

SISTEMAS DE SPINS

Um sistema de spins consiste em um grupo de núcleos que interage entre si (acoplam seus spins), porém, não interage com qualquer outro núcleo fora do seu sistema de spins.

Não é necessário que todos os núcleos dentro de um sistema de spins estejam acoplados com todos os demais. Basta que exista uma sequência de acoplamentos.

Grupo de núcleos: é um conjunto de núcleos com o mesmo deslocamento químico.

SISTEMAS DE SPINS

Grupos de núcleos de um sistema de spins são designados por letras do alfabeto:

A) Grupo de núcleos afastados por um grande deslocamento químico:

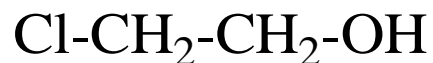
- Usa-se letras afastadas do alfabeto.
- Constitui os ESPECTROS DE PRIMEIRA ORDEM.

Espectros de Primeira ordem = $\Delta\delta/J \geq 10$ Hz

B) Grupo de núcleos afastados por um pequeno deslocamento químico:

- Usa-se letras próximas do alfabeto.
- Constitui os ESPECTROS DE SEGUNDA ORDEM.

Espectros de Segunda ordem = $\Delta\delta/J \leq 10$ Hz



SISTEMA AMX

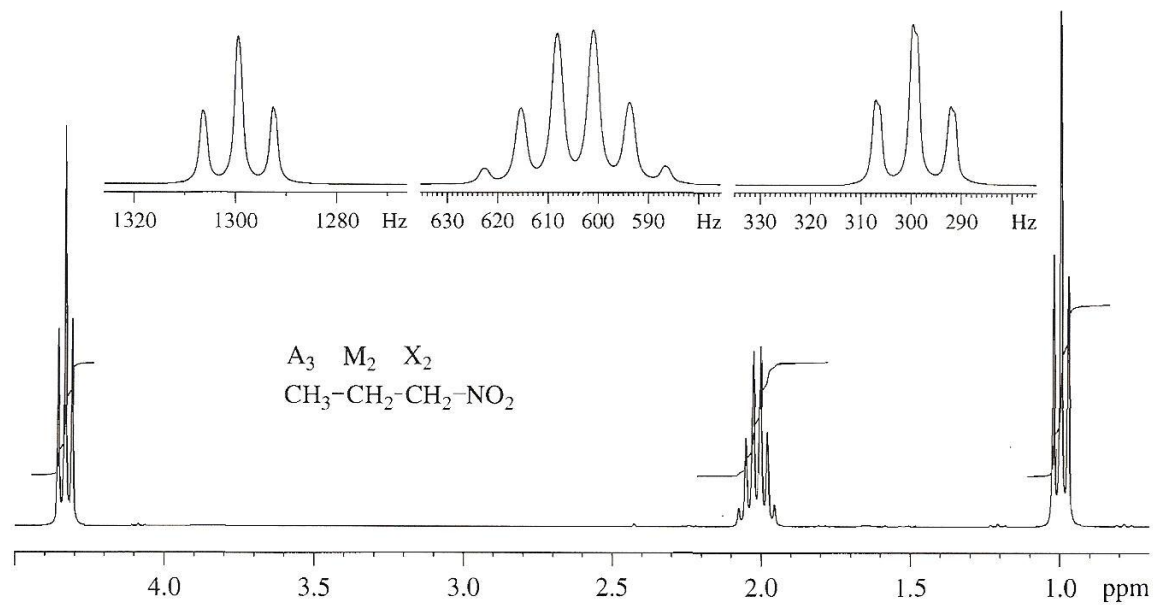


FIGURE 3.51 1-Nitropropane in CDCl₃ at 300 MHz.

EFEITO DO CAMPO MAGNÉTICO SOBRE SISTEMAS DE SPINS

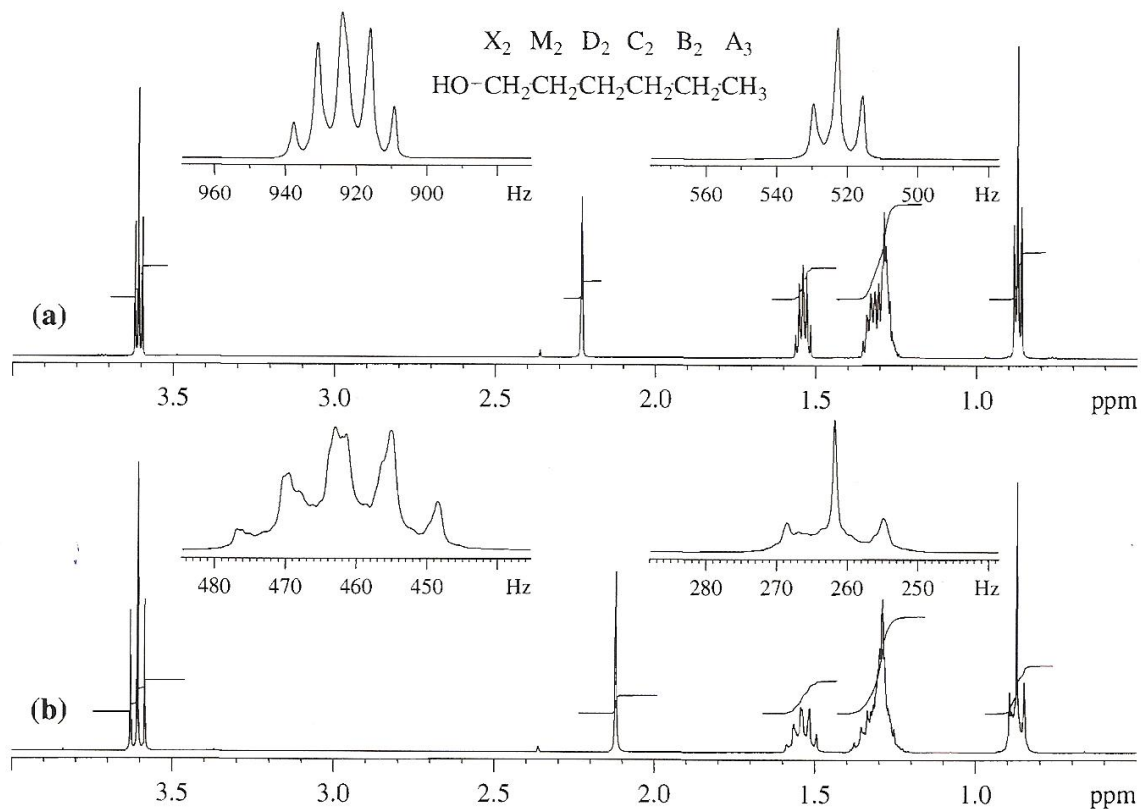


FIGURE 3.52 1-Hexanol in $CDCl_3$ (A) 600 MHz, (B) 300 MHz. Inserts have same ppm scales, hence, the 600 MHz data has twice the number of Hz per ppm versus the 300 MHz.

ACOPLAMENTO DE UM SISTEMA DE DOIS SPINS

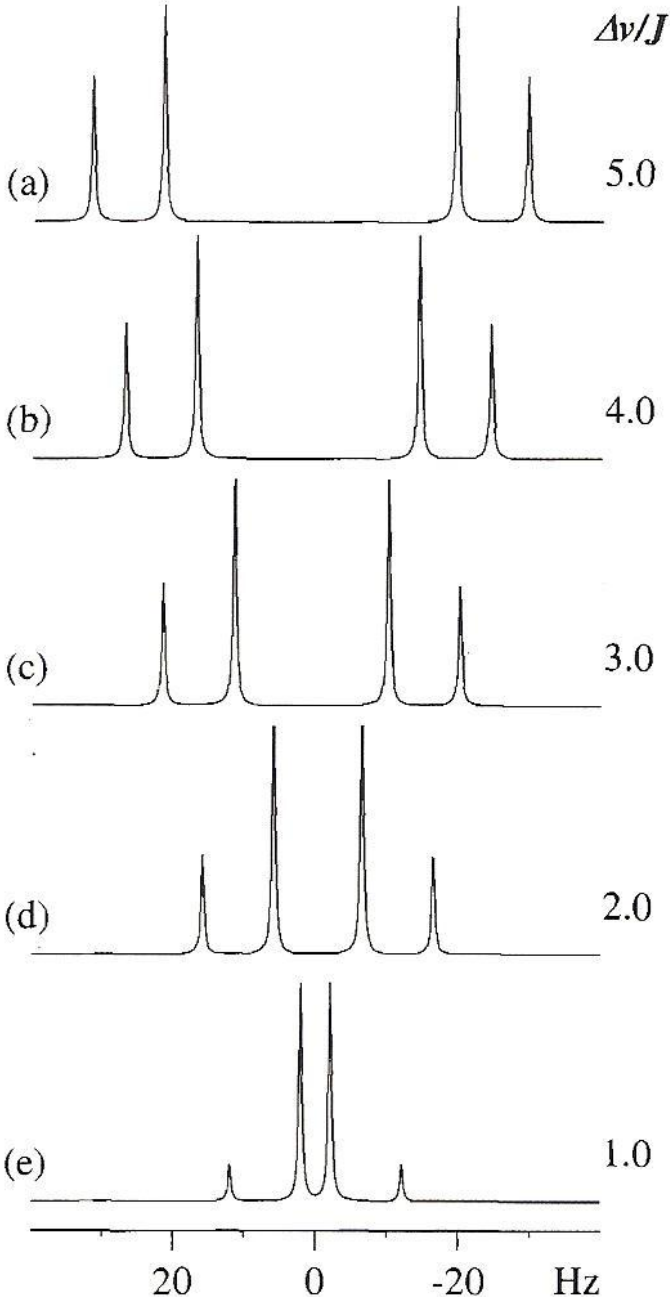


FIGURE 3.20

SIMULAÇÃO DE UM ACOPLAMENTO DE DOIS SPINS

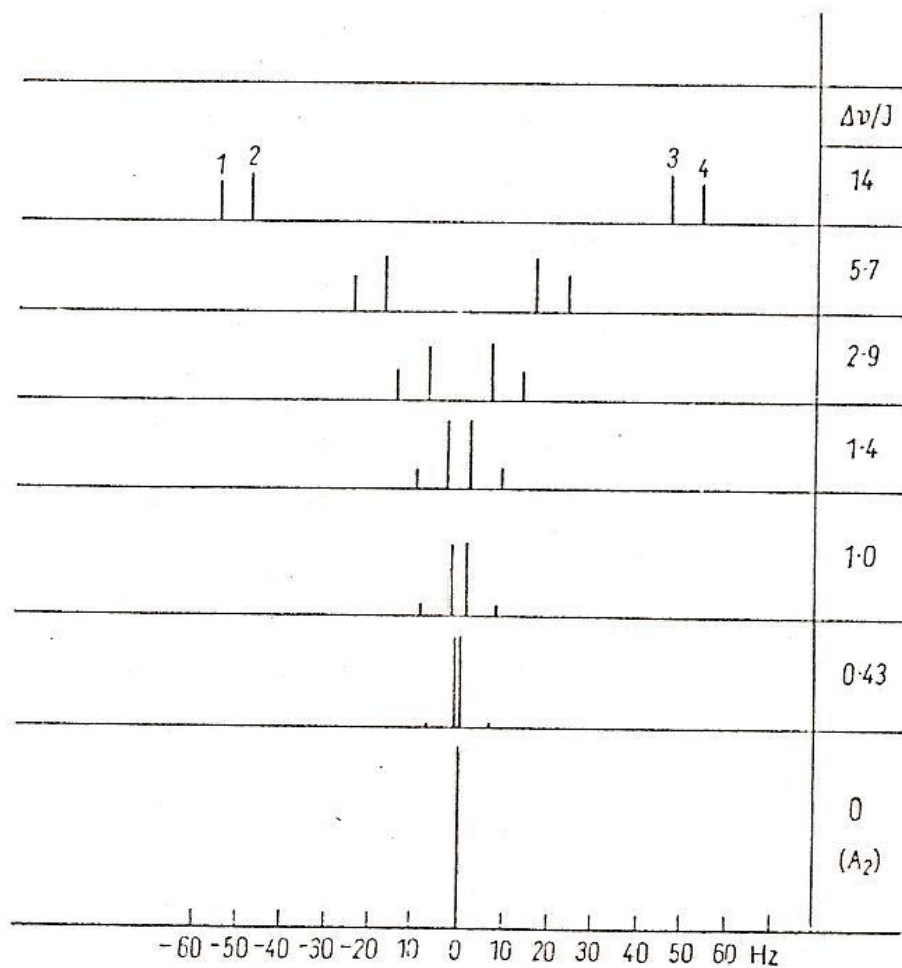
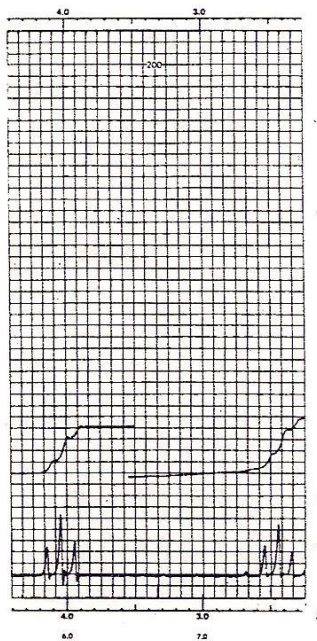


FIG. 2-3-5. Calculated AB spectra. J_{AB} was set at 7 Hz and ν_{AB} was varied to the ratios shown.

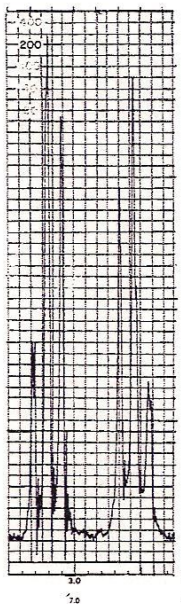
DISTORÇÃO PROGRESSIVA DE SINAIS



(a)

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
 Acetato
 de 2-dimetil-amino-etila

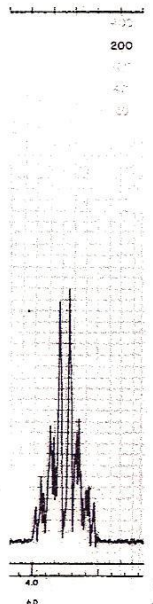
(a)



(b)

$\text{ND}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOD}$
 β -alanina

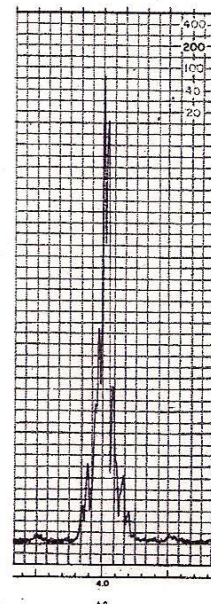
(b)




(c)

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 2-cloro-etanol

(c)



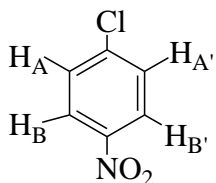
(d)

 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 2-fenoxi-etanol

(d)

EQUIVALÊNCIA QUÍMICA

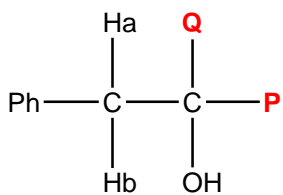
Hidrogênios Homotópicos: Quando permutáveis por um eixo de simetria. São sempre Quim. Equiv.



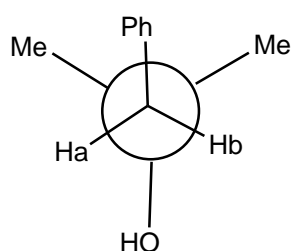
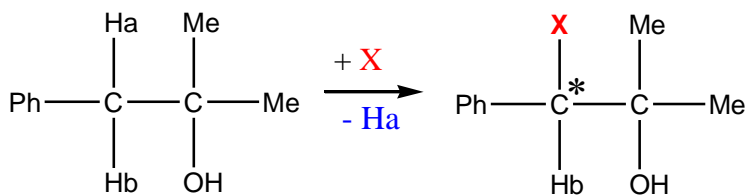
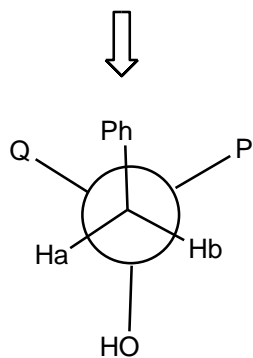
H_A and H_{A'} são Quim. Equiv.

H_B e H_{B'} são Quim. Equiv.

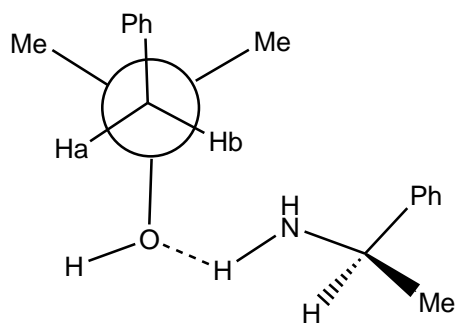
Hidrogênios Enantiotópicos: Quando são permutáveis através de outras operações (plano ou centro) que não um eixo de simetria.



Onde $\text{Q} = \text{P}$; Ha e Hb são enantiotópicos

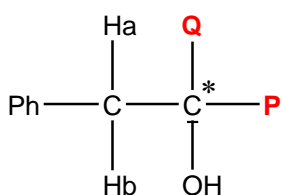


Ha e Hb serão Quim. Equiv. em meio AQUIRAL (Solventes Comuns)

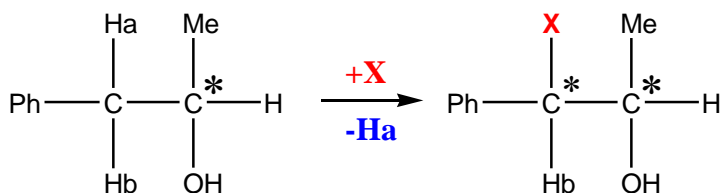
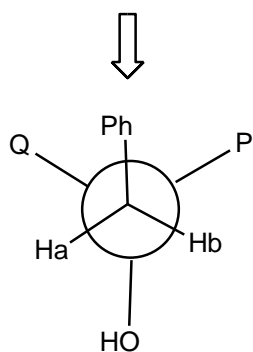


Ha e Hb serão NÃO Quim. Equiv. em meio QUIRAL

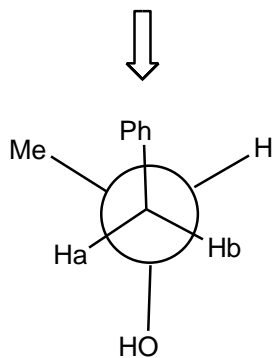
Hidrogênios Diastereotópicos: Hidrogênios geminais não permutá-veis. São sempre Não Quim. Equiv.



Onde $\text{Q} \neq \text{P}$; Ha e Hb são diastereotópicos



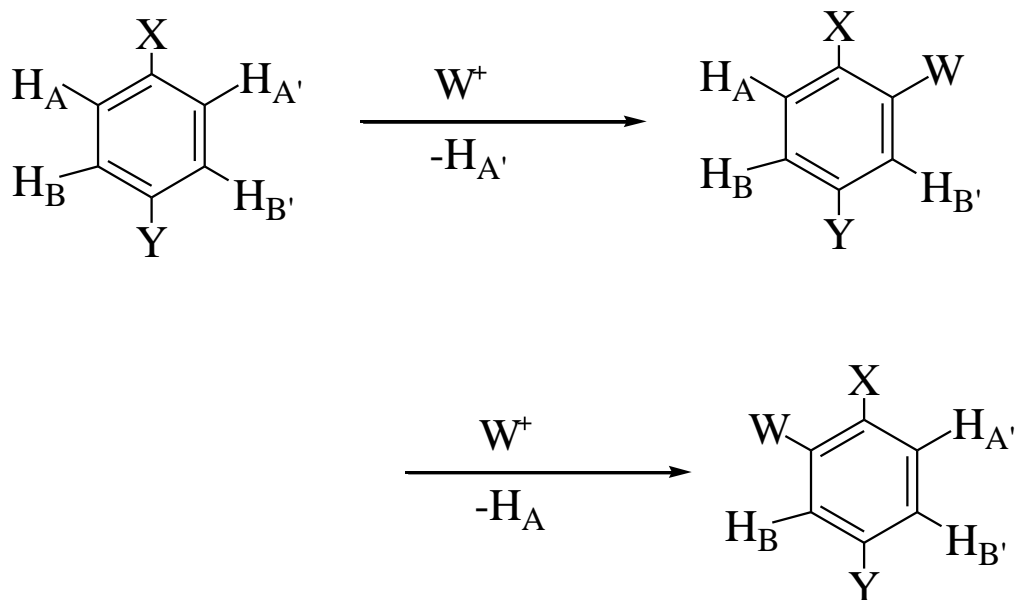
Gera Diastereoisomeros



Ha e Hb serão NÃO Quim. Equiv. em qualquer meio

Hidrogênios Heterotópicos: Hidrogênios em carbonos diferentes que não são permutáveis. São sempre Não Quim. Equiv.

EQUIVALÊNCIA QUÍMICA



Núcleos serão quimicamente equivalentes quando podem ser interconvertidos por operações de simetria ou por um mecanismo de rotação rápida em torno de ligações:

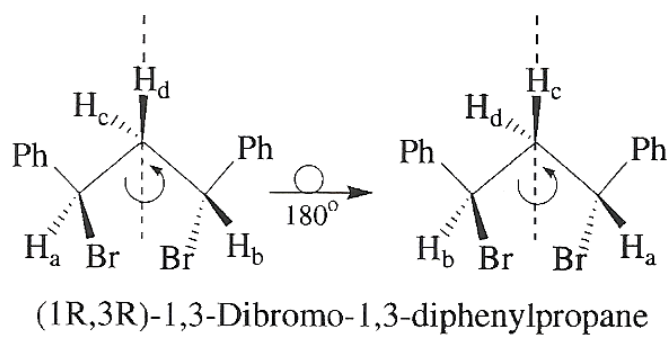
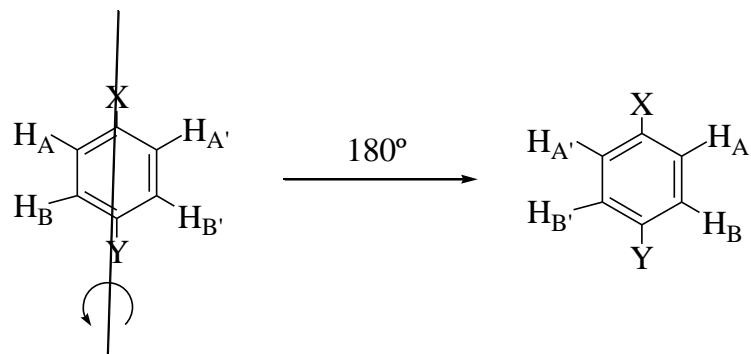
Elementos de simetria:

- Eixo de simetria
- Plano de simetria
- Centro de simetria

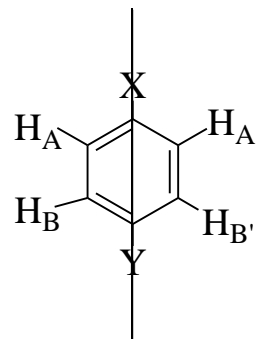
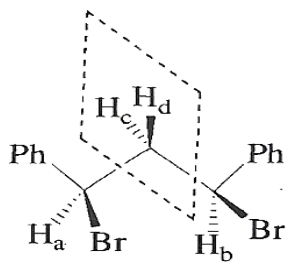
Rotação Rápida em torno de ligações:

- Cadeias alquílicas
- Interconversão de estruturas

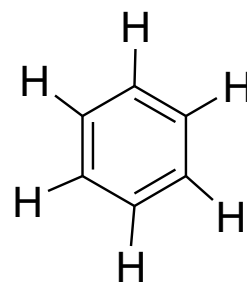
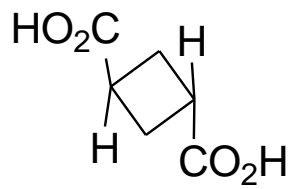
EIXO DE SIMETRIA



PLANO DE SIMETRIA

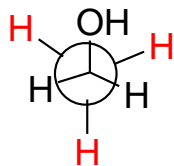
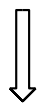
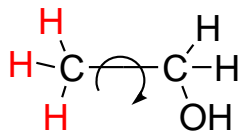


CENTRO DE SIMETRIA

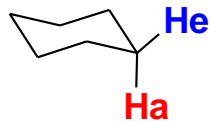


ROTAÇÃO RÁPIDA EM TORNO DE LIGAÇÕES

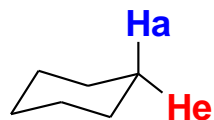
Rotação rápida em torno de ligações



Interconversão de estruturas



$k < 10^{-9}$ seg.: Ha = Hb
 $k > 10^{-9}$ seg.: Ha \neq Hb



EQUIVLÊNCIA QUÍMICA - MAGNÉTICA

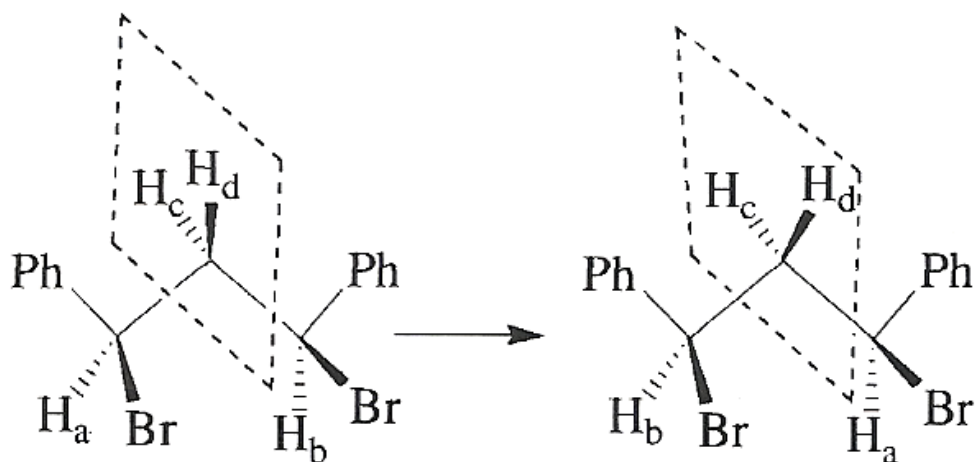
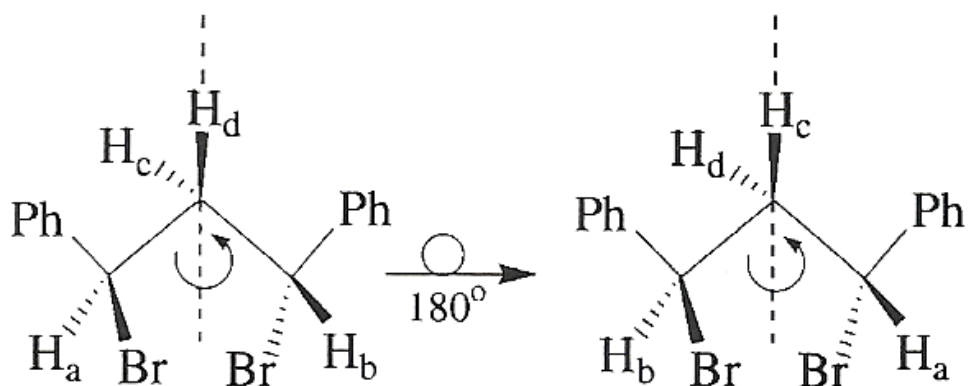


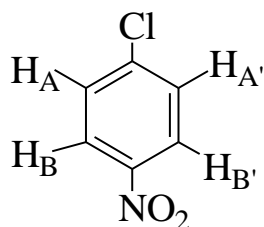
FIGURE 3.56 Two isomers of 1,3-dibromo-1,3-diphenylpropane. In the (1*R*,3*R*)-isomer, H_a and H_b are chemical-shift equivalent, as are H_c and H_d . In the (1*S*,3*R*)-isomer, H_a and H_b are chemical-shift equivalent, but H_c and H_d are not.

EQUIVALÊNCIA MAGNÉTICA

Para que núcleos sejam magneticamente equivalentes é necessário que eles sejam quimicamente equivalentes: “a equiv. Química é um pré-requisito da equiv. Magnética, porém, nem todos os núcleos que são quimicamente equivalentes serão magneticamente equivalentes.

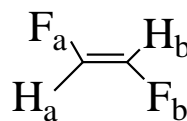
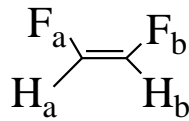
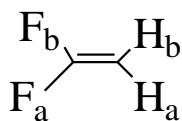
Núcleos serão magneticamente equivalentes se eles acoplarem da mesma forma (mesma constante de acoplamento) com cada um dos demais núcleos do sistema de spins.

Núcleos terão a mesma constante de acoplamento se suas distâncias e ângulos diedros, em relação aos demais núcleos do sistema de spins forem idênticos, então, os núcleos em questão, serão magneticamente equivalentes.

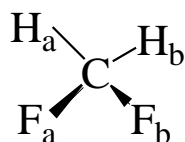


H_A e $H_{A'}$ são Quim. Equiv. mas não Mag. Equiv.

H_B e $H_{B'}$ são Quim. Equiv. mas não Magn. Equiv.

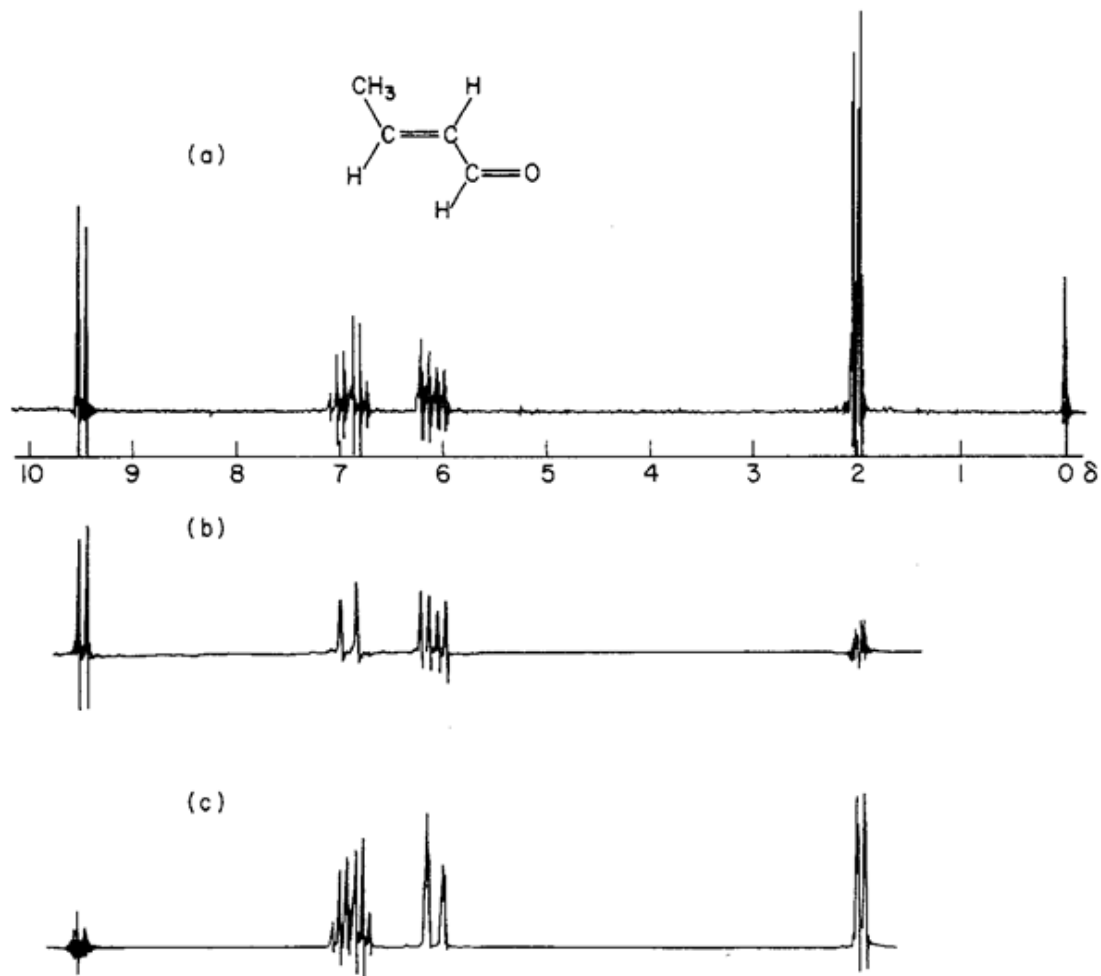


H_a e H_b são Quim. Equiv. mas não Magn. Equiv.



H_a e H_b são Magn. Equiv.

DUPLA RESSONÂNCIA OU DESACOPLAMENTO



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