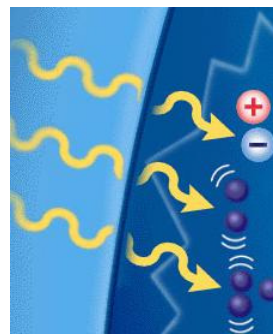


PARTE I

Introducción

Capítulo 1

Introducción



1. Introducción

El campo de la fotoquímica cubre todos los procesos que implican tanto un cambio químico producido por la acción de la radiación electromagnética, como la producción de radiación electromagnética originada por un cambio químico en el sistema. Estos procesos suponen la participación directa de al menos un estado excitado del sistema. Muchos procesos biológicos implican reacciones fotoquímicas, claros ejemplos de ellos son la fotosíntesis y la visión.¹ Los procesos fotográficos, utilizados desde hace más de un siglo, constituyen otro ejemplo del uso de la radiación para producir un cambio químico en un sistema. En los últimos tiempos, se ha producido también un especial interés en la radiación solar como fuente alternativa de energía, por lo que la investigación sobre el aprovechamiento y el almacenamiento de la energía solar se ha incrementado enormemente.

Existen muchos aspectos exclusivos de las reacciones fotoquímicas que no se encuentran en las reacciones “oscuras”. Las reacciones térmicas implican moléculas que se encuentran en su estado electrónico fundamental, cuyas energías translacional, vibracional y rotacional se distribuyen en una amplia gama de acuerdo a la distribución de Maxwell-Boltzmann, de forma que una reacción puede ocurrir con cierta probabilidad entre cualquiera de las moléculas que dispongan de energías superiores a una cantidad mínima necesaria para que se produzca la reacción. Por el contrario, en las reacciones fotoquímicas es posible controlar estrechamente y de forma muy simple el grado de excitación de las moléculas de reactivo mediante el uso de radiación monocromática de cualquier longitud de onda que se desee, suponiendo que las moléculas sean capaces de absorberla.

El hecho de que los caminos de reacción abiertos para una molécula electrónicamente excitada sean totalmente diferentes a los de su estado fundamental, abre innumerables posibilidades de aplicación de las reacciones fotoquímicas frente a las reacciones térmicas. De esta forma, los productos de una

Introducción

reacción fotoquímica pueden ser totalmente distintos a los de una pirólisis o cualquier otra reacción térmica producida a una temperatura equivalente a la energía aportada por la absorción de un fotón. Una configuración electrónica molecular determinada de una molécula excitada electrónicamente nunca se podrá obtener térmicamente, ya que siempre existirá algún camino de reacción disponible de menor energía que la molécula seguirá, mucho antes de que pueda alcanzar el estado electrónico excitado. Una consecuencia importante de este hecho es que se pueden obtener compuestos únicos, termodinámicamente y estructuralmente inestables, como productos mayoritarios de una reacción fotoquímica, que serían absolutamente inaccesibles para una reacción oscura. Los radicales libres y fragmentos moleculares producidos en las reacciones térmicas suelen ser muy reactivos, de modo que tienen un tiempo de vida muy corto, por lo que el estudio de su reactividad se hace casi imposible. Sin embargo, la ruptura de un determinado enlace u otras formas de cambio químico, mediante la utilización de una longitud de onda adecuada, pueden llevar a la producción de intermedios radicalarios con tiempo de vida media mucho mayor. Así pues, las técnicas fotoquímicas son muy adecuadas para la generación y posterior estudio de radicales libres a baja temperatura.

En los últimos años, la fotoquímica orgánica se ha revelado como uno de los grandes campos de investigación.² Con el desarrollo de este campo los horizontes de la Química se han ensanchado considerablemente. En principio, el estado electrónico fundamental de cualquier compuesto puede dar lugar a innumerables estados electrónicos excitados, cada uno de ellos con una distribución electrónica diferente que le conferirá propiedades diferentes, con lo que cada uno podrá dar lugar a una química tan rica como la del estado fundamental.³ En la práctica, solo los estados excitados de energías más bajas suelen resultar reactivos, pero esto es suficiente para que la reactividad se diversifique enormemente. Por esto, las reacciones fotoquímicas han producido un impacto considerable en la síntesis

química, tanto en los laboratorios de investigación como en los procesos industriales. Además de que hay compuestos casi imposibles de preparar por un proceso térmico, otros que se pueden sintetizar de manera mucho más directa y barata mediante un proceso fotoquímico.

Este interés se ha visto incrementado en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en ciencias de materiales.⁴ Las propiedades fotoquímicas de los materiales tienen un papel relevante, en especial en sus múltiples aplicaciones prácticas que tocan distintas disciplinas como la biología, la medicina, la electrónica, la ingeniería, etc, sin mencionar las contribuciones recientes en el ámbito de la síntesis de productos químicos de alto valor añadido y en las soluciones que esta disciplina aporta para paliar los graves problemas de contaminación del medioambiente (química solar). La importancia de los procesos fotoquímicos y fotofísicos que se producen en estas reacciones conduce a la necesidad de explicar la base física que subyace detrás de cada proceso.

La creciente demanda de las telecomunicaciones, junto con las limitaciones intrínsecas asociadas a los dispositivos convencionales basados en silicio, hace necesario el desarrollo de materiales alternativos que permitan la miniaturización a nanoescala. Las moléculas orgánicas con propiedades ópticas no lineales se plantean como una atractiva alternativa.⁵ Durante los últimos años se ha producido un auge en el estudio de moléculas cuyas propiedades físicas se pueden intercambiar reversiblemente mediante el uso de una fuente de radiación ya que abre las puertas al diseño de máquinas moleculares capaces de transferir, guardar o recuperar información.⁶ Sin embargo, la integración de dispositivos moleculares en circuitos funcionales continua siendo un desafío.

Mirando al futuro parece claro que se va a desarrollar un amplio número de aplicaciones de reacciones fotoquímicas en procesos muy diversos, y unido a esto se está produciendo un auge en la investigación de mecanismos de reacción y un desarrollo de las bases teóricas.

Introducción

En esta tesis se ha abordado el estudio teórico de varios sistemas moleculares fotosensibles de interés sintético y tecnológico. El uso de métodos *ab initio* ha permitido evaluar la naturaleza de los estados excitados implicados, las geometrías y energías de las especies que se forman y los mecanismos que conducen a sus transformaciones fotoquímicas, así como examinar el efecto producido en el mecanismo de reacción por factores como la variación de los grupos sustituyentes o el medio de reacción. Para ello, ha sido necesario el análisis de las superficies de energía potencial de los estados excitados de menor energía en cada uno de los sistemas en los que se producen las reacciones fotoquímicas estudiadas. Es esencial localizar puntos críticos (mínimos y estados de transición), caminos de reacción y puntos de interacción entre superficies, como son intersecciones cónicas, cruces reales y cruces evitados. Una condición imprescindible, que implica una dificultad importante añadida, es que es necesario llevar a cabo estos cálculos con una precisión similar a la del estado fundamental, por lo es indispensable el uso de una metodología *ab initio* que proporcione una descripción precisa de las superficies de energía potencial de los estados excitados implicados.

Esta memoria se ha estructurado de la siguiente forma: el capítulo 2 consiste en una introducción general que incluye los aspectos básicos a considerar en las reacciones fotoquímicas, mientras que en el capítulo 3 se describen los métodos teóricos que se han utilizado en el estudio de las reacciones estudiadas. El capítulo 4 está dedicado al estudio de los mecanismos de las diferentes transformaciones fotoquímicas que sufren los derivados de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-onas, se han comparado las reacciones competitivas y se ha determinado la naturaleza electrónica de los intermedios de reacción que se generan. En este capítulo se incluyen también la tautomerización ceto-fenólica, ya que es la última etapa de reacción de una transposición de las biciclohexenonas, y el mecanismo de interconversión entre los isómeros más importantes del fenol. Se ha evaluado además la entalpía de disociación del enlace O-H en la molécula de fenol y su

barrera de rotación interna. En el capítulo 5 se han estudiado diferentes sistemas con grupos π donador-aceptor en los que se pueden producir reacciones de transferencia intramolecular de carga. Se ha determinado el mecanismo por el cual transcurren estas reacciones, la naturaleza electrónica de las especies implicadas y el papel que juega el medio de reacción en el fenómeno de la fluorescencia dual. El capítulo 6 aborda los procesos que se producen en moléculas cuyas propiedades cromáticas se pueden intercambiar reversiblemente mediante el uso de una fuente de radiación. En concreto se han estudiado los isómeros *cis* y *trans* de la molécula de merocianina y se ha establecido el mecanismo de la reacción fotoquímica que conduce a la formación de la molécula de benzopirano. Por último, en el capítulo 7 se presentan las principales conclusiones extraídas de los capítulos anteriores.

Referencias

¹ (a) Szacilowski, K.; Macyk, W.; Drzewiecka-Matuszek, A.; Brindell, M.; Stochel, G. *Chem. Rev.* **2005**, artículo ASAP.

(b) Hoff, W. D.; Jung, K. H.; Spudich, J. L. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, *26*, 223-258.

(c) Schoenlein, R. W.; Peteanu, L. A.; Mathies, R. A.; Shank, C. V. *Science* **1991**, *254*, 412-415.

(d) Mathies, R. A.; Lin, S. W.; Ames, J. B.; Pollard, W. T. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1991**, *20*, 491-518.

² Suppan, A. G. *Chemistry and light* Cambridge Royal Society of Chemistry 1995

³ Klessinger, M.; Michl, J. *Excited states and photochemistry of small molecules*. VCH Publishers (New York) 1995

⁴ (a) Porterfield, W.W. *Inorganic Chemistry. A Unified Approach* Academic Press, Orlando, 1993.

(b) Illston, J. *Construction Materials. Their Nature and Behaviour* E & FN Spon. 1994.

⁵ (a) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*; Vol. 1 and 2; Chemla, D. S., Zyss, J., Eds.; Academic Press: London, 1987.

(b) *Organic Materials for Nonlinear Optics*; Special Publication No. 69; Hann, R. A., Bloor, D., Eds.; Royal Society of Chemistry: Oxford, 1989.

(c) Burland, D. M.; Miller, R. D.; Walsh, C. A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31.

(d) Marder, S. R.; Perry, J. W. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 804.

(e) Paley, M. S.; Harris, M. J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 568.

(f) Stiegman, A. E.; Graham, E.; Perry, K. J.; Khundkar, L. R.; Cheng, L.-T.; Perry, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7658.

(g) Jen, A. K.-Y.; Rao, V. P.; Wang, K. Y.; Drost, K. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 90.

⁶ (a) Balzani, V.; Venturi, M.; Credi, A. *Molecular Devices and Machines. A Journey into the Nanoworld* Wiley (New York) 1990.

(b) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.

(c) Ball, P. *Nature* **2000**, *406*, 118.

Introducción
