

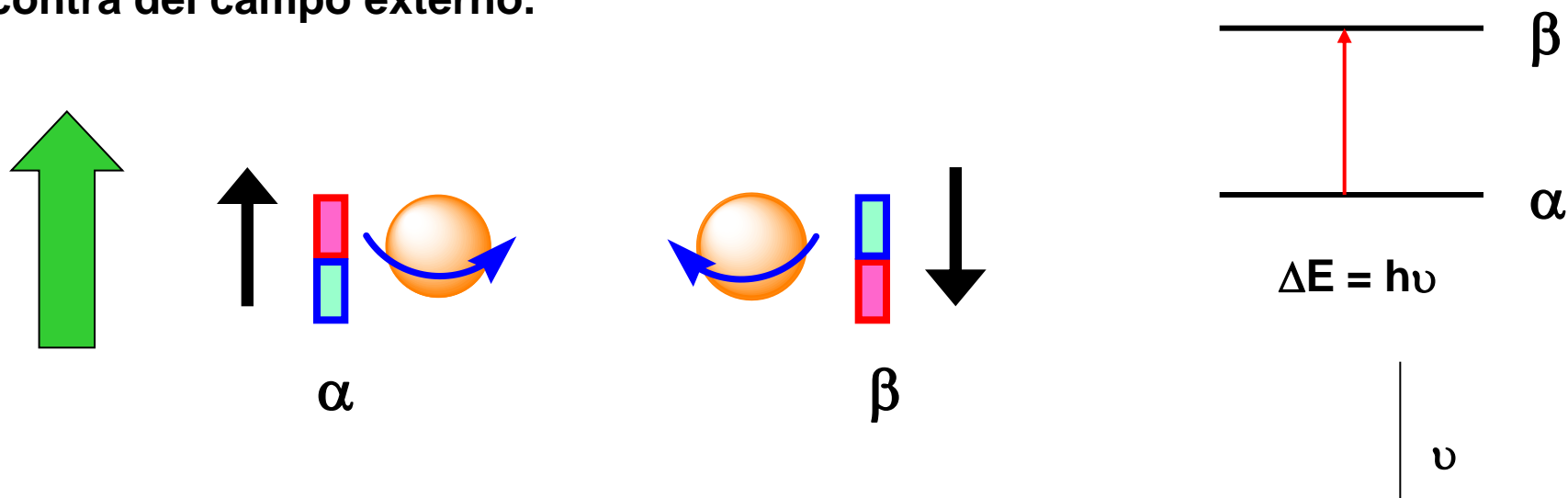
La Resonancia Magnética Nuclear (**RMN**) es la técnica que mayor información estructural proporciona. Ello se debe a que se observan los núcleos de los átomos y se puede conocer la influencia de cada entorno molecular sobre cada uno de los átomos.

Los átomos más abundantes en los compuestos orgánicos, H y C, se pueden observar fácilmente con cantidades no muy grandes de muestra. Puesto que en cada caso se pueden sacar conclusiones sobre el entorno próximo (e incluso lejano) a cada átomo, se puede llegar a deducir la estructura de dichos compuestos.

Además de los átomos de H y C, se pueden observar otros átomos, siempre que haya una abundancia suficiente (en función de la sensibilidad de cada uno de ellos) de un isótopo magnéticamente activo (momento magnético).

En el caso del hidrógeno el isótopo más abundante  $^1\text{H}$ , es el que se observa. Para el carbono, el isótopo observado es el  $^{13}\text{C}$ , mientras que el más abundante,  $^{12}\text{C}$ , es magnéticamente inactivo. Otros isótopos magnéticamente activos que pueden observarse son  $^{15}\text{N}$  y  $^{31}\text{P}$ , para los átomos más relevantes entre las biomoléculas.

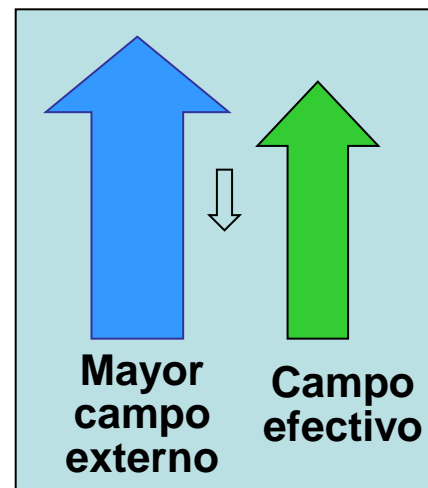
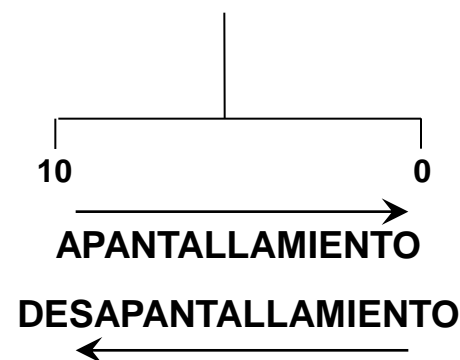
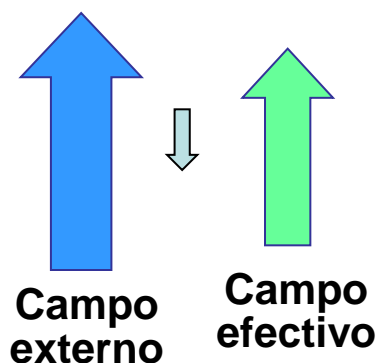
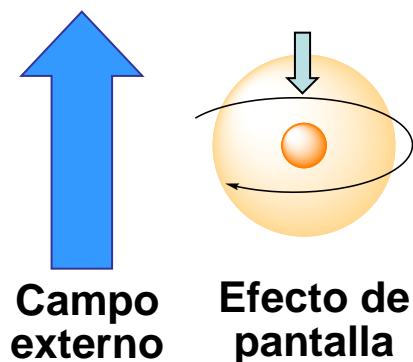
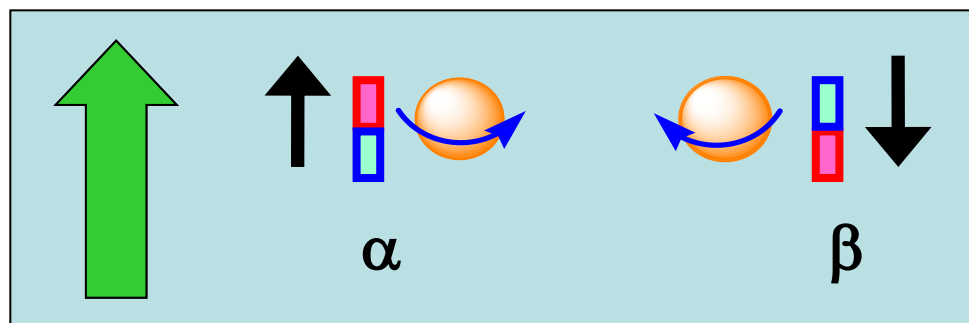
En presencia de un campo magnético, los núcleos de los átomos que poseen momento magnético de spin, pueden tener dos (o más) orientaciones en dicho campo. En el caso de los núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , con momento de spin  $\frac{1}{2}$ , pueden tener dos orientaciones, una a favor y otra en contra del campo externo.



El comportamiento de los núcleos en el campo magnético puede verse influido de múltiples maneras, para dar diverso tipo de información, pero la información básica que se obtiene es:

- Frecuencia a la que sale cada núcleo en concreto – **DESPLAZAMIENTO**
- Número de núcleos de cada tipo – **INTEGRAL**
- Número y disposición de los núcleos próximos - **MULTIPLICIDAD**

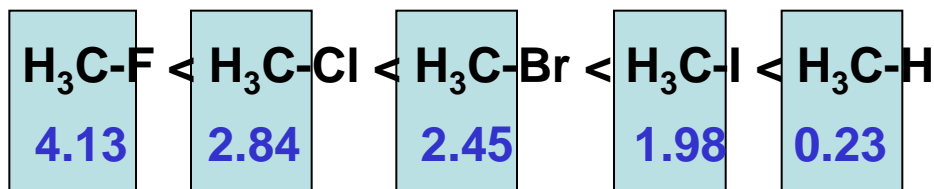
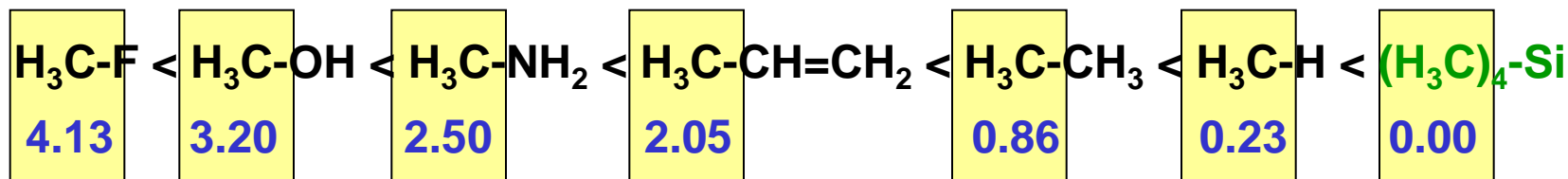
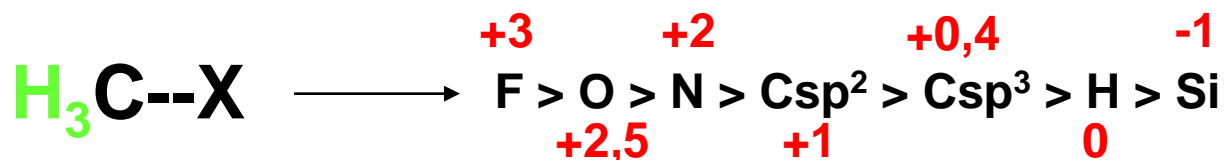
En presencia de un campo magnético, todos los núcleos de  $^1\text{H}$  deberían resonar igual, pero para cada tipo resuenan diferente. Esto se debe a los efectos de la estructura, ya que: 1) el aumento o disminución de la densidad electrónica en torno al núcleo observado influye sobre el campo efectivo en cada núcleo, y 2) los campos inducidos sobre la estructura circundante pueden afectar también al campo efectivo en cada núcleo.



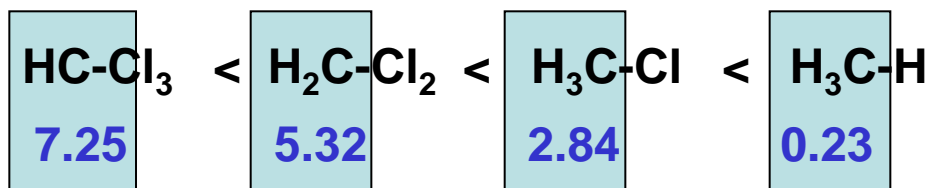
El efecto apantallante aumenta con el aumento de la densidad electrónica en el núcleo a observar: si la densidad electrónicas del enlace C-H aumenta, el apantallamiento aumenta y las señales aparecen desplazadas a mayor campo ( $10 \rightarrow 0$ ); si la densidad electrónica en el enlace C-H disminuye, el apantallamiento disminuye y las señales aparecen desplazadas a menor campo ( $10 \leftarrow 0$ ).

El desplazamiento  $\delta$  de cada señal respecto de la referencia (TMS) se mide en ppm, y suele abarcar el rango entre 12-0 ppm (pudiendo llegar a estar fuera del mismo).

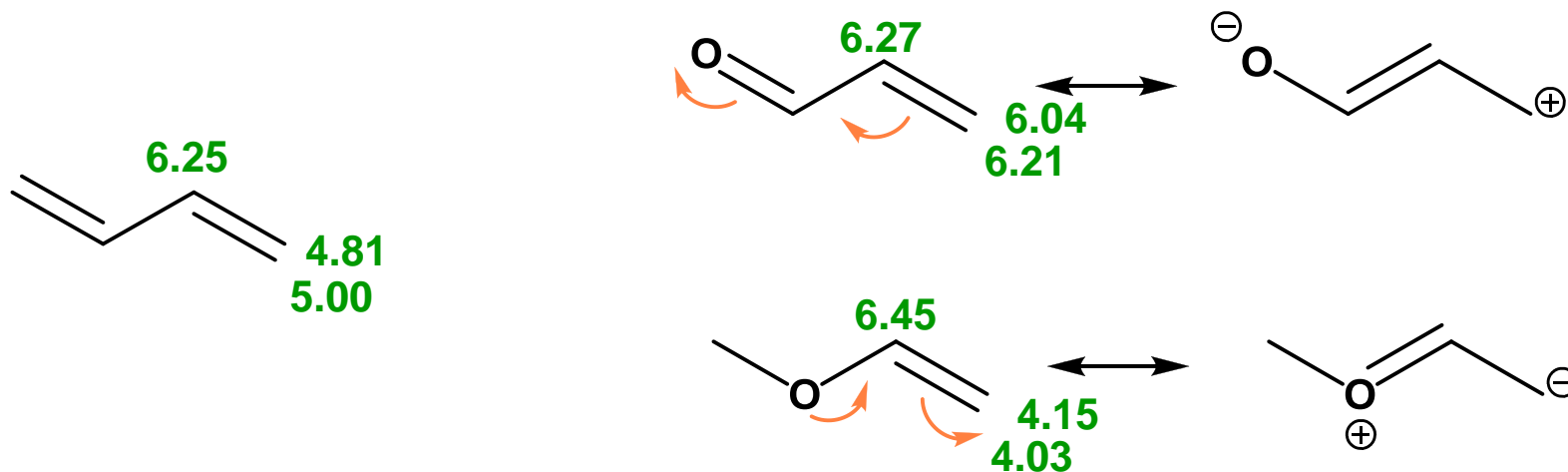
Efecto inductivo de sustituyentes en C:



El efecto de diversos sustituyentes es más o menos aditivo y pueden hacerse predicciones sobre el desplazamiento de las señales correspondientes a cada tipo de  $^1\text{H}$  presentes.




La disminución de la densidad electrónica también puede deberse al efecto resonante, haciendo que se produzca un desapantallamiento (en caso de aumentar la densidad electrónica, apantallamiento).



TEMA 2: Resonancia Magnética Nuclear RMN-1H y 13C  
Desplazamiento

Tabla IV. Espectroscopía de <sup>1</sup>H. RMN  
REGLAS DE ADITIVIDAD PARA ESTIMACION DE LOS DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS EN R.M.N.  
Estimación de valores de constante de acoplamiento <sup>1</sup>H

## BENCENO Y DERIVADOS



$$\delta H = 7.26 + So + Sm + Sp$$

### Sorto Smeta Spara

-H	0.00	0.00	0.00
-CH <sub>3</sub>	-0.20	-0.10	-0.20
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0.14	-0.06	-0.17
-C≡C	0.06	0.03	-0.10
-C=C	0.15	-0.02	-0.01
-C=C-Ar	0.15	-0.01	-0.16
-F	-0.26	0.00	-0.20
-Cl	0.03	-0.04	-0.07
-Br	0.20	-0.10	-0.04
-I	0.39	-0.23	-0.02
-OH	-0.56	-0.12	-0.45
-OR	-0.46	-0.09	-0.42
-OAr	-0.29	-0.05	-0.23
-OOCR	-0.23	0.03	-0.13
-OOCAr	-0.09	0.09	-0.08
-NH <sub>2</sub> , -NHR	-0.78	-0.24	-0.66
-NR <sub>2</sub>	-0.66	-0.15	-0.65
-NHCOR	0.12	-0.07	-0.28
-NRCOR'	-0.16	0.05	0.02
-NO <sub>2</sub>	0.95	0.23	0.36
-CHO	0.56	0.22	0.29
-COR	0.62	0.12	0.25
-COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.44	0.05	0.05
-COAr	0.47	0.13	0.22
-COOH	0.85	0.16	0.27
-COOR	0.71	0.09	0.21
-COOAr	0.90	0.17	0.27
-CONH <sub>2</sub>	0.61	0.10	0.17
-COCl	0.84	0.19	0.36
-CN	0.33	0.15	0.28

## ALCANOS


$$\delta CH_2R_1R_2 = 1.25 + \text{Sustituyentes}$$

$$\delta CH_1R_1R_2R_3 = 1.50 + \text{Sustituyentes}$$


### Sustituyente Valores

-R (alquilo)	0.0
-C=C-	0.8
-C≡C-	0.9
-Ar (Ariilo)	1.3
-Cl	2.0
-Br	1.9
-I	1.4
-OH	1.7
-OR	1.5
-OAr	2.3
-OOC-R	2.7
-OOC-Ar	2.9
-NH <sub>2</sub>	1.0
-NR <sub>2</sub>	1.0
-NO <sub>2</sub>	3.0
-CO-R	1.2
-COOH	0.8
-COOR	0.7
-CN	1.2


## ACOPLAMIENTOS (valores absolutos)



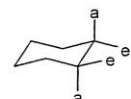
$$8-18 \text{ Hz}$$



$$\text{libre rotación} \sim 6.5 \text{ Hz}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} 180^\circ \sim 15 \text{ Hz} \\ 90^\circ \sim 0 \text{ Hz} \\ 0^\circ \sim 12 \text{ Hz} \end{array} \right.$$

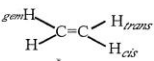


$$J_{a-a} = 8-13 \text{ Hz}$$

$$J_{a-e} = 2-6 \text{ Hz}$$

$$J_{e-e} = 2-5 \text{ Hz}$$

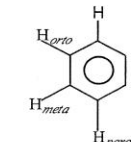
$$J_{gem} = 11-14 \text{ Hz}$$



$$J_{gem} = 0-3 \text{ Hz}$$

$$J_{cis} = 5-12 \text{ Hz}$$

$$J_{trans} = 12-18 \text{ Hz}$$

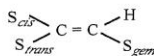


$$J_{orto} = \sim 7 \text{ Hz}$$

$$J_{meta} = \sim 2 \text{ Hz}$$

$$J_{para} = < 1 \text{ Hz}$$


## ALQUENOS



$$\delta C=CH = 5.27 + S_{gem} + S_{cis} + S_{trans}$$

### Sustituyente Sgem Scis Strans

-H	0.0	0.0	0.0
-R (alquilo)	0.45	-0.24	-0.28
-R (cicloalq.)	0.70	-0.29	-0.29
-Ar (arilo)	1.37	0.36	-0.08
-CH <sub>2</sub> Ar	1.05	-0.29	-0.32
-CH <sub>2</sub> Cl (Br)	0.71	0.11	0.00
-CH <sub>3</sub>	0.66	0.61	0.32
-CH <sub>2</sub> O	0.65	-0.01	-0.04
-CH <sub>2</sub> N	0.61	-0.08	-0.15
-CH <sub>2</sub> CO, -CH <sub>2</sub> CN	0.69	-0.08	-0.06
-C≡C	0.99	-0.07	-0.22
-C=C	0.48	0.37	0.11
-C=C (conjug.)	1.25	0.05	-0.03
-F	1.54	-0.40	-1.02
-Cl	1.04	0.18	0.08
-Br	1.06	0.43	0.55
-I	1.14	0.81	0.88
-OR (saturado)	1.20	-1.07	-1.24
-OR (insaturado)	1.18	0.62	-1.02
-OOCR	2.10	-0.37	-0.65
-NR (saturado)	0.75	-1.23	-1.26
-NR (insaturado)	1.17	-0.53	-0.99
-NCOR	2.08	-0.57	-0.72
-CHO	1.02	0.96	1.19
-COR	1.10	1.12	0.85
-COR (conjug.)	1.06	0.97	0.84
-COOH	0.98	1.39	0.72
-COOR	0.82	1.17	0.55
-CONR <sub>2</sub>	1.37	0.96	0.41
-COCl	1.11	1.44	1.00
-CN	0.25	0.76	0.56

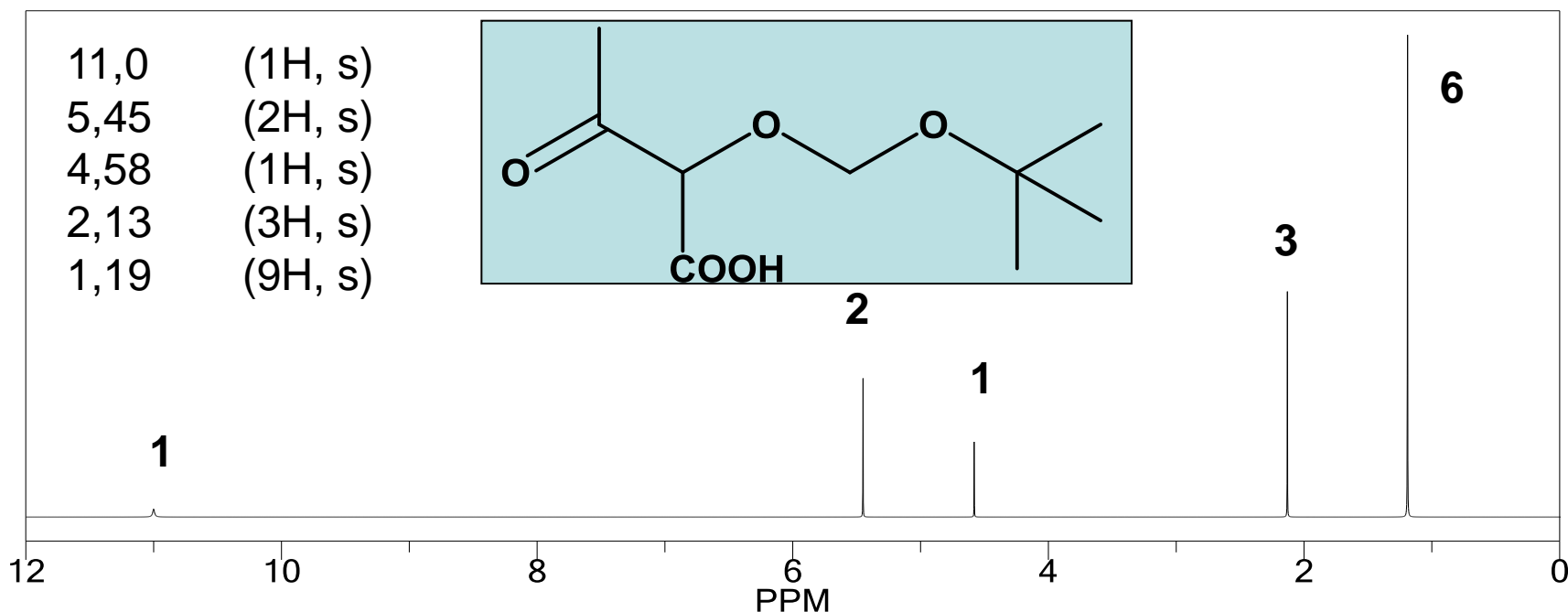


Por ejemplo, en los compuestos alifáticos se puede hacer un cálculo aproximado en los CH y CH<sub>2</sub>, a partir de la contribución de cada sustituyente. En el caso de los compuestos bencénicos se puede calcular, apreciándose el apantallamiento (sustituyentes dadores) o el despantallamiento (sustituyentes atractores) en las posiciones *orto*- y *para*-. Igualmente se conoce el efecto aproximado de los sustituyentes geminales o vecinales (*cis* o *trans*) en los dobles enlaces.

Tabla realizada por Constantino Iglesias

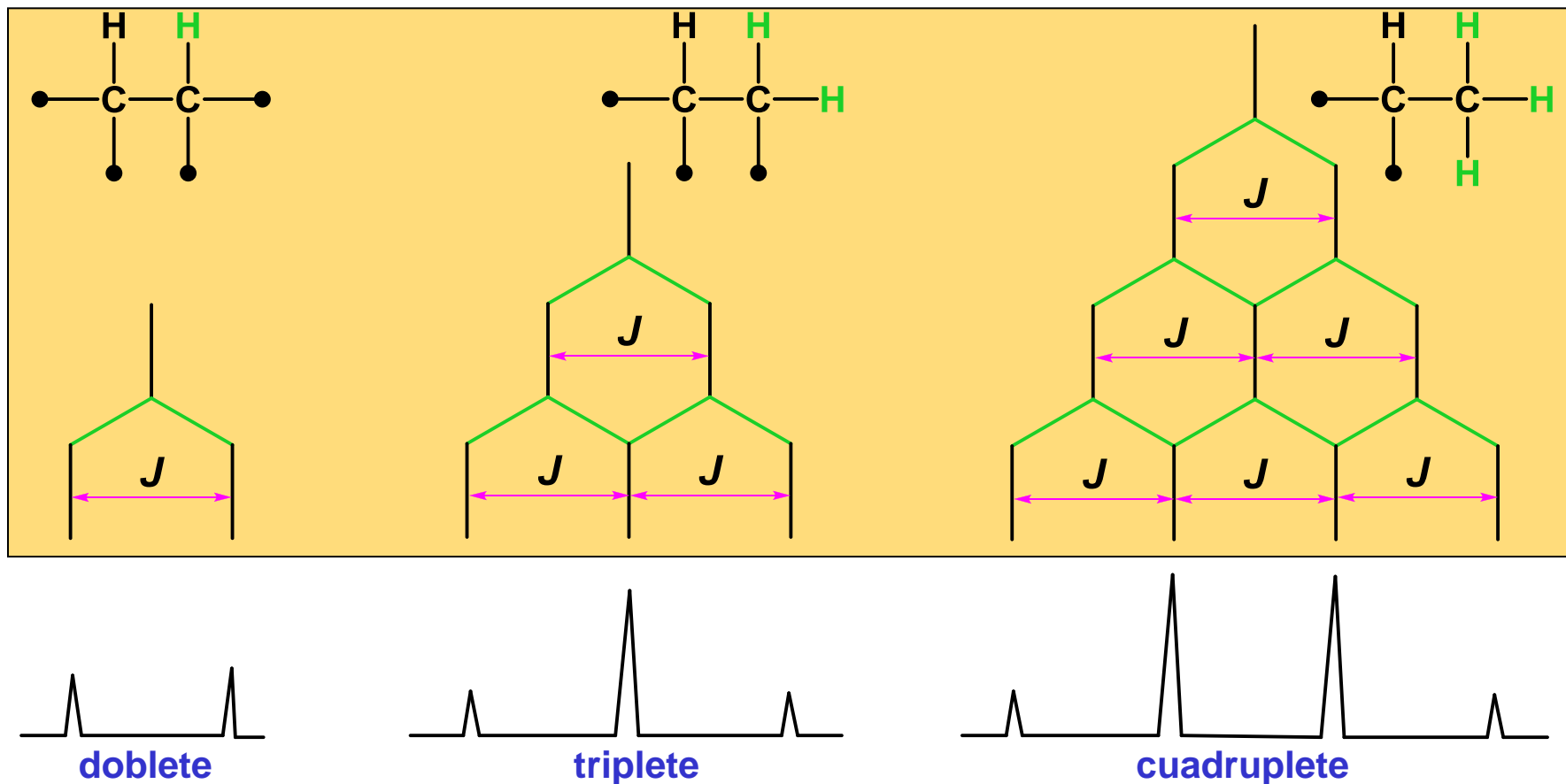
Además del desplazamiento, la señal correspondiente a cada tipo de protones indica el número de protones que integran dicha señal. **INTEGRAL**.

Un compuesto de fórmula molecular  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ , presenta el siguiente espectro de RMN- $^1\text{H}$ . Como puede observarse, existen 5 tipos de protones diferentes y la intensidad relativa de las señales nos indican los protones que hay de cada tipo.



## TEMA 2: Resonancia Magnética Nuclear RMN-1H y 13C

### Multiplicidad



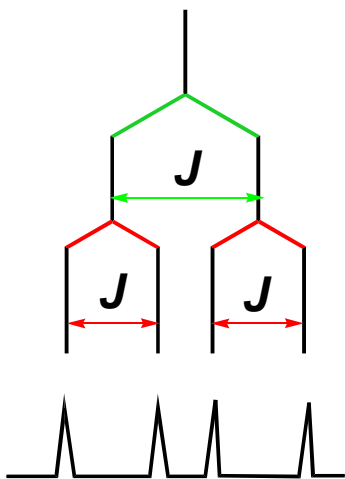
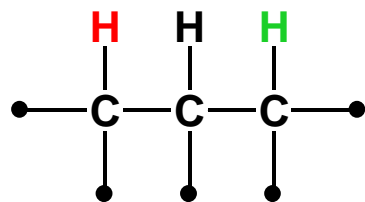
La señal de un tipo de protones se ve escindida en DOS por cada protón diferente sobre el mismo carbono o sobre carbonos vecinos. La separación producida se llama constante de acoplamiento  $J$  y se mide en  $\text{Hz}$ .

Si la escisión la producen dos protones iguales (igual  $J$ ) se produce una señal triple conocida como “tripleto” y si la producen tres protones iguales, la señal es cuádruple y es conocida como “cuadruplete”.

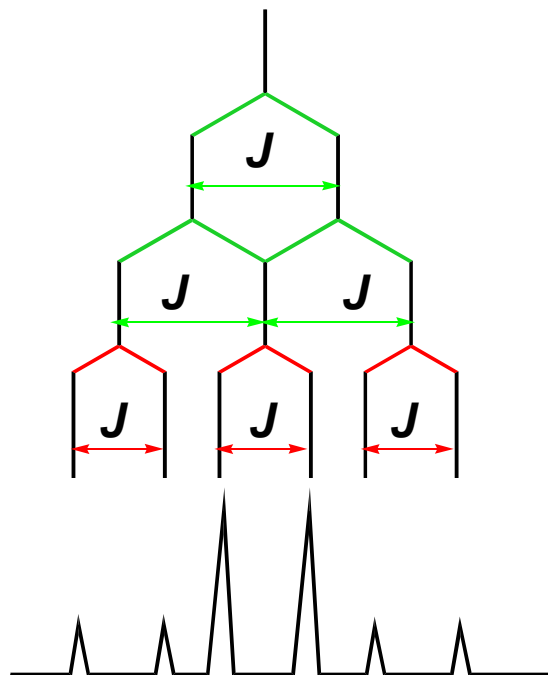
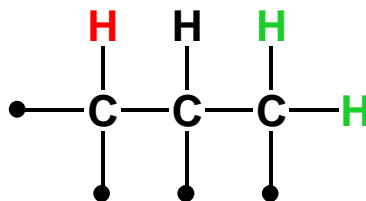


# TEMA 2: Resonancia Magnética Nuclear RMN-1H y 13C

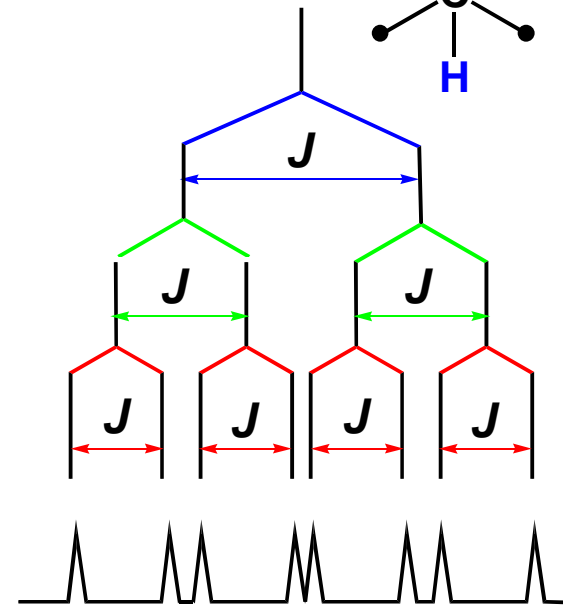
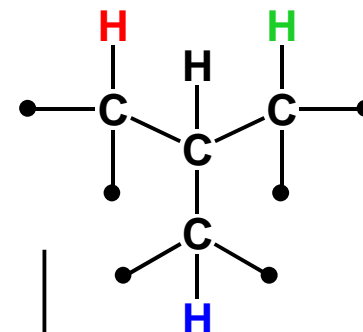
## Multiplicidad



doble doblete: *dd*

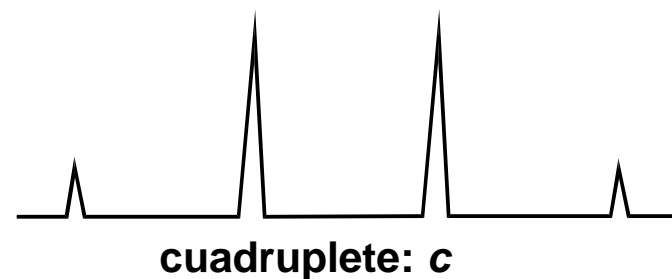


triple doblete: *td*



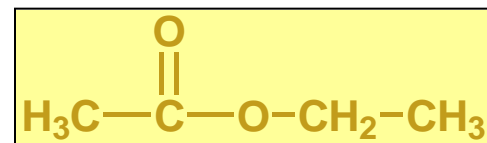
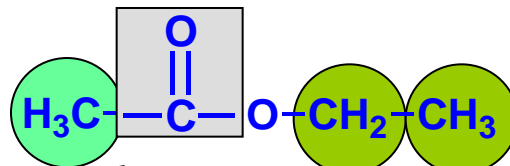
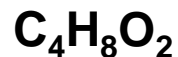
doble doble doblete: *ddd*

Diferencia entre acoplarse a tres protones con diferente  $J$ : doble doble doblete, *ddd*  
Y acoplarse a tres protones con igual  $J$ : cuádruplete, *c*



cuádruplete: *c*

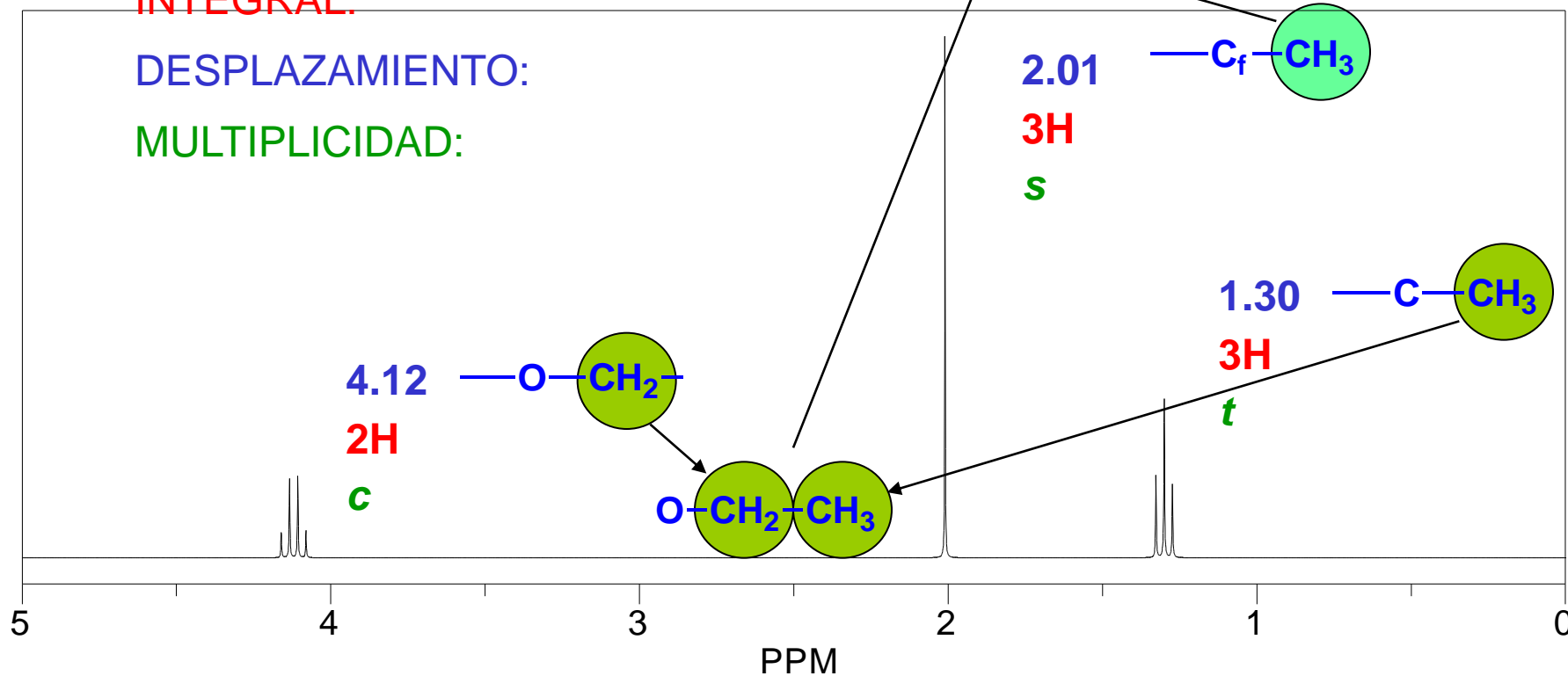
El compuesto orgánico cuyo espectro RMN- $^1\text{H}$  se presenta a continuación tiene las siguientes propiedades:



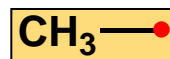
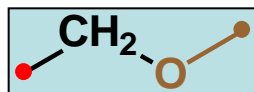
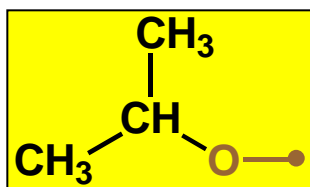
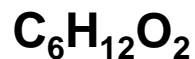
INTEGRAL:

DESPLAZAMIENTO:

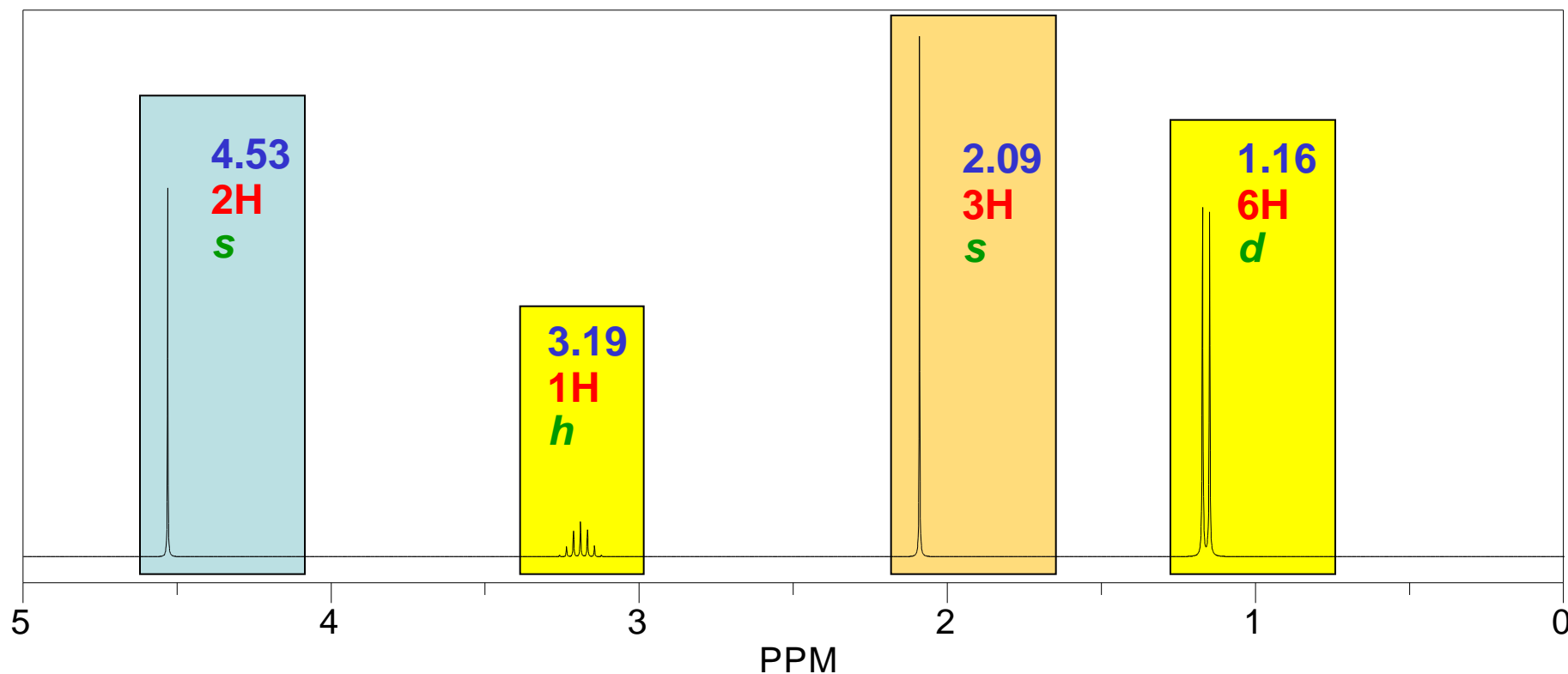
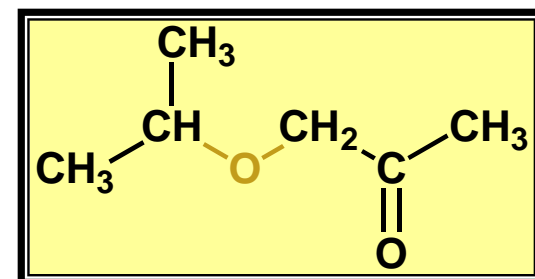
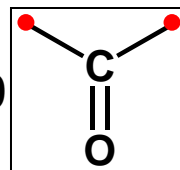
MULTIPLICIDAD:



TEMA 2: Resonancia Magnética Nuclear RMN-1H y 13C  
Desplazamiento, integral y multiplicidad. Ejemplo 2

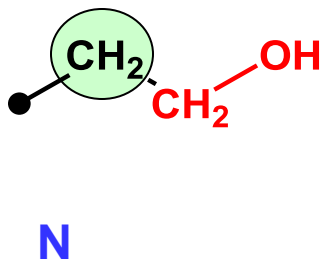
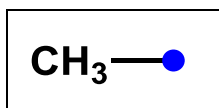
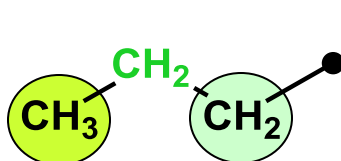


IR: 1710

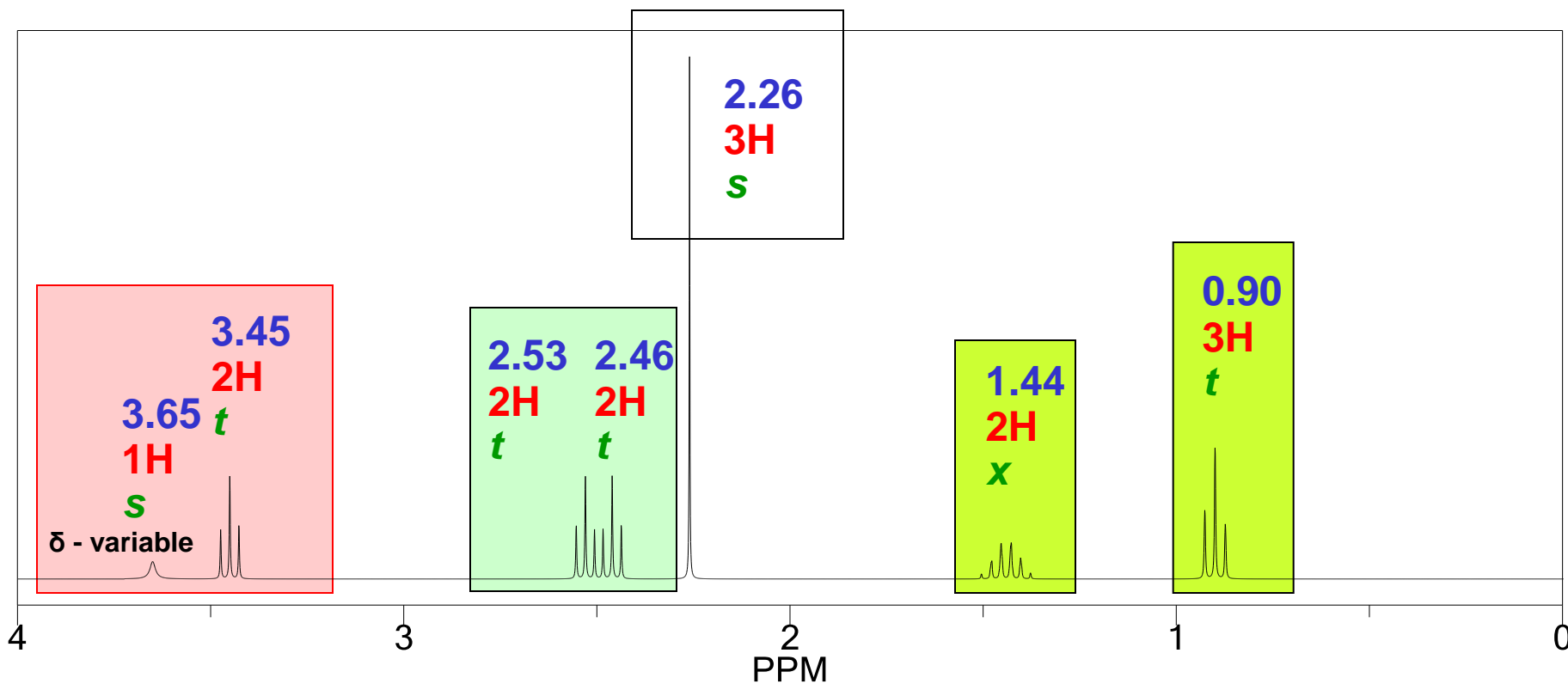
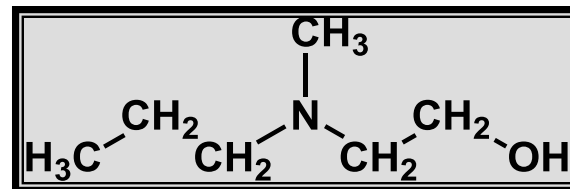


TEMA 2: Resonancia Magnética Nuclear RMN-1H y 13C  
Desplazamiento, integral y multiplicidad. Ejemplo 3

$C_6H_{15}NO$



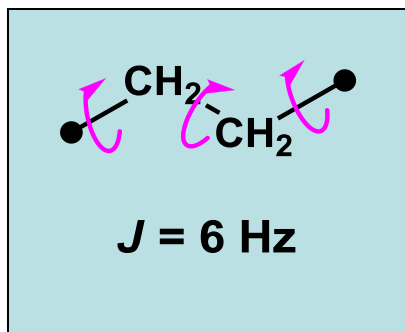
IR: 3350  $cm^{-1}$



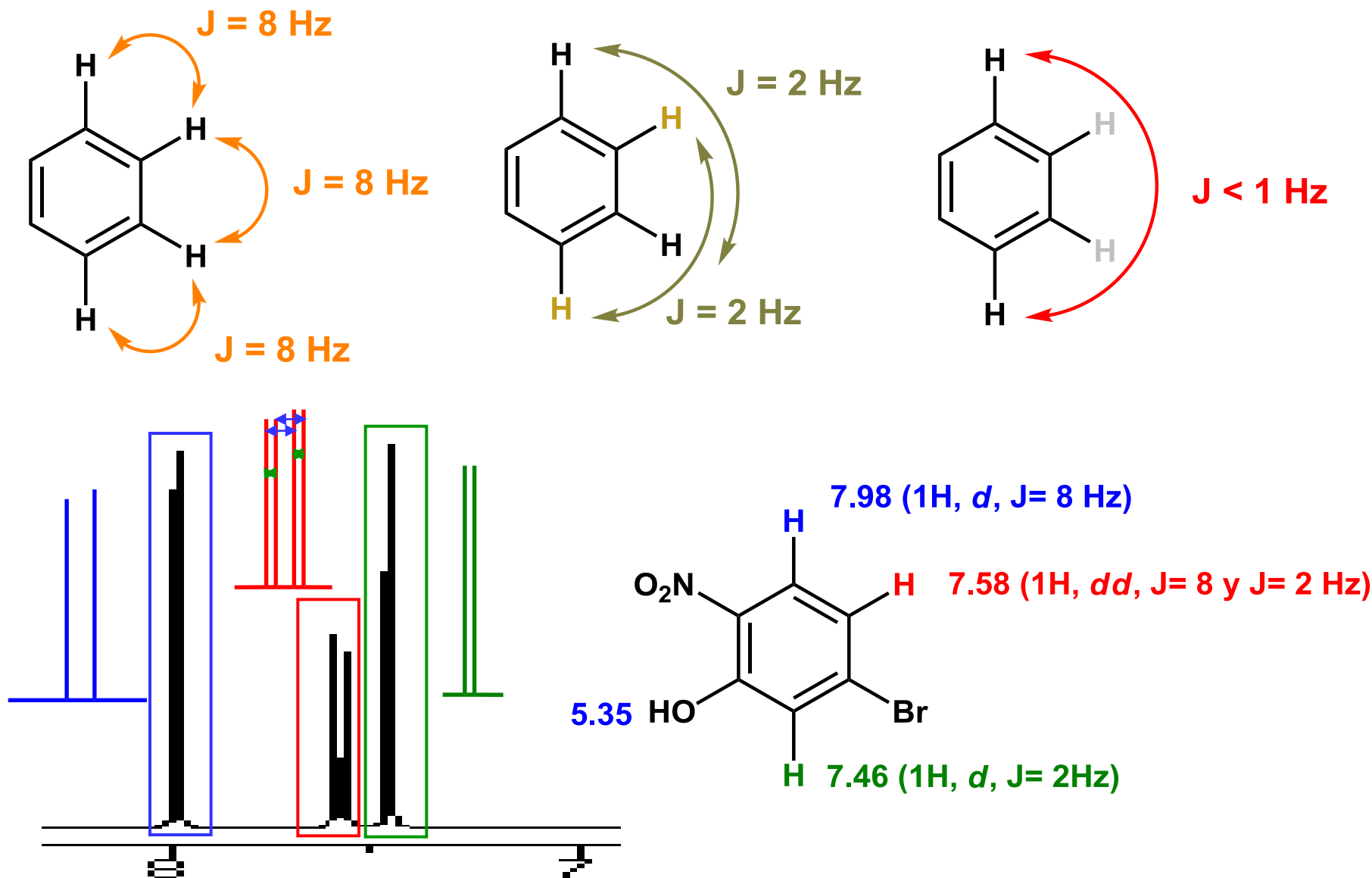
El efecto por el que unos protones hacen escindirse a los protones próximos (acoplados) es mutuo y de la misma magnitud. Por tanto, la constante de acoplamiento ( $J$ ) es idéntica entre los dos tipos de protones que se acoplan.

La magnitud del acoplamiento (valor en Hz de la constante de acoplamiento  $J$ ) es variable, dependiendo de la disposición relativa de los protones acoplados (enlaces que los separan, disposición, agrupaciones próximas, disposición espacial...)

El acoplamiento entre protones alifáticos vecinos (en carbonos contiguos), cuando existe libre rotación tiene un valor  $\sim 6\text{ Hz}$

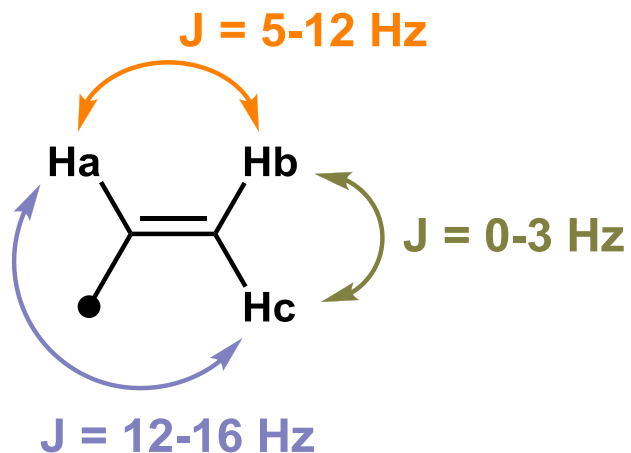


TEMA 2: Resonancia Magnética Nuclear RMN-1H y 13C  
Acoplamientos. Anillos de benceno.

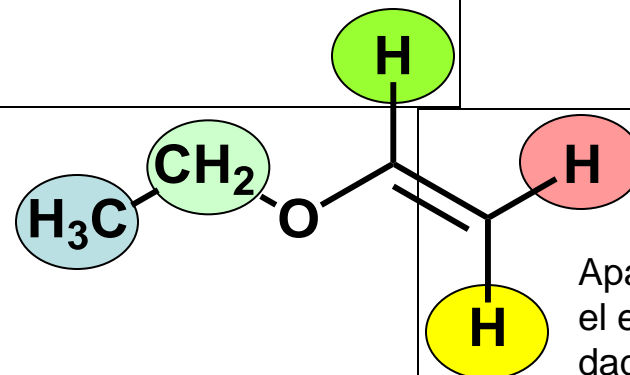


# TEMA 2: Resonancia Magnética Nuclear RMN-1H y 13C

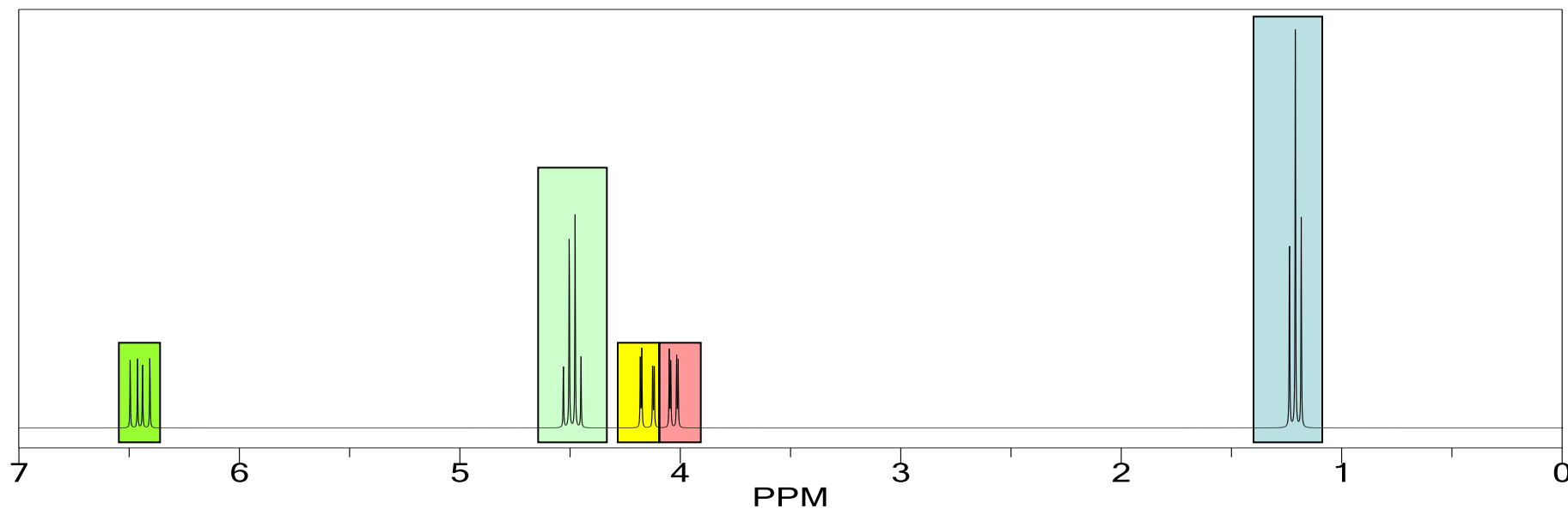
## Acoplamientos. Dobles enlaces.



Desapantallado ← por el efecto inductivo atractor de  $e^-$  del O.

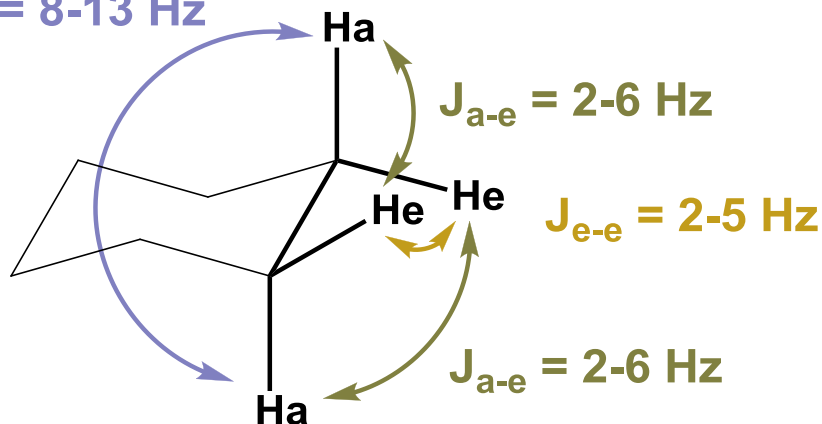


Apantallados → por el efecto resonante dador de  $e^-$  del O.

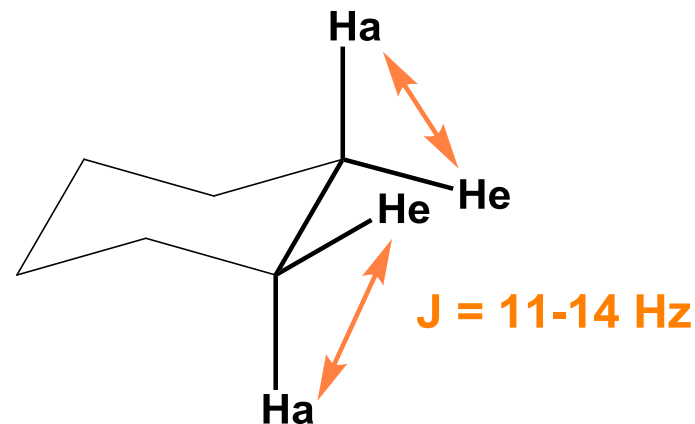


Constante de acoplamiento entre protones  
VECINOS (sobre átomos de carbono contiguos)

$$J_{a-a} = 8-13 \text{ Hz}$$



Constante de acoplamiento entre  
protones GEMINALES (sobre el  
mismo átomo de carbono)



Las constantes de acoplamiento entre protones vecinos dependen del ángulo diedro entre los enlaces C-H de los átomos implicados. Es máxima para ángulos de  $180^\circ$  y mínima para ángulos de  $90^\circ$ . Ayudan a establecer la stereoquímica de las moléculas.

