

Tutorial para la interpretación de espectros de RMN

Fernando de J. Amézquita L.
Diana Mendoza O.



Universidad de Guanajuato

Introducción:

Hemos preparado esta presentación con el objeto de facilitarle a cualquier persona que le interese, comprender la interpretación de los espectros de Resonancia magnético nuclear de ^1H .

Los problemas se seleccionaron, de entre el catálogo de Varian, de tal manera que el lector va comprendiendo paso a paso sobre la interpretación y adquiriendo las estrategias que le proporcionan habilidad para elucidar una estructura.

Así, vamos pasando de aplicar la regla para un sistema de primer orden, AX a más complejos como los de benceno en distintos tipos de sustitución representativos.

Los espectros en fondo amarillo, del catálogo de Varian, fueron obtenidos a 60 MHz, y son los que se usarán en el tutorial, enseguida se presenta el espectro a 100 MHz o 300 MHz, según se especifica. El lector podrá comprobar la influencia del disolvente en el caso de algunas señales y la constancia del valor del desplazamiento químico. Para el espectro 13, peso molecular 104 u.m.a. se presenta el espectro de ^{13}C .

Guía para la interpretación de espectros de RMN

1. Realiza las siguientes operaciones:

a) Identifica el valor del desplazamiento químico de cada señal.

b) Anota el valor de la integración de cada señal. Si no está marcado en el espectro y se observan curvas de integración, mídelas. Divide las integraciones entre la magnitud más pequeña, determina la proporción. Esa es la proporción de los diferentes tipos de protones en la molécula.

2. En el caso de contar con la fórmula condensada, como guía haz el cálculo para conocer las unidades de insaturación. Lo que te dará una idea de si el compuesto es insaturado, derivado de benceno, olefina, si hay grupo carbonilo, etc.

3. Necesitarás usar una tabla de desplazamientos químicos, te recomiendo la de Varían que encontrarás en el manual de prácticas y en la liga de Q. Analítica III.

4. Con los valores de los desplazamientos químicos y tomando en cuenta el valor de la integración identifica el tipo de protón con el grupo asociado. Observa el fraccionamiento de cada señal, es útil para determinar el ambiente de cada protón aplicando la regla $n+1$.

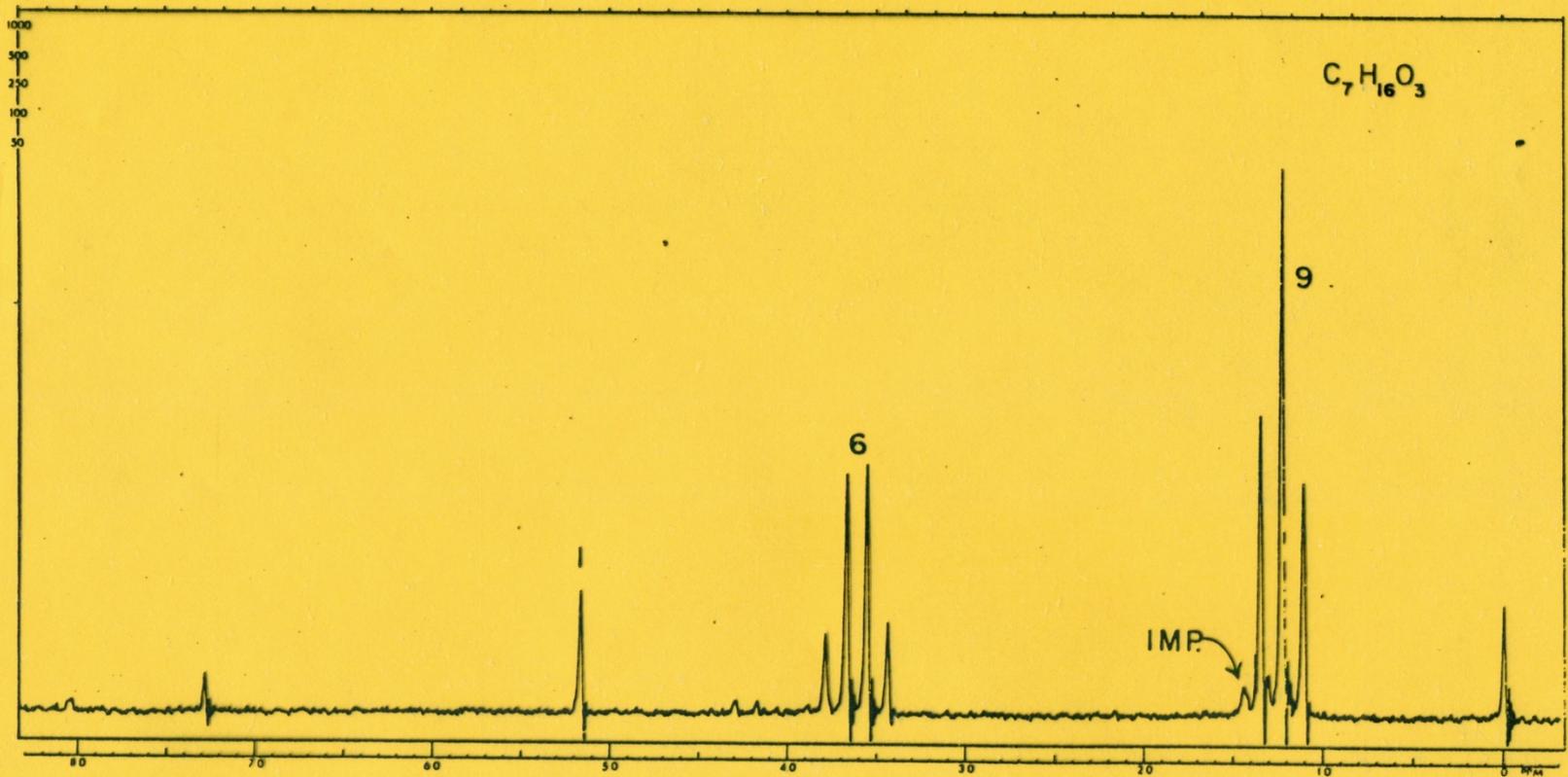
5. Recuerda que es muy útil tomar en cuenta los patrones de fraccionamiento, para los diferentes sistemas de acoplamiento espín-espín, que te darán una idea del ambiente de cada protón. No pierdas de vista que la situación del fraccionamiento es recíproca, -¿quién lo origina?-, lo que quiere decir que si hay un metileno vecino a un metilo siempre observarás para el primero un cuadruplete y para el segundo un triplete y su integración debe estar en la proporción de 2:3. Si es posible determina la constante de acoplamiento.

Si observas una señal cerca de 7,2 ppm tal vez sea un derivado de benceno, ve el valor de la integración y el patrón de fraccionamiento de la señal, te indicará el tipo de sustitución que corroborarás con la integración. No olvides el efecto de la anisotropía magnética.

Te recomendamos que apliques lo anterior a los espectros que se presentan en las presentaciones de Ejercicios de RMN 1H y el de 1H y 13C, en la liga de Química Analítica IV, de www.dcne.ugto.mx >material didáctico> Química Analítica IV (Amézquita)

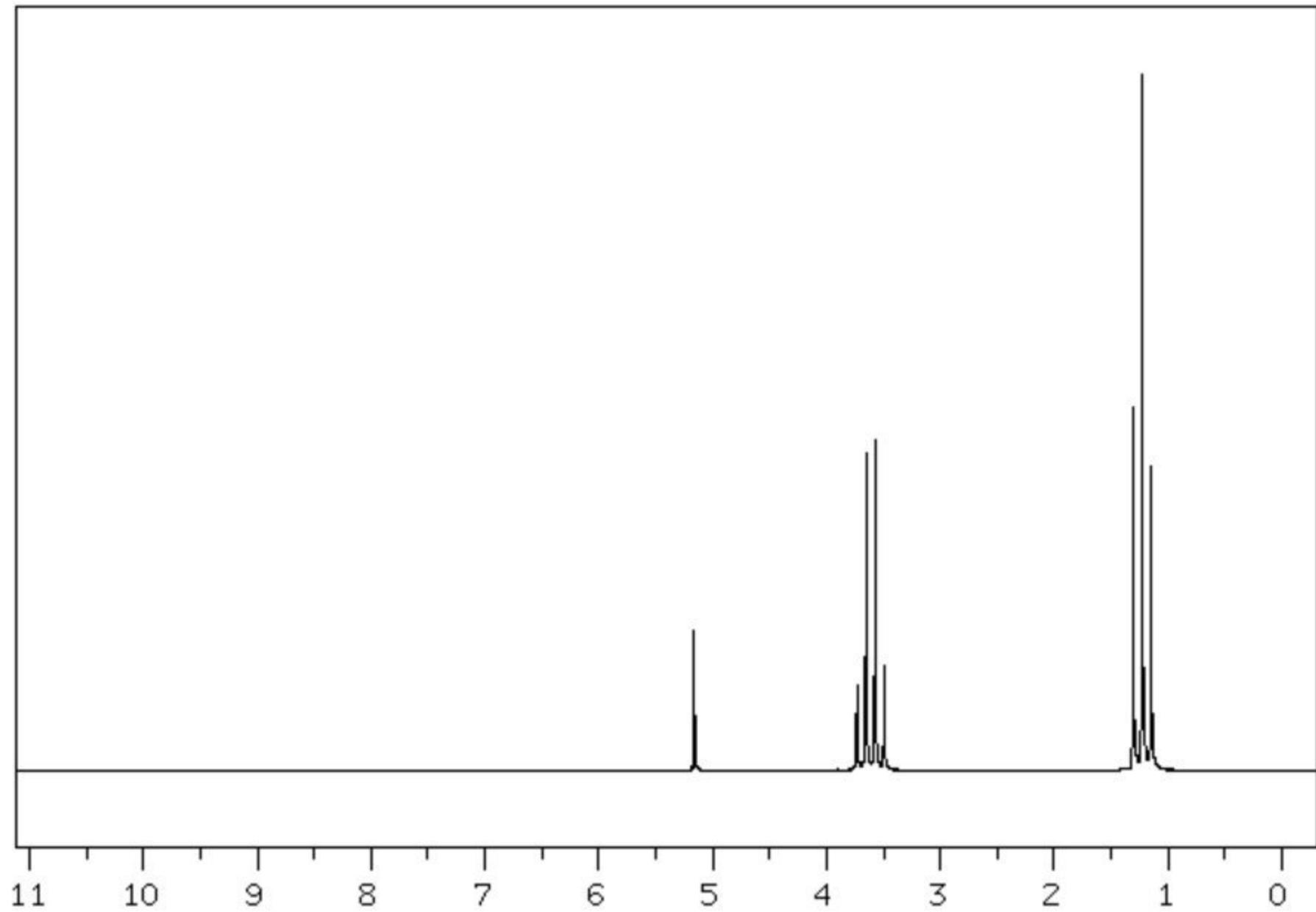
Para los resultados puedes enviar tu propuesta de estructuras a amezquita@ugto.mx y/o dianam@ugto.mx

**Apliquemos a los ejercicios
siguientes:**



89.56 MHz

0.04 ml : 0.5 ml CDCl₃



Nos dan la fórmula condensada $C_7H_{16}O_3$.

Al hacer el cálculo de las unidades de insaturación, Ω , nos da cero, lo cual elimina que haya carbonilo como forma de asociación entre el carbono y el oxígeno.

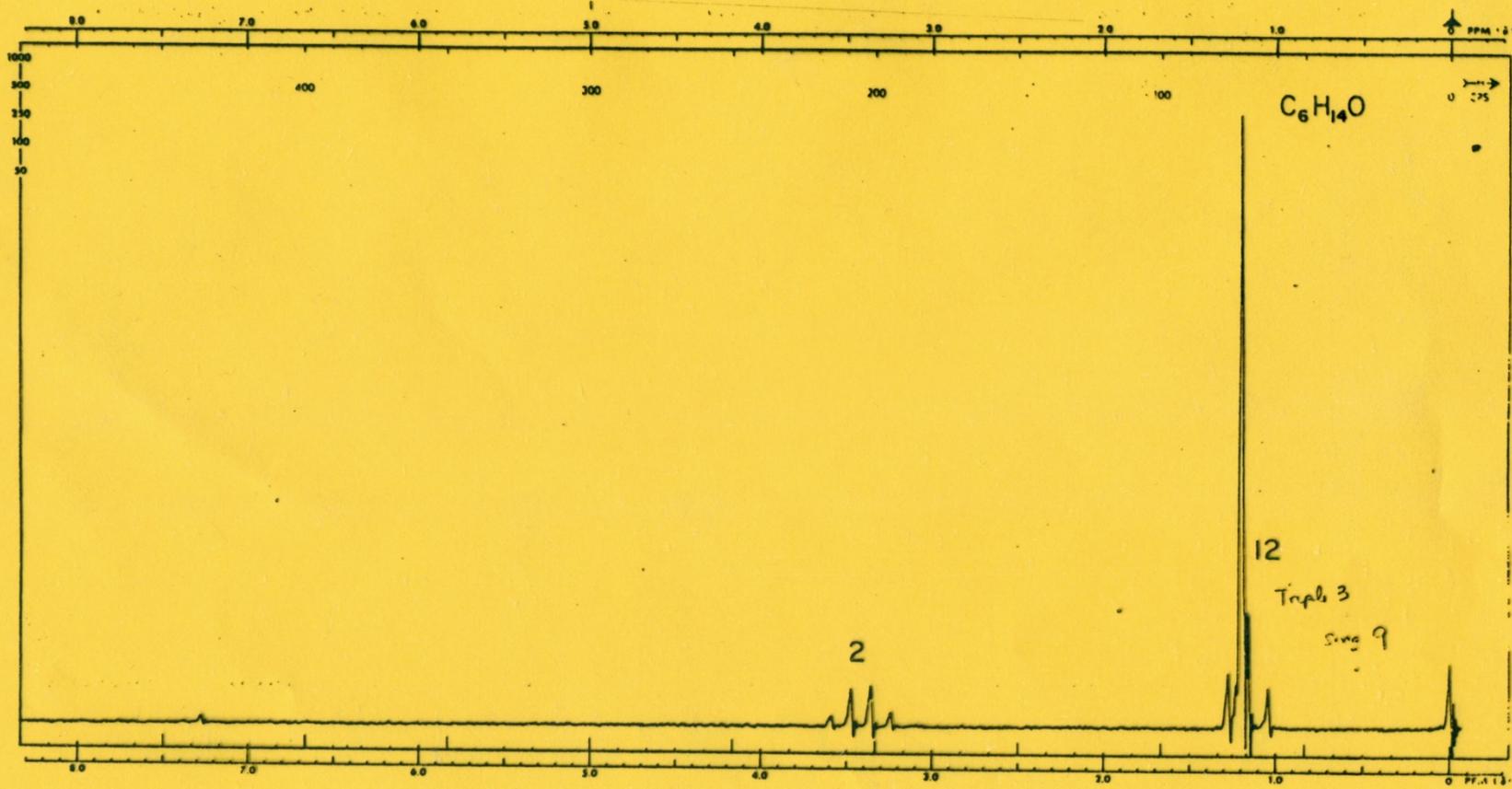
Hay tres señales por tanto hay 3 protones de diferente equivalencia química. No olvides que se usa como referencia el TMS y su desplazamiento químico es cero.

Revisemos los desplazamientos químicos todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 5,2 entre paréntesis (1) ; 3,7 (6) 1,3 (9) por tanto la proporción es: 1 es 6 es a 9.

Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

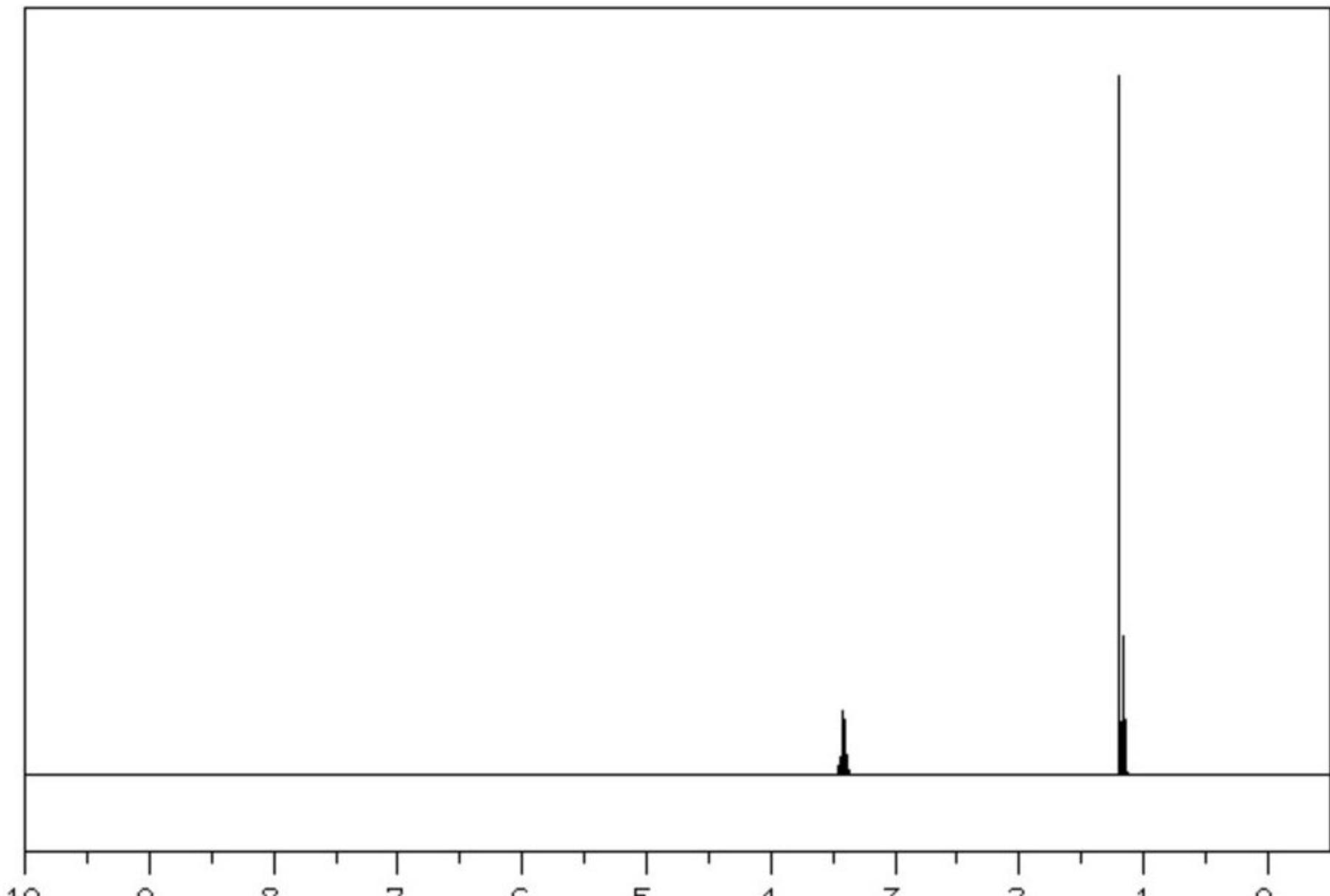
La señal que Integra para uno se encuentra a 5,2 ppm es C-H; la que está a 3,7 ppm es CH_2-O e Integra para 6 porque son tres y es un cuádruple, porque tiene de vecino a un CH_3 ; finalmente la señal a 1,3 ppm es CH_3 e Integra para 9 porque son tres y es un triplete porque tiene de vecino a un CH_2 . Sistemas A, $A'_2X'_3$.

Ahora propón la estructura.



300 MHz

0.05 ml : 0.5 ml CDCl_3



Nos dan la fórmula condensada $C_6H_{14}O$.

Al hacer el cálculo de las unidades de insaturación, Ω , nos da cero, lo cual elimina que haya carbonilo como forma de asociación entre el carbono y el oxígeno.

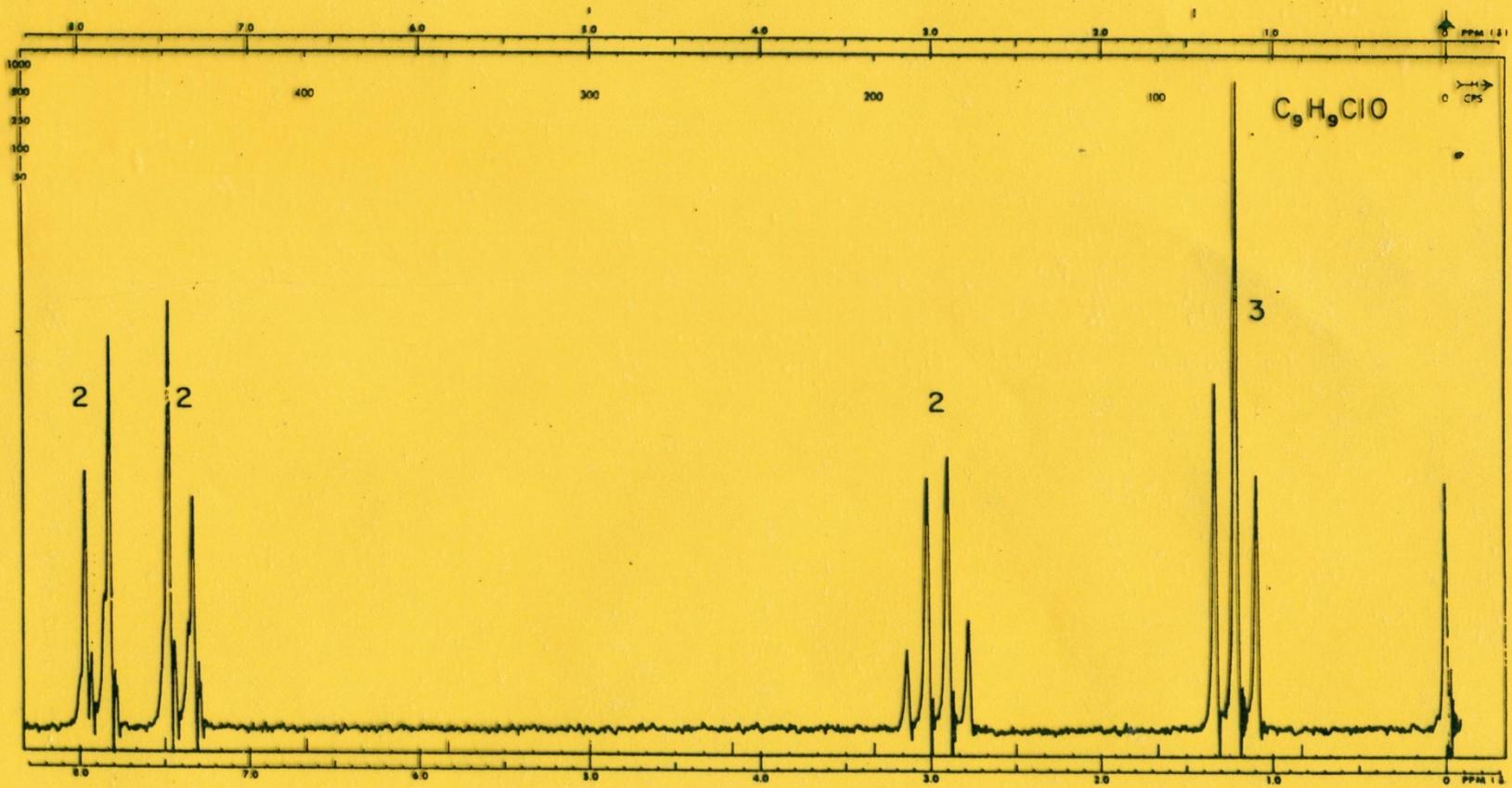
Hay tres señales por tanto hay 3 protones de diferente equivalencia química. No olvides que se usa como referencia el TMS y su desplazamiento químico es cero

Revisemos los desplazamientos químicos todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 3,4 entre paréntesis (2) ; 1,2 (3) 1,2 (9) por tanto la proporción es: 1 es 6 es a 9. Existen dos señales sobrepuestas esto sucede con frecuencia en los espectros de resonancia, pero es indicativo de la similitud del ambiente de los protones. Hay un singulete (9) que queda en la parte media del triplete (3).

Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

La señal que se encuentra 3,4 ppm e Integra para 2, es CH_2-O y es un cuadruplete, porque tiene de vecino a un CH_3 ; una de las señales a 1,2 ppm es CH_3 es un triplete porque tiene de vecino a un CH_2 ; finalmente el singulete que está también a 1,2 e integra para 9 son tres CH_3 . Sistemas A_2X_3 , A'_3 .

Ahora propón la estructura.



Nos dan la fórmula condensada C_9H_9ClO .

Al hacer el cálculo de las unidades de insaturación, Ω , nos da cinco. Toma en cuenta que el benceno tiene 4 unidades de insaturación, por lo que te puede resultar útil pensar que hay benceno, y carbonilo como forma de asociación entre el carbono y el oxígeno. Pero sigamos el procedimiento ya aplicado.

Hay cuatro señales por tanto hay 4 protones de diferente equivalencia química.

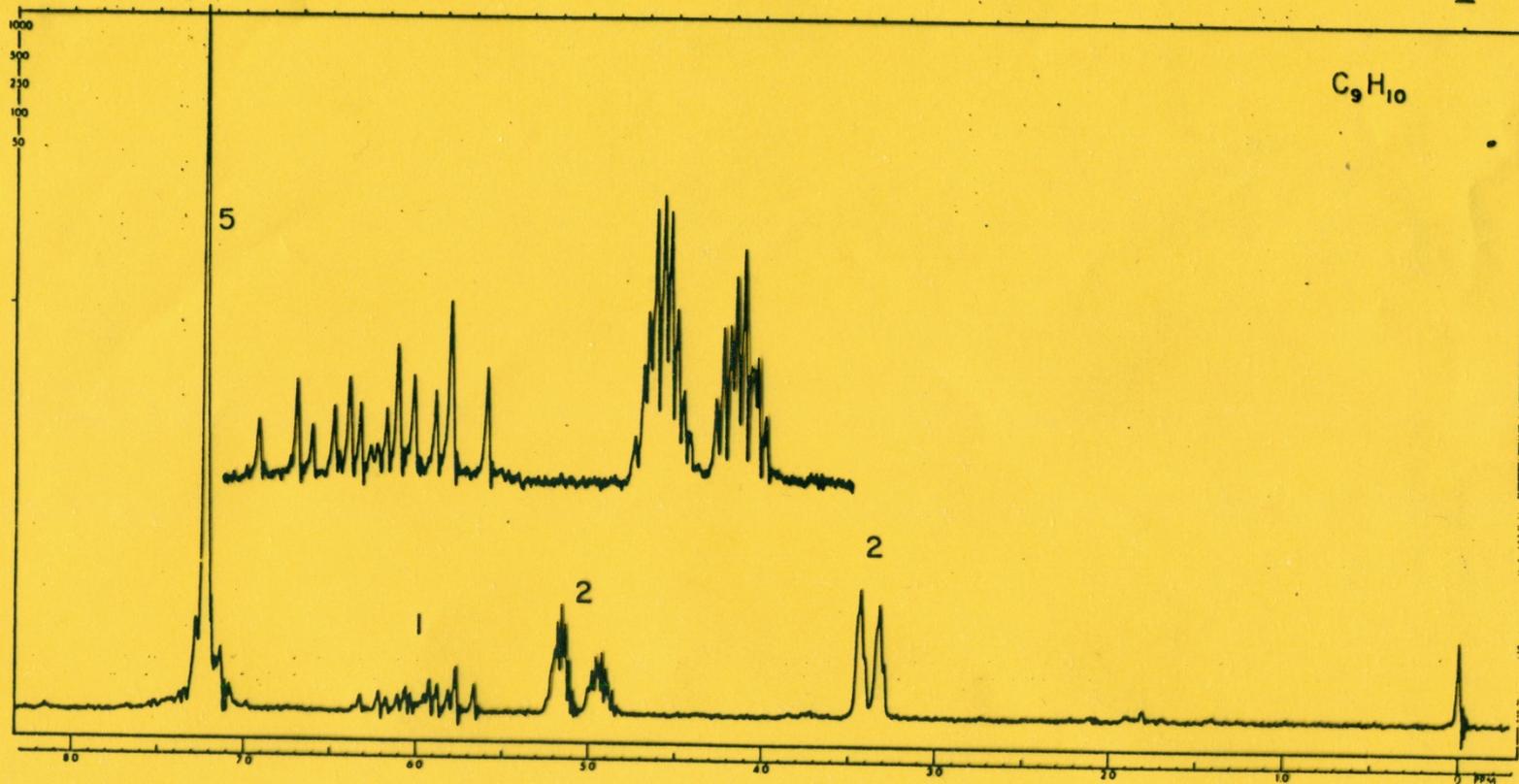
Revisemos los desplazamientos químicos todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 7,9 (2) ; 7,4 (2); 3,0 (2) 1,2 (3); por tanto la proporción es: 2 es a 2 es a 2 es a 3. Existen cuatro señales entre 8,2 a 7,2 con un patrón de fraccionamiento característico de una estructura de benceno en sustitución *para*. Esto consume 4 unidades de insaturación. Las restantes integran para (2), que obviamente es un CH_2 , y la última que integra para 3, podemos atribuirle a un CH_3 .

Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

La señal que se encuentra 3,0 ppm e Integra para 2, por desplazamiento químico vemos que es CH_2 - vecino a $C=O$, que es la quinta unidad de insaturación y es un cuádruplete, porque tiene de vecino a un CH_3 ; la señal a 1,2 ppm es CH_3 es un triplete porque tiene de vecino a un CH_2 . Sistemas $AA'BB'$ y A_2X_3 .

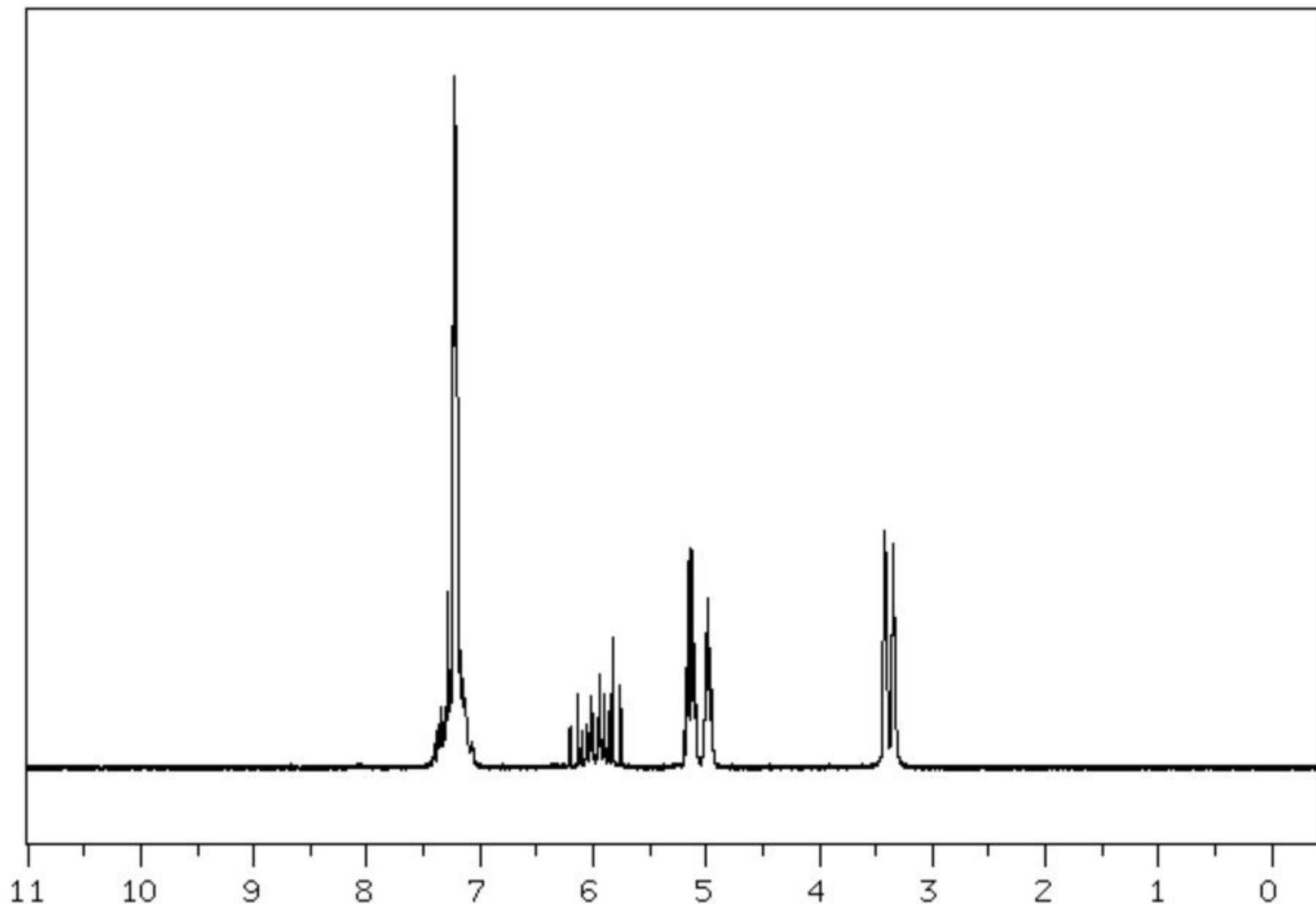
Ahora propón la estructura.

9



89.56 MHz

0.04 ml : 0.5 ml CDCl_3



Nos dan la fórmula condensada C_9H_{10} .

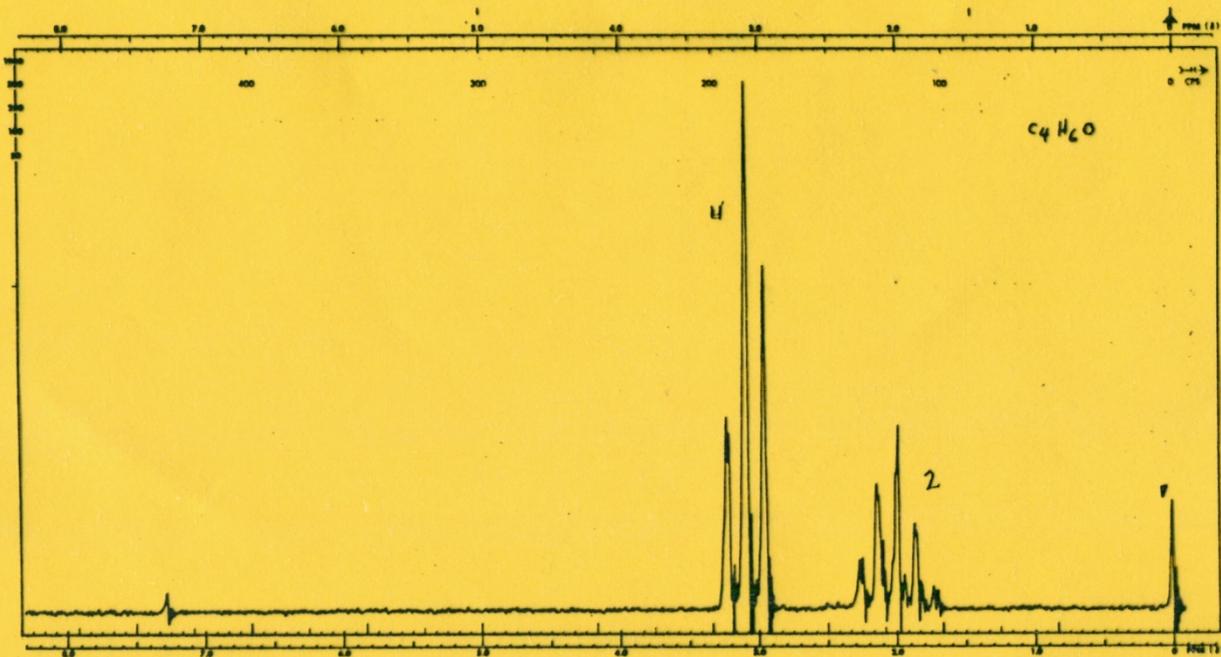
Al hacer el cálculo de las unidades de insaturación, Ω , nos da cinco, lo cual de nuevo nos hace pensar que hay un núcleo de benceno que tiene 4 Ω . Te recomiendo que observes bien el fraccionamiento de las señales de las señales. Hay cuatro señales por tanto hay 4 protones de diferente equivalencia química. Revisemos los desplazamientos químicos todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 7,3 (5) ; 6,0 (1); 5,0 (2) y 2,3 (2) por tanto la proporción es; 5 : 1 : 2 : 2

Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

La señal que y se encuentra a 7,3 ppm e Integra para (5) es Benceno monosustituido; la que está a 6,0 ppm e integra para 1 como puedes ver en la tabla de desplazamientos químicos está en la porción correspondiente a $HC=$ pues integra para (1), observa muy bien la señal a 5 ppm que integra para (2) que está en la porción de $C=CH_2$, es una señal doble que nos hace pensar en un sistema AXY , pues los H del CH_2 son geminales (XY) e interaccionan con el H del $=CH$; finalmente el doblete a 2,3 (2) es un CH_2 que por el desplazamiento se observa en la tabla adyacente a $HC=CH_2$, puedes usar la tabla de Shoolery para precisar el valor de δ del CH_2 flanqueado por benceno y $HC=$; su fraccionamiento se debe a la interacción con el $HC=$. En tu propuesta de estructura debes tener en cuenta todas las interacciones que se aprecian en los fraccionamientos, esto es interacción de AXY con A_2 que integran un sistema $AXYZ_2$.

Ahora propón la estructura.

8



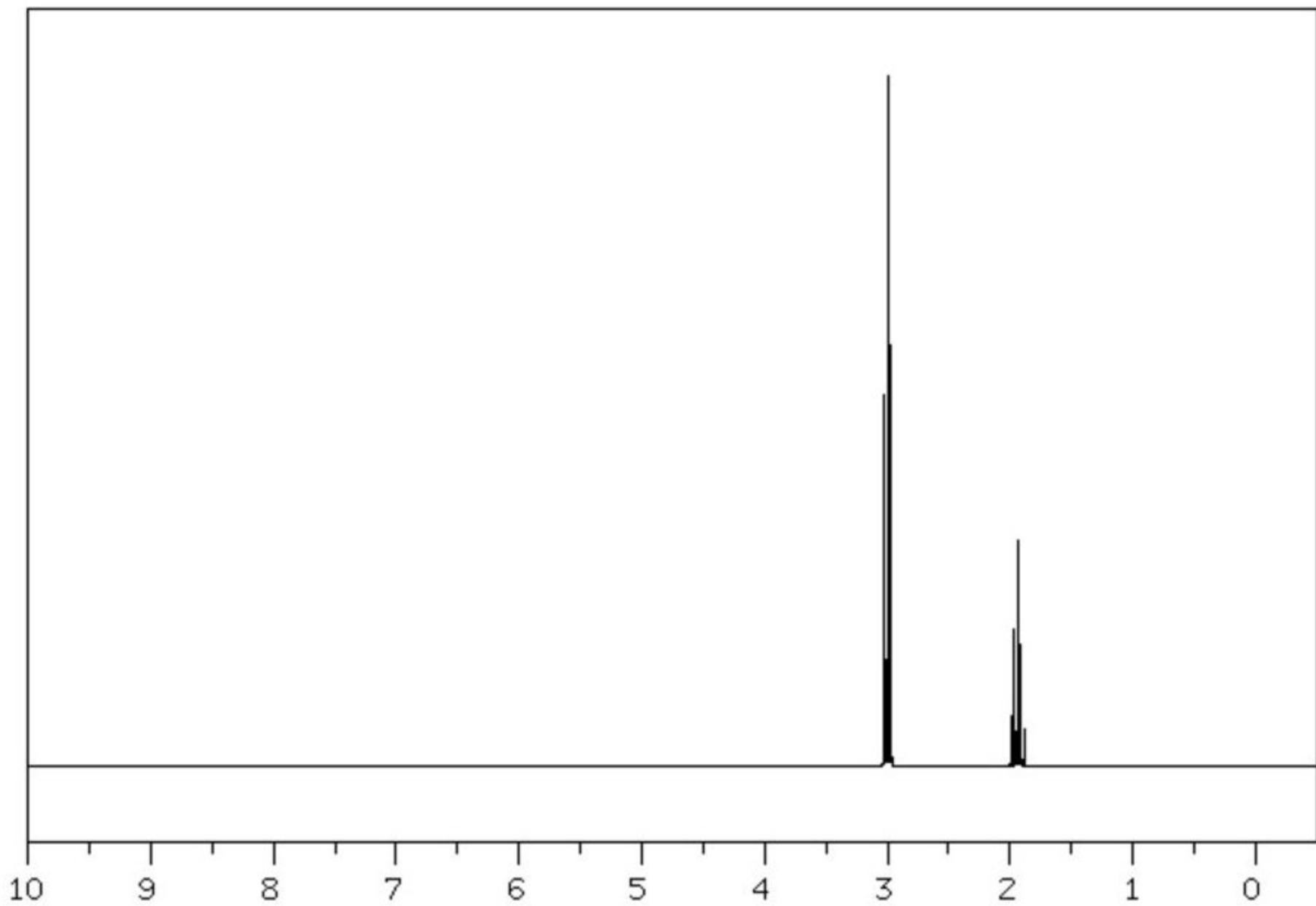
0294
00848W
OPERATOR: J.S.S. DATE: 7/24/62
SAMPLE: C-492

SOLVENT: $CDCl_3$
FILTER BANDWIDTH: 1.0
S.F. FIELD: 2.5
PULSE TIME: 2.5
PULSE HEIGHT: 50
PULSE WIDTH: 10
SPECTRAL AMP: 10
INTEGRAL AMP:
REMARKS:

 **VARIAN ASSOCIATES**
SAN DIEGO, CALIFORNIA
INSTRUMENT DIVISION
CRAZY 2-58A

300 MHz

neat



Nos dan la fórmula condensada C_4H_6O .

Al hacer el cálculo de las unidades de insaturación, Ω , nos da dos, lo cual sugiere que una insaturación podría deberse al carbonilo como forma de asociación entre el carbono y el oxígeno. Nos resta una Ω .

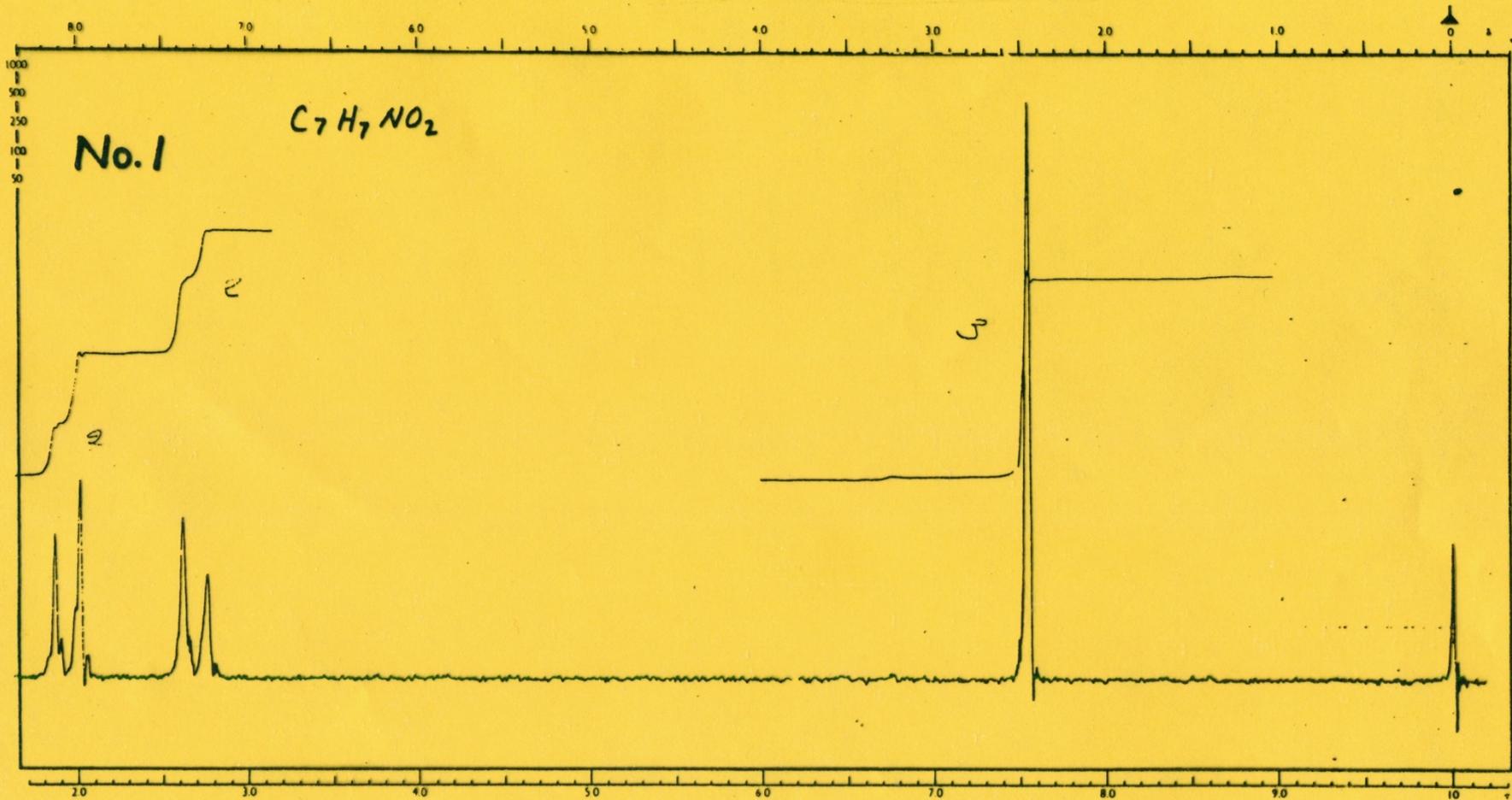
Hay dos señales por tanto hay 2 protones de diferente equivalencia química. No olvides que se usa como referencia el TMS y su desplazamiento químico es cero.

Revisemos los desplazamientos químicos todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 3,1 (4) ; 2,0 (2); por tanto la proporción es: 4 es a 2.

Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

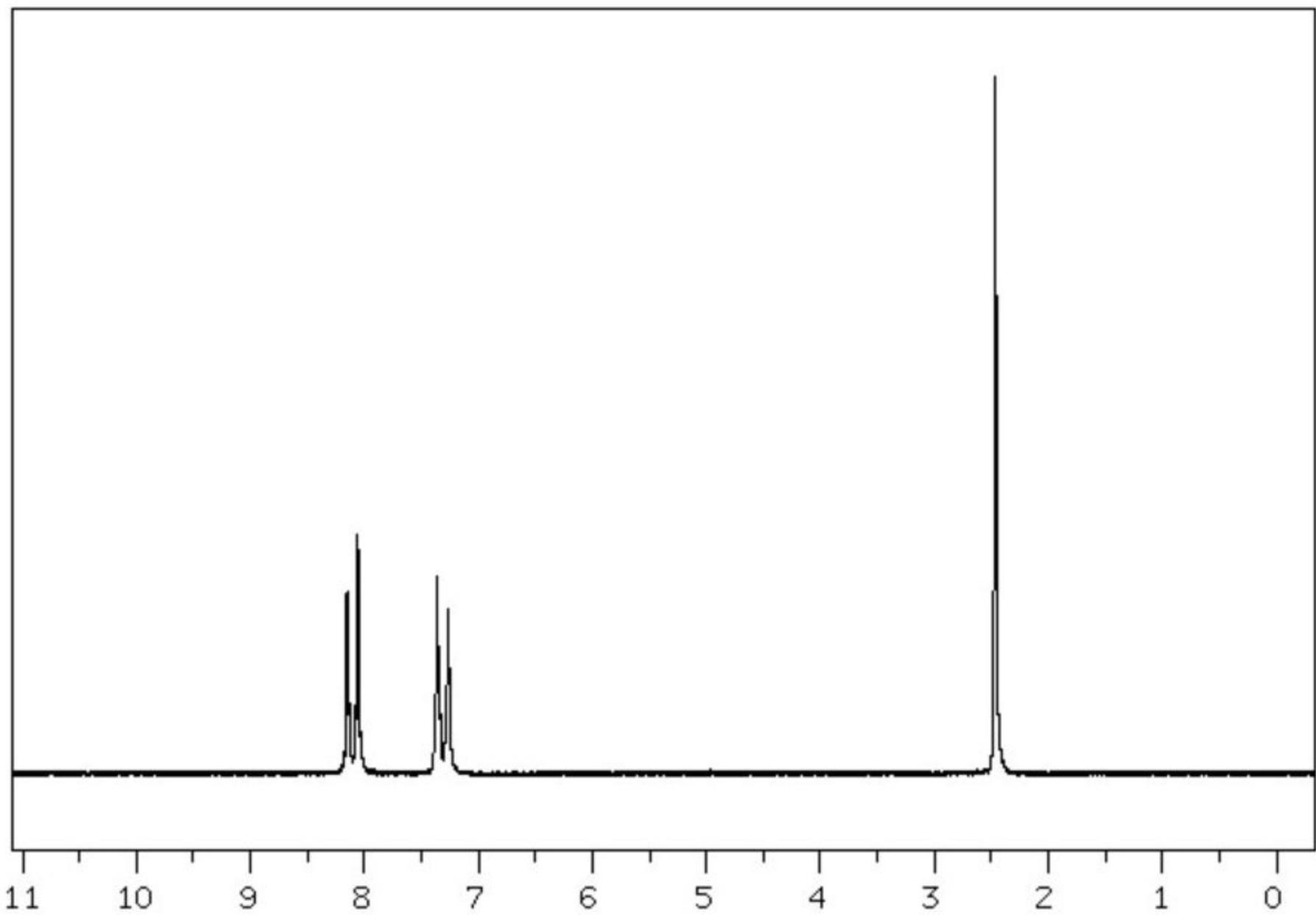
La señal que se encuentra a 3,1 ppm e Integra para 4 corresponde a dos CH_2 , si revisas la tabla de δ , corresponde a una vecindad con un $C=O$, y ya tenemos la segunda unidad de insaturación ; es un triplete porque tiene a un CH_2 vecino; la que está a 2,0 ppm es un CH_2 e Integra para 2; es un quintuplete, porque tiene de vecino a dos CH_2 , Sistemas A_2X_4 .

Ahora propón la estructura.



89.56 MHz

0.040 g : 0.5 ml CDCl₃



Nos dan la fórmula condensada $C_7H_7NO_2$.

¿Observas alguna similitud con el problema 3? Al hacer el cálculo de las unidades de insaturación, Ω , nos da cinco. Toma en cuenta que el benceno tiene 4 unidades de insaturación, por lo que te puede resultar útil pensar que hay benceno, y nitro como forma de asociación entre el nitrógeno y el oxígeno. Pero sigamos el procedimiento ya aplicado.

Hay tres señales por tanto hay 3 protones de diferente equivalencia química.

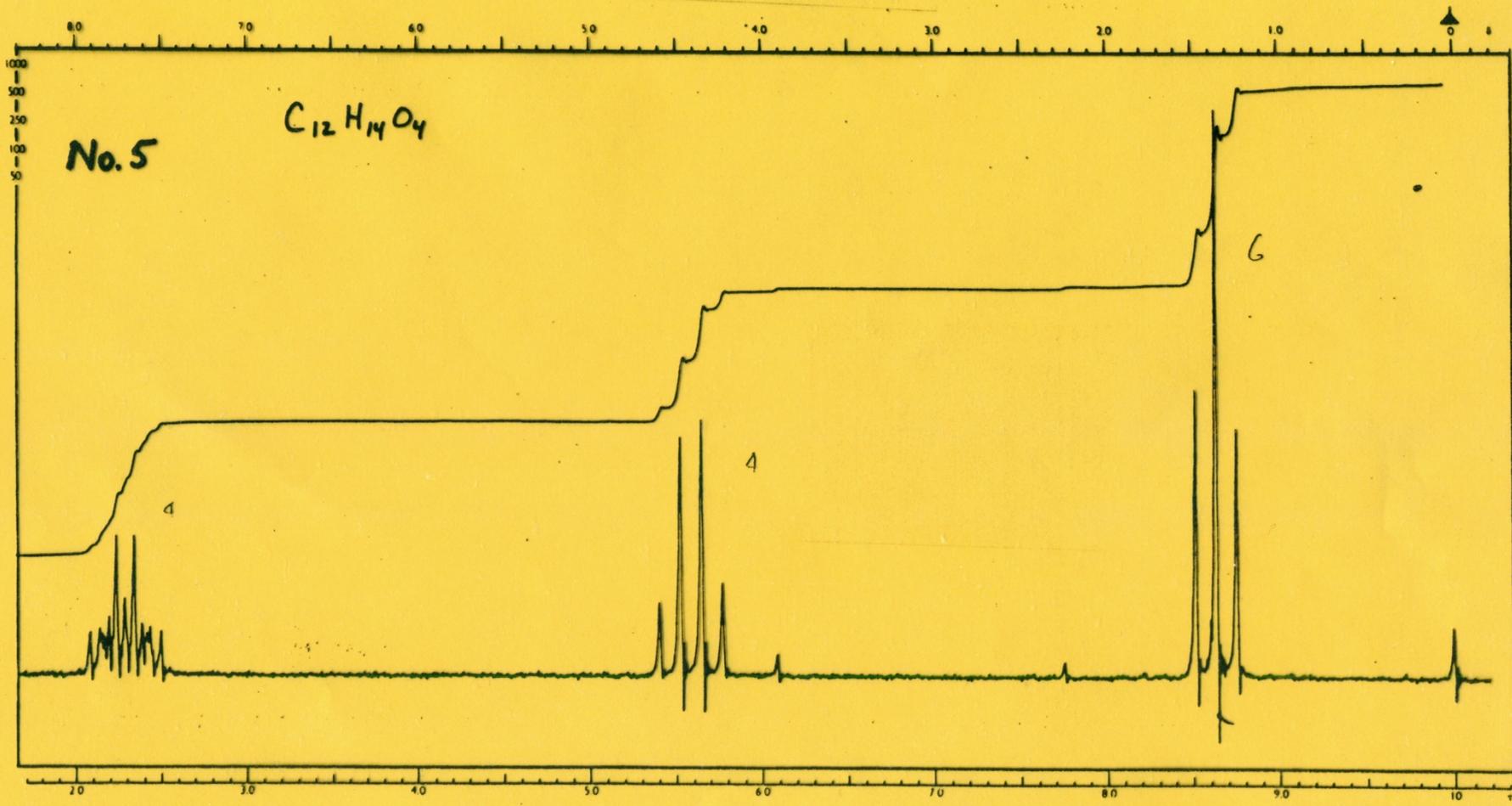
Revisemos los desplazamientos químicos en δ todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 8,1 (2) ; 7,2 (2); 2,4 (3); por tanto la proporción es: 2 es a 2 es a 3. Existen cuatro señales entre 8,1 a 7,2 con un patrón de fraccionamiento característico de una estructura de benceno en sustitución *para*. Esto consume 4 unidades de insaturación. Las restantes integran para (3), que obviamente es un CH_3 .

Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

La señal que se encuentra 2,4 ppm e Integra para 3, por desplazamiento químico vemos que es CH_3 vecino a benceno, es evidente que la unidad de insaturación faltante es debida al NO_2 ..

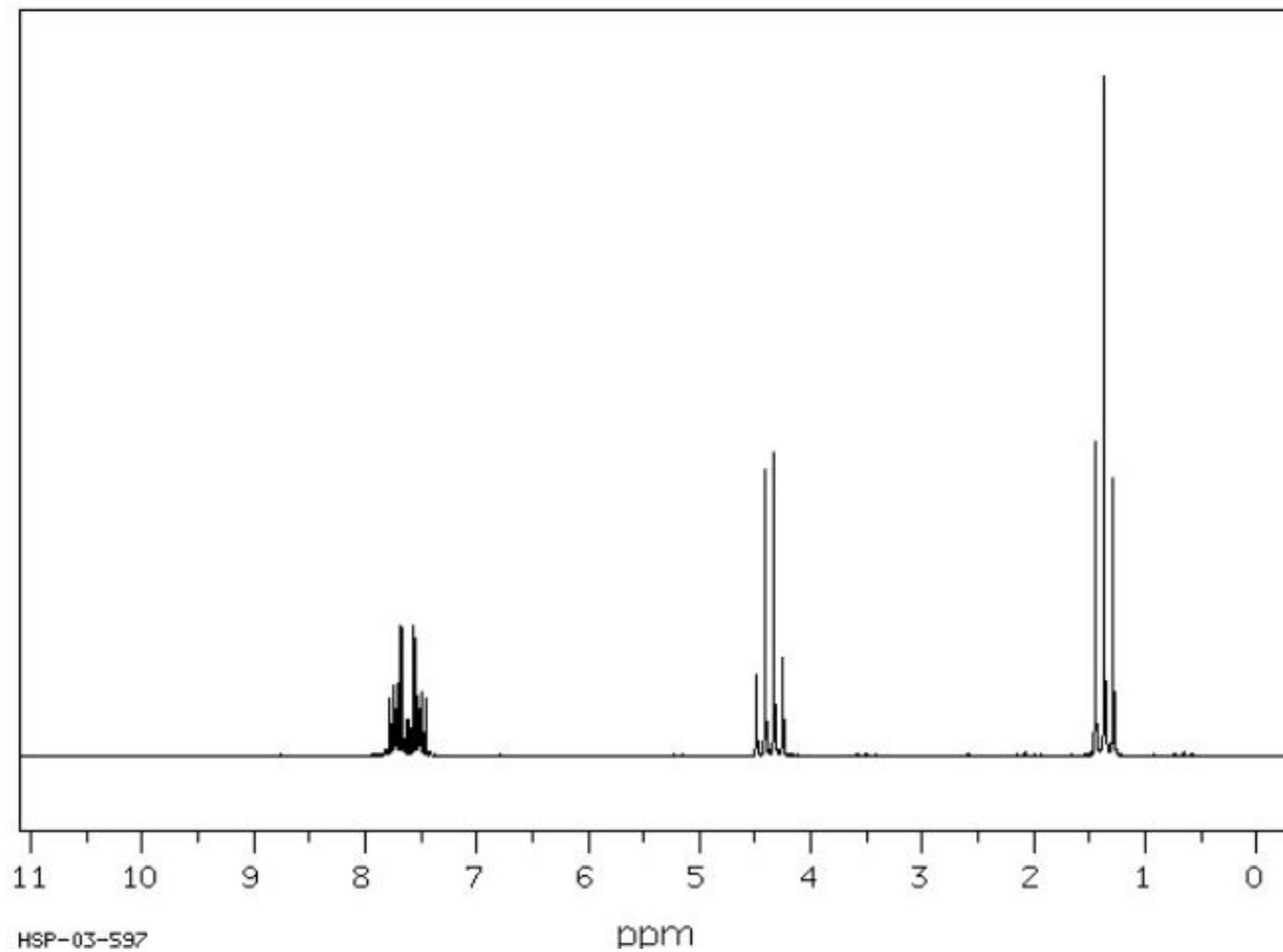
Sistemas $AA'BB'$ y A'_3 .

Ahora propón la estructura.



89.56 MHz

0.04 ml : 0.5 ml CDCl₃



Nos dan la fórmula condensada $C_{12}H_{14}O_4$.

Al hacer el cálculo de las unidades de insaturación, Ω , nos dan seis. De nuevo toma en cuenta que el benceno tiene 4 unidades de insaturación, por lo que te puede resultar útil pensar que hay benceno, y 2 grupos carbonilo como forma de asociación entre el carbono y el oxígeno, lo demostrarás por la influencia en los grupos adyacentes. Pero sigamos el procedimiento ya aplicado.

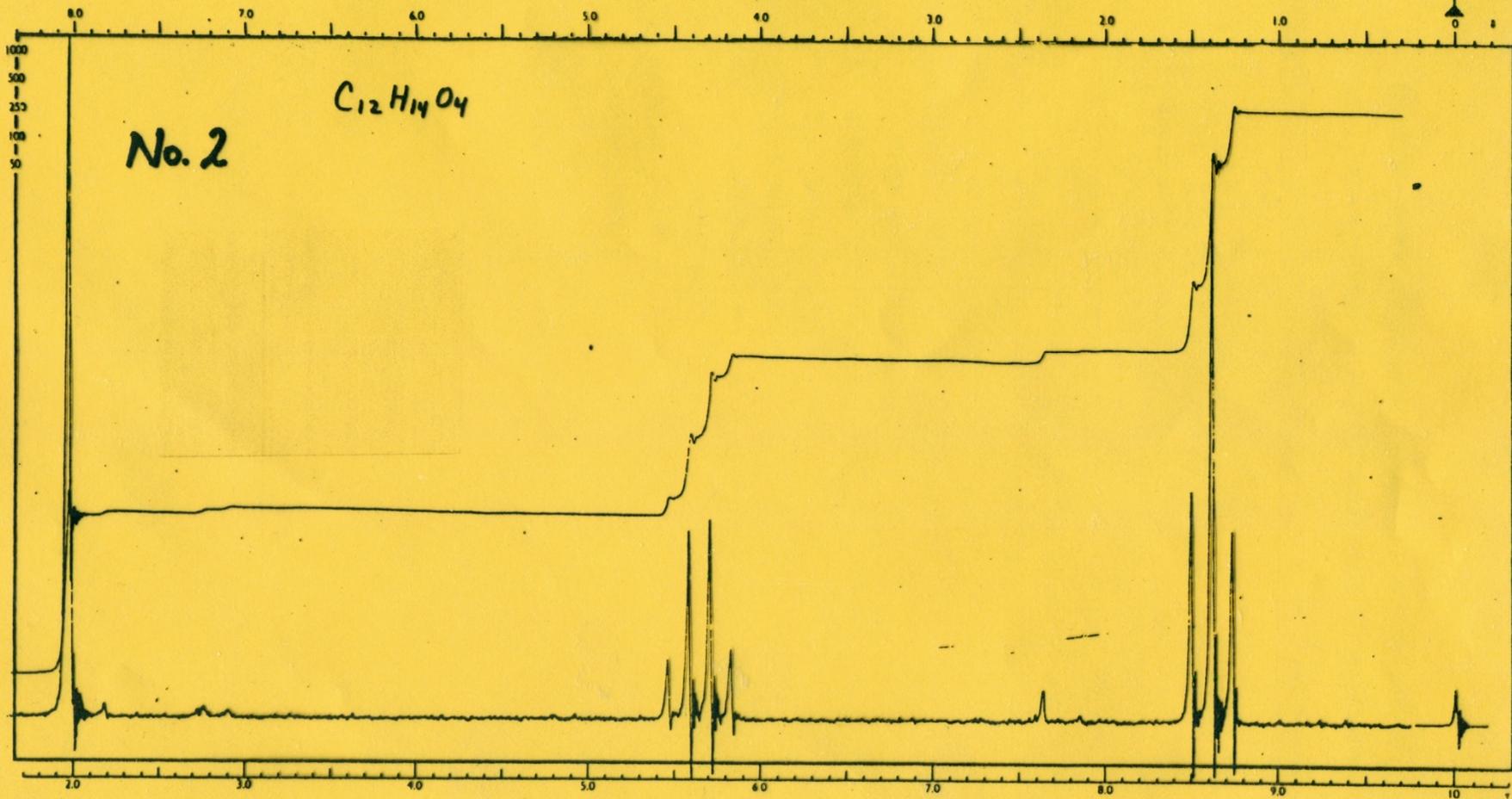
Hay tres señales por tanto hay 3 tipos de protones de diferente equivalencia química.

Revisemos los desplazamientos químicos en δ todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 7,8 (4) ; 4,4 (4); 1,4 (6); por tanto la proporción es: 4 es a 4 es a 6. Existen un multiplete con un patrón de fraccionamiento característico de una estructura de benceno en sustitución *orto*. Esto consume 4 unidades de insaturación. Las restantes integran para (4), que son dos CH_2 , y para (6), que obviamente son dos CH_3 .

Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

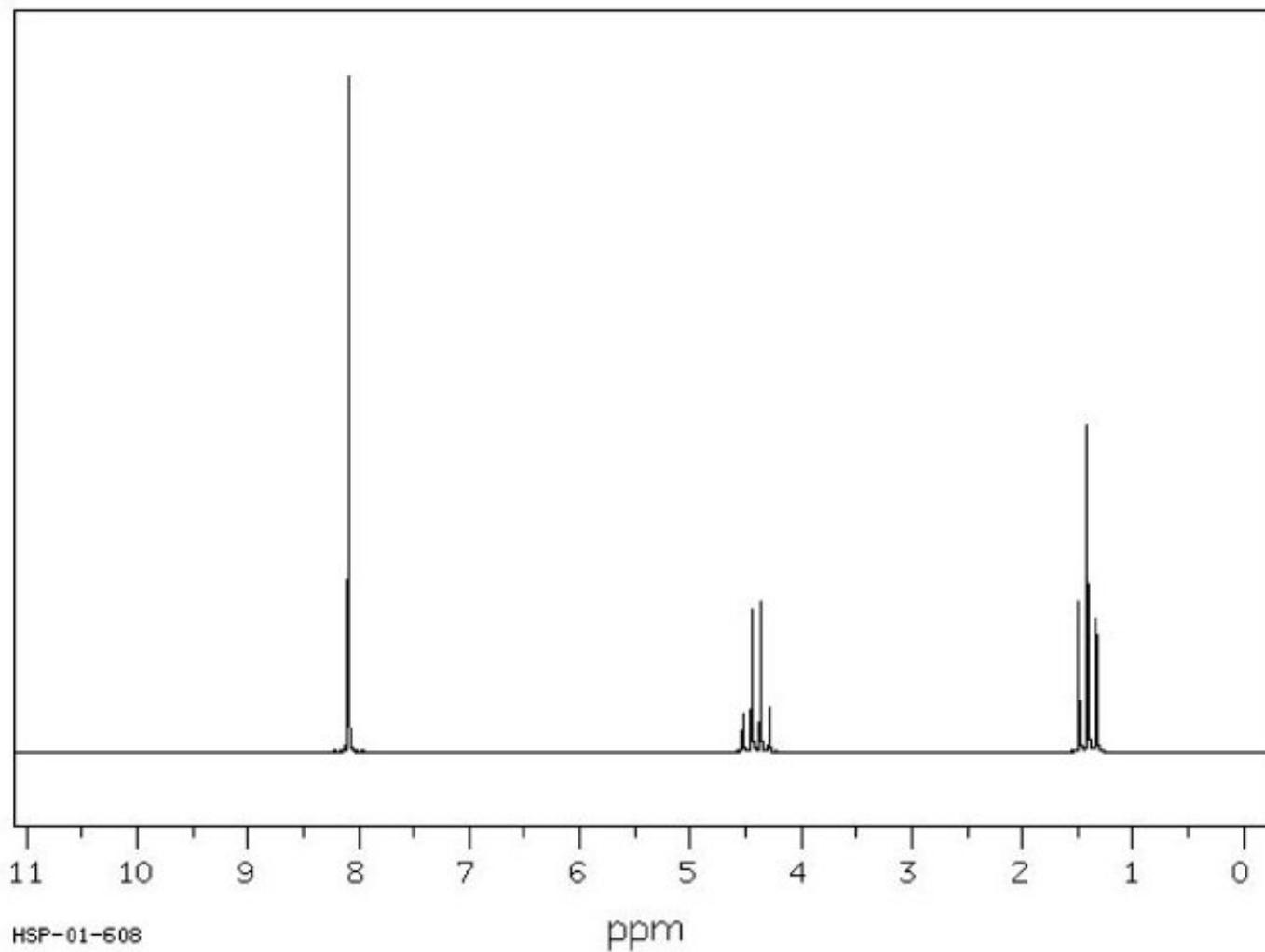
La señal que se encuentra 4,4 ppm e Integra para (4), corresponde a dos CH_2 vecinos a oxígeno tiene una multiplicidad de 4 porque cada uno tiene de vecino al CH_3 , por desplazamiento químico y multiplicidad vemos que el CH_3 es vecino a CH_2 , es evidente que las dos unidades de insaturación faltantes son debida a los dos carbonilos... Sistemas A_2B_2 y $A'_2X'_3$.

Ahora propón la estructura.



89.56 MHz

0.045 g : 0.5 ml CDCl₃



Nos dan la fórmula condensada $C_{12}H_{14}O_4$.

Al hacer el cálculo de las unidades de insaturación, Ω , nos dan seis. De nuevo toma en cuenta que el benceno tiene 4 unidades de insaturación, por lo que te puede resultar útil pensar que hay benceno, y 2 grupos carbonilo como forma de asociación entre el carbono y el oxígeno, lo demostrarás por la influencia en los grupos adyacentes. Pero sigamos el procedimiento ya aplicado.

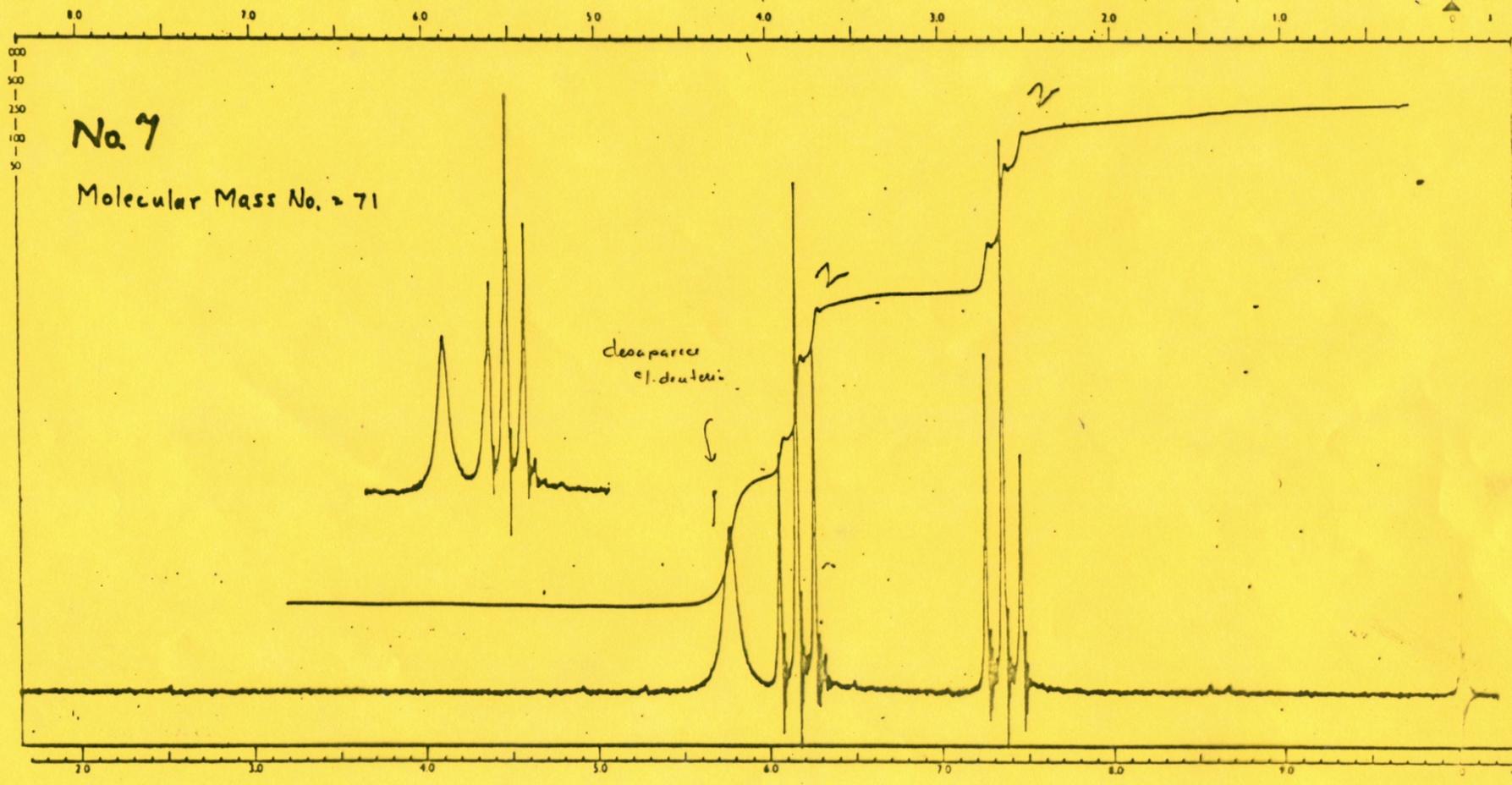
Hay tres señales por tanto hay 3 tipos de protones de diferente equivalencia química.

Revisemos los desplazamientos químicos en δ todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 7,8 (4) ; 4,4 (4); 1,4 (6); por tanto la proporción es: 4 es a 4 es a 6. Existen un multiplete con un patrón de fraccionamiento característico de una estructura de benceno en sustitución *para*, además recuerda que integra para 4. Esto consume 4 unidades de insaturación. Las restantes integran para (4), que son dos CH_2 , y para (6), que obviamente son dos CH_3 .

Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

La señal que se encuentra 4,4 ppm e Integra para (4), corresponde a dos CH_2 vecinos a oxígeno tiene una multiplicidad de 4 porque cada uno tiene de vecino al CH_3 , por desplazamiento químico y multiplicidad vemos que el CH_3 es vecino a CH_2 , es evidente que las dos unidades de insaturación faltantes son debida a los dos carbonilos.. Sistemas A_4 y $A'_2X'_3$.

Ahora propón la estructura.



No. 7

Molecular Mass No. = 71

disappearance
of deuteron

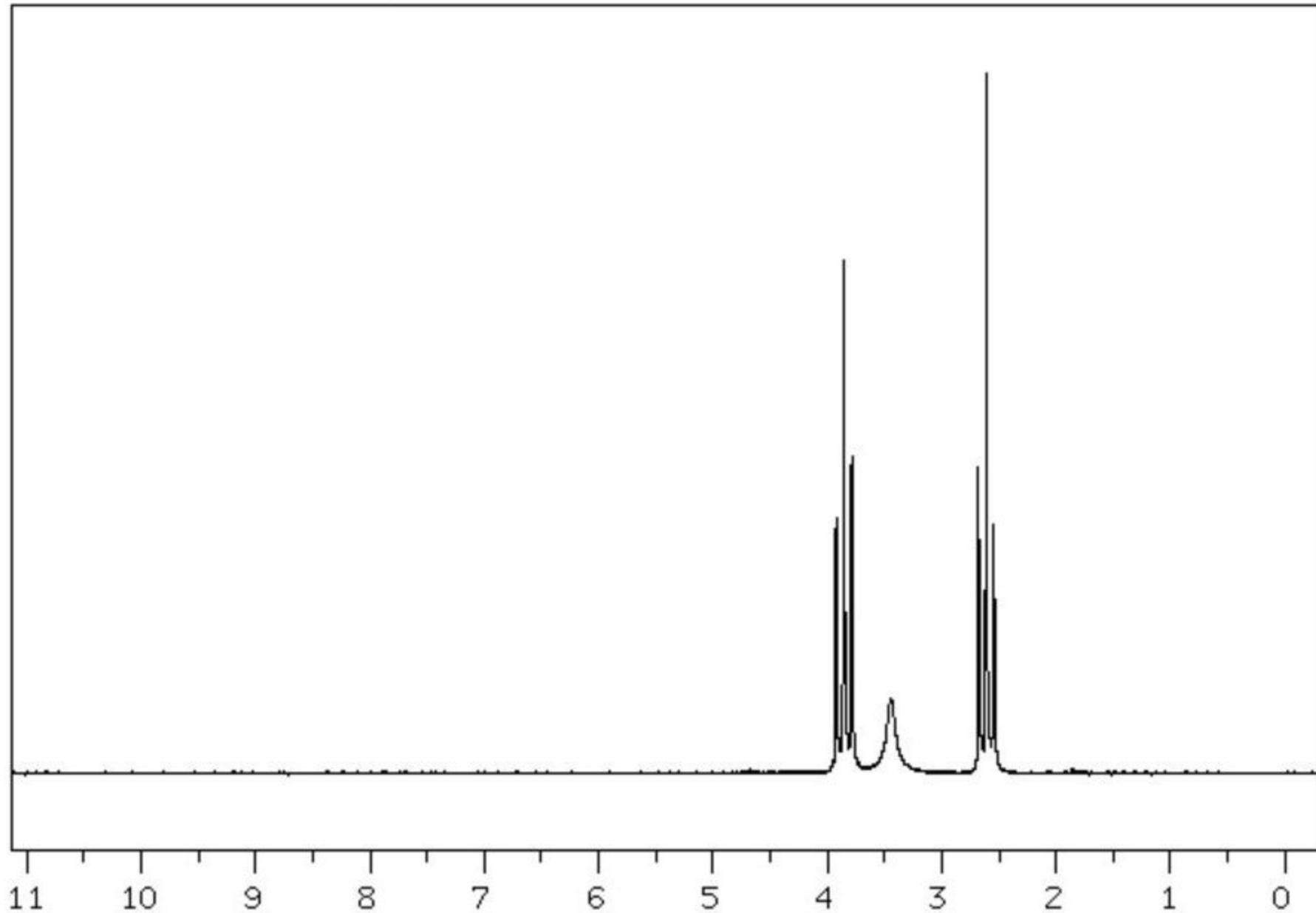
2

2

10 20 30 40 50 60 70 80

89.56 MHz

0.04 ml : 0.5 ml CDCl₃



Nos dan el peso molecular de 71 u.m.a.

Vale la pena tomar en cuenta la Regla de Nitrógeno de espectrometría de masas que dice, *“Cuando el peso molecular es impar habrá nitrógeno en número impar y las señales más importantes son de masa par”* que nos será de mucha utilidad.

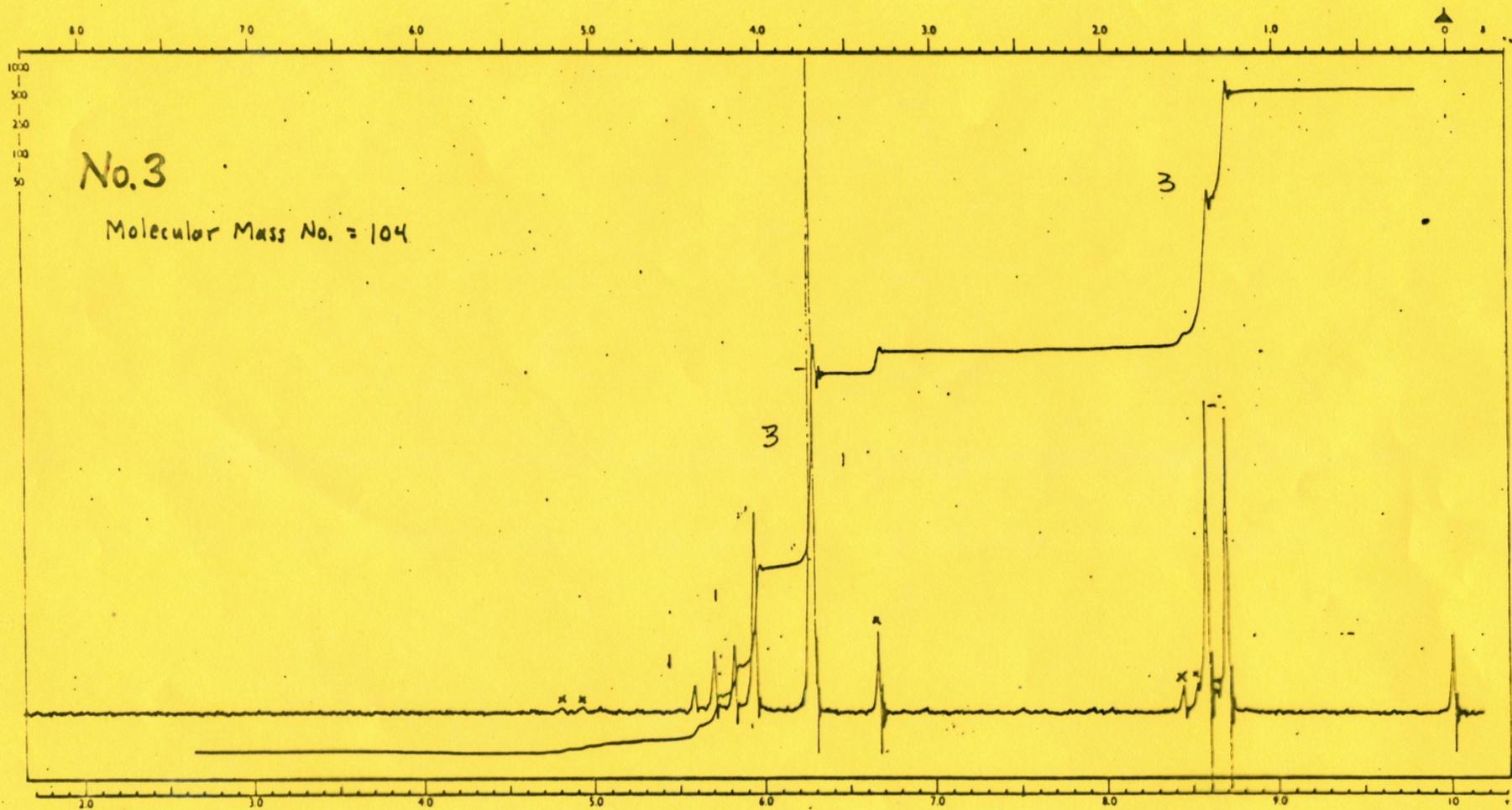
Hay tres señales por tanto hay 3 protones de diferente equivalencia química.

Revisemos los desplazamientos químicos todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 4,3 (1) ; 3,8 (2); y 2,6 (2), por tanto la proporción es: 1 es a 2, es a 2. Observa que la señal de 4,3 desaparece con D₂O, que es indicativo de la presencia de un H de OH.

Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

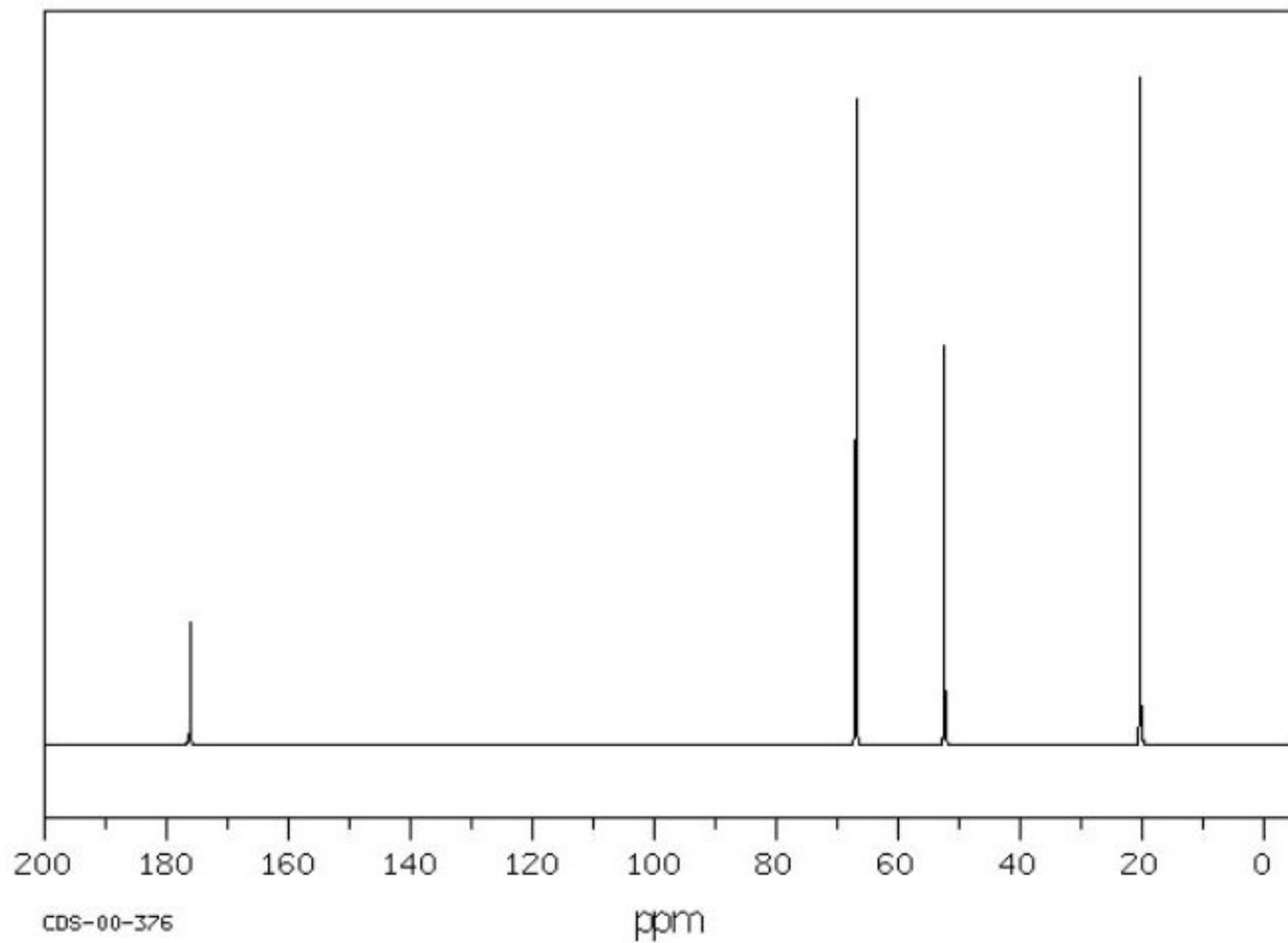
La señal que se encuentra a 4,3 ppm e Integra para 1 corresponde a OH, las señales a 3,8 (2); y 2,6 (2) son tripletes, lo que te da idea de que están vecinos y por la integración son CH₂ si revisas la tabla de Shoolery la señal a 2,6 ppm corresponde a un CH₂ vecino a un grupo CN que no da señal en RMN de ¹H y la señal a 3,8 ppm es de un CH₂. Si hacemos la suma de los pesos de los grupos que hemos identificado llevamos 14+14+26= 54 uma, faltan 17 uma que corresponden a un OH, que ya habíamos identificado. Sistema A₂X₂. ¿Qué te parece que buques otra forma de interpretar?

Ahora propón la estructura.



15.09 MHz

20 vol% in CDCl₃



Nos dan el peso molecular de 104 u.m.a.

De nuevo vale la pena tomar en cuenta la Regla de Nitrógeno de espectrometría de masas que dice, *“Cuando el peso molecular es par habrá nitrógeno en número par o cero y las señales más importantes son de masa impar”*, que nos será de mucha utilidad. Las señales están representadas en τ pásalas a δ , recuerda que $\tau = 10 - \delta$

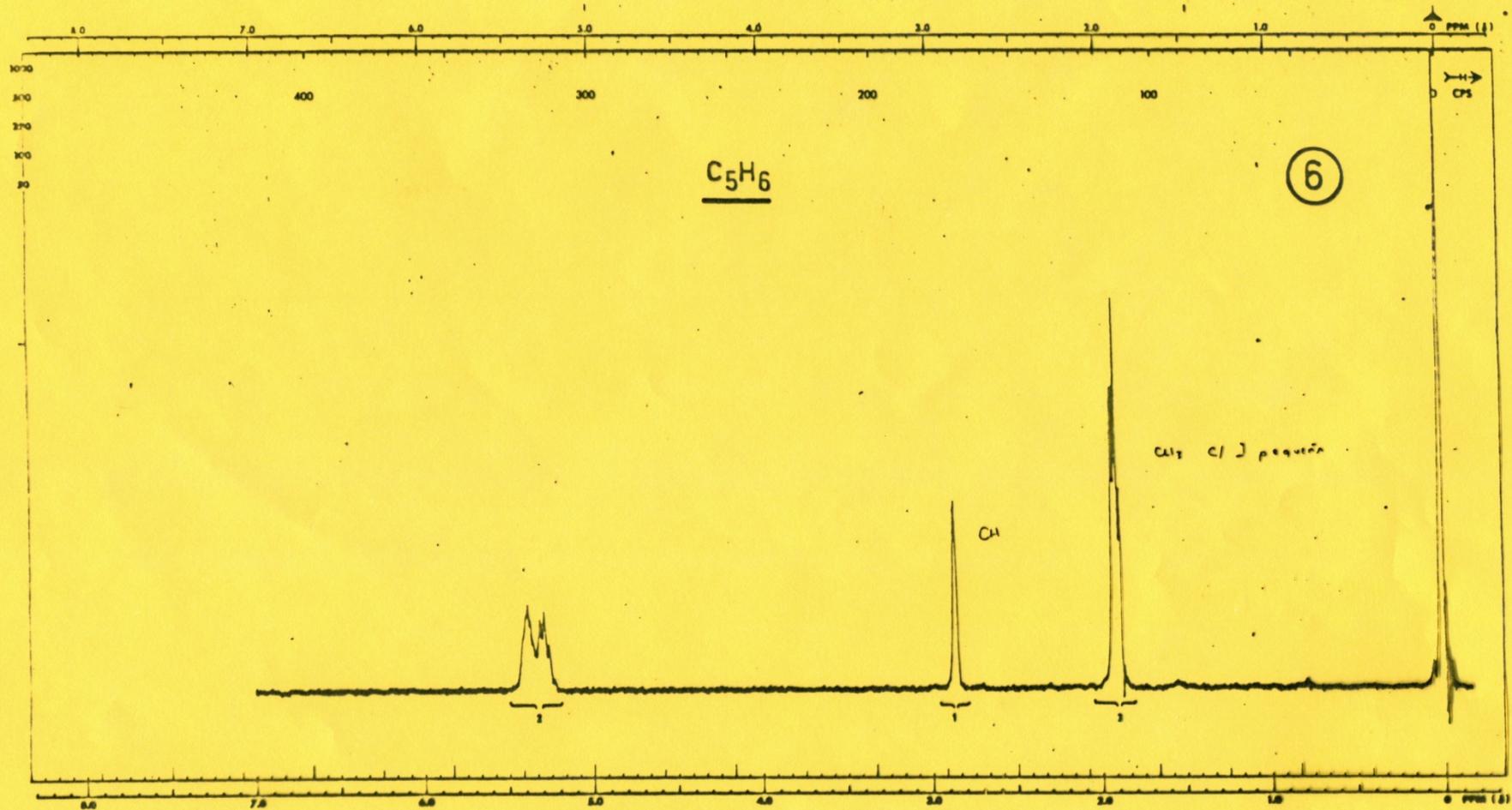
Hay cuatro señales. Observa bien que hay dos señales sobrepuestas el cuádruplete que integra para 1 y el singulete que altera la proporción de las señal 1:3:3:1, por tanto hay 4 protones de diferente equivalencia química.

Revisemos los desplazamientos químicos todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 4,3 (1) ; 4,1 (1,0); y 3,7 (3), 1,3 (3) por tanto la proporción es: 1 es a 1, es a 3 es a 3.

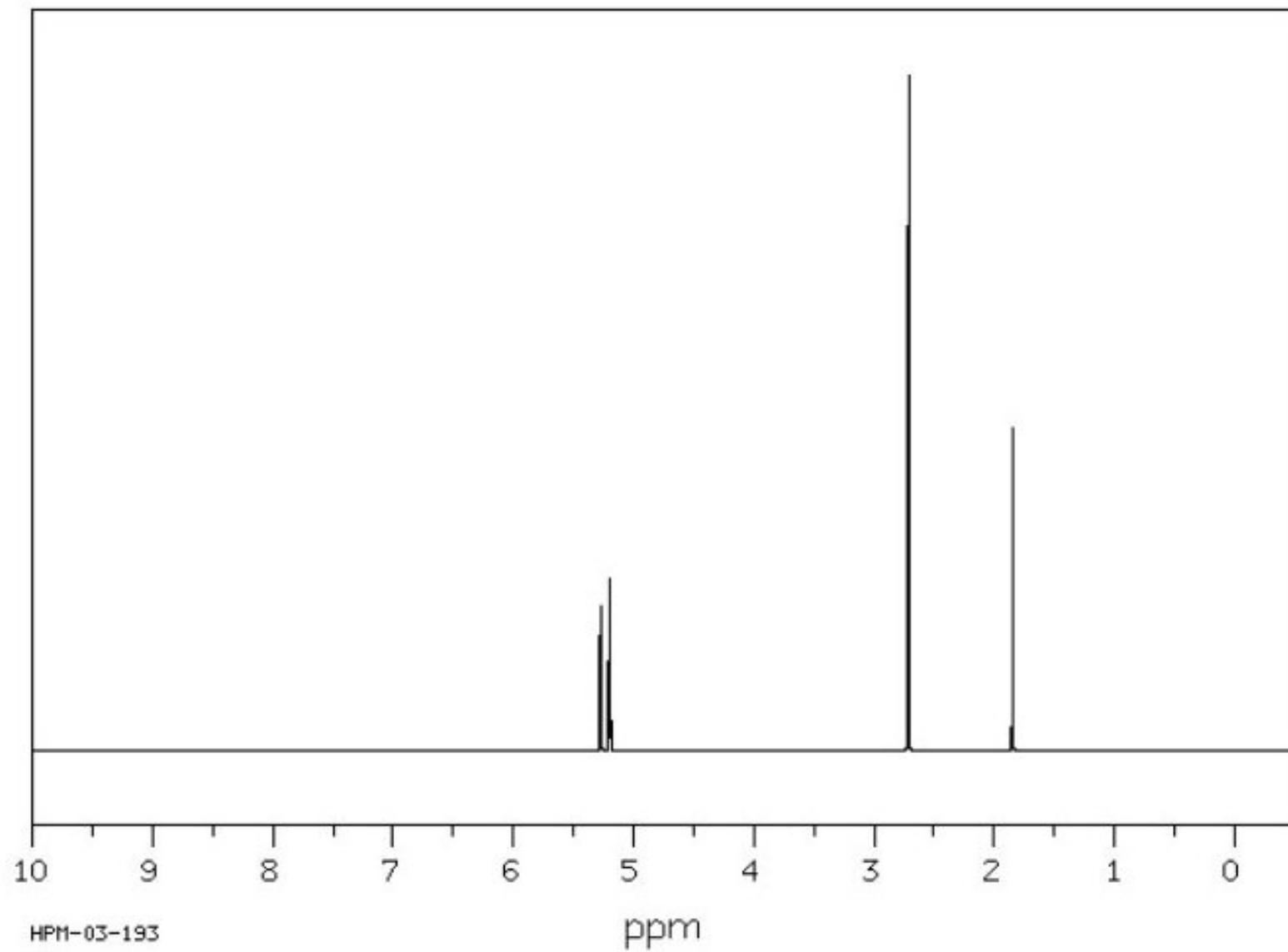
Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

La señal que se encuentra a 4,3 ppm e Integra para 1 corresponde a un CH por la multiplicidad tiene de vecino a un CH₃, la señal 4,1 que Integra para 1 corresponde a OH, -no pierdas de vista hacer la suma de cada grupo identificado-, . la señal, singulete, a 3,7 (3), es un CH₃-O; y la de 1,3 (3) es un CH₃ y es un doblete, lo que te da idea de que es vecino a un CH. Si hacemos la suma de los pesos de los grupos que hemos identificado llevamos 13+17+31+15= 76 uma, faltan 28 uma que corresponden a un CO que los pesa. Sistemas AX₃ y A'₃. ¿Qué te parece que buques otra forma de interpretar?

Ahora propón la estructura.



300 MHz
5 mol% in CS₂



Nos dan la fórmula condensada C_5H_6 .

Al hacer el cálculo de las unidades de insaturación, Ω , nos dan tres.

Consideramos que ya tienes otra visión de la interpretación, por lo que se te hará fácil deducir que no hay benceno. ¿Acertaste?

Hay tres señales por tanto hay 3 tipos de protones de diferente equivalencia química.

Revisemos los desplazamientos químicos en δ , todos en partes por millón, entre paréntesis la integración: 5,1-5,4 (2) ; 2,9 (1); 2,0 (3); por tanto la proporción es: 2 es a 1 es a 3. De 5,1-5,4 existe un multiplete con un patrón de fraccionamiento característico de una estructura $H_2C=C$ observa que integra para 2. Esto consume 1 unidad de insaturación. Las restantes integran para (1), y para (3), que obviamente es un CH_3 . Recuerda que faltan dos unidades de insaturación.

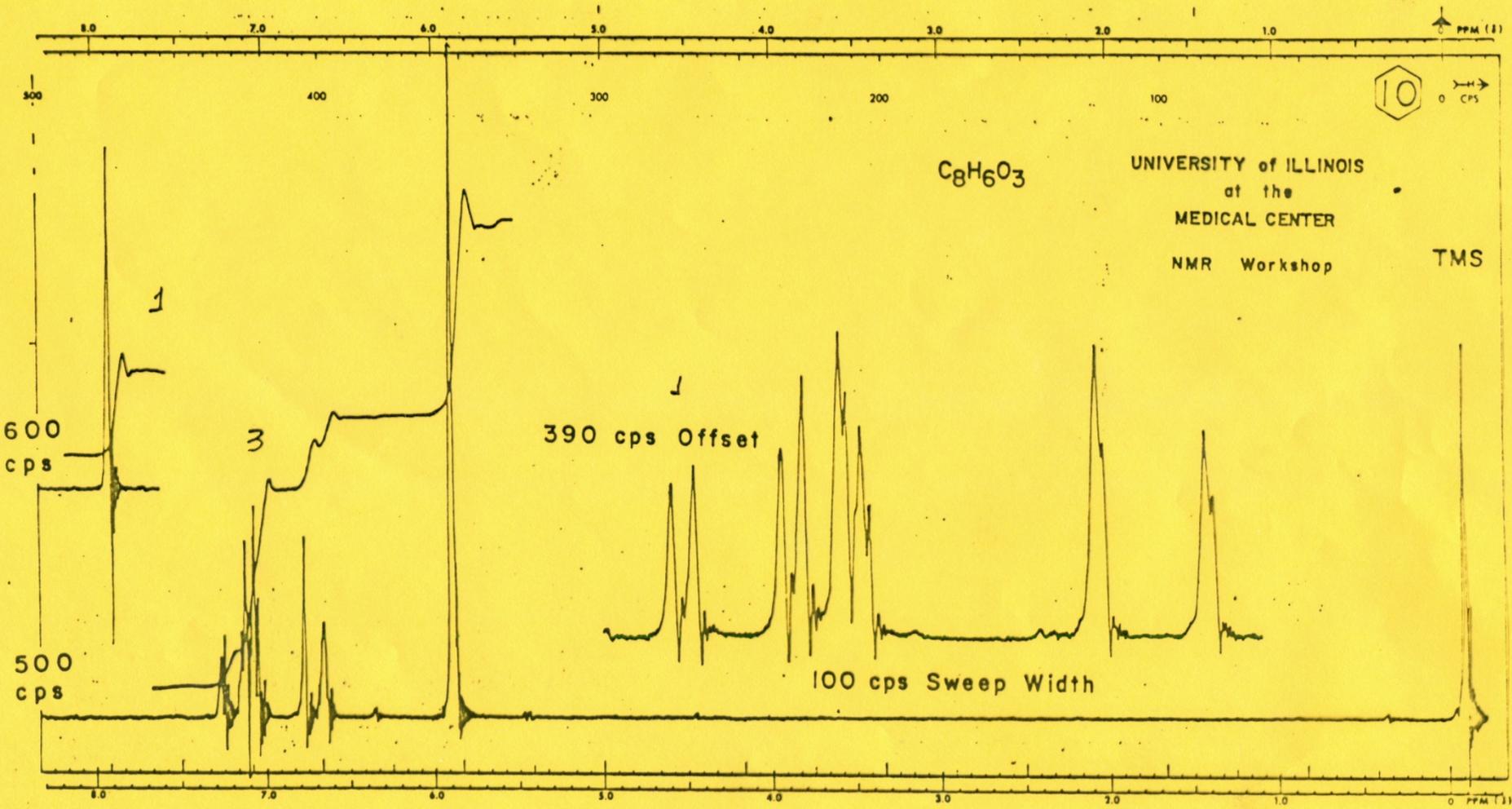
Revisa ahora la tabla de desplazamientos químicos.

La señal que se encuentra 5,1-5,4 ppm e Integra para (2), corresponde a $H_2C=C$, como ya habíamos dicho, observa el patrón de fraccionamiento, denota interacción con el grupo que integra para (3) que obviamente es un CH_3 , que es un triplete con valor de J muy pequeño, que denota la interacción a larga distancia, 4 enlaces de distancia. Finalmente la señal que integra para (1) , por desplazamiento corresponde a $HC\equiv C$ que proporciona las dos unidades de insaturación. Sistemas ABX_3 , y A' .

Ahora propón la estructura.

91

Ver ben. m.



Aprovecha la habilidad que has adquirido. Nos dan la fórmula condensada $C_8H_6O_3$.

Al hacer el cálculo de las unidades de insaturación, Ω , nos dan seis. De nuevo toma en cuenta que el benceno tiene 4 unidades de insaturación, por lo que te puede resultar útil pensar que hay benceno, y 1 grupo carbonilo como forma de asociación entre el carbono y el oxígeno, lo demostrarás por el desplazamiento químico de la señal de 9,2 ppm que integra para 1, quedando pendiente una unidad de insaturación. Pero sigamos el procedimiento ya aplicado.

Hay cinco señales por tanto hay 5 tipos de protones de diferente equivalencia química.

Revisemos los desplazamientos químicos en δ todos en partes por millón entre paréntesis la integración: 9,2 (1), el patrón de fraccionamiento que integra para 3, y 5,9 (2); por tanto la proporción es: 1 es a 3 es a 2. Existen un multiplete con un patrón de fraccionamiento característico de una estructura de benceno que es un típico sistema ABX_3 (3), en sustitución 1,2,5. Esto consume 4 unidades de insaturación. Las restantes, integran para (1), corresponde a $HC=O$, faltando una unidad de insaturación, y el grupo $O-CH_2-O$, que forma un ciclo, haz la diferencia de grupos funcionales. Comprueba los grupos mediante la revisión de los desplazamientos químicos.

Sistemas A , $A'B'X'_3$ y A''_2 .

Ahora propón la estructura.

¡Felicidades!

Has concluido la presentación.

Esperamos que te haya sido de
utilidad.

M.C.F. Diana Mendoza Olivares
Q. Fernando de Jesús Amézquita
López