



**MEC-UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
DECANATO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**

PROGRAMA ANALÍTICO

DISCIPLINA

CÓDIGO I – IC/1328	NOME: FOTOQUÍMICA
CRÉDITOS – 4	Cada crédito corresponde a 15h / aula

**UFRRJ-INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Química Orgânica**

OBJETIVO DA DISCIPLINA:

EMENTA:

1. Orbitais atômicos e orbitais moleculares (8hs)
2. Classificação das reações de adição e substituição fotoquímicas (10hs)
3. Reações de cicloadição (8hs)
4. Isomerização e Rearranjos (10hs)
5. Reações de fragmentação fotoquímica (10hs)
6. Reações de oxidação via oxigênio singleto (6hs)
7. Aplicações sintéticas de reações fotoquímicas (8hs)

PROGRAMA ANALÍTICO

1. Orbitais atômicos e orbitais moleculares. Configuração eletrônica. Estados eletrônicos. estados singlete e triplete. Transição entre estados. Princípios de Franck-Condon e transições radiativas e não radiativas. A absorção e emissão de luz. espectros de absorção e da Emissão: Fluorescência e fosforescência. Diagrama de Jablonskii. Rendimento quântico: definição e método de medida. Actinometria. Transferência de energia. Sensibilidade e sepressão.
2. Classificação das reações de adição e substituição fotoquímicas. Fotorredução de compostos carbonilados. Fotorredução de compostos etilênicos. Aplicações sintéticas de reações fotoquímicas de abstração de hidrogênio. Análise mecanística da fotorredução de cetonas. Análise quantitativa da eficiência da fotorredução. Competição entre abstração de hidrogênio e transferência de elétrons. Abstração de hidrogênio intramolecular: reações tipo II de Norrish. Transferência de elétrons e abstração de hidrogênio em derivados carbonilados e em compostos nitrogenados insaturados. Reações de adição de etilenos. Substituição aromática induzida por radiação no ultra-violeta.
3. Reações de cicloacidação. Classificação. Fotocicloadições via intermediários: dirradicais, zwitterions e exciplexos. Fotocicloadição 2+2 de compostos carbonilados. Fotocicloadições de benzeno. Reações de fotocicloadição de enonas conjugadas. Fotocicloadição de compostos nitrogenados insaturados. Fotoquímica de tiocetonas.
4. Isomerizações e Rearranjos. Classificação. Isomerização cis-trans de compostos insaturados. Fotoisomerizações posicionais e do esqueleto de carbono: Rearranjos sigmatrópicos. Reações eletrocíclicas. Cicloadições intramoleculares de hidrocarbonetos conjugados. Reações eletrocíclicas em sistemas conjugados heteroatômicos. Isomerizações eletrocíclicas de enonas beta, gama-insaturadas.
5. Reações de fragmentação fotoquímica. Fotofragmentações e fotoeliminações. Clivagem alfa em cetonas.: Reações tipo I de Norrish. Rearranjos sigmatrópicos de cetonas beta, gama insaturadas iniciadas por clivagem alfa. Reações de fotoeliminação de azocompostos. Clivagem fotoquímica em anéis de 3 e 4 membros.
6. Reações de Oxidações via oxigênio singleto. Reações de quemiluminescência. Quemilunescência de dioxetanas e endoperóxidos .Aplicações da quemiluminescência a problemas fotoquímicos.
7. Aplicações sintéticas de reações fotoquímicas. Fotoquímica de heterocíclicos. Fotoquímica de alcalóides. Proteção/desproteção de grupos funcionais via reações fotoquímicas. Fotoquímica de produtos naturais. Fotoquímica de compostos de selênio e telúrio.

BIBLIOGRAFIA

1. N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin Cummings Publishing Co., Inc. California, 1978.
2. J. M. Coxon and B. Halton, "Organic Photochemistry", Cambridge University Press, London, 1974.
3. R. P. Wayne, "Principles and Applications of Photochemistry", Oxford University Press, London, 1988.
4. A. Gilbert and J. Baggott, "Essentials of Molecular Photochemistry", Blackwell Scientific Publications, London, 1991.
5. R. V. Bensasson, E. J. Land and T. G. Truscott, "Flash Photolysis and Pulse Radiolysis", Pergamon Press, London, 1st Ed., 1983.
6. M. Jones, Jr and R. A. Moss, Editors, "Reactive Intermediates", Volume 1, John Wiley and Sons, NY, 1978.
7. M. Jones, Jr and R. A. Moss, Editors, "Reactive Intermediates", Volume 2, John Wiley and Sons, NY, 1981.
8. M. Jones, Jr and R. A. Moss, Editors, "Reactive Intermediates", Volume 3, John Wiley and Sons, NY, 1985.
- J. B. Birks, "Photophysics of Aromatics Molecules", Wiley-Interscience, Chichester, 1970.
10. J. Rabek, "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics", Part 1 and Part 2, John Wiley, Chichester, 1982.
11. J. C. Scaiano, Editor, "CRC Handbook of Organic Photochemistry", Vol 1, Boca Raton, Florida, CRC Press, 1989.
11. J. C. Scaiano, Editor, "CRC Handbook of Organic Photochemistry", Vol 2, Boca Raton, Florida, CRC Press, 1989.
13. M. A. Fox and M. Chanon, "Photoinduced Electron Transfer", Parts A - D, Elsevier 1988.

Séries que devem ser utilizadas para consultas sistemáticas:

1. "Organic Photochemistry", Volume 1 - 11, Albert Padwa, Editor, Marcel Dekker, Inc., New York.
2. "Advances in Photochemistry", Vol 1 - 16, Diversos Editores, J. Wiley and Sons, Inc., New York
3. "Photochemistry", Vol. 1 - 22, Specialist Periodical Report, Senior Reporter: D. Bryce-Smith, Royal Society of Chemistry, London.