

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Parte 4

Descrição clássica da RMN

- Núcleo com spin $I = 1/2$ e g_N positivo
- Campo magnético B_0 na direção z

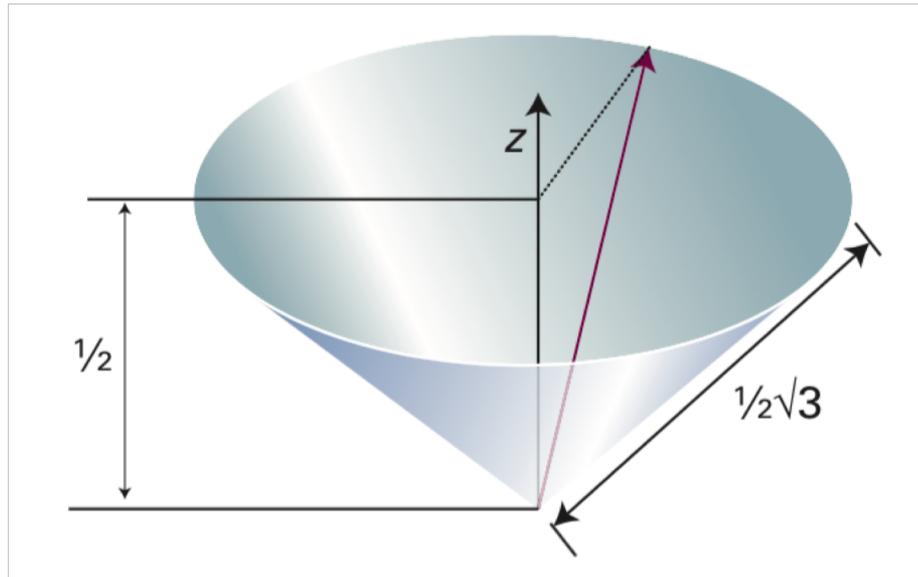
Módulo do spin nuclear

$$|I| = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \hbar = \frac{3^{1/2}}{2} \hbar$$

Componente z do spin nuclear

$$I_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

Descrição clássica da RMN



Ângulo com o eixo z

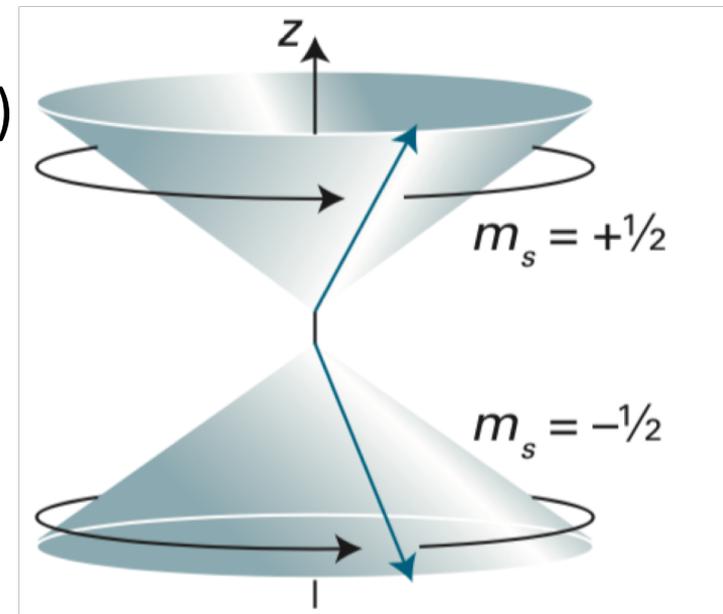
$$\begin{aligned}\cos \theta &= \frac{I_z}{|I|} & \theta &= 54,7^\circ \\ &= \frac{1/2}{(1/2)\sqrt{3}}\end{aligned}$$

Descrição clássica da RMN

Precessão

- Interação entre momento magnético e campo magnético gera torque
- Momento magnético gira ao redor do eixo z com ângulo θ constante
- Frequência de precessão (Larmor)

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$



Vetor magnetização

- Magnetização

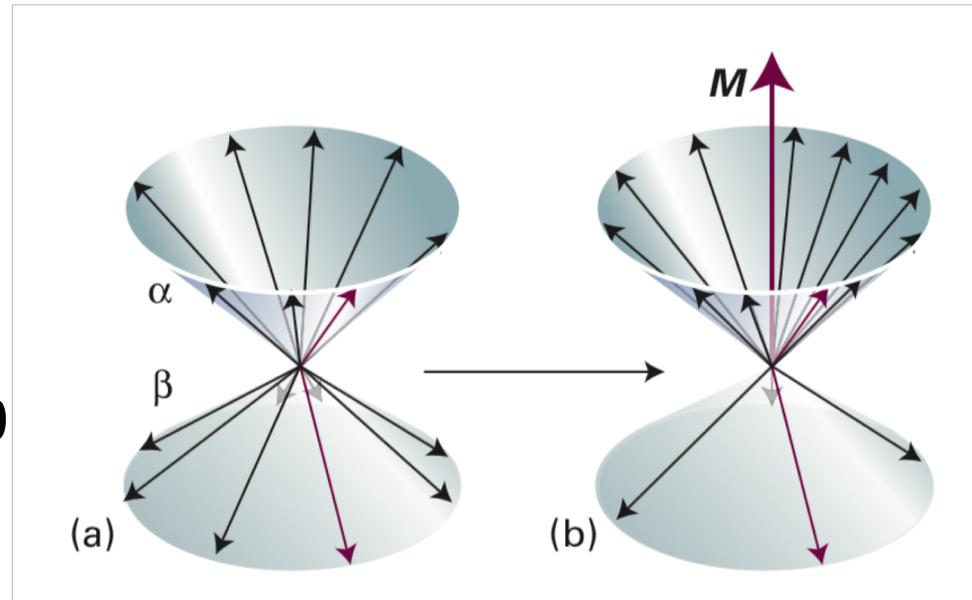
$$\mathbf{M} \propto \sum \mathbf{m}_i$$

- Componentes x e y :

$$M_x = M_y = 0$$

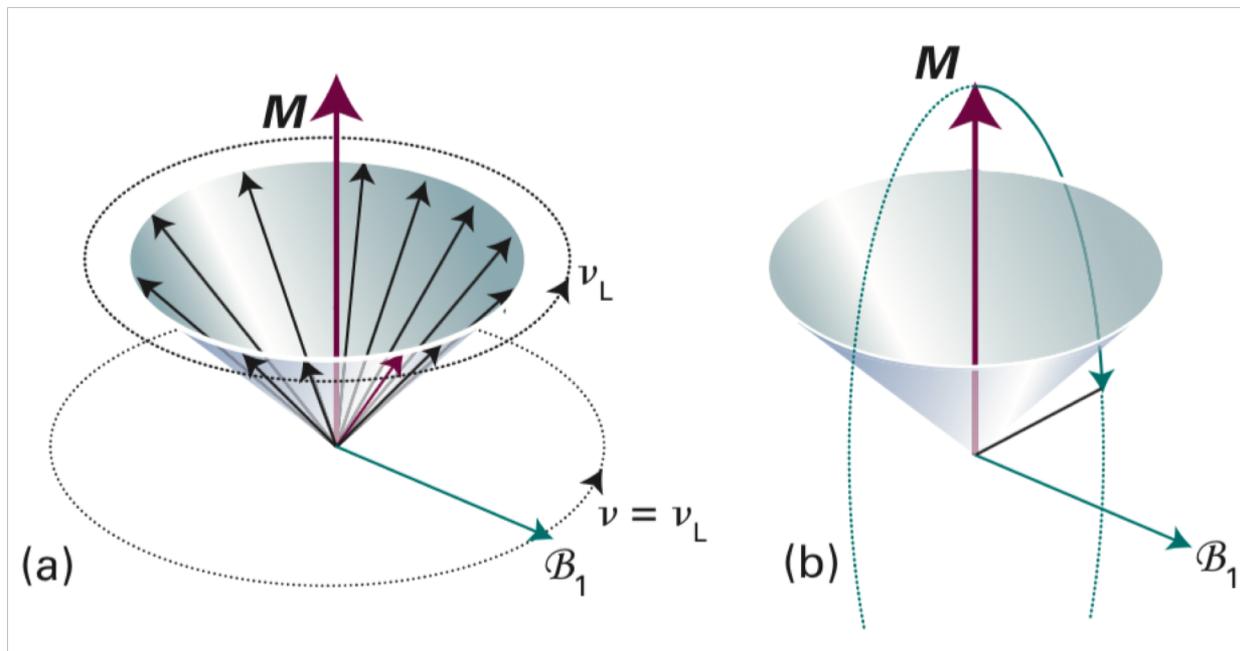
- Componente z :

$$M_z \propto \sum m_{z,i}$$



Efeito de um pulso em xy

- Campo magnético B_1 perpendicular a M
 - Precessão de M ao redor da direção de B_1



Frequência de precessão

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_1$$

Efeito de um pulso em xy

Rotação proporcional a duração do pulso

$$\theta \propto t_{\text{pulso}}$$

$$\theta = b t_{\text{pulso}}$$

Frequência de precessão

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_1$$

Período de precessão

$$T = \frac{2\pi}{\gamma B_1}$$

Em um período completo: $\theta = 2\pi$

$$\cancel{2\pi} = b \frac{\cancel{2\pi}}{\gamma B_1}$$

$$b = \gamma B_1$$

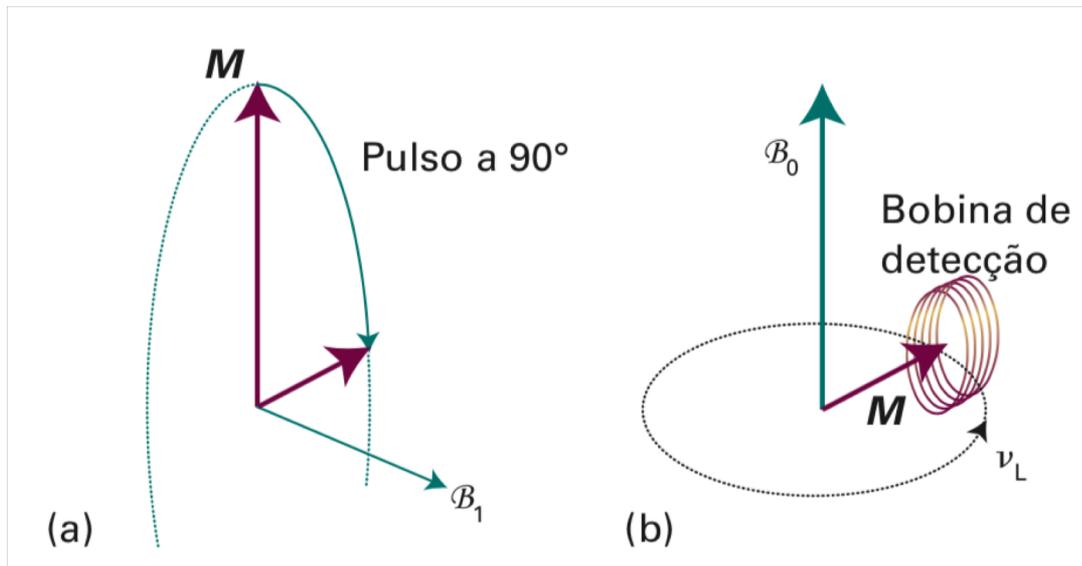
Efeito de um pulso em xy

$$\theta = b t_{\text{pulso}}$$

$$b = \gamma B_1$$

$$\theta = \gamma B_1 t_{\text{pulso}}$$

Geralmente escolhe-se a duração do pulso para fazer $\theta = 90^\circ$ (pulso a 90°)

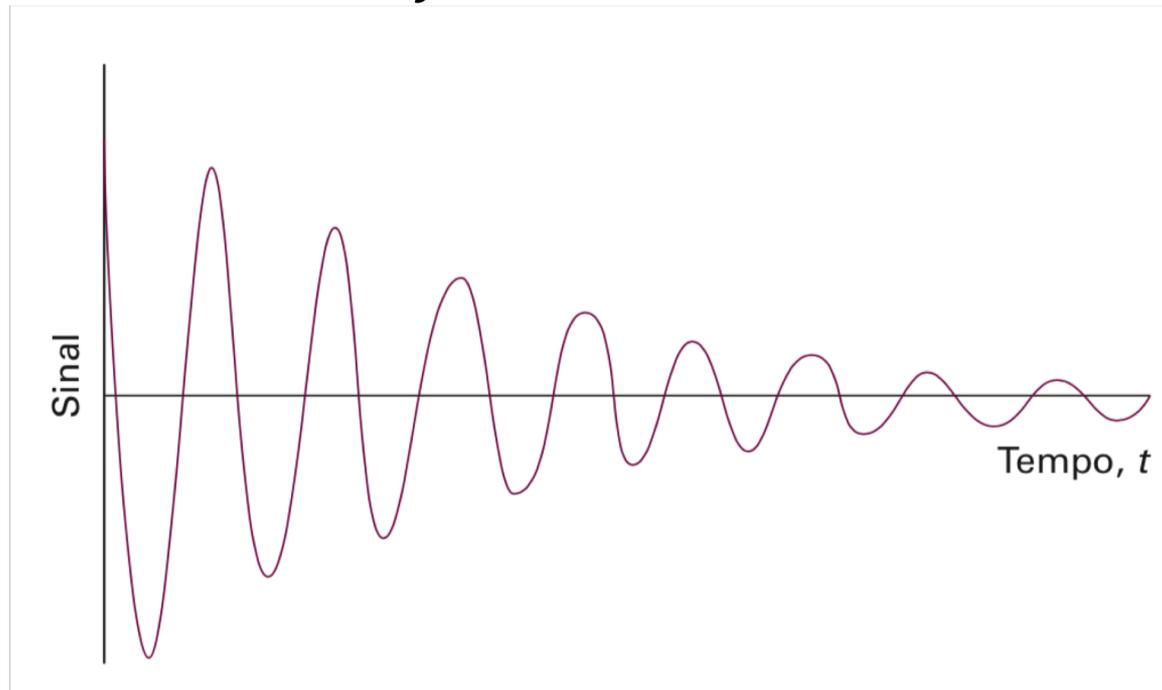


Conforme o sistema de spin retorna ao equilíbrio, as componentes do vetor magnetização, M , são medidas.

Decaimento livre de indução (FID)

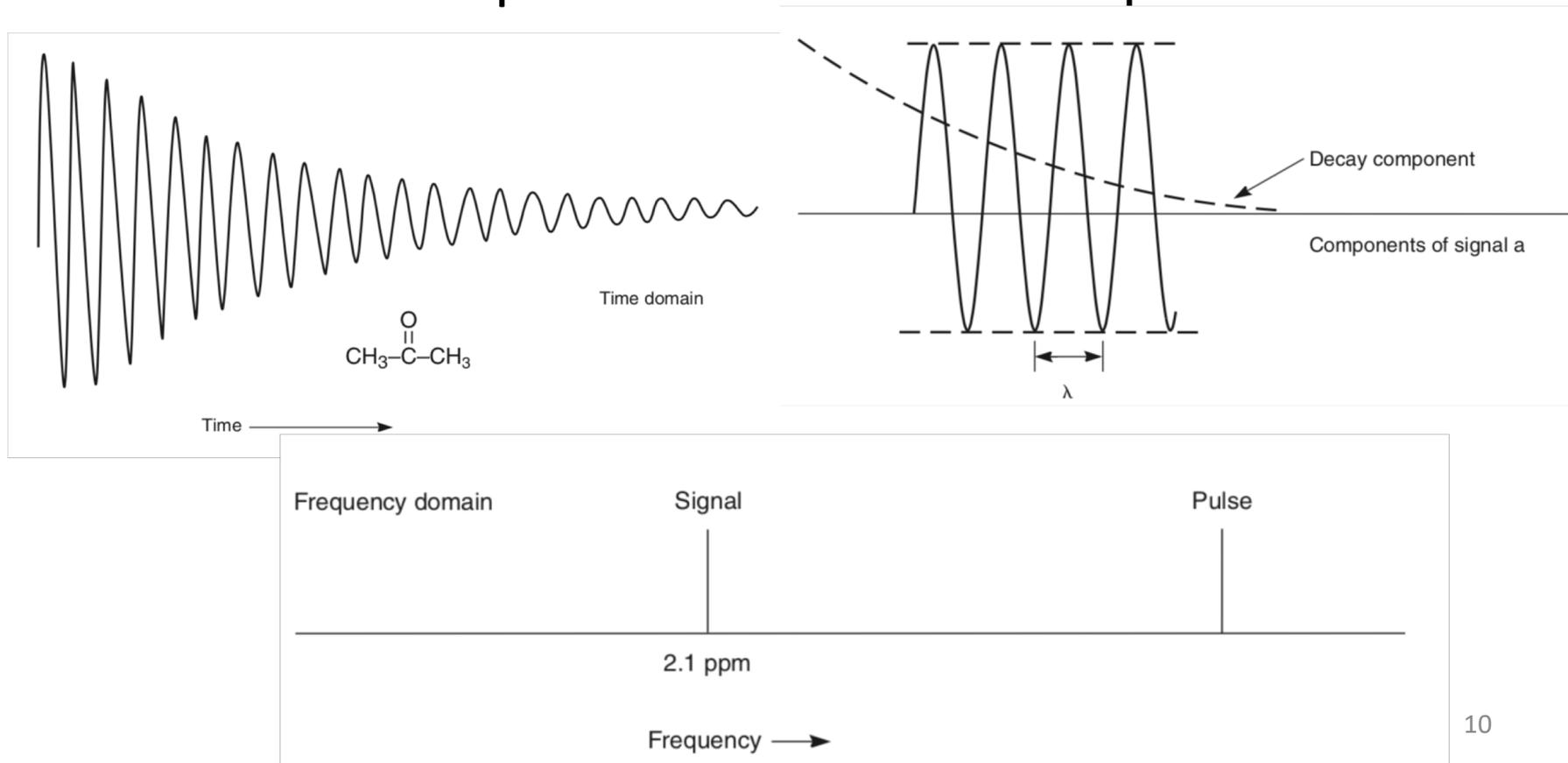
Componente y do vetor magnetização

$$M_y(t) \propto e^{-t/T_2}$$



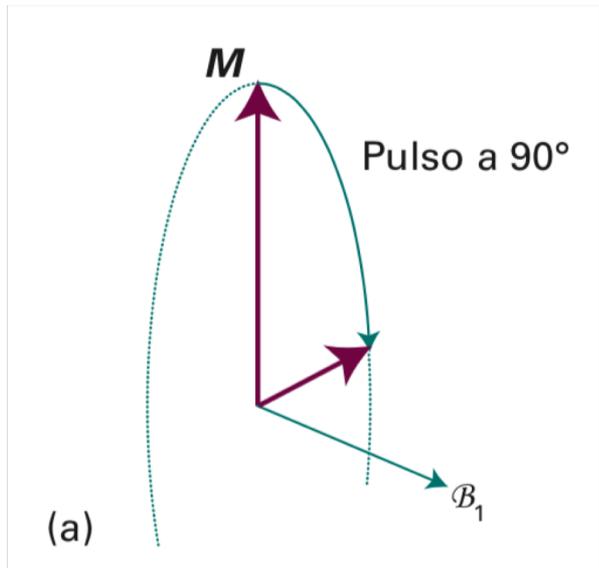
RMN com transformada de Fourier (RMN-FT)

Transformada de Fourier relaciona espectros no domínio do tempo e no domínio da frequência



Relaxação do spin

Processo de retorno dos spins ao equilíbrio



Componente z:

$$M_z(t) - M_0 \propto e^{-t/T_1}$$

T_1 : tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede

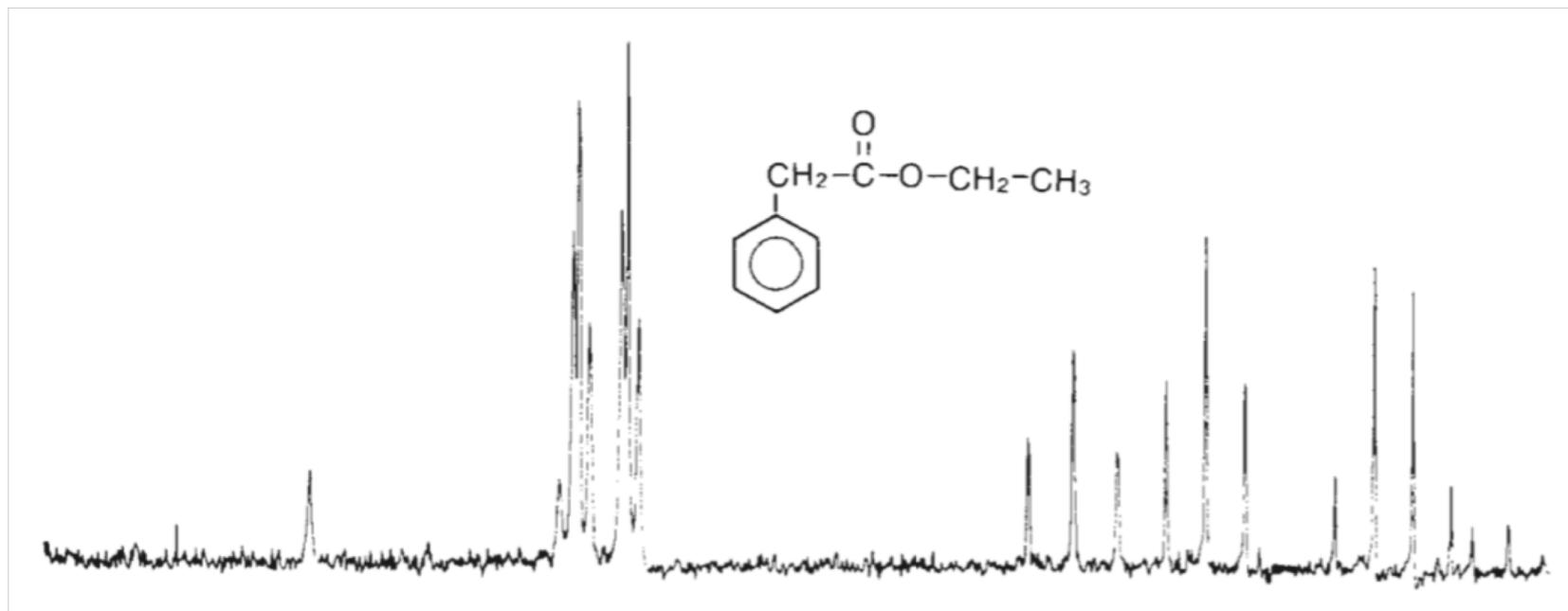
Componente y:

$$M_y(t) \propto e^{-t/T_2}$$

T_2 : tempo de relaxação transversal ou spin-spin

Desacoplamento do spin

^{13}C ($I=1/2$), ^1H ($I=1/2$)



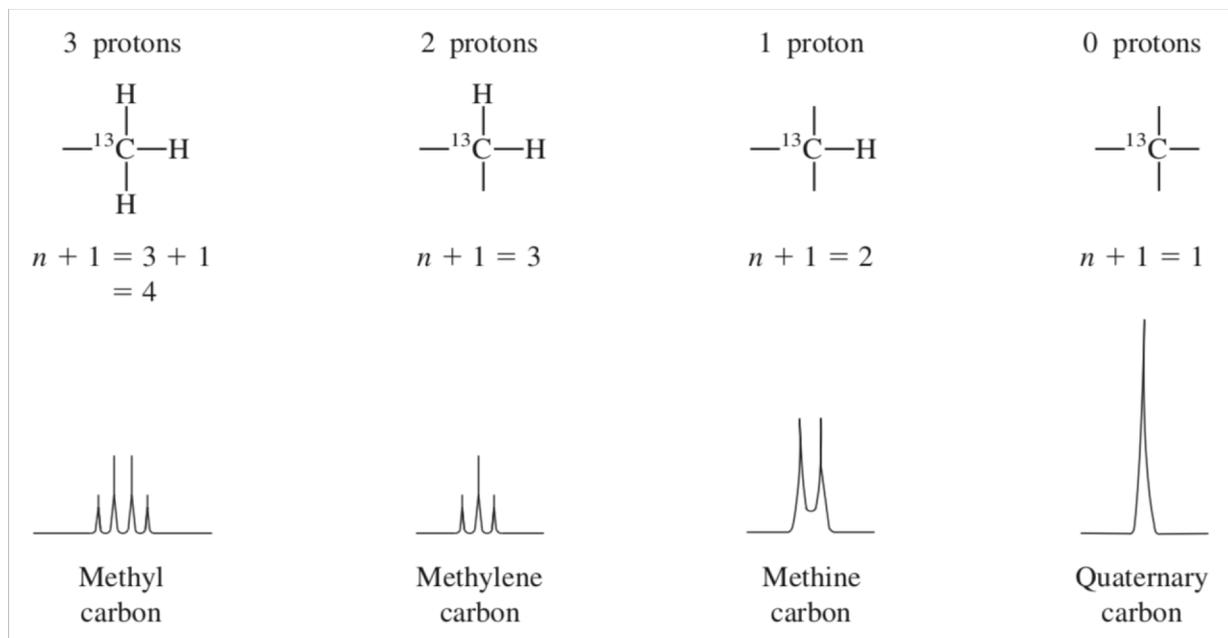
Desacoplamento do spin

^1H : espécie de spin abundante (99,985% do H)

^{13}C : espécie de spin diluído (1,1%)

Não é necessário levar em conta o acoplamento spin-spin

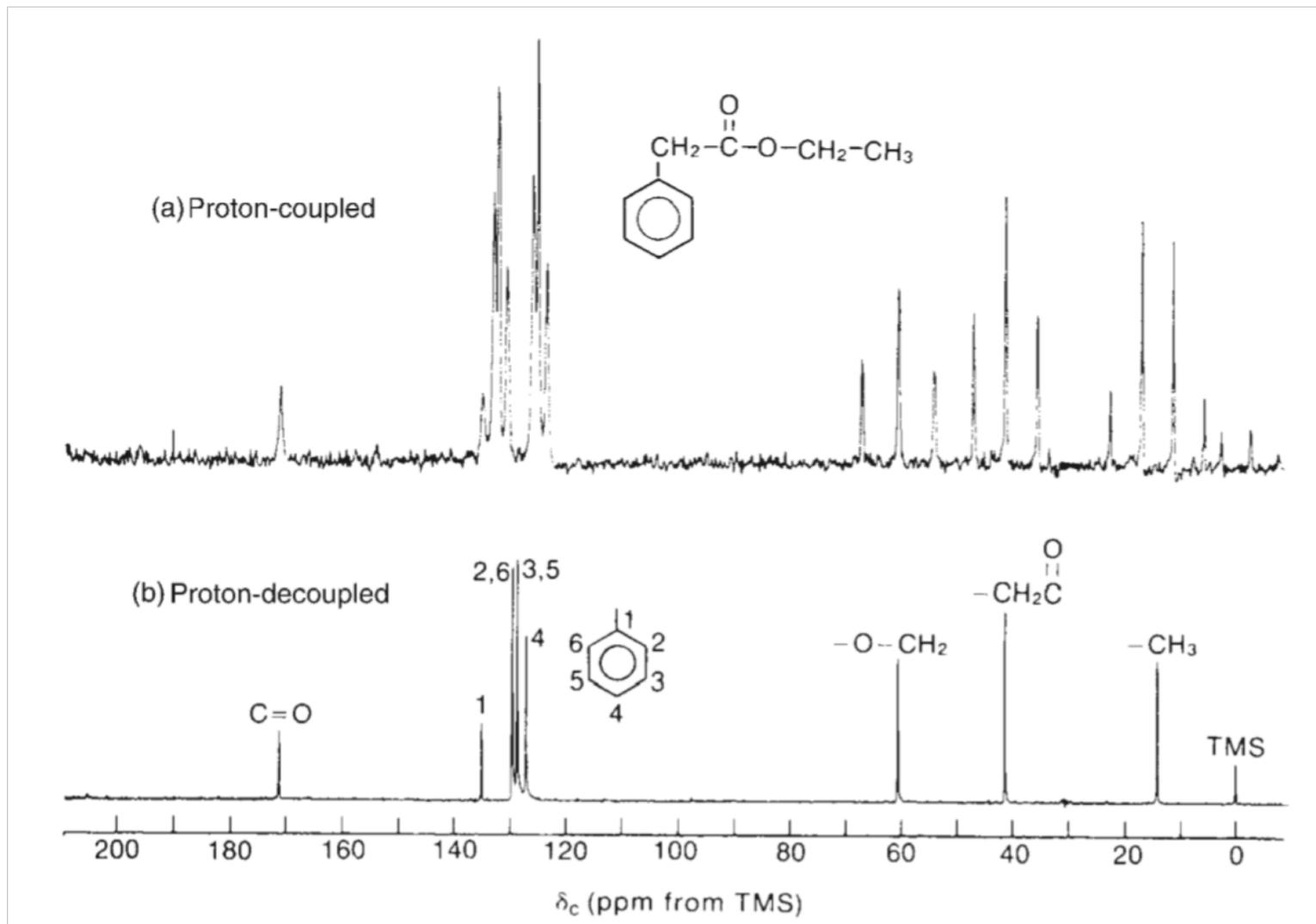
$^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$



Desacoplamento do spin

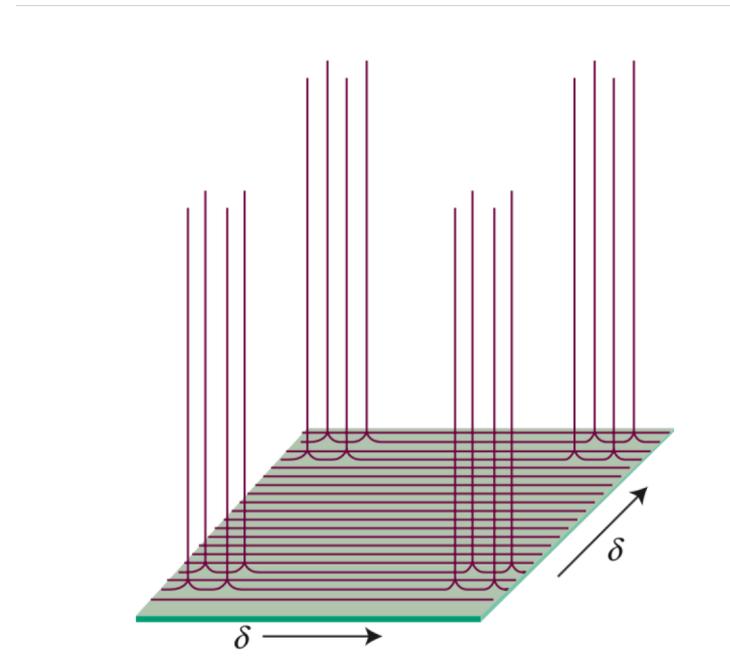
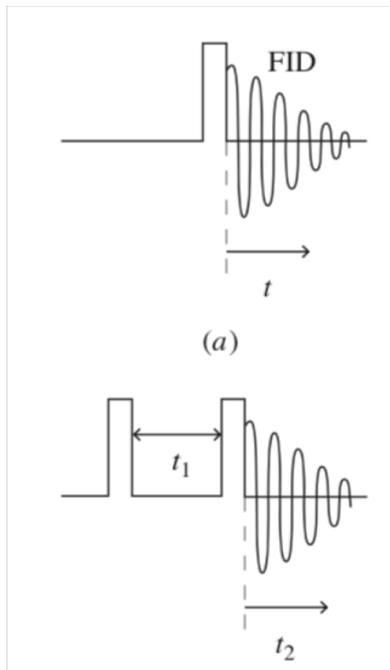
- Irradiação com segunda fonte de rádio frequência ressonante e intensa provoca transições rápidas dos prótons.
- ^{13}C sofre a ação de uma orientação média

Desacoplamento do spin



RMN bidimensional

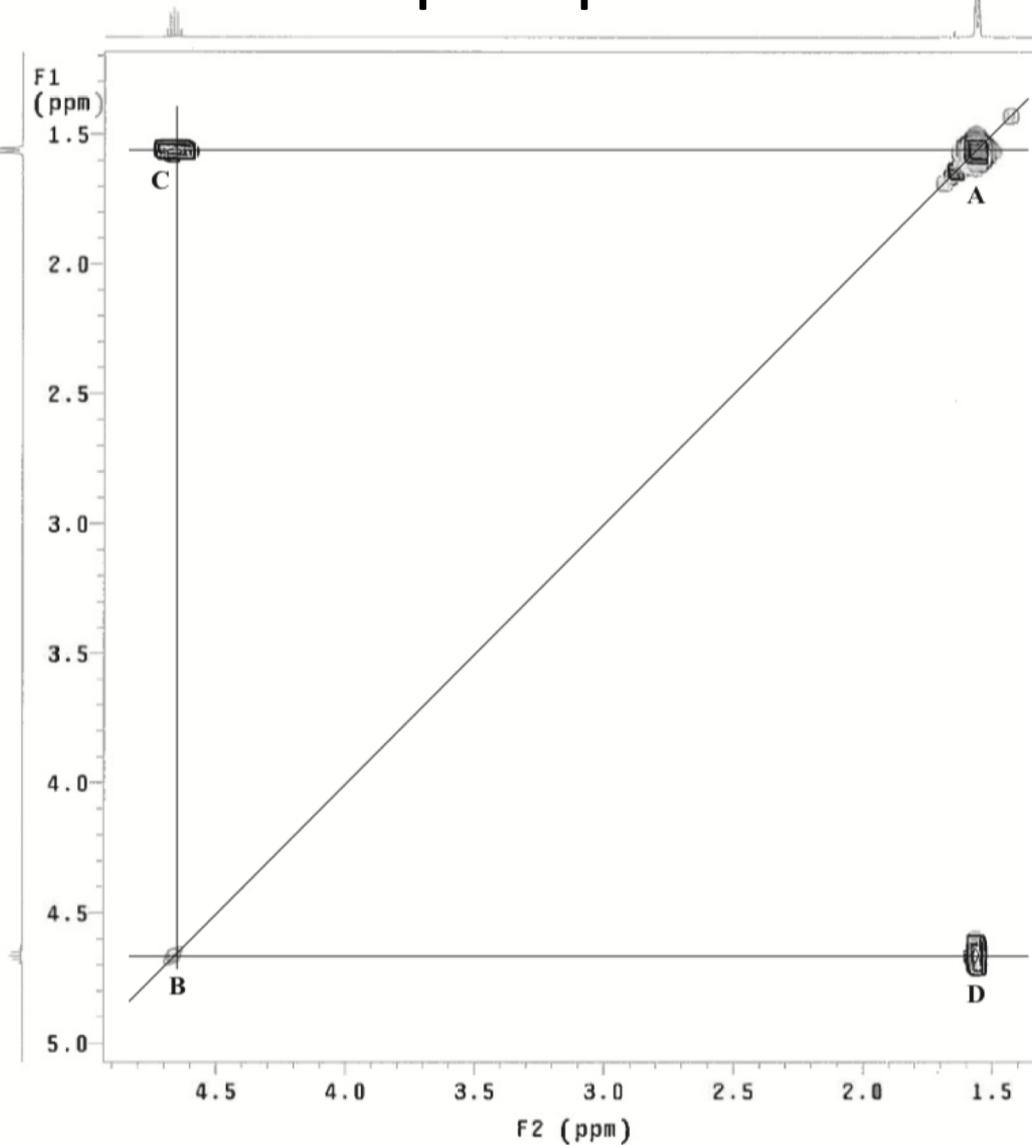
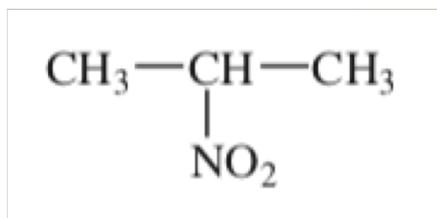
- Combinação de pulsos e transformada de Fourier permitem registrar dados em dois eixos
- Espectroscopia de correlação (COSY)



RMN bidimensional

- Picos diagonais: equivalente ao espectro unidimensional
- Picos cruzados (fora da diagonal): indicam acoplamentos entre os núcleos

RMN 2D – 2-nitropropano



RMN 2D – Acetato de isopentila

