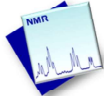




**Técnicas de Caracterização**  
**Ressonância Magnética Nuclear**  
**RMN**  
**Nuclear Magnetic Resonance (NMR)**  
**Protões acídicos**  
**Como indicar os dados de RMN**

Não presencial

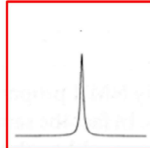
Andra Valente  
amvalente@ciencias.ulisboa.pt  
Gab - 8.5.34

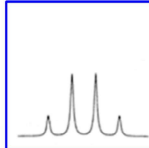


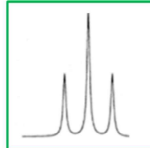
**Acoplamento *spin-spin***

Ex:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

T amb

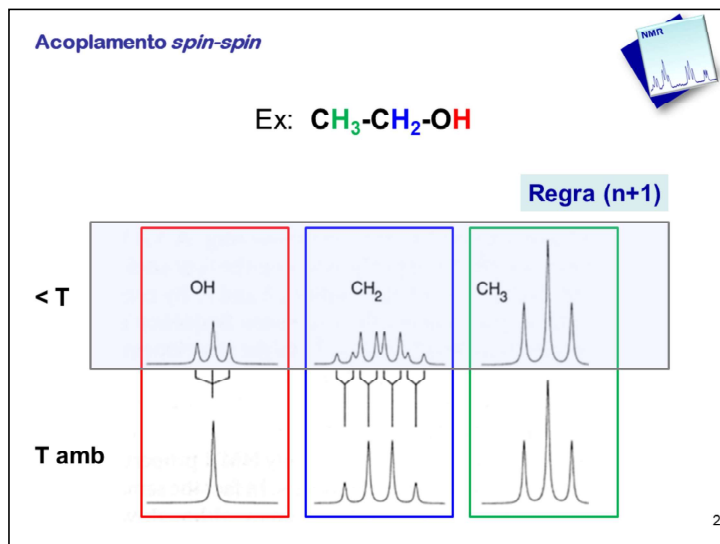






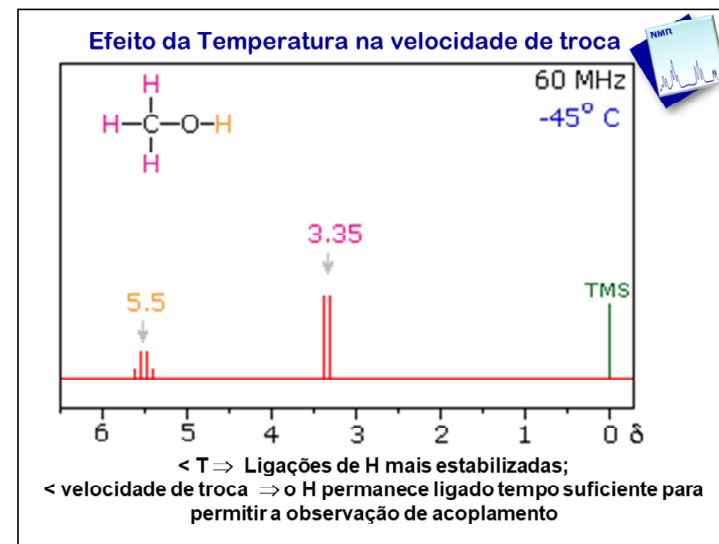
1

O acoplamento *spin-spin* pode ser explicado empiricamente pela regra de  $n+1$ . Cada próton "sente" o número de prótons equivalentes ( $n$ ) do(s) átomo(s) de carbono seguinte(s) ao qual está ligado, e o seu pico de ressonância é dividido em  $(n+1)$  componentes. Porque é que então neste caso o OH não é um tripleto e o  $\text{CH}_2$  não apresenta o acoplamento ao OH?



Se diminuirmos a temperatura de aquisição do espectro de  $^1\text{H}$  RMN observamos o tripleto do OH e um duplete de quartetos para o  $\text{CH}_2$  ( $J(\text{CH}_2\text{-OH})$  e  $J(\text{CH}_3\text{-CH}_2)$ ).

Porque é que isto acontece?



Para temperaturas mais baixas há um aumento da estabilidade das espécies com ligações de hidrogénio. A ligação de hidrogénio não causa apenas uma mudança na posição do sinal, mas também uma diminuição na velocidade de troca de prótons intermoleculares, ou seja, o próton do hidroxilo permanece ligado ao grupo alcóxido tempo o suficiente para influenciar o sua constante de spin.

## Identificação de prótons ácidos (OH, NH)

O desvio químico de  $^1\text{H}$  também depende da **concentração**, da **acidez**, da **temperatura**, da **solvatação**, etc., pelo que é, por vezes, difícil de prever.

Experimentalmente:

⇒ **Efectuar uma experiência de permuta com  $\text{D}_2\text{O}$ :**

- Adquirir o espectro de próton num solvente não aquoso
- Adicionar 1 ou 2 gotas de  $\text{D}_2\text{O}$
- Adquirir novo espectro de próton

Comparar os 2 espectros e procurar picos que “desapareceram”

Álcool e  $\text{D}_2\text{O}$  podem permutar **-H** e **-D**

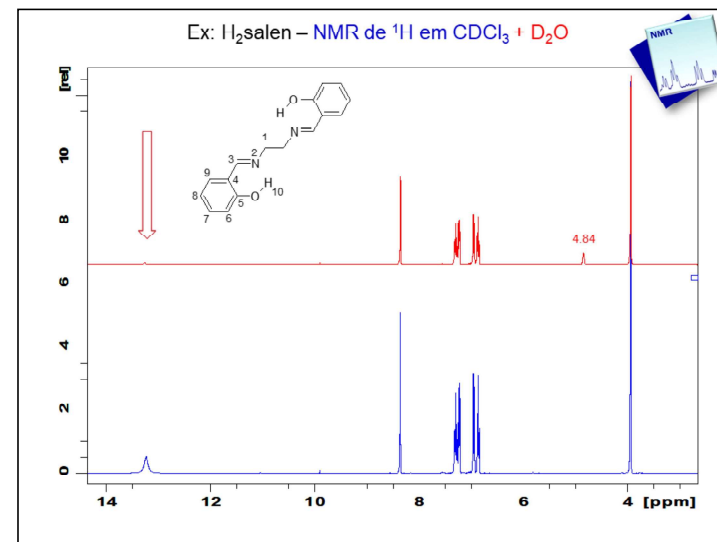


**D** é activo em RMN mas **não se observa** no espectro de  $^1\text{H}$  porque tem  $\nu_0 \neq$

⇒ O sinal devido ao **-OH** desaparece e aparece um sinal de **HOD**

4

Estes prótons ácidos podem ser identificados, uma vez que o seu desvio químico depende da concentração, da acidez, da temperatura, da solvatação, etc. Para os identificar, pode-se, por exemplo, fazer a experiência em solventes de NMR diferentes: mudar de clorofórmio para um aceitador de hidrogénio forte – dmsO. Pode-se também efectuar uma experiência de permuta com  $\text{D}_2\text{O}$  (ver slide).



Temos o seguinte exemplo:

- Azul - tem-se o espectro da molécula em  $\text{CDCl}_3$  onde se pode observar a cerca de 13 ppm o sinal do  $\text{H}_{10}$ .
- Vermelho – ao tubo de RMN anterior foi adicionada uma gota de  $\text{D}_2\text{O}$ . Pode observar-se o desaparecimento do sinal  $\text{H}_{10}$  e o aparecimento de um sinal a 4.84 ppm, correspondente a DOH (de acordo com a reacção mostrada no slide anterior).

### Como indicar dados de RMN de $^1\text{H}$ (geralmente por ordem decrescente de $\delta$ )

RMN de  $^1\text{H}$  (solvente,  $\nu_0$ ),  $\delta$  (ppm): xx, (mult, J (Hz), int., atrib.)\*

Nota: indicar (nas condições experimentais gerais) as abreviaturas usadas para as multiplicidades.

Ex:

**s** = singuleto      **d** = duplete      **t** = tripleto      **q** = quarteto

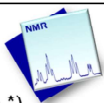
**quint** = quinteto      **sx** = sexteto      **sept** = septeto

**m** = multiplete (<> sinal complexo de **um** próton ou grupo de prótons equivalentes)

**comp** = complexo (<> sobreposição de sinais de #s prótons difícil de interpretar)

**alarg** = sinal alargado (br, broad signal)

\* Atribuições específicas de sinais de NMR devem ser indicadas **apenas se tiverem sido determinadas sem ambiguidade** (em geral, por NMR multidimensional ou com experiências de desacoplamento). 6

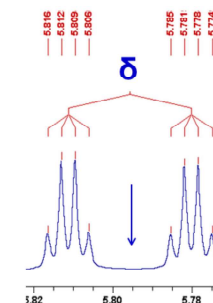


### Exemplo de como indicar multipletos de 1ª ordem

• Multipletos são indicados começando com o de maior J:

Ex.:  $\delta$  5,795 (dq, J = 15,5, 1,7 Hz, 1 H)

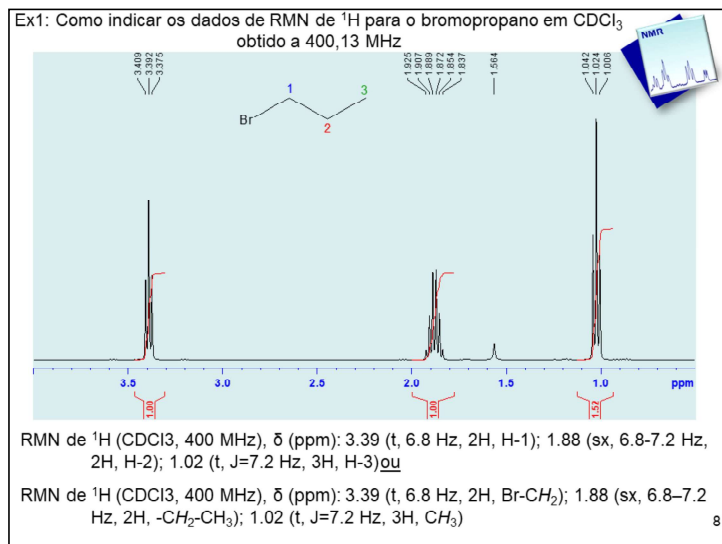
<> um próton a  $\delta$  5,795 ppm, duplete com J = 15,5 Hz, quarteto com J = 1,7 Hz.



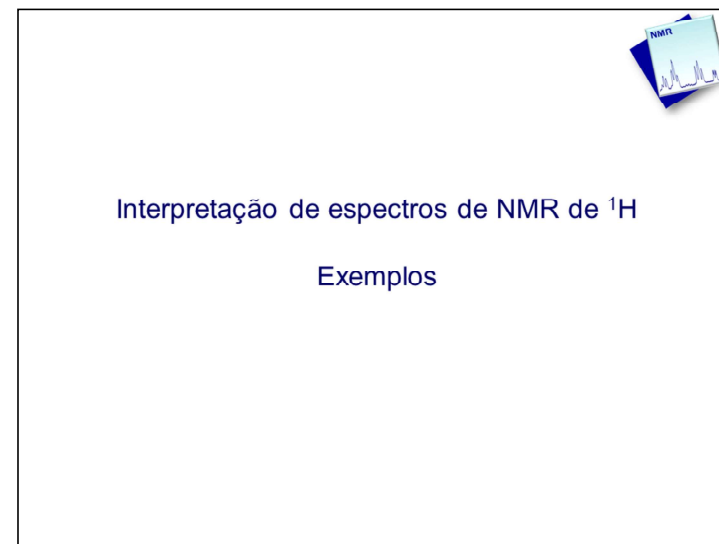
7

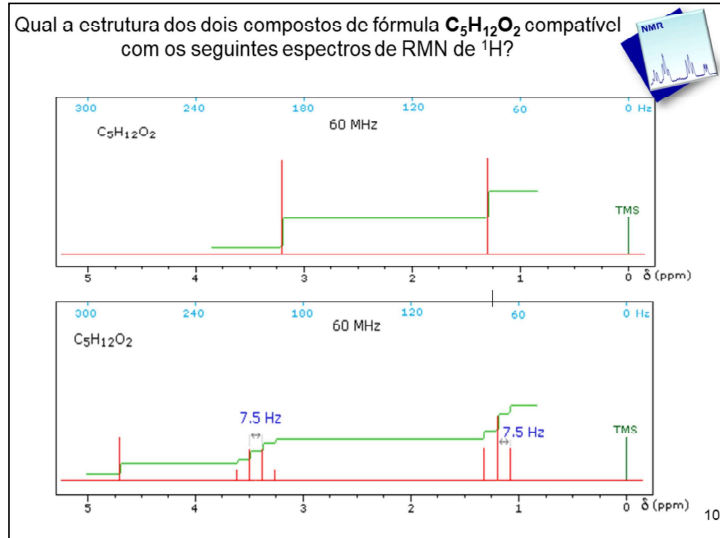
Para indicar na sua análise de  $^1\text{H}$  RMN um multiplete deve-se:

- Indicar o desvio químico do sinal (seta azul na imagem) -  $\delta$  5,795
- Indicar qual o tipo de multiplete começando com o de maior constante de acoplamento. Neste exemplo: duplete de quartetos (dq)
- Indicar o valor das constantes de acoplamento começando pela maior. Neste exemplo: J = 15,5, 1,7 Hz
- Indicar o valor do integral, ou seja, a quantos prótons corresponde o multiplete. Neste exemplo:  $^1\text{H}$



Neste exemplo mostram-se 2 formas diferentes e corretas de apresentação dos dados de RMN.





Pensar que tipo de molécula é que pode originar os multipletos de cada um dos espectros.

Não esquecer que a constante de acoplamento é mútua e portanto na figura de baixo o quarteto e o triplo têm que se influenciar mutuamente.

