

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

DUPLICADO

1490
1986

ASIGNATURA: QUIMICA ORGANICA III

CARRERA: Lic. en Ciencias Químicas

PLAN: Vigente

CARACTER: Obligatoria

DURACION: 1 cuatrimestre (1° de 1986)

HORAS DE CLASE: a) Teóricas: 4 hs. semanales

b) Prácticas: 8 hs. semanales

c) Problemas: 4 hs. semanales

Total: 16 hs. semanales

FORMA DE EVALUACION:

CORRELATIVAS: Química Orgánica II

N° de Código: 4002

RESPONSABLE/S: Rosa M. de Leder Kremer - Alicia B. Pomilio -
Alicia M. Seldes

PROGRAMA

1. Espectroscopia ultravioleta.

Leyes de absorción de la luz. Transiciones electrónicas. Cambios de configuración electrónica por absorción de la luz.

Reglas de selección. Diagramas de niveles energéticos: diagramas de Jablonski. Procesos de emisión no radiante. 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. Frecuencias

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 espectroscopía 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. Sistemas de producción de iones. Sistemas de enfoque de iones (simples y múltiples). Características generales de los espectros de masa. Determinación 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. Iones metaestables. Marcaje isotópico. Procesos de ruptura simple. 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. Introducción 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 (δ). Rango de los núcleos más comunes. Mecanismo de relajación del spin nuclear: Introducción de spin-spin y spin-red. Relajación dipolo-dipolo, cuadrupolar y escalar. Nociones de relajación spin-rotación y por anisotropía de desplazamiento química. Sistemas de spin: partición por acoplamiento de spin. Teoría elemental, mecanismo de acoplamiento desdeblamiento de los niveles de energía de los núcleos. Acoplamiento a larga distancia. Determinación de la multiplicidad de las señales. Casos de dos spines (AX). Análisis de espectros de segundo orden y su cálculo teórico (A B). Caso de tres spines (AMX). Diversos tipos de ABC, AB₂ y BAX. Cálculo teórico

Res

R.

para el caso ABX. Relaciones entre la constante de acoplamiento (J) y la estructura estereoquímica de compuestos orgánicos. Análisis de casos particulares de acoplamiento ^1H - ^1H , ^1H - ^{13}C y ^{13}C - ^{13}C .

Doble resonancia. Teoría elemental. El efecto nuclear de Overhauser. Desacoplamiento homonuclear y heteronuclear. Aplicaciones de R.M.N. ^{13}C : desacoplamiento de protones total; desacoplamiento selectivo; desacoplamiento fuera de resonancia.

RMN- ^1H . Desplazamiento químico de ^1H , factores que lo afectan. Efecto de la densidad electrónica y la anisotropía magnética. Corrientes de anillo. Uso de RMN. H en la elucidación de estructuras de compuestos orgánicos. Interpretación de espectros. Uso de reactivos de desplazamiento.

RMN- ^{13}C . Desplazamiento químico de ^{13}C , factores que lo afectan. Efectos α , β , γ , δ , Uso de RMN- ^{13}C en la elucidación de estructuras de compuestos orgánicos. Interpretación de espectros.

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. CGL

Cromatografía en fase gaseosa. DML: 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. Determinación de estructuras orgánicas. 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 espectroscopía de absorción en Compuestos Orgánicos. Ed. Prentice Hall. 1973.
- J. Morcillo Rubio. Espectroscopía Infrarroja. Monografías OEA (Ser. Quím.) n°12. 1974.
- J. Seibl. Espectrometría de Masa. Ed. Alhambra. 1973.
- D.R. Gottlieb y R. Braz Filho. Introducción a la Espectrometría de masa de sustancias orgánicas. Monografías OEA.

Rah

Th