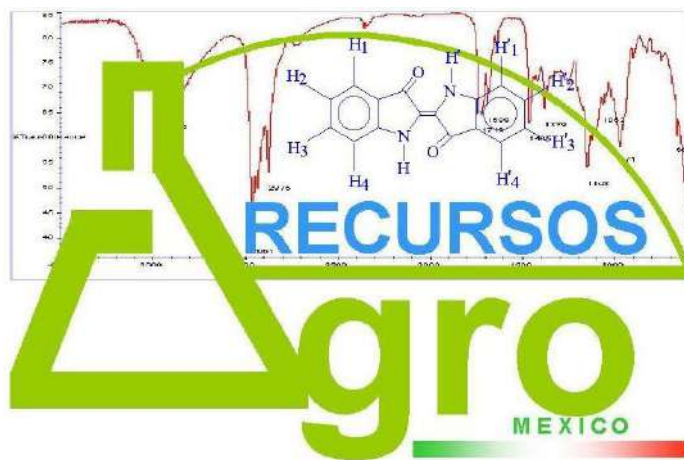


**UNIVERSIDAD AUTONOMA CHAPINGO
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA AGROINDUSTRIAL**

INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LOS AGRORECURSOS

ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR PROTONICA (RMN ^1H)



Elías Jaime Matadamas Ortíz.

Chapingo, México, enero del 2003.

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	3
II. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	4
2.1. Propiedades de los núcleos	4
2.1.1. Propiedades mecánicas	4
2.1.2. Propiedades eléctricas	5
2.1.2.1. Carga eléctrica del núcleo	5
2.1.2.2. Momento magnético	5
2.1.2.3. Momento eléctrico cuadropolar	5
2.2. Origen del fenómeno de RMN	5
2.3. Teoría de la Resonancia Magnética Nuclear	10
2.3.1. Orientación de campo	10
2.3.2. Movimiento precesional	10
2.4. El espectro RMN	12
2.5. Fenómenos de protección	15
2.5.1. Protección por densidad electrónica	15
2.5.2. Protección a larga distancia	16
2.6. Desplazamiento químico	18
2.7. Tipos de campos magnéticos moleculares inducidos	18
2.7.1. Campos inducidos por electrones sigma	18
2.7.2. Campos inducidos por electrones Pi	21
2.8. Multiplicidad de señales	24
2.9. Protones equivalentes y no equivalentes	25
2.10. Áreas bajo los picos	29
2.11. Protones de acoplamiento Espín-Espín	31
2.11.1. Dos protones que interaccionan	31
2.11.1.1. Cálculo del desplazamiento químico de las señales del sistema AB	32
2.12. Patrones de multiplicidad de señales	37
2.12.1. El singulete	37
2.12.2. El doblete	38
2.12.3. El triplete	40
2.12.4. El cuarteto	41
III. CONCLUSIONES	42
IV. BIBLIOGRAFÍA	43

I. INTRODUCCIÓN.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica de utilización común en los laboratorios de investigación de los Agrorecursos para la determinación de la estructura química de los compuestos contenidos en la biomasa y que por su precisión y reproducibilidad resulta una herramienta imprescindible para todo investigador que tenga la necesidad de la caracterización de especies químicas.

En nuestros cursos sobre los Agrorecursos, esta herramienta instrumental es abordada desde un punto de vista práctico y con la finalidad que los estudiantes la tomen en cuenta en el caso de presentárseles un problema de caracterización.

Es necesario decir que aunque esta técnica es apropiada para la dilucidación de la arquitectura de los compuestos orgánicos, siempre será preferible utilizarla complementada con la información que arrojen las demás técnicas espectrofotométricas o espectrométricas.

Las presentes notas no tienen la pretensión de ser un tratado sobre este tópico, sino más bien una referencia accesible y sencilla dirigida a los estudiantes de agronomía que cada día estamos obligados a conocer y manejar las técnicas del análisis químico.

Elías Jaime Matadamas Ortíz.

Chapingo, México, enero del 2003.

II. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

El espectro infrarrojo de un compuesto nos proporciona una fotografía de los diferentes grupos funcionales de una molécula orgánica, pero no da mucha información acerca de la posición de los hidrógenos y carbonos de la molécula.

La Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) da información de los átomos de carbono e hidrógeno de la molécula. La RMN está basada en la absorción de ondas de radio (ondas largas de baja frecuencia) por ciertos núcleos en las moléculas orgánicas cuando estas están sometidas a un fuerte campo magnético.

La resonancia magnética de los núcleos está relacionada con las propiedades de éstos.

2.1. Propiedades de los núcleos.

Los núcleos tienen ciertas propiedades que son muy importantes en el fenómeno de la resonancia magnética. Estas propiedades son de dos tipos: propiedades mecánicas y propiedades eléctricas.

2.1.1. Propiedades mecánicas.

Las principales propiedades mecánicas que influyen en el fenómeno de RMN son:

- El momento angular
- El espín nuclear

El momento angular es el debido al movimiento translacional que tienen las partículas (núcleos) respecto a un punto dado ocasionado por el movimiento rotacional que tiene todo cuerpo.

El movimiento rotacional de los núcleos, respecto a un eje imaginario, se conoce como espín nuclear (I). Este espín varía dependiendo de las características masa-carga de los átomos. Los valores que toma el espín están dados por las siguientes reglas:

- 1) Núcleos que tengan número de masa impar, independientemente de su número de carga, tendrán espín nuclear cuyo valor es un número impar dividido entre dos.
- 2) Núcleos con masa y carga par, no dan señal en la resonancia, ya que este tipo de núcleos no se les asigna ningún movimiento rotacional.
- 3) Núcleos con masa y carga impar, tendrán valores de espín, en números enteros.

2.1.2. Propiedades eléctricas.

En la RMN influyen las siguientes propiedades eléctricas de los núcleos:

2.1.2.1. Carga eléctrica del núcleo.

Es bien sabido que a todo núcleo de cualquier elemento químico está asociada una carga positiva.

2.1.2.2. Momento magnético.

Es el fenómeno ocasionado por el movimiento rotacional de un núcleo que tiene carga. En otras palabras, todo movimiento de una carga origina un momento magnético (μ).

2.1.2.3. Momento eléctrico cuadrupolar.

Una carga puede distribuirse uniforme o no uniformemente en una superficie dada. Si la superficie de un núcleo es esférica, la carga se distribuye uniformemente. Cuando el núcleo no es absolutamente esférico, la distribución de la carga no puede ser uniforme.

El momento eléctrico cuadrupolar es un campo electrostático que se manifiesta únicamente en núcleos con carga uniformemente distribuida, debido a que este campo, conocido como eQ , depende de la dirección del acercamiento de un núcleo a una carga dada. Como consecuencia de la uniformidad de carga se asignan formas de oblato y prolato a los núcleos.

2.2. Origen del fenómeno de RMN.

Es requisito indispensable, para que exista la RMN, que el núcleo tenga espín nuclear, y como resultado de éste, un momento magnético. Un núcleo con espín da lugar a un pequeño campo magnético, el cual es descrito como **Momento Magnético Nuclear**. Es decir, el giro de estas partículas (protones) cargadas eléctricamente, genera un Momento Magnético a lo largo del eje del espín, de modo que estos núcleos actúan como minúsculos imanes de barra.

En química orgánica, los más importantes isótopos que tienen espín nuclear son ^1H y ^{13}C . De igual manera es importante considerar el hecho de que los isótopos más comunes de ^{12}C y ^{16}O no poseen espín nuclear. Los diferentes isótopos con espín nuclear no absorben energía a la misma combinación de fuerza del campo magnético y a la misma radiofrecuencia.

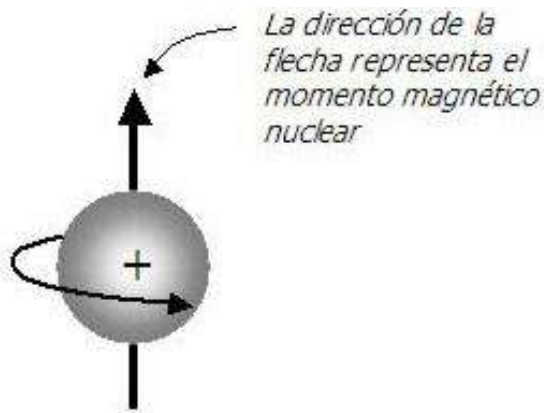


Figura 1. Momento magnético de un núcleo con espín o giro.

Si se coloca un protón en un campo magnético externo, su momento, de acuerdo con la mecánica cuántica, puede alinearse de dos formas: con o contra el campo externo. La alineación con el campo externo es la más estable, debiendo absorber energía para “invertir” el minúsculo imán protónico y así colocarlo alineado contra el campo, que es la situación menos estable.

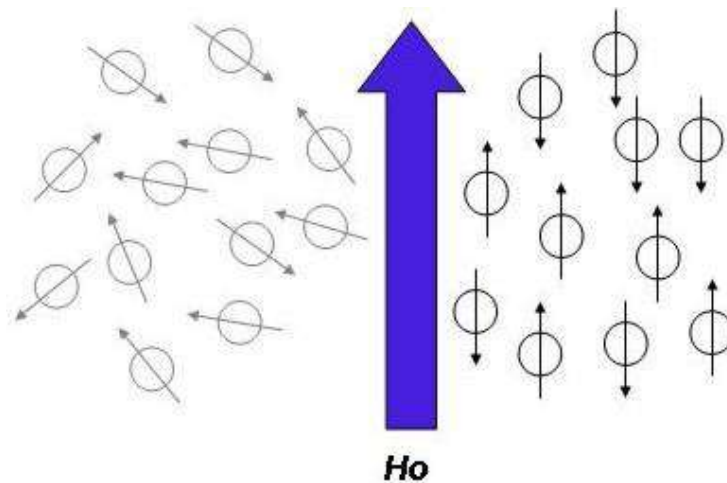


Figura 2. El espín o giro de los núcleos están orientados al azar pero si se someten a un campo magnético externo (H_0) estos se alinean a este campo.

La energía necesaria para invertir el protón depende, como es de suponerse, de la intensidad del campo externo; cuanto más intenso es aquél, mayor es la tendencia a permanecer alineado con él, y más elevada es la frecuencia.

En un campo de 1.4 telsa (T), por ejemplo, la energía requerida corresponde a una radiación electromagnética de 60 Mhz (60 mega Hertz o 60 millones de ciclos por segundo): radiación que se localiza en un intervalo de radiofrecuencia y de energía mucho menor (frecuencia más baja, longitud de onda mayor) que la luz infrarroja.

En principio, podríamos colocar una sustancia en un campo magnético de intensidad constante para obtener un espectro en la misma forma que logramos uno infrarrojo o un ultravioleta: haciendo pasar radiación de frecuencia que cambia constantemente por la sustancia y observar la frecuencia con que se absorbe la radiación. Sin embargo, se ha encontrado que en la práctica es más conveniente mantener constante la frecuencia de la radiación y variar la intensidad del campo magnético.

Para cierto valor de la intensidad del campo, la energía necesaria para invertir el protón coincide con la radiación incidente, se produce la absorción y se observa una señal. Dicho espectro es un **espectro de resonancia magnética nuclear (RMN)**.

Si la situación fuera tan simple como la describimos anteriormente, todos los protones de una molécula orgánica absorberían exactamente a la misma intensidad de campo, y el espectro consistiría en una sola señal que no revelaría prácticamente nada de la estructura de la molécula. Sin embargo, la frecuencia que absorbe el protón depende del campo magnético que el protón “percibe”, y ésta intensidad de campo EFECTIVA no es la misma que la intensidad APLICADA.

La intensidad efectiva en cada protón depende del “ambiente” del protón ; entre otros factores, de la densidad electrónica alrededor del protón y de la presencia de otros protones vecinos. Cada protón, o más precisamente, cada conjunto de protones equivalentes tendrá un ambiente ligeramente diferente de cualquier otro conjunto, por lo que requerirá una intensidad de campo aplicada ligeramente “diferente” para producir la misma intensidad de campo efectiva; es decir, la intensidad particular a la que se produce la absorción o la resonancia.

Por lo tanto, para cierta radiofrecuencia todos los protones absorben a la misma intensidad de campo efectiva, pero a diferentes aplicadas. El resultado es un espectro con muchos picos de absorción que reflejan diferencias en los ambientes de los protones y dan información increíblemente detallada a cerca de la estructura molecular.

En espectroscopía RMN, el campo magnético externo se genera por un magneto o un electromagneto. La fuerza de este campo externo es simbolizado por H_0 , y su dirección es representada por una flecha:



Un protón que tiene espín con su momento magnético es similar, en muchos aspectos, a un pequeño imán de barra. Cuando las moléculas contienen átomos de hidrógeno y son colocadas dentro de un campo magnético externo, el momento magnético de cada

núcleo de hidrógeno, o protón, se alinea en una de dos diferentes orientaciones con respecto a la dirección del campo magnético externo.

Es necesario considerar que solo los momentos magnéticos del núcleo de hidrógeno son los que se alinean, no son las moléculas.

Las dos orientaciones que el momento magnético nuclear puede tomar son:

- Paralelo
- Antiparalelo

En el estado paralelo, el momento magnético del protón apunta en la misma dirección que el campo magnético externo. En el estado antiparalelo, el momento magnético del protón se opone al campo externo.

En un momento dado, aproximadamente la mitad de los protones de una muestra se encuentran en el estado paralelo y la otra mitad en el estado antiparalelo.

El estado paralelo de un protón es ligeramente más estable (baja energía) que el estado antiparalelo. Cuando los protones son expuestos a la apropiada frecuencia de ondas de radio, los momentos magnéticos de una pequeña fracción de los protones paralelos absorben energía y se “voltean”, o se vuelvan en contra, hacia el estado antiparalelo o de alta energía.

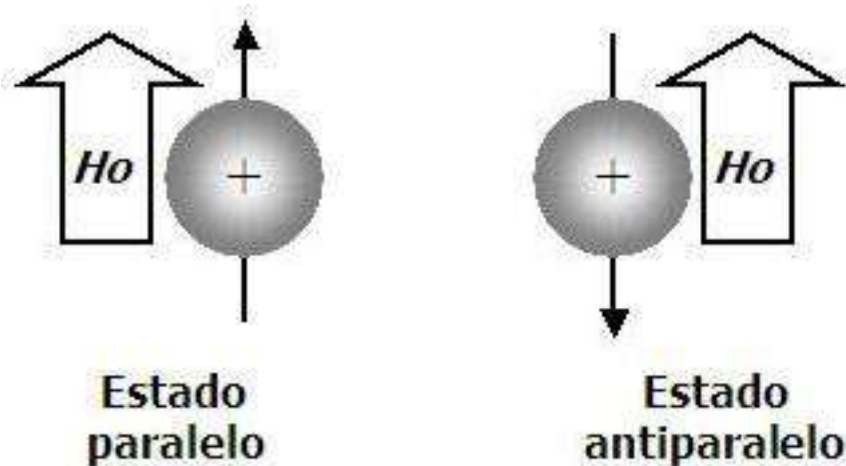


Figura 3. Después de aplicar un campo magnético externo con cierta fuerza el protón se invierte al estado antiparalelo de alta energía.

Después de convertirse al estado antiparalelo de alta energía, un núcleo puede perder la energía absorbida en su entorno como calor y vuelven a regresar a su estado paralelo de baja energía.

Cuando la muestra es escaneada con un apropiado instrumento, la absorción y la pérdida de energía por los núcleos son suficientemente rápidos que un ligero exceso de núcleos en el estado paralelo puede ser mantenido. Por lo tanto la muestra continua a absorber energía, y la señal en el espectro puede ser observada.

La cantidad de energía requerida para el cambio del momento magnético de un protón de un estado paralelo a un estado antiparalelo depende de **la fuerza del campo magnético externo (H_o)**.

Si H_o se incrementa, la diferencia de energía entre el estado paralelo y el estado antiparalelo se incrementa. De este modo, si H_o se incrementa, el núcleo es más resistente a ser invertido y se requiere más alta energía o una radiación de más alta frecuencia.

Cuando una combinación particular de fuerza de campo magnético externo y de radiofrecuencia provoca la inversión del estado paralelo al estado antiparalelo; se dice que el protón está en **resonancia**. El término **Resonancia Magnética Nuclear (RMN)** significa que los núcleos están en resonancia en un campo magnético.

Podríamos pensar que todos los protones podrían estar en resonancia a la misma combinación de H_o y radiofrecuencia. Sin embargo, no es el caso. El campo magnético observado por un determinado protón en una particular molécula es una combinación de dos campos:

- (1) El campo magnético externo aplicado externamente (H_o).
- (2) El *campo magnético molecular inducido*, el cual es un pequeño campo inducido en los enlaces de una molécula por H_o .

De esta manera, los protones en diferentes tipos de moléculas y en diferentes partes de la misma molécula pueden estar expuestos a campos magnéticos de diferentes intensidades.

El campo magnético observado por un protón es también modificado por los estados de espín de los protones vecinos. Los protones se invierten a diferentes combinaciones de H_o y de radiofrecuencia, ya que éstos están en *diferentes ambientes electrónicos*.

Debido a las diferencias en la energía de absorción por los protones, es posible obtener un espectro de los diferentes tipos de protones.

2.3. Teoría de la Resonancia Magnética Nuclear.

Como ya hemos visto, es requisito indispensable, para que exista la RMN, que un núcleo tenga espín nuclear, y como resultado de éste, un momento magnético. Es necesario, también, someter estos núcleos a la presencia de un campo magnético en el que se efectúan dos fenómenos.

2.3.1. Orientación de campo.

El número posible de orientaciones se da en la ecuación:

$$2I + 1 = \text{orientaciones}$$

en donde I es el espín nuclear. El valor de cada orientación se da en el desarrollo de la serie:

$$m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I + 1, -I$$

El Cuadro 1 ejemplifica algunos valores de las orientaciones, de acuerdo con el número de espín.

Cuadro 1. Valores de las orientaciones de algunos isótopos.

Isótopo	Espín	Núm. de orientaciones	Valores
^1H	$1/2$	2	$-1/2, +1/2$
^2H	1	3	$-1, 0, +1$
^{11}B	$3/2$	4	$-3/2, -1/2, +1/2, +3/2$
^{17}O	$5/2$	6	$-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2$
^{59}Co	$7/2$	8	$-7/2, -5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2, +7/2$

Corresponde a cada orientación una energía potencial determinada, dada por:

$$E_p = \mu H_o \cos \theta$$

En donde H_o , es la intensidad del campo magnético y θ , el ángulo formado por cada una de las orientaciones, respecto al campo magnético.

2.3.2. Movimiento precesional.

Los núcleos con una orientación, dada por efecto de su momento angular, tenderían a disminuir el ángulo θ , y a orientarse paralelamente al campo magnético. Esto no se efectúa, debido a que los núcleos se sujetan al llamado movimiento precesional. Este

momento precesional es proporcional al campo magnético aplicado. Como experimentalmente H_0 se hace variar, se tienen diferentes velocidades de precesión.

Es importante hacer notar que, independientemente de la velocidad de precesión, existe un equilibrio dinámico entre las diferentes orientaciones de un núcleo. Este equilibrio dinámico está regido por la ecuación de Boltzmann. En el caso específico del núcleo del átomo de hidrógeno o protón, al aplicar la ecuación de Boltzmann para las dos orientaciones posibles, y resolverla a 9400 gauss (Gs) y temperatura ambiente, se tiene:

$$N_{+1/2}/N_{-1/2} = 2\mu H_0/kT = 1.0000066 ;$$

en donde:

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

En ausencia de campo magnético, la relación es la unidad y $N_{+1/2} = N_{-1/2}$.

La diferencia $1.0000066 - 1$, o sea el exceso de núcleos en una orientación, es lo que realmente se registra en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, y el equilibrio entre las dos formas de orientación es requisito indispensable para observar el fenómeno.

Es obvio que un cambio de orientación de un núcleo está asociado a un cambio de energía. Este cambio de energía se efectúa en la zona de radiofrecuencia del espectro electromagnético y es del orden de los megahertz (MHz). Para poder registrar los cambios energéticos, hay que introducir, perpendicularmente al campo magnético aplicado, una radiación de radiofrecuencia constante (H_1).

Cuando un núcleo, con una velocidad precesional ω_0 se somete a un campo magnético H_0 , en presencia de una radiofrecuencia con velocidad angular ω_1 , tendrá cambios de energía únicamente si ω_0 es igual a ω_1 . Como $\omega_0 = \gamma H_0$, a un determinado valor de H_0 , se tendrá $\omega_0 = \omega_1$. Se dice, entonces, que el núcleo está en fase, y éste es el momento óptimo para la medición de la absorción de energía.

$$\text{Energía} = h\nu = \mu\beta_N H_0/I ;$$

En donde:

h , constante de Planck

ν , frecuencia

β_N , magnetón nuclear (constante).

2.4. El espectro RMN.

La muestra es colocada entre los polos de un magneto y es irradiada con ondas de radio. Cuando los protones cambian del estado paralelo al antiparalelo, la absorción de energía es detectada por un indicador de potencia.

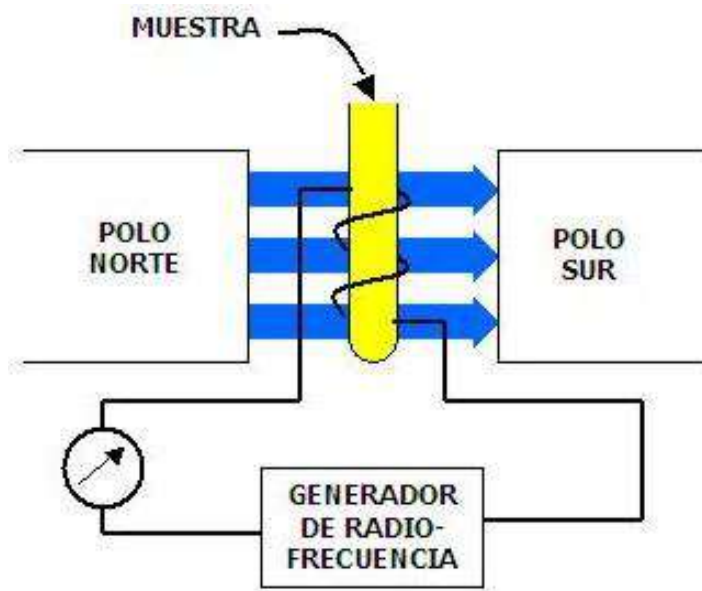


Figura 5. Diagrama esquemático de un espectrómetro de RMN.

En un tipo de espectrómetro RMN, la radiofrecuencia es aplicada constantemente a 60 MHz (60 megaHertz, o 60×10^6 Hz), H_0 es variado en un pequeño rango y la frecuencia de absorción de energía es registrada a varios valores de H_0 . De este modo, el espectro RMN es graficado de una cantidad de energía absorbida (I , o intensidad) contra la fuerza del campo magnético.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se muestran en gráficas donde se ve que la intensidad de campo magnético aplicado aumenta de izquierda a derecha. Por consiguiente, la parte izquierda de la gráfica es el lado de **campo bajo**, y la parte derecha, la de **campo alto**. Los núcleos que absorben en campos bajos requieren menos intensidad de campo para su resonancia, lo que quiere decir que tienen relativamente poca protección. Los que absorben en el lado de campo alto requieren mayor intensidad de campo en su resonancia, lo cual significa que están muy protegidos.

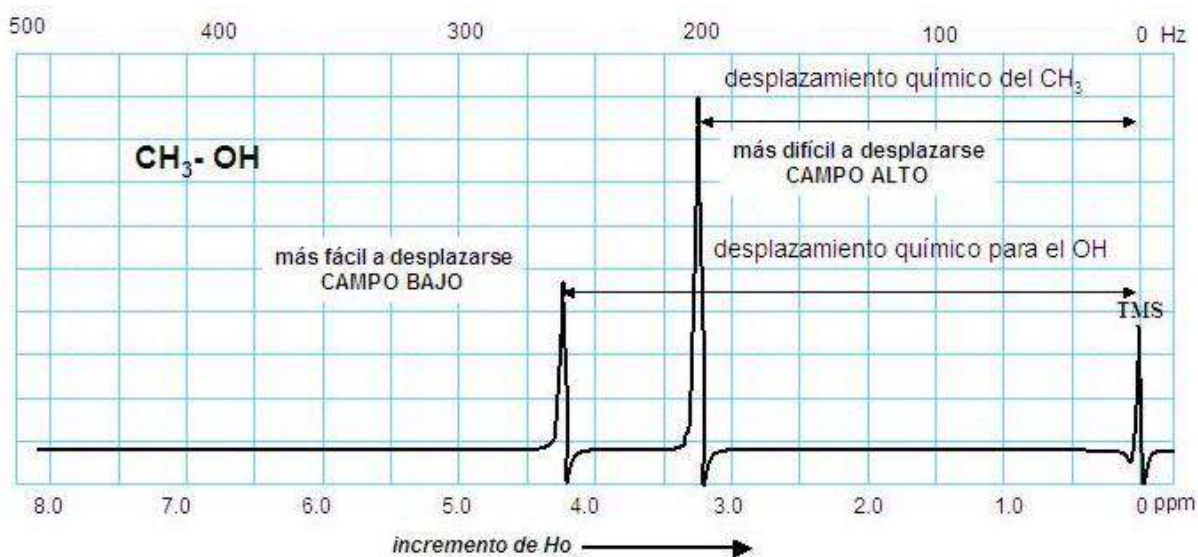


Figura 6. Espectro RMN ^1H del metanol.

Para definir la posición de una absorción, la gráfica de resonancia magnética nuclear se calibra y se usa un punto de referencia. En la práctica se agrega una pequeña cantidad de tetrametilsilano [TMS (CH_3) $_4\text{Si}$] a la muestra para producir una absorción de referencia al obtener el espectro. Se usa TMS como referencia para medidas de ^1H y ^{13}C , porque produce los dos espectros en un solo pico en un campo más alto que las demás absorciones que suelen presentar los compuestos orgánicos.

En el espectro, la posición en que absorbe un núcleo es su **desplazamiento químico**. Por convención, el desplazamiento químico del TMS se establece como punto cero y las demás absorciones aparecen por lo general a su izquierda. Se calibra la gráfica de RMN con una escala arbitraria, llamada **escala delta**. Una unidad delta (δ) equivale a una parte por millón (ppm, una millonésima) de la frecuencia de funcionamiento del espectrómetro. Por ejemplo, si se estuviera midiendo el espectro RMN del ^1H , con un instrumento que trabaja a 60 MHz, 1 δ sería 1 ppm de 60 millones de Hz; es decir, 60 Hz.

Se puede usar la ecuación siguiente para cualquier absorción:

$\delta =$	$\frac{\text{Desplazamiento químico observado (Hz de distancia al TMS)}}{\text{Frecuencia del espectrómetro en MHz}}$
------------	---

El desplazamiento químico de una absorción de resonancia magnética nuclear, expresado en unidades de δ , es constante e independiente de la frecuencia de funcionamiento del espectrómetro.

El intervalo en que se presenta la mayor parte de las absorciones de resonancia magnética nuclear es bastante angosto. Casi todas las del ^1H están de 0 a 10 δ hacia abajo de la absorción de los protones del TMS y casi todas las absorciones del ^{13}C se encuentran de 1 a 220 hacia abajo del TMS. Por lo anterior; hay una probabilidad apreciable de que se traslapen en forma accidental señales no equivalentes. La ventaja de usar un dispositivo con mayor intensidad de campo (por ejemplo, de 300 MHz) y no uno cercano a 60 MHz es que las distintas absorciones de resonancia se separan más cuando la intensidad de campo es mayor. Las posibilidades de traslape accidental de dos señales también bajan y se facilita la interpretación de los espectros. Por ejemplo, dos señales separadas sólo por 6 Hz a 60 MHz (0.1 ppm) están a 30 Hz a 300 MHz (también a 0.1 ppm).

Los protones que se desplazan más fácilmente absorben energía a un bajo H_0 . Estos dan lugar a un pico de absorción en el **campo bajo** (a la izquierda del espectro). Los protones que se invierten con gran dificultad, absorben energía a un alto H_0 , y dan lugar a señales que se ubican en el **campo alto**.

En un espectro RMN, la posición de la absorción por un protón depende de la fuerza del campo magnético local. Este campo local es el resultado del campo aplicado H_0 y el campo molecular inducido que rodea al protón y que se opone al campo aplicado.

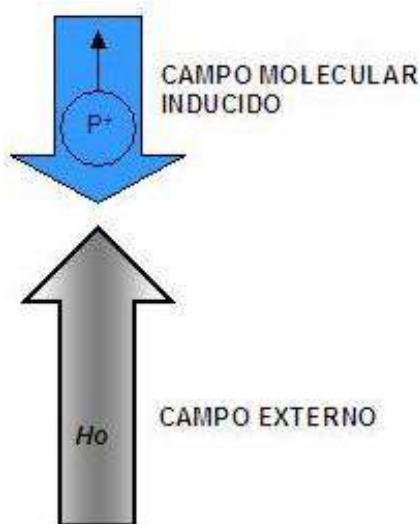


Figura 7. El campo molecular inducido se opone al campo magnético externo aplicado. La fuerza de H_0 necesaria para invertir el estado de giro de los protones depende parcialmente de la propia fuerza del campo molecular inducido.

2.5. Fenómenos de protección.

Los fenómenos de protección, están asociados con la densidad electromagnética que rodea al núcleo tomado en consideración, o con la corriente electrónica en la cual se encuentra el núcleo. Así, tenemos protección debida a los electrones que se encuentran inmediatos al núcleo, y protecciones a larga distancia.

2.5.1. Protecciones por densidad electrónica

El fenómeno de densidad electrónica, y la forma como afecta a los protones, se deben al aumento o disminución de la electronegatividad de los grupos próximos al protón considerado. Mientras más electronegativo sea un grupo vecino, el protón presentará su resonancia en un campo menor. La posición de la frecuencia de resonancia de un protón, con respecto a una línea escogida arbitrariamente se conoce como **desplazamiento químico**. Si la línea arbitrariamente escogida, es la de un protón aislado, el desplazamiento químico es igual a la constante de protección, que mide la diferencia entre el campo aplicado y el campo real que se manifiesta en el núcleo.

Los electrones, que se encuentran girando alrededor del núcleo tomado en consideración, estarán sujetos, en presencia del campo magnético H_0 a ciertos movimientos, que producen corrientes magnéticas inducidas. La fuerza de la corriente inducida será menor, pero proporcional al campo magnético principal que la indujo.

Las corrientes diamagnéticas locales son corrientes electrónicas de circulación opuesta al campo magnético principal, con lo cual, se reduce el campo real experimentado por los núcleos, y se dice que la protección diamagnética es una protección positiva, debido a que las señales aparecen a campos más altos.

La protección diamagnética de los núcleos de hidrógeno disminuye a medida que se aumenta la electronegatividad del grupo vecino, con lo cual, se modifica la densidad electrónica alrededor del núcleo.

Existe otro tipo de protección, que se conoce como protección paramagnética, la cual depende de la orientación de un grupo dado, respecto al campo magnético. Las circulaciones paramagnéticas alrededor de un núcleo producen un campo magnético secundario, paralelo, y en el mismo sentido que el campo H_0 , con lo que la protección del núcleo disminuye, ya que soporta ambas intensidades, y la señal de resonancia aparece en campos más bajos.

Un ejemplo de corrientes paramagnéticas se manifiesta claramente en el protón de un aldehído. Además de que la densidad electrónica en el protón se ve disminuida por la polarización del carbonilo, la orientación de la molécula en el campo magnético hace que se genere una corriente electrónica que será diamagnética en el átomo de carbono y paramagnética en el de hidrógeno. Este término paramagnético asociado a la

polarización, origina que el protón del aldehído presente resonancia a campos muy bajos.

Las protecciones por densidad electrónica pueden ser racionalizadas fácilmente después de analizar, con cierto detalle, las moléculas del etileno y del acetileno. Un estudio que relacione el desplazamiento químico con la acidez de los protones, en la serie etano, etileno y acetileno, hace pensar en que el último de los compuestos, por tener los protones más ácidos, debería de estar a campos más bajos que los otros dos compuestos; en tanto que el etano debe estar a campos más altos. La experimentación mostró que los protones del acetileno se encuentran a campos más altos que los del etileno, por lo que hay que pensar en que existe cierta protección que origina este desplazamiento.

En el caso del etileno, los electrones π circulan más libremente en un plano perpendicular a las ligaduras σ de los carbonos sp^2 , que en el plano en que se encuentran los protones, por lo que éstos son desprotegidos por el término para magnético, como en el caso del grupo aldehído. En el caso del acetileno, la nube electrónica puede ser representada por un cilindro, ya que los orbitales π de la triple ligadura son axialmente simétricos. A causa de que la simetría del acetileno es mayor que la del etileno, es importante analizar la molécula en las dos orientaciones posibles, es decir, cuando el campo H_0 coincide con el eje del cilindro, y cuando es perpendicular a él.

Cuando la molécula está orientada perpendicularmente al campo magnético principal, las corrientes inducidas son semejantes a las que se originan cuando se juntan dos imanes por polos de carga común, quedando el protón acetilénico, dentro de la corriente diamagnética generada, por lo que su señal sale a campos más altos que los protones de etileno.

Cuando la molécula está orientada paralelamente al campo magnético principal, las circulaciones electrónicas son inducidas a través del cilindro, en forma de escalera de caracol, de manera que generan corrientes diamagnéticas que protegen al protón acetilénico. El campo magnético generado en ambas orientaciones del acetileno, se oponen al campo magnético principal.

2.5.2. Protecciones a larga distancia.

Cierto tipo de estructuras, hacen posible la circulación de electrones a través de un número relativamente grande de átomos, y entonces se puede tener el mecanismo de protección a larga distancia. Este tipo de corrientes diamagnéticas se generan de átomo a átomo, y se desarrollan fácilmente en curvas amplias cerradas, como en el caso de los orbitales π del benceno.

El tipo de hibridación de los átomos de carbono del benceno, es semejante al del etileno; pero, además, en el sistema aromático, existe la llamada energía de

resonancia. Los protones bencénicos tienen su frecuencia de resonancia a campos más bajos que los del etileno.

Las corrientes electrónicas en los orbitales π del benceno, forman nubes electrónicas arriba y abajo del plano de las ligaduras σ , y las circulaciones diamagnéticas inducidas en los átomos de carbono se vuelven paramagnéticas en los hidrógenos que se desprotegen, dando su señal a campos más bajos. Se puede decir, por lo tanto, que protones que ocupan posiciones cercanas a un anillo aromático pueden estar sujetos a desprotecciones.

Por consecuencia de los diferentes tipos de circulaciones electrónicas, es posible concluir que regiones de una molécula se encontrarán en zonas de protección, en tanto que otras, se encuentran en zonas de desprotección. El desplazamiento químico de los protones se ve afectado, consecuentemente, por su posición relativa a grupos capaces de crear zonas de protección o de desprotección, y todos aquellos protones que queden comprendidos en zonas de protección positiva mostrarán su señal de resonancia a campos más altos que los comúnmente esperados, en tanto que lo contrario es válido para protones en zonas negativas.

Es posible llegar a la conclusión que la frecuencia del desplazamiento químico es directamente proporcional a la fuerza del campo aplicado.

En un campo magnético fuerte, se podrán observar bandas para cada grupo de protones equivalentes. Como cada uno de los protones experimenta el mismo tipo de transición, la intensidad de una banda, dada por el área bajo la curva, será proporcional al número de protones de cada grupo.

Experimentalmente, se ha observado, que los protones de las moléculas orgánicas, en los diferentes medios electrónicos en los que es común encontrarlos, tienen frecuencias de resonancia que varían en menos de 1000 ciclos por segundo o Hertz (cps, Hz). Debido a que el efecto de algunos disolventes se manifiesta protegiendo a desprotegiendo a los protones, es común describir el desplazamiento químico de una señal, con respecto al desplazamiento de otra, arbitrariamente escogida para ese fin. A esta sustancia se le llama referencia, que puede ser interna, cuando está en la misma solución que la sustancia cuyo espectro se determina, o externa, cuando no está en la solución del compuesto que se estudia.

El compuesto más comúnmente usado como referencia interna, es el tetrametilsilano (TMS) que, además de ser soluble en la mayoría de los disolventes usados, es químicamente inerte, de bajo punto de ebullición (27° C a 1 atm), lo que facilita eliminarlo, después de determinar un espectro. Por otro lado, es magnéticamente isotrópico, y los doce protones del TMS dan una sola señal, que se localiza a campos más altos que la mayoría de los protones de las moléculas orgánicas. Cuando el disolvente usado es agua o agua deuterada (D_2O), el TMS no puede ser usado como referencia interna, ya que no es soluble. En esos casos, se usa el TMS como referencia externa (en un capilar sellado que se coloca dentro del tubo de RMN de 1H), o se utiliza la sal sódica de ácido 2,2-dimetil-penta-2-sila-5-sulfónico $[(Me)_3Si(CH_2)_3SO_3Na]$, conocido comúnmente como DSS. Esta referencia debe usarse en muy pequeña cantidad, solamente para tener una señal debida a los protones de

los tres metilos, ya que, de lo contrario, las bandas de absorción de los metilos complican la interpretación de los espectros.

2.6. Desplazamiento químico.

La posición en que absorbe un núcleo con respecto a la referencia, ya sea ésta, interna o externa, en el espectro, se conoce como **desplazamiento químico**. Como ya hemos visto, esta posición de absorción de una determinada absorción se debe a los fenómenos de protección y se le ubicará en campos altos o campos bajos.

El desplazamiento químico de una absorción de resonancia magnética nuclear, expresado en unidades δ es constante e independiente de la frecuencia de funcionamiento del espectrómetro. Un núcleo de ^1H que absorbe a 2.0δ en un instrumento de 60 MHz también absorbe a 2.0δ en uno de 300 MHz.

2.7. Tipos de campos magnéticos moleculares inducidos.

Existen dos tipos de campos magnéticos moleculares inducidos, los inducidos por electrones sigma y los inducidos por electrones Pi.

2.7.1. Campos inducidos por electrones sigma.

Cualquier átomo de hidrógeno en un compuesto orgánico está ligado al carbono, oxígeno, o algún otro átomo por un enlace sigma. El campo magnético externo o principal causa que estos electrones del enlace sigma circulen. El resultado es un pequeño campo magnético molecular que se opone al H_0 . Este campo externo tiene que ser de una ligera más alta fuerza para contrarrestar el efecto del campo inducido para poner al protón en resonancia. Por lo tanto, el protón absorbe en un campo más alto al valor hipotético.

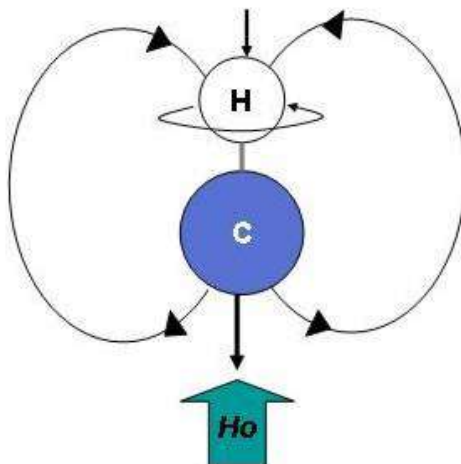


Figura 8. El campo inducido por los electrones del enlace sigma se oponen al campo externo aplicado H_0 en la vecindad del protón.

La fuerza del campo magnético inducido depende sobretudo de la densidad próxima al átomo de hidrógeno en el enlace sigma. A más grande densidad del electrón, es más grande el campo inducido y más alto es el campo de la absorción observada.

La densidad del electrón de un enlace covalente carbono-hidrógeno es afectada por la electronegatividad de los otros átomos ligados al carbono. Consideremos un ejemplo específico, el enlace CF en CH_3F es polar: el átomo de flúor porta una carga parcial negativa y el átomo de carbono porta una carga parcial positiva.

Ya que el átomo de carbono tiene una carga parcial positiva, los electrones en cada enlace sigma C-H están orientados hacia el carbono y “jalando” al átomo de hidrógeno.

Las polarizaciones de los enlaces por centros positivos o negativos y su influencia en los campos magnéticos provocan el llamado **efecto inductivo**. Este desplazamiento de la densidad del electrón hacia un elemento electronegativo es otro ejemplo del efecto inductivo. En el ejemplo propuesto líneas arriba, el efecto de atracción del electrón de F resulta en una gran densidad electrónica alrededor de F y una menor densidad alrededor de cada hidrógeno. Los protones de CH_3F se encuentran “desprotegidos” y absorben en campo más bajo que los protones del CH_4 .

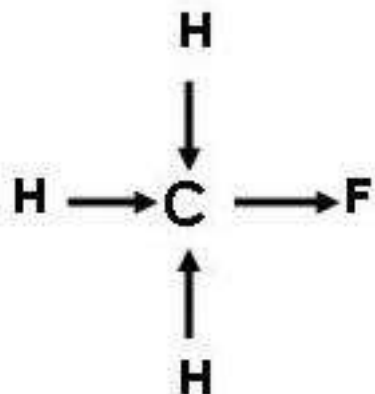
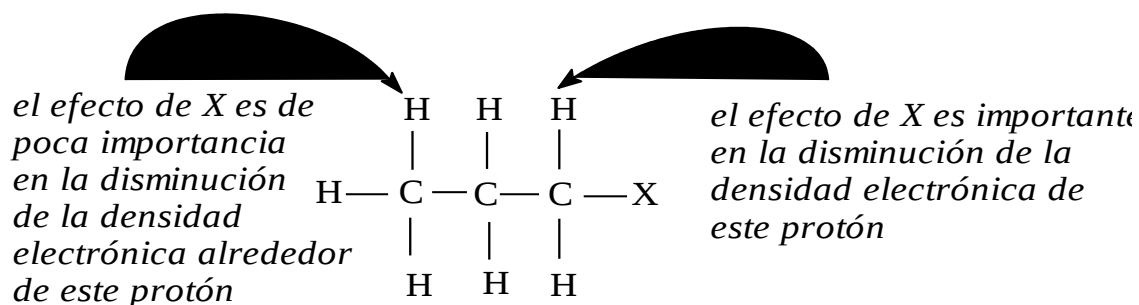


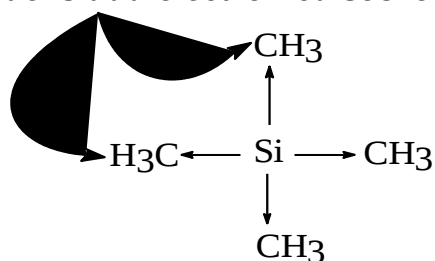
Figura 9. El Flúor causa una disminución en la densidad electrónica alrededor de cada H.

En una simple molécula, un protón que está ligado al mismo carbono con un átomo electronegativo, está más desprotegido que los protones en otros carbonos. El efecto inductivo de un átomo electronegativo disminuye rápidamente cuando éste pasa a través de un número de enlaces sigma. En el espectro RMN, el efecto inductivo es inapreciable a una distancia de tres carbonos con un átomo electronegativo.



La mayoría de los elementos encontrados en los compuestos orgánicos son más electronegativos que el carbono y por lo tanto el efecto inductivo es unidireccional y los protones afectados por ellos se desprotegen. Sin embargo, el sílice es menos electronegativo que el carbono. El enlace sílice-carbono está polarizado de tal forma que el átomo de carbono porta una carga negativa parcial; los electrones en el enlace C-H de un grupo SiCH_3 son repelidos por el carbono negativo y empujados hacia los hidrógenos. En este caso, los protones del grupo SiCH_3 son ligeramente protegidos debido al incremento de la densidad electrónica alrededor de ellos. Esta es la razón por la que los protones de TMS absorben en el campo alto y que el TMS proporcione un buen pico de referencia en un espectro RMN.

gran densidad electrónica sobre H: muy proteg



2.7.2. Campos inducidos por electrones Pi.

Los campos magnéticos inducidos por los electrones Pi son direccionales o asimétricos. Una medida que varía dependiendo de la dirección en la que la medición es hecha se dice ser **anisotrópica**. Ya que los efectos de los campos moleculares inducidos por los electrones Pi dependen de la dirección son llamados **efectos anisotrópicos**. Estos efectos son contrastados a los efectos inductivos, los cuales son simétricos alrededor del protón.

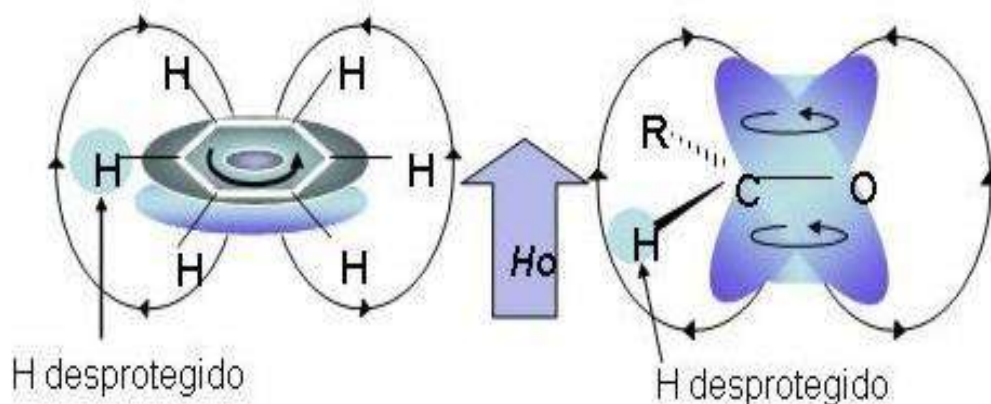


Figura 10. Electrones Pi circulando en el benceno y aldehídos inducen a campos magnéticos que desprotegen a los protones adyacentes.

Los efectos anisotrópicos ocurren en adición a los campos moleculares inducidos por electrones de los enlaces sigma. En el benceno, los electrones Pi están deslocalizados alrededor del anillo. Bajo la influencia de un campo magnético externo, estos electrones π , circulan alrededor del anillo. Esta circulación, llamada “ring current” (corriente del anillo), induce un campo magnético molecular con la geometría presentada en la Figura 10.

En la Figura anterior podemos observar que el campo inducido por la corriente del anillo aumenta el campo aplicado H_0 fuera del anillo en la proximidad de los protones del benceno. Relativamente menor campo aplicado se requiere para poner en resonancia a los protones del anillo con relación a los protones del alquilo. Por lo tanto, los protones del anillo están desprotegidos y absorben a más campo bajo que los protones del alquilo.

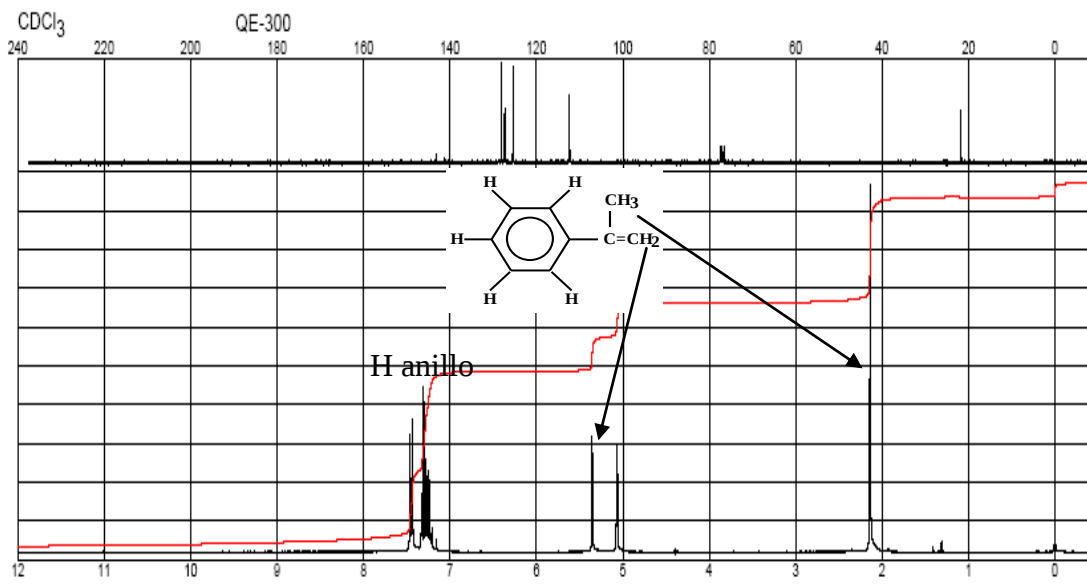


Figura 11. Espectro RMN ^1H del 2-fenilpropeno el cual presenta absorción por los protones de su anillo, vinílicos y del metilo.

Una situación análoga se observa con el hidrógeno vinílico o un hidrógeno aldehído. En cualquier caso, los electrones P_i son influenciados e inducen un campo que se suma al campo aplicado en la proximidad al protón $=\text{CH}$ (Ver Figura 10). Un protón unido a un carbono híbrido sp^2 del $\text{C}=\text{O}$ o $\text{C}=\text{C}$ absorbe a campo bajo con relación a un protón alquilo. La Figura 11 presenta el espectro RMN de un compuesto con protones cíclicos (anillo), protones vinílicos y un grupo CH_3 . En este espectro, es evidente que los protones vinílicos absorben a un campo más bajo que los protones del grupo CH_3 , y que los protones del anillo absorben aún a un campo más bajo.

En la Figura 12 se presenta el espectro de un aldehído. El protón del aldehído es desplazado a un campo bajo tanto por efectos anisotrópicos como por el cambio de ambiente electrónico causado por el oxígeno del carbonilo. La combinación de los efectos resulta en absorción que se da a un campo bajo lejano (δ 9-10), fuera del área normal de escaneo para algunos espectrómetros RMN. Los instrumentos que permiten escanear a fuerzas de campo más bajas que lo normal; la región entre δ 8-20, son llamados como “**offset scan**”.

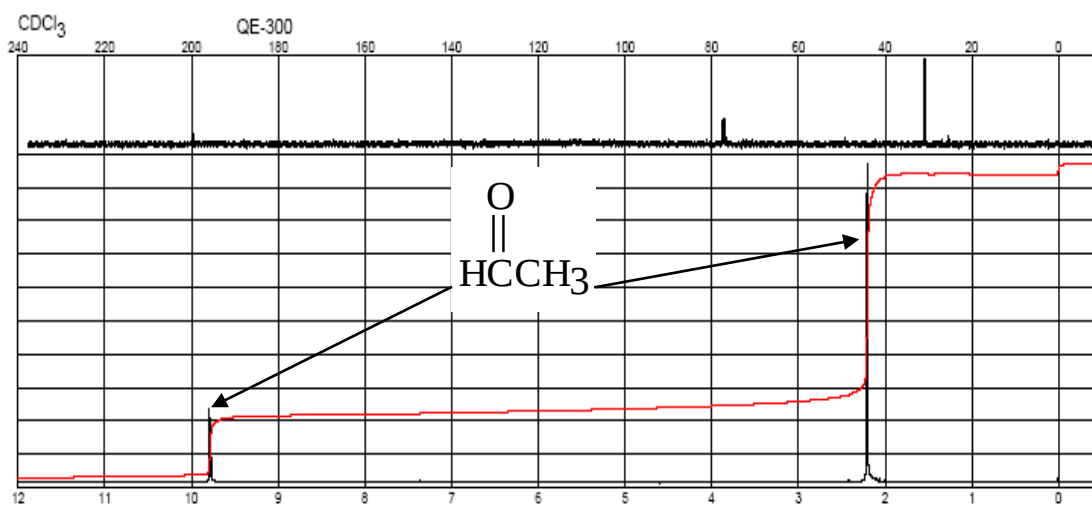


Figura 12. Espectro RMN ^1H del etanal (acetaldehído), presenta absorción en una región “offset scan” del protón del aldehído.

La presencia de un átomo electronegativo provoca una disminución en la densidad electrónica alrededor de un protón por un **efecto inductivo**. Dicho protón se dice que es desprotegido y absorbe a campo bajo. En compuestos aromáticos, alquenos y aldehídos, un protón unido a un carbono híbrido sp^2 es desprotegido por **efectos anisotrópicos** y absorbe a un campo aún más bajo. Las posiciones de absorción son resumidas en la Figura 13.

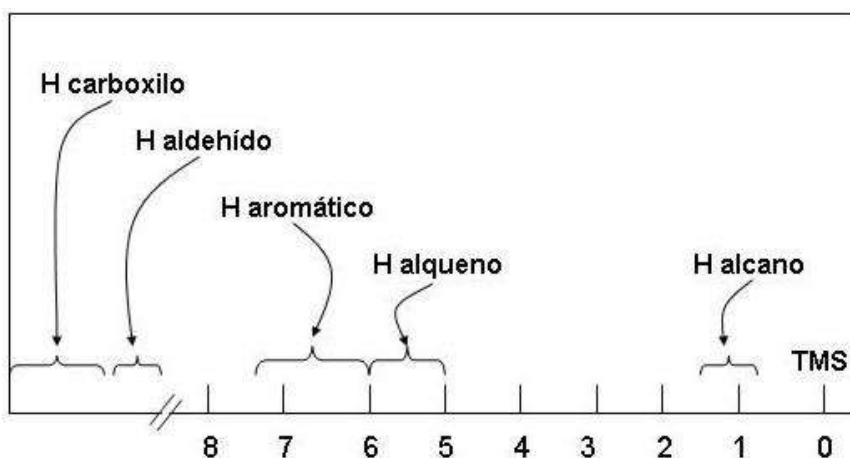


Figura 13. Posiciones relativas de la absorción del protón en el espectro de RMN ^1H .

2.8. Multiplicidad de señales.

Cuando se determinó el espectro de RMN de ^1H del etanol en condiciones de baja resolución, se observaron tres señales en diferente posición (con diferente desplazamiento químico), cuyas intensidades relativas, de campo bajo a campo alto, fueron 1:2:3, que permitieron, por tanto, identificarlas como debidas a los protones de OH, CH_2 y CH_3 del etanol, respectivamente.

Al determinar, en condiciones de alta resolución, el espectro del etanol se observó que la señal de intensidad relativa 2, daba origen a cuatro bandas, y la de intensidad relativa 3, originaba tres bandas. La primera interpretación de este fenómeno se hizo en términos de protones químicamente diferentes; pero, al determinar el espectro del etanol, con un campo H_0 diferente al previamente usado, y por lo tanto, a otra frecuencia ν , la única diferencia observada fue que la separación entre las señales cuádruple y triple, se modificó, mientras que la distancia entre los cuatro picos de la señal cuádruple, que es igual a la distancia entre los tres picos de la señal triple, permaneció constante en ambos espectros.

De esta serie de experimentos se obtuvieron dos conclusiones importantes. Por una parte, los dos protones del metileno del etanol, son equivalentes entre sí, y los tres protones del metilo también lo son entre ellos. Por otra parte, la distancia entre los picos de cada señal (cuádruple o triple) es independiente del campo magnético, y por tanto, debe ser causada por interacciones de los momentos magnéticos, de un tipo de protones (por ejemplo, los del $-\text{CH}_2-$), con los momentos magnéticos del otro tipo de protones (los del $-\text{CH}_3$).

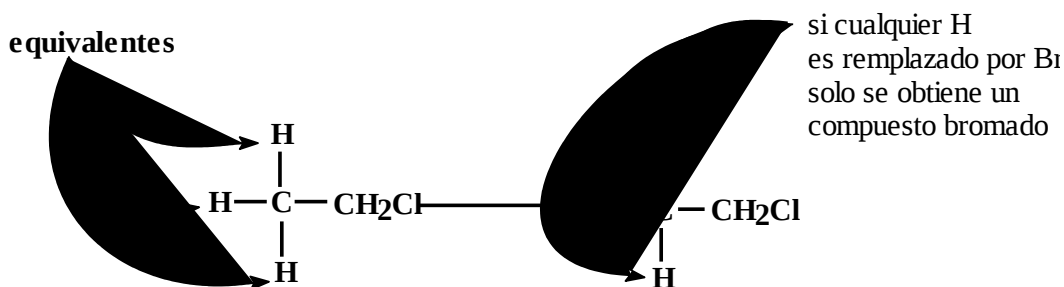
Estas interacciones magnéticas, entre núcleos de diferentes tipos se conocen como interacción espín-espín, y a la separación entre picos de una señal múltiple dada, se le llama **constante de acoplamiento (J)**, que toma diferentes valores, según cada caso en particular. Además, J es independiente de H_0 .

La señal triple de los protones del grupo metilo es causada por interacción con cada uno de los protones del metileno. Esto se debe a todas las posibilidades de orientación del espín nuclear. Consecuentemente, la intensidad relativa de las señales debidas al CH_3 , será 1:2:3. Por su parte, el grupo metileno, da cuatro señales por interacción con los protones del metilo. La intensidad de estas cuatro señales, por análisis de todas las posibilidades de interacción espín-espín, será de 1:3:3:1. En otras palabras, la intensidad relativa de los picos de una señal múltiple está dada por la probabilidad de encontrar a los protones con los que interacciona, en una orientación dada.

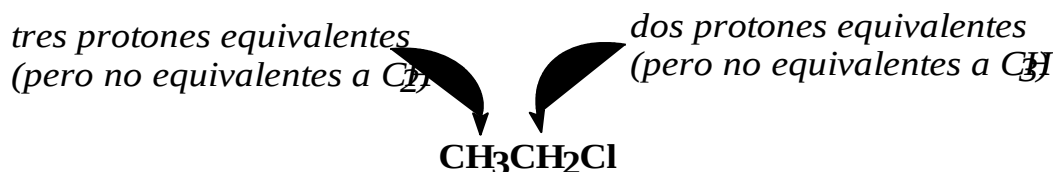
Por ser muy laborioso calcular, para cada caso particular, los arreglos de espín nuclear de un grupo dado, se han postulado reglas para la multiplicidad:

1. Núcleos de un grupo equivalente no interaccionan entre sí, y consecuentemente, dan una señal simple. (Los tres hidrógenos de un metilo no interaccionan entre sí.)

Los protones magnéticamente equivalentes en espectroscopía RMN son generalmente igual a los protones químicamente equivalentes. En el cloroetano, los protones de los tres metilos son magnéticamente equivalentes y son también químicamente equivalentes. Para constatar que son químicamente equivalentes, imagine una reacción química en la cual uno de esos tres protones es remplazado por otro átomo, tal como el bromo. Si sólo un producto podemos obtener, al remplazar con dicho átomo, entonces los protones son químicamente equivalentes. En el siguiente ejemplo, note que el remplazamiento de cualquiera de los protones del metilo por el Br produce el mismo compuesto, el 1-bromo-2-cloroetano.



Los dos protones del grupo CH_2Cl son también equivalentes magnética y químicamente equivalentes uno del otro. Sin embargo, los tres protones del grupo CH_3 no son equivalentes a los protones CH_2Cl .



Los tres protones CH_3 tienen el mismo desplazamiento químico y absorben a la misma posición en el espectro de RMN. Los dos átomos de CH_2 están **desprotegidos** comparándolos con los protones del metilo y tienen un desplazamiento químico en campo bajo (Figura 14).

Los protones equivalentes no necesariamente deben estar en el mismo átomo de carbono. Por ejemplo, el dietil éter contiene solo dos tipos de protones equivalentes: los protones en CH_3 y los protones en CH_2 (Figura 15).

La rotación limitada y la geometría de una molécula pueden afectar la equivalencia de los protones. Por ejemplo, la rotación alrededor de la doble ligadura de carbono-

carbono es restringida. Por lo tanto, en el cloroetano, el protón *cis* en el átomo de Cl está en un ambiente magnético diferente que el protón *trans*. Ambos protones están en ambientes magnéticos diferentes que el protón C-Cl. En el cloroetano, todos los protones no son equivalentes (Figura 16).

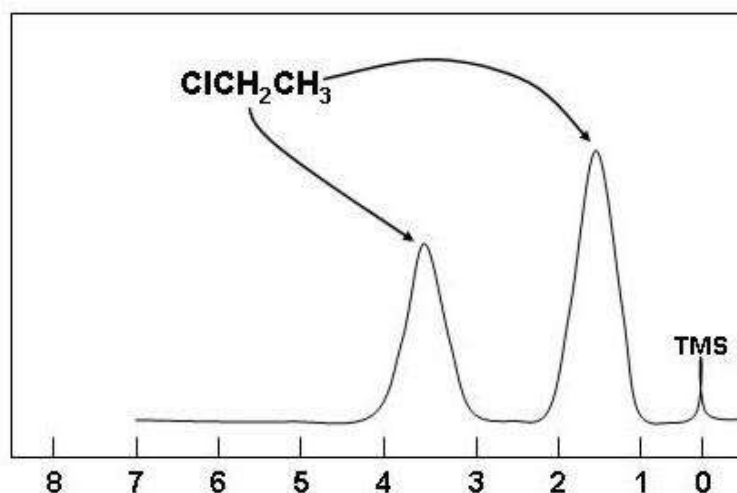


Figura 14. Espectro RMN ^1H del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ en baja resolución estilizado.

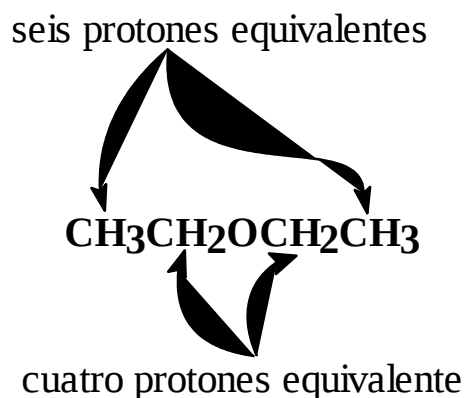


Figura 15. Los protones equivalentes no necesariamente deben estar en el mismo carbono.

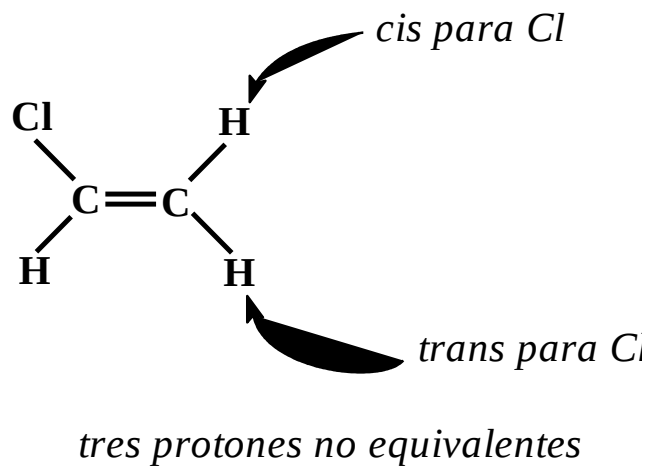
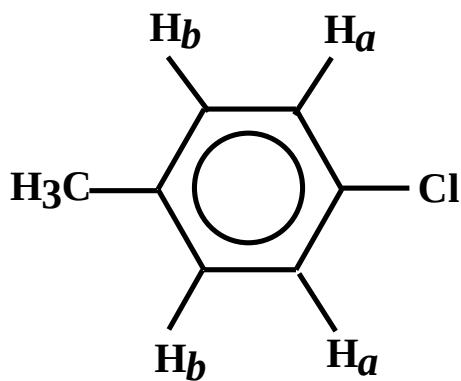


Figura 16. Una restringida rotación y la geometría de la molécula pueden afectar la equivalencia de los protones.

PROBLEMA 1 :

¿Cuáles de los protones en el *p*-clorotolueno (1-cloro-4-metilbenceno) son químicamente equivalentes y cuales no?



2.10. Áreas bajo los picos.

Si medimos las áreas bajo los picos en un espectro RMN, encontraremos que **las áreas están en la misma proporción que el número de protones que dan lugar a cada señal**. En el caso del cloroetano, la proporción es de 2:3. Note que la altura del pico no es una característica importante, sino más bien el área bajo el pico.

La mayoría de los espectrómetros de RMN están equipados con integradores, los cuales dan una señal que presenta las áreas relativas bajo los picos en el espectro. La integración aparece como una curva de escalones superpuesta sobre el espectro RMN. La altura de cada escalón sobre cada pico de absorción es proporcional al área bajo el pico.

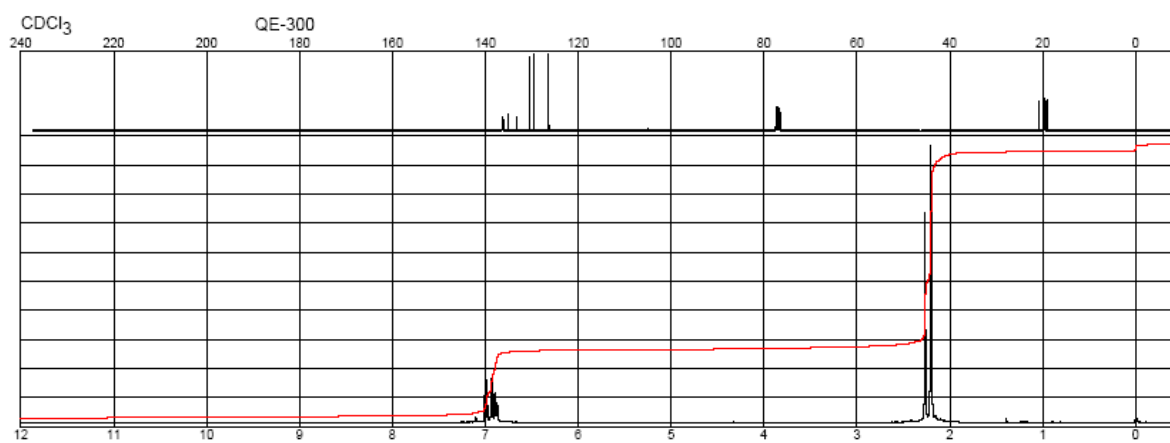


Figura 17. Espectro RMN ¹H del trimetilbenceno presentando una curva de integración en color rojo.

A partir de las alturas relativas de los escalones en la curva de integración se pueden determinar las áreas relativas. En la Figura 17, se midieron con una regla las alturas de los escalones de la curva de integración y se encontró que fueron, 33 mm, 100 mm y 50 mm. Para determinar el número de protones equivalentes, éstos valores son convertidos a proporciones de pequeños números enteros 2:6:3 (en el laboratorio los números raramente resultan enteros; por lo que se deben redondear).

Podemos comparar estos valores con los números de protones de la estructura conocida del 1-bromo-2, 4, 6-trimetilbenceno y veremos que los valores concuerdan.

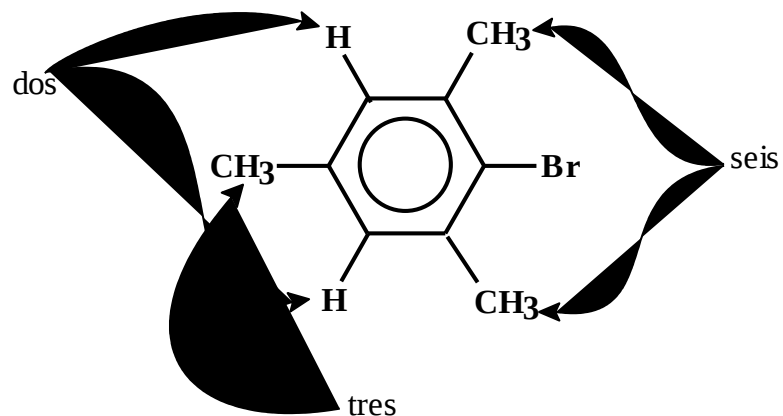


Figura 18. El área bajo los picos de señales de protones equivalentes son proporcionales al número de protones.

PROBLEMA 2.

Las alturas de los cuatro escalones de una curva de calibración se midieron y fueron 90 mm, 36 mm, 37 mm y 54 mm. Calcule la proporción de los diferentes tipos de protones en el compuesto muestra.

2.11. Patrones de acoplamiento Espín-Espín.

Los espectros de núcleos, cuyos desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento sean del mismo orden, se representan con las letras **A**, **B**, etc. Si se trata de núcleos equivalentes, se simbolizan por **A_n**, **B_n**, etc. Es decir, si se trata de dos núcleos equivalentes, el sistema será **A₂**. Cuando varios núcleos interactúan o están acoplados, como, por ejemplo, un núcleo **A** con varios núcleos **B**, la constante de acoplamiento entre **A** y cada núcleo **B**, tiene que ser de la misma magnitud.

La forma de un espectro, de un sistema **AB_n**, depende exclusivamente de los desplazamientos químicos y de las constantes de acoplamiento. Cuando **A** tiene un desplazamiento químico muy diferente del otro protón con el cual interactúa, este último se representa con **X**, **Y**, etc., y cuando su desplazamiento es semejante al de **A**, con **B**, **C**, etc.

2.11.1. Dos protones que interactúan. Sistemas **A₂**, **AB** y **AX**.

Cuando dos protones son equivalentes, se tiene un sistema **A₂**, cuyo resultado es una señal simple. Un ejemplo de sistema **A₂** se observa en un dioximetileno, como el del piperonal que presenta una señal simple cerca de 6 ppm.

El sistema **AX** presenta dos señales dobles, cuya intensidad relativa es 1:1. La constante de acoplamiento (*J*) y el desplazamiento químico ($\Delta\nu$) se leen directamente en el espectro.

Los sistemas **A₂** y **AX** son lo opuesto en sistemas de 2 núcleos que interactúan, ya que, en el primero, los protones son equivalentes y tienen el mismo desplazamiento químico, en tanto que en el segundo, los protones tienen un desplazamiento químico muy diferente.

El sistema **AB** consiste en dos señales dobles, en desplazamientos químicos determinados. A medida que la diferencia de desplazamientos se hace menor, las señales centrales van creciendo a expensas de las exteriores. En el sistema **AB**, la constante de acoplamiento se lee directamente en el espectro; pero el desplazamiento químico no se puede leer directamente, ya que el centro de gravedad de una señal doble no simétrica, se carga más hacia la señal de mayor intensidad. Debe entonces recurrir a cálculos matemáticos para obtener el desplazamiento químico.

2.11.1.1. Cálculo del desplazamiento químico de las señales del sistema AB.

C = Centro del sistema AB

$$\Delta\nu_A - \Delta\nu_B = (\nu_4 - \nu_1) (\nu_3 - \nu_2)$$

$$Q = \Delta\nu_A - \Delta\nu_B/2$$

Desplazamiento químico de A = $(\Delta\nu_A)_{\text{real}} = C + Q$

Desplazamiento químico de B = $(\Delta\nu_B)_{\text{real}} = C - Q$

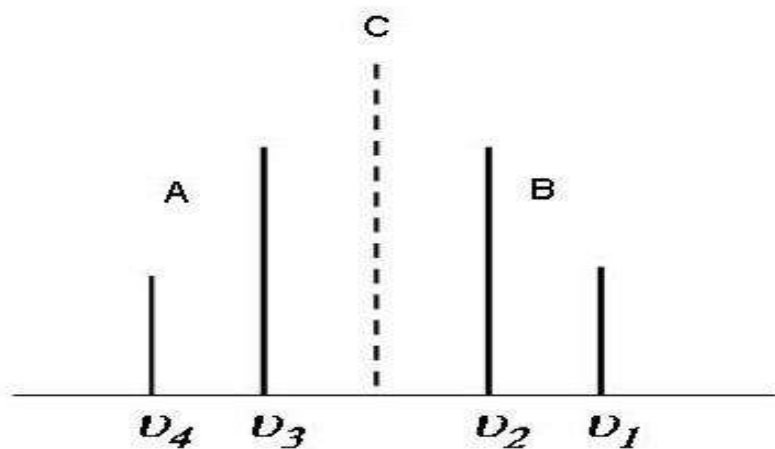


Figura 19. Cálculo del desplazamiento químico de las señales del sistema AB.

El sistema *AB* es la transición entre los sistemas *A₂* y *AX*. Esta transición se ilustra en la Figura , en la cual se observa que, si $\Delta\nu$ disminuye, las bandas cambian su intensidad relativa. En el caso extremo, cuando el sistema *AB* casi es *A₂*, es importante notar la presencia de las pequeñas bandas que se encuentran en los extremos exteriores, y que se conocen como bandas satélites.

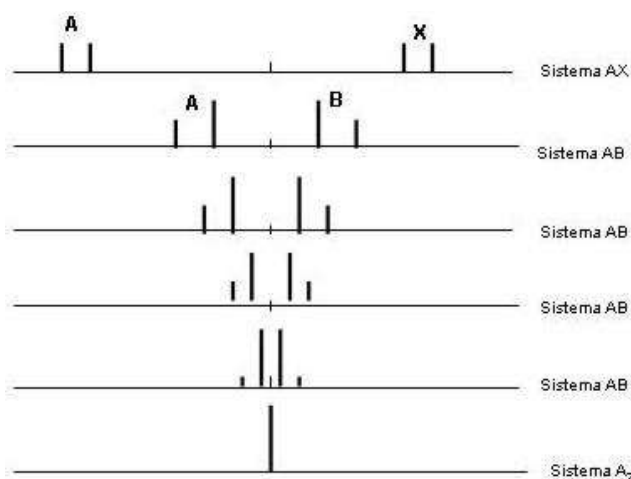


Figura 20 . Espectros ideales de sistemas de dos protones.

Cuando observamos el espectro del cloroetano en alta resolución notamos que los picos principales están resueltos o agrupados en dos grupos de picos. Este tipo de agrupamiento es llamado **agrupamiento espín-espín** y es causa por la presencia de protones de proximidad o vecindad (protones del carbono adyacente) que no son equivalentes al protón en cuestión. Los protones que se agrupan en relación a las otras señales son llamados a tener un **acoplamiento espín-espín**.

¿Por qué los protones sufren acoplamiento espín-espín?

La división de la señal resulta de dos estados de espín (paralelo y antiparalelo) de los protones vecinos. El espín de un protón genera un momento magnético. Si el espín del protón vecino es paralelo, su momento magnético se **suma** al campo magnético aplicado. Consecuentemente, el primer protón percibe un campo ligeramente más fuerte y entra en resonancia a un campo con ligera fuerza. Si el protón vecino está en el estado antiparalelo, su momento magnético se **disminuye** el campo magnético alrededor del primer protón. En este caso, toma ligeramente mayor H_0 aplicado para que el protón entre en resonancia. Ya que aproximadamente la mitad de los núcleos H_b son paralelos y la otra mitad son antiparalelos en cualquier momento, entonces hay dos tipos de H_a en la muestra; aquellos con un H_b vecino en un estado de giro paralelo y aquellos con un protón H_b en estado de giro antiparalelo. Consecuentemente, nosotros observamos **dos picos** para H_a en lugar de uno.

Para muchos compuestos podemos predecir el número de picos espín-espín en la absorción RMN de un particular protón (o un grupo de protones equivalentes), contando el **número (n) de protones vecinos no equivalentes** al protón en cuestión y sumarle 1. Esta es llamada la **regla n+1**. Por ejemplo en el caso de CH_3CH_2Cl ; tendremos dos señales, debido a que existen dos grupos o conjuntos de protones equivalentes (un grupo del CH_3 , y el otro de los protones CH_2), además

podemos predecir que la señal correspondiente al grupo CH_2 absorberá a campo más bajo que el grupo CH_3 , como resultado de la desprotección provocada por la electronegatividad del Cl. Ahora bien, la señal del grupo de protones equivalentes CH_3 presentará 3 picos por su acoplamiento espín-espín (con la aplicación de la regla: $n + 1 = 2 + 1 = 3$) al ver estos 3 protones a 2 protones vecinos (en el carbono contiguo) no equivalentes. Por su parte los protones del grupo CH_2 “verán” a 3 protones vecinos no equivalentes por lo que su señal presentará 4 picos.

Las señales de los protones que tienen el mismo desplazamiento químico no se multiplican y presentan un solo pico. Solo los protones vecinos que tienen diferentes desplazamientos químicos causan multiplicidad de señales.

En algunos casos, los ambientes magnéticos de protones **no equivalentes** son tan similares que los protones exhiben desplazamientos químicos idénticos. En este caso, no observaremos multiplicidad de las señales. Por ejemplo, el tolueno tiene tres grupos de protones químicamente no equivalentes, sin embargo el espectro RMN presenta sólo dos picos de absorción (uno para los protones CH_3 y el otro para todos los otros protones del anillo).

En resumen, el desplazamiento químico para un protón particular está determinado por el campo magnético molecular que lo rodea. El área bajo una banda de absorción está determinada por el número de protones equivalentes que dan lugar a la señal. La multiplicidad de una señal producida por el acoplamiento espín-espín depende del **número de protones vecinos no equivalentes** al protón que provoca la señal.

El espectro del cloroetano presentado líneas arriba (Figura 14) es un espectro estilizado de baja resolución. Sin embargo, si aumentamos la resolución (es decir, la sensibilidad) los picos se despliegan o multiplican en dos grupos de picos. Es el resultado del efecto del acoplamiento espín-espín y como ya se dijo es producido por la presencia de *protones vecinos no equivalentes* (**protones que se encuentran en carbonos adyacentes**). Así, los protones que se multiplican o se despliegan (dividen) en otras señales son llamados a sufrir **acoplamiento espín-espín**.

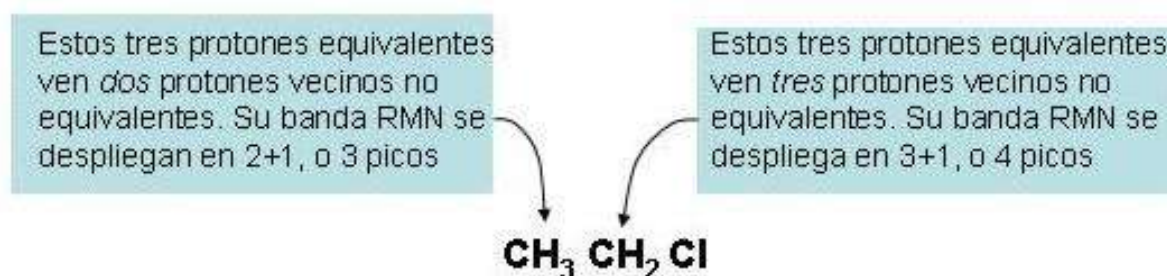


Figura 21. Los protones vecinos no equivalentes sufren acoplamiento espín-espín y su señal se divide o se despliega en varios picos.

La división de la señal del fenómeno del acoplamiento espín-espín resulta de los dos estados de espín de un dado protón o grupo de protones vecinos (estado paralelo y antiparalelo).

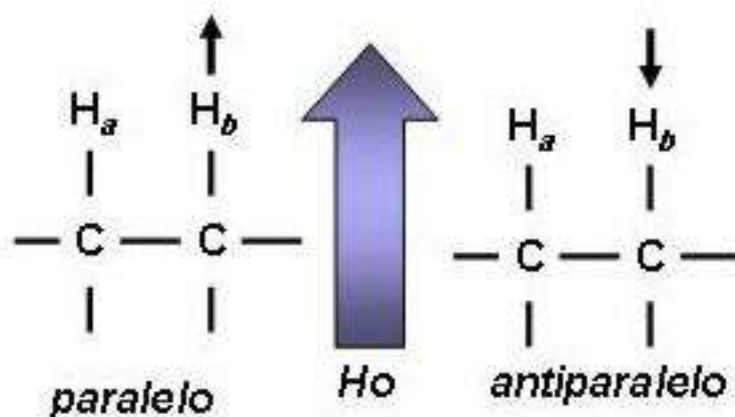


Figura 22. El espín de un protón genera un momento magnético. Si el espín del protón vecino es paralelo, su momento magnético se suma al campo magnético aplicado. Por consecuencia, el primer protón (H_a) entra en resonancia a ligero campo bajo aplicado. Si el protón vecino está en el estado antiparalelo, su momento magnético disminuye el campo magnético alrededor del primer protón. En este caso, toma ligeramente mayor H_0 para que el protón entre en resonancia.

Los protones que tienen el mismo desplazamiento químico no despliegan sus señales. Solo los protones vecinos que tienen diferente desplazamiento químico causan la multiplicación de las señales de absorción.

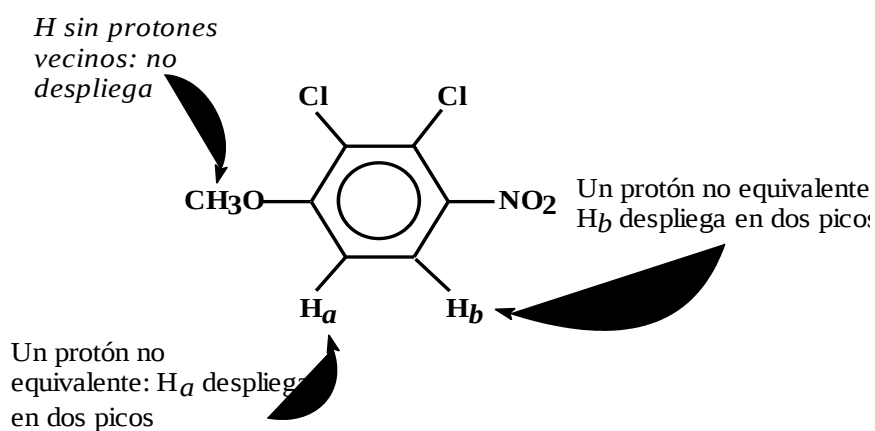
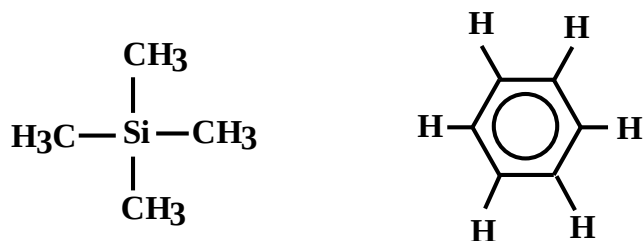


Figura 23. Solo los protones vecinos (que se encuentran en carbonos adyacentes) producen despliegue de señales.



*doce protones equivalentes: seis protones equivalentes
no despliegan no despliegan*

Figura 24. Protones equivalentes que solo producen un solo pico, es decir, que no despliegan.

En algunos casos, los ambientes magnéticos de protones químicamente no equivalentes son tan similares que los protones exhiben idénticos desplazamientos químicos. En este caso, no se observa ningún despliegue de señales. Por ejemplo, el tolueno tiene cuatro grupos de protones químicamente no equivalentes, pero su espectro RMN solo presenta dos picos de absorción (uno para los protones CH_3 y otro para todos los protones del anillo).

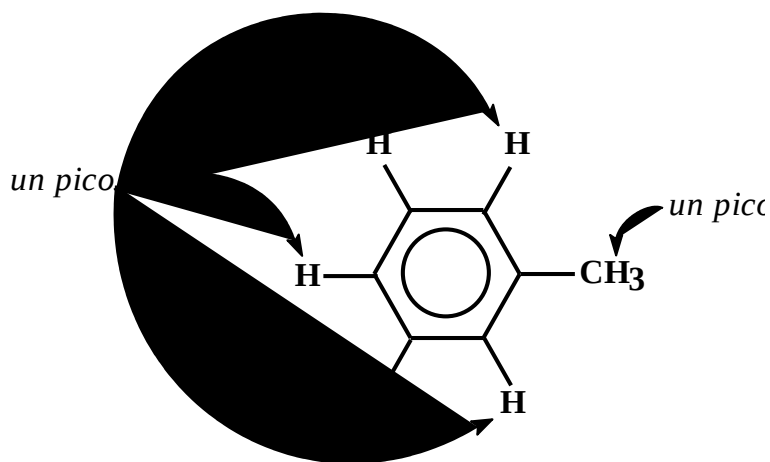
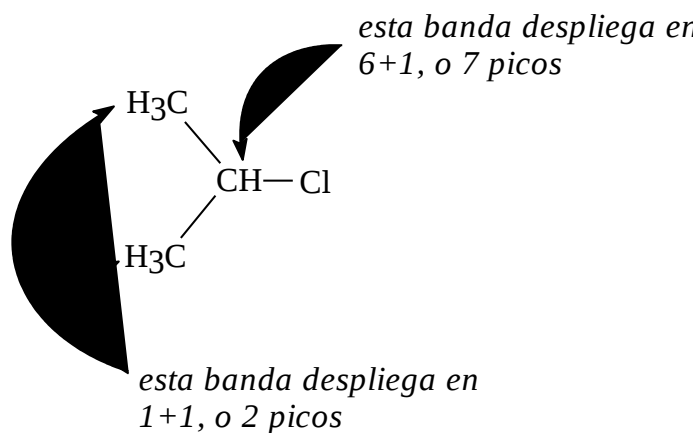


Figura 25. Protones vecinos no equivalentes con ambientes magnéticos muy similares no sufren acoplamiento espín-espín y sus señales no se dividen.

PROBLEMA 3. Predecir los patrones espín-espín de los protones del 2-cloropropano.



2.12. Patrones de multiplicidad de señales.

A continuación vamos a abordar de manera muy sencilla los diferentes patrones de multiplicidad de señales que encontraremos en moléculas orgánicas muy simples.

2.12.1. El singulete.

Un protón sin protones vecinos no equivalentes presenta **un solo pico**, llamado **SINGULETE**, en el espectro RMN. La Figura muestra que el espectro RMN del *p*-metoxibenzaldehído presenta, entre otras bandas, dos **singuletes**: uno para los protones CH_3O - y otro para el protón $-\text{CHO}$.

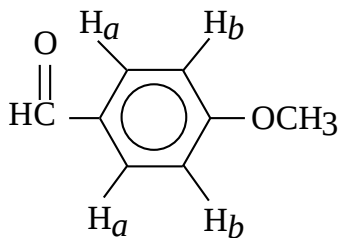


Figura 26. El protón del grupo aldehído presenta un solo pico a δ 9.8 y los protones del grupo CH_3 producen un solo pico. Estas señales únicas son llamadas *singuletes*.

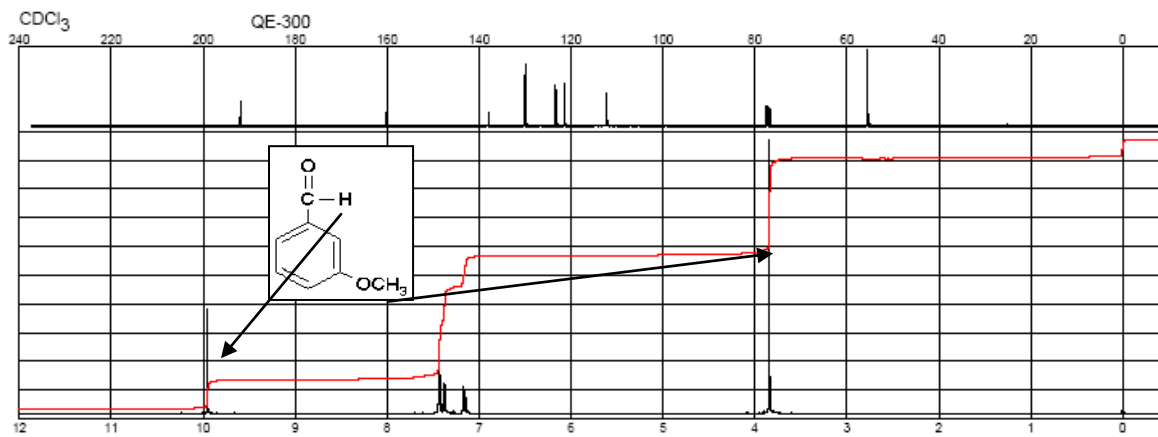


Figura 27. Espectro RMN ^1H del *m*- anisaldehído presentando singuletes para el grupo $-\text{COH}$ y para los protones del grupo CH_3 .

2.12.2. El doblete.

Un protón que tiene un protón vecino no equivalente da una señal que se multiplica en un **doble pico** o **doblete**. En el siguiente ejemplo, se presenta un par de dobletes, uno para cada protón.

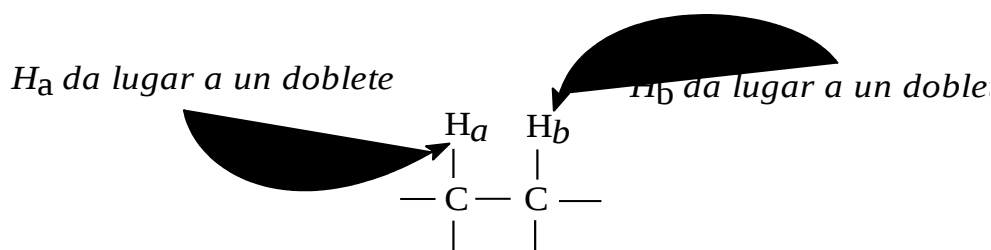


Figura 28. Una estructura con dos protones vecinos no equivalentes da lugar a señales con un patrón de despliegue en dobletes.

En el espectro RMN de la estructura anterior, el valor δ de cada protón es el valor del centro de cada doblete. Las áreas relativas debajo de los dobletes completos en este caso son 1:1, reflejando el hecho de que cada doblete surge de la absorción de un protón. Los dos picos dentro de cualquier doblete tienen un área proporcional que es teóricamente 1:1, aunque en apariencia pueden los dos picos parecer diferentes.

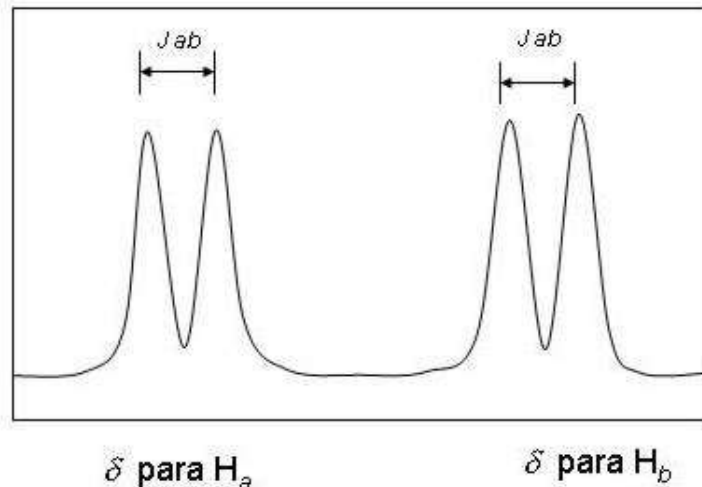


Figura 29. Patrón de despliegue espín-espín para dos protones vecinos no equivalentes.

La separación entre los dos picos de un doblete se llama **constante de acoplamiento (J)**, y varía con el ambiente de los protones y sus relaciones geométricas entre ellos. Ya que los patrones de multiplicidad o despliegue son causados por fuerzas internas, las constantes de acoplamiento son independientes de la fuerza del campo exterior o H_0 .

El símbolo J_{ab} significa la constante de acoplamiento de H_a con respecto a H_b , o para H_b con relación a H_a . Para cualquier par de protones acoplados, el valor de J es el mismo en cada uno de los dos dobletes. Por convención, los valores de J son reportados en Hz. Por lo tanto, la escala Hz de la parte superior de un espectro de RMN es muy útil para determinar las constantes de acoplamiento. Para un par de protones vecinos no equivalentes ligados a carbonos que pueden rotar libremente, el valor de J es de alrededor de 7 Hz.

El espectro RMN del *p*-metoxibenzaldehído, presenta un par de dobletes en la región aromática. Los dos protones etiquetados como H_a son equivalentes, así como también lo son los dos protones H_b . H_a y H_b son recíprocos, vecinos y no equivalentes. Sus señales presentan multiplicidad o despliegue en dos dobletes. Note que los picos dentro de los dos dobletes no son perfectamente simétricos; los picos interiores son más altos que los exteriores.

2.12.3. El triplete.

Si un protón (H_a) se acopla o interacciona con dos protones vecinos equivalentes entre ellos, pero no equivalentes a éste, la señal de RMN de H_a es un **triplete** ($2 + 1 = 3$). Si los dos protones H_b son equivalentes, ellos darán una señal desplegada en un doblete por su interacción o acoplamiento con el protón H_a .

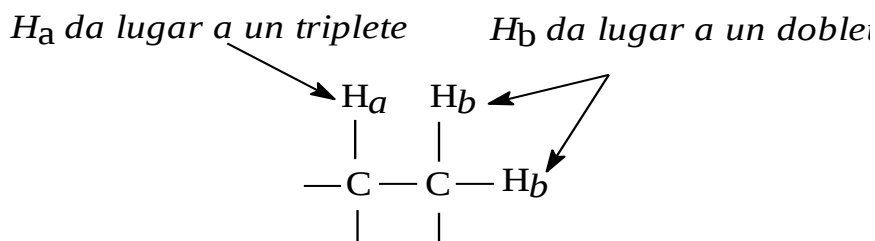


Figura 30. Patrones de despliegue espín-espín que dan lugar a tripletes.

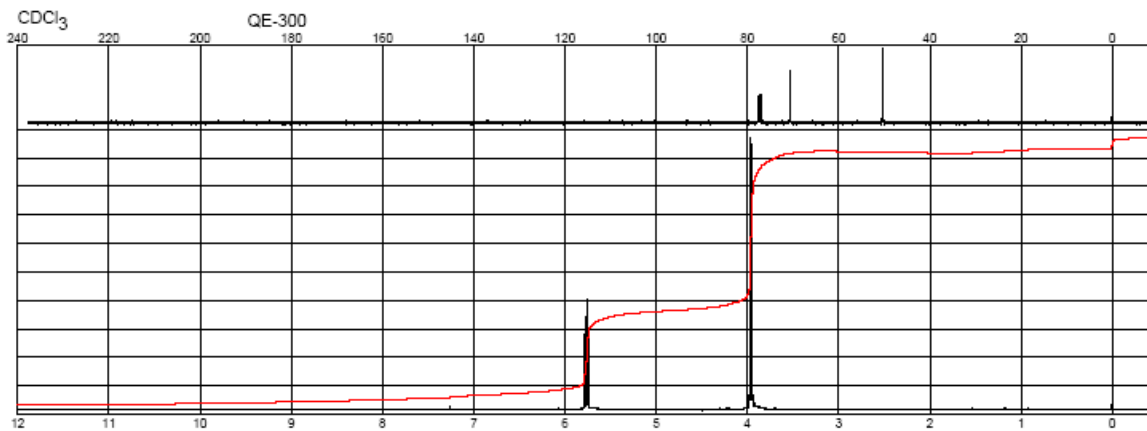


Figura 31. Espectro RMN 1H del 1,1,2-tricloroetano presentando un doblete y un triplete.

El patrón de absorción RMN para todos los protones en la estructura parcial anterior consiste de un doblete y de un triplete. Los picos en el triplete están separados por el mismo valor de J que el doblete. La anchura total del triplete (desde un pico exterior al otro) es por tanto $2J$. Las áreas bajo el triplete completo y del doblete completo en nuestro ejemplo están en la proporción de 1 para H_a a 2 para H_b .

El espectro RMN del 1,1,2-tricloroetano, el cual tiene un doblete y un triplete, se presenta en la Figura 31.

2.12.4. El cuarteto.

Consideremos un compuesto con un grupo metilo y un protón no equivalente en el carbono adyacente.

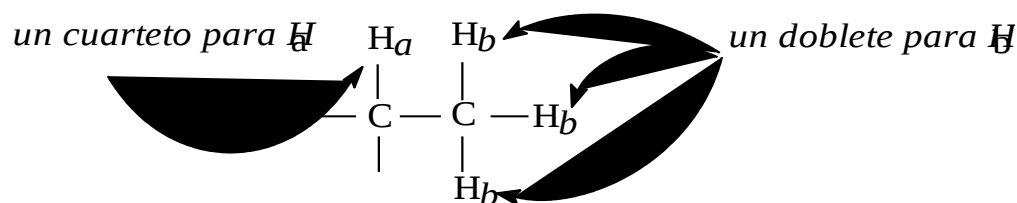


Figura 32. Estructura química que resulta en un patrón de despliegue espín-espín de un cuarteto y un doblete.

Los tres protones equivalentes del metilo (H_b) se acoplan al protón vecino no equivalente y aparece en el espectro como un doblete, el área total relativa del mismo es 3 (para los tres protones).

La señal de H_a es un cuarteto ($3 + 1$) ya que este protón “ve” a los 3 protones del grupo metilo. Los valores de J entre cada par de picos en el cuarteto es el mismo valor de J que entre los picos del doblete. En nuestro ejemplo, el área total bajo el cuarteto para H_a es 1. El área proporcional dentro del cuarteto es 1:3:3:1.

El grupo etilo (CH_3CH_2-), el cual es muy común en los compuestos orgánicos, exhibe un patrón de RMN característico que consiste de un triplete y un cuarteto.

Los desplazamientos químicos de un grupo etilo son también característicos. El CH_2 está frecuentemente ligado a un átomo electronegativo, tal como el oxígeno, el cual desprotege a los protones del CH_2 . El cuarteto es de esta manera es observado a campo bajo, mientras que el triplete del grupo más protegido CH_3 es observado en campo alto. El espectro RMN del cloroetano presenta la típica absorción del etilo. La Figura proporciona otro ejemplo de un espectro RMN que presenta un patrón etilo: un triplete en campo alto y un cuarteto en campo bajo.

III. CONCLUSIONES.

El empleo de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear es muy útil para la caracterización de especies químicas y una herramienta de gran alcance para los especialistas en las ciencias de los Agrorecursos. Nuestra presente revisión nos permite conocer los aspectos muy elementales de la teoría del principio de esta técnica y nos introduce a la interpretación básica de los espectros RMN.

Como siempre lo hemos manifestado, ninguna técnica por si sola debiera ser concluyente y por lo tanto es necesario contar con la máxima información de la estructura del compuesto o compuestos de nuestro estudio y esto resulta con la utilización de otras técnicas instrumentales.

Finalmente, podemos sugerir a los interesados en este importante tema consultar textos más específicos y especializados para resolver problemas prácticos de la Resonancia Magnética Nuclear.

IV. BIBLIOGRAFÍA.

1. DARNEAU, V. 1998. **Résonance Magnétique Nucléaire**. Apuntes de clase del curso de **Etude des Agroressources**. D.E.A. Sciences des Agroressources. ENSCT. INP. Toulouse, Francia.
2. JOSEPH-NATHAN, P. y DÍAZ, T. P. 1993. **Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno**. Segunda edición. Grupo Editorial Iberoamérica. México.
3. ROUESSAC, F. y ROUESSAC, A. 1997. **Analyse Chimique. Méthodes et Techniques instrumentales modernes**. 3e édition. Ed. MASSON. Paris, France.