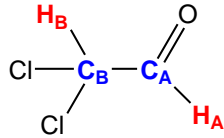


ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

Considerações gerais:



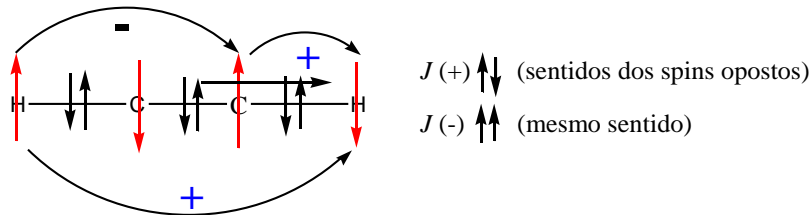
-Definição: é a interação entre o spin nuclear de um átomo com o spin dos núcleos vizinho através da ligações

Constante de acoplamento (J): separação em Hz entre as linhas de um multipleteo

-Multiplicidade (m): número de linha de um multipleteo.

Depende do spin (I) e do nº de núcleos vizinhos
Regra da multiplicidade: $m = 2nI + 1$

-Sinal de :



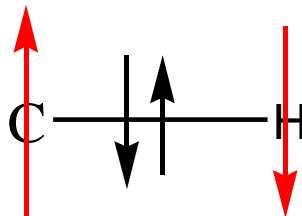
-Representação de J: ${}^n J_{XY}$

$n = n^\circ$ de ligações entre spins
 $XY =$ núcleos acoplados

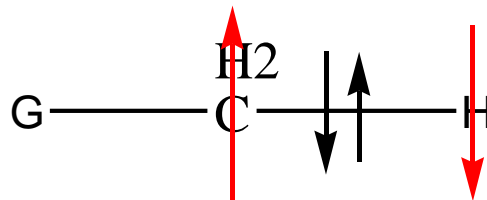
ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

Mecanismo de acoplamento spin-spin

-Interação dipolar entre os momentos magnéticos nucleares e eletrônicos.



-O momento nuclear interage com a corrente eletrônica produzida pelo movimento dos elétrons em torno do núcleo.



- Quando **G** é um grupo **retirador** de elétrons → **umenta** *J*.
- Quando **G** é um grupo **doador** de elétrons → **diminui** *J*.

ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

MAGNITUDE DO ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

Acoplamento carbono-hidrogênio

Acoplamento $^1J_{\text{CH}}$ (^{13}C - ^1H)

Efeito da hibridização: proporcional ao caracter de “s”.

sp^3 (–C–H) ~125 Hz

sp^2 (=C–H) ~170 Hz

sp ($\equiv\text{C}$ –H) ~250 Hz

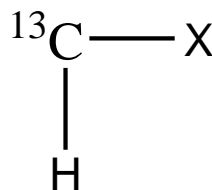
ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

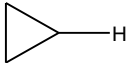
Efeito do substituinte no acoplamento spin-spin

Em carbono sp^3 para $^1J_{CH}$

- J aumenta com a eletronegatividade de X.

-O efeito do substituinte é aditivo.

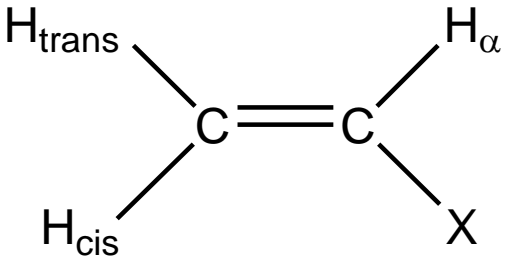


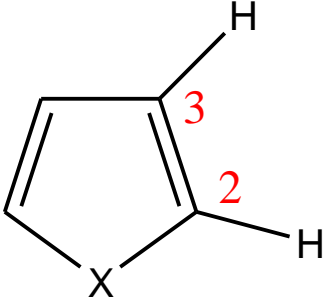
Composto	$^1J_{CH}$ (Hz)	Composto	$^1J_{CH}$ (Hz)
CH ₄	125	(CH ₃) ₄ Si	118
CH ₃ Cl	150	CH ₃ - <u>CH</u> ₂ CH ₃	119
CH ₂ Cl ₂	178		161
CHCl ₃	209		

ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

Efeito do substituinte no acoplamento spin-spin

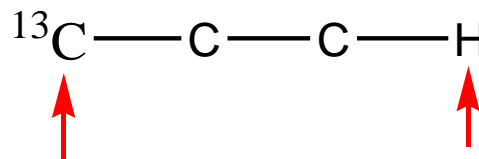
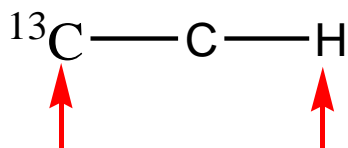
Em carbono sp^2 para $^1J_{CH}$

	X	α	cis	trans
	F	200	159	162
	Cl	195	163	161
	CHO	162	157	162
	CN	177	163	165

	X	C2-H2	C3-H3
	O	201	175
	NH	184	170
	S	185	167
	CH ₂	170	170

ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

Acoplamentos ${}^2J_{\text{CH}}$ e ${}^3J_{\text{CH}}$



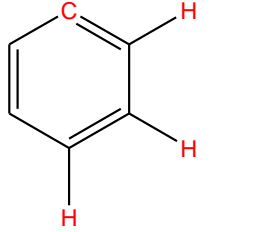
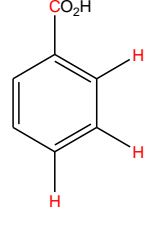
*A magnitude do acoplamento é geralmente entre 0-10 Hz.

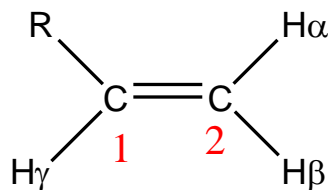
Comp.	*CR	CH ₃	CCl ₃	CHO	CN	C≡C
CH ₃ -*CR	${}^2J_{\text{CH}}$	-4,5	5,9	-6,6	9,9	-10,6
(CH ₃) ₃ C-*CR	${}^3J_{\text{CH}}$	4,6	---	4,6	5,4	---

Composto	${}^2J_{\text{CH}}$ (Hz)	Composto	${}^3J_{\text{CH}}$ (Hz)
CH ₃ -CH ₃	-4,5	HC≡C-CH ₃	4,8
CH ₂ =CH ₂	-2,4	HC≡C-CH ₃	3,6
CH≡CH	49,3		

ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

Outros exemplos de acoplamentos CH a longa distância

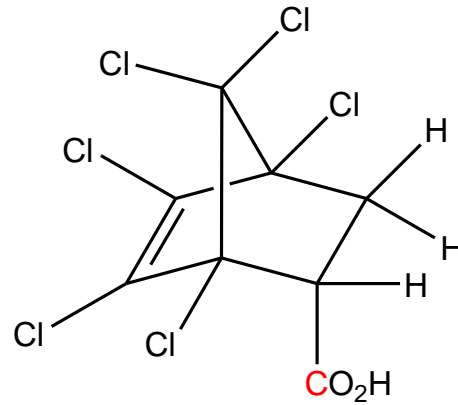
	${}^2J_{CH} = 1,0$		${}^3J_{CH} = 4,0$
	${}^3J_{CH} = 7,4$		${}^4J_{CH} = 1,1$
	${}^4J_{CH} = -1,1$		${}^5J_{CH} = 0,5$



R	CO ₂ H	Cl	OAc
${}^2J_{cis} (C_1H_\alpha)$	-4,6	-8,3	-7,9
${}^2J_{trans} (C_1H_\beta)$	1,6	7,1	7,6
${}^2J (C_2H_\gamma)$	-0,6	6,8	9,7

ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

Compostos bicíclicos



$${}^2J_{\text{CH}} = -6,4$$

$${}^3J_{\text{CH(cis)}} = 4,5$$

$${}^3J_{\text{CH(trans)}} = 2,5$$



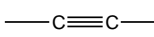
ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

Acoplamento $^1J_{CC}$ (^{13}C - ^{13}C)

-Magnitude de $^1J_{CC}$: menor que $^1J_{CH}$ (μ do ^{13}C é 4X menos do que o μ do 1H).

-Para se observar J_{CC} é quase que necessário se enriquecer a molécula com isótopos de ^{13}C .

Problema: abundância natural do ^{13}C (1,1%) \rightarrow pequena probabilidade de se encontrar moléculas com dois ^{13}C vizinhos).

Estrutura	$^1J_{CC}$ (Hz)	Composto	$^1J_{CC}$ (Hz)
	35 - 40	CH ₃ CH ₂ OH	37,3
	65 - 75	CH ₃ C(O)CH ₃	40,1
	170 - 175	CH ₃ CO ₂ H	56,7
		CH ₃ CN	56,5
		H ₃ C-CH ₃	34,6
		H ₂ C=CH ₂	67,6
		PhCN	80,3
		H-C≡C-H	171,5






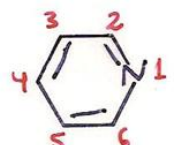
Correlação entre $^1J_{CH}$ e $^1J_{CC}$

$$^1J_{CC} = 0,27 \ ^1J_{CH}$$

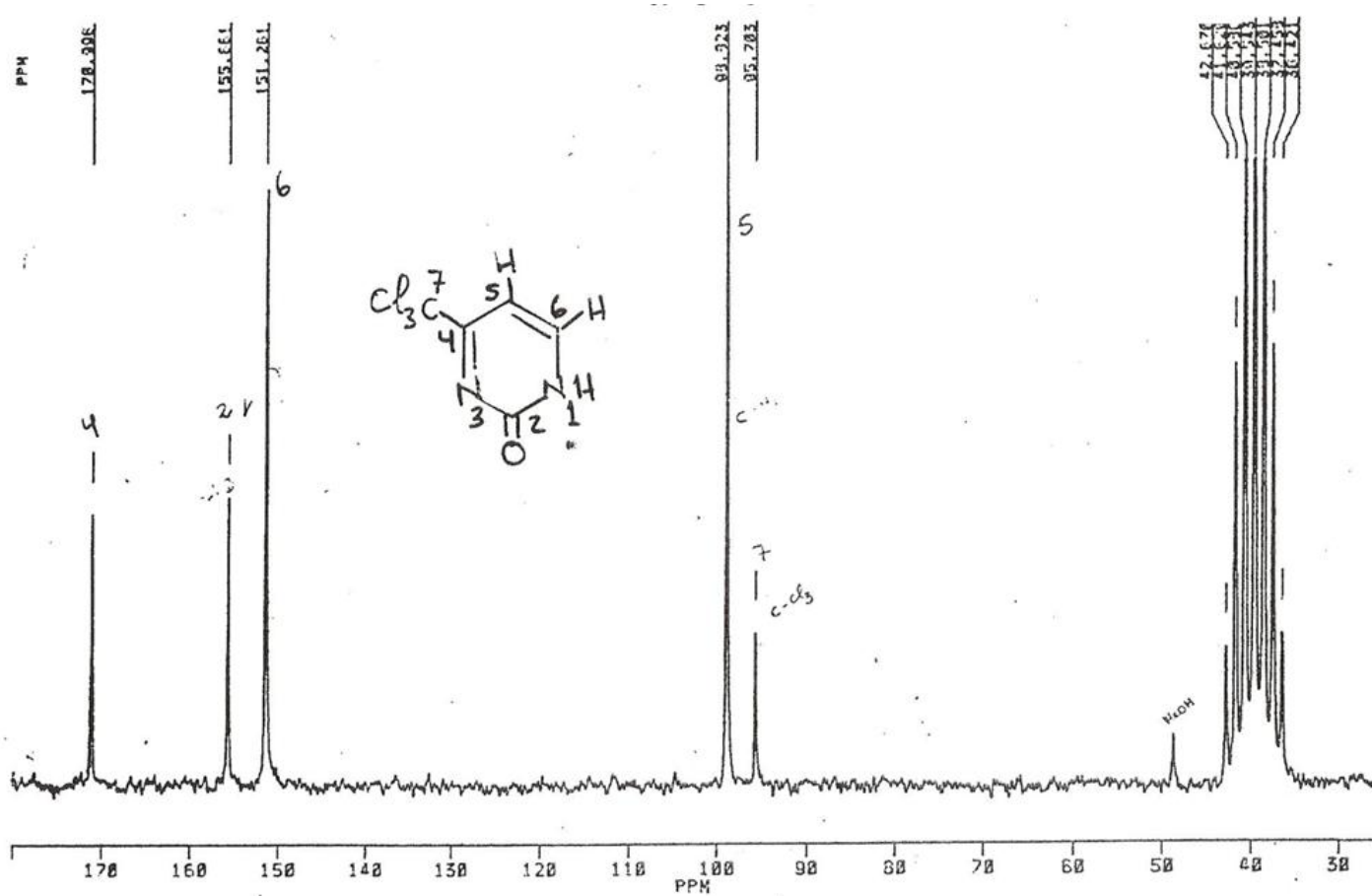
ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

Acoplamentos $^2J_{CC}$ e $^3J_{CC}$

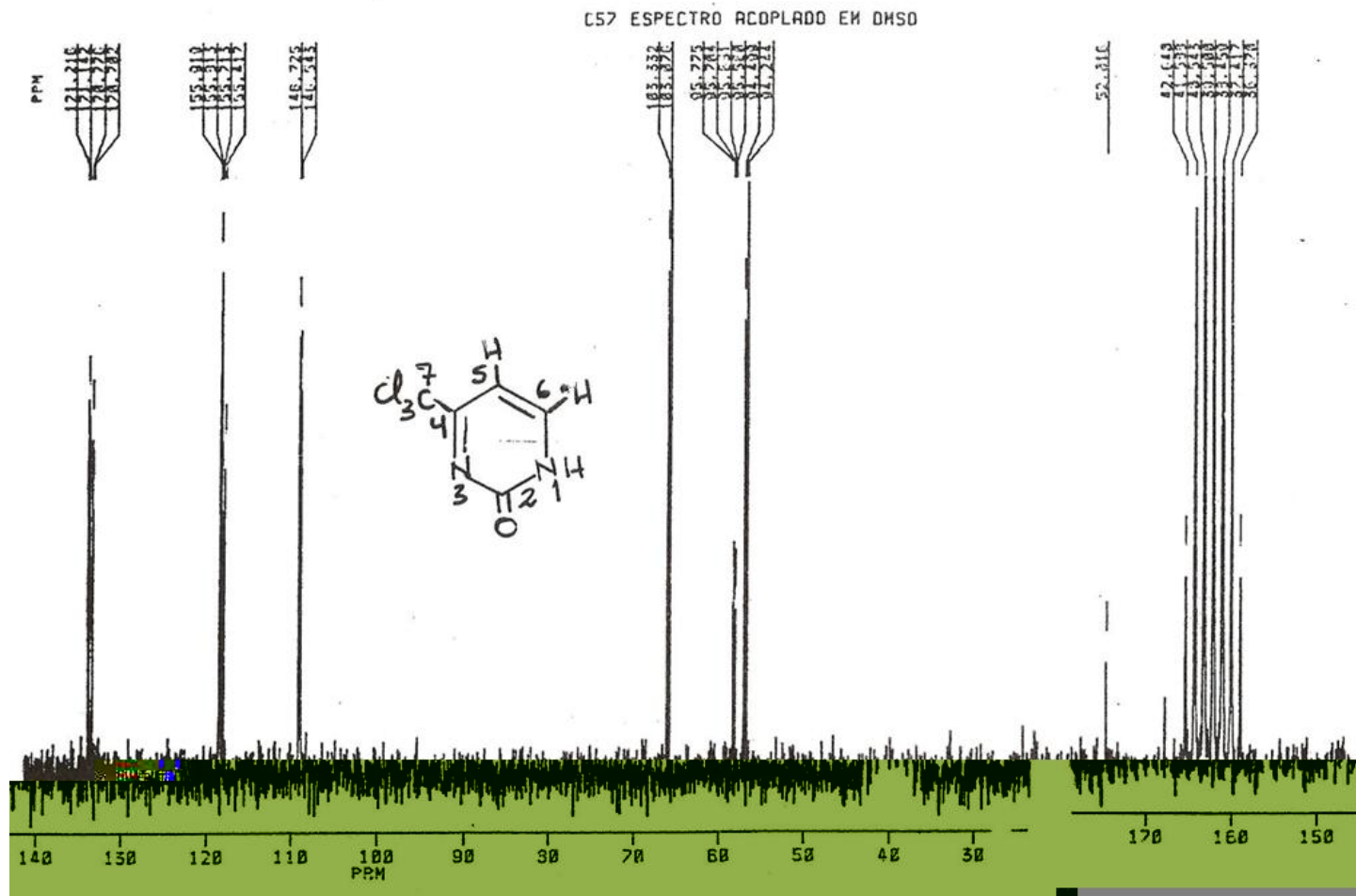


$CH_3^*CH_2-C(OH)(CH_3)^*$	$\frac{^2J_{CC}(H_3)}{2,4}$	$CH_3^*CH_2-C(OH)(CH_3)^*$	$\frac{^3J_{CC}(H_3)}{1,9}$
$CH_3^*CH_2CH_2CO_2H^*$	1,8	$CH_3^*CH_2CH_2CO_2H^*$	3,6
	1,7		3,2
	$\sim 0,0$		$< 0,5$
$CH_3^*C(=O)CH_3^*$	16		4,0
$CH_3^*C(=O)CH_2CH_3^*$	15,2		$J_{2,5} = 14,0$
$CH_3^*-C\equiv C^*H$	11,8		
$CH_3^*CH_2^*CN$	33		

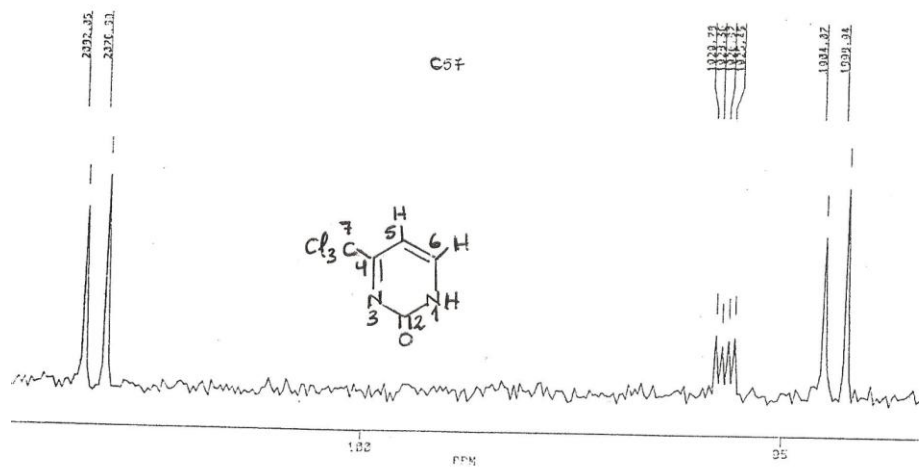
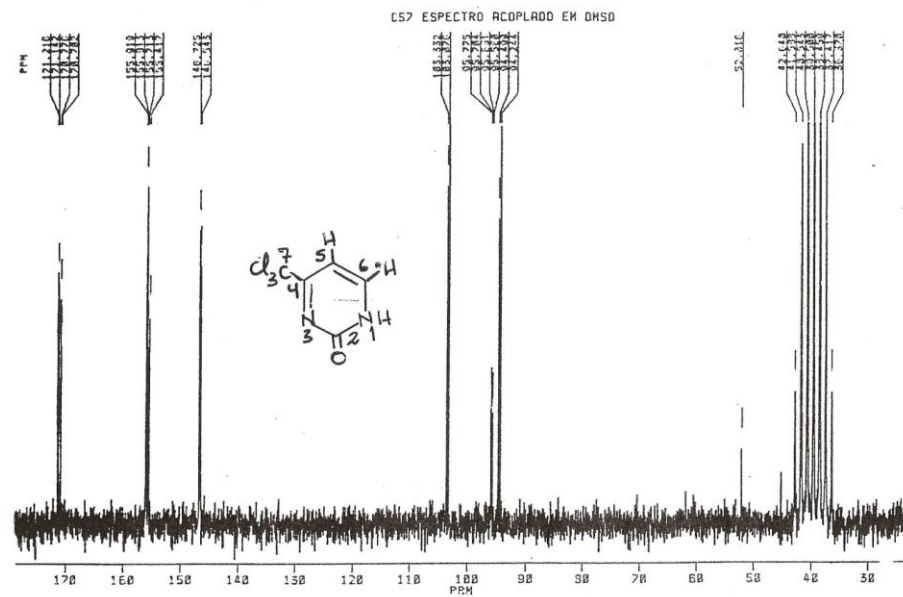
EXEMPLO DE UM ESPECTRO DE ^{13}C DESACOPLADO



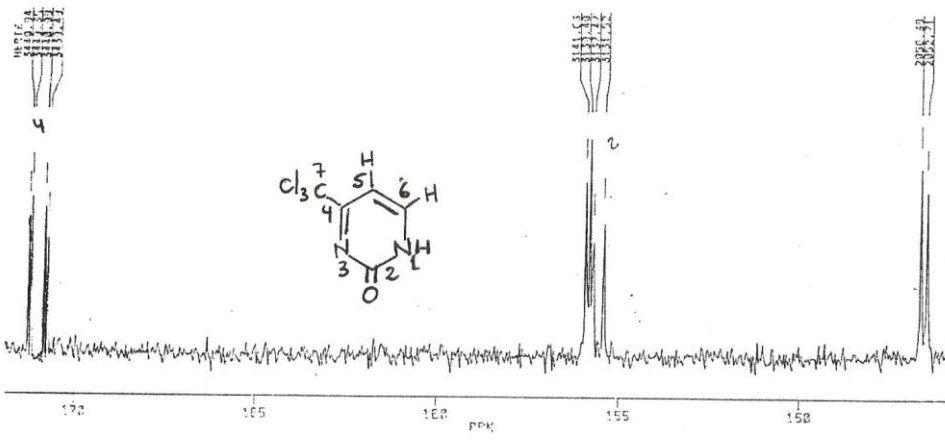
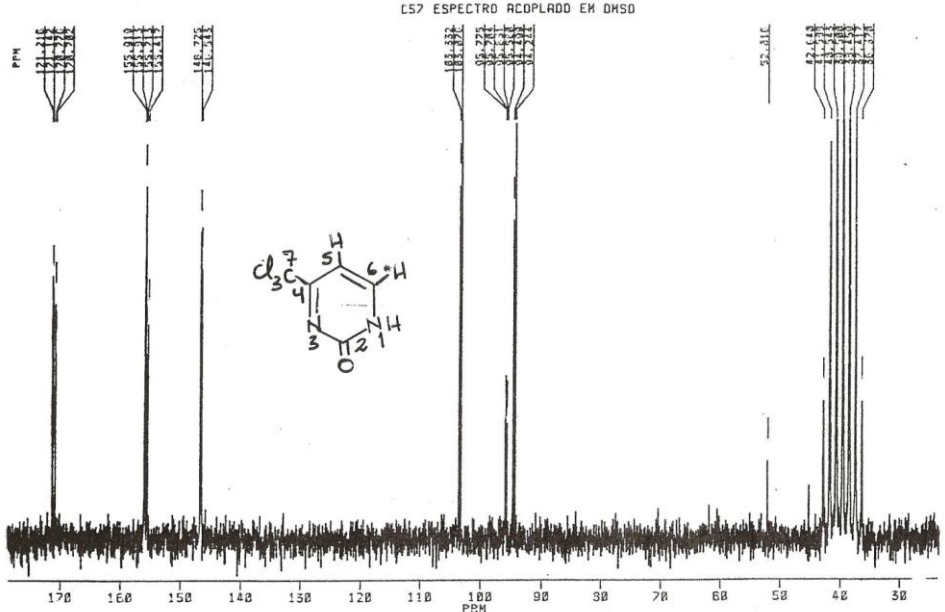
EXEMPLO DE UM ESPECTRO DE ^{13}C ACOPLADO



EXEMPLO DE UM ESPECTRO DE ¹³C ACOPLADO

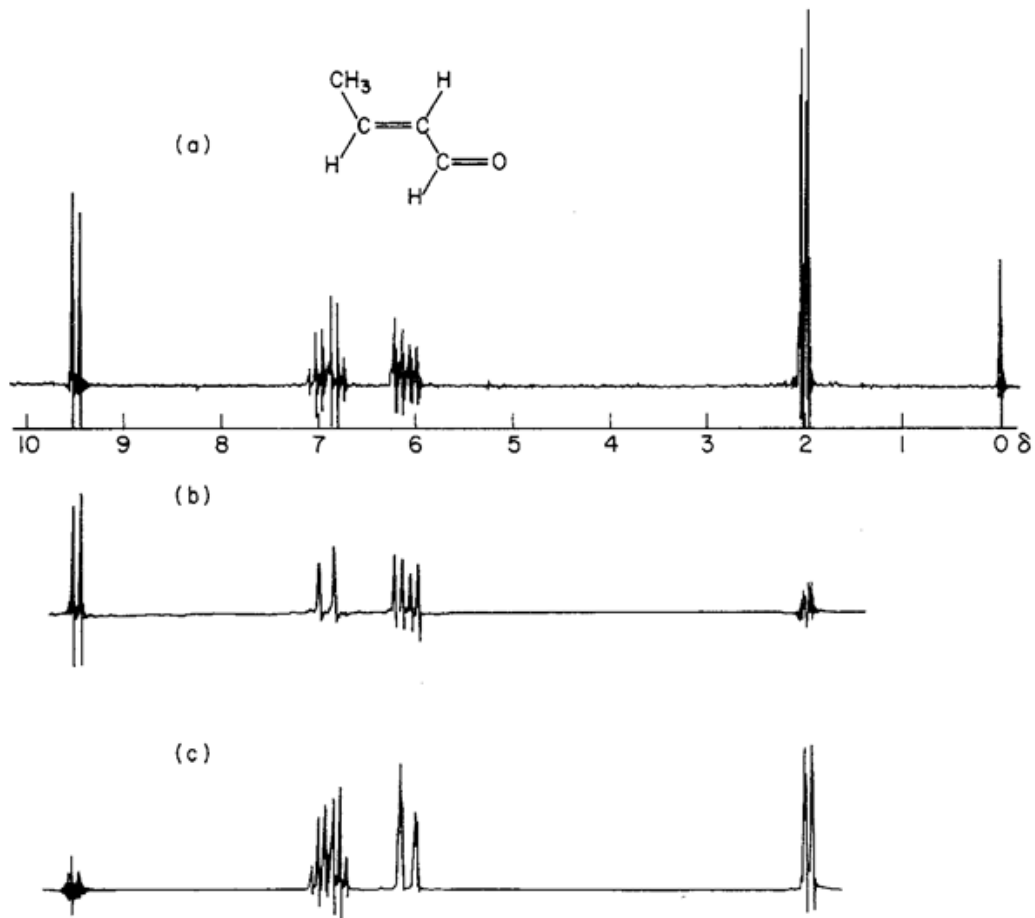


EXEMPLO DE UM ESPECTRO DE ¹³C ACOPLADO



TÉCNICAS DE DUPLA RESSONÂNCIA (DESACOPLAMENTO)

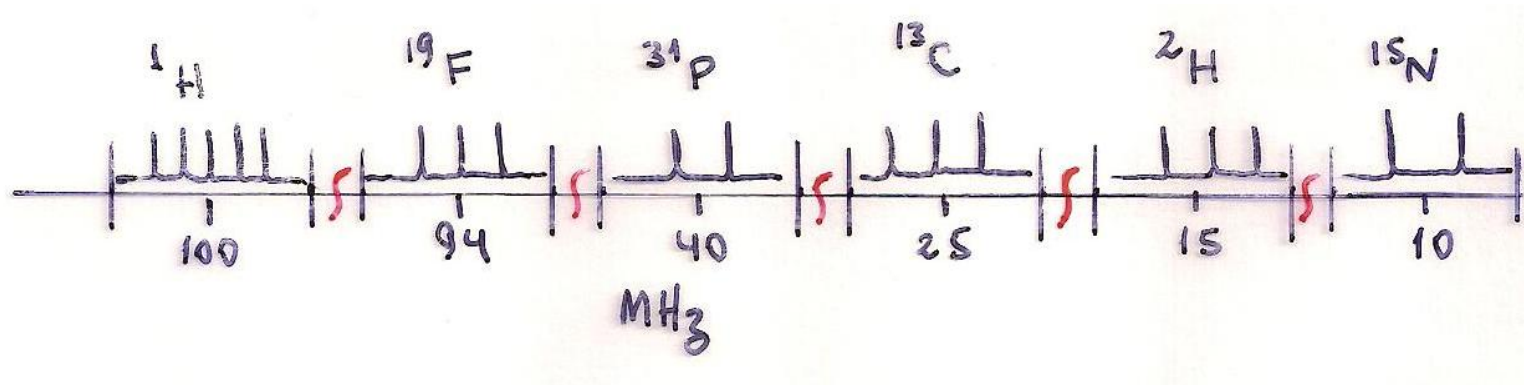
DESACOPLAMENTO HOMONUCLEAR



Effect of proton decoupling on the ^1H spectrum of crotonaldehyde.

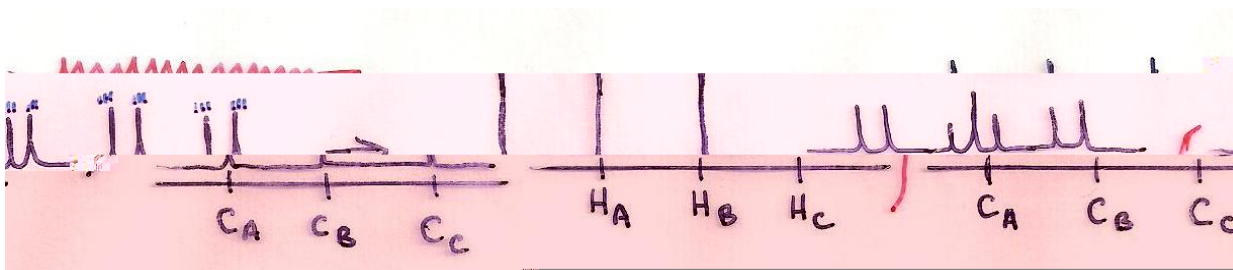
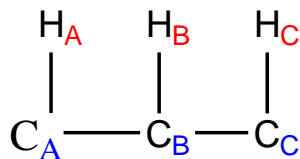
TÉCNICAS DE DUPLA RESSONÂNCIA (DESACOPLAMENTO)

DESACOPLAMENTO HETERONUCLEAR



TÉCNICAS DE DUPLA RESSONÂNCIA (DESACOPLAMENTO)

DESACOPLAMENTO DE BANDA LARGA OU TOTAL (Proton noise decoupling ou broadband decoupling)



- Vantagens:**
- aumenta a resolução
 - cada carbono aparece como singlete
 - aumenta a sensibilidade
 - colapso dos multipletos
 - NOE

Desvantagens: perde a informação das constantes de acoplamento

DESACOPLAMENTO DE BANDA LARGA OU TOTAL

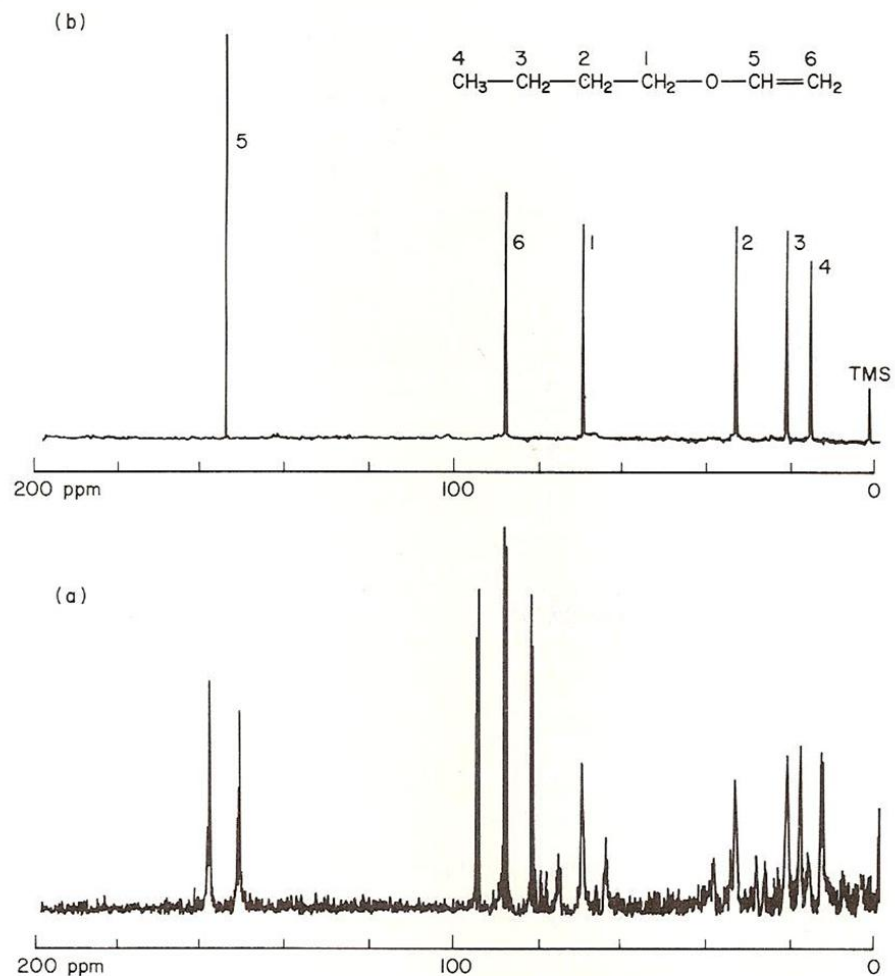
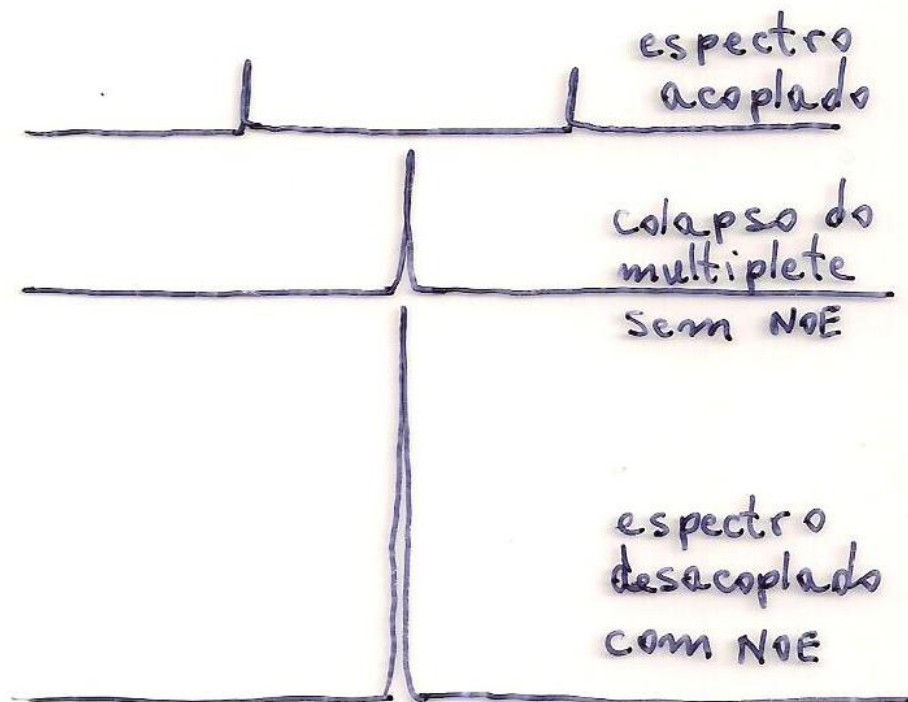
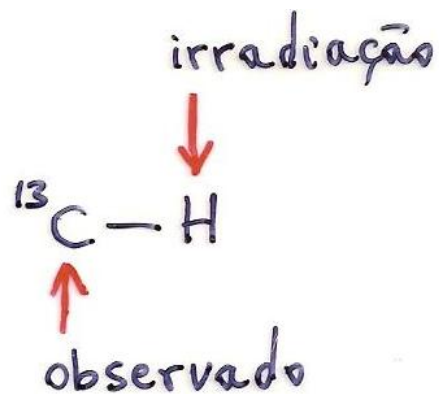


Fig. 6.2 25.2 MHz ^{13}C spectrum of *n*-butylvinylether: (a) undecoupled spectrum (b) spectrum obtained using proton noise decoupling.

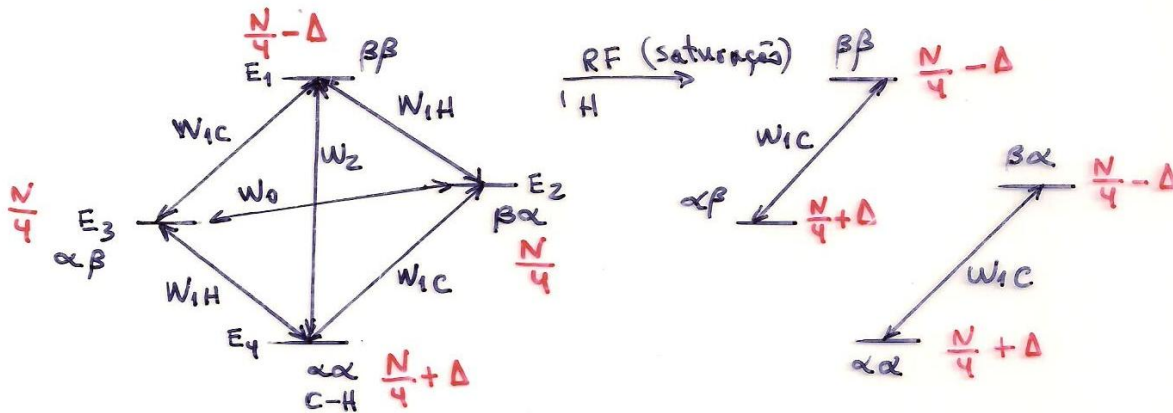
DESACOPLAMENTO DE BANDA LARGA OU TOTAL

Efeito Nuclear Overhauser (NOE)



DESACOPLAMENTO DE BANDA LARGA OU TOTAL

Efeito Nuclear Overhauser (NOE)



Intensidade da linha do C
sem irradiação dos ^1H

$$P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta} - P_{\beta\beta}$$

$$\frac{N}{4} + \Delta - \frac{N}{4} = \frac{N}{4} - \left(\frac{N}{4} - \Delta\right)$$

Δ Δ

Intensidade da linha com
saturação dos ^1H

$$P_{\alpha\alpha} - P_{\beta\alpha} = P_{\alpha\beta} - P_{\beta\beta}$$

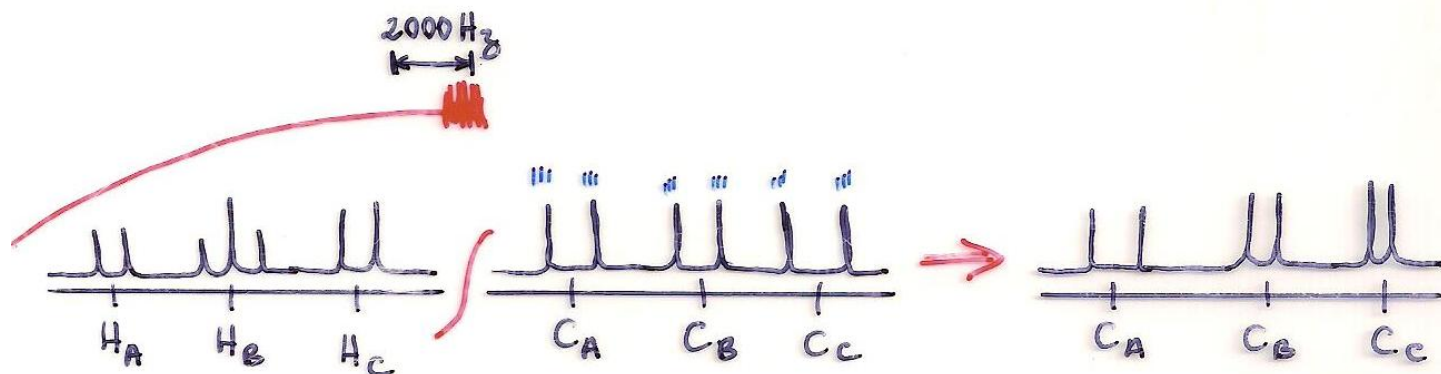
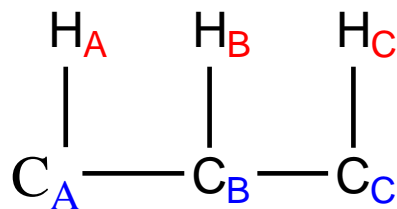
$$\frac{N}{4} + \Delta - \left(\frac{N}{4} - \Delta\right) = \frac{N}{4} + \Delta - \left(\frac{N}{4} - \Delta\right)$$

2Δ 2Δ

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{C}}} = \frac{1}{2} \cdot 4 = 2$$

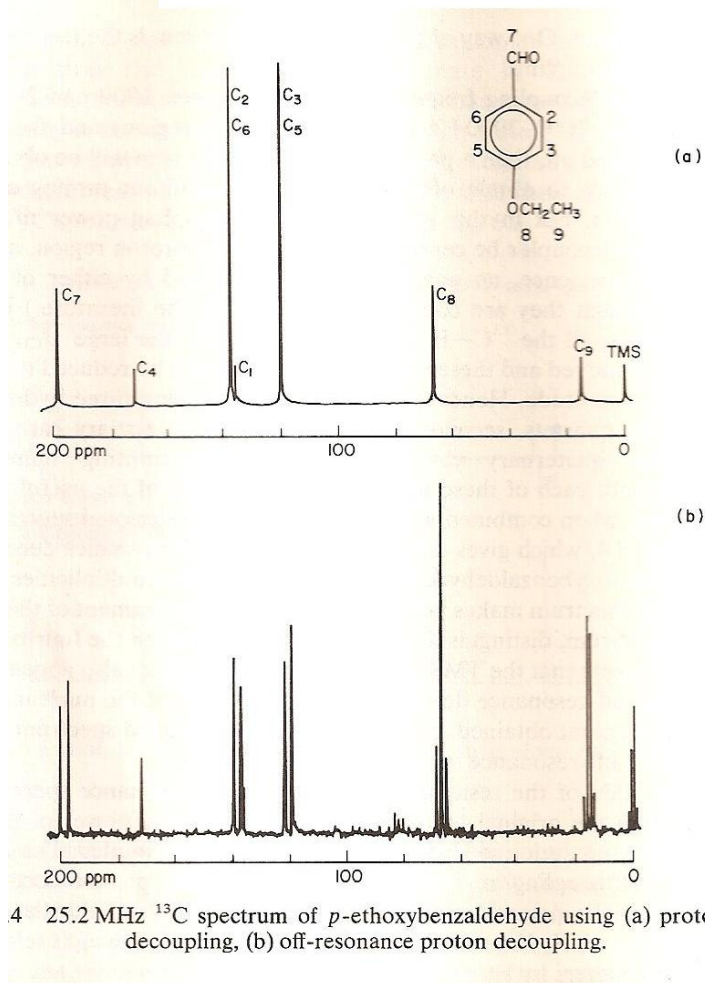
TÉCNICAS DE DUPLA RESSONÂNCIA (DESACOPLAMENTO)

Desacoplamento de frequência simples fora da região espectral (Desacoplamento Parcial)
(Single Frequency Of Resonance Decoupling – SFORD)



TÉCNICAS DE DUPLA RESSONÂNCIA (DESACOPLAMENTO)

Desacoplamento Parcial



Vantagens:

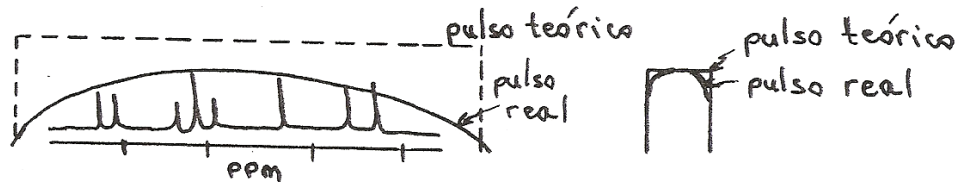
- Elimina interações $> {}^1J_{\text{CH}}$
- Os carbonos são desdobrados pelos Hs diretamente ligados.
- Simplifica o espectro

Desvantagen: Perde a informação da *J*.

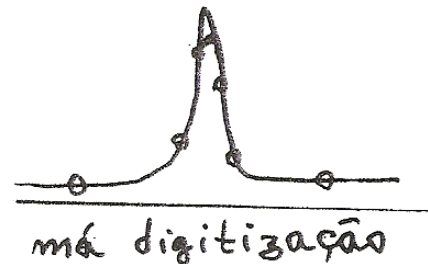
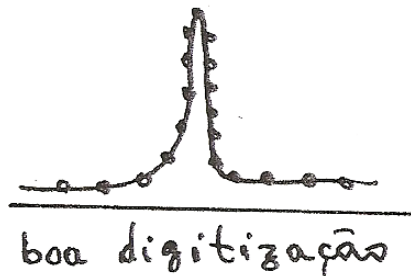
MEDIDAS QUANTITATIVAS NA RMN DE ^{13}C

INTEGRAÇÃO: A intensidade dos sinais (ou área) de um espectro de C-13 pode variar por 04 diferentes razões:

- 1) O **pulso de RF** pode não ser intenso suficiente para irradiar todos os núcleos da amostra eficientemente.



- 2) **Digitização:** Insuficiente N° de pontos para definir completamente todos os picos



Solução: Aumentar o número de pontos

MEDIDAS QUANTITATIVAS NA RMN DE ^{13}C

1) **A variação do tempo de relaxação (T_1) dos átomos de carbono da molécula.**

Ex.: Em moléculas orgânicas típicas:

-C=O e carbonos quaternários, $T_1 = 10$ a 300 seg.

-Carbonos hidrogenados, $T_1 < 10$ seg.

Solução:

- Aumentar o tempo de acumulação ou diminuir a largura do pulso.
- Usar agentes de relaxação (metais paramagnéticos)

2) **Pode existir diferente NOE nos diferentes Carbonos da molécula:**

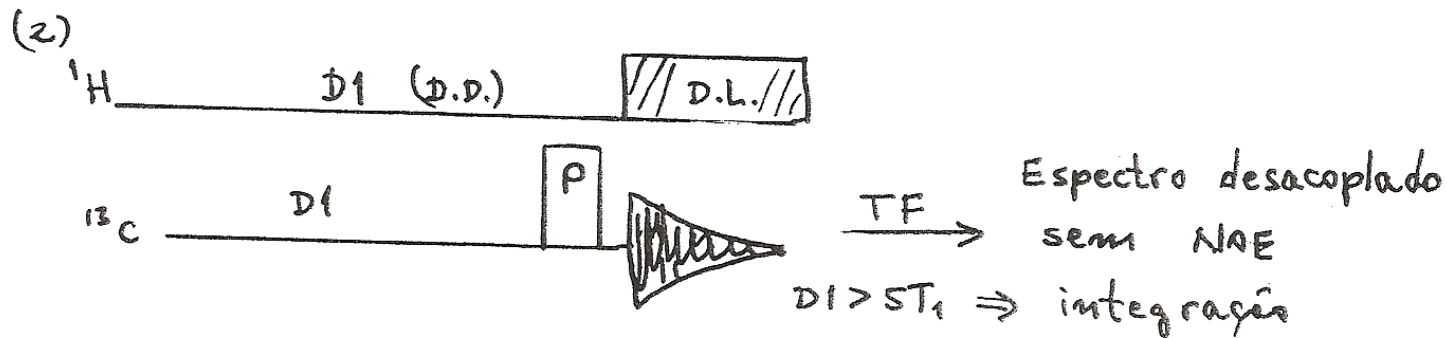
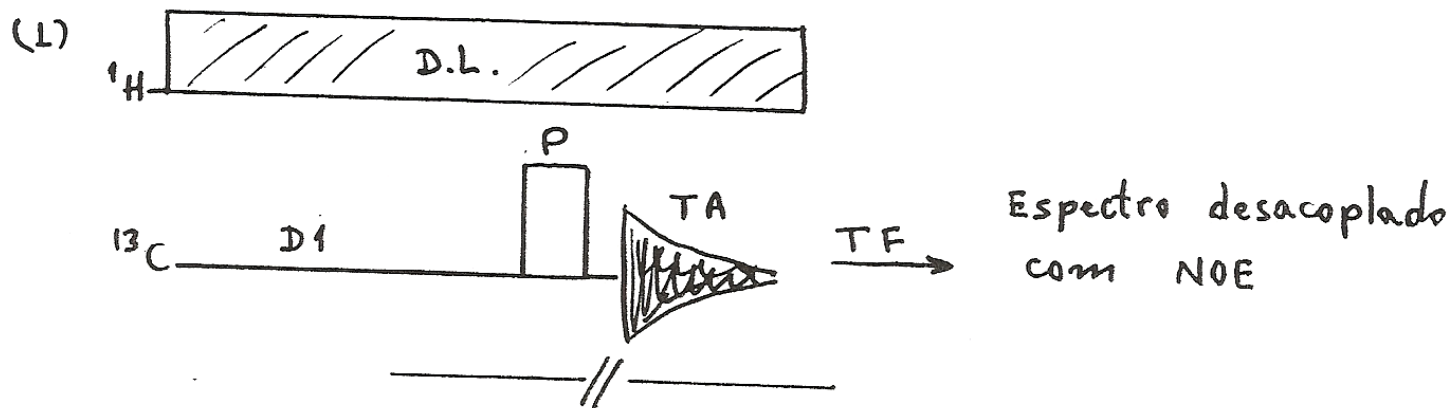
-Carbonos não hidrogenados \rightarrow pequeno NOE

-Carbonos hidrogenados \rightarrow NOE grande

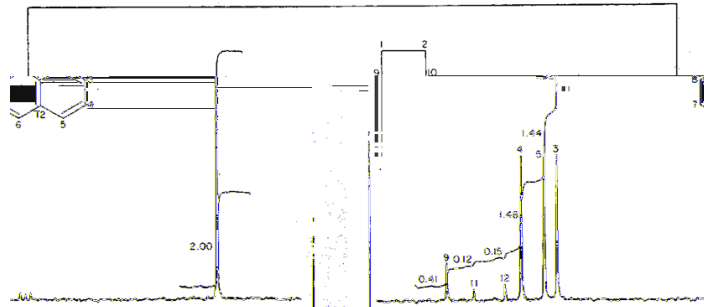
Solução: Suprimir o NOE.

MEDIDAS QUANTITATIVAS NA RMN) DE ^{13}C (integração)

Duas variantes do desacoplamento de hidrogênios

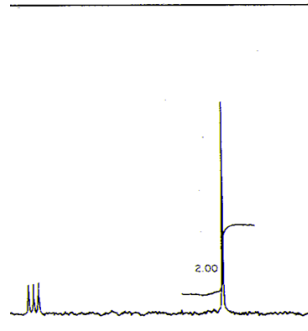


MEDIDAS QUANTITATIVAS NA RMN) DE ^{13}C (integração)



1) CDCl_3 , Pulse width, $3 \mu\text{s}$ (22°); AT, 1.0 s; no pulse delay; number of transients, 400.

6 The 25.2 MHz $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ spectrum of acenaphthene (1.5 g/20 ml CDCl_3); number of transients, 400.



T, 1.0 s; PD, 400 s; number of transients, 16.

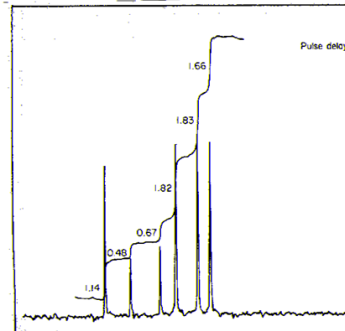
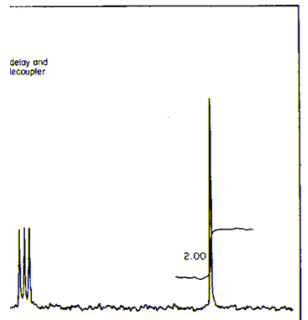
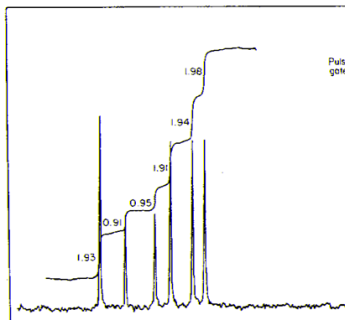


Fig. 7.7 Acenaphthene (as Fig. 7.6); PW, $12 \mu\text{s}$ (90°) A



r ON only during acquisition time; number of transients, 150.



8 Acenaphthene. Same conditions as Fig. 7.7 but with decoupler