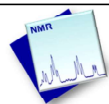


Técnicas de Caracterização



Ressonância Magnética Nuclear RMN Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Aula 3

(não presencial)

Andreia Valente
amvalente@ciencias.ulisboa.pt
Gab - 8.5.34

Informação que se obtém de um espectro de NMR



Informação	Nome	Interpretação
Nº de sinais diferentes	na	Núcleos quimicamente não equivalentes
Posição do pico	<u>Desvio químico</u> (δ /ppm) (chemical shift)	Ambiente eletrónico dos diferentes tipos de núcleos
Desdobramento dos picos	Multiplicidade dos sinais (desdobramento ou estrutura fina) – Constante de acoplamento (J, Hz)	Núcleos vizinhos
Intensidade dos picos	<u>Integrais</u> (áreas dos sinais)	Núcleos que originam cada sinal
Forma dos picos	Largura da linha	Processos dinâmicos?

1

Sistemas de acoplamento *spin-spin*

Nomenclatura de Pople

2

Sistemas de acoplamento de *spins* – Nomenclatura de Pople

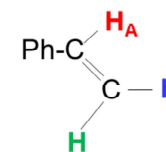
- Para sistemas de spins com **desvios químicos (δ) muito diferentes** \leftrightarrow sinais afastados no espectro ($\Delta\nu \gg J$; **acoplamento fraco**), são usadas **letras afastadas do alfabeto**.

→ Acoplamentos de 1ª ordem. Ex.:

Sistemas **AX** **H-F** Ph-**CH=CH**COOH **CHCl₃**

Sistemas **AMX**

CHFCl₂



3

Podem consultar o site para mais exemplos:

<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-07-pople.htm>

Acoplamento *spin-spin* - J

Ex: Sistema **AX** (2 núcleos de spin 1/2)

Cl2CH_A-CH_XCl-CCl3

Mais desblindado, maior δ
campo mais fraco

3.4 Hz

$\delta = 6.67$ ppm

3.4 Hz

$\delta = 4.95$ ppm

ν

4

Acoplamento *spin-spin* - J

Ex: Sistema **AX₂** (núcleos de spin 1/2)

Ex.: -CH-CH2-

ν_A

J_{AX}

triplete

1 : 2 : 1

ν_X

J_{XA}

duplete

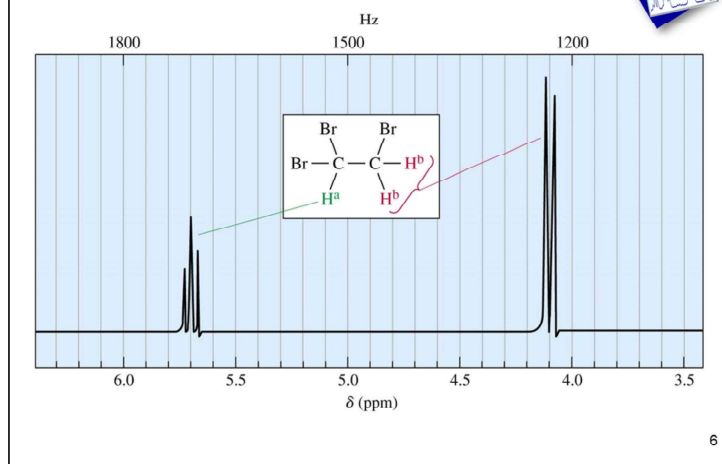
1 : 1

B_0

$J_{AX} = J_{XA}$

5

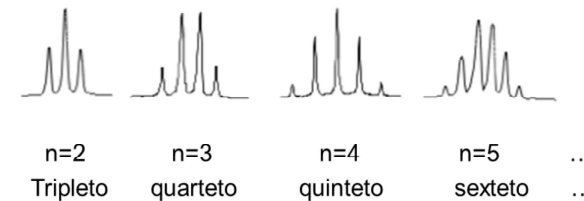
Sistema AX_2 - acoplamento a 2 núcleos vizinhos equivalentes



Relembrar a regra $(n+1)$ para os acoplamentos. Neste caso, o próton H_a "sente" a presença dos 2 prótons H_b , logo a sua multiplicidade será um triplo (n+1 \rightarrow 2+1 = 3 \rightarrow triplo). Por outro lado, os prótons H_b "sentem" a presença do próton H_a , logo a sua multiplicidade será um duplo (n+1 \rightarrow 1+1 = 2 \rightarrow duplo).

Acoplamento *spin-spin* (J)

A multiplicidade dos sinais identifica o número de prótons (ou outros núcleos) acoplados ao núcleo em questão:



Não esquecer a regra $(n+1)$.

Multipletos do sistema AX_n
 Acoplamento a n núcleos equivalentes de spin $1/2$

AX_2

↑↑ ↓↓ ↓↓
 ↓↓

1 : 2 : 1

AX_3

↑↑↑ ↑↑↓ ↑↓↓ ↓↓↓
 ↑↑↑ ↓↓↓
 ↓↑↑ ↓↓↑

1 : 3 : 3 : 1

8

As intensidades dos picos dos multipletos serão dadas pelas orientações possíveis dos estados de spin.

Multipletos do sistema AX_4
 Acoplamento a 4 núcleos equivalentes de spin $1/2$

→ 5 combinações possíveis de estados de spin nuclear com diferentes energias

↓↓↓↓ ↓↓↑ ↓↑↑ ↓↑↑ ↑↑↑
 ↓↓↑ ↓↓↑ ↓↓↑ ↓↓↑ ↓↓↑
 ↓↑↑ ↓↑↑ ↓↑↑ ↓↑↑ ↓↑↑
 ↑↑↑ ↑↑↑ ↑↑↑ ↑↑↑ ↑↑↑
 ↓↑↑ ↓↑↑ ↓↑↑ ↓↑↑ ↓↑↑
 ↓↓↑ ↓↓↑ ↓↓↑ ↓↓↑ ↓↓↑
 ↓↓↑ ↓↓↑ ↓↓↑ ↓↓↑ ↓↓↑

1 : 4 : 6 : 4 : 1

9

Acoplamento a n núcleos equivalentes de spin $I = 1/2$
 Intensidades relativas dos $n+1$ picos dos multipletos dos sistemas AX_n

Triângulo de Pascal

1							A
1	1						AX_1
1	2	1					AX_2
1	3	3	1				AX_3
1	4	6	4	1			AX_4
1	5	10	10	5	1		AX_5
1	6	15	20	15	6	1	AX_6

10

As intensidades relativas dos $(n+1)$ picos dos multipletos em sistemas AX_n para núcleos com spin nuclear de $1/2$ seguem o Triângulo de Pascal.

Multipletos do sistema AX_n
 Acoplamento a n núcleos equivalentes de spin I

Multiplicidade = $2nI + 1$

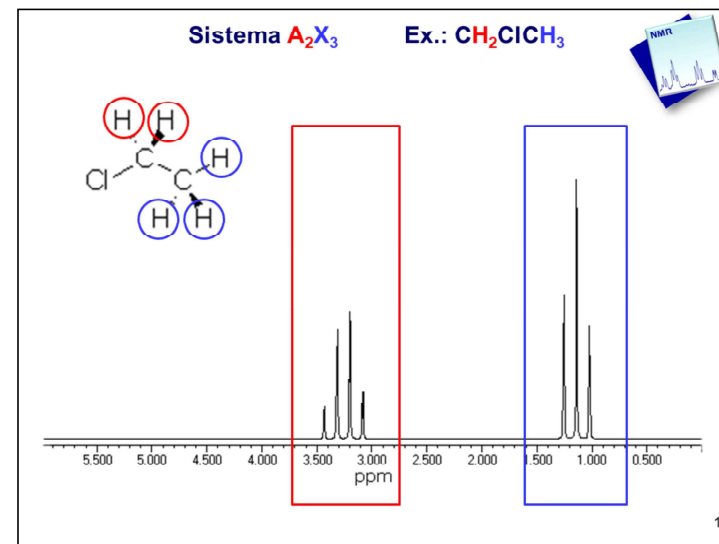
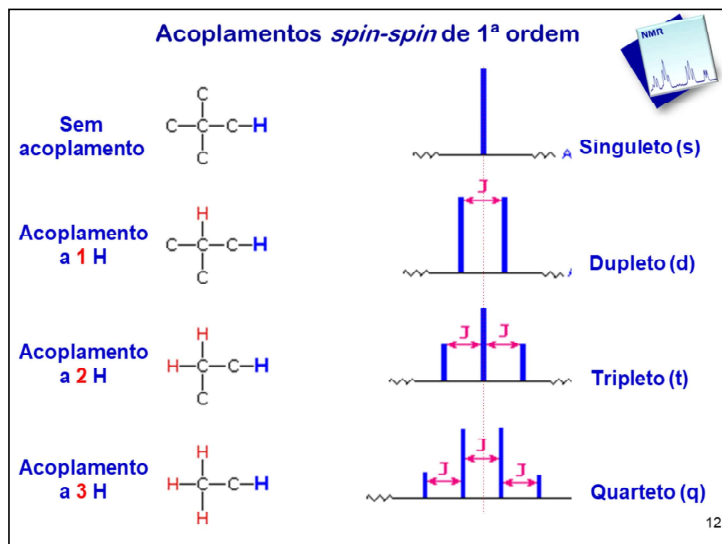
n	$I = 1/2$	$I = 1$	$I = 3/2$
0	1	1	1
1	1 1	1 1 1	1 1 1 1
2	1 2 1	1 2 3 2 1	1 2 3 4 3 2 1
3	1 3 3 1	1 3 6 7 6 3 1	1 3 6 10 12 10 6 3 1
4	1 4 6 4 1	1 4 10 16 19 16 10 4 1	1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1

$I = 1/2 \rightarrow 2I = 1 \rightarrow \text{Multiplicidade} = n+1$

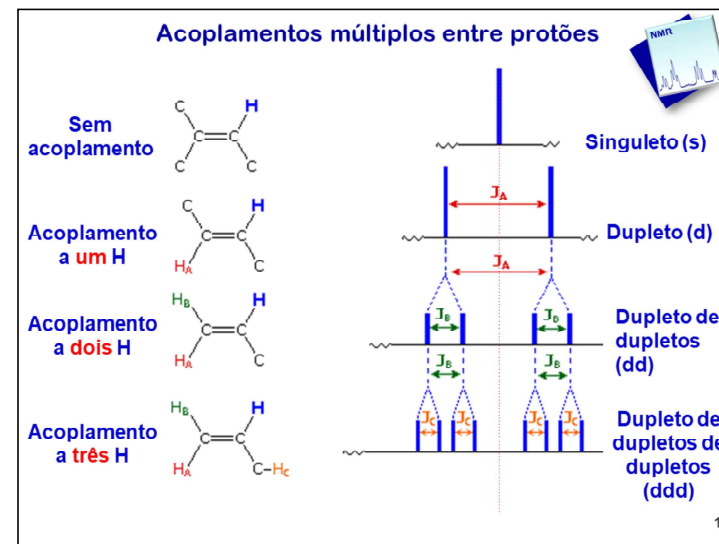
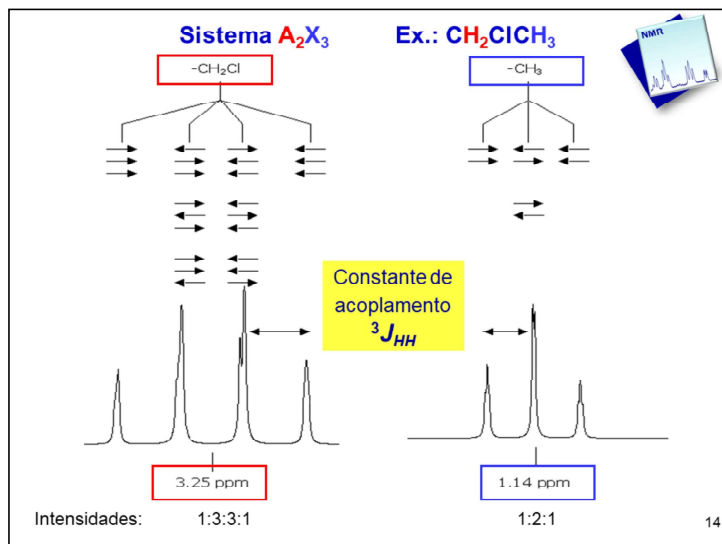
doublet triplet quartet quintet

11

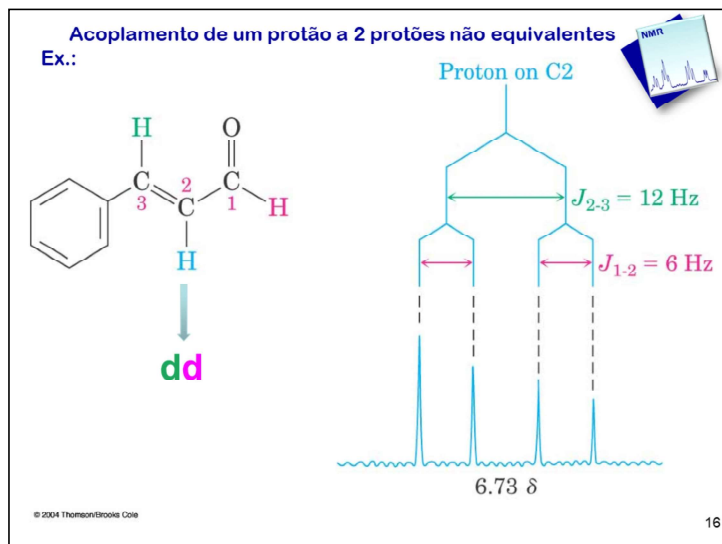
Os núcleos do sistema AX_n com spins nucleares diferentes, a multiplicidade é dada por $2nI+1$.



Relembrar a regra da multiplicidade (n+1).



Não esquecer que este tipo de acoplamento só acontece quando os núcleos não são equivalentes. Portanto, no 1º caso, como o próton não está a acoplar com nenhum núcleo, o seu sinal será um singuleto. No 2º exemplo, há o acoplamento a um H e teremos um duplete ($n+1 \rightarrow 1+1=2$) com uma constante de acoplamento J_A . No 3º exemplo, o próton a azul está a acoplar com 2 outros núcleos (H_A e H_B), pelo que a sua multiplicidade será um duplete de dupletos com 2 constantes de acoplamento: J_A , que resulta do acoplamento com H_A e J_B , que resulta do acoplamento com H_B . Finalmente, no último exemplo, podemos verificar o acoplamento do próton a azul com 3 outros núcleos (H_A , H_B e H_C), resultando num duplete de dupletos de dupletos com 3 constantes de acoplamento: J_A , que resulta do acoplamento com H_A ; J_B , que resulta do acoplamento com H_B ; e J_C , que resulta do acoplamento com H_C .

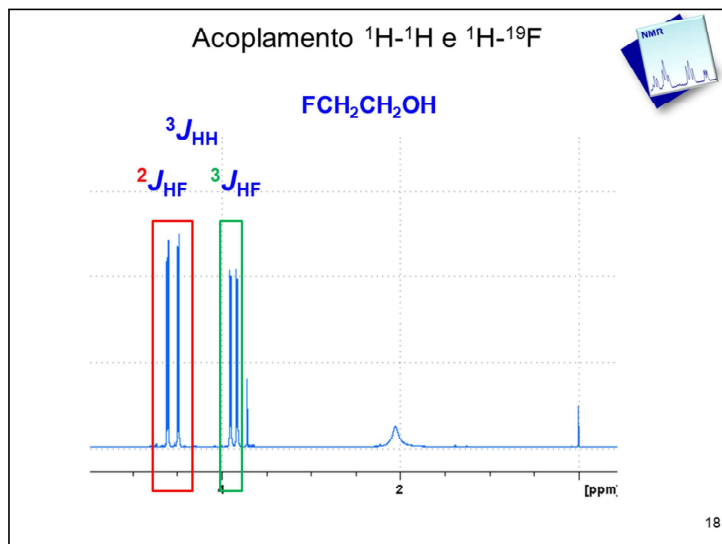


Acoplamentos *spin-spin* de 1ª ordem

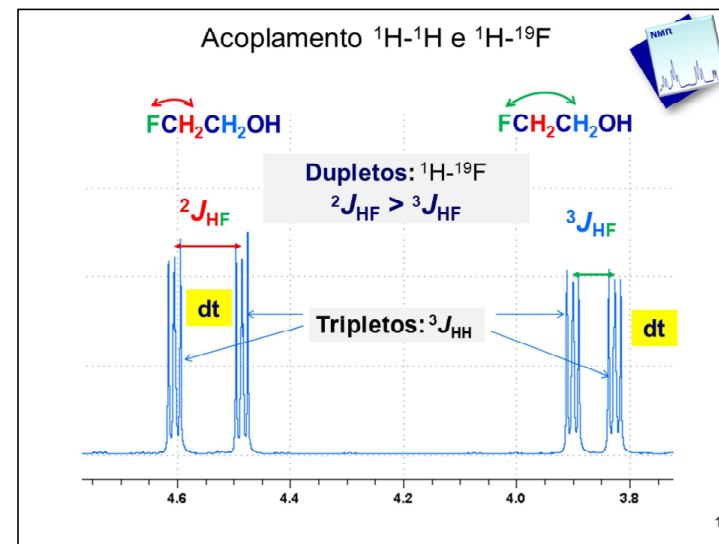
A constante de acoplamento J é mútua: $J_{AX} = J_{XA}$

- ⇒ Nunca existe apenas um núcleo a apresentar desdobramento J do sinal – terá de haver dois e com a mesma constante de acoplamento J .
- ⇒ O acoplamento pode ser entre pares de spins homonucleares ou heteronucleares; os dois núcleos não têm de ser sempre prótons mas ambos têm de ser ativos em NMR. (Não há acoplamento com ^{12}C)
- ⇒ ^{19}F e ^{31}P são outros núcleos comuns de **spin $\frac{1}{2}$ e 100 % abundância** que podem acoplar com prótons vizinhos (e entre si).
- ⇒ Também se observam acoplamentos com ^2H , ($I=1$), presente nos solventes deuterados.

17



^{19}F é um núcleo comum de *spin* $\frac{1}{2}$ e 100 % abundância que pode acoplar com prótons vizinhos (e entre si), como se mostra neste exemplo.



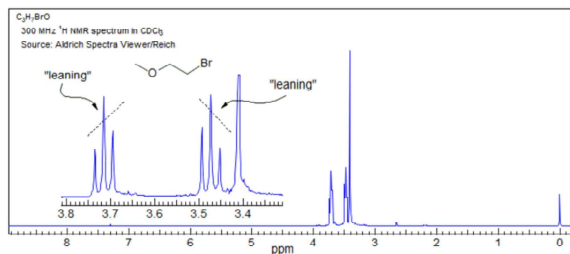
Fazendo zoom na imagem, o que podemos verificar é que o sinal a maior desvio químico corresponde ao CH_2 mais próximo do F (relembrar também o efeito da eletronegatividade) e o seu sinal é um duplete de tripletos: duplete devido ao acoplamento ^1H - ^{19}F , triplete devido ao acoplamento com o outro CH_2 . O mesmo se passa para o CH_2 a azul, no entanto, como está mais longe do F, o seu sinal vem mais blindado e a sua constante de acoplamento ^1H - ^{19}F é menor, pois $^2J_{\text{HF}} > ^3J_{\text{HF}}$.

Sistemas de acoplamento de spins – Nomenclatura de Pople

□ Núcleos com desvios químicos muito próximos ($\Delta\nu < 5J$ <> acoplamento forte), são designados por letras próximas do alfabeto: **A, B, C**, etc.

<> Efeitos de 2ª ordem (sinais mais complexos)

Sistemas **AB**



20

Quando temos sistemas com núcleos com desvios químicos muito próximos e constantes de acoplamento muito fortes ($\Delta\nu < 5J$), aparecem efeitos de 2ª ordem no espectro de RMN e os sistemas são designados com letras próximas do alfabeto.

Um efeito universal observado é que os desvios químicos são comparáveis aos acoplamentos e intensidade das linhas deixa de corresponder às razões dos integrais. As linhas mais longe do desvio químico do outro próton (linhas externas) passam a ser mais pequenas e as linhas mais próximas (linhas internas) tornam-se maiores (ver os tripletos da figura) – os multipletos “inclinam-se” e observa-se o efeito de “telhado”. Esta “inclinação” torna-se mais preponderante à medida que a diferença do desvio químico entre o par de multipletos se torna menor.

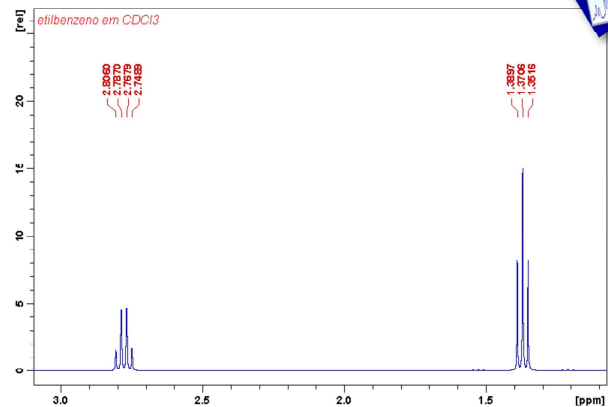
Acoplamento spin-spin em espectros de NMR de ^1H

- ⇒ Nos espectros de NMR de ^1H não se observam, geralmente, acoplamentos com núcleos de ^{13}C devido à baixa abundância do ^{13}C (~1,1%).
- ⇒ Observam-se frequentemente **satélites de ^{13}C** , separados de $^1J_{\text{CH}}$ (~ 120-150 Hz) com uma intensidade de ~ 0,5% do pico central.

(O pico central resulta dos prótons ligados a ^{12}C (abundância = 98,9 %))

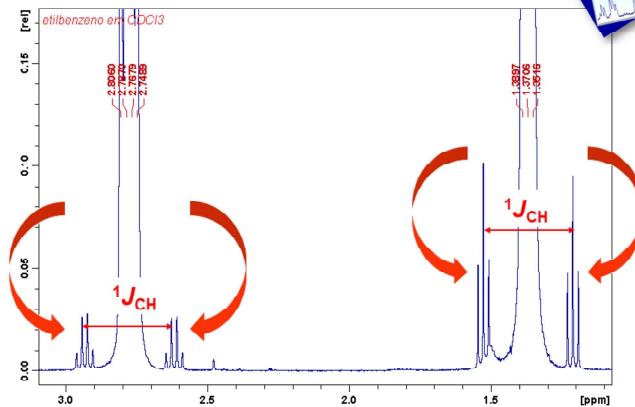
21

Satélites de ^{13}C num espectro de NMR de ^1H NMR



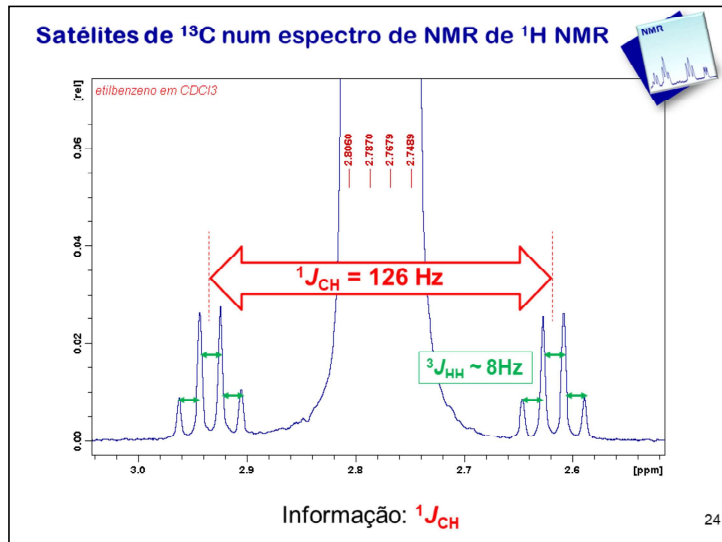
22

Satélites de ^{13}C num espectro de NMR de ^1H NMR



Informação: $^1J_{\text{CH}}$

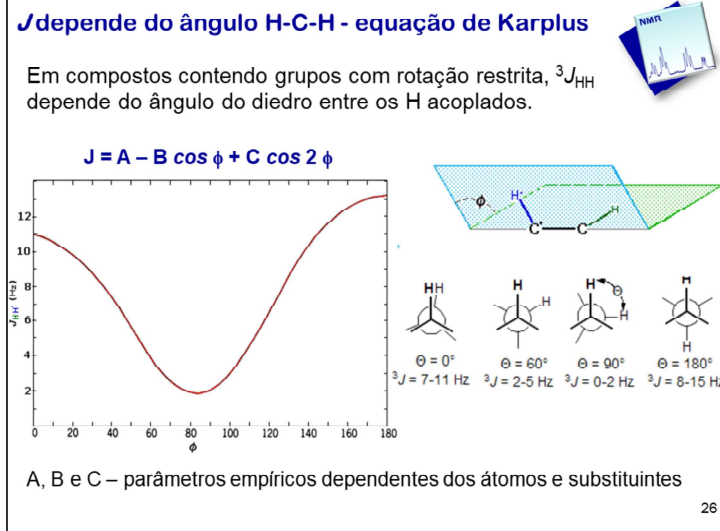
23



Constantes de acoplamento ($J_{\text{H-H}}$)

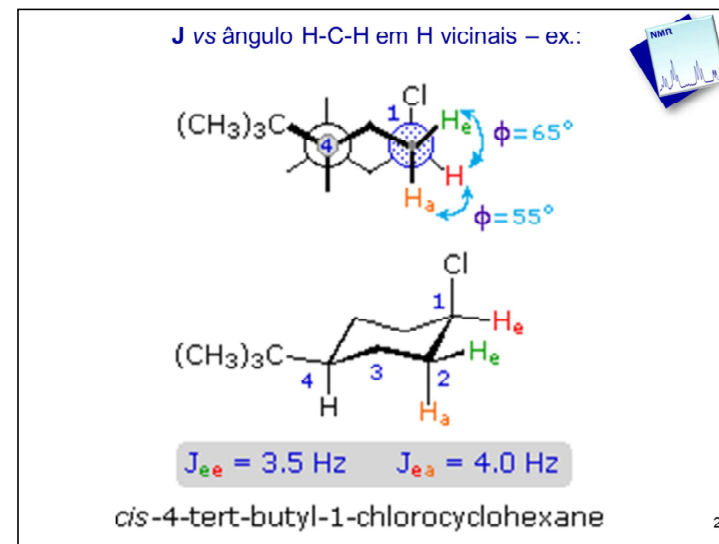
Structural Type	J (Hz)	Structural Type	J (Hz)
$\text{H}-\text{C}-(\text{C})_n-\text{C}-\text{H}$ (unless in a rigid ideal orientation)	0	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	12 to 18
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$	6 to 8	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H}$	7 to 12
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{X})-\text{H}$	5 to 7	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H}$	0.5 to 3
$\text{H}-\text{C}(\text{X})-\text{C}(\text{Y})-\text{H}$ (depends on dihedral angle and the nature of X and Y)	2 to 12	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{H}$ (depends on dihedral angle)	3 to 11
$\text{H}-\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})-\text{O}$	0.5 to 3	$\text{H}-\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})-\text{H}$	2 to 3
$\text{H}-\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})-\text{H}$ (must be diastereotopic)	12 to 15	C_6H_6	o 6 to 9 m 1 to 3 p 0 to 1

25

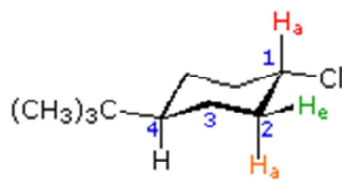


Equação de Karplus

Esta teoria diz que as constantes de acoplamento serão máximas para prótons vicinais com ângulos diedros de 180° e 0° e que serão mínimas para prótons que estão a 90° . A equação dá-nos os valores aproximados para $^3J_{HH}$ como uma função do ângulo diedro entre os prótons. No entanto, é importante não esquecer que esta relação apenas se aplica a sistemas saturados e que grupos eletronegativos e tensões de anel podem causar diferenças substanciais relativamente aos valores previstos.



J vs ângulo H-C-H em H vicinais - exemplos



$$J_{aa} = 12.0 \text{ Hz}$$

trans-4-tert-butyl-1-chlorocyclohexane

28

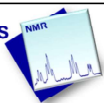
Acoplamentos *spin-spin* de 1ª ordem - regras

Observa-se acoplamento entre núcleos não equivalentes (diferentes desvios químicos).

- Os prótons de CH_3COCH_3 , CH_2Cl_2 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$, $\text{H}_2\text{C=CH}_2$, benzeno,... são **singuletos**.
- Não se observam acoplamentos entre prótons quimicamente equivalentes.
- Há importantes exceções a esta regra: acoplamentos entre prótons com o mesmo desvio químico mas magneticamente não equivalentes podem ter efeitos significativos em espectros de RMN.

29

Acoplamentos *spin-spin* de 1ª ordem - regras

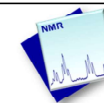


Nem sempre é possível **distinguir** J de δ pela aparência do espectro: duas linhas próximas podem corresponder a um duplete ou a diferentes desvios químicos.

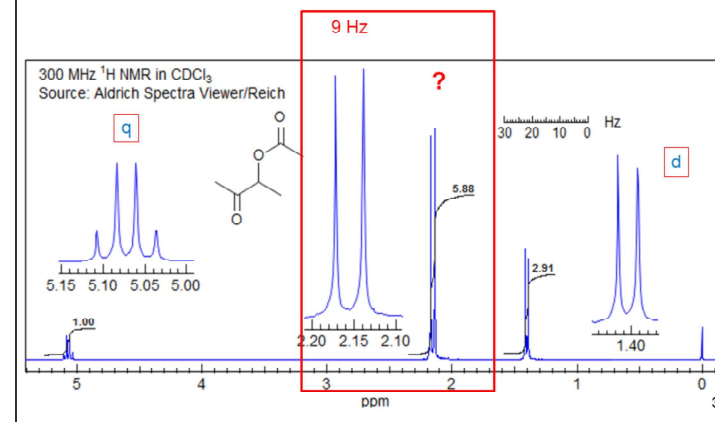
Em multipletos com mais de duas linhas, a simetria, o espaçamento entre as linhas, as áreas e as intensidades relativas dos sinais tornam geralmente mais fácil distinguir entre desvios químicos e acoplamentos.

30

Ex.: 3-acetoxi-2-butanona

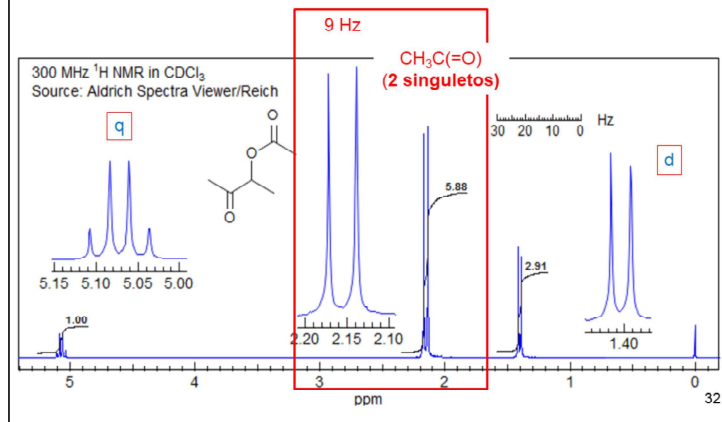


O "duplete" (com uma separação de 9 Hz), pode facilmente corresponder a um acoplamento...



Ex.: 3-acetoxi-2-butanona

...mas corresponde a dois grupos $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})$ não equivalentes



Reconhecer acoplamentos *spin-spin* de 1ª ordem

- São simétricos (embora possa haver alguma distorção, em espectros reais). (Nota: nem todos os multipletos simétricos são de 1ª ordem).
- Se atribuirmos intensidade 1 aos picos mais exteriores, a intensidade de todos os outros deverá ser um múltiplo inteiro dessa intensidade e a intensidade total de todos os picos do multipeto será uma potência de 2 (2, 4, 8, 16, etc).
- A intensidade de cada um dos picos mais exteriores será $1/2^n$ da intensidade total do multipeto, em que n é o nº de prótons acoplados ao próton em estudo.
- Apresentam um espaçamento regular.

34