

introducción

En el siguiente tema analizaremos las reacciones fotoquímicas e iónicas desde un punto de vista teórico.

En las reacciones fotoquímicas, antes de producirse la reacción se produce un proceso de interacción compleja de la molécula con la luz, que puede derivar en la formación de otras especies como los diradicales, las especies zwitteriónicas, etc. El primer gran escollo que debemos de superar es que debemos de hacer el estudio de la SEP de la reacción en estado excitado, esta superficie puede interaccionar con la superficie correspondiente al estado fundamental, haciendo que la aproximación de Born–Oppenheimer no sea correcta.

Para las reacciones radicalarias, métodos UHF tienen el problema de la contaminación de spín que puede influir decisivamente en la energía, y suele ser necesaria una estimación de la energía de correlación, esto nos lleva hacia métodos perturbativos MP de alto orden, o hacia métodos multiconfiguracionales, muy costosos computacionalmente. Por otro lado estas reacciones suelen producirse con una interacción muy fuerte entre las especies reactivas en los estadios iniciales de la reacción, esto provoca que el tratamiento según la teoría de orbitales moleculares frontera, a través de la ecuación de Klopman–Salem pueda llevarnos a situaciones erróneas en algunos casos.

LAS REACCIONES RADICALARIAS.

Pese a todo lo expuesto anteriormente los radicales neutros son especies blandas, que suelen estar controladas por el término orbital. Por tanto un análisis basandonos en la ecuación de Klopman–Salem suele ser adecuado por lo menos desde un punto de vista cualitativo.

Por otro lado las reacciones suelen tener energías de activación muy bajas, esto provoca que los efectos estéricos puedan tener una cuantía energética comparable con la anterior, por tanto pueden ser muy importantes. En otras ocasiones el radical es una especie tan reactiva, que no tiene tiempo a difundir en el disolvente y es la velocidad de difusión la que controla la velocidad de reacción. Por tanto serán reacciones en las que los efectos del disolvente se influyen mucho, y en fase gas suelen ser más rápidas que en disolución.

En estas reacciones tenemos un exceso de electrones de un tipo, al último orbital ocupado se le conoce como SOMO y puede interaccionar de forma enlazante tanto con el HOMO como con el LUMO de la otra molécula. Por tanto lo primero que debemos es identificar la interacción dominante.

LUMO

LUMO

SOMO SOMO

HOMO

HOMO

En el diagrama energético anterior, en la primera situación, la interacción que domina es SOMO–HOMO y el radical tiene carácter electrófilo, en la segunda situación la interacción dominante es SOMO–LUMO y el radical tiene carácter nucleófilico.

Un radical electrófilico es aquel que tenga un SOMO de baja energía, y uno nucleofílico el que tenga un SOMO muy inestable. A continuación clasificaremos a los sistemas Z–R. y X–R. de acuerdo a su carácter:

SOMO

SOMO SOMO

P-Vacio P-LLeno

SOMO

Z-R· X-R·

El carácter del radical tiene una influencia muy importante en su reactividad, un ejemplo es la polimerización mixta del acrilato de metilo y el acetato de vinilo en la que sólo se encuentra el polímero alterno.

L S L

S

E H H

E Oac

El primer radical formado tiene un SOMO de baja energía y la interacción más favorable es con la olefina más rica electrónicamente que es la que tiene el HOMO muy próximo energéticamente, una vez se produce la reacción, el siguiente radical tiene carácter nucleófilo y reacciona mejor con la olefina deficiente electrónicamente que es la que tiene un LUMO de baja energía. De esta se predice el producto de reacción que se encuentra experimentalmente.

El acoplamiento del radical, si bien está muy favorecido energéticamente, no se produce por cuestiones de concentración. A continuación se presentan una serie de reacciones en las que los productos mayoritarios son aquellos que corresponden a los átomos con coeficientes más altos.

Las reacciones fotoquímicas.

En estas reacciones, lo primero que tiene lugar es un proceso de excitación fotofísico, como por ejemplo una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ en los alquenos, una transición $n \rightarrow \sigma^*$ en un carbonilo, etc. Una vez se produce esta excitación, la molécula puede reaccionar, o caer al estado fundamental, liberando el fotón en forma de calor.

Como las reacciones son bimoleculares, debemos de determinar cual de las dos moléculas se excita primero, y como regla los sistemas conjugados o con heteroátomos son los que tienen menor energía de excitación. Este punto es importante y debemos de realizar un cálculo previo o bien partir de información experimental que nos lo indique.

SEP' PRODUCTOS

$h\nu$ ESTADO EXCITADO

$h\nu$

ESTADO FUNDAMENTAL ESTADO FUNDAMENTAL

El mejor modelo, para explicar estas reacciones es muy complejo, y nosotros solo veremos un ejemplo de aplicación. Se basa en la intersección de superficies cónicas, *las SEP que corresponden al estado*

fundamental y al estado excitado interaccionan entre sí en una zona llamada de intersección cónica en la que se produce la reacción'.

El ejemplo en el que veremos esto es la reacción fotoquímica del butadieno, para dar ciclobuteno y productos de isomerización.

1Ag

1BU

ESTADO FUNDAMENTAL PRODUCTOS

La molécula en estado fundamental, sufre una excitación vertical según el principio de Franck–Condon, (en la cual la posición de los núcleos no se modifica), al estado excitado 1Bu que está en rápida interconversión con el estado 1Ag. En este estado la molécula es reactiva, como podemos ver en el dibujo, existe una región de intersección, a partir de la cual el producto decae según la curva correspondiente al estado fundamental.

Existen algoritmos que buscan estas superficies de interacción cónicas, pero para poder aplicarlos son necesarios métodos multiconfiguracionales. A continuación se dibuja la estructura del butadieno en la intersección, que se caracteriza por no tener ningún carbono Sp^2 , y por explicar perfectamente todos los productos obtenidos.

La teoría de orbitales frontera, pese a ser todas interacciones de primer orden, en las que el modelo perturbativo no es adecuado, suele dar predicciones correctas, y será la que utilicemos para explicar estas reacciones.

Según esta teoría, nos encontraremos con dos interacciones relevantes, la 'HOMO'–HOMO y la 'LUMO–LUMO' ambas fuertemente enlazantes y de primer orden, se pueden formar unos complejos conocidos como complejos 'excíple' que preceden a los productos.

'LUMO'–LUMO

'HOMO'–HOMO

M* M

Nosotros aplicaremos la ecuación de Klopman–Salem, de la misma forma que en apartados anteriores, pero debemos de tener siempre en cuenta estas limitaciones.

A continuación veremos unos cuantos ejemplos de aplicación de la teoría, para empezar la cicloadición [2+2] del etileno en condiciones térmicas era predicha con geometría supra–antara y el estado de transición encontrado era típicamente diradicalario. En condiciones fotoquímicas, la reacción es muy rápida a través de una geometría supra–supra y podemos explicarla sin dificultad.

$h\nu$

'HOMO'–HOMO 'LUMO–LUMO'

NC Z

+ coeficientes del LUMO

Z X Z

`LUMO' coeficientes LUMO mayoritario

Z X X

`HOMO' coeficientes. HOMO minoritario.

Z X

· La reacción de Paterno-Buchi

Las cetonas se fotoexcitan muy rápidamente a través de una transición $n \rightarrow \pi^*$ y pueden interaccionar con el HOMO y el LUMO de la olefina.

5

4