

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Parte 3

Correção: Momento magnético nuclear

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mu} &= g_N \frac{e}{2m_p} \mathbf{I} \\ &= g_N \beta_N \mathbf{I} \\ &= \gamma \mathbf{I}\end{aligned}$$

g_N : Fator g nuclear

β_N : Magneton nuclear

m_N : Massa do núcleo

γ : Razão giromagnética

$$\beta_N = \frac{e}{2m_p}$$

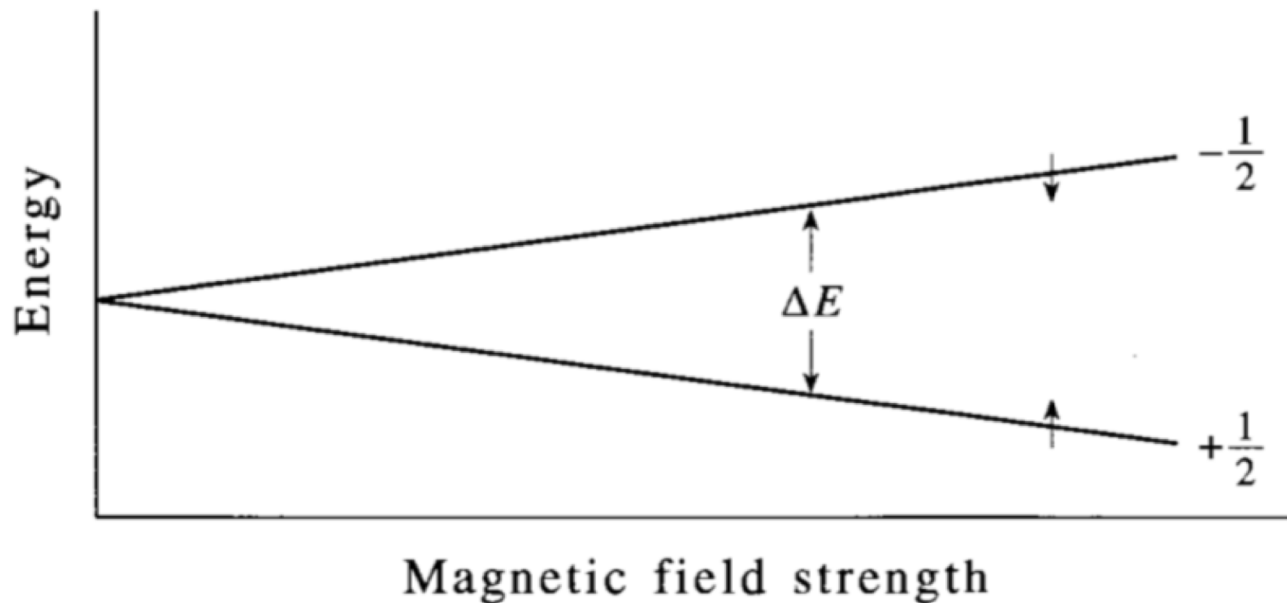
$$\gamma = g_N \beta_N$$

Núcleos têm momento angular de spin intrínseco

Núcleo	Spin	Fator g	Momento magnético (em magnetons nucleares)	Razão giromagnética ($\gamma/10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$)
^1H	1/2	5,5854	2,7928	26,7522
^2H	1	0,8574	0,8574	4,1066
^{13}C	1/2	1,4042	0,7021	6,7283
^{14}N	1	0,4036	0,4036	1,9338
^{31}P	1/2	2,2610	1,1305	10,841

Energias relativas de ^1H em campo magnético

$$\Delta E = \hbar\gamma B_z$$



A ação de campo magnético é blindada

$$\nu = \frac{\gamma(1 - \sigma)}{2\pi} B_0 \qquad B_0 = \frac{2\pi\nu}{\gamma(1 - \sigma)}$$

Frequência em que ocorrem transições de spin nuclear (ressonância), para dado valor de campo, depende da constante de blindagem, σ .

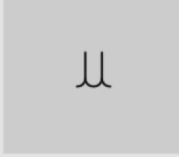
Cada núcleo em ambiente químico distinto, gera sinal distinto.

δ_H é independente de B_0

$$\delta_1 - \delta_2 = (\sigma_2 - \sigma_1) \times 10^6$$

Diferença de deslocamento químico entre núcleos diferentes depende da blindagem (ambiente químico) e é independente do campo.

Regra de $n+1$

1H		<chem>ClC(Cl)C(Br)C(Br)C</chem>		1H
1H		<chem>ClC(Cl)CCl</chem>		2H
2H		<chem>ClCCCB</chem>		2H
1H		<chem>ClC(Cl)C</chem>		3H
2H		<chem>ClCC</chem>		3H
1H		<chem>BrC(C)C</chem>		6H
Downfield			Upfield	

Singlet

Doublet

Triplet

Quartet

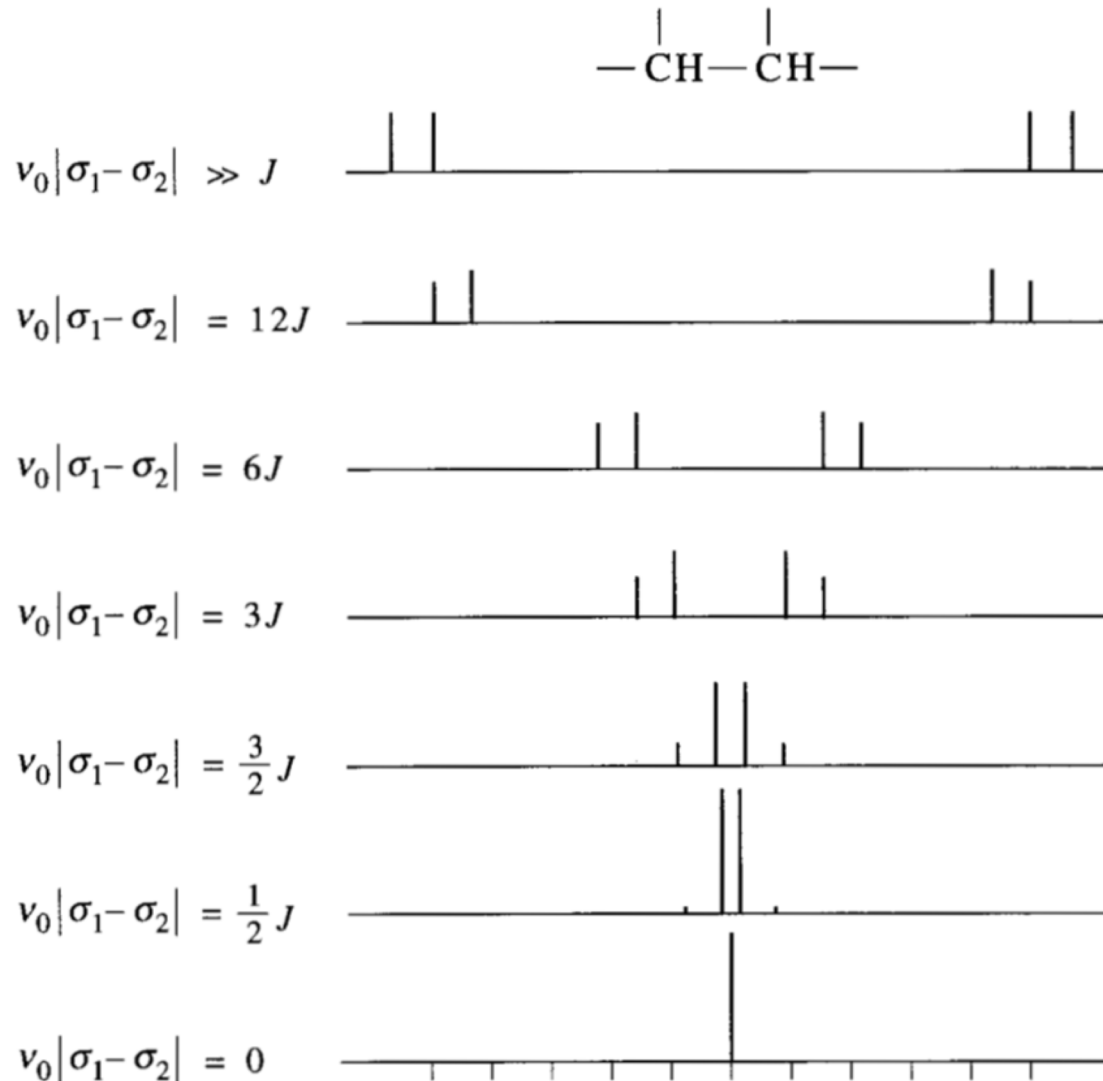
Quintet

Sextet

Septet

				1					
				1		1			
			1	2		1			
		1	3	3		1			
	1	4	6	4		1			
1	5	10	10	5		1			
1	6	15	20	15	6	1			

Espectros de primeira e segunda ordens



Origem das constantes de blindagem

$$\sigma = \sigma(\text{local}) + \sigma(\text{vizinho}) + \sigma(\text{solvente})$$

- Contribuição local, $\sigma(\text{local})$: elétrons do átomo que contém o núcleo observado
- Contribuição de grupos vizinhos, $\sigma(\text{vizinho})$: grupos de átomos que foram o restante da molécula
- Contribuição do solvente, $\sigma(\text{solvente})$: moléculas do solvente

Contribuição local

$$\sigma(\text{local}) = \sigma_d + \sigma_p$$

- Contribuição diamagnética, σ_d :
Oposta ao campo, blindando o núcleo ($\sigma_d > 0$)
Depende da densidade eletrônica do estado fundamental (nas proximidades do núcleo)

$$\sigma_d = \frac{e^2 \mu_0}{12\pi m_e} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \text{ (Fórmula de Lamb)}$$

- Contribuição paramagnética, σ_p :
Na direção do campo, desblindando o núcleo ($\sigma_p < 0$)

Contribuição de grupos vizinhos

Momento magnético induzido (μ_{ind})

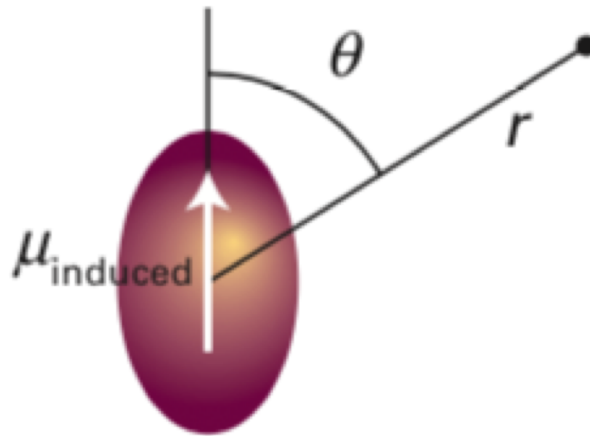
$$\mu_{\text{ind}} = \chi B_0$$

- Susceptibilidade magnética, χ
- Campo externo, B_0

Contribuição de grupos vizinhos

Campo magnético local

$$B_{\text{local}} \propto \frac{\mu_{\text{ind}}}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$



Contribuição de grupos vizinhos

$$B_z = (1 - \sigma)B_0$$

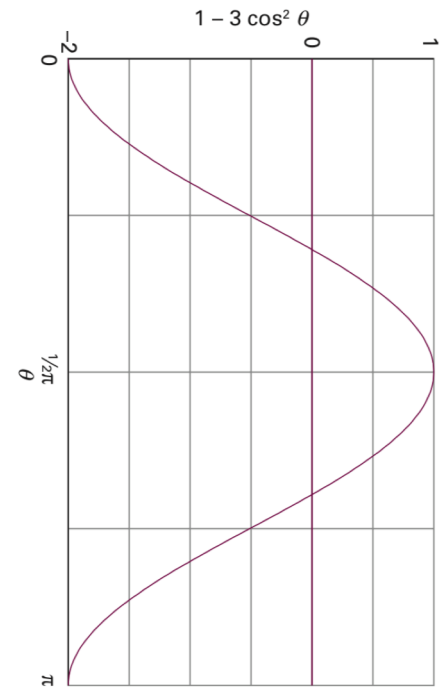
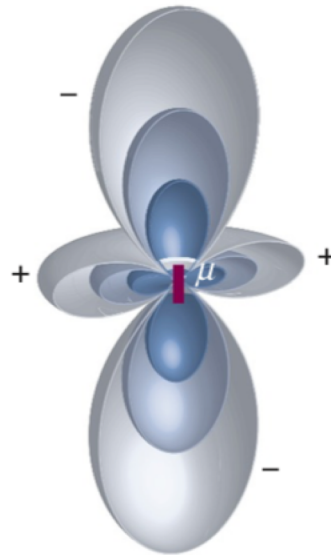
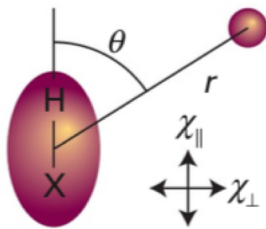
$$B_{\text{local}} \propto \frac{\mu_{\text{ind}}}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$\mu_{\text{ind}} = \chi B_0$$

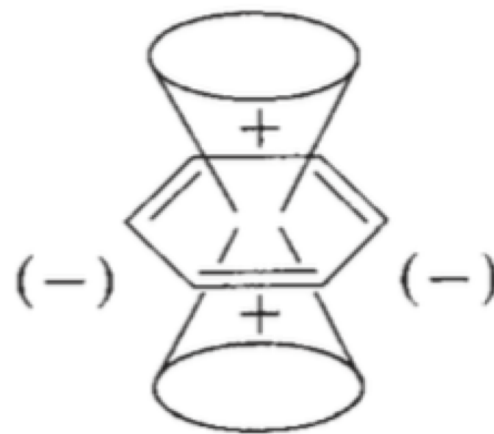
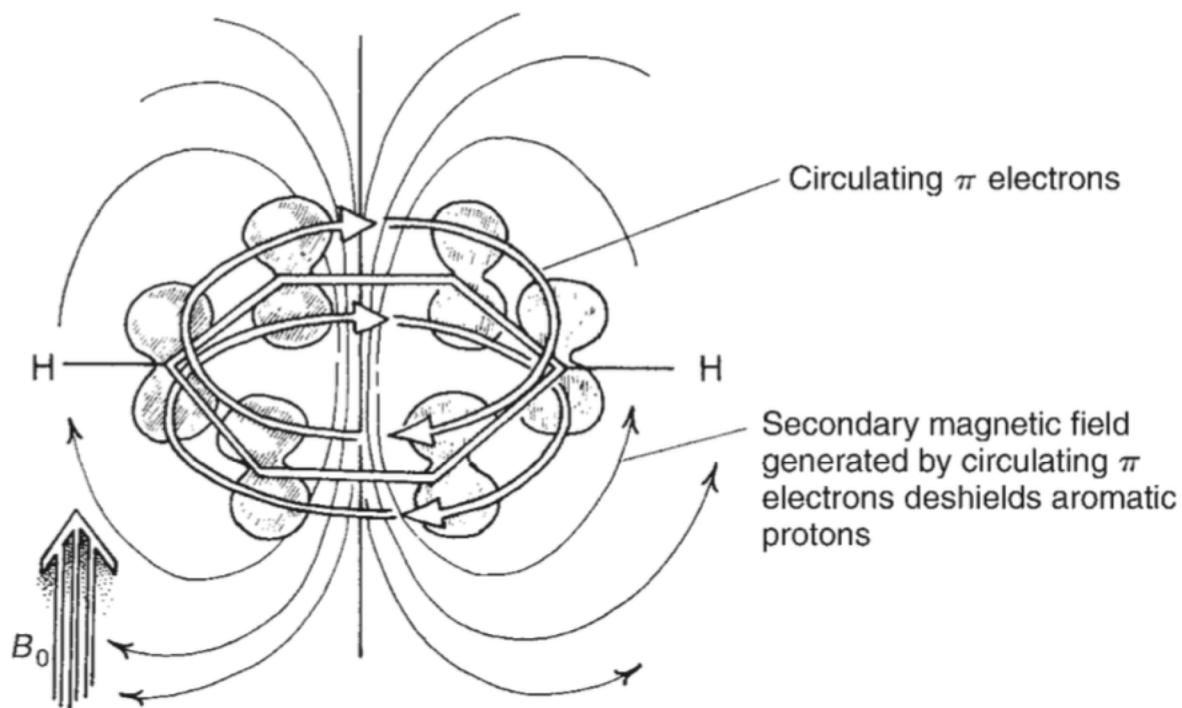
$$\sigma(\text{vizinho}) \propto (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} \right)$$

Contribuição de grupos vizinhos

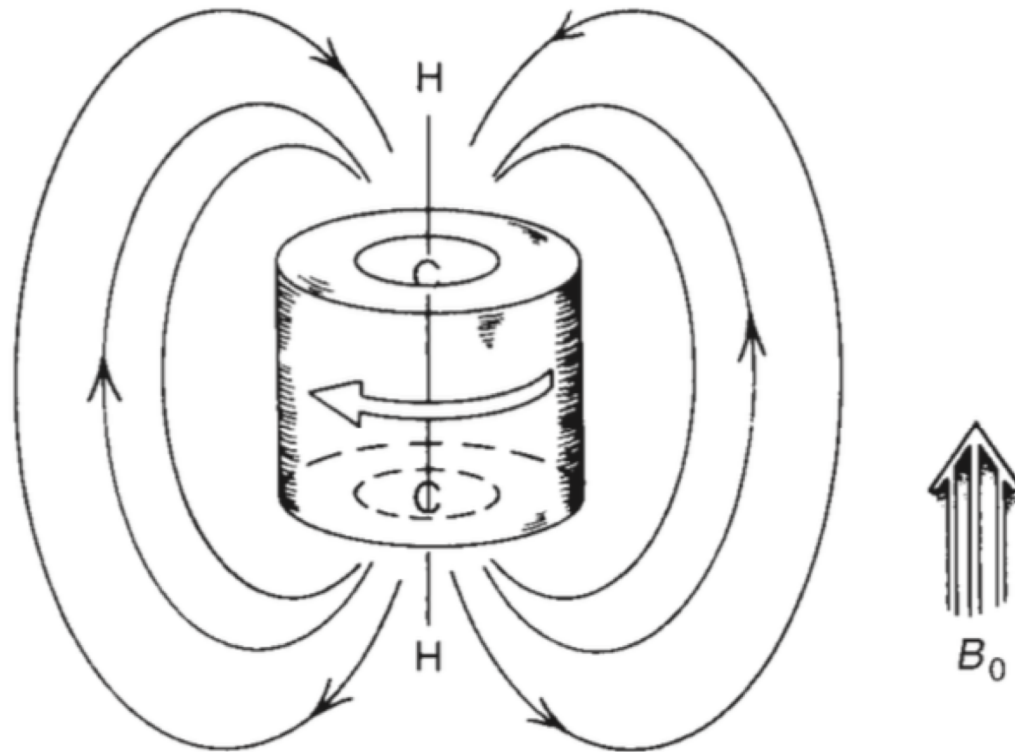
$$\sigma(\text{vizinho}) \propto (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \left(\frac{1 - 3\cos^2 \theta}{r^3} \right)$$



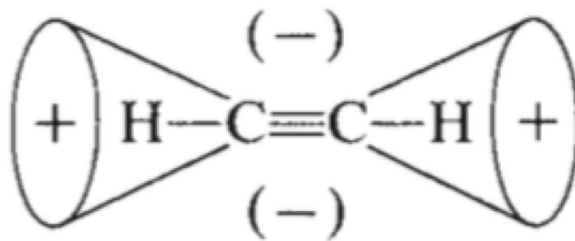
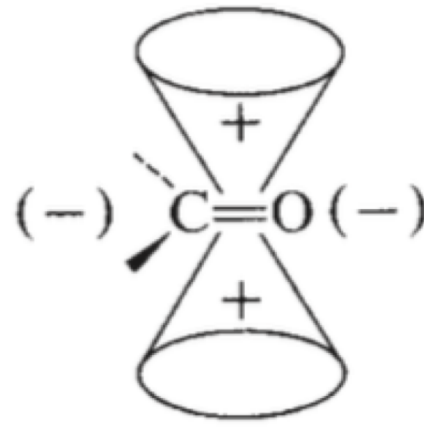
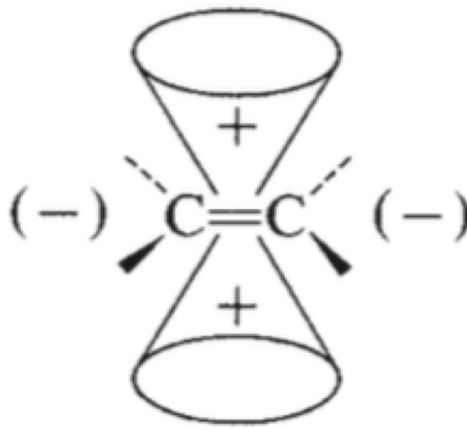
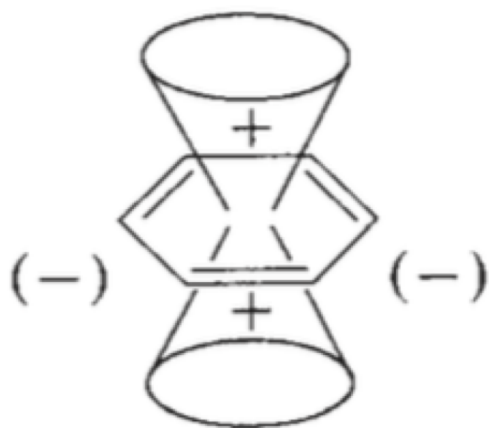
Correntes em sistemas π



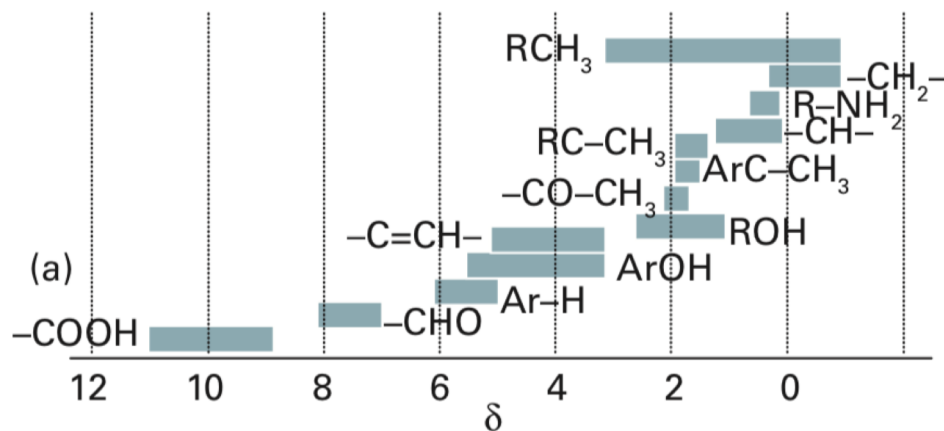
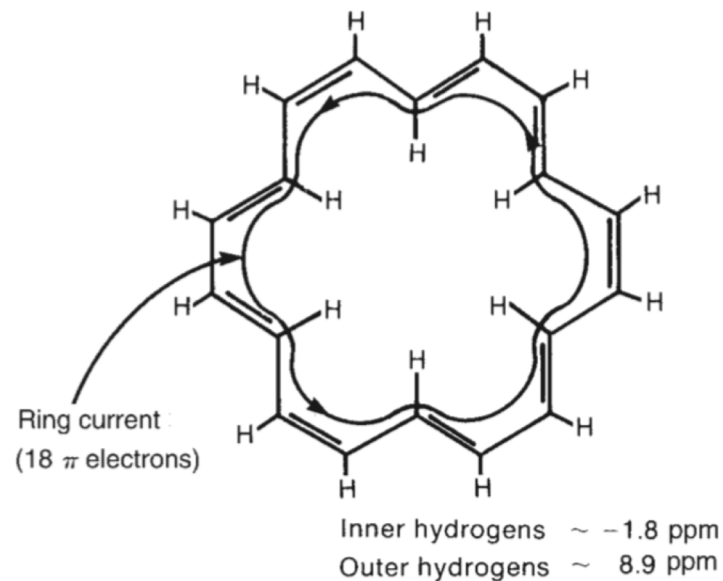
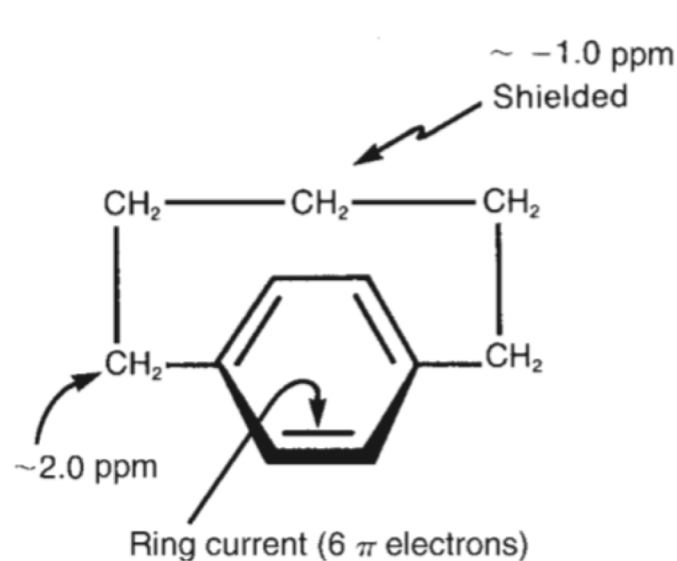
Correntes em sistemas π



Correntes em sistemas π



Contribuição de grupos vizinhos



Contribuição do solvente

- Ligação de hidrogênio
- Complexos ácido-base de Lewis
- Anisotropia da susceptibilidade magnética

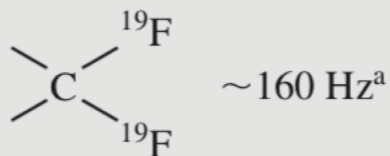
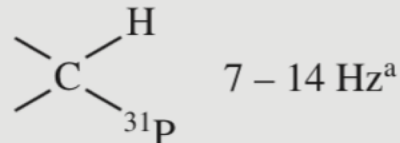
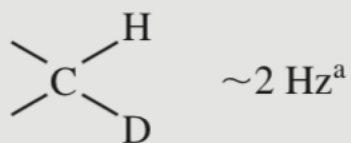
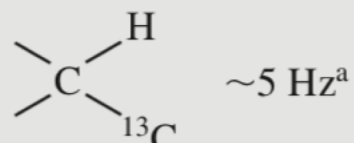
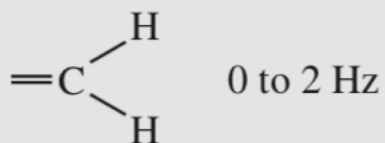
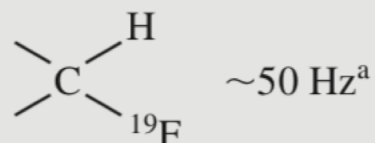
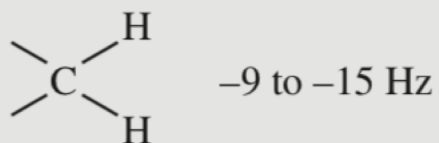
Constantes de acoplamento

$^N J_{12}$: Acoplamento entre dois núcleos, 1 e 2, separados por N ligações

SOME ONE-BOND COUPLING CONSTANTS (1J)	
$^{13}\text{C}-^1\text{H}$	110–270 Hz <i>sp</i> ³ 115–125 Hz (ethane = 125 Hz) <i>sp</i> ² 150–170 Hz (ethene = 156 Hz) <i>sp</i> 240–270 Hz (ethyne = 249 Hz)
$^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$	–165 to –370 Hz
$^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$	48–56 Hz
$^{13}\text{C}-\text{D}$	20–30 Hz
$^{31}\text{P}-^1\text{H}$	190–700 Hz

Constantes de acoplamiento

SOME TWO-BOND COUPLING CONSTANTS (2J)



^a*Absolute values.*

Constantes de acoplamiento

SOME THREE-BOND COUPLING CONSTANTS ($^3J_{XY}$)

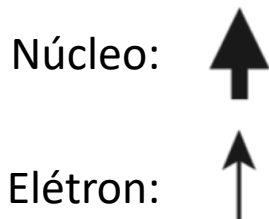
H—C—C—H	6–8 Hz	H—C=C—H	<i>cis</i>	6–15 Hz
			<i>trans</i>	11–18 Hz
^{13}C —C—C—H	5 Hz	H—C=C— ^{19}F	<i>cis</i>	18 Hz
			<i>trans</i>	40 Hz
^{19}F —C—C—H	5–20 Hz	^{19}F —C=C— ^{19}F	<i>cis</i>	30–40 Hz
			<i>trans</i>	–120 Hz
^{19}F —C—C— ^{19}F	–3 to –20			
^{31}P —C—C—H	13 Hz			
^{31}P —O—C—H	5–15 Hz			

Origem do acoplamento spin-spin

Modelo vetorial de Dirac

Elétrons das ligações envolvidas “transmitem” as informações de spin por meios de acoplamentos.

Interações entre spins em direções contrárias é favorável.

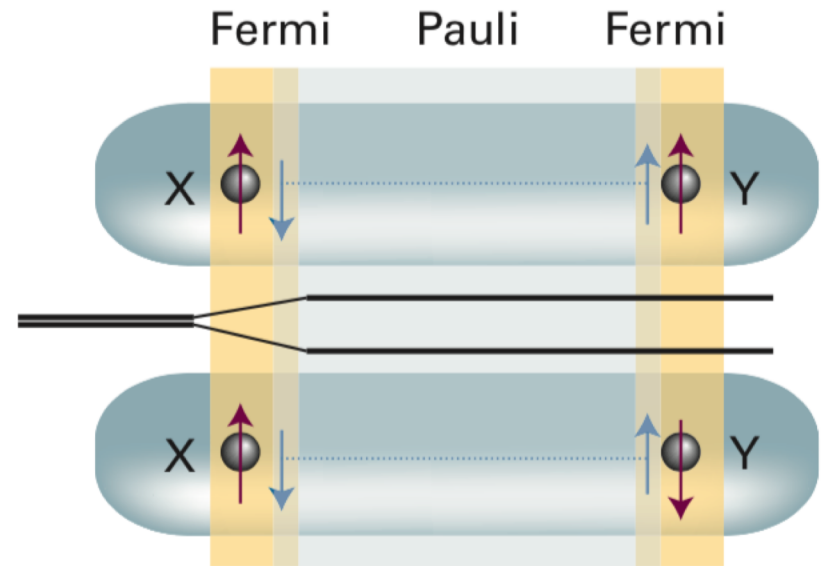
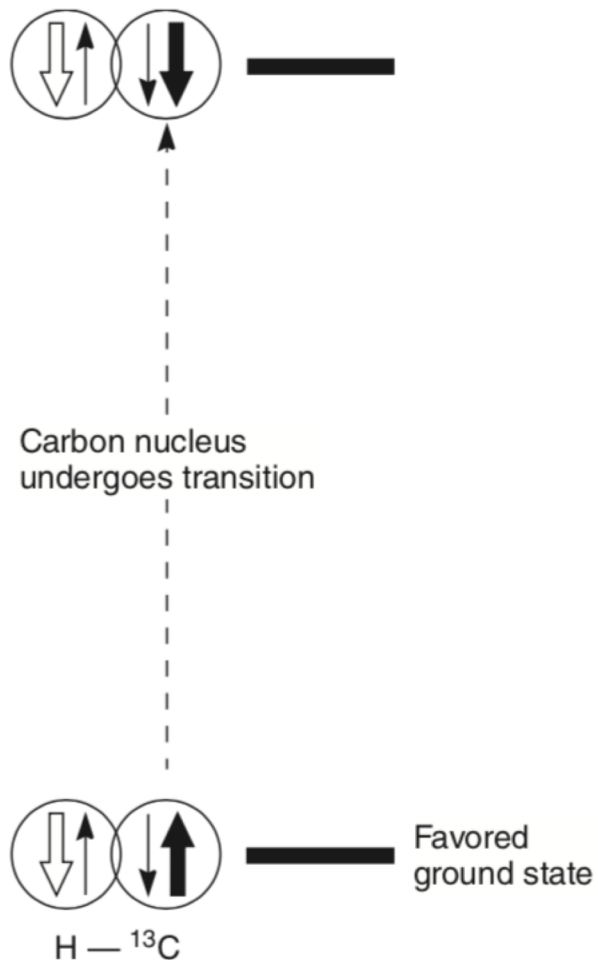


Spins pareados: energeticamente favorável



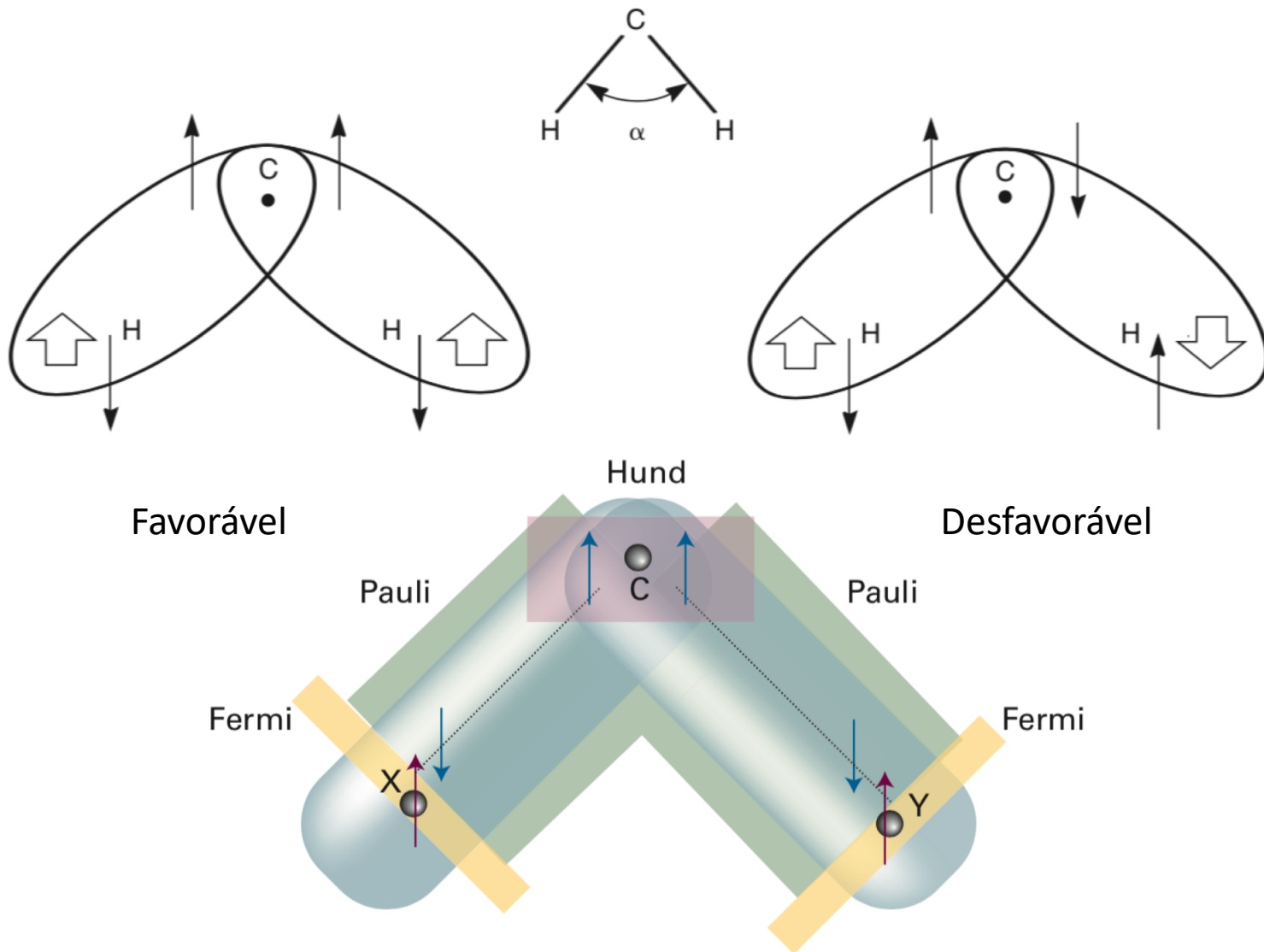
Spins não-pareados: energeticamente desfavorável

Acoplamento 1J

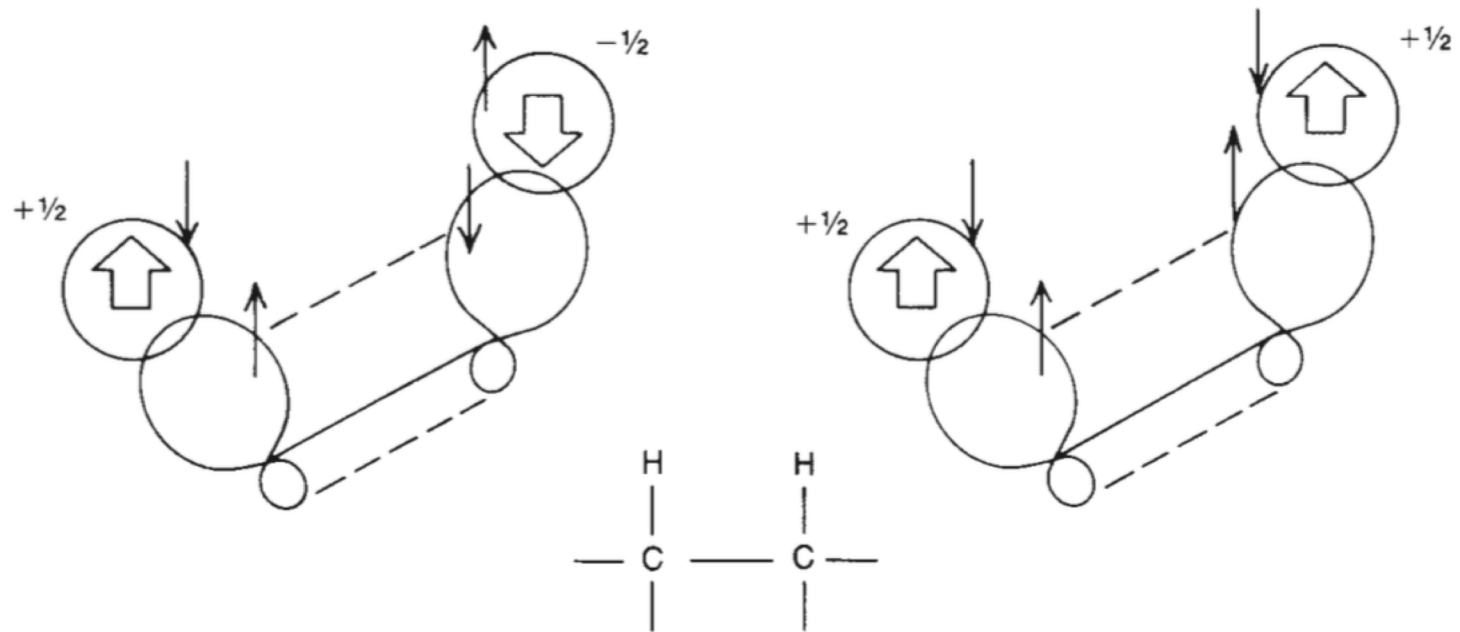


Interação de contato de Fermi: acoplamento entre elétron e spin

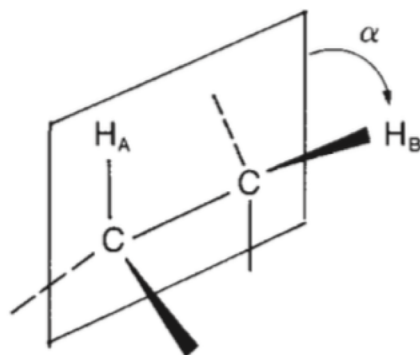
Acoplamento 2J



Acoplamento 3J

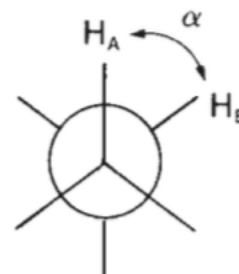


Acoplamento 3J : Dependência do ângulo



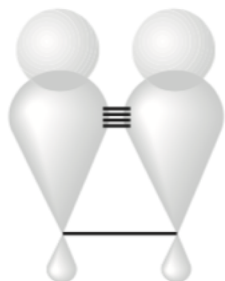
Side View

$\alpha = 0^\circ$ (side view)

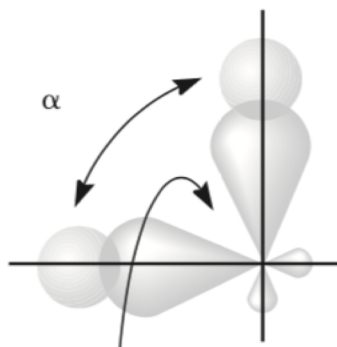


End View

$\alpha = 180^\circ$ (side view)

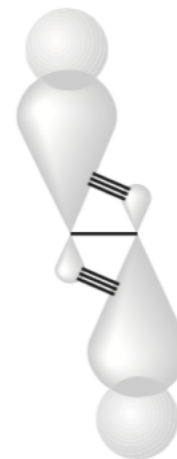


MAXIMUM OVERLAP



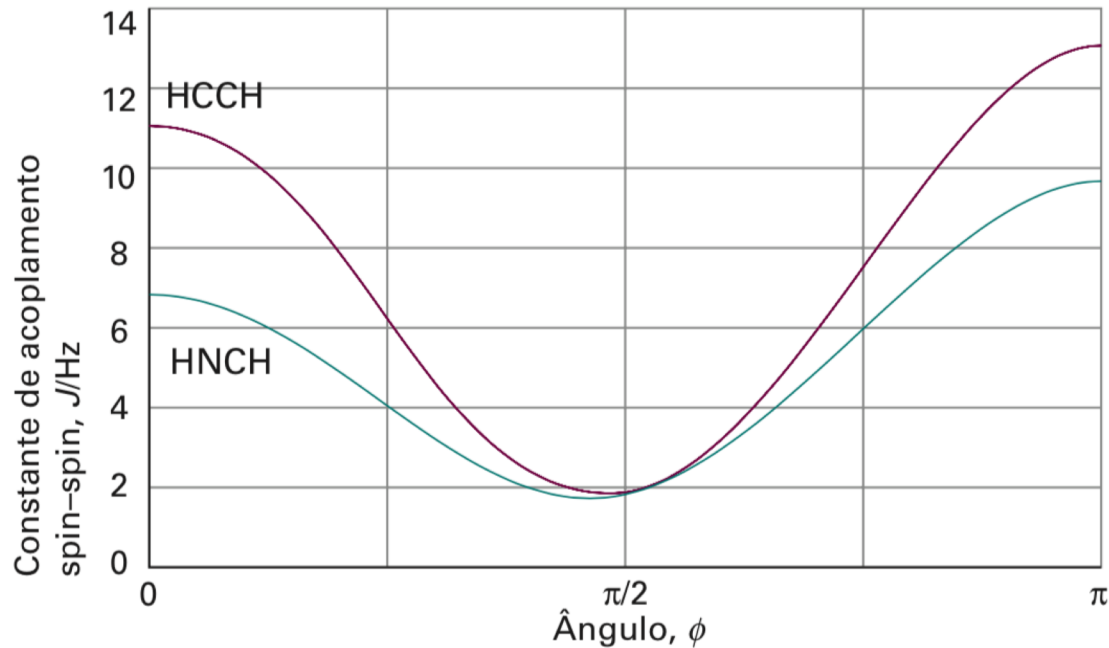
Little or no overlap when orbitals are perpendicular

MINIMUM OVERLAP



MAXIMUM OVERLAP

Acoplamento 3J : Dependência do ângulo



$$^3J_{\text{HH}} = A + B\cos\phi + C\cos 2\phi$$

Equação de Karplus

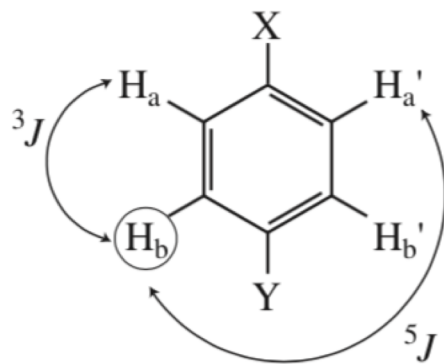
Núcleos equivalentes

- Quimicamente equivalentes: se relacionam por uma operação de simetria e possuem os mesmos deslocamentos químicos
- Magneticamente equivalentes: quimicamente equivalentes que possuem interações idênticas com outros núcleos magnéticos da molécula

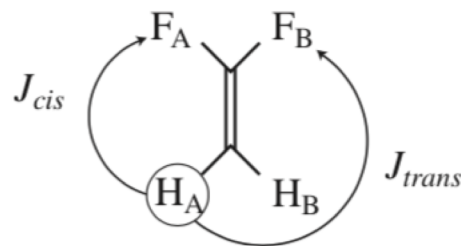
Núcleos equivalentes

Magneticamente equivalentes:

- Mesmo deslocamento químico
- Mesmas constantes de acoplamento (com todos os núcleos magnéticos da molécula)



para-Disubstituted benzene



1, 1-Difluoroethene

Verdadeiro ou falso

O estado de spin do próton com $M_I = +\frac{1}{2}$ tem energia inferior em um campo magnético do que com $M_I = -\frac{1}{2}$.

Verdadeiro

$$E = -\hbar\gamma m_I B_z$$

Núcleo	Spin	Fator g	Momento magnético (em magnetons nucleares)	Razão giromagnética ($\gamma/10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$)
^1H	1/2	5,5854	2,7928	26,7522

Verdadeiro ou falso

Os estados do próton $M_I = +\frac{1}{2}$ e $M_I = -\frac{1}{2}$ têm a mesma energia na ausência de um campo magnético.

Verdadeiro

$$E = -\hbar\gamma m_I B_z$$

Verdadeiro ou falso

Para todos os núcleos com $I = \frac{1}{2}$, o estado de spin com $M_I = +\frac{1}{2}$ tem energia inferior em um campo magnético que aquele com $M_I = -\frac{1}{2}$.

Falso

$$E = -\hbar\gamma m_I B_z$$

Nucleus	γ_n ($10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$)	$\gamma_n/(2\pi)$ (MHz T ⁻¹)
¹ H	267.513	42.577 478 92(29) ^[13]
² H	41.065	6.536
³ He	-203.789	-32.434
⁷ Li	103.962	16.546
¹³ C	67.2828	10.7084
¹⁴ N	19.331	3.077
¹⁵ N	-27.116	-4.316

Verdadeiro ou falso

Um núcleo tal como o ^{12}C ou ^{16}O , que tem $I = 0$, não tem nenhum espectro de RMN.

Verdadeiro

$$E = -\hbar\gamma m_I B_z$$

Verdadeiro ou falso

γ é uma constante que tem o mesmo valor para qualquer núcleo.

$$\mu = \gamma I$$

Falso

Núcleo	Spin	Razão giromagnética ($\gamma/10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$)
^1H	1/2	26,7522
^2H	1	4,1066
^{13}C	1/2	6,7283
^{14}N	1	1,9338
^{31}P	1/2	10,841

Verdadeiro ou falso

g_N tem o mesmo valor para qualquer núcleo.

Falso

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{I} = g_N \beta_N \boldsymbol{I}$$

Núcleo	Spin	Fator g
^1H	1/2	5,5854
^2H	1	0,8574
^{13}C	1/2	1,4042
^{14}N	1	0,4036
^{31}P	1/2	2,2610

Verdadeiro ou falso

O magneton nuclear, tem o mesmo valor para qualquer núcleo.

Verdadeiro

$$\beta_N = \frac{e}{2m_p}$$

Verdadeiro ou falso

O deslocamento químico, δ , não muda quando B_0 e ν_{espec} mudam.

Verdadeiro

$$\delta_1 - \delta_2 = (\sigma_2 - \sigma_1) \times 10^6$$

Verdadeiro ou falso

O deslocamento de frequência $\nu_i - \nu_{\text{ref}}$ não muda quando B_0 e ν_{espec} mudam.

Falso

$$\delta_1 - \delta_2 = \left(\frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_{\text{espectr.}}} \right) \times 10^6$$

$$\nu_1 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_1) \qquad \nu_2 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_2)$$

Verdadeiro ou falso

J não muda quando B_0 muda.

Verdadeiro

Verdadeiro ou falso

O tratamento de primeira ordem se mantém acuradamente válido para praticamente todas as moléculas estudadas em espectroscopia de RMN.

Falso

