

COMPUESTOS HETEROCICLICOS Y ANALISIS ESTRUCTURAL

PROFESORES PARTICIPANTES:

DR. HERNAN PESSOA M.
DRA. CAROLINA JULLIAN M.

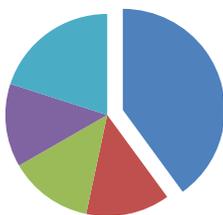
COORDINADOR

CATEDRA 2 horas lectivas

SEMINARIO 1 hora lectiva (2 grupos) martes y jueves

Temario:

■ ESPECTROSCOPIA
■ NOMENCLATURA
■ ESTRUCTURA Y PROPIEDAD
■ ESTABILIDAD
■ REACTIVIDAD

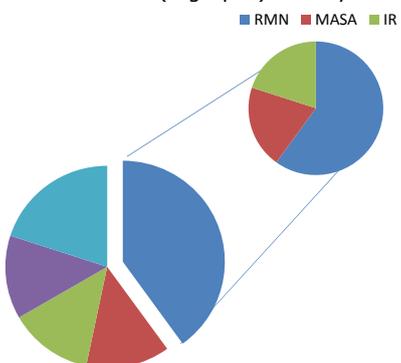


CATEDRA 2 horas lectivas

SEMINARIO 1 hora lectiva (2 grupos) lunes y martes

Temario:

■ ESPECTROSCOPIA
■ NOMENCLATURA
■ ESTRUCTURA Y PROPIEDAD
■ ESTABILIDAD
■ REACTIVIDAD

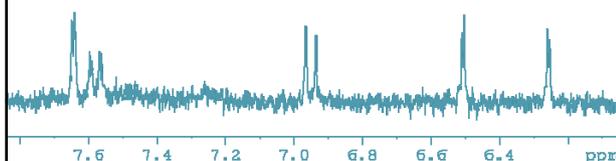


OBJETIVOS:

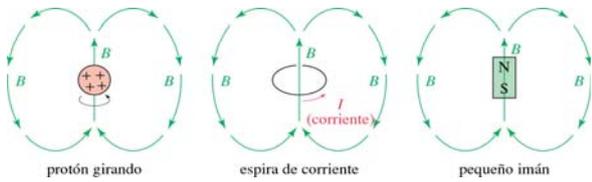
ADQUIRIR CONOCIMIENTOS GENERALES DE
LOS COMPUESTOS HETEROCICLOS Y DE LOS
PRINCIPALES ANALISIS PARA EL
RECONOCIMIENTO DE SUS ESTRUCTURAS.

- Adquirir principios y conceptos para la correcta formación de una base espectroscópica.
- Interpretación adecuada de los espectros entregados para la obtención de información estructural.
- A través de la interpretación en conjunto de las técnicas estudiadas, se finalizará con la elucidación estructural de compuestos heterocíclicos.

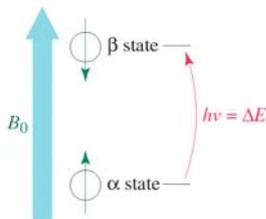
ESPECTROSCOPIA RMN



- ❖ Un núcleo con número atómico impar o número másico impar tiene spin nuclear.
- ❖ La carga del núcleo al girar genera un campo magnético



Cuando se aplica un campo magnético externo la carga del núcleo se comporta como un imán y se orienta a favor o en contra del campo aplicado

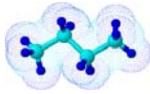


La diferencia de energía es proporcional a la fuerza del campo magnético aplicado

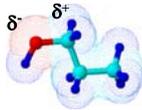
$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

Núcleo	Spin I	Abundancia natural	razón giromagnética γ
¹ H	1/2	99.98	26.7519
² H	1	0.016	4.1066
³ H	1/2	-	28.535
¹⁰ B	3	19.58	2.8746
¹¹ B	3/2	80.42	8.5843
¹² C	0	98.9	-
¹³ C	1/2	1.108	6.7283
¹⁴ N	1	99.63	1.9338
¹⁵ N	1/2	0.37	-2.712
¹⁶ O	0	99.96	-
¹⁷ O	5/2	0.037	-3.6279
¹⁹ F	1/2	100	25.181
²⁹ S	1/2	4.70	-5.3188
³¹ P	1/2	100	10.841

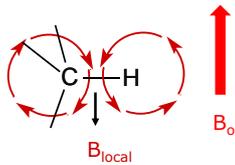
Los núcleos que constituyen una molécula, se encuentran sumergidos en nubes de electrones de valencia que son de densidad variable, pues tienen electronegatividades diferentes.



Un átomo altamente electronegativo alejará los electrones de sus vecinos y el hidrógeno se verá desprotegido o desapantallado.

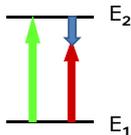


Al poner la muestra en un campo magnético B_0 , los electrones de la molécula también se ven afectados, induciendo un campo magnético dentro de la molécula.

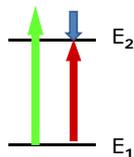


Mientras mayor es la cantidad de electrones presentes, mayor será el campo inducido. La dirección del campo magnético inducido (B_{local}), se opone al campo aplicado B_0 .

$$B_{eff} = B_0 - B_{local}$$



A mayor cantidad de electrones circulantes, mayor será el apantallamiento, mayor será B_{local} .



Para que se produzca la condición de resonancia, será necesario aplicar un campo magnético mayor.

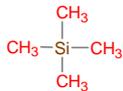
Cada átomo de hidrógeno, resonará a diferentes frecuencias que dependerá de la densidad electrónica alrededor de él.

$$\nu_r = (\gamma/2\pi)H_{ap}$$

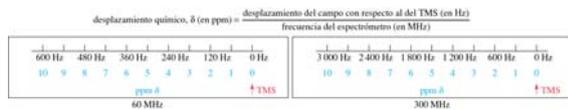
En vez de medir la diferencia del campo aplicado en Tesla, ésta se convierte en su correspondiente frecuencia, y para que sea comparable con otros equipos se estandariza.

Esta posición se anota en relación a un pico de resonancia que sirve como referencia.

El tetrametilsilano se utiliza como referencia, porque es soluble en la gran mayoría de los solventes, es inerte, volátil y tiene 12 hidrógenos equivalentes.

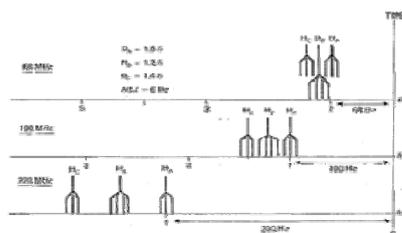


El desplazamiento químico de los protones se mide en partes por millón (ppm), independientemente del campo y la frecuencia del instrumento utilizado. Cuanto más altas son las frecuencias del espectrómetro, más detallado es el espectro



El desplazamiento del TMS se define como 0. La escala aumenta de derecha a izquierda (hacia el campo más bajo). Cada unidad δ se diferencia 1 ppm del TMS y la resolución dependerá del espectrofotómetro.

La diferencia de trabajar en equipos de diferente campo, permite aclarar ciertos multipletes, pues los separa, permitiendo determinar más fácilmente sus constantes de acoplamiento



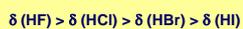
•Un átomo de hidrógeno aislado, tiene una distribución perfecta de su carga.

•Si le unimos un metilo $-CH_3$, para obtener metano, la nube electrónica de 1H , se deformará, debido a la electronegatividad del carbono el cual atraerá al electrón $1s$ hacia él.



•A medida que disminuimos la densidad electrónica alrededor del núcleo, éste se desapantalla y se desplazará a campo bajo (a mayores ppm)

•Si consideramos haluros de hidrógenos, veremos que mientras mas electronegativo es el haluro, mayor será el desapantallamiento y la señal se encontrará mas desplazada a campo bajo.



•Por otra parte, no sólo necesitamos atomos o grupos electronegativos sino que si aumentamos el largo de la cadena el apantallamiento también disminuirá.



TABLE 13-2 Chemical Shifts of the Chloromethanes

Compound	Chemical Shift	Difference
$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$	80.2	
$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-Cl \\ \\ H \end{array}$	83.0	2.8 ppm
$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-Cl \\ \\ Cl \end{array}$	85.3	2.3 ppm
$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-Cl \\ \\ Cl \\ \\ Cl \end{array}$	87.2	1.9 ppm

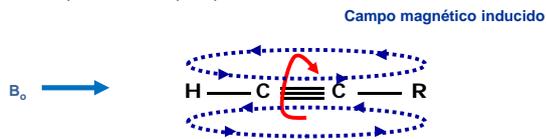
Note: Each chlorine atom added changes the chemical shift of the remaining methyl protons by about 2 to 3 ppm. These changes are nearly additive.

El concepto de electronegatividad es una guía que depende hasta cierto punto de los desplazamientos químicos.

- Nos indica si la densidad electrónica alrededor de los protones es alta y que consecuentemente tales protones estarán altamente protegidos y que su señal se encuentra a campo alto
- Sin embargo, hay casos en que por medio de la Electronegatividad, no es posible explicar la protección o desprotección de algunos protones. Por ello, por medio de la anisotropía diamagnética, es posible explicar algunos casos como el del acetileno.

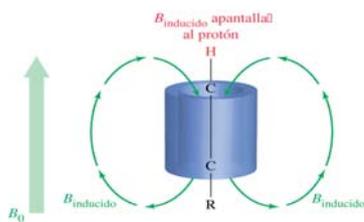
Anisotropía diamagnética

- El acetileno es una molécula lineal y el triple enlace es simétrico respecto de su eje.
- Si este eje estuviera alineado con el campo magnético aplicado, los electrones π del enlace circulan en ángulos rectos con respecto al campo aplicado

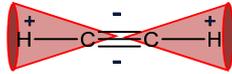


Las líneas de fuerza magnética inducidas por los electrones circulantes actúan protegiendo los protones que quedan a lo largo del eje magnético.

Dado que el campo magnético generado se opone al campo aplicado, los protones acetilénicos están apantallados y se encontrarán en campos más altos que los protones vinílicos.



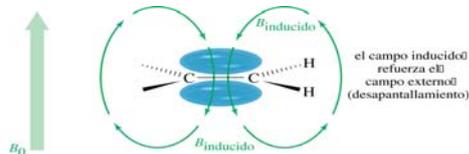
• Como una pequeña proporción de las moléculas se encuentran alineadas con el campo magnético, lo que uno observa es el promedio.



+ zona de alta densidad electrónica
 - zona de baja densidad electrónica

• Con lo cual en la zona del enlace con el hidrógenos queda muy protegida por el efecto anisotrópico y las señales de esos protones aparecen a campo alto.

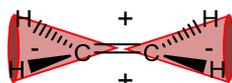
Los electrones π del doble enlace generan un campo magnético que se opone al campo magnético aplicado en la mitad de la molécula pero que refuerza el campo aplicado en la parte externa, donde se encuentran los protones vinílicos. Este refuerzo desapantalla los protones vinílicos haciendo que se desplacen hacia campo bajo.



• En este caso se tienen 2 conos que se inician en el centro del doble enlace y se abren hacia fuera.

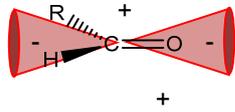
• Dentro del cono tendremos una menor densidad electrónica y fuera del cono la densidad electrónica es mayor.

• Los protones vinílicos se encuentran en el cono, con una baja densidad electrónica desplazando estas señales a campo bajo, apareciendo entre 5 - 6 ppm.



+ zona de alta densidad electrónica
 - zona de baja densidad electrónica

Veamos como el efecto anisotrópico explica el desapantallamiento del protón del aldehído.



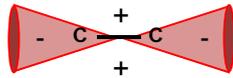
+ zona de alta densidad electrónica
- zona de baja densidad electrónica

•El proton esta unido a un carbono que tiene un doble enlace con el Oxígeno, el cual le quita mucha densidad electrónica al proton desapantallándolo.

•Por otra parte, él esta inmerso en el area de desapantallamiento del cono del grupo carbonilo que lo hace desplazarse a campo mas bajo aún

•Para el caso de un enlace simple, se tienen 2 conos que se inician en el centro del enlace y se abren hacia fuera.

•Dentro del cono tendremos una menor densidad electrónica y fuera del cono la densidad electrónica es mayor.



+ zona de alta densidad electrónica
- zona de baja densidad electrónica

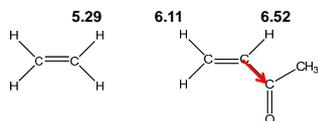
•Veamos un ejemplo de como nos sirve el efecto anisotrópico sobre una molécula, como ser la metoxi-galactosa.



•En el isómero a, el protón anomérico está en el área de menor densidad electrónica, es decir desapantallado, mientras que en el isómero b se encuentra en la zona de mayor densidad electrónica.

• Observemos como los sustituyentes de los alquenos influyen en los protones vinílicos

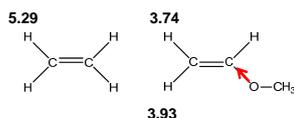
• Consideremos el eteno y la metilvinilcetona:



• Esto es debido a que la cetona atrae hacia sí los electrones del doble enlace disminuyendo la densidad electrónica alrededor de los hidrógenos olefínicos.

• En la metilvinilcetona, el desplazamiento químico de los protones olefínicos se desplazan considerablemente a campo bajo.

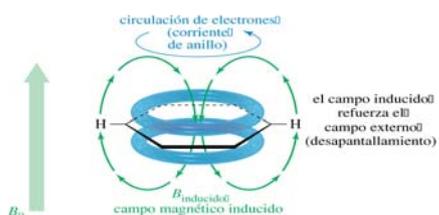
• Ahora si consideramos metilvinileter, la situación es al contrario.



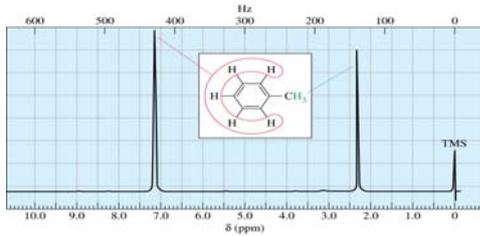
• El grupo metoxi donará electrones al doble enlace, el cual aumentará la densidad electrónica alrededor del ^1H y por lo tanto aumentará el apantallamiento

• Otro ejemplo de la anisotropía diamagnética es el llamado "efecto de corriente anular" que explica la gran desprotección de los protones del anillo de benceno. Lo que también explica por que un protón arriba o abajo del anillo está protegido

• Si consideramos la corriente del anillo, éste generará un campo magnético perpendicular al plano del anillo que estará en contra del campo magnético aplicado.



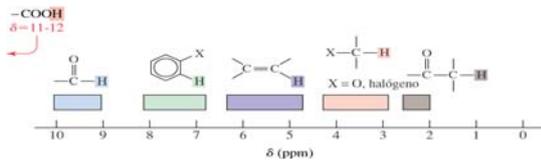
Los protones aromáticos absorben a desplazamientos químicos próximos a $\delta = 7.2$ ppm y los protones metilo absorben a $\delta = 2.3$ ppm.



Los protones adheridos directamente al anillo aromático serán los más desapantallados

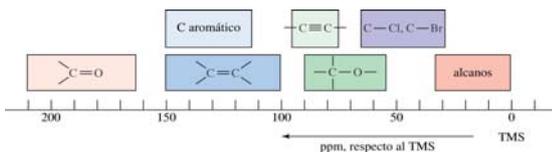
Desplazamientos químicos más frecuentes en el espectro de RMN de protón.

Los protones directamente enlazados a los carbonilos están muy desapantallados y sus señales se encontrarán en el campo bajo del espectro. Las señales de los protones vinílicos se pueden encontrar centradas alrededor de 5 - 6 ppm, mientras que los protones aromáticos están en el campo más bajo a aproximadamente 7.0 ppm.



Desplazamientos químicos aproximados para ¹³C-RMN

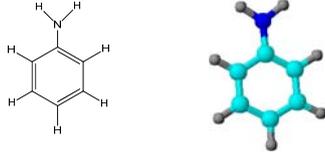
La mayoría de estos valores para un átomo de carbono son 15 a 20 veces el desplazamiento químico de un protón que estuviese enlazado a ese átomo de carbono.



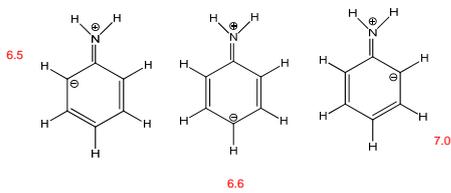
La señal para los carbonos carbonilo se encuentra a campo bajo del espectro aproximadamente a 160 - 200 ppm. Las señales de los carbonos vinílicos se pueden encontrar entre los 100 - 150 ppm. Los carbonos alcanos con ningún átomo electronegativo se encuentran en la parte superior (hacia la derecha) del espectro, no muy alejados de la señal TMS.

•El desplazamiento químico de los protones aromáticos se ve desplazado por efecto de los grupos sustituyentes que este tenga.

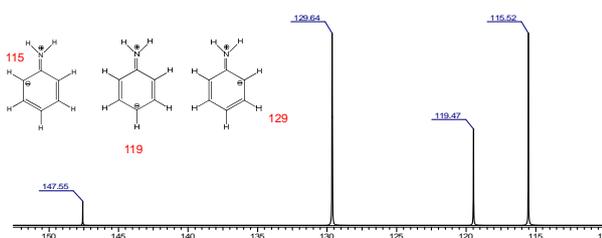
•La anilina, aumenta la densidad electrónica en el anillo, por lo que todos los protones del anillo estarán mas apantallados que los respectivos protones del benceno (7,24 ppm)



Si observamos las estructuras resonantes, veremos que las posiciones *orto* y *para* tienen mayor densidad electrónica y por tanto esos hidrógenos estarán mas apantallados que los *meta*.

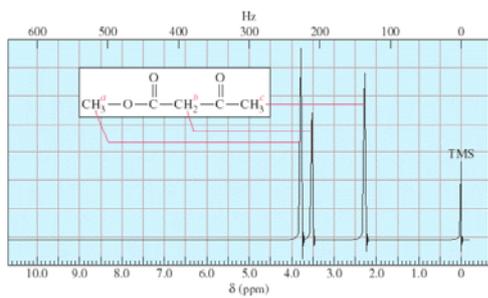


Para el caso del espectro ^{13}C -RMN el comportamiento es muy semejante.

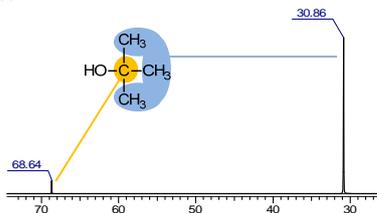


METILO		METILENO		METINO		OTROS	
Grupo	δ ,ppm	Grupo	δ ,ppm	Grupo	δ ,ppm	Grupo	δ ,ppm
$\text{CH}_3\text{-C}$	0.9	$\text{-CH}_2\text{-C}$	1.4	-CH-C	1.5	H-N	1-3
$\text{CH}_3\text{-C=C}$	1.6	$\text{-CH}_2\text{-C=C}$	2.3	-CH-C=C	2.4	H-OR	1-5
$\text{CH}_3\text{C=O}$	2.1	$\text{-CH}_2\text{C=O}$	2.4	-CH-C=O	2.5	H-C=C	2.5
$\text{CH}_3\text{-NR}_2$	2.2	$\text{-CH}_2\text{-NR}_2$	2.5	-CH-NR_2	2.9	H-C=C	5.5
$\text{CH}_3\text{-Ar}$	2.3	$\text{-CH}_2\text{-Ar}$	2.7	-CH-Ar	3.0	H-Ar	7.3
$\text{CH}_3\text{-Br}$	2.7	$\text{-CH}_2\text{-Br}$	3.3	-CH-Br	3.0	H-C=O	10
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	3.1	$\text{-CH}_2\text{-Cl}$	3.4	-CH-Cl	4.1	H-O-C=O	9-12
$\text{CH}_3\text{-O}$	3.3	$\text{-CH}_2\text{-O}$	3.4	-CH-O	3.7		
$\text{CH}_3\text{-N}^+$	3.3						

- Protones equivalentes tienen el mismo desplazamiento químico



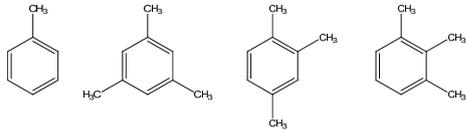
- Carbonos equivalentes tienen el mismo desplazamiento químico



Las definiciones dadas de equivalencia química para protones también se aplica en ^{13}C .

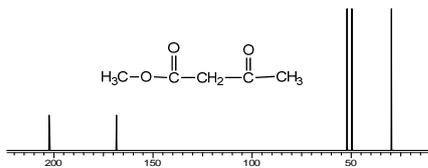
Los átomos de ^{13}C de los metilos del alcohol terbutilico son equivalentes y aparecerá solo una señal.

•Equivalencia de los carbonos



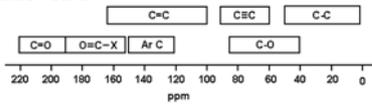
5 tipos de C 3 tipos de C 9 tipos de C 6 tipos de C

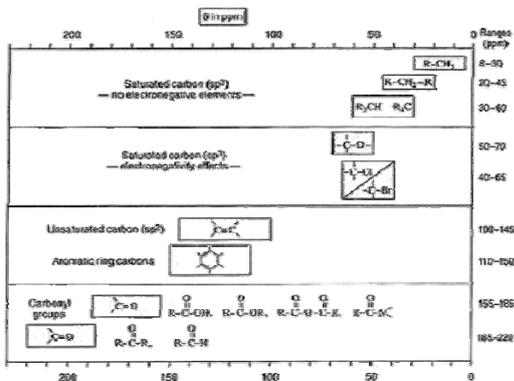
Al igual que en los espectros de protones, cada átomo de carbono en entornos diferentes dará diferentes señales



Los factores mas significativos que afectan el desplazamiento químico son:

- Electronegatividad
- Hibridación del C

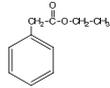




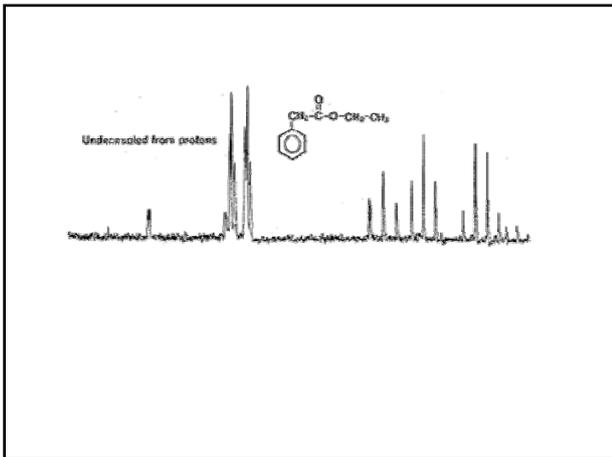
ACOPLAMIENTO C-C
ACOPLAMIENTO C-H

EJEMPLO

ETIL-FENIL-ACETATO

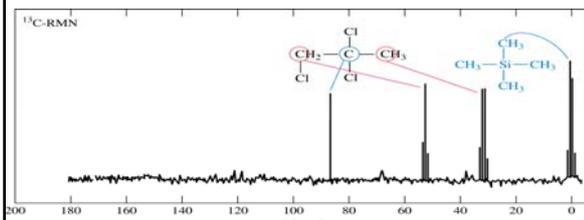


Tipos de Carbono:	aromaticos	Ar
	bencilo	CH ₂
	metileno	CH ₂
	metilo	CH ₃
	carboxilo	O=C-O



Espectro ¹³C-RMN acoplado del 1,2,2-tricloropropano.

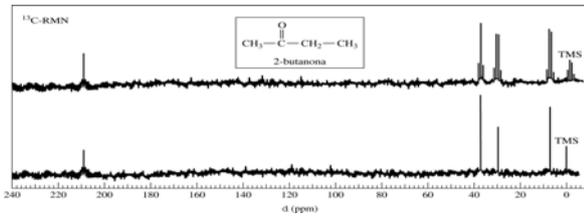
El grupo CCl₂ aparece como un singulete, el grupo CH₂Cl como un triplete y el grupo CH₃ como un cuadruplete.



El espectro ¹³C-RMN acoplado mostrará el desdoblamiento espín-espín entre el átomo de carbono y el hidrógeno que tiene adherido. La regla N+1 se aplica de manera que un carbono con 3 hidrógenos dará lugar a un cuadruplete, mientras que un carbono con un sólo hidrógeno formará un doblete. Los carbonos que no tienen ningún hidrógeno unido a ellos darán lugar a señales de singulete.

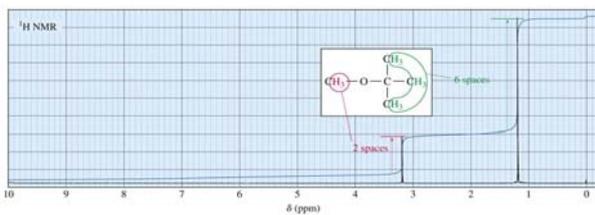
Espectro ¹³C-RMN acoplado y totalmente desacoplado, de la 2-butanona.

La 2-butanona tiene 4 átomos de carbono diferentes, por lo que en la banda del espectro desacoplado mostrará cuatro señales distintas. Permitiendo el acoplamiento entre los carbonos y sus hidrógenos, las señales se desdoblan de acuerdo con los protones adheridos a los carbonos (aplicación de la regla N+1).

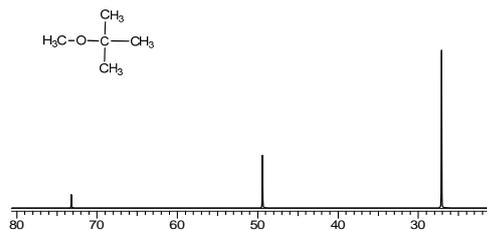


AREA BAJO LA CURVA

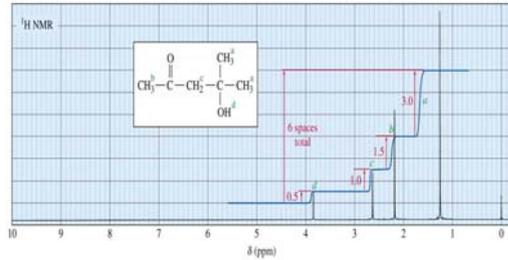
•En el espectro de protones el área bajo la curva es proporcional al numero de hidrógenos.



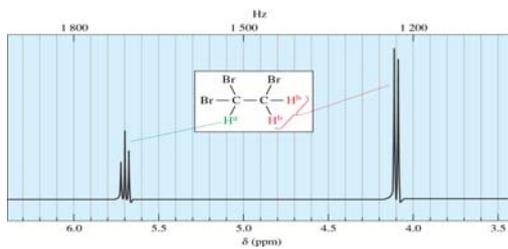
•En el espectro de carbono, el área bajo la curva **NO** es proporcional al numero de hidrógenos.



Con la ayuda del valor de las integrales, es posible asignar los protones equivalentes, lo que ayuda en la asignación de la molécula.



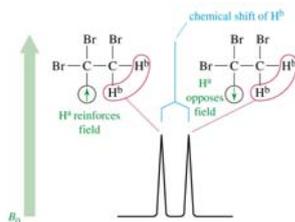
El espectro de ¹H-RMN del 1,1,2-tribromoetano muestra un triplete de área 1 a δ = 5.7 ppm y un doblete de área 2 a δ = 4.1 ppm



Las señales para H^a y H^b están acopladas debido al acoplamiento espín-espín entre los hidrógenos

Protones en carbonos adyacentes, tienen campos magnéticos inducidos que estarán a favor del campo B₀ o en contra.

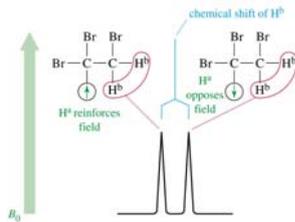
Esta diferencia de campos magnéticos inducidos hacen que el protón absorba levemente a mayor frecuencia y levemente a menor frecuencia.



H^b tiene a un protón en el carbono adyacente

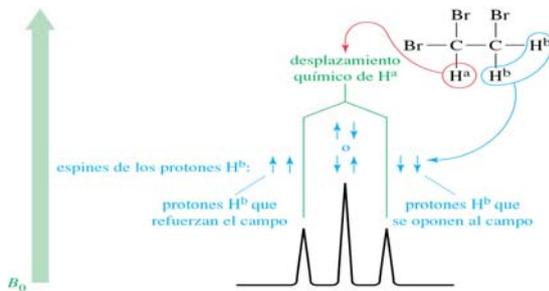
Cuando el protón H^a cercano está alineado y en el mismo sentido del campo magnético externo, desapantalla a H^b .
 Cuando H^a está alineado en contra del campo, apantalla a H^b .

Esta diferencia de campos magnéticos inducidos hacen que el protón absorba levemente a mayor frecuencia y levemente a menor frecuencia. La señal para los protones H^b se acoplará en picos de la misma altura (doblete).

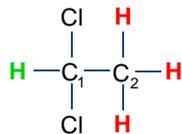


H^b tiene a un protón en el carbono adyacente

H^a acopla con los dos H^b adyacentes, que a su vez pueden tener los espines en el mismo sentido que el campo magnético, sentido opuesto o sencillamente se cancelan.

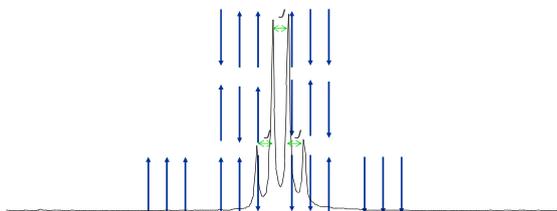


En el 1,1-dicloro etano tendremos lo siguiente:

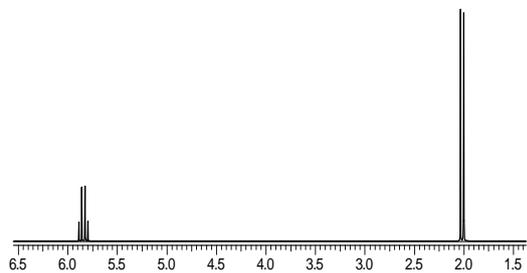


El protón del C-1 siente el efecto del campo magnético aplicado y el campo local de los tres hidrógenos del metilo del C-2.

Los espines de los tres hidrógenos se mezclarán para dar ocho combinaciones. Las que corresponden a cuatro energías diferentes con intensidades 1:3:3:1, que corresponde a un cuarteto



Lo que nos dará un espectro con un cuarteto que integra para 1 muy desapantallado por efecto de los cloros y un doblete que integra para 3.



El acoplamiento es uno de los fenómenos más observados cuando los hidrógenos se unen a los átomos de carbono adyacentes. El acoplamiento espín-espín entre los átomos de hidrógeno geminales se puede producir si los hidrógenos tienen distintos entornos (no equivalentes).

Enlazados al mismo carbono: dos enlaces entre protones



normalmente se observa desdoblamiento espín-espín (si no son equivalentes)

Enlazados a carbonos adyacentes: tres enlaces entre protones

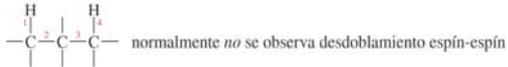


normalmente se observa desdoblamiento espín-espín (éste es el caso más frecuente)

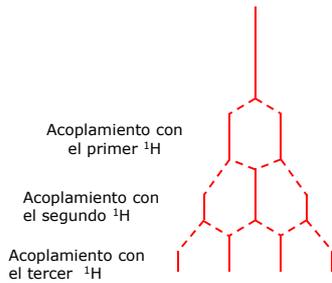
La mayoría de los ejemplos de acoplamiento espín-espín implican el acoplamiento entre protones que están separados por tres enlaces, por lo que están unidas a los átomos de carbono adyacentes.

Cuando los hidrógenos constan de cuatro enlaces o más, el acoplamiento espín-espín no se suele observar. Cuando realmente tiene lugar, se denomina "acoplamiento long range" o "acoplamiento de gran rango".

Enlazados a carbonos no adyacentes: cuatro o más enlaces entre protones

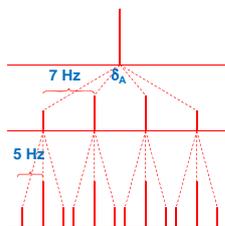


Árbol de desdoblamiento para un CH₃



Como los tres hidrógenos son equivalentes, la constante de acoplamiento de cada uno de los ¹H de CH₃ es la misma, por lo que algunas líneas se superponen.

Supongamos que tenemos una molécula que tiene los siguientes grupos: un CH_(A) acoplado a un CH_{3(M)} con $J_{AM} = 7\text{ Hz}$ y a un CH_{2(X)} con una $J_{AX} = 5\text{ Hz}$

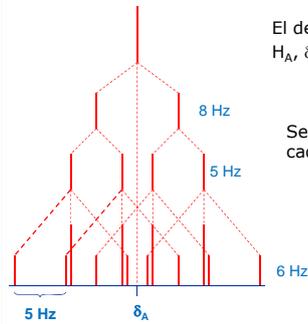


Inicialmente, la mayor constante de acoplamiento nos dará un cuarteto

Luego la constante de acoplamiento menor dividirá cada una de las líneas del cuarteto en un triplete

Obteniéndose lo que se llama un triplete de cuarteto

Veamos otro sistema, en el cual un CH_(A) acopla con dos CH's (M y R) con J_{AM} = 8 Hz y J_{AR} = 5 Hz y con un CH₂ (X) con J_{AX} = 6 Hz

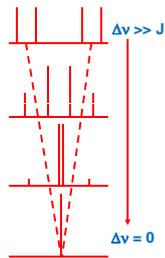


El desplazamiento químico de núcleo H_A, δ_A, será el centro del multiplete.

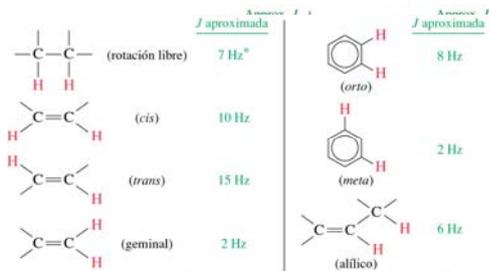
Se va formando el diagrama con cada una de los acoplamientos.

Hasta ahora hemos visto sistemas AX, espectros de primer orden, es decir cuando Δν >> J.

si Δν va disminuyendo, se van acercando las señales, por la que pasa a sistemas AB, y J se mantiene constante, hasta llegar a Δν ~ J. Llamándose espectros de segundo orden

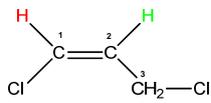


Veamos algunos valores constantes de acoplamientos J mas representativas:



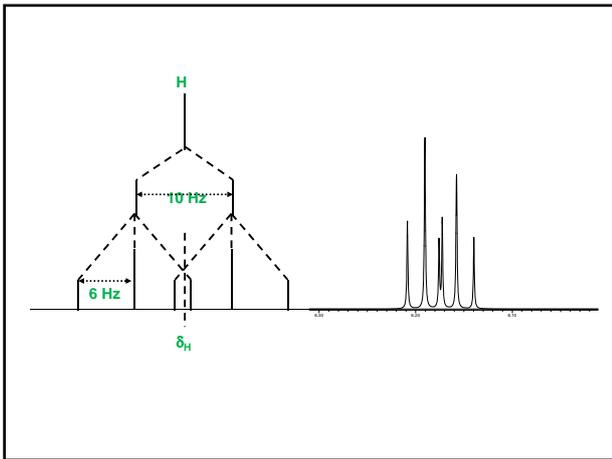
* El valor de 7 Hz en un grupo alquilo es el promedio de la rápida rotación alrededor del enlace carbono-carbono. Si la rotación está restringida por un anillo o por grupos voluminosos, se pueden observar otras constantes de acoplamiento.

Un ejemplo, el 1,3 dicloro propeno

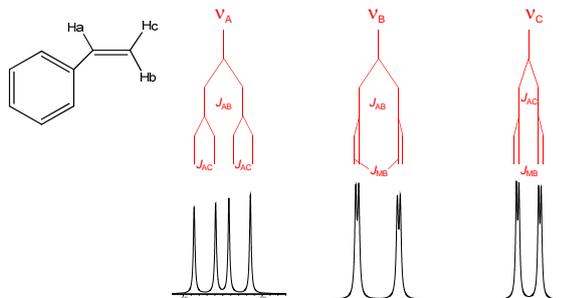


El protón H es un doblete, pues acopla con el protón del carbono 2. Se encuentra en posición cis, por lo tanto la constante de acoplamiento será de 10 Hz

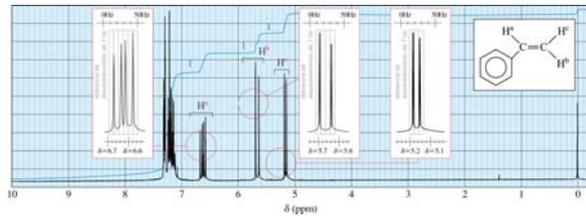
El protón H es un doble triplete, pues acopla con el protón del carbono 1 y con los dos protones del carbono 3. Con constantes de acoplamiento $J_{12} = 10 \text{ Hz}$ y $J_{23} = 6 \text{ Hz}$



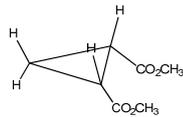
Otro ejemplo, estireno



El espectro muestra el desdoblamiento exacto razonado a través del árbol de desdoblamiento



Otro ejemplo, 1,2 ciclopropanocarboxilato de metilo

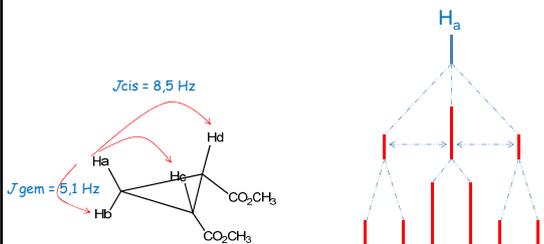


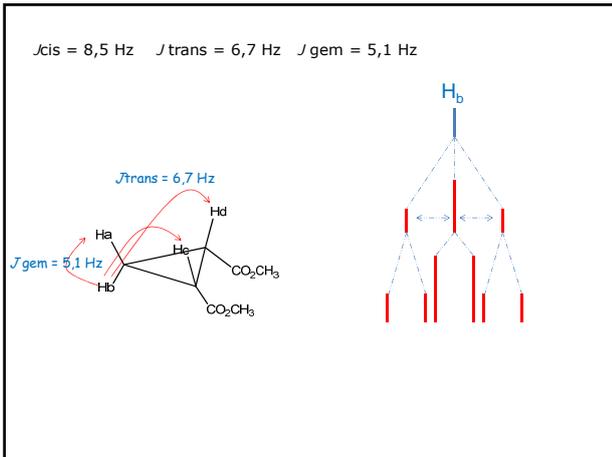
Teniendo en cuenta las constantes de acoplamiento del ciclo propano

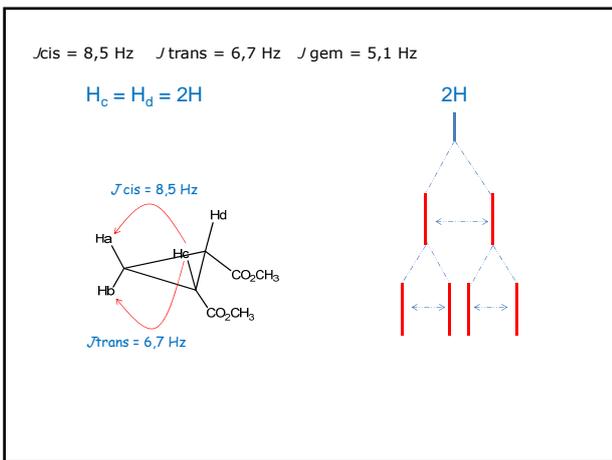
$$J_{cis} = 8,5 \text{ Hz} \quad J_{trans} = 6,7 \text{ Hz} \quad J_{gem} = 5,1 \text{ Hz}$$

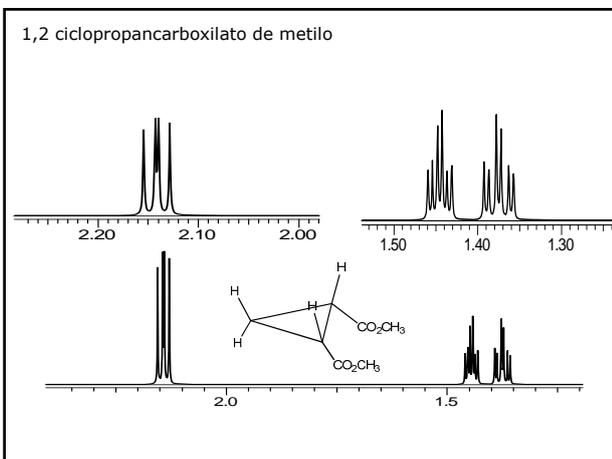
Dibuje los patrones de acoplamiento de cada uno de los protones

$$J_{cis} = 8,5 \text{ Hz} \quad J_{trans} = 6,7 \text{ Hz} \quad J_{gem} = 5,1 \text{ Hz}$$



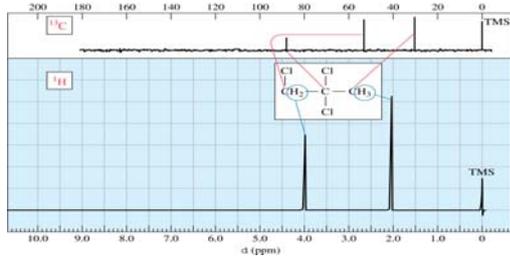




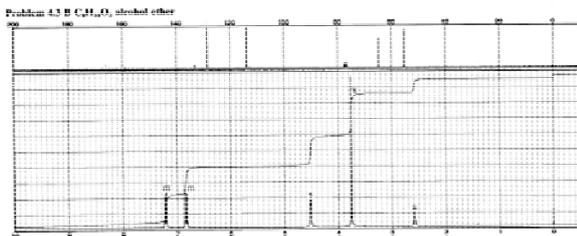


Espectro de protón y ¹³C-RMN del 1,2,2-tricloropropano.

La molécula tiene 3 átomos de carbono distintos, por lo que el espectro del espín del protón desacoplado ¹³C-RMN tendrá 3 picos. La molécula tiene sólo dos tipos de protones distintos que no están acoplados; así pues, el ¹H-RMN tendrá dos señales de singlete no desdoblado.



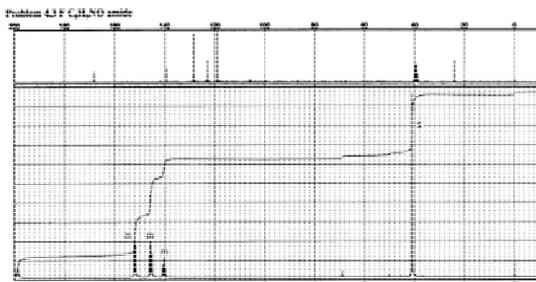
Espectro de protón y ¹³C-RMN de una muestra problema



Espectro de protón y ¹³C-RMN de una muestra problema

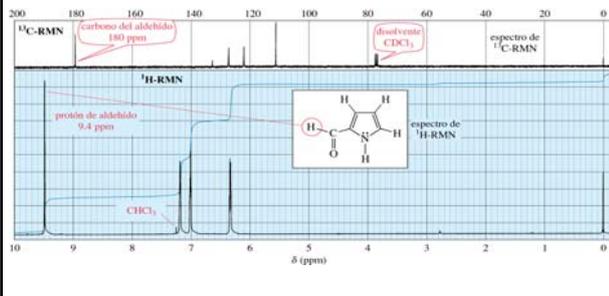


Los picos de ¹³C-RMN no son proporcionales al número de carbonos que dan lugar a los picos. Los átomos de carbono que no tienen ningún protón adherido a ellos suelen producir picos pequeños. En el espín del protón desacoplado ¹³C-RMN cada señal de carbono aparece como un singlete no desdoblado.

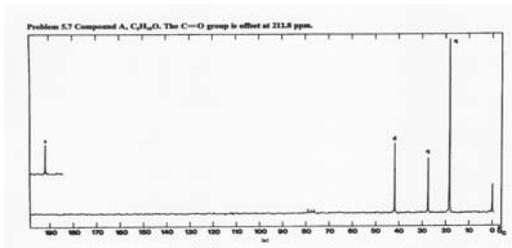


Espectro de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de un aldehído heterocíclico.

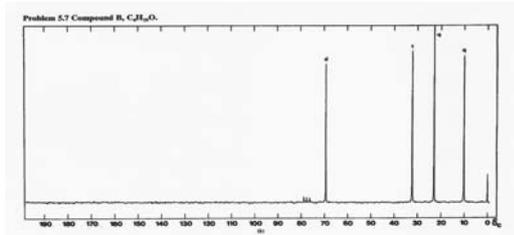
El aldehído heterocíclico tiene 5 carbonos, todos en distintos entornos, de manera que el espectro mostrará 5 picos.



Determinar la estructura del compuesto A, de fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$

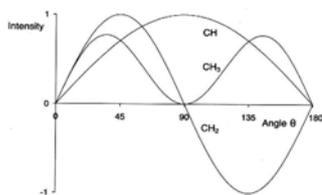


Determinar la estructura del compuesto A, de fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$



Con el desarrollo de las nuevas técnicas, se han desarrollado diagramas de pulso que permiten determinar el tipo de carbono, el cual entrega la misma información que los espectros off-resonance, es decir, el número de hidrógenos unidos al carbono.

DEPT = Distortionless Enhancement of Polarisation Transfer



Con el desarrollo de las nuevas técnicas, se han desarrollado diagramas de pulso que permiten determinar el tipo de carbono, el cual entrega la misma información que los espectros off-resonance, es decir, el número de hidrógenos unidos al carbono.

DEPT = Distortionless Enhancement of Polarisation Transfer

- DEPT45 = CH₃(+) CH₂(+) CH(+)
- DEPT90 = CH(+)
- DEPT135 = CH₃(+) CH₂(-) CH(+)



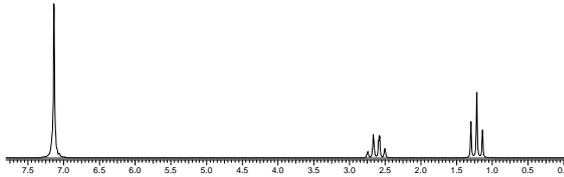
In the DEPT spectra, the C' with an odd number of attached H have a positive phase (up) and those with an even number of H have a negative phase (down)



Espectros de protones de compuestos aromáticos

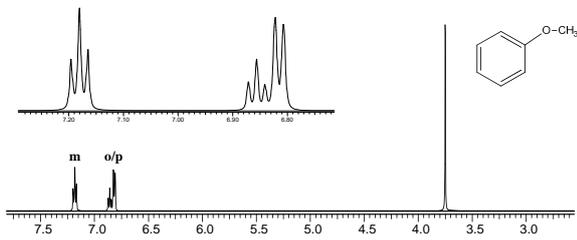
❖ La mayoría de las señales de estos compuestos aparecen en 7 ppm

❖ En compuestos aromáticos mono sustituidos por cadenas alquílicas, todos los protones, *orto*, *meta* y *para*, tienen casi el mismo desplazamiento químico, observándose un singlete ancho.

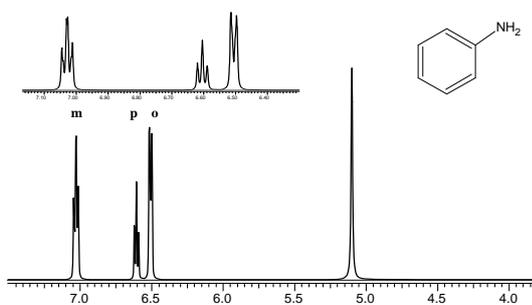


Grupos dadores de electrones, como hidroxilo, metilo, metoxilo, amino, aumentan la densidad electrónica de algunos protones desplazándolos a campo alto.

Los protones *orto* y *para* aumentan su densidad electrónica desplazándose a campo alto respecto a los protones *meta*.

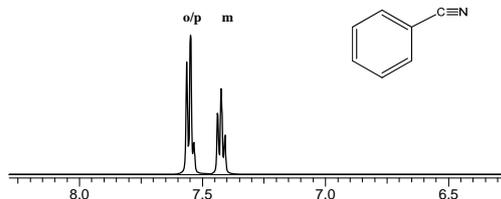


El grupo amino es dador de electrones y activa el anillo. Aumenta la densidad electrónica de los protones *orto* y *para* respecto a los *meta*. Desplazando estos protones a campo alto

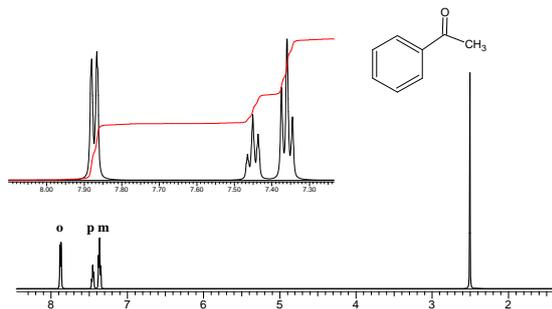


Grupos desactivadores como grupos nitro, ciano CF_3 , carboxilo, carbonilo, sulfonilo, disminuyen la densidad electrónica alrededor de los hidrógenos, desplazando las señales de los hidrógenos a campo bajo.

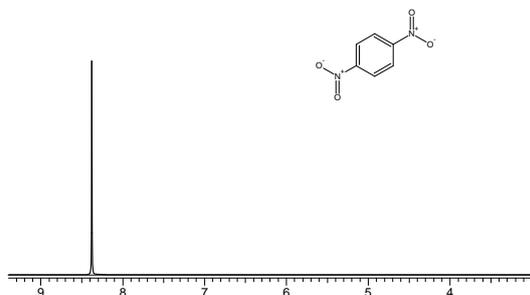
En general los protones *orto* y *para* pierden más densidad electrónica que los *meta*, por lo tanto están menos apantallados desplazándose a campo bajo.



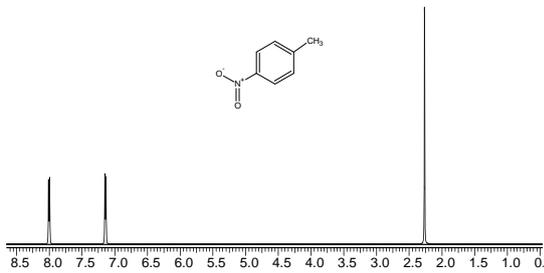
En el caso de los grupos nitro, carbonilo, o dobles enlaces unidos directamente al aromático, la anisotropía magnética provoca que los protones *orto* estén mucho más desapantallados que los protones *meta* y *para*.



En anillos disustituídos en posición *para*, con idénticos sustituyentes, todos los protones son químicamente y magnéticamente equivalentes, observándose un singlete.



Si ambos sustituyentes tiene electronegatividades diferentes, se observarán dos diferentes tipos de hidrógenos y cada uno corresponderá a un doblete.



RESUMIENDO

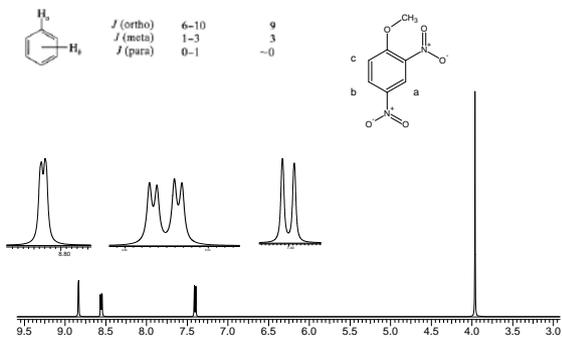
A. **R = Alkyl**
 Singlet - All ring protons have identical chemical shifts

B. **X = Electronegative (Electron Withdrawing) Group**
 Ring protons shifted downfield
 Ortho protons shifted more than para & meta

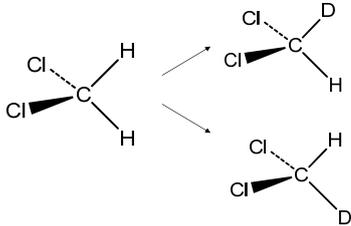
C. **p-Disubstitution**
 (a) - X = Y (Same substituent)
 (b) - Electronegativity X ≠ Y
 (c) - Electronegativity X similar to Y

D. **X ≠ Y - Nitro, Carbonyl or other Quaternary Bond**
 Anisotropic pi-conjugating pi bond system
 Ortho protons influenced by anisotropy

En un benceno trisustituido, los tres protones aromáticos interactúan entre ellos, acoplando con sus constantes características.

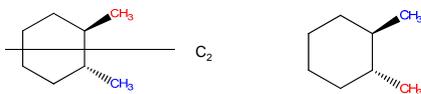


Si reemplazamos cualesquiera de los dos H por un D, da el mismo producto

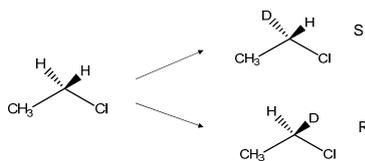


Si tenemos la siguiente molécula:

Y la rotamos en 180, es decir C_2



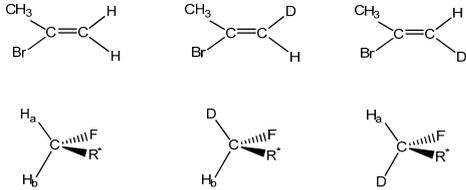
Enantiotópico: cuando el reemplazo de cualesquiera de los protones metilénicos da el isómero de un par enantiomérico.



Sus vecindades son imágenes especulares entre si; estos protones son equivalentes, por lo que vemos una sola señal RMN para el par.

Estas señales se pueden hacer no equivalentes introduciendo la molécula en un medio quiral.

Diasterotópico: cuando los dos hidrógenos de un grupo metilénico no se puede imaginar cambiando posiciones ya sea por rotación de un eje de simetría o por reflexión de un plano de simetría.



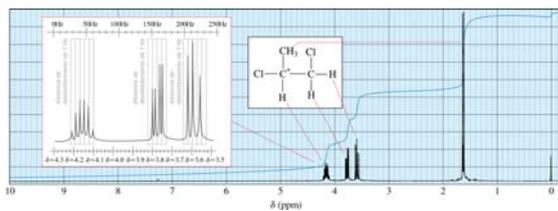
Los ambientes de estos hidrógenos ni son idénticos ni son imágenes especulares entre si, por lo que son **no equivalentes** y anticipamos una señal RMN para cada uno de ellos.

Por ejemplo, el 1,2-dicloropropano es un compuesto sencillo que contienen protones diastereotópicos, ya que las sustituciones imaginarias dan lugar a diastereómeros.

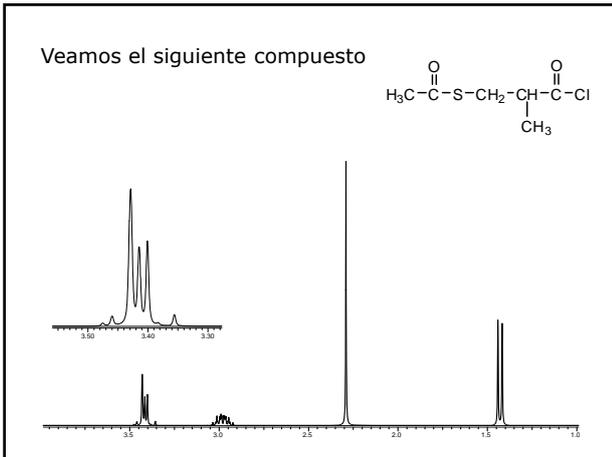


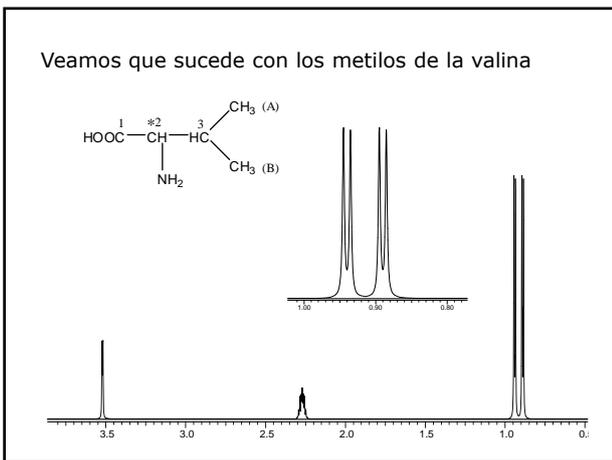
Los protones diastereotópicos suelen ser adyacentes a los estereocentros (carbonos quirales).

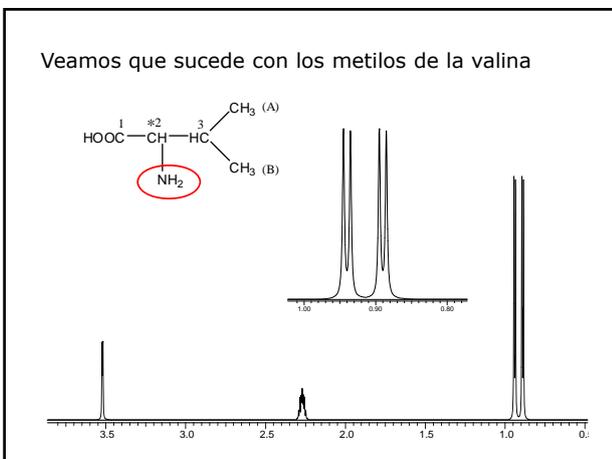
El espectro de protón del 1,2-dicloropropano presenta distintas señales para los protones metilénicos de C¹. Estos átomos de hidrógeno son diastereotópicos y son químicamente no equivalentes.



Los protones diastereotópicos proporcionarán distintas señales en el espectro.



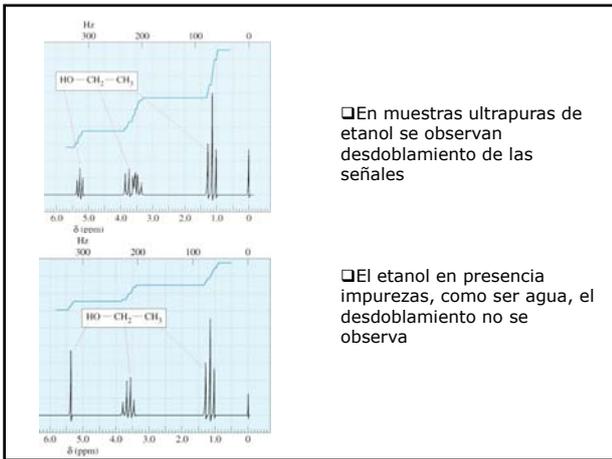




De acuerdo a lo que hemos visto,

Las señales observadas son un promedio de las orientaciones del momento magnético de la molécula.

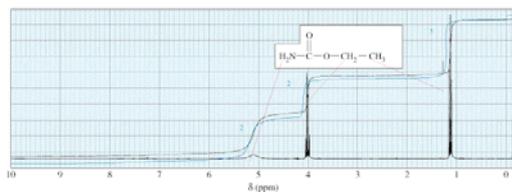
La transferencia de protones de los OH y NH con el solvente es tan rápida, que estos protones no acoplan con los protones adyacentes.



N-H

La velocidad de intercambio con el solvente es moderada

Provocando señales anchas



Identificación de protones O-H y N-H

El desplazamiento químico es variable pues depende de la concentración del compuesto y del solvente utilizado.

Para confirmar que la señal corresponde a un O-H o N-H, se le agregan unas gotas de D_2O , se agita y se le registra otro espectro.

El deuterio se intercambia con el O-H o N-H

Se registra otro espectro y la señal debiera de desaparecer o disminuir su intensidad.
