

Técnicas asociadas a procesos de transferencia electrónica
GUÍA DOCENTE
 Curso 2010-2011

| | | |
|---|--|--|
| Titulación: | Máster de Investigación en Química Avanzada | Código |
| Asignatura: | Técnicas asociadas a procesos de transferencia electrónica | Código |
| Materia: | Optativa | |
| Módulo: | | |
| Semestre: | Primero | |
| Créditos ECTS: | 3 | Horas presenciales: 43 Horas de trabajo autónomo estimadas: 32 |
| Idiomas en los que se imparte: | Castellano | |
| Idiomas del material de lectura o audiovisual: | Inglés, castellano | |

Departamentos responsables de la docencia:

| | |
|--|---|
| Química | Código |
| Dirección: | C/ Madre de Dios 51 Código postal: 26006 |
| Teléfono: 941-299620 Fax: 941-299621 Correo electrónico: dq@unirioja.es | |

Profesores

| | | | |
|---|---|--|--|
| Profesor responsable de la asignatura: | M ^a Teresa Moreno García | | |
| Teléfono: 941 299 645 Correo electrónico: | teresa.moreno@unirioja.es | | |
| Despacho: 1209 Edificio: | Científico Tecnológico | | |
| Horario de tutorías: | Martes y jueves 12-14h y miércoles 10-12h | | |
| Nombre profesor: | Elena Lalinde Peña | | |
| Teléfono: 941 299643 Correo electrónico: | elena.lalinde @unirioja.es | | |
| Despacho: 1207 Edificio: | Científico Tecnológico | | |
| Horario de tutorías: | Martes, miércoles y jueves 16,00 a 18,00h | | |
| Nombre profesor: | Jose M ^a López-de Luzuriaga | | |
| Teléfono: 941 299 649 Correo electrónico: | josemaria.lopez@unirioja.es | | |

Despacho: 1213 Edificio Científico Tecnológico

Horario de tutorías: Lunes, martes y miércoles 9.00-11:00h

Descripción de contenidos:

PARTE 1: PROCESOS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA. VOLTAMETRÍA CÍCLICA. PRINCIPIOS Y APLICACIONES

1.1.- Introducción.- Reacciones de transferencia electrónica: Conceptos y Mecanismos.- Voltametría cíclica: 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.

1.2.- 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)

2.1.- 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.

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

2.3.- Sistemas anisotrópicos.-Ejemplos.-Sistemas con más de un electrón.- Fundamentos.- Análisis de ejemplos extraídos de la bibliografía

PARTE 3: LUMINISCENCIA MOLECULAR

3.1. 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.

3.2. 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.

3.3. 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).

3.4. Quimiluminiscencia y Bioluminiscencia.

3.5. Resolución de casos prácticos.

Requisitos previos:

Se aconseja conocer fundamentos de Espectroscopia, teoría estructural y Química de coordinación.

PROGRAMA GENERAL**Contexto:**

Formación complementaria del estudiante en técnicas relacionadas con los procesos de transferencia electrónica en diferentes tipos de compuestos químicos de alto interés en áreas de relevancia tanto a nivel fundamental como aplicado.

Competencias:

- 1.- Conocer los fundamentos de los procesos de transferencia electrónica y de la técnica electroquímica de voltametría cíclica
- 2.- Conocer las modificaciones de estructura y enlace que acompañan a la transferencia electrónica
- 3.- Conocer los fundamentos de la resonancia de espín electrónica y los aspectos relacionados con los acoplamientos
- 4.- Conocer y distinguir los sistemas isotrópicos y anisotrópicos y la influencia del número de electrones en los espectros
- 5.- Conocer los fundamentos de la luminiscencia molecular
- 6.- Conocer los fundamentos y los efectos que la temperatura, la concentración, el disolvente, la presencia de impurezas... etc, tienen en la luminiscencia, el rendimiento cuántico y el tiempo de vida
- 7.- Conocer los dispositivos instrumentales para la medida de fluorescencia, rendimientos cuánticos y tiempos de vida, así como sus fundamentos teóricos.

Resultados del aprendizaje:

- 1.- El alumno conoce el fundamento teórico de los procesos de transferencia electrónica. Conoce los fundamentos y los métodos de trabajo de la voltametría cíclica. Es capaz de interpretar la forma de una onda.
- 2.- El alumno es capaz de interpretar las ondas observadas en voltametría cíclica asociadas a cambios en la estructura o enlace inducidos por transferencia electrónica en compuestos químicos.
- 3.- El alumno conoce los fundamentos teóricos de la resonancia de espín electrónica y los factores relacionados con los acoplamientos
- 4.- El alumno es capaz de distinguir e interpretar los espectros de sistemas isotrópicos y anisotrópicos, aplicándolos a casos reales de radicales orgánicos y complejos metálicos.
- 5.- El alumno conoce los fundamentos teóricos de la luminiscencia molecular
- 6.- El alumno conoce los fundamentos y los efectos que la temperatura, la concentración, el disolvente, la presencia de impurezas... etc, tienen en la luminiscencia, el rendimiento cuántico y el tiempo de vida, aplicándolo a casos prácticos.
- 7.- El alumno conoce los fundamentos teóricos de los dispositivos instrumentales para la medida de fluorescencia, rendimientos cuánticos y tiempos de vida.

Temario:

La asignatura está estructurada en tres bloques

Bloque 1: Estudio de los procesos de transferencia electrónica: técnicas electroquímicas, principios, mecanismos y aplicaciones en compuestos de coordinación, orgánicos y organometálicos.

Bloque 2: Estudio de la técnica de resonancia de espín electrónico: Fundamentos teóricos en sistemas isotrópicos y anisotrópicos y análisis de sistemas en radicales orgánicos e inorgánicos y complejos paramagnéticos.

Bloque 3: Luminiscencia molecular: Fundamentos teóricos de las transiciones radiativas, parámetros de efectividad, influencia de factores externos y técnicas instrumentales

Bibliografía:

1.- Voltametría cíclica. Principios y Aplicaciones (*libros de consulta recomendados, el profesor selecciona de esta obra materia para el desarrollo de la asignatura*)

- D. Astruc, *"Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry"* VCH Publishers **1995**

- P. Zanello, *"Inorganic Electrochemistry". Theory, practice and application* RSC. **2003**

- 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, *Instruccional Examples of Electrode Mechanisms of Transition Metal Complexes*. en *"Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry"* 2nd. Ed.. P. T. Kissinger, W. R. Heineman

2.- Resonancia de espín electrónico (*libros de consulta recomendados, el profesor selecciona de esta obra materia para el desarrollo de la asignatura*)

- 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"* John Wiley and Sons, INC **1994**

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

3.- Luminiscencia Molecular (*libros de consulta recomendados, el profesor selecciona de esta obra materia para el desarrollo de la asignatura*)

- J. R. Lakowicz, *"Principles of Fluorescence Spectroscopy"*. Plenum press, New York and London, **1983**.

- B. Valeur, *"Molecular Fluorescence. Principles and Applications."* Wiley VCH, **2002**.

- D.R. Vij, Ed. *"Luminescence of Solids"*. Plenum press, New York and London, **1998**

- D. M. Roundhill and J. P. Fackler, Jr. Eds. *"Optoelectronic properties of Inorganic Compounds"*. Plenum press, New York and London, **1998**

- D. M. Roundhill *"Photochemistry and Photophysics of metal Complexes"* Plenum press, New York and London, **1994**.

- G. Blasse and B. C. Grabmaier. *"Luminescent Materials."* Springer Verlag, **1994**.

Metodología

Modalidades organizativas:

Métodos de enseñanza:

| | |
|--|---|
| - MO1: Clases teóricas | - ME1: Lección magistral |
| - MO2: Seminarios y talleres | - ME2: Estudio de casos |
| - MO3: Clases prácticas | - ME3: Resolución de ejercicios y problemas |
| - MO5: Tutorías | - ME4: Aprendizaje basado en problemas |
| - MO6: Estudio y trabajo en grupo | - ME5: Aprendizaje orientado a proyectos |
| - MO7: Estudio y trabajo autónomo del alumno | - ME6: Aprendizaje cooperativo |

Organización

| Actividades presenciales: | Horas |
|--------------------------------------|-----------|
| - Clases teóricas | 15 |
| - Clases prácticas de aula | 10 |
| - Pruebas presenciales de evaluación | 10 |
| - Otras actividades | 8 |
| Total horas presenciales | 43 |

| Actividades no presenciales (trabajo autónomo): | Horas estimadas |
|---|-----------------|
| - Estudio autónomo individual o en grupo | 10 |
| - Resolución individual de ejercicios, cuestiones u otros trabajos, actividades en biblioteca o similar | 10 |
| - Preparación en grupo de trabajos, presentaciones (orales, debates,...), actividades en biblioteca o similar | 12 |
| Total horas estimadas de trabajo autónomo | 32 |
| Total horas | 75 |

Evaluación

| Sistemas de evaluación: | % sobre total | Recuperable/ No Recuperable |
|--|---------------|-----------------------------|
| - SE1: Pruebas escritas | 30% | |
| - SE2: Pruebas orales | 10% | |
| - SE3: Trabajos y proyectos | 25% | |
| - SE5: Pruebas de ejecución de tareas reales y/o simuladas | 25% | |
| - SE9: Portafolio | 10% | |

Criterios críticos para superar la asignatura: