Tema 1

INTRODUCCIÓN AL EMPLEO DE MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS PARA LA DILUCIDACIÓN DE ESTRUCTURAS ORGÁNICAS

Introducción a la espectroscopía de Resonancia Magnética nuclear (RMN). Fundamentación e instrumentación. RMN de ^{1}H y de ^{13}C. Técnicas bidimensionales. Interpretación de espectros.

Introducción a la espectrometría de masas (EM). Fundamentación e instrumentación. EM de alta resolución. Determinación del peso molecular. EM de baja resolución. Esquemas de fragmentación de moléculas orgánicas. Aplicaciones.

Bibliografía básica sugerida

-**QUÍMICA ORGÁNICA.** Vollhardt, K.P.C. / Schore, N.E. Editorial Omega 2008
-**QUÍMICA ORGÁNICA.** John McMurry Paraninfo. 2004.
-**QUIMICA ORGANICA.** Francis Carey . 6 Edición Ed. Mc Graw Hill. 2003

Bibliografía de consulta

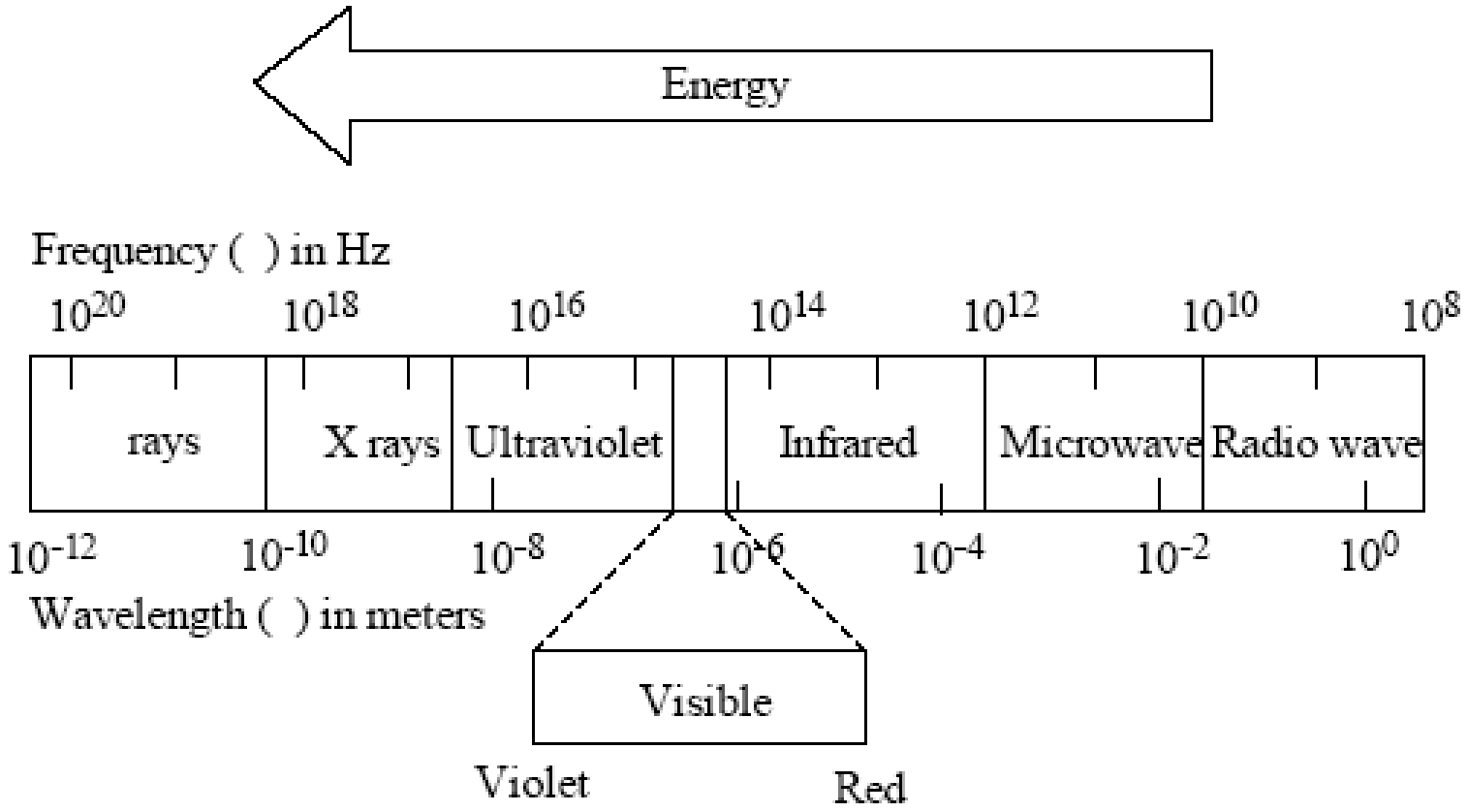
-**ORGANIC STRUCTURES FROM SPECTRA.** Field, Sternhell, Kalman. 4th Edition. 2008. John Wiley & Sons Ltd.
-**MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EN QUÍMICA ORGÁNICA**. Hesse, Meier y Zeeh 1997, Editorial Síntesis
-**MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EN QUÍMICA ORGÁNICA**. Fleming y Williamms 1974, Urmo SA Ediciones
-**ORGANIC STRUCTURE DETERMINATION**. D.J. Pasto, C.R. Johnson. Prentice-Hall-INC
-**INTRODUCTION TO ORGANIC SPECTROSCOPY**. Harwood y Clarige 1997, Oxford University Press
-**IDENTIFICACION ESPECTROMETRICA DE COMPUESTOS ORGANICOS.** R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER Y T.C. MORILL Ed. Diana
-**STRUCTURE ELUCIDATION OF NATURAL PRODUCTS BY MASS ESPECTROMETRY**, Vol. I, Vol.II. H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI Y D.H. WILLIAMS.Holden-Day , INC

http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/spectro.htm#contnt

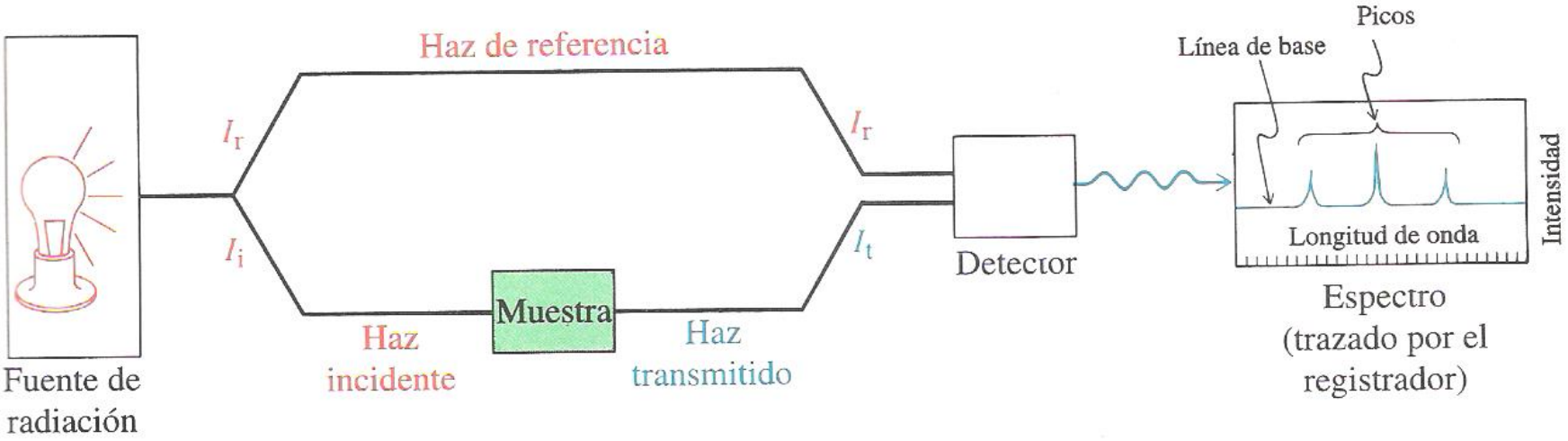
http://www.science-and-fun.de/tools/

http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/

http://www.nd.edu/~smithgrp/structure/workbook.html


Energy
Frequency ( ) in Hz
10^20
10^18
10^16
10^14
10^12
10^10
10^8
rays
X rays
Ultraviolet
Infrared
Microwave
Radio wave
10^-12
10^-10
10^-8
10^-6
10^-4
10^-2
10^0
Wavelength ( ) in meters
Visible
Violet
Red

Espectroscopías



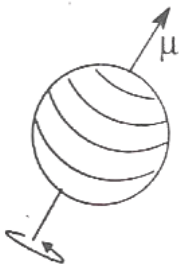
$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$$

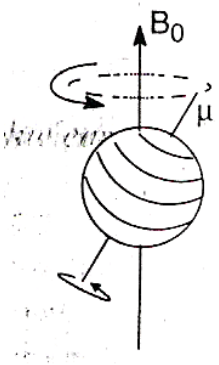
Teoría de la resonancia magnética nuclear

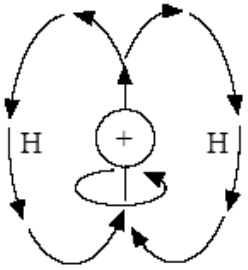
Un núcleo con número atómico impar y/o numero másico impar presenta spin nuclear

Los equipos de RMN detectan la energía de transición entre los estados de spin nuclear.

Los núcleos se comportan como si estuviesen girando sobre un eje (precesando)



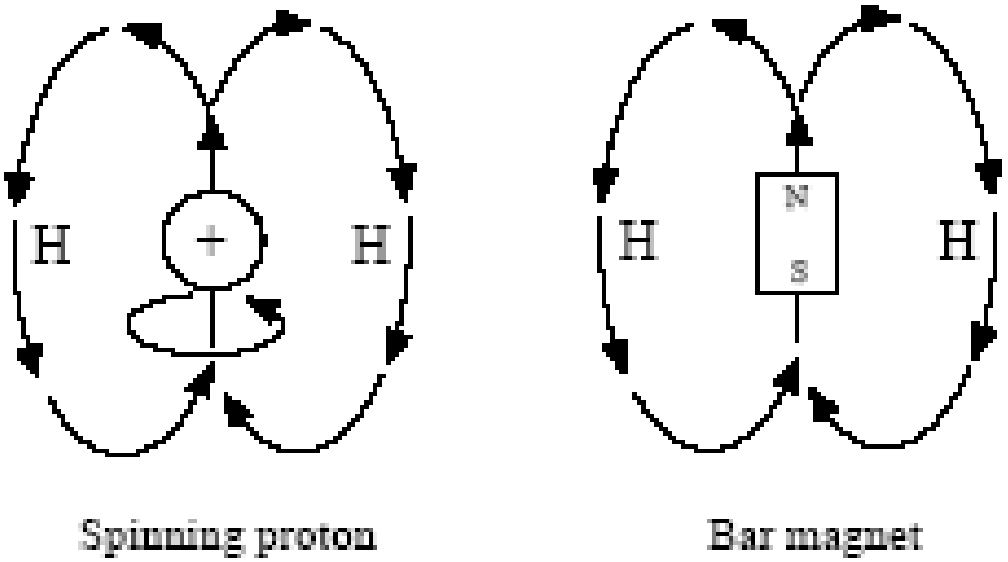




Spinning proton

El spin nuclear (I) para un protón tiene solo dos valores posibles +1/2 o –1/2.

En situaciones normales ambos estados de spin presentan igual energía



Spinning proton Bar magnet

Los núcleos precesando generan pequeños campos magnéticos llamados momentos magnéticos

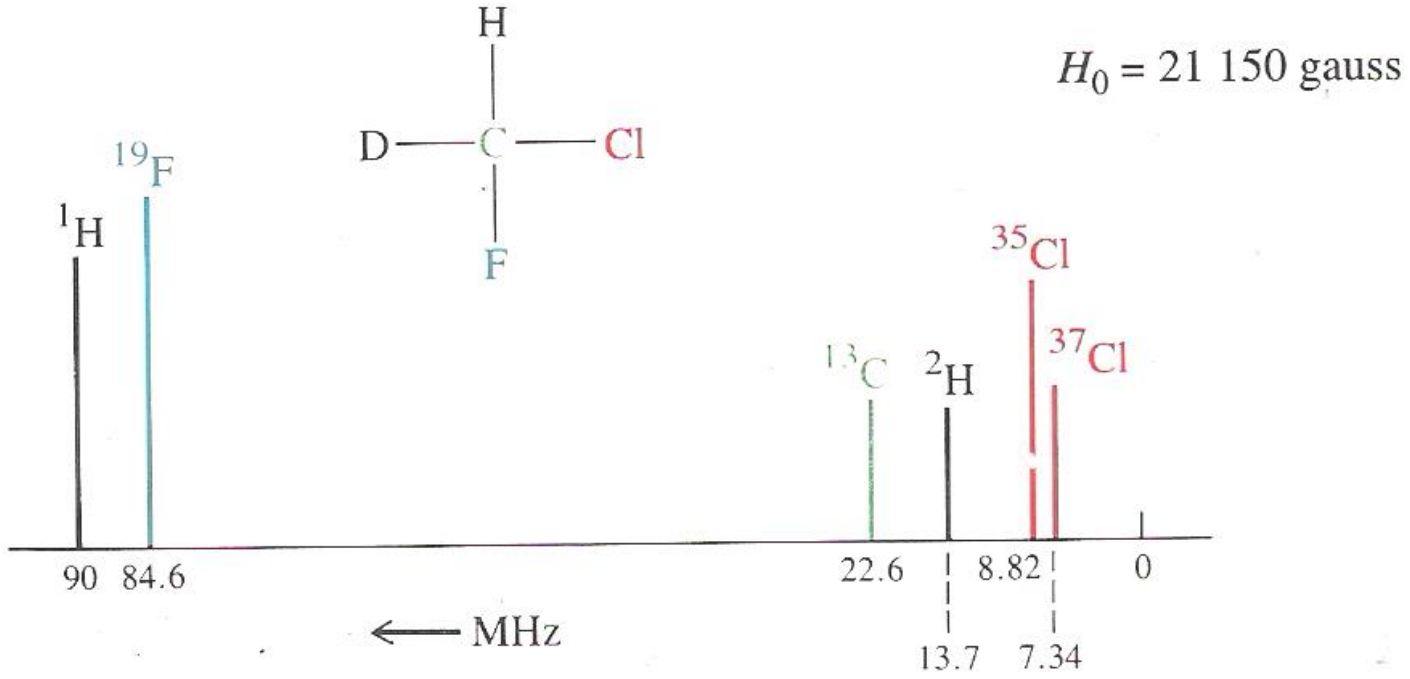
El campo magnético que genera un núcleo es como un pequeño imán

TABLA 10-1 Actividad en RMN y abundancia natural de algunos núcleos

	Actividad en RMN	Abundancia natural (%)	Núcleo	Actividad en RMN	Abundancia natural (%)
^{1}H	Activo	99.985	^{16}O	Inactivo	99.759
^{2}H (D)	Activo	0.015	^{17}O	Activo	0.037
^{3}H (T)	Activo	0	^{18}O	Inactivo	0.204
^{12}C	Inactivo	98.89	^{19}F	Activo	100
^{13}C	Activo	1.11	^{31}P	Activo	100
^{14}N	Activo	99.63	^{35}Cl	Activo	75.53
^{15}N	Activo	0.37	^{37}Cl	Activo	24.47

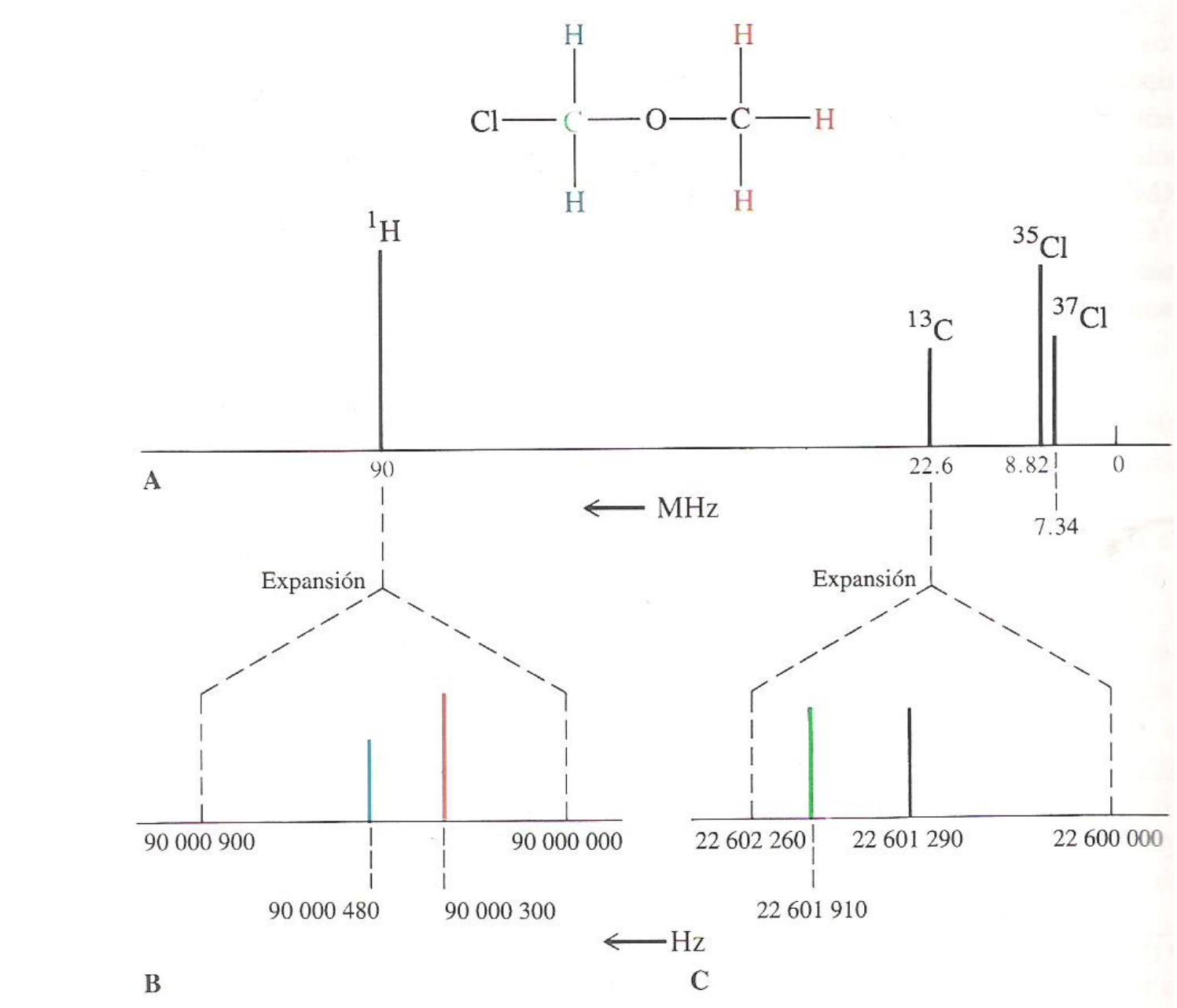
Resumiendo: Los núcleos de numerosos átomos presentan el fenómeno de RESONANCIA MAGNETICA cuando son colocados en un campo magnético e irradiados con energía proveniente de un oscilador de radio frecuencia. Sin embargo, solo aquellos núcleos atómicos que poseen la propiedad física llamada espín diferente a cero, mostrarán absorción y emisión de energía en esas condiciones. **Estos son los núcleos que tienen valores de masa (M) y/o número atómico (Z) impar**

RMN de baja resolución

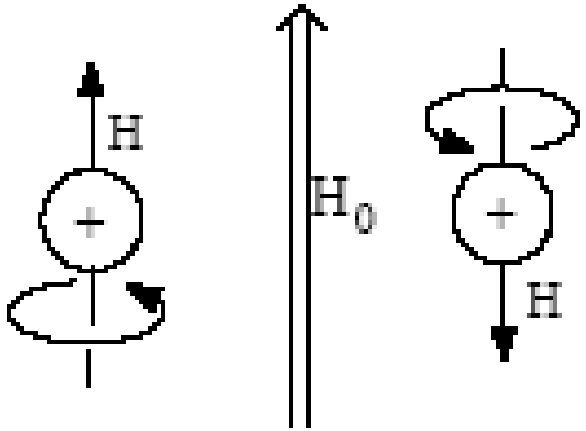


* Como comparación, la intensidad máxima del campo magnético en cualquier punto de la superficie terrestre es de aproximadamente 0.7 G.

RMN de alta resolución

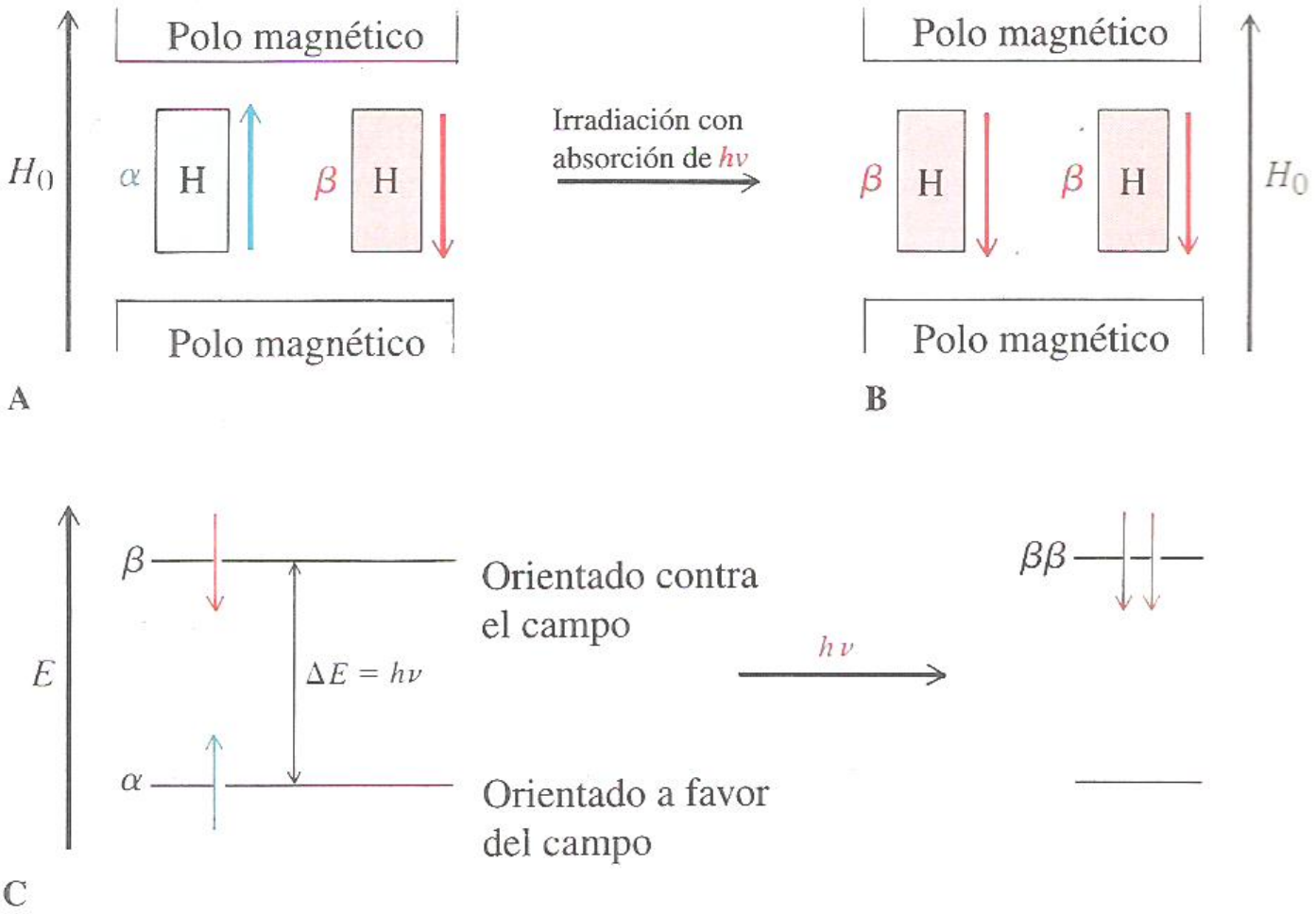


Qué sucede con el momento de spin nuclear en presencia de un campo magnético externo H_0?



lower energy α-spin state

higher energy β-spin state


Polo magnético
H_0
α H
β H
Polo magnético
A
Irradiación con
absorción de hν
Polo magnético
β H
β H
H_0
Polo magnético
B
E
β
Orientado contra
el campo
ΔE = hν
α
Orientado a favor
del campo
C
hν
ββ

Ej: $\Delta E = h.\gamma_H.B_0 / 2\pi$

180 MHz

$9.5 \cdot 10^{-14}$ Kcal mol^{-1} seg . 26753 rad G^{-1} seg^{-1}. 42300 G

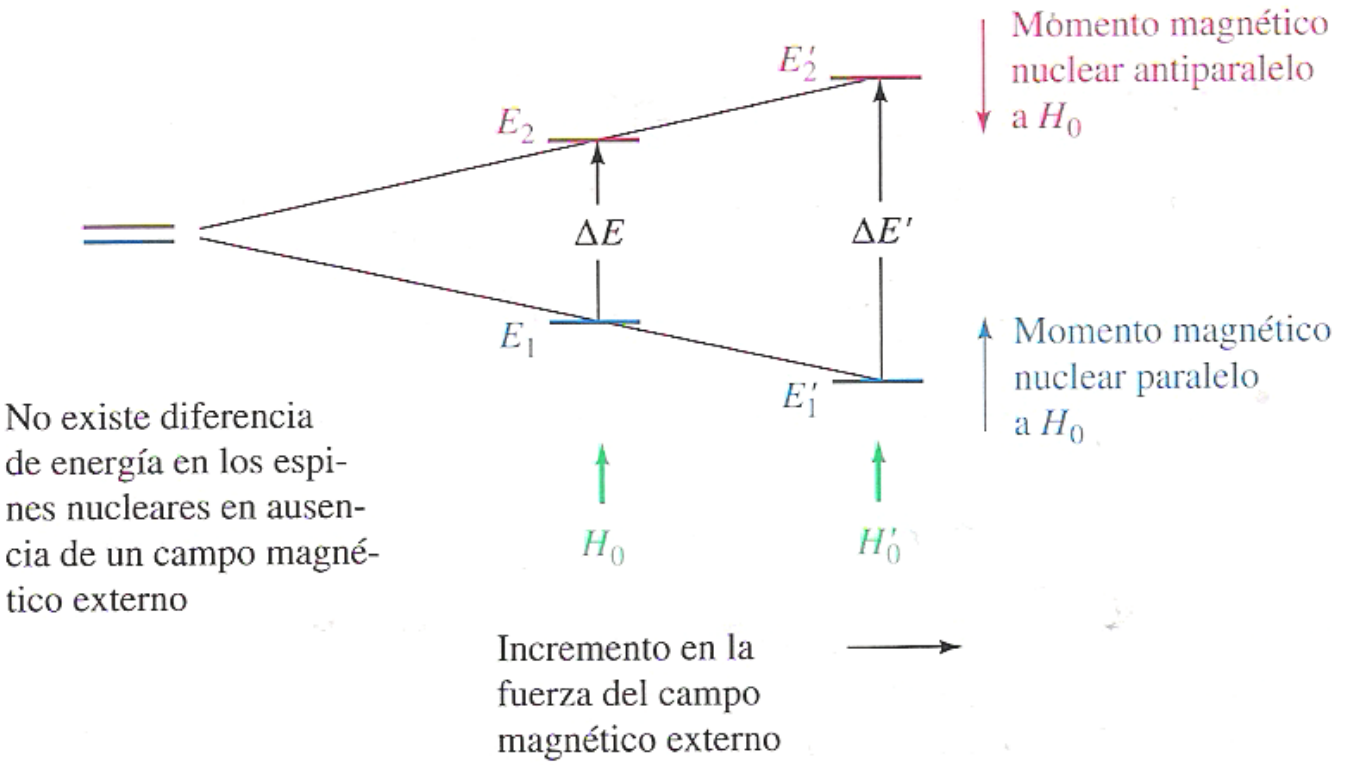
2 . 3.14 rad

$= 17 \cdot 10^{-7}$ Kcal mol^{-1} = 0.017 cal / mol

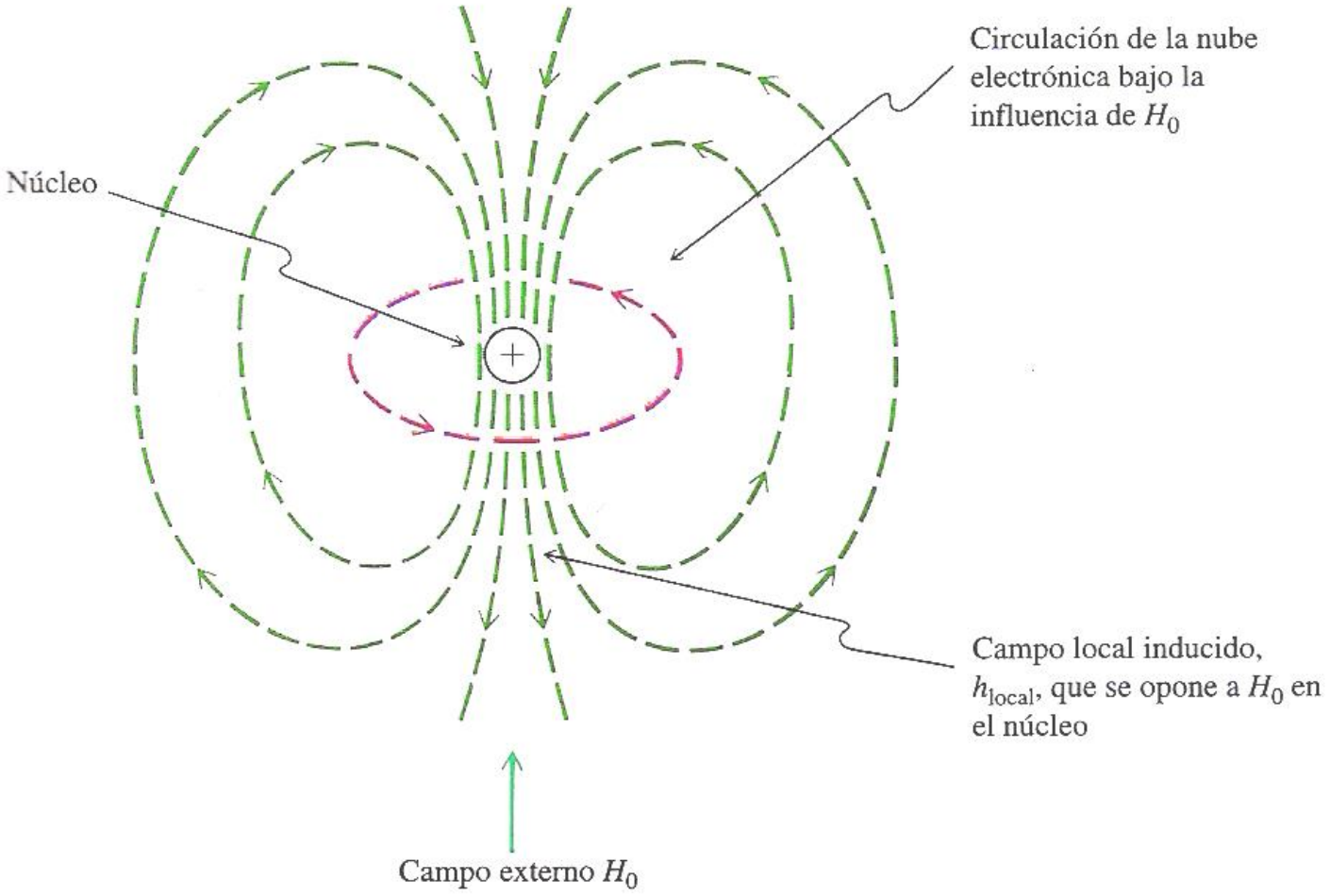
En el equilibrio:

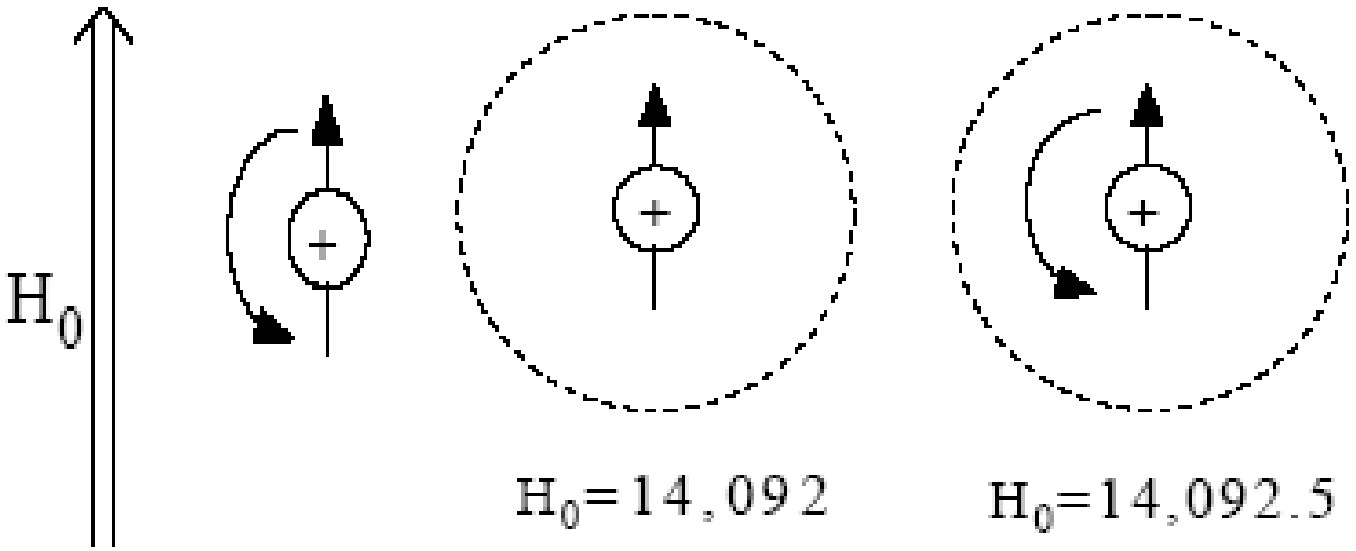
$$N\alpha / N\beta = e^{0.017 / RT} = 1.00003$$

Para 180 MHz: cada 100000 spines β hay solo 100003 spines α!!!!!!!!



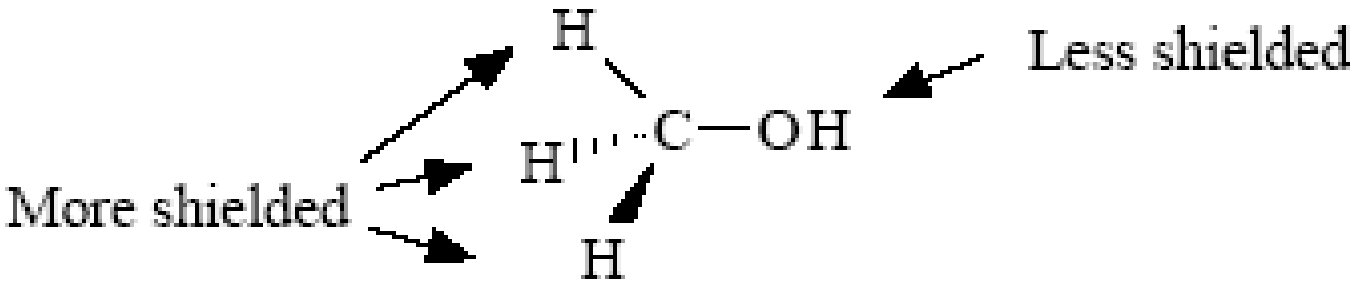
B0	**ν (^{1}H)**	**ν (^{13}C)**
9.4 T	400 MHz	100.6 MHz
11.75 T	500 MHz	125.8 MHz
14.1 T	600 MHz	150 MHz
18.8 T	800 MHz	200 MHz

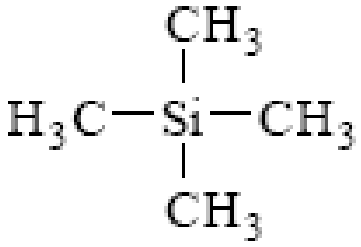

Circulación de la nube electrónica bajo la influencia de H_0
Núcleo
Campo local inducido, h_{local}, que se opone a H_0 en el núcleo
Campo externo H_0



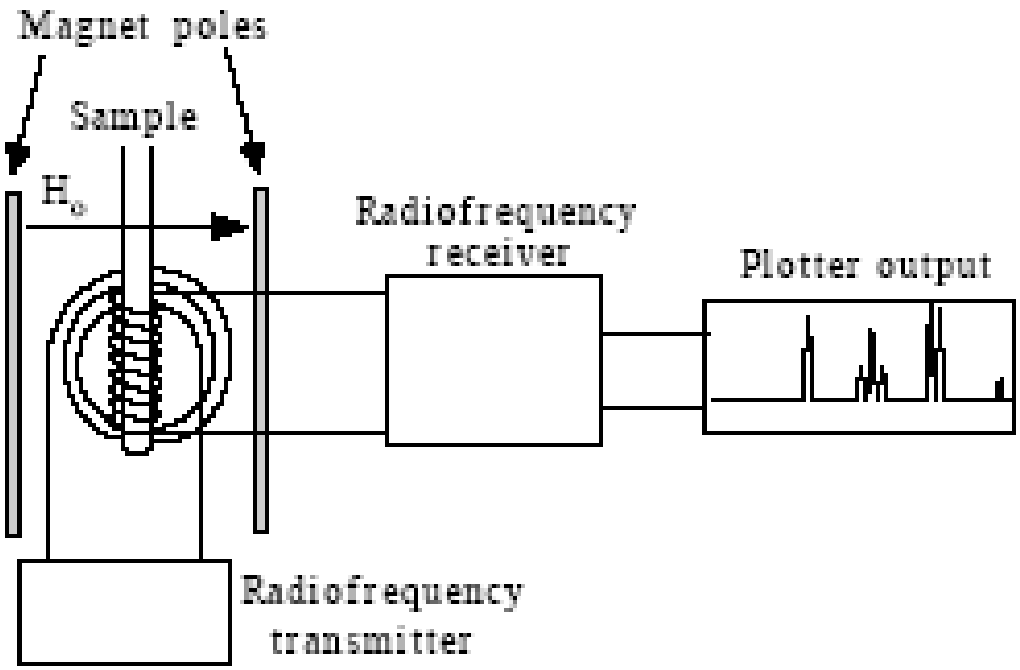
Un protón aislado resuena en un campo de 14.092 gauss a 60 MHz (izquierda).

Un protón apantallado por un campo inducido de 0,5 gauss no resuena a 14.092 gauss, sino a 14.092,5 gauss (derecha).





Tetramethylsilane (TMS)



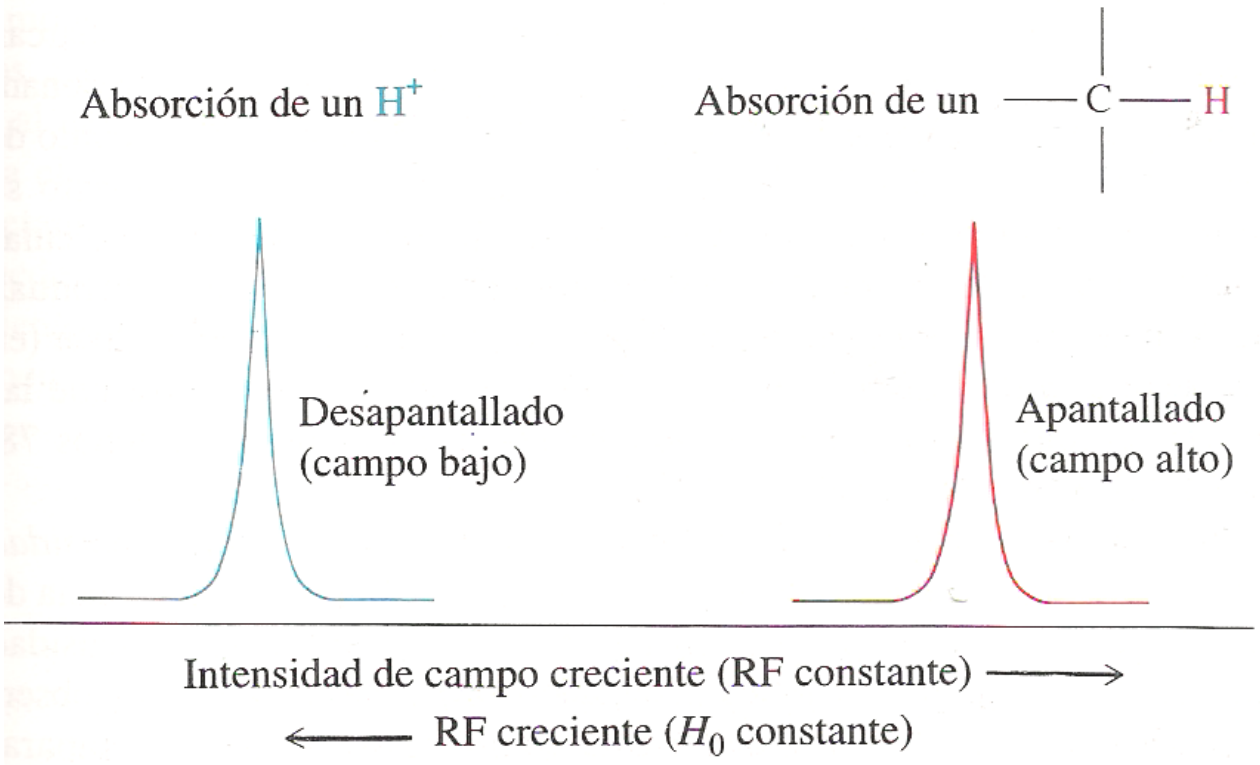
Un equipo básico presenta un campo magnético de 14.092 gauss y una radio frecuencia de 60 MHz

En laboratorios de investigación los espectómetros funcionan a mayores frecuencias : 200 MHz, 300 MHz, 400 MHz, 500 MHz, 600 MHz etc.

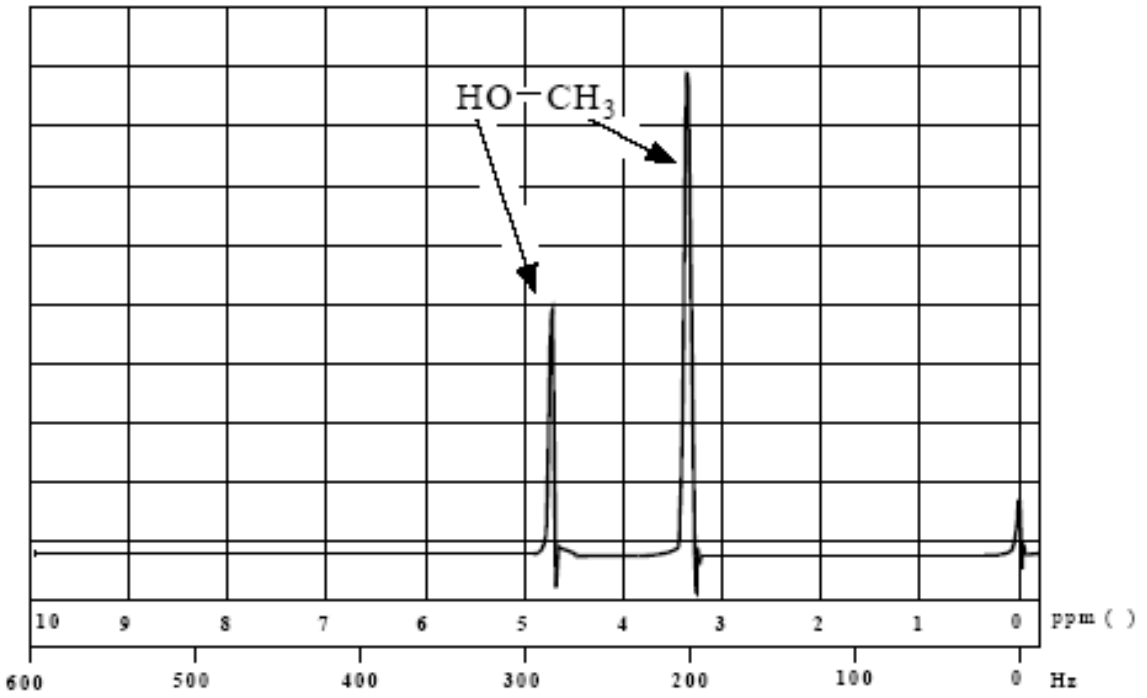
Hay dos tipos de espectrómetros de RMN

Campo magnético fijo y radiofrecuencia variable……RMN-OC
Radiofrecuencia fija y campo magnético variable……RMN-TF

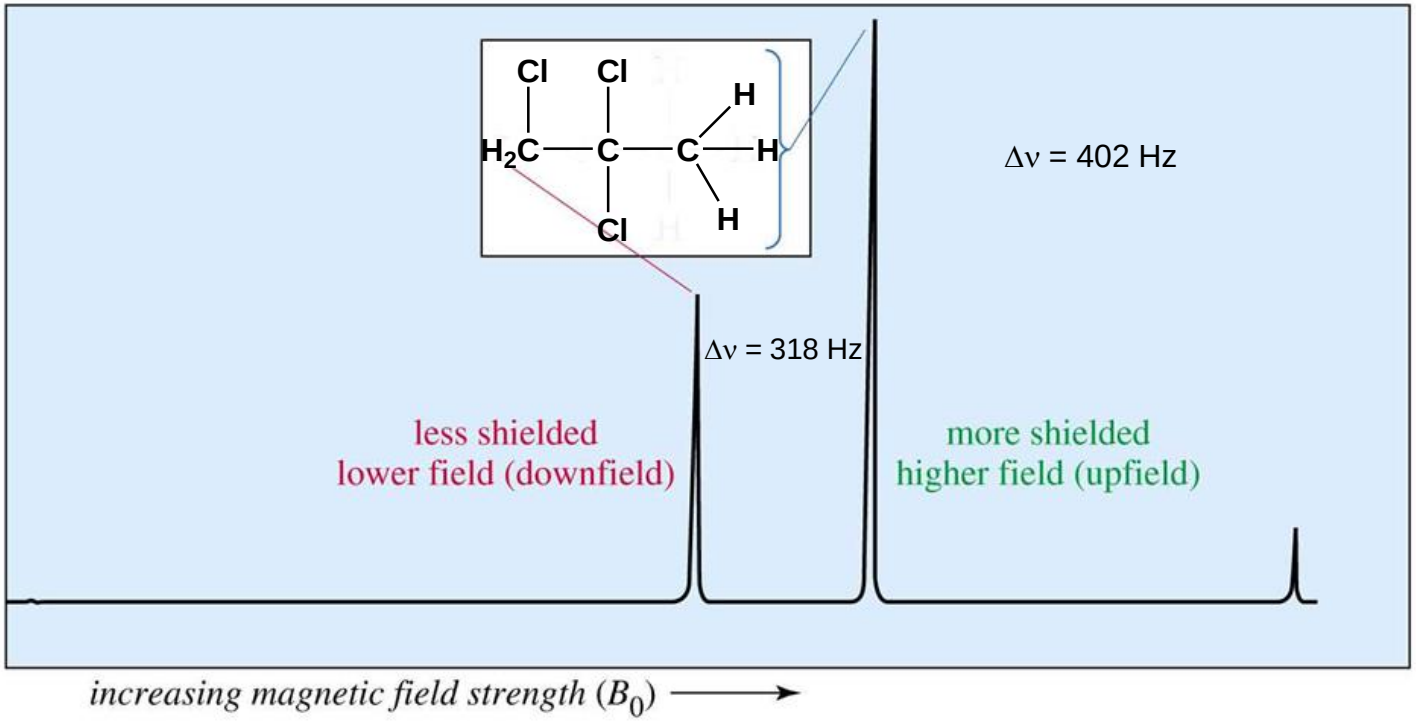



Absorción de un H^+
Absorción de un C — H
Desapantallado
(campo bajo)
Apantallado
(campo alto)
Intensidad de campo creciente (RF constante) ⟶
⟵ RF creciente (H_0 constante)

Espectro de MeOH a 60 MHz al 10% en $CDCl_3$.



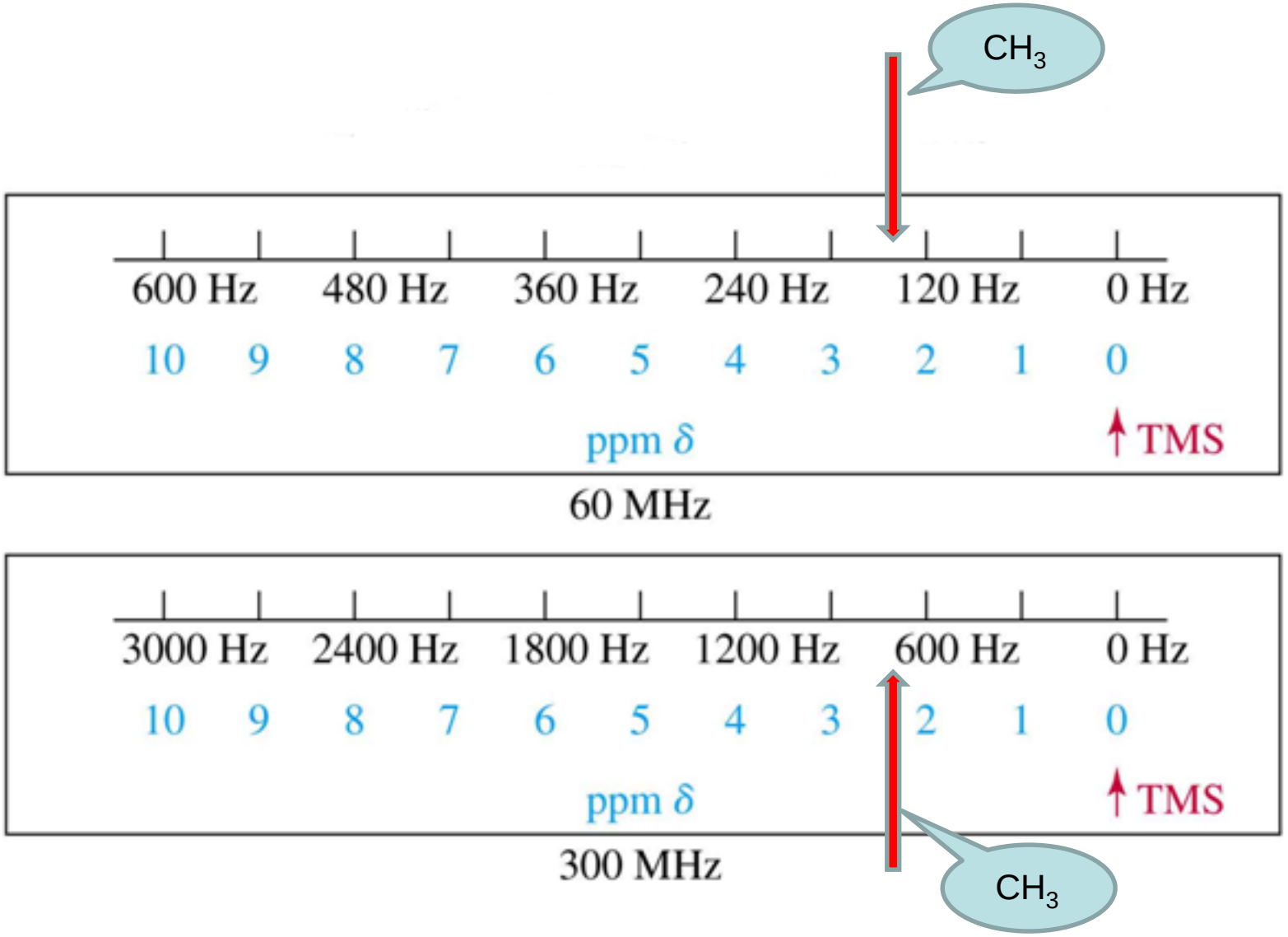
desplazamiento químico = νmuestra - νTMS



Para un $\boldsymbol{B_o}$ 42000 G (180 MHz)
Si el CH_3 resuena a 180.000.000 Hz, el grupo CH_2 lo hará a 180.000.318 Hz.
Estos números absolutos son difíciles de reproducir.

En la práctica se comparan diferencias con una señal de referencia o estandar.

(CH3)4Si **TMS** $\nu_{TMS} = 0$


CH3
600 Hz
480 Hz
360 Hz
240 Hz
120 Hz
0 Hz
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm δ
TMS
60 MHz
3000 Hz
2400 Hz
1800 Hz
1200 Hz
600 Hz
0 Hz
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm δ
TMS
300 MHz
CH3

Como se emplean espectrómetros de diferente intensidad de campo o frecuencia para hacer las mediciones independientes del instrumental se definió una medida arbitraria y universal

Se ha convenido entonces, expresar el desplazamiento químico en partes por millón (ppm) del campo aplicado.

$$\delta = \frac{\text{desplazamiento químico en Hz}}{\text{frecuencia del equipo en MHz}}$$

δ (ppm)

La máquina grafica el espectro y se puede leer el corrimiento químico en ppm o en Hz
La cantidad de Hz en una ppm depende de la radiofrecuencia del instrumento

El corrimiento químico en ppm no varia aunque varíen radiofrecuencia o campo magnético

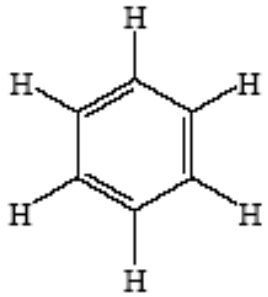
Incremento del apantallamiento de los protones del metilo
Disminución de la electronegatividad del átomo unido

	CH_3F	CH_3OCH_3	$(CH_3)_3N$	CH_3CH_3
	Fluoruro de metilo	Dimetil éter	Trimetilamina	Etano
Desplazamiento químico de los protones del metilo (δ), ppm:	4,3	3,2	2,2	0,9

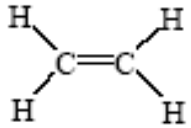
CH_3Cl
3.1 ppm

CH_2Cl_2
5.3 ppm

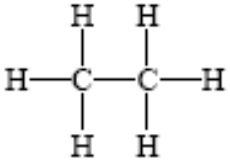
$CHCl_3$
7.3 ppm



Benzene
7.2 ppm

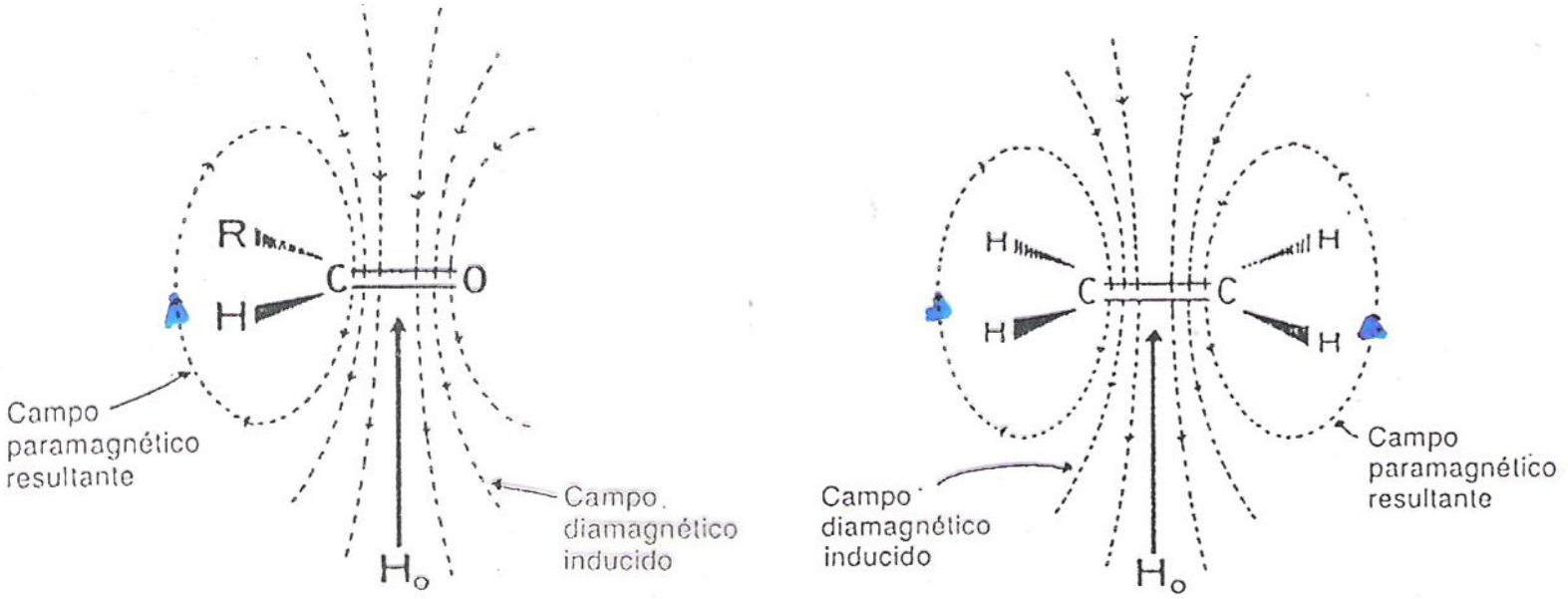


Ethene
5.3 ppm

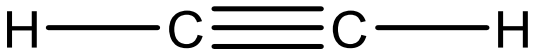


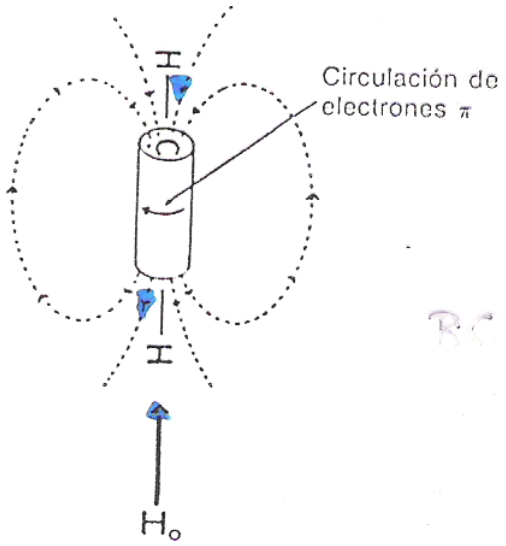
Ethane
0.9 ppm

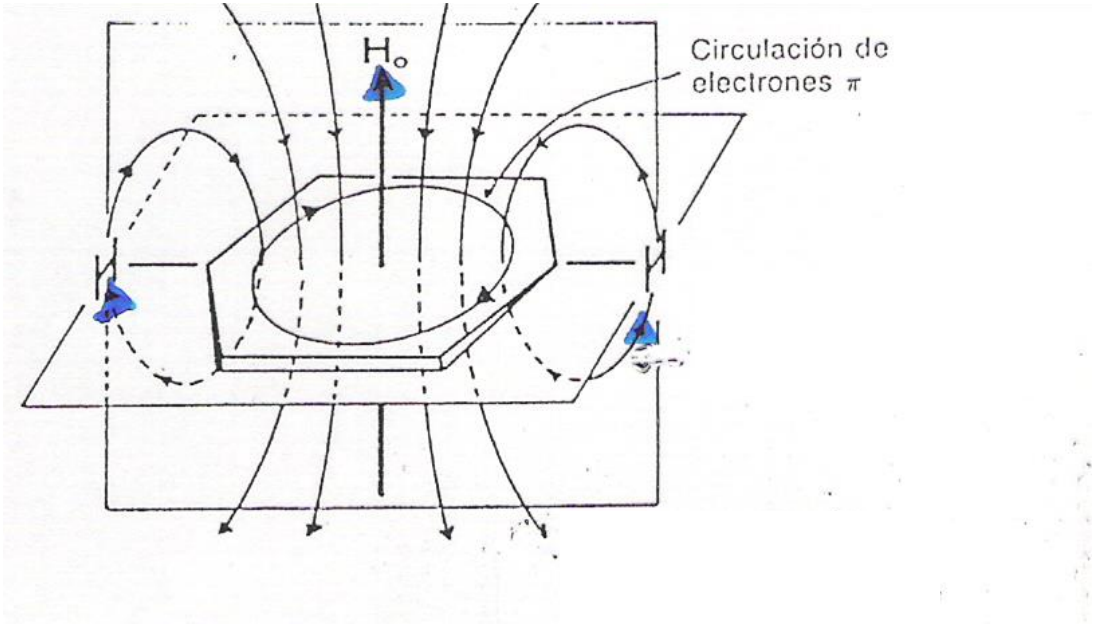
Efectos anisotrópicos



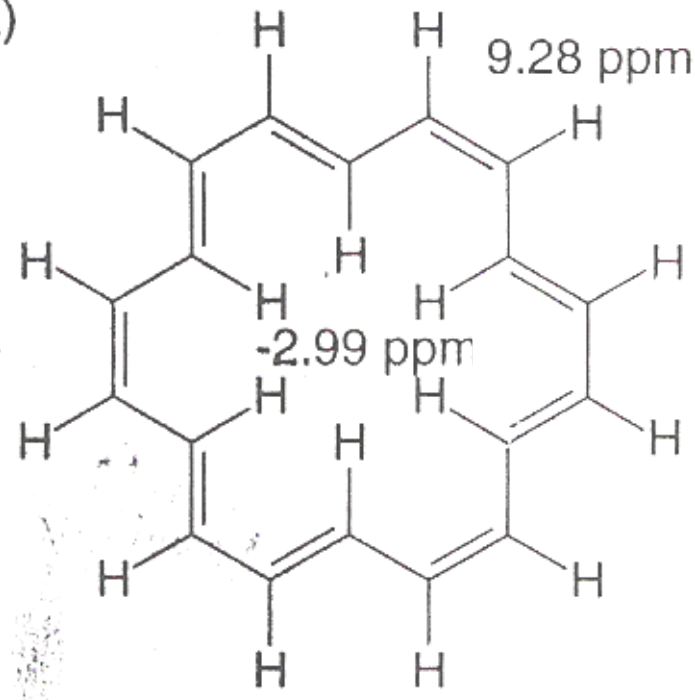
Efecto anisotrópico: cambio en las propiedades de la materia dependientes de la dirección en la que son examinadas

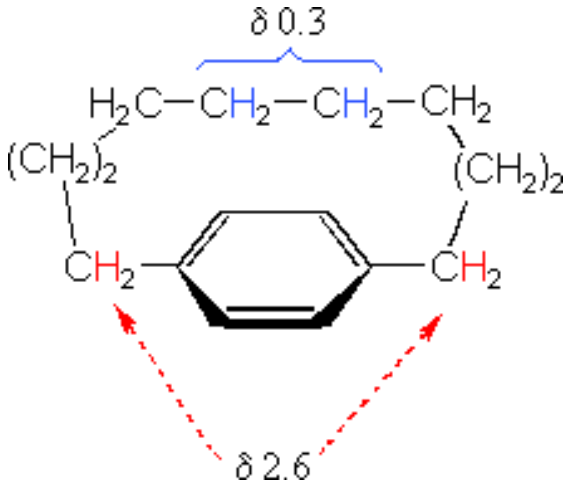

H
C
C
H

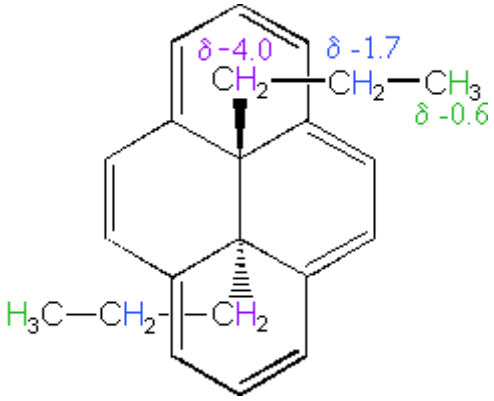

H
C
C
H
Circulación de
electrones π
H
H
o


H
o
Circulación de
electrones π

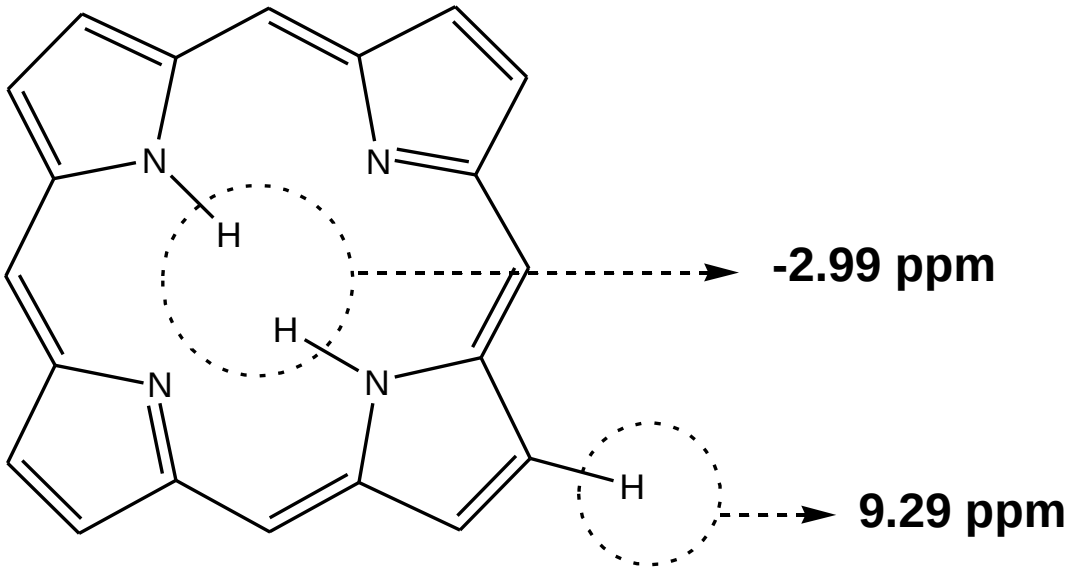
a)

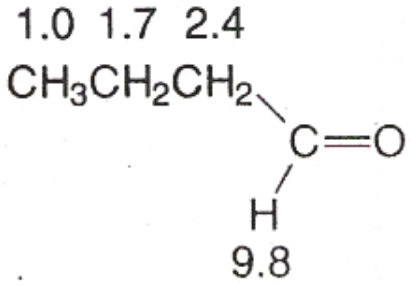


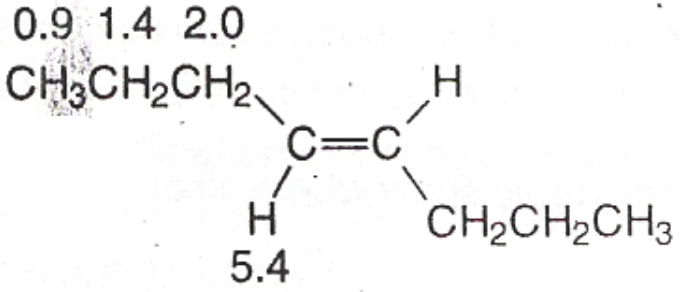




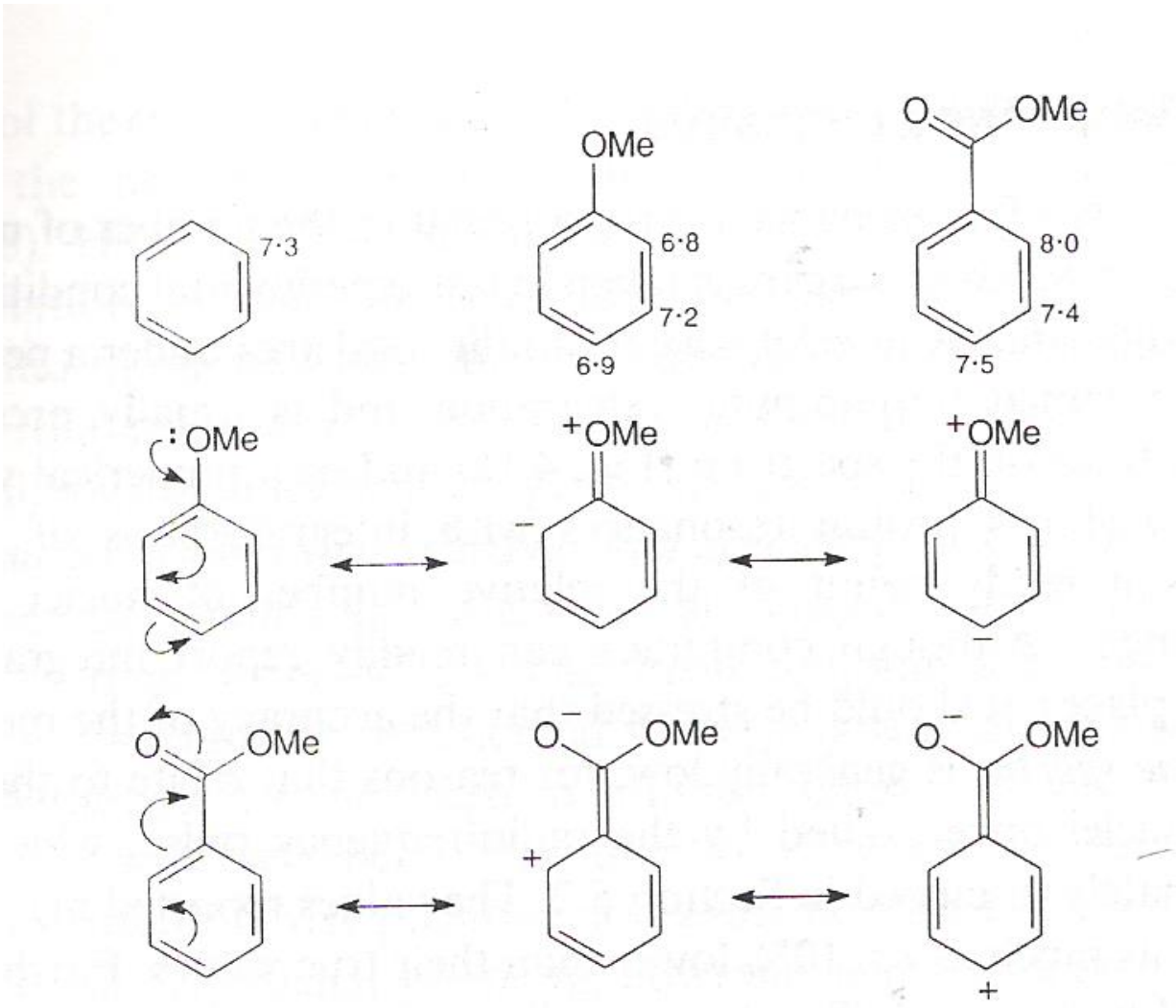
^{1}H RMN: Los núcleos de hidrógeno de los N-H penden en una cavidad donde el campo magnético inducido es muy alto por la gran circulación de electrones en el macrociclo altamente conjugado.

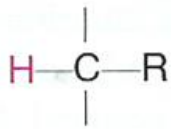
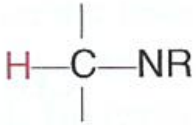
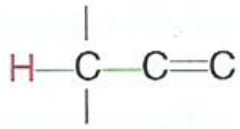
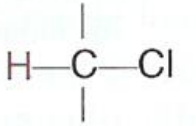
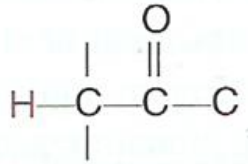
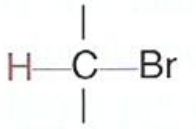
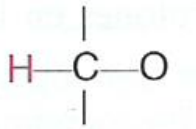
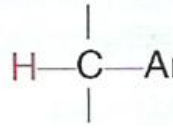
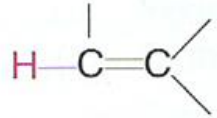
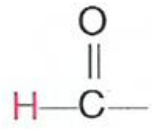
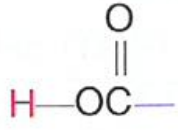



1.0 1.7 2.4
CH3CH2CH2
C=O
H
9.8

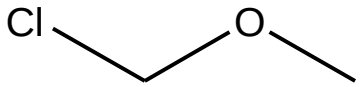

0.9 1.4 2.0
CH3CH2CH2
H
C=C
H
CH2CH2CH3
5.4

Efecto mesómero



Tipo de protón	Desplazamiento químico (δ), ppm*	Tipo de protón	Desplazamiento químico (δ), ppm
	0,9-1,8		2,2-2,9
	1,6-2,6		3,1-4,1
	2,1-2,5		2,7-4,1
	2,5		3,3-3,7
	2,3-2,8	H—NR	1-3†
	4,5-6,5	H—OR	0,5-5†
H—Ar	6,5-8,5	H—OAr	6-8†
	9-10		10-13†

Integración



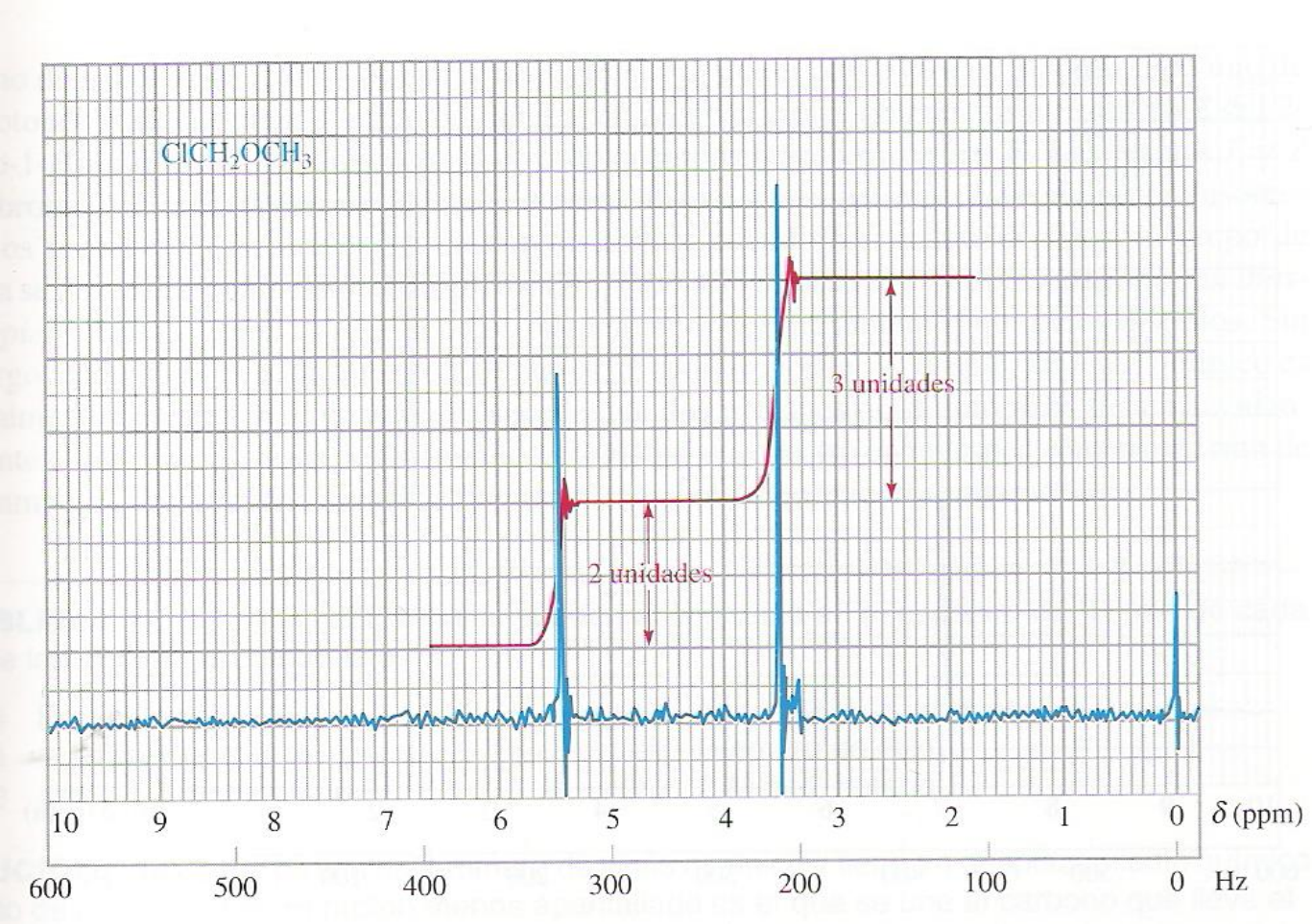
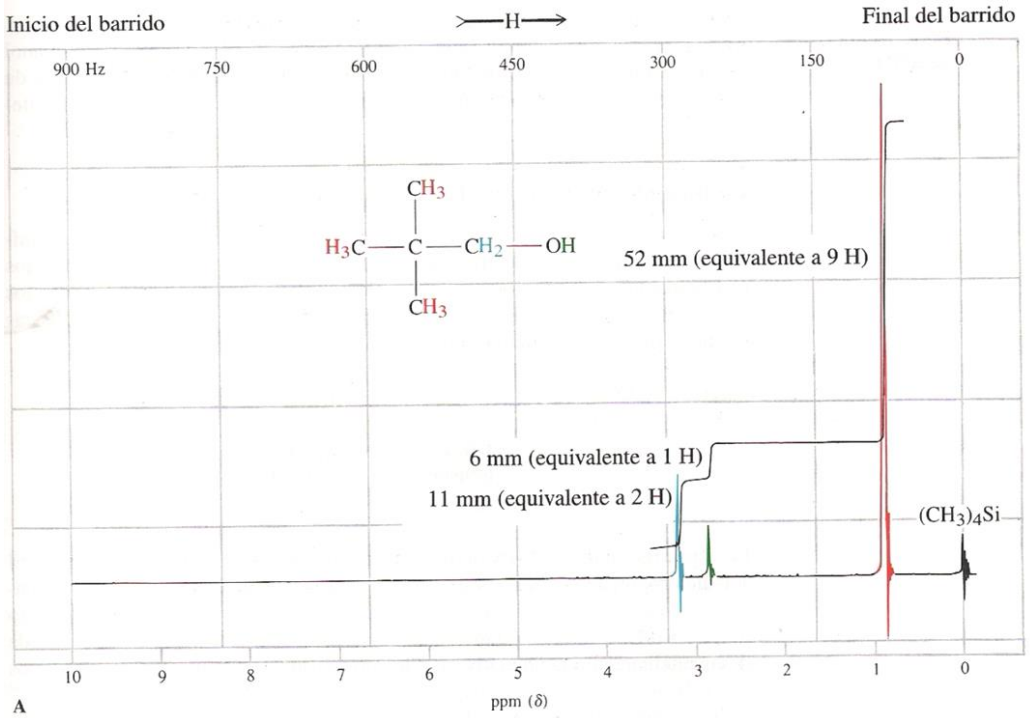
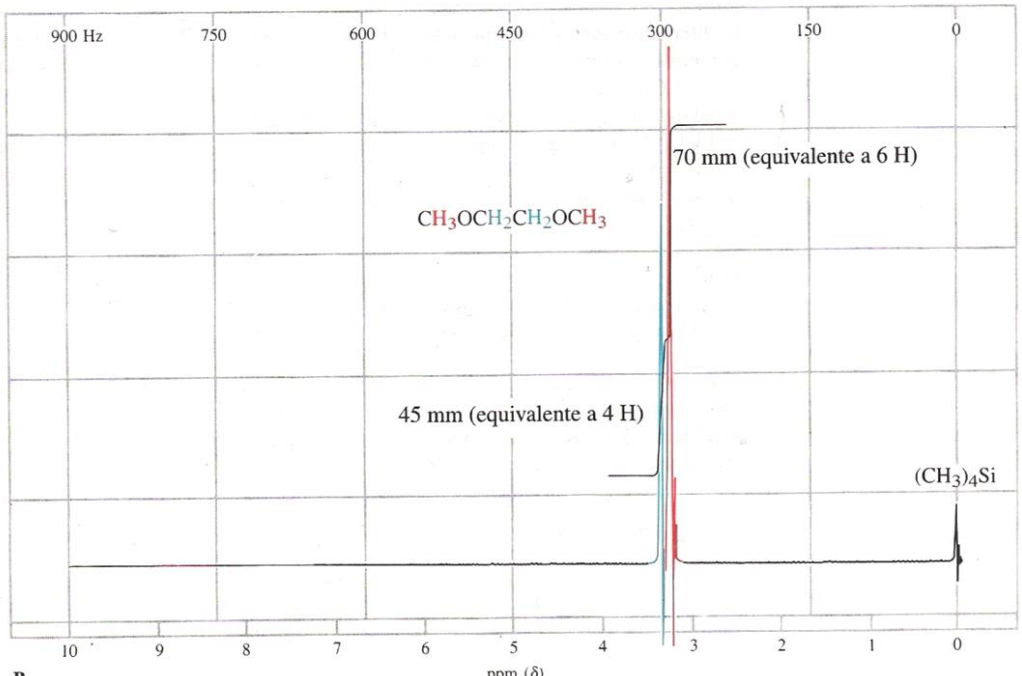


FIGURA 13.10. Espectro de ^{1}H rmn a 60 MHz del clorometil metil éter ($ClCH_2OCH_3$). Se muestran el espectro normal (azul) y su integral (rojo).

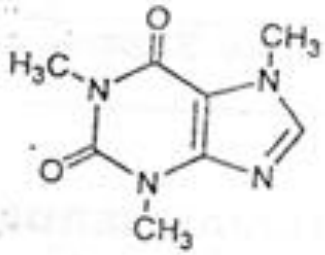

Inicio del barrido
H
Final del barrido
900 Hz
750
600
450
300
150
0
CH3
H3C — C — CH2 — OH
CH3
52 mm (equivalente a 9 H)
6 mm (equivalente a 1 H)
11 mm (equivalente a 2 H)
(CH3)4Si
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm (δ)

A


900 Hz
750
600
450
300
150
0
70 mm (equivalente a 6 H)
CH3OCH2CH2OCH3
45 mm (equivalente a 4 H)
(CH3)4Si
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm (δ)

CAFEINA

^{1}H RMN



Cafeina