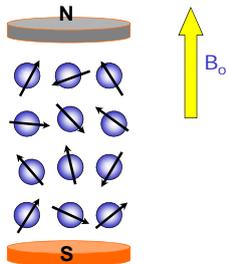


**ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES**

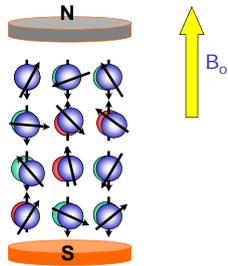
La resonancia magnética nuclear es posible porque los núcleos de ciertos átomos, aquellos que tienen número de espín diferente de cero, ($I \neq 0$) se comportan como si fuesen cuerpos giratorios cargados.



Cuando se pone al núcleo en un campo externo B_0 , el momento magnético microscópico se alinea respecto al campo.

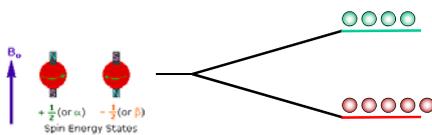


Cuando se pone al núcleo en un campo externo B_0 , el momento magnético microscópico se alinea respecto al campo.



Algunos de ellos se alinean a favor del campo y otros en contra del campo.

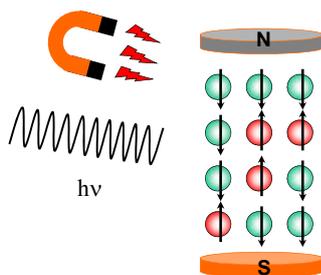
Las alineaciones del protón en un campo externo, no son de igual energía.



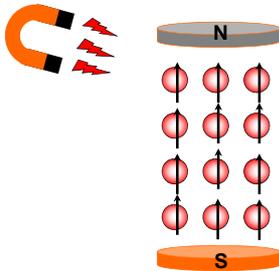
Al estar sometido el núcleo a un campo magnético, una cantidad de la población estarán en el nivel de baja energía y otro en el de mayor energía.

Durante el análisis de RMN, se perturban energéticamente los núcleos mediante una combinación

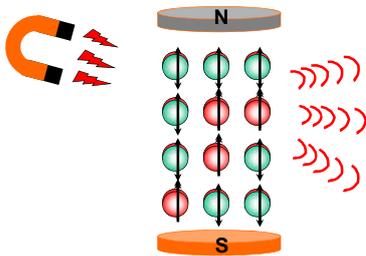
- del campo magnético aplicado y
- de la radiación de radiofrecuencia.



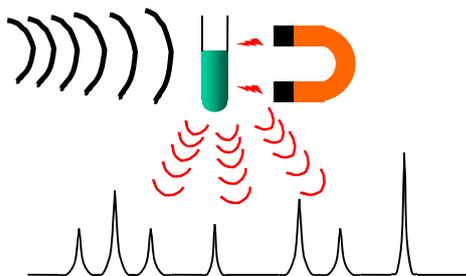
Cuando la energía que se hace incidir sobre un núcleo iguala la diferencia de energía entre los estados de espín, se alcanza la llamada condición de resonancia, y se absorbe energía al mismo tiempo que el núcleo pasa de un estado de espín a otro.



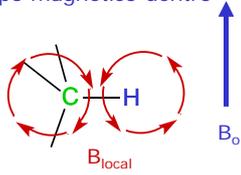
Para luego emitir una radio frecuencia y volver al estado fundamental.



La absorción y subsiguiente emisión de energía correspondiente a este cambio de espín, es detectada por el receptor de radiofrecuencia y es registrada como un pico de RMN.



Al poner la muestra en un campo magnético B_0 , los electrones de la molécula también se ven afectados, induciendo un campo magnético dentro de la molécula .



La dirección del campo magnético inducido (B_{local}), se opone al campo aplicado B_0 .

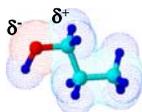
Por lo tanto, es necesario un campo externo mayor para poder alcanzar el estado de energía superior.



Los núcleos que constituyen una molécula, se encuentran sumergidos en nubes de electrones de valencia que son de densidad variable, pues tienen electronegatividades diferentes.



Un átomo altamente electronegativo alejará los electrones de sus vecinos y el hidrógeno se verá desprotegido o desapantallado, necesitando un campo menor para alcanzar la resonancia.



A mayor cantidad de electrones circulantes, mayor será el apantallamiento. Para que se produzca la condición de resonancia será necesario aplicar un campo magnético mayor.



Los hidrógenos estarán apantallados en mayor o menor grado dependiendo de los grupos adyacentes que éstos tengan.

Cada átomo de hidrógeno, resonará a diferentes frecuencias que dependerá de la densidad electrónica alrededor de él.

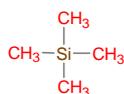
$$\nu_1 = (\gamma/2\pi)B_{\text{eff}}$$

En vez de medir la diferencia del campo aplicado en Tesla, ésta se convierte en su correspondiente frecuencia, y para que sea comparable con otros equipos se estandariza.

El desplazamiento químico δ , es la posición del espectro de RMN en la que ocurre la resonancia de cada núcleo situado en un entorno molecular específico.

Esta posición se anota en relación a un pico de resonancia que sirve como referencia.

El tetrametilsilano se utiliza como referencia, porque es soluble en la gran mayoría de los solventes, es inerte, volátil y tiene 12 hidrógenos equivalentes.

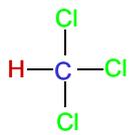


Por tanto, el desplazamiento químico (δ) de una molécula se debe a la diferencia en el campo magnético local o "apantallamiento" de los electrones circundantes al núcleo.

Esta dada por:

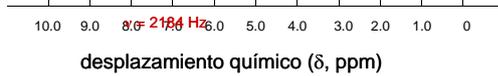
$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{espectrom.}}} \times 10^6$$

Donde el desplazamiento químico está dado en ppm, ν_{obs} en Hertz, ν_{ref} corresponde al TMS que se le da el valor de 0 Hertz, y $\nu_{\text{espectrom.}}$ que corresponde a la frecuencia del espectrómetro utilizado también en Hertz.



Veamos el cloroformo, que su señal respecto al TMS aparece a 2184 Hz en un equipo de 300MHz

$$\delta = \frac{2184 \text{ Hz} - 0 \text{ Hz}}{300 \times 10^6 \text{ Hz}} \times 10^6 = 7.28 \text{ ppm}$$

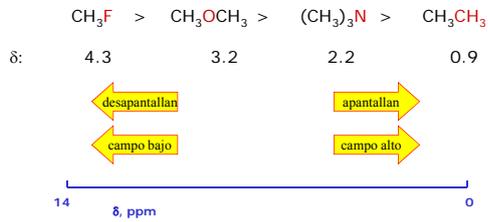


Para entornos equivalentes, cuantos más átomos de hidrógenos existan sobre un carbono, mayor será el apantallamiento magnético.



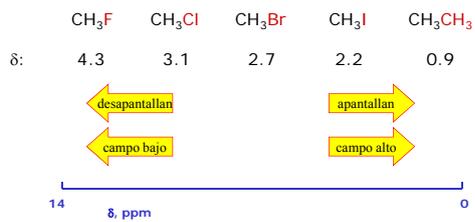
Para alcanzar la resonancia, será necesario un campo magnético mayor.

La atracción de electrones por átomos o grupos adyacentes electronegativos, tiene un efecto desapantallante sobre el protón.

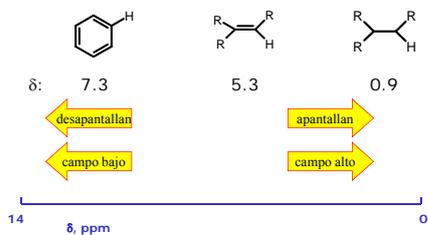


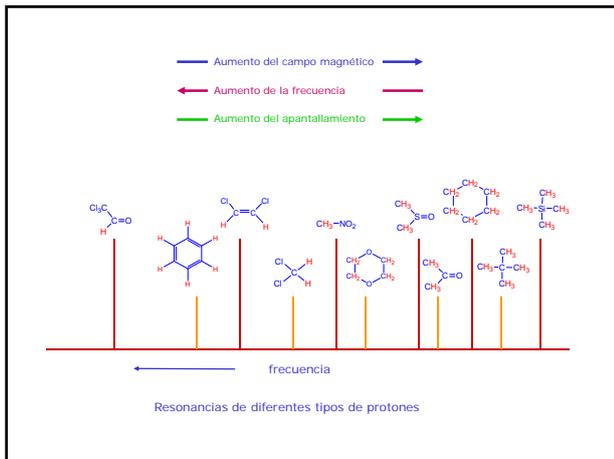
El desplazamiento químico quedará situado a campos más bajos y el valor de δ será mayor.

La atracción de electrones por átomos o grupos adyacentes electronegativos, tiene un efecto desapantallante sobre el protón.

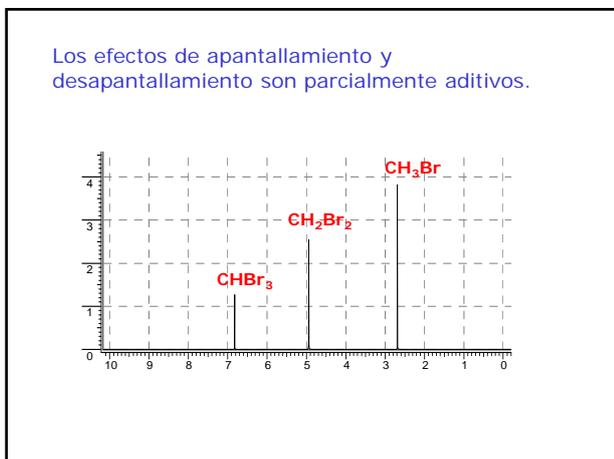


La insaturación tiene un efecto desapantallante sobre el desplazamiento químico y los valores de δ aumentan.

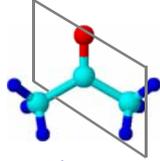




Tipo de proton	(δ), ppm	Tipo de proton	(δ), ppm
$\text{H}-\text{C}-\text{R}$	0.9-1.8	$\text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$	2.5
$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$	1.6-2.6	$\text{H}-\text{C}-\text{Ar}$	2.3-2.8
$\text{H}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	2.1-2.5	$\text{H}-\text{C}=\text{C}$	4.5-6.5

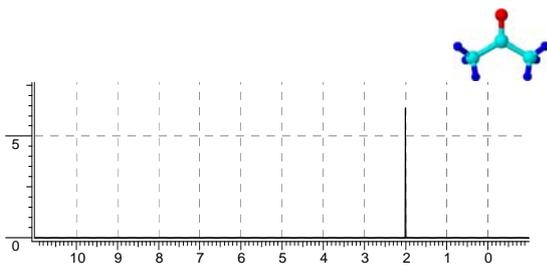


Al examinar la molécula de acetona, veremos que sus seis protones, sólo dan una señal. Los dos grupos metilo poseen protones que no sólo son equivalentes entre sí, sino que además son equivalentes a los protones del otro grupo metilo de la molécula.



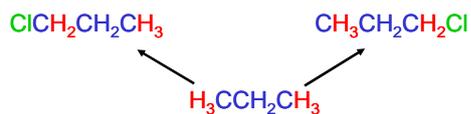
Esto se debe a que ambos grupos metilos son uno respecto al otro como una imagen especular. Esta molécula tiene un plano de simetría en torno al grupo funcional carbonilo.

Cuando la molécula tiene un plano de simetría, los hidrógenos serán químicamente equivalentes y



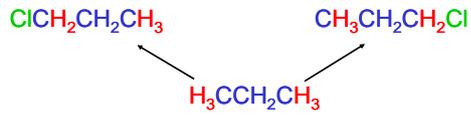
aparecerá solo una señal en el espectro.

Una forma de saber si los hidrógenos son equivalentes es sustituyendo uno de los hidrógenos por otro átomo hipotético



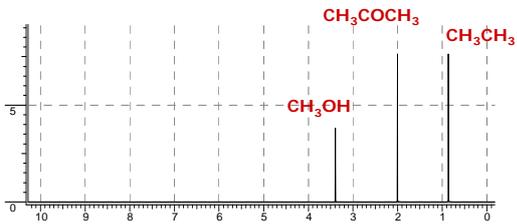
Si no se produce un cambio químico o estereoquímico entre los productos resultantes, entonces absorberán en la misma posición del espectro.

Reemplazando los hidrógenos del C-1 y C-3 da el mismo compuesto, 1-cloropropano

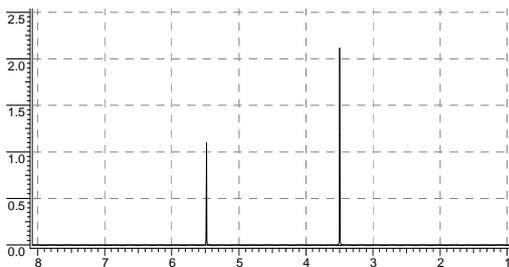


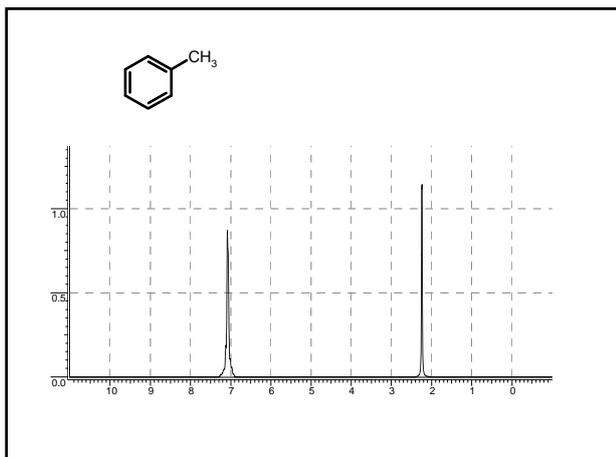
Entonces los protones C-1 y C-3 son químicamente equivalentes y tendrán el mismo desplazamiento químico.

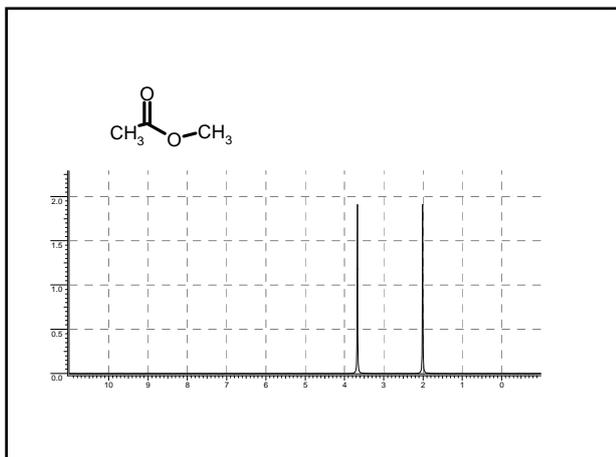
Supongamos que tenemos una mezcla de metanol, acetona y etano.
¿Cuál señal corresponde a cada uno de ellos?



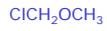
clorometilmetileter. $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$



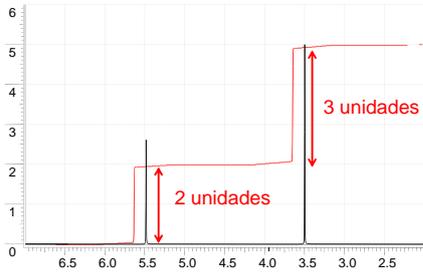


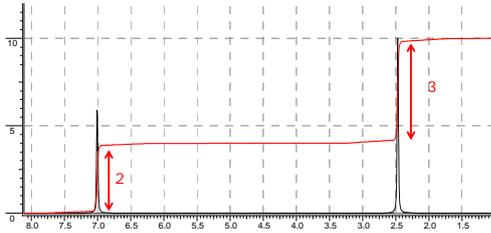


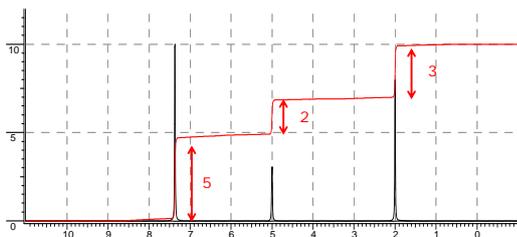
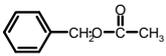
METILO		METILENO		METINO		OTROS	
Grupo	δ ,ppm	Grupo	δ ,ppm	Grupo	δ ,ppm	Grupo	δ ,ppm
CH ₃ -C	0.9	-CH ₂ -C	1.4	-CH-C	1.5	H-N	1-3
CH ₃ -C=C	1.6	-CH ₂ -C=C	2.3	-CH-C=C-	2.4	H-OR	1-5
CH ₃ C=O	2.1	-CH ₂ C=O	2.4	-CH-C=O	2.5	H-C=C-	2.5
CH ₃ -NR ₂	2.2	-CH ₂ -NR ₂	2.5	-CH-NR ₂	2.9	H-C=C	5.5
CH ₃ -Ar	2.3	-CH ₂ -Ar	2.7	-CH-Ar	3.0	H-Ar	7.3
CH ₃ -Br	2.7	-CH ₂ -Br	3.3	-CH-Br	3.0	H-C=O	10
CH ₃ -Cl	3.1	-CH ₂ -Cl	3.4	-CH-Cl	4.1	H-O-C=O	9-12
CH ₃ -O-	3.3	-CH ₂ -O-	3.4	-CH-O-	3.7		
CH ₃ -N ⁺ -	3.3						



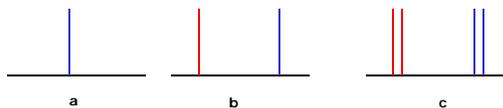
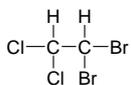
¿Porqué las señales tienen diferentes alturas?



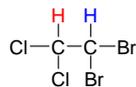




El siguiente compuesto, ¿cómo sería su espectro?



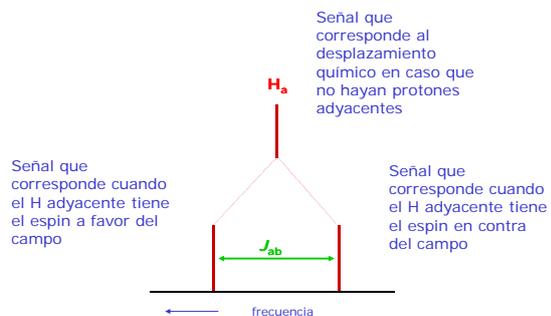
Los hidrógenos se ven influenciados por aquellos hidrógenos que tiene adyacentes.



Pues éstos generan pequeños campos magnéticos los cuales se podrán sumar o restar al campo experimentado por los protones.

$$\begin{array}{l} B_{\text{H}} = (B_0 - B_{\text{local}}) + H \quad \uparrow \quad \uparrow \\ B_{\text{H}} = (B_0 - B_{\text{local}}) - H \quad \uparrow \quad \downarrow \end{array}$$

El hidrógeno H_a "sentirá" diferente al hidrógeno H_b , pues dependerá de si el espín que tiene estará paralelo o antiparalelo al campo aplicado.



Este desdoblamiento de las señales se denomina acoplamiento y se produce sólo entre hidrógenos adyacentes

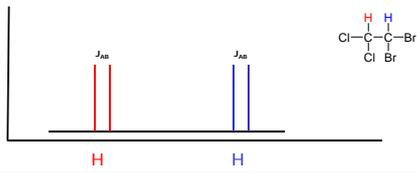
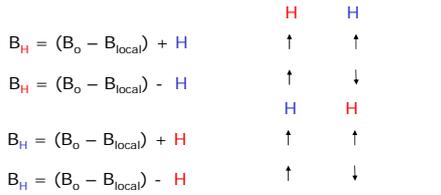


o en hidrógenos geminales que tienen diferente desplazamiento químico.

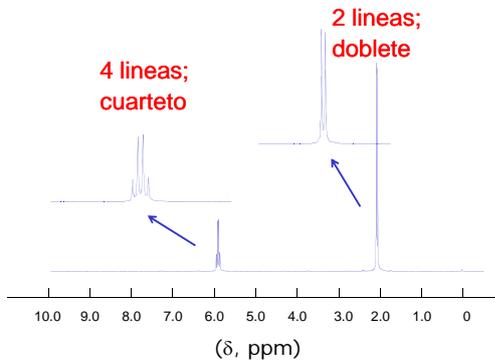


Se dice entonces que el protón H_a acopla con el protón H_b y a su vez el H_b acopla con el H_a .

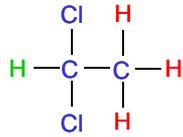
El hidrógeno H_a "sentirá" al hidrógeno H_b , y éste a su vez "sentirá" también al H_a .



Veamos un ejemplo el 1,1 dicloroetano Cl_2CHCH_3

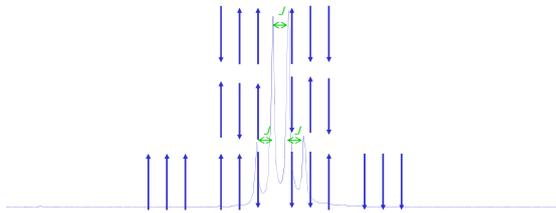


Ya sabemos que el metilo es un doblete.
¿pero por que el metino es un cuarteto?



Los protones del C-1 sienten el efecto del campo magnético aplicado y el campo local de los tres hidrógenos del metilo.

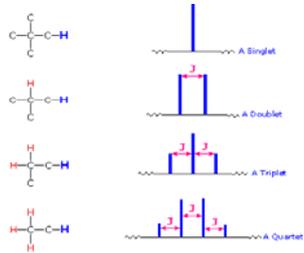
Los espines de los tres hidrógenos se mezclarán para dar ocho combinaciones. Las que corresponden a cuatro energías diferentes con intensidades 1:3:3:1, que corresponde a un cuarteto

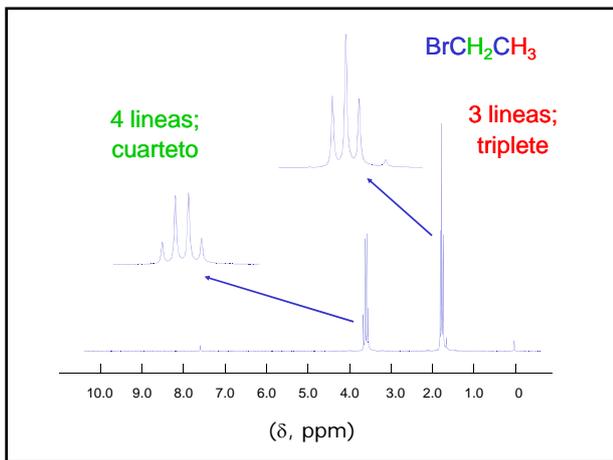


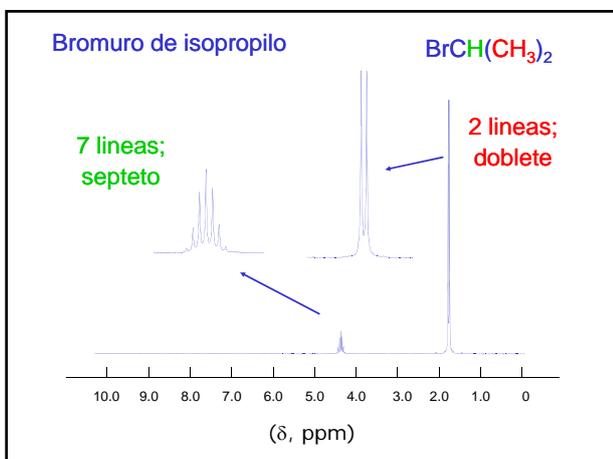
El número de señales en los que se desdobra es igual a $n+1$
El desdoblamiento de las señales sigue el triángulo de Pascal.

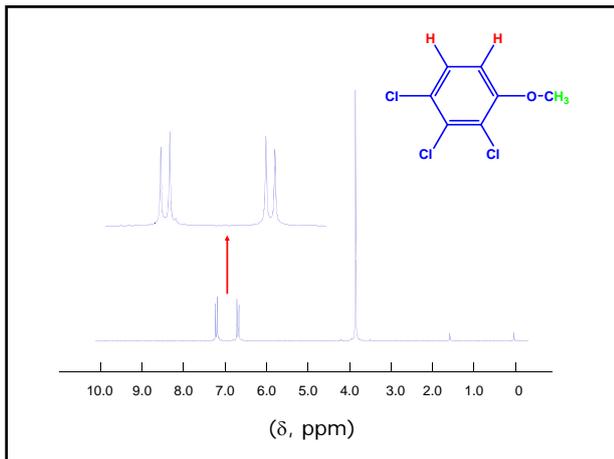
Protones equivalentes	apariciencia de la señal	Intensidades de las señales
1	Dobleto	1:1
2	Triplete	1:2:1
3	Cuarteto	1:3:3:1
4	Penteto	1:4:6:4:1
5	Sexteto	1:5:10:10:5:1
6	Septeto	1:6:15:20:15:6:1

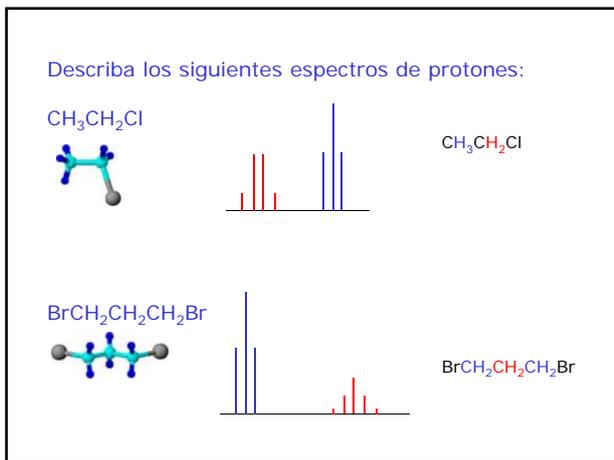
Entonces dependiendo de cuantos hidrógenos adyacentes tenga, será la multiplicidad de la señal.

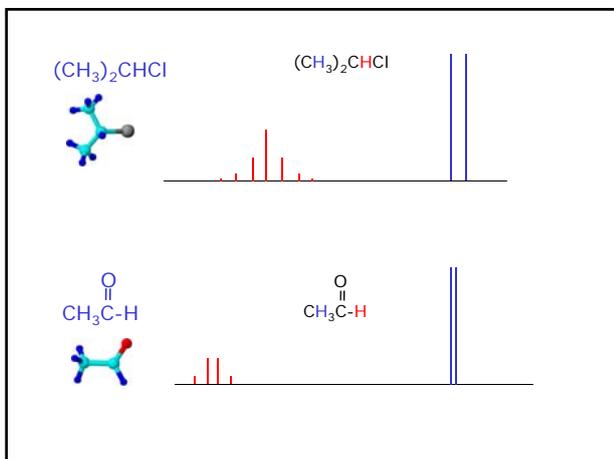




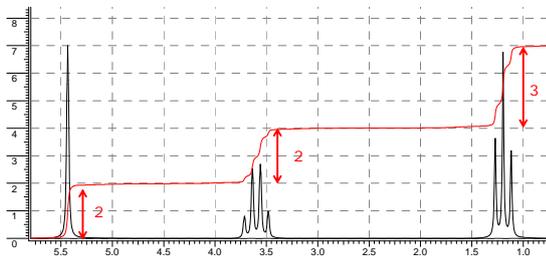


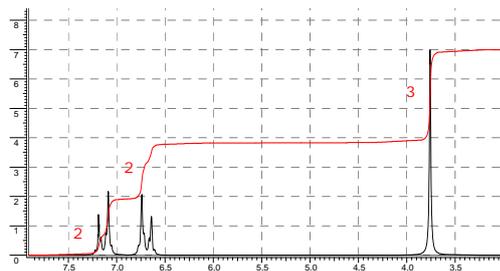


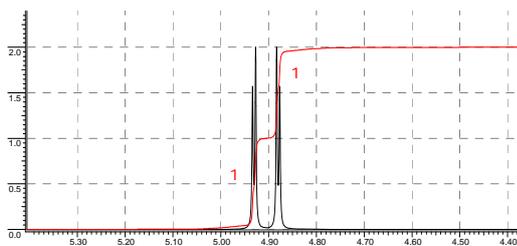
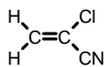




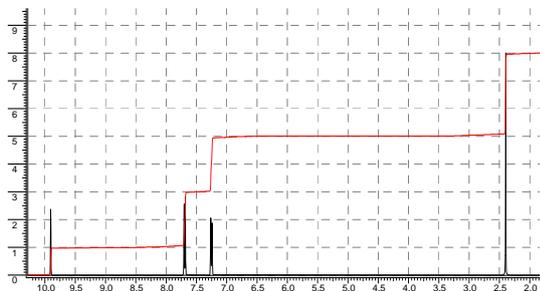
Describe los siguientes espectros de protones indicando desplazamiento químico, multiplicidad e integración:

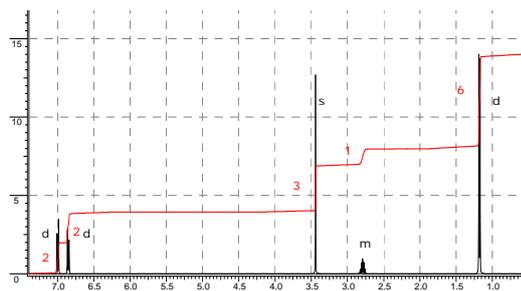
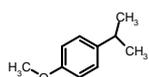


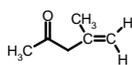




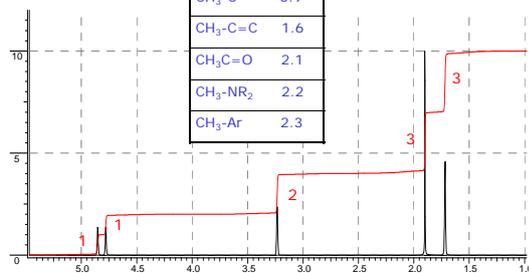
Asigne los protones a cada una de las señales.





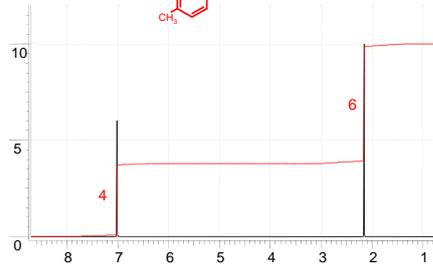


METILO	
Grupo	δ , ppm
CH ₃ -C	0.9
CH ₃ -C=C	1.6
CH ₃ -C=O	2.1
CH ₃ -NR ₂	2.2
CH ₃ -Ar	2.3

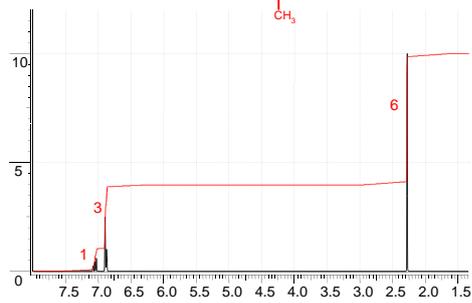


Determine la estructura de los siguientes compuestos:

C_8H_{10}



C_8H_{10}



$C_8H_{10}O$

