

# Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

## Parte 1: Componentes Básicos

A *ressonância magnética nuclear* (RMN) é um método espectroscópico ainda mais importante para um químico orgânico do que a espectroscopia no infravermelho. Vários núcleos podem ser estudados pelas técnicas de RMN, mas os mais comumente disponíveis são hidrogênio e carbono. Enquanto a espectroscopia no infravermelho (IV) revela os tipos de grupos funcionais presentes em uma molécula, a RMN oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado. Por exemplo, quando se estudam núcleos de hidrogênio (prótons), é possível determinar o número de cada um dos diferentes tipos de prótons não equivalentes, assim como obter informações a respeito da natureza do ambiente imediato de cada tipo. Podem-se determinar informações semelhantes a respeito dos núcleos de carbono. A combinação de dados de IV e RMN é, muitas vezes, suficiente para determinar completamente a estrutura de uma molécula desconhecida.

### 3.1 ESTADOS DE SPIN

Muitos núcleos atômicos têm uma propriedade chamada *spin*: os núcleos comportam-se como se estivessem girando. Na verdade, qualquer núcleo atômico que tenha massa *ímpar* ou número atômico *ímpar*, ou ambos, tem um *momento angular de spin* e um momento magnético. Os núcleos mais comuns que possuem *spin* são  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2_1\text{H}$ ,  ${}^{13}_6\text{C}$ ,  ${}^{14}_7\text{N}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}$  e  ${}^{19}_9\text{F}$ . Note que os núcleos de isótopos comuns (mais abundantes) de carbono e oxigênio,  ${}^{12}_6\text{C}$  e  ${}^{16}_8\text{O}$ , não estão incluídos entre aqueles com a propriedade *spin*. Contudo, o núcleo de um átomo comum de hidrogênio, o próton, tem *spin*. Para cada núcleo com *spin*, o número de estados de *spin* permitidos que podem ser adotados é quantizado e determinado por seu número quântico de *spin* nuclear  $I$ . Para cada núcleo, o número  $I$  é uma constante física, e há  $2I + 1$  estados de *spin* permitidos com diferenças inteiras que vão de  $+I$  a  $-I$ . Os estados de *spin* individuais entram na sequência

$$+I, (I - 1), \dots, (-I + 1), -I \quad \text{Equação 3.1}$$

Por exemplo, um próton (núcleo de hidrogênio) tem o número quântico de *spin*  $I = \frac{1}{2}$  e dois estados de *spin* permitidos [ $2(\frac{1}{2}) + 1 = 2$ ] em seu núcleo:  $-\frac{1}{2}$  e  $+\frac{1}{2}$ . Para o núcleo do cloro,  $I = \frac{3}{2}$  e há quatro estados de *spin* permitidos [ $2(\frac{3}{2}) + 1 = 4$ ]:  $-\frac{3}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$ ,  $+\frac{1}{2}$  e  $+\frac{3}{2}$ . A Tabela 3.1 apresenta os números quânticos de *spin* de vários núcleos.

Tabela 3.1 Números quânticos de *spin* de alguns núcleos comuns

Elemento	$^1_1\text{H}$	$^2_1\text{H}$	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	$^{14}_7\text{N}$	$^{16}_8\text{O}$	$^{17}_8\text{O}$	$^{19}_9\text{F}$	$^{31}_{15}\text{P}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$
Núcleo quântico de <i>spin</i> nuclear	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
Número de estados de <i>spin</i>	2	3	0	2	3	0	6	2	2	4

Na ausência de um campo magnético aplicado, todos os estados de *spin* de um dado núcleo têm energia equivalente (degenerada), e, em um grupo de átomos, todos os estados de *spin* devem ser quase igualmente ocupados, e todos os átomos devem ter cada um dos *spins* permitidos.

### 3.2 MOMENTOS MAGNÉTICOS NUCLEARES

Estados de *spin* não têm a mesma energia em um campo magnético aplicado, pois o núcleo é uma partícula carregada, e qualquer carga que se desloca gera um campo magnético próprio. Assim, o núcleo tem um momento magnético  $\mu$  gerado por sua carga e por *spin*. Um núcleo de hidrogênio pode ter um *spin* no sentido horário ( $+\frac{1}{2}$ ) ou anti-horário ( $-\frac{1}{2}$ ), e os momentos magnéticos nucleares ( $\mu$ ) nos dois casos apontam em direções opostas. Em um campo magnético aplicado, todos os prótons têm seus momentos magnéticos alinhados com o campo ou opostos a ele. A Figura 3.1 ilustra essas duas situações.

Núcleos de hidrogênio podem adotar apenas uma ou outra dessas orientações com relação ao campo aplicado. O estado de *spin*  $+\frac{1}{2}$  tem energia menor, pois está alinhado com o campo, enquanto o estado de *spin*  $-\frac{1}{2}$  tem energia maior, já que está oposto ao campo aplicado. Isso devia ser intuído por qualquer pessoa que pense um pouco sobre as duas situações descritas na Figura 3.2, envolvendo ímãs. A configuração alinhada de ímãs é estável (energia baixa). Contudo, onde os ímãs se opõem (não estão alinhados), o ímã central é repelido de sua orientação (energia alta). Se o ímã central fosse fixado sobre um eixo, ele se deslocaria espontaneamente ao redor do eixo até se alinhar (energia baixa). Por conseguinte, quando um campo magnético externo é aplicado, os estados de *spin* degenerados dividem-se em dois estados de energia desigual, como mostra a Figura 3.3.

No caso do núcleo do cloro, há quatro níveis de energia, como indicado na Figura 3.4. Os estados de *spin*  $+\frac{3}{2}$  e  $-\frac{3}{2}$  estão, respectivamente, alinhados com o campo aplicado e opostos a ele. Os estados de *spin*  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$  têm orientações intermediárias, como indicado pelo diagrama vetorial da Figura 3.4 à direita.

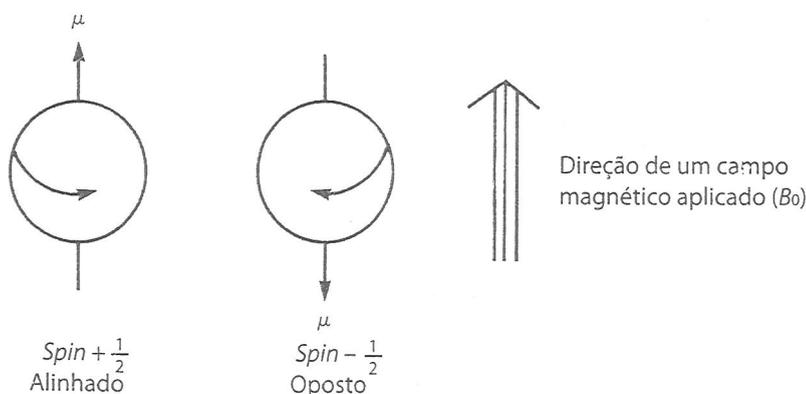


FIGURA 3.1 Os dois estados de *spin* permitidos para um próton.

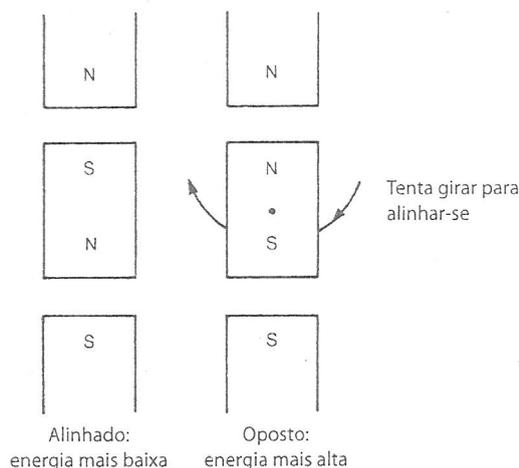


FIGURA 3.2 Configurações alinhadas e opostas de barras imantadas.

### 3.3 ABSORÇÃO DE ENERGIA

O fenômeno de ressonância magnética nuclear ocorre quando núcleos alinhados com um campo aplicado são induzidos a absorver energia e a mudar a orientação de *spin* em relação ao campo aplicado. A Figura 3.5 ilustra esse processo com um núcleo de hidrôgênio.

A absorção de energia é um processo quantizado, e a energia absorvida deve ser igual à diferença de energia entre os dois estados envolvidos.

$$E_{\text{absorvida}} = (E_{-\frac{1}{2} \text{ estado}} - E_{+\frac{1}{2} \text{ estado}}) = h\nu \quad \text{Equação 3.2}$$

Na prática, essa diferença de energia é uma função da intensidade do campo magnético aplicado  $B_0$ , como ilustrado na Figura 3.6.

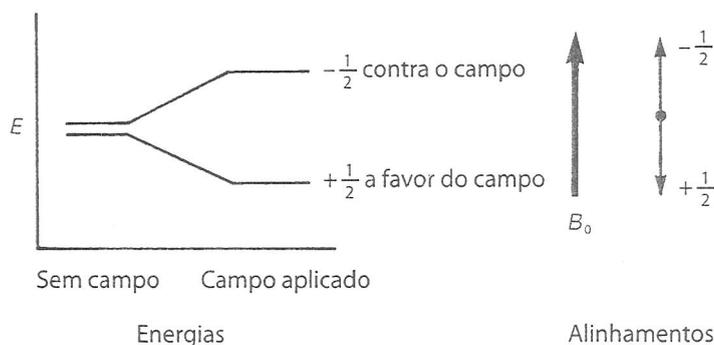


FIGURA 3.3 Os estados de *spin* de um próton na ausência e na presença de um campo magnético aplicado.

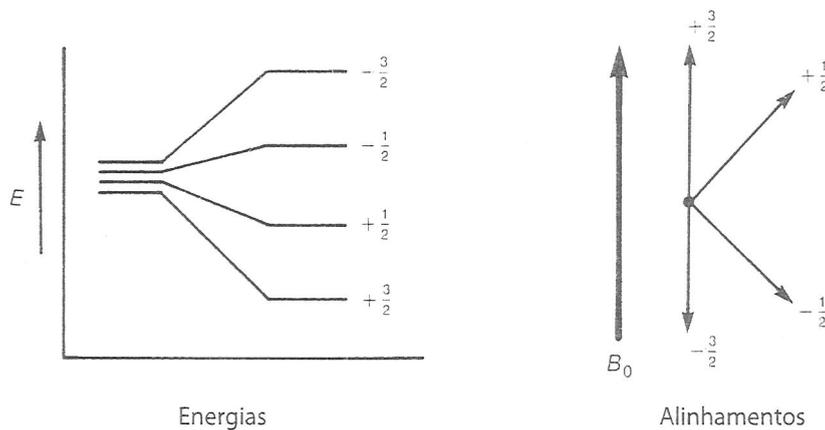


FIGURA 3.4 Os estados de *spin* de um átomo de cloro tanto na presença quanto na ausência de um campo magnético aplicado.

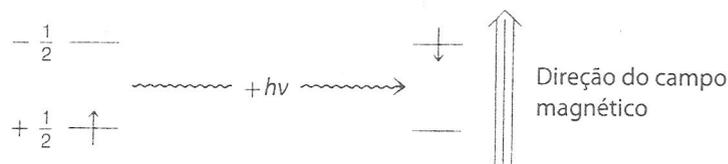


FIGURA 3.5 O processo de absorção de RMN para um próton.

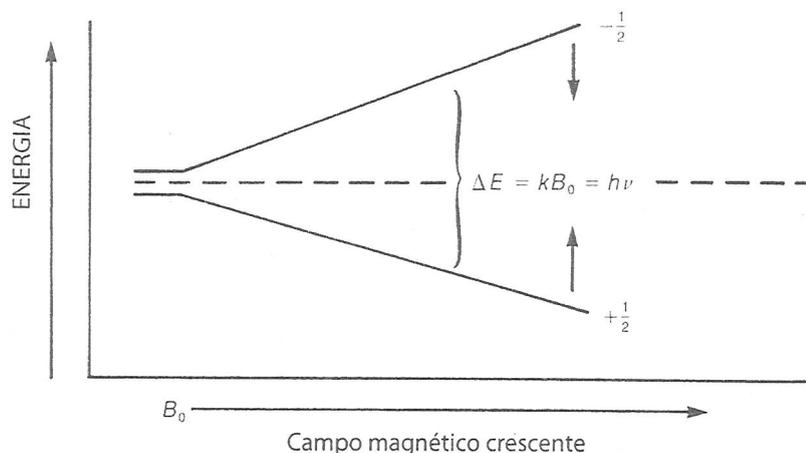


FIGURA 3.6 A separação de energia no estado de *spin* como uma função da intensidade do campo magnético aplicado  $B_0$ .

Quanto mais forte for o campo magnético aplicado, maior será a diferença de energia entre os estados de *spin* possíveis:

$$\Delta E = f(B_0) \quad \text{Equação 3.3}$$

A magnitude da separação dos níveis de energia também depende desse núcleo envolvido. Cada núcleo (hidrogênio, cloro etc.) tem uma diferente razão entre momento magnético e momento angular, já que cada um tem carga e massa diferentes. Essa razão, chamada de *razão giromagnética*  $\gamma$ , é uma constante para cada núcleo e determina a dependência da energia com o campo magnético:

$$\Delta E = f(\gamma B_0) = h\nu \quad \text{Equação 3.4}$$

Como o momento angular do núcleo é quantizado em unidades de  $h/2\pi$ , a equação final assume a seguinte forma:

$$\Delta E = \gamma \frac{(h)}{2\pi} B_0 = h\nu \quad \text{Equação 3.5}$$

Chega-se então à frequência da energia absorvida:

$$\nu = \frac{(\gamma)}{2\pi} B_0 \quad \text{Equação 3.6}$$

Se o valor correto de  $\gamma$  para o próton for substituído, descobre-se que um próton desblindado deve absorver radiação na frequência 42,6 MHz em um campo de intensidade 1 Tesla (10.000 Gauss) ou radiação na frequência 60,0 MHz em um campo de intensidade 1,41 Tesla (14.100 Gauss). A Tabela 3.2 apresenta as intensidades de campo e frequências em que diversos núcleos entram em ressonância (isto é, absorvem energia e realizam transições de *spin*).

Tabela 3.2 Frequências e intensidades de campo em que certos núcleos têm suas ressonâncias nucleares

Isótopo	Abundância natural (%)	Intensidade de campo, $B_0$ (Tesla <sup>a</sup> )	Frequência, $\nu$ (MHz)	Razão giromagnética, $\gamma$ (radianos/Tesla)
<sup>1</sup> H	99,98	1,00	42,6	267,53
		1,41	60,0	
		2,35	100,0	
		4,70	200,0	
		7,05	300,0	
<sup>2</sup> H	0,0156	1,00	6,5	41,1
<sup>13</sup> C	1,108	1,00	10,7	67,28
		1,41	15,1	
		2,35	25,0	
		4,70	50,0	
		7,05	75,0	
<sup>19</sup> F	100,0	1,00	40,0	251,7
<sup>31</sup> P	100,0	1,00	17,2	108,3

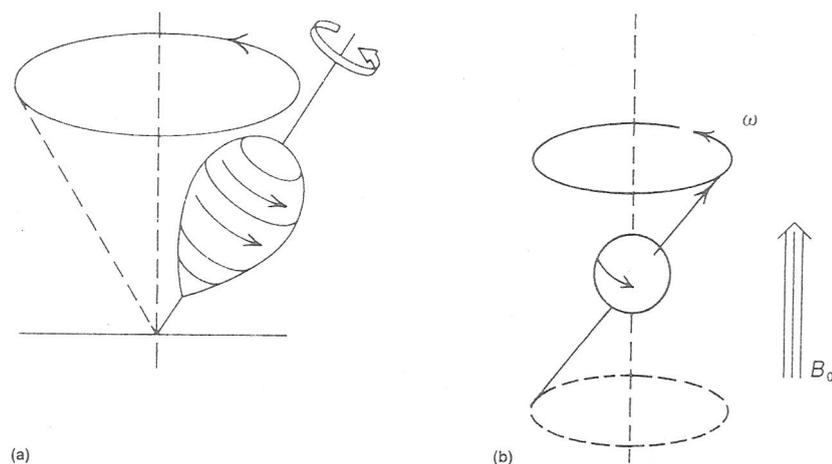
<sup>a</sup> 1 Tesla = 10.000 Gauss

Apesar de muitos núcleos serem capazes de exibir ressonância magnética, o químico orgânico interessa-se principalmente por ressonâncias de hidrogênio, que é enfatizado neste capítulo, e de carbono. O Capítulo 4 abordará outros núcleos além do hidrogênio, como carbono-13, flúor-19, fósforo-31 e deutério (hidrogênio-2).

Para um próton (o núcleo de um átomo de hidrogênio), se o campo magnético aplicado tiver intensidade de aproximadamente 1,41 Tesla, a diferença de energia entre os dois estados de *spin* do próton será em torno de  $2,39 \times 10^{-5}$  kJ/mol. Uma radiação com frequência de aproximadamente 60 MHz (60.000.000 Hz), que fica na região de radiofrequência (RF) do espectro eletromagnético, corresponde a essa diferença de energia. Outros núcleos têm diferenças de energia entre os estados de *spin* maiores ou menores do que os núcleos de hidrogênio. Os primeiros espectrômetros de ressonância magnética nuclear aplicavam um campo magnético variável, com intensidade de mais ou menos 1,41 Tesla, e forneciam uma radiação de radiofrequência constante de 60 MHz. Efetivamente, induziam transições entre estados de *spin* em uma molécula apenas de prótons (hidrogênios) e não serviam para outros núcleos. Eram necessários outros instrumentos para observar transições nos núcleos de outros elementos, como carbono e fósforo. Instrumentos de transformada de Fourier (Seção 3.7B), bastante usados atualmente, são equipados para se observarem os núcleos de diversos outros elementos em um único instrumento. Instrumentos que operam em frequências de 300 e 400 MHz são hoje muito comuns, e nos grandes centros de pesquisa encontram-se instrumentos com frequências acima de 600 MHz.

### 3.4 MECANISMO DE ABSORÇÃO (RESSONÂNCIA)

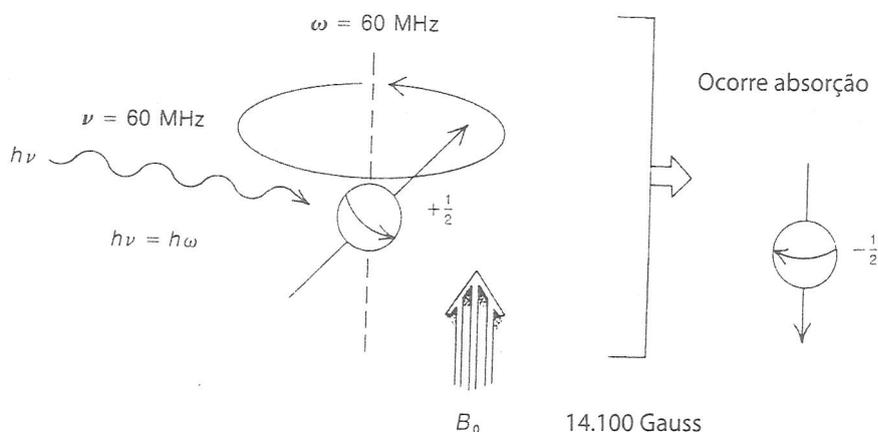
Para entender a natureza de uma transição nuclear de *spin*, é útil a analogia com um brinquedo muito conhecido: o pião. Prótons absorvem energia porque começam a mudar de direção em um campo magnético aplicado. O fenômeno da precessão é similar ao de um pião. Por causa da influência do campo gravitacional da terra, o pião começa a cambalear, ou mudar de direção, sobre seu eixo (Figura 3.7a). Um núcleo girando, sob a influência de um campo magnético aplicado, comporta-se da mesma maneira (Figura 3.7b).



**FIGURA 3.7** (a) Um pião mudando de direção no campo gravitacional da Terra e (b) a precessão de um núcleo girando, resultado da influência de um campo magnético aplicado.

Quando o campo magnético é aplicado, o núcleo começa a mudar de direção sobre seu próprio eixo de rotação com frequência angular  $\omega$ , que é, às vezes, chamada de *frequência de Larmor*. A frequência com que um próton muda de direção é diretamente proporcional à intensidade do campo magnético aplicado: quanto mais intenso for o campo magnético, maior será a velocidade (frequência angular  $\omega$ ) da precessão. Para um próton, se o campo aplicado for de 1,41 Tesla (14.100 Gauss), a frequência de precessão será de aproximadamente 60 MHz.

Como o núcleo tem uma carga, a precessão gera um campo elétrico oscilatório de mesma frequência. Se as ondas de radiofrequência dessa frequência forem fornecidas ao próton que está precessando, pode haver absorção de energia. Isto é, quando a frequência do componente do campo elétrico oscilatório da radiação que está entrando equivale à frequência do campo elétrico gerado pelo núcleo que está precessando, os dois campos podem se acoplar, e será possível transferir energia da radiação para o núcleo, causando assim uma mudança de *spin*. Essa situação é chamada de *ressonância*, e diz-se que o núcleo entra em ressonância com a onda eletromagnética incidente. A Figura 3.8 ilustra esquematicamente esse processo de ressonância.



**FIGURA 3.8** Processo de ressonância magnética nuclear. A absorção ocorre quando  $\nu = \omega$ .

### 3.5 DENSIDADES POPULACIONAIS DOS ESTADOS DE *SPIN* NUCLEAR

Para um próton, se o campo magnético aplicado tem intensidade de aproximadamente 1,41 Tesla, ocorre ressonância em mais ou menos 60 MHz, e, usando  $\Delta E = h\nu$ , pode-se calcular a diferença de energia entre os dois estados de *spin* do próton, que é em torno de  $2,39 \times 10^{-5}$  kJ/mol. A energia térmica da temperatura ambiente é suficiente para ocupar ambos os níveis de energia, já que é pequena a separação de energia entre os dois níveis. Há, entretanto, um pequeno excesso de núcleos no estado de *spin* de energia mais baixa. A magnitude dessa diferença pode ser calculada usando as equações de distribuição de Boltzmann. A Equação 3.7 gera a razão de Boltzmann de *spin* nuclear nos níveis mais alto e mais baixo.

$$\frac{N_{\text{mais alto}}}{N_{\text{mais baixo}}} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu/kT} \quad \text{Equação 3.7}$$

$$h = 6,624 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{seg}$$

$$k = 1,380 \times 10^{-23} \text{ J/K}\cdot\text{molécula}$$

$$T = \text{temperatura absoluta (K)}$$

em que  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os estados de energia mais alto e mais baixo, e  $k$ , a constante de Boltzmann. Como  $\Delta E = h\nu$ , a segunda forma da equação é derivada, em que  $\nu$  é a frequência de operação do instrumento, e  $h$ , a constante de Planck.

Usando a Equação 3.7, pode-se calcular que a 298 K (25°C), para um instrumento operando em 60 MHz, há 1.000.009 núcleos do estado de *spin* mais baixo (favorecido) para cada 1.000.000 que ocupam o estado de *spin* mais alto:

$$\frac{N_{\text{mais alto}}}{N_{\text{mais baixo}}} = 0,999991 = \frac{1.000.000}{1.000.009}$$

Em outras palavras, em aproximadamente 2 milhões de núcleos há apenas 9 núcleos a mais no estado de *spin* mais baixo. Chamemos esse número (9) de *excesso populacional* (Figura 3.9).

Os núcleos excedentes são os que nos permitem observar ressonância. Quando é aplicada radiação de 60 MHz, ela não apenas induz transições para campo alto, mas também estimula transições para campo baixo. Se as populações dos estados mais alto e mais baixo tornam-se exatamente iguais, não se observa nenhum sinal líquido, situação chamada de *saturação*, o que deve ser evitado quando se estiver realizando um experimento de RMN. Uma saturação é rapidamente atingida se for muito alta a potência da fonte de radiofrequência. Portanto, o excedente bem pequeno de núcleos no estado de *spin* mais baixo é muito importante para a espectroscopia de RMN, e por aí se vê que é necessária uma instrumentação de RMN bem sensível para detectar o sinal.

Se aumentarmos a frequência de operação do instrumento de RMN, a diferença de energia entre os dois estados aumentará (ver Figura 3.6), o que causa um aumento nesse excedente populacional. A Tabela 3.3 mostra como o excedente aumenta com a frequência de operação e por que instrumentos modernos foram projetados com frequências de operação cada vez maiores. A sensibilidade do instrumento aumenta, e os sinais de ressonância serão mais intensos, porque mais núcleos podem sofrer transições em frequências mais altas. Antes da invenção de instrumentos de campo mais alto, era muito difícil observar núcleos menos sensíveis, como o carbono-13, que não é muito abundante (1,1%) e tem uma frequência de detecção muito mais baixa do que o hidrogênio (ver Tabela 3.2).

$$\begin{array}{l} \text{População} \\ \text{_____ } N \\ \qquad \qquad N = 1.000.000 \\ \qquad \qquad \text{Excedente} = 9 \\ \text{_____ } N + 9 \end{array}$$

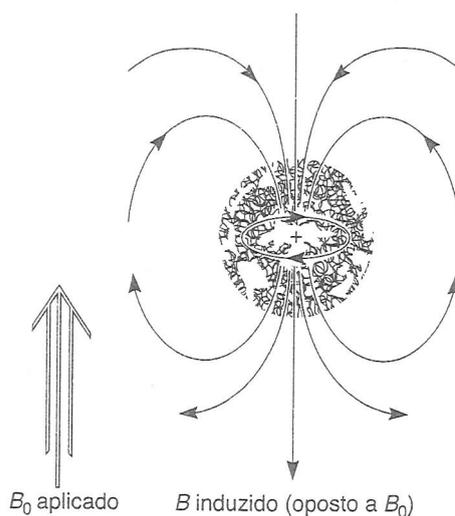
FIGURA 3.9 População excedente de núcleos no estado de *spin* mais baixo em 60 MHz.

Frequência (MHz)	Núcleos excedentes
20	3
40	6
60	9
80	12
100	16
200	32
300	48
600	96

### 3.6 DESLOCAMENTO QUÍMICO E BLINDAGEM

A ressonância magnética nuclear é de grande utilidade porque nem todos os prótons de uma molécula têm ressonância exatamente na mesma frequência. Essa variabilidade se deve ao fato de que os prótons de uma molécula são rodeados por elétrons e estão em ambientes eletrônicos (magnéticos) levemente diferentes em relação aos outros. As densidades eletrônicas de valência variam de um próton para o outro. Os prótons são *blindados* pelos elétrons que os rodeiam. Em um campo magnético aplicado, os elétrons de valência dos prótons são forçados a circular. Essa circulação, chamada de *corrente diamagnética local*, gera um campo magnético de direção oposta ao campo magnético aplicado. A Figura 3.10 ilustra esse efeito, que é denominado *blindagem diamagnética* ou *anisotropia*.

Pode-se ver a circulação de elétrons ao redor de um núcleo como algo similar ao fluxo de uma corrente elétrica em um fio elétrico. Pelas leis da física, sabemos que o fluxo de uma corrente através de um fio induz um campo magnético. Em um átomo, a corrente diamagnética local gera um campo magnético secundário, induzido, que tem direção oposta ao campo magnético aplicado.



**FIGURA 3.10** Anisotropia magnética: a blindagem diamagnética de um núcleo causada pela circulação de elétrons de valência.

Como resultado de anisotropia diamagnética, cada próton da molécula é blindado contra o campo magnético aplicado, em uma amplitude que depende da densidade eletrônica ao seu redor. Quanto maior for a densidade eletrônica ao redor do núcleo, maior será o campo induzido que se opõe ao campo aplicado. O campo oposto que blindo o núcleo diminui o campo magnético aplicado que o núcleo experimenta. Em consequência, com uma frequência mais baixa o núcleo precisa, o que significa que, nessa

frequência mais baixa, ele também absorve radiação de radiofrequência. Cada próton de uma molécula está em um ambiente químico levemente diferente e, portanto, tem blindagem eletrônica levemente diferente, resultando em uma frequência de ressonância levemente diferente.

Essas diferenças de frequência de ressonância são muito pequenas. Por exemplo, a diferença entre as frequências de ressonância dos prótons do clorometano e do fluorometano, quando o campo aplicado é 1,41 Tesla, é apenas de 72 Hz. Como a radiação usada para induzir transições de *spin* de prótons naquela intensidade de campo magnético tem frequência próxima de 60 MHz, a diferença entre clorometano e fluorometano representa uma mudança na frequência de apenas um pouquinho mais que um em um milhão! É muito difícil medir frequências com essa precisão; por isso, nem se tenta medir a frequência exata de ressonância de qualquer próton. Em vez disso, um composto de referência é colocado na solução da substância a ser medida, e a frequência de ressonância de cada próton da amostra é medida em relação à frequência de ressonância dos prótons da substância de referência. Em outras palavras, a *diferença* de frequência é medida diretamente. A substância de referência-padrão, usada universalmente, é o *tetrametilsilano*,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , também chamado de TMS. Esse composto foi escolhido, de início, porque os prótons de seus grupos metila são mais blindados do que os da maioria dos outros compostos conhecidos. Na época, não se conhecia nenhum composto que tivesse hidrogênios mais bem blindados do que o TMS, e presumiu-se que o TMS seria uma boa substância de referência, já que marcaria um limite da faixa. Assim, quando outro composto é medido, a ressonância de seus prótons é informada em termos de deslocamento (em hertz), em relação aos prótons do TMS.

O deslocamento de um próton em relação ao TMS depende da intensidade do campo magnético aplicado. Em um campo aplicado de 1,41 Tesla, a ressonância de um próton é de aproximadamente 60 MHz, enquanto, em um campo aplicado de 2,35 Tesla (23.500 Gauss), a ressonância aparece em aproximadamente 100 MHz. A razão das frequências de ressonância é igual à das duas intensidades de campo:

$$\frac{100 \text{ MHz}}{60 \text{ MHz}} = \frac{2,35 \text{ Tesla}}{1,41 \text{ Tesla}} = \frac{23.500 \text{ Gauss}}{14.100 \text{ Gauss}}$$

Assim, o deslocamento de um próton (em hertz) em relação ao TMS é  $\frac{5}{3}$  maior na faixa de 100 MHz ( $B_0 = 2,35$  Tesla) que na faixa de 60 MHz ( $B_0 = 1,41$  Tesla). Isso pode confundir pessoas que tentam comparar dados obtidos por espectrômetros que apresentem diferenças na intensidade do campo magnético aplicado. É fácil superar essa confusão se for definido um novo parâmetro, independentemente da intensidade de campo – por exemplo, dividindo-se o deslocamento em hertz de um próton pela frequência em megahertz do espectrômetro com o qual se obteve o valor de deslocamento. Dessa maneira, obtém-se uma medida independente do campo, chamada de *deslocamento químico* ( $\delta$ )

$$\delta = \frac{\text{(deslocamento em Hz)}}{\text{(frequência do espectrômetro em MHz)}} \quad \text{Equação 3.8}$$

O deslocamento químico  $\delta$  expressa quanto uma ressonância de próton é deslocada em relação ao TMS, em partes por milhão (ppm), na frequência de operação básica do espectrômetro. Os valores de  $\delta$  de um próton são sempre os mesmos, não importando se a medição foi feita em 60 MHz ( $B_0 = 1,41$  Tesla) ou em 100 MHz ( $B_0 = 2,35$  Tesla). Por exemplo, em 60 MHz o deslocamento dos prótons de  $\text{CH}_3\text{Br}$  é de 162 Hz em relação ao TMS, enquanto, em 100 MHz, o deslocamento é de 270 Hz. Contudo, ambos correspondem ao mesmo valor de  $\delta$  (2,70 ppm):

$$\delta = \frac{162 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} = \frac{270 \text{ Hz}}{100 \text{ MHz}} = 2,70 \text{ ppm}$$

Por convenção, a maioria dos pesquisadores informa deslocamento químico em *delta* ( $\delta$ ), ou *partes por milhão* (ppm), em relação à frequência principal do espectrômetro. Nessa escala, a ressonância dos prótons de TMS corresponde exatamente a 0,00 ppm (por definição).

O espectrômetro de RMN, na verdade, começa a varredura a partir de valores de  $\delta$  altos e vai até os baixos (como será abordado na Seção 3.7). A seguir, é mostrada uma escala típica de deslocamento químico, com a sequência de valores de  $\delta$  que seriam encontrados em um típico registro do espectro de RMN.

Direção da varredura  $\Rightarrow$

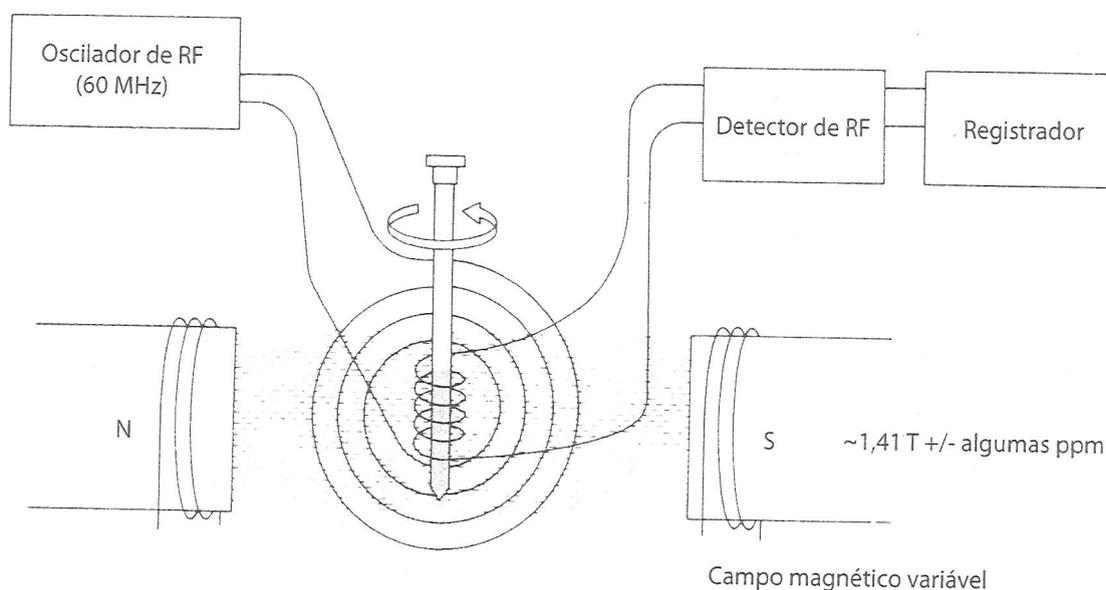


### 3.7 ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

#### A. Instrumento de Onda Contínua (CW)

A Figura 3.11 ilustra esquematicamente os elementos básicos de um espectrômetro de RMN de 60 MHz clássico. A amostra é dissolvida em um solvente que não contém nenhum próton que possa interferir no processo (normalmente  $\text{CCl}_4$  ou  $\text{CDCl}_3$ ), e adiciona-se uma pequena quantidade de TMS para servir como uma referência interna. A cela de amostra é um pequeno tubo de ensaio cilíndrico suspenso no espaço entre as faces dos polos do ímã. A amostra é girada sobre seu eixo para garantir que todas as partes da solução experimentem um campo magnético relativamente uniforme.

Também está no espaço do ímã uma bobina ligada a um gerador de radiofrequência (RF) de 60 MHz. Essa bobina fornece a energia eletromagnética usada para alterar as orientações de *spin* dos prótons. Perpendicular à bobina oscilatória RF, fica uma bobina detectora. Quando não está acontecendo nenhuma absorção de energia, a bobina detectora não detecta a energia liberada pela bobina osciladora RF. No entanto, quando a amostra absorve energia, a reorientação dos *spins* nucleares induz um sinal de RF no plano da bobina detectora, e o instrumento responde registrando isso como um *signal de ressonância* ou *pico*.



**FIGURA 3.11** Elementos básicos de espectrômetro de ressonância magnética nuclear clássico.

Com uma intensidade de campo constante, os diferentes tipos de prótons de uma molécula precisam com frequências levemente diferentes. Em vez de alterar a frequência do oscilador RF para permitir que cada um dos prótons de uma molécula entre em ressonância, o espectrômetro de RMN CW usa um sinal de RF de frequência constante e modifica a intensidade do campo magnético. Quando a intensidade do campo magnético aumenta, elevam-se as frequências de precessão de todos os prótons. Quando a frequência de precessão de um tipo de próton chega a 60 MHz, ocorre ressonância. O ímã modificado é, na verdade, um dispositivo de duas partes. Há um ímã principal, com intensidade de aproximadamente 1,41 Tesla, coberto por polos de eletroímãs. Ao modificar a corrente através dos polos, o pesquisador

pode aumentar a intensidade de campo em até 20 partes por milhão (ppm). Mudar o campo dessa forma sistemática faz todos os diferentes tipos de prótons da amostra entrarem em ressonância.

Quando a intensidade do campo sobe linearmente, uma caneta se desloca no quadro de registro. Um espectro típico é registrado como demonstra a Figura 3.12. Quando a caneta vai da esquerda para a direita, isso significa que o campo magnético aumenta nessa direção. Quando cada tipo quimicamente diferente de próton entra em ressonância, ele é registrado no quadro como um pico. O pico em  $\delta = 0$  ppm deve-se ao composto TMS, de referência interna. Como prótons altamente blindados precessam de maneira mais lenta do que prótons relativamente desblindados, é necessário aumentar o campo para induzi-los a preceder em 60 MHz. Assim, prótons altamente *blindados* aparecem à direita desse quadro, e prótons menos blindados, ou *desblindados*, à esquerda. Às vezes, diz-se que a região do quadro à esquerda é *para baixo* (ou de *campo baixo*) e à direita *para cima* (ou de *campo alto*). Modificar o campo magnético, como em um espectrômetro comum, é exatamente igual a modificar a radiofrequência, e uma mudança de 1 ppm na intensidade de campo magnético (aumento) tem o mesmo efeito de uma mudança de 1 ppm (diminuição) na frequência de RF (ver Equação 3.6). Assim, mudar a intensidade de campo em vez da frequência RF é apenas uma questão de projeto instrumental. Instrumentos que modificam o campo magnético de um modo contínuo, começando do extremo inferior e indo até o extremo superior do espectro, são chamados de *instrumentos de onda contínua* (CW). Como os deslocamentos químicos dos picos nesse espectro são calculados a partir das diferenças de *frequência* do TMS, diz-se que ele é um *espectro de domínio da frequência* (Figura 3.12).

Uma característica distinta possibilita reconhecer um espectro do tipo CW. Picos gerados por um instrumento CW contêm *ruído*, uma série decrescente de oscilações que ocorrem após o instrumento varrer todo o pico (Figura 3.13). O ruído surge porque os núcleos excitados não têm tempo para retornar ao seu estado de equilíbrio antes do campo, e a caneta, antes de o instrumento ter avançado para uma nova posição. Os núcleos excitados têm uma velocidade de relaxação menor do que a velocidade de varredura. Em consequência, ainda emitem um sinal oscilatório, em decadência rápida, que é registrado como ruído. O ruído é algo desejável em um instrumento CW, pois, por ele, considera-se que a homogeneidade do campo está bem ajustada. Nota-se melhor o ruído quando um pico é um sinal isolado e agudo (um pico único, isolado).

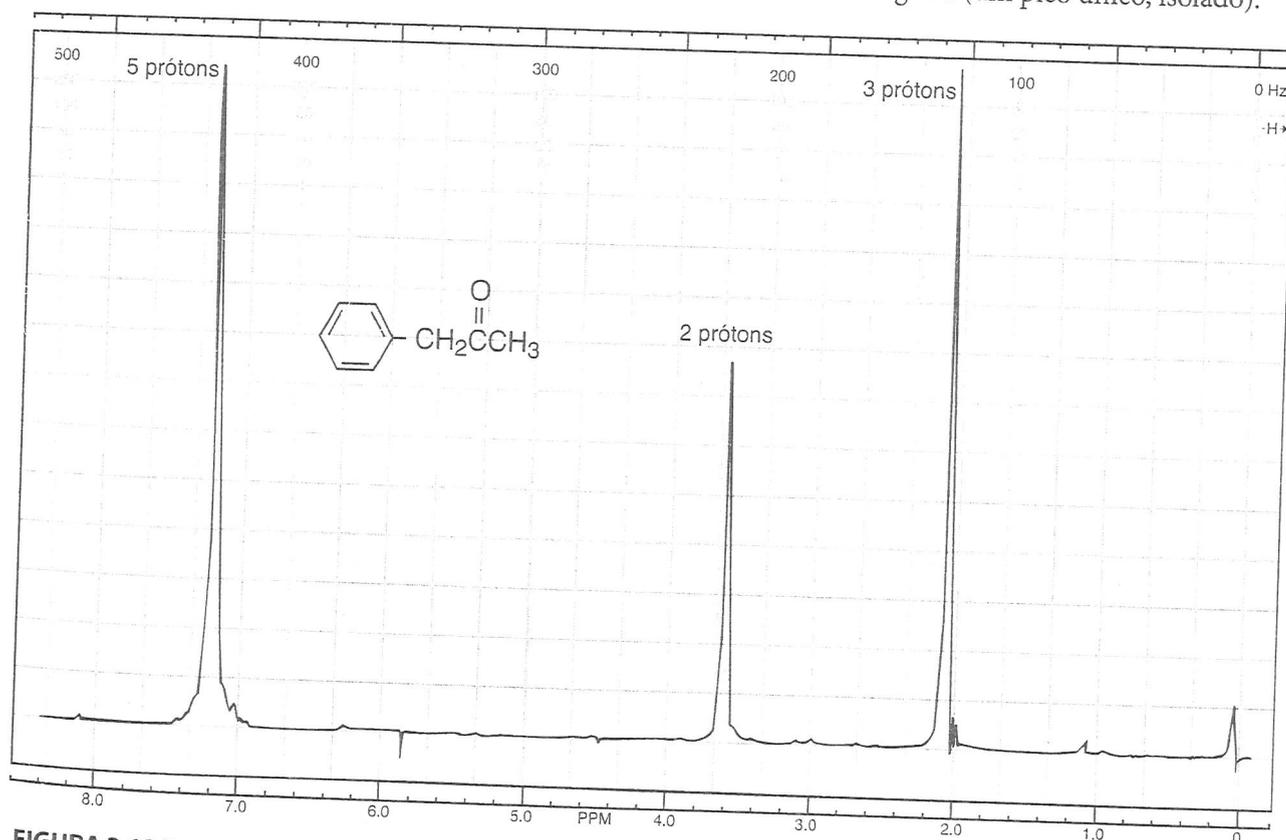


FIGURA 3.12 Espectro de ressonância magnética nuclear  $^1\text{H}$  60 MHz da fenilacetona (o pico de absorção no extremo direito é causado pela substância de referência TMS adicionada).

### B. Instrumento de transformada de Fourier (FT) pulsado

O espectrômetro de RMN de onda contínua, descrito na Seção 3.6A, opera pela excitação dos núcleos do isótopo que é observado, um tipo de cada vez. No caso de núcleos  $^1\text{H}$ , cada tipo distinto de próton (fenila, vinila, metila etc.) é excitado individualmente, e seu pico de ressonância é observado e registrado de maneira independente em relação aos outros. Durante a varredura, observa-se primeiro um tipo de hidrogênio e, então, outro, varrendo até que todos os tipos tenham entrado em ressonância.

Uma abordagem alternativa, comum em instrumentos sofisticados e modernos, é usar uma descarga de energia de potência alta, mas curta, chamada *pulso*, que excita simultaneamente todos os núcleos magnéticos de uma molécula. Em uma molécula orgânica, por exemplo, todos os núcleos  $^1\text{H}$  são induzidos a passar por ressonância ao mesmo tempo. Um instrumento com um campo magnético de 2,1 Tesla usa um pulso de energia curta (de 1 a 10  $\mu\text{seg}$ ), de 90 MHz, para realizar isso. A fonte é ligada e desligada rapidamente, gerando um pulso semelhante ao mostrado na Figura 3.14a. De acordo com o Princípio da Incerteza de Heisenberg, mesmo que a frequência do oscilador que gera esse pulso seja ajustada para 90 MHz, se a duração do pulso for muito curta, o conteúdo da frequência do pulso será impreciso, pois o oscilador não ficará ligado tempo suficiente para estabelecer uma frequência fundamental exata. Por conseguinte, o pulso, na verdade, contém uma *faixa de frequências* centradas na fundamental, como mostra a Figura 3.14b. Essa faixa de frequências é grande o suficiente para excitar, de uma só vez, com esse único pulso de energia, todos os tipos diferentes de hidrogênios da molécula.

Quando o pulso é interrompido, os núcleos excitados começam a perder sua energia de excitação e voltam a seu estado de *spin* original, ou seja, *relaxam*. Enquanto relaxa, cada núcleo excitado emite radiação eletromagnética. Como a molécula contém muitos núcleos distintos, muitas frequências diferentes

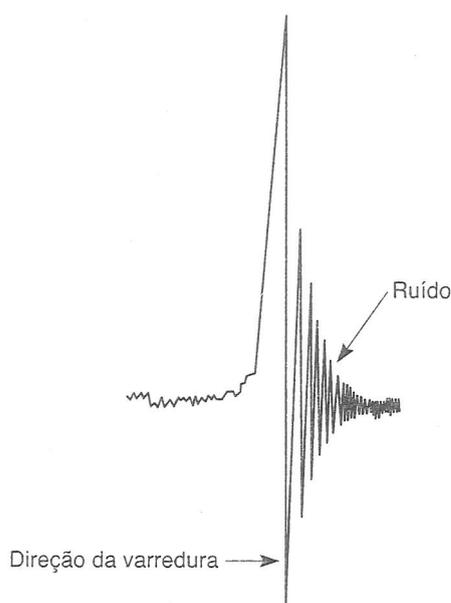


FIGURA 3.13 Pico CW que apresenta ruído.

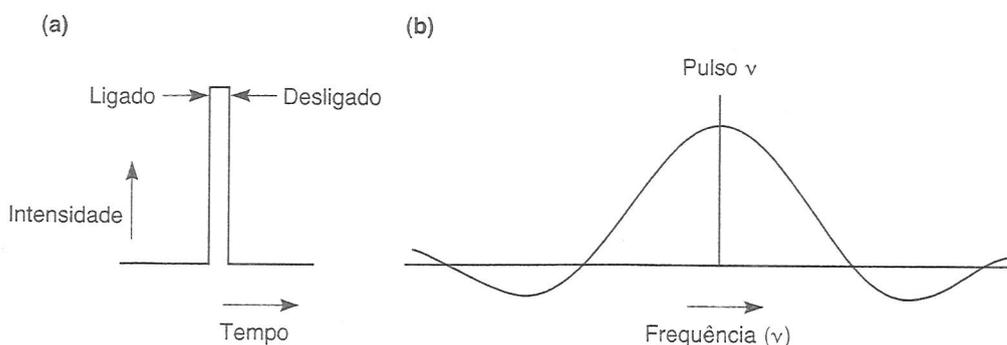


FIGURA 3.14 Pulso curto. (a) Pulso original; (b) conteúdo de frequência do mesmo pulso.

de radiação eletromagnética são emitidas simultaneamente. Essa emissão é chamada de sinal de *decaimento da indução livre* (DIL) (Figura 3.15). Notem que a intensidade do DIL decai com o tempo, à medida que todos os núcleos finalmente perdem sua excitação. O DIL é uma combinação sobreposta de todas as frequências emitidas e pode ser muito complexo. Em geral, extraem-se as frequências individuais, por causa dos diferentes núcleos, usando um computador e um método matemático chamado de análise de transformada de Fourier (FT), que é descrito mais à frente nesta seção.

Se analisarmos uma molécula muito simples, como a acetona, podemos evitar as complexidades inerentes da transformada de Fourier e compreender com mais clareza o método. A Figura 3.16a apresenta o DIL dos hidrogênios na acetona. Esse DIL foi determinado em um instrumento com um ímã de 7,05 Tesla operando em 300 MHz.

Como a acetona tem apenas um tipo de hidrogênio (todos os 6 hidrogênios são equivalentes), a curva DIL é composta de uma única onda senoidal. O sinal decai exponencialmente com o tempo, à medida que os núcleos relaxam e seus sinais diminuem. Como o eixo horizontal desse sinal é tempo, o DIL é, às vezes, chamado de *sinal no domínio do tempo*. Se a intensidade do sinal não decaísse, ele apareceria como uma onda senoidal (ou cossenoidal) de intensidade constante, como mostrado na Figura 3.16b. Pode-se calcular a frequência dessa onda a partir de seu comprimento de onda  $\lambda$  (diferença entre os máximos).

A frequência determinada não é a frequência exata emitida pelos hidrogênios metila. Por causa do projeto do instrumento, a frequência básica do pulso não é a mesma que a frequência da ressonância da acetona. O DIL observado é, na verdade, um sinal de interferência entre a fonte de radiofrequência (300 MHz no caso) e a frequência emitida pelo núcleo excitado, no qual o comprimento de onda é dado por

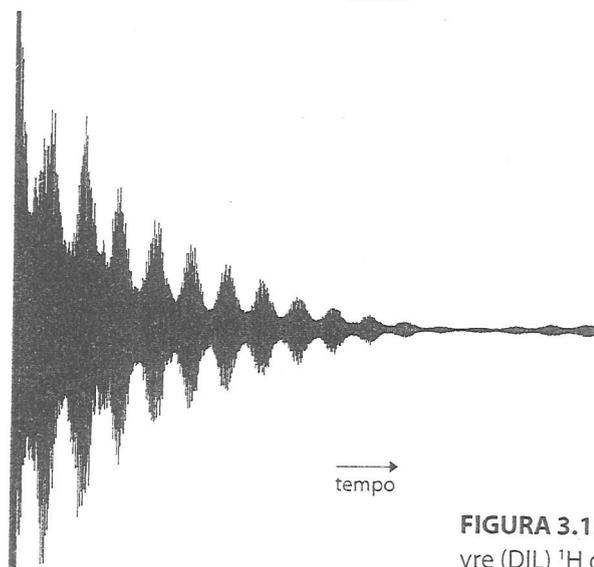
$$\lambda = \frac{1}{\nu_{\text{acetona}} - \nu_{\text{pulso}}} \quad \text{Equação 3.9}$$

Em outras palavras, esse sinal representa a diferença das duas frequências. Como a frequência do pulso é conhecida, pode-se prontamente determinar a frequência exata. Contudo, não precisamos sabê-la, pois estamos interessados no deslocamento químico desses prótons, que é dado por

$$\delta'_{\text{acetona}} = \frac{\nu_{\text{acetona}} - \nu_{\text{pulso}}}{\nu_{\text{pulso}}} \quad \text{Equação 3.10}$$

que pode ser transformada em ppm

$$\text{ppm} = \frac{(\text{Hz})}{\text{MHz}}$$



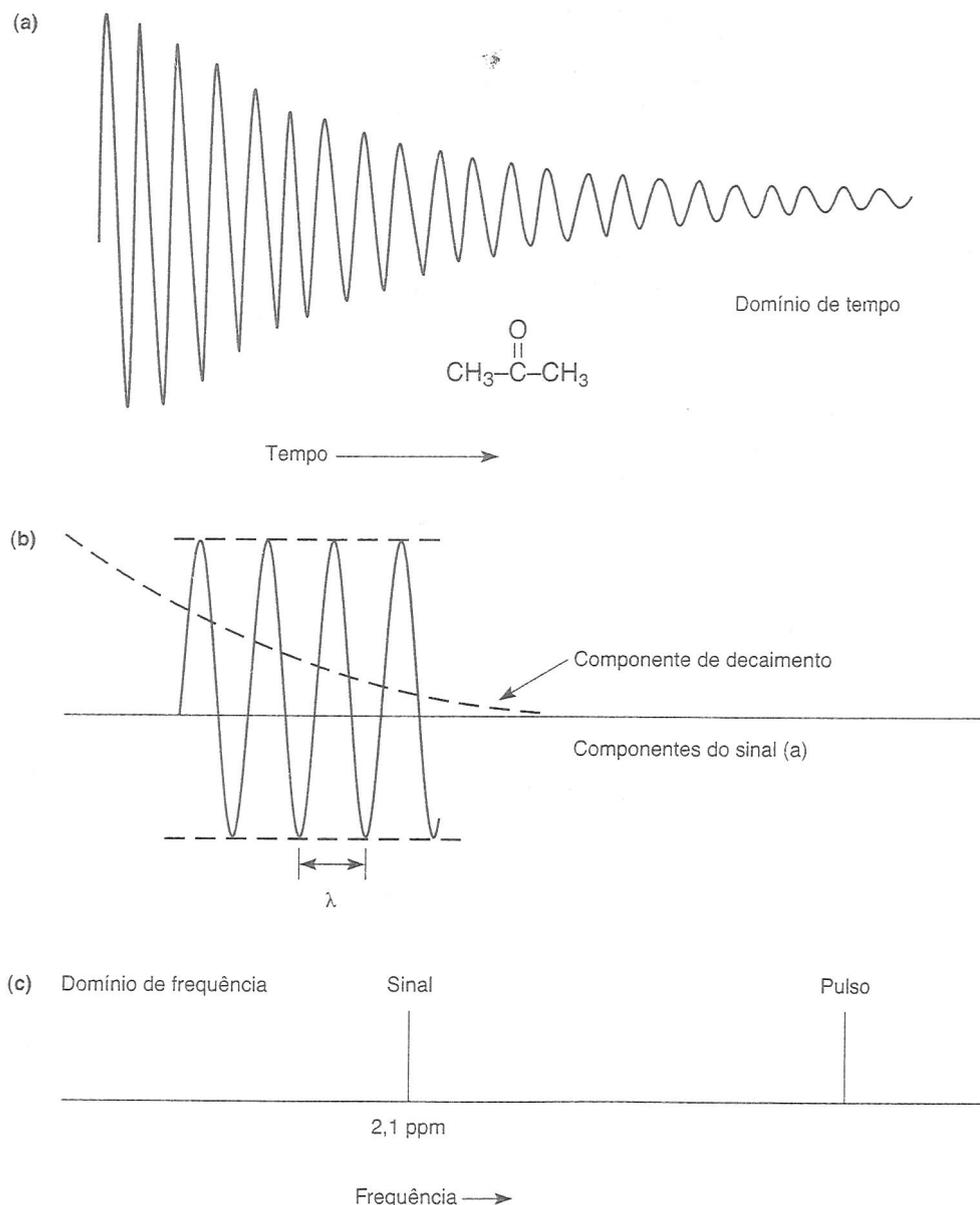
**FIGURA 3.15** Sinal de decaimento da indução livre (DIL)  $^1\text{H}$  do fenilacetato de etila (300 MHz).

mostrando que  $\delta'_{\text{acetona}}$  é o deslocamento químico dos prótons da acetona a partir da posição do pulso, não do TMS. Se soubermos  $\delta'_{\text{TMS}}$ , a posição do TMS a partir do pulso, o deslocamento químico real desse pico pode ser calculado pelo seguinte ajuste:

$$\delta'_{\text{real}} = (\delta'_{\text{acetona}} - \delta'_{\text{TMS}}) \quad \text{Equação 3.11}$$

Podemos agora plotar esse pico como um deslocamento químico em um registro de espectro de RMN padrão (Figura 3.16c). O pico da acetona aparece em aproximadamente 2,1 ppm. Convertamos o sinal no domínio do tempo em um *signal no domínio da frequência*, que é um formato-padrão de um espectro obtido por um instrumento CW.

Agora considerem o DIL  $^1\text{H}$  do fenilacetato de etila (Figura 3.15). Essa molécula complexa tem muitos tipos de hidrogênio, e o DIL é a sobreposição de muitas frequências *diferentes*, e cada um dos sinais pode ter uma velocidade de decaimento *diferente*! Um método matemático chamado *transformada de Fourier*, contudo, separará cada um dos componentes individuais desse sinal e os converterá em frequências. A transformada de Fourier separa o DIL em seus componentes de onda senoidal ou cossenoidal. Esse procedimento é muito complexo para ser realizado a olho ou à mão; é necessário um computador. Espectrômetros de RMN-FT pulsados têm computadores internos que não apenas podem trabalhar os dados por esse método, mas também podem controlar todos os ajustes do instrumento.



**FIGURA 3.16** (a) Curva DIL dos hidrogênios na acetona (domínio de tempo); (b) aparência do DIL quando se remove o decaimento; (c) frequência dessa onda senoidal plotada no domínio da frequência.

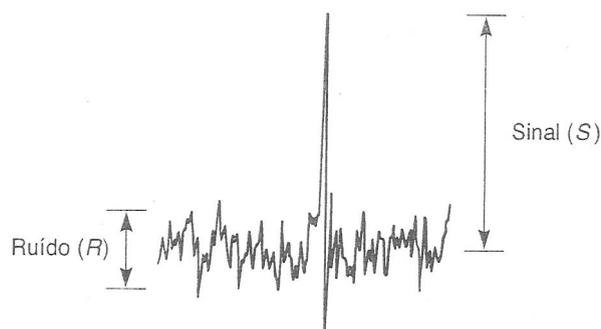


FIGURA 3.17 A razão sinal/ruído.

O método FT pulsado descrito aqui tem várias vantagens sobre o método CW: é mais sensível e pode medir sinais mais fracos. São necessários de 5 a 10 minutos para varrer e registrar um espectro CW; uma experiência pulsada é muito mais rápida, e pode-se medir um DIL em poucos segundos. Com um computador e uma medição mais rápida, é possível repetir e calcular a média das medidas do sinal DIL. Essa é a verdadeira vantagem quando a quantidade de amostra é pequena, caso em que o DIL é fraco em intensidade e tem uma grande quantidade de ruído associado. O ruído origina-se de sinais eletrônicos aleatórios que, em geral, são visíveis como flutuações da linha-base do sinal (Figura 3.17). Como o ruído é aleatório, sua intensidade não aumenta quando se somam muitas repetições do espectro. Por esse procedimento, pode-se mostrar que a razão sinal/ruído melhora como uma função da raiz quadrada do número de varreduras  $n$ :

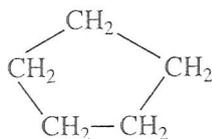
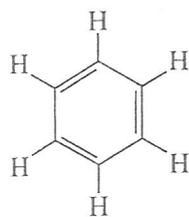
$$\frac{S}{N} = f \sqrt{n}$$

O RMN-FT pulsado é, assim, especialmente adequado para o exame de núcleos não muito abundantes na natureza, núcleos que não são fortemente magnéticos ou amostras muito diluídas.

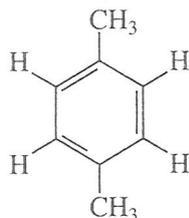
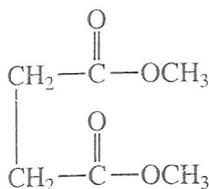
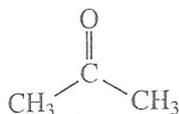
Os espectrômetros de RMN mais modernos usam ímãs supercondutores, que podem ter intensidades de campo de até 14 Tesla e operar em 600 MHz. Um ímã supercondutor é feito de ligas especiais e deve ser resfriado até a temperatura do hélio líquido. O ímã é geralmente inserido em um recipiente análogo a um frasco de Dewar (uma câmara isolada) com hélio líquido; por sua vez, essa câmara é inserida em outra câmara com nitrogênio líquido. Instrumentos que operam em frequências acima de 100 MHz têm ímãs supercondutores. Os espectrômetros de RMN com frequências de 200 MHz, 300 MHz e 400 MHz são agora comuns na química, e instrumentos com frequências de 900 MHz são usados em projetos de pesquisa especiais.

### 3.8 EQUIVALÊNCIA QUÍMICA: UM BREVE RESUMO

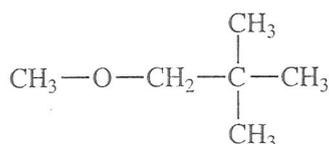
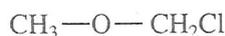
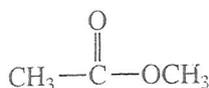
Todos os prótons encontrados em ambientes quimicamente idênticos dentro de uma molécula são *quimicamente equivalentes* e exibem em geral o mesmo deslocamento químico. Assim, todos os prótons do tetrametilsilano (TMS) ou de benzeno, ciclopentano ou acetona – que são moléculas que têm prótons equivalentes por simetria – têm ressonância em um único valor de  $\delta$  (mas esse valor será diferente para cada uma das moléculas listadas anteriormente). Cada um desses compostos gera um único pico de absorção em seu espectro de RMN. Diz-se que os prótons são quimicamente equivalentes. Por sua vez, uma molécula que tenha séries de prótons quimicamente distintos um do outro pode gerar um pico de absorção diferente em cada série, caso em que as séries de prótons são quimicamente não equivalentes. Os exemplos a seguir devem ajudar a esclarecer essas relações:



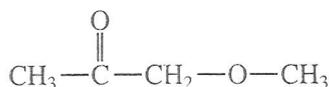
Moléculas gerando um pico de absorção de RMN – todos os prótons quimicamente equivalentes



Moléculas gerando dois picos de absorção de RMN – duas séries diferentes de prótons quimicamente equivalentes



Moléculas gerando três picos de absorção de RMN – três séries diferentes de prótons quimicamente equivalentes



Verifica-se que um espectro de RMN produz um tipo valioso de informação com base no número de picos diferentes observados, isto é, o número de picos corresponde ao número de tipos de prótons quimicamente distintos na molécula. Em geral, prótons quimicamente equivalentes são também *magneticamente equivalentes*. Observe, contudo, que, *em alguns casos, prótons quimicamente equivalentes não são magneticamente equivalentes*. Exploraremos essa circunstância no Capítulo 5, que examina com mais detalhes as equivalências química e magnética.

### 3.9 INTEGRAIS E INTEGRAÇÃO

O espectro de RMN distingue não somente os diferentes tipos de próton em uma molécula, mas revela também quanto de cada tipo está contido na molécula. No espectro de RMN, a área sob cada pico é proporcional ao número de hidrogênios que geram esse pico. Assim, na fenilacetona (ver Figura 3.12), a razão da área dos três picos é 5:2:3, a mesma razão dos números dos três tipos de hidrogênios. O espectrômetro de RMN tem a capacidade de *integrar* eletronicamente a área sob cada pico e faz isso traçando sobre cada pico uma linha vertical crescente, chamada *integral*, que sobe em altura com um valor proporcional à área sob o pico. A Figura 3.18 é um espectro de RMN em 60 MHz do acetato de benzila, mostrando cada um dos picos integrados nesse caminho.

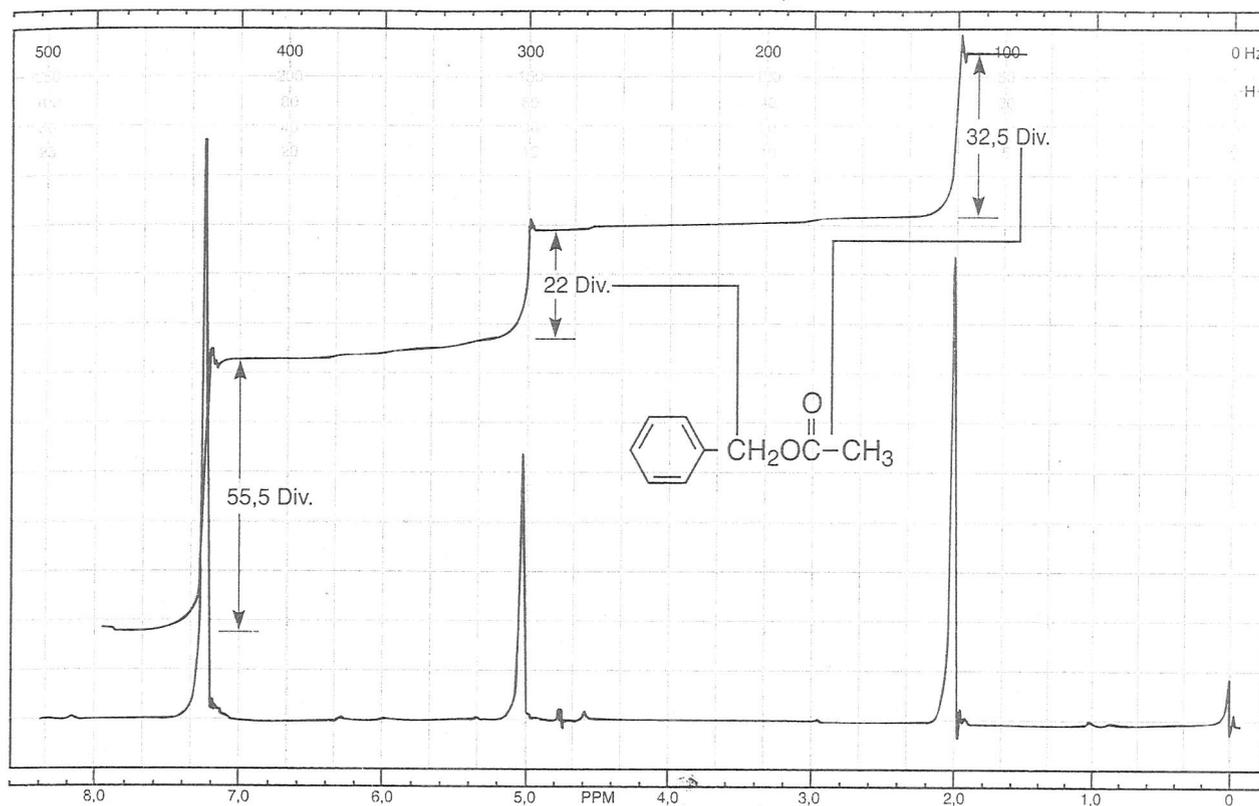


FIGURA 3.18 Determinação das razões de integral do acetato de benzila (60 MHz).

Observe que a altura da linha integral não oferece o número absoluto de hidrogênios, mas o número relativo de cada tipo de hidrogênio. Para certa integral ser útil, deve haver uma segunda integral a que ela se refira. O acetato de benzila é um bom exemplo disso. A primeira integral sobe até 55,5 divisões no gráfico; a segunda, 22,0 divisões; e a terceira, 32,5 divisões. Esses números são relativos. É possível encontrar razões dos tipos de prótons dividindo cada um dos números maiores pelos números menores:

$$\frac{55,5 \text{ div}}{22,0 \text{ div}} = 2,52 \quad \frac{22,0 \text{ div}}{22,0 \text{ div}} = 1,00 \quad \frac{32,5 \text{ div}}{22,0 \text{ div}} = 1,48$$

Assim, a razão entre o número de todos os tipos de prótons é 2,52:1,00:1,48. Se presumirmos que o pico em 5,1 ppm realmente se deve a dois hidrogênios, e se presumirmos que as integrais estão levemente (no máximo, 10%) imprecisas, chegaremos à razão real multiplicando cada valor por 2 e arredondando para 5:2:3. Claramente, o pico em 7,3 ppm, que integrado corresponde a cinco prótons, surge da ressonância dos prótons de anéis aromáticos, enquanto o pico em 2,0 ppm, que integrado dá três prótons, deve-se aos prótons metila. A ressonância de dois prótons em 5,1 ppm surge dos prótons benzila. Perceba que as integrais oferecem a razão mais simples, mas não necessariamente a razão real, entre os números de prótons de cada tipo.

O espectro do acetato de benzila mostrado na Figura 3.19 foi obtido em um instrumento de RMN-FT moderno que opera em 300 MHz. O espectro é semelhante ao obtido em 60 MHz. Mostram-se, como antes, linhas integrais, mas, além disso, observam-se valores integrais digitalizados das integrais impressas sob os picos. As áreas sob a curva são relativas, não absolutas. Os valores integrais são proporcionais ao número real de prótons representados pelo pico. Será necessário “massagear” os números apresentados na Figura 3.19 para obter o número real de prótons representados por um pico. Você verá que é muito mais fácil fazer a conta quando são oferecidos valores digitalizados em vez de medir a mudança nas alturas da linha integral. Note que o acetato de benzila tem um total de 10 prótons, sendo assim necessário massagear os números para obter 10 prótons. Proceda da seguinte maneira:

Divida pelo menor valor inteiro	Multiplique por 2	Arredonde
$4,58/1,92 = 2,39$	$(2,39)(2) = 4,78$	5 H
$1,92/1,92 = 1,0$	$(1,0)(2) = 2,0$	2 H
$2,80/1,92 = 1,46$	$(1,46)(2) = 2,92$	<u>3 H</u>
		10 H

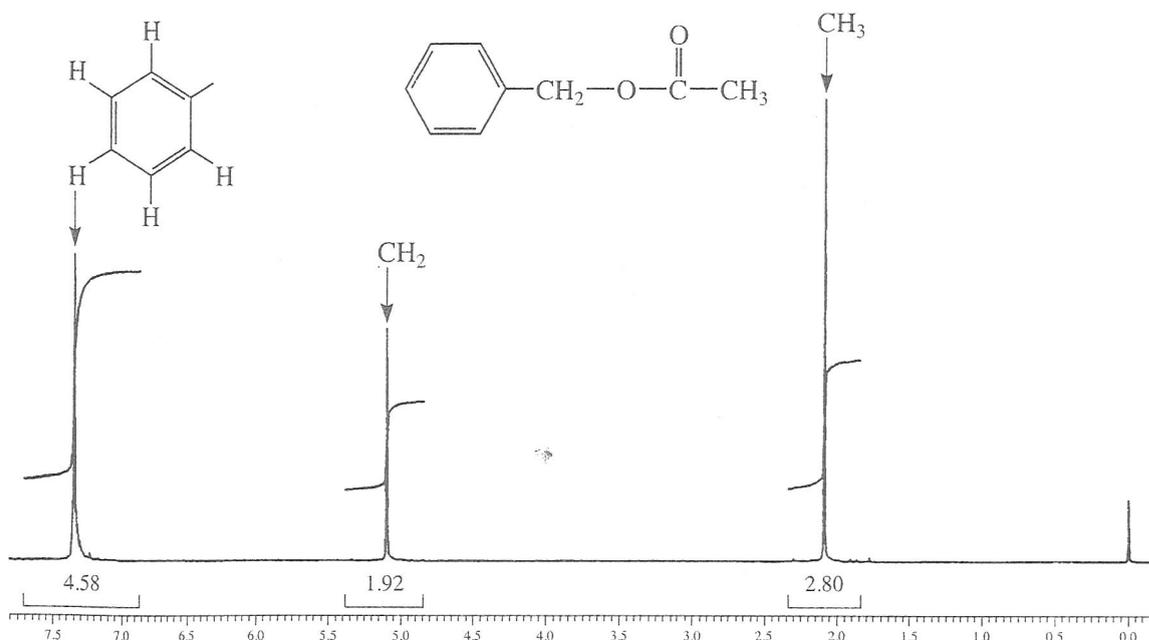


FIGURA 3.19 Espectro integrado do acetato de benzila determinado em um instrumento de RMN-FT de 300 MHz.

### 3.10 AMBIENTE QUÍMICO E DESLOCAMENTO QUÍMICO

Se as frequências da ressonância de todos os prótons de uma molécula fossem as mesmas, a RMN seria pouco útil ao químico orgânico. Não somente tipos diferentes de prótons têm deslocamentos químicos diferentes, mas cada um tem também um valor característico de deslocamento químico. Cada tipo de próton tem apenas uma faixa limitada de valores de  $\delta$  dentro da qual gera ressonância. Assim, o valor numérico (em  $\delta$  ou em ppm) do deslocamento químico de um próton dá uma ideia do tipo de próton que origina o sinal, da mesma forma que uma frequência no infravermelho dá uma ideia a respeito do tipo de ligação ou grupo funcional.

Por exemplo, observe que os prótons aromáticos da fenilacetona (Figura 3.12) e do acetato de benzila (Figura 3.18) têm ressonância próxima de 7,3 ppm, e que ambos os grupos metila ligados diretamente a uma carbonila têm ressonância por volta de 2,1 ppm. Prótons aromáticos, caracteristicamente, têm ressonância próxima de 7 a 8 ppm, enquanto grupos acetila (grupos metila desse tipo), próxima de 2 ppm. Esses valores de deslocamento químico são diagnósticos. Veja também como a ressonância dos prótons da benzila ( $-\text{CH}_2-$ ) vem em um valor maior de deslocamento químico (5,1 ppm) no acetato de benzila do que no fenilacetona (3,6 ppm). Estando ligados ao oxigênio, que é mais eletronegativo, esses prótons são mais desblindados (ver Seção 3.11) do que os da fenilacetona. Um químico treinado reconheceria rapidamente, a partir do valor do deslocamento químico apresentado por esses prótons, a presença provável do oxigênio.

É importante conhecer as faixas de deslocamento químico em que os tipos mais comuns de prótons têm ressonância. A Figura 3.20 é um quadro de correlação que contém os tipos de próton mais essenciais e mais frequentemente encontrados. A Tabela 3.4 lista as faixas de deslocamento químico de certos tipos de próton. Para um iniciante, muitas vezes é difícil memorizar uma grande massa de números relacionados a deslocamentos químicos e tipos de próton. Na verdade, deve-se fazer isso apenas superficialmente. É mais importante “ter uma ideia” das regiões e dos tipos de próton do que saber uma sequência de números reais. Para fazer isso, estude a Figura 3.20 com cuidado. A Tabela 3.4 e o Anexo 2 apresentam listas mais detalhadas de deslocamentos químicos.

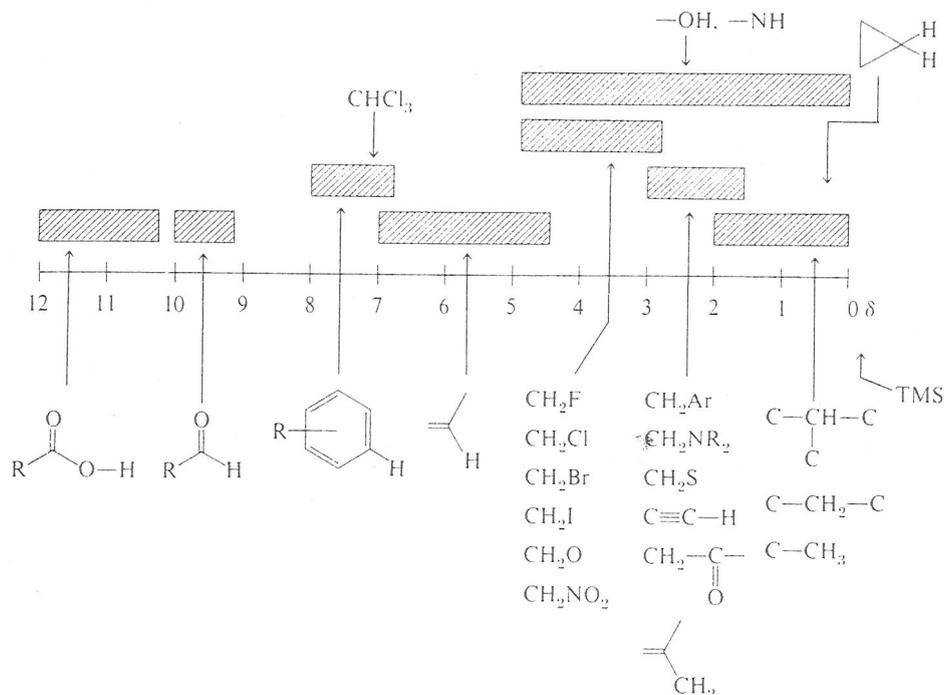


FIGURA 3.20 Quadro de correlação simplificada entre valores de deslocamento químicos de prótons.

### 3.11 BLINDAGEM DIAMAGNÉTICA LOCAL

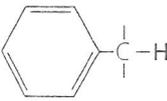
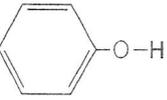
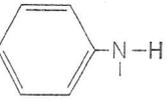
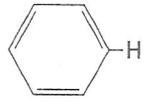
#### A. Efeitos de eletronegatividade

A tendência de deslocamentos químicos mais fácil de explicar é aquela que envolve elementos eletronegativos substituídos no mesmo carbono em que estão ligados os prótons de interesse. O deslocamento químico simplesmente aumenta conforme a eletronegatividade do elemento ligado. A Tabela 3.5 ilustra essa relação em diversos compostos do tipo  $\text{CH}_3\text{X}$ .

Vários substituintes apresentam um efeito mais forte do que um único substituinte. A influência dos substituintes cai rapidamente com a distância, e um elemento eletronegativo pouco afeta prótons que estejam a mais do que três carbonos de distância. A Tabela 3.6 ilustra esses efeitos em prótons importantes.

A Seção 3.6 abordou rapidamente a origem do efeito de eletronegatividade. Substituintes eletronegativos ligados a um átomo de carbono, por causa de seus efeitos de retirar elétrons, reduzem a densidade eletrônica de valência ao redor dos prótons ligados àquele carbono. Esses elétrons, deve-se lembrar, blindam o próton do campo magnético aplicado. A Figura 3.10 ilustra esse efeito, chamado *blindagem diamagnética local*. Substituintes eletronegativos no carbono reduzem a blindagem diamagnética local nas proximidades dos prótons ligados, pois diminuem a densidade eletrônica ao redor desses prótons. Diz-se que os substituintes que têm esse tipo de efeito desprotegem o próton. Quanto maior a eletronegatividade do substituinte, mais ele desprotege prótons e, assim, maior é o deslocamento químico desses prótons.

Tabela 3.4 Faixas aproximadas de deslocamentos químicos (ppm) em certos tipos de prótons<sup>a</sup>

$R-CH_3$		0,7-1,3	$R-N-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2,2 - 2,9
$R-CH_2-R$		1,2-1,4	$R-S-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2,0 - 3,0
$R_3CH$		1,4-1,7		
<hr/>				
$R-\overset{ }{\underset{ }{C}}=\overset{ }{\underset{ }{C}}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$		1,6-2,6	$I-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2,0 - 4,0
$R-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H, H-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$		2,1-2,4	$Br-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2,7 - 4,1
$RO-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H, HO-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$		2,1-2,5	$Cl-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	3,1 - 4,1
$N\equiv C-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$		2,1-3,0	$R-\overset{O}{\parallel}{S}(O)-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	ca. 3,0
		2,3-2,7	$RO-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H, HO-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	3,2 - 3,8
$R-C\equiv C-H$		1,7-2,7	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-O-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	3,5 - 4,8
<hr/>				
$R-S-H$	var	1,0-4,0 <sup>b</sup>	$O_2N-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	4,1 - 4,3
$R-N-H$	var	0,5-4,0 <sup>b</sup>	$F-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	4,2 - 4,8
$R-O-H$	var	0,5-5,0 <sup>b</sup>	<hr/>	
	var	4,0-7,0 <sup>b</sup>	$R-\overset{ }{\underset{ }{C}}=\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	4,5 - 6,5
	var	3,0-5,0 <sup>b</sup>		6,5 - 8,0
$R-\overset{O}{\parallel}{C}-N-H$	var	5,0-9,0 <sup>b</sup>	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-H$	9,0 - 10,0
			$R-\overset{O}{\parallel}{C}-OH$	11,0 - 12,0

<sup>a</sup> Em hidrogênios representados como  $\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ , se tal hidrogênio fizer parte de um grupo metila ( $CH_3$ ), o deslocamento ficará, normalmente, na parte inferior da faixa; se o hidrogênio estiver em um grupo metileno ( $-CH_2-$ ), o deslocamento será intermediário; se o hidrogênio estiver em um grupo metina ( $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ ), o deslocamento ficará tipicamente no canto superior da faixa.

<sup>b</sup> O deslocamento químico desses grupos é variável, dependendo não apenas do ambiente químico na molécula, mas também de concentração, temperatura e solvente.

Tabela 3.5 Dependência do elemento X no deslocamento químico do  $\text{CH}_3\text{X}$ 

Composto $\text{CH}_3\text{X}$	$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_4$	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
Elemento X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Eletronegatividade de X	4,0	3,5	3,1	2,8	2,5	2,1	1,8
Deslocamento químico $\delta$	4,26	3,40	3,05	2,68	2,16	0,23	0

Tabela 3.6 Efeitos de substituição

$\text{CHCl}_3$ 7,27	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 5,30	$\text{CH}_3\text{Cl}$ 3,05	$-\text{CH}_2\text{Br}$ 3,30	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ 1,69	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 1,25
-------------------------	----------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	---	--

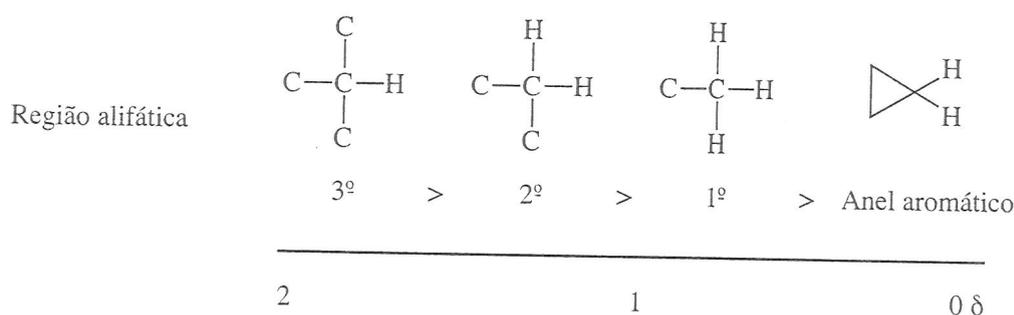
### B. Efeitos de hibridização

A segunda série importante de tendências é aquela devida às diferenças na hibridização do átomo a que o hidrogênio está ligado.

#### Hidrogênios $sp^3$

Referente à Figura 3.20 e Tabela 3.4, note que todos os hidrogênios ligados a átomos de carbonos puramente  $sp^3$  ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ ,  $\text{C}-\underset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{C}$ , cicloalcanos) têm ressonância entre 0 e 2 ppm, desde que

nenhum elemento eletronegativo ou grupos com ligação de  $\pi$  estejam por perto. Na extrema direita dessa faixa, há o TMS (0 ppm) e hidrogênios ligados a carbonos em anéis altamente tensos (0-1 ppm) – como ocorre, por exemplo, em hidrogênios ciclopropílicos. A maioria dos grupos metila, se estes estiverem ligados a outros carbonos  $sp^3$ , ocorre perto de 1 ppm. Hidrogênios do grupo metileno (ligados a carbonos  $sp^3$ ) aparecem em deslocamentos químicos maiores (por volta de 1,2 a 1,4 ppm) do que hidrogênios do grupo metila. Hidrogênios metil terciários ocorrem em deslocamentos químicos mais altos do que hidrogênios secundários, que, por sua vez, têm deslocamentos químicos maiores do que hidrogênios primários ou metila. O diagrama a seguir ilustra essas relações:

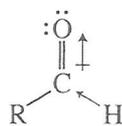


Logicamente, hidrogênios em um carbono  $sp^3$  ligado a um heteroátomo ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$  e outros) ou a um carbono insaturado ( $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$ ) não caem nessa região, mas têm deslocamentos químicos maiores.

#### Hidrogênios $sp^2$

Hidrogênios vinila simples ( $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ) têm ressonância na faixa de 4,5 a 7 ppm. Em uma ligação  $\text{C}-\text{H}$   $sp^2-1s$ , o átomo de carbono tem mais caráter  $s$  (33%  $s$ ) – o que efetivamente o deixa “mais eletronegativo” – do que um carbono  $sp^3$  (25%  $s$ ). Lembre que orbitais  $s$  mantêm elétrons mais próximos ao núcleo do que orbitais  $p$  de carbono. Se o átomo de carbono  $sp^2$  mantém seus elétrons mais presos, isso resulta em menor blindagem do núcleo H do que em uma ligação  $sp^3-1s$ . Assim, hidrogênios vinila têm deslocamentos químicos maiores (de 5 a 6 ppm) do que hidrogênios alifáticos em carbonos  $sp^3$  (de 1 a 4 ppm). Hidrogênios aromáticos aparecem em uma faixa ainda mais baixa (de 7 a 8 ppm). As posições

mais baixas de ressonâncias vinila e aromáticas são, contudo, maiores do que se esperaria com base nessas diferenças de hibridização. O efeito denominado *anisotropia* é responsável pela maior parte desses deslocamentos (assunto que será abordado na Seção 3.12). Prótons de aldeídos (também ligados a carbonos  $sp^2$ ) aparecem ainda mais para baixo (de 9 a 10 ppm) do que prótons aromáticos, já que o efeito indutivo do átomo de oxigênio eletronegativo abaixa ainda mais a densidade eletrônica do próton ligado. Prótons de aldeídos, como prótons aromáticos e alquenos, exibem deslocamentos químicos incrivelmente altos, por causa da anisotropia (Seção 3.12).



Aldeído

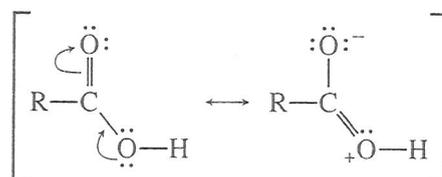
### Hidrogênios $sp$

Hidrogênios acetilênicos (C—H,  $sp-1s$ ) aparecem, anormalmente em 2 a 3 ppm por causa da anisotropia. Com base unicamente na hibridização, como já apontado, esperar-se-ia que o próton acetilênico tivesse um deslocamento químico maior do que o próton vinílico. Um carbono  $sp$  deveria se comportar como se fosse mais eletronegativo do que um carbono  $sp^2$ , o que é exatamente o oposto do que se observa na prática.

### C. Prótons ácidos e intercambiáveis; ligações de hidrogênio

#### Hidrogênios ácidos

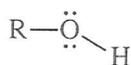
Os prótons ligados a ácidos carboxílicos são alguns dos menos blindados. Esses prótons têm suas ressonâncias entre 10 e 12 ppm.



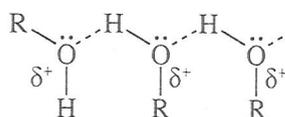
Tanto o efeito de ressonância quanto o de eletronegatividade retiram densidade eletrônica do próton ácido.

#### Ligação de hidrogênio e hidrogênios intercambiáveis

Prótons que podem formar ligações de hidrogênio (por exemplo, prótons de grupos hidroxila ou amina) exibem posições de absorção extremamente variáveis em uma grande faixa. Normalmente são encontrados ligados a um heteroátomo. A Tabela 3.7 lista as faixas em que se encontram alguns desses tipos de próton. Quanto mais forte a ligação de hidrogênio, mais desblindado fica o próton. O número de moléculas formando ligação de hidrogênio é, em geral, uma função da concentração e da temperatura. Quanto mais concentrada a solução, mais moléculas podem entrar em contato com as outras e formar ligações de hidrogênio. Em alta diluição (sem ligação de H), prótons hidroxila absorvem próximo de 0,5-1,0 ppm; em soluções concentradas, sua absorção ocorre em torno de 4-5 ppm. Prótons em outros heteroátomos apresentam tendências semelhantes.



Livre (solução diluída)



Com ligação de H (solução concentrada)

Hidrogênios que podem trocar, seja com prótons do solvente seja com outros prótons da molécula, também tendem a apresentar posições de absorção variáveis. As equações a seguir ilustram as situações possíveis:



O Capítulo 6 abordará todas essas situações com mais detalhes.

Tabela 3.7 Faixas típicas de prótons com deslocamentos químicos variáveis

Ácidos	RCOOH	10,5 – 12,0 ppm
Fenóis	ArOH	4,0 – 7,0
Alcoóis	ROH	0,5 – 5,0
Aminas	RNH <sub>2</sub>	0,5 – 5,0
Amidas	RCONH <sub>2</sub>	5,0 – 8,0
Enóis	CH = CH – OH	> 15

### 3.12 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

A Figura 3.20 mostra com clareza que há alguns tipos de prótons com deslocamentos químicos que não são facilmente explicados por simples considerações a respeito da eletronegatividade dos grupos ligados. Por exemplo, observe os prótons do benzeno ou outros sistemas aromáticos. Prótons arílicos, em geral, têm um deslocamento químico tão grande quanto o próton do clorofórmio! Alcenos, alcinos e aldeídos também têm prótons com valores de ressonância que não estão de acordo com as magnitudes esperadas por qualquer efeito de retirada de elétrons ou efeitos de hibridização. Em cada um desses casos, o deslocamento anômalo deve-se à presença de um sistema insaturado (um com elétrons  $\pi$ ) nas proximidades do próton em questão.

Utilizemos o benzeno como exemplo. Quando ele é colocado no campo magnético, os elétrons  $\pi$  do anel aromático são induzidos a circular ao redor do anel. Essa circulação é chamada de *corrente de anel*. Os elétrons que se movem geram um campo magnético muito parecido com aquele gerado em um *loop* de fio pelo qual se induz uma corrente. O campo magnético cobre um volume espacial grande o suficiente para influenciar a blindagem dos hidrogênios do benzeno. A Figura 3.21 ilustra esse fenômeno.

Diz-se que os hidrogênios do benzeno ficam desblindados pela anisotropia diamagnética do anel. Pela terminologia eletromagnética, um campo isotrópico é ou de densidade uniforme ou de distribuição esféricamente simétrica; um campo anisotrópico não é isotrópico, isto é, ele é não uniforme. Um campo magnético aplicado é anisotrópico nas proximidades de uma molécula de benzeno, pois os elétrons fracamente ligados do anel interagem com o campo aplicado, o que cria uma não homogeneidade nas proximidades imediatas da molécula. Assim, um próton ligado a um anel benzeno é influenciado por três campos magnéticos: um campo magnético forte aplicado pelos eletroímãs do espectrômetro de RMN e dois campos mais fracos – um por causa da blindagem comum pelos elétrons de valência ao redor do próton e o outro decorrente da anisotropia gerada pelo sistema de elétrons  $\pi$ . É o efeito anisotrópico que produz nos prótons do benzeno um deslocamento químico maior do que o esperado. Esses prótons, por acaso, caem em uma região desblindada do campo anisotrópico. Se um próton fosse colocado no centro

do anel, em vez de em sua periferia, descobrir-se-ia que ele está blindado, já que as linhas do campo lá teriam direções opostas daquelas da periferia.

Todos os grupos de uma molécula que tenham elétrons  $\pi$  geram campos anisotrópicos secundários. No acetileno, o campo magnético gerado por circulação induzida de elétrons  $\pi$  apresenta uma geometria que permite que os hidrogênios acetilênicos fiquem blindados (Figura 3.22). Assim, hidrogênios acetilênicos têm ressonância em campos mais altos do que o esperado. As regiões de blindagem e desblindagem, em virtude dos vários grupos funcionais com elétrons  $\pi$ , têm formas e direções características, e a Figura 3.23 ilustra as de alguns grupos. Os prótons que ficam nas áreas cônicas são blindados, e os fora das áreas cônicas, desblindados. A magnitude do campo anisotrópico diminui com a distância, e, após certa distância, não há, essencialmente, um campo anisotrópico. A Figura 3.24 apresenta os efeitos da anisotropia em diversas moléculas reais.

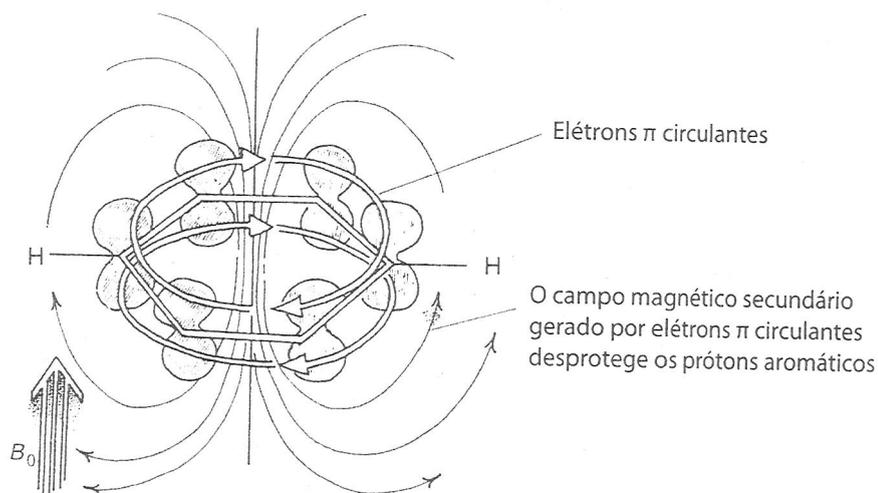


FIGURA 3.21 Anisotropia diamagnética no benzeno.

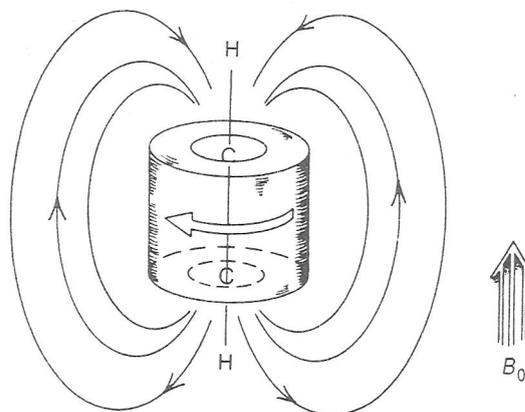


FIGURA 3.22 Anisotropia diamagnética no acetileno.

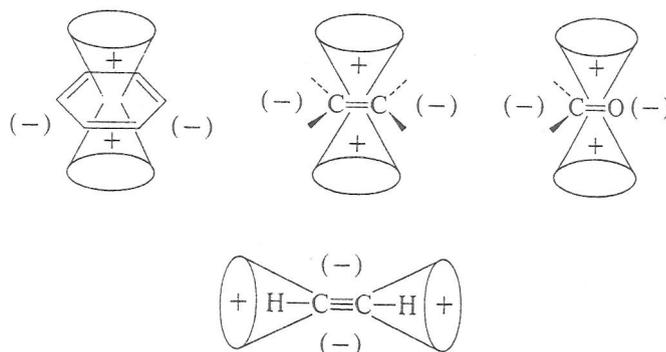


FIGURA 3.23 Anisotropia causada pela presença de elétrons  $\pi$  em alguns sistemas comuns de ligações múltiplas.

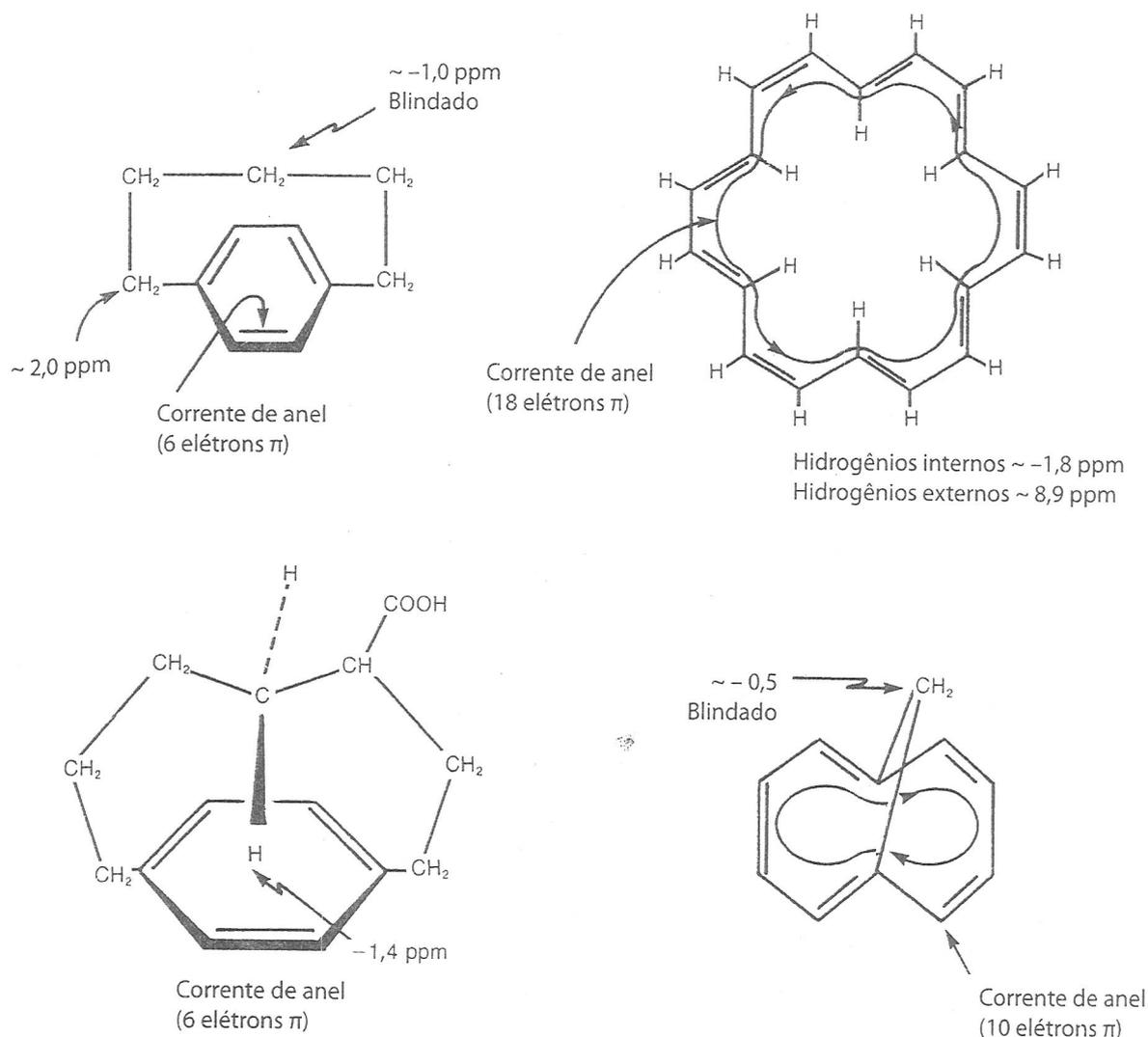
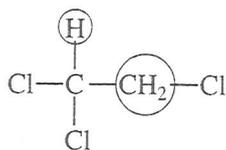


Figura 3.24 Efeitos da anisotropia em algumas moléculas reais.

### 3.13 REGRA DA SEPARAÇÃO *SPIN-SPIN* ( $N + 1$ )

Já abordamos anteriormente como o deslocamento químico e a integral (área de pico) podem dar informações sobre o número e os tipos de hidrogênios contidos em uma molécula. Um terceiro tipo de informação a ser encontrada no espectro de RMN é derivado do fenômeno da separação *spin-spin*. Mesmo em moléculas simples, descobre-se que cada tipo de próton raramente gera um único pico de ressonância. Por exemplo, no 1,1,2-tricloroetano há dois tipos de hidrogênios quimicamente distintos:



Com base na informação obtida, poderíamos prever dois picos de ressonância no espectro de RMN do 1,1,2-tricloroetano, com uma razão de área de 2:1. Na realidade, o espectro de RMN de alta resolução desse composto tem cinco picos: um grupo de três picos (chamado de *triplete*) em 5,77 ppm e um grupo de dois picos (chamado de *dublete*) em 3,95 ppm. A Figura 3.25 mostra esse espectro. Diz-se que a ressonância do metina (CH) (5,77 ppm) é dividida em um triplete, e a ressonância do metileno (3,95 ppm), em um dublete. A área sob os três picos do triplete é 1, em comparação com uma área de 2 sob os dois picos do dublete.

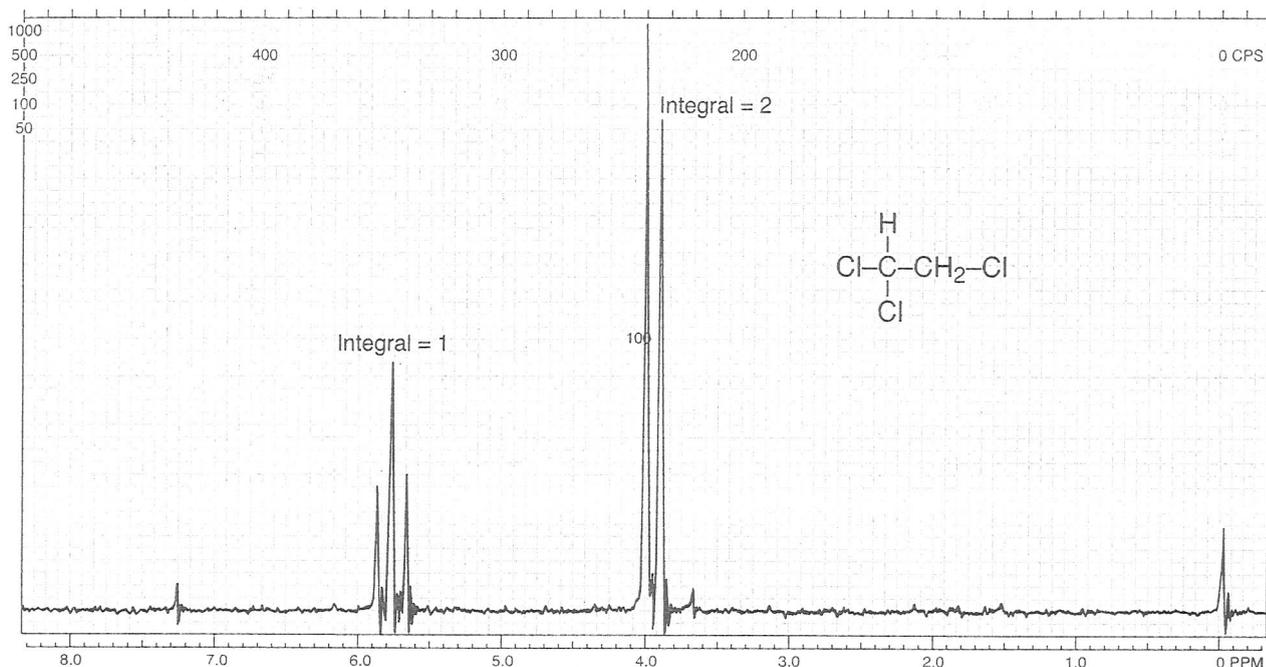
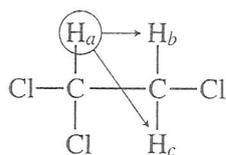


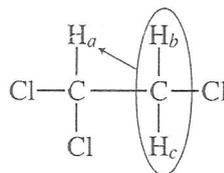
FIGURA 3.25 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do 1,1,2-tricloroetano (60 MHz).

Esse fenômeno, chamado de *separação spin-spin*, pode ser explicado empiricamente pela regra conhecida como  $n + 1$ . Cada tipo de próton “sente” o número de prótons equivalentes ( $n$ ) no(s) átomo(s) de carbono próximo(s) ao(s) qual(is) está ligado, e seu pico de ressonância é dividido em  $(n + 1)$  componentes.

Examine o caso do 1,1,2-tricloroetano utilizando a Regra do  $n + 1$ . Primeiro, o hidrogênio único do metina está situado ao lado de um carbono ligado a dois prótons metileno. De acordo com a regra, esse hidrogênio tem dois vizinhos equivalentes ( $n = 2$ ) e é dividido em  $n + 1 = 3$  picos (um tripleto). Os prótons do metileno estão ao lado de um carbono ligado a apenas um hidrogênio metina. De acordo com a regra, esses prótons têm um vizinho ( $n = 1$ ) e são divididos em  $n + 1 = 2$  picos (um dubleto).



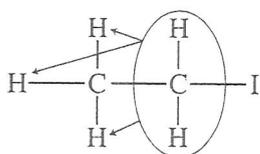
Dois vizinhos geram um tripleto ( $n + 1 = 3$ ) (área = 1)



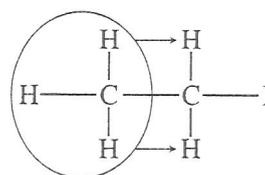
Um vizinho gera um dubleto ( $n + 1 = 2$ ) (área = 2)

Prótons equivalentes comportam-se como um grupo

Antes de explicar a origem desse efeito, examinemos dois casos mais simples previstos pela Regra do  $n + 1$ . A Figura 3.26 é o espectro do iodeto de etila ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ ). Note que os prótons do metileno são divididos em um quarteto (quatro picos) e que o grupo metila é dividido em um tripleto (três picos). Isso é assim explicado:



Três vizinhos equivalentes geram um quarteto ( $n + 1 = 4$ ) (área = 2)



Dois vizinhos equivalentes geram um tripleto ( $n + 1 = 3$ ) (área = 3)

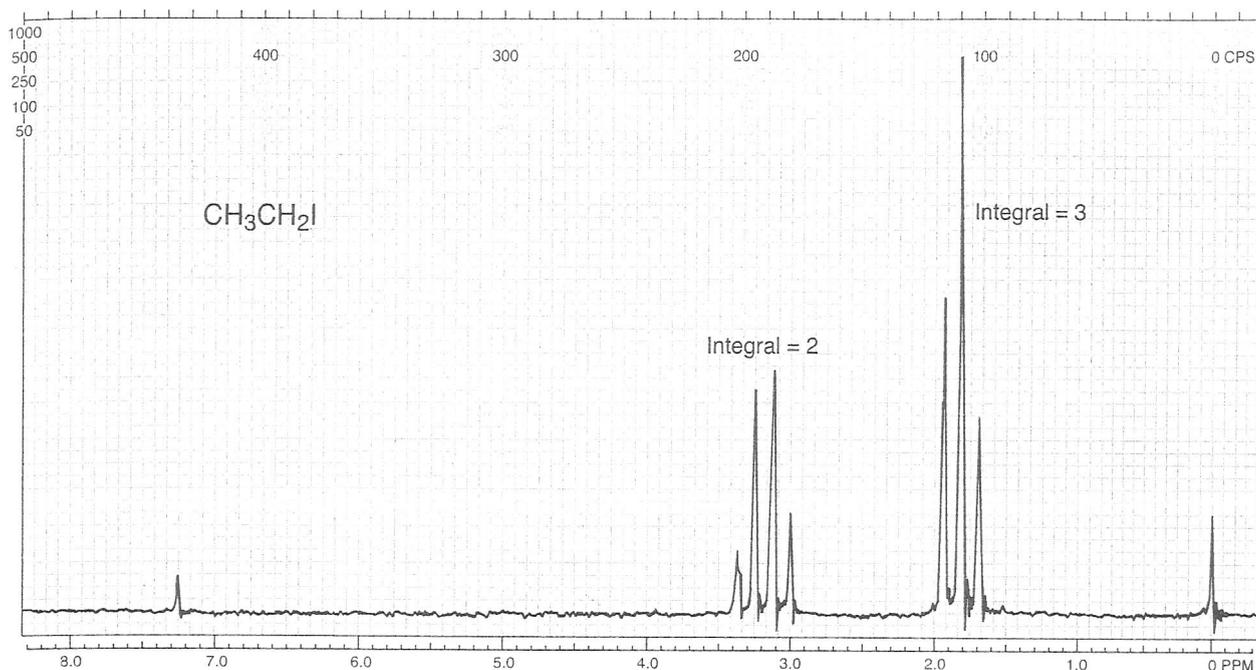


FIGURA 3.26 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do iodeto de etila (60 MHz).

Por fim, analise o 2-nitropropano, cujo espectro é mostrado na Figura 3.27.



Um vizinho gera um dubleto  
( $n + 1 = 2$ ) (área = 6)

Seis vizinhos equivalentes geram  
um septeto ( $n + 1 = 7$ ) (área = 1)

Observe que, no caso do 2-nitropropano, há dois carbonos adjacentes ligados a hidrogênios (dois carbonos, cada um com três hidrogênios) e que todos os seis hidrogênios, como um grupo, dividem o hidrogênio metino em um *septeto*.

Note também que os deslocamentos químicos dos vários grupos de prótons fazem sentido de acordo com o que foi apontado nas Seções 3.10 e 3.11. Assim, no 1,1,2-tricloroetano, o hidrogênio metino (em um carbono ligado a dois átomos Cl) tem um deslocamento químico maior do que os prótons metileno (em um carbono ligado a apenas um átomo Cl). No iodeto de etila, os hidrogênios no iodo ligado a carbono têm deslocamento químico maior do que os do grupo metila. No 2-nitropropano, o próton metino (no carbono ligado ao grupo nitro) tem um deslocamento químico maior do que os hidrogênios dos dois grupos metila.

Por fim, observe que a separação *spin-spin* gera um tipo de informação estrutural. Ela revela quantos hidrogênios são adjacentes a cada tipo de hidrogênio que esteja gerando um pico de absorção ou, como nesses casos, um multipletto de absorção. Como referências, apresentamos na Tabela 3.8 alguns padrões de separação *spin-spin* bastante comuns.

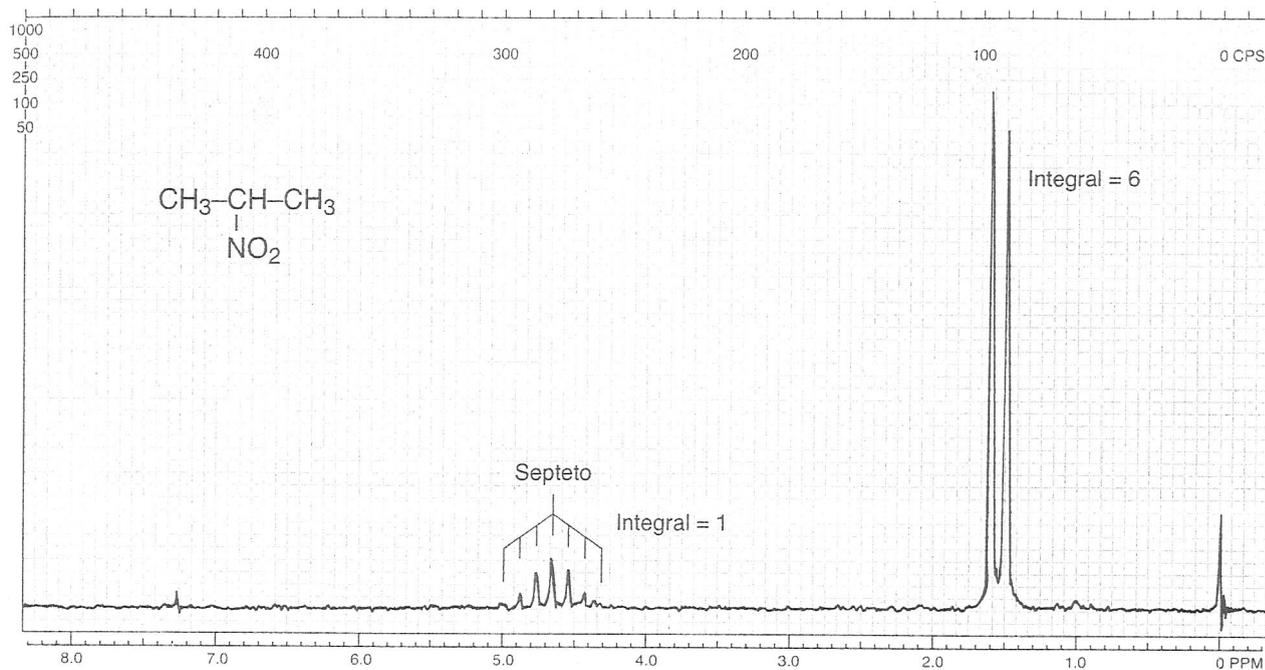


FIGURA 3.27 Espectro de <sup>1</sup>H RMN do 2-nitropropano (60 MHz).

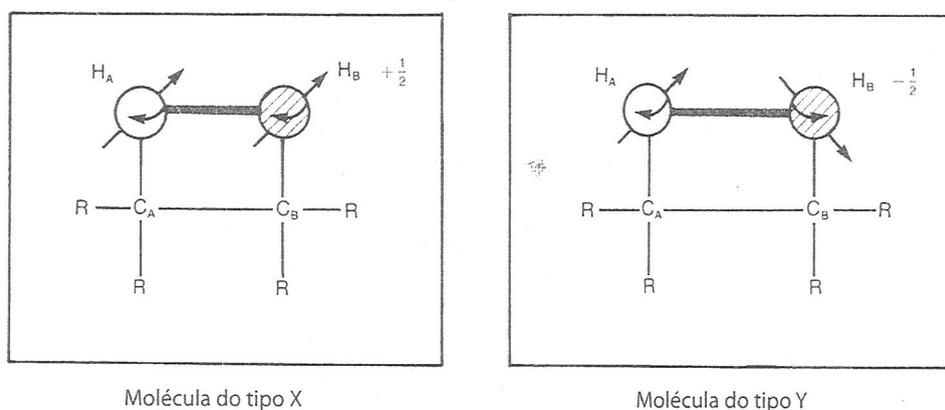
Tabela 3.3 Alguns exemplos de padrões de separação comuns em compostos

1 H		$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Br} \\   \quad   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$		1 H
1 H		$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\   \\ \text{H} \end{array}$		2 H
2 H		$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$		2 H
1 H		$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$		3 H
2 H		$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		3 H
1 H		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{Br}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$		6 H
Campo baixo			Campo alto	

### 3.14 A ORIGEM DA SEPARAÇÃO SPIN-SPIN

Separações *spin-spin* surgem porque hidrogênios em átomos de carbonos adjacentes podem “sentir” um ao outro. O hidrogênio no carbono A sente a orientação de *spin* do hidrogênio no carbono B. Em algumas moléculas da solução, o hidrogênio no carbono B tem *spin*  $+\frac{1}{2}$  (moléculas do tipo X); em outras moléculas da solução, o hidrogênio no carbono B tem *spin*  $-\frac{1}{2}$  (moléculas do tipo Y). A Figura 3.28 ilustra esses dois tipos de molécula.

O deslocamento químico do próton A é influenciado pela orientação de *spin* do próton B. Diz-se que o próton A está *acoplado* ao próton B. Seu ambiente magnético é afetado pelo fato de o próton B ter um estado de *spin*  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ . Portanto, o próton A absorve em moléculas do tipo X em um valor de deslocamento químico levemente diferente do que em moléculas do tipo Y. Na verdade, em moléculas do tipo X, o próton A é levemente desblindado porque o campo do próton B é alinhado com o campo aplicado, e seu momento magnético aumenta o campo aplicado. Em moléculas do tipo Y, o próton A é levemente blindado em comparação ao que seu deslocamento químico seria na ausência de acoplamento. Nesse último caso, o campo do próton B diminui o efeito do campo aplicado no próton A.



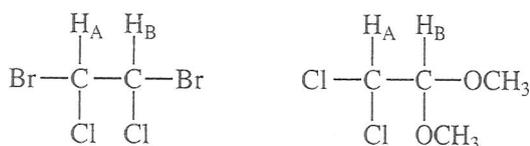
**FIGURA 3.28** Duas moléculas diferentes em uma solução com diferentes relações de *spin* entre prótons  $H_A$  e  $H_B$ .

Como na solução há aproximadamente números iguais de moléculas dos tipos X e Y, a qualquer tempo observam-se duas absorções de quase mesma intensidade no próton A. Diz-se que a ressonância do próton A foi separada em duas pelo próton B, e esse fenômeno geral é chamado separação *spin-spin*. A Figura 3.29 resume a situação de separação *spin-spin* no próton A.

Logicamente, o próton A também “divide” o próton B, já que o próton A pode, da mesma forma, adotar dois estados de *spin*. O espectro final dessa situação é composto de dois dubletos:



Serão observados dois pares em qualquer situação desse tipo, exceto em uma em que prótons A e B sejam idênticos por simetria, como no caso das primeiras das moléculas a seguir:



A primeira molécula teria apenas um único pico de RMN, já que os prótons A e B têm o mesmo valor de deslocamento químico e são, na verdade, idênticos. A segunda molécula provavelmente exibiria o espectro com dois pares, já que os prótons A e B não são idênticos e, certamente, teriam deslocamentos químicos diferentes.

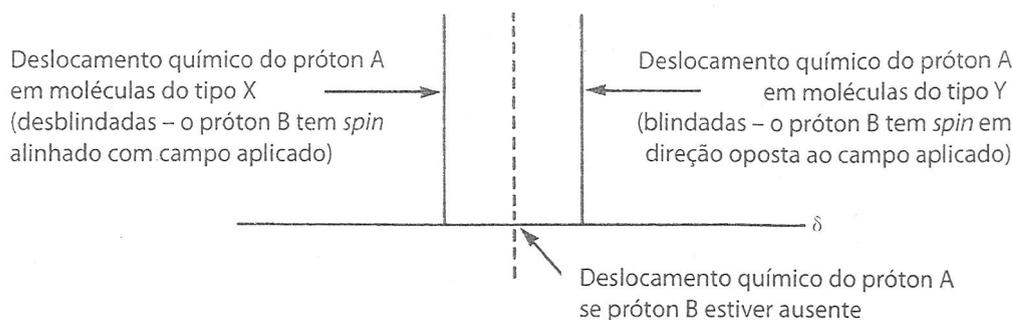


FIGURA 3.29 Origem da separação *spin-spin* no espectro de RMN do próton A.

Note que, exceto em casos incomuns, ocorrem acoplamentos (separação *spin-spin*) somente entre hidrogênios em carbonos adjacentes. Hidrogênios em átomos de carbono não adjacentes, em geral, não acoplam com intensidade suficiente para produzir uma separação perceptível, embora haja algumas exceções importantes a essa generalização, que serão abordadas no Capítulo 5.

### 3.15 GRUPO ETILA ( $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ )

Agora consideremos o iodeto de etila, cujo espectro é mostrado nas Figuras 3.26 e 3.30. Os prótons metila geram um tripleto centrado em 1,83 ppm; e os prótons metileno geram um quarteto centrado em 3,20 ppm. Podem-se explicar esse padrão e as intensidades relativas dos picos componentes usando como modelo o caso dos dois prótons esboçado na Seção 3.13. De início, observe os prótons metileno e seu padrão, que é um quarteto. Os prótons metileno são separados pelos prótons metila, e, para entender o padrão de separação, devem-se examinar os vários arranjos de *spin* possíveis dos prótons no grupo metila, que são mostrados na Figura 3.31.

Como é impossível diferenciar os prótons metila e como há rotação livre em um grupo metila, alguns dos oito arranjos possíveis de *spin* são idênticos. Com base nisso, há apenas quatro diferentes tipos de arranjo. Há, entretanto, três formas possíveis de obter os arranjos a partir de *spins*  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ . Esses arranjos são três vezes mais prováveis, estatisticamente, do que os arranjos de *spin*  $+\frac{3}{2}$  e  $-\frac{3}{2}$ . Assim, nota-se no padrão de separação dos prótons metileno que os dois picos centrais são mais intensos do que os mais externos. Na verdade, as razões de intensidade são 1:3:3:1. Cada um dos vários arranjos dos prótons metila (com exceção das séries degeneradas, que são efetivamente idênticas) dá aos prótons metileno naquela molécula um valor diferente de deslocamento químico. Cada *spin* no arranjo  $+\frac{3}{2}$  tende a desblindar o próton metileno em relação à sua posição na ausência de acoplamento. O arranjo  $+\frac{1}{2}$  também desblindar o próton metileno, mas apenas um pouco, já que os dois *spins* opostos cancelam um o efeito do outro. O arranjo  $-\frac{1}{2}$  blinda levemente o próton metileno, enquanto o  $-\frac{3}{2}$  blinda o próton metileno com mais intensidade.

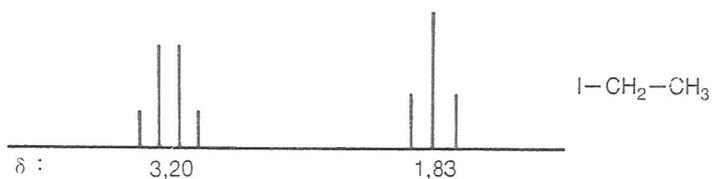


FIGURA 3.30 Padrão de separação da etila.

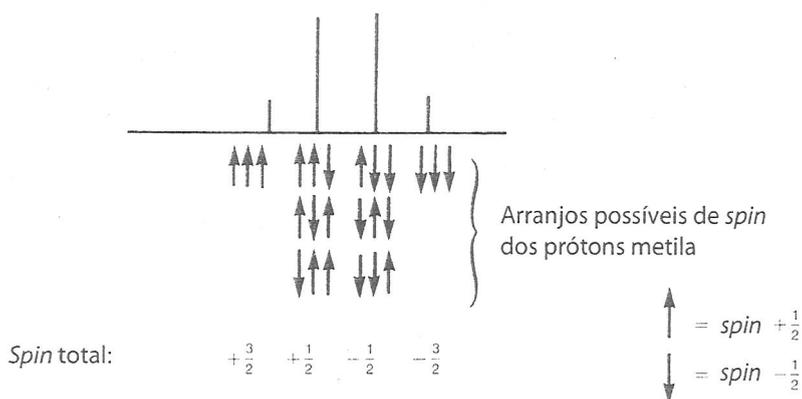


FIGURA 3.31 Padrão de separação de prótons metileno em virtude da presença de um grupo metila adjacente.

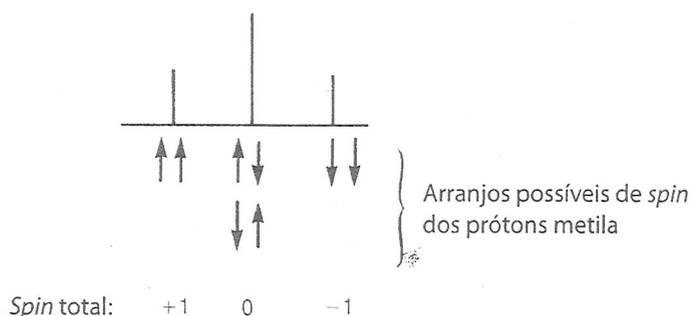


FIGURA 3.32 Padrão de separação dos prótons metila devido à presença de um grupo metileno adjacente.

Tenha em mente que há, na verdade, quatro “tipos” distintos de moléculas na solução, e cada uma tem um diferente arranjo de *spins* do grupo metila. Cada arranjo de *spins* faz os prótons metileno naquela molécula terem um deslocamento químico diferente do que têm em uma molécula com outro arranjo de *spins* do metila (com exceção, é lógico, de quando não se podem distinguir os arranjos de *spin* ou se eles forem degenerados). Moléculas com arranjos de  $spin +\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$  são três vezes mais numerosas na solução do que as com arranjos de  $spin +\frac{3}{2}$  e  $-\frac{3}{2}$ .

A Figura 3.32 oferece uma análise similar do padrão de separação do metila, mostrando os quatro possíveis arranjos de *spin* dos prótons metileno. Um exame dessa figura facilita a explicação da origem do tripleto no grupo metila e as razões de intensidade 1:2:1.

Agora se podem ver a origem do padrão etila e a explicação de suas razões de intensidade. A ocorrência da separação *spin-spin* é muito importante para um químico orgânico, pois oferece muitas informações estruturais sobre moléculas, isto é, revela o número de prótons vizinhos que cada tipo de próton tem. A partir do deslocamento químico, pode-se determinar que tipo de próton está sofrendo separação, e, a partir da integral (a área sob os picos), é possível determinar o número relativo de tipos de hidrogênio. É uma boa quantidade de informações estruturais, de valor inestimável para um químico que pretende identificar um composto.

### 3.16 TRIÂNGULO DE PASCAL

É fácil verificar que as razões de intensidades de multipletos derivados da Regra  $n + 1$  seguem as linhas do algoritmo matemático mnemônico chamado *triângulo de Pascal* (Figura 3.33). Cada entrada no triângulo é a soma de duas entradas acima, à esquerda e à direita, imediatas. Note que as intensidades dos picos mais externos de multipletos, como um septeto, são muito baixas quando comparadas às de picos mais internos, que ficam escondidas na linha de base do espectro. A Figura 3.27 é um exemplo desse fenômeno.

Singleto										1
Dubleto									1	1
Tripleto								1	2	1
Quarteto							1	3	3	1
Quinteto						1	4	6	4	1
Sexteto				1	5	10	10	5	1	
Septeto			1	6	15	20	15	6	1	

FIGURA 3.33 Triângulo de Pascal.

### 3.17 CONSTANTE DE ACOPLAMENTO

A Seção 3.15 abordou o padrão de separação do grupo etila e as razões de intensidade dos componentes do multipletto, mas não mencionou os valores quantitativos pelos quais os picos estão separados. A distância entre os picos em um multipletto é chamada de *constante de acoplamento*  $J$ , que é uma medida de quão intensamente um núcleo é afetado pelos estados de *spin* de seu vizinho. O espaço entre os picos do multipletto é medido na mesma escala do deslocamento químico, e a constante de acoplamento é sempre expressa em hertz (Hz). No iodeto de etila, por exemplo, a constante de acoplamento  $J$  é de 7,5 Hz. Para ver como esse valor foi determinado, consulte as Figuras 3.26 e 3.34.

O espectro na Figura 3.26 foi determinado em 60 MHz; assim, cada ppm de deslocamento químico (em  $\delta$ ) representa 60 Hz. Tendo em vista que há 12 linhas por ppm no papel de registro, cada linha representa  $(60 \text{ Hz})/12 = 5 \text{ Hz}$ . Observe a parte superior do espectro: ela está calibrada em ciclos por segundo (cps), que é o mesmo que hertz, e, como há 20 divisões no papel por 100 cps, a separação é igual a  $(100 \text{ cps})/20 = 5 \text{ cps} = 5 \text{ Hz}$ . Agora veja os multipletos. O espaço entre os picos componentes é de aproximadamente 1,5 divisão, portanto

$$J = 1,5 \text{ div} \times \frac{5 \text{ Hz}}{1 \text{ div}} = 7,5 \text{ Hz}$$

Isto é, a constante de acoplamento entre os prótons metila e metileno é de 7,5 Hz. Quando os prótons interagem, a magnitude (no iodeto de etila) é sempre do mesmo valor: 7,5 Hz. A grandeza de acoplamento é *constante*, e, portanto,  $J$  pode ser chamado de constante de acoplamento.

Pode-se observar a natureza invariável da constante de acoplamento quando o espectro de RMN do iodeto de etila é determinado tanto em 60 MHz quanto em 100 MHz. Uma comparação dos dois espectros indica que o espectro em 100 MHz é muito mais expandido do que o espectro em 60 MHz. O deslocamento químico em hertz nos prótons  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  é muito maior no espectro em 100 MHz, embora os deslocamentos químicos, em  $\delta$  (ppm), nesses prótons permaneçam idênticos aos do espectro em 60 MHz. Apesar de ocorrer expansão do espectro em uma frequência de espectrômetro mais alta, um exame cuidadoso dos espectros indica que a constante de acoplamento entre os prótons  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  é de 7,5 Hz em ambos os espectros! Os espaçamentos entre as linhas do triplete e entre as linhas do quarteto não se expandem quando o espectro do iodeto de etila é obtido em 100 MHz. A magnitude do acoplamento entre essas duas séries de prótons permanece constante, não importando a frequência do espectrômetro em que o espectro foi determinado (Figura 3.35).

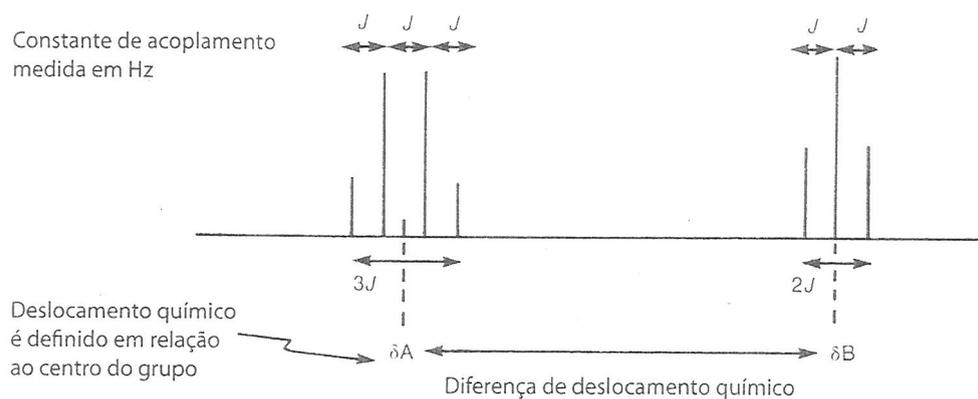


FIGURA 3.34 Definição das constantes de acoplamento no padrão de separação do etila.

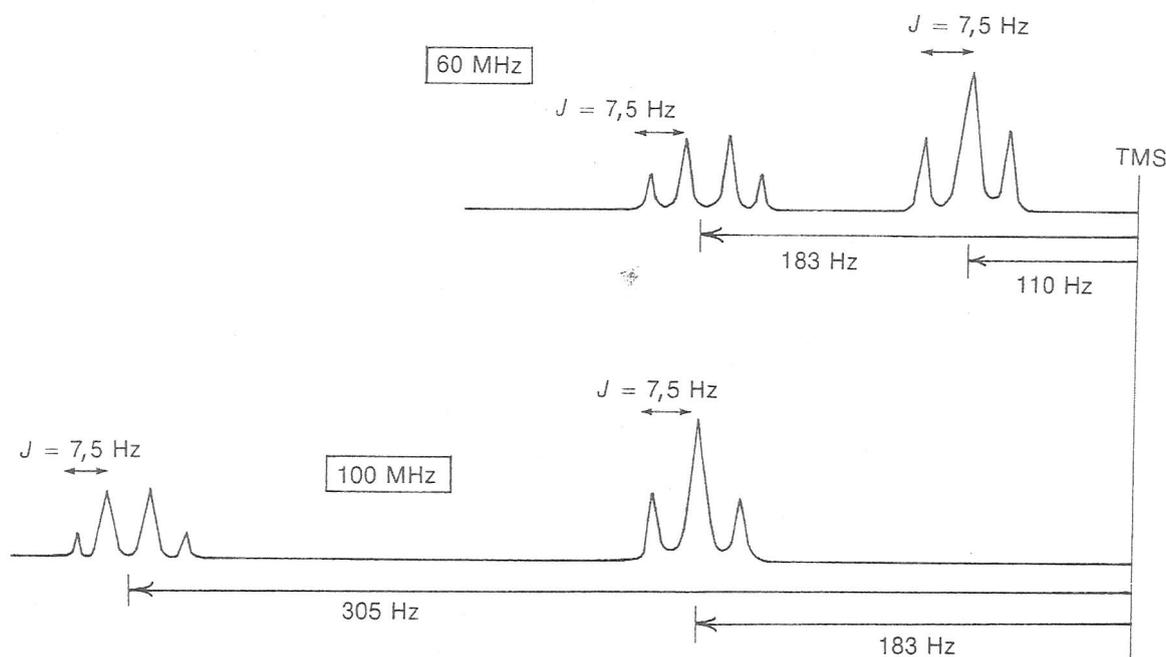
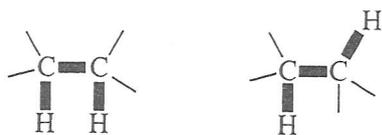
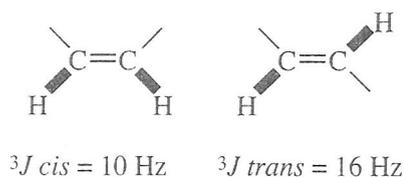


FIGURA 3.35 Relação entre deslocamento químico e constante de acoplamento.

Para a interação da maioria dos prótons alifáticos em sistemas acíclicos, as magnitudes das constantes de acoplamento são sempre próximas de 7,5 Hz. Compare, por exemplo, o 1,1,2-tricloroetano (Figura 3.25), para o qual  $J = 6 \text{ Hz}$ , e o 2-nitropropano (Figura 3.27), para o qual  $J = 7 \text{ Hz}$ . Essas constantes de acoplamento são comuns na interação de dois hidrogênios em átomos de carbono  $sp^3$ -hibridizados. Podem-se descrever dois átomos de hidrogênio em átomos de carbono adjacentes como uma interação de três ligações, abreviando-a como  $^3J$ . Valores típicos nesse acoplamento bastante comum são de aproximadamente 6 a 8 Hz. As linhas realçadas no diagrama mostram como os átomos de hidrogênio estão a três ligações de distância um do outro.



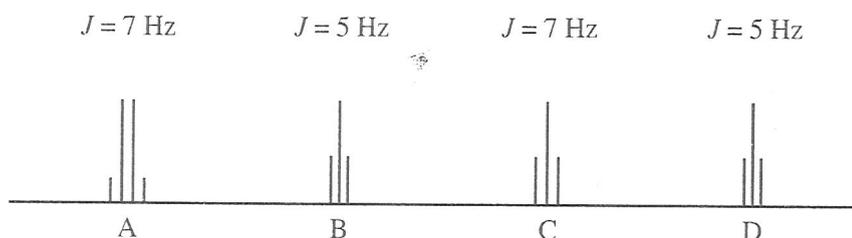
É mais fácil determinar constantes de acoplamento nos espectrômetros de RMN-FT modernos imprimindo os valores em hertz diretamente nos picos. Para determinar as constantes de acoplamento em hertz, basta subtrair esses valores. Veja, por exemplo, os espectros nas Figuras 3.40 e 3.46, cujos picos foram indicados em hertz. A Seção 5.2, do Capítulo 5, descreve os vários tipos de constantes de acoplamento associados com interações de duas ligações ( $^2J$ ), três ligações ( $^3J$ ) e quatro ligações ( $^4J$ ).



Em alcenos, as constantes de acoplamento  ${}^3J$  em átomos de hidrogênio que são *cis* entre si têm valores próximos de 10 Hz, enquanto as constantes de acoplamento  ${}^3J$  em átomos de hidrogênio *trans* entre si são maiores: 16 Hz. Estudar a magnitude da constante de acoplamento pode oferecer informações estruturais importantes (ver a Seção 5.8, Capítulo 5).

A Tabela 3.9 apresenta os valores aproximados de algumas constantes de acoplamento  ${}^3J$  representativas. Uma lista mais extensa das constantes de acoplamento aparece no Capítulo 5, na Seção 5.2, e no Apêndice 5.

Antes de terminar esta seção, devemos registrar um axioma: *as constantes de acoplamento dos grupos de prótons que produzem separações recíprocas devem ser idênticas*, dentro da margem de erro experimental. Esse axioma é bastante útil para interpretar um espectro que possa ter diversos multipletos, cada um com uma constante de acoplamento diferente.

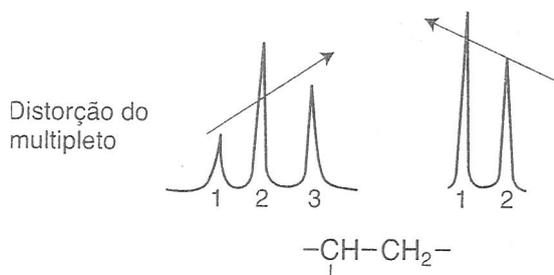


Considere, por exemplo, o espectro anterior que mostra três tripletos e um quarteto. Qual tripleto está associado com o quarteto? Lógico que é aquele que tem os mesmos valores de  $J$  obtidos no quarteto. Os prótons de cada grupo interagem com a mesma intensidade. Nesse exemplo, com os valores de  $J$  dados, claramente o quarteto A ( $J = 7 \text{ Hz}$ ) é associado com o tripleto C ( $J = 7 \text{ Hz}$ ), e não com o tripleto B ou D ( $J = 5 \text{ Hz}$ ). É também claro que os tripletos B e D se relacionam um com o outro no esquema de interação.

Tabela 3.9 Algumas constantes de acoplamento  ${}^3J$  representativas e seus valores aproximados (Hz)

	6 a 8		orto 6 a 10		a,a 8 a 14 a,e 0 a 7 e,e 0 a 5
	11 a 18		8 a 11		cis 6 a 12 trans 4 a 8
	6 a 15				cis 2 a 5 trans 1 a 3
	4 a 10				5 a 7

Distorção de multipletos (“inclinação”) é outro efeito que pode, às vezes, ser usado para conectar multipletos que interagem. Há uma tendência de as linhas mais exteriores de um multipletos terem alturas não equivalentes. Por exemplo, em um triplo, a linha 3 pode ser um pouquinho maior do que a linha 1, fazendo o multipletos “inclinarem-se”. Quando isso acontece, o pico mais alto está normalmente na direção do próton ou grupo de prótons que causa a separação. Esse segundo grupo de prótons se inclina, da mesma maneira, na direção do primeiro. Se forem desenhadas setas em ambos os multipletos nas direções de suas respectivas distorções, essas setas estarão apontando uma para a outra. Como exemplos, veja as Figuras 3.25 e 3.26.



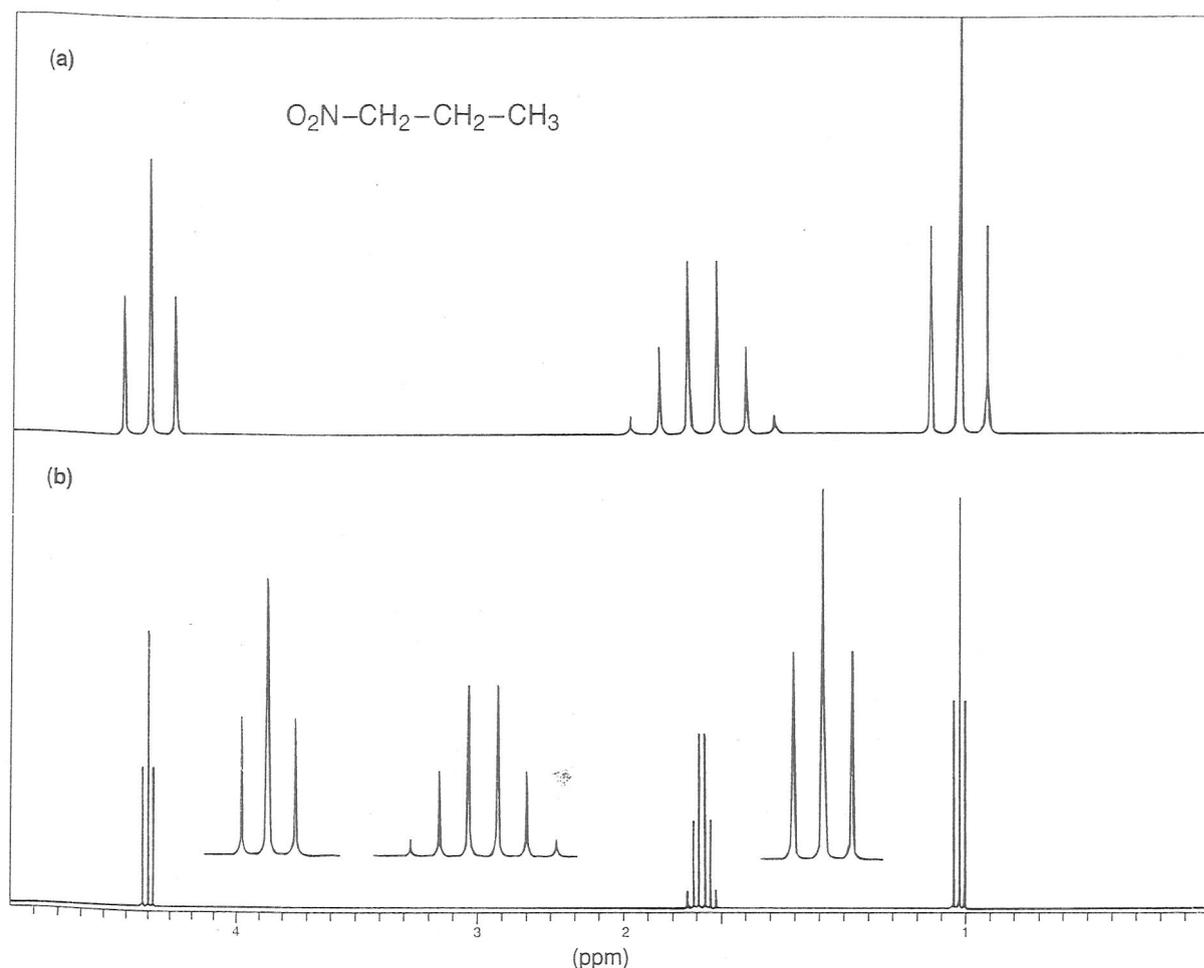
### 3.18 UMA COMPARAÇÃO DE ESPECTROS DE RMN EM CAMPOS DE INTENSIDADES BAIXA E ALTA

A Seção 3.17 mostrou que, em um próton, o deslocamento de frequência (em hertz) do TMS é maior quando o espectro é obtido em um campo mais alto; contudo, todas as constantes de acoplamento serão iguais nos dois valores de campo (ver Figura 3.35). Mesmo quando aumentam os deslocamentos em Hertz, os deslocamentos químicos (em ppm) de um certo próton são os mesmos em campos baixo e alto, pois são divididos pela frequência de operação do equipamento em cada caso para determinar o deslocamento químico (Equação 3.8). Se compararmos os espectros de um composto determinado tanto em campo baixo quanto em campo alto, os aspectos brutos dos espectros, contudo, serão diferentes. Apesar de a constante de acoplamento ter a mesma magnitude em Hertz sem considerar a frequência de operação, o número em hertz por ppm muda. Em 60 MHz, por exemplo, 1 unidade ppm é igual a 60 Hz, enquanto em 300 MHz uma unidade ppm equivale a 300 Hz. A constante de acoplamento não muda, mas torna-se uma fração menor de uma unidade ppm!

Quando registramos os dois espectros no papel, na mesma escala de partes por milhão (mesma distância no papel para cada ppm), as divisões no espectro de campo alto parecem comprimidas, como na Figura 3.36, que mostra os espectros em 60 MHz e em 300 MHz do 1-nitropropano. O acoplamento não mudou de tamanho, apenas tornou-se uma fração menor de uma unidade ppm. Em um campo mais alto, é necessário usar uma escala expandida de partes por milhão (maior distância no papel por ppm) para observar as divisões. Os multipletos em 300 MHz são idênticos aos observados em 60 MHz, o que pode ser visto na Figura 3.36b, que mostra as expansões dos multipletos no espectro em 300 MHz.

Com espectros em 300 MHz, portanto, frequentemente é necessário mostrar expansões se se deseja ver os detalhes dos multipletos. Em alguns dos exemplos deste capítulo, temos usado espectros em 60 MHz – não porque somos antiquados, mas porque esses espectros mostram com mais clareza os multipletos sem precisar de expansões.

Na maioria dos casos, os multipletos expandidos em um instrumento de campo alto são idênticos aos observados com um instrumento de campo baixo. Porém, há também casos em que multipletos complexos ficam mais simples quando se usa um campo alto para determinar o espectro. Essa simplificação ocorre porque os multipletos ficam mais distantes uns dos outros, e um tipo de interação chamada interação de segunda ordem é reduzida ou, até mesmo, totalmente removida. O Capítulo 5 abordará as interações de segunda ordem.



**FIGURA 3.36** Espectro de RMN do 1-nitropropano. (a) Espectro determinado em 60 MHz e (b) espectro determinado em 300 MHz (com expansões).

### 3.19 ANÁLISE DAS ABSORÇÕES DE RMN $^1\text{H}$ TÍPICAS POR TIPO DE COMPOSTO

Nesta seção, iremos rever as absorções de RMN típicas que podem ser encontradas em compostos de cada uma das classes mais comuns de compostos orgânicos. Essas diretrizes podem ser consultadas sempre que se estiver tentando definir a classe de um composto desconhecido. Também estão incluídos nas tabelas os comportamentos de acoplamento observados comumente em compostos. Neste capítulo, não se mencionou essa informação sobre acoplamento, mas ela é abordada nos Capítulos 5 e 6. Está aqui contida para que seja útil caso desejem usá-la, mais tarde, nessa análise.

#### A. Alcanos

Alcanos podem ter três tipos diferentes de hidrogênios (metila, metileno e metina), cada um aparecendo em sua própria região do espectro de RMN.

**QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Alcanos****DESLOCAMENTO QUÍMICO**

$R-CH_3$	0,7-1,3 ppm	Grupos metila frequentemente são reconhecidos como um pico isolado e agudo, um dubleto ou um triplete, mesmo quando sobrepõem outras absorções de CH.
$R-CH_2-R$	1,2-1,4 ppm	Em cadeias longas, todas as absorções de metileno ( $CH_2$ ) podem se sobrepor em um único pico sem resolução.
$R_3-CH$	1,4-1,7 ppm	Observe que hidrogênios metino (CH) têm deslocamento químico maior do que os de grupos metileno ou metila.

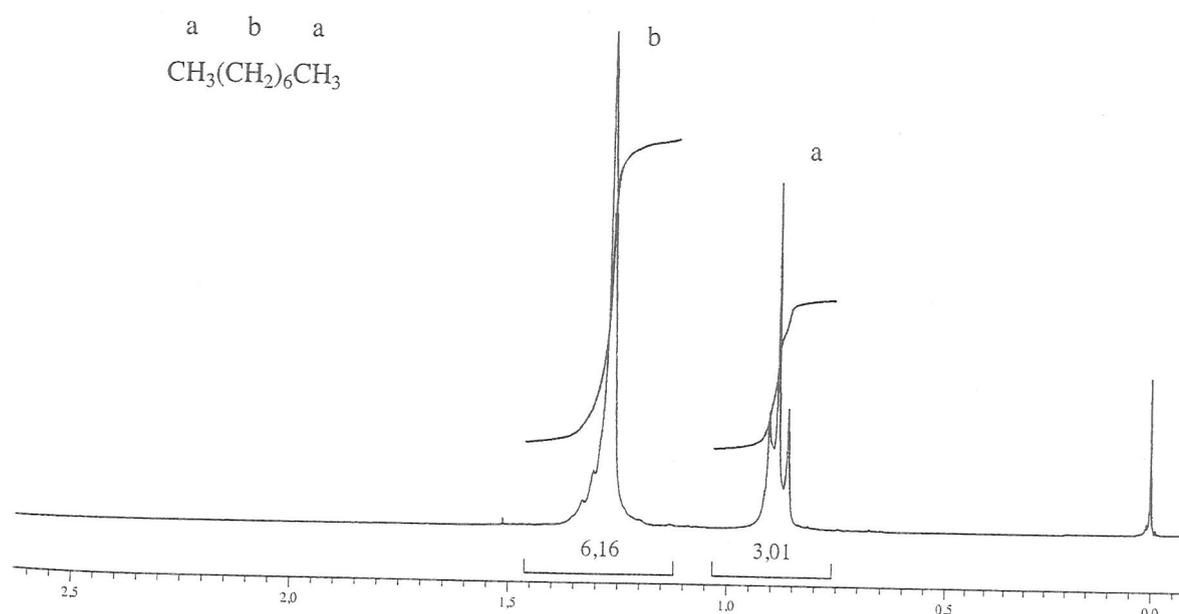
**COMPORTAMENTO DO ACOPLAMENTO**

$-CH-CH-$	$^3J \approx 7-8 \text{ Hz}$	Em cadeias de hidrocarbonetos, hidrogênios adjacentes, em geral, irão se acoplar com a separação <i>spin-spin</i> que siga a Regra do $n + 1$ .
-----------	------------------------------	---

Em alcanos (alifáticos ou hidrocarbonetos saturados), todas as absorções de hidrogênio CH são tipicamente encontradas em aproximadamente 0,7 a 1,7 ppm. Hidrogênios em grupos metila são o tipo de próton mais blindado, encontrados em valores de deslocamento químico (0,7-1,3 ppm) mais baixos que o metileno (1,2-1,4 ppm) ou hidrogênios metino (1,4-1,7 ppm).

Em hidrocarbonetos de cadeia longa, ou em anéis maiores, todas as absorções CH e  $CH_2$  podem se sobrepor em um único aglomerado sem resolução. Picos de grupos metila, em geral, são separados de outros tipos de hidrogênios, sendo encontrados em deslocamentos químicos mais baixos (campo mais alto). Contudo, mesmo quando hidrogênios metila estão dentro de um aglomerado não resolvido de picos, os picos metila podem, frequentemente, ser reconhecidos como picos isolados agudos, dubletos ou tripletos que, com certeza, emergem das absorções de outros tipos de prótons. Prótons metino, em geral, estão separados dos outros prótons, sendo deslocados ainda mais para baixo.

A Figura 3.37 mostra o espectro do hidrocarboneto octano. Observe que a integral pode ser usada para estimar o número total de hidrogênios (a razão entre carbonos do tipo  $CH_3$  e  $CH_2$ ), já que todos os hidrogênios  $CH_2$  estão em um grupo e os hidrogênios  $CH_3$  em outro. O espectro de RMN mostra as razões mais baixas de números inteiros. É necessário multiplicar por 2 para obter o número real de prótons.



**FIGURA 3.37** Espectro de  $^1H$  do octano.

## B. Alcenos

Alcenos têm dois tipos de hidrogênios: vinila (ligado diretamente à ligação dupla) e alílico (ligado ao carbono  $\alpha$ , o átomo de carbono ligado à ligação dupla). Cada tipo tem uma região de deslocamento químico característica.

## QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Alcenos

## DESLOCAMENTO QUÍMICO

$C=C-H$	4,5 - 6,5 ppm	Hidrogênios ligados a uma ligação dupla (hidrogênios vinila) são desblindados pela anisotropia da ligação dupla adjacente.
$C-C-C-H$	1,6 - 2,6 ppm	Hidrogênios ligados a um carbono adjacente a uma ligação dupla (hidrogênios alílicos) são também desblindados pela anisotropia da ligação dupla. No entanto, como a ligação é mais distante, o efeito é menor.

## COMPORTAMENTO DO ACOPLAMENTO

$H-C=C-H$	${}^3J_{trans} \approx 11-18$ Hz ${}^3J_{cis} \approx 6-15$ Hz	Os padrões de separação dos prótons vinila podem ser complicados porque, às vezes, não são equivalentes, mesmo quando localizados no mesmo carbono da ligação dupla (Seção 5.6).
$\begin{array}{c} -C=C-H \\   \\ H \end{array}$	${}^2J \approx 0-3$ Hz	
$\begin{array}{c} -C=C-C-H \\   \\ H \end{array}$	${}^4J \approx 0-3$ Hz	Quando hidrogênios alílicos estão presentes em um alceno, podem apresentar acoplamento alílico de longo alcance (Seção 5.7) com hidrogênios no carbono da ligação dupla distante, assim como a separação é sempre devida ao hidrogênio no carbono adjacente (mais próximo).

Dois tipos de absorções de RMN são típicos de alcenos: *absorções vinila* devidas aos prótons diretamente ligados à ligação dupla (4,5-6,5 ppm) e *absorções alílicas* devidas a prótons localizados no átomo de carbono adjacente à ligação dupla (1,6-2,6 ppm). Ambos os tipos de hidrogênio são desblindados por causa do campo anisotrópico dos elétrons  $\pi$  da ligação dupla. O efeito é menor nos hidrogênios alílicos porque eles estão mais distantes da ligação dupla. Na Figura 3.38, vê-se o espectro do 2-metil-1-penteno. Observe os hidrogênios vinila em 4,7 ppm e o grupo metila alílico em 1,7 ppm.

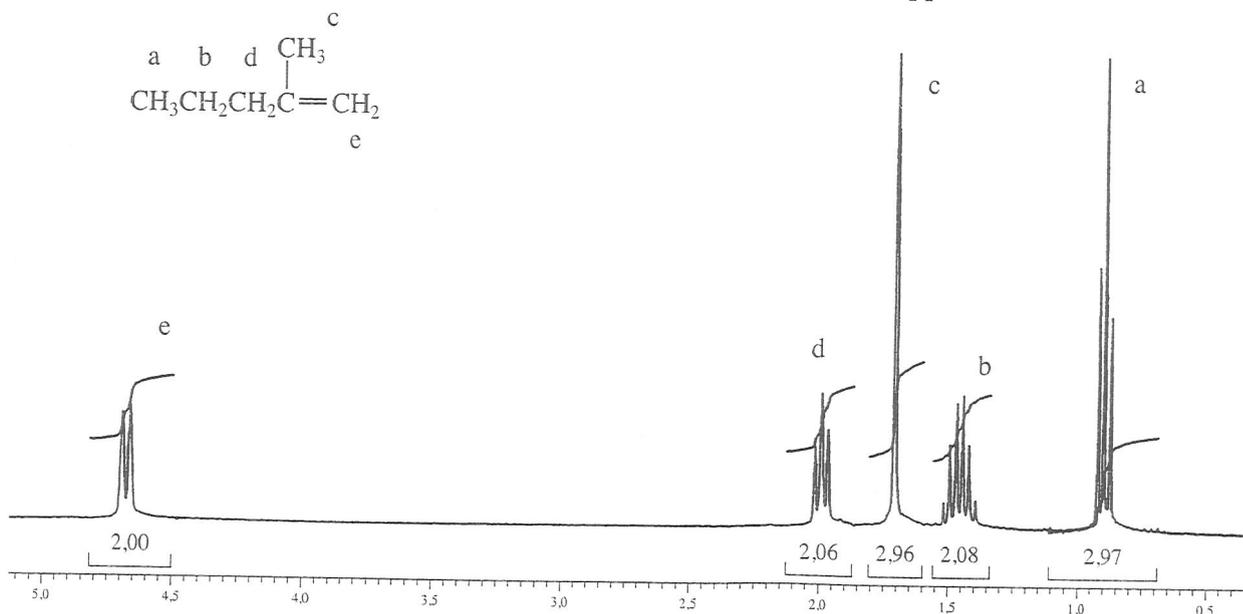


FIGURA 3.38 Espectro de  ${}^1H$  do 2-metil-1-penteno.

Os padrões de separação tanto dos hidrogênios vinila quanto dos alila podem ser muito complexos, pelo fato de os hidrogênios ligados a uma ligação dupla raramente serem equivalentes e porque a complicação adicional de hidrogênios alílicos pode acoplar-se a todos os hidrogênios em uma ligação dupla, causando mais separações. Essas situações serão abordadas no Capítulo 5, nas Seções 5.8 e 5.9.

### C. Compostos aromáticos

Compostos aromáticos têm dois tipos característicos de hidrogênios: de anéis aromáticos (hidrogênios em anéis benzênicos) e benzílicos (ligados a um átomo de carbono adjacente).

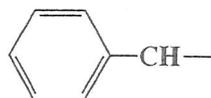
#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Compostos aromáticos

##### DESLOCAMENTO QUÍMICO



6,5 - 8,0 ppm

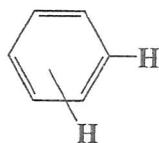
Hidrogênios ligados a um anel aromático (benzenoide) têm um deslocamento químico grande, em geral perto de 7,0 ppm. Eles são desblindados pelo grande campo anisotrópico gerado pelos elétrons do sistema  $\pi$  do anel.



2,3 - 2,7 ppm

Hidrogênios benzílicos também são desblindados pelo campo anisotrópico do anel, mas ficam mais distantes do anel, e o efeito é menor.

##### COMPORTAMENTO DO ACOPLAMENTO



$^3J_{orto} \approx 7 - 10$  Hz

$^4J_{meta} \approx 2 - 3$  Hz

$^5J_{para} \approx 0 - 1$  Hz

Os padrões de separação dos prótons em um anel benzênico são abordados na Seção 5.10. Em geral, é possível determinar as posições dos substituintes no anel a partir desses padrões de separação e das magnitudes das constantes de acoplamento.

Os hidrogênios ligados a anéis aromáticos são facilmente identificados. Encontram-se em uma região própria (6,5-8,0 ppm), em que poucos outros tipos de hidrogênios apresentam absorção. Ocasionalmente, um hidrogênio vinila altamente desblindado terá sua absorção nessa faixa, mas isso não é frequente. Os hidrogênios em um anel aromático são mais desblindados do que os ligados à ligação dupla, em razão do grande campo anisotrópico gerado pela circulação de elétrons  $\pi$  no anel (corrente de anel). Para relembrar o comportamento diferente dos anéis aromáticos, veja a Seção 3.12.

Os maiores deslocamentos químicos são encontrados nos hidrogênios de anéis quando grupos que retiram elétrons, como o  $-\text{NO}_2$ , estão ligados ao anel. Esses grupos desblindam os hidrogênios ligados ao anel ao retirarem densidade eletrônica do anel pela interação de ressonância. De modo oposto, grupos que doam elétrons, como metoxi ( $-\text{OCH}_3$ ), aumentam a blindagem desses hidrogênios, fazendo que se movam para cima.

Hidrogênios não equivalentes ligados a um anel benzênico irão interagir uns com os outros para produzir padrões de separação *spin-spin*. A intensidade da interação entre hidrogênios no anel depende do número de ligações que os separam ou da distância entre eles. Hidrogênios *orto* ( $^3J \approx 7-10$  Hz) acoplam-se com mais intensidade do que hidrogênios *meta* ( $^4J \approx 2-3$  Hz), que, por sua vez, acoplam-se com mais intensidade do que hidrogênios *para* ( $^5J \approx 0-1$  Hz). Frequentemente é possível determinar o padrão de substituição do anel pelos padrões de separação observados nos hidrogênios do anel (Seção 5.10). Um padrão facilmente reconhecido é o de um anel benzênico *para*-substituído (Figura 5.60). O espectro de um  $\alpha$ -cloro-*p*-xileno é apresentado na Figura 3.39. Os hidrogênios do anel altamente desblindados aparecem em 7,2 ppm e mostram com clareza o padrão de *para*-dissubstituição. O deslocamento químico dos prótons metila em 2,3 ppm mostra um efeito de desblindagem menor. O grande deslocamento dos hidrogênios metileno deve-se à eletronegatividade do cloro.

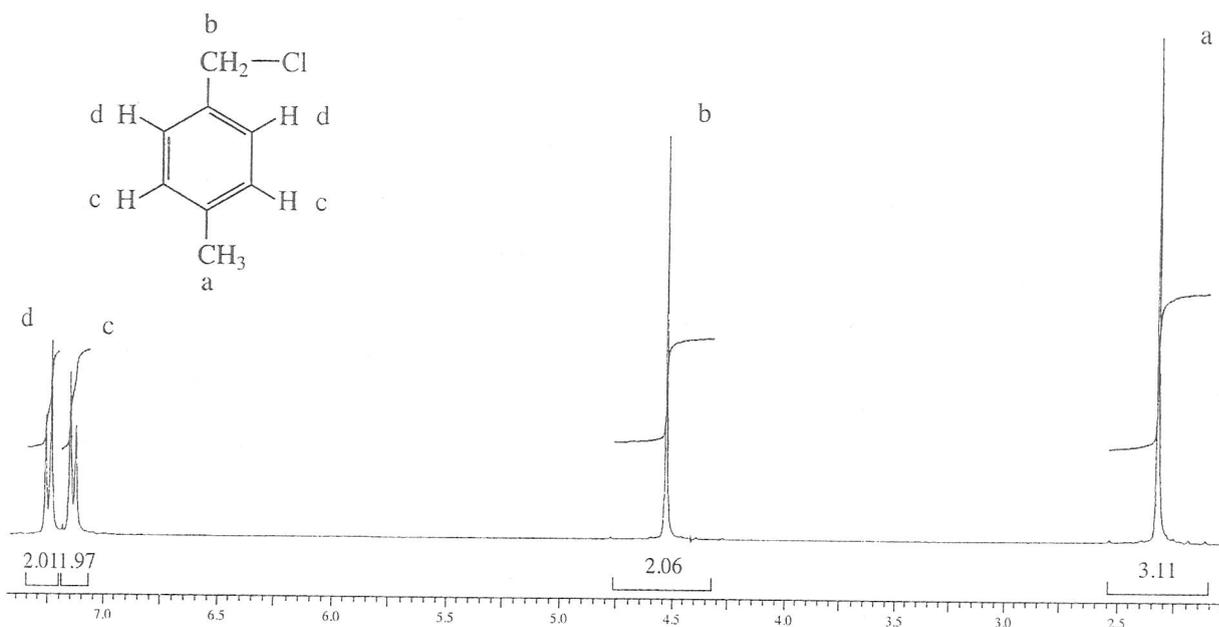


FIGURA 3.39 Espectro de  $^1\text{H}$  do  $\alpha$ -cloro-*p*-xileno.

#### D. Alcinos

Alcinos terminais (aqueles que têm uma ligação tripla no fim da cadeia) apresentarão um hidrogênio acetilênico, assim como os hidrogênios  $\alpha$  encontrados nos átomos de carbono próximos à ligação tripla. O hidrogênio acetilênico estará ausente se a ligação tripla estiver no meio da cadeia.

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Alcinos

##### DESLOCAMENTO QUÍMICO

$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1,7-2,7 ppm	O hidrogênio terminal ou acetilênico tem um deslocamento químico próximo de 1,9 ppm em razão da blindagem anisotrópica provocada pelas ligações de $\pi$ adjacentes.
-----------------------------------	-------------	--

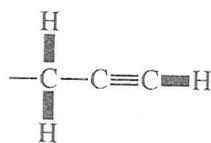
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-$	1,6-2,6 ppm	Prótons em um carbono próximo da ligação tripla também são afetados pelo sistema $\pi$ .
-------------------------------------	-------------	--

##### COMPORTAMENTO DO ACOPLAMENTO

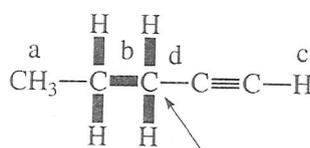
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H}$	$^4J = 2-3 \text{ Hz}$	Observa-se com frequência um “acoplamento acíclico” nos alcinos, mas é relativamente pequeno.
---	------------------------	---

Em alcinos terminais (compostos em que a ligação tripla está na posição 1), o próton acetilênico aparece próximo de 1,9 ppm. Ele é deslocado para cima por causa da blindagem gerada pelos elétrons  $\pi$  (Figura 3.22). A Figura 3.40 apresenta o espectro do 1-pentino, em que os destaques mostram as expansões das regiões 1,94 e 2,17 ppm do espectro para prótons **c** e **d**, respectivamente. Os picos nas expansões foram marcados com valores em hertz (Hz), para que se possam calcular as constantes de acoplamento. Observe que o próton acetilênico (**c**) em 1,94 ppm aparece como um tripleto com uma constante de aco-

plamento entre 2,6 e 3,0 Hz. Essa constante de acoplamento é calculada pela subtração:  $585,8 - 583,2 = 2,6$  Hz ou  $583,2 - 580,2 = 3,0$  Hz, e então haverá alguma variação por causa do erro experimental. Valores menores que 7,0 Hz ( $^3J$ ) são, em geral, atribuídos a acoplamentos de longo alcance encontrados em alcinos terminais, em que pode ocorrer um acoplamento de quatro ligações ( $^4J$ ). As Seções 5.2 e 5.10 do Capítulo 5 oferecem mais informações sobre acoplamentos de longo alcance.



$$^4J = 2,6 \text{ Hz}$$



$$^3J = 7 \text{ Hz}$$

Há dois átomos H para quatro ligações de distância,  $n = 2 + 1 =$  tripleto

Há dois átomos H para três ligações de distância,  $n = 2 + 1 =$  tripleto

O próton **d** é separado em um tripleto pelos dois prótons vizinhos ( $^3J$ ), e então o tripleto é separado novamente em dois dubletos (ver destaque do próton **d** na Figura 3.40). Esse tipo de padrão é chamado de *tripleto de dubletos*. A constante de acoplamento  $^3J$  é calculada pela subtração, por exemplo, a contar da esquerda para a direita, do pico 6 pelo pico 4 ( $648,3 - 641,3 = 7,0$  Hz). A constante de acoplamento  $^4J$  também pode ser calculada pelo tripleto de dubletos, por exemplo, pico 6 pelo pico 5 ( $643,9 - 641,3 = 2,6$  Hz).

O sexteto do grupo  $\text{CH}_2$  (**b**) em 1,55 ppm na Figura 3.40 resulta do acoplamento com um total de cinco átomos de hidrogênio adjacentes ( $^3J$ ) nos carbonos **d** e **a**. Por fim, o tripleto do grupo  $\text{CH}_3$  (**a**) em 1,0 ppm resulta do acoplamento com dois átomos de hidrogênio adjacentes ( $^3J$ ) no carbono **b**.

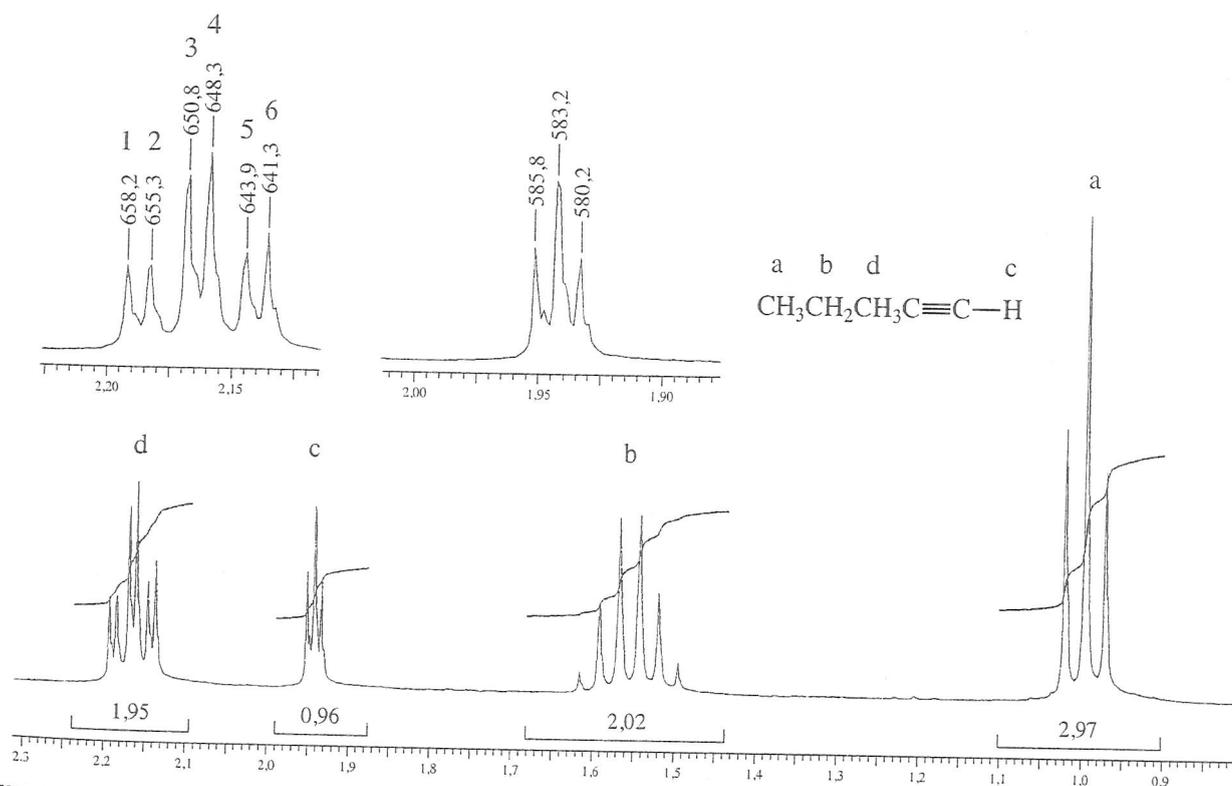


FIGURA 3.40 Espectro de  $^1\text{H}$  do 1-pentino.

## E. Haletos de alquila

Em haletos de alquila, o hidrogênio  $\alpha$  (ligado ao mesmo carbono que o halogênio) estará desblindado.

## QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL - Haletos de alquila

## DESLOCAMENTO QUÍMICO

—CH—I	2,0-4,0 ppm	O deslocamento químico de um átomo de hidrogênio ligado ao mesmo carbono que o átomo de halogênio aumentará (indo ainda mais para baixo).
—CH—Br	2,7-4,1 ppm	Esse efeito de desblindagem deve-se à eletronegatividade do átomo de halogênio. A grandeza do deslocamento aumenta com a eletronegatividade do halogênio, e o maior deslocamento é encontrado em compostos que contém flúor.
—CH—Cl	3,1-4,1 ppm	
—CH—F	4,2-4,8 ppm	

## COMPORTAMENTO DO ACOPLAMENTO

—CH—F	$^2J = 50$ Hz	Compostos que contenham flúor apresentarão separação <i>spin-spin</i> por causa de acoplamentos entre o flúor e os hidrogênios que podem ocorrer no mesmo átomo de carbono ou em adjacentes. O $^{19}\text{F}$ tem um <i>spin</i> de $\frac{1}{2}$ . Os outros halogênios (I, Cl, Br) não apresentam acoplamento.
—CH—CF—	$^3J = 20$ Hz	

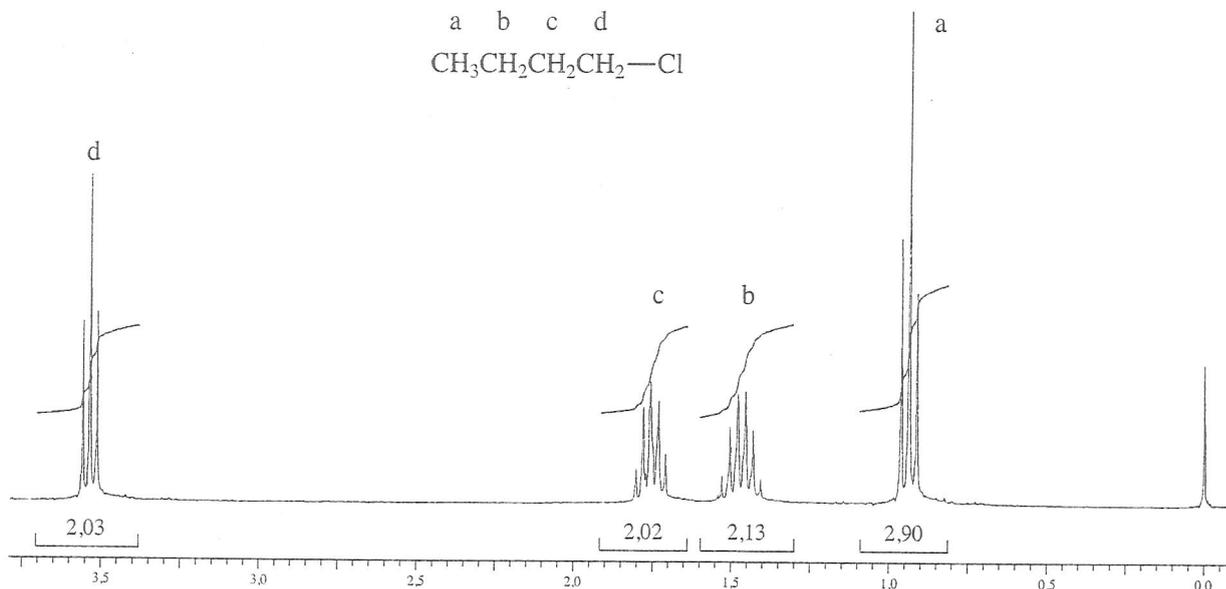


FIGURA 3.41 Espectro de  $^1\text{H}$  do 1-clorobutano.

Hidrogênios ligados ao mesmo carbono de um halogênio são desblindados (blindagem diamagnética local) por causa da eletronegatividade do halogênio (Seção 3.11A). A quantidade de desblindagem aumenta com a eletronegatividade do halogênio e aumenta ainda mais quando vários átomos do halogênio estão presentes.

Compostos que contenham flúor apresentarão acoplamento entre flúor e hidrogênio, ambos no mesmo carbono (—CHF), e entre os hidrogênios do carbono adjacente (CH—CF—). Como o *spin* do flúor ( $^{19}\text{F}$ ) é  $\frac{1}{2}$ , a Regra do  $n + 1$  pode ser usada para prever as multiplicidades dos hidrogênios. Outros halogênios não causam separação *spin-spin* dos picos de hidrogênio.

A Figura 3.41 apresenta o espectro do 1-clorobutano. Note que o grande deslocamento para baixo (desblindagem) dos hidrogênios no carbono 1 deve-se ao cloro.

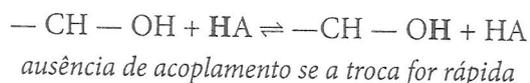
### F. Alcoóis

Em alcoóis, tanto o próton hidroxila quanto os hidrogênios  $\alpha$  (no mesmo carbono que o grupo hidroxila) têm deslocamentos químicos característicos.

QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Alcoóis		
<b>DESLOCAMENTO QUÍMICO</b>		
C—OH	0,5-5,0 ppm	O deslocamento químico do hidrogênio —OH é altamente variável, e sua posição depende da concentração, do solvente e da temperatura. O pico pode ser alargado em sua base pelo mesmo grupo de fatores.
CH—O—H	3,2-3,8 ppm	Prótons no carbono $\alpha$ são desblindados pelo átomo de oxigênio eletronegativo e deslocados para baixo no espectro.
<b>COMPORTAMENTO DO ACOPLAMENTO</b>		
CH—OH	Sem acoplamento (normalmente) ou $^3J = 5\text{Hz}$	Por causa da rápida troca química do próton —OH em muitas soluções, normalmente não se observa acoplamento entre o próton —OH e os hidrogênios ligados ao carbono $\alpha$ .

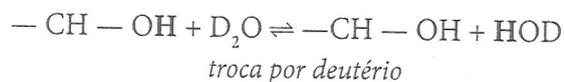
O deslocamento químico do hidrogênio —OH é variável, e sua posição depende da concentração, do solvente, da temperatura e da presença de água ou de impurezas ácidas ou básicas. Esse pico pode ser encontrado em qualquer lugar entre 0,5 e 5,0 ppm. A variabilidade dessa absorção depende das taxas da troca de prótons —OH e da extensão das ligações de hidrogênio na solução (Seção 6.1).

O hidrogênio —OH não é normalmente separado por hidrogênios em carbonos adjacentes (—CH—OH) porque a rápida troca desacopla essa interação (Seção 6.1).



A troca é promovida pelo aumento de temperatura, por pequenas quantidades de impurezas de ácido e pela presença de água na solução. Em amostras de álcool ultrapuras, observa-se acoplamento —CH—OH. Uma amostra recém-purificada e destilada ou uma garrafa comercial ainda não aberta pode mostrar esse acoplamento.

Quando necessário, pode-se usar a rápida troca de um álcool como um método para identificar a absorção —OH. Nesse método, uma gota de  $\text{D}_2\text{O}$  é colocada no tubo de RMN contendo a solução alcoólica. Depois de sacudir a amostra e aguardar por alguns minutos, o hidrogênio —OH é substituído pelo deutério, o que o faz desaparecer do espectro (ou ter sua intensidade reduzida).



O hidrogênio no carbono adjacente ( $-\text{CH}-\text{OH}$ ) aparece na faixa 3,2-3,8 ppm, sendo desblindado pelo oxigênio. Se estiver ocorrendo troca no  $\text{OH}$ , esse hidrogênio não apresentará nenhum acoplamento com o hidrogênio  $-\text{OH}$ , mas apresentará acoplamento com qualquer hidrogênio no carbono adjacente localizado ao longo da cadeia de carbono. Se não estiver ocorrendo troca, o padrão desse hidrogênio poderá ser complicado por constantes de acoplamento de valores diferentes em acoplamentos  $-\text{CH}-\text{OH}$  e  $-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-$  (Seção 6.1).

A Figura 3.42 apresenta o espectro do 2-metil-1-propanol. Veja o grande deslocamento para baixo (3,4 ppm) dos hidrogênios ligados ao mesmo carbono que o oxigênio do grupo hidroxila. O grupo hidroxila aparece em 2,4 ppm e, nessa amostra, apresenta algum acoplamento com os hidrogênios do carbono adjacente. O próton metina em 1,75 ppm foi expandido e inserido no espectro. Há nove picos (noneto) nesse padrão, sugerindo acoplamento com os dois grupos metila e um grupo metileno,  $n = (3 + 3 + 2) + 1 = 9$ .

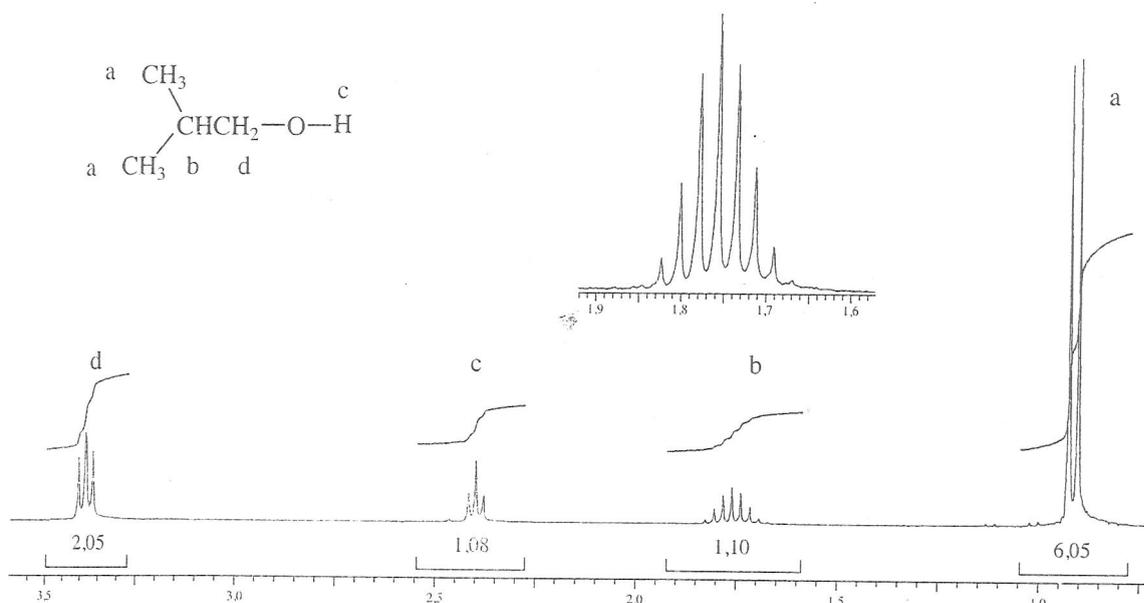


FIGURA 3.42 Espectro de próton do 2-metil-1-propanol.

### G. Éteres

Em éteres, os hidrogênios  $\alpha$  (ligados ao carbono  $\alpha$ , que é o átomo de carbono ligado ao oxigênio) são altamente desblindados.

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Éteres

##### DESLOCAMENTO QUÍMICO

$\text{R}-\text{O}-\text{CH}-$  3,2-3,8 ppm Os hidrogênios nos carbonos ligados ao oxigênio são desblindados por causa da eletronegatividade do oxigênio.

Em éteres, os hidrogênios no carbono próximo ao oxigênio são desblindados, em razão da eletronegatividade do oxigênio, e aparecem entre 3,2 e 3,8 ppm. Grupos metoxi são especialmente fáceis de identificar, pois aparecem como um pico isolado nessa área. Grupos etoxi também são fáceis de identificar, tendo um triplete em campo alto e um quarteto distinto na região 3,2-3,8 ppm. Uma exceção são os epóxidos, em que, por causa da tensão do anel, a desblindagem não é tão boa, e os hidrogênios do anel aparecem entre 2,5 e 3,5 ppm.

A Figura 3.43 apresenta o espectro do metil-butil éter. A absorção dos hidrogênios metila e metileno próximos ao oxigênio é vista por volta de 3,4 ppm. O pico metoxi não é separado e sobressai como um pico único alto e agudo. Os hidrogênios metileno são separados em um triplete pelos hidrogênios do carbono adjacente à cadeia.

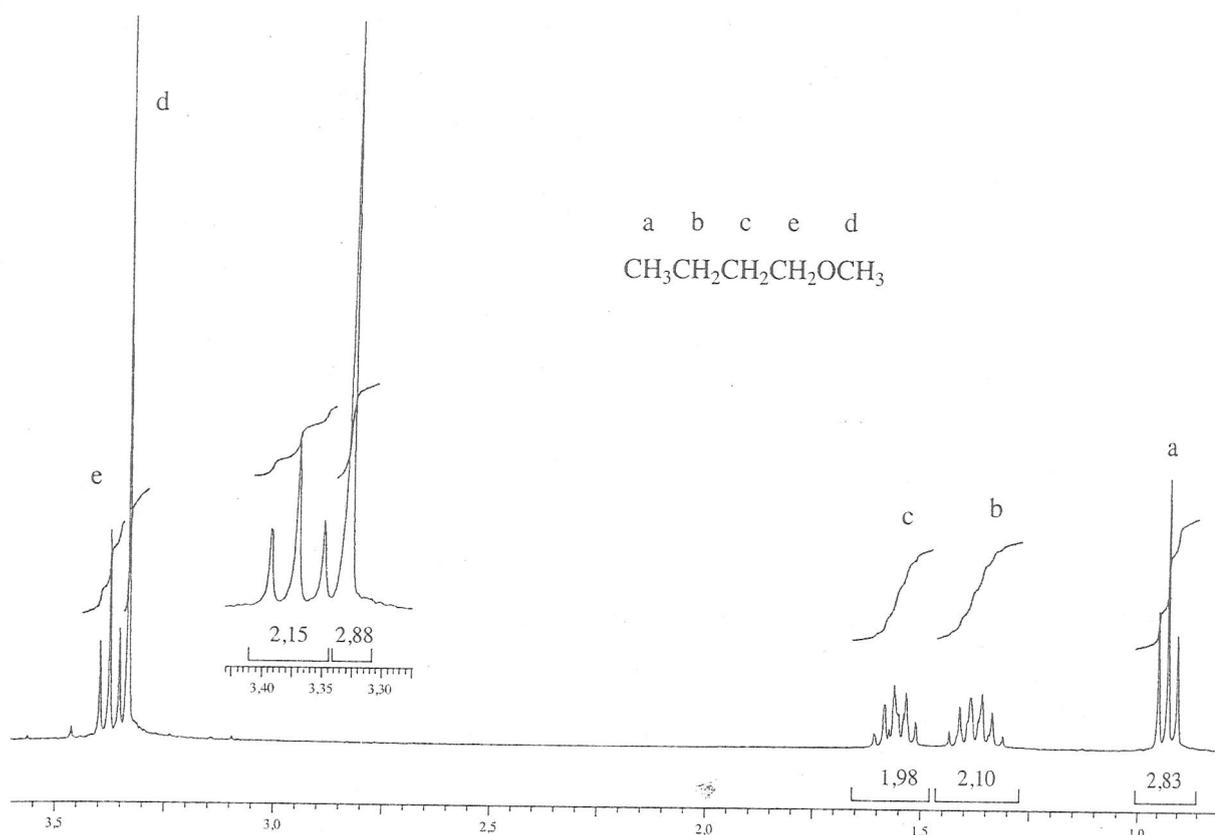


FIGURA 3.43 Espectro de próton do butil-metil éter.

#### H. Aminas

Dois tipos característicos de hidrogênios são encontrados nas aminas: os ligados ao nitrogênio (os hidrogênios do grupo amina) e os ligados ao carbono  $\alpha$  (o mesmo carbono a que o grupo amina está ligado).

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Aminas

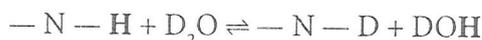
##### DESLOCAMENTO QUÍMICO

$R-N-H$	0,5-4,0 ppm	Hidrogênios ligados a um nitrogênio têm deslocamento químico variável, dependendo da temperatura, da acidez, da extensão das ligações de hidrogênio e do solvente.
$-CH-N-$	2,2-2,9 ppm	O hidrogênio $\alpha$ é levemente desblindado por causa da eletronegatividade do nitrogênio.
 $N-H$	3,0-5,0 ppm	Esse hidrogênio é desblindado por causa da anisotropia do anel e da ressonância, que remove a densidade eletrônica do nitrogênio e altera sua hibridização.

##### COMPORTAMENTO DO ACOPLAMENTO

$-N-H$	$^1J \approx 50$ Hz	Não é comum observar um acoplamento direto entre um nitrogênio e um hidrogênio, mas, quando ocorre, é bem grande. Mais frequentemente, esse acoplamento fica mascarado pelo alargamento quadrupolar pelo nitrogênio ou pela troca de prótons. Veja as Seções 6.4 e 6.5.
$-N-CH$	$^2J \approx 0$ Hz	Em geral, esse acoplamento não é observado.
$C-N-H$ $ $ $H$	$^3J \approx 0$ Hz	Por causa da troca química, não é comum observar esse acoplamento.

A localização das absorções —NH não é um método confiável para identificar aminas. Esses picos são extremamente variáveis, aparecendo em uma faixa ampla, 0,5-4,0 ppm, que fica maior em aminas aromáticas. A posição da ressonância é afetada pela temperatura, pela acidez, pela extensão da ligação de hidrogênio e pelo solvente. Além dessa variabilidade na posição, os picos —NH são, com frequência, muito largos e fracos, sem nenhum acoplamento distinto com hidrogênios de carbono adjacente. Essa condição pode ser causada por troca química do próton —NH ou por uma propriedade dos átomos de nitrogênio chamada *alargamento quadrupolar* (ver Seção 6.5). Os hidrogênios amina trocam com o D<sub>2</sub>O, como já descrito para os alcoóis, fazendo o pico desaparecer.



Os picos —NH são mais intensos em aminas aromáticas (anilinas), em que a ressonância parece fortalecer a ligação NH ao alterar a hibridização. Apesar de o nitrogênio ser um elemento *spin*-ativo ( $I = 1$ ), não é comum observar acoplamento entre átomos de hidrogênio, sejam ligados ou adjacentes, mas pode aparecer em alguns casos específicos. É difícil fazer uma previsão confiável.

Os hidrogênios  $\alpha$  do grupo amina são levemente desblindados pela presença do átomo de nitrogênio eletronegativo e aparecem entre 2,2 e 2,9 ppm. A Figura 3.44 mostra o espectro da propilamina. Note as absorções fracas e alargadas do NH em 1,8 ppm e, também, que há uma falta de acoplamento entre os hidrogênios do nitrogênio e os dos átomos do carbono adjacente.

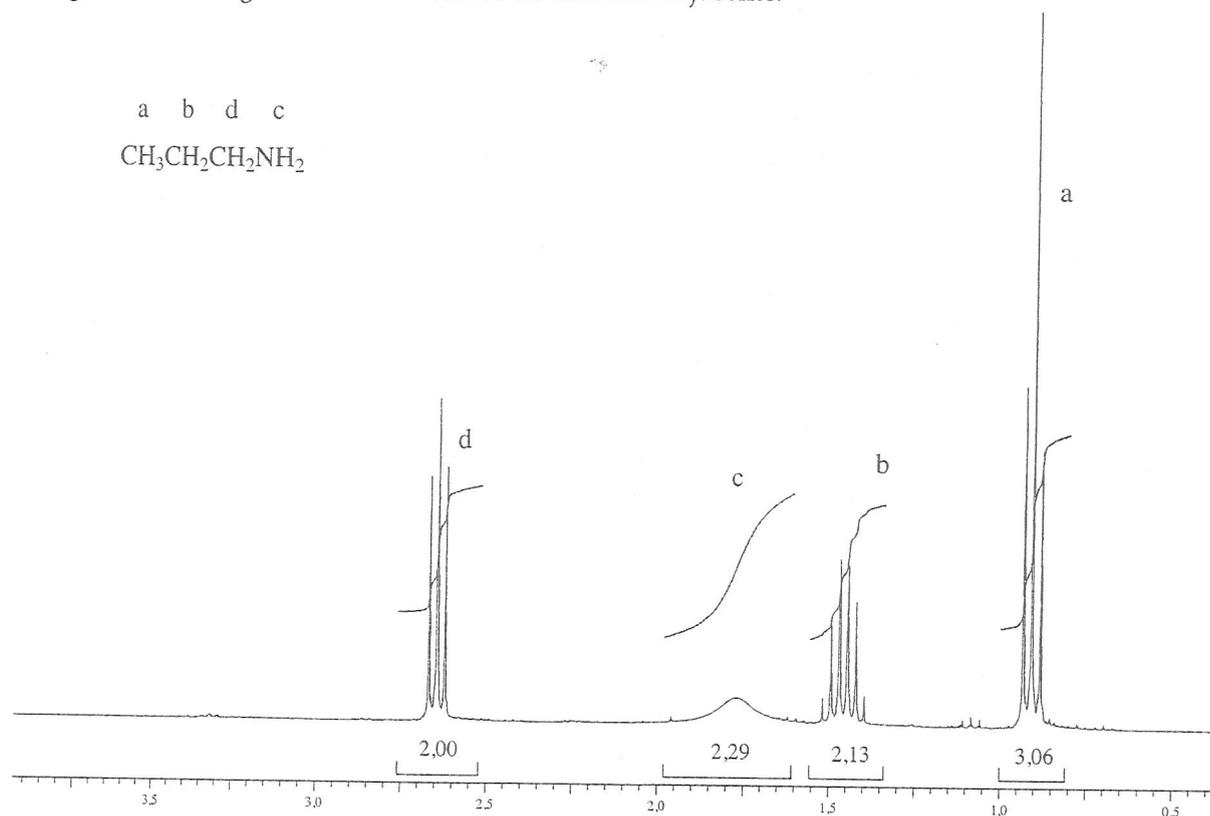


FIGURA 3.44 Espectro de <sup>1</sup>H da propilamina.

### 1. Nitrilas

Em nitrilas, apenas os hidrogênios  $\alpha$  (ligados ao mesmo carbono que o grupo ciano) têm deslocamento químico característico.

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Nitrilas

##### DESLOCAMENTO QUÍMICO

—CH—C≡N    2,1-3,0 ppm    Os hidrogênios  $\alpha$  são levemente desblindados pelo grupo ciano.

Hidrogênios no carbono adjacente a uma nitrila são levemente desblindados pelo campo anisotrópico dos elétrons da ligação de  $\pi$  e aparecem entre 2,1 e 3,0 ppm. A Figura 3.45 mostra o espectro da valerionitrila. Os hidrogênios próximos ao grupo CN aparecem perto de 2,35 ppm.

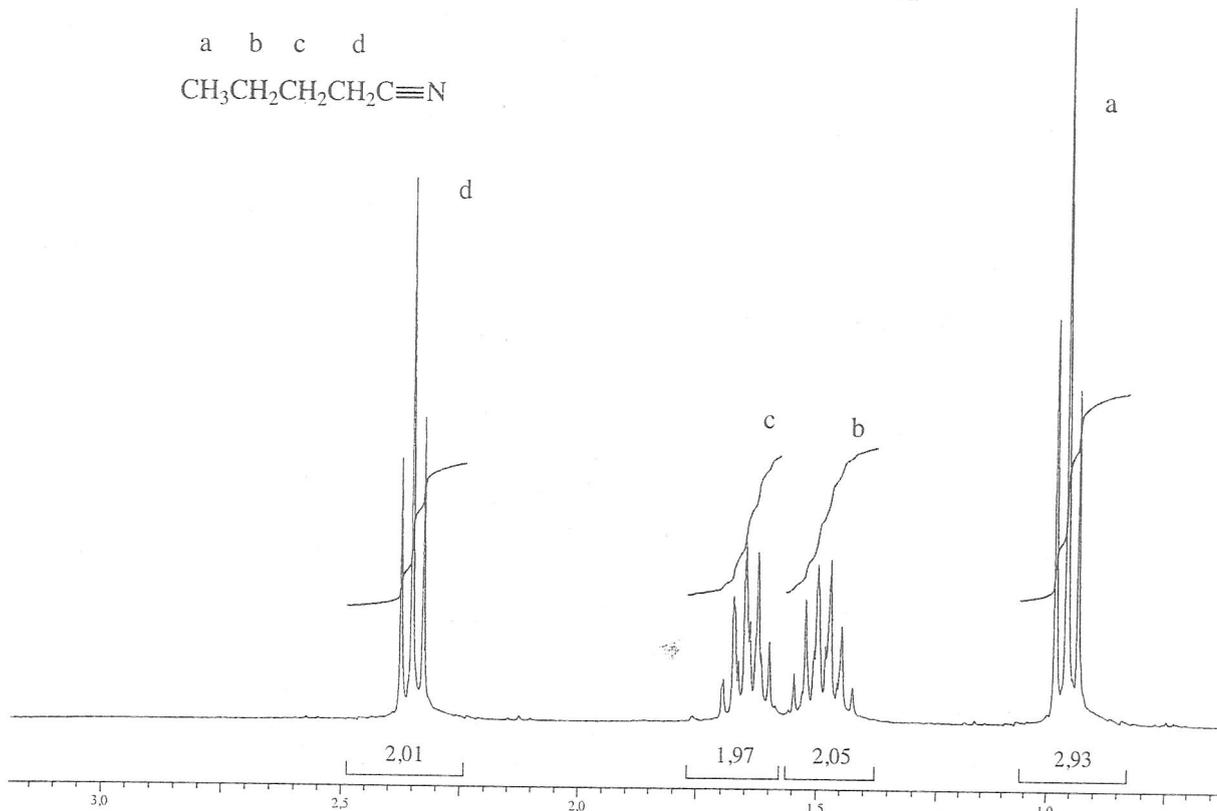


Figura 3.45 Espectro de  $^1\text{H}$  da valerionitrila.

### J. Aldeídos

Encontram-se dois tipos de hidrogênio nos aldeídos: aldeído e  $\alpha$  (hidrogênios ligados ao mesmo carbono que o grupo aldeído).

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Aldeídos

##### DESLOCAMENTO QUÍMICO

$\text{R}-\text{CHO}$	9,0-10,0 ppm	O hidrogênio aldeído é deslocado bem para baixo por causa da anisotropia do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ).
$\text{R}-\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	2,1-2,4 ppm	Hidrogênios no carbono adjacente ao grupo $\text{C}=\text{O}$ são também desblindados por causa do grupo carbonila, mas estão mais distantes, e o efeito é menor.

##### COMPORTAMENTO DO ACOPLAMENTO

$-\text{CH}-\text{CHO}$	$^3J = 1-3 \text{ Hz}$	Ocorre acoplamento entre o hidrogênio aldeído e os hidrogênios no carbono adjacente, mas $^3J$ é pequeno.
-------------------------	------------------------	---

O deslocamento químico do próton no grupo aldeído ( $-\text{CHO}$ ) é encontrado entre 9 e 10 ppm. Os prótons que aparecem nessa região são muito indicativos de um grupo aldeído, já que nenhum outro próton aparece nessa região. O próton aldeído em 9,64 ppm aparece como um dubleto no destaque da Figura 3.46, com um  $^3J = 1,5 \text{ Hz}$ , no 2-metilpropanal (isobutiraldeído). O espectro de RMN é muito mais confiável do que a espectroscopia no infravermelho, pois confirma a presença de um grupo aldeído. As outras regiões também foram expandidas e destacadas no espectro, e são resumidas da seguinte maneira:

Próton **a** 1,13 ppm (dublete,  $^3J = 342,7 - 335,7 = 7,0$  Hz)

Próton **b** 2,44 ppm (septeto de dubletos,  $^3J = 738,0 - 731,0 = 7,0$  Hz e  $^4J = 725,5 - 724,0 = 1,5$  Hz)

Próton **c** 9,64 ppm (dublete,  $^3J = 2894,6 - 2893,1 = 1,5$  Hz)

O grupo CH (**b**) adjacente ao grupo carbonila aparece entre 2,1 e 2,4 ppm, o que é típico de prótons no carbono  $\alpha$ . Nesse caso, o padrão em 2,44 ppm aparece como um septeto de dubletos ( $n = 1 + 1 = 2$ ) resultante do acoplamento com os dois grupos CH<sub>3</sub> adjacentes ( $n = 6 + 1 = 7$ ) e do acoplamento com o próton aldeído.

Note que os grupos metila (**a**) aparecem como um dublete, inteirando 6 H com um  $^3J = 7,0$  Hz. A Regra do  $n + 1$  prevê um dublete por causa da presença de um próton adjacente no carbono **b**.

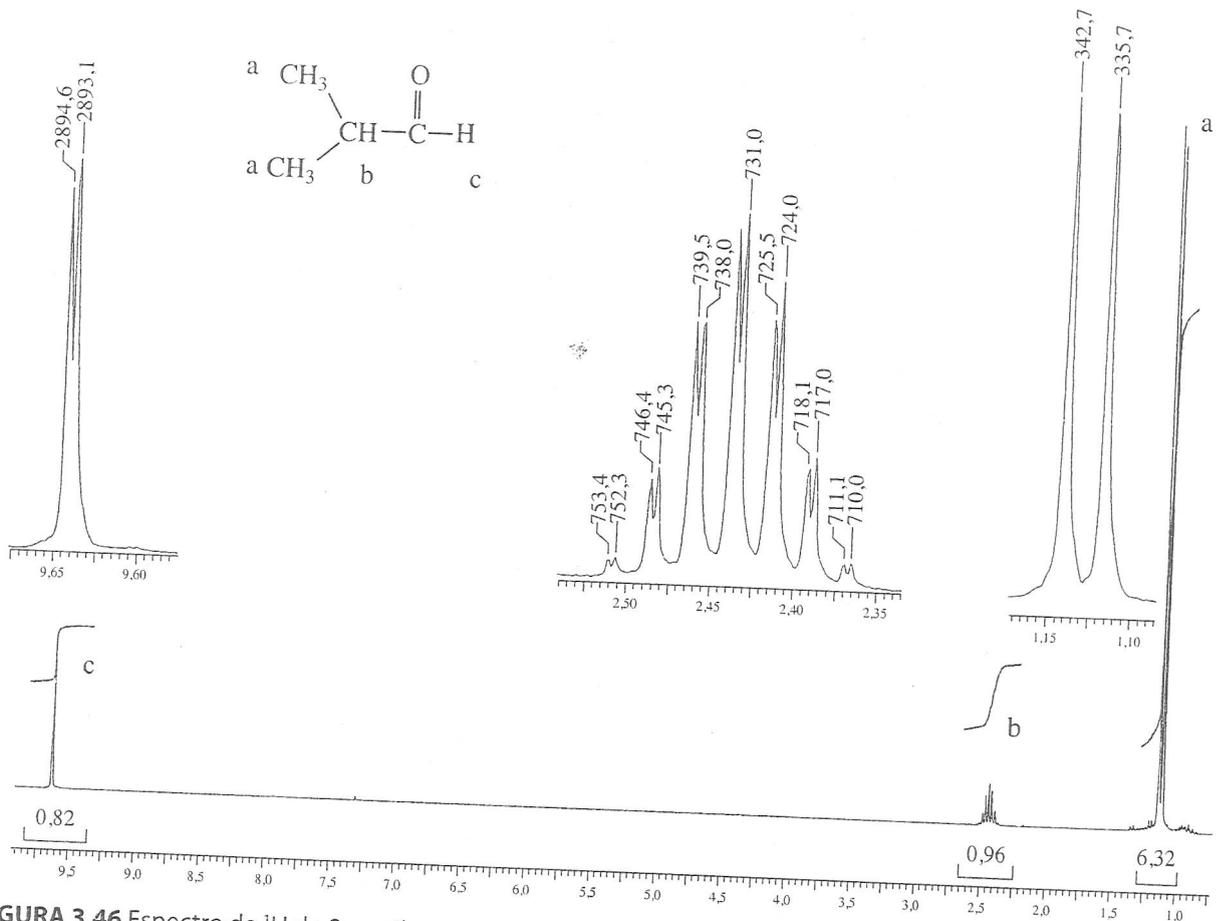


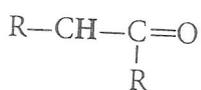
FIGURA 3.46 Espectro de  $^1\text{H}$  do 2-metilpropanal (isobutiraldeído).

### K. Cetonas

As cetonas têm apenas um tipo distinto de átomo de hidrogênio: os ligados ao carbono  $\alpha$ .

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Cetonas

##### DESLOCAMENTO QUÍMICO



2,1-2,4 ppm

Os hidrogênios  $\alpha$  são desblindados pela anisotropia do grupo  $\text{C}=\text{O}$  adjacente

Em uma cetona, os hidrogênios no carbono próximo ao grupo carbonila aparecem entre 2,1 e 2,4 ppm. Se esses hidrogênios forem parte de uma cadeia maior, serão separados por quaisquer hidrogênios no

carbono adjacente, que estará mais além na cadeia. É bastante fácil distinguir uma metil cetona, pois ela apresenta um único pico agudo de três prótons perto de 2,1 ppm. Atente para o fato de que todos os hidrogênios em um carbono próximo a um grupo carbonila geram absorções dentro da faixa 2,1-2,4 ppm. Portanto, cetonas, aldeídos, ésteres, amidas e ácidos carboxílicos, todos gerariam absorções de RMN na mesma região. É necessário observar a ausência de outras absorções ( $-\text{CHO}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCH}_2\text{R}$  etc.) para confirmar que o composto é uma cetona. A espectroscopia no infravermelho também seria bastante útil ao diferenciar esses tipos de compostos. A ausência de estiramento de aldeído, hidroxila e amina ajudaria a confirmar que o composto é uma cetona.

A Figura 3.47 mostra o espectro do 5-metil-2-hexanona. Note o pico único e intenso em 2,2 ppm do grupo metila (**d**) próximo ao grupo carbonila. Isso é bem característico de uma metil cetona. Como não há prótons adjacentes, observa-se um pico único inteirando 3 H. Tipicamente, átomos de carbono com mais prótons ligados são mais blindados. Assim, o grupo metila aparece mais acima do que o grupo metileno (**e**), que tem menos prótons ligados. O quarteto no grupo metileno **b** é claramente visível em aproximadamente 1,45 ppm, mas em parte sobrepõe o multipletto no próton único **c** que aparece por volta de 1,5 ppm. O dubleto nos dois grupos metila em aproximadamente 0,9 ppm inteira mais ou menos 6 H. Lembre que o dubleto resulta de dois grupos metila equivalentes vendo um próton adjacente (<sup>3</sup>).

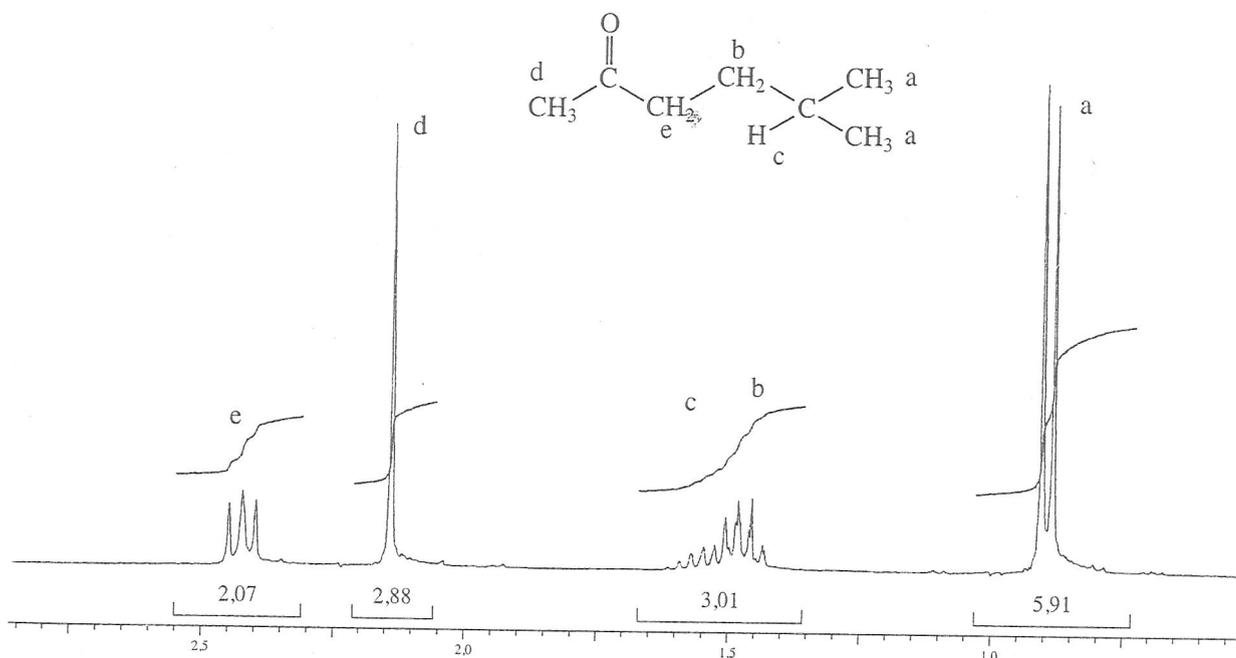


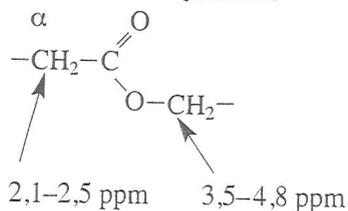
Figura 3.47 Espectro de  $^1\text{H}$  da 5-metil-2-hexanona.

### L. Ésteres

São encontrados dois tipos distintos de hidrogênio nos ésteres: os no átomo de carbono ligado ao átomo de oxigênio na *parte alcoólica* do éster e os no carbono  $\alpha$  na *parte ácida* do éster (isto é, os ligados ao carbono próximo ao grupo  $\text{C}=\text{O}$ ).

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Ésteres

##### DESLOCAMENTO QUÍMICO



Os hidrogênios  $\alpha$  nos ésteres são desblindados pela anisotropia do grupo adjacente ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Os hidrogênios no carbono ligado ao oxigênio de ligação simples são desblindados por causa da eletronegatividade do oxigênio.

Todos os hidrogênios em um carbono próximo de um grupo carbonila geram absorções na mesma região (2,1-2,5 ppm). O campo anisotrópico do grupo carbonila desblinda esses hidrogênios. Portanto, cetonas, aldeídos, ésteres, amidas e ácidos carboxílicos, todos geram absorções de RMN na mesma região. O pico entre 3,5 e 4,8 ppm é a chave para identificar um éster. O grande deslocamento químico desses hidrogênios deve-se ao efeito de desblindagem do átomo de oxigênio eletronegativo, que está ligado ao mesmo carbono. Qualquer um dos dois tipos de hidrogênios mencionados pode ser separado em multipletos se for parte de uma cadeia maior.

A Figura 3.48 mostra o espectro do acetato de isobutila. Note que o pico único e intenso (c) em 2,1 ppm inteirando 3 H é o grupo metila ligado ao grupo C=O. Se o grupo metila fosse ligado ao átomo de oxigênio de ligação simples, ele teria aparecido próximo de 3,5 a 4,0 ppm. As informações sobre deslocamento químico dizem a que lado do grupo —CO<sub>2</sub>— o grupo metila está ligado. O grupo —CH<sub>2</sub>— (d) ligado ao átomo de oxigênio é deslocado para baixo em aproximadamente 3,85 ppm por causa da eletronegatividade do átomo de oxigênio. O grupo completa 2 H e aparece como um dubleto por causa do próton vizinho (b) no átomo de carbono metina. Esse único próton do carbono metina aparece como um multipeto, que é separado pelos dois grupos metila vizinhos (a) e pelo grupo metileno (d) em um noneto (nove picos, em 1,95 ppm). Por fim, os dois grupos metila aparecem como um dubleto em 0,9 ppm, completando 6 H.

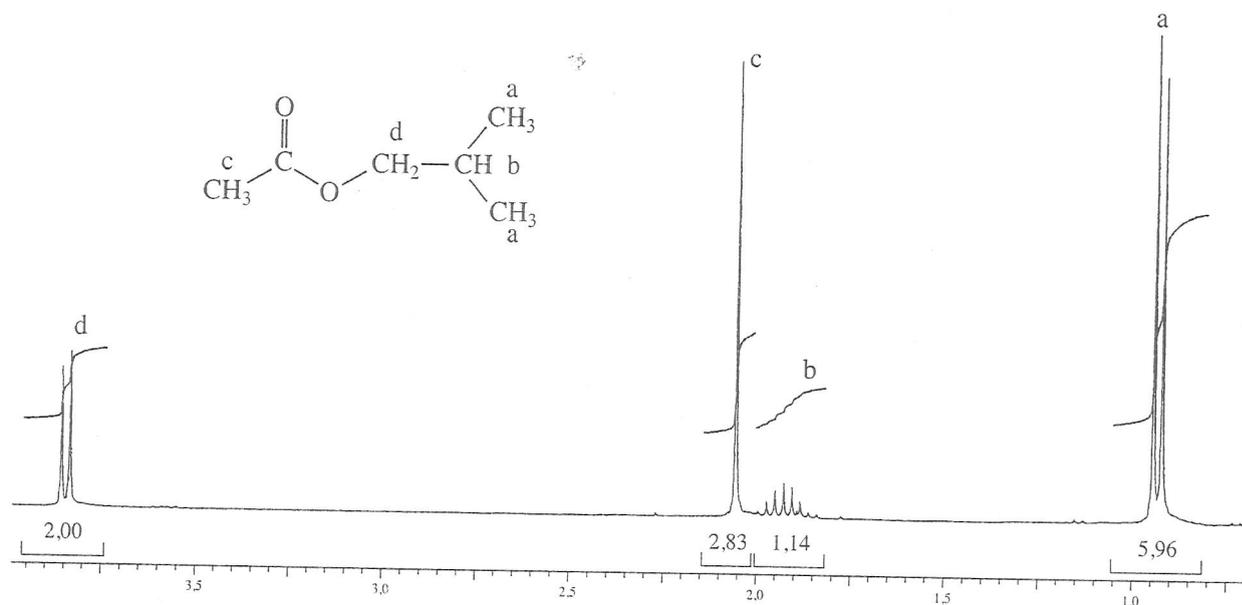


FIGURA 3.48 Espectro de <sup>1</sup>H do acetato de isobutila.

### M. Ácidos carboxílicos

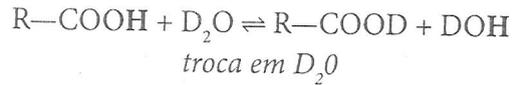
Ácidos carboxílicos têm o próton ácido (o próton do grupo —COOH) e os hidrogênios α (ligados ao mesmo carbono que o grupo carboxila).

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Ácidos carboxílicos

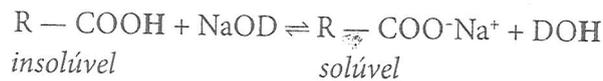
##### DESLOCAMENTO QUÍMICO

R—COOH	11,0-12,0 ppm	Esse hidrogênio é desblindado pelo oxigênio e considerado altamente ácido. Esse sinal (normalmente largo) é um pico muito característico dos ácidos carboxílicos.
—CH—COOH	2,1-2,5 ppm	Hidrogênios adjacentes ao grupo carbonila são levemente desblindados.

Em ácidos carboxílicos, o hidrogênio do grupo carboxila ( $-\text{COOH}$ ) tem ressonância entre 11,0 e 12,0 ppm. Com exceção do caso especial de um hidrogênio em grupo OH enólico que tem ligação intramolecular de hidrogênio forte, nenhum outro tipo comum de hidrogênio aparece nessa região. Um pico nessa região é forte indicador de um ácido carboxílico. Como o hidrogênio carboxila não tem vizinhos, normalmente ele não é separado; contudo, ligações de hidrogênio e trocas podem fazer o pico se *alargar* (tornar-se muito largo na base do pico) e mostrar uma intensidade muito pequena. Às vezes, o pico é tão largo que desaparece na linha de base. Nesse caso, o próton ácido pode não ser observado. A espectroscopia no infravermelho é muito confiável para determinar a presença de um ácido carboxílico. Como acontece com muitos alcoóis, esse hidrogênio fará trocas com água e  $\text{D}_2\text{O}$ . No  $\text{D}_2\text{O}$ , a troca de prótons converterá o grupo em  $-\text{COOD}$ , e a absorção  $-\text{COOH}$  perto de 12,0 ppm irá desaparecer.



Ácidos carboxílicos, com frequência, são insolúveis em  $\text{CDCl}_3$ , e é uma prática comum determinar seus espectros em  $\text{D}_2\text{O}$ , em que se adiciona uma pequena quantidade de sódio metálico. A solução básica ( $\text{NaOD}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ) irá remover o próton, transformando o ácido em um sal de sódio solúvel. Contudo, quando isso é feito, a absorção  $-\text{COOH}$  desaparece do espectro.



A Figura 3.49 mostra o espectro do ácido etilmalônico. A absorção  $-\text{COOH}$  inteirando 2 H é apresentada no destaque do espectro. Veja que esse pico é muito largo por causa das ligações de hidrogênio e trocas. Note também que o próton c é deslocado para baixo em 3,1 ppm, como consequência do efeito de dois grupos carbonila vizinhos. A faixa normal em que se espera que um próton próximo de apenas um grupo carbonila apareça é entre 2,1 e 2,5 ppm.

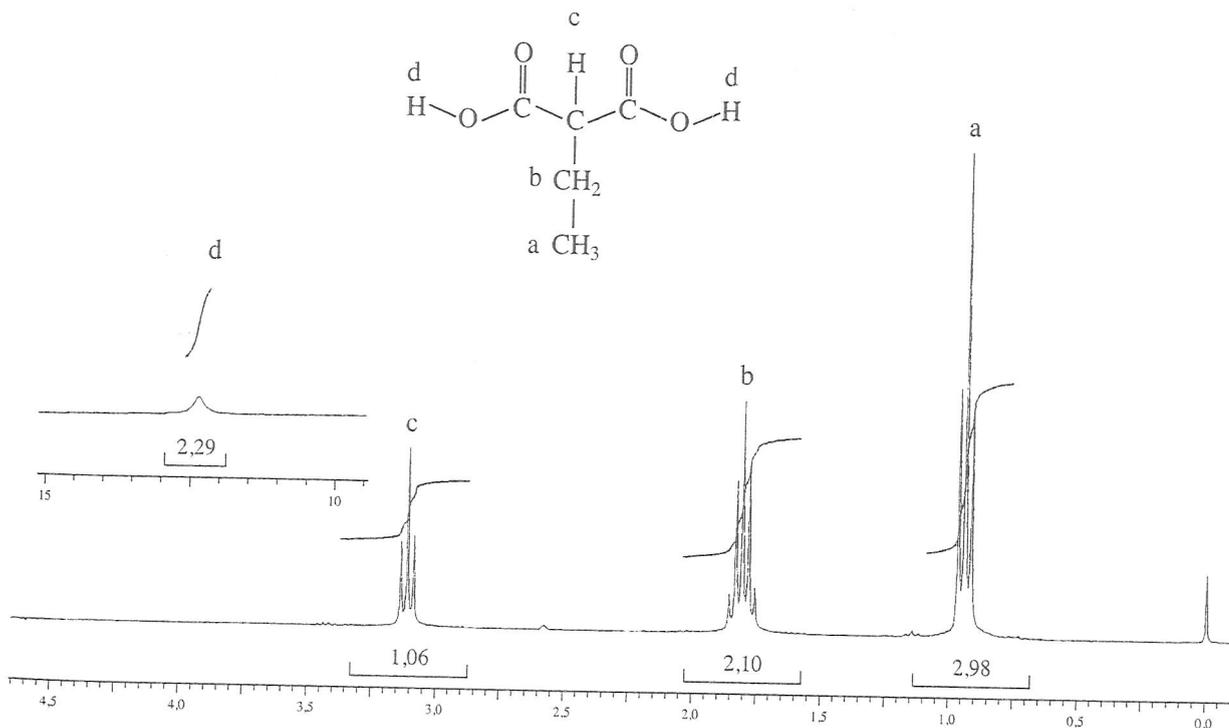


FIGURA 3.49 Espectro de  $^1\text{H}$  do ácido etilmalônico.

## N. Amidas

## QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Amidas

## DESLOCAMENTO QUÍMICO

$R(CO)-N-H$	5,0-9,0 ppm	Hidrogênios ligados a um nitrogênio amida têm deslocamentos químicos variáveis, pois o valor depende da temperatura, da concentração e do solvente.
$-CH-CONH-$	2,1-2,5 ppm	Os hidrogênios $\alpha$ nas amidas absorvem na mesma faixa que outros hidrogênios acila (próximos a $C=O$ ). Eles são levemente desblindados pelo grupo carbonila.
$R(CO)-N-CH$	2,2-2,9 ppm	Hidrogênios no carbono próximo ao nitrogênio de uma amida são levemente desblindados pela eletronegatividade do nitrogênio.

## COMPORTAMENTO DO ACOPLAMENTO

$-N-H$	$^1J \approx 50 \text{ Hz}$	Em casos em que se vê esse acoplamento (raros), ele é bem grande, em geral 50 Hz ou mais. Na maioria dos casos, o momento de quadrupolo do átomo de nitrogênio ou a troca química desacopla essa interação.
$-N-CH-$	$^2J \approx 0 \text{ Hz}$	Em geral, não é visto pelos mesmos motivos já citados.
$-N-CH-$   H	$^3J \approx 0-7 \text{ Hz}$	A troca do NH amida é mais lenta do que em aminas, e observa-se a separação do CH adjacente mesmo se o NH é alargado.

Amidas têm três tipos distintos de hidrogênios: os ligados a nitrogênio, os  $\alpha$  ligados ao átomo de carbono no lado carbonila do grupo amida e os ligados a um átomo de carbono que também está ligado ao átomo de nitrogênio.

As absorções  $-NH$  de um grupo amida são altamente variáveis, o que dependerá não apenas de seu ambiente na molécula, mas também da temperatura e do solvente usado. Por causa da ressonância entre o par de elétrons não compartilhados no nitrogênio e o grupo carbonila, na maioria das amidas a rotação do grupo  $NH_2$  é restrita. Sem liberdade para girar, os dois hidrogênios ligados ao nitrogênio em uma amida não substituída não são equivalentes, e serão observados *dois picos de absorção diferentes*, um para cada hidrogênio (Seção 6.6). Átomos de nitrogênio também têm um momento de quadrupolo (Seção 6.5), e sua magnitude depende do seu ambiente molecular. Se um átomo de nitrogênio tiver um momento de quadrupolo elevado, os hidrogênios ligados apresentarão um alargamento de picos (um alargamento do pico em sua base) e uma redução geral de sua intensidade.

Todos os hidrogênios adjacentes a um grupo carbonila (independentemente do tipo) absorvem na mesma região do espectro de RMN: 2,1-2,5 ppm.

A Figura 3.50 mostra o espectro da butiramida. Observe as absorções separadas dos dois hidrogênios  $-NH$  (6,6 e 7,2 ppm). Isso ocorre por causa da rotação restrita nesse composto. Os hidrogênios próximos do grupo  $C=O$  aparecem, caracteristicamente, em 2,1 ppm.

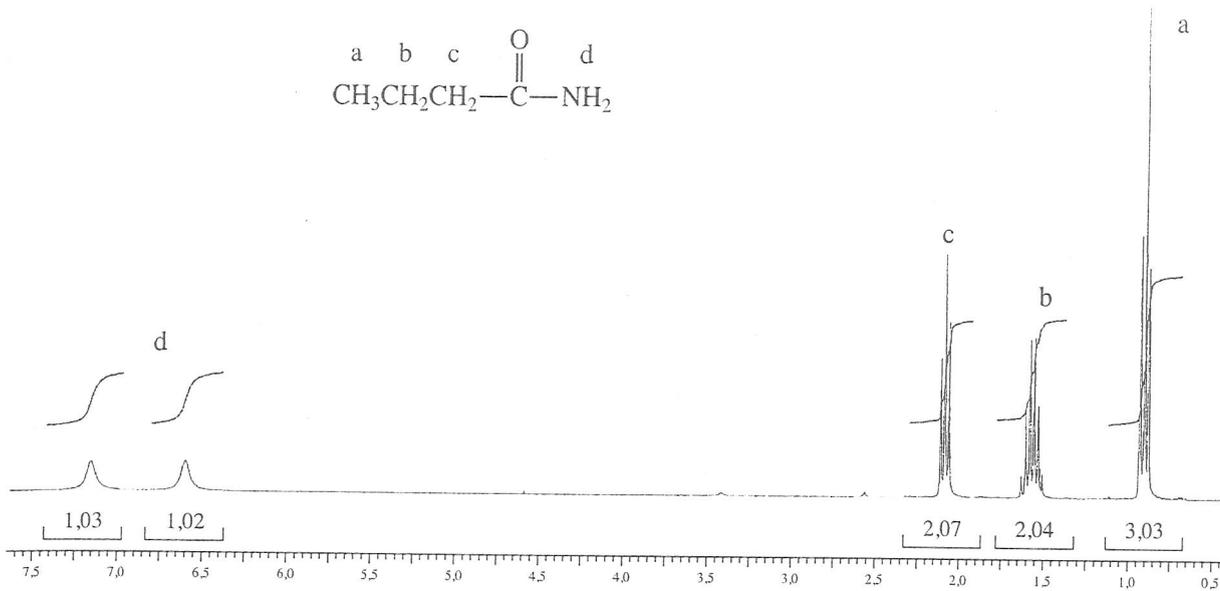


FIGURA 3.50 Espectro de  $^1\text{H}$  da butiramida.

### O. Nitroalcanos

Em nitroalcanos, hidrogênios  $\alpha$ , os átomos de hidrogênio ligados ao mesmo átomo de carbono a que o grupo nitro está ligado, têm um deslocamento químico particularmente grande.

#### QUADRO DE ANÁLISE ESPECTRAL – Nitroalcanos

$-\text{CH}-\text{NO}_2$	4,1-4,4 ppm	Desblindagem pelo grupo nitro.
--------------------------	-------------	--------------------------------

Hidrogênios em um carbono próximo de um grupo nitro são altamente desblindados e aparecem entre 4,1 e 4,4 ppm. A eletronegatividade do nitrogênio e a carga formal positiva atribuída a ele claramente indicam a natureza de desblindagem desse grupo.

A Figura 3.51 apresenta o espectro do 1-nitrobutano. Observe o grande deslocamento químico (4,4 ppm) dos hidrogênios no carbono adjacente ao grupo nitro.

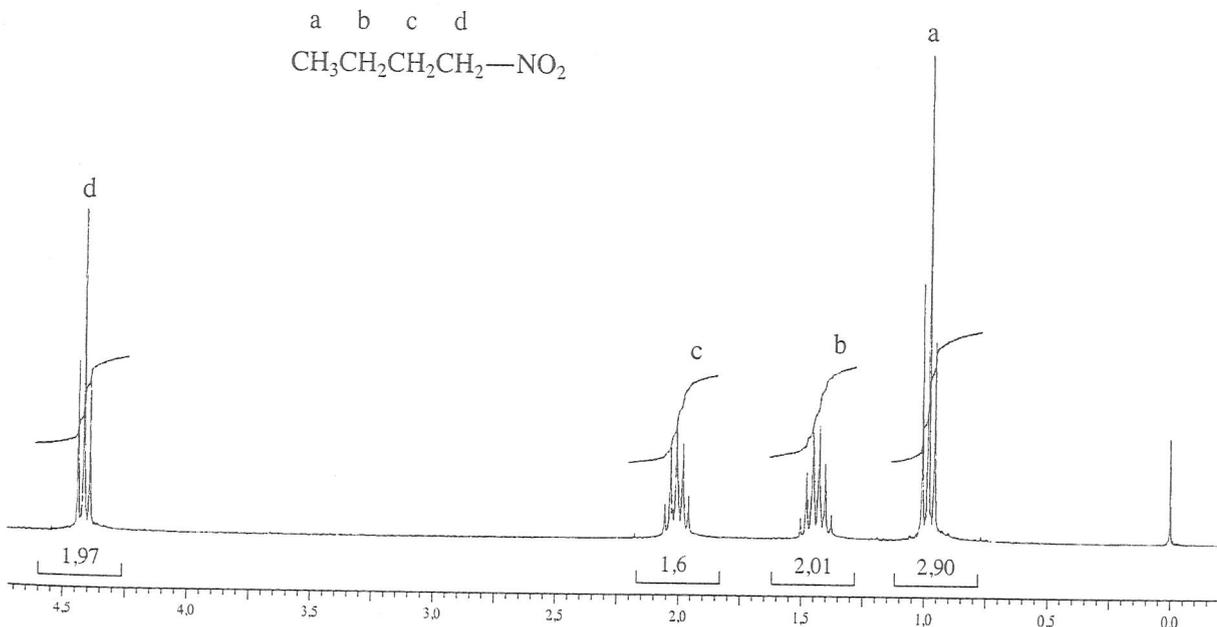
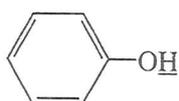


FIGURA 3.51 Espectro de  $^1\text{H}$  do 1-nitrobutano.

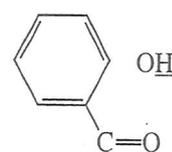
## PROBLEMAS

- \*1. Quais são os estados de *spin* permitidos para os seguintes átomos?  
 (a)  $^{14}\text{N}$       (b)  $^{13}\text{C}$       (c)  $^{17}\text{O}$       (d)  $^{19}\text{F}$
- \*2. Calcule o deslocamento químico em partes por milhão ( $\delta$ ) para um próton que tenha ressonância de 128 Hz para baixo em relação ao TMS em um espectrômetro que opere em 60 MHz.
- \*3. Um próton tem ressonância de 90 Hz para baixo em relação ao TMS quando a intensidade de campo é 1,41 Tesla (14.100 Gauss) e a frequência do oscilador é 60 MHz.  
 (a) Qual será seu deslocamento em hertz se a intensidade de campo for aumentada para 2,82 Tesla e a frequência do oscilador para 120 MHz?  
 (b) Qual será seu deslocamento químico em partes por milhão ( $\delta$ )?
- \*4. A acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) tem ressonância em 1,97 ppm, enquanto o cloreto de metila ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) tem ressonância em 3,05 ppm, apesar de o momento de dipolo da acetonitrila ser de 3,92 D e o do cloreto de metila de apenas 1,85 D. O momento de dipolo maior do grupo ciano sugere que a eletronegatividade desse grupo é maior do que a do átomo de cloro. Explique por que os hidrogênios metila na acetonitrila são, na verdade, mais blindados do que os no cloreto de metila, em contraste com os resultados esperados com base na eletronegatividade. (*Dica:* Que tipo de padrão especial se esperaria da anisotropia magnética do grupo ciano, CN?)
- \*5. A posição da ressonância OH do fenol varia com a concentração da solução, como mostra a tabela a seguir. Por sua vez, o próton hidroxila do *orto*-hidroxiacetofenona aparece em 12,05 ppm e não apresenta nenhum grande deslocamento por causa da diluição. Explique.

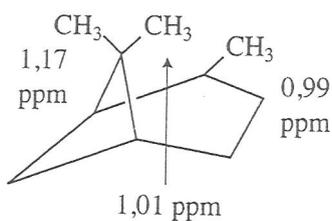


Fenol

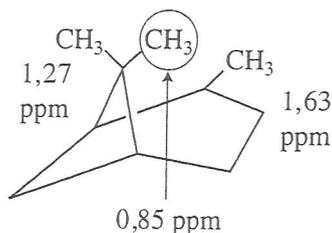
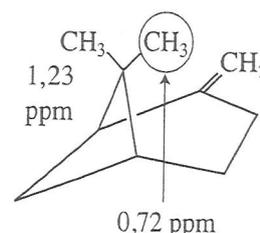
Concentração w/v em $\text{CCl}_4$	$\delta$ (ppm)
100%	7,45
20%	6,75
10%	6,45
5%	5,95
2%	4,88
1%	4,37


 12,05 ppm  
 OH  
 CH<sub>3</sub>  
 o-hidroxiacetofenona

- \*6. Os deslocamentos químicos dos grupos metila das três moléculas relacionadas, pinano,  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno, são listados a seguir.

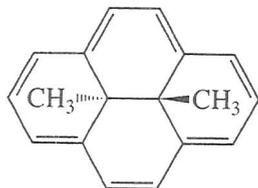


Pinano

 $\alpha$ -Pineno $\beta$ -Pineno

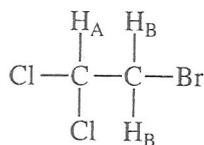
Faça modelos desses três compostos e explique por que os dois grupos metila dentro de círculo têm deslocamentos químicos tão pequenos.

- \*7. No benzaldeído, dois dos prótons do anel têm ressonância em 7,87 ppm, e os outros três, entre 7,5 e 7,6 ppm. Explique.
- \*8. Faça um desenho tridimensional ilustrando a anisotropia magnética no 15,16-diidro-15,16-dimetilpireno, e explique por que os grupos metila são observados em -4,2 ppm no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

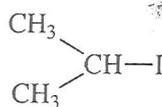


15,16-diidro-15,16-dimetilpireno

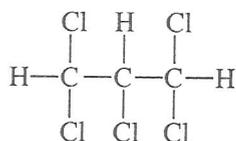
- \*9. Elabore as configurações de *spin* e os padrões de separação do seguinte sistema de *spin*:



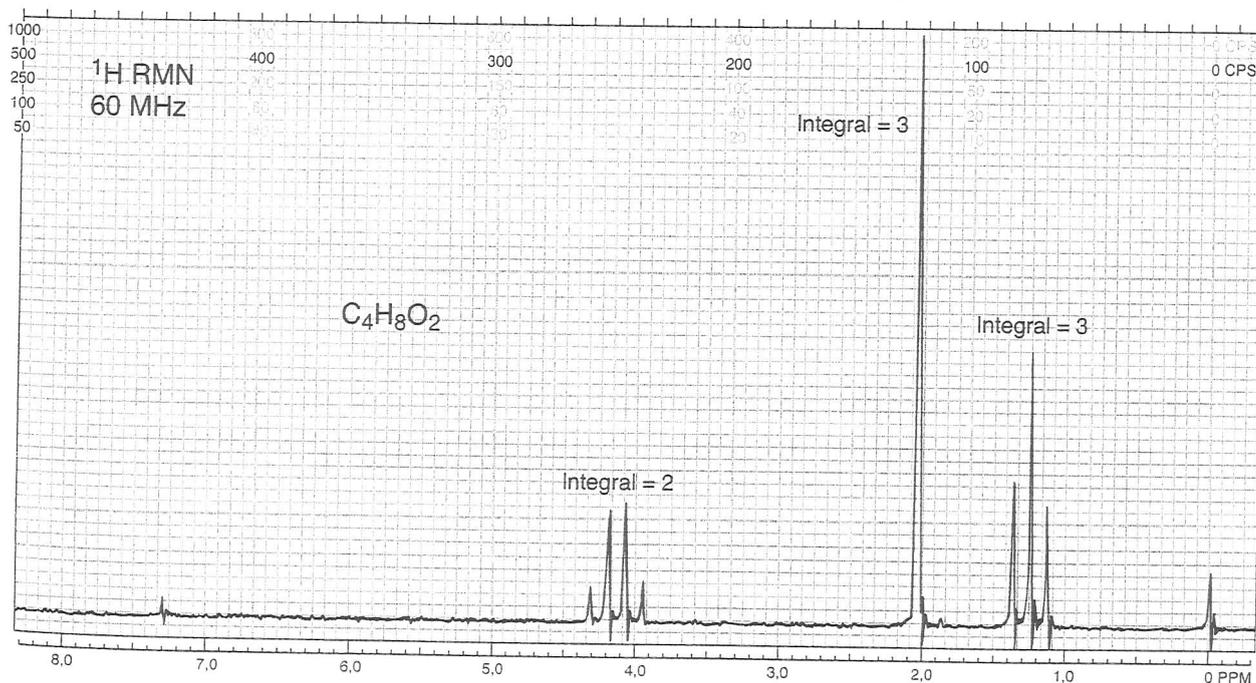
- \*10. Explique os padrões e as intensidades do grupo isopropila no iodeto de isopropila.



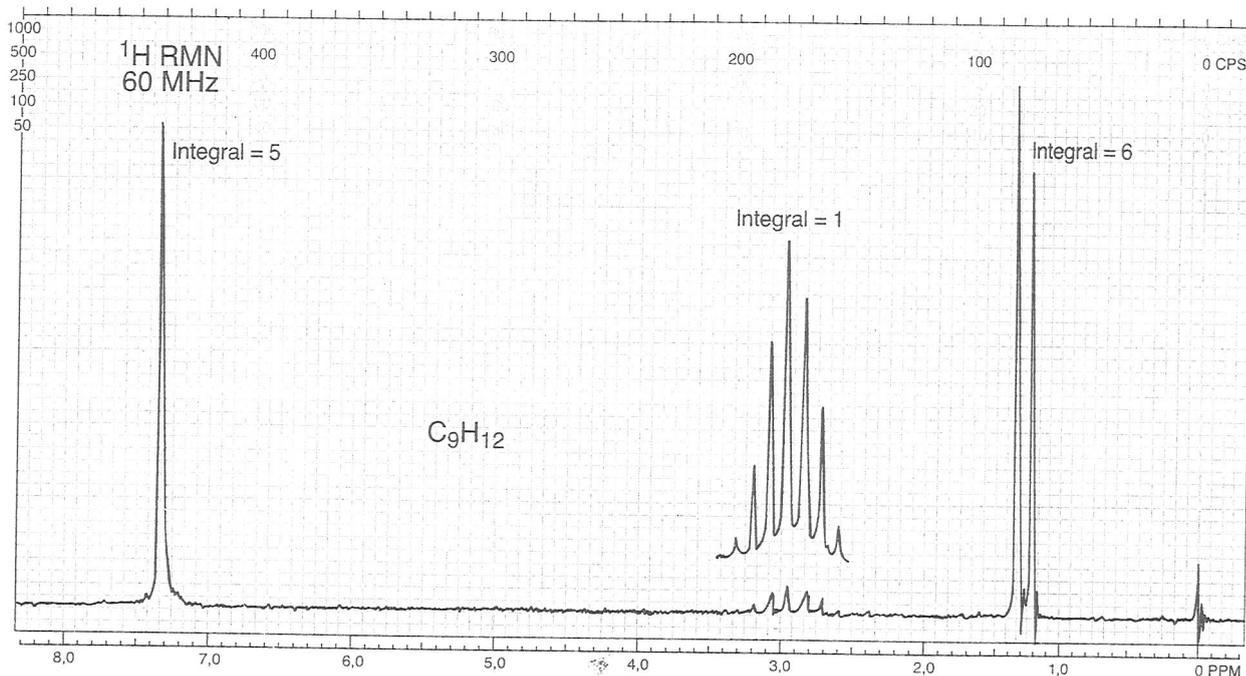
- \*11. Que espectro seria esperado para a seguinte molécula?



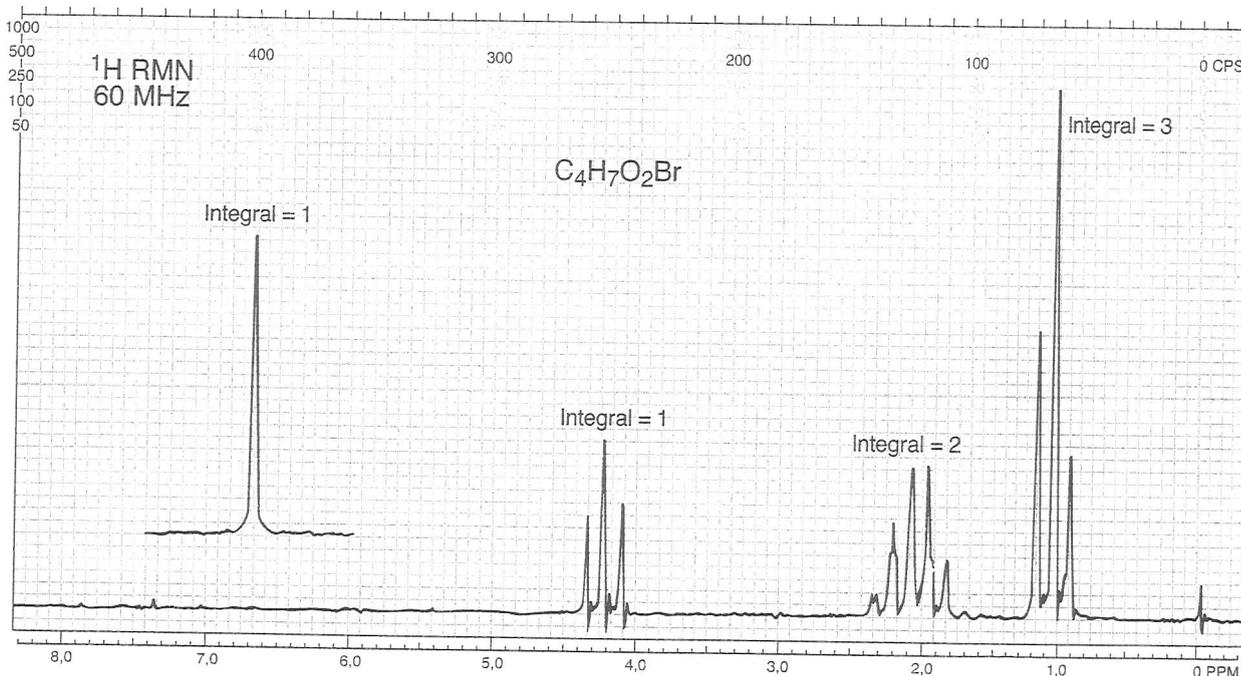
- \*12. Que configuração de prótons geraria dois tripletos de mesma área?
- \*13. Preveja a aparência do espectro de RMN do brometo de propila.
- \*14. O composto a seguir, com fórmula  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , é um éster. Dê sua estrutura e defina os valores de deslocamento químico.



- \*15. O composto a seguir é um hidrocarboneto aromático monossubstituído com fórmula  $C_9H_{12}$ . Dê sua estrutura e defina os valores de deslocamento químico.



- \*16. O composto a seguir é um ácido carboxílico que contém um átomo de bromo:  $C_4H_7O_2Br$ . Para fins de clareza, o pico em 10,97 ppm foi acrescentado no espectro (cuja escala vai apenas de 0 a 8 ppm). Qual é a estrutura do composto?



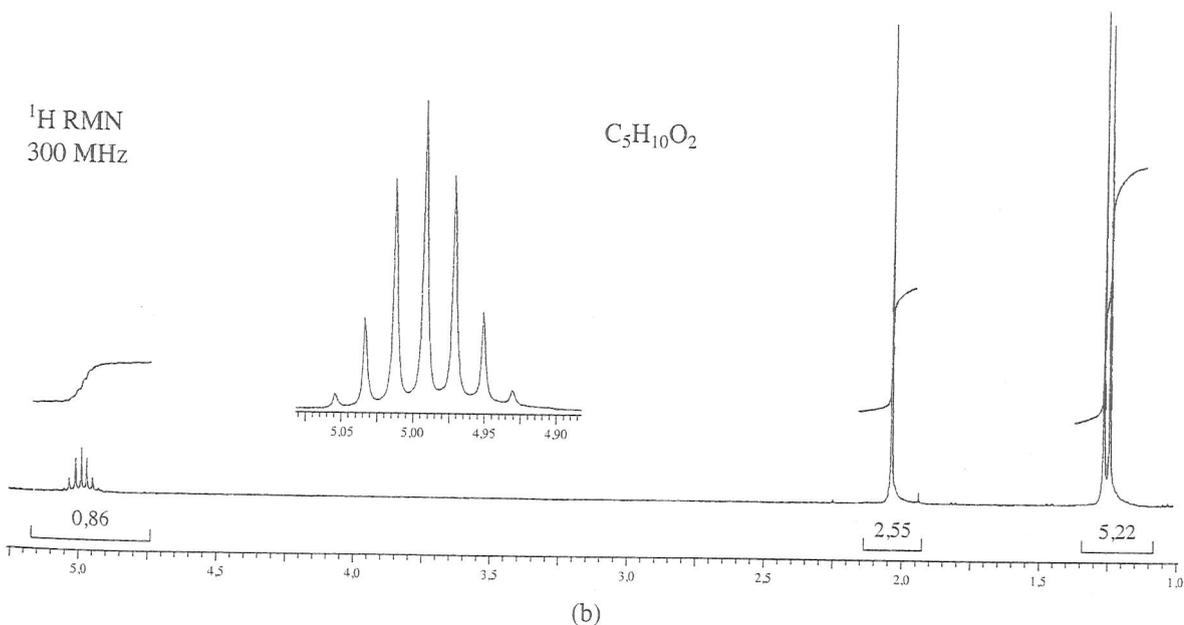
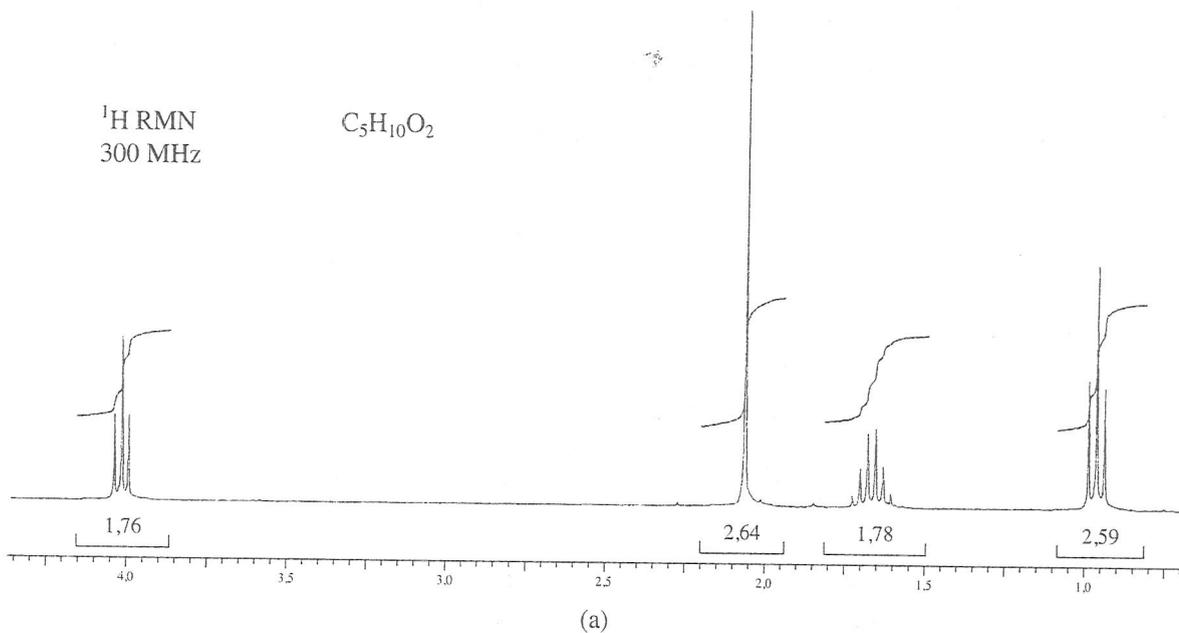
- \*17. Os compostos a seguir são ésteres isoméricos derivados do ácido acético, cada um com fórmula  $C_5H_{10}O_2$ . Cada espectro foi expandido para permitir que os padrões de separação sejam vistos. Com o primeiro espectro (17a), por exemplo, pode-se usar a curva integral traçada sobre o espectro para calcular o número de átomos de hidrogênio representados em cada multipeto. Além disso, podemos evitar a árdua tarefa de contar os quadrados ou de usar uma régua para medir a altura de cada integral! É muito mais fácil determinar os valores das integrais usando os números listados logo abaixo dos picos. Esses números são

os valores integrados da área sob os picos. São proporcionais ao número real de prótons, com uma margem de erro experimental. Processo: divida cada um dos valores integrais pelo menor valor integral para obter os valores apresentados na segunda coluna ( $1,76/1,76 = 1,0$ ;  $2,64/1,76 = 1,5$ ;  $1,77/1,76 = 1,01$ ;  $2,59/1,76 = 1,47$ ). Os valores da terceira coluna são obtidos multiplicando por 2 e arredondando os resultados. Se tudo funcionar bem, deve-se descobrir que o número total de prótons é provavelmente igual ao número de prótons na fórmula (no caso, 10 prótons).

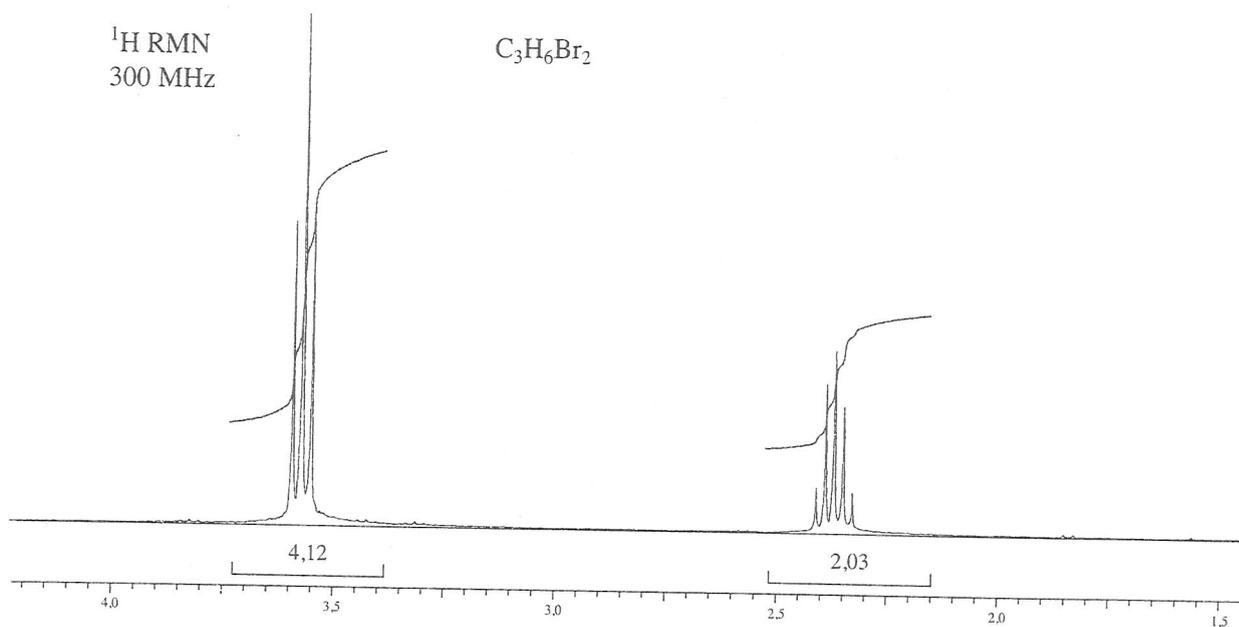
1,76	1,0	2 H
2,64	1,5	3 H
1,77	1,01	2 H
2,59	1,47	3 H
10 prótons		

Com frequência, é possível analisar o espectro e determinar visualmente os números relativos de prótons, evitando assim a abordagem matemática apresentada na tabela. Apenas pela observação, pode-se determinar que o segundo espectro (17b) produz uma razão de  $1:3:6 = 10$  H.

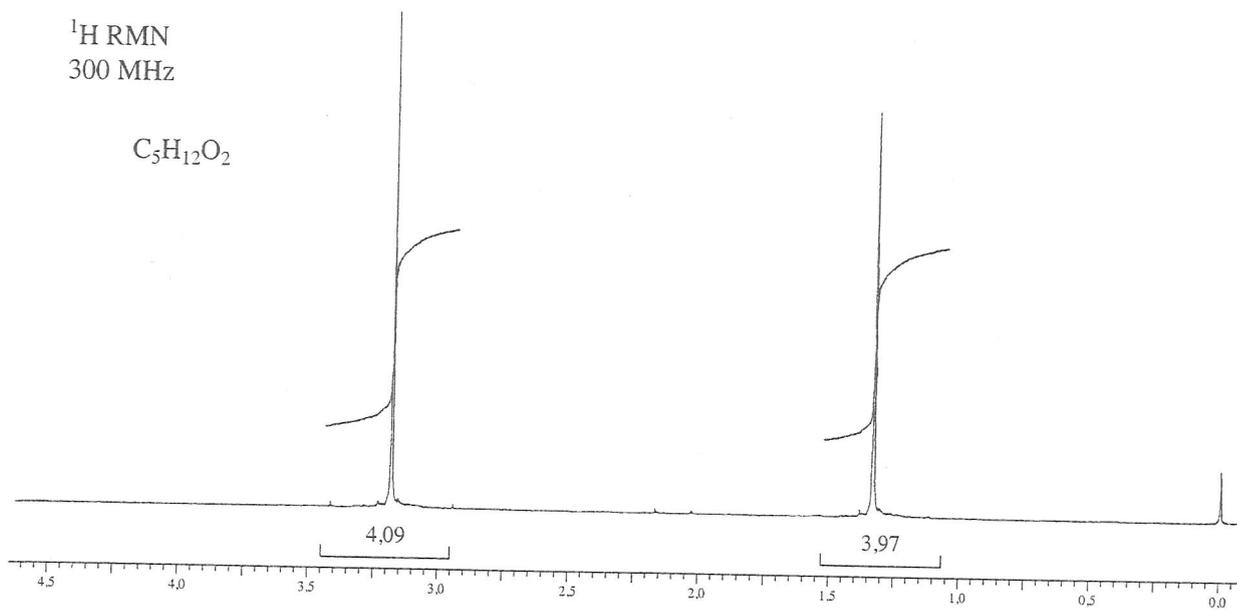
Quais são as estruturas dos dois ésteres?



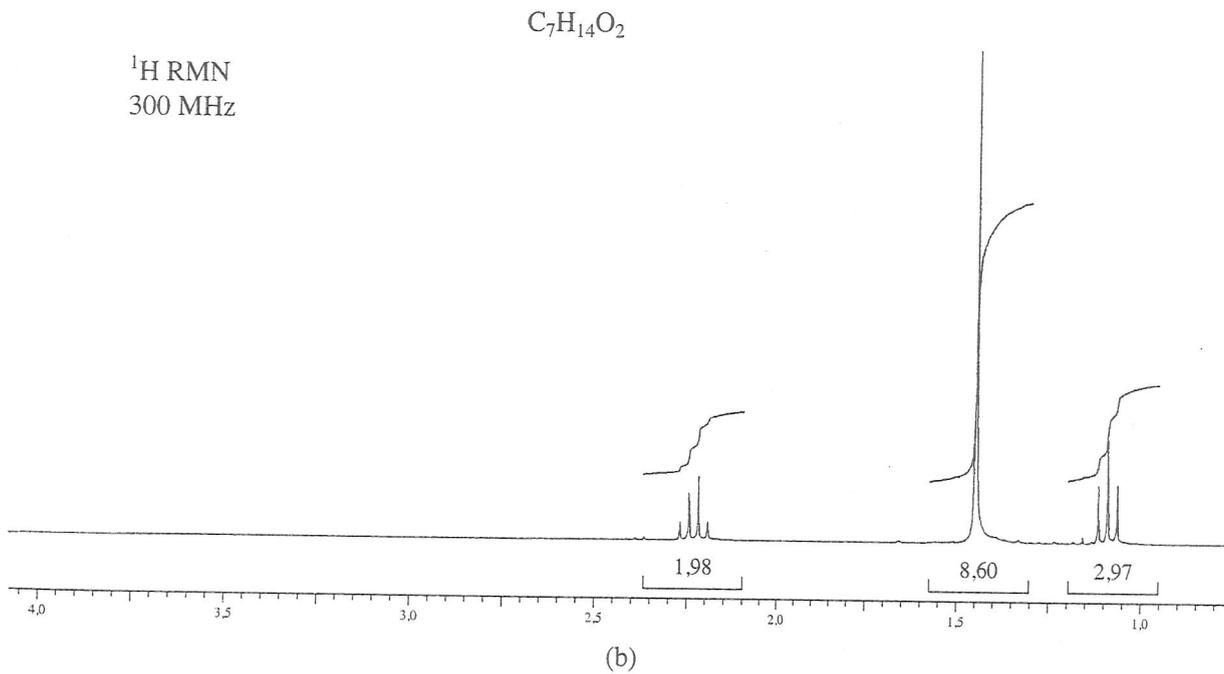
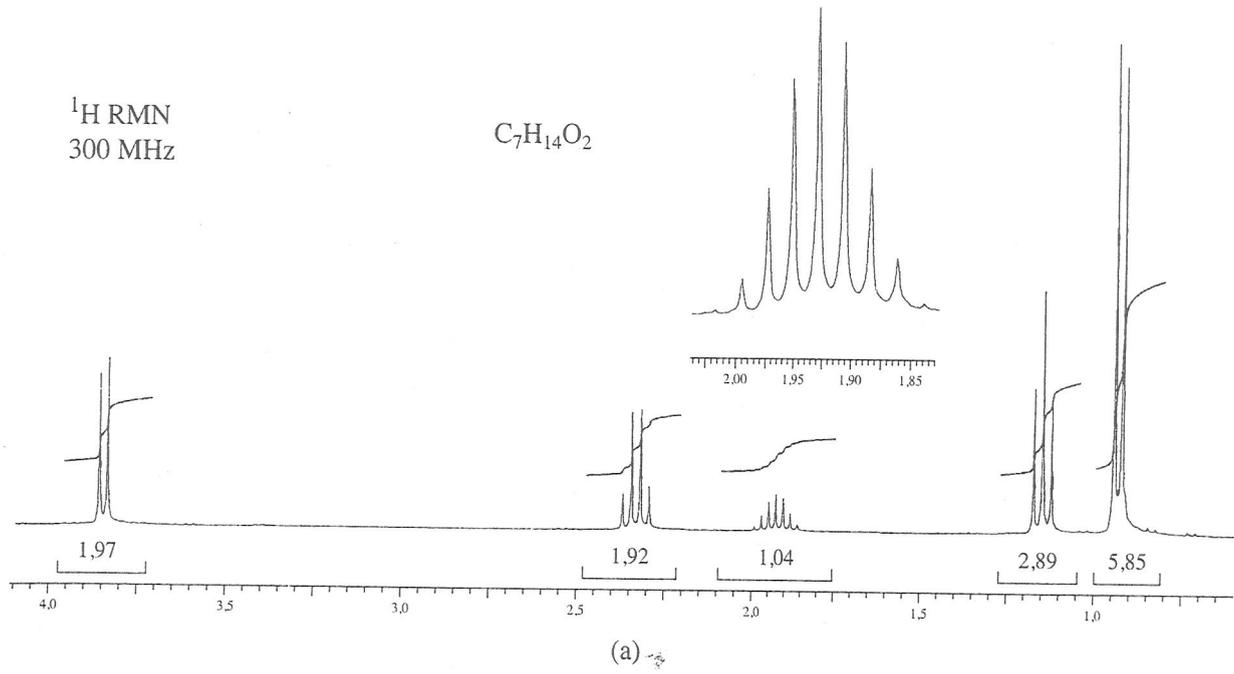
- \*18. O composto que gera o espectro de RMN a seguir tem fórmula  $C_3H_6Br_2$ . Desenhe a estrutura.

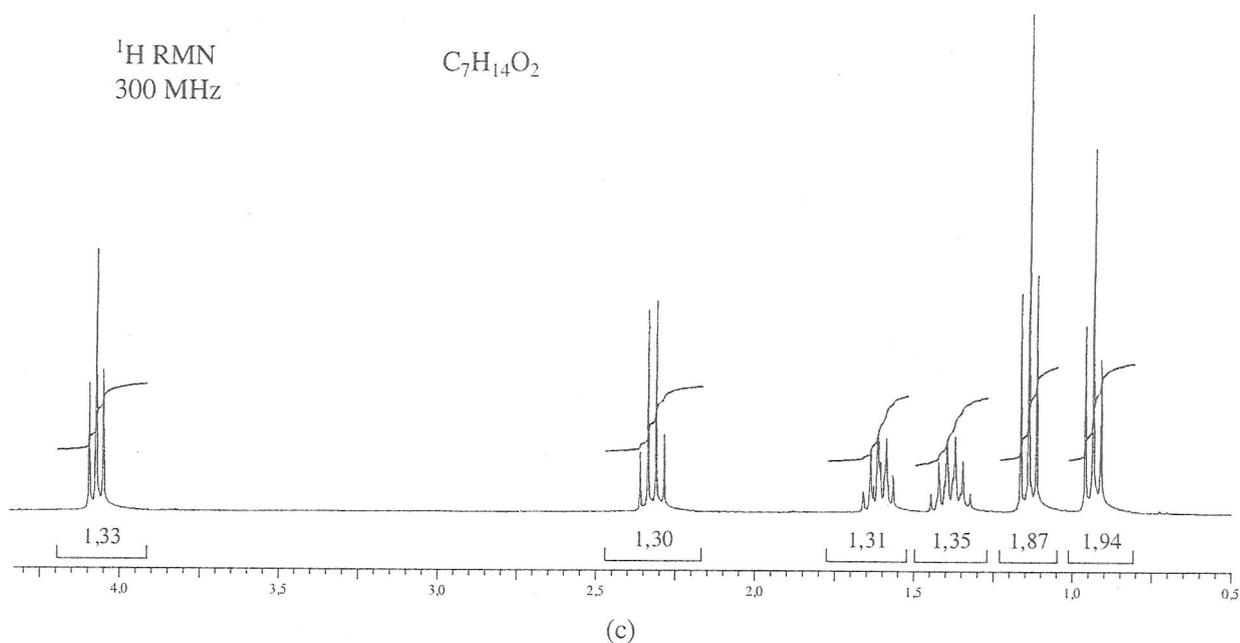


- \*19. Desenhe a estrutura de um éter com fórmula  $C_5H_{12}O_2$  que se encaixe no espectro de RMN a seguir:

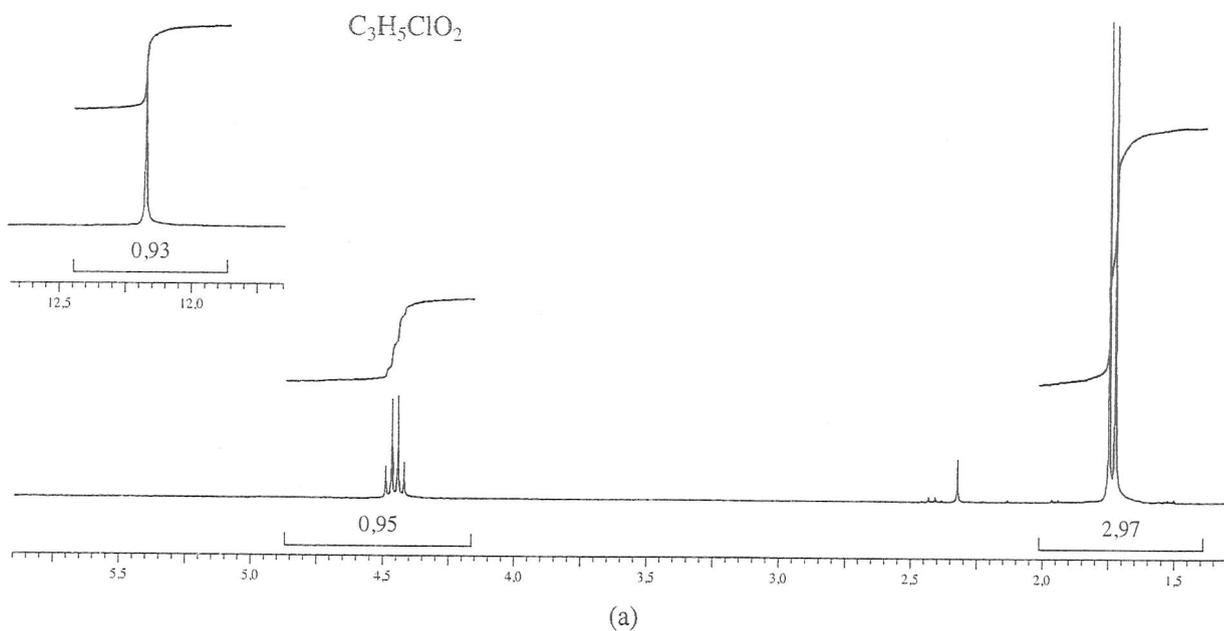


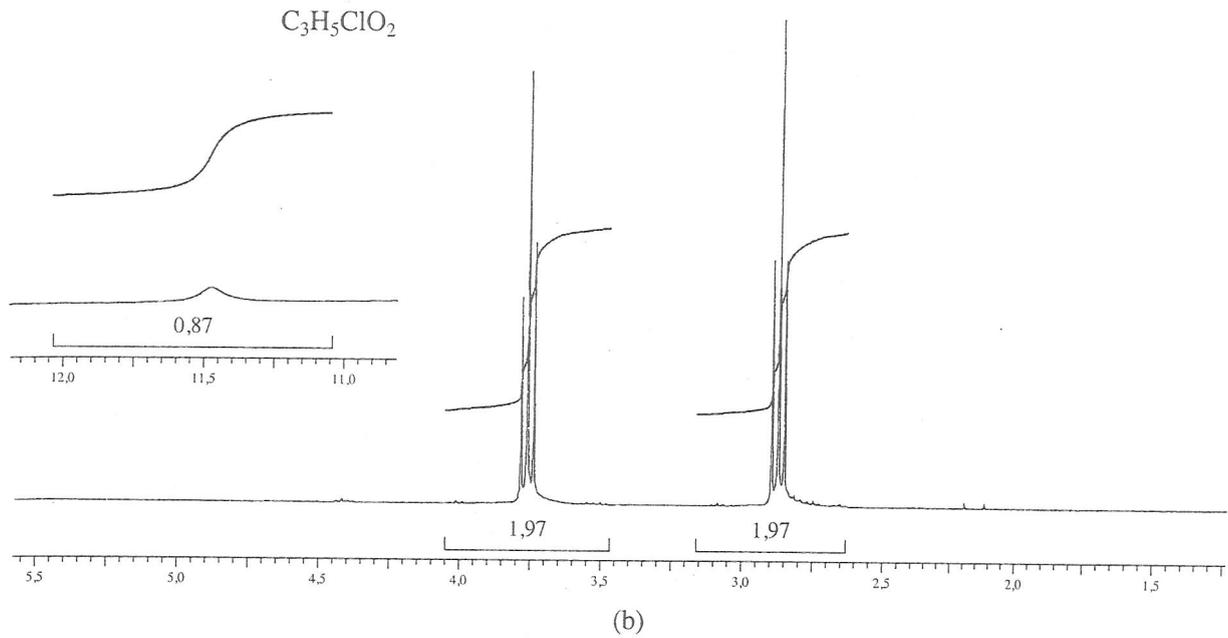
\*20. A seguir estão os espectros de RMN de três ésteres isoméricos com fórmula  $C_7H_{14}O_2$ , todos derivados de ácido propanoico. Proponha uma estrutura para cada um.



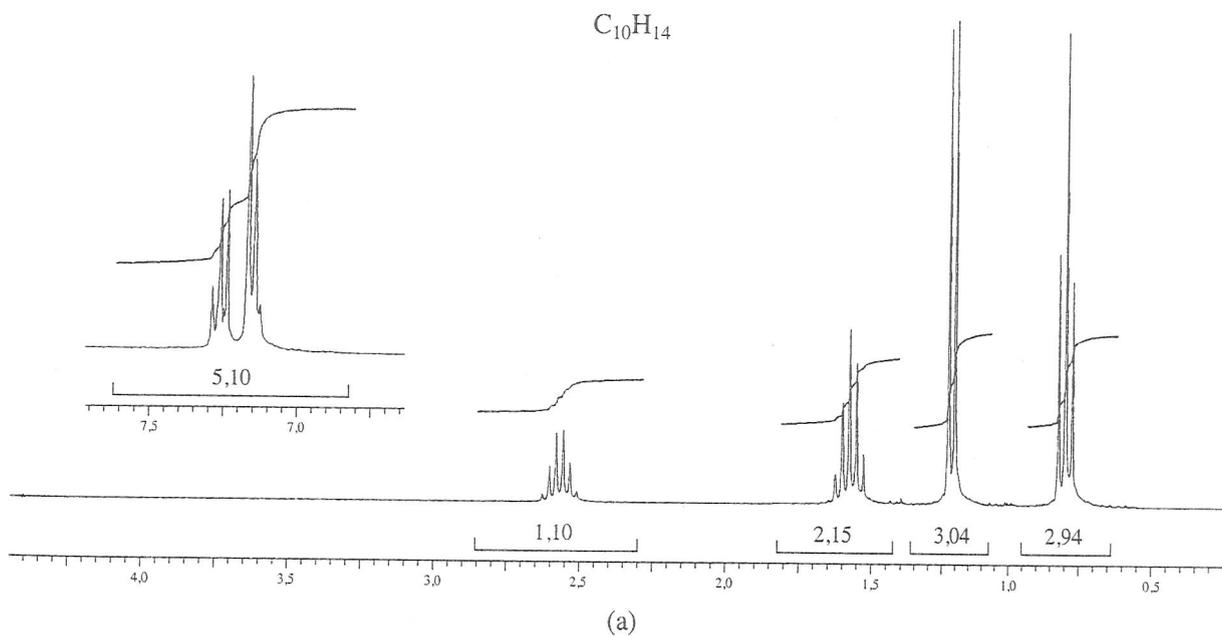


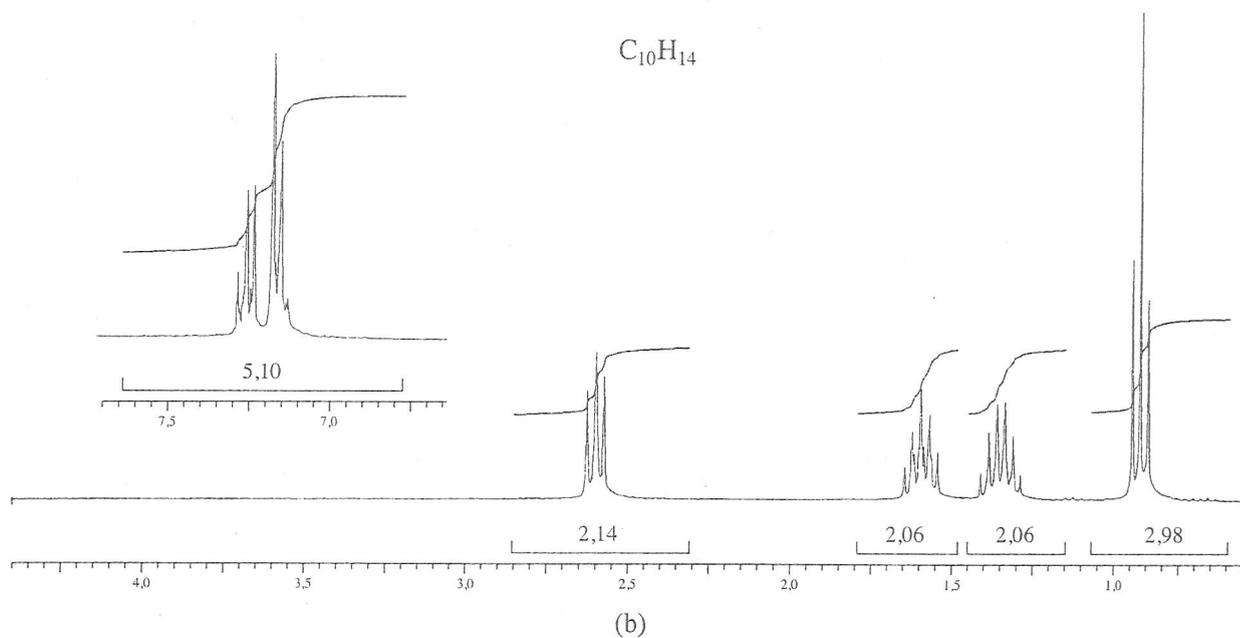
- \*21. Os espectros de RMN dos dois compostos isoméricos com fórmula  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$  são apresentados nos Problemas 21a e 21b. Os prótons de campo baixo que aparecem no espectro de RMN por volta de 12,1 e 11,5 ppm, respectivamente, são mostrados como destaque. Desenhe as estruturas dos isômeros.



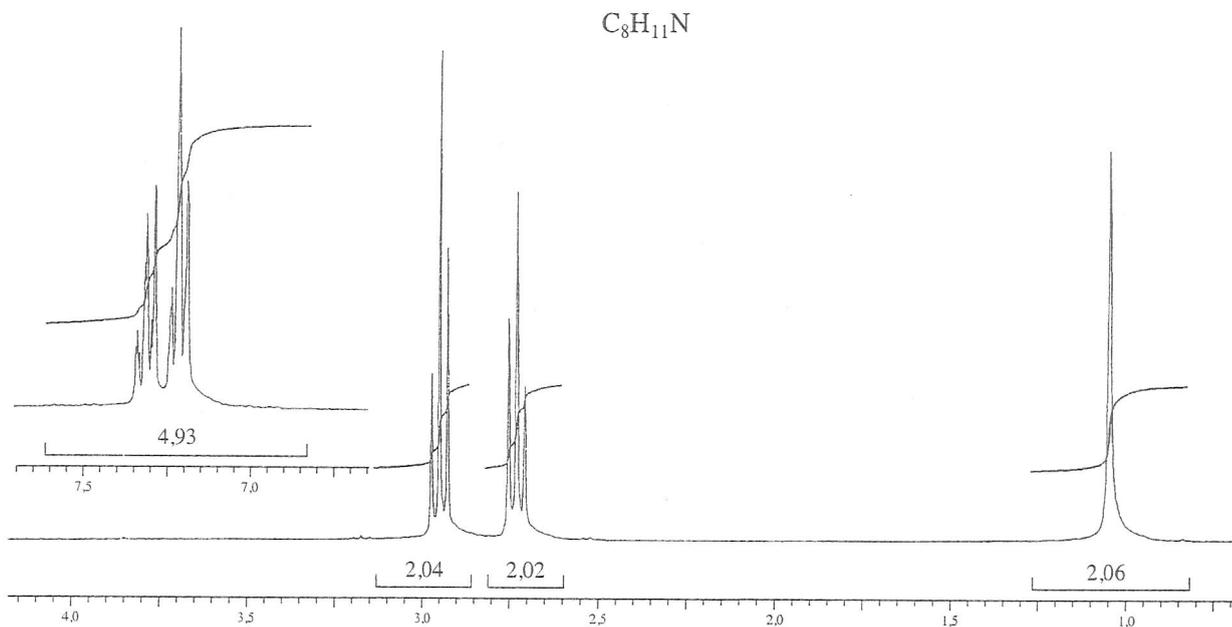


\*22. Os espectros de RMN dos dois compostos isoméricos com fórmula  $C_{10}H_{14}$  são apresentados nos Problemas 22a e 22b. Não tente interpretar a região de prótons aromáticos entre 7,1 e 7,3 ppm, exceto para determinar o número de prótons ligados ao anel aromático. Desenhe as estruturas dos isômeros.

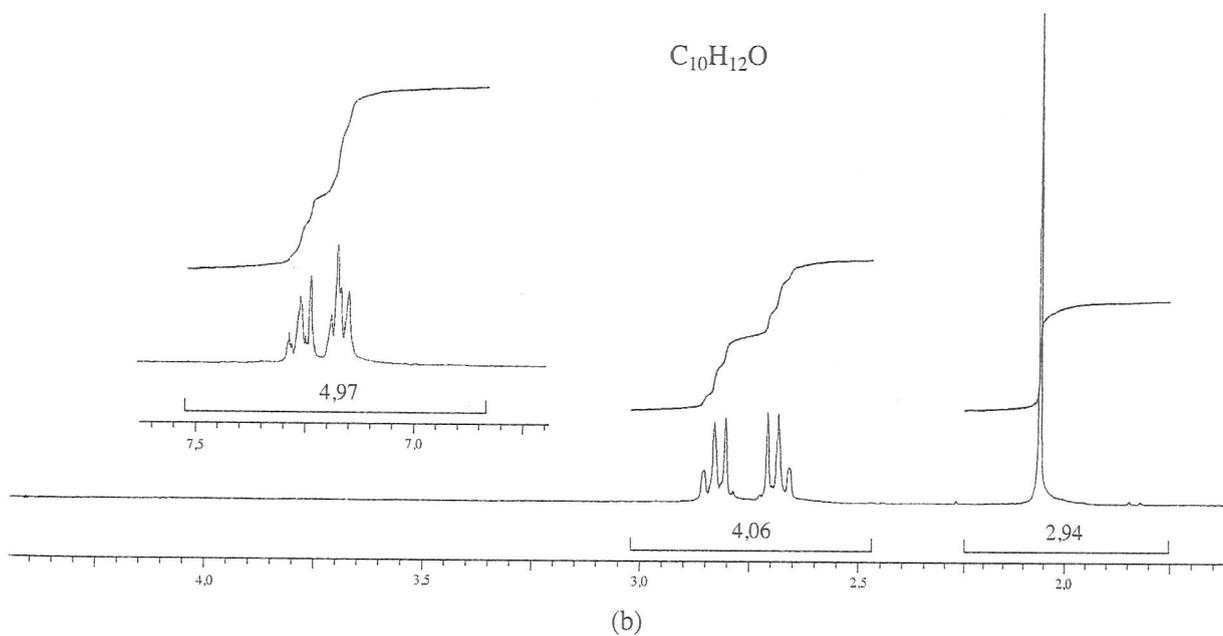
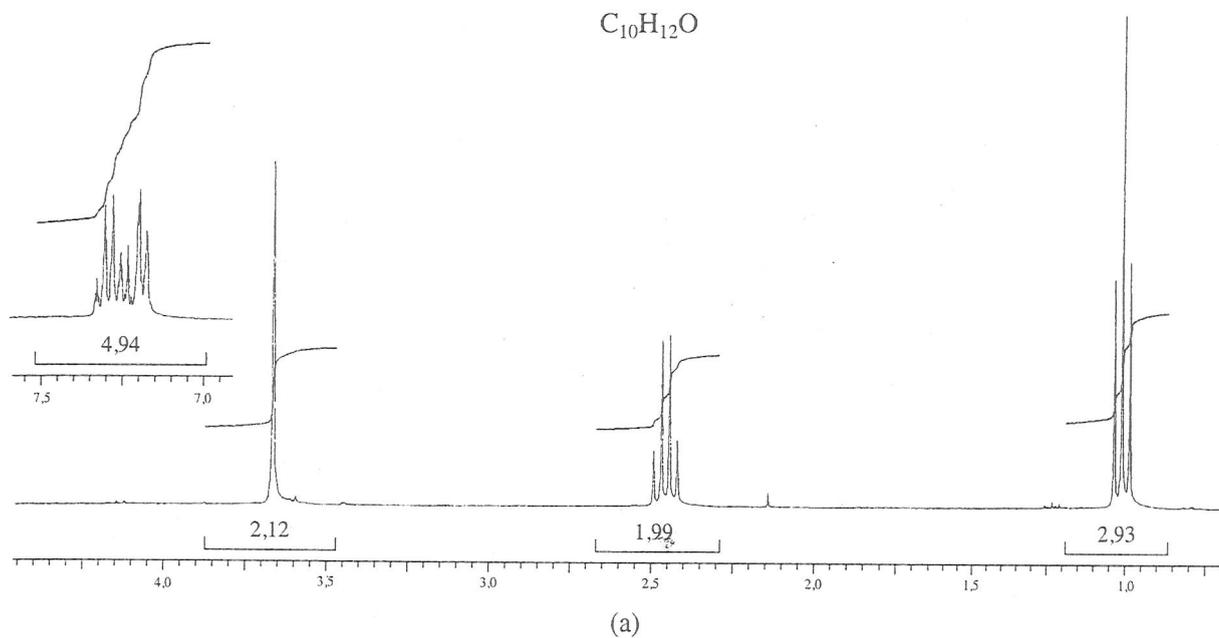




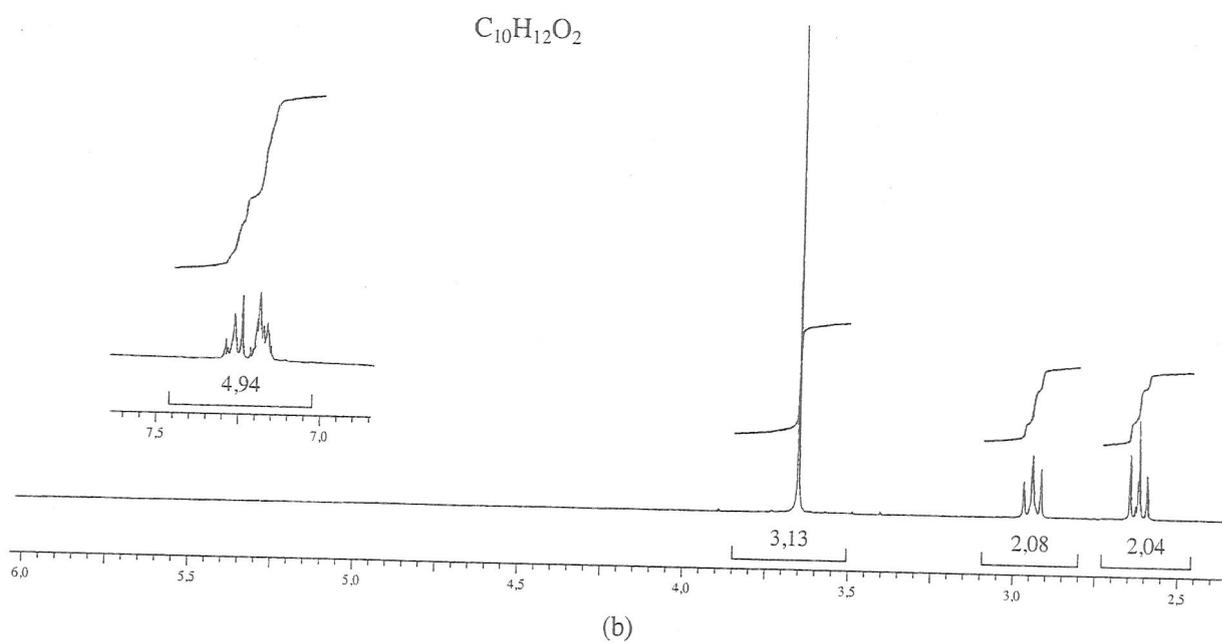
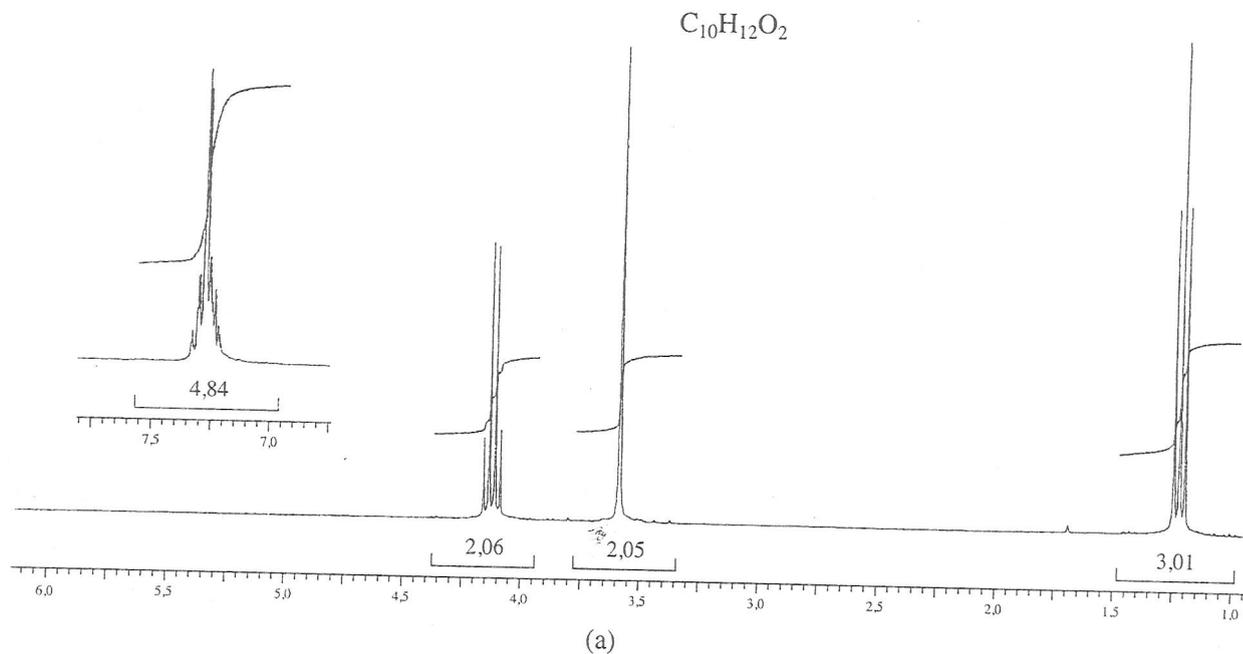
- \*23. É apresentado o espectro de RMN do composto com fórmula  $C_8H_{11}N$ . O espectro no infravermelho apresenta um duplete por volta de  $3350\text{ cm}^{-1}$ . Não tente interpretar a área de prótons aromáticos entre 7,1 e 7,3 ppm, exceto para determinar o número de prótons ligados ao anel aromático. Desenhe a estrutura do composto.

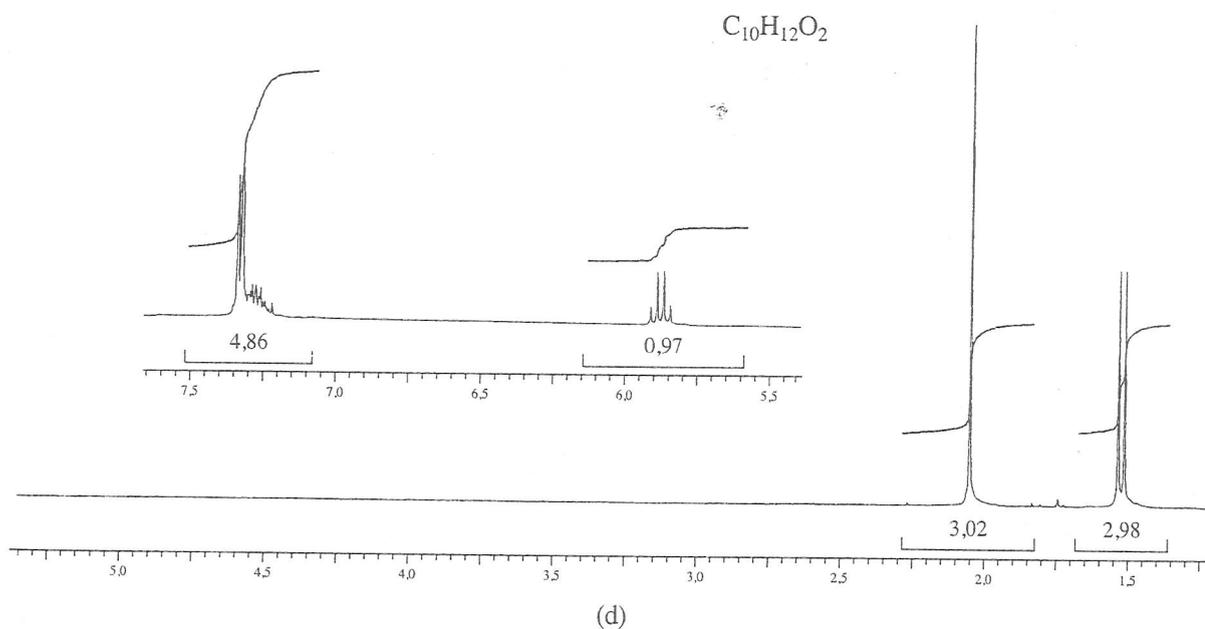
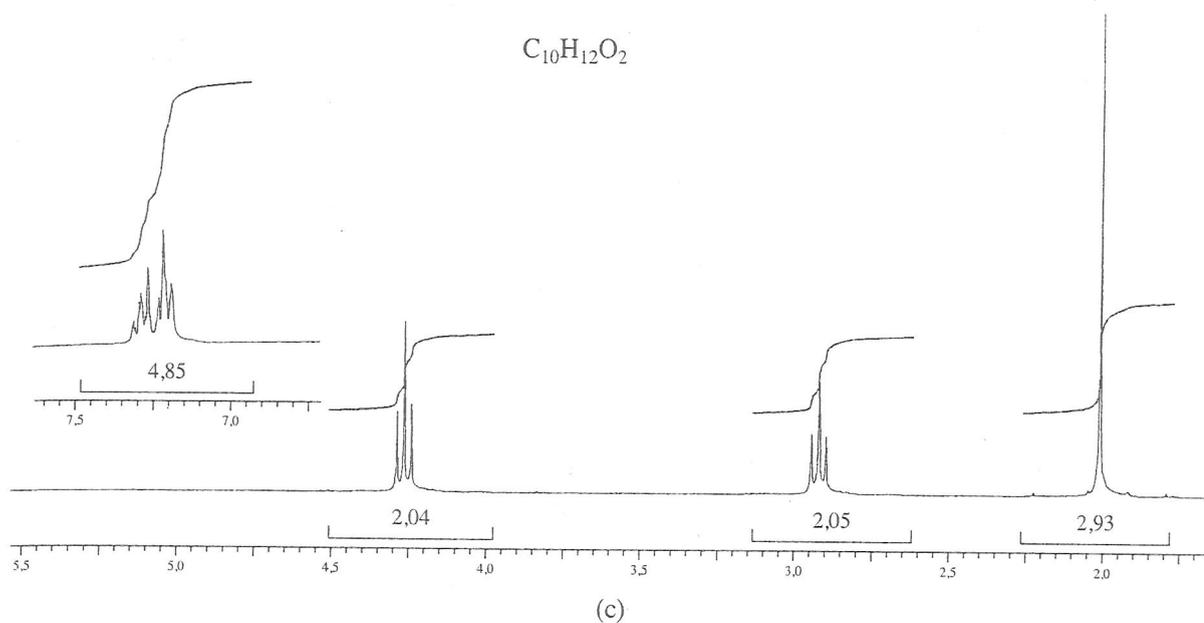


24. São apresentados os espectros de RMN de dois compostos isoméricos com fórmula  $C_{10}H_{12}O$ . Os espectros de infravermelho deles apresentam bandas fortes próximas de  $1715\text{ cm}^{-1}$ . Não tente interpretar a região de prótons aromáticos entre 7,1 e 7,4 ppm, exceto para determinar o número de prótons ligados ao anel aromático. Desenhe as estruturas dos compostos.

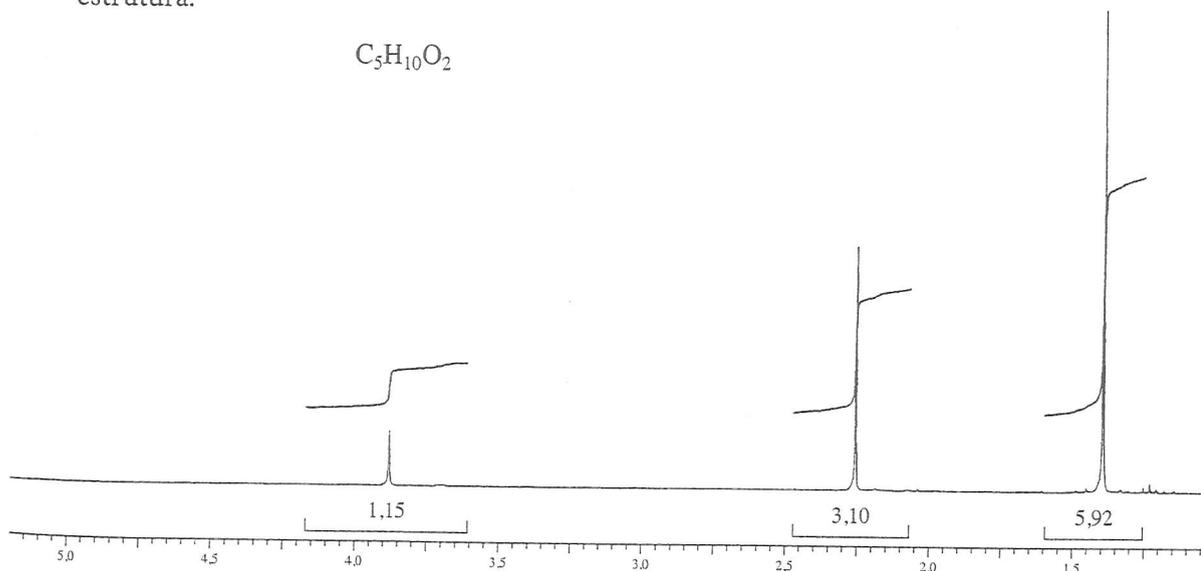


25. São apresentados os espectros de RMN (Figuras a, b, c e d), de quatro compostos isoméricos com fórmula  $C_{10}H_{12}O_2$ . Os espectros no infravermelho deles apresentam bandas fortes próximas de  $1735\text{ cm}^{-1}$ . Não tente interpretar a região de prótons aromáticos entre 7,0 e 7,5 ppm, exceto para determinar o número de prótons ligados ao anel aromático. Desenhe as estruturas dos compostos.

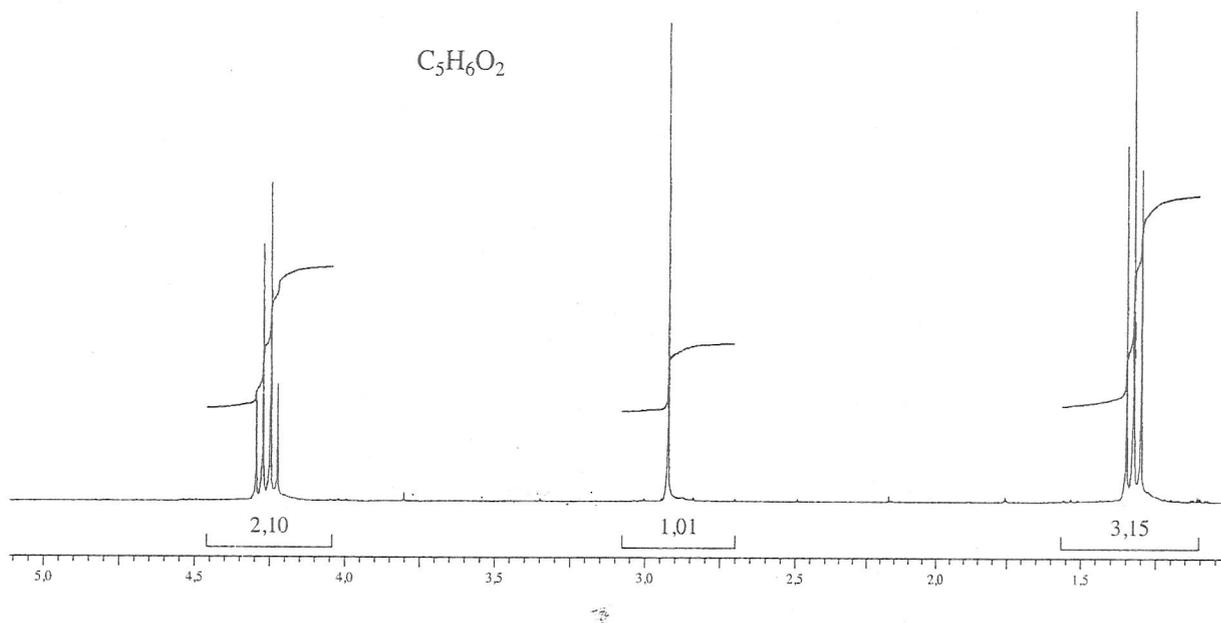




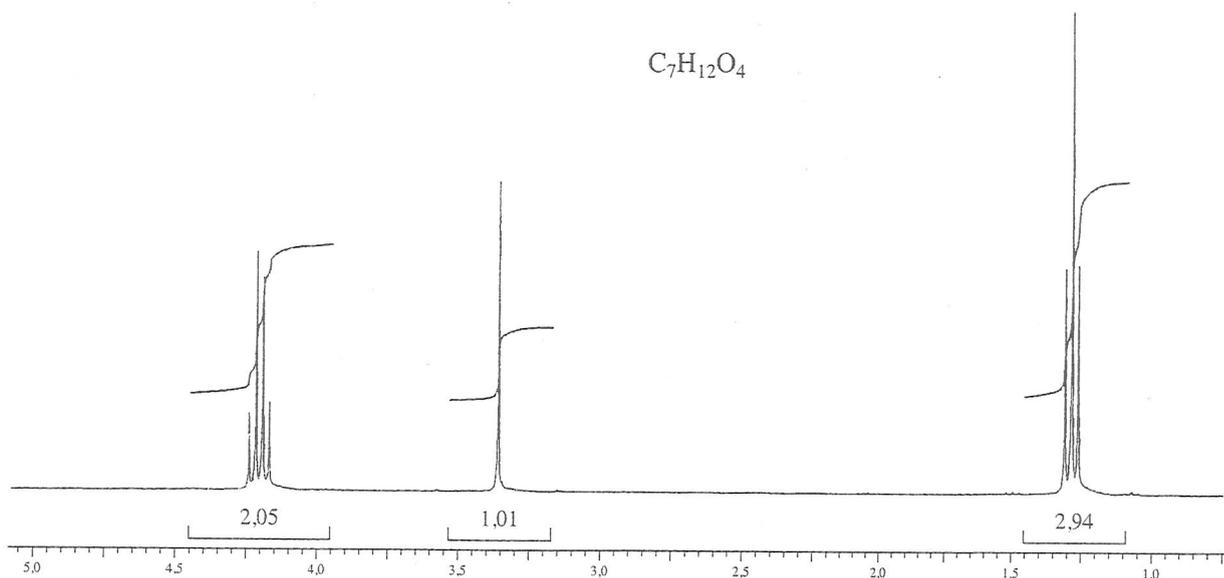
26. Além do espectro de RMN a seguir, este composto, com fórmula  $C_5H_{10}O_2$ , apresenta bandas em  $3450\text{ cm}^{-1}$  (larga) e  $1713\text{ cm}^{-1}$  (forte) no espectro no infravermelho. Desenhe sua estrutura.



27. A seguir é mostrado o espectro de RMN de um éster com fórmula  $C_5H_6O_2$ . O espectro no infravermelho apresenta bandas de intensidade média em  $3270$  e  $2118\text{ cm}^{-1}$ . Desenhe a estrutura do composto.



28. A seguir é mostrado o espectro de RMN de um composto com fórmula  $C_7H_{12}O_4$ . O espectro no infravermelho tem absorção intensa em  $1740\text{ cm}^{-1}$  e várias bandas intensas entre  $1333$  e  $1035\text{ cm}^{-1}$ . Desenhe a estrutura do composto.



## REFERÊNCIAS

- AULT, A.; DUDEK, G. O. *NMR: an introduction to nuclear magnetic resonance spectroscopy*. San Francisco: Holden-Day, 1976.
- BERGER, S.; BRAUN, S. *200 and more nmr experiments*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- CREWS, P.; RODRIGUEZ, J.; JASPARS, M. *Organic spectroscopy*. Nova York: Oxford University Press, 1998.
- FRIEBOLIN, H. *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*. 4. ed. Nova York: VCH Publishers, 2005.
- GUNTHER, H. *NMR spectroscopy*. 2. ed. Nova York: John Wiley and Sons, 1995.
- JACKMAN, L. M.; STERNHELL, S. *Nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry*. 2. ed. Nova York: Pergamon Press, 1969.
- LAMBERT, J. B. *et al. Introduction to organic spectroscopy*. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1998.
- MACOMBER, R. S. *NMR spectroscopy: essential theory and practice*. Nova York: Harcourt, Brace Jovanovich, 1988. College Outline Series.
- MACOMBER, R. S. *A complete introduction to modern NMR spectroscopy*. Nova York: John Wiley and Sons, 1997.
- SANDERS, J. K. M.; HUNTER, B. K. *Modern NMR spectroscopy: a guide for chemists*. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7. ed. Nova York: John Wiley and Sons, 2005.
- WILLIAMS, D. H.; FLEMING, I. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. 4. ed. Londres: McGraw-Hill, 1987.
- YODER, C. H.; SCHAEFFER, C. D. *Introduction to multinuclear NMR*. Menlo Park: Benjamin-Cummings, 1987.

**Programas de computador que ensinam espectroscopia**

- CLOUGH, F. W. "Introduction to spectroscopy", versão 2.0 para MS-DOS e Macintosh, Trinity Software, 607 Tenney Mtn. Highway, Suite 215, Plymouth, NH 03264. Disponível em: <www.trinitysoftware.com>.
- PAVIA, D. L. "Spectral interpretation", versão MS-DOS, Trinity Software, 607 Tenney Mtn. Highway, Suite 215, Plymouth, NH 03264. Disponível em: <www.trinitysoftware.com>.
- SCHATZ, P. F. "Spectrabook I and II", versão MS-DOS, e "Spectradeck I and II", versão Macintosh, Falcon Software, One Hollis Street, Wellesley, MA 02482. Disponível em: <www.falcon-software.com>.

**Sites**

- [http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi)  
Sistema de Dados Espectrais Integrados para Compostos Orgânicos, Instituto Nacional de Materiais e Pesquisas Químicas, Research, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japão. Esse banco de dados inclui espectros de infravermelho e de massa, além de dados de RMN (próton e carbono-13) de um grande número de compostos.
- <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/>  
O Departamento de Química e Bioquímica da Universidade da Califórnia em Los Angeles (Ucla), associado ao Laboratório Isótopo da Universidade de Cambridge, mantém o site

WebSpectra que oferece problemas de espectroscopia RMN e IV que poderão ser interpretados pelos estudantes. Oferece links para outros sites com problemas a serem resolvidos por estudantes.

<http://www.nd.edu/~smithgrp/structure/workbook.html>

Problemas combinados de estrutura oferecidos pelo grupo Smith da Universidade Notre Dame.

### Compilações de espectros

AULT, A.; AULT, M. R. *A handy and systematic catalog of NMR spectra, 60 MHz with some 270 MHz*. Mill Valley, CA: University Science Books, 1980.

POUCHERT, C. J. *The Aldrich Library of NMR spectra, 60 MHz*. 2. ed. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, 1983.

POUCHERT, C. J.; BEHNKE, J. *The Aldrich Library of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT-NMR spectra, 300 MHz*. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, 1993.

PRETSCH, E.; BUHLMANN, J. P.; AFFOTTER, C. *Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data*. 3. ed. Berlim: Springer, 2000.