



Q-
8
1966

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

QUIMICA ORGANICA "B"

Segundo Cuatrimestre 1966.

Dr. M. J. Vernengo

1) Espectros electrónicos en Química Orgánica. Teorías sobre el color de los compuestos orgánicos. Cromóforos auxocromos. Absorción de luz. Magnitudes de intensidad, frecuencia y longitud de onda. Espectros de absorción. Intensidad. Momento de transición. Probabilidad de una transición electrónica. Fuerza de oscilador. Resultados de la excitación electrónica, fluorescencia, fosforescencia fotodisociación y fotoionización (potencial de ionización). Tipos de transiciones electrónicas: orbitales ligantes, no ligantes y antiligantes (excitados). La molécula de hidrógeno y de etileno. Estados singlete y triplete. Orbitales moleculares del butadieno y configuración electrónica de los estados fundamental y excitados del mismo. Transiciones prohibidas: reglas de selección. Simetría de un estado electrónico. Operaciones de simetría y grupos puntuales. Orbitales moleculares y sus especies simétricas: transdichloroetileno, trans-1,2,3-triclorociclopropano, cloroformo. Transiciones prohibidas y permitidas en el butadieno lineal, s-trans y s-cis; especies simétricas y simetría de las diferentes configuraciones electrónicas. Especies simétricas de las componentes del momento de transición. Espectro ultravioleta y transiciones electrónicas del formaldehído y del etileno. Polarización de las transiciones electrónicas: caso del antraceno. Espectros de polienos y colorantes de las cianinas: explicación del efectos batocrómico por conjugación, por la teoría del electrón libre.

2) Poder rotatorio, dispersión de la rotación óptica y dicroísmo circular en compuestos orgánicos. Poder rotatorio específico y molecular. Unidades birefringencia circular y dicroísmo circular. Magnitudes y unidades usadas. Efecto Cotton de cromóforos ópticamente activos. Relación entre las curvas de dispersión rotatoria y dicroísmo circular. La rotación óptica como fenómeno espectroscópico. Momentos eléctrico y magnético de una transición. La fuerza rotacional. Cromóforos simétricos en compuestos disimétricos: las transiciones en el carbonilo (formaldehído). La transición $n \rightarrow \pi^*$ como eléctricamente prohibida y magnéticamente permitida. Conformación de la molécula excitada de formaldehído y fuerza rotacional finita en el caso de la trans biciclo [4,3,0] nona-8-ona. La regla del octante. Aplicaciones: (+)3-metilciclohexanona; (+)trans-2-cloro-5-metilciclohexanona; 9-metil-trans-decanona 2; 2-oxo-5- Δ esteroides; 2-oxo-5 β esteroides y 9 metil cis decanonas

(1,3 y 4). El papel del flúor en la regla del octante.
Cromóforos esencialmente disimétricos: dobles ligaduras distorsio-
nadas. Hexaheliceno y bifenilos. Variación de la fuerza rotacio-
nal y de la fuerza dipolar con el ángulo de torsión.

Dr. Jorge Comin

3) Espectrometría de resonancia magnética nuclear. Utilidad del
método en química orgánica, en particular en determinación de es-
tructuras. Propiedades magnéticas de núcleos atómicos. Momento
angular, momento magnético. Comportamiento de núcleos atómicos en
un campo magnético. Niveles de energía, distribución de los núcleos
en los mismos. Procesos de absorción y liberación de energía
(procesos de relajación). Protección magnética de núcleos. Instrumen-
tación. Esquema de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear
Su funcionamiento. Desplazamientos químicos. Descubrimiento. De-
finición. Medición: referencia y unidades. Solventes. Teoría. Co-
rrientes diamagnéticas locales: átomos aislados y en moléculas.
Anisotropía diamagnética. Tablas de desplazamientos químicos. Re-
lación entre intensidad de campo y frecuencia de resonancia. Par-
tición por acoplamiento de spin. Teoría elemental: mecanismo de
acoplamiento. Desdoblamiento de niveles de energía de los núcleos.
Determinación de multiplicidad de las señales en los diversos ca-
sos. Complicación de espectros cuando $\Delta \nu \ll J$ disminuye.

Caso AB. Análisis de espectros de segundo orden; cálculo teórico,
sustitución isotópica, doble resonancia. Relaciones entre el va-
lor de la constante de acoplamiento y estructura. Efectos cinéticos.
Relación entre tiempo de residencia y tiempo de transición. Condi-
ciones para coalescencia de bandas. Ejemplos. Análisis de espectros
sencillos.