

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Análise de um Sistema ABCD

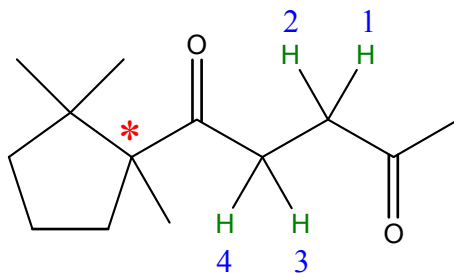
Maurício Gomes Constantino

Ribeirão Preto
Março de 2005

Primeira Parte: Discussão

Análise de um Sistema ABCD

Neste texto vamos descrever em detalhes a análise de um sistema ABCD que ocorre no espectro de RMN de ^1H da dicetona **1** (figura 1)



Dicetona 1

Figura 1. Fórmula estrutural da substância

Os sinais do sistema ABCD ocorrem na região 2,55 – 2,85 δ , sugerindo claramente que se referem aos hidrogênios H1, H2, H3 e H4 como mostrado na fórmula acima. A razão para que os dois hidrogênios de um mesmo metileno sejam diferentes um do outro é, claramente, a presença de um centro estereogênico no ponto em que a cadeia lateral se liga ao anel. Conseqüentemente, devemos naturalmente esperar que a diferença de deslocamento químico entre H3 e H4 seja apreciavelmente maior do que a diferença de deslocamento químico entre H1 e H2 (se é que esta última existe).

De qualquer forma o espectro, apresentado na figura 2 a seguir, deixa claro que não temos um simples sistema A_2X_2 (que apareceria como dois tripletos) nem nada com simplicidade semelhante.

Frequency (MHz) 400.13 Points Count 32768 Sweep Width (Hz) 8278.15

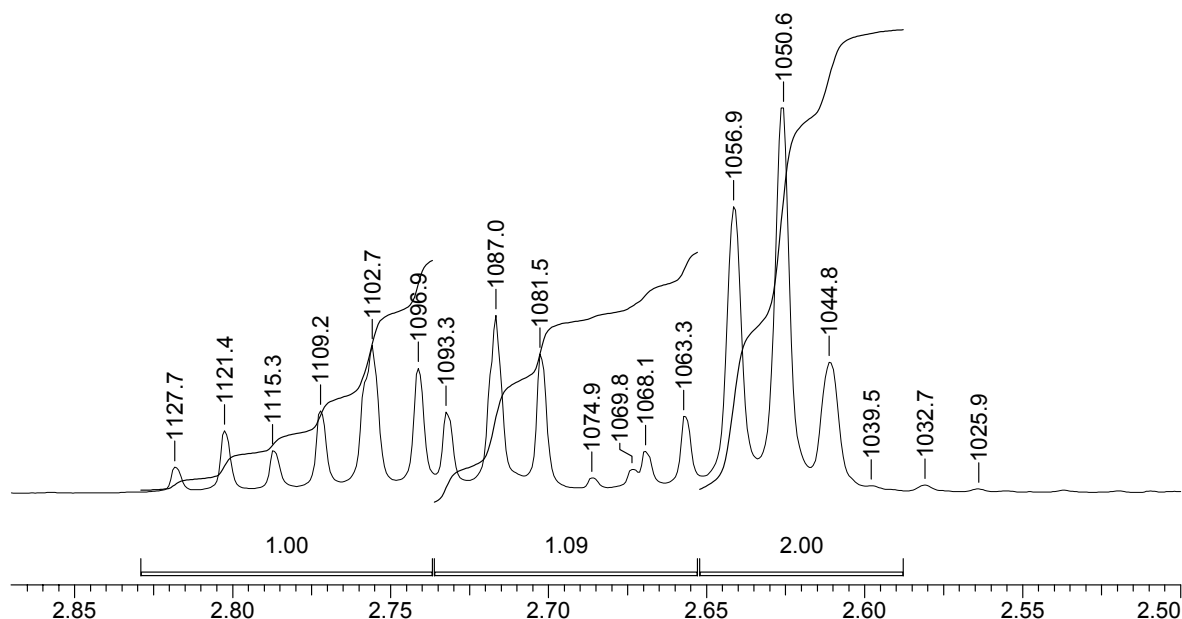


Figura 2. Região do espectro de RMN de ^1H contendo o sistema ABCD

A integral sugere que temos dois hidrogênios bem separados e os outros dois bem próximos um do outro (ou juntos, mesmo); combinando esta informação com a distância dos metilenos ao centro estereogênico, a conclusão mais sensata seria de que os hidrogênios isolados são H3 e H4 e os que estão juntos ou quase juntos são H1 e H2.

Pela estrutura da dicetona **1** podemos concluir que o sistema pode apresentar, no máximo, 6 valores de J , sendo 2 valores de J_{gem} (-12 a -22 Hz, segundo valores tabelados) e 4 valores de J_{vic} ($\approx +7$ Hz) (todos para compostos acíclicos). Além disso, não há características estruturais que sugiram rotação restrita, por isso podemos esperar, como mais provável, que os valores de J_{vic} sejam idênticos ou muito próximos um do outro.

Voltando a atenção para o espectro, se de fato os hidrogênios separados são H3 e H4, o sinal que eles deveriam apresentar seria o correspondente às quatro linhas de um sistema AB (as duas centrais maiores do que as duas externas), cada uma dessas linhas sendo desdobrada pelos dois valores de J_{vic} entre cada hidrogênio e os dois que estão “juntos” no extremo direito do conjunto de sinais.

Ora, o sinal mais à esquerda está razoavelmente distante do extremo direito, portanto é possível que este sinal mantenha características dos sinais de primeira ordem, particularmente a característica de ostentar os valores de J nas distâncias entre os picos. Como o sistema AB também mantém esta característica (apesar de ser de segunda ordem), é evidente que a providência de medir distâncias entre os picos, especialmente no lado esquerdo do multipletto, pode ser bem produtiva fornecendo valores de J para posterior simulação.

Algumas das medidas feitas com essa intenção estão reproduzidas na figura 3 a seguir.

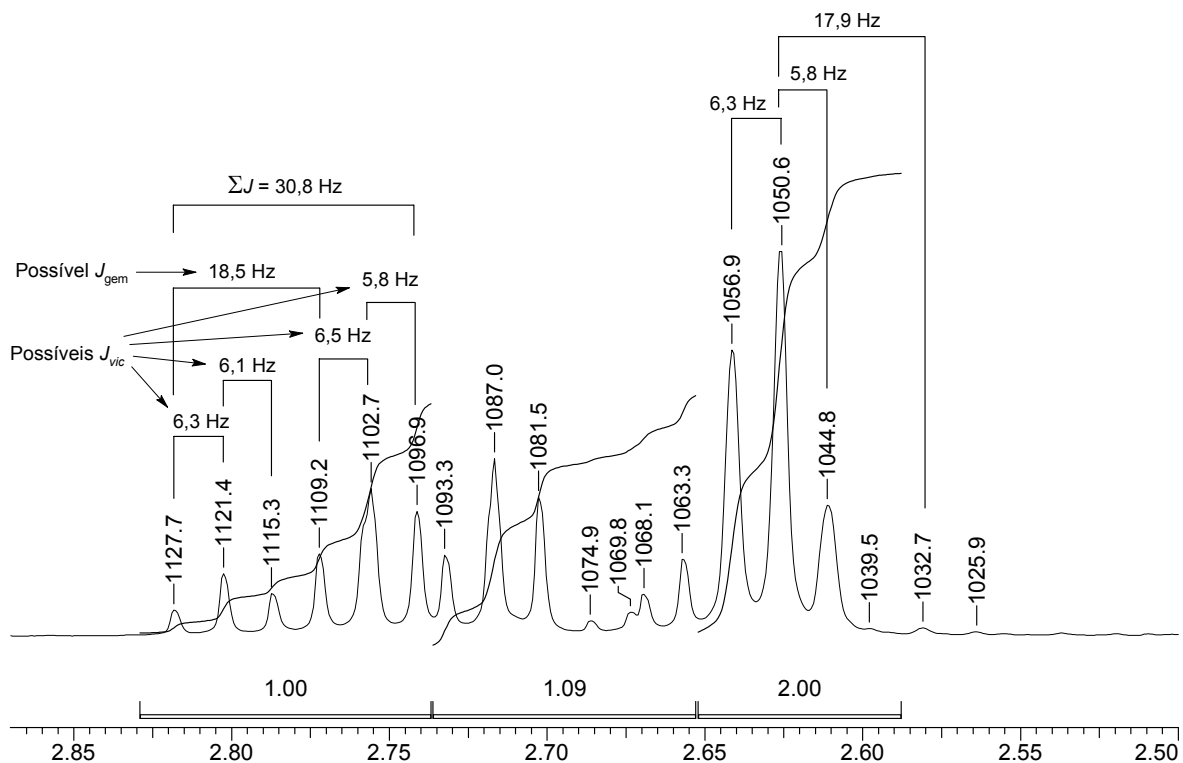


Figura 3. Medidas de distâncias entre picos

Como se vê, há vários valores no entorno de 6 Hz (que poderiam ser os valores de J_{vic}), e também podemos ver o valor 18,5 Hz, que seria o valor absoluto de J_{gem} . Não está mostrado na figura 3, mas o valor de 18,4 Hz aparece também nos sinais de H3 (por exemplo, na diferença $1093,3 - 1074,9 = 18,4$; ou na diferença $1081,5 - 1063,3 = 18,2$).

Se examinarmos com mais cuidado os sinais de H4, podemos ver que podem ser interpretados como dois tripletos, mostrando o característico efeito do telhado para sistemas AB; os sinais de H3 também podem ser dois tripletos com o correspondente efeito do telhado recíproco, exceto que o “tripletto” mais à direita acabou por se desdobrar em um duplo dubleto, possivelmente pela proximidade com H1 e H2, introduzindo-se um efeito de segunda ordem.

Tudo somado, chegamos ao esquema de chaves mostrado na figura 4.

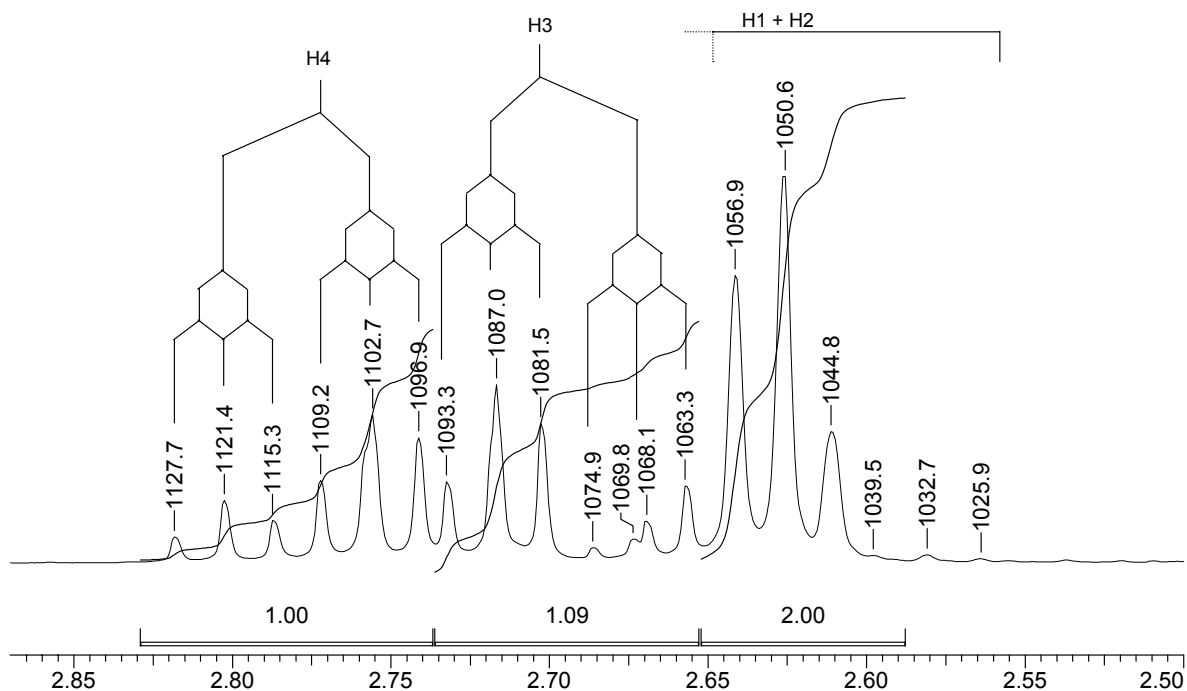


Figura 4. Esquemas de chaves para H3 e H4

Os hidrogênios H1 e H2 poderiam ser interpretados, a princípio, como um único tripleto, pois as distâncias entre os três picos (6,3 e 5,8 Hz, mostradas na figura 3) conferem com os valores de J_{vic} encontrados nos outros sinais. No entanto, a largura um pouco exagerada dos picos, e a presença de um sinal em posição que poderia corresponder a um J_{gem} entre H1 e H2 (veja o valor 17,9 Hz na figura 3), sugerem que H1 e H2 estão bem próximos, mas não têm exatamente o mesmo deslocamento químico. Naturalmente o deslocamento químico tanto de H1 como de H2 devem estar no interior do pico grande central, em torno de 1050,6 Hz.

Na figura 5 é mostrada uma ilustração do efeito do telhado para o acoplamento entre H3 e H4: o que conta aqui é o J_{gem} , ou seja, a comparação do tamanho dos “tripletos” considerados cada um como um todo.

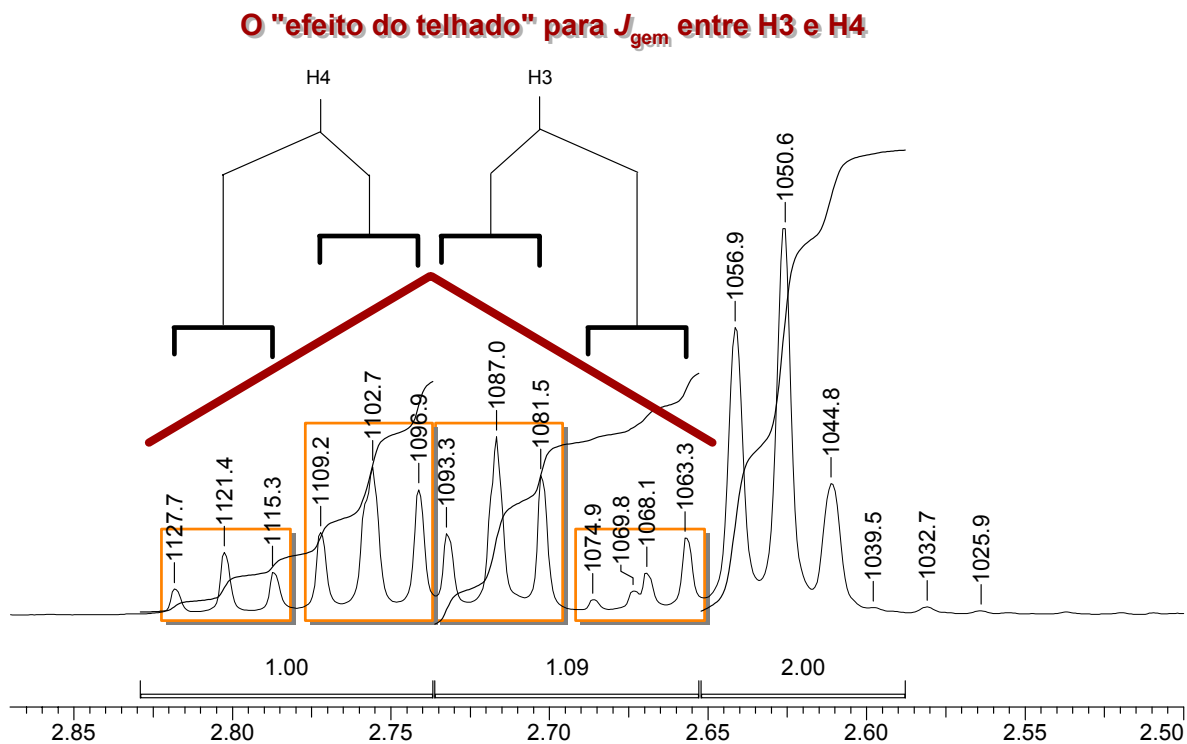


Figura 5. Efeito do telhado para J_{gem} entre H3 e H4

Na figura 6 a seguir é mostrado o efeito do telhado para J_{vic} . Deve-se notar que J_{vic} existe apenas entre o grupo mais à direita (contendo H1 e H2) e cada um dos tripletos. Observa-se que o primeiro tripleto à esquerda (o mais distante do grupo H1/H2) tem um efeito bem pequeno (inclinação de 9°), que vai aumentando para cada tripleto que esteja um pouco mais perto do grupo H1/H2 até chegar a $33,1^\circ$. O próprio grupo H1/H2 apresenta efeito muito forte, que pode ser interpretado como efeito "cumulativo".

O "efeito do telhado" para J_{vic}

Notar o efeito crescente conforme a proximidade do reverso, e o efeito "cumulativo" no reverso

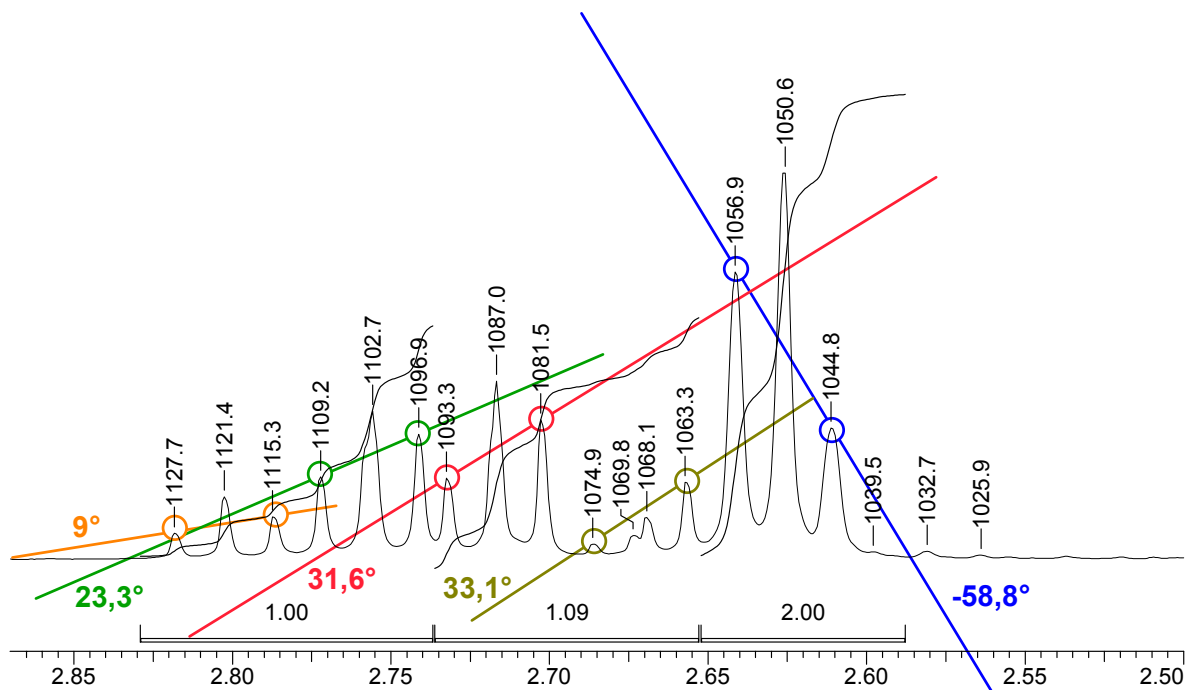


Figura 6. Efeito do telhado para J_{vic}

Neste ponto já temos mais que o suficiente para experimentar uma simulação. Os dados de partida podem ser os seguintes:

Deslocamentos químicos

- H1 e H2: no entorno de 1050,6 Hz, muito próximos um do outro. Pode ser um de cada lado de 1050,6 Hz, mas não necessariamente.
- H3: à esquerda do centro do grupo de sinais entre 1093,3 e 1063,3 Hz. 1081,5 Hz pode ser um bom valor inicial
- H4: à direita do centro do grupo de sinais entre 1127,7 e 1096,9 Hz. 1109,2 Hz pode ser um bom valor inicial.

Constantes de acoplamento

- No entorno de +6 Hz ou pouco mais para os quatro valores de J_{vic} ($J_{1,3}$; $J_{1,4}$; $J_{2,3}$; $J_{2,4}$).
- Cerca de -18,5 Hz para $J_{3,4}$ (J_{gem}).
- Cerca de -17,9 Hz para $J_{1,2}$ (J_{gem}).

Na figura 7 está mostrada a simulação feita com o programa SimEsp_NMR utilizando esses valores.

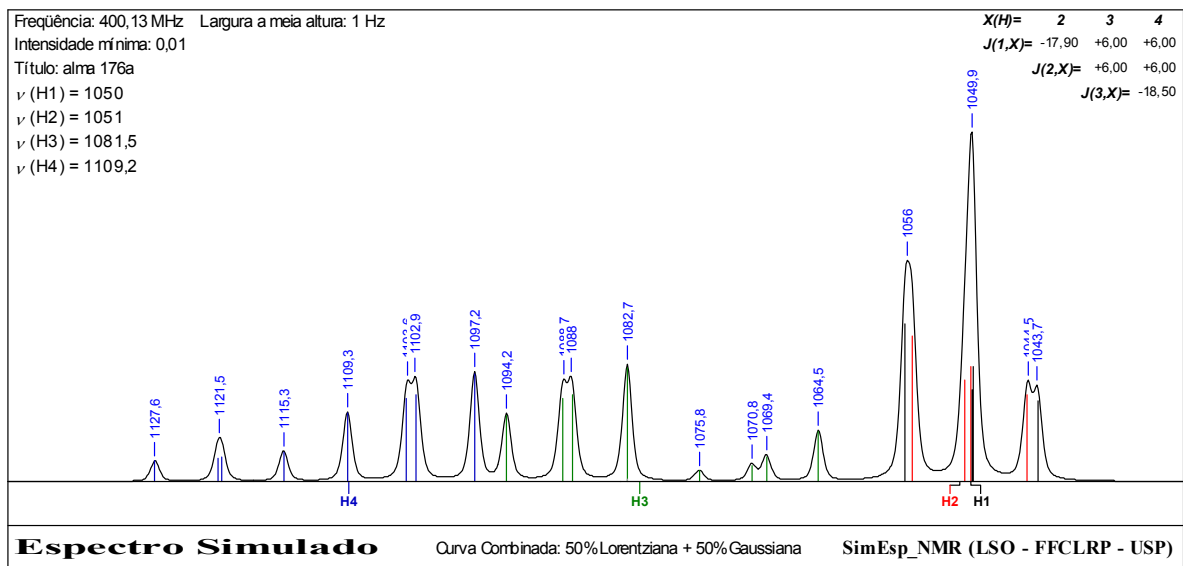


Figura 7. Simulação inicial

Como há picos desdobrados na simulação quando no espectro experimental eles estão juntos, podemos aumentar o valor da largura a meia altura de 1 para 1,5 Hz; podemos também diminuir a intensidade mínima para ver se aparecem mais sinais, e podemos alterar a relação Lorentziana/Gaussiana. Fazendo apenas este tipo de modificação, o espectro pode mudar bem de aspecto, como se vê comparando a figura 7 com a figura 7a.

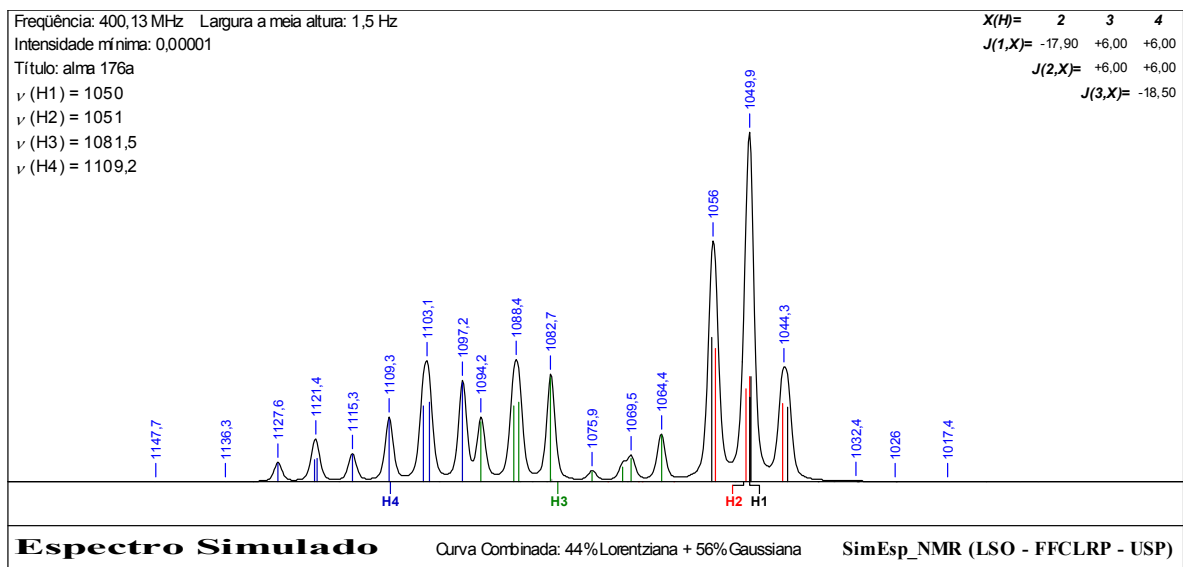


Figura 7a. Resultado da modificação de alguns parâmetros

Comparando os deslocamentos químicos desta simulação com os valores experimentais (figura 2) vemos que os valores para H4 estão razoavelmente corretos, mas os valores para H3 estão todos maiores na simulação. Uma primeira providência que temos que experimentar, então, é:

1. Diminuir aos poucos o deslocamento químico de H3.

Os valores correspondentes a H1/H2 estão um pouco baixos na simulação, sugerindo que devemos

2. Aumentar muito pouco o deslocamento químico de H2 e/ou de H1.

O resultado dessas alterações pode ser aquilo que foi previsto, mas pode também ser surpreendente. Por isso é necessário ir aos poucos, observando cuidadosamente tudo o que está ocorrendo após cada pequena alteração.

Após vários ajustes, feitos da forma sugerida acima, conseguimos a simulação que está reproduzida na figura 8.

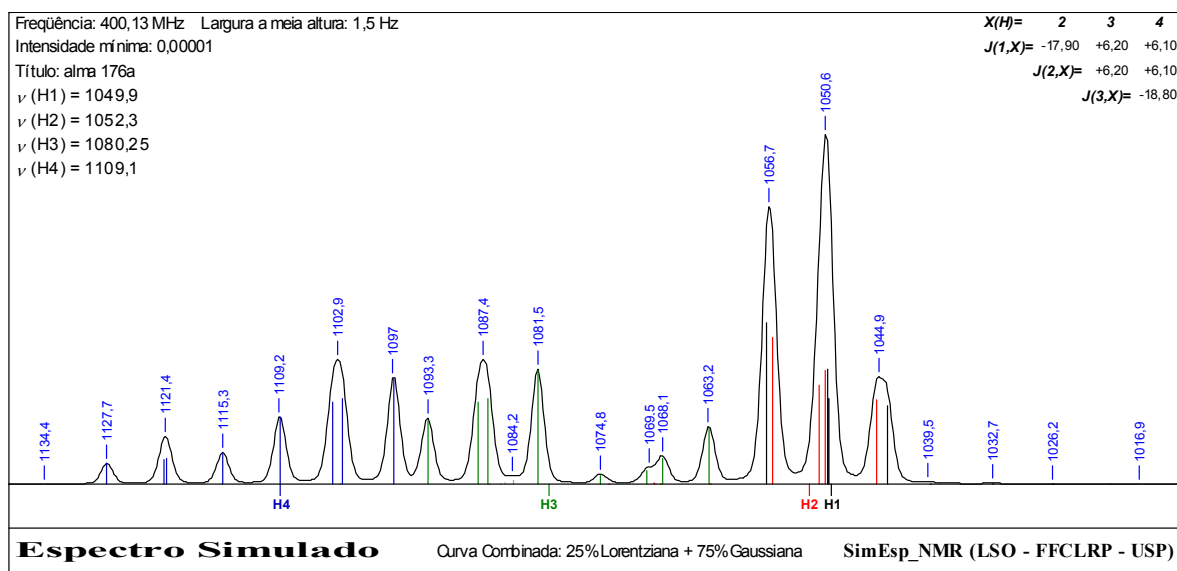


Figura 8. Simulação após vários pequenos ajustes

Observa-se agora uma coincidência bem melhor com o espectro experimental, mas não perfeita. Ainda há alguns números um pouco (*bem* pouco) fora, e há também alguns picos com formato não exatamente idênticos – alguns são mais largos, outros não têm ombros como no espectro experimental, etc.

Mas no geral a coincidência é excelente, e alguma experimentação adicional mostrará ao leitor que os valores de deslocamentos químicos e de constantes de acoplamento não devem estar distantes dos utilizados porque qualquer variação *significativa* que se faça nesses valores acaba por produzir uma simulação pior.

O leitor deve experimentar uma simulação com o programa SimEsp_NMR, usando os valores que aparecem na figura 8, ou seja:

$$\begin{array}{ll} \nu(H1) = 1049,9 & J_{1,2} = -17,9 \\ \nu(H2) = 1052,3 & J_{1,3} = 6,2 \\ \nu(H1) = 1080,25 & J_{1,4} = 6,1 \\ \nu(H1) = 1109,1 & J_{2,3} = 6,2 \\ & J_{2,4} = 6,1 \\ & J_{3,4} = -18,8 \end{array}$$

Abra o programa (para que ele se inicie com os valores default), mude para 4 hidrogênios, mude a frequência do instrumento para 400,13 MHz e insira os valores acima. Compare a imagem que aparece na tela com a figura 8 e note as diferenças: ausência de alguns picos, o pico em 1044,9 desdobrado em dois, diferenças no deslocamento químico de vários picos.

Ajuste agora a “Largura a meia altura” (valor default 1 Hz) para 1,5 Hz e observe as diferenças. Ajuste a relação Gaussiana/Lorentziana (valor default 50 %) para 25 % Lorentziana e 75 % Gaussiana.

Agora mude a “Intensidade mínima” (valor default 0,01) para 0,00001 e veja o extraordinário efeito, com aparecimento das bandas em 1032,7 e em 1026,2, além de pequenas mudanças nos valores de alguns picos (observe, por exemplo, aquele em 1050,6 e em 1127,7 nos dois valores de intensidade, 0,01 e 0,00001).

Concentre agora sua atenção nos picos em 1039,5 e 1044,9: mude a relação (Gau/Lor) para 100 % Gaussiana: eles foram para 1039,1 e 1044,7, não? Mude novamente, agora para 100 % Lorentziana: o resultado chega a ser bem surpreendente, não?

Volte para 75 % Gaussiana e mude o valor de $J_{1,2}$ de -17,9 Hz para 0 (zero): veja a dramática modificação no espectro todo, mas especialmente em H3 e H4, que um leitor desavisado poderia pensar que nada têm a ver com o valor de J entre H1 e H2.

Volte para as condições da simulação da figura 8 e faça uma modificação que pode parecer insignificante: troque o sinal de $J_{1,3}$. Observe o efeito, que convence qualquer um que é preciso utilizar sinais corretos para os valores de J .

Experimentando um pouco mais o leitor perceberá que há muitas variáveis importantes para determinar o resultado final da simulação, mas o mais importante mesmo é que não é tão difícil assim encontrar os valores de deslocamentos químicos e de constantes de acoplamento. Os valores achados pela simulação podem não estar corretos, mas certamente não diferem dos valores reais por diferença significativa ao nível de precisão com que foi traçado o espectro experimental.

Segunda Parte: Figuras Ampliadas

Figura 2. Região do espectro de RMN de ^1H contendo o sistema ABCD

Frequency (MHz) 400.13 Points Count 32768 Sweep Width (Hz) 8278.15

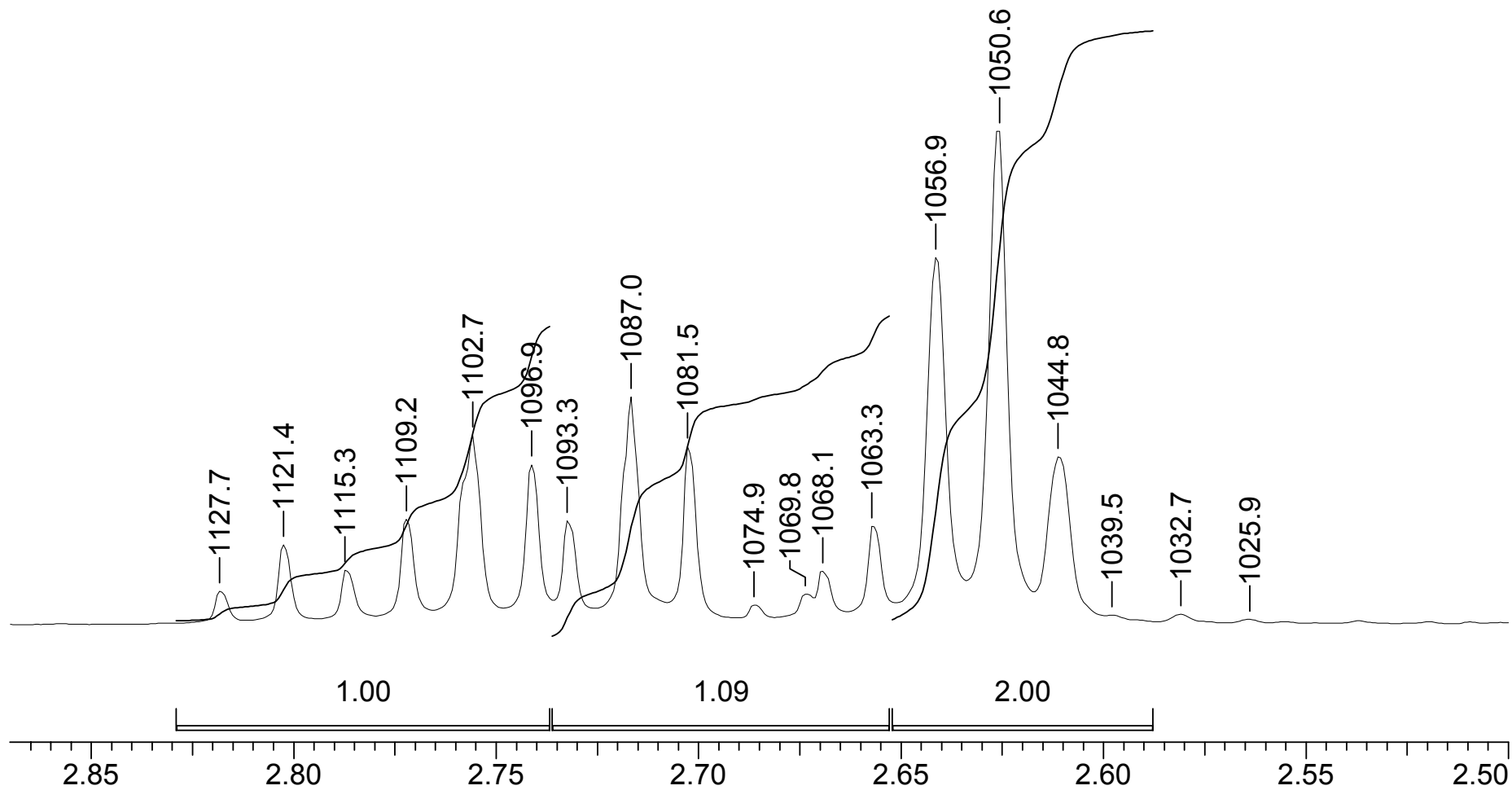


Figura 3. Medidas de distâncias entre picos

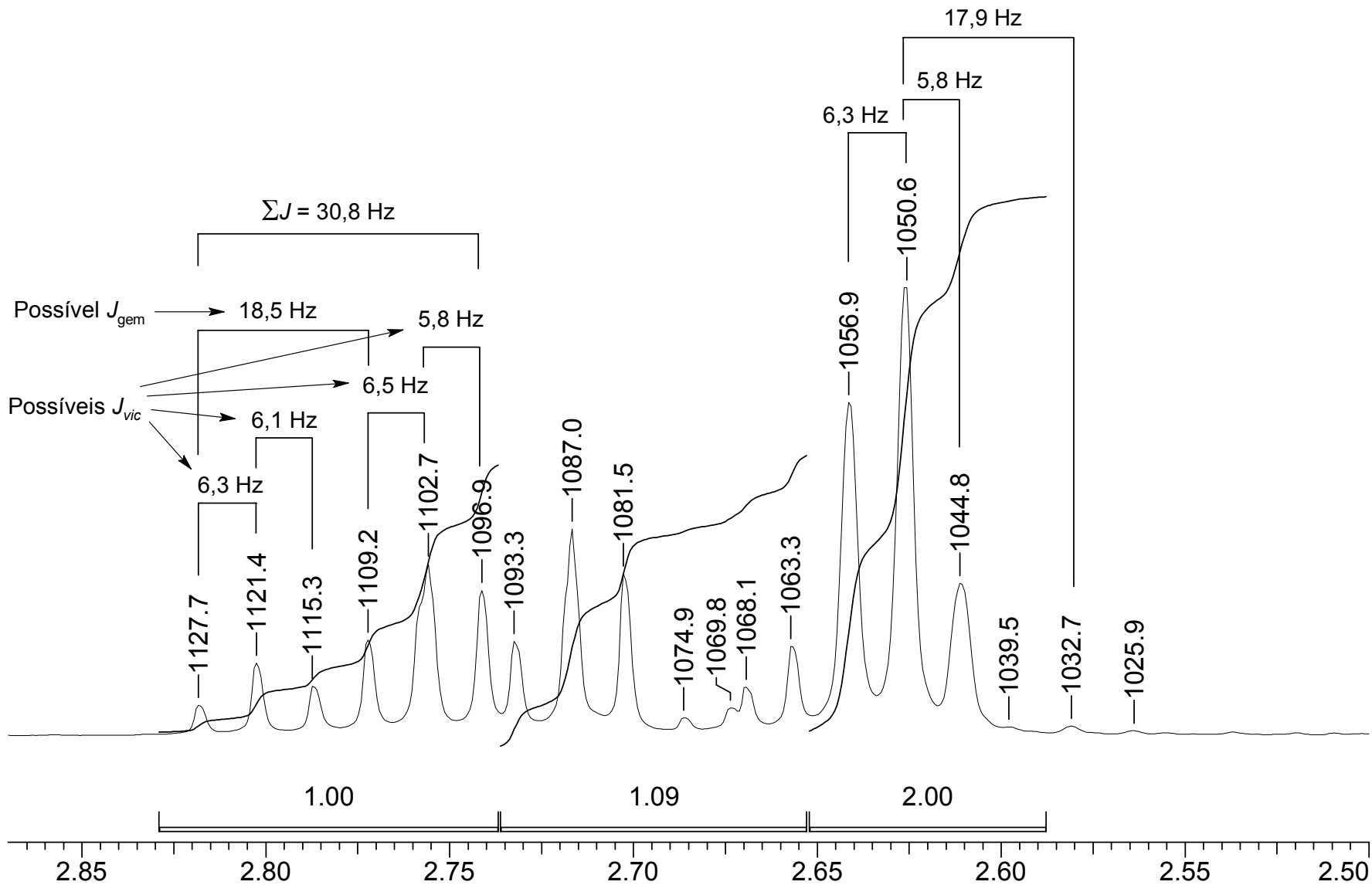


Figura 4. Esquemas de chaves para H3 e H4

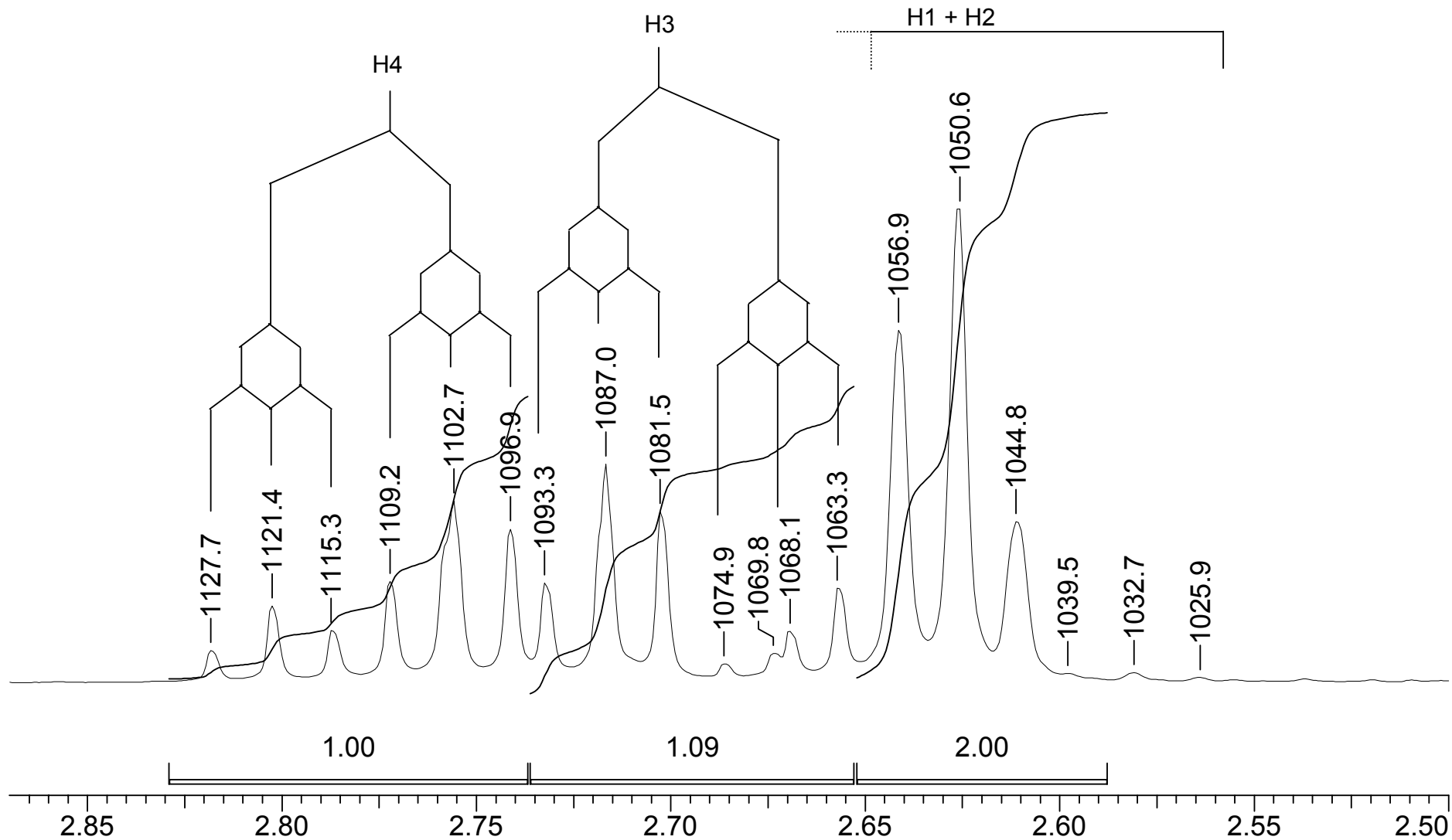


Figura 5. Efeito do telhado para J_{gem} entre H3 e H4

O "efeito do telhado" para J_{gem} entre H3 e H4

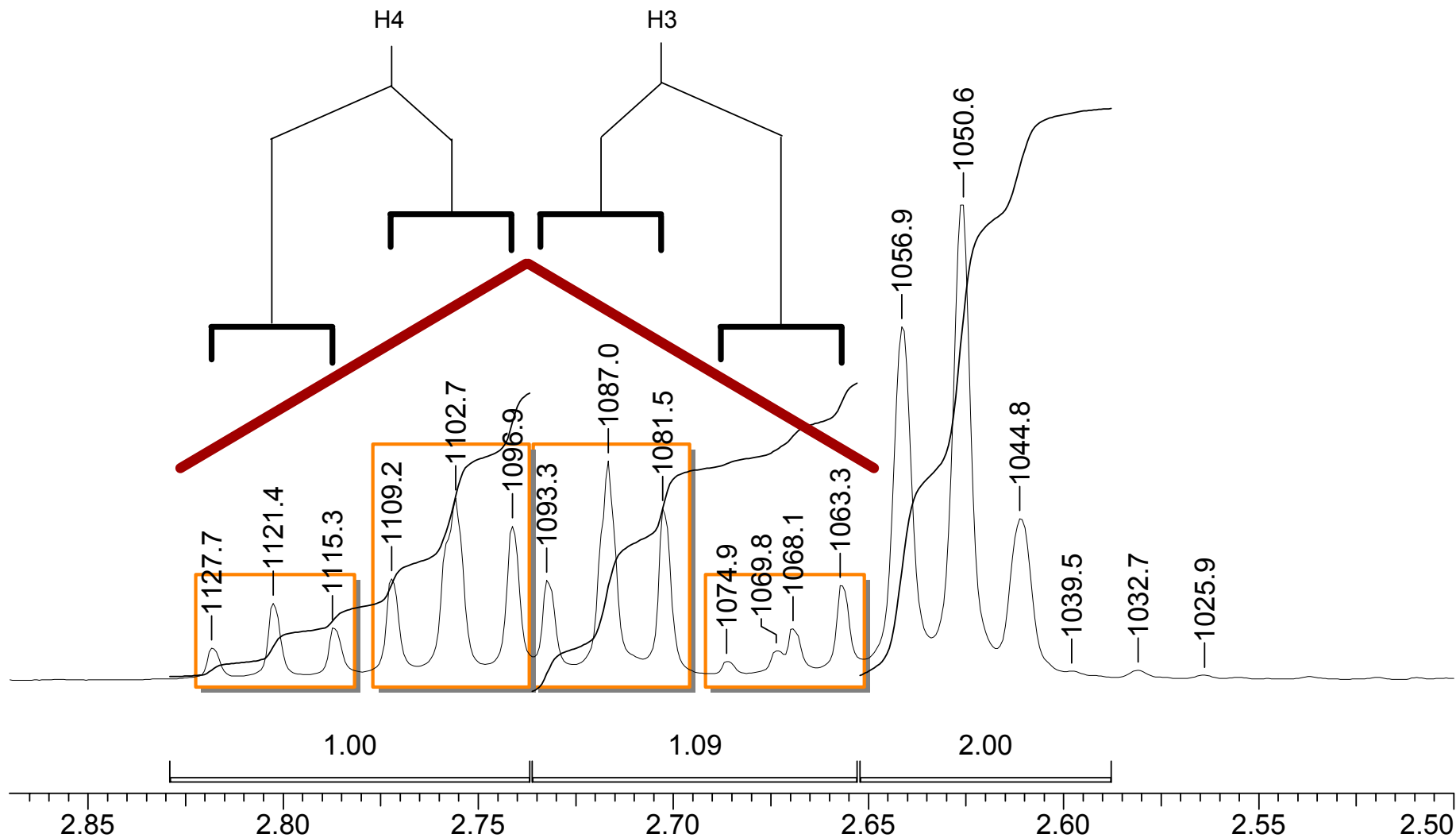


Figura 6. Efeito do telhado para J_{vic}

O "efeito do telhado" para J_{vic}

Notar o efeito crescente conforme a proximidade do reverso, e o efeito "cumulativo" no reverso

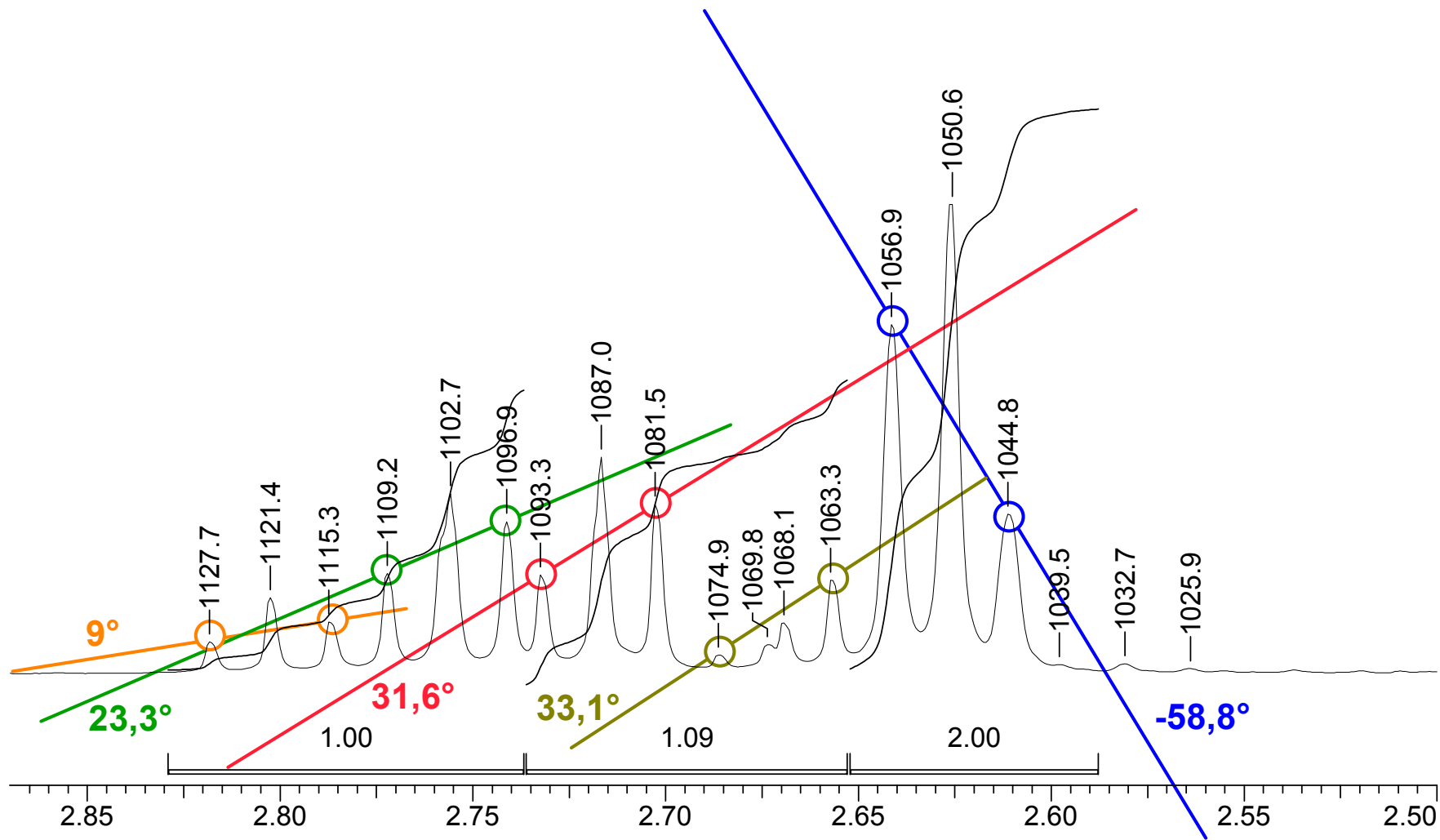


Figura 7a. Resultado da modificação de alguns parâmetros

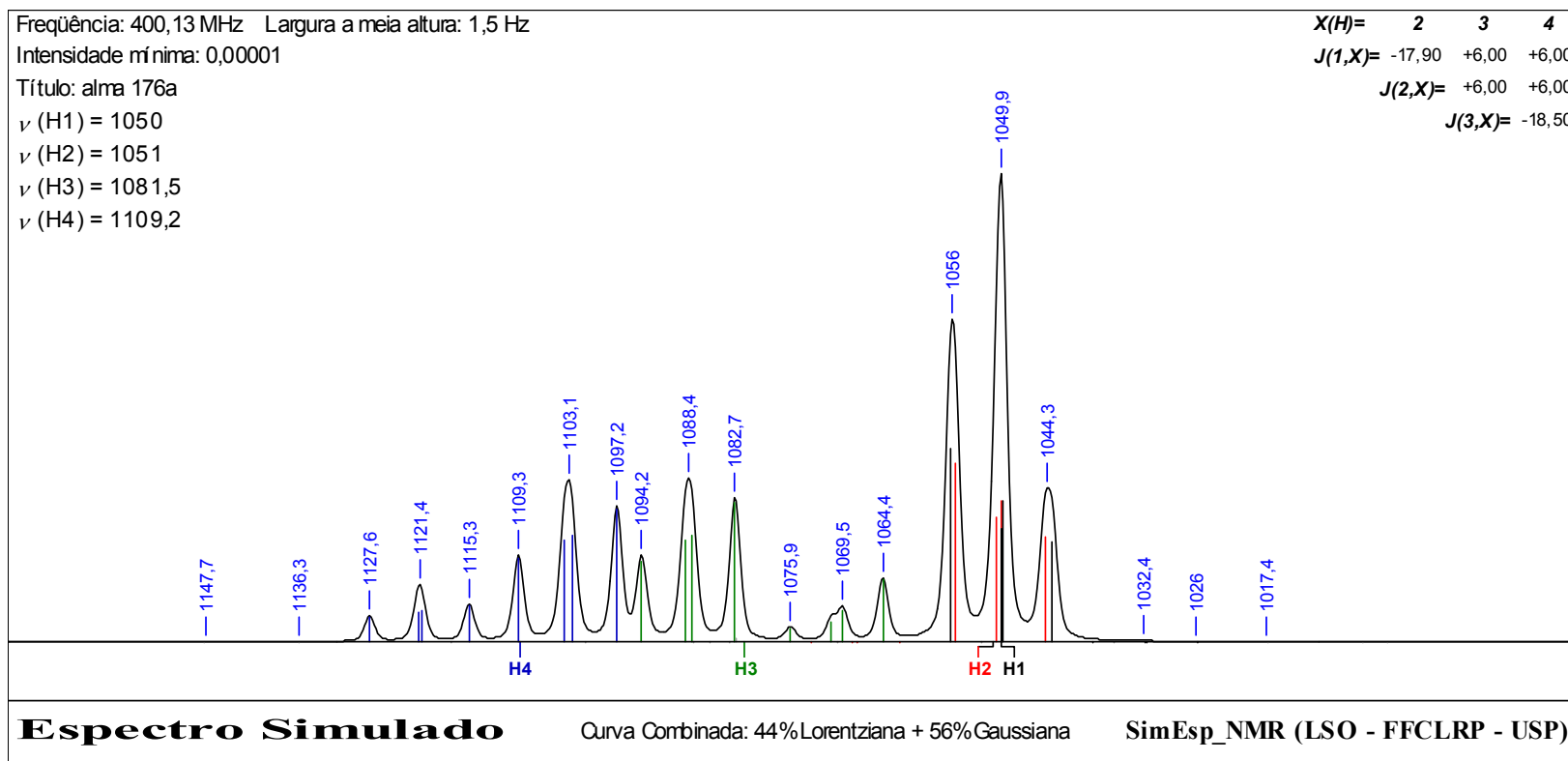


Figura 8. Simulação após vários pequenos ajustes

