

CURSO DE POSGRADO “ASPECTOS MODERNOS DE FOTOQUÍMICA Y CINÉTICA QUÍMICA”

Programa y bibliografía

CONTENIDOS

a) Teóricos

Unidad 1. Reacciones térmicas. Revisión de conceptos. Cinética macroscópica y realidad microscópica. Principio de reversibilidad microscópica. Teoría del estado de transición. Formulación termodinámica de la teoría del estado de transición. Teoría del estado de transición microcanónica y variacional. Simulaciones a partir de métodos de estructura electrónica. Dinámica de reacciones unimoleculares. Teorías RRK y RRKM y sus aplicaciones. Introducción a la teoría de la información y aplicaciones a la dinámica estado-estado.

Unidad 2. Reacciones fotoquímicas. Producción y desactivación de estados excitados. Diagramas de Jablonski. Tiempos de vida y eficiencias cuánticas. Desactivación dinámica y estática de los procesos luminiscentes. Formación y decaimiento de estados triplete. Estudios de transferencia de energía. Fotoquímica de complejos inorgánicos y su utilidad y aplicación en la terapia fotodinámica. Complejos de cromo, y rutenio. Procesos originados en estados de campo ligando y de transferencia de carga. Reacciones desde estados vibracionalmente excitados y no equilibrados.

Unidad 3. Determinación del rendimiento cuántico de reacción. Actinómetros en fase gaseosa y en solución. Ejemplos de determinación de rendimientos cuánticos: ruptura de haluros de perfluoroacilo y de peroxinitratos, entre otros. Determinación de mecanismos de reacción. Mecanismos de reacción en fase gaseosa. Mecanismo de fotooxidación y de degradación atmosférica.

Unidad 4. Técnicas experimentales para determinar mecanismos de reacción. Espectroscopía infrarroja como herramienta en estudios cinéticos. Modelos cinéticos. Técnicas resueltas en el tiempo y técnicas ultrarrápidas. Reacciones asistidas o mediadas por fotosensitizadores, microondas y material nanoparticulado.

b) Prácticos

Práctico 1. Síntesis por Microondas (MW) de un complejo de Rutenio o Cromo, purificación datos espectroscópicos, Absorción y Fluorescencia, medidas de tiempos de vida media y quenching. (1 Módulo)

Práctico 2. Fotooxidación de malonatos en fase gaseosa. Obtención de las constantes de velocidad. Identificación y caracterización de productos por espectroscopía IR. (1 Módulo)

Práctico 3. Fotodisociación láser en fase gaseosa. Obtención de las constantes de velocidad. Identificación y caracterización de productos por espectroscopía IR. Dilucidación de mecanismos y modelado utilizando el programa Kintecus. (1 Módulo)

Cronograma tentativo

	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes
Mañana	Módulo Teórico	Módulo Teórico	Módulo Teórico	Módulo Teórico	Módulo Práctico
Tarde	Módulo Teórico	Módulo Teórico	Módulo Teórico	Módulo Práctico	Módulo Práctico

Son en total 21 horas teóricas y 9 horas prácticas.

Metodología de la evaluación: examen de los contenidos desarrollados con calificación final de 1 a 10. Fecha a determinar.

BIBLIOGRAFÍA

General

- Barltop J.A., Coyle J.D. Principles of photochemistry. Wiley. 1978.
- Ferraudi GJ. Elements of inorganic photochemistry. Wiley. 1988.
- Houston, P.L. Chemical kinetics and reaction dynamics. Ed. Mac Graw Hill. (2001).
- Knox, J.H. Molecular thermodynamics. John Wiley & Sons. (1978).
- Kuhn, H.J.; Braslavsky, S.E.; Schmidt, R., Chemical Actinometry. IUPAC Division of organic and biomolecular chemistry sub-committee on photochemistry. (2004) 1-45.
- Kutateladze, A.G. Computational methods in photochemistry. Vol 13. Ed. Taylor & Francis Group (2005).
- Steinfeld, J.I., Francisco, J.S. and Hase, W.L. Chemical kinetics and dynamics. Second Edition (1999). Prentice Hall.
- Turro N.J. Modern molecular photochemistry. Sausalito, California: University Science Books, (1991).
- Wardle, B.W. Principles and applications of photochemistry. Ed. Wiley (2009).
- Bioinorganic Photochemistry. Grażyna Stochel, Malgorzata Brindell, Wojciech Macyk, Sofia Stasdzka and Konrad Szacilowski. Wiley 2009 ISBN: 978-1-405-16172-5.
- Wayne R.P. Principles and applications of photochemistry. Oxford. (1988).
- Levine, R. Molecular reaction dynamics. Cambridge University Press; Reprint edition (July 27, 2009).
- Lakowicz, J.R. Topics in fluorescence spectroscopy. Plenum Press, New York (1991).

Específica

- Products of the quenching of NO A ($v = 0$) by N₂O and CO₂. Maximiliano A. Burgos Paci, Julian Few, Sarah Gowrie, and Gus Hancock*. Phys. Chem. Chem. Phys. (2013),15,2554-2564. DOI: 10.1039/C2CP43878J
- Properties and Thermal Decomposition of the Hidro-Fluoro- Peroxide CH₃OC(O)OOC(O)F. Matías Berasategui, Maxi A. Burgos Paci and Gustavo A. Argüello. J. Phys. Chem. A,(2014),118(12),pp2167–2175.DOI:10.1021/jp407871x.
- Experimental and theoretical study of the photoisomerization and thermal reversion on 5-arylmethylene-2-thioxoimidazolidin-4-one. A.J. Pepino, M. A. Burgos Paci*, W. J. Peláez and G. A. Argüello . Physical Chemistry Chemical Physics. (2015), 17, 12927-12934. DOI: 10.1039/C4CP04748F.
- Two HCl-Elimination Channels and Two CO-Formation Channels Detected with Time-Resolved Infrared Emission upon Photolysis of Acryloyl Chloride [CH₂CHC(O)Cl] at 193 nm. Pei-Wen Lee, Preston G. Scrape, Laurie J. Butler and Yuan-Pern Lee. J. Phys. Chem. A 2015, 119, 7293–7304.
- Harwood, M. H.; Roberts, J.M.; Frost, G.J.; Ravishankara, A.R.; Burkholder, J.B. Photochemical studies of CH₃C(O)OONO₂ (PAN) and CH₃CH₂C(O)OONO₂ (PPN): NO₃ quantum yields. Journal of Physical Chemistry A. 107 (2003) 1148-1154.

- Kwok, E.S.C., Atkinson, R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmospheric Environment* 29 (1995) 1685-1695.
- Malanca, F.E., Fraire J.C. y Argüello, G.A. Kinetics and reaction mechanism in the oxidation of ethyl formate in the presence of NO₂: Atmospheric implications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 204 (2009) 75-81.
- Malanca, F.E., Manetti, M.M., Chiappero, M.S., Gallay, P. y Argüello, G.A. Photochemistry and absorption cross-sections temperature dependence of trifluoromethoxycarbonyl peroxy nitrate (CF₃OC(O)OONO₂). *Journal of Photochemistry and Photobiology A*: 205 (2009) 44-50.
- Malanca, F.E., Burgos Pacci, M., y G.A. Argüello. Photochemistry of perfluoroacyl halides in the presence of O₂ and CO. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*: 150 (2002) 1-6.
- Manetti, M., Malanca, F.E., Argüello, G.A. Thermal decomposition of trifluoromethoxycarbonyl peroxy nitrate, CF₃OC(O)O₂NO₂. *Int. Journal of Chemical Kinetics*. 40 (2008) 831-838.
- Toneatto, J., Argüello, Gerardo A. New advances in the study on the interaction of [Cr(phen)₂(dppz)]³⁺ complex with biological models; association to transporting proteins *Journal of Inorganic Biochemistry*. 105 (2011) 645-651.
- Toneatto, J., Garcia, P.F., Argüello, Gerardo A. Advances on the interaction of polypyridyl Cr(III) complexes with transporting proteins and its potential relevance in photodynamic therapy. *J. Inorganic Biochemistry*. JIB-11-0321, (Aceptado, 2011)
- Toneatto, J., Boero, R.A. Lorenzatti, G., Cabanillas, A.M., Argüello, Gerardo A. New insights in the DNA-[Cr(phen)₂(dppz)]³⁺ binding and photocleavage properties by the complex with an intercalating ligand, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104 (2010) 697-703.
- M.J. Silvero, W.J. Pelaez, P.F. García, Gerardo A. Argüello "Fast Synthesis of Tris(N,N-diimine)chromium(III) complex by a Microwave-assisted approach." *RSC Advances*, 2014, 15507-15510.
- Henao, D.; Peláez, W. J.; Argüello, G. A.; Malanca, F. "Photooxidation of Ditert-Butyl Malonate in the Presence and Absence of Nitrogen Dioxide" *Journal Physical Chemistry A: Chem.* DOI: 10.1021/acs.jpca.6b06592.
- G.J. Sotes, L.A. Cavieres, D. Montesinos, A.X. Pereira Coutinho, W.J. Peláez, S.M.M. Lopes, T.M. V. D. Pinho e Melo. "Inter-regional variation on leaf surface defenses in native and non-native *Centaurea solstitialis* plants", *Biochemical Systematics and Ecology*, 2015, 62, 208-218.
- A.J. Pepino, M. Burgos Paci, W.J. Peláez, G.A. Argüello. "An Experimental and Theoretical study of the Photoisomerization and Thermal Reversion of 5-arylmethylene-2-thioxoimidazolidin-4-one". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 12927-12934.
- A.J. Pepino, W.J. Peláez,* M.S. Faillace, N.M. Ceballos, E.L. Moyano, G.A. Argüello. "(S)-5-Benzyl- and 5-benzylideneimidazo-4-one derivatives synthesized and studied for an understanding of their thermal reactivity". *RSC Adv.*, 2014, 60092-60101.

- W.J. Peláez,* A.J. Pepino, G.A. Argüello, T.M.V.D. Pinho e Melo. "1-Methyl-5-(trifluoromethyl)azafulvenium Methide, an Intermediate That Undergoes Reaction through "Unusual" cis-exo-1,3- and trans-exo-1,7-Cycloadditions". *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, 2933-2941.
- Walter José Peláez, Teresa M.V.D. Pinho e Melo, "Synthesis and thermal reactivity of 2,2-Dioxo-3-Benzyl-7-trifluoromethyl-1H,3H pyrrolo[1,2-c]thiazole." *Tetrahedron*, 2013, 69, 3646-3655. ISSN 0040-4020.
- Ana J. Pepino, Walter J. Peláez, E. L. Moyano, Gustavo A. Argüello, "Highly Efficient Dehydrogenation of 5-Benzyl-3-phenyl-2-thioxoimidazolidin-4-one. Microwave versus Flash Vacuum Pyrolysis Conditions" *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 3424-3430. ISSN 1099-0690.