

TEMA 5

ESPECTROSCOPIA Y ESTRUCTURA

1. Definición de espectroscopía.
2. Espectroscopía de infrarrojo.
3. Resonancia magnética nuclear.
4. Resonancia magnética nuclear de Carbono-13
5. Espectrometría de masas.

1. DEFINICIÓN DE ESPECTROSCOPIA.

La espectroscopía es una técnica de análisis que se basa en la absorción de radiación por parte de las moléculas. Aunque existen muchos tipos de espectroscopia, las más utilizadas en química orgánica se agrupan en cuatro categorías:

- espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)
- espectroscopía de infrarrojo
- espectroscopia de ultravioleta
- espectrometría de masas.

Las moléculas orgánicas absorben la radiación electromagnética en paquetes discretos de energía, o **cuantos**. La absorción se produce solamente cuando la radiación que incide sobre la sustancia proporciona el cuanto de energía adecuado. La absorción de energía provoca algún tipo de “movimiento” electrónico o mecánico en la molécula, proceso que se denomina **excitación**.

La energía radiante presenta características ondulatorias. Las radiaciones aparentemente tan distintas tienen en común ser radiaciones electromagnéticas y son ondas que viajan a la velocidad de la luz y solamente difieren unas de otras en su frecuencia o longitud de onda.

La frecuencia de una onda es el número de ciclos ondulatorios que pasan por un punto fijo en un segundo. La frecuencia, representada por la letra griega ν (nu) se mide generalmente en hercios.

La longitud de onda es la distancia entre dos picos (o dos valles) cualquiera de la onda. La longitud de onda se representa por la letra griega λ (lambda). La longitud de onda y la frecuencia son inversamente proporcionales y se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda \cdot \nu = c \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

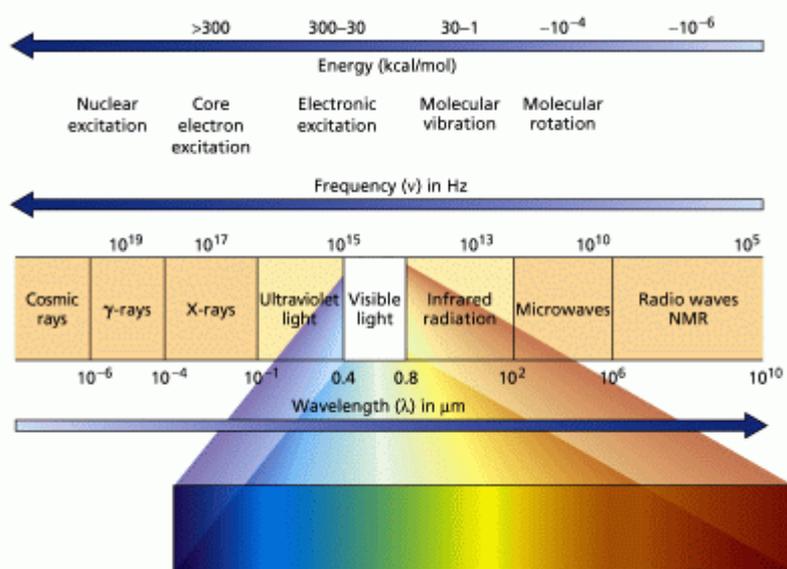
Otra forma de describir la frecuencia de la radiación electromagnética es el número de onda, muy utilizado en la espectroscopia de infrarrojo. Esta unidad se refiere al número de ondas que hay en 1 cm:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Las ondas electromagnéticas viajan como fotones que son paquetes de energía sin masa. La energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda. Su energía viene dada por la siguiente expresión:

$$E = h \cdot \nu \quad \text{donde } \nu \text{ es la constante de Planck}$$

Bajo ciertas condiciones cuando una molécula colisiona con un fotón puede absorber la energía de éste, produciéndose un aumento de la energía de la molécula en una cantidad igual a la energía del fotón. El espectro electromagnético es el rango de todas las frecuencias posibles y va desde las frecuencias de radio más bajas, hasta las altísimas frecuencias de los rayos gamma. La siguiente figura muestra las relaciones entre la frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético, que es un espectro continuo. Las posiciones exactas de las líneas divisorias entre las distintas regiones son arbitrarias. En la parte superior del espectro se encuentran las frecuencias más altas, por tanto, las longitudes de energía más cortas y energías más altas. Hacia la parte inferior se encuentran las frecuencias más bajas, por tanto, las longitudes de energía más largas y energías más bajas.



Las energías en el rango ultravioleta-visible excitan los electrones a niveles de energía superiores dentro de las moléculas.

Las energías infrarrojas provocan las vibraciones moleculares y las energías de microondas provocan las rotaciones.

Las frecuencias de onda de radio provocan transiciones en el espín nuclear, que son las que se observan en la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Regiones	Longitud de onda (λ)	Energía (Kcal/mol)	Efecto
Rayos X (0.5-10 Å)	10^{-8} - 10^{-7} cm		Ionizaciones de las moléculas
Ultravioleta cercano (185-400 m μ)	10^{-5} - 10^{-4} cm	300	Transición electrónica
Ultravioleta visible (400-800 m μ)	10^{-4} cm	200-100	Transición electrónica
Infrarrojo cercano (12500-4000 cm^{-1})	10^{-4} - 10^{-3} cm	30-3	Excitación vibracional
Infrarrojo (4000-300 cm^{-1})	10^{-3} - 10^{-2} cm	3-0.3	Excitación vibracional
Microondas (1mm-10 cm)	10^{-1} -10 cm	0.03-0.003	Rotación de los enlaces
Radiofrecuencias (<300 Mc/s)	10^2 - 10^3 cm		Transiciones de espín electrónico o nuclear en los átomos

Técnica espectroscópica	Información obtenida
Rayos X	Estructura total de la molécula incluida la estereoquímica de la misma a partir de las posiciones relativas de los átomos
Ultravioleta-visible	Existencia de cromóforos y/o conjugación en la molécula a partir de las absorciones observadas
Infrarrojo	Grupos funcionales a partir de las absorciones observadas
Espectrometría de masas*	Fórmula molecular y subestructuras a partir de los iones observados
Resonancia Magnética Nuclear	Grupos funcionales, subestructuras, conectividades, estereoquímica, etc... a partir de datos de desplazamiento químico, áreas de los picos y constantes de acoplamiento observadas

Los compuestos pueden absorber energía radiante pasando de un estado energético a otro superior. Si registramos la cantidad de energía que absorbe un compuesto en función de la longitud de onda tenemos la **espectroscopía**.

Los espectrómetros son los instrumentos que registran la absorción de la radiación. Un espectrómetro posee una fuente de radiación electromagnética de frecuencia adecuada a la región de estudio. El aparato está diseñado para permitir el paso de radiación de una longitud específica a través de la muestra. La frecuencia de la radiación incidente cambia constantemente, y su intensidad relativa con respecto al haz de referencia se mide en un detector y se registra sobre un papel. En ausencia de absorción, el registro es una línea recta o **línea base**. Sin embargo, cuando la muestra absorbe la radiación incidente, el cambio de intensidad se registra en forma de **señal**, o desviación de la línea base. El gráfico resultante es el **espectro** de la muestra.

2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

La región del infrarrojo del espectro corresponde a frecuencias que van desde 8×10^{-5} cm a 8×10^{-2} cm. Los aparatos de Infrarrojo trabajan a la mitad de esta región que corresponde a energías que van desde 1.1 hasta 11 kcal/mol. Los fotones que transporta la radiación infrarroja no tienen energía suficiente para provocar transiciones electrónicas pero si pueden conseguir vibraciones de los enlaces covalentes de las moléculas orgánicas. La energía necesaria para provocar una transición vibracional depende del tipo de átomos y del tipo de enlace que los mantiene unidos.

Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula sino que están en movimiento constante unos respecto a otros, vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes. A medida que los átomos se acercan unos a otros las fuerzas de repulsión aumentan y conforme se separan las interacciones de atracción disminuyen. Este movimiento de alargamiento y compresión alternantes (**tensión**) se parece al de dos esferas sujetas por un muelle.



2.1. Tipos de vibraciones.

Podemos imaginar la vibración de dos átomos enlazados, H y Cl, como dos pesas unidas por un muelle que se estira y se contrae a una frecuencia ν . Según este modelo, la frecuencia de vibración de los dos átomos depende tanto de la fuerza del enlace como de sus pesos atómicos. De hecho, se ha demostrado que cumple la ley de Hooke, que explica el movimiento de un muelle.

$$\bar{\nu} = k \sqrt{f \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

ν = frecuencia de vibración expresada como número de onda (cm^{-1})

k = constante

f = constante de fuerza del muelle.

m_1, m_2 = masa de las pesas (átomos)

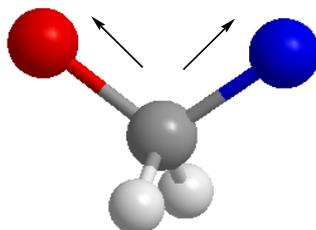
Esta ecuación puede hacernos pensar que cada enlace de una molécula posee una banda de absorción específica en el infrarrojo. Sin embargo, en la práctica, la interpretación completa de un espectro de IR es considerablemente más compleja, porque las moléculas que absorben en el infrarrojo no sólo experimentan tensiones de enlace, sino que también se producen deformaciones de enlace o combinaciones de

ambos procesos. Las bandas de deformación son normalmente menos intensas y se solapan con otras bandas de absorción, por lo que el espectro es habitualmente complejo. Aun así, el químico orgánico encuentra utilidad a la espectroscopia de infrarrojo por dos razones: las bandas vibracionales de muchos grupos funcionales aparecen a longitudes de onda características, y el espectro en su conjunto constituye un criterio inequívoco para la identificación de una molécula.

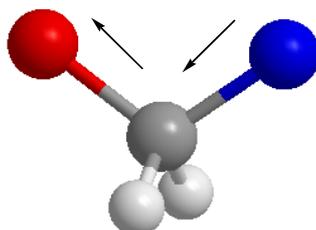
Cuando dos átomos de masa atómica diferente están unidos por un enlace, el átomo ligero se aleja más que el de mayor masa. La absorción de energía infrarroja da por resultado un aumento en la frecuencia de vibración.

Si la molécula es biatómica, tal y como se muestra en la figura anterior (HCl), sólo existe un modo vibracional de tensión pero si la molécula está constituida por más de dos átomos puede haber dos modos vibracionales de tensión, si se tiene en cuenta las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos enlaces C-H del metileno pueden alargarse o contraerse de manera simétrica o no simétrica:

- **Tensión simétrica.** Los dos átomos exteriores se alejan y se acercan al centro de forma simultánea.



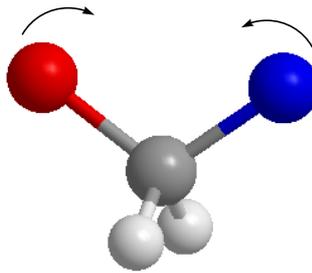
- **Tensión asimétrica.** Uno de los átomos se acerca al centro mientras el otro se aleja.



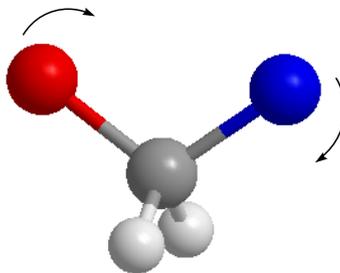
Además del estiramiento y comprensión del enlace hay otros modos vibracionales como el que provoca un cambio en el ángulo de enlace (**flexión**). Esta flexión del enlace modifica las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos átomos de hidrógeno se acercan y se alejan uno de otro, provocando una disminución o un aumento del ángulo de enlace H-C-H del grupo metileno. Según sea el movimiento de dos átomos respecto a un tercero siempre que haya cambio del ángulo de enlace pueden existir hasta cuatro modos vibracionales de flexión:

Si la flexión tiene lugar manteniendo los tres átomos implicados en un mismo plano:

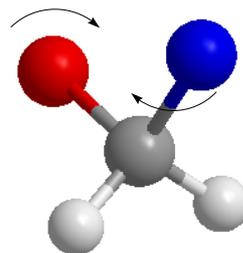
Flexión simétrica en el plano (“scissors”): En este modo de vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da en el mismo plano formado por los tres átomos. Este tipo de movimiento se asemeja la de las tijeras cuando se abren y se cierran.



Flexión asimétrica en el plano (“rock”): En esta vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro, manteniéndose siempre los tres átomos en el mismo plano. Su denominación *rock* viene de la similitud entre este movimiento vibracional y el movimiento de una pareja bailando *rock-and-roll*.

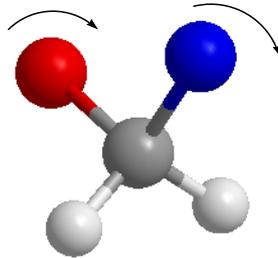


Flexión simétrica fuera del plano (“twist”): el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da fuera del plano formado por los tres átomos.



Flexión asimétrica fuera del plano (“wag”): el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se

aleja del otro. Este movimiento del átomo central se da fuera del plano formado por los tres átomos implicados.

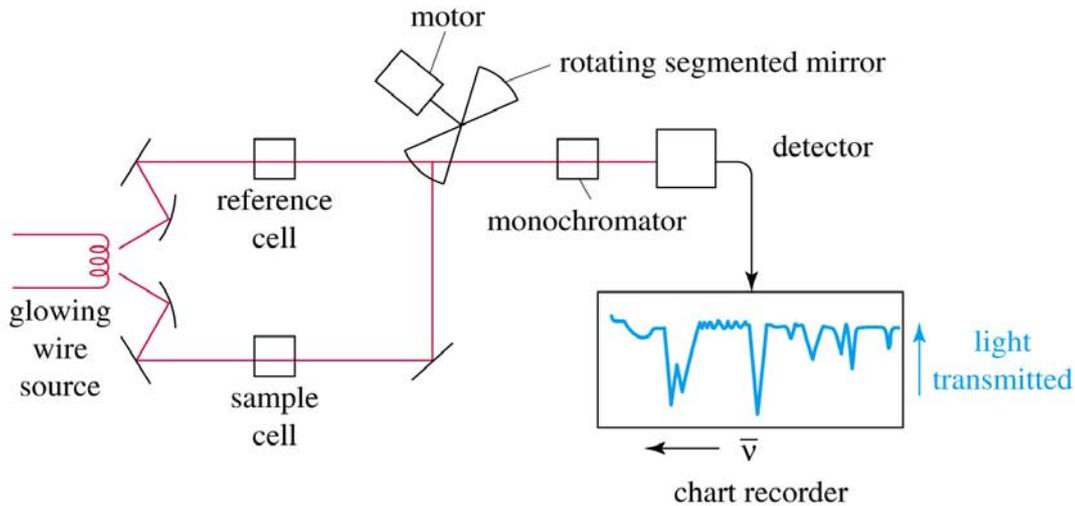


Tensión de respiración. Es aquella en la cual todos los dobles enlaces del anillo aromático se alargan y se acortan simultáneamente, (el movimiento es parecido al de la caja torácica).

Aunque se acaba de explicar el movimiento vibracional de los enlaces por comparación con el movimiento de un muelle hay que tener en cuenta que la similitud no es del todo exacta. En un muelle las dos masas pueden vibrar a cualquier frecuencia y amplitud mientras que las vibraciones de las moléculas están cuantizadas, es decir, los átomos pueden vibrar sólo a frecuencias específicas conocidas como estados de vibración. Una molécula absorbe luz infrarroja sólo cuando la energía de los fotones es muy cercana a la diferencia de energía entre un estado vibracional y el que le sigue en sentido ascendente. La inmensa mayoría de las moléculas existen en el estado de más baja energía y la absorción de luz, que origina un espectro en el infrarrojo, es consecuencia de la elevación de las moléculas al estado más alto siguiente. La absorción de luz infrarroja por parte de una molécula requiere que el enlace que va a vibrar tenga un momento dipolar para que vibre a una frecuencia más alta. La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción. Por ejemplo, la absorción infrarroja de los enlaces O-H es más intensa que la de los enlaces C-H porque los enlaces O-H son más polares.

2.2. El espectrofotómetro de infrarrojo.

La siguiente figura muestra esquemáticamente los principales componentes de un espectrofotómetro infrarrojo.

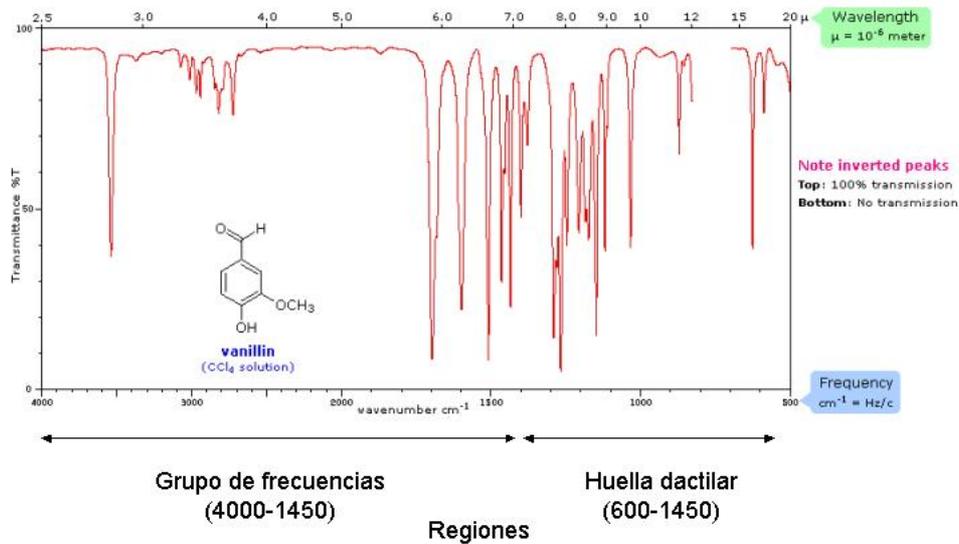


El espectrofotómetro infrarrojo va equipado con una *fente de emisión* de radiación infrarroja, que normalmente es una barra de un material cerámico. La radiación emitida por esta fuente se divide en dos haces al atravesar una serie de *espejos*. De los dos haces uno de ellos pasa por una celda que contiene una disolución del compuesto orgánico (*haz de la muestra*) que se desea estudiar, mientras que el otro haz atraviesa una celda que sólo contiene el disolvente empleado (*haz de referencia*). Los dos haces se dirigen luego hacia un dispositivo que permite el pase alternativamente de un haz y luego del otro (*interruptor rotatorio*). El haz se dirige a la *rejilla de difracción* donde se separa en las longitudes de onda que lo componen (espectro de IR). Estas radiaciones, separadas por su valor de longitud de onda, pasan a través de una *ranura* y llegan al *detector*. El detector es una bobina de alambre cuya resistencia aumenta debido al calentamiento que produce la radiación incidente. Así pues, la resistencia del detector depende de la intensidad de la radiación.

La acción del interruptor rotatorio permite alternar la llegada al detector del haz de la muestra con la llegada del haz de referencia, pudiéndose comparar estas señales mediante una serie de *circuitos eléctricos*. Como la absorción por el disolvente es la misma en ambas celdas el efecto de éste se puede restar y el *registrador* recibe sólo las señales debidas a la absorción de la muestra.

2.3. Absorciones características de los grupos funcionales.

Las bandas de absorción características de casi todos los grupos funcionales se encuentran entre 4.000 y 800 cm^{-1} . Los espectros de infrarrojo se representan como gráficas de absorbancia frente a número de onda.



El espectro de IR va de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ y se puede dividir en varias zonas.

- $4000\text{-}3500$: No tiene mucha utilidad. Solamente aparecen los sobretonos de bandas muy intensas. Si hay una banda fundamental o frecuencia doble aparece un sobretono a una frecuencia triple o bien el segundo sobretono.

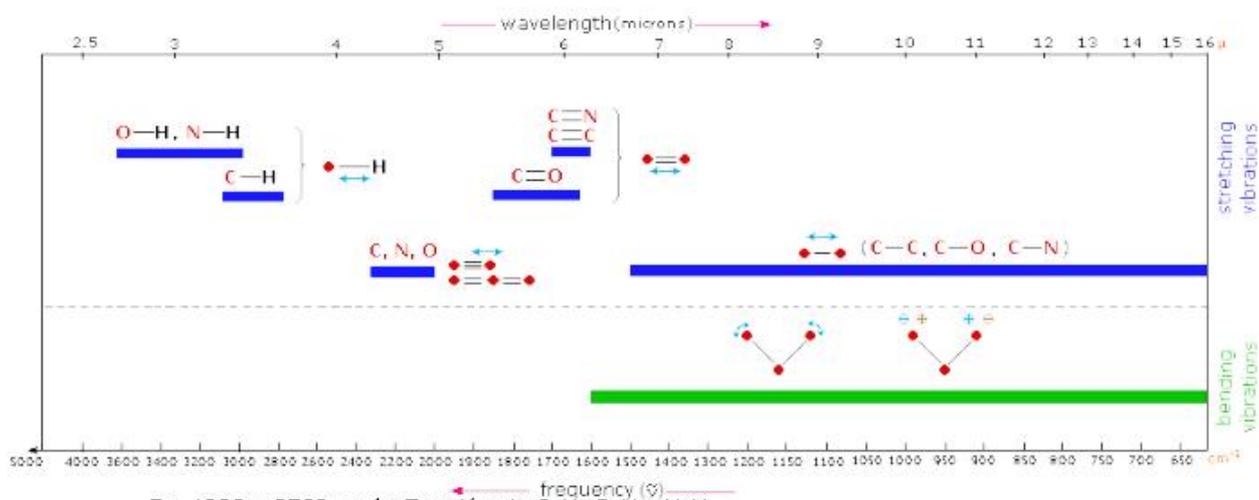
- $3500\text{-}2700$: Aparecen las tensiones de enlace A-H, donde A es C, O, N, es decir cualquier heteroátomo.

- $2700\text{-}1800$: Aparecen las tensiones de los enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$; -C=C=C-

- $1800\text{-}1500$: Tensiones de los dobles enlaces C=C , C=O , C=N .

- $1500\text{-}900$: Zona dactiroscópica. Es una zona muy compleja y es difícil hacer correlaciones. Aparecen las tensiones de C-C, C-O y C-N. También aparecen las flexiones en el plano.

- $900\text{-}600$: Aparecen las flexiones fuera del plano. Estas bandas no tienen tampoco mucha utilidad excepto en los anillos aromáticos y se usa para localizar los sustituyentes en los carbonos del anillo.



De 4000 a 2700 cm^{-1} : Tensión de C-H, O-H y N-H.

De 2700 a 1800 cm^{-1} : Tensión de triples enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ y dobles enlaces acumulados $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$.

De 1800 a 1500 cm^{-1} : Tensión de $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}=\text{C}$.

De 1500 a 900 cm^{-1} : Zona de la huella dactilar (Flexión de enlaces C-H, C-O, C-N, C-C, y flexiones en el plano).

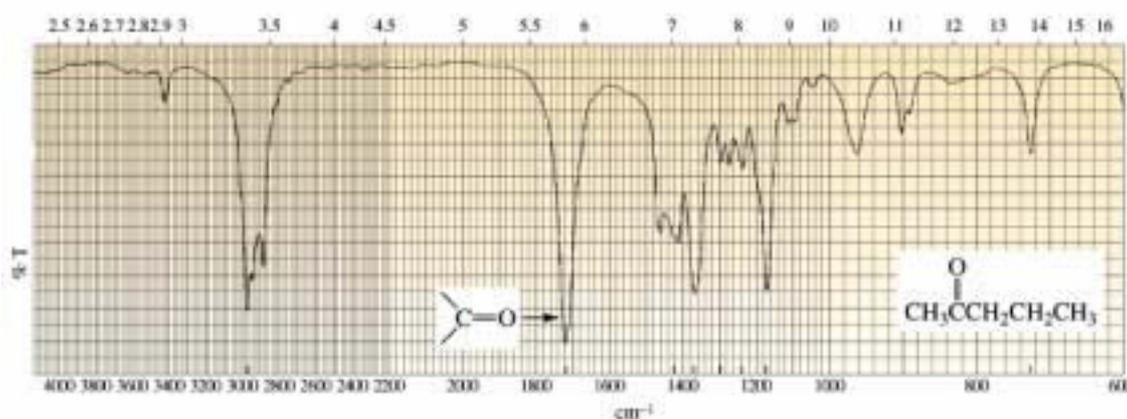
De 900 a 600 cm^{-1} : Flexiones fuera del plano.

La espectroscopia infrarroja se emplea fundamentalmente en Química Orgánica como método para la asignación funcional. La siguiente tabla muestra una lista de las bandas de absorción características para los grupos funcionales más comunes.

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm^{-1})	GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm^{-1})
OH (enlace de hidrógeno)	3100-3200	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2300-2100
OH (sin enlace de hidrógeno)	3600	$-\text{C}\equiv\text{N}$	~ 2250
Cetonas	1725-1700	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	~ 2270
Aldehídos	1740-1720	$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	~ 2150
Aldehídos y cetonas α,β -insaturados	1715-1660	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	~ 1950
Ciclopentanonas	1750-1740	NH	3500-3300
Ciclobutanonas	1780-1760	$\text{C}=\text{N}-$	1690-1480
Ácidos carboxílicos	1725-1700	NO_2	1650-1500 1400-1250
Esteres	1750-1735	$\text{S}=\text{O}$	1070-1010
Esteres α,β -insaturados	1750-1715	sulfonas	1350-1300

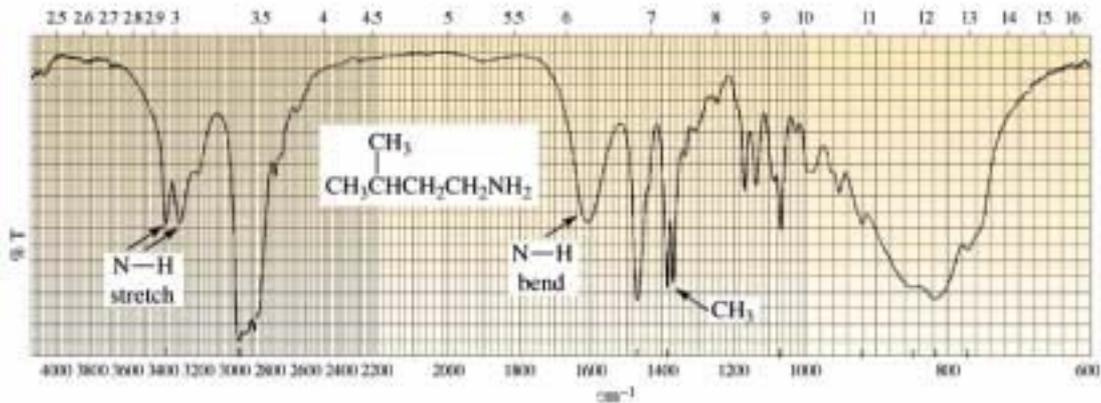
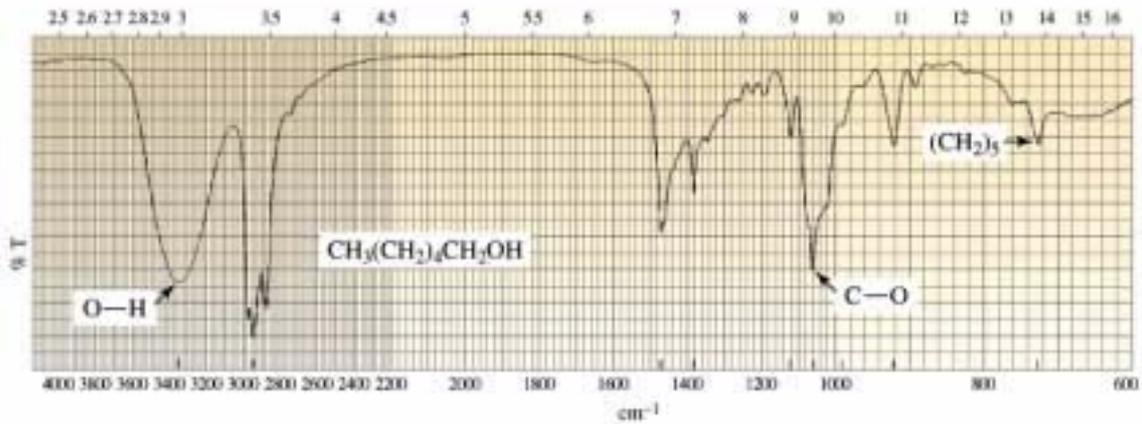
			1150-1100
δ -Lactonas	1750-1735	Sulfonamidas y sulfonatos	1370-1300
			1180-1140
γ -lactonas	1780-1760	C-F	1400-1000
Amidas	1690-1630	C-Cl	780-580
-COCl	1815-1785	C-Br	800-560
Anhidridos	1850-1740 ⁽²⁾	C-I	600-500

Los grupos carbonilo, que están presentes en los aldehídos (RCHO), las cetonas (RCOR), los ácidos carboxílicos (RCOOH), los ésteres (RCOOR'), las amidas (RCONHR'), etc dan lugar a absorciones intensas en la región del espectro de infrarrojo situada entre $1780-1640\text{ cm}^{-1}$. En la siguiente figura se muestra el espectro de infrarrojo de una cetona (pentan-2-ona).



La banda más intensa del espectro de la pentan-2-ona es la que aparece a 1700 cm^{-1} , que es debida al estiramiento del grupo carbonilo.

Las absorciones de los enlaces hidrógeno-X (X=O, N, C) dominan la región de número de ondas elevado en el espectro de infrarrojo, según el orden O-H, N-H, C-H (del más alto al más bajo). Como todos los compuestos orgánicos contienen muchos enlaces C-H las absorciones del infrarrojo debidas a su presencia no son muy útiles para dilucidar la estructura de un compuesto desconocido. En cambio, las absorciones de O-H y N-H constituyen un buen diagnóstico de la presencia de alcoholes y aminas, e incluso de ácidos carboxílicos. A continuación, se da el espectro de IR de un alcohol (hexan-1-ol) y de una amina (neopentilamina).



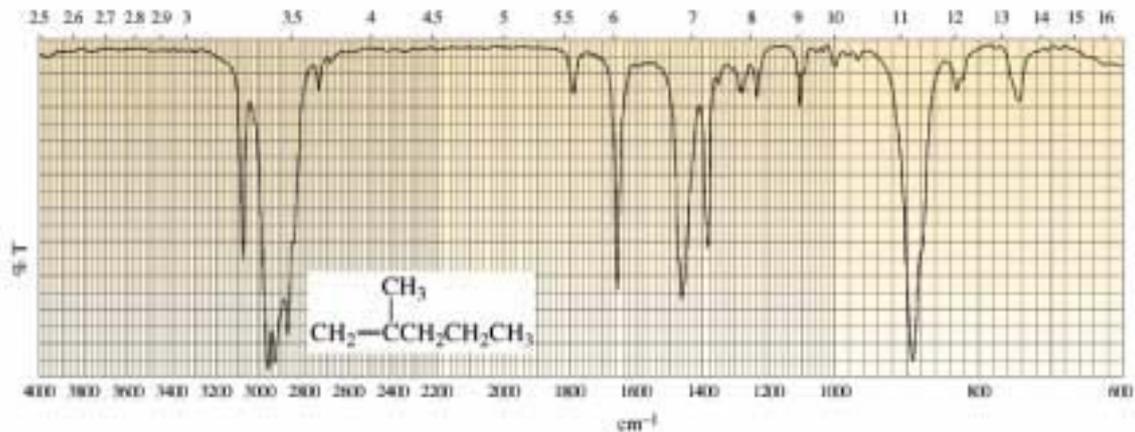
En el espectro del hexanol destaca la banda ancha a 3500 cm^{-1} , que es debida al estiramiento del enlace O-H.

En el espectro de la neopentilamina destacan las bandas a 3400 y 3300 cm^{-1} debidas al estiramiento de los enlaces N-H.

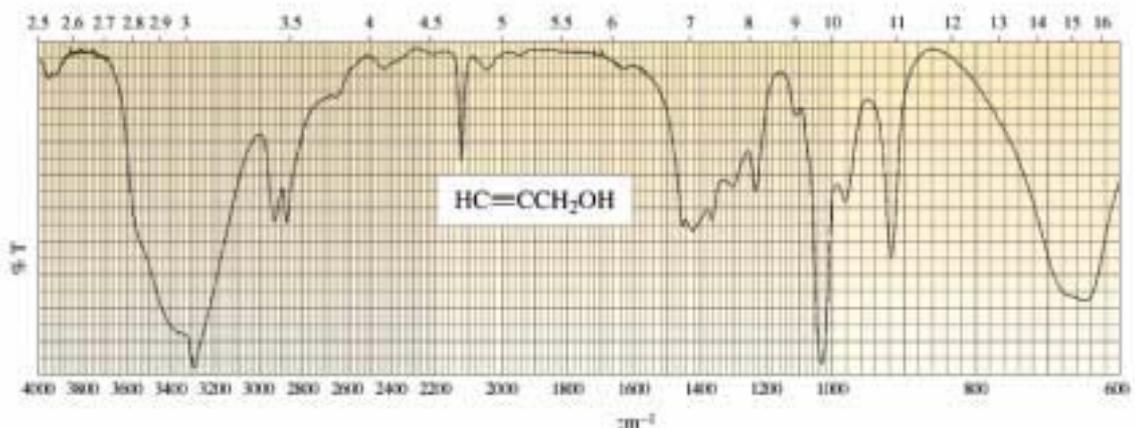
La anchura e intensidad de las absorciones de los enlaces O-H y N-H son muy sensibles a la estructura del compuesto y también a las condiciones de obtención del espectro. Aunque estos dos grupos funcionales participan en la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares estas interacciones son más significativas en los alcoholes y aminas primarias y menos en los alcoholes y aminas secundarias y, en especial, en terciarias. La formación de puentes de hidrógeno disminuye a medida que se reduce la concentración del alcohol o la amina en el disolvente. Las bandas de absorción de los alcoholes y aminas primarios son bastante anchas a concentraciones elevadas porque en el equilibrio están presentes muchas especies distintas: dímeros, trímeros...

En el caso de los alquenos, el estiramiento de los enlaces C=C da lugar a

bandas relativamente débiles en los espectros de IR, porque este grupo funcional carece por lo general de un momento dipolar significativo. De ahí que en el caso de alquenos simétricos no se observe ninguna absorción. En el espectro de IR del 2-metil-pent-1-eno destaca la banda a, aproximadamente, 3100 cm^{-1} debida al estiramiento del enlace Csp^2-H1s .

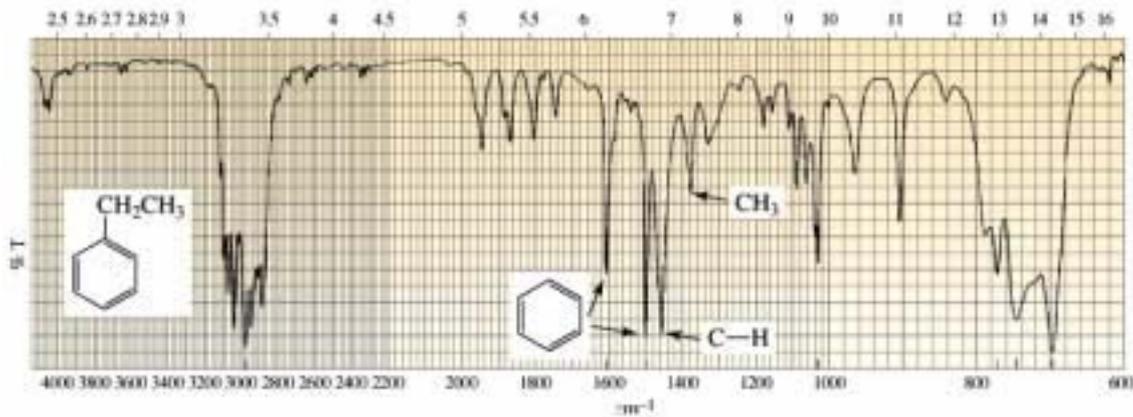


Los alquinos y los nitrilos presentan absorciones características en los espectros de IR. Debido a la polaridad del grupo nitrilo su absorción característica a 2250 cm^{-1} es muy fuerte, mientras que la absorción del triple enlace C-C aparece a 2230 cm^{-1} pero es mucho más débil, y en el caso de alquinos simétricos no se observa. Si el alquino es terminal el alargamiento del enlace C=C-H provoca la aparición de una banda a 3350 cm^{-1} .



Los compuestos aromáticos tienen absorciones características debido a la presencia del sistema π cíclico. Las absorciones debidas al alargamiento de los enlaces $C_{aromático}-H$ aparecen inmediatamente por encima de 3000 cm^{-1} . Por otra parte entre $1000-800\text{ cm}^{-1}$ aparecen una serie de bandas que dependen del grado de

sustitución del anillo aromático y de la posición relativa de los sustituyentes de dicho anillo.



Casi todas las bandas distintivas de los grupos funcionales aparecen a frecuencias superiores a 1200 cm^{-1} . Las frecuencias de las bandas de IR de grupos funcionales son características y rara vez varían de un compuesto a otro pero la intensidad y la anchura de la banda sí varía. Además la interacción entre grupos funcionales dentro de una molécula puede dar origen a cambios en la frecuencia e intensidad de las bandas

La región entre $1200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ se conoce como región de las huellas digitales denominada así porque en ella cada compuesto presenta un conjunto de bandas característico que lo diferencia del resto de los compuestos.

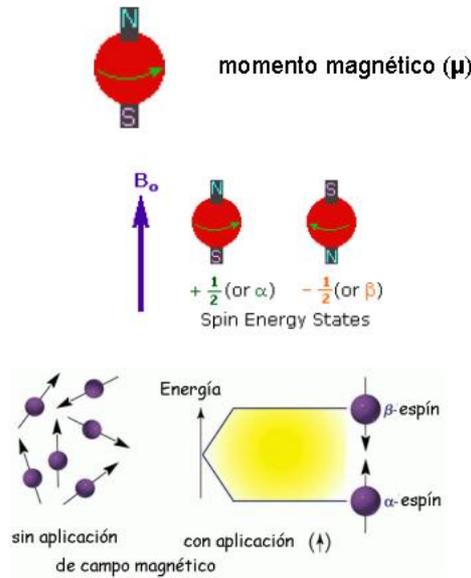
3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

3.1. Introducción.

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

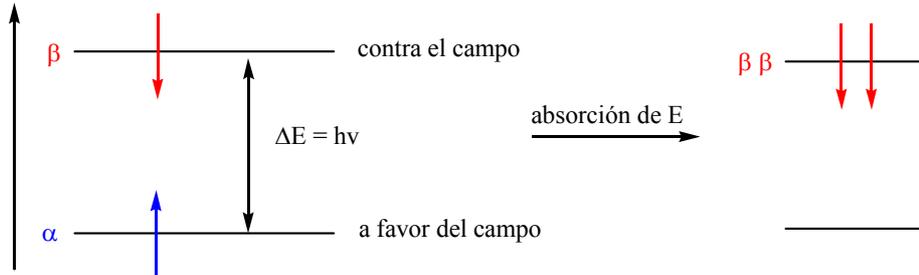
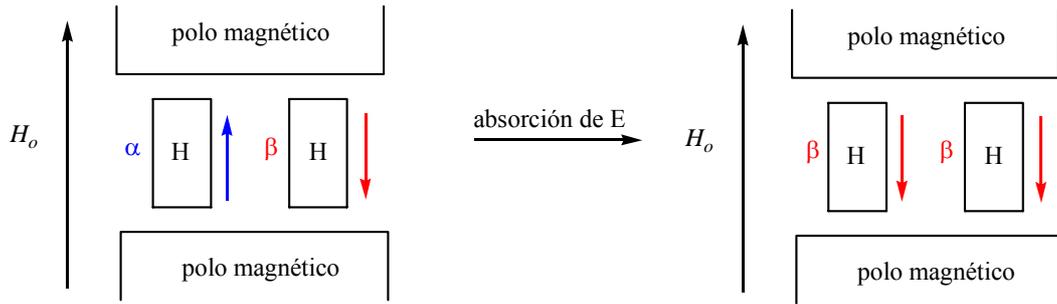
En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la siguiente figura, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado

estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .



Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN.

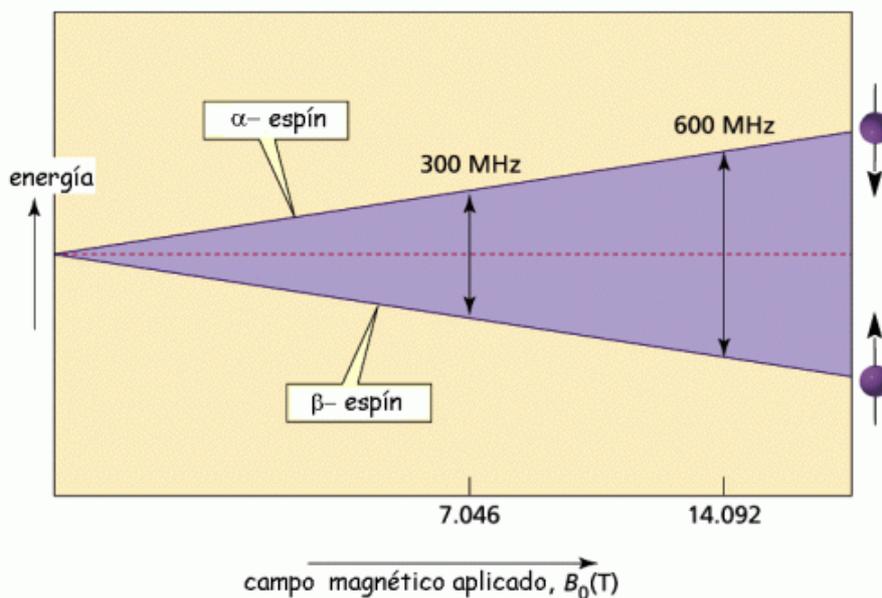
La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. En la siguiente gráfica se representa el aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético.



$$\Delta E = h\nu$$

$$E = -\mu_{H_0} H_0$$

$$\Delta E = h\nu = 2 \mu_{H_0} H_0$$



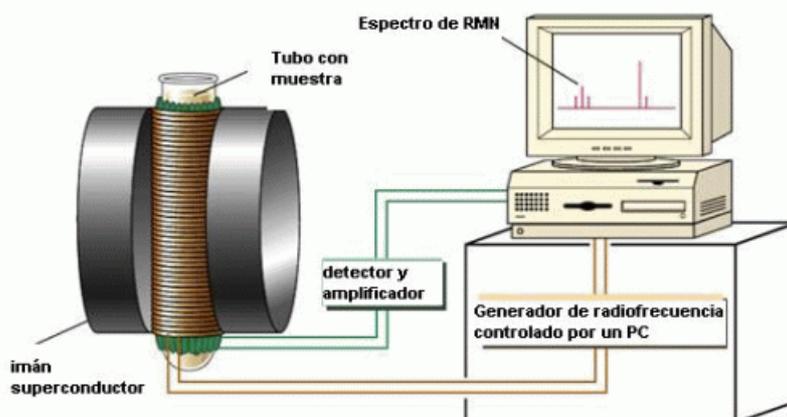
La espectroscopia de RMN se basa en la absorción de una radiación que da lugar a transiciones entre las distintas orientaciones del spin nuclear en un campo magnético. La energía necesaria para producir el tránsito es del orden de las radiofrecuencias.

Como se ha comentado, los hidrógenos no son los únicos núcleos que pueden experimentar resonancia magnética. En general, los núcleos que poseen un número impar de protones, como ^1H , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P , o un número impar de neutrones, como ^{13}C , son magnéticamente activos. En cambio, cuando el número de protones y neutrones es en ambos casos par, como en ^{12}C o ^{16}O , el núcleo no es magnético. Sometidos a un mismo campo magnético, núcleos magnéticos diferentes resuenan a valores diferentes de ν , debido a que μ_{H_0} es característico de cada núcleo. Al hacer aparatos con campos

magnéticos más altos mayor es la diferencia entre niveles energéticos y el experimento es más sensible.

¿Cómo es un espectrómetro de RMN?

A continuación, se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética nuclear.



Para obtener un espectro de RMN, se coloca una pequeña cantidad del compuesto orgánico disuelto en medio mililitro de disolvente en un tubo de vidrio largo que se sitúa dentro del campo magnético del aparato. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical.

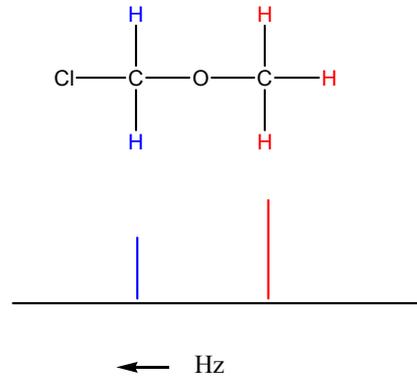
En los aparatos modernos el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación rf excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial.

Un ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia, esto es lo que se conoce con el nombre de transformada de Fourier (FT-RMN). Un espectro FT-RMN puede registrarse en 2 segundos utilizando menos de 5 mg de muestra.

En resumen, muchos núcleos como el ^1H y ^{13}C , pueden concebirse como pequeños imanes que, expuestos a un campo magnético, se alinean a favor o en contra del mismo. Los dos estados que se general poseen distinta energía y ello es precisamente lo que hace posible la espectroscopía de resonancia magnética nuclear. Cuando se produce resonancia, la energía de la radiofrecuencia es absorbida por los núcleos que experimentan transiciones del estado α al estado β . Los núcleos en el

estado β se relajan hasta el estado α cediendo una pequeña cantidad de calor. La frecuencia de resonancia es característica del núcleo y de su entorno, y es proporcional a la intensidad del campo magnético externo.

3.2. Desplazamiento químico.

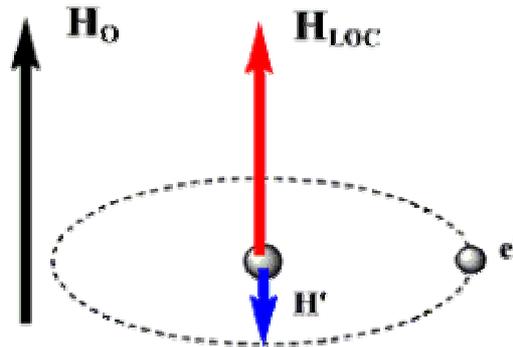


Si se observa el espectro de RMN de ¹H del clorometoximetano se observa que dos tipos de hidrógenos de la molécula dan lugar a señales de resonancia diferenciadas. ¿A qué se debe este efecto?

Hasta ahora se ha descrito el concepto de resonancia de un núcleo aislado dentro de un campo magnético, pero en realidad los núcleos, como pueden ser los protones o los carbonos que forman las moléculas orgánicas, no se encuentran aislados sino que están rodeados de electrones que los protegen parcialmente del campo magnético externo al que se ven sometidos. Los electrones se mueven generando un pequeño campo magnético inducido que se opone al campo magnético externo.

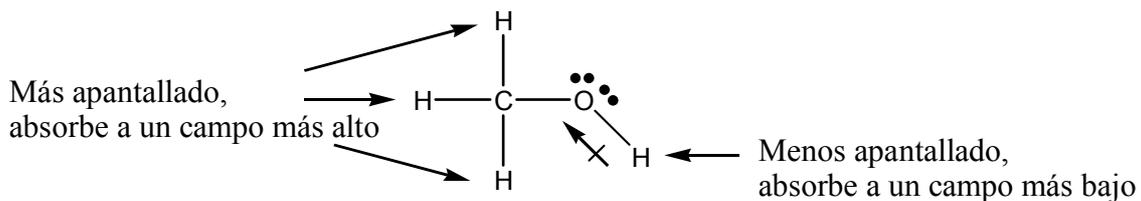
En cualquier molécula la nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo actúa como una corriente eléctrica en movimiento que, como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado. Este **apantallamiento** es muy importante desde el punto de vista experimental ya que el campo magnético efectivo (H_{ef}) que siente un protón dentro de una molécula es siempre menor que el campo externo, y por lo tanto, para que el núcleo entre en resonancia dicho campo externo debe ser mayor.

$$H_{ef} = H_0 - H_{loc}$$



Si todos los protones (^1H) de una molécula orgánica estuvieran apantallados de igual forma, todos entrarían en resonancia con la misma combinación de frecuencia y campo magnético. Sin embargo, los protones se hallan dentro de entornos electrónicos diferentes y, por tanto, se encuentran diferentemente protegidos o apantallados.

Por ejemplo, en el metanol el átomo de oxígeno retira densidad electrónica del entorno electrónico que rodea al protón del grupo hidroxilo, quedando este átomo de hidrógeno menos protegido que los protones del grupo metilo. La consecuencia es que el protón del grupo hidroxilo resuena a un campo magnético menor que los protones del grupo metilo.



Por lo general, los efectos de protección, o apantallamiento, de las nubes electrónicas que rodean a cada protón son diferentes, lo que provoca diferentes frecuencias de emisión. El resultado es un espectro de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos específicos da origen a una señal única de RMN. Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra.

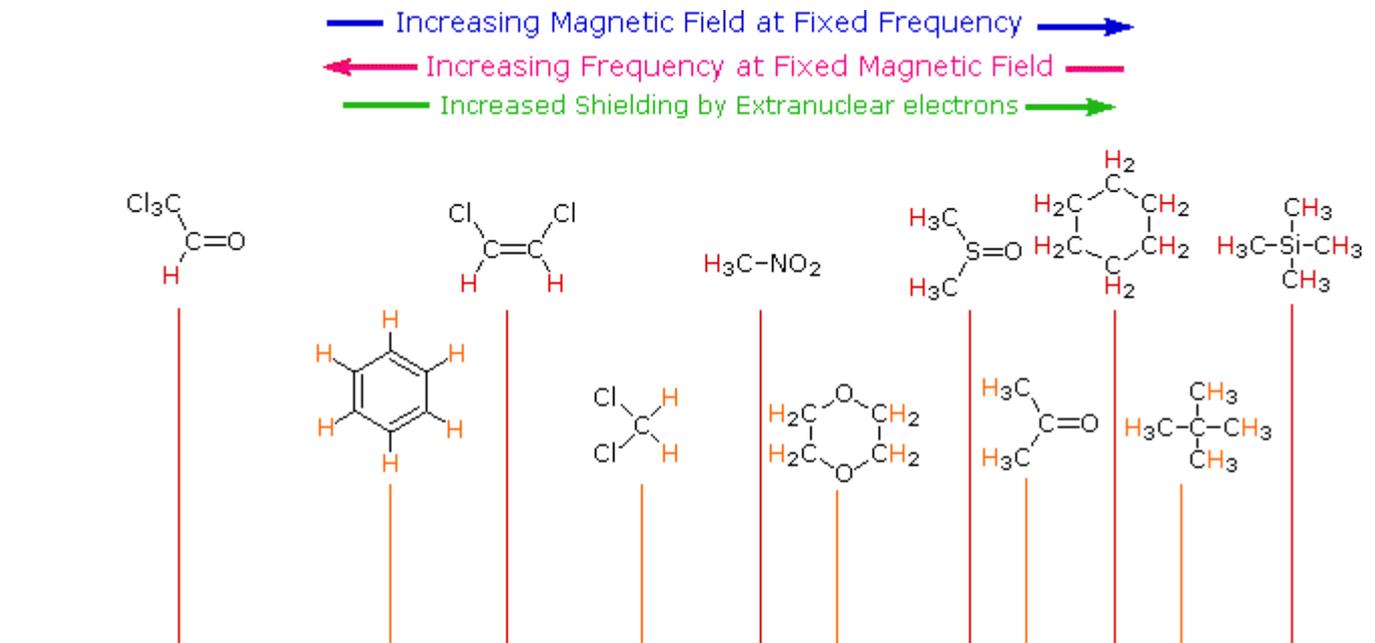
Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de **desplazamientos químicos** (unidades δ ó ppm).

En la práctica es difícil medir el campo magnético al que un protón absorbe con suficiente exactitud para distinguir protones individuales ya que las absorciones sólo varían en unas pocas milésimas. Un método más exacto para expresar desplazamientos químicos es determinar el valor respecto a un compuesto de referencia que se añade a la muestra. La diferencia en la intensidad del campo magnético necesario para la resonancia de los protones de la muestra y de los protones de referencia se puede medir, ahora sí, con mucha exactitud.

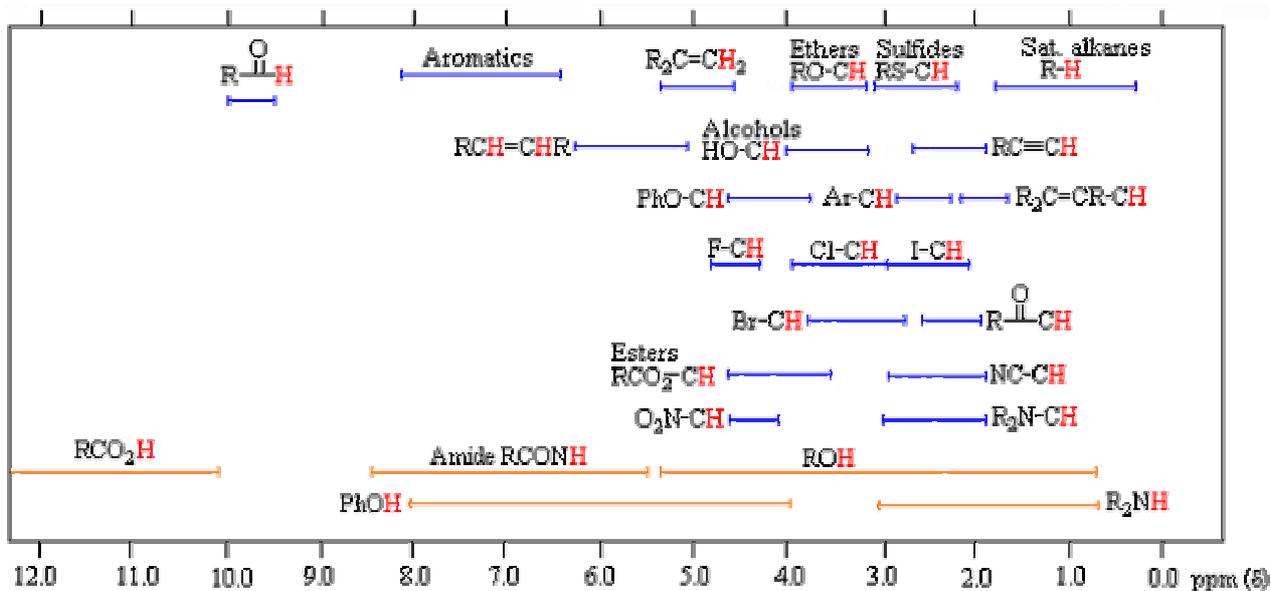
$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\nu_{\text{muestra}} - \nu_{\text{referencia}}}{\nu_{\text{referencia}}} \times 10^6$$

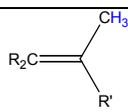
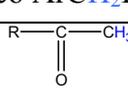
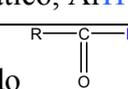
El compuesto de referencia más común en resonancia magnética nuclear es el tetrametilsilano (TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$). Como el silicio es menos electronegativo que el carbono, los grupos metilo del TMS son relativamente ricos en electrones, es decir, sus protones están fuertemente apantallados. Como consecuencia de este apantallamiento, estos protones absorben a una intensidad de campo mayor que el resto de protones enlazados al carbono o a otros elementos, de manera que casi todas las señales de resonancia magnética nuclear aparecen a campos más bajos (hacia la izquierda de la señal del TMS). Además todos los protones del TMS absorben con el mismo desplazamiento químico dando una única absorción intensa. Las escala más común de desplazamiento químico es la escala δ (delta) en la que la absorción del tetrametilsilano (TMS) se define como 0.00 δ . La mayor parte de los protones absorben a campos menores que el TMS, de modo que la escala δ aumenta hacia los campos menores. La mayoría de las señales de protones (^1H) varían entre 0 y 12 δ , mientras que las señales del ^{13}C varían del 0 a 250 δ .

Como el desplazamiento químico de un protón está determinado por su entorno se han construido tablas con valores representativos:



^1H NMR Resonance Signals for some Different Compounds



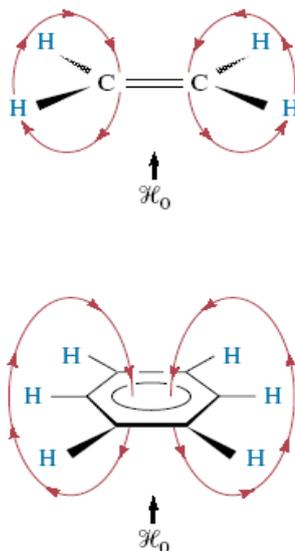
Tipo de protón	Desplazamiento químico δ (ppm)
RCH_3	0.8-1.0
alcano secundario RCH_2R'	1.2-1.4
alcano terciario R_3CH	1.4-1.7
alílico 	1.6-1.9
bencílico $ArCH_2R$	2.2-2.5
cetona 	2.1-2.6
alquino $RC\equiv CH$	1.7-3.1
$R-CH_2-X$ (X=halógeno, O)	3-4
alqueno terminal, $R_2C=CH_2$	4.6-5.0
alqueno interno $R_2C=CH-R$	5.2-5.7
aromático, ArH	6.0-9.5
aldehído 	9.5-9.9
alcohol ROH	0.5-5.0
tiol RSH	0.5-5.0
amina RNH_2	0.5-5.0

En el benceno y sus derivados, el anillo aromático de electrones con enlace π actúa como un conductor circular y el campo magnético externo induce una corriente de anillo. En el centro

del anillo, el campo inducido actúa de forma opuesta al campo externo; sin embargo, estas líneas de campo inducido se curvan y en el extremo del anillo el campo magnético inducido se añade al campo externo, al tener la misma dirección y signo. Como resultado, los protones aromáticos están desapantallados, por lo que la absorción se produce a valores más bajos del campo magnético aplicado.

Los electrones π de un alqueno desapantallan a los protones vinílicos de la misma forma que un anillo aromático de electrones desapantalla a los protones aromáticos; sin embargo, el efecto no es tan grande en el alqueno, ya que no hay un fenómeno de deslocalización electrónica tan efectivo como en el anillo del benceno.

En el caso del protón de aldehído, éste está desapantallado tanto por la circulación de los electrones del doble enlace como por el efecto inductivo de atracción de electrones del átomo de oxígeno carbonílico.

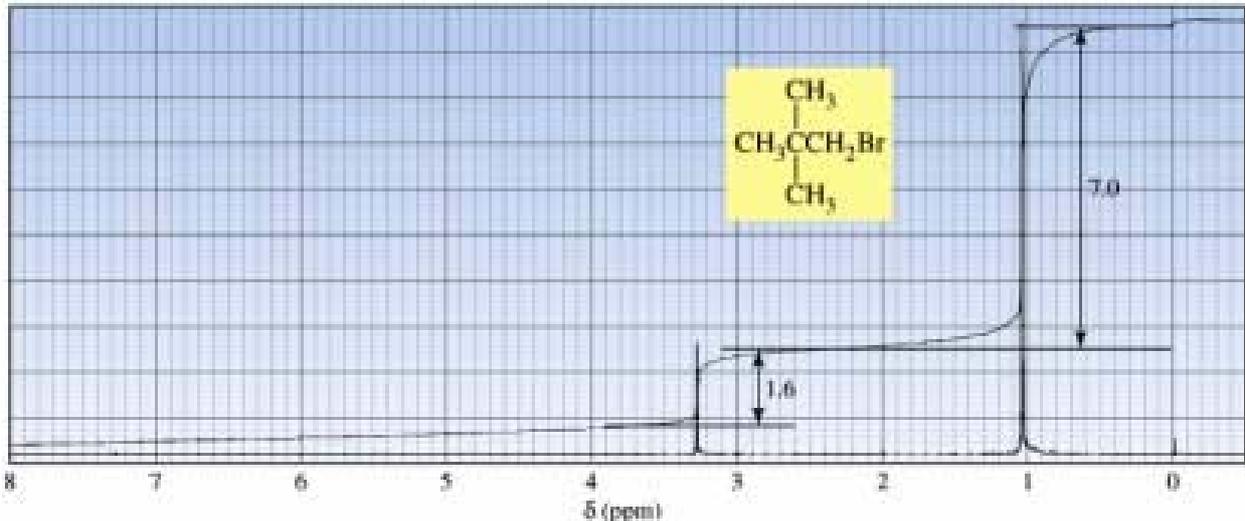


En resumen, los diferentes átomos de hidrógeno presentes en las moléculas orgánicas pueden reconocerse por los valores característicos de desplazamiento químico que presentan su señales de RMN. Los entornos pobres en electrones provocan el desapantallamiento de los núcleos y que las absorciones se produzcan a campos bajos, o sea, valores altos de δ . Los entornos ricos en electrones tienen el efecto contrario, ya que producen apantallamiento y la aparición de señales a campos altos. El desplazamiento químico δ se mide en partes por millón, dividiendo la diferencia en hertz entre la frecuencia observada y la del patrón interno por la frecuencia del espectrómetro en megahertz.

3.3. El espectro de RMN de ^1H

A continuación se muestra el espectro de RMN de protón del 1-bromo-2,2-dimetilpropano. En él se puede observar la presencia de dos señales de distinta intensidad. La señal a 3.28δ corresponde a los dos protones del grupo metileno, que por estar cerca del átomo de bromo

electrón-atrayente experimentan un efecto de desapantallamiento. La señal más intensa a 1.05 δ corresponde a los 9 protones de los grupos metilo.



Curva de integración. La intensidad relativa de una señal en la espectroscopia de RMN protón es proporcional al número de protones que contribuyen a la señal. La curva superpuesta a las señales del espectro, que se puede observar en la figura anterior, es la llamada curva de integración. La altura del escalón permite calcular el número de átomos de hidrógeno que dan origen a cada señal. Así, en la figura del espectro anterior se mide una altura para cada escalón 7.0 cm y 1.6 cm. Para calcular el número de átomos de hidrógeno que originan cada señal se procede del siguiente modo:

1°. Se suman las dos integraciones y se divide por el número total de hidrógenos de la estructura:

$$7.0 \text{ cm} + 1.6 \text{ cm} = 8.6 \text{ cm}$$

$$\text{n}^\circ \text{ de hidrógenos del 1-bromo-2,2-dimetilpropano} = 11 \text{ H}$$

$$\text{por lo tanto } 11 / 8.6 = 1.28 \text{ H / cm}$$

2°. Para saber el número de hidrógenos de cada señal se multiplica su integración por el valor anterior

$$7.0 \text{ cm} \times 1.28 \text{ H/cm} = 9 \text{ H}$$

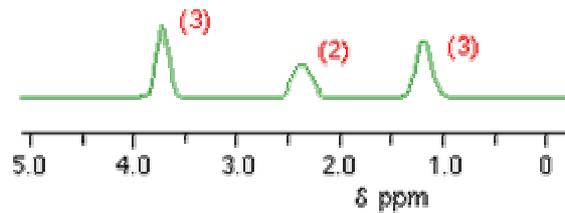
$$1.6 \text{ cm} \times 1.28 \text{ H/cm} = 2 \text{ H}$$

Así pues, la señal más intensa se debe a 9 protones (tres metilos de la estructura) mientras que la menos intensa se debe a tan sólo dos protones (metileno).

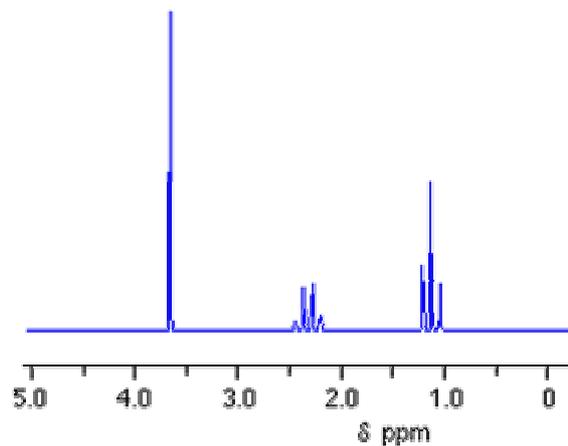
3.4. Acoplamiento espín-espín

Hasta ahora solamente hemos visto señales en forma de picos agudos y aislados, denominados singuletes. Los compuestos que dan lugar a este tipo de espectros poseen una característica en común: en cada uno de ellos, los hidrógenos no equivalentes se encuentran separados al menos por un átomo de carbono u oxígeno. Cuando existen núcleos de hidrógeno en carbonos adyacentes aparece el **acoplamiento espín-espín**.

low resolution nmr spectrum for methyl propanoate, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$



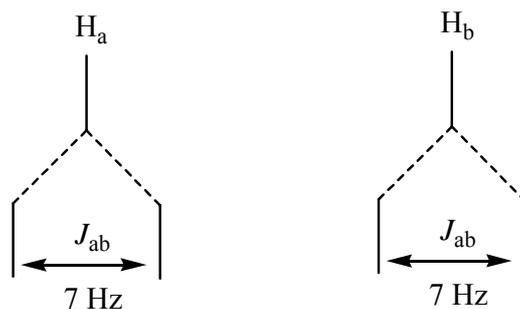
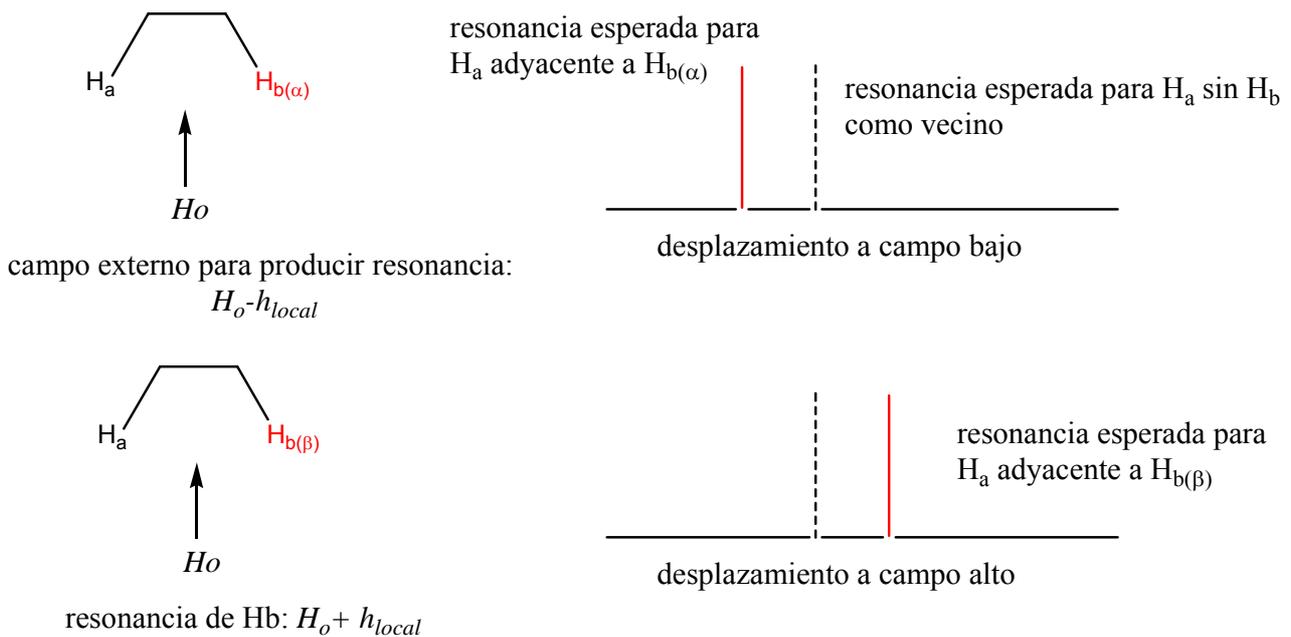
high resolution nmr spectrum for methyl propanoate, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$



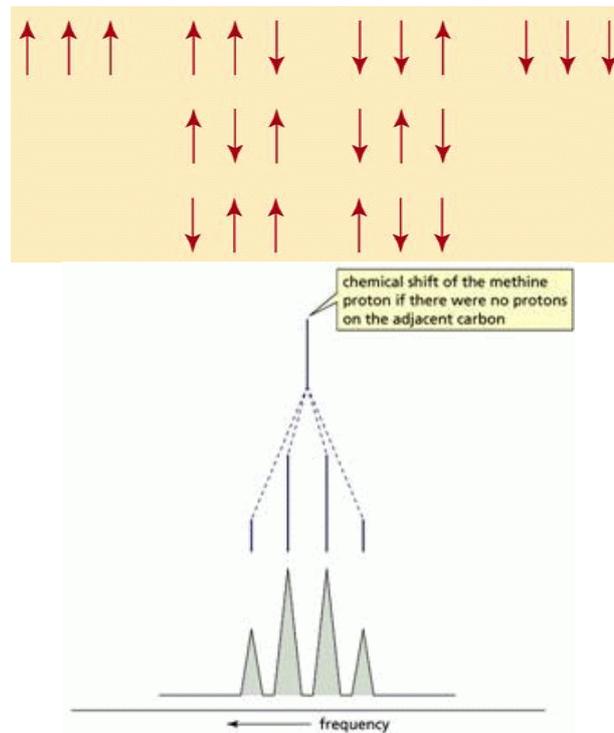
Se puede explicar el desdoblamiento de estas señales por el comportamiento de los núcleos en un campo magnético externo: actúan como diminutos imanes que se alinean a favor (α) o en contra (β) del campo. La diferencia de energía entre los dos estados es mínima y a temperatura ambiente sus poblaciones son prácticamente idénticas. Ello se traduce en la existencia de dos clases magnéticas de H_a ; aproximadamente la mitad tiene como vecino a un H_b en estado α ; la otra mitad a un H_b en el estado β . De forma similar, H_b puede tener dos vecinos H_a , la mitad de ellos en estado α y la otra mitad en estado β . Aquellos protones del tipo H_a que tienen como vecino a un H_b alineado con el campo se encuentran expuestos a un campo magnético total de intensidad mayor debido a la contribución del spin de H_b . Para que se produzca la resonancia de este tipo de H_a se requiere un campo externo de intensidad menor que el que siente H_a en ausencia de perturbación por el núcleo vecino. Por tanto, se observa una señal a campos más bajos. Esta absorción es debida sólo a la mitad de los protones H_a . La otra mitad tiene como

vecino un núcleo H_b en estado β . Como en estado β se encuentra alineado contra el campo magnético externo, la intensidad del campo magnético local alrededor de H_a en este caso disminuye. Para que se produzca resonancia en H_a , el campo externo H_o debe aumentar, por lo que la señal aparece a campos más altos. Se dice entonces que la señal única esperada para un H_a sin vecinos se desdobra por efecto de H_b en un doblete. Como desplazamiento químico de H_a se considera la posición central del doblete. Podemos analizar la señal de H_b de forma similar. En consecuencia la señal aparece en forma de doblete. Se dice que H_a está acoplado a H_b . La separación en hertz, entre los picos individuales que constituyen cada doblete es idéntica. Esta distancia se denomina **constante de acoplamiento**. La constante de acoplamiento es independiente de la intensidad del campo magnético externo.

El acoplamiento spin-spin sólo se observa normalmente entre hidrógenos que son vecinos inmediatos, sea porque están unidos al mismo átomo de carbono **acoplamiento geminal** o a dos carbonos adyacentes **acoplamiento vecinal**. Los núcleos de hidrógeno separados por más de dos átomos normalmente están muy débilmente acoplados. Los núcleos químicamente equivalentes no experimentan acoplamiento spin-spin.



En el siguiente esquema se observan las distintas posibilidades de acoplamiento de un núcleo con otros tres.



Cuando aumenta el número de hidrógenos se puede utilizar la siguiente regla para saber la multiplicidad de los acoplamientos spin-spin.

1. Un hidrógeno acoplado a un hidrógeno en posición adyacente resuena en forma de doblete.
2. Un hidrógeno acoplado a dos hidrógenos en posición adyacente resuena en forma de triplete.
3. Un hidrógeno acoplado a tres hidrógenos en posición adyacente resuena en forma de cuadruplete.

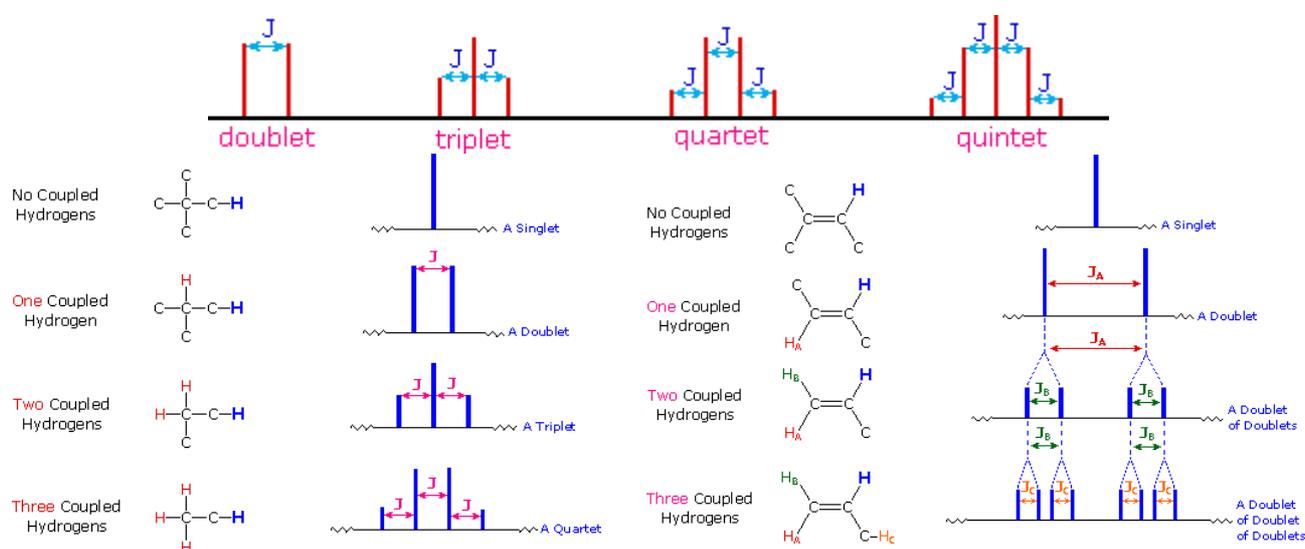
La señal aparece desdoblada en $N + 1$ picos, se conoce como regla de $N + 1$. La proporción relativa de cada pico del multiplete viene dada por la regla nemotécnica del triángulo de Pascal.

La multiplicidad de una señal está determinada por los grupos de núcleos equivalentes cercanos. Esta multiplicidad que es el número de bandas en que se divide una señal viene dada por $n+1$ donde n es el número de núcleos cercanos.

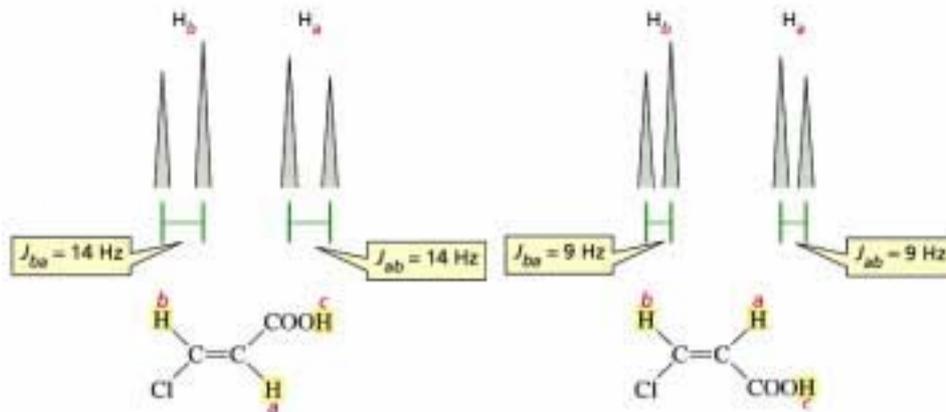
Nº de protones equivalentes	Nº de picos (multiplicidad)	Relaciones de área
0	1 (singulete)	1
1	2 (doblete)	1 1
2	3 (triplete)	1 2 1
3	4 (cuadruplete)	1 3 3 1
4	5 (quintuplete)	1 4 6 4 1
5	6 (sextuplete)	1 5 10 10 5 1
6	7 (septuplete)	1 6 15 20 15 6 1

El acoplamiento entre hidrógenos no equivalentes es mutuo; si se observa una señal desdoblada, debe haber necesariamente otra señal desdoblada en el espectro. Además, las constantes de acoplamiento para estas dos señales deben ser idénticas.

La constante de acoplamiento no depende de la intensidad del campo magnético.

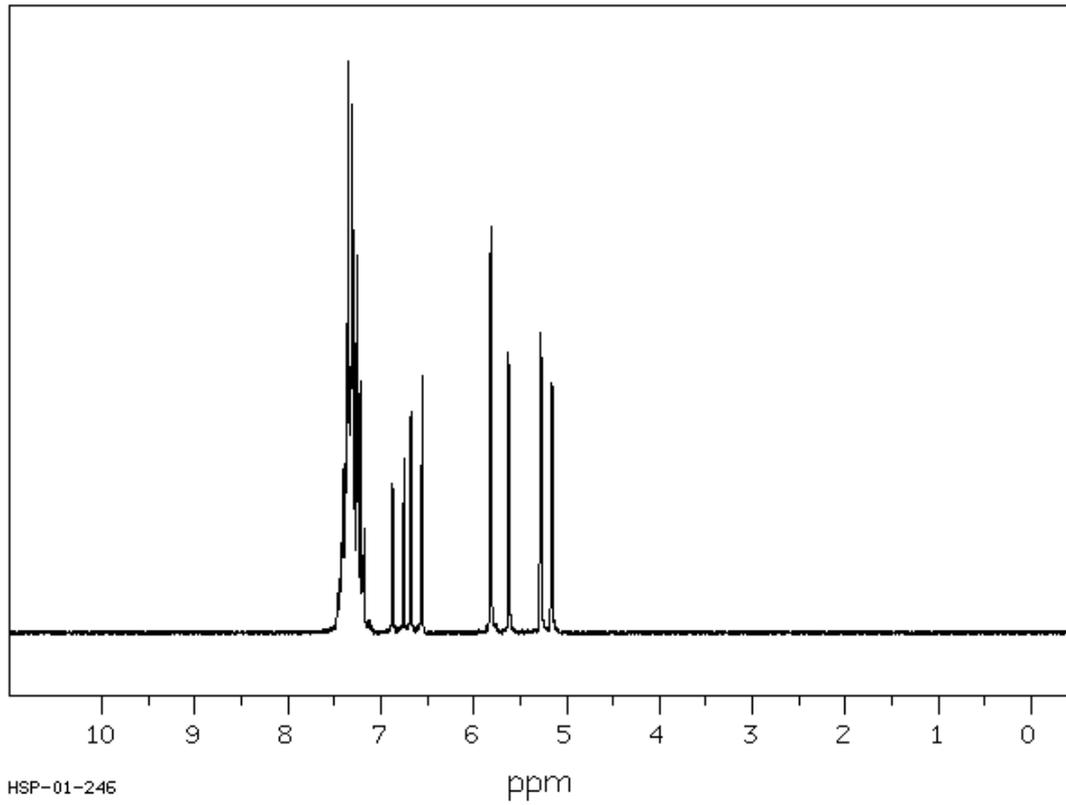


Como se observa en la tabla anterior, las constantes de acoplamiento ayudan a distinguir entre los posibles isómeros de un compuesto, como en el caso del ácido 3- cloropropenoico. Este compuesto presenta dos isómeros geométricos, el ácido *Z*-3- cloropropenoico y el ácido *E*-3-cloropropenoico. Estos dos isómeros pueden distinguirse por RMN debido a las constantes de acoplamiento que presentan las señales debidas a los protones H_a y H_b tal y como muestra la siguiente figura:

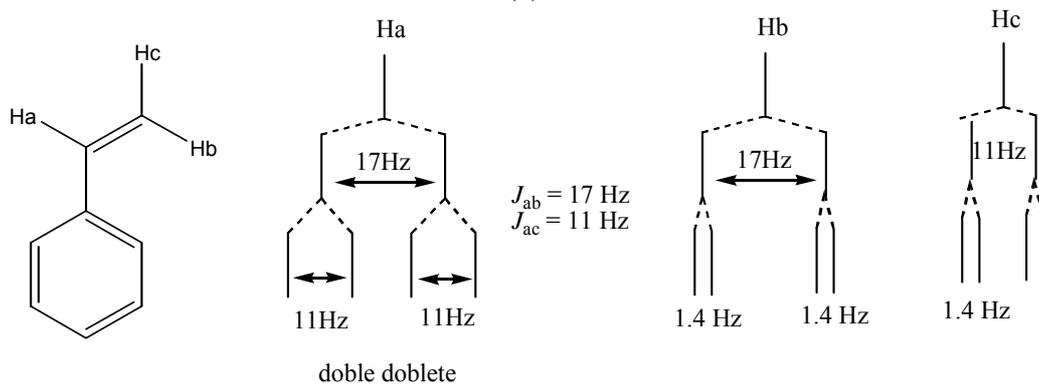


Como se observa, el isómero E presenta mayor constante de acoplamiento entre H_a y H_b que el isómero Z.

En la siguiente figura se observa el espectro del estireno. En él vemos cuatro grupos de señales. Las señales a campo más bajo corresponden a los protones del anillo aromático, las otras señales corresponden a los hidrógenos del doble enlace. Tenemos 3 hidrógenos completamente distintos químicamente hablando porque H_b está en trans al anillo aromático y H_c está en cis, por lo tanto no son equivalentes. Por lo tanto la constante de acoplamiento de H_a y H_c no tiene por qué ser la misma que H_a y H_b . H_a está acoplado con H_b y la constante de acoplamiento J_{ab} es de 17 Hz y con H_c con una constante de 11 Hz. Por otro lado, H_b está acoplado con H_a de nuevo con una constante de 17 Hz y con H_c con una constante de 1.7 Hz. Y H_c está acoplado con H_a con una constante de 11 Hz y con H_b con una constante de 1.7 Hz.



HSP-01-246



Los valores aproximados de las constantes de acoplamiento más características están indicadas en la siguiente tabla.

Approximate value of J_{ab} (Hz)		Approximate value of J_{ab} (Hz)	
	7		15 (trans)
	0		10 (cis)
	2 (geminal coupling)		1 (long range coupling)

Structural Type	J (Hz)	Structural Type	J (Hz)
	0 (unless in a rigid ideal orientation)		12 to 18
	6 to 8		7 to 12
	5 to 7		0.5 to 3
	2 to 12 (depends on dihedral angle and the nature of X and Y)		3 to 11 (depends on dihedral angle)
	0.5 to 3		2 to 3
	12 to 15 (must be diastereotopic)		o 6 to 9 m 1 to 3 p 0 to 1

3.5. Transferencia rápida de protones.

Igual que en las interconversiones conformacionales, los procesos químicos con frecuencia se producen con tal rapidez que la técnica de RMN no puede observarlos.

Si se hace un espectro del etanol ultrapuro, sin trazas de ácido, base o agua se observa el acoplamiento entre el protón del OH y los CH₂ con una constante de acoplamiento de 5 Hz. Pero si el espectro se hace a una muestra típica de etanol con trazas de ácido o base que catalizan el intercambio de los protones del hidroxilo no se observa desdoblamiento en la señal del protón hidroxilo debida a los protones del metileno. Durante la medición por el espectrómetro de RMN, cada protón del grupo hidroxilo se encuentra ligado a un gran número de moléculas de etanol diferentes por enlaces de hidrógeno y experimenta todos los reordenamientos de espín posibles debidos al grupo metileno. Lo que se ve es un singulete, debido a una absorción simple, no desdoblada, del protón hidroxilo que corresponde al valor medio de campo que experimenta el protón en su enlace con diferentes moléculas de etanol. Este intercambio de protones se produce en la mayoría de alcoholes, ácidos carboxílicos, y en muchas aminas y amidas. Si el intercambio es rápido sólo se ve una señal cuyo valor es el promedio de todas las señales que se tendrían que producir para cada una de las diferentes situaciones moleculares. Si el intercambio es muy lento, se ve desdoblamiento y si es moderadamente lento se ve un pico ensanchado y romo.

Finalmente indicar que los espectros de RMN se realizan en disolventes deuterados. Los valores de desplazamiento químico de los compuestos dependen del disolvente utilizado.

3.6. Interpretación de los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H.

La rápida y correcta interpretación de los espectros de resonancia magnética nuclear de protones requiere de mucha práctica. A continuación se citan los pasos a seguir para llevar a cabo el análisis espectral de forma correcta:

1. A partir de la fórmula molecular:

- a. Calcular el número de insaturaciones que posee el compuesto cuya estructura se quiere elucidar. Este número de insaturaciones puede indicar la presencia de anillos, dobles o triples enlaces. El número de insaturaciones se calcula según la siguiente expresión:

$$g = N^{\circ} \text{ átomos de C} + 1 - \frac{n^{\circ} \text{ átomos H} + n^{\circ} \text{ átomos halógeno} - n^{\circ} \text{ átomos N}}{2}$$

- b. Relacionar las áreas de integración de los picos con el número de totales de protones de la estructura para obtener el número de protones que representa cada pico individual.

2. La presencia de un singulete ancho en el espectro podría deberse a protones de $-\text{NH}$ o $-\text{OH}$. Si el singulete ancho se encuentra más allá de 10 ppm es probable que se trate de un $-\text{OH}$ de ácido.
3. Las señales entre 10 y 9 δ son indicativas de la presencia de un aldehído.
4. Las señales que aparecen entre 8 y 7 δ indican la presencia de un anillo aromático.
5. Las señales entre 6 y 5 δ indican la presencia de protones olefínicos. Mediante el valor de la constante de acoplamiento se puede deducir si la olefina es *cis* o *trans*.
6. Las señales entre 4 y 3 δ indican que hay protones en un carbono unido a un grupo electronegativo como es el oxígeno o un halógeno.
7. La presencia de una señal alrededor de 2.5 δ se debe al protón de un alquino terminal.
8. Las señales que aparecen entre 2.5 y 2.1 δ pueden indicar la presencia de protones adyacentes a un grupo carbonilo.

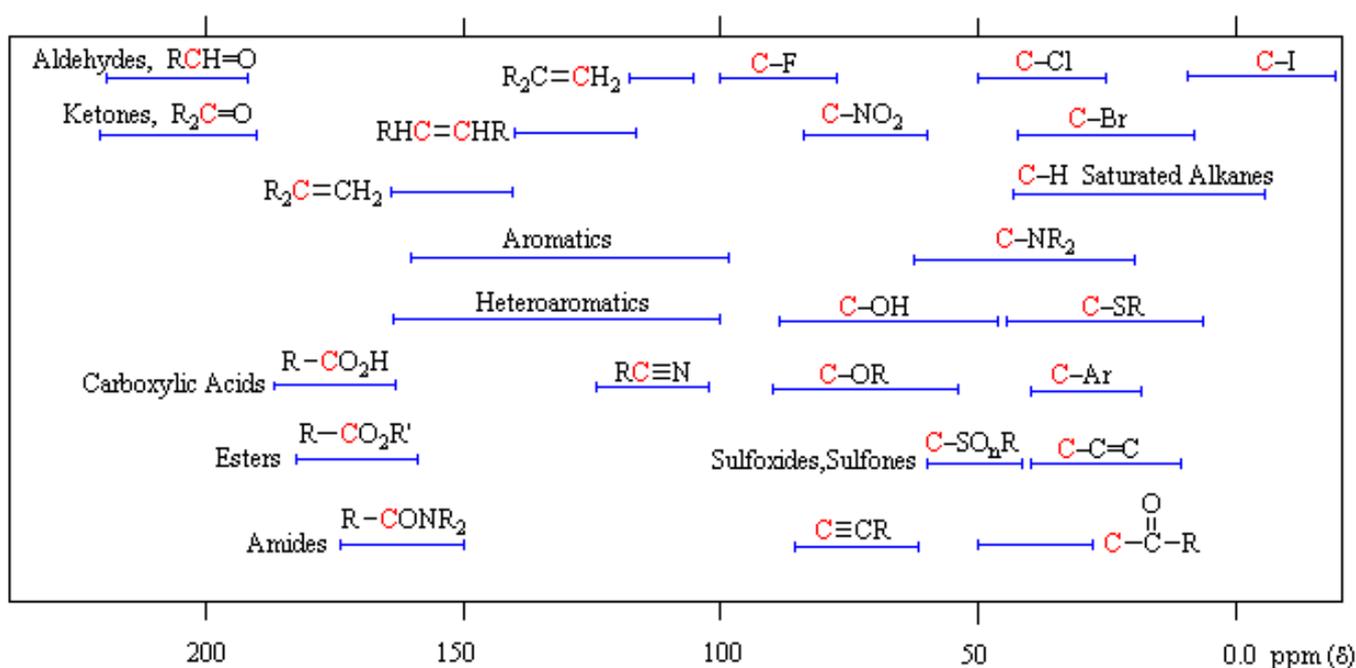
4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO-13.

El RMN de carbono ha tardado más tiempo que el de protón en convertirse en una técnica rutinaria, debido a que las señales de RMN de carbono son mucho más débiles que las de protón. Se necesitan por tanto técnicas especiales para obtener un espectro. Para este tipo de espectro se irradian los núcleos con un pulso de radiofrecuencia próxima a su frecuencia de resonancia, los núcleos absorben parte de la energía y sufren movimientos de precesión (como si fueran peonzas) a sus correspondientes frecuencias de resonancia. Esta precesión de muchos núcleos a frecuencias ligeramente diferentes produce una señal compleja que decae a medida que los núcleos pierden la energía que han ganado del pulso de radiofrecuencia. Este fenómeno se

denomina “decrecimiento o decaimiento inductivo libre, o caída libre de la señal” “free induction decay” (FID), el cual viene representado por una señal compleja que contiene toda la información que se necesita para calcular un espectro. La transformada de Fourier es el método matemático que se utiliza para computar el espectro a partir de la FID. Esta técnica de irradiar con pulsos de radiofrecuencia y registrar transiciones se llama espectroscopía de transformada de Fourier.

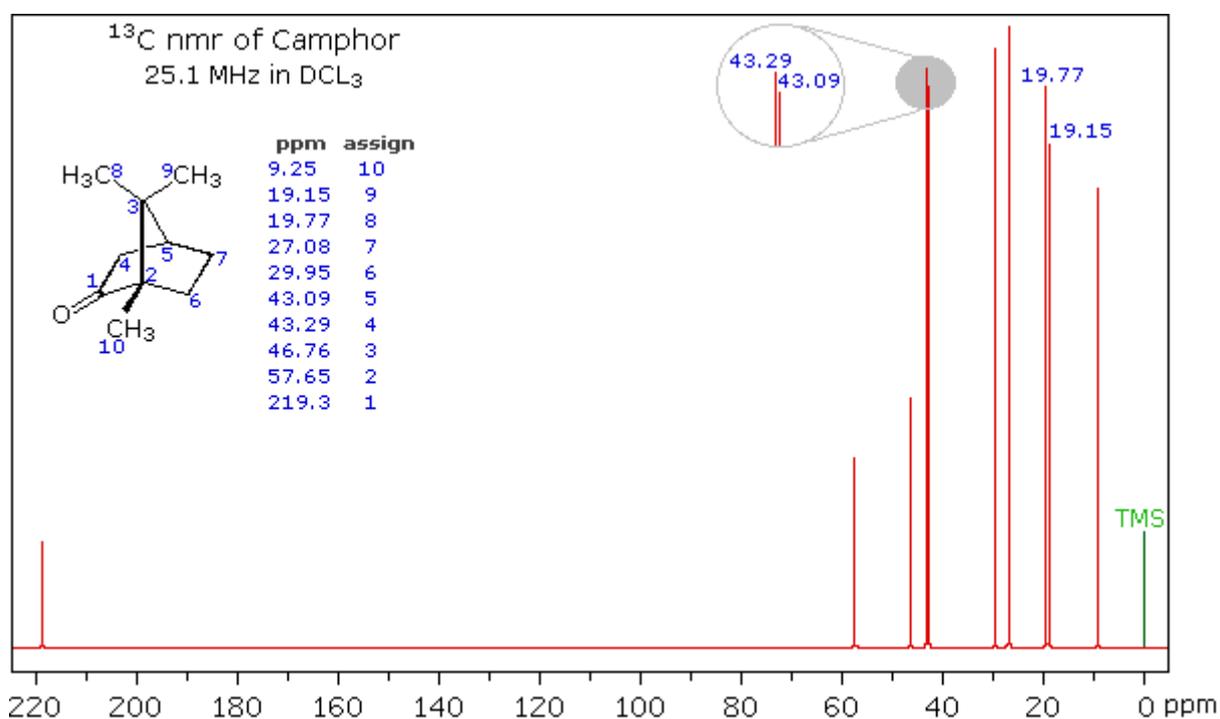
4.1. Desplazamientos químicos del carbono.

Los desplazamientos químicos del carbono generalmente son de 15 a 20 veces superiores a los desplazamientos químicos del protón debido a que el átomo de carbono está un átomo más cerca del grupo apantallante o desapantallante que el átomo de hidrógeno enlazado a él. En la siguiente figura los valores de los desplazamientos químicos de carbono de diferentes grupos funcionales.



Type of carbon	Approximate chemical shift (ppm)	Type of carbon	Approximate chemical shift (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0	$\text{C}-\text{I}$	0-40
$\text{R}-\text{CH}_3$	8-35	$\text{C}-\text{Br}$	25-65
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	15-50	$\text{C}-\text{Cl}$	35-80
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R} \end{array}$	20-60	$\text{C}-\text{N}$	40-60
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	30-40	$\text{C}-\text{O}$	50-80
$=\text{C}$	65-85	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N} \end{array}$	165-175
$-\text{C}$	100-150	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{RO} \end{array}$	165-175
	110-170	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	175-185
		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	190-200
		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	205-220

La intensidad de las señales no está relacionada con el número de átomos de carbono. Lo importante es el número de señales.



4.2. Desdoblamiento espín-espín.

Sólo un 1% de los átomos de carbono en la muestra son magnéticamente activos, por lo que la probabilidad de que un núcleo de ^{13}C sea adyacente a otro núcleo de ^{13}C es pequeña, por lo tanto, se puede ignorar el desdoblamiento C-C. Sin embargo, el acoplamiento C-H es frecuente. La mayoría de los átomos de carbono están enlazados directamente a átomos de hidrógeno o están lo suficientemente cerca para que se observe el acoplamiento. El acoplamiento C-H que implique a varios átomos da lugar a modelos de desdoblamiento que pueden ser complicados y difíciles de interpretar.

Para simplificar el espectro de ^{13}C -RMN normalmente se utilizan registros resultantes de desacoplamiento del espín del protón con el del carbono. Esto se consigue irradiando constantemente la muestra con un transmisor de radiofrecuencia de banda ancha, que emita en la frecuencia de resonancia del protón. Así todos los protones están continuamente en resonancia e invierten rápidamente sus espines. Así los núcleos de carbono ven un promedio de estas posibles combinaciones de los estados de espín del protón, por lo que no se produce el desdoblamiento espín-espín del par carbono-hidrógeno. Cada señal de carbono aparece como un singulete, ya que se ha eliminado cualquier desdoblamiento carbono-hidrógeno.

Este desacoplamiento simplifica considerablemente el espectro pero hace que se pierda información sobre la conectividad C-H. El desacoplamiento fuera de la frecuencia de resonancia (off-resonance) realiza un desacoplamiento más selectivo por lo que simplifica el espectro, pero retiene información valiosa sobre el desdoblamiento C-H, la cual permite conocer si se trata de un carbono unido a uno, dos o tres hidrógenos. Con este sistema los núcleos de ^{13}C son desdoblados sólo por los protones que están directamente enlazados a ellos. Se aplica la regla N+1, por lo que el átomo de carbono con un protón aparece como doblete, un átomo de carbono con dos protones da lugar a un triplete y un carbono de un metilo aparece como cuadruplete. El espectro de off-resonance se reconoce fácilmente porque la señal de TMS aparece como un cuadruplete a 0 ppm.

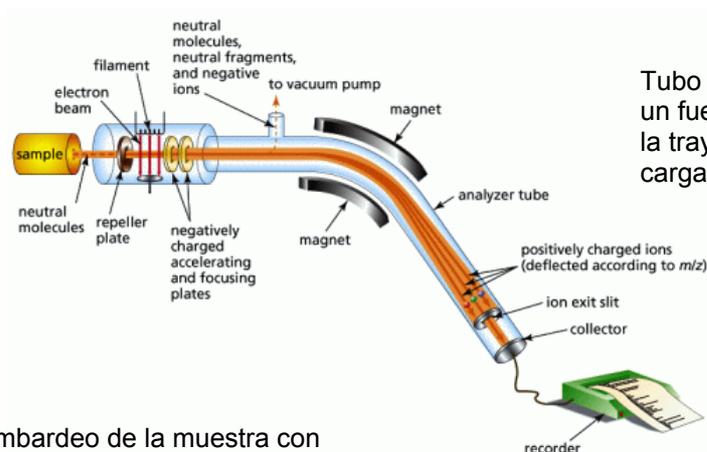
5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

La espectrometría de masas (EM) proporciona la masa molecular e información importante sobre la fórmula molecular, utilizando una pequeña cantidad de sustancia. La EM de alta resolución puede proporcionar la fórmula molecular real. Con el espectro de masas también se obtiene información que puede confirmar una estructura deducida a partir de la espectroscopía de IR y RMN.

La EM es diferente de la espectroscopía. En la espectroscopía está implicada la absorción o emisión de luz. En la EM no se utiliza luz. En el espectrómetro de masas, se hace incidir electrones u otras partículas de alta energía sobre la muestra, lo que hace que se rompan las moléculas; se miden las masas de los fragmentos y esta información se utiliza para reconstruir la molécula.

5.1. El espectrómetro de masas.

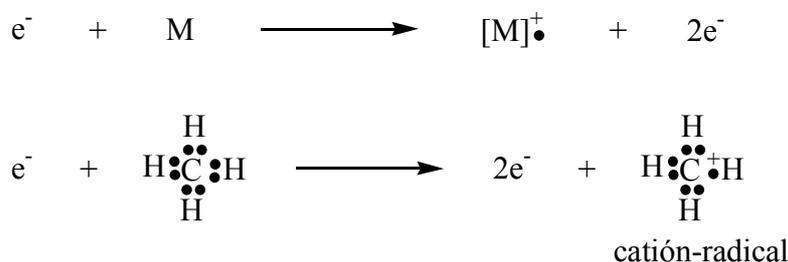
Un espectrómetro de masas ioniza moléculas a alto vacío, separa los iones de acuerdo con sus masas y mide la abundancia de los diferentes iones según sus masas. El espectro de masas es el gráfico que se obtiene a partir del espectrómetro de masas, representando la relación masa/carga en el eje x y la proporción relativa de cada tipo de ion en el eje y. Se utilizan varios métodos para fragmentar y/o ionizar las moléculas, y para separar los iones de acuerdo con sus masas. Sólo estudiaremos las técnicas más comunes; ionización por impacto de electrones para formar los iones y deflexión o desviación magnética para separar los iones.



Tubo analizador curvado sobre el que existe un fuerte campo magnético. La curvatura de la trayectoria depende de la masa y de la carga del ión (m/z)

Bombardeo de la muestra con una corriente de electrones a alta velocidad

Ionización por impacto de electrones. En la fuente de iones, se bombardea la muestra con un flujo de electrones acelerados de alta energía. Cuando incide un electrón sobre una molécula neutra, la molécula se puede ionizar desprendiendo un electrón adicional. Cuando una molécula pierde un electrón, adquiere una carga positiva y un electrón sin aparear, por lo tanto, el ion es un catión-radical.



Además de ionizar las moléculas, el impacto de un electrón de alta energía puede romperlas. Este proceso de fragmentación da lugar a una mezcla de iones característicos. El catión-radical correspondiente a la masa de la molécula original se conoce como ion **molecular** $M^{\bullet+}$. Los iones de masas moleculares más pequeñas se denominan fragmentos. Se pueden formar

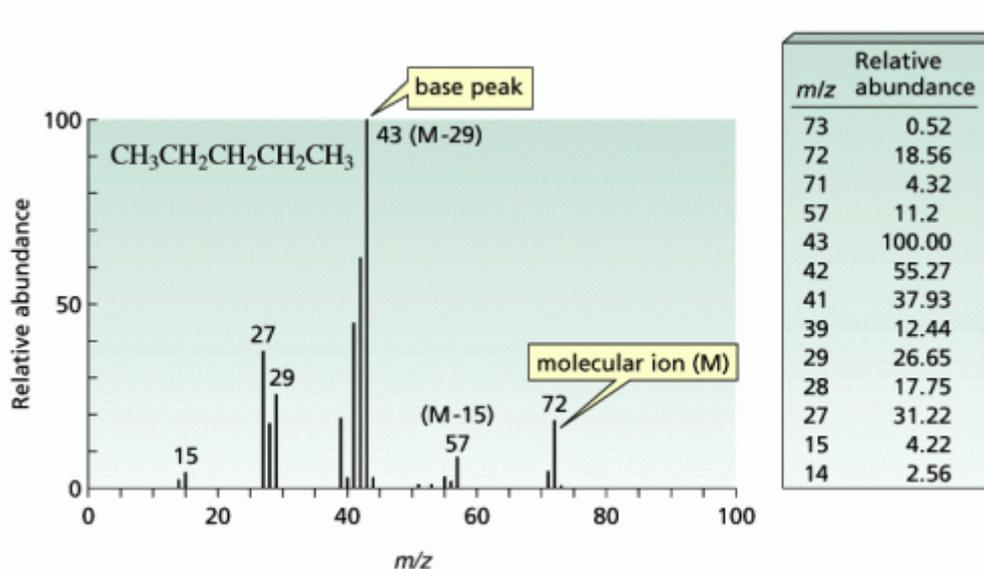
fragmentos cargados y sin carga, pero en el espectrómetro de masas sólo se detectan los fragmentos cargados.

Separación de iones de masas diferentes. Una vez que la ionización y fragmentación han producido una mezcla de iones, estos iones se separan y se detectan. Los iones cargados positivamente son atraídos por la placa del acelerador cargada negativamente, que tiene un colimador (orificio estrecho) para permitir que pasen algunos iones a través de ella. El flujo de iones entra en una cámara o tubo (en el que se ha hecho un alto vacío), con una porción curvada colocada entre los polos del imán. Cuando una partícula cargada pasa a través del campo magnético, sobre la partícula actúa una fuerza que hace que se desvíe de su trayectoria. La trayectoria del ión más pesado se desvía menos que la de un ión más ligero. El radio de curvatura exacto de la trayectoria de un ión depende de la relación masa-carga, simbolizada por m/z . Donde m es la masa del ión en una, y z es la carga. La mayoría de los iones tiene una carga de +1, por lo que su desviación tendrá un radio de curvatura que dependerá sólo de su masa.

Al final del tubo de alto vacío hay otra ranura o colimador, seguida de un detector de iones conectado a un amplificador. Para un campo magnético determinado, sólo los iones de una masa concreta se desviarán de forma que puedan pasar a través de la ranura y entrar en el detector. La señal del detector es proporcional al número de iones que inciden en él. Mediante la variación del campo magnético, el espectrómetro explora todas las posibles masas de iones y registra un gráfico del número de iones correspondientes a cada m/z .

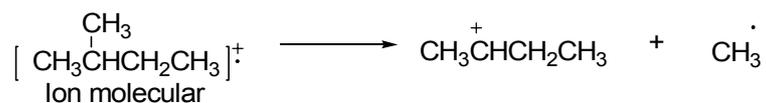
5.2. El espectro de masas.

El espectro se representa como un gráfico de barras o como una tabla de abundancias relativas. En la representación del espectro de masas, todas las masas están redondeadas al número entero más próximo. Los picos tienen asignadas abundancias en forma de porcentaje respecto al pico más intenso llamado **pico base**. El pico base no corresponde necesariamente a la masa del ion molecular.

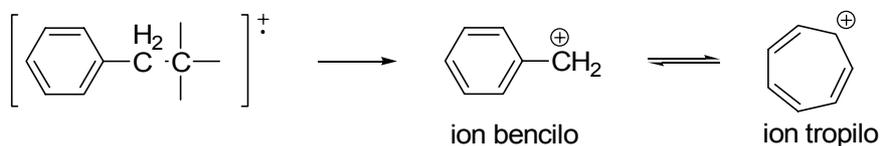
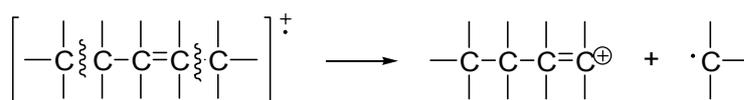


Reglas de fragmentación de los compuestos orgánicos.

1. Los enlaces carbono-carbono se escinden con preferencia en los puntos de ramificación. La carga positiva quedará sobre el carbocatión más estable.

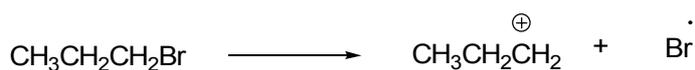


2. Los enlaces dobles o sistemas de dobles enlaces (entre ellos los aromáticos) favorecen la escisión de los enlaces alílicos y bencílicos. La carga positiva quedará formando un carbocatión alílico o bencílico. En el caso del carbocatión bencílico, éste sufre un reordenamiento dando lugar a la formación del ion tropillo (C_7H_7^+) que es más estable.

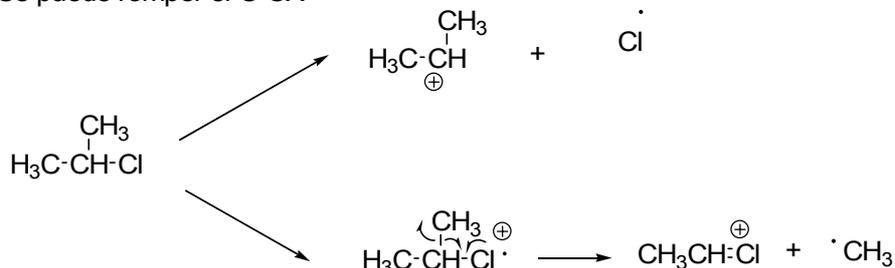


3. Los heteroátomos favorecen la fragmentación de los enlaces del átomo de carbono que soporta al heteroátomo.

Se puede romper el enlace C-X



Se puede romper el C-CX



5.3. Espectrometría de masas de alta resolución.

A pesar de que el espectro de masas generalmente redondea las masas de las partículas cargadas a números enteros, las masas no son números enteros. El núcleo de ^{12}C es el único que se define como el isótopo que tiene una masa exacta de 12 unidades de masa atómica (uma), el resto de los núcleos tienen masas basadas en este isótopo.

Elemento	Masa Atómica relativa	Isótopos	Abundancia relativa (%)	Masa Isotópica
Hidrógeno	1.00794	^1H	100	1.00783
		^2H	0.015	2.01410
Carbono	12.01115	^{12}C	100	12.00000
		^{13}C	1.12	13.00336
Nitrógeno	14.0067	^{14}N	100	14.0031
		^{15}N	0.366	15.0001
Oxígeno	15.9994	^{16}O	100	15.9949
		^{17}O	0.037	16.9991
		^{18}O	0.240	17.9992
Fluor	18.9984	^{19}F	100	18.9984
Silicio	28.0855	^{28}Si	100	27.9769
		^{29}Si	5.110	28.9765
		^{30}Si	3.385	29.9738
Fósforo	30.9738	^{31}P	100	30.9738
Azufre	32.066	^{32}S	100	31.9721
		^{33}S	0.789	32.9715
		^{34}S	4.438	33.9669
		^{36}S	0.018	35.9677
Cloro	35.4527	^{35}Cl	100	34.9689
		^{37}Cl	32.399	36.9659
Bromo	79.9094	^{79}Br	100	78.9183
		^{81}Br	97.940	80.9163
Iodo	126.9045	^{127}I	100	126.9045

Es posible determinar una fórmula molecular utilizando un espectrómetro de masas de alta resolución (EMAR). La masa que se determina utilizando un EMAR se conoce como masa exacta y se expresa con varias cifras decimales significativas. A pesar de que realmente no es exacta, es más correcta que las masas dadas con números enteros. Si se compara la masa exacta con las masas calculadas a partir de la fórmula molecular, es posible identificar la fórmula correcta.

Ej: Suponemos un ion molecular de masa 44. Esta masa molecular aproximadamente podría corresponder al C_3H_8 , C_2H_4O , CO_2 o CN_2H_4 . Las masas calculadas son:

$$C_3H_8 = 44.06260$$

$$C_2H_4O = 44.02620$$

$$CO_2 = 43.98983$$

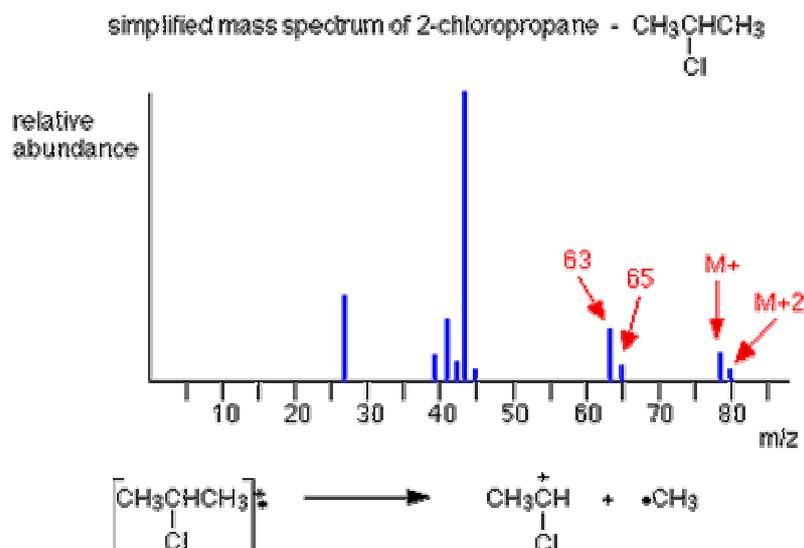
$$CN_2H_4 = 44.03740$$

Si el EMAR obtiene la masa exacta de este ion con un valor de 44.029 se puede decir que el compuesto tiene fórmula molecular C_2H_4O .

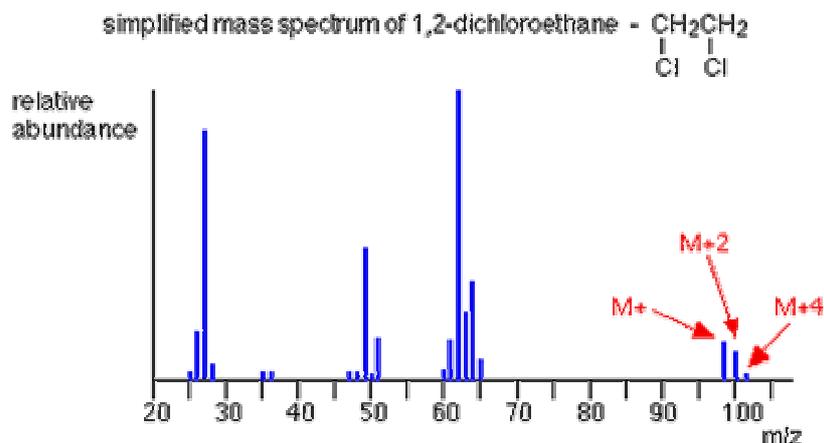
5.4. Utilización de los picos de los isótopos más pesados.

La mayoría de los elementos no están formados por un solo isótopo, sino que contienen isótopos más pesados en cantidades variables. Estos isótopos más pesados dan lugar a picos pequeños a números de masa superiores a los del pico del ion molecular M^+ . Un pico que es una unidad de masa superior al pico M^+ se conoce como **pico M+1** y si lo es en dos unidades **pico M+2**.

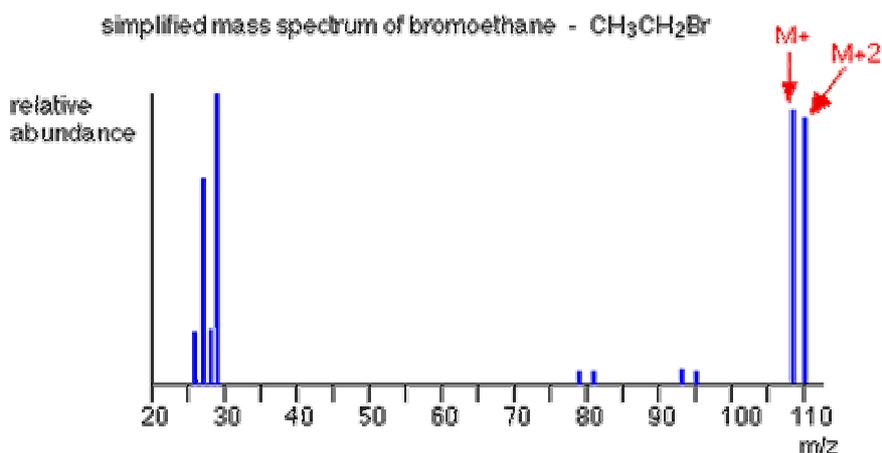
A continuación tenemos el espectro del 2-cloropropano, en el observamos el pico M^+ que corresponde a la molécula que posee un átomo de cloro de masa 35 y el $M+2$ que corresponde a la molécula con el isótopo de cloro de masa 37. Debido a que el isótopo 35 es tres veces más abundante que el isótopo de masa 37 el pico M^+ es tres veces más intenso que el $M+2$.



En el espectro del 1,2-dicloroetano se observa un pico M+4 este pico proviene de la molécula que posee dos átomos de cloro de mas 37.



En el espectro del bromoetano se observa un pico M+ que corresponde a la molécula que tiene el átomo de bromo de masa 79 y el M+2 que corresponde al isótopo de masa 81. En este caso las abundancias de los dos isótopos son similares y se observan por tanto dos picos de aproximadamente la misma intensidad.



Una masa molecular impar sugiere la presencia de nitrógeno (o de un número impar de átomos de nitrógeno). Los compuestos estables que sólo contienen carbono, hidrógeno y oxígeno tienen masas moleculares pares.

Elementos reconocibles en el espectro de masas:

Br	M+2 de la misma intensidad que M ⁺
Cl	M+2 un tercio de la intensidad de M ⁺
I	I ⁺ a 127; pérdida de este fragmento M ⁺ - 127
N	M ⁺ impar
S	M+2 mayor de lo habitual (4% de M ⁺)

5.5. Modelos de fragmentación en la espectrometría de masas.

Además de la fórmula molecular, el espectro de masas proporciona información estructural. Un electrón con una energía típica de 70 eV tiene mucha más energía que la que necesita para ionizar una molécula. El impacto forma el catión-radical y con frecuencia rompe un enlace para dar lugar a dos especies: un catión y un radical. El catión resultante se observa en el espectrómetro de masas, pero el radical sin carga no. Esta ruptura de enlace no tiene lugar al azar, sino que tienden a formarse los fragmentos más estables. Sabiendo los fragmentos estables que se forman a partir de las diferentes clases de compuestos, se pueden reconocer las estructuras y utilizar el espectro de masas para confirmar la estructura propuesta.

