

Módulo 3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Parte 4 – Acoplamentos spin-spin e RMN 2D



Lucas Raposo Carvalho

Instituto de Física e Química (IFQ)

Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

QUI070 - Métodos Físicos de Análise, 2025.1



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
4. Técnicas de RMN bidimensional (2D): COSY
5. Técnicas de RMN bidimensional (2D): HETCOR/HSQC

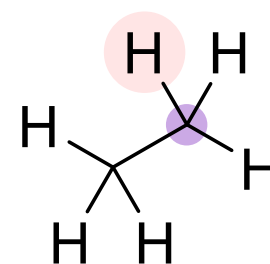
1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J

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 simplifica para $n + 1$.
4. A magnitude do J depende de vários fatores. No geral, $^1J > ^2J > ^3J > ^nJ$.

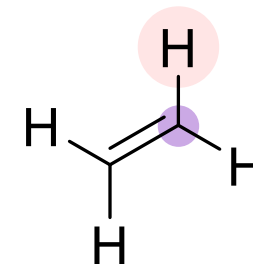
1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J

Constantes de acoplamento típicas do tipo 1J incluem:

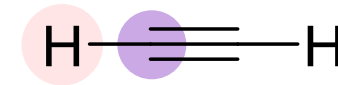
Ligação (J_{ab})	J (Hz)
$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{HC}}$)	110 a 270
Hibridações	sp^3 : 115 a 125
	sp^2 : 150 a 170
	sp : 240 a 270
$^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ ($^1J_{\text{CF}}$)	– 165 a – 370
$^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{CP}}$)	48 a 56
$^{13}\text{C}-^2\text{D}$ ($^1J_{\text{CD}}$)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



$$^1J_{\text{HC}} = 125 \text{ Hz}$$



$$^1J_{\text{HC}} = 156 \text{ Hz}$$

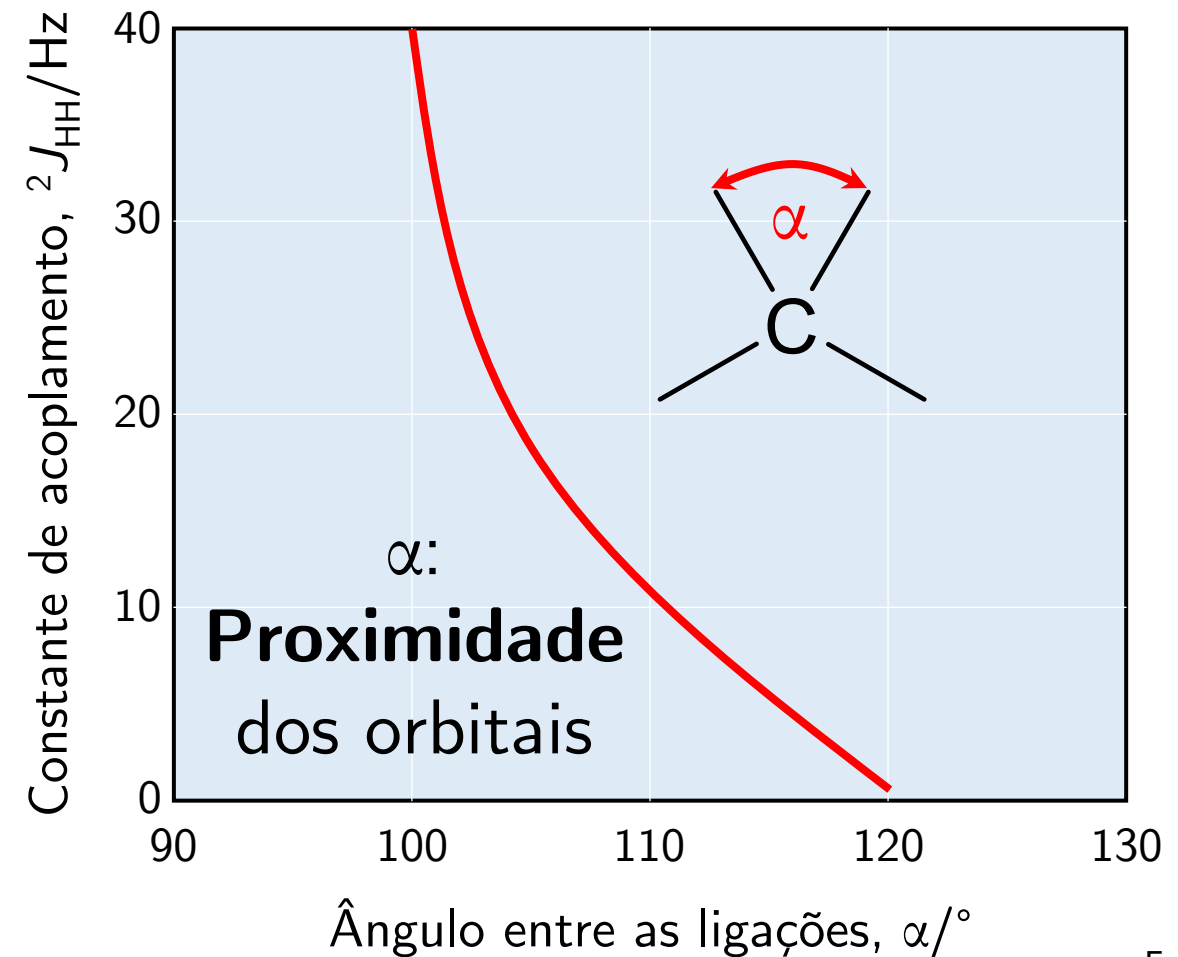
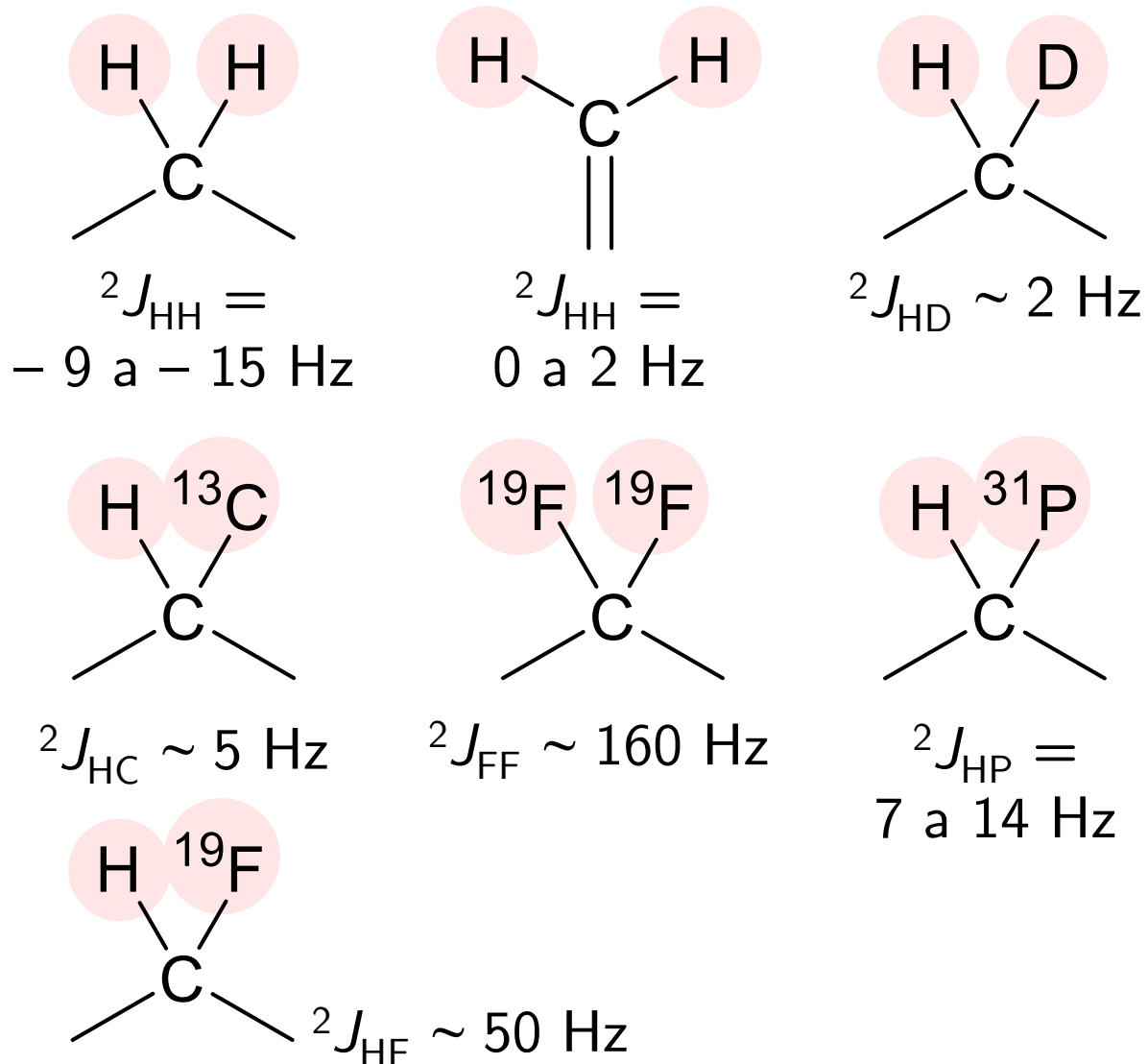


$$^1J_{\text{HC}} = 249 \text{ Hz}$$

Não produz efeito no espectro!

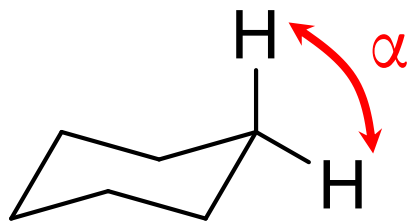
1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J

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



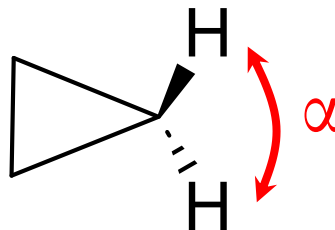
1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J

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



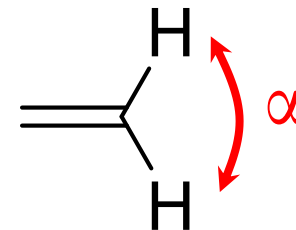
$$\alpha \sim 109,5^\circ$$

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



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

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



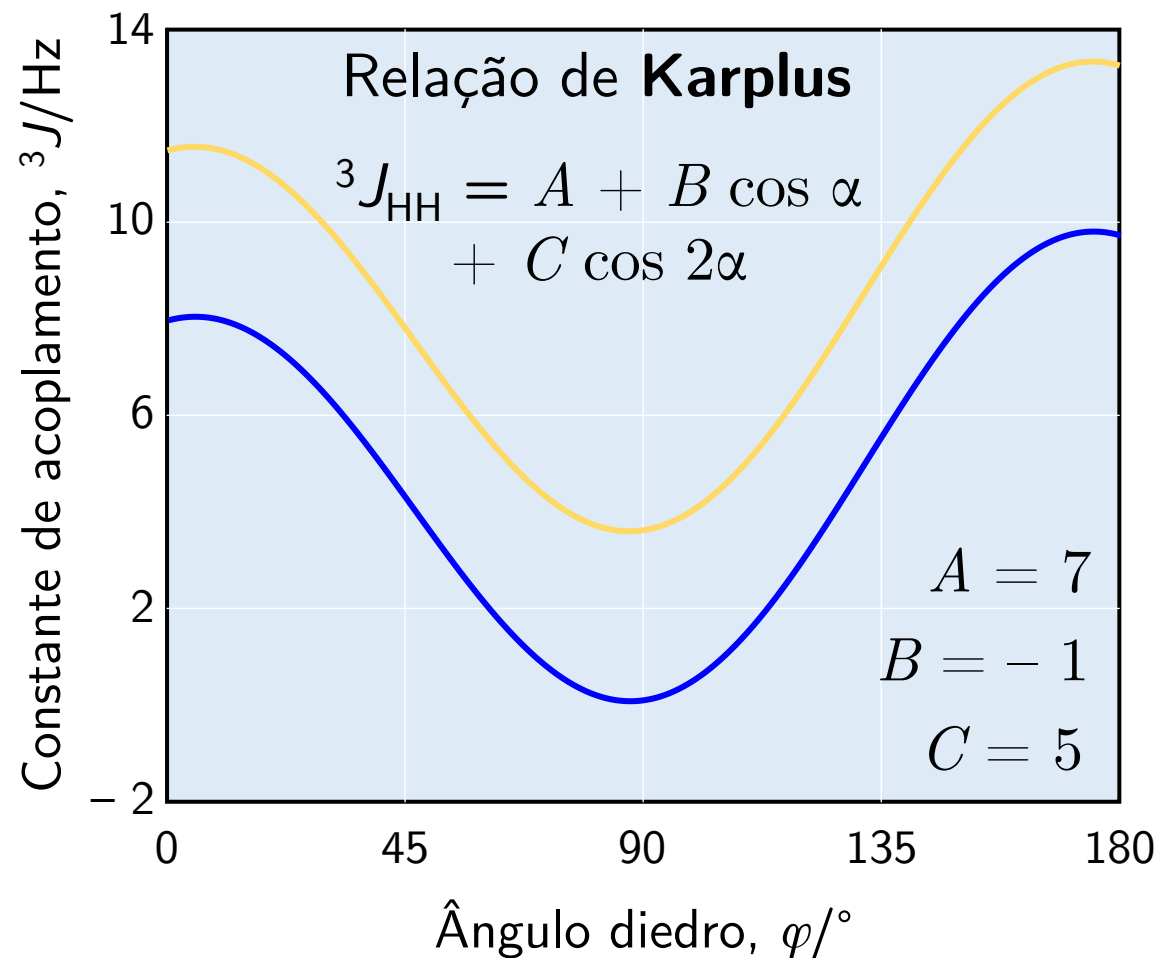
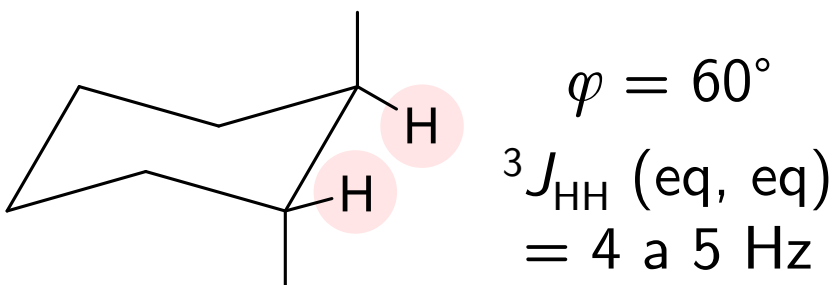
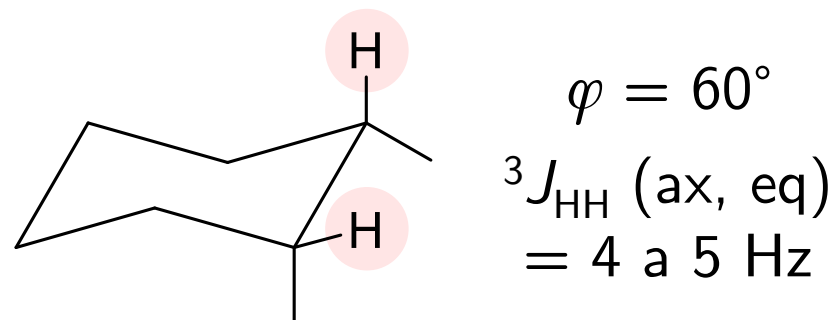
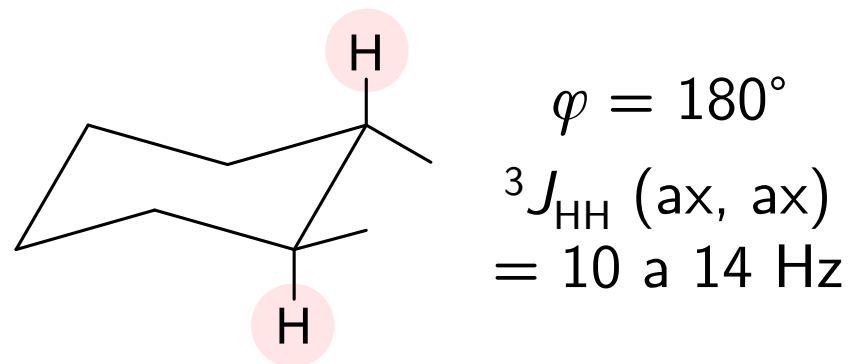
$$\alpha \sim 120^\circ$$

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

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

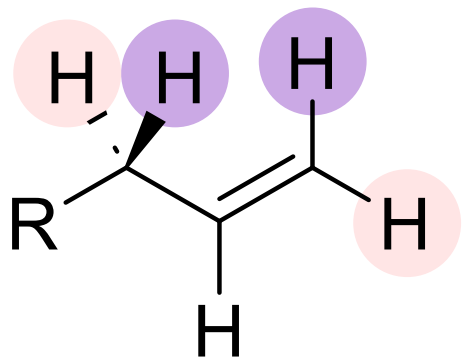
1. Acoplamentos spin-spin típicos do tipo 1J , 2J e 3J

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



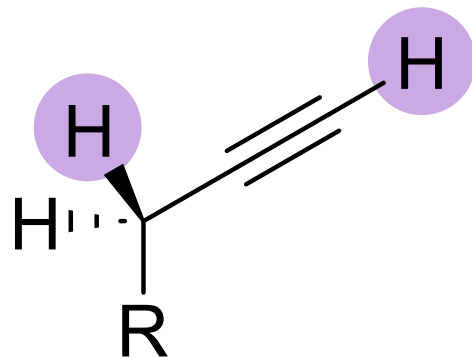
2. Acoplamentos spin-spin de longo alcance, nJ

Acoplamentos de longo alcance (4J a nJ) costumam ocorrer em sistemas **alílicos, propargílicos, aromáticos e bicíclicos rígidos**.

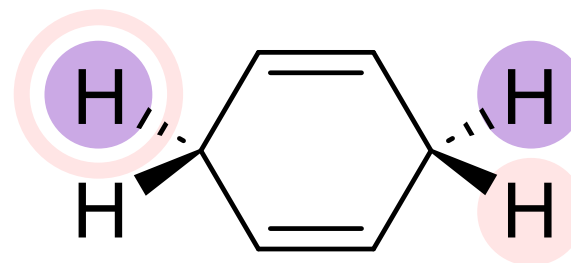


$$^4J_{\text{HH}} = 0 \text{ a } 3 \text{ Hz}$$

$$^4J_{\text{HH}} = 0 \text{ a } 3 \text{ Hz}$$

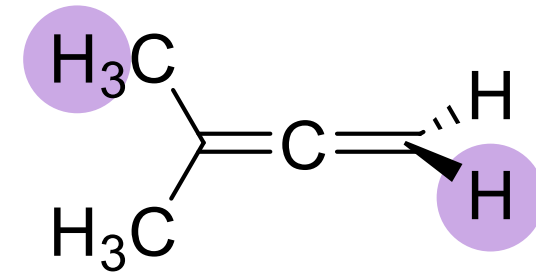


$$^4J_{\text{HH}} = 2 \text{ a } 4 \text{ Hz}$$



$$^5J_{\text{HH}} (\text{cis}) \sim 9,6 \text{ Hz}$$

$$^5J_{\text{HH}} (\text{trans}) \sim 8,0 \text{ Hz}$$

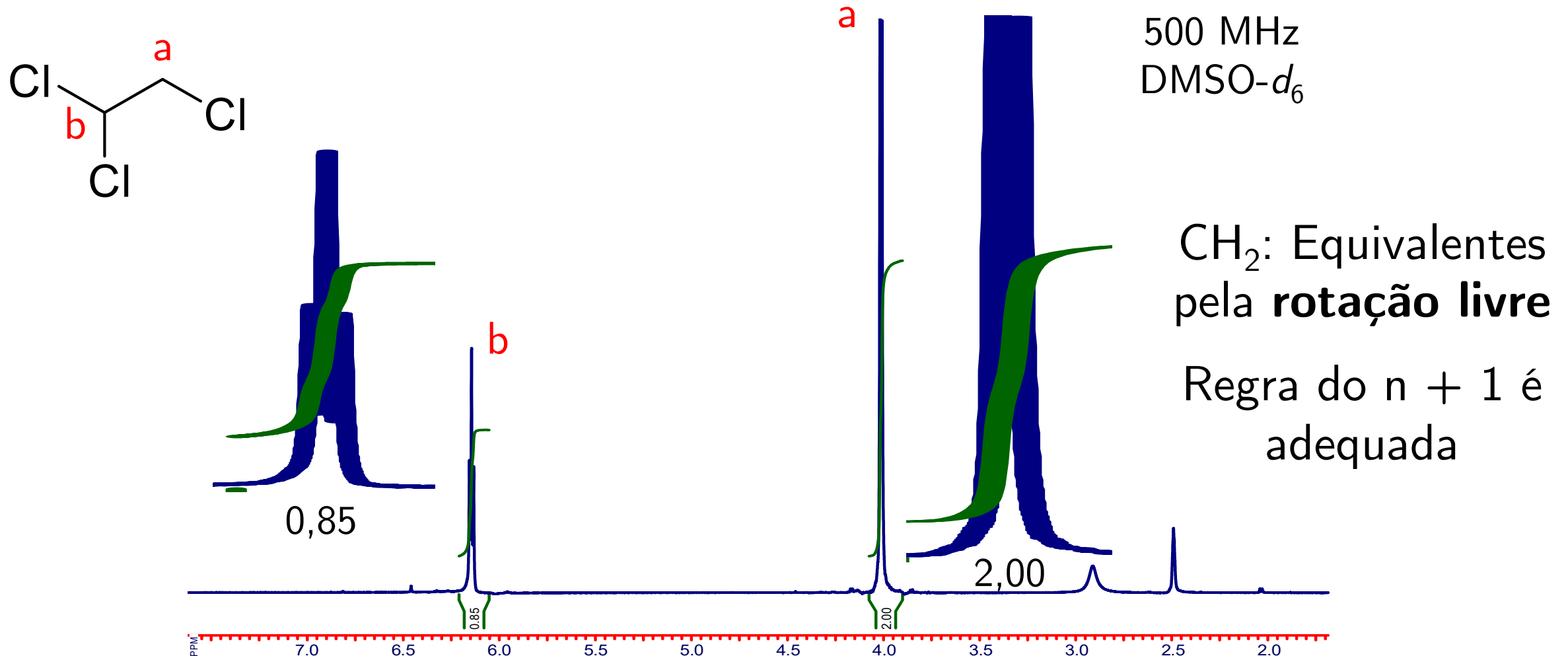


$$^5J_{\text{HH}} \sim 3,0 \text{ Hz}$$

Mais comum
em **sistemas
rígidos**

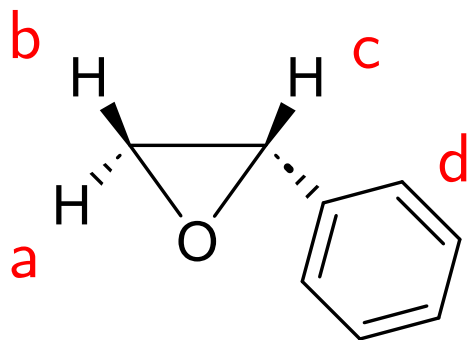
3. Quando a regra $n + 1$ não é obedecida

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

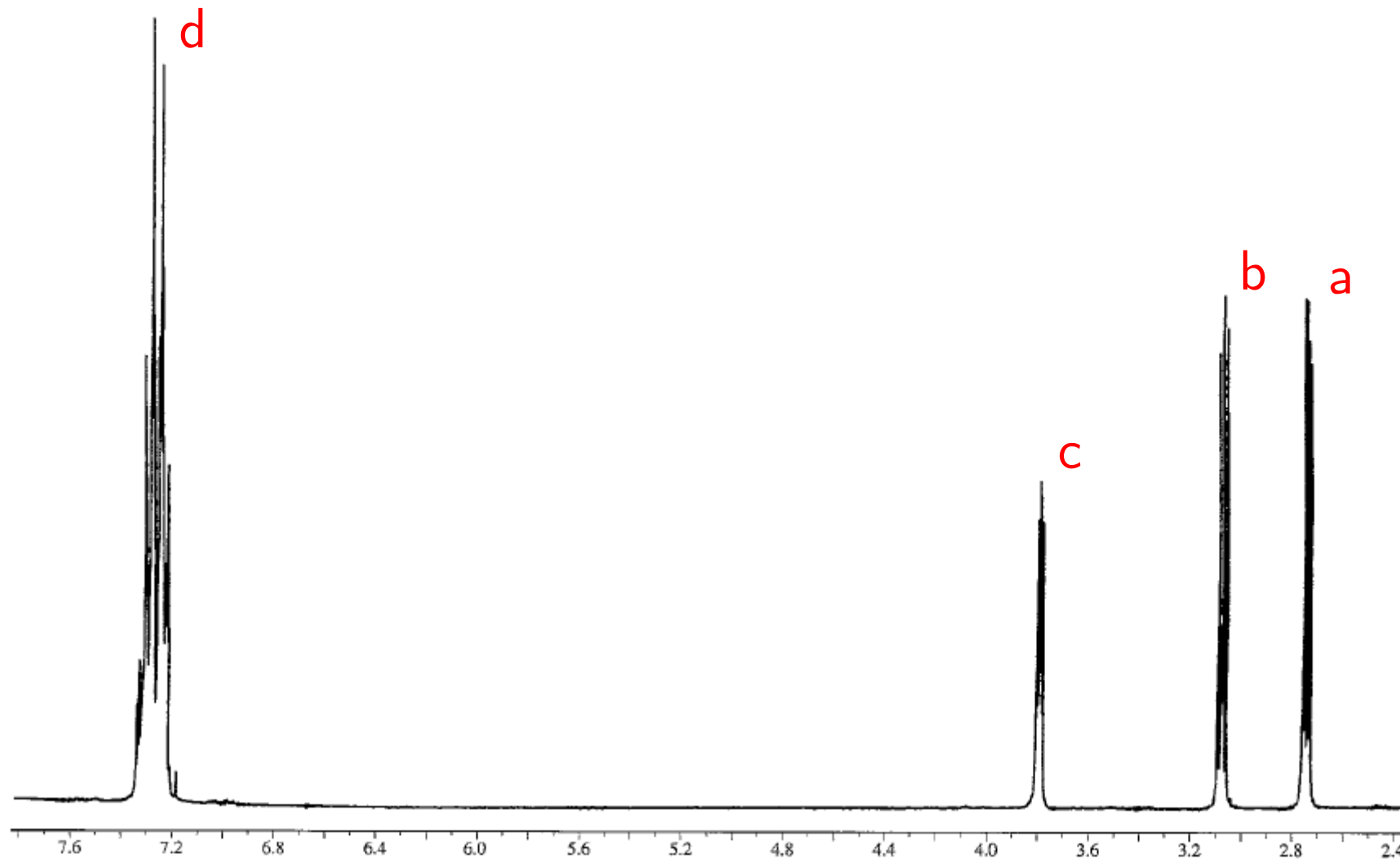


Óxido de
estireno

Não há $\sigma_{v/h}$

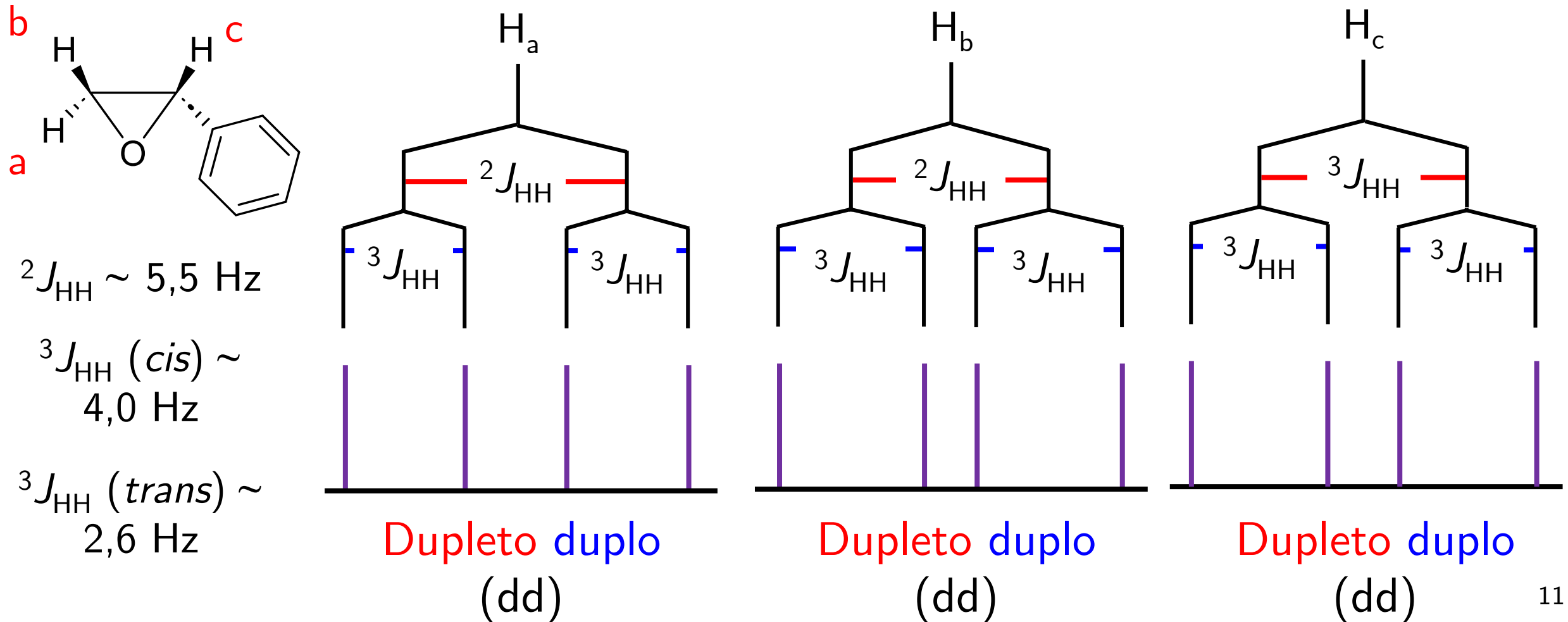
Anel é **rígido**

H's **não** são
equivalentes!

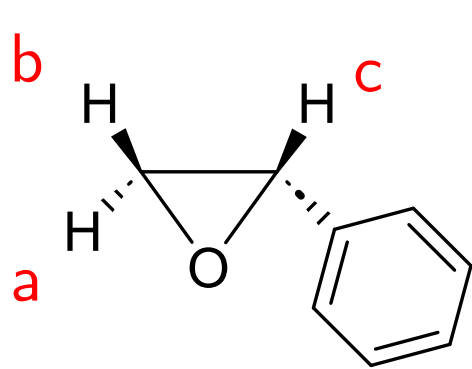


3. Quando a regra $n + 1$ não é obedecida

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



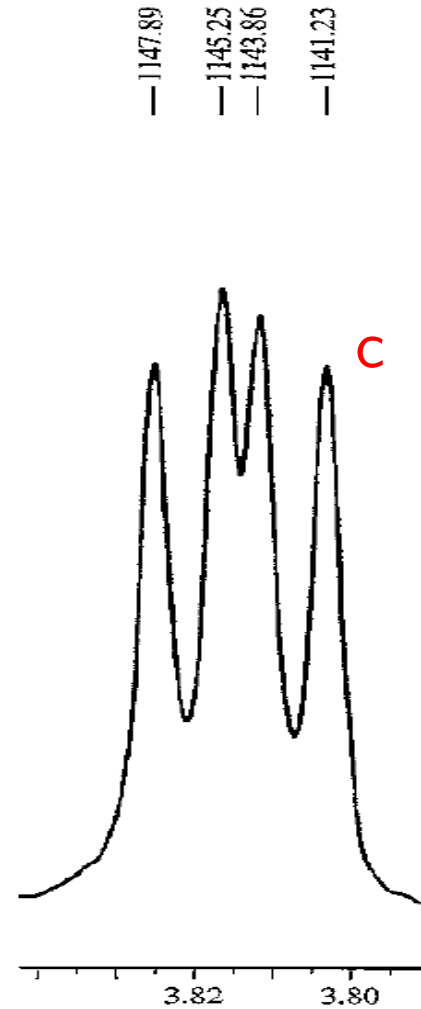
3. Quando a regra $n + 1$ não é obedecida



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

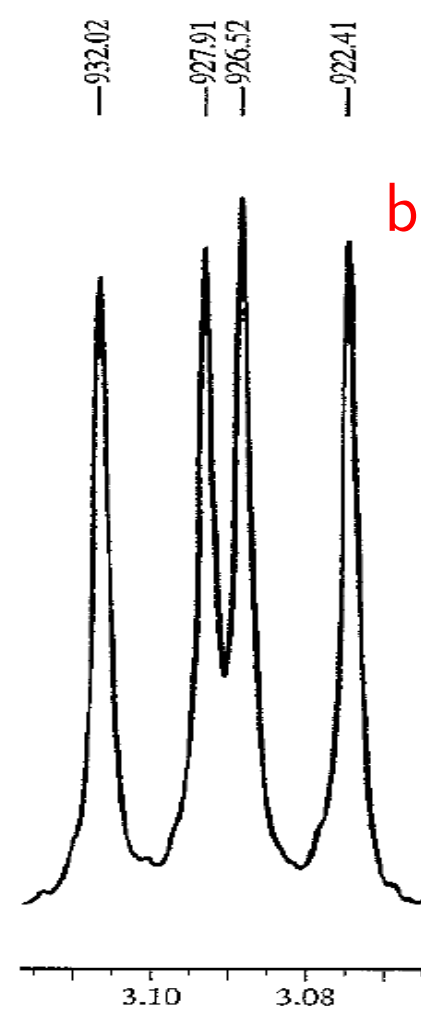
$$^3J_{HH} (cis) \sim 4,0 \text{ Hz}$$

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



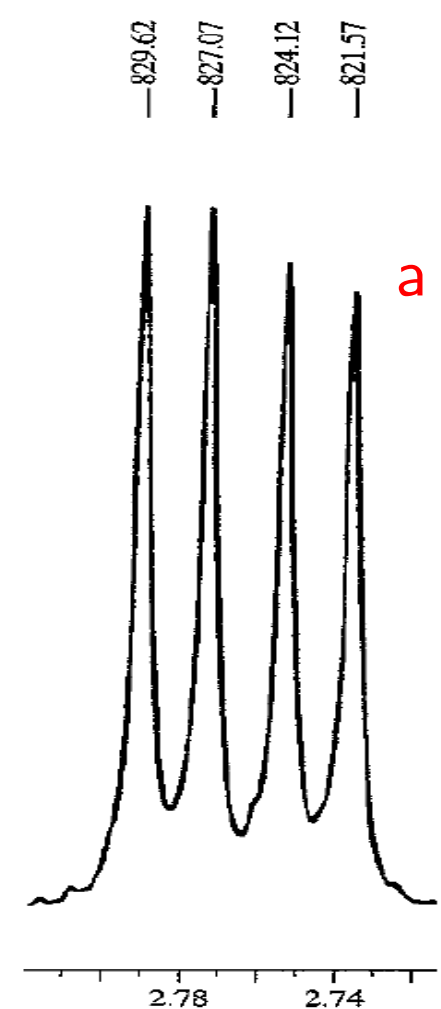
$$J(1) = 2,64 \text{ Hz}$$

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



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

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



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

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

4. Técnicas de RMN bidimensional (2D): COSY

Até o momento: técnicas de RMN gerando espectros **unidimensionais**, pois a S depende de **um** único parâmetro (δ de ^1H ou ^{13}C , por exemplo).

Parte final: Espectros **bidimensionais (2D)**, com S dependente de **dois** parâmetros (δ de ^1H e ^1H ou de ^1H e ^{13}C).

$2,0 \times 10^{-3}$ mol/L

Solvente: D_2O

Ref: DSS

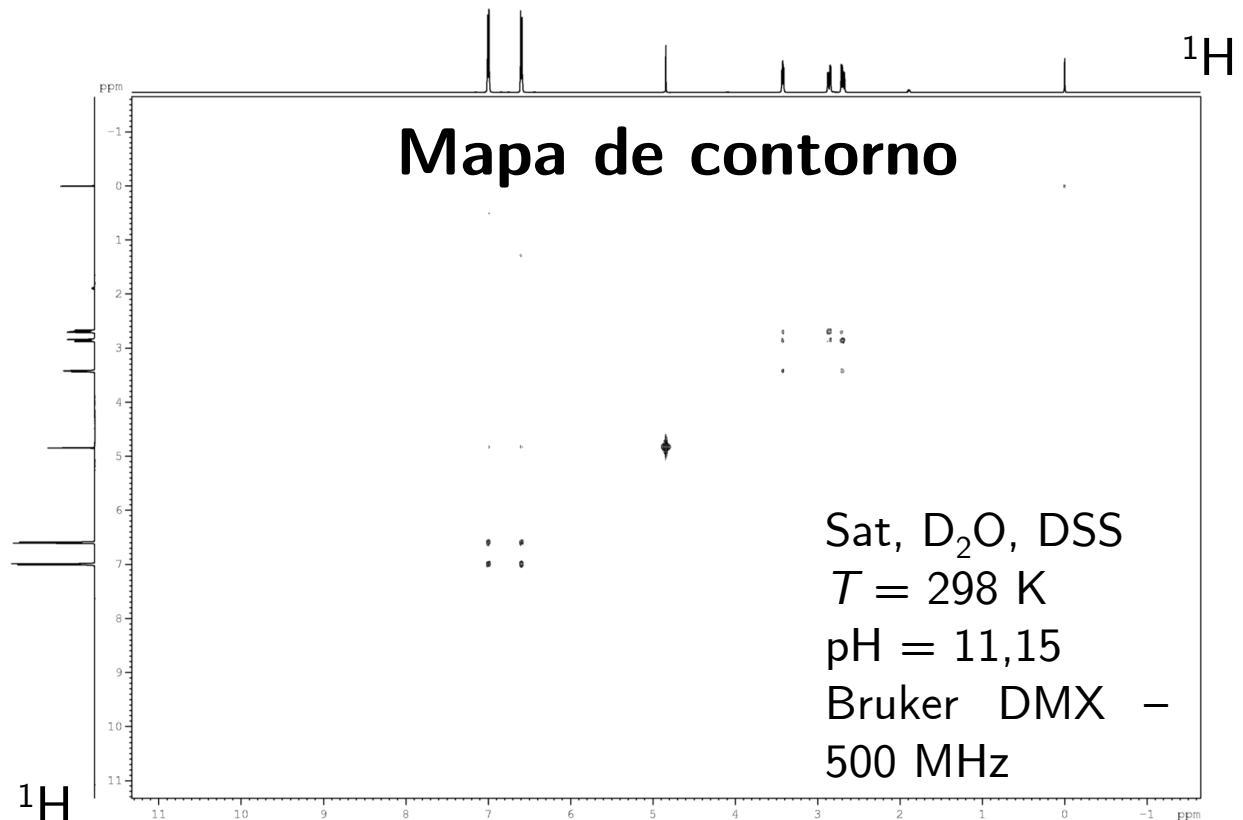
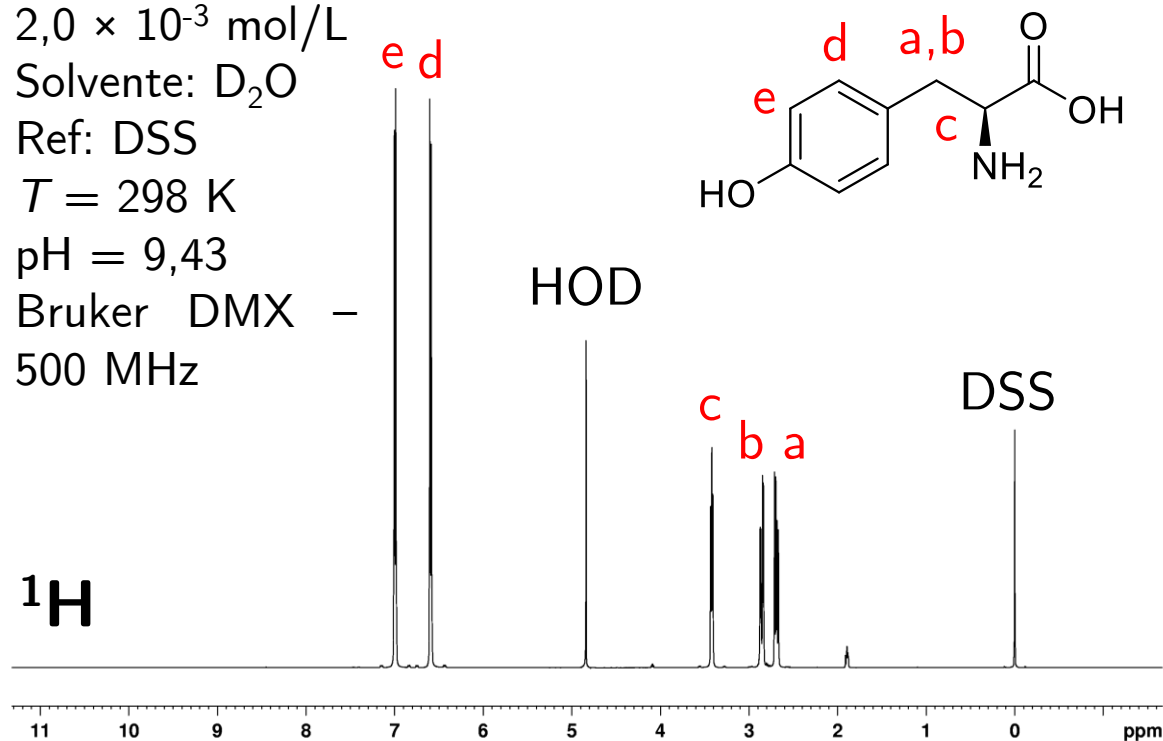
$T = 298$ K

pH = 9,43

Bruker DMX –

500 MHz

^1H

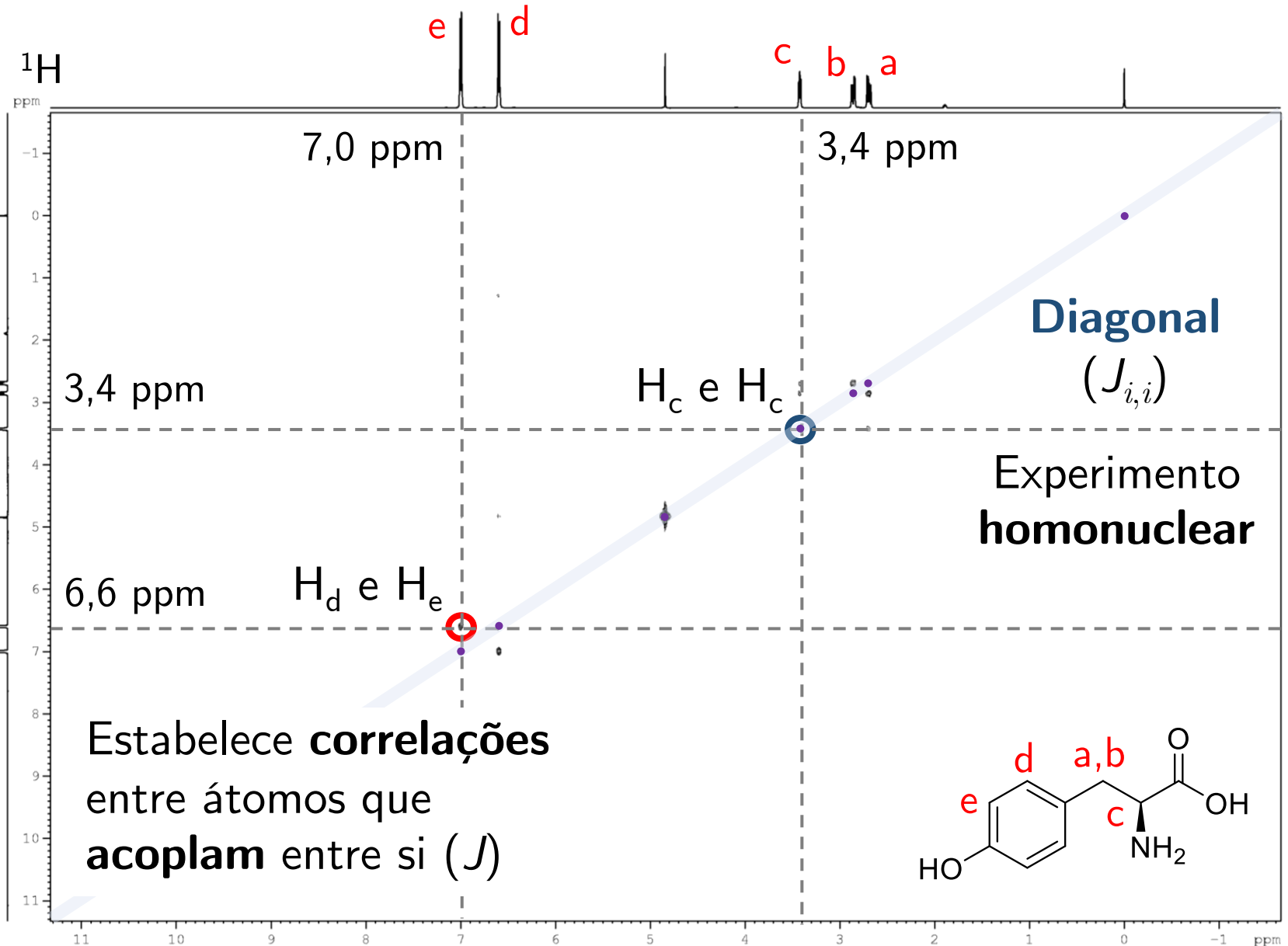


4. Técnicas de RMN bidimensional (2D): COSY

Mapa de contorno

COSY (*Correlation Spectroscopy*) - $^1\text{H}, ^1\text{H}$

Sat, D_2O , DSS, $T = 298\text{ K}$, $\text{pH} = 11,15$
Bruker DMX – 500 MHz



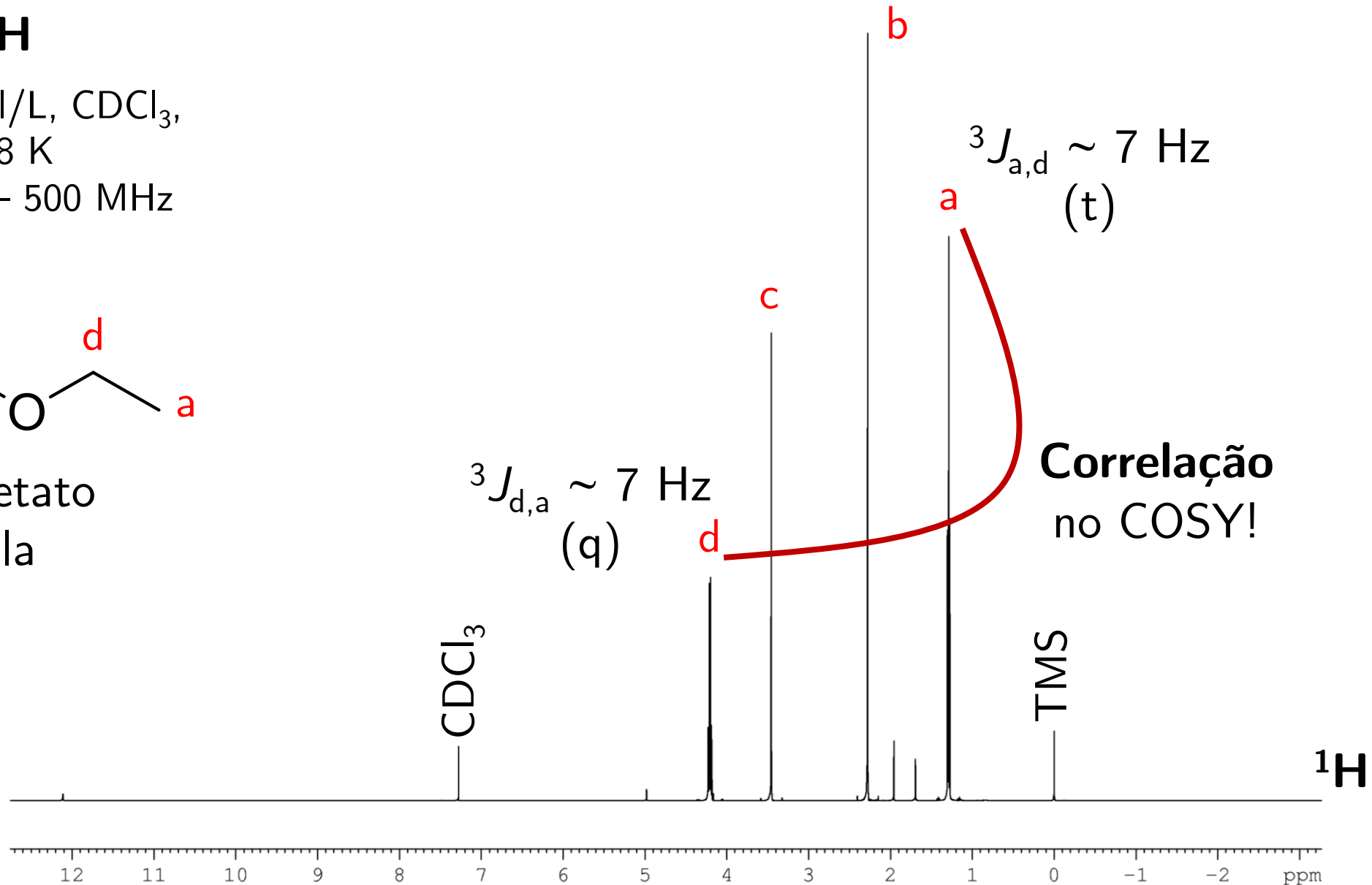
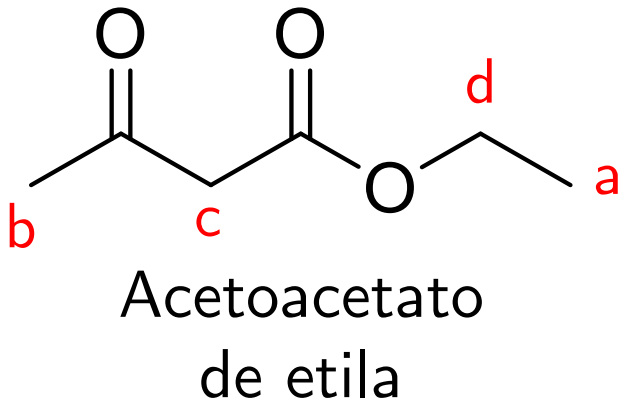
4. Técnicas de RMN bidimensional (2D): COSY

RMN de ^1H

$100 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, CDCl_3 ,

TMS, $T = 298 \text{ K}$

Bruker DMX – 500 MHz

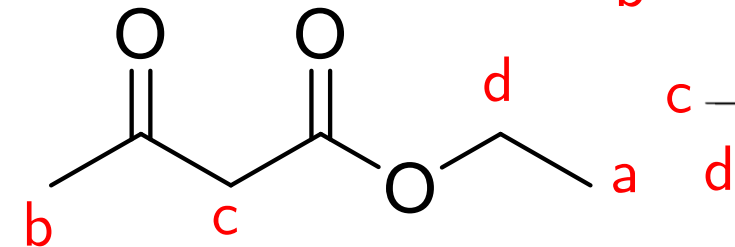


4. Técnicas de RMN bidimensional (2D): COSY

Mapa de contorno COSY ($^1\text{H}, ^1\text{H}$)

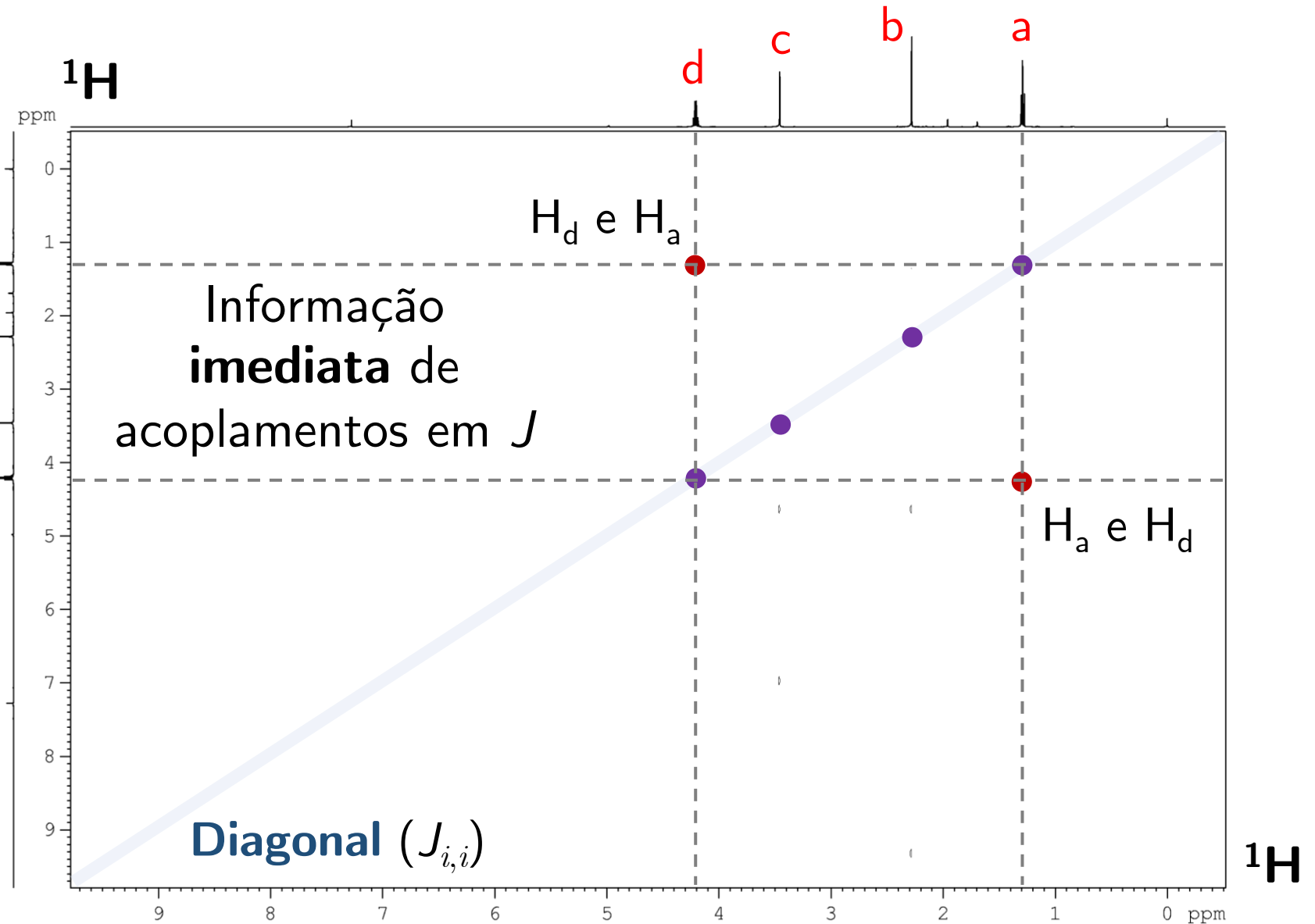
$100 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, CDCl_3 ,
TMS, $T = 298 \text{ K}$

Bruker DMX – 500 MHz



4 correlações na
diagonal (aa, bb,
cc e dd)

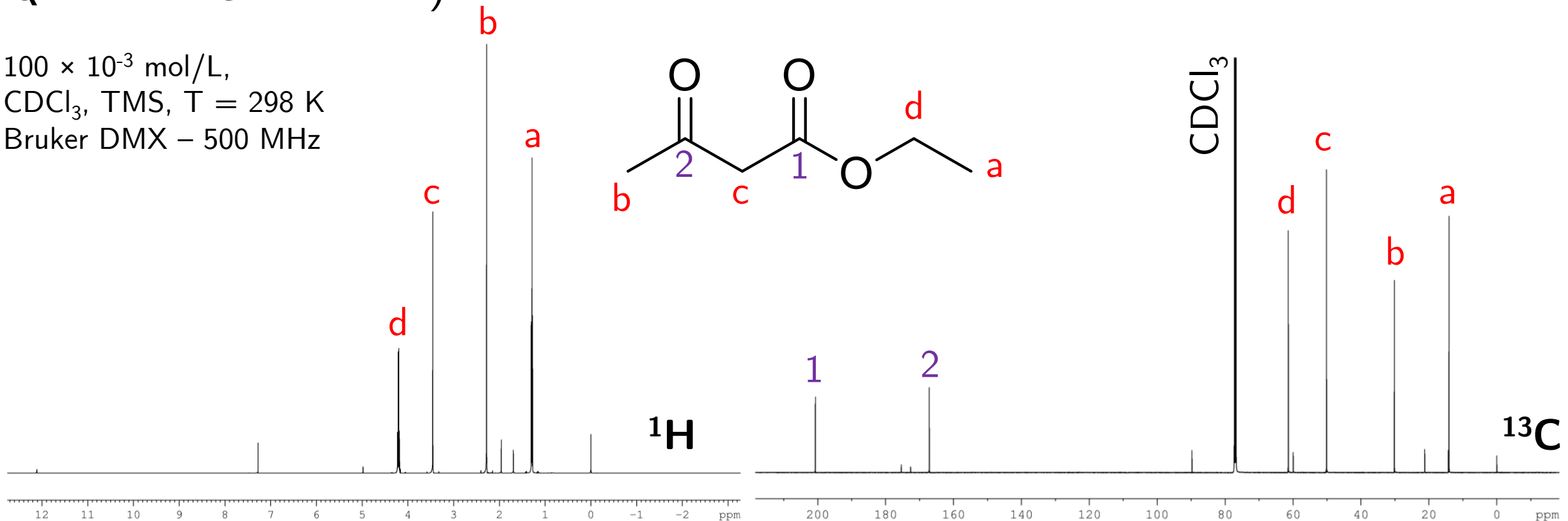
1 par de correlações
fora da diagonal (*off-
diagonal*): ad, da



5. Técnicas de RMN bidimensional (2D): HETCOR/HSQC

Espectros **bidimensionais** também podem ser obtidos de forma **heteronuclear**. Os experimentos abordados serão os de ^1H e ^{13}C **HETCOR** (*Heteronuclear Chemical Shift Correlation*) e o **HSQC** (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*).

$100 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,
 CDCl_3 , TMS, $T = 298 \text{ K}$
Bruker DMX – 500 MHz



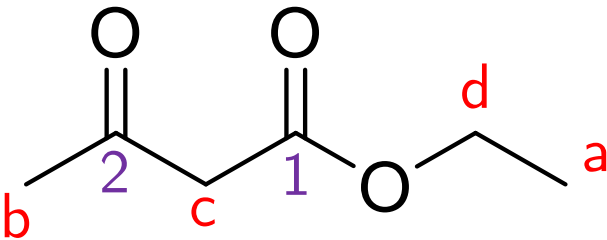
5. Técnicas de RMN bidimensional (2D): HETCOR/HSQC

Mapa de contorno

HSQC (^1H , ^{13}C)

$100 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, CDCl_3 ,
TMS, $T = 298 \text{ K}$

Bruker DMX – 500 MHz



Não há diagonal!

CDCl_3

^{13}C

