

BQ.

QUIMICA ORGANICA "B"  
Programa Sintético

Segundo Cuatrimestre de 1969  
Dr. Jorge Comín

Espectrometría de Masa. Introducción. Fundamentos del método, utilidad en Química Orgánica, comparación con otros métodos espectrométricos. Instrumentación. Esquema de un espectrómetro de masa, sus distintas partes y funcionamiento: sistemas de introducción de muestras, cámara de ionización, tubo analizador, sistema de detección y registro, sistemas auxiliares. Espectrómetros de doble enfoque. Resolución. Aplicaciones. Procesos de ionización y fragmentación. Determinación del peso molecular. Determinación de fórmula molecular, distintos procedimientos. Proceso de fragmentación: fragmentación simple, procesos con reordenamiento, procesos complejos, Mecanismos. Interpretación de espectros de masa: procedimientos generales, determinación de estructuras.

Bibliografía:

F.W. Mc Lafferty, Interpretation of Mass Spectra, Benjamin, New York, 1967

H.C. Hill, Introduction to Mass Spectrometry, Heyden & Son, London, 1966.

Reed, Applications of Mass Spectrometry to Organic Chemistry, Academic Press, London, 1966.

K. Bremann, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, Mc Graw-Hill New York, 1962.

H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D.H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day, San Francisco, 1967.

Segundo Cuatrimestre 1de 1969  
D. Alberto S. Cerezo

Espectros Electrónicos. Mecánica ondulatoria: el problema de un electrón en una caja unidimensional, espectros de polienos y de cularantes del grupo de las cianinas. Absorción y emisión de radiación: intensidad. Momento de transición. Regla de selección en el caso de un electrón en una caja unidimensional. Fuerza de oscilador. Intensidad y probabilidad de una transición : Teoría semiempírica de Braude.

Estados electrónicos y espectros de absorción. Principio de Franck-Condon. Interacciones vibriónicas. Geometría del estado fundamental y del estado excitado: etileno, otros ejemplos. Configuraciones electrónicas de moléculas: propiedades de simetría de los orbitales sigma y pi.

Transiciones electrónicas: clasificación. Estados singlete y triplete. Polarización de una transición. Identificación de bandas en los espectros.

Reglas de selección e interacciones vibriónicas.

Espectros electrónicos de compuestos aromáticos. Bandas características y métodos de nomenclatura. Orbitales moleculares de tipo  $\pi$  y transiciones electrónicas del benceno. Compuestos bencénicos sustituidos. Simetría local y perturbaciones por conjugación con electrones no compartidos de sustituyentes.

Proceso de Emisión. Fluorescencia: tiempo de duración. Vida media de un estado excitado e intensidad e absorción.

Fusorescencia. Reacciones fotoquímicas. Comparación de los estados, excitados  $\pi$ - $\pi^*$  y  $n$ - $\pi^*$ .

Actividad Óptica. La actividad óptica como fenómeno espectroscópico. Movimientos eléctricos y magnéticos de transición.

Interpretación gráfica. Condiciones para la actividad óptica y grupos puntuales. Fuerza rotacional. Curvas de dispersión rotatoria y dicroísmo circular. El grupo carbonilo como ejemplo de cromóforo simétrico. Simetría local. Perturbación asimétrica. Regla del octante. Ejemplos. Transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  y actividad óptica en cromóforos inherentemente disimétricos.

### Bibliografía

Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, H.H.Jaffé and Milton Ordin, John Wiley, 1965.

Chemical Spectroscopy, R.E. Dodd, Elsevier, 1960.

Molecular Spectroscopy, G.M. Barrow, McGraw-Hill, 1962.

### Segundo Cuatrimestre de 1969

Dr. Eduardo Gros

Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear. Utilidad del método en Química Orgánica relacionado con la determinación de estructuras. Propiedades magnéticas de núcleos atómicos y comportamiento de los mismos en un campo magnético. Desplazamiento químico. Teoría. Corrientes diamagnéticas, 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 (según el valor de  $J$ ).

Caso de dos spines (AB). Análisis de espectros de segundo orden y cálculo teórico, sustitución isotípica, doble resonancia. Relaciones entre estructura y valor de  $J$ .

Casos de tres spines (AMX, diversos tipos de ABC,  $AB_2$  y ABX). Cálculo de los mismos en especial del ABX. Relaciones entre acoplamiento y estereoquímica de compuestos orgánicos.

Bibliografía:

L.Jackman, Applications of N.M.R. Spectroscopy in Organic Chemistry,  
Pergamon Press, N.Y., 1959.

R.Bible, Interpretation of N.M.R. Spectra, Plenum Press, New York, 1965.

D.Mathieson, N.M.R. for Organic Chemists, Academic Press, New York, 1967.

Bhacca & Williams, Applications of N.M.R. Spectroscopy in Organic Chemistry  
Holden Day, 1964.