



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

QUÍMICA ORGÁNICA "B"

Segundo Cuatrimestre 1966.

Dr. M. J. Vernengo

1) Espectros electrónicos en Química Orgánica. Teorías sobre el color de los compuestos orgánicos. Cromóforos auxocromeros. 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 singulete 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: transdi-cloroetileno, 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 formaldehido y del etileno. Polarización de las transiciones electrónicas: caso del antraceno. Espectros de polienos y colorantes de las cianina: explicación del efecto batocrómico por conjugación, por la teoría del electrón libre.

2) Poder rotatorio, dispersión de la rotación óptica y dicroismo circular en compuestos orgánicos. Poder rotatorio específico y molecular. Unidades birefrigencia circular y dicroismo circular. Magnitudes y unidades usadas. Efecto Cotton de cromóforos ópticamente activos. Relación entre las curvas de dispersión rotatoria y dicroismo 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 (formaldehido). La transición  $n \rightarrow \pi^*$  como eléctricamente prohibida y magnéticamente permitida. Conformación de la molécula excitada de formaldehido 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-deca-2,2-oxo-5-esteroides; 2-oxo-5-esteroides; 2-oxo-5-esteroides y 9 metil cis decanonas

Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas  
y Naturales

(1, 3 y 4). El papel del flúor en la regla del octante.  
Cromófors esencialmente disimétricos: dobles ligaduras distorsionadas. Hexaheliceno y bifenilos. Variación de la fuerza rotacional 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 estructuras. 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. Instrumentación. Esquema de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear. Su funcionamiento. Desplazamientos químicos. Descubrimiento. Definición. Medición: referencia y unidades. Solventes. Teoría. Corrientes diamagnéticas locales: átomos aislados y en moléculas. Anisotropía diamagnética. Tablas de desplazamientos químicos. Relación entre intensidad de campo y frecuencia de resonancia. Partición 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 casos. Complicación de espectros cuando  $\Delta \gamma$  disminuye.

J

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