

Cuestiones sobre la integración en los espectros de ^1H (parte I)

El área (integración) de las señales de RMN es proporcional al número de núcleos que originan esta señal. Por defecto, en los registros de los espectros de protón se incluyen las integraciones. La información que proporciona puede tratarse desde dos puntos de vista:

- Cuantitativo, que permite el cálculo de la proporción de los productos que forman parte de la muestra (cálculo de impurezas, mezclas de isómeros, etc.). En este caso es necesario tener en cuenta varios factores (pulso, relajación, resolución, etc.). De hecho en los últimos años se ha desarrollado una especialidad denominada qNMR, que trata de este tema. De esto hablaremos en otra ocasión.
- Semicuantitativo, con el objetivo de determinar si una señal corresponde a 3 protones o bien si son 2, etc. En este caso se suelen utilizar los parámetros de adquisición estándar.

No siempre los parámetros estándar son válidos para determinar el número de protones de cada uno de los multipletes presentes en el espectro de protón. En casos extremos, un fallo en la integración puede conducir a errores en la interpretación del espectro.

Esto es lo que sucede en el espectro de la 2-Etil-1-indanona (MW 160.2) muestra de test para comprobar el funcionamiento del equipo y que tiene un espectro con unos multipletes sin solapamientos. En los espectros de protón el tiempo de espera entre pulsos suele ser de 3-4 segundos. En estas condiciones y a pesar que el peso molecular es de sólo 160.2, es de esperar que la relación de integraciones entre el grupo de señales en la zona aromática y la del triplete a delta 1.02 ppm fuera de aproximadamente 4 a 3. No obstante, la relación de integraciones determinada experimentalmente (figura1-a) es de sólo 2.78 a 3 (H-aromáticos/CH₃). Por otra parte, los valores de la integración de la mayoría de las señales alifáticas son concordantes entre sí (excepto el de la señal a 2.6ppm). Este resultado es contradictorio con la estructura del compuesto y se debe a:

1. El delay de recuperación es insuficiente
2. Los tiempos de relajación en la molécula no son iguales para todos los protones del sistema.

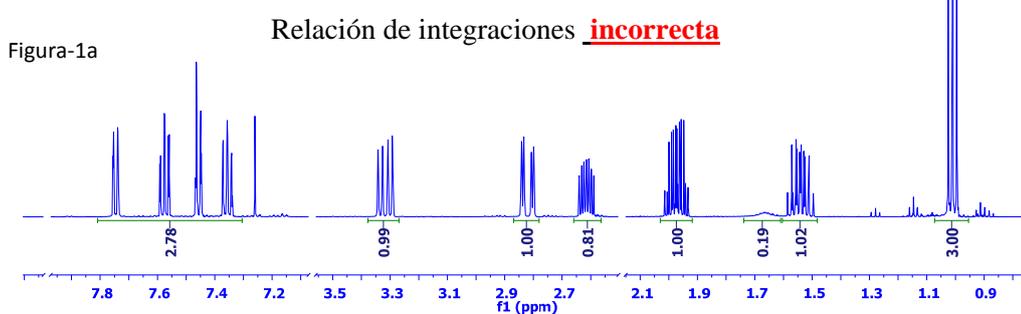
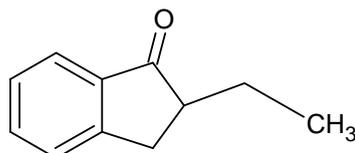
Sólo cuando el tiempo de espera entre pulsos es de 30s la relación de integraciones es de 4 /3 tal como corresponde a la estructura de la 2-etil-1-indanona. Una determinación rápida del T1 para la 1-Etil-indanona indica que mientras que para la mayoría de los protones alifáticos el tiempo de relajación está próximo a los 2s, para los protones aromáticos el T1 se incrementa hasta los 18 s

Recomendaciones.

- Ante una anomalía en los resultados derivados de los valores de la integración hay que comprobar que los parámetros de adquisición del experimento son los adecuados.
- Hay que tener en cuenta que en algunos casos los tiempos de relajación de protón pueden ser relativamente grandes y existir diferencias entre distintas partes de la molécula.
- En cualquier caso el tiempo de recuperación del experimento debe estar condicionado por el protón que tiene un T1 mayor.

- La fiabilidad de la integración puede estar condicionada por el correcto ajuste de la fase y de la deriva de la línea de base.

H1
H1 / VNMR5-500
cdcl3 / Temp: 25C / N.Reg: 00
Usuari: vnmr1 / Mostra: prueba-indanona



H1-d1_30s
H1 / VNMR5-500
cdcl3 / Temp: 25C / N.Reg: 00
Usuari: vnmr1 / Mostra: prueba-indanona

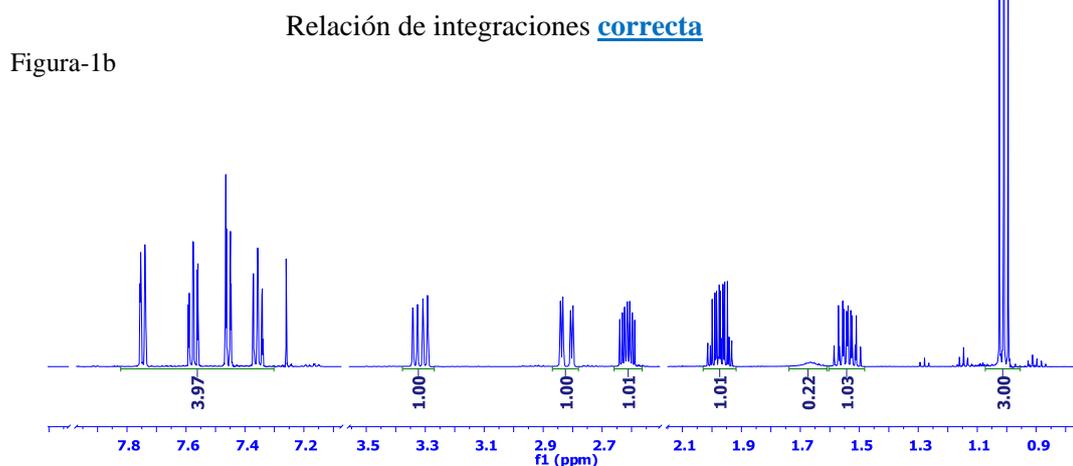


Figura-1a espectro de protón adquirido con un tiempo entre pulsos de 3s. **Figura-1b** espectro de protón adquirido con un tiempo entre pulsos de 30s.