

Llicenciatura en Química

Assignatura: Determinació Estructural

Codi: 20572

Segon Semestre, Curs 2000-2001

Prof. Francesc Sánchez i Ferrando

PROGRAMA

El programa i la col·lecció de problemes de l'assignatura es reparteixen a tots els alumnes en començar el curs.

Per obtenir una còpia del programa en format PDF, cliqueu [aquí](#).

EXAMEN JUNY 2000 resultat: cliqueu [aquí](#) (format PDF).

EXAMEN SETEMBRE 2000 resultat: cliqueu [aquí](#) (format PDF).

UTILITATS

És molt convenient que disposeu al vostre ordinador d'un conjunt d'eines informàtiques especialment dissenyades pel treball del químic i que permeten visualitzar directament en pantalla estructures, espectres, orbitals i altres figures químiques en connectar-se amb una pàgina Web amb continguts d'aquests tipus. Fins i tot es poden veure animacions, o moure amb el cursor les estructures químiques per visualitzar-les des d'un altre angle, o ampliar regions d'espectres, simulació d'espectres, etc.

Tots els fitxers que indico són de lliure distribució i per a sistemes operatius Windows95/98. Per baixar-los al vostre ordinador podeu clicar els vincles subratllats. Deseu cada fitxer en un directori temporal buit, i a continuació l'executeu i s'instal·larà (si és autoexecutable) o es descomprimirà (si és un fitxer comprimit).

EINES GENERALS

Si esteu llegint aquesta pàgina és que teniu instal·lat un *browser* o navegador al vostre ordinador, com ara el Netscape o l'Explorer. Si no és així, podeu obtenir una còpia del Netscape (en català) clicant [aquí](#).

Un cop instal·lat el navegador, per tal de visualitzar en moviment les nombroses animacions accessibles a la xarxa, és convenient afegir-hi el *plug-in* Shockwave de Macromedia. Per fer-ho sobre el Netscape només cal tancar el navegador, obrir el

menú d'inici de Windows (a l'angle inferior, part esquerra de la pantalla), seleccionar Netscape SmartUpdate de la persiana que s'obre i seguir les instruccions que apareixen en pantalla.

Un cop instal·lat el navegador, el primer que cal és un programa de descompressió de fitxers com ara el WinZip. Per obtenir-lo podeu clicar [aquí](#).

També és convenient disposar del programa Acrobat Reader, que permet llegir i imprimir fitxers PDF preparats en qualsevol sistema operatiu (Windows, Unix o Mac). El podeu obtenir clicant [aquí](#).

EINES QUÍMIQUES

A continuació podeu instal·lar el Chemscape Chime, que és un *plug-in* que s'addiciona al Netscape o l'Explorer i permet visualitzar i modificar estructures químiques. Podeu obtenir-lo clicant [aquí](#).

També podeu instal·lar l'ISISDraw, un programa per dibuixar estructures químiques. Podeu obtenir el fitxer autoexecutable d'instal·lació clicant [aquí](#). També us caldrà el fitxer de l'ajuda, que podeu trobar clicant [aquí](#).

I finalment també podeu instal·lar el WebLabViewer, un programa de visualització tridimensional d'estructures amb una interfície d'usuari molt atractiva, que permet veure i manipular molècules en 3D i admet com a fitxers d'entrada diversos formats, entre ells el d'ISISDraw. Per obtenir-lo podeu clicar [aquí](#).

PROBLEMES ON LINE

Hi ha diverses col·leccions de problemes d'assignació estructural disponibles *on line*. Un conjunt senzill de cinc problemes combinats (IR, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , espectres de masses), és el del Dr. Rzepa, d'Imperial College (Londres), i us hi podeu connectar fàcilment clicant [aquí](#).

Un conjunt molt més complet de problemes és originari de la University of Notre Dame, i si les connexions d'Internet són ràpides (la qual cosa no passa quasi mai) us hi podeu connectar clicant [aquí](#).

Un altre conjunt, també molt complet, és el de UCLA (University of California at Los Angeles), i si gaudiu de connexions ràpides d'Internet (potser els diumenges?) us hi podeu connectar clicant [aquí](#).

Si disposeu del paquet de programes Office97 (o, al menys, de PowerPoint97), i no teniu prou paciència per esperar hores i hores per connectar-vos amb Amèrica, podeu baixar-vos una còpia guardada localment en aquest servidor dels dos cursos, el de Notre Dame i el de UCLA, clicant més avall, on diu aquí (en blau i subratllat). Per fer-ho us caldrà el programa WinZip (veieu més amunt, a Utilitats). Primer prepareu al vostre disc dur un directori buit. A continuació cliqueu [aquí](#). Deseu l'arxiu Pwpt97.zip al directori buit anterior. A continuació cal obrir-lo amb el WinZip (n'hi ha prou de fer-hi doble clic al fitxer Pwpt97.zip) i desar els dos documents, p.ex., al mateix directori. A continuació, sortiu del WinZip, aneu al directori anterior i feu doble clic al fitxer OSE.ppt (o al fitxer UCLA.ppt).

Si el PowerPoint97 està instal·lat, us obrirà el fitxer i podreu treballar amb els problemes, o imprimir-los, etc. Per saber si les vostres solucions són les correctes, contacteu amb el professor de teoria. NOTA: Aquests dos fitxers, OSE.ppt i UCLA.ppt, únicament es poden llegir amb PowerPoint97 o posterior. La versió anterior (PowerPoint95) no els pot obrir.

Si no disposeu del PowerPoint97, podreu també accedir als cursos de Notre Dame i de UCLA descarregant-vos la versió local en format PDF que hi ha en aquest servidor. Per això us caldrà l'Acrobat Reader i el WinZip (veieu més amunt, a Utilitats). Primer prepareu al vostre disc dur un directori buit. A continuació cliqueu [aquí](#) . Deseu l'arxiu PDF.zip al directori buit anterior. A continuació cal obrir-lo amb el WinZip (n'hi ha prou de fer-hi doble clic al fitxer PDF.zip) i desar els dos documents, p.ex., al mateix directori. A continuació, sortiu del WinZip, aneu al directori anterior i feu doble clic al fitxer OSE.PDF (o al fitxer UCLA.PDF). Si l'Acrobat Reader està instal·lat, us obrirà el fitxer i podreu treballar amb els problemes, o imprimir-los, etc. Per saber si les vostres solucions són les correctes, contacteu amb el professor de teoria.

SIMULACIÓ D'ESPECTRES

Hi ha disponibles a la xarxa diversos programes de simulació d'espectres, generalment de RMN de ^1H , però també d'IR. També hi ha diverses bases de dades que permeten obtenir els espectres experimentals de moltes molècules. El problema és que la majoria d'aquestes bases de dades són de pagament, però algunes són de lliure accés. A continuació es donen hipervincles amb alguns servidors Web interessants (i gratuïts).

ESPECTRES IR

Simulador *on line* d'espectres IR de la Erlangen Universität. Permet editar una estructura i calcular-ne l'espectre IR. Hipervincle [aquí](#) . El servidor és una mica lent. Resultats poc precisos.

Càlcul *on line* de les línies d'espectres IR i Raman. També permet entrar l'estructura, i dóna un llistat de les absorcions IR i Raman calculades. A més permet visualitzar les vibracions per a cada banda de l'espectre. Hipervincle [aquí](#) . Resultats numèrics poc precisos.

Base de dades consultable que permet visualitzar *on line* espectres UV/Vis i IR experimentals. Es pot entrar una estructura previament guardada al disc dur del vostre ordinador, sempre que tingui el format MOL (una de les opcions d'exportar de l'ISISDraw). Hipervincle [aquí](#) .

ESPECTRES RMN DE ^1H

A la xarxa hi ha molts programes de lliure distribució que permeten simular un espectre de RMN de protó a partir dels desplaçaments químics i les constants d'acoblament. Normalment hi ha un límit màxim de fins a sis o set spins.

Un dels més antics (i també dels més senzills) és el programa NMR-Sim, desenvolupat pel Dr. H. Bell a Virginia Tech (Universitat Tècnica de Virgínia). Permet variar la freqüència de l'espectròmetre, modificar l'amplada de banda, integrar l'espectre i enregistrar-lo amb la impressora. Per instal·lar el programa al vostre

ordinador us caldrà el WinZip (veieu més amunt, a Utilitats). Prepareu un directori buit al vostre disc dur, cliqueu [aquí](#), deseu l'arxiu a aquest directori buit, obriu-lo amb WinZip, deseu tots els fitxers al mateix directori buit i feu doble clic al Setup.exe.

El més complet és, sens dubte, el programa Mestre-C, desenvolupat pels Drs. Jacobo Cruces i Juan Carlos Cobas, amb altres col·laboradors del grup del Prof. Javier Sardina a la Universitat de Santiago de Compostela. A més de simular espectres de protó, el programa pot fer moltes altres coses (que s'escapen dels objectius d'aquest curs), però com a simulador és excel·lent i la seva interfície d'interacció amb l'usuari és magnífica. Per obtenir la darrera versió de Mestre-C cliqueu [aquí](#). Deseu el fitxer autoinstal·lable a qualsevol directori i feu-hi doble clic per instal·lar el programa.

En canvi, els programes que simulen un espectre RMN a partir d'una estructura química són tots comercials, i molt cars. Per veure *on line* una llista molt completa de programes gratuïts de química en general, feu clic [aquí](#).

ESPECTRES COMBINATS

En el procés de proposar una estructura a partir dels diversos espectres les dades primàries són les magnituds espectroscòpiques: desplaçaments químics (δ) en RMN de protó i de ^{13}C ; posicions de les bandes (en cm^{-1}) en IR; masses dels pics en espectres de masses; etc. Sovint ens podem preguntar quins tipus de compostos donen lloc a una banda determinada. A més dels llibres de Taules recomanats a la bibliografia d'aquest curs, hi ha una versió *on line* que es pot consultar clicant [aquí](#).

També hi ha una molt extensa base de dades (al Japó, però en anglès), amb els espectres de masses, IR, Raman, RMN de ^1H i RMN de ^{13}C de milers de compostos. Les consultes es poden fer per nom del compost, per fórmula molecular, per pic de cada tipus d'espectre, etc. Podeu connectar-vos-hi clicant [aquí](#). Normalment els espectres de RMN de ^1H i de RMN de ^{13}C es donen amb les assignacions ja fetes.

ALTRES HIPERVINCLES ÚTILS

Serviu-vos a discreció dels següents hipervincles:

[Interpretation of Mass Spectra](#)
[Instructional Resources for Chemistry](#)
[Short NMR Course at Imperial College](#)
[Global Instructional Chemistry](#)
[NMR Tutor](#)
[Free Chemistry Software Reference](#)
[Chemistry - Links for Chemists](#)
[Chemistry Teaching Resources](#)
[Spectroscopy Education San Diego, California](#)
[Software for Organic Chemistry Laboratories](#)
[Educational Material for NMR, IR and MS from Colby](#)
[NMR Course \(with Shockwave animations\) from Queen's University \(Canada\)](#)

20572 DETERMINACIÓ ESTRUCTURAL PROGRAMA

Curs 2000-2001
Segon Semestre

- 1.- **Espectroscòpia electrònica (UV, VIS).** El mètode experimental. Definicions: cromòfors, efectes. Absorcions característiques. Diens i enones: regles de Woodward-Fieser. Efectes del dissolvent. Altres cromòfors.
- 2.- **Espectroscòpia de vibració (IR, Raman).** El mètode experimental. Distribució general de les absorcions. Els diferents grups funcionals orgànics (hidrocarburs, compostos carbonílics, hidroxílics, ponts d'hidrogen, derivats nitrogenats...). Freqüències de vibració en compostos i complexos inorgànics. Interpretació dels espectres.
- 3.- **Espectrometria de masses.** Resolució espectral. Anàlisi isotòpica. Processos de fragmentació: trencaments homolítics i heterolítics.
- 4.- **Fragmentacions en EM.** Fragmentacions associades a grups funcionals. Exemples.
- 5.- **RMN: Mètode experimental.** L'espectròmetre. Preparació de mostres: dissolvents. Presentació dels espectres: desplaçament químic, constants d'acoblament, escales, referències.
- 6.- **RMN de ^1H : Desplaçament químic.** Mecanismes de blindatge. Relacions tòpiques. Factors que afecten el desplaçament δ : anisotropia magnètica, efectes del dissolvent. Correlacions: hidrògens units a carboni, hidrògens units a altres àtoms. Exemples.
- 7.- **RMN de ^1H : Acoblament spin-spin.** Constants d'acoblament. Equació de Karplus. Sistemes de spins: relació $\Delta\nu/J$, espectres de primer i de segon ordre. Exemples.
- 8.- **RMN de ^1H : Anàlisi dels espectres.** Fenòmens que depenen del temps. Mètodes d'anàlisi. Simplificació dels espectres: variació del camp magnètic, desacoblament de spins, reactius de desplaçament químic. Efecte nuclear Overhauser (nOe), exemples.
- 9.- **RMN de ^{13}C .** Generalitats. Presentació d'espectres ("*broad band*", "*off resonance*", DEPT). Desplaçament químic: additivitat. Acoblament spin-spin. Anàlisi dels espectres.
- 10.- **RMN en química inorgànica.** RMN de ^1H en compostos i complexos inorgànics: organometàl·lics, fosfines, hidrurs. RMN de ^{31}P : fosfats, fosfines i derivats. Complexos metàl·lics. RMN de ^{13}C : organometàl·lics, carbonils metàl·lics. RMN multinuclear: ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{59}Co , ^{103}Rh , ^{195}Pt , ^{113}Cd , ^{199}Hg .
- 11.- **Ressonància de spin electrònic.** Generalitats. Exemples.
- 12.- **Determinació estructural.** Aplicació conjunta de les diferents tècniques espectroscòpiques. Exemples.

BIBLIOGRAFIA

LLIBRES DE TEXT

- D.H. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic methods in organic chemistry*, McGraw-Hill, London, 1995. ISBN 0-07-709147-7.
- R. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley, New York, 1991. ISBN 0-471-63404-2.
- R. V. Parish, *NMR, NQR, EPR, and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry*, Ellis Horwood, New York, 1990. ISBN 0-13-625518-3.
- R.J. Abraham, J. Fisher, P. Loftus, *Introduction to NMR spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1988. ISBN 0-471-91894-6.
- R.S. Drago, *Physical methods for chemists (2nd Ed.)*, Saunders, Ft. Worth, 1992. ISBN 0-03-075176-4.

LLIBRES DE CONSULTA

- E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, S.Cradock, *Structural methods in inorganic chemistry*, Blackwell, Oxford, 1991. ISBN 0-632-02963-3.
- K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds (5th Ed.)*, Wiley, New York, 1997. ISBN 0-471-16394-5 (Part A) i 0-471-16392-9 (Part B).

LLIBRES DE PROBLEMES

- L.D. Field, S. Sternhell, J.R. Kalman, *Organic structures from spectra (2nd Ed.)*, Wiley, Chichester, 1995. ISBN 0-471-95631-7.
- R. Davis, C.H.J. Wells, *Spectral problems in organic chemistry*, International Textbook, Glasgow, 1984. ISBN 0-7002-0288-9.
- P.L. Fuchs, C.A. Bunnell, *Carbon-13 NMR based organic spectral problems*, Wiley, New York, 1979. ISBN 0-471-04907-7.

LLIBRES DE TAULES

- E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alhambra, Madrid, 1980. ISBN 84-205-0762-8.
- E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, Springer, Barcelona, 1998. ISBN 84-07-00501-0.

INTERNET

Podeu trobar cursos *on line*, exàmens resolts, problemes, *software* i molts hipervincles útils a la plana web de l'assignatura:

<http://einstein.uab.es/fsanchezf/>