

DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR RMN UTILIZACIÓN COMBINADA DE EXPERIMENTOS MONO Y BIDIMENSIONALES

Entrega de los resultados (vía e-mail) antes del 16 de Junio del 2012

Al irradiar (luz ultravioleta 270-300nm) el 7-dehidrocolesterol se obtiene un compuesto con fórmula empírica $C_{27}H_{44}O$. Efectuar la asignación detallada de los espectros de este último compuesto

Se disponen de los siguientes experimentos:

- 1H -RMN, ^{13}C -RMN totalmente desacoplado y DEPT
- Experimentos de homocorrelación $1H-1H$: gCOSY, TOCSY, NOESY, ROESY
- Experimentos de heterocorrelación $1H-^{13}C$: gHSQC, gHMBC.

Todos los experimentos se han realizado en un equipo de 500 MHz. El experimento NOESY se ha adquirido con un tiempo de mezcla de 300 ms, en el experimento ROESY el tiempo de mezcla es de 200 ms. El experimento HMBC se ha realizado con un valor de 8 Hz para constante acoplamiento C-H a larga distancia ($J_{nXH}=8$ Hz). En el TOCSY tiempo de mezcla utilizado ha sido de 80 ms.

Guía de trabajo

- Efectuar una asignación previa de los espectros 1D, con la clasificación de las señales e identificación de las posibles anomalías. Identificar los grupos funcionales
- Mediante el experimento de HSQC determinar las relaciones entre las señales de los carbonos y las de los distintos protones, identificando los CH_2 con protones diastereotópicos.
- Utilizando los experimentos de COSY y/o TOCSY identificar el máximo de fragmentos de la molécula. En el TOCSY ajustar la fase de las dos dimensiones de modo manual. En el Cosy comparar el resultado con y sin simetrización.
- Con la ayuda del gHMBC y teniendo presente la interpretación preliminar del experimento de gHSQC intentar unir los distintos fragmentos que se han identificado mediante los experimentos TOCSY y/o COSY.
- El experimento gHMBC, puede ser más fácil de interpretar si después de transformarlo la dimensión F2 se representa en modo magnitud (menú de ajuste de fase)
- Utilizar los valores de las constantes de acoplamiento y los resultados del experimento NOESY o ROESY para determinar las relaciones estereoquímicas entre grupos del compuesto. Recordar que en los experimentos Noesy y Roesy puede ser necesario hacer una corrección de la línea de base y una supresión del ruido en t1.

Razonar todas las asignaciones realizadas.

Cuestiones adicionales

En función de la información disponible responder a las siguientes cuestiones:

- Los experimentos se han efectuado utilizando el dmsó- d_6 como disolvente. Teniendo en cuenta este dato, localizar en el espectro 1H -RMN las señales que se puedan ser originadas por protones no unidos a C. ¿Indicar alguna prueba sencilla que permita confirmar la naturaleza de estos protones.
- Construir una tabla con los desplazamientos de las señales de ^{13}C y las de protón y sus correspondientes acoplamientos (si procede).
- ¿Porque en el experimento DEPT, al igual que sucede en el INEPT, no se observan los carbonos cuaternarios?.
- ¿Qué ventajas tiene el experimento denominado gCOSY (COSY con gradientes), con respecto al experimento COSY clásico?

- Indicar si hay cambios de sensibilidad entre el experimento de heterocorrelación HETCOR (detección ^{13}C) y el experimento de heterocorrelación de detección inversa (detección protón). Razonar la respuesta.
- Indicar el parámetro que condiciona la resolución digital F1 de un experimento de 2D.
- Para un compuesto con peso molecular elevado ¿Cómo podría determinarse que una señal de correlación que se observa en un experimento de NOESY corresponde realmente a una señal de NOE y no a un intercambio entre dos protones?
- Indicar los casos en los que es más adecuada la utilización de ROESY frente a NOESY.