

Técnicas de Caracterização

Ressonância Magnética Nuclear
RMN
Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Aula 2
6 Março 2020

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

1

Exercises

- How many groups of equivalent protons, and therefore resonance signals, are present? (label them with letters)
- What are the relative intensities of the signals from the different groups of equivalent protons?

Compound (with labels)

1. # of signals	4	2	4	6
2. Integrals	a : b : c : d 1 : 2 : 1 : 6	a : b 3 : 2	a : b : c : d 2 : 2 : 3 : 5	a : b : c : d : e : f 1 : 3 : 1 : 1 : 1 : 1

2

Informação que se obtém de um espectro de NMR

Informação	Nome	Interpretação
Nº de sinais diferentes	na	Núcleos quimicamente não equivalentes
Posição do pico	Desvio químico (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	Integrais (áreas dos sinais)	Núcleos que originam cada sinal
Forma dos picos	Largura da linha	Processos dinâmicos?

3

Gamas de desvios químicos mais comuns de ^1H (δ / ppm)

4

Gamas de desvios químicos mais comuns de ^1H (δ / ppm)

5

Gamas de desvios químicos mais comuns de ^1H (δ / ppm)

Protões ligados a $\text{C } sp^2$ **Protões ligados a $\text{C } sp^3$ e $\text{C } sp$**

$\delta \text{ CH} > \delta \text{ CH}_2 > \delta \text{ CH}_3$

6

O que influencia o desvio químico?

Um campo magnético pode induzir dois tipos de correntes numa molécula:

- **Diamagnética** - opõe-se ao campo \Rightarrow blindagem
- **Paramagnética** - soma-se ao campo \Rightarrow desblindagem

Constante de blindagem:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

$$\sigma_d > 0; \sigma_p < 0$$

\Rightarrow diferentes desvios químicos

7

7

Contribuições para a blindagem nuclear (σ):

- (1) $\sigma =$ **blindagem diamagnética local**
 - (2) **+ blindagem paramagnética local**
- } resultam de contribuições dos e^- na vizinhança imediata dos núcleos
- (3) **+ blindagem devida a correntes remotas**
(resulta de efeitos diamagnéticos e paramagnéticos de e^- que circulam à volta de outros núcleos próximos)
 - (4) **+ outras fontes de blindagem**
(inclui influência de campos eléctricos, ligações de H, e^- desemparelhados, ...)

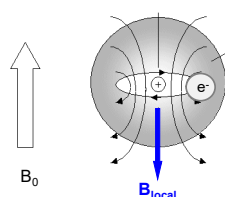
8

8

Blindagem diamagnética - σ_d

As **correntes diamagnéticas** resultam do movimento de e^- nas orbitais atómicas ou moleculares.

O campo magnético externo provoca a circulação de e^- num plano \perp à direcção do campo, produzindo uma **corrente diamagnética na direcção oposta**.



$$v = (B_0 - B_{loc}) \gamma / 2\pi$$

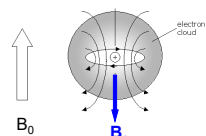
$$B_{ef} = B_0 - \frac{\sigma B_0}{B_{loc}} = (1 - \sigma) B_0$$

$\sigma =$ constante de blindagem
(aumenta com o n° de electrões)

9

9

Blindagem diamagnética - σ_d



- Circulação de electrões dos átomos ou moléculas **no estado fundamental**.

- Depende da densidade electrónica em torno do átomo de interesse.

$$B_{ef} = B_0 - \frac{\sigma B_0}{B_{loc}} = (1 - \sigma) B_0$$

- Tem origem nas orbitais s dos átomos.

\rightarrow **Importante para 1H**

$\sigma =$ constante de blindagem

($\sim 10^{-5}$ para prótons) mas aumenta em átomos mais pesados porque aumenta com o n° de electrões

10

10

Blindagem diamagnética - σ_d

Os núcleos absorvem radiação de energias ligeiramente diferentes, consoante a sua vizinhança electromagnética local \Rightarrow **diferentes desvios químicos**

As contribuições de correntes diamagnéticas locais para os desvios químicos são fortemente dependentes da densidade electrónica em torno do núcleo de interesse:

> Densidade electrónica



> blindagem



< desvio químico, δ

11

11

blindagem paramagnética - σ_p

- Entra em conta com a distribuição de carga não-esférica
- Tem sinal oposto ao de σ_d
- Tem origem nos electrões **d** e **p** dos átomos
- **Estados excitados** de baixa energia têm maior contribuição

$$\sigma_p \propto \frac{1}{\Delta E} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{E_{LUMO} - E_{HOMO}} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

- ΔE elevado para $^1H \Rightarrow$ **< contribuição σ_p**
- $\Delta E <$ para átomos mais pesados \Rightarrow **> contribuição σ_p**

Ex: ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P (porque têm estados excitados de baixa energia)

12

12

Origem da blindagem - eletronegatividade

A blindagem diminui com a proximidade de átomos eletronegativos (retiram densidade eletrônica do núcleo de H)

Baixa densidade eletrônica

Elevada densidade eletrônica

H desblindados (> frequência)

CH₃F
Fluorometano

13

Efeitos de eletronegatividade

Elementos eletronegativos retiram densidade eletrônica do núcleo de H

Composto \ CH ₃ X	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CH ₄	(CH ₃) ₄ Si
X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Eletronegatividade de X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Desvio químico, δ / ppm	4.3	3.4	3.0	2.7	2.2	0.2	0

> desvio químico <> efeito de desblindagem

14

Efeitos de eletronegatividade

Efeitos indutivos de substituintes eletronegativos são aditivos.

Ex:

Desvios químicos de prótons (ppm)					
Composto / X	X=Cl	X=Br	X=I	X=OR	X=SR
CH ₃ X	3.0	2.7	2.2	3.1	2.1
CH ₂ X ₂	5.3	5.0	3.9	4.8	3.8
CHX ₃	7.3	7.0	5.7	5.2	

> nº de X

> Eletronegatividade de X

15

Efeitos de eletronegatividade

O efeito de desblindagem por átomos eletronegativos manifesta-se principalmente nos prótons ligados ao átomo de carbono adjacente; diminui rapidamente com a distância.

16

Efeito mesomérico em benzenos monosubstituídos

- Grupos com efeito **atractor de e⁻** (NO₂, CN) ⇒ **desblindagem (> δ)**
- Grupos com efeito **doador de e⁻** (NH₂, OCH₃) ⇒ **blindagem (< δ)**
- O efeito é mais pronunciado nos prótons **orto** e **para** do anel (relativamente ao substituinte)

17

Efeitos de hibridação

H de alcanos

- H ligados a C sp³ tem ressonâncias de **0 - 2 ppm**

δ CH > δ CH₂ > δ CH₃

3° > 2° > 1° > strained

> δ

18

Efeitos de hibridação

H de alkenos

- C sp² tem > carácter s ⇒ + electronegativo que C sp³
- ⇒ H ligados a C sp² tem ressonâncias de > frequência que os prótons alifáticos normais.
- O desvio químico depende do tipo de átomo de C sp²:

– H vinílicos	4 – 7 ppm
– H aromáticos	7 – 8 ppm
– H de aldeídos	9 – 10 ppm

O desvio adicional para > frequência resulta da presença do O próximo

19

Efeito da anisotropia magnética

circulation of electrons (ring current)

induced field reinforces the external field (deshielding)

B_0

$B_{induced}$ induced magnetic field

$\delta = 7-8$ ppm

$\delta = 5-7$ ppm

$\delta = 9-10$ ppm

$\delta = 2-3$ ppm

20

Efeito da anisotropia magnética

$B_{ef} = B_0 - B_{loc}$ (campo magnético no núcleo)

$\nu = \gamma B_{ef} / 2\pi$ (frequência de precessão de Larmor de H_A - varia quando muda B_{ef})

Embora a circulação local de e⁻ em torno de H_A tenha um efeito de blindagem (< δ), podem ocorrer efeitos de blindagem ou desblindagem em H_A devido a movimentos de e⁻ noutras partes da molécula.

Essas interações são referidas como **efeitos de anisotropia magnética** porque resultam da circulação anisotrópica de e⁻: **circulação de electrões mais forte em certas orientações da molécula do que noutras**, no campo magnético.

21

Efeito das ligações π em arenos – “ring current”

A corrente de anel em arenos gera um campo magnético adicional cujas linhas de força no centro do anel têm direcção oposta à do campo externo (B_0) e na parte exterior reforçam B_0

Efeito de blindagem acima e abaixo do anel (< δ)

Shielded Region

Induced Magnetic Field

Deshielded Region

Deshielded Region

Shielded Region

B_0

5.9 H

7.3 H

Efeito de desblindagem na parte exterior do anel (> δ)

22

Espectro de ¹H NMR da tetrafenilporfina (H₂TPP)

(efeito de desblindagem) **8.8 ppm**

(efeito de blindagem) **- 2.8 ppm**

23

Anisotropia - exemplos

etileno: $\delta = 5.28$

- prótons endocíclicos muito blindados (< ν)
- prótons aromáticos ou externos desblindados (> ν)

δ (Ring) 7.27; 6.95

δ (CH₂) -0.51

δ (Ring) 8.14 - 8.64

δ (CH₃) -4.25

δ (H outer) 9.28

δ (H inner) -2.99

24

Correntes de anel

Correntes de anel em sistemas aromáticos provocam :

- desvios para **maiores frequências** no **plano do anel** aromático
- desvios para **menores frequências** quando os prótons estão **acima ou abaixo do plano**.

$\delta = -4.03$
 $\delta = -5.49$
 $\delta = -3.64$ (K, J=13)
 $\delta = -0.25$, $\delta = -1.74$
 $\delta = -0.5$
 $\delta = 8.56$ (s), $\delta = 8.50$ (d, J = 7.5 Hz)
 $\delta = 9.32$ (d, J=13), $\delta = 9.82$ (t, J=13)
 $\delta = 8.47$, $\delta = 8.73$, $\delta = 9.41$, $\delta = 8.96$
 $\delta = 8.864$, $\delta = 10.27$
 $\delta = 2.48$, $\delta = 3.01$, $\delta = 2.52$
etileno: $\delta = 5.28$

25

Anisotropia - efeito das ligações π do acetileno (etino)

Prótons blindados (shielded) +
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\delta = 5.25$
 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ $\delta = 2.88$
Áreas desblindadas (Deshielded) -

Os sinais dos $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ estão blindados e os prótons situados próximo da ligação tripla estão desblindados como resultado do forte efeito diamagnético da circulação de elétrons em torno do sistema π da ligação tripla.

26

Consequência dos efeitos de anisotropia magnética:

O desvio químico depende da relação espacial entre um próton e os grupos funcionais próximos \Rightarrow uma componente estereoquímica para o desvio químico de um núcleo.

CH_3-CH_3 $\delta = 0.90$
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\delta = 5.25$
 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ $\delta = 2.88$

$\delta = 8.864$, $\delta = 10.27$, $\Delta\delta = 1.63$ ppm
 $\delta = 2.48$, $\delta = 3.01$, $\delta = 2.52$, $\Delta\delta = 0.49$ ppm

27

Consequência dos efeitos de anisotropia magnética

O desvio químico depende da relação espacial entre um próton e os grupos funcionais próximos \Rightarrow uma componente estereoquímica para o desvio químico de um núcleo.

$\delta = 7.30$, $\delta = 6.64$, $\delta = 7.32$, $\delta = 5.63$

Os prótons desviados para $< \delta$ estão situados na zona de blindagem dos anéis benzênicos "rodados"

As diferenças de δ dos H dos grupos butadieno podem ser usadas para identificar a estereoquímica na molécula

28

Factores que influenciam o desvio químico - Interações intermoleculares: ligações de H

intramolecular
 $\delta = 11.3$
Muito desblindados
 $\delta = 15.2$

intermolecular

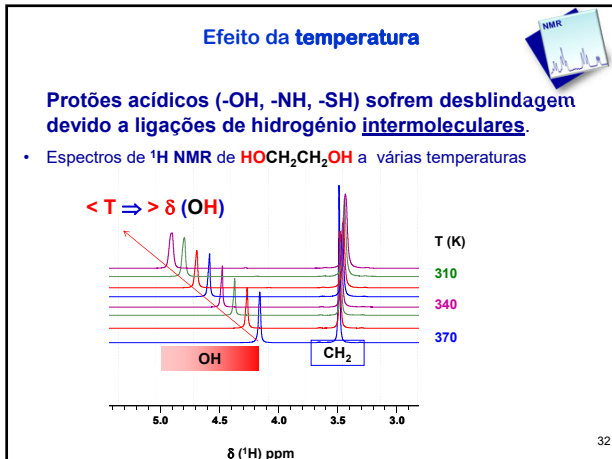
30

Factores que influenciam o desvio químico - ligações de H

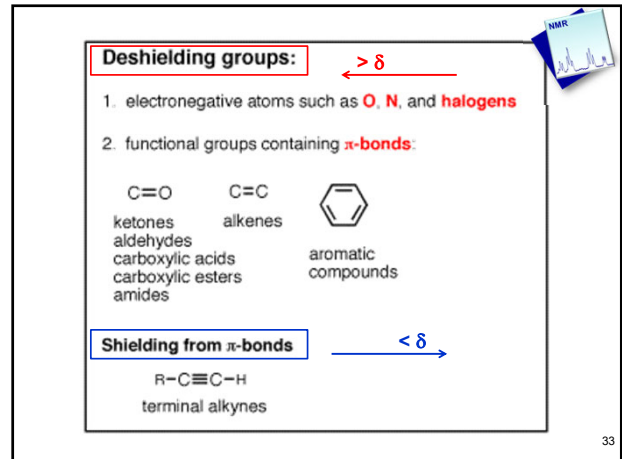
Ex: espectro de NMR de ^1H [CDCl_3 , 400,13 MHz] de $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{py})\text{Me}]$

$\delta = 18.316$, $\delta = 8.67$, $\delta = 8.39$, $\delta = 7.99$, $\delta = 7.71$, $\delta = 7.46$, $\delta = 7.28$, $\delta = 7.22$, $\delta = 2.10$, $\delta = 1.98$, $\delta = 0.85$, $\delta = 0.00$

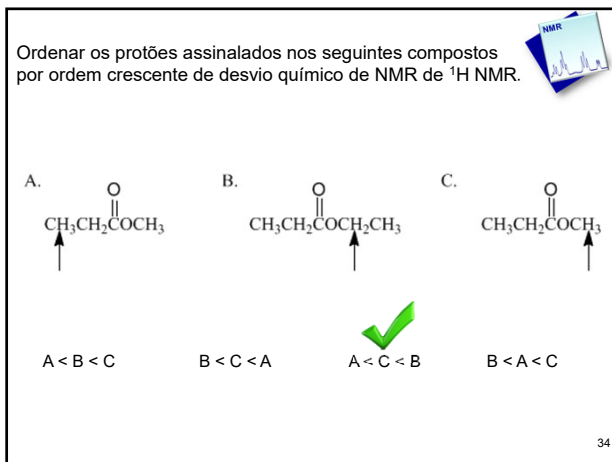
31



31



32



33

Informação que se obtém de um espectro de NMR

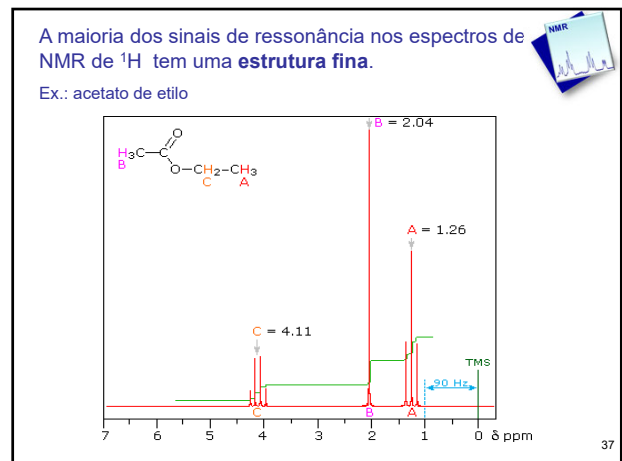
Informação	Nome	Interpretação
Nº de sinais diferentes	na	Núcleos quimicamente não equivalentes
Posição do pico	<u>Desvio químico</u> (δ /ppm) (chemical shift)	Ambiente eletrónico dos diferentes tipos de núcleos
Desdobramento dos picos	Multiplicidade dos sinais (desdobramento ou estrutura fina) – Constante 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?

35


34



35



36




Acoplamento spin-spin entre 2 núcleos de spin 1/2

Qual o efeito no espectro de NMR de ¹H?

38

37

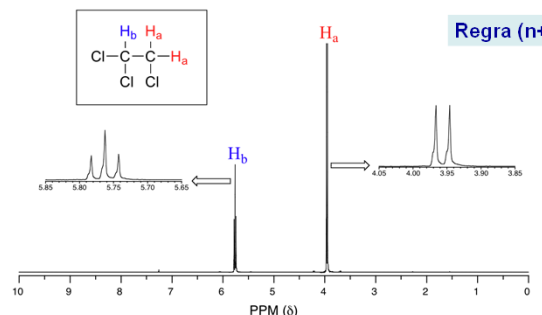


A estrutura fina no espectro resulta do **acoplamento spin-spin**

É um acoplamento **indirecto**, porque ocorre **através de ligações químicas** (os dipolos nucleares também podem estar acoplados entre si directamente, através do espaço).


$$\begin{array}{c} H_b \ H_a \\ | \ | \\ Cl-C-C-H_a \\ | \ | \\ Cl \ Cl \end{array}$$

Regra (n+1)



39

38



Acoplamento spin-spin entre 2 núcleos de spin 1/2

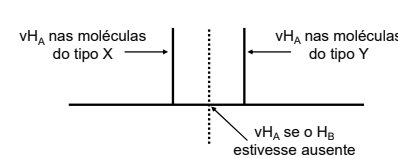
Qual a sua origem?

$$\begin{array}{c} H_A \ H_B + \frac{1}{2} \\ | \ | \\ R-C_A-C_B-R \\ | \ | \\ R \ R \end{array}$$

Molécula tipo X

$$\begin{array}{c} H_A \ H_B - \frac{1}{2} \\ | \ | \\ R-C_A-C_B-R \\ | \ | \\ R \ R \end{array}$$

Molécula tipo Y




ν_{H_A} nas moléculas do tipo X ν_{H_A} nas moléculas do tipo Y


ν_{H_A} se o H_B estivesse ausente

40

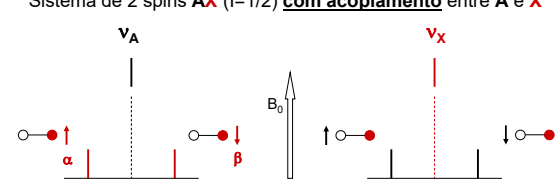
39



Sistema de 2 spins **AX** ($I=1/2$) se não houver acoplamento entre núcleos




Sistema de 2 spins **AX** ($I=1/2$) **com acoplamento** entre **A e X**



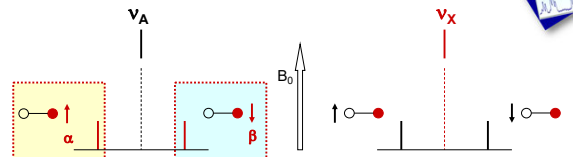
Observam-se dois dupletos Ex.: **HF**, **Ph-CH=CH-COOH**

41

40



Sistema de 2 spins **AX** ($I=1/2$) com acoplamento entre **A e X**



Se **X** acoplado a **A** estiver no estado α , o seu momento magnético tem uma componente μ_z na direcção do campo (**A-X ↑**) \Rightarrow Fica desblindado $\Rightarrow \nu_A >$


Se **X** estiver no estado β , μ_z está alinhado contra o campo (**A-X ↓**) \Rightarrow fica blindado ($\nu_A <$)

As contribuições têm o mesmo valor e sinal oposto

A situação relativa ao acoplamento do núcleo **X** com **A** é idêntica

42

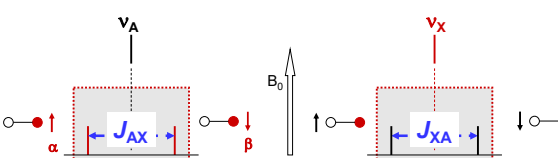
41



Constante de acoplamento, J

O intervalo entre as 2 linhas dos dupletos é igual nas zonas **A** e **X**

\Rightarrow O acoplamento J é mútuo: $J_{AX} = J_{XA}$



J_{AX} é a **constante de acoplamento escalar ou indirecto**; não varia com a força do campo magnético B_0 por isso é sempre indicada em **Hz**.

NOTA: O desvio químico do sinal é o centro do multipeto.

43

42

Constantes de acoplamento, nJ

Como se determinam?

Lembrar:
$$\delta(\text{ppm}) = \frac{(v_{\text{sinal}} - v_{\text{referência}})(\text{Hz})}{(v_{\text{espectrómetro}})(\text{MHz})}$$

$$J(\text{Hz}) = \Delta\delta(\text{ppm}) \times v_{\text{espectrómetro}}(\text{MHz})$$

44

43

Constantes de acoplamento, nJ

H geminais \leftrightarrow 2J

H vicinais \leftrightarrow 3J

- O número n em nJ indica o nº de ligações entre os núcleos que acoplam
- J_{HH} tem valores típicos entre 0 e 15 Hz.

45

44

Constantes de acoplamento J_{HH}

Structural Type	J (Hz)	Structural Type	J (Hz)
	0 (unless in a rigid ideal orientation)		12 to 18
	6 to 8		7 to 12
	5 to 7		0.5 to 3
	2 to 12 (depends on dihedral angle and the nature of X and Y)		3 to 11 (depends on dihedral angle)
	0.5 to 3		2 to 3
	12 to 15 (must be diastereotopic)		o 6 to 9 m 1 to 3 p 0 to 1

46

45

Acoplamento *spin-spin* (J)

- Interação através de ligações entre núcleos que se influenciam mutuamente.
- Os estados de spin nuclear comunicam através dos e^- das ligações: o spin de um núcleo polariza os spins dos e^- que, por sua vez, provocam uma perturbação nos níveis de energia dos núcleos vizinhos.
- Provoca o desdobramento do sinal em vários picos de diferentes intensidades - multipletos
- A intensidade de cada pico do multipeto é determinada pelo número de combinações possíveis de estados de *spin* nuclear com a mesma energia.

47

46

Constantes de acoplamento *spin-spin* - J

As constantes de acoplamento podem ser positivas ou negativas. O sinal de J depende da polarização dos e^- das ligações mas em espectros de 1ª ordem não influencia a aparência do espectro.

Geralmente,

${}^1J_{\text{CH}} > 0$ (e outras 1J)

${}^2J_{\text{HH}} < 0$ (em $-\text{CH}_2 \text{ sp}^3$)

${}^3J_{\text{HH}} > 0$

48

47

Constantes de acoplamento (J)

As constantes de acoplamento permitem identificar pares de núcleos que se influenciam mutuamente; estão acoplados entre si através de ligações químicas.

O valor da constante de acoplamento dá informação sobre os ângulos diedros entre os núcleos acoplados, o nº de ligações que os separam, o tipo de núcleo (${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{15}\text{N}$, ${}^{19}\text{F}$, ...) etc.

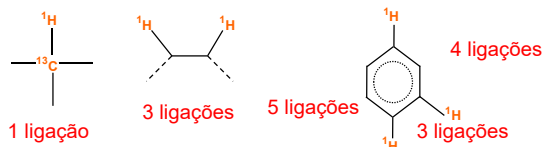
48

48

Constantes de acoplamento (J)



- Podem existir múltiplas interações de acoplamento, o que aumenta a complexidade do sinal.
- A estrutura fina dos espectros de NMR é dominada por acoplamentos a uma (1J), duas (2J) e três (3J) ligações. No entanto, pode observar-se acoplamento a quatro (4J) ou cinco (5J) ligações, em especial através de ligações π (duplas e triplas e em sistemas aromáticos)



49