

TÉCNICAS ASOCIADAS A PROCESOS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA

Carga lectiva: 3 créditos

Profesores: M. Teresa Moreno

Elena Lalinde

José M. López de Luzuriaga

Contenido

PARTE 1: *Procesos de transferencia electrónica. Voltametría cíclica.*

Principios y Aplicaciones

1.- Introducción.- Reacciones de transferencia electrónica: Conceptos y Mecanismos. Celdas, electrodos, electrolito soporte y disolventes.- La forma de la onda y convenios de representación. Reversibilidad e irreversibilidad química y electroquímica.- Mecanismos electroquímicos y químicos.- Electrólisis a potencial controlado. Electrodo rotatorio.

Reactivos para reacciones de transferencia electrónica.- Electrólisis *versus* reactivos redox, ventajas e inconvenientes.- Oxidantes y reductores inocentes y no-inocentes Consecuencias y aplicaciones de las reacciones de transferencia electrónica.

2.- Modificaciones de estructura y enlace que acompañan a la transferencia electrónica: Compuestos mononucleares, binucleares y polinucleares.- Compuestos de valencia mixta.-Procesos de isomerización.- Reactividad inducida por transferencia electrónica: Sustitución simple. Sustitución catalizada. Reacciones basadas en el ligando.- Análisis y comentarios de algunos ejemplos extraídos de la bibliografía.

PARTE 2: *Resonancia de espín electrónico (rse) ó resonancia paramagnética electrónica (rpe)*

1.-Introducción y principios de la RSE.- Comparación entre la RSE y La RMN.- Efecto Zeeman electrónico. Condiciones experimentales.- El valor de g.- Referencias: DPPH y sal de Fremy.

2.- Sistemas Isótopos y anisótopos.- Estructura hiperfina .- El radical H.- Valor de de A_0 y a_0 .- Acoplamientos a más de un núcleo.- Estructura superhiperfina.- Interpretación de espectros.- Radicales orgánicos y compuestos complejos.

3.- Sistemas anisotrópicos.-Ejemplos.-Sistemas con mas de un electrón.- fundamentos.- Análisis de algún ejemplo

PARTE 3: *Luminiscencia Molecular*

- Introducción, definición y tipos de luminiscencia
- Fotoluminiscencia
- Absorción y emisión: procesos
- Absorción: Tipos de transiciones electrónicas en moléculas poliatómicas
- Probabilidad de las transiciones. Ley de Beer-Lambert. Fuerza del oscilador.
- Reglas de Selección.
- Principio de Frank-Condon.
- Regla de la imagen especular.
- Ley de Boltzmann. Poblaciones relativas de moléculas en los niveles vibracionales.
- Luminiscencia. Tipos de procesos: radiativos y no radiativos
- Emisión estimulada: LASER
- Tiempo de vida de la emisión (τ).
- Rendimiento cuántico (ϕ).
- Efecto de la temperatura en τ y en ϕ .
- Quenching y Photobleaching: procesos
- Quenching dinámico: Cinética Stern-Volmer
- Quenching estático: mecanismo de esfera de quenching efectivo y de formación de complejos.
- Quenching dinámico y estático simultáneo.
- Transferencia electrónica fotoinducida.
- Efecto del disolvente en la emisión fluorescente.
- Anisotropía de fluorescencia. Aplicaciones.
- Transferencia de energía resonante.
- Instrumental: diseño del fluorímetro, medida de tiempos de vida de fluorescencia (método de pulso, método de conteo de fotones únicos, método de modulación de fase).
- Quimiluminiscencia y Bioluminiscencia.
- Resolución de casos prácticos.

Referencias Bibliográficas:

1.- Voltametría cíclica. Principios y Aplicaciones

Generales:

- D. Astruc, *"Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry"* VCH Publishers **1995**
- W. E. Geiger, M. D. Hawley, *Physical Methods of Chemistry*. Vol 2. Chapter 1. *"Choosing and performing an electrochemical experiment"* Wiley **1986**
- A.J.L. Pombeiro, C. Amatore, eds. *"Trends in molecular electrochemistry"* New York: Marcel Dekker; Lausanne: FontisMedia, **2004**
- S. S. Isied, ed. *"Electron Transfer Reactions: inorganic, organometallic and biological applications"* Advances in Chemistry Series, **1997**
- W. E. Geiger, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, 33, 275.
- J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831
- G. A. Mabbott. *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 697
- D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly. *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 290
- P. T. Kissinger, W. R. Heineman. *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 702
- D. Pletcher, *Chem. Soc. Rev.* **1975**, 4, 471.

Mecanismos:

- W. E. Geiger, *Instruccional Examples of Electrode Mechanisms of Transition Metal Complexes*. en *"Laboratoy Techniques in Electroanalytical Chemistry"* 2nd. Ed.. P. T. Kissinger, W. R. Heineman
- D. H. Evans, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 739.

Reactivos Redox:

- N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877

2.- Resonancia de espín electrónico

- Ebsworth, E.A.; Rankin, D.W.H.; Cradock, S *"Structural Methods in Inorganic Chemistry"* 2nd Ed, Blackwell Scientific Publications, **1987**.
- Parish, R. V. *"NMR, NQR, EPR and Mossbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry"* Ellis Horwood, **1990**.
- M Bersohn, J.C. Baird *"An introduction to Electron Paramagnetic Resonance."* W. A. Benjamin De **1966**
- J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz *"Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications"* Jonh Wiley and Sons, INC **1994**

- J. R. Ribas Gispert, "*Química de la Coordinación*" Ediciones de la Universidad de Barcelona, 2000.

3.- Luminiscencia Molecular

- Principles of Fluorescence Spectroscopy. J. R. Lakowicz, Plenum press, New York and London, 1983.
- Molecular Fluorescence. Principles and Applications. B. Valeur, Wiley VCH, 2002.
- Luminescence of Solids. Ed. D.R. Vij, Plenum press, New York and London, 1998
- Optoelectronic properties of Inorganic Compounds. D. M. Roundhill and J. P. Fackler, Jr. Eds. Plenum press, New York and London, 1998
- Photochemistry and Photophysics of metal Complexes. D. M. Roundhill. Plenum press, New York and London, 1994.
- Luminescent Materials. G. Blasse and B. C. Grabmaier. Springer Verlag, 1994.

Objetivos

Con este curso dividido en tres partes se pretende introducir al alumno en tres técnicas muy empleadas en compuestos orgánicos, compuestos de coordinación y química organometálica: la voltametría cíclica, la resonancia de espín electrónico y la luminiscencia. Como estas técnicas están íntimamente relacionadas en muchos procesos y compuestos químicos, se ofrecen en el mismo curso. Con ello se pretende que el alumno comprenda las posibilidades de aplicación concreta a una buena variedad de ejemplos prácticos.

Metodología

El curso incluye 10 h por cada una de las partes en las que está dividido. En las clases teóricas se hace uso del método de la lección magistral participativa, combinada cuando se estima adecuado, con el método del caso en grupo (estudio por grupos de ejemplos puntuales). Con este planteamiento se facilita al alumno los conocimientos básicos ilustrándolos con ejemplos prácticos. Como complemento a la actividad en aula se propone a los alumnos agrupados en equipos de dos personas la resolución de varios problemas reales potencialmente interesantes para ellos y cuyos resultados se analizan conjuntamente. Al alumno se le proporciona todo el material visual utilizado, transparencias, tablas ó figuras, con anterioridad a las exposiciones.

Como parte del proceso formativo se propone la lectura individual fuera de aula de diversas publicaciones internacionales de gran interés. Cada estudiante estudia en profundidad un tema o artículo elegido y en un tiempo convenido se realiza la puesta en

común de los trabajos individuales y la integración de las conclusiones en el debate conjunto.

Se complementará el curso con algún profesor invitado, experto en alguna de las materias, que impartirá una conferencia en algún tema de investigación de actualidad relacionada con alguna de las materias impartidas. Los alumnos deben realizar un resumen de la misma con una extensión máxima de tres folios.

Finalmente, de la parte 1 se realizará una práctica elegida de voltimetría cíclica extraída de la bibliografía mas reciente en un tiempo aproximado de dos horas, de manera que el alumno conozca a fondo el equipo utilizado y la forma de trabajo. De la parte 3 de luminiscencia molecular al finalizar el curso teórico se realizará una práctica de 3 horas que incluye la medida en estado estacionario de espectros de excitación y emisión de muestras fluorescentes, medida de tiempo de vida de fluorescencia por método de modulación de fase, medida de tiempo de vida de fosforescencia, medida de rendimiento cuántico, manejo de programas de adquisición de datos y de tratamiento de los mismos.

Estas prácticas ayudan a la fijación del conocimiento adquirido en aula y les proporciona un modelo de trabajo real.

Criterios de Evaluación

La evaluación de esta asignatura de doctorado es continuada por lo que la asistencia es obligatoria. La puesta en común de los resultados de los problemas reales propuestos ofrece una visión del nivel alcanzado por los alumnos. Cuando se evalúa a través de ejercicios prácticos, el estudio se orienta hacia un proceso de autoevaluación, en el que cada estudiante analiza la propia realización de la prueba. El análisis de estos resultados y la puesta en común de los trabajos individuales nos permite además reajustar el proceso de enseñanza que estamos siguiendo, reforzando aquellos aspectos que se hayan desvelado insuficientes.