



Universidade de São Paulo  
**Instituto de Química**

# Ressonância Magnética Nuclear - RMN

## Constante de Acoplamento Indireta Spin-Spin

---

Lucas Colucci Ducati

22 de maio de 2020

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

1. Constante de Acoplamento Indireta Spin-Spin  $J$
2. Constante de Acoplamento no Sistema AX
3. Constante de Acoplamento no Sistema AX<sub>2</sub>
4. Constante de Acoplamento no Sistema AX<sub>3</sub>
5. Multiplicidade da Constante de Acoplamento
6. Assinalamento dos Sinais dos Acoplamentos

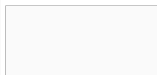
# Constante de Acoplamento Indireta Spin-Spin $J$

---

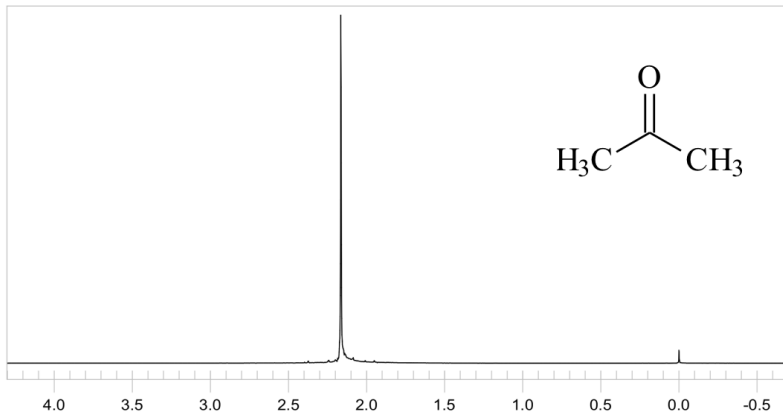
# Acoplamento spin-spin $J$

- Vimos diferentes  $\delta$  são causados por diferentes  $H_{sec}$
- Negligenciamos o efeito de alinhamento de  $\mu_A$  em relação  $\mu_B$
- O efeito do alinhamento causa:
  - desdobramento dos sinais de  $^1H_A$  e  $^1H_B$
  - aumento do # de sinais
  - aumento na complexidade dos espectros
  - melhora na informação sobre as estruturas
- Interpretação de espectros com uma linha (singletos) é difícil
  - sem distinção de grupos  $CH_3$ ,  $CH_2$  e  $CH$
- $J$  é o desdobramento dos sinais em multipletos
  - surge de diferentes # de  $^1H$  vizinhos
  - doubletos, tripletos, quartetos, etc, ...
- ${}^nJ_{AB}$ 
  - valores dados em Hertz (Hz)
  - $n$  é o # de ligações que separam os núcleos acoplados
  - A e B representam os núcleos acoplados

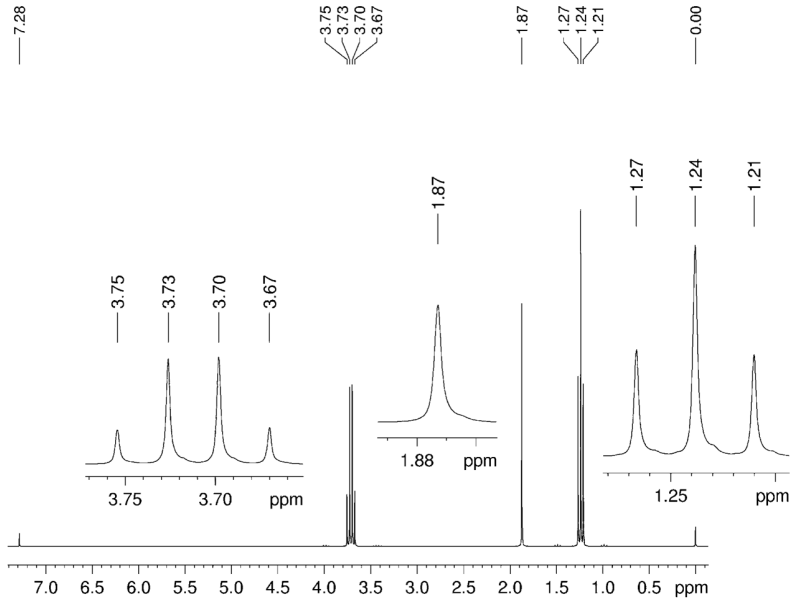
# Espectro de $^1\text{H}$ da Acetona



300 MHz  $^1\text{H}$  NMR  
In  $\text{CDCl}_3$



# Espectro de $^1\text{H}$ do Etanol



# Constante de Acoplamento no Sistema AX

---

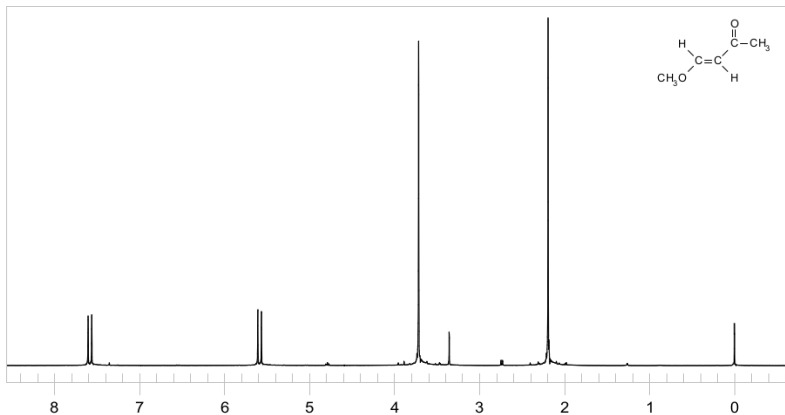
# Acoplamento spin-spin - Sistema AX

- Para um próton  $^1\text{H}_A$  durante o **processo de ressonância**:
- Estado de **menor energia** ( $\uparrow$ ) se **alinha** ao campo externo  $\mathbf{H}_0$  ( $\uparrow$ )
  - spin **paralelo** ao  $\mathbf{H}_0$
- Após irradiação da radio frequência
  - inversão de estado de spin ( $\downarrow$ )
  - spin **antiparalelo** ao  $\mathbf{H}_0$
- Durante o **processo de ressonância** de  $^1\text{H}_A$  o  $\mu_B$  de  $^1\text{H}_B$  está:
  - **paralelo** ( $\uparrow$ ) ou **antiparalelo** ( $\downarrow$ ) ao  $\mathbf{H}_0$
- Para  $^1\text{H}_A$  **paralelo** e  $\mu_B$  de  $^1\text{H}_B$  **paralelo** ( $\uparrow$ ) ao  $\mathbf{H}_0$  ( $\uparrow$ )
  - $H_{\uparrow\uparrow} = H_{\text{sec}_A} + H_B$
- Para  $^1\text{H}_A$  **paralelo** com  $\mu_B$  de  $^1\text{H}_B$  **antiparalelo** ( $\downarrow$ ) ao  $\mathbf{H}_0$  ( $\uparrow$ )
  - $H_{\uparrow\downarrow} = H_{\text{sec}_A} - H_B$
- O mesmo pode ser racionalizado para  $^1\text{H}_B$  (**recíproco é verdadeiro!**)



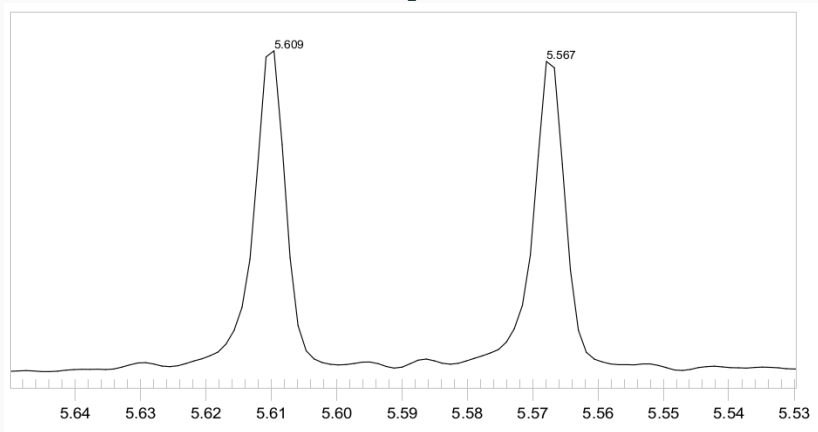
# Espectro de $^1\text{H}$ do 4-metoxi-3-buten-2-ona

300 MHz  $^1\text{H}$  NMR  
In  $\text{CDCl}_3$

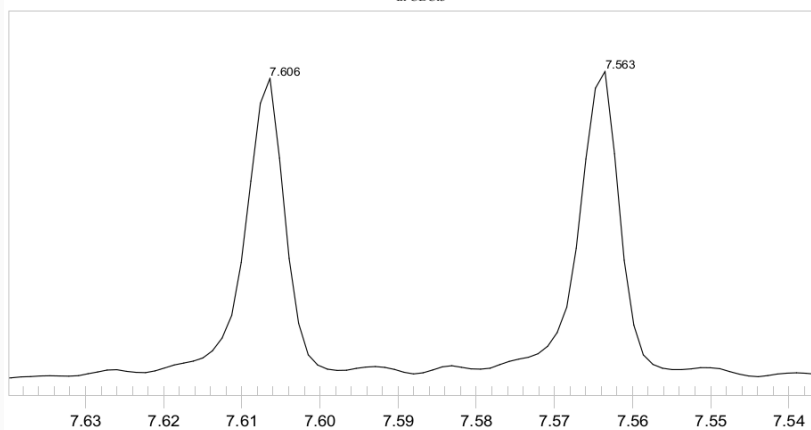


# Espectro de $^1\text{H}$ do 4-metoxi-3-buten-2-ona

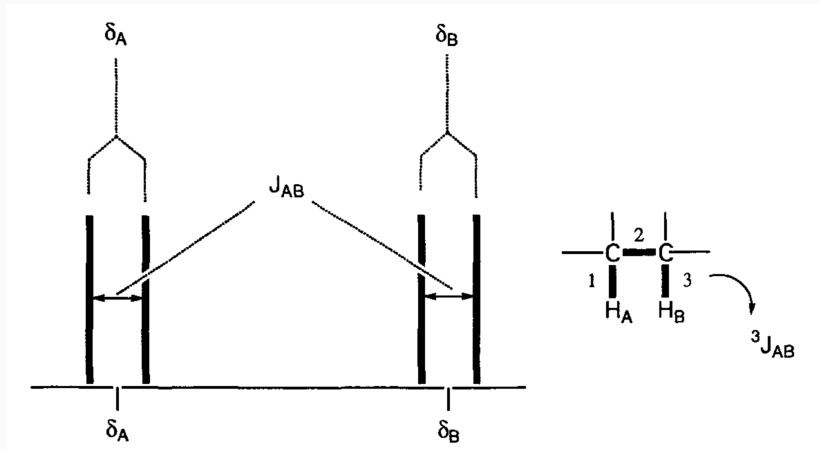
$=\text{C}_2-\text{H}$



# Espectro de $^1\text{H}$ do 4-metoxi-3-buten-2-ona



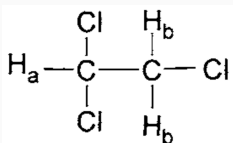
# Acoplamento spin-spin - Sistema AX



## Constante de Acoplamento no Sistema $AX_2$

---

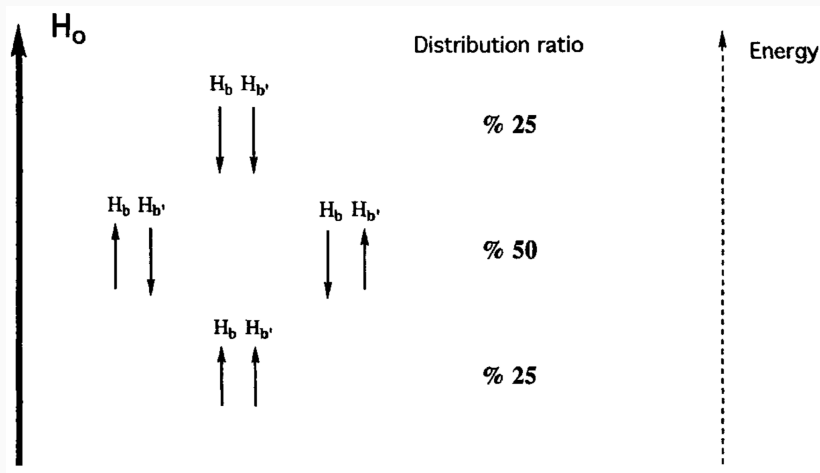
# Acoplamento spin-spin - Sistema AX<sub>2</sub>



- 2 grupos de <sup>1</sup>H diferentes
  - 2 sinais sendo um para cada grupo
- H<sub>a</sub> paralelo (↑) ao H<sub>0</sub> (↑↑):
  - 2 H<sub>b</sub> paralelos ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\uparrow\uparrow} = H_{secA} + 2H_B$
  - 1 H<sub>b</sub> paralelo e 1 antiparalelo ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\uparrow\downarrow} = H_{secA} - H_B + H_B$
  - 1 H<sub>b</sub> antiparalelo e 1 paralelo ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\downarrow\uparrow} = H_{secA} + H_B - H_B$
  - 2 H<sub>b</sub> antiparalelos ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\downarrow\downarrow} = H_{secA} - 2H_B$
- H<sub>b</sub> paralelo (↑) ao H<sub>0</sub> (↑↑):
  - 1 H<sub>a</sub> paralelo ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\uparrow} = H_{secB} + H_A$
  - 1 H<sub>a</sub> antiparalelo ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\downarrow} = H_{secB} - H_A$

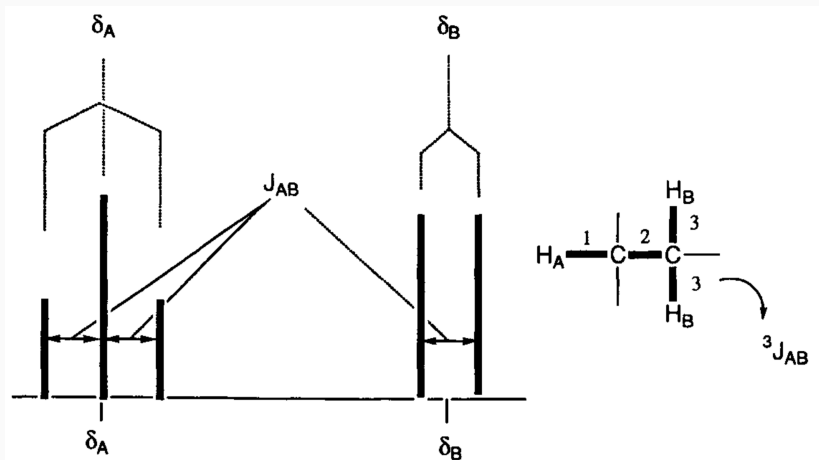
# Acoplamento spin-spin - Sistema AX<sub>2</sub>

H<sub>a</sub> acoplando com H<sub>b</sub>



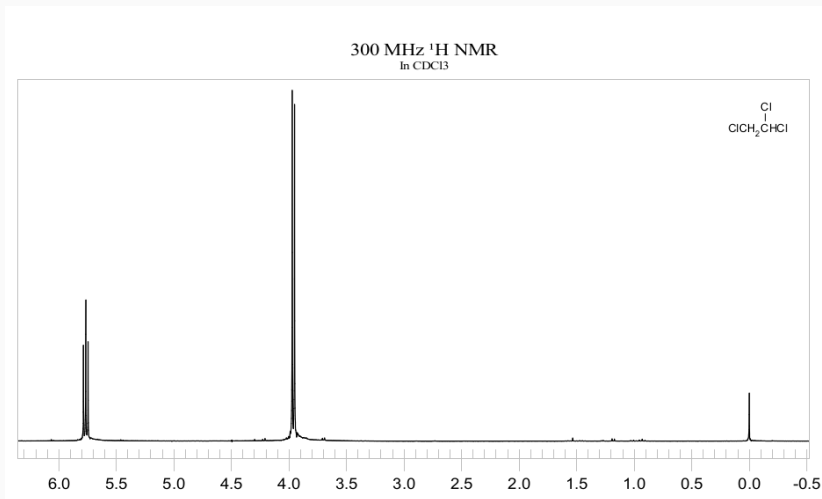
# Acoplamento spin-spin - Sistema $AX_2$

$H_a$  acoplando com  $H_b$  e  $H_b$  acoplando com  $H_a$

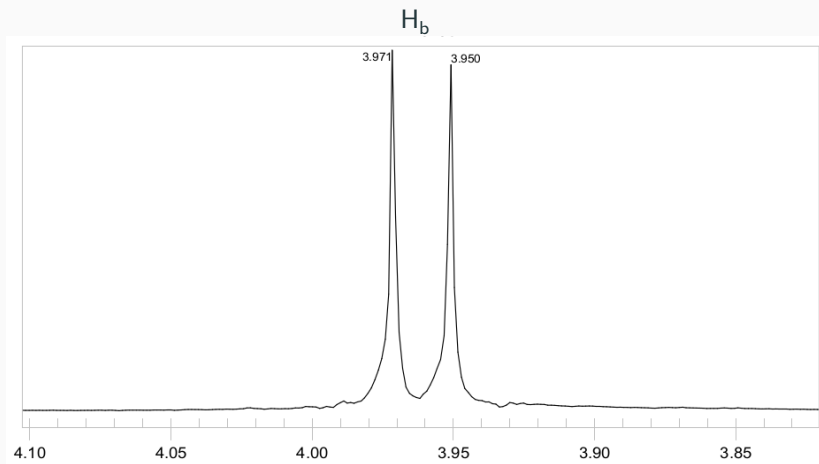




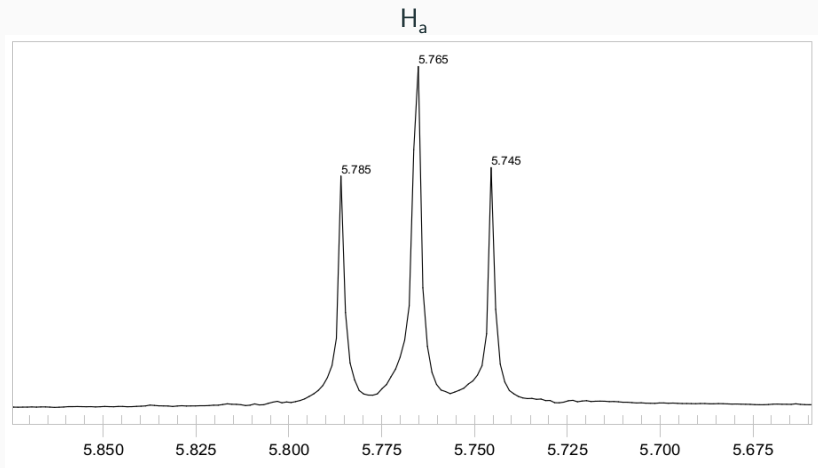
# Espectro de $^1\text{H}$ do 1,1,2-tricloroetano



# Espectro de $^1\text{H}$ do 1,1,2-tricloroetano



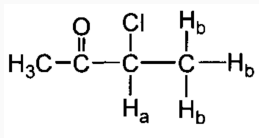
# Espectro de $^1\text{H}$ do 1,1,2-tricloroetano



## Constante de Acoplamento no Sistema $AX_3$

---

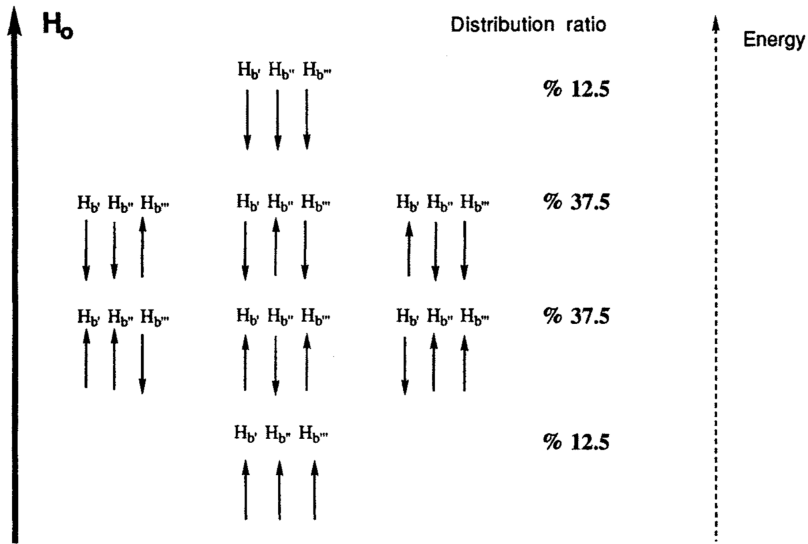
# Acoplamento spin-spin - Sistema AX<sub>3</sub>



- 2 grupos de <sup>1</sup>H diferentes
  - 2 sinais sendo um para cada grupo
- H<sub>a</sub> paralelo (↑) ao H<sub>0</sub> (↑↑):
  - 3 H<sub>b</sub> paralelos ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} = H_{secA} + 3H_B$
  - 2 H<sub>b</sub> paralelos e 1 antiparalelo ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow} = H_{secA} + H_B + H_B - H_B$
  - 2 H<sub>b</sub> antiparalelos e 1 paralelo ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow} = H_{secA} - H_B - H_B + H_B$
  - 3 H<sub>b</sub> antiparalelos ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow} = H_{secA} - 3H_B$
- H<sub>b</sub> paralelo (↑) ao H<sub>0</sub> (↑↑):
  - 1 H<sub>a</sub> paralelo ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\uparrow} = H_{secB} + H_A$
  - 1 H<sub>a</sub> antiparalelo ao H<sub>0</sub>
    - $H_{\uparrow\downarrow} = H_{secB} - H_A$

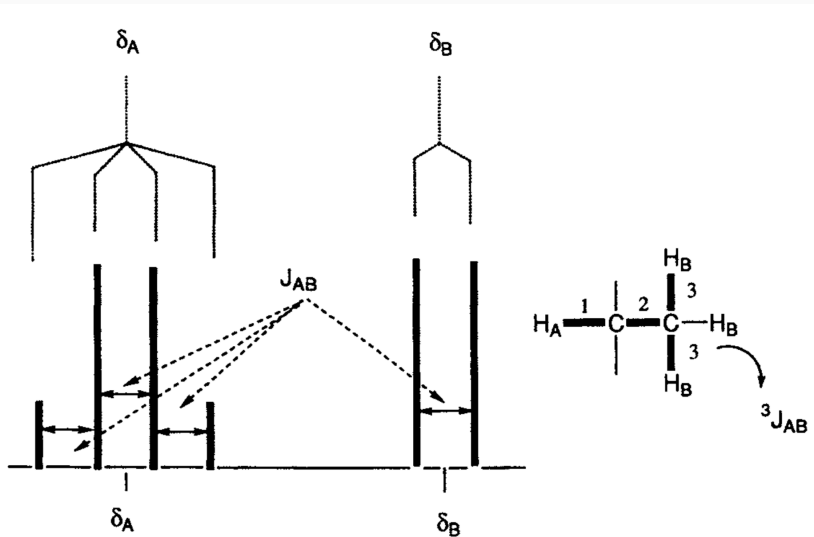
# Acoplamento spin-spin - Sistema AX<sub>3</sub>

H<sub>a</sub> acoplando com H<sub>b</sub>

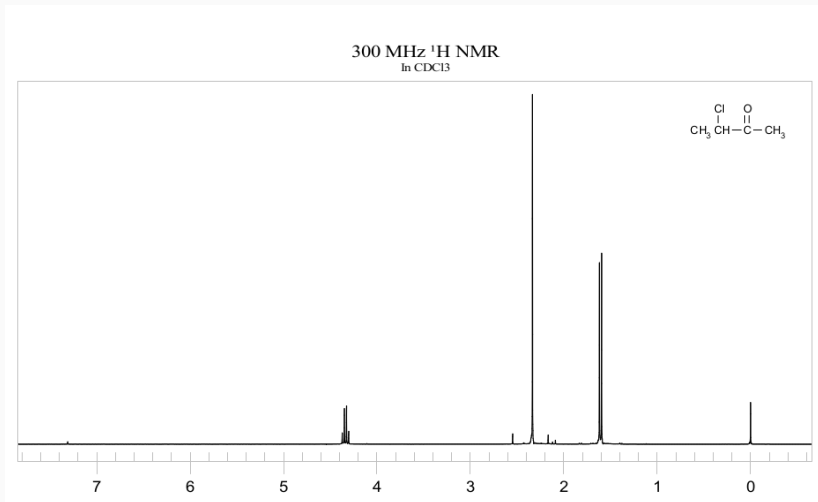


# Acoplamento spin-spin - Sistema $AX_3$

$H_a$  acoplado com  $H_b$  e  $H_b$  acoplado com  $H_a$

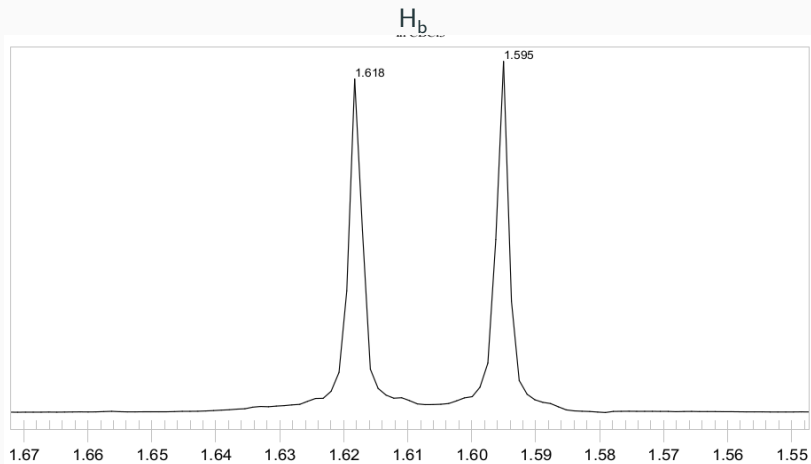


# Espectro de $^1\text{H}$ do 3-cloro-butan-2-ona

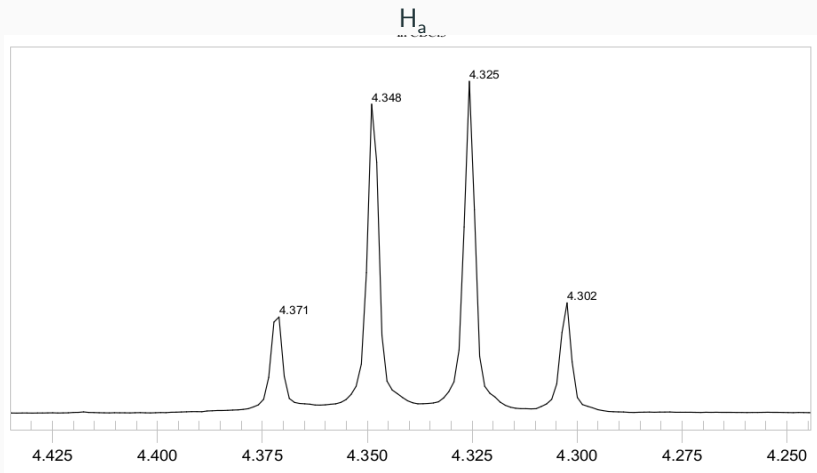




# Espectro de $^1\text{H}$ do 3-cloro-butan-2-ona



# Espectro de $^1\text{H}$ do 3-cloro-butan-2-ona



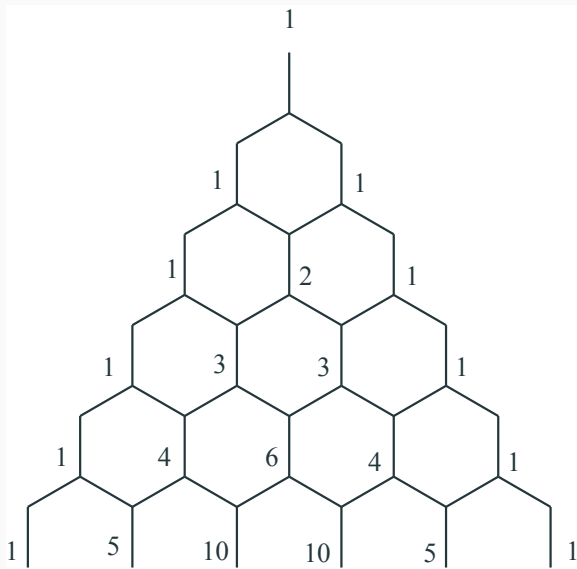
# Multiplicidade da Constante de Acoplamento

---

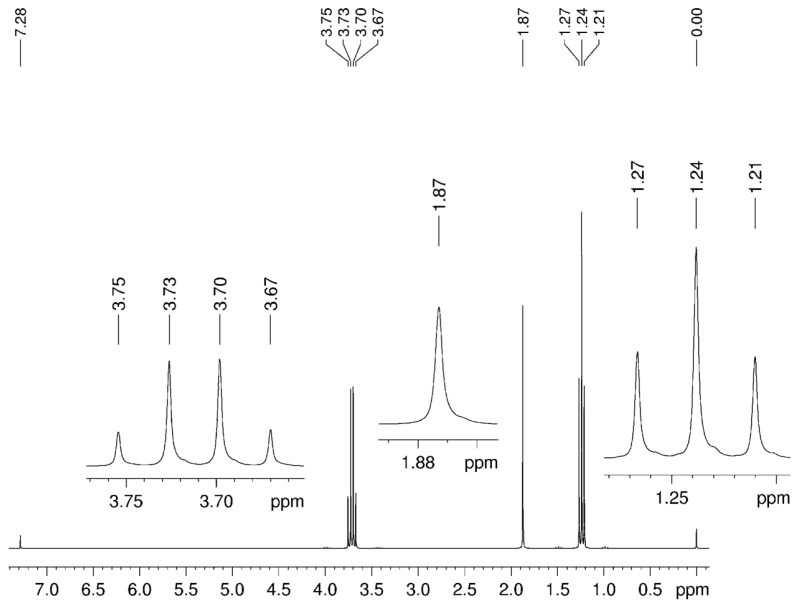
# Regra de Multiplicidade e Intensidade

- Previmos intuitivamente as **possíveis combinações** de spin acoplados
- Há uma relação matemática para isso
  - $M = 2nI + 1$
  - $n$  é o # de **núcleos vizinhos acoplados**
- Para  $^1\text{H}$  e outros núcleos com  $I = \frac{1}{2}$  simplificamos para:
  - $M = n + 1$
  - $n = 0 \rightarrow M = 1$ : **singleto**
  - $n = 1 \rightarrow M = 2$ : **dubleto**
  - $n = 2 \rightarrow M = 3$ : **tripleto**
  - $n = 3 \rightarrow M = 4$ : **quarteto**
  - $n = 4 \rightarrow M = 5$ : **quinteto**
  - $n = 5 \rightarrow M = 6$ : **sexteto**
  - ...
- As **populações/intensidades** dos sinais seguem o **triângulo de Pascal!**

# Triângulo de Pascal



# Espectro de $^1\text{H}$ do Etanol



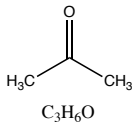
# **Assinalamento dos Sinais dos Acoplamentos**

---

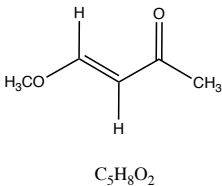
- O que precisamos saber:
  - regiões características de  $\delta$  dos vários tipos de  $^1\text{H}$
  - integração dos sinais e suas intensidades
  - blindagem e desblindagem ( $\sigma$ )
  - regra de multiplicidade para os possíveis  $J$
  - se  $\text{H}_a$  acopla com  $\text{H}_b$  por um valor  $X$  em Hz, logo  $\text{H}_b$  acopla com  $\text{H}_a$  com o mesmo valor  $X$  em Hz!
  - no geral quanto maior a distância de separação entre núcleos acoplados, menor será o valor do acoplamento!
  - número de insaturação existente
- Número de insaturação  $N_i$ 
  - $N_i = 1 + 1/2 \sum_i A_i (V_i - 2)$
  - $A$  é a atomicidade
  - $V$  é a valência



# Cálculo do número de insaturação



$$\begin{aligned} \text{Ni} &= 1 + 1/2 \sum [A_i(V_i - 2)] \\ \text{Ni} &= 1 + 1/2 [3(4 - 2) + 6(1 - 2) + 1(2 - 2)] \\ \text{Ni} &= [3(2) + 6(-1) + 1(0)] \\ \text{Ni} &= 1 + 1/2 [6 - 6 + 0] \\ \text{Ni} &= 1 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{Ni} &= 1 + 1/2 \sum [A_i(V_i - 2)] \\ \text{Ni} &= 1 + 1/2 [5(4 - 2) + 8(1 - 2) + 2(2 - 2)] \\ \text{Ni} &= [5(2) + 8(-1) + 2(0)] \\ \text{Ni} &= 1 + 1/2 [10 - 8 + 0] \\ \text{Ni} &= 2 \end{aligned}$$