

Fotoquímica Orgánica

Carga lectiva: 3 créditos.

Profesores: Pedro J. Campos García
Miguel A. Rodríguez Barranco
Diego Sampedro Ruiz

Programa del curso

1.- **CONCEPTOS GENERALES.** Introducción e importancia de la fotoquímica. Algunas consideraciones históricas sobre la Fotoquímica Orgánica. Características diferentes de las reacciones fotoquímicas. Estados electrónicamente excitados. Distribución energética en la molécula excitada; diagrama de Jablonski. Cinéticas fotoquímicas; rendimiento cuántico. Desactivación y sensibilización. Transiciones electrónicas. Otros métodos de producción de estados excitados: descargas eléctricas, radiaciones ionizantes, activación térmica, activación química.

2.- **TÉCNICAS EXPERIMENTALES.** La investigación fotoquímica. Técnicas preparativas; fuentes de luz, filtros, reactores, disolventes y gases. Determinación de rendimientos cuánticos; actinómetros químicos. Técnicas no preparativas; Fotólisis de destello. Espectros de luminiscencia; rendimiento cuántico de emisión. Tiempo de vida de fluorescencia (luminiscencia). Láseres; introducción. Amplificación láser. Características del láser. Tipos de láseres. Aplicaciones químicas. Femtoquímica.

3.- EJEMPLOS DE ESTUDIOS MECANÍSTICOS EN FOTOQUÍMICA.

A) DIMERIZACIÓN DEL ANTRACENO. Introducción. Aspectos estructurales. Aplicación de modelos teóricos. Mecanismo de dimerización de antraceno; rendimientos cuánticos; procesos c.q., variaciones cinéticas en función de la estructura. Antraceno en el estado triplete.

B) CICLOADICIONES FOTOQUÍMICAS DE IMINOCARBENOS. Introducción. Cicloadiciones con alquenos. Aspectos fotoquímicos y mecanísticos. Reacciones con alquinos. Estudio computacional y propuesta mecanística.

4.- **FOTOQUÍMICA DE LOS DOBLES ENLACES C=X.** El enlace C=C. Generalidades e isomerizaciones. Reacciones de cicloadición y de cicloreversión. Transposición de di- π -metano. El enlace C=O, excitación electrónica. Reacciones de fragmentación. Otros procesos fotoquímicos: descarbonilación, cicloadición, fotoreducción, funcionalización remota. Fotoquímica del enlace C=N. Isomerización; fotoquímica de la visión. Acoplamiento y reducción. Otras reacciones: cicloadiciones, transposiciones, fragmentaciones.

5.- **TRANSFERENCIA ELECTRONICA EN FOTOQUIMICA.** Introducción; reacciones PET. Sensibilizadores electrónicamente deficientes. Sensibilizadores electrónicamente ricos. Ejemplos de reacciones de transferencia electrónica en fotoquímica. Reacciones de compuestos aromáticos. Procesos PET con reactivos inorgánicos. Importancia de las reacciones PET.

6.- **APLICACIONES SINTÉTICAS.** Ciclaciones y cicloreversiones de alquenos, aromáticos y acetilenos. Fotoquímica de carbonilos insaturados. Reacciones de fotooxidación. Isomerizaciones de heterociclos. Otras reacciones de heterociclos. Reacciones intramoleculares de nitroaromáticos. Síntesis fotoquímica de compuestos quirales. Grupos protectores fotoeliminables.

7.- **FOTOQUÍMICA COMPUTACIONAL; LUZ Y MATERIA.** La interacción de las moléculas con la radiación. Momento dipolar de transición. Fuerza del oscilador e intensidades de transición. Reglas de selección.

8.- **ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LAS MOLÉCULAS.** Química computacional. Superficies de energía potencial. Métodos computacionales: HF, MP, CI, DFT.

9.- **ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LAS REACCIONES FOTOQUÍMICAS.** Caminos de reacción térmicos y fotoquímicos. Intersecciones cónicas. Optimización de CI's. CASPT2//CASSCF.

10.- **EJEMPLOS COMPUTACIONALES DE PROCESOS FOTOQUÍMICOS.**

Objetivo del curso

El objetivo de curso "Fotoquímica Orgánica" consiste en dar a conocer a los alumnos los contenidos generales de la Fotoquímica, profundizar en las reacciones fotoquímicas de los compuestos orgánicos, tanto desde un punto de vista básico como aplicado e iniciarles en la Fotoquímica Teórica y Computacional.

Se ha planteado un curso con un contenido muy ajustado a los tres créditos y que se ha impartido ya varias veces en la Universidad de La Rioja y una parte de él en la Universidad de Oviedo. El curso es impartido por los tres doctores responsables del grupo de investigación "Fotoquímica Orgánica". Los profesores Campos y Rodríguez tiene una amplia experiencia en este campo y el Dr. Diego Sampedro se ha formado en la escuela italiana del prof. Olivucci, unos de los mayores expertos mundiales de la Fotoquímica Computacional.

El curso se divide en varios bloques. La primera parte (temas 1-3) consiste en la descripción de las generalidades de la Fotoquímica y la Fotofísica, así como las técnicas experimentales, incluidos los lasers, y la aplicación de los conceptos mecanísticos y cinéticos a una reacción fotoquímica clásica, la dimerización del antraceno y a unas reacciones que se están realizando en los laboratorios de la Universidad de La Rioja, las cicloadiciones fotoquímicas de iminocarbenos de Fischer.

El segundo bloque describe algunas de las reacciones de los compuestos orgánicos inducidas por la luz. Dado lo amplio del tema y la brevedad del tiempo disponible, se han elegido dos tópicos que abarcan algunos de los más importantes fotoprocesos de los compuestos orgánicos. La fotoquímica de los compuestos con enlaces múltiples $C=X$ ($X = C, O$ y N) y los procesos de fototransferencia electrónica. Termina esta parte con un tema de aplicación de la Fotoquímica a la Síntesis Orgánica.

La última parte consiste en una breve introducción a la Fotoquímica Teórica y Computacional. Esta parte se justifica por el enorme auge que están teniendo las herramientas computacionales en los estudios mecanísticos fotoquímicos y por la masiva utilización de estas herramientas en la investigación que se realiza en el grupo "Fotoquímica Orgánica". Además de tres temas con contenidos teóricos, se plantea una parte final con ejemplos de utilización de herramientas computacionales en ejemplos de reacciones fotoquímicas. La mayoría de los alumnos conocen los contenidos básicos de la Química Computacional por el curso de doctorado que se imparte y por los contenidos en alguna de las asignaturas de Química Física en el segundo ciclo de la licenciatura en Química.

Entre los objetivos del curso se encuentra la puesta al día en Fotoquímica Orgánica de los alumnos que van a realizar una Tesis Doctoral en esta materia, sin embargo, el curso es importante para otros alumnos no implicados en esta ciencia. La Fotoquímica, al ser una materia interdisciplinar entre las diversas áreas de la Química

(Q. Física, Orgánica, etc) e incluso también con otras materias, como la Física, resulta de gran interés formativo para los alumnos que van a realizar una Tesis Doctoral en cualquiera de las áreas del Departamento.

Bibliografía básica

1. D.L. Andrews, "Lasers in Chemistry, 2nd edition", Springer, 1990.
2. S.E. Braslavsky, K.N. Houk, "Glosario de términos usados en Fotoquímica, 2ª ed."(trad. Bourdelande, Nonell, Acuña, Sastre), U. A. B.: Barcelona, 1999.
3. A.M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, "Photochemical Technology" Wiley: Chichester, 1991.
4. D.O. Cowan, R.L. Drisco, "Elements of Organic Photochemistry", Plenum: N.Y., 1976.
5. J.D. Coyle, (ed.), "Photochemistry in Organic Synthesis", Royal Soc. Chem.: Cambridge (UK), 1989.
6. W. Domcke, D.R. Yarkony, H. Köppel, "Conical intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy", World Scientific: Singapore, 2004.
7. M.A. El-Sayed, I. Tanaka, Y. Molina, "Ultrafast Processes in Chemistry and Photobiology", IUPAC – Blackwell: London, 1995.
8. A. Gilbert, J. Baggott, "Essentials of Molecular Photochemistry", Blackwell: Oxford, 1991.
9. W. Horspool, D. Armesto, "Organic Photochemistry. A Comprehensive Treatment", E. Horwood: Chichester, 1992.
10. W. Horspool, P.-S. Song, (eds.) "CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology", CRC Press: Boca Raton (USA), 1994.
11. J. Kagan, "Organic Photochemistry. Principles and Applications", Academic Press: London, 1993.
12. M. Klessinger, J. Michl, "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules", VCH: New York, 1995.
13. J. Mattay, A. Griesbeck, (eds.), "Photochemical Key Steps in Organic Synthesis. An Experimental Course Book", VCH: Weinheim, 1994
14. I. Ninomiya, T. Naito, "Photochemical Synthesis", Academic Press: London 1989.
15. M. Olivucci (ed.), "Computational Photochemistry", Elsevier: Amsterdam, 2005.
16. A. Kutateladze (ed.), "Computational Methods in Photochemistry, Taylor & Francis Press: Boca Raton (USA), 2005.
17. "Photochemistry, Specialist Periodical Reports", vol 1-34, The Royal Society of Chemistry: London - Cambridge, 1970-2003.
18. V. Ramamurthy, (ed), "Molecular and Supramolecular Photochemistry, vol 1-14, Marcel Dekker: New York, 1997-2006.
19. K.C. Smith (ed.), "The Science of Photobiology", 2nd edit., Plenum: N.Y., 1989.
20. P. Suppan, "Chemistry and Light", Royal Soc. Chem.: Cambridge (UK), 1994.
21. N.J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin/Cummings: Menlo Parck (USA), 1991.

Algunas direcciones de internet sobre Fotoquímica

- <http://www.unirioja.es/VIIFotoquimica/>. Página del VII Congreso de Fotoquímica, Logroño, 22-24 de junio de 2005.
- <http://www.ualg.pt/jifotoq2/index.php>. Página de las II Jornadas Ibéricas de Fotoquímica, Faro (Portugal), 23-25 de julio de 2007.
- <http://icp2007.net/>. Página de la XXIII International Conference on Photochemistry, Colonia (Alemania), 29 julio-3 agosto de 2007.
- <http://www.chemres.hu/pchem/>. Colección de bibliografía reciente.
- <http://www.fotoquimica.org/>. Página del GRUFO, grupo de fotoquímica de la RSEQ.

- <http://www.columbia.edu/cu/chemistry/fac-bios/turro/faculty.html>. Página web de N.J. Turro.
- <http://www.rsc.org/Publishing/Journals/pp/index.asp>. Página de la revista Photochemical & Photobiological Sciences, editada por la RSC.
- <http://ccmaol1.chim.unisi.it/>. Página del grupo de Massimo Olivucci.
- <http://www.photochemistry.eu/>.

Metodología del curso

La enseñanza debe estar concebida de modo que sea adaptable a un cambio continuado, evitando rigidez y dogmatismos excesivos. En este sentido, la importancia de la investigación científica desempeña un papel digno de mención, por lo que es lógico aceptar que la experiencia que el profesor universitario acumula como investigador es muy valiosa, y afecta positivamente a su concepción de la enseñanza. Esto es especialmente válido en una asignatura como “Fotoquímica Orgánica” por ser de Tercer Ciclo.

La eficacia del aprendizaje del alumno depende en gran medida del conocimiento y aplicación por parte del profesor de los métodos didácticos a su alcance. En el caso que nos ocupa se utilizan clases de teoría (lección magistral participativa), seminarios y tutorías.

En las **clases de teoría**, realizadas en forma de lección magistral participativa, se produce el acercamiento del alumno a aspectos fundamentales de la materia. Como las clases no suelen ser muy numerosas, es posible iniciar un diálogo profesor-alumno, tanto mediante pregunta directa al estudiante como la inducción de preguntas hacia el profesor. De esta forma se cambia la clásica lección magistral por una clase-coloquio, no siempre aceptada con gusto por los alumnos, pero mucho más educativa para ellos. Es imprescindible, además, que el profesor transmita un cierto entusiasmo por lo que se explica, lo que se consigue fácilmente si, como en este caso, el curso a impartir se engloba dentro de la línea de investigación de la persona que lo imparte.

Los **seminarios** se conciben como un apoyo a la docencia y como una vía más para facilitar el contacto entre el alumno y el profesor, posibilitando, además, un acercamiento al área a la que pertenece el profesor y un conocimiento de las actividades que en él se realizan. Los seminarios en esta asignatura de Fotoquímica se orientan principalmente a la resolución de problemas mecanísticos y al estudio conjunto de temas puntuales de aplicación dentro de la Fotoquímica. En los seminarios se realiza la parte práctica de los ejemplos computacionales. Así mismo, también están incluidas en este apartado las conferencias o charlas, impartidos por profesores de la Universidad o visitantes que procedan del ámbito de la Fotoquímica.

Las **tutorías** se entienden frecuentemente como un tiempo de consulta extendido a todo el curso académico y representan una buena ocasión para que el alumno y el profesor discutan de forma individualizada distintos aspectos de la materia que compone el curso. Además de las tutorías presenciales, cobran una gran importancia las tutorías en red, ya que permiten un contacto directo y rápido profesor-alumno.

Evaluación del curso

El proceso de evaluación debe ser en todo momento claro, objetivo y los alumnos deben de conocer de antemano cuándo, cómo y de qué manera se les va a valorar. En la asignatura “Fotoquímica Orgánica”, se tiene en cuenta en la calificación final el trabajo desarrollado por el estudiante durante todo el curso. Se entiende por trabajo no sólo los conocimientos sino también la actitud hacia la asignatura, que se puede evaluar perfectamente, en cursos no muy grandes como el que nos ocupa, en las clases y seminarios. En este sentido, cada alumno tendrá que ir elaborando un fichero que incluirá las actividades que vaya realizando, un resumen de los conceptos que vaya adquiriendo y un análisis crítico del curso (método portafolios).

