



QUART CURS DE QUÍMIQUES, PRIMER SEMESTRE
QUÍMICA ORGÀNICA ESTRUCTURAL I ESPECTROSCÒPICA 1
PROGRAMA DE L'ASSIGNATURA

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
FACULTAT DE CIÈNCIES
DEPARTAMENT DE QUÍMICA ORGÀNICA

11307

INTRODUCCIÓ. Interacció radiació-matèria. Espectroscopies. Fonaments teòrics i utilització analítica de les espectroscopies. Objectius del curs.

ESPECTROSCOPIA DE RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR (RMN)

- 1.- Generalitats. Fonament teòric. Condició de ressonància. Paràmetres dels espectres de RMN: desplaçament químic; constant d'acoblament; integració. Relaxació i saturació. Fenòmens que depenen del temps.
- 2.- L'espectròmetre de RMN: imant, transmissor de radiofreqüència, detector. Registre i presentació dels espectres. La mostra: dissolvents, referències. L'espectre: escales, relació senyal-soroll. Sensibilitat: espectròmetres d'ona contínua; acumulació digital. RMN de pulsos i transformació de Fourier. Interferogrames. Acumulació d'interferogrames.
- 3.- El desplaçament químic: origen. Constants de blindatge. Factors que afecten el desplaçament químic. Anisotropia de la susceptibilitat magnètica dels enllaços: equació de McConnell. Anisotropia magnètica i aromaticitat. L'enllaç etilènic. El carbonil. Efectes dels dissolvents. El desplaçament químic dels diferents nuclis (^1H , ^2H , ^{13}C , etc.).
- 4.- L'acoblament spin-spin. Mecanisme de contacte de Fermi. Constants d'acoblament. Acoblaments ^1H - ^1H i ^{13}C - ^1H . L'equació de Karplus. Relació $\Delta\nu/J$: espectres de primer ordre i de segon ordre. Simetria i RMN: nuclis isocrons i nuclis magnèticament equivalents. Sistemes de spins: AB, AB_2 , AA'BB', AA'XX', etc. Exemples de casos característics.
- 5.- Anàlisi dels espectres de RMN. Simulació computeritzada. Simplificació dels espectres. Reactius lantànids de desplaçament químic. Desacoblament dels spins (múltiple irradiació). Desacoblament homonuclear. Desacoblament heteronuclear de banda ampla. Desacoblament heteronuclear "off resonance".
- 6.- Relaxació longitudinal i relaxació transversa. Mecanismes de relaxació: el mecanisme dipol-dipol. Efecte nuclear Overhauser. Temps de relaxació. Aplicacions estereoquímiques.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

- 7.- Generalitats. Molecules diatòmiques i poliatòmiques. Vibracions stretching i bending. Interpretació química dels espectres IR. Distribució general de les bandes. El mètode experimental.
- 8.- Exposició i discussió dels resultats experimentals. Hidrocarburs. Compostos carbonílics: efectes dels substituents. Compostos hidroxílics: pont d'hidrogen. Derivats nitrogenats.

ESPECTROMETRIA DE MASSES

- 9.- Generalitats. L'espectròmetre de masses: sistemes d'introducció, fonts d'ions, separació i enfoc dels ions. Resolució. Registre dels espectres. L'ió molecular i els pics isotòpics. Presència de sofre, clor o brom. Selecció de la fórmula molecular.

- 10.- Processos de fragmentació. Escissions homolítiques i heterolítiques. Ions metastables. Fragmentacions associades a grups funcionals. Hidrocarburs. Compostos carbonílics: transposició de McLafferty. Aldehids i cetones. Àcids i derivats. Alcohols, amines, tiols i derivats. Compostos alicíclics.

ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA (UV-VIS).

- 11.- Generalitats. Llei de Beer-Lambert. Mètode experimental. Cromòfors. Transicions. Intensitat de les absorcions. Relació entre les transicions electròniques i les vibracionals: bandes d'absorció. Principi de Franck-Condon.
- 12.- Exposició i discussió de resultats experimentals. Compostos no conjugats. Diens i enones: regles de Woodward-Fieser i modificacions posteriors. Efectes dels dissolvents. Altres cromòfors: conjugació creuada, poliens, enins, aromàtics, arilcetones, etc.

BIBLIOGRAFIA

LLIBRES DE TEXT GENERALS (amb problemes)

- "Organic Structural Analysis", Joseph B. Lambert et al., Collier-Macmillan, 1976.
- "Organic Spectroscopy: An Introduction", S.F. Dyke et al., Penguin Books, 1971.
- "Spectrometric Identification of Organic Compounds" (3rd Edition), R.M. Silverstein et al., Wiley, 1963 (1st Ed.), 1974 (3rd Ed.).
- "Determinación de estructuras orgánicas", D.J. Pasto y C.R. Johnson, Reverté, 1974.

LLIBRES DE PROBLEMES

- "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos" E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl y W. Simon, Alhambra, 1980.
- "Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", W. Simon, T. Clerc, J. Castells, F. Camps, Alhambra, 1970.
- "Spectroscopic Problems in Organic Chemistry", D.H. Williams and I. Fleming, McGraw-Hill, 1967.
- "More Spectroscopic Problems in Organic Chemistry", A.J. Baker et al., Heyden, 1967.
- "Carbon-13 NMR Based Organic Spectral Problems", P.L. Fuchs and C.A. Bunnell, Wiley, 1979.