

Cuestiones sobre la integración en los espectros de ^1H (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:

- Semicuantitativo, con el objetivo de determinar cuántos protones se atribuyen a una señal dada. En este caso se suelen utilizar los parámetros de adquisición estándar.
- 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.

Aun en el caso de precisar únicamente un resultado semicuantitativo los parámetros estándar no siempre son válidos para determinar el número de protones de cada uno de las señales presentes en el espectro de protón.

Esto es lo que sucede en el espectro de la 2-Etil-1-indanona (MW 160.2), muestra utilizada para comprobar el funcionamiento del equipo y que tiene un espectro 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 sea 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 erróneo se debe a:

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

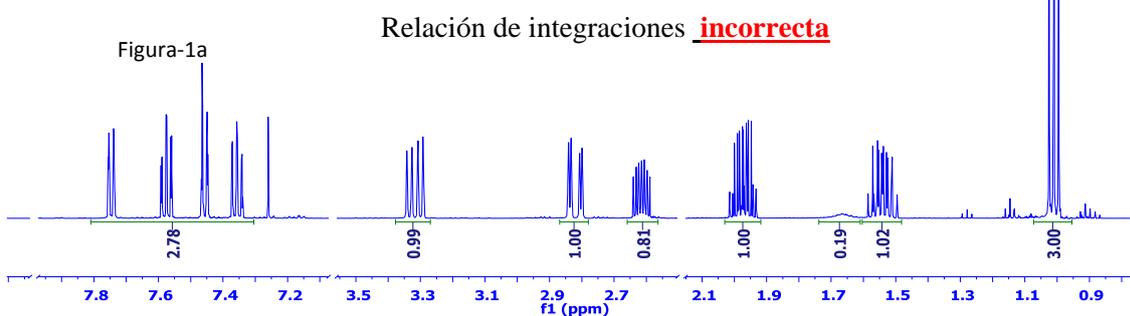
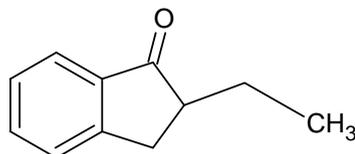
Sólo cuando el tiempo de espera entre pulsos es mayor de 30s la relación de integraciones se aproxima a 4 a 3 tal como corresponde a la 2-etil-1-indanona. Una determinación rápida del T₁ para la 1-Etil-indanona indica que mientras que para la mayoría de los protones alifáticos el tiempo de relajación 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 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 también está 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

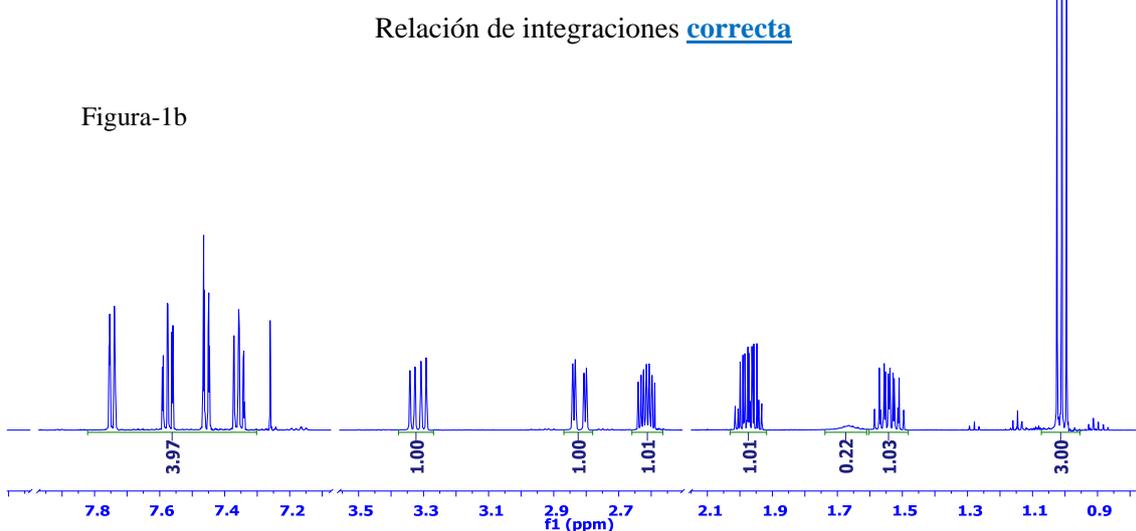


Figura-1a espectro de protón adquirido con un tiempo entre pulsos de 3s. **Figura-1b** espectro de protón adquirido con un tiempo entre pulsos de 30s.