

Módulo 3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Parte 1 – Introdução à RMN



Lucas Raposo Carvalho

Instituto de Física e Química (IFQ)

Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

QUI070 - Métodos Físicos de Análise, 2025.1



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

O **número quântico de spin** (s) descreve o *momento angular **intrínseco*** (ou *momento angular de spin* ou simplesmente *spin*) de um elétron ou qualquer outra partícula. O spin **não possui análogo clássico**.

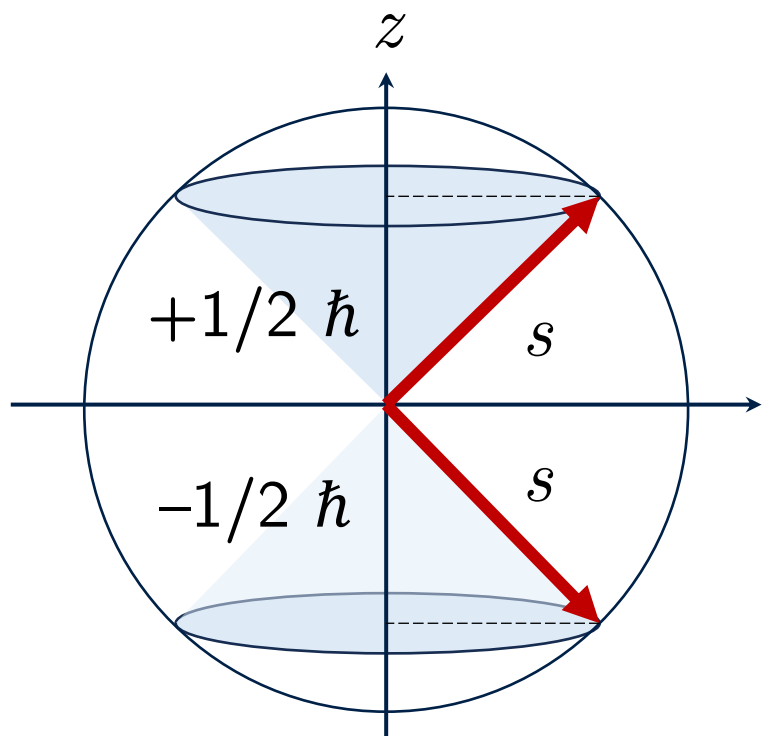
Partículas do mesmo tipo possuem spins iguais:

- a. **Férmions** (elétrons e prótons) são partículas definidas por possuírem spin semi-inteiro ímpar ($s = n + 1/2 \therefore s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$);
- b. **Bósons** (fótons) são partículas definidas por possuírem spin inteiro ($s = n \therefore s = 0, 1, 2, \dots$);

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

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

A **componente** do *spin* ao longo de um determinado **eixo** (projeção) é dada pelo **número quântico magnético de spin** (m_s). Convencionalmente, o eixo considerado é o z . Cada componente é um possível **estado de spin**.



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

Os possíveis **estados de spin** para uma partícula com spin s é igual a $2s + 1$.

Elétrons: $s = 1/2 \therefore 2(1/2) + 1 = \underline{2}$ estados possíveis ($m_s = +1/2 \hbar$ e $m_s = -1/2 \hbar$).

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

De maneira análoga aos **elétrons**, núcleos também possuem spin. O número quântico de spin nuclear (ou *spin nuclear*), denotado por I , é uma propriedade fixa e pode adotar números **inteiros** ou **semi-inteiros ímpares**.

Núcleos são compostos por **prótons** (p) e **nêutrons** (n), ambas partículas subatômicas compostas que possuem spin $1/2$.

Núcleos atômicos, compostos de diferentes números de prótons e nêutrons, possuem diferentes números totais de spin.

As leis que governam a adição vetorial de spins nuclear não são conhecidas. Portanto, spins nuclear não podem ser **previstos**, apenas **determinados**.

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Regras **empíricas** para números de spin (I) de núcleos atômicos:

n

$$\begin{array}{c} 2n \\ X \\ 2n \end{array}$$

p

$$\begin{array}{c} 2n + 1 \\ X \\ 2n + 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} 2n + 1 \\ X \\ 2n \end{array}$$

$$\begin{array}{c} 2n \\ X \\ 2n + 1 \end{array}$$

$$p \text{ e } n \text{ pares:}$$
$$I = 0$$

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

$$p \text{ e/ou } n \text{ ímpar:}$$
$$I = n (0, 1, 2, \dots)$$

Um núcleo de spin I possui $2I + 1$ **estados de spin** (m_I) paralelos ao eixo z .

Exercício: Qual o spin (I) dos nuclídeos ^{13}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{19}F e ^{31}P ?

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

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

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

Como se pode ver, não há relação direta entre o número quântico de spin nuclear e o número de prótons e/ou de nêutrons.

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Outra interpretação do **número quântico de spin nuclear** (I) envolve sua relação com o **momento angular** do núcleo (\mathbf{I}), dado pela expressão:

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

Então, o vetor momento angular (\mathbf{I}) possui direções específicas e **quantizadas**, gerando $2I + 1$ direções possíveis em relação ao eixo z .

Importante: Todos os estados de spin (m_I) são **degenerados** na ausência de um campo magnético externo (\mathbf{B}_0). Ou seja, na ausência de \mathbf{B}_0 , os estados de spin $m_I = +1/2$ e $m_I = -1/2$ possuem **a mesma energia**.

Como um $\mathbf{B}_0 \neq 0$ afeta os spins nucleares?

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Toda partícula **carregada** que possua um **momento angular** (\mathbf{I}) irá apresentar um **momento magnético** (μ) associado.

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

q : Carga da partícula

m : Massa da partícula

Unidade: J T⁻¹

I : Número quântico de spin nuclear

Quando se considera que o núcleo não é uma carga **pontual**, pode-se usar o fator g do núcleo para se obter a seguinte relação:

$$\mu_z = g \beta_N I_z$$

g : Fator g nuclear (específico para cada núcleo)

β_N : Magneton nuclear ($\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$), m_p : Massa do próton

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

A quantidade $g \times \beta_N$ é igual a γ_N e é chamada de **razão magnetogírica** nuclear, possuindo valores tabelados.

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
^{17}O	– 0,757	– 36,264	0,038
^{19}F	5,255	40,078	100
^{31}P	2,261	108,291	100

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

A interação entre um **momento magnético** (μ) e um **campo magnético externo** (\mathbf{B}) possui uma **energia associada** (E), dada por:

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

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

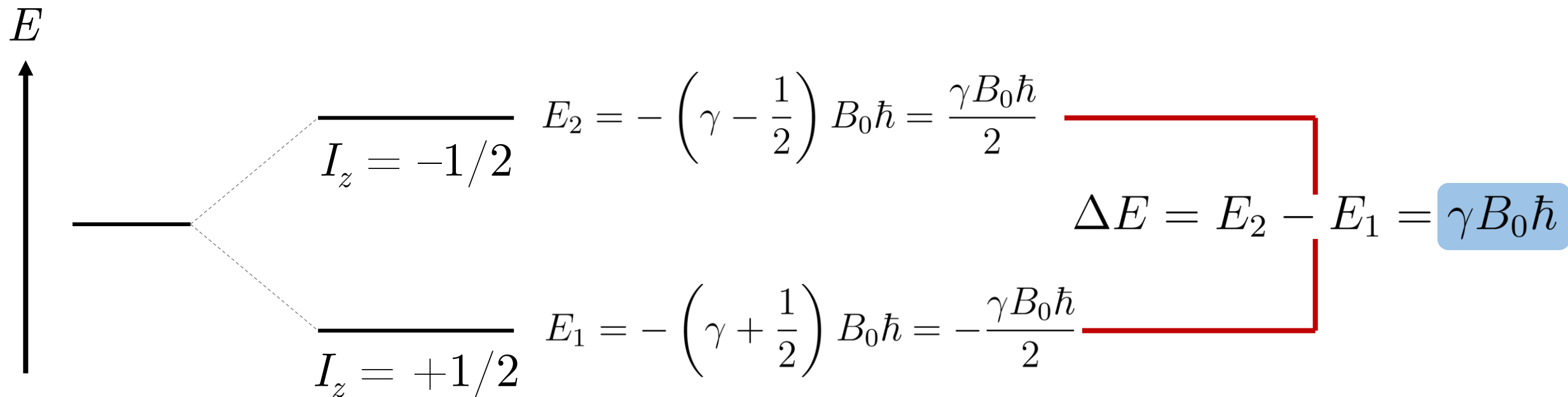
Quando se considera apenas a componente de \mathbf{B} alinhada ao eixo z (B_z , ou B_0) e a componente de μ alinhada ao eixo z ($\mu_z = \gamma I_z$), tem-se:

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

Na presença de um campo magnético **não nulo** ($B_0 \neq 0$), os estados de spin, m_I , não são mais degenerados e adotam valores **quantizados** (\hbar).

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Quebra de degenerescência na presença de um campo magnético \mathbf{B}_0 (efeito Zeeman nuclear):



$B_0 = 0$

$B_0 \neq 0$

Na **ausência** de \mathbf{B}_0 ou de μ , a degenerescência **não** é quebrada e não ocorre separação de níveis!

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

É importante notar o seguinte:

1. O estado de spin $m_I = + 1/2$, **paralelo** ao eixo z , possui uma energia **mais baixa** na presença de \mathbf{B}_0 ($E_1 = - \gamma \mathbf{B}_0 \hbar / 2$);
2. O estado de spin $m_I = - 1/2$, **anti-paralelo** ao eixo z , possui uma energia **mais alta** na presença de \mathbf{B}_0 ($E_2 = + \gamma \mathbf{B}_0 \hbar / 2$);
3. Quanto mais intenso o campo magnético externo (\mathbf{B}_0), maior a **separação** dos níveis energéticos (ΔE).

Exercício: Quais as energias relativas aos estados de spin de um núcleo com spin $I = 1$? E de um núcleo com spin $I = 3/2$?

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Por que **todos** os núcleos de uma determinada amostra não se alinham a \mathbf{B}_0 , diminuindo a energia do sistema?

A **distribuição de população** em níveis de energia é intrinsecamente estatística e governada pela **distribuição de Boltzmann**, oriunda do movimento térmico e da interação entre as moléculas.

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

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

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

As populações (N_1 e N_2) dependem de T e de ΔE , ou seja, de \mathbf{B}_0 .

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

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

Ex.: Para o núcleo de ^1H ($T = 298,15 \text{ K}$ e $B_0 = 14,1 \text{ T}$, T: Tesla):

$$\Delta E (^1\text{H}) = \gamma_{\text{H}} B_0 \frac{h}{2\pi} = \frac{(267,522 \times 10^6) (14,1) (6,626 \times 10^{-34})}{2\pi}$$

$$\Delta E (^1\text{H}) = 3,997 \times 10^{-25} \text{ J}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) = \exp \left(-\frac{(3,997 \times 10^{-25})}{(1,381 \times 10^{-23}) (298,15)} \right)$$

$$\frac{N_2}{N_1} = 0,999902 \quad \text{Ou seja, há um excesso de apenas } \mathbf{1} \text{ núcleo para cada } \sim \mathbf{10\,204} \text{ núcleos!}$$

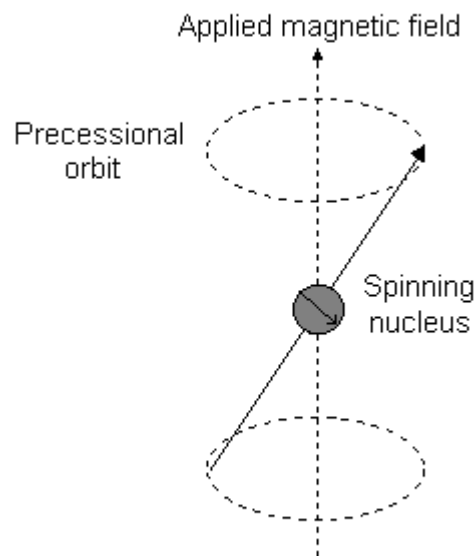
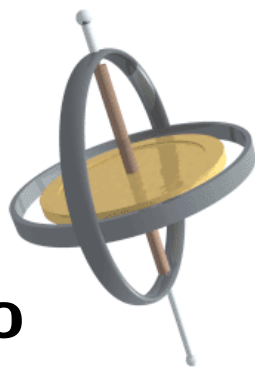
1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Na presença de $B_0 \neq 0$, apenas **uma** componente do **momento angular** \mathbf{I} pode ser determinada (no caso, I_z) juntamente com sua intensidade, $|\mathbf{I}|^2$.

Então, como há uma incerteza nas componentes I_x e I_y , \mathbf{I} é representado na “diagonal”, ou seja, não exatamente paralelo ao eixo z .

Além disso, o campo B_0 aplica um **torque** no núcleo atômico, que realiza um movimento de **precessão** em torno do eixo z , de modo similar a um giroscópio.

Giroscópio



Precessão do núcleo em torno do eixo principal de B_0 .

Fonte:

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

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Essa **precessão** recebe o nome de **precessão de Larmor** e ocorre com uma frequência específica (frequência de Larmor, ω_0) para cada nuclídeo:

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

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

Assim como o **momento magnético** do núcleo e o grau de separação dos níveis de energia, a frequência de Larmor também é dependente de B_0 .

A frequência de Larmor está intimamente ligada à diferença entre os níveis de energia dos estados de spin, ΔE .

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Para promover a **excitação** entre de um núcleo no nível de energia 1 para o nível de energia 2, tem-se que:

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

Então, uma **radiação** de energia compatível com ΔE deve incidir sobre o sistema para que a excitação do nuclídeo ocorra. Ou seja,

$$\Delta E = \gamma B_0 \hbar = \frac{\gamma B_0 \cancel{h}}{2\pi} = \cancel{h\nu} \therefore \nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \omega_0 \text{ (Hz)}$$

Então, a **ressonância** ocorre quando a frequência da radiação incidente (ou *radiofrequência*, ν) é **igual** à frequência de Larmor do núcleo (ω_0).

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Por exemplo, para o nuclídeo de ^1H , em um aparelho com campo magnético $B_0 = 14,1 \text{ T}$, a sua frequência de Larmor é igual a:

$$\omega_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \frac{(267,522 \times 10^6) (14,1)}{2\pi}$$

$$\omega_0 = 600,342 \times 10^6 \text{ Hz}$$

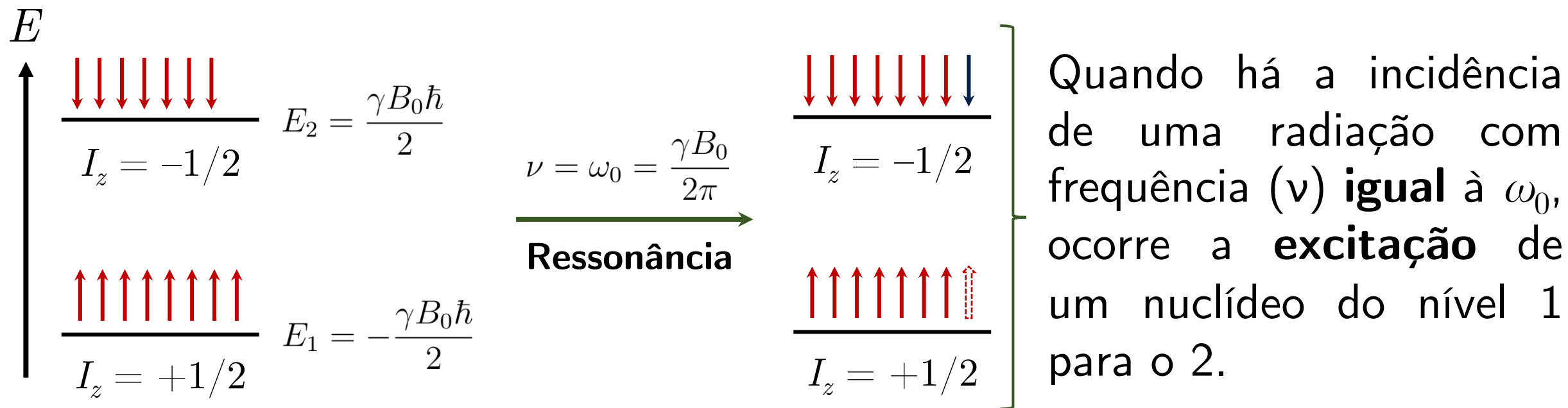
Ondas de rádio!

Ou seja, a radiação incidente deve possuir uma frequência de, aproximadamente, **600 MHz** para induzir uma transição de spin em um nuclídeo de ^1H em um campo de 14,1 T.

Aparelhos de RMN (**espectrômetros**) costumam ser referidos pela sua frequência de ressonância do ^1H , em Hz, ao invés do B_0 , em T.

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

A absorção de radiação e subsequente promoção para o estado de spin excitado pode ser esquematizada da seguinte forma:



Exercício: Qual a frequência necessária de radiação para promover um núclídeo de ^{13}C do estado 1 para o 2 em um campo magnético de 14,1 T?

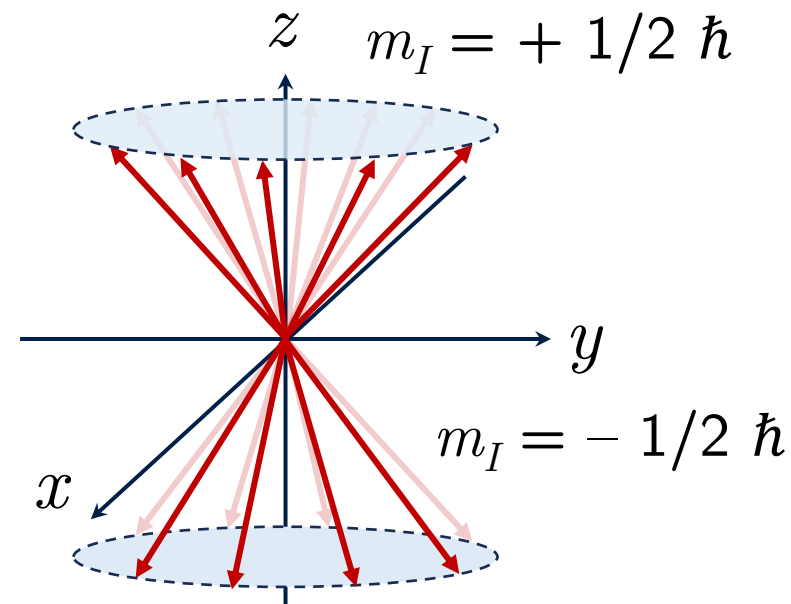
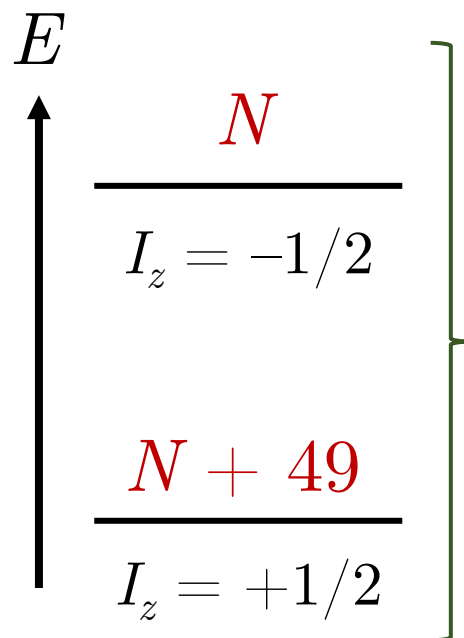
1. O spin nuclear e a ressonância magnética

A modificação de excessos populacionais durante análises de RMN são essenciais para definir se haverá uma **resposta** (resultado observável).

Por exemplo, para o ^1H em um campo de 14,1 T (600 MHz) e 298,15 K, a **proporção populacional** no equilíbrio é:

$$\frac{N_2}{N_1} = 0,999902 = \frac{499951}{500000}$$

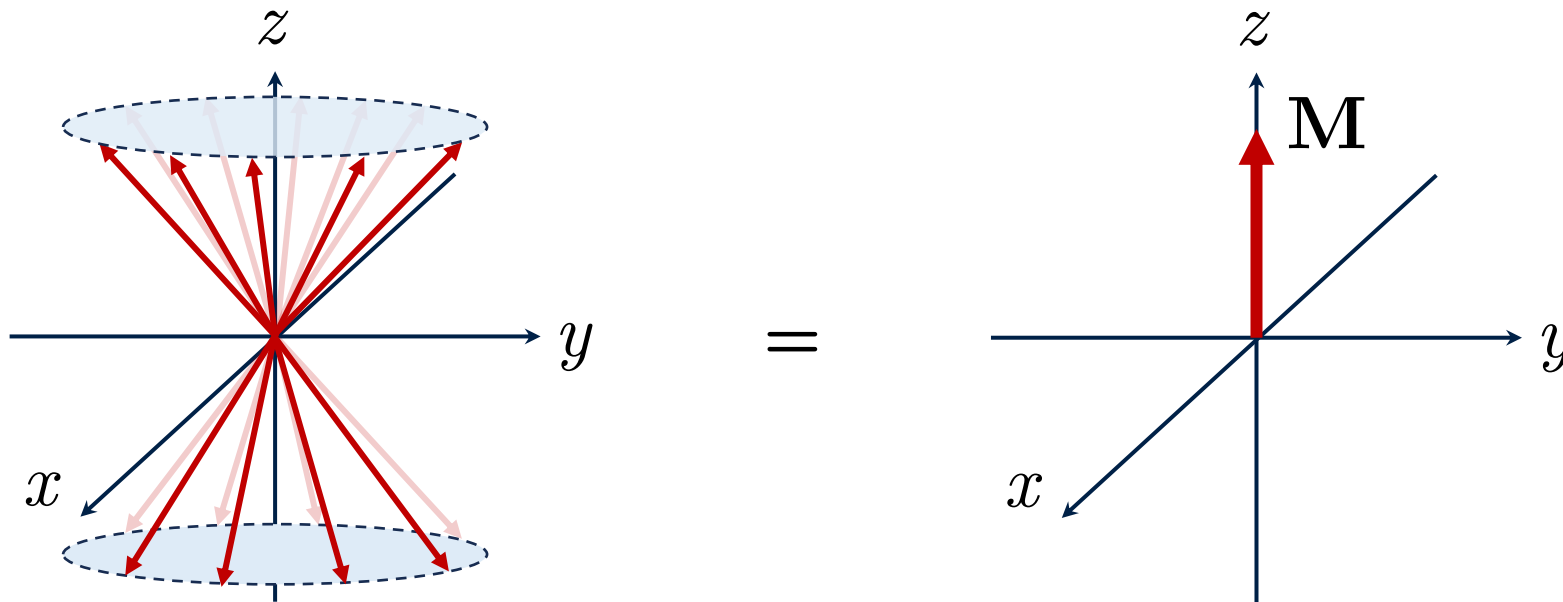
Ou seja, para cada 500 000 núclídeos, há um excesso de 49 núclídeos no estado de **menor** energia.



Pequeno excesso de
isocromatas de spin

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

O pequeno excesso de **isocromatas de spin** na direção paralela a B_0 pode ser representado por um **vetor de magnetização macroscópica** (M).

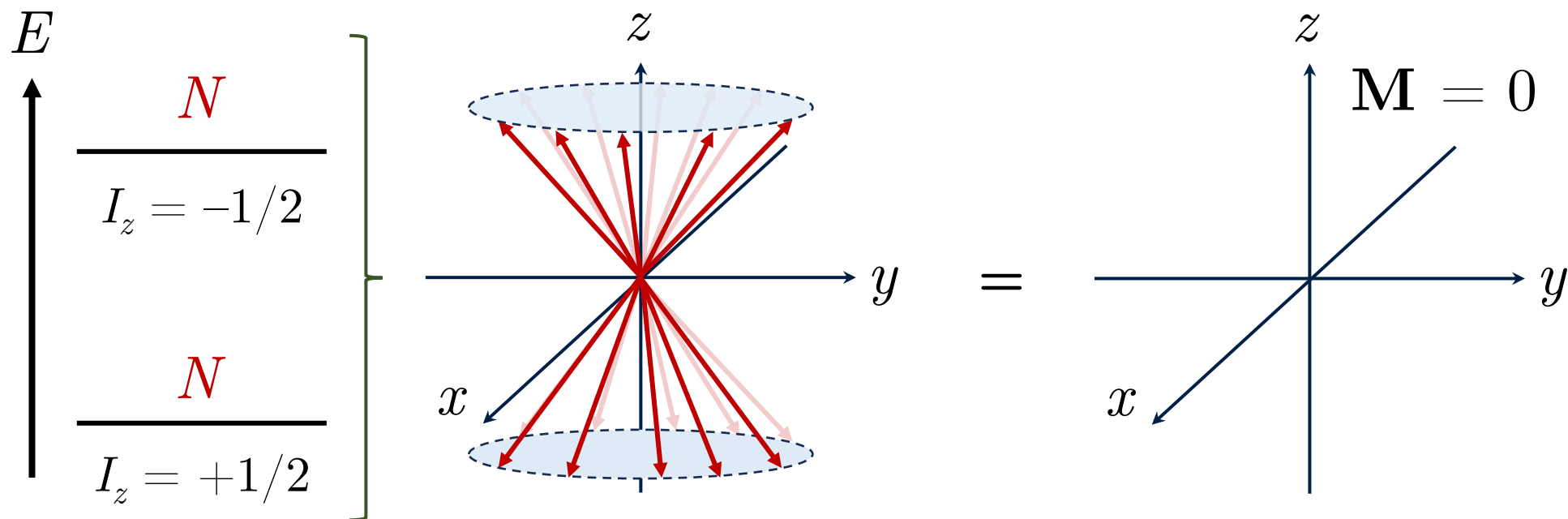


A descrição **clássica** da RMN utilizando vetores de magnetização macroscópica é conhecida como o **modelo vetorial** ou **modelo de Bloch**, e não será discutida com detalhes nessa disciplina.

1. O spin nuclear e a ressonância magnética

Quando não há excesso de núclídeos em estados de energia, não há **magnetização macroscópica** ($M = 0$) e, portanto, não se pode detectar o fenômeno.

Para que não exista **magnetização macroscópica**, o mesmo número de núclídeos deve ocupar **ambos** os estados de energia 1 e 2 (**saturação**).



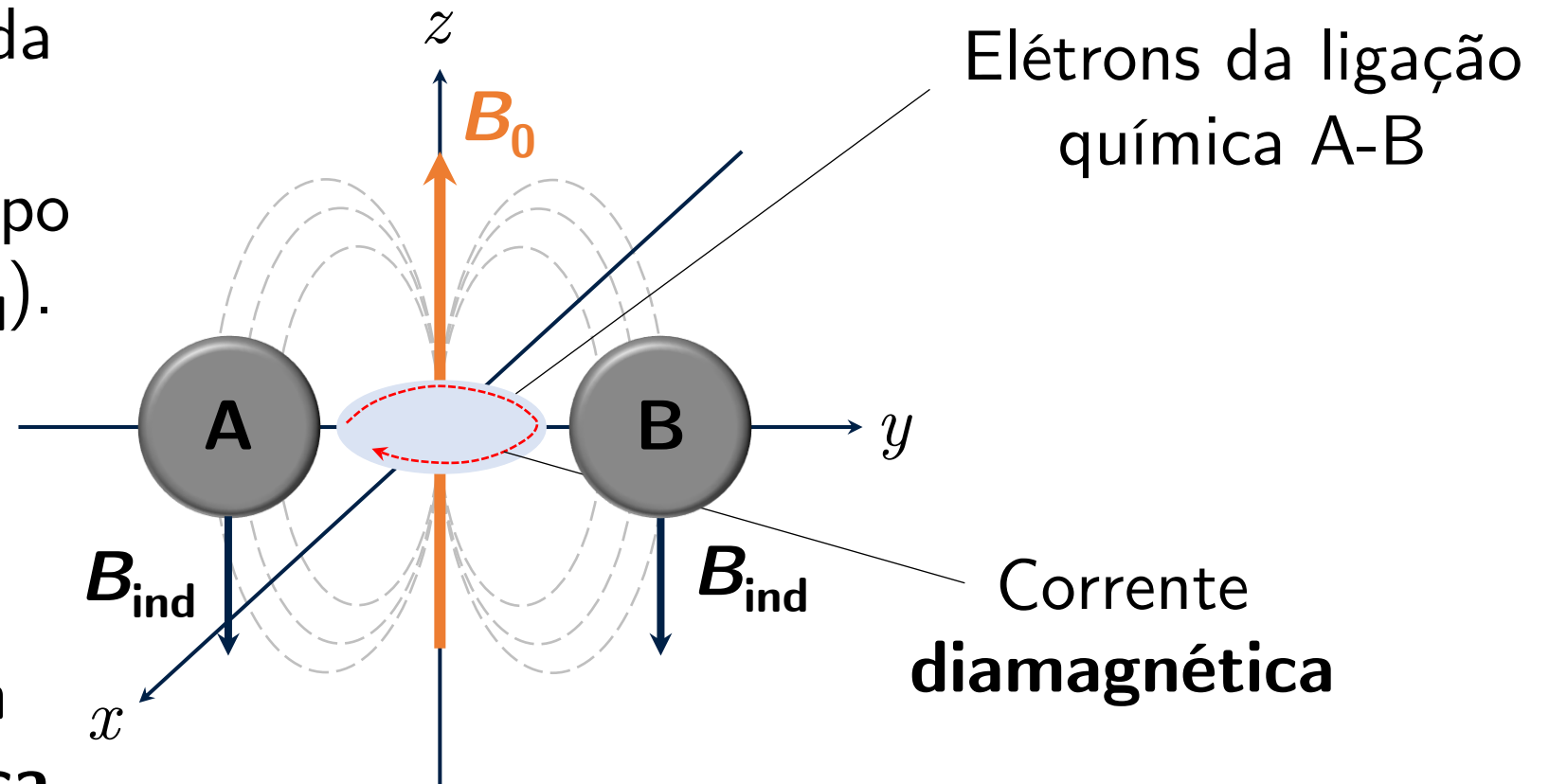
2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

Os núclídeos de uma molécula não possuem frequências de Larmor (ou de ressonância) **exatamente** iguais.

Lei de Lenz: Direção da $i_{\text{ind}} (\varepsilon)$ 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

Matematicamente, o campo magnético **efetivo** sentido por um núcleo i ($B_{\text{ef},i}$) é igual ao campo **aplicado** (B_0) subtraído do **induzido** ($B_{\text{ind},i}$).

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

$B_{\text{ind},i}$ é **diretamente** proporcional a B_0 , ou seja,

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

sendo que σ_i é a **constante de blindagem isotrópica** do núcleo i , dependente da **densidade eletrônica** em volta desse núcleo.

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

2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

Ou seja, pode-se dizer que cada núcleo é **blindado** do campo B_0 pela corrente diamagnética de elétrons. A extensão da blindagem é determinada pela **constante de blindagem** daquele núcleo, que dependerá do arranjo eletrônico local (**ambiente químico**).

A variação de **ambientes químicos** para cada átomo de uma molécula faz com que o campo B_{ef} seja ligeiramente diferente, garantindo que cada núcleo possua uma frequência de Larmor ligeiramente diferente.

Dessa forma, a RMN possui uma **resolução atômica** do ponto de vista estrutural, pois diferencia núcleos atômicos baseados em ambientes químicos diferentes.

2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

Em termos de frequência de Larmor (ω_{ef}), tem-se que

$$\omega_{\text{ef}} = \frac{\gamma B_{\text{ef}}}{2\pi} \therefore B_{\text{ef}} = \frac{\omega_{\text{ef}} 2\pi}{\gamma} \quad \therefore \boxed{\omega_{\text{ef},i} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_i) \text{ (Hz)}}$$

Ou seja, quanto maior a **densidade eletrônica** em volta de um núcleo i , maior sua **constante de blindagem** (σ_i), menor o campo magnético efetivo ($B_{\text{ef},i}$) e menor a frequência de Larmor ($\omega_{\text{ef},i}$).

Variações na frequência de Larmor efetiva resultam em variações nas frequências de núcleos individuais, embora sejam variações **pequenas**.

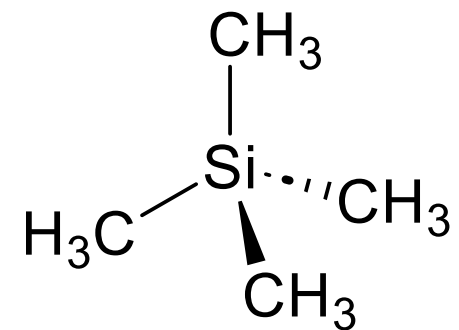
2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

Comparando a diferença entre a ω_{ef} do ^1H no **cloreto de metila** e no **fluoreto de metila**, percebe-se que o $\Delta\omega_{\text{ef}}$ é igual a 72 Hz para um campo de 1,41 T ($\omega_0 (^1\text{H}) = 60 \text{ MHz}$).

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

Comparativamente, a diferença é irrisória, sendo $1,2 \times 10^{-6}$ ou **1,2 ppm**.

Então, as frequências de ressonância da cada átomo são medidas de modo **relativo**, usando um **padrão interno de referência**. Para o ^1H e ^{13}C , esse padrão é o tetrametilsilano (**TMS**).



Tetrametilsilano (TMS)

2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

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

Por exemplo, ω_0 (^1H) para um espectrômetro de 1,41 T é igual a 60 MHz e, para um de 14,1 T, é igual a 600 MHz.

Logo, o deslocamento de $\omega_{\text{ef},i}$ em relação ao TMS será **10 vezes maior** em um campo de 14,1 T comparado a um de 1,41 T.

Essa mudança de referencial de dados para **um mesmo núcleo de uma mesma molécula** para dois aparelhos diferentes é indesejada. Portanto, uma unidade **independente de B_0** é mais adequada.

2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

Para tal, o deslocamento de $\omega_{\text{ef},i}$ em relação ao TMS é sempre **dividido** por $\omega_{\text{ef},i}$. A quantidade resultante é conhecida como **deslocamento químico** (δ), que é independente do aparelho (B_0) utilizado.

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

Ex.: Os prótons do CH_3Br possuem $\omega_{\text{ef},i}$ deslocada em 162 Hz comparada ao TMS quando ω_0 é 60 MHz, e em 270 Hz quando ω_0 é 100 MHz.

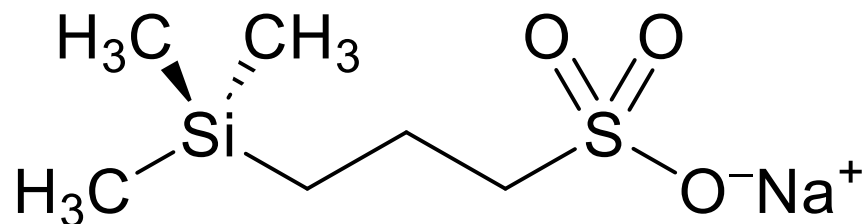
$$\delta = \frac{(162)}{(60 \times 10^6)} = \frac{(270)}{(100 \times 10^6)} = 2,7 \times 10^{-6}$$

Então, os prótons do CH_3Br possuem o mesmo **deslocamento químico**, $\delta = 2,7 \times 10^{-6}$, ou seja, **2,7 ppm**, independente do aparelho utilizado.

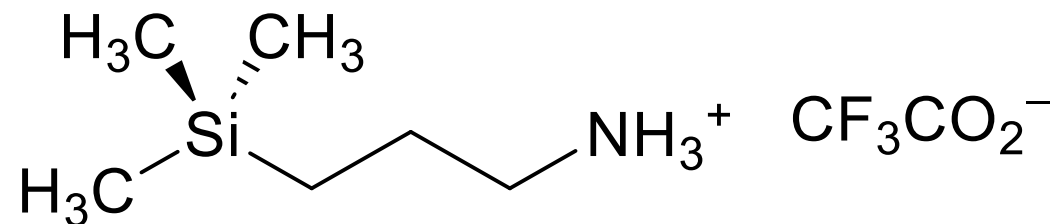
2. Blindagem nuclear e deslocamento químico

Por convenção, deslocamentos químicos (δ) são representados com **duas** casas decimais para o ^1H e com **uma** casa decimal para os demais núcleos.

Para análises em H_2O , na qual a solubilidade do TMS é baixa (20 mg/L), utiliza-se o DSS como **padrão interno de referência**. O DSA também pode ser usado em soluções aquosas, especialmente com compostos catiônicos.



3-(trimetilsilil)propano-1-sulfonate de sódio (**DSS**)

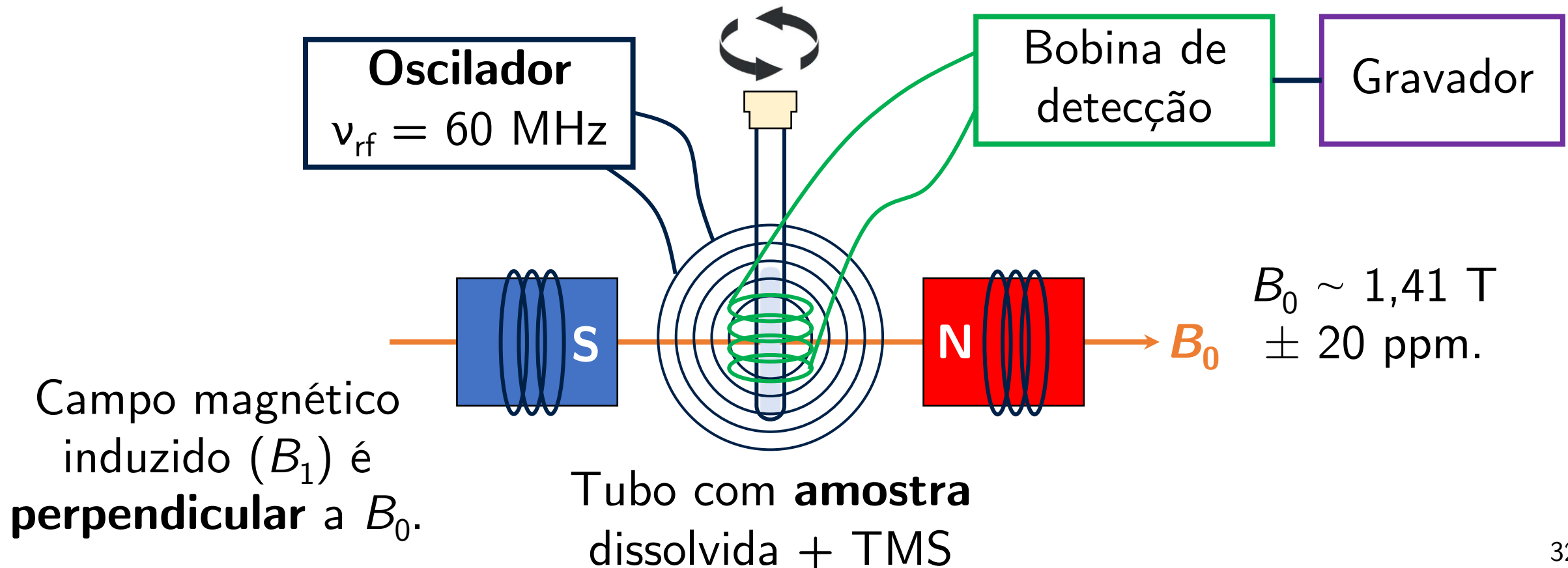


Trifluoroacetato de 4,4-dimetil-4-silapentano-1-amônio (**DSA**)¹

¹ NOWICK, J. S. *et al.* **Organic Letters**, 5, 2003, 3511-3513. DOI: 10.1021/ol035347w

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

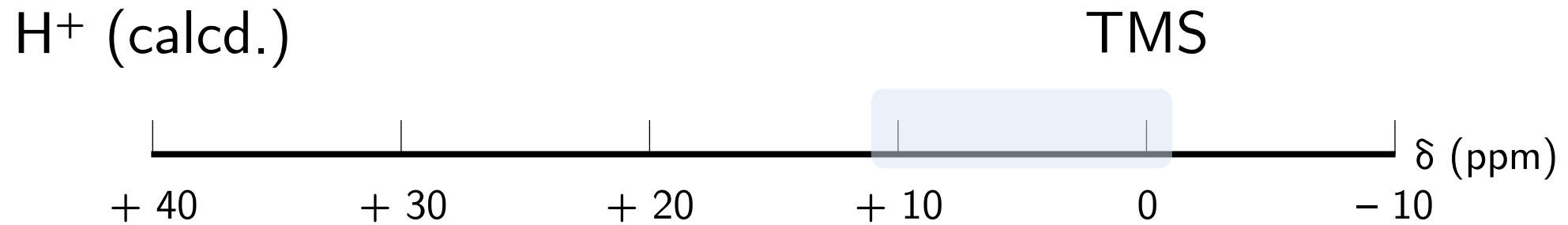
Quando há absorção de energia ($\nu_{\text{rf}} = \omega_{\text{ef},i}$), os elétrons na bobina de detecção se movimentam e um **sinal de ressonância** (errôneamente chamado de **pico**) é detectado.

Ao invés de mudar a frequência induzida (ν_{rf}) para se adequar aos ambientes químicos ligeiramente diferentes, **o campo B_0 é variado**, utilizando as bobinas presentes nos ímãs. Essa variação é em torno de 20 ppm.

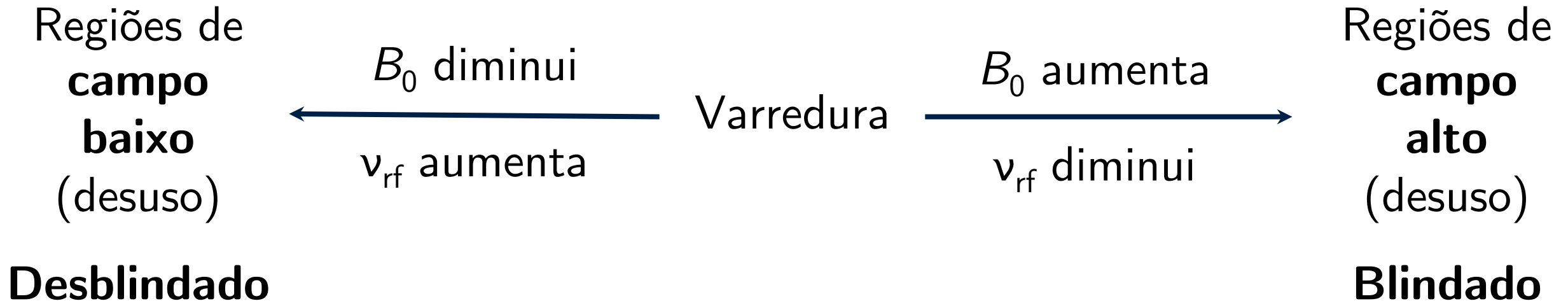
A varredura de B_0 entre $1,41 \text{ T} - 20 \text{ ppm}$ e $1,41 \text{ T} + 20 \text{ ppm}$ enquanto a radiofrequência se mantém constante (*onda contínua*) é a base do funcionamento de instrumentos CW.

3. Aspectos básicos de instrumentação

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



Região mais comum



3. Aspectos básicos de instrumentação

Funcionamento de espectrômetros modernos: **Pulsos** de radiofrequência.

O *princípio da incerteza de Heisenberg* estabelece uma relação entre a **energia** e o **tempo** de um estado de ressonância:

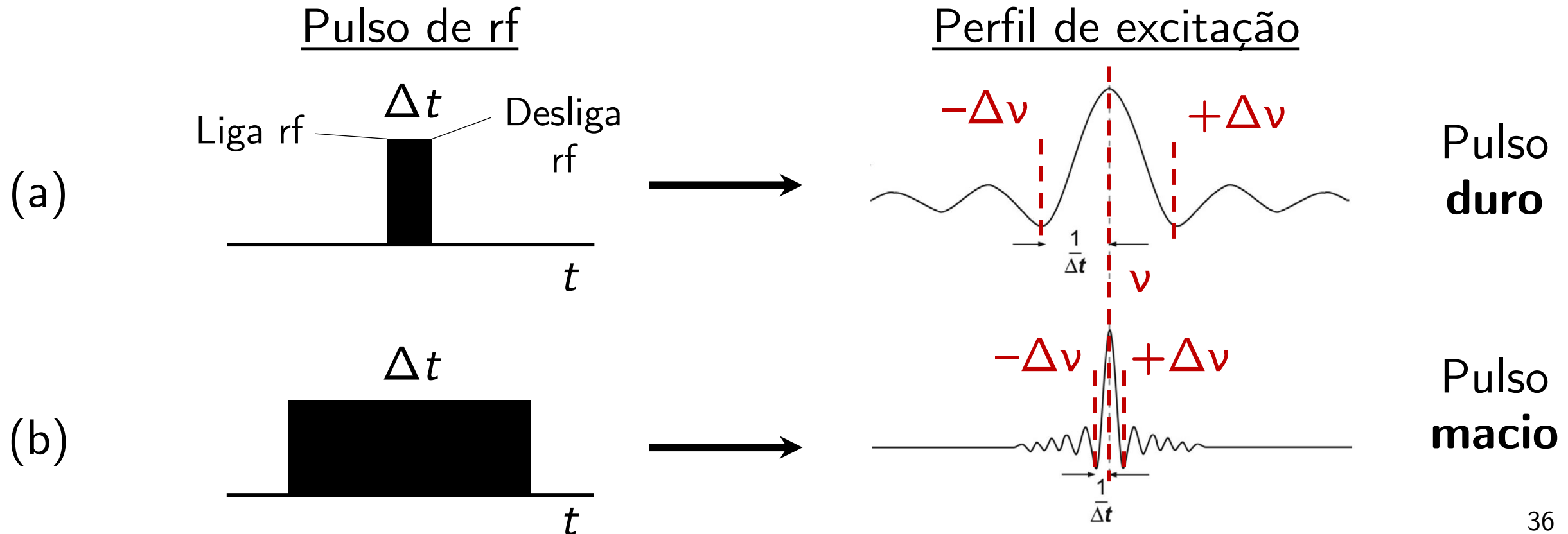
$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2\pi}$$

Ou seja, estados com **baixo** tempo de vida possuem uma **alta** incerteza na sua energia, e vice-versa.

Dessa forma, a RMN **pulsada** faz uso do Princípio da Incerteza para excitar *vários núcleos* de um nuclídeo simultaneamente.

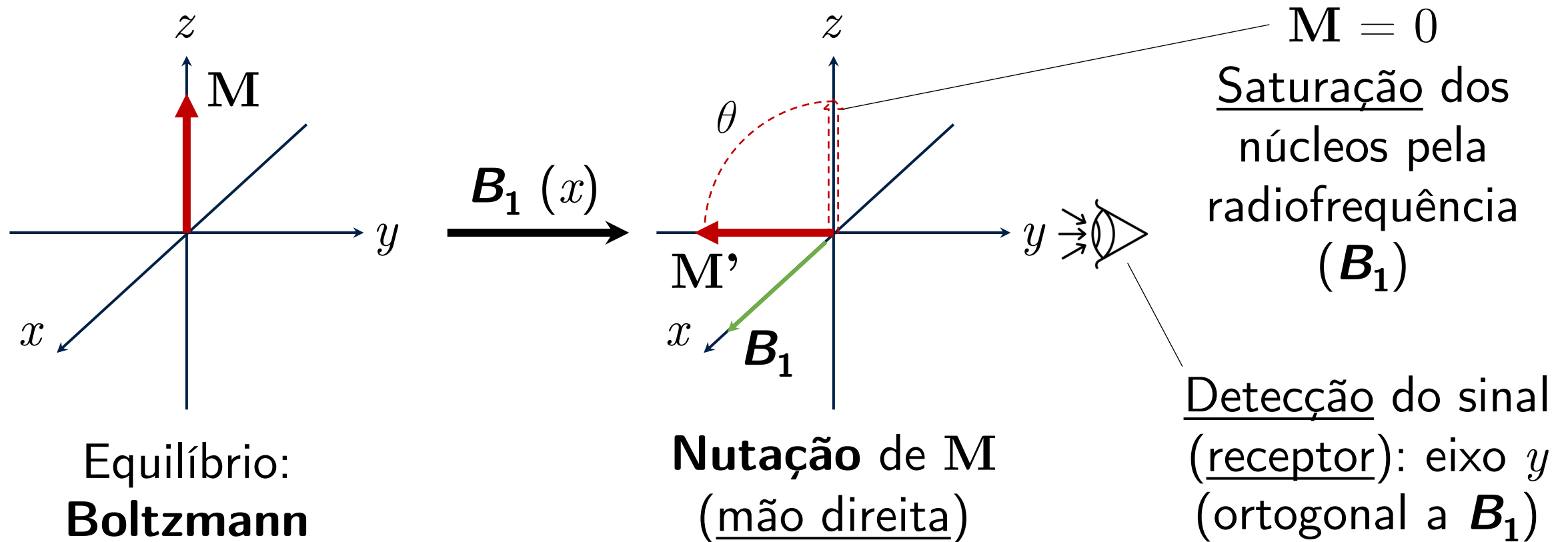
3. Aspectos básicos de instrumentação

Um **pulso** de radiação com frequência ν_{rf} com de **curta duração** (pulso **duro**), na verdade, abrange um grande intervalo de frequências ($\nu \pm \Delta\nu$, $\Delta\nu \propto 1/\Delta t$) e excitando vários núcleos dentro de um intervalo.



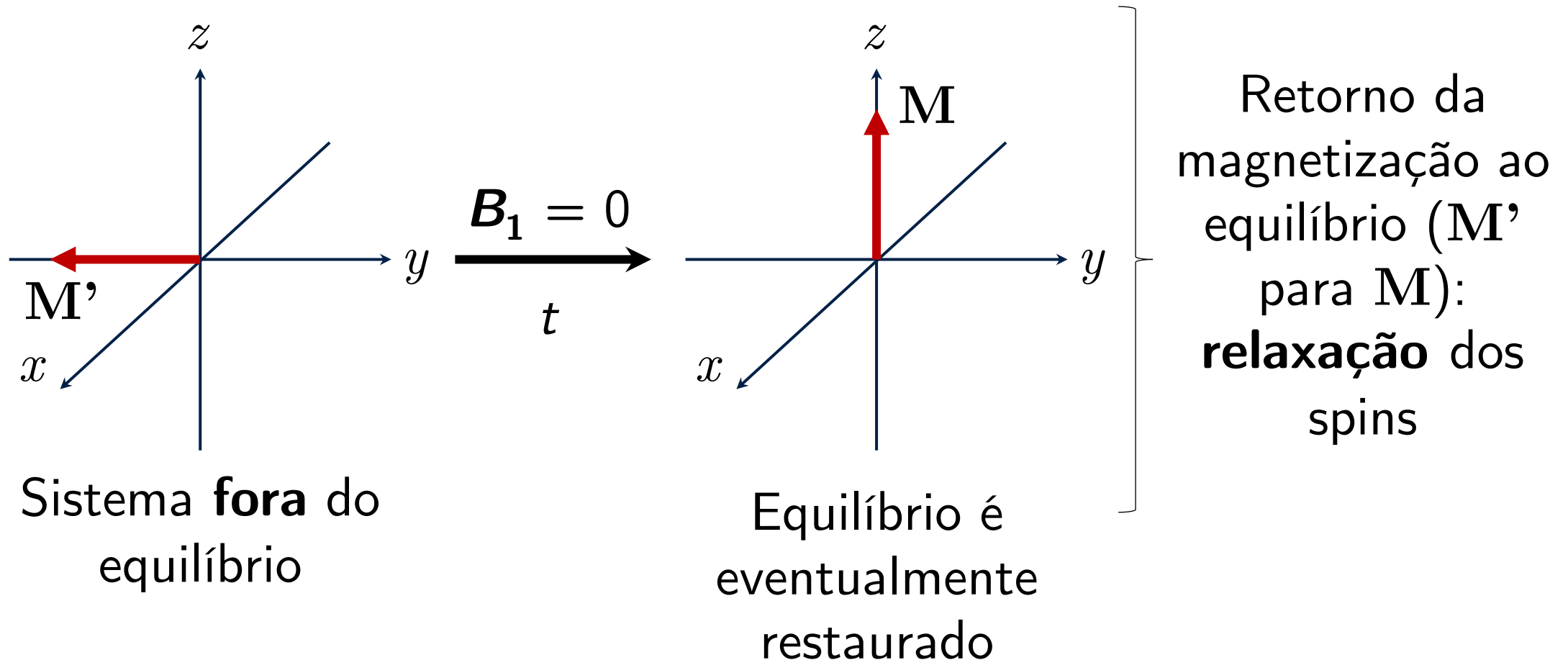
3. Aspectos básicos de instrumentação

Utilizando o **modelo vetorial** da RMN, pode-se ter uma ideia melhor do processo de excitação pela radiofrequência.



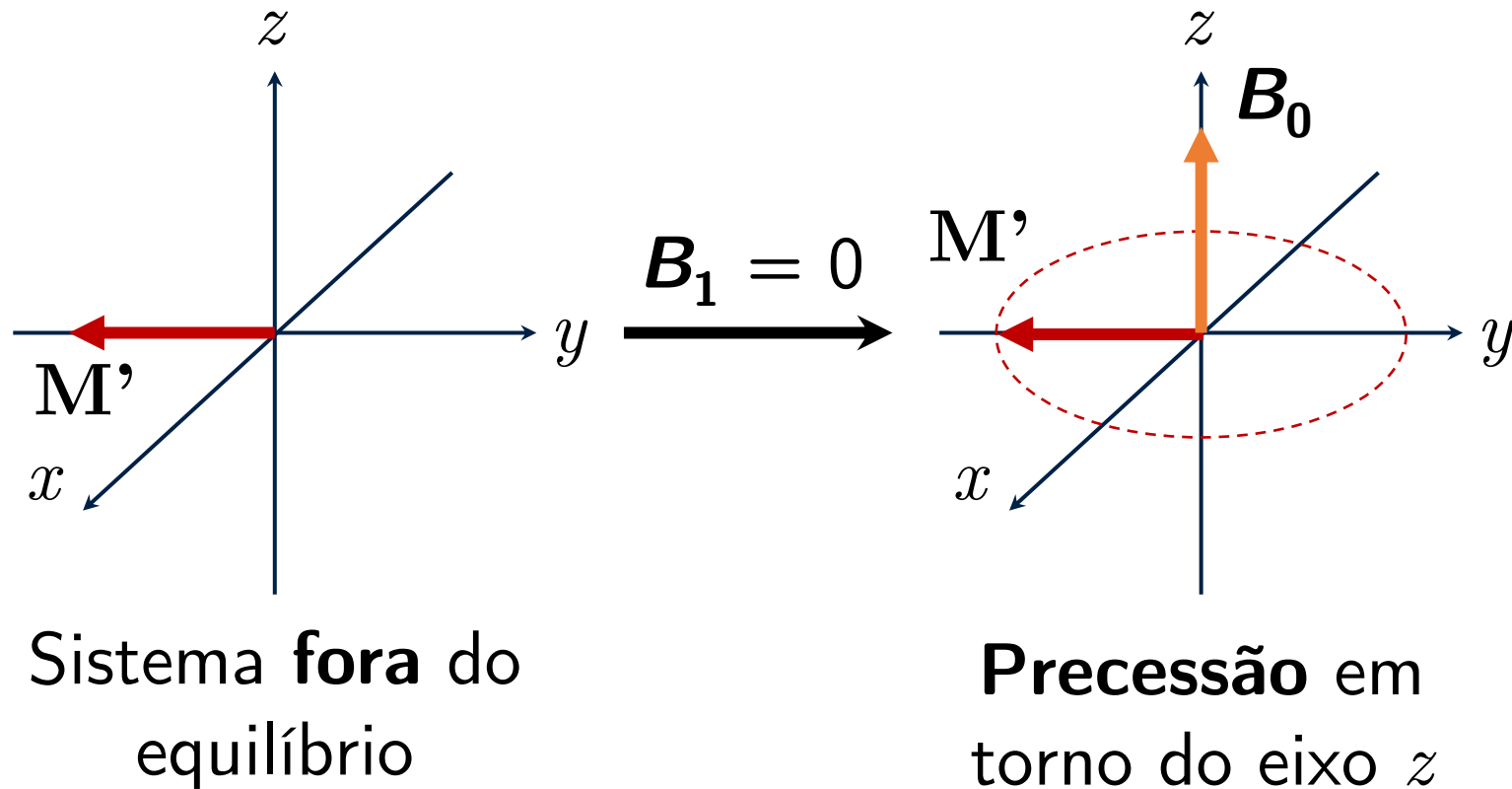
3. Aspectos básicos de instrumentação

Quando a magnetização macroscópica (\mathbf{M}) está no plano xy , o sistema **sai** do equilíbrio ($\mathbf{M} = 0$). Eventualmente, ele irá retornar ao equilíbrio ($\mathbf{M} > 0$).



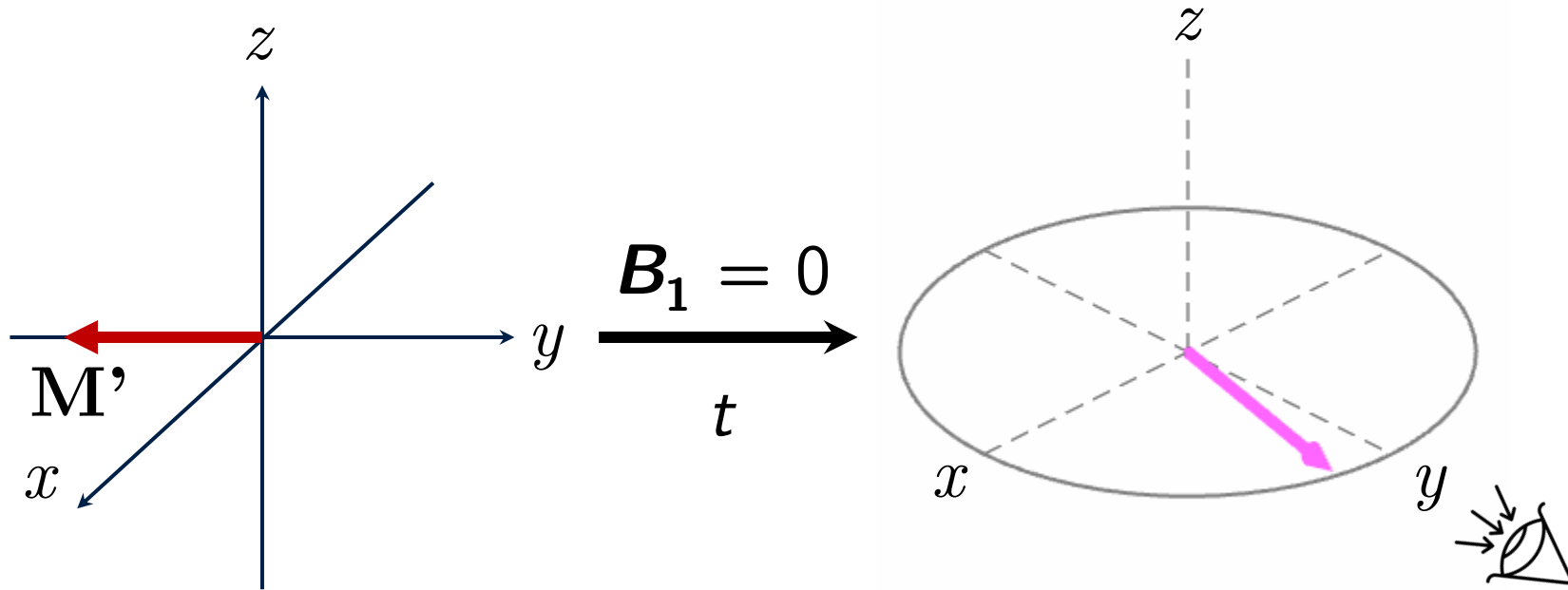
3. Aspectos básicos de instrumentação

Além disso, não se pode ignorar a **precessão** que \mathbf{M}' faz em torno do eixo de \mathbf{B}_0 quando a radiofrequência é **desligada** ($B_1 = 0$).



3. Aspectos básicos de instrumentação

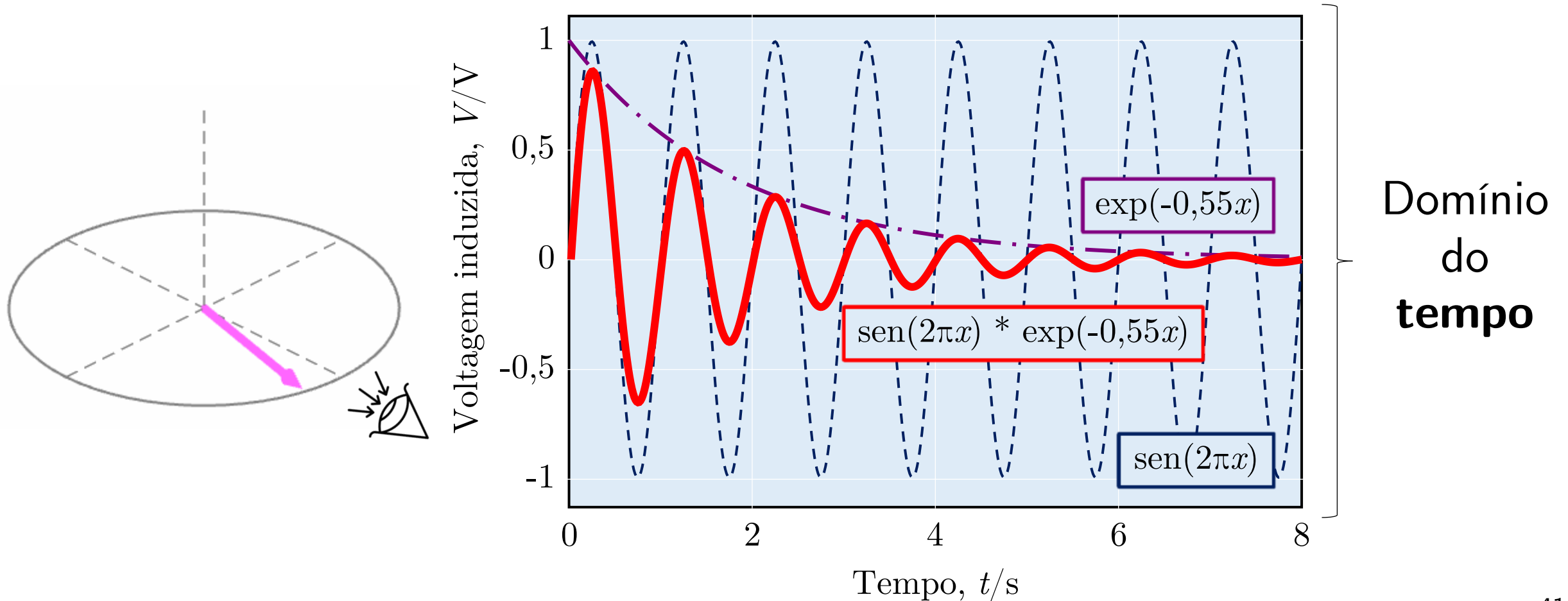
A soma da **precessão** em torno do eixo z e a eventual restauração de \mathbf{M} faz com que \mathbf{M}' descreva um momento **espiralar** em torno do eixo z .



É importante observar que o **receptor** (ao longo de y) detecta uma magnetização, \mathbf{M}' , cada vez **menor** e que alterna entre positiva e negativa.

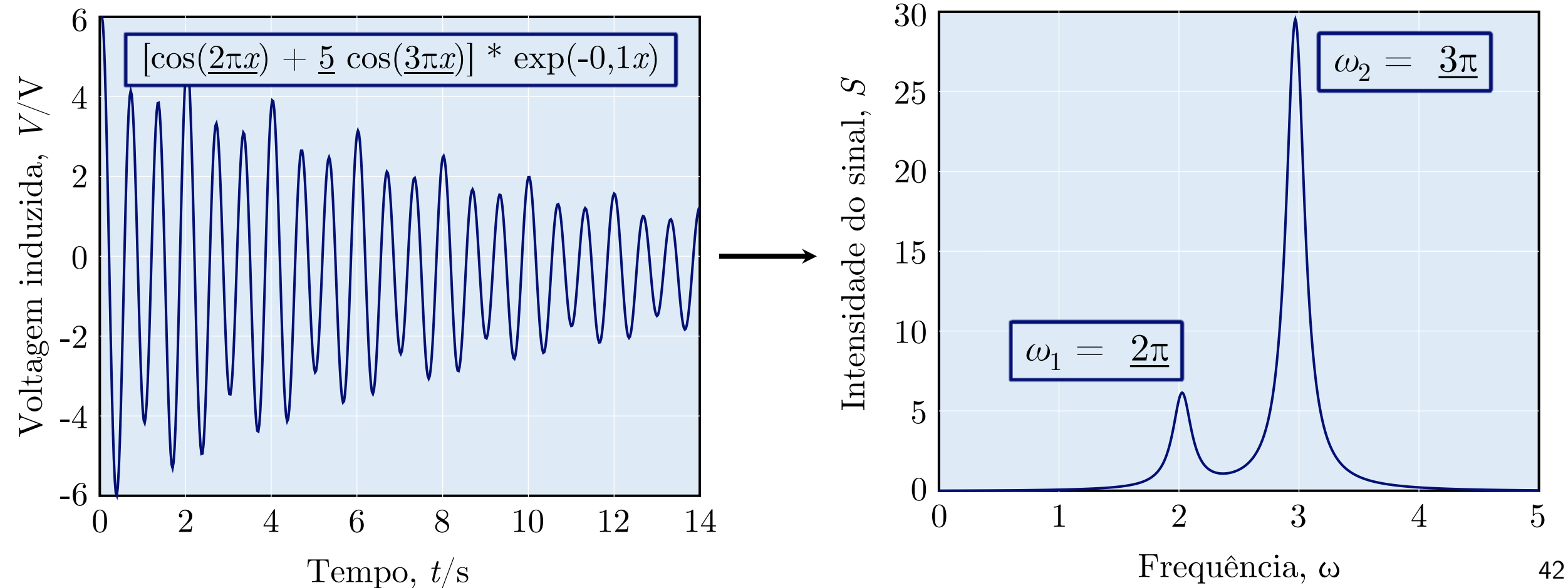
3. Aspectos básicos de instrumentação

O comportamento descrito pela magnetização é observado no gráfico gerado, o 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), separando as diversas frequências dos núcleos?



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.

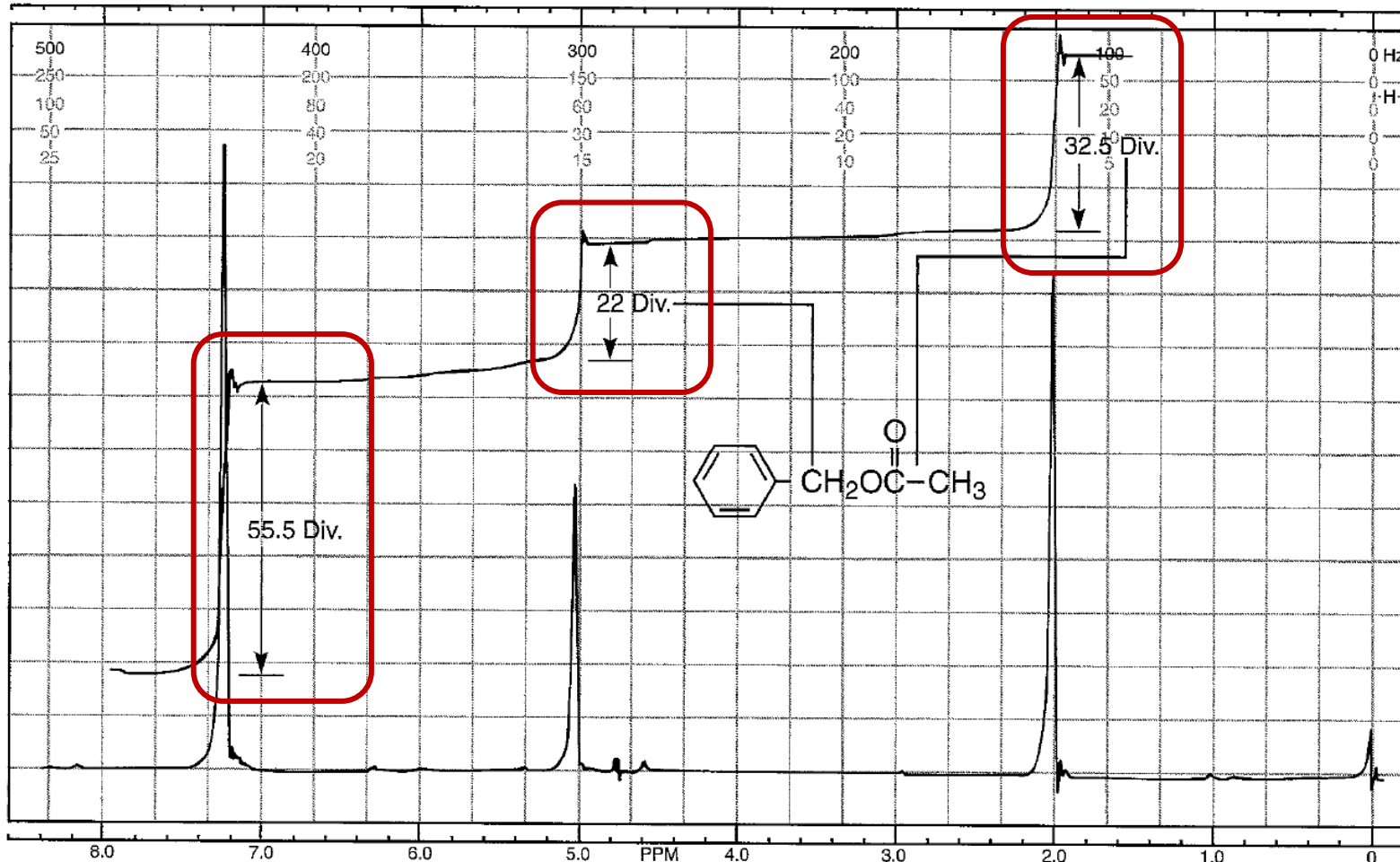
$$S(\omega) = \int S(t) e^{-i\omega t} dt$$

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

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

4. Integração de sinais

Espectros de RMN não diferenciam apenas entre os **tipos** de núclídeos de uma molécula, mas também revelam o **número** desses 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 fornecem informações sobre o número de hidrogênios quando são comparadas com uma de **referência**.

Integral 1:	Integral 2:	Integral 3:
$\frac{55,5 \text{ divisões}}{22,0 \text{ divisões}} = 2,52$	$\frac{22,0 \text{ divisões}}{22,0 \text{ divisões}} = 1,00$	$\frac{32,5 \text{ divisões}}{22,0 \text{ divisões}} = 1,48$

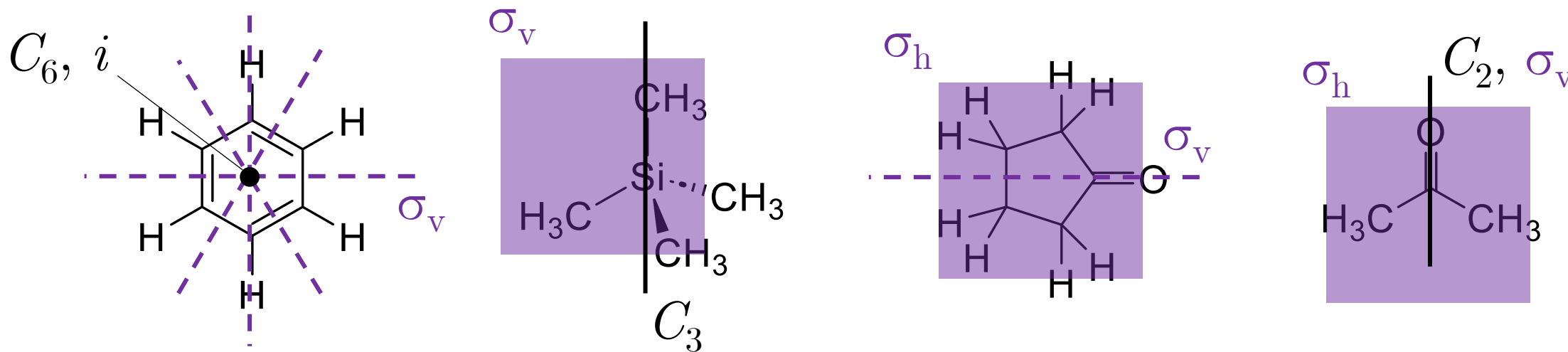
Dessa forma, a **proporção de hidrogênios** no acetato de benzila, a partir das integrais, é 2,52:1,00:1,48.

Como a integral 2 (δ 5,1 ppm) é relativa a **2 hidrogênios**, tem-se que a real proporção é obtida como 5,04:2,00:2,96, ou seja, aproximadamente **5:2:3**.

Integrais podem ter erros entre 10 % e 20 %!

5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

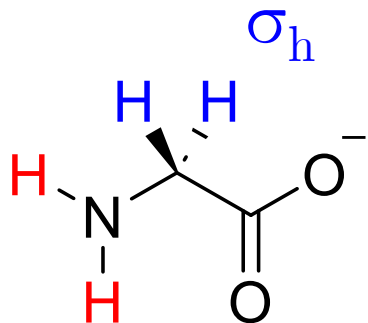
Nuclídeos em **ambientes químicos idênticos** são considerando quimicamente **equivalentes**. Esses nuclídeos possuem deslocamentos químicos iguais.



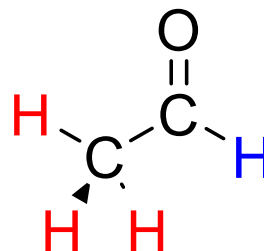
Átomos **equivalentes** são relacionados por operações de simetria – e.g., eixo de rotação (C_n), plano de simetria (σ) e centro de inversão (i). ou movimentos moleculares – e.g., rotação de ligações σ e inversões de conformações cadeira.

5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

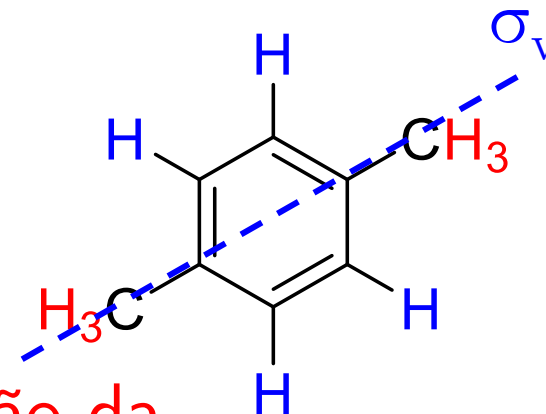
Ex.: Os **hidrogênios** destacados em vermelho são **equivalentes** entre si, assim como os azuis.



Rotação da
ligação σ



Rotação da
ligação σ



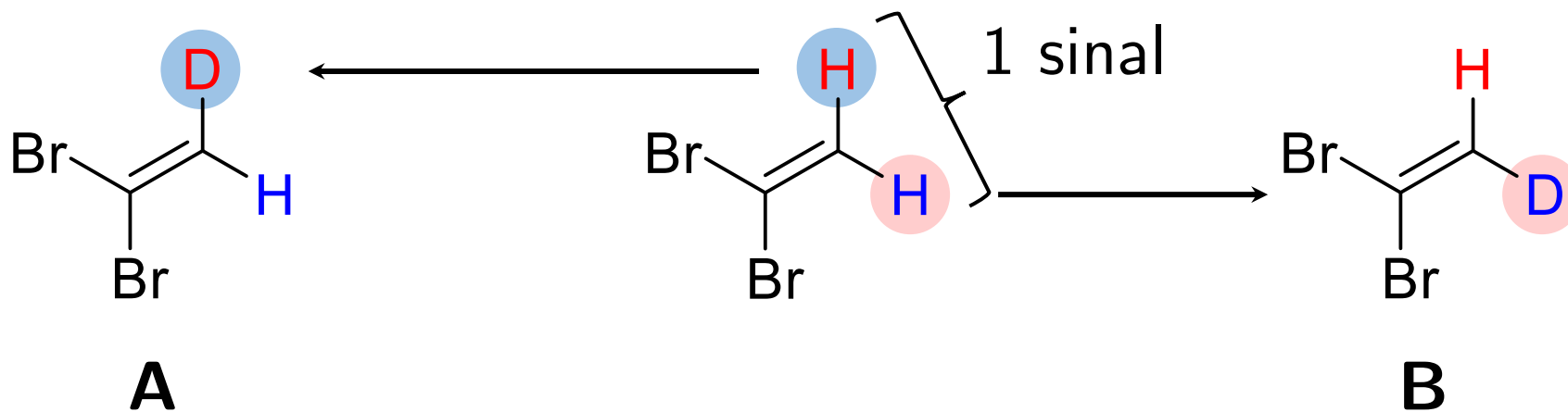
Rotação da
ligação σ

Sendo assim, em uma análise de RMN, cada composto acima teria **dois sinais** de ^1H , um para cada conjunto de hidrogênios quimicamente equivalentes (azul e vermelho).

5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

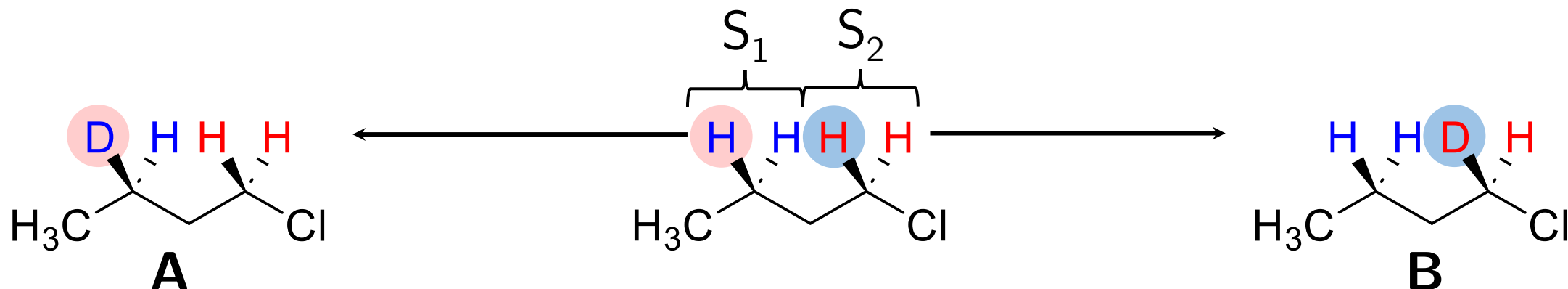
Pode-se distinguir átomos, especialmente de ^1H , como **homotópicos**, **enantiotópicos** e **diastereotópicos**.

Essa distinção é fundamental pois esses tipos de átomos possuem equivalências químicas e magnéticas diferentes.

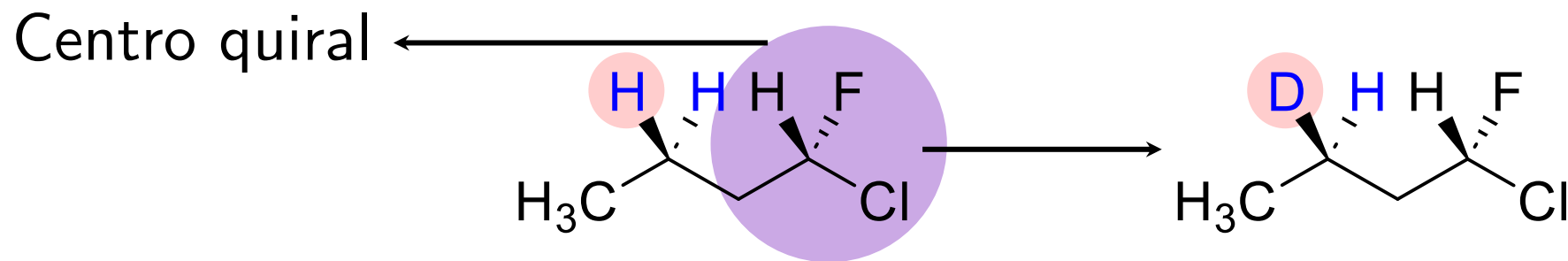


Como a substituição de qualquer um dos ^1H por ^2H (D) gerou moléculas iguais (**A** e **B**), esses hidrogênios são **homotópicos** e **equivalentes** (1 sinal).

5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem



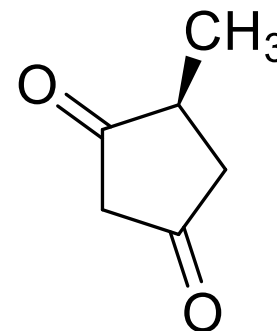
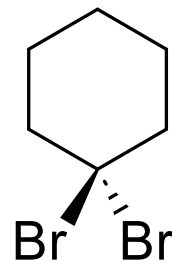
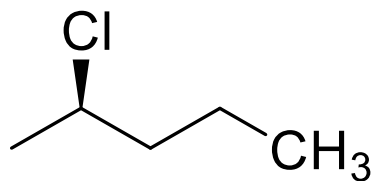
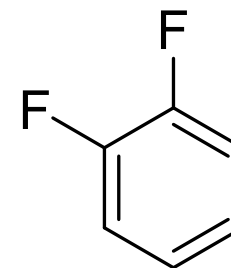
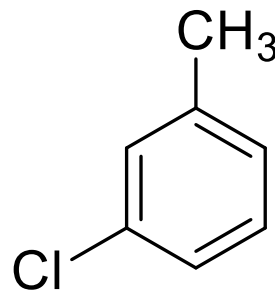
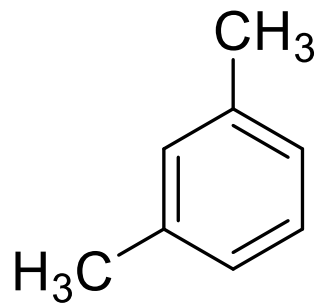
A substituição de um dos ^1H azuis ou vermelhos gera um par de enantiômeros. Logo, são **enantiotópicos** e **equivalentes** (1 sinal).



A substituição de um dos ^1H por um D gera um par de **diastereoisômeros**. Logo, são **diastereotópicos** e **não são equivalentes** (2 sinais)!

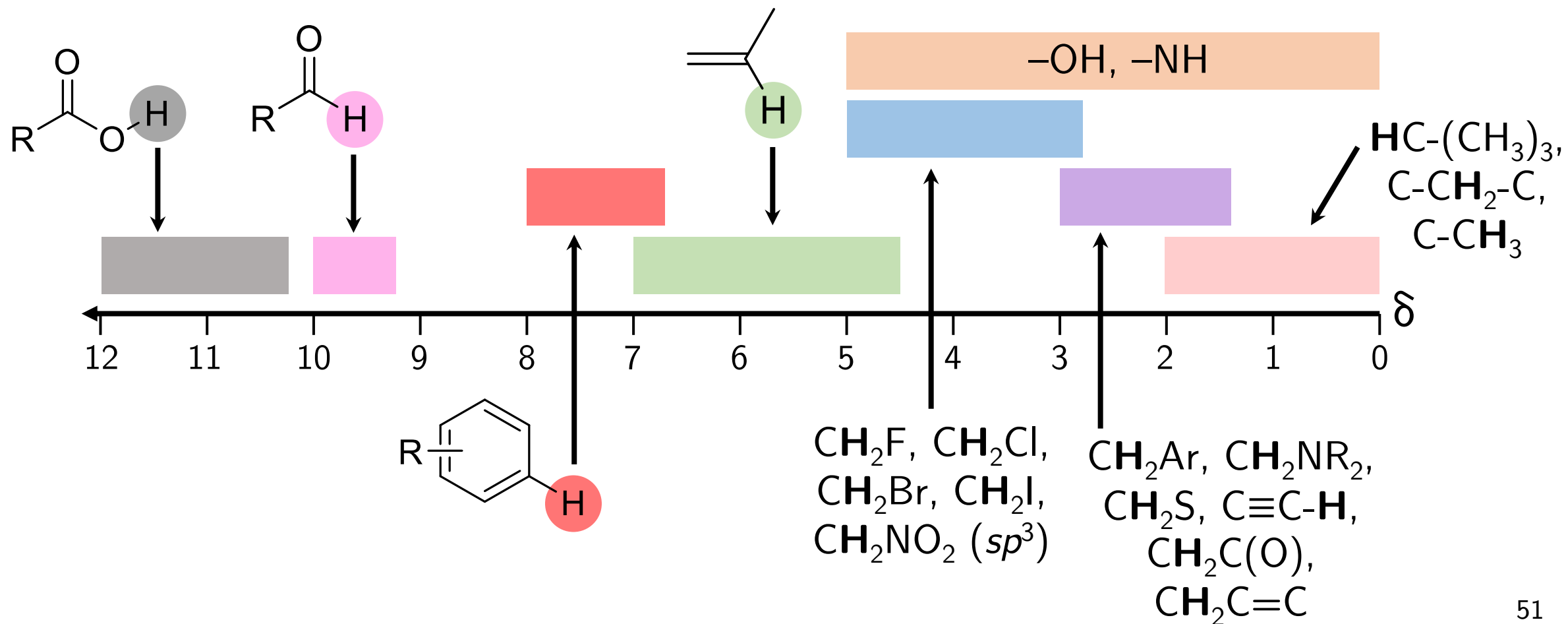
5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

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



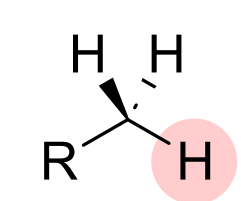
5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

Para o ^1H , as diferenças entre deslocamentos químicos de diferentes núclídeos pode ser observada em uma **janela espectral** de ~ 12 ppm.

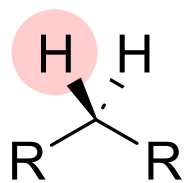


5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

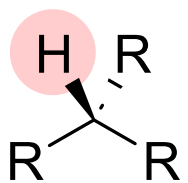
Efeitos de **blindagem diamagnética** para ^1H ligado à $\text{C}(sp^3)$:



0,7 – 1,3



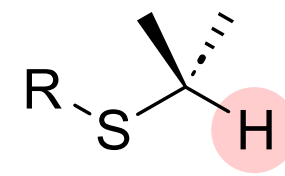
1,2 – 1,4



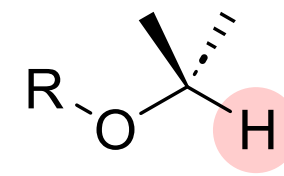
1,4 – 1,7



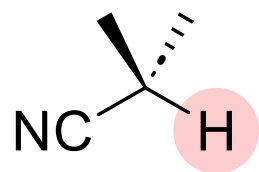
2,2 – 2,9



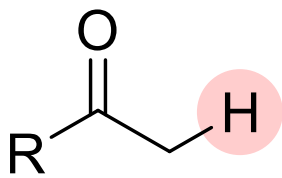
2,0 – 3,0



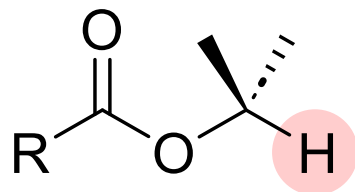
3,2 – 3,8



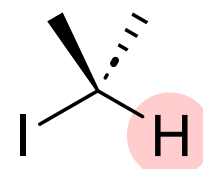
2,1 – 3,0



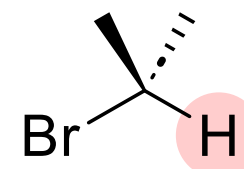
2,1 – 2,4



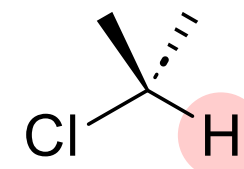
3,5 – 4,8



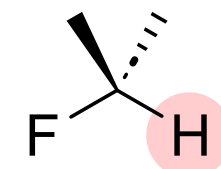
2,0 – 4,0



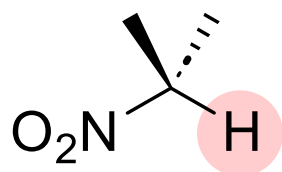
2,7 – 4,1



3,1 – 4,1



4,2 – 4,8

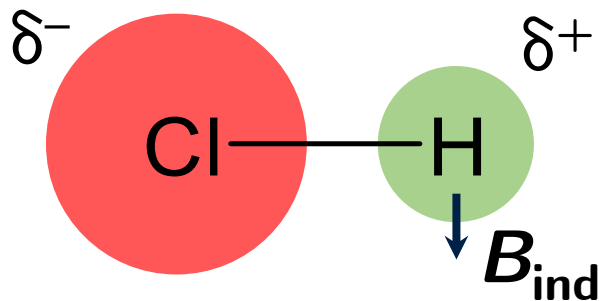
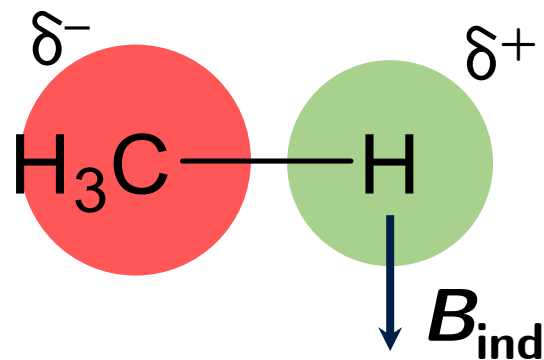


4,1 – 4,3

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

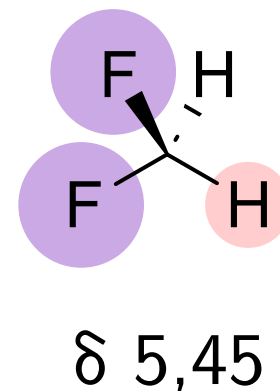
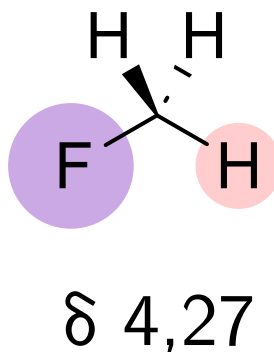
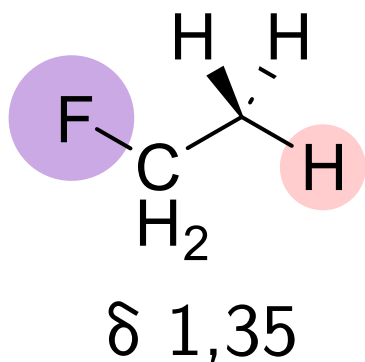
5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

1. Núcleos ^1H ligados à átomos/grupos eletronegativos possuem uma **menor densidade eletrônica** e, portanto, são **menos blindados** ao B_0 .



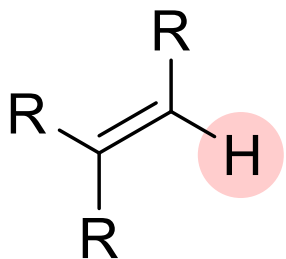
B_{ind} **menor**: B_{ef} e ω_{ef} **maior**
(maior δ , mais desblindado)

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

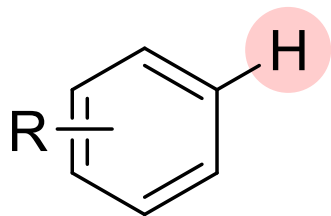


5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

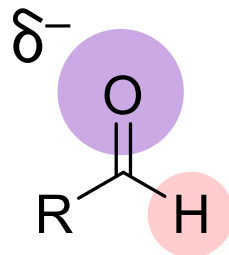
Efeitos de **blindagem diamagnética** para ^1H ligado à $\text{C}(sp^2)$ e $\text{C}(sp)$:



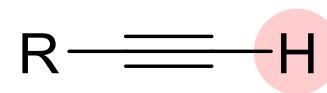
4,5 – 6,5



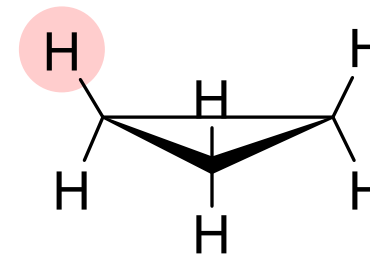
6,5 – 8,0



9,0 – 10,0



1,7 – 2,7



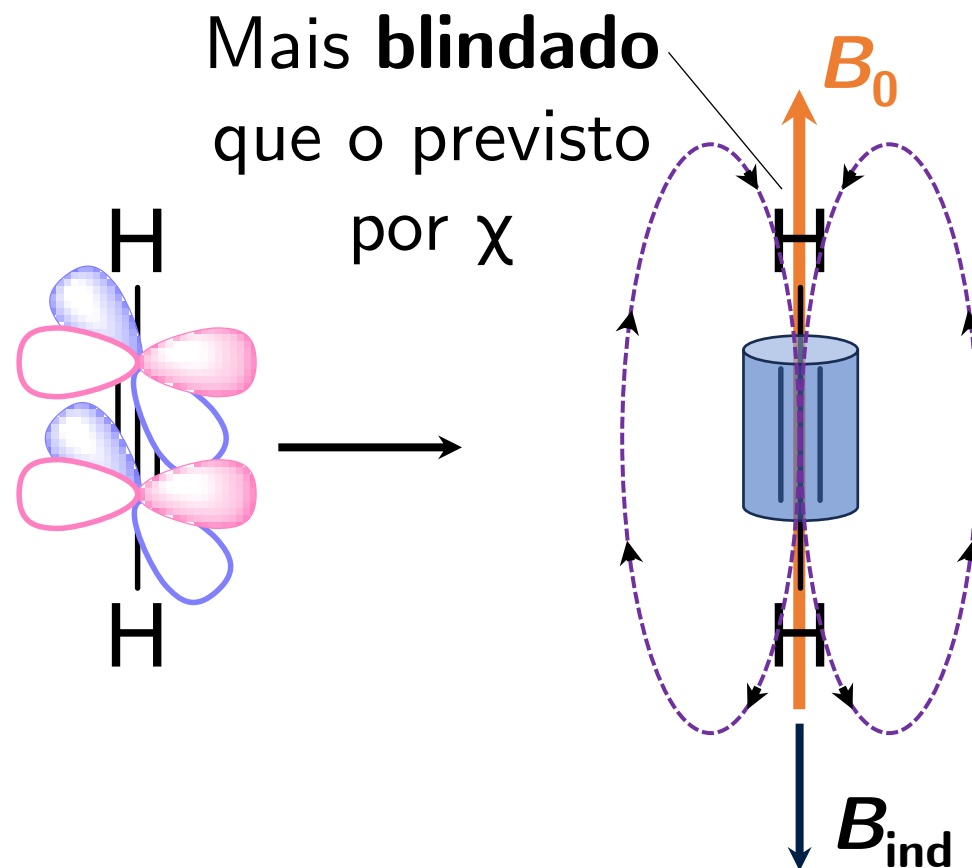
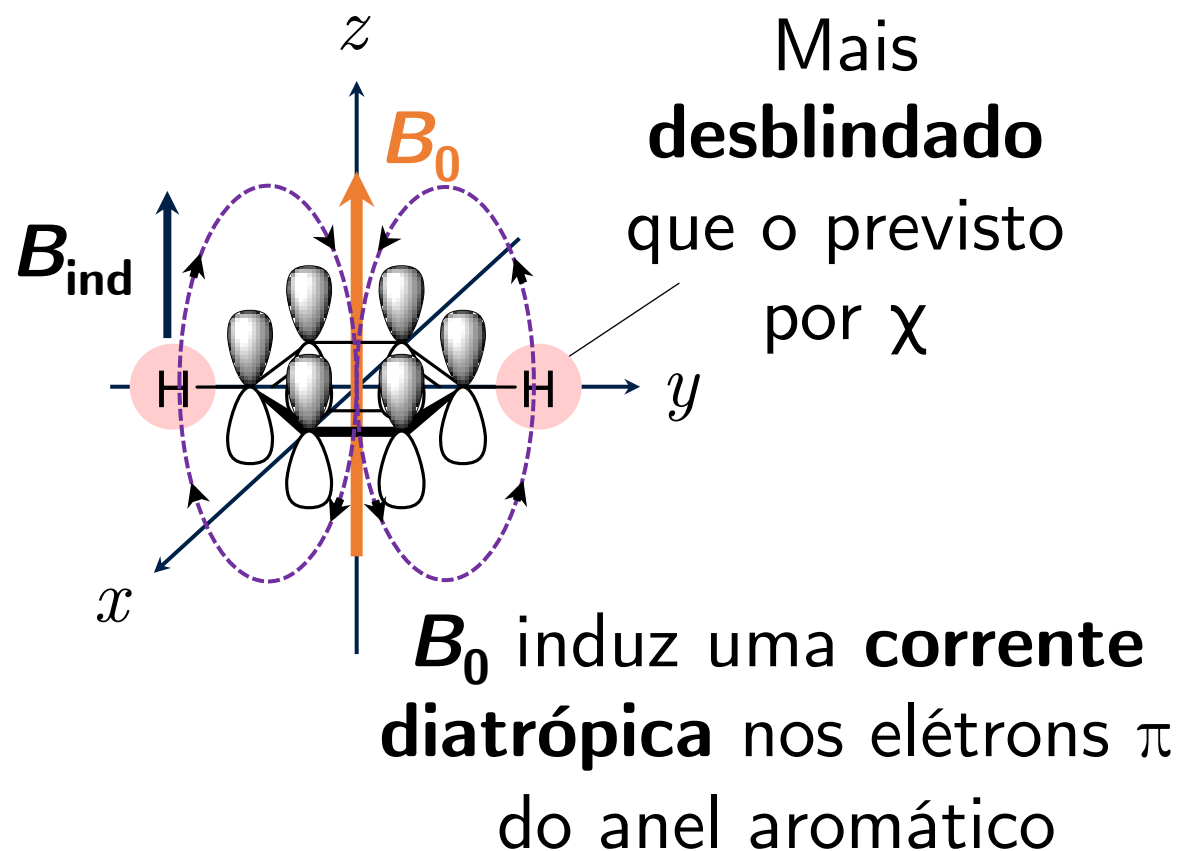
0 – 1

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

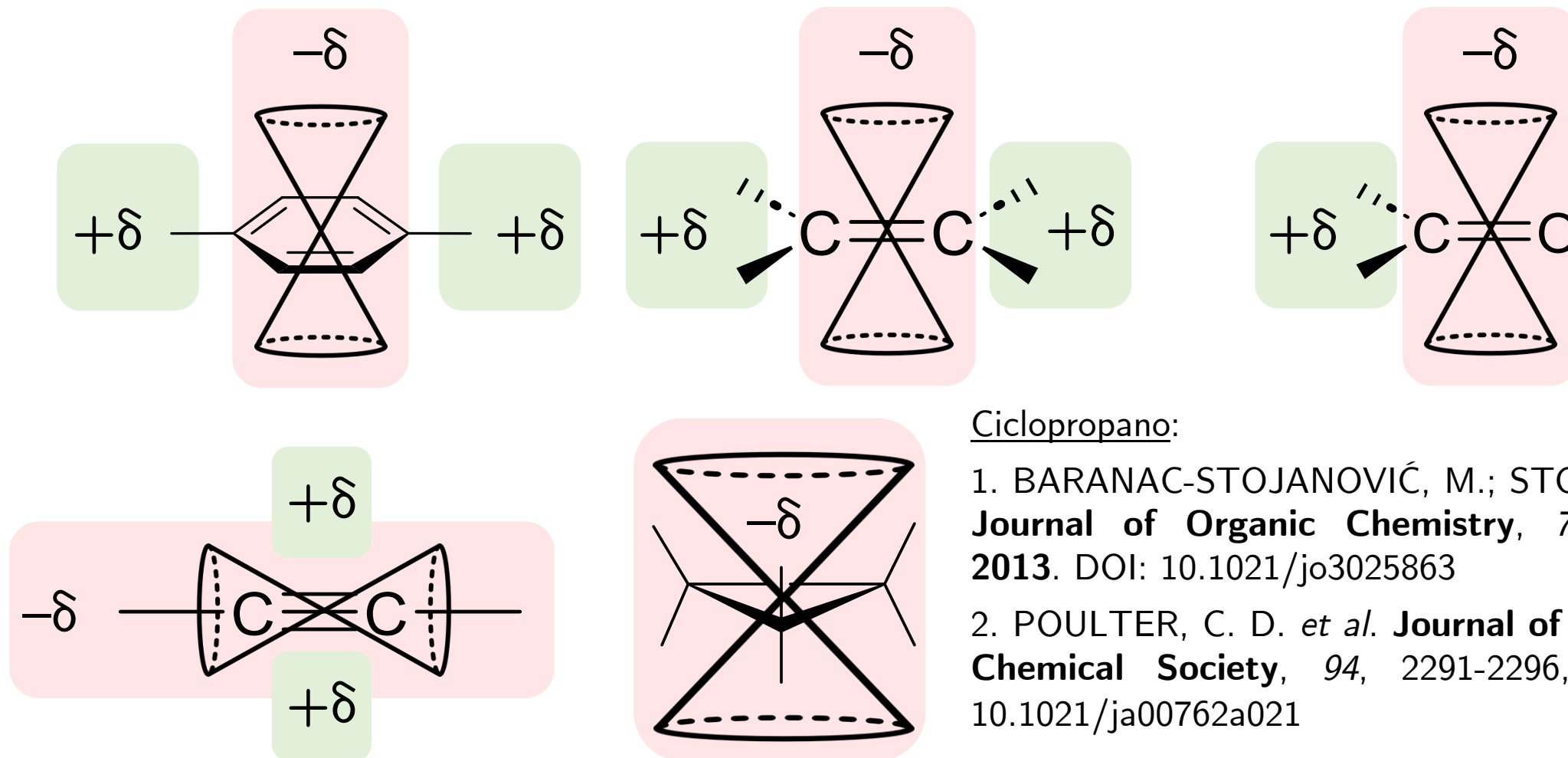
5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

O δ de ^1H ligados à **anéis aromáticos** (anormalmente desblindados), **alcinos** e **ciclopropanos** (anormalmente blindados) pode ser explicado pela **anisotropia magnética**.



5. Ambientes químicos e efeitos de blindagem

De forma esquemática, as anisotropias magnéticas de vários grupos produzem os seguintes efeitos de **blindagem** e **desblindagem**:

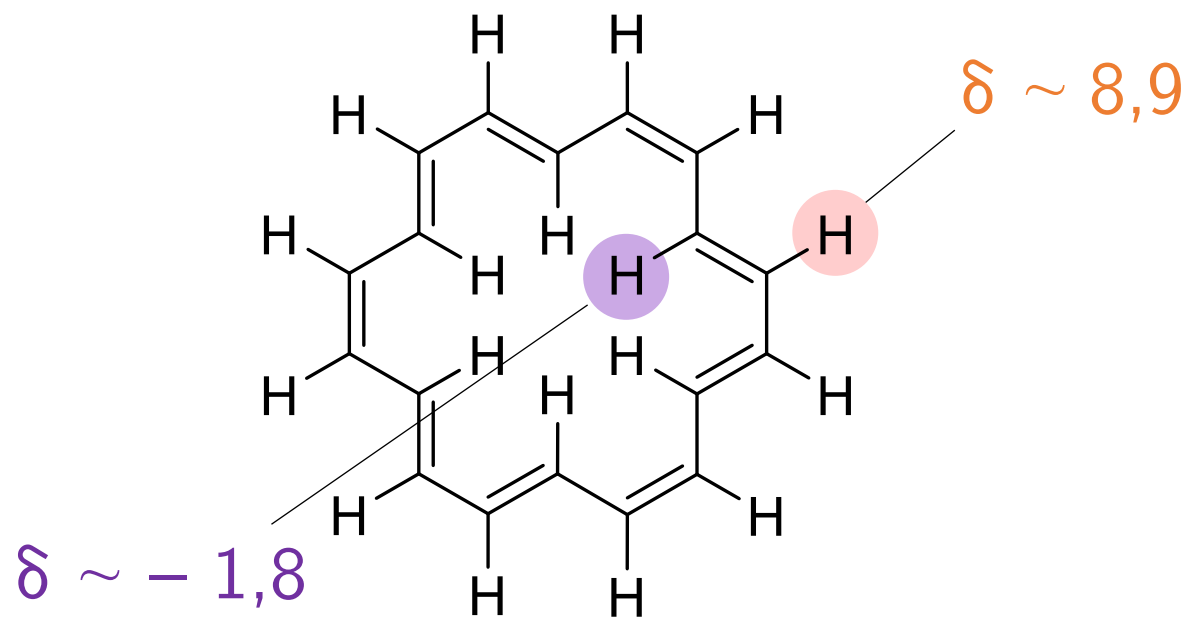


Ciclopropano:

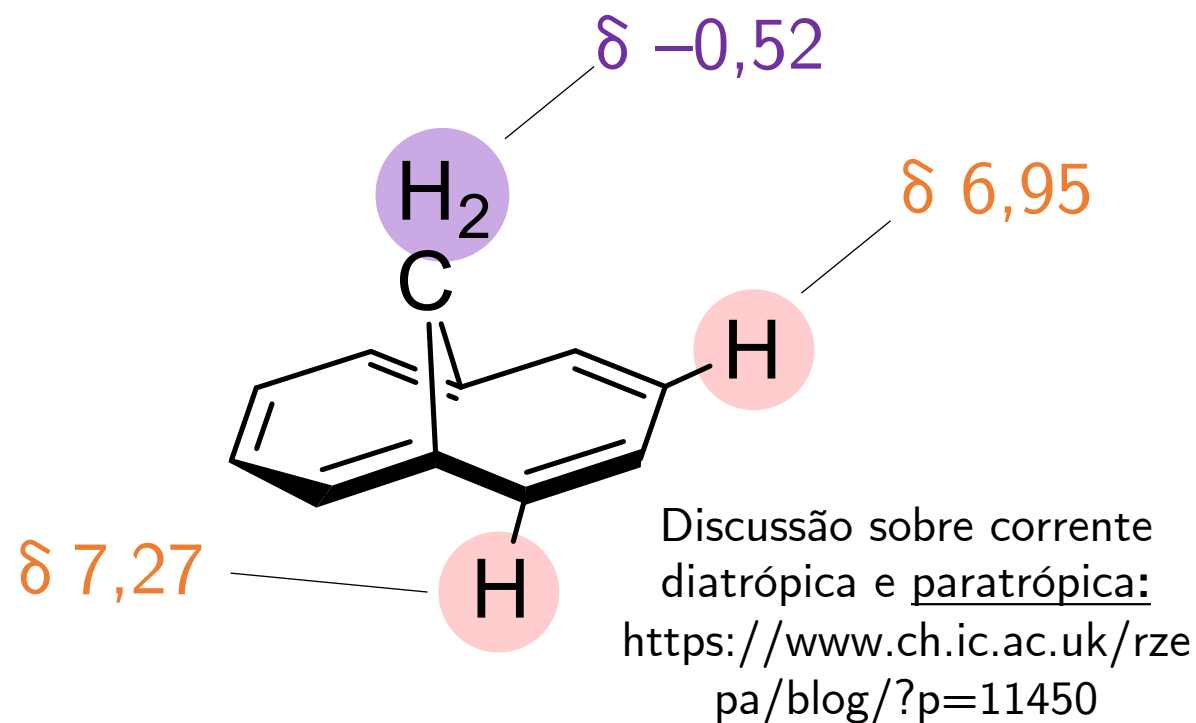
1. BARANAC-STOJANOVIĆ, M.; STOJANOVIĆ, M. **Journal of Organic Chemistry**, 78, 1504-1507, 2013. DOI: 10.1021/jo3025863
2. POULTER, C. D. *et al.* **Journal of the American Chemical Society**, 94, 2291-2296, 1972. DOI: 10.1021/ja00762a021

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

Além de efeitos de eletronegatividade e de anisotropia magnética, **ligações de hidrogênio** são efeitos importante 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

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

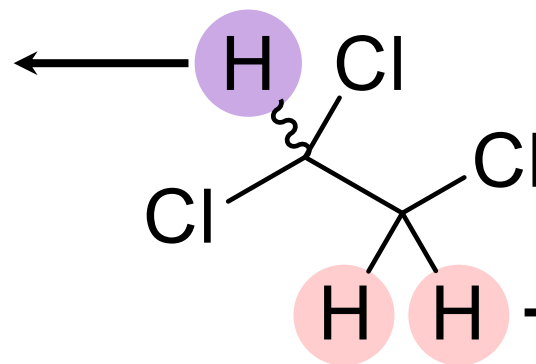
Condições de **alta concentração** e **baixa temperatura** favorecem ligações de hidrogênio.

6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

Até o momento, vimos que espectros de RMN conseguem diferenciar núcleos com base (i) no **deslocamento químico** e, no caso do ^1H , (ii) na **integração** dos sinais obtidos no espectro.

Um terceiro tipo de distinção é baseado na **vizinhança** do átomo, que reproduz padrões previsíveis 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

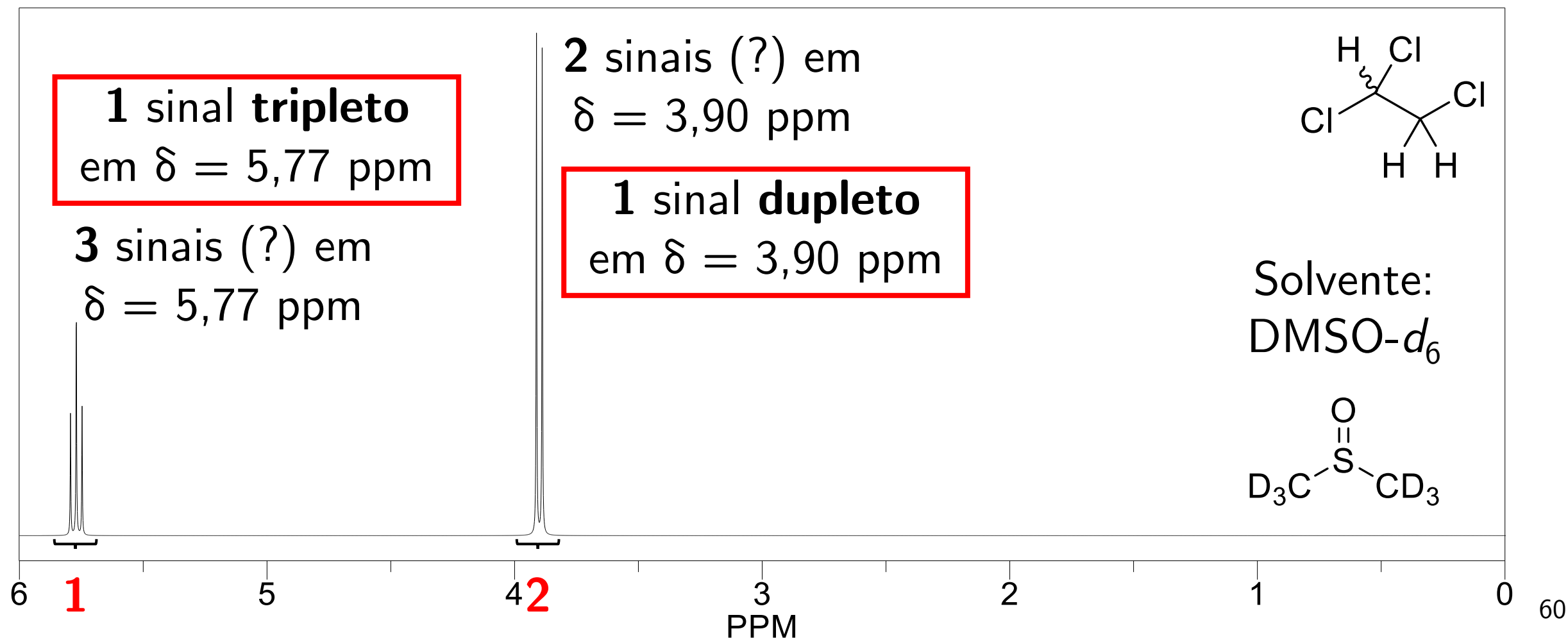


1,1,2-tricloroetano

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

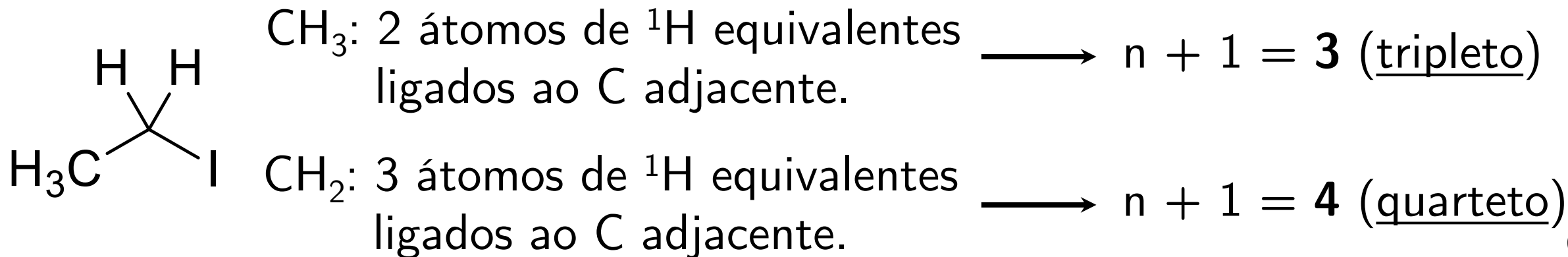
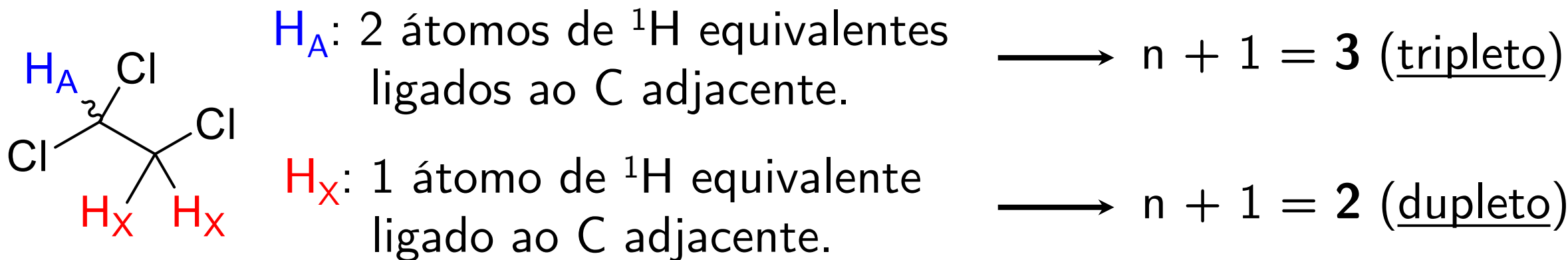
6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

Espectro de RMN do 1,1,2-tricloroetano calculado pelo *software* ChemDraw 22 (300 MHz, DMSO- d_6):



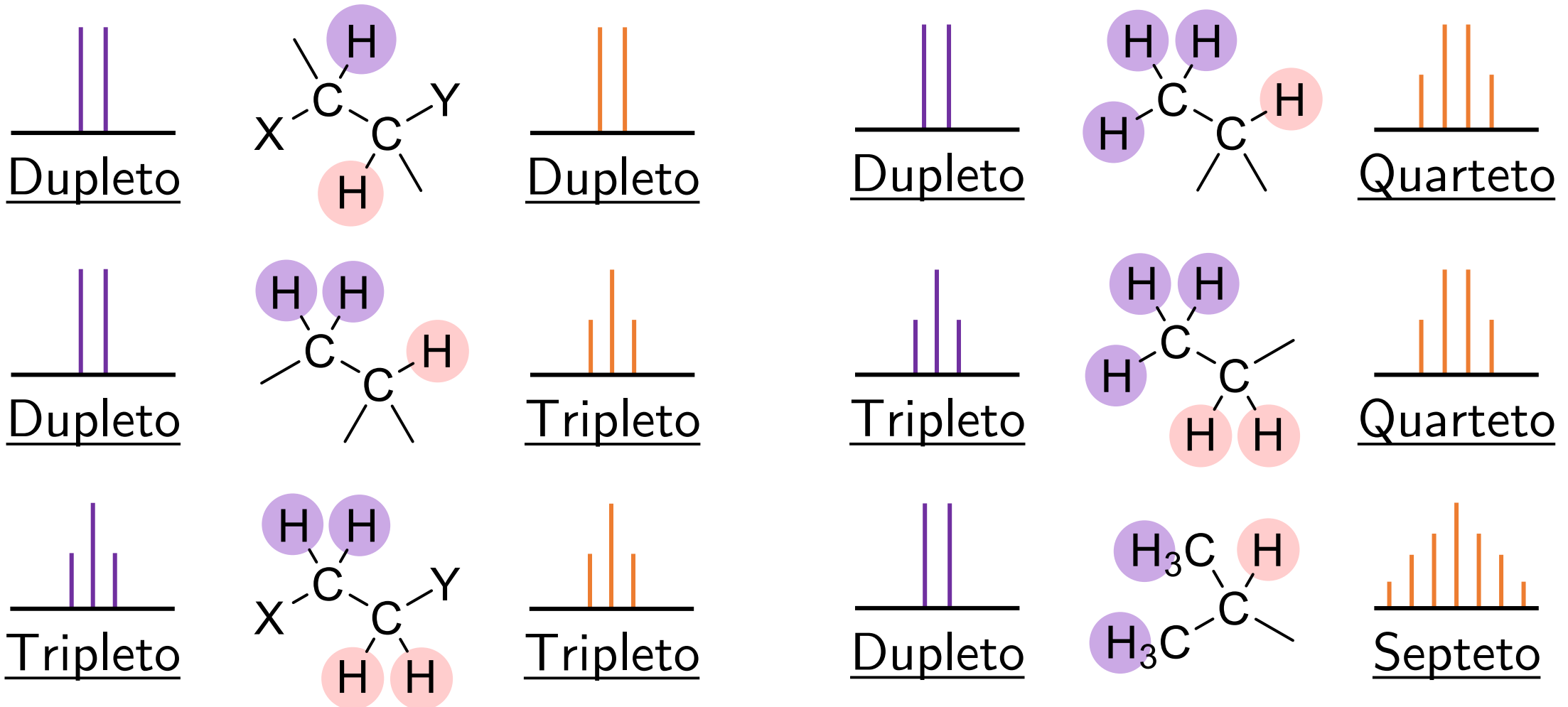
6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

O fenômeno do **desdobramento** de sinais por **acoplamento spin-spin** pode ser racionalizado pela regra do **$n + 1$** , no qual o spin de um ^1H é afetado pelo(s) spin(s) de **n** outro(s) ^1H **equivalentes** ligado a átomos próximos.



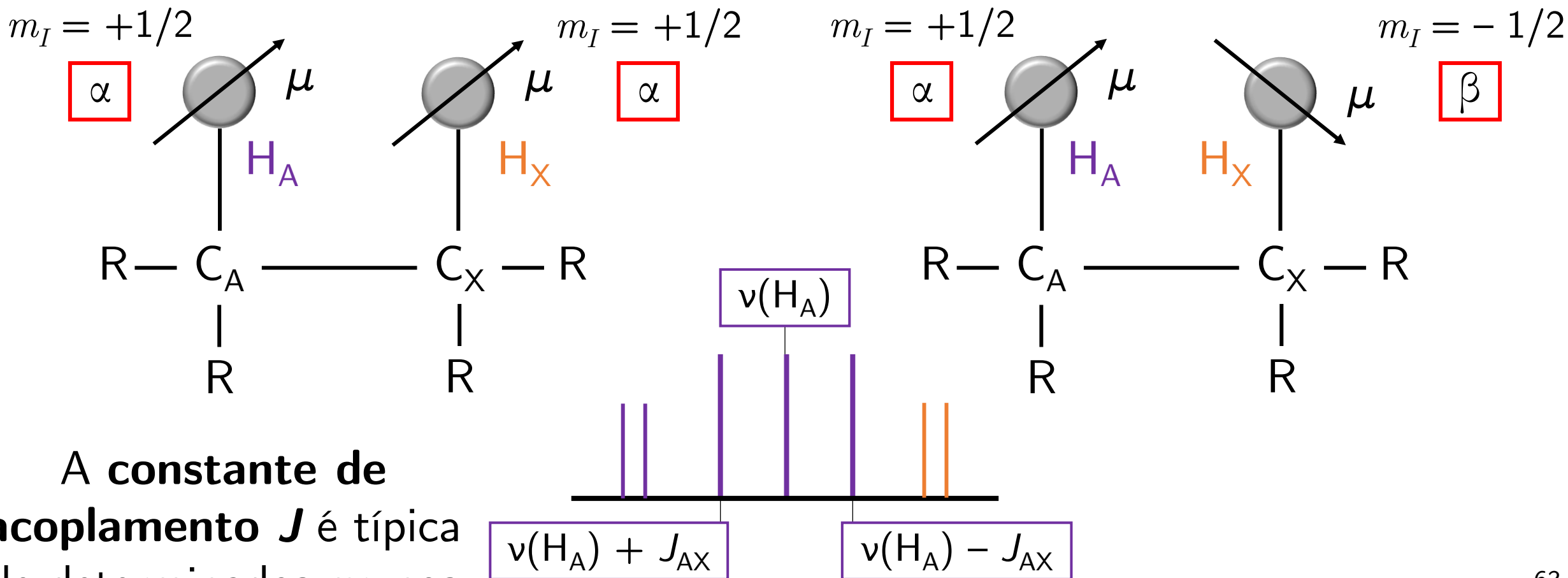
6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

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)

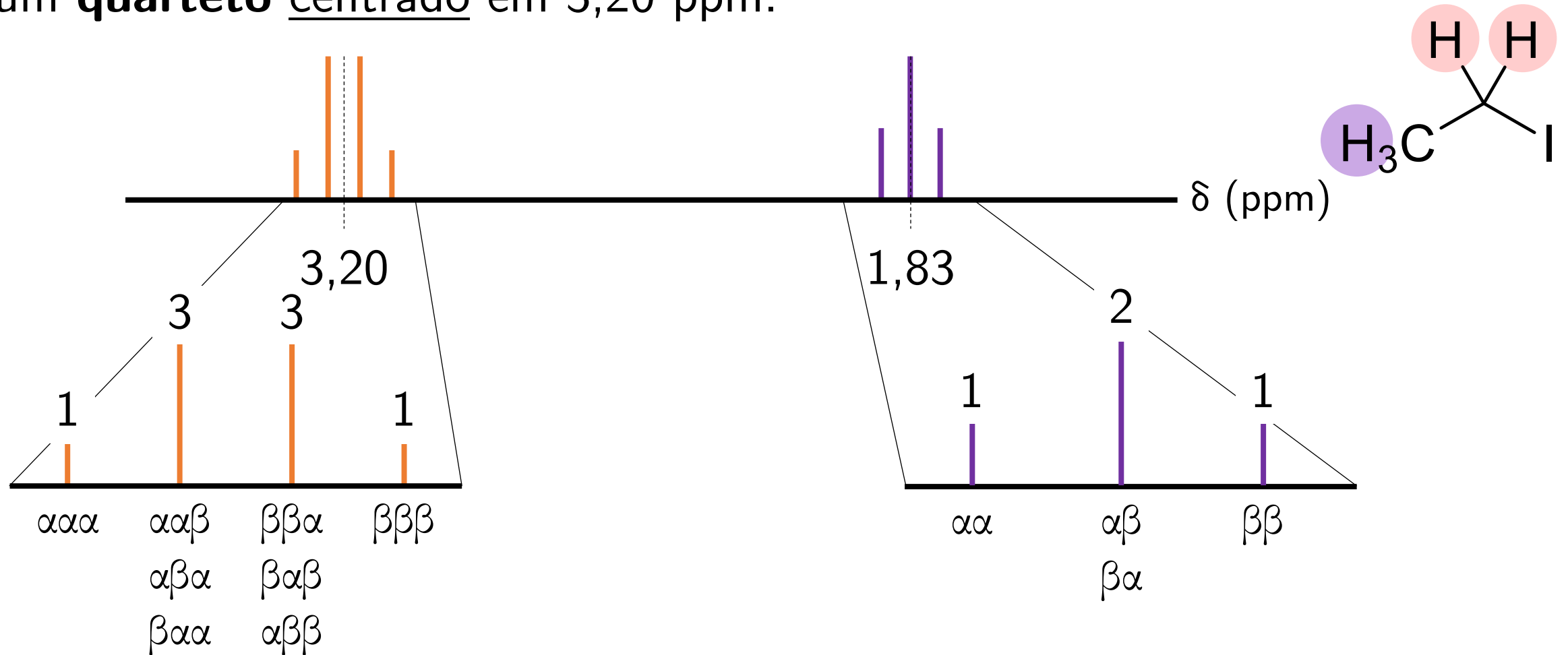
O acoplamento spin-spin ocorre devido à polarização de **elétrons** que participam de **ligações químicas** pelos núcleos **acoplados**.



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)

O triângulo de pascal é um artifício matemático útil para prever a intensidade relativa de **multipletos** derivados da 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)

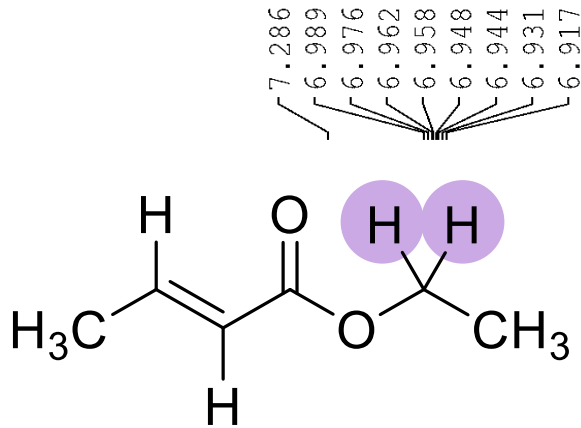
A **constante de acoplamento** entre dois núcleos A e X , $J_{AX} = J_{XA}$, determina a distância entre os sinais de uma dada multiplicidade e é um reflexo do quão forte esses núcleos estão **acoplados**.

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

Para tal, a **diferença** entre os sinais de um multipletto é calculada, em ppm, e essa diferença é **multiplicada** pela frequência do espectrômetro **para aquele núcleo**.

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

6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)



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

7.286
6.989
6.976
6.962
6.958
6.948
6.944
6.931
6.917

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

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

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

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

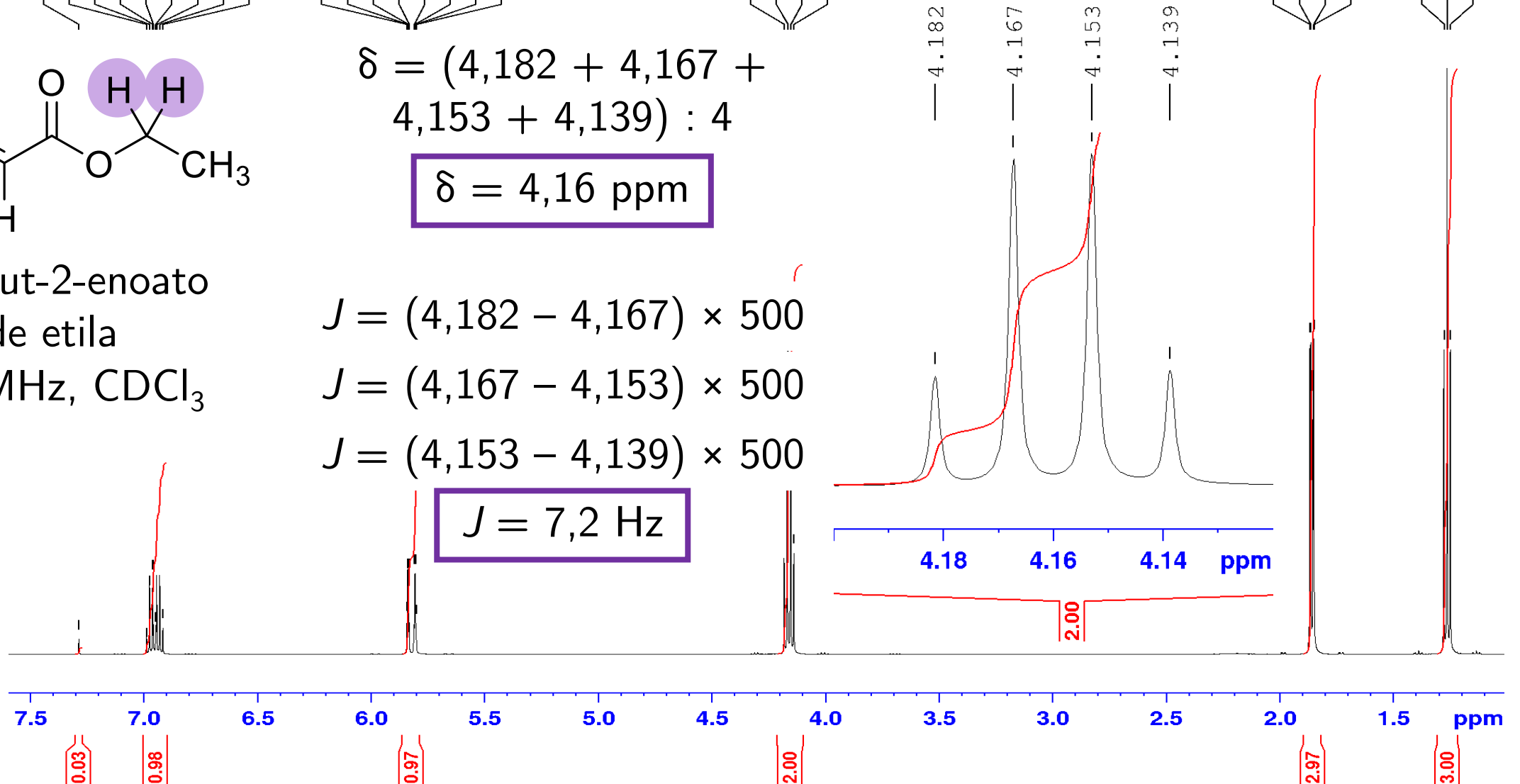
$$J = (4,153 - 4,139) \times 500$$

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

4.182
4.167
4.153
4.139

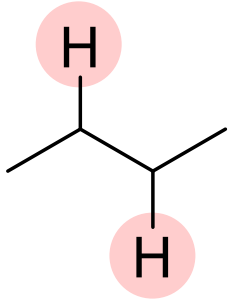
1.867
1.863
1.853
1.849

1.277
1.263
1.249

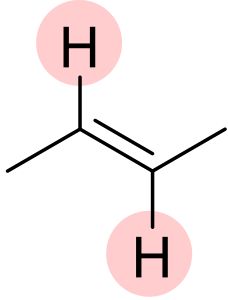


6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)

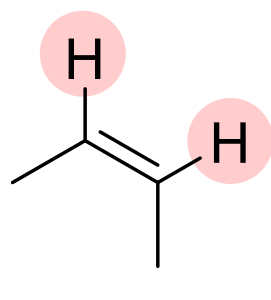
Alguns valores típicos de constante de acoplamento (J) incluem:



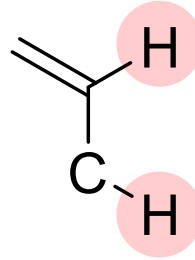
6 a 8 Hz



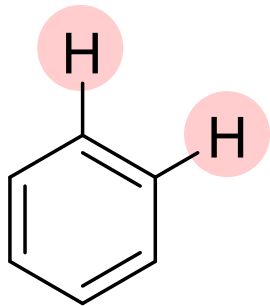
11 a 18 Hz



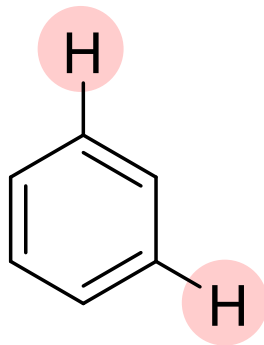
6 a 15 Hz



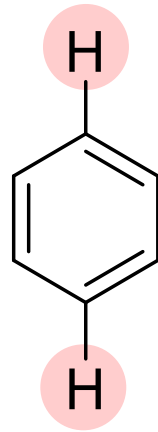
4 a 10 Hz



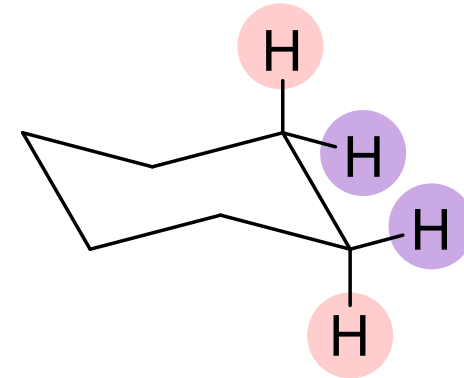
6 a 10 Hz



2 a 3 Hz



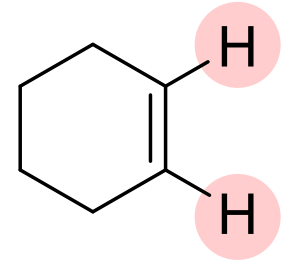
0 a 1 Hz



ax,ax: 8 a 14 Hz

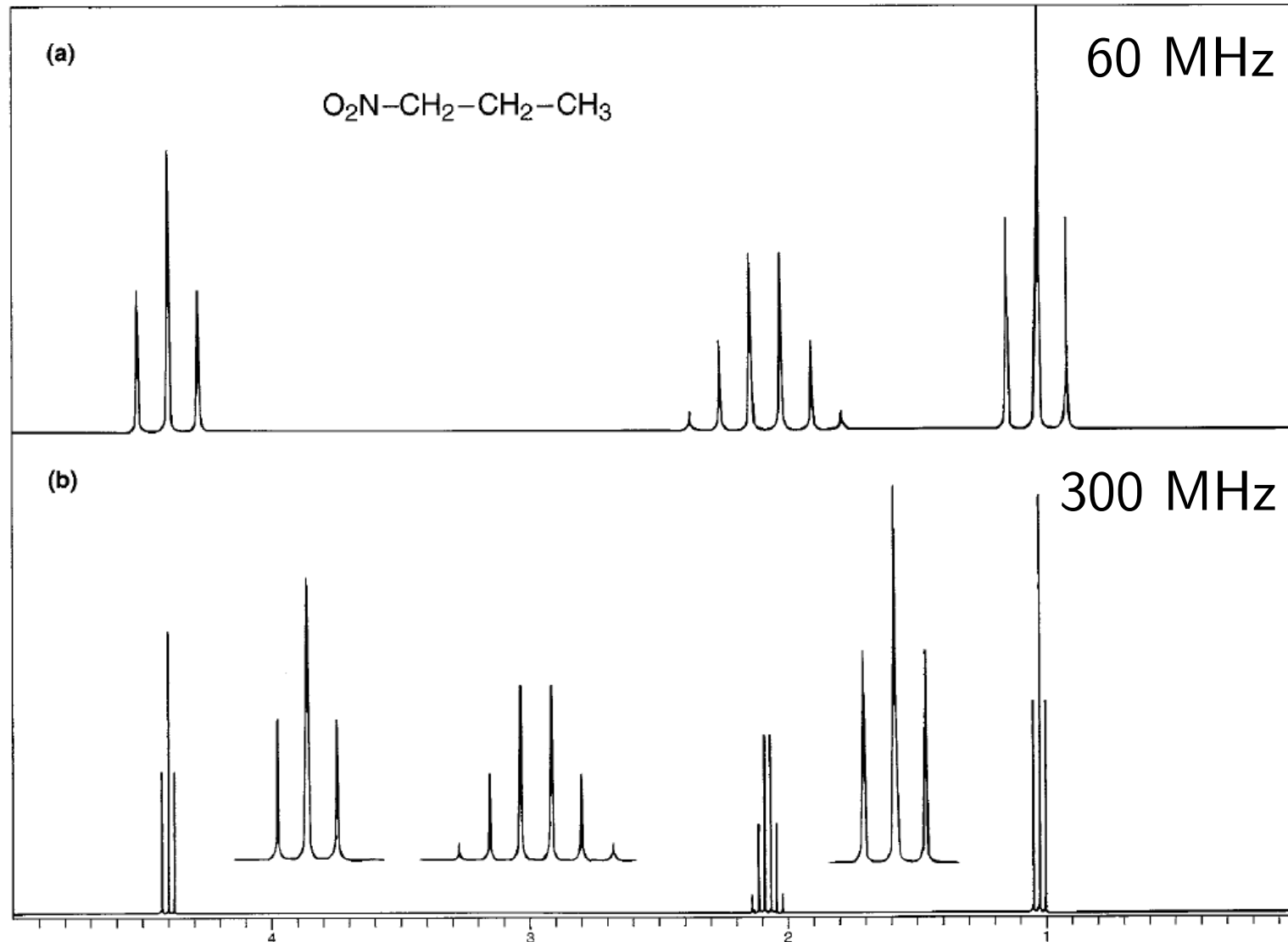
ax,eq: 0 a 7 Hz

eq,eq: 0 a 5 Hz



8 a 11 Hz

6. Acoplamento escalar (J , spin-spin)



Espectros adquiridos em campos mais altos possuem maior **dispersão** de frequências. Então, o cálculo do J corrige essa dispersão.

Então, assim como o δ , o J também **independe** do espectrômetro utilizado.