

Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos mediante técnicas de RMN 1D y 2D

Programa:

1) Introducción y Principios Básicos:

Spin nuclear. Frecuencia de Larmor. Desplazamiento Químico. Acoplamiento Escalar. Constantes de Acoplamiento. Multiplicidad de señales. Relación entre frecuencia de Larmor y constante de acoplamiento: espectros de primer y segundo orden. Espectros de RMN por transformación de Fourier. Desacoplamiento de spines. Efecto Nuclear Overhauser. Relajación Nuclear y tiempos de Relajación.

2) Reconocimiento de fragmentos estructurales por RMN.

- Grupos funcionales: reconocimiento por desplazamiento químico de ^1H y ^{13}C e intercambio con D_2O .
- Información Estructural (conectividades atómicas): Multiplicidades ^1H - ^1H . Multiplicidades ^1H - ^{13}C .
- Constantes de Acoplamiento: Valores típicos de ctes. De acoplamiento ^1H - ^1H y ^1H - ^{13}C . Información estereoquímica a partir de ctes. de acoplamiento.
- Diastereotopismo. Equivalencia Química y Equivalencia Magnética. Anisotropía. Reactivos de Desplazamiento. Determinación de la configuración absoluta mediante ésteres de Mosher.

3) Técnicas y Estrategias para elucidación estructural mediante RMN 1D.

Influencia del campo magnético en la sensibilidad y la resolución del espectro. Influencia del solvente. Espectros INEPT y DEPT para asignación de multiplicidad de señales de ^{13}C . Tiempo de Relajación Longitudinal (T_1). Medición e influencia en espectros de RMN. Tiempo de Relajación Transversal (T_2). Influencia en el espectro. Eliminación de señales de agua en RMN ^1H .

4) Experimentos de RMN -2D más comunes

Modelo de vectores. Origen y principios básicos de la segunda dimensión. Transferencia de Coherencia. Efecto Nuclear Overhauser. Espectros de correlación via acoplamiento escalar: $\delta^1\text{H}$ - $\delta^1\text{H}$ (COSY). Espectros de correlación $\delta^1\text{H}$ - $\delta^{13}\text{C}$ a corta (HSQC) y larga distancia (HMBC). Espectros de correlación a través del espacio (NOESY-ROESY).

5) Estrategias para la asignación de espectros de una sustancia conocida.

6) Estrategias para elucidación estructural de una molécula desconocida.

7) Ejercicios de Asignación y Elucidación Estructural:

Numerosos ejemplos del empleo de las técnicas estudiadas de RMN-1D y 2D así como de las estrategias empleadas comunmente para elucidación estructural serán intercalados durante el desarrollo de los temas del curso.

Bibliografía:

- "Organic Structure Determination using 2-D NMR Spectroscopy, a problem-based approach", J. Simpson, Academic Press-Elsevier
- "High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry", T. Claridge, Tetrahedron Organic Chemistry Series.