



PROGRAMA DE LA ASIGNATURA 106853

Curso académico 2012/2013

Identificación y características de la asignatura			
Denominación y código	CARACTERIZACIÓN DE BIOMOLÉCULAS POR MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS(106853)		
Créditos (T+P)	4,5 (3+1,5)		
Titulación	BIOQUÍMICA		
Centro	FACULTAD DE VETERINARIA		
Curso	Cuarto	Temporalización	2º Cuatrimestre
Carácter	Optativa		
Área de Conocimiento	Química Orgánica		
Departamento	Química Orgánica e Inorgánica		
Profesores	Dra. Guadalupe Silvero Enríquez Dr. Carlos Fernández Marcos Dr. Jesús Díaz Álvarez		
Descriptor (BOE)	<i>Fundamentos y aplicaciones de las Técnicas espectroscópicas de Infrarrojo, Ultravioleta, Resonancia Magnética Nuclear de Protón y Carbono y Espectrometría de Masas a la determinación estructural de moléculas biológicas. Aplicaciones espectroscópicas avanzadas de interés bioorgánico.</i>		
Despacho y correo-e	gsilvero@unex.es cfernand@unex.es jdal@unex.es	Despacho nº 15 Despacho nº 16 Despacho nº 14	
Página web personal	http://campusvirtual.unex.es/zonauex/avuex/course/view.php?id=1407		



Objetivos y/o competencias

OBJETIVOS:

Conocer y entender las distintas técnicas espectroscópicas que se pueden aplicar para el análisis y elucidación de una molécula orgánica y una macromolécula. De esta forma, con el reconocimiento de distintos grupos funcionales a través de la espectroscopía podrá tener una idea de qué tipo de molécula se trata y conocer las propiedades físicas y químicas de la misma.

El estudio de la radiación electromagnética y la interacción con la materia dará lugar al fundamento de cada una de las técnicas espectroscópicas que se estudiarán en este curso.

Metodología

Clases magistrales con apoyo multimedia, seminarios de problemas, tutorías, clases prácticas en el laboratorio, curso electrónico a través del Aula Virtual de la UEx.

Recomendaciones

NORMAS GENERALES:

A. Prácticas de laboratorio:

- Son obligatorias y deberán realizarse en el horario asignado.
- Deben conocerse y cumplirse estrictamente las normas de seguridad. Es obligatorio el uso de bata de laboratorio y gafas de seguridad.
- La evaluación de las **Prácticas** se realizará basándose en el grado de conocimiento y destreza demostrado por el alumno durante su realización, así como en un informe, que cada alumno deberá presentar obligatoriamente finalizado el período de prácticas.

B. Examen:

- Se realizará un **Examen Final**, que podrá constar de preguntas teóricas y prácticas, y será convocado por el profesor en la fecha fijada por el Centro.

Más información:

<http://veterinaria.unex.es/veterinaria/Docencia/planBIOQ.htm>

Página oficial de la asignatura en

<http://campusvirtual.unex.es/zonauex/avuex/course/view.php?id=301>



Handwritten notes:
Lan FL
d. silvino

Temas y contenidos
(especificar prácticas, teoría y seminarios)

PROGRAMA TEÓRICO

Tema 1: Determinación de estructuras en Química Orgánica.

Teoría estructural y carbono tetraédrico. Composición, conectividad y constitución. Fórmulas empíricas y moleculares. Métodos experimentales de determinación de la masa molecular. Análisis de combustión. Punto de fusión y pruebas de grupo funcional. Técnicas espectroscópicas. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón: fundamento y características espectroscópicas de los principales grupos funcionales. Espectroscopía infrarroja: fundamentos, zonas del espectro y frecuencias características. Espectrometría de masas: pico molecular y composición isotópica; algunos ejemplos de fragmentaciones características. Espectroscopía ultra-violeta: correlación cualitativa entre λ y conjugación. Cristalografía de rayos X. Diagramas de difracción. Dispersión anómala.

Tema 2: Espectroscopía ultravioleta y visible.

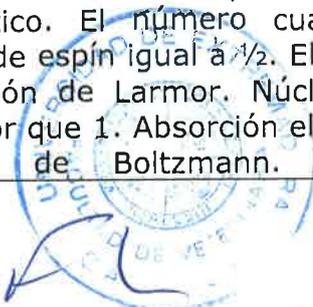
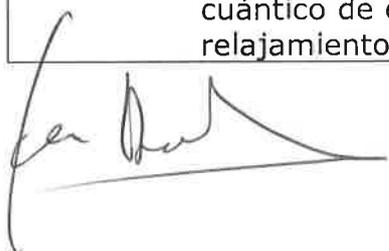
Orbitales moleculares y transiciones electrónicas. Cromóforos. Ley de Lambert-Beer. Bandas características en polienos y carbonilos conjugados. Efecto de la conjugación. Grupos auxocromos. Efecto del disolvente. Reglas de Woodward y Fieser. Bandas aromáticas. Compuestos mesoiónicos. Pigmentos y colorantes orgánicos. Complejos de transferencia de carga. Uso de tablas de espectroscopía. Análisis de mezclas. Isomería cis-trans. Tautomería. Análisis cuantitativo. Estudios de las reacciones químicas.

Tema 3: Espectroscopía infrarroja.

Introducción e instrumentación. Tipos de vibraciones moleculares. Armónicos y bandas de combinación y diferencia. Factores que determinan la frecuencia de vibración. Acumulación de espectros y transformada de Fourier. Preparación de muestras. Muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Técnica combinada de cromatografía de gases e infrarrojo. Interpretación de espectros de infrarrojo. Zonas del espectro. Frecuencias características de diferentes grupos funcionales. Compuestos organometálicos. Compuestos inorgánicos. Espectroscopía infrarroja cuantitativa. Introducción a la espectroscopía Raman.

Tema 4: Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón.

Propiedades magnéticas de los núcleos. Espín nuclear. Momento angular y momento magnético. El número cuántico de espín. Núcleos con número cuántico de espín igual a $1/2$. El vector momento magnético nuclear. La ecuación de Larmor. Núcleos con número cuántico de espín igual o mayor que 1. Absorción electromagnética y relajamiento. Distribuciones de Boltzmann. Fenómenos de



relajación. Relajación longitudinal y relajación espín-red. Relajación transversal y relajación espín-espín. El principio de indeterminación de Heisenberg y la anchura de las líneas de absorción. Espectroscopía de RMN de pulsos de radiofrecuencia y transformada de Fourier. Características de los espectros rmn de protón. Desplazamiento químico y apantallamiento. Anisotropía magnética. Protones magnéticamente equivalentes. Equivalencia química y magnética. Rotación libre y restringida. Protones sobre heteroátomos. Intercambio protónico. Intercambio con deuterio. Enlace por puente de hidrógeno. Integración. Uso de tablas de espectroscopía. Acoplamiento espín-espín y desdoblamiento de señales. Factores que inciden en la constante de acoplamiento. Regla de Karplus. Sistemas de segundo orden. Técnicas de desacoplamiento. Reactivos de desplazamiento. El efecto Nuclear Overhauser. Espectros de NOE-diferencia. Técnica INDOR. Simulación de espectros.

Tema 5: Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13.

Problemas y características de esta espectroscopía. Espectroscopía de pulsos con transformada de Fourier. Desacoplamiento coherente y de banda ancha de protón. Desacoplamiento "off resonance". El Efecto Nuclear Overhauser en RMN de Carbono-13. Características de los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono-13. Desplazamientos químicos. Acoplamientos de espín-espín de carbono. Acoplamiento de Carbono-13 con otros núcleos. Desplazamientos químicos característicos de los distintos grupos funcionales. Breve introducción a las espectroscopías de rmn de fluor, fósforo y nitrógeno.

TEMA 6: Experimentos de RMN de múltiples pulsos. Espectroscopía de RMN multidimensional.

Introducción teórica. Relajación transversal y ecos de espín. Transferencia de población. Secuencias de pulsos combinados. Transferencia de polarización. El experimento INEPT. Pulsos selectivos y experimento DANTE. Desacoplamientos heteronucleares. Eliminación del disolvente. Subespectros. La secuencia DEPT. Identificación y separación de señales XHn. Espectroscopía de rmn bidimensional. Correlación heteronuclear de desplazamientos químicos. Eliminación de acoplamientos heteronucleares y homonucleares. Correlación homonuclear de desplazamientos. Espectros bidimensionales J-resueltos. Espectros 2D correlacionados. Experimentos COSY. Correlación a través de coherencia múltiple cuántica. Experimento INADEQUATE. Aplicaciones del efecto nuclear Overhauser. Espectroscopía NOE Bidimensional: NOESY y ROESY. Espectroscopía y cambio químico. Transferencia de saturación o de magnetización. Espectroscopía NOE de transferencia. RMN en fases orientadas. Espectroscopía RMN de sólidos. Anchura de líneas. Afinamiento de líneas. Ángulo mágico de giro (MAS). Aplicaciones químicas de la RMN en estado sólido. Espectroscopía de RMN dinámica.



Handwritten signature

A. Silveira

Tema 7: Espectrometría de masas.

Introducción a la técnica. Instrumentación. Tipos de ionización. Deflexión magnética y cuadrupolo. Aparatos de doble enfoque. Picos metaestables. Ion-radical molecular. Composición isotópica. Marcaje isotópico. Determinación de la fórmula molecular. Modelos de fragmentación unimolecular. Fragmentaciones más importantes en los diferentes grupos funcionales. Reacciones térmicas. Iones con carga múltiple. Esquema de interpretación de un espectro de masas. Evaluación de estructuras. Espectrometría de masas de alta resolución. Técnicas de ionización alternativas al impacto electrónico. Ionización química (CI). Ionización química directa (DCI). Ionización por electrospray (electropulverización, ESI). Bombardeo con átomos rápidos (FAB). Ionización de campo (FI). Desorción de campo (FD). Ionización por desorción de plasma (PD). Ionización por desorción con láser (LDI). Activación por colisión (CA). Desorción térmica (TD). Ionización por termospray (TSI). Espectroscopía de masas de adición catiónica. Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS). Espectroscopía de masas en tandem. Técnicas combinadas de cromatografía de gases/E.M. y cromatografía de líquidos/E.M.

TEMA 8: Técnicas estereoquímicas.

Repaso a las isomerías debidas a centros, ejes y planos quirales. Dispersión óptica rotatoria. Dicroísmo circular. Efecto Cotton y regla del octante. Birrefringencia circular. Dicroísmo circular. Consideraciones microscópicas. El teorema de Kronig-Kramens. Poder rotatorio y su determinación experimental. Regla de octante. Orbitales del grupo carbonilo. Aplicaciones estereoquímicas de la regla de octante. Determinación de la configuración absoluta. Ejemplos de aplicación de la espectroscopía de RMN en análisis conformacional y en análisis de mezclas de estereoisómeros. El NOE en estereoquímica. Métodos cromatográficos. Cromatografía de gases. Cromatografía líquida.

PROGRAMA DE PRÁCTICAS

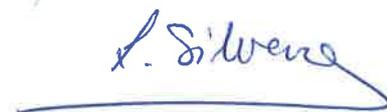
Práctica 1: Ensayos de identificación de grupos funcionales

Práctica 2: Espectrometría de masas

Práctica 3: Resonancia Magnética Nuclear (NMR).

Práctica 4: Infrarrojos

Nota: Estas prácticas podrán ser sustituidas por otras de similares características.



Criterios de evaluación

- Siempre que se superen las Prácticas de Laboratorio y el Examen Final con más de 5 puntos sobre 10.

Bibliografía

- ✓ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. *Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica*. Síntesis. Madrid, 1997
- ✓ R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th Ed. John Wiley & Sons. 1998
- ✓ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*, 2^a Ed. Alhambra. 1988
- ✓ D. J. Pasto, C. R. Johnson. *Determinación de Estructuras Orgánicas*. Reverté. Barcelona, 1974
- ✓ Lawrence M. Harwood, Timothy D. W. Claridge. *Introduction to Organic Spectroscopy*. Oxford University Press. Oxford, 1997.

Tutorías: Guadalupe Silvero Enríquez

	Horario	Lugar
Lunes		
Martes	11 a 13 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 15
Miércoles	11 a 13 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 15
Jueves	11 a 13 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 15
Viernes		

Tutorías: Carlos Fernández Marcos

	Horario	Lugar
Lunes		
Martes	10 a 12 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 16
Miércoles	10 a 12 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 16
Jueves	10 a 12 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 16
Viernes		

Can
G. Silvero



Tutorías: Jesús Díaz Álvarez		
	Horario	Lugar
Lunes	10 a 12 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 14
Martes	10 a 12 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 14
Miércoles	10 a 12 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 14
Jueves		
Viernes		

