



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Ressonância Magnética Nuclear - RMN

Constante de Blindagem e Deslocamento Químico

Lucas Colucci Ducati

10 de maio de 2020

ducati@iq.usp.br - Sala 321 - Bloco 3

1. Campo Magnético e Ambiente Químico
2. Tensor e Constante de Blindagem
3. Deslocamento Químico
4. Fatores que Influenciam o Deslocamento Químico

Campo Magnético e Ambiente Químico

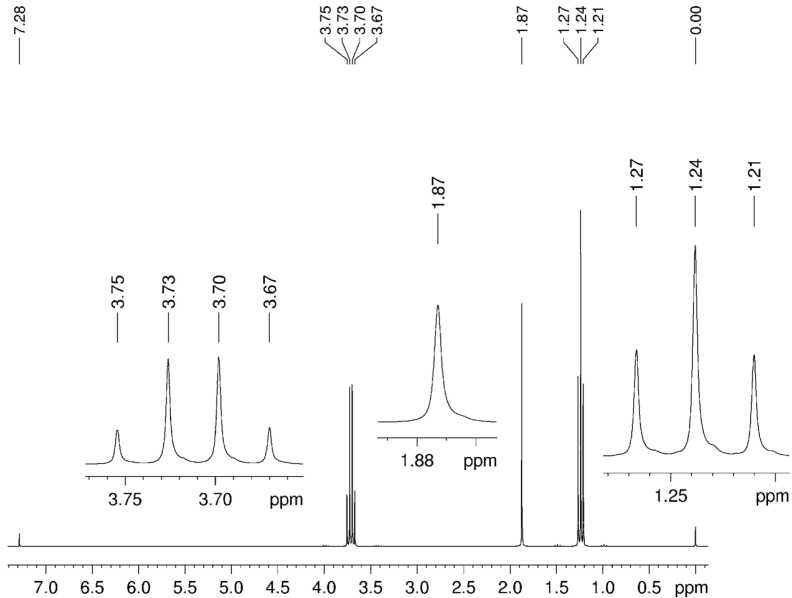
Ambiente químico ao redor do núcleo

- Da equação fundamental da RMN

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

- Haverá **somente um pico** para todos tipos de ^1H ?
 - **Não!** Caso contrário a RMN seria inútil!
 - Os ^1H sentem um campo efetivo H_{ef} diferente de H_0
- Pela equação fundamental: $H_{ef} \rightarrow \nu_{ef}$
 - hidrogênios **ressonam em diferentes ν**
 - a força do campo é **diferente** para cada ^1H
 - não afetam γ
- Os ^1H s de uma molécula em um H_0 homogêneo
 - podem ou não ter **diferentes ambientes químicos!**
 - ambientes químicos **iguais** $\rightarrow H$ efetivos (H_{ef}) **iguais!**
 - ambientes químicos **diferentes** $\rightarrow H$ efetivos (H_{ef}) **diferentes!**

Espectro de ^1H do Etanol



Campo magnético efetivo (H_{ef}) ao redor do núcleo

- O efeito dos elétrons em um H_0 (Lei de Lenz)
 - partícula carregada em movimento circular
 - gerará um H_{sec} (\downarrow) oposto ao H_0 (\uparrow) $\rightarrow H_{ef}$
- Ex: ^1H ressonam em um campo de $H_0 = 14.000\text{ G}$
 - elétrons geram um campo oposto $H_{sec} = -50\text{ G}$
 - $H_{ef} = 13.950\text{ G}$ ($14.000 - 50$) não é suficiente para ressonância!
 - precisa-se de $H'_0 = 14.050\text{ G}$ para haver sinal na RMN!
 - $H_{ef} < H_0$ e isto chama-se chama-se “blindagem” dos ^1H
- H_{sec} pode também estar a favor do H_0 , sendo $H_{sec} = +250\text{ G}$
 - ocorre com a diminuição do efeito dos elétrons ao redor do núcleo
 - $H_{ef} = 14.250\text{ G}$ ($14.000 + 250$) é mais que suficiente para ressonância!
 - precisa-se de $H'_0 = 13.750\text{ G}$ para haver sinal na RMN!
 - $H_{ef} > H_0$ e isso chama-se “desblindagem” dos ^1H

Tensor e Constante de Blindagem

Tensor e Constante de Blindagem (σ)

- Como H_{sec} é gerado pelo próprio H_0 temos:
 - $H_{sec} = \sigma H_0$
- σ é o tensor blindagem
 - depende do H_0 e elétrons ao redor dos 1H
 - meio isotrópico: constante de blindagem σ
- Meio isotrópico ($1/3 \sum_i X_{ii}$; $X = \sigma, \mathbf{1}, H_0$):
 - $H_{ef} = H_0(1 - \sigma)$
- Campo efetivo (H_{ef}) sentido pelos 1H depende de:
 - H_0 e H_{sec}
 - $H_{ef} = H_0 - H_{sec}$
 - $H_{ef} = H_0 - \sigma H_0$
 - $H_{ef} = H_0(1 - \sigma)$

Deslocamento Químico

Deslocamento químico (δ) e referência

- ^1H terá diferente
 - ambiente químico: σ , H_{ef} e ν_{ef}
- Ambientes químicos **iguais** acarretarão em **sinais sobrepostos**
 - sinais químicamente equivalentes
- ν_{ef} **diferentes** de $\nu \leftarrow H_0$
 - chamado de **deslocamento químico (δ)**
- Deslocamento químico
 - medido em relação à uma referência
- $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ tetrametil silano (TMS)
 - referência para ^1H , ^{13}C e ^{29}Si
 - sinal do TMS do **lado direito** do espectro
 - sinais $^1\text{H}-\text{Si}$ **mais blindados** que $^1\text{H}-\text{C}$
 - baixo custo e inerte
 - baixo p.e. (27°C)
 - 12 ^1H s **químicamente equivalentes** produzirão um sinal intenso

Equação do deslocamento químico

- $\Delta\nu = \nu_{amostra} - \nu_{ref}$
- Como ν depende de H_0
 - $\Delta\nu$ será diferente para cada tipo de H_0 aplicado
 - aumentará/diminuirá com aumento/diminuição do H_0 aplicado
- Para evitar o efeito do H_0 aplicado em $\Delta\nu$
 - normalizamos pela ν do H_0 e multiplicamos por 10^6
 - dividimos $\Delta\nu$ por $\nu \rightarrow \delta = \Delta\nu/\nu \times 10^6$
- $\delta = \Delta\nu/\nu \times 10^6$
 - $\Delta\nu$ dado em Hertz (HZ)
 - ν dado em Mega Hertz (MHZ)
 - δ dado em partes por milhão (ppm)
 - quanto maior o H_0 , maior o # de Hz por ppm

$$\delta = \frac{\nu_{amostra} - \nu_{ref}}{\nu_{aparelho}} \times 10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_{aparelho}} \times 10^6$$

Escala de deslocamento químico em diferentes campos H_0

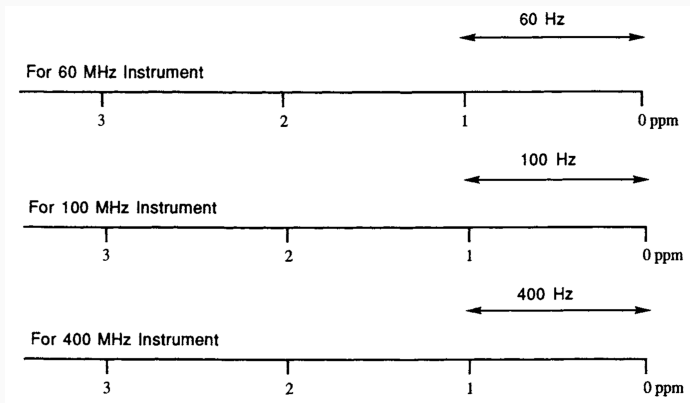


Figura 1: Valores de deslocamento químico em Hz para diferentes H_0 .

Escala de deslocamento químico em diferentes campos H_0

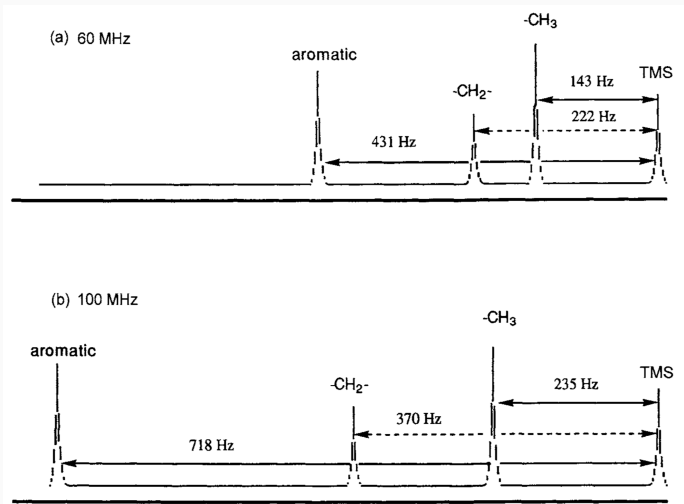


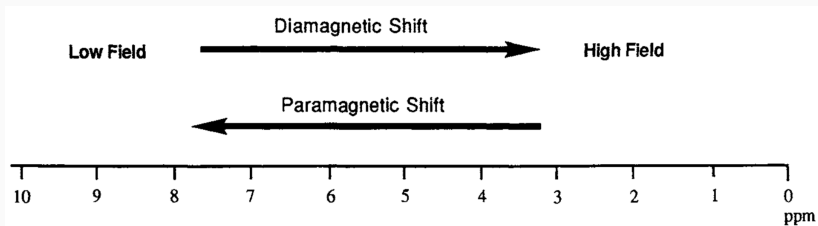
Figura 2: Variação em Hz em função do campo aplicado H_0 .

Fatores que Influenciam o Deslocamento Químico

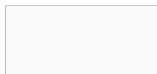
Influência da densidade eletrônica no deslocamento químico

- Dois principais fatores que determinam a **posição dos sinais**
 - **campo local** gerado pela circulação dos elétrons ao redor do núcleo
 - **anisotropia magnética** dos grupos vizinhos
- Densidade eletrônica no núcleo depende:
 - # de substituintes
 - **eletronegatividade** dos substituintes
 - **efeito indutivo** dos substituintes
 - **deslocamento** diamagnético e paramagnético
- **↑ Densidade eletrônica** no núcleo
 - $\uparrow H_{sec}$ e $\uparrow \sigma$
 - $\downarrow H_{ef}$ e $\downarrow \nu_{ef}$
 - $\downarrow \delta$
 - deslocamento para **campo alto** ($\nu' > \nu$)
- **↓ Densidade eletrônica** no núcleo
 - $\downarrow H_{sec}$ e $\downarrow \sigma$
 - $\uparrow H_{ef}$ e $\uparrow \nu_{ef}$
 - $\uparrow \delta$
 - deslocamento para **campo baixo** ($\nu' < \nu$)

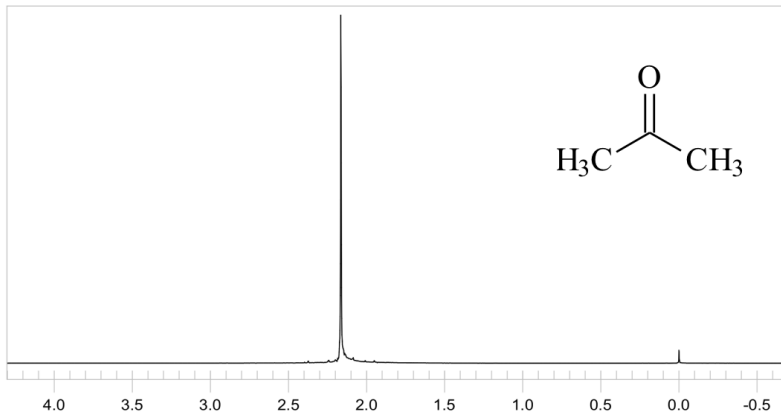
Fatores que Influenciam o Deslocamento Químico



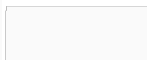
Espectro de ^1H da Acetona



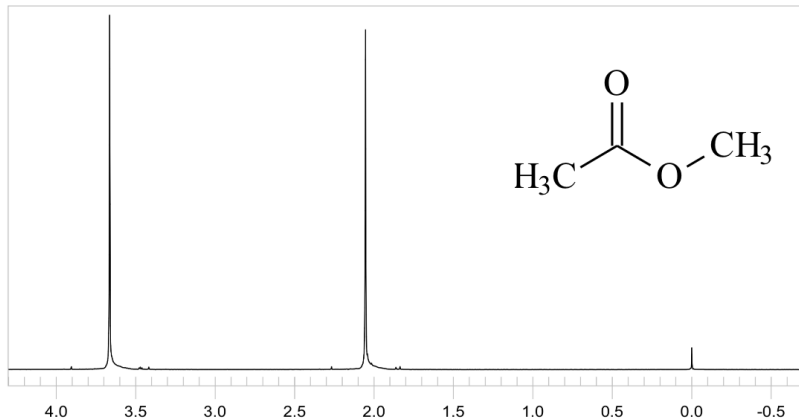
300 MHz ^1H NMR
In CDCl_3



Espectro de ^1H do Acetato de Metila



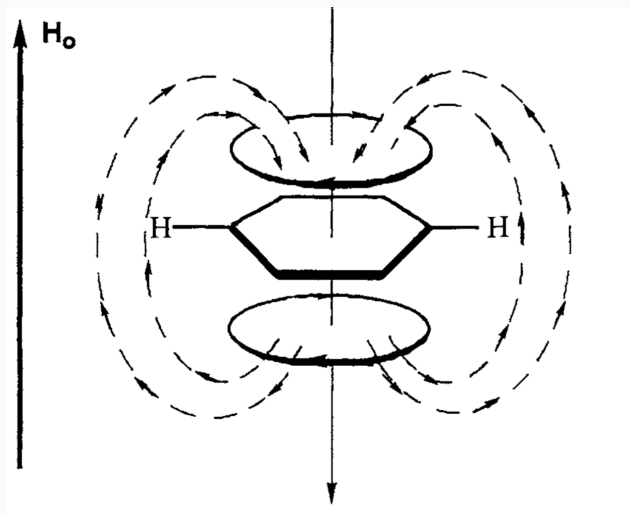
300 MHz ^1H NMR
In CDCl_3



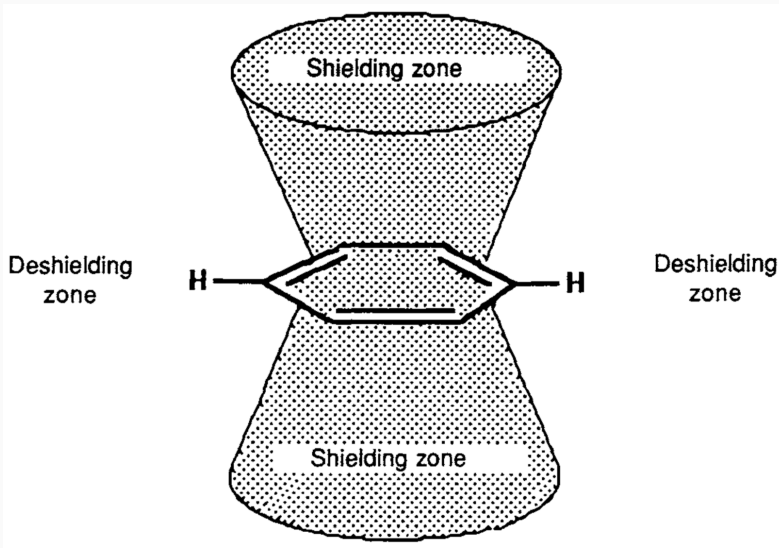
Efeito da anisotropia diamagnética no deslocamento químico

- Anisotropia diamagnética
 - corrente de anel dos elétrons π
 - induz campo magnético local H_{loc}
 - cone de blindagem e desblindagem
 - benzeno e outros compostos aromáticos
- Corrente de anel dos elétrons π do benzeno
 - gera um H_{loc} a favor de H_0 no plano do anel
 - $\uparrow H_{ef}$
 - $\uparrow \delta$
 - gera um H_{loc} contra H_0 acima e abaixo do plano do anel
 - $\downarrow H_{ef}$
 - $\downarrow \delta$

Corrente do anel aromático

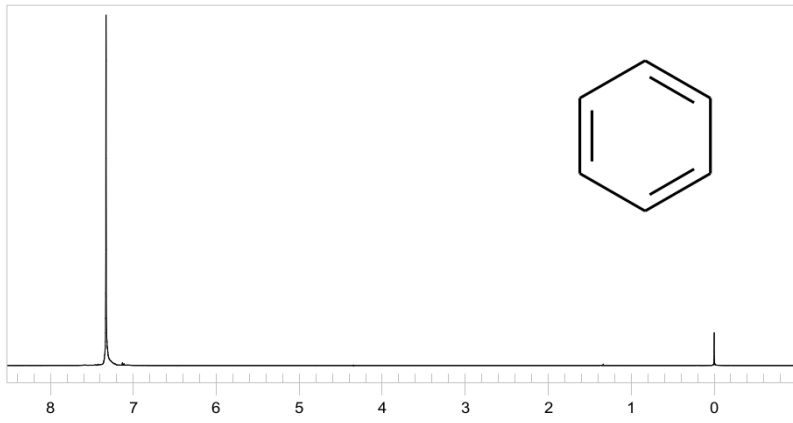


Cones de blindagem e região de desblindagem



Espectro de ^1H do Benzeno

300 MHz ^1H NMR
In CDCl_3

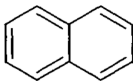


Outros sistemas aromáticos



15

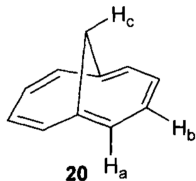
$$\delta_{\text{H}} = 7.27 \text{ ppm}$$



19

$$\delta_{\text{H}_a} = 7.81 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{H}_b} = 7.46 \text{ ppm}$$



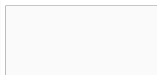
20

$$\delta_{\text{H}_a} = 7.27 \text{ ppm}$$

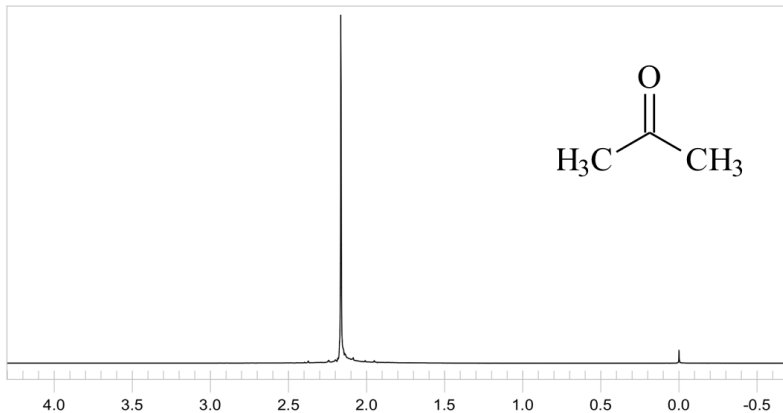
$$\delta_{\text{H}_b} = 6.95 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{H}_c} = -0.5 \text{ ppm}$$

Espectro de ^1H da Acetona - δH em carbono sp^3

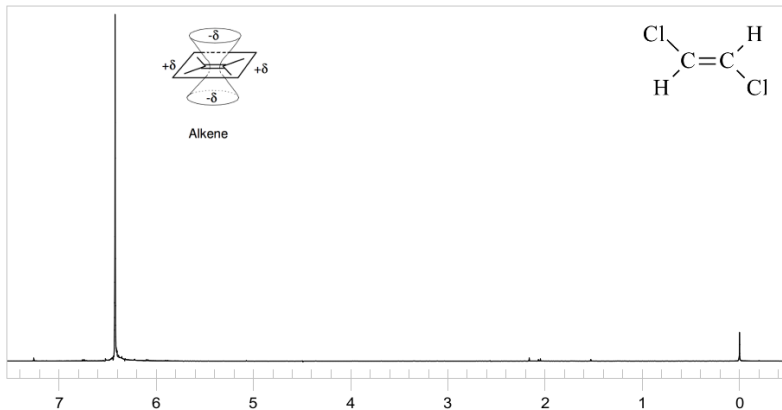


300 MHz ^1H NMR
In CDCl_3

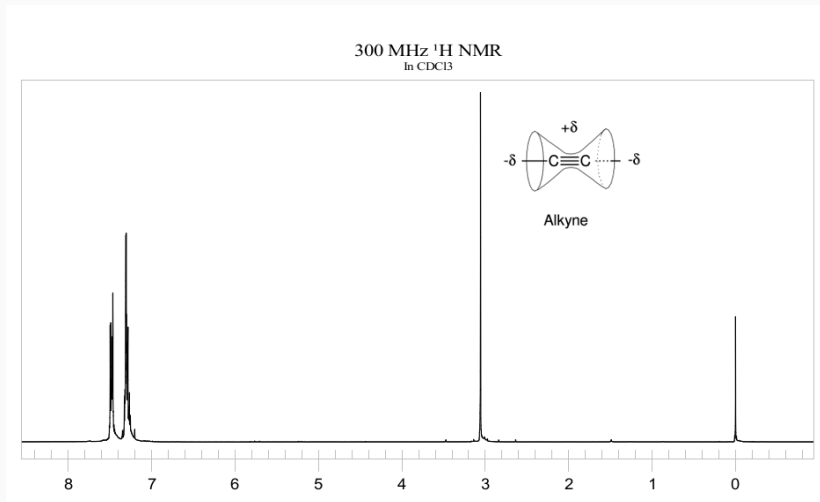


Espectro de ^1H do trans-dicloroeteno - δH em carbono sp^2

300 MHz ^1H NMR
In CDCl_3

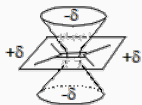


Espectro de ^1H do Fenil Acetileno - δH em carbono sp

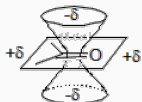


Corrente de elétrons no sistema π ou σ

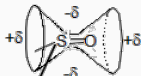
Anisotropia provocada pela corrente de elétrons no sistema π ou σ das ligações químicas.



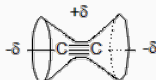
Alkene



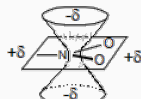
Carbonyl



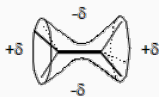
Sulfoxide³



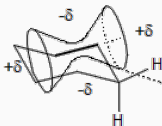
Alkyne



Nitro⁴



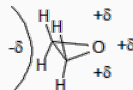
C-C Single Bond



Cyclohexane Ax-Eq



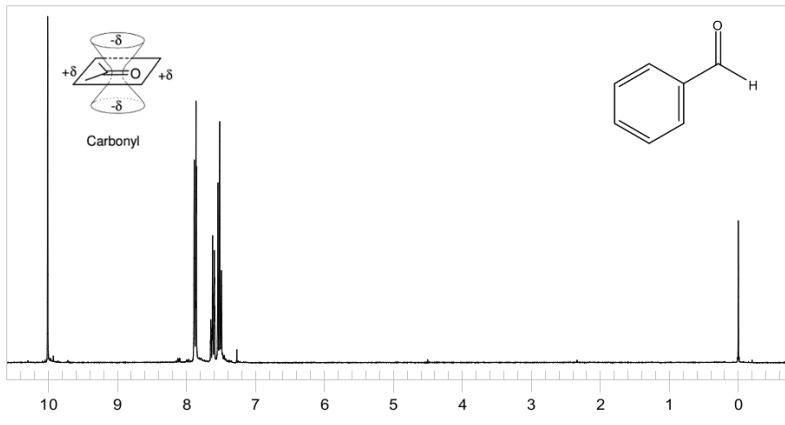
Cyclopropane²



Epoxide¹

Espectro de ^1H do Benzaldeído - anisotropia da carbonila

300 MHz ^1H NMR
In CDCl_3



Escala de Deslocamento Químico de ^1H

