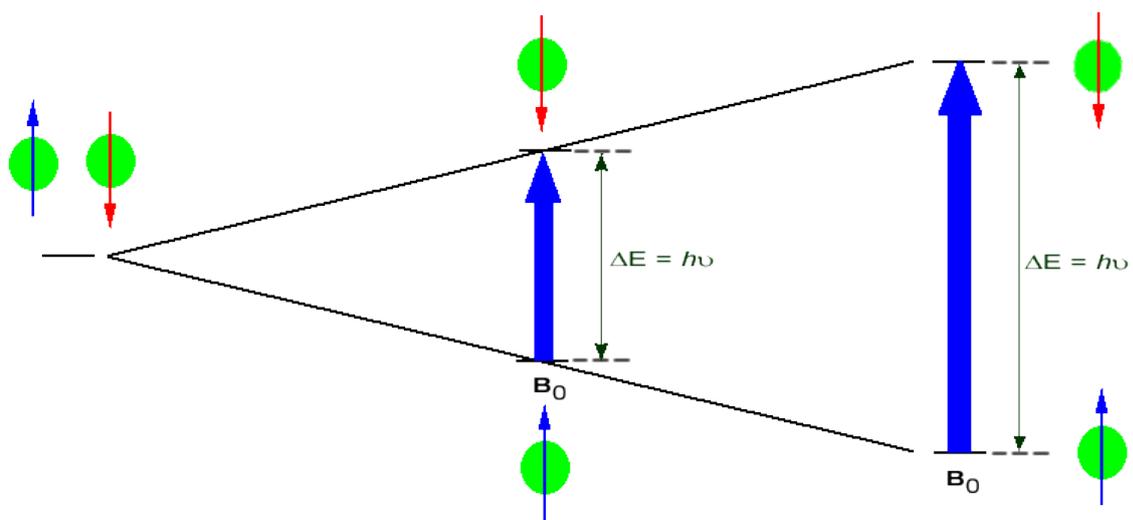


Figure 3.44
Biochemistry, Seventh Edition
 © 2012 W. H. Freeman and Company



$$\text{Stokes} : \Delta J = +2 \Rightarrow \nu = \nu_0 - 4\bar{B} \left(J + \frac{3}{2} \right), \quad J = 0, 1, \dots \quad (5.21)$$

$$\text{Anti-Stokes} : \Delta J = -2 \Rightarrow \nu = \nu_0 + 4\bar{B} \left(J - \frac{1}{2} \right), \quad J = 2, 3, \dots \quad (5.22)$$

sendo ν_0 a frequência independente.

5.4 Espectro NMR

A ressonância nuclear magnética (NMR) se tornou uma técnica espectroscópica muito importante devido sua utilidade para identificar moléculas e examinar suas estruturas. Como o próprio nome já diz, ela trata do espectro obtido a partir dos níveis de energia do núcleo quando um campo magnético é aplicado. Para que esse espectro seja passível de observação, é necessário que o núcleo tenha spin não-nulo.

Recorde que já vimos (seção 1.4) que o *momento angular orbital* \vec{l} é responsável por um momento de dipolo magnético:

$$\vec{\mu} = \mu_0 \vec{l} \quad (5.23)$$

onde $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ é o *magnéton de Bohr*; vimos também que o *spin do elétron* está relacionado ao momento magnético intrínseco por

$$\vec{\mu}_{\text{int}} = g \vec{s} \quad (5.24)$$

Similarmente, o núcleo atômico tem spin e, associado a ele, um momento magnético nuclear

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I} \quad (5.25)$$

onde g_N : *fator g nuclear (adimensional)*;

$$\beta_N : \text{magneton nuclear} = \frac{e}{2cM}, \quad (M : \text{massa nuclear});$$

\vec{I} : *spin nuclear*.

Abaixo damos como exemplos o spin e o fator g para dois átomos importantes para sistemas orgânicos

$${}^1\text{H} \rightarrow I = \frac{1}{2}, \quad g = 5.585$$

$${}^{13}\text{C} \rightarrow I = \frac{1}{2}, \quad g = 1.404$$

sendo ${}^1\text{H}$ o isótopo natural mais abundante do hidrogênio (corresponde a 99,99% do hidrogênio existente). Já o ${}^{13}\text{C}$, apesar de responder apenas por 1,11% do carbono existente, é um isótopo importante em NMR, uma vez o carbono natural ${}^{12}\text{C}$ tem spin nuclear nulo e, portanto, não apresenta espectro NMR.

É comum se trabalhar com a constante

$$\gamma = g_N \beta_N \quad (5.26)$$

que é chamada de *raio giromagnético*. Assim

$$\vec{\mu}_N = \gamma \vec{I} \quad (5.27)$$

O raio giromagnético é que determina a extensão dos desdobramentos dos subníveis.

$$\begin{aligned} {}^1\text{H} &\rightarrow \gamma = 26,752 \quad (\times 10^7 \text{T}^{-1} \text{s}^{-1} \text{rad}) \\ {}^{13}\text{C} &\rightarrow \gamma = 6,728 \end{aligned}$$

Considere agora um núcleo magnético na presença de um campo magnético homogêneo externo \vec{B} . Valores típicos para campos magnéticos em NMR estão na região de 1 – 20 Tesla (Os primeiros aparelhos de NMR tinham um campo em torno de 1,4T; os mais modernos têm hoje 17,6T).

Na presença do campo, temos um termo de perturbação

$$V = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{B} \quad (5.28)$$

Assumindo $\vec{B} = B_z \hat{z}$

$$V = -\gamma B_z I_z \quad (5.29)$$

e a correção de 1ª ordem é

$$E^{(1)} = \langle V \rangle = -\hbar \gamma B_z m_z \equiv E \quad (5.30)$$

e, portanto, há um desdobramento dependente dos valores de $m_z : -m_z, m_z + 1, \dots, +m_z$, com $2I + 1$, sendo m_z a projeção de I ao longo do eixo \hat{z} .

Considere novamente ${}^1\text{H}$. Para ele

$$I = \frac{1}{2} \quad e \quad m_z = \frac{1}{2} \hbar, -\frac{1}{2} \hbar \quad (5.31)$$

com

$$E = \pm \frac{1}{2} \gamma B_z \hbar \quad (5.32)$$

e o desdobramento ocorre como ilustrado na figura 5.3.

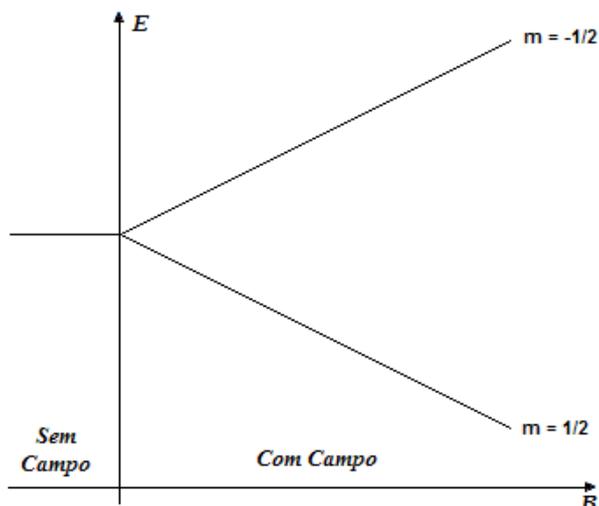


Figura 5.3: a separação de níveis degenerados, devido à aplicação de um campo magnético B .

Para qualquer valor do campo B_z temos que a separação entre os dois níveis é

$$\Delta E = \hbar\gamma B_z \quad (5.33)$$

ou seja, ela é linear em B .

Transições entre esses níveis ocorrem para frequências na região de poucos MHz (10 – 100 MHz).

Para um campo B fixo:

$$\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B_z \Rightarrow \nu = \frac{\gamma B_z}{2\pi} \text{ (em Hz)} \quad (5.34)$$

$$\text{ou como } \omega = 2\pi\nu \Rightarrow \omega = \gamma B_z \text{ (em rad / s)}$$

Deste modo, temos duas maneiras para estudar o espectro NMR de uma molécula: fixamos o campo e variamos a frequência ou fixamos a frequência e variamos o campo. Normalmente, a segunda opção é a mais usada.

Exemplo: Qual o campo necessário para induzir no ^1H transições em 60 MHz? E no ^{13}C ?

$$\nu = 60 \text{ MHz} = 60 \times 10^6 \text{ Hz} = 60 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (5.35)$$

Como $\gamma = 26,752 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ rad}$ e usando (5.34)

$$B_z = \frac{\omega}{\gamma} = \frac{2\pi \text{ rad } 60 \times 10^6 \text{ s}^{-1}}{26,752 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ rad}} = 1,41 \text{ T} \quad (5.36)$$

Isso determina a escala comercial de aparelhos NMR. Um aparelho de 500 MHz correspondendo a um campo de 11,75T.

Para o ^{13}C , as transições ocorrerão em outra região

$$\begin{aligned} {}^1\text{H}: \nu_{\text{H}} &= \frac{\gamma_{\text{H}} B_z}{2\pi} \\ {}^{13}\text{C}: \nu_{\text{C}} &= \frac{\gamma_{\text{C}} B_z}{2\pi} \end{aligned} \quad \therefore \nu_{\text{C}} = \nu_{\text{H}} \frac{\gamma_{\text{C}}}{\gamma_{\text{H}}} = \frac{1}{4} \nu_{\text{H}} = 15 \text{ MHz} \quad (5.37)$$

Reciprocamente, para observar ^{13}C em 60 MHz é necessário um campo 4 vezes maior: $B_z = 5,64\text{T}$.

Até agora consideramos núcleos isolados e todos absorvem na mesma frequência. Vamos então considerar a presença dos elétrons, cujo papel é muito importante em NMR.

O principal efeito da nuvem eletrônica é que, quando aplicamos um campo B_0 ela gera um campo oposto B_{ele} dado por

$$B_{\text{ele}} = -\sigma B_0 \quad (5.38)$$

Assim, o campo sentido pelo núcleo passa a ser

$$B_z = (1 - \sigma) B_0 \quad (5.39)$$

e as equações que determinamos anteriormente passam a ter $B_z \rightarrow (1 - \sigma) B_0$, onde σ é a blindagem magnética (*magnetic shielding*), que é obviamente adimensional. Para o ^1H os valores típicos de σ são da ordem de 10^{-5} .

Temos agora então

$$\nu = \frac{\gamma(1 - \sigma) B_0}{2\pi} \quad (5.40)$$

É justamente a sensibilidade da blindagem σ que faz a espectroscopia NMR tão útil.

5.5 Chemical Shift

Vimos no exemplo da seção anterior, a frequência de absorção depende do aparelho NMR. Se o aparelho operar em 60 MHz (portanto $B = 1,41\text{T}$) o ^{13}C absorve em 15 MHz. Em um aparelho mais moderno que opera na faixa de 500 MHz (ou seja, $B = 11,75\text{T}$), o mesmo ^{13}C absorverá em 125 MHz.

Concluimos que o espectro depende do aparelho!!

Para evitar isso é comum utilizar apenas o deslocamento da frequência em relação a um padrão. Mas como ν é proporcional ao campo B , faz-se necessário normalizar em relação ao aparelho. Assim

$$\delta = \frac{\text{Ressonância em relação a um padrão}}{\text{frequência do aparelho}} \quad (5.41)$$

ou seja,

$$\delta = \frac{\nu_{\text{elemento}} - \nu_{\text{padrão}}}{\nu_{\text{aparelho}}} \times 10^6 \quad (5.42)$$

O 10^6 é apenas uma conveniência, já que $\sigma \sim 10^5$, ou seja, $\Delta\nu = \delta \sim \text{Hz}$.

δ é chamado de *chemical shift* (ou *deslocamento químico* se preferir, embora esse termo definitivamente não seja usado) e é independente do espectrômetro.

Porém, note que temos um novo problema: precisamos de um *valor de referência* para calcular o chemical shift (um para cada átomo!).

Há muita discussão atualmente sobre como definir bons valores de referência. De um modo geral, para que a blindagem de um átomo de uma molécula possa ser considerada um bom valor de referência, as seguintes condições devem ocorrer:

- A molécula deve existir em abundância;
- Tem que ser pouco reativa;
- A blindagem deve ter valor extremo, ou seja, a maioria dos átomos do mesmo tipo em outros sistemas devem possuir blindagens maiores (ou menores).

Não é trivial obter uma molécula com essas características para todos os átomos, de forma que os estudos se concentram em alguns poucos como Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Oxigênio.

Como exemplo, podemos citar a referência para o hidrogênio, que é a molécula de tetra metil-silano (TMS): $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, cujas características são:

1. Em TMS todos os hidrogênios possuem o mesmo sinal;
2. TMS é muito pouco reativo;
3. TMS tem valor extremo: a maioria dos hidrogênios em outros sistemas absorvem em frequências mais altas (ou seja, o chemical shift é positivo).

Isso nos permite escrever:

$$\delta_{\text{H}} = \frac{\nu_{\text{H}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{aparelho}}} \times 10^6 \quad (\text{em ppm}) \quad (5.43)$$

De um modo mais geral, considere que um átomo absorve em ν_1 em um sistema e em ν_2 em um outro sistema, então

$$\nu_1 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_1) \quad e \quad \nu_2 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_2) \quad (5.44)$$

o que nos leva à

$$\delta_1 - \delta_2 = \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_{\text{aparelho}}} = \frac{\gamma B_0}{2\pi \nu_{\text{aparelho}}} (\sigma_2 - \sigma_1) \times 10^6 \quad (5.45)$$

Como $\nu_{\text{aparelho}} = \frac{\gamma B_z}{2\pi}$ e $B_z \approx B_0$ pois $\sigma \approx 10^{-5}$, obtemos

$$\delta_1 - \delta_2 = (\sigma_2 - \sigma_1) \times 10^6 \quad (\text{em ppm}) \quad (5.46)$$

Normalmente σ é dado em *ppm* (partes por milhão).

Exemplos:

- 1) O chemical shift do ^1H da molécula de acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) é 2,0 ppm. Calcule a que diferença de frequência esse valor corresponde em um espectrômetro de

- a) 400 MHz;
b) 100 MHz.

Usando (5.43) temos

$$\nu_{\text{acet}} - \nu_{\text{TMS}} = \frac{\delta_{\text{H}} \nu_{\text{aparelho}}}{10^6} \quad (5.47)$$

$$\begin{aligned} \delta_{\text{H}} = 2,0 \text{ ppm} \Rightarrow \text{a) Se } \nu_{\text{aparelho}} = 400 \text{ MHz} \Rightarrow \nu_{\text{acet}} - \nu_{\text{TMS}} &= 800 \text{ Hz} \\ \Rightarrow \text{b) Se } \nu_{\text{aparelho}} = 100 \text{ MHz} \Rightarrow \nu_{\text{acet}} - \nu_{\text{TMS}} &= 200 \text{ Hz} \end{aligned} \quad (5.48)$$

- 2) Calcule o chemical shift da linha ressonante do ^1H em água em relação à acetonitrila (H_3CN), sabendo que a blindagem magnética desse átomo nessas duas moléculas vale $\sigma_{\text{água}} = 34,474 \text{ ppm}$ e $\sigma_{\text{acetonitrila}} = 29,783 \text{ ppm}$.

De (5.46) vem

$$\delta_{\text{água}} - \delta_{\text{acetonitrila}} = (\sigma_{\text{água}} - \sigma_{\text{acetonitrila}}) = 34,474 - 29,783 = 4,691 \text{ ppm} \quad (5.49)$$

Vale ressaltar que a blindagem magnética também pode ser negativa: nesse caso temos um *magnetic deshielding* e ele ocorre devido às *contribuições paramagnéticas*.

Note também que a blindagem depende exclusivamente do ambiente químico em que cada átomo se encontra. Dessa maneira é possível obter informações sobre a geometria da molécula medindo seu espectro NMR.

Exemplo: Considere a molécula de água. Quantos picos esperam-se serem observáveis no seu espectro NMR de Hidrogênio?

Como na molécula de água a distância de cada Hidrogênio até o Oxigênio é a mesma, ambos estão no mesmo ambiente químico, logo o espectro NMR deverá apresentar um único pico.

5.6 Espectro Fotoeletrônico

Este tipo de espectroscopia é muito utilizado para desvendar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas.

Ao contrário da espectroscopia eletrônica, não há uma condição de ressonância entre dois níveis pois a energia cinética do elétron é contínua e a conservação da energia é satisfeita com a energia cinética do elétron ($M \rightarrow M^+ + e^-$). A equação mestre é

$$h\nu = I_i + T_{ion} + T_e \quad (5.50)$$

onde I_i é a energia de ionização e T é a energia cinética. Como a massa do elétron é muito pequena comparada ao núcleo, a energia de recuo do íon é muito pequena e, portanto,

$$I_i = h\nu - T_e \quad (5.51)$$

Experimentalmente conhece-se $h\nu$ (fonte monocromática) e mede-se T_e . Em geral, a espectroscopia fotoeletrônica é subdividida em dois tipos:

- UPS – espectroscopia fotoeletrônica na região do ultravioleta. Para esse tipo, as principais fontes de radiação são lâmpadas de Hélio I (transição $1s\ 2p \rightarrow 1s^2$ com $\lambda = 584\text{\AA}$ e que permite o estudo da região de valência) e Hélio II (ou seja, He^+ , transição $2p \rightarrow 1s$ com $\lambda = 304\text{\AA}$ e que permite o estudo da região de valência e também de camadas mais internas);
- XPS – espectroscopia fotoeletrônica na região de raio X. Obviamente, nesse caso a fonte de radiação emite raio X, o que permite o estudo de camadas profundas. Este tipo de estudo deu o prêmio Nobel de Física a [Siegbahn](#) em 1981.

5.7 Exercícios

1. No caso Raman, a regra de seleção vibracional continua sendo $\Delta v = \pm 1$, mas a regra de seleção rotacional muda para $\Delta J = \pm 2$. Isso dá origem aos ramos O (Stokes) e S (Anti-Stokes). Considere que a constante rotacional \bar{B} é a mesma para ambos os casos e despreze correções centrífugas e anarmônicas. Deduza então as posições das transições rovibracionais associadas a esses dois ramos.
2. A primeira linha Stokes e a primeira linha anti-Stokes do espectro Raman-rotacional de uma molécula diatômica homonuclear estão separadas por 24 cm^{-1} . Qual o valor de sua constante rotacional?
3. *Metil-acetato* e *Etil-metanoato* (ou *etil-formiato*) são *isômeros*, ou seja, tem a mesma fórmula química ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) embora suas estruturas moleculares sejam distintas (veja a figura abaixo).

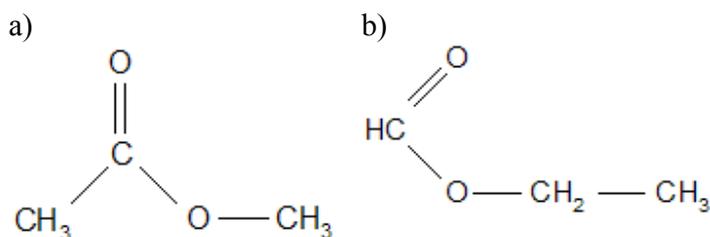


Figura 5.4: as moléculas a) metil-acetato e b) etil-metanoato.

A qual dessas duas moléculas se refere o espectro de NMR abaixo? Justifique.

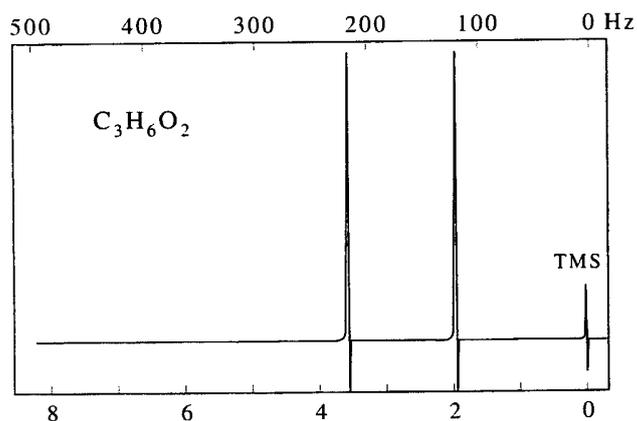
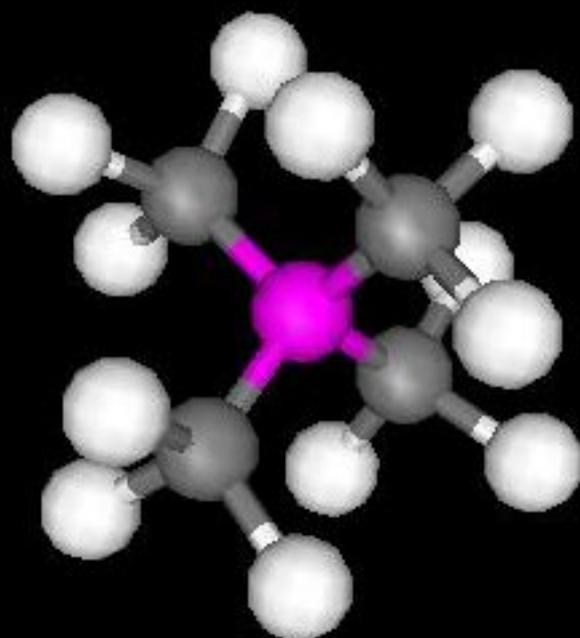
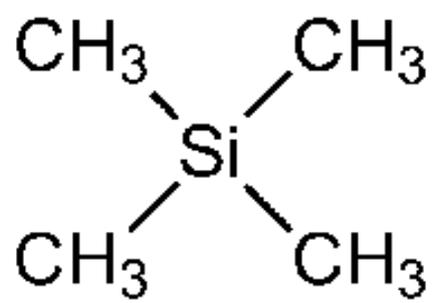
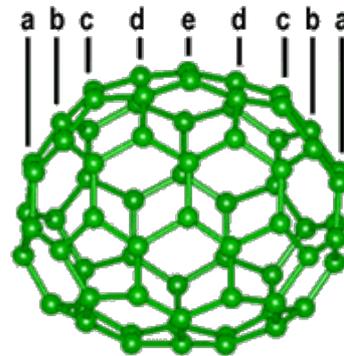
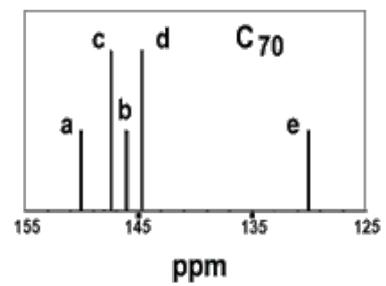
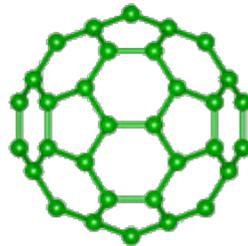
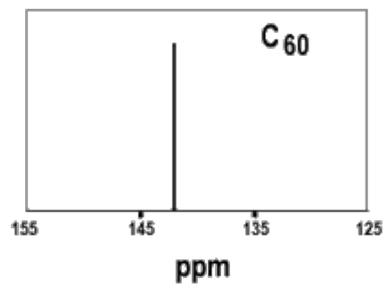
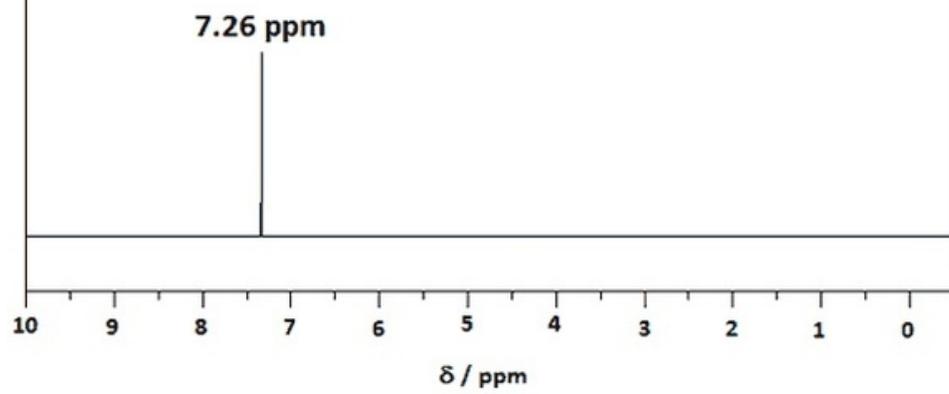


Figura 5.5: Espectro NMR do ^1H da molécula ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$).

4. Considere o espectro de ^{13}C da molécula de fulereno (C_{60}). Quantas linhas NMR você espera nesse espectro?
5. O espectro NMR do Oxigênio da molécula de CO_3 possui dois picos distintos, de tamanhos muito parecidos. Supondo que essa molécula é planar, como é sua geometria?



¹H nmr of benzene



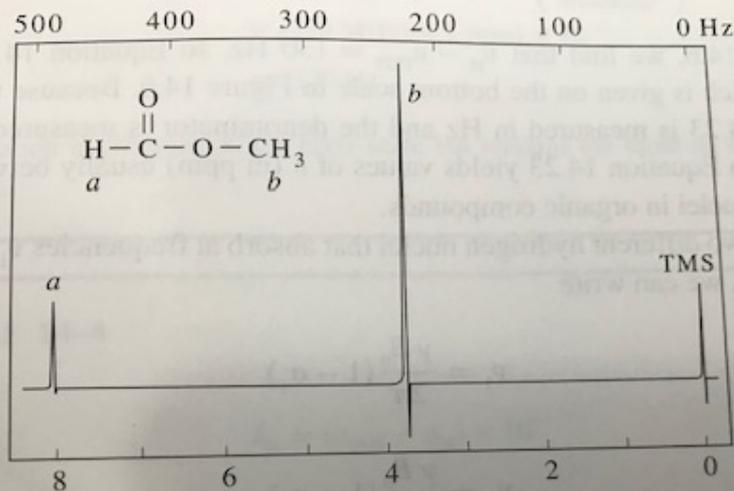
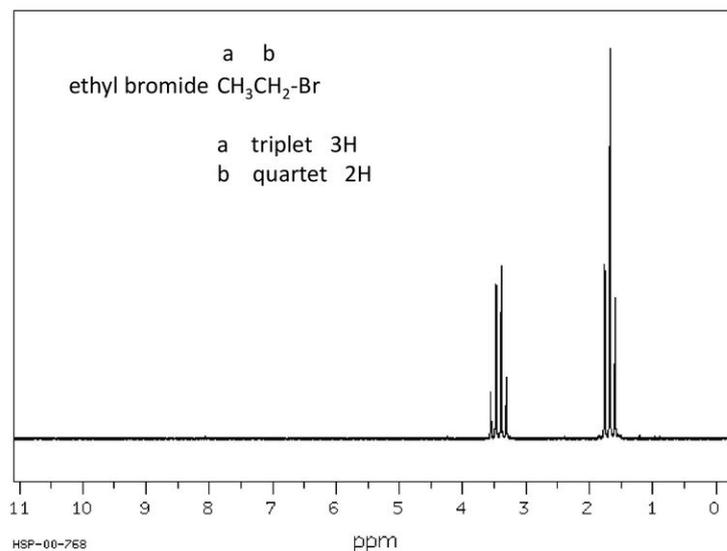


FIGURE 14.7

An NMR spectrum of methyl formate taken on a 60-MHz spectrometer. The small signal at 0 on the horizontal scale is simply a reference signal and can be ignored for now. The signal at 3.6 and 8.1 on the lower scale reflect the two sets of equivalent hydrogen nuclei in methyl formate. Note that the signal due to the three hydrogen nuclei labelled *b* is about three times greater than the signal due to the single hydrogen nucleus labelled *a*.

How ^1H NMR spectra for ethyl bromide will appear?



molecule

Ha's spectrum

