

ASIGNATURA: **Métodos Espectroscópicos
en Química Orgánica**

PLAN: 1987

CARACTER: Optativa DURACION: 16 semanas (cuatrimestral)
 PROFESOR RESPONSABLE: Dra. Alicia M. Seldes
 Dr. Gerardo Burton
 CARGA HORARIA SEMANAL: 12 horas PUNTAJE PROPUESTO: 5 puntos
 FORMA DE EVALUACION: Exámenes parciales y final
 CORRELATIVIDADES: Análisis Instrumental

Espectroscopia ultravioleta

El espectro electromagnético. Transiciones electrónicas y cambios de configuración electrónica por absorción de la luz. Reglas de selección. Diagrama de niveles energéticos: diagrama de Jablonski. Principio de Franck-Condon: espectros de absorción y emisión. Determinación del espectro ultravioleta. Instrumentación. Aplicaciones de la espectroscopia ultravioleta en Química Orgánica. Reglas de Woodward - Fieser.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

INTERACCION ENTRE EL SPIN NUCLEAR Y UN CAMPO MAGNETICO.
 Nociones de la descripción mecano-cuántica de la resonancia magnética. Población de los estados de spin. Efectos de relajación. Temperatura de spin.

SISTEMAS DE SPIN MULTIPLE.

Partición por acoplamiento escalar. Mecanismo de acoplamiento y desdoblamiento de niveles de energía. Caso de dos spins (AX , AB y A_2). Análisis de espectros de segundo orden y su cálculo teórico. Caso de tres spins (AMX). Sistemas ABX , ABC y AB_2 . Caso de cuatro spins ($AA'XX'$ y $AA'BB'$). Relaciones entre la constante de acoplamiento escalar (J) y la estereoquímica de compuestos orgánicos: ecuaciones de Karplus y Altona.

DESCRIPCION CLASICA DE LA RESONANCIA MAGNETICA.

Ecuaciones de Bloch. Tiempo de relajación spin-red (T_1) y spin-spin (T_2). Sistema de coordenadas rotante. Relación entre los dominios del tiempo y la frecuencia. Series de Fourier y transformadas de Fourier. Pares de Fourier comunmente usados en resonancia magnética nuclear.

TECNICAS DE EXCITACION.

Detección de la señal en los dominios de tiempo y frecuencia. Pasaje adiabático rápido. Pasaje lento. Excitación pulsada y precesión libre. Angulo de pulso. Resolución y sensibilidad. Equivalencia entre la resonancia magnética nuclear por barrido continuo y pulsada. Ventajas del método pulsado.

APROBADO POR RESOLUCION

CD 678/93

Dr. EDUARDO G. GROS
 DIRECTOR DTO. QUIMICA ORGANICA

Alicia Seldes
 Dra. Alicia Seldes

PROCESOS DE RELAJACION DEL SPIN NUCLEAR.

Interacción dipolo-dipolo. Relajación y movimiento molecular. Interacción con cuadrupolos eléctricos. Relajación por acoplamiento escalar. Relajación por anisotropía de desplazamiento químico. Relajación por interacciones spin-rotación.

MEDICION DE LOS TIEMPOS DE RELAJACION.

Medición del tiempo de relajación spin-red (T1): Métodos de inversión-recuperación y de saturación-recuperación. Medición del tiempo de relajación spin-spin (T2): Método de ecos de spin y modificaciones de Carr-Purcell y Meiboom-Gill.

IRRADIACION MULTIPLE.

El fenómeno de desacoplamiento spin-spin. Desplazamiento de Bloch-Siegert. Determinación del signo relativo de J. Origen del efecto nuclear Overhauser (ENO) y su relación con la estructura y estereoquímica de los compuestos orgánicos. Medición del efecto nuclear Overhauser homonuclear y heteronuclear.

REACTIVOS AUXILIARES EN RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Reactivos de desplazamiento, su uso en asignaciones estereoquímicas. Reactivos de relajación, su uso en asignación de espectros. Reactivos quirales, su uso en determinación de pureza enantiomérica y configuración absoluta.

INTRODUCCION A LA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR BIDIMENSIONAL.

Transformación de Fourier en dos dimensiones. Representación gráfica de los espectros. Espectros bidimensionales resueltos en J (δ/J). Nociones sobre espectros de correlación (δ/δ) homo y heteronuclear.

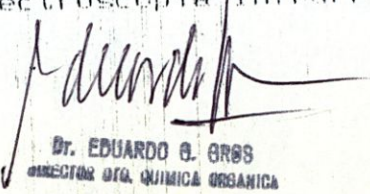
USO DE LA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR EN LA ELUCIDACION DE ESTRUCTURAS DE COMPUESTOS ORGANICOS.

Análisis de espectros en una y dos dimensiones de los núcleos más comunes (1H y ^{13}C). Análisis de datos de T1, T2 y ENO. Aplicaciones de RMN de otros núcleos (^{31}P , ^{15}N , ^{19}F , ^{17}O).

Espectroscopia infrarroja

Energía vibracional de una molécula. Espectros de absorción vibracional. Vibraciones activas en el infrarrojo. Frecuencia de las vibraciones. Vibraciones normales, sobretonos y tonos de combinación. Determinación del espectro infrarrojo. Espectroscopia infrarroja por Transformadas de Fourier. Espectroscopia infrarroja de sustancias sólidas (ATR). Instrumentación, preparación de la muestra. Absorciones características de las diferentes funciones químicas. Interpretación de espectros. Aplicaciones de la espectroscopia infrarroja en Química Orgánica. Aplicaciones cuantitativas de las espectroscopia infrarroja.


Dr. Alicia Seldes


Dr. EDUARDO G. GROS
DIRECTOR DE Q. QUIMICA ORGANICA

Espectrometría de Masa

SISTEMAS DE PRODUCCION DE IONES.

Métodos con volatilización previa. Impacto electrónico. Ionización química. Ionización por el campo eléctrico. Métodos de desorción. Fundamentos de la desorción de partículas cargadas por impacto con proyectiles. Sistemas de matriz sólida y matriz líquida. Bombardeo por átomos rápidos. Espectrometría de masa de iones secundarios. Desorción por plasma. Desorción por LASER. Desorción por campo eléctrico. Desorción por ionización química. Métodos de ionización atmosférica.

SISTEMAS DE ENFOQUE.

Enfoque magnético. Enfoque eléctrico. Doble enfoque magnético - eléctrico. Cuadrupolo. Tiempo de vuelo. Resonancia ion ciclotrón por transformadas de Fourier. Trampa iónica.

SISTEMAS DE INTRODUCCION DE MUESTRAS.

Directo. Cromatografía gaseosa. Cromatografía líquida de alta resolución. Fluidos supercríticos. Matriz sólida.

TIPOS DE IONES.

Iones positivos. Iones negativos. Potenciales de ionización y de aparición. Iones hijo. Iones padre. Iones estables. Iones inestables. Iones metaestables. Descomposiciones unimoleculares. Descomposiciones bimoleculares. Disociación activada por colisión.

NOCIONES DE ESTUDIOS DE SECUENCIA GENETICA.

Instrumentos de doble enfoque magnético - eléctrico. Instrumentos de doble enfoque cuadrupolo - cuadrupolo. Instrumentos híbridos. Instrumentos tandem. Cámaras de colisión. Sistemas de procesamiento de datos. Aplicaciones prácticas, alcances y limitaciones de cada uno de ellos.

BIBLIOGRAFÍA

- "Molecular Photochemistry", M.J. Turro; W. A. Benjamin Inc. (1978)
- "Espectroscopía Ultravioleta y Visible", C.N. Rao; Ed. Alhambra (1970)
- "Fourier Transform N.M.R. Spectroscopy", 2da Edición, Derek Shaw; Elsevier (1984)
- "Modern NMR Spectroscopy. A Guide for Chemists", J.M. Sanders y B.K. Hunter; Oxford University Press (1988)
- "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", C.N. Rao; Academic Press (1963)
- "Practical Organic Mass Spectrometry", J.R.Chapman; J. Wiley (1985)
- "Journal of Chemical Education", Publicación periódica.


Dr. Alicia Seldes


Dr. EDUARDO S. GROS
DIRECTOR DE LA QUÍMICA ORGÁNICA