



DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS POR MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

Carrera/ Licenciatura en

Plan: 2013

Año: Séptimo Cuatrimestre

Régimen de Cursada: Cuatrimestral

Carácter: Obligatoria

Carga Horaria: 80 hs

OBJETIVOS GENERALES:

Introducir al alumno en la elucidación de la estructura de una sustancia desconocida a partir de sus espectros como única herramienta, o mediante el uso combinado de las distintas espectrometrías.
Incentivar al estudiante en la comprensión del significado de los espectros que examina aprovechando la información que se obtiene en el uso combinado de los mismos para llevar a cabo la elucidación de estructuras.

CONTENIDOS MINIMOS:

Relación entre estructura y propiedades espectroscópicas. Espectroscopía ultravioleta, visible e infrarroja. Diagnósis estructural. Aplicaciones. Espectrometría de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . Desplazamientos químicos. Multiplicidad. Constantes de acoplamiento. Aplicaciones. Espectrometría de masas. Ion molecular. Fragmentaciones. Reordenamientos. Aplicaciones. La espectrometría de masas acoplada a técnicas cromatográficas. (CGL, HPLC). Métodos de ionización suaves y sus aplicaciones (CI, FD, FAB). Integración de los métodos de análisis estructural.

PROGRAMA ANALÍTICO

Espectrometría Ultravioleta-Visible

Naturaleza de la radiación electromagnética. Niveles electrónicos. Electrones excitables. Transiciones electrónicas. Reglas de selección. Leyes de absorción de la luz. Espectros electrónicos de absorción y de emisión. Instrumentación. Preparación de muestras. Moléculas y absorción. Efectos estructurales. Absorciones características de compuestos orgánicos. Identificación de grupos funcionales. Reglas de Woodward-Fieser. Tablas de correlación. Aplicaciones de la espectroscopia ultravioleta en Química Orgánica.

Espectrometría Infrarroja



Vibraciones moleculares. Espectro de absorción vibracional. Vibraciones activas. Bandas de absorción vibracional-rotacionales. Vibraciones independientes y acopladas. Vibraciones fundamentales, sobretonos y tonos de combinación. Determinación de frecuencias. Instrumentación. Preparación de muestras. Posición de bandas y frecuencias. Absorciones características de grupos funcionales. Tablas de correlación. Interpretación de espectros.

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y de ^{13}C

El fenómeno de la RMN. Propiedades magnéticas de los núcleos. Spin nuclear y momento magnético. Observación de la RMN. Distribución de niveles de energía. Relajación del spin nuclear. Instrumentación. Preparación de muestras. Desplazamiento químico. Unidades. Protección electrónica. Acoplamiento spin-spin. Multiplicidad de señales. Espectros de resonancia magnética protónica. Núcleos equivalentes por desplazamientos químicos. Equivalencia magnética. Efecto del centro quiral. Acoplamiento vecinal y geminal. Acoplamiento a larga distancia. Acoplamiento de protones con otros núcleos. Desacoplamiento spin-spin.- Reactivos de desplazamiento. Tablas de correlación. Interpretación de espectros. Doble resonancia y RMN de C-13. Equipos a transformada de Fourier. Efecto nuclear Overhauser. Desplazamiento químico de C-13. Factores que lo afectan. Desacoplamiento fuera de resonancia. Desacoplamiento selectivo de protones. Sustitución con deuterio. Núcleos equivalentes. Acoplamiento spin-spin. Experimento "Crossover". Análisis cuantitativo. Tablas de correlación. Interpretación de espectros.

Espectrometría de Masa

Fundamentos. Interpretación del espectro de masa por impacto electrónico. Instrumentos. Análisis de masas y abundancias iónicas. Introducción de muestras. Determinación de peso y fórmula molecular. Composición elemental de iones. Isótopos estables. Poder resolutivo del espectrómetro de masa. El ion molecular. Importancia de picos. Mecanismos básicos de fragmentación iónica. Reacciones iniciadas en sitios radicales y cargados. Disociación de uniones sigma. Estructuras cíclicas. Reordenamientos. Series iónicas. Fragmentos neutros. Iones característicos. Asignación de estructuras probables. Métodos alternativos de ionización. Teoría de las descomposiciones unimoleculares. Iones metaestables. Disociación inducida por colisión. Espectros de derivados. Análisis de mezclas. Tablas. Proceso de interpretación de espectros.

Métodos Espectrométricos en Química Orgánica

Uso combinado de la información espectral para la identificación de compuestos orgánicos haciendo uso además de información proveniente de otros métodos físicos (puntos de fusión, índice de refracción, solubilidad, dispersión óptica rotatoria, rayos X, acidez y basicidad, momento dipolar, comportamiento cromatográfico, etc.) y de índole química (reacciones de caracterización de grupos funcionales, preparación de derivados, degradación, medidas de velocidad de reacción, etc.)

METODOLOGÍA DE ENSEÑANZA

Se trata de un curso teórico-práctico, en el cual, se dictan clases teóricas a cargo del Profesor, las que se intercalan con el desarrollo de seminarios de manera tal que éstos se convierten en coloquios.



Además de abordar los contenidos correspondientes a un tema determinado, es preciso que los distintos tipos de conceptos, tengan un tratamiento integrado a fin de atribuir un mayor sentido a la realidad objeto de estudio.

Se presenta un enfoque globalizador a fin de organizar el proceso de enseñanza-aprendizaje de forma tal que los contenidos que se van a abordar se presenten relacionados en torno a un tema concreto que actúa como organizador. Se pretende encarar el proceso de enseñanza-aprendizaje de modo que se promueva la participación de los alumnos, estimulando su interés y motivación y favoreciendo una respuesta global ante las situaciones propuestas, mediante la adquisición de conocimientos conceptuales y el desarrollo de sus actitudes, capacidades y destrezas.

Las clases teóricas se desarrollan de manera interactiva, de modo tal que los estudiantes tengan participación real, ya sea a través de interrogantes planteados por el profesor, o a través de la preparación y exposición de temas preparados por los alumnos.

Una vez finalizada una exposición se desarrollan problemas sobre el tema abordado. En estas clases de seminario (3 horas semanales) los alumnos cuentan con material bibliográfico suministrado por la cátedra, entablándose discusiones en las que el profesor actúa como coordinador.

La asignatura Determinación de Estructuras por Métodos Espectrométricos tiene una carga horaria de 5 horas semanales (80 horas totales) de las cuales 3 horas semanales (48 horas totales) son dedicadas a resolución de problemas de cada espectrometría y combinados, así como otras actividades prácticas, experimentos con equipos, como búsquedas, exposiciones, etc (a esto último se dedican 10 horas totales de las 48 destinadas a resolución de problemas). Las 2 horas semanales restantes (32 horas totales) corresponden al dictado de clases teóricas.

Los ejes centrales sobre los que girará el desarrollo de la asignatura son:

Espectrometría Ultravioleta-Visible

Espectrometría Infrarroja

Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear

Espectrometría de Masa

Se pretende encarar el proceso de enseñanza-aprendizaje de modo que se promueva la participación de los alumnos, estimulando su interés y motivación y favoreciendo una respuesta global ante las situaciones propuestas, mediante la adquisición de conocimientos conceptuales y el desarrollo de sus actitudes, capacidades y destrezas.

El correspondiente estudio incluye los conceptos básicos teóricos y fenomenológicos involucrados, instrumentación y muestreo, sistematización posible en el procedimiento de interpretación de espectros, uso de tablas de correlaciones, análisis de espectros de grupos de sustancias, técnicas instrumentales auxiliares y aplicaciones.



Las clases teóricas no tienen un horario fijo (se dictan aproximadamente 2 horas semanales de las 5 disponibles). Los alumnos llevarán a cabo resolución de problemas (de la totalidad de los temas) durante las 3 horas restantes. Esta considerado, sobre la base de la disponibilidad, el acceso a instrumental moderno existente en la Facultad de Ciencias Exactas.

EVALUACIÓN

La evaluación será escrita acerca de los desarrollos teórico-prácticos que integran las distintas temáticas (dos exámenes parciales). La asignatura se ajusta a la reglamentación que rige el régimen promocional en la Facultad de Ciencias Exactas, Consta de dos parciales, cada uno de ellos con un recuperatorio y un flotante.

Teniendo en cuenta el número reducido de alumnos se pretende llevar a cabo una evaluación constante a lo largo del curso, la que será tenida en cuenta en la calificación final.

BIBLIOGRAFÍA OBLIGATORIA

R. H. Silverstein, G. C. Bassler y T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Ed. Wiley, 1974.

J. M. Cooper, "Spectroscopic Techniques for Organic Chemists", Ed. Wiley, 1980.

F. Scheimmann, "An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds", Volúmenes 1 y 2, Ed. Pergamon Press, 1970 y 1973 respectivamente.

P. J. Pasto y C. R. Johnson, "Determinación de Estructuras Orgánicas", Ed. Reverté, 1977.

J. F. Dyer, "Aplicaciones de Espectroscopia de Absorción en Compuestos Orgánicos", Ed. Prentice, 1971.

J. Norcillo Rubio, "Espectroscopia Infrarroja", Monografías OEA, serie Química, N12, 1974.

J. Seibl, "Espectrometría de Masa", Ed. Alambra, 1973.

F. W. McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", University Science Books, 1980.

D. R. Gottlieb y R. Braz Filho, "Introducción a la Espectrometría de Masa de Sustancias Orgánicas", Monografías OEA, Serie Química.

G. Levy and G. Nelson, "Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13", Ed. Bellaterra, 1976.

P. Joseph-Natlan, "Introducción a la Espectrometría de RMN de Protón y de Carbono-13", Monografía OEA, serie Química.

Universidad Nacional de La Plata.
Facultad de Ciencias Exactas.
Calle 47 y 115 (1900) La Plata - Argentina
Tel.: (0054) (0221) 422-6977 - Fax (0054) (0221) 422-6947

