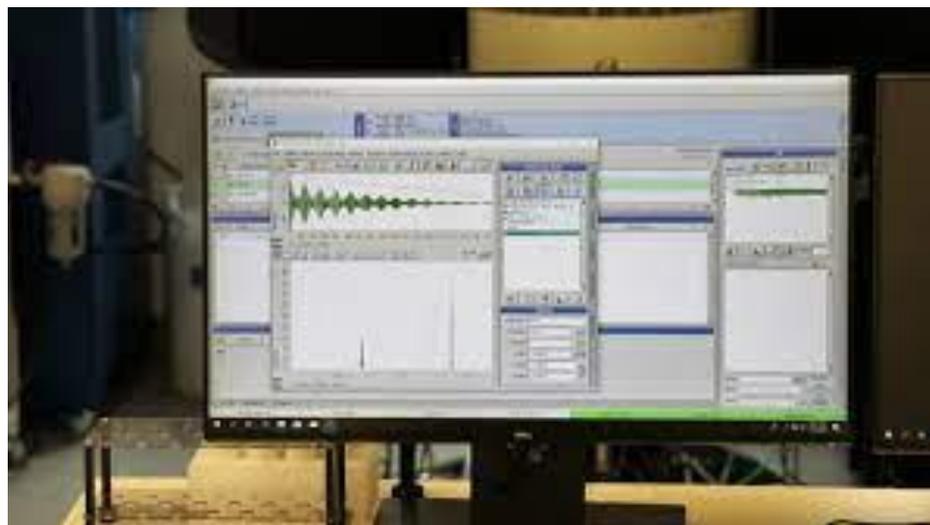
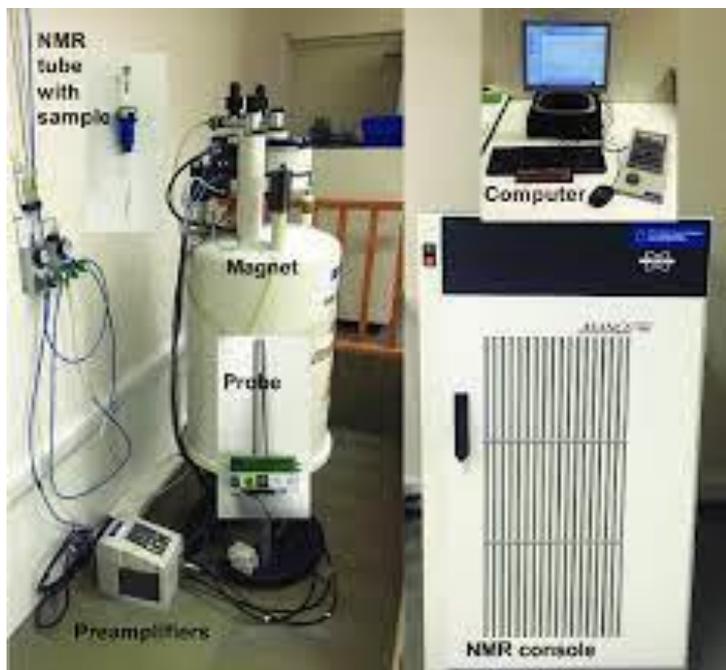


# Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

- Estudo da estrutura de moléculas orgânicas (elucidação estrutural)
- Envolve a transição de orientações de spin nucleares sob ação de campo magnético
- Estudo da interação spin nuclear- campo magnético (em especial H)
- Como o ambiente químico ou eletrônico em uma molécula pode afetar as energias de núcleos de hidrogênio (prótons) submetidos a campos magnéticos externos?



- Vimos que para elétron: componente em z do momento angular de spin=

$$\pm \hbar/2$$

(Spin  $\frac{1}{2}$  e componente z  $\pm \frac{1}{2}$  )

- Definimos 2 funções dependentes do spin:  $\alpha(\sigma)$  e  $\beta(\sigma)$  (onde  $\sigma$  é a variável dependente do spin), que satisfazem as equações de autovalores:

$$\hat{S}^2 \alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha$$

$$\hat{S}^2 \beta = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta$$

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta$$

- A função  $\alpha$  é associada com:  $s_z = +\hbar/2$

- E função  $\beta$  associada com:  $s_z = -\hbar/2$

- O mesmo raciocínio pode ser utilizado para núcleos, por possuírem momento angular de spin intrínseco ( $I$ ) e momento de dipolo
- O spin nuclear não é restrito a  $\frac{1}{2}$  como os elétrons

- $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  possui spin 0

- $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  possui spin  $\frac{1}{2}$

- $^2\text{H}$  e  $^{14}\text{N}$  possui spin 1

TABLE 14.1

The properties of some common nuclei used in NMR experiments.

Nucleus	Spin	Nuclear g factor	Magnetic moment (in nuclear magnetons)	Magnetogyric ratio $\gamma/10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$^1\text{H}$	1/2	5.5854	2.7928	26.7522
$^2\text{H}$	1	0.8574	0.8574	4.1066
$^{13}\text{C}$	1/2	1.4042	0.7021	6.7283
$^{14}\text{N}$	1	0.4036	0.4036	1.9338
$^{31}\text{P}$	1/2	2.2610	1.1305	10.841

- As equações de autovalores de spin para prótons são:

$$\hat{I}^2 \alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha \qquad \hat{I}^2 \beta = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta$$

$$\hat{I}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha \qquad \hat{I}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta$$

- Partículas com spin diferente de zero atuam como magnetos e irão interagir com campo magnético
- O movimento de uma carga elétrica em giro produz momento dipolo magnético  $\mu$ , com magnitude:

$$\mu = iA \quad (\text{ampere.m}^2)$$

- Para um giro circular:

$$i = \frac{qv}{2\pi r}$$

$v \rightarrow$  velocidade da carga "q"  
 $r \rightarrow$  raio do círculo

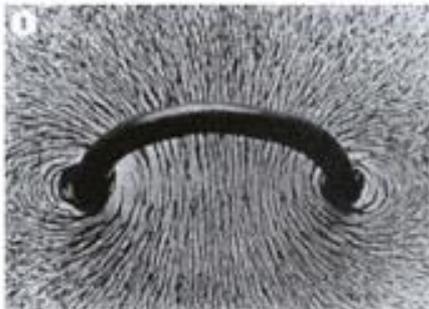
- Substituindo e igualando  $A = \pi r^2$ :

$$\mu = \frac{qrv}{2}$$

- Ou para orbitas não circulares:

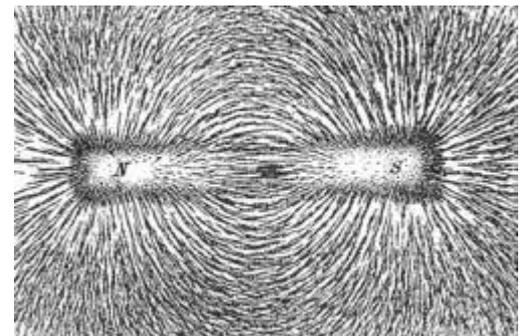
$$\mu = \frac{q(r \times v)}{2}$$

*Momento de dipolo magnético perpendicular ao plano formado por  $r$  e  $v$  (plano do movimento)*



Peça de ferro percorrida por corrente elétrica

ímã



- $\mu$  pode ser expresso em termos do momento angular ( $L$ ), utilizando do fato que  $L = r \times p$  e  $p = mv$ :

$$\mu = \frac{q}{2m} L \quad \Rightarrow \quad \text{Momento dipolo magnético} \\ \text{proporcional ao momento angular}$$

- Um núcleo não é um “loop carregado”, mas podemos substituir o momento angular clássico  $L$ , pelo momento angular de spin ( $I$ ):

$$\mu = g_N \frac{q}{2m} I = g_N \beta_N I = \gamma I$$

- $g_N \rightarrow$  fator “g” nuclear;  $\beta_N \rightarrow$  magneto nuclear,  $m_N \rightarrow$  massa do núcleo;  $\gamma \rightarrow$  raio magnetogírico
- $g_N \rightarrow$  adimensional e geralmente próximo a 1
- $\gamma \rightarrow$  a sensibilidade de detecção depende do raio magnetogírico

# Interação momento magnético com campos magnéticos

- Dipolo magnético tende a se alinhar com o campo magnético, e sua energia potencial é dada por:

$$V = -\mu \cdot B \Rightarrow B \rightarrow \text{Intensidade do campo magnético}$$

- B é definido por:  $F = q(v \times B) \Rightarrow$  Força agindo sobre uma carga q movendo com velocidade v em um campo magnético de força B (Tesla "T")

***Exercício 1: Deduza a dimensão da unidade T, no SI***

***Exercício 2: Mostre que  $A \cdot m^2 = J \cdot T^{-1}$***

- B também pode ser dado em *gauss (G)*:  $1G=10^{-4}T$

TABLE 14.2  
Some approximate magnetic field strengths in units of teslas and gauss.

Source	$B/T$	$B/G$
Surface of a pulsar	$10^8$	$10^{12}$
Maximum achieved in laboratory		
Transient	$10^3$	$10^7$
Steady	30	300 000
Superconducting magnet	15	150 000
Electromagnet	2	20 000
Small bar magnet	0.01	100
Near household wiring	$10^{-4}$	1
Surface of the Earth	$5 \times 10^{-5}$	0.5

[https://www.youtube.com/watch?v=e\\_-10jfyIgl](https://www.youtube.com/watch?v=e_-10jfyIgl)

- Geralmente utilizamos a direção z como referência, então:

$$V = -\mu_z \cdot B_z$$

- Substituindo o momento de dipolo magnético, temos:

$$V = -\gamma B_z I_z$$

- Substituindo I pelo operador momento angular de spin:

$$\hat{H} = -\gamma B_z \hat{I}_z \rightarrow \text{Operador Hamiltoniano para interação do núcleo com campo magnético externo}$$

- A equação de Schrödinger para o spin nuclear:

$$\hat{H}\psi = -\gamma B_z \hat{I}_z \psi = E\psi$$

- As funções de onda, neste caso, são as autofunções de spin

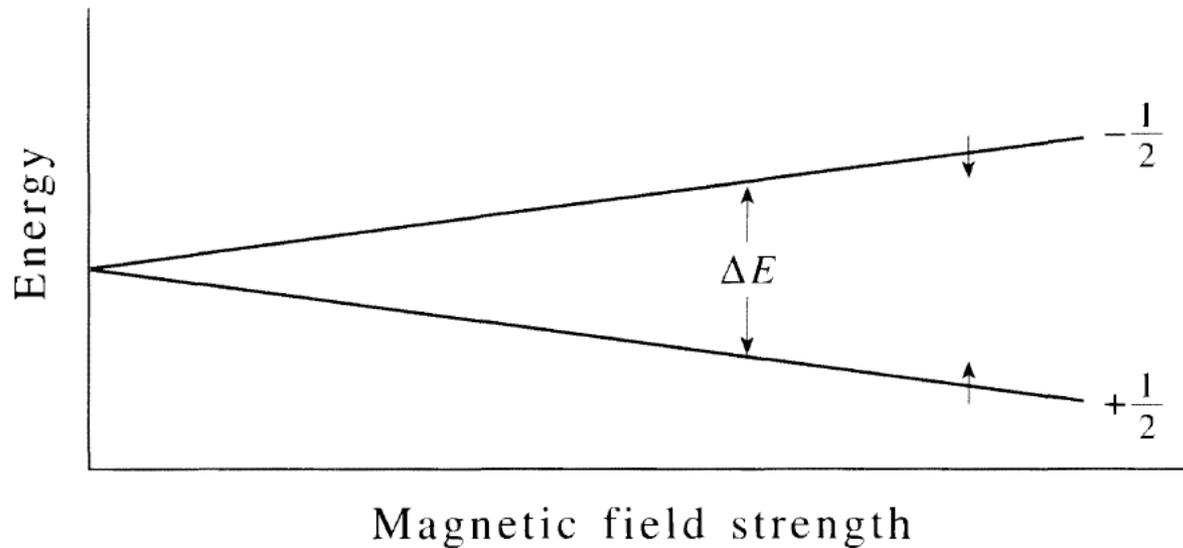
$$\hat{I}_z \psi = \hbar m_I \psi$$

- $m_I = l, l-1, \dots, -l$

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

- Utilizamos a equação acima para calcular a diferença de energia entre um próton alinhado com o campo magnético e um próton alinhado contra o campo magnético: ( $m_I = +1/2$  ou  $m_I = -1/2$ )

$$\Delta E = E(m_I = -1/2) - E(m_I = +1/2) = \hbar \gamma B_z \rightarrow \begin{matrix} \text{Diferença} & \text{energética} \\ \text{depende} & \text{linearmente} \\ \text{da} & \text{da} \\ \text{intensidade} & \text{do} \\ \text{do} & \text{campo} \\ \text{magnético} & \end{matrix}$$



- Se um próton alinhado com um campo magnético é irradiado com radiação eletromagnética de frequência dada por:

$$\Delta E = \hbar \gamma B_z = h \nu = \hbar \omega$$

A radiação fará com que o próton passe do estado de menor energia ( $m_l=1/2$ ) para o estado de maior energia ( $m_l=-1/2$ )

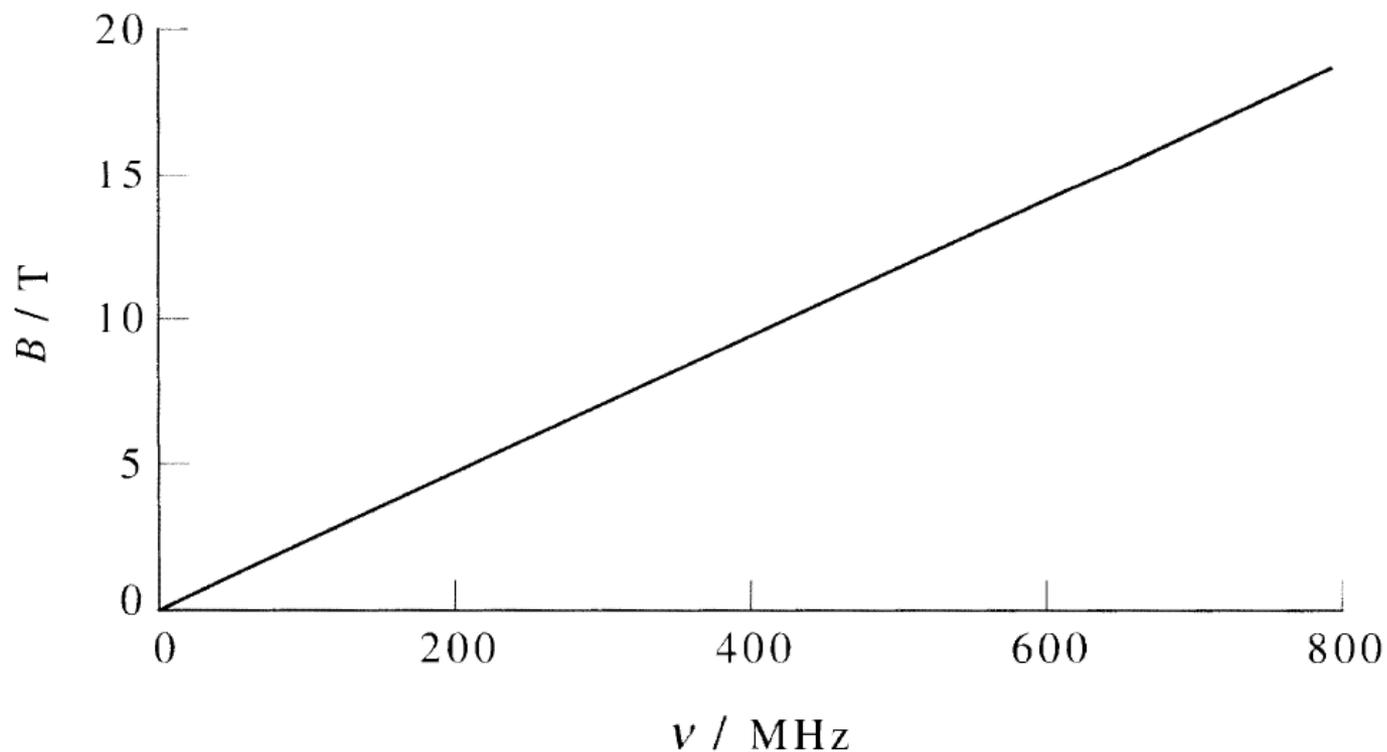
- Para um campo de 21100 gauss (2,11 T), a diferença de energia será:

$$\Delta E = (1,54 \times 10^{-34} \text{ J.s.rad}^{-1}) (26,75 \times 10^7 \text{ rad.T}^{-1} \text{ .s}^{-1}) (2,11 \text{ T}) = 5,95 \times 10^{-26} \text{ J}$$

- **Exercício:** A qual valor de frequência corresponde esta energia?

$$\nu = \frac{\gamma B_z}{2\pi} \quad (\text{Hz}) \qquad \omega = \gamma B_z \quad (\text{rad.s}^{-1})$$

**EXERCÍCIO:** Qual a intensidade de campo magnético deve ser aplicada para que uma transição de spin de um próton livre ocorra em 60 MHz?



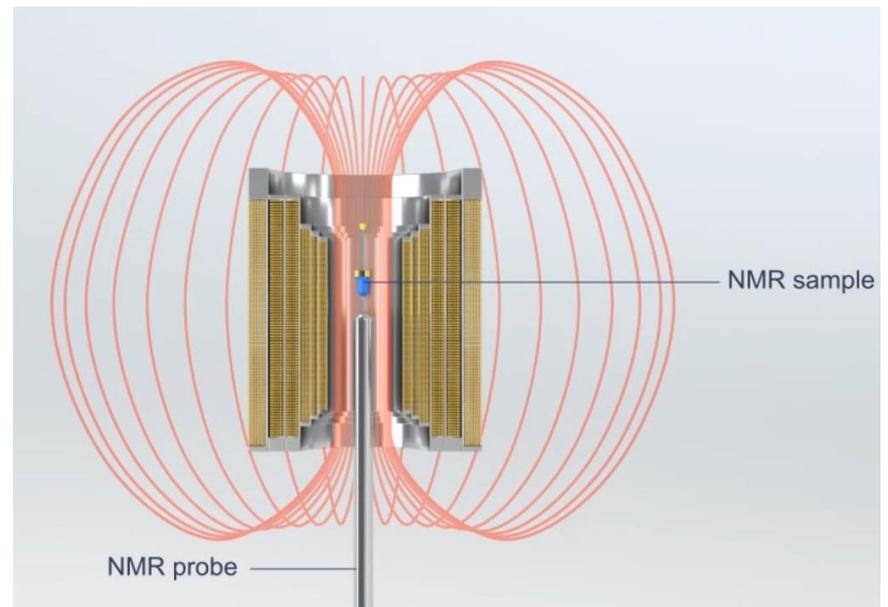
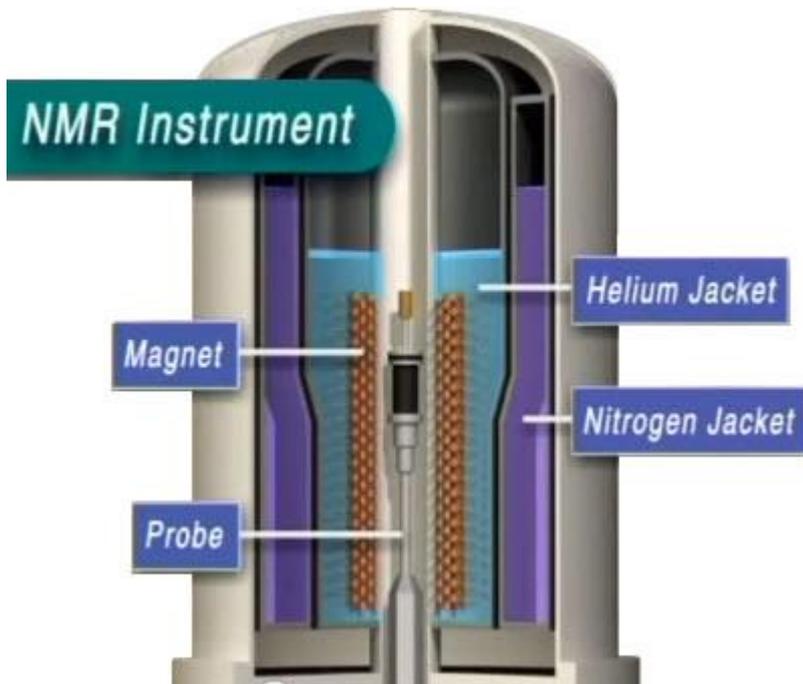
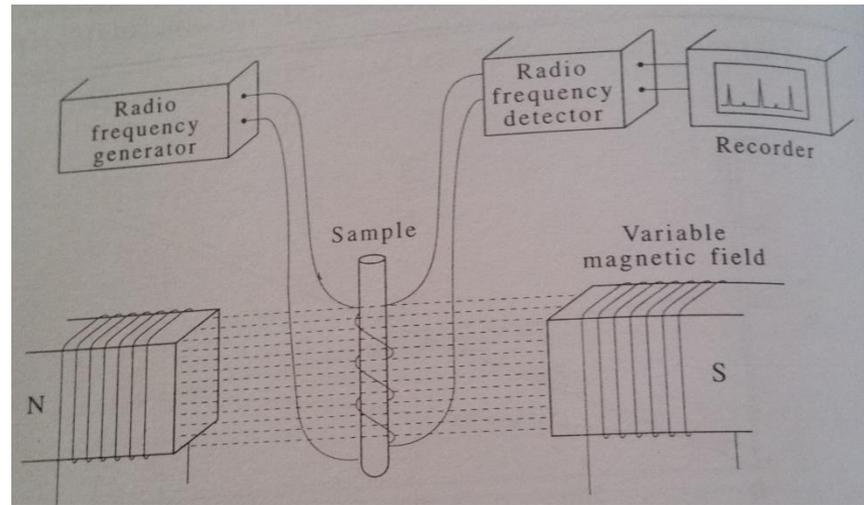
**FIGURE 14.3**

The frequencies that induce (free) proton spin transitions as a function of the strength of the magnetic field, according to Equation 14.18. Commercial NMR spectrometers operate at frequencies of 60 MHz, 90 MHz, 250 MHz, 270 MHz, 300 MHz, 500 MHz, 600 MHz, and 750 MHz.

## Espectrômetros de RMN de próton operam com frequência ente 60 e 750 MHz

- A frequência de ressonância de um próton (frequência na qual ocorrerá transição de spin) em um campo magnético é diretamente proporcional à intensidade do campo magnético
- Para um campo magnético fixo, podemos variar a frequência da radiação eletromagnética até que que ocorra absorção
- Ou podemos fixar a frequência e variar a intensidade do campo magnético

# O equipamento de RMN

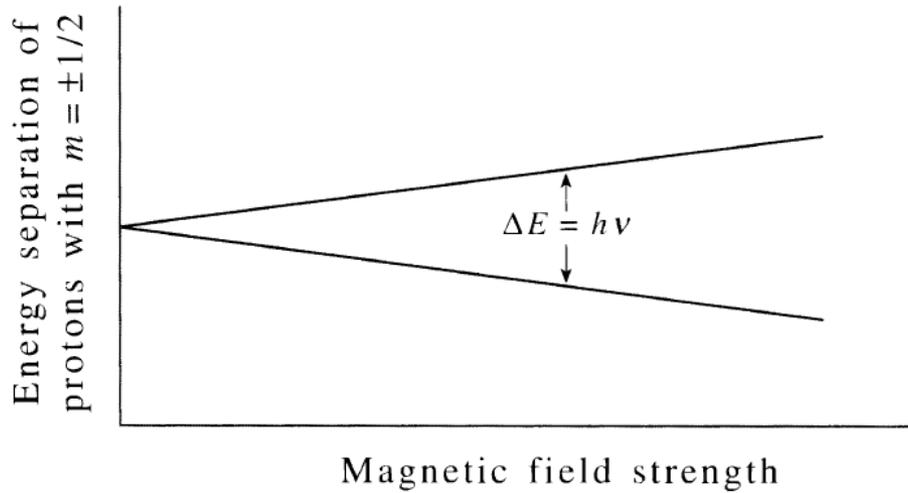


- Amostra é colocada entre os pólos de um ímã forte cuja intensidade do campo pode ser variada variando a corrente através dos fios enrolados ao redor desse ímã
- A amostra é irradiada por radiação de radiofrequência e a quantidade absorvida pela amostra é detectada e registrada.
- Quando a força do campo magnético é tal que a diferença de energia entre os dois estados de spin nuclear é a igual à energia da radiação de radiofrequência, então os prótons fazem transições entre esses estados

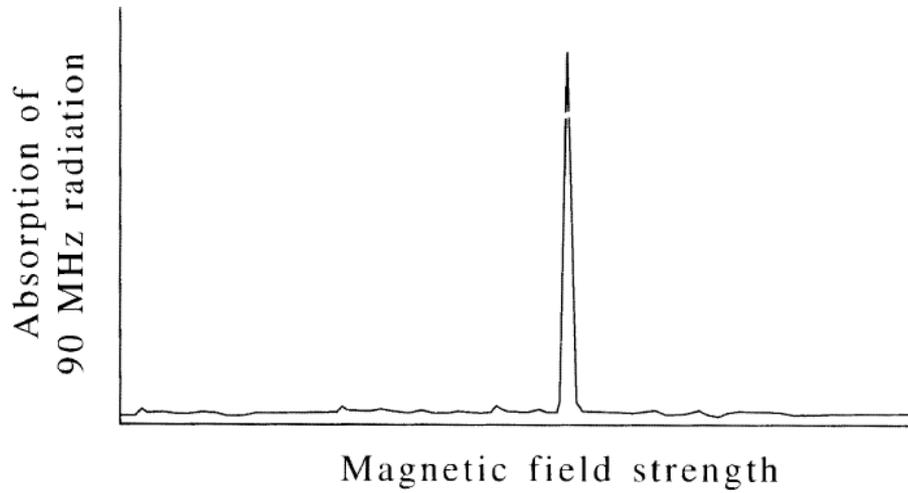
$$\Delta E = \hbar \gamma B_z = h \nu$$



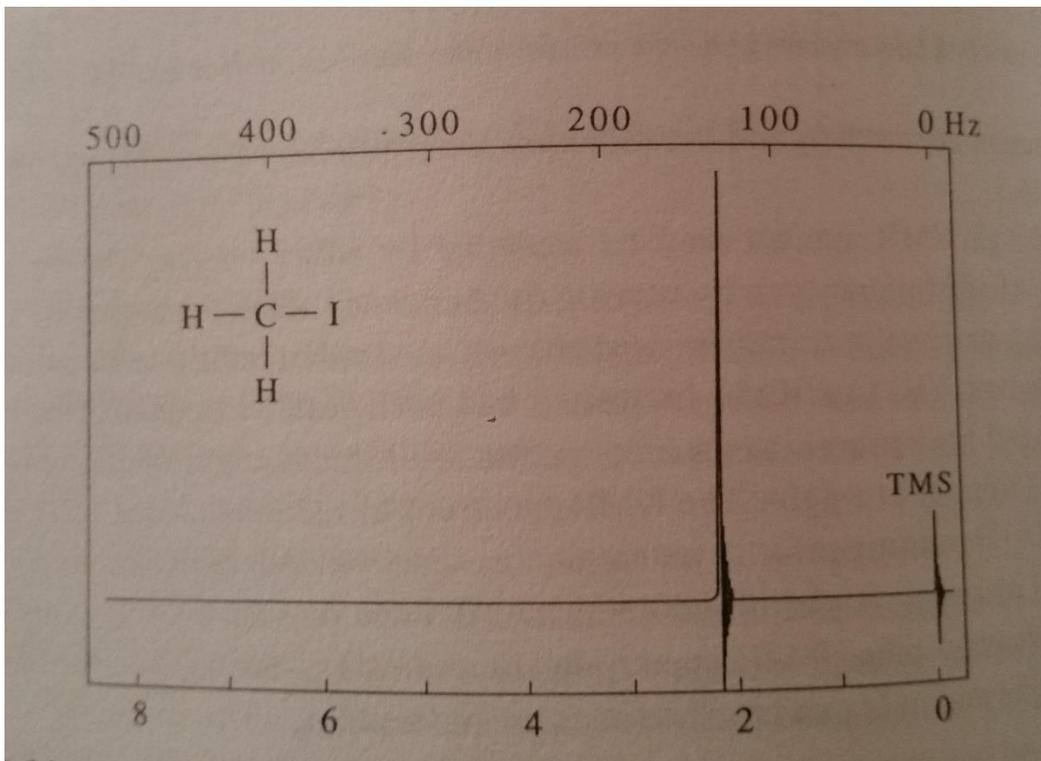
*Condição de ressonância*



(a)



(b)



- Espectro calibrado em Hz
- Obtido em espectrômetro operando em 60 MHz

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

*Todos os prótons absorvem em mesma frequência?*

*Campo magnético aplicado*

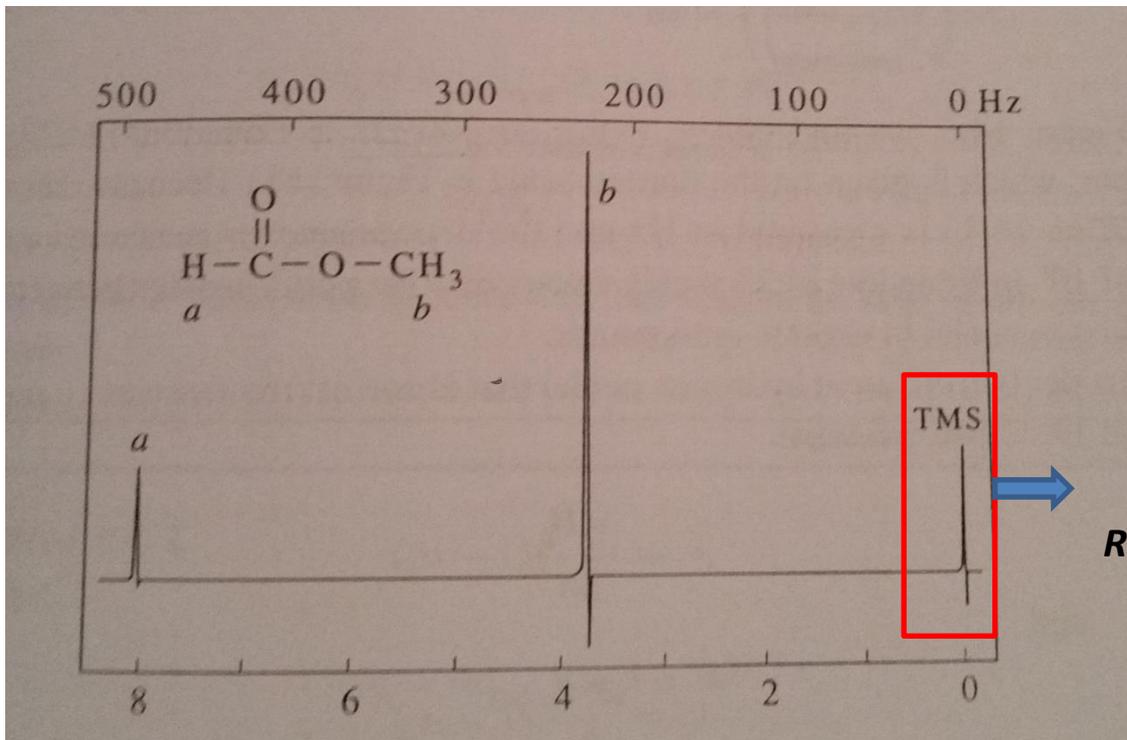
$$B_{elec} = -\sigma B_0$$

*Campo magnético gerado pelos elétrons devido ao campo magnético externo aplicado (elétrons blindam o núcleo de  $B_0$ )*

*Sinal negativo:  $B_{elec}$  se opõe a  $B_0$*

*Constante de blindagem (do ordem de  $10^{-5}$ )*

- *Depende do ambiente químico*



- Prótons em diferentes ambientes químicos são submetidos a diferentes campos locais

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$   
Referencia interna

$$B_z = B_0 + B_{elec} = B_0 + (-\sigma B_0) = (1 - \sigma)B_0$$

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



Campo magnético que causará a transição de spin depende da constante de blindagem, que depende do ambiente químico do núcleo

- Escala inferior

$$\nu_H = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_H)$$



*Frequencia de ressonância proporcional ao campo magnético gerado pelo espectrômetro*

- Diferentes espectrômetros vão registrar diferentes frequências:  
Ex: CH<sub>3</sub>I- absorção em 130 Hz (equipamento 60 MHz); em 190 Hz (equipamento de 90 MHz) e 585 Hz (equipamento 270 MHz)
- Como comparar espectros obtidos em diferentes espectrômetros?

$$\delta_H = \left( \frac{\nu_H - \nu_{TMS}}{\nu_{espectrometro}} \right) \times 10^6 \quad \text{ppm}$$

- Calcule o deslocamento químico para CH<sub>3</sub>I (exemplo anterior)

- Considere 2 H absorvendo em  $\nu_1$  e  $\nu_2$ . Podemos escrever:

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

- Portanto:

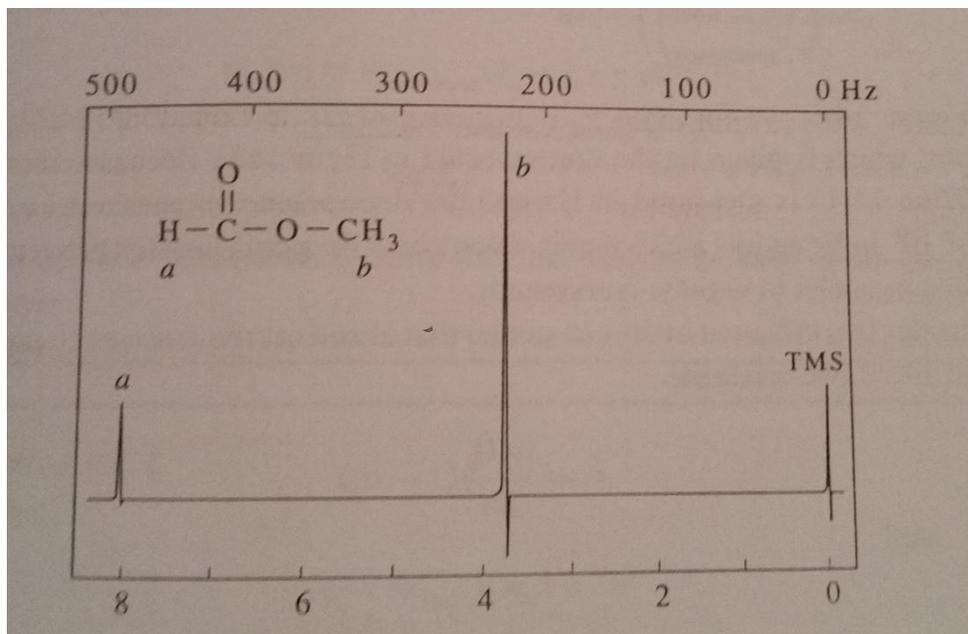
$$\delta_1 - \delta_2 = \left( \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_{\text{espectrometro}}} \right) \times 10^6 = \frac{\gamma B_0}{2\pi \nu_{\text{espectrometro}}} (\sigma_2 - \sigma_1) \times 10^6$$

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



Separação entre 2 linhas em escala de deslocamento químico independente de  $B_0$

- Exercício 1: mostre que, para o espectro abaixo obtido em espectrômetro operando em 60 MHz, as escalas de cima e de baixo são consistentes com os 2 sinais a e b. Calcule o deslocamento químico para o núcleos a e b. Qual seria a separação entre os sinais em um espectrômetro de 270 MHz?



- Exercício 2: Mostre que

$$\delta_H = (\sigma_{TMS} - \sigma_H) \times 10^6$$

- Como este resultado pode ser interpretado?

## O deslocamento químico depende do ambiente químico do núcleo

- A blindagem sobre o núcleo é causada pelo aumento da corrente elétrica sobre a molécula devido ao campo magnético externo aplicado
- O grau de blindagem aumenta com o aumento da densidade eletrônica ao redor do núcleo

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



*Quanto maior a blindagem, maior o campo necessário para produzir ressonância*

$$\delta_H = (\sigma_{TMS} - \sigma_H) \times 10^6$$



*Maior a densidade eletrônica, menor deslocamento químico*

TABLE 14.3  
Chemical shifts for hydrogen nuclei in various chemical or electronic environments.

Type of compound	Type of proton	Example	$\delta$
	Tetramethylsilane	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0
Alkane	$\text{RCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.8–1.0
Alkane	$\text{R}_2\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	1.2–1.4
Alkane	$\text{R}_3\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	1.4–1.6
Aromatic	$\text{ArH}$	Benzene	6.0–8.5
Aromatic	$\text{ArCH}_3$	<i>p</i> -Xylene	2.2–2.5
Chloroalkane	$\text{RCH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	3.4–3.8
Bromoalkane	$\text{RCH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	3.3–3.6
Iodoalkane	$\text{RCH}_2\text{I}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	3.1–3.3
Ether	$\text{ROCH}_2\text{R}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	3.3–3.9
Ester	$\text{RCOOCH}_2\text{R}$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	3.7–4.1
Ester	$\text{RCH}_2\text{COOR}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	2.0–2.2
Ketone	$\text{RCOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	2.1–2.6

$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_3$
$\delta = 0.23$	$\delta = 3.05$	$\delta = 5.33$	$\delta = 7.26$

Substituição com grupos eletronegativos

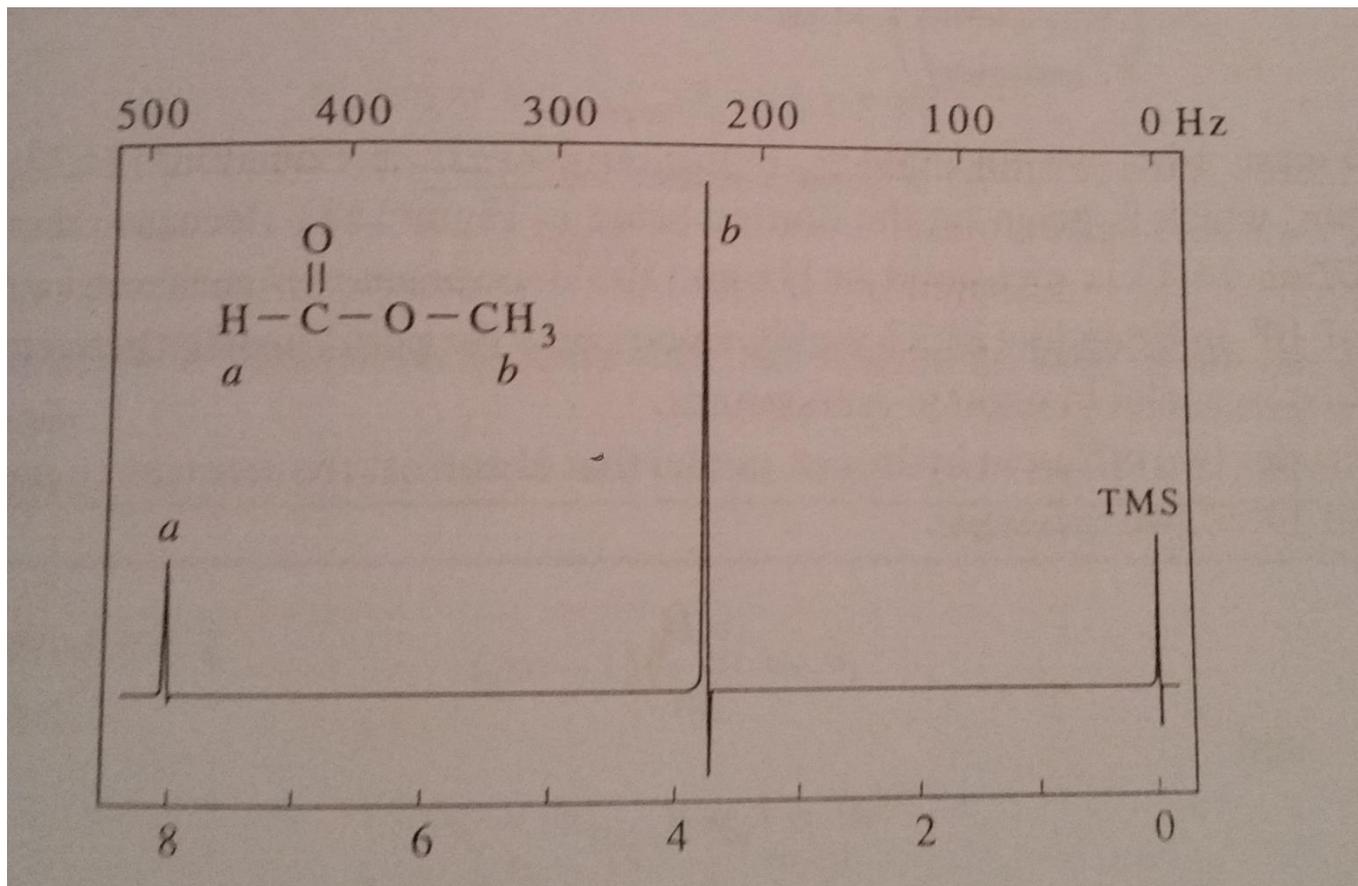
$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{F}$
$\delta = 2.16$	$\delta = 2.68$	$\delta = 3.05$	$\delta = 4.26$

Relação com eletronegatividade

$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$
$\delta = 3.05$	$\delta = 1.42$	$\delta = 1.04$

Efeito transmitido a núcleos vizinhos

Área dos picos proporcional à quantidade de núcleos



Exercício: suponha que tenhamos um composto que pode ser metilacetato ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ) ou etilformato ( $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$ ). Ambas substâncias tem a mesma fórmula molecular. Determine, a partir do espectro de RMN abaixo qual é a substância.

