

TALLER DE ESPECTROSCOPIA

RESONANCIA MAGNÉTICA PROTONICA

OBJETIVOS

- a) Que el alumno reciba la una orientación teórica básica sobre la técnica analítica denominada “Resonancia Magnética Protonica”
- b) El alumno use sus conocimientos adquiridos para interpretar espectros de primer orden.

ANTECEDENTES

- 1.- Propiedades magnéticas de los núcleos.
- 2.- Que es un campo magnético.
- 3.- Desplazamiento Químico.
- 4.- Multiplicidad.
- 5.- Constantes de acoplamiento.
- 6.-Intensidad de la señal.
- 7.- Señales intercambiables por D₂O.

MATERIAL

Colección de espectros.

INFORMACIÓN

☛ La Resonancia Magnética Protónica es una espectroscopía de gran utilidad para la caracterización de los compuestos, sus fundamentos se

basan en el hecho de que los núcleos de hidrógeno al igual que otros elementos se encuentran girando con un movimiento llamado de Spin I, y a consecuencia de este giro los núcleos poseen momentos magnéticos característicos, comportándose cada núcleo como un imán.

Cuando estos núcleos se colocan en un campo magnético fuerte, los núcleos de Hidrógeno se orientan unos a favor de otros en contra del campo, la diferencia entre estos dos estados energéticos coincide con la radiación electromagnética de la zona de radiofrecuencia, por lo que, si sobre el sistema de núcleos incide este tipo de radiación los núcleos absorberán energía y modificarán su orientación. La medida de esta energía nos da un espectro de RMP.

No todos los núcleos de hidrógeno, colocados en un campo magnético absorben la misma cantidad de energía, depende de su medio ambiente, así, una molécula dará tantos grupos de señales en un espectro de RMP como grupos de protones diferentes tenga dicha molécula .

Cada señal en un espectro de RMP corresponde a la energía de radiofrecuencia absorbida por uno o varios hidrógenos, cuando éstos están sometidos a un campo magnético fuerte. La energía absorbida es la necesaria para modificar su orientación en el campo.

Un grupo de protones equivalentes dan una sola señal. Cuando dos grupos de protones diferentes se encuentran interaccionando entre sí, el número de señales esperadas para un grupo dado es igual al número de hidrógenos vecinos más uno.

La señal de los diferentes grupos de protones aparece a diferentes desplazamientos químicos de acuerdo al medio ambiente electrónico en que se encuentran.

El espectro de RMN

Los protones cuyo spin se invierte con más facilidad, absorben energía a H_0 (representación del campo magnético externo) menor. Se dice que dan absorción a **campo bajo** (hacia la parte izquierda del espectro). Los protones cuyo spin se invierte con más dificultad absorben energía a H_0 mayor, originando señales a **campo alto** (en la parte derecha del espectro). Los protones situados en diferentes ambientes moleculares experimentan inversión de spin a distintos valores de intensidad del campo

magnético aplicado, debido a que el campo magnético molecular inducido puede ayudar a oponerse al campo externo. Cuando ambos campos, el aplicado y el inducido, se oponen mutuamente, se hace necesario aplicar mayor H_0 para poner al protón en resonancia. En este caso, se dice que el protón está **protegido** observándose su señal en la zona de campos altos. Cuando los dos campos se suman se necesita aplicar menor H_0 para producir la resonancia del protón; se dice entonces que el protón está **desprotegido**. En consecuencia, la señal correspondiente aparecerá a campo bajo.

Para obtener mediciones cuantitativas en cuanto a protección y desprotección, se requiere un punto de referencia. Se ha escogido como compuesto de referencia al *tetrametil-silicio* (TMS: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), cuyos protones absorben muy a la derecha del espectro, a campo más alto que la mayoría de los protones de las moléculas orgánicas. La diferencia entre la posición de la señal de un protón particular y la señal del TMS, se denomina **desplazamiento químico**. Los desplazamientos químicos se expresan en valores de δ , que significan partes por millón (ppm) de la radiofrecuencia aplicada.

La presencia de un átomo electronegativo produce un descenso de la densidad electrónica alrededor de un protón a causa del **efecto inductivo**. Dicho protón está desprotegido y absorbe a campo bajo. En compuestos aromáticos, olefínicos y aldehídicos un protón unido al carbono sp^2 está desprotegido por los **efectos anisotrópicos** y absorbe a campos aún más bajos.

Los protones situados en idéntico ambiente magnético dentro de una molécula, exhiben el mismo desplazamiento químico en un espectro de RMN. Se dice que se trata de **protones equivalentes magnéticamente**. Protones situados en ambientes magnéticos distintos, tienen desplazamientos químicos distintos y son, por lo tanto, **no equivalentes**.

Cuando se miden las áreas bajo los picos en un espectro RMN, se encuentra que *dichas áreas están en relación al número de protones que dan lugar a cada señal*. En los espectrómetros que están equipados con **integradores**, la integración aparece en forma de trazo escalonado superpuesto al espectro normal. La altura de cada escalón es proporcional al área del pico situada inmediatamente debajo. A partir de las alturas relativas de los escalones de la curva de integración, pueden deducirse las áreas relativas bajo los picos.

El **acoplamiento spin-spin** es ocasionado por la presencia de *protones vecinos (protones en carbonos adyacentes, no equivalentes al protón en cuestión)*, se observa cuando dos grupos de protones no equivalentes producen desdoblamiento mutuo de sus señales. Se puede predecir el número de señales resultantes del acoplamiento spin-spin de un protón determinado (o grupo de protones equivalentes), *sumando 1 al número total (n) de protones vecinos y no equivalentes al protón en cuestión*. Esta es la llamada **regla n+1**.

Los protones con idéntico desplazamiento químico no producen desdoblamiento de sus señales. Solamente los protones vecinos con diferente desplazamiento químico.

Un protón que carezca de protones no equivalentes en su vecindad, origina en el espectro un pico sencillo, llamado **singulete**. Un protón vecino a otro no equivalente a él da origen a una señal desdoblada en dos picos, esto es, un **doblete**. La separación entre los picos de un doblete se llama **constante de acoplamiento J**. Para cualquier par de protones acoplados, el valor de J es idéntico al medirlo en uno u otro doblete. Por convención el valor de J se expresa en Hz. Cuando un protón se encuentra en la vecindad inmediata de otros dos, equivalentes entre sí pero distintos de él mismo, su señal en el espectro es un **triplete (2+1=3)**.

Intercambio químico.

Las moléculas de los alcoholes reaccionan rápidamente entre sí, a temperatura ambiente en presencia de trazas de ácido, intercambiando protones del OH en un proceso llamado **intercambio químico**. Las aminas (RNH_2 y R_2NH) también sufren intercambio químico.

Las moléculas de los alcoholes reaccionan rápidamente entre sí, a temperatura ambiente, en presencia de trazas de ácido, intercambiando protones de OH en un proceso llamado **intercambio de protones**. Las aminas (RNH_2 y R_2NH) también sufren intercambio químico. Los desplazamientos químicos de los protones de los grupos OH y NH *dependen del disolvente y de la concentración*, debido a los enlaces de hidrógeno. En disolventes que forman puentes de hidrógeno, la señal de protón del grupo OH puede desplazarse a campos más bajos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Dyer, Jhon R., Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds,
Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffe, N.Y., 1965.

- 2.- Organic Spectroscopy an Introduction, Dyke, Floyd,
Sainsbury, Treobald.
(Longman 2a. ed. 1978).

- 3.- Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos, R.M.
Sylverstein,
G.C. Bassler, T.C. Morril (Ed. Diana 1980).

- 4.- Química Orgánica, Fessenden R.J. Y Fessenden J.S.
Grupo Editorial Iberoamericana.