



# Estudio *ab initio* de mecanismos de reacción en sistemas moleculares fotosensibles

**Isabel Gómez Lara**

Departament de Química Física i Inorgànica

*Memoria presentada para optar al título de Doctora en Química*



M<sup>a</sup> del Mar Reguero de la Poza, professora titular de Química Física, del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili

Faig constar que la present memòria, que porta per títol:

**“Estudio *ab initio* de mecanismos de reacción en sistemas moleculares fotosensibles”**,

ha estat realitzada sota la meva direcció al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili per la llicenciada en química Isabel Gómez Lara per obtenir el grau de Doctora en Química.

Tarragona, Maig de 2005

Dra. M<sup>a</sup> del Mar Reguero de la Poza



*A mi familia*

*La práctica debe ser siempre edificada  
sobre la buena teoría*

*Leonardo Da Vinci*

## ÍNDICE:

<b>PARTE I: INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1. Introducción .....	3
Referencias .....	10
2. Fotoquímica molecular .....	13
2.1 La superficie de energía potencial .....	16
2.2 Procesos fotoquímicos y fotofísicos .....	18
2.3 Fotoquímica adiabática y no adiabática .....	22
Referencias .....	33
3. Modelización de las reacciones fotoquímicas .....	35
3.1 Métodos multiconfiguracionales: el método CASSCF .....	38
3.2 Correlación dinámica en métodos multiconfiguracionales: RASSCF y CASPT2 .....	40
3.3 Métodos híbridos: ONIOM .....	43
3.4 Modelización del medio de reacción .....	45
Referencias .....	49
<b>PARTE II: RESULTADOS</b> .....	53
4. Reacciones en biciclo[3.1.0]hexenonas y derivados .....	55
4.1 Introducción y antecedentes .....	57
4.2 Detalles computacionales .....	65
4.3 Estudio mecanístico de la transposición de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona a fenol .....	70
4.4 Mecanismo de interconversión entre 2,4-ciclohexadienona y 2,5-ciclohexadienona .....	90
4.5 Determinación de la entalpía de disociación del enlace O–H en la molécula de fenol y cálculo de su barrera	

de rotación interna .....	96
4.6 Influencia de los sustituyentes en las reacciones competitivas de las biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas .....	101
4.7 Influencia de los sustituyentes y del disolvente en la naturaleza del intermedio de la transposición de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas .....	118
Referencias .....	135
Anexos .....	145
5. Reacciones de transferencia intramolecular de carga .....	167
5.1 Introducción y antecedentes .....	169
5.2 Detalles computacionales .....	180
5.3 Transferencia intramolecular de carga en aminobenzonitrilos flexibles .....	183
5.4 Transferencia intramolecular de carga en sistemas con rotación impedida .....	227
5.5 Transferencia intramolecular de carga en aminopirimidinas .....	264
Referencias .....	281
Anexos .....	291
6. Mecanismo de ciclación fotocromática en benzopiranos .....	315
6.1 Introducción y antecedentes .....	317
6.2 Detalles computacionales .....	322
6.3 Estudio mecanístico de la ciclación fotoquímica de la Estructura abierta de 2H-benzopirano .....	323



Referencias .....	342
<b>PARTE III: CONCLUSIONES</b> .....	347
7. Conclusiones .....	349
Lista de abreviaciones y símbolos .....	357
Lista de publicaciones .....	361
Agradecimientos .....	363

