

Segundo Cuatrimestre 1967.

Dr. M.J. Vernengo

- Q. 4
1967
78
- 1) ESPECTROS ELECTRONICOS EN QUIMICA ORGANICA: Color y estructura molecular. Magnitudes y unidades. Teorías de la estructura atómica. El átomo de Bohr, órbitas. Mecánica ondulatoria: el problema de un electrón en una caja de unidimensional. Espectros de polienos y de colorantes de las cianinas. Propiedades de simetría de una función de onda. Absorción y emisión de radiación: intensidad. Momento de transición. Regla de selección en el caso de un electrón en una caja unidimensional. Fuerza del oscilador. Desplazamiento medio de un electrón en una transición. Intensidad y probabilidad de una transición: teoría semiempírica de Braude. Estados electrónicos y espectros de absorción. Principio de Franck-Condon. Interacciones vibrónicas. Progresión de líneas. Geometría del estado excitado: etileno y compuestos etilénicos sustituidos. Otros ejemplos. Estados electrónicos de átomos y moléculas: números cuánticos. Orbitales atómicos y moleculares. Configuraciones electrónicas de átomos. Descripción de configuraciones electrónicas de moléculas: propiedades de simetría de los orbitales sigma y pi. Transiciones electrónicas: clasificación. Estados singlete y triplete. Las reglas de selección en el caso de las transiciones del formaldehído. Otros ejemplos. Polarización de una transición. Identificación de bandas en los espectros: métodos. Reglas de selección e interacciones vibrónicas. Espectros Raman. Espectros electrónicos de compuestos aromáticos. Bandas características y métodos de nomenclatura. Orbitales moleculares de tipo pi y transiciones electrónicas del benceno. Aplicación de las reglas de selección a casos en que las moléculas pertenecen a grupos puntuales degenerados. Identificación de bandas correspondientes a saltos entre niveles degenerados. Compuestos bencénicos sustituidos simetría local y perturbaciones por conjugación con electrones no compartidos de sustituyentes.
- 2) PROCESOS DE EMISION: transiciones radiactivas y procesos de emisión no radiativos. Combinaciones e intercombinaciones. Diagrama de Jablonski. Desactivación por choques intermoleculares. Fluorescencia. Tiempo de duración. Vida media de un estado excitado e intensidad de absorción. Fosforescencia. Reacciones fotoquímicas. Comparación de los estados excitados $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$.

3) ACTIVIDAD OPTICA DE SUSTANCIAS ORGANICAS: datos experimentales del poder rotatorio. La actividad óptica como fenómeno espectroscópico. Momentos eléctricos magnéticos de transición. Interpretación gráfica. Condiciones para la actividad óptica y grupos puntuales. Fuerza rotacional. Curvas de dispersión rotatoria y de dicroísmo circular. El grupo carbonilo como ejemplo de cromóforo simétrico. Simetría local. Perturbación asimétrica. Regla del octante. Ejemplos. Transiciones π - π y actividad óptica en cromóforos inherentes disimétricos. Valor máximo de la fuerza rotacional en función del grado de distorsión de la doble ligadura o apretujamiento molecular. Hexaheliceno y bifenilos sustituidos.

DR. Jorge Comin

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 _____ disminuye.

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. Análisis de espectros sencillos.

Dr. J. F. Sproviero.

Operación simétrica, elementos de simetría. Actividad óptica y simetría. Compuestos disimétricos.

Grupos puntuales. Proyección estereográfica, representación de los elementos de simetría con esta técnica.

QUIMICA ORGANICA B

1967-Dr. J. Sproviero

Tabla de multiplicación, significado. Representación matemática de los grupos puntuales, ejemplos. Reglas prácticas para la clasificación en grupos puntuales.

Grupo matemático, definición. Orden de un grupo. Clase. Representaciones de grupos. Matrices de transformación. Producto de matrices. Matriz bloqueada.

Representación reducible. Dimensión de una representación. Caracter de una matriz cuadrada. Representación irreducible. Propiedades de los caracteres de la representación irreducible, teorema general. Ortogonalidad de los vectores. Teoremas.

Valores de los caracteres de las representaciones irreducibles. Relación entre la representación reducible y los irreducibles de un mismo grupo.

Tablas de caracteres. Propiedades de las representaciones unidimensionales.

Vibraciones moleculares, vibraciones genuinas o internas. Simetrías de las vibraciones normales. Los modos normales como base de una representación irreducible. Determinación de los tipos de simetría de los modos normales. Matrices. Contribución de las coordenadas internas a los modos normales. Aplicaciones a la espectroscopía infrarroja.

El presente programa corresponde al curso de Química Orgánica B dictado por los Dres. M.J. Vernengo, J. Comin y J.F. Sproviero, en este Departamento.-

QUÍMICA DE ALGUNOS GRUPOS DE PRODUCTOS NATURALES

Alcaloides: Distribución natural, propiedades y métodos de extracción. Clasificación. Aminas simples, derivadas de la feniletilamina: mezcaltina y adrenalina. Alcaloides de núcleo piridínico: conina, trigonelina y nicotina. Ejemplos de alcaloides de núcleo condensados: papaverina y laudanosina, atropina, cocaína, fenómenos de estereoisomería.

Alcaloides quinolínicos, furoquinolínicos: fagarina y skimmianina.

Alcaloides fenantrénicos, alcaloides aprofínicos. Morfina, productos de su transformación. Alcaloides indólicos: estudio de un grupo. Los productos de su transformación.

Los productos naturales como modelo para la obtención de productos sintéticos. Anestésicos y antimaláricos sintéticos.

Terpenos: definición y clasificación. Terpenos olefinicos: mirceol y su transformación en iononas. Irenas. Terpenos monocíclicos, nomenclatura, limoneno, terpenoles; terpena e hidrato de terpena, eucaliptol y sus estructural. Terpenos bicíclicos: diversos grupos. Grupo de Tuzano, tuzonas. Grupo de carano: carona. Grupo del pinano, alfa y beta-pinenos, su estructura. Grupo del canfano: bornileno y canfeno; borneol y alcanfor.

Sesquiterpenos, farnesol, bisaboleno y cadineno. Diterpenos, fitol y ácido abiético. Triterpenos: amirinas. Politerpenos. Compuestos terpenoides superiores. Carotenoides: estudio de un grupo particular. Vitamina A. Compuestos naturales conteniendo la estructura del ciclo-pentano fenentrenos. Esteroides, suprarrenal, digitálicos; saponinas esteroideas y venenos de sapos. Estudio de un grupo en particular.