



Practicas con *el sistema* *NMR* *Spinsolve*

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

ELABORADO POR ALEJANDRO IAN AMADOR TEJADA

El presente manual fue desarrollado bajo el apoyo del programa

UNAM-DGAPA-PAPIME-PE104117

Objetivos

En este experimento, se usará la espectroscopia ^1H -NMR para determinar los compuestos orgánicos que se encuentra presentes en productos comunes para el hogar, como lo es el vinagre, y algunos licores, más en específico vodka.

Descripción

Debido a que el equipo de resonancia ocupa un solvente de referencia para cada análisis, se le asignará a ambos productos un solvente de referencia, el más común de ocupar es agua. Se depositó aproximadamente 0,5 ml de cada líquido a un tubo de RMN de 5 mm.

Antes de cada adquisición de datos es preferible ejecutar el protocolo shim, de preferencia powershim (consultar manual de usuario).

Después se adquirió el espectro ^1H -NMR de cada muestra por medio de un protocolo PROTON+ ajustando los siguientes valores:

Solvent: Water

Scans: 8192

Acquisition time: 1.6 s

Repetition time: 4 s

Pulse angle: 90

Análisis de composición de Vodka Karat

Espectrometría

Realizar espectrometría utilizando ^1H con el protocolo *1D Proton* seleccionando la opción de *QuickScan* de las siguientes sustancias con una cantidad de 0.5mL en tubos de NMR:

Sustancia	Solvente
Agua Deuterada	Agua
Vodka Karat	Other
Alcohol etílico	Etanol

Se generarán un conjunto de archivos por cada espectrometría en la carpeta
C:\Projects\Data\Año\Mes\Dia\Hora-Solvente-Sustancia-Protocolo.

Análisis de datos

Utilizando el programa *MestReNova* se analizarán los espectros de las sustancias antes mencionadas.

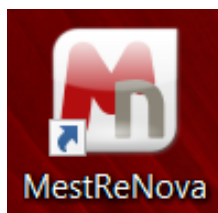


Ilustración 1: Ícono en escritorio de la aplicación MestReNova

1. Seleccionando en el menú de opciones *Archivo>Abrir* se encontrará un directorio de búsqueda, en dónde se encuentra la carpeta de cada sustancia.
2. Dentro de la carpeta *C:\Projects\Data\Año\Mes\Dia\Hora-Solvente-Sustancia-Protocolo* se localizará el archivo *data.1d* y se abrirá.
3. Repetir instrucción no. 1-2 para cada una de las sustancias.

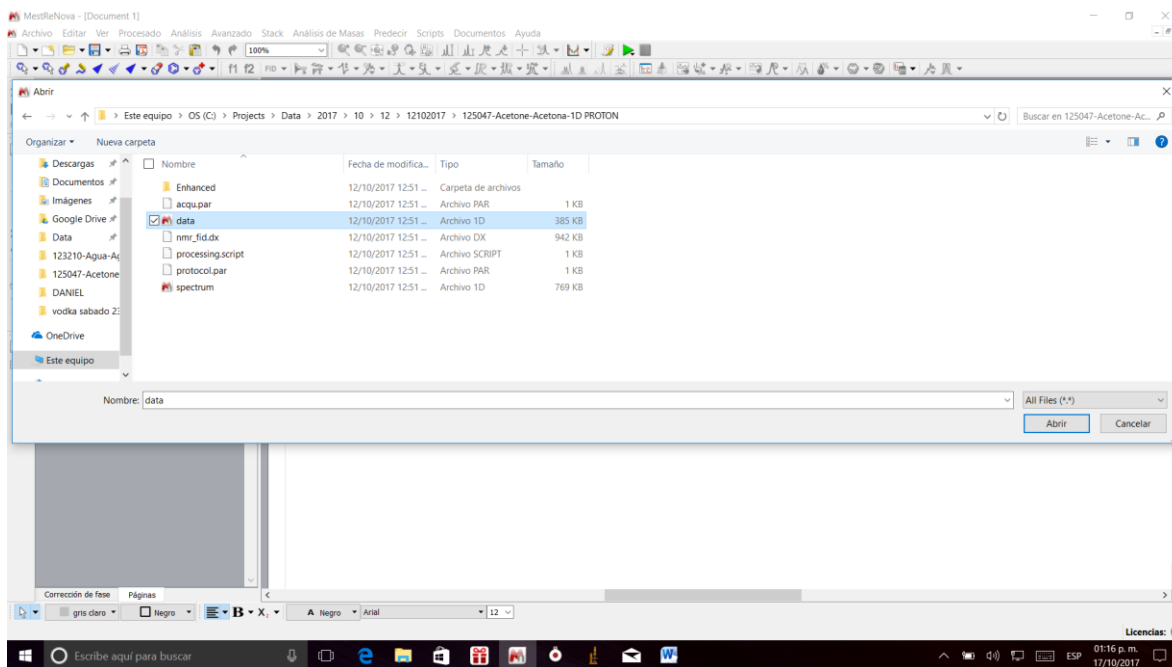


Ilustración 2: Directorio de búsqueda, en azul el archivo *data.1d*

- Una vez que estén abiertos los archivos *data.1d* de las sustancias, se procede a seleccionarlas utilizando la combinación de teclas *ctrl+click*.

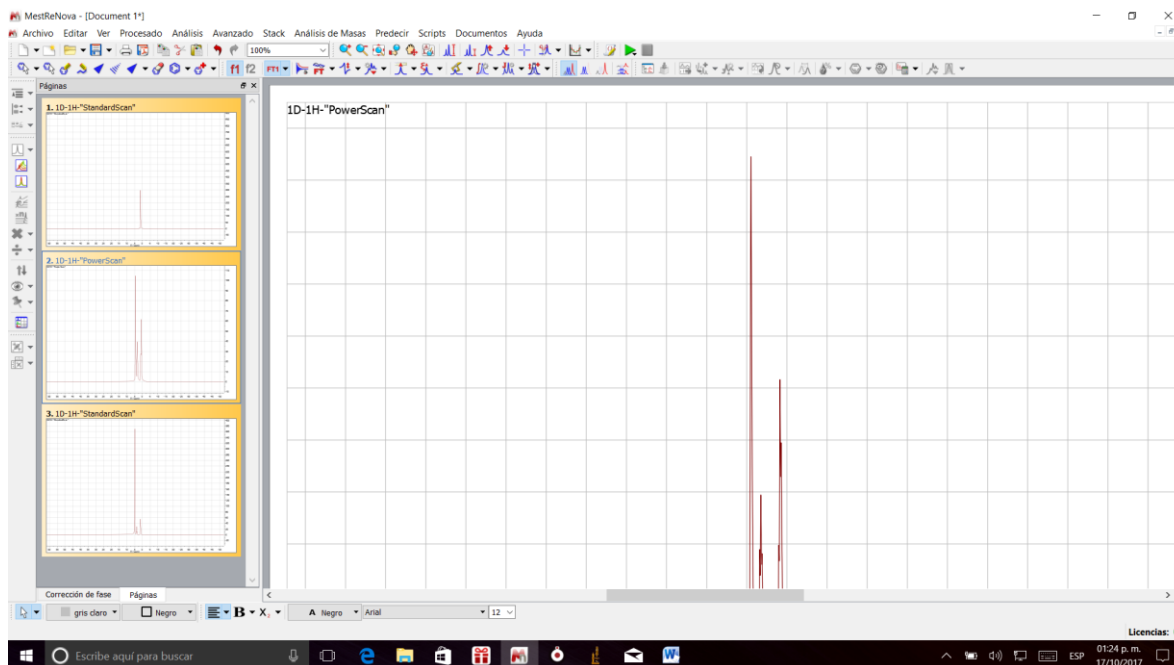


Ilustración 3: Selección de tres hojas, de arriba hacia abajo: Agua Deuterada, Alcohol Etílico y Vodka Karat

5. En el menú seleccionamos *Stack>Superimpose Items*, se obtendrá una hoja con los espectros de las tres sustancias.

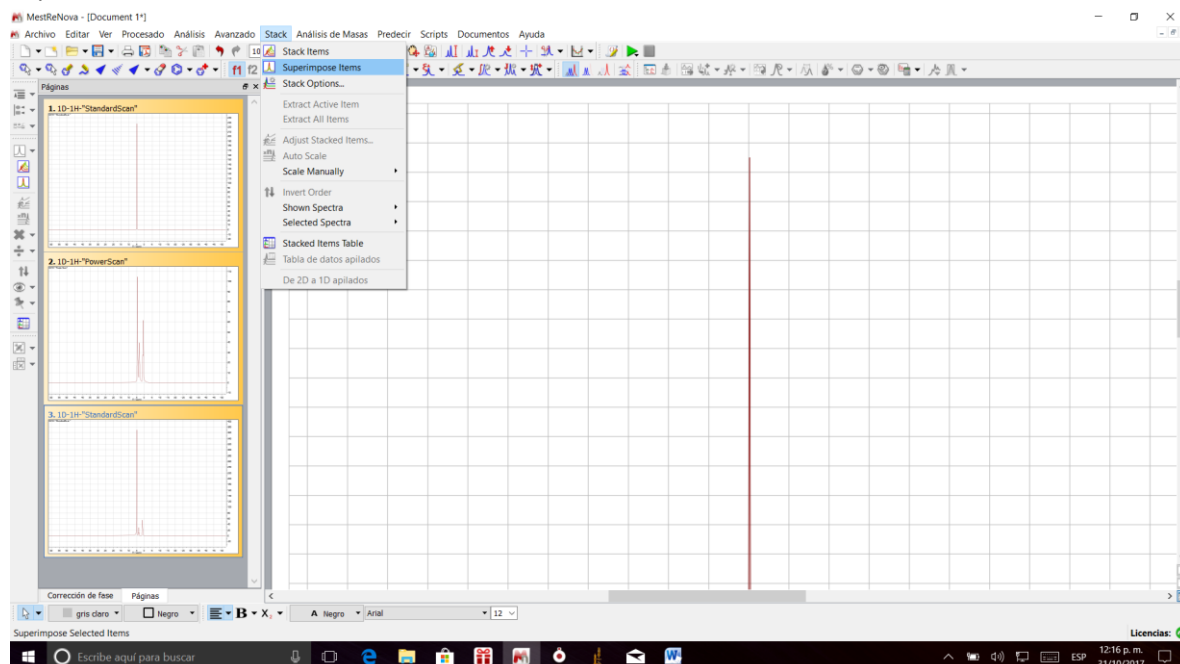


Ilustración 4: Proceso para superposición de espectros

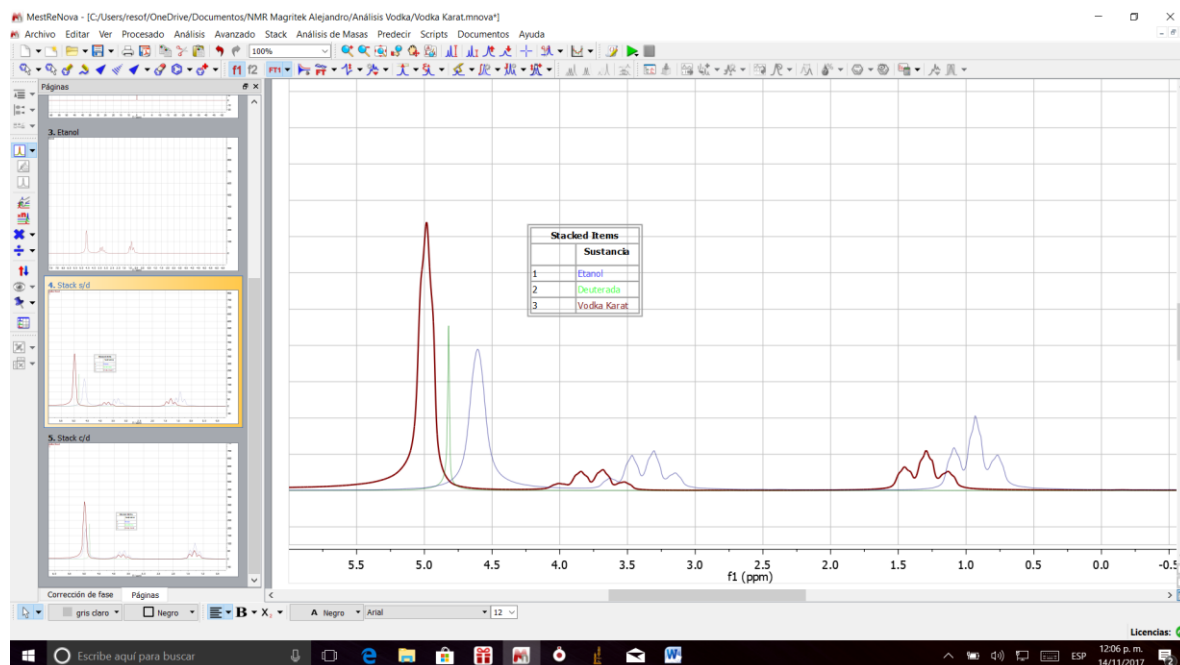


Ilustración 5: Resultado de superposición de espectros

La sustancia *Vodka* se aprecia en color rojo, el *Agua Deuterada* en color verde y el *Alcohol Etílico* en azul. Se observa las siguientes características:

		Frecuencia (ppm)		
		Monoplete	Triplete	Cuadruplete
Sustancia	Agua Deuterada	4.82	-	-
	Alcohol Etílico	4.5	0.87	3.3
	Vodka	4.89	1.21	3.67

El espectro del alcohol etílico y del vodka tienen fuertes similitudes, tanto en la posición de cada conjunto de picos como en la multiplicidad de cada conjunto, lo cual puede sugerir que parte de la composición del vodka es alcohol etílico. Con un análisis sencillo, se puede restar la frecuencia del monoplete encontrado en alcohol etílico con aquel en vodka, si se realiza un procedimiento similar para el triplete y el cuadruplete se tiene lo siguiente:

		Frecuencia (ppm)		
		Monoplete	Triplete	Cuadruplete
Sustancia	Alcohol Etílico	4.5	0.87	3.3
	Vodka	4.89	1.21	3.67
Diferencia de frecuencias		0.39	0.34	0.37

Y se encuentra que la diferencia de frecuencias (ppm) es similar para cada conjunto de picos en ambas sustancias lo cual permite pensar, bajo el análisis sencillo, que existe un corrimiento químico debido a algún componente entre el vodka y el alcohol etílico. Si se analiza con detalle los espectros de ambas sustancias no se encontrará algún otro conjunto de picos que pueda ser asociado al componente que provoca el corrimiento químico lo cual exhorta a utilizar otros protocolos con características más finas para poder exhibir al componente e incluso cambiar de tipo de protocolo (¹⁹ F).

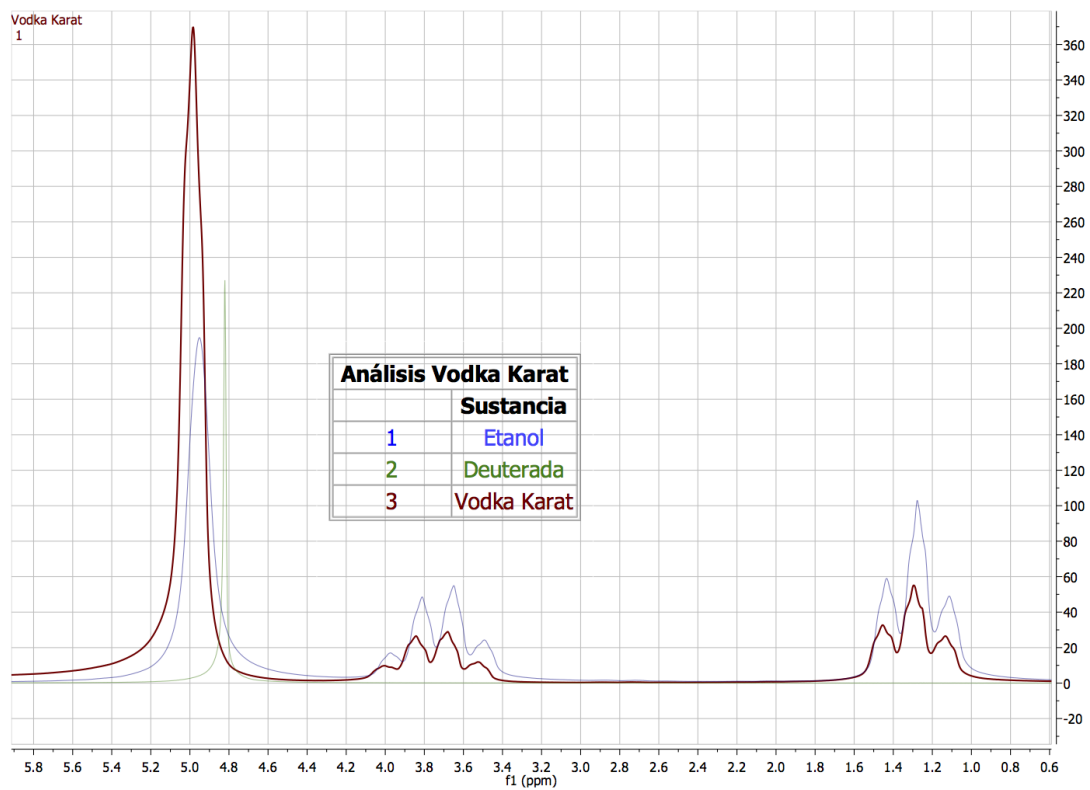
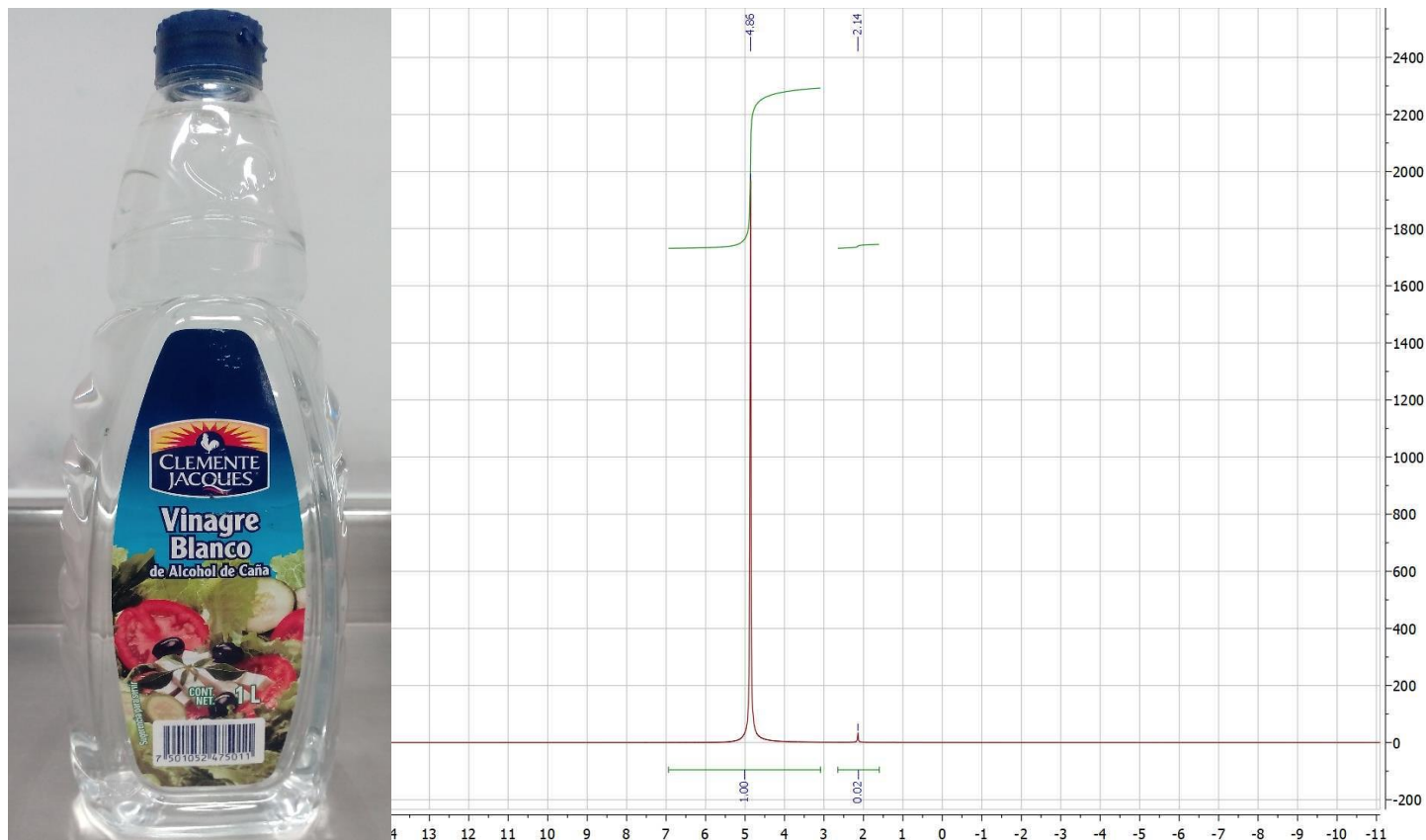


Ilustración 6: Espectro con desplazamiento de fase de 3.4ppm en etanol, se observa que la forma del espectro del etanol y del vodka tienen una forma similar.

Análisis de composición de Vinagre blanco



Composición:

Integrales	Referencia	Integral (1 proton)	Masa (g)	Volumen (mL)	% Composición (v/v)
1	0.02	Total	-	Total = 1000	100
0.006	0.02	Ácido acético	0.006	39.85	4.0
0.993	0	Agua	0.996	920.35	92.04

El espectro de vinagre contiene dos picos. El pico grande en 4.86 ppm corresponde al agua y el pico restante es un singulete. Hay dos disolventes de referencia que tienen un singulete como el mostrado en este espectro: acetona y ácido acético. Se esperaría que el pico de acetona aparezca, alrededor de 1.16 ppm. El pico en el disolvente de referencia del ácido acético es 2.1 ppm, el cambio químico variará con la concentración y el pH. No se espera el mismo comportamiento para la acetona, por lo que el vinagre contiene agua y ácido acético.

Análisis espectral de Sulfato Cúprico

El objetivo del análisis es mostrar una descripción de los espectros de una misma sustancia a diferentes concentraciones analizadas con NMR bajo los siguientes parámetros:

- Núcleo: 1H
- Protocolo: *1D Proton*
- Scan: *Standard Scan*
- Volumen de la sustancia: 0.6mL
- Solvente: Water

Para este caso se utilizará sulfato cúprico, con una masa atómica de 249.6861 (\bar{M}) y con una solubilidad en agua de 0.207 g/mL . Se realizaron muestras de 25mL de sulfato cúprico con las siguientes concentraciones: 2mM , 4mM , 12mM , 22mM , 44mM , 0.5M y a 1M .

Preparación de las muestras

Para preparar las muestras se requieren los siguientes materiales:

- Mortero
- Micro-pipeta, $\sigma = \pm 0.001\text{g}$
- Puntas para micro-pipeta
- Agitador magnético
- Vaso de precipitado, $\sigma = \pm 5.0\%$
- Báscula, $\sigma = \pm 0.001\text{g}$



Ilustración 7: Materiales requeridos para la preparación de las muestras.

Para obtener una muestra de sulfato cúprico de 25mL de **X** moles se requiere una cantidad de **Y** gramos del sulfato cúprico, se calcula la cantidad de soluto con la siguiente manera:

$$\text{Molaridad (M)} = \frac{\text{moles soluto}}{\text{volumen de solución (L)}} \dots (1)$$

$$\text{moles soluto} = \frac{\text{masa (gr)}}{\bar{M}} \dots (2)$$

Despejando moles de soluto de (1) y sustituyendo en (2):

$$Y = X(\text{volumen de solución})(\bar{M}) = X(25 \times 10^{-3}L)(249.6861 \text{ gr/mol})$$

Concentración (M)	Peso (gr)
0.002	0.012
0.004	0.025
0.012	0.075
0.022	0.137
0.044	0.275
0.500	3.121
1.000	6.242

Tabla 1: gramos de sulfato cúprico utilizados para cada concentración.

Ya que se tiene la cantidad en gramos del sulfato cúprico (después de haber sido triturado en el mortero) se procede a realizar los siguientes pasos:

- Se coloca en el vaso de precipitado 25mL de agua tridestilada y el sulfato cúprico.
- Se coloca en el agitador magnético hasta que no se observen sedimentos.
- Se introducen 0.6mL a un tubo de NMR.

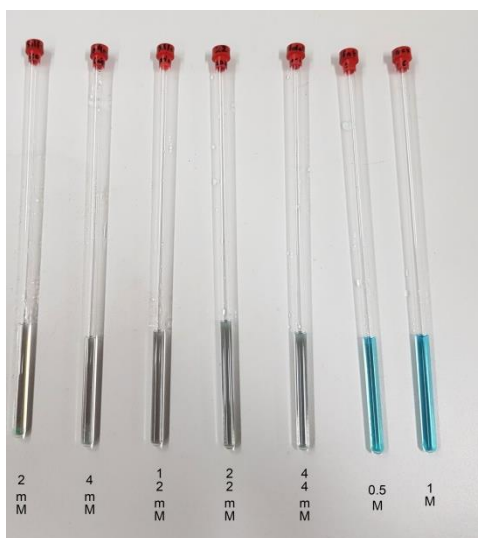


Ilustración 8: Tubos de NMR con sulfato cúprico a distintas concentraciones.

Análisis de espectros

Utilizando los parámetros ya mencionados, se realizarán la NMR para cada concentración del sulfato cúprico, se analizarán el corrimiento en frecuencia, la amplitud máxima y la integral bajo la curva de cada espectro.

Corrimiento en frecuencia

Ya que se tenga el archivo *data.1d* del espectro, se presiona *clic derecho* para desplegar el menú de opciones para realizar la siguiente instrucción: *Detección de picos > Automático*. En la parte superior del pico se mostrará el valor del corrimiento para los picos que se detecten.

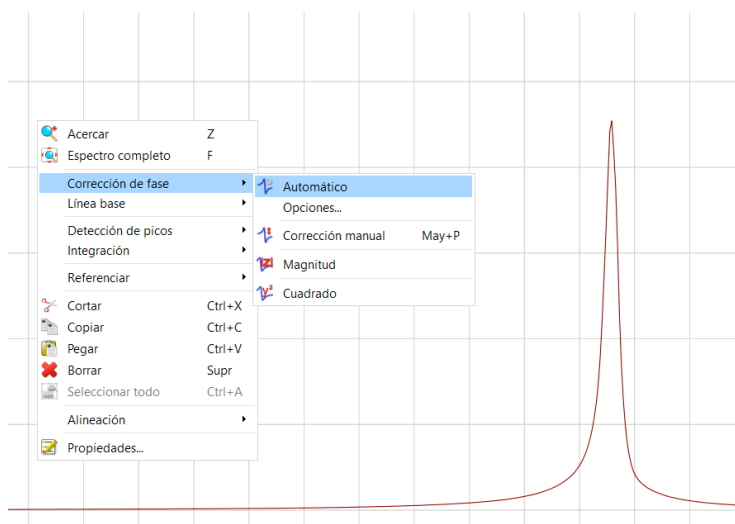


Ilustración 9: Proceso para obtener corrimiento en frecuencia.

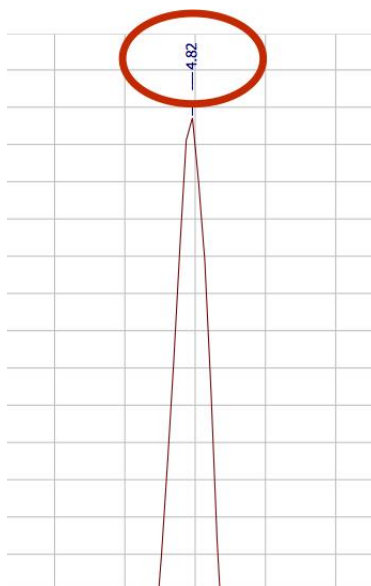


Ilustración 10: Corrimiento del monopecte.

Amplitud máxima

Para conocer la amplitud máxima de la señal, se presiona *clic derecho* para desplegar el menú de opciones para realizar la siguiente instrucción: *Acercar*. Se mostrará un par de líneas guía. Para obtener la amplitud máxima se coloca la lupa justo en el máximo del monopecte.

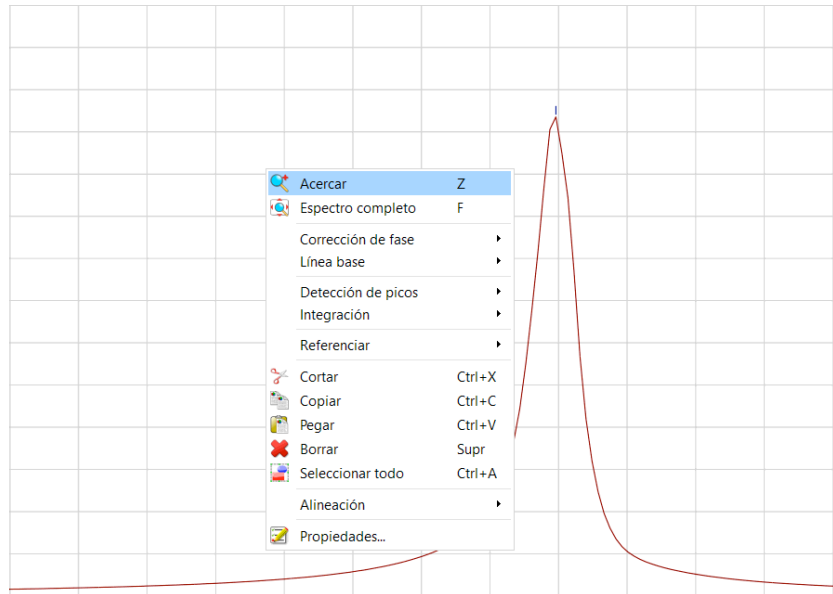


Ilustración 11: Proceso para líneas guía.

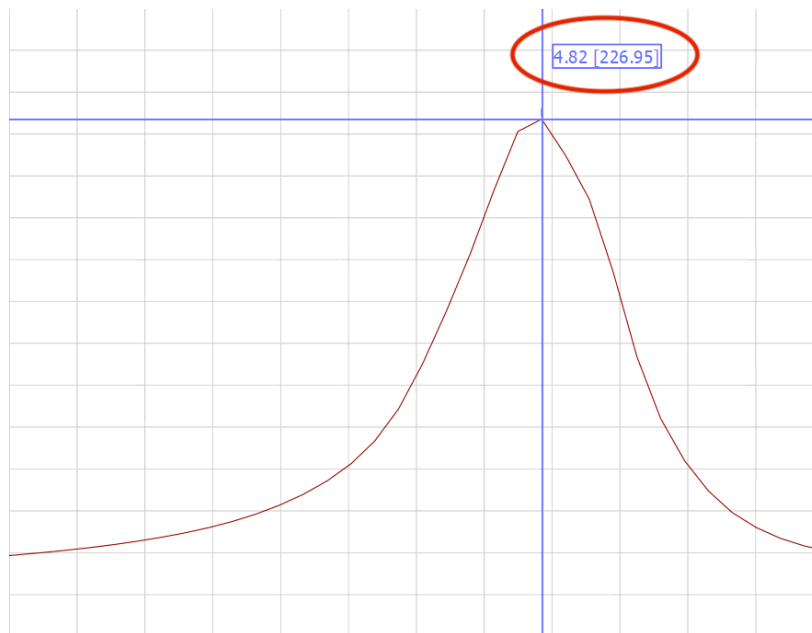


Ilustración 12: Localización de amplitud máxima.

Integral bajo la curva

Para realizar la integral bajo la curva del monoplete, se presiona *clic derecho* para desplegar el menú de opciones para realizar la siguiente instrucción: *Integración > Detectar regiones automáticamente*. A continuación se mostrará el valor de la integral abajo del eje X del espectro.

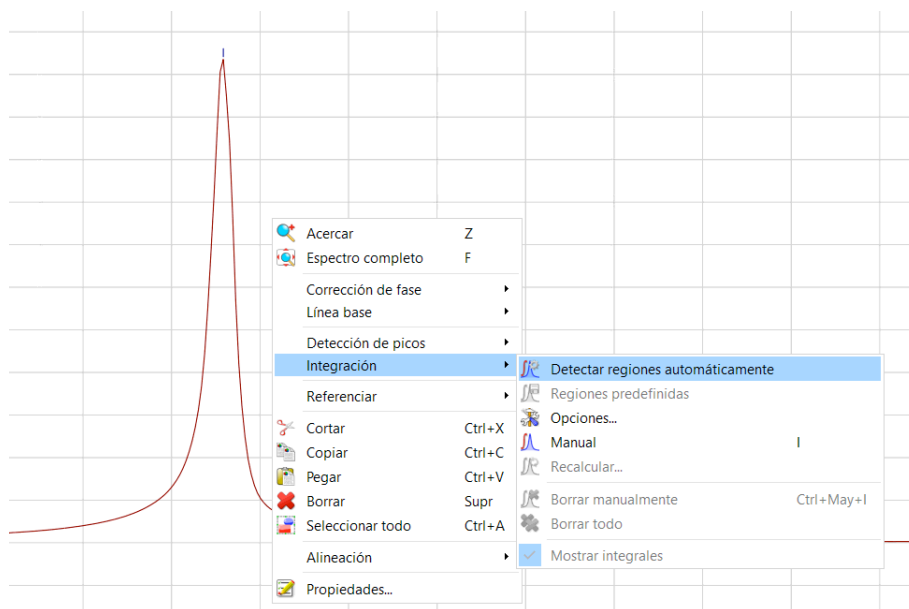


Ilustración 13: Proceso para cálculo de la integral bajo la curva.



Ilustración 14: Visualización del valor de la integral.

Se realiza un proceso similar de superposición al del Vodka para el análisis de los espectros de las distintas concentraciones de sulfato cúprico. Se observa que la concentración de $2mM$ tiene la mayor amplitud y corrimiento en frecuencia además de que, conforme se aumenta la concentración, la amplitud disminuye junto con el corrimiento.

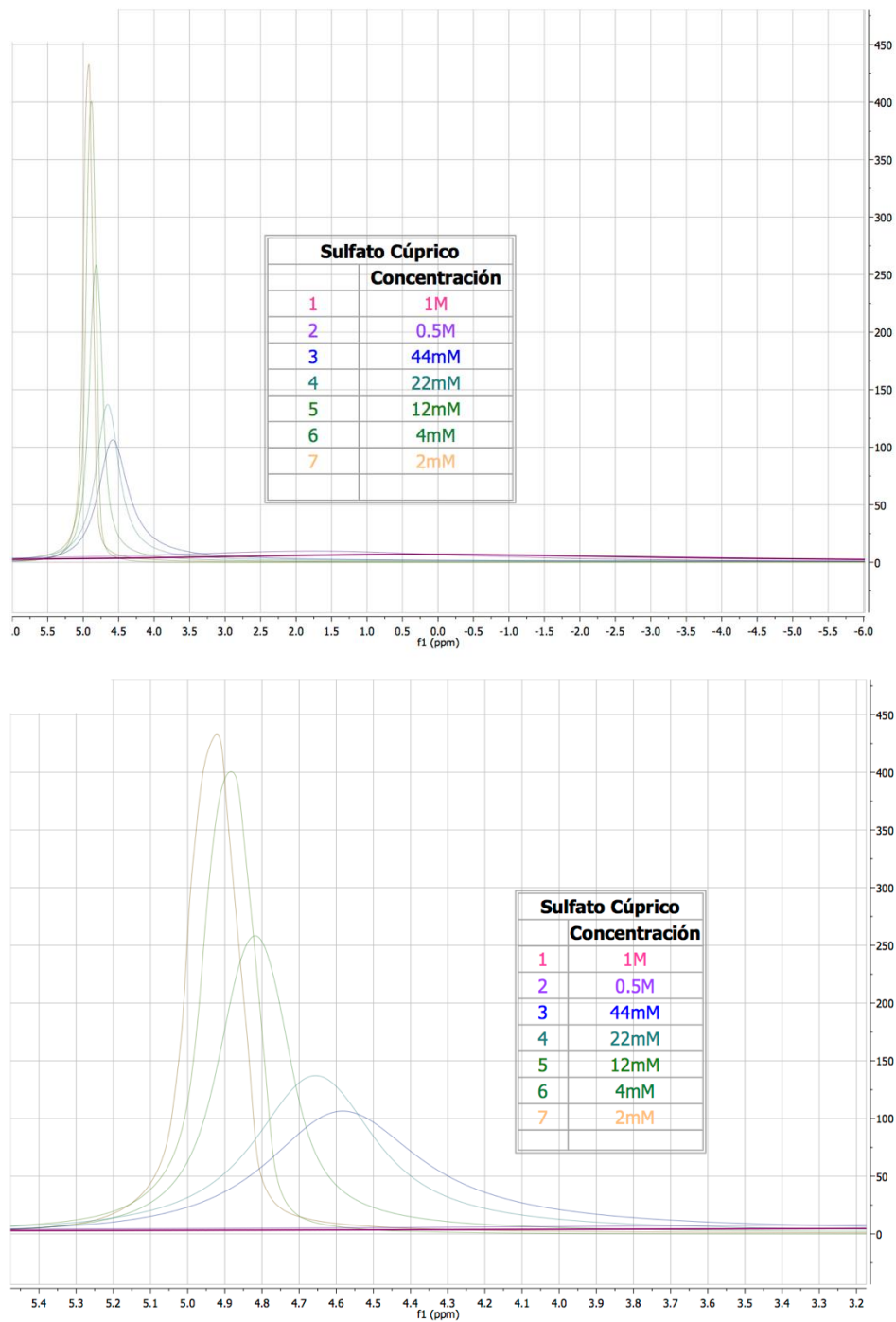


Ilustración 15: Superposición de los espectros de distintas concentraciones de sulfato cúprico.

A continuación se muestran la tabla con los valores del corrimiento en frecuencia, amplitud máxima, la diferencia de frecuencia entre los corrimientos, FWHM (Full Width Half Maximum) y la integral del monopecte del sulfato cúprico.

Concentración	Corrimiento en frecuencia(ppm)	Amplitud máxima	Diferencia de frecuencia(ppm)	f1	f2	FWMH (ppm)	Integral
2mM	4.91	433.4	32.31	5.01	4.85	0.16	1
4mM	4.87	401.09	142.37	4.97	4.81	0.16	1
12mM	4.81	258.72	121.37	4.93	4.71	0.22	1
22mM	4.66	137.35	30.92	4.85	4.46	0.39	1
44mM	4.6	106.43	96.69	4.82	4.32	0.5	1
0.5M	1.76	9.74	2.79	4.9	-1.01	5.91	1
1M	0.34	6.95	-	4.58	-4.3	8.88	1

Tabla 2: Análisis sulfato cúprico.

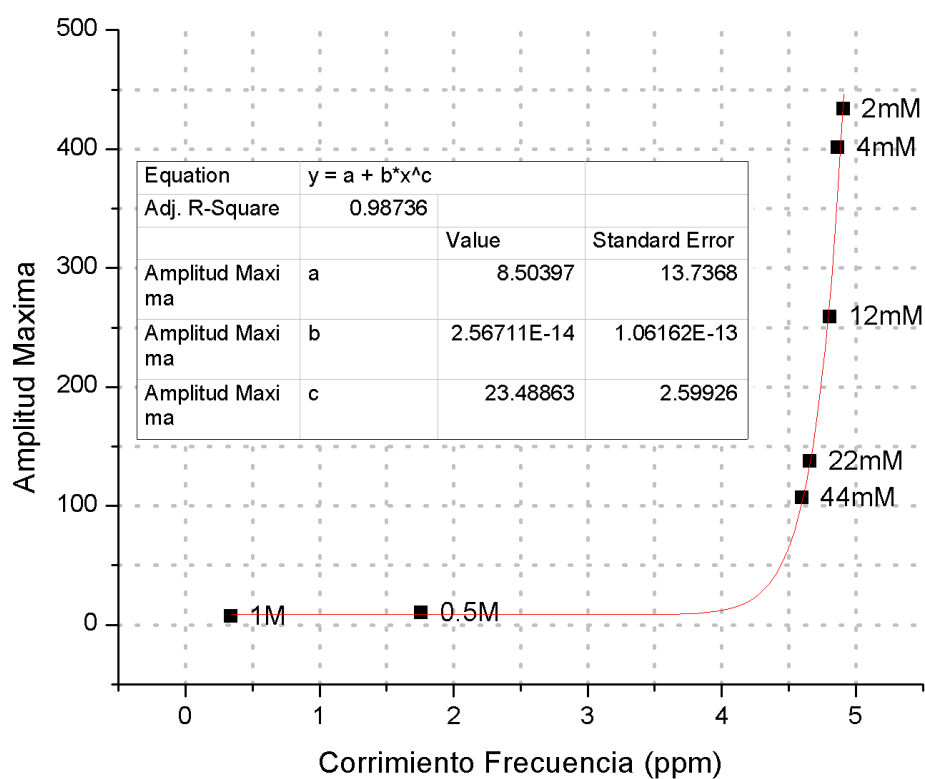


Ilustración 16: Amplitud Máxima vs Corrimiento en frecuencia.

Se observa que tanto la amplitud como el corrimiento tienen una relación inversa a la concentración (Ilustración 16), lo cual está relacionado con la cantidad de $H's$ que se encuentran asociados con el sulfato cúprico, a menor concentración de sulfato cúprico hay un mayor número de $H's$ contribuyendo a la amplitud de la señal.

Para la diferencia de frecuencia entre cada par de concentraciones (1M-0.5mM, 0.5mM-44mM,...) no se observa una relación definida mientras que la FWHM se calcula como la resta del par de

frecuencias (f_1, f_2) que tienen una amplitud $A = \textit{Amplitud máxima}/2$, se observa que el FWHM es proporcional a la concentración.

Por otra parte la integral para todas las concentraciones tiene el valor de 1.0, lo único que se mantiene constante en las pruebas es el volumen utilizado del solvente lo cual indica que la integral está relacionada con el volumen del solvente.