

Módulo 3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Parte 1 – Introdução à RMN

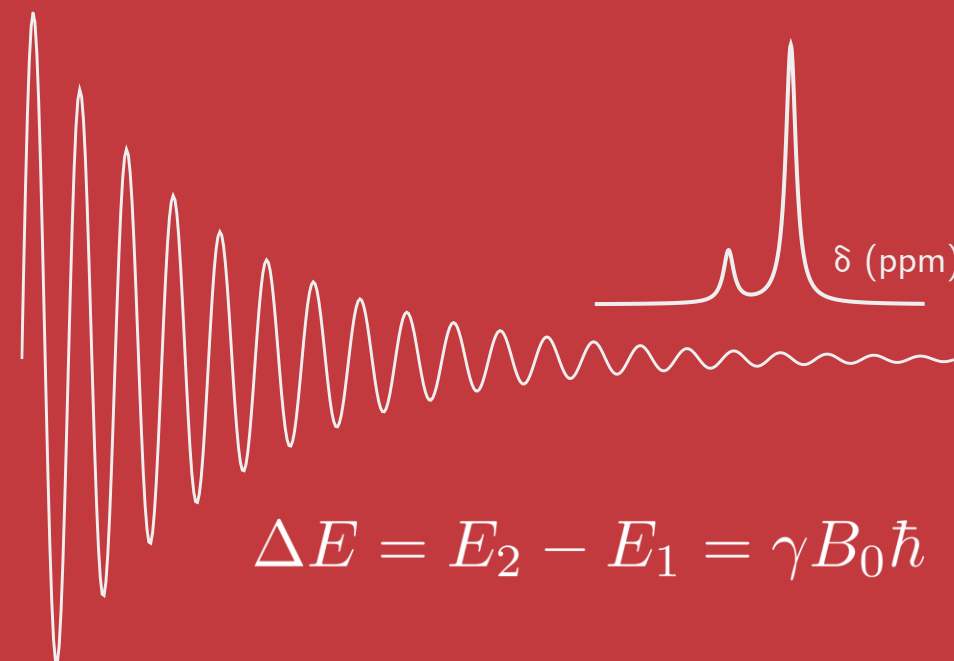
Lucas Raposo Carvalho

E-mail: lraposo@ufsj.edu.br

Departamento de Ciências Naturais – DCNAT
Métodos Físicos em Química Orgânica, 2025.2



Universidade Federal
de São João del-Rei



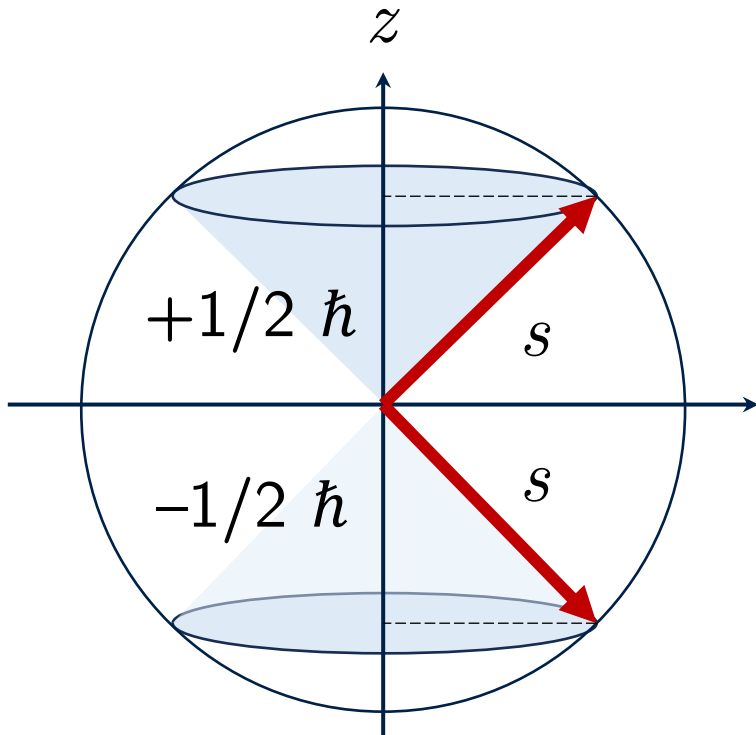
Sumário

1. O spin nuclear e a ressonância magnética
2. Blindagem nuclear e deslocamento químico
3. Aspectos básicos de instrumentação
4. Integração de sinais
5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem
6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Número quântico de spin (s): *momento angular intrínseco* (ou *de spin*).

O número quântico de spin é o momento angular de spin **quantizado**.



Número quântico magnético de spin (m_s):
projeção de s em um eixo (z).

$$s_z = m_s = (-s, [-s + 1], [-s + 2], \dots, +s) \hbar$$

Possíveis **estados de spin** = $2s + 1$

Se o elétron possui $s = 1/2$, quantos e quais estados de spin são possíveis?

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Núcleos atômicos ($p + n$): *número quântico de spin nuclear* (I)

n	$2n$	$2n + 1$	$2n + 1$	$2n$
	X	X	X	X
p	$2n$	$2n + 1$	$2n$	$2n + 1$

p e n **pares:**
 $I = 0$

p e n **ímpares:**
 $I = n + 1/2$
($n = 0, 1, 2, \dots$)

p ou n **ímpar:**
 $I = n$ (0, 1, 2, ...)

Um núcleo de spin I possui $2I + 1$ **estados de spin** ($m_I = I_z$).

Classifique o spin (I) dos nuclídeos ^1H , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N , ^{16}O e ^{19}F .

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

$$I_z = m_I = (-I, [-I + 1], [-I + 2], \dots, +I) \hbar$$

<i>Elemento</i>	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$	${}^{12}_6\text{C}$	${}^{13}_6\text{C}$	${}^{14}_7\text{N}$	${}^{16}_8\text{O}$	${}^{17}_8\text{O}$	${}^{19}_9\text{F}$	${}^{31}_{15}\text{P}$
<i>Número quântico de spin (I)</i>	1/2	1	0	0	1	0	5/2	1/2	1/2
<i>Estados de spin</i>	2	3	0	0	3	0	6	2	2

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Todos os estados de spin (m_I) são **degenerados** na ausência de um campo magnético externo (B_0).

Como um $B_0 \neq 0$ afeta os spins nucleares?

a. Relação entre I e o **momento angular** do núcleo (\mathbf{I}):

$$\mathbf{I} = (I(I+1))^{1/2} \hbar, \quad I = n + 1/2, \quad n \in \mathbb{Z}$$

b. Partículas carregadas com \mathbf{I} possuem **momento magnético** (μ):

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \mathbf{I} = \frac{q}{2m} \left(\sqrt{I(I+1)} \hbar \right)$$

Núcleo não é uma carga pontual!

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

b1. μ considerando uma carga não-pontual e ao longo de z (μ_z):

$$\mu_z = g\beta_N I_z$$

g : Fator g nuclear (específico para cada núcleo)
 β_N : Magneton nuclear ($\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$), m_p : Massa do próton

$g \times \beta_N = \gamma_N$: **Razão magnetogírica** nuclear.

Nuclídeo	g	γ_N (10^6 rad T $^{-1}$ s $^{-1}$)	Abundância isotópica (%)
^1H	5,585	267,522 187	99,98
^2H	0,857	41,065	0,0115
^{13}C	1,404	67,2828	1,11
^{14}N	0,404	19,331	99,632
^{15}N	- 0,566	- 27,116	0,368

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

c. Interação entre μ e um **campo magnético externo** (\mathbf{B}):

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$\vec{\mu}$: Momento magnético
 \vec{B} : Campo magnético externo

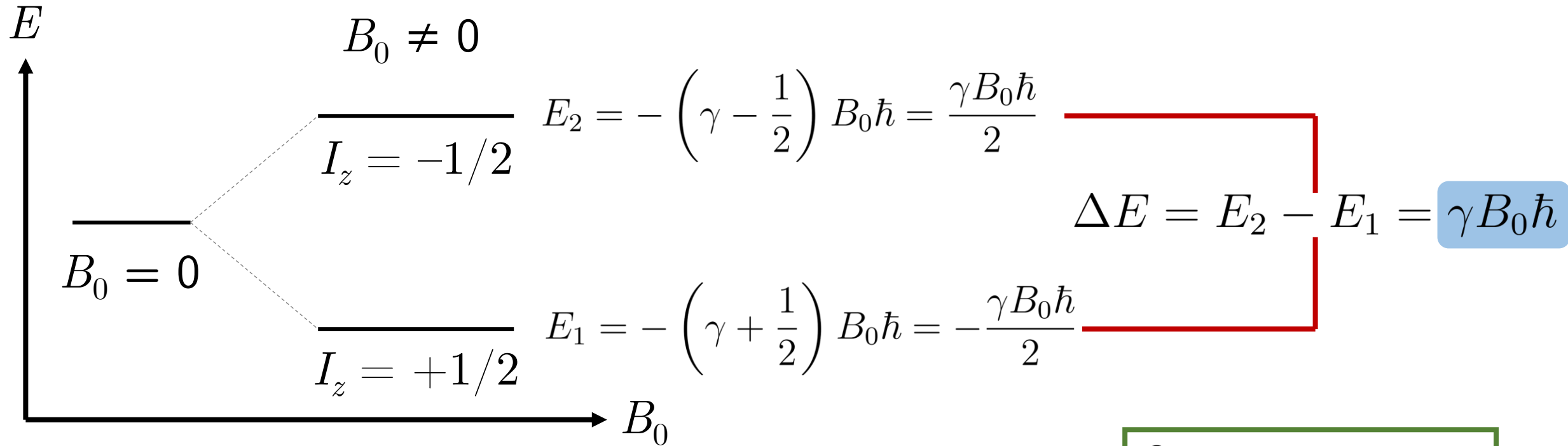
Considerando apenas B_z (B_0) e $\mu_z = \gamma I_z$:

$$E = -(\gamma I_z) B_0 \hbar$$

Quando $B_0 \neq 0$, $E \neq 0$ e os estados de spin são **quantizados** (\hbar).

$E \neq 0$: Quebra de degenerescência (**efeito Zeeman nuclear**)

1. O spin nuclear e a ressonância magnética



$$m_I = +1/2$$

($\uparrow\uparrow z$):

Menor energia

$$m_I = -1/2$$

($\uparrow\downarrow z$):

Maior energia

$$\Delta E \propto B_0$$

Quais as energias dos m_s de um núcleo $I = 1$?
E de um núcleo $I = 3/2$?

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Por que **todos** os núcleos de uma determinada amostra **não** se alinham a B_0 , diminuindo a energia do sistema?

Distribuição de Boltzmann

Para dois níveis energéticos separados por uma diferença de energia ΔE (J):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma B_0 \hbar$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

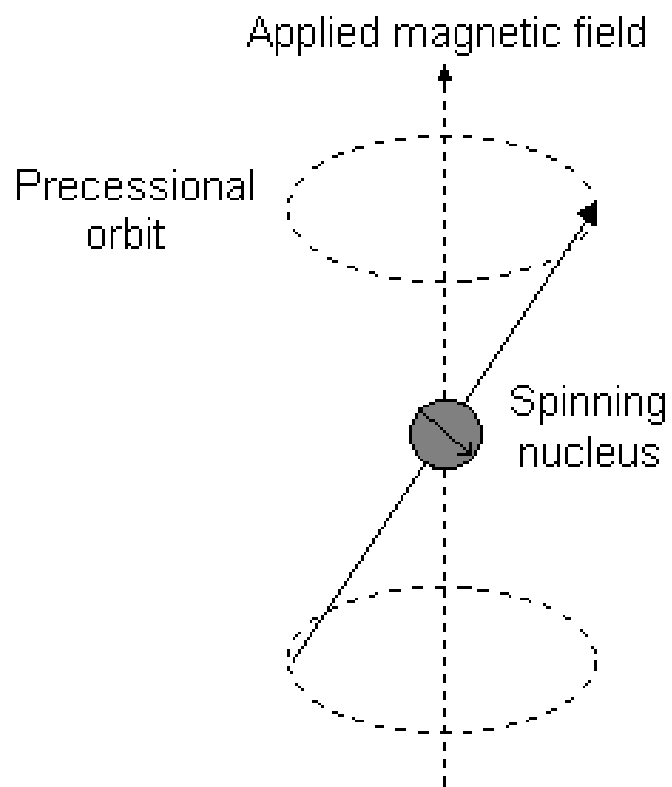
Para todo T , tem-se que $N_2 < N_1$. No caso de núcleos, o excesso é **pequeno**.

Calcule N_1 e N_2 para o núcleo de ^1H ($T = 298,15$ K e $B_0 = 14,1$ T).

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Quando $B_0 \neq 0$: apenas I_z e $|\mathbf{I}|^2$ podem ser **determinadas**, I_x e I_y não.

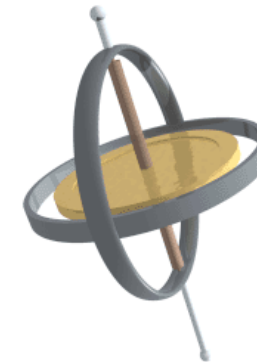
B_0 aplica um **torque** no núcleo, que realiza um movimento de **precessão**.



Precessão do núcleo em torno do eixo principal de B_0 .

Fonte:

<https://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/nmr1.htm>



Giroscópio

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Precessão de Larmor: frequência específica (frequência de Larmor, ω_0).

$$\omega = \frac{\vec{\mu}}{I} \times B_0 \text{ (rad s}^{-1}\text{)} = \frac{\vec{\mu}}{2\pi I} \times B_0 \text{ (s}^{-1}\text{ = Hz)}$$

$$\omega_0 = \gamma B_0 \text{ (rad s}^{-1}\text{)} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \text{ (Hz)}$$

Excitação (ressonância) exige compatibilidade entre frequências:

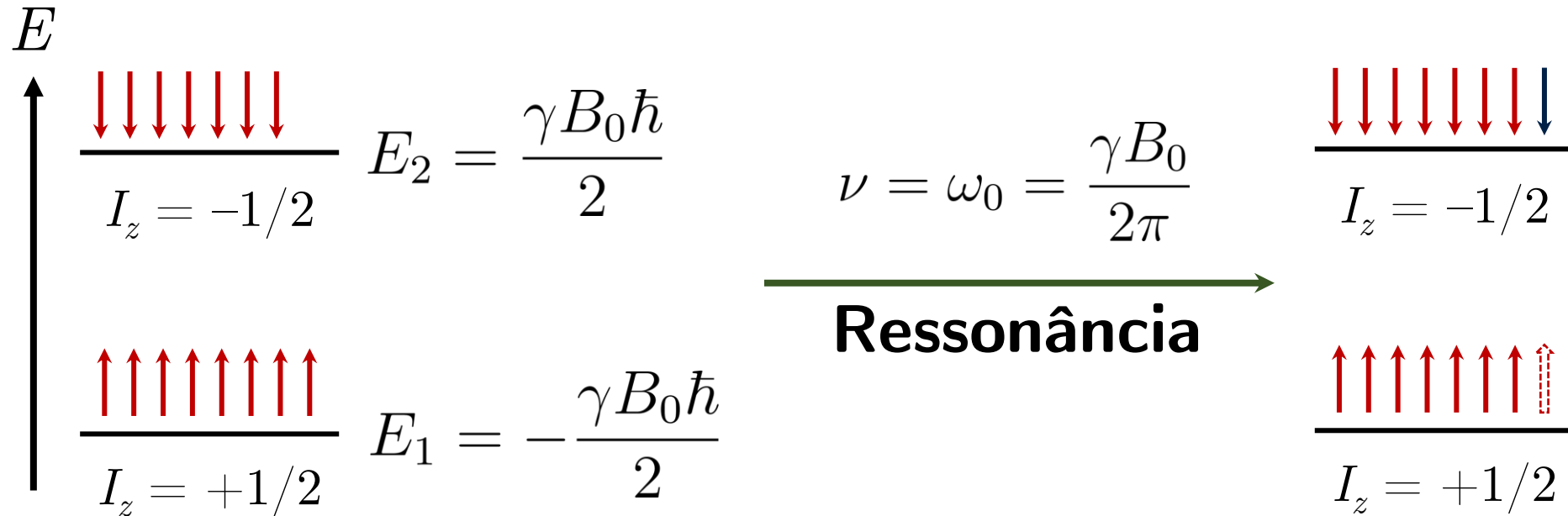
$$\Delta E = E_1 - E_2 = \gamma B_0 \hbar = (\omega_0) h \qquad h\nu = \omega_0 h$$

$$\Delta E = h\nu$$

$$\nu = \omega_0$$

**Condição de
ressonância**

1. O spin nuclear e a ressonância magnética



Qual o ν necessário para promover um nuclídeo de ^1H do estado 1 para o 2 em um campo magnético de 14,1 T? E de ^{13}C ?

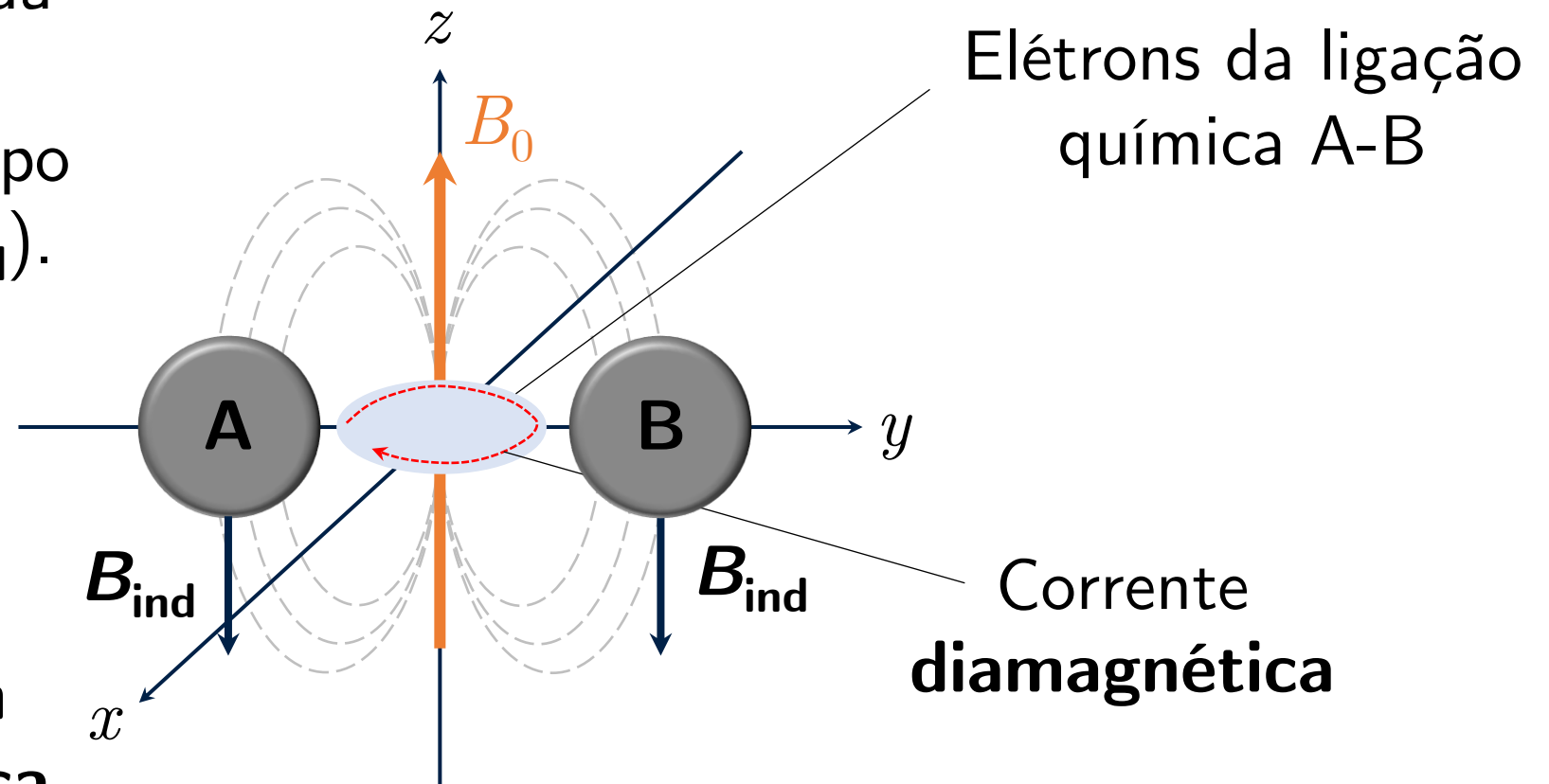
2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

Frequências de Larmor (ω_0) não são iguais para os átomos de um elemento.

Lei de Lenz: Direção da i_{ind} (ε) por um B_0 *oscilante* induz um campo magnético oposto (B_{ind}).

$$\varepsilon = - \frac{d\Phi_B}{dt}$$

**Blindagem
diamagnética**



2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

Campo magnético **efetivo** em um núcleo i ($B_{\text{ef},i}$):

$$B_{\text{ef},i} = B_0 - B_{\text{ind},i}$$

$$B_{\text{ind},i} = \sigma_i B_0$$

$$\text{Então, } B_{\text{ef},i} = B_0 (1 - \sigma_i)$$

σ_i : Constante de blindagem isotrópica (**densidade eletrônica**)

Em termos de frequência de Larmor (ω_{ef}):

$$\omega_{\text{ef},i} = \frac{\gamma B_{\text{ef}}}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} [B_0 (1 - \sigma_i)]$$

Quanto **maior** a densidade eletrônica, **mais** blindado e menor ω_{ef}

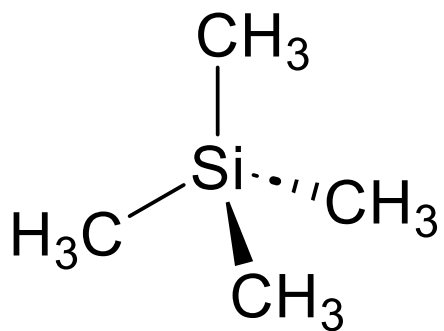
2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

Ex.: **Cloreto de metila** × **Fluoreto de metila**: $\Delta\omega_{\text{ef}} = 72 \text{ Hz}$, $B_0 = 1,41 \text{ T}$.

$$\frac{\omega_{\text{ef},i}}{\omega_0 (^1\text{H})} = \frac{(72)}{(60 \times 10^6)} = 1,2 \times 10^{-6}$$

Diferença **muito** pequena comparada a ω_0 .

Solução: **padrão interno de referência** (tetrametilsilano – **TMS**).



Tetrametilsilano (TMS)

Quimicamente inerte;

Solúvel em solventes **orgânicos**;

Simétrico.

2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

O deslocamento, em **Hz**, de $\omega_{\text{ef},i}$ em relação ao TMS **depende** de B_0 .

Problema: Diferentes aparelhos geram diferentes $\Delta\omega_{\text{ef}}$

Solução: $\Delta\omega_{\text{ef}}$ (TMS) é **dividido** por ω_0 (**deslocamento químico**, δ).

$$\delta = \frac{\omega_{\text{ef},i} - \omega(\text{TMS})}{\omega_0}$$

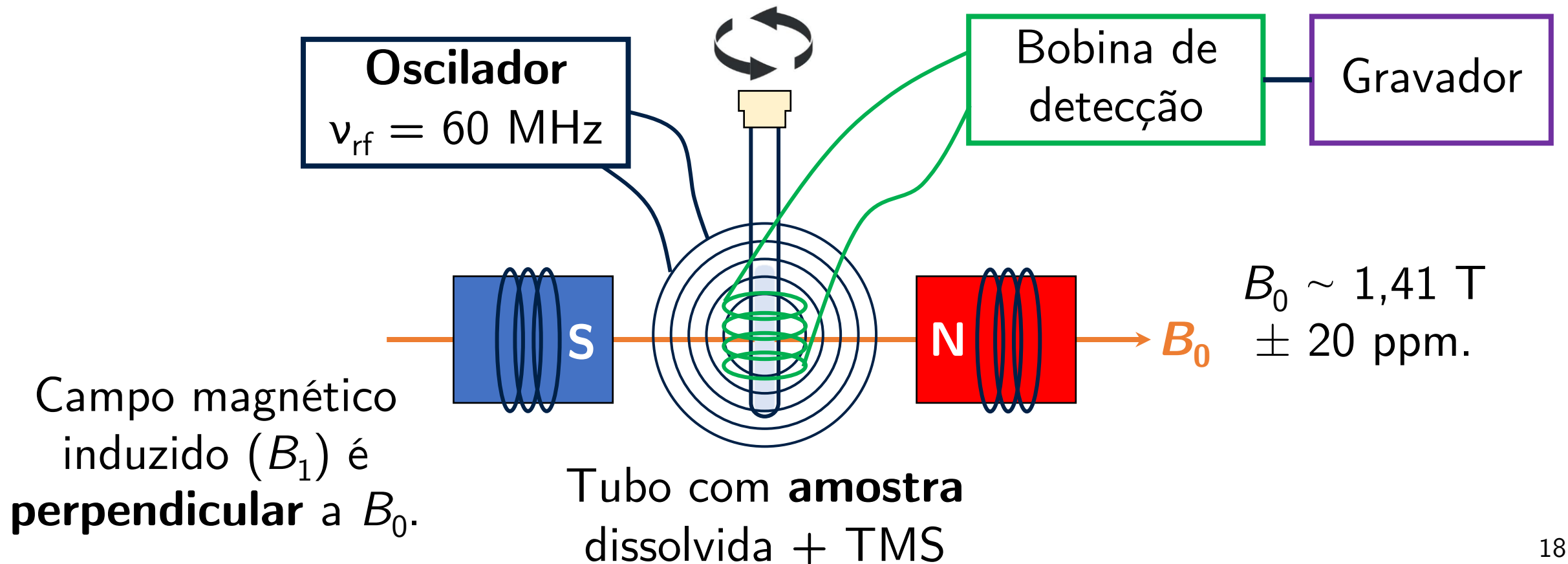
Independente
de B_0 (aparelho)!

Ex.: Para o CH_3Br , $\Delta\omega_{\text{ef},i} = 162$ Hz quando $\omega_0 = 60$ MHz, e $\Delta\omega_{\text{ef},i} = 270$ Hz quando $\omega_0 = 100$ MHz.

$$\delta = \frac{(162)}{(60 \times 10^6)} = \frac{(270)}{(100 \times 10^6)} = 2,7 \times 10^{-6} = 2,7 \text{ ppm}$$

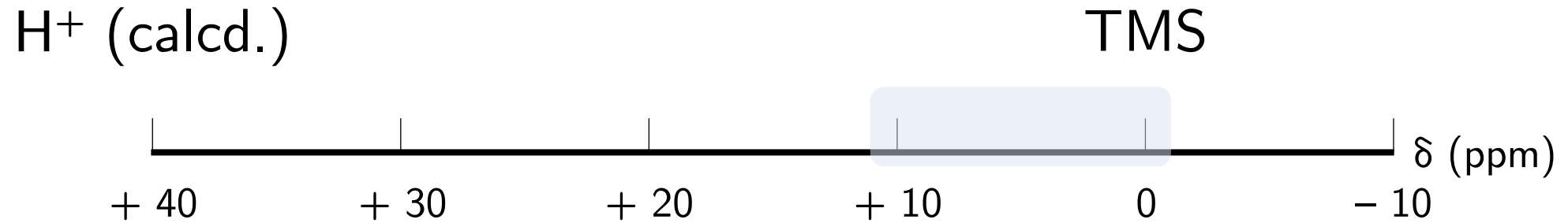
3. Aspectos básicos de instrumentação

Os primeiros aparelhos de RMN desenvolvidos envolviam a **varredura** de frequências de ressonância. Eles são chamados de instrumento de **onda contínua**, ou *continuous wave* (CW).



3. Aspectos básicos de instrumentação

Espectro típico, obtido com um gravador similar a um sismógrafo:



Região mais comum

Regiões de **campo baixo**
(desuso)



Regiões de **campo alto**
(desuso)

Desblindado

Blindado

3. Aspectos básicos de instrumentação

Espectrômetros modernos: **Pulsos** de radiofrequência (**RMN pulsada**).

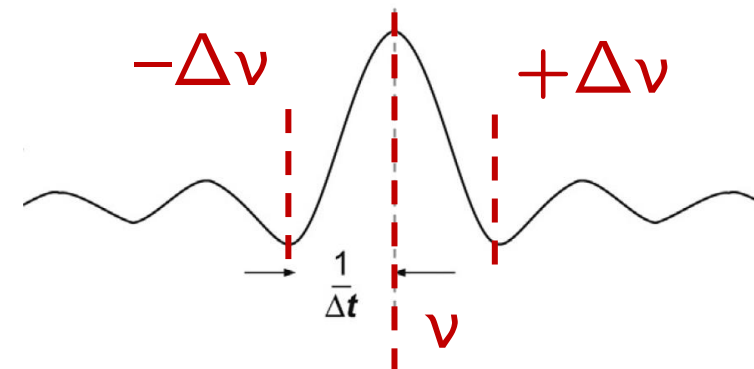
Princípio da incerteza de Heisenberg: Energia e tempo de vida.

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2\pi}$$

Pulsos **curtos** e **energéticos** (**duros**) excitam **todos** os núcleos simultaneamente.

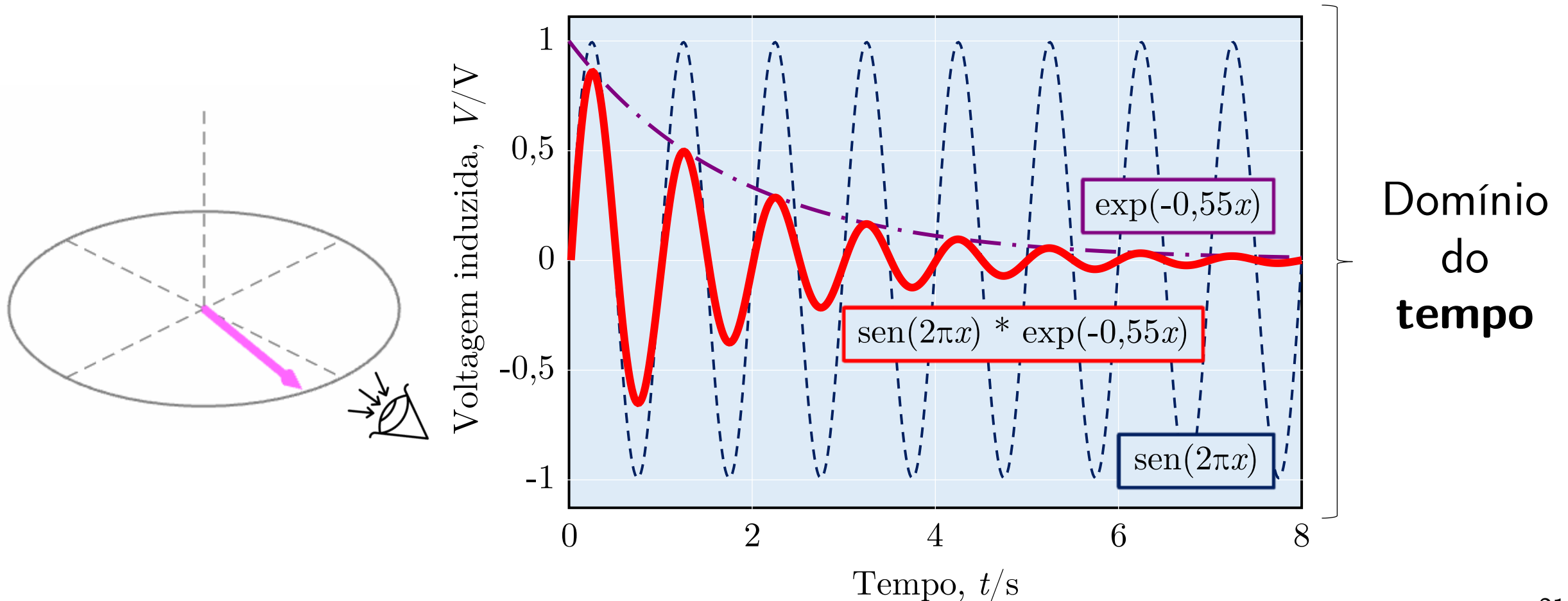


Perfil de excitação



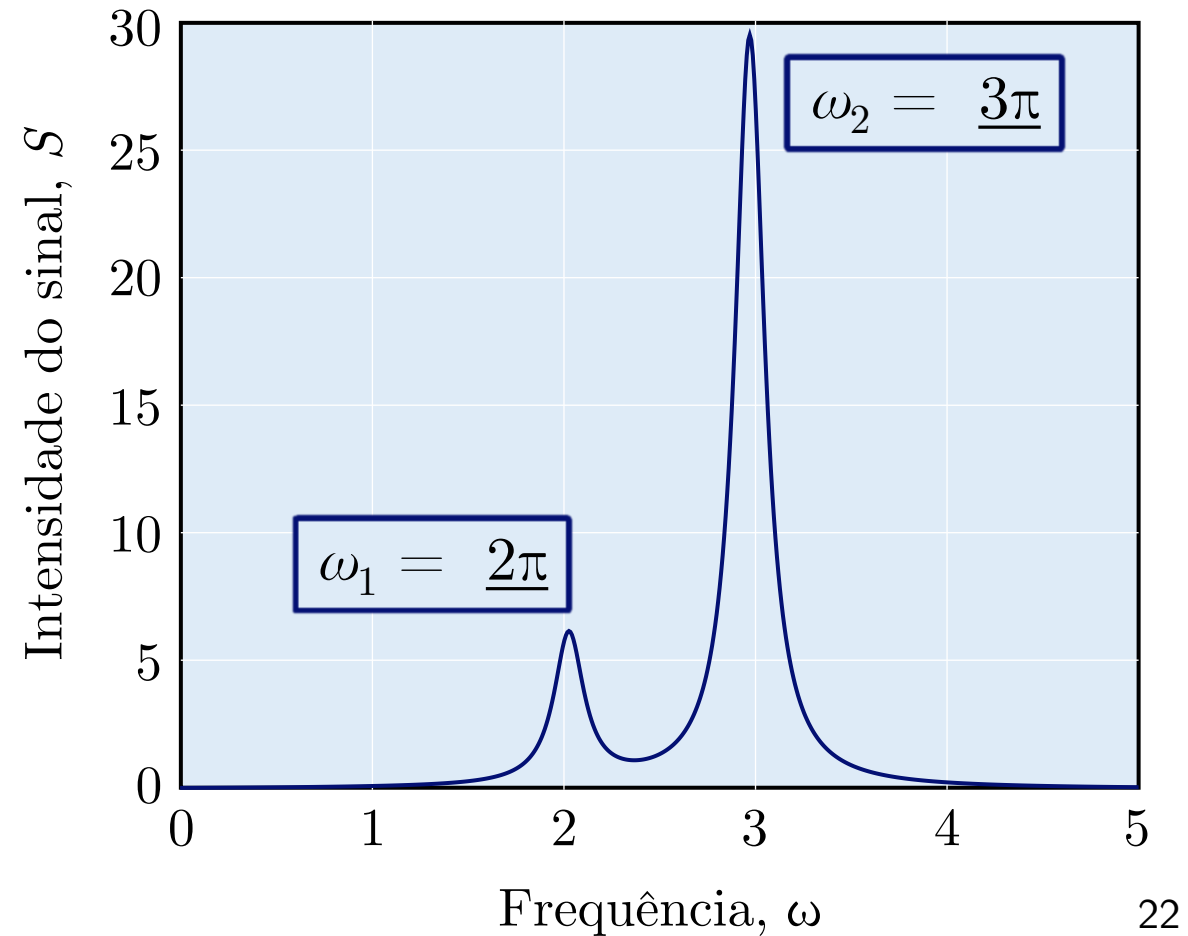
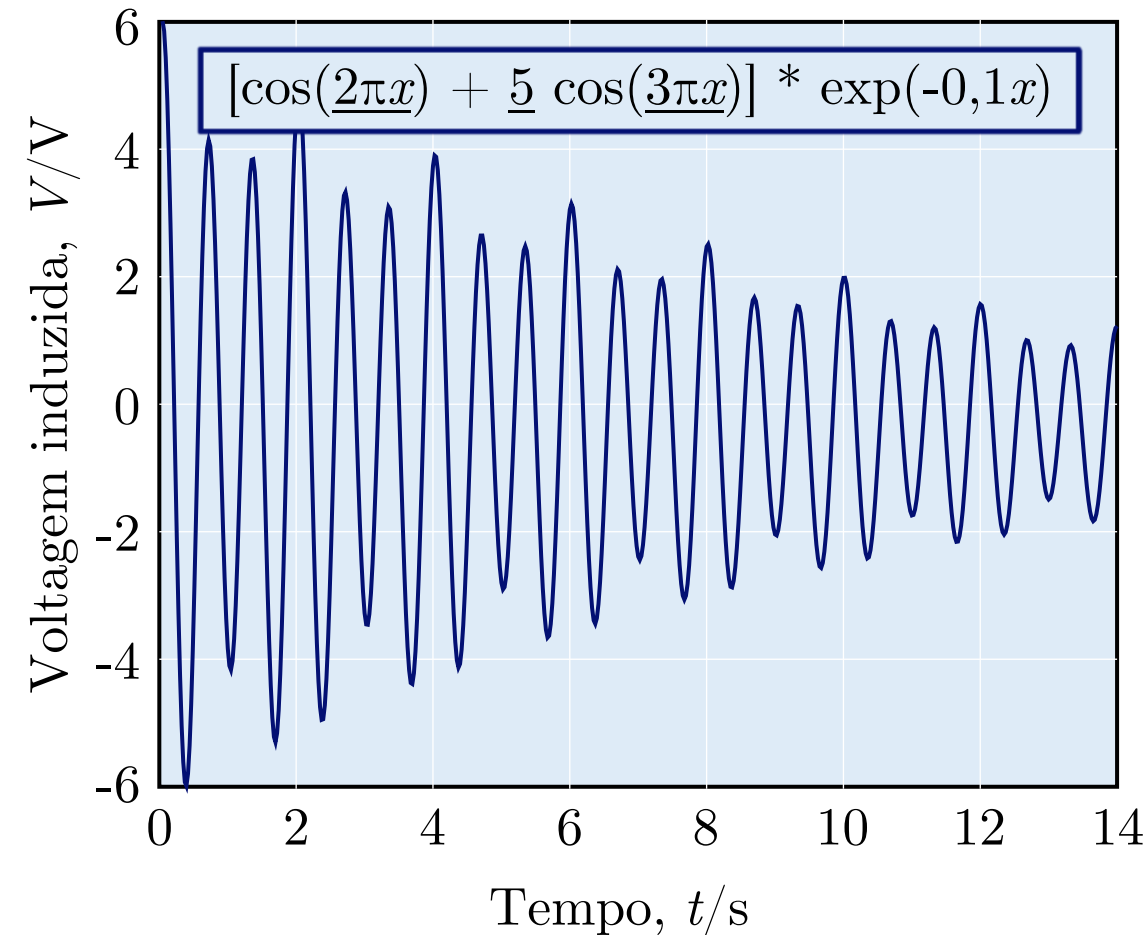
3. Aspectos básicos de instrumentação

Sistema após pulso(s): **Relaxação** dos núcleos (decaimento livre de indução, em inglês, *free-induction decay*, **FID**).



3. Aspectos básicos de instrumentação

Problema: Como converter o gráfico no domínio do **tempo** (t) para o domínio das **frequências** (ν)?



3. Aspectos básicos de instrumentação

Transformada de Fourier: Artifício matemático para transformar o FID em um gráfico no domínio das frequências (ω) e decompor os valores.

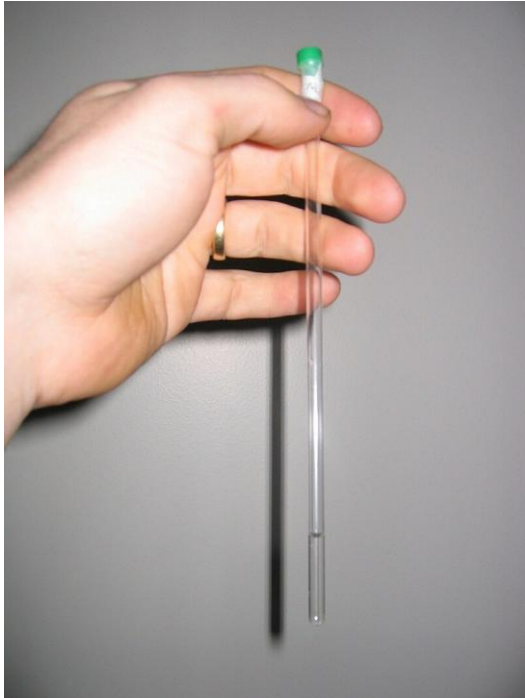
$$S(\omega) = \int S(t) e^{-i\omega t} dt$$

Sinal de RMN no domínio das **frequências** (ω , espectro)

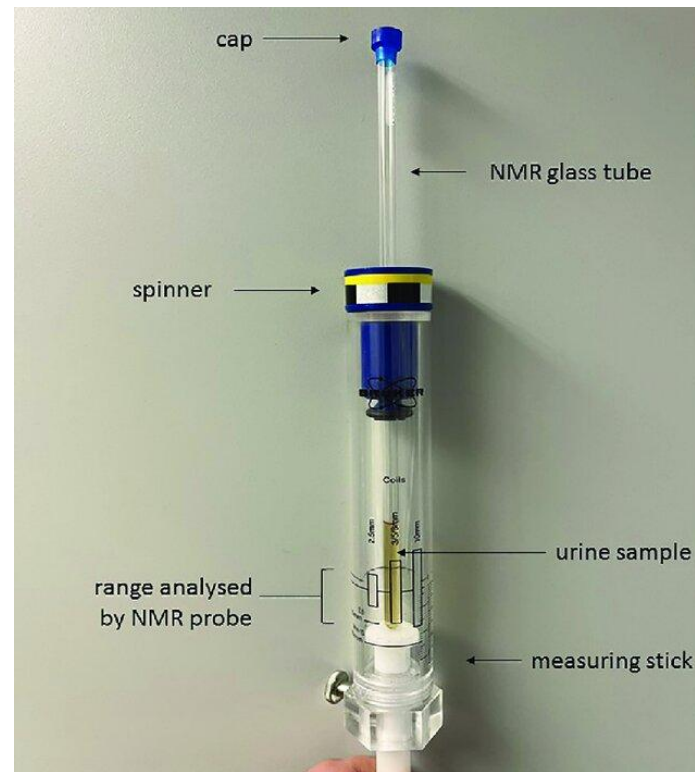
Sinal de RMN no domínio do **tempo** (t , FID)

3. Aspectos básicos de instrumentação

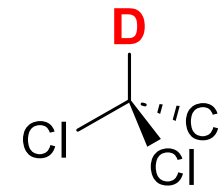
Preparo de amostra: Tubos de diâmetro variado e **solventes deuterados**.



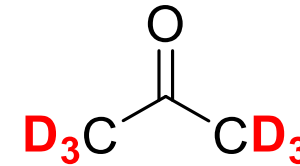
Diâmetro usual: 5 mm (sonda)



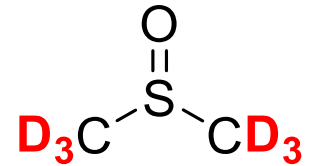
Solventes deuterados



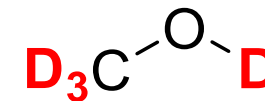
CDCl_3



Acetona- d_6



DMSO- d_6



Metanol- d_4



3. Aspectos básicos de instrumentação

Aquisição utiliza solventes deuterados (^2H , D) :

1. Solventes estão presentes em maior **concentração** que o soluto. Logo, o conteúdo de ^2H deve ser alto para que os sinais de ^1H da amostra não sejam **sobrepujados** pelos do solvente;

$$\gamma(^1\text{H}) = \underline{267,522\,187} \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \gamma(^2\text{H}) = \underline{41,065} \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

γ é diferente, ω_0 ν_{rf} também serão!

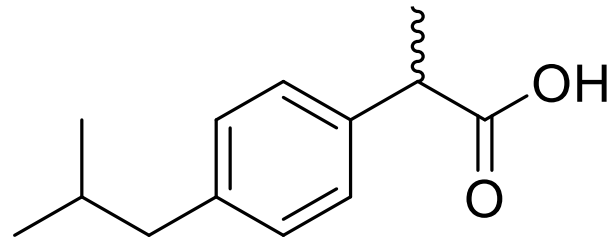
2. A definição de **0 ppm** é mais precisa utilizando a frequência do ^2H . Espectrômetros modernos podem fazer análises sem TMS, por exemplo.

3. Aspectos básicos de instrumentação

3. A absorção do ^2H é usada como parâmetro para **estabilizar** (*lock*) a força do campo magnético.

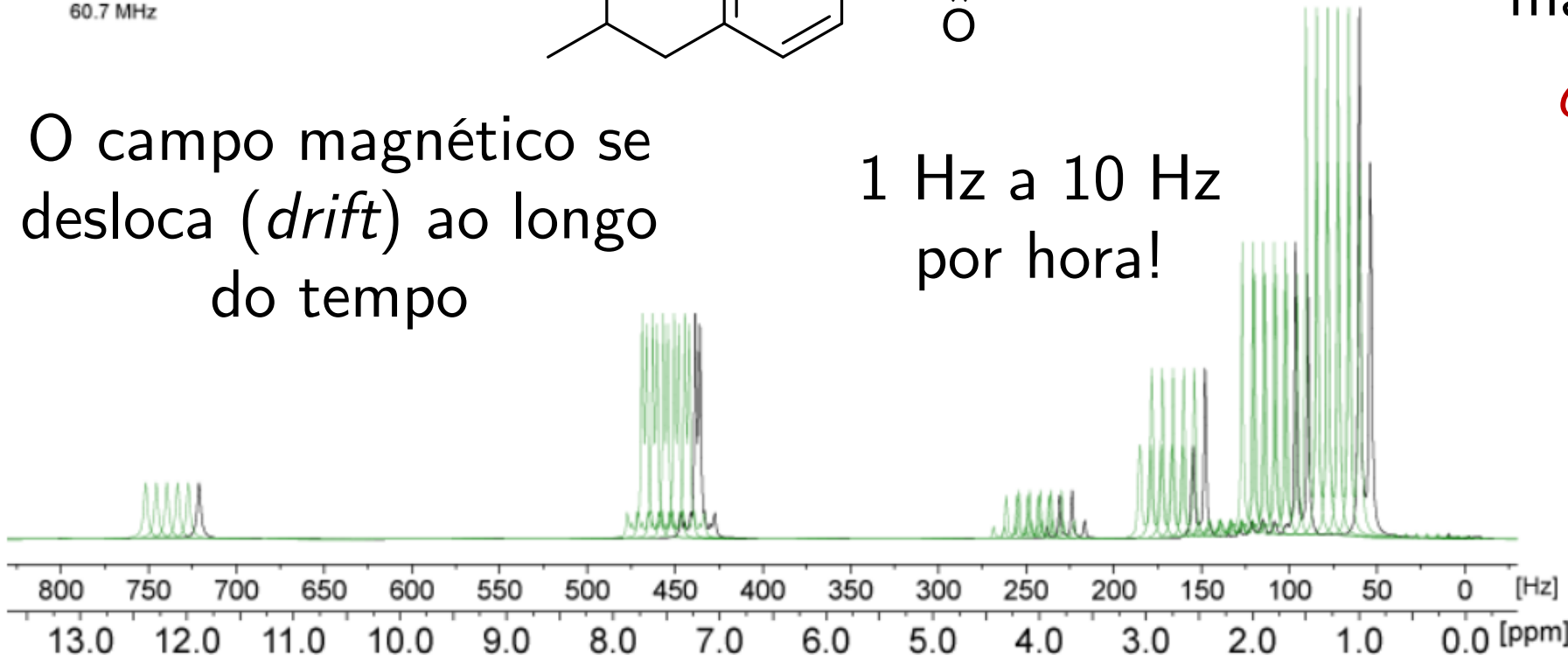
nanalysis

Ibuprofen
 ^1H NMR
60.7 MHz

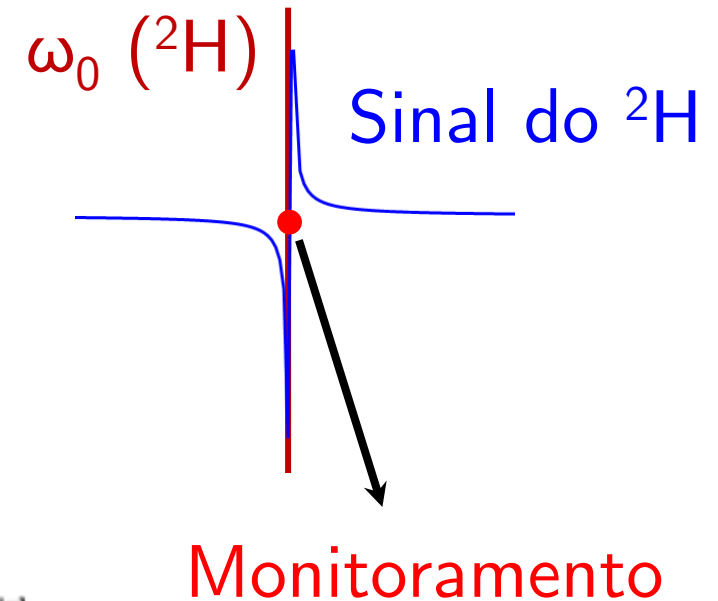


O campo magnético se desloca (*drift*) ao longo do tempo

1 Hz a 10 Hz por hora!

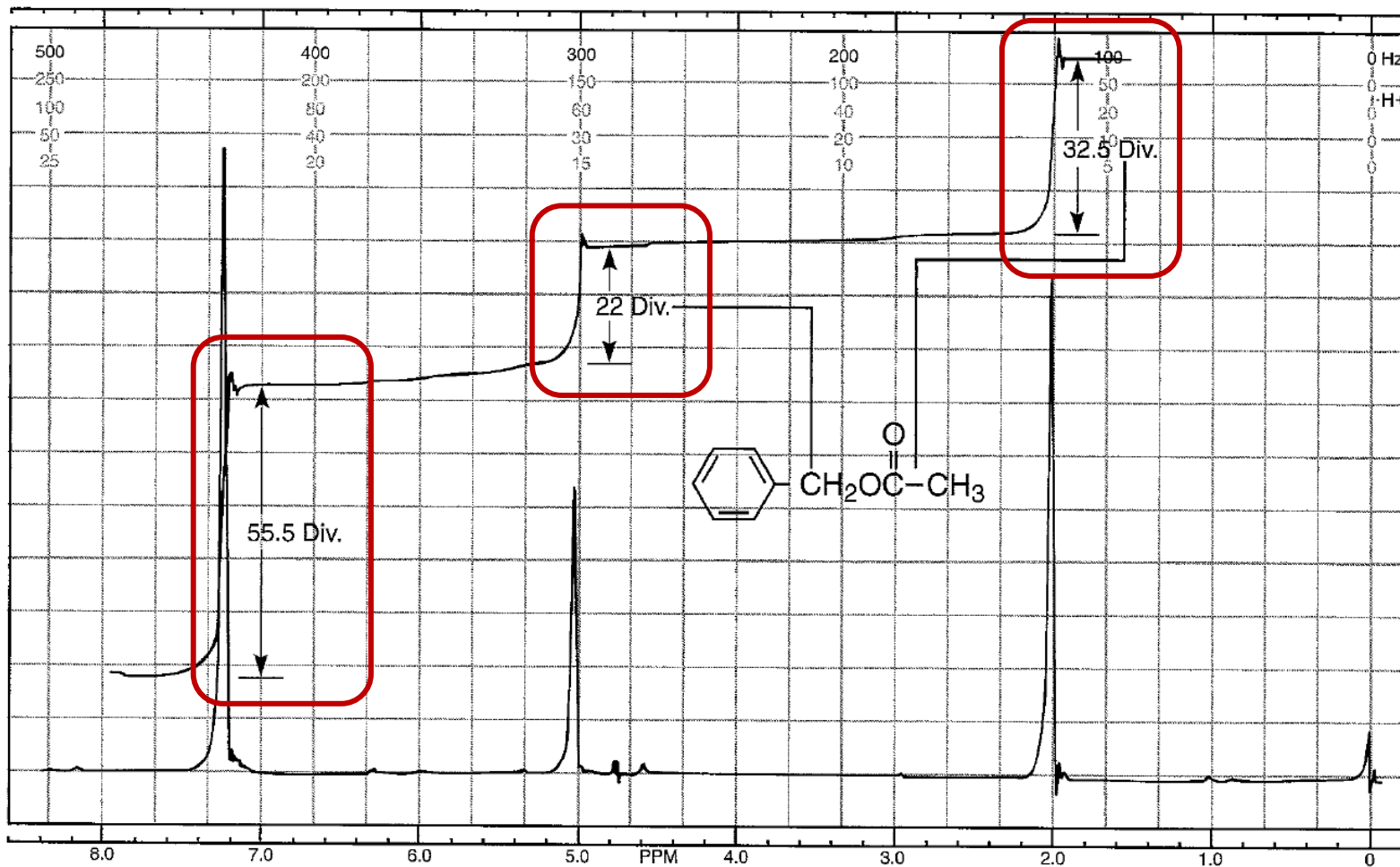


Solução: usa o perfil do ^2H como **base** para manter o B_0 estável



4. Integração de sinais

RMN diferencia entre os **tipos** e **números (integral)** de núclídeos.



A área sob a curva (**integral**) de cada sinal é obtida eletronicamente, usando linhas verticais proporcionais à área.

55,5; 22 e 32,5 são números **relativos** de hidrogênios quimicamente distintos.

4. Integração de sinais

Integrais: número de Hs comparados com uma **referência**.

Integral 1:

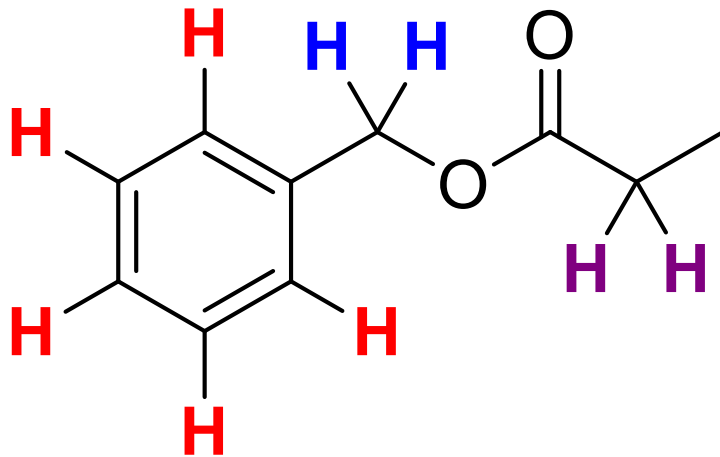
$$\frac{55,5 \text{ divisões}}{22,0 \text{ divisões}} = \mathbf{2,52}$$

Integral 2:

$$\frac{22,0 \text{ divisões}}{22,0 \text{ divisões}} = \mathbf{1,00}$$

Integral 3:

$$\frac{32,5 \text{ divisões}}{22,0 \text{ divisões}} = \mathbf{1,48}$$



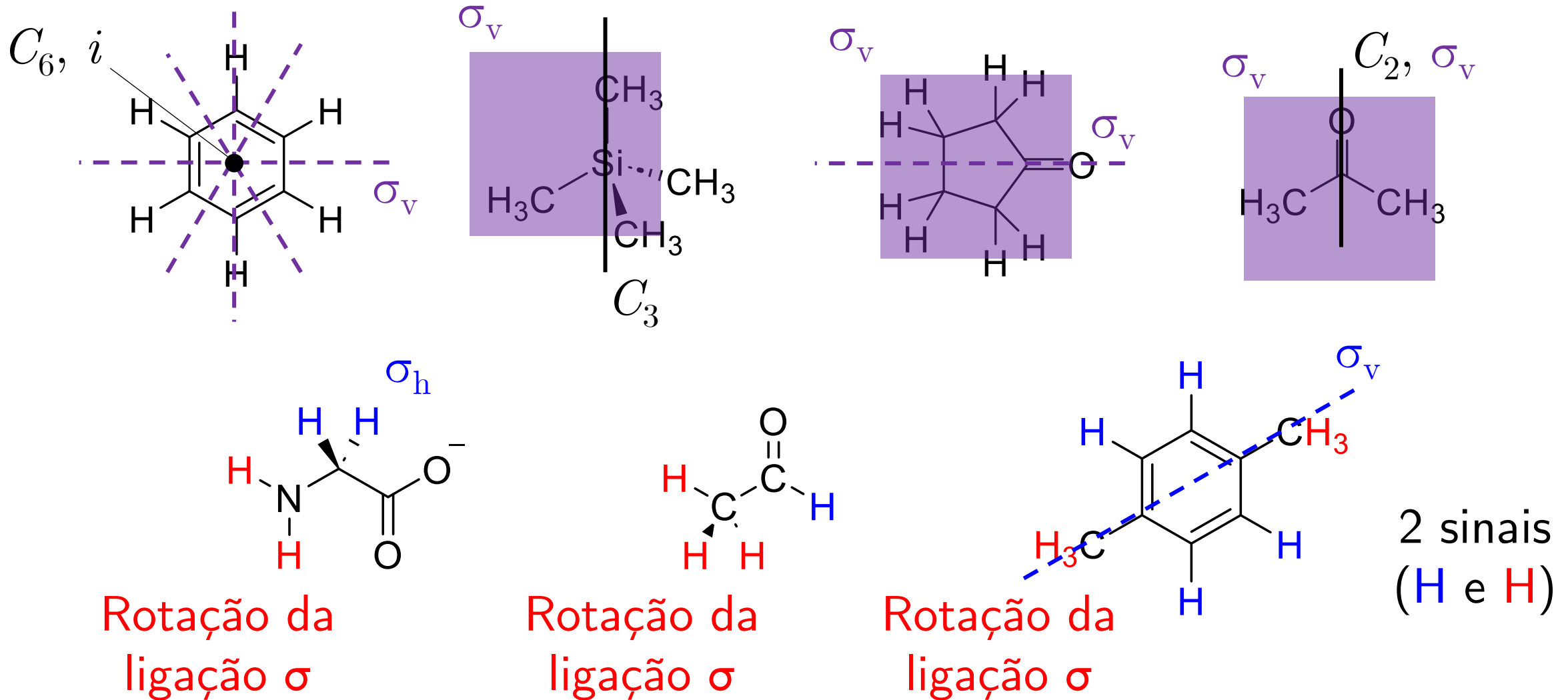
Acetato de benzila

Integral 2 é relativa a **2 hidrogênios**: proporção real é obtida como **5,04:2,00:2,96 (5:2:3)**.

Integrais podem ter erros entre 10 % e 20 %!

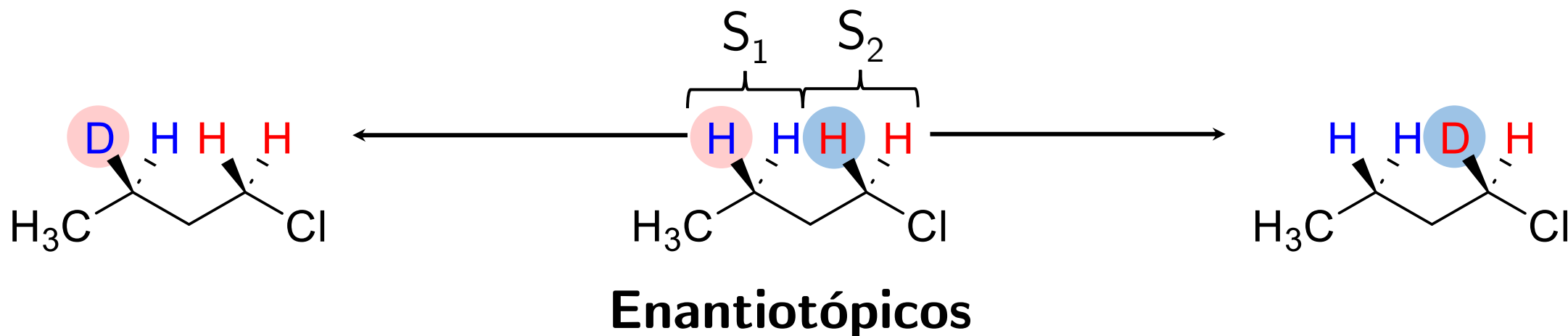
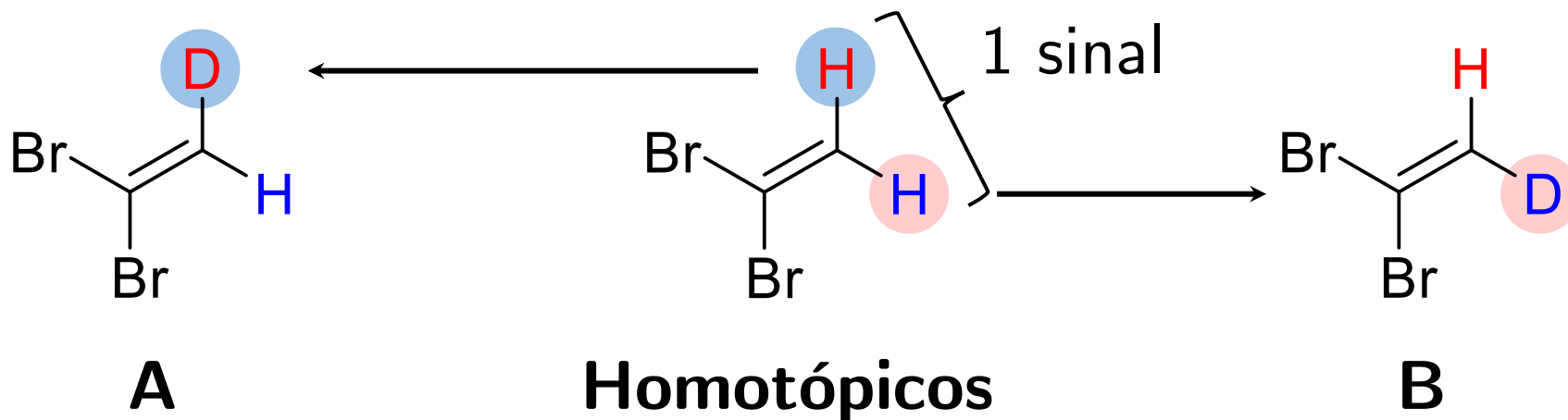
5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

Ambientes químicos idênticos: núcleos **equivalentes** (δ iguais).

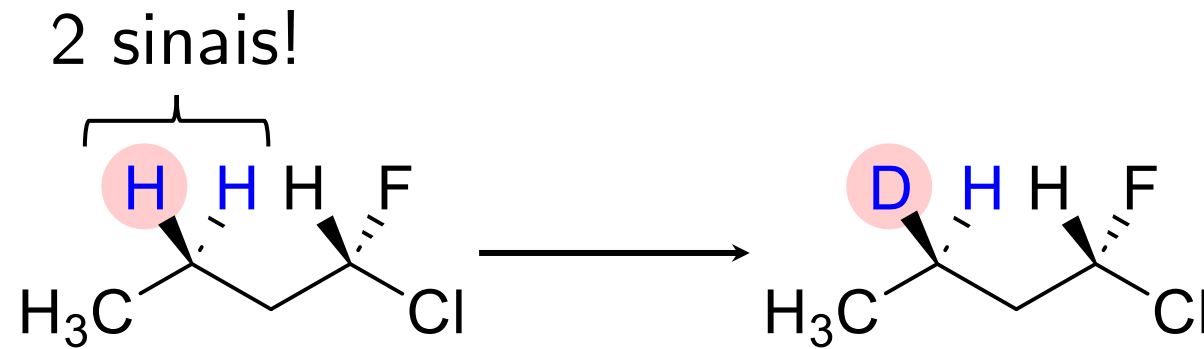


5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

Átomos de ^1H : **Homotópicos**, **enantiotópicos** ou **diastereotópicos**.

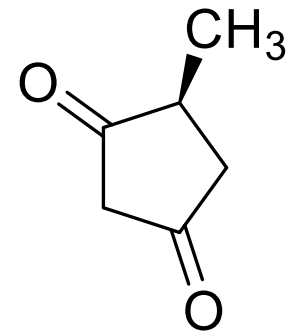
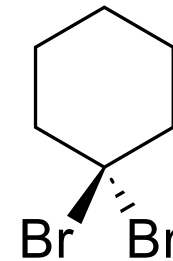
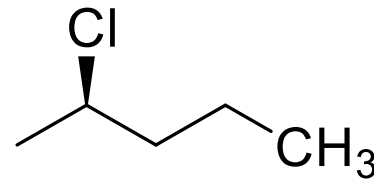
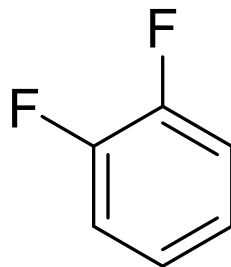
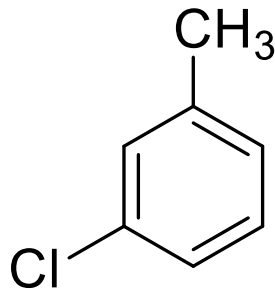
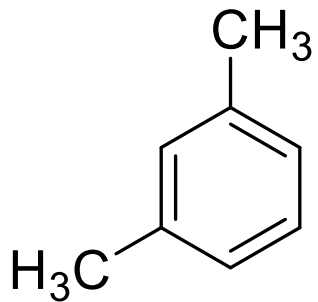


5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem



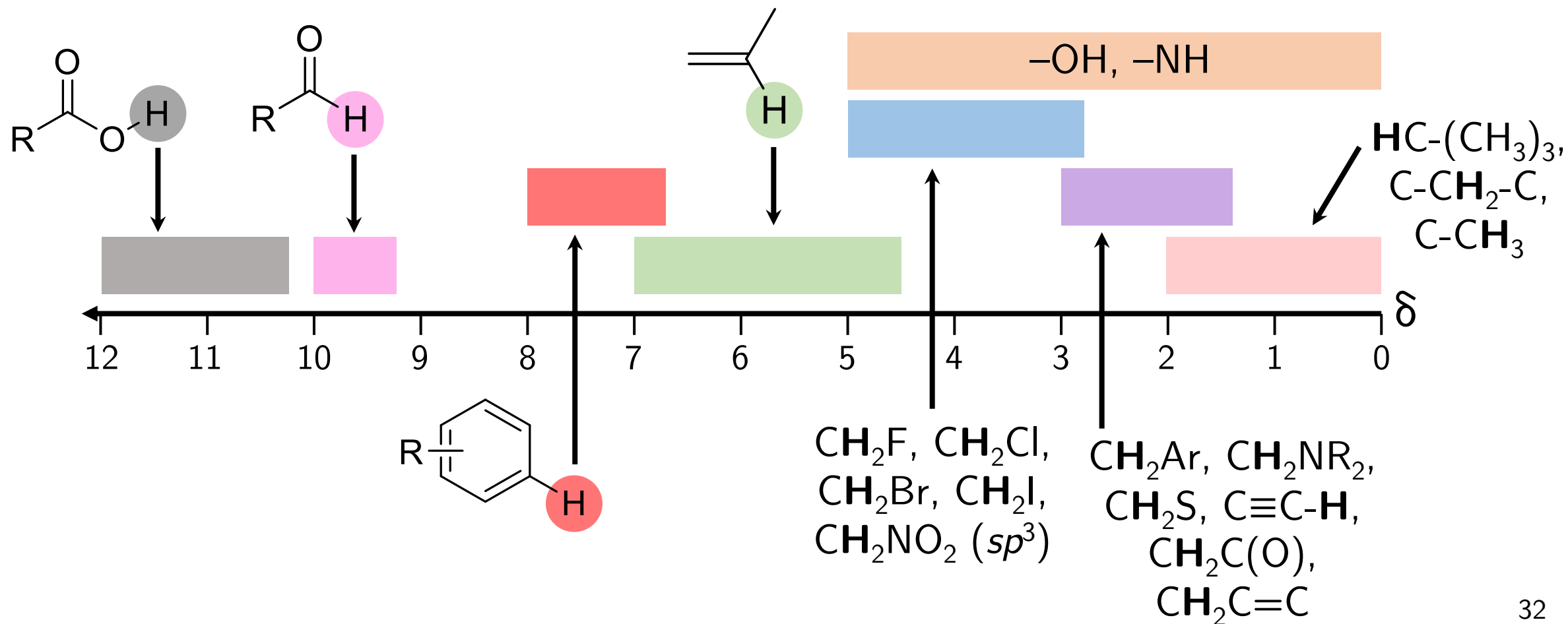
Diastereotópicos

Indique o número de sinais observados para os compostos abaixo em um espectro de RMN de ^1H e suas respectivas integrações.



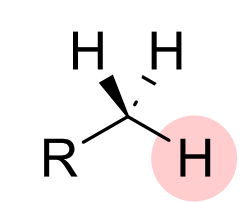
5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

^1H : Janela espectral de ~ 12 ppm.

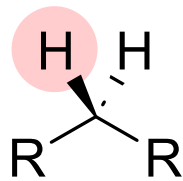


5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

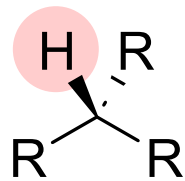
Efeitos de **blindagem diamagnética** para ^1H ligado à $\text{C}(sp^3)$:



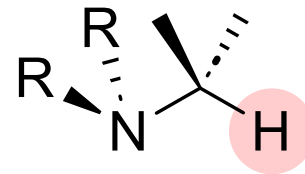
0,7 – 1,3



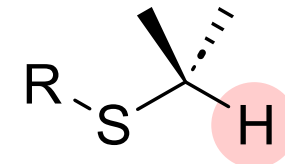
1,2 – 1,4



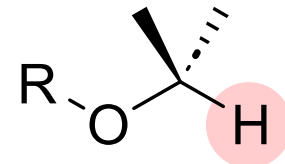
1,4 – 1,7



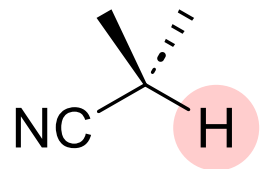
2,2 – 2,9



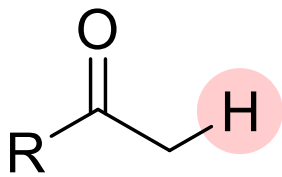
2,0 – 3,0



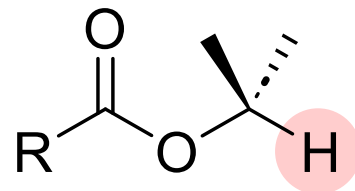
3,2 – 3,8



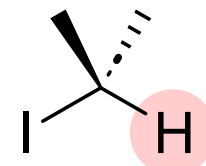
2,1 – 3,0



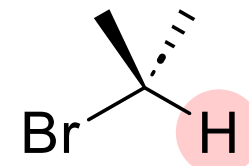
2,1 – 2,4



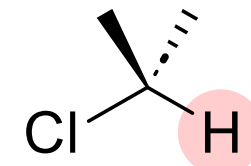
3,5 – 4,8



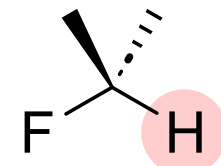
2,0 – 4,0



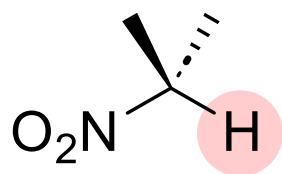
2,7 – 4,1



3,1 – 4,1



4,2 – 4,8

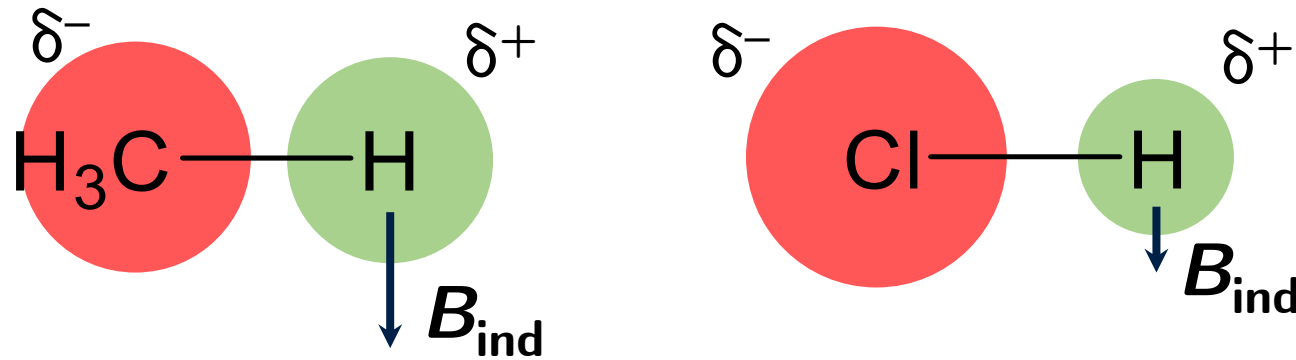


4,1 – 4,3

Eletronegatividade (χ) de átomos ligados ao C-H influenciam fortemente o δ . Quanto maior a χ , maior tende a ser o δ .

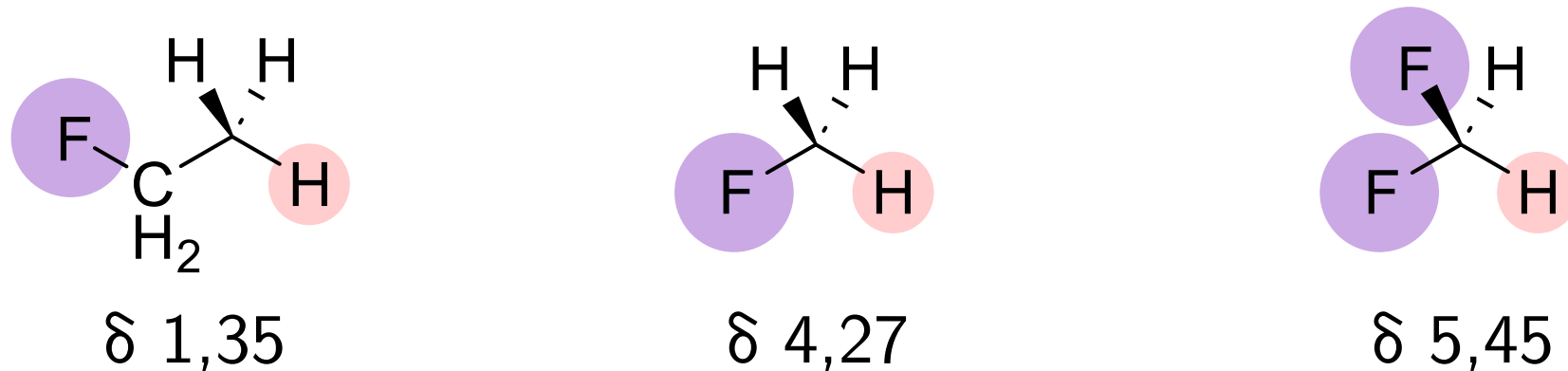
5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

1. ^1H ligados à átomos/grupos eletronegativos possuem **menor densidade eletrônica** e são **menos blindados**.



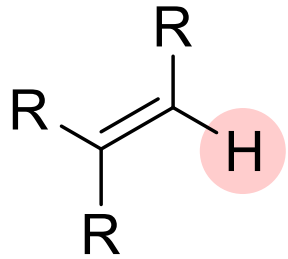
B_{ind} **menor**: B_{ef} e ω_{ef} **maior**
(maior δ , mais desblindado)

2. O efeito de χ diminui com a **distância** e aumenta com o **n° de grupos**.

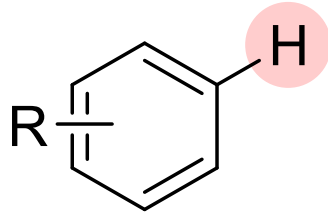


5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

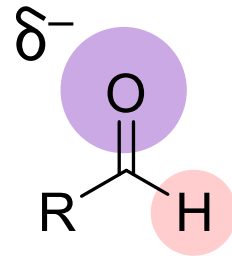
Efeitos de **blindagem diamagnética** para ^1H ligado à $\text{C}(sp^2)$ e $\text{C}(sp)$:



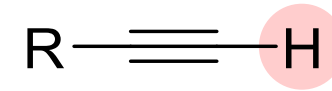
4,5 – 6,5



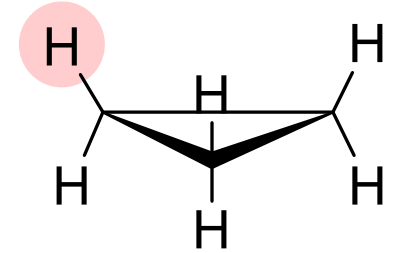
6,5 – 8,0



9,0 – 10,0



1,7 – 2,7



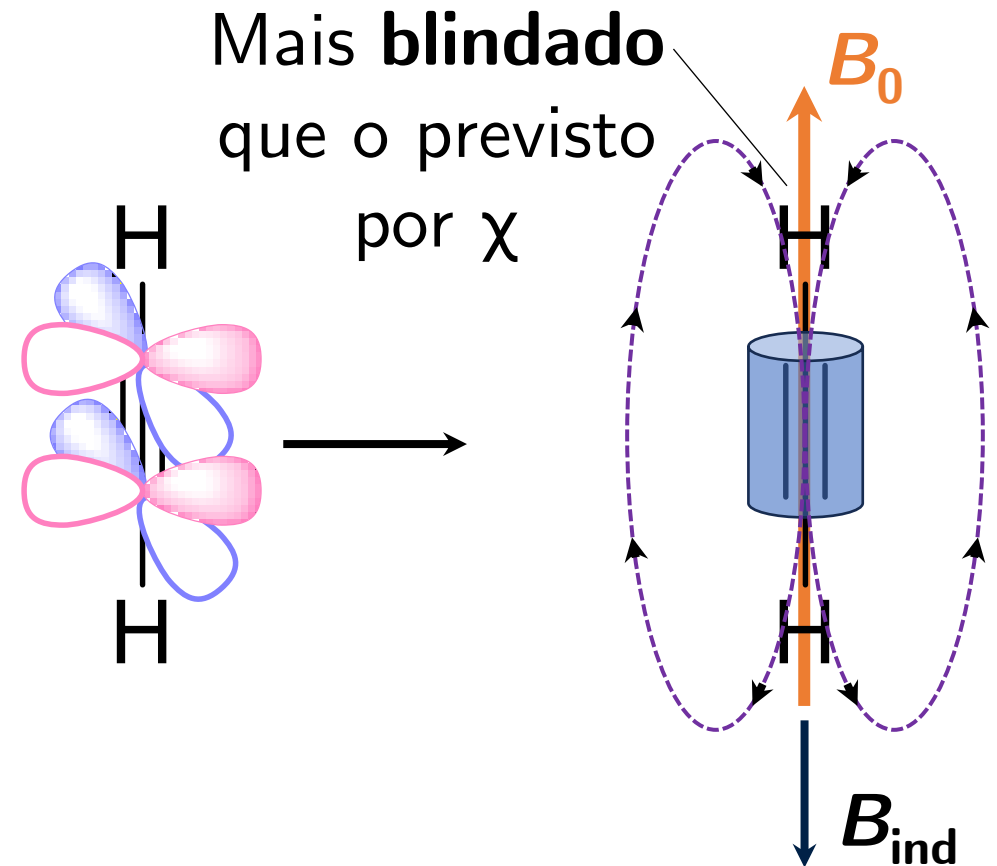
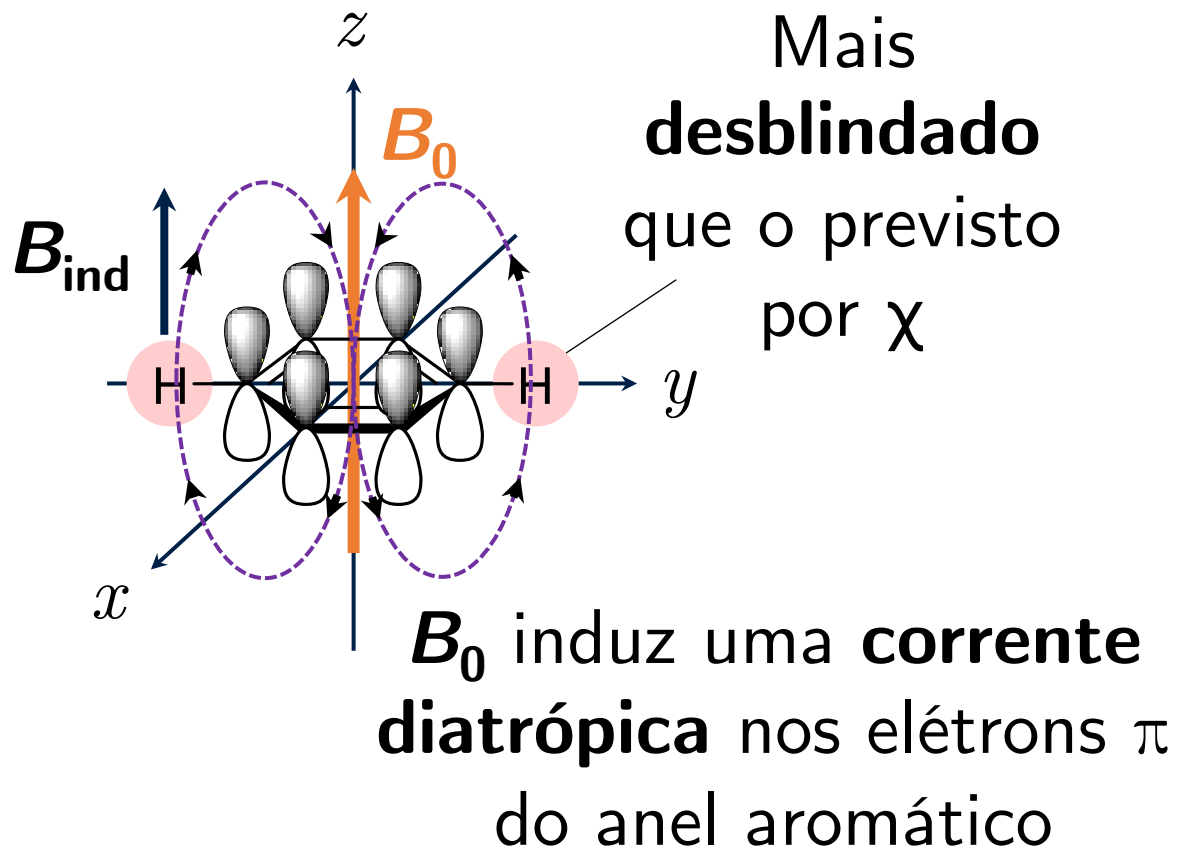
0 – 1

1. ^1H ligados à carbonos **vinílicos** (sp^2) possuem δ que os ligados à $\text{C}(sp^3)$ pelo **maior caráter s**, aumentando a **eletronegatividade**.

2. Explica, **em parte**, os δ maiores de ^1H ligados à carbonos vinílicos, **aromáticos** e **carbonílicos**. Mas **não** explica a blindagem de hidrogênios alquínicos.

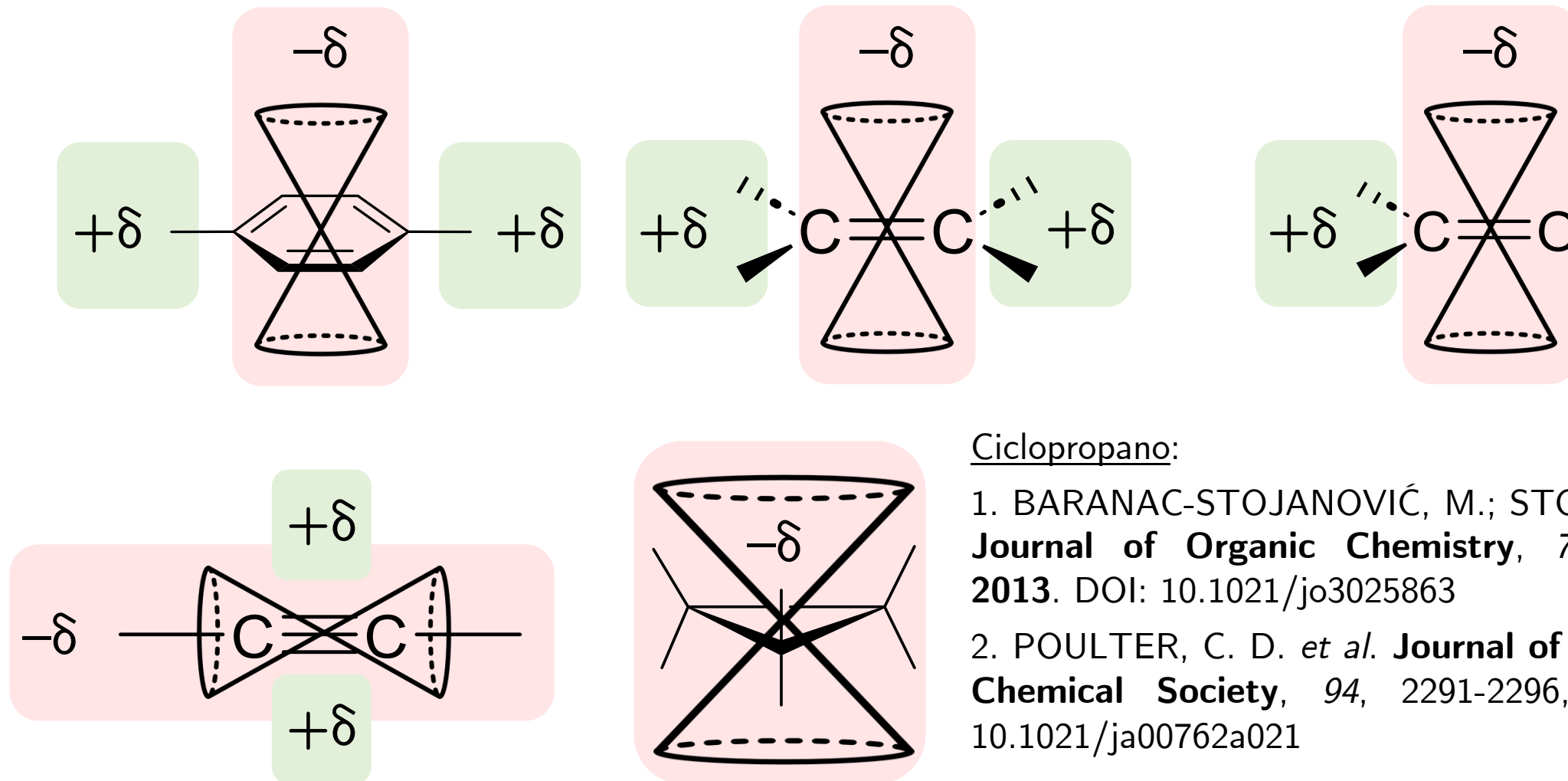
5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

δ de ^1H de **anéis aromáticos e alcinos: anisotropia magnética.**



5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

Anisotropias magnéticas de vários grupos:

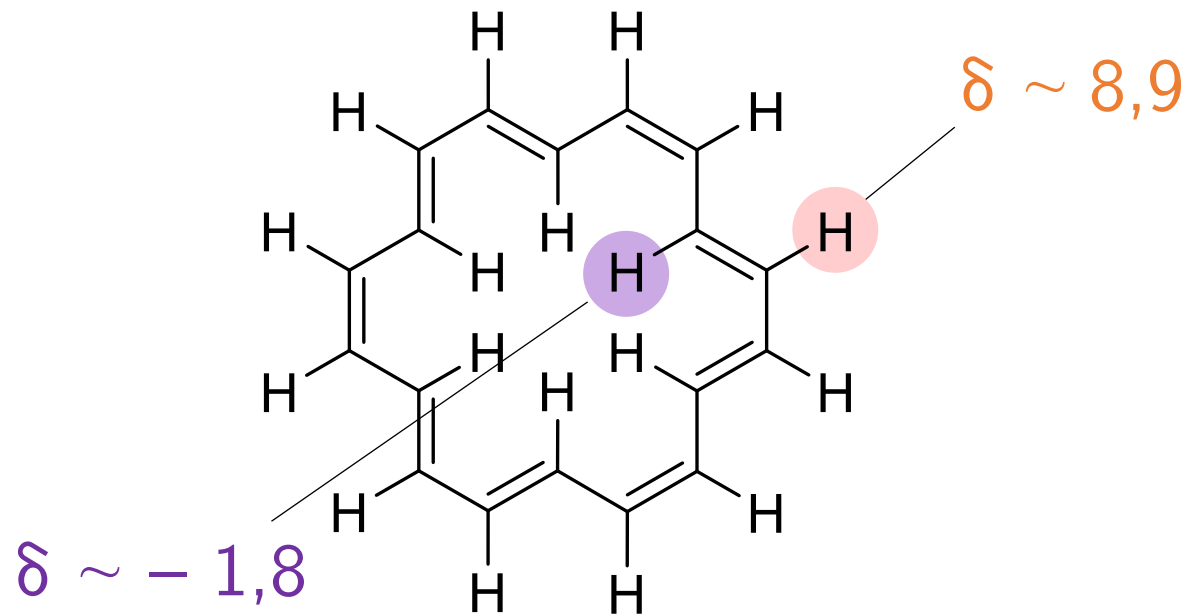


Ciclopropano:

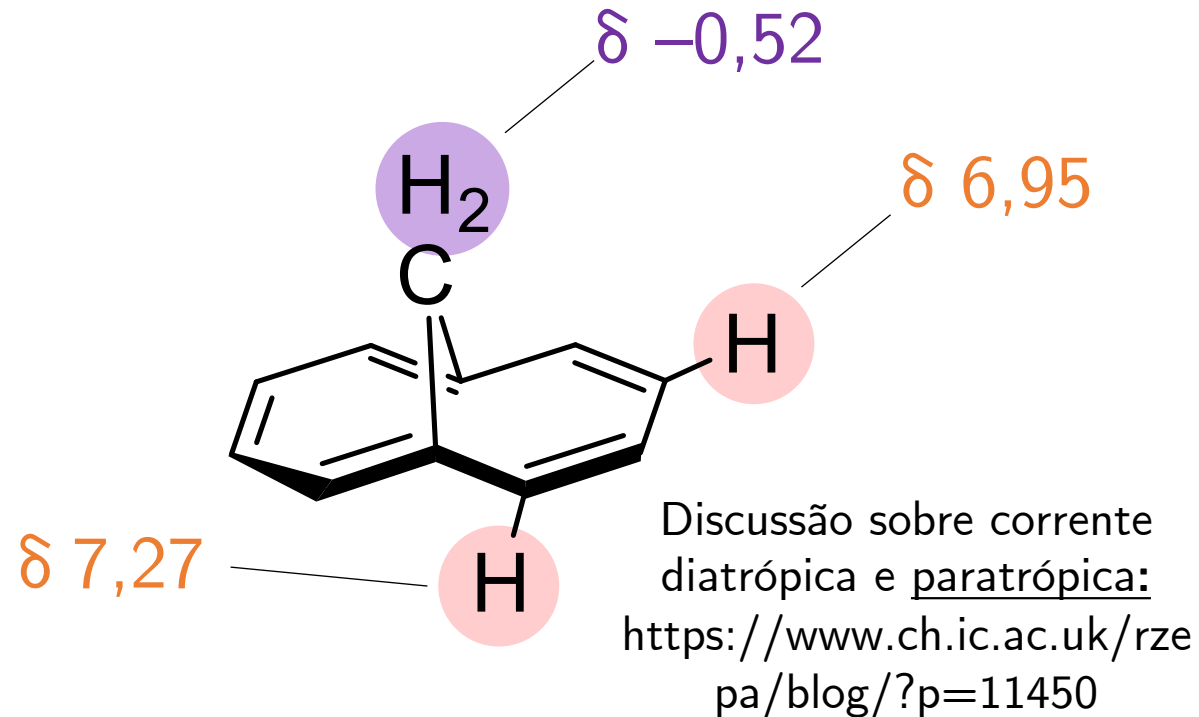
1. BARANAC-STOJANOVIĆ, M.; STOJANOVIĆ, M. **Journal of Organic Chemistry**, 78, 1504-1507, 2013. DOI: 10.1021/jo3025863
2. POULTER, C. D. *et al.* **Journal of the American Chemical Society**, 94, 2291-2296, 1972. DOI: 10.1021/ja00762a021

5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

Exemplos de blindagens e desblindagens pouco usuais devido à anisotropia magnética e correntes diatrópicas:



Ciclooctadeca-
1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaeno
([18]anuleno)



Biciclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaeno
(1,6-metano[10]anuleno)

5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

Ligações de hidrogênio são importantes para o δ .

Grupo funcional	Fórmula molecular	δ (ppm)
Ácidos	RCOOH	10,5 a 12,0
Fenóis	ArOH	4,0 a 7,0
Álcoois	ROH	0,5 a 5,0
Aminas	RNH ₂	0,5 a 5,0
Amidas	RC(O)NH ₂	5,0 a 8,0
Enóis	HC=CH-OH	> 15

Ligações de hidrogênio **retiram** densidade eletrônica do H, promovem a desblindagem e são **cumulativas**.

Condições de **alta concentração** e **baixa temperatura** favorecem ligações de hidrogênio.

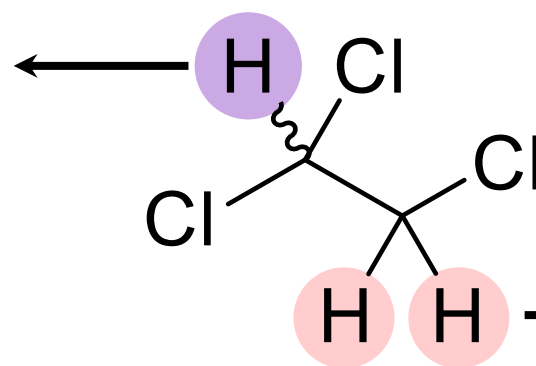
Alta sensibilidade ao pH.

6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

RMN diferencia núcleos com base (i) no **deslocamento químico** e (ii) na **integração** dos sinais.

Terceiro tipo: **vizinhança** do átomo, que influencia no formato do sinal, devido ao fenômeno de **acoplamento spin-spin**, ou **acoplamento em J** .

1 sinal integrado para 1 H,
 $\delta > 3,1$ ppm a 4,1 ppm

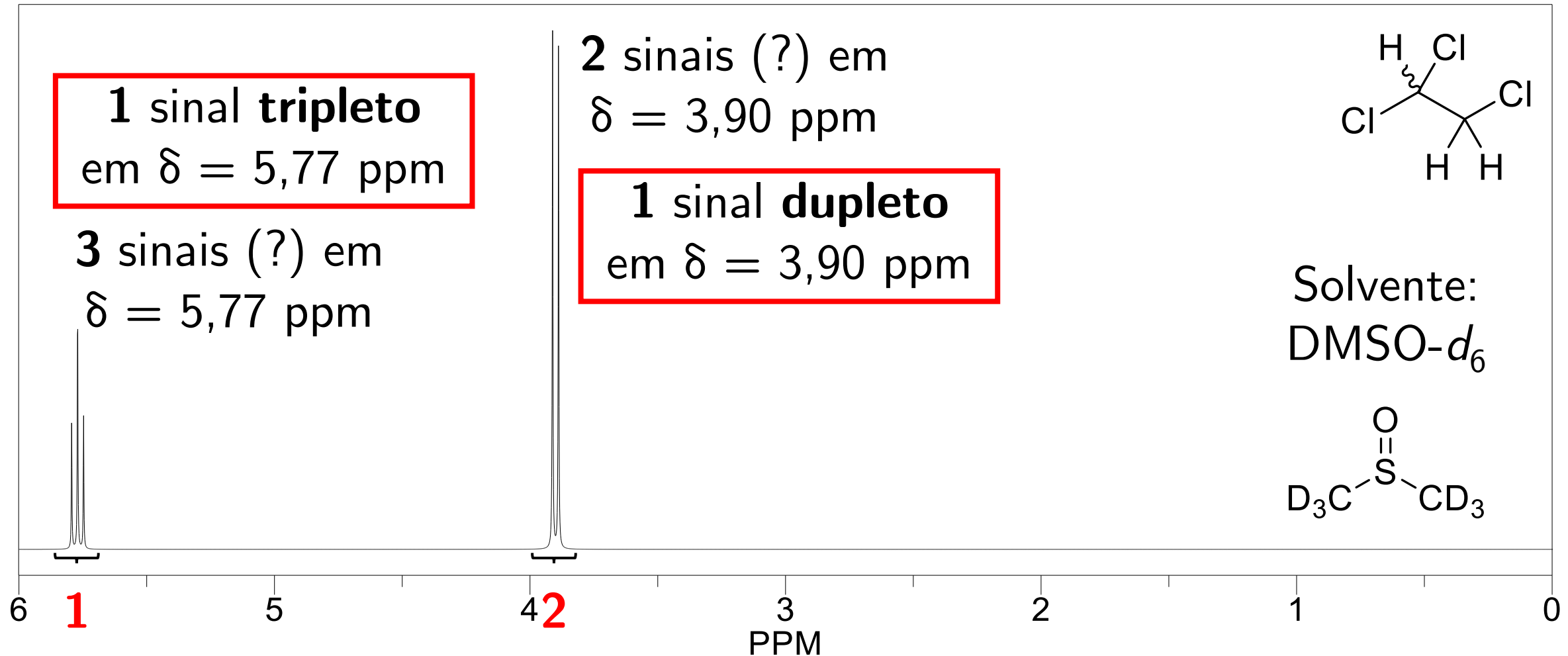


1,1,2-tricloroetano

Hidrogênios **homotópicos**:
1 sinal integrado para 2 H,
 $\delta \sim 3,1$ ppm a 4,1 ppm

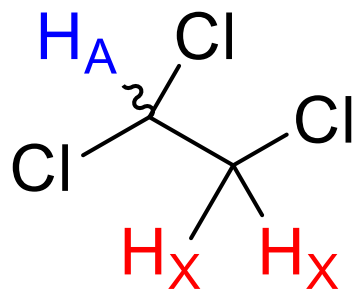
6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

Espectro calculado de RMN do 1,1,2-tricloroetano (300 MHz, DMSO- d_6):



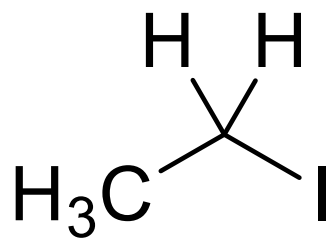
6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

Desdobramento de sinais por **acoplamento spin-spin**: regra do $n + 1$.



H_A : 2 átomos de ^1H equivalentes ligados ao C adjacente. $\longrightarrow n + 1 = 3$ (triplete)

H_X : 1 átomo de ^1H equivalente ligado ao C adjacente. $\longrightarrow n + 1 = 2$ (duplete)

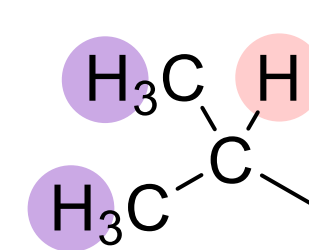
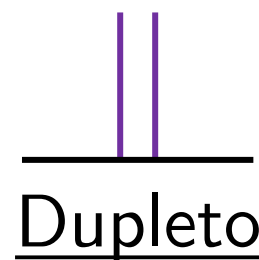
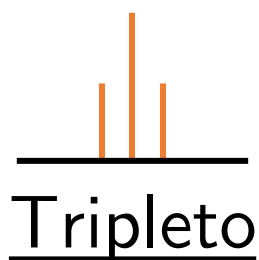
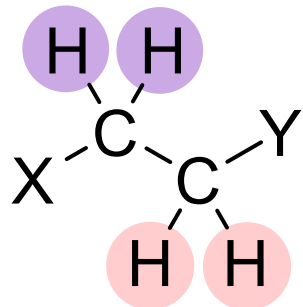
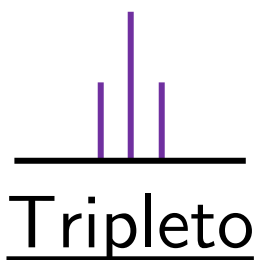
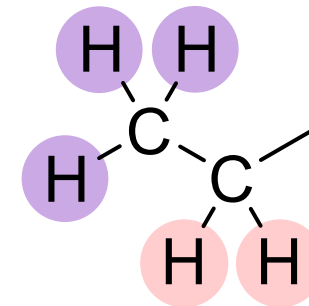
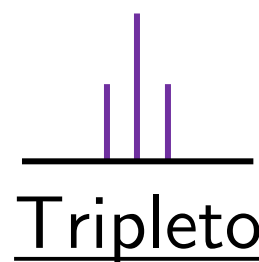
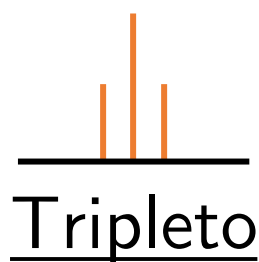
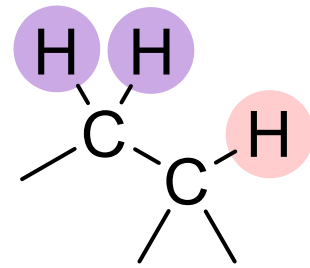
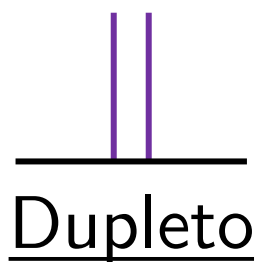
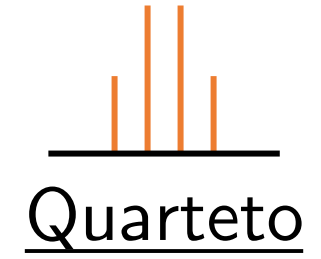
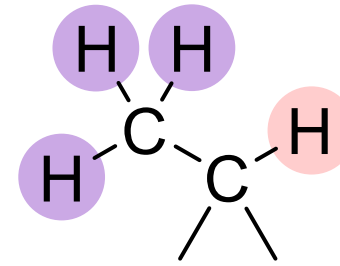
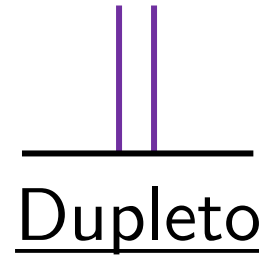
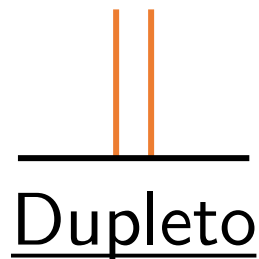
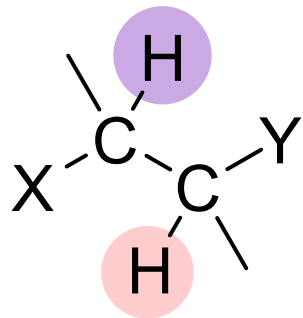
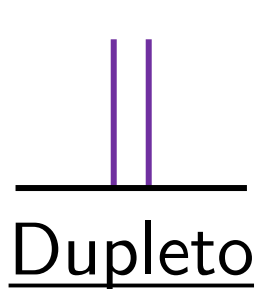


CH_3 : 2 átomos de ^1H equivalentes ligados ao C adjacente. $\longrightarrow n + 1 = 3$ (triplete)

CH_2 : 3 átomos de ^1H equivalentes ligados ao C adjacente. $\longrightarrow n + 1 = 4$ (quarteto)

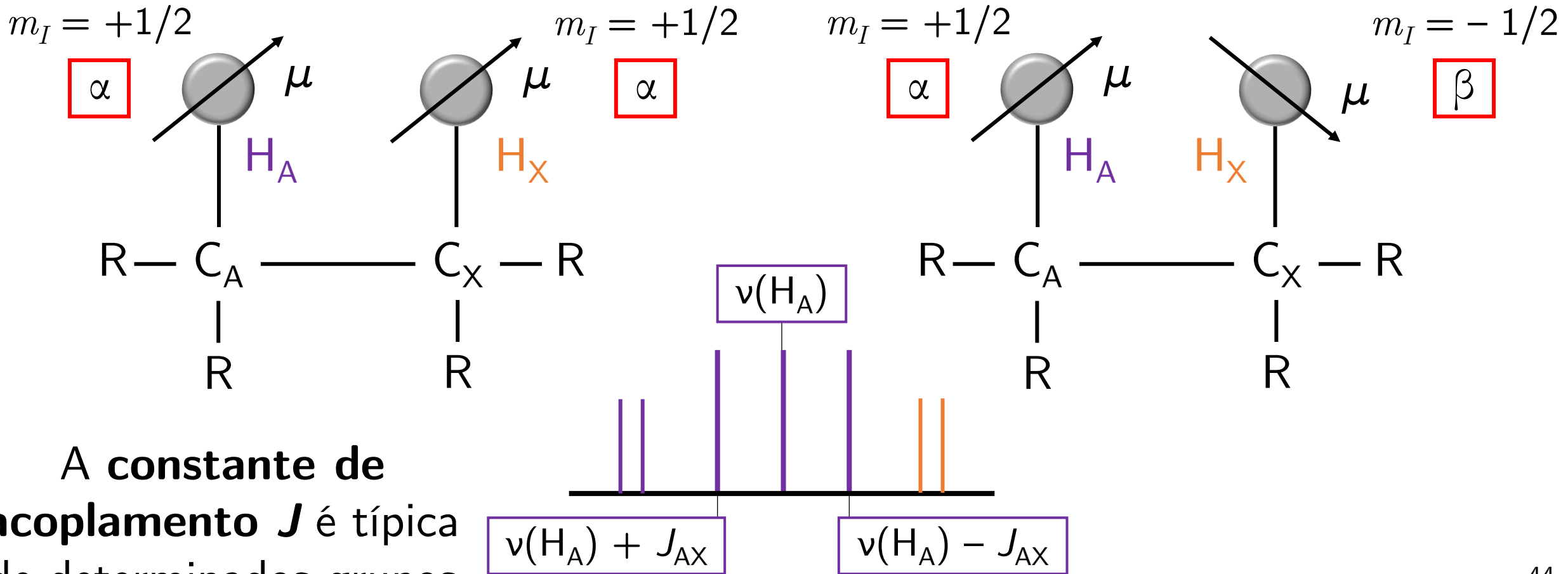
6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

Diferentes vizinhanças geram diferentes **padrões de desdobramento** ou **multiplicidades** de spin, que são previsíveis pela regra do $n + 1$.



6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

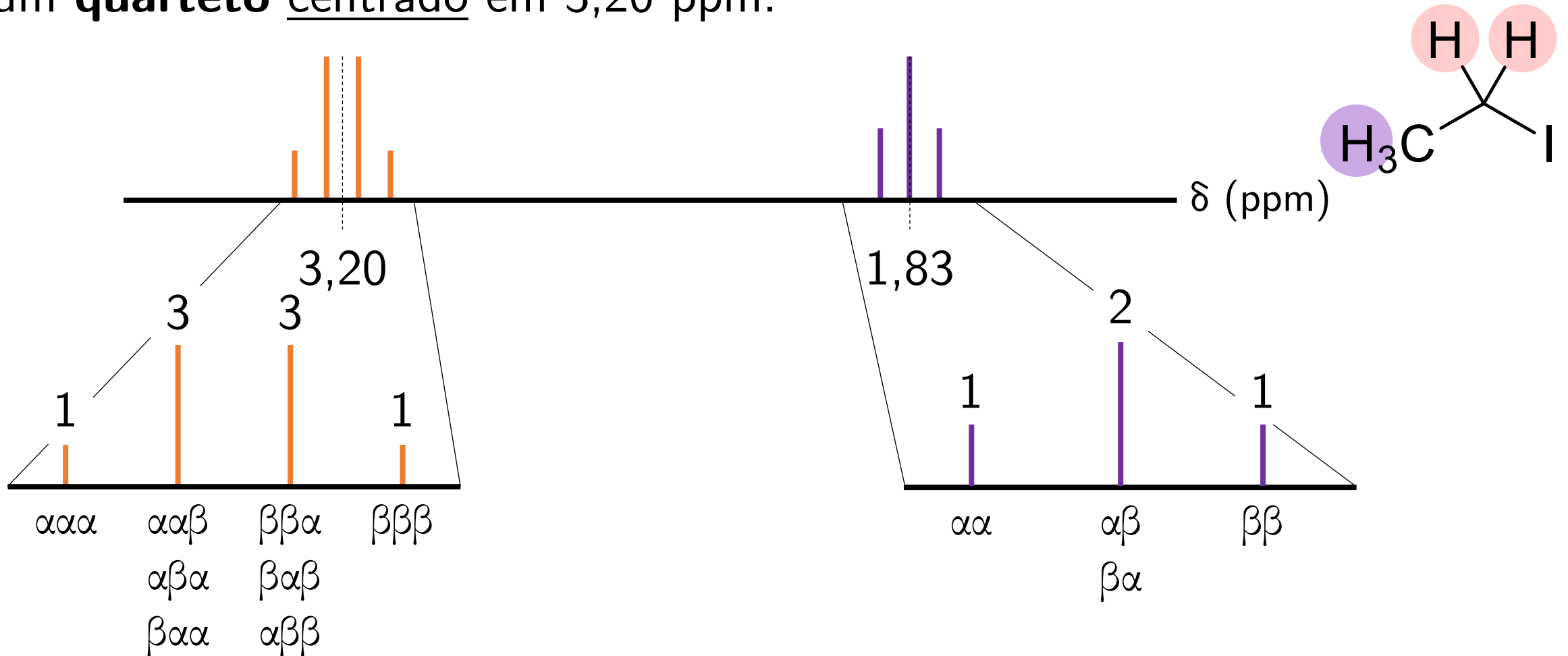
O acoplamento spin-spin ocorre devido à polarização de **elétrons** que participam de **ligações químicas** pelos núcleos **acoplados**.



A constante de acoplamento J é típica de determinados grupos

6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

Ex.: O **iodeto de etila** ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$) possui um **triplete** centrado em 1,83 ppm e um **quarteto** centrado em 3,20 ppm.



6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

Triângulo de Pascal: a intensidade relativa de **multipletos** (regra $n + 1$).

Multiplicidade

Intensidades relativas

Simpleto

1

Dupleto

1 + 1

Tripleto

1 + 2 + 1

Quarteto

1 + 3 + 3 + 1

Quinteto

1 + 4 + 6 + 4 + 1

Sexteto

1 5 10 10 5 1

6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

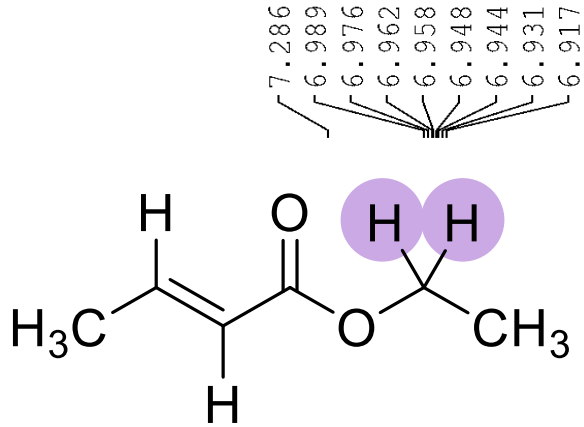
Constante de acoplamento entre A e X, $J_{AX} = J_{XA}$, determina a distância entre os sinais de uma multiplicidade e reflete a **força** do acoplamento.

Medida utilizando a escala de deslocamento químico, sendo **sempre** expressa em Hertz (**Hz**).

A **diferença** entre os sinais de um multipletto é calculada, em ppm, e essa diferença é **multiplicada** por ω_0 **para aquele núcleo**.

$$\underbrace{J}_{\text{Hz}} = \underbrace{(\delta_1 - \delta_2)}_{\text{ppm}} \times \underbrace{\omega_0}_{\text{MHz}}$$

6. Acoplamiento escalar (J , spin-spin)



(*E*) But-2-enoato
de etila
500 MHz, CDCl_3

$$\delta = (4,182 + 4,167 + 4,153 + 4,139) : 4$$

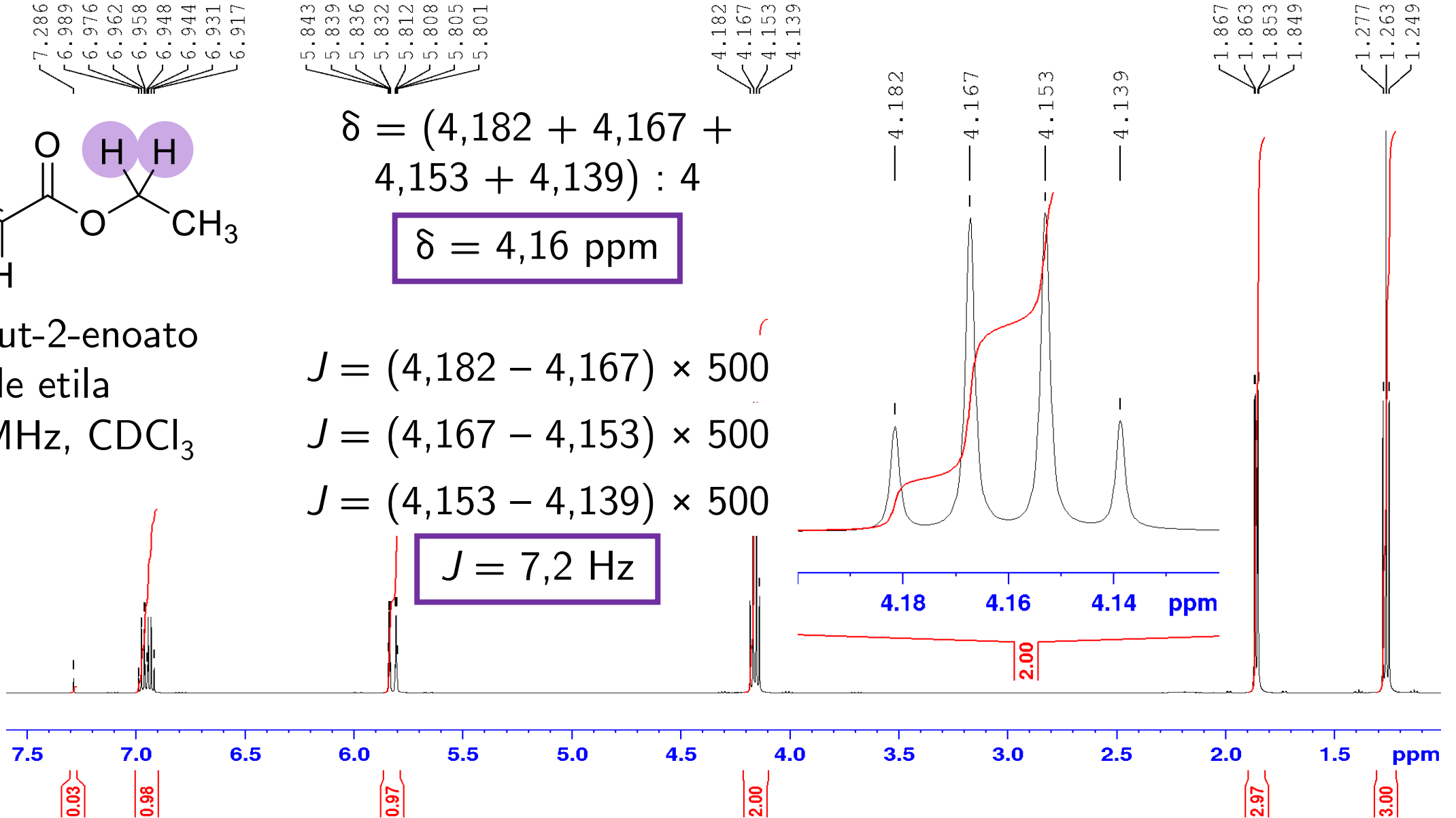
$$\delta = 4,16 \text{ ppm}$$

$$J = (4,182 - 4,167) \times 500$$

$$J = (4,167 - 4,153) \times 500$$

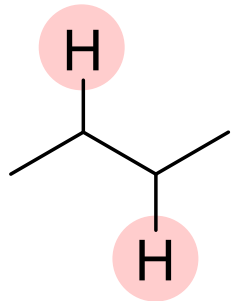
$$J = (4,153 - 4,139) \times 500$$

$$J = 7,2 \text{ Hz}$$

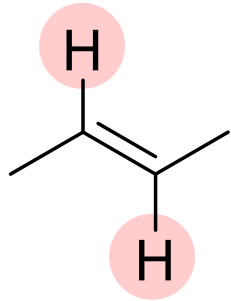


6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

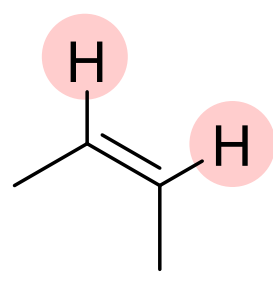
Alguns valores típicos de constante de acoplamento (J) incluem:



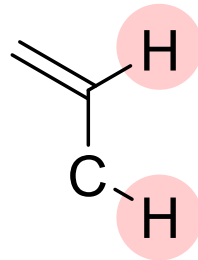
6 a 8 Hz



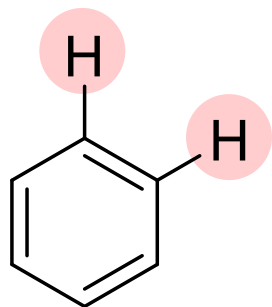
11 a 18 Hz



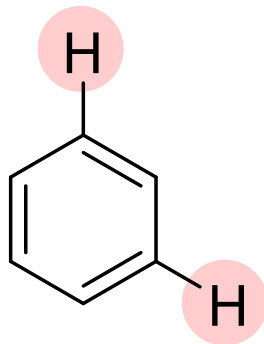
6 a 15 Hz



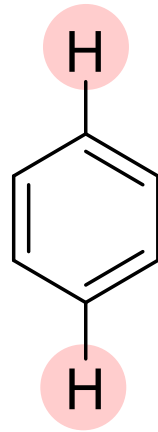
4 a 10 Hz



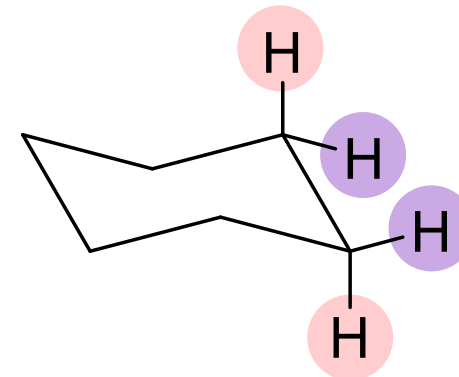
6 a 10 Hz



2 a 3 Hz



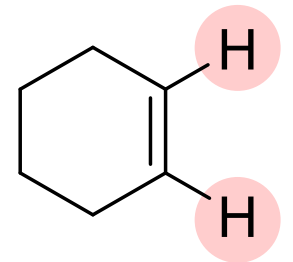
0 a 1 Hz



ax,ax: 8 a 14 Hz

ax,eq: 0 a 7 Hz

eq,eq: 0 a 5 Hz



8 a 11 Hz

Módulo 3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Parte 2 – Análise de espectros de ^1H

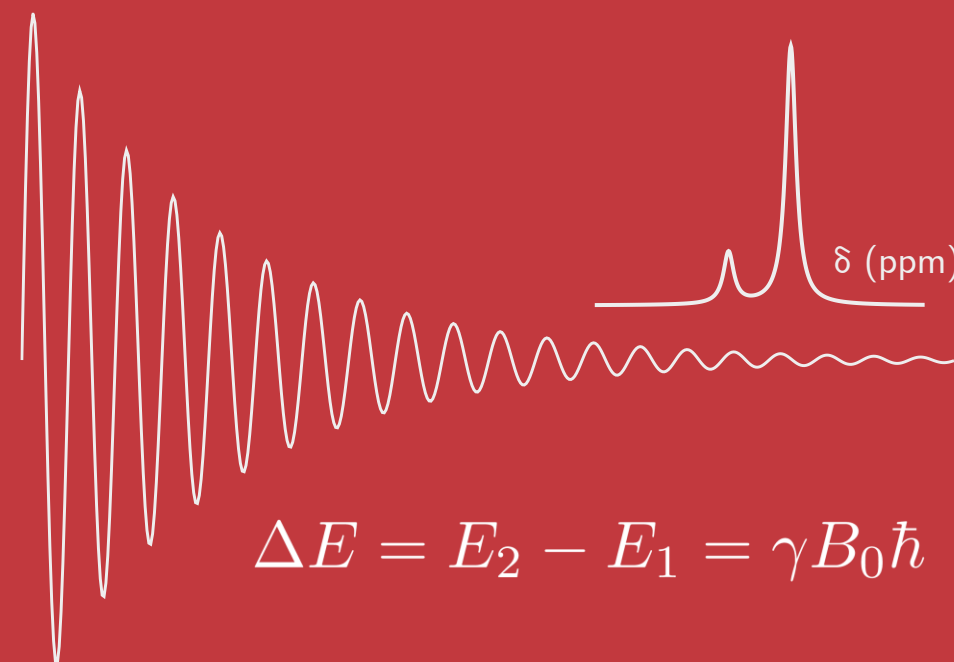
Lucas Raposo Carvalho

E-mail: lraposo@ufs.br

*Departamento de Ciências Naturais – DCNAT
Métodos Físicos em Química Orgânica, 2025.2*

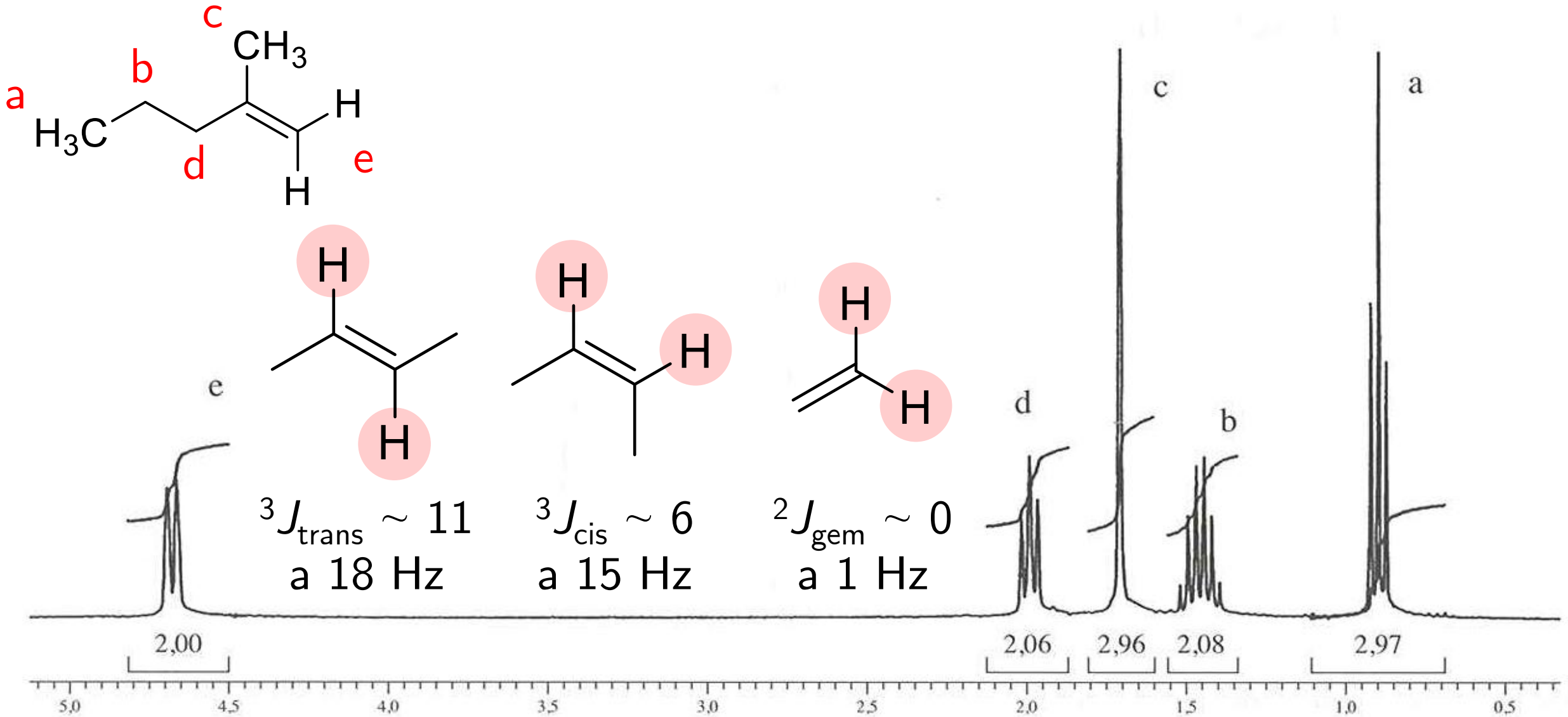


Universidade Federal
de São João del-Rei

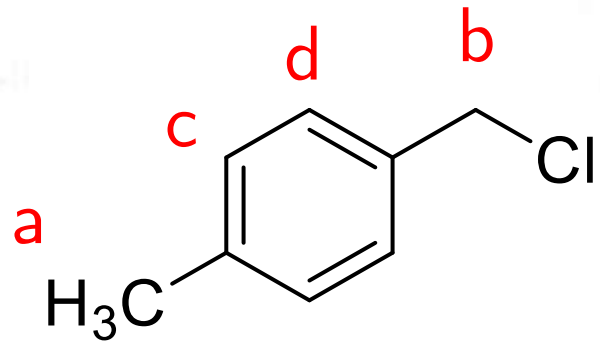


$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma B_0 \hbar$$

2. Espectros de RMN de ^1H de alcenos



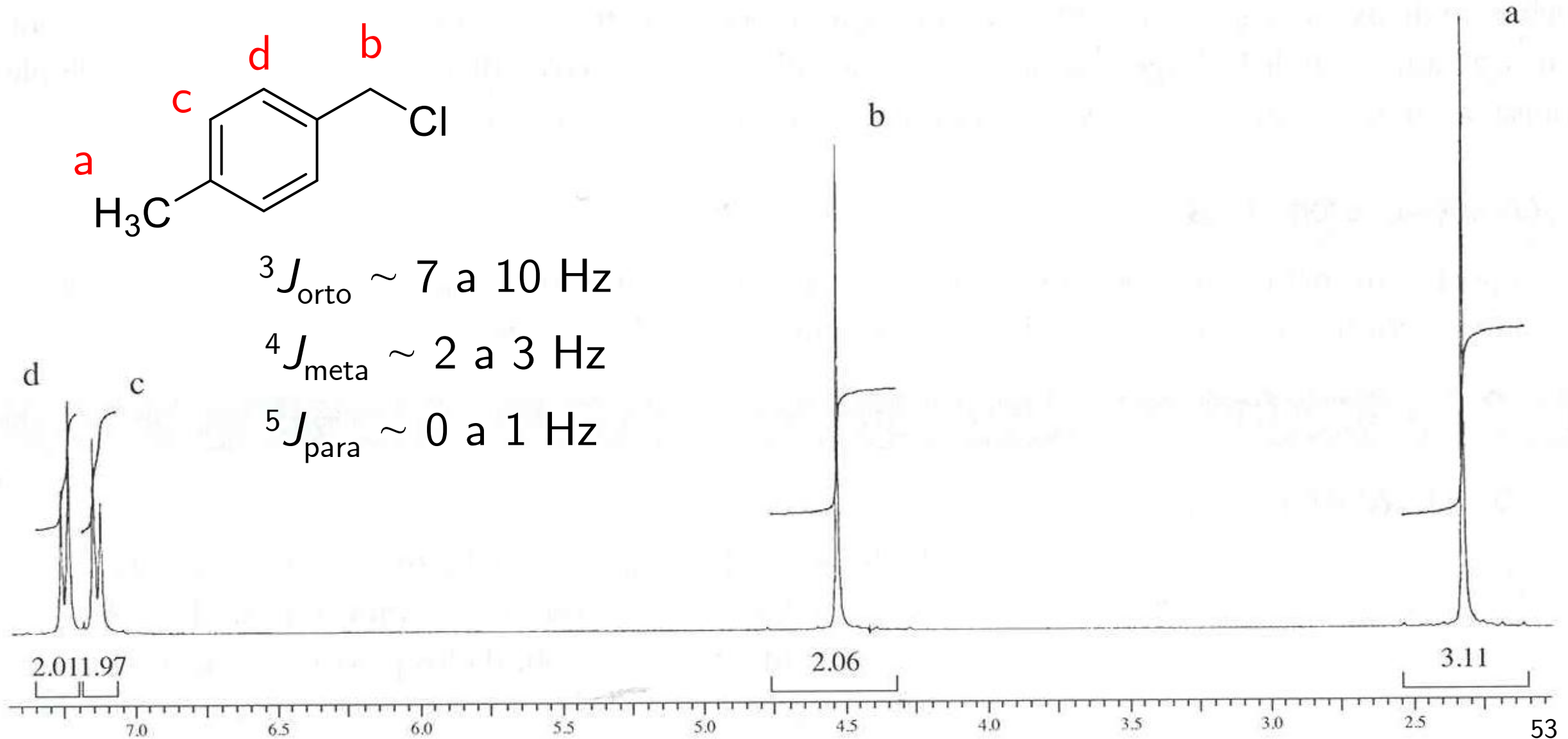
3. Espectros de RMN de ^1H de aromáticos



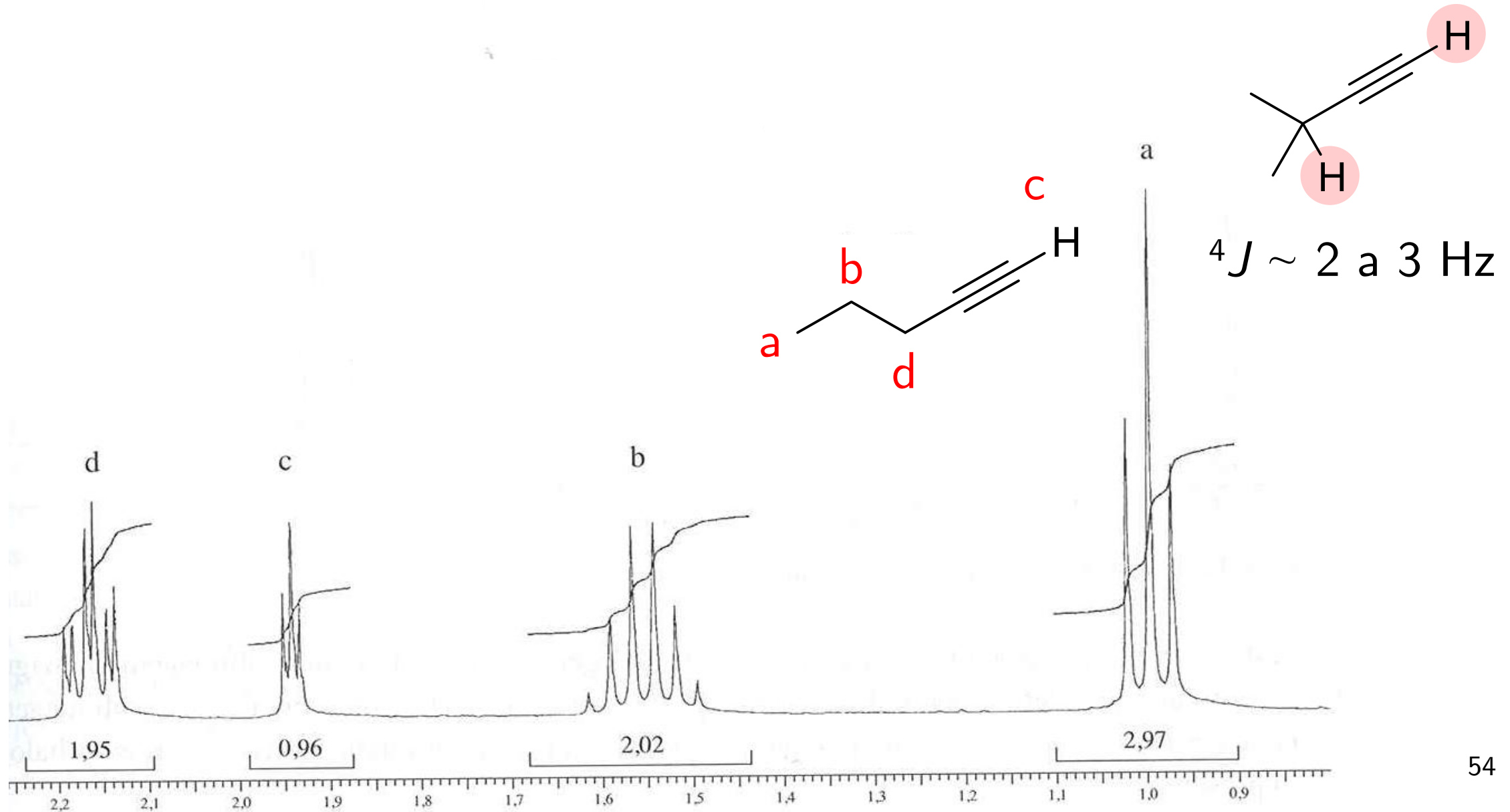
$${}^3J_{\text{orto}} \sim 7 \text{ a } 10 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{\text{meta}} \sim 2 \text{ a } 3 \text{ Hz}$$

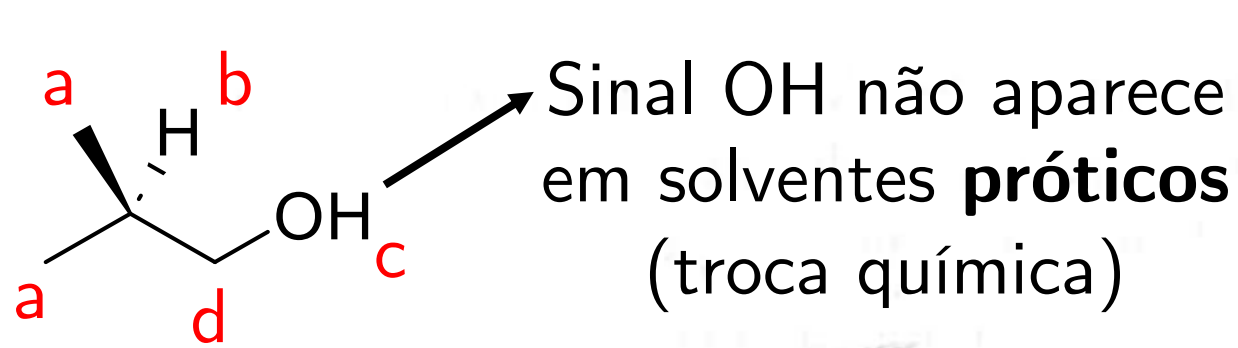
$${}^5J_{\text{para}} \sim 0 \text{ a } 1 \text{ Hz}$$



4. Espectros de RMN de ^1H de alcinos

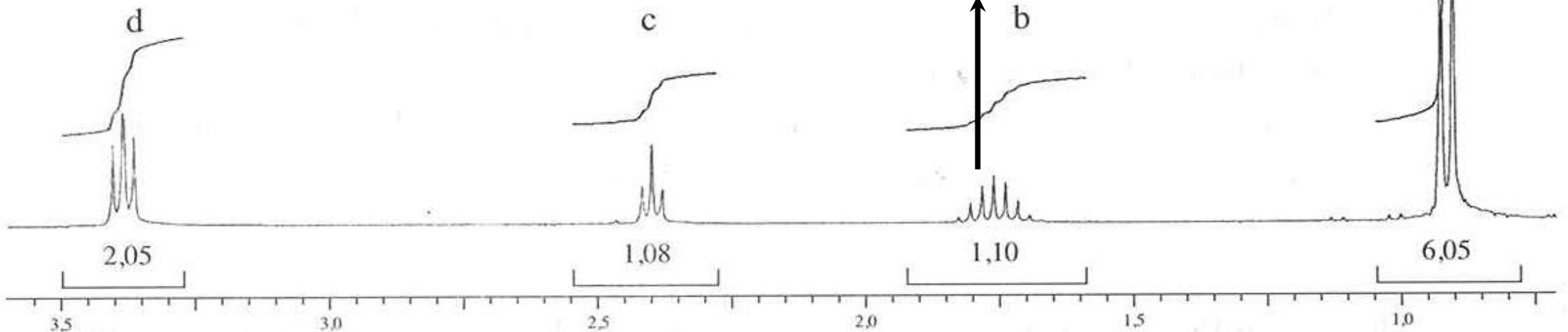


5. Espectros de RMN de ^1H de álcoois

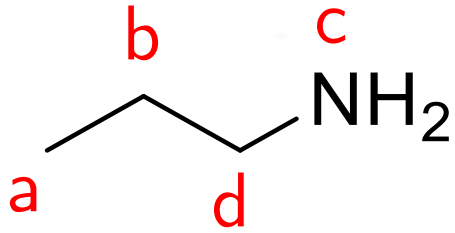


Solventes ideais para H lábeis:
DMSO- d_6 , CCl_4

Teste de identificação: D_2O



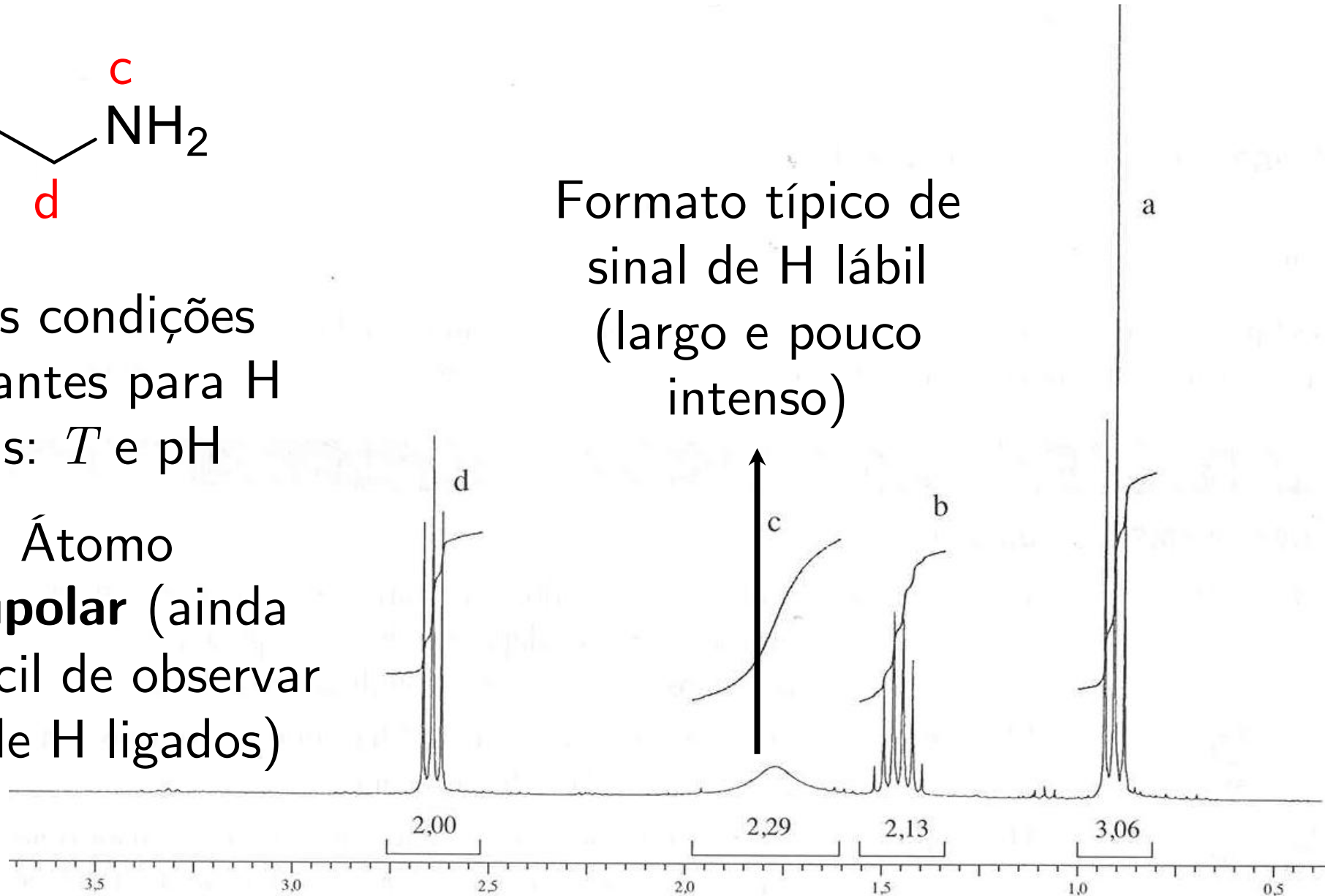
6. Espectros de RMN de ^1H de aminas



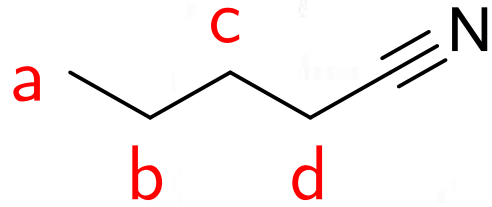
Outras condições importantes para H lábeis: T e pH

N: Átomo **quadrupolar** (ainda mais difícil de observar sinais de H ligados)

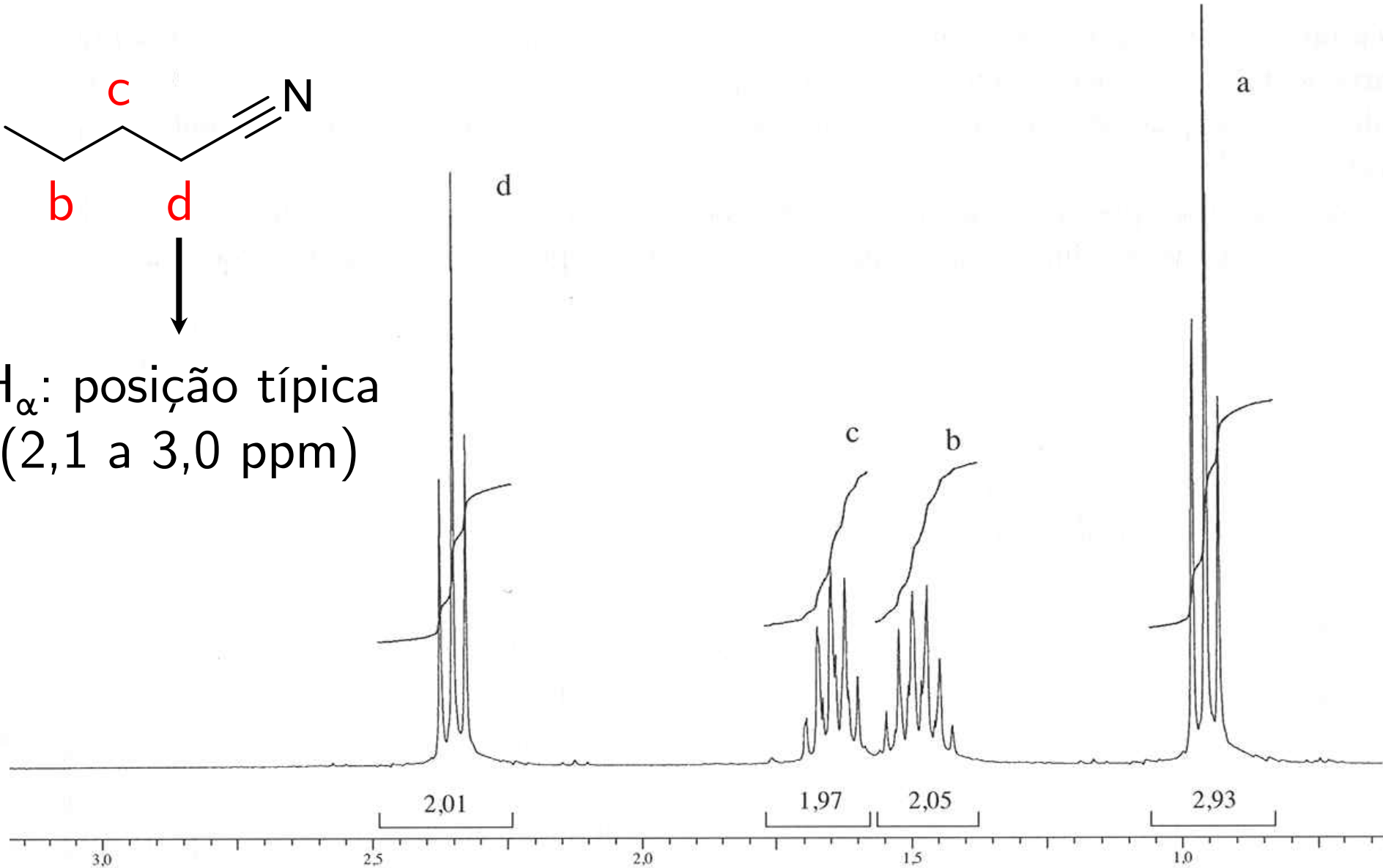
Formato típico de sinal de H lábil (largo e pouco intenso)



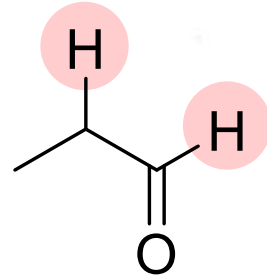
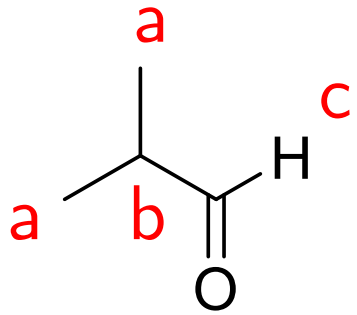
7. Espectros de RMN de ^1H de nitrilas



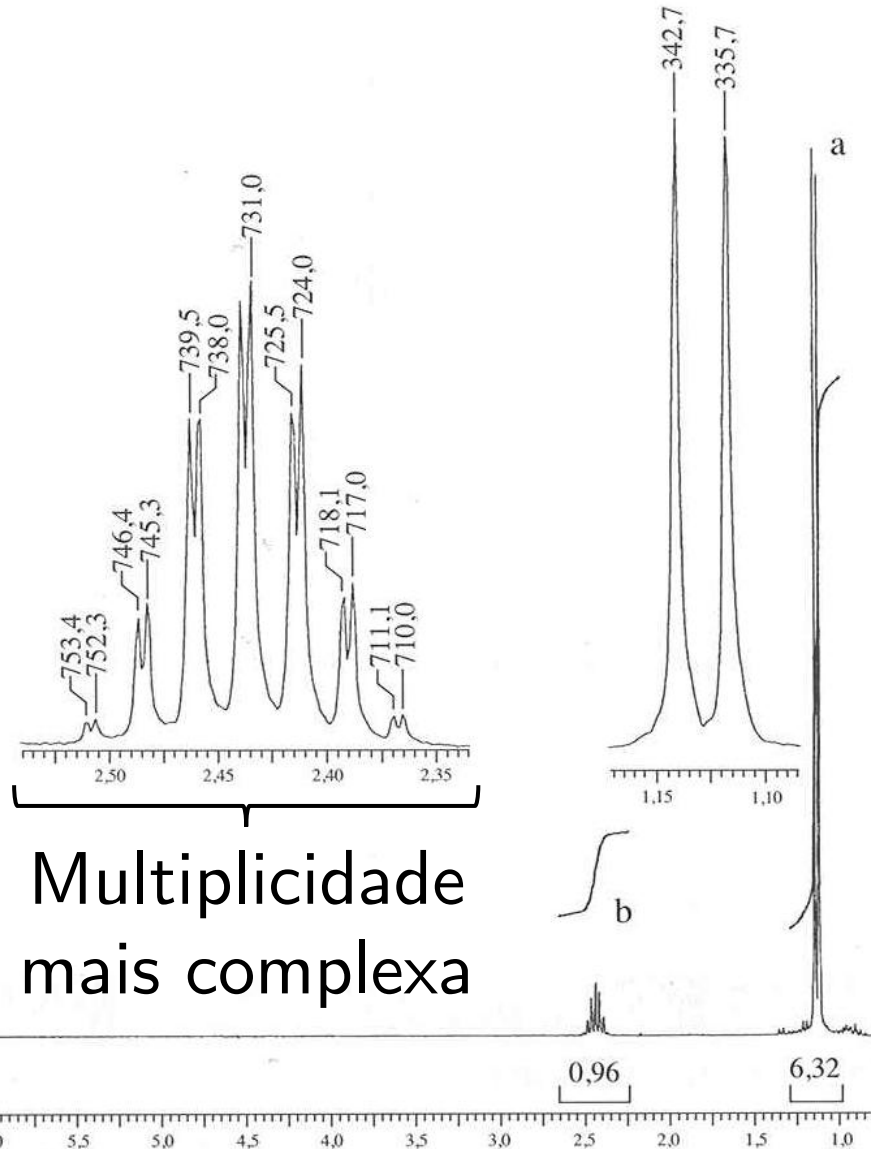
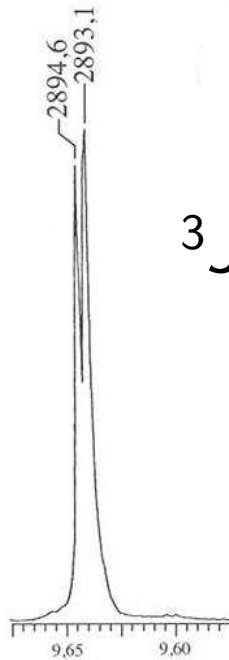
H_α : posição típica
(2,1 a 3,0 ppm)



8. Espectros de RMN de ^1H de aldeídos



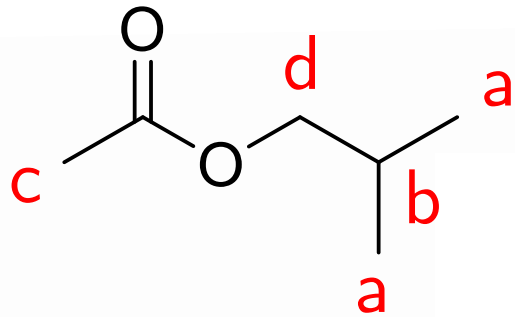
$^3J \sim 1 \text{ a } 3 \text{ Hz}$



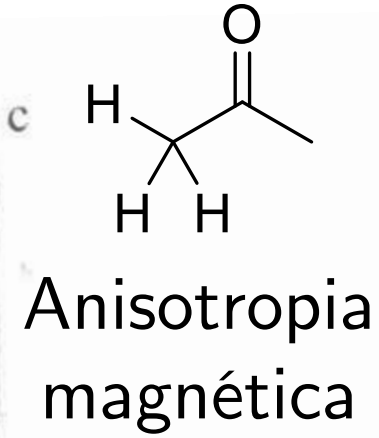
9,0 a 10,0 ppm: região típica de CHO

Multiplicidade mais complexa

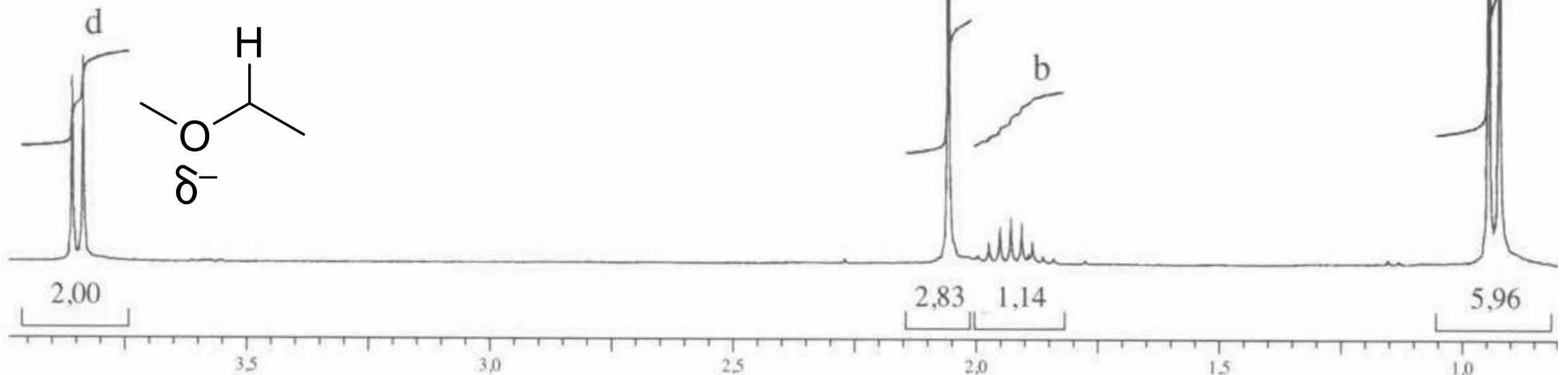
9. Espectros de RMN de ^1H de ésteres



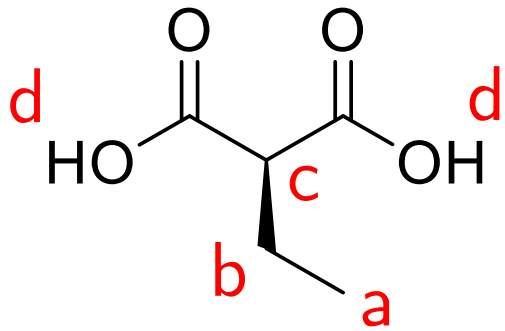
Região comum ←
para H α -
carbonílicos
(2,1 a 2,4 ppm)



Eletronegatividade

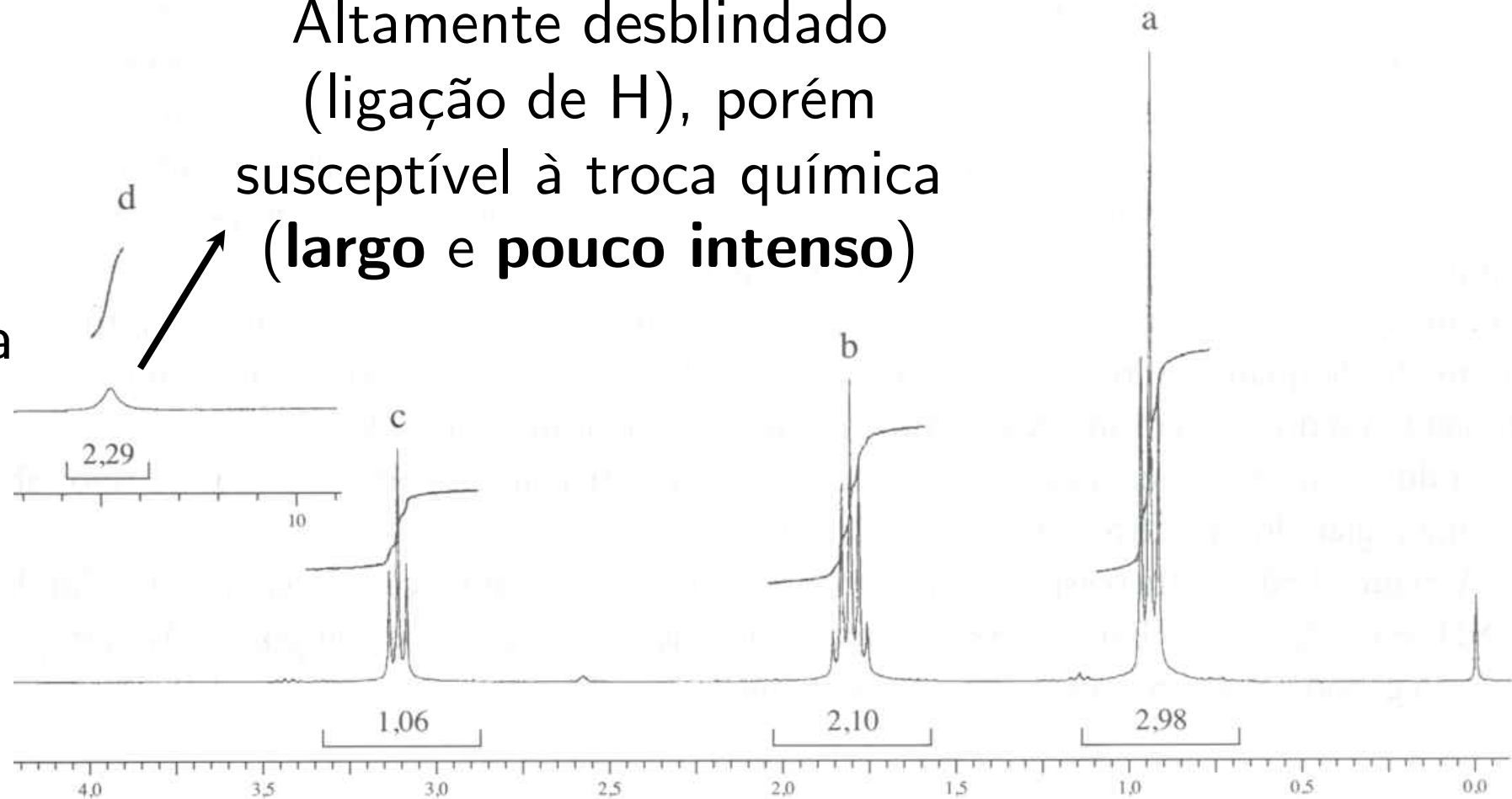


10. Espectros de RMN de ^1H de ácidos carboxílicos

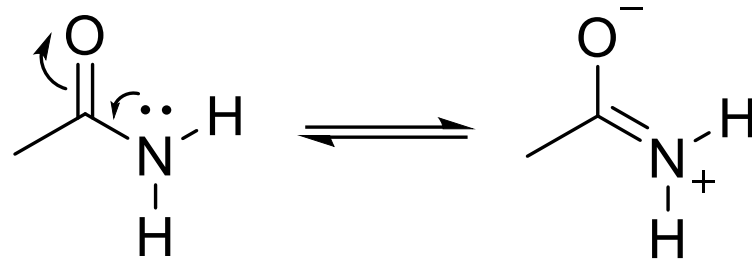
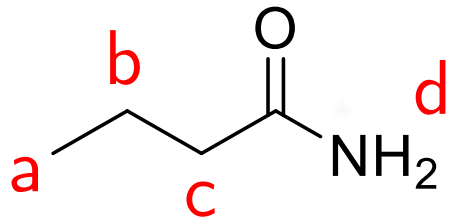


Altamente desblindado
(ligação de H), porém
susceptível à troca química
(**largo e pouco intenso**)

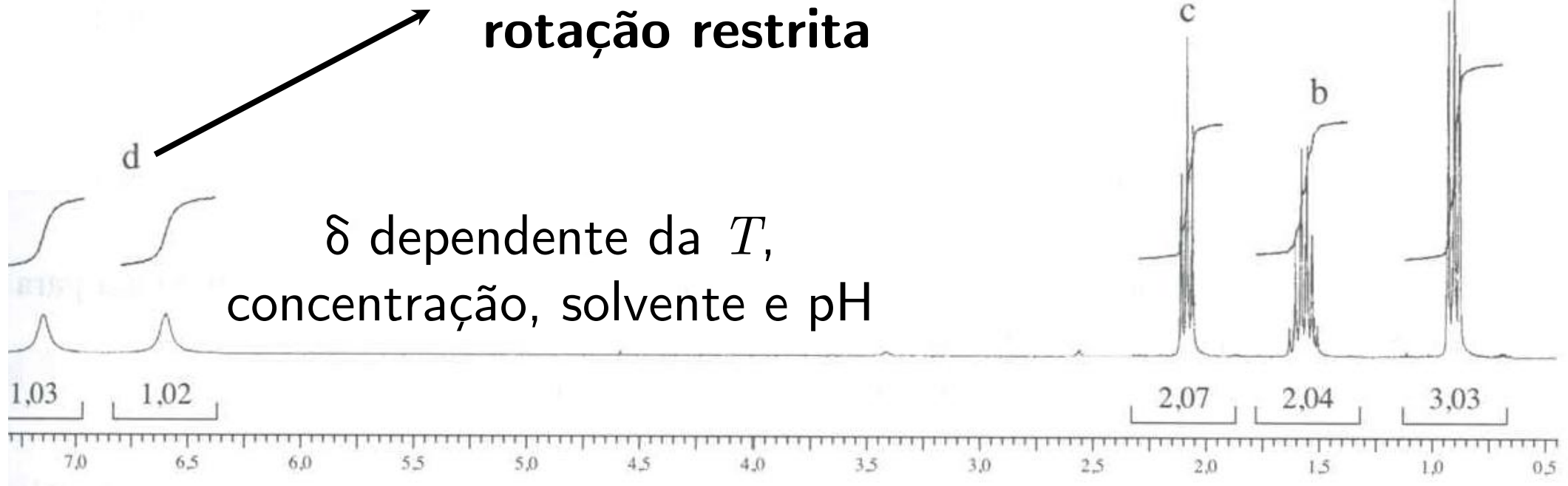
Região
característica
de COOH
(11 a 12
ppm)



11. Espectros de RMN de ^1H de ácidos amidas

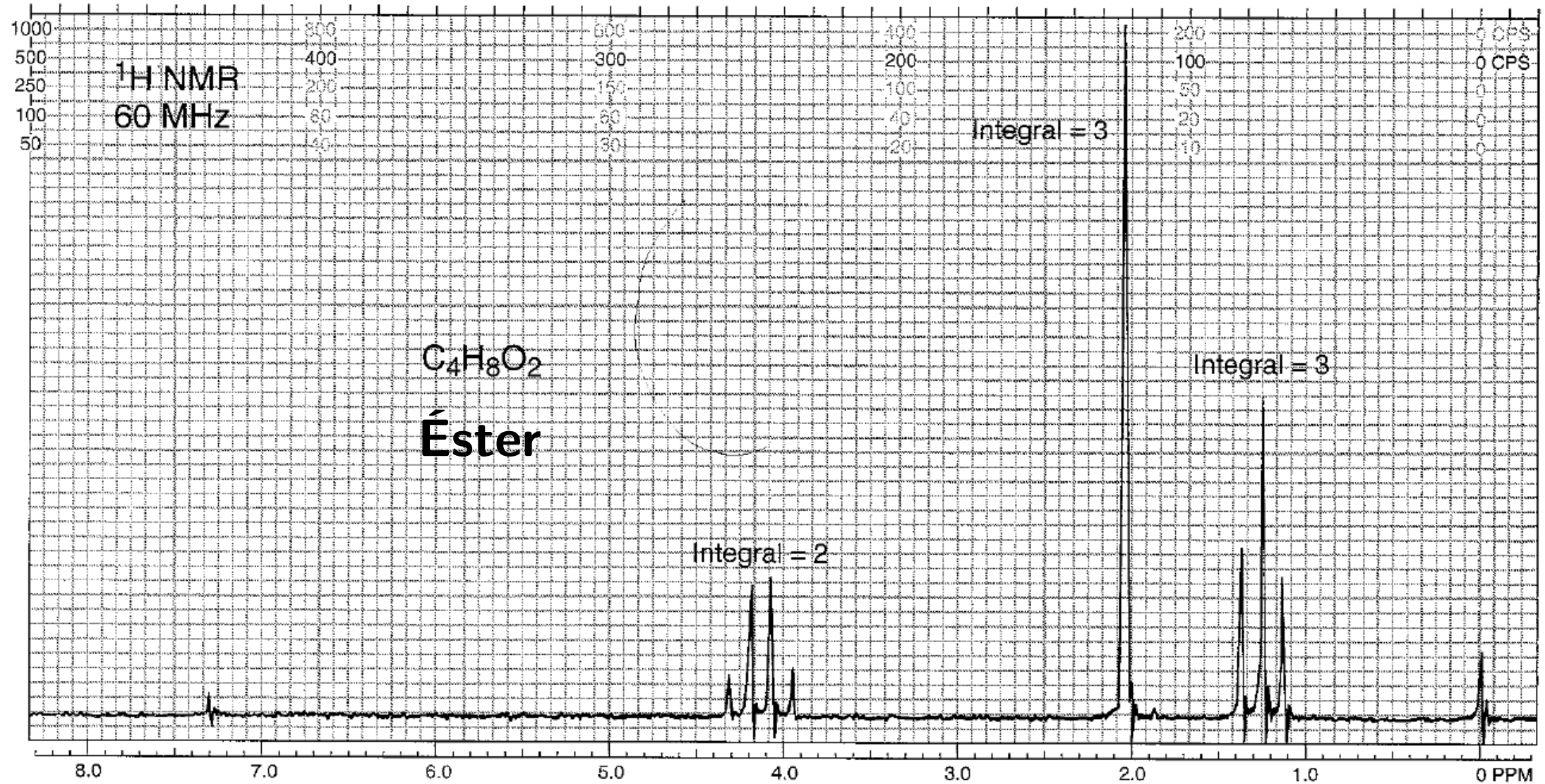


Conjugação: C-N possui alto caráter de C=N e **rotação restrita**



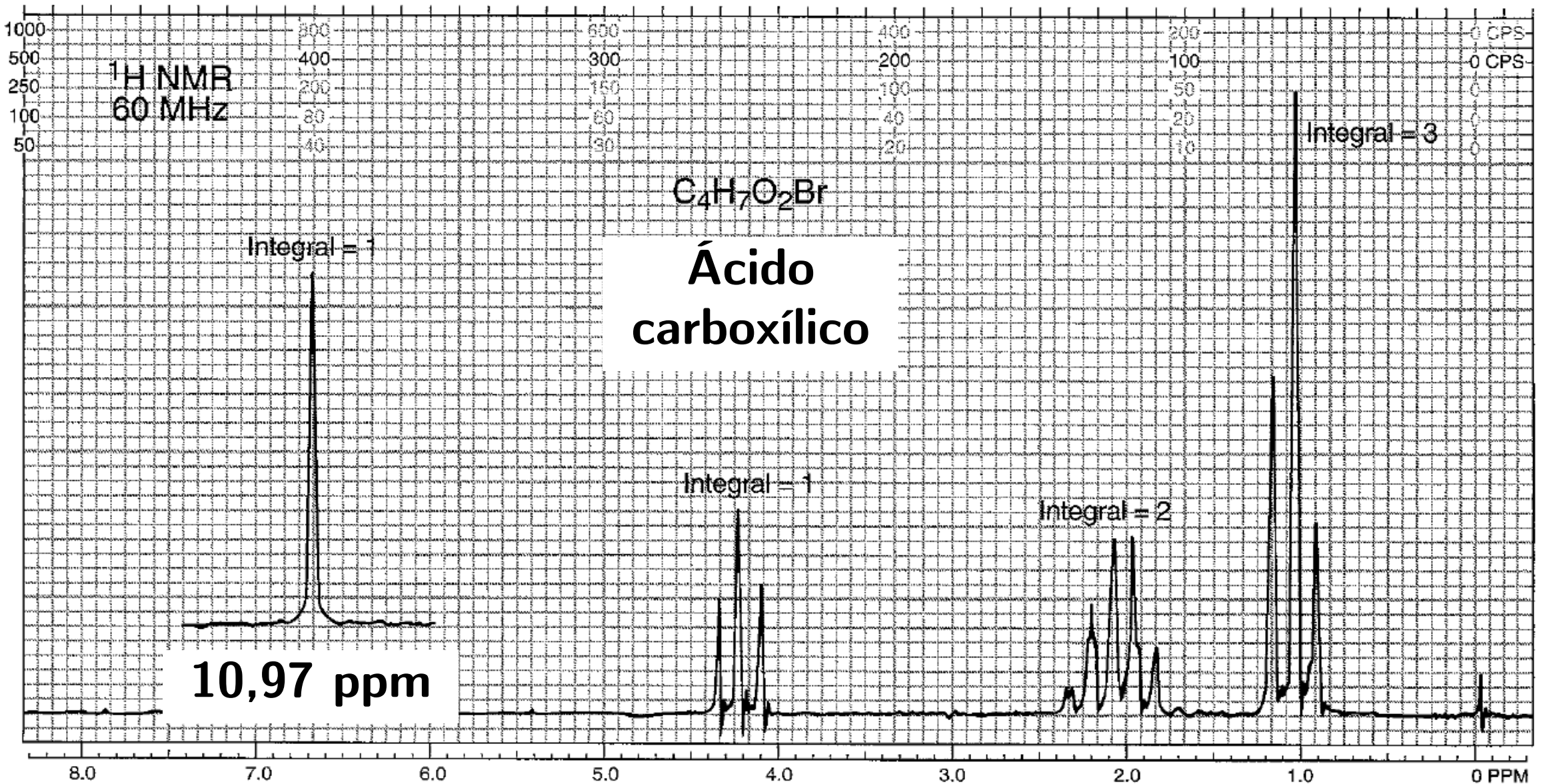
Exercícios – Estrutura a partir de espectro de ^1H

1



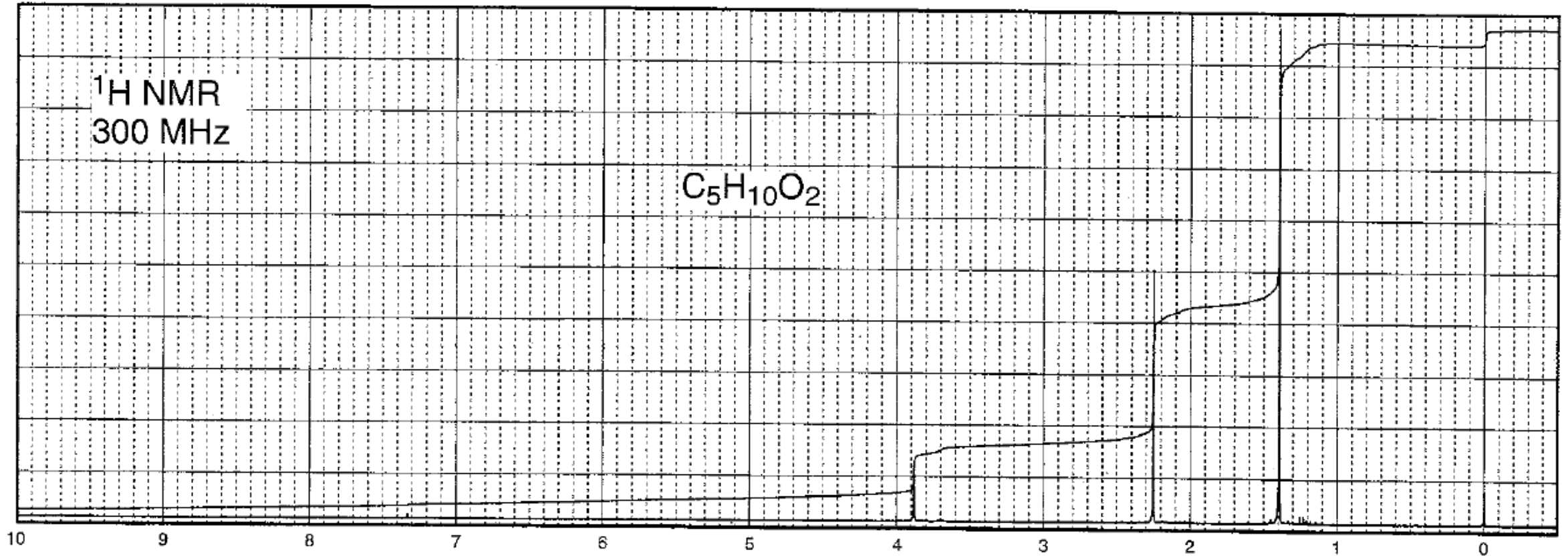
Exercícios – Estrutura a partir de espectro de ^1H

2



Exercícios – Estrutura a partir de espectro de ^1H

3



Infravermelho: Uma banda larga em 3450 cm^{-1} e uma banda intensa em 1713 cm^{-1}

Módulo 3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Parte 3 – Espectroscopia de RMN de ^{13}C

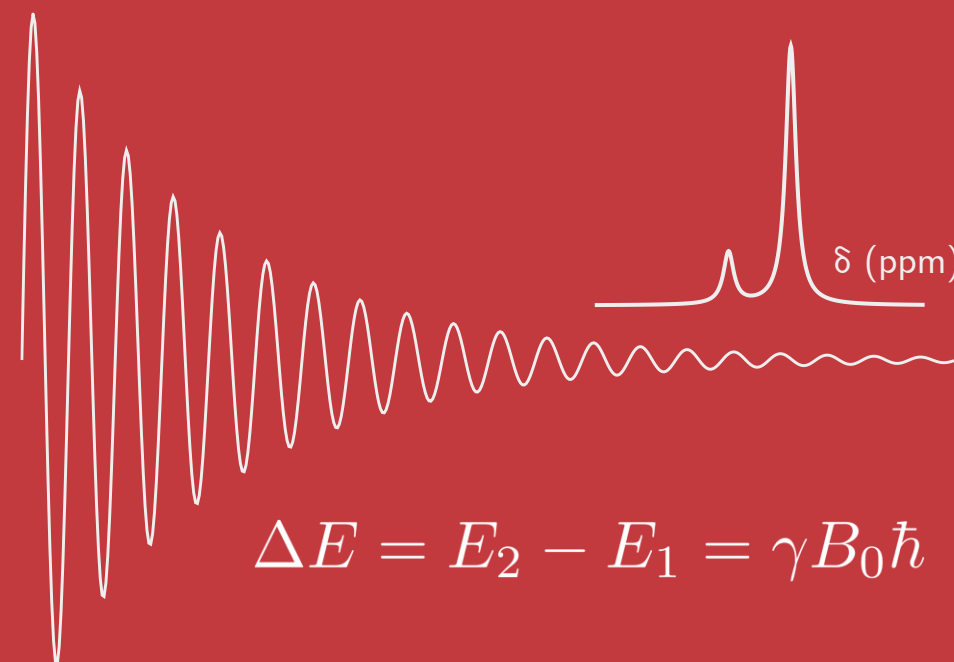
Lucas Raposo Carvalho

E-mail: lraposo@ufs.br

Departamento de Ciências Naturais – DCNAT
Métodos Físicos em Química Orgânica, 2025.2



Universidade Federal
de São João del-Rei



Sumário

1. O núcleo de ^{13}C : abundância isotópica e sensibilidade
2. Deslocamentos químicos de ^{13}C
3. Acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H e espectros desacoplados
4. Intensificação por efeito nuclear Overhauser (NOE)
5. Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)
6. ^{13}C e solventes deuterados
7. Acoplamentos spin-spin ^{13}C - ^{19}F e ^{13}C - ^{31}P

1. O núcleo de ^{13}C : abundância isotópica e sensibilidade

RMN de ^{13}C : **abundância isotópica** baixa do isótopo sensível (**problema**).

Isótopo	p	n	I	Abundância isotópica (%)	γ_{N} ($10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
^{12}C	6	6	0	98,93	0
^{13}C	6	7	1/2	1,07	67,2828
^{14}C	6	8	0	Traço	0

Abundância isotópica baixa \rightarrow baixa **probabilidade** baixa de encontrar em uma molécula.

Espectros de RMN de ^{13}C **não** serão oriundos de **uma única** molécula.

1. O núcleo de ^{13}C : abundância isotópica e sensibilidade

Intensidade de sinais de ^{13}C : ~ 6000 vezes **menor** que observado para ^1H

1. Abundância isotópica do ^1H (99,9885 %) é maior que do ^{13}C (1,07 %);

2. $\gamma_{\text{N}}(^1\text{H}) > \gamma_{\text{N}}(^{13}\text{C}) \rightarrow N_2/N_1 (^1\text{H}) \gg N_2/N_1 (^{13}\text{C})$

Solução: Aquisição de **mais** espectros para ^{13}C (trivial com FT).

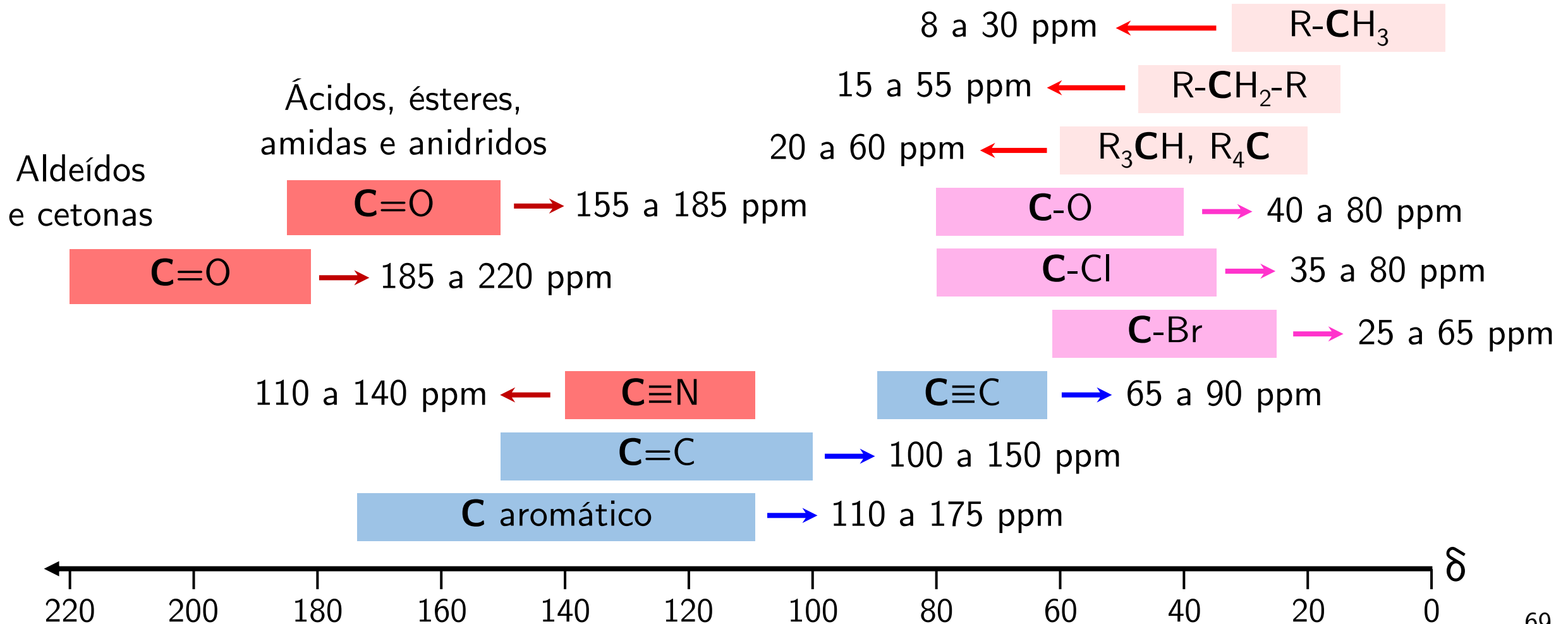
Importante: $\gamma (^1\text{H}) \sim 4 \times \gamma (^{13}\text{C})$

300 MHz para ^1H : 75 MHz para ^{13}C

$$\boxed{\omega_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}} \quad \omega_0 (^1\text{H}) = \frac{\gamma (^1\text{H}) B_0}{2\pi} = \frac{(4 \times \gamma (^{13}\text{C})) B_0}{2\pi} = 4 \times \omega_0 (^{13}\text{C})$$

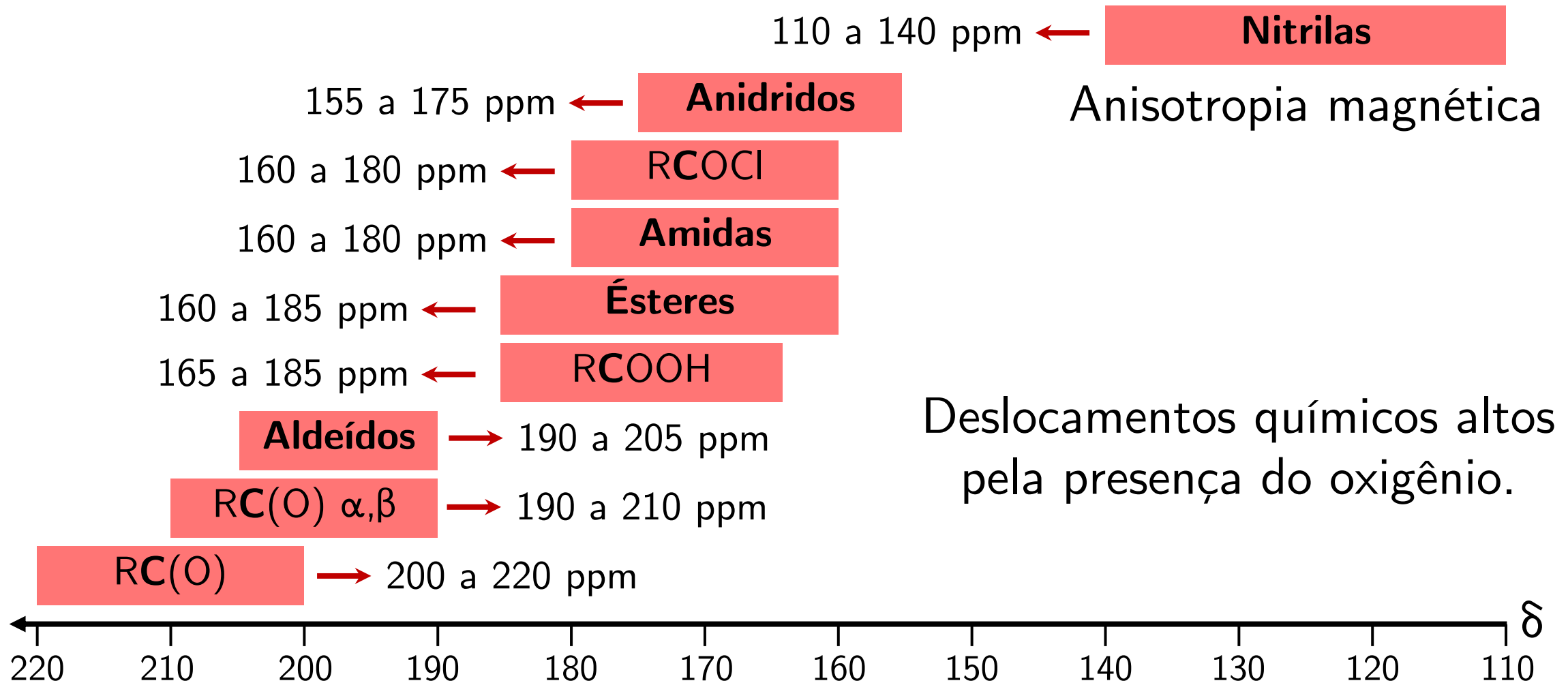
2. Deslocamentos químicos de ^{13}C

^{13}C : **Janela espectral** de \sim 220 ppm.



2. Deslocamentos químicos de ^{13}C

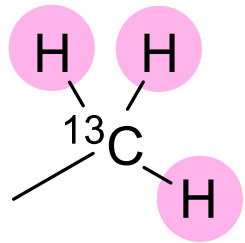
Compostos carbonílicos: 100 ppm a 220 ppm.



3. Acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H e espectros desacoplados

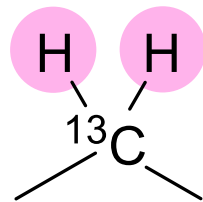
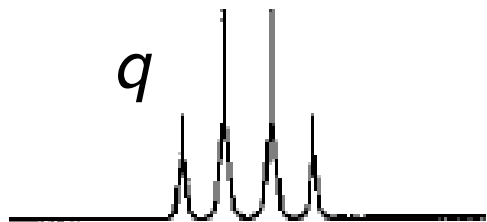
Como a abundância isotópica do ^{13}C é baixa (1,07 %), a probabilidade de se encontrar **dois** núclídeos de ^{13}C **adjacentes** é excessivamente baixa.

Porém, como o ^{13}C possui $I = 1/2$, ele apresenta acoplamento spin-spin (J) **heteronuclear** com o ^1H e segue a regra do **$n + 1$** .



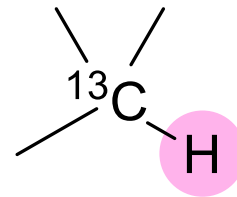
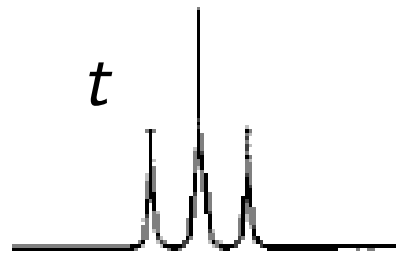
$$n + 1 = 4$$

(metílico)



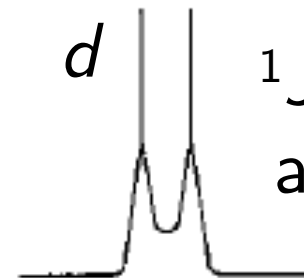
$$n + 1 = 3$$

(metilênico)



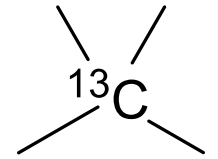
$$n + 1 = 2$$

(metínico)



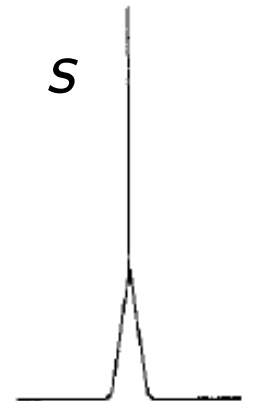
$${}^1J_{\text{CH}} \sim 100$$

a 250 Hz!



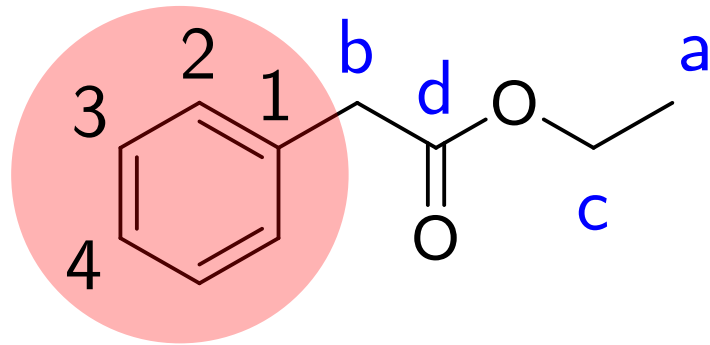
$$n + 1 = 1$$

(quaternário)



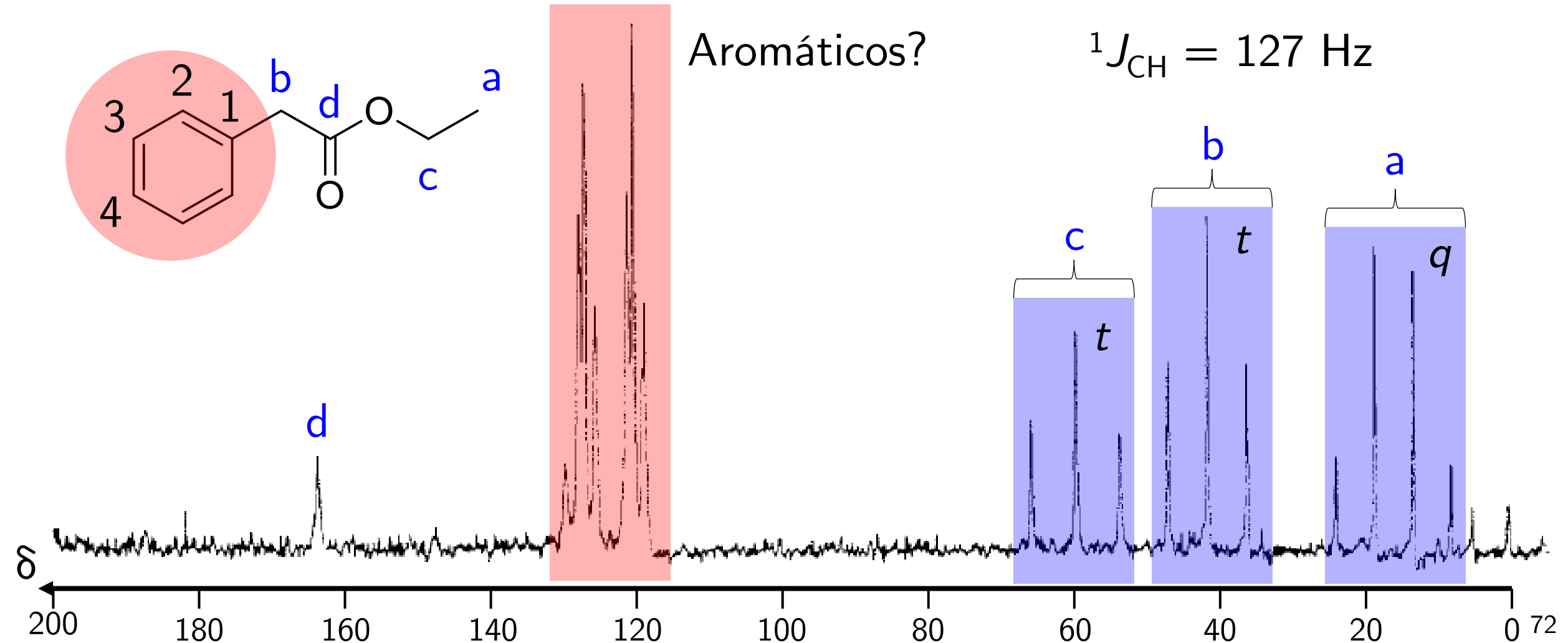
3. Acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H e espectros desacoplados

Espectros de ^{13}C com acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H : **acoplados**.



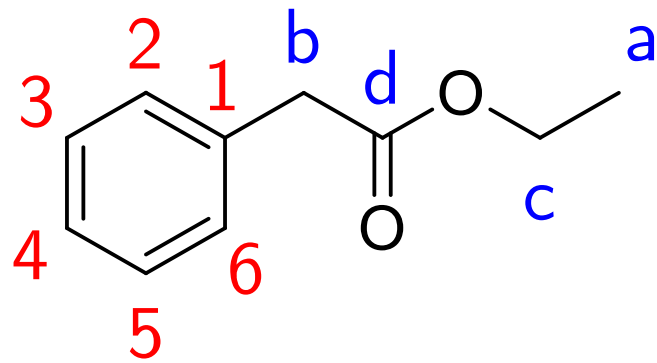
Aromáticos?

$$^1J_{\text{CH}} = 127 \text{ Hz}$$



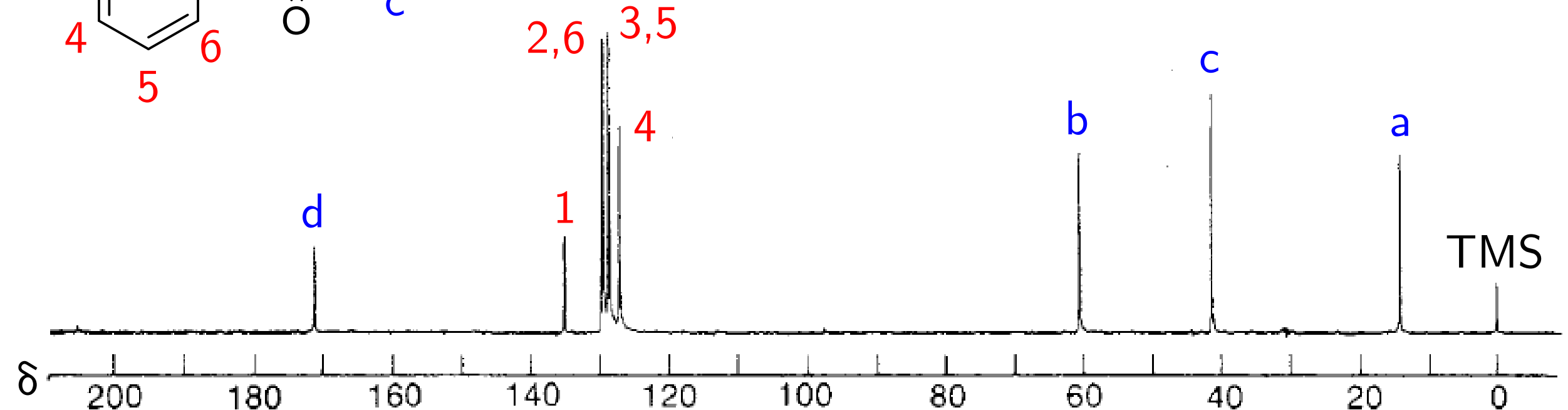
3. Acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H e espectros desacoplados

Espectros de ^{13}C **desacoplados**: sinais de ^{13}C como **simpletos**.



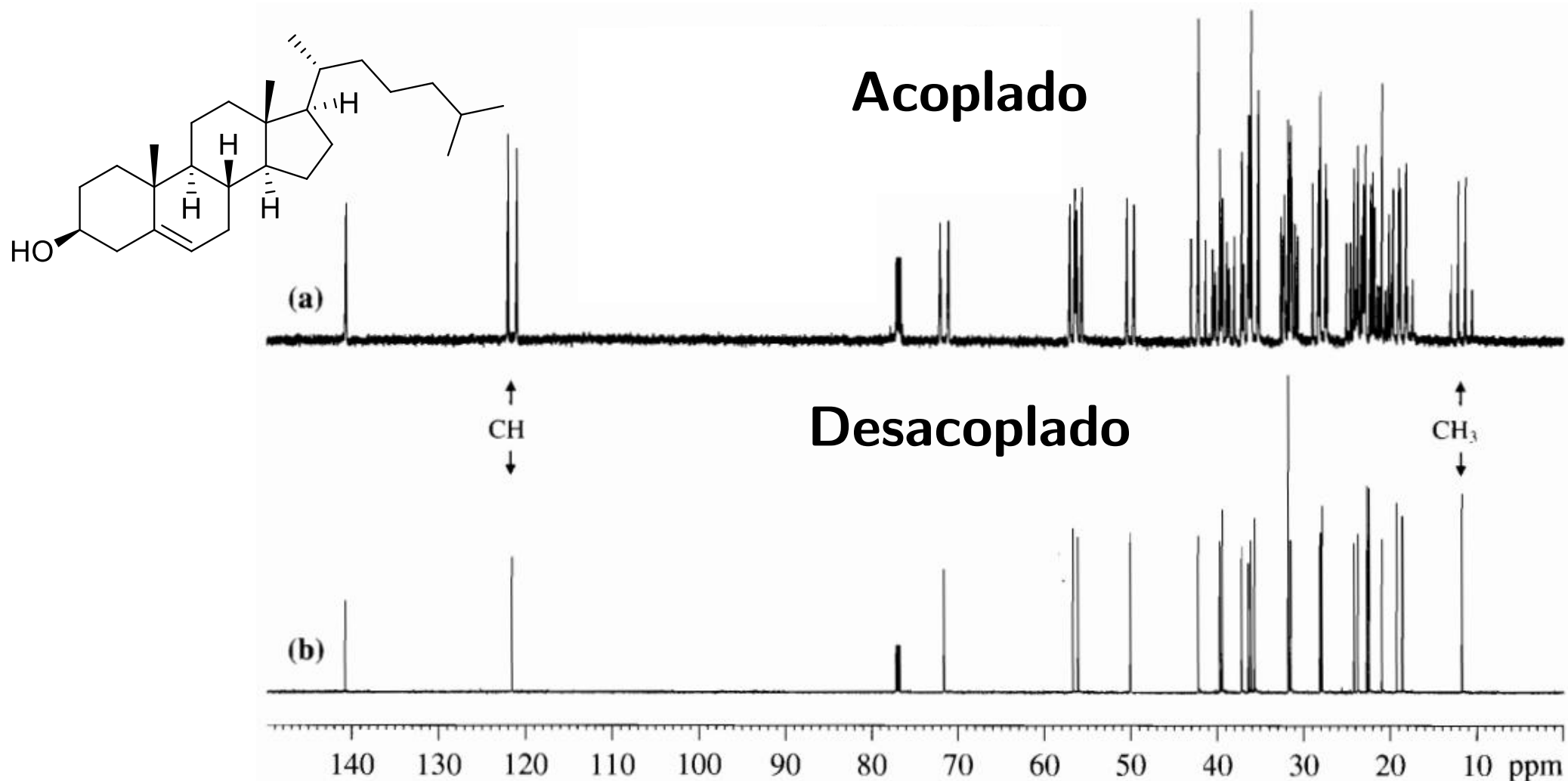
Espectro fica mais limpo, facilitando a interpretação.

Por que $^1J_{\text{CH}}$ não é um problema para espectros de ^1H ?



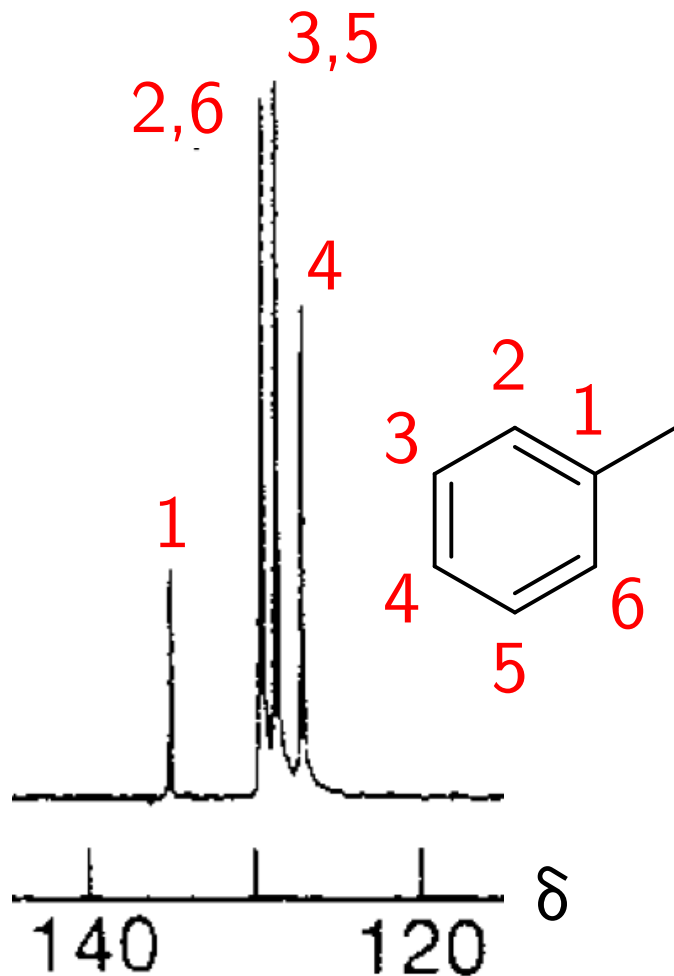
3. Acoplamento spin-spin ^{13}C - ^1H e espectros desacoplados

A complexidade de espectros **desacoplados** em comparação com **acoplados** fica mais significativa quanto maior a complexidade da amostra.



4. Intensificação por efeito nuclear Overhauser (NOE)

Espectro de ^{13}C **desacoplado** do benzoato de etila: **intensidades diferentes**.



Intensidade do sinal \propto **número de hidrogênios** ligados ao átomo de ^{13}C .

Intensificação do sinal pelo **efeito nuclear Overhauser (NOE)** que, nesse caso, é **heteronuclear**.

$$\text{NOE}_{\text{max}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_{\text{irr}}}{\gamma_{\text{obs}}} \right)$$

γ_{irr} : Razão magnetogírica do nuclídeo irradiado

NOE_{max} : **Intensificação**
máxima observável

γ_{obs} : Razão magnetogírica do nuclídeo observado

4. Intensificação por efeito nuclear Overhauser (NOE)

Sinais de ^{13}C não costumam ser **integrados** por dois motivos:

1. A intensificação dos sinais por NOE reflete em uma intensidade de sinal e, portanto, um **área sob a curva** que não reflete, **apenas**, a quantidade de átomos com um determinado δ ;

$$S(\text{CH}_3) > S(\text{CH}_2) > S(\text{CH}) > S(\text{C})$$

2. O **tempo de relaxação longitudinal** (T_1) de átomos de carbono é **variado** e experimentos não costumam usar o *delay* necessário para que **todos** os núcleos voltem ao estado fundamental. Isso reflete em uma quantidade imprecisa de núcleos pela integração.

5. *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer* (DEPT)

Espectros de ^{13}C **desacoplados** de ^1H : clareza em troca da **multiplicidade**.

Técnicas que mantêm a **simplicidade** do espectro **com multiplicidade** dos sinais: SFORD, APT e INEPT.

Técnica atual mais comum: DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*).

Intensificação do sinal por **transferência de polarização** do ^1H para o ^{13}C sem distorção da multiplicidade.

“**Codificação**” da multiplicidade do ^{13}C (metílico – CH_3 , metilênico – CH_2 , metínico – CH , ou quaternário – C) de acordo com o J_{CH} .

5. Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)

Parâmetro: ângulo θ baseado no J e no tempo de espera, Δ .

$$\theta = 180 \times J \times \Delta$$

CH: $I \propto \sin \theta$

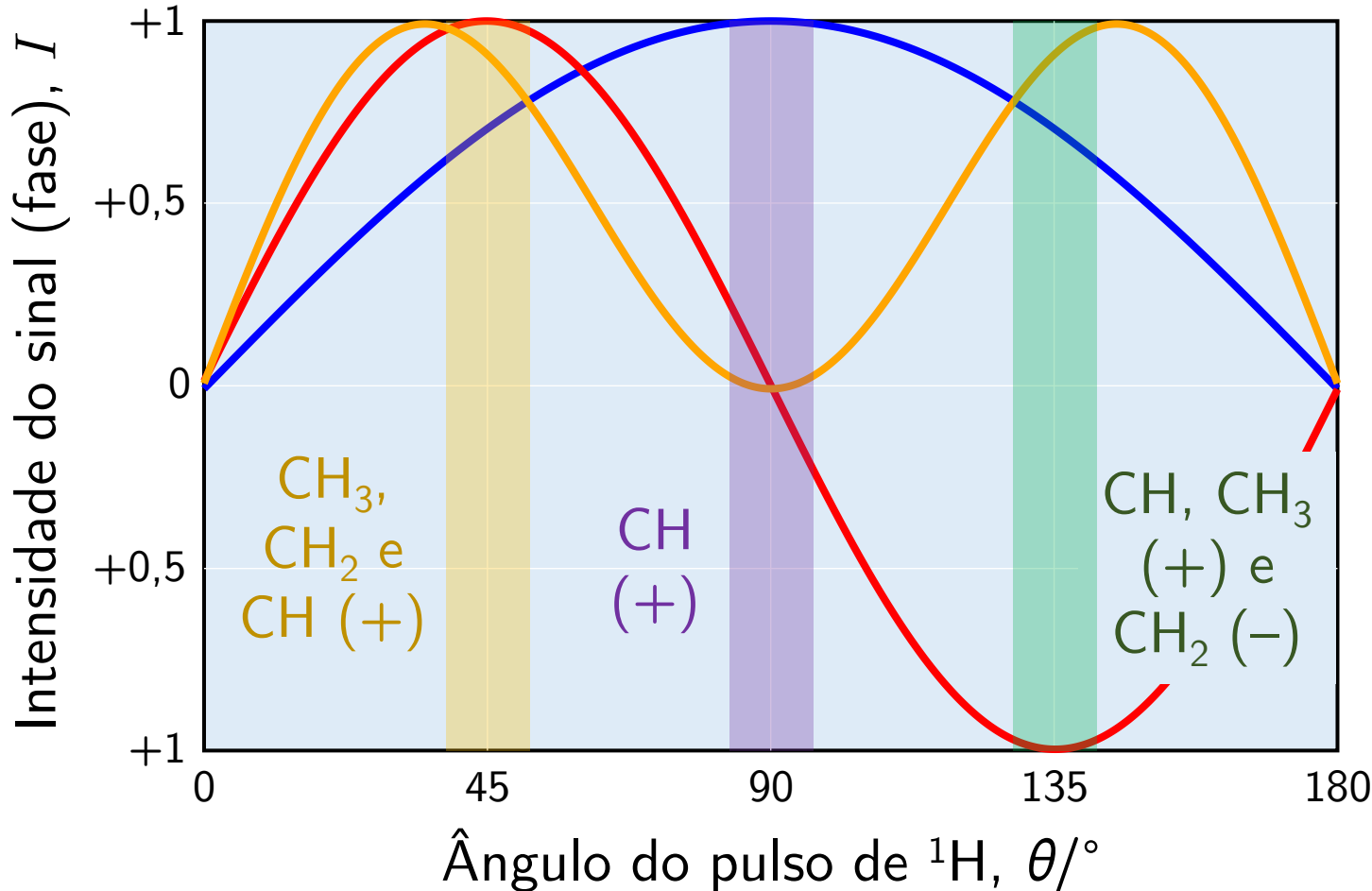
θ	45°	90°	135°
I	~ 0,71	1	~ 0,71

CH₂: $I \propto 2 \sin \theta \cos \theta$

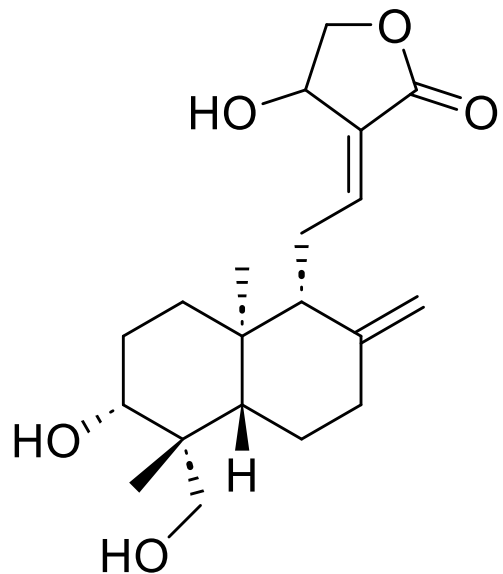
θ	45°	90°	135°
I	1	0	-1

CH₃: $I \propto 3 \sin \theta \cos^2 \theta$

θ	45°	90°	135°
I	~ 1	0	~ 1



5. Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)



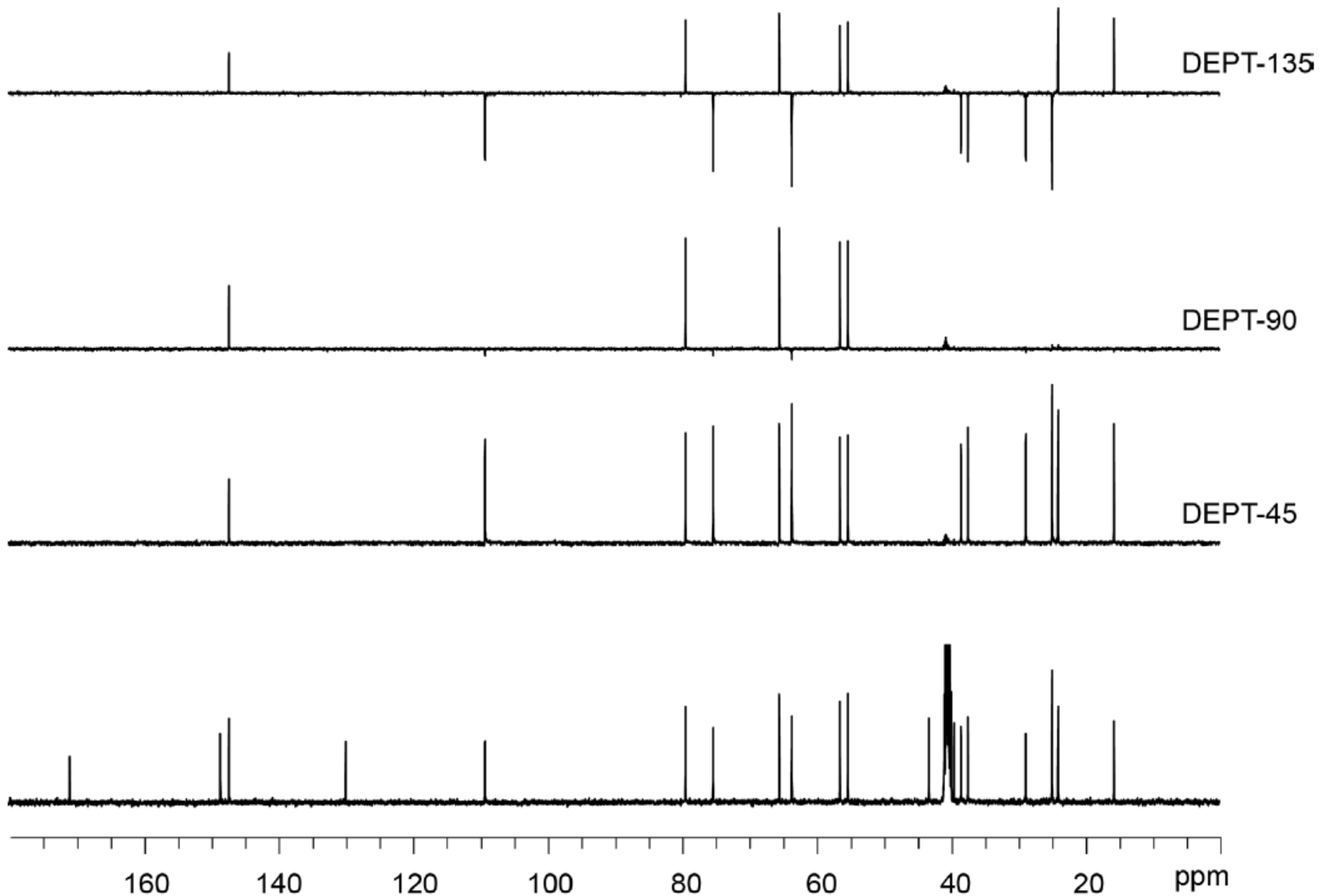
Andrografolídeo

19 sinais de ^{13}C

2 x CH_3

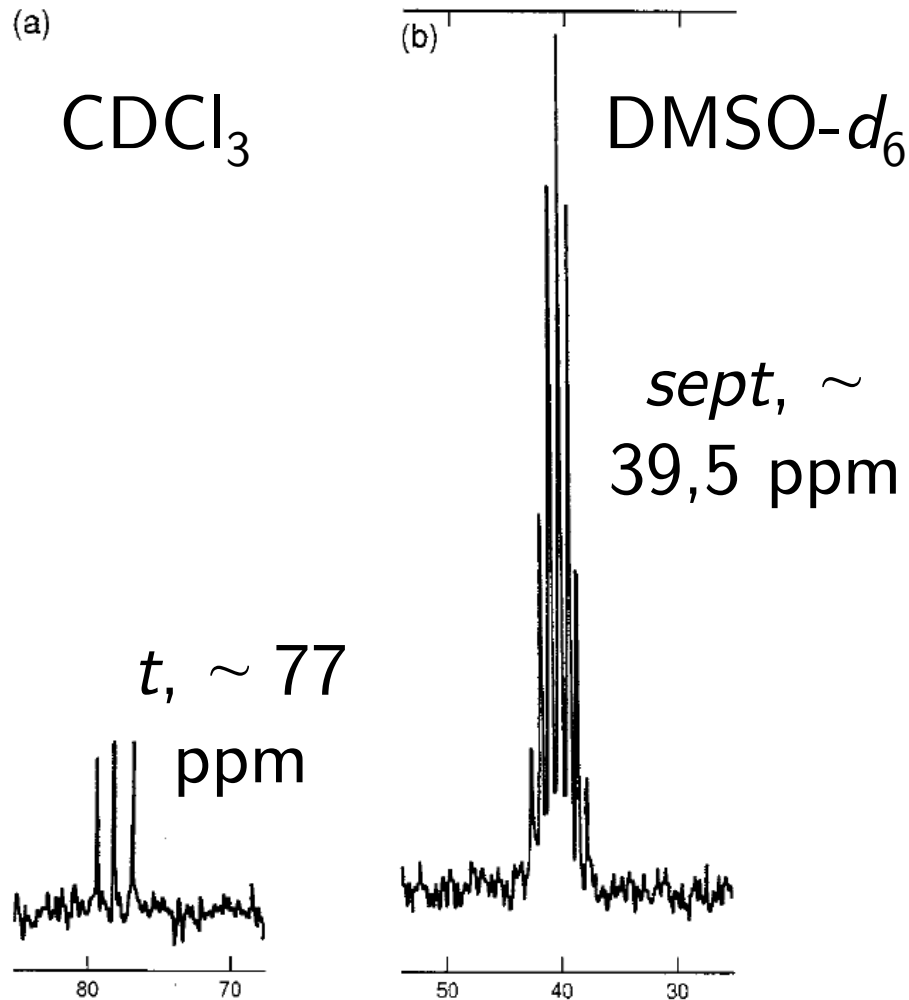
7 x CH_2

5 x CH



6. ^{13}C e solventes deuterados

^{13}C : Padrões de **multiplicidade** para determinados solventes.



^2H (D) **não** possui $I = 1/2$ ($I = 1$) e a regra do **$n + 1$** **não** se aplica:

$$\text{Multiplicidade} = (2 \times n \times I) + 1$$

n = número de núcleos equivalentes ligados

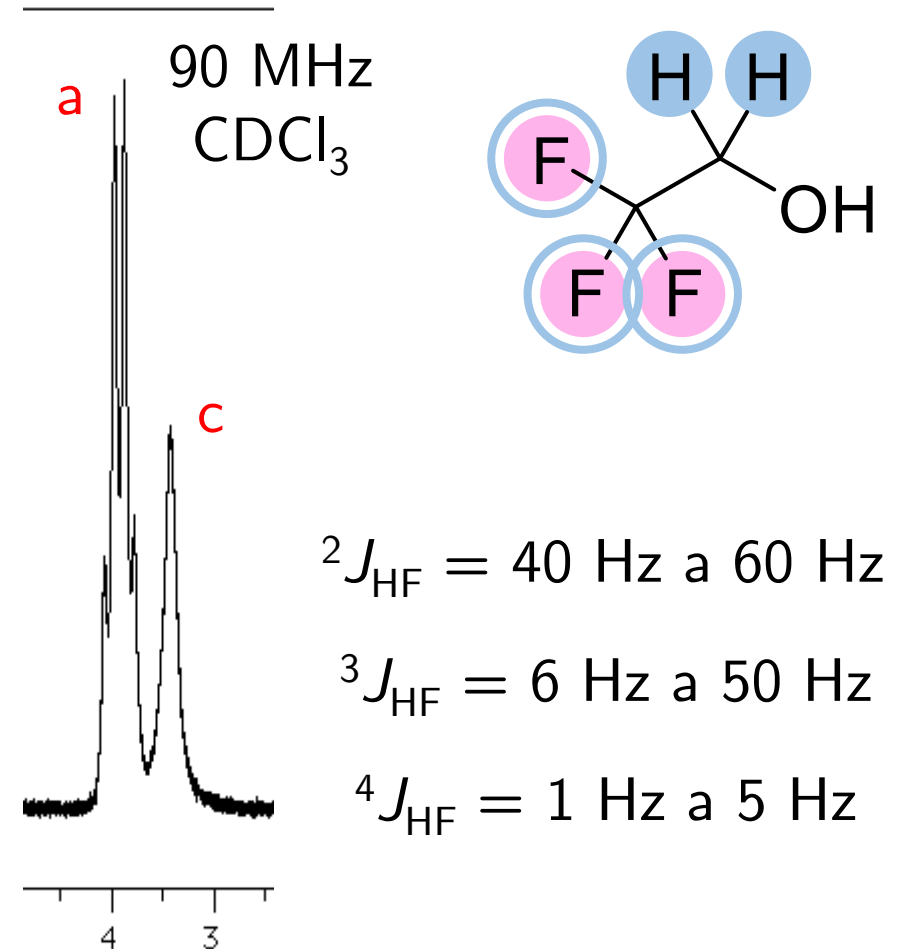
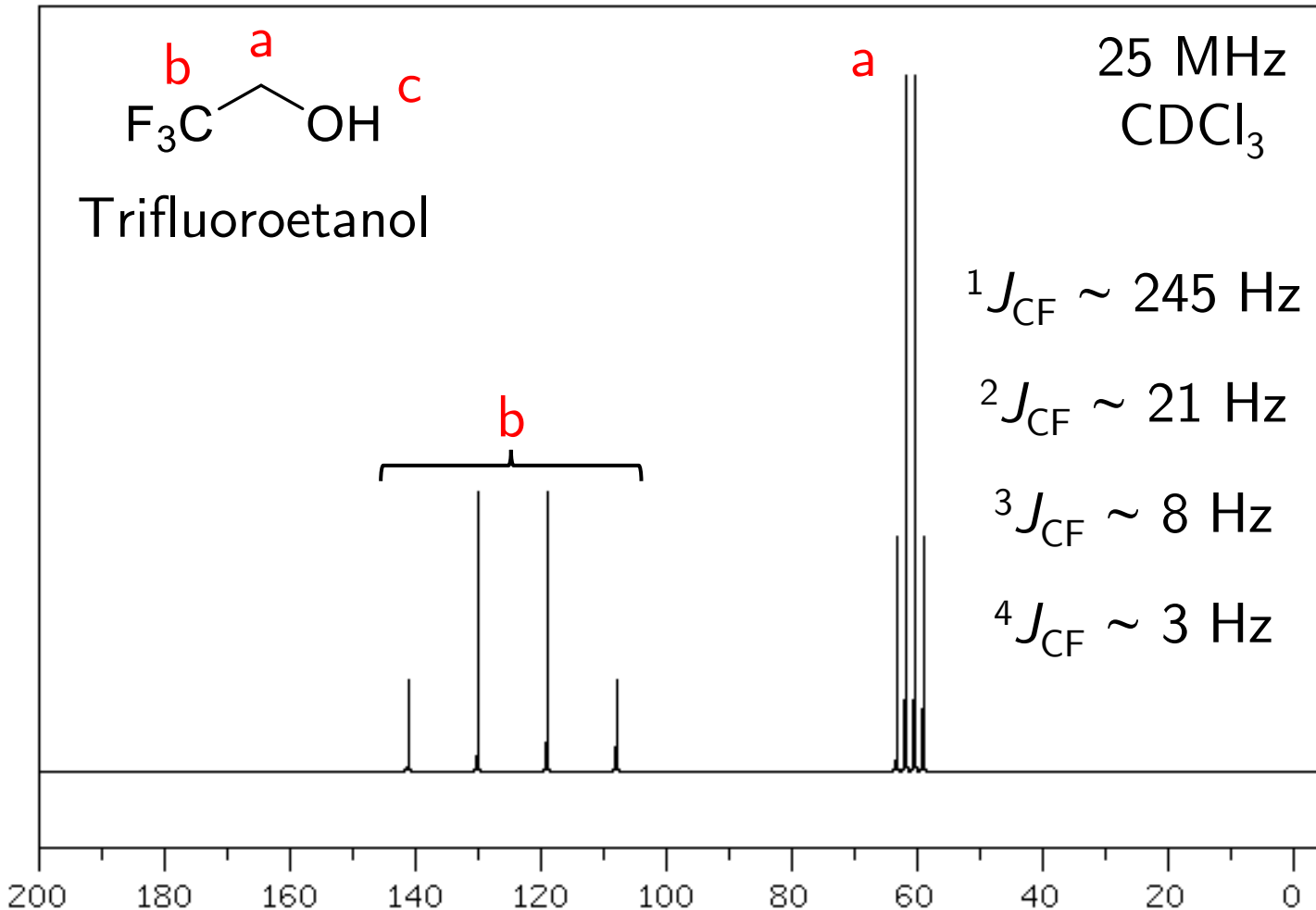
$I = I$ dos núcleos ligados

$$\text{D}_3\text{CS(O)CD}_3 \rightarrow (2 \times 3 \times 1) + 1 = 7 \text{ (sept)}$$

$$\text{CDCl}_3 \rightarrow (2 \times 1 \times 1) + 1 = 3 \text{ (t)}$$

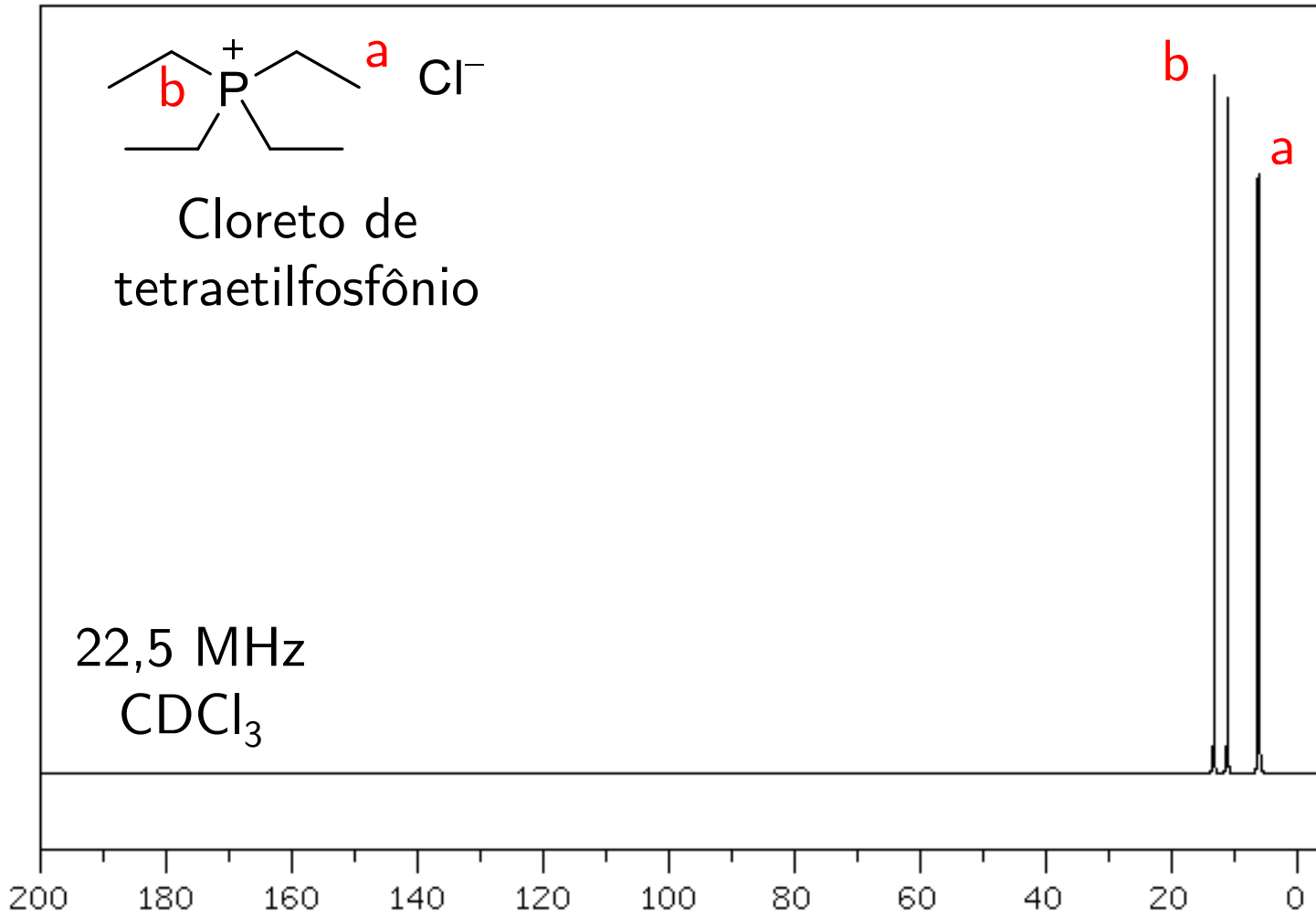
7. Acoplamentos spin-spin ^{13}C - ^{19}F e ^{13}C - ^{31}P

Acoplamentos ^{13}C - ^{19}F : multiplicidades iguais a ^1H - ^1H e ^1H - ^{19}F , seguindo a regra $n + 1$ ($I = 1/2$).



7. Acoplamentos spin-spin ^{13}C - ^{19}F e ^{13}C - ^{31}P

Acoplamentos ^{13}C - ^{31}P : multiplicidades iguais aos observados para ^1H - ^1H , seguindo a regra $n + 1$ ($I = 1/2$).



J_{CP} varia bruscamente com o estado de oxidação do fósforo, número de ligações e ambiente eletrônico.

Módulo 3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Parte 4 – Acoplamentos spin-spin

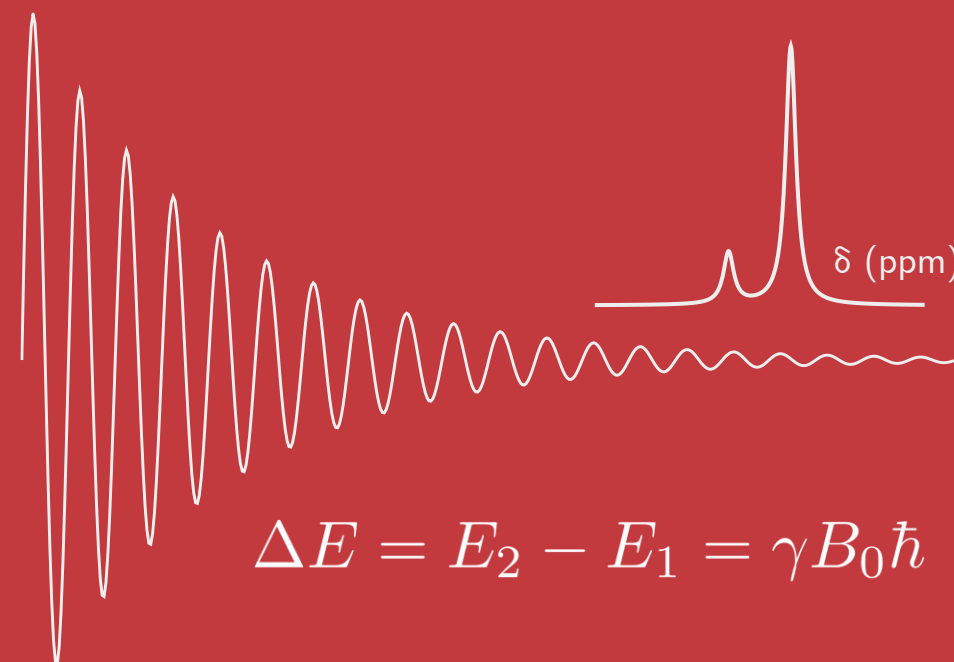
Lucas Raposo Carvalho

E-mail: lraposo@ufsj.edu.br

Departamento de Ciências Naturais – DCNAT
Métodos Físicos em Química Orgânica, 2025.2



Universidade Federal
de São João del-Rei



Sumário

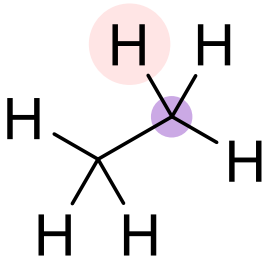
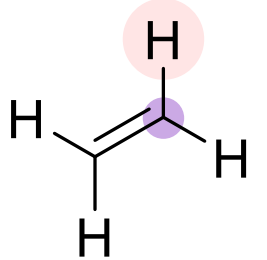
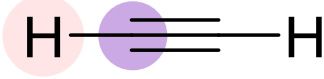
1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J
2. Acoplamentos spin-spin de longo alcance, nJ
3. Quando a regra $n + 1$ não é obedecida

1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J

1. As constantes de acoplamento spin-spin (J) são independentes da intensidade do campo magnético aplicado e são expressas em Hertz (Hz).
2. São características dos núcleos que estão acoplados e podem ser **homonucleares** – e.g., ^1H - ^1H , J_{HH} – ou **heteronucleares** – e.g., ^1H - ^{13}C , J_{HC} .
3. A regra geral da **multiplicidade** de spins é dada por $2nI + 1$, onde n é o número de núcleos acoplados e I , o número quântico de spin dos núcleos acoplados. Para $I = 1/2$, a regra se simplificada para $n + 1$.
4. A magnitude do J depende de vários fatores. No geral, $^1J > ^2J > ^3J > ^nJ$.

1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J

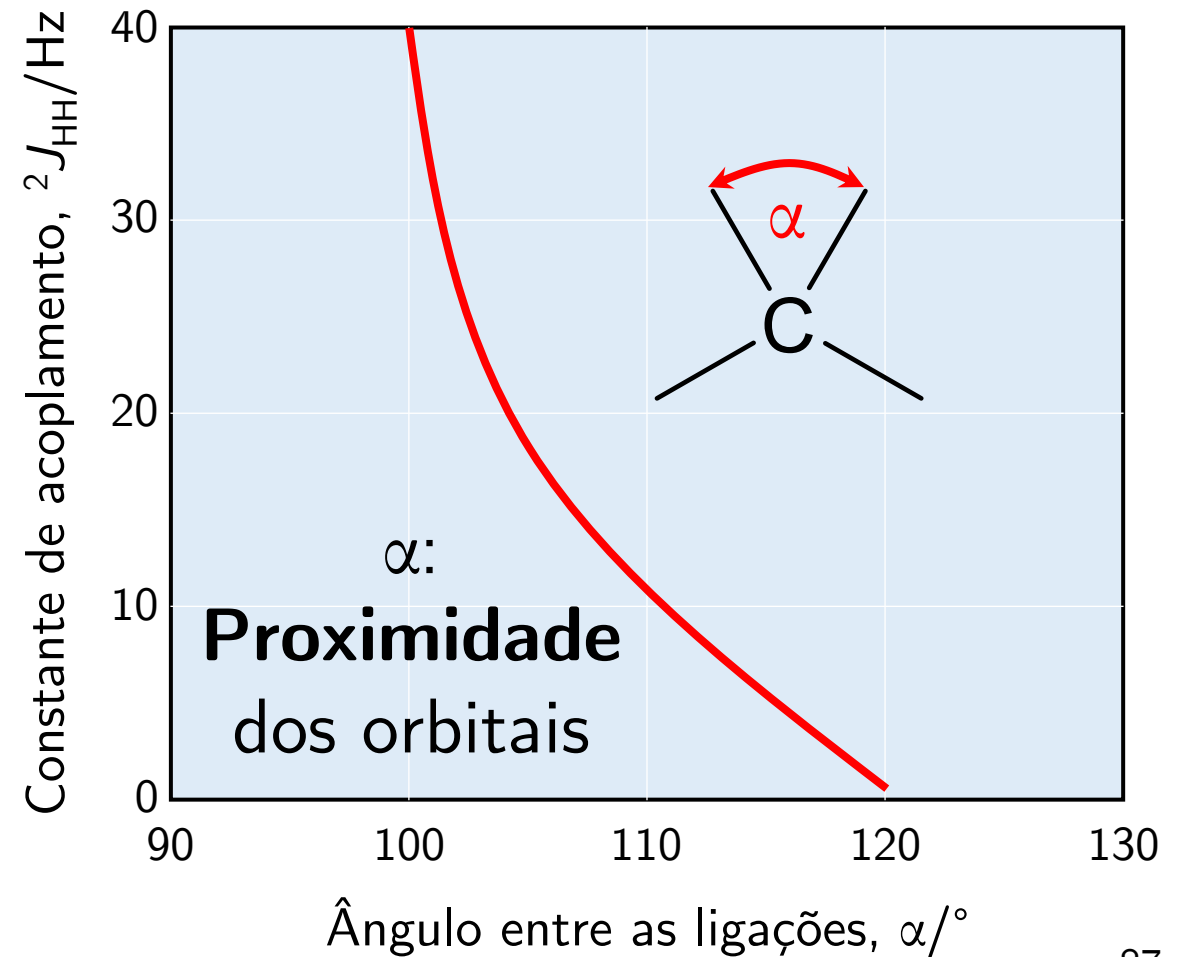
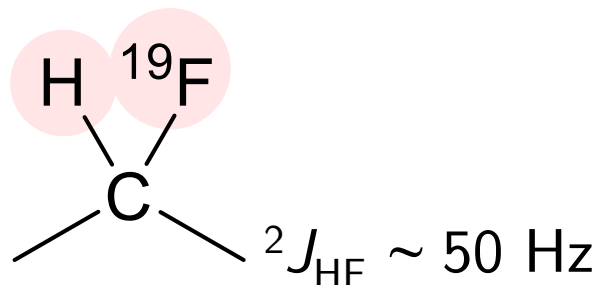
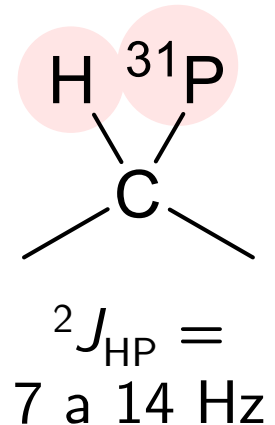
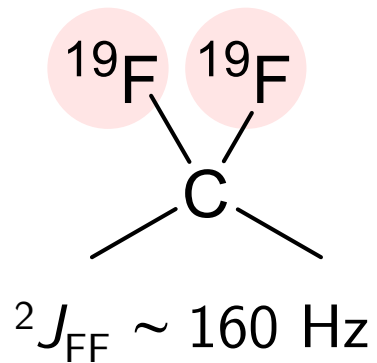
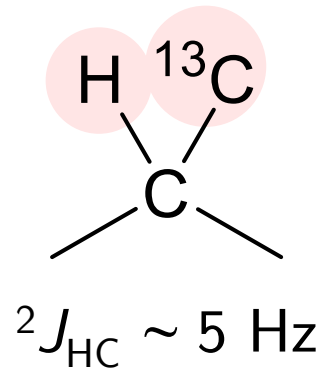
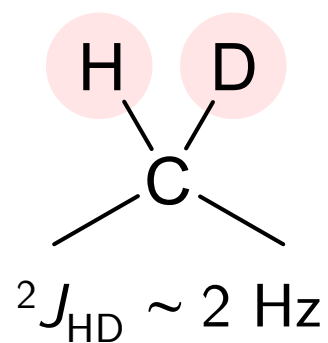
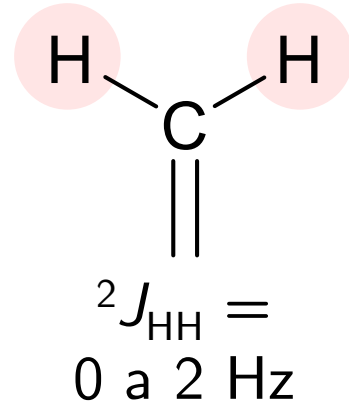
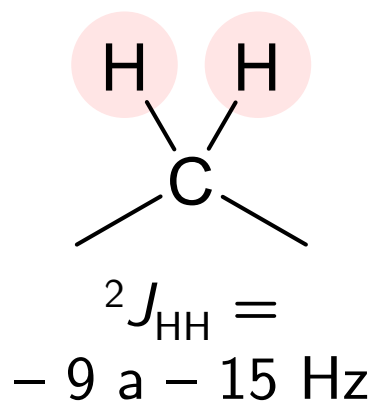
Constantes de acoplamento típicas do tipo 1J incluem:

Ligação (J_{ab})	J (Hz)	
$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{HC}}$)	110 a 270	
Hibridações	sp^3 : 115 a 125	$^1J_{\text{HC}} = 125 \text{ Hz}$
	sp^2 : 150 a 170	
	sp : 240 a 270	$^1J_{\text{HC}} = 156 \text{ Hz}$
$^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ ($^1J_{\text{CF}}$)	- 165 a - 370	 $^1J_{\text{HC}} = 249 \text{ Hz}$
$^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{CP}}$)	48 a 56	
$^{13}\text{C}-^2\text{D}$ ($^1J_{\text{CD}}$)	20 a 30	
$^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{HP}}$)	190 a 700	

Não produz efeito no espectro!

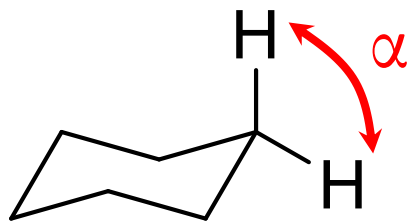
1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J

Constantes de acoplamento do tipo 2J (**acoplamentos geminais**) incluem:



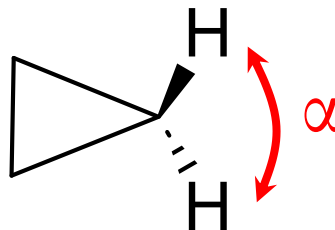
1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J

Outros sistemas que apresentam **acoplamento geminal** (2J):



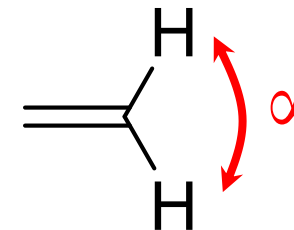
$$\alpha \sim 109,5^\circ$$

$$^2J_{\text{HH}} \sim 12 \text{ a } 18 \text{ Hz}$$



$$\alpha \sim 118^\circ$$

$$^2J_{\text{HH}} \sim 5 \text{ Hz}$$



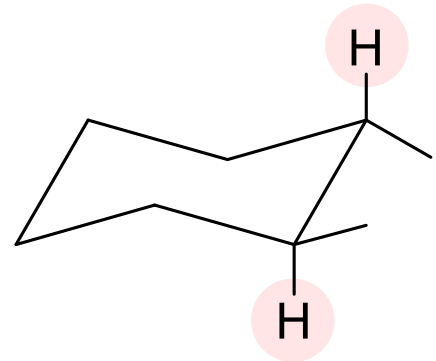
$$\alpha \sim 120^\circ$$

$$^2J_{\text{HH}} = 0 \text{ a } 3 \text{ Hz}$$

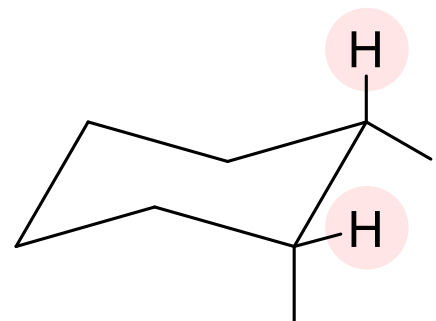
Importante: Acoplamentos geminais não são sempre vistos pois a maioria dos grupos metilênicos (CH_2) possuem hidrogênios **homotópicos** ou **enantiotópicos**, sendo **magneticamente equivalentes**.

1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J

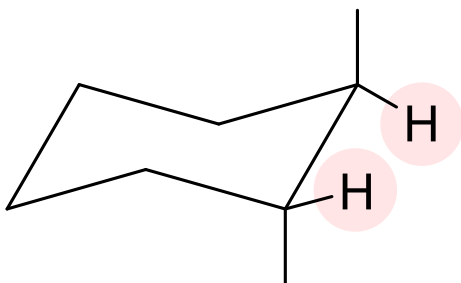
Constantes de acoplamento do tipo 3J (**acoplamentos vicinais**) dependem do **ângulo diedro** (φ) entre as ligações e a **interação orbitalar**.



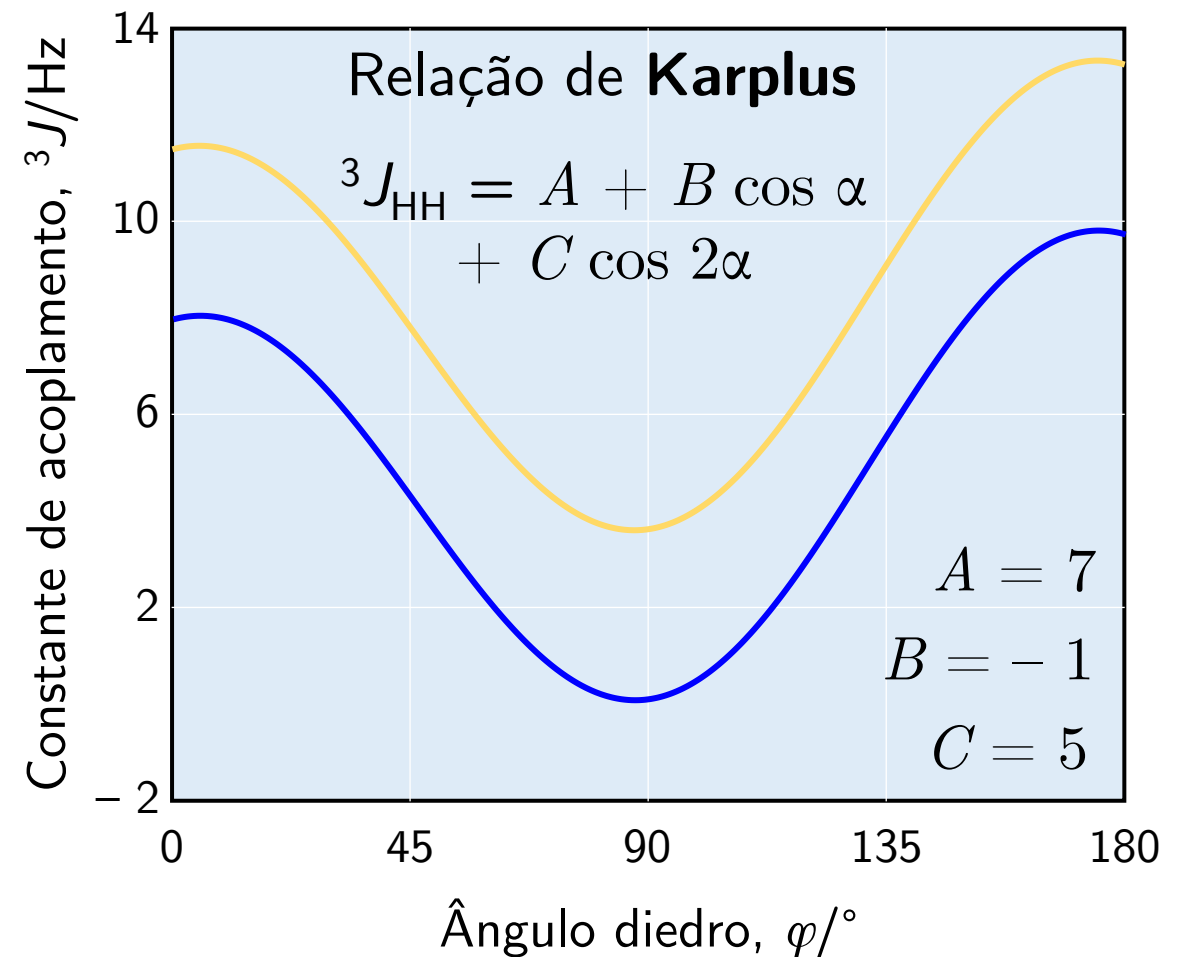
$$\varphi = 180^\circ$$
$$^3J_{\text{HH}} (\text{ax, ax}) = 10 \text{ a } 14 \text{ Hz}$$



$$\varphi = 60^\circ$$
$$^3J_{\text{HH}} (\text{ax, eq}) = 4 \text{ a } 5 \text{ Hz}$$

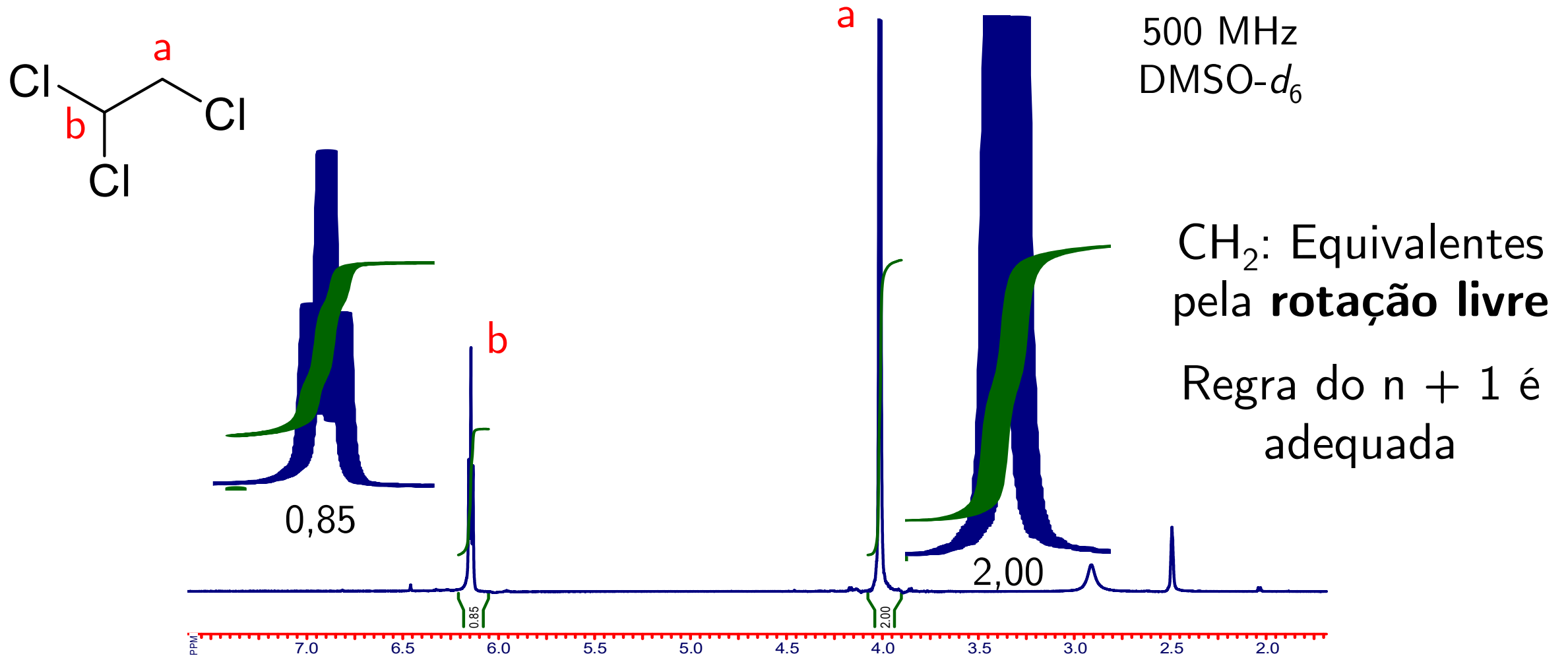


$$\varphi = 60^\circ$$
$$^3J_{\text{HH}} (\text{eq, eq}) = 4 \text{ a } 5 \text{ Hz}$$



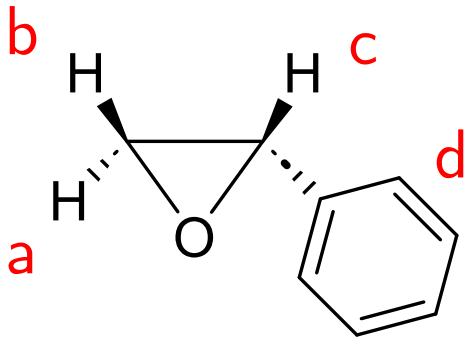
3. Quando a regra $n + 1$ não é obedecida

Espectros de RMN de ^1H quando a regra $n + 1$ é obedecida são mais simples



3. Quando a regra $n + 1$ não é obedecida

Quando a regra $n + 1$ **não** é obedecida (não-equivalência), há complicações

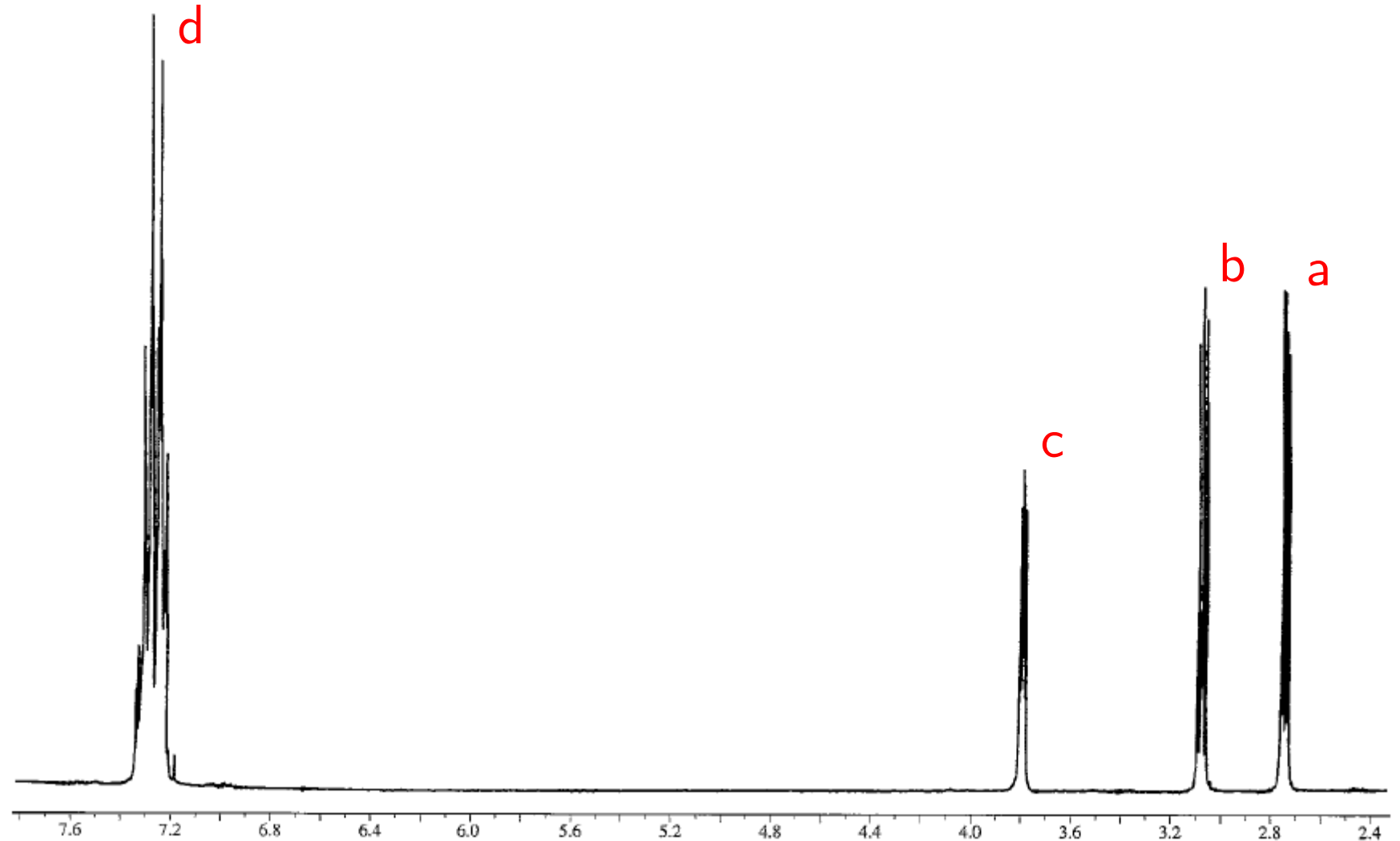


Óxido de estireno

Não há $\sigma_{v/h}$

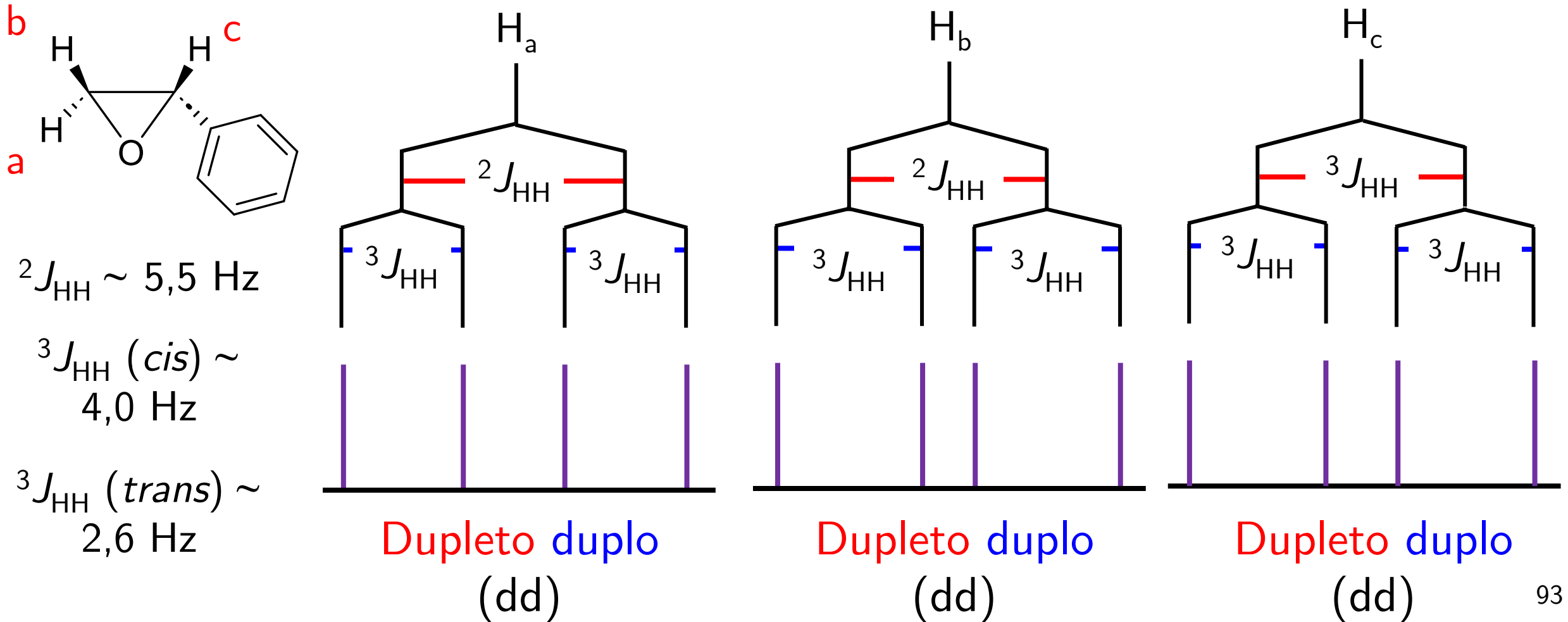
Anel é **rígido**

H's **não** são equivalentes!

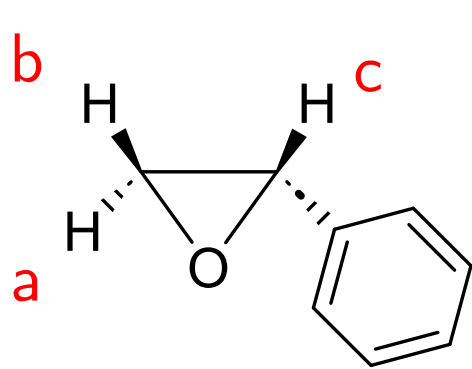


3. Quando a regra $n + 1$ não é obedecida

Para determinar o padrão de acoplamento (**multiplicidade**) quando a regra do $n + 1$ não é obedecida, usa-se **árvores de acoplamento**.



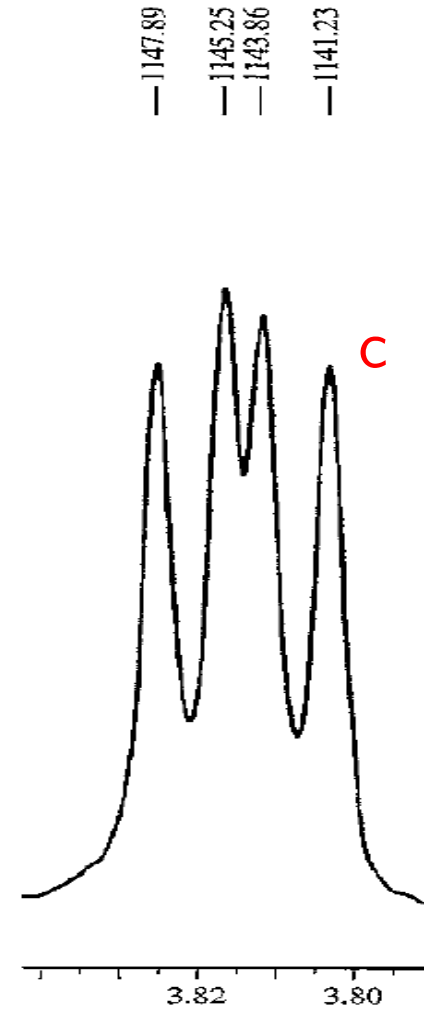
3. Quando a regra $n + 1$ não é obedecida



$${}^2J_{HH} \sim 5,5 \text{ Hz}$$

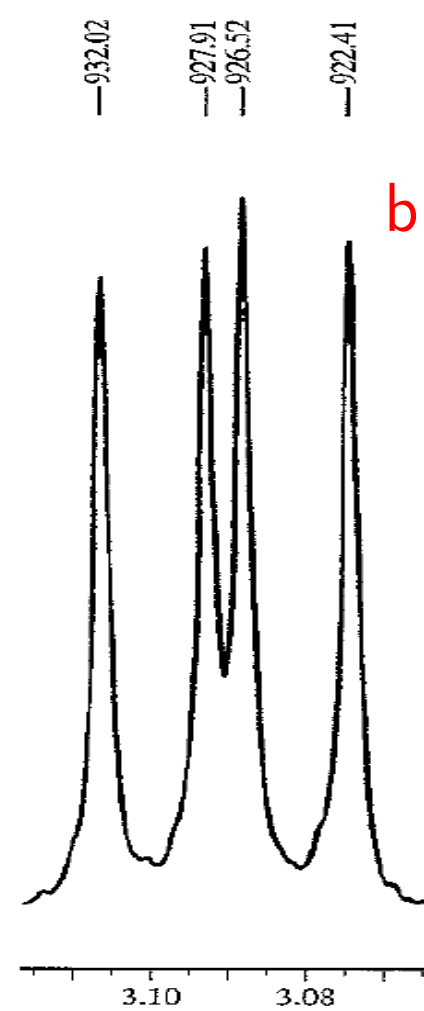
$${}^3J_{HH} (\textit{cis}) \sim 4,0 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{HH} (\textit{trans}) \sim 2,6 \text{ Hz}$$



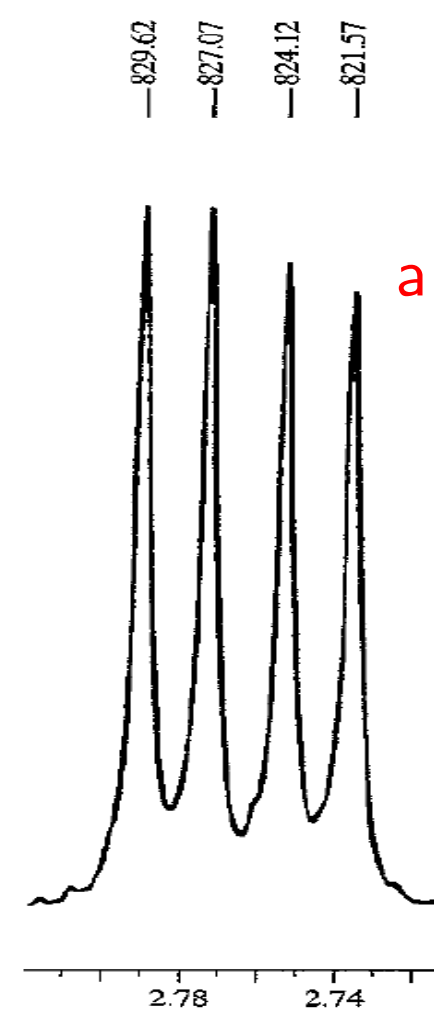
$$J(1) = 2,64 \text{ Hz}$$

$$J(2) = 4,03 \text{ Hz}$$



$$J(1) = 4,11 \text{ Hz}$$

$$J(2) = 5,5 \text{ Hz}$$



$$J(1) = 2,55 \text{ Hz}$$

$$J(2) = 5,5 \text{ Hz}$$