

60453 - Técnicas de caracterización estructural

Información del Plan Docente

Año académico: 2022/23

Asignatura: 60453 - Técnicas de caracterización estructural

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

Materia:

1. Información Básica

1.1. Objetivos de la asignatura

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 y cromatográficas más informativas y útiles en investigación en química inorgánica, orgánica y organometálica, así como en catálisis homogénea y heterogénea, como son la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, la espectrometría de masas y técnicas acopladas, la espectrofotometría de visible-ultravioleta y fluorescencia, y técnicas cromatográficas y electroquímicas. 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.

Estos planteamientos y objetivos están alineados con los siguientes Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030 de Naciones Unidas (<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/>), de tal manera que la adquisición de los resultados de aprendizaje de la asignatura proporciona capacitación y competencia para contribuir en cierta medida a su logro.

Objetivo 4: Educación de calidad

1.2. 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.

1.3. 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.

2. Competencias y resultados de aprendizaje

2.1. 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.

2.2. Resultados de aprendizaje

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.

2.3. 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. Evaluación

3.1. Tipo de pruebas y su valor sobre la nota final y criterios de evaluación para cada prueba

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

- 1.- Una prueba escrita a realizar en el periodo de evaluación global consistente en la resolución de problemas y cuestiones teóricas y teórico-prácticas (50 %).
- 2.- La preparación y exposición oral, de forma individual o en grupo, de un trabajo dirigido de carácter práctico (25%)
- 3.- La realización de controles de resolución de problemas y cuestiones teórico-prácticas de cada técnica o análisis de publicaciones relativas al tema (25%).

La calificación final será la mejor de las siguientes notas:

NOTA 1 = $0,25 \times$ nota de controles + $0,25 \times$ nota del trabajo presentado + $0,50 \times$ nota prueba escrita global

NOTA 2 = nota prueba escrita global.

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. 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.

4. Metodología, actividades de aprendizaje, programa y recursos

4.1. 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 y tutorías. El formato de algunas de las clases de problemas será el de sesiones 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 o se discuta cómo se interpretan los resultados de la técnica correspondiente en publicaciones científicas. 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. 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*.

Los alumnos tendrán la opción de asistir a un "Curso práctico de técnicas de determinación estructural" que aborda el manejo básico de distintas técnicas, con una duración total de 24 horas. Dentro del curso se adquieren, por ejemplo, las competencias básicas para manejar de forma autónoma un espectrómetro de RMN.

4.2. Actividades de aprendizaje

Clases expositivo-participativas (3 ECTS)

Resolución de problemas y seminarios (2 ECTS)

Prácticas obligatorias con grandes equipos (1 ECTS)
Trabajos dirigidos de carácter práctico
Tutorías en grupo reducido o personalizadas.

Las prácticas obligatorias con grandes equipos se realizarán en función de las posibilidades del equipo. Si el equipo permite la conexión en remoto se harán de forma presencial en un aula de manera similar a la impartición de las clases teóricas. Si el equipo no permite la conexión en remoto se harán de modo presencial en cada uno de los equipos en grupos reducidos.

Las actividades docentes y de evaluación se llevarán a cabo de modo presencial salvo que, debido a la situación sanitaria, las disposiciones emitidas por las autoridades competentes y por la Universidad de Zaragoza obliguen a realizarlas de forma telemática o semi-telemática con aforos reducidos rotatorios.

4.3. Programa

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 T_1 y T_2 , 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: 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 spin, 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 a sistemas Bruker, rutina de experimentos 1D (lock, shim, parámetros, sintonía), 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).

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.

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.

Tema 7.- 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 isobéptico. v) Consecuencias de la presencia del metal en la absorción de compuestos de coordinación. El caso particular de los lantánidos.

Seminario: Ejemplos prácticos de asignación de bandas de absorción.

Prácticas: Establecimiento de protocolos para la medida de espectros de absorción en disolución y reflectancia difusa de muestras sólidas.

Tema 8.- 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 las ideas desarrolladas en los temas 7 y 8.

Tema 9.- 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.

Seminario: Ejemplos prácticos de asignación de origen de emisiones.

Prácticas: Establecimiento de protocolos para la medida de espectros de excitación y emisión.

Tema 10.- 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 relacionadas con los conceptos vistos en los temas 9 y 10.

Prácticas de carácter voluntario: Curso práctico de técnicas de determinación estructural. Parte I (RMN y Espectrofotometría de absorción y emisión): Introducción a Bruker; rutina para experimentos 1D (lock, shim, parámetros, sintonía); experimentos de ^1H y con heteronúcleos (^2H , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C , ^{29}Si , ^{11}B , ^{119}Sn , ^{195}Pt); el desacoplador (waltz16, garp); experimentos 1D más habituales, optimización; maneras de adquirir ^{13}C y heteronúcleos: power-gated versus inverse-gated; eco de spin; transferencia de polarización; experimentos 2D COSY, NOESY, HSQC, HMQC, HMBC; determinación de T_1 por el método de inversión-recuperación; cinéticas de reacción. Protocolos para la medida de espectros de absorción y reflectancia difusa. Diseño de experimentos para la medida de espectros de excitación y emisión, determinación de tiempos de vida y rendimientos cuánticos de fluorescencia.

Tema 11.- 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 12.- 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 13- 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 14.- Técnicas electroquímicas I. Conceptos básicos: transferencia electrónica y niveles de energía, concentraciones y potencial (ecuación de Nerst), 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-Sevcik), reversibilidad electroquímica: sistemas reversibles, irreversibles y quasireversibles; voltametría cíclica, reversibilidad química. Mecanismos de las reacciones electroquímicas: E, EE, EC, ECE.

Prácticas de carácter voluntario: **Curso práctico de técnicas de determinación estructural. Parte II (Espectrometría de masas y Electroquímica).** Adquisición de espectros de masas MALDI-TOF en modo lineal y reflector; Adquisición de espectros ESI por infusión directa y realización de espectros tándem MSⁿ en un espectrómetro de trampa iónica; Análisis de mezclas mediante HPLC acoplado a un espectrómetro de alta resolución Q-TOF. Aplicación en el análisis de muestras de café, café descafeinado y té. Introducción al estudio metabolómico mediante el software Metaboscape de Bruker. Introducción básica al potenciostato/galvanostato E&G, preparación de muestras, medidas de voltametría cíclica (Vi, Vf, Vs, velocidad de barrido).

4.4. Planificación de las actividades de aprendizaje y calendario de fechas clave

Toda la información sobre horarios de la asignatura, calendario y fechas de exámenes se publica en la web de la Facultad de Ciencias: <https://ciencias.unizar.es/calendario-y-horarios>, y en la web del Máster <http://masterqgmch.unizar.es/>. Las actividades programadas se realizarán durante el primer semestre en varias sesiones semanales de una hora cada una. 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/>). La presentación de trabajos se realizará de acuerdo al calendario que se anunciará con suficiente antelación.

Los alumnos podrán optar por llevar a cabo las sesiones prácticas correspondientes al curso o complementar el contenido del curso (clases, problemas y seminarios) con la realización del curso de postgrado del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) "Curso práctico de técnicas de determinación estructural", que también se llevará a cabo durante el primer semestre. Este curso, avalado por el CSIC, es de carácter voluntario, tiene una duración total de 24 horas y al final del mismo se concede un diploma de reconocimiento de aptitud.