

Tema 1

Introducción al empleo de técnicas espectrométricas en la dilucidación de estructuras orgánicas

RMN de alta resolución

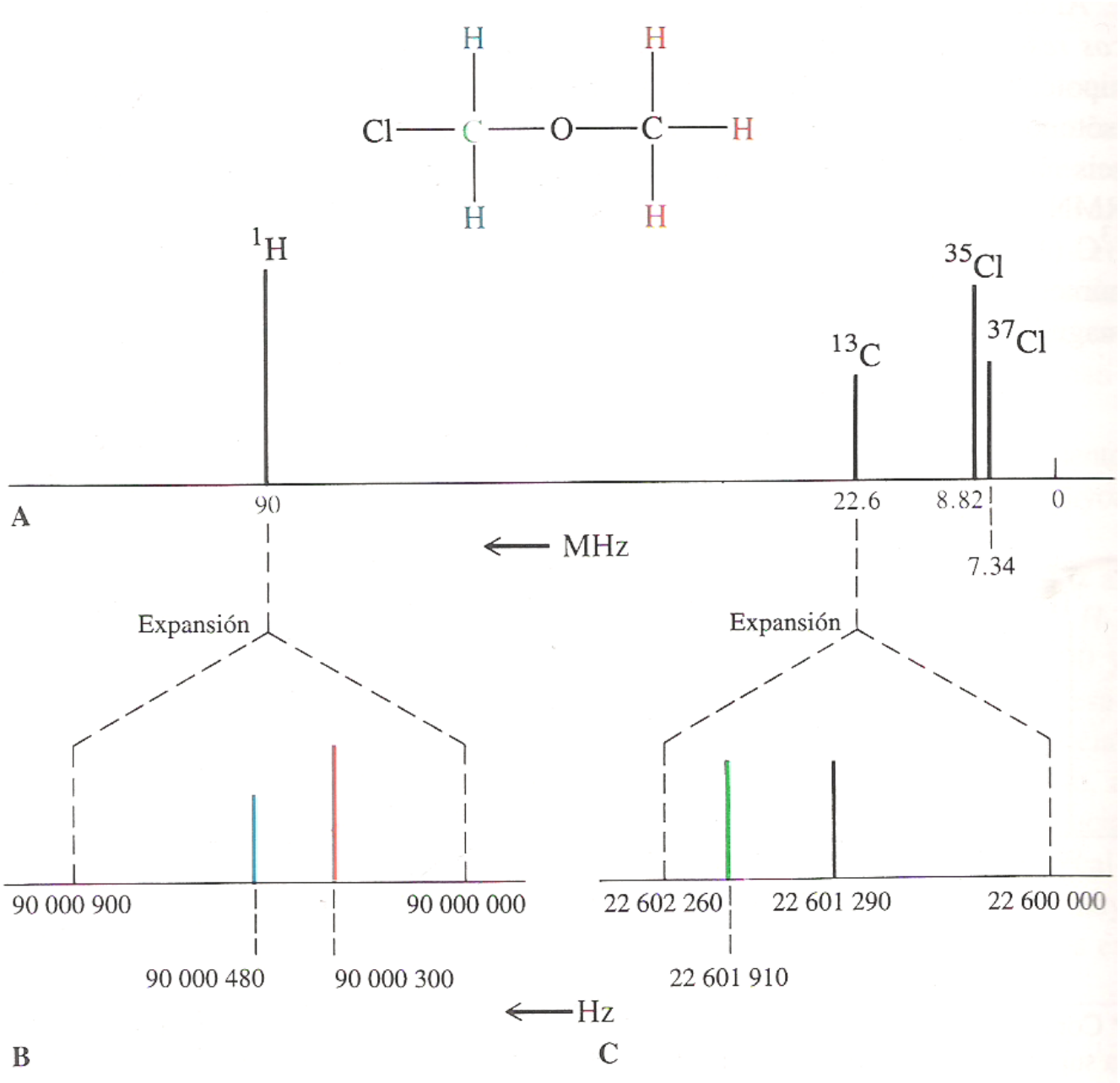
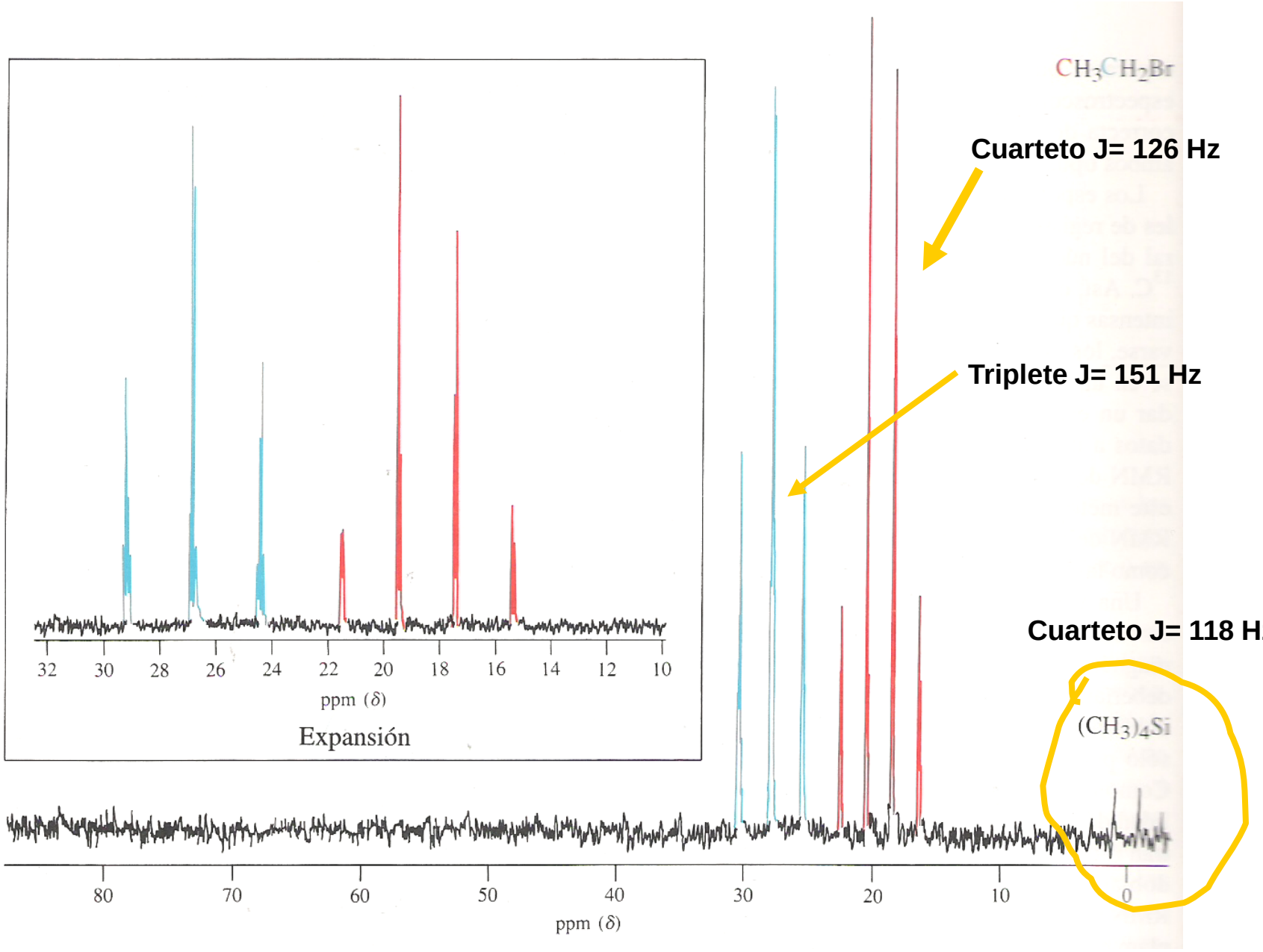
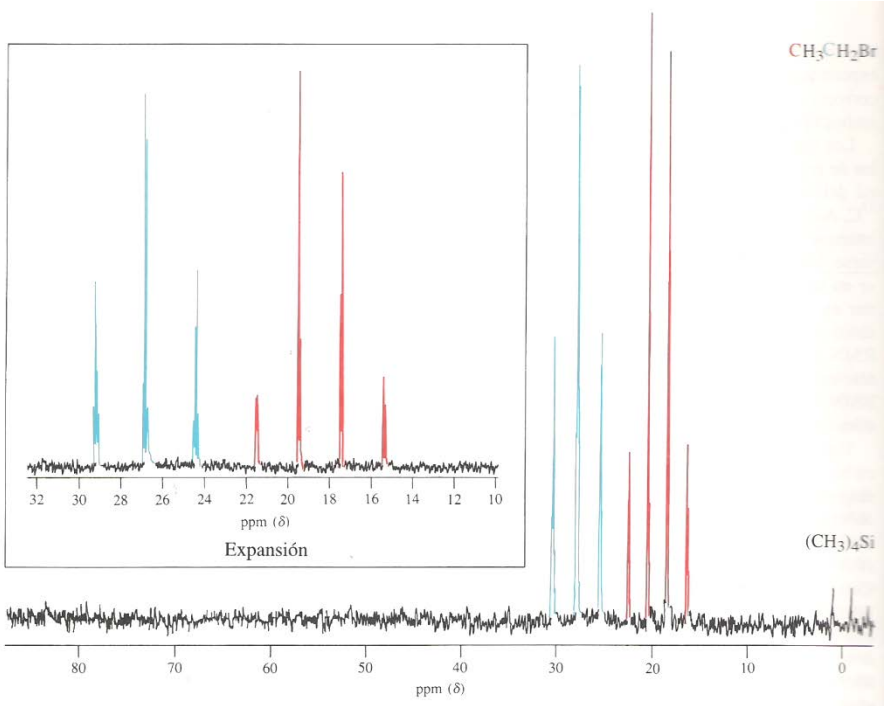


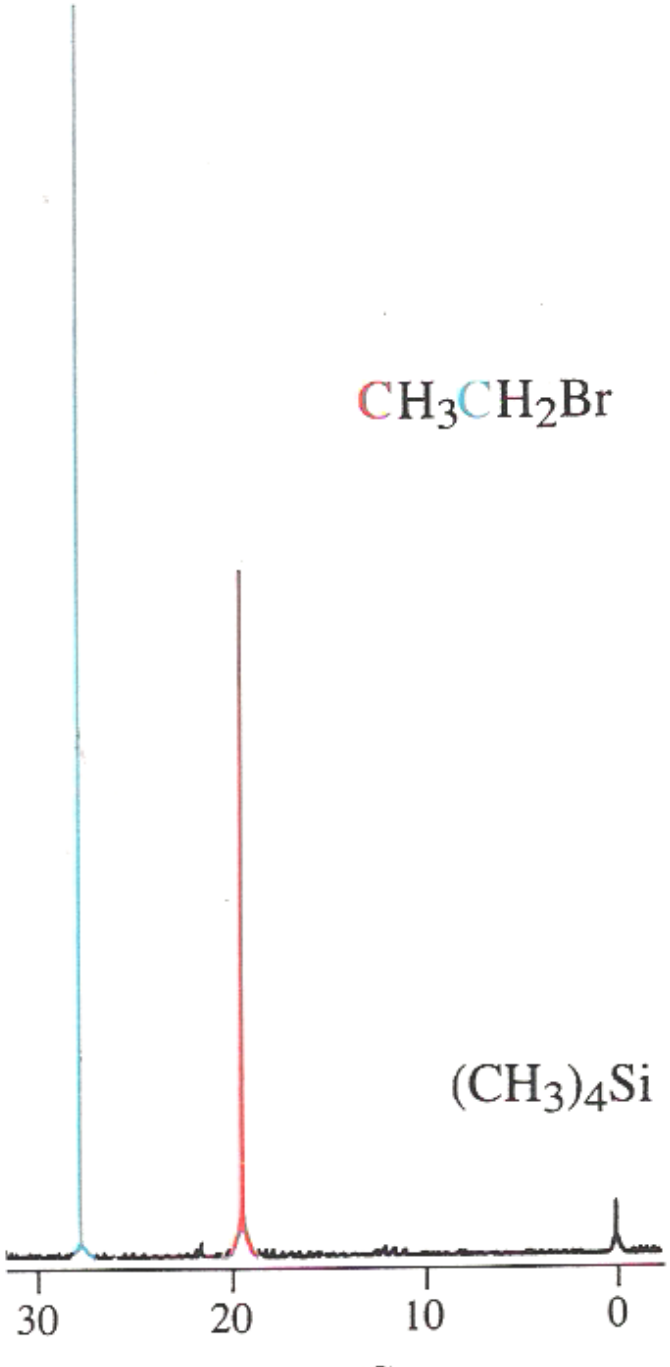
TABLA 10-1 Actividad en RMN y abundancia natural de algunos núcleos

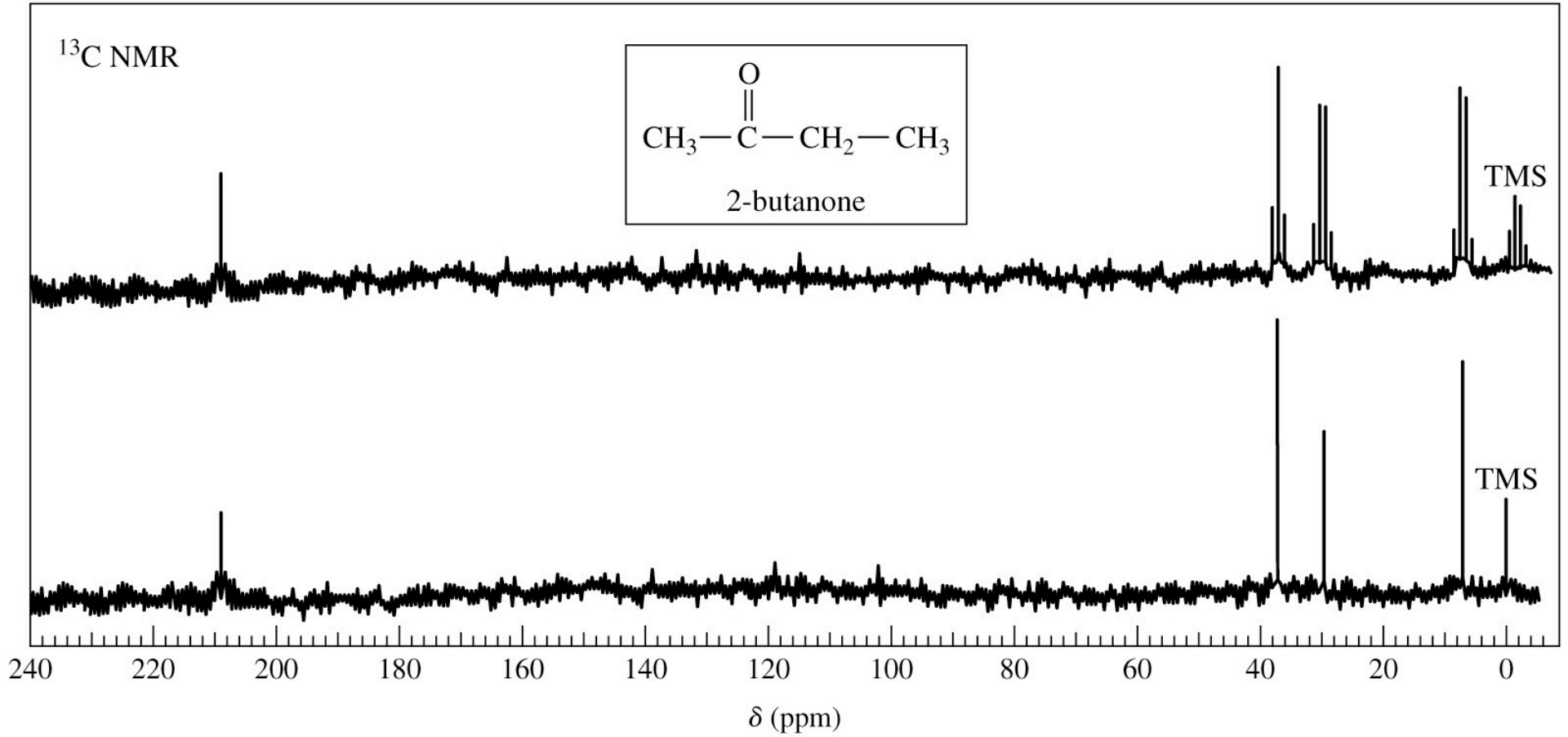
Núcleo	Actividad en RMN	Abundancia natural (%)	Núcleo	Actividad en RMN	Abundancia natural (%)
^{1}H	Activo	99.985	^{16}O	Inactivo	99.759
^{2}H (D)	Activo	0.015	^{17}O	Activo	0.037
^{3}H (T)	Activo	0	^{18}O	Inactivo	0.204
^{12}C	Inactivo	98.89	^{19}F	Activo	100
^{13}C	Activo	1.11	^{31}P	Activo	100
^{14}N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

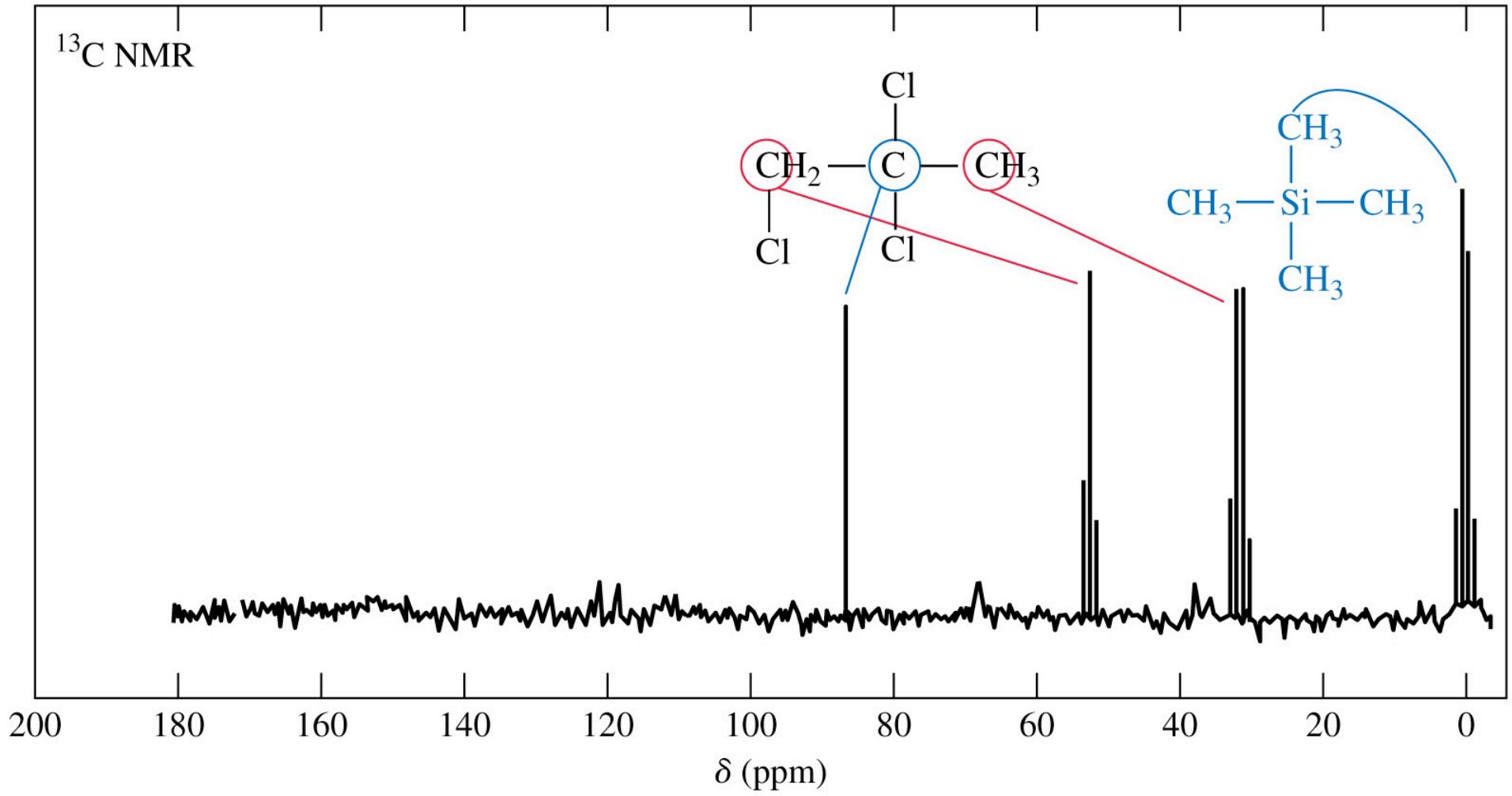

CH3CH2Br
Cuarteto J= 126 Hz
Triplete J= 151 Hz
Cuarteto J= 118 Hz
(CH3)4Si
32 30 28 26 24 22 20 18 16 14 12 10
ppm (δ)
Expansión
80 70 60 50 40 30 20 10 0
ppm (δ)

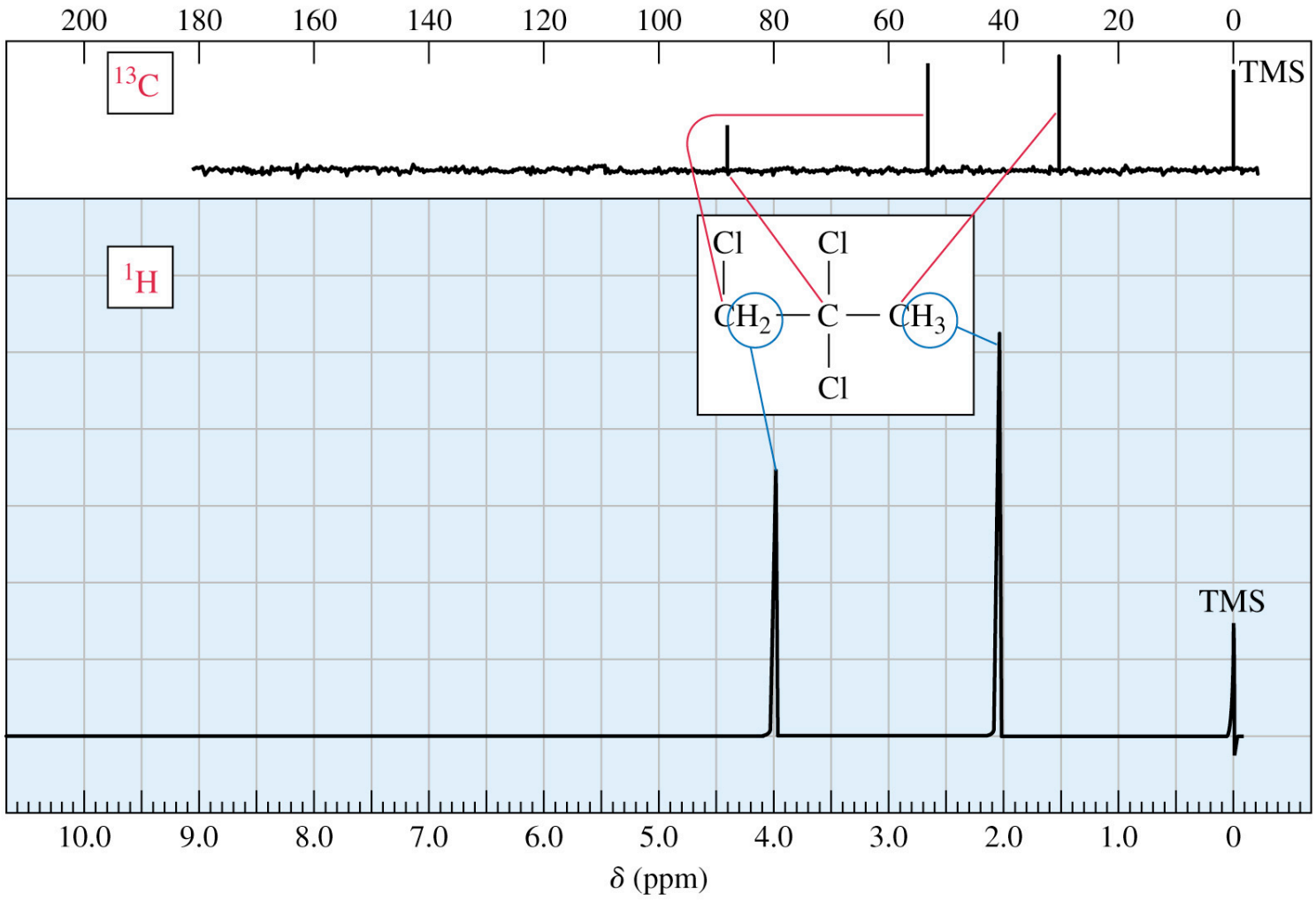
Desacoplamiento de banda ancha

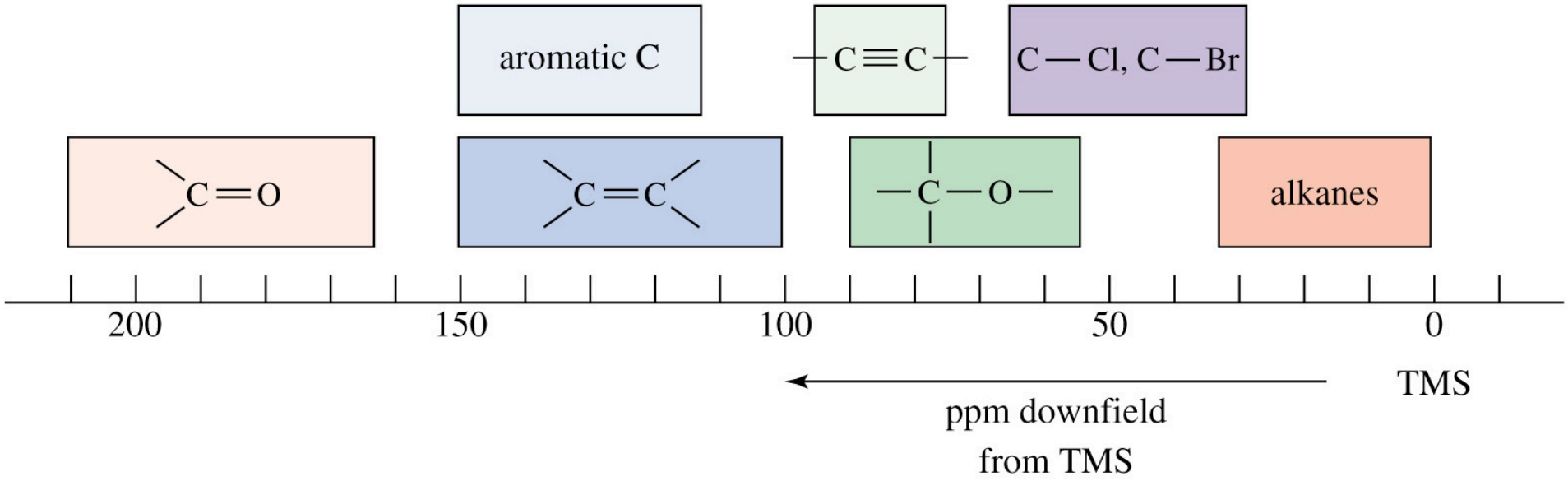





^{13}C NMR
O
CH3—C—CH2—CH3
2-butanone
TMS
TMS
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
δ (ppm)

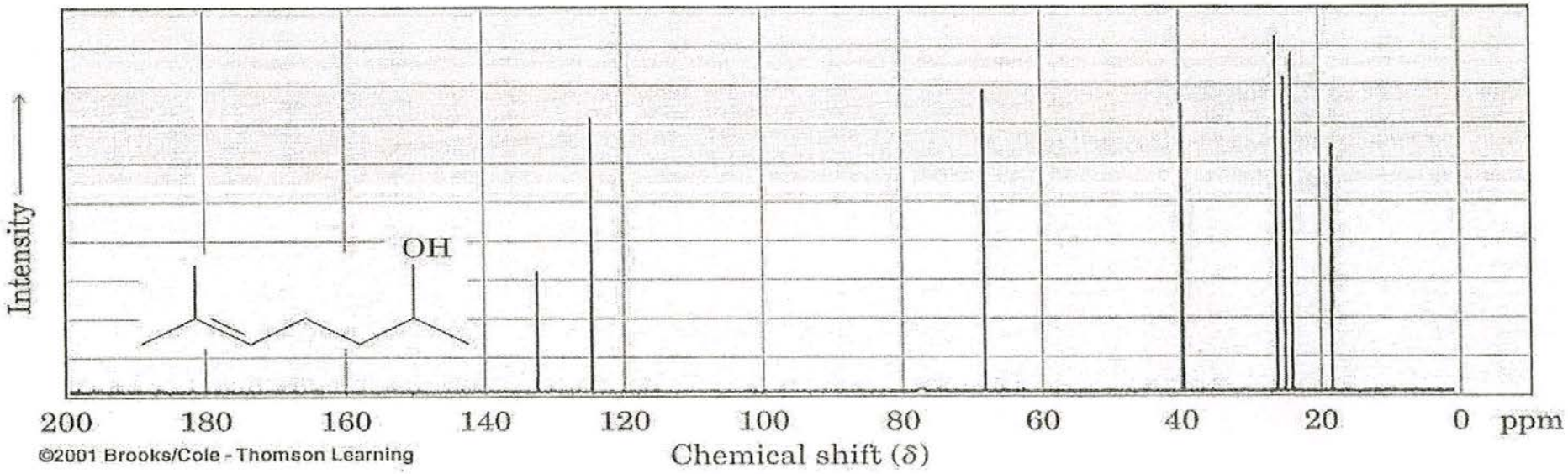

^{13}C NMR
Cl
CH2
C
CH3
Cl
Cl
CH3
CH3
Si
CH3
CH3
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
δ (ppm)


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
^{13}C
TMS
^{1}H
Cl
Cl
CH$_2$
C
CH$_3$
Cl
TMS
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
δ (ppm)


aromatic C
C≡C
C—Cl, C—Br
C=O
C=C
—C—O—
alkanes
200
150
100
50
0
TMS
ppm downfield
from TMS

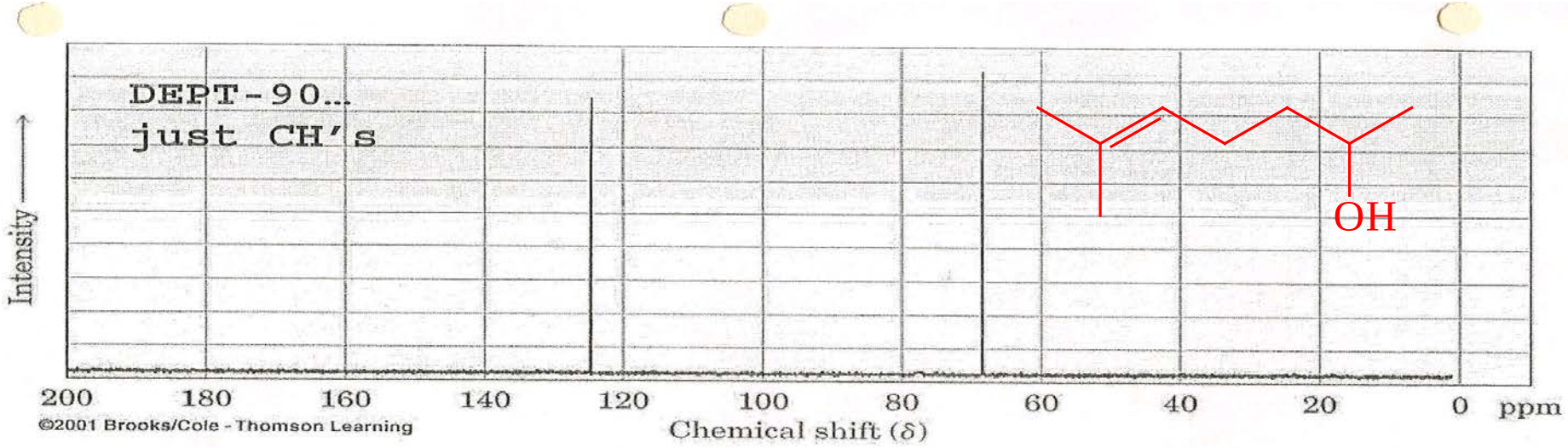
DEPT = distortionless enhancement by polarization transfer

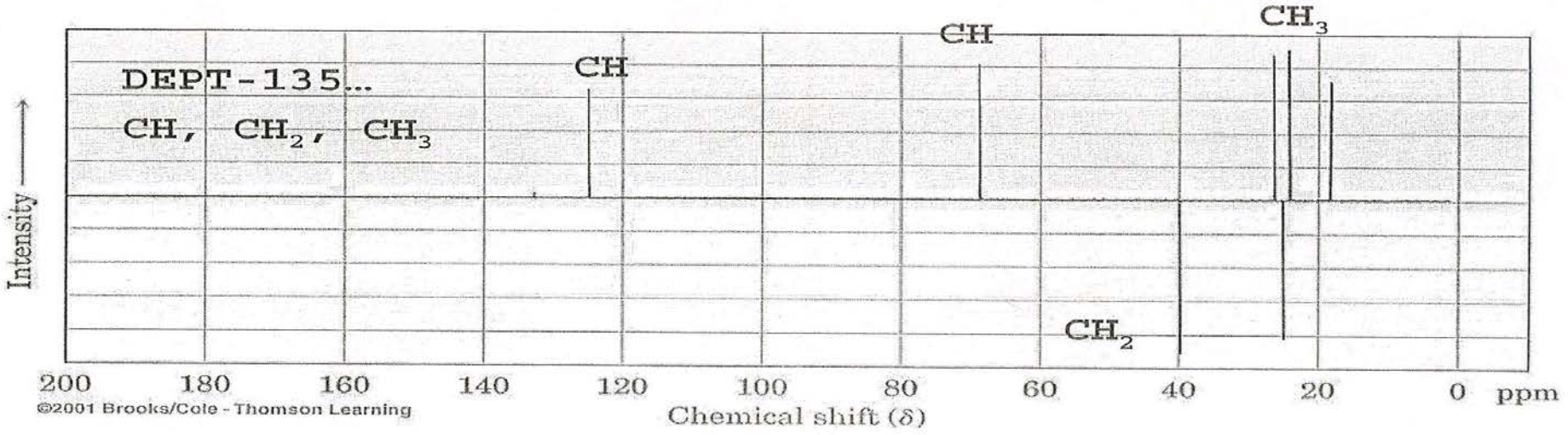
Ordinary broadband decoupled spectrum...



©2001 Brooks/Cole - Thomson Learning

DEPT-90
DEPT-135





Un problema *de la guía….*

Tienes cuatro viales sin etiqueta, cada uno de ellos contiene un isómero del dicloropropano (1,1-dicloropropano; 2,2-dicloropropano; 1,2-dicloropropano y 1,3-dicloropropano). Con el fin de identificar correctamente cada compuesto y poner la etiqueta correcta a cada vial, has registrado sus espectros de ^{13}C y ^{1}H RMN. ¿Qué espectro corresponde a cada compuesto si:

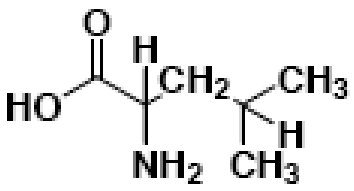
a) El espectro de ^{13}C RMN "A" presenta tres señales entre δ0 y 60 ppm y el de ^{1}H RMN "A" tres señales entre δ0 y 5 ppm, siendo la señal más desapantallada un sexteto?

b) El espectro de ^{13}C RMN "B" presenta dos señales entre δ0 y 70 ppm y el de ^{1}H RMN "B" Una señal singlete a δ1.2 ppm?

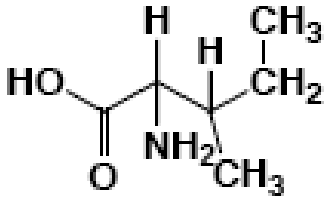
c)El espectro de ^{13}C RMN "C" presenta dos señales entre δ0 y 70 ppm y el de ^{1}H RMN "C" dos señales entre δ0 y 10 ppm, siendo la señal más desapantallada un triplete?

d) El espectro de ^{13}C RMN "D" presenta tres señales entre δ0 y 70 ppm y el de ^{1}H RMN "d" tres señales entre δ0 y 10 ppm, siendo la señal más desapantallada es triplete?

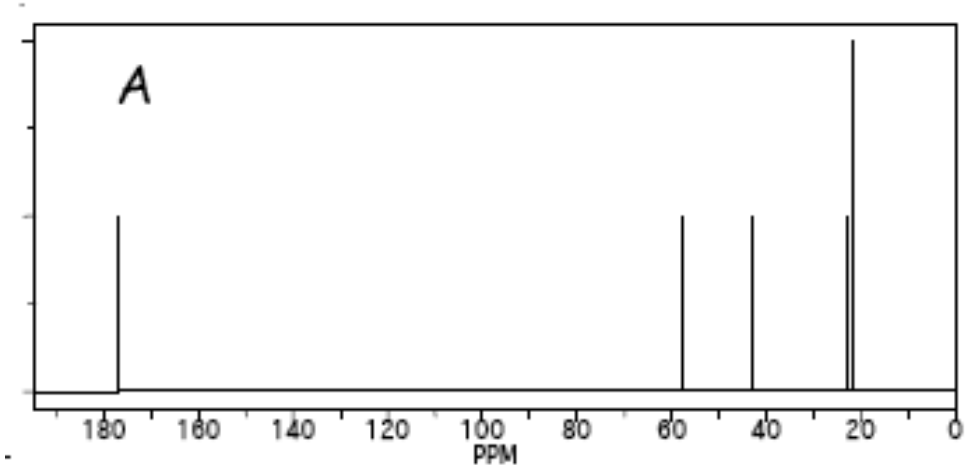
¿Podrías indicar cuál de los espectros de ^{13}C RMN que se muestran a continuación corresponde al aminoácido leucina y cual a isoleucina? Justifica tu respuesta.

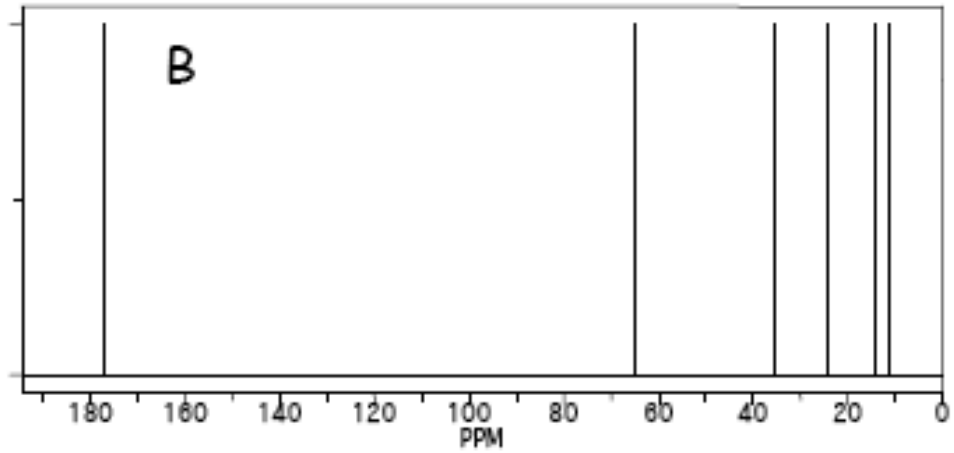


leucine



isoleucine





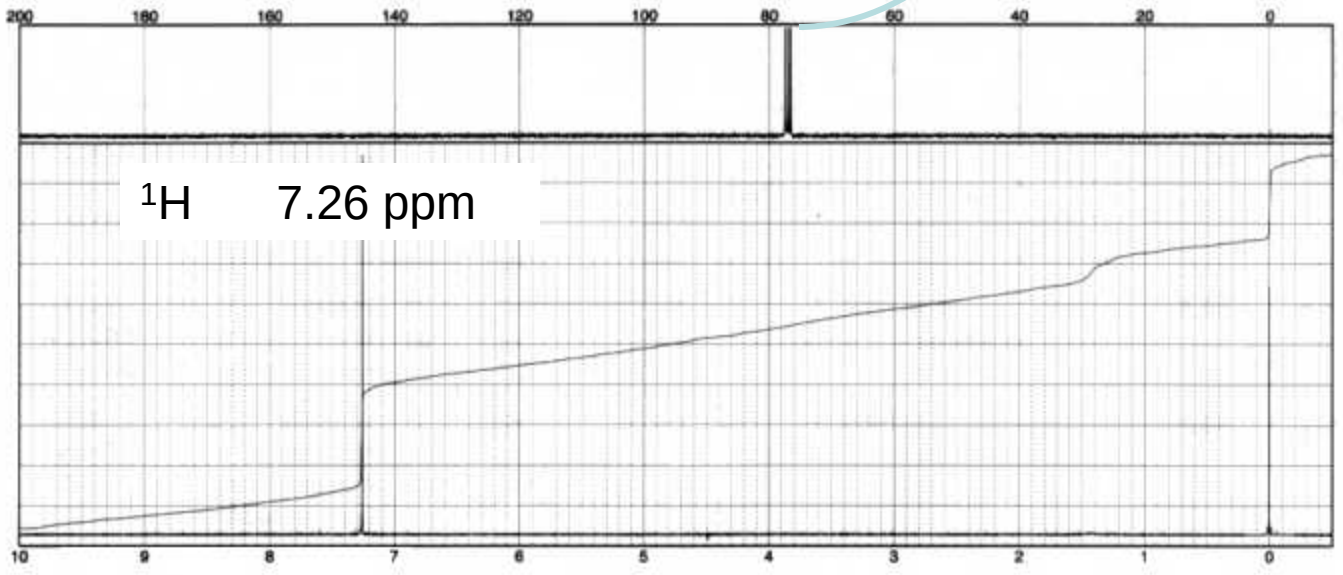
Deuterocloroformo $CDCl_3$-d_1

2In+1

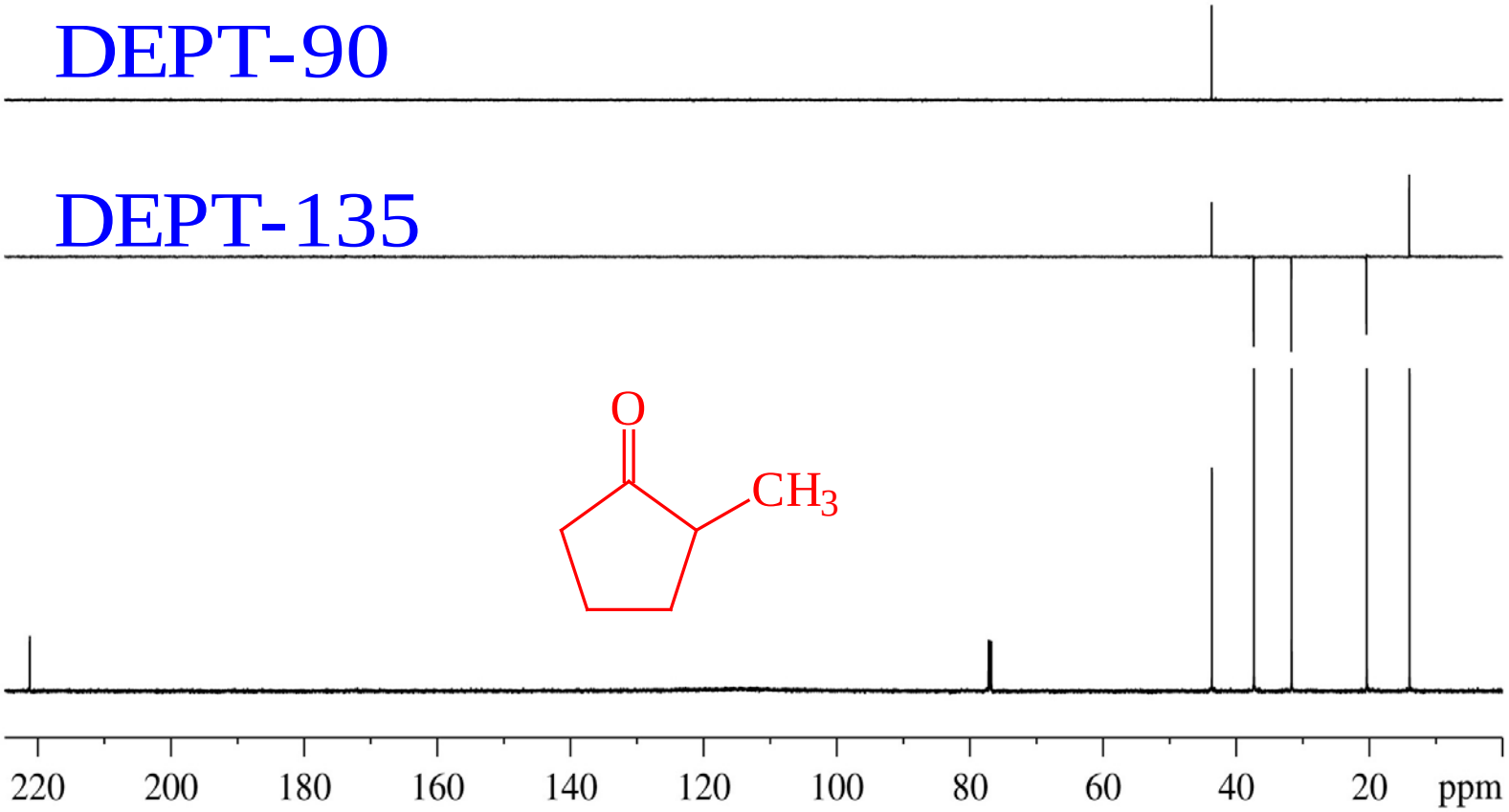
multiplicidad

$^{1}J(C,D)$ 32.0 Hz

^{13}C 77.0 ppm

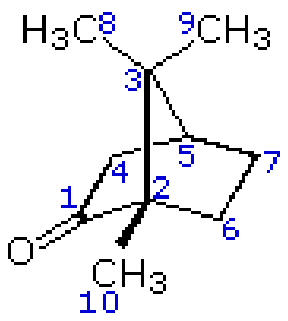


^{13}C/DEPT 150.9 MHz

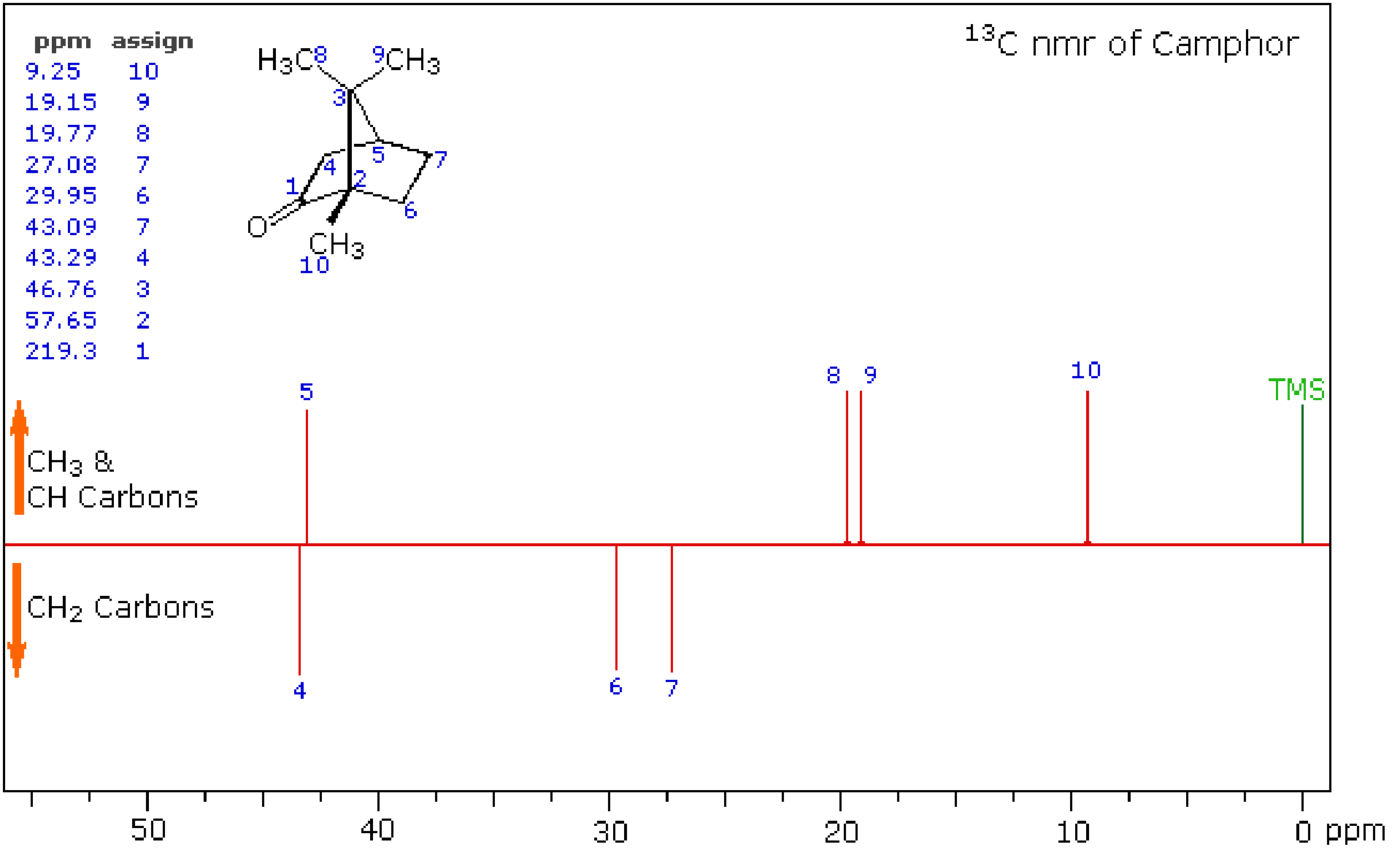


^{13}C nmr of Camphor

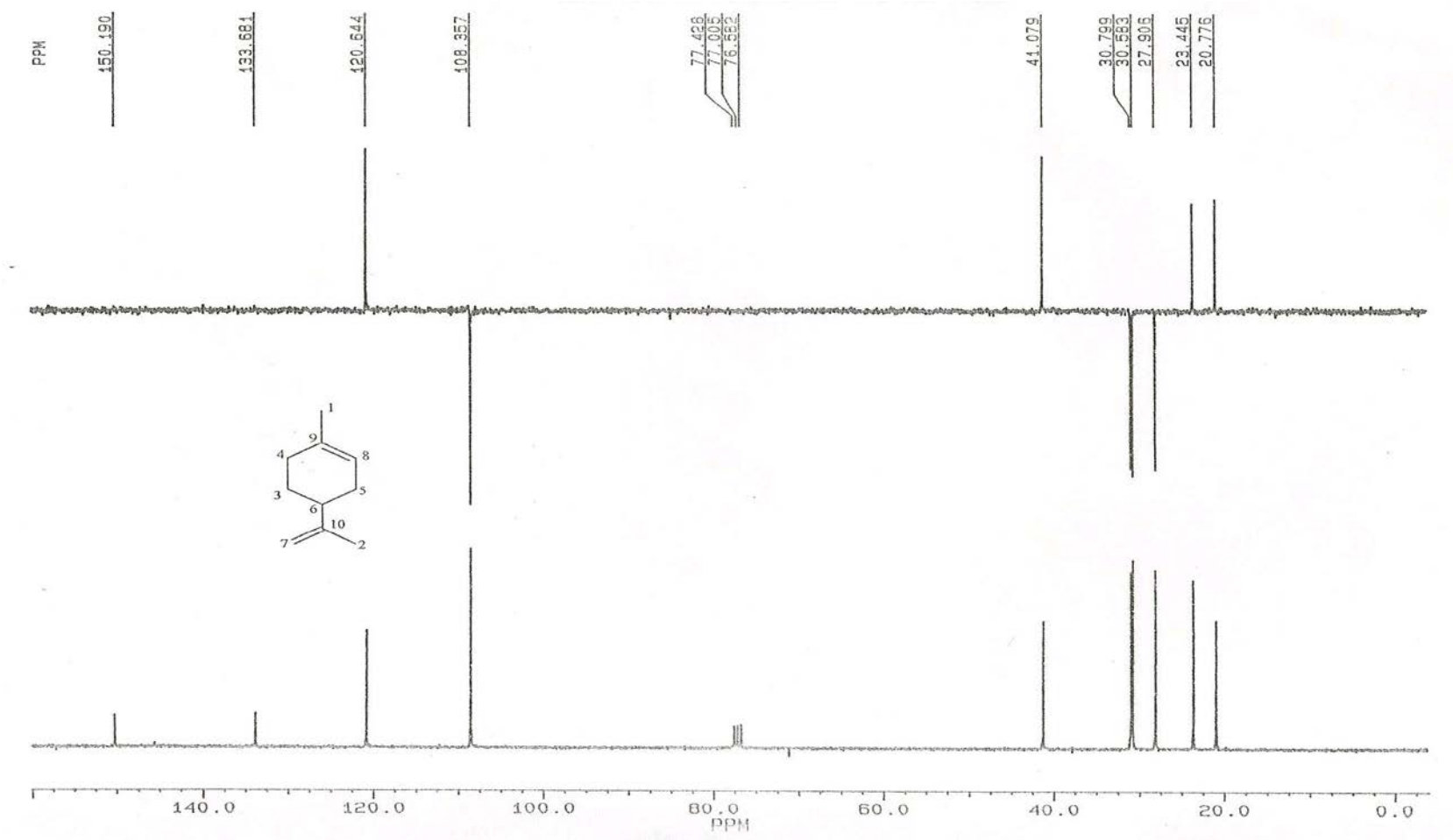
25.1 MHz in DCL_3



ppm	assign
9.25	10
19.15	9
19.77	8
27.08	7
29.95	6
43.09	5
43.29	4
46.76	3
57.65	2
219.3	1


ppm assign
9.25 10
19.15 9
19.77 8
27.08 7
29.95 6
43.09 7
43.29 4
46.76 3
57.65 2
219.3 1
^{13}C nmr of Camphor
H_3C 8 9 CH_3
3
5
7
4
2
1
6
O
CH_3
10
5
8 9
10
TMS
CH_3 &
CH Carbons
CH_2 Carbons
4
6 7
50
40
30
20
10
0 ppm

En la representación del espectro de ^{13}C RMN y DEPT 135 (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer) del monoterpeno limoneno indicar cuales señales corresponden a carbonos cuaternarios, CH, CH_2 y cuáles a CH_3



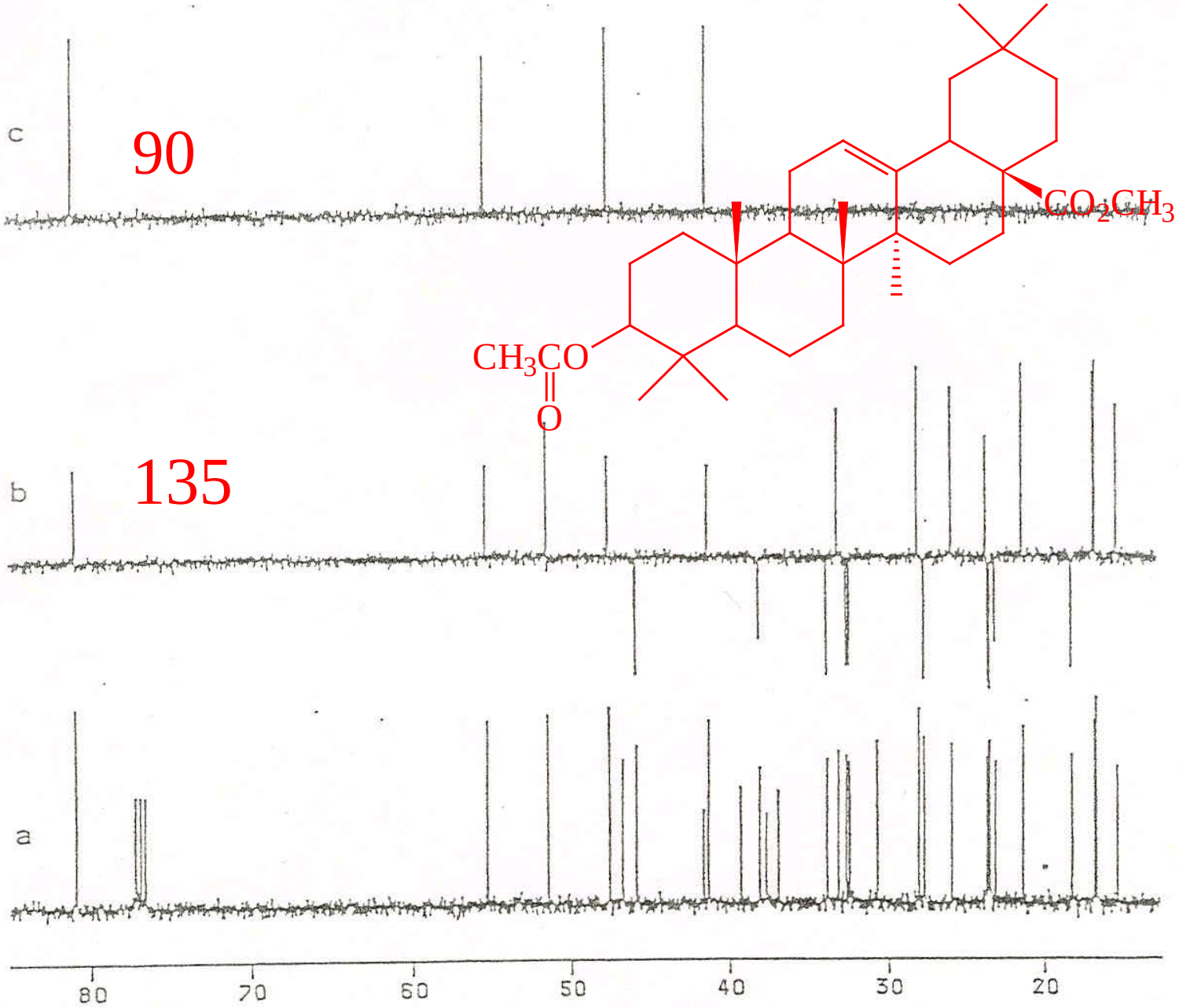
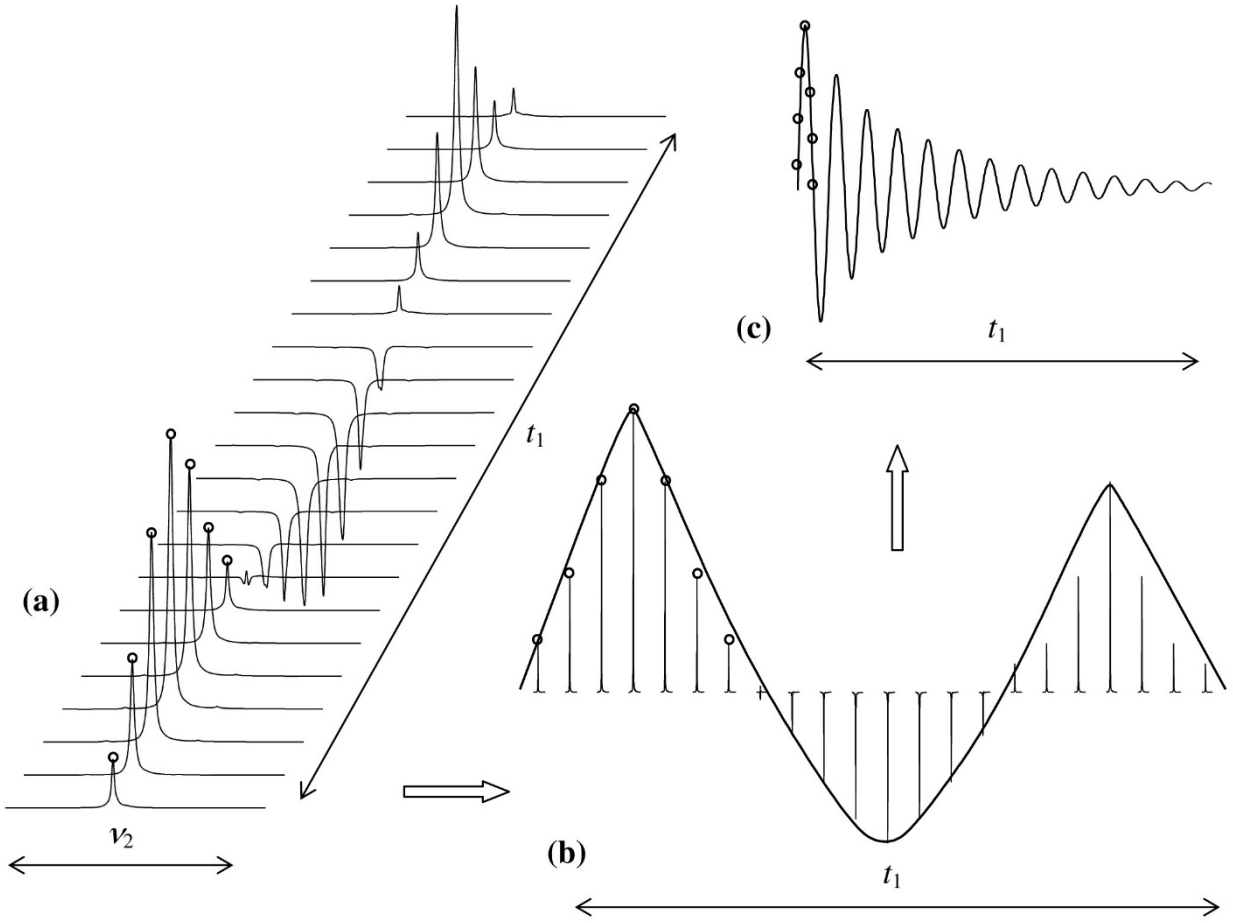


Fig. 2.2.1. ^{13}C DEPT spectra of 3-acetyloleanolic acid methyl ester, aliphatic region only: a broadband ^{1}H decoupled spectrum; b CH_3 and CH signals positive, CH_2 signals negative; c CH signals only.

RMN bidimensional
Correlated Spectroscopy



Tipos de 2D NMR

Correlación Homonuclear

A través del enlace: COSY, TOCSY, 2D-INADEQUATE, 2D-ADEQUATE

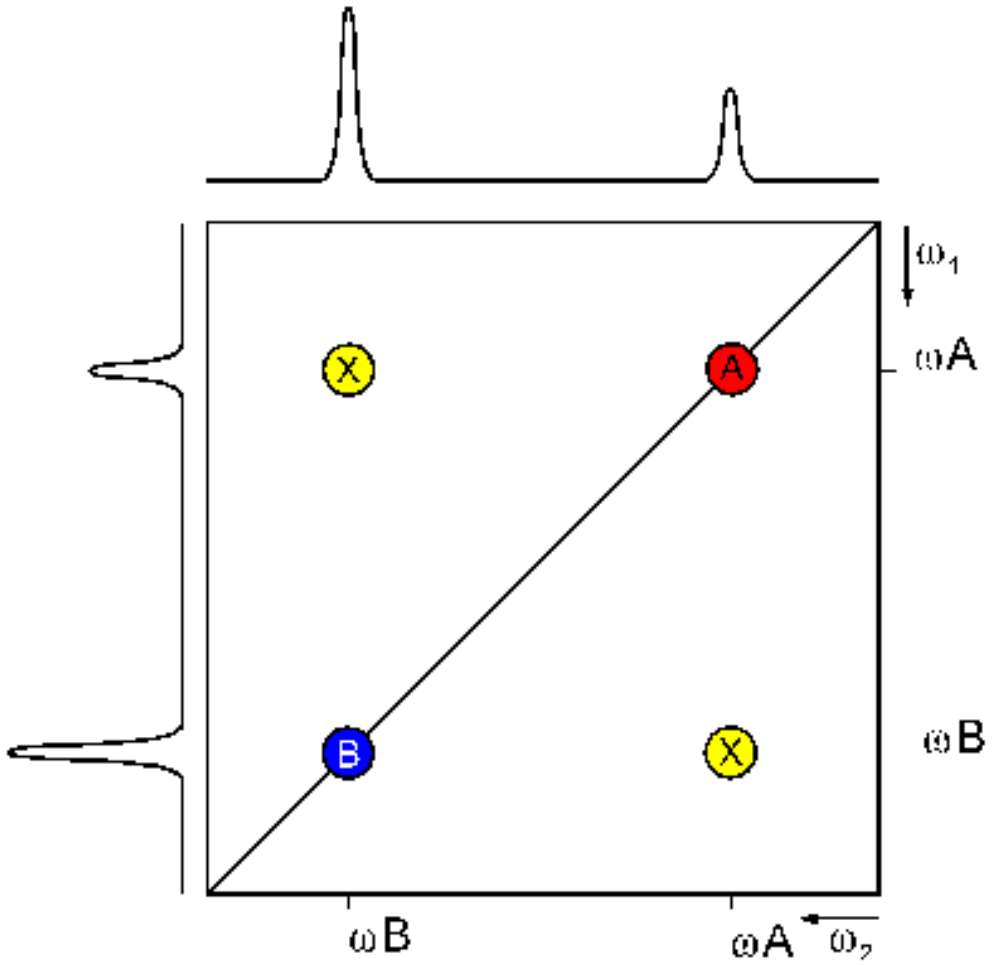
A través del espacio: NOESY, ROESY

Correlación Heteronuclear

A un enlace: HSQC, HMQC

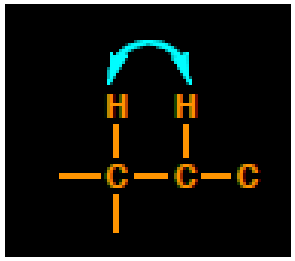
A largo alcance:HMBC, COLOC

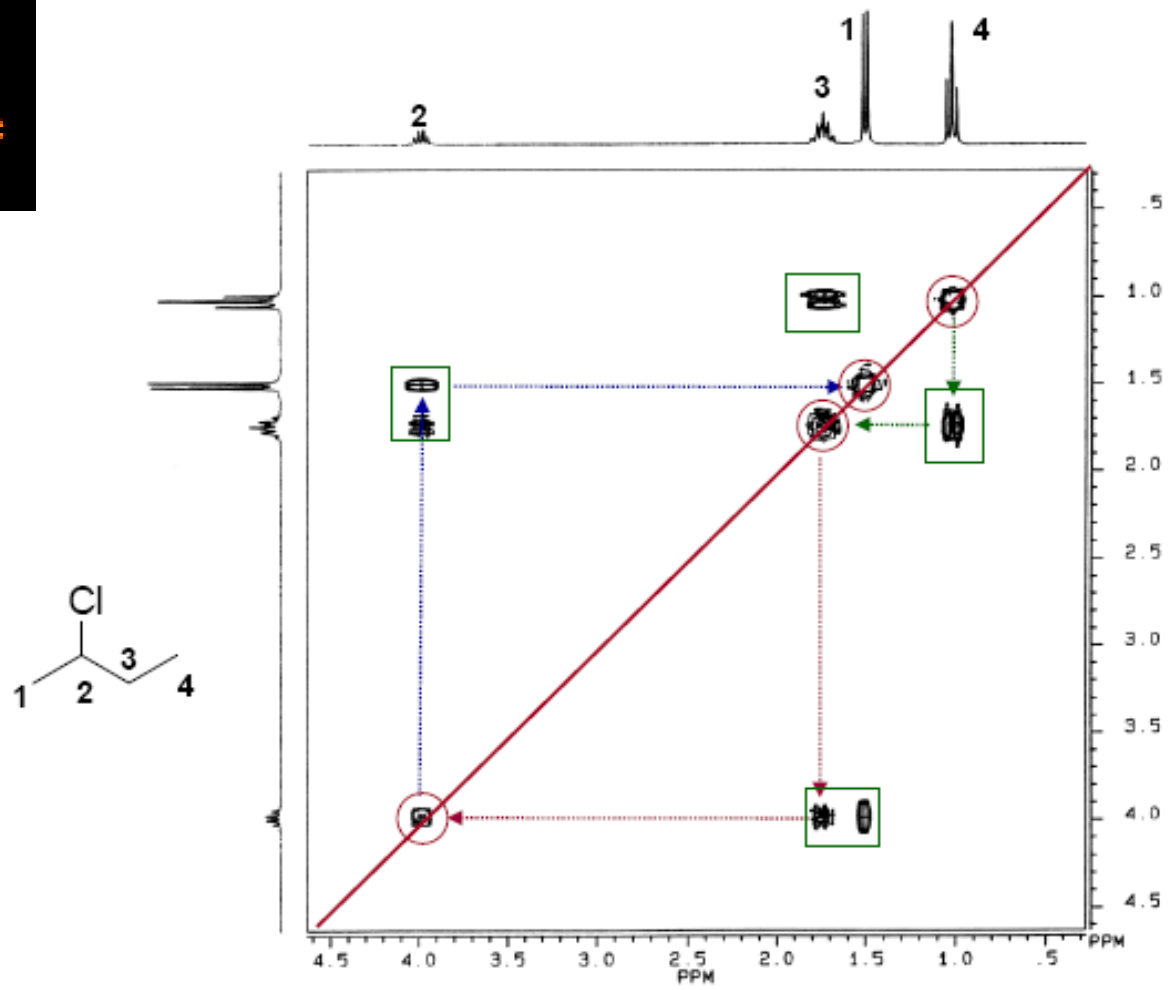
Acoplamiento A-B en un espectro COSY



COSY: correlated spectroscopy

Homonuclear

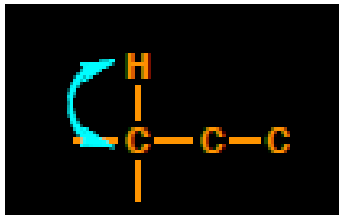


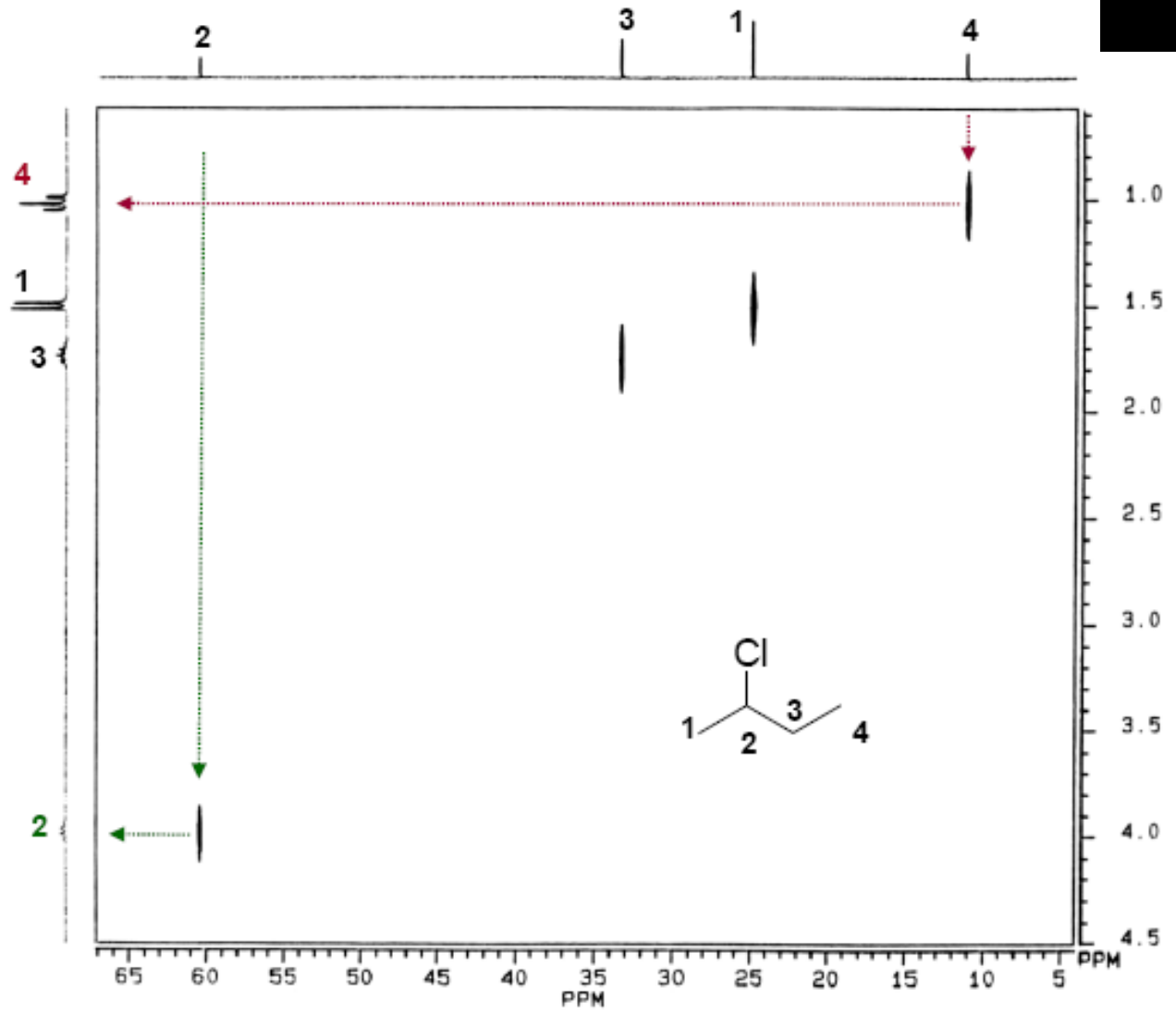


The 2D hydrogen COSY spectrum of 2-chlorobutane.

RMN bidimensional

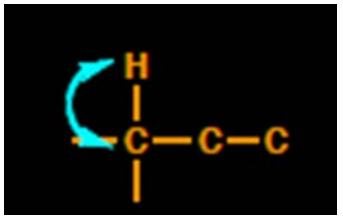
Heteronuclear-HETCOR





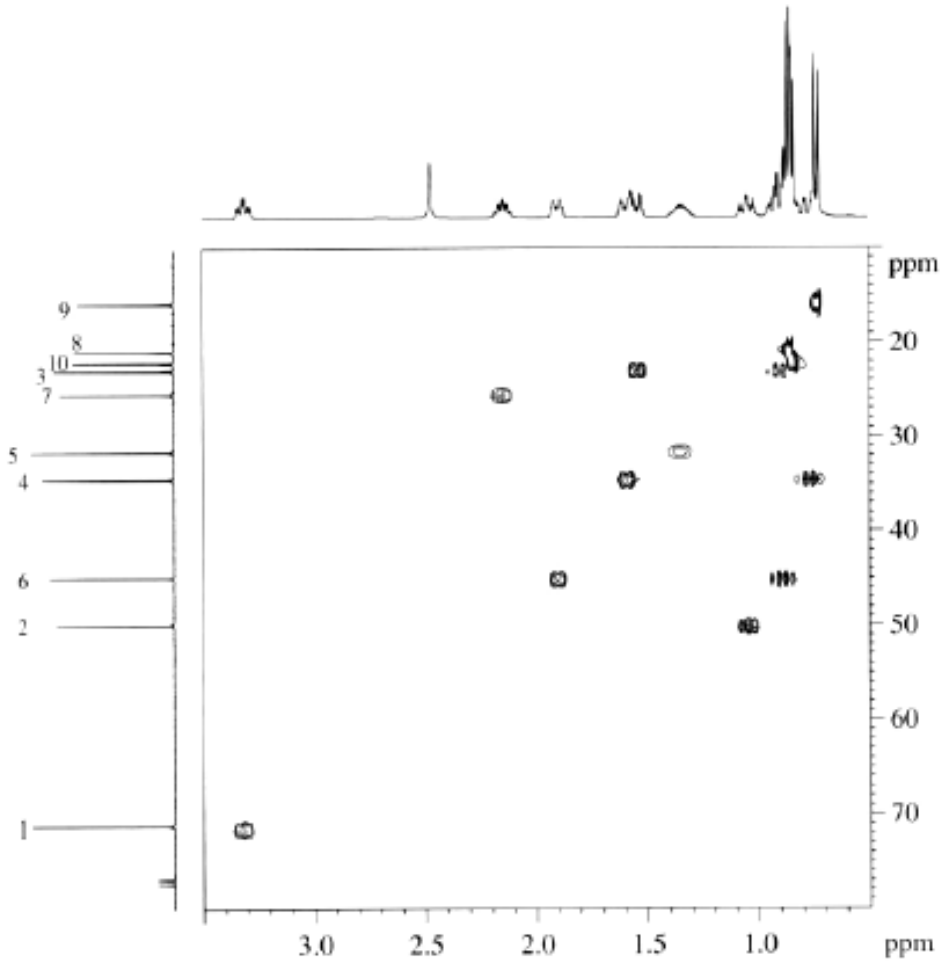
The 2D C,H-HSC spectrum of 2-chlorobutane.

RMN bidimensional

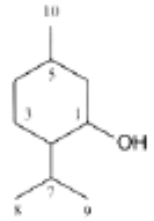


HMQC

*H*eteronuclear *M*ultiple *Q*uantum *C*orrelation



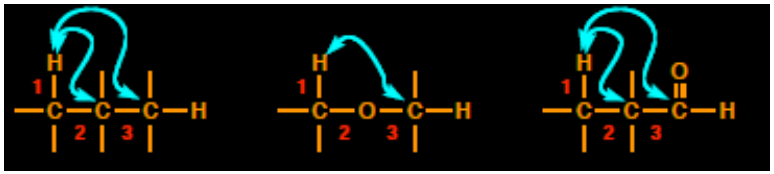
The 500 MHz HMQC single-bond correlation spectrum of menthol **6.1**. The conventional 1D proton and carbon spectra are also shown for reference.

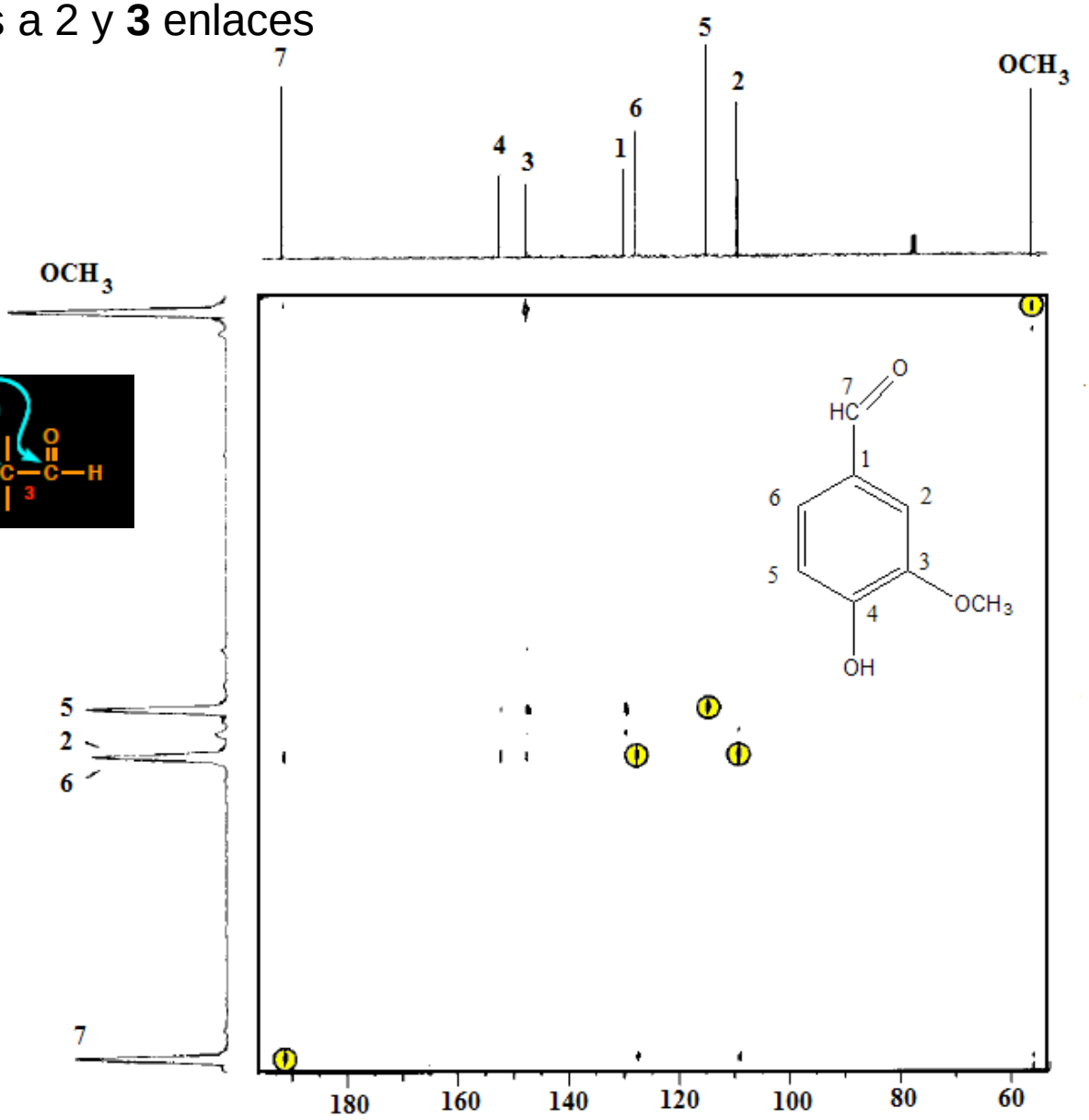


6.1

COLOC (**Co**rrelation Spectroscopy via **Lo**ng Range **C**ouplings)

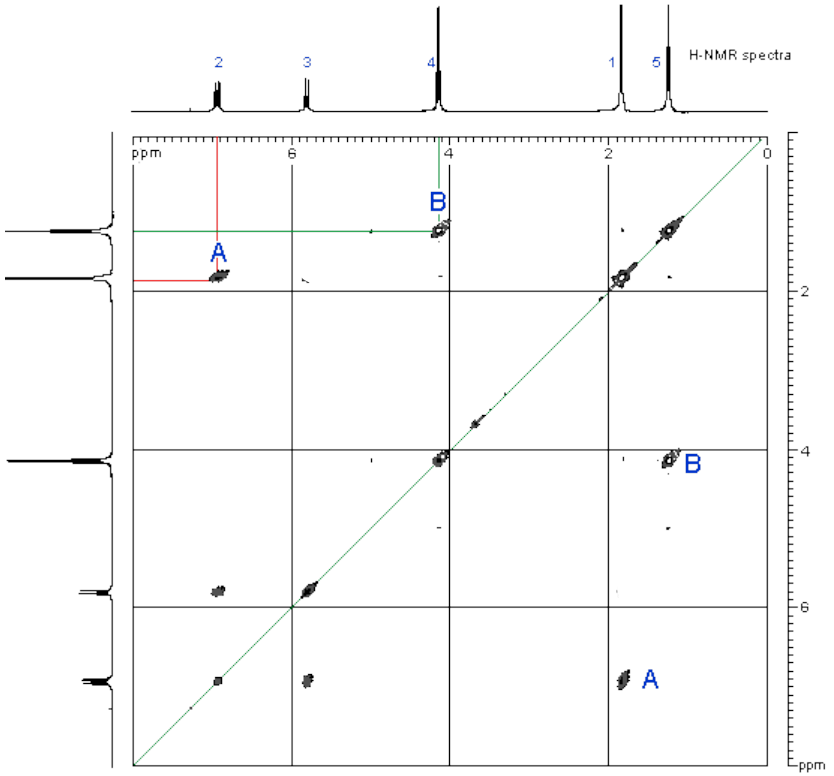
Correlaciones heteronucleares a 2 y **3** enlaces

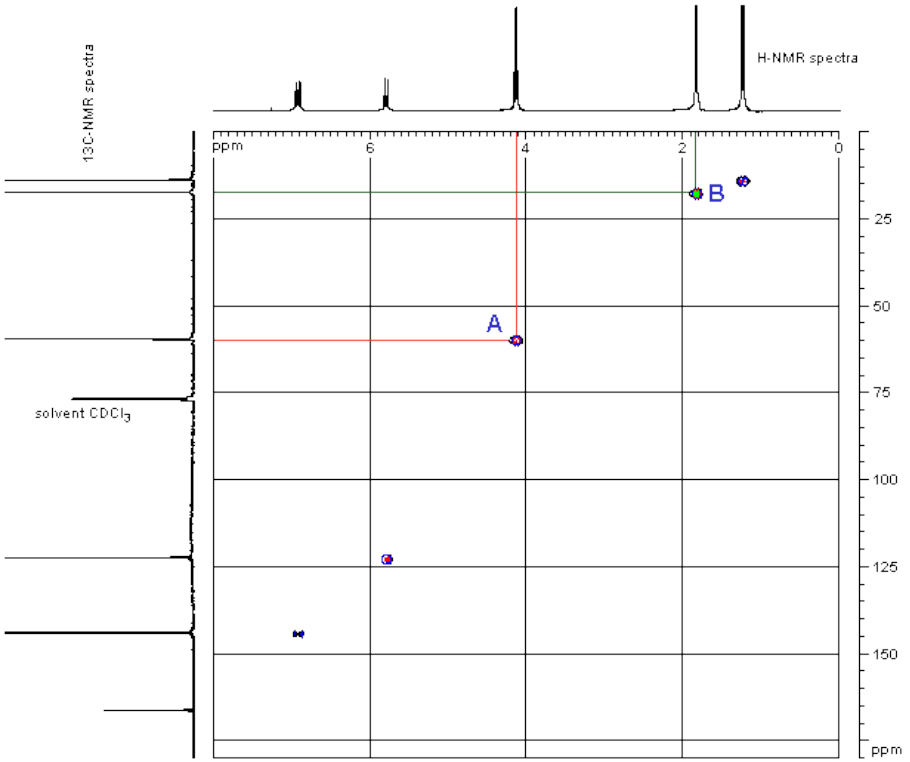


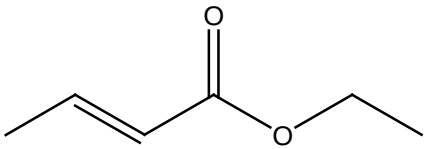


Espectro COLOC 400 MHz de vainillina en $CDCl_3$

Haciendo uso de los espectros bidimensionales COSY (Correlated spectroscopy) y HETCOR (Heteronuclear Correlated spectroscopy) asignar todas las señales de ^{1}H y ^{13}C RMN del 2-butenoato de etilo.







Aplicación de RMN de otros núcleos

