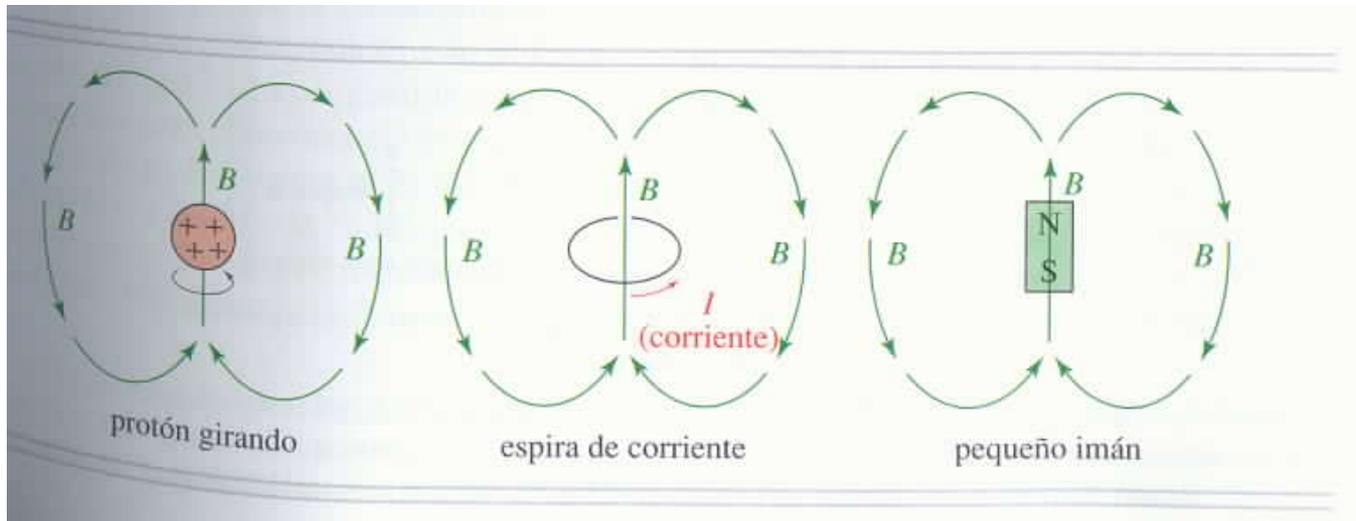


ESPECTROCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

La **Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)** es la herramienta de determinación estructural más potente del químico orgánico.

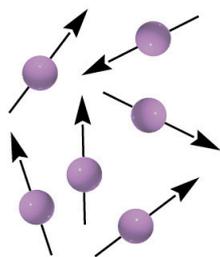
Mediante el RMN podemos analizar, entre otros, los siguientes núcleos ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P . Los más utilizados en química orgánica son el (^1H) y el carbono-13 (^{13}C), principales componentes de las moléculas orgánicas.

Cualquier átomo con Número atómico o Masa atómica impar tiene **spin nuclear** y se puede analizar mediante un equipo de resonancia. Podemos pensar que un protón es una esfera con carga positiva. Esa esfera gira respecto a su eje y genera un campo magnético (B) a su alrededor. Una carga que se mueve genera un momento magnético y se puede asimilar a un imán.

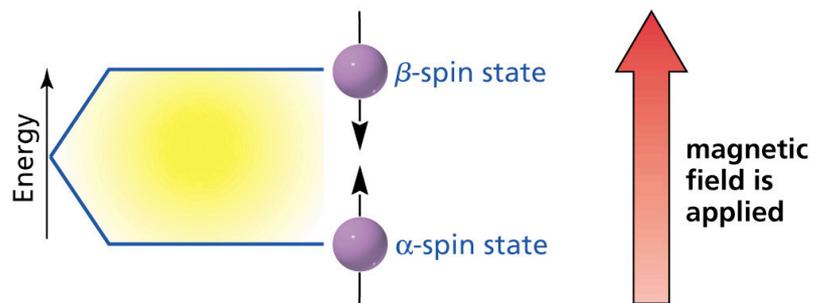


Si disponemos esta carga dentro de un campo magnético externo (B_0), ese imán gira y se orienta en función del campo externo (siendo este estado el de menor energía). Si se coloca dentro de un campo magnético el protón se comporta de la misma forma, según la mecánica cuántica puede disponerse *paralelo* o *antiparalelo* al campo externo. Si se coloca paralelo se dice que está en estado de **spin alfa** (*spin α*) siendo este estado el de menor energía. El estado antiparalelo se define como de **spin beta** (*spin β*) siendo este estado el de mayor energía.

En ausencia de un campo magnético externo, los vectores de momento magnético de los protones apuntan a cualquier dirección. En presencia de un campo externo los protones adquieren el estado de α o de β spin. Como el estado α es el de menos energía habrá más población de protones.



no applied magnetic field



En ausencia de un campo externo no habrá diferencia entre los estados α y β . En cuanto introducimos el campo externo surge la diferencia, mayor cuanto mayor es la magnitud del campo. Esto quiere decir que la diferencia de energía entre los estados y el campo externo son directamente proporcionales.

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

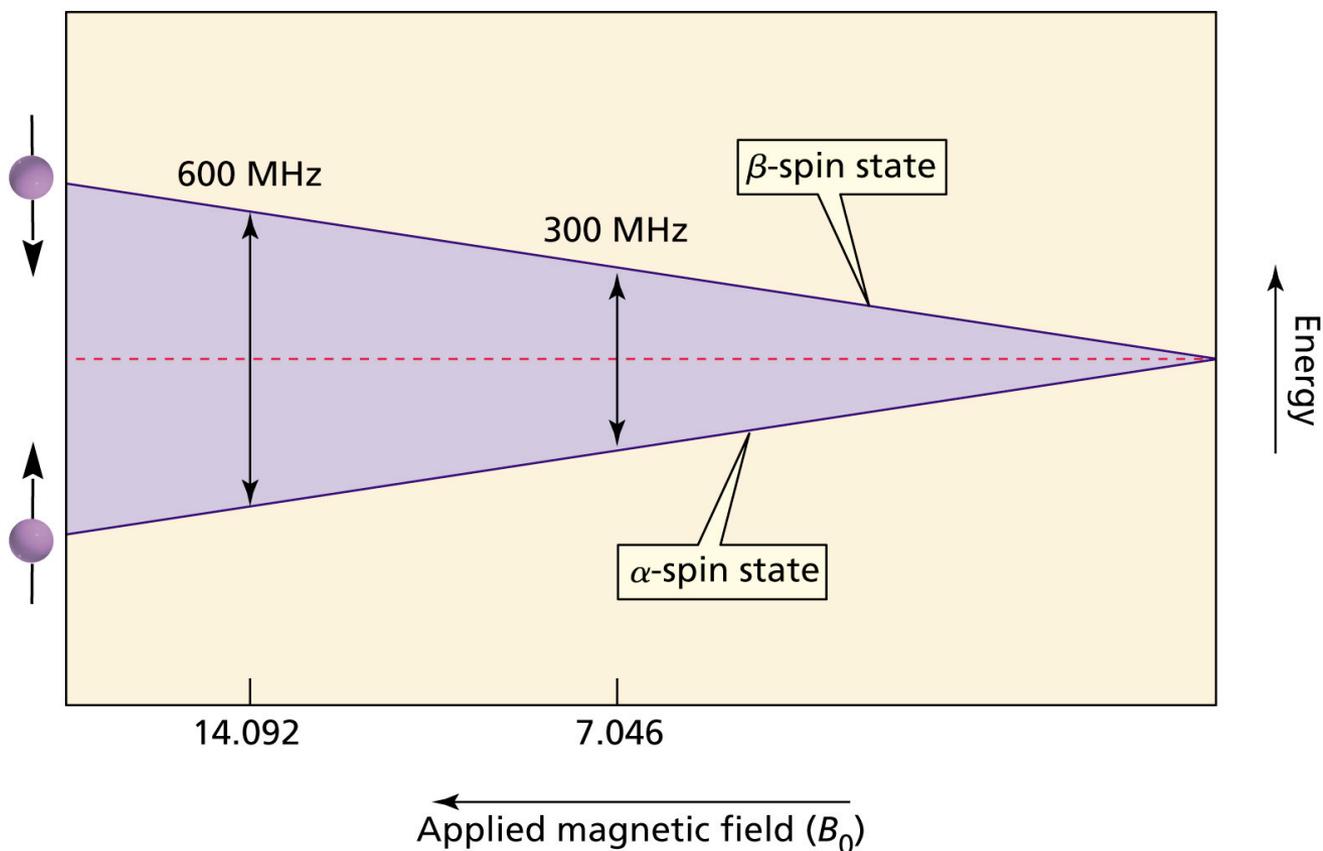
Donde:

ΔE = Diferencia de energía entre los estados α y β

h = constante de Planck

B_0 = Intensidad del campo externo

γ = cte. giromagnética en función del momento magnético



Si colisiona con un fotón con la energía adecuada el protón puede pasar del estado α al β . El spin con un sentido paralelo al campo externo puede tomar el contrario.

Un núcleo que se encuentra con el campo magnético y la radiación adecuada, decimos que está en **resonancia** y toda la energía recibida la utiliza en cambiar de spin. El nombre de *Resonancia Magnética Nuclear* proviene de ahí.

Si tenemos en cuenta las siguientes ecuaciones:

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

Podemos ver que la frecuencia ν es directamente proporcional al campo magnético externo (B_0) y a la constante giromagnética (γ):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0$$

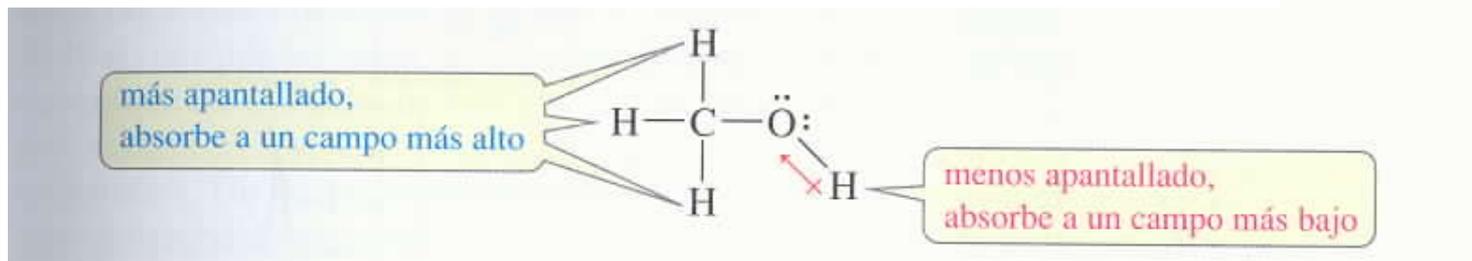
Apantallamiento del Campo Magnético inducido por electrones

En los modelos que hemos utilizado solo hemos tenido en cuenta protones aislados dentro del campo magnético, pero en las moléculas orgánicas los protones no están aislados sino rodeados de electrones de otros átomos que ejercen de protección (efecto de pantalla) respecto al campo externo. Los electrones giran alrededor del núcleo y generan un pequeño campo magnético que se contrapone al externo. Como consecuencia el campo que actúa sobre el protón se debilita y se dice que el núcleo está **apantallado**.

$$B_{\text{resultante}} = B_o - B_{\text{pantalla}}$$

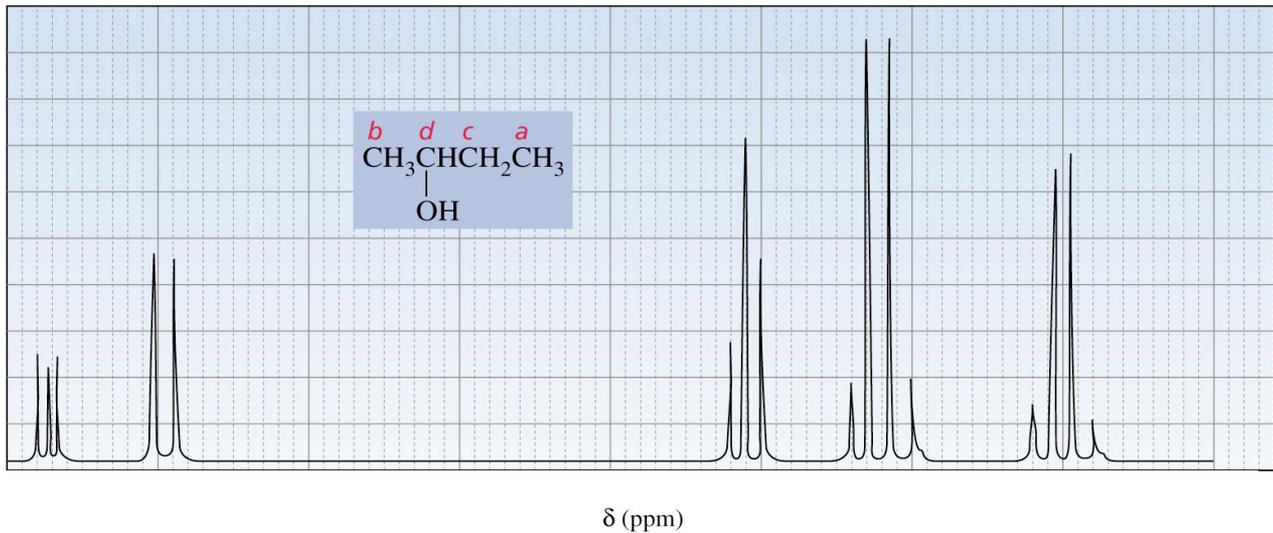
Teniendo en cuenta la estructura compleja de las moléculas orgánicas , el efecto pantalla será muy diferente en puntos diferentes de la molécula. Midiendo con precisión la intensidad de campo para que un determinado protón entre en resonancia podemos obtener dos informaciones importantes:

1. Cuantas absorciones diferentes tenemos (en forma de señales o picos), de esta manera podemos determinar el número de protones electrónicamente diferentes.
2. Y el grado de apantallamiento de cada uno, precisar el entorno electrónico de cada protón teniendo en cuenta la intensidad de absorción.



Si tenemos en cuenta la intensidad de las señales y la multiplicidad, podemos obtener aun más informaciones:

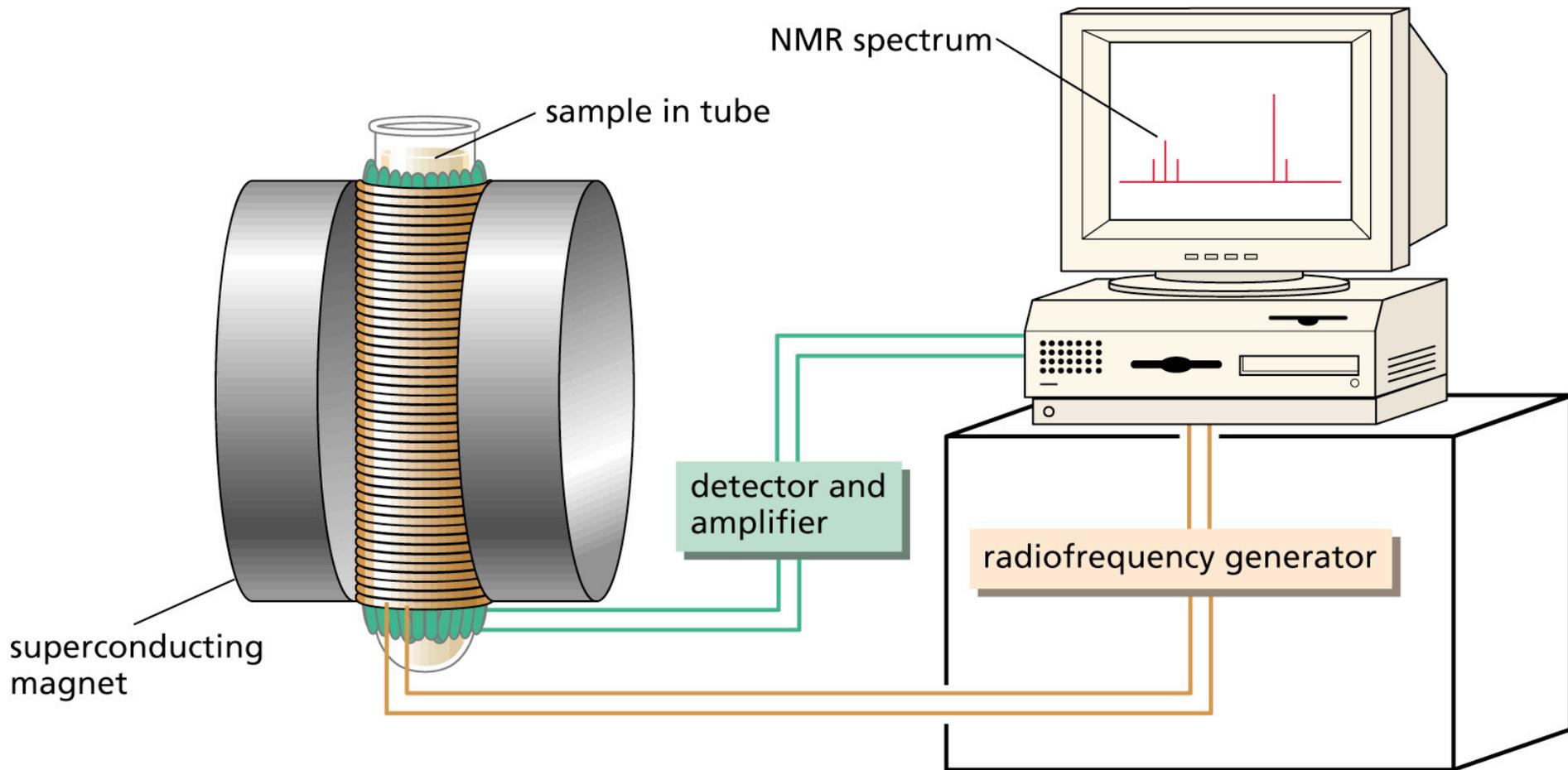
3. Mediante la *intensidad* podemos conocer el número de protones de cada clase.
4. Mediante la multiplicidad podemos obtener información sobre los protones del entorno.

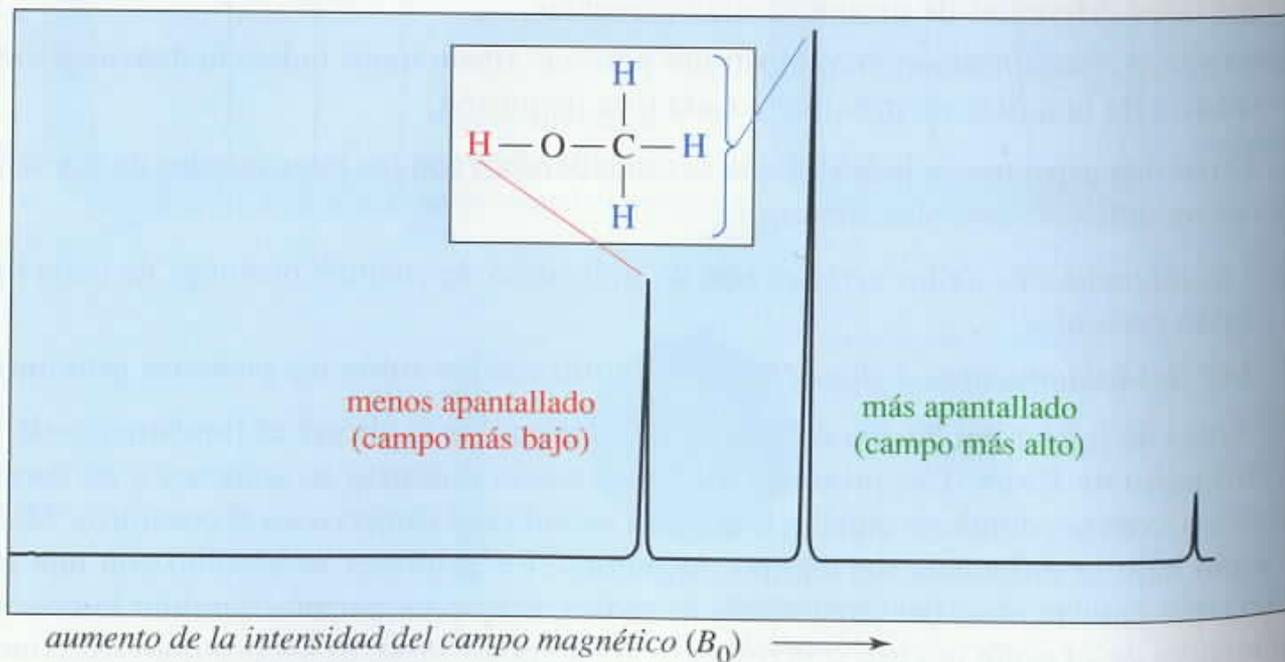
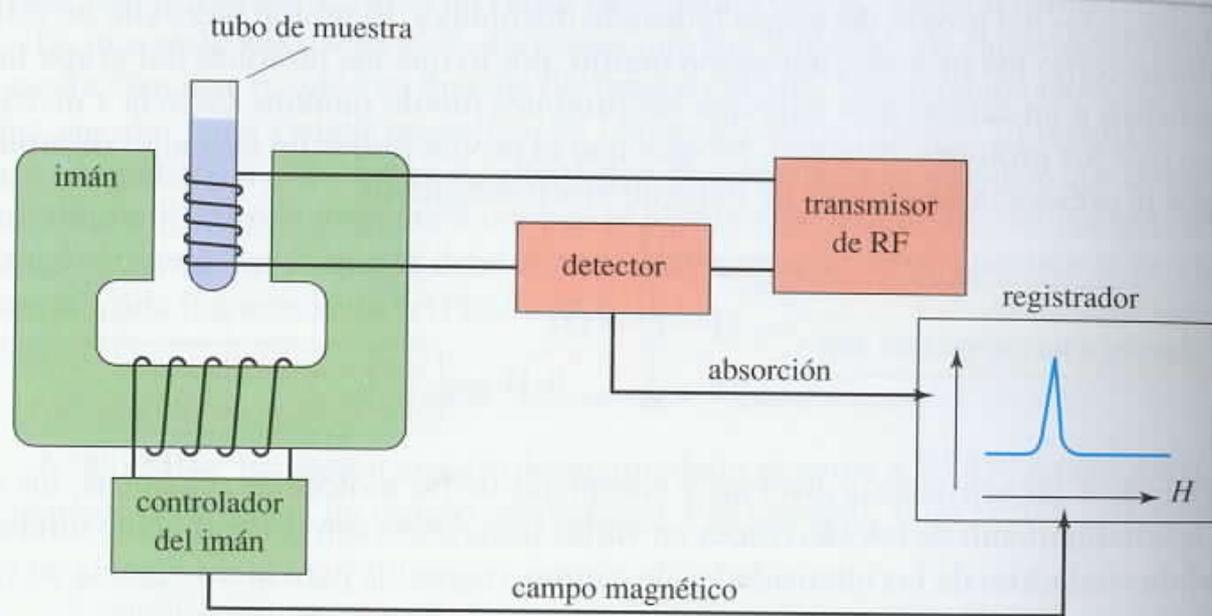


Espectrómetro de RMN:

Los espectrómetros de RMN más comunes tienen 4 partes:

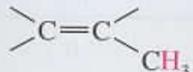
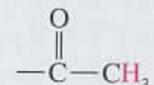
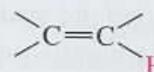
1. Un imán con un controlador de campo muy preciso, así podemos obtener un campo magnético muy preciso.
2. Un transmisor de radiofrecuencias (RF), que sea capaz de emitir ondas de una frecuencia muy precisa.
3. Un detector que mide la energía absorbida por la muestra.
4. Un registrador que imprima los datos que surgen del detector.





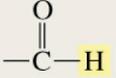
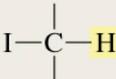
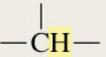
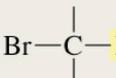
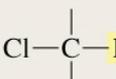
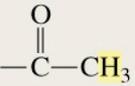
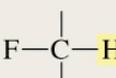
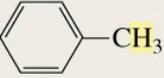
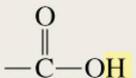
Valores promedio de Desplazamiento Químico

TABLA 13.3 Valores de algunos desplazamientos químicos

Tipo de protón	δ aproximado	Tipo de protón	δ aproximado
alcano ($-\text{CH}_3$)	0.9		1.7
alcano ($-\text{CH}_2-$)	1.3	Ph—H	7.2
alcano ($-\overset{ }{\text{CH}}-$)	1.4	Ph—CH ₃	2.3
	2.1	R—CHO	9-10
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5	R—COOH	10-12
R—CH ₂ —X	3-4	R—OH	variable, entre 2 y 5
(X = halógeno, O)		Ar—OH	variable, entre 4 y 7
	5-6	R—NH ₂	variable, entre 1.5 y 4

Nota: estos valores son aproximados, ya que todos los desplazamientos químicos están afectados por los sustituyentes del entorno. El valor que se da en esta tabla es para el caso supuesto de que los únicos sustituyentes sean grupos alquilo. En el Apéndice 1A aparece una tabla más completa de desplazamientos químicos.

Table 14.1 Approximate Values of Chemical Shifts for ^1H NMR^a

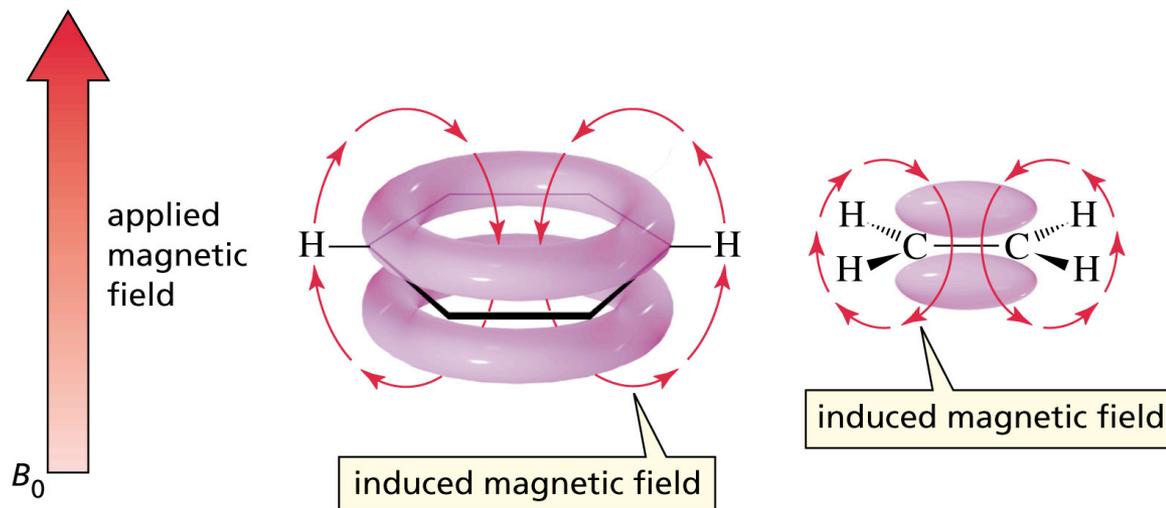
Type of proton	Approximate chemical shift (ppm)	Type of proton	Approximate chemical shift (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0		6.5–8
$-\text{CH}_3$	0.9		9.0–10
$-\text{CH}_2-$	1.3		2.5–4
	1.4		2.5–4
$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	1.7		3–4
	2.1		4–4.5
	2.3	$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.3
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.4	$\text{R}-\text{C}=\text{CH}_2$	4.7
$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.3	$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	5.3
$\text{R}-\text{C}=\text{CH}_2$	4.7	RNH_2	Variable, 1.5–4
$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	5.3	ROH	Variable, 2–5
$\text{R}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{H}$	5.3	ArOH	Variable, 4–7
$\text{R}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{H}$	5.3		Variable, 10–12
$\text{R}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{H}$	5.3		Variable, 5–8

^aThe values are approximate because they are affected by neighboring substituents.

Valores llamativos de Desplazamiento Químico

Protones Vinílicos y Aromáticos

Los dobles enlaces y los anillos aromáticos desapantallan los correspondientes protones. En el benceno y sus derivados los electrones π aromáticos se comportan como si se moviesen en un conductor circular, generando un campo magnético en el exterior del anillo. En el interior del anillo el campo generado se opone al exterior pero en el exterior se suma. Surge entonces un fenómeno de desapantallamiento, el campo que sufren esos protones es superior al campo exterior.



Hidrógenos acetilénicos

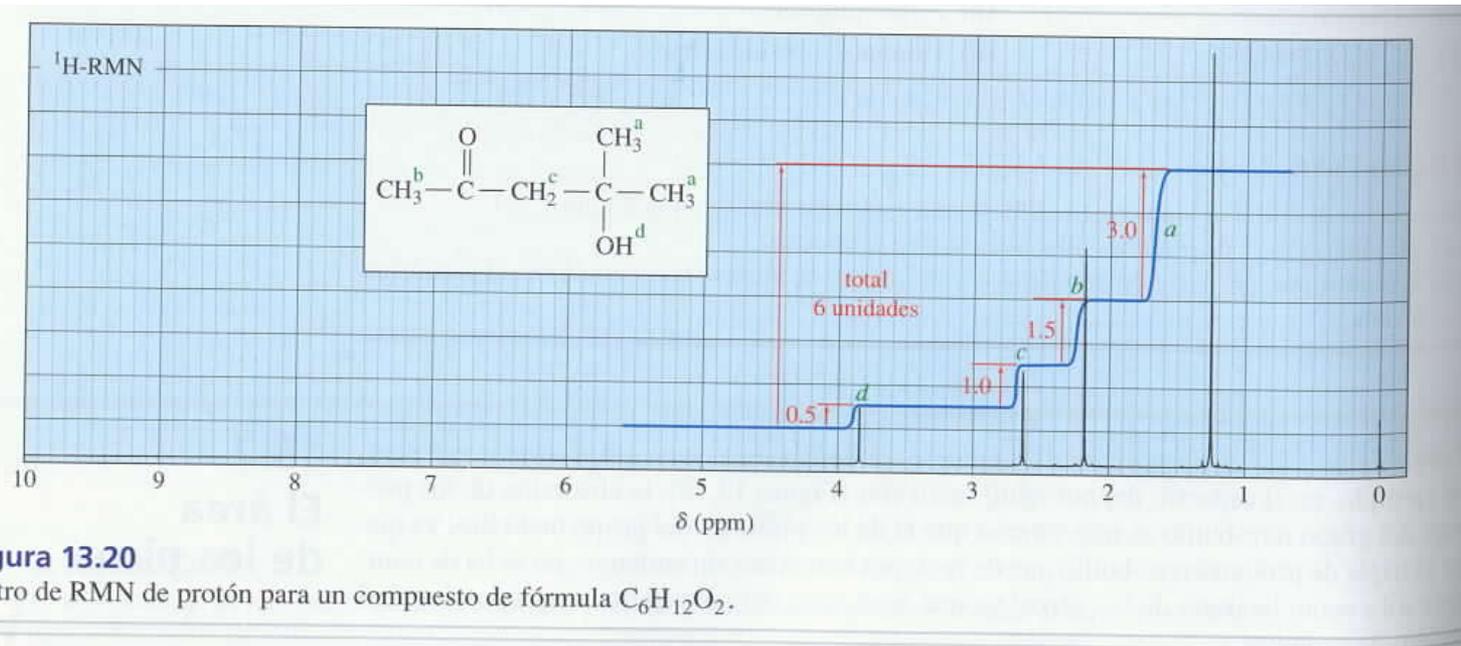
El triple enlace genera un campo electrónico a modo de cilindro, alrededor del enlace σ . Los protones del acetileno se sitúan sobre el eje y por tanto están apantallados.

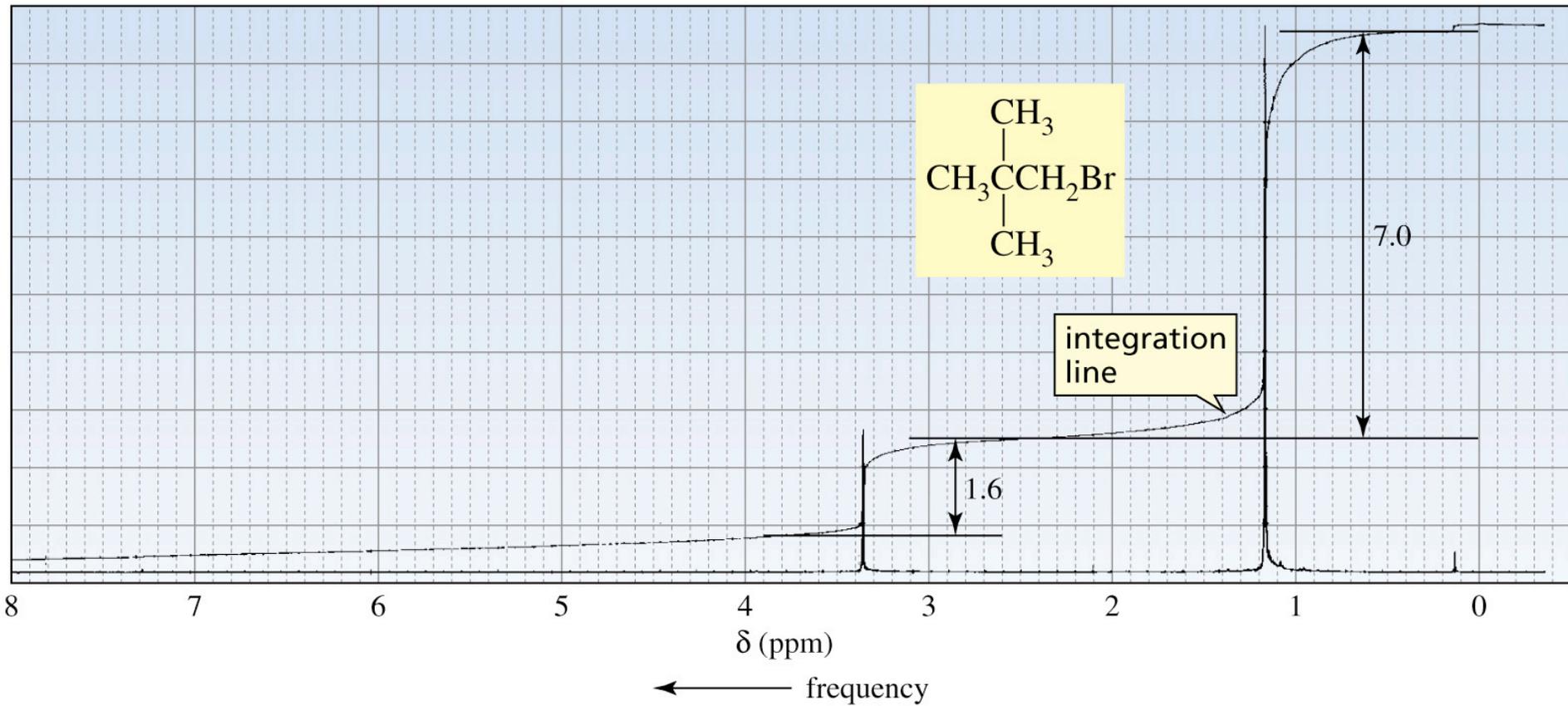
Protones de los puentes de hidrógeno

los protones de los O-H de los alcoholes y los N-H de las aminas presentan desplazamientos en función de la concentración.

Area bajo una señal

El área bajo una señal es proporcional al número de protones de ese tipo. Los equipos de RMN poseen integradores automáticos que calculan directamente las áreas relativas.

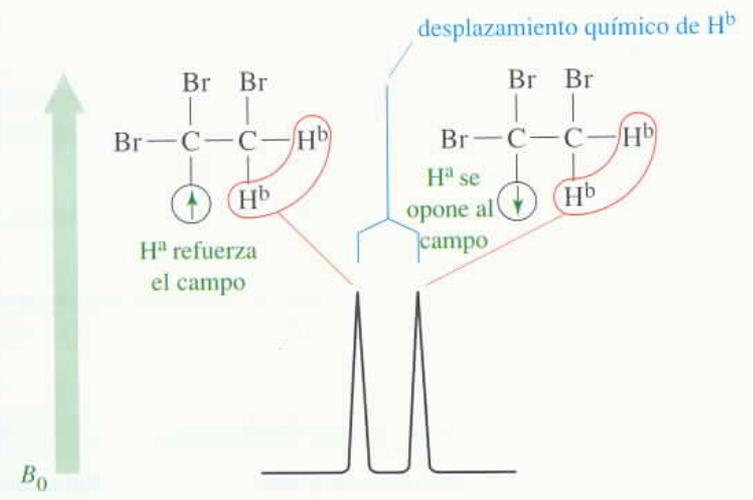
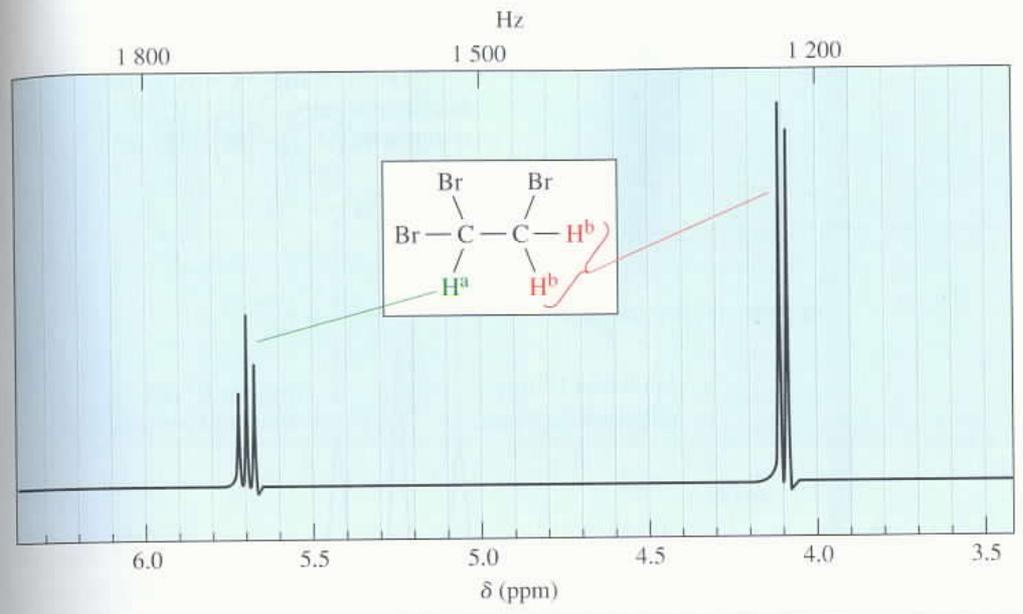




La separación Spín-spín (splitting)

En un equipo de RMN un protón recibe el campo magnético externo y también el apantallamiento de los electrones. El campo magnético de los electrones adyacentes también influirá en su frecuencia de resonancia. Debido a estas influencias las señales de un protón pueden aparecer desdobladas.

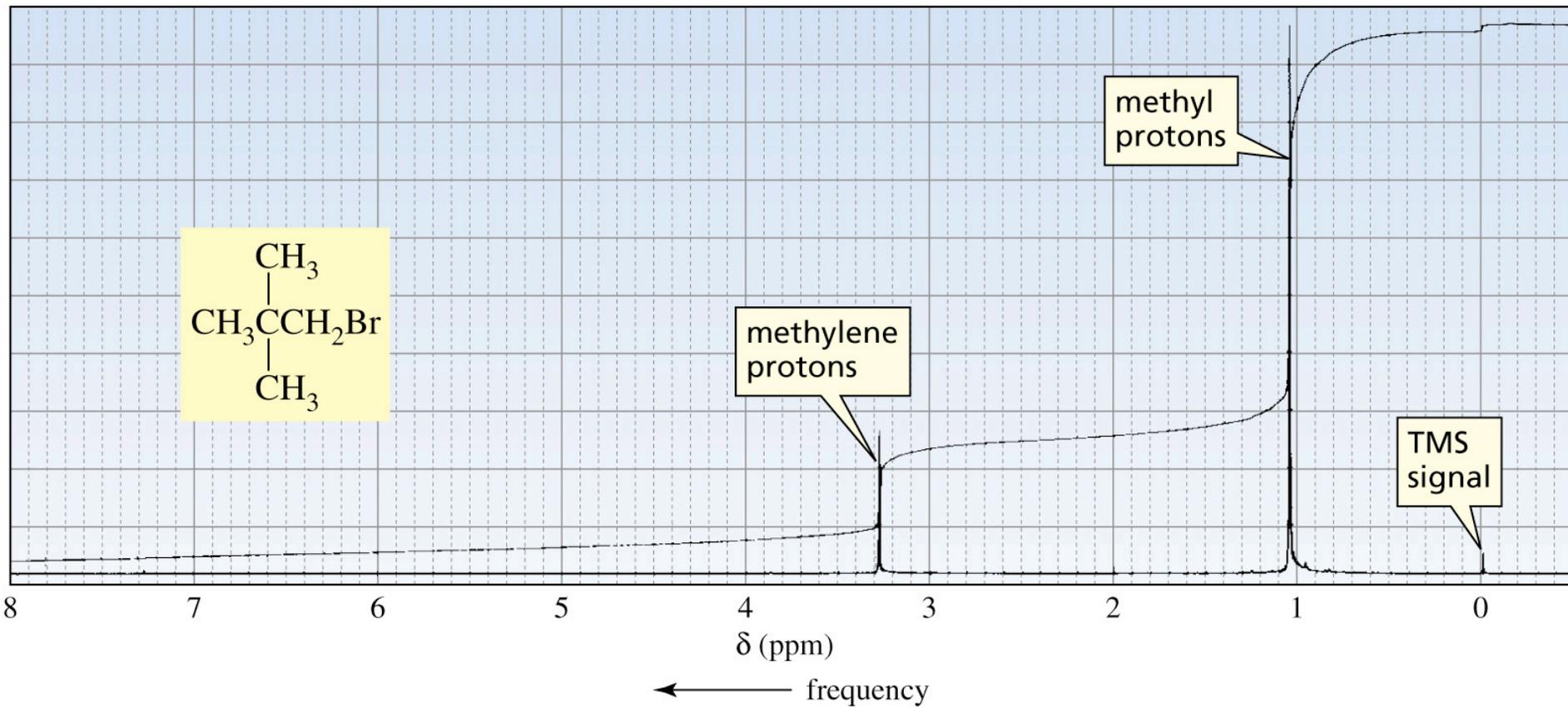
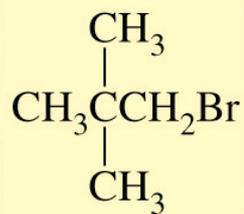
A esta separación o desdoblamiento se le denomina **separación *spin-spin***. Es un efecto que se produce debido al efecto magnético de los protones adyacentes. Cuando esto sucede se dice que los protones están **magnéticamente acoplados**.



Regla del N+1

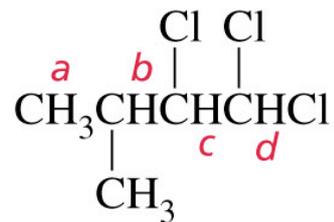
Regla del N+1: Si un protón esta próximo a N protones equivalentes su señal tendrá N+1 picos.

Number of equivalent protons causing splitting	Multiplicity of the signal	Relative peak intensities
0	singlet	1
1	doublet	1:1
2	triplet	1:2:1
3	quartet	1:3:3:1
4	quintet	1:4:6:4:1
5	sextet	1:5:10:10:5:1
6	septet	1:6:15:20:15:6:1



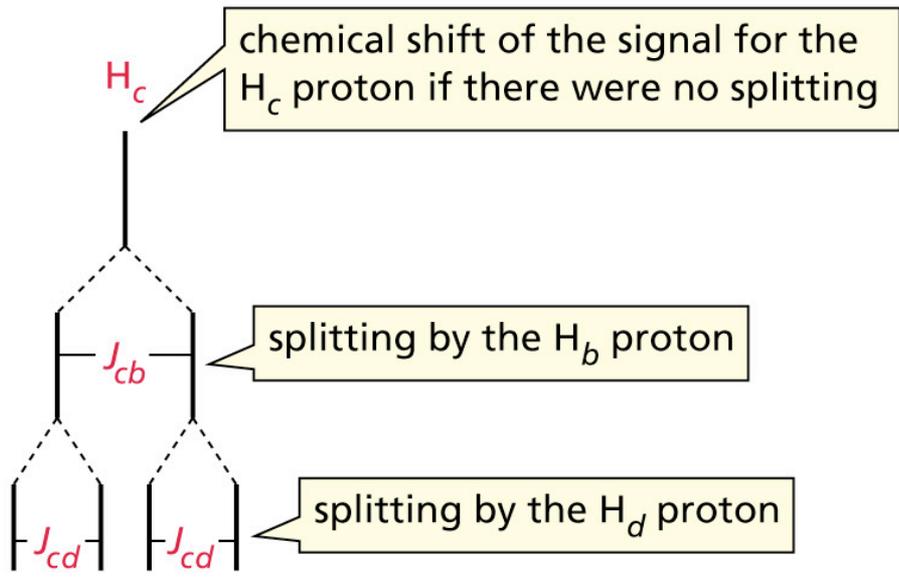
Constantes de Acoplamiento

En los multipletes de señales a la distancia entre picos se le denomina **constante de acoplamiento** y se representa mediante una **J**, a la constanyte entre los protones H^a y H^b se le denomina J_{ab} .

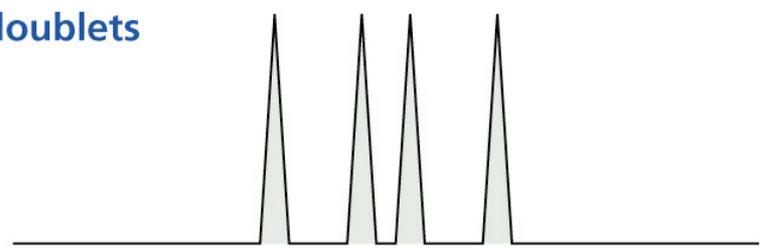


1,1,2-trichloro-3-methylbutane

a splitting diagram



a doublet of doublets



← frequency

Multiplicidad de una señal y relación entre picos

Table 14.2 Multiplicity of the Signal and Relative Intensities of the Peaks in the Signal

Number of equivalent protons causing splitting	Multiplicity of the signal	Relative peak intensities
0	singlet	1
1	doublet	1:1
2	triplet	1:2:1
3	quartet	1:3:3:1
4	quintet	1:4:6:4:1
5	sextet	1:5:10:10:5:1
6	septet	1:6:15:20:15:6:1

ESPECTROSCOPIA DE CARBONO-13 EN RMN

Karbono Como las señales de Carbono son mucho menos intensas que las de protón, se necesita más tiempo para registrar un espectro de este núcleo. En una molécula el 99% de los isótopos son de ^{12}C . Esos isótopos tienen un número par de protones y de neutrones y no dan señal en el RMN. El isótopo de ^{13}C tiene un número impar de neutrones, pero menos del 1% de átomos pertenecen a este isótopo y pueden tener un spin magnético. Por esa razón la sensibilidad de un espectro de ^{13}C -RMN es 100 veces menor que la de un espectro de protón.

Interpretación de un espectro de Carbono

Para interpretar un espectro de ^{13}C -RMN utilizaremos normas parecidas a las que aplicamos a un espectro de ^1H -RMN, en realidad es más simple. Un espectro de ^{13}C -EMN nos da la siguiente información:

1. Nos indica el número de carbonos no equivalentes de la molécula.
2. Midiendo el desplazamiento químico podemos intuir el entorno electrónico y determinar los grupos funcionales próximos.
3. En este caso no podemos contar con la integración ya que los diferentes carbonos poseen tiempos de relajación distintos.