

Fotoquímica Orgánica

GUÍA DOCENTE

Curso 2011-2012

Titulación:	Máster en Química Avanzada	Código	755M		
Asignatura:	Fotoquímica Orgánica	Código	755307000		
Materia:					
Módulo:					
Semestre:	1º				
Créditos ECTS:	3	Horas presenciales:	35	Horas de trabajo autónomo estimadas:	40
Idiomas en los que se imparte:	Español				
Idiomas del material de lectura o audiovisual:	Español e Inglés				

Departamentos responsables de la docencia:

Departamento de Química				Código	112
Dirección:	Madre de Dios, 51. Logroño (La Rioja)			Código postal:	26006
Teléfono:	941 299 620	Fax:	941 299 621	Correo electrónico:	dpto.quimicas@unirioja.es

Profesores

Profesor responsable de la asignatura:	Pedro José Campos García				
Teléfono:	941 299650	Correo electrónico:	pedro.campos@unirioja.es		
Despacho:	D-1214	Edificio:	CCT		
Horario de tutorías:	Lunes, Martes, Miércoles: 9:30-11:30				

Nombre profesor:	Miguel Angel Rodríguez Barranco				
Teléfono:	941 299651	Correo electrónico:	miguelangel.rodriguez@unirioja.es		
Despacho:	1215	Edificio:	CCT		
Horario de tutorías:	Lunes, miércoles y viernes de 9:30 a 11:30h				

Nombre profesor:	Diego Sampedro Ruiz				
Teléfono:	941 299647	Correo electrónico:	diego.sampedro@unirioja.es		
Despacho:	1211	Edificio:	CCT		
Horario de tutorías:	Lunes, martes y miércoles de 17 a 19h				

Descripción de contenidos:

1.- CONCEPTOS GENERALES DE FOTOQUÍMICA. 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 ALQUENOS Y ALQUINOS. El enlace C=C: generalidades e isomerizaciones. Electrociclaciones y transposiciones sigmatrópicas en alquenos. La transposición de di- π -metano. Adiciones fotoinducidas a alquenos y alquinos. Reacciones de fotocicloadición de alquenos y alquinos. Fotoreactividad de enonas.

5.- COMPUESTOS OXIGENADOS. El enlace C=O: excitación electrónica. La reacción de Norrish tipo I. La reacción de Norrish tipo II y otros procesos de abstracción de hidrógeno. Fotoreducción de carbonilos. La reacción de Paternò-Büchi. Fotoenolización de compuestos carbonílicos. Fotoquímica de quinonas. Fotoprocesos de oxígeno molecular.

6.- COMPUESTOS NITROGENADOS. Fotoisomerización de azocompuestos, iminas y oximas. Electrociclaciones y fotocicloadiciones de iminas. Procesos de transposiciones y fotofragmentaciones. Fotoquímica de nitrocompuestos. Transferencias electrónicas fotoinducidas.

7.- FOTOQUÍMICA DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES. Compuestos aromáticos: fototransposiciones y fotocicloadiciones. Fotosustitución de bencenos sustituidos. Derivados halogenados. Compuestos de azufre. Complejos de metales de transición.

8.- FOTOQUÍMICA TEÓRICA; 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.

9.- LA LUZ COMO FUENTE DE ENERGÍA. Máquinas moleculares activadas por la luz (interruptores, motores, puertas lógicas). Sensores fotoquímicos. Fotoliberación de moléculas. Fotoprotección

Requisitos previos:

No tiene requisitos previos, pero se aconseja conocer los fundamentos de Química Física, Química Orgánica y Espectroscopia

PROGRAMA GENERAL

Contexto:

La Fotoquímica es la ciencia que estudia el comportamiento de la materia cuando absorbe fotones. Los procesos fotoquímicos y fotofísicos de las moléculas orgánicas tienen gran importancia en multitud de campos, así tienen relación con la fotosíntesis, el fenómeno de la visión o el aprovechamiento de la energía solar, entre otros. En la licenciatura y el grado en Química tiene muy poca presencia la Fotoquímica y sólo se estudian unas generalidades en Química Física Avanzada. Parece pues interesante programar una asignatura de Fotoquímica en un Máster de investigación que prepara a los alumnos para el Doctorado y en especial debido a la presencia de un grupo de investigación en el

Departamento de Química que trabaja en Fotoquímica Orgánica.

Esta asignatura rellena la laguna de los conocimientos de Fotoquímica teórica y experimental y prepara a los estudiantes para poder comenzar las investigaciones en el campo de la Fotoquímica Orgánica.

Se han programado contenidos de generales de Fotoquímica, un repaso a las técnicas experimentales usadas, tanto en la Fotoquímica preparativa (Síntesis Fotoquímica) como en la Fotoquímica mecanística y Fotofísica y un estudio de las investigaciones de mecanismos fotoquímicos por diversas metodologías. Se hace un repaso del comportamiento fotoquímico de las principales funciones orgánicas, de las aplicaciones de la Fotoquímica y se termina con una introducción a la Fotoquímica teórica y con un estudio de nanodispositivos activados por la luz

Competencias:

- Conocer los fundamentos de la interacción radiación-materia desde un punto de vista fotofísico y fotoquímico
- Conocer las técnicas experimentales empleadas en Fotofísica y Fotoquímica
- Conocer los métodos de estudio mecanístico en Fotoquímica, el comportamiento frente a la luz de las principales funcionalidades orgánicas y las aplicaciones de la Fotoquímica para la preparación de moléculas orgánicas.
- Conocer los principios y aplicaciones de la Fotoquímica Teórica.

Resultados del aprendizaje:

- El alumno comprende y conoce lo que le ocurre a las moléculas al absorber fotones
- El alumno es capaz de diseñar experimentalmente procesos fotoquímicos y realizar medidas fotofísicas y fotoquímicas (Fotólisis de destello láser, luminiscencia, rendimientos cuánticos, etc.)
- El alumno es capaz de proponer mecanismos razonables para procesos fotoquímicos convencionales
- El alumno es capaz comprender la importancia de los cálculos fotoquímicos y conocer los principios de los nanodispositivos activados por la luz.

Temario:

- 1.- CONCEPTOS GENERALES DE FOTOQUÍMICA.
- 2.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES. Fotoquímica preparativa. Fotoquímica mecanística y Fotofísica.
- 3.- EJEMPLOS DE ESTUDIOS MECANÍSTICOS EN FOTOQUÍMICA. A) DIMERIZACIÓN DEL ANTRACENO. B) CICLOADICIONES FOTOQUÍMICAS DE IMINOCARBENOS.
- 4.- FOTOQUÍMICA DE ALQUENOS Y ALQUINOS
- 5.- COMPUESTOS OXIGENADOS
- 6.- COMPUESTOS NITROGENADOS
- 7.- FOTOQUÍMICA DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES
- 8.- FOTOQUÍMICA TEÓRICA; LUZ Y MATERIA.
- 9.- LA LUZ COMO FUENTE DE ENERGÍA

Bibliografía:

Textos Fotoquímicos:

1. D.O. Cowan, R.L. Drisco, "Elements of Organic Photochemistry", Plenum: N.Y., 1976.
2. J.D. Coyle, "Introduction to Organic Photochemistry", Wiley: Chichester (UK) 1986.
3. A. Gilbert, J. Baggott, "Essentials of Molecular Photochemistry", Blackwell: Oxford, 1991.
4. W. Horspool, D. Armesto, "Organic Photochemistry. A Comprehensive Treatment", E. Horwood: Chichester, 1992.
5. J. Kagan, "Organic Photochemistry. Principles and Applications", Academic Press: London, 1993.

6. P. Klan, J. Wirz, "Photochemistry of Organic Compounds", Wiley: Chichester, UK, 2009
7. M. Klessinger, J. Michl, "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules", VCH: New York, 1995.
8. J. Kopecky, "Organic Photochemistry. A visual Approach", VCH: N.Y. 1992.
9. N.J. Turro, V. Ramamurthy, J.C. Scaiano "Principles of Molecular Photochemistry. An Introduction", Univ. Science Books, Sausalito, CA (USA), 2009.
10. R.P. Wayne, "Principles and Applications of Photochemistry", Oxford U.P.: Oxford, 1988.

Estas 10 obras son los textos más importantes de Fotoquímica. Algunos son clásicos antiguos, pero muy válidos y dos de los más modernos textos publicados, la nueva edición del clásico de Turro (junto con Ramamurthy y Scaiano) y la obra de Klan y Wirz.

Monografías, recopilaciones y obras de revisiones:

11. J.D. Coyle, (ed.), "Photochemistry in Organic Synthesis", Royal Soc. Chem.: Cambridge (UK), 1989.
12. W. Horspool, P.-S. Song, (eds.) "CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology", CRC Press: Boca Raton (USA), 1994. 2º Edition, W. Horspool, F. Lenci, (eds.), 2004. Enciclopedia fotoquímica formada por una colección de artículos de especialistas. Dos ediciones complementarias.
13. "Photochemistry, Specialist Periodical Reports", vol 1-36, The Royal Society of Chemistry: London - Cambridge, 1970-2004. Resumen de la bibliografía fotoquímica desde 1970. Se publica un volumen al año aproximadamente.
14. V. Ramamurthy, (ed), "Molecular and Supramolecular Photochemistry, vol 1-14, Marcel Dekker: New York, 1997-2006. Colección de monografías modernas sobre temas fotoquímicos que se publican regularmente editados por el profesor Ramamurthy.
15. K.C. Smith (ed.), "The Science of Photobiology", 2nd edit., Plenum: N.Y., 1989.
16. A. Albini, M. Fagnoni, "Handbook of Synthetic Photochemistry", Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

Obras de Fotoquímica Teórica y Computacional:

17. W. Domcke, D.R. Yarkony, H. Köppel, "Conical intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy", World Scientific: Singapore, 2004.
18. M. Olivucci (ed.), "Computational Photochemistry", Elsevier: Amsterdam, 2005.
19. A. Kutateladze (ed.), "Computational Methods in Photochemistry, Taylor & Francis Press: Boca Raton (USA), 2005.

Estas tres obras forman la base mínima de la Fotoquímica Computacional y están escritas por los principales expertos en el tema.

Obras sobre máquinas moleculares

20. V. Balzani, A. Credi, M. Venturi "Molecular Devices and Machines", Wiley-WCH: Weinheim, 2003.
21. T.R. Kelly (ed.), "Molecular Machines", Top. Curr. Chem. 262, Springer: Berlin, 2005.

Algunas direcciones de internet sobre Fotoquímica:

- <http://www.unirioja.es/VIIFotoquimica/>. Página del VII Congreso de Fotoquímica, Logroño, 22-24/06/2005
- http://www.kongresuak.ehu.es/p275-content/es/contenidos/informacion/ix_congreso_fotoquimica/es_inf/fotoquimica.html. Página del IX Congreso de Fotoquímica, Bilbao, sept. 2009
- <http://www.icp09-toledo.com/> Página de la XXIV International Conference on Photochemistry, Toledo, 19-24 julio de 2009.
- <http://web.unife.it/convegna/iupac-photochem-2010/>. XIII IUPAC Symposium on Photochemistry, Ferrara (Italia), 11-16 de julio de 2010.

- <http://www.chemres.hu/pchem/>. Colección de bibliografía reciente.
- <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/>. Página de la EPA, European Photochemistry Association

Se indican las webs de algunos de los congresos que ha participado el grupo de investigación que es responsable de esta asignatura, así como las páginas de asociaciones fotoquímicas (EPA), revistas fotoquímicas (PPS) y fotoquímicos conocidos.

Metodología

Modalidades organizativas:	Métodos de enseñanza:
<ul style="list-style-type: none"> - MO1: Clases teóricas - MO2: Seminarios y talleres - MO3: Clases prácticas - MO5: Tutorías - MO7: Estudio y trabajo autónomo del alumno 	<ul style="list-style-type: none"> - ME1: Lección magistral - ME3: Resolución de ejercicios y problemas

Organización

Actividades presenciales:	Horas
- Clases teóricas	22
- Clases prácticas de aula	5
- Pruebas presenciales de evaluación	3
- Otras actividades	5
Total horas presenciales	35
Actividades no presenciales (trabajo autónomo):	Horas estimadas
- Estudio autónomo individual o en grupo	20
- Resolución individual de ejercicios, cuestiones u otros trabajos, actividades en biblioteca o similar	20
- Preparación en grupo de trabajos, presentaciones (orales, debates,...), actividades en biblioteca o similar	0
Total horas estimadas de trabajo autónomo	40
Total horas	75

Evaluación

Sistemas de evaluación:	% sobre total	Recuperable/ No Recuperable
SE3: Trabajos y proyectos	50	No recuperable

SE6: Sistemas de Autoevaluación	50	No recuperable
---------------------------------	----	----------------

Criterios críticos para superar la asignatura:

Estudiantes a tiempo parcial:

Para los estudiantes a tiempo parcial (reconocidos como tales por la Universidad), las actividades de evaluación no recuperable podrán ser sustituidas por otras, a especificar en cada caso. Esta posibilidad se habilitará siempre y cuando la causa que le impida la realización de la actividad de evaluación programada sea la que ha llevado al reconocimiento de la dedicación a tiempo parcial.