

60453 - Técnicas de caracterización estructural

Información del Plan Docente

Año académico	2017/18
Centro académico	100 - Facultad de Ciencias
Titulación	543 - Máster Universitario en Química Molecular y Catálisis Homogénea
Créditos	6.0
Curso	1
Periodo de impartición	Primer Semestre
Clase de asignatura	Obligatoria
Módulo	---

1. Información Básica

1.1. Introducción

El planteamiento de esta asignatura es proporcionar al estudiante una amplia variedad de herramientas estructurales, que generan informaciones a veces complementarias y que en ocasiones pueden solaparse. Se abordan aquí las técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y técnicas acopladas, espectrofotometría de visible-ultravioleta, fluorescencia, técnicas cromatográficas y electroquímicas. Esta asignatura plantea un doble reto: el conocimiento de cada técnica y la capacidad de integrar los conocimientos de las distintas técnicas.

Se pretende la presentación y estudio de cada técnica en sí misma, y el estudio detallado de la información que proporciona y cómo se relaciona con la determinación estructural. Adicionalmente, se pretende dar una visión integrada de todas las informaciones proporcionadas por todas las técnicas como solución global a la caracterización estructural y/o a la interpretación de una propiedad física en base a la estructura de un compuesto conocido.

1.2. Recomendaciones para cursar la asignatura

Son recomendables conocimientos previos de métodos instrumentales y espectroscópicos. También es deseable la comprensión de textos en inglés científico. La asistencia a clase y el estudio continuado facilita la superación de la asignatura.

1.3. Contexto y sentido de la asignatura en la titulación

La asignatura *Técnicas de caracterización estructural* es una asignatura obligatoria de 6 ECTS que se imparte en el primer cuatrimestre. La asignatura se encuadra dentro del módulo *Caracterización Estructural*. La caracterización estructural es la piedra angular de la investigación en síntesis y en catálisis. El sentido de esta asignatura es proporcionar las herramientas para llevar a cabo esta tarea con rigor. Este objetivo se complementa con la caracterización de propiedades físicas-químicas, base de posibles aplicaciones. Se trata de una asignatura especializada en la que se profundiza y consolida el conocimiento de las diferentes técnicas para hacer que los alumnos puedan ser autónomos a la hora de diseñar, ejecutar e interpretar los distintos experimentos que se pueden llevar a cabo con cada una de ellas.

1.4. Actividades y fechas clave de la asignatura

60453 - Técnicas de caracterización estructural

Las actividades programadas se realizarán durante el primer semestre en varias sesiones semanales de una hora cada una. Toda la información sobre horarios, calendario y exámenes está disponible en:

<http://ciencias.unizar.es/caledario-y-horarios>, y en la web del Máster <http://masterqmch.unizar.es>. La presentación de trabajos se realizará de acuerdo al calendario que se anunciará con suficiente antelación.

El contenido del curso (clases, problemas y seminarios) se complementará con la realización del curso de postgrado del CSIC "**Curso práctico de manejo de espectrómetros de RMN. Nivel básico**", que también se llevará a cabo durante el primer semestre. Este curso, que es de carácter voluntario, tiene una duración total de 20 horas y al final del mismo se concede un diploma de reconocimiento de aptitud.

2.Resultados de aprendizaje

2.1.Resultados de aprendizaje que definen la asignatura

Conocer los fundamentos físicos en los que se basan todas las técnicas que se presentan a lo largo de la asignatura y el tipo de información que genera/proporciona cada técnica.

Interpretar la información proporcionada por los espectros o diagramas correspondientes (cromatogramas, voltamogramas, etc) que genera cada técnica y relacionarla directamente con la estructura del compuesto.

Conocer e identificar para cada una de las técnicas la instrumentación que utiliza, sus componentes más relevantes (hardware) y sus funciones específicas.

Llevar a cabo la preparación de muestras, realizar experimentos programados y diseñar nuevos (en los casos en los que el software y la técnica lo permitan) y manipular los parámetros más relevantes de cada experimento para lograr una información determinada.

Adquirir una visión integrada de las distintas técnicas, seleccionando aquella técnica o combinación de técnicas particulares que sean más adecuadas para la resolución de problemas específicos.

2.2.Importancia de los resultados de aprendizaje

La determinación de estructuras moleculares es fundamental en investigación en síntesis y catálisis. Además, la determinación de las propiedades físicas y/o químicas de nuevos compuestos a través de diversas técnicas, una vez conocida la estructura, permite establecer la relación estructura-propiedades-aplicaciones. A nivel general, es una asignatura trascendental y clave para el desarrollo armónico de las demás. Obviamente, dependiendo del tipo concreto de investigación unas técnicas serán más relevantes y/o usadas que otras, e incluso alguna puede llegar a ser imprescindible pero, en cualquier caso, es seguro que se necesitarán dos o más de las aquí presentadas. Además, en todo trabajo de síntesis y/o catálisis aparecen frecuentes referencias a las técnicas aquí presentadas, por lo que su dominio es muy importante.

3.Objetivos y competencias

3.1.Objetivos

El objetivo principal de la asignatura *Técnicas de Caracterización Estructural* es proporcionar al alumno una colección de herramientas de caracterización estructural y medida de propiedades físicas y químicas, en forma de técnicas, que son imprescindibles en la investigación en síntesis química y catálisis. La asignatura aborda el estudio de las técnicas espectroscópicas, espectrométricas, cromatográficas más informativas y útiles en investigación en química inorgánica,

60453 - Técnicas de caracterización estructural

orgánica y organometálica, así como en catálisis homogénea y heterogénea. La asignatura pretende profundizar en el conocimiento de cada técnica, comenzando desde los fundamentos básicos, así como del equipamiento específico para cada una de ellas. Así mismo, se pretende proporcionar al alumno una visión de conjunto de todas las técnicas y cómo combinar la información obtenida de cada una de ellas orientada a la caracterización estructural.

El ámbito de aplicabilidad de todas las técnicas estudiadas es muy amplio, pues son herramientas básicas de elucidación estructural y su dominio es imprescindible en cualquier laboratorio de síntesis química y catálisis. Su uso actualmente es generalizado, no sólo dentro de la investigación química más académica, sino también en otras disciplinas y sectores como la medicina, la industria farmacéutica, la de alimentación, control de calidad, etc.

3.2. Competencias

Discriminar entre las distintas técnicas cuál es la más adecuada para un problema particular, o cuál es la combinación de técnicas que proporciona mayor información.

Planificar experimentos en cada una de las técnicas seleccionando los parámetros óptimos.

Interpretar los espectros y relacionarlos con la estructura de los compuestos.

Ser crítico con los datos obtenidos y determinar el nivel de certeza en la caracterización llevada a cabo.

Ampliar conocimientos en cada técnica en particular de manera autónoma.

Integrar conocimientos y formular juicios acerca de una determinada información concerniente a esta técnica.

Buscar bibliografía relacionada con las técnicas y resumir de forma clara los puntos básicos de dichas publicaciones.

4. Evaluación

4.1. Tipo de pruebas, criterios de evaluación y niveles de exigencia

La evaluación continua de esta asignatura está basada en las siguientes actividades con la ponderación que se indica:

1.- Un control de cuestiones teóricas, cuestiones teórico-prácticas, resolución de problemas y actividades relacionadas de los temas 1 a 6 (técnica de resonancia magnética nuclear), que podrá eliminar materia cuando se obtenga una calificación superior a 5 puntos sobre 10 (**P1**).

2.- La preparación y exposición oral, de forma individual o en grupo, de un trabajo dirigido de carácter práctico (**T1**).

3.- Una prueba escrita dentro del período de pruebas globales consistente en la resolución de problemas y cuestiones teóricas y/o teórico-prácticas de los temas 7-15 que podrá incluir cuestiones relacionadas con las prácticas (**P2**). Los estudiantes que no se hubieran presentado a la prueba **P1** o no hubieran alcanzado una puntuación de 5 sobre 10, dispondrán adicionalmente de una prueba relativa a los temas 1 a 6 (**P1'**). El peso de esta prueba sobre la nota final será el mismo que el de la prueba **P1** o la **P2**.

La calificación final será la mejor de las siguientes notas:

60453 - Técnicas de caracterización estructural

$$\text{NOTA 1} = 0.35 \times (\text{P1} \text{ ó } \text{P1}') + 0.30 \times \text{T1} + 0.35 \times \text{P2}$$

$$\text{NOTA 2} = 0.5 \times (\text{P1} \text{ ó } \text{P1}') + 0.5 \times \text{P2}$$

La calificación de los alumnos en la segunda convocatoria anual se realizará mediante una única prueba escrita que comprenderá todos los temas de teoría, problemas y práctica definidos como actividades de aprendizaje programadas. El número de convocatorias oficiales de examen a las que la matrícula da derecho (2 por matrícula) así como el consumo de dichas convocatorias se ajustará a la *Normativa de Permanencia en Estudios de Máster y Reglamento de Normas de Evaluación del Aprendizaje* (<http://www.unizar.es/ice/images/stories/calidad/Reglamento%20Evaluacion.pdf>). A este último reglamento, también se ajustarán los criterios generales de diseño de las pruebas y sistema de calificación, y de acuerdo a la misma se hará público el horario, lugar y fecha en que se celebrará la revisión al publicar las calificaciones.

5. Metodología, actividades, programa y recursos

5.1. Presentación metodológica general

El proceso de aprendizaje diseñado para la asignatura está basado esencialmente en clases expositivas de carácter participativo, que se complementarán con clases de problemas, seminarios y tutorías. El formato de los seminarios será el de sesiones prácticas en las que se les proporcione a los alumnos espectros de problemas tipo/reales y se establezca la metodología para su correcta interpretación y análisis. La mayoría de las técnicas que se presentan en la asignatura tienen un funcionamiento dentro de nuestro Instituto como autoservicio, de manera que es fundamental saber manejar el equipamiento, los experimentos disponibles, obtener los espectros correspondientes y sacar la información contenida en ellos. En las sesiones prácticas, de asistencia obligatoria, los alumnos aprenderán las distintas partes del equipo instrumental y su funcionamiento. En el caso específico de la resonancia magnética nuclear los alumnos tendrán la posibilidad de asistir a un curso de manejo básico de 20 horas, con el que adquirirán las competencias básicas para manejar de forma autónoma un espectrómetro de RMN.

Además de estas actividades, se contempla la realización de un trabajo dirigido de carácter práctico, que consistirá en la determinación de la estructura de un compuesto mediante la aplicación integrada de todos los conocimientos adquiridos en la asignatura. En la medida de lo posible se intentará coordinar la resolución de la estructura de este compuesto con las síntesis llevadas a cabo en las asignaturas de *Estrategias en Síntesis Orgánica Avanzada* y *Diseño Molecular en Química Inorgánica y Organometálica*.

5.2. Actividades de aprendizaje

Clases expositivo-participativas (3 ECTS).

Resolución de problemas y seminarios (2 ECTS).

Prácticas con grandes equipos (1 ECTS).

Trabajos dirigidos de carácter práctico.

Tutorías en grupo reducido o personalizadas.

5.3. Programa

60453 - Técnicas de caracterización estructural

Tema 1.- Fundamentos físicos de la RMN. El espín nuclear, su comportamiento en un campo magnético, frecuencia de Larmor, poblaciones, energía de las transiciones, la magnetización macroscópica, el pulso electromagnético, el fenómeno de la resonancia, la vuelta al equilibrio, la relajación T1 y T2, el tiempo de correlación, la función densidad, la FID, tratamiento matemático.

Problemas: Cuestiones/problemas de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento, fundamentos.

Tema 2.- Experimentos 1D en RMN. Secuencias de pulsos, parámetros relevantes, la secuencia pulso - adquisición, experimentos de ^1H y ^{19}F . Sensibilidad de la técnica, maneras de optimizar. Secuencias de doble irradiación: experimentos de ^{13}C y ^{31}P . Concepto de desacoplador, ventajas e inconvenientes. Secuencias multipulsos en dos o más canales: la secuencia APT, transferencia de polarización, secuencias SPI, INEPT y DEPT.

Tema 3.- El efecto NOE. Origen del NOE, relación con la relajación y el tiempo de correlación, diferencia entre NOE estacionario y NOE transitorio, definición de tiempo de mezcla, el NOE cuando hay varios núcleos, difusión de espín, velocidad de crecimiento de NOE y estimación de distancias, el efecto ROE, el spin - lock. El efecto NOE heteronuclear.

Problemas: determinación estructural basada en desplazamiento químico, constante de acoplamiento y NOE. *Prácticas:* introducción básica a sistemas Bruker, rutina para experimentos 1D (lock, shim, rpar, wob), medida de espectros de ^1H y ^{19}F . Secuencias de desacoplamiento, núcleos de ^{13}C y ^{31}P , power-gated versus inverse-gated, APT, DEPT135.

Tema 4.- Generación de la segunda dimensión. Experimentos 2D de correlación homonuclear mediante constantes de acoplamiento (COSY, TOCSY) o efecto NOE (NOESY, ROESY). Utilización de gradientes, ventajas. Experimentos 2D de correlación heteronuclear por constantes de acoplamiento (HETCOR, HMQC, HSQC, HMBC) o mediante efecto NOE (HOESY). Experimentos de difusión (DOSY). Reducción de la dimensionalidad: experimentos con pulsos selectivos.

Problemas: Determinación de estructuras considerando todas las herramientas 1D y 2D.

Tema 5.- Instrumentación. El imán, partes, bobinas, fabricación, aleaciones, el quench; estabilidad del campo, sistemas de lock y shim, crioshims, perfiles de shims. La sonda, componentes, tuning y matching, sondas directas e inversas, criosondas, nanosondas. La consola, partes, generación de señal, amplificación, routing, recepción, muestreo, digitalización, conversores ADC; gradientes, concepto, forma, usos.

Prácticas: experimentos 2D, optimización, COSY, NOESY, HSQC, HMQC, HMBC.

Tema 6.- La escala de tiempo de la RMN: fenómenos dinámicos, fluxionalidad, intercambio, etc. Experimentos para la determinación de constantes de velocidad: transferencia de saturación de espín, simulación de espectros dinámicos, cinéticas de reacción.

Problemas: Cinética y dinámica abordados desde la RMN.

Prácticas de carácter voluntario: **Curso práctico de manejo de espectrómetros de RMN. Nivel Básico.** Introducción básica a Bruker; rutina para experimentos 1D (lock, shim, parámetros, sintonía); experimentos de ^1H y con heteronúcleos (^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C , ^{29}Si , ^{11}B , ^{119}Sn , ^{195}Pt , otros); el desacoplador (waltz16, garp); experimentos 1D más habituales, optimización; maneras de adquirir ^{13}C y heteronúcleos: power-gated versus inverse-gated (integrable); eco de spin (APT); transferencia de polarización (dept-135); experimentos 2D COSY, NOESY, HSQC, HMQC, HMBC; experimentos pseudo-2D; determinación de T1 por el método de inversión-recuperación; cinéticas de reacción

60453 - Técnicas de caracterización estructural

Tema 7.- Espectrometría de Masas y técnicas acopladas I. Fundamentos de espectrometría de masas. Sistemas de ionización: EI, CI, ESI, APCI, APPI, MALDI. Analizadores: Analizador magnético, Filtro Cuadrupolo, Trampa iónica, Analizador de tiempo de vuelo. Interpretación de espectros: masa exacta, distribución isotópica.

Prácticas: Obtención de espectros de masas ESI/APCI, MALDI. Alta y baja resolución.

Tema 8.- Espectrometría de Masas y técnicas acopladas II. Espectrometría de masas tándem. Iones metaestables y disociación inducida por colisión. Instrumentación: Analizadores de triple cuadrupolo. Trampa de iones, Espectrómetros híbridos etc. Aplicaciones.

Tema 9.- Espectrometría de Masas y técnicas acopladas III. Técnicas cromatográficas acopladas a la espectrometría de masas. Instrumentación: GC/MS, HPLC/MS, TLC/MS. Análisis de mezclas. Métodos de análisis especializados: Single ion Recording (SIR), Multiple Reaction Monitoring (MRM).

Prácticas: Cromatografía de Gases acoplada a espectrometría de masas. HPLC/MS y Espectrometría de masas tándem. Análisis de una mezcla compleja mediante HPLC. Fragmentación de una sustancia orgánica sencilla por espectrometría de masas tándem en un espectrómetro de trampa iónica.

Problemas: Realización de problemas en donde se aplicarán todos los conceptos vistos (determinación de masas exactas, envolturas isotópicas, espectrometría de masas tándem) a la determinación estructural.

Tema 10.- Espectroscopia visible-ultravioleta I. Bases y principios: i) Introducción y conceptos: ii) Espectrómetros V-UV. iii) Medidas en sólido: reflectancia difusa. Esferas integradoras. Función de Kubelka-Munk. iv) Grupos cromóforos y auxocromos. Punto isosbético. v) Consecuencias de la presencia del metal en la absorción de compuestos de coordinación. El caso particular de los lantánidos.

Problemas: Protocolos para la medida de espectros visible-ultravioleta. Ejemplos prácticos de asignación de bandas de absorción.

Prácticas: Medida de muestras en visible-ultravioleta; preparación de muestras, software.

Tema 11.- Espectroscopia visible-ultravioleta II. Aplicaciones: i) Colorantes: Azocompuestos, ftalocianinas y derivados formazán. ii) Vapocromismo: orígenes estructurales del vapocromismo, otros orígenes, herramientas para el análisis y descripción del fenómeno, condiciones para el uso de compuestos vapocrómicos en sensores.

Problemas: Resolución de cuestiones relativas a la técnica visible-ultravioleta

Tema 12.- Luminiscencia I. Bases y principios. i) Definición y tipos de luminiscencia. ii) Origen de la emisión de luz. iii) Espectros de emisión y excitación. iv) Espectrofluorímetros. v) Tiempo de vida y tiempo de vida media de una transición. vi) Rendimiento cuántico de fluorescencia y fosforescencia. vii) Quenching. viii) Fluoróforos. ix) Análisis de compuestos luminiscentes.

Problemas: Protocolos para la medida de espectros de emisión, excitación, tiempos de vida y rendimientos cuánticos. Ejemplos prácticos de asignación de origen de emisiones.

Prácticas: Medida de espectros de emisión y excitación; preparación de muestras, software.

60453 - Técnicas de caracterización estructural

Tema 13.- Luminiscencia II: Aplicaciones. i) Uso de compuestos fosforescentes en OLEDs: principios y partes de un OLED. El papel y las características de los compuestos de coordinación usados en OLEDs. ii) Uso de compuestos luminiscentes en sensores.

Problemas: Resolución de cuestiones relativas a la luminiscencia

Tema 14.- Técnicas electroquímicas I. Conceptos básicos: transferencia electrónica y niveles de energía, concentraciones y potencial (ecuación de Nernst), cinética de la reacción de transferencia electrónica (ecuación de Butler-Volmer), fenómenos de transporte de masa (leyes de Fick).

Tema 15.- Técnicas electroquímicas II. Salto de potencial (ecuación de Cottrell); voltametría lineal (ecuación de Randles-Sevick), reversibilidad electroquímica: sistemas reversibles, irreversibles y cuasireversibles; voltametría cíclica, reversibilidad química. Mecanismos de las reacciones electroquímicas: E, EE, EC, ECE.

5.4. Planificación y calendario

Toda la información sobre horarios de la asignatura, calendarios y fechas de exámenes se publica en la web de la Facultad de Ciencias: <http://ciencias.unizar.es/calendario-y-horarios>, y en la web del máster: <http://masterqmch.unizar.es>. En reprografía y/o a través del Anillo Digital Docente se proporcionará al alumno diverso material docente preparado por los profesores de la asignatura (<https://moodle2.unizar.es/add/>).

5.5. Bibliografía y recursos recomendados

BB Bard, Allen J. Electrochemical methods: fundamentals and applications / Allen J. Bard, Larry R. Faulkner . - 2nd ed. New York [etc.]: John Wiley & Sons, cop. 2001

BB Claridge, Timothy D. W., eauthor. High-resolution NMR techniques in organic chemistry / Timothy D.W. Claridge. . Third edition. Amsterdam; London: Elsevier, [2016] 264 4 ò016

BB Determinación estructural de compuestos orgánicos / E. Pretsch ... [et al.] Barcelona [etc.]: Masson, 2003

BB Friebolin, Horst. Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy / Horst Friebolin. - 5th completely revised and enlarged ed. Weinheim [etc.]: VCH, cop. 2011

BB Herbert, Christopher G. Mass spectrometry basics / Christopher G. Herbert, Robert A.W. Johnstone Boca Raton [etc.]: CRC Press , cop. 2003

BB Schmidt, Werner. Optical spectroscopy in chemistry and life sciences / Werner Schmidt Weinheim: Wiley-VCH, cop. 2005

BB Zerbe, O. Applied NMR Spectroscopy for Chemists and Life Scientists. 1st Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2014

BC Berger, Stefan. 200 and more NMR experiments: a practical course / Stefan Berger, Siegmara Braun . Weinheim: Wiley-VCH, cop. 2004

BC Claridge, Timothy D. W. High-resolution NMR techniques in organic chemistry [Recurso electrónico] / Timothy D.W.

60453 - Técnicas de caracterización estructural

Claridge . 2nd ed. Amsterdam; London: Elsevier, cop. 2009

BC F. G. Kitson, B. S. Larsen, C. N. McEwen. Gas Chromatography and Mass Spectrometry. A Practical Guide. Academic Press 1996

BC K.L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey. Mass Spectrometry/Mass Spectrometry, Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry. Wiley VCH 1988

BC Laboratory techniques in electroanalytical chemistry / edited by Peter T. Kissinger, William R. Heineman. 2nd ed. rev, and expanded New York [etc.]: Marcel Dekker, cop. 1996

BC Lakowicz, Joseph R. Principles of fluorescence spectroscopy / Joseph R. Lakowicz. 3rd ed. (corrected at 4th printing 2010) New York: Springer, 2010

BC Pregosin, Paul S. NMR in organometallic chemistry / Paul S. Pregosin. Weinheim: Wiley-VCH, 2012

BC R. E. Ardrey. Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: An Introduction. Willey-VCH 2003

BC Requena Rodríguez, Alberto. Espectroscopía / Alberto Requena Rodríguez, José Zúñiga Román. Madrid [etc.]: Pearson/Prentice Hall, cop. 2004