

Libros de **Cátedra**

# Resonancia magnética nuclear

Una herramienta para la elucidación de estructuras moleculares

Sergio Luis Laurella

FACULTAD DE  
CIENCIAS EXACTAS

**e**  
exactas

  
Editorial  
de la Universidad  
de La Plata



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA

# RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

UNA HERRAMIENTA PARA LA ELUCIDACIÓN DE ESTRUCTURAS  
MOLECULARES

Sergio Luis Laurella

Facultad de Ciencias Exactas UNLP



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



A Tito, mi papá,  
que me enseñó que con esfuerzo y trabajo  
todo se puede lograr.

# Agradecimientos

Creo fervientemente que el trabajo de las personas no es individual, que el esfuerzo no existe si no es en comunidad. Esta obra no sería lo mismo sin los aportes importantísimos de mis colegas Patricia Allegretti, Jorge Furlong y Diego Colasurdo. A ellos, mi más profundo agradecimiento por la minuciosa lectura, los aportes y las sugerencias.

Y el agradecimiento infinito a Nani, mi compañera de vida, por el apoyo incondicional en los días de trabajo que me llevó esta obra y por el amor de todos los días.

# Índice

<b>Introducción</b>	<b>_6</b>
<b>Prólogo</b>	
<i>Patricia Allegretti</i>	<b>_7</b>
<b>Capítulo 1</b>	<b>_8</b>
RMN: Fundamentos	
<b>Capítulo 2</b>	
El espectro $^1\text{H}$ RMN	<b>_16</b>
<b>Capítulo 3</b>	
El espectro $^{13}\text{C}$ RMN	<b>_92</b>
<b>Capítulo 4</b>	
Estimaciones de $\delta$ en espectros de $^{13}\text{C}$ RMN	<b>_110</b>
<b>Capítulo 5</b>	
El método de pulsos en la RMN	<b>119</b>
<b>Capítulo 6</b>	
Acoplamiento de spin complejos	<b>125</b>
<b>Capítulo 7</b>	
Solventes en RMN	<b>142</b>
<b>Capítulo 8</b>	
RMN y acoplamiento con otros núcleos	<b>152</b>
<b>Anexo</b>	<b>166</b>
<b>El Autor</b>	<b>178</b>

# Introducción

—Cuando le escucho explicar sus razonamientos —comenté—, todo me parece tan ridículamente simple que yo mismo podría haberlo hecho con facilidad; y, sin embargo, siempre que le veo razonar me quedo perplejo hasta que me explica usted el proceso. A pesar de que considero que mis ojos ven tanto como los suyos.

—Desde luego —respondió, encendiendo un cigarrillo y dejándose caer en una butaca—. Usted ve, pero no observa. La diferencia es evidente.

Arthur Conan Doyle, LAS AVENTURAS DE SHERLOCK HOLMES

En el estudio de la Química existe una sección muy interesante que consiste en develar cómo están formadas las moléculas que componen los diferentes compuestos. La determinación de estructuras moleculares es un trabajo creativo en el que hay que poner en juego todas nuestras habilidades de deducción, dado que (como las moléculas no se ven) debemos usar herramientas que nos den pistas sobre su constitución.

En este sentido, la Resonancia Magnética Nuclear es una técnica que aporta mucha información al respecto: puede decirnos cuáles son los diferentes tipos de átomos presentes, cómo están conectados entre sí, su orientación en el espacio, su cercanía con otros átomos, etcétera.

Uno de los desafíos más interesantes es aprender a leer las pistas que las moléculas nos dan y el objetivo principal de este libro es, justamente, aprender a observarlas por medio de sus espectros de RMN.

A través de los diferentes capítulos, aprenderemos los fundamentos de la técnica de RMN, la lectura de los espectros que aportan los diferentes elementos presentes (hidrógeno, carbono, flúor, fósforo, entre otros), la corroboración de las estructuras propuestas y diferentes aspectos experimentales que atañen a la técnica.

Presentamos ejemplos resueltos de lectura de espectros y postulación de estructuras y, además, problemas propuestos que ayuden a consolidar los conceptos trabajados.

Esperamos disfruten esta primera aproximación a la RMN como herramienta para dilucidar estructuras de compuestos, a fin de dejar de *ver* y (como bien dice Sherlock) empezar a *observar* lo que las moléculas nos dicen a través de sus pistas en los espectros.

# Prólogo

En la actualidad, existen muy pocos libros en nuestro idioma que expliquen de manera clara y sencilla los principios de la espectrometría de resonancia magnética nuclear, así como una manera práctica de introducir al alumno de Química Orgánica en la resolución de problemas estructurales utilizando esta técnica. En este sentido, el presente libro constituye un punto de partida útil y fácilmente accesible para el estudiante, tanto de Química Orgánica Básica como de otras Químicas Orgánicas Superiores.

Constituye una introducción simple, clara y elemental a la citada espectrometría, con un contenido actual y acertado, con una redacción clara y explicaciones concisas; de lectura dinámica, destaca su aplicación en la determinación de estructuras.

A lo largo del libro, el estudiante se introduce en un proceso que, a través de una manera práctica, aborda una serie de conceptos que llevan a un entendimiento profundo del contexto. La obra se encuentra perfectamente sistematizada, siendo de gran utilidad para el alumno ya que expone el tema de manera sencilla y comprensible, dando la sensación de facilidad.

Por otro lado, la resolución de problemas resulta esencial para el aprendizaje de la Química Orgánica; los ejemplos, así como sus resoluciones, se encuentran claramente identificados. También, se proporcionan problemas sin resolver que constituyen la base de un refuerzo inmediato a los conceptos adquiridos.

Vaya con este prólogo mi agradecimiento y admiración por el trabajo efectuado por mi discípulo, del que me siento muy orgullosa.

*Patricia Allegretti*

*La Plata, octubre de 2016*

# CAPÍTULO 1

## RMN: Fundamentos

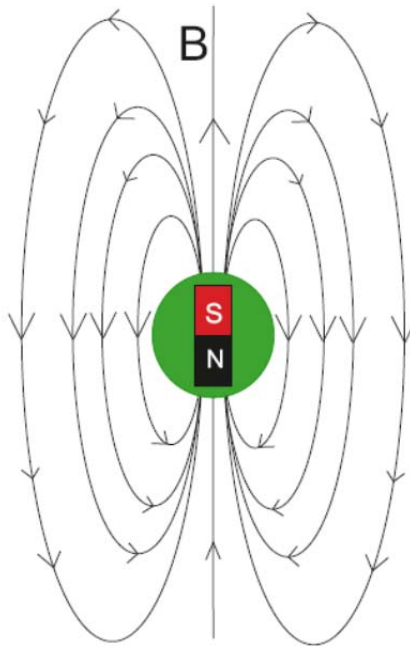
La resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las herramientas más poderosas que existen en la actualidad para dilucidar estructuras de moléculas, principalmente moléculas orgánicas. Para ello, y como su nombre lo indica, esta técnica se basa en una característica intrínseca de los núcleos: sus propiedades magnéticas.

### Propiedades magnéticas del núcleo atómico

Los núcleos de los átomos tienen carga eléctrica, pero a su vez se comportan como imanes, dado que tienen momento magnético intrínseco. A este momento magnético, se lo conoce como *spin nuclear*.

La palabra *spin* significa *girar* y hace referencia a una propiedad macroscópica de las cargas eléctricas: cualquier cuerpo macroscópico cargado en rotación genera un campo magnético perpendicular al plano de giro. Se les atribuyó inicialmente a los núcleos la propiedad de ser cargas que giran y, por eso, se le dio a su momento magnético el nombre de *spin nuclear*. Sin embargo, esta idea clásica aplicada a las partículas subatómicas (regidas por la mecánica cuántica) puede generar problemas conceptuales. De modo que nos limitaremos a decir que los núcleos están dotados de un momento magnético que apunta en alguna dirección, sin preocuparnos por las causas que lo generan.



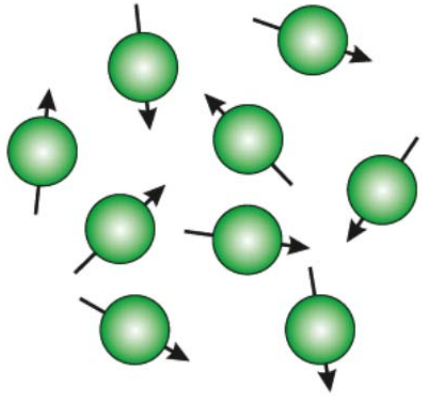


Campo magnético generado por el núcleo atómico.

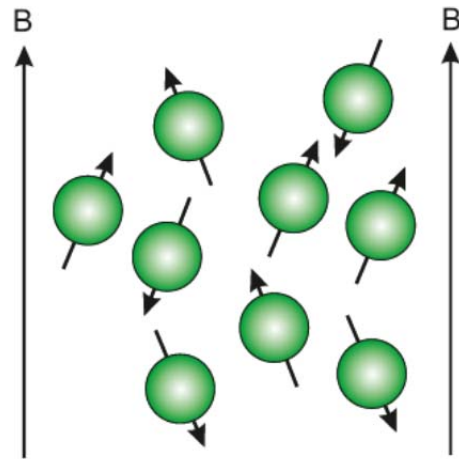
Los protones y neutrones que conforman los núcleos atómicos tienen spin  $1/2$  cada uno (igual que los electrones) y el spin total de un núcleo (al cual llamaremos  $I$ ) es la sumatoria de los spines de las partículas que los componen. Dicha sumatoria no es sencilla, pero vamos a clasificar a los núcleos según la resultante dando algunos ejemplos. El valor de  $I$  depende de la paridad del número atómico ( $Z$ ) y del número másico ( $A$ ).

- Núcleos con  $Z$  impar y  $A$  impar: Estos núcleos tienen spin  $I$  semientero ( $1/2, 3/2, 5/2, \text{etc}$ ) y todos pueden, en principio, analizarse por RMN. Algunos ejemplos son el protón  $^1\text{H}$  ( $1/2$ ),  $^{15}\text{N}$  ( $1/2$ ),  $^{19}\text{F}$  ( $1/2$ ) y  $^{11}\text{B}$  ( $3/2$ ).
- Núcleos con  $Z$  impar y  $A$  par: Estos núcleos tienen spin  $I$  entero ( $1, 2, 3, \text{etc}$ ) y todos pueden, en principio, analizarse por RMN. Algunos ejemplos son el deuterio  $^2\text{H}$  ( $1$ ),  $^{14}\text{N}$  ( $1$ ) y  $^{10}\text{B}$  ( $3$ ).
- Núcleos con  $Z$  par y  $A$  impar: Estos núcleos tienen spin  $I$  semientero ( $1/2, 3/2, 5/2, \text{etc}$ ) y todos pueden, en principio, analizarse por RMN. Algunos ejemplos son  $^{13}\text{C}$  ( $1/2$ ) y  $^{17}\text{O}$  ( $5/2$ ).
- Núcleos con  $Z$  par y  $A$  par: Estos núcleos tienen spin cero y, por lo tanto, no son afectados por campos magnéticos, de modo que serán inactivos a la RMN. Algunos ejemplos son  $^{12}\text{C}$  y  $^{16}\text{O}$ .

En presencia de un campo magnético, cada spin nuclear puede adoptar diferentes orientaciones.



En ausencia de campo magnético



En presencia de campo magnético B

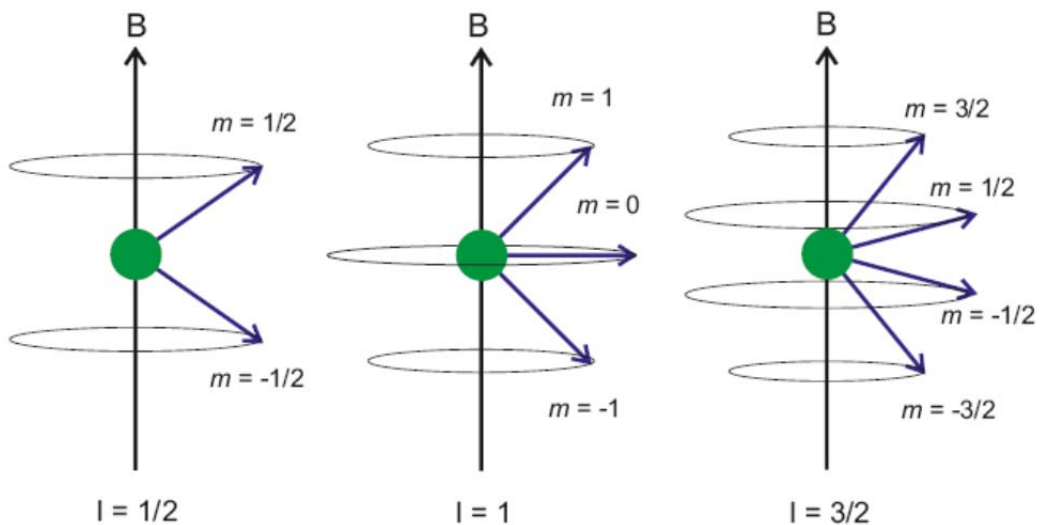
Orientación de los spines nucleares en ausencia y en presencia de campo magnético externo.

Cada orientación tiene asociada una componente  $J_z$  a lo largo del eje del campo aplicado. Dicha componente  $J_z$  estará dada por

$$J_z = mh/2\pi = m\hbar$$

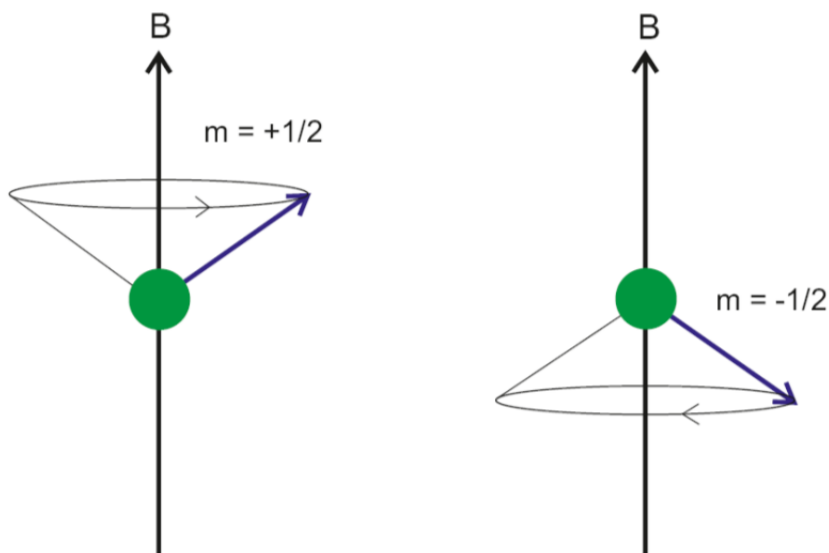
Donde  $m$  es un número de la serie  $l, l-1, \dots, -l+1, -l$ . Dicho en otras palabras, todos los números entre  $+l$  y  $-l$  saltando de uno en uno.

- En el caso de los núcleos con spin  $l=1/2$ ,  $m$  puede tomar los valores  $-1/2$  y  $+1/2$ . Este es el caso de los protones ( $^1\text{H}$ ) y  $^{13}\text{C}$ .
- Si, en cambio, el núcleo tiene spin  $l=1$ ,  $m$  puede tomar valores  $-1, 0$  o  $1$ . Este es el caso del deuterio ( $^2\text{H}$ ).
- Para núcleos con spin  $l=3/2$ ,  $m$  puede tomar valores  $-3/2, -1/2, +1/2$  o  $+3/2$ .



Posibles orientaciones del spin nuclear en presencia de campo magnético externo como función de  $l$ .

Dado que el spin nuclear no se alinea paralelamente al campo externo aplicado, el mismo recibe un torque y comienza a efectuar un movimiento de precesión, del mismo modo que lo hace un trompo.



Precesión del spin nuclear en presencia de campo magnético externo para  $I=1/2$ .

La frecuencia de este giro depende del campo magnético aplicado ( $B_0$ ) y del núcleo del cual se trate. La misma viene expresada por la ecuación:

$$\nu_L = (\gamma/2\pi) \cdot B_0$$

y se la conoce como *frecuencia de Larmor* del núcleo. La magnitud  $\gamma$  se denomina constante giromagnética, y es una constante propia de cada núcleo. A continuación, listamos las constantes giromagnéticas de los núcleos más comunes:

**Tabla 1.1: Propiedades magnéticas de diversos núcleos**

Núcleo	Abundancia isotópica %	Spin	$\gamma / (10^7 T^{-1} s^{-1})$	$\nu_L / \text{MHz}$ en un campo de 2,35 T
$^1\text{H}$	99,985	1/2	26,7522	100,0
$^2\text{H}$	0,015	1	4,1066	15,35
$^{13}\text{C}$	1,10	1/2	6,7283	25,14
$^{14}\text{N}$	99,634	1	1,9338	7,22
$^{15}\text{N}$	0,366	1/2	-2,7126	10,13

Fuente: Giménez Martínez y Expósito López, *RMN para Químicos Orgánicos*.

Es decir, la frecuencia con que precesionen los spines nucleares depende de la intensidad del campo magnético aplicado (a mayor campo, mayor velocidad de giro) y del núcleo particular del

cual se trate. Vemos que  $^1\text{H}$  es el de mayor constante giromagnética, y, por lo tanto, el más sensible a la RMN.

## El fenómeno de resonancia magnética nuclear

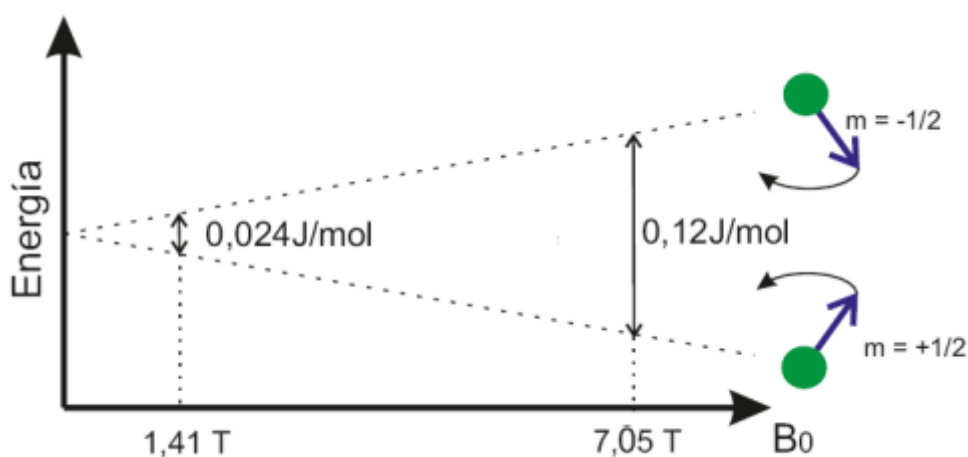
Ahora bien, si tenemos una muestra en ausencia de campo magnético, los spines de todos los núcleos se orientarán aleatoriamente. Pero, ¿qué ocurre al aplicar un campo magnético externo? En ese momento, la población de núcleos se dividirá según cómo alineen sus spines respecto al campo magnético.

Supongamos el ejemplo sencillo de núcleos con spin  $I=1/2$  y que, por lo tanto, pueden adoptar sólo dos orientaciones posibles (correspondientes a  $m +1/2$  y  $m -1/2$ ): a favor del campo magnético externo o en contra de él.

En este momento el panorama ha cambiado notablemente: aquellos núcleos que orienten su spin a favor del campo estarán en un nivel energético ligeramente inferior a aquellos que lo orienten en contra. Y la diferencia de energía entre ambos estados ( $\Delta E$ ) viene dada por la siguiente ecuación:

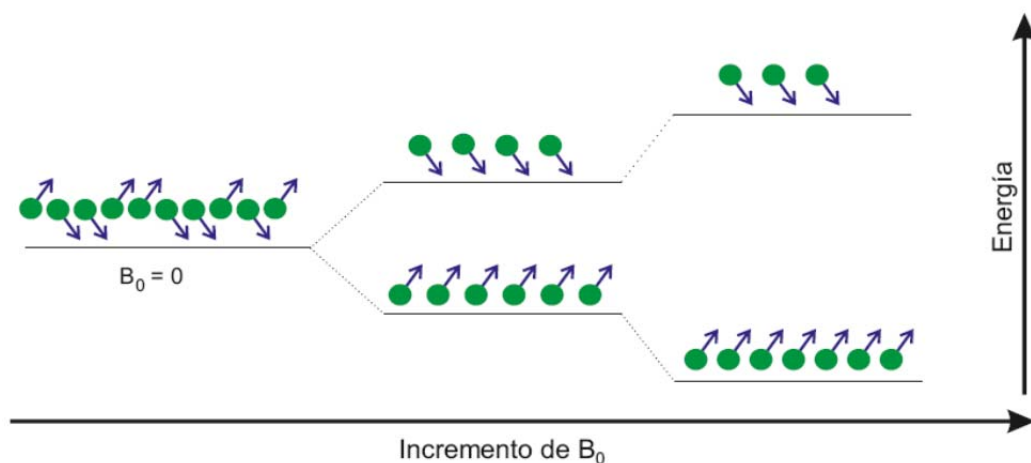
$$\Delta E = (\gamma h/2\pi) \cdot B_0$$

Donde  $B_0$  es el campo magnético aplicado,  $\gamma$  es la constante giromagnética del núcleo que estemos considerando y  $h$  es la constante de Planck.



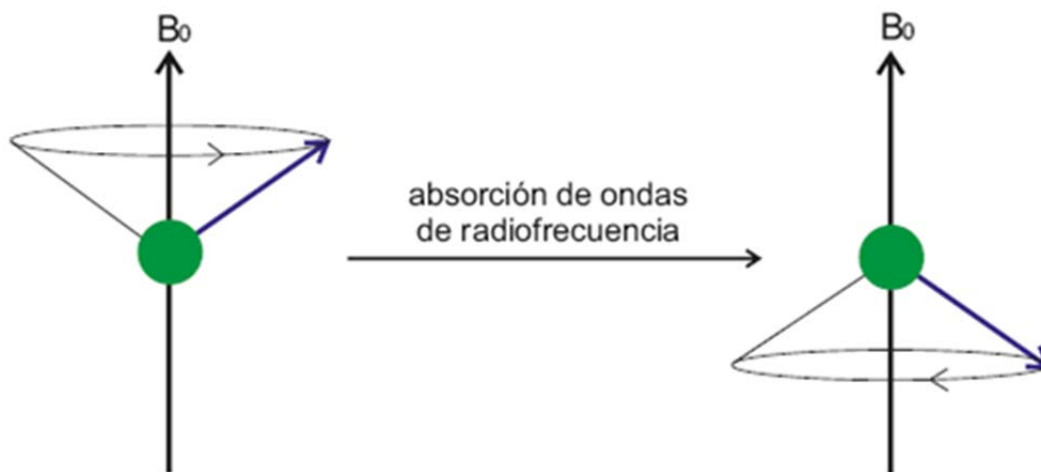
Niveles energéticos de los núcleos (para  $I=1/2$ ) en función de  $B_0$ .

Sin embargo, esta diferencia energética es muy pequeña: supongamos un equipo de RMN que aplique un campo magnético de  $7,05 \text{ T}$ , entonces, para el caso de los núcleos de  $^1\text{H}$  el valor de  $\Delta E$  sería de aproximadamente  $0,12 \text{ J/mol}$ . Esta energía extremadamente baja corresponde al rango de las radiofrecuencias (ondas de radio) y es la que separa a las dos poblaciones de núcleos de  $^1\text{H}$  en estas condiciones.



Diferencia poblacional entre núcleos en presencia de  $B_0$ .

Si calculamos cuál es la frecuencia correspondiente a esta diferencia de energía, veremos que corresponde aproximadamente a 300MHz. Si se irradia con esa frecuencia, entonces spines de los núcleos comenzarán a interactuar con la radiofrecuencia (más precisamente, con su componente magnética) y la muestra absorberá radiación. Esta condición se llama *condición de resonancia* y se da cuando la frecuencia de la radiación emitida coincide con la frecuencia de Larmor de los núcleos. En estas condiciones, dicha absorción se mide de manera indirecta y el equipo la percibirá como una *señal*.



Interacción entre spin nuclear y radiofrecuencia.

Cabe aclarar que en el momento en que se alcanza la condición de resonancia, la energía irradiada tiene un doble efecto: hace subir a los núcleos del nivel más bajo y permite bajar a los que están en el nivel más alto. Y aquí se nos presenta otro problema: las poblaciones no serán muy distintas en ambos estados. De hecho, los cálculos de la mecánica estadística nos indican que, en las condiciones anteriores y a 25°C, un 50,00012% de los núcleos apuntarán a favor del campo y que el restante 49,99988% lo hará en contra. Esta diferencia tan baja de población es nuestra única herramienta para efectuar un espectro RMN, dado que si las poblaciones fuesen

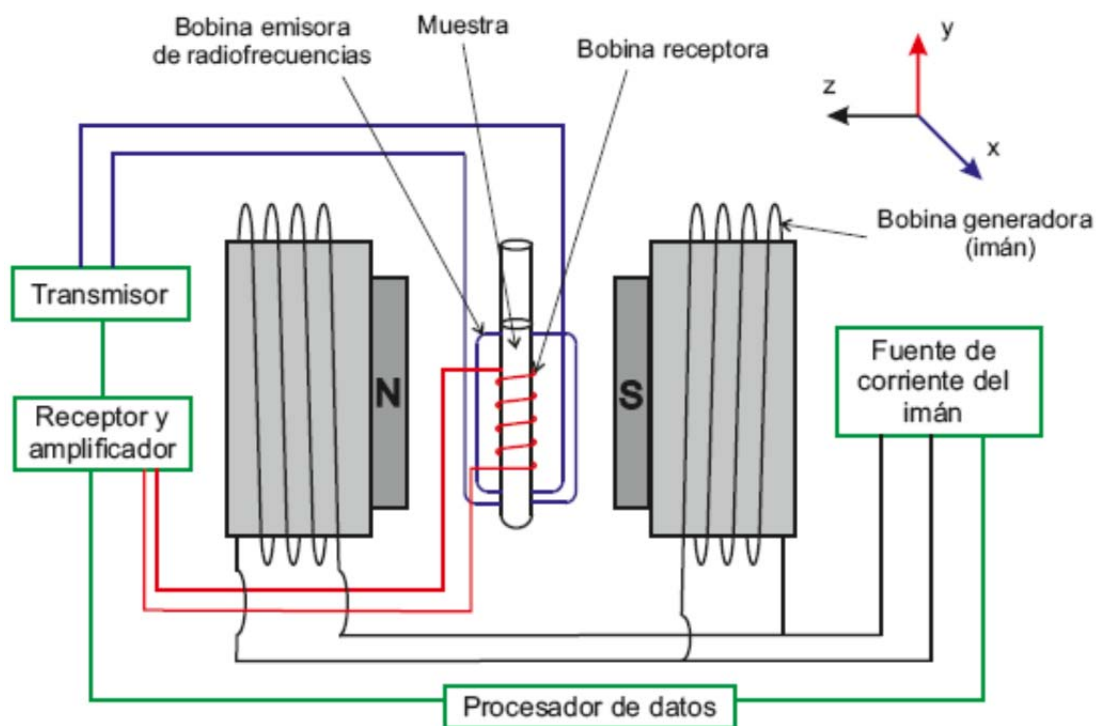
*exactamente iguales* el fenómeno de absorción se cancelaría con el de emisión y no se observaría señal alguna.

En los próximos capítulos describiremos detalladamente el fenómeno de RMN para los núcleos más utilizados en este análisis ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ). En la siguiente sección describiremos brevemente cómo se efectúa la medición del fenómeno de RMN.

## Descripción del equipo de onda continua

A continuación, describiremos esquemáticamente un equipo de medición de RMN del tipo de los que se usaron en la década del 70, llamados equipo de onda continua.

El mismo consta de tres bobinas que se colocan perpendicularmente entre sí alrededor de la muestra.



Esquema de un equipo de RMN de onda continua.

Una es la bobina generadora del campo magnético  $B_0$ . Otra bobina, perpendicular a la anterior, es la bobina emisora, que irradia a la muestra con una frecuencia del orden de las ondas de radio (también llamadas radiofrecuencias). Y una tercera bobina, la bobina receptora, perpendicular a las dos anteriores, que registra señales de radiofrecuencia y es capaz de detectar cuándo la muestra está absorbiendo.

Conectado a la bobina receptora hay un amplificador, encargado de acrecentar la señal para una mejor detección, que se encuentra a su vez conectado a un registrador, que usualmente es una computadora que almacena los datos.

En estos equipos, el experimento de resonancia podía hacerse de dos maneras:

- Manteniendo fijo el valor de campo  $B_0$  y variando la frecuencia aplicada  $\nu$  (barrido de frecuencias).
- Manteniendo fijo el valor de frecuencia aplicada  $\nu$  y variando el campo  $B_0$  (barrido de campo).

En el momento en que se alcanza la condición de resonancia (es decir, cuando  $\nu = (\gamma/2\pi) \cdot B_0$ ) entonces la bobina receptora registra una señal, indicando que a esa frecuencia los núcleos de la muestra están en resonancia.

Como vimos antes, la frecuencia de absorción depende del núcleo que estemos midiendo y del campo magnético aplicado. Si estamos midiendo núcleos de  $^1\text{H}$  y el campo es de 7,05T, entonces la absorción se dará a los 300MHz aproximadamente. Si medimos en el mismo equipo (manteniendo fijo  $B_0$ ) núcleos de  $^{13}\text{C}$ , los mismos absorberán a 75MHz aproximadamente. Si, en cambio, usamos un equipo que tenga un campo  $B_0$  de 11,75T, entonces los  $^1\text{H}$  resonarán a 500MHz y los de  $^{13}\text{C}$  a 125MHz aproximadamente.

En la jerga habitual de equipos de RMN, se los suele denominar según la frecuencia aproximada a la cual resuenan los  $^1\text{H}$  en ese equipo (también llamada frecuencia nominal). Así, en nuestro ejemplo anterior, el primer equipo sería un RMN de 300MHz y el segundo uno de 500MHz.

En la actualidad, los equipos de resonancia magnética nuclear son mucho más sofisticados y registran las señales ya no por medio de experimentos de onda continua sino por el llamado *método de pulsos*. Describiremos este método en el Capítulo 5, no obstante lo cual, el lector puede seguir con el siguiente capítulo (sin perjuicio de su aprendizaje) en el que nos adentraremos en las determinaciones más usuales de RMN: la resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{HRMN}$ ).

## Referencias

- Giménez Martínez, J.J. y Expósito López J.M. (1998). *RMN para químicos orgánicos*. Almería: Universidad de Almería, Servicio de Publicaciones e Instituto de Estudios Almerienses.
- Hore, P.J. (2000). *Resonancia Magnética Nuclear*. Buenos Aires: Eudeba.

## CAPÍTULO 2

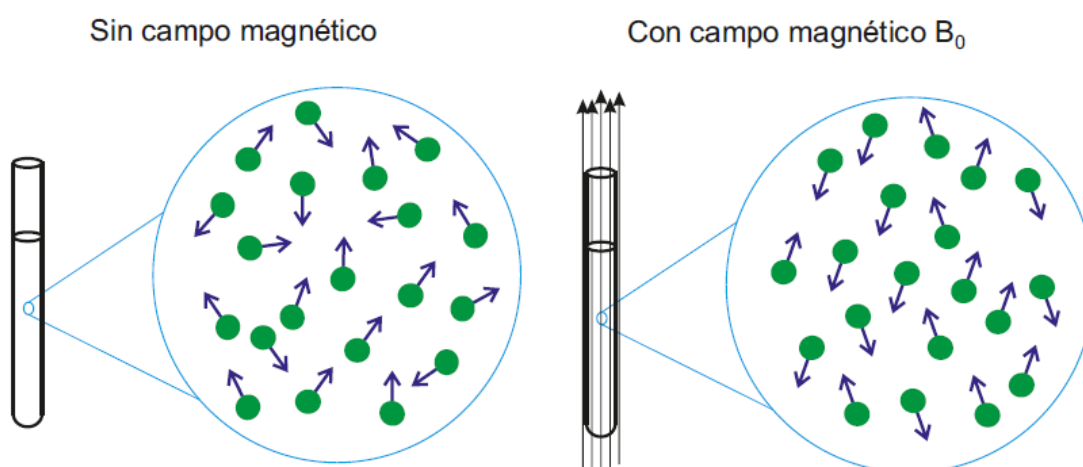
### El espectro $^1\text{H}$ RMN

#### ¿Qué mide el espectro? Definición de desplazamiento químico

Como hemos visto en la sección anterior, el fenómeno que ocurre dentro de un espectrómetro afecta a todos aquellos átomos cuyos núcleos posean spin distinto de cero. Estos núcleos se comportan, entonces, como verdaderos imanes, cada uno con su spin nuclear apuntando en alguna dirección particular.

En este capítulo, nos centraremos en la resonancia magnética nuclear de hidrógeno, abreviada como  $^1\text{H}$ RMN. El supraíndice 1 indica que mediremos únicamente núcleos del isótopo  $^1\text{H}$ , dado que el isótopo  $^2\text{H}$  (conocido como deuterio) tiene spin entero y su comportamiento es diferente, además de presentarse en muy baja proporción en la naturaleza (0,008%), lo que hace que no cause interferencias.

Al aplicar un campo magnético externo, los núcleos de los átomos de H alinean su spin a favor o en contra del campo. A los protones que orientan su spin a favor del campo los llamaremos protones  $\alpha$ ; a aquellos que lo orienten en contra del campo, los llamaremos protones  $\beta$ .



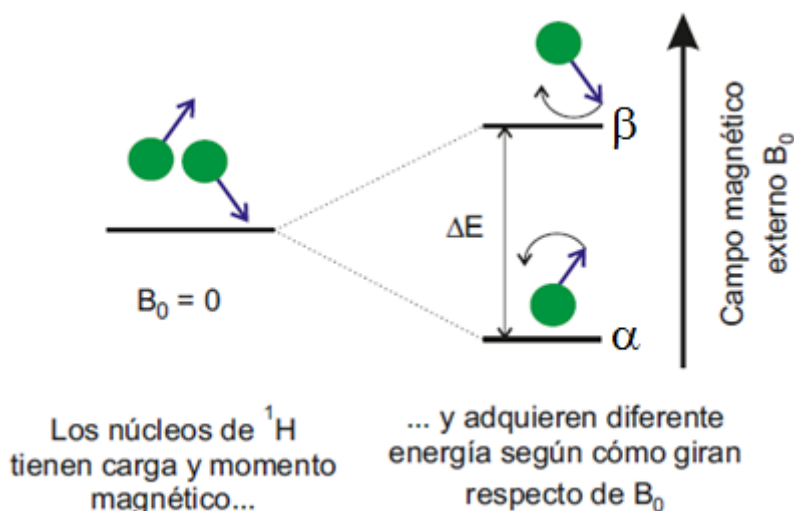
Orientación magnética de los núcleos en ausencia y en presencia de campo magnético externo.



Como vimos en el capítulo anterior, los protones  $\alpha$  tienen menor energía que los protones  $\beta$  y su diferencia energética  $\Delta E$  se calcula por medio de la siguiente ecuación, la que indica que la diferencia energética entre los protones  $\alpha$  y  $\beta$  depende del campo magnético externo.

$$\Delta E = (\gamma h/2\pi) \cdot B_0$$

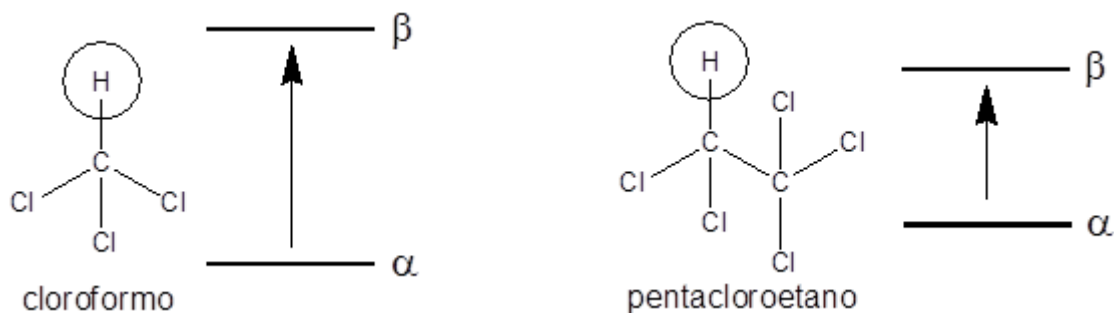
Donde  $B_0$  es el campo magnético aplicado,  $\gamma$  es la constante giromagnética del núcleo que estamos considerando y  $h$  es la constante de Planck.



Niveles energéticos de protones  $\alpha$  y  $\beta$  en ausencia y en presencia de campo magnético externo  $B_0$ .

Ahora bien, en el espectrómetro se irradia a la muestra con una frecuencia variable. ¿En qué momento la muestra absorberá radiación? Cuando la energía de la frecuencia aplicada coincida con la energía necesaria para el pasaje entre los dos estados ( $\alpha$  y  $\beta$ ).

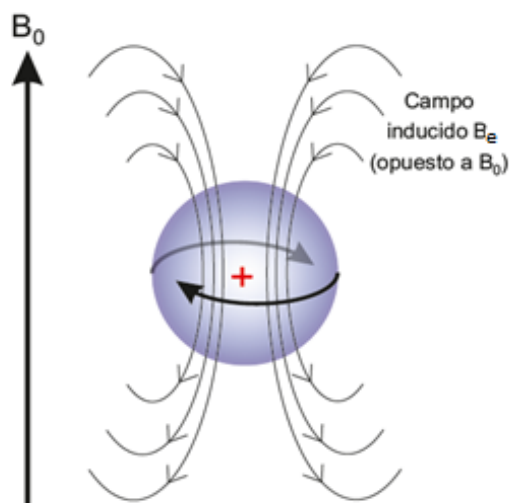
Veamos un ejemplo: cuando se irradia una muestra de cloroformo en un equipo de 300 MHz, la misma absorbe a 300.002.180Hz. Pero cuando se hace lo mismo con una muestra de pentacloroetano, la misma absorbe una frecuencia de 300.001.920 Hz. Es decir, que la energía entre los estados  $\alpha$  y  $\beta$  es mayor en cloroformo que en pentacloroetano.



Comparación de niveles energéticos de protones de cloroformo y pentacloroetano.

Ahora bien, si los dos compuestos tienen núcleos de H idénticos (después de todo, los H del universo son todos gemelos), ¿por qué absorben a diferentes valores de frecuencia? Podemos encontrar una respuesta viendo que la diferencia entre ambos es el entorno electrónico en el que se encuentran.

La diferencia energética depende del campo *local* que hay alrededor del núcleo. Los electrones que rodean al núcleo de H generan una corriente que induce un campo contrario al externo. Este efecto se denomina *protección*. Los electrones que hay alrededor del núcleo lo protegen, es decir, hacen que el campo magnético en el entorno del mismo sea ligeramente menor al campo externo aplicado.

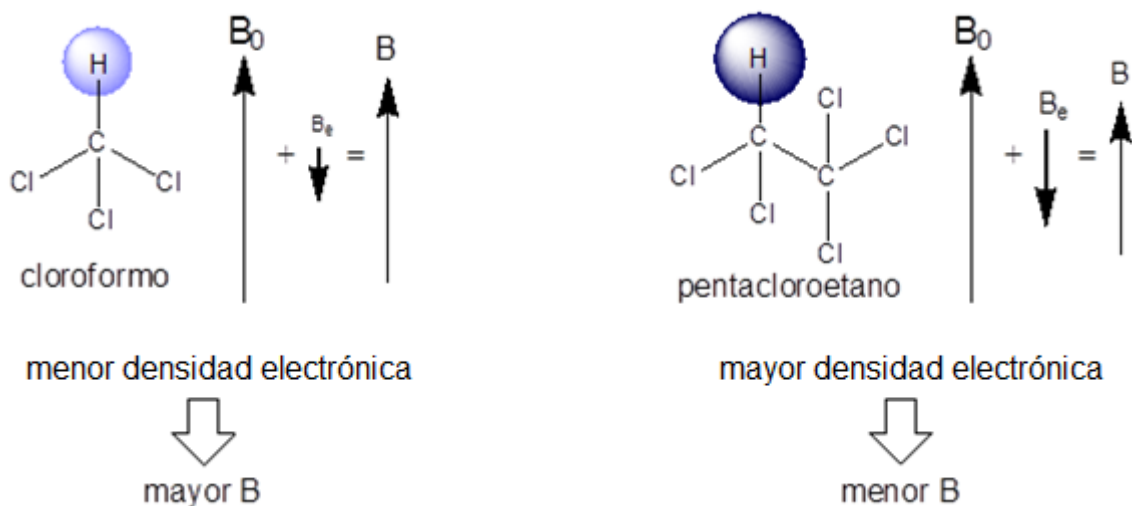


Campo magnético inducido por los electrones que rodean al núcleo de  $^1\text{H}$  (opuesto a  $B_0$ ).

Si llamamos  $B_0$  al campo externo aplicado, entonces en el entorno del núcleo habrá un campo  $B = B_0 - B_e$ , donde  $B_e$  es el campo magnético opuesto generado por los electrones

que existen alrededor del núcleo. Por lo tanto, cada núcleo percibe un campo local ligeramente distinto y, por lo tanto, absorbe a una frecuencia ligeramente diferente. Analicemos este caso en particular.

Si comparamos el hidrógeno del  $\text{HCCl}_3$  con el del  $\text{HC}_2\text{Cl}_5$ , el primero tiene una densidad electrónica menor, dada la cercanía con los tres átomos de Cl electronegativos. Esta densidad electrónica no es tan baja en  $\text{HC}_2\text{Cl}_5$ , en el que el C unido al H está unido a dos Cl y un C. Entonces, como en  $\text{HCCl}_3$  la densidad electrónica es menor, el efecto protector también es menor, dando un campo local B mayor. Como el campo local alrededor del núcleo es mayor, entonces, se necesita más energía para lograr el salto  $\alpha \rightarrow \beta$ . Entonces, se requiere una frecuencia mayor en el caso del  $\text{HCCl}_3$ .



Comparación de campos magnéticos inducidos y efectivos en protones de cloroformo y pentacloroetano.

Notemos que las diferencias de frecuencia son muy pequeñas (260Hz de diferencia contra 300.000.000 que se están irradiando), pero son nuestra herramienta para distinguir núcleos de H rodeados por diferentes densidades electrónicas.

Sin embargo, usar la frecuencia como medida de las densidades electrónicas alrededor del núcleo tiene un problema: depende del campo magnético externo.

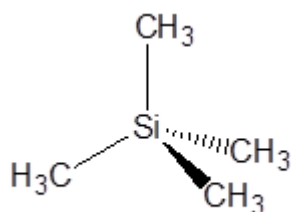
Si hacemos el mismo experimento en un equipo que opere con un campo magnético más intenso (y, por ende, a valores de frecuencia mayores), por ejemplo, un RMN de 500 MHz, observaremos que el cloroformo absorbe a 500.003.630Hz mientras que el pentacloroetano lo hace a 500.003.200Hz. Ahora la diferencia entre ellas es mayor.

Existe una manera de medir las diferencias usando un número más "cómodo" y que,

además, no depende del campo magnético aplicado. Lo llamamos *desplazamiento químico* y lo denominamos con la letra delta ( $\delta$ ).

Para definir el desplazamiento químico  $\delta$  necesitamos elegir una sustancia como referencia para medir, ya no frecuencias, sino diferencias de frecuencia.

Dicha sustancia es usualmente el tetrametilsilano (TMS), que presenta valores muy bajos de frecuencia dado que la densidad electrónica sobre sus hidrógenos es alta debido a que el silicio es menos electronegativo que el C. Por convención, se le asigna al TMS el valor de delta cero ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ).



Estructura del tetrametilsilano, el compuesto de referencia para  $^1\text{HRMN}$ .

El desplazamiento químico de los H de otras sustancias se calcula así:

$$\delta = (v_i - v_{\text{TMS}}) \cdot 10^6 / v_0$$

Donde  $v_i$  es la frecuencia de absorción del hidrógeno que estamos considerando,  $v_{\text{TMS}}$  es la frecuencia a la cual absorbe el TMS y  $v_0$  es la frecuencia aproximada (nominal) a la cual trabaja el equipo que se está usando (si es un equipo de 300 MHz, entonces  $v_0$  es  $300 \cdot 10^6$  Hz, etc).

Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) no sólo son independientes del campo aplicado, sino que también toman valores usuales entre 0 y 12, muy cómodos de usar, comparar, memorizar y tabular.

En los ejemplos que se nombraron, y suponiendo que la frecuencia de absorción del TMS fue de 300.000.000 Hz, tendremos los siguientes valores de delta:

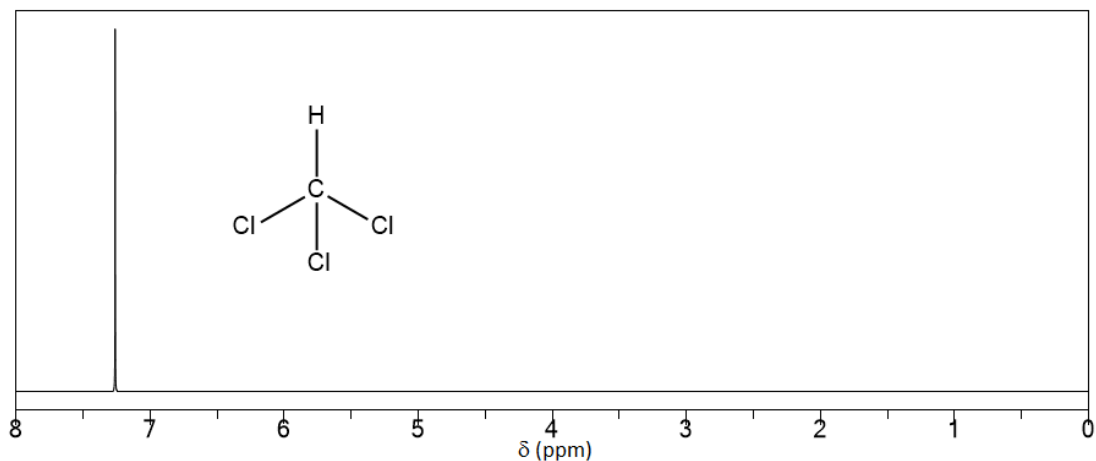
**Cloroformo:**  $\delta = (300.002.180\text{Hz} - 300.000.000 \text{ Hz}) \cdot 10^6 / 300.000.000\text{Hz} = 7,26$

**Pentacloroetano:**  $\delta = (300.001.920\text{Hz} - 300.000.000 \text{ Hz}) \cdot 10^6 / 300.000.000\text{Hz} = 6,40$

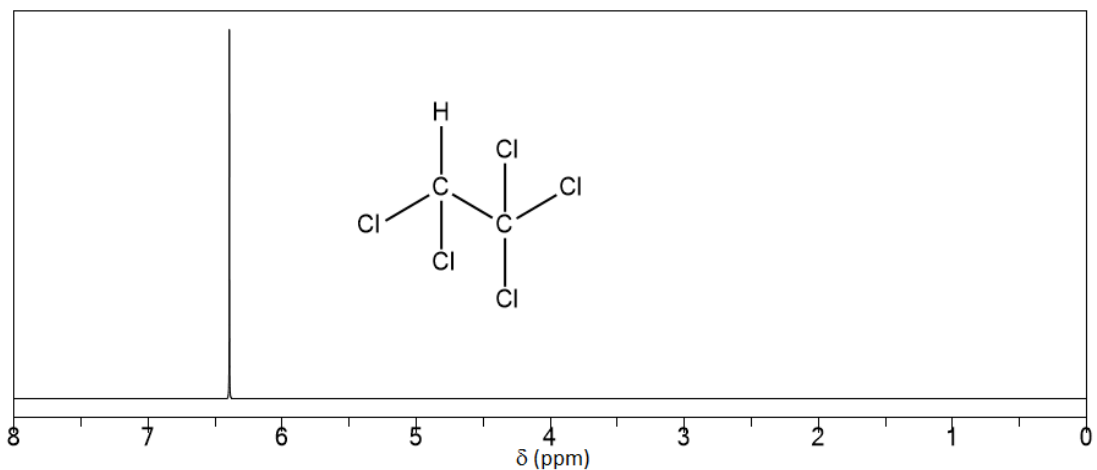
Nótese que  $\delta$ , al ser un cociente de frecuencias, no tiene unidades. Puede seguirse al número de la expresión ppm (lo cual indica *partes por millón*, dado que esta multiplicado por  $10^6$ ), no obstante lo cual, la misma suele obviarse y se indican los valores de  $\delta$  sencillamente con un número.

Los espectros RMN suelen mostrar un gráfico de absorbancia vs.  $\delta$ , que es equivalente a un gráfico de absorbancia vs frecuencia aplicada. En los mismos, se grafica  $\delta$  en la escala horizontal con el 0 del lado derecho (es decir,  $\delta$  aumenta hacia la izquierda).

Por ejemplo, los siguientes son los espectros  $^1\text{HRMN}$  de las dos sustancias anteriores. Es importante observar que a medida que  $\delta$  crece, la frecuencia también crece.



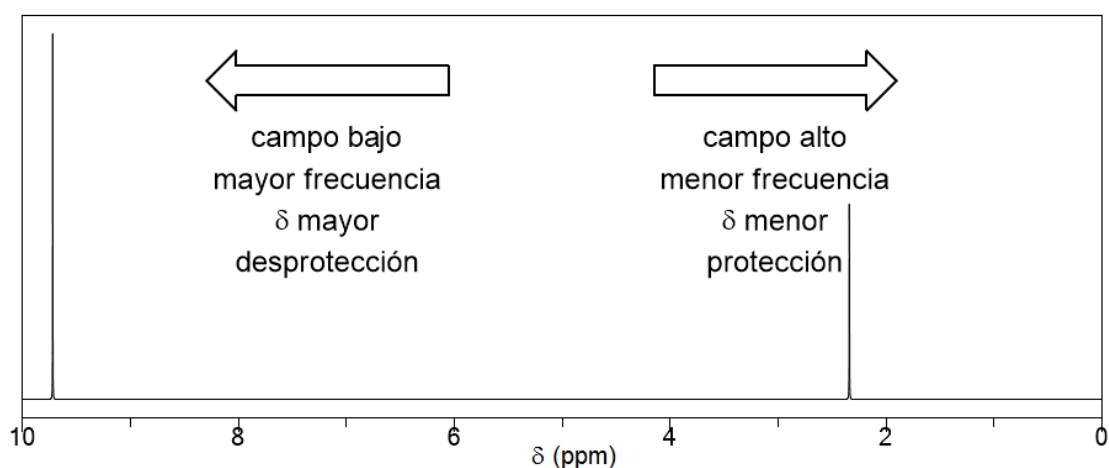
Espectro  $^1\text{HRMN}$  de cloroformo.



Espectro  $^1\text{H}$ RMN de pentacloroetano.

Aquellos protones que absorben a  $\delta$  altos, diremos que absorben a *campo bajo*. Por el contrario, para los que absorban a  $\delta$  bajo diremos que absorben a *campo alto*.

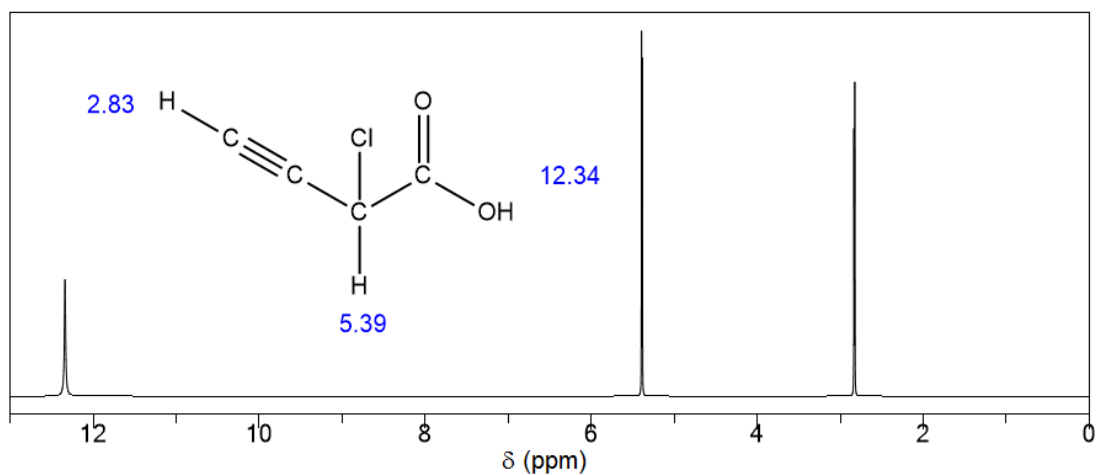
Esto se debe a que, si el experimento se hiciera al revés, es decir, manteniendo fija la frecuencia y aumentando progresivamente el campo magnético  $B_0$ , aquellos protones *más protegidos* absorberán cuando el *campo haya sido lo suficientemente alto* como para compensar el efecto protector de los electrones que tiene alrededor y excitarlos. Si los protones están *desprotegidos*, se excitarán a valores de *campo  $B_0$  menores*.



Variación de campo, frecuencia,  $\delta$  y protección en diferentes zonas del espectro RMN.

¿Qué ocurre con sustancias que tienen diferentes tipos de hidrógenos? En ellas

observaremos señales correspondientes a los diferentes tipos presentes. Por ejemplo, el siguiente es el espectro  $^1\text{HRMN}$  del ácido 2-cloro-3-butinoico, que muestra tres señales a  $\delta$  a 2,83, 5,39 y 11,0.

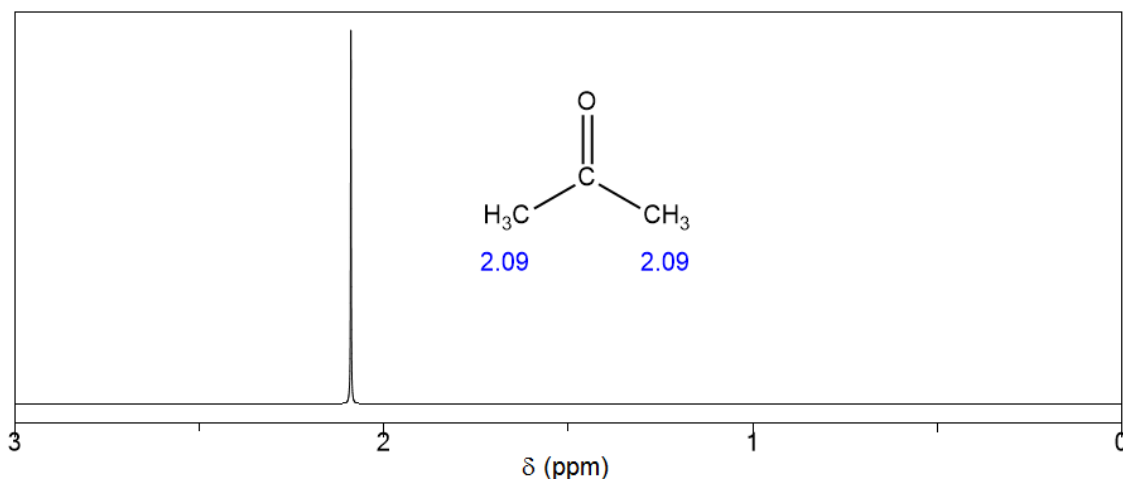


Espectro  $^1\text{HRMN}$  de ácido 2-clorobutinoico.

¿Cuál corresponde a cada protón? Para contestar a esta pregunta debemos recordar que el H de  $\delta$  más alto es el más desprotegido, el de menor densidad electrónica protegiendo al núcleo. En este caso, el H de menor densidad electrónica es claramente el que está unido al oxígeno, que es el átomo más electronegativo. Por lo tanto, el pico de  $\delta$  11,0 debe ser el del H del grupo carboxilo. El siguiente ( $\delta$  5,39) es el que está unido al C2, que tiene un átomo de Cl electronegativo unido a él. Por último, el de mayor protección, o sea, el de  $\delta$  más bajo, debe ser el H acetilénico unido al C4 ( $\delta$  2,83).

## Protones equivalentes

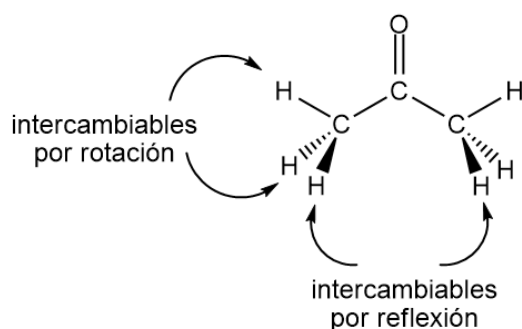
Las sustancias que analizamos en la sección anterior tienen un H de cada tipo, es decir, son bastante sencillas. Veamos qué ocurre cuando la situación se complica un poco. Analicemos el espectro  $^1\text{HRMN}$  de la acetona.



Espectro  $^1\text{H}$ RMN de acetona.

Como vemos, el espectro presenta una única señal a  $\delta$  2,13. Y esto se debe a que los seis H de esta sustancia absorben a la misma frecuencia. ¿Es lógico esto? Sí, dado que los seis H se encuentran en las mismas condiciones electrónicas.

Si tomamos una foto estática de la molécula y miramos los H de los metilos, sin embargo, algunos están más cerca del oxígeno y otros más lejos. ¿Por qué decimos que sus entornos electrónicos son idénticos? Esto se debe a que el enlace  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}$  gira libremente, haciendo que los tres H estén a veces cerca y a veces lejos del átomo de O. Lo que mide el equipo es un promedio, que sí es idéntico para los tres.



Protones equivalentes en la molécula de acetona.

El hecho de que los dos metilos estén en idénticos entornos electrónicos puede justificarse dado que son intercambiables por medio de una operación de simetría: la reflexión (en otras palabras, son simétricos respecto al plano medio de la molécula).

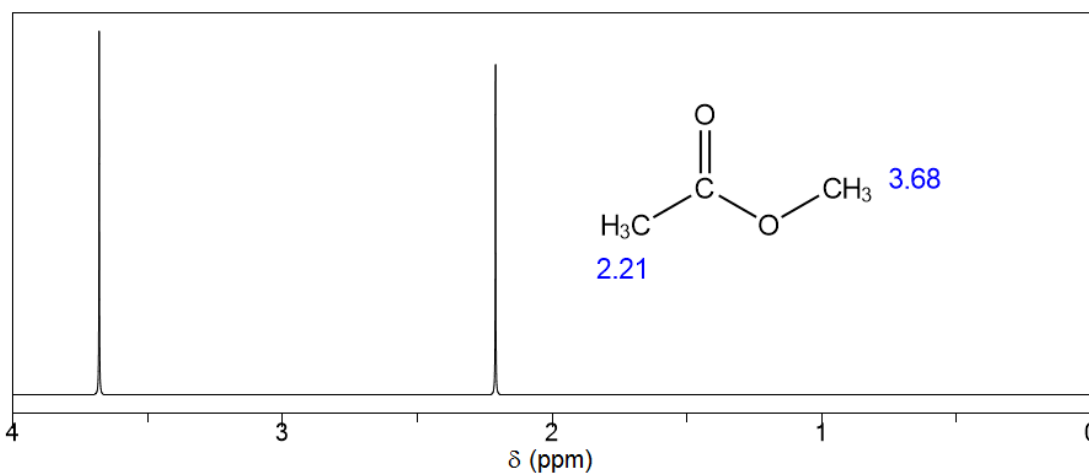


Diremos que estos seis H que absorben al mismo valor de  $\delta$  y de frecuencia son *equivalentes* (en realidad, se llaman *químicamente equivalentes*, pero por el momento haremos abuso de lenguaje diciendo *equivalentes*. En el Capítulo 6, analizaremos la equivalencia de protones más detalladamente).

Esto nos lleva a un corolario interesante: *son equivalentes entre sí aquellos H que puedan ser intercambiados por una operación de simetría o por rotación alrededor de un enlace con libre giro.*

Los tres H del ácido 2-cloro-3-butinoico visto en la sección anterior no son equivalentes entre sí, dado que absorben a diferentes valores de  $\delta$ .

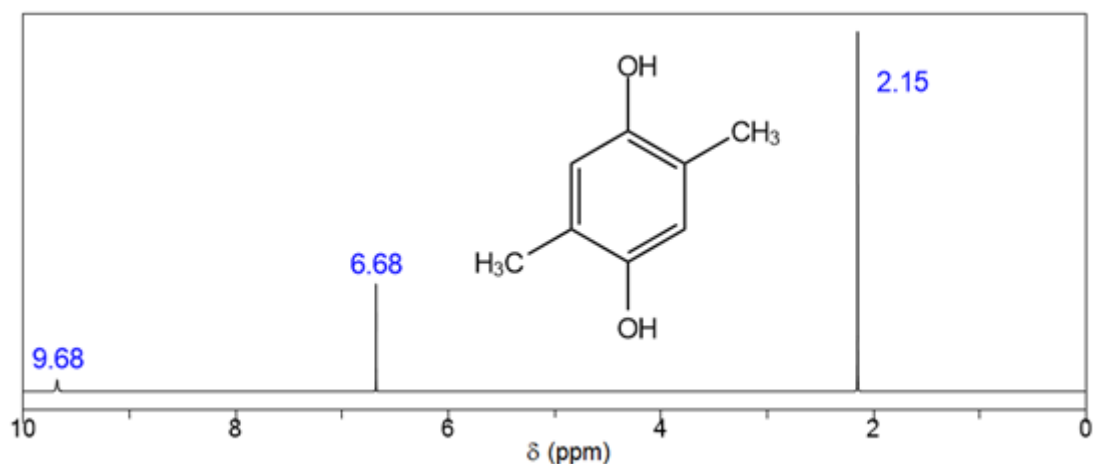
Veamos ahora el ejemplo siguiente: el acetato de metilo presenta dos señales, una a  $\delta$  2,21 y otra a  $\delta$  3,68.



Espectro <sup>1</sup>HRMN de acetato de metilo.

La señal a  $\delta$  3,68 corresponde a los tres H del metilo unido a O (que son equivalentes entre sí) y la otra señal a  $\delta$  2,21 corresponde a los tres H del metilo que está unido al C=O. Estos valores son lógicos dado que el O desprotege a los H del metilo en mayor medida que a los del otro metilo, que están unidos a C.

Veamos algunos ejemplos más. El siguiente es el espectro <sup>1</sup>HRMN del 2,5-dimetil-1,4-bencenodiol.

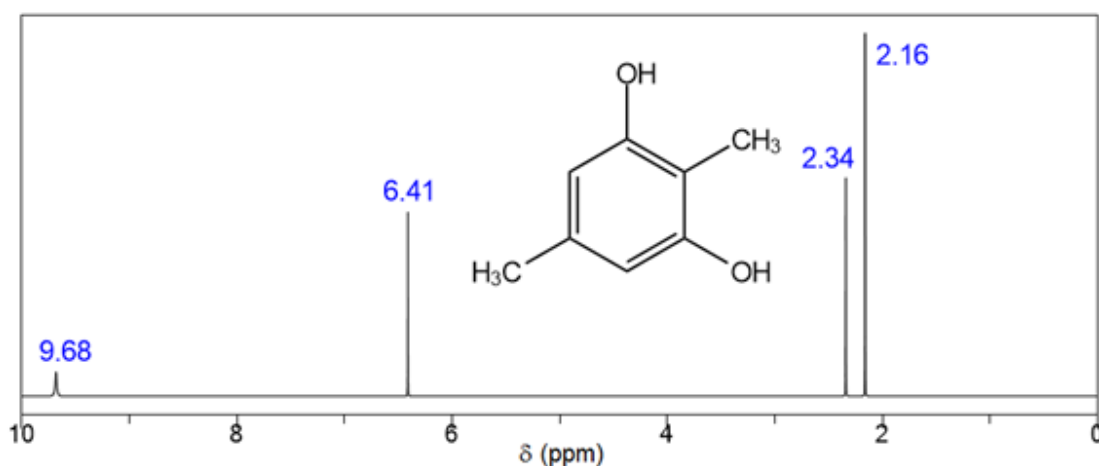


Espectro  $^1\text{HRMN}$  de 2,5-dimetil-1,4-benzenodiol.

Se observan tres señales correspondientes tres grupos de H equivalentes (a  $\delta$  2,15, 5,35 y 6,68 ppm). Una señal corresponde a los seis H de los dos metilos, los que son equivalentes entre sí, dado que se encuentran en posiciones simétricas respecto a un plano de simetría. Lo mismo ocurre con los dos H de los grupos hidroxilo (que dan otra señal) y los dos H unidos al anillo aromático corresponden a una tercera señal.

Sin embargo, no podemos decir a simple vista qué señal corresponde a cada grupo de hidrógenos.

Veamos ahora el espectro del 2,5-dimetil-1,3-benzenodiol.



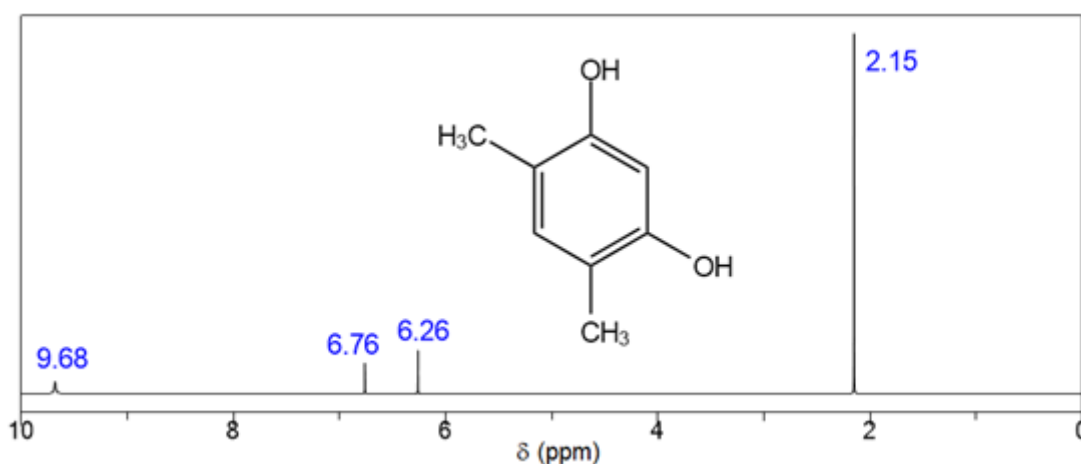
Espectro  $^1\text{HRMN}$  de 2,5-dimetil-1,3-benzenodiol.

En este caso, se observan cuatro señales. Una corresponde a los dos H de los hidroxilos (que son equivalentes entre sí, dado que se encuentran en posición simétrica). Otra corresponde a los dos H unidos al anillo aromático (que también son equivalentes

entre sí). En este compuesto, debe observarse que los H de los metilos no son todos equivalentes: un grupo metilo está más cerca de los grupos hidroxilo, el otro está más alejado. Esto hace que no sean equivalentes entre sí. De ahí que se observen dos señales distintas (aunque cercanas) para los dos metilos.

Comparando los dos espectros anteriores, podemos anticipar que las señales a  $\delta \approx 2$  corresponden a los metilos.

Veamos ahora el espectro del 2,4-dimetil-1,3-bencenodiol.



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de 4,6-dimetil-1,3-bencenodiol.

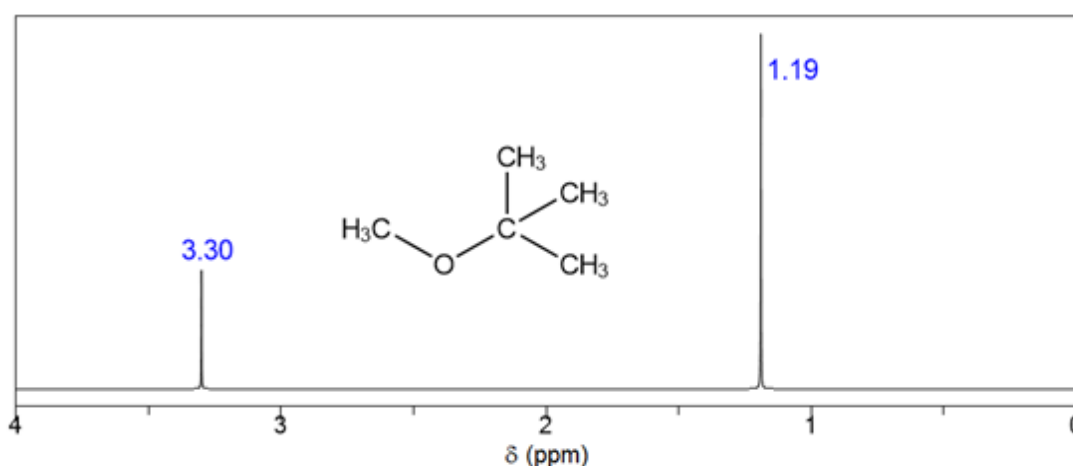
En este caso, se observan otra vez cuatro señales. Una corresponde a los dos H de los hidroxilos (que son equivalentes entre sí, dado que se encuentran en posición simétrica). Otra correspondiente a los seis H de los dos metilos (que en este caso sí son equivalentes y aparecen como una sola señal a  $\delta \approx 2$ ). Las otras dos señales deben corresponder a los dos H unidos al anillo aromático, los que en este compuesto no son equivalentes: uno está más cerca de los grupos hidroxilo que el otro. Esto hace que ahora no sean equivalentes entre sí. De ahí que se observen dos señales distintas (aunque cercanas) para los dos H aromáticos.

Comparando el primer y el tercer espectro podemos anticipar que las señales a  $\delta \approx 7$  corresponden a los H aromáticos.

Por último, podemos asignar a los H hidroxílicos las señales a  $\delta \approx 10$ .

## Integración

Veamos ahora el ejemplo siguiente: el metil *ter*butil éter presenta dos señales. La señal a  $\delta$  3,30 corresponde a los tres H del metilo (que son equivalentes entre sí) y la otra señal a  $\delta$  1,19 corresponde a los nueve H del *ter*butilo. Estos valores son lógicos dado que el O desprotege a los H del metilo en mayor medida que a los del *ter*butilo, que están más lejos de él.

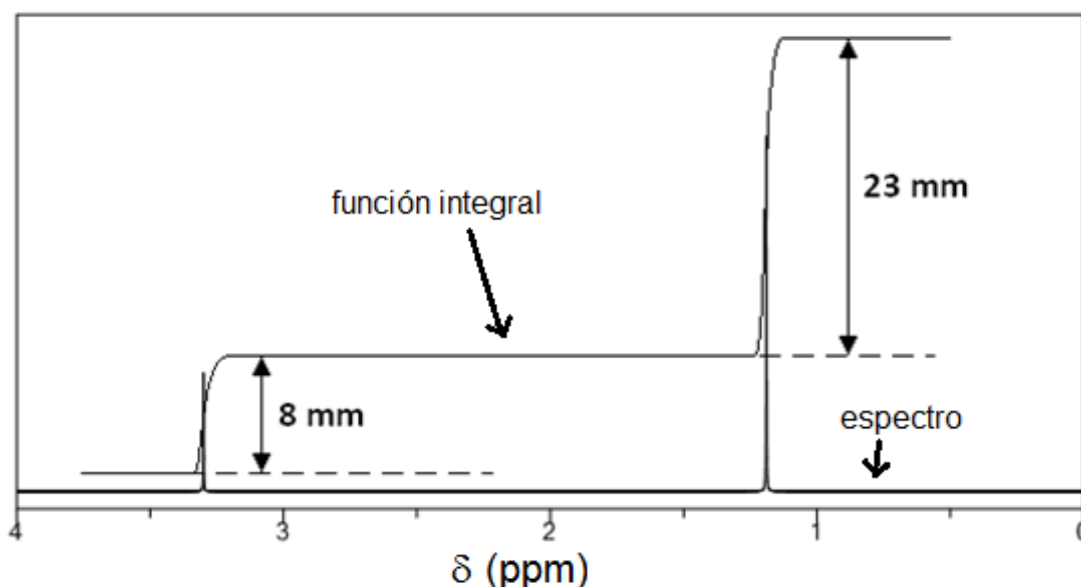


Espectro <sup>1</sup>HRMN de metil-*t*-butiléter.

Sin embargo, en este caso hay una diferencia más entre los grupos de H: la cantidad. El *ter*butilo, al tener nueve hidrógenos, va a absorber más cantidad de radiación que el metilo. De hecho, absorberán exactamente el triple.

Ahora bien, ¿cómo medimos la cantidad de radiación absorbida? Esto se hace a partir del área de cada pico, dado que el área de los mismos es proporcional a su concentración. Por ejemplo, en este caso, las áreas bajo la curva de las señales del *ter*butilo y del metilo estarán en relación 9:3.

¿Cómo se miden las áreas bajo la curva? Esto se hace a partir de la función integral del espectro, la que suele graficarse sobre el mismo. Por ejemplo, el siguiente es el espectro del metil *ter*butil éter junto con su integral.



Espectro <sup>1</sup>HRMN de metil-*t*-butiléter, mostrando la función integral.

Para conocer el área de cualquier pico, debemos considerar la diferencia de altura de la función integral antes y después del mismo. En este caso, la integral del pico a  $\delta$  1,19 presenta una diferencia de altura de 23 mm, mientras que la integral del pico a  $\delta$  3,30 presenta una diferencia de altura de 8 mm. ¿Cómo sabemos cuántos H corresponden a cada señal? Pues bien, es sencillo: sumamos todas las alturas (en este caso  $23 + 8 = 31$  mm) y esa diferencia de altura corresponde a los 12 H del compuesto<sup>1</sup>. Por proporcionalidad directa, obtenemos los valores correspondientes a cada una (suelen necesitar redondeo).

31 mm .....12H

31 mm .....12H

**23 mm** ..... $x = 8,9 \rightarrow 9$  H

**8 mm** ..... $x = 3,1 \rightarrow 3$  H

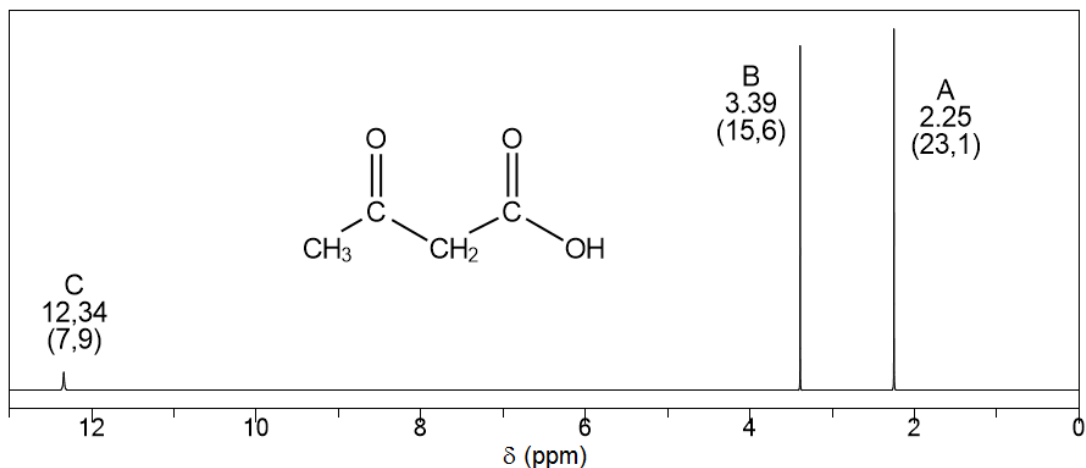
De este modo, sabemos que la señal a  $\delta$  3,30 corresponde a 3H y la de  $\delta$  1,19 corresponde a 9H (o, como se dice usualmente, la primera *integra* para 3H y la segunda *integra* para 9H).

Los programas actuales para el manejo de datos de RMN efectúan esta integración de forma automática y dan los valores de área en unidades arbitrarias o relativas. De cualquier manera, no debemos olvidar que la integración no nos dice los valores

<sup>1</sup> En este caso, la cantidad de hidrógenos totales del compuesto se conoce porque se tiene información sobre la sustancia. En el caso de sustancias desconocidas, la fórmula molecular se obtiene por medio de otras metodologías (espectrometría de masas, propiedades coligativas, etc.) distintas de RMN, dado que ésta establece proporciones entre grupos de átomos de hidrógeno, pero no cantidades totales.

absolutos de las áreas, sino las relaciones que existen entre ellas. Encontrar la cantidad de H que corresponden a cada señal es tarea nuestra.

Veamos un último ejemplo: el siguiente es el espectro  $^1\text{HRMN}$  del ácido acetoacético. Sobre cada pico está consignado el valor de  $\delta$  (en ppm) y entre paréntesis el valor de la integral de cada señal (en unidades de área arbitrarias).



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de ácido acetoacético.

Para saber cuántos H corresponden a cada señal, sumamos las integraciones  $23,1 + 15,6 + 7,9 = 46,6$  y ese valor es el que corresponde al total de H de la molécula (6H). Entonces, hacemos:

**Total:**    46,6 .....**6H**

**A:**        23,1 ..... $x = 2,97 \rightarrow$  **3H**

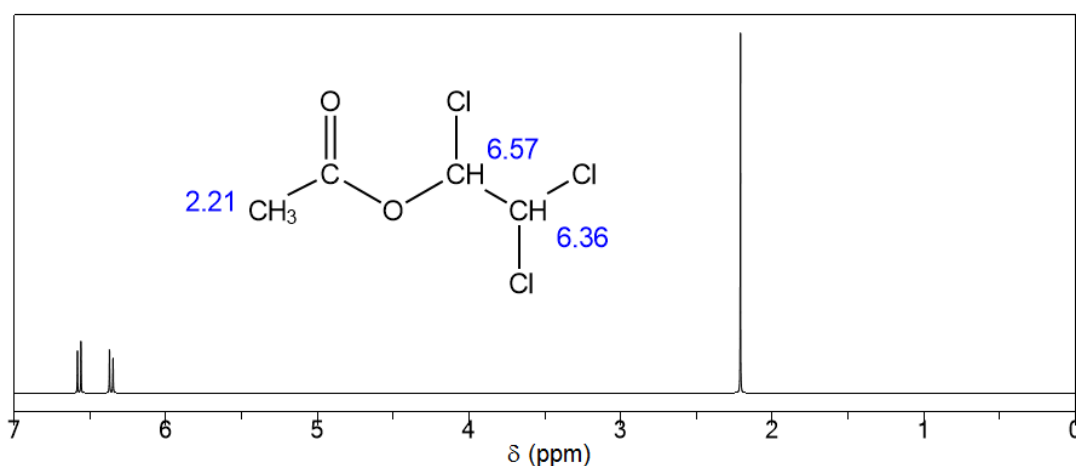
**B:**        15,6 ..... $x = 2,01 \rightarrow$  **2H**

**C:**        7,9 ..... $x = 1,02 \rightarrow$  **1H**

Con lo que determinamos que la señal A es la del  $\text{CH}_3$ , la señal B es del  $\text{CH}_2$  y la señal C es del H del carboxilo. Observemos que el orden de desprotección es lógico.

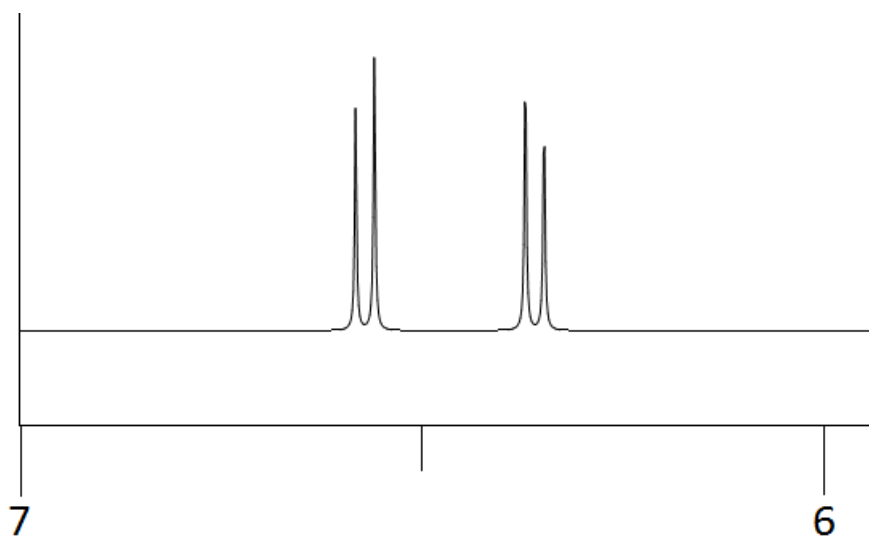
## Acoplamiento spin-spin

Analizaremos, a continuación, espectros un poco más complejos. El siguiente es el espectro del acetato de 1,2,2-tricloroetilo. El mismo presenta tres señales: una a  $\delta$  2,21, la cual integra para 3 H; otra a  $\delta$  6,36, la cual integra para 1 H; y otra a  $\delta$  6,57, la cual integra para 1 H.



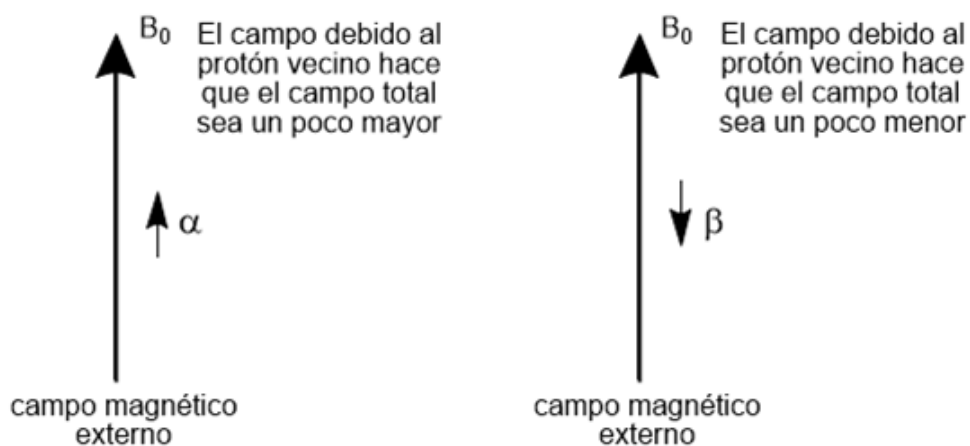
Espectro  $^1\text{HRMN}$  de acetato de 1,2,2-tricloroetilo.

En base a consideraciones hechas en las secciones anteriores, podemos decir que la señal de 1 H a  $\delta$  6,57 corresponde al C1 del etilo (es el más desprotegido pues está unido a un Cl y un O), la señal de 1 H a  $\delta$  6,36 corresponde al C2 del etilo (desprotegido por los dos Cl) y por último la señal de 3 H a  $\delta$  2,21 corresponde claramente al metilo. Sin embargo, nos encontramos con un hecho que no habíamos visto antes: las señales de los dos H vecinos del etilo aparecen desdobladas en dos, aparecen como *dobletes*.



Dobletes acoplados en un espectro  $^1\text{HMRN}$ .

¿A qué se debe esto? Debemos recordar que los H de cada compuesto se comportan como pequeños imanes con spin a favor o en contra del campo externo ( $\alpha$  o  $\beta$ ). Los H que están ubicados en carbonos vecinos interaccionan uno con otro del mismo modo que lo hacen dos imanes. A este efecto se lo llama *acoplamiento spin-spin*, y sólo es observado entre H que estén unidos a átomos vecinos. Si están más lejos, el efecto es muchísimo menor y no se observa en el espectro.

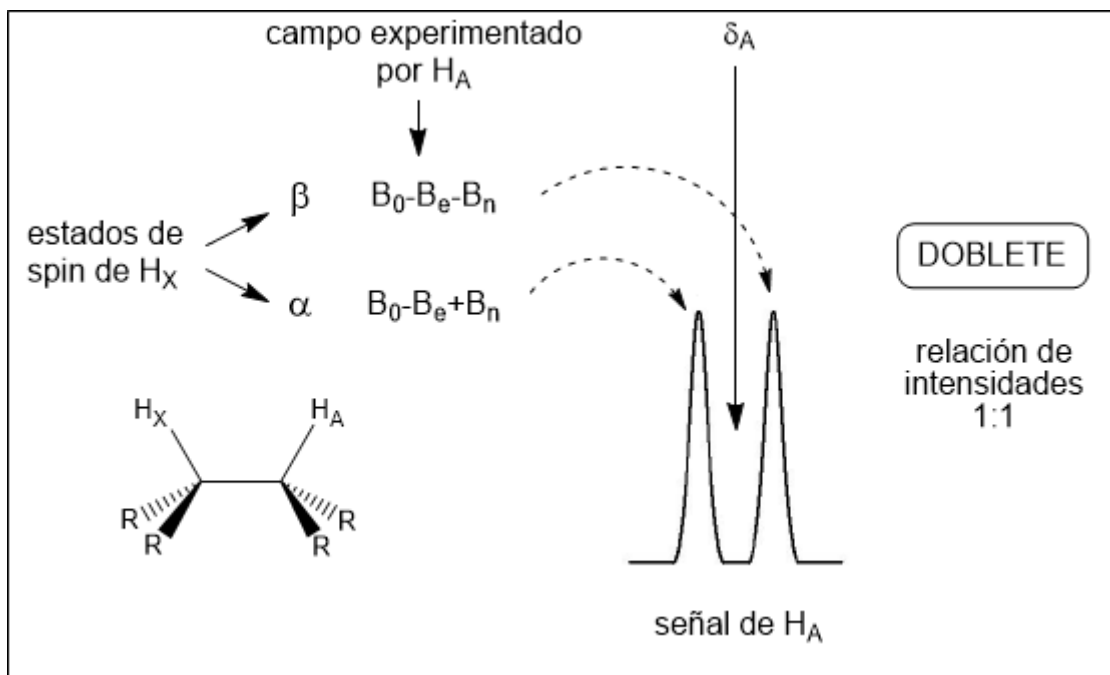


Modificación del campo magnético para un protón con un protón vecino.

Habíamos visto que cuando un núcleo de H particular entra en resonancia, la frecuencia de la transición  $\alpha \rightarrow \beta$  está determinada por el campo magnético local



alrededor del núcleo. Cuando un H tiene vecinos en el átomo de C adyacente, el mismo contribuye al campo magnético con su propio momento magnético de spin, que puede ser  $\alpha$  o  $\beta$ , aumentando o reduciendo ligeramente el valor de campo magnético local en el núcleo.



Desdoblamiento de la señal de un protón  $H_A$  causada por un protón vecino  $H_X$  (doblete).

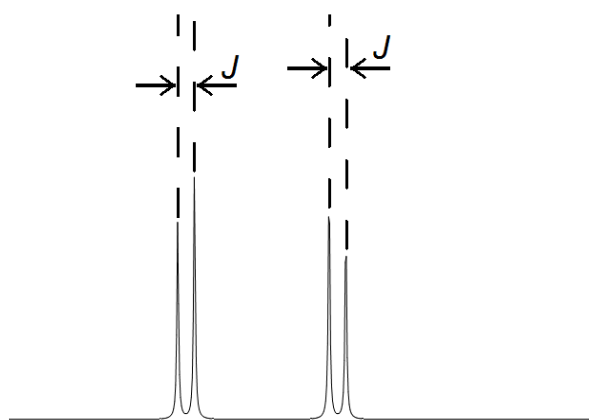
Dicho de otra manera: cuando los H del carbono 2 del etilo estén resonando (a  $\delta \approx 6,36$ ), la mitad de ellos tendrá un vecino  $\alpha$  en el C1 y la otra mitad tendrá un vecino  $\beta$  en el C1. Los primeros percibirán un campo ligeramente mayor, los segundos un campo ligeramente menor. Es por esto que se observarán dos frecuencias de absorción diferentes y la señal aparecerá como un doblete, es decir, dos picos muy próximos de similar intensidad.<sup>2</sup>

Cuando les llegue el turno de resonar a los H del carbono 1 del etilo (a  $\delta \approx 6,57$ ), la mitad de ellos tendrá un vecino  $\alpha$  en el C2 y la otra mitad tendrá un vecino  $\beta$  en el C2. La señal aparecerá también como un doblete.

<sup>2</sup> En realidad, el acoplamiento spin-spin es un fenómeno algo más complejo que un simple incremento de campo por parte de los H vecinos, dado que el mismo requiere que haya conexión por medio de enlaces y no mera cercanía. Sin embargo, sí es cierto que la presencia de H en los átomos vecinos altera los niveles energéticos de cada H. Una interpretación más rigurosa puede consultarse en la bibliografía y está fuera del alcance de este texto.

A la diferencia de frecuencia existente entre las señales se la llama constante de acoplamiento ( $J$ ) y se mide en Hz. Son interesantes dos hechos experimentales a tener en cuenta:

- $J$  no depende del campo magnético externo, es decir, es una constante para cualquier par de núcleos. Su valor traducido a  $\delta$  depende del equipo que estemos utilizando.
- En el caso de estar acoplando entre sí, las señales correspondientes a dos H se desdoblan con el mismo  $J$ . Por eso, se dice que el efecto de acoplamiento es un efecto mutuo.

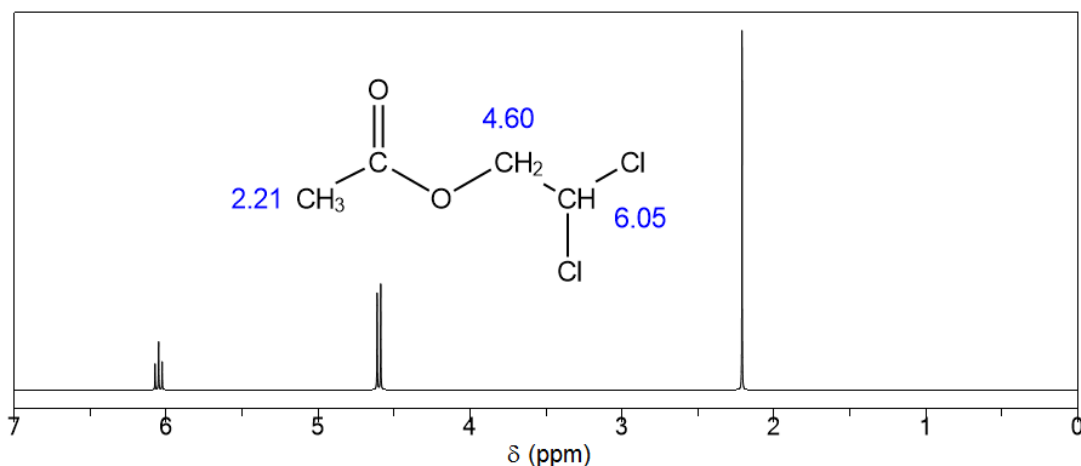


Constante de acoplamiento  $J$  en dobletes acoplados en un espectro  $^1\text{HRMN}$ .

Analizaremos detalladamente las propiedades de la constante de acoplamiento en el Capítulo 6.

Nótese que la señal de  $\text{CH}_3$  no aparece desdoblada, dado que no hay H en el C vecino. A estas señales simples (sin desdoblamiento) las llamaremos *singletes* o *singuletes*. De hecho, todos los espectros que vimos hasta el momento contienen exclusivamente singletes, dado que ningún H tiene H vecinos en los C adyacentes.

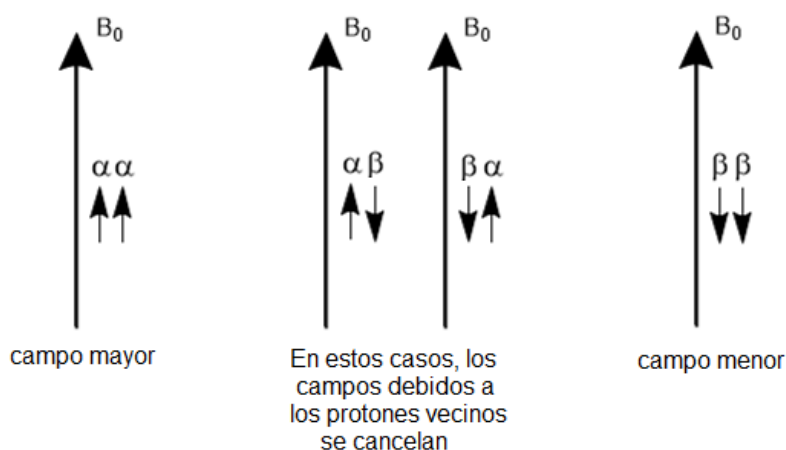
El siguiente es el espectro del acetato de 2,2-dicloroetilo. En él se observan, otra vez, tres señales: La señal de 3 H a  $\delta$  2,21 corresponde al metilo, la señal de 2 H a  $\delta$  4,60 corresponde al C1 del etilo y la señal de 1 H a  $\delta$  6,05 corresponde al H del C2 del etilo. Las señales aparecen como *singlete* la primera, *doblete* la segunda y *triplete* la tercera.



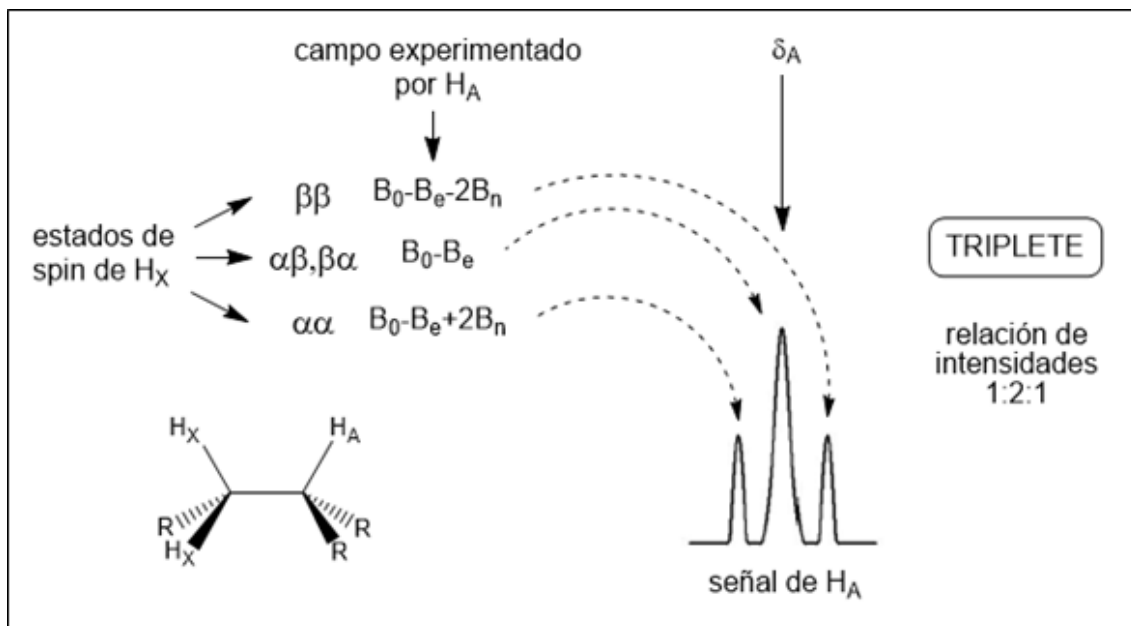
Espectro <sup>1</sup>HRMN de acetato de 2,2-dicloroetilo.

Los dos H del C1 del etilo son equivalentes entre sí y aparecen como dobletes por la misma razón del ejemplo anterior. Cuando están resonando, el H del carbono vecino puede estar en  $\alpha$  o en  $\beta$ , incrementando o atenuando el campo local, con lo que los H van a absorber a dos frecuencias ligeramente diferentes.

En el caso del H del carbono 2 del etilo, el mismo tiene dos vecinos en el C adyacente. Estos dos vecinos pueden tener sus spines orientados de cuatro formas posibles:  $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  o  $\beta\beta$ . Entonces, la cuarta parte de los H en C2 absorberán a frecuencias ligeramente mayores (los que tienen vecinos  $\alpha\alpha$ ), otra cuarta parte de los H absorberán a frecuencias ligeramente menores (los que tienen vecinos  $\beta\beta$ ) y la mitad faltante aparecerá en un valor de frecuencia intermedio entre los anteriores, dado que las alteraciones provocadas por sus vecinos  $\alpha\beta$  o  $\beta\alpha$  se cancelan. La señal aparecerá como un triplete, tres señales equiespaciadas en relación de intensidad 1:2:1.



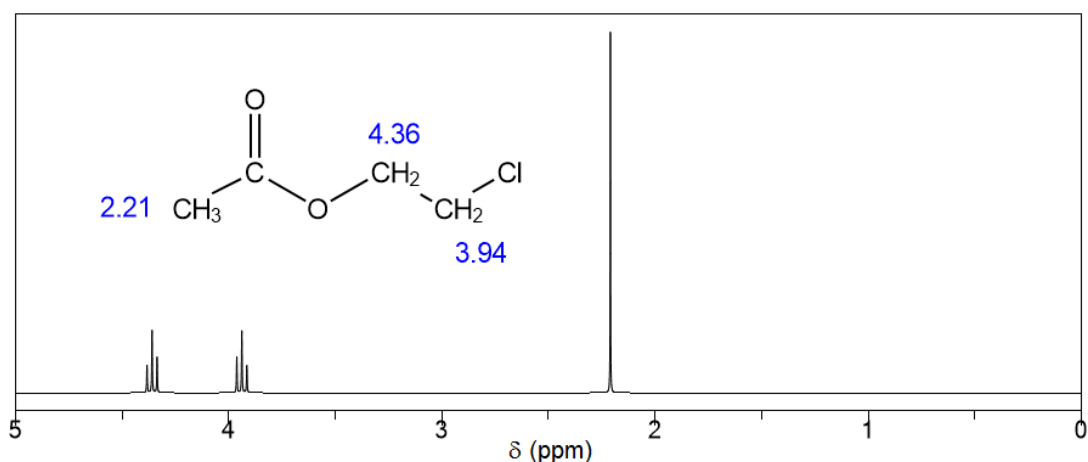
Modificación del campo magnético para un protón con dos protones vecinos.



Desdoblamiento de la señal de un protón  $H_A$  causada por dos protones vecinos  $H_X$  (triplete).

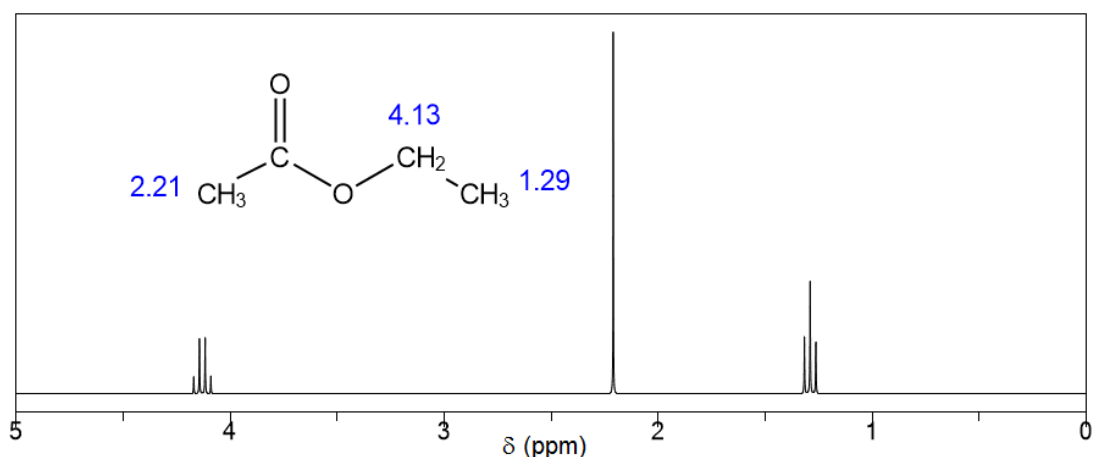
Analicemos un caso más. El siguiente es el espectro del acetato de 2-cloroetilo. Las señales son un singulete de 3 H a  $\delta$  2,21 correspondiente al metilo, un triplete de 2 H a  $\delta$  4,36 correspondiente al  $CH_2$  unido al O y un triplete de 2 H a  $\delta$  3,94 correspondiente al  $CH_2$  unido al Cl.

En este caso, las multiplicidades de las señales son claras: el  $CH_3$  es singulete porque no hay H en el C vecino; los H del  $CH_2$  unido al O aparecen como triplete debido a sus dos H vecinos en el C2; y el  $CH_2$  unido al Cl también aparece como triplete debido a la presencia de los dos H vecinos en el C1.



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de acetato de 2-cloroetilo.

Por último, veamos el espectro del acetato de etilo. El mismo presenta un triplete de 3 H a  $\delta$  1,29, un singlete de 3 H a  $\delta$  2,21 y un cuatriplete de 2 H a  $\delta$  4,13.

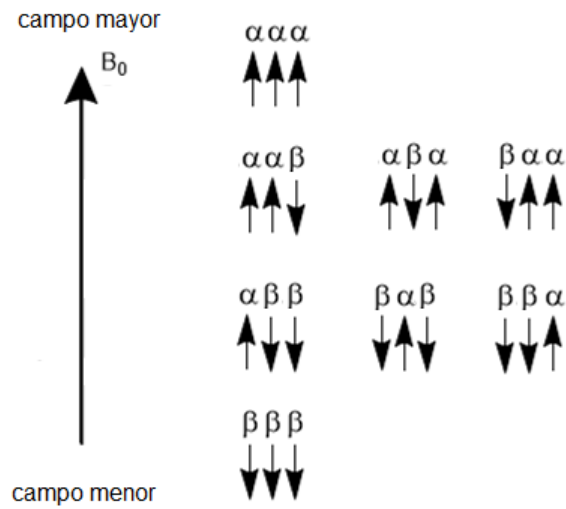


Espectro  $^1\text{HRMN}$  de acetato de etilo.

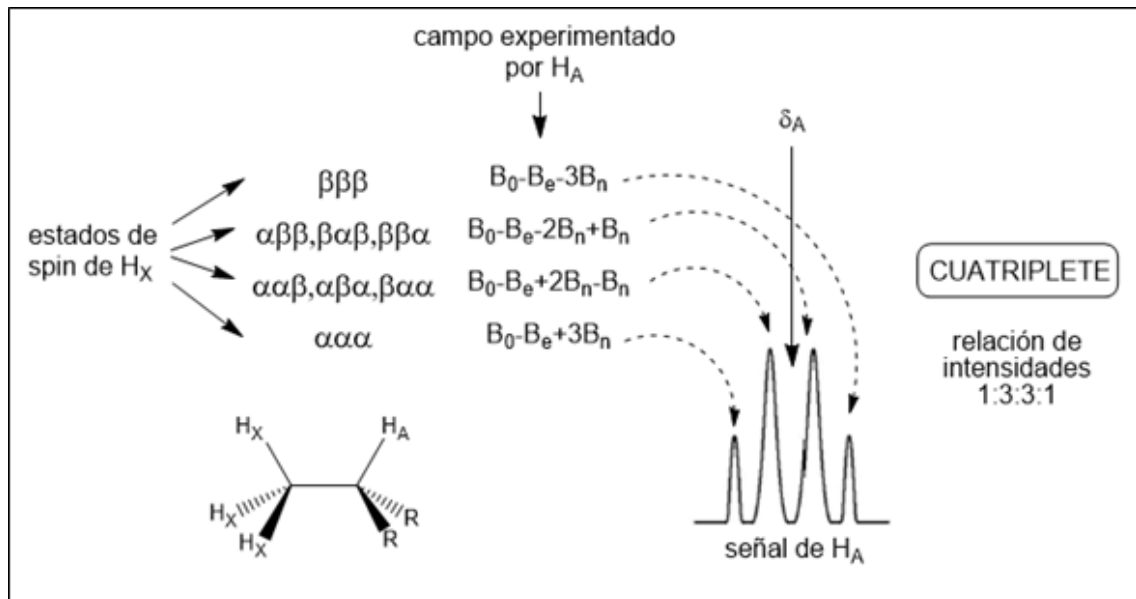
Analizando como en los casos anteriores, podemos concluir que el singlete a  $\delta$  2,21 corresponde al  $\text{CH}_3$  unido al carboxilo (dado que no tiene vecinos); el triplete a  $\delta$  1,29 corresponde al  $\text{CH}_3$  del etilo, dado que los mismos tienen dos vecinos (los H del  $\text{CH}_2$ ); y el cuatriplete a  $\delta$  4,13 debe corresponder al único  $\text{CH}_2$  presente en la molécula.

El hecho de que esta señal aparezca como cuatriplete puede razonarse igual que antes. Los H del  $\text{CH}_2$  tienen tres H vecinos en el C2 del etilo, con lo que estos tres H pueden adoptar ocho orientaciones diferentes:  $\alpha\alpha\alpha$ ,  $\alpha\alpha\beta$ ,  $\alpha\beta\alpha$ ,  $\alpha\beta\beta$ ,  $\beta\alpha\alpha$ ,  $\beta\alpha\beta$ ,  $\beta\beta\alpha$  o  $\beta\beta\beta$  (todas ellas equiprobables). Así, existen cuatro posibles valores de campo para los H del  $\text{CH}_2$ . El más alto corresponde a los que tengan vecinos  $\alpha\alpha\alpha$ ; le siguen en energía los que tengan vecinos  $\alpha\alpha\beta$ ,  $\alpha\beta\alpha$  o  $\beta\alpha\alpha$ ; luego, los que tengan vecinos  $\alpha\beta\beta$ ,  $\beta\alpha\beta$  o

$\beta\beta\alpha$ ; y, por último, los que tengan vecinos  $\beta\beta\beta$ . Por lo tanto, la intensidad de las cuatro señales del cuatriplete serán 1:3:3:1.



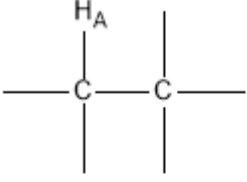

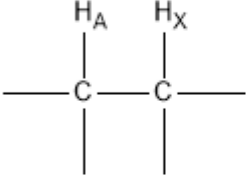
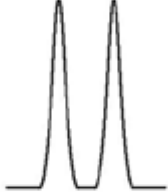
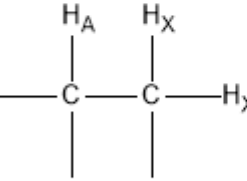
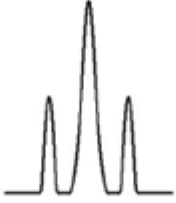
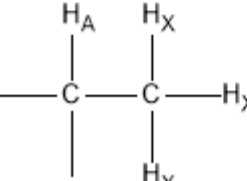
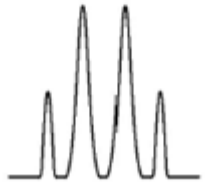
Modificación del campo magnético para un protón con tres protones vecinos.



Desdoblamiento de la señal de un protón  $H_A$  causada por tres protones vecinos  $H_X$  (cuatriplete).

En conclusión, podemos resumir lo visto en la siguiente tabla:

Tabla 2.1: Tipos de señales observadas usualmente en RMN

Estructura	Número de vecinos	Estados de spin vecinos	Señal para H <sub>A</sub>	Nombre de la señal
	Ninguno			Singlete o Singulete
	1	↑    ↓		Doblete
	2	↑↓ ↑↑   ↓↑   ↓↓		Triplete
	3	↓↑↑   ↓↓↑ ↑↓↑   ↓↑↓ ↑↑↑   ↑↑↓   ↑↓↓   ↓↓↓		Cuatriplete

Podemos anticipar que, si un H tiene  $n$  vecinos, entonces la multiplicidad de la señal será  $n+1$ . Si un H tiene cuatro H vecinos, la señal se desdoblará en cinco (quintuplete); si tiene cinco, se desdoblará en seis (sextuplete), etc. Cuando una señal consta de muchos picos (6 o más) o cuando no se distingue muy bien cuántos son, se suele usar la palabra *multiplete*. Un H multiplete tiene, digamos, *muchos* vecinos (no sabemos exactamente cuántos).

¿Cómo podemos predecir las intensidades de cualquier señal? ¿Cómo serán, por ejemplo, las intensidades en un quintuplete o en un sextuplete? Para eso, se recurre al siguiente arreglo de números conocido como Triángulo de Pascal, en el que cada renglón siguiente se obtiene colocando debajo de cada par de números la suma de ellos y un número 1 en cada punta.

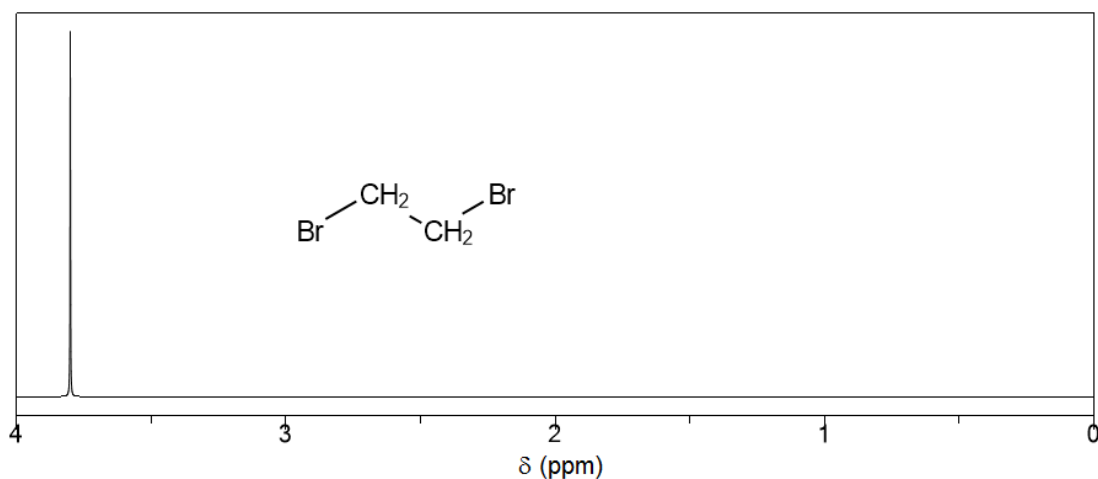
			singlete				1										
			doblete			1		1									
			triplete		1		2		1								
			cuatriplete		1		3		3		1						
			quintuplete		1		4		6		4		1				
			sextuplete		1		5		10		10		5		1		
			septuplete		1		6		15		20		15		6		1

Intensidades de señales de diferentes multiplicidades (Triángulo de Pascal).

Así, un quintuplete consta de cinco señales en relación 1:4:6:4:1, un sextuplete consta de seis señales en relación 1:5:10:10:5:1, etcétera.

Es importante tener en cuenta que las señales de los H son desdobladas por los H unidos a C vecinos pero que **no** sean equivalentes con ellos. Si los H del C vecino son equivalentes a los H que estamos considerando, ellos también estarán resonando en ese momento y el acoplamiento spin-spin entre vecinos no se observará (este razonamiento parece muy sencillo, pero es una conclusión extraída de la mecánica cuántica).

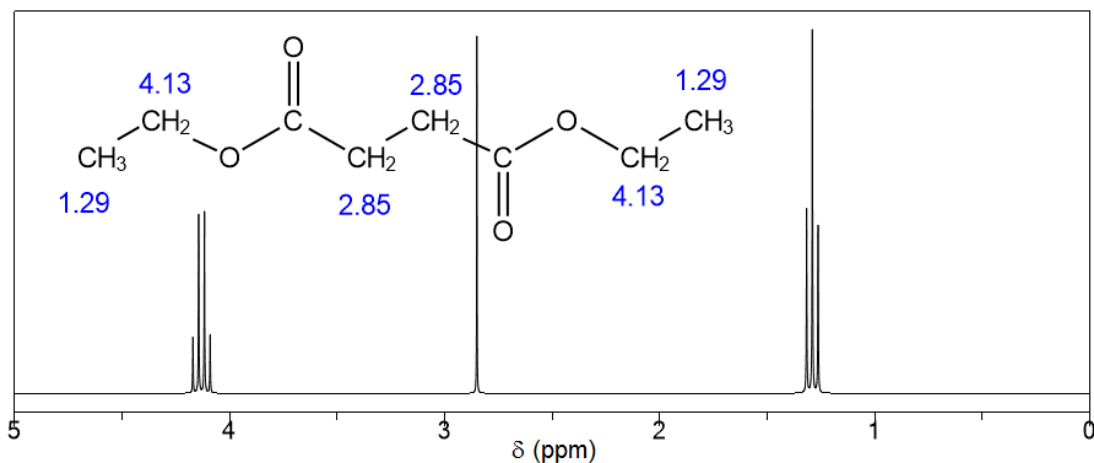
Por ejemplo, si consideramos el espectro del 1,2-dibromoetano, veremos que, a pesar de que cada H de CH<sub>2</sub> tiene dos H vecinos en el C adyacente, no se observa desdoblamiento (acoplamiento spin-spin) dado que los cuatro H del compuesto son equivalentes entre sí.



Espectro <sup>1</sup>HRMN de 1,2-dibromoetano.



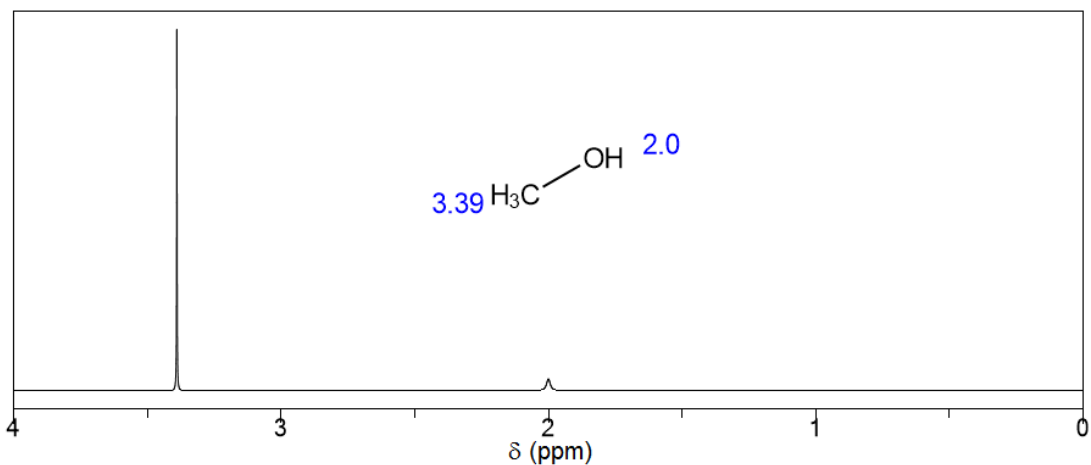
El espectro del succinato de dietilo muestra un comportamiento similar. Obsérvese que los H del etilo sí acoplan (dado que no son equivalentes entre sí), dando un triplete a  $\delta$  1,29 para los CH<sub>3</sub> (que tienen dos vecinos) y un cuatriplete a  $\delta$  4,13 para los H de los CH<sub>2</sub> (que tienen cuatro vecinos). Sin embargo, las señales de los CH<sub>2</sub> de la cadena central aparecen como un singlete a  $\delta$  2,85: la ausencia de desdoblamiento en este caso se debe, otra vez, a que los cuatro H del CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> son equivalentes entre sí.



Espectro <sup>1</sup>HRMN de succinato de dietilo.

## Protones unidos a O, N y S (protones ácidos)

El siguiente es el espectro <sup>1</sup>HRMN del metanol.



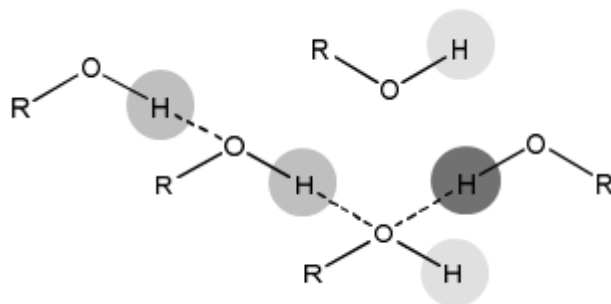
Espectro <sup>1</sup>HRMN de metanol.

Se observan dos señales: un singlete agudo que integra para tres H a  $\delta$  3,39 y corresponde a los H del metilo, y un singlete ancho que integra para un H a  $\delta$  2,0 y corresponde al H del oxhidrilo.

Sin embargo, el hecho extraño es que ambas señales sean singletes (después de todo, esperaríamos un doblete para los H del CH<sub>3</sub> que tienen un vecino y un cuatriplete para el H del oxhidrilo que tiene tres vecinos). ¿Por qué razón no se observa acoplamiento spin-spin en este caso?

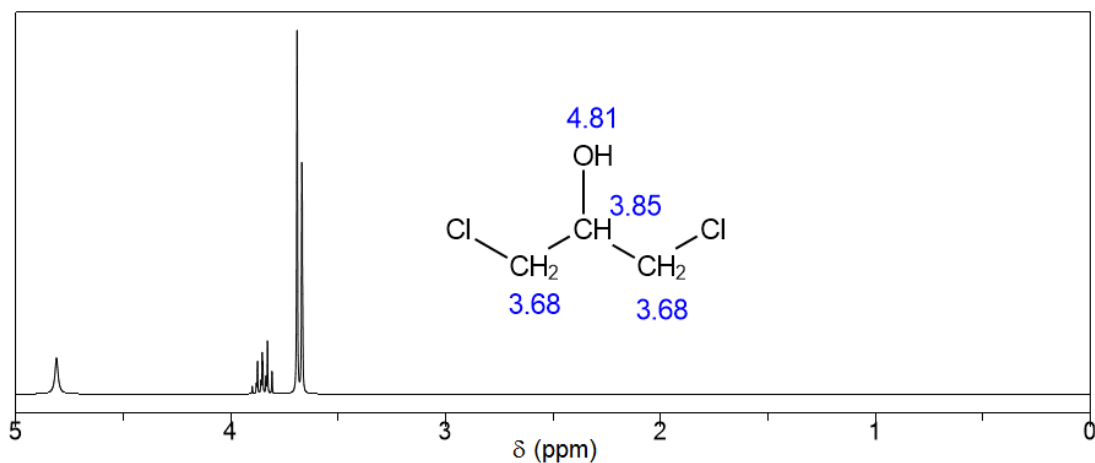
Esto se debe a que los H de oxhidrilo se intercambian entre moléculas de alcohol y (sobre todo) en presencia de trazas de impurezas como agua, ácidos y bases. Este intercambio se produce de manera muy rápida (se estima que se producen alrededor de  $10^{13}$  intercambios por segundo) y en tiempos muy cortos para la escala de la medición de RMN (el tiempo de una medición se encuentra en el orden del segundo). Dicho en otras palabras, cuando el equipo haga una medición los protones de los oxhidrilos habrán “saltado” de molécula en molécula muchísimas veces. Y los vecinos que se van encontrando en las diferentes moléculas se pueden hallar en varias alineaciones posibles de spin. Por lo tanto, lo que el equipo registra es un promedio las contribuciones y, entonces, no se observa desdoblamiento alguno.

La forma del pico también es característica. Suele ser un pico ancho y bajo. La anchura del pico se debe a que los H de OH, al formar puentes de H, se desprotegen más que estando libres (se encuentran desprotegidos por dos O en vez de uno). Pero como no todos los H de los OH están en la misma situación, entonces aparece una gama de valores posibles de  $\delta$ , con lo que la señal se observa como un pico ancho correspondiente al registro de todas las posibles configuraciones.



La formación de puente de hidrógeno produce diferentes entornos electrónicos en protones ácidos.

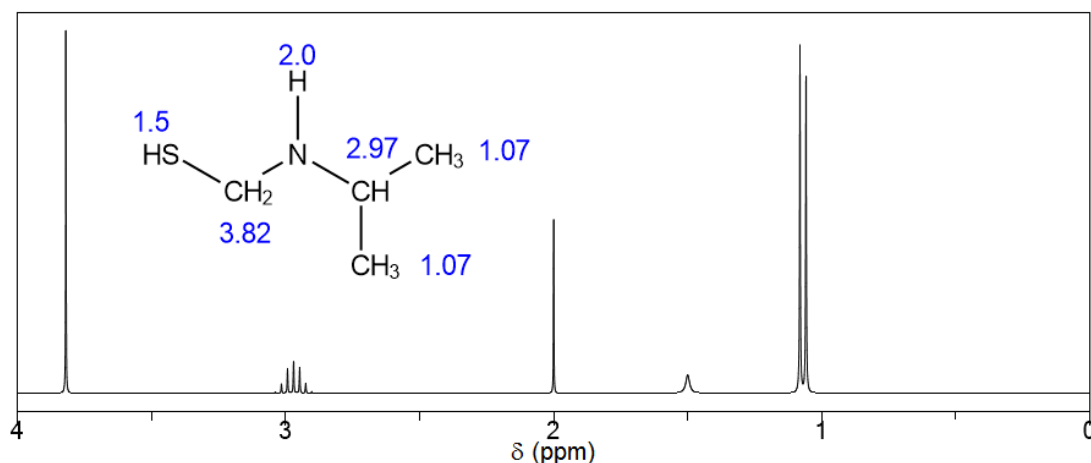
Debemos recordar que, a pesar de que el acoplamiento spin-spin entre los H de oxhidrilo y otros H no se observe, el desdoblamiento entre H unidos a C se sigue observando de manera normal. Por ejemplo, veamos el espectro  $^1\text{HRMN}$  del 1,3-dicloro-2-propanol.



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de 1,3-dicloro-2-propanol.

Se observan tres señales: un doblete de 4H a  $\delta$  3,68 correspondiente a los dos CH<sub>2</sub> (que tienen un vecino CH), un quintuplete de 1H a  $\delta$  3,85 correspondiente al CH (que sólo acopla con sus cuatro H vecinos de los CH<sub>2</sub>) y un singlete de 1H a  $\delta$  4,81 correspondiente al OH, que no acopla con sus vecinos.

Un efecto similar se observa para los H unidos a N y a S, que presentan características parecidas a las de los H de oxhidrilo. El siguiente es el espectro  $^1\text{HRMN}$  del (isopropilamino)-metanol.



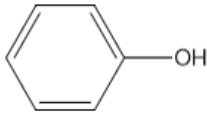
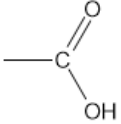
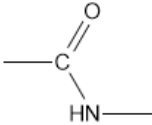
Espectro  $^1\text{HRMN}$  de (isopropilamino)-metanotiol.

Se observan cinco señales: un doblete de 6 H a  $\delta$  1,07 correspondiente a los dos  $\text{CH}_3$  (que tienen un vecino  $\text{CH}$ ), un multiplete de 1 H a  $\delta$  2,97 correspondiente al  $\text{CH}$  (que sólo acopla con sus seis H vecinos de los  $\text{CH}_3$ ), un singlete de 2 H a  $\delta$  3,82 correspondiente al  $\text{CH}_2$  unido a N y a S (que no acopla con los H vecinos, dado que están unidos a N y a S), un singlete de 1 H a  $\delta$  2,0 correspondiente al  $\text{NH}$ , que no acopla con sus vecinos y un singlete a  $\delta$  1,5 correspondiente al  $\text{SH}$ , que no acopla con sus vecinos.

El hecho de que los H unidos a O, N y S puedan formar puentes de hidrógeno también trae como consecuencia que el valor de  $\delta$  observado dependa de muchas variables, tales como concentración, trazas de impurezas, temperatura, solvente, puentes de H internos, etc.

Es por esto que los valores de  $\delta$  en las tablas no son tan precisos como los de H unido a C, sino más bien rangos amplios. En la siguiente tabla, se indican algunos valores típicos de  $\delta$  para protones ácidos. Valores más detallados se dan en la Tabla 8 del Anexo.

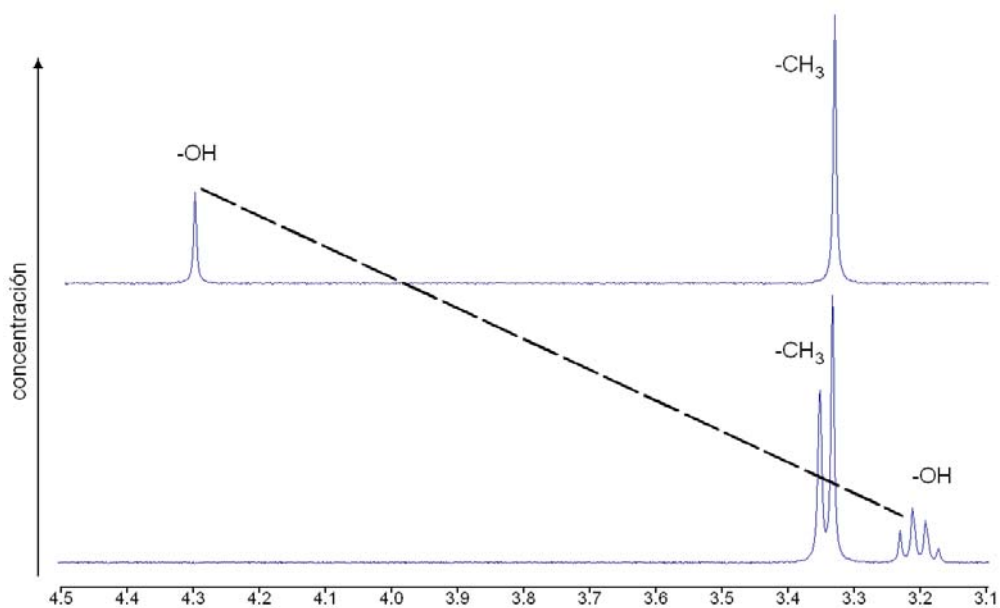
**Tabla 2.2: Valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) para protones ácidos.**

Tipo de H	Grupo funcional		$\delta$ (ppm)
-OH	alcohol	$\text{---OH}$	0,5-5
	fenol		5-8
	ácido carboxílico		10-13
-NH-	amina	$\text{---}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{---}$	0,5-5
	amida		5-9,5
-SH	tiol	$\text{---SH}$	1-4

### Efecto de la concentración

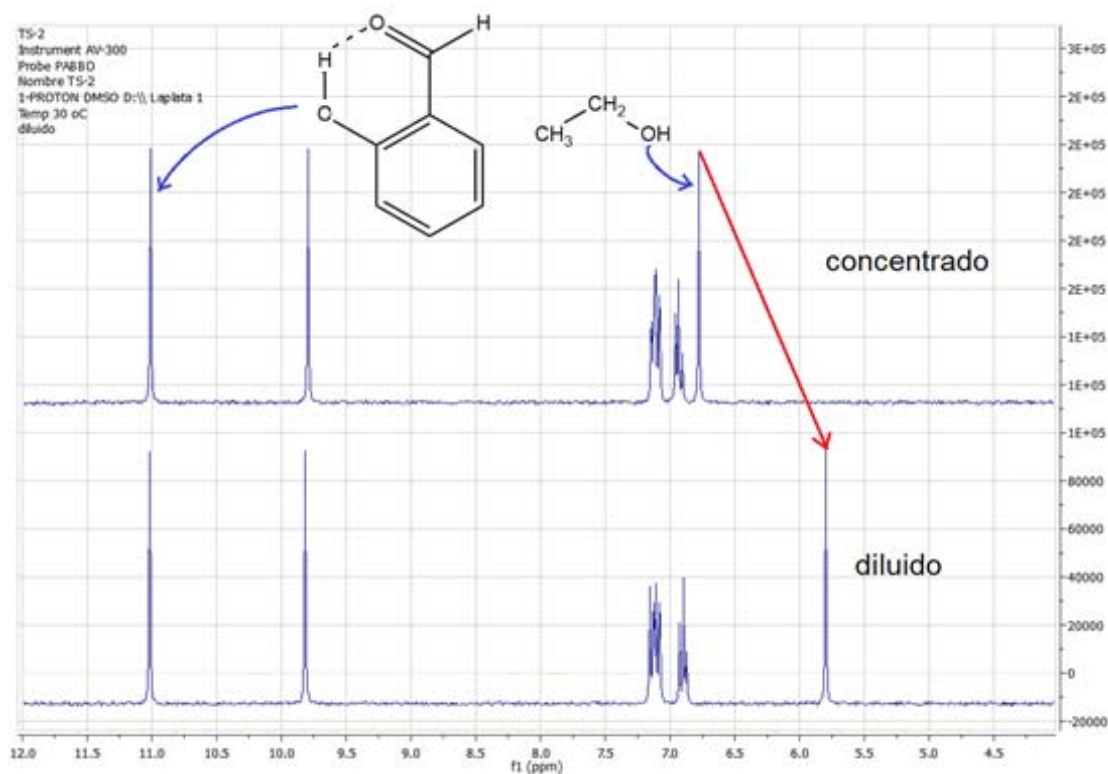
Los siguientes son los espectros  $^1\text{HRMN}$  del metanol en solución concentrada y diluida. Observemos que, al disminuir la concentración, la señal del OH se desplaza a campos notablemente más altos debido a la menor cantidad de puentes de H intermoleculares. De hecho, la señal del OH, que en solución concentrada es un singlete, se observa como cuatriplete en soluciones diluidas (debido a la presencia de los tres H en el CH3 vecino).

Observemos, también, que la señal del CH3 se desplaza muy poco al variar la concentración.



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de metanol en función de la concentración.

En el caso de que los OH formen parte de puentes de H internos, entonces, la señal aparece a campos muy altos y sufre muy poco desplazamiento al variar la concentración. Los siguientes son espectros  $^1\text{HRMN}$  de mezclas equimolares de etanol y *o*-hidroxibenzaldehído (el espectro superior corresponde a solución concentrada y el inferior a solución diluida). Observemos que el OH del etanol (que forma puentes *intermoleculares*) se desplaza notablemente con la concentración, mientras que el del *o*-hidroxibenzaldehído (que forma puentes *intramoleculares*) sufre muy poco desplazamiento al variar la concentración.

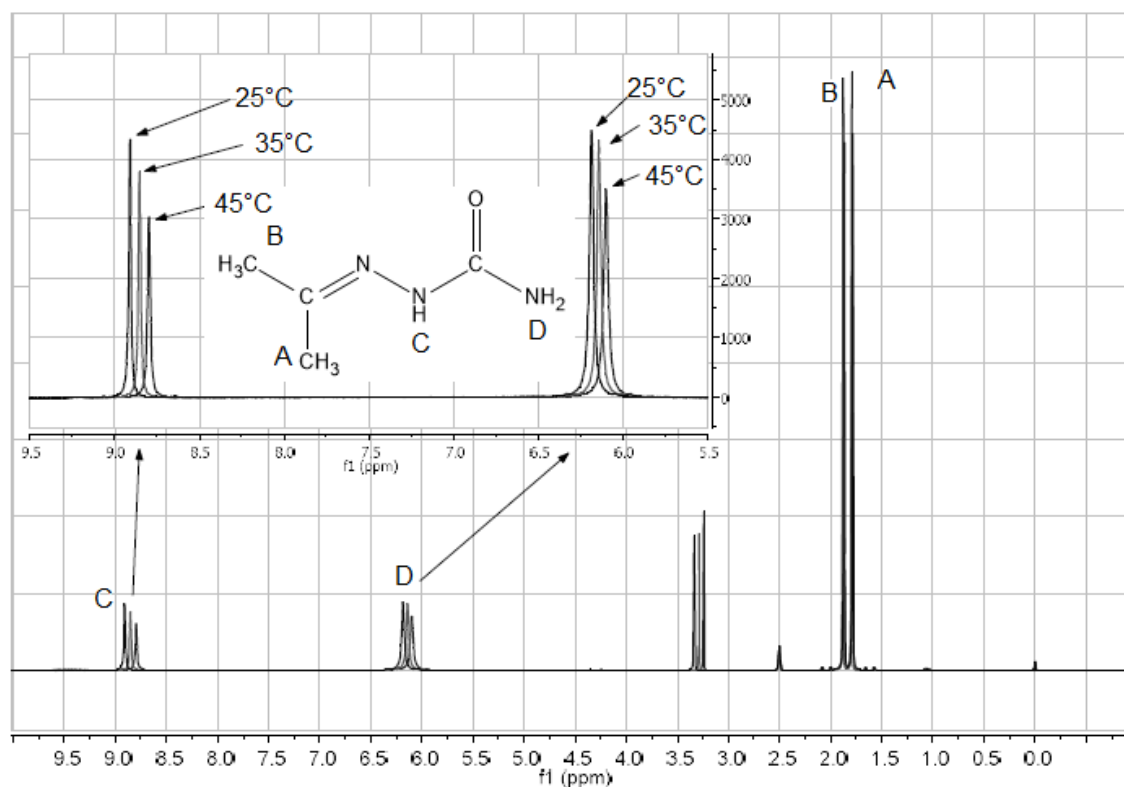


Espectro  $^1\text{HRMN}$  de una mezcla equimolar de etanol y salicilaldehído en función de la concentración.

## Efecto de la temperatura

Los OH y NH tienen una variación importante de  $\delta$  al cambiar la temperatura. Por ejemplo, los siguientes son tres espectros  $^1\text{HRMN}$  superpuestos de la semicarbazona de la acetona realizados a  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$  y  $45^\circ\text{C}$ . Observemos que las señales de los dos  $\text{CH}_3$  (a  $\delta \approx 1,8$  y  $1,9$ ) casi no sufren desplazamiento al variar la temperatura, mientras que los H unidos a N (a  $\delta \approx 6$  y  $9$ ) se desplazan notablemente con la variación de la misma. Notemos que, al aumentar la temperatura, las señales se desplazan a campos más altos, se hacen más anchas y más bajas.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Las señales a  $\delta \approx 2,5$  y  $\delta \approx 3,3$  no corresponden al compuesto sino al solvente y al agua, que se encuentra como impureza. Para más información, ver el Capítulo 7.



Espectro <sup>1</sup>HRMN de semicarbazona de la acetona a tres temperaturas.

## Efecto del solvente

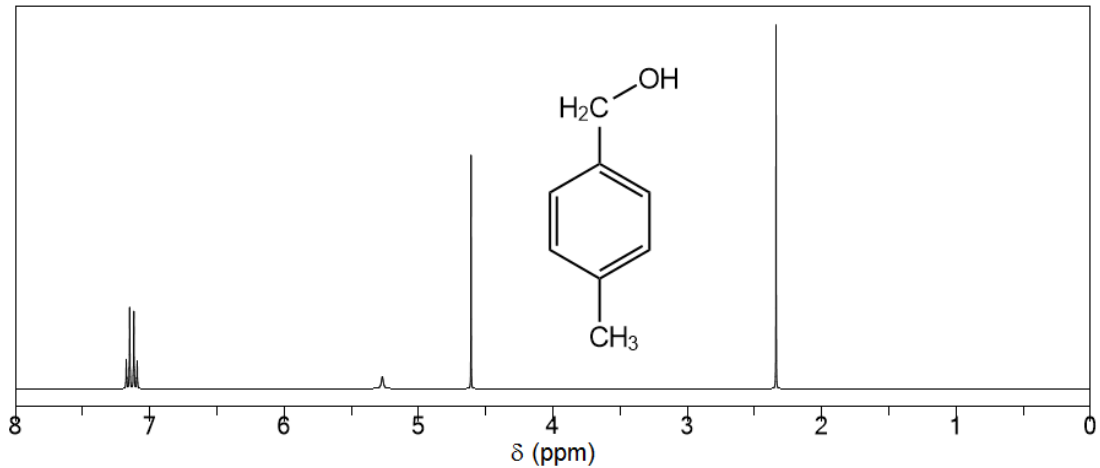
Los valores de  $\delta$  de los protones unidos a N, O y S dependen fuertemente del solvente en el que se haga la medida, siendo crucial la polaridad del mismo y su carácter donador y/o aceptor de puente hidrógeno. Analizaremos este aspecto en el detalle en el Capítulo 7.

## Anisotropía magnética

En esta sección, analizaremos el efecto de protección/desprotección que ejerce sobre los H la cercanía de sistemas electrónicos insaturados: dobles enlaces, triples enlaces y sistemas aromáticos. Dichos sistemas electrónicos, al no ser esféricamente simétricos, tienen diferente comportamiento frente al campo magnético, dependiendo de la orientación que adopten. Esta característica se denomina *anisotropía magnética*.

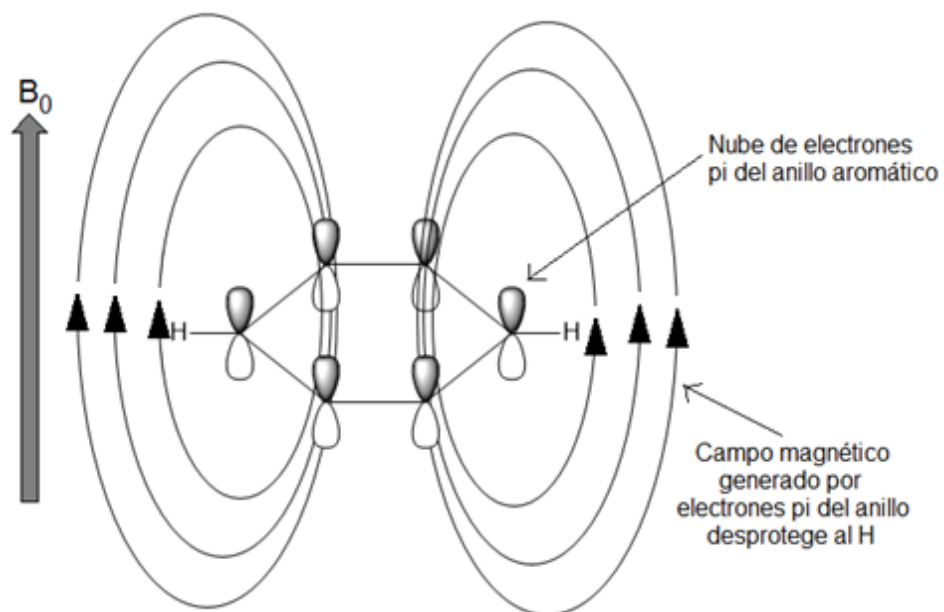


Observemos, por ejemplo, el espectro  $^1\text{HRMN}$  del alcohol *p*-metil bencílico.



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de alcohol *p*-metil bencílico.

En base a lo visto en las secciones anteriores, anticiparíamos que el H más desprotegido de la molécula debería ser el del oxhidrilo, dado que se encuentra unido al átomo más electronegativo. Sin embargo, los H unidos al anillo aromático (que aparecen como dobletes a campo bajo) resuenan a  $\delta$  bastante más altos, indicando una fuerte desprotección. Esta desprotección está dada por el sistema  $\pi$  del anillo aromático.

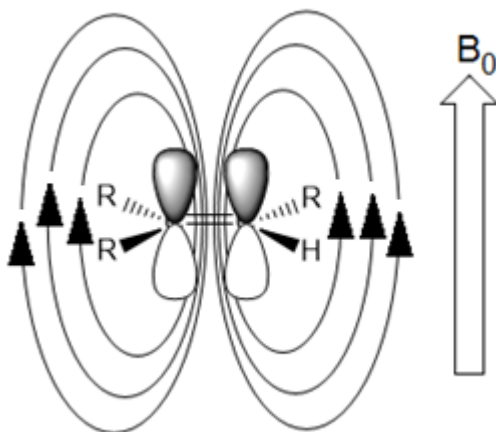


Campo magnético generado por un anillo aromático y desprotección del protón adyacente.

Cuando el anillo bencénico se ubica perpendicular al campo magnético, sus electrones  $\pi$ , igual que cualquier otro conjunto de electrones, se comportan como una espira y generan en su centro un campo magnético contrario al campo aplicado. Pero los H unidos al anillo están fuera del mismo. ¿Qué es lo que ocurre con el campo magnético generado por el anillo aromático del lado de afuera? En esa región, el campo magnético inducido va a favor del campo aplicado. De este modo, el sistema  $\pi$  del anillo incrementa el campo aplicado, desprotegiendo a los núcleos de los H externos y aumentando la frecuencia necesaria para que entren en resonancia. Por lo tanto, los H de anillo aromático se registran a  $\delta$  relativamente altos, es decir, a campo bajo.<sup>4</sup>

*Los H unidos a anillo aromático se observan típicamente en el espectro a valores de  $\delta$  entre 6,5 y 8,5.*

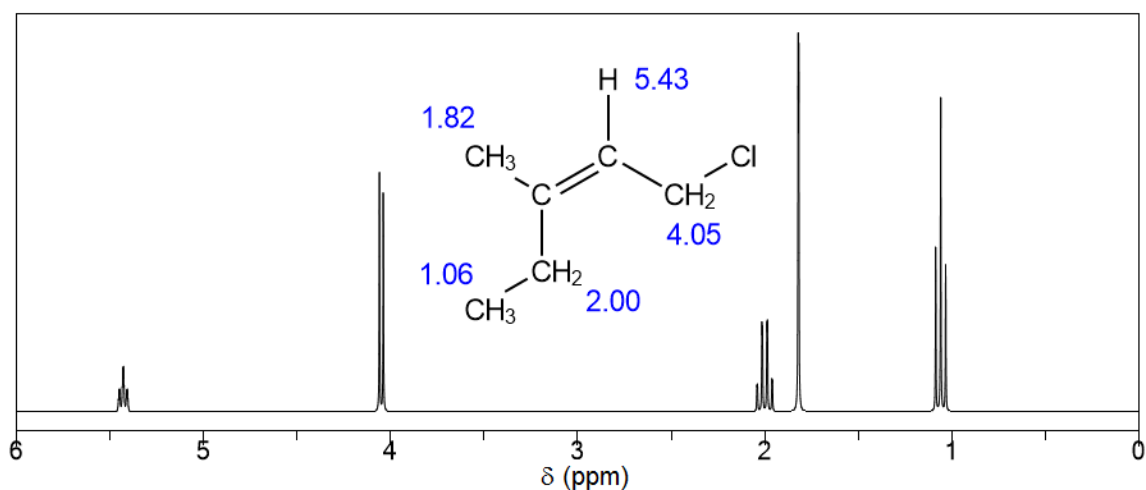
Los H unidos a C de doble enlace (es decir, H vinílicos y aldehídicos) se ven afectados por un efecto muy similar y se observan en el espectro a valores más altos de lo normal. Veamos algunos ejemplos ilustrativos.



Campo magnético generado por un doble enlace C=C y desprotección del protón adyacente.

El siguiente es el espectro <sup>1</sup>HRMN del (Z)-1-cloro-3-metil-2-penteno.

<sup>4</sup> En el caso de que el plano del anillo aromático se ubique paralelo al campo magnético, entonces, la corriente del anillo es mínima y su efecto protector/desprotector también (recuérdese que al colocar una espira paralela al campo magnético, entonces la corriente es cero).



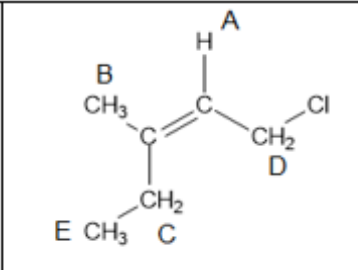
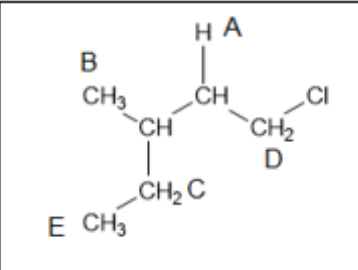
Espectro  $^1\text{HRMN}$  de (Z)-1-cloro-3-metil-2-penteno.

Podemos observar que el H más desprotegido es el que está unido directamente al C de doble enlace ( $\delta \approx 5,4$ ). A medida que nos alejamos del mismo, los  $\delta$  van disminuyendo paulatinamente. Inclusive, podemos ver que el H adyacente al doble enlace está más desprotegido que el que z el H adyacente al átomo de Cl. Evidentemente, el efecto desprotector del doble enlace C=C es importante.

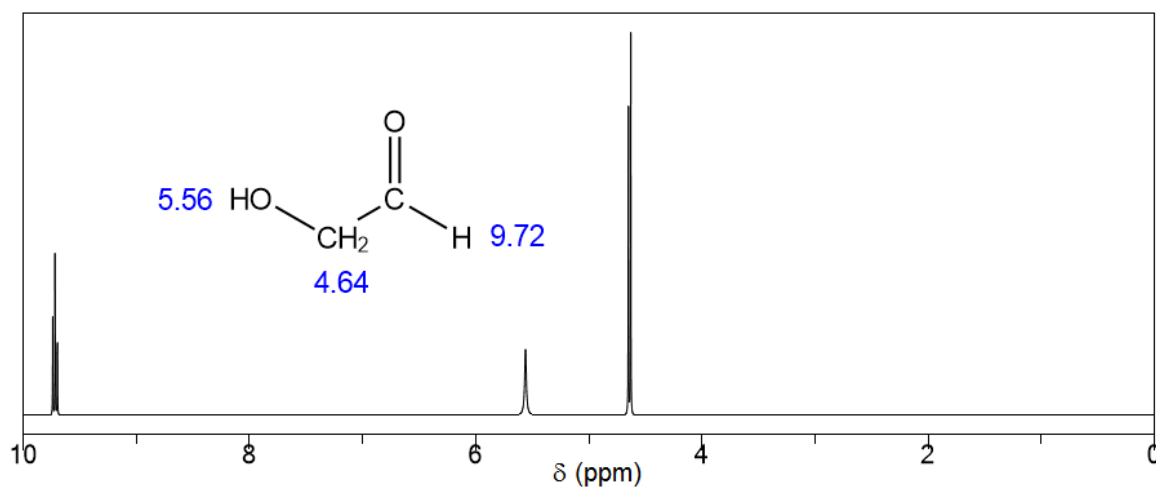
*Los H unidos a doble enlace C=C (hidrógenos vinílicos) se observan típicamente en el espectro a valores de  $\delta$  entre 5 y 6,5.*

A modo de comparación, presentamos en la siguiente tabla los valores de  $\delta$  de los hidrógenos del compuesto anterior frente a los del compuesto análogo saturado (es decir, sin el enlace doble C=C)

**Tabla 2.3: Efecto del doble enlace C=C sobre los desplazamientos químicos.**

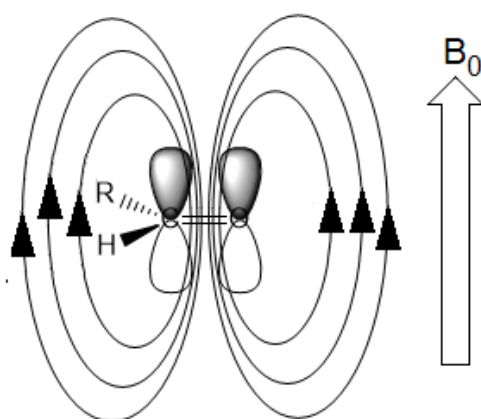
H		
A	5,43	1,53
B	1,82	0,96
C	2,00	1,55
D	4,05	3,74
E	1,06	0,90

Analicemos ahora el espectro  $^1\text{HRMN}$  del hidroxiacetaldehído.



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de hidroxiacetaldehído.

Otra vez, el C unido al doble enlace se presenta a campos bajos, muy desprotegido. La desprotección en el caso de los H unidos al C saturado es menor, inclusive estando unido a un O (observar que el  $\delta$  de los H unidos al C2 es 4,64). El efecto desprotector del doble enlace no es inductivo, sino que se debe mayoritariamente al campo generado por el doble enlace C=O.



Campo magnético generado por un grupo aldehído y desprotección del protón adyacente.

*Los H unidos a doble enlace C=O (hidrógenos aldehídicos) se observan típicamente en el espectro a valores de  $\delta$  entre 9 y 10.*

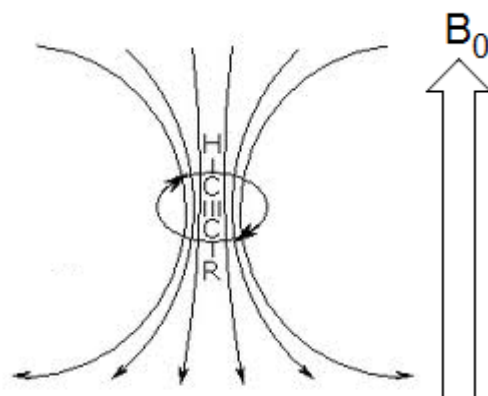
Otro caso de H cercanos a doble enlace C=O que aparecen a campos bajos son los H de carboxilo: obsérvese el caso del ácido carboxílico presentado al principio de este capítulo, que aparece a un valor de  $\delta$  11,0.

*Los H unidos de grupo carboxilo se observan típicamente en el espectro a valores de  $\delta$  entre 10 y 13.*

¿Qué ocurre en el caso de los H acetilénicos (es decir, unidos a un enlace C $\equiv$ C)?

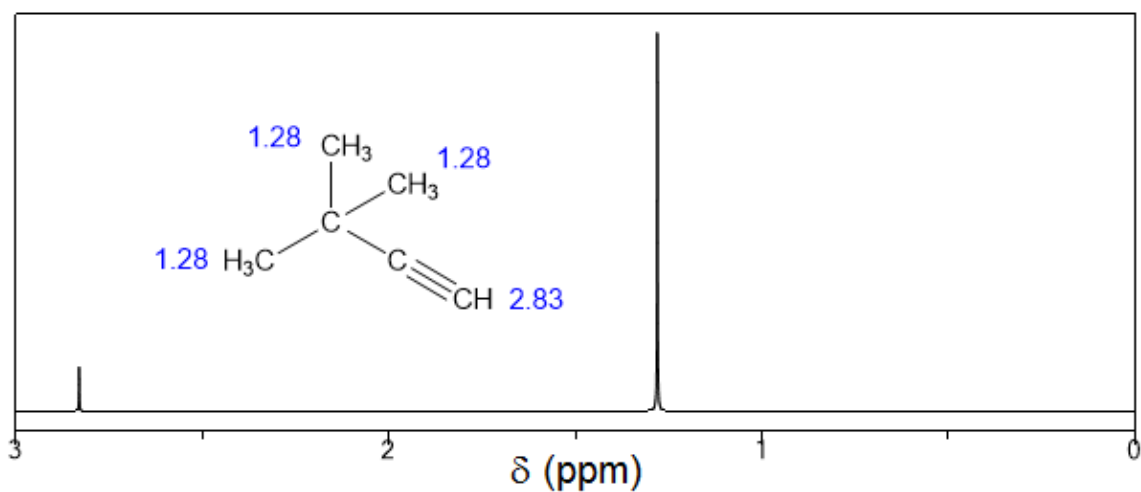
El triple enlace se comporta de manera similar a un doble enlace o a un anillo aromático. Pero, en este caso, el H está ubicado en una posición diferente porque en el lugar donde se encuentra el campo está debilitado (protegido) por la corriente generada por el enlace triple: el H se encuentra protegido. Por lo tanto, el H unido a triple enlace C $\equiv$ C se observa a valores de  $\delta$  similares a los de un alcano y, por supuesto, mucho más bajos que los de un alqueno.<sup>5</sup>

<sup>5</sup> En realidad, el enlace triple protege al C cuando se encuentra alineado con el campo, pero lo desprotege cuando se ubica perpendicular a él. El efecto protector es evidentemente más importante según las observaciones experimentales.



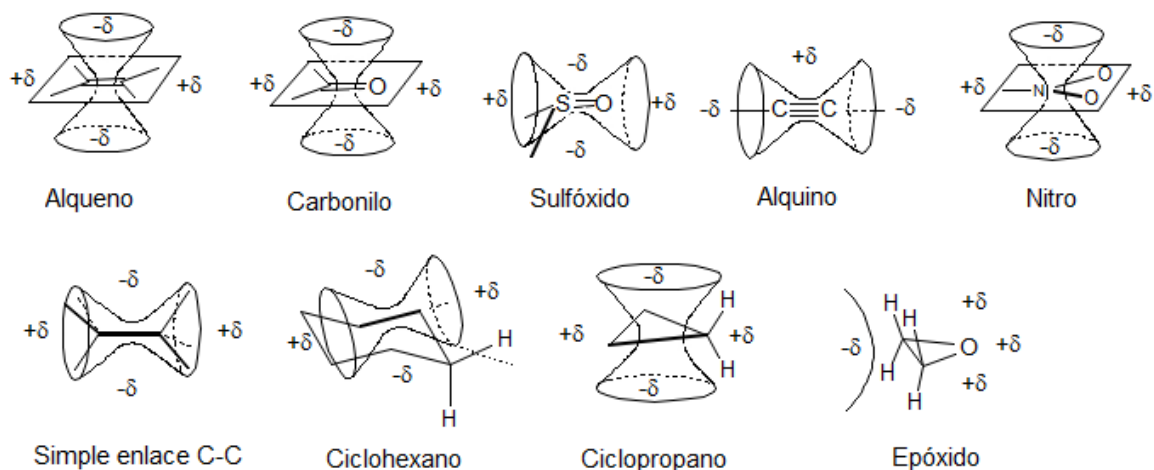
Campo magnético generado por un triple enlace C≡C y protección del protón adyacente.

A modo de ejemplo, se muestra el espectro  $^1\text{HRMN}$  del dimetil-1-butino.



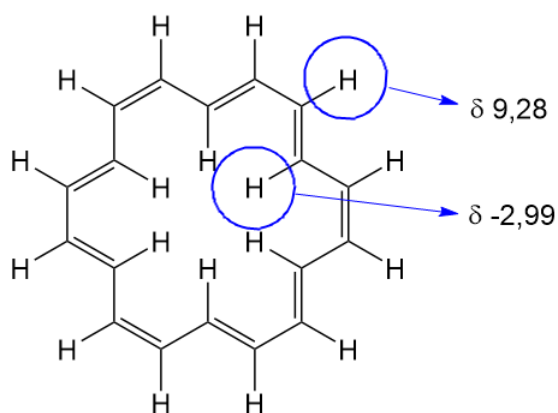
Espectro  $^1\text{HRMN}$  de dimetil-1-butino.

En general, todos los enlaces que no sean simétricos esféricamente (o sea, prácticamente todos) generan a su alrededor zonas de protección y de desprotección. La siguiente figura muestra ejemplos de este fenómeno, denominando con  $+\delta$  a las zonas de desprotección y con  $-\delta$  a las zonas de protección.



Conos de protección y desprotección de diferentes grupos magnéticamente anisotrópicos.

Como último ejemplo ilustrativo, veamos los valores de  $\delta$  observados para el siguiente compuesto aromático, llamado [18]-anuleno:



Anillo aromático: desprotección de protones externos y protección de protones internos.

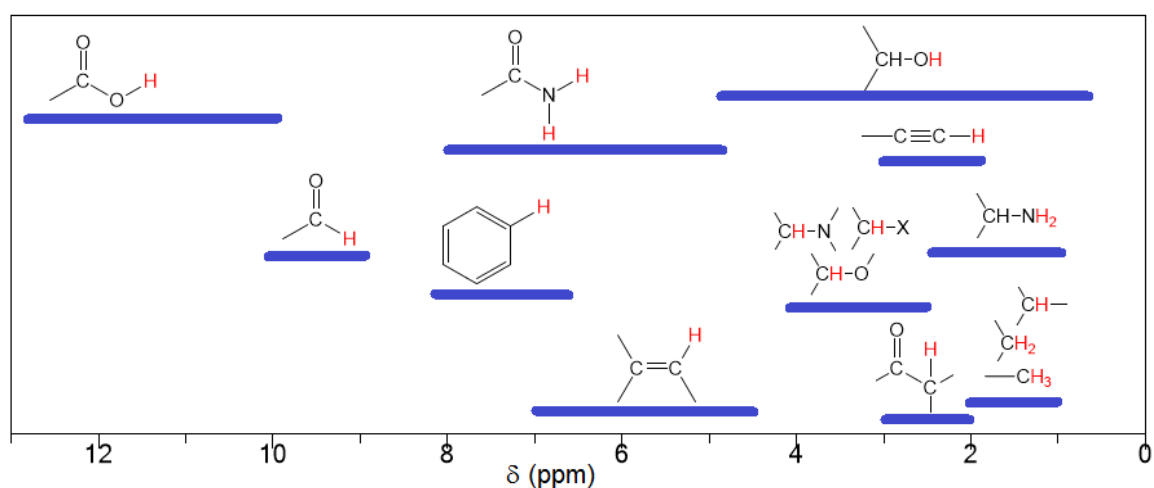
Los H externos al anillo presentan valores altos de  $\delta$  (aproximadamente 9), dado que se encuentran en la zona de desprotección, mientras que los H internos se encuentran muy protegidos, presentando valores de  $\delta$  más bajos (aproximadamente -3 ppm).

## Predicción de espectros: Estimaciones de $\delta$ y multiplicidad

En esta sección, nos abocaremos a la tarea de predecir (en base a las consideraciones anteriormente detalladas) el espectro  $^1\text{HRMN}$  de compuestos orgánicos a partir de su estructura. El conocimiento en este campo es importante, dado que nos ayuda a confirmar las estructuras que proponemos para un espectro obtenido experimentalmente.

Antes de continuar, es necesario tener claras las siguientes cuestiones que listamos a continuación a modo de resumen:

1. El espectro  $^1\text{HRMN}$  está constituido por *señales*. Cada señal corresponde a un grupo de núcleos de H en particular.
2. Los H que sean *químicamente equivalentes* entre sí absorberán a una única frecuencia y tendrán el mismo valor de  $\delta$ . Son H equivalentes aquellos que tienen el mismo entorno electrónico (son simétricos por reflexión o rotación) y/o que pueden intercambiarse entre sí por rotaciones de enlaces.
3. El valor de *desplazamiento químico* ( $\delta$ ) de cada H depende fundamentalmente de su entorno electrónico. A continuación, se detallan los rangos de  $\delta$  en que suelen aparecer algunos H típicos.



Rangos de  $\delta$  típicos para protones de diferentes grupos funcionales en espectros de  $^1\text{HRMN}$ .

4. La *integración* de cada señal nos indica cuántos H corresponden a ella. La misma depende del área bajo la curva y se calcula a partir de la integral, que suele graficarse sobre el espectro o darse como valores obtenidos a partir de programas que los calculan.

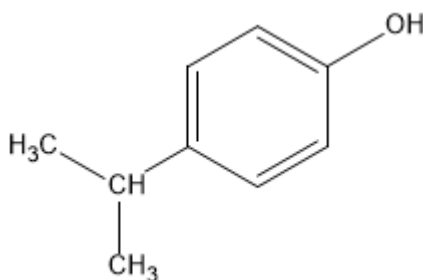


5. La *multiplicidad* de cada señal nos indica cuántos H hay en los C vecinales al H que está absorbiendo. La multiplicidad de la señal es la cantidad de vecinos más uno. Así, los H singulete no tienen vecinos, los H doblete tienen un vecino, los H triplete tienen dos vecinos, etc.
6. Los H unidos a O, N y S no acoplan con sus vecinos y aparecen siempre como singuletes anchos. Esto se debe al intercambio de H con el solvente, impurezas, otras moléculas, etc.

Teniendo en cuenta estas cuestiones, ya podemos estimar cómo será el espectro de algunas sustancias.

## Ejemplo1

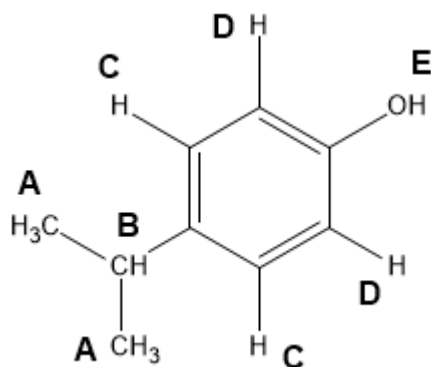
Supongamos que queremos estimar cómo será el espectro del *p*-isopropilfenol.



Estructura de *p*-isopropilfenol.

Una de las primeras cosas que conviene hacer es determinar cuántos grupos de H equivalentes hay y nombrarlos de alguna manera. En este caso, los seis H de los dos metilos son equivalentes entre sí. Del mismo modo, los dos H unidos al anillo en posición *orto* al hidroxilo son equivalentes, como también así los dos H en posición *meta* al hidroxilo. El hidrógeno del hidroxilo y el del CH del isopropilo son claramente únicos. Por lo tanto, el espectro constará de cinco señales.

Pondremos arbitrariamente los siguientes nombres.



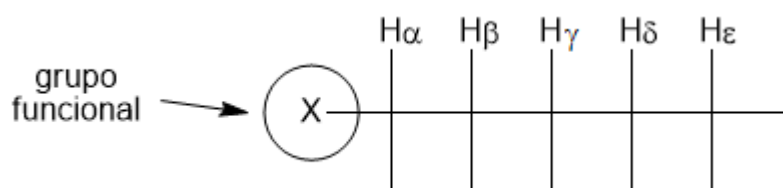
Las integraciones de cada señal serán las siguientes: A integrará para 6H, B integrará para 1H, C integrará para 2H, D integrará para 2H y E integrará para 1H.

En cuanto a las multiplicidades, las mismas serán las siguientes:

- Los HA tienen un vecino (el HB): entonces la multiplicidad será  $1+1=2$  (doblete).
- El HB tiene seis vecinos (los HA): la multiplicidad será  $6+1=7$  (septuplete, el cual probablemente se verá como multiplete).
- Los HC tienen *cada uno* un vecino (el HD que cada uno tiene al lado): la multiplicidad será  $1+1=2$  (doblete).
- Los HD tienen *cada uno* un vecino (el HC que cada uno tiene al lado): la multiplicidad será  $1+1=2$  (doblete).
- El HE, al estar unido a O, aparecerá como singlete.

Los valores de  $\delta$  pueden estimarse a partir de tablas. Las mismas resumen una gran cantidad de datos experimentales y nos permiten anticipar (muchas veces con muy buena precisión) el valor de  $\delta$  esperado para cada H. Las tablas que utilizaremos están en el Anexo al final del libro. Veremos cómo usarlas.

Primero conviene definir una nomenclatura que se utiliza habitualmente. Si tenemos un grupo funcional X, a los H unidos al C que está directamente unido a él los llamaremos  $H_\alpha$ , a los que están unidos una posición más allá los llamaremos  $H_\beta$ , y así seguimos con  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ , etc.



Para estimar el  $\delta$  del H del CH isopropílico (B), buscamos en la Tabla 1. Esta tabla muestra los  $\delta$  de H que tienen un sustituyente en posición  $\alpha$  respecto a él. En este caso, el sustituyente es un anillo aromático. Buscamos entonces en la columna (CH-X) el renglón correspondiente al sustituyente fenilo (Ph). Vemos que el valor de  $\delta$  esperado es de 2,89.

**TABLA 1-** Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de protones de metilos, metilenos y metinos de alcanos monosustituídos con sustituyentes x en posición  $\alpha$

	X	CH <sub>3</sub> -X	-CH <sub>2</sub> -X	$\begin{array}{c}   \\ \text{---CH---X} \end{array}$
c	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -	0,86 – 0,91	1,25 – 1,33	1,50
	-CH=CH <sub>2</sub>	1,71	2,00-2,30	2,60
	-C $\equiv$ CH	1,80	2,10-2,16	2,59
	-fenilo	2,35	2,59-2,63	<b>2,89</b>
Halógeno	-F	4,27	4,36	-
	-Cl	3,06	3,47	4,14
	-Br	2,69	3,35-3,37	4,21
	-I	2,16	3,16	4,24
	-OH	3,39	3,49-3,59	3,94
	-O-alquilo	3,24	3,27-3,37	3,55
	-O-C=C	3,50	3,70	-

Los H de los CH<sub>3</sub> del isopropilo están una posición más allá del anillo aromático. Esta posición se llama  $\beta$ . Los valores de  $\delta$  para H que estén en posición  $\beta$  o  $\gamma$  respecto de un sustituyente X se ilustran en la Tabla 2. En la parte superior de la misma se indica que los H de CH<sub>3</sub> tienen un  $\delta$  de 0,90, los de CH<sub>2</sub> tienen 1,25 y los de CH, 1,5. Estos son los *valores de base* a los que hay que sumarles una corrección, que es la que se busca en la Tabla.

Ubicamos la columna que dice CH<sub>3</sub>-C-X, buscando el renglón correspondiente al fenilo.

Vemos que el valor que indica la tabla es de 0,31-0,42. Entonces, como estamos considerando un CH<sub>3</sub> (valor base 0,9), el valor de  $\delta$  estará entre 0,90 + 0,31 y 0,90 + 0,42. En otras palabras, el  $\delta$  de estos hidrógenos estará entre 1,21 y 1,32.

**TABLA 2-** Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de protones de metilos, metilenos y metinos de alcanos monosustituídos con sustituyentes x en posición  $\beta$  y  $\gamma$

$$\delta_{CH_3} = 0,9 + \text{desplazamiento tabla}$$

$$\delta_{CH_2} = 1,25 + \text{desplazamiento tabla}$$

$$\delta_{CH} = 1,5 + \text{desplazamiento tabla}$$

	X	$CH_3-\overset{ }{\underset{ }{C}}-X$	$-\overset{ }{\underset{ }{C}}H_2-\overset{ }{\underset{ }{C}}-X$	$\begin{array}{c} \diagup \\ CH-\overset{ }{\underset{ }{C}}-X \\ \diagdown \end{array}$	$CH_3-\overset{ }{\underset{ }{C}}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-X$
C	-C=CH <sub>2</sub>	0,10 - 0,12	0,05	-	-
	-C $\equiv$ CH	0,25 - 0,32	0,25	-	0,07
	-fenilo	<b>0,31 - 0,42</b>	0,40	-	0,05
Halógeno	-F	0,34 - 0,44	0,17	-	-
	-Cl	0,43 - 0,70	0,56	0,02	0,16
	-Br	0,76 - 0,86	0,64	0,24	0,16
	-I	0,76 - 0,86	0,64	0,24	0,16

Los  $\delta$  esperados para H aromáticos los podemos obtener de la Tabla 7. En la misma, se indica que los H unidos a anillos aromáticos tienen un valor base  $\delta$  de 7,26, sumado a una corrección que se busca en la tabla según los sustituyentes que estén unidos al anillo.

**Tabla 7-** Influencia de un sustituyente sobre el desplazamiento químico de los protones del anillo en el benceno ( $\delta$  en ppm relativas a tetrametilsilano)

$\delta_{H_i} = 7,26 + Z_i$

Sustituyente X	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Z <sub>4</sub>
-H	0	0	0
-CH <sub>3</sub>	-0,20	-0,12	-0,22
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0,14	-0,06	-0,17
<b>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>-0,13</b>	<b>-0,08</b>	-0,18
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,02	-0,08	-0,21
-CH <sub>2</sub> Cl	0,00	0,00	0,00
-CF <sub>3</sub>	0,32	0,14	0,20
-CCl <sub>3</sub>	0,64	0,13	0,10
-CH <sub>2</sub> OH	-0,07	-0,07	-0,07
-CH=CH <sub>2</sub>	0,06	-0,03	-0,10
-CH=C-fenilo	0,15	-0,01	-0,16
-C $\equiv$ CH	0,15	-0,02	-0,01
-C $\equiv$ C-fenilo	0,19	0,02	0,00
-fenilo	0,37	0,20	0,10
-F	0,26	0,00	-0,20
-Cl	0,03	-0,02	-0,09
-Br	0,18	-0,08	-0,04
-I	0,39	-0,21	0,00
<b>-OH</b>	<b>-0,56</b>	<b>-0,12</b>	-0,45
-OCH <sub>3</sub>	-0,48	-0,09	-0,44
-OC(=O)CH <sub>3</sub>	0,18	0,10	0,12

Sustituyente X	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Z <sub>4</sub>
-NH <sub>2</sub>	-0,75	-0,25	-0,65
-NHCH <sub>3</sub>	-0,80	-0,22	-0,68
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,66	-0,18	-0,67
-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I <sup>-</sup>	0,69	0,36	0,31
-NHCOCH <sub>3</sub>	0,12	-0,07	-0,28
-N(CH <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub>	-0,16	0,05	-0,02
-NHNH <sub>2</sub>	-0,60	-0,08	-0,55
-N=N-fenilo	0,67	0,20	0,20
-NO	0,58	0,31	0,37
-NO <sub>2</sub>	0,95	0,26	0,38
-SH	-0,08	-0,16	-0,22
SCH <sub>3</sub>	-0,08	-0,10	-0,24
-S-fenilo	0,06	-0,09	-0,15
-SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0,60	0,26	0,33
-SO <sub>2</sub> Cl	0,76	0,35	0,45
-CHO	0,56	0,22	0,29
-COCH <sub>3</sub>	0,62	0,14	0,21
-COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,63	0,13	0,20
-COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,44	0,05	0,05
-CO-fenilo	0,47	0,13	0,22
-COOH	0,85	0,18	0,27
-COOCH <sub>3</sub>	0,71	0,11	0,21
-COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,70	0,09	0,19
-COO-fenilo	0,90	0,17	0,27
-CONH <sub>2</sub>	0,61	0,10	0,17
-COCl	0,84	0,22	0,36
-COBr	0,80	0,21	0,37

Las tres columnas ( $Z_2$ ,  $Z_3$  y  $Z_4$ ) indican la corrección que debe aplicarse para sustituyentes en *orto*, *meta* y *para* respecto al H que estemos considerando.

Empecemos con los H aromáticos C: los mismos tienen un isopropilo en *orto* y un hidroxilo en *meta*. Ubicamos las correcciones correspondientes en la tabla y hacemos el siguiente cálculo:

$$\delta = 7,26 + (-0,13) + (-0,12) = 7,01$$

Los H aromáticos D tienen un isopropilo en *meta* y un hidroxilo en *orto*. Ubicamos las correcciones correspondientes en la tabla y hacemos el siguiente cálculo:

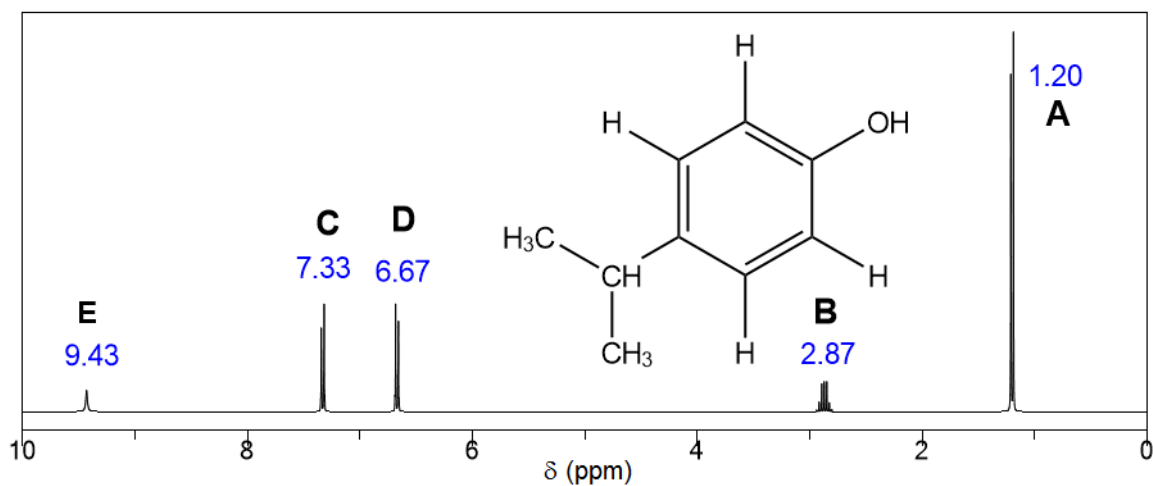
$$\delta = 7,26 + (-0,08) + (-0,56) = 6,62$$

El valor de  $\delta$  del hidrógeno del hidroxilo fenólico se busca en la Tabla 8. En la misma figuran los valores de  $\delta$  esperados para H unidos a átomos de O, N y S. El valor esperado en este caso es entre 5 y 8. Los resultados los resumimos en la siguiente tabla:

**Tabla 2.4: Estimaciones de  $\delta$  para protones de *p*-isopropilfenol.**

	Hidrógenos	$\delta$ esperado	multiplicidad	integración
$\delta$ creciente	A	1,21-1,32	2 (doblete)	6H
	B	2,89	7 (septuplete)	1H
	E	5-8	1 (singlete)	1H
	D	6,62	2 (doblete)	2H
	C	7,01	2 (doblete)	2H

El espectro experimental es el siguiente. Vemos que se ajusta bastante bien a lo que habíamos predicho.

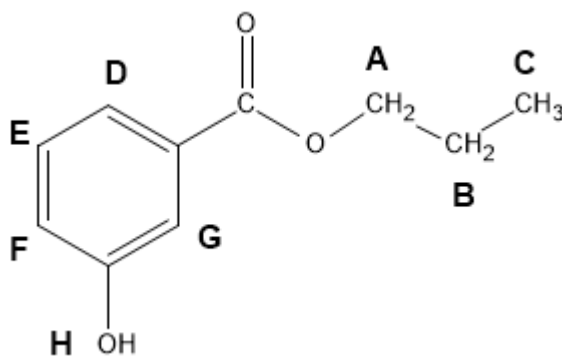


Espectro  $^1\text{HRMN}$  de *p*-isopropilfenol.

Vemos que los H aromáticos aparecen como dos dobletes a  $\delta \approx 7$ , este patrón es típico de los compuestos con anillos para-disustituídos.

## Ejemplo 2

Haciendo uso de las mismas tablas, intentaremos predecir el espectro  $^1\text{HRMN}$  del *m*-hidroxibenzoato de propilo. En este caso, no hay pares de H equivalentes en el anillo aromático. Cada uno de los cuatro es distinto del resto. Tenemos entonces un total de ocho señales. Asignaremos una letra a cada señal.



Estructura de *m*-hidroxibenzoato de propilo.

Los HA darán una señal que integrará para 2H y, al tener dos H vecinos (B), será un triplete. Los HA están en  $\alpha$  a un O de éster. El desplazamiento los buscamos en la segunda columna de la Tabla 1 ( $-\text{CH}_2-\text{X}$ ), buscando el renglón que corresponde a este grupo funcional ( $-\text{O}-\text{CO}-\text{fenilo}$ ). La tabla anticipa un valor de  $\delta$  de 4,25 a 4,37.

Los HB darán una señal que integrará para 2H y, al tener 5 vecinos (A y C), será un sextuplete (probablemente no llegue a distinguirse bien y aparezca como multiplete). Estos H están en  $\beta$  respecto al grupo funcional  $-\text{O}-\text{CO}-\text{fenilo}$ , de modo que deben buscarse en la Tabla 2. La columna correspondiente es  $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{X}$ . Obtenemos, entonces, un valor de  $\delta$  de 1,25 (valor base para  $\text{CH}_2$ ) + 0,51 (corrección) = 1,76.

Los HC darán una señal que integrará para 3H y, al tener dos vecinos (B), será un triplete. Estos H están en  $\gamma$  respecto al grupo funcional  $-\text{O}-\text{CO}-\text{fenilo}$ , de modo que deben buscarse, de nuevo, en la Tabla 2. La columna correspondiente es  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{X}$ . Obtenemos entonces un valor de  $\delta$  de 0,90 (valor base para  $\text{CH}_3$ ) + 0,17 (corrección) = 1,07.

Ahora nos ocuparemos de los H aromáticos.

El HD tiene un vecino (E), con lo que será un doblete. El HE tiene dos vecinos (D y F), por lo tanto, será un triplete. El HF tiene un vecino (E) y, por ende, será un doblete. Por último, el HG no tiene vecinos, con lo que será un singlete.

Estimaremos los  $\delta$  de los H aromáticos a partir de la Tabla 7. Las correcciones correspondientes al grupo OH son -0,56 (*orto*), -0,12 (*meta*) y -0,45 (*para*). Las correcciones para el grupo  $-\text{CO}-\text{O}-\text{propilo}$  no figuran en la tabla. Entonces, lo que puede hacerse es buscar un grupo lo más parecido posible. En este caso  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  parece una buena opción. Las correcciones son 0,70 (*orto*), 0,09 (*meta*) y 0,19 (*para*). Por lo tanto, los valores de  $\delta$  estimados son:

- Hidrógeno D:  $\delta = 7,26 + (-0,45) + 0,70 = 7,51$
- Hidrógeno E:  $\delta = 7,26 + (-0,12) + 0,09 = 7,23$
- Hidrógeno F:  $\delta = 7,26 + (-0,56) + 0,19 = 6,89$
- Hidrógeno G:  $\delta = 7,26 + (-0,56) + 0,70 = 7,40$

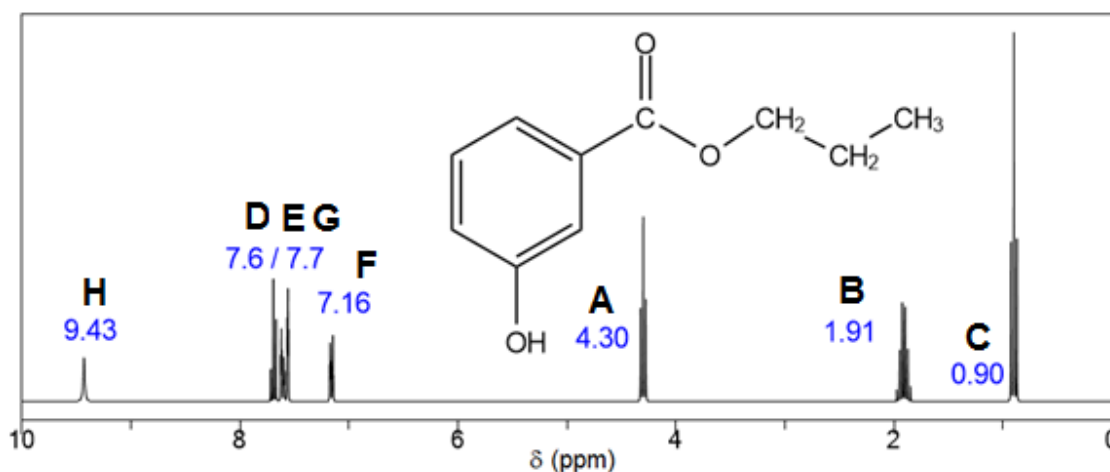
Por último, el valor de  $\delta$  del hidrógeno del hidroxilo fenólico (H) figura en la Tabla 8. El valor esperado en este caso es entre 5 y 8.

Los resultados los resumimos en la siguiente tabla:

Tabla 2.5: Estimaciones de  $\delta$  para protones de *m*-hidroxibenzoato de propilo.

δ creciente	Hidrógenos	δ esperado	multiplicidad	integración
	C	1,07	3 (triplete)	3H
	B	1,76	6 (sextuplete)	2H
	A	4,25-4,37	3 (triplete)	2H
	H	5-8	1 (singlete)	1H
	F	6,89	2 (doblete)	1H
	E	7,23	3 (triplete)	1H
	G	7,40	1 (singlete)	1H
	D	7,51	2 (doblete)	1H

El espectro experimental es el siguiente. Vemos que se ajusta bastante bien a lo que habíamos predicho.



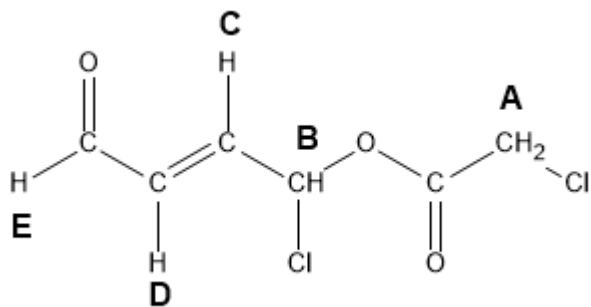
Espectro  $^1\text{HRMN}$  de *m*-hidroxibenzoato de propilo.

Como puede verse, las señales aromáticas aparecen bastante juntas. Esto se debe a que tienen valores de  $\delta$  muy próximos. Esta situación de superposición de señales aromáticas es muy común en compuestos aromáticos *meta*-disustituidos, *orto*-disustituidos y monosustituidos.



### Ejemplo 3

Intentaremos predecir en este caso el espectro del siguiente compuesto (cloroacetato de (E)-1-cloro-4-oxo-2-butenilo). Ya le hemos asignado una letra a cada señal.



Estructura de cloroacetato de (E)-1-cloro-4-oxo-2-butenilo.

En principio, estimemos las integraciones y multiplicidades.

- Señal A: Integra para 2H y no tiene vecinos, de modo que es un singulete.
- Señal B: Integra para 1H y tiene un vecino (C), de modo que es un doblete.
- Señal C: Integra para 1H y tiene dos vecinos (B y D), de modo que es un triplete.
- Señal D: Integra para 1H y tiene dos vecinos (C y E), de modo que es un triplete.
- Señal E: Integra para 1H y tiene un vecino (D), de modo que es un doblete.

Estimaremos ahora los valores de  $\delta$ .

El CH<sub>2</sub> (que tiene los dos H A) está unidos a dos grupos funcionales. Para este tipo de casos, existe la Tabla 3, en la que se dan los  $\delta$  correspondientes a CH<sub>2</sub> unidos a dos grupos funcionales. Es una tabla de doble entrada en la que debemos buscar la intersección de los dos grupos unidos al CH<sub>2</sub>: uno es un Cl y el otro es un COOR. El valor esperado de  $\delta$  es 4,12.

Tabla 3- Valores de desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de protones de metilenos disustituídos X-CH<sub>2</sub>-Y

	Br-	Cl-	I-	R <sub>2</sub> N-	HO-	RO-	Ph-O-	FCOO-	RS-	CH <sub>3</sub> -	C=C-	C≡C-	Ph-	F <sub>3</sub> C-	CN-	RCO-	ROCO-	R <sub>2</sub> N-
Br-	4,92	5,33	4,38	4,13	5,12	4,92	5,79	5,69	4,20	3,72	3,88	4,00	4,41	3,70	4,26	4,26	4,11	4,1
Cl-	5,31	4,80	4,37	5,32	5,12	5,99	5,89	4,40	3,41	4,08	4,20	4,61	3,90	4,26	4,46	<b>4,12</b>	3,4	
I-	3,87	3,62	4,61	4,41	5,16	5,06	3,69	2,85	3,62	3,49	3,90	3,19	3,70	3,75	3,60	3,6		
R <sub>2</sub> N-	3,37	4,35	4,15	5,03	4,93	3,44	2,44	3,20	3,16	3,56	2,94	3,50	3,50	3,35	3,4			
HO-	5,35	5,15	6,02	5,92	4,43	3,53	4,13	4,28	4,58	3,93	4,49	4,49	4,34	4,3				
RO-	4,95	5,87	5,77	4,73	3,73	3,91	4,03	4,44	3,73	4,74	4,79	4,77	4,5					

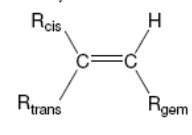
Para estimar el  $\delta$  del hidrógeno B (que está unido a tres grupos funcionales) hacemos uso de la Tabla 4. En la misma se nos indica que, para calcular el  $\delta$  de un H de CH unido a tres grupos funcionales, debemos tomar el valor de base 1,50 y sumarle las tres correcciones de cada uno de los sustituyentes unidos a él, que en este caso son un –C=C (0,8), un –Cl (2,0) y un –OCOAlquilo (2,7).

$$\delta = 1,50 + 0,8 + 2,0 + 2,7 = 7,0$$

Los valores de  $\delta$  de los H unidos a los C de doble enlace se estiman a partir de la Tabla 6. En la misma, se indica que el valor de  $\delta$  será 5,25, más las correcciones correspondientes a los sustituyentes que estén en *cis*, en *trans* y en *gem* con respecto al H que estemos considerando.

**Tabla 6-** Estimación del desplazamiento químico para protones en un doble enlace.  
( $\delta$  en ppm relativas a tetrametilsilano)

$$\delta_{C=CH} = 5,25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}$$



Sustituyente R	$Z_{gem}$	$Z_{cis}$	$Z_{trans}$
-H	0	0	0
-Alquilo	0,45	-0,22	-0,28
-Alquilo-anillo*	0,69	-0,25	-0,28
-CH <sub>2</sub> -aromático	1,05	-0,29	-0,32
-CH <sub>2</sub> X ; X=F, Cl, Br	0,70	0,11	-0,04
-CHF <sub>2</sub>	0,66	0,32	0,21
-CH <sub>2</sub> O	0,64	-0,01	-0,02
-CH <sub>2</sub> N	0,58	-0,10	-0,08
-C	0,71	0,13	0,22
-SF	1,58	0,51	0,49
-CHO	1,02	0,95	1,17
-CC aislado	1,10	1,12	0,87
-CC conjugado*	1,06	0,91	0,74
-COOH aislado	0,97	1,41	0,71
-COOH conjugado*	0,80	0,98	0,32
-CCOR aislado	0,80	1,18	0,55
-CCOR conjugado*	0,78	1,01	0,46
-CONR <sub>2</sub>	1,37	0,98	0,46
-CCCl	1,11	1,46	1,01
C≡N	0,27	0,75	0,55
P			
-PC(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,66	0,88	0,67
-OPO(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,33	-0,34	-0,66

El HC, por ejemplo, tiene un grupo aldehído (CHO) en *cis*, un H en *trans* y un C unido a Cl en posición *gem*. Entonces, el valor de  $\delta$  aproximado será:

$$\delta = 5,25 + 0,95 + 0 + 0,70 = 6,90$$

En el caso del HD, el mismo tiene un C unido a Cl en posición *cis*, un H en *trans* y un aldehído en *gem*. Por lo tanto, el valor de  $\delta$  aproximado será:

$$\delta = 5,25 + 0,11 + 0 + 1,02 = 6,38$$

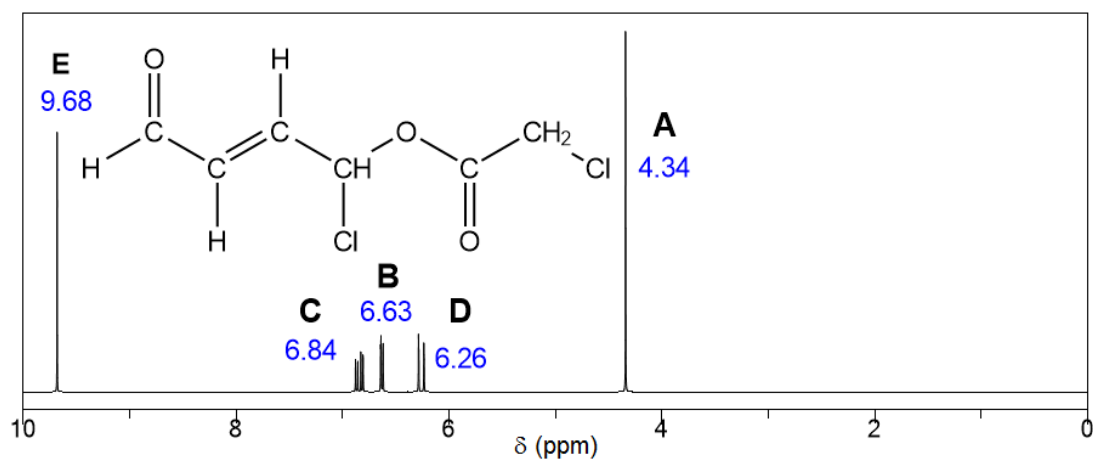
Por último, el valor de  $\delta$  del H aldehídico puede estimarse por medio de la Tabla 5, que tabula desplazamientos de H unidos a centros de insaturación. En el caso del H aldehídico, el mismo resonará a  $\delta$  entre 9,6 y 10,2, dado que el mismo está conjugado con el doble enlace.

Los resultados los resumimos en la siguiente tabla:

**Tabla 2.6: Estimaciones de  $\delta$  para  $^1\text{H}$  de cloroacetato de (E)-1-cloro-4-oxo-2-butenilo.**

$\delta$ creciente	Hidrógenos	$\delta$ esperado	multiplicidad	integración
	A	4,12	1 (singlete)	2H
	D	6,38	3 (triplete)	1H
	C	6,90	3 (triplete)	1H
	B	7,0	2 (doblete)	1H
	E	9,6-10,2	2 (doblete)	1H

El espectro experimental es el siguiente. Vemos que se ajusta bastante bien a lo que habíamos predicho.



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de cloroacetato de (E)-1-cloro-4-oxo-2-butenilo.

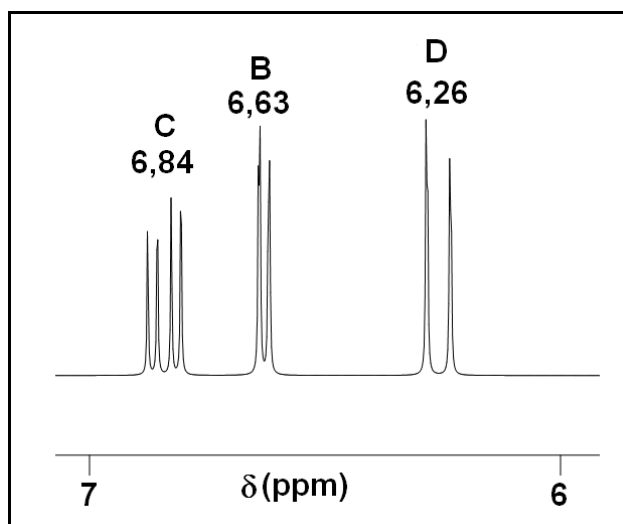
Debemos notar que, si bien las predicciones respecto a los  $\delta$  fueron satisfactorias, algunas estimaciones de las multiplicidades de los picos han fallado.

Por ejemplo, el H aldehídico que debería ser un doblete aparece como singlete. Esto se debe a que la constante de acoplamiento  $J$  es muy baja y el equipo no logra resolver en dos señales, apareciendo como una sola ( $J$  vale típicamente de 1 a 3 Hz, que

significa menos de 0,01 ppm en un RMN de 300 MHz). Esto es muy común en H aldehídicos.

Por esto mismo, el HD que debería ser un triplete aparece como doblete. El desdoblamiento producido por el H aldehídico no es percibido por el equipo, observándose sólo el desdoblamiento producido por el H vecino C.

Por último, el hidrógeno C, en lugar de ser un triplete, consta de cuatro señales. Sin embargo, es claro que no es un cuatriplete, dado que no tiene el perfil típico 1:3:3:1 de intensidades. Lo que se observa es en realidad un doble-doblete, y constituye un tipo de acoplamiento spin-spin más complejo. Este tipo de acoplamientos los trataremos en el Capítulo 6.



Ampliación del espectro <sup>1</sup>HRMN de cloroacetato de (E)-1-cloro-4-oxo-2-butenilo: zona de protones vinílicos C y D.

## Postulación de estructuras y problemas resueltos

En esta sección, nos dedicaremos a analizar espectros <sup>1</sup>HRMN y proponer estructuras moleculares a partir de ellos.

Una de las primeras tareas útiles antes de empezar el análisis de cada espectro es calcular el *número de insaturaciones* del compuesto. Las insaturaciones son los dobles enlaces y/o ciclos que la molécula presente. Por ejemplo: el etileno tiene una

insaturación (el doble enlace C=C), el ciclohexano tiene una insaturación (el ciclo), el butino tiene dos insaturaciones (el triple enlace cuenta como dos), la fenilacetona tiene cinco insaturaciones (el doble enlace C=O, el ciclo y los tres dobles enlaces del fenilo), el butano no tiene ninguna insaturación.

Las insaturaciones se calculan a partir de la fórmula molecular de un compuesto por medio de la siguiente fórmula:

$$\text{N}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2.C - H + N + 2}{2}$$

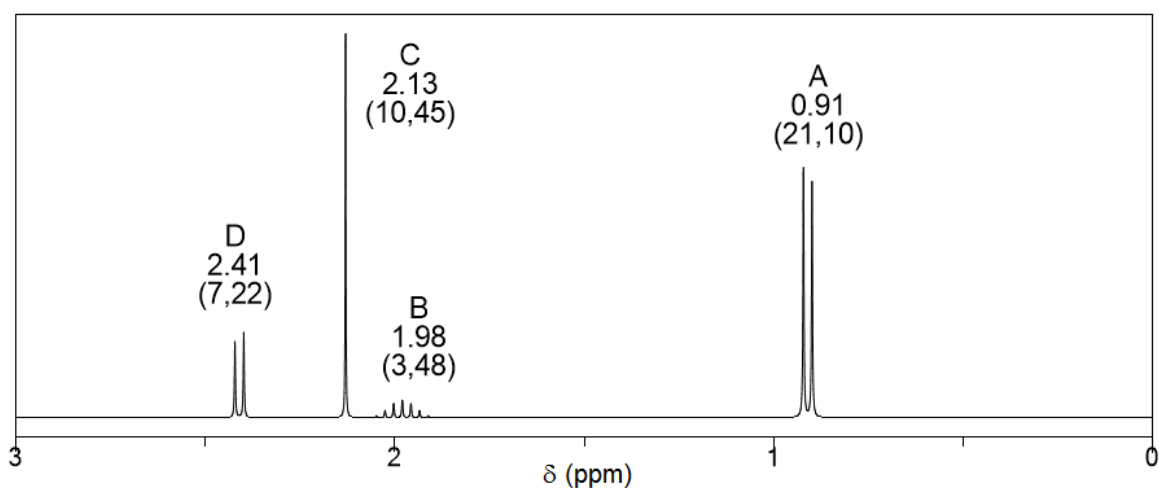
Siendo C la cantidad de carbonos del compuesto, H la cantidad de hidrógenos y N la cantidad de nitrógenos. En caso de haber otros elementos, los mismos se consideran según la cantidad de enlaces que formen: silicio se cuenta como carbono; fósforo y arsénico se cuentan como nitrógeno; los halógenos se cuentan como hidrógeno. Nótese que los elementos del grupo VI (oxígeno, azufre, selenio) no suman ni restan insaturaciones.

Por ejemplo, si tenemos un compuesto de fórmula  $C_5H_8O$ , el mismo tendrá  $(2 \cdot 5 - 8 + 0 + 2) / 2 = 2$  insaturaciones. Es decir, tiene dos dobles enlaces, o dos ciclos, o un triple enlace, o un doble enlace y un ciclo.

Es importante calcular las insaturaciones *antes* de empezar el análisis para poder acotar las posibilidades estructurales del compuesto.

## Ejemplo 1

El siguiente es el espectro  $^1\text{HRMN}$  de una sustancia orgánica de fórmula  $C_6H_{12}O$ . Sobre cada pico está consignado el valor de  $\delta$  (en ppm) y entre paréntesis el valor de la integral de cada señal (en unidades de área arbitrarias).



Espectro  $^1\text{HRMN}$  del compuesto  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ .

El número de insaturaciones es  $(2 \cdot 6 - 12 + 0 + 2) / 2 = 1$ , es decir, tiene una insaturación, que puede ser un doble enlace o un anillo.

Ahora, identifiquemos cuántos H corresponden a cada señal. Es claro que la suma de todas las integraciones corresponde a todos los hidrógenos del compuesto. Por lo tanto,  $21,10 + 3,48 + 10,45 + 7,22 = 42,25$  corresponde a 12 H. Se deducen por proporcionalidad directa las integraciones de las señales individuales:

42,25.....12H	42,25.....12H
<b>21,10.....x = 5,99 → 6 H (A)</b>	<b>3,48.....x = 0,988 → 1 H</b>

**(B)**

42,25.....12H	42,25.....12H
<b>10,45.....x = 2,97 → 3 H (C)</b>	<b>7,22.....x = 2,05 → 2 H</b>

**(D)**

Además, restándole 1 a cada multiplicidad sabremos cuántos vecinos tiene cada grupo de H. Haremos un resumen en la siguiente tabla.

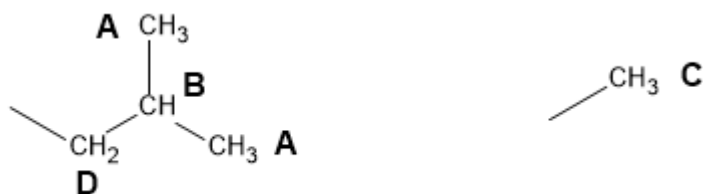
**Tabla 2.7: Resumen de señales en  $^1\text{HRMN}$  para el compuesto  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ .**

Señal	$\delta$	Integración	Multiplicidad	H Vecinos
A	0,91	6H	doblete (2)	uno
B	1,98	1H	multiplete	muchos
C	2,13	3H	singlete (1)	ninguno
D	2,41	2H	doblete (2)	uno

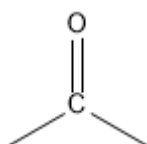
Los tres H de la señal C deben corresponder a un metilo, que no debe tener H en el C vecino.

Por otro lado, los seis H de la señal A deben corresponder a dos metilos equivalentes, que son dobletes, es decir, están unidos a un CH. Además, los dos H de la señal D también son dobletes y tienen un único vecino, con lo que también deben estar unidos a un CH. Ese CH será un H con muchos vecinos, con lo que debe corresponder a la señal B.

Tenemos, entonces, los siguientes fragmentos:

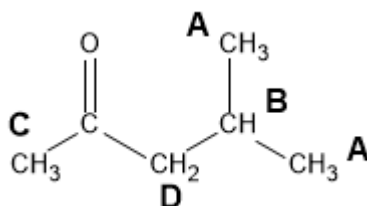


Hasta aquí, tenemos cinco carbonos y doce hidrógenos. Comparando con la fórmula ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ ), vemos que nos falta un carbono y un oxígeno. Y todavía no consideramos la insaturación: podríamos pensar en un doble enlace  $\text{C}=\text{O}$  (un carbonilo).





Uniando todas las piezas, parece que la única opción factible es la siguiente:

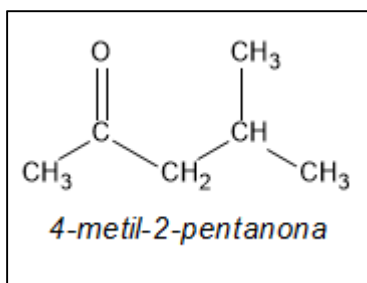


Para apoyar la estructura propuesta, es una buena práctica contrastar los valores de  $\delta$  experimental con los esperados de las tablas espectroscópicas.

**Tabla 2.8: Comparación entre  $\delta$  esperado y experimental para el compuesto  $C_6H_{12}O$ .**

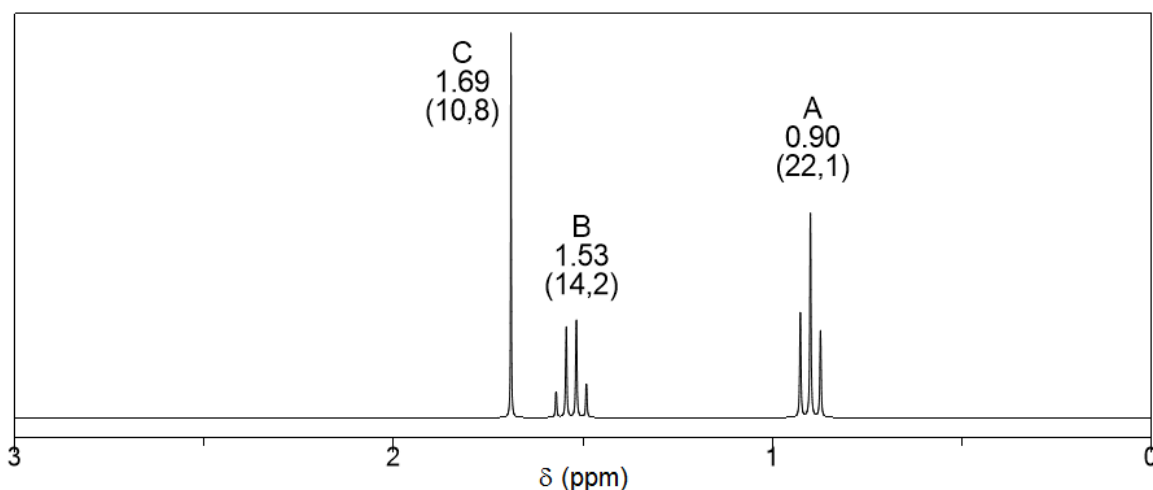
Señal	$\delta$ experimental	$\delta$ esperado
A	0,91	0,93 (Tabla 2)
B	1,98	1,81 (Tabla 2)
C	2,13	2,09 (Tabla 1)
D	2,41	2,32-2,47 (Tabla 1)

Podemos ver que los valores experimentales están en concordancia con los de tablas, lo cual apoya la estructura propuesta.



## Ejemplo 2

El siguiente es el espectro  $^1\text{HRMN}$  de una sustancia orgánica de fórmula  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ . Sobre cada pico, está consignado el valor de  $\delta$  (en ppm) y entre paréntesis el valor de la integral de cada señal (en unidades de área arbitrarias).



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de compuesto  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ .

El número de insaturaciones es  $(2 \cdot 6 - 14 + 0 + 2) / 2 = 0$ , es decir, no tiene insaturaciones (recordemos que el átomo de Cl se cuenta como H para el cálculo de insaturaciones). Por lo tanto, debe ser un cloruro de alquilo de cadena abierta con enlaces C-C simples.

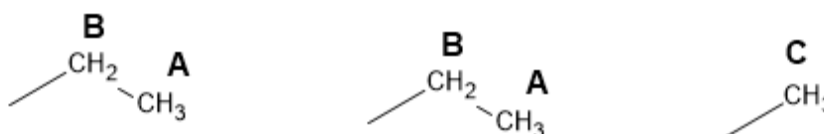
La suma de las integraciones  $22,1 + 14,2 + 10,8 = 47,1$  corresponde a 13H. Haciendo las correspondientes reglas de tres, obtenemos que las integraciones son 6H (A), 4H (B) y 3H (C). Organicemos la información en una tabla.

**Tabla 2.9: Resumen de señales en  $^1\text{HRMN}$  para el compuesto  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ .**

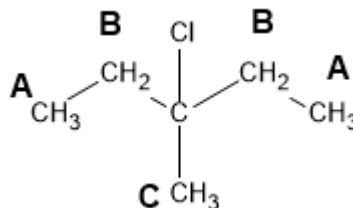
Señal	$\delta$	Integración	Multiplicidad	H Vecinos
A	0,90	6H	triplete (3)	dos
B	1,53	4H	cuatriplete (4)	tres
C	1,69	3H	singlete (1)	ninguno

Los tres H de la señal C corresponden a un CH<sub>3</sub> sin H vecinos. Los seis H de la señal A (que son dos CH<sub>3</sub>) deben estar conectados cada uno a un CH<sub>2</sub>, dado que tienen dos vecinos. Esos dos CH<sub>2</sub> (que suman cuatro H) corresponden al cuatriplete de la señal B (tienen tres vecinos, dado que están unidos a un CH<sub>3</sub>). Entonces, tenemos dos grupos CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, que son equivalentes entre sí dado que absorben a los mismos valores de  $\delta$ .

Hasta aquí, tenemos entonces los siguientes fragmentos:



Contabilizamos cinco C y trece H. Comparando con la fórmula (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl), vemos que nos falta tan sólo un C y un Cl. La estructura que surge naturalmente es la siguiente:

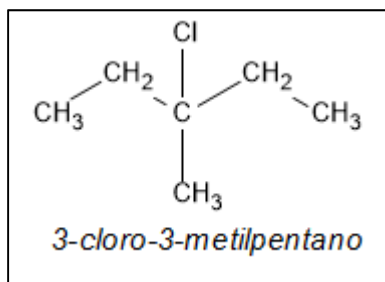


Otra vez, elaboramos una tabla para comparar.

**Tabla 2.10: Comparación entre  $\delta$  esperado y experimental para el compuesto C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Cl.**

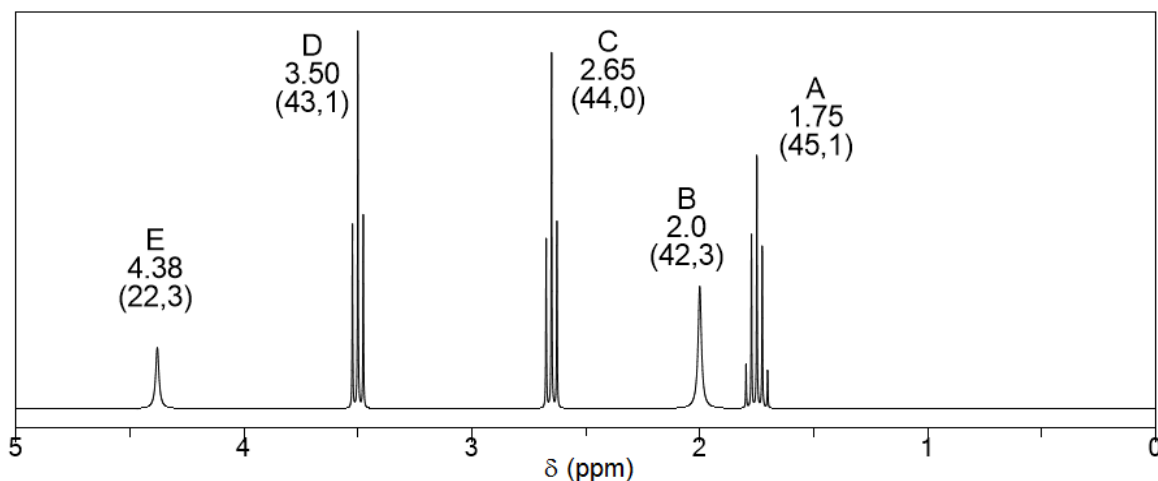
Señal	$\delta$ experimental	$\delta$ esperado
A	0,90	1,06 (Tabla 2)
B	1,53	1,81 (Tabla 2)
C	1,69	1,33-1,60 (Tabla 2)

Podemos ver que los valores experimentales están en concordancia con los de tablas, lo cual apoya la estructura propuesta.



### Ejemplo 3

El siguiente es el espectro  $^1\text{HRMN}$  de una sustancia orgánica de fórmula  $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$ . Sobre cada pico está consignado el valor de  $\delta$  (en ppm) y entre paréntesis el valor de la integral de cada señal (en unidades de área arbitrarias).



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de compuesto  $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$ .

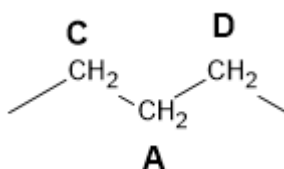
El número de insaturaciones es  $(2 \cdot 3 - 9 + 1 + 2) / 2 = 0$ , es decir, no tiene insaturaciones.

La suma de las integraciones  $45,1 + 42,3 + 44,0 + 43,1 + 22,3 = 196,8$  corresponde a 9H. Haciendo las correspondientes reglas de tres, obtenemos que las integraciones son 2H (A), 2H (B), 2H (C), 2H (D) y 1H (E). Organicemos la información en una tabla.

**Tabla 2.11: Resumen de señales en  $^1\text{HRMN}$  para el compuesto  $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$ .**

Señal	$\delta$	Integración	Multiplicidad	H Vecinos
A	1,75	2H	quintuplete (5)	cuatro
B	2,0	2H	singlete (1)	ninguno
C	2,65	2H	triplete (3)	dos
D	3,50	2H	triplete (3)	dos
E	3,65	1H	singlete (1)	ninguno

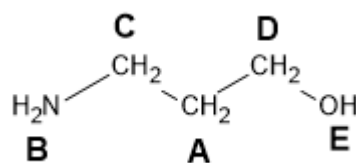
Los dos H de la señal A tienen que tener 4 vecinos. Dado que B y E no tienen vecinos, los vecinos de A deben ser C y D (que suman cuatro en total). Pensamos, entonces, en un fragmento del siguiente tipo:



Además, con esta estructura C tiene dos vecinos y D también (los HA son los dos vecinos de ambos).

Comparando con la fórmula molecular ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$ ), vemos que nos faltan un O, un N y tres H, no habiendo ninguna insaturación. Entonces, los grupos que faltan deben ser un oxhidrilo (OH) y un amino ( $\text{NH}_2$ ), que corresponden a los singletes B y E. Observemos que tanto el OH como el  $\text{NH}_2$  no acoplan con sus vecinos y, entonces, aparecen como singletes.

La estructura que nos queda planteada para el compuesto es la siguiente:



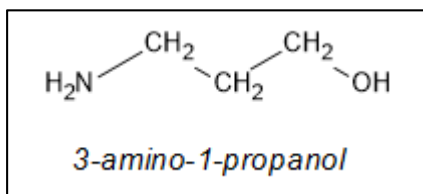
Elaboramos una tabla para comparar.

**Tabla 2.12: Comparación entre  $\delta$  esperado y experimental para el compuesto  $C_3H_9NO$ .**

Señal	$\delta$ experimental	$\delta$ esperado
A	1,75	1,71* (Tabla 2)
B	2,0	0,5-4(Tabla 8)
C	2,65	2,61-2,74 (Tabla 1)
D	3,50	3,49-3,59 (Tabla 1)
E	3,65	0,5-5(Tabla 8)

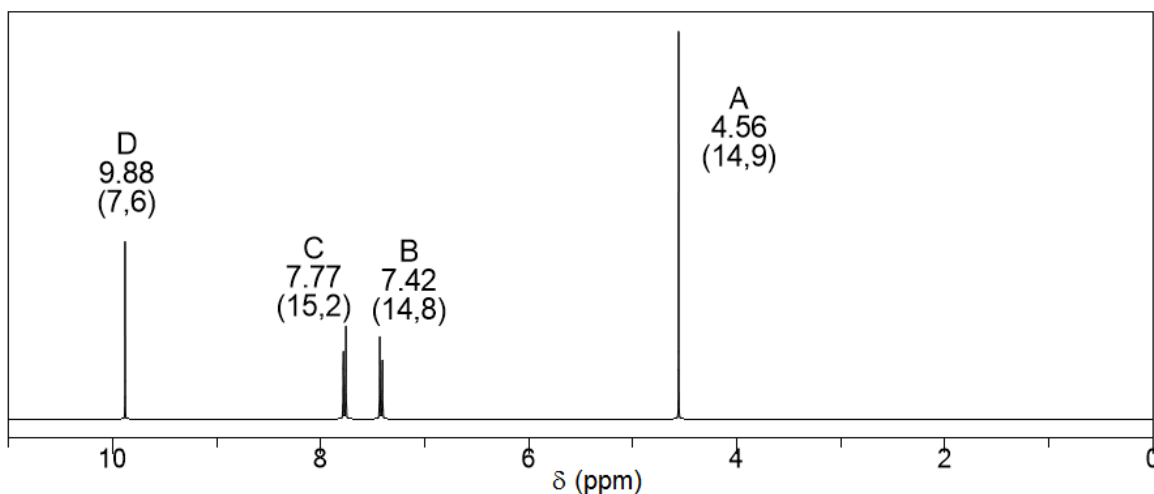
\* En este caso, se sumaron las contribuciones de OH y NH<sub>2</sub>, es decir, se hizo  $1,25+0,28+0,18$ .

Podemos ver que los valores experimentales están en concordancia con los de tablas, lo cual apoya la estructura propuesta.



#### Ejemplo 4

El siguiente es el espectro <sup>1</sup>HRMN de una sustancia orgánica de fórmula C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO. Sobre cada pico está consignado el valor de  $\delta$  (en ppm) y entre paréntesis el valor de la integral de cada señal (en unidades de área arbitrarias).



Espectro <sup>1</sup>HRMN del compuesto C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO.

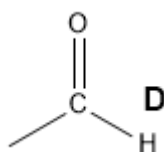
El número de insaturaciones es  $(2 \cdot 8 - 8 + 0 + 2) / 2 = 5$ , es decir, tiene 5 insaturaciones (recordemos que el átomo de Br se cuenta como H para el cálculo de insaturaciones).

La suma de las integraciones  $14,9 + 14,8 + 15,2 + 7,6 = 52,5$  corresponde a 7H. Haciendo las correspondientes reglas de tres, obtenemos que las integraciones son 2H (A), 2H (B), 2H (C) y 1H (D). Organicemos la información en una tabla.

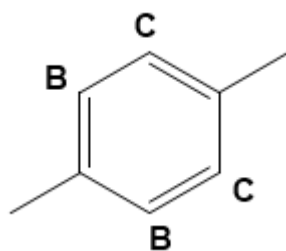
**Tabla 2.13: Resumen de señales en  $^1\text{HRMN}$  para el compuesto  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$ .**

Señal	$\delta$	Integración	Multiplicidad	H Vecinos
A	4,56	2H	singlete (1)	ninguno
B	7,42	2H	doblete (2)	uno
C	7,77	2H	doblete (2)	uno
D	9,88	1H	singlete (1)	ninguno

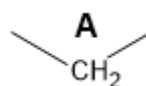
En este caso, los valores de  $\delta$  son bastante indicativos. En el caso de la señal D, los únicos H con  $\delta$  tan alto son los de aldehído y de ácido carboxílico. Como el compuesto tiene un solo O, la única opción es que sea un aldehído.



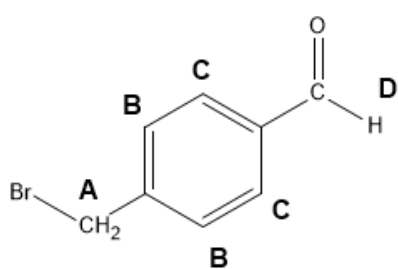
Los cuatro H B y C absorben a  $\delta$  entre 7 y 8. Es muy probable que estén unidos a un anillo aromático. De hecho, al ser 4H aromáticos sabemos que el anillo es disustituido. El perfil “dos dobletes” sabemos que corresponde a un disustituido *para* (hay dos grupos de 2H equivalentes cada uno que tienen un único vecino, con lo que son dos dobletes).



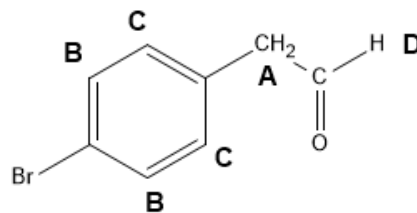
Las insaturaciones ya están todas dado que tenemos una en el aldehído y cuatro en el anillo aromático (cinco en total). Hasta aquí, tenemos siete C, cinco H y un O. Comparando con la fórmula molecular ( $C_8H_7BrO$ ), faltarían un C, dos H y un bromo. Podemos pensar en dos fragmentos más: un bromo y un metileno.



Combinando estos cuatro fragmentos, obtenemos dos posibles estructuras, X e Y. Si bien, en la segunda el H aldehídico debería aparecer como doblete por tener un vecino, debemos recordar que el desdoblamiento es muy pequeño y que podemos verlo como singlete.



estructura X



estructura Y

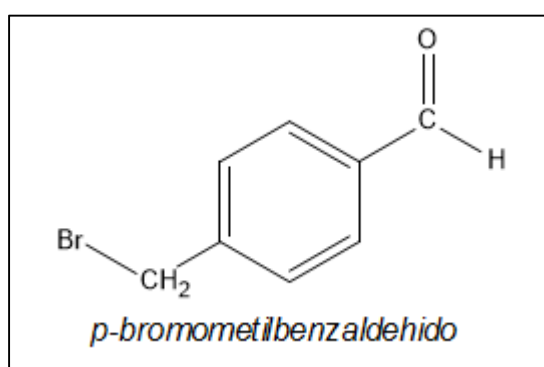
Lo que haremos es elaborar una tabla comparativa de valores experimentales y valores esperados para la estructura X y para la estructura Y. Hemos marcado con un asterisco los valores que más se acercan a los experimentales.



**Tabla 2.14: Comparación entre  $\delta$  esperado y experimental para las dos estructuras propuestas para el compuesto  $C_8H_7BrO$  (X e Y).**

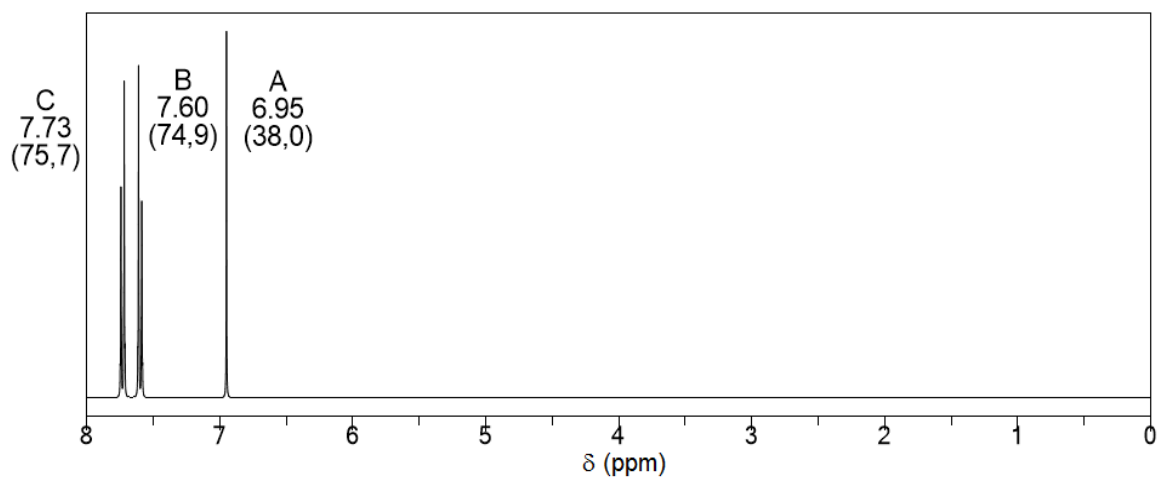
Señal	$\delta$ experimental	$\delta$ esperado (X)	$\delta$ esperado (Y)
A	4,56	4,41 (Tabla 3) *	3,78 (Tabla 3)
B	7,42	7,48 (Tabla 7) *	7,11 (Tabla 7)
C	7,77	7,82 (Tabla 7) *	7,37 (Tabla 7)
D	9,88	9,6-10,2(Tabla 5) *	9-10 (Tabla 5) *

Vemos que el que mejor se ajusta a los datos experimentales es el compuesto X, con lo cual es el que proponemos como estructura más probable:



### Ejemplo 5

El siguiente es el espectro  $^1\text{HRMN}$  de una sustancia orgánica de fórmula  $C_{14}H_{10}Br_2$ . Sobre cada pico está consignado el valor de  $\delta$  (en ppm) y entre paréntesis el valor de la integral de cada señal (en unidades de área arbitrarias).



Espectro  $^1\text{HRMN}$  del compuesto  $C_{14}H_{10}Br_2$ .

El número de insaturaciones es  $(2 \cdot 14 - 12 + 0 + 2) / 2 = 9$ , es decir, tiene 9 insaturaciones.

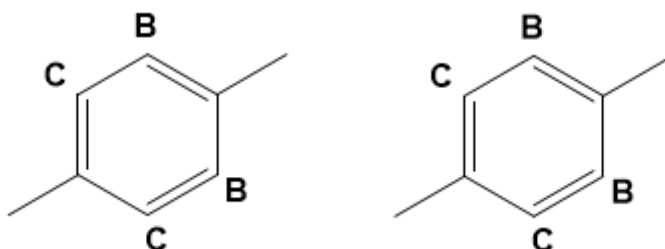
La suma de las integraciones  $38,0 + 74,9 + 75,7 = 188,6$  corresponde a 10H. Haciendo las correspondientes reglas de tres, obtenemos que las integraciones son 2H (A), 4H (B) y 4H (C). Organicemos la información en una tabla.

**Tabla 2.15: Resumen de señales en  $^1\text{HRMN}$  para el compuesto  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ .**

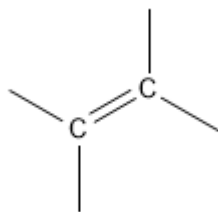
Señal	$\delta$	Integración	Multiplicidad	H Vecinos
A	6,95	2H	singlete (1)	ninguno
B	7,60	4H	doblete (2)	uno
C	7,73	4H	doblete (2)	uno

Los valores de  $\delta$  entre 7 y 8 nos sugieren la presencia de anillos aromáticos. Al ser estas señales dos dobletes, nos indica la presencia de un anillo bencénico *para*-disustituido. Sin embargo, debemos observar que no hay (como hemos visto hasta el momento) dos grupos de 2H cada uno. Lo que sí se observa son dos grupos de 4H cada uno. Pues bien, la situación es clara: hay dos anillos aromáticos *para*-disustituidos en el compuesto. Más todavía: siendo que dan sólo dos señales, los dos anillos deben ser equivalentes entre sí.

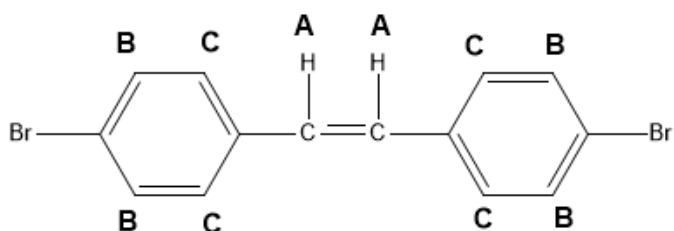
Por lo tanto, se nos presentan los siguientes fragmentos:



Hasta aquí contabilizamos ocho insaturaciones (cuatro en cada anillo). Nos queda una insaturación para ubicar. Comparando con la fórmula ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ ), vemos que nos faltan dos C, dos H y dos Br. Al haber dos C faltantes y una insaturación, la única opción es un doble enlace  $\text{C}=\text{C}$ .



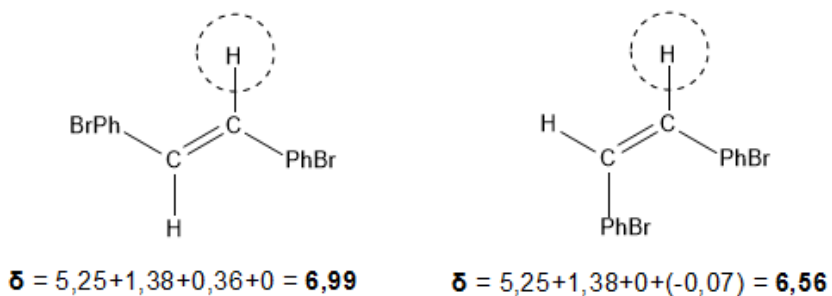
Uniendo las piezas que tenemos, la única opción racional posible es:



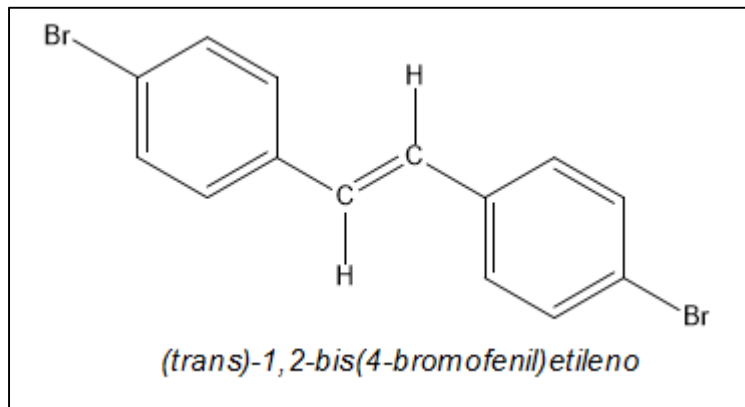
Esta estructura cumple con todos los requerimientos: tiene dos grupos de 4H cada uno unidos al anillo aromático que son dobletes (porque cada uno tiene un vecino), y un grupo restante de 2H equivalentes.

Sin embargo, existe una cuestión por resolver: ¿Por qué los hidrógenos A no son dobletes siendo que cada uno tiene un H vecino? Es claro: porque los dos H A son equivalentes. Este ejemplo nos recuerda que el acoplamiento spin-spin se da entre H unidos a C vecinos *que no sean equivalentes entre sí*.

Nos queda un único asunto por determinar y es la configuración del doble enlace (es decir, si es *cis* o *trans*). En este caso, las tablas espectroscópicas pueden ayudarnos. Utilizamos la Tabla 6 del Anexo para calcular los  $\delta$  de los H vinílicos.



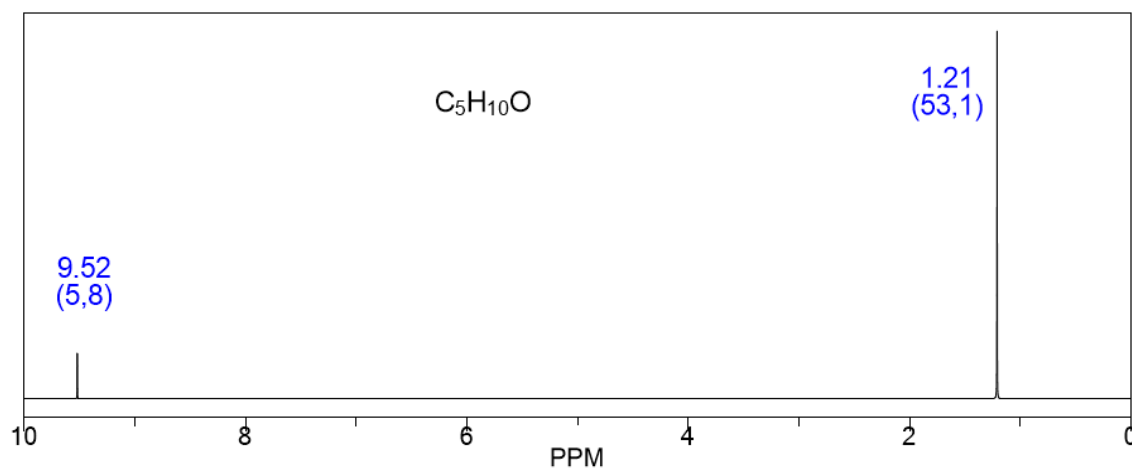
En el primer caso el valor predicho se acerca más al experimental ( $\delta = 6,95$ ), con lo cual es la estructura más probable.



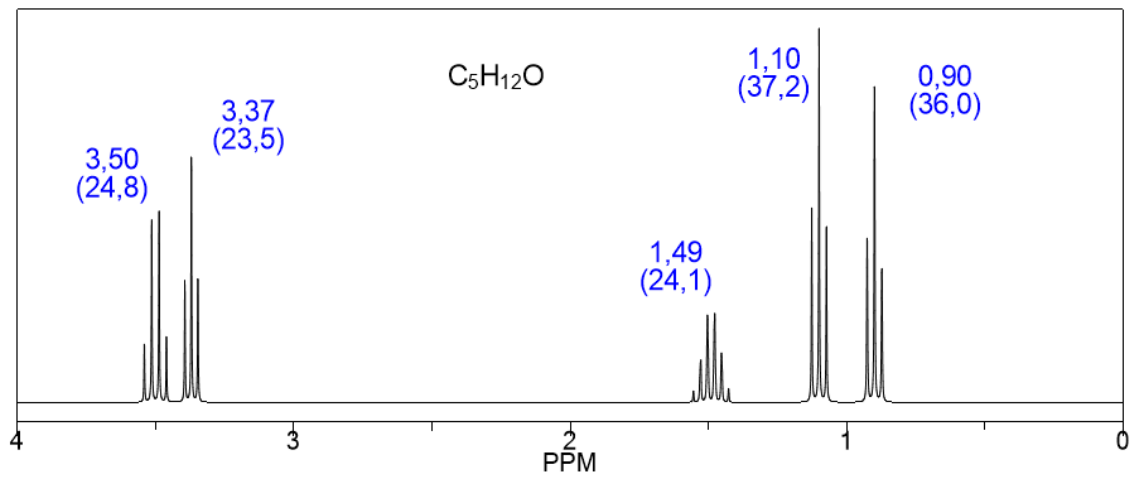
## Problemas propuestos

Para cada uno de los siguientes espectros  $^1\text{HRMN}$ , proponer una estructura molecular que se corresponda con los datos experimentales. Sobre cada pico se indica el valor de  $\delta$  en ppm y el área del mismo en unidades arbitrarias. En cada caso, calcular los  $\delta$  esperados y cotejarlos con los experimentales.

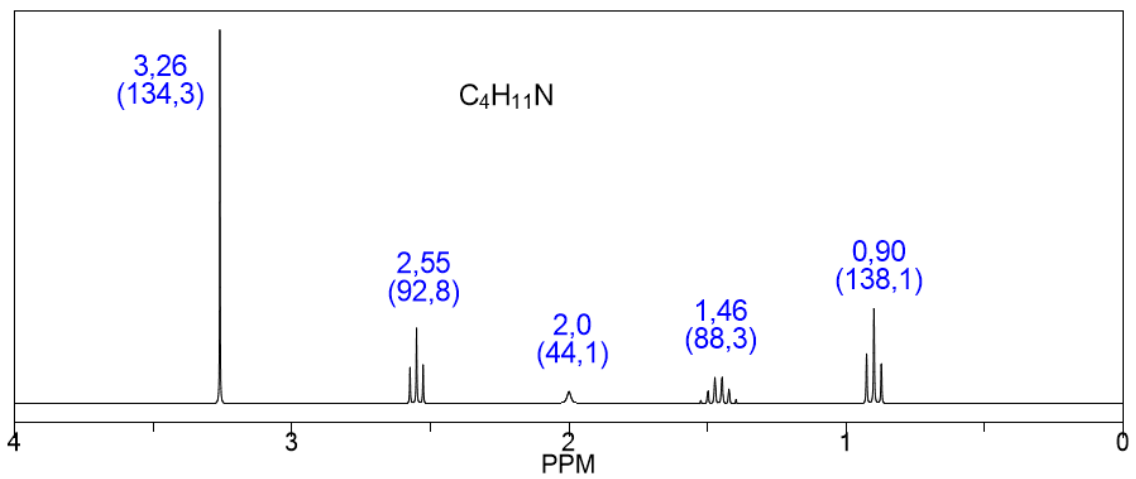
### Problema 2.1



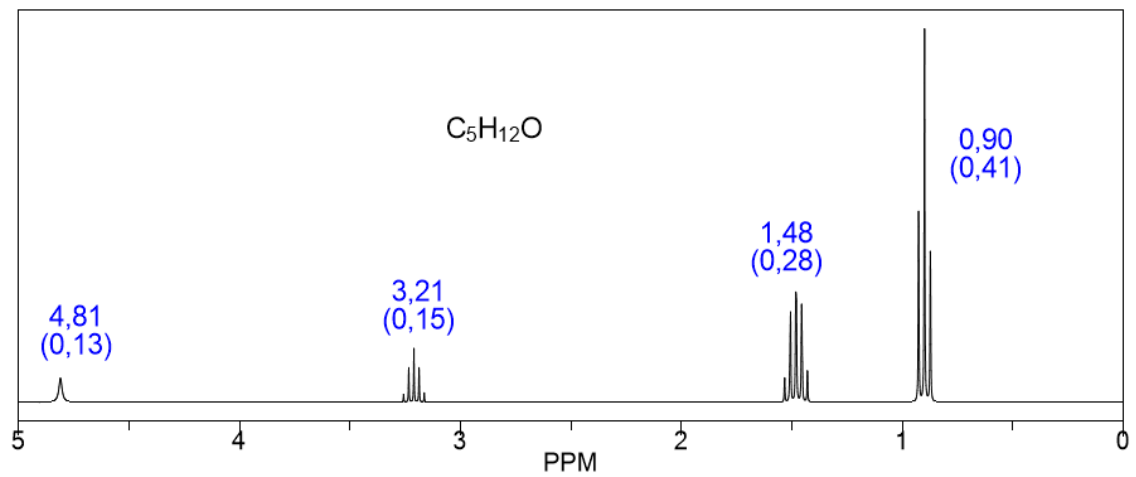
### Problema 2.2



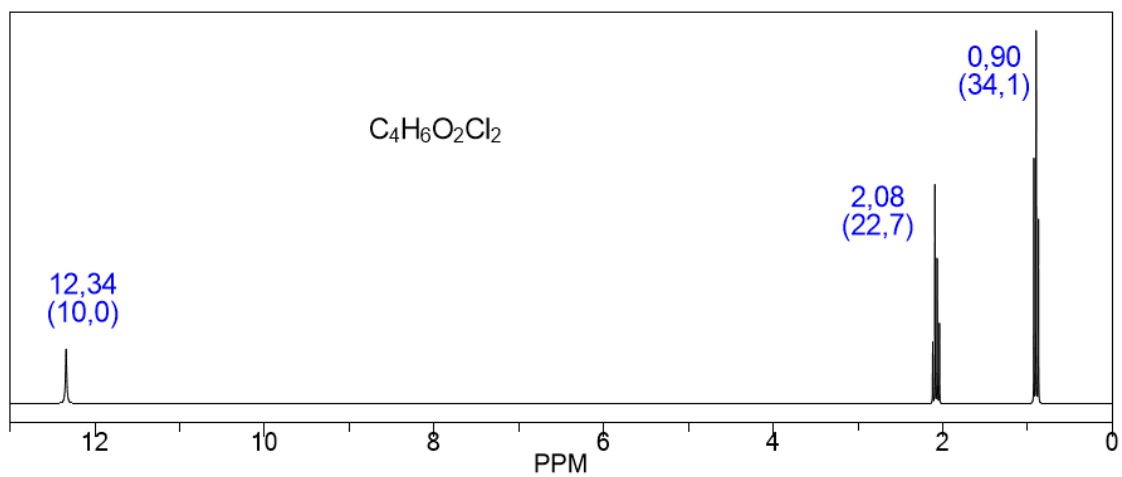
### Problema 2.3



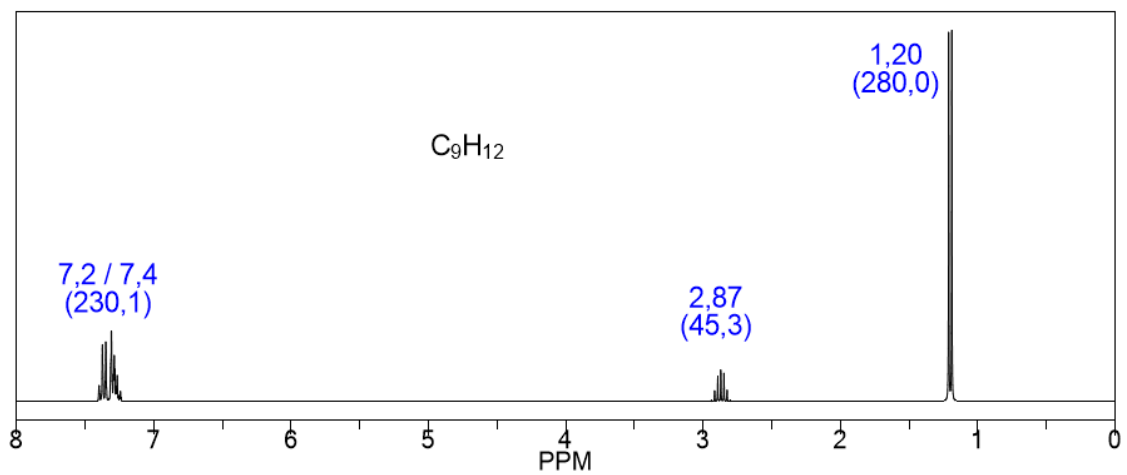
### Problema 2.4



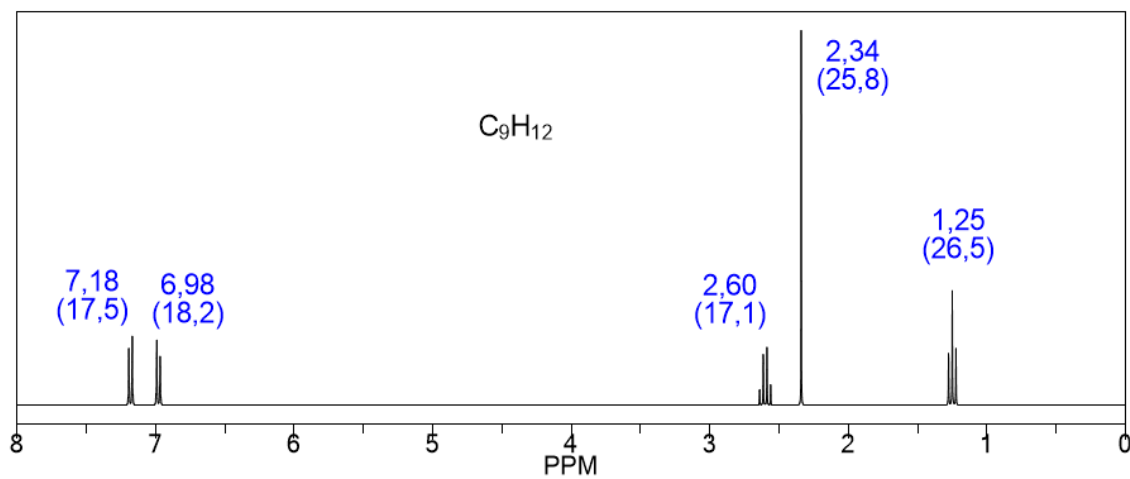
### Problema 2.5



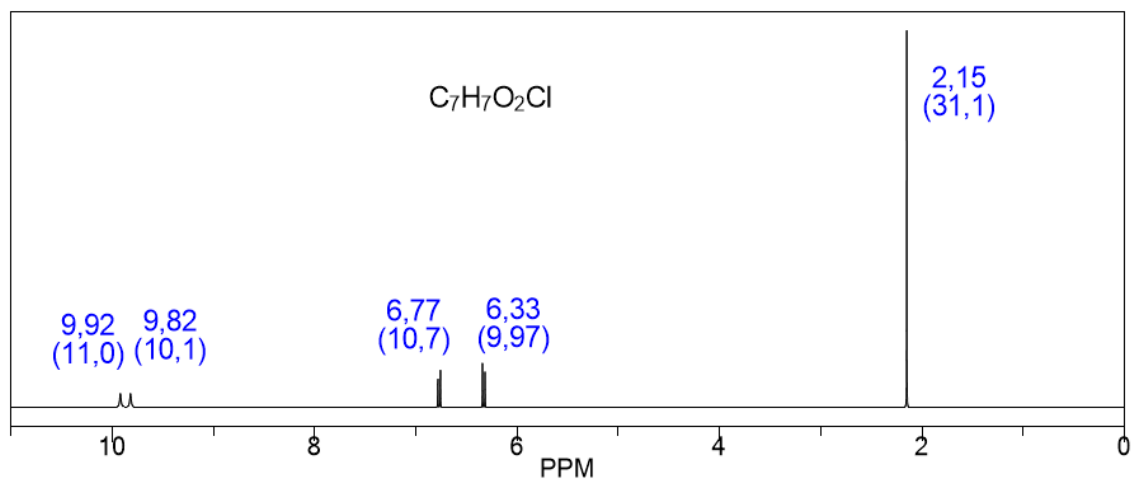
### Problema 2.6



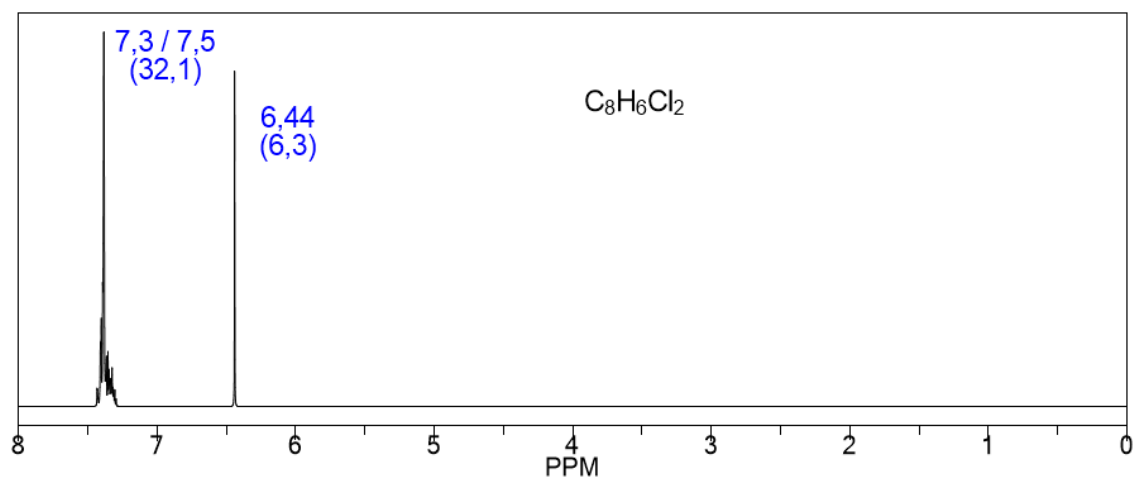
### Problema 2.7



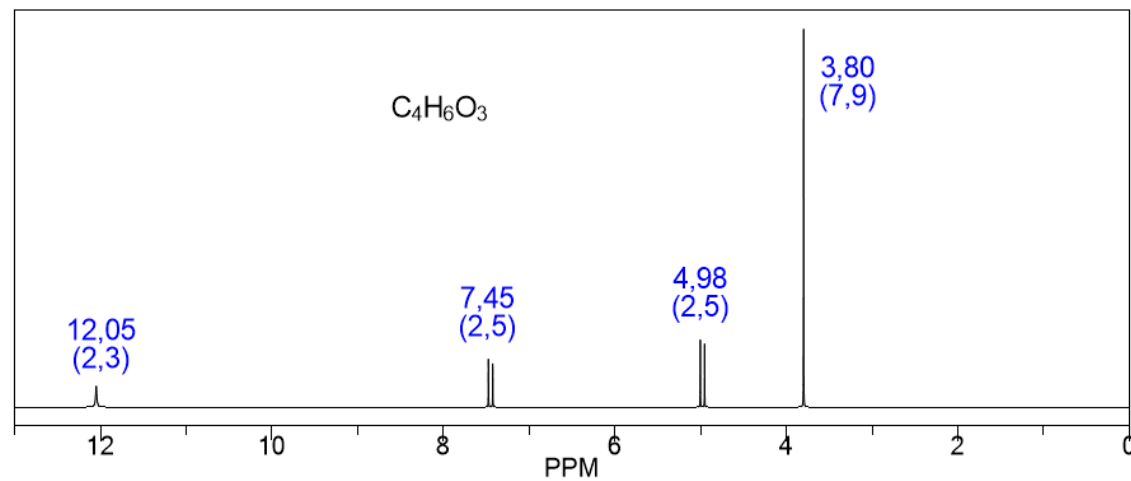
### Problema 2.8



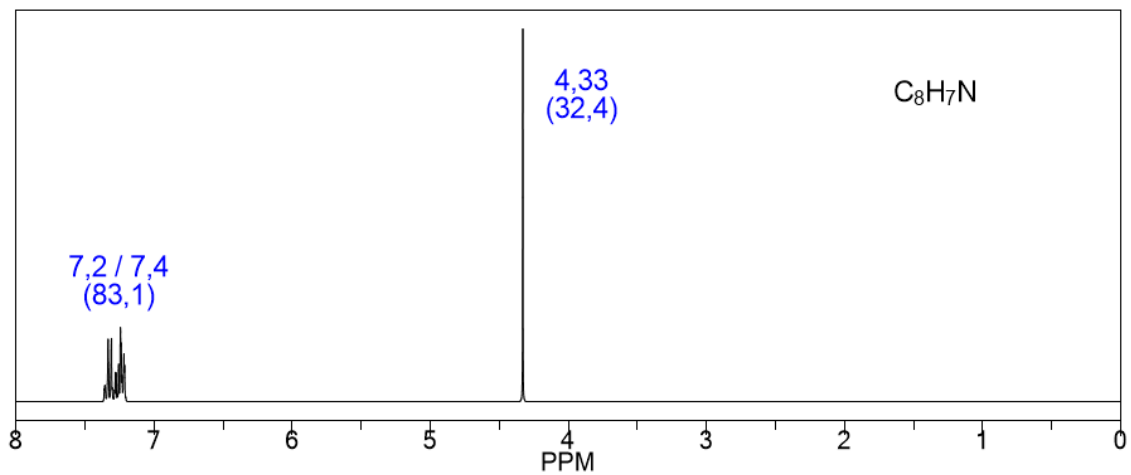
### Problema 2.9



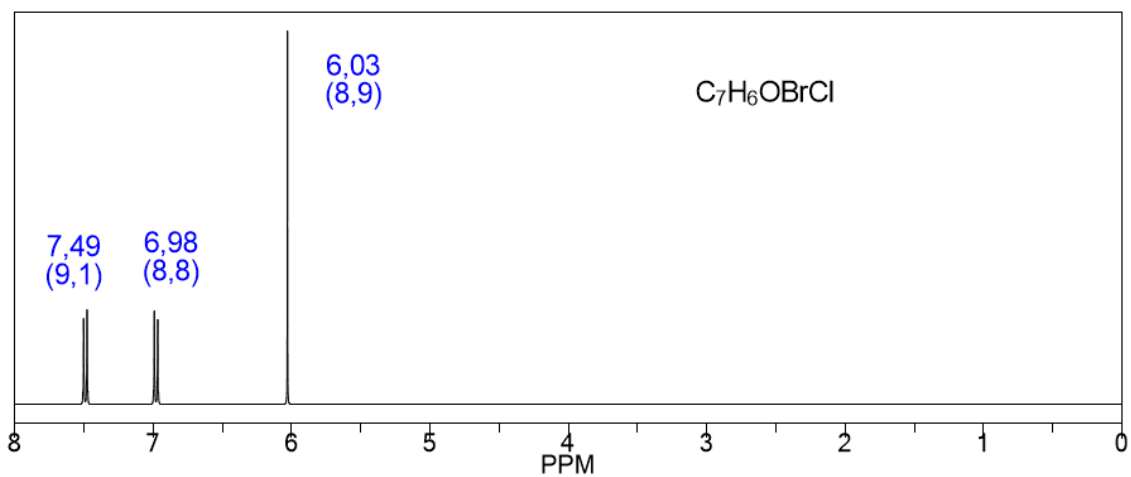
### Problema 2.10



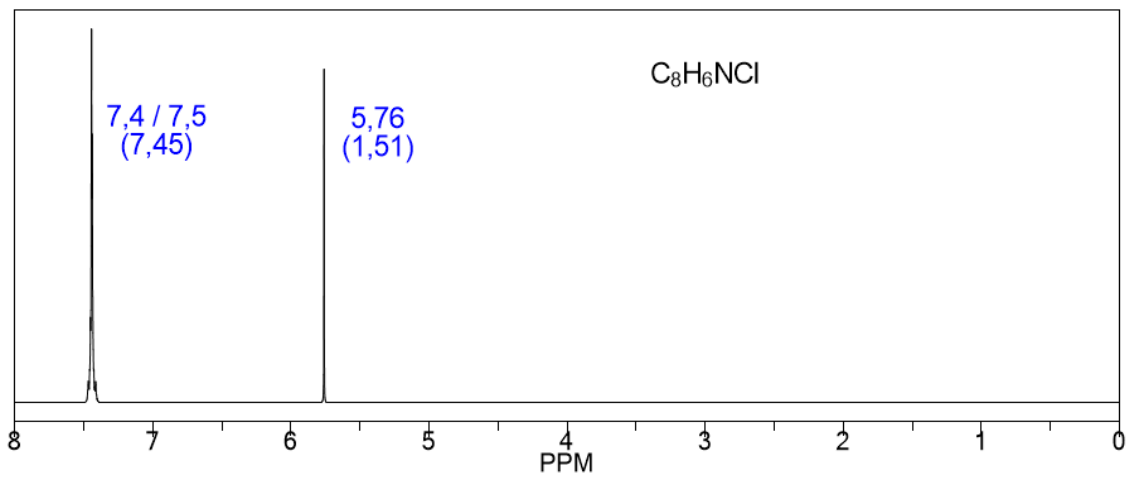
**Problema 2.11**



**Problema 2.12**

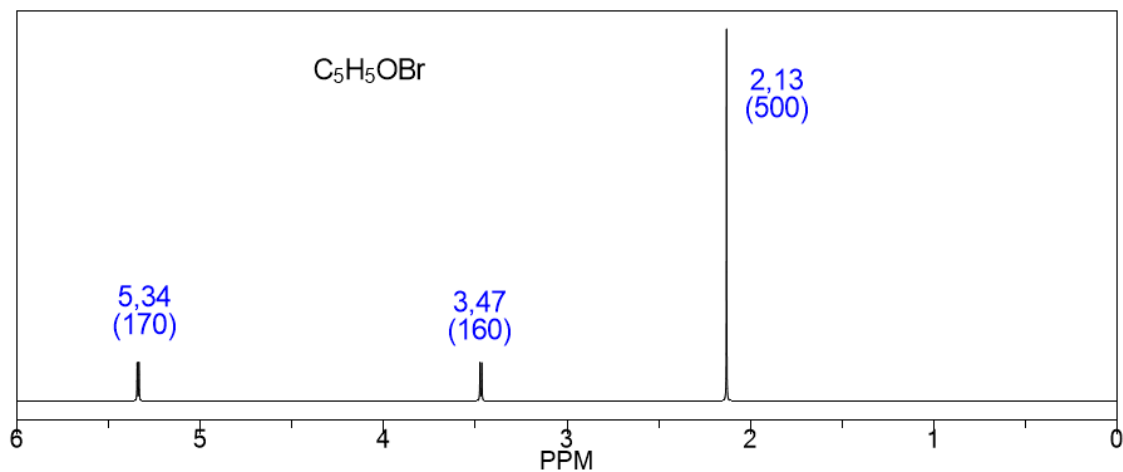


**Problema 2.13**

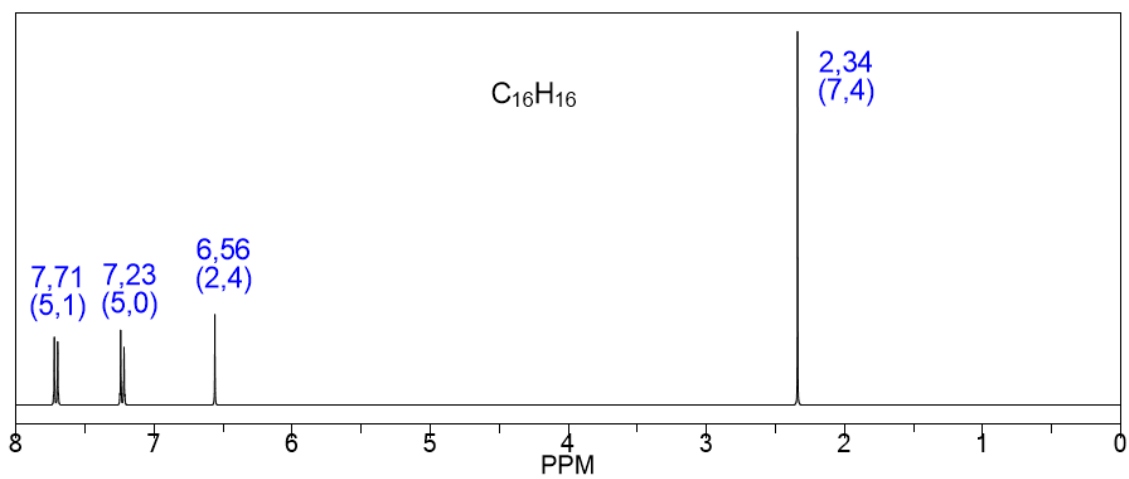




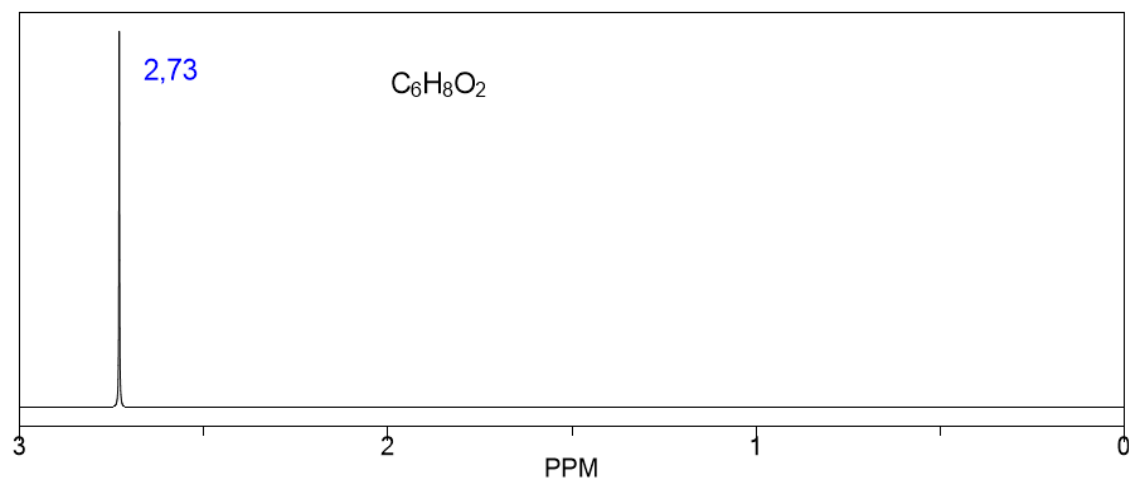
**Problema 2.14**



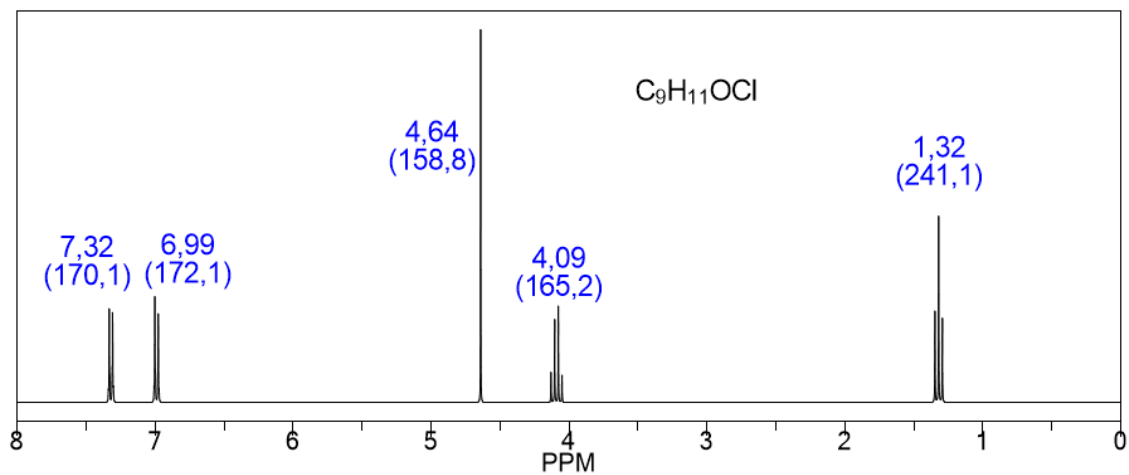
**Problema 2.15**



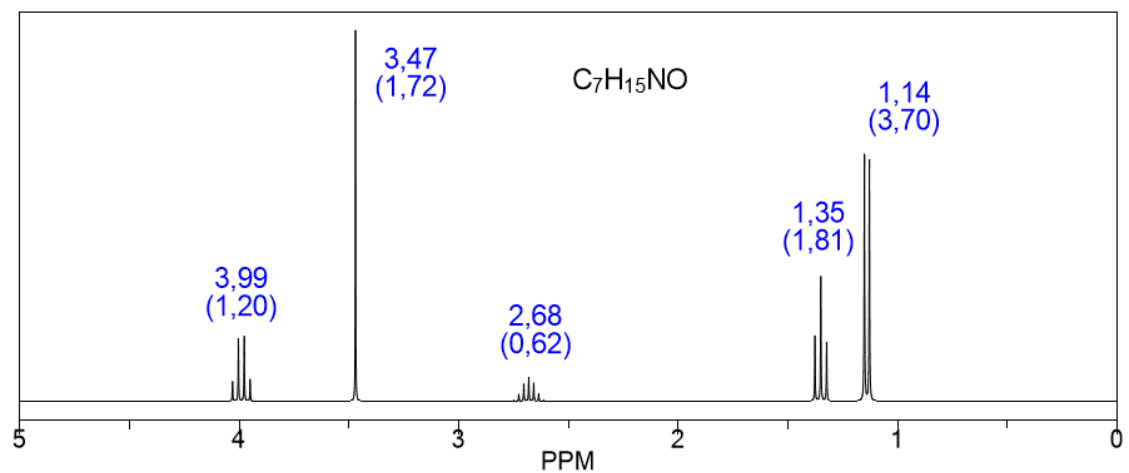
**Problema 2.16**



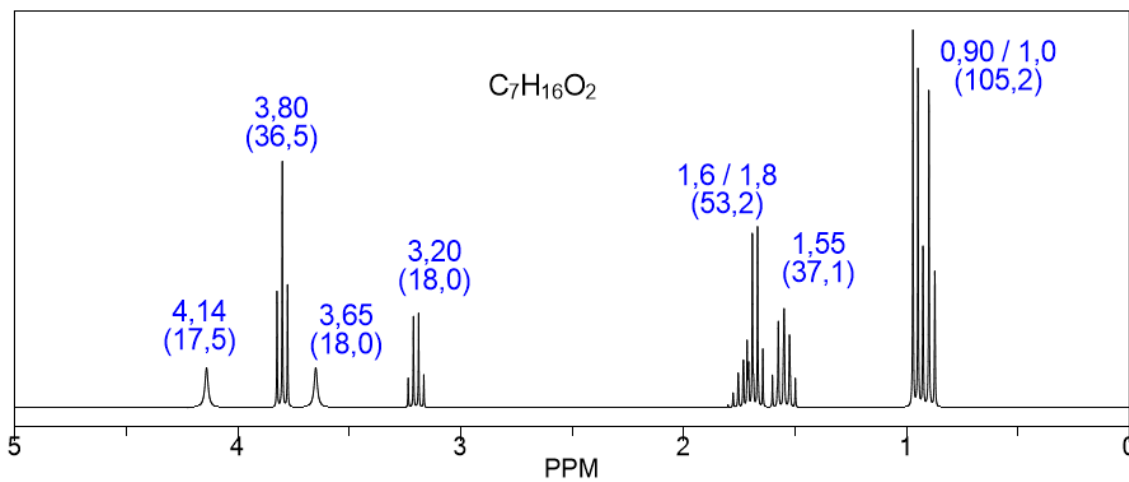
**Problema 2.17**



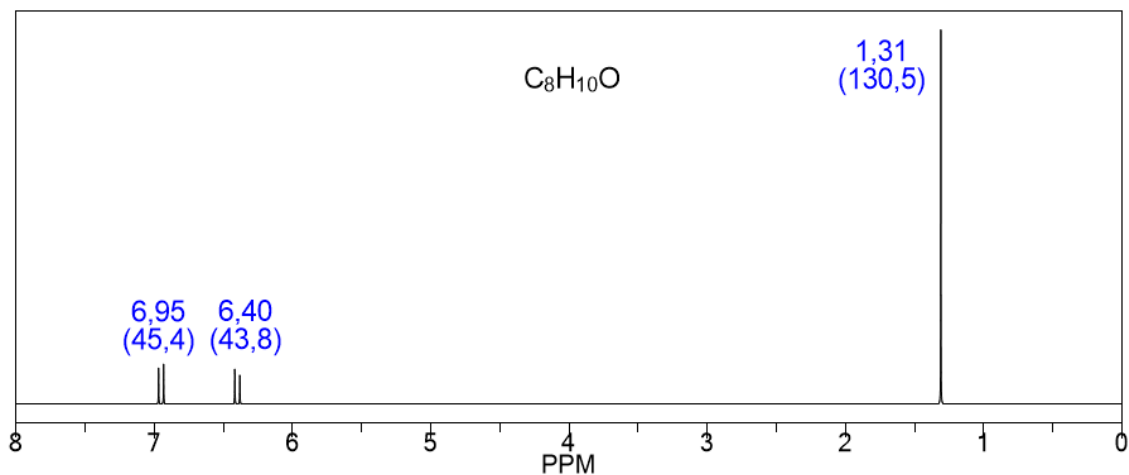
**Problema 2.18**



**Problema 2.19**



## Problema 2.20



## Referencias

Cátedra de Química Orgánica 1 (CIBEX), Facultad de Ciencias Exactas UNLP (2016). *Tablas complementarias de Espectroscopía*. Recuperado de [http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qo1/apuntes/Tabla\\_complementaria\\_de\\_RMN.pdf](http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qo1/apuntes/Tabla_complementaria_de_RMN.pdf)

Facey, G. (25 de junio de 2016). *Protic samples in aprotic solvents*. Recuperado de <http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.com.ar/2012/03/protic-samples-in-aprotic-solvents.html>

Giménez Martínez, J.J. y Expósito López J.M. (1998). *RMN para químicos orgánicos*. Almería: Universidad de Almería, Servicio de Publicaciones e Instituto de Estudios Almerienses.

Hore, P.J. (2000). *Resonancia Magnética Nuclear*. Buenos Aires: Eudeba.

## CAPÍTULO 3

### El espectro $^{13}\text{C}$ RMN

#### Características del espectro $^{13}\text{C}$ y desacoplamiento de spines

Existen otros núcleos (además de los protones) capaces de comportarse como imanes y, por lo tanto, ser activos a la RMN. Un grupo de núcleos importantes lo constituyen los de  $^{13}\text{C}$ .

Debemos recordar que los núcleos de  $^{12}\text{C}$ , al tener A par y Z par, tienen momento de spin cero y entonces no son afectados por campos magnéticos. Sin embargo, los núcleos de  $^{13}\text{C}$  tienen Z par y A impar, con lo que sí tienen de spin de magnitud 1/2. Este valor es el mismo que el del  $^1\text{H}$ , con lo que su comportamiento es similar.

Sin embargo, existen algunas diferencias que es importante tener en cuenta:

- Los núcleos de  $^{13}\text{C}$  tienen una constante giromagnética cuatro veces menor a la de los núcleos de  $^1\text{H}$ ; es decir, las señales tendrán un 25% de la intensidad que tienen las señales de protones.
- El isótopo  $^{13}\text{C}$  es poco abundante en la naturaleza (tan sólo el 1,1% de los núcleos de C son de  $^{13}\text{C}$ ). Esto disminuye aún más la intensidad de las señales.

Es por estas razones que, por lo general, se necesitan muestras más concentradas y tiempos de análisis más largos para obtener un espectro de  $^{13}\text{C}$ RMN.

Los núcleos de  $^{13}\text{C}$  absorben a valores de  $\delta$  en un rango más amplio que los protones: usualmente entre 0 y 200 ppm. El valor de  $\delta$  se sigue calculando a partir de las frecuencias como se hace con los H. La sustancia de referencia es, otra vez, el TMS.

Los núcleos de  $^{13}\text{C}$  sufren también acoplamiento spin-spin con los núcleos vecinos:

1. La interacción  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  es muy poco importante dado que existe una muy baja probabilidad de que las moléculas tengan dos  $^{13}\text{C}$  vecinos.
2. Sin embargo, la presencia de H adyacentes a los núcleos de  $^{13}\text{C}$  sí produce acoplamiento y, por lo tanto, desdoblamiento de las señales. El problema que acarrea este hecho es que, siendo las señales tan poco intensas, se pierde mucha sensibilidad si las mismas se desdoblan.

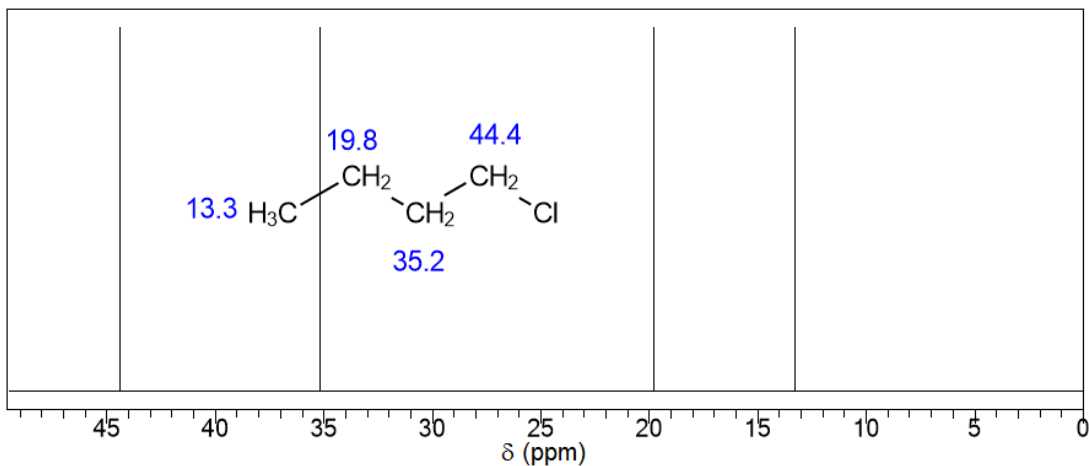
Lo que se hace en la práctica es, entonces, impedir el acoplamiento. ¿Cómo se hace esto? Al mismo tiempo que se está efectuando la medición del espectro de  $^{13}\text{C}$ , la muestra es irradiada por una banda de frecuencias a las que absorben los H. De este modo, al estar en resonancia, no

pueden acoplar. Este método se conoce como *desacoplamiento de banda ancha*. Como consecuencia de esto, en los espectros usuales de  $^{13}\text{C}$  no se observa acoplamiento alguno y *todas las señales son singletes*. Cada singlete corresponde a un tipo particular de C.

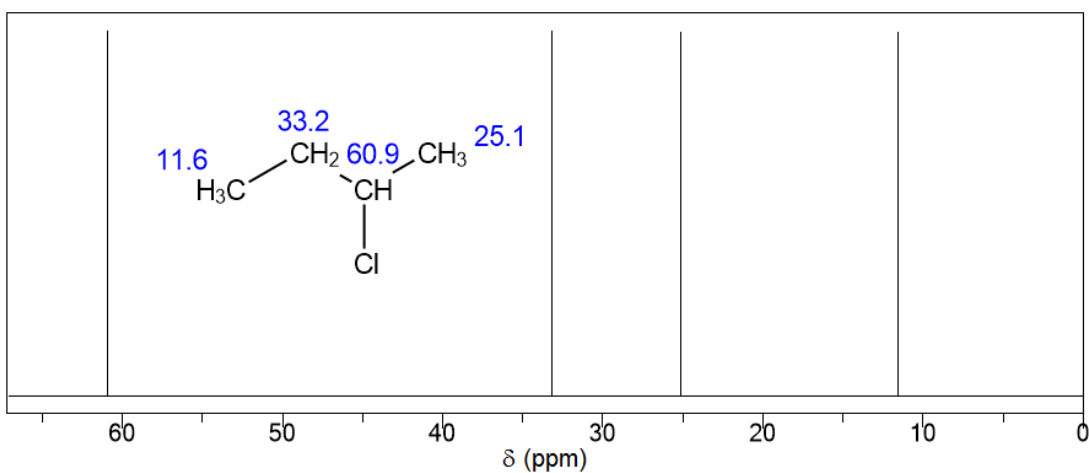
El concepto de equivalencia entre núcleos de C es análogo al de  $^1\text{H}$ : núcleos con entornos electrónicos idénticos son equivalentes y absorben a un mismo valor de  $\delta$ .

Veamos algunos ejemplos.

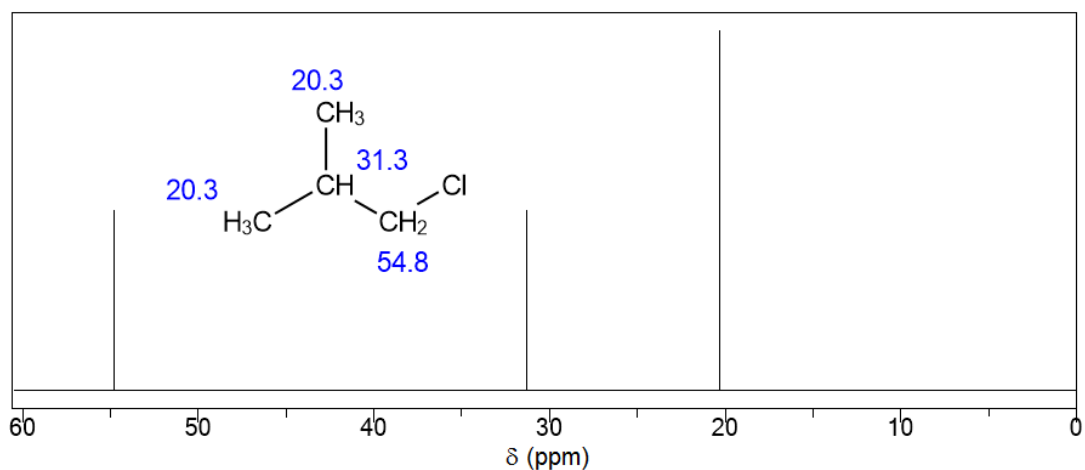
Los siguientes son los espectros  $^{13}\text{C}$ RMN de los cuatro cloruros de butilo isómeros.



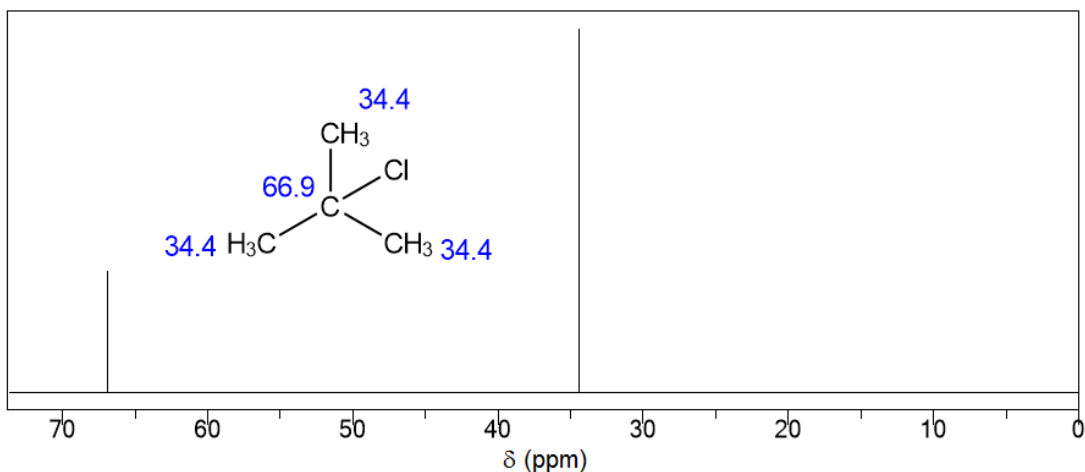
Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de cloruro de *n*-butilo.



Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de cloruro de *s*-butilo.



Espectro  $^{13}\text{CRMN}$  de cloruro de *i*-butilo.



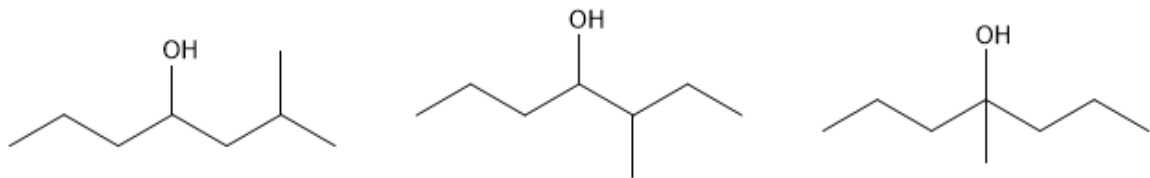
Espectro  $^{13}\text{CRMN}$  de cloruro de *t*-butilo.

Como puede observarse, hay una señal para cada grupo de C equivalentes. Cloruro de *tert*-butilo presenta dos señales, una para el C central y una para los tres CH<sub>3</sub>, que son equivalentes entre sí. Cloruro de *isobut*ilo presenta tres señales: una para los dos CH<sub>3</sub> (que son equivalentes entre sí), una para el CH y una para el CH<sub>2</sub>. Cloruro de *n*-butilo y cloruro de *sec*-butilo presentan cada uno cuatro señales dado que sus cuatro C son todos diferentes. Si bien, estos dos compuestos no pueden distinguirse a simple vista, un análisis de sus espectros  $^1\text{HRMN}$  sí nos daría la confirmación de cuál es cuál.

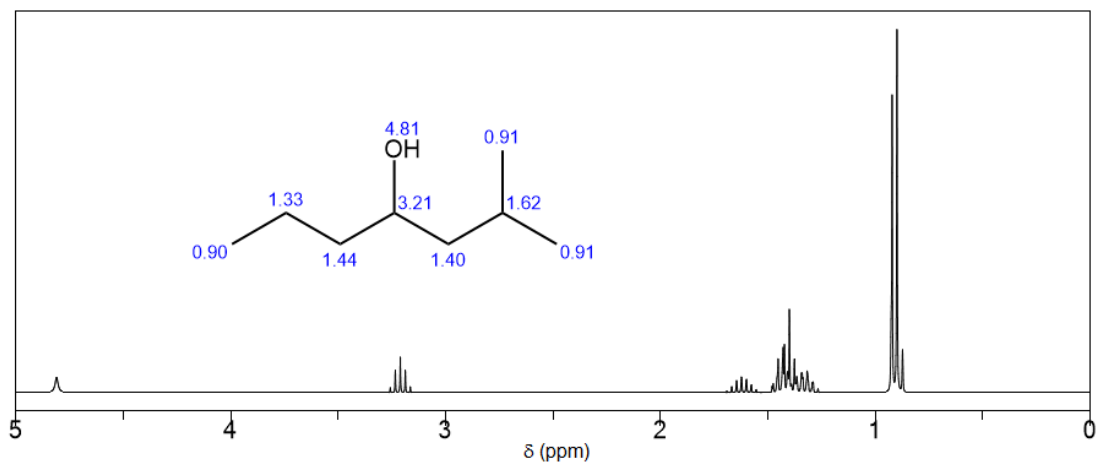
La espectroscopía  $^{13}\text{CRMN}$  tiene una ventaja fundamental: como el ancho de los picos es el mismo que en  $^1\text{HRMN}$ , pero el intervalo de  $\delta$  es más amplio, entonces la resolución es mayor. En otras palabras: la  $^{13}\text{CRMN}$  nos permite distinguir dos núcleos de C que sean muy parecidos entre sí. La mínima diferencia hace que aparezcan a diferentes valores de  $\delta$ .

Veamos un ejemplo en el cual es la  $^{13}\text{CRMN}$  la que nos ayuda a distinguir entre tres compuestos.

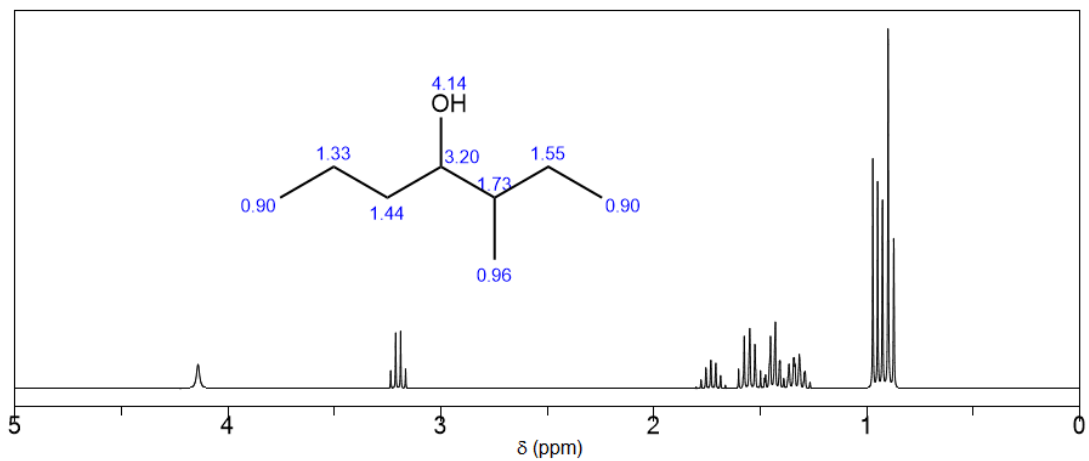
Los siguientes son los espectros  $^1\text{HRMN}$  de tres alcoholes isómeros: 2-metil-4-heptanol, 3-metil-4-heptanol y 4-metil-4-heptanol.



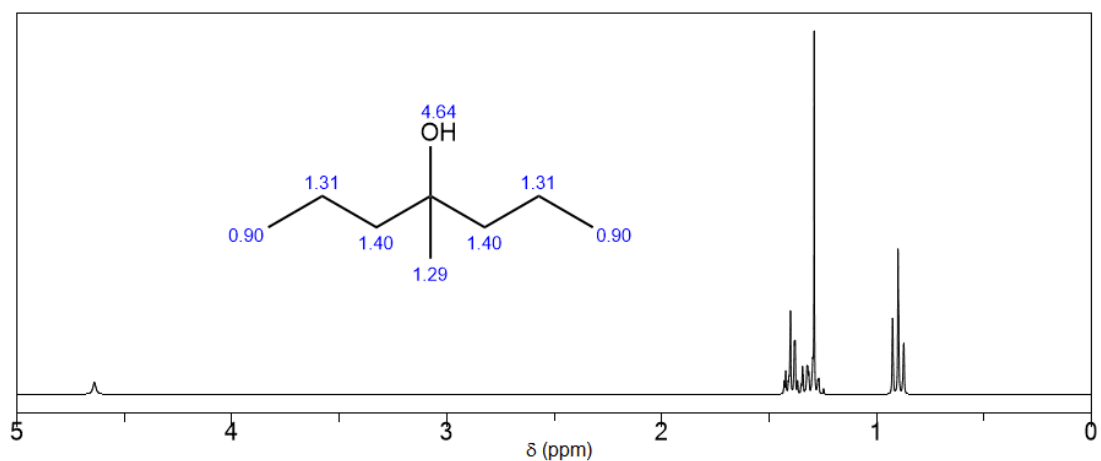
Podemos ver que es bastante difícil resolver cuál es cuál, dado que, a pesar de presentar cada uno diferente cantidad de señales, las mismas se superponen y se hace difícil distinguirlas para ver cuántas son. Más difícil aún es intentar descifrar la multiplicidad de cada señal.



Espectro  $^1\text{H}$ RMN de 2-metil-4-heptanol.

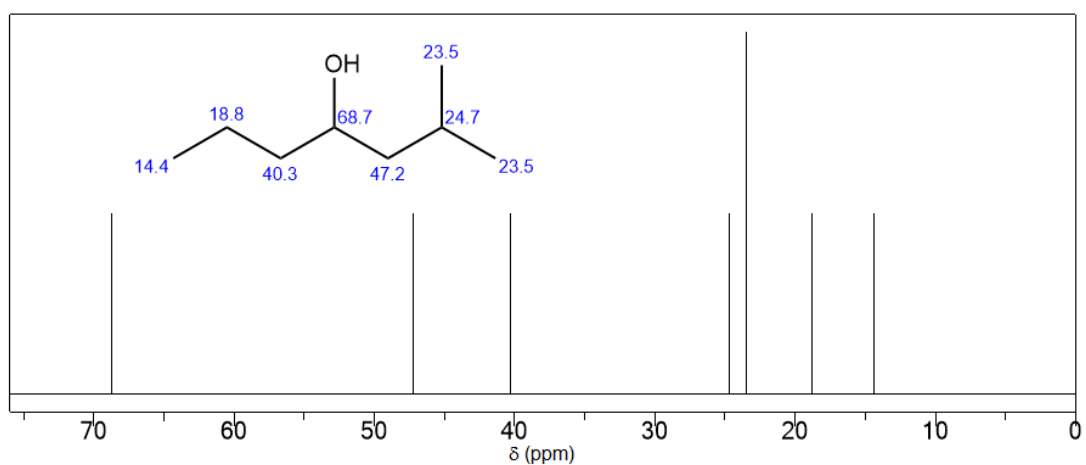


Espectro  $^1\text{H}$ RMN de 3-metil-4-heptanol.

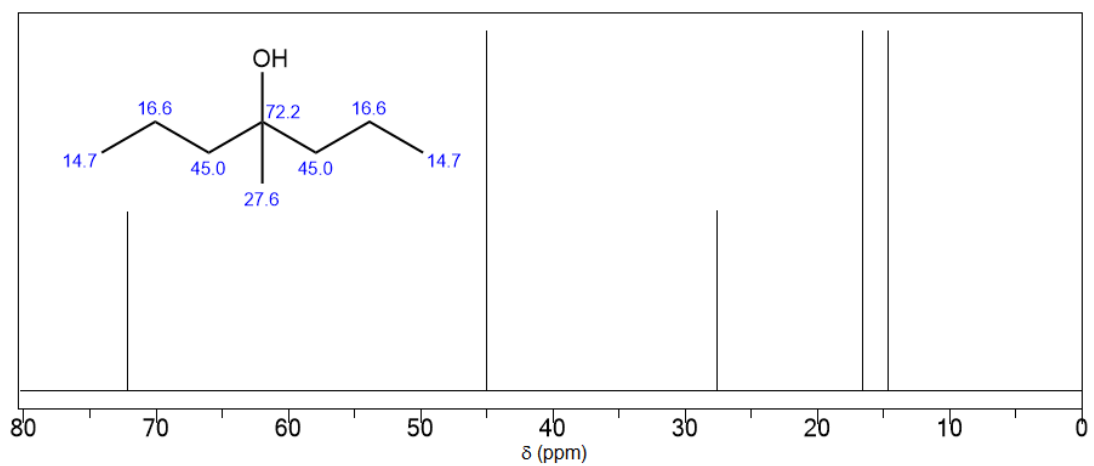


Espectro  $^1\text{HRMN}$  de 4-metil-4-heptanol.

Sin embargo, observemos los espectros  $^{13}\text{CRMN}$ :

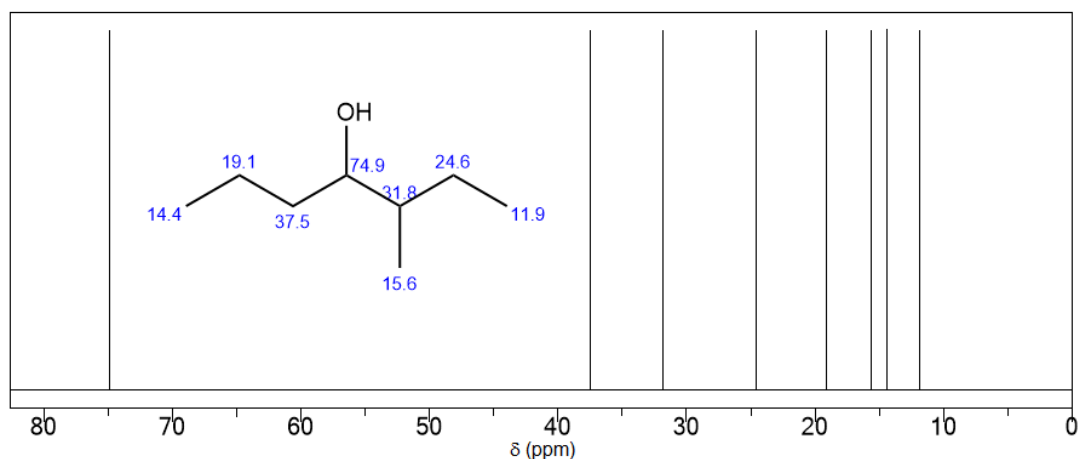


Espectro  $^{13}\text{CRMN}$  de 2-metil-4-heptanol.



Espectro  $^{13}\text{CRMN}$  de 2-metil-4-heptanol.





Espectro  $^{13}\text{CRMN}$  de 2-metil-4-heptanol.

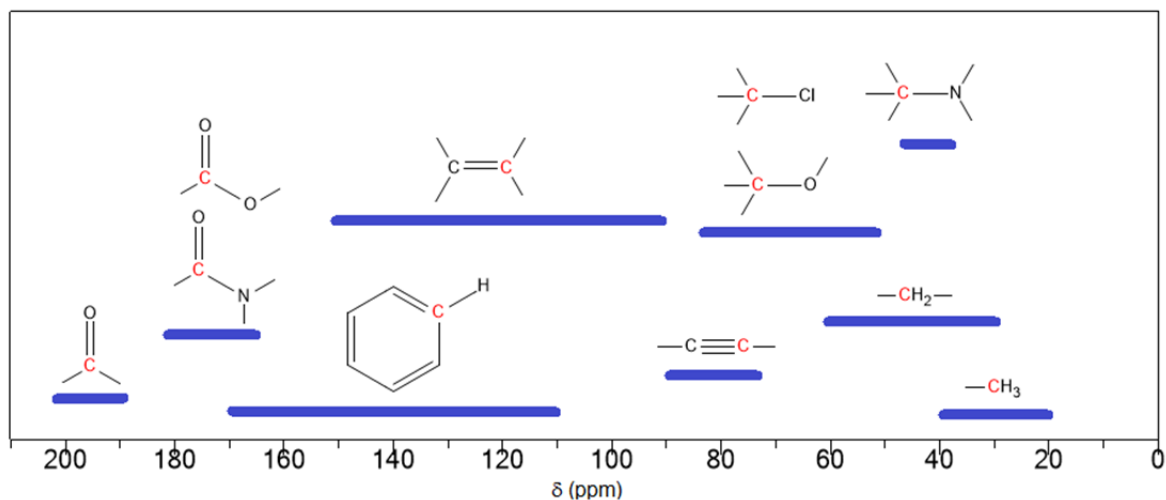
Aquí queda bastante claro cuál es cuál, dado que el 2-metil-4-heptanol presenta 7 señales (dado que el C1 y el C del metilo son equivalentes), el 3-metil-4-heptanol presenta 8 señales (los C son todos diferentes entre sí) y el 4-metil-4-heptanol presenta 5 señales (dado que C1 es equivalente con C7, así como lo son C2 con C6 y C3 con C5).

Como puede observarse en los espectros anteriores, el apantallamiento de los núcleos es un poco más difícil de determinar. Esto se debe a que el mismo depende del tipo de C (si es primario, secundario, terciario o cuaternario), del tipo de C que están unidos a él, de efectos estéricos, etc.

Sin embargo, existen ciertas tendencias que se condicen con lo que ocurre en  $^1\text{HRMN}$ : los C unidos a átomos electronegativos tienen  $\delta$  alto, así como también los C carbonílicos y de anillos aromáticos. En la siguiente sección daremos algunas precisiones al respecto.

## Predicción de espectros y estimaciones de delta

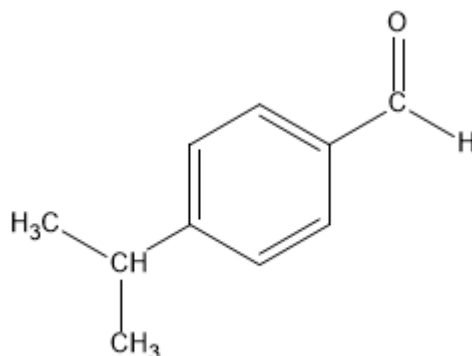
Si bien los valores de  $\delta$  observados en  $^{13}\text{CRMN}$  dependen de múltiples factores, es importante conocer los rangos a los que suelen absorber ciertos tipos particulares de núcleos de C. Los mismos se ilustran en la siguiente figura:



Rangos de  $\delta$  típicos para carbonos en espectros de  $^{13}\text{CRMN}$ .

El modo de calcular los  $\delta$  en espectros de  $^{13}\text{C}$ RMN con mayor precisión lo abordaremos en el Capítulo 4.

Por ejemplo, estimemos cómo será el espectro  $^{13}\text{C}$  del *p*-isopropil benzaldehído.

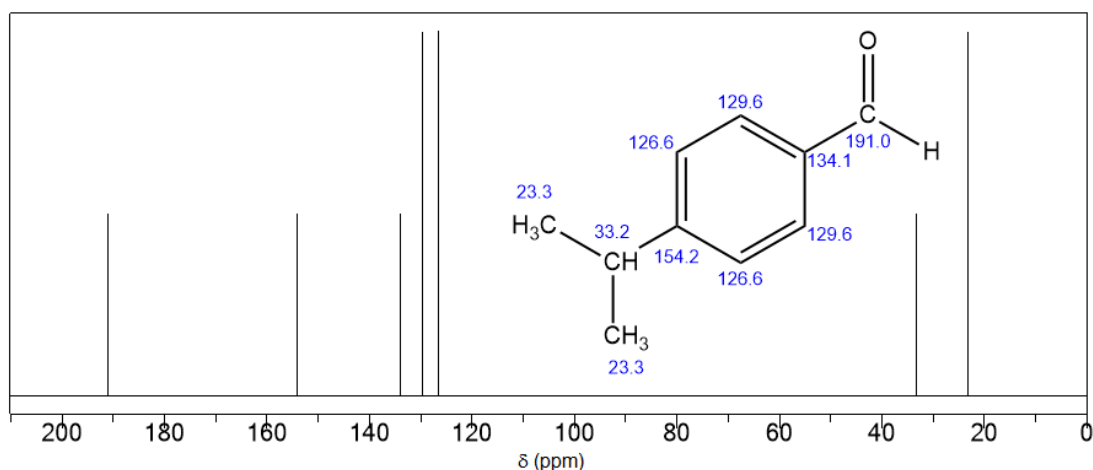


En principio, observemos que el mismo debe presentar las siguientes señales:

- Una señal correspondiente a los dos  $\text{CH}_3$ , que son equivalentes entre sí. La llamaremos señal A.
- Una señal correspondiente al  $\text{CH}$  del isopropilo (señal B).
- Una señal correspondiente al  $\text{C}$  carbonílico (señal C).
- Cuatro señales aromáticas: una del  $\text{C}$  unido al grupo carbonilo (señal D), una de los dos  $\text{C}$  en *orto* a él (señal E), una de los dos  $\text{C}$  en *meta* a él (señal F) y una del  $\text{C}$  en *para* al carbonilo (señal G), es decir, el que está unido al isopropilo.

Observando el gráfico de desplazamientos químicos, podemos estimar que la señal a  $\delta$  más alto será la del carbonilo, seguida de las cuatro señales de  $\text{C}$  aromáticos y, a  $\delta$  más bajos, las señales de los  $\text{C}$  alifáticos del isopropilo (seguramente la de  $\delta$  más alto será la del  $\text{CH}$  debido a la cercanía con el anillo, que tiene efecto desprotector).

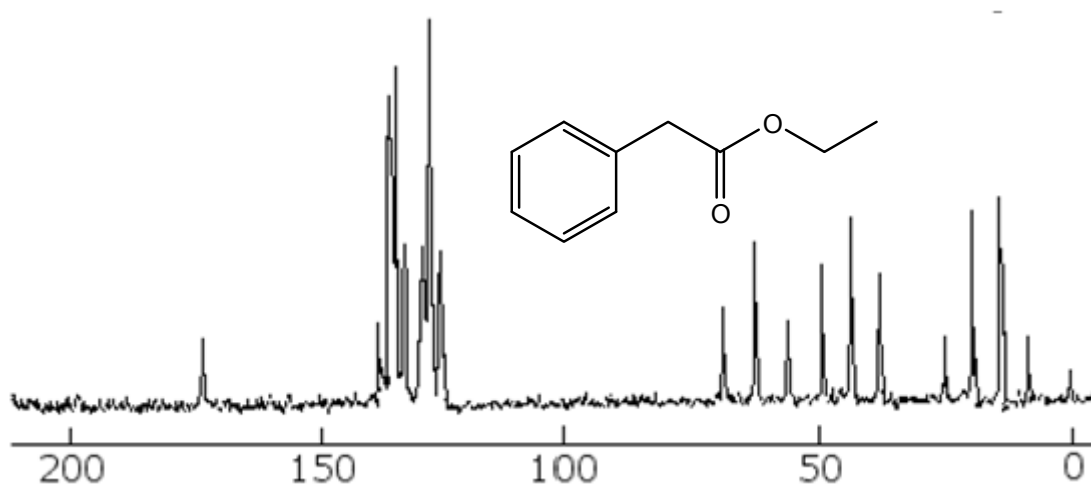
El espectro que se obtiene experimentalmente es el siguiente:



Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de *p*-isopropilbenzaldehído.

## Desacoplamiento de banda ancha

Es importante tener en cuenta que el hecho de que en la mayoría de los experimentos de  $^{13}\text{C}$ RMN se induzca el desacoplamiento de los núcleos de  $^{13}\text{C}$  respecto de los de  $^1\text{H}$  no implica que sea imposible obtener un espectro acoplado. De hecho, esa es una opción que tenemos a la hora de obtener un espectro  $^{13}\text{C}$ RMN. Tener los espectros acoplados y desacoplados de una sustancia nos aporta muchísima información adicional. Por ejemplo, los siguientes son espectros  $^{13}\text{C}$ RMN del fenilacetato de etilo. En el primero, se permitió el acoplamiento  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ , en el segundo se ha inducido un desacoplamiento por medio de irradiación de banda ancha (el segundo sería el espectro "habitual", en el que sólo hay singletes).



Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de fenilacetato de etilo, donde se observa acoplamiento  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .



Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de fenilacetato de etilo, donde se ha aplicado desacoplamiento de banda ancha.

Como podemos observar, mientras que el espectro desacoplado presenta únicamente ocho señales (correspondientes la primera al grupo éster, C2, C3, C4 y C5 a los C aromáticos y los C6,

C7 y C8 a los C alifáticos), en el espectro sin desacoplamiento estas señales aparecen como cuatripletos, tripletes, dobletes o singletes según los C estén unidos a tres, dos, uno o ningún H. Vemos que en este espectro obtenemos información estructural adicional.

Un aspecto interesante para resaltar de los espectros de  $^{13}\text{CRMN}$  desacoplados es la imposibilidad de integrar (del mismo modo que se hace en  $^1\text{HRMN}$ ) para averiguar la cantidad de carbonos correspondientes a cada señal. Véase, por ejemplo, que la señal del C1 es mucho menos intensa que la del C7, a pesar de que ambos corresponden a un único átomo de C. Esto se debe a dos factores:

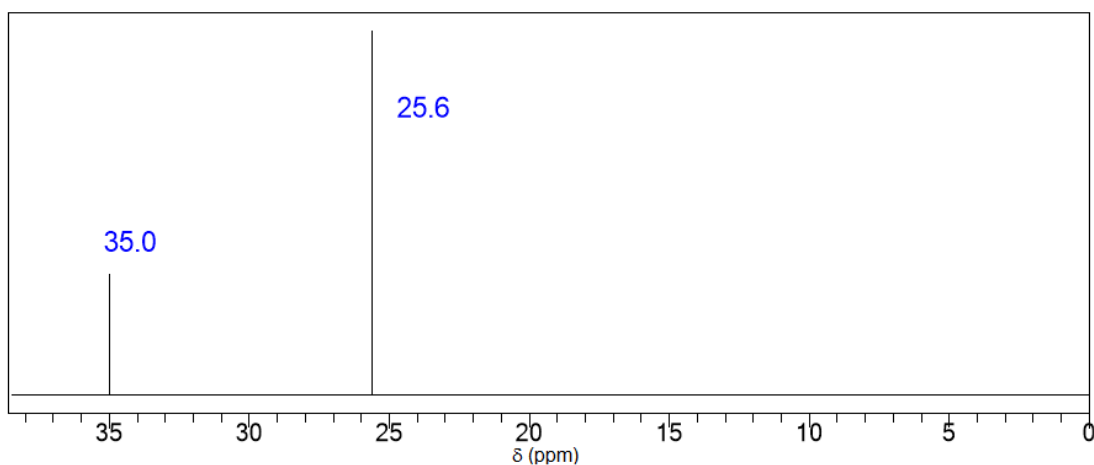
1. Al irradiar los núcleos de H para producir el desacoplamiento, aquellos carbonos unidos a H incrementan su señal. Esto se conoce como Efecto Nuclear Overhauser (NOE) y excede el alcance de este texto. Basta con saber sus consecuencias.
2. Los átomos de carbono tienen diferentes tiempos de relajación dependiendo de a cuántos hidrógenos esté unido y esto modifica la intensidad de la señal. Ahondaremos este aspecto en el Capítulo 5.

Ambos efectos nos llevan a un corolario interesante: los carbonos que no están unidos a hidrógeno (cuaternarios, carbonílicos, carboxílicos, etc.) dan señales poco intensas en  $^{13}\text{CRMN}$ . Esto es de mucha ayuda en la interpretación de este tipo de espectros.

## Postulación de estructuras: problemas resueltos

### Ejemplo 1

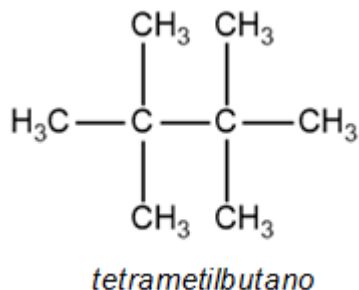
El siguiente es el espectro  $^{13}\text{CRMN}$  de un compuesto orgánico de fórmula  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . Sobre cada pico se ha consignado su valor de  $\delta$  en ppm.



El número de insaturaciones es  $(2 \cdot 8 - 18 + 2) / 2 = 0$ , es decir no tiene insaturaciones. Por lo tanto,

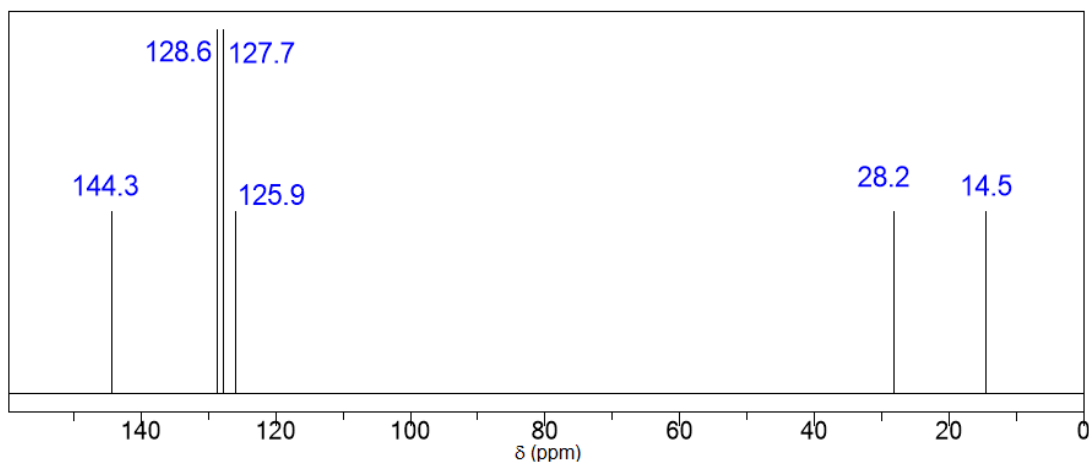
es un hidrocarburo saturado (un alcano). De hecho, los valores de  $\delta$  corresponden a C saturados.

La poca cantidad de picos indica que la molécula debe ser muy simétrica. De hecho, tan simétrica que tiene sólo dos grupos de C equivalentes. Probando con los diferentes isómeros de fórmula  $C_8H_{18}$ , vemos que el único que cumple con esta condición es el siguiente alcano ramificado:

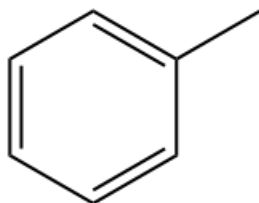


## Ejemplo 2

El siguiente es el espectro  $^{13}\text{CRMN}$  de un compuesto orgánico de fórmula  $C_8H_{10}$ . Sobre cada pico se ha consignado su valor de  $\delta$  en ppm.

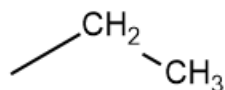


El número de insaturaciones es  $(2 \cdot 8 - 10 + 2) / 2 = 4$ , es decir tiene cuatro insaturaciones. Vemos que hay dos picos de C saturados (28,2 y 14,5) y que hay cuatro picos de C insaturados (pueden ser de alqueno o de anillo aromático). Dada la poca cantidad de C en relación a las insaturaciones, podemos suponer que hay un anillo aromático.



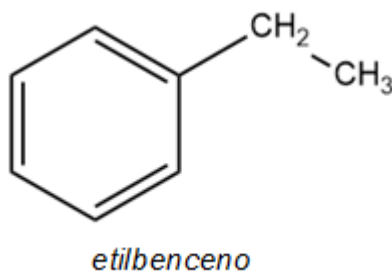
Lo único que queda por determinar es cómo se conectan los dos C saturados al anillo aromático. Hay dos opciones: son dos metilos o un etilo. Pero, si fueran dos metilos, serían

equivalentes entre sí dando una única señal. La presencia de dos señales nos indica que se trata de un etilo.



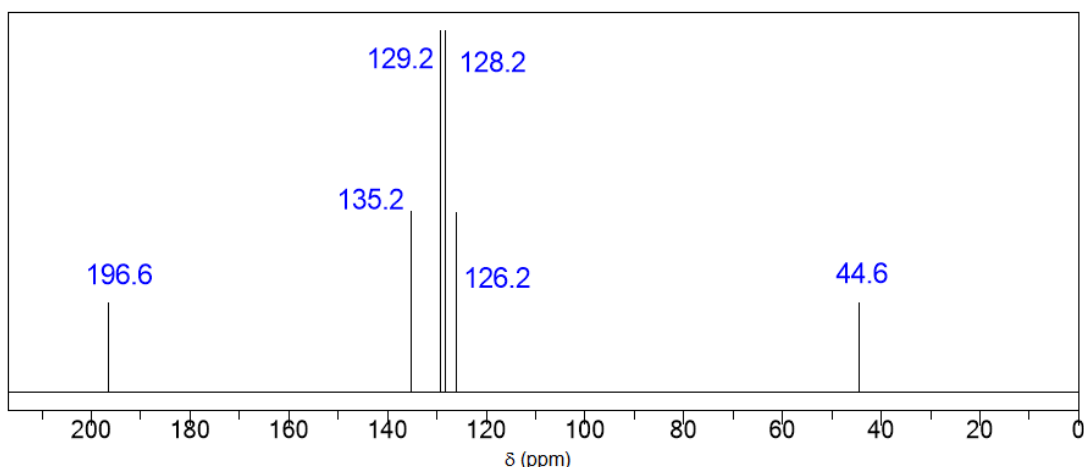
De hecho, de ser así el anillo presentará cuatro picos: uno del C unido directamente al etilo, uno de los dos C en *orto* a él (que son equivalentes entre sí), uno de los dos C en *meta* (que también son equivalentes) y uno del C que está en *para* al etilo.

Por lo tanto, la estructura más probable es la siguiente:

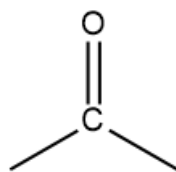


### Ejemplo 3

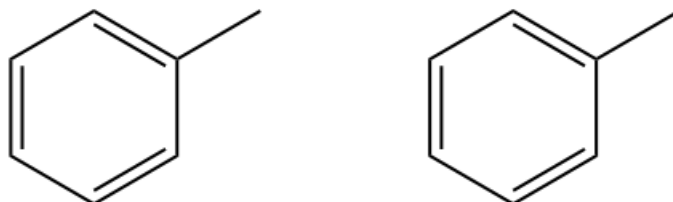
El siguiente es el espectro  $^{13}\text{CRMN}$  de un compuesto orgánico de fórmula  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ . Sobre cada pico se ha consignado su valor de  $\delta$  en ppm.



El número de insaturaciones es  $(2 \cdot 14 - 12 + 2) / 2 = 9$ , es decir tiene nueve insaturaciones. La señal a campo más alto corresponde a un C saturado, las señales entre 125 y 135 corresponden a C insaturados (probablemente aromáticos, dada la gran cantidad de insaturaciones) y la señal a campo bajo corresponde seguramente a un C carbonílico. Dado que la molécula tiene un solo O, el carbonilo debe ser un aldehído o una cetona.

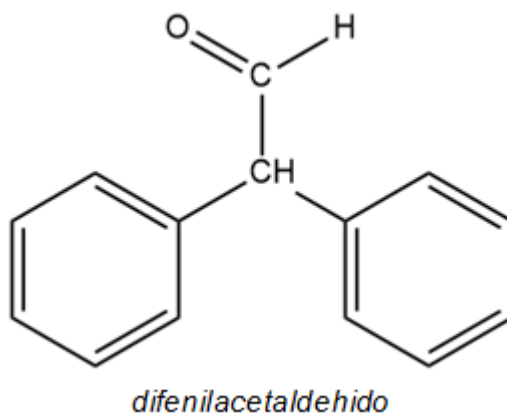


El hecho de que haya 9 insaturaciones nos hace pensar en dos anillos bencénicos (cada uno presenta 4 insaturaciones).



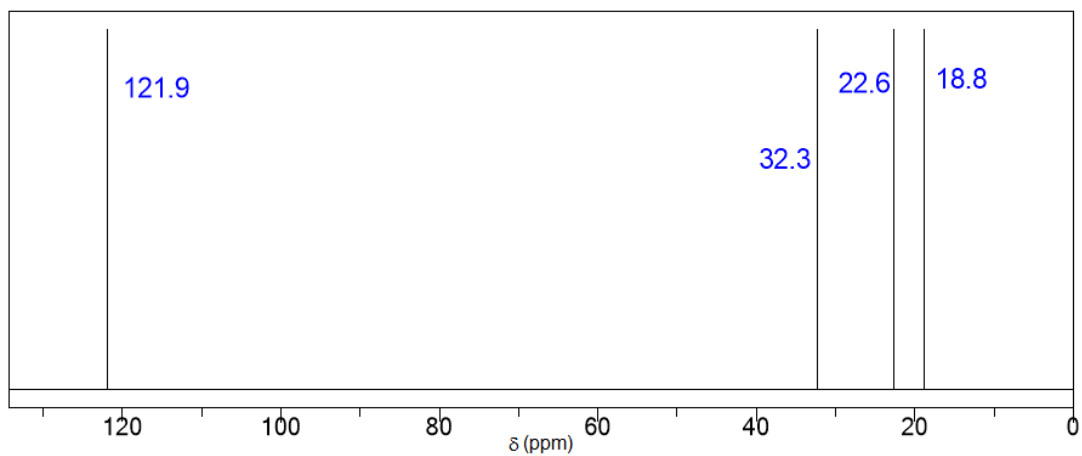
Tenemos hasta aquí trece C, nueve insaturaciones (cuatro de cada anillo y una del carbonilo) y nos falta ubicar un C saturado. Las posibilidades de combinarlos son muchas, pero hay un hecho importante en el espectro: los dos fenilos presentan sólo cuatro señales en total. Esto quiere decir que ambos fenilos son equivalentes.

De todas las estructuras posibles, la única que presenta dos fenilos equivalentes es la siguiente:

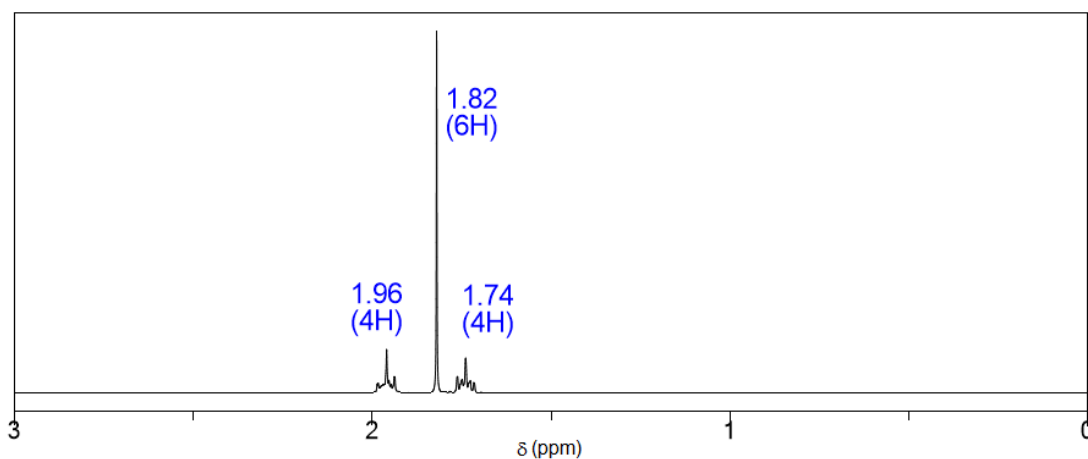


#### Ejemplo 4

Los siguientes son los espectros  $^{13}\text{CRMN}$  y  $^1\text{HRMN}$  de un compuesto orgánico de fórmula  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ . Sobre cada pico se ha consignado su valor de  $\delta$  en ppm. En el caso del espectro protónico, se han aclarado las integraciones.



Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN del compuesto  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ .

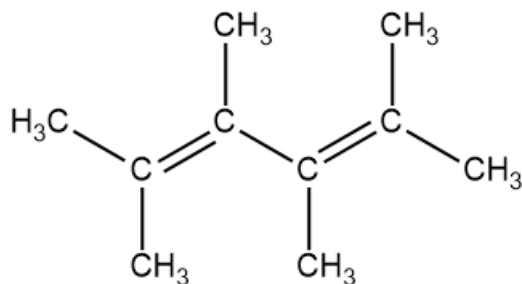


Espectro  $^1\text{H}$ RMN del compuesto  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ .

El número de insaturaciones es  $(2 \cdot 8 - 14 + 2) / 2 = 2$ , es decir tiene dos insaturaciones. La señal a 121,9 ppm corresponde a C insaturado (debido a su valor de  $\delta$ ), en este caso, debe ser de alqueno. Como es una sola señal, todos los C de doble enlace deben ser equivalentes entre sí. Las otras tres señales a campo alto corresponden a C saturados.

Sin embargo, ninguna de las señales del espectro  $^1\text{H}$ RMN corresponde a H unidos a doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  (los cuales presentarían  $\delta$  entre 5,0 y 6,5), con lo que debemos suponer que los C de doble enlace deben estar sustituidos por C en las cuatro posiciones.

Como las insaturaciones son dos, podemos pensar en dos dobles enlaces, ambos sin H unidos a ellos. La única estructura que cumple con estas condiciones es la siguiente:

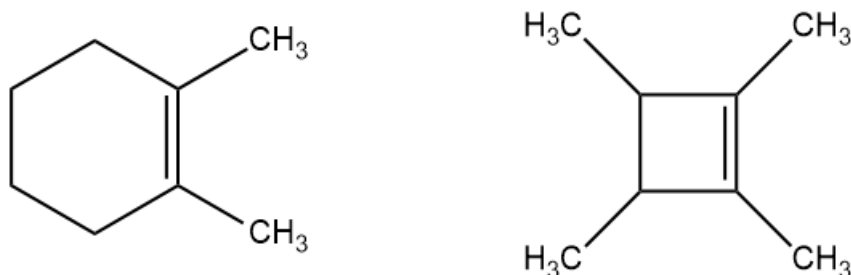




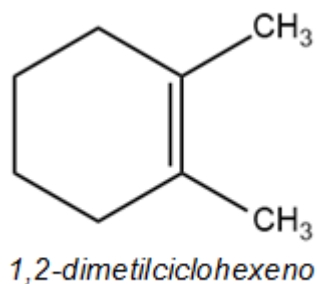
Sin embargo, en esta estructura los C de doble enlace no son todos equivalentes, lo que indica que no es la correcta. Por otro lado, tampoco se observarían los dos CH<sub>3</sub> equivalentes que aparecen en el espectro <sup>1</sup>HRMN.

La única opción es, entonces, que las dos insaturaciones sean una un doble enlace C=C y la otra un ciclo. Debemos buscar que los dos C del doble enlace sean equivalentes, entonces debemos hacer que la molécula sea simétrica respecto a él.

Buscamos entonces moléculas cíclicas, que presenten un doble enlace C=C (con ambos C equivalentes) y que no tenga H unidos a los C de doble enlace. Las únicas dos opciones son:



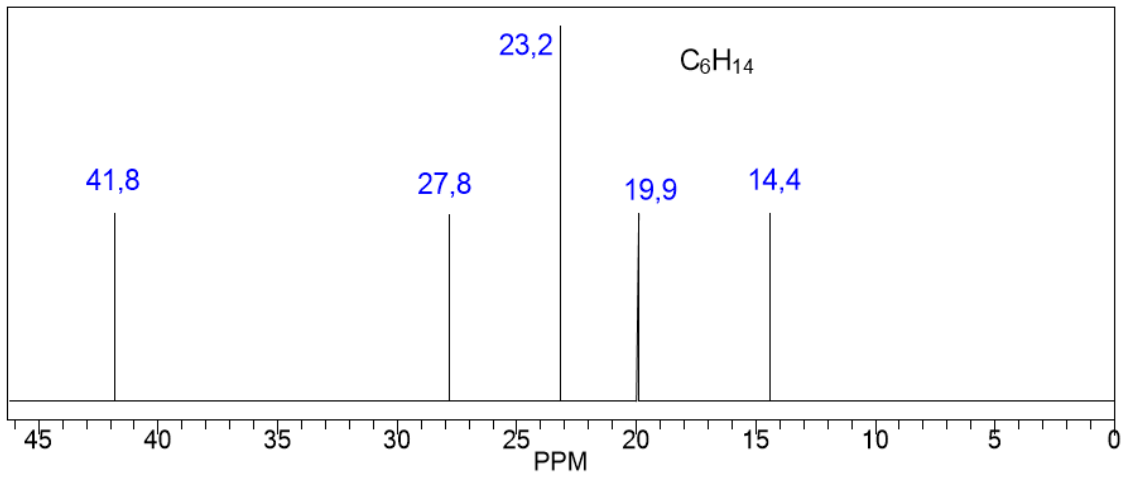
Sin embargo, la segunda queda descartada dado que el <sup>1</sup>HRMN predice tres señales para 4H, 4H y 6H. La primera molécula sí cumple con ese requisito. La estructura que más se ajusta a los espectros es, entonces, la siguiente:



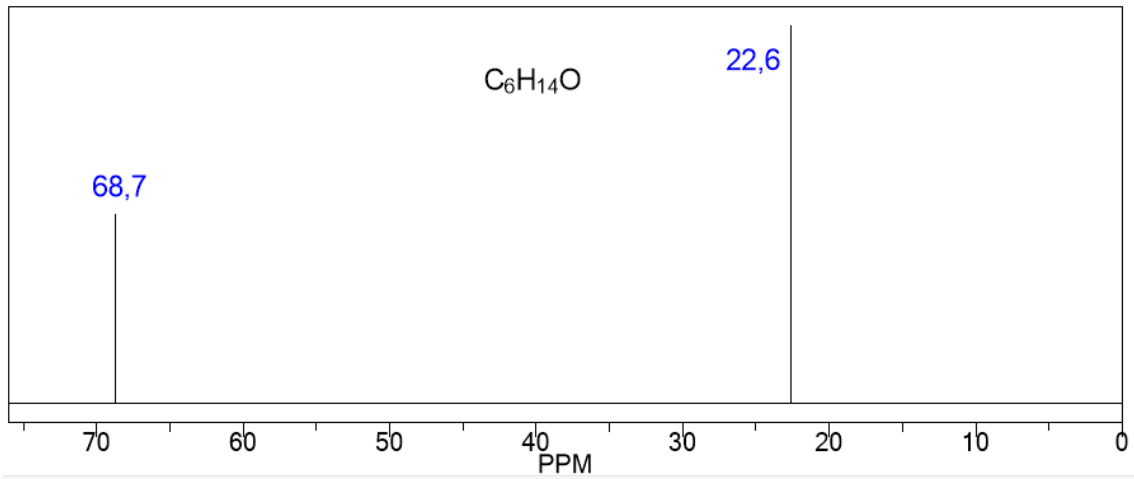
## Problemas propuestos

Para cada uno de los siguientes espectros <sup>13</sup>CRMN, proponer una estructura molecular que se corresponda con los datos experimentales. Sobre cada pico se indica el valor de  $\delta$  en ppm.

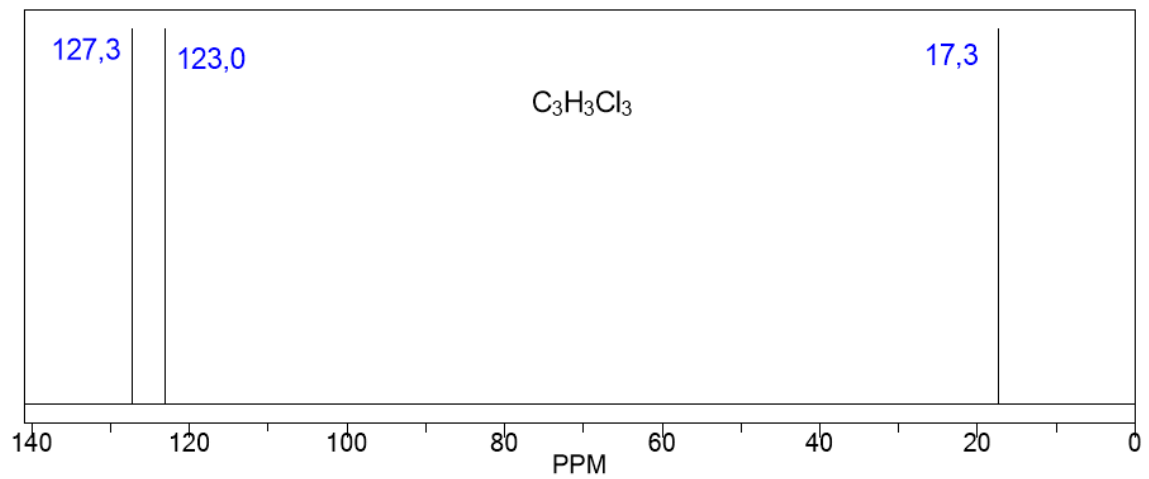
### Problema 3.1



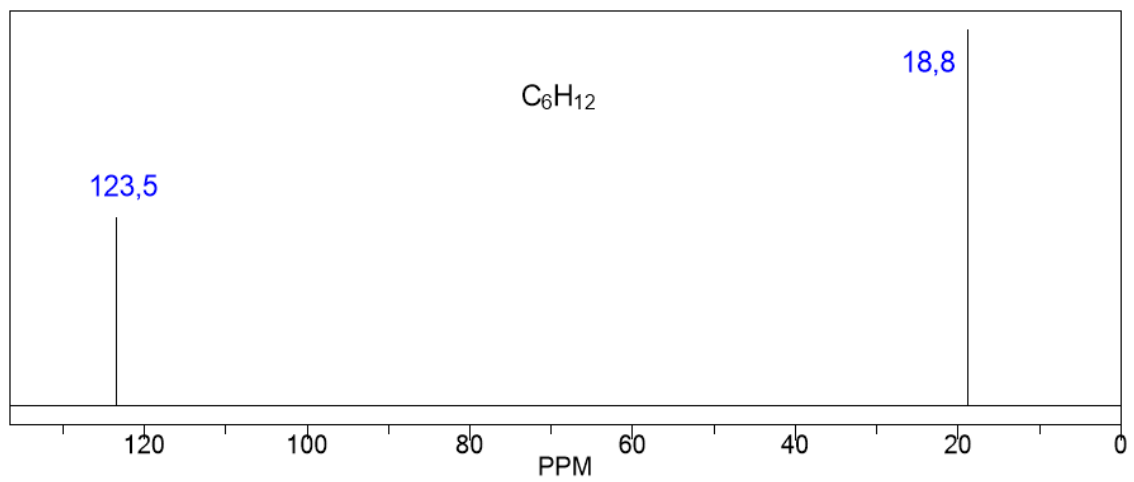
**Problema 3.2**



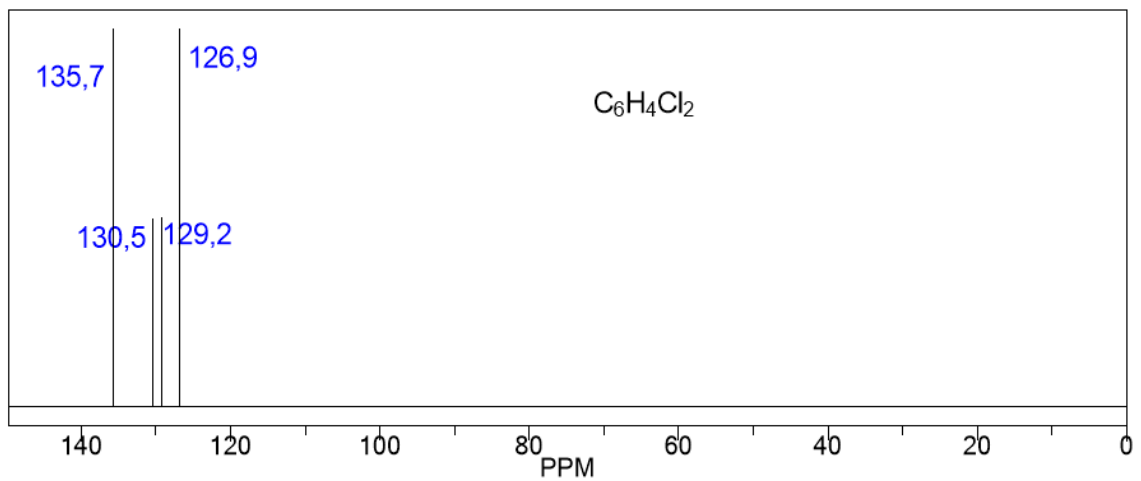
**Problema 3.3**



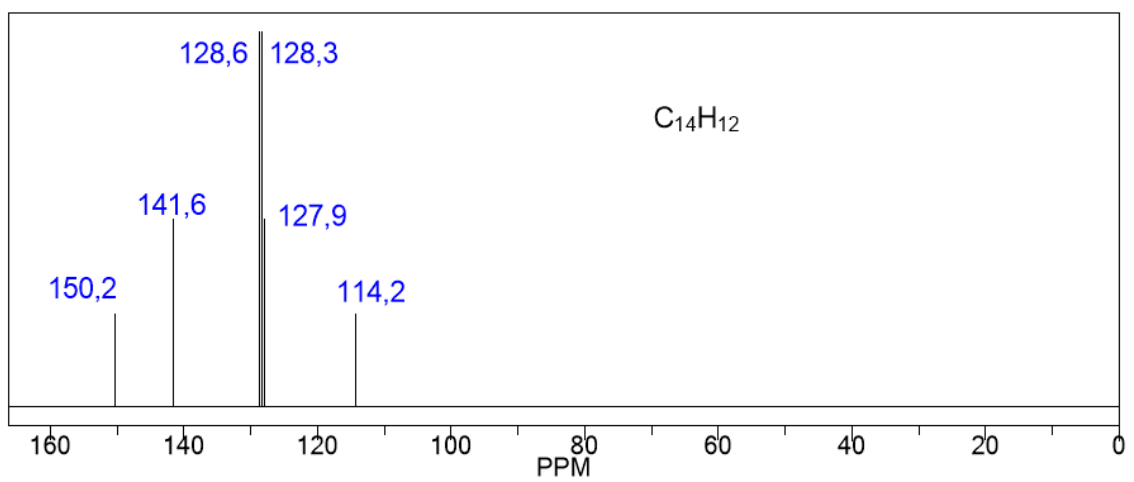
**Problema 3.4**



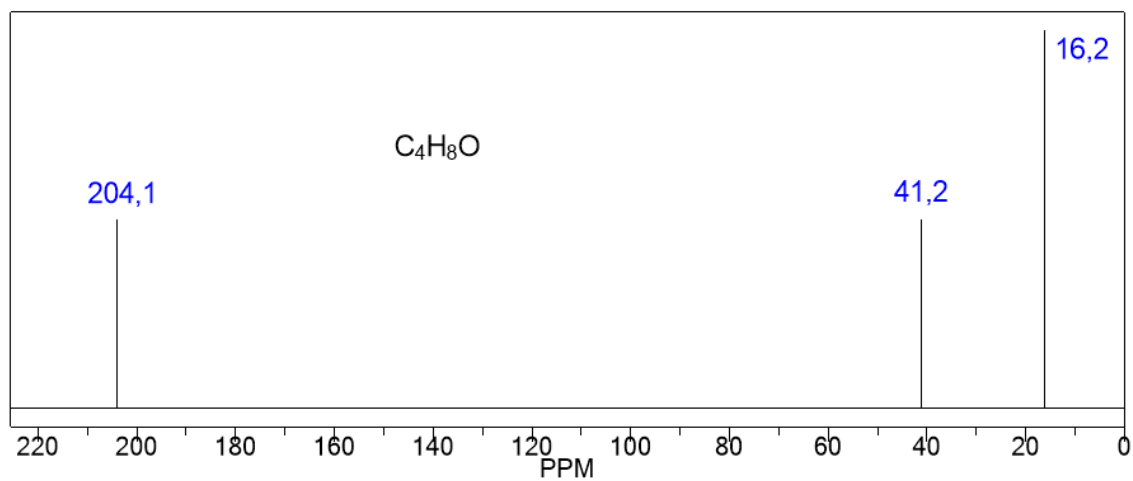
**Problema 3.5**



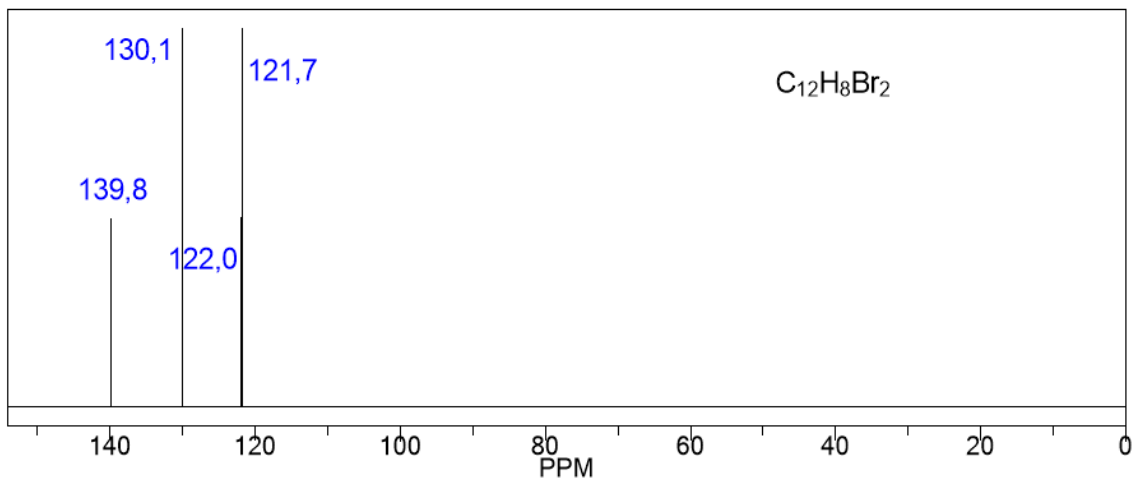
**Problema 3.6**



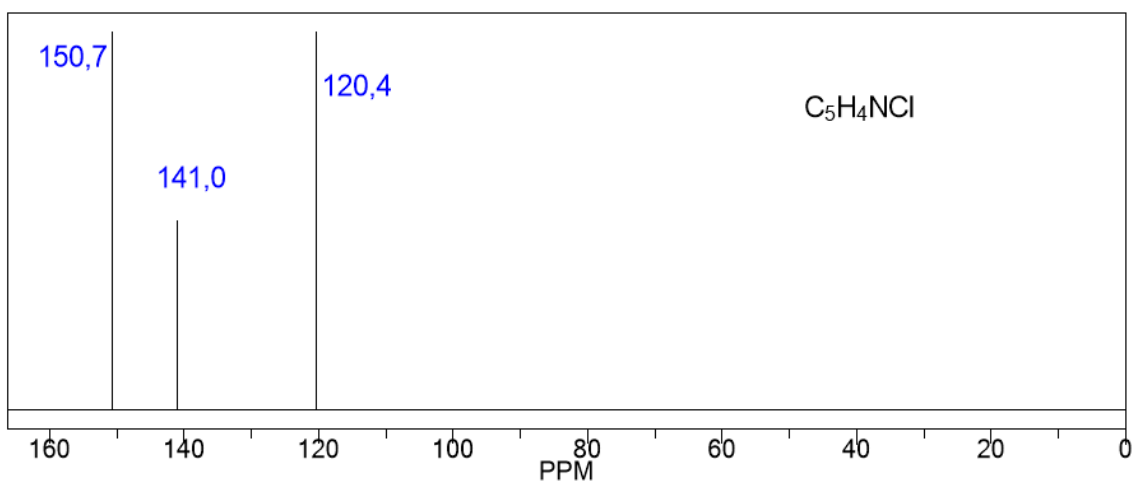
**Problema 3.7**



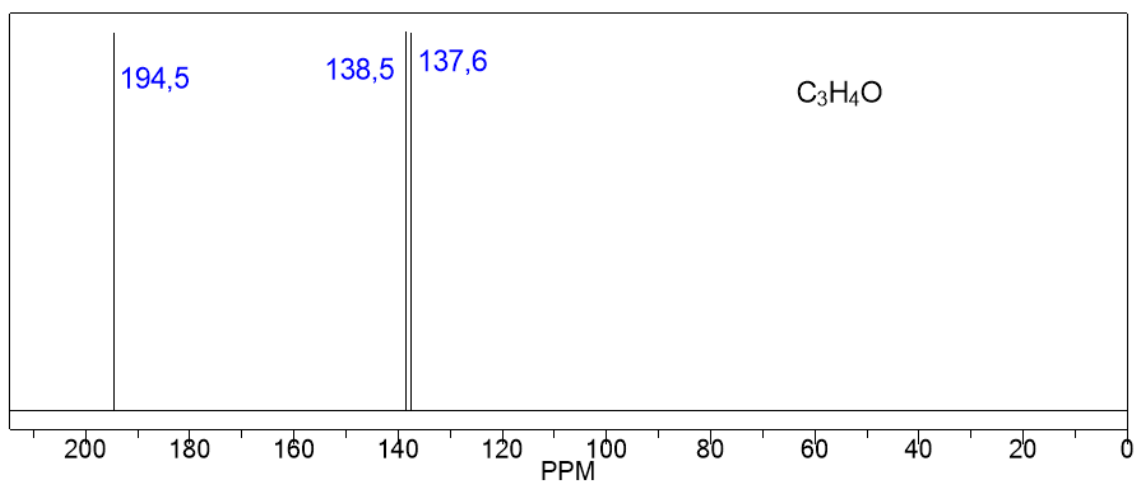
**Problema 3.8**



**Problema 3.9**



### Problema 3.10



### Referencias

- Crasto, A.M. (10 de junio de 2016).  $^{13}\text{C}$ NMR. *Organic Spectroscopy International*. Recuperado de <https://orgspectroscopyint.blogspot.com.ar/p/13-c-nmr.html>
- Giménez Martínez, J.J. y Expósito López J.M. (1998). *RMN para químicos orgánicos*. Almería: Universidad de Almería, Servicio de Publicaciones e Instituto de Estudios Almerienses.
- Hore, P.J. (2000). *Resonancia Magnética Nuclear*. Buenos Aires: Eudeba.

## CAPÍTULO 4

### Estimaciones de $\delta$ en espectros de $^{13}\text{C}$ RMN

En el Capítulo 3, vimos una primera aproximación a los espectros de  $^{13}\text{C}$  y dimos algunas indicaciones básicas sobre valores típicos de  $\delta$  en dichos espectros. En este capítulo, nos dedicaremos a estimar los  $\delta$  en espectros de  $^{13}\text{C}$ RMN de manera más precisa.

Del mismo modo que existen tablas con valores experimentales de  $\delta$  para espectros protónicos, también las hay para espectros de  $^{13}\text{C}$ . Veremos cómo se estima el desplazamiento químico en este caso para algunas familias de compuestos representativos.

#### Alcanos

Como primera aproximación, los desplazamientos químicos de carbonos de alcanos siguen la siguiente relación aditiva:

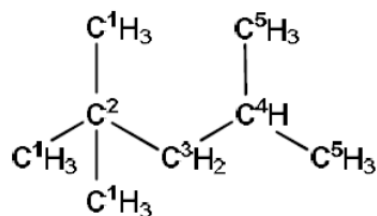
$$\delta_i = -2,3 + 9,1 \cdot n_\alpha + 9,4 \cdot n_\beta - 2,5 \cdot n_\gamma + 0,3 \cdot n_\delta + 0,1 \cdot n_\epsilon + \sum S_{ij}$$

Donde  $\delta_i$  es el desplazamiento químico del carbono que estamos considerando,  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$ ,  $n_\gamma$ ,  $n_\delta$  y  $n_\epsilon$  son las cantidades de carbonos en las posiciones  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$  respectivamente, y  $\sum S_{ij}$  es la suma de las correcciones estéricas dadas en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1: Correcciones estéricas para un carbono  $C_i$  unido a carbonos  $C_j$ .**

$C_i$	$C_j$ (adyacentes)			
	primario	secundario	terciario	cuaternario
primario	0	0	-1,1	-3,4
secundario	0	0	-2,5	-7,5
terciario	0	-3,7	-9,5	-15,0
cuaternario	-1,5	-8,4	-15,0	-25,0

Veamos un ejemplo. Calculemos los  $\delta$  de los carbonos de la molécula de 2,2,4-trimetilpentano. En el siguiente esquema, hemos numerado los átomos de C. Números iguales corresponden a átomos equivalentes.



- **δ para C1:** Tiene un Cα (C2), tres Cβ (C1, C1 y C3), un Cγ (C4), dos Cδ (C5 y C5) y ningún Cε. La corrección estérica corresponde a un C primario unido a cuaternario: - 3,4.

$$\delta_1 = -2,3 + 9,1 \cdot 1 + 9,4 \cdot 3 - 2,5 \cdot 1 + 0,3 \cdot 2 + 0,1 \cdot 0 - 3,4 = \mathbf{29,7}$$

- **δ para C2:** Tiene cuatro Cα (C1, C1, C1 y C3), un Cβ (C4), dos Cγ (C5 y C5), ningún Cδ y ningún Cε. La corrección estérica corresponde a un C cuaternario unido a tres primarios y uno secundario: - 1,5·3 - 8,4 = - 12,9

$$\delta_2 = -2,3 + 9,1 \cdot 4 + 9,4 \cdot 1 - 2,5 \cdot 2 + 0,3 \cdot 0 + 0,1 \cdot 0 - 12,9 = \mathbf{25,6}$$

- **δ para C3:** Tiene dos Cα (C2 y C4), cinco Cβ (C1, C1, C1, C5 y C5), ningún Cγ, Cδ ni Cε. La corrección estérica corresponde a un C secundario unido a un terciario y un cuaternario: - 2,5 - 7,5 = - 10,0.

$$\delta_2 = -2,3 + 9,1 \cdot 2 + 9,4 \cdot 5 - 2,5 \cdot 0 + 0,3 \cdot 0 + 0,1 \cdot 0 - 10,0 = \mathbf{52,9}$$

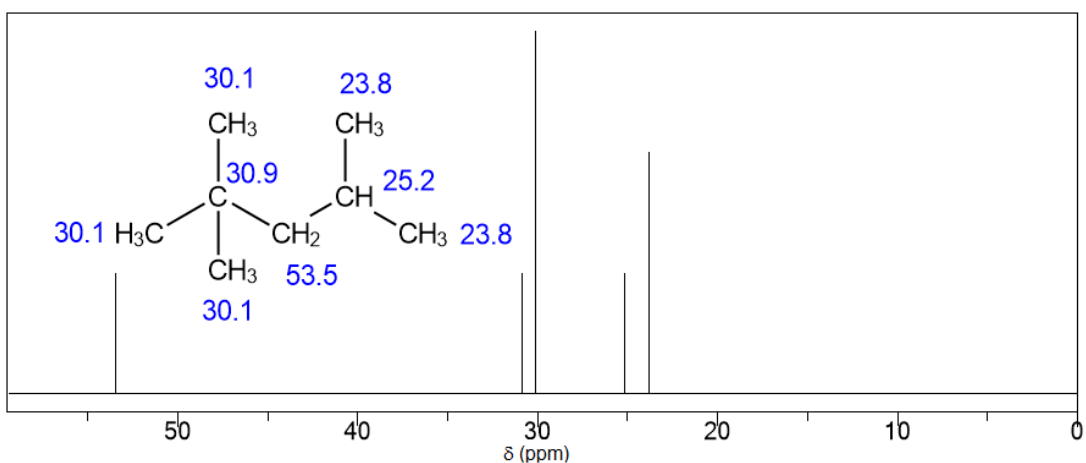
- **δ para C4:** Tiene tres Cα (C3, C5 y C5), un Cβ (C2), tres Cγ (C1, C1 y C1) y ningún Cδ ni Cε. La corrección estérica corresponde a un C terciario unido a dos primarios y un secundario: 0 + 0 - 3,7 = - 3,7.

$$\delta_2 = -2,3 + 9,1 \cdot 3 + 9,4 \cdot 1 - 2,5 \cdot 3 + 0,3 \cdot 0 + 0,1 \cdot 0 - 3,7 = \mathbf{23,2}$$

- **δ para C5:** Tiene un Cα (C4), dos Cβ (C5 y C3), un Cγ (C2), tres Cδ (C1, C1 y C1) y ningún Cε. La corrección estérica corresponde a un C primario unido a terciario: - 1,1.

$$\delta_1 = -2,3 + 9,1 \cdot 1 + 9,4 \cdot 2 - 2,5 \cdot 1 + 0,3 \cdot 3 + 0,1 \cdot 0 - 1,1 = \mathbf{22,9}$$

El espectro experimental de esta molécula presenta los siguientes valores:



Espectro  $^{13}\text{CRMN}$  de 2,2,4-trimetilpentano.

Vemos que, si bien la asignación no es exacta, la precisión de los valores predichos estuvo dentro de  $\pm 4\text{ppm}$ . Sin embargo, si los valores de  $\delta$  son muy próximos, es difícil hacer una asignación certera sin otros elementos de análisis.

En el caso de que se trate de compuestos orgánicos saturados con sustituyentes, el cálculo se realiza de la misma manera, agregando los términos de corrección de cada sustituyente dados en la Tabla 4.2.

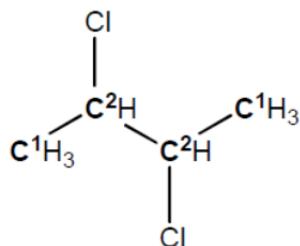
**Tabla 4.2: Corrección por sustituyente para  $\delta$  de  $^{13}\text{CRMN}$  en compuestos saturados.**

Sustituyente	Posición del sustituyente			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
H	0.0	0.0	0.0	0.0
-C (*)	9.1	9.4	-2.5	0.3
-C=C (*)	19.5	6.9	-2.1	0.4
-C $\equiv$ C	4.4	5.6	-3.4	-0.6
Fenil	22.1	9.3	-2.6	0.3
-F	70.1	7.8	-6.8	
-Cl	31.0	10.0	-5.1	-0.5
-Br	18.9	11.0	-3.8	-0.7
-I	-7.2	10.9	-1.5	-0.9
-O- (*)	49.0	10.1	-6.2	
-O-CO-	56.5	6.5	-6.0	
-NR <sub>2</sub> (*)	28.3	11.3	-5.1	
-NO <sub>2</sub>	61.6	3.1	-4.6	-1.0
-S- (*)	10.6	11.4	-3.6	-0.4
-CHO	29.9	-0.6	-2.7	
-CO-	22.5	3.0	-3.0	
-COOH	20.1	2.0	-2.8	
-COO <sup>-</sup>	22.6	2.0	-2.8	
-CONR <sub>2</sub>	22.0	2.6	-3.2	-0.4
-COCl	33.1	2.3	-3.6	
-CN	3.1	2.4	-3.3	-0.5



A los sustituyentes que tienen un asterisco se les debe aplicar también la corrección estérica.

Por ejemplo, calculemos los  $\delta$  esperados para el 2,3-diclorobutano. En este caso tenemos sólo dos señales.



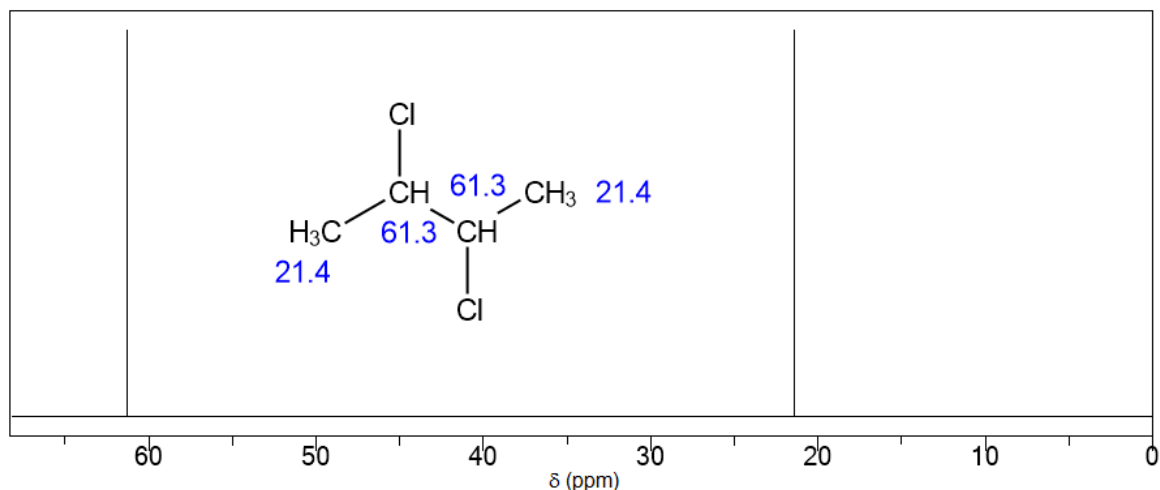
- **$\delta$  para C1:** Tiene un C $\alpha$  (C2), un C $\beta$  (C2), un C $\gamma$  (C1), y ningún C $\delta$  ni C $\epsilon$ . La corrección estérica corresponde a un C primario unido a secundario: 0. La corrección por sustituyente corresponde a un Cl en  $\beta$  (+10,0) y un Cl en  $\gamma$  (-5,1).

$$\delta_1 = -2,3 + 9,1 \cdot 1 + 9,4 \cdot 1 - 2,5 \cdot 1 + 0,3 \cdot 0 + 0,1 \cdot 0 + 0 + 10,0 - 5,1 = \mathbf{18,6}$$

- **$\delta$  para C2:** Tiene dos C $\alpha$  (C1 y C2), un C $\beta$  (C1), y ningún C $\gamma$ , C $\delta$  ni C $\epsilon$ . La corrección estérica corresponde a un C secundario unido a un primario y un secundario: 0. La corrección por sustituyente corresponde a un Cl en  $\alpha$  (+31,0) y un Cl en  $\beta$  (+10,0).

$$\delta_2 = -2,3 + 9,1 \cdot 2 + 9,4 \cdot 1 - 2,5 \cdot 0 + 0,3 \cdot 0 + 0,1 \cdot 0 + 0 + 31,0 + 10,0 = \mathbf{66,3}$$

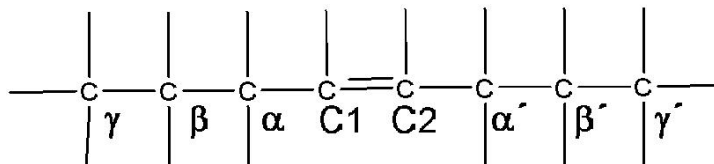
El espectro observado experimentalmente concuerda bastante con los valores esperados.



Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de 2,3-dimetilbutano.

## Alquenos

En el caso de los C de doble enlace C=C, los valores de  $\delta$  suelen encontrarse entre 100 y 150 ppm. Para estimar el valor, puede utilizarse la fórmula de Grant y Paul. Suponiendo el siguiente esquema:



El cálculo se realiza de la siguiente manera:

$$\delta(C1) = 123,3 + 10,6 \cdot n_{\alpha} + 7,2 \cdot n_{\beta} - 1,5 \cdot n_{\gamma} - 7,9 \cdot n_{\alpha'} - 1,8 \cdot n_{\beta'} + 1,5 \cdot n_{\gamma'} + \sum S$$

Donde  $n_{\alpha}$ ,  $n_{\beta}$ , etc. es la cantidad de C existentes en las posiciones  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc.; y S es un término de corrección configuracional, que toma los siguientes valores:

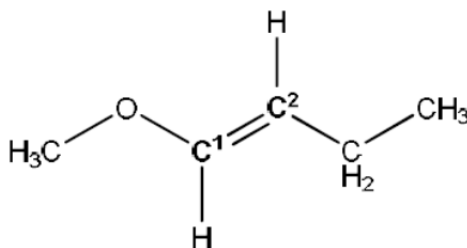
- S = 0 si los sustituyentes  $\alpha$  y  $\alpha'$  están en *trans*.
- S = -1,1 si los sustituyentes  $\alpha$  y  $\alpha'$  están en *cis*.
- S = -4,8 si hay dos sustituyentes alquilo en C1.
- S = +2,5 si hay dos sustituyentes alquilo en C2.
- S = +2,3 si hay dos o más sustituyentes alquilo en posición  $\beta$ .

En el caso de que haya otros sustituyentes en alguno de los dos carbonos, se aplican las correcciones correspondientes, que se extraen de la siguiente tabla.

Tabla 4.3: Corrección por sustituyente para  $\delta$  de  $^{13}\text{CRMN}$  en alquenos.

Sustituyente	Posición del sustituyente	
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>
—CH <sub>3</sub>	12,9	-7,4
—CH <sub>2</sub> Cl	10,2	-6,0
—CH <sub>2</sub> OH	14,2	-8,4
—CH=CH <sub>2</sub>	13,6	-7,0
—Fenilo	12,5	-11,0
—Cl	2,8	-6,1
—Br	-8,6	-0,9
—OCH <sub>3</sub>	29,4	-38,9
—OCOCH <sub>3</sub>	18,4	-26,7
—NO <sub>2</sub>	22,3	-0,9
—CHO	15,3	14,5
—COCH <sub>3</sub>	13,8	4,7
—COOH	5,0	9,8
—COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6,3	7,0
—CN	-15,1	14,2

Por ejemplo, si queremos estimar los  $\delta$  de los C del doble enlace en trans-1-metoxi-1-buteno, tenemos:



- $\delta(\text{C1}) = 123,3 + 10,6 \cdot 0 + 7,2 \cdot 0 - 1,5 \cdot 0 - 7,9 \cdot 1 - 1,8 \cdot 1 + 1,5 \cdot 0 + 0 + 29,4 = 143,0$
- $\delta(\text{C2}) = 123,3 + 10,6 \cdot 1 + 7,2 \cdot 1 - 1,5 \cdot 0 - 7,9 \cdot 0 - 1,8 \cdot 0 + 1,5 \cdot 0 + 0 - 38,9 = 102,2$

Los valores experimentales son 146,8 para C1 y 105,0 para C2.

## Aromáticos

En el caso de C de compuestos con núcleos de benceno, se aplican las correcciones correspondientes a los grupos funcionales presentes. El valor de base es 128,5 ppm.

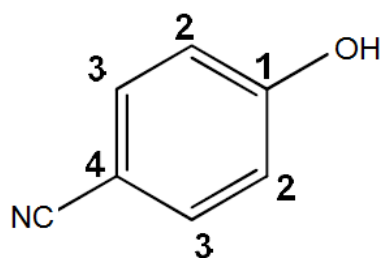
$$\delta(\text{C}_i) = 128,5 + \sum Z_i$$

Donde  $Z_i$  son las correcciones aplicadas según los sustituyentes presentes en las diferentes posiciones. Las mismas figuran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Corrección por sustituyente para  $\delta$  de  $^{13}\text{CRMN}$  en compuestos aromáticos.

Sustituyente	Posición del sustituyente			
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Z <sub>4</sub>
—CH <sub>3</sub>	9,2	0,7	-0,01	-3,0
—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	15,7	-0,6	-0,1	-2,8
—CH <sub>2</sub> Cl	9,3	0,3	0,2	0,0
—CH <sub>2</sub> OH	12,4	-1,2	0,2	-1,1
—CH=CH <sub>2</sub>	8,9	-2,3	-0,1	-0,8
—C≡C	-6,2	3,6	-0,4	-0,3
—Fenilo	13,1	-1,1	0,5	-1,1
—F	34,8	-13,0	1,6	-4,4
—OH	26,9	-12,8	1,4	-7,4
—OCH <sub>3</sub>	31,4	-14,4	1,0	-7,7
—OFenilo	27,6	-11,2	-0,3	-6,9
—OCOCH <sub>3</sub>	22,4	-7,1	0,4	-3,2
—NH <sub>2</sub>	18,2	-13,4	0,8	-10,0
—NHCOCH <sub>3</sub>	9,7	-8,1	0,2	-4,4
—NO <sub>2</sub>	19,9	-4,9	0,9	6,1
—CHO	8,2	1,2	0,5	5,8
—COCH <sub>3</sub>	8,9	0,1	-0,1	4,4
—COOH	2,1	1,6	-0,1	5,2
—COOCH <sub>3</sub>	2,0	1,2	0,1	4,3
—CN	-15,7	3,6	0,7	4,3

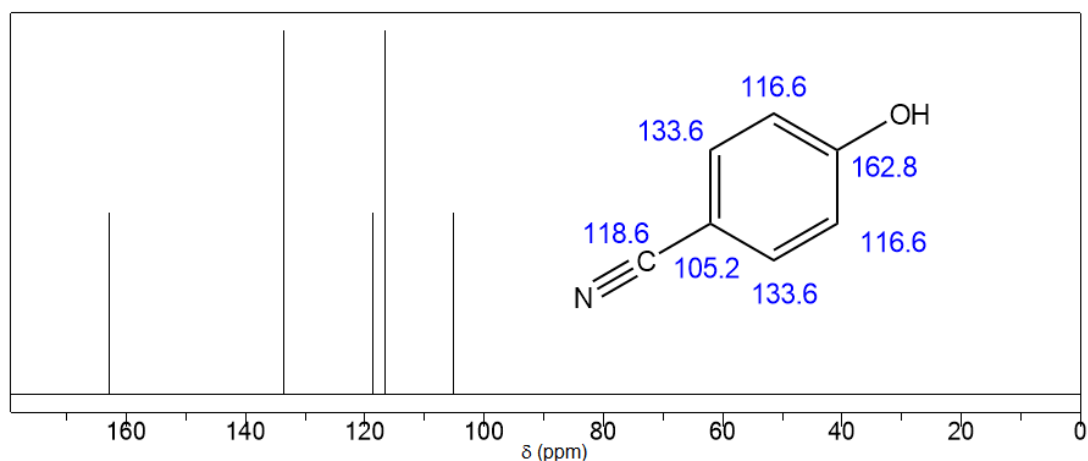
Veamos un ejemplo. Estimemos los valores de  $\delta$  para el *p*-cianofenol. Existen en él cuatro tipos de C, los que numeramos de 1 a 4.



Tenemos entonces:

- $\delta(\text{C1}) = 128,5 + 26,9 + 4,3 = 159,7$
- $\delta(\text{C2}) = 128,5 - 12,8 + 0,7 = 116,4$
- $\delta(\text{C3}) = 128,5 + 1,4 + 3,6 = 133,5$
- $\delta(\text{C4}) = 128,5 - 7,4 - 15,7 = 105,4$

El espectro experimental es el siguiente:



Espectro  $^{13}\text{CRMN}$  del *p*-cianofenol.

Podemos ver que la aproximación es bastante buena y que se encuentra dentro del rango de  $\pm 3\text{ppm}$ .

## Carbonilos y carboxilos

En el caso de compuestos aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y derivados de los mismos los valores de  $\delta$  del C del grupo funcional están situado en el rango 190-210 para C carbonílicos y en el rango 165-185 para C carboxílicos.

La Tabla 4.5 muestra algunos valores representativos que pueden tomarse como estimativos para compuestos similares.

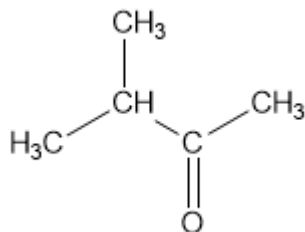
Tabla 4.5:  $\delta$  en  $^{13}\text{CRMN}$  para compuestos carbonílicos y carboxílicos seleccionados.

R	R—CHO	R—COCH <sub>3</sub>	R—COOH	R—COOCH <sub>3</sub>	R—CONH <sub>2</sub>	R—COCl
—H	197,0	200,5	166,3	161,6	167,6	---
—CH <sub>3</sub>	200,5	206,7	176,9	171,3	173,4	170,4
—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	202,7	207,6	180,4	173,3	177,2	174,7
—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	204,6	211,8	184,1	177,4	---	178,0
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	205,6	213,5	185,9	178,8	180,9	180,3
—nC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	202,6	207,9	180,7	174,4	176,3	173,8
—CH <sub>2</sub> Cl	193,3	200,1	173,8	167,8	168,3	167,7
—CCl <sub>3</sub>	176,6	186,3	167,1	162,5	---	---
—CH=CH <sub>2</sub>	194,4	197,5	171,7	166,5	168,3	165,6
—Fenilo	192,0	196,9	172,6	166,8	169,7	168,0

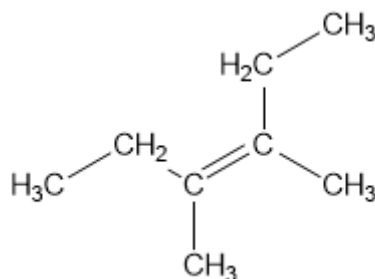
## Problemas propuestos

Para cada uno de los siguientes espectros compuestos, estimar por medio de tablas los valores de  $\delta$  (en ppm) esperados para cada C en un espectro de  $^{13}\text{C}$ RMN.

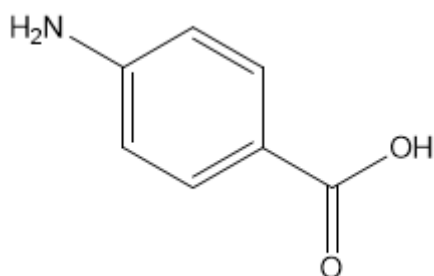
### Problema 4.1



### Problema 4.2



### Problema 4.3



## Referencias

- Giménez Martínez, J.J. y Expósito López J.M. (1998). RMN para químicos orgánicos. Almería: Universidad de Almería, Servicio de Publicaciones e Instituto de Estudios Almerienses.
- Hore, P.J. (2000). Resonancia Magnética Nuclear. Buenos Aires: Eudeba.

# CAPÍTULO 5

## El método de pulsos en la RMN

Como dijimos en el Capítulo 1, el método de barrido de frecuencias (o su variable, el método de barrido de campos) fue la primera metodología utilizada en los experimentos de RMN en los comienzos de esta fructífera herramienta analítica. Sin embargo, el método de barrido tiene un problema fundamental: es lento.

Los primeros experimentos de RMN tenían una duración muy larga y esto suponía una gran desventaja para un laboratorio que tenía que realizar decenas o quizás cientos de espectros RMN en un día.

Existía una solución a este problema: hacer un barrido más rápido, con menos cantidad de puntos. Pero esto traía aparejado otro inconveniente: se perdía resolución. ¿Qué quiere decir esto? Por ejemplo, un doblete angosto podía aparecer como un singlete. Esto suponía una clara pérdida de información estructural.

Alrededor del año 1970, surgió un nuevo método para realizar los experimentos de RMN que revolucionó esta metodología: el método de RMN por pulsos. Para entender en qué consistió este nuevo diseño experimental, tenemos que volver a revisar los fundamentos de la RMN. El análisis lo haremos hablando de protones ( $^1\text{H}$ ), aunque la explicación puede extenderse al resto de los núcleos magnéticamente activos.

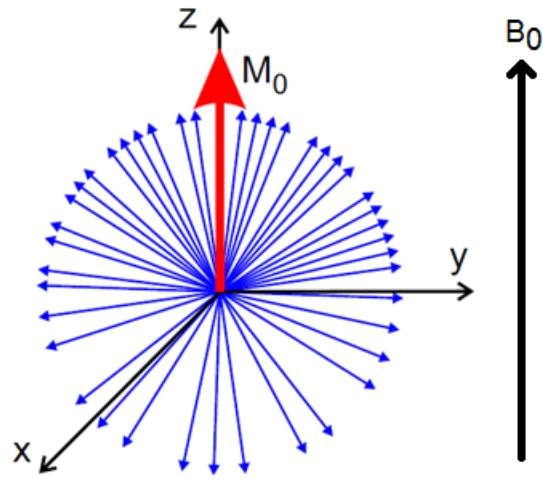
Como habíamos discutido en el Capítulo 1, los protones de una muestra, al entrar en un campo magnético, empiezan a precesar alrededor de él. Existen núcleos cuya componente magnética  $Jz$  apunta principalmente a favor del campo (protones  $\alpha$ ) y otros en los que apunta en contra (protones  $\beta$ ). Sin embargo, los protones  $\alpha$  tienen una energía ligeramente menor que los protones  $\beta$ . Esto hace que la cantidad de protones  $\alpha$  sea un poco mayor que la de protones  $\beta$ . Este exceso poblacional es muy pequeño: en un equipo RMN de 300 MHz, son 25 por cada millón. Es decir, si tomamos un millón de protones, en ese conjunto habrá aproximadamente 25 protones  $\alpha$  más que protones  $\beta$ .

A pesar de que este exceso es pequeño, tiene un efecto importante: la suma de todas las componentes magnéticas  $Jz$  no es nula y apunta en el mismo sentido que el campo aplicado  $B_0$ , ya que casi todas se anulan excepto las que corresponden a ese pequeño exceso del que veníamos hablando. Esta suma de componentes magnéticas es una cantidad medible y se la llama magnetización macroscópica ( $M_0$ ).<sup>6</sup>

---

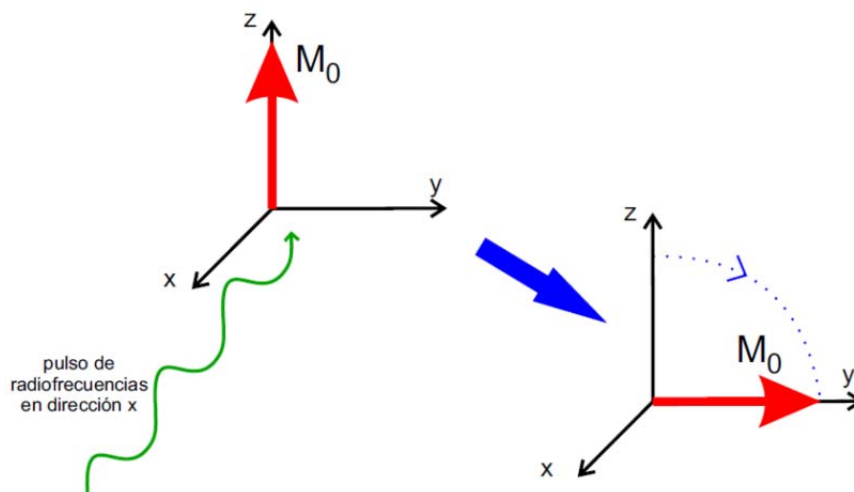
<sup>6</sup> Es importante tener en claro que la magnetización macroscópica  $M_0$  aparece como consecuencia del campo magnético  $B_0$  aplicado. Si dicho campo no está presente, la cantidad de protones  $\alpha$  es exactamente igual a la de protones  $\beta$  y todas las componentes  $Jz$  se anulan dando  $M_0=0$ .

El siguiente gráfico muestra todos los spines de una muestra agrupados en el origen, esquematizando lo que ocurre al aplicar un campo magnético externo que apunte hacia arriba (de aquí en adelante, en todos los gráficos asumiremos que  $B_0$  apunta hacia arriba).



Distribución de spines nucleares en presencia de campo magnético externo y generación de magnetización  $M_0$ .

Una vez magnetizada la muestra, se aplica una radiofrecuencia y, si la misma se corresponde con la frecuencia de resonancia de algunos núcleos en particular, la componente magnética de la radiofrecuencia interactúa con  $M_0$  y ejerce un torque sobre dicha magnetización. Como consecuencia, el vector  $M_0$  comenzará a rotar.



Interacción entre magnetización  $M_0$  y un pulso de radiofrecuencias.

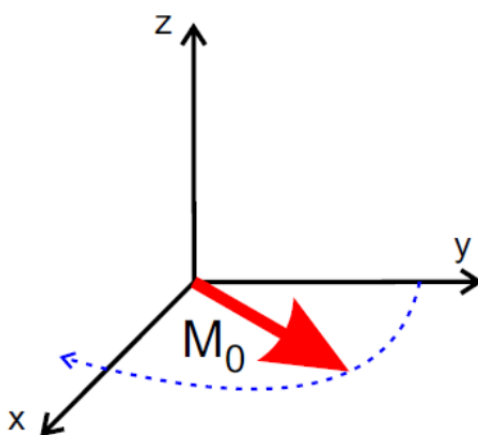
Según el tiempo que sea aplicada la radiofrecuencia, el vector  $M_0$  rotará un ángulo determinado. Lo que se hace usualmente es que el vector  $M_0$  rote  $90^\circ$  y quede ubicado en el plano  $xy$ . Esto lleva aproximadamente  $8 \mu s$  (existen también pulsos de  $180^\circ$ , pero no analizaremos su



utilidad en este libro). Por convención, se supone que el vector  $M_0$  queda alineado con el eje y negativo.

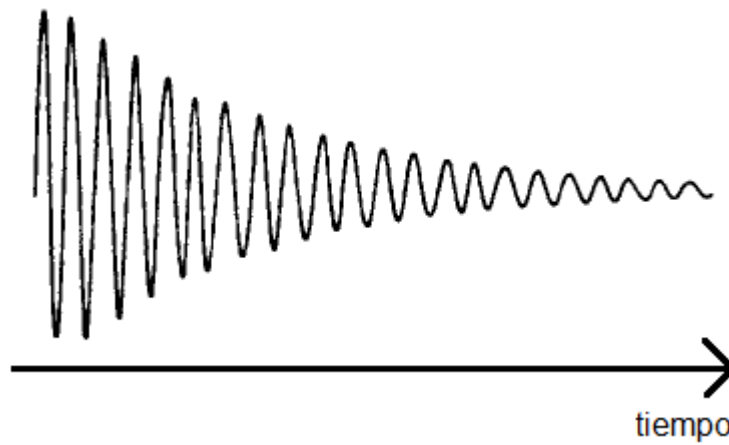
Si se aplicara una única radiofrecuencia, los únicos vectores  $M_0$  que rotarían serían los correspondientes a los protones que resuenan a esa frecuencia particular, quedando el resto de los  $M_0$  alineados con el eje z. La novedad del método de pulsos es que no se aplica una única radiofrecuencia sino todo un espectro de frecuencias diferentes por un tiempo muy corto: a esto se lo llama un pulso de frecuencias. De este modo, todos los  $M_0$  correspondientes a todos los protones de la muestra rotan al mismo tiempo y se ubican en el plano xy. Una vez que se logra esto, se deja de aplicar el pulso de radiofrecuencias.

¿Qué ocurre una vez que se detiene la irradiación de la muestra? Recordemos que el campo magnético externo  $B_0$  es aplicado de forma constante y ahora los  $M_0$  de los diferentes protones están ubicados a  $90^\circ$  respecto a él. Esto hace que los  $M_0$  reciban un torque que hace que comiencen a girar en el plano xy. La frecuencia de este giro es coincidente con la frecuencia de resonancia de los protones.



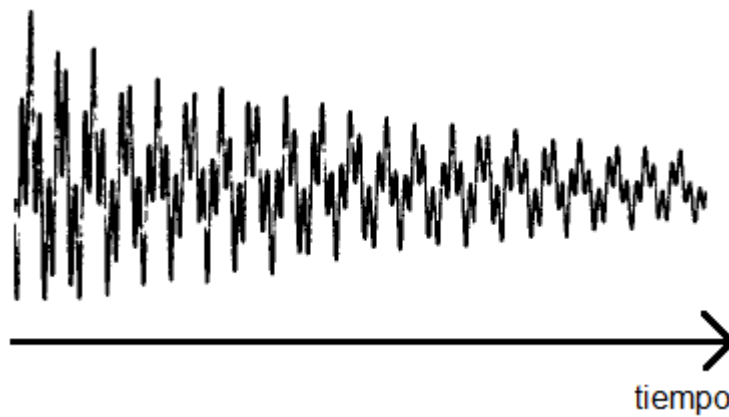
Precesión de  $M_0$  sobre el plano xy por interacción con  $B_0$ .

Y recién aquí es donde empieza la medición: una espira ubicada en forma perpendicular a  $B_0$  y a la radiofrecuencia (es decir, perpendicular al eje y) percibe el giro de los diferentes  $M_0$ . De este modo, la muestra emite una señal oscilante que es graficada en función del tiempo. Para una molécula con un único tipo de protón (por ejemplo, benceno, acetona, cloroformo o diclorometano), la misma tiene una forma similar a la siguiente:



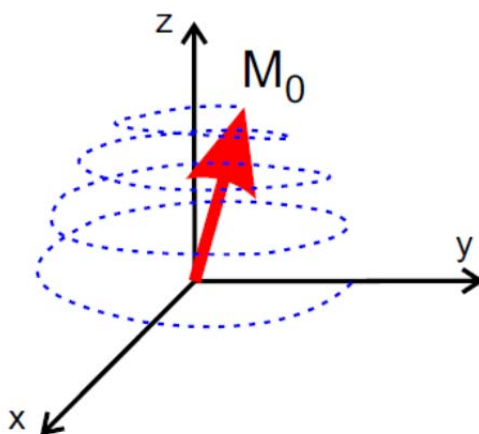
Campo oscilante producido por un único tipo de núcleo.

En cambio, si existen varios tipos de protones (el caso más común), la señal es una superposición de muchas funciones oscilantes diferentes, dando un gráfico bastante más irregular. El siguiente es un gráfico de intensidad en función del tiempo para una molécula compleja. Hemos ampliado la zona inicial para que se aprecie mejor.



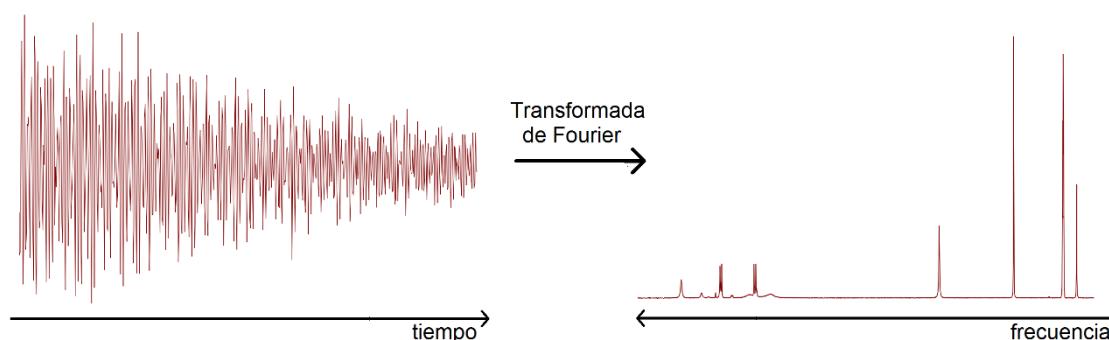
Campo oscilante producido por varios tipos de núcleos.

¿A qué se debe que la señal vaya decayendo con el tiempo? Esto es así porque las  $M_0$  ubicadas en el plano  $xy$  corresponden a un estado energético excitado (generado por la radiofrecuencia) y el mismo tiende a volver a su estado inicial de equilibrio (con el  $M_0$  alineado con el eje  $z$ ). Es decir, a medida que los  $M_0$  giran en el plano  $xy$  también se van levantando y realineando con el campo magnético  $B_0$ . A este proceso se lo denomina relajación. Como la espira receptora percibe únicamente la componente  $y$  de los  $M_0$ , y las mismas se van reduciendo con el tiempo, la señal es cada vez menos intensa.



Relajación de  $M_0$  y retorno al equilibrio.

A este proceso de decrecimiento de la señal de RMN con el tiempo se lo llama Caída Libre de la Inducción y se lo abrevia FID (Free Induction Decay). El gráfico de la FID muestra intensidad en función del *tiempo* y es una superposición de todas las componentes  $y$  de los  $M_0$  de los diferentes protones de la muestra. Pero en un espectro RMN lo que nos interesa es cuáles son las diferentes *frecuencias* que se están superponiendo para generar la FID. Esta transformación del dominio de tiempo al dominio de frecuencias es una operación matemática conocida como Transformada de Fourier, abreviada FT. No entraremos en detalles de cómo se hace esta operación matemática, ya que la misma es efectuada por ordenadores y sólo nos basta con entender que dicha operación transforma un gráfico intensidad vs tiempo en un gráfico intensidad vs frecuencia. Este gráfico puede transformarse fácilmente en un gráfico intensidad vs desplazamiento químico ( $\delta$ ), que es el que estamos acostumbrados a analizar y que llamamos espectro  $^1\text{HRMN}$ .



La transformada de Fourier permite saber cuáles son las frecuencias que componen la FID.

En resumen, podemos decir que un experimento de RMN unidimensional consta de los siguientes pasos fundamentales:

1. Magnetización de la muestra, de manera que se genere el vector  $M_0$ . Esto lleva alrededor de 5s.
2. Aplicación del pulso de radiofrecuencias para girar  $M_0$   $90^\circ$ . Esto lleva un tiempo muy corto, alrededor de  $8\mu\text{s}$ .

3. Adquisición de datos durante el retorno de  $M_0$  al eje z (relajación). Esto lleva alrededor de 5s.
4. Luego de este tiempo, se da otro pulso y se repite el proceso tantas veces como se quiera.

La ventaja de este método es muy interesante: se miden las frecuencias de todos los protones de la muestra al mismo tiempo. Esto trae una consecuencia fundamental: el tiempo de medida es muy corto (del orden de los pocos segundos), posibilitando la realización de varias medidas una seguida de la otra, a fin de incrementar la señal y obtener espectros mejores y más claros. A cada una de estas medidas individuales se la llama un *scan*. Es usual hacer por lo menos 8 *scans* de una muestra, pero pueden hacerse más si se quiere.

Con los otros núcleos (por ejemplo,  $^{13}\text{C}$ ) el experimento es idéntico, lo único que cambia es la frecuencia de la radiofrecuencia (dado que la misma debe poder excitar a los núcleos de  $^{13}\text{C}$ ) y la cantidad de *scans* necesarios (en  $^{13}\text{C}$  suelen necesitarse más debido a la menor sensibilidad).

En el caso particular de  $^{13}\text{C}$ , los tiempos de relajación son relativamente largos y dependientes del tipo de carbono que se trate (los  $\text{CH}_3$  relajan más rápido que los  $\text{CH}_2$ , estos más rápido que los  $\text{CH}$  y estos mucho más rápido que los  $\text{C}$  sin  $\text{H}$  unido). Si se esperara la relajación total de todos los núcleos de  $^{13}\text{C}$ , el tiempo de medida sería muy largo; y lo que se hace generalmente es dar el próximo pulso *antes* de que todos los núcleos relajen. Esto trae como consecuencia que el área de las señales deja de ser proporcional a la cantidad de núcleos y es por esto que la integración no se suele utilizar en espectros de  $^{13}\text{C}$  como criterio de comparación.

## Referencias

- Giménez Martínez, J.J. y Expósito López J.M. (1998). *RMN para químicos orgánicos*. Almería: Universidad de Almería, Servicio de Publicaciones e Instituto de Estudios Almerienses.
- Hore, P.J. (2000). *Resonancia Magnética Nuclear*. Buenos Aires: Eudeba.

# CAPÍTULO 6

## Acoplamientos de spin complejos

En este capítulo, analizaremos espectros  $^1\text{HRMN}$  que presentan aspectos un poco más complejos de los vistos en el Capítulo 2.

Nos ocuparemos en particular de algunos casos que son usuales en  $^1\text{HRMN}$ , pero que no hemos considerado hasta el momento. Ellos son:

- Acoplamientos de primer orden con varios grupos de núcleos.
- Acoplamientos entre núcleos químicamente equivalentes (y de orden mayor a uno).
- Topicidad y equivalencia.

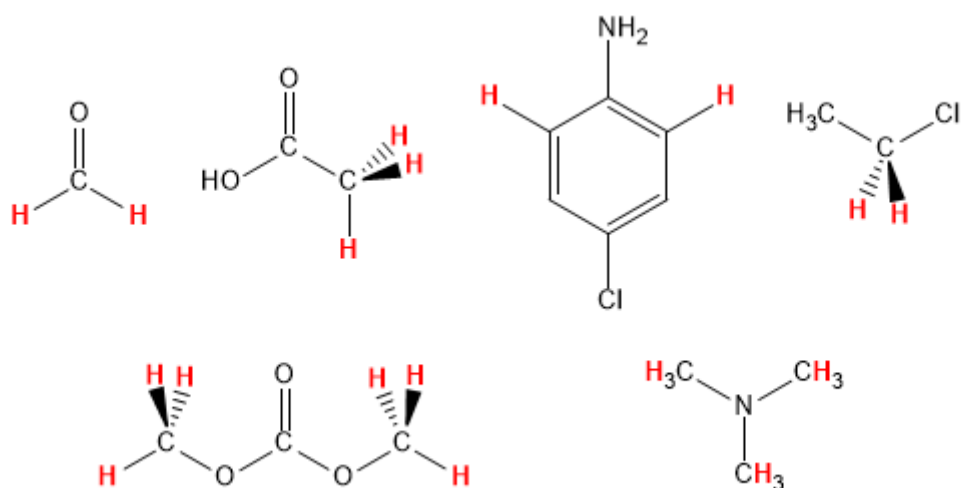
Antes de empezar a analizar estos casos, convendrá comenzar revisando el concepto de equivalencia de protones y clasificando a los espectros según su orden.

### Equivalencia de protones

Analizaremos ahora la equivalencia de protones de manera detallada.

- Diremos que dos protones son *químicamente equivalentes* si pueden intercambiarse por medio de una operación de simetría (reflexión en un plano, rotación alrededor de un eje) o por medio de una rotación de enlace rápida.

Los siguientes son ejemplos de protones químicamente equivalentes:

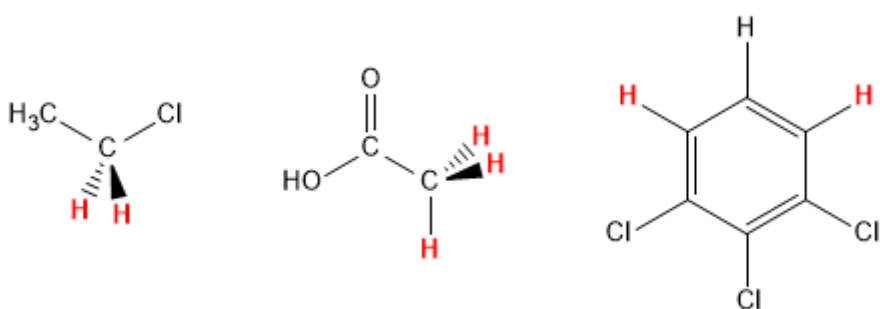


Ejemplos de protones químicamente equivalentes (en rojo).

Los protones químicamente equivalentes presentan el mismo valor de  $\delta$ .

- Diremos que dos protones son *magnéticamente equivalentes* si acoplan de la misma manera con el resto de los átomos presentes en un *sistema de spines* (un conjunto de núcleos cuyos spines interactúen, es decir, sufran acoplamiento). Lo anterior equivale a decir que estos dos protones magnéticamente equivalentes se encuentran en idéntica posición geométrica respecto del resto de los núcleos con los que acoplan (o que pueden estarlo luego de una rotación rápida)

Los siguientes son algunos ejemplos de protones magnéticamente equivalentes:



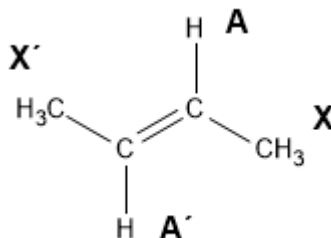
Ejemplos de protones magnéticamente equivalentes (en rojo).

Dos protones magnéticamente equivalentes tendrán el mismo valor de  $\delta$  (dado que también son químicamente equivalentes) y, además, no acoplan entre sí.

Es importante remarcar que todos los protones magnéticamente equivalentes son, además, químicamente equivalentes. Sin embargo, la proposición inversa no es cierta: no es verdad que si dos protones son químicamente equivalentes entonces necesariamente lo serán también magnéticamente. Existen muchos casos de H que son químicamente equivalentes pero no magnéticamente equivalentes.

Por ejemplo, los protones vinílicos del *trans*-2-buteno son químicamente equivalentes (dado

que pueden intercambiarse por rotación) pero son magnéticamente no equivalentes. Esto se debe a que el HA está más cerca del CH<sub>3</sub>B que del CH<sub>3</sub>B'. En cambio, el HA' está más cerca del CH<sub>3</sub>B' que del CH<sub>3</sub>B.



Protones químicamente equivalentes y magnéticamente no equivalentes en trans-2-buteno.

## Notación de Pople

Una notación muy utilizada para sistemas de spins acoplados es la llamada notación de Pople (en honor al Premio Nobel inglés, John Anthony Pople), en la que se denominan a los núcleos con letras del alfabeto.

Para dos o más núcleos que tienen  $\delta$  muy distantes (por lo menos 10 veces mayor a  $J$ ) se usan dos letras muy lejanas en el alfabeto. Por ejemplo AX, AMX.

Si hay varios núcleos magnéticamente equivalentes, se denominan con la misma letra. Por ejemplo A<sub>2</sub>X, A<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, AM<sub>2</sub>X<sub>2</sub>.

Si dos núcleos son cercanos en  $\delta$  (menor a 10 veces  $J$ ), se usan letras cercanas en el alfabeto. Por ejemplo: AB serían dos núcleos cercanos, ABX serían dos núcleos cercanos y un tercero distante en  $\delta$ .

En el caso de que haya dos núcleos químicamente equivalentes y magnéticamente no equivalentes, se utiliza la misma letra pero con una prima. Por ejemplo: AA' serían dos núcleos químicamente equivalentes y magnéticamente no equivalentes, AA'XX' serían dos grupos diferentes con estas características.

## Orden de un espectro

El *orden de un espectro* nos indica qué tan complejo es el mismo desde el punto de vista del acoplamiento entre núcleos.

- Diremos que un espectro es de *orden cero* si está compuesto exclusivamente por singletes, dado que en estos espectros no se observa acoplamiento.

Por ejemplo, los espectros que hemos analizado de <sup>13</sup>CRMN son todos de orden cero (dada la ausencia de acoplamiento) y también lo son los primeros diez espectros mostrados en el Capítulo

2.

- Un espectro es de *primer orden* cuando la diferencia de frecuencias de absorción entre núcleos es mucho mayor a la constante de acoplamiento. No existe un valor exacto que indique el “mucho mayor”, pero en la literatura suele encontrarse que si  $\Delta\nu/J > 10$ , entonces, el espectro se considera de primer orden.

La mayoría de los espectros  $^1\text{HRMN}$  que hemos analizado en el Capítulo 2 son de primer orden.

Los espectros de primer orden tienen ciertas características:

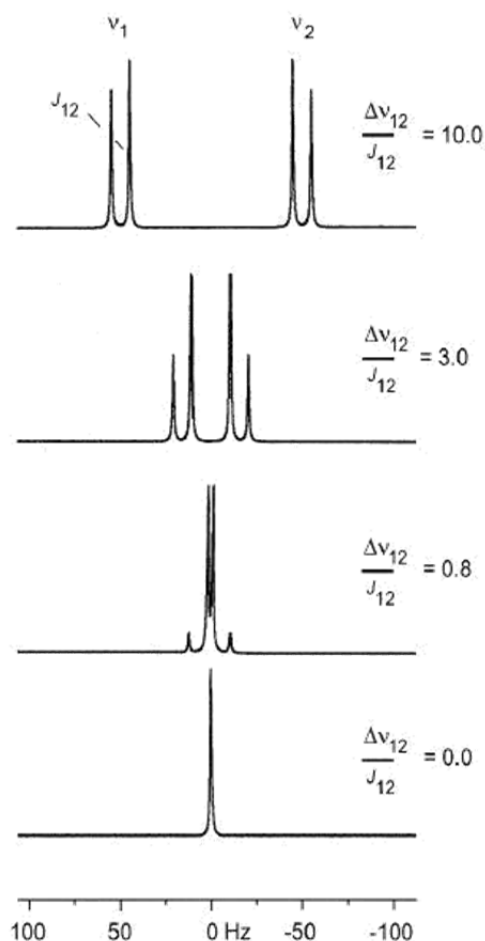
- 1) Los núcleos químicamente equivalentes (por ejemplo, los tres protones de un grupo  $\text{CH}_3$ ) no dan en el espectro ningún tipo de acoplamiento aparente.
- 2) Si un núcleo X tiene  $n_A$  vecinos con constante de acoplamiento  $J_{AX}$ ,  $n_B$  vecinos con constante de acoplamiento  $J_{BX}$ , etc., entonces la multiplicidad de la señal de X estará dada por la siguiente expresión:  $(n_A+1)(n_B + 1)\dots$  ; siempre que X, A, B, etc. tengan  $I=1/2$ .
- 3) Los valores de desplazamiento químico del núcleo o núcleos observados corresponden al centro del multiplete total.
- 4) Para espectros de  $^1\text{HRMN}$  (o de cualquier núcleo con  $I=1/2$ ), la intensidad relativa de las señales dentro de cada multiplete originado por el acoplamiento con  $n$  núcleos viene dada por el Triángulo de Pascal (ver Capítulo 2).
- 5) Los valores de las constantes de acoplamiento ( $J_{AX}$ ,  $J_{BX}$ , etc.) se pueden calcular directamente en el espectro como separaciones entre las señales adecuadas expresadas en Hertz.
- 6) Los protones magnéticamente equivalentes no acoplan entre sí.
- 7) Si hay protones químicamente equivalentes pero magnéticamente no equivalentes, entonces, el espectro no se puede analizar por las reglas de primer orden.

- Para que un espectro sea de *orden mayor a uno*, debe cumplirse que para algún grupo de núcleos la diferencia de frecuencias de absorción sea comparable o menor a la constante de acoplamiento; es decir  $\Delta\nu/J < 10$ .

En estos espectros, también llamados espectros de núcleos fuertemente acoplados, no se cumplen las reglas anteriores, es decir, no están regidos por las normas habituales para las intensidades y las multiplicidades. Las mismas deben ser calculadas por medio de programas.

Por ejemplo, los siguientes son pares de dobletes, en los que se ha variado el valor de  $\Delta\nu/J$ :



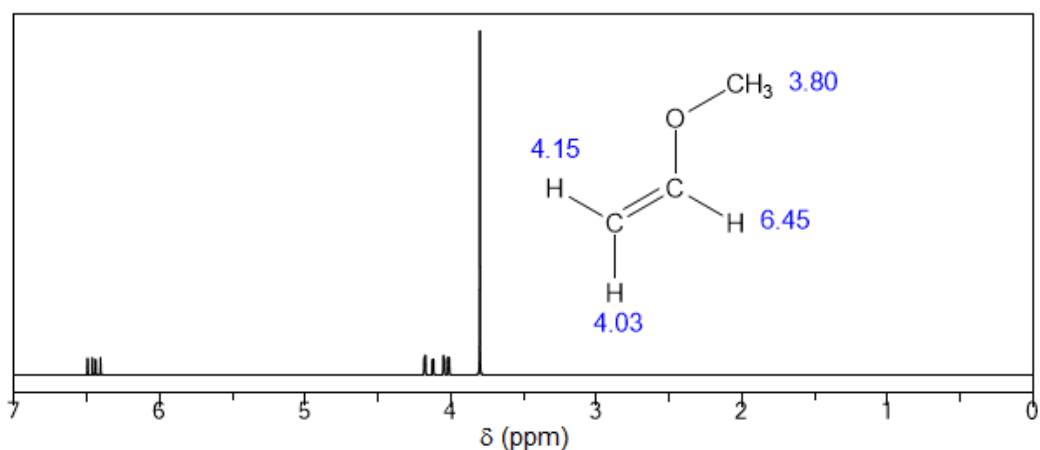


Forma de dos dobletes acoplados en función de  $J$ .

Como podemos observar, a medida que  $\Delta\nu/J$  se hace menor los dobletes se van acercando y pierden su simetría. Cuando  $\Delta\nu/J$  se hace muy pequeño la forma de las señales no se parece en nada a dos dobletes. Por último, si  $\Delta\nu/J=0$ , o sea que ambas señales tienen el mismo  $\delta$ , entonces la señal se transforma en singlete (dado que, al ser equivalentes, no se observa acoplamiento aparente).

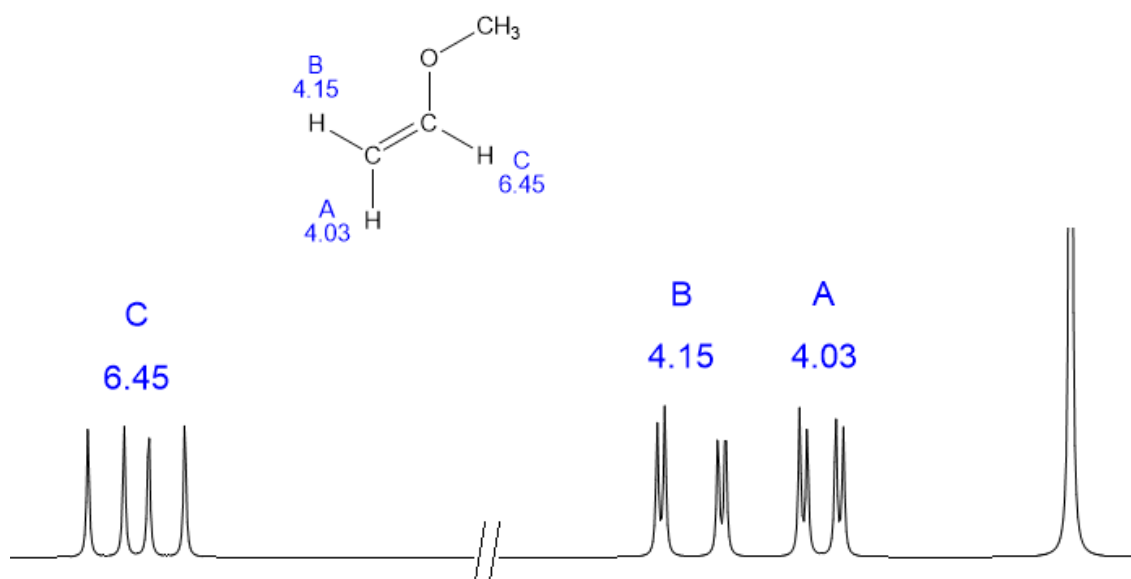
## Acoplamientos de primer orden con varios grupos de núcleos

Comencemos con un ejemplo: El siguiente es el espectro  $^1\text{HRMN}$  del metil vinil éter. En él, esperamos observar cuatro señales: un singlete correspondiente al metilo y una más para cada H unido al doble enlace  $\text{C}=\text{C}$ . Es importante observar que los dos H del  $=\text{CH}_2$  no son equivalentes, dado que no se encuentran en posiciones simétricas respecto al grupo  $\text{OCH}_3$ .



Espectro  $^1\text{HRMN}$  del metil vinil éter.

Sin embargo, estas tres señales (que se observan a  $\delta$  4,03, 4,15 y 6,45) tienen un aspecto que no habíamos visto hasta el momento. Observémoslas en detalle.



Ampliación del espectro  $^1\text{HRMN}$  del metil vinil éter.

Como vemos, las señales de estos protones (cada uno de los cuales tiene dos vecinos no equivalentes) no son los tripletes que hubiéramos esperado. Tampoco son cuatripletos (no tienen intensidades 1:3:3:1). Cada una de estas señales consta, por lo contrario, de dos dobletes. Cada una es un *doble doblete*.

¿A qué se debe esto? La razón es que el desdoblamiento de cada señal se da por la presencia de dos protones, pero los valores de  $J$  (la constante de acoplamiento) son bastante diferentes. Por ejemplo, en este caso  $J_{AB}=2\text{Hz}$ ,  $J_{AC}=10\text{Hz}$  y  $J_{BC}=17\text{Hz}$ .

En este caso, los valores de  $\Delta\nu/J$  son mayores a 10 y, por lo tanto, el espectro es de primer orden. Si bien, las señales no se desdobl原因 de manera “tradicional” (es decir, no son dobletes ni tripletes simples), las mismas pueden analizarse como combinaciones de las anteriores. Sería

este un ejemplo de un espectro AMX.

Entonces, podemos hacer un diagrama que ilustre el desdoblamiento de cada pico por efecto de sus vecinos.

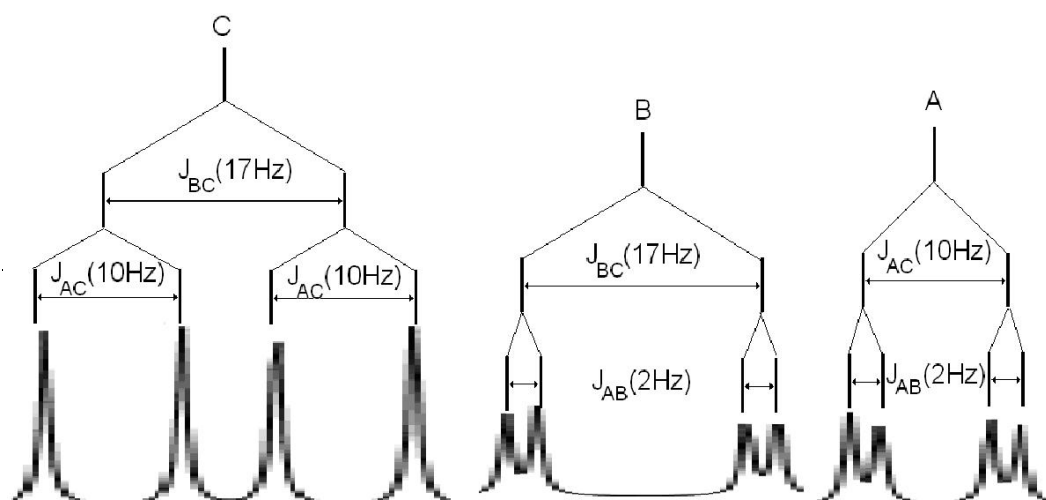
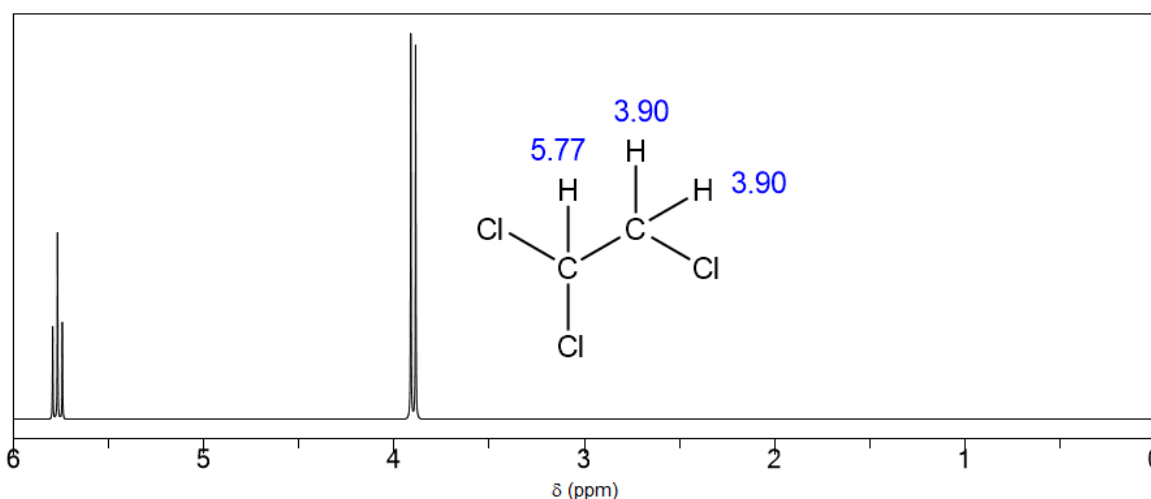


Diagrama de acoplamiento para los protones A, B y C del metil vinil éter.

Como vemos, esperamos un doble doblete de intensidades 1:1:1:1, que es lo observado experimentalmente.

¿Por qué no habíamos observado este efecto antes? Sencillamente porque siempre habíamos trabajado con sistemas en los que el  $J$  con los dos vecinos era el mismo. Por ejemplo, observemos el desdoblamiento de la señal del CH en el 1,1,2-tricloroetano.



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de 1,1,2-tricloroetano.

En este caso, es esperable que el desdoblamiento del CH causado por cada uno de los H del CH<sub>2</sub> sea el mismo, dado que ellos dos son equivalentes entre sí. ¿Qué ocurre si lo diagramamos como lo hicimos anteriormente?

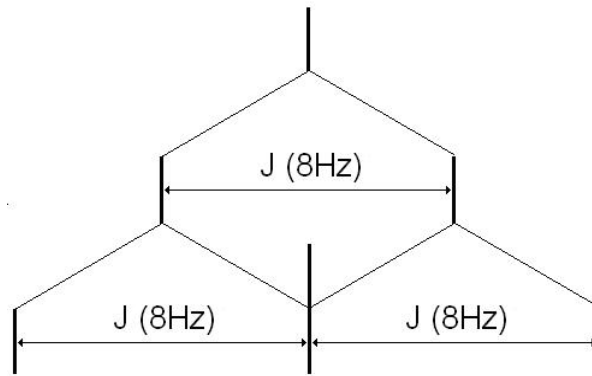
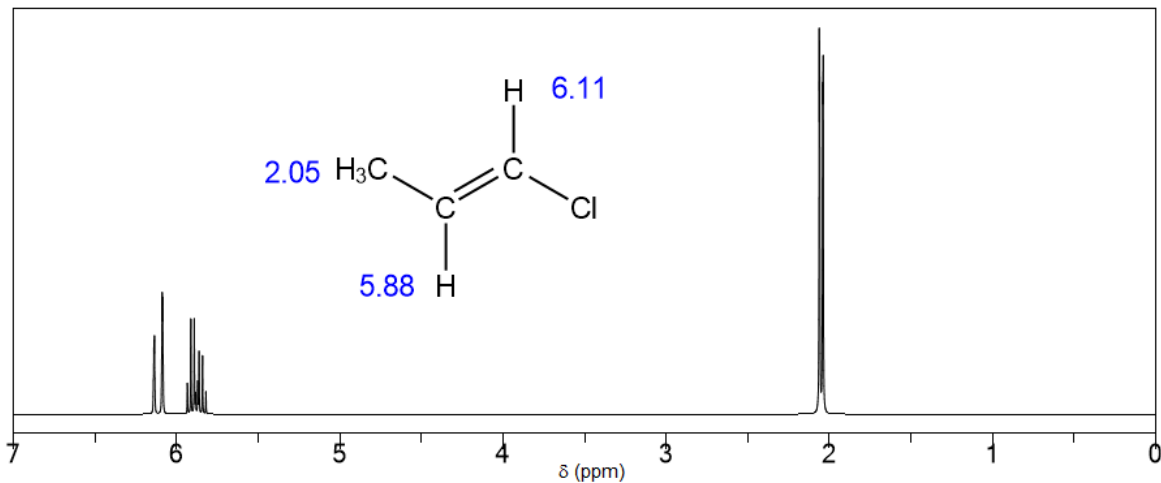


Diagrama de acoplamiento para el H1 del 1,1,2-tricloroetano.

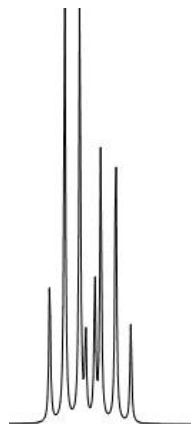
Vemos que se espera, entonces, un triplete de intensidades 1:2:1, dado que dos picos centrales están superpuestos. Este sería un ejemplo de un espectro AX2.

Veamos otros ejemplos de acoplamiento entre protones no equivalentes. El siguiente es el espectro <sup>1</sup>HRMN del *trans*-1-cloropropeno.



Espectro <sup>1</sup>HRMN de *trans*-1-cloropropeno.

La siguiente es una ampliación de la señal correspondiente al H vinílico de la posición 2.



Espectro <sup>1</sup>HRMN de 1-cloropropeno (ampliación  $\delta$  5,88).

Como podemos apreciar, esta señal es la superposición de dos cuartetos. Y esto se debe a que la señal del H vinílico de la posición 2 es desdoblada en dos por la presencia del H de la

posición 1 y también es desdoblada en cuatro por la presencia de los tres H (equivalentes entre sí) de la posición 3. Esto hace que el pico sea un *doble cuatriplete*. Hagamos un esquema para razonarlo. Los valores de constantes de acoplamiento son  $J_{AB}=5\text{Hz}$  y  $J_{BC}=16\text{Hz}$ .

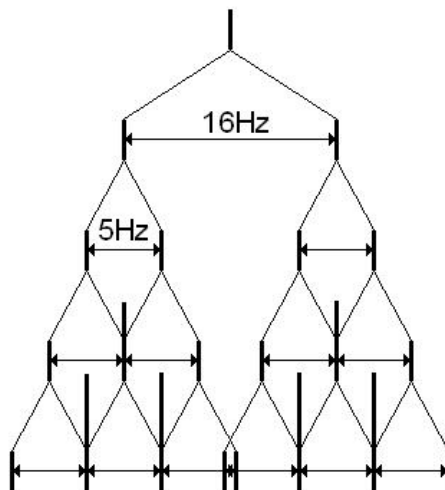


Diagrama de acoplamiento para el H2 de 1-cloropropeno.

Obsérvese que en este caso  $J_{AC}\approx 0$  y no se observa desdoblamiento entre ellos. Este sería un ejemplo de un espectro AMX3.

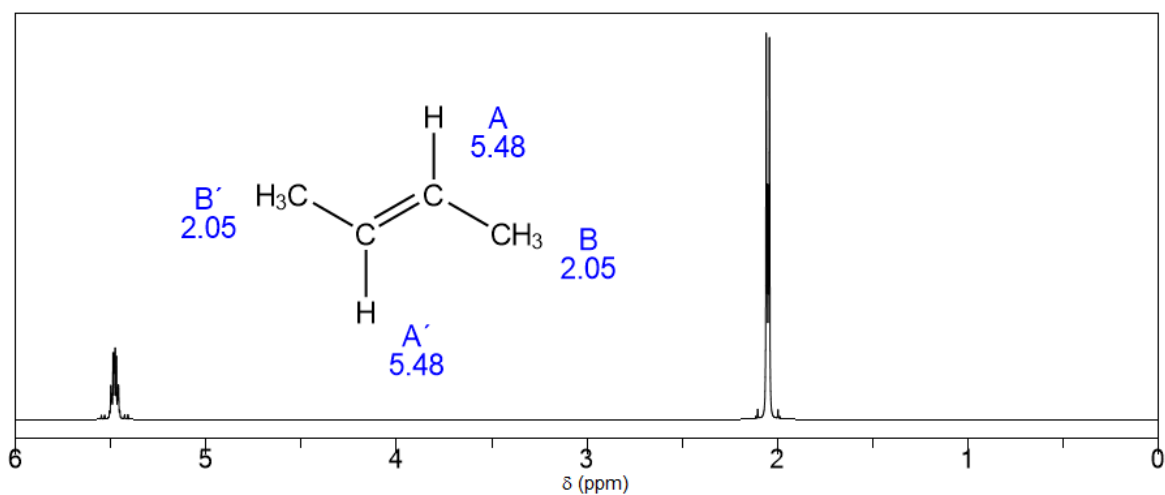
De este mismo modo, es usual ver en espectros de  $^1\text{HRMN}$  picos que pueden racionalizarse como combinaciones de casos sencillos: doble-dobletes, doble-tripletes, doble-cuatripletos, triple-cuatripletos, etc.

En resumen, si tenemos un grupo de  $H_X$  que tienen como vecinos  $n$   $H_A$  y  $m$   $H_B$ , donde  $H_A$  y  $H_B$  son grupos de protones equivalentes entre sí que tienen con respecto a  $H_X$  constantes de acoplamiento  $J$  diferentes (pero mucho menores a la diferencia de frecuencias de las señales), entonces, la señal resultante para  $H_X$  constará de  $(n+1)\cdot(m+1)$  picos. Es posible que algunos de estos picos se superpongan y se vean menos de los esperados.

## Acoplamiento entre núcleos químicamente equivalentes (y de orden mayor a uno)

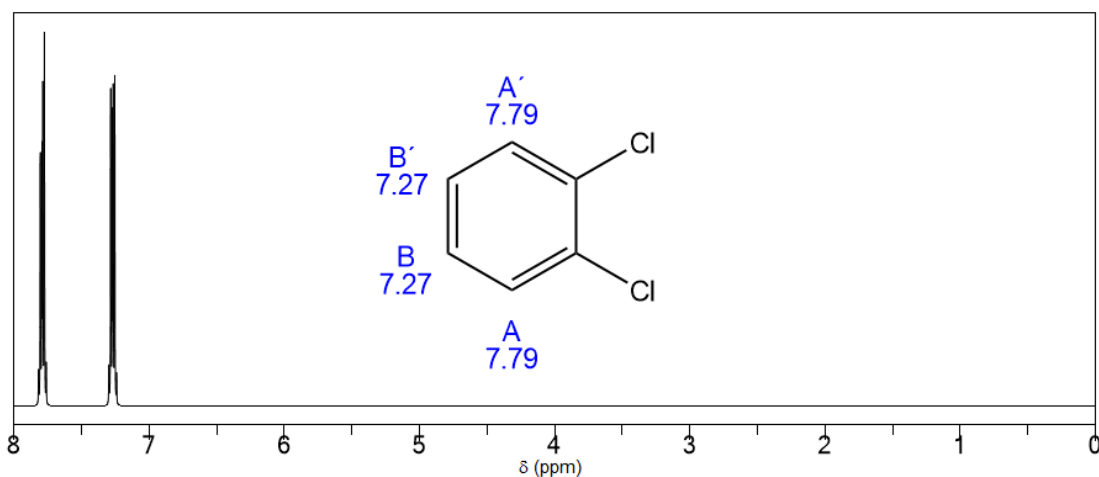
Analizaremos ahora acoplamientos spin-spin entre protones que no habíamos considerado con anterioridad.

Los protones vinílicos del *trans*-2-buteno son químicamente equivalentes (dado que pueden intercambiarse por rotación), pero son magnéticamente no equivalentes. Esto se debe a que el  $H_A$  está más cerca del  $\text{CH}_3\text{B}$  que del  $\text{CH}_3\text{B}'$ . En cambio, el  $H_{A'}$  está más cerca del  $\text{CH}_3\text{B}'$  que del  $\text{CH}_3\text{B}$ . En estos casos, como los dos H no son magnéticamente equivalentes, entonces sí se observa acoplamiento entre ellos. De hecho, la señal aparece como un multiplete a  $\delta \approx 5,5$  bastante confuso. Este sería un ejemplo de un espectro  $\text{AA}'\text{XX}'$ .



Espectro  $^1\text{HRMN}$  del *trans*-2-buteno.

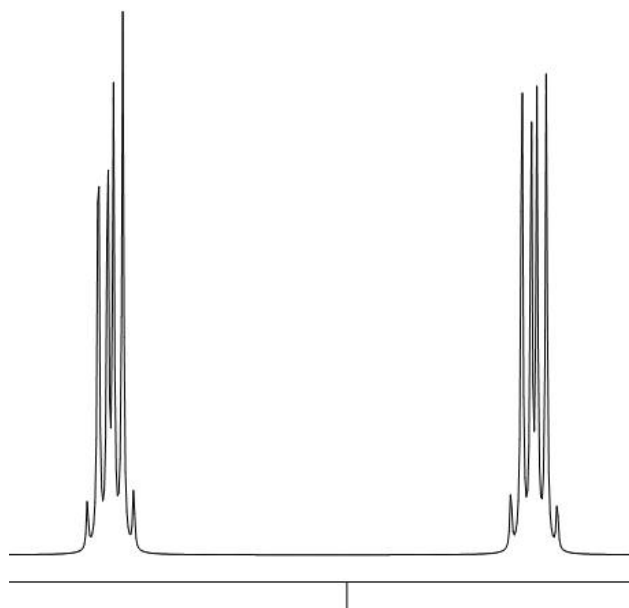
Veamos otro caso. El siguiente es el espectro  $^1\text{HRMN}$  del *o*-diclorobenceno.



Espectro  $^1\text{HRMN}$  del *o*-diclorobenceno.

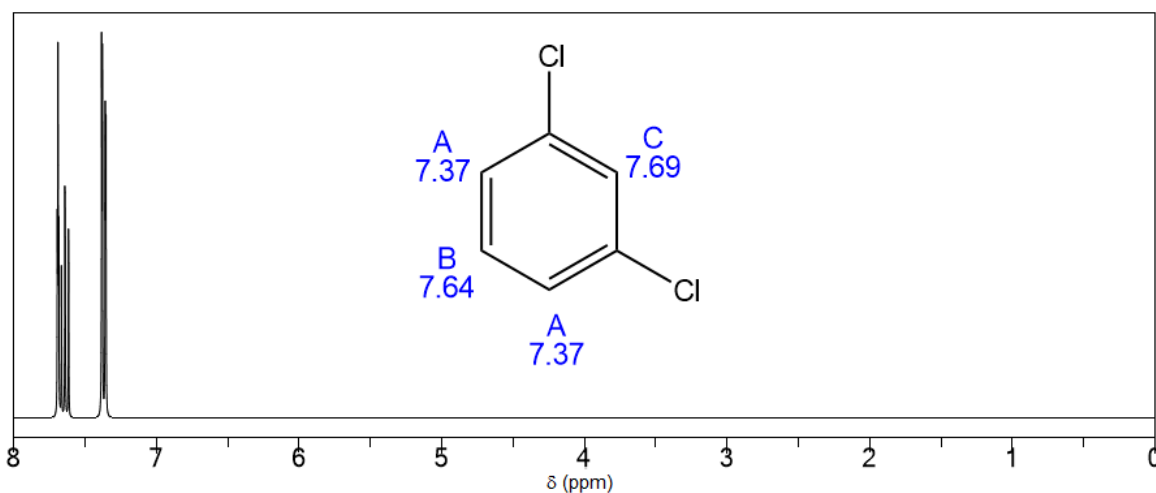
Los hidrógenos A y A' son químicamente equivalentes entre sí, como también lo son los hidrógenos B y B'. Sin embargo, no son magnéticamente equivalentes: El HA está más cerca de B que de B', mientras que el HA' está más cerca de B' que de B. Esto hace que no sean magnéticamente equivalentes.

En consecuencia, se observará acoplamiento entre los protones A y A', dando una señal que tiene una forma bastante irregular. Este sería un ejemplo de un espectro AA'XX'.



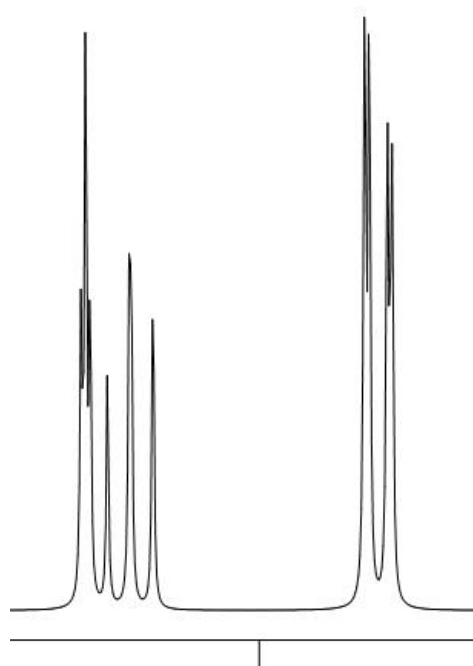
Espectro <sup>1</sup>HRMN del *o*-diclorobenceno (ampliación)

En el caso del *m*-diclorobenceno ocurre algo diferente. Los dos HA son químicamente equivalentes y también magnéticamente equivalentes. Obsérvese que en este caso los dos HA están a idéntica distancia del resto de los núcleos con los que acoplan. Por lo tanto, las señales son más predecibles.



Espectro <sup>1</sup>HRMN del *m*-diclorobenceno

Véase que en este caso las multiplicidades son las esperadas: B es un triplete (centrado en  $\delta \approx 7,6$ ) debido al acoplamiento con ambos A, C es un triplete muy angosto ( $\delta \approx 7,7$ ) debido a un débil acoplamiento *meta* con ambos A (no se observa acoplamiento con B) y ambos A son un doble doblete ( $\delta \approx 7,4$ ) debido al acoplamiento con B y con C (los cuales tienen  $J$  muy diferente).



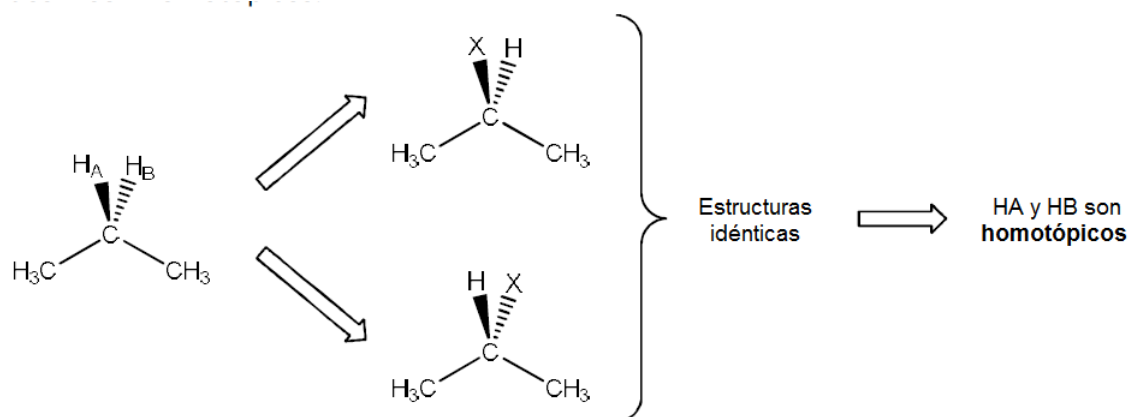
Espectro  $^1\text{HRMN}$  del *m*-diclorobenceno (ampliación)

## Topicidad y equivalencia

Existe una relación entre protones que es de gran ayuda para determinar si son o no equivalentes. Se conoce como *topicidad*. Dos protones pueden ser homotópicos, enantiotópicos, diastereotópicos o heterotópicos.

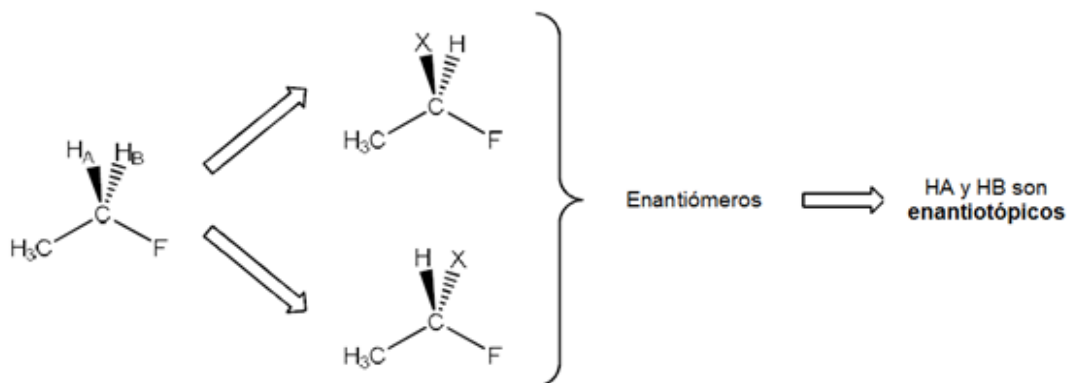
Para conocer cuál es la relación de topicidad entre dos protones, se recurre a un método conocido como *test de reemplazo*. Lo que se hace es reemplazar por separado ambos protones por un grupo genérico X y ver qué relación existe entre las dos moléculas obtenidas.

- Si al reemplazar ambos protones, se obtiene la misma estructura, entonces los dos H son *homotópicos*.

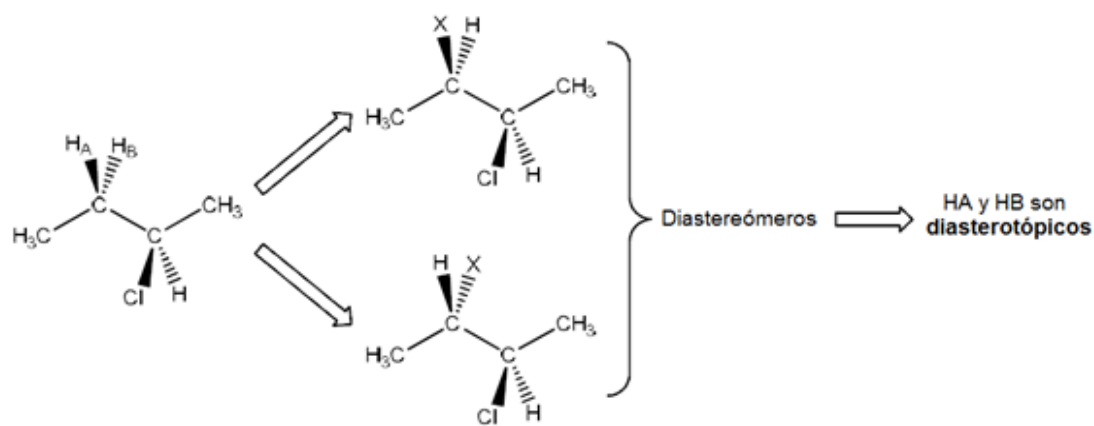


- Si al reemplazar ambos protones se obtienen dos estructuras enantiómeras, entonces los dos H son *enantiotópicos*.

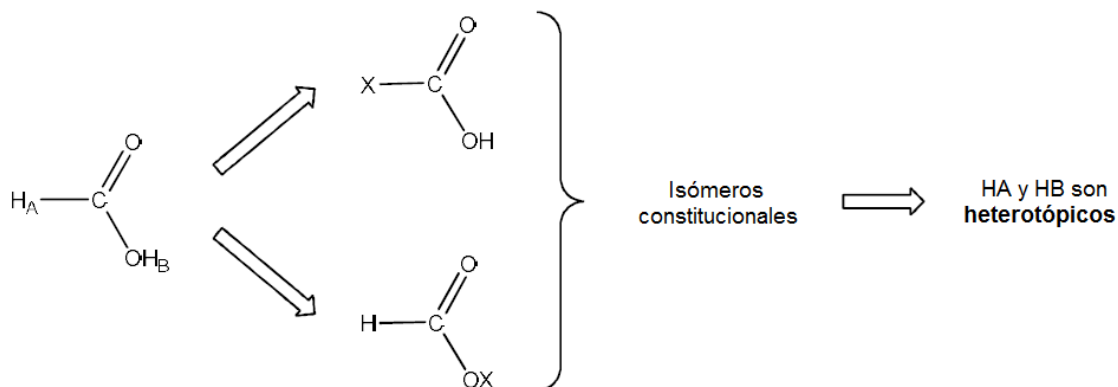




- Si al reemplazar ambos protones se obtienen dos estructuras diastereómeras, entonces los dos H son *diasterotópicos*.



- Si al reemplazar ambos protones se obtienen dos estructuras que son isómeros constitucionales (de cadena, de función, de posición), entonces los dos H son *heterotópicos*.



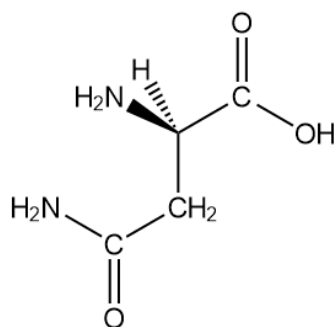
¿Qué relación existe entre topicidad y equivalencia? Pues bien, razonemos caso por caso:

- Dos protones homotópicos son siempre químicamente equivalentes. No hay manera de diferenciarlos en el RMN, dado que se encuentran en idéntica posición con el resto de los núcleos de la molécula. Sin embargo, puede que sean magnéticamente no equivalentes.
- Dos protones enantiotópicos son también químicamente equivalentes, salvo que se encuentren en un entorno quiral. Puede lograrse un entorno quiral utilizando un solvente quiral o agregando algún soluto quiral. En ese caso, los dos H interactuarán de manera diferente con

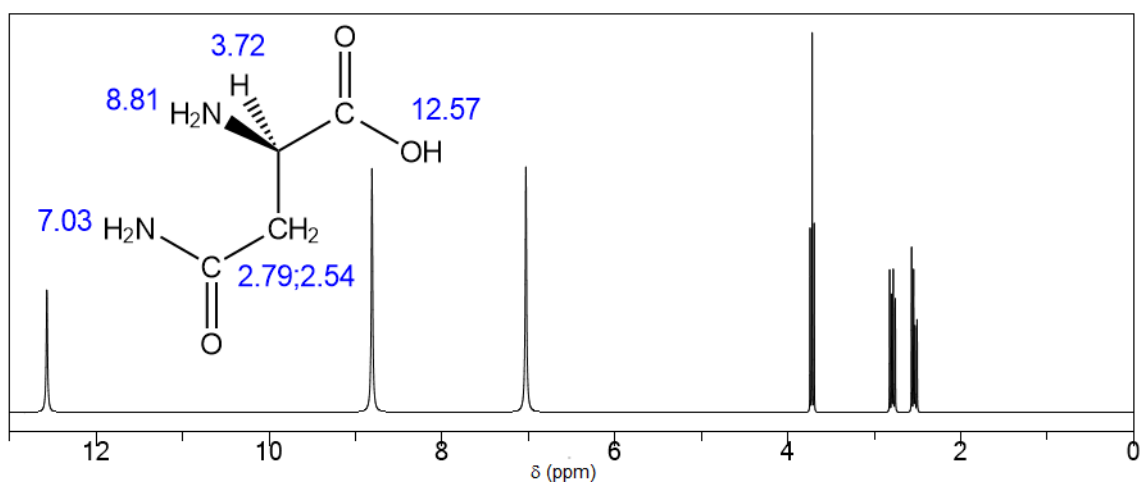
esas sustancias dando diferentes valores de  $\delta$ , eliminando así su equivalencia química.

- Dos protones diásterotópicos, al estar unidos a un centro quiral, están rodeados de entornos siempre diferentes y, por lo tanto, son químicamente no equivalentes (aparecen a diferentes valores de  $\delta$ ).
- Dos protones diásterotópicos son siempre no equivalentes.

Clasificar los H según su topicidad es una herramienta muy útil cuando estamos intentando agrupar los H de un compuesto en H equivalentes. El caso más esclarecedor es el de los H diásterotópicos. Por ejemplo, tratemos de indicar todos los H equivalentes en el aminoácido asparagina.

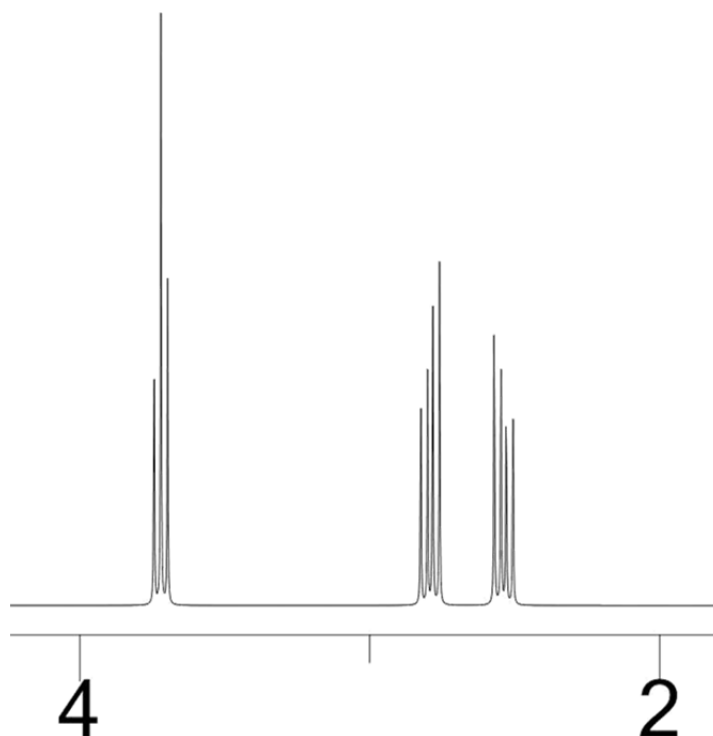


En principio, esperaríamos singletes para todos los H unidos a O y N, dado que no acoplan. Si hacemos un análisis sencillo (como los que hicimos en el Capítulo 2), diríamos que los H del CH<sub>2</sub> son equivalentes y que la señal debe ser un doblete, debido a la presencia del CH vecino. Además, esperaríamos un triplete para el CH dado que tiene dos H en el CH<sub>2</sub> vecino. Sin embargo, el espectro observado experimentalmente es el siguiente:



Espectro <sup>1</sup>HRMN del aminoácido asparagina.

La siguiente es una ampliación de la zona a  $\delta$  entre 2 y 4.



Espectro <sup>1</sup>HRMN del aminoácido asparagina (ampliación de la zona de  $\delta$  2-4).

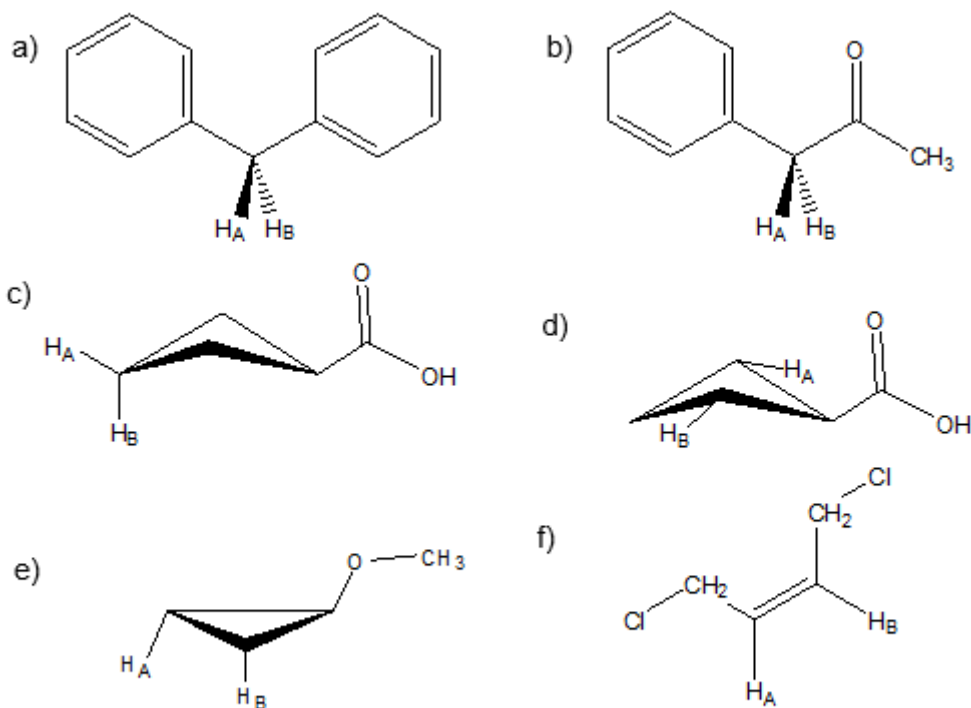
¿Qué observamos? El triplete a 3,72 pertenece efectivamente al H del CH, que tiene dos vecinos en el CH<sub>2</sub>. Sin embargo, la señal del CH<sub>2</sub> aparece como dos señales distintas que son doble dobletes (porque cada H está desdoblado por el H del CH y por el H del CH<sub>2</sub> y, como los J son bastante distintos, aparece como doble doblete). Esto se debe a que los dos H del CH<sub>2</sub> son diásterotópicos y, por lo tanto, no equivalentes (ni química ni magnéticamente).

La razón de este comportamiento se debe a que los H del CH<sub>2</sub> nunca están en ambientes idénticos.

## Problemas propuestos

### Problema 6.1

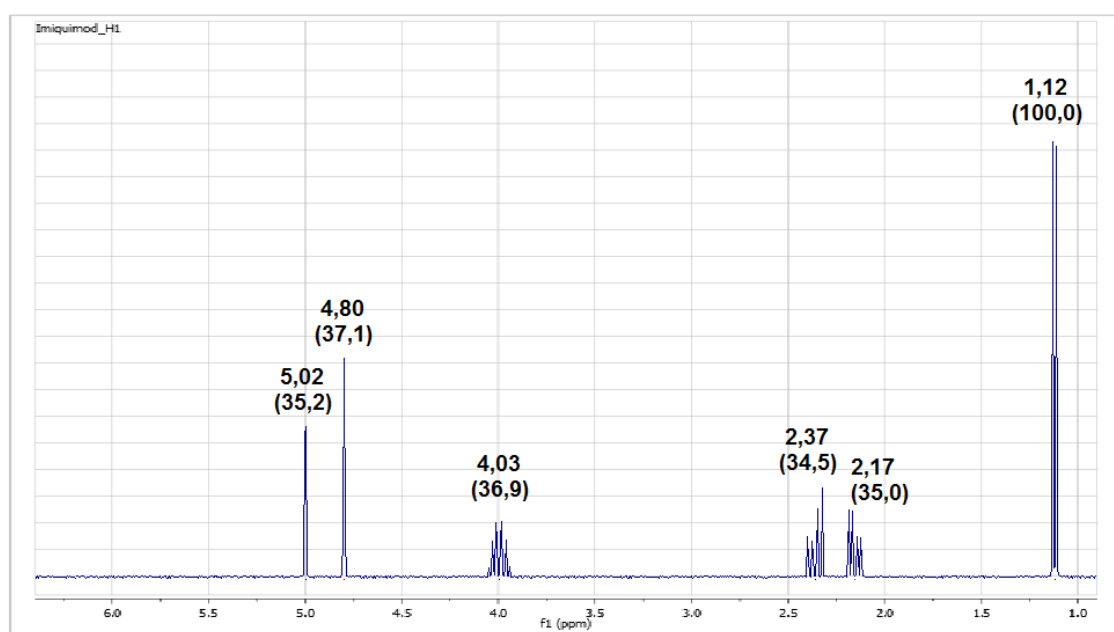
En cada una de las siguientes moléculas, clasificar a los hidrógenos H<sub>A</sub> y H<sub>B</sub> como homotópicos, enantiotópicos o diásterotópicos. ¿Cuáles de ellos son químicamente equivalentes pero no magnéticamente equivalentes?

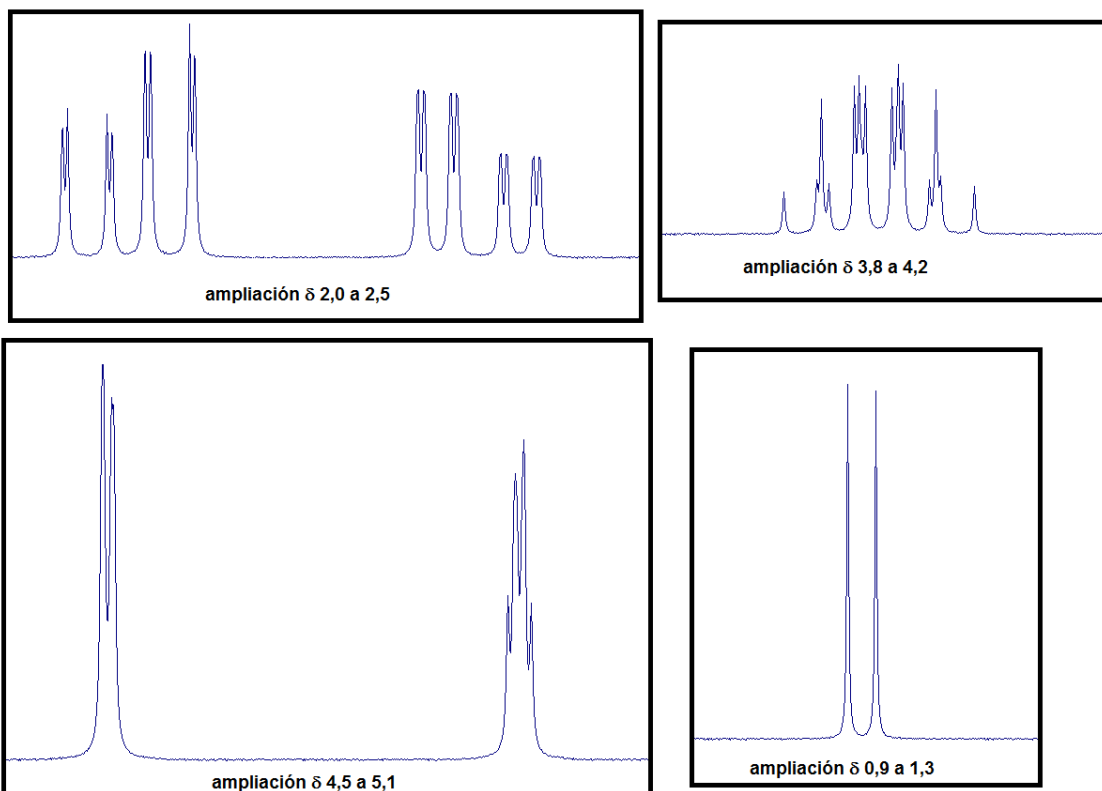


### Problema 6.2

El siguiente es el espectro  $^1\text{HRMN}$  de una sustancia de fórmula molecular  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2$ , medido en un espectrómetro de 300MHz usando  $\text{CDCl}_3$  como solvente. En el mismo, se muestran los valores de  $\delta$  (en ppm) y de área (en unidades arbitrarias) para cada señal. Más abajo, se muestran ampliaciones del espectro para observar más en detalle.

Dar una posible estructura molecular para esta sustancia.





## Referencias

- Giménez Martínez, J.J. y Expósito López J.M. (1998). *RMN para químicos orgánicos*. Almería: Universidad de Almería, Servicio de Publicaciones e Instituto de Estudios Almerienses.
- Hore, P.J. (2000). *Resonancia Magnética Nuclear*. Buenos Aires: Eudeba.

# CAPÍTULO 7

## Solventes en RMN

Una cuestión importante a la hora de analizar un espectro RMN es tener en cuenta que las muestras están disueltas en un solvente (dado que en los equipos de RMN convencionales la muestra que se introduce debe estar en estado líquido) y que dicho solvente interacciona con nuestra muestra problema de diversas maneras.

Dado que el solvente se encuentra en mucha mayor proporción que el soluto que queremos medir (las soluciones que utilizamos habitualmente tienen una concentración de entre 20 y 100 mg/ml), se debe evitar que el solvente sea activo a la RMN. De otro modo, las señales del solvente serían tan intensas que no se verían las señales de la muestra. Por lo tanto, el solvente que se utiliza no puede contener átomos de  $^1\text{H}$ . Es por eso que se usan solventes deuterados, en los que todos los  $^1\text{H}$  han sido sustituidos por  $^2\text{H}$  (deuterio).

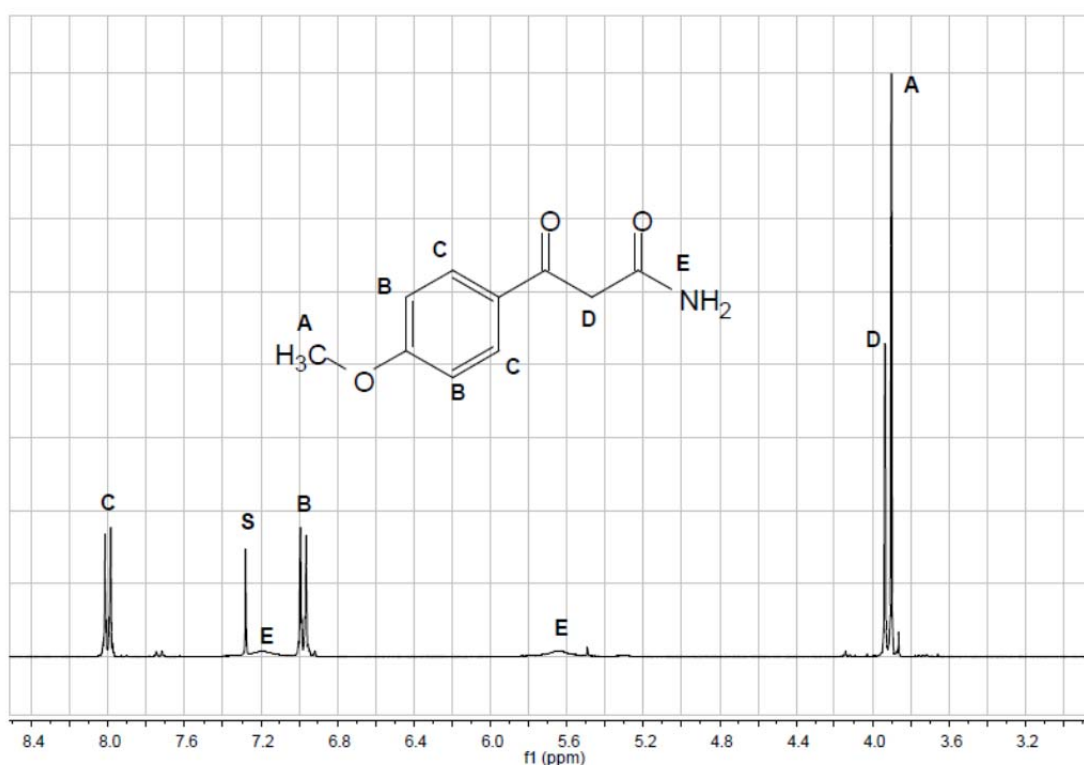
Los solventes más utilizados son los siguientes:

- cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ )
- dimetilsulfóxido deuterado ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  o DMSO- $\text{d}_6$ )
- acetona deuterada ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  o acetona- $\text{d}_6$ )
- agua pesada ( $\text{D}_2\text{O}$ )
- acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )
- metanol deuterado ( $\text{CD}_3\text{OD}$  o metanol- $\text{d}_4$ )
- ácido trifluoroacético deuterado ( $\text{CF}_3\text{COOD}$  o TFA- $\text{d}$ )
- benceno deuterado ( $\text{C}_6\text{D}_6$  o benceno- $\text{d}_6$ )
- tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ )

(Los últimos dos tratan de evitarse dado que son potenciales cancerígenos).

Estos solventes son relativamente costosos y es muy recomendable analizar la solubilidad de la muestra en los solventes convencionales antes de utilizar los solventes deuterados (es decir, si queremos hacer el análisis en  $\text{CDCl}_3$ , por ejemplo, debemos primero testear la solubilidad de la muestra en  $\text{CHCl}_3$ ).

Sin embargo, no es cierto que el 100% del solvente está deuterado. Si bien, la gran mayoría de sus H son deuterios, una pequeña fracción de sus H son protones y los mismos presentan absorción, por ende, dan una señal en RMN. Por eso, es fundamental saber en qué solvente se está haciendo una medida para poder identificar cuál de los picos del espectro corresponde al mismo. Por ejemplo, el siguiente es el espectro de la 3-(p-metoxifenil)-3-oxopropanamida en  $\text{CDCl}_3$ .<sup>7</sup>



Espectro <sup>1</sup>HRMN de 3-(p-metoxifenil)-3-oxopropanamida en  $\text{CDCl}_3$ . El pico S corresponde a  $\text{CHCl}_3$  (señal residual).

Los picos correspondientes al compuesto se han designado con las letras A a E. Sin embargo, se observa también un singlete S a  $\delta$  7,26 y el mismo no corresponde a ningún H del compuesto. *Este singlete es la señal del solvente*, en este caso,  $\text{CDCl}_3$ . Y este pico aparece porque el  $\text{CDCl}_3$  usado como solvente contiene una pequeña cantidad de  $\text{CHCl}_3$ , que da una señal *siempre* a  $\delta$  7,26. Esta señal (que aparece en todos los espectros hechos en  $\text{CDCl}_3$ ) se conoce como señal residual del solvente.

Las señales residuales de los solventes se conocen y están tabuladas. A continuación, se dan algunas señales residuales en <sup>1</sup>HRMN.

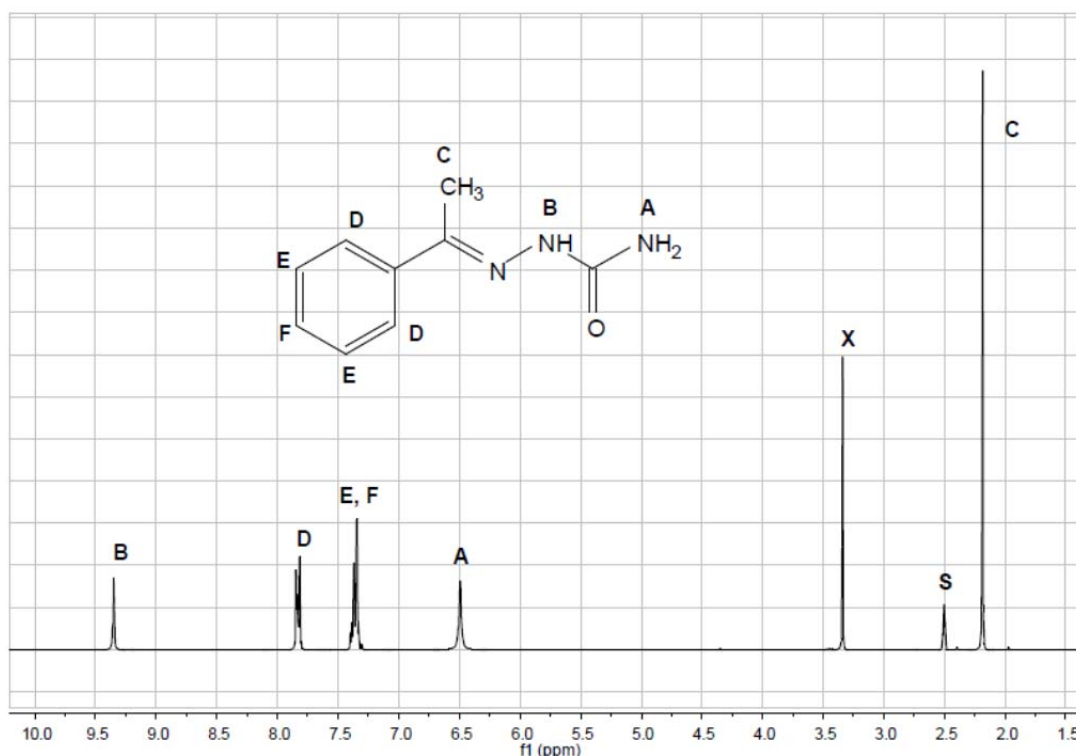
<sup>7</sup> El pico del  $\text{NH}_2$  aparece desdoblado en dos singletes, dado que uno de ellos forma puente de H interno con el carbonilo y el otro no.

**Tabla 7.1: Señales residuales de algunos solventes comunes en <sup>1</sup>HRMN.**

Solvente	Señal residual (en ppm)
CDCl <sub>3</sub>	7,26
DMSO-d <sub>6</sub>	2,50
acetona-d <sub>6</sub>	2,05
D <sub>2</sub> O	4,79
CD <sub>3</sub> CN	1,94
metanol-d <sub>4</sub>	3,31
benceno-d <sub>6</sub>	7,16

Fuente: Fulmer y colaboradores (2010).

Veamos otro espectro. El siguiente es el espectro de la semicarbazona de la acetofenona en DMSO-d<sub>6</sub>.



Espectro <sup>1</sup>HRMN de la semicarbazona de la acetofenona en DMSO-d<sub>6</sub>. El pico S es la señal residual del solvente y el pico X es agua.

En este caso, nuevamente se han designado las señales correspondientes al compuesto con las letras A a F. Se observa, también, el pico S a  $\delta \approx 2,5$  correspondiente a la señal residual del solvente DMSO-d<sub>6</sub>. En este caso, sin embargo, aparece otro pico X que es inesperado. Debe tratarse claramente de una impureza, dado que no pertenece al solvente ni a la muestra. En este caso, la impureza es *agua*, que aparece como singlete a  $\delta \approx 3,3$  en DMSO-d<sub>6</sub>.

En conclusión, debemos considerar siempre la posibilidad de que las muestras tengan impurezas. En este caso, el DMSO-d<sub>6</sub> es un solvente muy higroscópico y seguramente ha

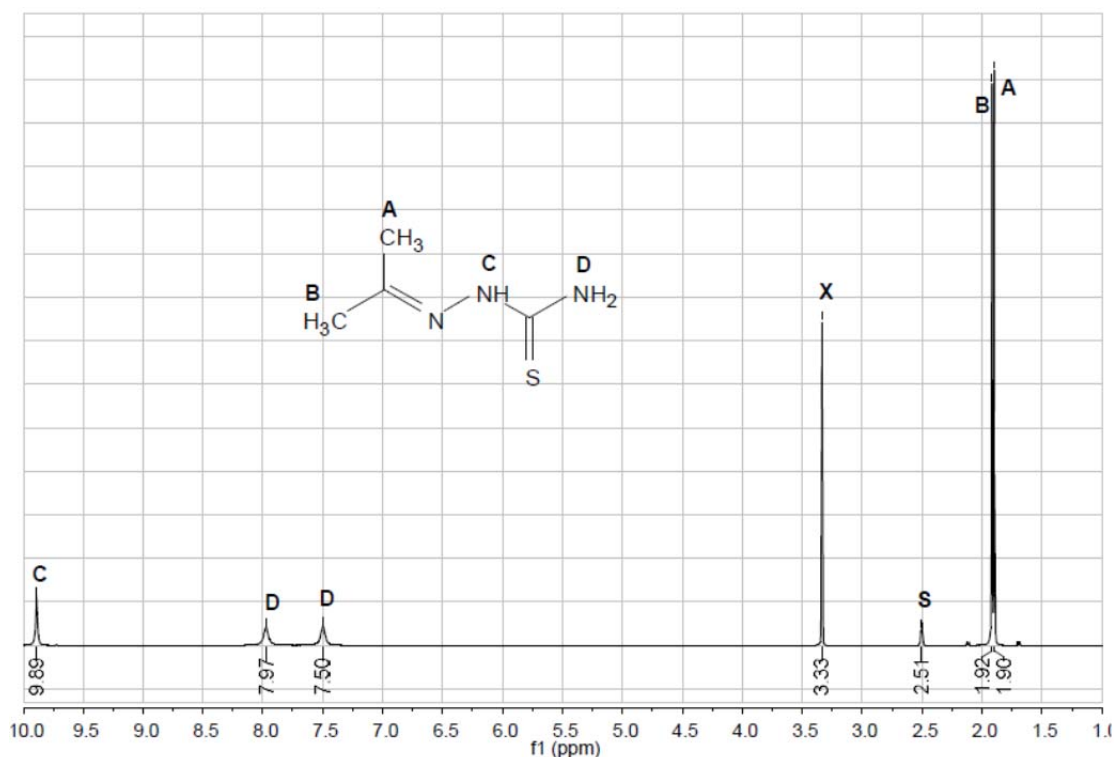


absorbido agua del ambiente, que aparece en el espectro. El agua es una impureza bastante usual.

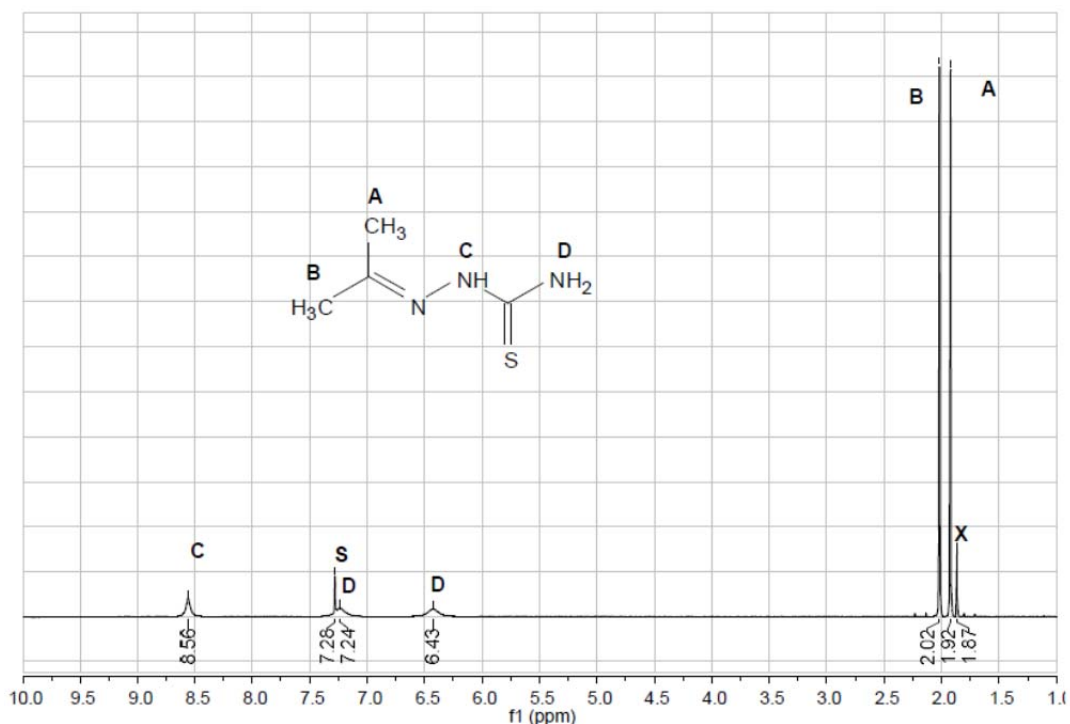
Los valores de  $\delta$  de las impurezas más comunes (agua, etanol, metanol, por ejemplo) están tabulados, de modo que cuando aparece algún pico que no podemos explicar (ni siquiera como señal residual del solvente), buscamos en estas tablas para ver si puede deberse a alguna impureza introducida durante el tratamiento de la muestra (por ejemplo, un solvente de recristalización que haya dejado un residuo). Presentamos una tabla con valores usuales de impurezas en el Anexo al final del libro.

Ahora bien, podríamos preguntarnos si los valores de  $\delta$  de los protones son afectados por el solvente y la respuesta es afirmativa: los desplazamientos químicos de protones dependen del solvente en el que se realiza una medición.

Veamos, por ejemplo, el espectro  $^1\text{HRMN}$  de la tiosemicarbazona de la acetona en  $\text{DMSO-d}_6$  y en  $\text{CDCl}_3$ . Debajo de cada pico se ha aclarado su valor de  $\delta$ .



Espectro  $^1\text{HRMN}$  de tiosemicarbazona de la acetona en  $\text{DMSO-d}_6$ .



Los picos marcados con una S son las señales residuales de cada solvente ( $\delta \approx 7,3$  para CDCl<sub>3</sub> y  $\delta \approx 2,5$  para DMSO-d<sub>6</sub>); y los picos marcados con una X corresponden a agua en cada uno de estos solventes ( $\delta \approx 1,9$  en CDCl<sub>3</sub> y  $\delta \approx 3,3$  en DMSO-d<sub>6</sub>).

Las señales correspondientes al compuesto en estudio fueron designadas con letras de la A a la D. Es interesante ver que las señales del NH<sub>2</sub> aparecen separadas, debido a que a esta temperatura el enlace S=C-NH<sub>2</sub> no presenta libre giro. A modo comparativo, presentamos una tabla que resume los desplazamientos químicos de los protones en ambos solventes.

**Tabla 7.2:  $\delta$  de protones de la tiosemicarbazona de la acetona según el solvente**

H	$\delta$ en CDCl <sub>3</sub>	$\delta$ en DMSO-d <sub>6</sub>
CH <sub>3</sub> (A)	1,92	1,90
CH <sub>3</sub> (B)	2,02	1,92
NH <sub>2</sub>	6,43/7,24	7,50/7,97
NH	8,56	9,89

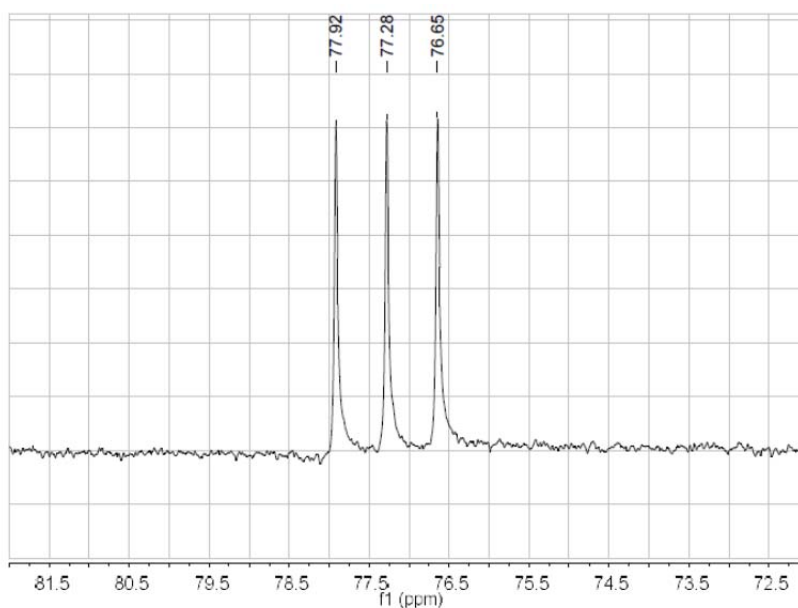
Vemos que los H unidos a C (A y B) se han desplazado muy poco al cambiar de solvente, mientras que en los H unidos a N (C y D) el desplazamiento ha sido mucho más importante. Este hecho se debe a que los H de NH tienen la capacidad de formar puentes de H. En CDCl<sub>3</sub>, estos H no pueden establecer puentes con el solvente, pero en el caso de disolverse en DMSO-d<sub>6</sub>, sí pueden hacerlo. Esto hace que en DMSO-d<sub>6</sub> estos H tengan densidad electrónica menor, estén menos protegidos y aparezcan, consecuentemente, a  $\delta$  más altos.

Este panorama es bastante común y podemos generalizarlo: *El  $\delta$  de los H unidos a C (casi) no*

depende del solvente en el cual se haga la medida, mientras que el  $\delta$  de los H unidos a O, N y S depende fuertemente del solvente en el que la muestra se encuentre disuelta.

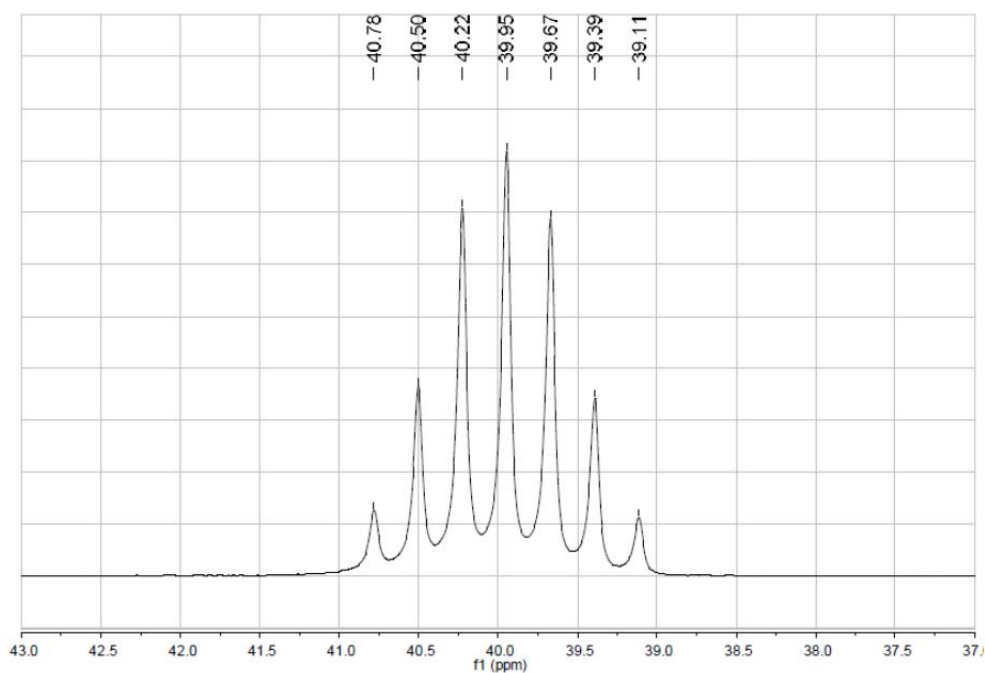
En el caso de los espectros de  $^{13}\text{C}$ RMN, los solventes también presentan una señal particular. Veamos dos ejemplos.

En todos los espectros  $^{13}\text{C}$ RMN realizados en  $\text{CDCl}_3$  se observa un conjunto de tres señales a  $\delta \approx 77$ , que corresponden a la absorción de los núcleos de  $^{13}\text{C}$  del cloroformo. La apariencia de la señal se debe a que los núcleos de  $^{13}\text{C}$  acoplan con los de deuterio, que, al tener número de spin  $I=1$ , presenta tres valores posibles de componente  $J_z$  de spin ( $-1\hbar$ ,  $0$  y  $+1\hbar$ ). Esto hace que la señal aparezca como tres picos equiespaciados de igual intensidad.



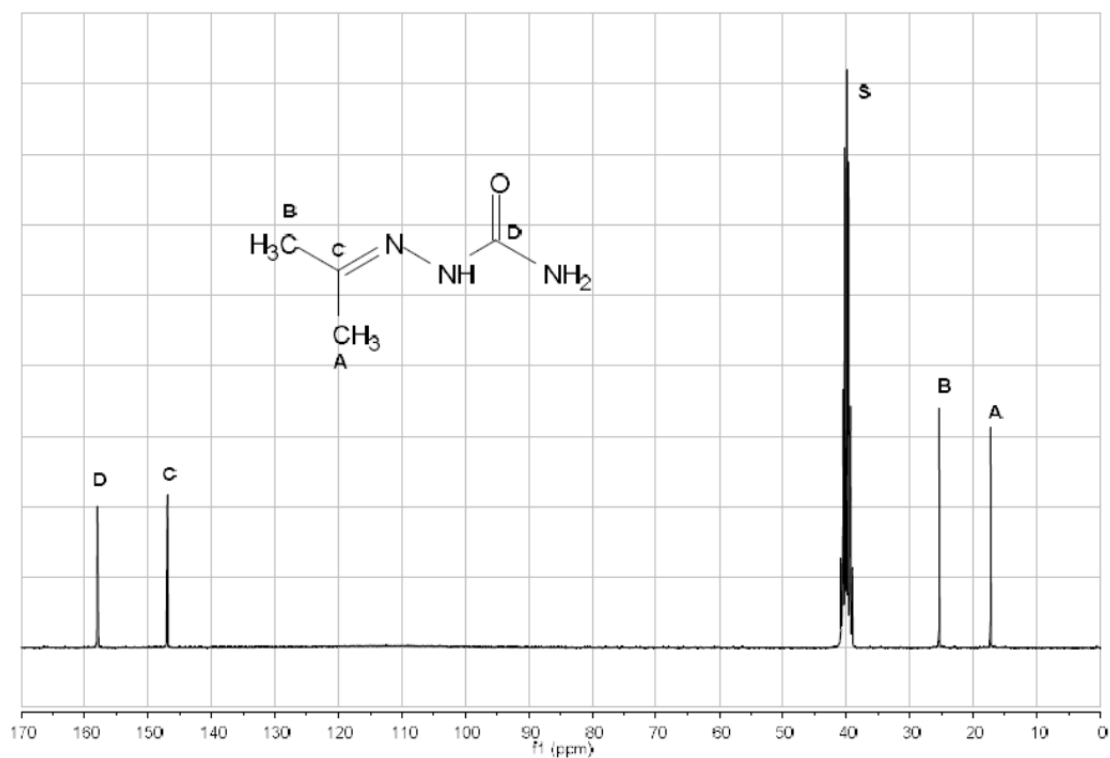
Señal del solvente  $\text{CDCl}_3$  en espectros de  $^{13}\text{C}$ RMN.

En los espectros realizados en  $\text{DMSO-d}_6$ , la señal del solvente aparece como un septuplete a  $\delta \approx 39$ , que tiene esa forma, nuevamente, por el acoplamiento  $^{13}\text{C}$ - $^2\text{H}$ . En este caso, como cada  $^{13}\text{C}$  tiene tres deuterios vecinos, la señal se triplica tres veces, dando el característico septuplete de intensidades 1:3:5:7:5:3:1.



Señal del solvente DMSO- $d_6$  en espectros de  $^{13}\text{C}$ RMN.

A modo de ejemplo, se muestra el espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de la semicarbazona de la acetona en DMSO- $d_6$ . El pico marcado con una S corresponde al solvente.



Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de la semicarbazona de la acetona en DMSO- $d_6$ .

Las señales residuales de los solventes se conocen y están tabuladas. A continuación, se dan algunas señales residuales en  $^{13}\text{C}$ RMN.

Tabla 7.3: Señales residuales de algunos solventes comunes en <sup>13</sup>CRMN.

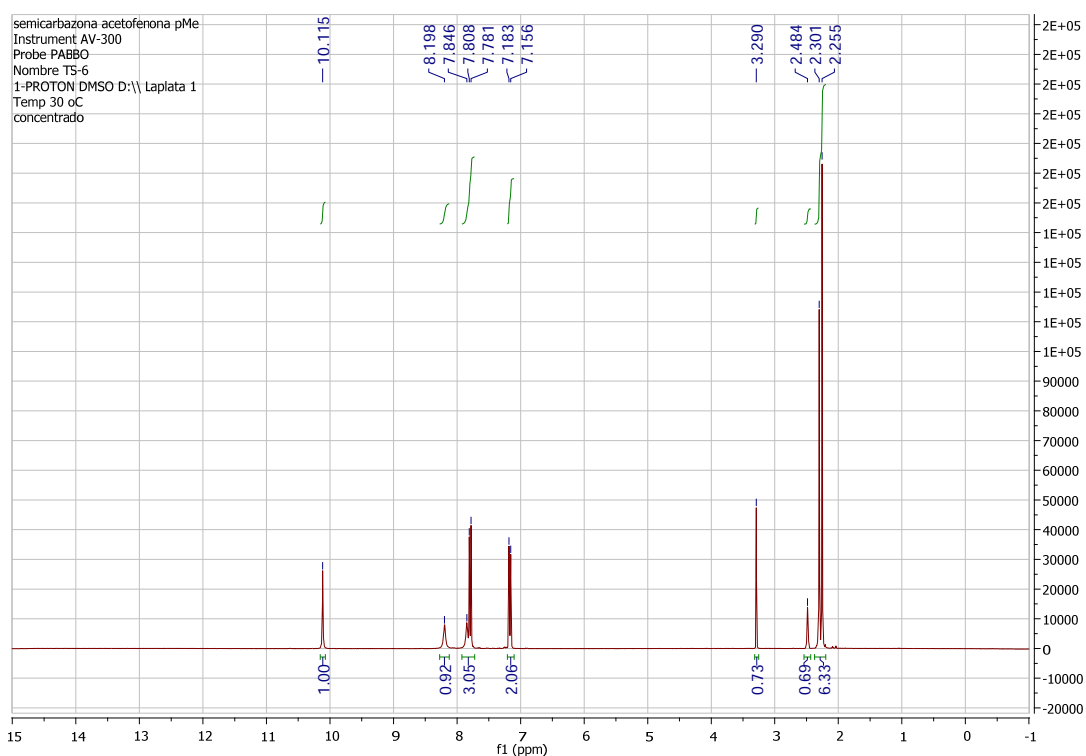
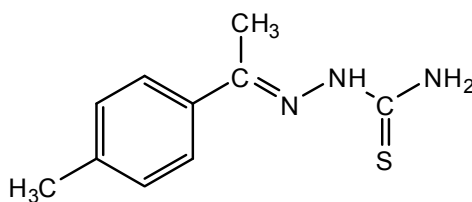
Solvente	Señal residual (en ppm)
CDCl <sub>3</sub>	77,2
DMSO-d <sub>6</sub>	39,5
acetona-d <sub>6</sub>	29,8 / 206,3
D <sub>2</sub> O	-----
CD <sub>3</sub> CN	1,3 / 118,3
metanol-d <sub>4</sub>	49,0
benceno-d <sub>6</sub>	128,1

Fuente: Fulmer y colaboradores (2010).

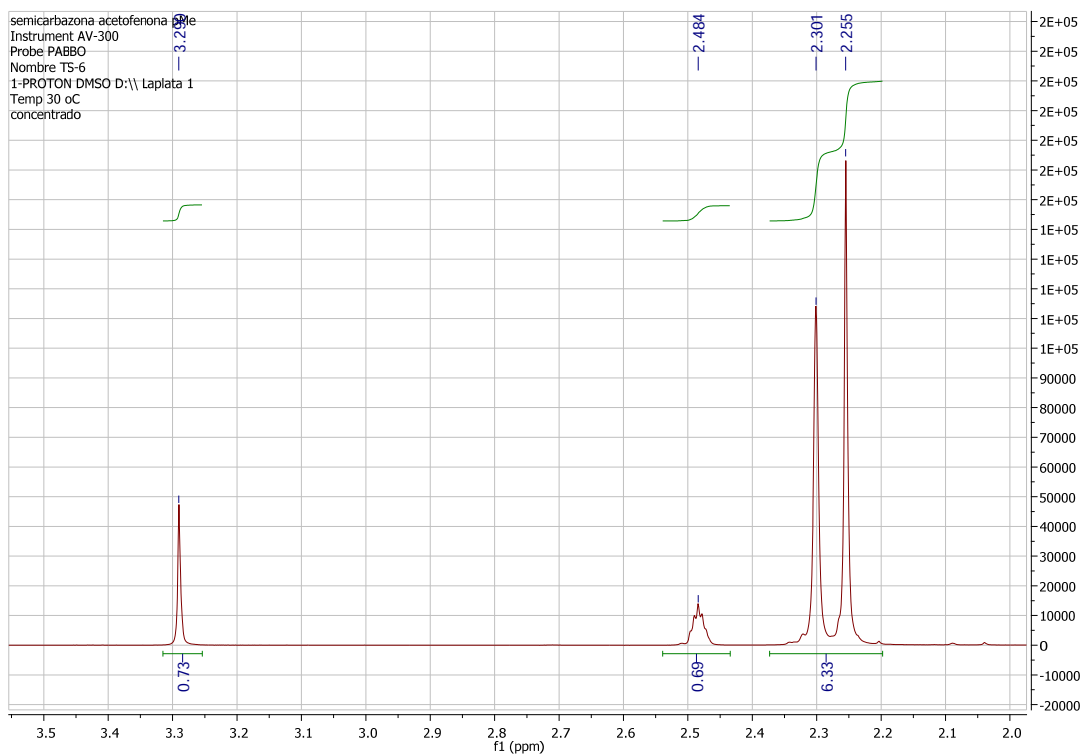
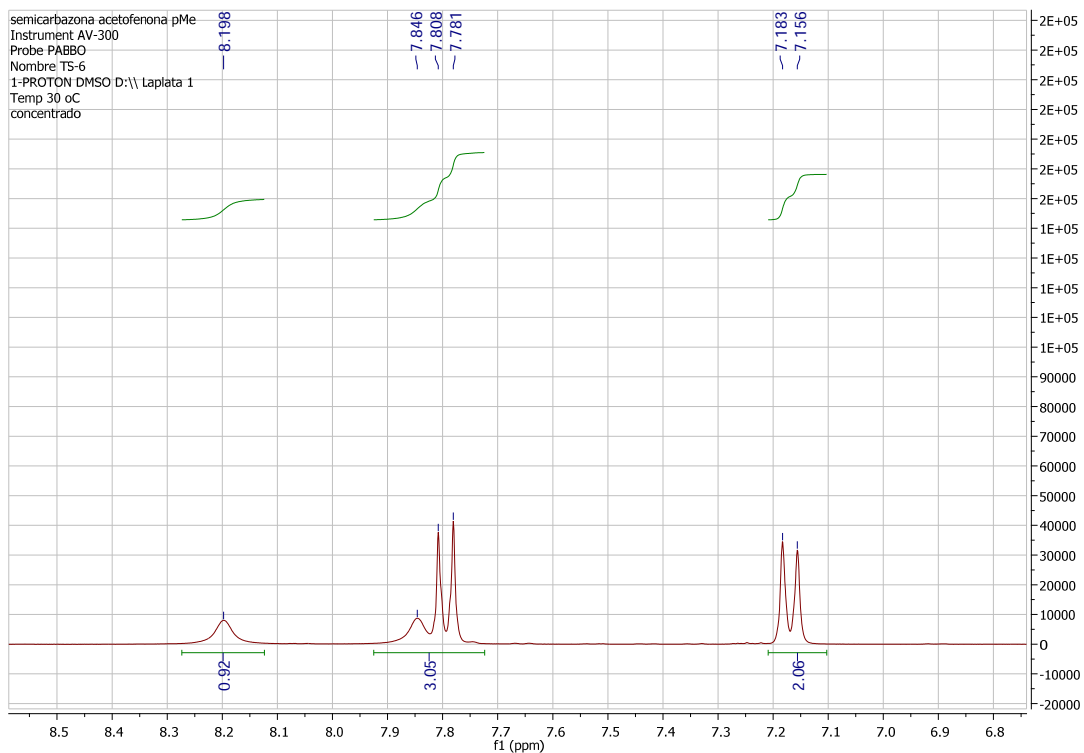
## Problemas propuestos

### Problema 7.1

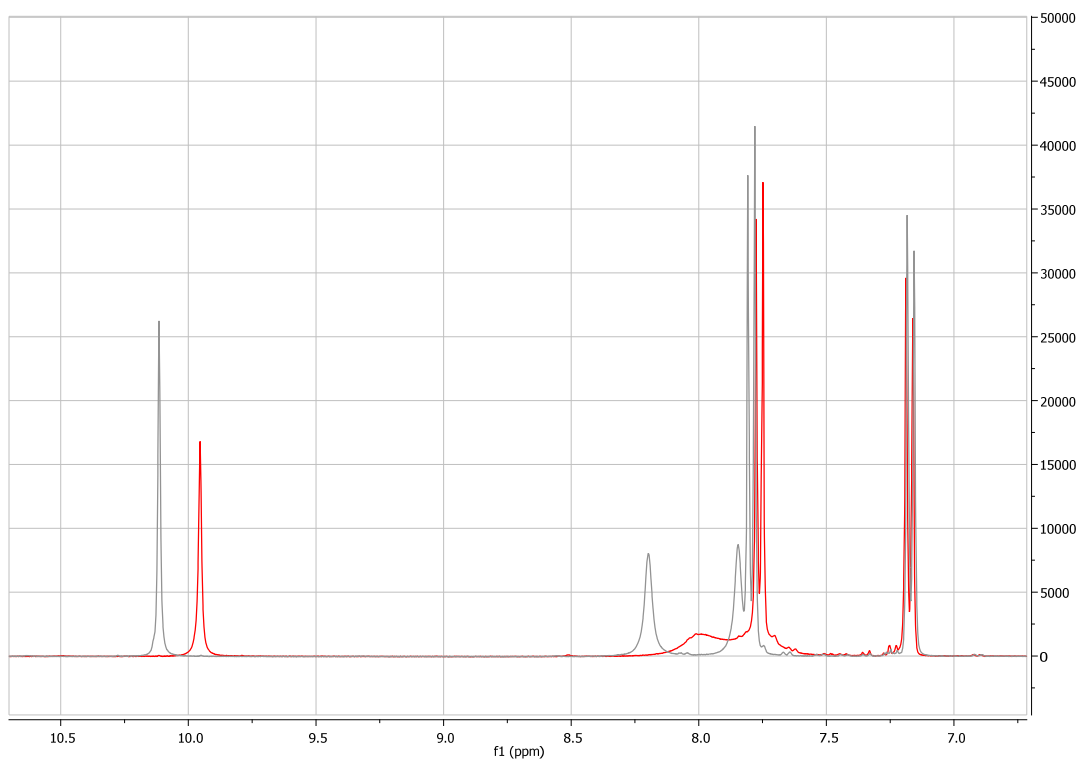
El siguiente es el espectro <sup>1</sup>HRMN de la semicarbazona de la *p*-metilacetofenona, llevado a cabo a 30°C en un espectrómetro de 300MHz usando DMSO-d<sub>6</sub> como solvente. Sobre el mismo, se muestran los valores de δ de los picos y las integraciones de las señales.



Las siguientes son dos ampliaciones de dicho espectro.



También, se muestra la zona aromática del mismo a dos temperaturas diferentes: 30°C (gris) y 60°C (rojo).



Con todos estos datos, asignar las señales del espectro a los diferentes protones.

## Referencias

- Giménez Martínez, J.J. y Expósito López J.M. (1998). RMN para químicos orgánicos. Almería: Universidad de Almería, Servicio de Publicaciones e Instituto de Estudios Almerienses.
- Hore, P.J. (2000). Resonancia Magnética Nuclear. Buenos Aires: Eudeba.
- Fulmer, G.R.; Miller, A.J.M.; Sherden, N.H.; Gottlieb, H.E.; Nudelman, A.; Stoltz, B.M.; Bercaw, J.E. y Goldberg K.I. (2010). NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics*, 29, 2176–2179. DOI: 10.1021/om100106e

# CAPÍTULO 8

## RMN y acoplamientos con otros núcleos

Si bien las  $^1\text{H}$ RMN y  $^{13}\text{C}$ RMN son las técnicas más usadas, es interesante tener en cuenta que hay muchísimas técnicas desarrolladas en la actualidad y que muchas de ellas involucran otros núcleos distintos de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ . Las que analizaremos en este capítulo son las RMN de  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{15}\text{N}$ . Flúor y fósforo son dos elementos relativamente usuales en los compuestos orgánicos y que además son magnéticamente activos. El isótopo  $^{15}\text{N}$  tiene muy baja abundancia natural (el mayoritario es  $^{14}\text{N}$ ), pero es posible medirlo por medio de RMN. Los tres tienen  $I=1/2$  y, al igual que el  $^{13}\text{C}$  y el  $^1\text{H}$ , presentan dos estados de spin diferentes ( $\alpha$  y  $\beta$ ). De modo que los análisis hechos para  $^{13}\text{C}$  y para  $^1\text{H}$  valen también para estos tres núcleos.<sup>8</sup>

### $^{19}\text{F}$ RMN

Comencemos con algunas particularidades del núcleo de  $^{19}\text{F}$ :

- El mismo tiene una constante giromagnética de aproximadamente  $25,15 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ , que es 0,94 veces la del protón. Esto quiere decir que para que los núcleos de  $^{19}\text{F}$  resuenen necesitan aproximadamente un 94% de la frecuencia de la que necesita un  $^1\text{H}$ . Es por esto que, para medir  $^{19}\text{F}$  un equipo de 300MHz operará a 282MHz; así como uno de 500MHz operará a 470MHz (recordemos que cuando decimos que un equipo es de 300MHz, 500MHz, etc., indicamos la frecuencia que se utiliza para medir  $^1\text{H}$  y dicha frecuencia se modifica para medir otros núcleos).
- El mismo tiene número de spin  $I = 1/2$ . Al igual que el  $^1\text{H}$  y el  $^{13}\text{C}$ , presentará dos estados posibles  $\alpha$  y  $\beta$  correspondientes a las dos orientaciones que pueden adoptar los núcleos en el campo magnético externo.
- El isótopo  $^{19}\text{F}$  tiene una abundancia de prácticamente el 100%, lo que eleva la sensibilidad de las medidas.
- Las constantes de acoplamiento  $J_{^{19}\text{F}-^1\text{H}}$  son relativamente grandes y se observan acoplamientos con H de hasta cinco enlaces de distancia.

El compuesto de referencia usado para definir el 0 de la escala de  $\delta$  en  $^{19}\text{F}$ RMN es usualmente el  $\text{CFCl}_3$ . Los de los demás flúores se calculan del mismo modo que se hizo para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

<sup>8</sup>  $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$ , tres núcleos elementos muy usuales en química orgánica, son magnéticamente activos (tienen  $I=1$ ,  $I=3/2$  e  $I=3/2$  respectivamente) pero en condiciones normales se comportan como si fueran inactivos al RMN, debido a su rápida relajación. Es por esto que no los analizaremos en este capítulo.

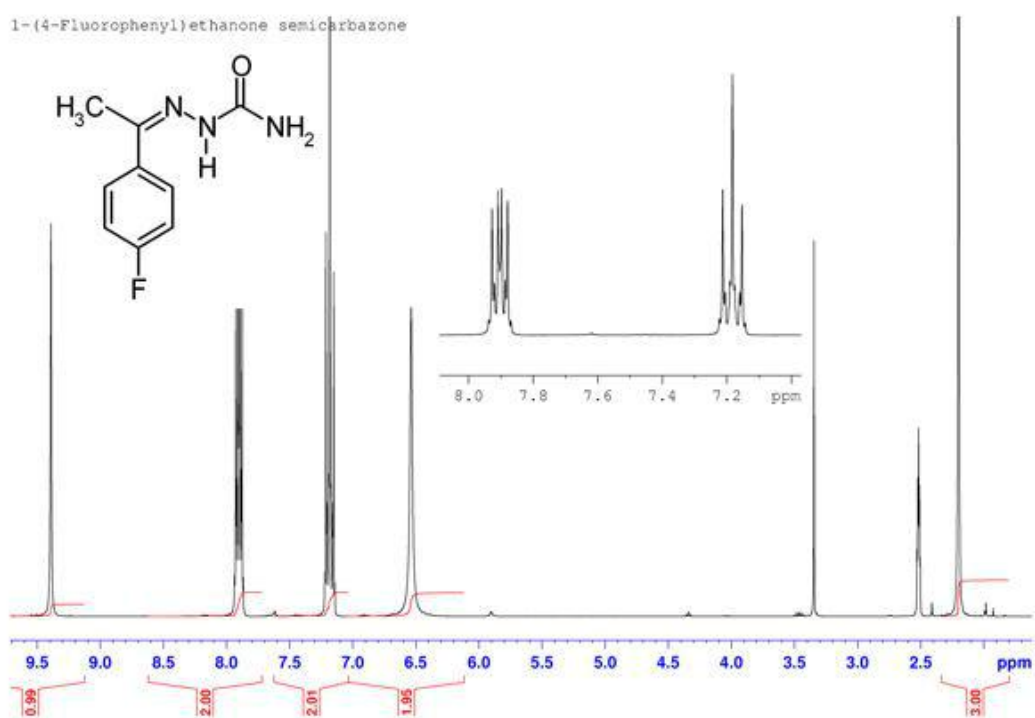


$$\delta_i = (v_i - v_{\text{CFCl}_3}) \cdot 10^6 / \nu_0$$

Los valores de  $\delta$  en  $^{19}\text{FRMN}$  se encuentran habitualmente en el rango -250 a 100 ppm. Dado que el compuesto contiene F, C y seguramente H también, se observarán acoplamiento H-F y C-F. Los mismos pueden evitarse haciendo desacoplamiento de banda ancha selectivos para cada núcleo.

Comencemos con una sustancia en particular y analicemos sus espectros  $^{19}\text{FRMN}$ ,  $^1\text{HRMN}$  y  $^{13}\text{CRMN}$ . La sustancia que usaremos para este análisis es la semicarbazona de la *p*-fluoroacetofenona.

Comencemos por el espectro  $^1\text{HRMN}$ .



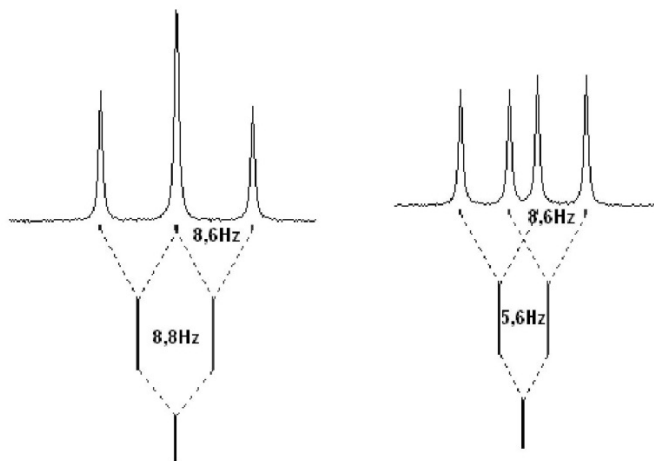
Espectro  $^1\text{HRMN}$  de la semicarbazona de la *p*-fluoroacetofenona.

Las asignaciones son las siguientes: la señal a  $\delta$  2,2 corresponde a los tres H del  $\text{CH}_3$ , el singlete ancho a  $\delta$  6,5 corresponde a los dos H del  $\text{NH}_2$ , el singlete ancho a  $\delta$  9,4 corresponde al H del N y las señales a  $\delta$  7,2 y 7,9 corresponden a los cuatro H aromáticos. La señal a 2,5 es el pico residual del solvente ( $\text{DMSO-d}_6$ ) y la señal a 3,3 es la correspondiente a agua en  $\text{DMSO-d}_6$ .

Enfoquémonos en los picos aromáticos. Los que aparecen como una señal a  $\delta$  7,2 corresponden a los H que están en *orto* al F. Aparecen como triplete debido a que tienen dos vecinos cercanos: un F y un H (que está en *meta* al F). Los valores de  $J$  son similares ( $J_{\text{HF}}=8,8\text{Hz}$  y  $J_{\text{HH}}=8,6\text{Hz}$ ).

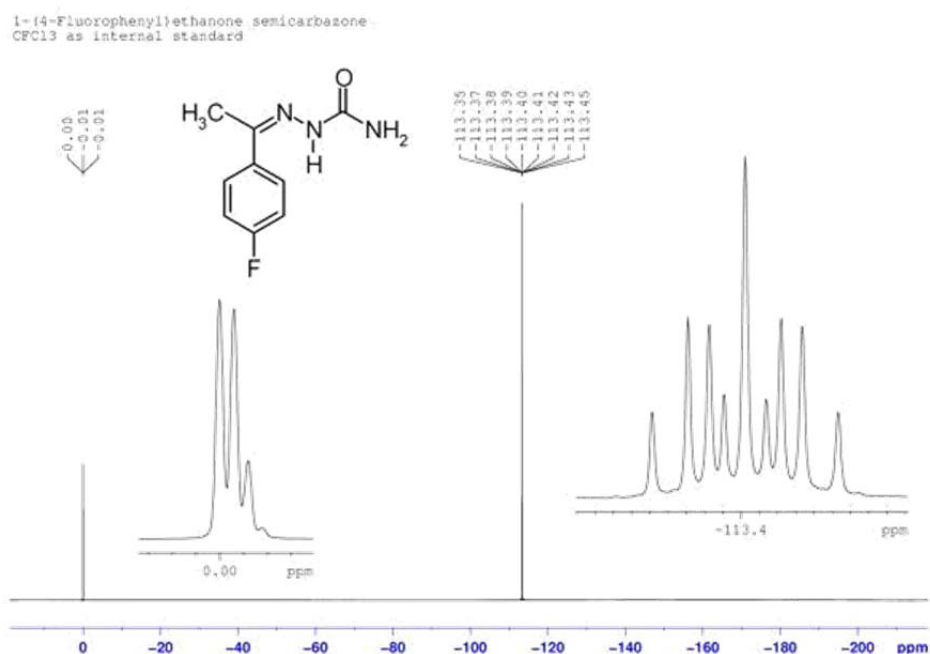
Los H que aparecen como una señal a  $\delta$  7,9 corresponden a los que están en *meta* al F.

Notemos que no son un triplete, sino un doble-doblete. Esto se debe a que los H tienen dos vecinos cercanos: un F y un H (que está en *orto* al F). Como los  $J$  son diferentes ( $J_{HF}=5,6\text{Hz}$  y  $J_{HH}=8,6\text{Hz}$ ), entonces, la señal aparece como un doble-doblete.



Diagramas de acoplamiento para los H aromáticos de la semicarbazona de la *p*-fluoroacetofenona.

El siguiente es el espectro  $^{19}\text{F}$ RMN, que muestra dos señales.



Espectro  $^{19}\text{F}$ RMN de la semicarbazona de la *p*-fluoroacetofenona.

La señal que aparece a  $\delta$  0 es la referencia ( $\text{CFCl}_3$ ) y la señal a  $-113,4\text{ppm}$  corresponde al único F que presenta la molécula. Sin embargo, la ampliación de la señal muestra que la misma es compleja: consta de nueve picos. ¿A qué se debe esto? Recordemos que en el espectro  $^1\text{H}$ RMN observamos acoplamiento entre los H y el F, pues bien, ese acoplamiento también existirá en el

espectro de  $^{19}\text{F}$ RMN.<sup>9</sup>

Razonemos la forma de la señal. El átomo de  $^{19}\text{F}$  está desdoblado por dos vecinos en orto ( $J_{\text{HF}}=8,8\text{Hz}$ ) y por otros dos vecinos en meta ( $J_{\text{HF}}=5,6\text{Hz}$ ). Entonces, la señal será desdoblada en tres (triplete) por los H en *orto* con un  $J$  de 8,8Hz y luego desdoblada en tres nuevamente (triplete) por los H en *meta* con un  $J$  de 5,6Hz. Es decir, la señal es un *triple-triplete*.

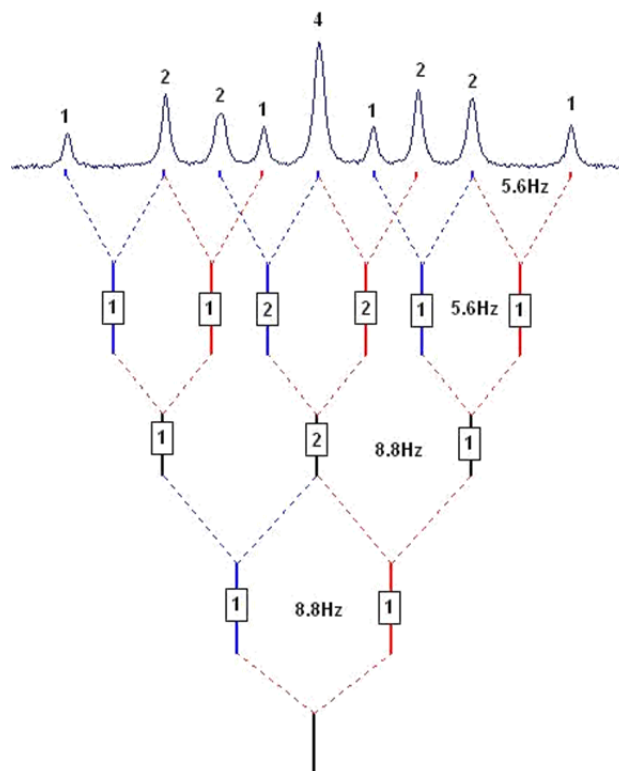
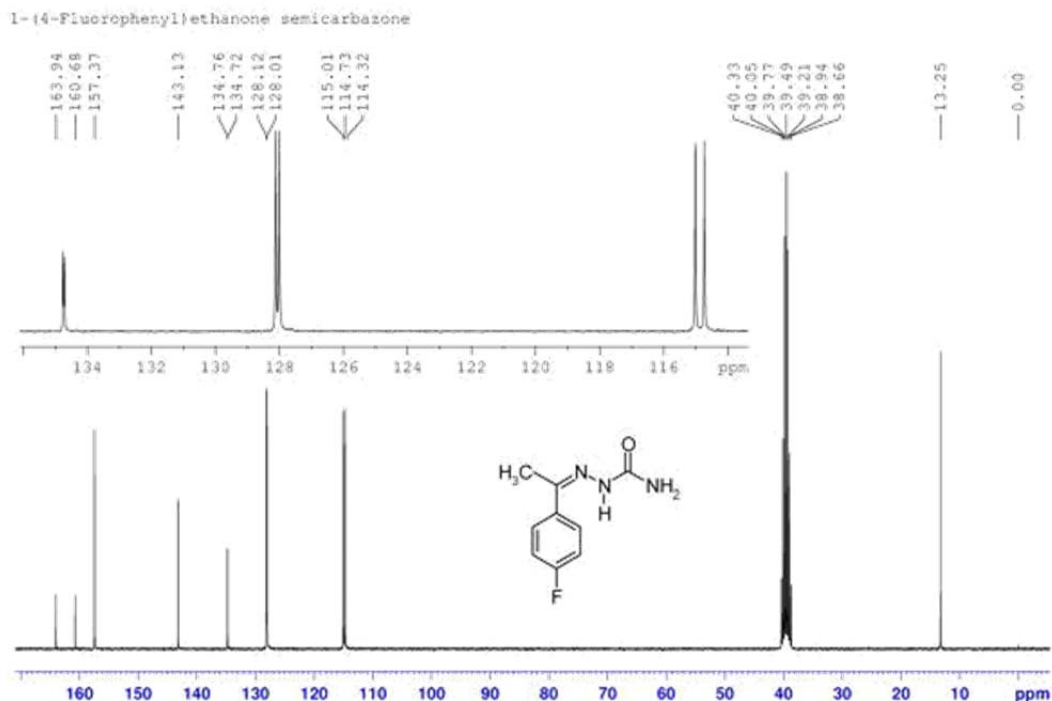


Diagrama de acoplamiento para el F de la semicarbazona de la *p*-fluoroacetofenona.

En cuanto al espectro  $^{13}\text{C}$ RMN, en el mismo se observan señales a  $\delta$  13,3 (C del  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  114,9,  $\delta$  128,1,  $\delta$  134,7,  $\delta$  162,3 (C del anillo aromático),  $\delta$  143,1 (C del doble enlace  $\text{C}=\text{N}$ ) y  $\delta$  157,4 (C del grupo  $\text{NH-CO-NH}_2$ ). El multiplete que aparece centrado a  $\delta$  39,5 corresponde a la señal residual del solvente ( $\text{DMSO-d}_6$ ).

<sup>9</sup> En algunos experimentos, igual que se hizo con  $^{13}\text{C}$ , puede inducirse un desacoplamiento para que las señales aparezcan como singletes.

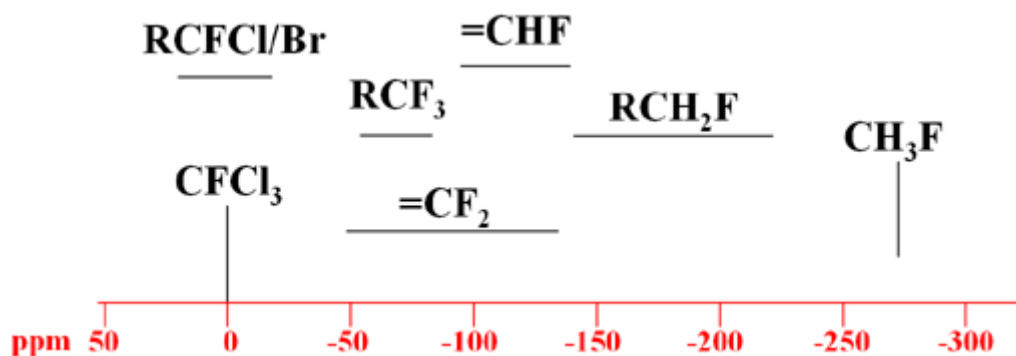


Espectro  $^{13}\text{C}$ RMN de la semicarbazona de la *p*-fluoroacetofenona.

Las señales del anillo aromático están desdobladas en dos, aparecen como dobletes. La causa del desdoblamiento es que, si bien este experimento se hizo desacoplando a los H (para que no acoplen con los  $^{13}\text{C}$ ), no se impidió el acoplamiento con  $^{19}\text{F}$ . Por lo tanto, las cuatro señales de los C del anillo aromático se observan como dobletes: el C unido al F (llamado C *ipso*) aparece a  $\delta$  162,3 con un  $J$  de 245,7Hz, los C *orto* aparecen a  $\delta$  114,9 con un  $J$  de 21,3Hz, los C *meta* aparecen a  $\delta$  128,1 con un  $J$  de 8,3Hz y el C *para* al F aparece a  $\delta$  134,7 con un  $J$  de 3,3Hz. Observemos que, como es de esperarse, la constante de acoplamiento disminuye al aumentar la distancia con los núcleos. ¿Por qué este acoplamiento no se observó en el espectro de  $^{19}\text{F}$ RMN? La razón es sencilla: debido a la baja proporción de  $^{13}\text{C}$  en la muestra. Es decir, la mayoría de los F de la muestra está rodeado de  $^{12}\text{C}$  (que es inactivo al RMN) y, por lo tanto, el acoplamiento no se observa (sin embargo, está).

Como vemos, el análisis de espectros de  $^{19}\text{F}$ RMN no escapa a lo que ya sabíamos para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , sólo hay que tener en cuenta ciertas particularidades del elemento F.

En el siguiente esquema, se muestran los rangos de  $\delta$  más comunes en  $^{19}\text{F}$ RMN.



Rangos de  $\delta$  típicos para compuestos fluorados en espectros de  $^{19}\text{F}$ RMN.

## $^{31}\text{P}$ PRMN

Comencemos con algunas particularidades del núcleo de  $^{31}\text{P}$ :

- El mismo tiene una constante giromagnética de aproximadamente  $10,84 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ , la que es 0,40 veces la del protón. Esto quiere decir que para que los núcleos de  $^{31}\text{P}$  resuenen necesitan aproximadamente un 40% de la frecuencia de la que necesita un  $^1\text{H}$ . Es por esto que, para medir  $^{31}\text{P}$ , un equipo de 300MHz operará a 121MHz; así como uno de 500MHz operará a 202MHz
- El mismo tiene número de spin  $I = 1/2$ . Al igual que el  $^1\text{H}$  y el  $^{13}\text{C}$ , presentará dos estados posibles  $\alpha$  y  $\beta$  correspondientes a las dos orientaciones que pueden adoptar los núcleos en el campo magnético externo.
- El isótopo  $^{31}\text{P}$  tiene una abundancia de prácticamente el 100%, lo que eleva la sensibilidad de las medidas.
- Las constantes de acoplamiento  $J_{31\text{P}-1\text{H}}$  son menores que para el  $^{19}\text{F}$ , observándose acoplamientos hasta de tres enlaces de distancia (hay excepciones) y con valores similares al  $J_{\text{H-H}}$ . Sin embargo, la constante de acoplamiento de  $^{31}\text{P}$  unido directamente a  $^1\text{H}$  (que aparece en muchos compuestos) es grande, del orden de 200-600Hz.

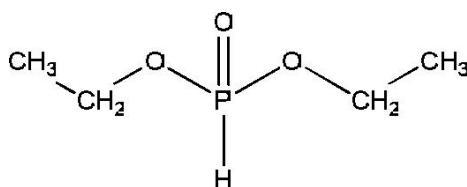
El compuesto de referencia usado para definir el 0 de la escala de  $\delta$  en  $^{31}\text{P}$ PRMN es usualmente el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Los de los demás fósforos se calculan del mismo modo que se hizo para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

$$\delta_i = (v_i - v_{\text{H}_3\text{PO}_4}) \cdot 10^6 / v_0$$

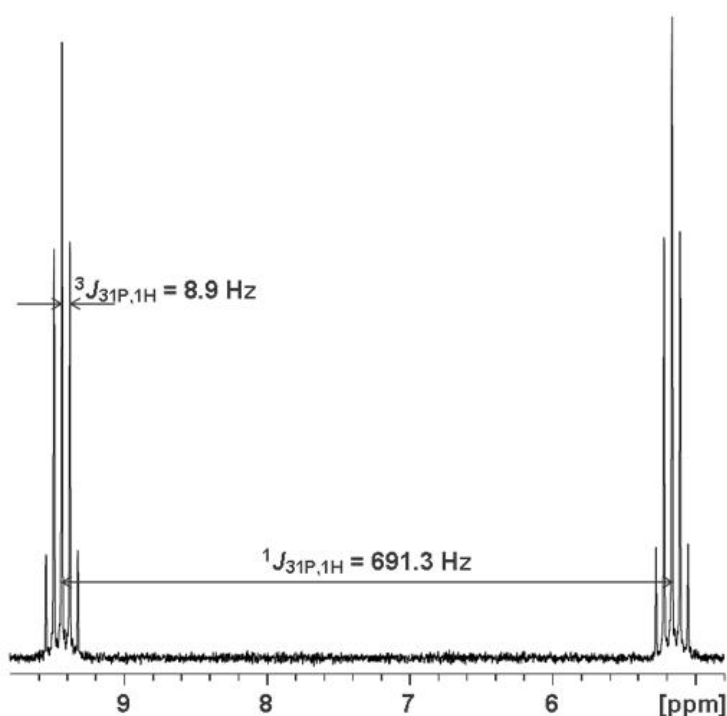
Los valores de  $\delta$  en  $^{31}\text{P}$ PRMN se encuentran habitualmente en el rango -150 a 250 ppm.

Dado que el compuesto contiene P, C y seguramente H también, se observarán acoplamientos H-P y C-P. Los mismos también pueden evitarse haciendo los respectivos desacoplamientos de banda ancha selectivos para cada núcleo.

Comencemos con una sustancia en particular y analicemos sus espectros  $^{31}\text{P}$ PRMN y  $^1\text{H}$ RMN. La sustancia que usaremos para este análisis es el fosfonato de dietilo.

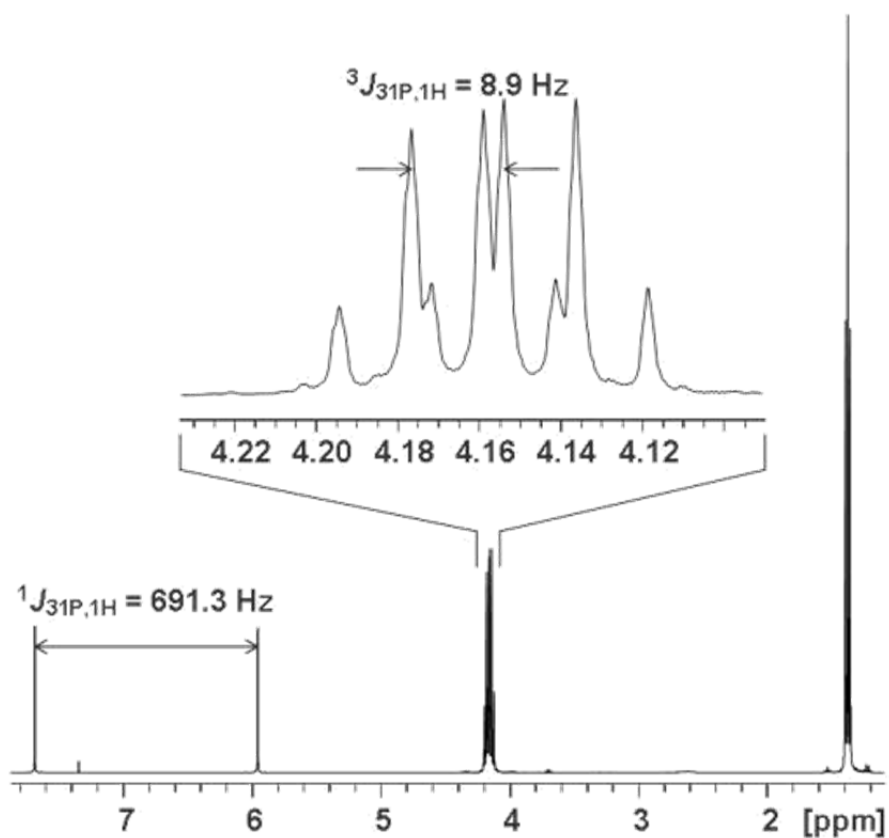


El espectro  $^{31}\text{PRMN}$  muestra un doble-quintuplete, producto del desdoblamiento de la señal en dos por el H que está unido al P (en este caso  $J_{HP} = 691,3\text{Hz}$ ) y en cinco por los cuatro H de los dos CH<sub>2</sub> (cuya constante de acoplamiento con el P es bastante menor que en el caso anterior,  $J_{HP}=8,9\text{Hz}$ ).



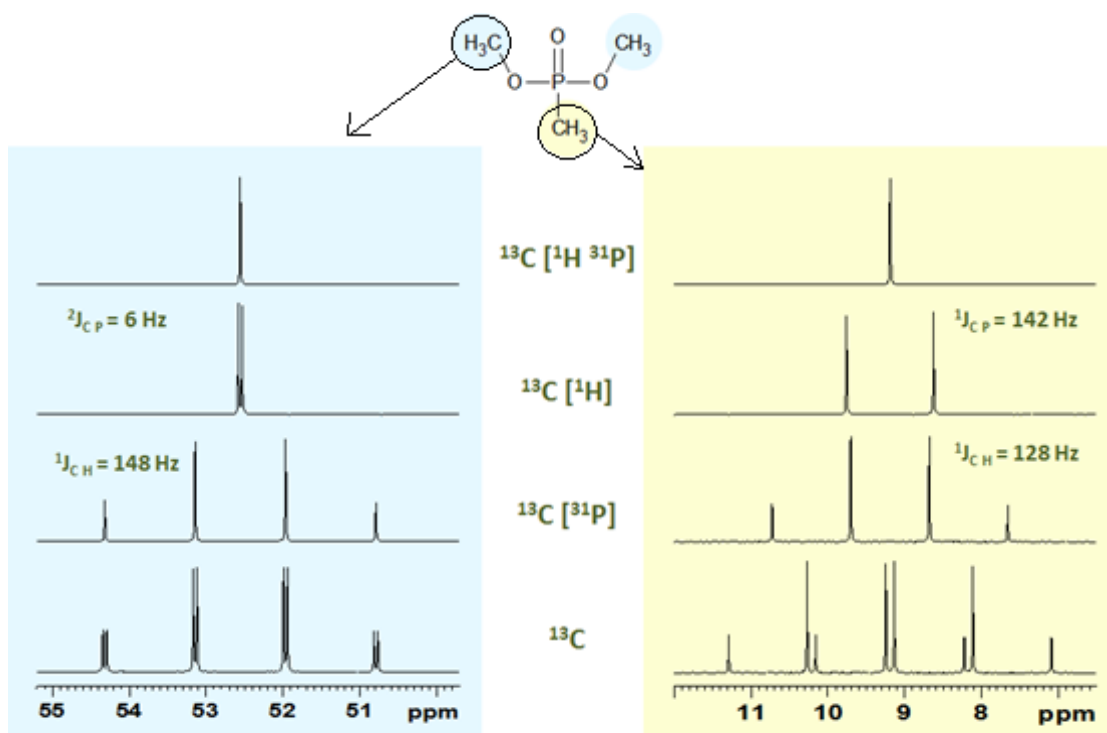
Espectro  $^{31}\text{PRMN}$  de fosfonato de dietilo.

Este desdoblamiento se observa también en el caso del  $^1\text{HRMN}$ . Obsérvese que la señal del H del grupo H-P aparece como un doblete centrado en  $\delta \approx 6,8$ ; mientras que las señales de los dos CH<sub>2</sub> son desdobladas en dos por el P ( $J_{HP}=8,9\text{Hz}$ ) y en cuatro por los CH<sub>3</sub> ( $J_{HH}=7,0\text{Hz}$ ) y es por esto que aparece como un doble cuatriplete en  $\delta \approx 4,1$ .



Espectro  $^1\text{H}$ RMN de fosfonato de dietilo.

Al analizar espectros  $^{13}\text{C}$ RMN de compuestos con fósforo, también se observan acoplamientos C-P. Los siguientes son los espectros  $^{13}\text{C}$ RMN del metilfosfonato de dimetilo.



Espectros  $^{13}\text{C}$ RMN de metilfosfonato de dimetilo con diferentes desacoplamientos (marcados entre corchetes).

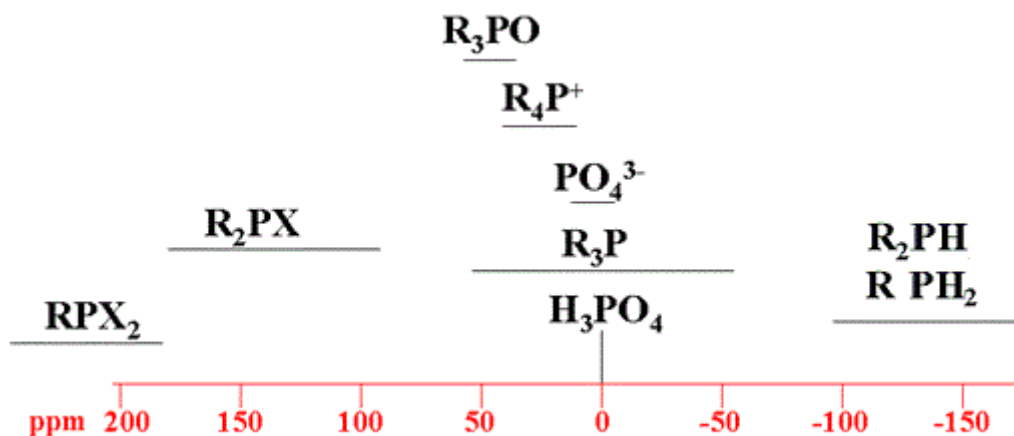
En el primer espectro, se han desacoplado los núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . Observemos que, al no existir acoplamiento, el espectro consta únicamente de dos señales (una a  $\delta$  9,1 correspondiente al C del  $\text{CH}_3$  unido al fósforo y otra a  $\delta$  52,5 correspondiente a los C de  $\text{CH}_3$  unidos a O).

En el segundo, se han desacoplado sólo los núcleos de  $^1\text{H}$ , observándose acoplamiento C-P. Ahora, las señales aparecen como dobletes debido a la presencia del  $^{31}\text{P}$ .

En el tercero, se han desacoplado sólo los núcleos de  $^{31}\text{P}$ , observándose acoplamiento C-H. Las señales aparecen ahora como cuatripletos debido a la presencia de los H vecinos a los C de  $\text{CH}_3$ .

Por último, en el cuarto espectro, se han permitido todos los acoplamientos. La señal a  $\delta$  52,5 aparece como un doble cuatriplete y la señal a  $\delta$  9,1 es también un doble cuatriplete (se parece mucho a un quintuplete debido a que las constantes de acoplamiento  $J_{\text{CP}}$  y  $J_{\text{CH}}$  son similares).

En el siguiente esquema, se muestran los rangos de  $\delta$  más comunes en  $^{31}\text{P}$ RMN.



Rangos de  $\delta$  típicos para compuestos fosforados en espectros de  $^{31}\text{P}$ RMN.

## $^{15}\text{N}$ RMN

Comencemos con algunas particularidades del núcleo de  $^{15}\text{N}$ :

- El mismo tiene una constante giromagnética de aproximadamente  $-2,712 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ , la que es 0,10 veces la del protón. Esto quiere decir que para que los núcleos de  $^{15}\text{N}$  resuenen necesitan aproximadamente un 10% de la frecuencia de la que necesita un  $^1\text{H}$ . Es por esto que, para medir  $^{15}\text{N}$ , un equipo de 300MHz operará a 30MHz; así como uno de 500MHz operará a 50MHz

- El mismo tiene número de spin  $I = 1/2$ . Al igual que el  $^1\text{H}$  y el  $^{13}\text{C}$ , presentará dos estados posibles  $\alpha$  y  $\beta$  correspondientes a las dos orientaciones que pueden adoptar los núcleos en el campo magnético externo.

- El isótopo  $^{15}\text{N}$  tiene una abundancia muy baja en la naturaleza (0,37%), lo que disminuye considerablemente la sensibilidad de las medidas, dificultando la adquisición de espectros. Sin embargo, pueden realizarse estudios (principalmente en la rama biológica, en el análisis de proteínas) enriqueciendo la muestra con sustancias marcadas (por ejemplo, alimentado bacterias



con  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  de modo que metabolicen el  $^{15}\text{N}$  y lo introduzcan en sus proteínas).

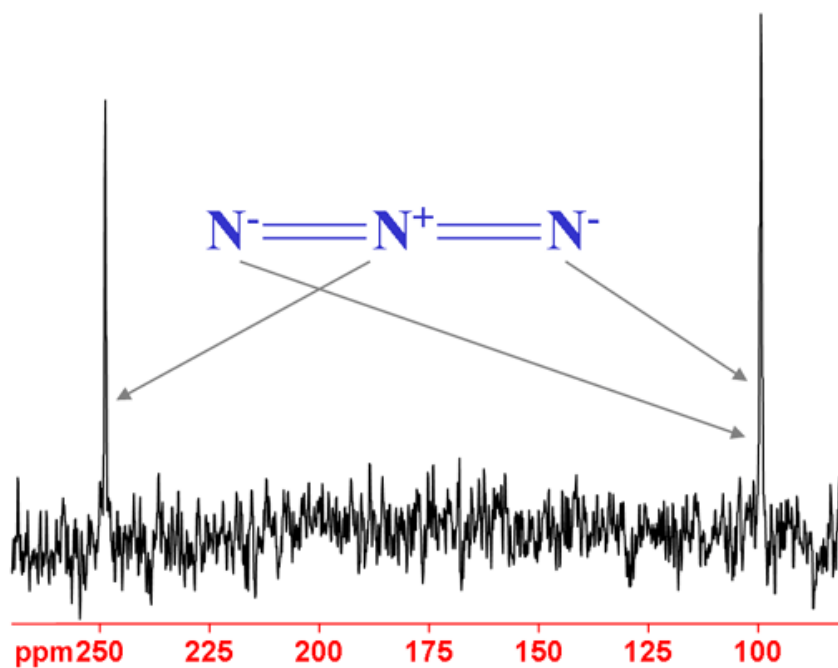
- Los experimentos de  $^{15}\text{N}$ RMN suelen ser más complejos que los del resto de los núcleos, utilizándose comúnmente espectros bidimensionales que permiten, por ejemplo, averiguar la posición de un núcleo particular de N dentro de una proteína o de un alcaloide.

El compuesto de referencia usado para definir el 0 de la escala de  $\delta$  en  $^{15}\text{N}$ RMN es usualmente amoníaco. Los de los demás nitrógenos se calculan del mismo modo que se hizo para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

$$\delta_i = (v_i - v_{\text{NH}_3}) \cdot 10^6 / v_0$$

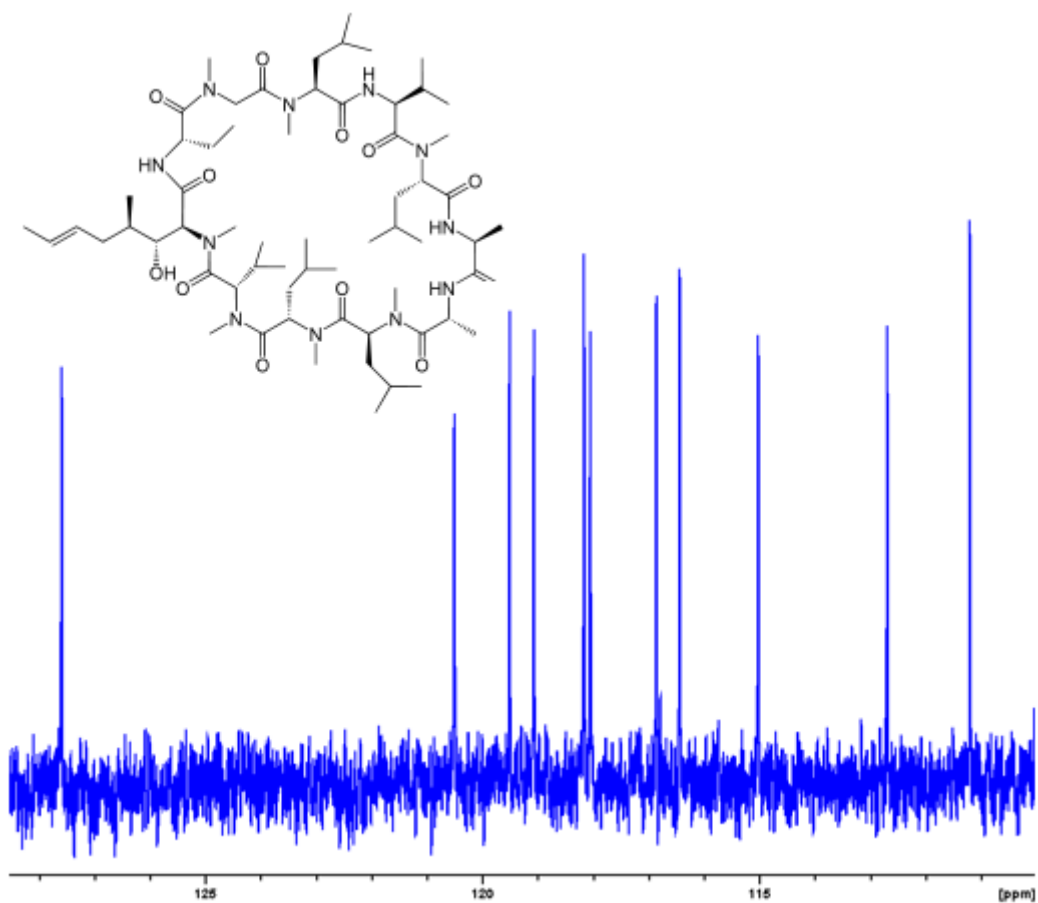
Los valores de  $\delta$  en  $^{15}\text{N}$ RMN se encuentran habitualmente en el rango 0 a 900 ppm.

A modo de ejemplo, mostramos el espectro  $^{15}\text{N}$ RMN de la azida de sodio ( $\text{NaN}_3$ ) en  $\text{D}_2\text{O}$ . La elevada concentración de la solución (1M) permite visualizar las señales de  $^{15}\text{N}$ .



Espectro  $^{15}\text{N}$ RMN de azida de sodio 1M.

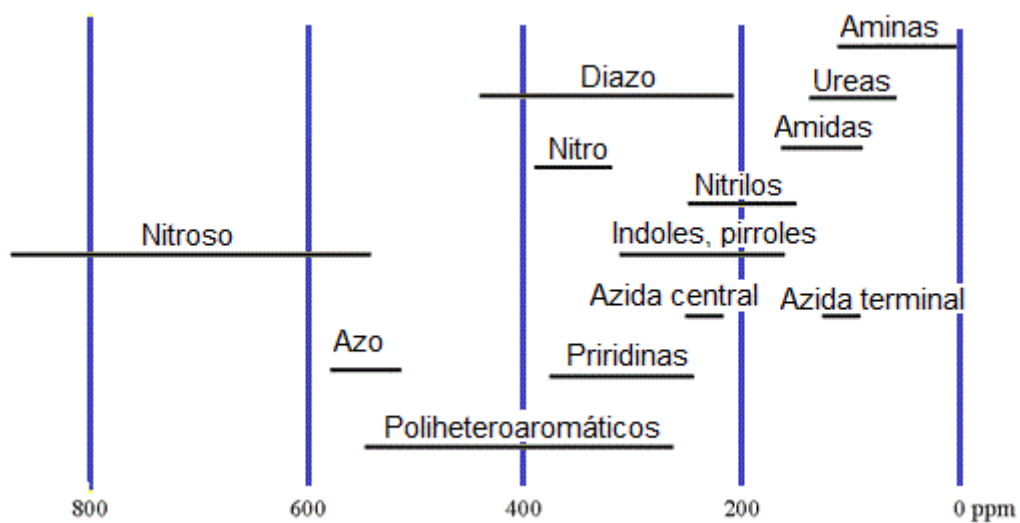
El siguiente es el espectro  $^{15}\text{N}$ RMN del compuesto ciclosporina A enriquecido con  $^{15}\text{N}$ . En dicho espectro, pueden observarse once señales correspondientes a los once tipos de N presentes en la misma.



Espectro  $^{15}\text{N}$ RMN de ciclosporina A enriquecida en  $^{15}\text{N}$ .

El mismo se adquirió en un tiempo de 1 hora y cabe destacar que, de no haberse hecho el enriquecimiento, el mismo espectro hubiera tomado 10 años para ser medido con tal intensidad.

En el siguiente esquema, se muestran los rangos de  $\delta$  más comunes en  $^{15}\text{N}$ RMN.

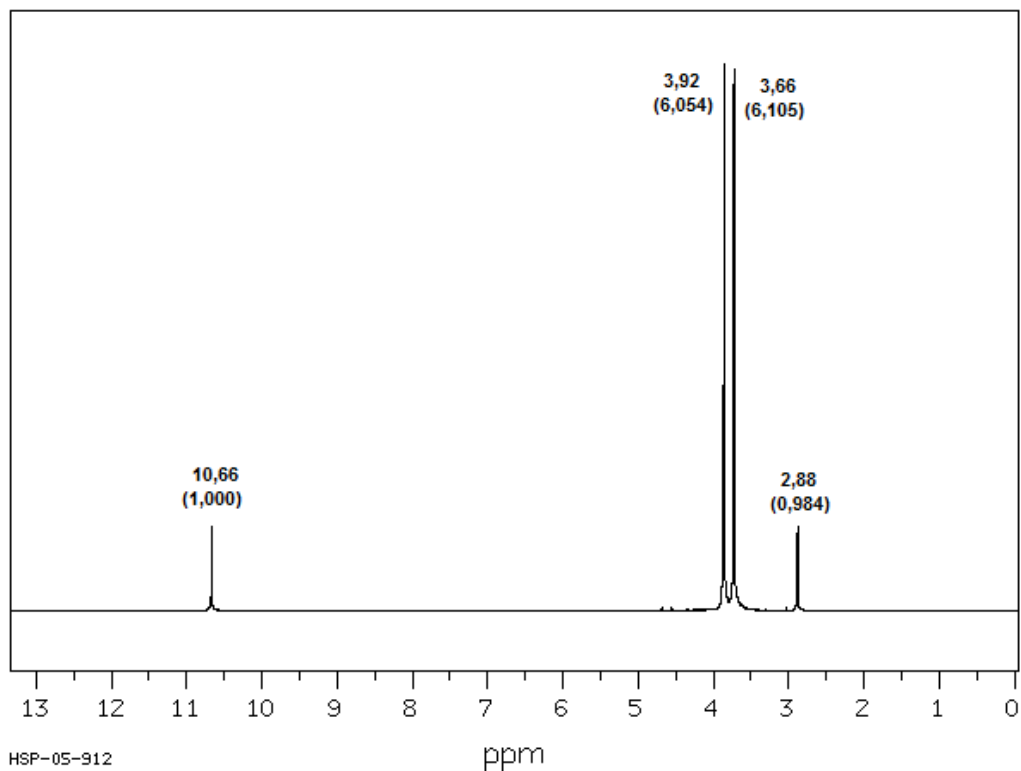


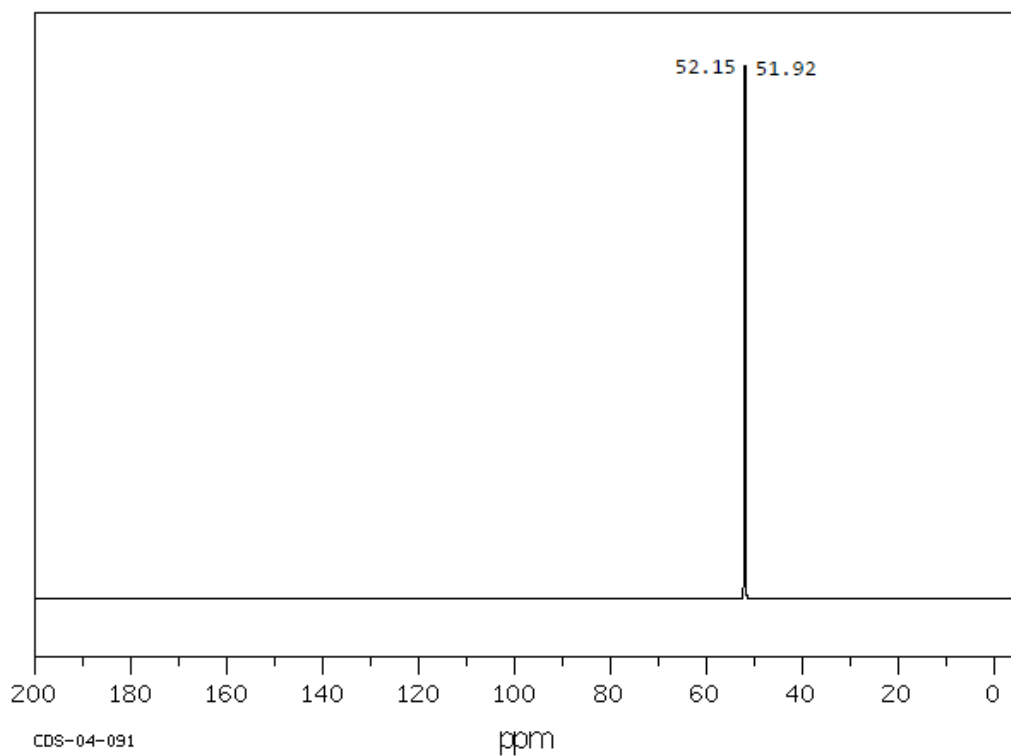
Rangos de  $\delta$  típicos para compuestos nitrogenados en espectros de  $^{15}\text{N}$ RMN.

## Problemas propuestos

### Problema 8.1

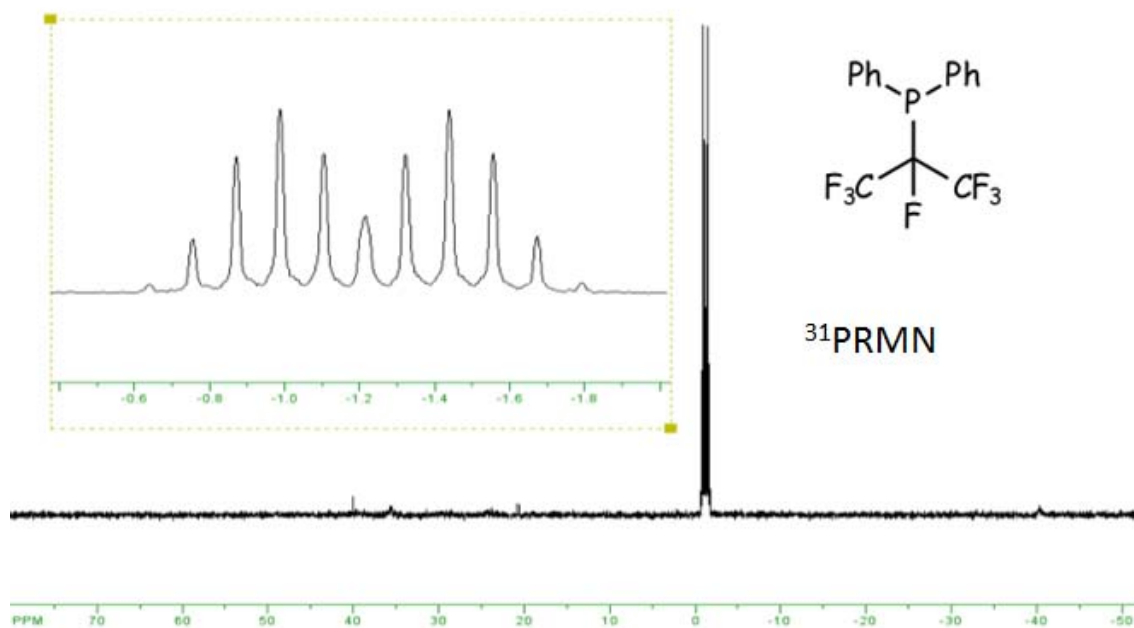
Un compuesto de fórmula  $C_2H_7PO_3$  presenta los siguientes espectros de  $^1H$ RMN y  $^{13}C$ RMN (desacoplado de H) medidos en un equipo de 100MHz. En ambos se aclaran los valores de  $\delta$  y en el  $^1H$  se consigna la integración (en unidades arbitrarias) entre paréntesis. Dar una posible estructura para esta sustancia.

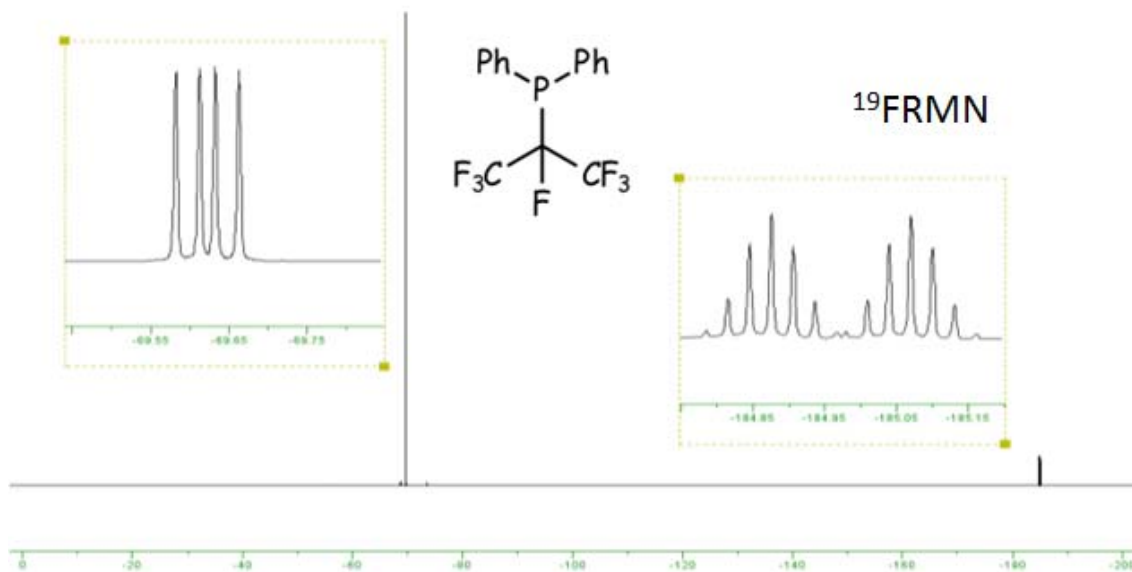




### Problema 8.2

Los siguientes son los espectros  $^{19}\text{F}$ RMN y  $^{31}\text{P}$ RMN del compuesto cuya estructura se muestra a continuación (difenil perfluoroisopropil fosfina), con ampliaciones de los picos sobre el espectro. La constante de acoplamiento  $J$  entre P y el F del grupo  $\text{CF}_3$  es de 15Hz; entre el P y el F del grupo CF es de 60Hz; y entre los F del grupo  $\text{CF}_3$  y del grupo CF es de 10Hz.





A partir de los valores de  $J$ , justificar la forma de las señales observadas por medio de un diagrama de desdoblamiento.

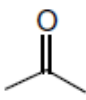
## Referencias

- Facey, G. (25 de junio de 2016).  $^{13}\text{C}$ NMR with  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  decoupling. Recuperado de <http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.com.ar/2009/07/13-c-nmr-with-1-h-and-31-p-decoupling.html>.
- Giménez Martínez, J.J. y Expósito López J.M. (1998). RMN para químicos orgánicos. Almería: Universidad de Almería, Servicio de Publicaciones e Instituto de Estudios Almerienses.
- Girreser, G. (8 de junio de 2016). NMR Spectroscopy. Recuperado de [http://www.uni-kiel.de/Pharmazie/chem/Dr\\_Girreser/nmr.htm](http://www.uni-kiel.de/Pharmazie/chem/Dr_Girreser/nmr.htm)
- Hoffman, R. (15 de junio de 2016). Nitrogen NMR. Recuperado de <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row2/n.html>
- Hoffman, R. (15 de junio de 2016).  $^{31}\text{P}$ Phosphorus NMR. Recuperado de <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row3/p.html>
- Hore, P.J. (2000). Resonancia Magnética Nuclear. Buenos Aires: Eudeba.

# ANEXO

Se presentan a continuación algunas tablas con datos espectroscópicos compilados a fin de poder estimar desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de protones en estructuras moleculares. Además, se dan dos tablas con señales residuales de solventes e impurezas comunes, a fin de poder identificar algunos picos no pertenecientes a las muestras en estudio.

Tabla 1- Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de protones de metilos, metilenos y metinos de alcanos monosustituídos con sustituyentes x en posición  $\alpha$ .

	X	CH <sub>3</sub> -X	-CH <sub>2</sub> -X	$\begin{array}{c}   \\ \text{---CH---X} \end{array}$
C	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -	0,86 – 0,91	1,25 – 1,33	1,50
	-CH=CH <sub>2</sub>	1,71	2,00-2,30	2,60
	-C $\equiv$ CH	1,80	2,10-2,16	2,59
	-fenilo	2,35	2,59-2,63	2,89
Halógeno	-F	4,27	4,36	-
	-Cl	3,06	3,47	4,14
	-Br	2,69	3,35-3,37	4,21
	-I	2,16	3,16	4,24
O	-OH	3,39	3,49-3,59	3,94
	-O-alquilo	3,24	3,27-3,37	3,55
	-O-C=C	3,50	3,70	-
	-O-fenilo	3,73	3,86-3,98	4,51
	-O-COCH <sub>3</sub>	3,67	3,98-4,05	4,94
	-O-CO-CF <sub>3</sub>	4,10	4,30	-
	-O-CO-fenilo	3,88	4,25-4,37	5,22
	-O-SO <sub>2</sub> -fenilo	3,70	3,94-4,07	4,70
N	-NH <sub>2</sub>	2,47	2,61-2,74	3,07
	-N-(alquilo) <sub>2</sub>	2,19	2,50	2,88
	-N(CH <sub>3</sub> )-fenilo	2,91	-	-
	-N(CH <sub>3</sub> )-CHO	2,88 y 2,97	-	4,12
	-N <sup>+</sup> (alquilo) <sub>3</sub>	3,33	3,40	3,50
	-NHCOCH <sub>3</sub>	2,71	3,18-3,21	4,01
	-NO <sub>2</sub>	4,29	4,28-4,37	4,44
	-NCS	3,37	3,64	3,98
S	-SH	2,00	2,44-2,46	3,16
	-S-alquilo	2,09	2,43-2,49	2,93
	-S-S-alquilo	2,30	2,63-2,67	-
	-SO <sub>2</sub> R	2,80-3,00	2,94	-
	-SOCH <sub>3</sub>	2,50	-	-
	-SCN	2,61	2,98	3,48
	-CHO	2,20	2,42-2,46	2,39
	-COCH <sub>3</sub>	2,09	2,32-2,47	2,54
	-CO-fenilo	2,55	2,86-2,92	3,58
	-COOH	2,08	2,31-2,36	2,56
	-COOCH <sub>3</sub>	2,01	2,22-2,28	2,48
	-CONH <sub>2</sub>	2,02	2,19-2,23	2,44
	-COCl	2,80	-	-
	-COBr	2,70	-	-
	-COSH	2,40	-	-
-C-N	-C=N-OH	1,90	-	-
	-C $\equiv$ N	1,98	2,29-2,35	2,67

**Tabla 2- Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de protones de metilos, metilenos y metinos de alcanos monosustituídos con sustituyentes x en posición  $\beta$  y  $\gamma$ .**

$$\delta\text{CH}_3=0,9 + \text{desplazamiento tabla}$$

$$\delta\text{CH}_2=1,25 + \text{desplazamiento tabla}$$

$$\delta\text{CH}=1,5 + \text{desplazamiento tabla}$$


	X	$\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\overset{ }{\overset{ }{\text{X}}}}$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\overset{ }{\overset{ }{\text{X}}}}$	$\text{CH}-\overset{\text{C}}{\overset{ }{\overset{ }{\text{X}}}}$	$\text{CH}-\overset{\text{C}}{\overset{ }{\overset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{C}}{\overset{ }{\overset{ }{\text{X}}}}$
C	-C=CH <sub>2</sub>	0,10 – 0,12	0,05	-	-
	-C≡CH	0,25 – 0,32	0,25	-	0,07
	-fenilo	0,31 – 0,42	0,40	-	0,05
Halógeno	-F	0,34 – 0,44	0,17	-	-
	-Cl	0,43 – 0,70	0,56	0,02	0,16
	-Br	0,76 – 0,86	0,64	0,24	0,16
	-I	0,98 – 1,05	0,63	0,43	0,13
O	-OH	0,26 – 0,32	0,28	-	0,03
	-O-alquilo	0,18 – 0,34	0,30	-	0,03
	-O-C=C	0,40	-	-	-
	-O-fenilo	0,41 – 0,48	0,45	-	0,15
	-O-COCH <sub>3</sub>	0,31 – 0,55	0,31	-	0,07
	-O-CO-fenilo	0,47 – 0,68	0,51	-	0,17
	-O-SO <sub>2</sub> -fenilo	0,35 – 0,40	0,35	-	0,05
N	-NH <sub>2</sub>	0,13 – 0,25	0,18	-	0,03
	-N(CH <sub>3</sub> )-CHO	0,20 – 0,29	-	-	-
	-N <sup>+</sup> (alquilo) <sub>3</sub>	0,35	-	-	-
	-NHCOCH <sub>3</sub>	0,22 – 0,38	0,30	-	0,06
	-NO <sub>2</sub>	0,63 – 0,69	0,76	-	0,13
	-NCS	0,50	-	-	-
S	-SH	0,41 – 0,53	0,32	-	0,12
	-S-alquilo	0,35 – 0,49	0,34	-	0,08
	-S-S-alquilo	0,42 – 0,45	0,46	-	0,13
	-SO <sub>2</sub> R	0,57	-	-	-
	-SCN	0,62	-	-	-
	-CHO	0,17 – 0,23	0,42	-	0,07
	-COCH <sub>3</sub>	0,15 – 0,22	0,31	-	0,03
	-CO-fenilo	0,28 – 0,32	0,47	-	0,12
	-COOH	0,26 – 0,33	0,43	-	0,10
	-COOCH <sub>3</sub>	0,22 – 0,26	0,40	-	0,08
	-CONH <sub>2</sub>	0,23 – 0,32	0,43	-	0,09
-C-N	-CEN	0,41 – 0,47	0,46	-	0,11



Tabla 3- Valores de desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de protones de metilenos disustituídos X-CH<sub>2</sub>-Y.

	Br-	Cl-	I-	R <sub>2</sub> N-	HO-	RO-	Ph-O-	FCOO-	RS-	CH <sub>3</sub> -	C=C-	C≡C-	Ph-	F <sub>3</sub> C-	CN-	RCO-	ROCO-	R <sub>2</sub> N-CO-
Br-	4,92	5,33	4,38	4,13	5,12	4,92	5,79	5,69	4,20	3,72	3,88	4,00	4,41	3,70	4,26	4,26	4,11	4,15
	Cl-	5,31	4,80	4,37	5,32	5,12	5,99	5,89	4,40	3,41	4,08	4,20	4,61	3,90	4,26	4,46	4,12	4,25
		I-	3,87	3,62	4,61	4,41	5,16	5,06	3,69	2,85	3,62	3,49	3,90	3,19	3,70	3,75	3,60	3,64
			R <sub>2</sub> N-	3,37	4,35	4,15	5,03	4,93	3,44	2,44	3,20	3,16	3,56	2,94	3,50	3,50	3,35	3,40
				HO-	5,35	5,15	6,02	5,92	4,43	3,53	4,13	4,28	4,58	3,93	4,49	4,49	4,34	4,38
					RO-	4,95	5,82	5,72	4,23	3,23	3,91	4,03	4,44	3,73	4,24	4,29	4,22	4,26
						Ph-O-	6,69	6,59	5,10	3,93	4,78	4,90	5,31	4,60	5,16	5,16	5,09	5,13
							FCOO-	6,46	5,00	4,04	4,68	4,80	5,21	4,54	5,10	5,10	4,91	4,35
								RS-	3,51	2,43	3,14	3,31	3,72	3,01	3,57	3,57	3,42	3,46
									CH <sub>3</sub> -	1,17	2,02	2,14	2,55	1,84	2,40	2,43	2,25	2,26
										C=C-	2,87	2,99	3,32	2,69	3,20	3,25	3,10	3,14
											C=C-	3,11	3,52	2,81	3,37	3,37	3,22	3,26
												Ph-	3,95	3,22	3,72	3,78	3,63	3,66
													F <sub>3</sub> C-	2,51	3,07	3,07	2,92	2,96
														CN-	3,63	3,63	3,48	3,52
															RCO-	3,63	3,48	3,52
																ROCO-	3,33	3,37
																	R <sub>2</sub> N-CO-	3,41

Tabla 4- Estimación de los corrimientos químicos en alcanos con varios sustituyentes ( $\delta$  en ppm).

$$\delta_{CHR_1R_2R_3} = 1,50 + \sum_1^3 a_i$$


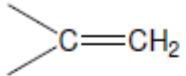
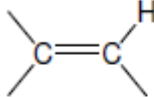
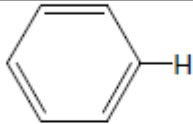
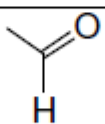
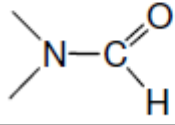
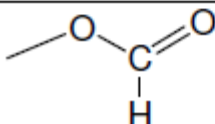
Sustituyentes		$a_i$
<b>C</b>	-alquilo	0.0
	-C=C-	0.8
	-C≡C-	0.9
	-fenilo	1.3
<b>Halógeno</b>	-Cl	2.0
	-Br	1.9
	-I	1.4
<b>O</b>	-OH	1.7
	-O-Alquilo	1.5
	-O-Fenilo	2.3
	-OCO-Alquilo	2.7
	-OCO-Fenilo	2.9
<b>N</b>	-NH <sub>2</sub>	1.0
	-N(Alquilo) <sub>2</sub>	1.0
	-NO <sub>2</sub>	3.0
<b>S</b>	-S-Alquilo	1.0
	-CHO	1.2
	-CO-Alquilo	1.2
	-COOH	0.8
	-COO-Alquilo	0.7
	-CN	1.2

Tabla 5- Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de protones unidos a centros de insaturación.

Grupo insaturado	no conjugado	conjugado con otro grupo insaturado
	4,6 – 5,0 <sup>A</sup>	5,4 – 7,0 <sup>A</sup>
	5,0 – 5,7 <sup>A</sup>	5,7 – 7,3 <sup>A</sup>
<b>Aromático</b> 	6,5 – 8,3 <sup>B</sup>	-
<b>Aromático no bencenoide</b>	6,2 – 9,0 <sup>B</sup>	-
<b>Acetilénico</b> -C≡CH	1,7 – 2,7	2,7 – 3,4
<b>Aldehídico</b> 	9 – 10	9,6 – 10,2
	7,9 – 8,1	-
	7,9 – 8,4	-

A: La posición depende de los sustituyentes unidos a los carbonos etilénicos (véase Tabla 6). B: La posición depende de los sustituyentes unidos al anillo aromático (véase Tabla 7, Tabla 8).

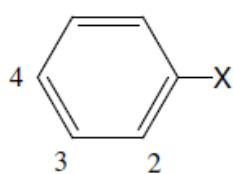
Tabla 6- Estimación del desplazamiento químico ( $\delta$ ) para protones en un doble enlace.

$$\delta_{C=CH} = 5,25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}$$

	Sustituyente R	$Z_{gem}$	$Z_{cis}$	$Z_{trans}$	
C	-H	0	0	0	
	-Alquilo	0,45	-0,22	-0,28	
	-Alquilo-anillo*	0,69	-0,25	-0,28	
	-CH <sub>2</sub> -aromático	1,05	-0,29	-0,32	
	-CH <sub>2</sub> X ; X=F, Cl, Br	0,70	0,11	-0,04	
	-CHF <sub>2</sub>	0,66	0,32	0,21	
	-CH <sub>2</sub> O	0,64	-0,01	-0,02	
	-CH <sub>2</sub> N	0,58	-0,10	-0,08	
	-CH <sub>2</sub> S	0,71	-0,13	-0,22	
	-CH <sub>2</sub> CO ; -CH <sub>2</sub> CN	0,69	-0,08	-0,06	
	-C=C aislado	1,00	-0,09	-0,23	
	-C=C conjugado**	1,24	0,02	-0,05	
	-C≡C	0,47	0,38	0,12	
	-Aromático con libre giro	1,38	0,36	-0,07	
	-Aromático fijo***	1,60	-	-0,05	
	-Aromático o-sustituido	1,65	0,19	0,09	
	Halógeno	-F	1,54	-0,40	-1,02
		-Cl	1,08	0,18	0,13
		-Br	1,07	0,45	0,55
		-I	1,14	0,81	0,88
O	-OR ; R=alifático	1,22	-1,07	-1,21	
	-OR ; R=insaturado	1,21	-0,60	-1,00	
	-OCOR	2,11	-0,35	-0,64	
N	-NR ; R=alifático	0,80	-1,25	-1,21	
	-NR ; R=insaturado	1,17	-0,53	-0,99	
	-NCOR	2,08	-0,57	-0,72	
S	-SR	1,11	-0,29	-0,13	
	-SO <sub>2</sub> R	1,55	1,16	0,93	
	SCOR	1,41	0,06	0,02	
	-SCN	0,80	1,17	1,11	
	-SF	1,68	0,61	0,49	
	-CHO	1,02	0,95	1,17	
	-CO aislado	1,10	1,12	0,87	
	-CO conjugado**	1,06	0,91	0,74	
	-COOH aislado	0,97	1,41	0,71	
	-COOH conjugado**	0,80	0,98	0,32	
	-COOR aislado	0,80	1,18	0,55	
	-COOR conjugado**	0,78	1,01	0,46	
	-CONR <sub>2</sub>	1,37	0,98	0,46	
	-COCl	1,11	1,46	1,01	
	C≡N	-CN	0,27	0,75	0,55
P	-PO(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,66	0,88	0,67	
	-OPO(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,33	-0,34	-0,66	

\*: El incremento alquilo anillo ha de emplearse cuando el sustituyente y el doble enlace forman parte de una estructura cíclica. \*\*: El incremento "conjugado" ha de emplearse cuando el doble enlace o el sustituyente del C=C está conjugado con otros sustituyentes. \*\*\*: El incremento aromático fijo ha de emplearse cuando el doble enlace conjugado con el aromático es parte de un anillo, que está condensado (por ejemplo: 1,2-dihidronaftaleno)

Tabla 7- Influencia de un sustituyente sobre el desplazamiento químico de los protones del anillo en el benceno ( $\delta$  en ppm).



$$\delta_{H_i} = 7,26 + Z_i$$

Sustituyente X	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Z <sub>4</sub>
-H	0	0	0
-CH <sub>3</sub>	-0,20	-0,12	-0,22
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0,14	-0,06	-0,17
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,13	-0,08	-0,18
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,02	-0,08	-0,21
-CH <sub>3</sub> Cl	0,00	0,00	0,00
-CF <sub>3</sub>	0,32	0,14	0,20
-CCl <sub>3</sub>	0,64	0,13	0,10
-CH <sub>2</sub> OH	-0,07	-0,07	-0,07
-CH=CH <sub>2</sub>	0,06	-0,03	-0,10
-CH=C-fenilo	0,15	-0,01	-0,16
-C≡CH	0,15	-0,02	-0,01
-C≡C-fenilo	0,19	0,02	0,00
-fenilo	0,37	0,20	0,10
-F	0,26	0,00	-0,20
-Cl	0,03	-0,02	-0,09
-Br	0,18	-0,08	-0,04
-I	0,39	-0,21	0,00
-OH	-0,56	-0,12	-0,45
-OCH <sub>3</sub>	-0,48	-0,09	-0,44
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0,46	-0,10	-0,43
-O-fenilo	-0,29	-0,05	-0,23
-O-COCH <sub>3</sub>	-0,25	0,03	-0,13
-O-SO <sub>2</sub> -fenilo	-0,09	0,09	-0,08
-O-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-0,05	0,07	-0,01

Sustituyente X	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Z <sub>4</sub>
-NH <sub>2</sub>	-0,75	-0,25	-0,65
-NHCH <sub>3</sub>	-0,80	-0,22	-0,68
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,66	-0,18	-0,67
-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I <sup>-</sup>	0,69	0,36	0,31
-NHCOCH <sub>3</sub>	0,12	-0,07	-0,28
-N(CH <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub>	-0,16	0,05	-0,02
-NHNH <sub>2</sub>	-0,60	-0,08	-0,55
-N=N-fenilo	0,67	0,20	0,20
-NO	0,58	0,31	0,37
-NO <sub>2</sub>	0,95	0,26	0,38
-SH	-0,08	-0,16	-0,22
SCH <sub>3</sub>	-0,08	-0,10	-0,24
-S-fenilo	0,06	-0,09	-0,15
-SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0,60	0,26	0,33
-SO <sub>2</sub> Cl	0,76	0,35	0,45
-CHO	0,56	0,22	0,29
-COCH <sub>3</sub>	0,62	0,14	0,21
-COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,63	0,13	0,20
-COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,44	0,05	0,05
-CO-fenilo	0,47	0,13	0,22
-COOH	0,85	0,18	0,27
-COOCH <sub>3</sub>	0,71	0,11	0,21
-COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,70	0,09	0,19
-COO-fenilo	0,90	0,17	0,27
-CONH <sub>2</sub>	0,61	0,10	0,17
-COCl	0,84	0,22	0,36
-COBr	0,80	0,21	0,37
-CH=N-fenilo	~0,6	~0,2	~0,2
-CN	0,36	0,18	0,28
-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,22	-0,02	-0,02
-PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,48	0,16	0,24

**Tabla 8- Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de protones unidos a oxígeno, nitrógeno y azufre.**

Grupo funcional		(ppm)
Alcoholes	R-OH	0,5 (monómero)
		0,5 – 5,0 (asociado)
Fenoles	Ar-OH	5,0 (monómero)
		5,0 – 8,0 (asociado)
OH	Nitrofenoles	$O_2N-C_6H_4-OH$
		>9
Ácidos carboxílicos	RCOOH	10 – 13 (dímero)
	ArCOOH	
Oximas	C=N-OH	7 – 10
Enoles (puente de hidrógeno)	C=C-OH	15,5
Aminas	Alquilaminas $RNH_2$ , $R_2NH$	0,5 – 4,0
	Arilaminas $ArNH_2$ , $ArNHR$ , $Ar_2NH$	2,5 – 5,0
Sales de amonio	$RNH_3^+$ , $R_2NH_2^+$ , $R_3NH^+$	~6,7
	$ArNH_3^+$ , $ArNH_2^+R$ , $ArNH^+R_2$	
NH	Amidas	RCO $NH_2$ , ArCO $NH_2$
		RCO $NHR$ , ArCO $NHR$
		RCO $NHAr$ , ArCO $NHAr$
	Imidas	RCO $NHCOR$
Tioamidas	$R-\overset{\text{S}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$	7,8 – 10
Sulfonamidas	$RSO_2-NH-$	~5
SH	Tioles alifáticos	R-SH
	Tioles aromáticos	Ar-SH

**Tabla 9- Desplazamientos químicos en  $^1H$ RMN ( $\delta$ , en ppm) para solventes e impurezas comunes.**

	protón	multiplicidad	$CDCl_3$	$C_6D_6$	DMSO- $d_6$	$CD_3OD$	$D_2O$
Señal residual del solvente			7,26	7,16	2,50	3,31	4,79
Agua	OH	s	1,56	0,40	3,33	4,87	
Ácido acético	$CH_3$	s	2,10	1,52	1,91	1,99	2,08
Acetona	$CH_3$	s	2,17	1,55	2,09	2,15	2,22
Benceno	CH	s	7,36	7,15	7,37	7,33	
Cloroformo	CH	s	7,26	6,15	8,32	7,90	
Etanol	$CH_3$	t	1,25	0,96	1,06	1,19	1,17
	$CH_2$	c	3,72	3,34	3,44	3,60	3,65
	OH	s	1,32	0,50	4,63	3,34	3,34
Metanol	$CH_3$	s	3,49	3,07	3,16		
	OH	s	1,09		4,01		
Tolueno	$CH_3$	s	2,36	2,11	2,30	2,32	
	CH(2,4,6)	m	7,17	7,02	7,18	7,16	
	CH(3,5)	m	7,25	7,13	7,25	7,16	

**Tabla 10- Desplazamientos químicos en  $^{13}\text{C}$ RMN ( $\delta$ , en ppm) para solventes e impurezas comunes.**

	carbono	$\text{CDCl}_3$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{DMSO-d}_6$	$\text{CD}_3\text{OD}$	$\text{D}_2\text{O}$
Señal residual del solvente		77,16	128,06	39,52	49,00	
Acido acético	CO	175,99	175,82	171,93	175,11	177,21
	$\text{CH}_3$	20,81	20,37	20,95	20,56	21,03
Acetona	CO	207,07	204,43	206,31	209,67	215,94
	$\text{CH}_3$	30,92	30,14	30,56	30,67	30,89
Benceno	CH	128,37	128,62	128,30	129,34	
Cloroformo	CH	77,36	77,79	79,16	79,44	
Etanol	$\text{CH}_3$	18,41	18,72	18,51	18,40	17,47
	$\text{CH}_2$	58,28	57,86	56,07	58,26	58,05
Metanol	$\text{CH}_3$	50,41	49,97	48,59	49,86	49,50
Tolueno	$\text{CH}_3$	21,46	21,10	20,99	21,50	
	C(1)	137,89	137,91	137,35	138,85	
	CH(2,6)	129,07	129,33	128,88	129,91	
	CH(3,5)	128,26	128,56	128,18	129,20	
	CH(4)	125,33	125,68	125,29	126,29	

## Referencias

- Cátedra de Química Orgánica 1 (CIBEX), Facultad de Ciencias Exactas UNLP (2016). *Tablas complementarias de Espectroscopía*. Recuperado de [http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qo1/apuntes/Tabla\\_complementaria\\_de\\_RMN.pdf](http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qo1/apuntes/Tabla_complementaria_de_RMN.pdf)
- Fulmer, G.R.; Miller, A.J.M.; Sherden, N.H.; Gottlieb, H.E.; Nudelman, A.; Stoltz, B.M.; Bercaw, J.E. y Goldberg K.I. (2010). NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics*, 29, 2176–2179. DOI: 10.1021/om100106e.

# RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS

## Capítulo 2

- Problema 2.1: 2,2-dimetilpropanal
- Problema 2.2: etilpropiléter
- Problema 2.3: Metilpropilamina
- Problema 2.4: 3-pentanol
- Problema 2.5: ácido 2,2-diclorobutanoico
- Problema 2.6: Isopropilbenceno
- Problema 2.7: p-metiletilbenceno
- Problema 2.8: 2-cloro-4-metil-1,3-bencenodiol
- Problema 2.9: (E)-1,2-dicloro-1-feniletano
- Problema 2.10: ácido (E)-3-metoxi-propenoico
- Problema 2.11: 2-feniletanonitrilo
- Problema 2.12: p-bromofenil-clorometil-éter
- Problema 2.13: 2-cloro-2-feniletanonitrilo
- Problema 2.14: 3-bromo-4-butin-2-ona
- Problema 2.15: 1,1-bis (4-metilfenil) eteno
- Problema 2.16: 1,4-ciclohexanodiona
- Problema 2.17: 1-etoxi-4-(clorometil) benceno
- Problema 2.18: N-metil-N-etil-2-metilpropanamida
- Problema 2.19: 4-metil-1,3-hexanodiol
- Problema 2.20: 4,4-dimetil-ciclohexa-2,5-dienona

## Capítulo 3

- Problema 3.1: 2-metilpentano
- Problema 3.2: diisopropil éter
- Problema 3.3: 1,1,2-tricloropropeno
- Problema 3.4: 2,3-dimetil-2-buteno
- Problema 3.5: m-diclorobenceno
- Problema 3.6: 1,1-difeniletileno
- Problema 3.7: 2-metilpropanal
- Problema 3.8: 4,4'-dibromobifenilo
- Problema 3.9: 4-cloropiridina
- Problema 3.10: propenal



## Capítulo 4

Problema 4.1: 18,1ppm; 20,2ppm; 38,4ppm; 211,8ppm.

Problema 4.2: 13,7ppm; 26,3ppm; 130,3ppm.

Problema 4.3: 115,0ppm; 120,6ppm; 130,9ppm; 151,9ppm; 172,6ppm.

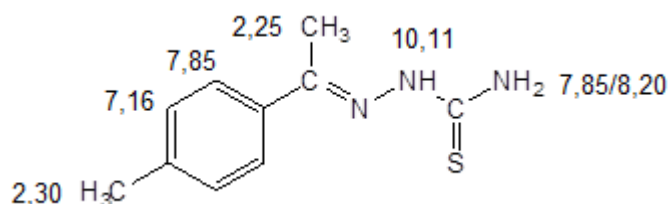
## Capítulo 6

Problema 6.1: a) homotópicos. b) enantiotópicos. c) diaterotópicos. d) enantiotópicos. e) enantiotópicos (magnéticamente no equivalentes). f) homotópicos (magnéticamente no equivalentes).

Problema 6.2: (Z)-1,4-dicloro-1-penteno

## Capítulo 7

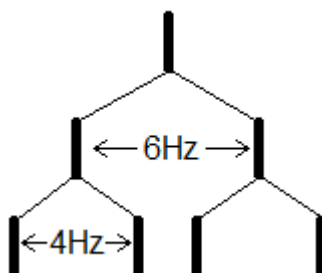
Problema 7.1:  $\delta$  2,48 señal residual de DMSO;  $\delta$  3,29 agua en DMSO.



## Capítulo 8

Problema 8.1: El compuesto es dimetilfosfonato,  $\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2$ . La señal del H unido a P aparece como un doblete muy separado (a 2,88ppm y 10,66ppm, cuyo centro estaría en 6,77) y la señal de los metilos aparece como doblete por acoplamiento con el P. Los C también aparecen como doblete debido a acoplamiento con el P.

Problema 8.2: Se muestra como ejemplo el diagrama de acoplamiento para los F del grupo  $\text{CF}_3$ .



## El autor

### **Laurella, Sergio Luis**

Es Licenciado en Química y Profesor de Química de la Universidad Nacional de La Plata, es también Doctor en Ciencias Exactas (Área Química) de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, desarrollando su Tesis Doctoral en la temática del estudio de equilibrios rápidos (tautomerismo) por métodos espectrométricos (RMN y EM). Hace doce años se desempeña como docente en la división Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, actualmente como Jefe de Trabajos Prácticos Dedicación Exclusiva. Desarrolla sus actividades actuales de investigación en el Laboratorio de Estudios de Compuestos Orgánicos (LADECOR) de la FCE-UNLP en temáticas referentes a decontaminación de aguas y residuos industriales por medio de métodos de adsorción. Ha participado en proyectos de extensión relacionados con la divulgación de la Química en escuelas primarias y secundarias.

Laurella, Sergio Luis

Nociones de resonancia magnética nuclear : una aproximación a la elucidación estructural / Sergio Luis Laurella. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2017.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-950-34-1522-1

1. Resonancia Magnética. I. Título.

CDD 538.362

Diseño de tapa: Dirección de Comunicación Visual de la UNLP

Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata

47 N.º 380 / La Plata B1900AJP / Buenos Aires, Argentina

+54 221 427 3992 / 427 4898

edulp.editorial@gmail.com

www.editorial.unlp.edu.ar

Edulp integra la Red de Editoriales Universitarias Nacionales (REUN)

Primera edición, 2017

ISBN 978-950-34-1522-1

© 2017 - Edulp

**e**  
**exactas**

  
Editorial  
de la Universidad  
de La Plata



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA