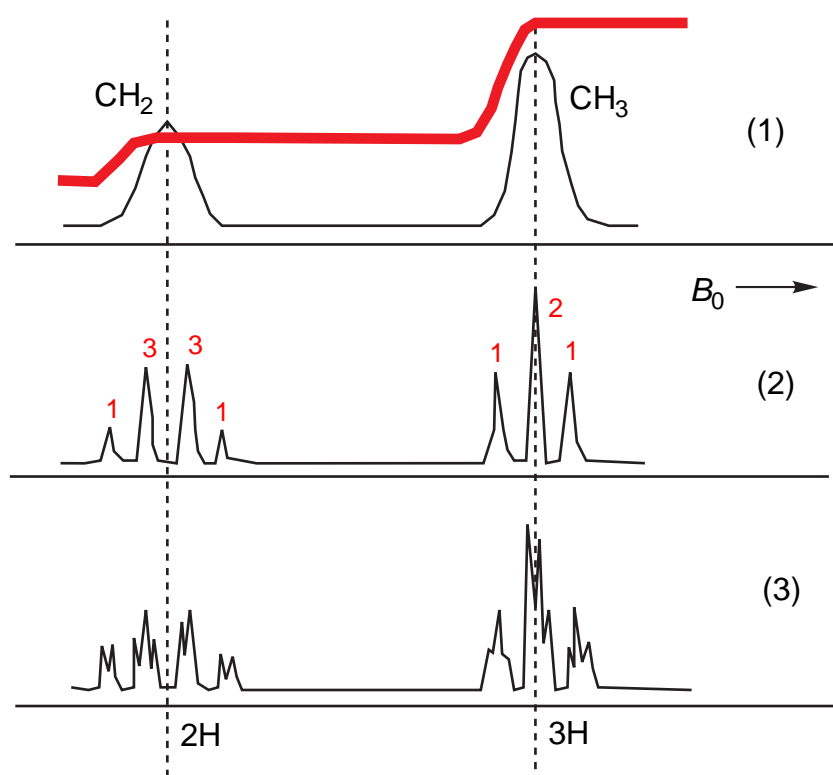


Parte 3

XI Estructura fina debida al acoplamiento espín-espín

a. Introducción

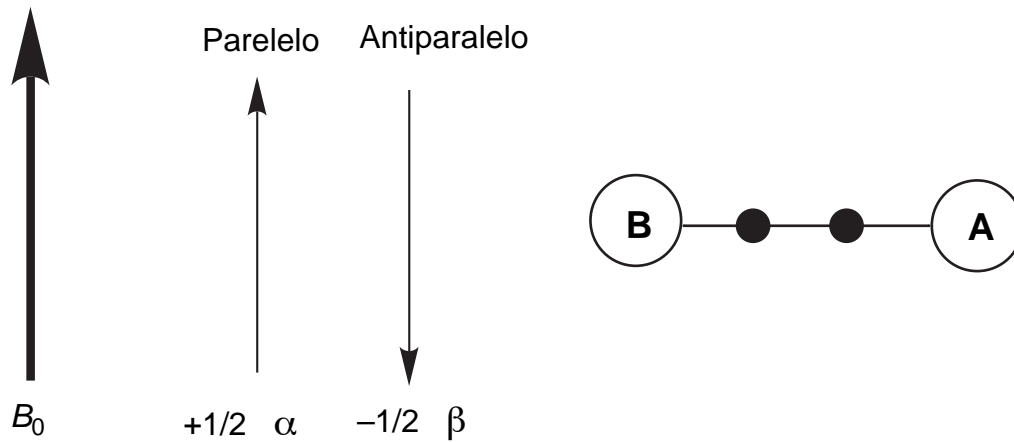
Consideremos una molécula de fórmula $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-R}$ en la cual R no interviene (por ejemplo, el OH del etanol ligeramente acidificado). Si se registra el espectro en condiciones de resolución crecientes se obtienen, con un aparato de campo modesto (60 u 80 MHz), los espectros siguientes:



Nos limitaremos, por ahora, al segundo caso, ya que el tercer caso corresponde a un espectro del tipo llamado A_3B_2 que está fuera de este curso de introducción a la RMN de protón.

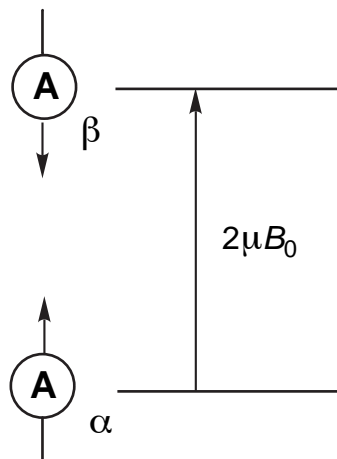
¿Cual es el origen del desdoblamiento (**splitting**) de las señales? Una vez más debemos recordar que si bien la RMN es una técnica **nuclear**, en sus dos aspectos esenciales, desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento, los electrones juegan un papel fundamental. Recíprocamente, la estructura electrónica de las moléculas será abordable por RMN.

Imaginemos dos núcleos **A** y **B** de espín $I = 1/2$ y designemóslolos como α o β según sean (tanto los de núcleos como los de electrones) paralelos o antiparalelos al campo B_0 .

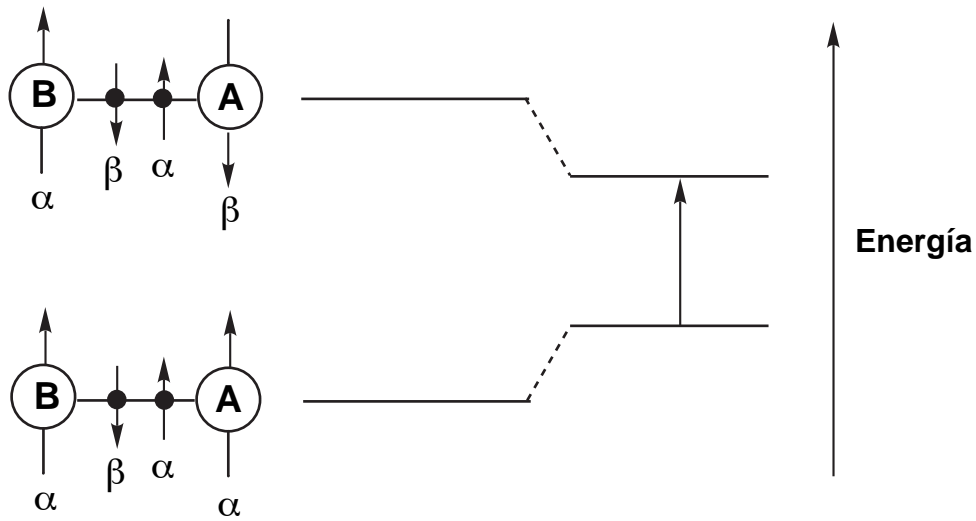


En un instante dado, hay una gran probabilidad de encontrar un electrón en la proximidad inmediata del núcleo **A** y otro en la proximidad inmediata del núcleo **B**. Además, los espines nucleares y electrónicos tienden a estar pareados, es decir, cuando están cerca, tienden a ser de signo opuesto. Si **B** tiene un espín α , el espín del electrón en su proximidad será lo más probablemente β , pero, según el principio de exclusión de Pauli, el electrón próximo a **A** tendrá un espín α . Eso favorecerá el estado de espín β de **A** y la energía de este estado disminuirá mientras que desfavorecerá el estado de espín α de **A** aumentando la energía de este estado. Lo contrario ocurre si **B** tiene un espín β .

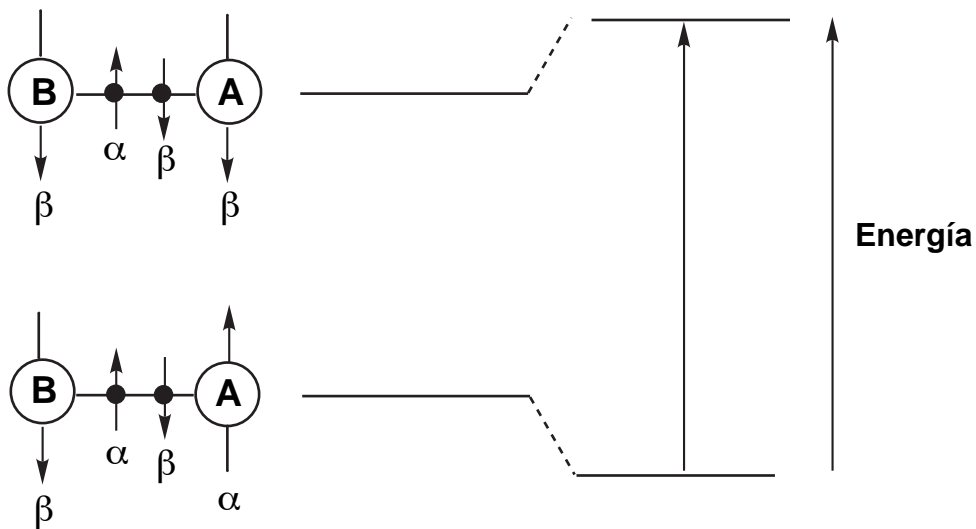
Representemos esto gráficamente. Consideremos en primer lugar la transición de un núcleo **A** aislado que corresponde a pasar (por absorción de energía $2\mu B_0$) del estado fundamental (espín paralelo) al estado excitado (espín antiparalelo):



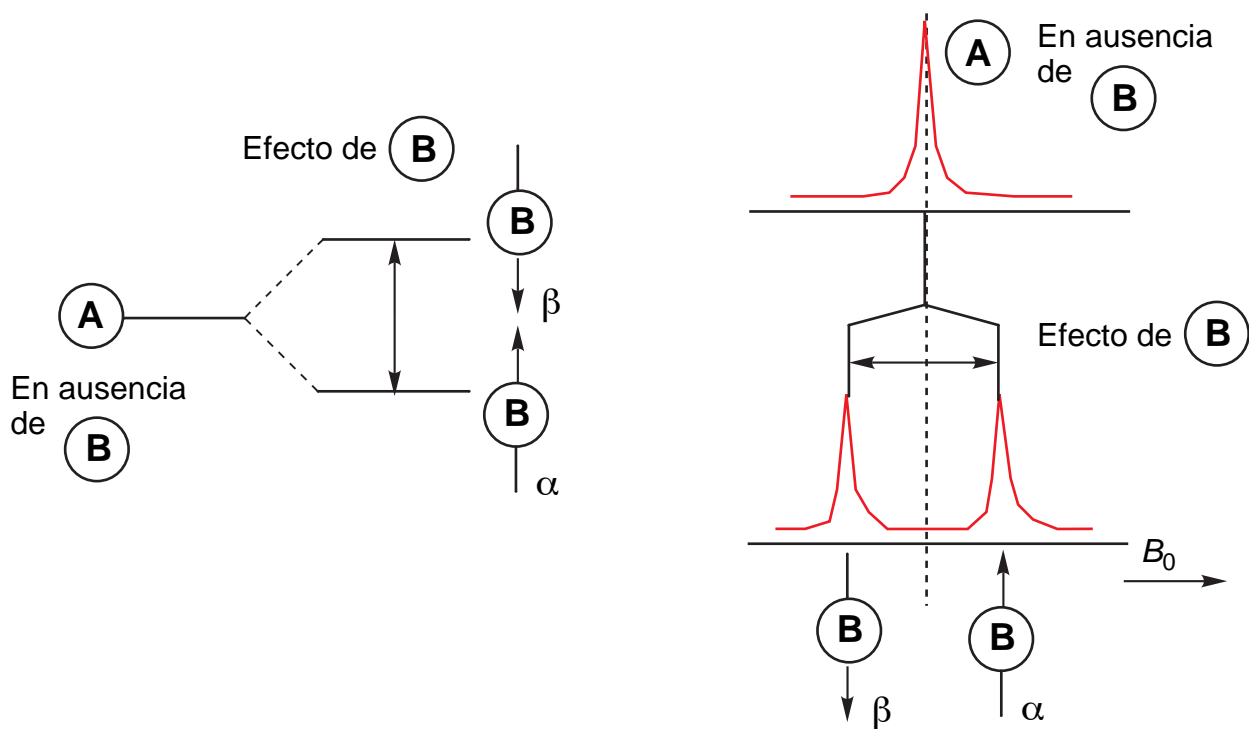
Consideremos ahora el núcleo **B** de espín α y su efecto sobre la transición del núcleo **A**.



La transición requiere menor energía. Pero **estadísticamente** habrá tantos núcleos **B** con espín β que con espín α . Ahora la situación será la inversa y la transición requerirá mayor energía:



Si tomamos la energía de la transición del núcleo **A** no perturbado como cero, el efecto de **B** se puede representar de la manera siguiente:



El efecto de **B** hace aparecer dos subniveles cuya diferencia de energía, medida en la escala de frecuencias, se denomina **constante de acoplamiento**.

b. Origen del fenómeno: espín de los electrones de enlace. Mecanismo de Ramsey-Purcell: acoplamiento indirecto de espín

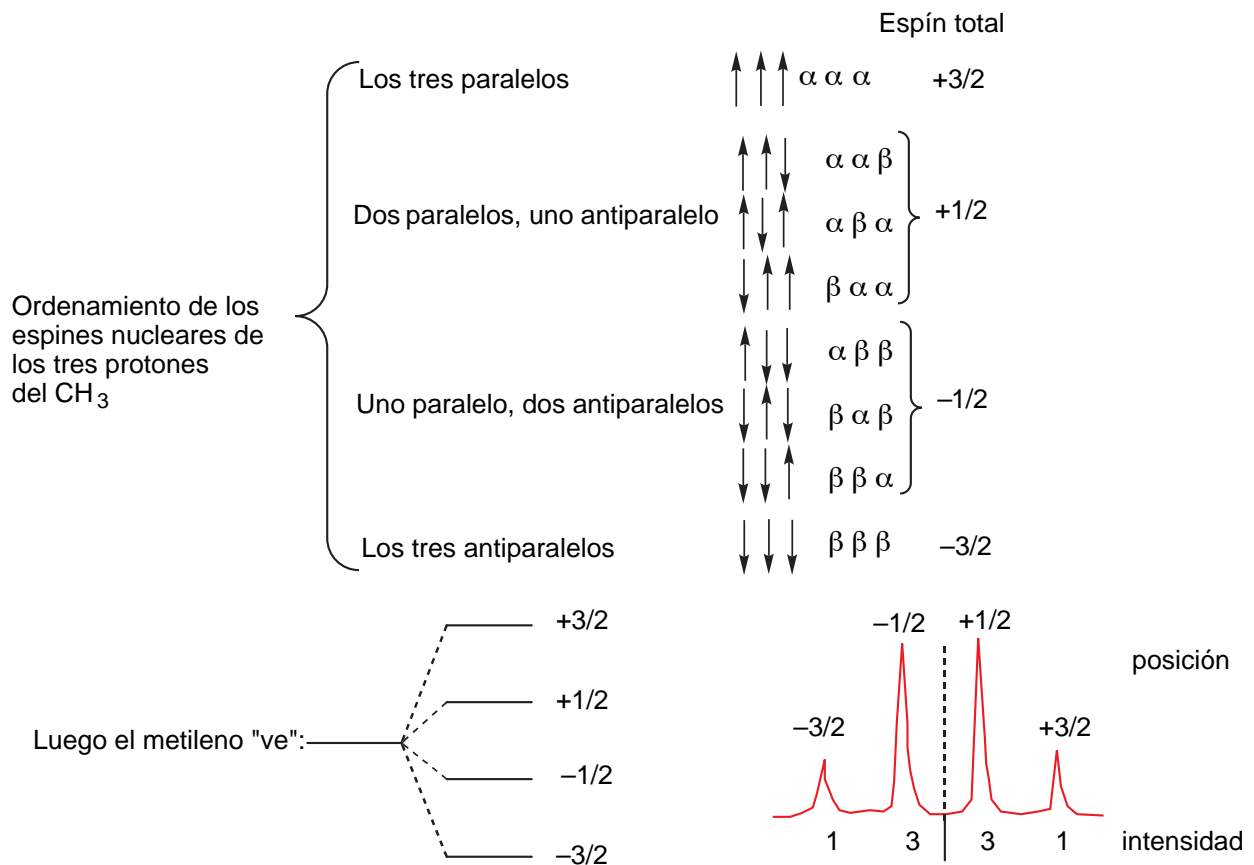
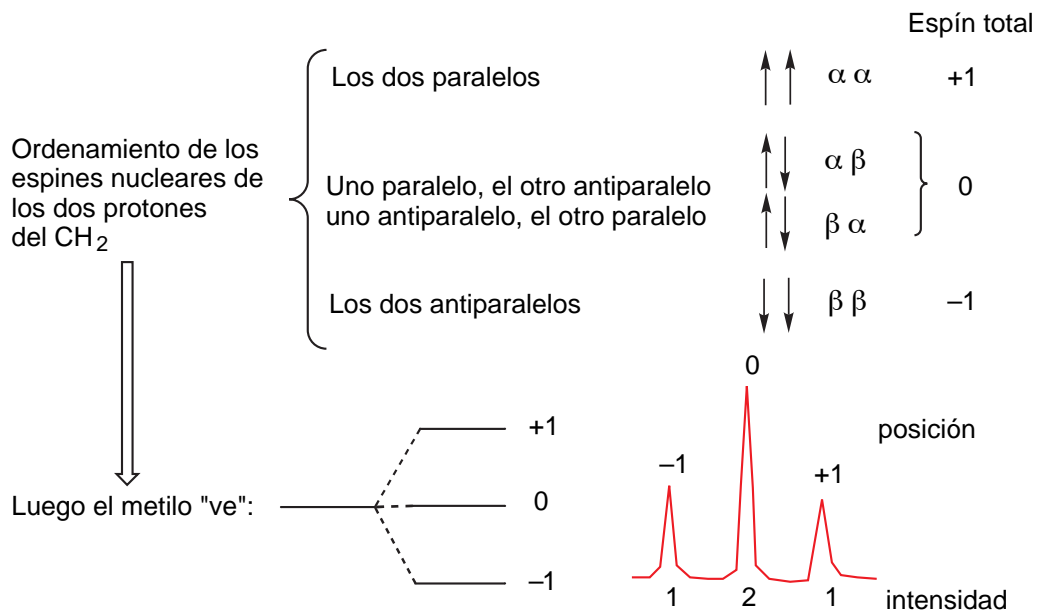
El mecanismo del acoplamiento espín-espín que acabamos de describir es debido a Ramsey y Purcell. Corresponde a decir que, gracias a los electrones de enlace, el núcleo **A** recibe la información de espín, conoce los diferentes estados de espín del núcleo **B**. Por dicha razón se llama **acoplamiento indirecto de espín**, ya que tiene lugar a través de los electrones del enlace [se llama **acoplamiento directo** el que tiene lugar a través del espacio entre dos núcleos no unidos o unidos por tantos enlaces que se puede suponer nulo el indirecto].

c. Caso del etilo. Generalización a n núcleos de espín I

Consideremos ahora el producto $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-R}$. En una colección de moléculas de este tipo habrá una distribución estadística de espines nucleares del metilo y del metileno. **Según lo que acabamos de explicar, la multiplicidad de una señal no depende de los ordenamientos de los espines nucleares de los protones que lo componen sino de los del grupo vecino al cual está acoplado.**

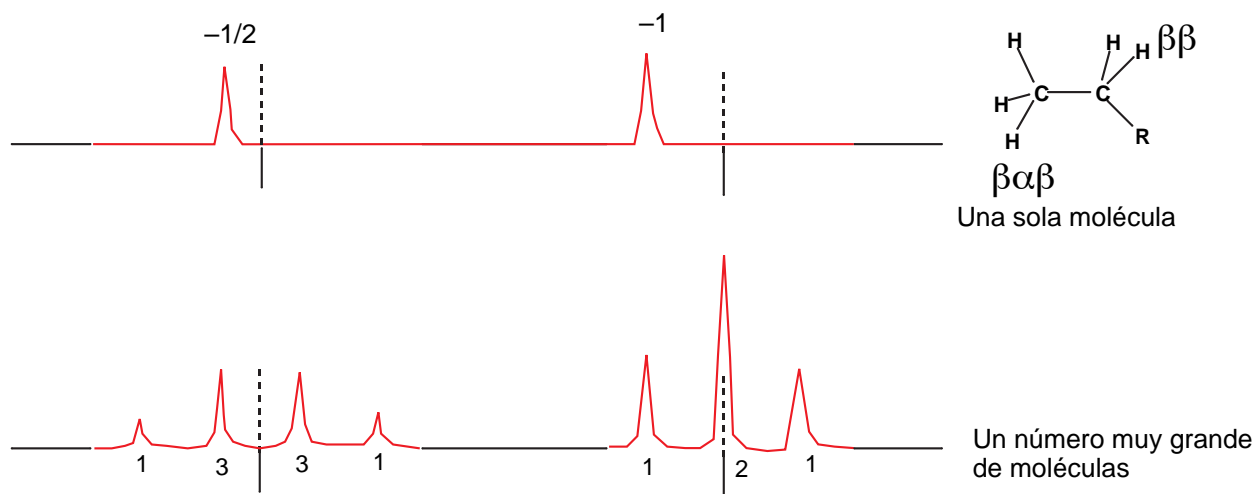
En el caso del etilo, la señal del metilo dependerá de los espines del metileno y,

recíprocamente, la señal del metileno dependerá del ordenamiento de los espines nucleares del metilo:



En el caso del metilo, la transición 0 (de intensidad 2) corresponde a la posición del metilo no acoplado, luego el desplazamiento químico será ese. En el caso del metileno, el desplazamiento químico (espín total 0) corresponde al centro del cuadruplete.

Si se pudiese obtener el espectro de una única molécula de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-R}$ se obtendrían sólo dos transiciones, por ejemplo:



El espectro de abajo, que todos conocemos, es una consecuencia de que trabajamos con un número gigantesco de moléculas (un milimol es $N/1000$, es decir, 6×10^{20} moléculas). La distribución **estadística** de las diferentes combinaciones de los espines nucleares es lo que determina la intensidad relativa de los diferentes picos del multiplete.

El análisis combinatorio muestra que:

- la multiplicidad de una señal acoplada con n núcleos de espín I viene dada por la expresión $(2nI + 1)$. Por ejemplo, el metileno del etilo se acopla con el metilo, $n = 3$, $I = 1/2$, total = 4 (cuadruplete); el metilo del etilo se acopla con el metileno, $n = 2$, $I = 1/2$, total = 3 (tripleto). El protón de un grupo $-\text{CD}_2\text{H}$ dará un quintuplete: $n = 2$, $I = 1$, total = 5.

- la multiplicidad de una señal acoplada con n_A núcleos de espín I_A y n_B núcleos de espín I_B viene dada por la expresión $(2n_A I_A + 1) \cdot (2n_B I_B + 1)$. Por ejemplo, el protón metínico de un grupo isopropilo trideuterado $[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CD}_3]$ dará 28 picos: $(2 \cdot 3 \cdot 1/2 + 1) \cdot (2 \cdot 3 \cdot 1 + 1)$.

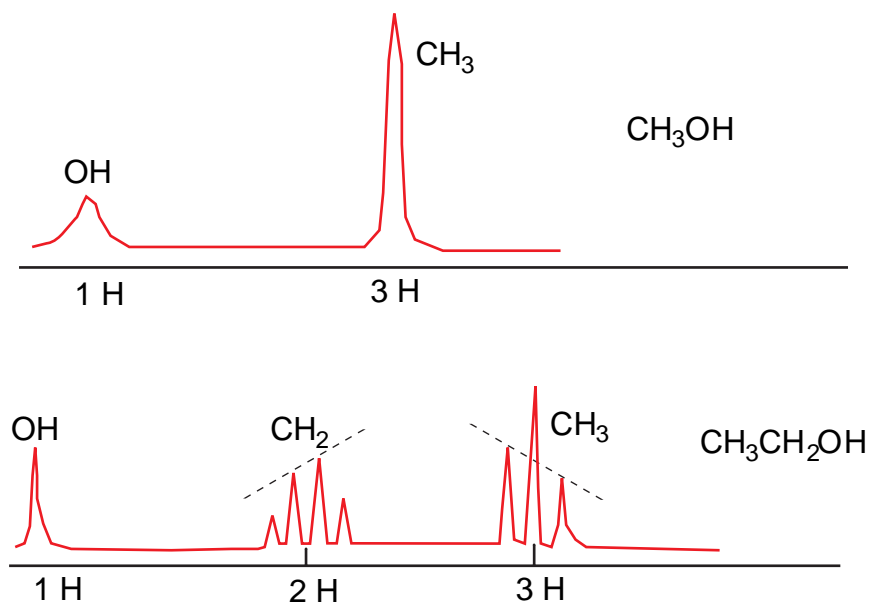
- la intensidad relativa de los picos de un multiplete que proviene de un acoplamiento con n protones ($I = 1/2$) viene dada por los enésimos coeficientes binomiales $(1 + a)^n$:

1
 1 1
 1 2 1
 1 3 3 1
 1 4 6 4 1
 1 5 10 10 5 1
 1 6 15 20 15 6 1

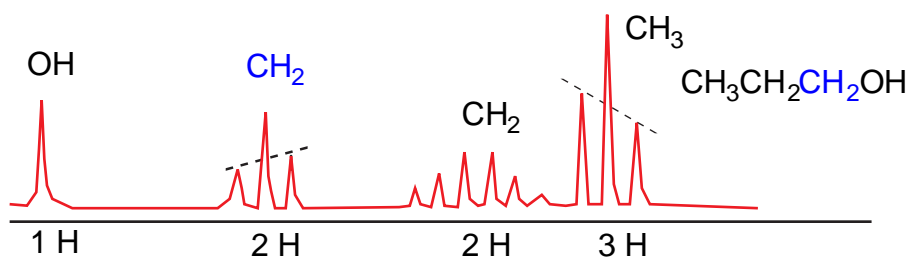
En los casos sencillos, las señales del multiplete son equidistantes y el valor de la separación se conoce con el nombre de **constante de acoplamiento espín-espín** y se representa con el símbolo ***J***.

d. Aplicación a los alcoholes

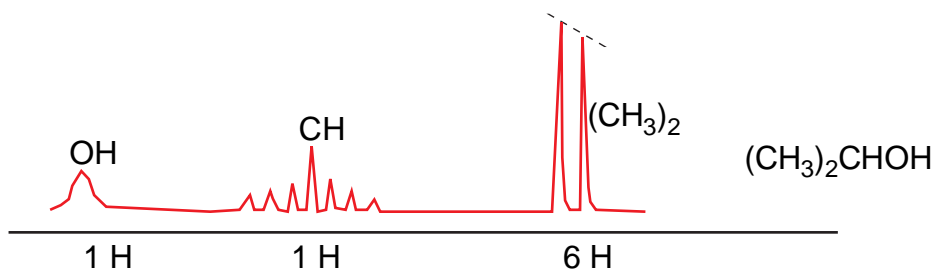
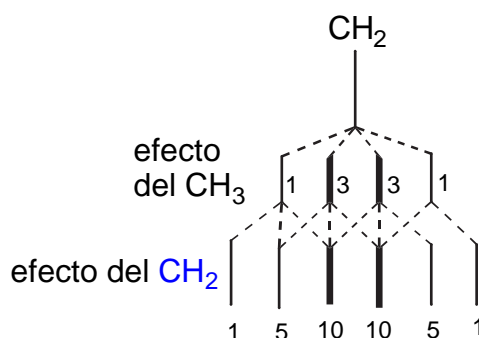
Para ilustrar lo anterior hemos elegido los alcoholes. Dichos compuestos en presencia de trazas de agua acidulada están en equilibrio: $\text{R-OH} + \text{H}_2\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{R-OH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$. Este equilibrio es muy rápido en la escala de tiempos de la RMN de tal manera que los acoplamiento con el protón del hidroxilo no se observan.



(nótese que los multipletes presentan una ligera asimetría, la señal más intensa se encuentra del lado del grupo con el que está acoplado; como esto es un efecto de segundo orden, será tanto mayor cuanto más cercanos en el espectro estén los grupos acoplados).



El metileno central está acoplado con el metilo y con el metileno en α del OH, por lo tanto su multiplicidad esperada será $4 \times 3 = 12$, pero como las dos J son prácticamente iguales, es como si estuviera acoplado con 5 H: 6 señales de intensidades 1 5 10 10 5 1. Esto, a veces, se representa así:



En el *iso*-propanol, el H del metino está acoplado idénticamente con los 6 H de los dos metilos, por lo tanto será un septuplete de intensidades 1 6 15 20 15 6 1, el pico central corresponde al desplazamiento químico.

Finalmente, el *terc*-butanol da un espectro muy sencillo sin ningún acoplamiento:

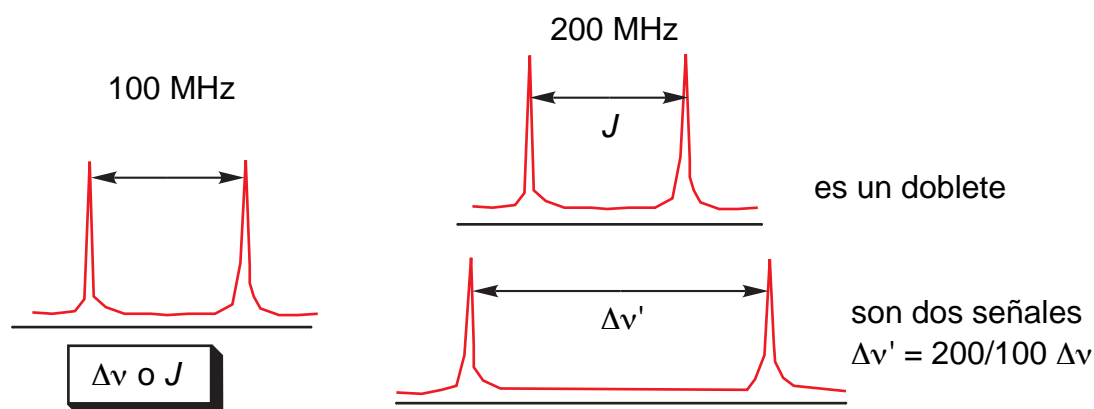


e. Propiedades del acoplamiento espín-espín

Vamos a destacar las siguientes cinco propiedades:

1.- **La constante de acoplamiento es independiente de la magnitud del campo magnético B_0 aplicado.** Esta propiedad **esencial** proviene del origen del fenómeno: la separación entre los subniveles energéticos debido al acoplamiento sólo depende de cómo el núcleo considerado "ve" los estados de espín nucleares del núcleo con quien está acoplado.

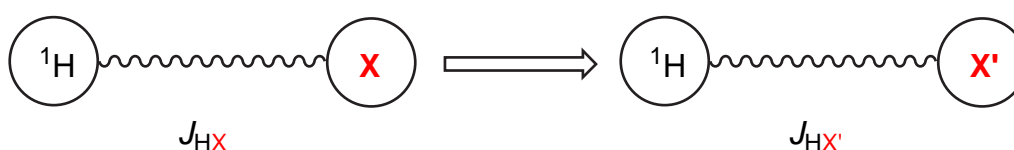
Como J no depende de B_0 no es necesario definir una escala tipo δ sino que se expresará directamente en Hz (escala de frecuencias). Dado que los desplazamientos químicos dependen de B_0 y las constantes de acoplamiento, no, será muy sencillo distinguir un doblete (otros autores dicen duplete) de dos señales próximas:



Como J no depende del disolvente (al menos, no directamente, aunque el disolvente puede cambiar la conformación o estabilizar una forma dipolar) a veces basta un sólo espectrómetro y dos disolventes para distinguir los dos casos anteriores.

2. **No se observa acoplamiento entre grupos de núcleos "equivalentes"**. Trataremos más adelante la noción de **equivalencia magnética**, pero señalemos ahora que si un grupo metilo aislado da una señal única, eso no es debido a una ausencia de interacción entre sus protones sino a que las transiciones entre los estados producidos por esas interacciones están **prohibidas por las reglas de selección**.

3. **Es fácil calcular el cambio de J producido cuando se reemplaza un isótopo por otro**. Consideremos un núcleo de ^1H acoplado con un núcleo X en una determinada molécula. Si reemplazamos ahora X por uno de sus isótopos X' en la misma molécula:



La relación entre esas dos constantes de acoplamientos es igual a la relación entre las relaciones magnetogíricas de X y X' : $J_{\text{HX}}/J_{\text{HX}'} = \gamma_X/\gamma_{X'}$. Vamos a ilustrarlo con dos ejemplos.

$X = \text{H}$ [$I = 1/2$, $\mu(^1\text{H}) = 2,79$ magnetones], $X' = \text{D}$ [$I = 1$, $\mu(^2\text{H}) = 0,86$ magnetones). Además del cambio de multiplicidad (debido al cambio de I , por ejemplo, pasará de doblete a triplete), la señal del protón observado verá disminuir su J unas 6,5 veces: $J_{\text{HH}}/J_{\text{HD}} = \gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}} = 6,4884$.

$X = ^{14}\text{N}$ [$I = 1$, $\mu(^{14}\text{N}) = 0,404$ magnetones], $X' = ^{15}\text{N}$ [$I = 1/2$, $\mu(^{15}\text{N}) = -0,283$ magnetones]. Además del cambio de multiplicidad (debido al cambio de I , por ejemplo, pasará de triplete a doblete), la señal del protón observado verá disminuir su J y **cambiar su signo**: $J_{\text{H}^{14}\text{N}}/J_{\text{H}^{15}\text{N}} = \gamma_{^{14}\text{N}}/\gamma_{^{15}\text{N}} = -0,71$.

4. **En general la constante de acoplamiento es independiente de la temperatura**. Hay numerosas excepciones a esta regla, que provienen en muchos casos de cambios de geometría (dependencias angulares de las J). En el caso de protones geminales del tipo $>\text{CH}_2$, cuya geometría no cambia, se observa una pequeña influencia de la temperatura sobre $^2J_{\text{HH}}$ (esta es la notación estándar: el superíndice indica el número de enlaces que separan los dos protones y el subíndice indica los núcleos acoplados, en general, $^nJ_{\text{AX}}$).

5. En general la magnitud de la constante de acoplamiento J_{AX} disminuye cuando el número de enlaces que separan A y B aumenta. En general, en resonancia de protón, J_{AX} no es observable ($< 0,2$ Hz) cuando A y X están separados por más de 5 enlaces ($n > 5$). Si es cierto que las ${}^6J_{HH}$ son raras, no es siempre verdad que ${}^2J_{HH} > {}^3J_{HH} > {}^4J_{HH} > {}^5J_{HH}$, ya que existen numerosas excepciones a esta regla. En el caso de J_{HH} no se suelen superar los 20 Hz, mientras que con otros núcleos, especialmente los pesados, como el talio, se alcanzan valores de miles de Hz.

XII Análisis espectral. Primera parte

a. Notación

Se asignan letras a los núcleos **A, B, C, D,...** **M, P, Q, R,...** **X, Y, Z,...** cada grupo de letras corresponde a un **grupo fundamental**.

Por convención se asigna la letra A al núcleo que resuena a campos más altos:

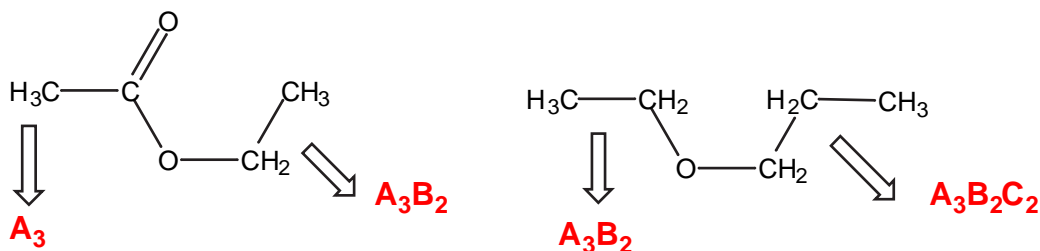


En el caso de dos núcleos, si tienen el mismo desplazamiento químico (por simetría, no por coincidencia accidental) se usará la misma letra: **AA**, que se representa como **A₂** (el subíndice designa el número de núcleos que tienen idéntico δ).

Si tienen desplazamientos químicos diferentes se usarán dos letras. Si la diferencia de desplazamientos químicos es del mismo orden de magnitud que la constante de acoplamiento, se utilizan dos letras del mismo grupo fundamental **AB**, si la diferencia entre los desplazamientos químicos es mucho mayor que las constantes de acoplamiento, entonces se usarán dos letras de dos grupos fundamentales diferentes **AX**.

Tres precisiones:

1.- Noción de grupo "aislante". Para moléculas complejas, es conveniente utilizar una nomenclatura fraccionada para cada parte de la molécula que no esté acoplada con otras partes:



2.- Como los desplazamientos químicos dependen de B_0 y las constantes de acoplamiento no, un espectro **AB** a 100 MHz puede transformarse en **AX** a 400 MHz.

3.- Ciertos autores puristas reservan la utilización de **X** para el caso en el que **A** es un ^1H y **X** un núcleo diferente de ^1H , por ejemplo, ^{19}F . Sin embargo, la mayoría de los autores considera que tanto **A** como **X** pueden ser ^1H . La frontera entre un sistema **AB** y un sistema **AX** es arbitraria, se suele aceptar que si $\Delta\nu_{\text{AB}}(\text{Hz})/J_{\text{AB}}(\text{Hz}) > 6$ (otros autores proponen > 10) el sistema se puede analizar como **AX**.

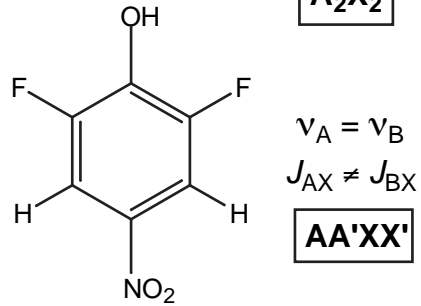
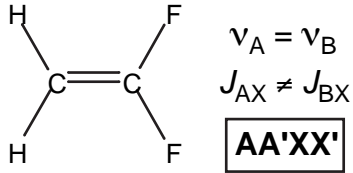
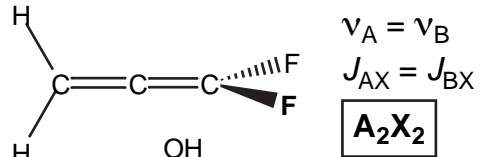
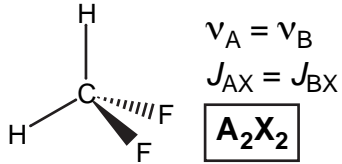
b. Núcleos equivalentes: núcleos magnéticamente equivalentes y equivalencia de los desplazamientos químicos

Hemos explicado que dos núcleos que tienen el mismo desplazamiento químico se designan con la misma letra y se denominan **núcleos equivalentes**. Ahora debemos de distinguir dos casos:

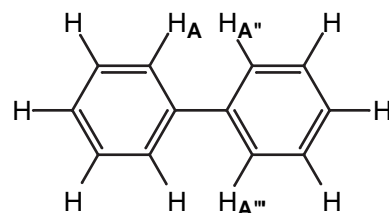
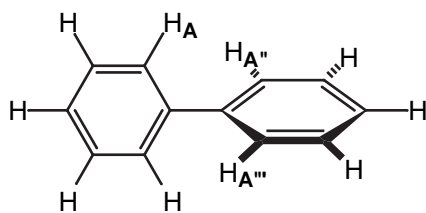
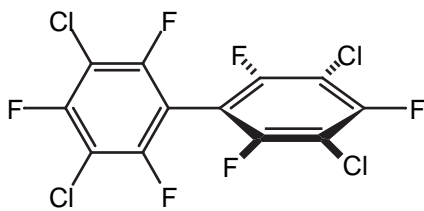
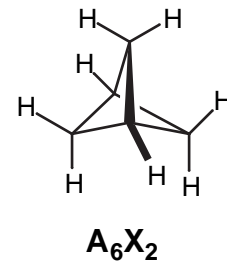
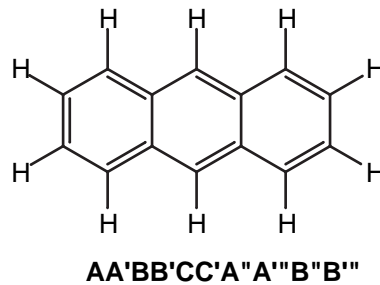
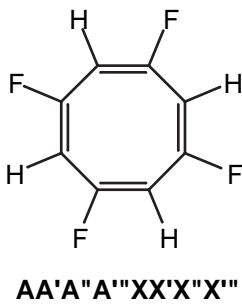
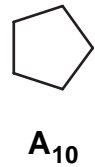
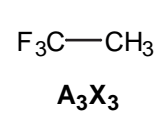
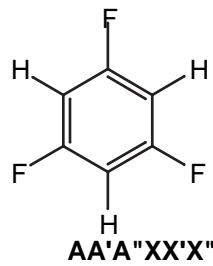
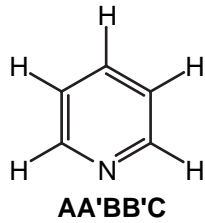
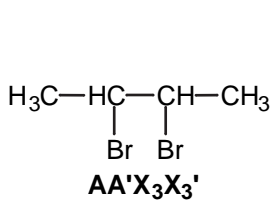
Desplazamientos químicos		Acoplamientos con un tercer átomo X
A_2	$\nu_A = \nu_B$	$J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}}$
AA'	$\nu_A = \nu_B$	$J_{\text{AX}} \neq J_{\text{BX}}$

En el primer caso se dice que los núcleos son **magnéticamente equivalentes**, mientras que en el segundo se habla de **equivalencia de los desplazamientos químicos**.

He aquí algunos ejemplos:



A continuación se dan otros ejemplos más complicados:



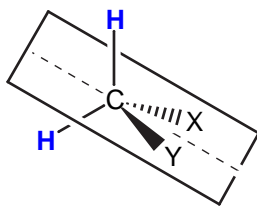
c. Origen de la equivalencia de los desplazamientos químicos: coincidencia, simetría (enantiotopía), flexibilidad conformacional, inversión de nitrógeno

1.- Coincidencia.

Puede ocurrir que dos o más núcleos de una molécula resuenen juntos. Esta coincidencia accidental suele desaparecer utilizando un espectrómetro de mayor campo o cambiando de disolvente.

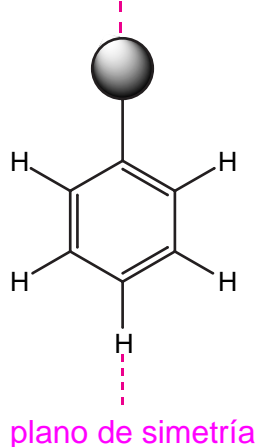
2.- Equivalencia por simetría.

Dos núcleos que intercambian sus posiciones en una molécula por aplicación de una operación de simetría, tal como una reflexión, son **simétricamente equivalentes** o **enantiotópicos**, ya que su relación es como la de un objeto a su imagen.



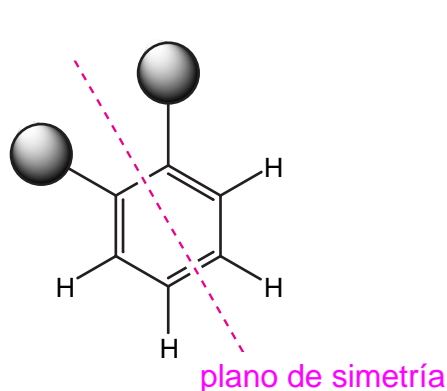
Tales protones tendrán necesariamente el mismo desplazamiento químico pero podrán diferir en las constantes de acoplamiento. Es un caso muy frecuente en compuestos aromáticos:

Benceno monosustituido



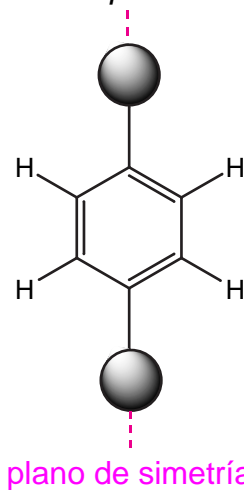
AA'BB'C

Benceno σ -disustituido



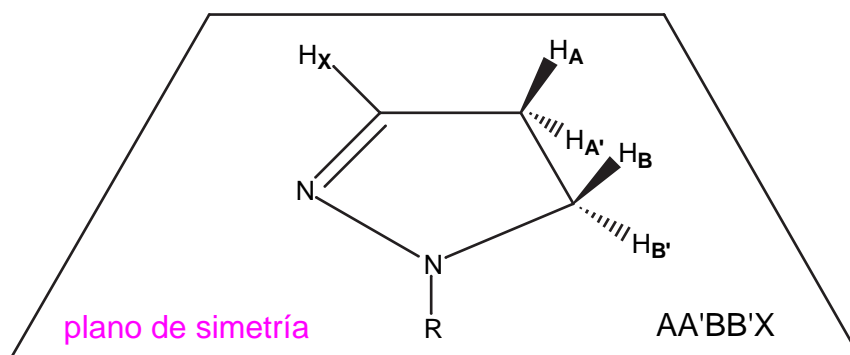
AA'BB'

Benceno p -disustituido



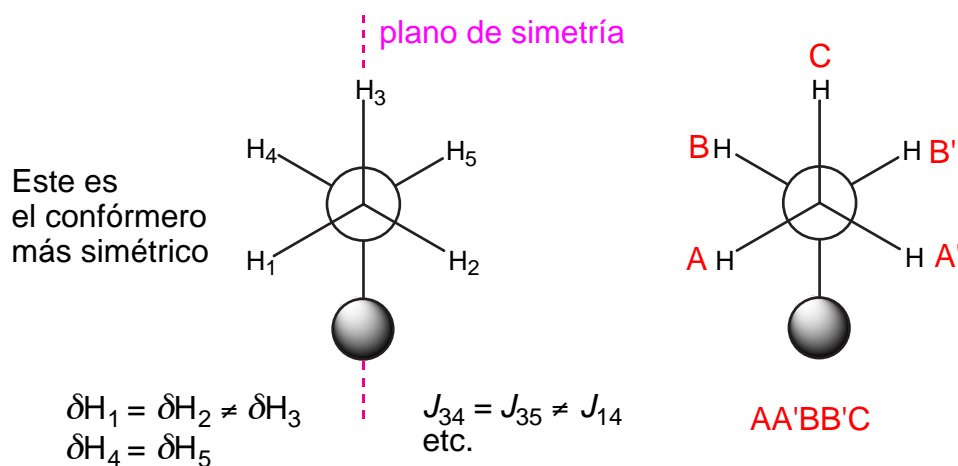
AA'BB'

He aquí un ejemplo en química heterocíclica (es una 2-pirazolina):



3.- Equivalencia debida a un movimiento conformacional.

La rotación rápida de un grupo de núcleos magnéticos alrededor de un eje de rotación molecular (un enlace) puede dar lugar algunas veces a que el grupo de núcleos se vuelva **magnéticamente equivalente**. Por ejemplo, sea un etilo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{R}$:



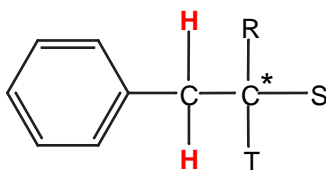
Los protones, tanto del metilo como del metileno, serán **enantiotópicos** (**A** y **A'**, **B** y **B'**, pero no **C**) pero no **magnéticamente equivalentes**, porque las constantes de acoplamiento entre ellos son diferentes (por ejemplo, $J_{AB} \neq J_{A'B}$).

En realidad, a temperatura ambiente, la molécula gira rápidamente alrededor del enlace C-C, de tal manera que la RMN, que es un fenómeno lento, "ve" todos los protones del metilo idénticos y acoplados de la misma manera. El sistema pasa de **AA'BB'C** a **A₂B₃**.

Esta equivalencia por rotación interna rápida dependerá de la temperatura y de la barrera de rotación (o de inversión en el caso de anillos saturados, como el ciclohexano), por lo tanto, puede desaparecer al enfriar.

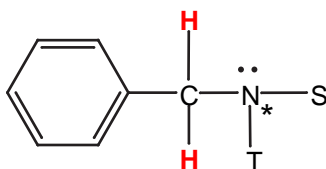
4.-Equivalencia provocada por la inversión del nitrógeno.

En una molécula con un átomo de carbono quiral, o más correctamente **estereogénico**, tal como:

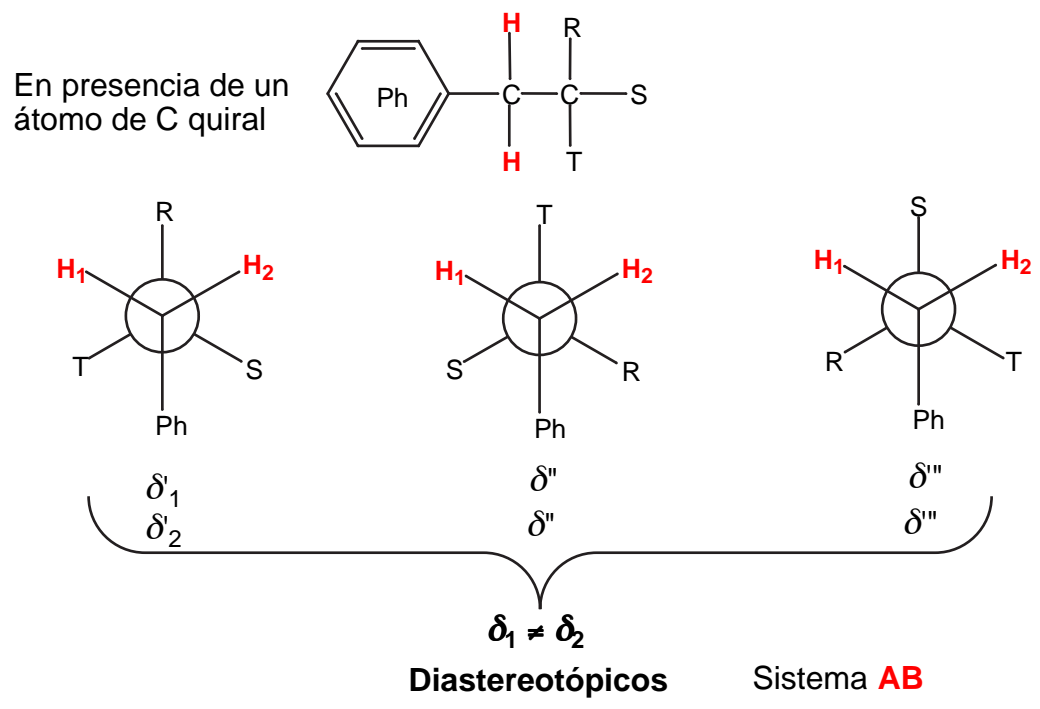
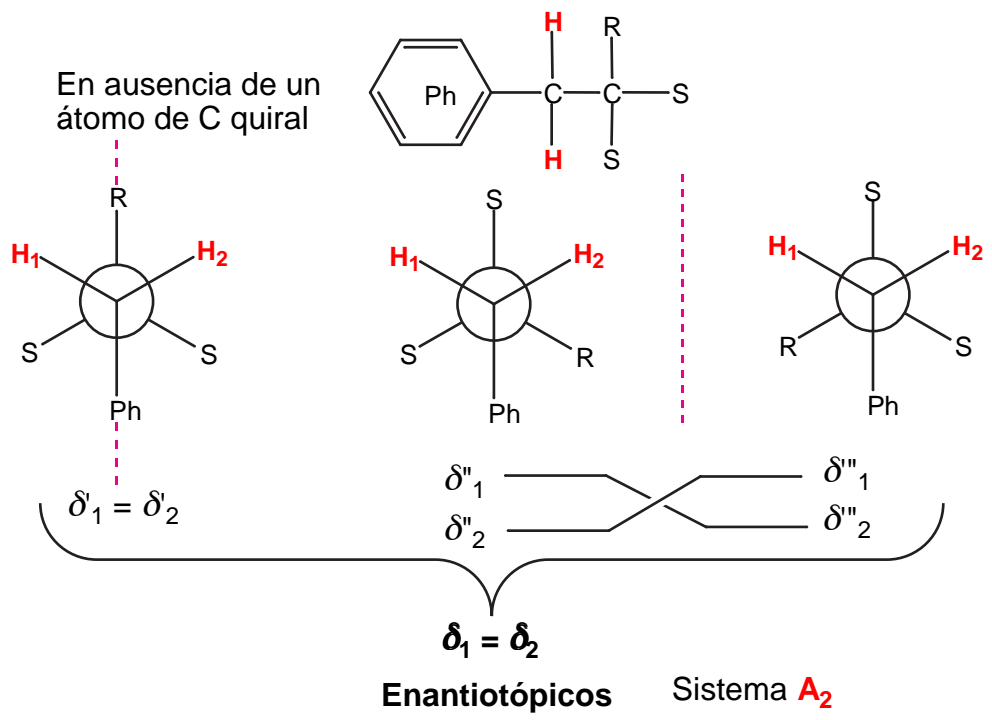


los dos protones del metileno son **diastereotópicos** y dan lugar a un sistema **AB**.

En una molécula derivada de la bencilamina, los dos protones H dan lugar a un sistema **A₂** si **hay inversión del átomo de nitrógeno**.

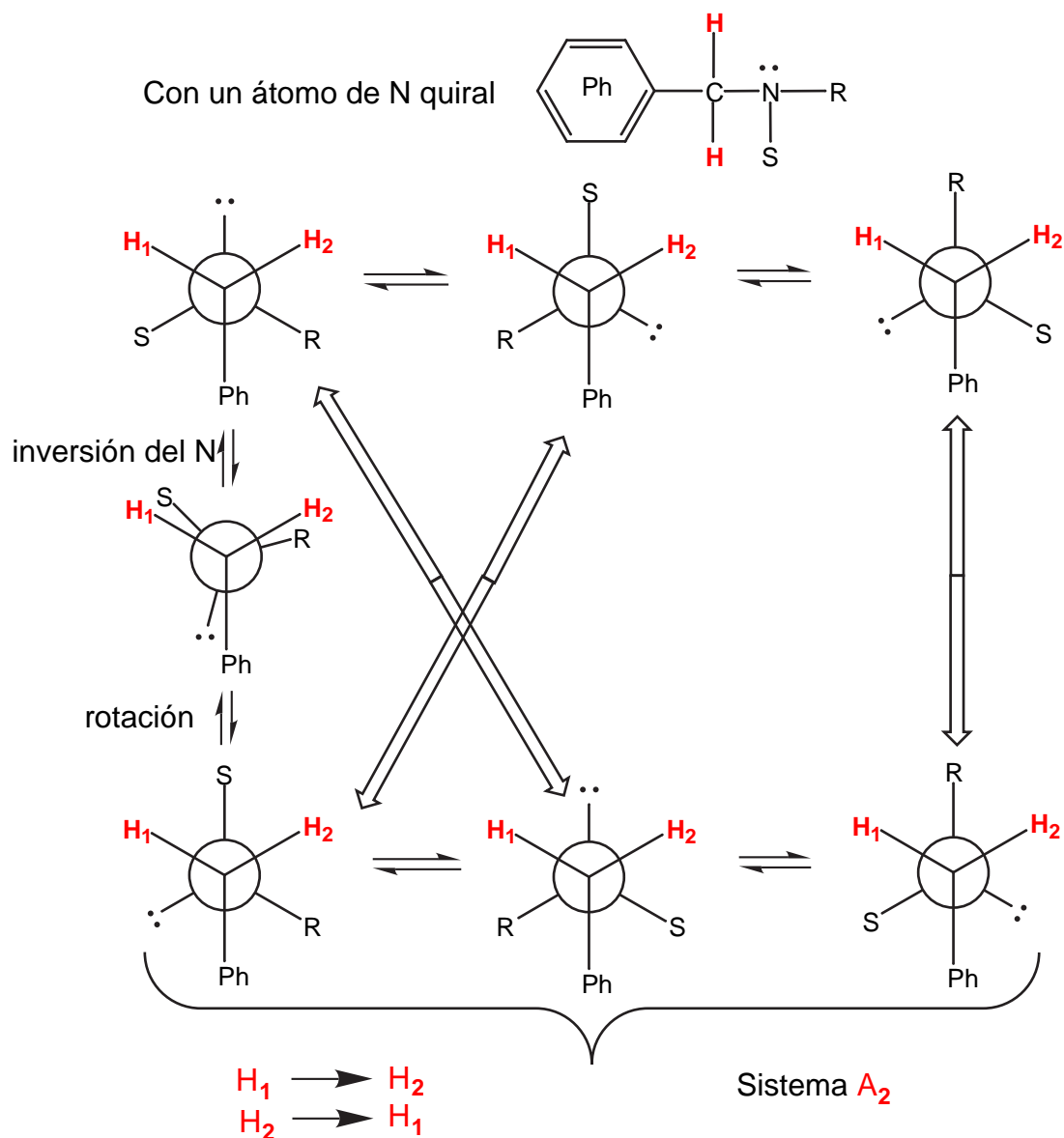


Esta diferencia de comportamiento se entiende mejor usando proyecciones de Newman:



La presencia de un carbono quiral en una molécula vuelve **diastereotópicos** los protones **enantiotópicos**.

En el caso de las aminas:



d. Esquema general: diastereotopía- enantiotopía. Iso- y anisocronía. Iso- y anisogamia.

Los prefijos **iso** y **aniso** significan igual y diferente mientras que los sufijos **cronos** y **gamos** se refieren a los desplazamientos químicos y a las constantes de acoplamiento. Hay pues cuatro posibilidades, de las cuales sólo tres tienen sentido físico:

Isócronos e isógamos: mismo desplazamiento químico y mismas constantes de acoplamiento con un tercer núcleo, como la parte A_2 de un sistema A_2X_2 .

Isócronos pero anisógamos: mismo desplazamiento químico pero diferentes constantes de acoplamiento con un tercer núcleo, como la parte AA' de un sistema $AA'XX'$.

Anisócronos e anisógamos: diferentes desplazamientos químicos y diferentes constantes de acoplamiento con un tercer núcleo, es el caso más general, por ejemplo la parte AB de un sistema ABX .

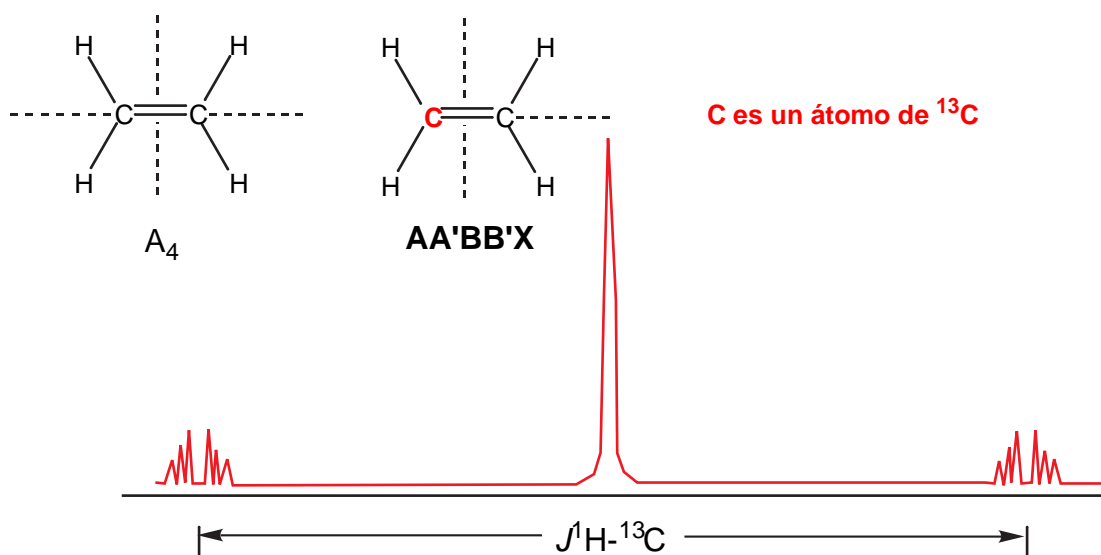
Si son anisócronos no pueden ser isógamos: este caso no existe.

Una de las propiedades importantes de los núcleos magnéticamente equivalentes es que las constantes de acoplamiento entre ellos, $J_{AA'}$, no tienen efecto sobre el espectro RMN y, por lo tanto, **no pueden ser medidas**. Para determinarlas hay que recurrir a técnicas indirectas.

1.- Substitución isotópica de ^1H por ^2H . Por ejemplo en los casos del metilo (o del grupo NH_2) se pasa de un sistema A_3 (A_2) a un sistema A_2X (o AX): se mide J_{HD} y se multiplica su valor por 6,55 para obtener J_{HH} .

2.- Utilización de los satélites ^{13}C . Basado en el hecho que ^{13}C tiene un espín 1/2 mientras que ^{12}C tiene $I = 0$. En abundancia natural hay un 1,1% de ^{13}C , lo cual permite, en ciertos casos observar en RMN de ^1H los acoplamientos con el ^{13}C . Hay que recordar que estadísticamente sólo habrá un ^{13}C por molécula (la probabilidad de encontrar dos ^{13}C en una molécula con dos átomos de carbono es de $1/100 \cdot 1/100 = 10^{-4}$).

Consideremos el caso del etileno. La mayoría de las moléculas sólo contendrán ^{12}C , los cuatro protones serán enantiotópicos y el sistema será del tipo A_4 . Pero habrá un 1,1% de moléculas en las cuales uno de los dos carbonos será ^{13}C :



Por simples consideraciones de simetría, los protones que están unidos a ^{13}C serán diferentes de los que están unidos a ^{12}C . Además, se sabe que hay un pequeño efecto isotópico sobre los

desplazamientos químicos, generalmente mil veces menor que el rango de los desplazamientos químicos, por lo cual se usa la escala **ppb** (partes por billón, billón en su acepción anglosajona). Por lo tanto el sistema será **AA'BB'X** y se podrán medir las constantes de acoplamiento *gem*, *cis* y *trans* entre los protones.

Para finalizar esta parte nos ha parecido útil resumir las diferentes notaciones utilizadas. Sea un sistema **ABX**.

A y **B** son diastereotópicos

$\delta H_A \neq \delta H_B$, sistema **AB**

son a la vez:

Anisócronos $\nu_A \neq \nu_B$

Anisógamos $J_{AX} \neq J_{BX}$

La clasificación de dos protones como **diastereotópicos** está basada exclusivamente en consideraciones de simetría independientemente de todo resultado experimental.

Anisócronos es un resultado experimental (depende de B_0 , del disolvente,...). Dos protones diastereotópicos pueden ser isócronos accidentalmente.

A y **B** son enantiotópicos

$\delta H_A = \delta H_B$

Isócronos $\nu_A = \nu_B$

Anisógamos

AA'

$J_{AX} \neq J_{BX}$

Se puede medir J_{AB}

Equivalencia de los desplazamientos químicos

Isógamos

A₂

$J_{AX} = J_{BX}$

J_{AB} no accesible*

Magnéticamente equivalentes

*Excepto:

– reemplazar H_A por D

– usar satélites ^{13}C

– disolventes nemáticos

XIII Análisis espectral. Segunda parte

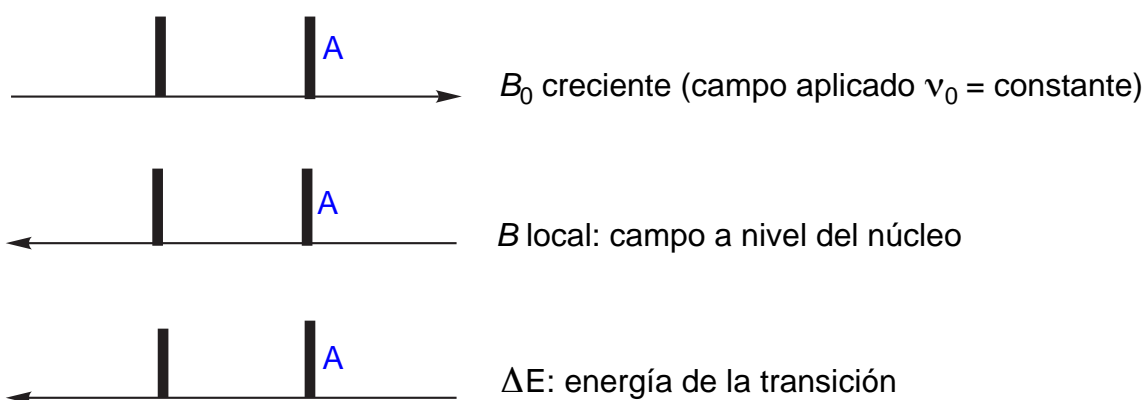
a. El sistema AB (AX)

Empecemos por el sistema más sencillo de todos, el AX. Si los dos núcleos tienen un espín 1/2 (por ejemplo, dos protones), los cuatro niveles de energía serán (de mayor a menor energía):

Estado	I(A)	I(X)		F = I(A) + I(X)
1	-1/2	-1/2	$\beta\beta$	-1
2	+1/2	-1/2	$\alpha\beta$	0
3	-1/2	+1/2	$\beta\alpha$	0
4	+1/2	+1/2	$\alpha\alpha$	+1

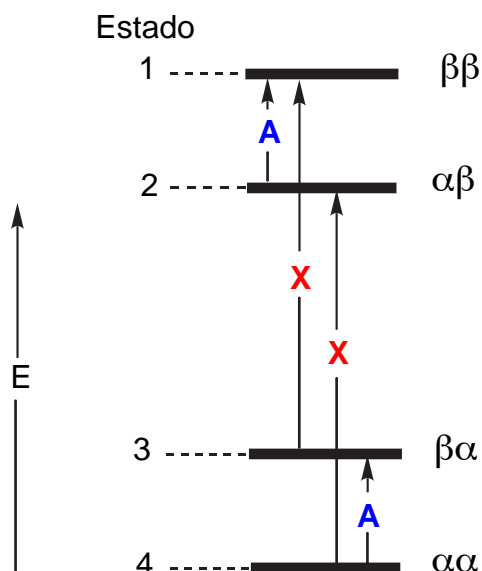
Por definición, designaremos con la letra A el núcleo cuyas señales aparecen a campos altos (frecuencias pequeñas), es decir aquel cuyas transiciones son de menor energía.

Recordemos que:



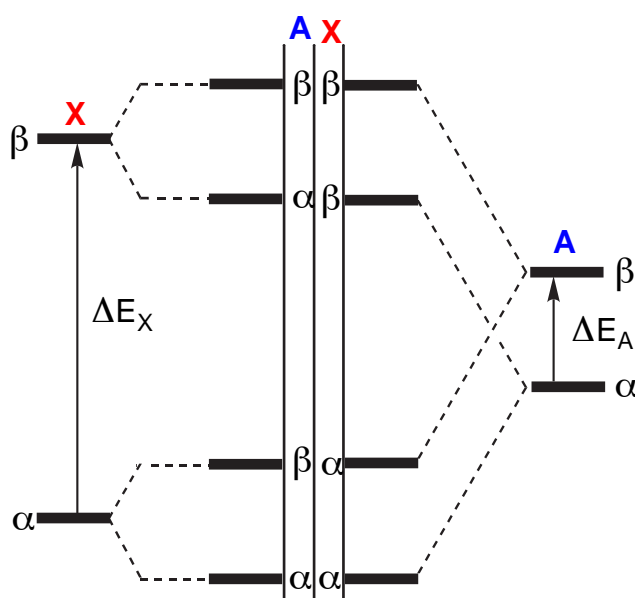
Además, debemos recordar que la energía ΔE_i es la energía que hay que proporcionar al núcleo i ($\Delta E_i = 2\mu B_0^i$) para invertir su espín, es decir, para pasar del estado fundamental $I(i) = +1/2$ al estado excitado $I(i) = -1/2$.

Supongamos por el momento que A y X no están acoplados (es decir, que no hay interacción espín-espín entre A y X). Obtendremos el diagrama siguiente:

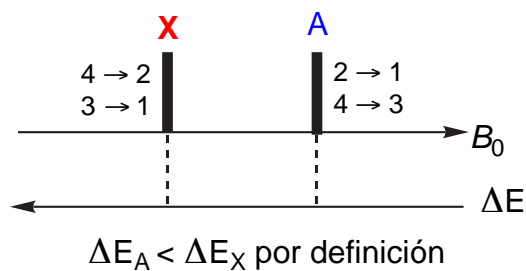


Hay dos transiciones A ($2 \rightarrow 1$ y $4 \rightarrow 3$) y dos transiciones X ($3 \rightarrow 1$ y $4 \rightarrow 2$). **Las transiciones $4 \rightarrow 1$ ($F = 2$) y $3 \rightarrow 2$ ($F = 0$) están prohibidas.**

En ausencia de interacción espín-espín, los núcleos son independientes uno del otro: ΔE_A para la transición $2 \rightarrow 1$ es igual a ΔE_A para la transición $4 \rightarrow 3$. Lo mismo ocurre para ΔE_X ($3 \rightarrow 1$ y $4 \rightarrow 2$).



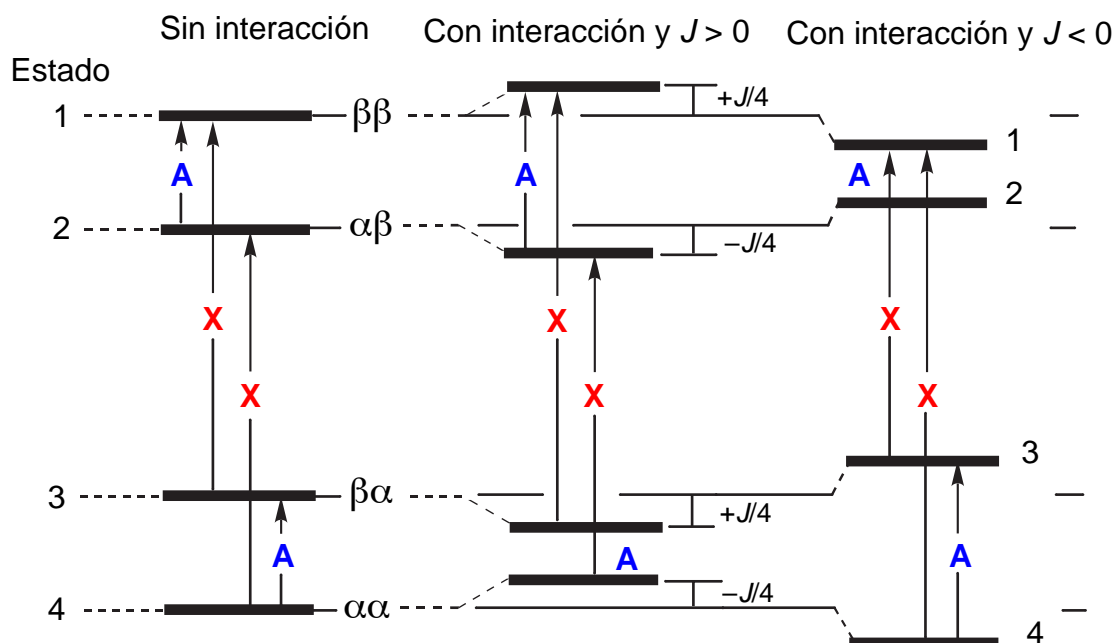
Evidentemente, un sistema AX no acoplado se comporta como dos núcleos independientes, el espectro correspondiente consistirá en dos líneas:



La introducción de la interacción espín-espín entre A y X va a modificar el diagrama energético, según lo que hemos explicado anteriormente, dependiendo de que $I(A)$ e $I(X)$ sean del mismo signo o de signos opuestos.

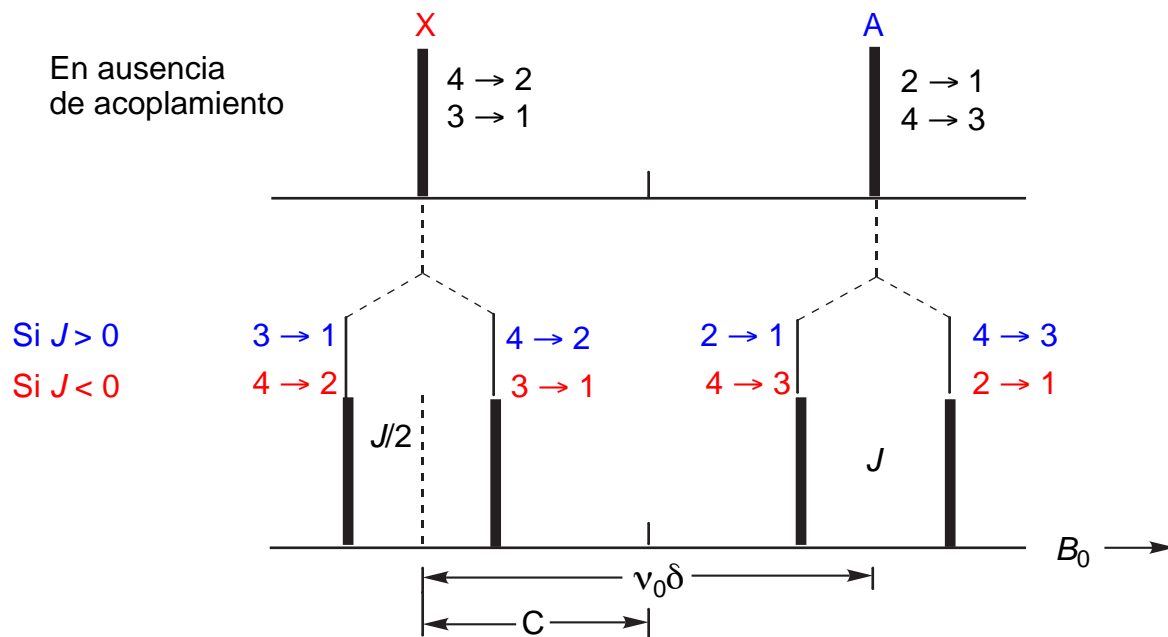
Si son de mismo signo y si $J > 0$ (estados 1, $\beta\beta$, y 4, $\alpha\alpha$) su interacción será menos estable (aumento de la energía), mientras que el efecto contrario se producirá si son de signo opuesto (estados 2, $\alpha\beta$, y 3, $\beta\alpha$).

Los cambios de energía para cada par de estados deben de ser iguales, puesto que es un efecto mutuo, pero de signo opuesto. Si llamamos $\pm J/4$ la modificación de la energía de un estado a consecuencia de la interacción espín-espín, llegamos al diagrama siguiente:



Por lo tanto, el espectro debe de mostrar dos líneas A separadas por $J/2$ de la posición donde hubieran aparecido en ausencia de interacción espín-espín. La separación total de las líneas de A

será pues J : **la constante de acoplamiento**. Se puede demostrar que las dos transiciones de A son igualmente probables: **tendrán pues la misma intensidad**. Lo mismo ocurre con X.



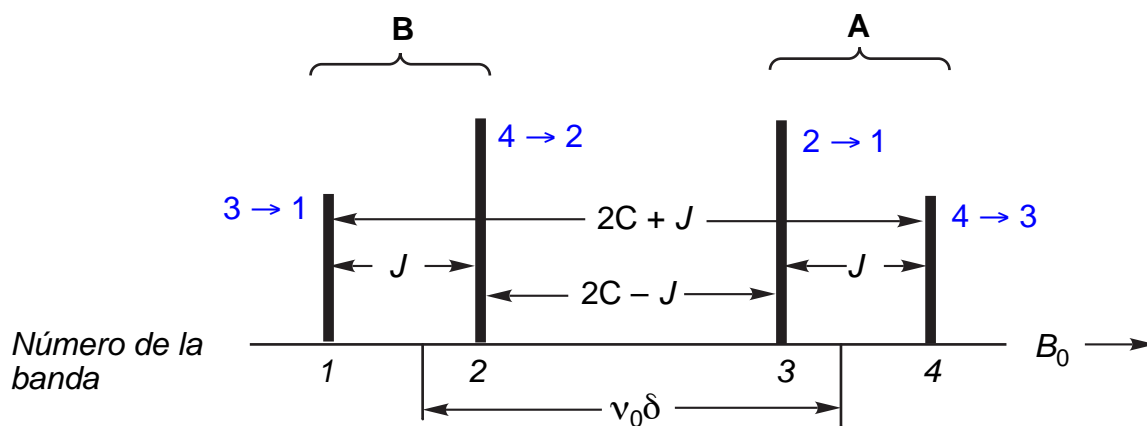
Nótese que el espectro es independiente del signo de J .

La separación entre la señal de A (ν_A en Hz) y la de X (ν_X en Hz) se denomina $\nu_0\delta$:

$$\Delta\nu = \nu_A - \nu_X = \nu_0\delta = \nu_0(\sigma_A - \sigma_X)$$

siendo ν_0 la frecuencia del emisor, δ el desplazamiento químico en ppm y $\nu_0\delta$ la separación en Hz, según la notación que ya hemos utilizado.

Veamos ahora como se presenta un sistema AB cuando $J > 0$:



Aunque continuemos atribuyendo las dos bandas a campos altos al núcleo A y las dos bandas a campos bajos al núcleo B, esto no es correcto, ya que todas las transiciones de A contienen algún cambio en los espines de B y recíprocamente. En un sistema AX, la parte A contiene toda la información de A (ν_A y J_{AX}), mientras que en un sistema AB, la parte A sola no permite calcular ν_A a menos de utilizar las intensidades.

Si llamamos C a la expresión:

$$C = \frac{1}{2} \sqrt{J^2 + (\nu_0 \delta)^2} \implies (\nu_0 \delta)^2 = 4C^2 - J^2 = (2C + J) \cdot (2C - J)$$

$$\nu_0 \delta = \sqrt{(2C + J) \cdot (2C - J)}$$

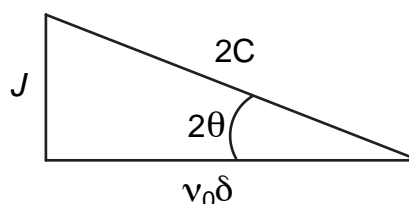
Un sistema AX es el caso límite de un sistema AB cuando $J \ll \nu_0 \delta$. En esas condiciones, $C = \nu_0 \delta / 2$ y A y X están en el centro de cada doblete.

En el caso de un sistema AB, se tiene:

Nº de la banda	Transición	Energía de la transición (en Hz)	Intensidad relativa
1	3 → 1	$C + 1/2 J$	$1 - \sin^2 2\theta$
2	4 → 2	$C - 1/2 J$	$1 + \sin^2 2\theta$
3	2 → 1	$-C + 1/2 J$	$1 + \sin^2 2\theta$
4	4 → 3	$-C - 1/2 J$	$1 - \sin^2 2\theta$

Aunque θ no tiene sentido físico, es útil saber que:

$$\sin 2\theta = \frac{J}{2C} \quad \cos 2\theta = \frac{\nu_0 \delta}{2C}$$



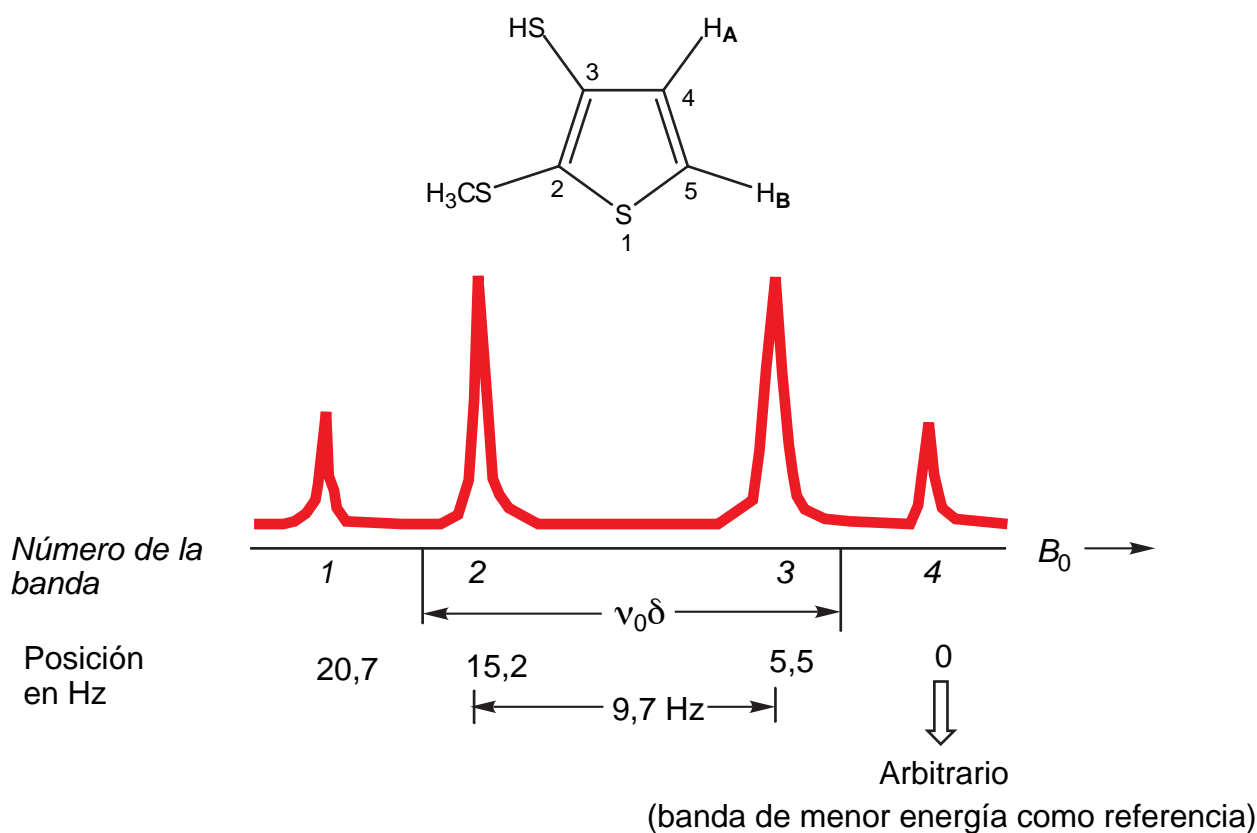
$$1 - \sin 2\theta = (2C - J)/2C; \quad 1 + \sin 2\theta = (2C + J)/2C$$

Intensidad de las bandas:

$$\text{Bandas centrales/bandas laterales} = (2C + J)/(2C - J) = (1 - 4)/(2 - 3)$$

Por lo tanto, la posición y la intensidad de las señales están directamente relacionadas: la separación mayor es a la separación menor como las señales grandes son a las señales pequeñas.

Vamos a poner un ejemplo concreto de sistema AB. Se trata de un tiofeno disustituido en posiciones 2 y 3. El hecho de que sea el protón de la posición 4 el que aparezca a campos altos (H_A) **no se puede deducir del análisis espectral**.



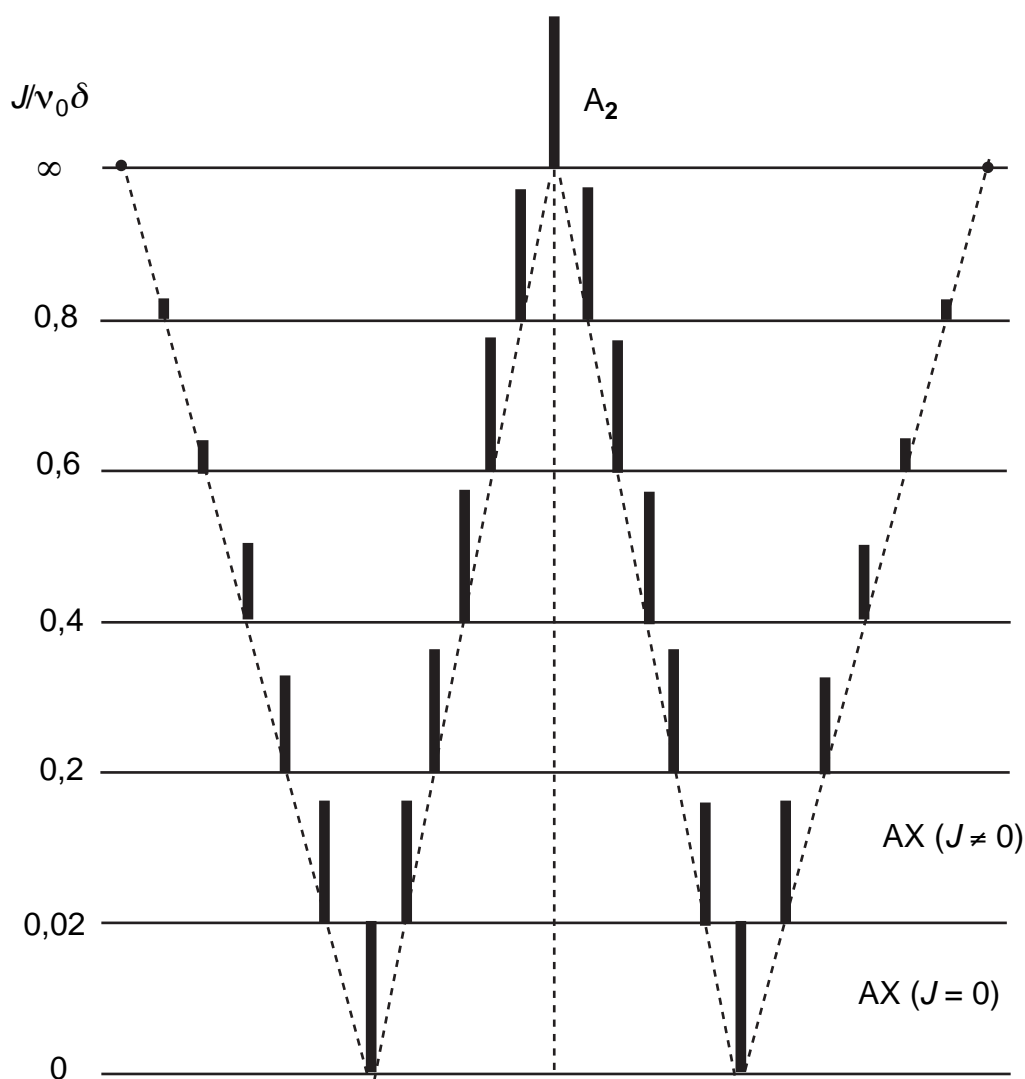
J es la separación 1-2 o 3-4: 5,5 Hz

$$\nu_0 \delta = (20,7 \times 9,7)^{1/2} = 14,2 \text{ Hz}$$

$$\text{Intensidad relativa} = 20,7/9,7 = 2,14/1$$

Si se hubiese analizado como un sistema AX, $\nu_0 \delta = 15,2$ (17,95 – 2,75) en vez de 14,2 Hz.

Indiquemos para finalizar que la apariencia de un sistema AB depende **únicamente** de la relación $J/\nu_0 \delta$:



Se denomina **espectro de primer orden** aquel cuyo análisis, desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento, resultan de una simple lectura del espectro (**análisis de primer orden**). Ya hemos dicho, al comparar los sistemas AX y AB, que no existe un sistema de primer orden perfecto (para que $J/v_0\delta = 0$ es necesario que $J = 0$), pero que se puede admitir que un sistema es de primer orden cuando $J/v_0\delta \leq 0,1$. Además del sistema AX veremos otros sistemas de primer orden tales como AMX, AX_2 , AX_3 y A_2X_2 .

Si comparamos los sistemas de primer orden con los que no lo son, constataremos que:

Espectros de primer orden

Espectros no de primer orden

- Multipletes simétricos
- Regla n+1
- Espectro independiente de los signos de las J
- Únicamente transiciones fundamentales
- Análisis (v y $|J|$) fácil

- Distorsión de las intensidades
- No obedece a la regla n+1
- En general depende de los signos **relativos** de las J
- Aparecen ciertas transiciones de combinación
- Necesita la ayuda de un ordenador*

* Salvo el AB.

b. Los sistemas de tres espines: AMX, AX₂, ABX, AB₂

Los sistemas con tres núcleos pueden ser de los tipos siguientes:

A ₃	AB ₂	ABC
	AX ₂	ABX
		AMX

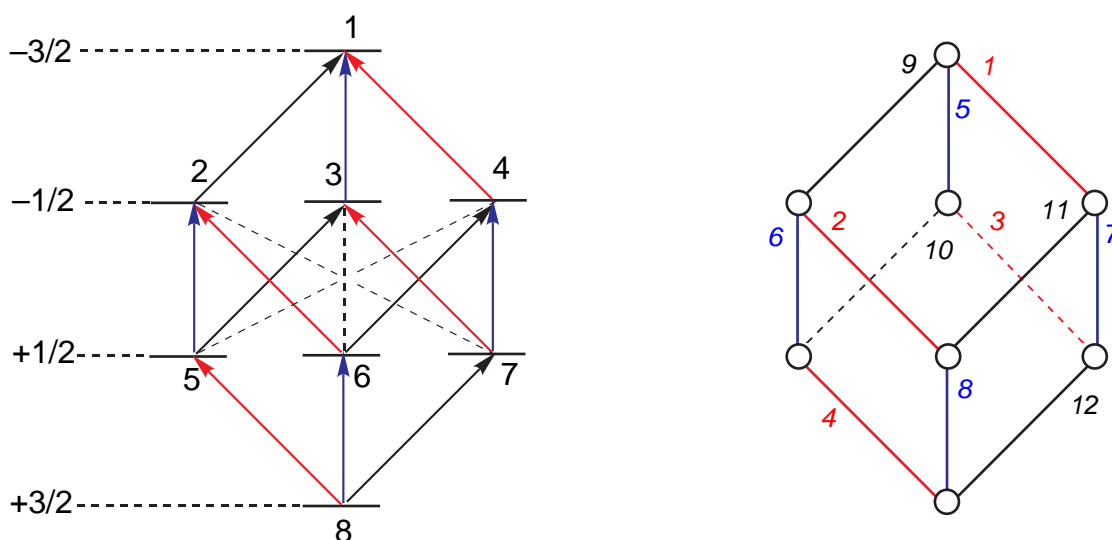
Si dejamos de lado el caso A₃ (un metilo no acoplado), los casos más sencillos son el AMX y el AX₂, que presentan espectros de primer orden, luego el ABX que es fácil de resolver, y finalmente el ABC, que necesita la ayuda de un ordenador.

El sistema AMX.

Se trata de un sistema formado por tres núcleos independientes cuyas diferencias de desplazamientos químicos son grandes en relación con las constantes de acoplamiento. Si llamamos α al espín +1/2 y β al espín -1/2, serán 8 los estados de espín posibles. El número de estados posibles corresponde a 2^n , siendo n el número de núcleos, en este caso $2^3 = 8$. Para un sistema AMXZ, será de $2^4 = 16$.

Estado	$F = \Sigma I(i)$	Función	Energía
1	-3/2	$\beta\beta\beta$	$-1/2(v_A+v_M+v_X) + 1/4 (J_{AM}+J_{AX}+J_{MX})$
2	-1/2	$\beta\beta\alpha$	$-1/2(v_A+v_M-v_X) + 1/4 (J_{AM}-J_{AX}-J_{MX})$
3	-1/2	$\beta\alpha\beta$	$-1/2(v_A-v_M+v_X) + 1/4 (-J_{AM}+J_{AX}-J_{MX})$
4	-1/2	$\alpha\beta\beta$	$-1/2(-v_A+v_M+v_X) + 1/4 (-J_{AM}-J_{AX}+J_{MX})$
5	+1/2	$\beta\alpha\alpha$	$1/2(-v_A+v_M+v_X) + 1/4 (-J_{AM}-J_{AX}+J_{MX})$
6	+1/2	$\alpha\beta\alpha$	$1/2(v_A-v_M+v_X) + 1/4 (-J_{AM}+J_{AX}-J_{MX})$
7	+1/2	$\alpha\alpha\beta$	$1/2(v_A+v_M-v_X) + 1/4 (J_{AM}-J_{AX}-J_{MX})$
8	+3/2	$\alpha\alpha\alpha$	$1/2(v_A+v_M+v_X) + 1/4 (J_{AM}+J_{AX}+J_{MX})$

El diagrama correspondiente a estos ocho estados de espín se representa así:



Dichos diagramas contienen todas las transiciones entre dos estados que obedecen a la condición $\Delta F = -1$, **condición necesaria pero no suficiente para que una transición sea permitida.**

Cuatro de ellas pertenecen al núcleo **A** (ya que el espín de **A** pasa de β a α), cuatro al núcleo **M** y cuatro al núcleo **X**, finalmente 3 son **transiciones de combinación** ya que los espines de los tres núcleos cambian de signo (por ejemplo, la $5 \rightarrow 4$: de $\beta\alpha\alpha$ a $\alpha\beta\beta$).

He aquí ahora la tabla de las transiciones que se calculan así, por ejemplo, la $4 \rightarrow 1$:

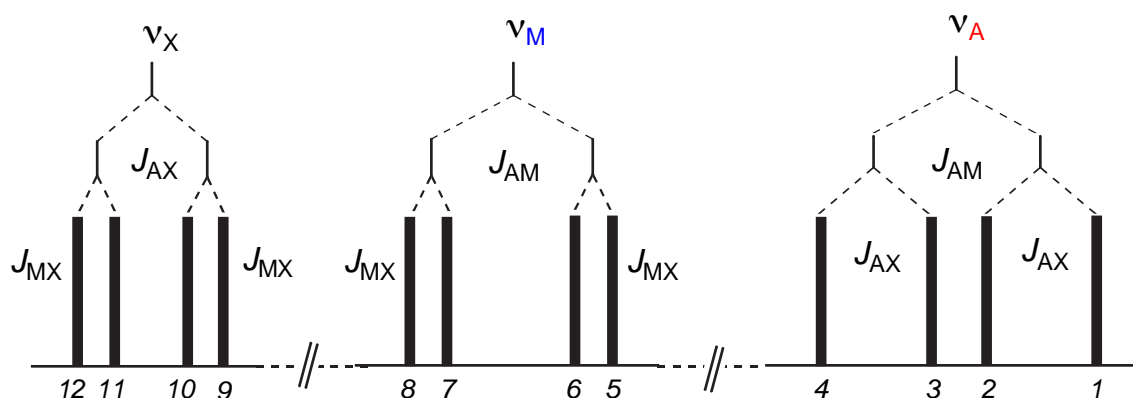
$$-1 \quad 1/2(\nu_A + \nu_M + \nu_X) - 1/4 (J_{AM} + J_{AX} + J_{MX})$$

$$4 \quad -1/2(-\nu_A + \nu_M + \nu_X) + 1/4 (-J_{AM} - J_{AX} + J_{MX})$$

$$\nu_A \quad -1/2 J_{AM} - 1/2 J_{AX}$$

Nº transición	Transición (estado a estado)	Origen	Energía
<i>1</i>	8 \rightarrow 5	A	$\nu_A + J_{AM}/2 + J_{AX}/2$
<i>2</i>	7 \rightarrow 3	A	$\nu_A + J_{AM}/2 - J_{AX}/2$
<i>3</i>	6 \rightarrow 2	A	$\nu_A - J_{AM}/2 + J_{AX}/2$
<i>4</i>	4 \rightarrow 1	A	$\nu_A - J_{AM}/2 - J_{AX}/2$
<i>5</i>	8 \rightarrow 6	M	$\nu_M + J_{AM}/2 + J_{MX}/2$
<i>6</i>	7 \rightarrow 4	M	$\nu_M + J_{AM}/2 - J_{MX}/2$
<i>7</i>	5 \rightarrow 2	M	$\nu_M - J_{AM}/2 + J_{MX}/2$
<i>8</i>	3 \rightarrow 1	M	$\nu_M - J_{AM}/2 - J_{MX}/2$
<i>9</i>	8 \rightarrow 7	X	$\nu_X + J_{AX}/2 + J_{MX}/2$
<i>10</i>	6 \rightarrow 4	X	$\nu_X + J_{AX}/2 - J_{MX}/2$
<i>11</i>	5 \rightarrow 3	X	$\nu_X - J_{AX}/2 + J_{MX}/2$
<i>12</i>	2 \rightarrow 1	X	$\nu_X - J_{AX}/2 - J_{MX}/2$
<i>13</i>	7 \rightarrow 2	Combinación	$\nu_A + \nu_M - \nu_X$
<i>14</i>	6 \rightarrow 3	Combinación	$\nu_A - \nu_M + \nu_X$
<i>15</i>	5 \rightarrow 4	Combinación	$-\nu_A + \nu_M + \nu_X$

Por definición $\nu_A > \nu_M > \nu_X$. Si suponemos que, por ejemplo, $J_{AM} > J_{AX} > J_{MX}$, entonces el espectro se presentará así (ya que las transiciones de combinación, *13*, *14* y *15*, en un sistema AMX están prohibidas, es decir, son de intensidad nula):

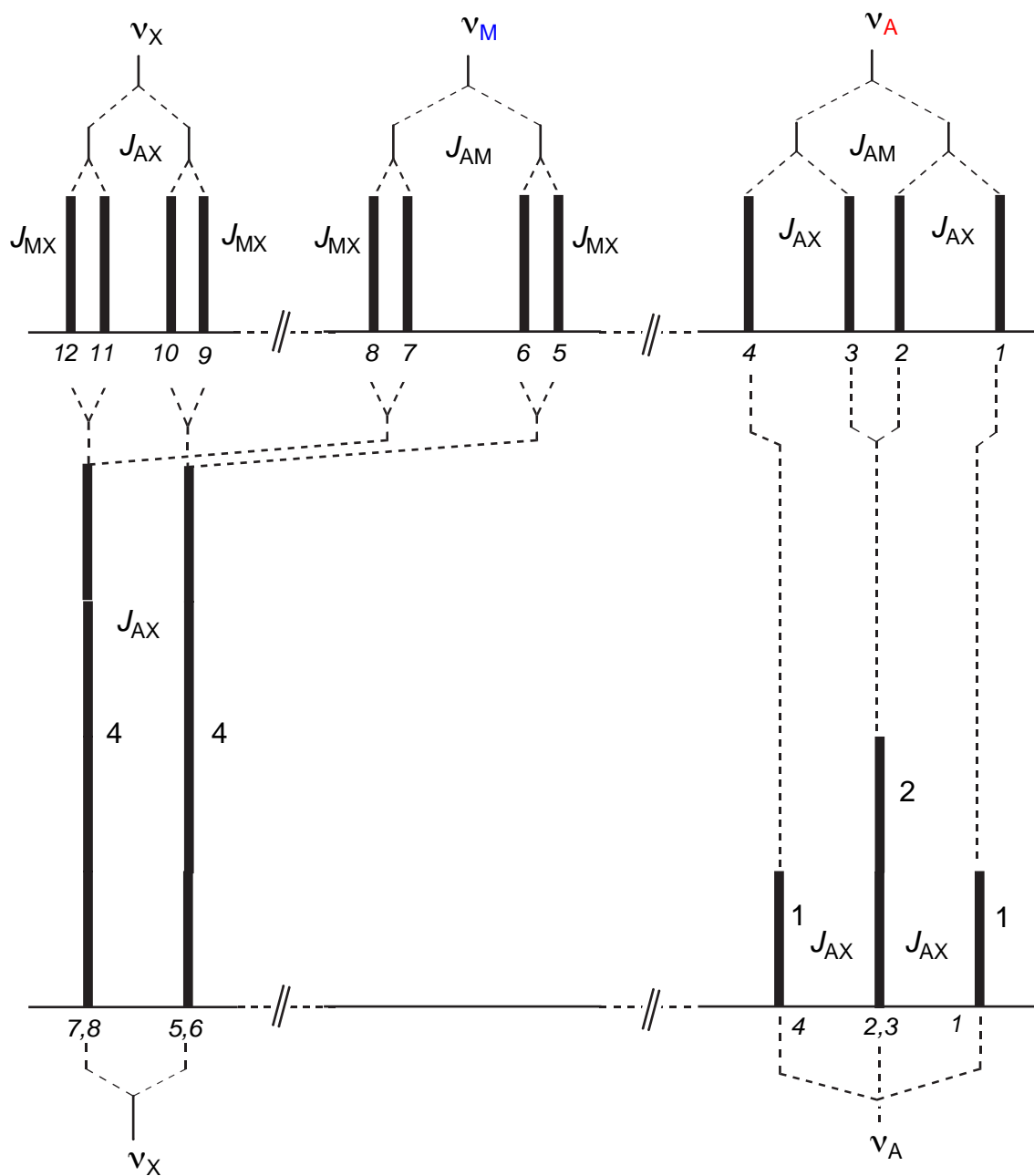


Se trata de un espectro de primer orden, ya que las distancias entre picos corresponden a las constantes de acoplamiento y los desplazamientos químicos coinciden con el centro de los multipletes.

El sistema AX₂.

Si M y X son dos núcleos **enantiotópicos** (mismo desplazamiento químico, isocronos) tienen que tener las mismas constantes de acoplamiento con el núcleo A (isogamos) por simetría. El sistema se convierte en un AX₂. Es fácil ver que si $\nu_M = \nu_X$ y $J_{AM} = J_{AX}$, entonces J_{MX} es = 0. Las transiciones se deducen fácilmente del AMX:

Nº transición	Transición (estado a estado)	Origen	Energía	Nº (AX ₂)
1	8 → 5	A	$\nu_A + J_{AX}$	1
2	7 → 3	A	ν_A	2
3	6 → 2	A	ν_A	2
4	4 → 1	A	$\nu_A - J_{AX}$	3
5	8 → 6	M	$\nu_X + J_{AX}/2$	5,6
6	7 → 4	M	$\nu_X + J_{AX}/2$	5,6
7	5 → 2	M	$\nu_X - J_{AX}/2$	7,8
8	3 → 1	M	$\nu_X - J_{AX}/2$	7,8
9	8 → 7	X	$\nu_X + J_{AX}/2$	5,6
10	6 → 4	X	$\nu_X + J_{AX}/2$	5,6
11	5 → 3	X	$\nu_X - J_{AX}/2$	7,8
12	2 → 1	X	$\nu_X - J_{AX}/2$	7,8



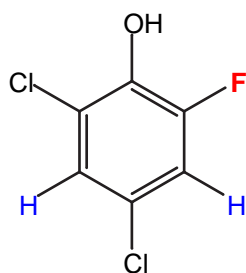
El espectro resultante figura en la parte inferior: un triplete para A y un doblete para X, como corresponde a la regla $(n + 1)$ [aplicable a los espectros de primer orden]. Las intensidades también pueden predecirse: 1:1 para el doblete y 1:2:1 para el triplete, pero como el doblete corresponde a dos protones (X_2), la relación real es 4:4 (total 8)/1:2:1 (total 4).

El sistema ABX.

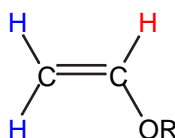
Es un caso más interesante, porque es mucho más frecuente, pero más complicado que el precedente aunque aún puede analizarse "a mano". Un sistema ABX está constituido por tres núcleos magnéticos, de los cuales dos, A y B, tiene $J_{AB} \sim \nu_0 \delta_{AB}$, mientras que el tercer núcleo X

está separado de los otros dos por una diferencia de desplazamientos químicos que es grande comparada con los acoplamientos J_{AX} y J_{BX} . No es necesario que X sea un núcleo de una especie diferente de los dos otros para que la última condición se cumpla.

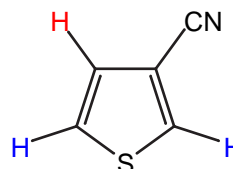
Hemos representado debajo un ejemplo de sistema ABX riguroso y un par de ejemplos de sistemas ABX aproximados.



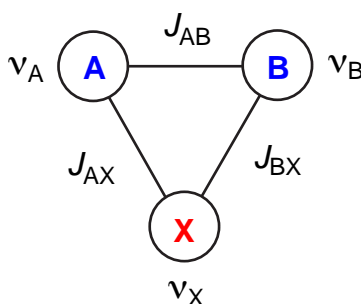
ABX riguroso



ABX aproximados



Para describir un sistema ABX se necesitan tres frecuencias de resonancia y tres constantes de acoplamiento:



Con respecto al sistema AMX, los estados 1, 2, 7 y 8 no sufren alteración, por lo tanto el estado 1 tendrá un nivel de energía $-1/2(\nu_A + \nu_M + \nu_X) + 1/4 (J_{AM} + J_{AX} + J_{MX})$. Los estados 3, 4, 5 y 6 están perturbados dos a dos por la interacción entre A y B, como en un sistema AB.

	A	B	X
6	$\underline{\alpha}$	$\underline{\beta}$	α
5	$\underline{\beta}$	$\underline{\alpha}$	α
4	$\underline{\alpha}$	$\underline{\beta}$	β
3	$\underline{\beta}$	$\underline{\alpha}$	β

Se observan los dos sistemas AB ($\underline{\alpha\beta/\beta\alpha}$), uno de ellos para $X = +1/2$ (α) y el otro para $X = -1/2$ (β).

Se establecen quince transiciones entre esos 8 niveles de energía; de las tres transiciones de combinación *13*, *14* y *15*, prohibidas las tres en el sistema AMX, solamente la *13* sigue prohibida, mientras que la *14* y la *15* se vuelven permitidas y se sitúan en la región del protón X (porque $\nu_A - \nu_M$ o $\nu_M - \nu_A$ son pequeñas frente a ν_X).

En lugar de dar la tabla de las transiciones de un sistema ABX que figura en todos los libros clásicos de RMN (Emsley, Feeney, Sutcliffe, Vol. 1, Pople, Mathieson, etc.) vamos a pasar directamente a considerar un espectro concreto y a discutir las diferencias entre dos transiciones que, como para el AMX, se obtienen por simple sustracción entre las energías de la tabla de transiciones.

Por ejemplo:

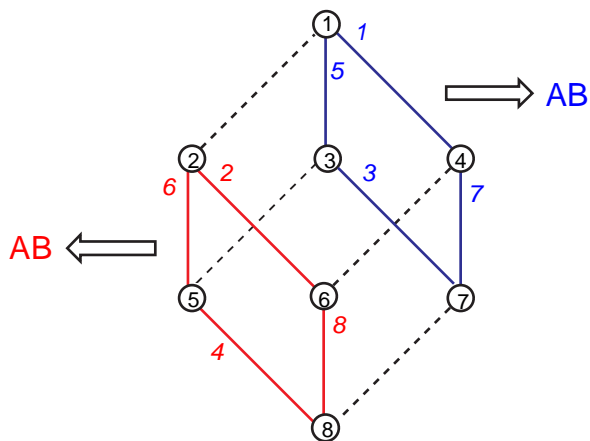
Transición 9	(8 → 7, parte X)	$\nu_X - (J_{AX} + J_{BX})/2$
Transición 12	(2 → 1, parte X)	$\nu_X + (J_{AX} + J_{BX})/2$

Separación

$$J_{AX} + J_{BX}$$

Visualización de los dos subsistemas AB:

A	B	X	$X = \beta$	$X = \alpha$
1	β	β	β	
2	β	α	α	
3	β	α	β	
4	α	β	β	
5	β	α	α	
6	α	β	α	
7	α	α	β	
8	α	α	α	



Conviene tener en cuenta la siguientes relaciones:

$$\Delta J = J_{AX} - J_{BX}$$

$$\Delta \nu = \nu_A - \nu_B$$

$$\Delta J/2 = (D_+^2 - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2} - (D_-^2 - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2}$$

$$\Delta \nu/2 = (D_+^2 - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2} - 1/4 \Delta J$$

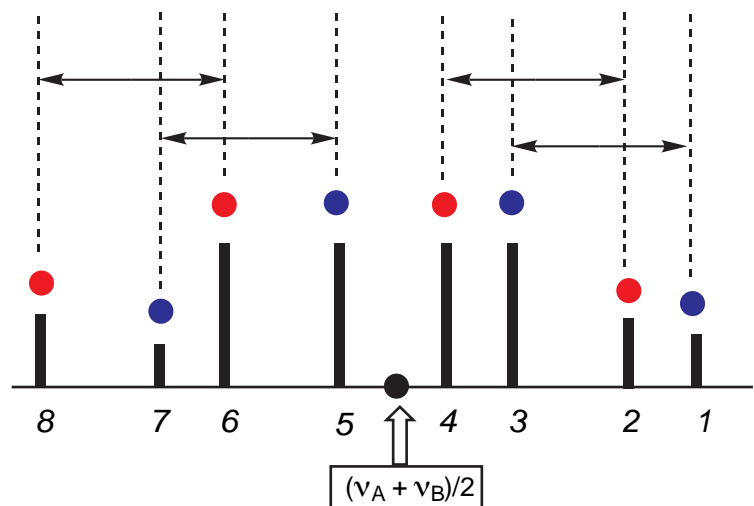
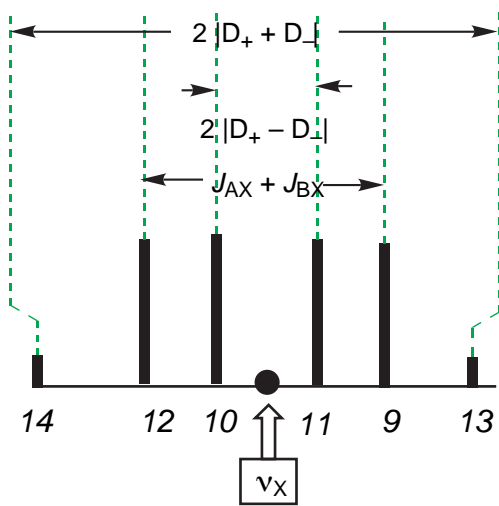
$$\Delta \nu = 2 (D_+^2 - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2} - 1/2 \Delta J = 2 (D_+ - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2} - (D_+^2 - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2} + (D_-^2 - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2}$$

$$\Delta \nu = (D_+^2 - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2} + (D_-^2 - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2}$$

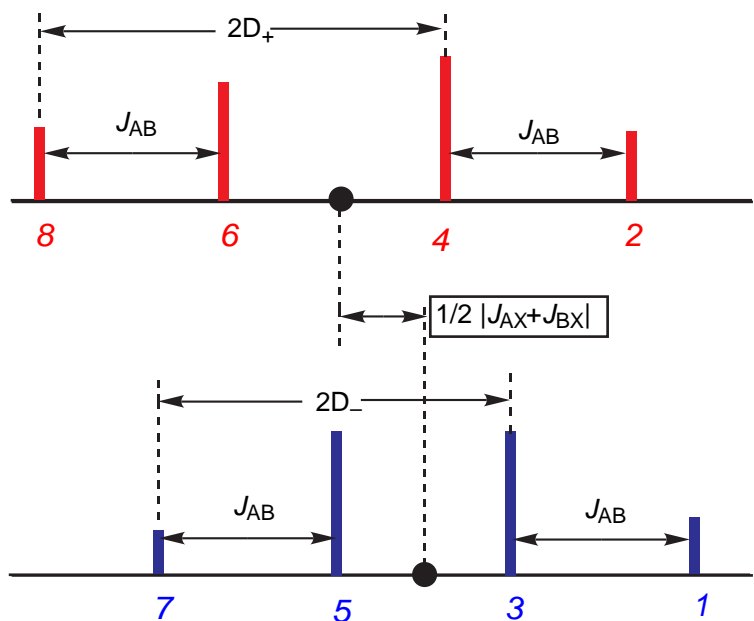
$$\Delta \nu + \Delta J/2 = 2 (D_+^2 - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2} = (4 D_+^2 - J_{AB}^2)^{1/2}$$

$$\Delta \nu - \Delta J/2 = 2 (D_-^2 - 1/4 J_{AB}^2)^{1/2} = (4 D_-^2 - J_{AB}^2)^{1/2}$$

$$\Delta \nu \pm \Delta J/2 = (4 D_{\pm}^2 - J_{AB}^2)^{1/2}$$



La 13 y la 14 están más lejos de ν_X



Información que se obtiene de la parte AB.

El valor absoluto (por eso lo representamos entre rayas verticales) de J_{AB} viene dado por las diferencias $3 - 1 = 4 - 2 = 7 - 5 = 8 - 6$. Los valores de D se calculan así: $2D_+ = 8 - 4 = 6 - 2$ y $2D_- = 7 - 3 = 5 - 1$. $1/2 |J_{AX} + J_{BX}| = (|6 + 4| - |5 + 3|)/2 = (|8 + 2| - |7 + 1|)/2$. Finalmente, $\nu_A + \nu_B = (|6 + 4| + |5 + 3|)/2 = (|8 + 2| + |7 + 1|)/2$

Información que se obtiene de la parte X.

En esta parte del espectro se miden $|J_{AX} + J_{BX}|$, $2 |D_+ + D_-|$ y $2 |D_+ - D_-|$ (y, por lo tanto, D_+ y D_-) así como ν_X , que ocupa el centro de la parte X.

Test. Se puede controlar la calidad del espectro verificando que los intervalos siguientes son idénticos (dentro del error experimental).

$$2 - 1 = 4 - 3 = 11 - 9 = 12 - 10 \quad \text{y} \quad 6 - 5 = 8 - 7 = 10 - 9 = 12 - 11$$

Como proceder. A partir de D_+ , D_- y J_{AB} se calcula $1/2(J_{AX} - J_{BX})$ aplicando la fórmula:

$1/2(J_{AX} - J_{BX}) = [(D_+ + 1/2J_{AB}) \cdot (D_+ - 1/2J_{AB})]^{1/2} - [(D_- + 1/2J_{AB}) \cdot (D_- - 1/2J_{AB})]^{1/2}$ (recordar que los productos dentro de la raíz cuadrada se pueden escribir $[D_+^2 - 1/4J_{AB}^2]$ y $[D_-^2 - 1/4J_{AB}^2]$). Como la suma $J_{AX} + J_{BX}$ se mide directamente en la parte X, podremos conocer J_{AX} y J_{BX} .

A partir de D_+ , J_{AB} y $|J_{AX} - J_{BX}|$ se calcula $1/2(\nu_A - \nu_B)$, ya que es igual a $(D_+^2 - 1/4J_{AB}^2)^{1/2} - 1/4(J_{AX} - J_{BX})$. Como $\nu_A + \nu_B$ se mide en la parte AB, podremos obtener ν_A y ν_B .

D_+ y D_- son operadores sin significado destinados a facilitar la escritura:

$$D_+ \cos 2\theta_+ = 1/2(\nu_A - \nu_B) + 1/4(J_{AX} - J_{BX})$$

$$D_+ \sin 2\theta_+ = 1/2J_{AB}$$

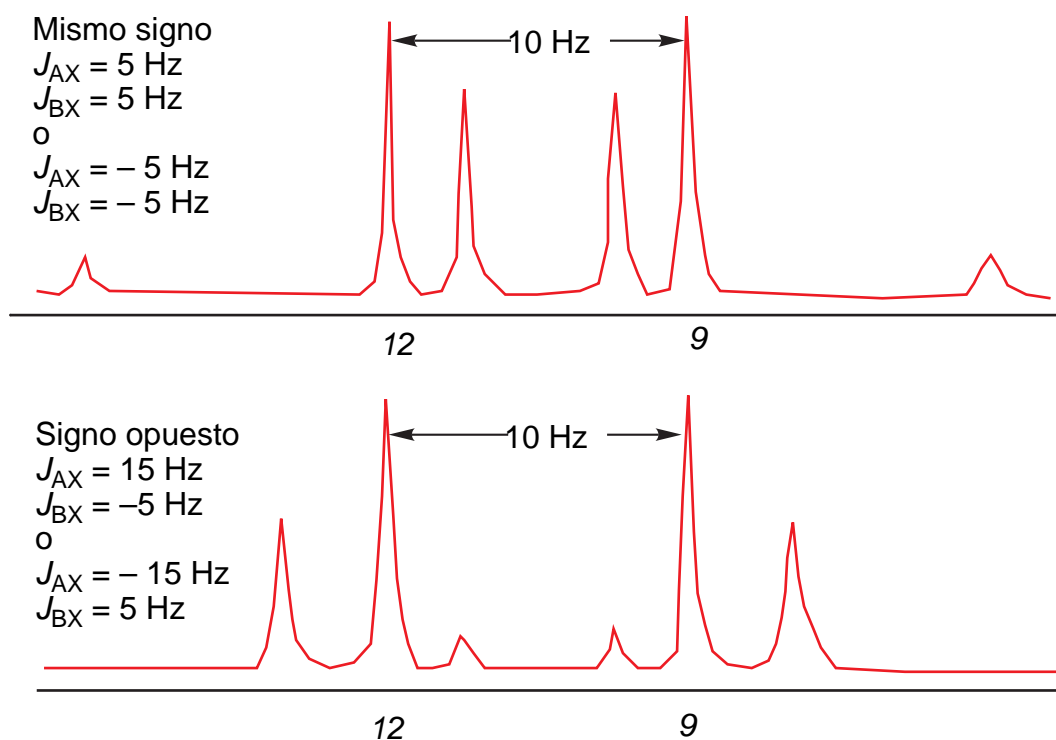
$$D_- \cos 2\theta_- = 1/2(\nu_A - \nu_B) - 1/4(J_{AX} - J_{BX})$$

$$D_- \sin 2\theta_- = 1/2J_{AB}$$

Sen θ_+ , sen θ_- , cos θ_+ , cos θ_- son los valores que determinan la intensidad de las señales.

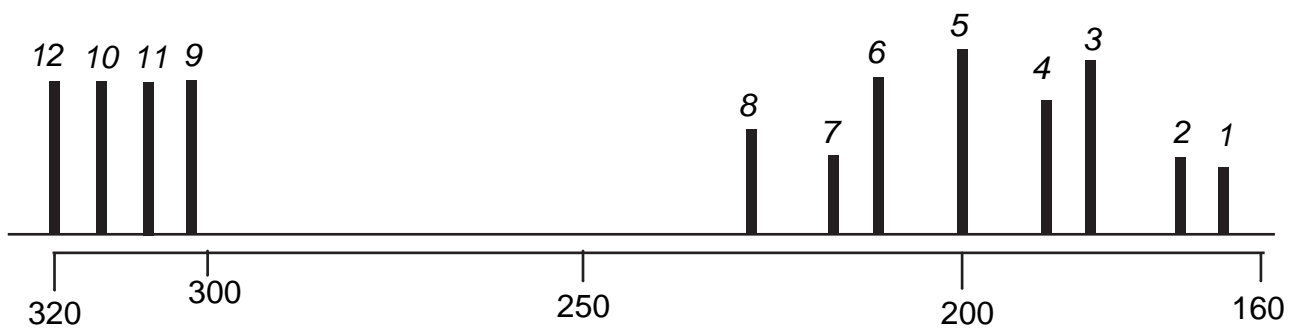
Problema del signo de las constantes de acoplamiento. De ninguna de ellas se puede conocer su valor absoluto (si se invierten los tres signos, el espectro no cambia), de J_{AB} tampoco es posible conocer su valor relativo, pero de J_{AX} y J_{BX} , si lo es. Es posible determinar si $J_{AX} \cdot J_{BX} > 0$ o si $J_{AX} \cdot J_{BX} < 0$, pero no su valor absoluto, es decir, si $J_{AX} \cdot J_{BX} > 0$, no sabremos si ambas son positivas o ambas negativas.

El signo relativo influye sobre la apariencia de la parte X (a condición de que $J_{AB}/\nu_0 \delta_{AB} \geq 0,5$):



Toda la información necesaria (aparte ν_X evidentemente) de un sistema ABX se encuentra en la parte AB. Incluso el problema del signo relativo de J_{AX} y J_{BX} , típico de la parte X, se puede deducir, en ciertos casos, de las intensidades relativas de los picos de la parte AB.

Como ejemplo práctico, he aquí un sistema ABX, cuyas transiciones vienen dadas en Hz, lo cual facilita el cálculo:



1 (165,80), 2 (171,03), 3 (183,75), 4 (188,98), 5 (199,60), 6 (210,99), 7 (217,55), 8 (228,94), 9 (303,39), 10 (314,78), 11 (308,62) y 12 (320,01 Hz).

$$|J_{AX} + J_{BX}| = 320,01 - 303,39 = 16,62 \text{ Hz}, \quad 1/2|J_{AX} + J_{BX}| = \mathbf{8,31 \text{ Hz}}$$

$$\text{Centro del cuadruplete } 1 \ 3 \ 5 \ 7 \rightarrow (199,60 + 183,75)/2 = 191,67 \text{ Hz}$$

$$\text{Centro del cuadruplete } 2 \ 4 \ 6 \ 8 \rightarrow (210,99 + 188,98)/2 = 199,98 \text{ Hz}$$

Diferencia = $199,98 - 191,67 = \mathbf{8,31 \text{ Hz}}$ (por lo tanto la numeración de las transiciones de la parte AB es correcta).

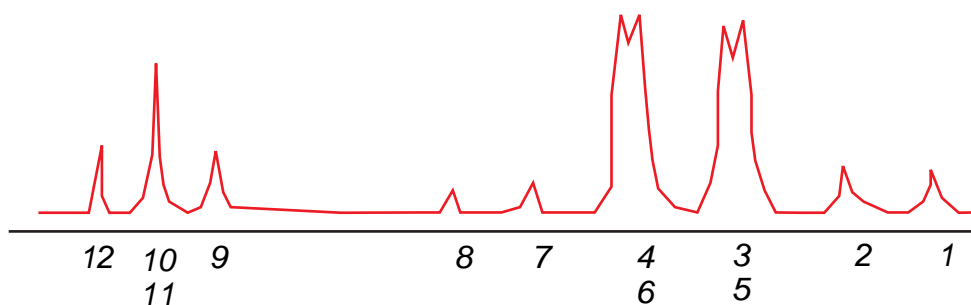
Se continúa como hemos indicado y se obtienen los siguientes resultados:

$$D_+ = 19,98, \quad D_- = 16,90, \quad \text{sen } 2\theta_+ = 0,532, \quad \text{sen } 2\theta_- = 0,449, \quad 1/2(\nu_A + \nu_B) = 195,83 \text{ Hz}$$

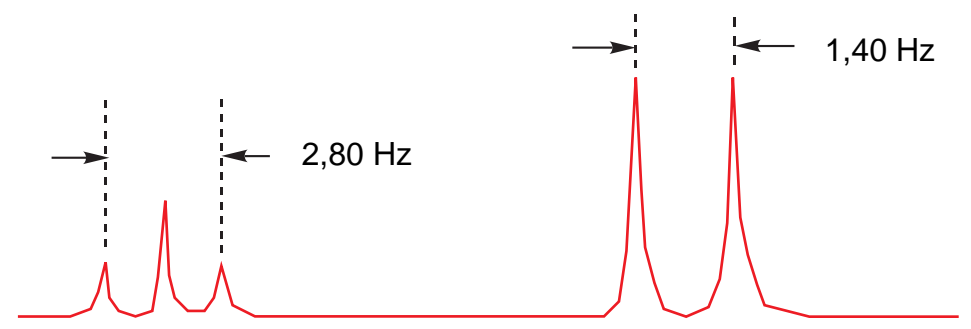
$$J_{AB} = 17,96, \quad J_{AX} = 4,80, \quad J_{BX} = 11,82, \quad \nu_A = 179,86, \quad \nu_B = 211,81, \quad \nu_X = 311,70 \text{ Hz}$$

El cálculo de las intensidades demuestra que las 4 señales de la parte X tienen intensidades relativas cercanas a la unidad y, por el contrario, que las señales correspondientes a las transiciones 13 y 14 tienen intensidades despreciables [$\text{sen}^2(\theta_+ - \theta_-) = 0,003$], por lo tanto, es normal no observarlas.

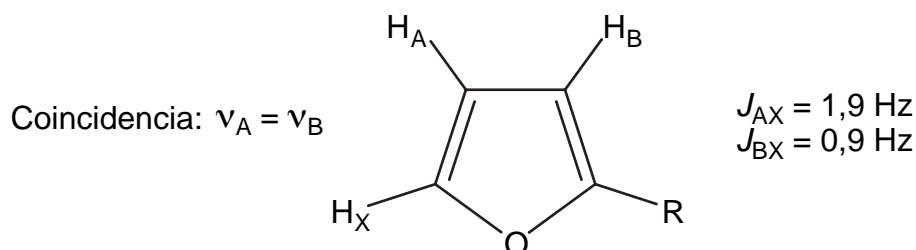
El sistema ABX "engañosamente sencillo". Si por casualidad $\nu_0 \delta_{AB} = 0$ (¡coincidencia accidental!) o $1/2(J_{AX} - J_{BX}) = 0$, entonces se obtiene un espectro así:



Si $\nu_0 \delta_{AB} = 0$ y $1/2(J_{AX} - J_{BX}) \approx 0$, el espectro tiene la apariencia de un A_2X :



Las separaciones parecen indicar que $J_{AX} = J_{BX} = 1,40$ Hz, pero es falso. Se trata un derivado del furano con un sustituyente en la posición 2:



Lo que pasa es que $1/2(J_{AX} - J_{BX}) = 0,5$ Hz.

El sistema AB_2 .

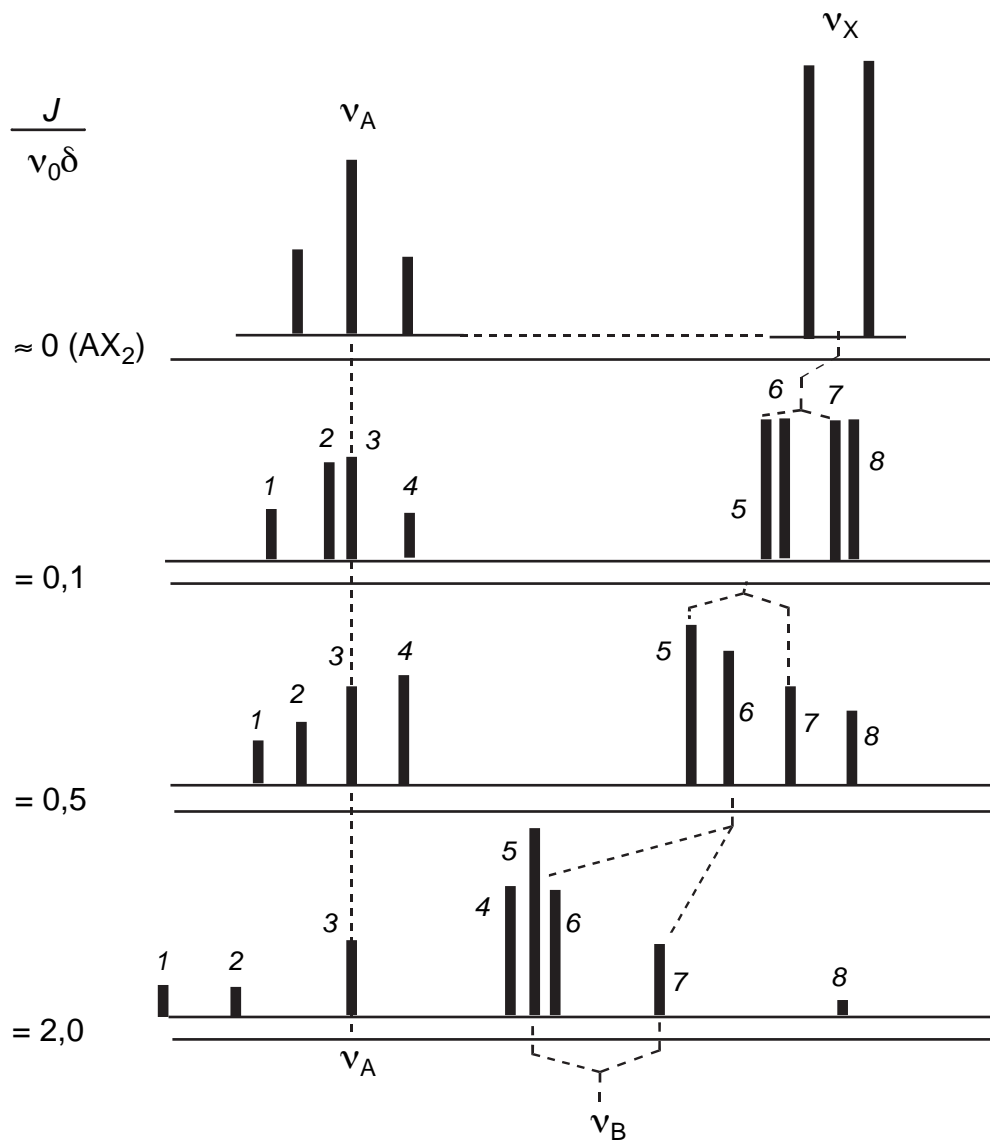
Un espectro AB_2 no depende ni del valor absoluto J_{BB} ni del signo de J_{AB} , solamente depende, como un AB, de la relación $|J_{AB}|/(\nu_A - \nu_B)$ o $J/\nu_0 \delta$.

Se cumple que:

$$\nu_A = \nu_3$$

$$\nu_B = 1/2(\nu_5 + \nu_7)$$

$$J_{AB} = 1/3(\nu_4 + \nu_8 - \nu_1 - \nu_6)$$



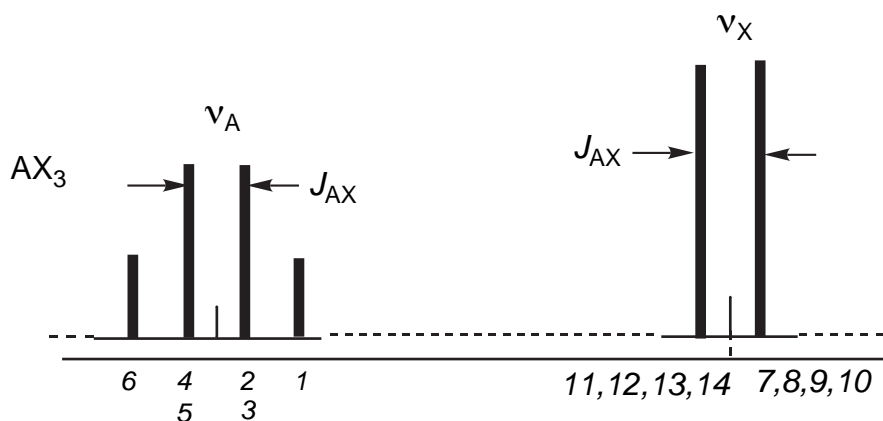
Atención: puede estar al revés: un protón a campo alto (transiciones 1, 2, 3 y 4) y dos protones a campos bajos (transiciones 5, 6, 7 y 8).

c. Los sistemas de cuatro espines: AB_3 , A_2B_2 , $AA'XX'$

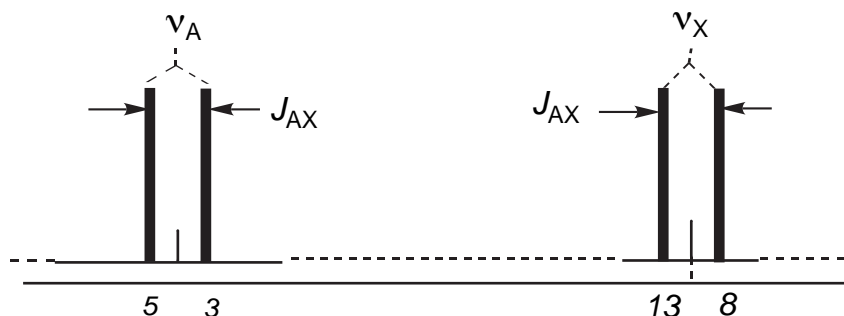
Sólo vamos a tratar los casos más sencillos.

El sistema AB_3 .

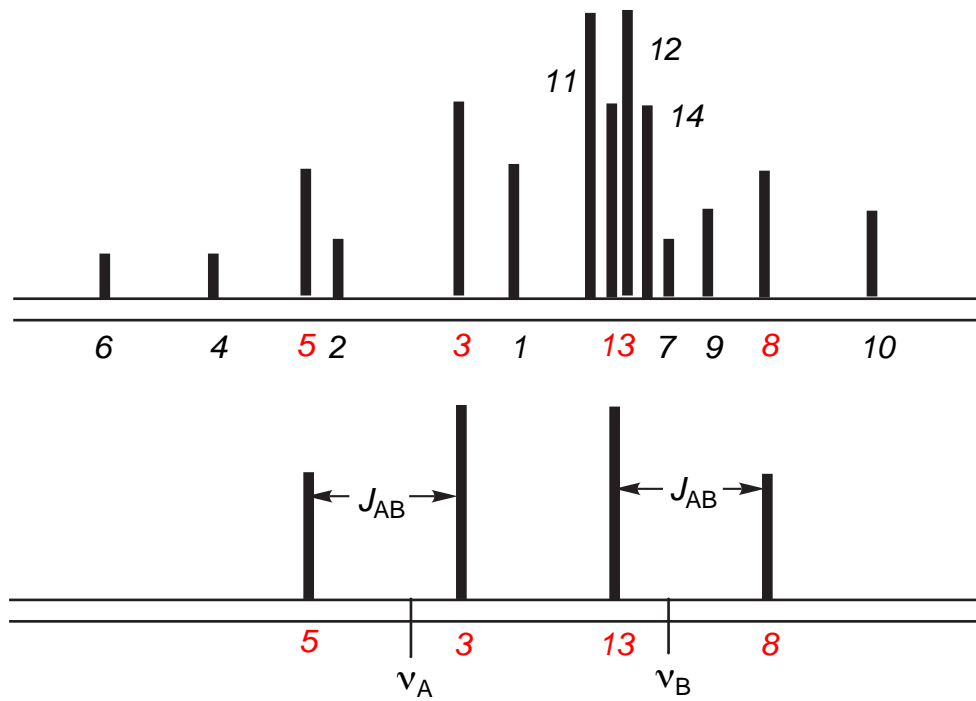
Es el caso de un metilo acoplado con un único protón, siendo los tres protones del metilo magnéticamente equivalentes por libre rotación. Si $J_{AB}/\nu_0\delta \leq 0,03$, entonces se tratará de un sistema AX_3 .



Es interesante notar que el espectro AX formado por las transiciones 5, 3, 13 y 8, contiene toda la información (ν_A , ν_X y J_{AX}):

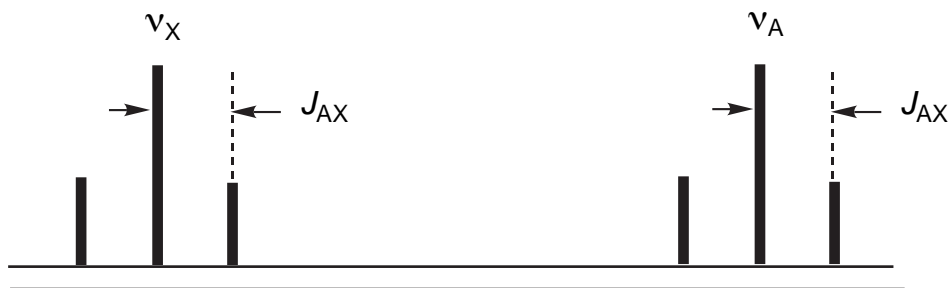


Si A y X se acercan, por ejemplo hasta un valor tal que $J/\nu_0\delta = 0,5$, el sistema se transforma en AB_3 , con 6 transiciones A y 8 transiciones B (más 2 de combinación de muy débil intensidad). Todo lo que es relevante se encuentra en las cuatro transiciones 5, 3, 13 y 8, que forman un sistema AB. Su análisis proporciona ν_A , ν_B y J_{AB} . Este método de analizar espectros se debe a Diehl y se denomina **análisis subspectral**. Como en el sistema AB, la apariencia de un sistema AB_3 solamente depende de la relación $J/\nu_0\delta$.

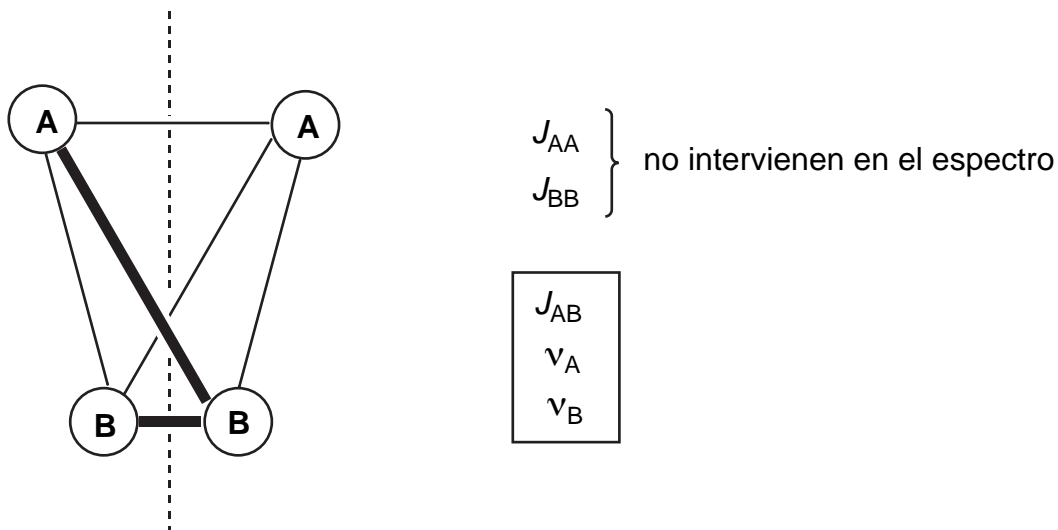


El sistema A_2B_2 .

Si $\nu_0\delta$ es suficientemente grande con relación a J , entonces el sistema se presenta como un A_2X_2 .



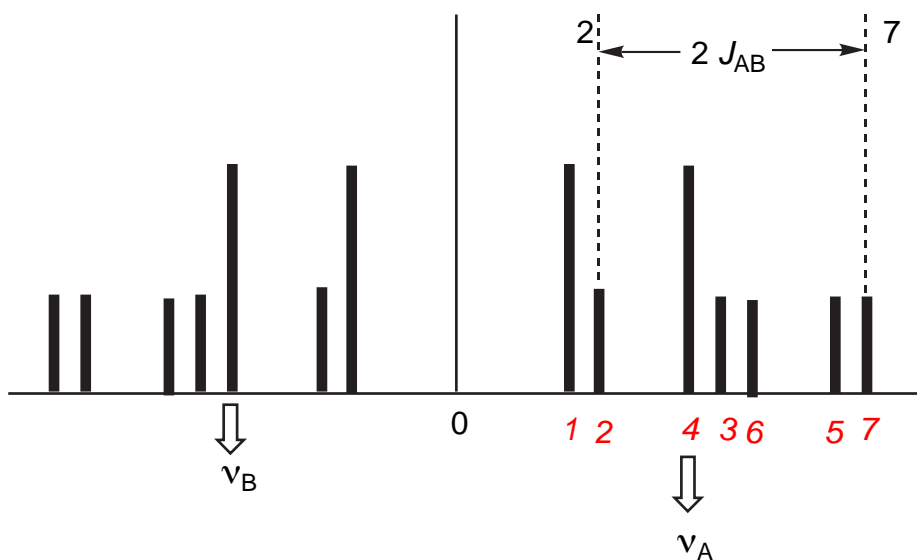
En el caso general, se trata de dos pares de núcleos isócronos e isógamos (es decir, magnéticamente equivalentes) que se encuentran en una relación tipo "tetrahedro":



Los sistemas A_2B_2 por simetría son muy poco frecuentes, pero en ciertas condiciones los sistemas $AA'BB'$ pueden parecerse a los A_2B_2 . Según Gutowsky y Grant, esas condiciones son:

$$|J_{AA'} + J_{BB'}| \geq 5 |J_{AB} - J_{AB'}| \quad \text{y} \quad |J_{AA'} - J_{BB'}| \geq 5 |J_{AB} - J_{AB'}|$$

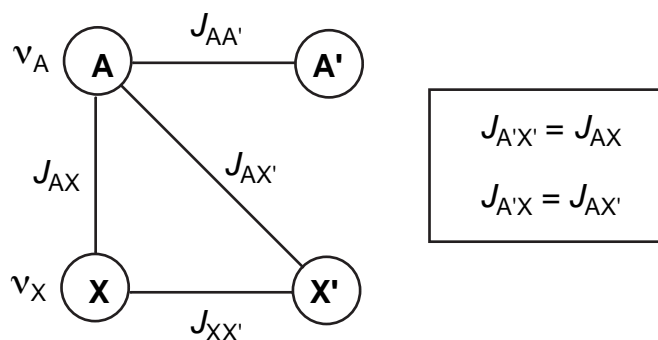
Un sistema A_2B_2 presenta 7 transiciones A y 7 transiciones B (en general, las 4 transiciones de combinación no se observan). El sistema está centrado alrededor de la frecuencia $1/2(\nu_A + \nu_B)$ que se usa como referencia. La apariencia del espectro depende solamente de la relación $J_{AB}/\nu_0\delta_{AB}$.



El sistema AA'XX'.

Caso límite y sencillo del más general AA'BB', muy frecuente en RMN de protón (CH₂CH₂ en un carbociclo o heterociclo saturado, derivados del benceno, compuestos heteroaromáticos, etc.).

Son necesarios 6 parámetros para definirlo: ν_A , ν_X , $J_{AA'}$, $J_{XX'}$, J_{AX} y $J_{AX'}$



El espectro presenta 20 transiciones, 10 correspondientes a A (de las cuales dos son dobles) y 10 correspondientes a X (de las cuales dos son dobles), es decir, hay una doble degeneración. Para calcular esos sistemas, se definen las cuatro cantidades siguientes:

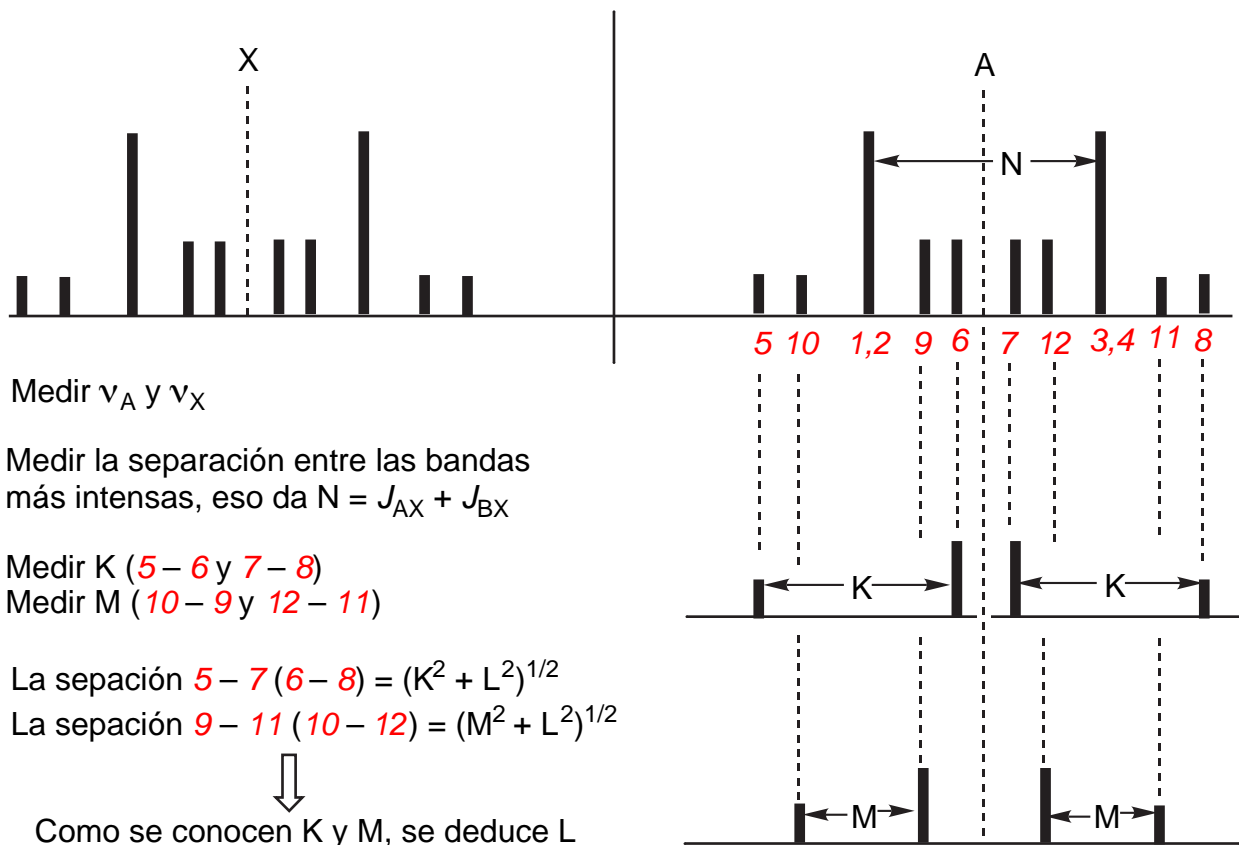
$$K = J_{AA'} + J_{XX'}$$

$$L = J_{AX} - J_{AX'}$$

$$M = J_{AA'} - J_{XX'}$$

$$N = J_{AX} + J_{AX'}$$

K, M y N se miden directamente en el espectro y L se calcula, por ejemplo:

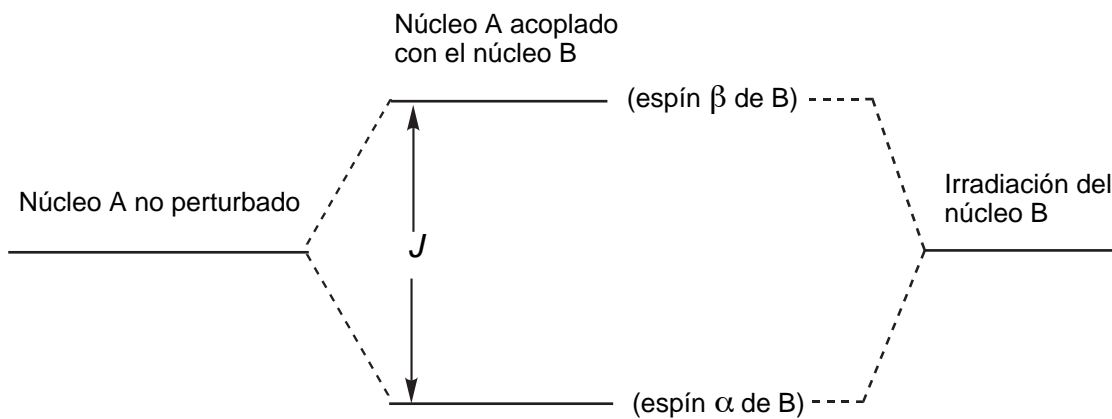


Conociendo K , L , M y N , se obtienen $J_{AA'}$, $J_{XX'}$, J_{AX} y $J_{AX'}$.

d. Doble resonancia

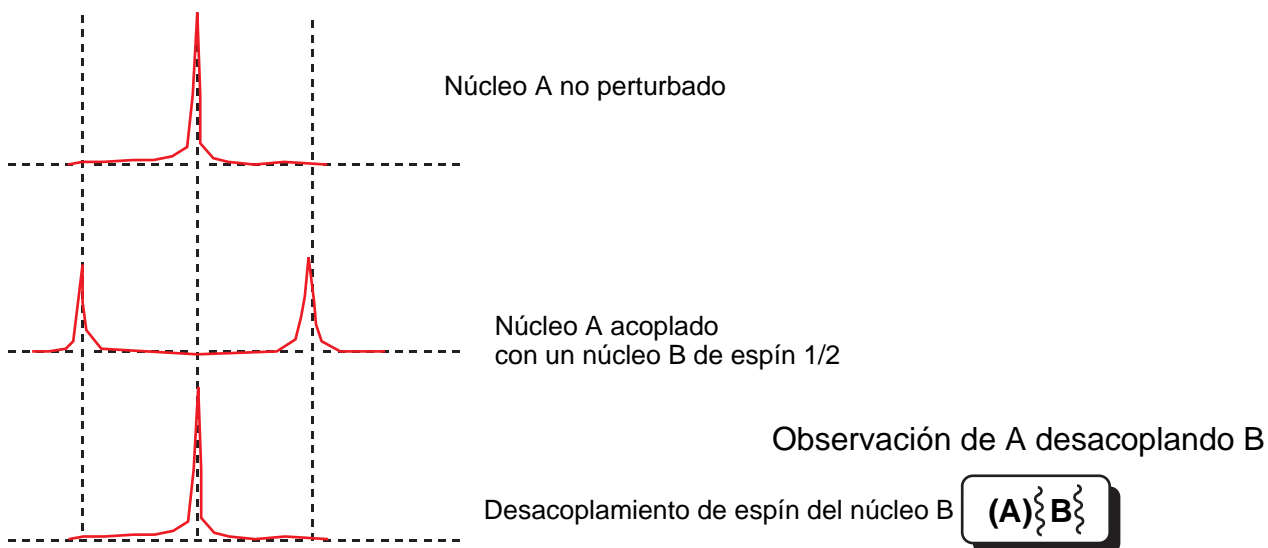
La **doble resonancia**, también llamada **doble irradiación** o **desacoplamiento espín-espín**, consiste en irradiar la muestra con un segundo campo de radiofrecuencia exactamente en la posición de resonancia de un núcleo o de un grupo de núcleos equivalentes. De una manera muy simplificada, el papel de este segundo campo va a ser el de inducir transiciones muy rápidas entre los diferentes estados de espín de un núcleo. Los otros núcleos, con los que está acoplado, van a "ver" el núcleo irradiado como si tuviese un espín intermedio entre los estados de espín posibles.

Si se observa el núcleo B, éste normalmente "ve" el núcleo A de dos maneras: con un espín α y con un espín β .



El segundo campo va a provocar transiciones muy rápidas entre los estados de espín α y β de B, hasta el punto que el núcleo A no lo "verá" ni $+1/2$ ni $-1/2$, sino con su valor intermedio, 0: **como si B tuviese un espín nulo.**

Dicho de otra manera:

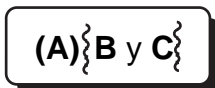


Tres son las aplicaciones principales de la doble resonancia:

- La simplificación de los espectros.
- La determinación de ciertos desplazamientos químicos.
- La determinación de los signos **relativos** de las constantes de acoplamiento. Este aspecto será discutido más tarde (ver **Parte 3, XIVc**).

En RMN de protón se distingue la doble resonancia **homonuclear** de la **heteronuclear**, según que el núcleo irradiado sea otro protón o un heteroátomo.

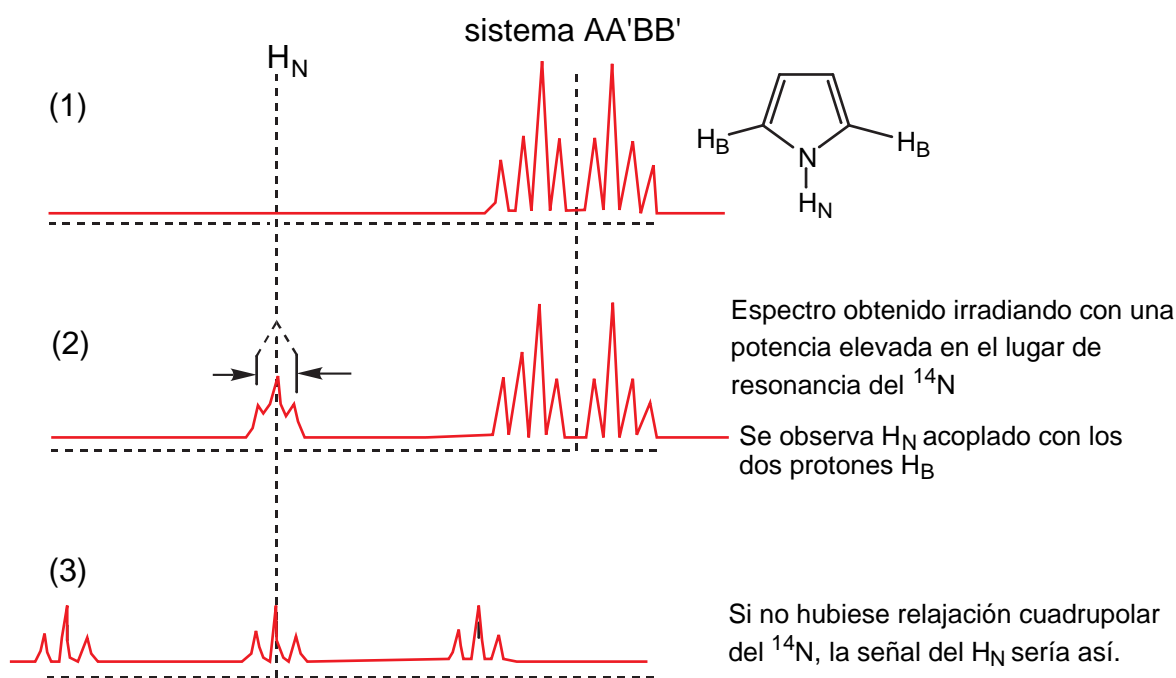
Es posible hacer triple resonancia, irradiando dos núcleos, B y C, para observar un tercero A:



Simplificación de espectros.

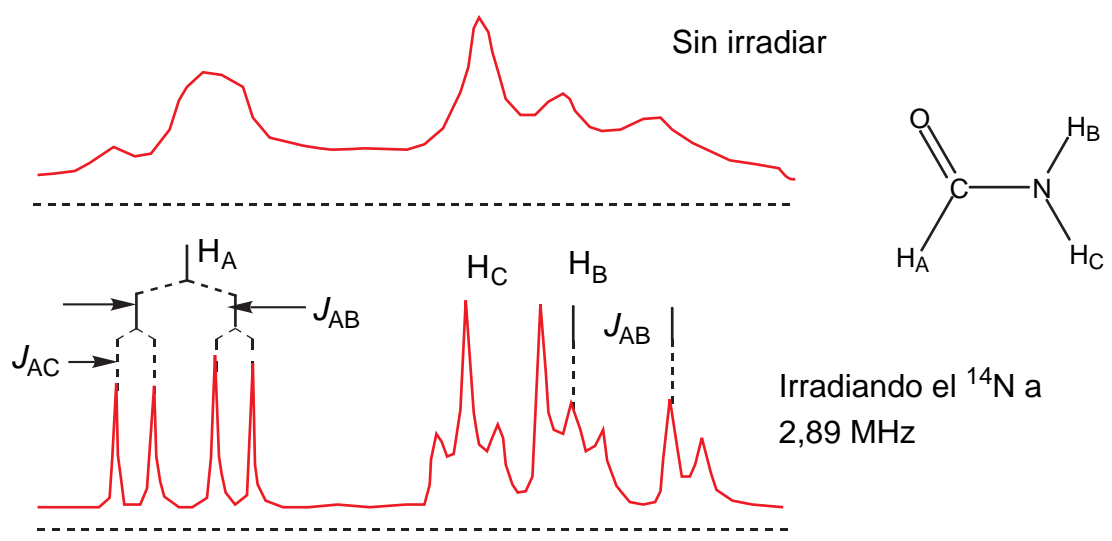
a) Doble resonancia heteronuclear.

El caso más interesante es el de la irradiación del núcleo de ^{14}N , ya que se suprime al mismo tiempo los acoplamientos $^1\text{H}-^{14}\text{N}$ (que dan lugar a tripletes ya que ^{14}N tiene un espín $I = 1$) y la relajación cuadrupolar del nitrógeno, que ensancha hasta tal punto las señales de los protones cercanos que, a veces, no son observables. Sea por ejemplo, el pirrol, en condiciones normales (espectro 1) no se observa el protón H_N unido al nitrógeno:

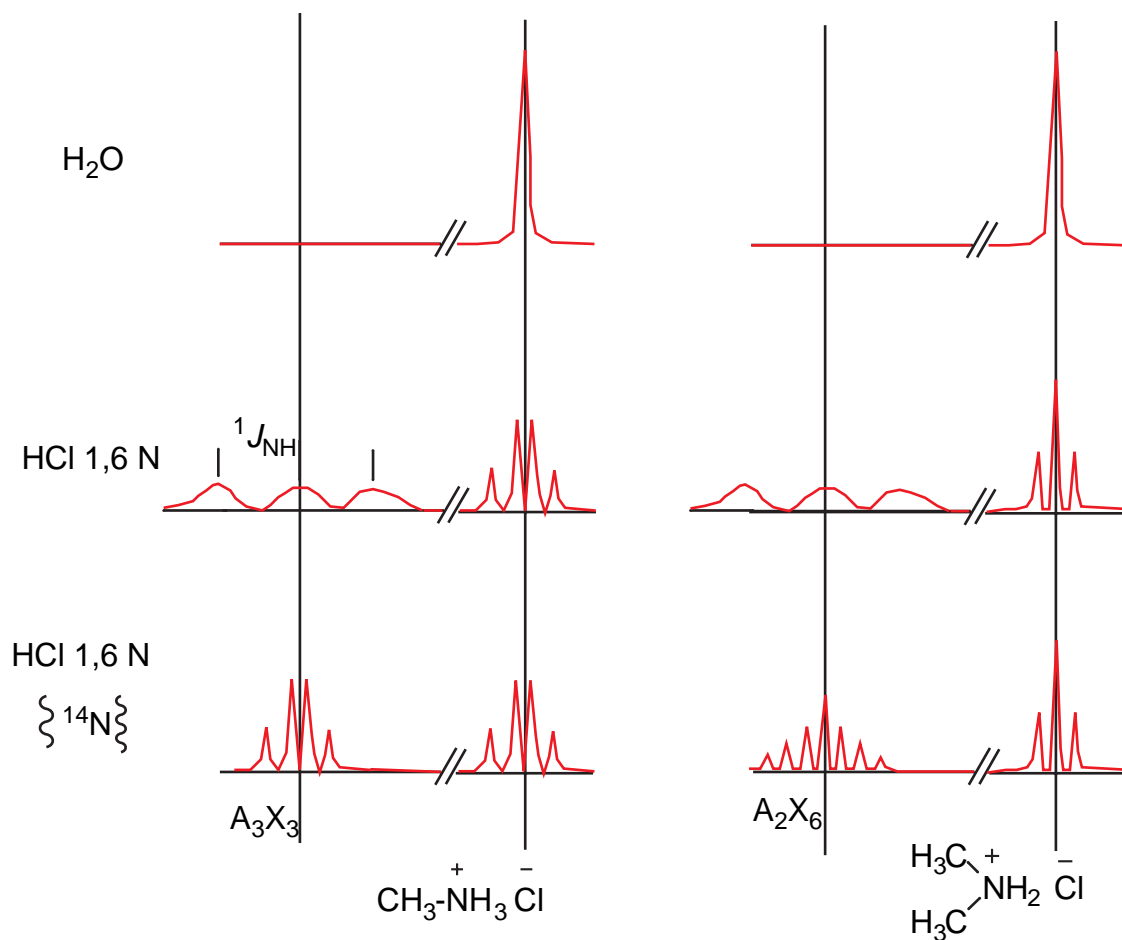


El espectro (2) es el obtenido experimentalmente y el (3) el que se obtendría (para el H_N) si no hubiese relajación cuadrupolar y se pudiese observar el acoplamiento $^1H(H_N)-^{14}N$.

En un trabajo ya clásico (a 40 MHz), se demostró como el espectro de 1H de la formamida cambia radicalmente por irradiación del ^{14}N :

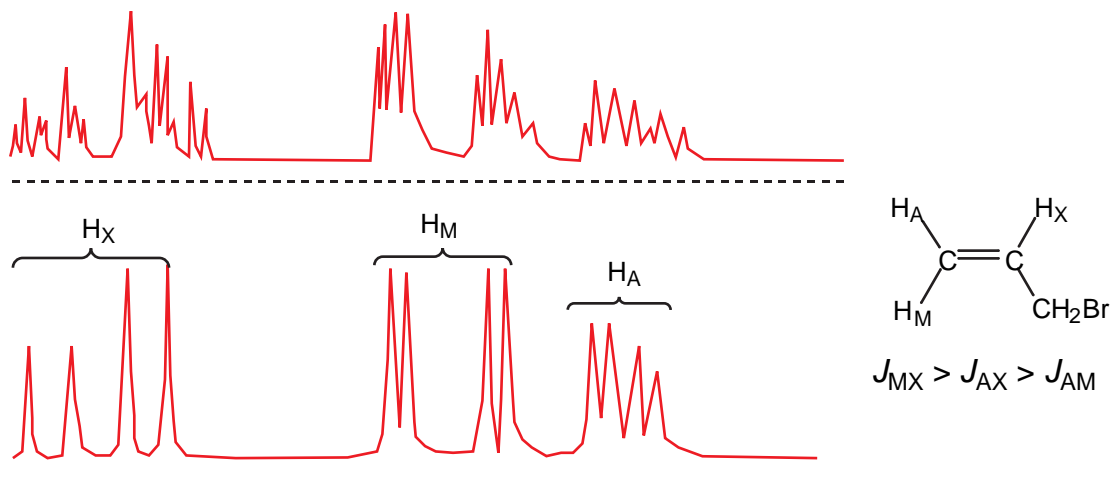


He aquí otro ejemplo muy ilustrativo. Se trata de sales de aminas sencillas, por ejemplo de los clorhidratos de metilamina y de dimetilamina. Si se registran los espectros de 1H en ácido clorhídrico 1,6 N (en medio neutro se las sales están parcialmente disociadas –establece un equilibrio con las bases– y los acoplamientos $^1H-^{14}N$ desaparecen).



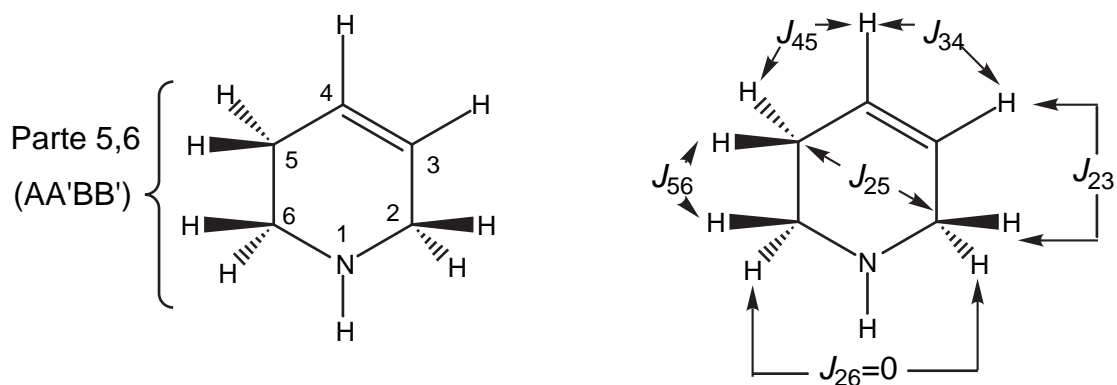
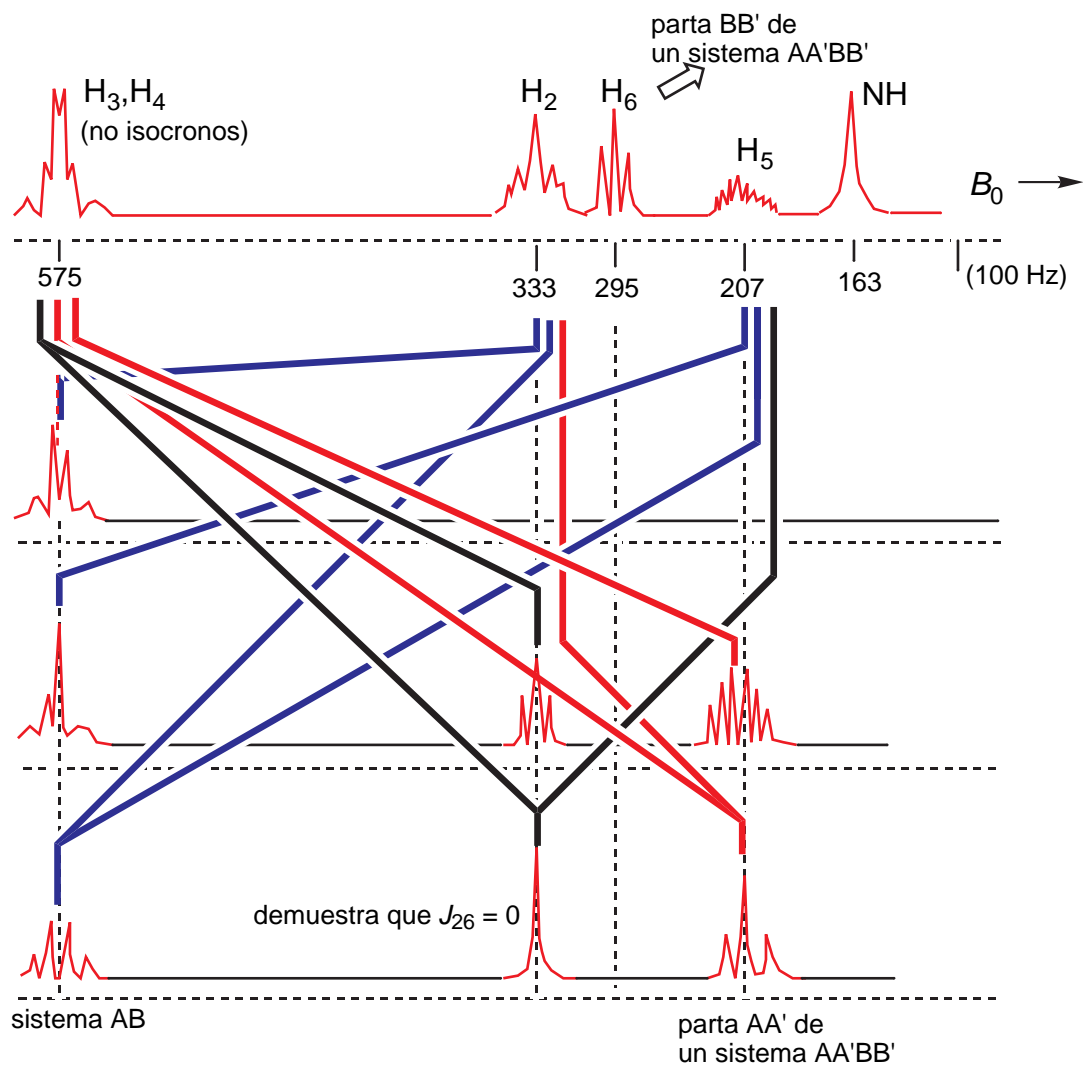
b) Doble resonancia homonuclear.

Por ejemplo, el bromuro de alilo da un espectro muy complicado a 80 MHz que se transforma en un AMX (por lo tanto, fácil de analizar) por irradiación del CH_2 :



c) Triple resonancia.

El ejemplo que hemos elegido corresponde a un experimento hecho a 100 MHz sobre la 1,2,5,6-tetrahidropiridina:

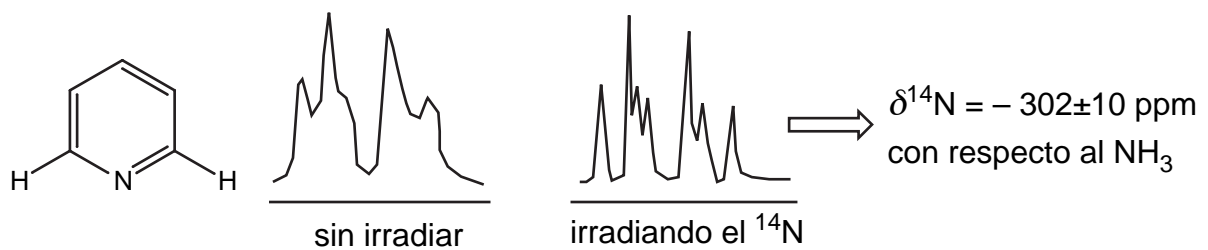


Determinación de ciertos desplazamientos químicos.

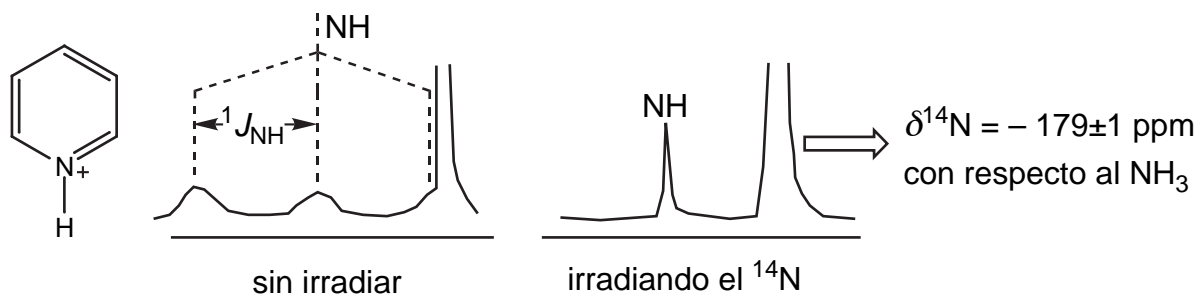
a) Doble resonancia heteronuclear.

La resonancia de ^{14}N presenta ciertas dificultades experimentales. En ciertos casos es posible determinar los desplazamientos de ^{14}N por doble resonancia a condición de observar un acoplamiento $^1\text{H}-^{14}\text{N}$.

Así, en el caso de la piridina, los protones en α del nitrógeno están ensanchados por acoplamiento con el nitrógeno. Se irradia con frecuencias sucesivas hasta desacoplar (la señal se afina).

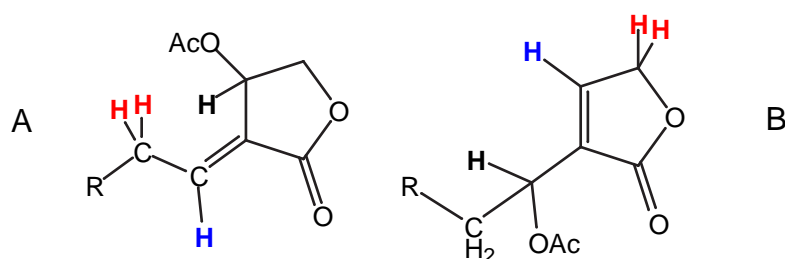


En el caso del catión piridinio (piridina disuelta en ácido trifluoroacético), se desacopla la señal del N-H:

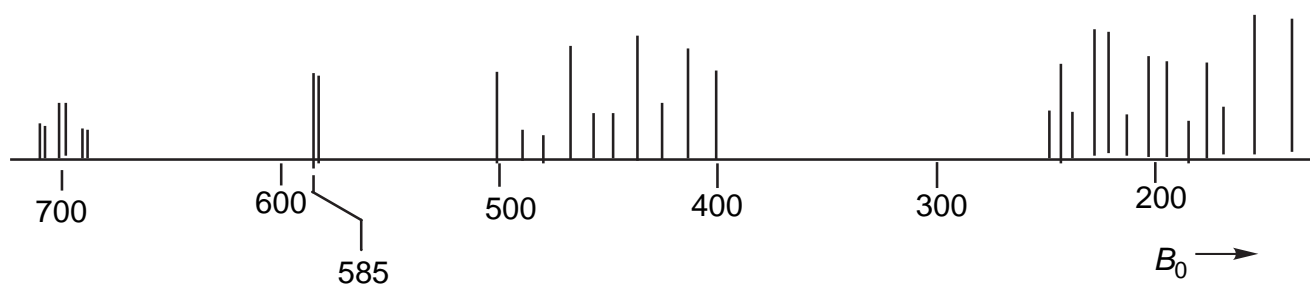


b) Doble resonancia homonuclear.

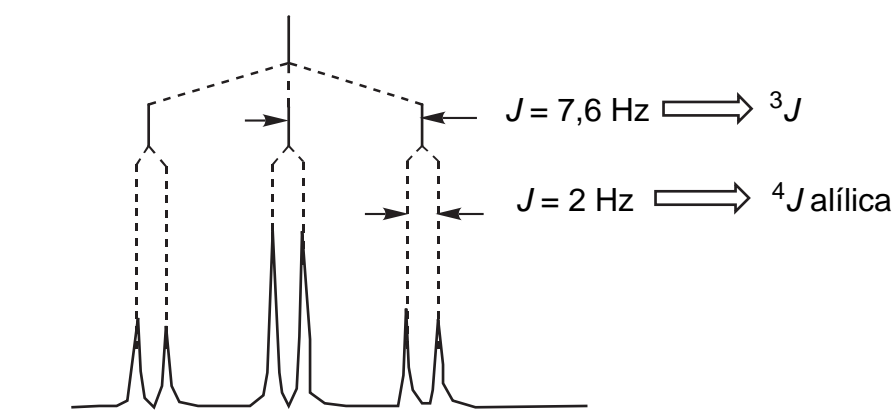
Un ejemplo ilustrativo es el de la determinación de la estructura de una lactona. Había dos estructuras posibles A y B:



R es un grupo complicado que da muchos picos en RMN. He aquí el espectro obtenido a 100 MHz:



Se observa un protón olefínico a 700 Hz con la apariencia de un triplete de dobletes (td), que corresponde al acoplamiento con un CH₂ próximo (constante grande) y un CH lejano (constante pequeña):



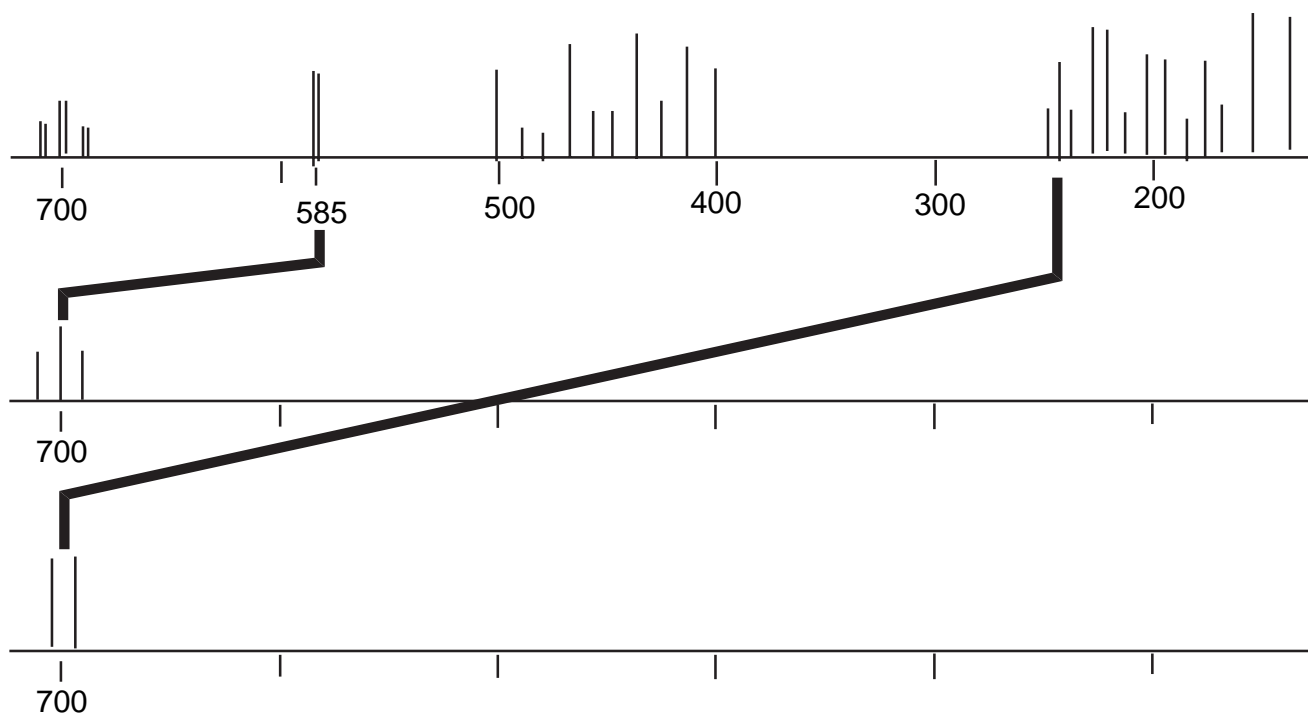
Pero las dos estructuras poseen los protones necesarios para justificar una señal así:

H olefínico, CH₂ próximo y CH lejano

Se pueden diferenciar las dos estructuras por la posición del CH₂: en A resonará entre 2 y 3 ppm (200-300 Hz) puesto que está en α de un doble enlace, mientras que en B debería aparecer a campos más bajos, entre 4 y 5 ppm (400-500 Hz) dado que está entre un doble enlace y un átomo de oxígeno.

Para encontrar la señal del CH₂ se utilizó la doble resonancia. Irradiando el doblete a 585 Hz, el triplete de dobletes se transforma en un triplete, lo que identifica **H**. Haciendo varios

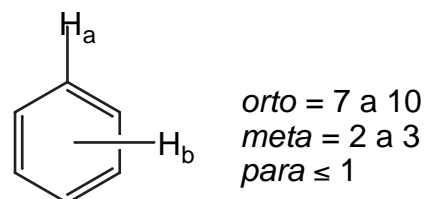
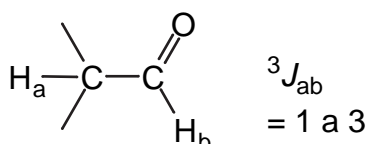
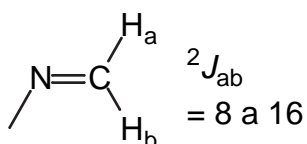
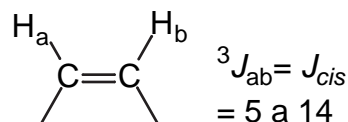
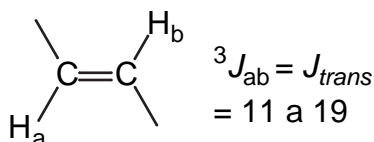
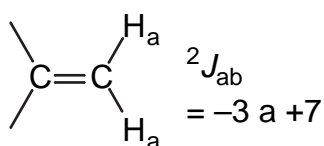
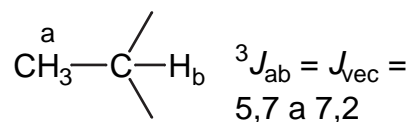
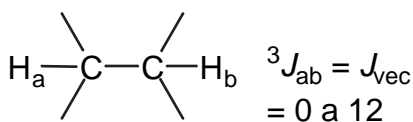
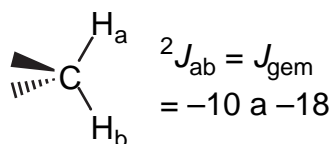
experimentos, se encuentra que irradiando a 240 Hz, el triplete de dobletes se transforma en un doblete, lo que identifica el CH₂ y, al mismo tiempo, permite atribuir a la lactona la estructura A.



XIV Estudio de los acoplamientos más importantes

a. Algunos valores de J

He aquí algunos valores de J ¹H-¹H (Hz) para situaciones frecuentes en química orgánica:

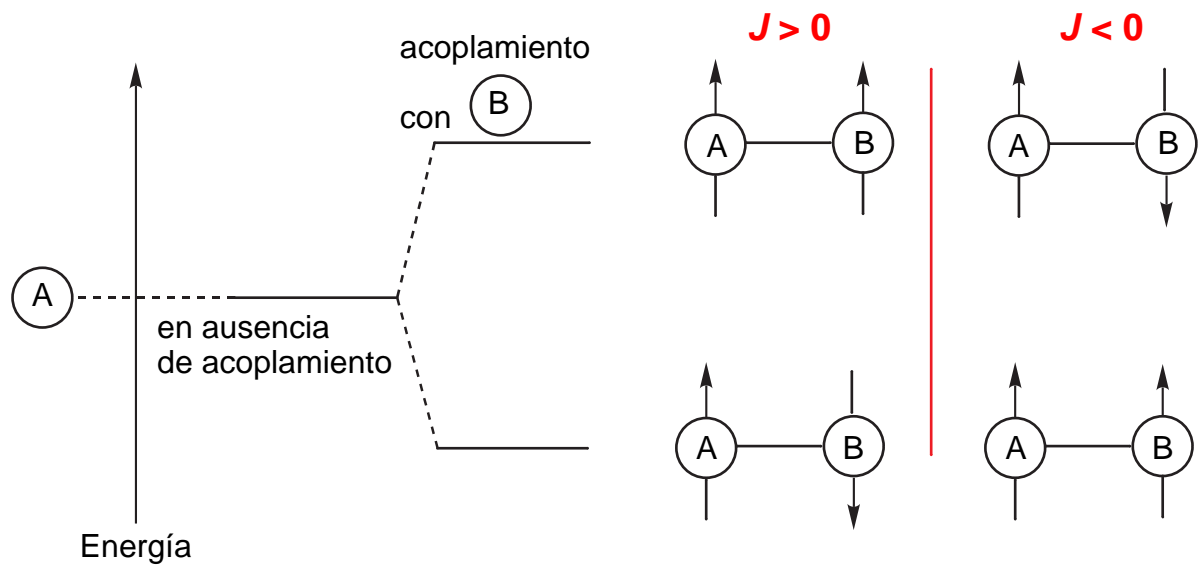


Luego volveremos con más detalle sobre ciertos valores, en particular los que muestran grandes intervalos.

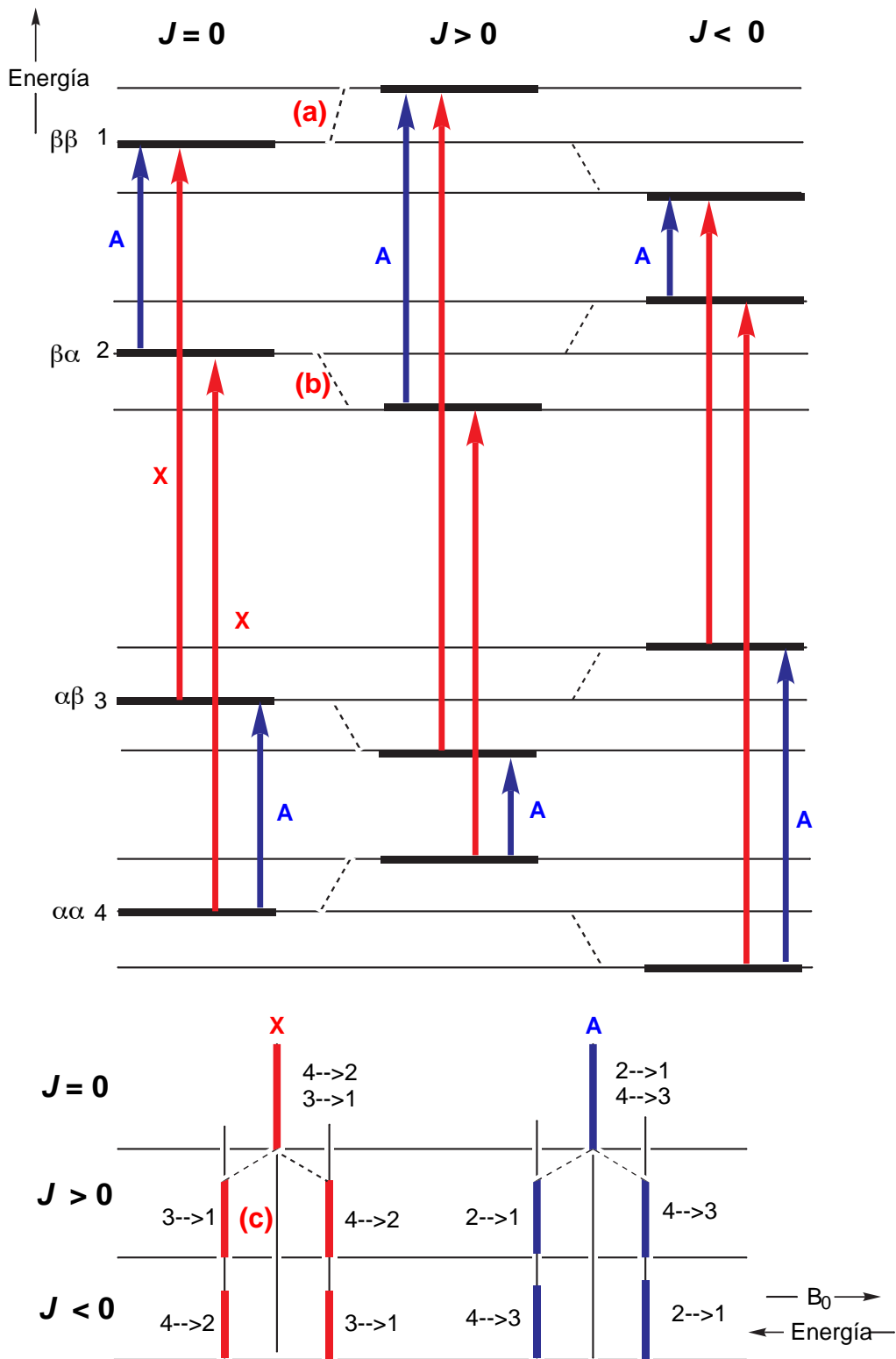
b. El problema del valor absoluto de J

Hasta ahora hemos hablado del valor de J sin tener en cuenta que puede ser positiva o negativa. Por definición, J es positiva cuando para los núcleos acoplados, la orientación antiparalela de sus espines corresponde a un estado favorecido energéticamente. J será negativa en el caso contrario.

En el resumen que hemos hecho de la teoría del acoplamiento estaba implícito que $J > 0$ puesto que al estado de espines antiparalelo le correspondía la energía menor.



Volvamos a examinar el caso del sistema AX para estudiar la influencia del signo, positivo o negativo, de J_{AX} (ver Figura página siguiente).



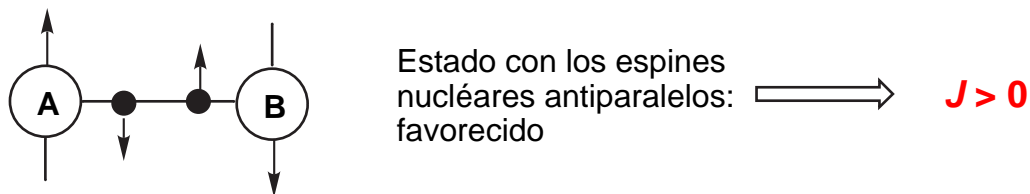
Notas de la Figura: **(a)** debido al acoplamiento, la energía aumenta porque los dos espines son del mismo signo (ambos β). **(b)** la energía disminuye porque los dos espines son de signo opuesto ($\beta\alpha$). Transición $3 \rightarrow 1$; **(c)** el ΔE de la transición $3 \rightarrow 1$ es mayor que el de la transición $4 \rightarrow 2$, por eso sale a la izquierda (mayor energía).

Es fundamental darse cuenta que el cambio de signo de J_{AX} no modifica el aspecto del espectro. Recíprocamente, el análisis espectral de un sistema AX no permite determinar el signo de J_{AX} .

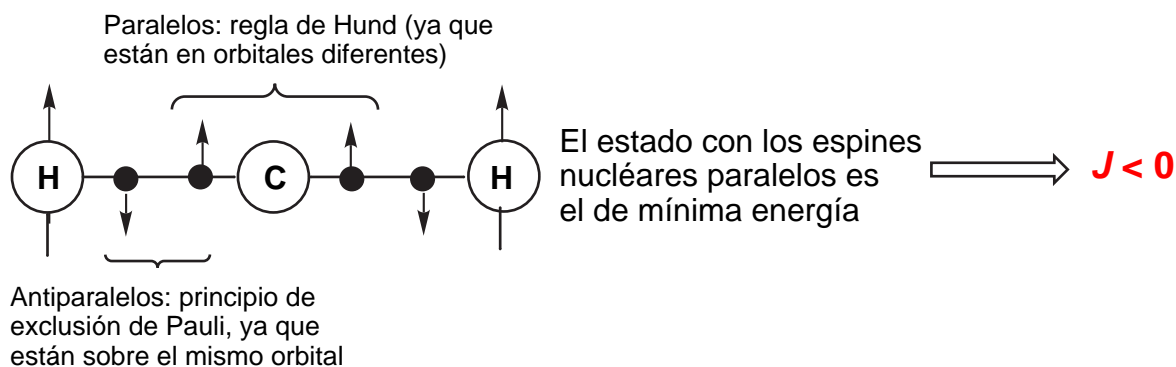
En los sistemas de tres o más espines, el análisis del espectro permite determinar el **signo relativo** de las constantes de acoplamiento. Por ejemplo, en un sistema ABX, es posible saber que si J_{AX} es del mismo signo que J_{BX} , J_{AB} es del signo opuesto.

Dada la definición del signo de J y la teoría del acoplamiento indirecto de espín, es fácil prever el signo probable de las constantes de acoplamiento:

a) Caso de dos núcleos directamente unidos ($^1\text{H}-^2\text{H}$, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, $^1\text{H}-^{15}\text{N}$,...):



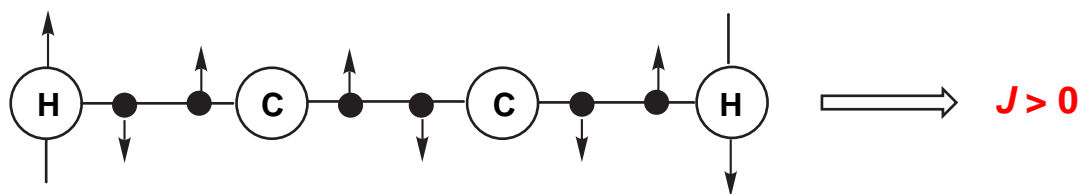
b) Caso de dos núcleos separados por dos enlaces ($^1\text{H}-\text{C}-^1\text{H}$):



Definición de Julg: La regla de Hund dice: Cuando los electrones pueden elegir entre varios orbitales de la misma energía y no pueden llenarlos todos doblemente, el estado de menor energía se obtiene disponiendo los electrones de manera a que ocupen el máximo posible de orbitales y que **el espín de los electrones situados en órbitas simplemente ocupadas sean los mismos.**

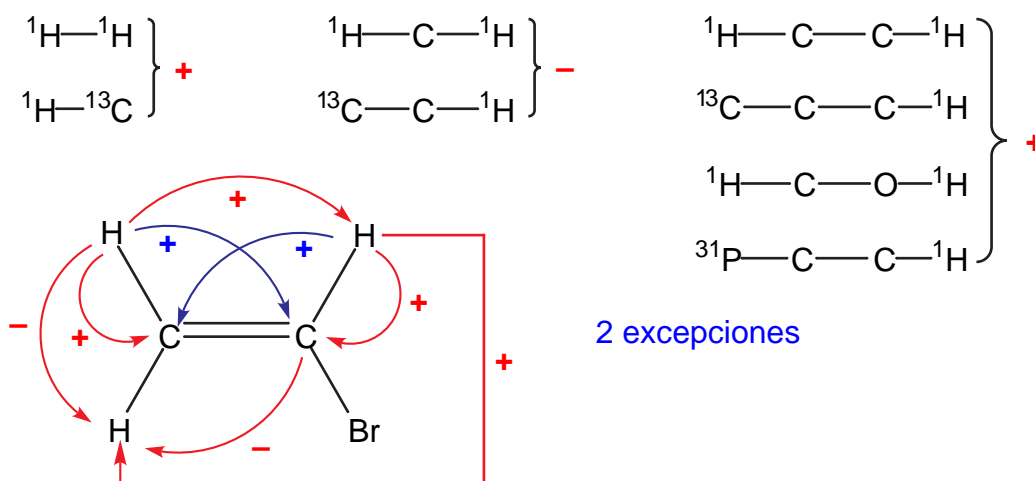
Definición de Atkins: Un átomo en su estado fundamental adopta una configuración con el mayor número de electrones no apareados (por ejemplo, ambos α , $\uparrow\uparrow$).

c) Caso de dos núcleos separados por tres enlaces ($^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$):



Y así sucesivamente. Desgraciadamente esta imagen es demasiado grosera y no corresponde a la realidad. Para un mismo número de enlaces, la hibridación de esos enlaces, la naturaleza de los sustituyentes, la geometría, pueden cambiar el signo de J .

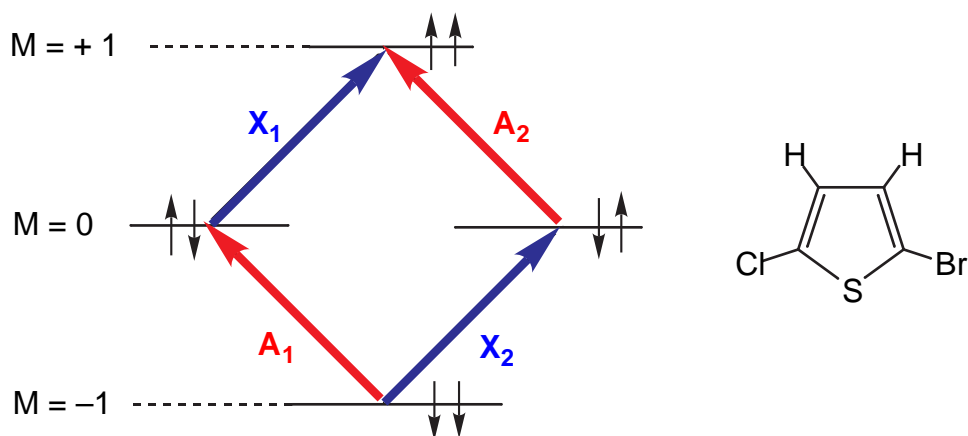
He aquí algunos signos experimentales de constantes de acoplamiento:



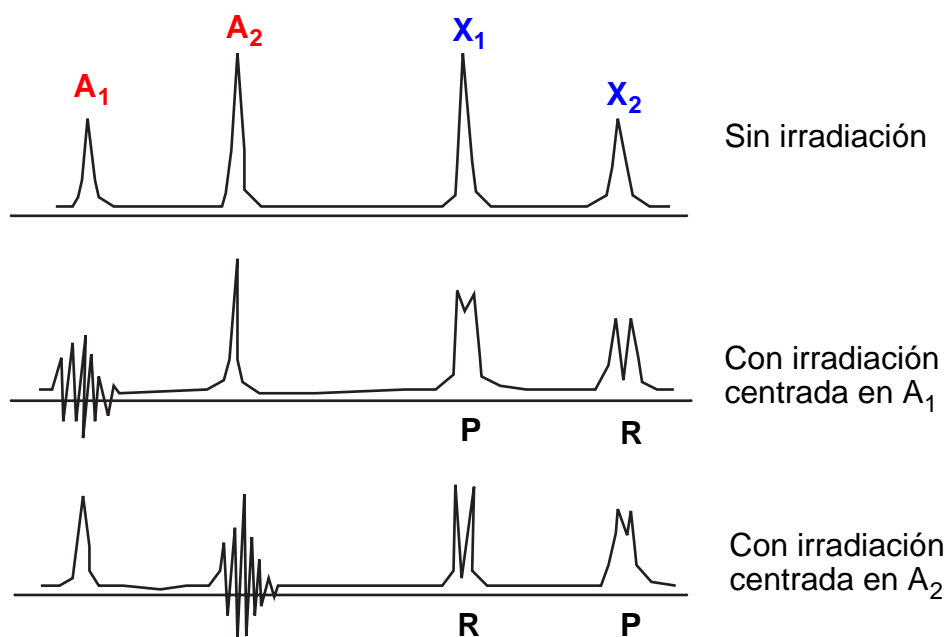
c. La utilización del **tickling** para determinar los signos relativos de las constantes de acoplamiento

El **tickling** es un experimento de doble resonancia que no va acompañado de un desacoplamiento de espín. Consiste en irradiar con un campo B_2 (ω_2) de débil intensidad una sola transición del espectro. Cada transición no degenerada, con un nivel de energía común con la transición irradiada, se transformará en un doblete. Las transiciones llamadas **progresivas** darán un doblete ensanchado mientras que las **regresivas** darán un doblete bien resuelto. La separación de los picos del doblete depende de la amplitud del campo B_2 y de la raíz cuadrada de la intensidad del pico irradiado.

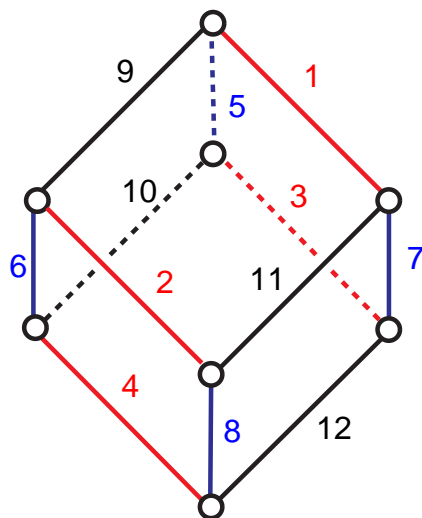
Sea el sistema AB del 2-bromo-5-clorotiofeno, cuyo diagrama de transiciones está representado a continuación.



Con respecto a la transición A_1 , las transiciones que tienen un nivel de energía común son X_1 y X_2 . Con X_1 es **progresiva** puesto que hay dos niveles, de $M = -1$ a $M = 1$, lo definiremos como ($\Delta F = 2$) y el doblete será ancho. Con X_2 es **regresiva** ($\Delta F = 0$, se llega al mismo nivel) y el doblete será fino. Con respecto a la transición A_2 , las transiciones que tienen un nivel de energía común son X_1 y X_2 . Con X_1 es **regresiva** ($\Delta F = 0$, se llega al mismo nivel) y el doblete será fino. Con X_2 es **progresiva** ($\Delta F = 2$, hay dos niveles, de $M = -1$ a $M = 1$) y el doblete será ancho.



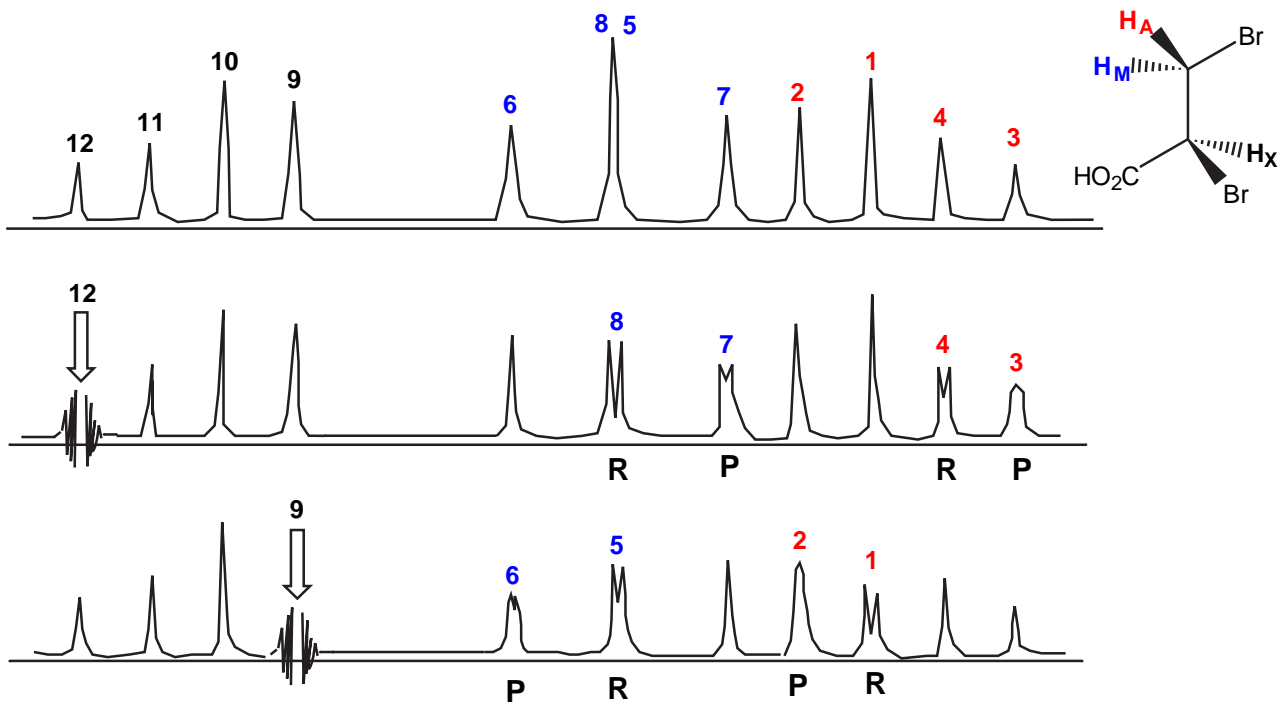
Consideremos ahora un sistema AMX y su correspondiente diagrama de estados de espín:



Supongamos que $\nu_A > \nu_M > \nu_X$ y $|J_{AM}| > |J_{AX}| > |J_{MX}|$. Del diagrama que hemos representado más abajo se deduce que $E \equiv D$, $F \equiv C$, $G \equiv B$ y $H \equiv A$. En conclusión, es posible determinar los signos relativos, pero no los signos absolutos.

	J_{AM}	J_{AX}	J_{MX}	irradiar					
A)	+	+	+	↓	12 11 10 9	$\begin{matrix} 8 & 7 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 6 & 5 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 4 & 3 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 & 1 \\ \hline R & P \end{matrix}$
B)	+	+	-		11 12 9 10	$\begin{matrix} 7 & 8 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 5 & 6 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 4 & 3 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 & 1 \\ \hline R & P \end{matrix}$
C)	+	-	+		10 9 12 11	$\begin{matrix} 8 & 7 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 6 & 5 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 3 & 4 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & 2 \\ \hline R & P \end{matrix}$
D)	+	-	-		9 10 11 12	$\begin{matrix} 7 & 8 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 5 & 6 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 3 & 4 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & 2 \\ \hline R & P \end{matrix}$
E)	-	+	+		12 11 10 9	$\begin{matrix} 6 & 5 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 8 & 7 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 & 1 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 4 & 3 \\ \hline R & P \end{matrix}$
F)	-	+	-		11 12 9 10	$\begin{matrix} 5 & 6 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7 & 8 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 & 1 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 4 & 3 \\ \hline R & P \end{matrix}$
G)	-	-	+		10 9 12 11	$\begin{matrix} 6 & 5 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 8 & 7 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & 2 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 3 & 4 \\ \hline R & P \end{matrix}$
H)	-	-	-		9 10 11 12	$\begin{matrix} 5 & 6 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7 & 8 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & 2 \\ \hline R & P \end{matrix}$	$\begin{matrix} 3 & 4 \\ \hline R & P \end{matrix}$

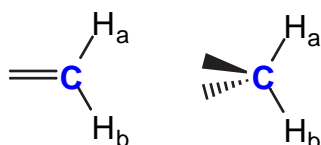
Consideremos ahora la aplicación al ácido 1,3-dibromopropiónico:



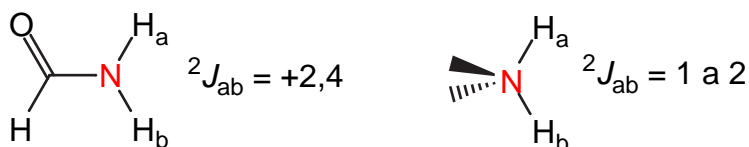
La coincidencia de dos transiciones (5 y 8) hace un poco menos claros los resultados. Pero no hay duda de que los experimentos de tickling (cosquilleo) corresponden a las situaciones D (+ – –) o E (– + +). Como J_{gem} debe de ser negativa (ver discusión anterior), lo más probable es que la situación sea E: $J_{\text{AM}} = J_{\text{gem}} < 0$, J_{AX} y J_{MX} (J_{vic}) > 0 .

d. El acoplamiento geminal (2J , J_{gem}): grupos metileno olefínicos y tetraédricos

Se deben distinguir dos casos, según que el átomo de carbono sea sp^2 o sp^3 :

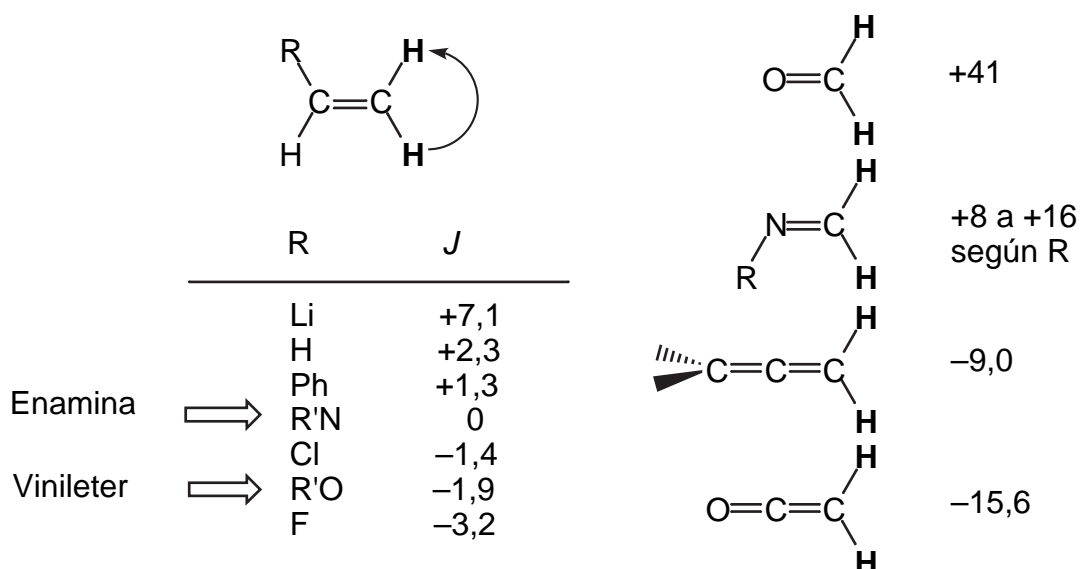


Hay pocos ejemplos de acoplamientos geminales en **aminas**: en la formamida ($\text{N } sp^2$) vale +2,4 Hz y en la anilina (situación intermedia entre sp^2 y sp^3 ; producto marcado con ${}^{15}\text{N}$ y ${}^2\text{H}$) es muy pequeña, entre 1 y 2 Hz (signo desconocido).



Grupos metileno olefínicos

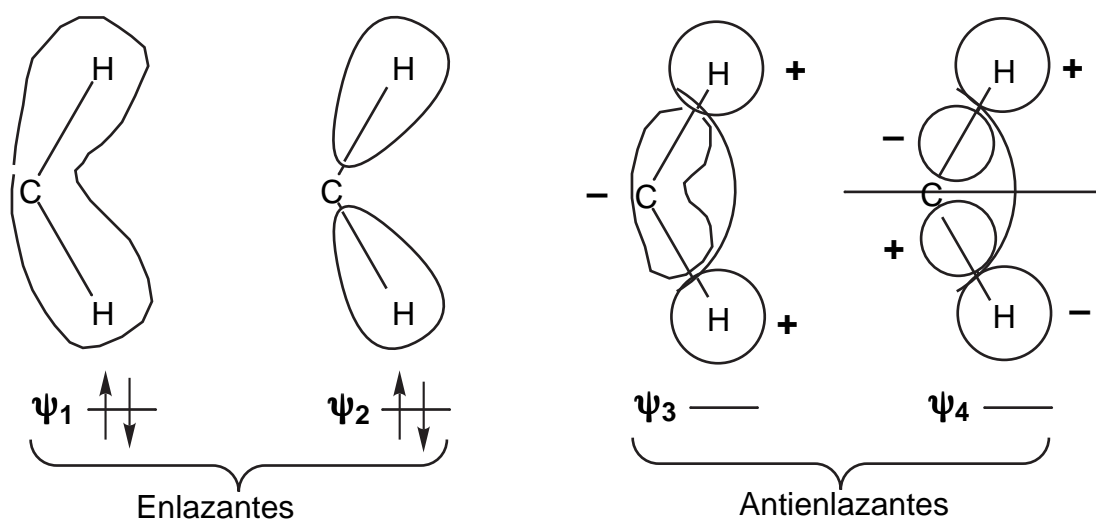
He aquí algunos valores:



Pople y Bothner-By (1965) han analizado estos datos teóricamente (orbitales moleculares) y han llegado a las conclusiones siguientes:

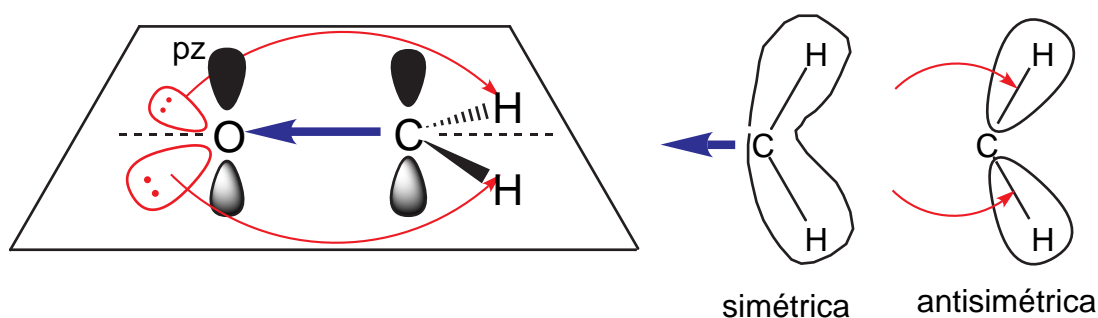
(1) Una disminución de la densidad electrónica del orbital enlazante simétrico ψ_1 (OES) produce un aumento algebraico de la constante de acoplamiento (se vuelve más positiva).

(2) Una disminución de la densidad electrónica del orbital enlazante antisimétrico ψ_2 (OEA) produce una disminución algebraica de la constante de acoplamiento (se vuelve más negativa).

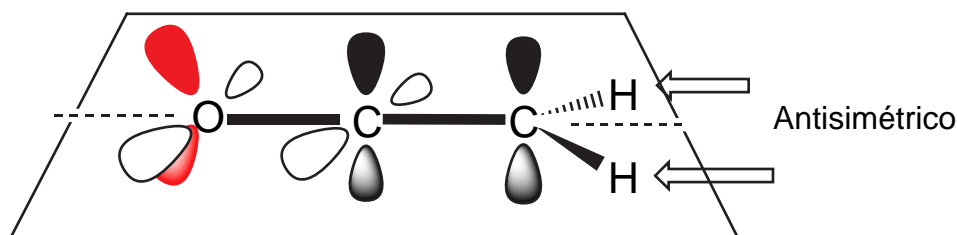


– Los valores observados en las olefinas ($\text{RCH}=\text{CH}_2$, de Li a F) se explican, según Pople y Bothner-By, así: un grupo electronegativo atrae los electrones principalmente del orbital antisimétrico y produce un ΔJ negativo [\leftarrow OEA]. Cuantitativamente, se ha podido establecer una correlación lineal entre J_{gem} y la electronegatividad de R, E_X ($J_{\text{gem}} = 8,7 - 2,9 E_X$).

Respecto de los valores de la segunda columna, en el caso del formaldehído y de las iminas existen dos efectos electrónicos debidos a la presencia de los heteroátomos. El efecto inductivo atractor de electrones por parte del átomo electronegativo, O o N, sustrae electrones al OES [\leftarrow OES] a través del enlace σ . Por otro lado, hay aumento de la densidad electrónica en el OEA por recubrimiento con los electrones no enlazantes del átomo de oxígeno o de nitrógeno [\in OEA]. Estos dos efectos van en el mismo sentido, el de hacer a J más positiva: etileno +2,3; imina +8/+16; formaldehído +41 Hz. El efecto del N es menor que el del O porque es menos electronegativo y porque sólo tiene un par libre.



El caso de la cetena es diferente: electrones sustraídos al OEA por la fuerte hiperconjugación con el carbonilo: J se vuelve más negativa [\leftarrow hiperconjugación OEA]. Además, no hay recubrimiento debido (retrodonación) al plano nodal: los orbitales representados en rojo, como los pz del formaldehído, no pueden interaccionar con el orbital antisimétrico del CH_2 puesto que se encuentran en el plano nodal de este último.



Grupos metileno tetrahédricos

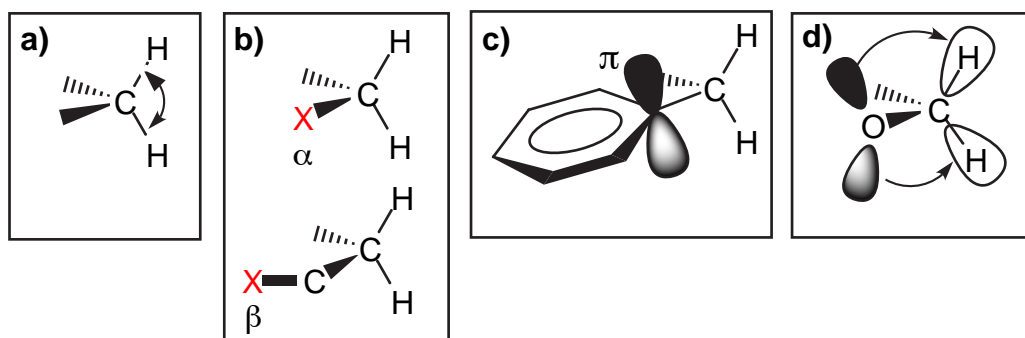
La J_{gem} es generalmente negativa y depende de cuatro factores:

a) Del ángulo H–C–H: este factor sólo interviene cuando el metileno forma parte de un anillo (tensión angular).

b) Del efecto inductivo de los sustituyentes en posiciones α y β a través de los enlaces σ .

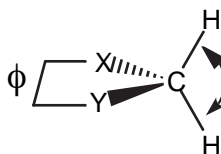
c) De la interacción σ - π (hiperconjugación).

d) Del recubrimiento de los enlaces C-H con los pares de electrones libres de los heteroátomos en α .



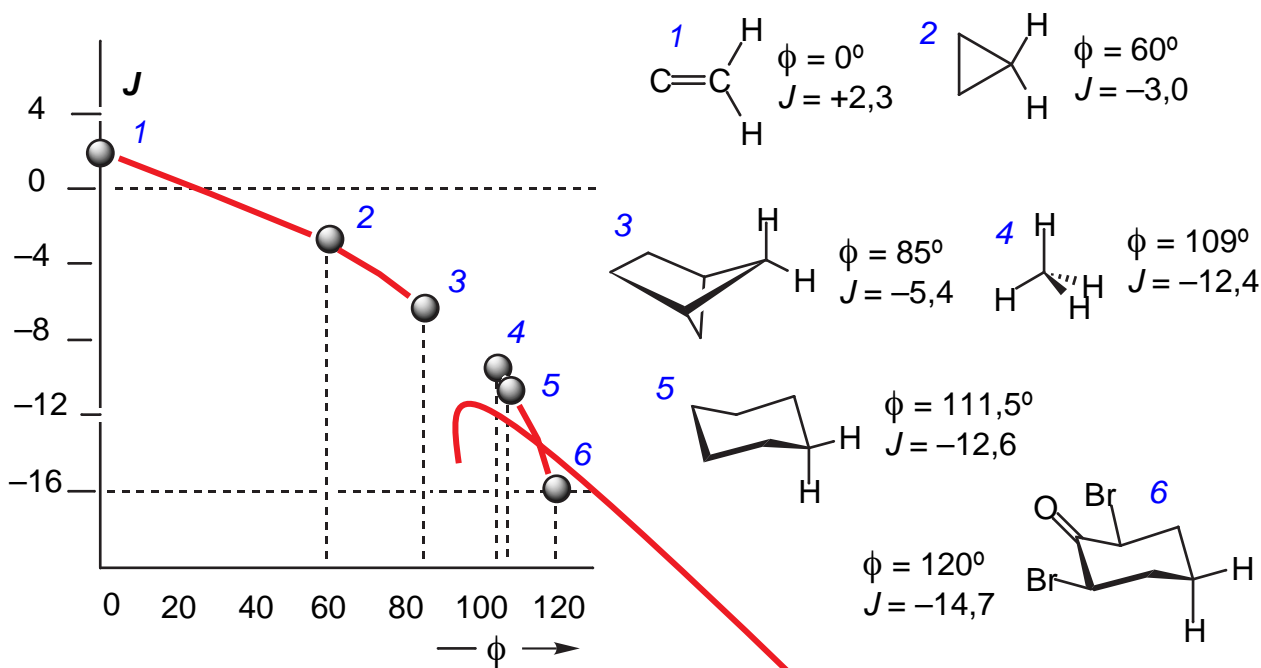
a) Hibridación del carbono.

Es más cómodo discutir el ángulo internuclear $\phi(X-C-Y)$ que el ángulo H-C-H:



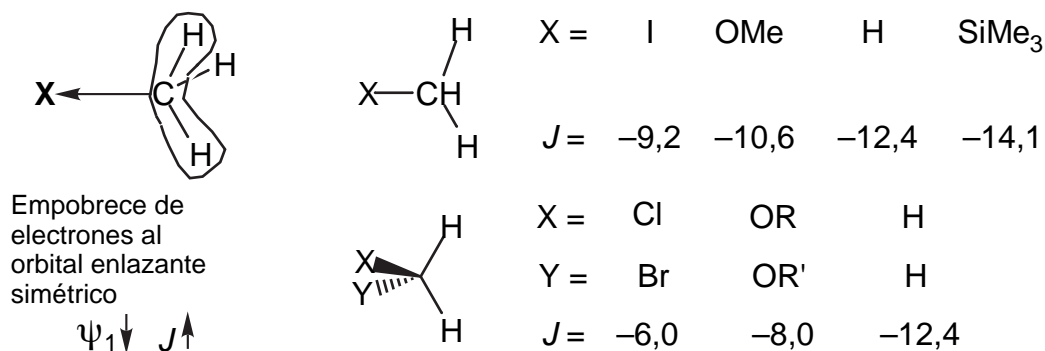
Angulo ϕ	ángulo H-C-H	carácter s	J
Disminuye	aumenta	aumenta	aumenta (más positiva)

Si X e Y son carbonos, se puede considerar que la hibridación sp^2 ($C=CH_2$) corresponde a $\phi = 0$ ($J = +2,3$ Hz). Es interesante representar la curva de variación de J_{gem} con el ángulo ϕ .

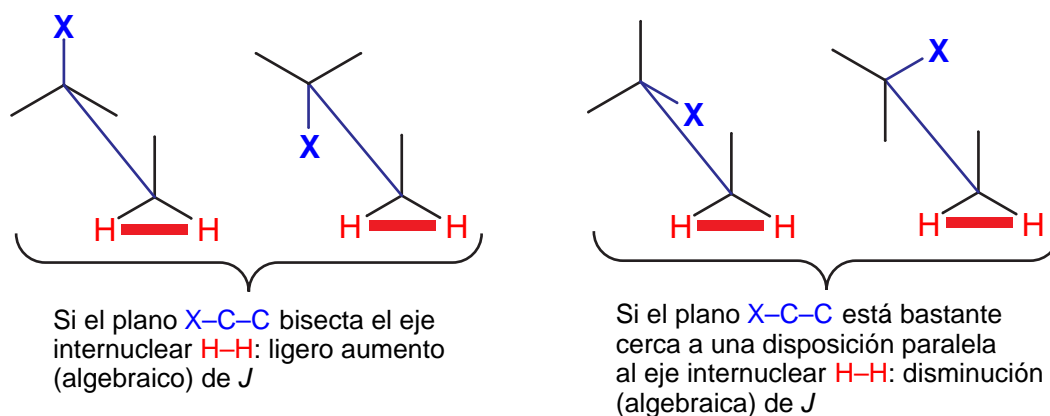


b) Efecto inductivo de los sustituyentes en α y β a través de los enlaces σ .

Los sustituyentes en α atractores de electrones hacen J más positiva y viceversa. Este efecto es aditivo:

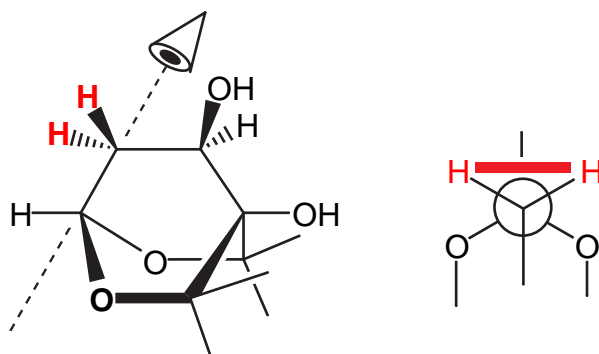


Este efecto es, evidentemente, independiente de la estereoquímica. Por el contrario, el efecto de un sustituyente en β depende de la orientación entre los **H** geminales y el grupo **X**. Consideremos las dos conformaciones siguientes:



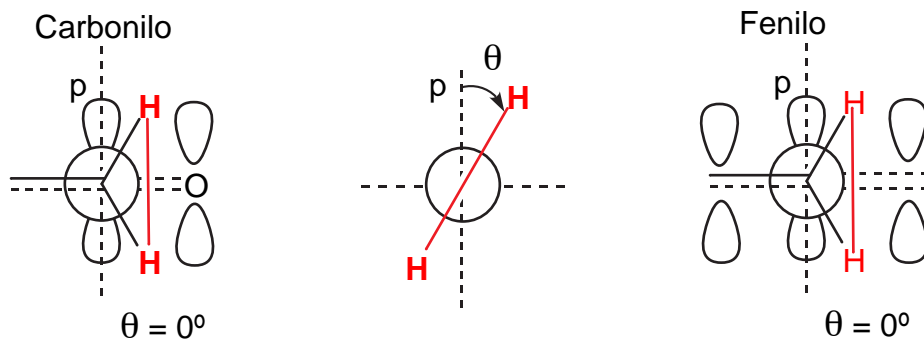
Cuando existe rotación libre alrededor del enlace $C_{\alpha}-C_{\beta}$, el segundo efecto predomina sobre el primero y J disminuye (más negativa). Por ejemplo, en el metano $J = -12,4$ y en el 1,1,1-tricloroetano $J = -13,0$ Hz.

En algunas moléculas la rigidez del esqueleto propicia a una conformación "doblemente casi paralela" y la constante de acoplamiento geminal decrece apreciablemente, $J = -15,0$ Hz.

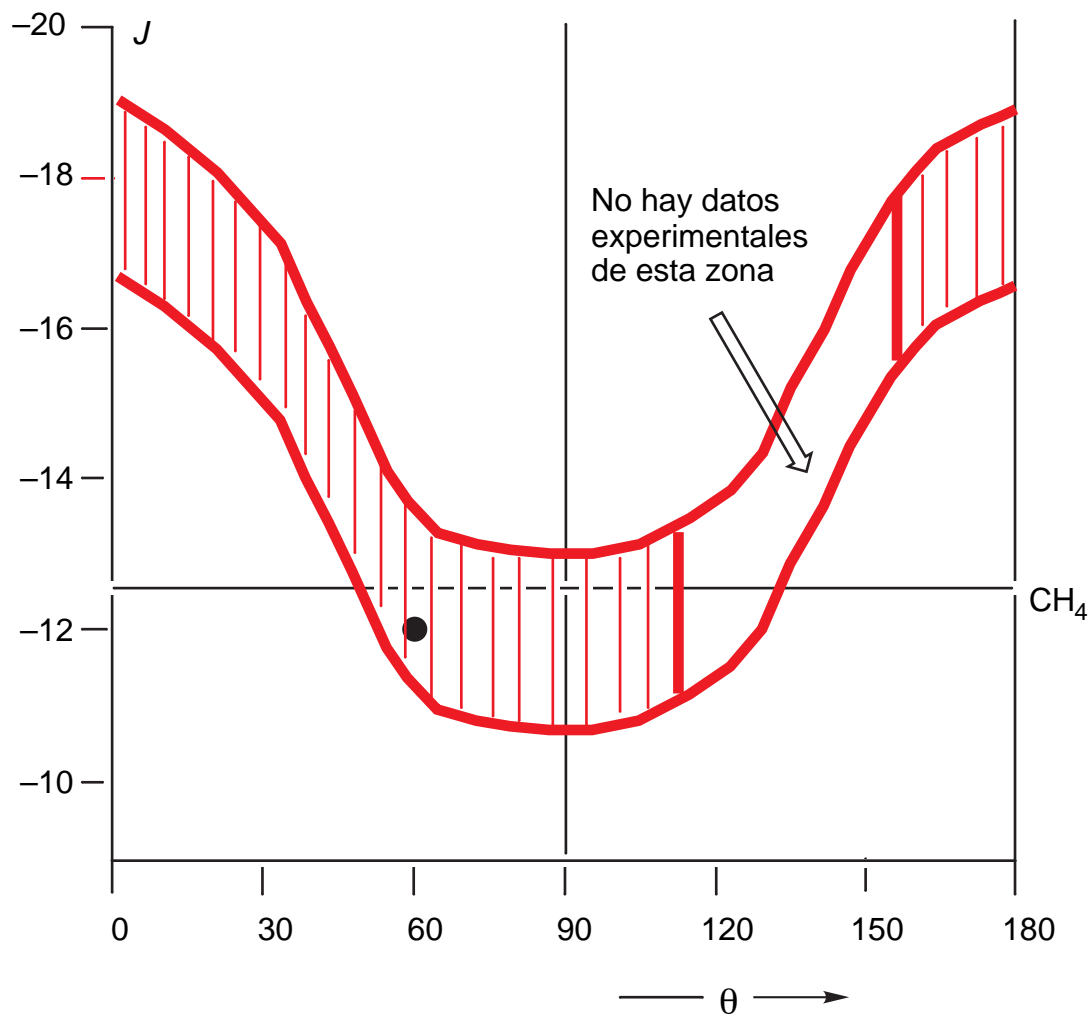


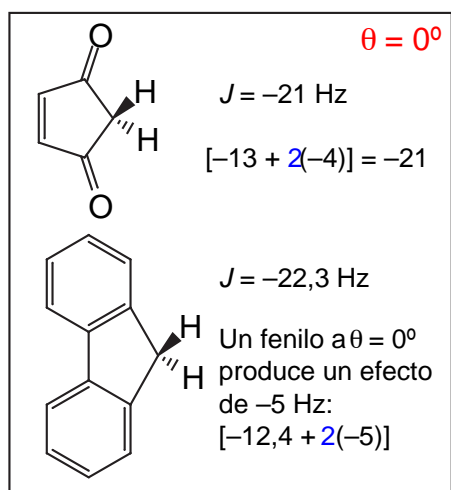
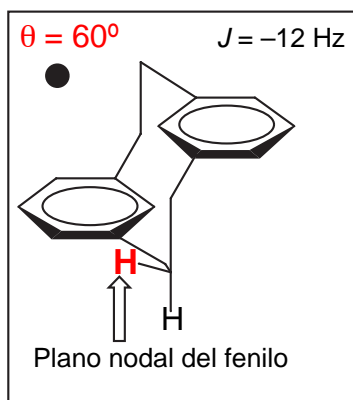
c) Interacción $\sigma-\pi$.

Aparece cuando en α del metileno hay un carbono sp^2 , generalmente un anillo aromático o un carbonilo. El análisis de los orbitales moleculares (M.O.) predice un efecto máximo y negativo (disminución algebraica) cuando el eje internuclear es paralelo al orbital p del átomo de carbono sp^2 adyacente. Cuando el eje es perpendicular, la teoría predice un efecto ligero y positivo.



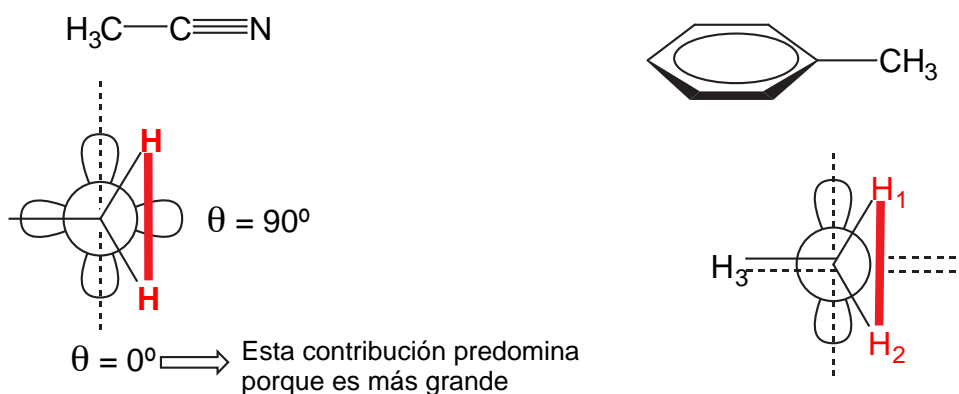
He aquí la curva experimental que corresponde perfectamente a las previsiones de la teoría de los O.M.





Para $\theta = 60^\circ$ (punto negro) el efecto es nulo (se mantiene el valor de J en el metano), ya que uno de los dos protones está en el plano nodal. Ejemplos de $\theta = 0$, pero con **dos grupos** (dos carbonilos o dos arilos) son conocidos y se observan valores muy negativos de J .

Examinemos ahora el caso en el que existe libre rotación alrededor del enlace Csp^3-Csp^2 . En este caso, el efecto "negativizante" (que hace a J más negativa) domina. Por ejemplo:



En los nitrilos se observa la siguiente evolución: CH_4 ($-12,4$), CH_3-CN ($-16,9$) y $NC-CH_2-CN$ ($-20,4$ Hz). Cada grupo CN disminuye J en unos 4 Hz. En el caso del tolueno, si todas las conformaciones fuesen igualmente probables, habría que integrar la curva de $J = f(\theta)$. Sin embargo, se puede comprender que el efecto "negativizante" prevalece conduciendo a $J = -14,4$ Hz. Otra manera de razonar en el caso del tolueno, utilizando la conformación representada, sería decir que J_{13} y J_{23} (que tienen un H en el plano nodal, $\theta = 60^\circ$) serán como en el metano ($-12,4$ Hz) y que la contribución de un fenilo para $\theta = 0^\circ$ es de -6 Hz: $[(2 \times -12,4) + (-12,4 - 6)]/3 = -14,4$.

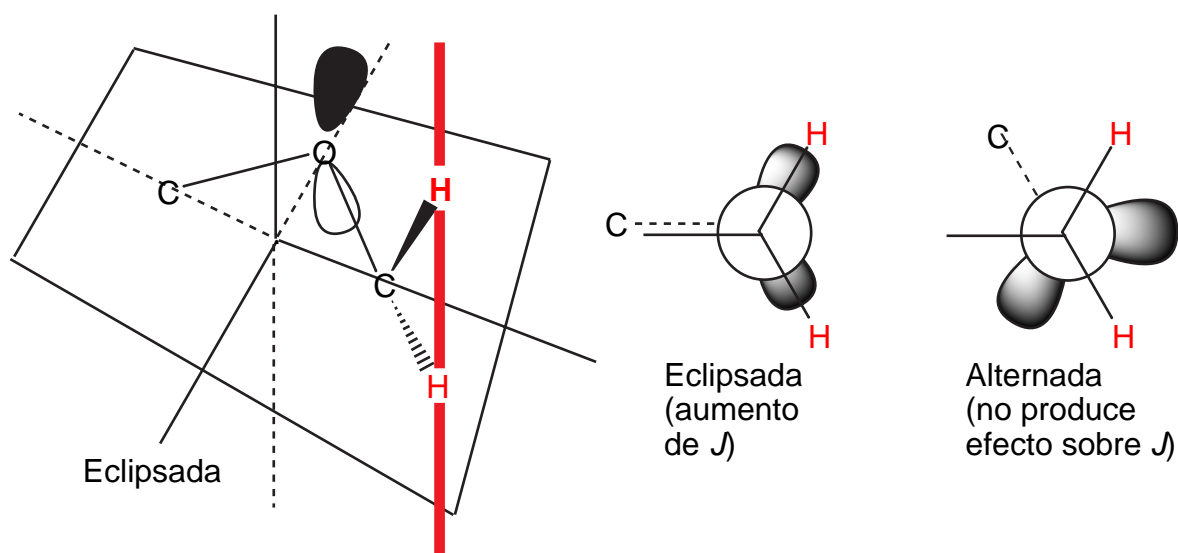
d) Efecto de los heteroátomos en α .

Este efecto es análogo al caso del formaldehído anteriormente tratado. Los heteroátomos (en general O y N) en posición α afectan a J de una manera doble:

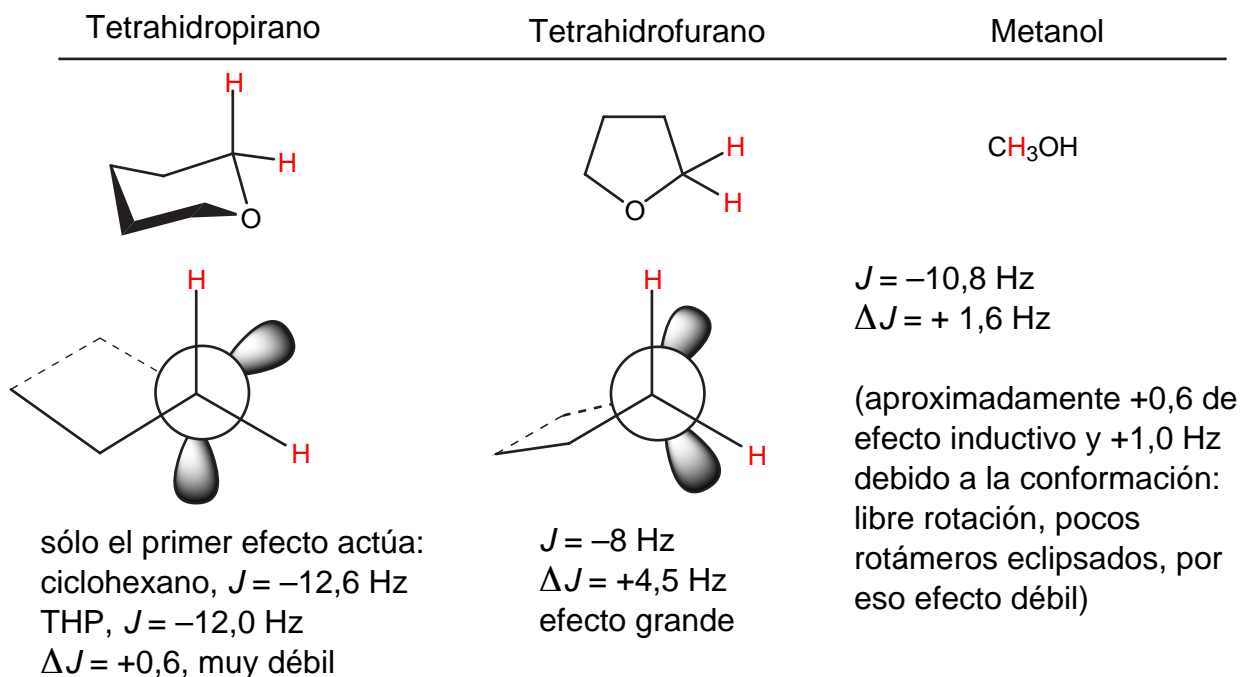
– Por efecto atractor de electrones a lo largo del enlace σ que une el C al heteroátomo, producen un aumento algebraico de J (más positiva) (vacía de electrones el ψ_1).

– Por efecto de retrodonación (**back-donation**) de los pares libres del heteroátomo hacia el orbital enlazante antisimétrico ψ_2 del CH_2 : igualmente contribución positiva.

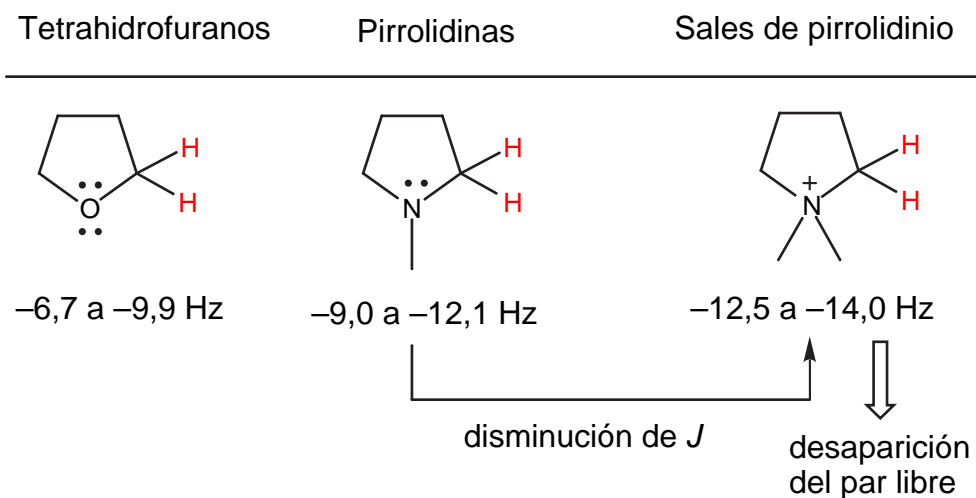
El primer término es débil e independiente de la rotación. El segundo alcanza su máximo valor cuando el plano C–O–C es perpendicular al eje internuclear H–H, es decir, cuando el (o los) enlace C–H del metilo y el (o los) doblete libre están eclipsados y nulo para las conformaciones alternadas.



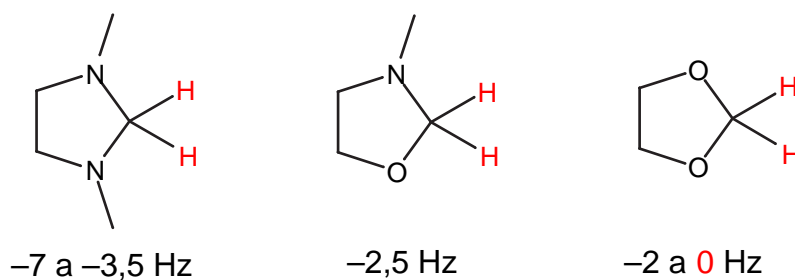
He aquí algunos ejemplos para ilustrar lo que hemos expuesto:



Como en el caso de la comparación de aldehídos (o cetonas) con iminas, el cambiar el oxígeno por nitrógeno debilita el efecto ya que el nitrógeno es menos atractor pero, sobre todo, por que no tiene más que un par libre:



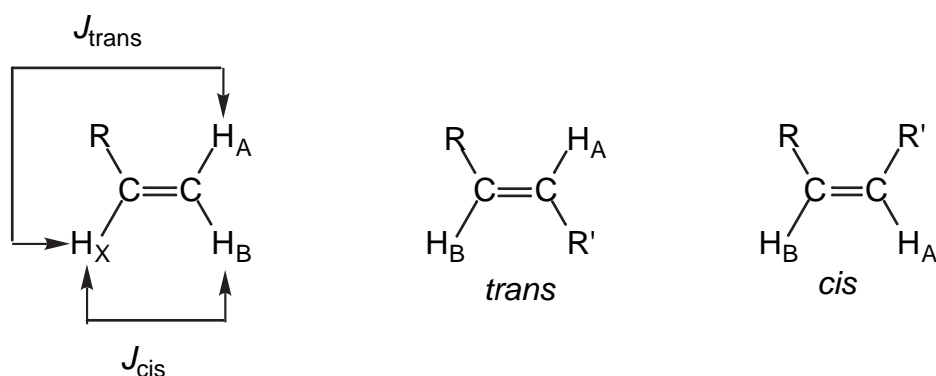
Cuando dos heteroátomos rodean al metileno se observan grandes efectos hasta llegar a anular la constante de acoplamiento, lo que supone un ΔJ de unos 12 Hz.



e. El acoplamiento vecinal (3J , J_{vec}) en olefinas y en compuestos saturados. Ecuación de Karplus

e1. En serie etilénica

En las olefinas, en general J_{cis} y J_{trans} son **positivas** y $J_{trans} > J_{cis}$. Por ello es fácil determinar quien es H_A y quien H_B midiendo J_{AX} y J_{BX} y cual es el isómero *trans* y cual el *cis* midiendo J_{AB} (recordemos que para olefinas trisustituidas se pueden usar las tablas de incrementos de Pascual y Simon).



Olefina monosustituída Olefina disustituída *trans* Olefina disustituída *cis*

Sin embargo, los valores de J_{cis} y J_{trans} dependen de la **electronegatividad** de R (y R') y, en el caso de cicloalquenos, del tamaño del anillo.

Veamos primero el efecto del sustituyente:

Olefinas monosustituídas			Olefinas disustituídas			
R	J_{trans}	J_{cis}	R	R'	J_{trans}	J_{cis}
Li	+23,9	+19,3	CO ₂ Me	Me	+15,5	+11,4
H	+19,0	+11,5	C ₆ H ₅	SC ₆ H ₅	+14,4	+11,0
CO ₂ H	+17,2	+10,4	Cl	CH ₂ Cl	+13,1	+7,2
NO ₂	+15,0	+7,6	Cl	Cl	+12,1	+5,3
Br	+15,2	+7,1	F	F	+9,5	-2,0

OMe	+14,3	+7,0
F	+12,8	+4,6
Csp ³	+16,2	+7,0
	a +13,2	a +5,7

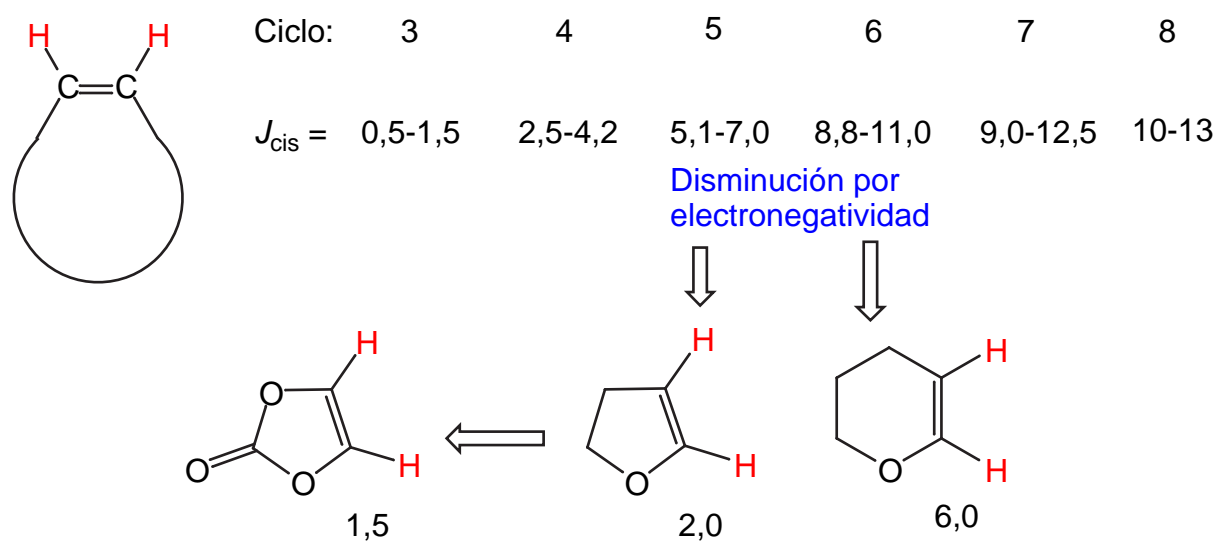
Para compuestos muy distintos es posible encontrar un J_{cis} (19,3 Hz) mayor que una J_{trans} (12,8 Hz) e incluso ${}^3J_{vec} < 0$ para el 1,2-difluoroetileno *cis*.

La dependencia con la electronegatividad, definida como ΔE (diferencia entre el H y R) ha sido cuantificada como sigue (si hay varios sustituyentes, se puede usar $\Sigma\Delta E$):

$$J_{cis} = 11,5 (1 - 0,34 \Delta E)$$

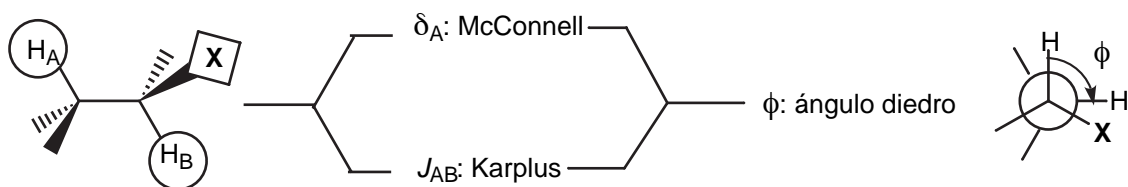
$$J_{trans} = 19,0 (1 - 0,17 \Delta E)$$

La tensión de anillo también influye sobre ${}^3J_{vec}$. Por ejemplo:



e2. En serie saturada. Ecuación de Karplus

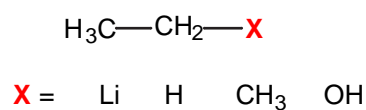
El acoplamiento vecinal, ${}^3J_{HH}$, en derivados del etano da entrada, vía la ecuación de Karplus, al análisis conformacional, completando así la información proporcionada por la ecuación de McConnell:



Pero la constante de acoplamiento J_{AB} no depende sólo del ángulo diedro ϕ sino también de la electronegatividad de X y, si éste tiene pares libres (caso del oxígeno y del nitrógeno) de la orientación de dichos pares.

En lo que se refiere a la electronegatividad de X, como sucedía en el acoplamiento etilénico, la presencia de sustituyentes electronegativos sobre los átomos C_1 o C_2 del fragmento $H_A-C_1-C_2-H_B$ tiende a disminuir el valor de J_{AB} , pero en serie saturada **el efecto es mucho menos importante**:

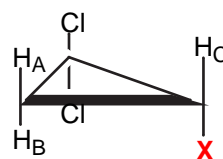
Con libre rotación



$J_{Et} =$ 8,4 8,0 7,25 7,0

$J = 7,9 - 0,7 \Delta E$ ΔE es la diferencia de
 electronegatividad entre
 X y H

Estereoquímica fija



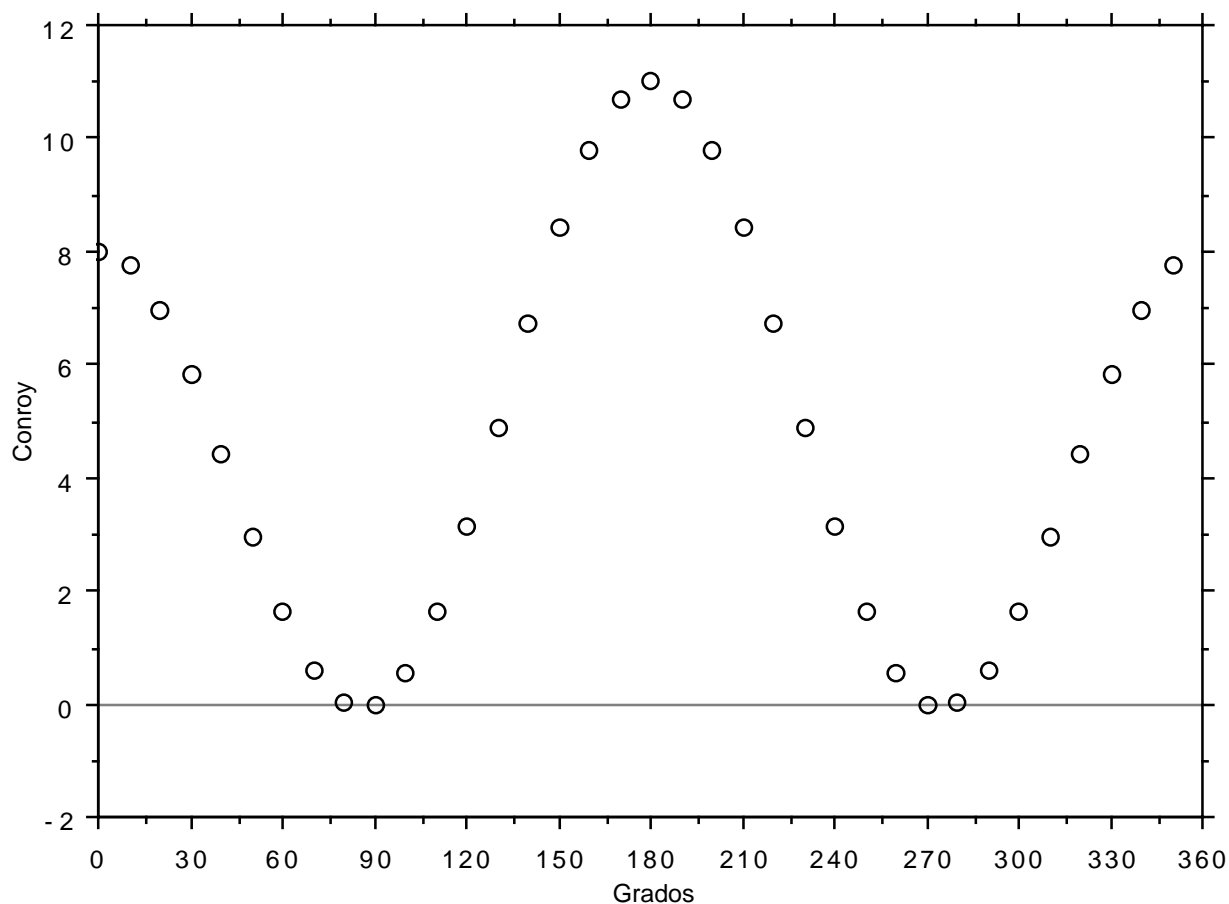
J_{AC} 12,6 11,2 9,4 8,0
 J_{BC} 9,6 8,0 6,6 5,4

Karplus, uno de los más grandes químicos teóricos y espectroscopistas de RMN, utilizando la teoría del enlace de valencia (**valence bond**) y Conroy, utilizando la teoría de los orbitales moleculares, dedujeron una relación entre ${}^3J_{vec}$ y el ángulo diedro ϕ :

$${}^3J_{vec} = 8,5 \cos^2 \phi - 0,3 \text{ para valores de } 0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$$

$${}^3J_{vec} = 9,5 \cos^2 \phi - 0,3 \text{ para valores de } 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$$

que posteriormente evolucionó a ecuaciones de la forma **$a \cos 2\phi + b \cos \phi + c$** válidas para todo el rango de ϕ .

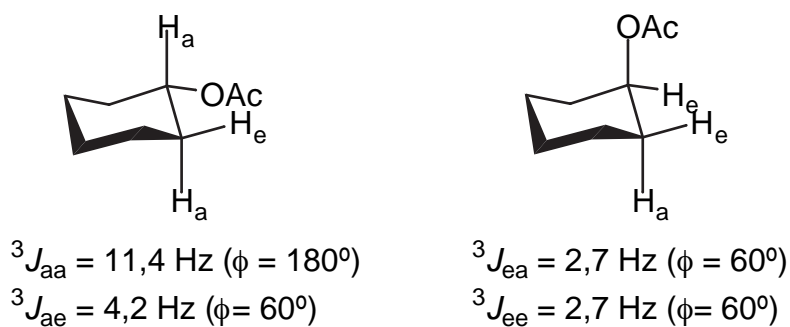


Hay que tener cuidado cuando se aplica la ecuación (o las ecuaciones, pues hay diferentes versiones) al caso de una molécula en libre rotación. Consideremos el caso del etano en su conformación de mínima energía, la alternada, cuyo valor experimental es de 8,0 Hz (medido en los satélites ^{13}C):

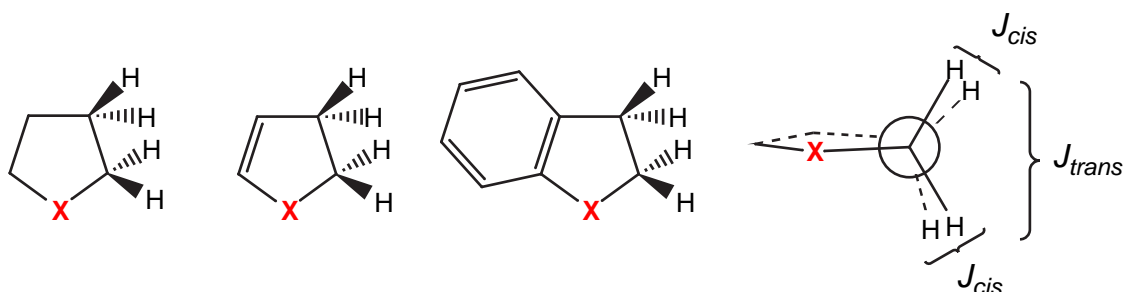
$$\langle J_{\text{HH}} \rangle_{\text{promedio}} = [2 J_{\text{HH}}(\phi=60^\circ) + J_{\text{HH}}(\phi=180^\circ)]/3 = 4,2 \text{ Hz}$$

El resultado parece muy malo, si se integra sobre toda la curva de potencial (teniendo en cuenta todas las poblaciones y su peso en la distribución de Boltzmann) se encuentra el valor experimental.

He aquí, como ejemplo, el caso de dos derivados del ciclohexano:

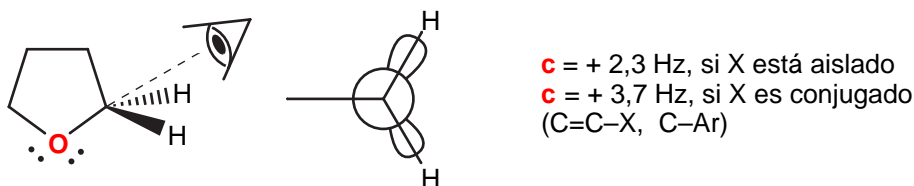


Como Anteunis, por un lado, y Abraham y Thomas, por el otro, demostraron, los pares libres ejercen una influencia sobre ${}^3J_{\text{HH}}$. Eligieron una serie de heterociclos pentagonales en los que la parte CH_2CH_2 está casi eclipsada. En este tipo de compuestos es frecuente usar J_{cis} (o J_{sin}) y J_{trans} (o J_{anti}).

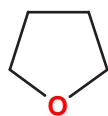


El estudio se efectuó sobre la suma $J_{cis} + J_{trans}$ ya que esa suma se puede medir directamente en el espectro sin que sea necesario analizar el sistema AA'BB' (nótese que el movimiento conformacional hace que, en promedio, todo se pase como si en esas moléculas los pares de protones de las posiciones 2 y 3 fuesen perfectamente isocronos).

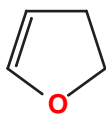
Según Anteunis, ${}^3J_{\text{HH}} = J_{cis} + J_{trans} = \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}$. **a** es la constante de acoplamiento calculada con la ecuación de Karplus para un etano eclipsado ($\phi = 0^\circ$ para el *cis* y $\phi = 120^\circ$ para el *trans*), es decir, ${}^3J_{\text{HH}} = 12,5 \text{ Hz}$. Si admitimos que el sistema puede deformarse, con oscilaciones de ϕ de $\pm 30^\circ$ alrededor de la posición eclipsada, entonces ${}^3J_{\text{HH}} = J_{cis} + J_{trans} = 10 \text{ Hz}$. **b** es la corrección debida a la electronegatividad de X, para X = O, **b** = -1,6 Hz y para X = NH, **b** = -0.8 Hz. **c** es la corrección debida al paralelismo σ -p entre el par libre de X (O, NH) y el enlace C-H adyacente.



Por ejemplo:



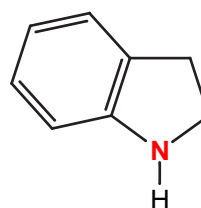
$$\begin{aligned} a &= 10 \\ b &= -1,6 \\ c &= 2 \times 2,3 \\ \text{Total} &= 13,0 \\ \text{Exp.} &= 13,3 \text{ Hz} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} a &= 12,5 \\ b &= -1,6 \\ c &= 2 \times 3,7 \\ \text{Total} &= 17,7 \\ \text{Exp.} &= 19,0 \text{ Hz} \end{aligned}$$



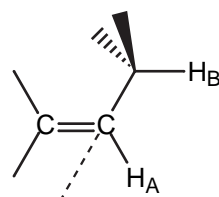
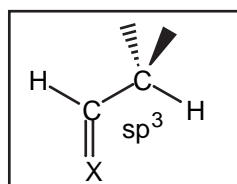
$$\begin{aligned} a &= 10 \\ b &= -0,8 \\ c &= 2 \times 2,3 \\ \text{Total} &= 13,8 \\ \text{Exp.} &= 13,3 \text{ Hz} \end{aligned}$$



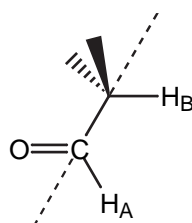
$$\begin{aligned} a &= 12,5 \\ b &= -1,2 \\ c &= 2 \times 3,7 \\ \text{Total} &= 18,7 \\ \text{Exp.} &= 17,0 \text{ Hz} \end{aligned}$$

e3. Otros acoplamientos vecinales

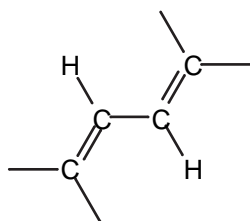
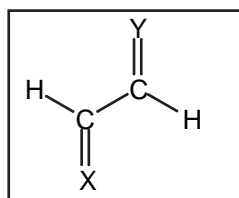
He aquí algunos casos interesantes:



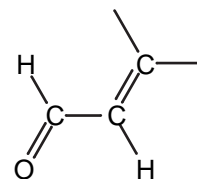
$$J_{AB}(\text{promedio}) = 6 \text{ a } 8 \text{ Hz}$$



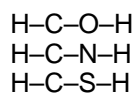
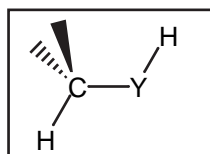
$$J_{AB}(\text{promedio}) = 1 \text{ a } 3 \text{ Hz}$$



$$10\text{-}12 \text{ Hz}$$



$$8 \text{ Hz}$$

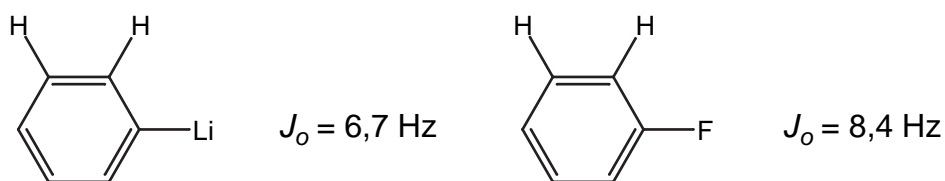


$$5 \text{ a } 9 \text{ Hz}$$

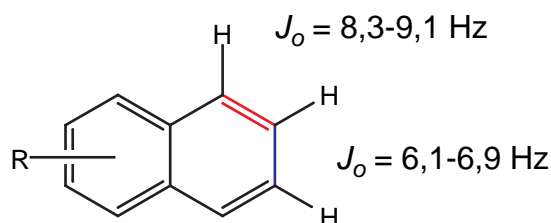
depende del ángulo diedro
con una relación de tipo Karplus

f. Los acoplamientos en sistemas aromáticos y heteroaromáticos

Como ya se señaló, en los derivados del benceno se observan acoplamientos de tipo ${}^3J_{\text{HH}}$ (J_o , orto) de 7 a 10 Hz, ${}^4J_{\text{HH}}$ (J_m , meta) de 2 a 3 Hz y ${}^5J_{\text{HH}}$ (J_p , para) inferiores a 1 Hz. Estos valores son bastante generales, lo que indica que dependen poco de la naturaleza de los sustituyentes. A pesar de ello, se ha podido demostrar que existe una relación lineal entre J_o y ΣE (suma de las electronegatividades de los sustituyentes). Por ejemplo:

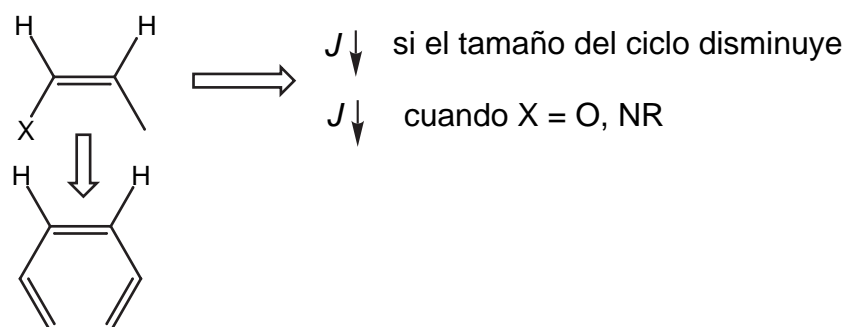


También se ha establecido una relación entre J_o y el orden de enlace P, $J_o = 12,7 P - 1,1$, como se comprueba cualitativamente en el caso de los naftalenos:

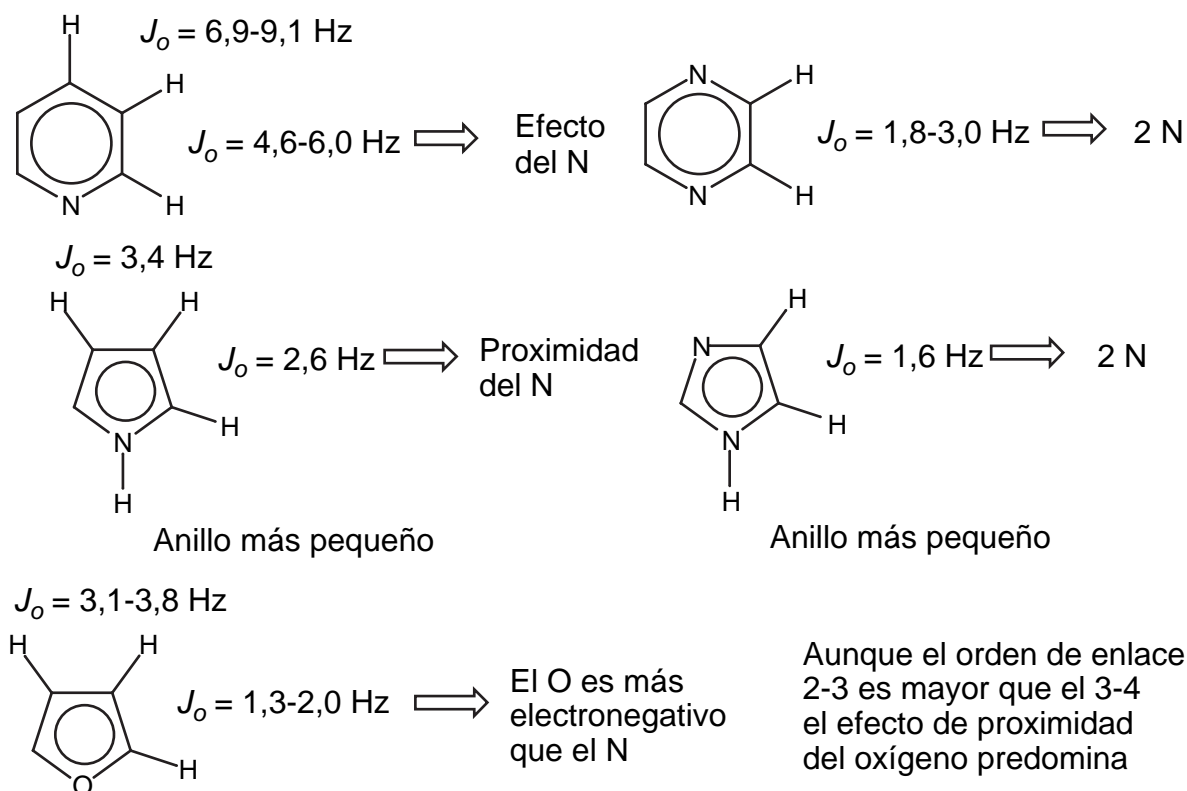


(los acoplamientos entre protones de dos anillos o con el sustituyente, por ejemplo un CH_3 , serán discutidos en la sección de acoplamientos a larga distancia, en la sección siguiente).

Cuando se pasa a compuestos heteroaromáticos (heterociclos aromáticos) hay que recordar los efectos que hemos señalado a propósito de J_{cis} en olefinas:

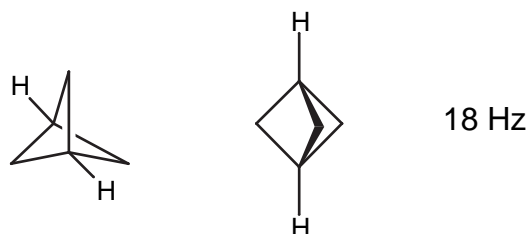


Si se tienen en cuenta, es fácil entender los resultados siguientes (no se han representado los sustituyentes de los heterociclos):



g. Los acoplamientos a larga distancia: en W, en zigzag, acetilenos

Los acoplamientos a través de más de tres enlaces (con excepción de J_p) se denominan **acoplamientos a larga distancia**. Los nJ alcanzan un valor máximo de 18 Hz (biciclo [1.1.1]pentano) pero sus valores medios están comprendidos entre 0 y 2,5 Hz.

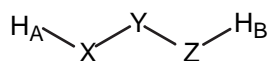


La observación de estos acoplamientos, de gran interés estructural, exigen que la resolución del espectrómetro haya sido optimizada, ya que muchos de ellos son inferiores a 1 Hz. Tanto los datos experimentales como las consideraciones teóricas indican que las interacciones espín-espín importantes a través de más de tres enlaces se limitan a ciertas disposiciones geométricas de los núcleos y de los enlaces:

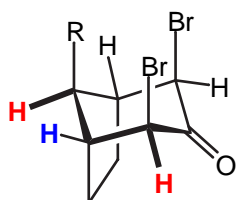
- g1 – Disposición en W (4J)
- g2 – Configuración en zig-zag (5J)
- g3 – Acetilenos, alenos y cumulenos (nJ)
- g4 – Acoplamiento alílico (H–C–C=C–H, 4J): estereoquímica
- g5 – Acoplamiento homoalílico (H–C–C=C–C–H, 5J): estereoquímica
- g6 – Acoplamiento bencílico
- g7 – Otros acoplamientos a larga distancia

g1 – Disposición en W (4J)

Estos acoplamientos se observan en sistemas **planos**:

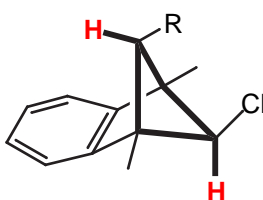


sean quienes sean X, Y y Z: Csp^2 (C=C, C=O, C=NR), Csp^3 , O, N, S, etc. que pueden estar unidos por un enlace sencillo o doble (el acoplamiento meta en serie aromática corresponde a un caso de disposición W). Cuantos más **camino**s haya en forma de W mayor será J .



$$^3J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$$

$$^4J_{\text{HH}} = +1,8 \text{ Hz (1 W)}$$



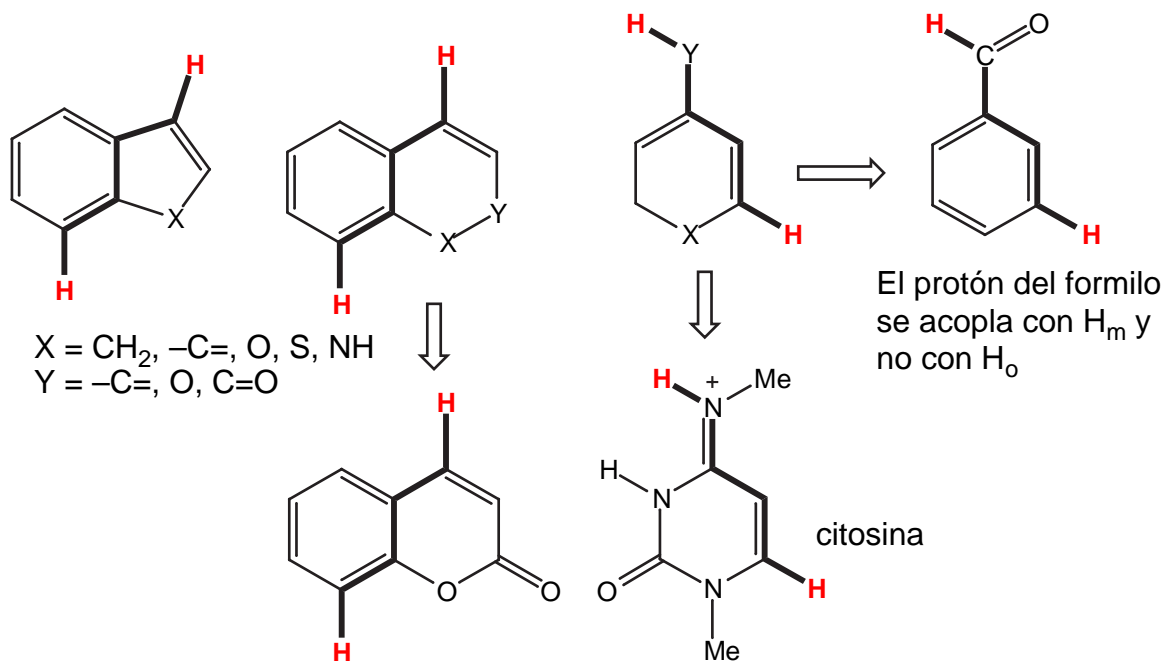
$$^4J_{\text{HH}} = +7,4 \text{ Hz (2 W)}$$



$$^4J_{\text{HH}} = +18 \text{ Hz (3 W)}$$

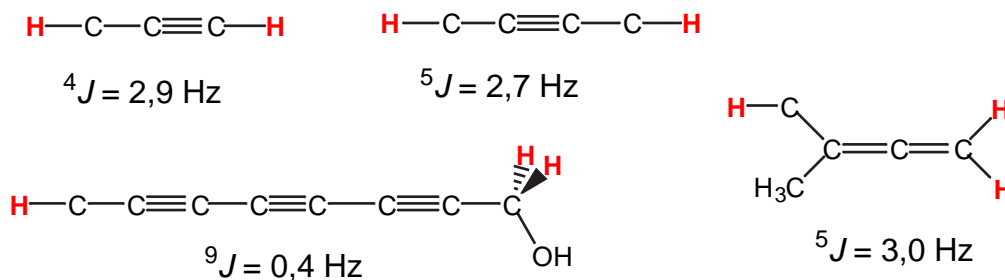
g2 – Configuración en zig-zag (5J)

Numerosos sistemas insaturados (generalmente aromáticos y, por tanto, planos) presentan el acoplamiento $^5J_{\text{HH}}$ cuando los enlaces están en un plano y en disposición zig-zag:



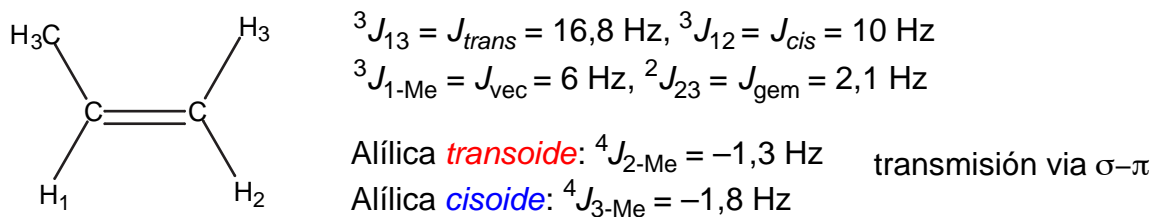
g3 – Acetilenos, alenos y cumulenos (ⁿJ)

Contrariamente a los ejemplos precedentes donde el acoplamiento se transmitía por el sistema σ, en este caso la transmisión de la información de espín tiene lugar a través del sistema π y el efecto puede ser explicado en términos de hiperconjugación:



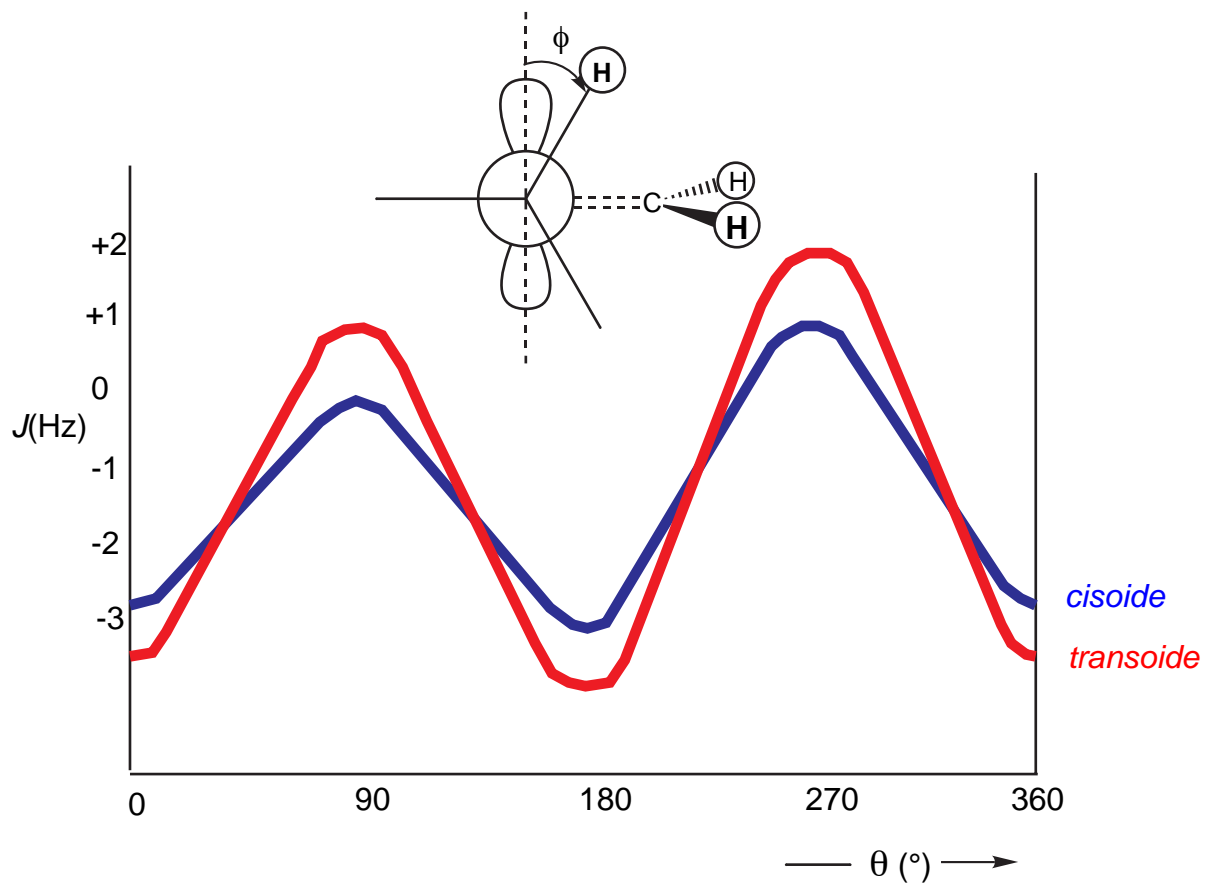
g4 – Acoplamiento alílico (H-C-C=C-H, ⁴J): estereoquímica

Examinemos el caso del 1-buteno:



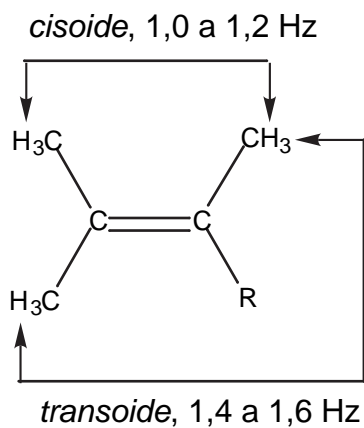
En los sistemas acíclicos (libre rotación Csp^3-Csp^2) la constante *cisoide* es algo mayor que la *transoide* en valor absoluto, lo cual puede utilizarse para determinar la estructura.

En los sistemas cíclicos, se ha demostrado la existencia de una dependencia de la constante de acoplamiento alílica con el ángulo diedro ϕ que permite utilizar esos acoplamientos en problemas de estereoquímica:

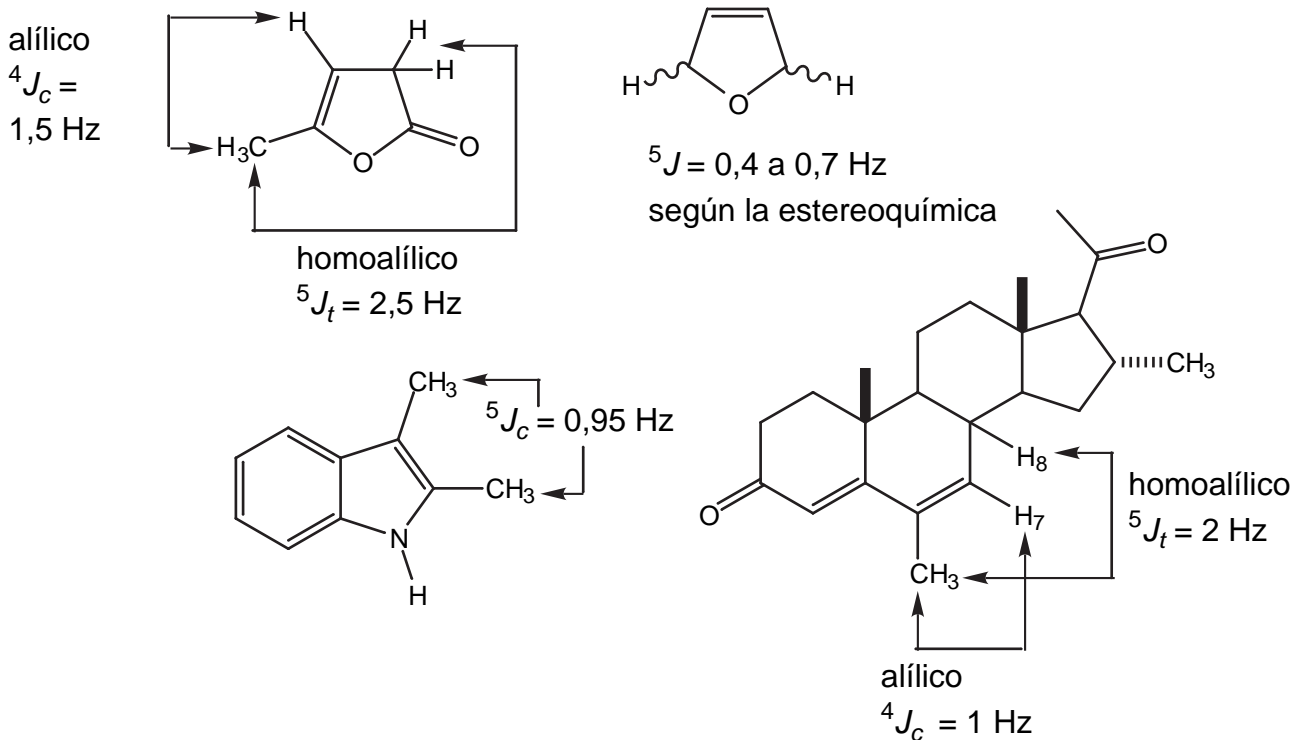


g5 – Acoplamiento homoalílico ($H-C-C=C-C-H$, 5J): estereoquímica

Del mismo orden pero de signo contrario al precedente ($|{}^5J_t| > |{}^5J_c|$).

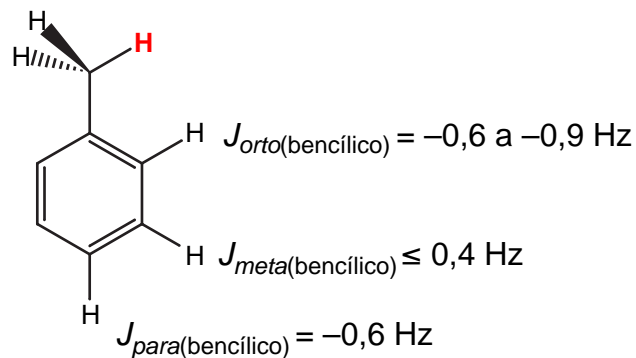


Depende de dos ángulos, ϕ y ϕ' , definidos como para el acoplamiento alílico y sigue una relación $J \approx 5 \cos^2\phi * \cos^2\phi'$. He aquí algunos ejemplos de acoplamientos homoalílicos:



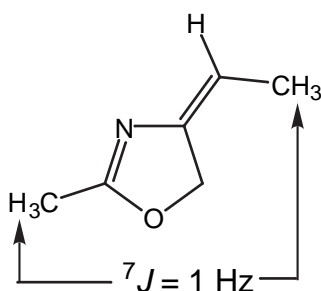
g6 – Acoplamiento bencílico

Los valores observados son todos inferiores a 1 Hz:



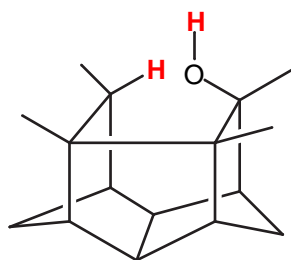
g7 – Otros acoplamientos a larga distancia

He aquí un ejemplo de acoplamiento a través de siete enlaces:



h. El acoplamiento a través del espacio

Existen acoplamientos que implican muchos enlaces saturados y geometrías especiales. Por ejemplo, Anet observó un acoplamiento **HH** en la molécula siguiente, que atribuyó a un acoplamiento a través del espacio en lugar de a través de seis o siete enlaces:



Estos acoplamientos tienen un gran interés teórico.

i. El acoplamiento virtual

Si la constante de acoplamiento entre dos protones es nula puede parecer obvio que la señal de uno de los protones no será perturbada por el otro. Sin embargo, eso sólo es verdad en ciertos casos, los llamados **espectros de primer orden**.

Musher y Corey definieron en 1962 el análisis de primer orden de un espectro de RMN como el procedimiento conducente a los parámetros buscados, ν y J (ambos en Hz) por simple medida de los espectros. Los espectros aparecen así compuestos de señales simétricas cuya multiplicidad es sencilla de prever. La distancia entre ciertas componentes es la constante de acoplamiento (valor absoluto).

La condición única para que el espectro (o una porción del espectro) sea de primer orden es:

$$|\nu_i - \nu_j| \gg J_{ij}$$

(ν_i y ν_j son los desplazamientos químicos de los núcleos i y j , en Hz, y J_{ij} la constante de acoplamiento entre ellos). El uso de espectrómetros de frecuencias cada vez mayores (antiguamente, 60 o 100 MHz, ahora, 200 o 400 MHz), que aumentan $|\nu_i - \nu_j|$ sin modificar J_{ij} , hace que cada vez los espectros sean más de "primer orden". Si, a pesar de ello, el espectro no lo es, hay que recurrir al análisis espectral usando un ordenador.

XV Cálculo teórico de δ (ppm) y de J (Hz)

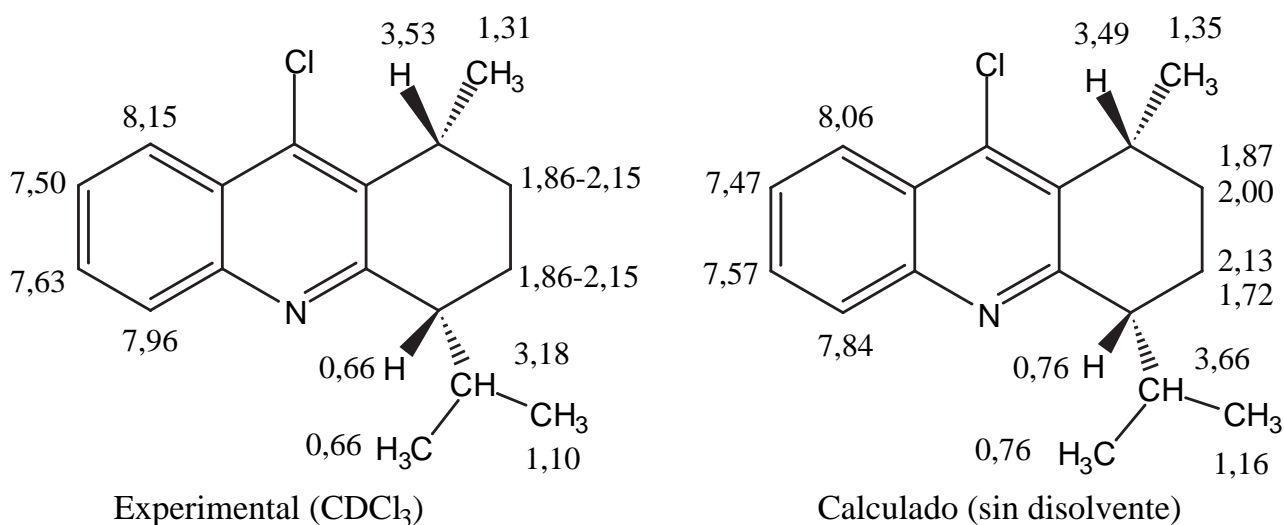
a. Consideraciones generales

Desde los comienzos del uso de la RMN, los químicos orgánicos han estado interesados en predecir el espectro de una sustancia, en asignar automáticamente las señales de un compuesto o en identificar un compuesto a partir de su espectro RMN. Durante mucho tiempo eso sólo fue posible de una manera empírica. Dada la enorme cantidad de compuestos estudiados, la mayoría de las posibilidades han sido estudiadas, tanto las situaciones concretas como sus perturbaciones lejanas. Eso ha llevado a una serie de programas "ligeros" (en términos de computación) que dada una fórmula tridimensional predicen su espectro de ^1H de forma gráfica, lo que necesita una predicción tanto de δ como de J . El desarrollo imparable de la química teórica y la rapidez creciente de los ordenadores han permitido el uso de métodos rigurosos que vamos a resumir a continuación.

b. Desplazamientos químicos

Los desplazamientos químicos (a excepción de átomos muy pesados, que no nos conciernen aquí) se pueden calcular teóricamente con gran precisión. El mejor compromiso actual para moléculas de talla media es el llamado GIAO//DFT, es decir **Gauged Including Atomic Orbitals** (esta es la parte que proporciona los apantallamientos absolutos σ – **absolute shieldings** –) basada en geometrías moleculares optimizadas con unos de los funcionales de la densidad (**Density Functional Theory**), siendo el más célebre el **B3LYP (Becke 3 Lee-Yang-Parr)**. Para pasar de σ (sólo unos pocos valores experimentales son conocidos) a δ , en el caso del protón, hay que conocer el σ del TMS (alrededor de 32 ppm) y luego restar.

Los resultados son excelentes aunque aún no es posible asignar ciertas señales muy cercanas (que es, justamente, las que plantean problemas). He aquí un ejemplo:



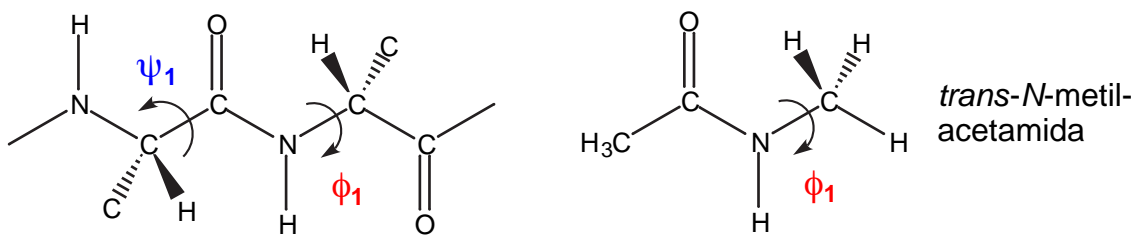
b. Constantes de acoplamiento (J y K)

Aunque el uso de J (en Hz) está tan extendido que puede parecer la única manera de expresar una constante de acoplamiento, existe otra escala, la de las constantes de acoplamiento **reducidas** K , que también se expresan en Hz pero que permiten comparar acoplamientos entre núcleos diferentes, por ejemplo, ^1H - ^1H con ^1H - ^{13}C o ^{15}N - ^{19}F . La relación entre K y J viene dada por la fórmula:

$$K_{jk} = 4\pi^2 J_{jk} / h \gamma_j \gamma_k$$

En esta fórmula aparecen las relaciones magnetogiricas de los núcleos **i** y **j**. Eso hace que este factor, que hace depender a J de ellos (cuanto más grandes, más grande será J), desaparece y los valores de K son comparables y ya no dependen, por ejemplo, del isótopo considerado.

Los cálculos de constantes de acoplamiento son mucho más complejos que los de desplazamientos químicos y exigen mucho más tiempo de cálculo o, lo que viene a ser lo mismo, sólo son aplicables a problemas sencillos implicando moléculas pequeñas (y, si posible, de la máxima simetría). He aquí un ejemplo, debido a Perera y Barlett (cálculos EOM-CCSD, **equation-of-motion coupled cluster**). Se trata de cálculos efectuados sobre la acetamida como modelo de enlace peptídico $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{R})-\text{CO}-$ definido por su ángulo diedro ϕ_1 .



La ecuación de Karplus experimental (basada en el estudio de muchos enlaces peptídicos) es:

$${}^3J_{\text{HH}} = 9.8 \cos^2 \phi_1 + 1.1 \cos \phi_1 + 0.4$$

Y la calculada por Bartlett es:

$${}^3J_{\text{HH}} = 8.1 \cos^2 \phi_1 + 1.2 \cos \phi_1 + 0.7$$
