

Investigación

## Aplicaciones de la medición precisa de constantes de acoplamiento en resonancia magnética nuclear

Juan Borceguí-Rubio, María Isabel Chávez y Federico del Río-Portilla\*

Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, México 04510, D. F. Tel. (55) 5622-4613; Fax (55) 5616-2203; E-mail: jfrp@servidor.unam.mx

En homenaje al Dr. Fernando Walls Armijo, investigador emérito del Instituto de Química

Recibido el 15 de noviembre del 2001; aceptado el 20 de diciembre del 2001

**Resumen.** Se muestran diferentes métodos desarrollados para medir en forma precisa las constantes de acoplamiento. Se determinan constantes de acoplamiento mediante el método modificado de duplicación de  $J$  para simplificar y facilitar la interpretación de multipletes complejos. Se miden constantes de acoplamiento que se encuentran inmersas dentro del ancho de la señal del borneol. Se comparan las constantes de acoplamiento en azo naftoles cuando se intercambian un protón, un metilo y un metoxilo. Se muestra que el método modificado de duplicación de  $J$  tiene una precisión de  $\pm 0.03$  Hz en las constantes de acoplamiento medidas.

**Palabras clave:** Constantes de acoplamiento, duplicación de  $J$ , deconvolución, azo naftoles, borneol.

**Abstract.** Several methods for accurate measuring coupling constants are shown. Coupling constants are measured by modified  $J$  doubling to simplify and facilitate complex multiplet interpretation. Small coupling constants are measured when they are immersed in the line width for borneol signals. Coupling constants of azo naphthols are measured when a proton, methyl and methoxy groups are interchanged in the molecule. It is shown that modified  $J$  doubling has  $\pm 0.03$  Hz of accuracy in favorable cases

**Key words:**  $J$  doubling, spin-spin coupling constant, deconvolution, convolution, azo naphthols, borneol.

### Introducción

En la última década se han desarrollado una gran cantidad de métodos para medir constantes de acoplamiento [1]. El desarrollo de estos métodos se debe en gran medida a los trabajos de Karplus [2], quien en 1959 propuso que cualquier constante de acoplamiento a tres enlaces de distancia depende del ángulo diedro formado entre los átomos involucrados.

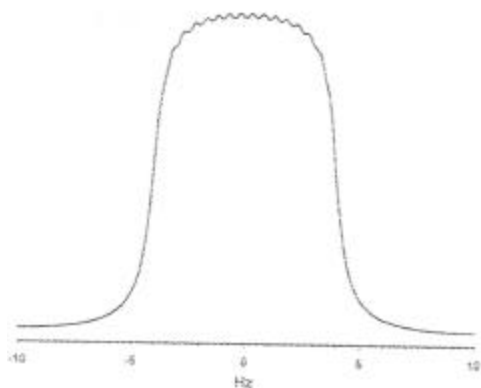
$${}^3J = A + B \cos(\mathbf{f}) + C \cos^2(\mathbf{f}) \quad (1)$$

A partir de entonces la medición de constantes de acoplamiento tuvo una aplicación inmediata en la elucidación estructural. Determinar la conectividad de los sistemas de espín, la estéreo-especificidad relativa, así como las características de diferentes sistemas químicos han permitido que la determinación de las constantes de acoplamiento sea una tarea esencial en la química.

La medición de las constantes de acoplamiento es muy fácil cuando se realiza en multipletes sencillos, como dobles o doble de dobles bien definidos. En estos casos, la determinación directa (medición de la diferencia entre los máximos) tiene una excelente precisión y no requiere de mayores procedimientos. Sin embargo, cuando se trabaja con multipletes como el que se muestra en la figura 1 no es posible realizar la determinación. La figura 1 es una señal simulada con cuatro

constantes de acoplamiento: 4.0, 2.0, 1.0 y 0.5 Hz con un ancho de señal de 0.9 Hz a la mitad de la altura, parámetros comunes para compuestos orgánicos de tamaño regular. Para esta señal se detectaron automáticamente doce máximos solamente, de donde se pueden estimar tres constantes de acoplamiento a 0.46, 0.94 y 1.91 Hz, la información para extraer la constante de acoplamiento mayor se pierde y los otros tres valores tienen errores de hasta un 8 %. Adicionalmente, la interpretación de multipletes complejos o con patrones no definidos se facilitaría si se pudiera eliminar alguna constante de acoplamiento como se hace en el desacoplamiento homonuclear. Al proceso matemático que logra eliminar alguna constante se le llama deconvolución.

Diferentes métodos para determinar constantes de acoplamiento se han desarrollado para realizar estas mediciones complicadas. En este trabajo se tratarán exclusivamente los multipletes en fase. En todos ellos, el multiplete en estudio es extraño del espectro, para lo cual el multiplete no tiene que estar traslapado, el acoplamiento debe ser débil (lo cual significa que la diferencia entre el desplazamiento químico de las señales acopladas debe ser mayor que el valor de la constante de acoplamiento entre estos núcleos) y no deben existir impurezas en el multiplete. Pese a estas restricciones, su utilidad ha ido en aumento [3]. Estas técnicas se pueden agrupar en dos tipos de acuerdo con el procedimiento empleado. 1. Aquellos que trabajan con datos que son una función del tiempo, y 2. aquellos que



**Fig. 1.** Señal simulada con constantes de acoplamiento 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 Hz y un ancho de señal de 0.9 Hz. En este tipo de señales no es posible determinar con precisión las constantes de acoplamiento presentes en el multiplete.

trabajan en el dominio de las frecuencias. En este trabajo solo se mencionarán los métodos más sencillos y que requieren sólo de un experimento para realizar la determinación de las constantes de acoplamiento.

## Métodos en el dominio del tiempo

Los primeros métodos empleados para la determinación de las constantes de acoplamiento realizaban una transformada de Fourier inversa para obtener el multiplete como una función en el dominio del tiempo. La relación que describe un doblete en el dominio del tiempo está dada por:

$$S(t) = Ae^{-t/T_2^*} e^{2\pi\delta t} \cos(\pi J t) \quad (2)$$

en donde  $T_2^*$  es el tiempo de relajación que determina el ancho de la señal,  $\delta$  es el desplazamiento químico y  $J$  la constante de acoplamiento. Bothner-By [4] en 1987 propuso por primera vez la medición de constantes de acoplamiento mediante la división de la función  $S(t)$  por  $\cos(\pi J t)$ . La determinación de la constante de acoplamiento se realiza mediante ensayos con una  $J^*$ . La transformada de Fourier inversa de la señal resultante de la división de  $S(t)$  se le llama multiplete deconvolucionado, el cual será aquel con el menor número de artefactos e indicará el valor real de la constante de acoplamiento. A este valor le llamaremos  $J_R$ . Una de las deficiencias de este método es la formación de artefactos provocados por la división de números cercanos a cero, ya que generan singularidades que son difíciles de eliminar. El grupo de Freeman [5] resolvió este problema mediante la selección adecuada de los intervalos con los que se trabajan para evitar la división por números muy pequeños. Posteriormente, encontró que la división entre  $\pm 1$  con la periodicidad definida por la constante de acoplamiento era suficiente para realizar la deconvolución del multiplete [6]. La medición de  $J$  se realiza obteniendo el mínimo global de la integral del valor absoluto del multiplete deconvolucionado cuando la  $J^*$  se encuentra alrededor del valor buscado.

Keeler [7] propuso en 1995 centrar el multiplete en el dominio del tiempo  $S(t)$ , con lo cual la ecuación (2) se convierte en:

$$S_K(t) = Ae^{-t/T_2^*} \cos(\pi J t). \quad (3)$$

Esta función cruza por cero periódicamente dependiendo del valor del coseno, al multiplicarla por  $\cos(\pi J^* t)$  seguirá teniendo valores negativos y positivos. Sin embargo, cuando  $J^* = J$  los valores negativos se vuelven positivos. La integral de los valores negativos de todos los ensayos de  $J^*$  definirán un mínimo, el cual corresponderá al valor de  $J_R$ . Trabajos anteriores [8] han demostrado que este método es excelente para determinar la constante de acoplamiento de un doblete. Las mayores limitantes de este método es la necesidad de suponer el número de constantes de acoplamiento a medir y la inclusión del ruido experimental decrece en mucho su precisión.

Freeman [9] propuso en 1992 el método de duplicación de  $J$ . Este método consiste en multiplicar la ecuación (2) por  $\sin(\pi J^* t)$ . Por identidades trigonométricas se obtiene:

$$S(t) = \frac{1}{2} Ae^{-t/T_2^*} e^{2\pi\delta t} \{ \sin[\pi(J^* + J_R)t] + \sin[\pi(J^* - J_R)t] \} \quad (4)$$

cuando  $J^* = J_R$ , la ecuación (4) se transforma en:

$$S(t) = Ae^{-t/T_2^*} e^{2\pi\delta t} \sin(2\pi J_R t) \quad (5)$$

que es un doblete en antifase, lográndose una duplicación de la constante de acoplamiento, por ello su nombre. Posteriores duplicaciones son factibles mediante subsecuentes multiplicaciones por  $\cos(\pi J_R t)$ .

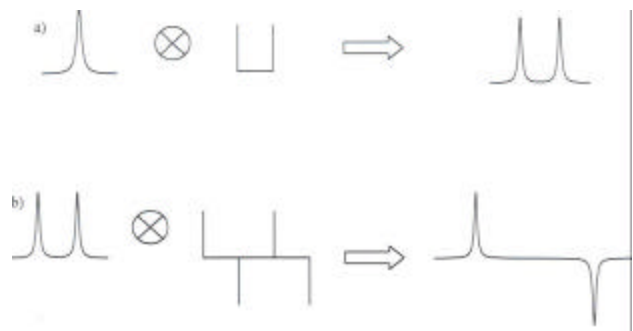
Las múltiples transformadas de Fourier requeridas para cada ensayo de  $J^*$  en todos los métodos que trabajan en el dominio del tiempo vuelven muy lenta la determinación a pesar de emplear computadoras rápidas.

## Métodos en el dominio de las frecuencias

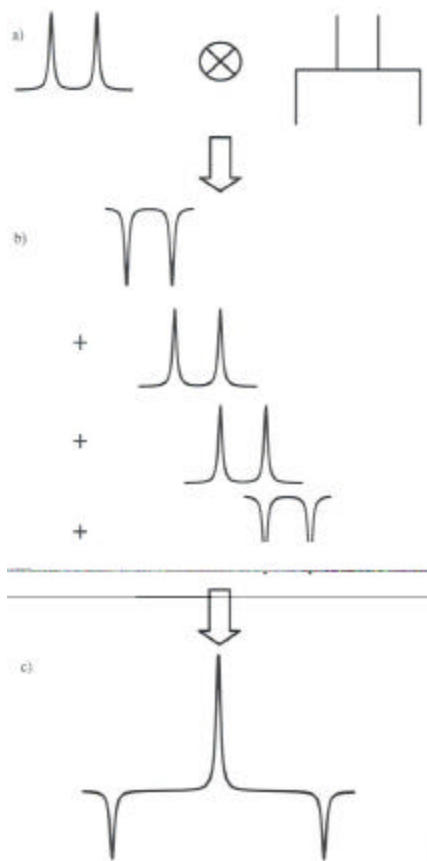
El grupo de Bodenhausen [10] empleó la deconvolución en el dominio de las frecuencias para medir las constantes de acoplamiento. Este método se basa en la convolución, véase figura 2a, la cual está definida por:

$$h(v') = \int_{-\infty}^{\infty} f(v)g(v'-v)dv.$$

En donde  $f(v)$  es el multiplete en el dominio de las frecuencias,  $g(v' - v)$  son funciones delta igualmente espaciadas en antifase. Esta convolución se realiza con una  $J^*$  ensayo para obtener la integral del valor absoluto de multiplete resultante, o bien integrando la región en donde no se espera obtener la señal. Este método es muy preciso y es uno de los más empleados, pero la concepción matemática compleja que emplean para desarrollarlo no ha permitido la generalización de su uso.



**Fig. 2.** a) Se ejemplifica el proceso de convolución de una señal con un par de funciones delta para formar un doblete. b) Se indica el proceso desarrollado por el método de duplicación de  $J$  en el dominio de las frecuencias mediante la convolución por dos pares de funciones delta en antifase equidistantes a  $J_R$ .



**Fig. 3.** Sinopsis del método modificado de duplicación de  $J$ . a) Representación del proceso de convolución que emplea el método modificado de duplicación de  $J$  con cuatro funciones delta igualmente espaciadas por  $J_R$ . b) El proceso de convolución consiste en multiplicar la señal por la primera función delta, en este caso  $-1$ ; posteriormente se multiplica la señal por la segunda función delta,  $+1$ , y se defasa el producto la distancia que hay entre las funciones delta,  $J_R$ ; el siguiente paso es multiplicar nuevamente la señal por la tercera función delta,  $+1$ , y se desplaza la distancia entre ellas,  $J_R$ ; se repite el mismo proceso con la última función delta. El último paso consiste en sumar los cuatro espectros para formar la señal mostrada en c). En el centro del nuevo multiplete convolucionado se obtiene la señal deconvolucionada con el doble de intensidad, mientras que las señales en los extremos tienen la intensidad normal.

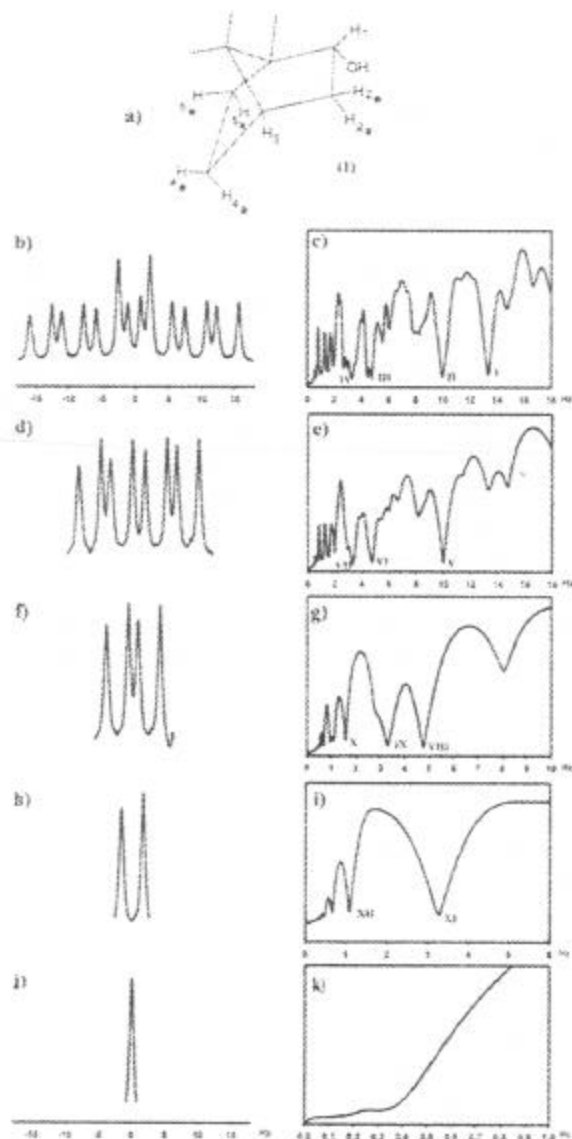
El método de duplicación de  $J$  se ha implementado también en el dominio de las frecuencias [11]. Este método consiste en la convolución del multiplete bajo estudio mediante funciones delta en antifase para lograr la duplicación del acoplamiento, véase figura 2b. Nuevamente en este método se emplea una  $J$  ensayo,  $J^*$ , que se modifica dentro del intervalo donde se espera obtener  $J_R$ . Se obtiene la integral absoluta de cada multiplete y se grafica como función de  $J^*$ . Esta función se conoce como la gráfica de integral. Los mínimos más profundos corresponderán a los valores de las constantes de acoplamiento presentes en el multiplete. Puede emplearse cualquier número de funciones delta, logrando así no sólo la duplicación, sino la triplicación o quintuplicación del valor de la constante de acoplamiento, cuando se requiere determinar su valor.

Recientemente, nuestro grupo de trabajo [12] propuso una modificación al método de duplicación de  $J$  en el dominio de las frecuencias. Las funciones delta empleadas deben ser funciones pares, como la función coseno que es el responsable de la formación del doblete en el dominio del tiempo [13]. La forma de las funciones delta se pueden observar en la figura 3. En ella se aprecia cómo se forman dos señales en los extremos del multiplete deconvolucionado y una señal en el centro, con el doble de intensidad. La gráfica de integral es idéntica a las obtenidas en los métodos de duplicación de  $J$  anteriormente mencionados. Uno de los grandes problemas que se tiene al efectuar la deconvolución en el dominio de las frecuencias es la inclusión de ruido oscilatorio. Este proceso se magnifica cuando la señal es poco intensa y se han realizado múltiples procesos de deconvolución.

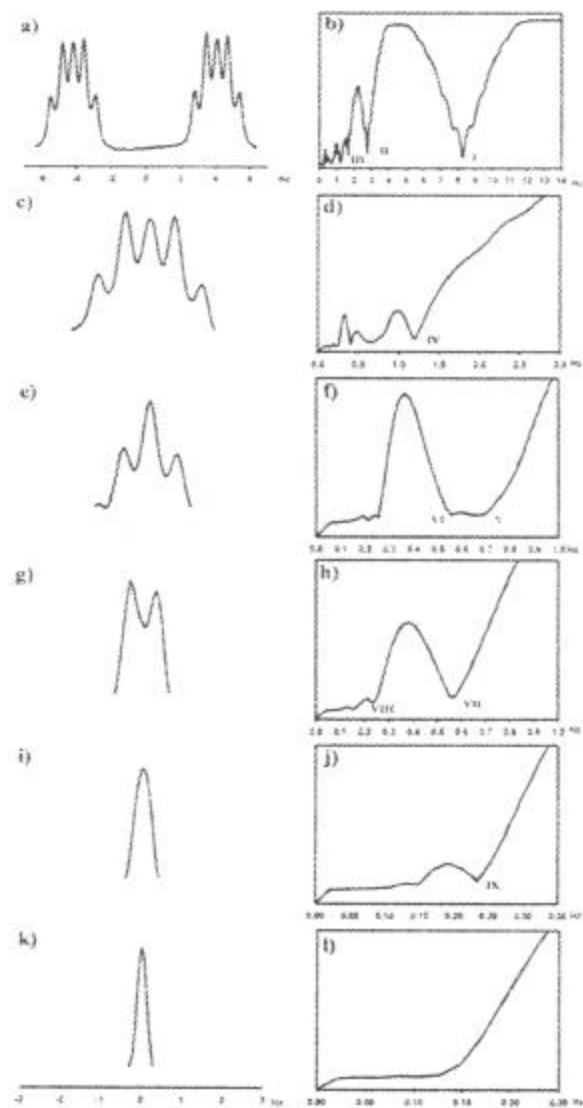
Existe una gran ventaja del método modificado de duplicación de  $J$  sobre los otros métodos reportados a la fecha, la señal que se forma en el centro del multiplete duplicado es la señal deconvolucionada. Si se empleara un número infinito de funciones delta y el multiplete duplicado estuviera centrado en cero, las señales generadas en los extremos se podrían despreciar y en el centro de la señal se obtendría el multiplete deconvolucionado. Esta afirmación hace del método modificado de duplicación de  $J$  el método formal para realizar deconvoluciones. Adicionalmente a este hecho, los procesos en el dominio de las frecuencias no requieren de hacer ninguna transformada de Fourier, son muy rápidos y la determinación de constantes de acoplamiento por procesos sucesivos, como los mostrados en la figura 4, tardan del orden de dos minutos. La precisión obtenida en las determinaciones justifica el tiempo empleado, ya que las variaciones obtenidas son iguales o mejores a  $\pm 0.03$  Hz.

## Resultados y discusión

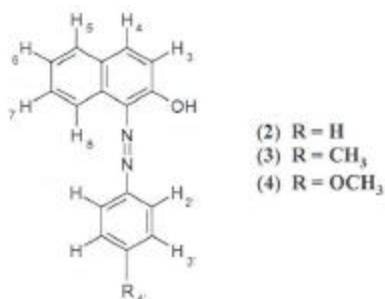
Se aplicó el método modificado de duplicación de  $J$  para: 1. Determinar las constantes de acoplamiento de moléculas orgánicas; 2. Facilitar la interpretación de multipletes complejos; y 3. Comparar los valores de las constantes de acoplamiento en una serie de tres compuestos para mostrar la validez y precisión del método empleado.



**Fig. 4.** Proceso de deconvolución de la señal de H-2e del [(1S)-endo]-(-)-Borneol. a) Asignación empleada. b) Señal original de H-2e. c) Gráfica de integral del primer proceso de duplicación de  $J$  modificado; los mínimos más prominentes corresponden a los valores de las constantes de acoplamiento esperados, I:  ${}^2J_{2e,2a} = 13.36$  Hz, II:  ${}^3J_{2e,1} = 9.97$  Hz, III:  ${}^2J_{2e,3} = 4.74$  Hz, IV:  ${}^4J_{2e,4e} = 3.27$  Hz; el mínimo III se encuentra en la región donde el subarmónico 1/3 se produce. d) Primera señal deconvolucionada. e) Segunda gráfica de integral de la señal en 4d; los mínimos V, VI y VII corresponden a constantes de acoplamiento; todos los subarmónico de  ${}^2J_{2e,2a}$  desaparecen siendo la gráfica más sencilla de interpretar. f) Señal a la cual se le han removido las dos constantes de acoplamiento mayores. g) Gráfica de integral de la señal en 4f; los mínimos VIII y IX corresponden a las constantes de acoplamiento presentes en 4f, el mínimo en X corresponde al subarmónico de VIII/3. h) Señal a la cual se le han removido tres constantes de acoplamiento. i) Gráfica de integral de la señal en 4h; el mínimo XI corresponde a la constante de acoplamiento presente en el múltiplete y XII corresponde a su primer subarmónico. j) Señal completamente deconvolucionada. k) Gráfica de integral de 4j en donde no se observa un mínimo definido, por tanto no se puede suponer la existencia de otra constante de acoplamiento.



**Fig. 5.** Proceso de deconvoluciones sucesivas para H-8 del compuesto 3. a) Señal experimental. b) Primera gráfica de integral mostrando en I:  ${}^3J_{7,8} = 8.27$  Hz, el primer subarmónico en II: 2.76 Hz y en III:  ${}^3J_{7,8} = 1.20$  Hz. c) Primera señal deconvolucionada. d) Segunda gráfica de integral en donde se observa el mínimo IV:  ${}^3J_{7,8}$  y la presencia de un mínimo ancho por 0.6 Hz. e) Segunda señal deconvolucionada. f) Gráfica de integral en donde se observa la presencia de dos mínimos, V y VI, que corresponden a dos constantes de acoplamiento separadas únicamente por 0.14 Hz (V:  ${}^5J_{4,8} = 0.69$  Hz). g) Tercera señal deconvolucionada. h) Gráfica de integral de 4g en donde se muestra el mínimo VII:  ${}^6J_{3,8} = 0.55$  Hz; se observa un mínimo en VIII que no corresponde al primer subarmónico de VII. i) Cuarta señal deconvolucionada, no es aparente otro acoplamiento, dado que no se observa un desdoblamiento de la señal. j) Gráfica de integral de la señal 4j; es clara la presencia del mínimo IX que corresponde al mínimo VIII de 4h, ello indica la presencia de otra constante de acoplamiento de 0.23 Hz,  ${}^5J_{5,8}$ . Este es uno de los principales logros del método modificado de duplicación de  $J$ . k) Última señal deconvolucionada. l) Gráfica de integral de 4k en donde ya no se presenta ningún mínimo.



**Esquema 1.** Azo naftóles empleados en el presente estudio.

En el espectro del borneol (1), la señal del protón 2e (Fig. 4b) se manifiesta como un multiplete con cuatro constantes de acoplamiento diferentes. El tratamiento de este multiplete por el método modificado de duplicación de  $J$  da como resultado la gráfica de integral (Fig. 4c) con dos mínimos claros a 13.36 y a 9.97 Hz y varios mínimos que no se pueden interpretar inequívocamente por la presencia de subarmónicos. Si la señal (Fig. 4b) se deconvoluciona con un valor de 13.36 Hz, se obtiene un multiplete deconvolucionado que es más fácil de interpretar (Fig. 4d). La remoción de una constante de acoplamiento facilita la interpretación de las señales, siendo ésta una ventaja del proceso de deconvolución. Al nuevo multiplete se le puede volver aplicar el método modificado de duplicación de  $J$  para obtener una nueva gráfica de integral (Fig. 4e), en donde el mínimo a 9.97 Hz se encuentra a mayores frecuencias. Es muy recomendable ir eliminando las constantes de acoplamiento mayores para evitar errores de interpretación en las gráficas de integral; así, los subarmónicos de la  $J$  mayor no interfieren con las determinaciones de las  $J$  menores. En la figura 4e es posible determinar la presencia de tres constantes de acoplamiento en los mínimos V, VI y VII. Para evitar cualquier confusión en la determinación total de las constantes de acoplamiento, la señal se deconvoluciona con el valor de 9.97 Hz (Fig. 4f). Un proceso subsiguiente muestra una gráfica de integral (Fig. 4g) con dos mínimos claros a 4.74 y a 3.27 Hz. El multiplete puede seguirse deconvolucionando con el valor mayor para obtener un doblete (Fig. 4h), el cual es nuevamente procesado. La nueva gráfica de integral (Fig. 4i) es característica de dobletes en donde se observan subarmónicos a valores de  $J_R/n$ , donde  $n$  es un entero mayor a dos. La posterior inclusión de la señal a un nuevo proceso muestra una gráfica de integral (Fig. 4k) en donde no existe un mínimo definido como en los procesos anteriores, indicando que no existe otra constante de acoplamiento. Independientemente de este

resultado, una posterior deconvolución de la señal provoca una distorsión en la señal que indica, nuevamente, que el multiplete no posee una constante de acoplamiento menor a 3.27 Hz. En esta forma, el método es autoconsistente, indicando cuántas constantes de acoplamiento hay en la señal y las determina en la forma más precisa posible.

Se estudiaron tres compuestos azo naftólicos 2, 3 y 4 (Esquema 1). En la figura 5 se ejemplifica el mismo proceso descrito anteriormente para medir las constantes de acoplamiento de las señales que satisfacen los requerimientos para el empleo del método modificado de duplicación de  $J$ . En la figura 5a se muestra el multiplete de H-8; en ella se observa la presencia de cinco constantes de acoplamiento. La extracción de las dos constantes de acoplamiento mayores; la deconvolución de ellas generan un triplete (Fig. 5e). En la dos gráficas de integral de los dos procesos iniciales no se distingue la presencia de dos constantes de acoplamiento diferentes. Es hasta el tercer proceso (Fig. 5f) cuando se observa la presencia de dos constantes de acoplamiento alrededor de 0.60 Hz. La medición de estas dos constantes de acoplamiento no hubiese sido posible realizar si no se efectúan las deconvoluciones sucesivas.

Una vez concluida la extracción de las cinco constantes de acoplamiento que uno infiere del multiplete original, se observa una señal sencilla (Fig. 5i) en donde el ancho de la señal sería el único indicio para indicar la presencia de otra constante de acoplamiento; dado que el mínimo VIII podría deberse a un subarmónico de la constante de acoplamiento, tampoco es clara la presencia de una quinta constante; sin embargo, cuando se obtiene la gráfica de integral (Fig. 5j) se observa un mínimo en 0.23 Hz, que indica la presencia de otra constante de acoplamiento la cual se encuentra inmersa dentro del ancho de la señal. Un proceso posterior (Fig. 5l) indica que no existen constantes de acoplamiento menores a 0.23 Hz.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para los tres compuestos estudiados. En el mejor de los casos, la determinación se hizo por duplicado. Cuando no se reporta un valor es debido a que el número de constantes de acoplamiento pequeñas impidió su determinación, por la inclusión de ruido debidas al propio proceso de deconvolución, o porque el traslape de las señales no permitieron extraer el multiplete. En la Tabla 1 se observa que todas las mediciones tienen un error menor al  $\pm 0.03$  Hz. Un análisis rápido de los valores de todas las constantes de acoplamiento no muestra grandes variaciones. Sin embargo, se muestra que la máxima variación se encuentra para la  $J_{3,4}$  con  $\Delta J_{3,4} = 0.26$  Hz. Esta determinación, no muestra cambios sustanciales, pero sí indica la influencia

**Tabla I.** Constantes de acoplamiento en Hz medidas por el método modificado de duplicación de  $J$  para 1-[(fenil) azo]-2-naftalenol (2), 1-[(4'-metil fenil)-azo]-2-naftalenol (3) y 1-[(4'-metoxi fenil)-azo]-2-naftalenol (4).

Compuesto	$J_{3,4}$		$J_{3,8}$		$J_{4,5}$		$J_{4,8}$		$J_{5,6}$		$J_{5,7}$		$J_{5,8}$		$J_{6,7}$		$J_{6,8}$		$J_{7,8}$		$J_{2',4'}$		$J_{3',4'}$	
	3	4	3	8	4	5	4	8	5	6	5	7	5	8	6	7	6	8	7	8	2'	4'	3'	4'
2	9.40	—	—	—	—	0.49	—	0.75	7.79	7.79	1.34	1.34	0.25	0.21	7.08	7.12	1.21	1.21	8.25	8.19	—	—	—	—
3	9.27	9.34	—	0.55	0.45	0.46	0.71	0.69	7.81	7.87	1.26	1.30	0.23	0.23	7.02	7.03	1.23	1.20	8.28	8.27	—	0.38	—	0.72
4	—	9.14	—	0.60	0.49	0.48	0.69	0.70	7.90	7.95	1.24	1.27	0.26	0.26	6.96	6.97	1.21	1.22	8.35	8.37	—	—	—	—

de un protón sobre la constante de acoplamiento a diez enlaces de distancia cuando es substituido por un grupo metoxilo. Las variaciones sobre  $J_{6,7}$  y  $J_{7,8}$  son de 0.14 Hz; este hecho da lugar a la interrogante del por qué estas variaciones son sobre dos parámetros donde interviene H-7.

No se muestran las mediciones de los multipletes de los protones H-2' y H-3' de los compuestos **2-4** y H-4' del compuesto **2**, ya que las señales no muestran un patrón de primer orden. Es interesante observar que para la señal de los metilos del compuesto **3** se midieron en la señal de los metilos dos constantes correspondientes al acoplamiento  $\text{CH}_3$ , H-3',  $^4J = 0.72$  Hz, y al acoplamiento del  $\text{CH}_3$ , H-2',  $^5J = 0.38$  Hz.

La medición de las constantes de acoplamiento de sistemas comunes, con su posterior deconvolución, facilita la interpretación de multipletes complejos. Mediante procesos iterativos de deconvoluciones sucesivas es posible realizar la medición precisa de constantes de acoplamiento que se encuentran inmersas en la señal, aún cuando estas no presentan ningún desdoblamiento. Por métodos convencionales no es posible medir o estimar la presencia de estos parámetros. En este trabajo se muestra la factibilidad de medir reproduciblemente constantes de acoplamiento pequeñas (hasta 0.23 Hz). Así, es posible observar, sin ambigüedades, constantes de acoplamiento a larga distancia. La medición precisa de las constantes de acoplamiento a larga distancia permitirá que por métodos computacionales se comprenda mejor la transferencia del acoplamiento a larga distancia, lo cual se espera sea de utilidad para la determinación estructural de compuestos y para comprender los efectos que influyen en estos parámetros espectroscópicos.

## Parte experimental

Todos los espectros fueron obtenidos en un equipo Unity Plus 500 Varian para lograr la máxima dispersión de las señales, el tiempo de adquisición se fijó en 6s, la resolución mínima medida en la señal del TMS fue de al menos 0.5 Hz procurando que la señal asemejara a una línea lorentziana, la ventana espectral se redujo de tal forma que incluyera todas las señales del espectro y no se observaran distorsiones en la línea base. Los espectros se procesaron sin ninguna función de apodización con una resolución digital de 0.02 Hz como mínimo. Las determinaciones se realizaron con un programa hecho *ex profeso* en una computadora PC-Linux RH 7.0 con procesador Pentium III Intel a 500 MHz y 256 Mb en RAM. Las señales se deconvolucionaron con 64 funciones delta.

## Agradecimientos

Se agradece a la M. en C. María del Consuelo Sandoval García por la donación de las muestras de los azo naftoles y al Dr. Jesús Antonio del Río Portilla y al M. en C. Marco Antonio Vera Ramírez por sus comentarios acertados al manuscrito. F.d.R.P. agradece el apoyo parcial del CONACyT mediante el proyecto 32000N.

## Referencias

1. Eberstadt, M.; Gemmecker, G.; Mierke, D. F.; Kessler, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1671-1695.
2. a) Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11-15. b) Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870-2871.
3. a) Rundlof, T.; Widmalm, G. *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 381-385. b) Yang, J. P.; McAteer, K.; Silks, L. A. *J. Magn. Reson.* **2000**, *146*, 260-276.
4. Bothner-By, A. A.; Dadok, J. *J. Magn. Reson.* **1987**, *72*, 540-543.
5. Le Parco, J. M.; McIntyre, L.; and Freeman, R. *J. Magn. Reson.* **1992**, *97*, 553-567.
6. del Río Portilla, F.; Freeman, R. *J. of Magn. Reson.* **1994**, *A108*, 134-137
7. Stonehouse, J.; Keeler, J. *J. Magn. Reson.* **1995**, *A112*, 43-57.
8. Ponzanelli-Velázquez, G. tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, **2000**.
9. a) McIntyre, L.; Freeman, R. *J. Magn. Reson.* **1992**, *96*, 425-431. b) Freeman, R.; McIntyre, L. *Israel J. Chem.* **1992**, *32*, 231-244.
10. a) Huber, P.; Bodenhausen, G. *J. Magn. Reson.* **1993**, *A102*, 81-89. b) Jeannerat, D.; Bodenhausen, G. *J. Magn. Reson.* **1999**, *141*, 133-140.
11. a) Blechta, V.; del Río-Portilla, F.; and Freeman, R. *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 134-137. b) del Río-Portilla, F.; Blechta, V.; and Freeman, R. *J. Magn. Reson.* **1994**, *A111*, 132-135.
12. Garza-García, A.; Ponzanelli-Velázquez, G.; del Río-Portilla, F. *J. of Magn. Reson.* **2001**, *148*, 214-219.
13. del Río-Portilla, J. A.; del Río-Portilla, F. "Formal analysis of multiplet deconvolution in NMR spectra" en preparación.