



Ministerio de Cultura y Educación
Universidad Nacional de San Luis
Facultad de Química Bioquímica y Farmacia
Departamento: Química
Área: Qca Orgánica

(Programa del año 2010)
(Programa en trámite de aprobación)
(Presentado el 25/06/2011 23:40:11)

I - Oferta Académica

| Materia | Carrera | Plan | Año | Período |
|----------------------|-----------------|------|------|-----------------|
| QUIMICA ORGANICA III | LIC. EN QUIMICA | 5/04 | 2010 | 1° cuatrimestre |

II - Equipo Docente

| Docente | Función | Cargo | Dedicación |
|--------------------------|-------------------|------------|------------|
| ARDANAZ, CARLOS ENRIQUE | Prof. Responsable | P.Asoc Exc | 40 Hs |
| BORKOWSKI, EDUARDO JORGE | Prof. Colaborador | P.Asoc Exc | 40 Hs |

III - Características del Curso

| Credito Horario Semanal | | | | |
|-------------------------|----------|-------------------|---------------------------------------|-------|
| Teórico/Práctico | Teóricas | Prácticas de Aula | Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc. | Total |
| 130 Hs | 70 Hs | 50 Hs | 10 Hs | Hs |

| Tipificación | Periodo |
|--|-----------------|
| B - Teoría con prácticas de aula y laboratorio | 1° Cuatrimestre |

| Duración | | | |
|------------|------------|---------------------|-------------------|
| Desde | Hasta | Cantidad de Semanas | Cantidad de Horas |
| 14/03/2010 | 25/06/2010 | 15 | 130 |

IV - Fundamentación

El curso está dedicado a la adquisición de las habilidades necesarias para comprender y aplicar principios y leyes que rigen los métodos físicos de identificación de identificación estructural de compuestos orgánicos, mas difundidos y de aplicación actual en nuestra civilización, las Espectroscopías de Ultravioleta, Infra-Rojo, Resonancias Magnéticas Nucleares de Hidrógenos y Carbono-13, de RMN bidimensional, y la Espectrometría de de Masas, que junto a las dos primeras son las únicas puestas en naves espaciales, satélites, submarinos nucleares siendo de alta portabilidad y aplicabilidad en control de procesos, seguridad industrial, seguridad en aeropuertos, y aplicables al control de mínimas cantidades de sustancias tóxicas, de riesgo, peligrosas, y drogas de abuso, así como en la detección de metabolitos a muy bajos niveles de concentración.

V - Objetivos / Resultados de Aprendizaje

Adquirir las habilidades necesarias para poder realizar la interpretación de registros espectrales de Ultravioleta, Infra-Rojo, H-NMR, 13C-NMR, y Espectrometría de Masas, cuyos datos son obtenidos por métodos físicos de análisis aplicados a la dilucidación estructural de compuestos orgánicos.

VI - Contenidos

PROGRAMA ANALÍTICO Y DE EXAMEN DE LA ASIGNATURA:

Química orgánica III

Profesor Responsable : Dr. Carlos E. Ardanaz

Carrera : Licenciatura en Química.-

Año 2010

TEMA 1: ESPECTROSCOPIA de ULTRAVIOLETA y VISIBLE: Generalidades. Transiciones electronicas. Diversos tipos; diagramas de energía. Intensidad de absorción. El efecto de conjugación. Distintos tipos. Correlaciones empíricas en sistemas conjugados. Dienos y polienos. Enonas y polienonas. Compuestos aromáticos. Absorción e intensidad. Cálculo de las mismas. Sistemas aromáticos de conjugación extendida. Compuestos modelo. Factores que afectan los espectros de UV-VIS.-

TEMA 2 : ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO. Generalidades. Modos normales de vibración. El espectro rotacional-vibracional. Absorción y momento dipolar. Sobretonos y bandas de combinación. Origen de las frecuencias de grupo. El efecto de masa y fuerza de enlace. Grupos osciladores individuales y multiples. FT-IR, Generalidades. Aplicaciones.-

TEMA 3: ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO. Frecuencias de grupo. Efectos de ángulos de enlaces. Cicloalquenos, cetonas cíclicas, lactonas y otros. Generalizaciones. Influencias de efectos inductivos y mesomeros. Aplicaciones generales para distintos tipos de compuestos orgánicos. Estudio de uniones puente de hidrógeno.

TEMA 4: ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO. Análisis espectral de IR. Aplicaciones estructurales en compuestos orgánicos. Influencia de la temperatura, estado físico, concentración y disolventes en los espectros de IR. Uso del IR con fines de dilucidación estructural. Uso de bibliografía. Problemas de aplicación.

TEMA 5: ESPECTROMETRIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE HIDROGENO-1. El fenómeno de RMN. Ecuaciones básicas. Fenómenos de relajación. Diversos tipos. Representación de los espectros. Manejo de las muestras. Disolventes. Corrimiento químico. Formas de expresarlo. Referencias. Mecanismos de protección y desprotección. Estudio detallado de diversos tipos de mecanismos. Ejemplos de los mismos en diversas estructuras orgánicas.

TEMA 6: ESPECTROMETRIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE HIDROGENO-1. Interacciones espín-espín. Principio de las mismas. Equivalencia química y magnética de los núcleos. Constantes de acoplamiento. Diversos tipos. Variación de las mismas en función de la geometría y sustituyentes. Estudio particular de acoplamientos geminales, vecinales, en sistemas aromáticos y heterocíclicos, en sistemas distantes y con otros núcleos.

TEMA 7 : ESPECTROMETRIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE HIDROGENO-1. Interacciones espín- espín. Espectros de primer orden. Expresión de los parámetros de RMN para diversos casos. Espectros de orden superior. Reconocimiento de los mismos. Estudio particular de diferentes casos. Obtención de los valores de corrimientos y constantes de acoplamiento. Simplificación espectral. Doble resonancia. Efecto NOE. Generalidades y aplicaciones.

TEMA 8 : ESPECTROMETRIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE HIDROGENO-1. Reactivos de desplazamiento paramagnético. Interacción de nucleófilos con Lantánidos. Equilibrios. Determinación de la configuración molecular a partir de los corrimientos inducidos por lantánidos. Diversos métodos de cálculos. Ajustes por métodos gráficos.

TEMA 9 : ESPECTROMETRIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE HIDROGENO-1. Aspectos dinámicos en RMN. Intercambio químico. Efectos de la Temperatura y Disolventes. Estudios conformacionales. RMN a temperatura variable. Estereoquímica. Determinación de la misma en función de corrimientos químicos y constantes de acoplamiento. Resonancia de otros núcleos . Generalidades y ejemplos.

TEMA 10 : ESPECTROMETRÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGENO-1.

Interpretación de espectros de RMN de compuestos orgánicos en general. Aplicaciones estructurales particulares en el campo de esteroides, alcaloides, flavonoides, terpenoides y polímeros. Manejo de tablas y bibliografía de RMN. Problemas combinados con información química. Estudios cinéticos por RMN. Análisis cuantitativo por RMN. Ejemplos.

TEMA 11 : ESPECTROMETRÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO -13.

Generalidades. Comparación con el caso de RMN de H-1. Parámetros espectrales. Estudio de factores que afectan al corrimiento químico. Correlaciones empíricas y efecto de los sustituyentes. Constantes de acoplamiento. Diversos tipos. Técnicas de asignación de las señales en RMN de Carbono-13. Desacoplamientos heteronucleares parciales y totales. Ejemplos.

TEMA 12 : ESPECTROMETRÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO -13.

Técnicas de marcado isotópico para interpretación de espectros de RMN. Reactivos de desplazamiento paramagnético. Aplicaciones de C-13. Distintos tipos y aplicaciones estructurales. Técnicas de inversión-recuperación y desacoplamiento selectivo de hidrógeno.

TEMA 13 : ESPECTROMETRÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO -13.

Aplicaciones estructurales. Estudios conformacionales y configuracionales. Aplicaciones particulares sobre compuestos orgánicos sencillos y en el campo de esteroides, alcaloides, flavonoides, terpenoides. Manejo de tablas. Problemas combinados con otras técnicas espectrométricas. Espectrometría de RMN: Metodología de Pulsos y Transformadas. Instrumentación. Efecto Nuclear de Overhauser. Desacoplamiento pulsado por compuertas. Relajación en RMN. Medición de tiempos de relajación. Técnicas mono y bidimensionales. NOE diferencial, SPI, INEPT, DEPT, H,H COSY, H,C COSY, COLOC, INADEQUATE, y NOESY.

TEMA 14 : ESPECTROMETRÍA DE MASAS. Fundamentos y ecuaciones básicas. Resolución. Tipos de espectrómetros de masas. Magnéticos, Dinámicos. Producción de iones gaseosos. Uso y limitaciones de fuentes por impacto electrónico. Ionización. Técnicas de alto vacío en EM. Introducción de muestras. Casos de sólidos, líquidos y gases. Formas de representación de los EM.

TEMA 15 : ESPECTROMETRÍA DE MASAS. Iones Moleculares, fragmentos, isotópicos, múltiplemente cargados, de reordenamiento y metaestables. Reacciones ión-molécula y fragmentaciones inducidas por colisión, CID-CAD. Iones metaestables. Propiedades de los mismos. Diversos tipos de espectros de energía, su interpretación y utilidad estructural. Estructura de los iones gaseosos en EM. Abundancias. Marcado isotópico y transformaciones químicas. Estudios genético por técnicas de registros vinculados. Iones Metaestables. Aplicaciones de EM. Análisis de trazas.

TEMA 16 : ESPECTROMETRÍA DE MASAS. Fragmentaciones y reordenamientos en EM de compuestos orgánicos. Fragmentaciones simples. Tipos de descomposición y reglas de generalización. Uso de los efectos derivados de desplazamientos electrónicos en la predicción de rupturas. Fragmentaciones no típicas. Reordenamientos. Diversos tipos. Análisis particular de transposiciones intramoleculares y de eliminación de fragmentos neutros. Procesos en varias etapas y concertados. Migración de grupos funcionales. Expansión de anillos. Aspectos estereoquímicos en EM. Ejemplos. Localización de la carga en EM.

TEMA 17 : ESPECTROMETRÍA DE MASAS. Interpretación de los EM de compuestos orgánicos. El ión molecular. Técnicas de determinación y su composición por estudios isotópicos de alta resolución. Aproximaciones empíricas y por comparación. Detección de grupos funcionales. Caso de moléculas mono y polifuncionales sencillas. Uso combinado de información en EM, RMN, e IR en la dilucidación estructural. Estudio particular de EM en el campo

de compuestos heterocíclicos y de interés biológico. Esteroides, terpenoides. Análisis de mezclas.-

TEMA 18 : ESPECTROMETRÍA DE MASAS. Sistemas combinados de cromatografía de gases-EM. Aplicaciones particulares de CG-EM. En control de calidad, industria de alimentos, pesticidas, estudios forenses y ecológicos.-

TEMA 19 : Ionización de moléculas lábiles. Ionización química. FAB.

VII - Plan de Trabajos Prácticos

TRABAJOS DE AULA:

Resolución de aproximadamente cien (100) problemas de elucidación estructural, empleando información de UV, IR, RMN-H-1, RMN-C-13, EM e información química.

VIII - Regimen de Aprobación

Se tomarán dos parciales, con aprobación de 7, recuperables en dos oportunidades de ser necesario, cada uno de ellos, para el alumno promocional deben ser aprobados indefectiblemente, el segundo parcial es simultáneamente integrador, y en caso de ser necesario, en este último deberá exponer y defender oralmente los resultados a que arribare.

IX - Bibliografía Básica

- [1] BUDZIKIEWICZ-DJERASSY-WILLIAMS; Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds; H.Day, 1965.-
- [2] COLTHUP, Daly and Wiberley; Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy; Acad.Press.-
- [3] CRESWELL; Spectral Analysis of Organic Compounds; Burgess, 1972.-
- [4] DYER; Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds; Prentice Hall.-
- [5] GOTTLIEB; Introducción a la Espectrometría de Masas de Substancias Orgánicas; Monografía de OEA.-
- [6] LEVY C. and NELSON G. L.; Resonancia Magnética Nuclear de C-13 para Químicos Orgánicos; E.Bellaterra, 1976.-
- [7] Mc LAFFERTY; Interpretación de los Espectros de Masas; Ed. Reverté, 1969.-
- [8] PASTO-JOHNSON; Organic Structure Determination; Prentice Hall.-
- [9] POUCHERT; The Aldrich Library of NMR Spectra; Aldrich, 1974.-
- [10] RAO; Chemical Applications Infrared Spectroscopy; Acad.Press.-
- [11] SEIBL J.; Espectrometría de Masas; Ed. Alhambra, 1973.-
- [12] SHRINER; The Systematic Identification of Organic Compounds; Willey, 1970.-
- [13] SILVERSTEIN-BASSLER; Spectrometric Identification of Organic Compounds; J.Wiley, 1994.-
- [14] WILLIAMS-FLEMING; Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica; Urmo, 1968.-
- [15] Seibl J.; "Tablas para la Elucidación Espectroscópica de Compuestos Orgánicos". Editorial Alhambra

X - Bibliografía Complementaria

- [1] BAHCCA-WILLAMS; Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry; Holden Day, 1966.-
- [2] BEL J.R. ; Introductory FT-Spectroscopy ; Academic Press 1972.
- [3] BRLETMAZER and VOELTER; Carbon-13 NMR Spectroscopy; Monographs in Modern Chemistry; V.5; Ebel, 1978.-
- [4] BRUGEL; An Introduction to Infrared Spectroscopy; Matheum.
- [5] BUDZIKIEWICZ-DJERASSY-WILLIAMS; Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry; V1 y V.2; Holden Day, 1964.-
- [6] CHAPMAN J.R.; Practical Organic Mass Spectrometry ; John Wiley 1989.
- [7] COLTHUP, Daly and Wiberley; Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy; Acad.Press.-
- [8] COOKS, BEYNON, CAPRIOLI, LESTER; Metastable Ions; Elsevier, 1973.-
- [9] DAVIES; Infrared Spectroscopy and Molecular Spectroscopy; Elsevier, 1963.-
- [10] DAWBER and MORE; Chemistry of the Live Science; McGraw Hill, 1975.-

- [11] DEROME E.D.; Modern NMR Techniques for Chemistry Research, Vol. 6; Pergamon Press 1988.
- [12] DIEHL; NMR, Basic Principles; 1971.-
- [13] EMSLEY; High Resolution NMR Spectroscopy; V.1 y V.2; Acad. Press, 1967.-
- [14] FEENEY J. ; Carbon-13 NMR Spectroscopy; Heyden, 1976.-
- [15] FIESER; Advances in Organic Chemistry; Reinhold, 1965.-
- [16] FIESER; Currents Topics in Organic Chemistry; Reinhold, 1964.-
- [17] FIESER; Steroids; Reinhold, 1959.-
- [18] FIESER; Topics in Organic Chemistry; Reinhold, 1963.-
- [19] HAMMING-FOSTER; Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds ; Acad.Press, 1972.-
- [20] HEY; Organic Chemistry Series One, V.1 y V.7; Butterworths, 1963.-
- [21] IRELAND; Organic Synthesis; P.Hall, 1969.-
- [22] JACKMAN-STERNELL; Applications of NMR in Organic Chemistry; Acad.Press, 1969.-
- [23] JOHNSTONE R. A.W.; Mass Spectrometry; V.3; The Chemical Soc., Burlington House, 1975.-
- [24] MATHIENSON; Interpretation of the Ultraviolet Spectra; Acad. Press,1968.-
- [25] Mc FADDEN; Techniques of Combined Gas Chromatography/ Mass Spectrometry; W. Interscience, 1973.-
- [26] MORRISON; Organic Chemistry; Allyn and Bacon, 1971.-
- [27] NAKANISHI; Infrared Absorption Spectroscopy; Holden Day.-
- [28] PHILIP and BUNNELL; Carbon 13 NMR Organic Spectral Problems; J. Wiley, 1979.-
- [29] POUCHERT; The Aldrich Library of NMR Spectra; Aldrich, 1974.-
- [30] RAO; Chemical Applications Infrared Spectroscopy; Acad.Press.-
- [31] REED; Applications of the Mass Spectrometry to Organic Chemistry; Acad. Press, 1966.-
- [32] ROBERTS; Nuclear Magnetic Resonance; Mc Graw Hill, 1959.-
- [33] ROGDAS; Chemistry of Carbon Compounds, V. 1 Part F; Elsevier 1967.-
- [34] SCHWARTZ; Métodos Físicos en Química Orgánica; Acrbis, 1968.-
- [35] SCHEINMAN; An Introduction to Spectroscopy Methods; V.1 y V.2; Acad.Press, 1970.-
- [36] SCOTT; Interpretation of the Ultraviolet Spectra; Acad. Press, 1964.-
- [37] SEIBL J.; Espectrometría de Masas; Ed. Alhambra, 1973.-
- [38] SIEVERS; Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents; Acad. Press, 1973.-
- [39] STILLE; Industrial Chemistry; P. Hall, 1969.-
- [40] STOTHERS J. B.; Carbon-13 NMR Spectroscopy, in Organic Chemistry; V. 24; A. Press 1972.-
- [41] TROST; Problems in Spectroscopy; Benjamin, 1967.-
- [42] WEISSBERGER; Techniques in Organic Chemistry, V.1, 6, 9, y 11. Interscience 1967.-
- [43] WERLI F.W.; MARCHAND A.P., WERLI S. ; Interpretation of C-13 MNR ; Spectra ; John Wiley 1983.
- [44] WEST, A. R.; Advances in Mass Spectrometry, V.6; Applied Science, 1974.-
- [45] YUKAWA; Handbook of Organic Structural Analysis; Benjamin, 1965.-

XI - Resumen de Objetivos

OBJETIVO GENERAL:

Lograr un adecuado nivel de conocimientos en los principios de las técnicas, sus alcances y limitaciones instrumentales.

OBJETIVO PARTICULAR: Alcanzar un correcto manejo de las notaciones y representación de los fenómenos que se producen en los instrumentos, reglas, modos operativos, esquemas de interpretación de espectros, modos alternativos de indagar en la determinación estructural, y finalmente la utilidad y aplicación de las mismas en controles de alimentos, medicamentos, peritajes, pesticidas, productos industriales y o naturales, etc...

XII - Resumen del Programa

Espectroscopía de Ultravioleta

Espectroscopía de Infra Rojo

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear Bidimensionales

Espectrometría de Masa, GC-acoplado, EI, CI, ESI, FAB, CID.

XIII - Imprevistos

| |
|--|
| |
|--|

XIV - Otros

| |
|--|
| |
|--|

| ELEVACIÓN y APROBACIÓN DE ESTE PROGRAMA | |
|--|-----------------------------|
| | Profesor Responsable |
| Firma: | |
| Aclaración: | |
| Fecha: | |