

QUÍMICA FÍSICA III

Tema 1

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Departamento de Química Física

Universidad de Valencia.

INDICE

1.1.- Presentación

1.2.- Propiedades magnéticas de los núcleos atómicos.

1.2.1.- Espín nuclear y momento angular de espín nuclear.

1.2.2.- Momento dipolar magnético nuclear: Magnetón nuclear, cociente giro-magnético.

1.3.-Interacción de un campo magnético con los núcleos atómicos.

1.3.1.- Energía de interacción del campo magnético con el momento magnético nuclear.

1.3.2.- Precesión y frecuencia de Larmor.

1.3.3.- Desdoblamiento de los niveles de energía de espín nuclear

1.4.- Espectroscopia de RMN

1.4.1.- Frecuencia de resonancia.

1.4.2.- Población de los niveles.

1.4.3.- Reglas de selección.

1.4.4.-Descripción clásica de un equipo de medida.

1.5.-Desplazamiento Químico.

1.5.1.- Apantallamiento y desplazamiento químico

1.5.2.- Escala de desplazamientos químicos

1.6.-Estructura fina del espectro

1.6.1.- Sistema AX

1.6.2.- Sistema A₂

1.6.3.- Sistema AX_N

1.6.4.- Valores del acoplamiento espín-espín

1.6.5.- Origen del acoplamiento espín-espín en disolución

1.7.-Ejercicios adicionales

1.8.-Bibliografía

1.9.-Seminarios

1.1.- Presentación

Las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) son un instrumento indispensable para la química así como para otras ramas de la Ciencia. Con la espectroscopia de RMN se pueden identificar moléculas (espectro Figura 1.1.a), determinar su estructura o estudiar procesos dinámicos. Por ejemplo, ha sido clave en la determinación de la estructura de proteínas en disolución y, por otro lado, las técnicas de imagen de RMN son una herramienta indispensable en el diagnóstico en medicina, como se ilustra en la Figura 1.1.b).

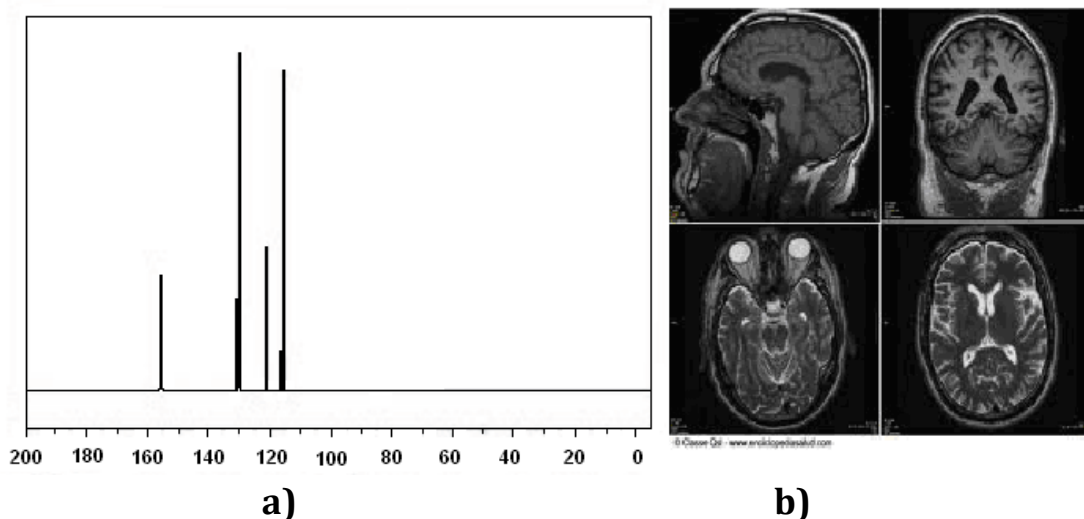


Figura 1.1.- Ilustraciones adquiridas con técnicas de imagen de RMN

La RMN se sustenta en tres elementos:

a) El carácter magnético de los núcleos de las moléculas en estudio.

Muchos núcleos atómicos, debido al espín nuclear, presentan características magnéticas. En cierta manera se puede considerar que los núcleos se comportan como pequeños imanes.

b) La aplicación de un campo magnético intenso.

Cuando las moléculas en estudio están inmersas en un campo magnético, los niveles nucleares se desdoblán en varios niveles de energía. Cada uno de los niveles de energía que aparecen corresponden a diferentes orientaciones de los espines de los núcleos (pequeños imanes) respecto al campo magnético.

c) La iluminación de la muestra con radiación electromagnética.

Como en otras técnicas espectroscópicas la iluminación de la muestra con la frecuencia adecuada de radiación hará que los núcleos pasen de un nivel a otro. La frecuencia de la radiación necesaria para producir este salto de nivel, dependerá del tipo de núcleo, del entorno químico de éste, del tipo de núcleos presentes en sus cercanías y del campo externo aplicado.

A lo largo de este tema se estudiarán los fundamentos físicos de esta técnica, y se explicarán las técnicas experimentales que permiten obtener los espectros, analizando, asimismo, las causas que hacen diferentes los espectros de las diversas moléculas.

1.2.- Propiedades magnéticas de los núcleos atómicos

1.2.1.- Espín nuclear y momento angular de espín nuclear

Los núcleos atómicos están formados por protones y neutrones. Ambos nucleones tienen momento angular orbital y momento angular de espín (tanto protones como neutrones tienen espín $1/2$). La resultante de la suma vectorial de todos los momentos (orbitales y de espín) de todos los protones y neutrones del núcleo da como resultado el **momento angular de espín nuclear** y se simboliza por **I** y sus unidades son J·s. Según la mecánica cuántica, el módulo del momento angular de espín nuclear, **|I|**, está cuantizado, con un valor $\sqrt{I(I+1)}\hbar$ donde I es el **número cuántico de espín nuclear o espín nuclear** y \hbar es $h/2\pi$ (que en el sistema internacional vale $1,05457 \cdot 10^{-34}$ J·s). El valor de I es una característica fija de cada tipo de núcleo atómico y puede tomar un valor entero o semientero ($0, 1, 2, 3, \dots, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$).

Además del módulo, también es importante conocer la componente del momento angular sobre el eje z, I_z . Esta puede tomar, asimismo, valores cuantizados dados por la expresión $m_I \hbar$ donde m_I es el número cuántico asociado a la componente z del momento angular de espín nuclear y que puede tomar los siguientes valores: $-I, (-I+1), \dots, (I-1), I$. Así para un núcleo determinado, con un valor de I, existen $(2I+1)$ orientaciones del momento angular de espín nuclear. Por ejemplo, considérese el núcleo atómico del isótopo más común del átomo de hidrógeno, ^1H , que está formado por un protón y se sabe que su espín nuclear, I, es $1/2$, y por tanto m_I podrá tomar dos valores $+1/2$ y $-1/2$ (en RMN se suele denominar al isótopo ^1H como protón). El protón tiene pues dos posibles estados nucleares uno denominado α con $m_I=+1/2$ y otro β con $m_I=-1/2$. En la Figura 1.2 se muestran las dos posibles orientaciones del momento angular de espín nuclear correspondientes a los estados α y β , que energéticamente son equivalentes.

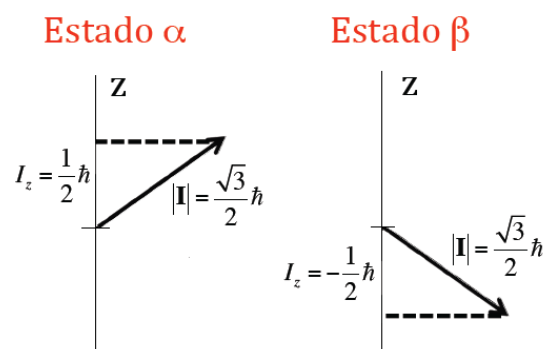


Figura 1.2.- Orientaciones respecto al eje z de los estados α y β de un protón

Ejercicio 1.1.- ¿Cuánto valen:

- El módulo del momento angular de espín nuclear del ^{33}S
- Las componentes z del momento angular de espín nuclear de los diferentes estados de espín nuclear del mismo átomo.

Datos: $I(^{33}\text{S}) = 3/2$

Solución.- a) El módulo del momento angular de espín está cuantizado con un valor $|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$, con lo que $|\mathbf{I}| = \sqrt{\frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1)} 1,05457 \times 10^{-34} \text{ Js} = 2,042717 \times 10^{-34} \text{ Js}$

c) El número de estados de espín nuclear serán $(2I+1) = (2 \cdot \frac{3}{2} + 1) = 4$, estando definido cada estado por el valor de su número cuántico m_I , que en nuestro caso tomarán los valores $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ y $-\frac{3}{2}$. Los valores pues de las componentes z, dadas por $I_z = m_I \hbar$, valdrán:

$$I_z(\frac{3}{2}) = \frac{3}{2} 1,05457 \times 10^{-34} \text{ Js} = 1,58186 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$I_z(\frac{1}{2}) = \frac{1}{2} 1,05457 \times 10^{-34} \text{ Js} = 5,27285 \times 10^{-35} \text{ Js}$$

$$I_z(-\frac{1}{2}) = -\frac{1}{2} 1,05457 \times 10^{-34} \text{ Js} = -5,27285 \times 10^{-35} \text{ Js}$$

$$I_z(-\frac{3}{2}) = -\frac{3}{2} 1,05457 \times 10^{-34} \text{ Js} = -1,58186 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

El valor del espín nuclear, I, no puede predecirse exactamente, pero existen reglas empíricas que permiten relacionar su valor con el número de protones y neutrones presentes en el núcleo y que se resumen en la Tabla 1.1. En la bibliografía se encuentran asimismo tablas con los valores del espín de los diferentes núcleos, mostrándose en la Tabla 1.2, algunos ejemplos.

Tabla 1.1

Valores de I según el número de protones y de neutrones del núcleo

Número de protones	Número de neutrones	Valores de I
Par	Par	0
Impar	Impar	Entero (1, 2, 3...)
Par	Impar	Semientero (1/2, 3/2, 5/2,..)
Impar	Par	Semientero (1/2, 3/2, 5/2,..)

Tabla 1.2

Propiedades magnéticas de diversos núcleos

Núcleo	Abundancia isotópica %	Espín	g_N	$\gamma/(10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}) \ddagger$	ν/MHz en un campo de 1T
^1H	99,985	1/2	5,5856948	26,7522	42,577
^2H	0,015	1	0,8574382	4,1066	6,536
^{13}C	1,10	1/2	1,4048236	6,7283	10,705
^{14}N	99,634	1	0,4037610	1,9338	3,076
^{15}N	0,366	1/2	-0,5663777	- 2,7126	4,315

\ddagger 1T (Tesla) = 10^4 G (Gauss)

1.2.2.- Momento dipolar magnético nuclear: magnetón nuclear, relación giromagnética

Así como el electrón tiene un momento dipolar magnético, algunos núcleos atómicos, pero no todos, presentan un momento dipolar magnético. Como se ha indicado, los núcleos se comportan como pequeños imanes, siendo el origen de este carácter magnético el momento angular del espín nuclear.

El momento angular de espín nuclear, \mathbf{I} , origina un **momento dipolar magnético nuclear** μ_I que viene dado por:

$$\mu_I = g_N \frac{e}{2m_p} \mathbf{I} \quad (1.1)$$

donde g_N es el **factor g nuclear**. Obsérvese que en esta expresión se utiliza por definición la masa y carga del protón (m_p y e), en lugar de la masa y la carga del núcleo en cuestión. Las diferencias de un núcleo a otro se engloban en el factor g_N nuclear. El valor de g_N no puede obtenerse teóricamente, por lo que se determina experimentalmente. Las unidades de μ_I son J T^{-1} .

La relación entre μ_I e \mathbf{I} , también se puede expresar de la siguiente forma:

$$\mu_I = g_N \frac{\mu_N}{\hbar} \mathbf{I} = \gamma \mathbf{I} \quad (1.2)$$

con

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad (1.3)$$

es una constante con un valor de $5,050 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ denominada **magnetón nuclear** y γ es la **relación giromagnética** ($\text{T}^{-1} \text{ s}^{-1}$). En la Tabla 1.2 ya se mostraron valores de estas magnitudes para algunos isótopos. Aunque en la mayoría de los casos μ_I e \mathbf{I} tienen el mismo sentido, a veces es opuesto, como se deduce de los valores negativos del factor g_N y de γ para el isótopo ^{15}N , por ejemplo.

En el caso del protón donde se habían visto dos posibles orientaciones del momento angular se tendrán dos posibles orientaciones del momento magnético dipolar, como se ilustra en la Figura 1.3, siendo ambas orientaciones energéticamente equivalentes, ya que la elección de una dirección z es arbitraria.

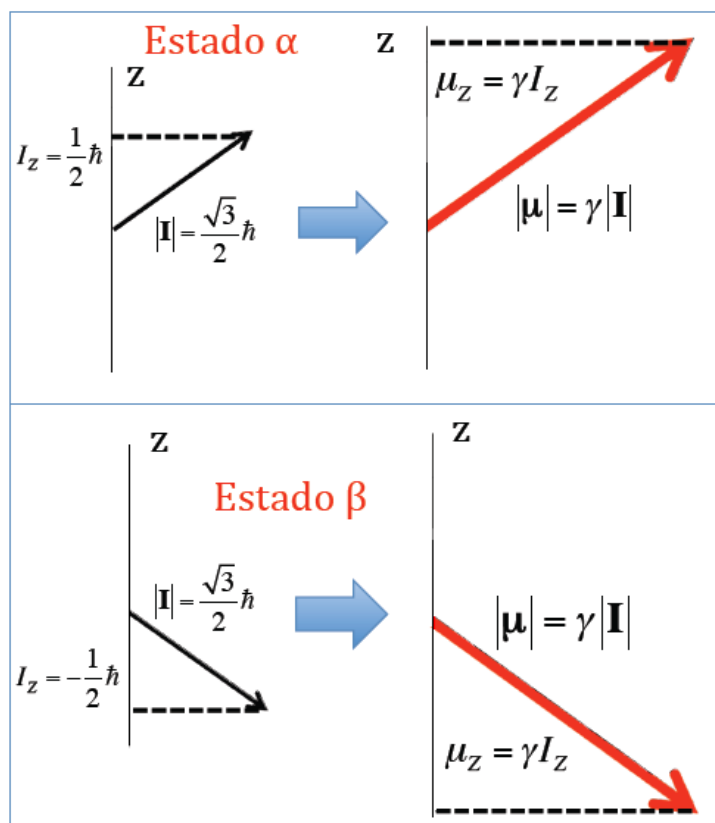
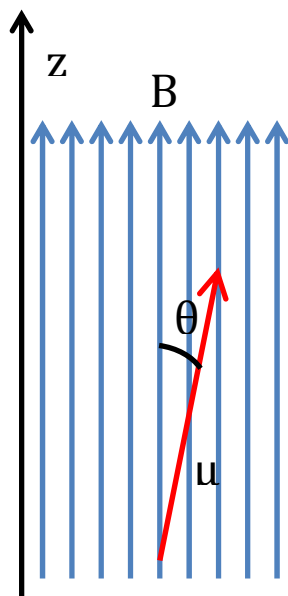


Figura 1.3.- Orientaciones del momento angular del protón

1.3.- Interacción de un campo magnético con los núcleos atómicos:

1.3.1- Energía de interacción del campo magnético con el momento magnético nuclear

nuclear



Si se introduce una molécula dentro de un campo magnético, con densidad de flujo o campo magnético \mathbf{B} , el momento magnético dipolar de cada uno de sus núcleos interactuará con él, como se ilustra en la Figura 1.4, viniendo expresada la energía de la interacción por:

$$E_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta \quad (1.4)$$

Según la física clásica, todas las orientaciones de un dipolo magnético dentro de un campo magnético son permitidas y por tanto θ puede tomar cualquier valor entre 0 y 180°. Dependiendo de la orientación del dipolo la energía será mayor o menor:

- La interacción más favorable se da cuando ambas magnitudes tienen el mismo sentido: $\theta=0$ y por tanto $\cos \theta=1$ y $E_{\text{int}}=-\mu B$.

$$E_{\text{int}}=-\mu B.$$

- La interacción menos favorable se da cuando ambas magnitudes tienen sentidos opuestos: $\theta=180$ por tanto $\cos \theta=-1$ y $E_{\text{int}}=\mu B$.

Figura 1.4.- Momento dipolar inmerso en un campo magnético

Sin embargo, según la mecánica cuántica, no todas las orientaciones del dipolo magnético nuclear están permitidas, las orientaciones están cuantizadas y sólo son posibles unos determinados valores de θ . Hay tantas orientaciones permitidas como valores de I_z o de m_I ($-I, -I+1, \dots, I-1, I$) es decir $2I+1$ orientaciones. Evidentemente el número de orientaciones del momento dipolar varía con el tipo de núcleo atómico. Para poder definir las orientaciones se toma la dirección y sentido del campo \mathbf{B} como referencia del eje Z .

Así la energía de interacción del campo magnético exterior \mathbf{B} y el dipolo nuclear vendrá dada por:

$$E_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta = -\mu_z B = -\gamma I_z B = -\gamma m_I \hbar B \quad (1.5)$$

En ausencia de campo externo las diferentes orientaciones del dipolo magnético eran energéticamente equivalentes, y, por tanto, se tenía un conjunto de estados degenerados. En presencia del campo magnético exterior estos diferentes estados (orientaciones) adquieren energías diferentes. Por ejemplo, para el ^1H (protón) el número cuántico de spin I vale $1/2$ por tanto m_I puede tomar los valores $1/2$ o $-1/2$, teniéndose dos posibles orientaciones con dos energías de interacción.

¿Qué cambios se observan en el núcleo de ^1H cuando se introduce un campo magnético externo? Cuando no hay campo se tienen dos estados degenerados correspondientes a las dos orientaciones del momento dipolar magnético. Cuando se introduce el campo, debido a la energía de interacción entre el campo externo y las

diferentes orientaciones del momento dipolar, se produce la aparición de dos estados de diferente energía (dos niveles), como se ilustra en la Figura 1.5. Ya que B es siempre po-

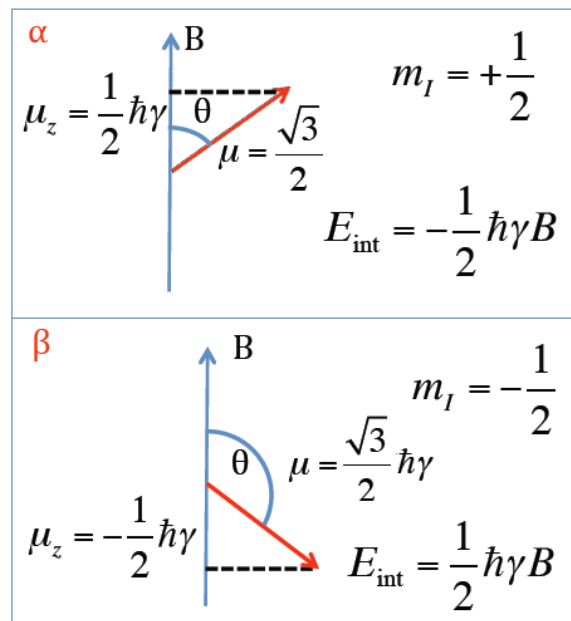


Figura 1.5.- Energía de interacción de un protón en presencia de un campo magnético

sitivo y en el caso del protón γ tiene un valor positivo, el estado de menor energía corresponderá a la orientación del momento dipolar con $m_I = 1/2$. En otros núcleos podría suceder al revés ya que γ puede tomar valores negativos, véase el ^{15}N .

Calculando la diferencia de energía entre los dos niveles del ^1H se obtendrá:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \hbar \gamma B - \left(-\frac{1}{2} \hbar \gamma B \right) = \hbar \gamma B \quad (1.6)$$

como se ilustra en la Figura 1.6.

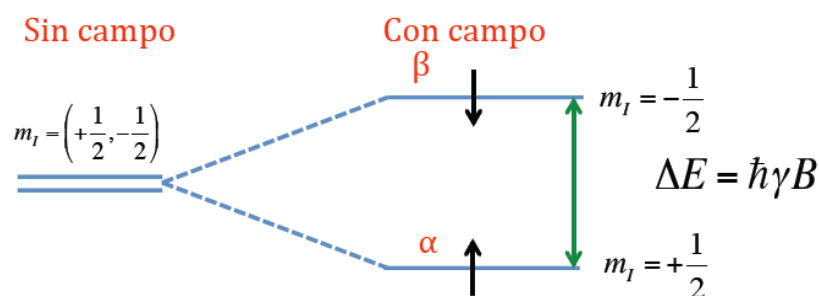


Figura 1. 6 .- Diferencia de energía entre dos niveles con espín 1/2 (por ejemplo ^1H), en presencia de un campo magnético

Evidentemente, dependiendo del núcleo, el número de niveles que aparecen son diferentes. Si se analiza, por ejemplo, el núcleo del ^2H (deuterio) con espín nuclear $I=1$ y por tanto con los posibles valores de m_I (-1, 0, 1), es decir tres posibles orientaciones del

momento dipolar, resultan los siguientes valores del módulo del momento dipolar y de las tres componentes z:

$$|\boldsymbol{\mu}| = \gamma |\mathbf{I}| = \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar = \sqrt{2} \gamma \hbar \quad (1.7)$$

$$\mu_z = \gamma I_z = \gamma m_l \hbar \quad (1.8)$$

con la energía de interacción para los tres estados, que se ilustra en la Figura 1. 7.

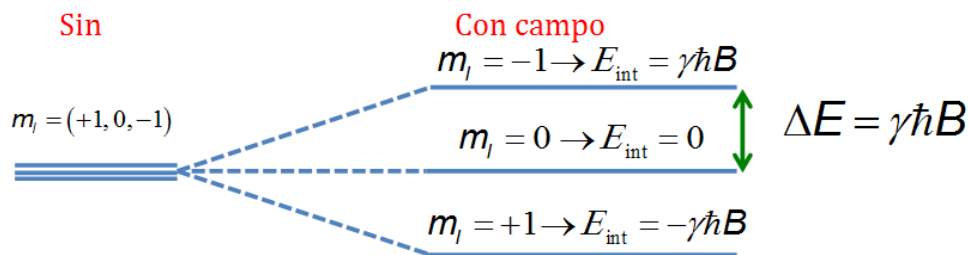


Figura 1. 7 .- Diferencia de energía entre los tres niveles con espín 1 (por ejemplo ^2H), en presencia de un campo magnético

En ausencia de campo se tienen tres estados degenerados; en su presencia, se rompe la degeneración, apareciendo tres niveles energéticos.

En general, para cualquier núcleo (Figura 1.8) la diferencia de energía entre dos niveles consecutivos es:

$$\Delta E = E_{int}^2 - E_{int}^1 = -\gamma m_l^2 \hbar B - (-\gamma m_l^1 \hbar B) = (m_l^1 - m_l^2) \gamma \hbar B = \Delta m_l \gamma \hbar B \quad (1.9)$$

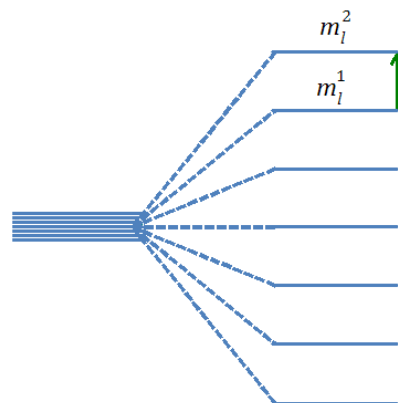


Figura 1.8.- Diferencia de energía entre dos niveles consecutivos de cualquier núcleo atómico en presencia de un campo magnético externo

Como Δm_l para dos niveles consecutivos siempre vale ± 1 , resulta:

$$|\Delta E| = |\gamma| \hbar B \quad (1.10)$$

donde, como se observa, la diferencia depende del valor de la relación giromagnética y por tanto habrá núcleos donde esta diferencia será mayor que en otros. Si se observa la

Tabla 1.2 se ve que el protón es el núcleo con mayor valor de la relación giromagnética y por tanto para un mismo valor de B es el núcleo en el que más se separan los niveles. Por otro lado, cuanto mayor sea el campo magnético mayor será la diferencia de energía. Esto es importante ya que permitirá modificar la separación variando la intensidad del campo B.

1.3.2.- Precesión y frecuencia de Larmor

Si sobre el núcleo actúa un campo magnético externo de intensidad B, el dipolo magnético nuclear experimenta un par de fuerzas Γ (véase Figura 1.9) dado por:

$$\Gamma = \mu \times \mathbf{B} \quad (1.11)$$

que tiende a alinear el dipolo con el campo magnético. Como el dipolo magnético no puede alinearse con el campo magnético, el sistema no es capaz de disipar esta energía y describe un movimiento de precesión, denominado precesión de Larmor, en

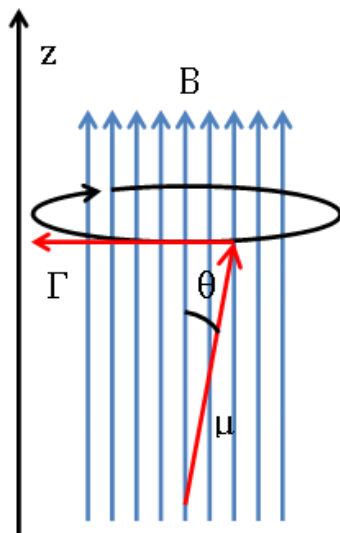


Figura 1.9.- Esquema de la precesión de Larmor

torno a la dirección del campo aplicado. La frecuencia de esta precesión se llama **frecuencia de Larmor**, con un valor:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma B \quad \text{ó} \quad \omega = 2\pi\nu = \gamma B \quad (1.12)$$

1.4.- Espectroscopia de RMN

La clave de cualquier técnica espectroscópica se basa en la posibilidad de que la molécula en estudio pueda estar en más de un nivel de energía, de tal forma, que haciendo incidir radiación electromagnética (r.e.m) de la frecuencia adecuada, se pueda pasar a nuestro sistema (molécula) de un nivel energético a otro. Como se ha visto en el apartado anterior, el núcleo de un protón, inmerso en un campo magnético, puede ocupar dos niveles diferentes asociados al espín nuclear, por tanto haciendo incidir un haz de r.e.m de la frecuencia adecuada sobre un núcleo de ^1H que esté ocupando el nivel inferior, se le puede pasar al nivel superior. Este tipo de transiciones es lo que da lugar a la **Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**. A partir de ahora nos centraremos en el caso del protón ^1H , por ser la espectroscopia más empleada, aunque todo lo que se indique es aplicable a otros núcleos. De hecho, cada vez se utiliza más variedad de núcleos.

A la hora de analizar una técnica espectroscópica se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

- ¿Qué frecuencia es la adecuada para que se produzca la transición?

- ¿Cuales son la reglas de selección?
- ¿De qué depende la intensidad de la señal?
- ¿Qué procedimiento experimental se utiliza para obtener el espectro?
- ¿Qué aspecto tiene un espectro?

1.4.1.- Frecuencia de resonancia

La frecuencia que provoca la transición se obtiene aplicando la condición de resonancia:

$$\Delta E = h \nu$$

Como la diferencia de energía entre dos niveles consecutivos es:

$$\Delta E = \gamma \hbar B$$

igualando ambas expresiones y despejando ν :

$$\nu = \frac{\gamma \hbar B}{h} = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (1.13)$$

que, como se puede observar, coincide con la frecuencia de precesión de Larmor.

Como era de esperar esta expresión depende de la intensidad del campo magnético, a mayor B mayor será la frecuencia de la r.e.m necesaria para dar el salto espectroscópico. Normalmente se trabaja con campos que van de 1 a 18,5 T (valores que son 10^5 veces el valor del campo magnético terrestre o 10^3 veces el de una barra imantada, que es del orden de 0,01 T). En el caso del ^1H , las frecuencias correspondientes vendrán dadas por:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B = \frac{26,7522 \times 10^7 \text{ (T}^{-1}\text{s}^{-1})}{2\pi} B(\text{T}) = 42,5774 \times 10^6 \text{ (T}^{-1}\text{s}^{-1}) B(\text{T})$$

con los valores que se muestran en la Tabla 1.3, para algunos campos, en que, como puede observarse, esta es una técnica de radiofrecuencias, así las estaciones o emisoras comerciales de radio FM emiten entre 88 y 108 MHz de frecuencia.

Tabla 1.3

Frecuencias de resonancia de RMN de protón para
diversas intensidades de campo

Intensidad del campo B	Frecuencia de resonancia
1 T	43 MHz
10 T	426 MHz
18,5 T	788 MHz

1.4.2.- Reglas de selección

Las reglas de selección que se estudiaron en otras espectroscopias corresponden a la interacción del dipolo eléctrico con el campo eléctrico de la radiación. En cambio en RMN la interacción se produce entre el dipolo magnético del núcleo y el campo magnético variable de la radiación. Para determinar las reglas de selección, se debe recordar la expresión general que determina la probabilidad de paso entre dos estados Ψ_n y Ψ_m :

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle \Psi_m | \hat{H}' | \Psi_n \rangle e^{i\omega_{nm}t'} dt' \right|^2 \quad (1.14)$$

El hamiltoniano, en este caso, es el producto del operador del campo magnético oscilante de la radiación por el operador del momento dipolar del núcleo.

$$\hat{H}' = -\hat{\mathbf{B}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} \quad (1.15)$$

Se puede demostrar que para que haya una transición entre dos niveles la correspondiente regla de selección es:

$$\Delta m_I = \pm 1 \quad (1.16)$$

es decir, los saltos siempre transcurrirán entre niveles consecutivos.

Ejercicio 1.2.- a) ¿Cuánto vale la energía de los estados de espín nuclear del ^{33}S dentro de un campo magnético de 1 T?

b) ¿A qué frecuencias se producirá resonancia, suponiendo que el núcleo de ^{33}S no está apantallado?

Datos: $I(^{33}\text{S})=3/2$; $\gamma(^{33}\text{S})=2,05567 \times 10^7 \text{ T s}$

Solución.- a) La energía de cada estado nuclear viene expresada por la ecuación (1.5):

$E_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos\theta = -\mu_z B = -\gamma I_z B = -\gamma m_I \hbar B$. Como se vió en el Ejercicio 1.1, el ^{33}S tiene cuatro estados correspondientes a los valores $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ y $-\frac{3}{2}$ con lo que sus niveles energéticos pueden expresarse por:

$m = -\frac{3}{2}$	$E = \frac{3}{2} \gamma \hbar B = 3,25177 \times 10^{-27} \text{ J}$
$m = -\frac{1}{2}$	$E = \frac{1}{2} \gamma \hbar B = 1,083292 \times 10^{-27} \text{ J}$
$m = \frac{1}{2}$	$E = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B = -1,083292 \times 10^{-27} \text{ J}$
$m = \frac{3}{2}$	$E = -\frac{3}{2} \gamma \hbar B = -3,25177 \times 10^{-27} \text{ J}$

b) Como las reglas de selección nos indican que $\Delta m_I = \pm 1$, serán posibles todas las transiciones entre niveles sucesivos y a todas les corresponde la misma diferencia de energía, concretamente:

$\Delta E = \gamma \hbar B = -2,16785 \times 10^{-27} \text{ J}$, que, según (1.13) corresponde a una frecuencia:

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} = \frac{2,05567 \times 10^7 (\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}) 1(\text{T})}{2\pi} = 3,2717 \times 10^6 \text{ Hz}$$

1.4.3.- Intensidad de la señal. Población de los niveles

La intensidad de la señal está directamente relacionada con la población de los niveles involucrados en la transición. Según la ley de distribución de Boltzman, para un sistema de dos niveles, como el protón, el cociente de la población del nivel superior, N_β , y la población del nivel inferior N_α , viene dado por:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (1.17)$$

Ejercicio 1.3.- Evaluar la relación de poblaciones (N_β/N_α) suponiendo que se trabaja en un campo magnético de 1 T a la temperatura de 25°C.

Solución.- Teniendo en cuenta (1.9) y (1.16), $\Delta E = \hbar \gamma B$, con un valor en las condiciones indicadas: $\Delta E = 1,05457 \times 10^{-34} (\text{Js}) 26,7522 \times 10^7 (\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}) 1(\text{T}) = 2,82121 \times 10^{-26} \text{ J}$; por otra parte:

$k_B T = 1,38066 \times 10^{-23} (\text{JK}^{-1})(273,15 + 25)(\text{K}) = 4,11644 \times 10^{-21} \text{ J}$, con lo que:

$$\frac{\Delta E}{k_B T} = \frac{2,82121 \times 10^{-26}}{4,11644 \times 10^{-21}} = 6,85351 \times 10^{-6}. \text{ Empleando la aproximación } e^{-x} \approx 1 - x, \text{ válida para}$$

valores $x \ll 1$, cual es nuestro caso, resulta finalmente para la relación de poblaciones:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - 6,85351 \times 10^{-6} = 0,999993$$

El resultado anterior nos indica que la diferencia de población entre los dos niveles es muy pequeña, como cabría esperar viendo que la agitación térmica $k_B T$ es mucho mayor que la diferencia de energía entre los dos niveles. Por ello la señal espectroscópica va a ser muy débil.

Para aumentar la intensidad de la señal lo mejor es aumentar la intensidad del campo magnético, con lo que se aumenta la diferencia de energía entre los niveles y, obviamente, aumentando también la diferencia de población entre ellos y la intensidad de la señal. Sin embargo, aun así, en RMN se trabaja con señales de baja intensidad y esto explica el porqué la RMN del ^1H es la más generalizada ya que la relación giromagnética del protón es muy elevada, lo que hace que su ΔE sea más alta que para otros núcleos, siendo, por tanto, mayor la intensidad de la señal.

1.4.4.- Descripción de los equipos de RMN

¿Qué procedimiento experimental se utiliza para obtener el espectro? Generalmente en espectroscopia se varía la frecuencia de la radiación incidente, hasta que se observa absorción. Sin embargo, en espectroscopia RMN se tiene además la opción de mantener fija la frecuencia de la radiación y variar el espaciado entre los niveles, variando la magnitud del campo aplicado B hasta que se observe absorción. En la Figura 1.10 se presenta un esquema de un equipo de RMN. La muestra se coloca en un tubo, que, algunas veces, se gira rápidamente para ganar homogeneización en la señal, aunque actualmente está en discusión el uso del giro, pues puede introducir errores. El tubo, a su vez, está situado entre dos polos magnéticos que son los que generan el campo magnético. Hay un emisor y un receptor de radiofrecuencia. La señal del emisor puede ser controlada para hacer un barrido de frecuencias. Con las bobinas de barrido se puede controlar un barrido del campo. Los equipos actuales de RMN ya casi no emplean

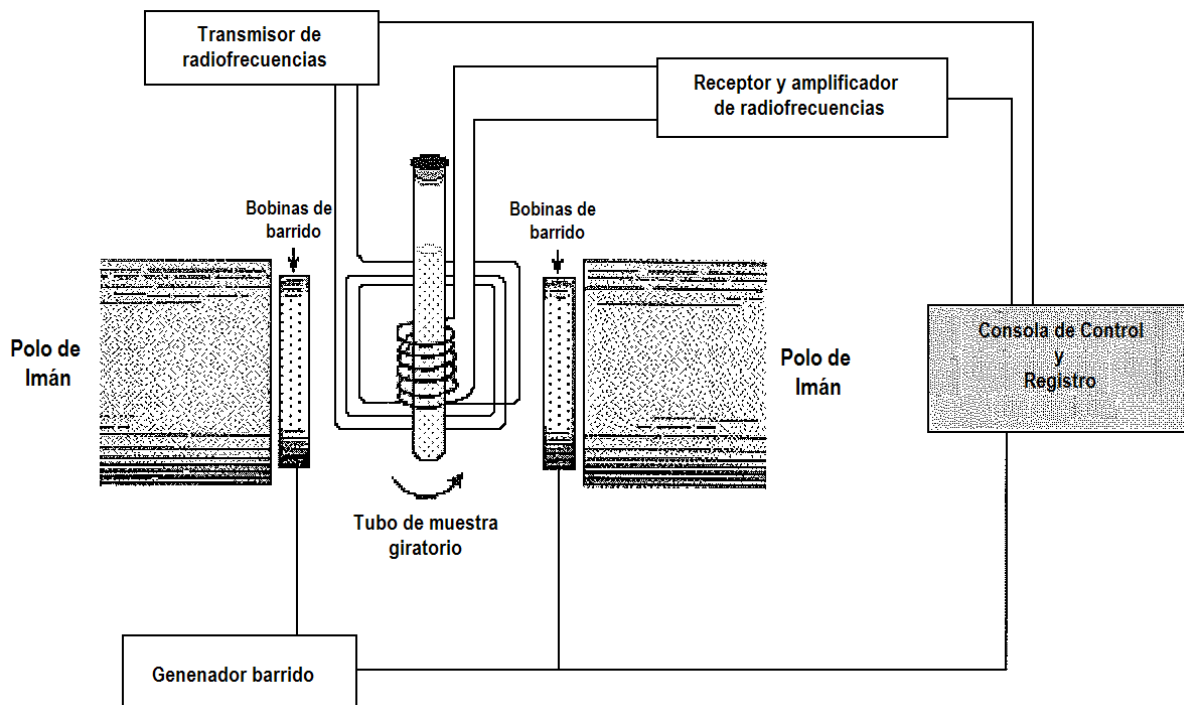


Figura 1.10.- Esquema de un equipo de RMN

los procedimientos anteriores, sino que se basan en la utilización de **técnicas de transformadas de Fourier**. B se mantiene fijo y la muestra se ilumina con un pulso de radiofrecuencias de duración determinada y de alta potencia con frecuencia ν_{rad} , un valor fijo en el intervalo de frecuencias de RMN del tipo de núcleo que se esté estudiando. El pulso dura varios microsegundos, debido a lo cual, se puede demostrar matemáticamente por una técnica llamada análisis de Fourier, que el pulso de radiofrecuencias es equivalente a un intervalo de frecuencias $\Delta\nu$ en torno a ν_{rad} y excita todas las posibles resonancias de RMN. La señal observada en el detector contendrá todas las frecuencias de resonancia y se analiza con un ordenador utilizando técnicas de transformada de Fourier. Este procedimiento permite muy alta resolución y trabajar con núcleos que con los procedimientos anteriores tenían señales muy débiles.

Ejercicio 1.4.- Comercialmente hay equipos de RMN de 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 MHz. ¿Cuál es el valor del campo magnético con que trabajan estos equipos, sabiendo que $\gamma(^1\text{H})=26,7522 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$?

Solución.- Cuando se habla comercialmente de un equipo que trabaja a una determinada frecuencia, se está hablando de la frecuencia de resonancia de un protón no apantallado. De (1.13) se deduce que $B = \frac{2\pi\nu}{\gamma} = \frac{2\pi}{26,7522 \times 10^7} \nu(\text{T})$, obteniéndose los valores que se muestran en la tabla siguiente para las diversas frecuencias:

ν / MHz	B/ T	ν / MHz	B/ T
300	7,05	700	16,44
400	9,39	800	18,79
500	11,74	900	21,14
600	14,09	1000	23,49

Aunque la RMN se desarrolló inicialmente para trabajar con muestras líquidas, hoy en día existen equipos para trabajar con sólidos.

1.4.5.- Espectros de RMN

Para describir el aspecto de un espectro, imaginemos que se obtiene el espectro de RMN ^1H del etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$). Éste tiene 6 protones, por lo que, tal como se ha indicado hasta ahora, todos absorberían a la frecuencia de Larmor dada por (1.13) y, por lo tanto, el espectro estaría formado por una única línea. Evidentemente si esto fuese así esta técnica no tendría ningún interés. En la realidad lo que se observa a baja resolución son los tres picos de la Figura 1.11a) y si se aumenta la resolución se obtiene el espectro de la Figura 1.11b).

En los siguientes apartados se explicará el porqué en vez de una línea aparecen muchas más, haciendo que se erija esta técnica como fundamental para el químico.

1.5.- Desplazamiento químico

1.5.1- Apantallamiento y desplazamiento químico

En la realidad el campo magnético que siente cada núcleo de ^1H en el etanol es ligeramente diferente al campo magnético aplicado \mathbf{B} . El campo magnético exterior hace que los electrones circulen de una forma especial, creando unas corrientes electrónicas que a su vez generan un campo magnético que, en general, se opone al campo aplicado. Este campo inducido es igual a:

$$\mathbf{B}_{\text{ind}} = -\sigma\mathbf{B} \quad (1.18)$$

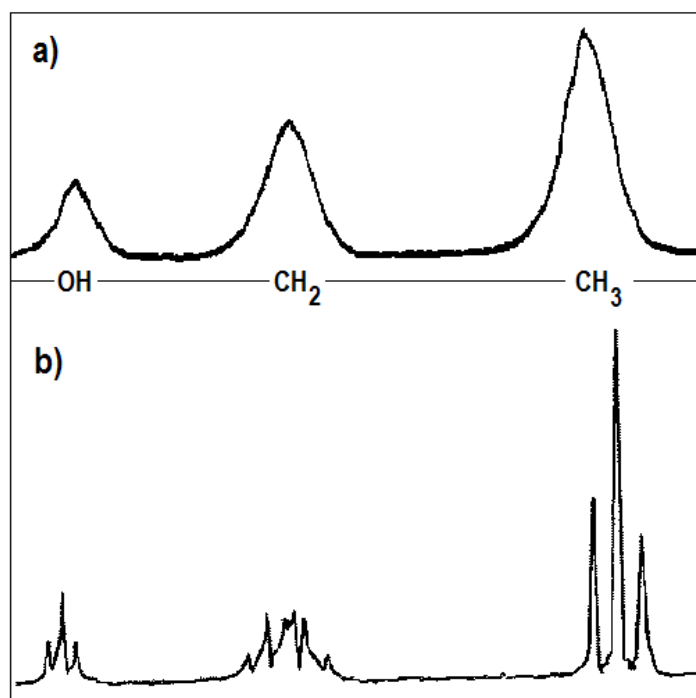


Figura 1.11.- Espectro RMN ^1H del etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) a baja resolución, parte a) y a alta resolución, parte b)

Como se ve, B_{ind} es proporcional al campo aplicado; a mayor campo aplicado las corrientes electrónicas serán mayores y mayor será el campo inducido, siendo la constante de proporcionalidad la denominada **constante de apantallamiento** σ , característica del entorno electrónico del núcleo en cuestión. Dicho de otra forma, dependiendo del entorno químico del núcleo, la densidad electrónica alrededor del mismo cambiará su reacción frente al campo externo y por tanto variará el campo inducido. Así, los electrones que están en la cercanía del núcleo al crear un campo contrario al externo están apantallando el campo externo. Por lo general σ es positivo aunque en algunos casos puede ser negativo con lo que se incrementa el valor del campo aplicado.

El módulo del campo magnético que siente cada núcleo, el llamado campo local B_{loc} , será pues igual a:

$$B_{\text{loc}} = B - \sigma B = (1 - \sigma)B \quad (1.19)$$

Como cada núcleo va a sentir un valor diferente de B_{loc} , la separación de los niveles de espín nuclear variará de un núcleo de ^1H a otro y por tanto variarán también sus frecuencias de resonancia, obteniéndose un espectro con varias líneas en vez de con una sola.

En la Figura 1.12 se muestra la energía de cada estado del protón teniendo en cuenta el apantallamiento.

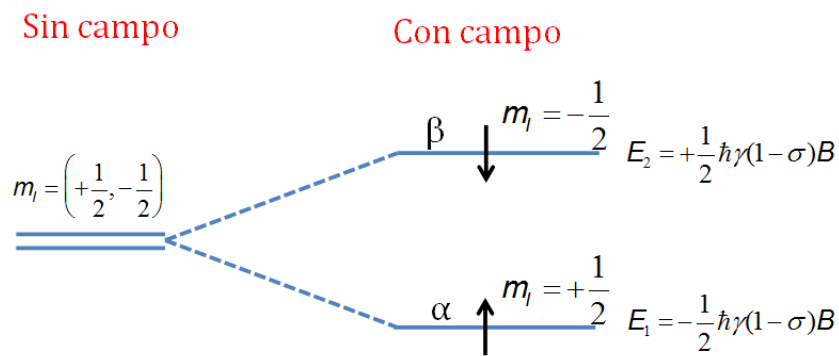


Figura 1.12.- Energías de los dos estados del protón teniendo en cuenta el desplazamiento químico

1.5.2.- Escala de desplazamientos químicos

En otras técnicas espectroscópicas para obtener el espectro se representa la intensidad de la señal frente a la frecuencia, forma inadecuada en espectroscopia RMN, ya que las frecuencias a las que se absorbe radiación dependen del campo magnético aplicado. Por tanto, para una misma sustancia, dependiendo del campo que se aplique, el espectro será diferente. Para evitar este inconveniente se define el **desplazamiento químico δ** :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \quad (1.20)$$

donde ν es la frecuencia del núcleo en cuestión aplicando un campo B y ν_{ref} es la frecuencia correspondiente a un núcleo, que se toma como patrón (estándar), medido con el mismo campo B . Como se muestra en el Ejercicio 1.5, δ no depende del campo magnético aplicado B y tampoco, por tanto, la representación de la intensidad de la señal frente a δ , resultando un espectro independiente del campo B .

Ejercicio 1.5.- Deducir que el desplazamiento químico es independiente del campo aplicado.

Solución.- Teniendo en cuenta que la separación de niveles depende del campo local, la frecuencia de resonancia para un núcleo determinado valdrá:

$$\nu = \frac{\gamma B_{\text{loc}}}{2\pi} = \frac{\gamma(B - \sigma B)}{2\pi} = \frac{\gamma B}{2\pi}(1 - \sigma), \text{ mientras que la del núcleo de referencia:}$$

$$\nu_{\text{ref}} = \frac{\gamma(B - \sigma_{\text{ref}} B)}{2\pi} = \frac{\gamma B}{2\pi}(1 - \sigma_{\text{ref}})$$

y teniendo en cuenta la definición de desplazamiento químico dada por (1.20):

$$\delta = \frac{\frac{\gamma B}{2\pi}(1 - \sigma) - \frac{\gamma B}{2\pi}(1 - \sigma_{\text{ref}})}{\frac{\gamma B}{2\pi}(1 - \sigma_{\text{ref}})} 10^6 = \frac{(1 - \sigma) - (1 - \sigma_{\text{ref}})}{(1 - \sigma_{\text{ref}})} 10^6$$

que puede aproximarse a

$$\delta = \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma}{1 - \sigma_{\text{ref}}} 10^6 \approx (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) 10^6 \quad (1.21)$$

si se tiene en cuenta que $1 \gg \sigma$. Como se observa el desplazamiento químico es independiente del campo aplicado.

Así pues, como se ha deducido en el ejercicio anterior, el desplazamiento químico no depende del campo magnético y es proporcional a la diferencia entre las constantes de apantallamiento del núcleo de referencia y el núcleo de interés. La referencia en la RMN ^1H es la de los protones del tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ o TMS. Esta molécula es prácticamente inerte, se disuelve fácilmente en líquidos orgánicos, y tiene una fuerte resonancia protónica procedente de sus 12 átomos de **hidrógeno químicamente equivalentes** (los 12 tienen el mismo campo local). Estos átomos de hidrógeno están fuertemente apantallados por su entorno electrónico y por tanto tienen un valor bastante alto de la constante de apantallamiento σ_{ref} , lo que hace que los valores de δ de los protones de otras moléculas sean generalmente positivos. En general los protones de compuestos orgánicos tienen valores comprendidos entre 0 y 16, aunque pueda aparecer algún caso con valores negativos. Dado que el entorno químico del protón es el que define la constante de apantallamiento, definirá también el valor del desplazamiento químico y, por tanto, cada grupo funcional tendrá unos valores similares del desplazamiento químico de sus protones en diferentes moléculas. En la Tabla 1.4 se muestran algunos valores.

Tabla 1.4

Desplazamientos químicos de RMN de ^1H de algunos grupos
(respecto al TMS)

Grupo	δ	Grupo	δ	Grupo	δ
RCHR'	0,6-2,6	RCOCH ₂ R'	1,9-2,8	C=CHR	4,6-7,0
RCH ₃	0,5-1,8	NCH ₃	1,8-2,6	ArOH	4,0-10
RNH ₂	0,9-2,1	ArCH ₃	1,9-2,6	RCONH ₂	5,0-7,2
RSH	1,2-2,2	ArNH ₂	2,8-5,0	ArH	6,0-9,6
ROH	1,5-4,5	-O-CH ₂ R	2,9-4,5	ArCOH	8,0-11
-C \equiv CH	2,0-3,0	C=CH ₂	4,4-6,1	RCOOH	10-14

Ejercicio 1.6.- El desplazamiento químico de los protones metílicos en el acetaldehído (etanal) es de $\delta_{\text{CH}_3} = 2,20$ y el del grupo aldehído $\delta_{\text{CHO}} = 9,80$. Calcular la diferencia de campo magnético local entre las dos regiones de la molécula cuando el campo aplicado es de 7,05 T.

Solución.- Nos piden evaluar $\Delta B_{\text{loc}} = B_{\text{loc}}(\text{CHO}) - B_{\text{loc}}(\text{CH}_3)$. Recordando (1.19): $B_{\text{loc}} = (1 - \sigma)B$, con lo que

$$\Delta B_{\text{loc}} = (\sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{CHO}})B \quad (\text{i})$$

Por otra parte, como se dedujo en el Ejercicio 1.5, ecuación (1.21), $\delta_i \approx (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_i) 10^6$, lo que permite relacionar la diferencia $(\sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{CHO}})$ de (i) con los respectivos desplazamientos químicos:

$$(\sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{CHO}}) = (\delta_{\text{CHO}} - \delta_{\text{CH}_3}) 10^{-6}$$

Valor que sustituido en (i) da finalmente para ΔB_{loc} :

$\Delta B_{\text{loc}} = 10^{-6}(\delta_{\text{CHO}} - \delta_{\text{CH}_3})B = 10^{-6}(9,8 - 2,2)7,05 = 53,6 \times 10^{-6} \text{ T}$, diferencia en el campo local muy pequeña en comparación con el campo aplicado.

En disoluciones acuosas, donde el TMS no es soluble, se utiliza como patrón el ácido 3,3 dimetil-2-2silapentano-5-sulfónico o DSS.

El espectro de RMN se representa en una escala de valores crecientes de δ de derecha a izquierda.

Concretando más el espectro del etanol a baja resolución (Figura 1.11 a)), se ve que tiene tres bandas, que corresponden:

- al protón del OH ($\delta=5,1$)
- a los dos protones del grupo -CH₂- ($\delta=3,6$)

- a los tres protones del grupos -CH₃- ($\delta=1,2$)

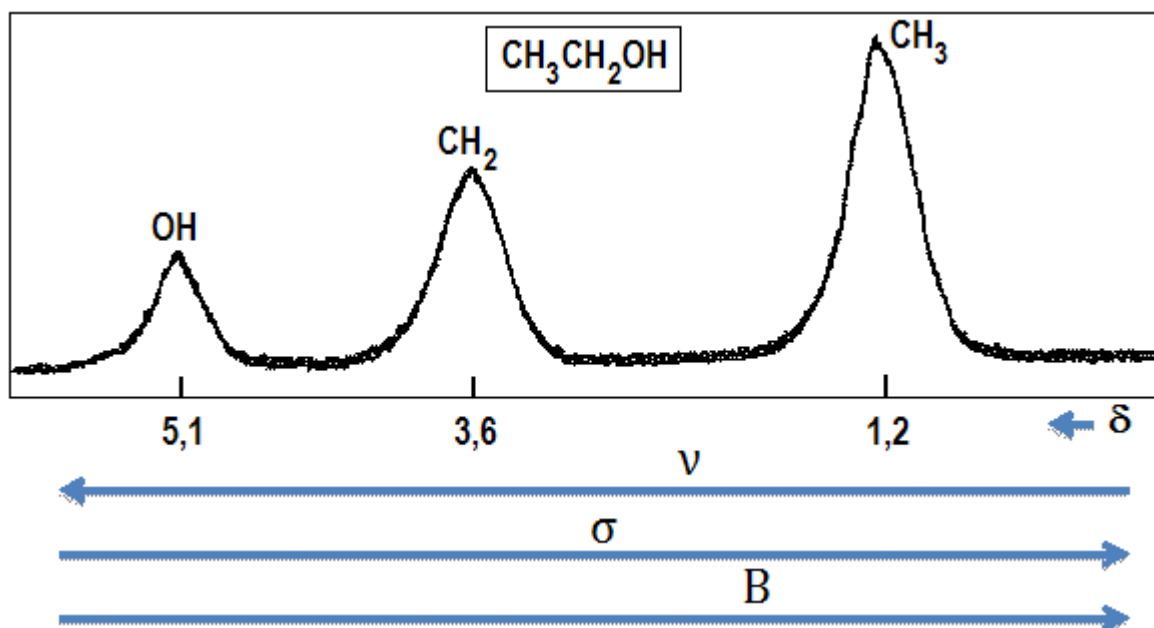


Figura 1.13.- Espectro RMN ¹H del etanol (CH₃-CH₂-OH) a baja resolución, respecto a δ , ν , σ ó B (TMS como referencia)

La intensidad de la señal es proporcional al número de protones químicamente equivalentes que participan en ella. En el OH 1, en el CH₂ 2, en el CH₃ 3. En la Figura 1.13 se representa el espectro con respecto al desplazamiento químico por las ventajas antes mencionadas, pero se podría representar frente a σ , ν o B, como se indica asimismo en la figura, en la que se muestran con flechas las direcciones crecientes de cada una de estas magnitudes y así, por ejemplo, para desplazamientos químicos altos los apantallamientos son bajos.

Respecto al origen del apantallamiento, es difícil calcular los valores de σ ya que se requeriría información muy exacta de la distribución electrónica tanto del estado fundamental como del excitado. Sin embargo dada la gran cantidad de información experimental que se tiene, se ha podido dar una explicación cualitativa. Así, se puede considerar que hay tres contribuciones al apantallamiento:

$$\sigma = \sigma_{local} + \sigma_{vecino} + \sigma_{disolvente} \quad (1.22)$$

- σ_{local} producido por los electrones que rodean al núcleo.
- σ_{vecino} producido por el resto de electrones de la molécula
- $\sigma_{disolvente}$ producido por las moléculas de disolvente.

Se pueden diferenciar dos efectos a la contribución local: la contribución diamagnética σ_d y la contribución paramagnética σ_p . La primera se opone al campo magnético exterior ($\sigma_d > 0$) y la segunda lo refuerza ($\sigma_p < 0$). La **contribución diamagnética** está relacionada con las corrientes electrónicas que induce el campo externo en el estado fundamental. Esta contribución es la única en los siguientes casos:

- Átomos libres de capa completa
- Distribuciones electrónicas con simetría esférica o cilíndrica
- Contribución a la σ_{local} de las capas electrónicas internas que permanecen con una simetría esférica

La contribución diamagnética es proporcional a la densidad electrónica del núcleo en cuestión y por tanto la electronegatividad de grupos vecinos la modificará. Por ejemplo, los desplazamientos químicos de los protones de las moléculas CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br y CH_3I valen, respectivamente, 4,26, 3,05, 2,68 y 2,16. A medida que disminuye la electronegatividad desde el F al I, aumenta la densidad electrónica y con ella el apantallamiento y por tanto disminuye δ . En la serie CH_3Cl , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ los valores del desplazamiento químico para los protones del grupo metilo son 3,05, 1,42, 1,06. Se observa claramente que la influencia del cloro disminuye al alejarse de los protones del metilo.

La **contribución paramagnética** aparece con la capacidad del campo externo de hacer circular a los electrones a través de orbitales moleculares no ocupados en el estado fundamental. Esta contribución es la que domina σ_{local} en átomos distintos del hidrógeno.

La **contribución de grupos vecinos** se origina en las corrientes inducidas en grupos cercanos. Existe una expresión para un sistema X-H que es una buena aproximación a la participación de un grupo X al apantallamiento de un protón enlazado a él.

$$\sigma_{\text{vecino}} \propto (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \left(\frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3} \right) \quad (1.23)$$

El apantallamiento varía inversamente con la distancia al cubo entre H y X, por tanto sólo los grupos cercanos participarán de una forma notable. El campo externo genera una corriente electrónica en el grupo vecino que, a su vez, genera un campo magnético que actúa apantallando o desapantallando el protón. La constante de proporcionalidad entre el campo externo y el campo inducido en el grupo vecino es la susceptibilidad magnética. El apantallamiento depende de la anisotropía de la susceptibilidad magnética del grupo X y de la posición del protón respecto a X definida con el ángulo θ , como se indica en la Figura 1.14.a. Dependiendo de cómo esté situado el protón y de los valores de las susceptibilidades perpendiculares y paralelas, éste se verá apantallado o desapantallado (véanse partes b y c de la Figura 1.14).

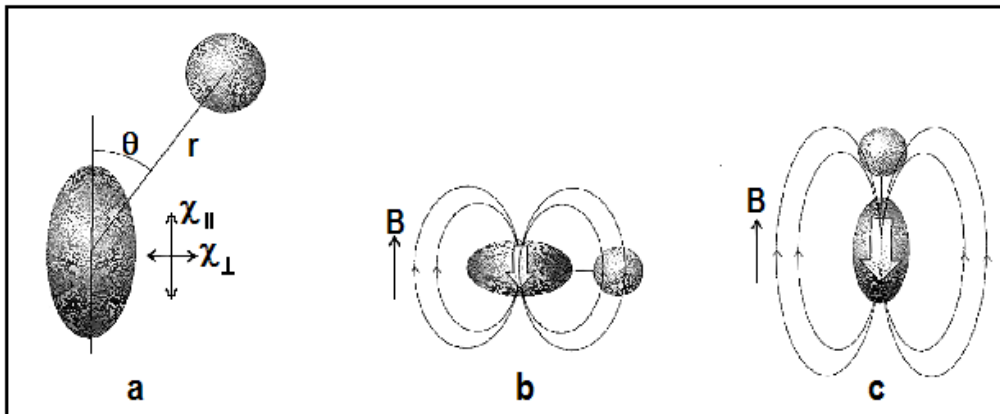


Figura 1.14.- Variación del apantallamiento con la anisotropía de la susceptibilidad magnética y con la posición del protón

Un ejemplo importante de este tipo es el del benceno, pues tiene una fuerte anisotropía de la susceptibilidad magnética. Como se puede ver en la Figura 1.15, los protones que están en el plano del anillo estarán desapantallados, mientras que cualesquiera otros protones situados por encima o por debajo del anillo estarán apantallados.

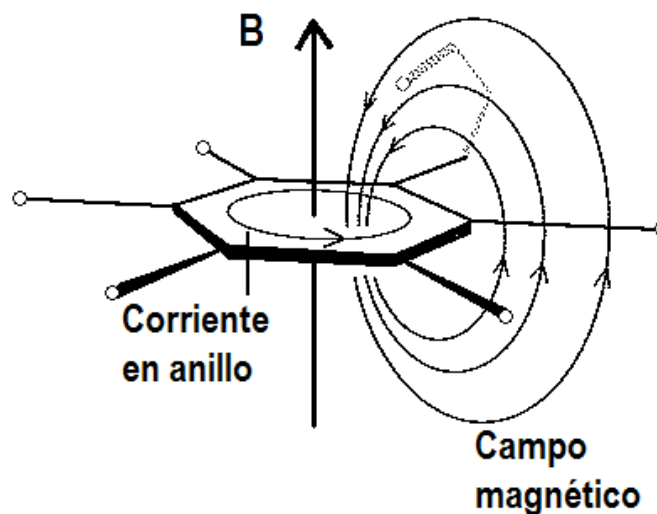


Figura 1.15.- Apantallamiento de protones en el benceno

Respecto a la **contribución del disolvente**, éste puede afectar de diferentes formas al campo local que siente un protón:

- Por interacciones específicas soluto-disolvente (puente de hidrógeno, complejos ácido-base de Lewis, ...)
- Por la anisotropía de la susceptibilidad magnética de la molécula de disolvente, como ocurre con los disolventes con grupos aromáticos.

1.6.- Estructura fina del espectro

Cuando los espectros de RMN se realizan a alta resolución, se observa que muchas de sus líneas presentan una estructura fina, que no depende del campo aplicado. Así, en el espectro del etanol, la línea correspondiente a los protones del CH₃ se convierte en un triplete, la del CH₂ en un cuádruplete y la del OH en un triplete, como se mostró en la Figura 1.11 b).

Cada núcleo de la molécula con $I \neq 0$ puede interactuar magnéticamente con los otros núcleos y por tanto modificar sus frecuencias de resonancia. Esta fuerza de interacción se denomina **constante de acoplamiento espín-espín**, J , y se expresa en Hz.

- La constante de acoplamiento espín-espín es independiente de la intensidad del campo magnético aplicado.
- Si un núcleo es capaz de desdoblar la línea de resonancia de otro núcleo, el segundo núcleo desdoblará la línea del primero en igual medida.

A la hora de interpretar o predecir los desdoblamientos, la casuística es muy variada y dependerá:

- del número de núcleos implicados,
- del valor de las constantes de acoplamiento de los núcleos implicados,
- de la diferencia entre los valores del desplazamiento químico de los núcleos implicados. Así, en RMN se utiliza el orden de las letras del abecedario para indicar si los núcleos tienen valores del desplazamiento químico parecido o muy diferente; por ejemplo, si se tienen dos núcleos acoplados con desplazamientos químicos muy diferentes se dice que se tiene un sistema AX, si los desplazamientos son parecidos AB y si son iguales AA. En algunas ocasiones puede ser muy complicado predecir los desdoblamientos y en otras no, mostrándose, a continuación, varios casos sencillos.

1.6.1.-Sistema AX

Es el caso, como se indicó arriba, en que los dos protones presentan desplazamientos químicos muy diferentes. Cuando se tiene un único protón en un campo magnético, puede estar en el estado α o en el estado β , dependiendo del valor de m_I . Cuando se tenga un sistema con dos protones A y X los cuatro posibles estados serán:

$$\alpha_A\alpha_X \quad \alpha_A\beta_X \quad \beta_A\alpha_X \quad \beta_A\beta_X$$

Si los protones no están acoplados y no están inmersos en un campo magnético, los cuatro estados tendrán la misma energía. Sin embargo, en este sistema en presencia de un campo magnético, la energía de cada uno de estos estados valdrá:

$$E = -m_A \hbar \gamma (1 - \sigma_A) B - m_X \hbar \gamma (1 - \sigma_X) B \quad (1.24)$$

donde el número cuántico m_A podrá tomar los valores $+1/2$ o $-1/2$ dependiendo de si el protón A está en el estado α o β y, de igual forma, se tienen dos valores del número cuántico m_X para el protón X; además, cada protón tendrá una constante de

apantallamiento diferente. En la parte izquierda de la Figura 1.16 se representan los niveles de energía correspondientes a estos cuatro estados. También se indican las cuatro transiciones que cumplen la regla de selección $\Delta m = \pm 1$ y en la parte inferior izquierda el espectro esperable, con dos líneas

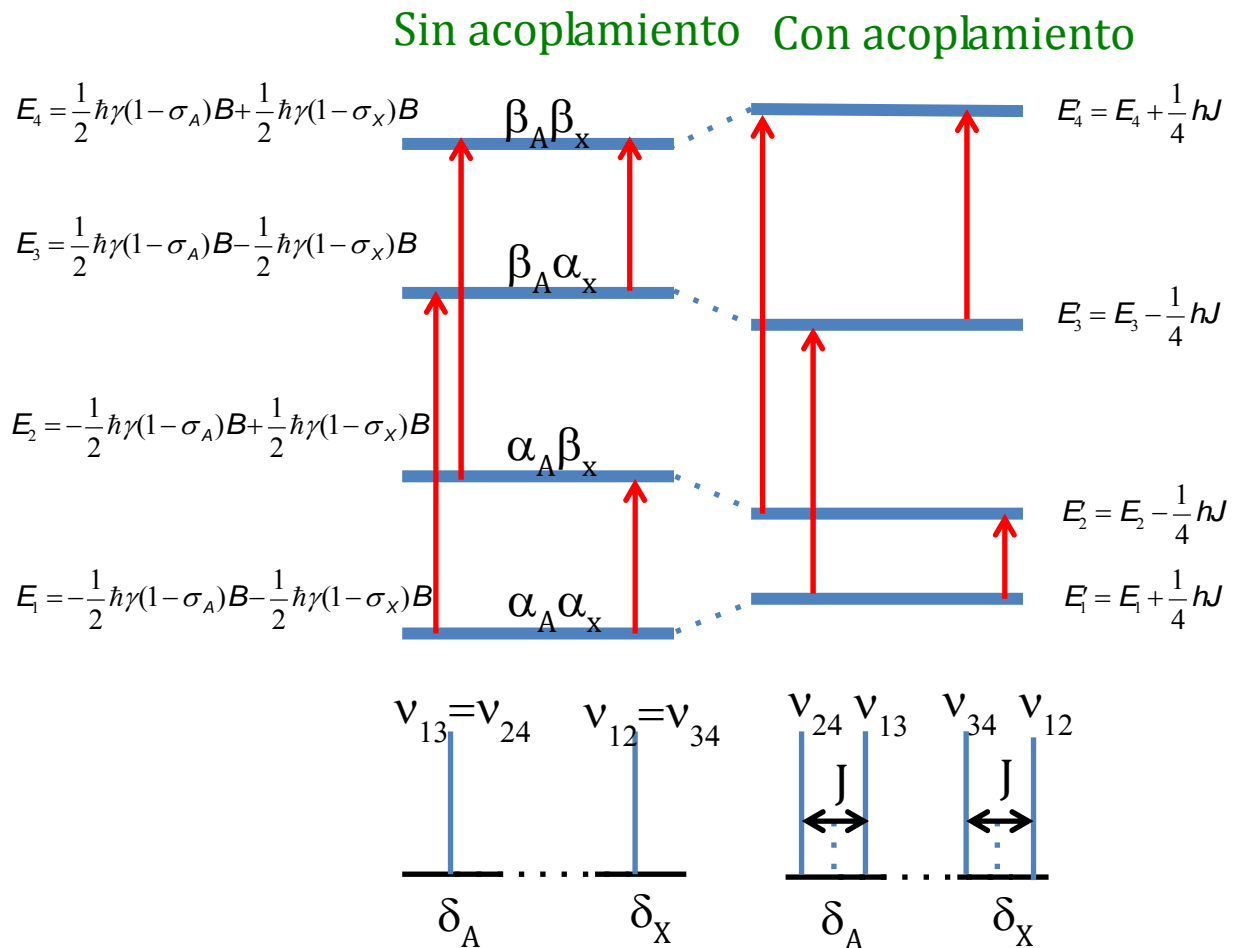


Figura 1.16 .- Estructura fina del sistema AX

correspondientes a dos protones con desplazamientos químicos diferentes, una debida a la resonancia del protón A y otra a la resonancia del protón X, contribuyendo a cada línea dos transiciones con la misma frecuencia. En el caso de la resonancia de A corresponde a los cambios de estado $\alpha \rightarrow \beta$ del protón A.

Si se considera que estos dos protones interactúan y por tanto hay acoplamiento, la expresión de energía de cada nivel vendrá ahora expresada por:

$$E = -m_A \hbar \gamma (1 - \sigma_A) B - m_X \hbar \gamma (1 - \sigma_X) B + hJ m_A m_X \quad (1.25)$$

El resultado es en este caso el que se observa en la parte derecha de la figura anterior. Los estados con espines paralelos suben en energía ($\frac{1}{4} hJ$) y los antiparalelos bajan en esa misma cantidad, teniéndose ahora cuatro transiciones con diferentes frecuencias.

Dos de ellas, ν_{13} y ν_{24} , corresponden a la resonancia del protón A y ν_{12} y ν_{34} a la resonancia del protón X. La diferencia en el valor de la frecuencia de cada par es precisamente J, la constante de acoplamiento espín-espín.

La descripción anterior se puede realizar si la diferencia entre los desplazamientos químicos de los dos protones es mucho mayor que el valor del acoplamiento espín-espín y se denomina **aproximación de primer orden**.

1.6.2.-Sistema A_2

Se puede demostrar que los núcleos químicamente equivalentes (protones del C_6H_6 , CH_4 , del metilo del etanol) acoplan entre ellos, pero este acoplamiento no produce ningún efecto sobre la apariencia del espectro. No hay ningún desdoblamiento.

1.6.3.-Sistema AX_N

En estos sistemas el desdoblamiento es diferente para el protón A y para los N protones X. Respecto a la señal de X, como todos los protones X tienen el mismo desplazamiento químico, y aunque sí que interactúan entre ellos, estos acoplamientos no producen ningún desdoblamiento en el espectro (entre ellos es como si fueran sistemas A_2). Por otro lado, cada protón X está acoplado con el protón A, por tanto la resonancia de cada protón X se desdoblará en 2 líneas, que serán las mismas para todos los protones X. En la Figura 1.17 se puede ver el desdoblamiento en el espectro de RMN de la señal de resonancia de X para un sistema AX y AX_2 . La única diferencia entre los sistemas es la intensidad de la señal que es mayor a medida que aumenta N.

Respecto a la señal de A, cuando se analizan los sistemas AX_2 , AX_3, \dots , AX_N tal como se ha realizado con los niveles del AX se llega a la conclusión que el número de líneas en las que se desdobla la resonancia de A es N+1 líneas igualmente espaciadas. A este resultado se le denomina **regla N+1**, que se ilustra gráficamente en la Figura 1.18. Cuando se tienen 0 protones X sólo aparece una señal del protón A. Cuando N=1 aparecen dos líneas, si N=2 tres líneas. Además las intensidades de cada línea son diferentes. Así, cuando N=2, la línea central del triplete que aparece es el doble de intensa que las laterales, pudiéndose calcular las intensidades de las líneas mediante el desarrollo del triángulo de Pascal, como se ilustra en la Figura 1.19.

1.6.4.- Valores del acoplamiento espín-espín

La constante de acoplamiento espín-espín de dos núcleos separados por N enlaces se expresa como ${}^N J$, con subíndices que indican el tipo de núcleo involucrado. Así, ${}^1 J_{CH}$ es la constante de acoplamiento de un protón unido a un átomo de C^{13} . ${}^2 J_{CH}$ es la constante de acoplamiento cuando estos núcleos están separados por dos enlaces (como en ${}^{13}C-C-H$). A medida que aumenta el número de enlaces entre los núcleos el valor de J disminuye, siendo despreciables sus valores cuando $N > 4$.

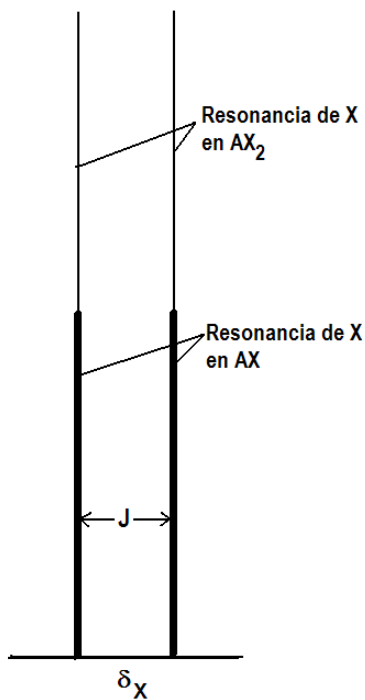


Figura 1.17.- Comparación señales X entre sistemas AX y AX₂

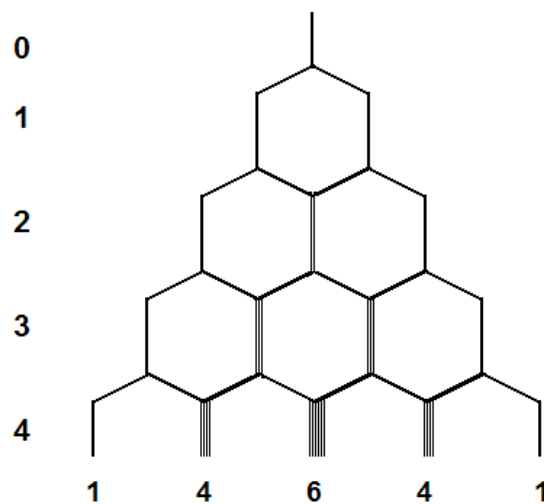


Figura 1.18.- Regla N+1

Sistema	Intensidades relativas						
A	1						
AX	1	1					
AX ₂	1	2	1				
AX ₃	1	3	3	1			
AX ₄	1	4	6	4	1		
AX ₅	1	5	10	10	5	1	
AX ₆	1	6	15	20	15	6	1

Figura 1.19 .- Desarrollo del triángulo de Pascal para el cálculo de la intensidad de las líneas en sistemas AX_N

El valor de J puede ser positivo o negativo, mostrando que la energía de interacción es menor cuando los espines son paralelos (J<0) o antiparalelos (J>0). Varía, asimismo, el valor de J con el ángulo diedro que forman los enlaces, de acuerdo con la conocida como ecuación de Karplus:

$${}^3J_{HH} = A + B \cos \varphi + C \cos 2\varphi \quad (1.26)$$

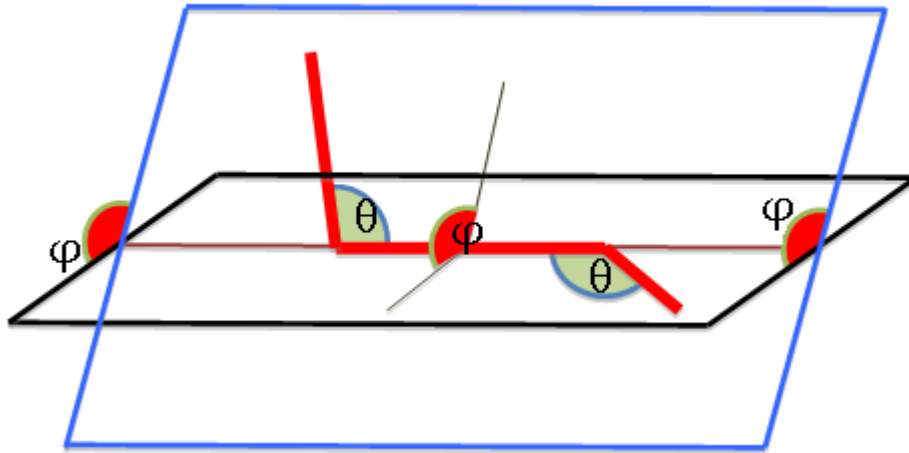


Figura 1.20.- Angulos diedros entre enlaces

1.6.5.-Origen del acoplamiento espín-espín en disolución.

El acoplamiento espín-espín en moléculas en disolución se puede explicar con acoplamientos indirectos que se transmiten a través de los electrones enlazantes de la molécula. Imaginemos dos núcleos con espín 1/2 que están enlazados por un par de electrones. La Figura 1.21 muestra cual es la disposición de los espines de los núcleos (en negro) y de los electrones (en rojo) más favorable energéticamente. Si el núcleo 1 tiene un espín $m_I=+1/2$ el electrón más cercano tomará el valor $m_S=-1/2$. Como los electrones que están en un mismo orbital tienen que tener espines antiparalelos (principio de Pauli), el segundo electrón tomará el valor $m_S=+1/2$ y por tanto forzará a que el espín del núcleo 2 tome el valor $m_I=-1/2$. Razonamientos similares pueden mostrar cómo están acoplados núcleos separados por más enlaces.

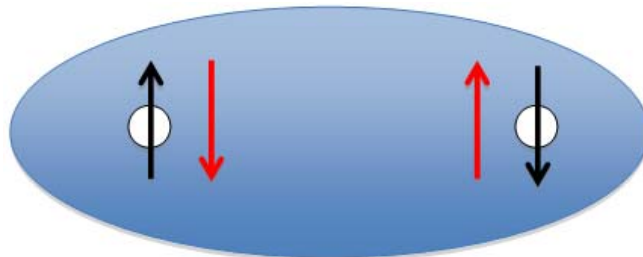


Figura 1.21.- Disposición de los espines de una molécula en disolución

1.7.- Ejercicios adicionales

Ejercicio 1.7.- a) ¿Cuanto vale el modulo del momento magnético nuclear del ^{33}S ?
 b) ¿Cuanto vale la componente z del momento magnético nuclear para los diferentes estados de espín nuclear del ^{33}S ?

Datos: $I(^{33}\text{S})=3/2$, $\gamma(^{33}\text{S})=2,05567 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Solución.-

a) $\mu_I = \gamma I$; $|\mu_I| = \gamma |I| = \gamma \sqrt{I(I+1)}\hbar$; $|\mu_I| = 2,05567 \times 10^7 (\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}) \sqrt{\frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1)}\hbar = 4,1992 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$

b) $\mu_{I,z} = \gamma I_z \Rightarrow \mu_{I,z} = \gamma m_I \hbar$

$$\mu_{I,z}(\frac{3}{2}) = 2,05567 \times 10^7 (\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}) \frac{3}{2} \hbar = 3,35177 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$$

$$\mu_{I,z}(\frac{1}{2}) = 2,05567 \times 10^7 (\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}) \frac{1}{2} \hbar = 1,08393 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$$

$$\mu_{I,z}(-\frac{1}{2}) = 2,05567 \times 10^7 (\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}) (-\frac{1}{2}) \hbar = -1,08393 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$$

$$\mu_{I,z}(-\frac{3}{2}) = 2,05567 \times 10^7 (\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}) (-\frac{3}{2}) \hbar = -3,35177 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$$

Ejercicio 1.8.- ¿Cuál será la frecuencia de resonancia de un núcleo no apantallado de ^{14}N dentro de los siguientes campos magnéticos: 7,05, 9,39, 11,74, 14,09, 16,44, 18,79, 21,14 y 23,49 T?

Datos: $g_N(^{14}\text{N})=0,4037610$

Solución.- Según (1.13) $\nu = \frac{\gamma B}{2\pi}$ (i)

pudiéndose sustituir el valor anterior de γ de su relación g_N a través de (1.2), concretamente

$\gamma = g_N \frac{\mu_N}{\hbar}$, con lo que (i) se transforma en

$$\nu = \frac{g_N \mu_N}{h} B = \frac{0,4037610 \times 5,05079 \times 10^{-27} (\text{JT}^{-1})}{6,62608 \times 10^{-34} (\text{Js})} B = 3,0777 \times 10^6 (\text{T}^{-1} \text{s}^{-1}) B$$
, de donde se

deducen los valores de la tabla adjunta:

B/T	ν/MHz	B/T	ν/MHz
7,05	21,70	16,44	50,60
9,39	28,90	18,79	57,83
11,74	36,13	21,14	65,06
14,09	43,36	23,49	72,30

Ejercicio 1.9.- En los equipos comerciales de RMN, dependiendo del tipo de núcleo que se quiere observar, se utiliza una sonda u otra. La sonda incluye el emisor de frecuencias y el detector. Hay sondas de muchos tipos, especificas para un tipo de núcleo o para varios. Para poder tomar la decisión de que sonda usar hay que conocer la frecuencia de resonancia del o de los núcleos a observar.

Determine la frecuencia de resonancia de los siguiente núcleos no apantallados para un equipo de 800 MHz, sabiendo sus frecuencias de resonancia en un campo de 1 T:

Núcleo	ν /Mhz	Núcleo	ν /Mhz
^1H	42,5775	^{33}S	3,2717
^2H	6,5359	^{31}P	17,2515
^{13}C	10,7084	^{14}N	3,0777

$$\gamma(^1\text{H})=26,7522 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Solución.- Cuando se dice un equipo de 800 MHz se esta hablando de donde aparece la señal del portón, ¿cual es el campo magnético de un equipo de 800 MHz?

$$h\nu = \Delta E = \gamma \hbar B = \gamma \frac{h}{2\pi} B \Rightarrow B = \frac{2\pi\nu}{\gamma} = \frac{2\pi \cdot 800 \times 10^6 (\text{Hz})}{26,7522 \cdot 10^7 (\text{T}^{-1}\text{Hz})} = 18,79 \text{ T}$$

Como tenemos datos a 1T:

$$B = \frac{2\pi\nu}{\gamma} \Rightarrow \frac{B}{B'} = \frac{\nu}{\nu'} \Rightarrow \nu = \nu' \frac{B}{B'}, \text{ resultando:}$$

Núcleo	ν /Mhz	Núcleo	ν /Mhz
^1H	800,0	^{33}S	61,5
^2H	122,8	^{31}P	324,2
^{13}C	201,2	^{14}N	57,8

Ejercicio 1.10.- El desplazamiento químico de los protones metílicos en el acetaldehído (etanal) es $\delta=2.20$ y el del protón aldehído es $\delta=9.80$. Calcular la separación en Hz de las señales de resonancia de los protones metílicos y aldehídicos del acetaldehído con un equipo de RMN de a) 300 y b) de 1000 MHz.

Solución.-

• La frecuencia de resonancia de un protón apantallado viene dada por $\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} (1 - \sigma)$

• La diferencia de frecuencia entre los protones de nuestro problema será:

$$\nu_{\text{COH}} - \nu_{\text{CH}_3} = \frac{\gamma B}{2\pi} (1 - \sigma_{\text{COH}}) - \frac{\gamma B}{2\pi} (1 - \sigma_{\text{CH}_3}) = \frac{\gamma B}{2\pi} (\sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{COH}})$$

$\frac{\gamma B}{2\pi} \Rightarrow$ corresponde a la frecuencia de un protón no apantallado, que coincide con la frecuencia de nuestro equipo (ν_{equipo}),

$(\sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{COH}}) \Rightarrow$ se puede deducir, de la siguiente manera, de la diferencia en los desplazamientos químicos:

Como el desplazamiento químico δ :

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6 \approx (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_i) \times 10^6, \text{ ya deducida en un ejercicio anterior,}$$

$$\Delta\delta = \delta_{\text{COH}} - \delta_{\text{CH}_3} = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{COH}}) \cdot 10^6 - (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{CH}_3}) \cdot 10^6 = (\sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{COH}}) \cdot 10^6 \Rightarrow (\sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{COH}}) = \Delta\delta \cdot 10^{-6}$$

y, por tanto,

$$\nu_{\text{COH}} - \nu_{\text{CH}_3} = \nu_{\text{equipo}} \Delta\delta \cdot 10^{-6}$$

$$\text{a) } \nu = 300\text{MHz} \Rightarrow \nu_{\text{COH}} - \nu_{\text{CH}_3} = 300 \times 10^6 (9,8 - 2,2) \cdot 10^{-6} = 2280 \text{ Hz}$$

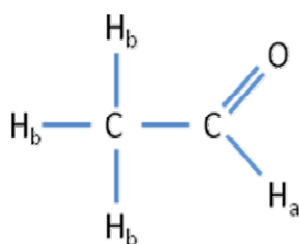
$$\text{b) } \nu = 1000\text{MHz} \Rightarrow \nu_{\text{COH}} - \nu_{\text{CH}_3} = 1000 \times 10^6 (9,8 - 2,2) \cdot 10^{-6} = 7600 \text{ Hz}$$

Ejercicio 1.11.- El desplazamiento químico de los protones metílicos en el acetaldehído (etanal) es $\delta=2,20$ y el del protón aldehído es $\delta=9,80$. La constante de acoplamiento espín-espín es de 2,90 Hz.

a) Realizar un esquema del espectro de RMN del etanal, indicando las intensidades relativas de las líneas.

b) ¿Cómo cambia el aspecto del espectro cuando se utiliza un equipo de 1000MHz en lugar de 300MHz?

Solución.-



a) RESONANCIA de H_a . El protón H_a está sometido a la interacción de tres protones equivalentes H_b y su señal se desdoblará (regla N+1) $3+1=4$ líneas (cuadruplete) con intensidades que siguen el triángulo de Pascal 1:3:3:1. El cuadruplete estará centrado en $\delta = 9,80$. RESONANCIA de H_b . La señal de cada protón H_b se desdoblará en dos líneas de intensidades 1:1 debido al acoplamiento con el H_a . Como los tres protones b son equivalentes, sus señales se solapan y por tanto aparecerán dos líneas (doblete, centrado en $\delta=2,2$) correspondiente a los tres protones b.

Cálculo de la intensidad de las líneas teniendo en cuenta las dos resonancias:

- Sabemos que la intensidad relativa de las señales es: $1(H_a):3(H_b)$
- La intensidad total de una señal es la suma de las intensidades de las líneas que la constituyen.

$$H_a \rightarrow 1 = u + 3u + 3u + u = 8u$$

$$H_b \rightarrow 3 = u' + u' = 2u'$$

$$\xrightarrow{\text{dividiendo}} \frac{1}{3} = \frac{8u}{2u'} \Rightarrow u' = 12u$$

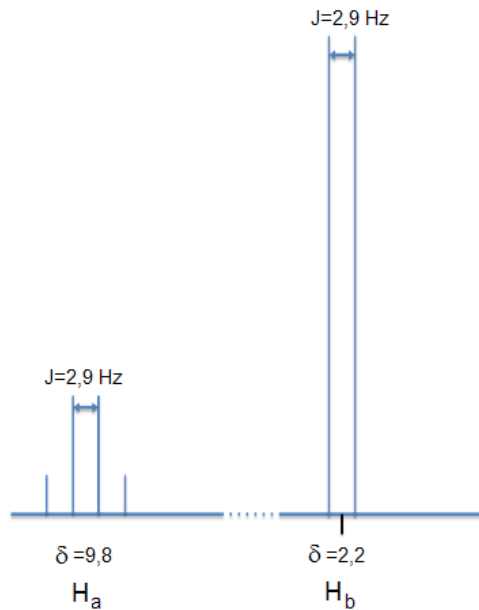
u y u' son unidades arbitrarias

Luego las intensidades serán: $H_a \rightarrow 1:3:3:1$; $H_b \rightarrow 12:12$

b) Al pasar de un equipo de 300 a uno de 1000MHz:

- Las intensidades de las señales aumentarán
- El desplazamiento químico en el que están centradas las señales no cambiará (es independiente del campo magnético)
- La diferencia de frecuencias entre las dos resonancias aumentará.

- Los multipletes se comprimirán.



Ejercicio 1.12.- Calcular la diferencia de población relativa $dN/N = (N_\alpha - N_\beta) / (N_\alpha + N_\beta)$ para una muestra de protones en campos de 7,05, 14,09 y 23,49T a 10mK, 4K y 300K.

Datos: $\gamma(^1H) = 26,7522 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$

Solución.- La distribución de Boltzman nos dice: $\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar \gamma B}{k_B T}} \Rightarrow N_\beta = N_\alpha e^{-\frac{\hbar \gamma B}{k_B T}}$

$$\frac{dN}{N} = \frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} = \frac{N_\alpha - N_\alpha e^{-\frac{\hbar \gamma B}{k_B T}}}{N_\alpha + N_\alpha e^{-\frac{\hbar \gamma B}{k_B T}}} = \frac{1 - e^{-\frac{\hbar \gamma B}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\hbar \gamma B}{k_B T}}}$$

$\hbar = 1,05457 \times 10^{-34} \text{ Js}$
 $k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

	Valores de $\frac{\hbar \gamma B}{k_B T}$			Valores de dN/N		
	10mK	4K	300K	10mK	4K	300K
7,05 T	1,441	$3,601 \times 10^{-3}$	$4,802 \times 10^{-5}$	0,617	$1,801 \times 10^{-3}$	$2,401 \times 10^{-5}$
14,09 T	2,879	$7,198 \times 10^{-3}$	$9,597 \times 10^{-5}$	0,894	$3,599 \times 10^{-3}$	$4,799 \times 10^{-5}$
23,49 T	4,718	$1,180 \times 10^{-2}$	$1,573 \times 10^{-4}$	0,982	$5,899 \times 10^{-2}$	$7,865 \times 10^{-5}$

La intensidad de la señal de RMN es proporcional a $N_\alpha - N_\beta$

- A **menor temperatura** la diferencia de poblaciones aumenta y la **intensidad aumenta**.
- A menor campo magnético la diferencia de poblaciones disminuye y la **intensidad disminuye**.

Con fórmulas aproximadas:

La distribución de Boltzman nos dice: $\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ y si $e^{-x} \approx 1 - x \quad \forall \quad x \ll 1$

Si $\Delta E \ll k_B T \Rightarrow \frac{N_\beta}{N_\alpha} = 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\hbar\gamma B}{k_B T}$ Si $\Delta E \ll k_B T \Rightarrow \frac{\Delta E}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow \frac{\Delta E}{k_B T} \ll 2$

$$\frac{dN}{N} = \frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} = \frac{N_\alpha - N_\alpha \left(1 - \frac{\hbar\gamma B}{k_B T}\right)}{N_\alpha + N_\alpha \left(1 - \frac{\hbar\gamma B}{k_B T}\right)} = \frac{1 - \left(1 - \frac{\hbar\gamma B}{k_B T}\right)}{2 - \frac{\hbar\gamma B}{k_B T}} \approx \frac{\frac{\hbar\gamma B}{k_B T}}{2} = \frac{\hbar\gamma B}{2k_B T}$$

Valores de dN/N Aproximados

	10mK	4K	300K
7,05 T	0,721	$1,801 \times 10^{-3}$	$2,401 \times 10^{-5}$
14,09 T	1,440	$3,599 \times 10^{-3}$	$4,799 \times 10^{-5}$
23,49 T	2,359	$5,900 \times 10^{-2}$	$7,87 \times 10^{-5}$

Como se observa, la aproximación no es correcta para 10mK, sí para las otras temperaturas.

Ejercicio 1.13.- ¿Qué valores pueden tomar el módulo y la componente z del momento angular de espín nuclear para los siguientes núcleos, de los cuales conocemos el valor del espín nuclear? $I(^{14}\text{N})=1$, $I(^{10}\text{B})=3$, $I(^{40}\text{K})=3$, $I(^{12}\text{C})=0$, $I(^{31}\text{P})=1/2$, $I(^{55}\text{Mn})=5/2$, $I(^{51}\text{V})=7/2$.

Ejercicio 1.14.- ¿Qué valores puede tomar el módulo y la componente z del momento magnético nuclear para los siguientes núcleos, de los cuales conocemos el valor del espín nuclear?

	^1H	^{12}C	^{14}N	^{15}N	^{13}C
Espín	1/2	0	1	1/2	1/2
$\gamma/(10^7\text{T}^{-1}\text{s}^{-1})$	26,7522		1,9338	-2,7126	6,7283

Solución.-

Núcleo	$\mu_l/(J/T)$	$\mu_z/(J/T)$		
^1H	$2,443 \times 10^{-26}$	$-1,411 \times 10^{-26}$	$1,411 \times 10^{-26}$	
^{12}C	0,000			
^{14}N	$2,884 \times 10^{-27}$	$-2,039 \times 10^{-27}$	0,000	$2,039 \times 10^{-27}$
^{15}N	$-2,477 \times 10^{-27}$	$1,430 \times 10^{-27}$	$-1,430 \times 10^{-27}$	
^{13}C	$6,145 \times 10^{-27}$	$-3,548 \times 10^{-27}$	$3,548 \times 10^{-27}$	

Ejercicio 1.15.- ¿Cuánto vale la energía de los estados de espín nuclear de los siguientes núcleos y a qué frecuencias se producirán la resonancia, si se utiliza un equipo comercial de 400MHz?

	¹ H	¹² C	¹⁴ N	¹⁵ N	¹³ C
Espín	1/2	0	1	1/2	1/2
$\gamma/(10^7 T^{-1} s^{-1})$	26,7522		1,9338	-2,7126	6,7283

Solución.-

Núcleo	E_{int}/J			n/Mhz
¹ H	$1,3246 \times 10^{-25}$	$-1,3246 \times 10^{-25}$		400
¹² C	No interacciona			
¹⁴ N	$1,9149 \times 10^{-26}$	0,0000	$-1,9149 \times 10^{-26}$	29
¹⁵ N	$-1,3431 \times 10^{-26}$	$1,3431 \times 10^{-26}$		41
¹³ C	$3,3313 \times 10^{-26}$	$-3,3313 \times 10^{-26}$		100

Ejercicio 1.16.- ¿A qué valor del campo magnético entrarán en resonancia los núcleos siguientes cuando se está usando una sonda de 600MHz?

	¹ H	¹² C	¹⁴ N	¹⁵ N	¹³ C
Espín	1/2	0	1	1/2	1/2
$\gamma/(10^7 T^{-1} s^{-1})$	26,7522		1,9338	-2,7126	6,7283

Solución.-

	¹ H	¹² C	¹⁴ N	¹⁵ N	¹³ C
B/T	14,092	Ninguno	194,95	138,98	560,31

Ejercicio 1.17.- ¿A qué frecuencias se observará resonancia en los siguientes núcleos, si se emplea un equipo de 800Mz?

	¹ H	¹² C	¹⁴ N	¹⁵ N	¹³ C
Espín	1/2	0	1	1/2	1/2
g	5,5856948		0,4037610	-0,5663777	1,4048236

Solución.-

	¹ H	¹² C	¹⁴ N	¹⁵ N	¹³ C
ν /MHz	800	ninguna	57,83	81,12	201,2

Ejercicio 1.18.- Calcular la diferencia de población relativa $[(N_{\alpha} - N_{\beta}) / (N_{\alpha} + N_{\beta})]$, a 300 K, entre los dos niveles nucleares del ¹H dentro de los campos magnéticos generados por equipos comerciales de 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000MHz.

Solución.-

ν/MHz	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\frac{N_a - N_b}{N_a + N_b}$								
	2,399E-5	3,199E-5	3,999E-5	4,799E-5	5,599E-5	6,399E-5	7,199E-5	7,999E-5

Ejercicio 1.19.- Calcular la diferencia de población relativa $[(N_{\alpha} - N_{\beta}) / (N_{\alpha} + N_{\beta})]$, a 300 K, entre los dos niveles nucleares del ^{13}C dentro de los campos magnéticos generados por equipos comerciales de 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000MHz. ($\gamma(^1\text{H}) = 26,7522 \times 10^7 \text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\gamma(^{13}\text{C}) = 6,7283 \times 10^7 \text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Solución.-

ν/MHz	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\frac{N_a - N_b}{N_a + N_b}$								
	6,04E-06	8,05E-06	1,01E-05	1,21E-05	1,41E-05	1,61E-05	1,81E-05	2,01E-05

Ejercicio 1.20.- Calcular la relación de poblaciones, a 300 K entre dos niveles nucleares consecutivos para el ^{15}N dentro de un campo de 14,09 T. ($\gamma(^{15}\text{N}) = -2,7126 \times 10^7 \text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Solución.- $(N_{\alpha} / N_{\beta}) = 0,99999027$

Ejercicio 1.21.- Calcular la diferencia de población relativa $[(N_{\alpha} - N_{\beta}) / (N_{\alpha} + N_{\beta})]$ entre los dos niveles nucleares del ^1H dentro del campo magnético generado por un equipo comercial de 400 MHz. Determinélo a las temperaturas de 100, 200 y 300 K ($\gamma(^1\text{H}) = 26,7522 \times 10^7 \text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Solución.-

Temp/K	$\frac{N_a - N_b}{N_a + N_b}$
100	$9,598 \times 10^{-5}$
200	$4,799 \times 10^{-5}$
300	$3,199 \times 10^{-5}$

Ejercicio 1.22.- El desplazamiento químico de los protones del CH_3 en el dietil éter es $\delta = 1,16$ y el de los protones del CH_2 es de 3,36. ¿Cuál es la diferencia del campo magnético local entre las dos regiones de la molécula si se aplica un campo de: a) 7,05 T; b) 23,49T.

Solución.- a) $1,551 \times 10^{-5}\text{T}$; b) $5,168 \times 10^{-5}\text{T}$

Ejercicio 1.23.- Representar la apariencia del espectro de RMN del ^1H del dietil éter ($\delta(\text{CH}_3) = 1,16$, $\delta(\text{CH}_2) = 3,36$ y $J = 6,97$ Hz), en un equipo comercial de: a) 100 MHz; b) 800 MHz.

Ejercicio 1.24.- Representar la forma de un espectro de $A_2M_2X_5$ en el cual A, M y X son protones con desplazamientos químicos distintos y $J_{AM} > J_{AX} > J_{MX}$.

Bibliografía

Alberto Requena y José Zuñiga “Espectroscopia”, Ed., Pearson Education S.L., 2004

P.W. Atkins y Julio de Paula “Química Física”, 8ª Ed., Medica Panamericana, 2008

Thomas Engel y Philip Reid “Química Física”, Pearson Educación S.L., 2006

Ira N. Levine “Fisicoquímica, 4ª Ed., McGraw Hill,
