

Química Física Avanzada II

Tema 10. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

■ Fundamentos

La espectroscopía de RMN se basa en la interacción entre el momento magnético nuclear y el campo magnético de la radiación

- ✓ *El momento magnético nuclear μ es proporcional al momento angular de espín I*

$$\vec{\mu}_N = \gamma_N \hbar \vec{I}$$

Razón giromagnética

- ✓ *Son activas en RMN las moléculas que poseen núcleos con espín no nulo, $I \neq 0$*

■ Núcleos magnéticos

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{I(I+1)} \hbar$$

Momento angular de espín nuclear

$$I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

<i>Nº de protones</i>	<i>Nº de neutrones</i>	<i>Espín</i>	<i>Ejemplos</i>
<i>Par</i>	<i>Par</i>	<i>Nulo</i>	${}^4\text{He}, {}^{12}\text{C}, {}^{16}\text{O}$
<i>Par</i>	<i>Impar</i>	<i>Semientero</i>	${}^{13}\text{C}, (I = \frac{1}{2})$
<i>Impar</i>	<i>Par</i>	<i>Semientero</i>	${}^1\text{H}, {}^{15}\text{N} (I = \frac{1}{2})$
<i>Impar</i>	<i>Impar</i>	<i>Entero</i>	${}^2\text{H}, {}^{14}\text{N} (I = 1)$

■ Operadores de momento angular de espín

$$\hat{J} = \hbar \hat{I}$$

$$\hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2$$

$$\left[\hat{I}^2, \hat{I}_x \right] = 0 \quad \left[\hat{I}_x, \hat{I}_y \right] = i \hat{I}_z$$

$$\left[\hat{I}^2, \hat{I}_y \right] = 0 \quad \left[\hat{I}_y, \hat{I}_z \right] = i \hat{I}_x$$

$$\left[\hat{I}^2, \hat{I}_z \right] = 0 \quad \left[\hat{I}_z, \hat{I}_x \right] = i \hat{I}_y$$

◆ *Funciones propias y valores propios*

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{I}^2 \Phi_{I,m_I} = I(I+1) \Phi_{I,m_I} \\ \hat{I}_z \Phi_{I,m_I} = m_I \Phi_{I,m_I} \end{array} \right.$$

$$m_I = I, I-1, \dots, 0, \dots, -I+1, -I$$

✓ *Para un protón: $I = 1/2 \rightarrow m_I = \pm 1/2$*

$$\Phi_{1/2,1/2} = \alpha$$

$$\Phi_{1/2,-1/2} = \beta$$

■ **Interacción campo magnético / momento magnético nuclear**

$$U = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{B}_0$$

✓ *La dirección del campo magnético define el eje Z*

$$H = -\gamma_N \hbar I_z B_0$$

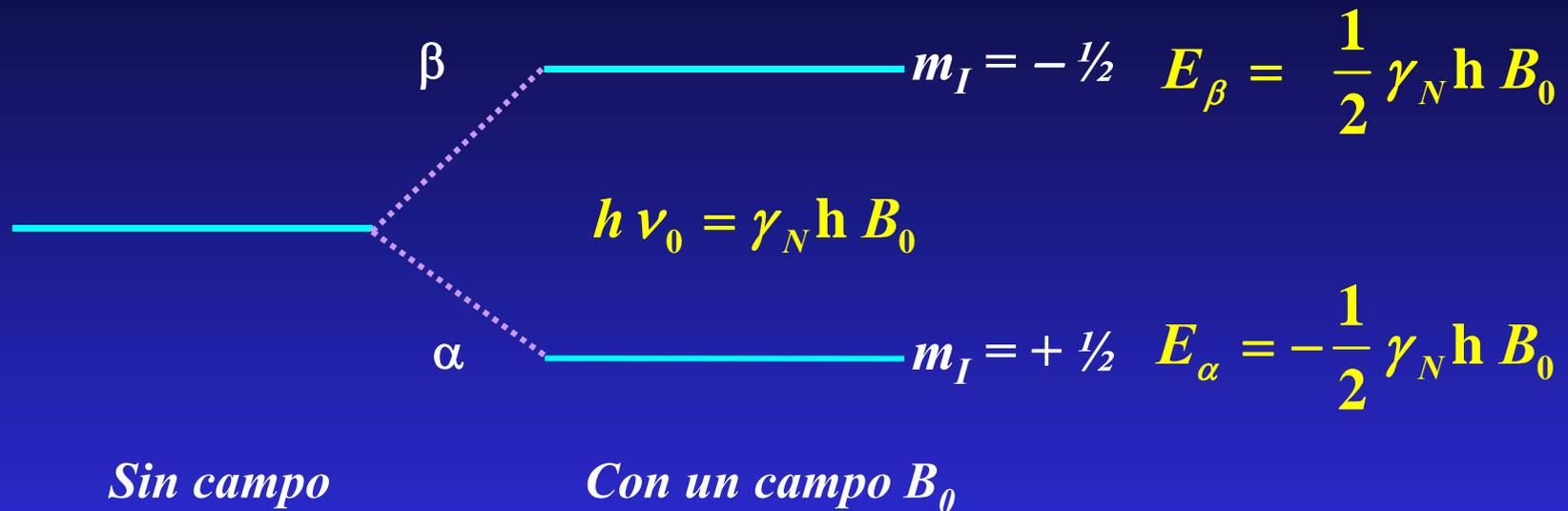
■ **Operador hamiltoniano**

$$\hat{H} = -\gamma_N \hbar \hat{I}_z B_0$$

Sus funciones propias son las de I_z

10.3. Transiciones de espín nuclear

◆ Frecuencia de las transiciones de espín nuclear



✓ Frecuencia de transición: $\nu_0 = \frac{\gamma_N B_0}{2\pi}$ *Condición de resonancia*

$$\gamma_H = 26,7519 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Si } B_0 = 1,5 \text{ T} \rightarrow \nu_0 = 64 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ (zona de radiofrecuencias)}$$

10.3. Transiciones de espín nuclear

◆ *Intensidad de la señal*

✓ *Magnitud de la interacción*

Si x es la dirección de la radiación: $P_{\alpha\beta} = \hbar^{-2} B_x^2 \left| \mu_{\alpha\beta}^x \right|^2$

$$\left| \mu_{\alpha\beta}^x \right| = \int \beta^* \hat{\mu}_x \alpha d\tau$$

$$\hat{\mu}_x = \gamma_N \hbar \hat{I}_x \quad \Rightarrow \quad P_{\alpha\beta} = \gamma_N^2 B_x^2 \left[\int \beta^* \hat{I}_x \alpha d\tau \right]^2$$

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} \gamma_N^2 B_x^2 \quad \frac{1}{2} \beta$$

✓ *Población de los niveles implicados*

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = e^{-\Delta E/kT} \quad \Rightarrow \quad \frac{n_\alpha}{n_\beta} = 1 + \frac{\Delta E}{kT}$$

10.3. Transiciones de espín nuclear

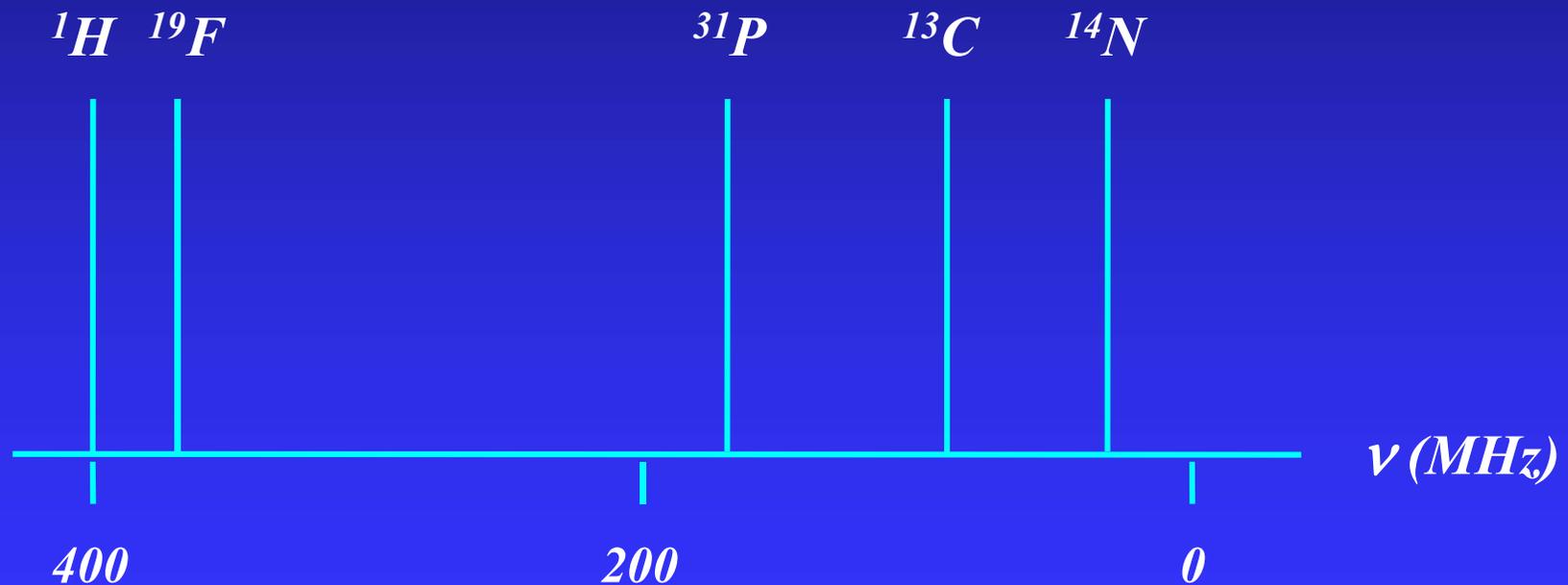
◆ *Propiedades magnéticas nucleares*

<i>Núcleo</i>	<i>Abundancia</i>	<i>I</i>	$\gamma_N/10^7$ ($T^{-1}s^{-1}$)	ν_0 (MHz) ($B_0 = 9,4 T$)
1H	99,98	1/2	26,75	400,0
2H	0,02	1	4,11	61,4
^{13}C	1,11	1/2	6,73	100,6
^{14}N	99,63	1	1,93	28,9
^{15}N	0,37	1/2	-2,71	40,5
^{17}O	0,04	5/2	-3,63	54,3
^{19}F	100,00	1/2	25,18	376,5
^{29}Si	4,70	1/2	-5,32	79,6
^{31}P	100,00	1/2	10,84	162,1

10.3. Transiciones de espín nuclear

◆ *Posición de las señales ($B_0 = 9,4 \text{ T}$)*

$$\nu_0 = \frac{\gamma_N B_0}{2\pi}$$



■ **Interacción de cada núcleo con el campo magnético externo**

Desplazamiento químico (δ)

$$U = - \hat{\mu}_N B_0$$

■ **Interacción de los núcleos entre sí**

Constante de acoplamiento espín-espín (J)

$$U = \hat{\mu}_N \hat{\mu}_{N'}$$

■ Constante de pantalla

$$B_0 \quad \Rightarrow \quad B = B_0 (1 - \sigma)$$

$$\hat{H} = -\gamma_N \hbar B_0 \hat{I}_z \quad \Rightarrow \quad \hat{H} = -\gamma_N \hbar (1 - \sigma) B_0 \hat{I}_z$$

$$\nu_0 = \frac{\gamma_N B_0}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad \nu_1 = \frac{\gamma_N (1 - \sigma) B_0}{2\pi}$$

$$\sigma = \frac{\nu_0 - \nu_1}{\nu_0}$$

*Constante de
pantalla*

$$\hat{H} = -\gamma_N \hbar B_0 \sum_i (1 - \sigma_i) \hat{I}_{zi}$$

■ Desplazamiento químico

Desplazamiento
químico

$$\delta = \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_0}$$

$$\delta = (\sigma_2 - \sigma_1) \times 10^6 \text{ p.p.m.}$$

- ✓ *La separación entre los dos tipos de protones depende de la radiofrecuencia utilizada (ν_0).*
- ✓ *Si la escala utilizada para representar el espectro está en Hz, los espectros serán diferentes, mientras que si la escala es en p.p.m. serán idénticos.*

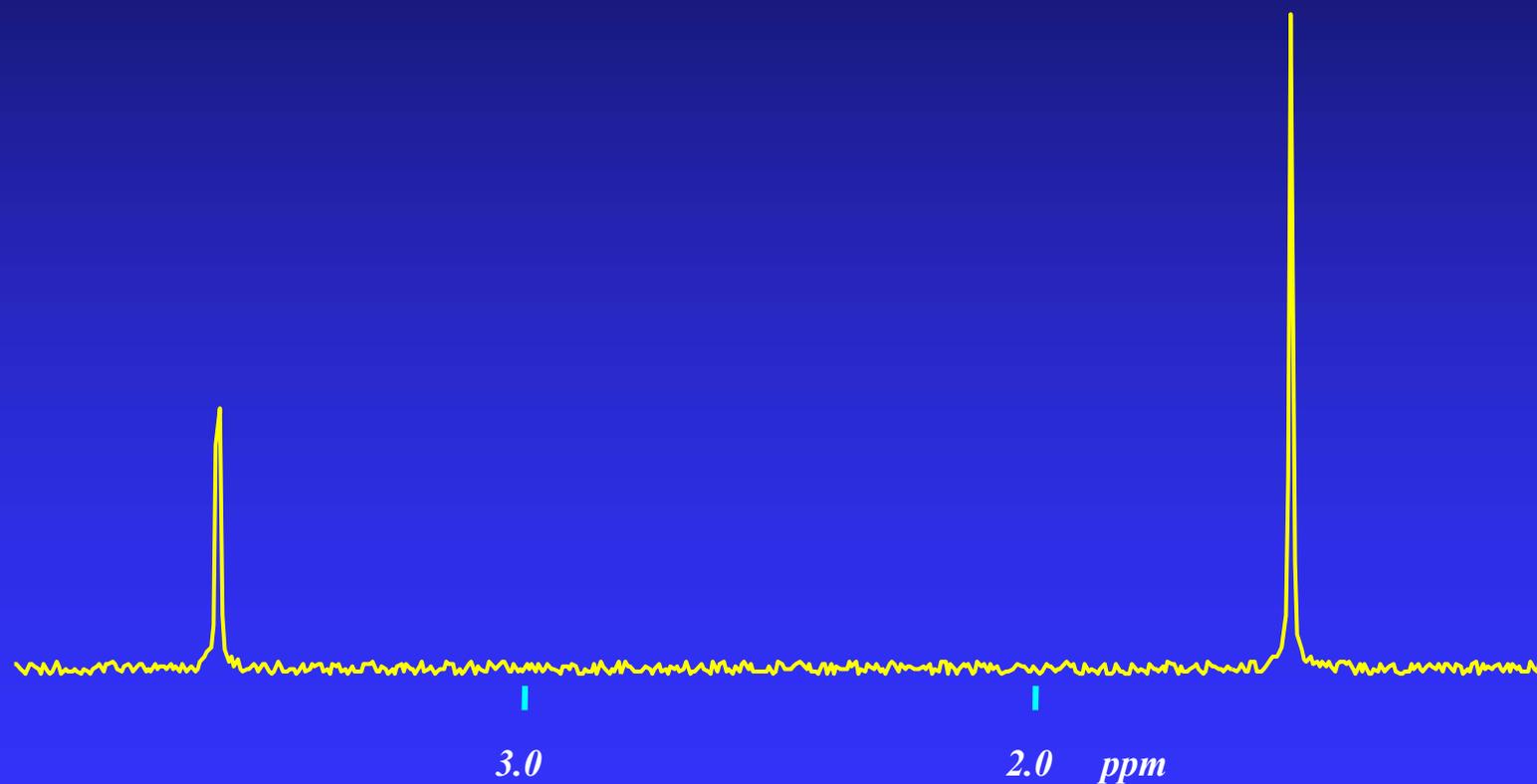
◆ *Características de la sustancia de referencia*

- ✓ *Un solo tipo de núcleos magnéticos con un único entorno electrónico → una sola línea*
- ✓ *Muchos núcleos del mismo tipo y entorno → señal fuerte*
- ✓ *Señal de absorción en una región del espectro alejada de las habituales*
- ✓ *Químicamente inerte → apolar y altamente simétrico.*

✎ *Tetrametilsilano, TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$*

$$\delta = (\sigma_{TMS} - \sigma_H) \times 10^6 = \frac{\nu_H - \nu_{TMS}}{\nu_0} \times 10^6$$

◆ *Espectro ^1H de cloroacetona*



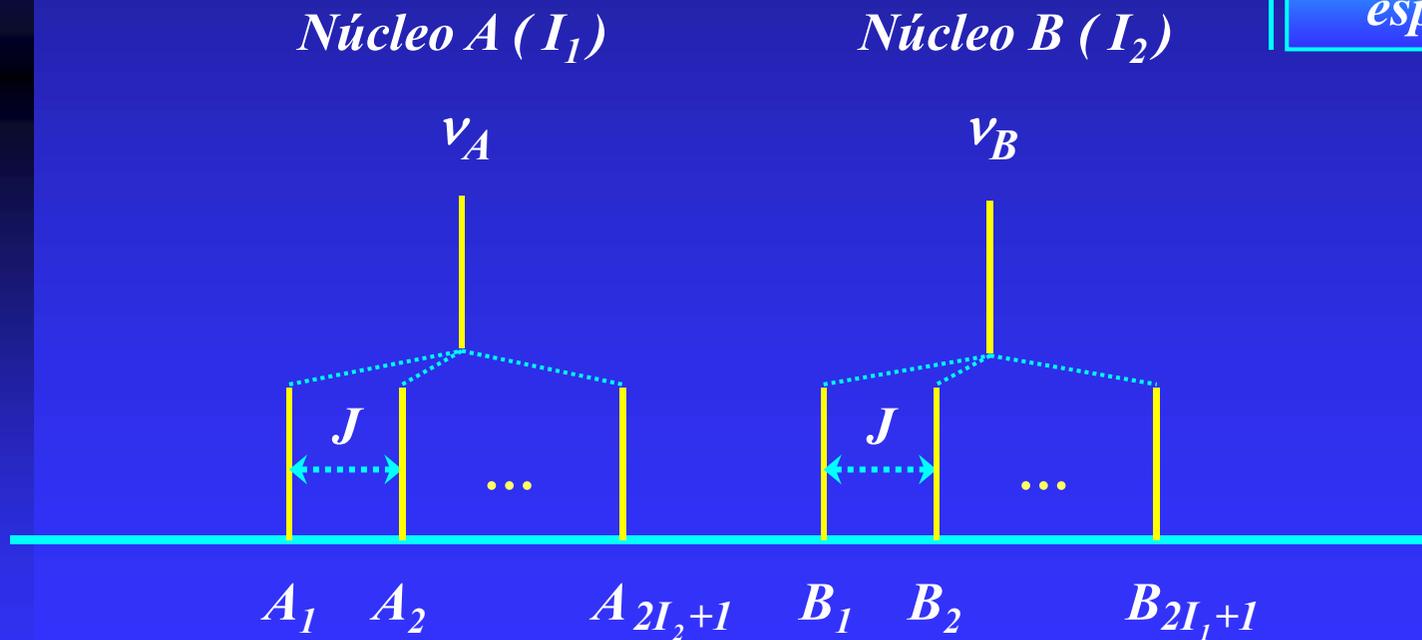
10.6. Constante de acoplamiento espín-espín

■ Acoplamiento espín-espín

✓ *Energía de interacción entre dos momentos magnéticos de espín:*

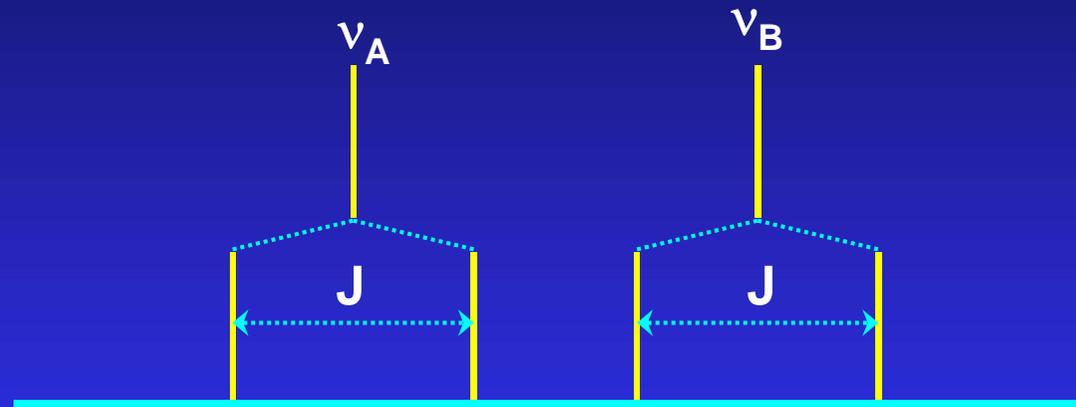
$$U = J \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2$$

Constante de
acoplamiento
espín-espín



■ Acoplamiento espín-espín

Si los núcleos A y B son protones ($I = 1/2$):

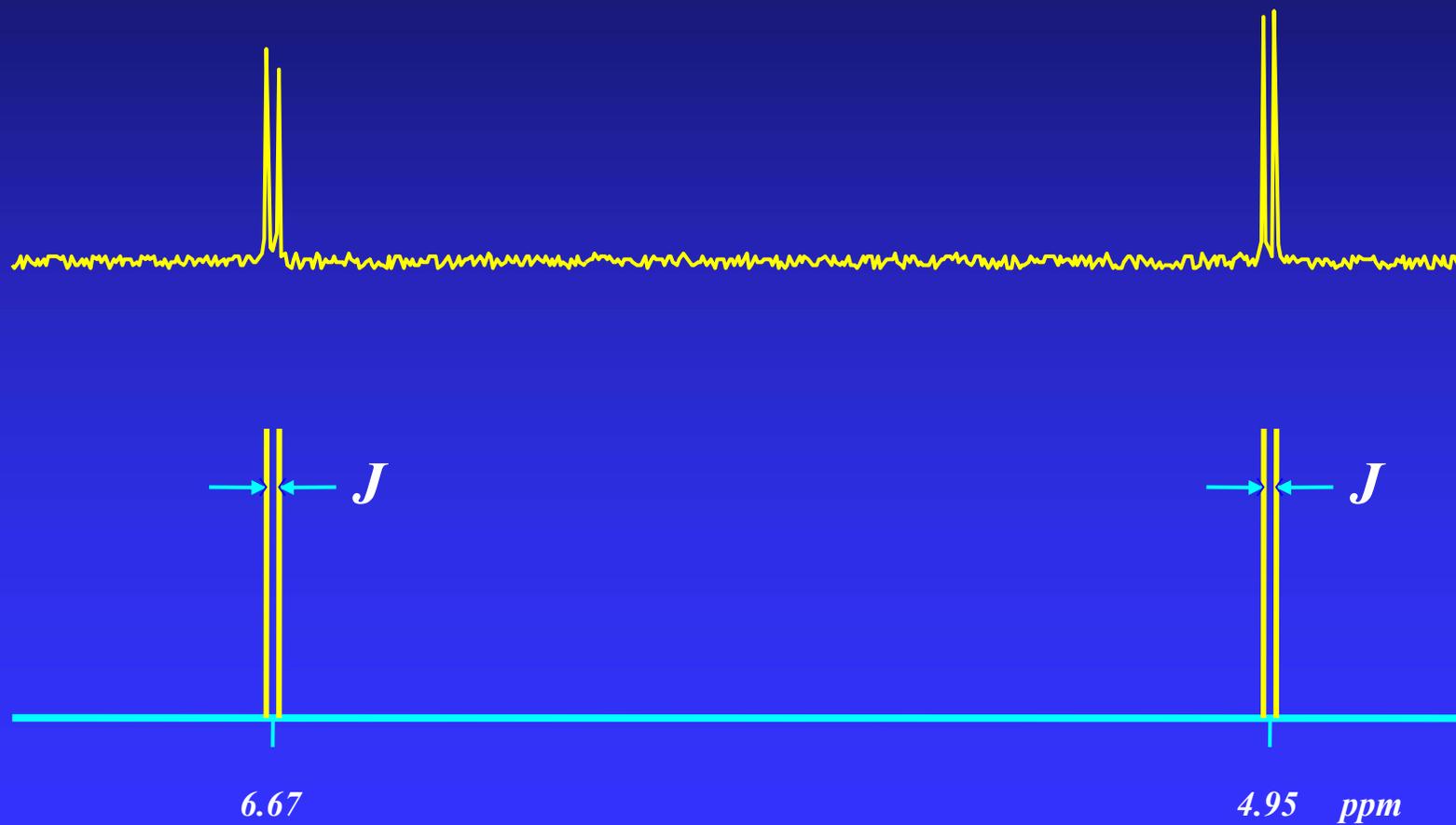


◆ *Molécula con n núcleos de espín no nulo*

$$\hat{H} = \sum_{i < j} J_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j$$

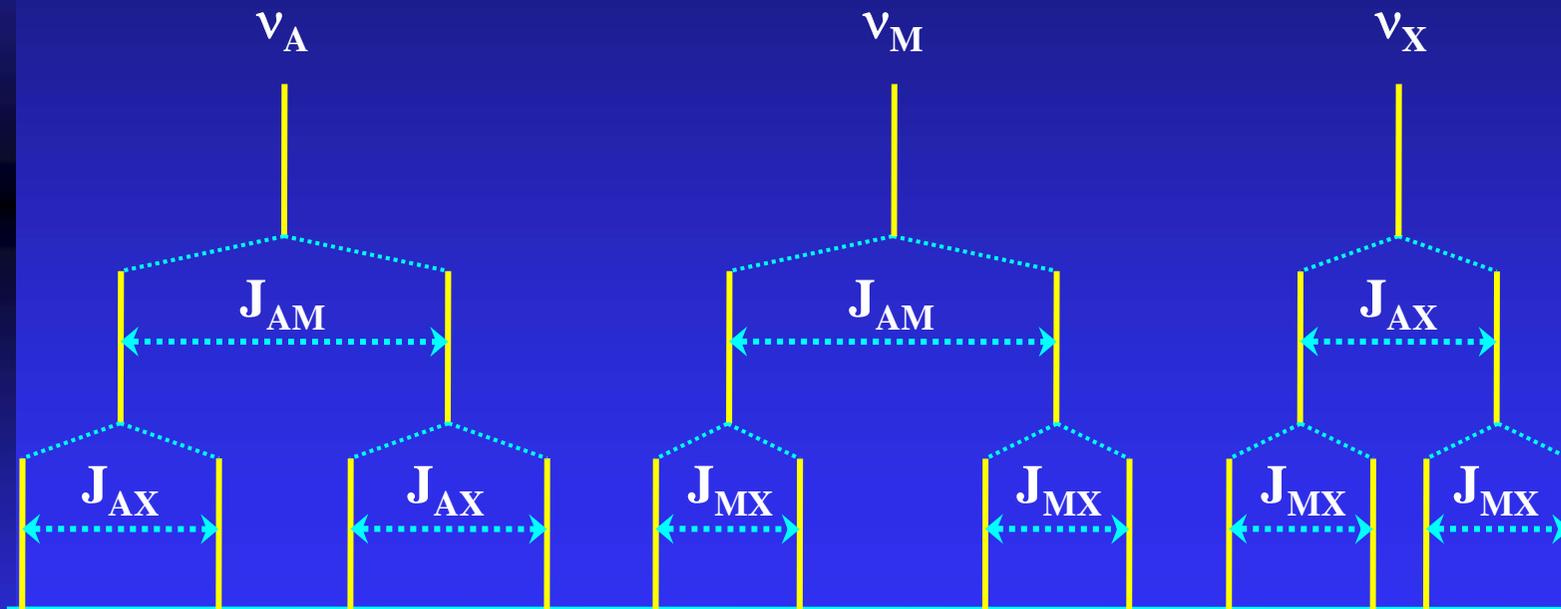
10.6. Constante de acoplamiento espín-espín

◆ *Espectro de un sistema AX*



■ Método de acoplamientos sucesivos

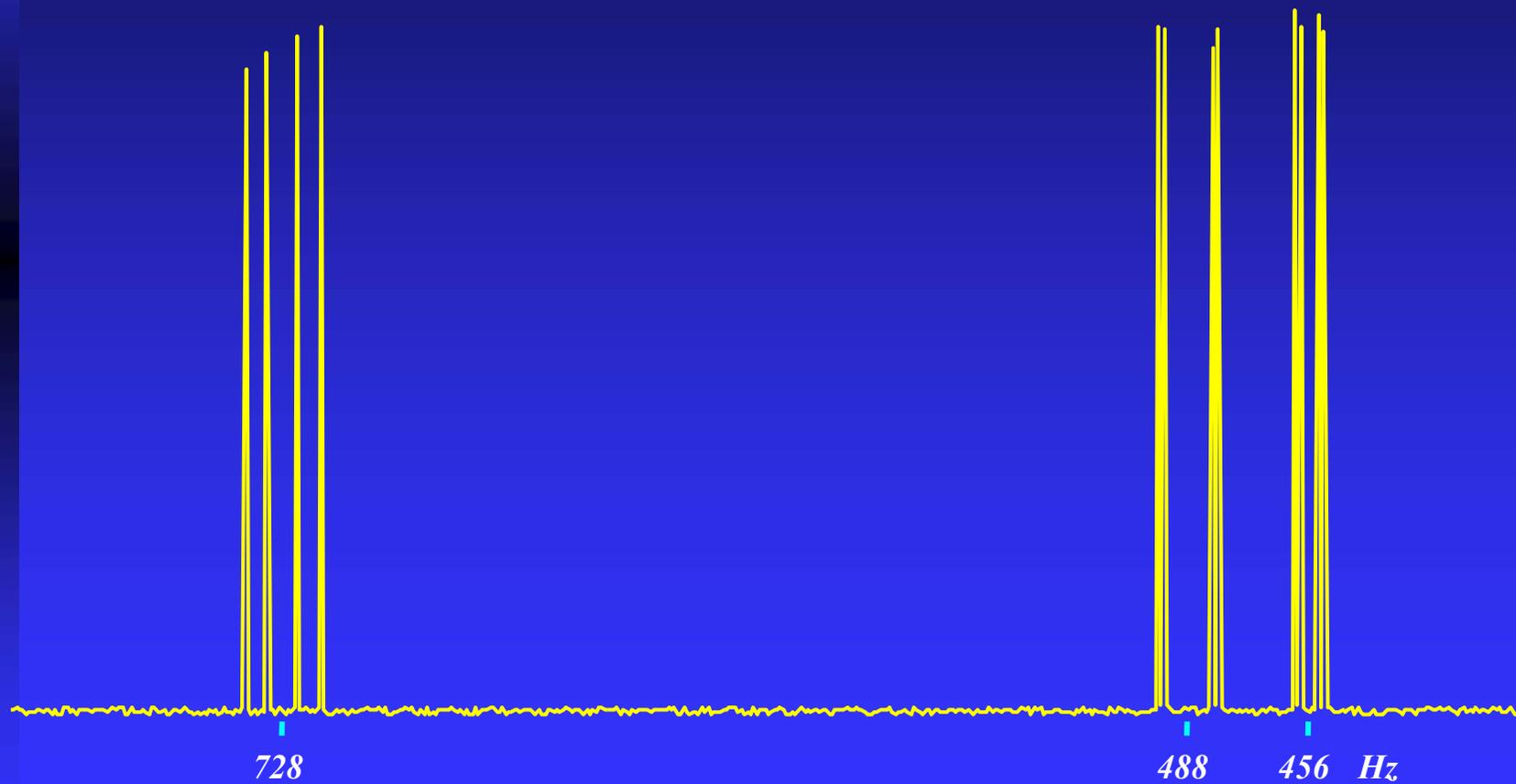
◆ Molécula con 3 núcleos A, M y X de espín $I = 1/2$



10.6. Constante de acoplamiento espín-espín

◆ *Espectro de un sistema AMX*

Acetato de vinilo



■ Núcleos equivalentes

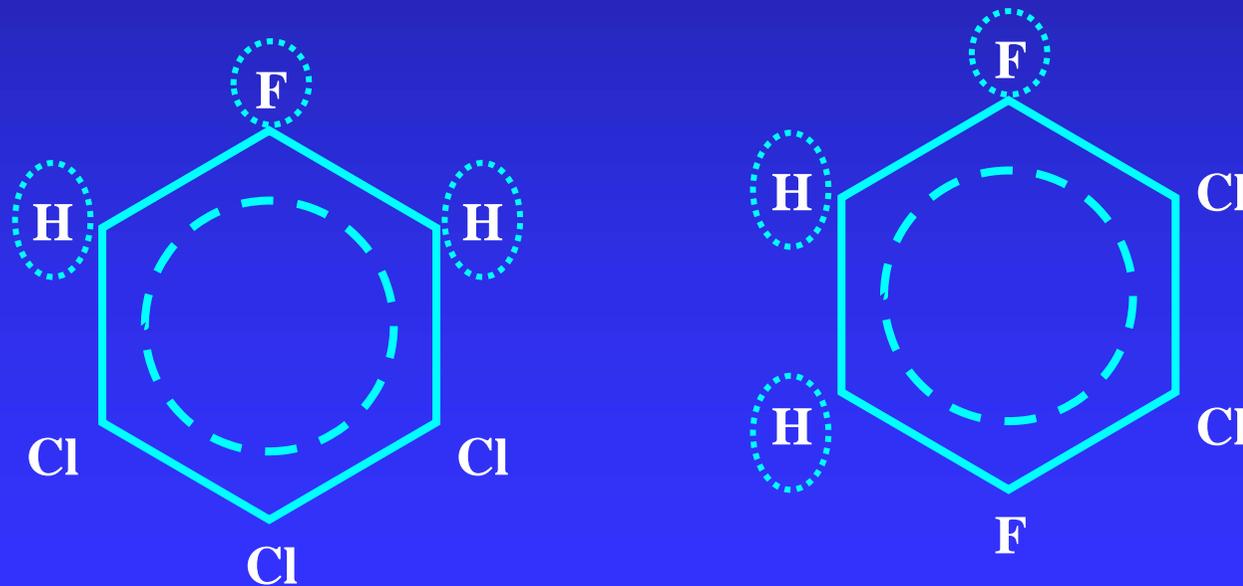
Son aquellos que poseen idéntico entorno electrónico y, por tanto, el mismo desplazamiento químico

✓ *Equivalencia Magnética:*

Acoplamiento con un tercer núcleo idénticos

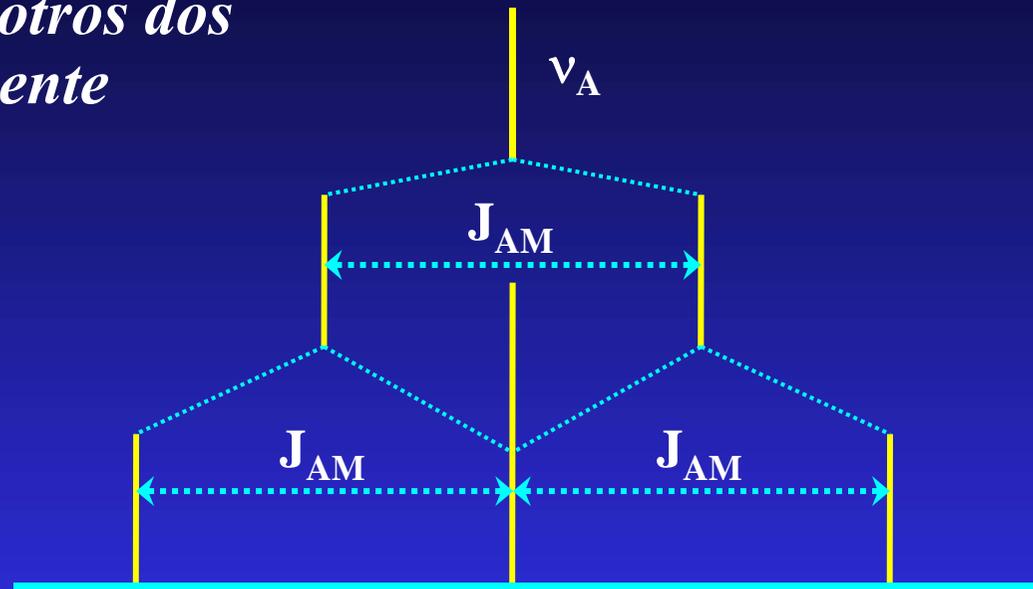
✓ *Equivalencia Química:*

Acoplamiento con un tercer núcleo diferentes



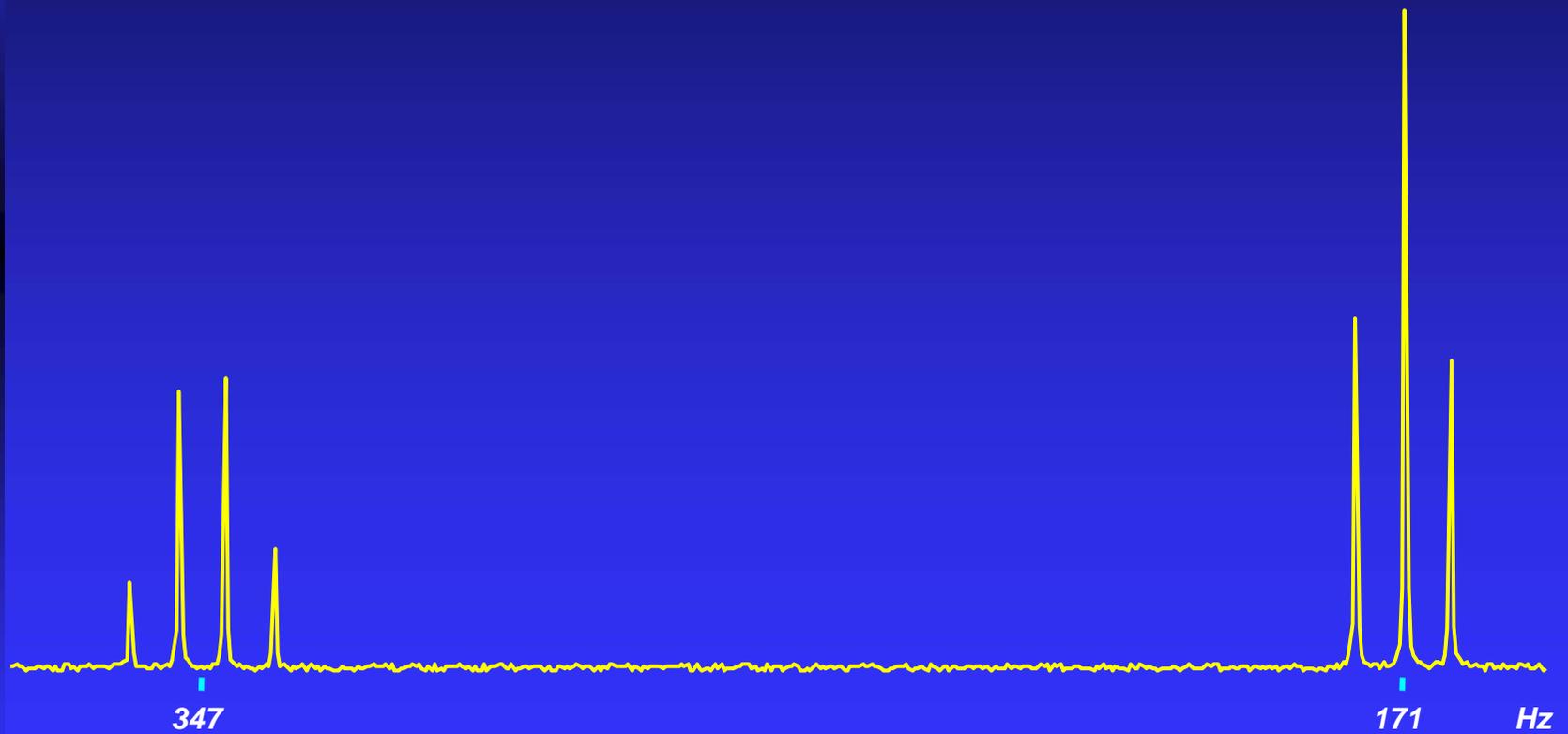
◆ *Consecuencias de la equivalencia magnética*

Ej: Protón acoplado con otros dos protones magnéticamente equivalentes (AMM)



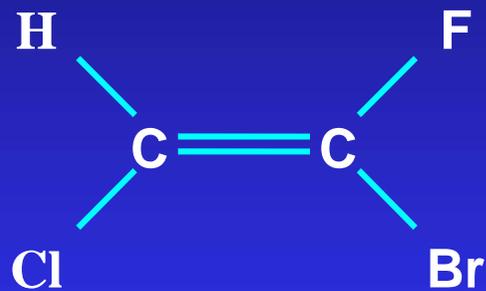
- ✓ *El desdoblamiento de la señal de absorción de un protón acoplado con p núcleos magnéticamente equivalentes conduce a $p+1$ líneas.*
- ✓ *La distribución de intensidad de estas $p+1$ líneas es la de los coeficientes del binomio $(a+b)^p$.*

◆ *Espectro ^1H del cloroetano*



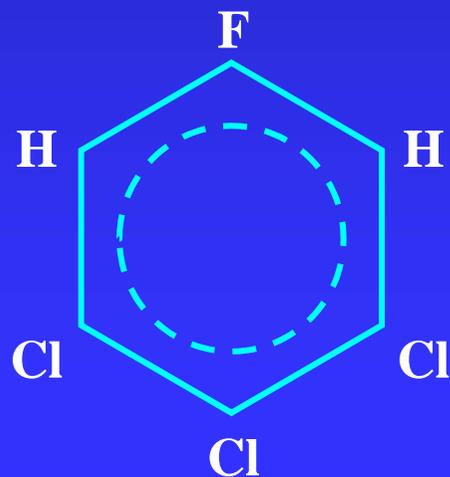
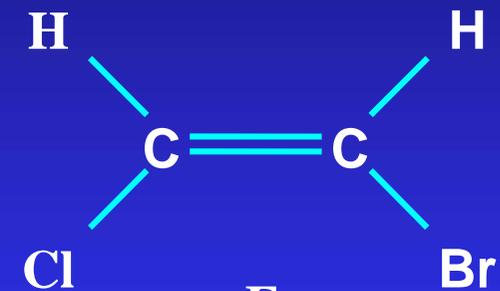
◆ Notación de los sistemas de espín

- ✓ *Se asigna a cada núcleo una letra mayúscula del alfabeto romano*
- ✓ *Si los núcleos i y j son de elementos diferentes o $|\delta_i - \delta_j| \gg J_{ij}$ se utilizan letras muy separadas en el alfabeto*
- ✓ *Si $|\delta_i - \delta_j| \cong J_{ij}$ se utilizan letras próximas*

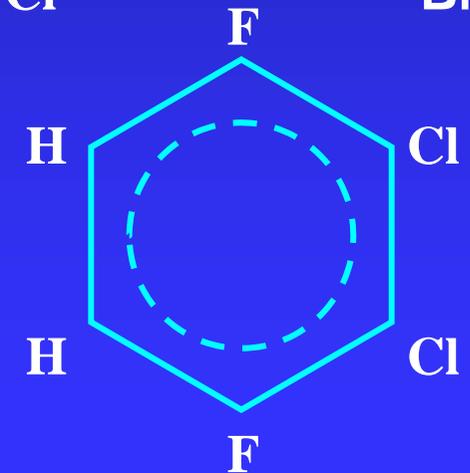


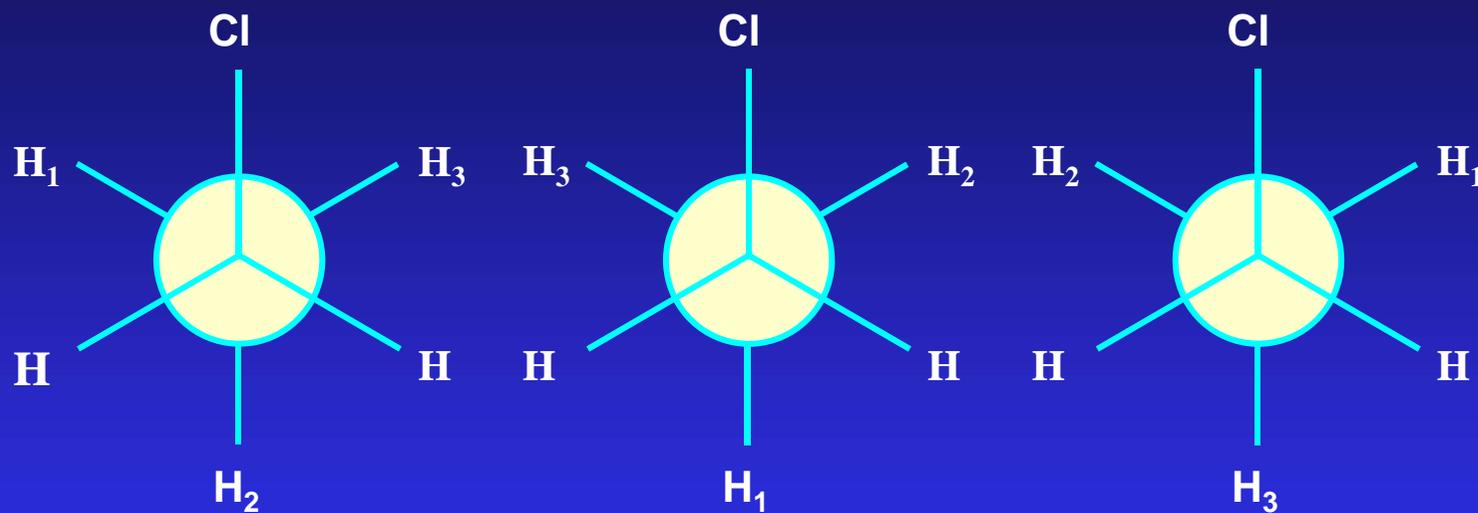
AX

AB

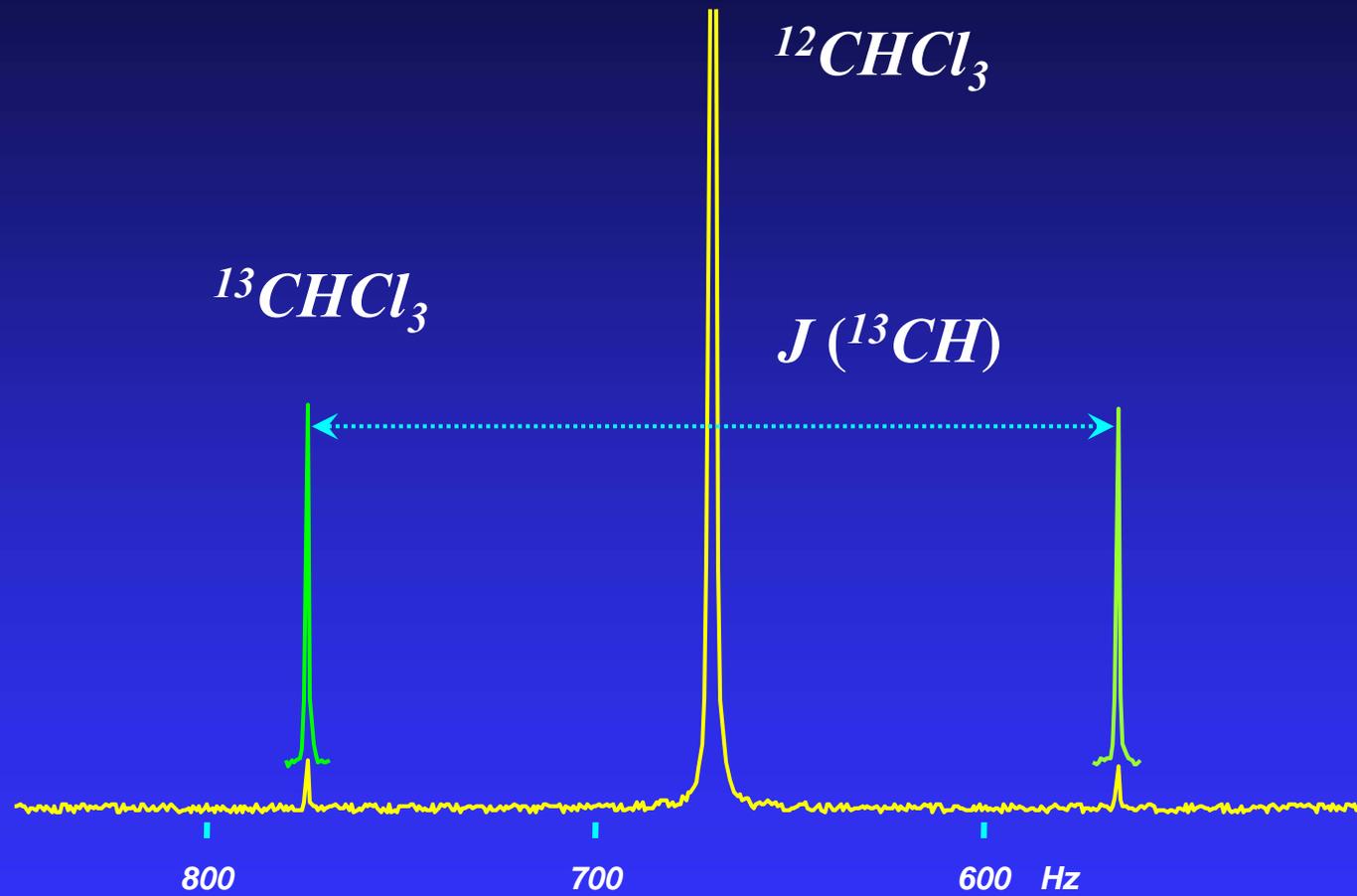
 A_2X

AA'XX'

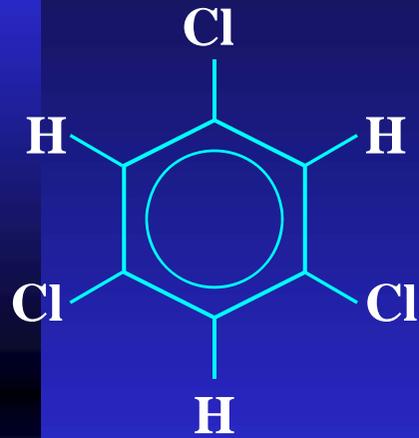


◆ *Intercambio conformacional*

■ Satélites de ^{13}C

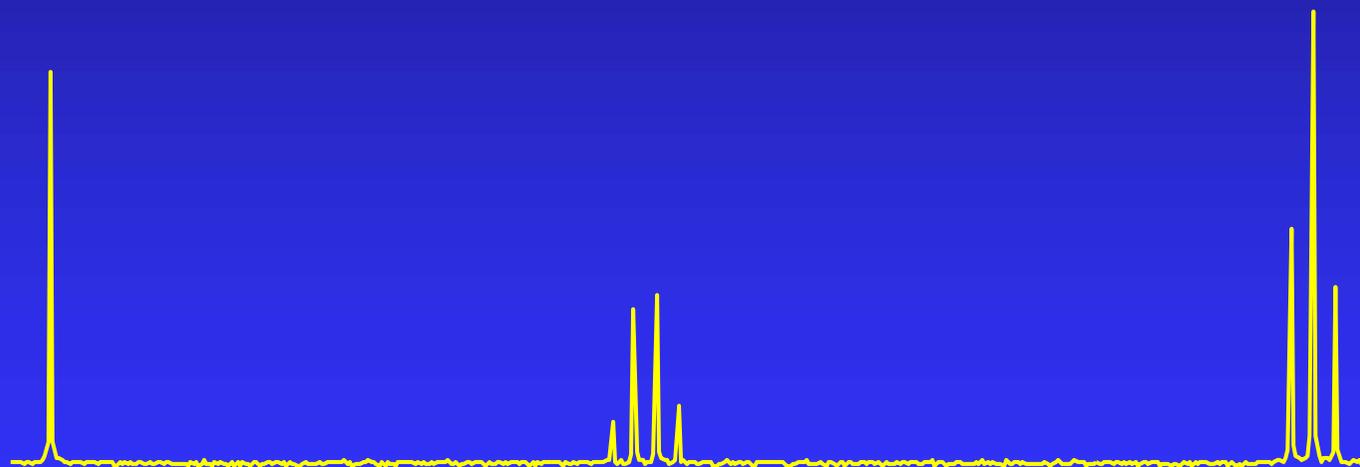
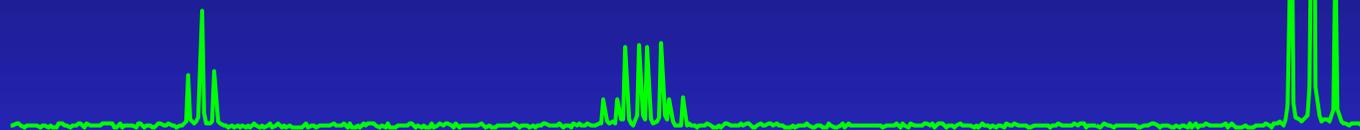


◆ *Acoplamiento de núcleos magnéticamente equivalentes*



◆ *Desacoplamiento espín-espín natural*

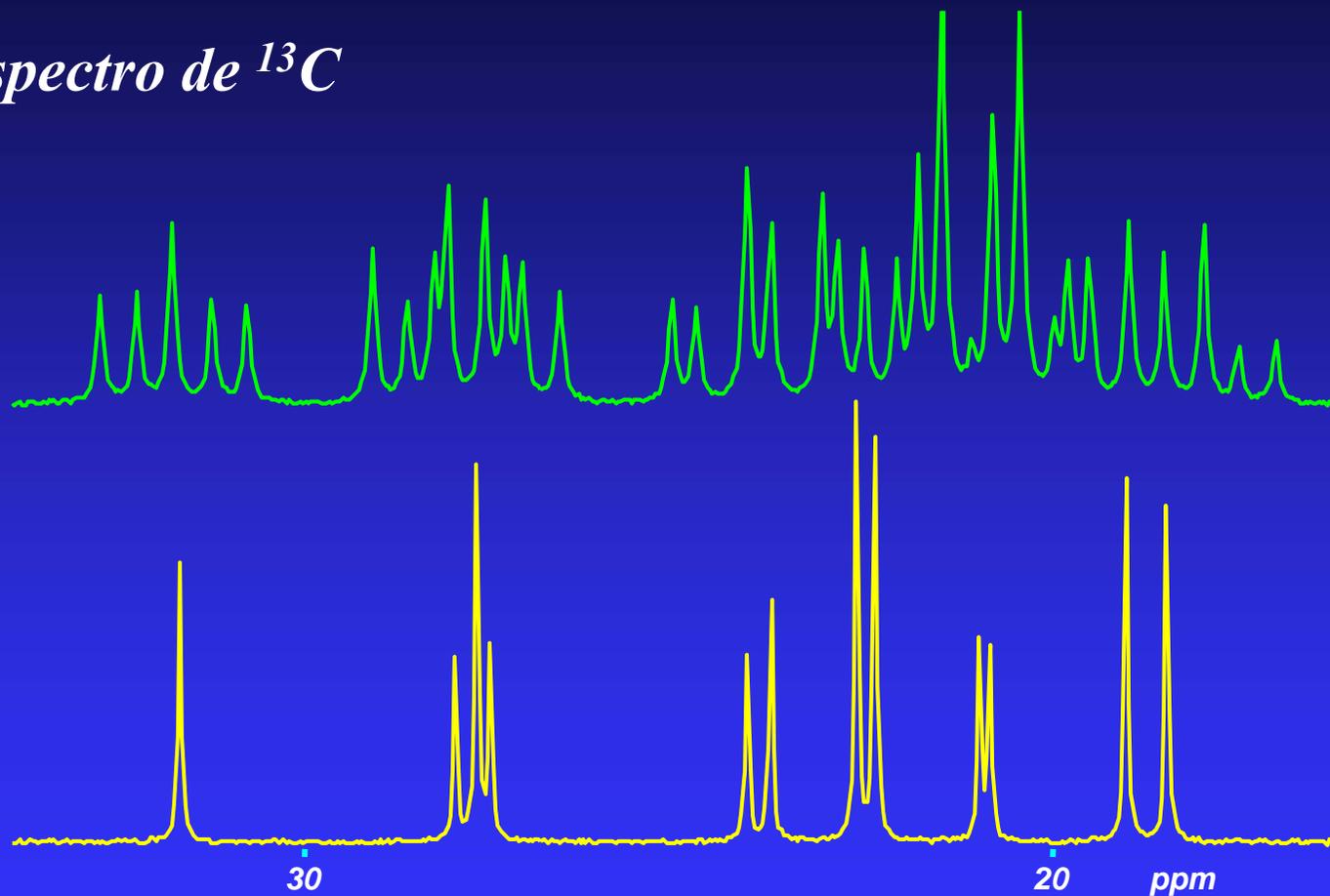
CH₃CH₂OH anhidro



CH₃CH₂OH en medio ácido

◆ *Desacoplamiento espín-espín provocado*

Espectro de ^{13}C



Espectro de ^{13}C desacoplado de ^1H

■ Hamiltoniano de espín nuclear total

$$\hat{H} = (2\pi)^{-1} B_0 \sum_i \gamma_i (1 - \sigma_i) \hat{I}_{zi} + \sum_{i < j} J_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j$$

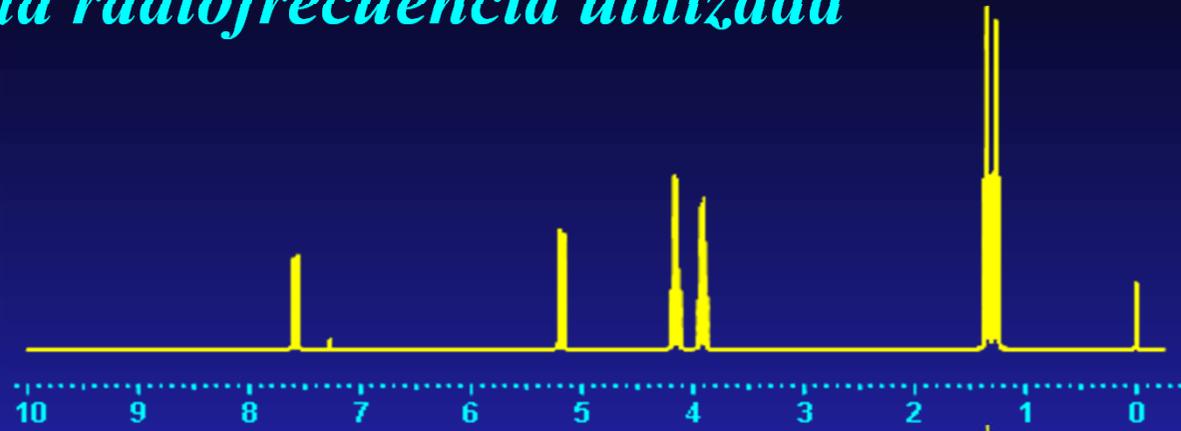
$$\nu_i = (2\pi)^{-1} \gamma_i B_0 (1 - \sigma_i)$$

$$\hat{H} = \sum_i \nu_i \hat{I}_{zi} + \sum_{i < j} J_{ij} (\hat{I}_i \cdot \hat{I}_j)$$

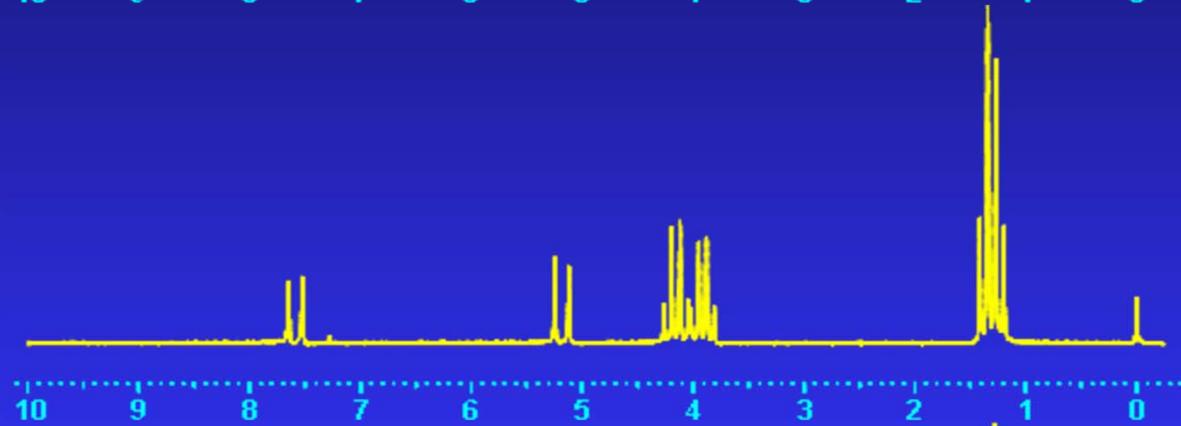
$$\hat{H} = \sum_i \nu_i \hat{I}_{zi} + \sum_{i < j} J_{ij} (\hat{I}_{xi} \cdot \hat{I}_{xj} + \hat{I}_{yi} \cdot \hat{I}_{yj} + \hat{I}_{zi} \cdot \hat{I}_{zj})$$

◆ *Efecto de la radiofrecuencia utilizada*

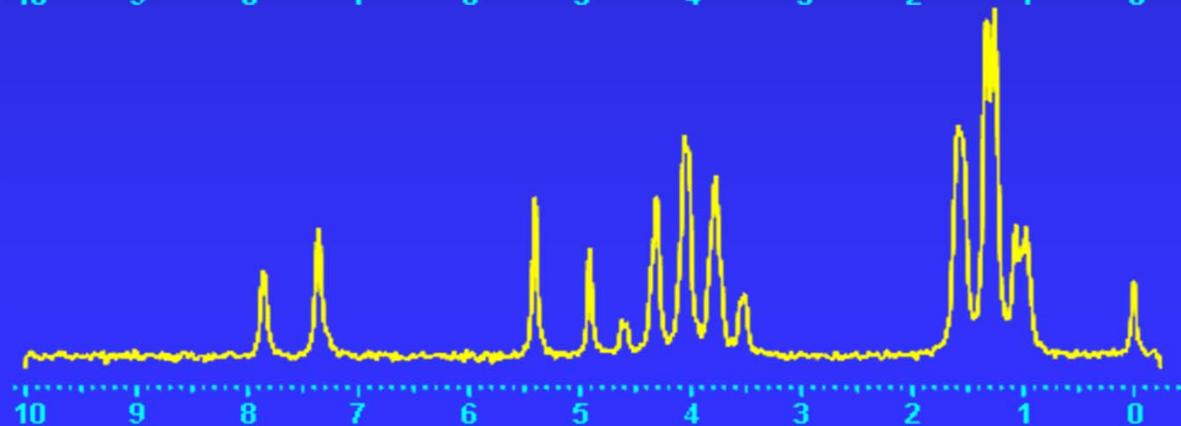
300 MHz



100 MHz



25 MHz



■ Momento angular de espín nuclear total

$$\mathbf{F} = \sum_i^N \mathbf{I}_i \quad F_z = \sum_i^N I_{zi} \quad \hat{F}_z = \sum_i^N \hat{I}_{zi}$$

✓ *Funciones propias y valores propios de F_z*

$$\Phi = \alpha(1)\beta(2)\dots\alpha(N) \quad F_z = \sum_i^N m_{I_i}$$

Ejemplo: Sistema de tres núcleos de espín 1/2

$\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$	$F_z = +3/2$	$\alpha(1)\beta(2)\beta(3)$	$F_z = -1/2$
$\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$	$F_z = +1/2$	$\beta(1)\alpha(2)\beta(3)$	$F_z = -1/2$
$\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$	$F_z = +1/2$	$\beta(1)\beta(2)\alpha(3)$	$F_z = -1/2$
$\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$	$F_z = +1/2$	$\beta(1)\beta(2)\beta(3)$	$F_z = -3/2$

■ Aproximación X

Las funciones propias de $\hat{F}_z \Rightarrow \Phi = \alpha(1)\beta(2)\dots\alpha(N)$

no lo son de \hat{H} $\hat{H} = \sum_i \nu_i \hat{I}_{zi} + \sum_{i<j} J_{ij} (\hat{I}_{xi} \cdot \hat{I}_{xj} + \hat{I}_{yi} \cdot \hat{I}_{yj} + \hat{I}_{zi} \cdot \hat{I}_{zj})$

$$\hat{H}\Phi \neq \text{const} \alpha(1)\beta(2)\dots\alpha(N)$$

Las funciones propias de \hat{H} se obtienen aplicando el método de variaciones a la función:

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i$$

Si: $\delta \gg J \Rightarrow \hat{I}_{xi} \cdot \hat{I}_{xj} + \hat{I}_{yi} \cdot \hat{I}_{yj} \cong 0$

$$\hat{H} = \sum_i \nu_i \hat{I}_{zi} + \sum_{i<j} J_{ij} \hat{I}_{zi} \hat{I}_{zj}$$

Aproximación X

Y las funciones propias de \hat{F}_z son funciones propias de \hat{H}

◆ *Aplicación de la aproximación X a un sistema AX*

$$\hat{H}_{AX} = \nu_1 \hat{I}_{z1} + \nu_2 \hat{I}_{z2} + J_{12} \hat{I}_{z1} \hat{I}_{z2}$$

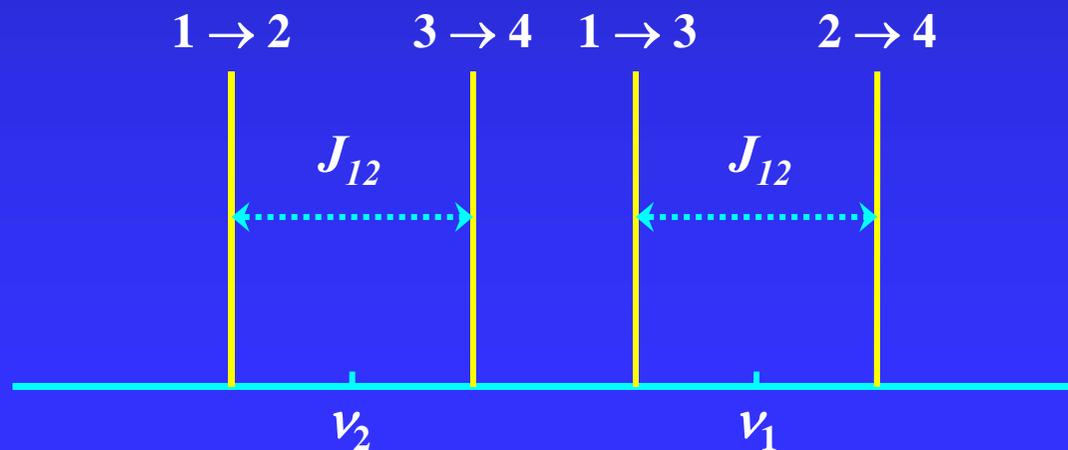
<i>Nivel</i>	<i>Función</i>	F_z	<i>Energía</i>
4	$\alpha\alpha$	1	$\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 + \frac{1}{4}J_{12}$
3	$\alpha\beta$	0	$\frac{1}{2}\nu_1 - \frac{1}{2}\nu_2 - \frac{1}{4}J_{12}$
2	$\beta\alpha$	0	$-\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 - \frac{1}{4}J_{12}$
1	$\beta\beta$	-1	$-\frac{1}{2}\nu_1 - \frac{1}{2}\nu_2 + \frac{1}{4}J_{12}$

$$I_{\beta\beta \rightarrow \alpha\beta} \propto \left| \int \alpha\beta (\hat{I}_{x1} + \hat{I}_{x2}) \beta\beta d\tau \right|$$

$$I_{\beta\beta \rightarrow \alpha\beta} \propto \int \alpha\beta \hat{I}_{x1} \beta\beta d\tau + \int \alpha\beta \hat{I}_{x2} \beta\beta d\tau = 1 \quad \Rightarrow \quad \Delta F_z = 1$$

◆ *Espectro de un sistema AX*

<i>Transición</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Intensidad</i>
1 → 2	$\nu_2 - \frac{1}{2}J_{12}$	1
1 → 3	$\nu_1 - \frac{1}{2}J_{12}$	1
2 → 4	$\nu_1 + \frac{1}{2}J_{12}$	1
3 → 4	$\nu_2 + \frac{1}{2}J_{12}$	1



10.9. Espectro de RMN

◆ Aplicación de la aproximación X a un sistema AMX

$$\hat{H}_{AMX} = \nu_1 \hat{I}_{z1} + \nu_2 \hat{I}_{z2} + \nu_3 \hat{I}_{z3} + J_{12} \hat{I}_{z1} \hat{I}_{z2} + J_{13} \hat{I}_{z1} \hat{I}_{z3} + J_{23} \hat{I}_{z2} \hat{I}_{z3}$$

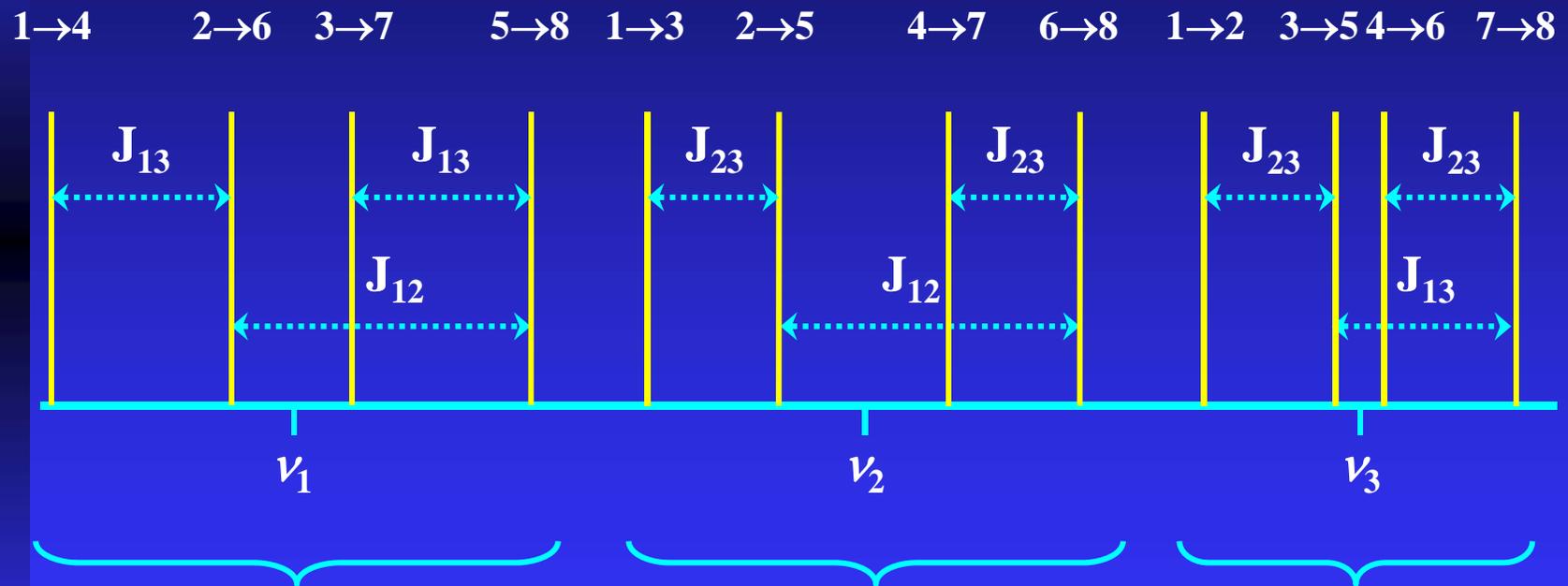
Nivel	Función	F_z	Energía
8	$\alpha\alpha\alpha$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 + \frac{1}{2}\nu_3 + \frac{1}{4}J_{12} + \frac{1}{4}J_{13} + \frac{1}{4}J_{23}$
7	$\alpha\alpha\beta$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 - \frac{1}{2}\nu_3 + \frac{1}{4}J_{12} - \frac{1}{4}J_{13} - \frac{1}{4}J_{23}$
6	$\alpha\beta\alpha$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\nu_1 - \frac{1}{2}\nu_2 + \frac{1}{2}\nu_3 - \frac{1}{4}J_{12} + \frac{1}{4}J_{13} - \frac{1}{4}J_{23}$
5	$\beta\alpha\alpha$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 + \frac{1}{2}\nu_3 - \frac{1}{4}J_{12} - \frac{1}{4}J_{13} + \frac{1}{4}J_{23}$
4	$\alpha\beta\beta$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\nu_1 - \frac{1}{2}\nu_2 - \frac{1}{2}\nu_3 - \frac{1}{4}J_{12} - \frac{1}{4}J_{13} + \frac{1}{4}J_{23}$
3	$\beta\alpha\beta$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 - \frac{1}{2}\nu_3 - \frac{1}{4}J_{12} + \frac{1}{4}J_{13} - \frac{1}{4}J_{23}$
2	$\beta\beta\alpha$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}\nu_1 - \frac{1}{2}\nu_2 + \frac{1}{2}\nu_3 + \frac{1}{4}J_{12} - \frac{1}{4}J_{13} - \frac{1}{4}J_{23}$
1	$\beta\beta\beta$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}\nu_1 - \frac{1}{2}\nu_2 - \frac{1}{2}\nu_3 + \frac{1}{4}J_{12} + \frac{1}{4}J_{13} + \frac{1}{4}J_{23}$

◆ *Espectro de un sistema AMX*

<i>Transición</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Intensidad</i>	<i>Transición</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Intensidad</i>
$1 \rightarrow 2$	$\nu_3 - \frac{1}{2}J_{13} - \frac{1}{2}J_{23}$	1	$3 \rightarrow 7$	$\nu_1 + \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2}J_{13}$	1
$1 \rightarrow 3$	$\nu_2 - \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2}J_{23}$	1	$4 \rightarrow 6$	$\nu_3 + \frac{1}{2}J_{13} - \frac{1}{2}J_{23}$	1
$1 \rightarrow 4$	$\nu_1 - \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2}J_{13}$	1	$4 \rightarrow 7$	$\nu_2 + \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2}J_{23}$	1
$2 \rightarrow 5$	$\nu_2 - \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2}J_{23}$	1	$5 \rightarrow 8$	$\nu_1 + \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2}J_{13}$	1
$2 \rightarrow 6$	$\nu_1 - \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2}J_{13}$	1	$6 \rightarrow 8$	$\nu_2 + \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2}J_{23}$	1
$3 \rightarrow 5$	$\nu_3 - \frac{1}{2}J_{13} + \frac{1}{2}J_{23}$	1	$7 \rightarrow 8$	$\nu_3 + \frac{1}{2}J_{13} + \frac{1}{2}J_{23}$	1

◆ *Espectro de un sistema AMX*

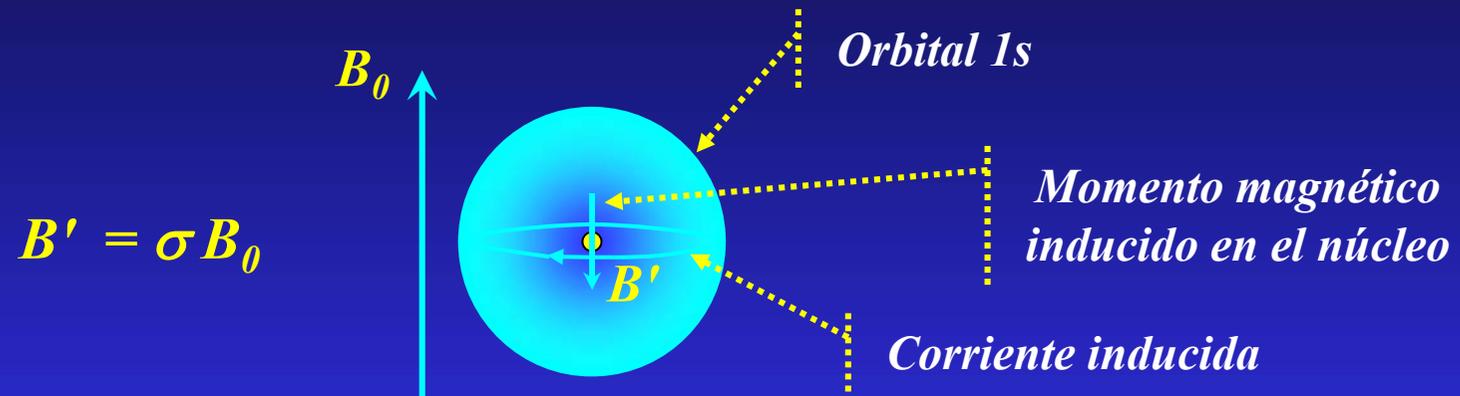
Si $J_{12} > J_{13} > J_{23}$



10.10. Relación parámetros magnéticos/estructura molecular

■ Constante de pantalla σ

- ◆ *Efecto del entorno electrónico del núcleo sobre el campo magnético aplicado B_0*



- ✓ *Efecto diamagnético : La circulación de la nube de carga electrónica bajo la influencia de B_0 produce un campo B' que se opone a B_0*
- ✓ *Efecto paramagnético : La presencia de otros núcleos restringe la rotación de la nube electrónica en el núcleo estudiado produciendo un campo B' que refuerza a B_0*

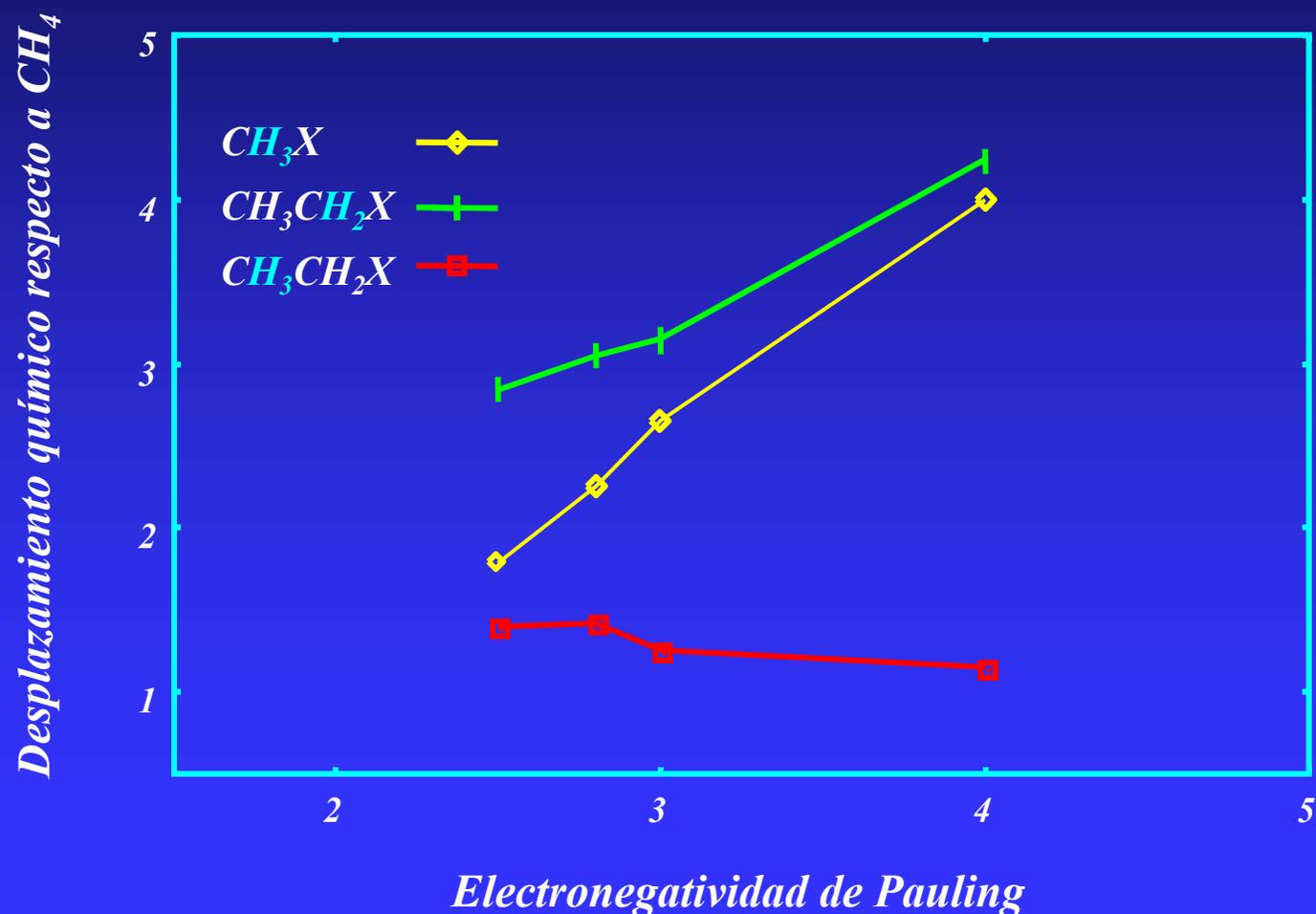
$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para}$$

Para núcleos de ^1H únicamente es necesario considerar efectos diamagnéticos

10.10. Relación parámetros magnéticos/estructura molecular

◆ *Efecto de los sustituyentes*

- ✓ *El incremento en la electronegatividad del sustituyente sobre el carbono en α al H disminuye σ , en β el efecto es opuesto*



10.10. Relación parámetros magnéticos/estructura molecular

◆ *Aditividad de los sustituyentes*

- ✓ *El efecto de la electronegatividad sobre los desplazamientos químicos es aproximadamente aditivo:*

Ej: En derivados del metano



$$\delta_H = 0,23 + \sum_i S_i$$

Contribuciones S_i a δ_H en compuestos CHXYZ

<i>X</i>	<i>S_i</i>	<i>X</i>	<i>S_i</i>
<i>CH₃</i>	<i>0.47</i>	<i>COR</i>	<i>1.70</i>
<i>CH₂R</i>	<i>0.67</i>	<i>I</i>	<i>1.82</i>
<i>CF₃</i>	<i>1.14</i>	<i>C₆H₅</i>	<i>1.85</i>
<i>C=C</i>	<i>1.32</i>	<i>Br</i>	<i>2.33</i>
<i>C=CR</i>	<i>1.44</i>	<i>OR</i>	<i>2.36</i>
<i>COOR</i>	<i>1.55</i>	<i>Cl</i>	<i>2.53</i>
<i>NR₂</i>	<i>1.57</i>	<i>OH</i>	<i>2.56</i>
<i>CONR₂</i>	<i>1.59</i>	<i>OCOR</i>	<i>3.13</i>
<i>SR</i>	<i>1.64</i>	<i>OC₆H₅</i>	<i>3.33</i>
<i>CN</i>	<i>1.70</i>	<i>F</i>	<i>3.60</i>

δ_H para el metano

Incremento para cada sustituyente

■ Acoplamiento espín-espín

Interacción entre momentos magnéticos nucleares transmitida por los electrones que los unen:



Clasificación de constantes de acoplamiento J:

- ✓ Geminales 2J : $H_1 - C - H_2$ (-23 a +42 Hz)
- ✓ Vecinales 3J : $H_1 - C_1 - C_2 - H_2$ (+2 a +18 Hz)
- ✓ De largo alcance $^4J, ^5J, \dots$: más de tres enlaces (pequeñas)

10.10. Relación parámetros magnéticos/estructura molecular

◆ *Acoplamiento geminal ${}^2J_{HH}$*

✓ *Efecto ángulo HCH, θ* \Rightarrow ${}^2J_{HH}$ se incrementa con θ

Ej: ${}^2J_{HH}(\text{CH}_4) = -12.4 \text{ Hz}$ ${}^2J_{HH}(\text{C}_2\text{H}_4) = +2.5 \text{ Hz}$

✓ *Efecto de sustituyentes* \Rightarrow $\left\{ \begin{array}{l} {}^2J_{HH} \text{ aumenta con la} \\ \text{electronegatividad en } \alpha \\ \text{y disminuye en } \beta \end{array} \right.$

<i>Compuesto</i>	<i>CH₄</i>	<i>CH₃Cl</i>	<i>CH₃OH</i>	<i>CH₃F</i>	<i>CH₂Cl₂</i>
${}^2J_{HH}$	-12'4	-10'8	-10'8	-9'6	-7'5

<i>H₂C=CHX</i>	<i>Li</i>	<i>H</i>	<i>Cl</i>	<i>OCH₃</i>	<i>F</i>
${}^2J_{HH}$	7'1	2'3	-1'4	-2'0	-3'2

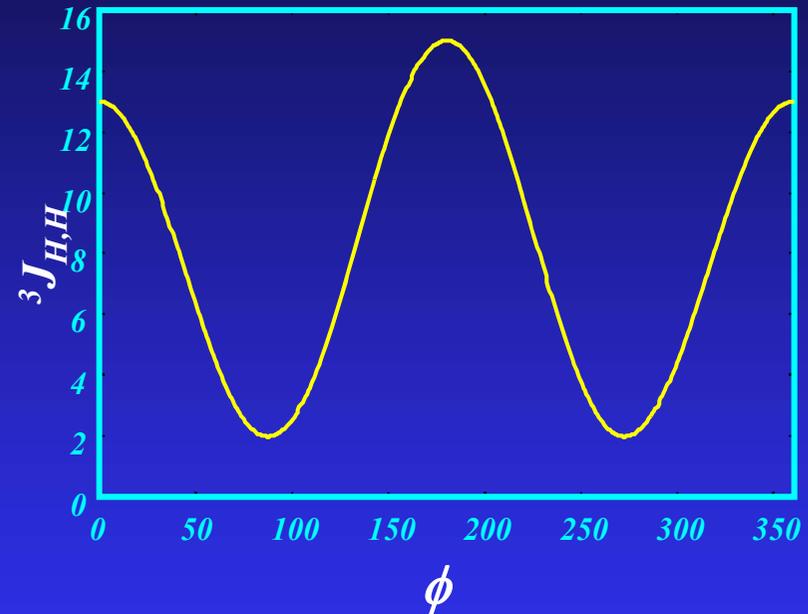
10.10. Relación parámetros magnéticos/estructura molecular

◆ Acoplamientos vecinales ${}^3J_{HH}$

✓ Efecto del ángulo H-C-C-H, ϕ

$${}^3J = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi$$

*Ecuación de
Karplus*



✓ Efecto de los sustituyentes

$${}^3J = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi + D \sin \phi + E \sin 2\phi$$

*Ecuación de
Pachler*

$$K = K_0 + kE_k$$