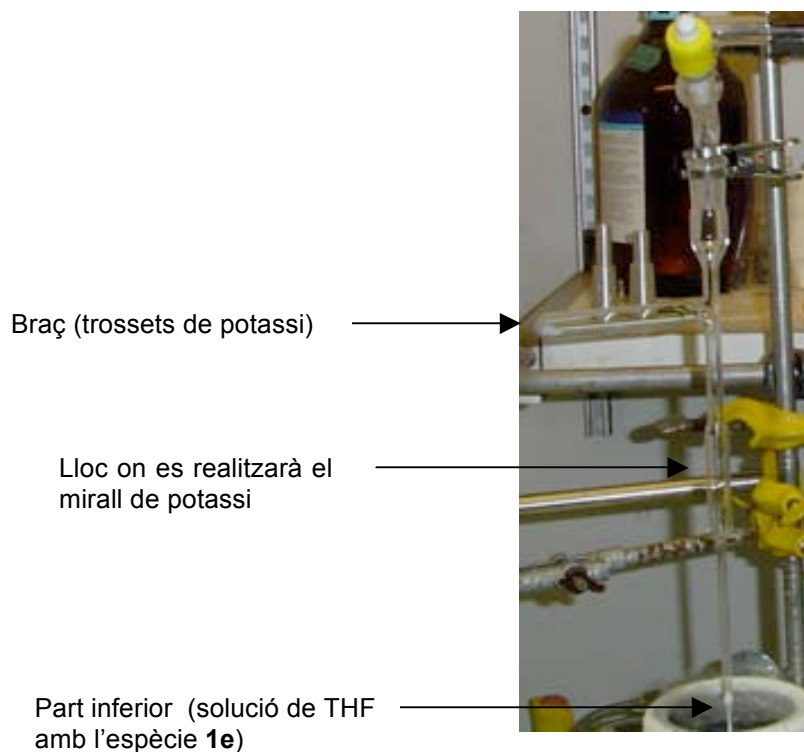
Com es pot observar en la imatge, en aquest cas tenim una cel·la que presenta un habitacle central, i un habitacle més petit en forma de braç perpendicular a la zona central. Ambdós habitacles estan connectats entre si. La part superior de la cel·la està dissenyada per tal de poder-la connectar a una línia de buit-nitrogen. Abans de procedir, realitzem un *blanc* de la cel·la comprovant que no dóna cap senyal en EPR.

A continuació hem agafat el vial on tenim la solució del nostre compost en THF i a través d'una xeringa i agulla, suficientment llarga per assolir el fons de la cel·la, hem introduït 0,2 ml. Posteriorment agafem els trossets de potassi, i inclinant la cel·la i amb l'ajut d'una espàtula els col·loquem al braç de la cel·la de manera que cap trosset caigui a la part inferior de la cel·la. Connectem el sistema a la línia de buit nitrogen, i desgasem el sistema seguint el procediment següent: congelar la mostra – fer el buit – tancar el buit i fer circular nitrogen – descongelar la mostra – circular nitrogen - congelar la mostra. Així successivament realitzem aquest procediment tres o quatre vegades. Degut a que l'extrem inferior de la cel·la és molt estret, la descongelació de la mostra, amb l'ajut d'una pistola d'aire calent, ha de ser suau per evitar sobrepressions de la solució.

8.2.2.3. Formació del mirall de potassi

Un cop desgasat tot el sistema, procedim a la formació del mirall de potassi per sublimació del metall introduït a

la cel·la. Per fer-ho col·locarem un recipient de nitrogen que mantingui en tot moment la



8. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

solució congelada al llarg de l'experiment, i a una alçada adequada de la cel·la per tal que els gasos sublimats de potassi condensin a la regió de la cel·la que vull formar el mirall. La sublimació s'ha de fer amb molta cura.



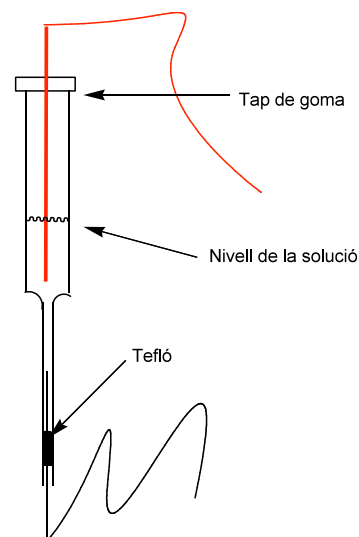
Un cop realitzat el mirall de potassi, cremem el vidre amb l'ajut d'un aparell cremador d'acetilè-oxigen entre el mirall i el braç de la cel·la, i aquesta serà realment la cel·la que introduïrem a la cavitat de l'EPR. Posteriorment, guardem la cel·la cuidadosament a l'interior d'un bidó de nitrogen líquid.

8.2.2.4. Reducció de **1e** amb el mirall de potassi

Finalment només ens queda fer la barreja de la solució on tenim l'espècie **1e** amb el mirall de potassi. Abans però, hem de tenir clar a quina temperatura volem fer la reacció de reducció. En aquest cas, hem fet la barreja i detecció per EPR a 220 K. La cel·la utilitzada cal posar-la en un bany d'etanol-nitrogen per tal que aquesta, que es troba inicialment a un temperatura de nitrogen líquid, pugui assolir els 220 K d'una manera suau.

8.2.3. Utilització de mètodes electroquímics com agent reductor

La reducció d'una espècie la podem fer in situ, en el mateix aparell utilitzant un sistema de dos elèctrodes (ànode i càtode), de tal manera que podem fer la reducció de l'espècie en la pròpia cavitat. Això ens pot ser útil, per tal de veure radicals anions que tenen temps de vida curta. Els problemes que té aquesta tècnica es que hem de treballar amb molta cura. La reducció es produeix en una petita part de la cel·la (superfície dels elèctrodes), i per tant, si la difusió no és prou bona, podem tenir una reducció només en una regió. Per altra banda, el fet de col·locar un sistema d'elèctrodes en la pròpia cel·la provoca que la cel·la no estigui completament aïllada i, per tant, petites concentracions d'aire poden ser-hi presents. Finalment, a vegades es generen petites bombolles d'aire a l'interior de la cel·la i això fa que no hi hagi pas de corrent.



8.2.3.1. Preparació de la mostra utilitzada

Treballant a l'interior de la caixa de guants, col·loquem en un vial petit 0,5 ml de THF, 16 mg del producte sintetitzat **1e** ($7,722 \times 10^{-6}$ mol) i 19 mg de sal de fons (clorur de n-tetrabutilamoni). Finalment tanquem el vial i ja tenim preparada la solució que utilitzarem per a la realització de l'electroquímica.

8.2.3.2. Preparació de la cel·la utilitzada per a la generació i detecció del radical anió de **1e**

La cel·la utilitzada té un únic habitacle, obert per la part superior i inferior, sent aquesta última part molt més estreta. Com podem veure en la imatge de la dreta, un dels elèctrodes es col·locarà per la part superior i l'altra per la inferior. Per tal que la solució no es pugui difondre per la zona estreta de la cel·la, es recobreix amb tefló part del cable de plàstic que



8. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

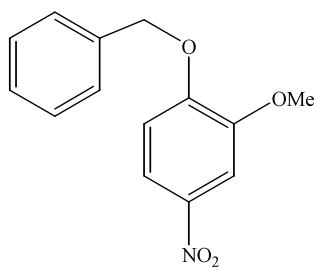
envolta l'elèctrode. La part superior s'aïlla del medi a través d'un tap de goma (sèptum) per on es punxarà l'altre elèctrode.

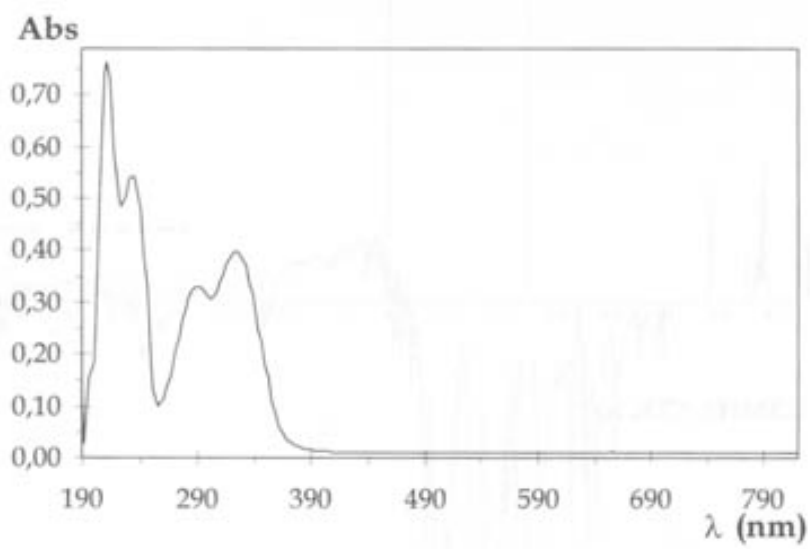
9. ANNEX

9.1. Espectres

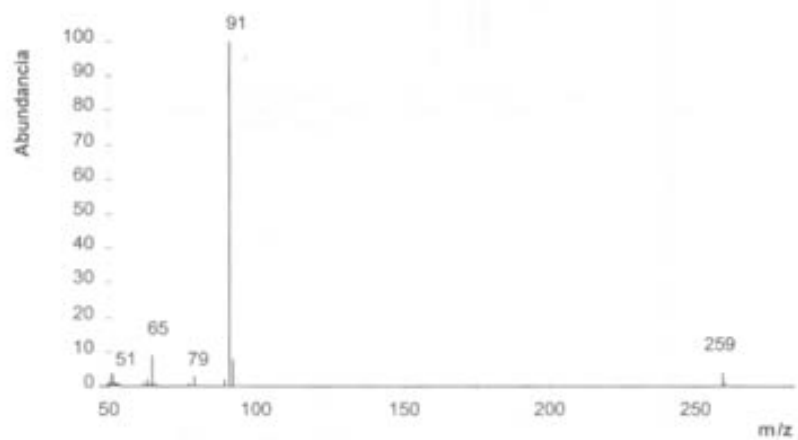
A continuació presentem els espectres de les espècies **1e** i **1a**

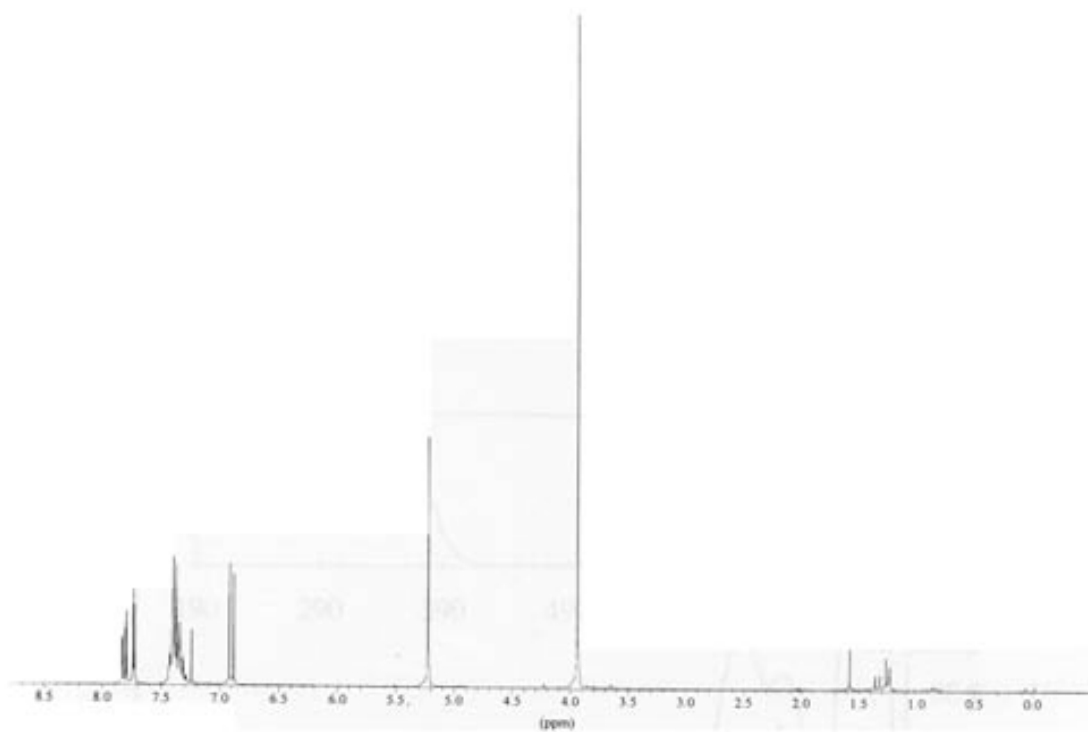
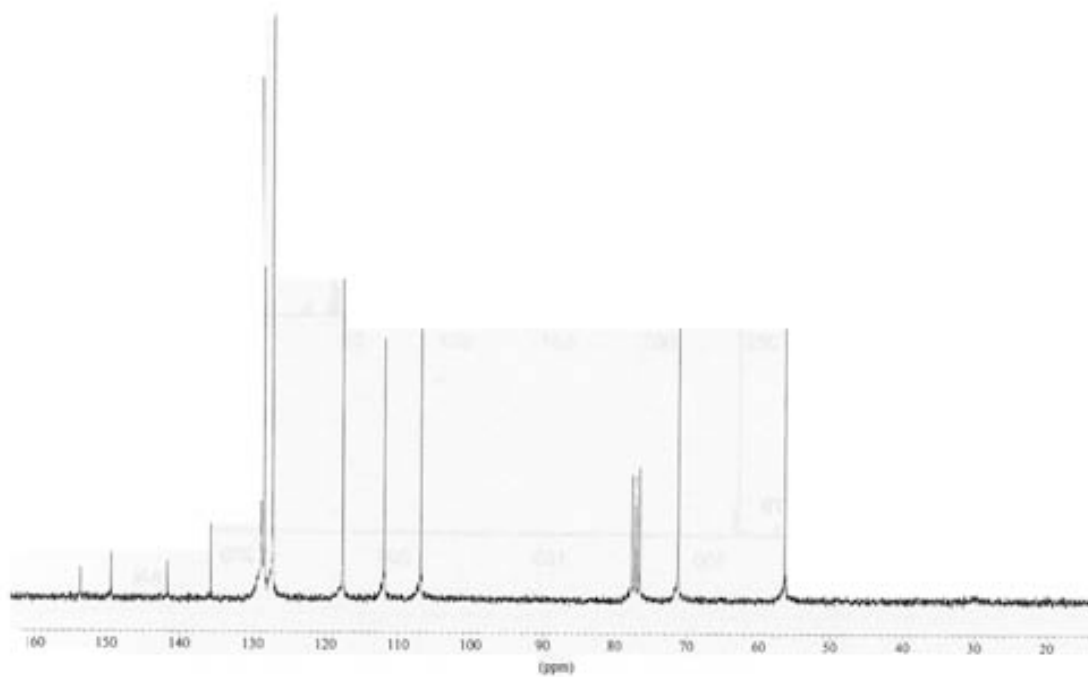
2-metoxi-4-nitrofenil benzil èter (**1e**)



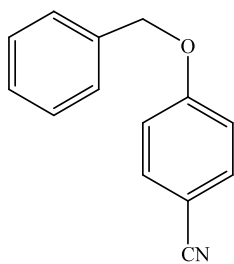


CG-EM

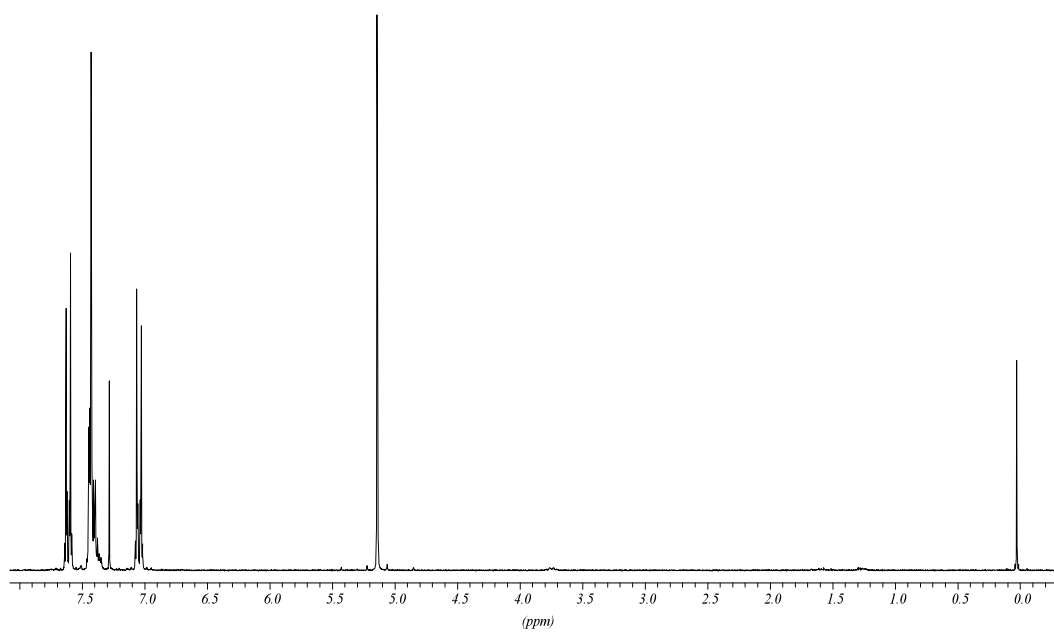


^1H -RMN (250MHz, CDCl_3) **^{13}C -RMN (62.5MHz, CDCl_3)**

4-cianofenil benzil èter (1a)



$^1\text{H-RMN}$ (250 MHz, CDCl_3)



9.2. Ordinadors i programari

Per a dur a terme la realització d'aquesta Tesi s'ha utilitzat els ordinadors del Grup de Química Teòrica de la Universitat Autònoma de Barcelona⁵¹: IBM, Silicon Graphics, Hewlett Packard i *cluster* de PC. Conjuntament també s'han emprat els ordinadors del Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA) i puntualment també s'ha emprat el maquinari del *Département de Chimie Physique, Université de Genève*. Pel treball diari s'han usat ordinadors personals (des de Pentium II fins a Pentium IV), sota sistemes operatius Windows (versions '95, '98, i XP), Linux (versions SUSE 6.1 i 8.1), i Unix.

Els programes emprats per a la realització del conjunt de càlculs han estat els paquets Gaussian'98⁵² i Gaussian'03⁵³ i puntualment el Jaguar⁵⁴. Per a la visualització i disseny de les estructures moleculars hem emprat diferents programes: Molden (versions 3.3, 3.6 i 4.0), X-Mol, Molekel, Gaussview (versió 2.0), i ChemOffice (versió 5.0 i 7.0) com a programes més rellevants.

9.3. Abreviatures

^{13}C -RMN : ressonància magnètica nuclear de carboni-13.

^1H -RMN : ressonància magnètica nuclear de protó.

A.: absorbància.

q.: quadruplet.

d.: doblet.

d.d.: doble doblet.

IR : espectroscòpia d'infraroig.

m. : multiplet

s. : singlet.

t. : triplet.

UV-Vis : espectroscòpia d'ultraviolat-visible.

V: Volt.

DMF: N,N-dimetilformamida.

TBABF₄: tetrabutilamoni tetrafluoroborat.

eq. : equació.

9.4. Referències

- ¹ Ingold, C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*; Cornell University Press, **1953**.
- ² (a) Kornblum, N.; Michel, R. E.; Kerber, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5660. (b) Russell, G. A.; Danen, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5663. (c) Kornblum, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1975**, *14*, 734.
- ³ Ebersson, L. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1982**, *18*, 79.
- ⁴ (a) Pross, A.; Shaik, S. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 363. (b) Pross, A. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1985**, *21*, 99.
- ⁵ Chanon, M. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 214.
- ⁶ Chanon, M. *Acc. Chem. Scand.* **1992**, *46*, 695.
- ⁷ Ashby, E. C. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414.
- ⁸ (a) Savéant, J.-M. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 10117. (b) L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, **1987**, Springer - Verlag. (c) Chanon, M.; Rajzmann, M.; Chanon, F. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6193.
- ⁹ (a) Arnold, D. R.; Maroulis, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5931. (b) Chatterjee, S.; Gottschalck, P. D.; David, P. D.; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2326.
- ¹⁰ (a) Maslak, P. *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 1. (b) Savéant, J.-M. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 455. (c) Sancar, A. *Biochemistry* **1994**, *33*, 2.
- ¹¹ (a) Cayón, E.; Marquet, J.; Lluch, J. M.; Martín, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8970. (b) Marquet, J.; Cayón, E.; Martín, X.; Casado, F.; Gallardo, I.; Moreno, M.; Lluch, J. M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3814. (c) Tomasi, C. *Tesis Doctoral*, Departament de Química, U.A.B., **2000**.
- ¹² March, J. *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure*, 4^{ed}, pg. 555, Wiley-Interscience, **1992**.
- ¹³ Kelly, D. P.; Pinhey, J. T.; Rigby, R. D. G. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *48*, 5953.
- ¹⁴ Maslak, P.; Narvaez, J. N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 283.
- ¹⁵ Symons, M. C. R. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 223.
- ¹⁶ Bunnet, J. F.; Creary, X. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3740.
- ¹⁷ Villar, H.; Castro, E. A.; Rossi, R. A. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2525.
- ¹⁸ Andrieux, C. P.; Savéant, J.-M.; Tallec, A.; Tardivel, R.; Tardy, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9788.
- ¹⁹ Pierini, A. B.; Duca, J.S., Jr. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1821.
- ²⁰ Boccini, F.; Domazou, A.; Herold, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *108*, 5800.
- ²¹ (a) Maslak, P.; Guthrie, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2628. (b) Maslak, P.; Guthrie, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2637.
- ²² (a) Farriol, M. *Tesis Doctoral*, Departament de Química, U.A.B., **1999**. (b) Casado, F. *Tesis Doctoral*, Departament de Química, U.A.B., **1998**.
- ²³ Stanges, A. N. *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 617.
- ²⁴ Fish, R. H.; Dupon, J. W. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5230.
- ²⁵ (a) Azzena, U.; Melloni, G.; Pisano, L. *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 5635. (b) Azzena, U.; Melloni, G.; Pisano, L.; Sechi, B. *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 6759. (c) Azzena, U.; Demartis, S.; Fiori, M. G.; Melloni; Pisano, L. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 8123.
- ²⁶ Maercker, N. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 972.
- ²⁷ Bowers, K. W. *Radical Ions*; Wiley New York, **1968**.
- ²⁸ Andrieux, C. P.; Farriol, M.; Gallardo, I.; Marquet, J. *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, *2*, 985.
- ²⁹ (a) Savéant, J.-M. "Dissociative Electron Transfer" in *Advances in Electron Transfer Chemistry*, Mariano, P. S., Ed., Jai Press, New York **1994**, *4*, 53-116. (b) Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6755. (c) Savéant, J.-M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3716.
- ³⁰ Pisano, L.; Farriol, M.; Asensio, X.; Gallardo, I.; González-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Marquet, J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4708.
- ³¹ Andrieux, C. P.; Le Gorande, A.; Savéant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6892.
- ³² Symons, M. C. R.; Wyatt, J.; Kam, T. S.; Lim, T. M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 151.
- ³³ Maslak, P.; Theroff, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7235.
- ³⁴ Schrödinger, E. *Ann. Physik*, **1926**, *79*, 361.

-
- ³⁵ Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik.* **1927**, *84*, 457.
- ³⁶ Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1999**.
- ³⁷ Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
- ³⁸ (a) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864. (b) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- ³⁹ Parr, R. G., Yang, W. *Density Functional Theory*, Oxford University Press, **1989**.
- ⁴⁰ (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040. (c) Becke, A. D. In *Modern Electronic Structure Theory*; Yarkony, D. R.; Ed.; World Scientific: Singapore, 1995.
- ⁴¹ Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Shleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- ⁴² Durbeej, B.; Eriksson, L. A. *J Am Chem Soc* **2000**, *122*, 10126-10132.
- ⁴³ Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- ⁴⁴ McQuarrie, D. A. *Statistical Thermodynamics*, University Science Books: Mill Valley, California, **1973**.
- ⁴⁵ (a) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735. (b) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- ⁴⁶ Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- ⁴⁷ Müller, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1.
- ⁴⁸ Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 309.
- ⁴⁹ *WinEPR Symphonia*, version 1.25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, 1996.
- ⁵⁰ Pause, L.; Robert, M.; Saveant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11908.
- ⁵¹ <http://klingon.uab.es>
- ⁵² Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A7; Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- ⁵³ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- ⁵⁴ <http://www.schrodinger.com>