

480.  
1983.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

ASIGNATURA: QUIMICA ORGANICA III

CARRERA: LIC. EN CIENCIAS QUIMICAS PLAN: Vigente

CARACTER: OBLIGATORIA

DURACION DE LA MATERIA: 1 cuatrimestre (1er. cuatrimestre 1983)

HORAS DE CLASE a) Teóricas 4 horas semanales Problemas: 4 horas sem.  
Prácticas: 8 " " Totales: 16 horas semanal.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: QUIMICA ORGANICA II

PROGRAMA:

1 - Espectroscopia ultravioleta

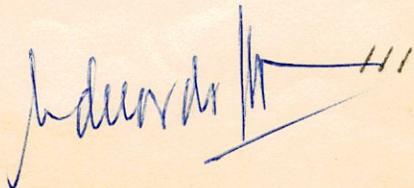
Leyes de absorción de la luz. Transiciones electrónicas. Cambios de configuración electrónica por absorción de la luz. Reglas de selección - Diagrama de niveles energéticos: diagrama de Jablonski. Procesos de emisión no radiantes. Fluorescencia. Fosforescencia. Rendimiento cuántico. Introducción a la mecánica cuántica. Función de onda. Energía potencial de los diferentes estados. Principio de Franck-Condon: espectros de absorción y de emisión. Determinación del espectro ultravioleta. Descripción del aparato, preparación de las muestras, solventes. Presentación de los datos espectrales. Aplicaciones de la espectroscopia UV en Química Orgánica. Reglas de Woodward - Fieser.

2 - Espectroscopia infrarroja

El espectro electromagnético. Energía vibracional de una molécula diatómica. Espectros de absorción vibracional de moléculas diatómicas. Moléculas poliatómicas. Número de vibraciones independientes. Vibraciones activas en el infrarrojo. Frecuencia de las vibraciones. Vibraciones normales, sobretonos y tonos de combinación. Determinación del espectro infrarrojo. Descripción del aparato, preparación de las muestras, solventes, celdas. Posiciones de las bandas e intensidades. Utilidad de la espectroscopia IR. Absorciones características de las diferentes funciones químicas. Interpretación de espectros.

3 - Espectrometría de masa.

Introducción a la espectrometría de masa. Fundamentos. Técnica. Introducción de las muestras. Producción de iones. Separación de masas. Características generales de los espectros de masa. Deter-



Dr. EDUARDO G. GROS  
DIRECTOR DTQ. QUIMICA ORGANICA

Aprobado por Resolución CA486/83

minación de peso molecular y fórmula molecular. Fragmentación de iones positivos y factores que gobiernan la fragmentación de iones. Potencial de ionización. Métodos de estudio de los procesos de fragmentación. Picos de iones inestables. Marcaje isotópico. Procesos de ruptura simple. Procesos que ocurren con reordenamiento. Procesos de ruptura compleja. Procesos que ocurren con doble reordenamiento. Espectros de masa de compuestos con distintos grupos funcionales. Interpretación de espectros de masa.

#### 4 - Resonancia Magnética Nuclear

Introducción. Spin nuclear y momento magnético. El fenómeno de R.M.N. Dependencia de la magnetización nuclear con el tiempo. Observación de la R.M.N.. Técnicas continuas, pasaje lento y pasaje rápido. Espectros de absorción y dispersión. Técnicas pulsadas, el sistema de ejes de referencia rotante. Inducción de la magnetización nuclear y decaimiento libre. Relajación del spin nuclear. Tiempo de relajación longitudinal y transversal ( $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_2^*$ ). Análisis y transformación de Fourier. Desplazamiento químico ( $\delta$ ). Rango de  $\delta$  de los núcleos más comunes. Mecanismo de relajación del spin nuclear: Interacciones spin-spin y spin-red. Relajación dipolo-dipolo, cuadrupolar y escalar. Nociones de Relajación spin-rotación y por anisotropía de desplazamiento químico. Sistemas de spin: Partición por acoplamiento de spin. Teoría elemental, mecanismo de acoplamiento, desdoblamiento de los niveles de energía de los núcleos. Acoplamiento a larga distancia. Acoplamiento escalar. Acoplamiento virtual. Determinación de la multiplicidad de las señales. Caso de dos spines (AX). Análisis de espectros de segundo orden y su cálculo teórico (AB). Caso de tres spines (AMX). Diversos tipos de ABC, AB<sub>2</sub> y ABX. Cálculo teórico para el caso ABX. Casos de cuatro spines: AA'BB' y AA'XX'. Relaciones entre la constante de acoplamiento (J) y la estructura y estereo química de compuestos orgánicos. Análisis de casos particulares de acoplamiento  $^1\text{H} - ^1\text{H}$ ,  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  y  $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ .

Doble resonancia. Teoría elemental. El efecto nuclear de Overhauser. Desacoplamiento homonuclear y heteronuclear. Aplicaciones en R.M.N. -  $^{13}\text{C}$ : desacoplamiento de protones total; desacoplamiento selectivo; desacoplamiento fuera de resonancia. RMN -  $^1\text{H}$ . Desplazamiento químico de  $^1\text{H}$ , factores que lo afectan. Efecto de la densidad electrónica y la anisotropía magnética. Corrientes de anillos. Uso de RMN -  $^1\text{H}$  en la elucidación de estructuras de compuestos orgánicos. Interpretación de espectros. Usos de reactivos de desplazamiento.

RMN -  $^{13}\text{C}$ . Desplazamiento químico de  $^{13}\text{C}$ , factores que lo afectan. Efectos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ . Uso de RMN  $^{13}\text{C}$  en la elucidación de estructuras de compuestos orgánicos. Interpretación de espectros. Uso de reactivos de relajación y reactivos de desplazamiento.

RMN de baja resolución. Aplicaciones cuantitativas: contenido de hidrógeno en hidrocarburos, humedad en sólidos, proteínas en alimentos, etc.

#### 5 - Modernos procedimientos para la detección e identificación de trazas de productos orgánicos

Cromatografía en fase gaseosa. GLC: Soportes y fases. Detectores: Ionización de llama (FID), de conductividad térmica, de llama

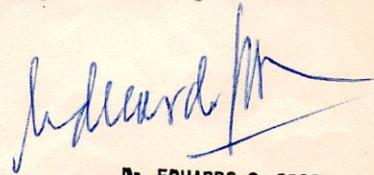
alcalina (N-FID y P-FID), de captura electrónica. Fundamentos, sensibilidad y aplicabilidad. Sistema acoplado cromatógrafo de gases - espectrómetro de masas con procesador electrónico de datos. Interfases. Sistema de Almacenamiento de datos. Aplicaciones. Ejemplos.

#### BIBLIOGRAFIA:

- D.J. Pasto y C.R. Johnson - DETERMINACION DE ESTRUCTURAS ORGANICAS - Ed. Reverté 1974
- R.M. Silverstein, G.C. Bassler y T.C. Morrill - SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS - Ed. Wiley & Sons. 1974
- J.F. Dyer - APLICACIONES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION EN COMPUESTOS ORGANICOS. Ed. Prentice Hall 1973
- J. Morcillo Rubio - ESPECTROSCOPIA INFRARROJA - Monografías OEA (Ser. Quím.) Nº 12 - 1974
- J. Seibl - ESPECTROMETRIA DE MASA - Ed. Alhambra 1973
- D.R. Gottlieb y R. Braz Filho - INTRODUCCION A LA ESPECTROMETRIA DE MASA DE SUSTANCIAS ORGANICAS - Monografías OEA.
- H. C. Hill, INTRODUCTION TO MASS SPECTROMETRY - Heyden & Son - 1966
- G.C. Levy y G.L. Nelson - RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE CARBONO 13 Ediciones Bellaterra, 1976 -
- E. Becker - HIGH RESOLUTION NMR - Academic Press, 1969

#### TEXTOS DE CONSULTA:

- C.N. Rao - ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE - Ed. Alhambra 1970
- M.H. Jaffé y M. Orchin - THEORY AND APPLICATION OF ULTRAVIOLET SPECTROSCOPY - John Wiley and Sons., Inc. 1966
- K. Nakanishi y P.H. Solomon - INFRARED ABSORPTION SPECTROSCOPY - Ed. Holden - Day Inc. 1977.
- Morcillo, Y. y Madroñero, R. "Aplicaciones Prácticas de la Espectroscopia Infrarroja" - Ed. Santillana S. A., Madrid - 1962
- D.D. Mathieson - NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE FOR ORGANIC CHEMISTS Ed. Academic Press, Inc. 1967
- R.M. Bible - INTERPRETATION OF N.M.R. SPECTRA - Ed. Plenum Press 1965
- J.B. Stothers, CARBON-13 NMR SPECTROSCOPY, Academic Press, N.Y. 1972
- E. Breitmeier y W. Voelter, <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy, Verlag Chemie 1974



Dr. EDUARDO G. GROS  
DIRECTOR DTA QUIMICA ORGANICA