

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

LOQ4001 – ANÁLISE INSTRUMENTAL

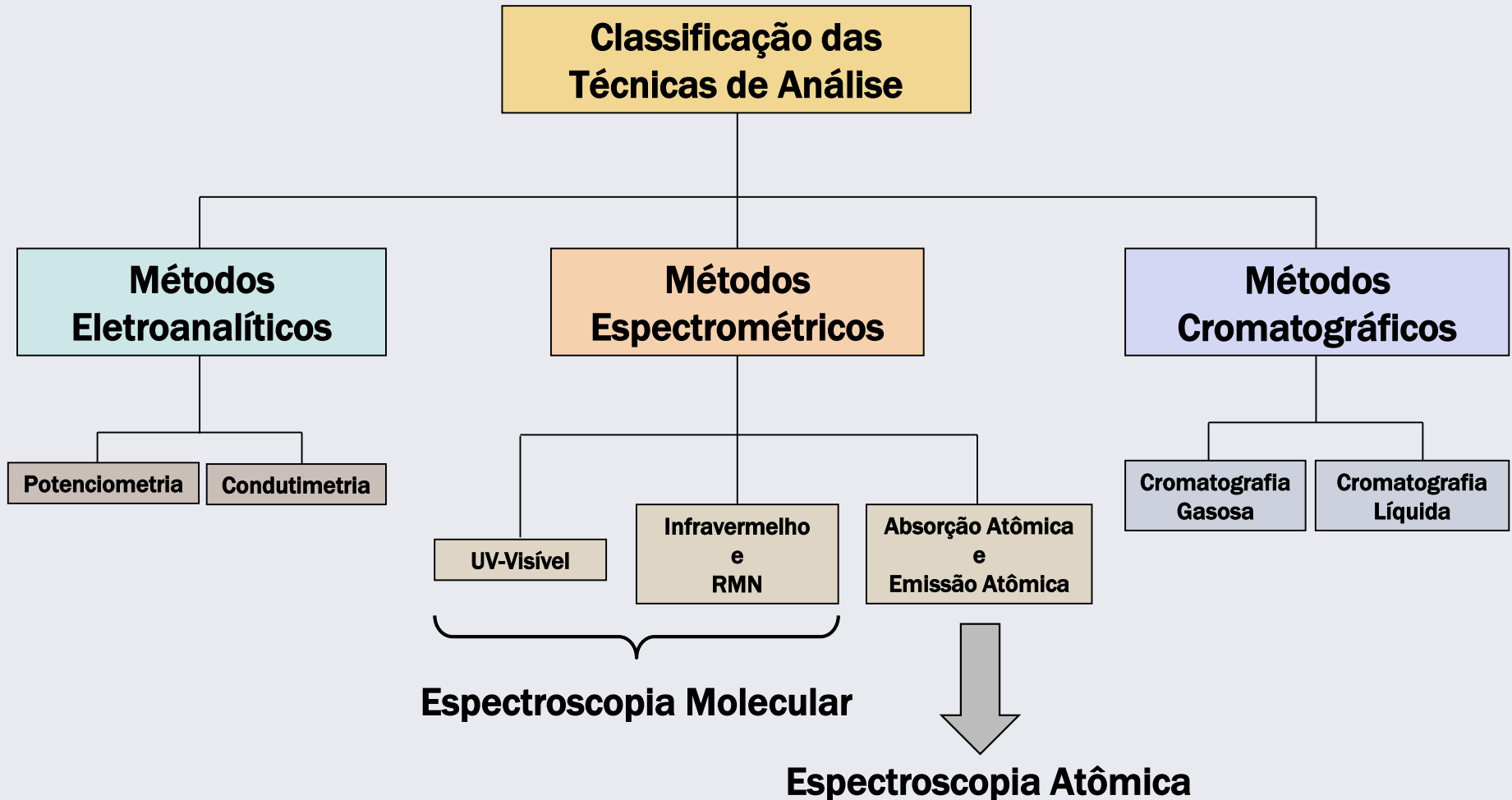
- ESPECTROMETRIA NO
INFRAVERMELHO (FTIR)**
- ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)**

**PROFA. TALITA M. LACERDA
TALITALACERDA@USP.BR**



05/10/2016

TÉCNICAS DE ANÁLISE



INTRODUÇÃO

- É um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético;
- Baseada nas frequências de vibração das ligações químicas das substâncias (níveis vibracionais).

FTIR

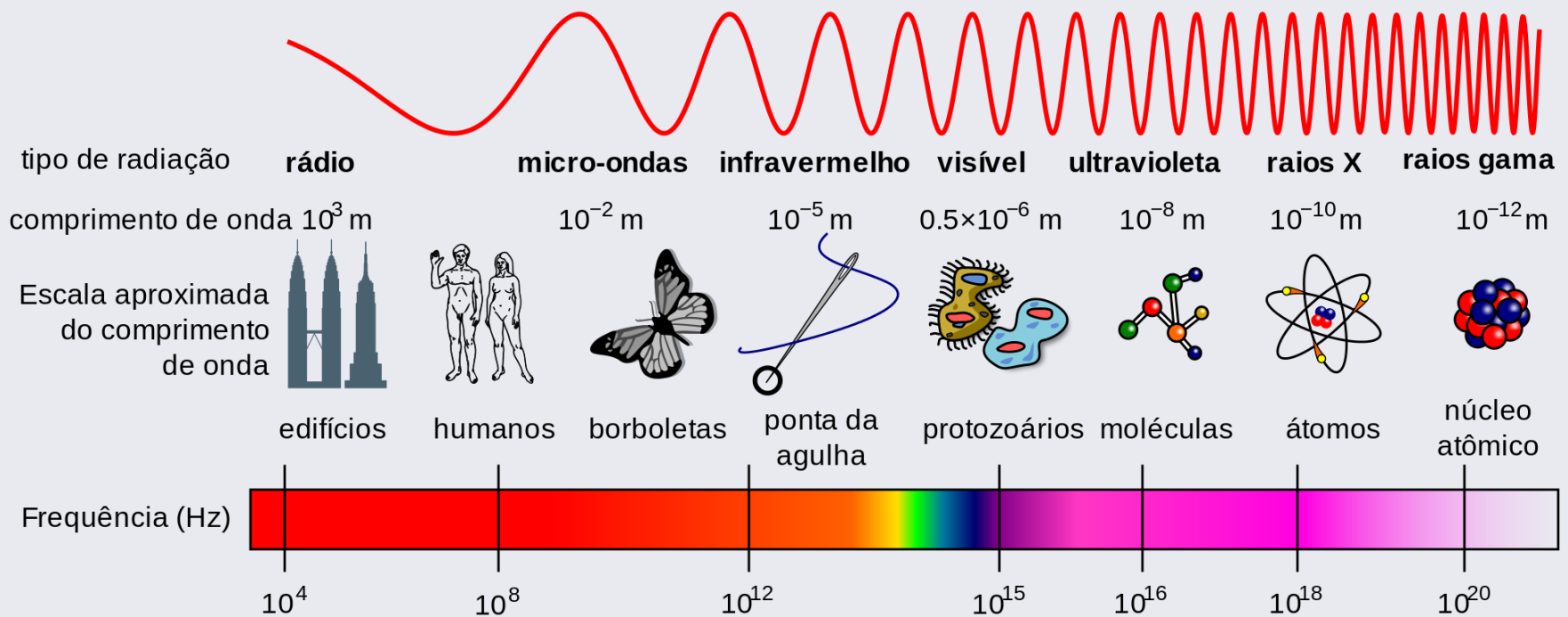
RMN

- Baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência (4-900 MHz);
- NÚCLEOS atômicos estão envolvidos no processo de absorção - necessidade de submeter o analito a um campo magnético intenso

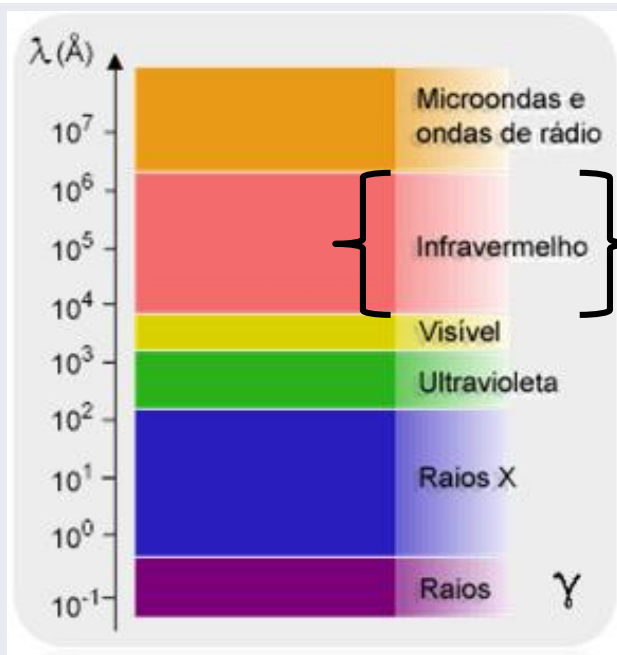
INTRODUÇÃO

FTIR

Fourier Transform Infrared spectroscopy



INTRODUÇÃO



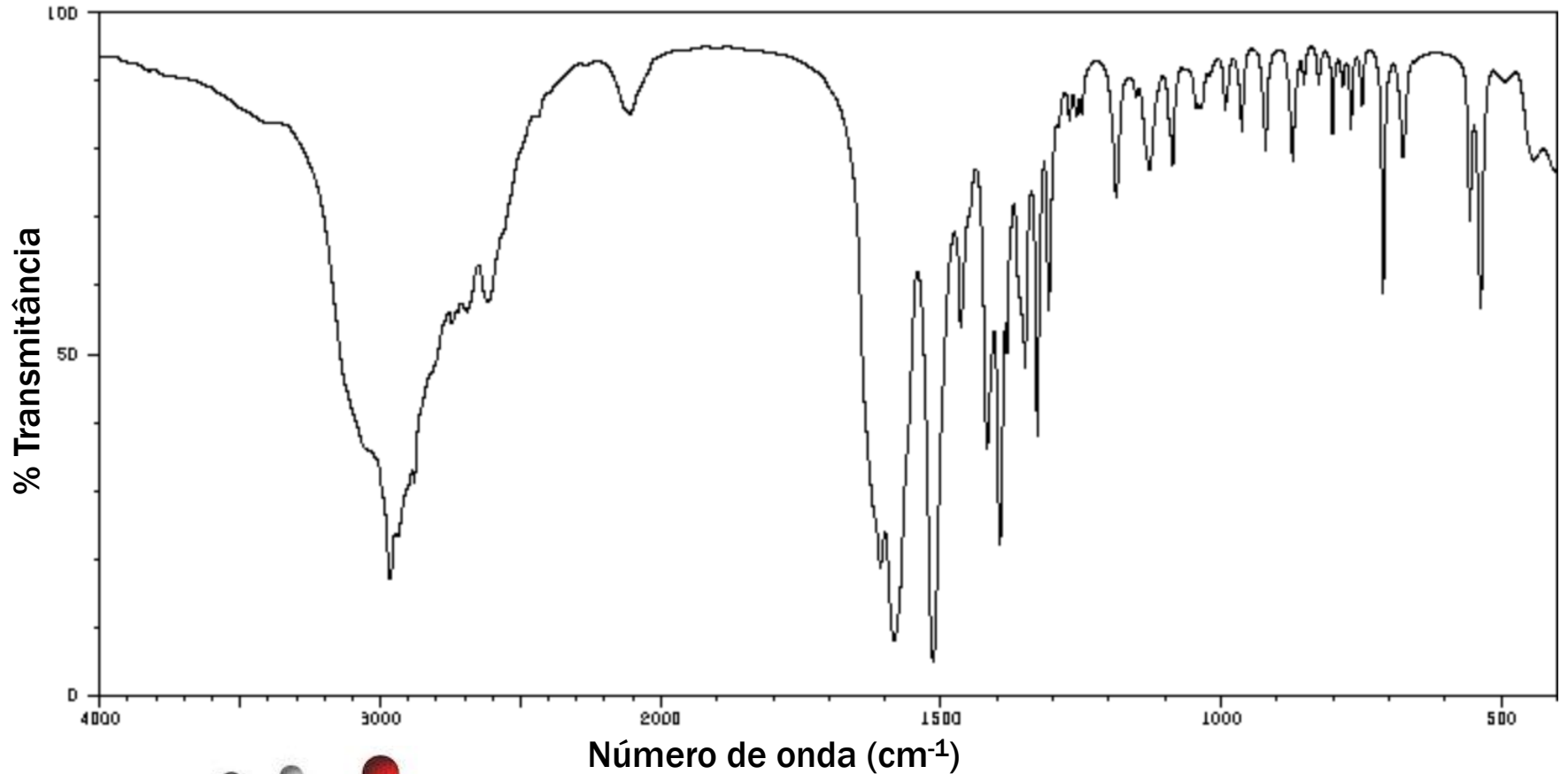
- Radiação infravermelha: Parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas

Compostos orgânicos: $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$

- Região espectral no infravermelho:

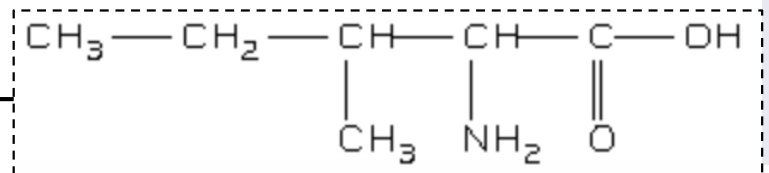
Números de onda entre $12.800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ (comprimentos de onda entre $0,78$ e $1000 \mu\text{m}$)

INTRODUÇÃO



Número de onda (cm⁻¹)

Isoleucina ←



INTRODUÇÃO

PRESENÇA DE BANDAS CARACTERÍSTICAS DE GRUPOS FUNCIONAIS

Exame do espectro + Consulta de tabelas =

Identificação de estruturas moleculares

Mas... Dificilmente é possível a determinação da estrutura de uma substância exclusivamente por FTIR

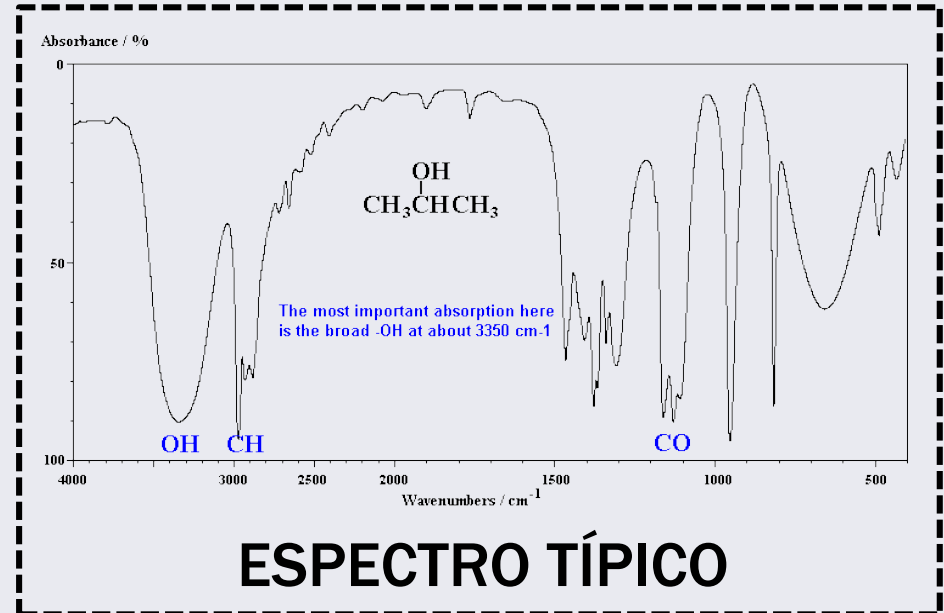
Portanto, a análise detalhada de todos os sinais do espectro não é necessária

FUNDAMENTOS

Fenômeno da absorção da radiação no infravermelho



Variação do estado vibracional e rotacional que as moléculas podem apresentar



São possíveis espectros de infravermelho de absorção, emissão e reflexão – em função do objetivo da análise

Comumente: % Transmitância

FUNDAMENTOS

Fenômeno da absorção da radiação no infravermelho

Variação do estado vibracional e rotacional que as moléculas podem apresentar

ESPECTRO TÍPICO

São possíveis espectros de infravermelho de absorção, emissão e reflexão- em função do objetivo da análise

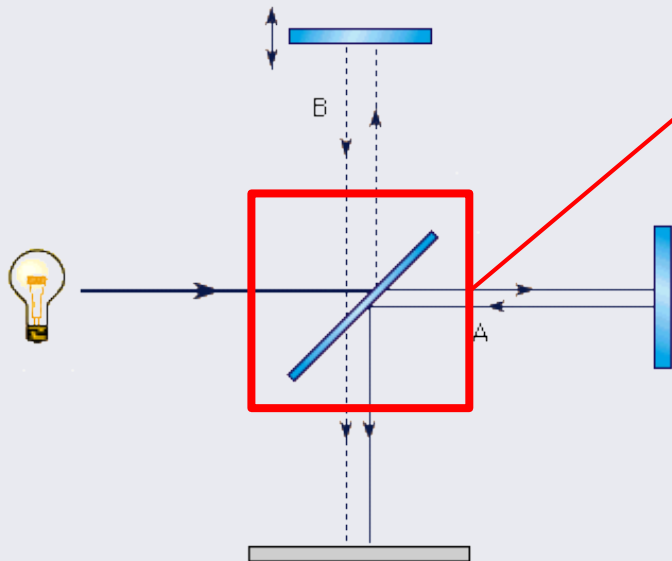
Comumente: % Transmitância

Espectrômetros de infravermelho dispersivos: uso de uma espécie de monocromador para fazer a varredura espectral

Equipamentos atuais: espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Interferômetro de Michelson

FUNDAMENTOS

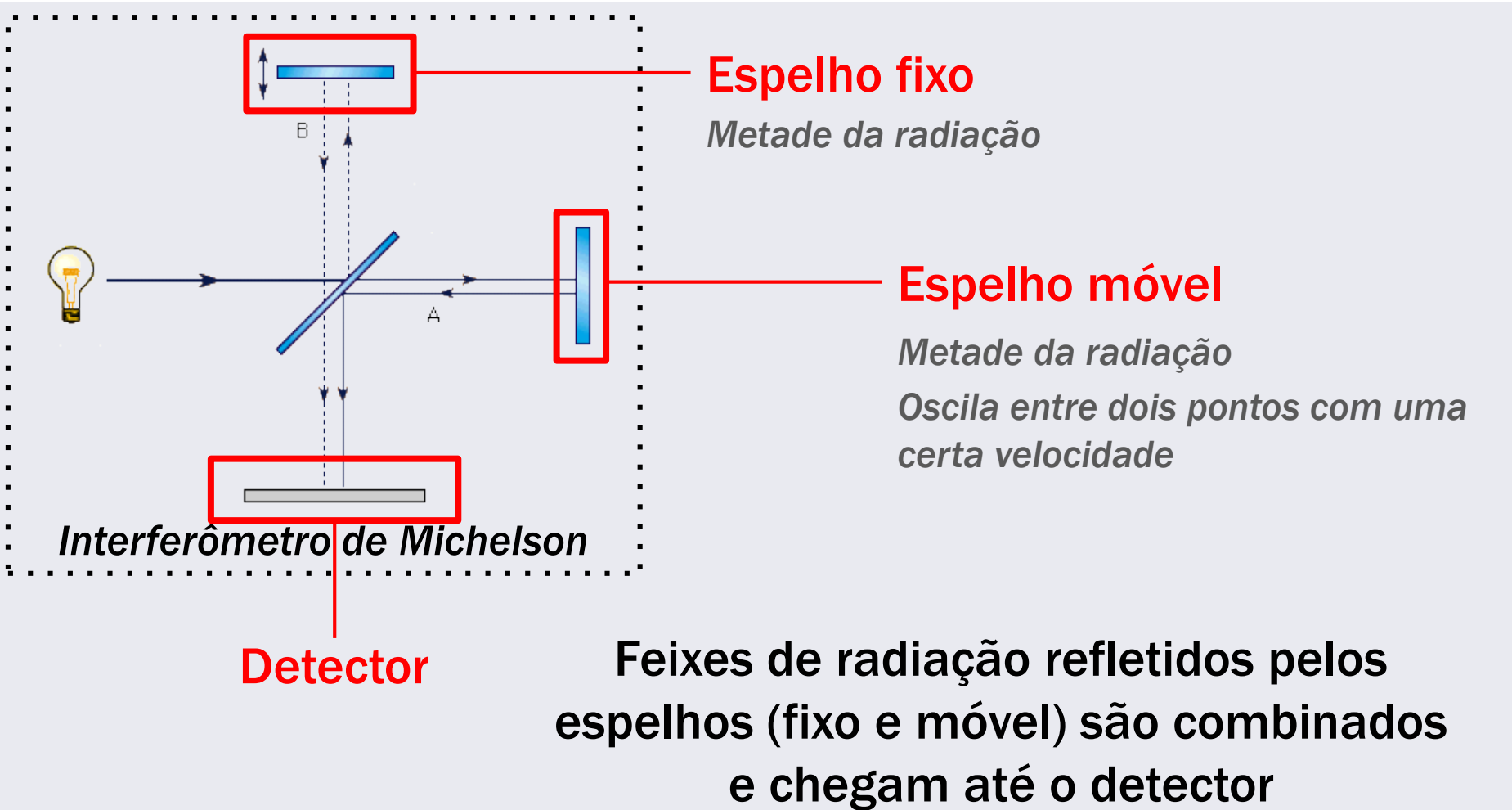


Interferômetro de Michelson

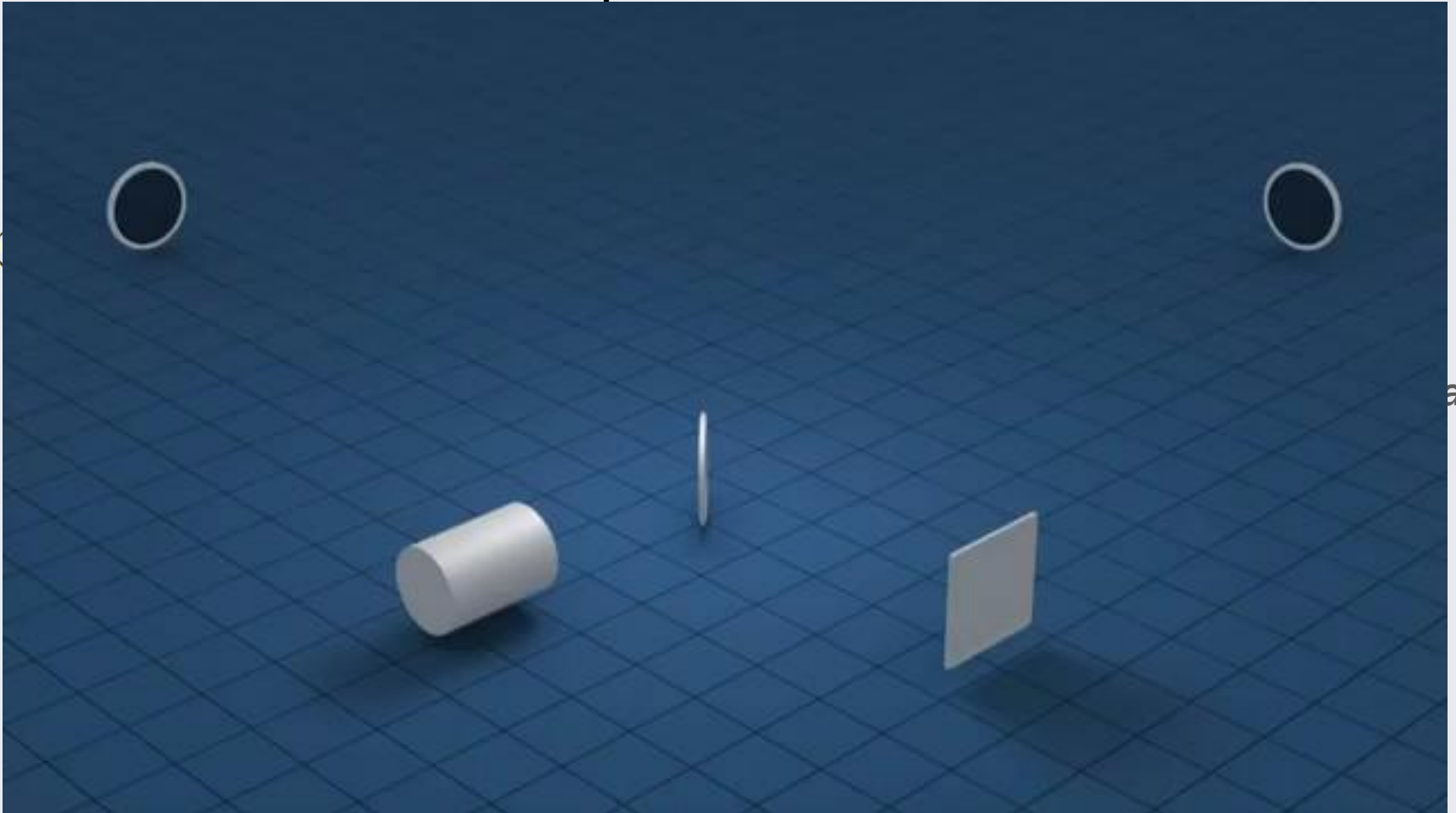
Divisor de feixes

Radiação que chega a partir de uma fonte de radiação no infravermelho é dividida

FUNDAMENTOS



FUNDAMENTOS

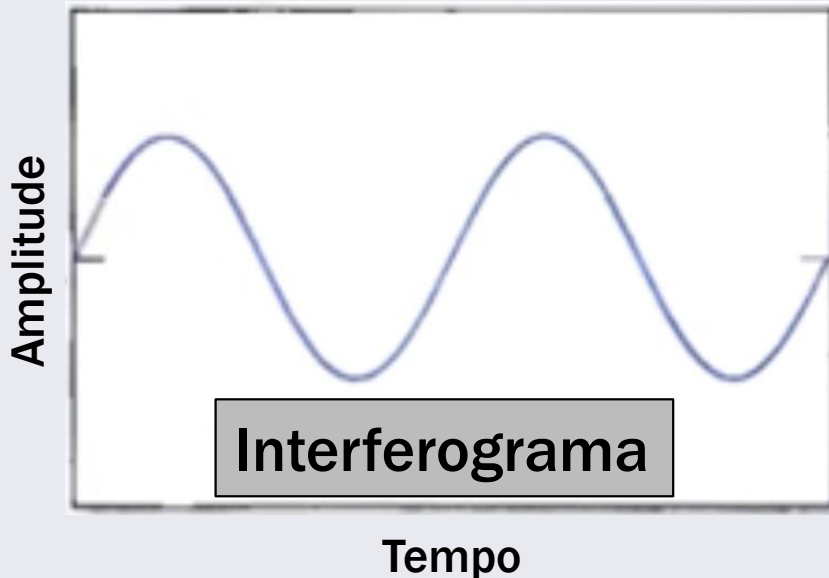


RAMA

FUNDAMENTOS

INTERFEROGRAMA

Gráfico de intensidade oscilatória da radiação que é detectada ao final da análise e que, por meio de uma transformada de Fourier, passa para o domínio da frequência.

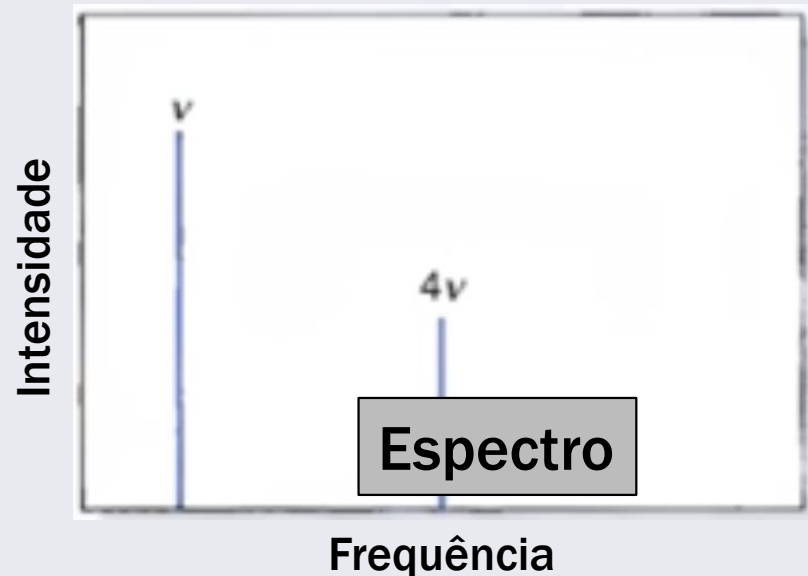
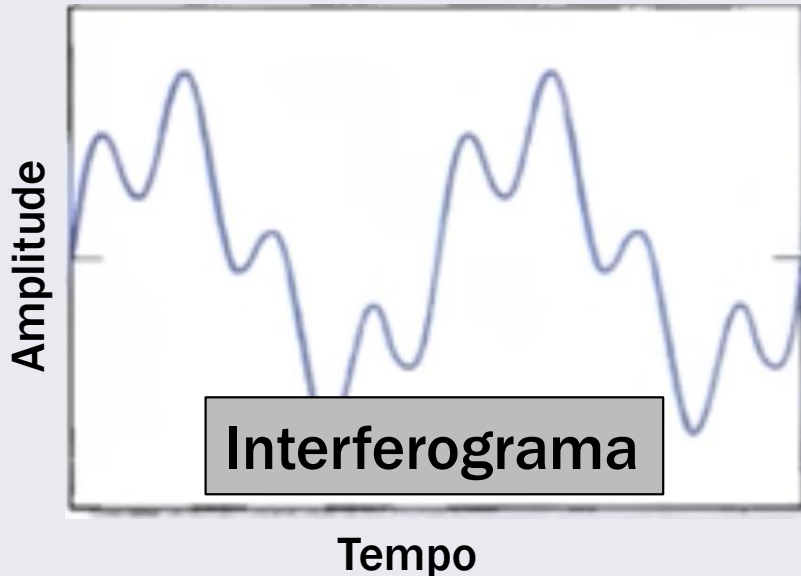


FUNDAMENTOS

INTERFEROGRAMA

Gráfico de intensidade oscilatória da radiação que é detectada ao final da análise e que, por meio de uma transformada de Fourier, passa para o domínio da frequência.

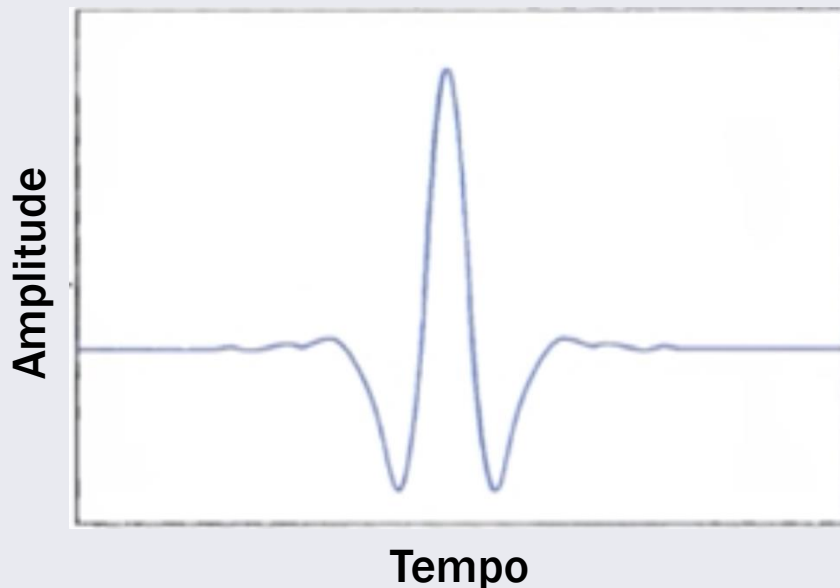
Transformada
de Fourier



FUNDAMENTOS

Tipicamente.

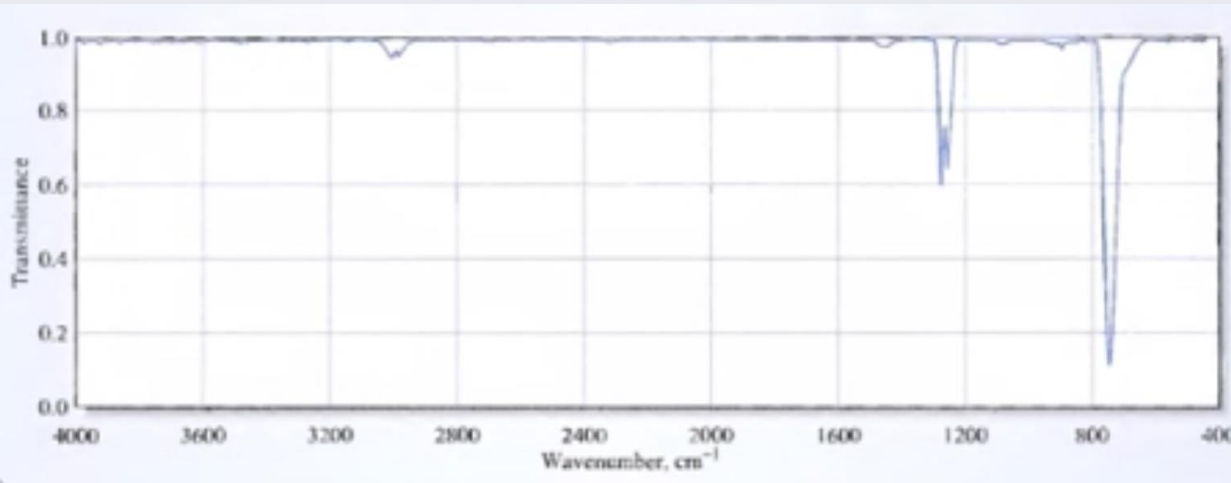
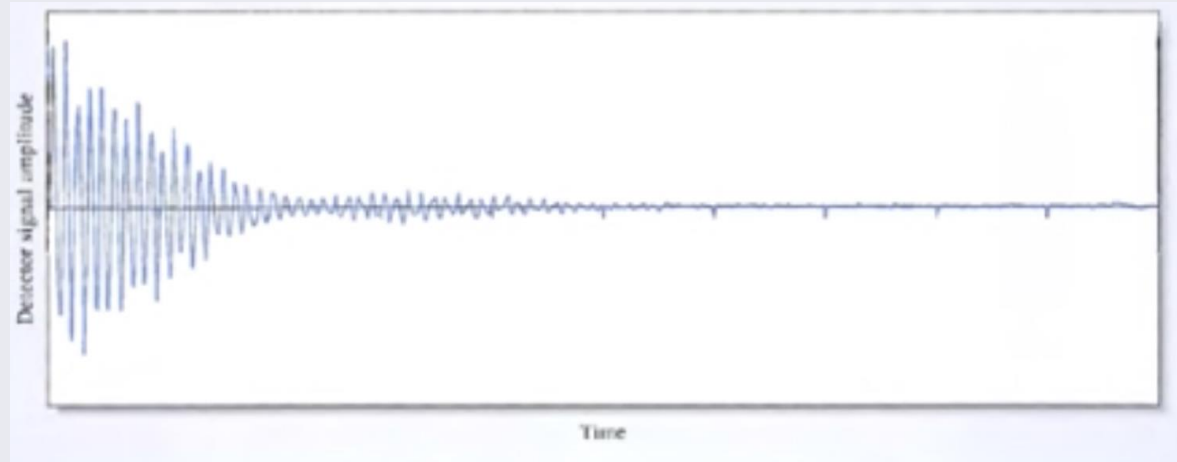
O tratamento por transformada de Fourier de um interferograma de uma análise por infravermelho leva a uma banda espectral



FUNDAMENTOS

Análise de FTIR.

Se dá pela passagem
de radiação através
da amostra



Resultado final.

Interferograma a
partir do qual será
gerado o espectro

FUNDAMENTOS

CARACTERÍSTICAS

Detecção de todos os comprimentos de onda de uma radiação policromática que passam pela amostra

Maior sensibilidade comparativamente a uma técnica dispersiva

Espectros obtidos em um tempo curto

Aquisição/acúmulo de vários espectros sobrepostos

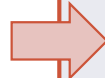
PROMEDIAÇÃO do sinal: ganho da razão sinal/ruído no espectro final

FUNDAMENTOS

VARIAÇÕES DE DIPOLO DURANTE VIBRAÇÕES E ROTAÇÕES

- Radiação infravermelha: **não é energética** o suficiente para causar transições eletrônicas

Para que uma molécula absorva radiação infravermelha



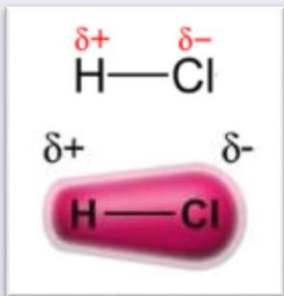
Ocorrência de variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional

Campo elétrico alternado da radiação interage com a molécula, causando variações na amplitude de um de seus movimentos

FUNDAMENTOS

(EXEMPLO) HCl: Distribuição assimétrica de carga

- Momento dipolar: determinado pela magnitude da diferença de carga e da distância entre dois centros de carga

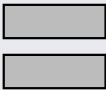


Vibração de
molécula de HCl

Variação regular do
momento dipolar

Surgimento de um
campo que pode
interagir com o
campo elétrico
associado à radiação

FUNDAMENTOS

Frequência da radiação  Frequência vibracional natural da molécula

 Transferência de energia efetiva

Variação da amplitude da vibração molecular 

Consequência: absorção de radiação

Observação.

A rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa também resulta em uma variação periódica do dipolo, levando à interação da molécula com a radiação

FUNDAMENTOS

- Moléculas homonucleares (O_2 , N_2 , Cl_2)

Não há variações no momento de dipolo decorrentes de movimentos de rotação e vibração



Estas substâncias não absorvem no infravermelho!

- Transições rotacionais: ↓ energia ($<100 \text{ cm}^{-1}$ – região do infravermelho distante)

Amostras gasosas: linhas espectrais bem definidas

Líquidos e sólidos: colisões intermoleculares causam alargamento espectral

- Transições vibracionais/rotacionais: região do infravermelho médio

Amostras gasosas: linhas proximamente espaçadas

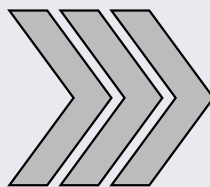
Líquidos e sólidos: apenas picos vibracionais alargados

TIPOS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES

- Átomos em uma molécula:

Posições variam devido a movimentos de vibração e rotação em torno das ligações

Moléculas constituídas de muitos átomos



Fácil determinação do número e da natureza dos movimentos de vibração

Vibrações

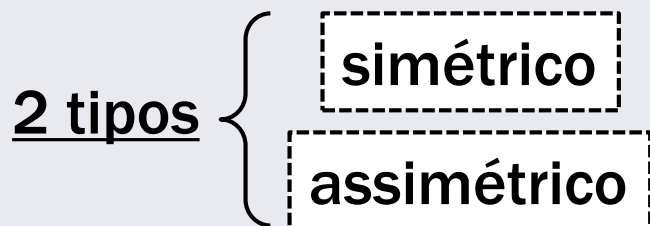
Estiramento

Deformação angular

TIPOS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES

Vibrações de estiramento

Envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos



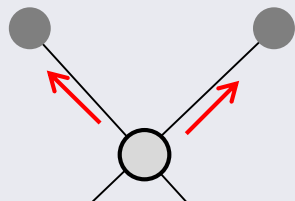
Deformação angular

Caracterizadas pelas variação do ângulo entre duas ligações

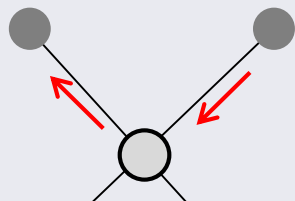


TIPOS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES

Vibrações de estiramento

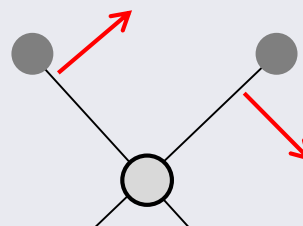


simétrico

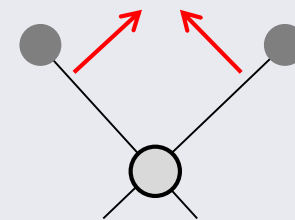


assimétrico

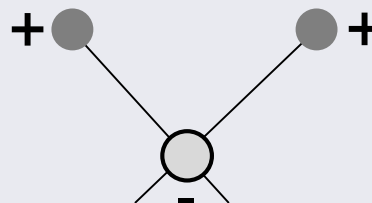
Deformação angular



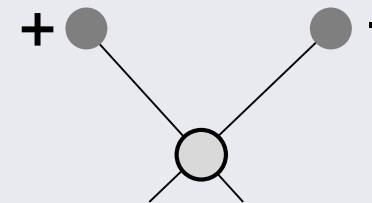
balanço



tesoura



leque



torção

TIPOS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES

- Todos os movimentos de vibração são possíveis em moléculas contendo mais de dois átomos
- Interação (ou acoplamento de vibrações) pode ocorrer se as vibrações envolvem ligações de um mesmo átomo central
- Resultado do acoplamento: variação nas características das vibrações envolvidas

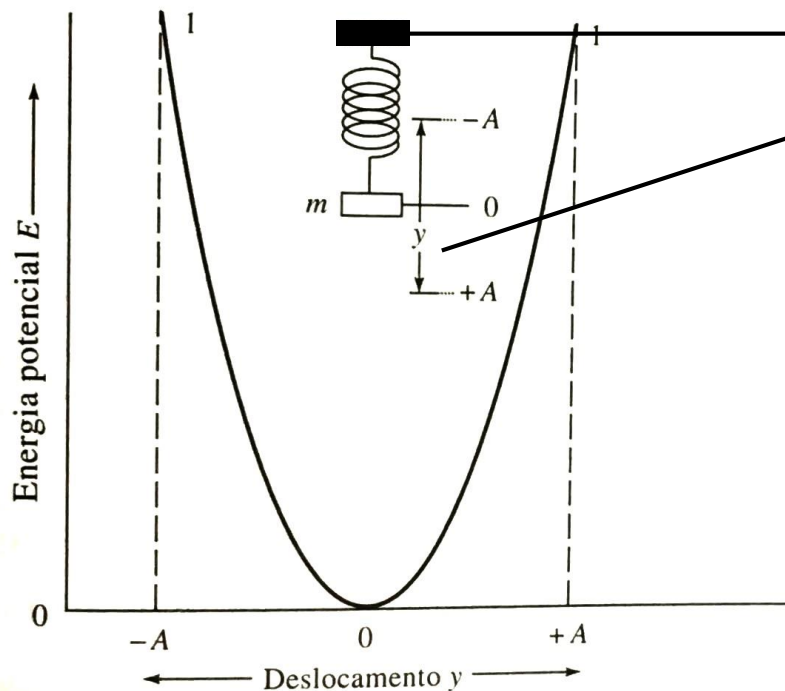
**MODELO MECÂNICO
DE VIBRAÇÃO MOLECULAR**



**OSCILADOR
HARMÔNICO**

OSCILADOR HARMÔNICO

- **VIBRAÇÕES DE ESTIRAMENTO:** se aproximam de modelo mecânico consistindo de duas massas ligadas por uma mola
- Perturbação de uma das massas ao longo do eixo da mola: vibração denominada “**movimento harmônico simples**”



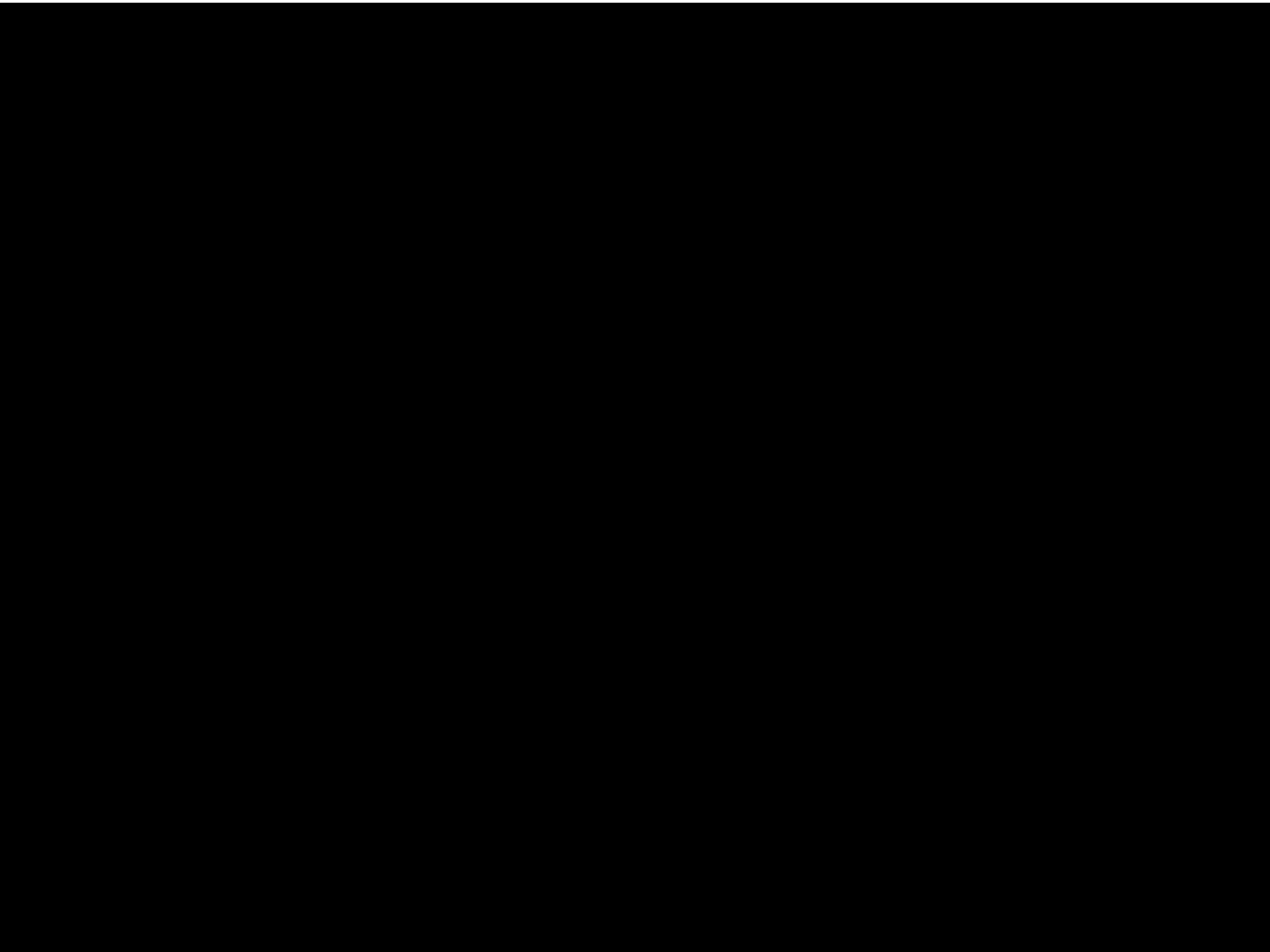
Objeto imóvel

Massa deslocada de uma distância y pela aplicação de uma força na direção do eixo da mola

Lei de Hooke: $F = -k \cdot y$

F = força de restauração; y = deslocamento
 k = constante de força*

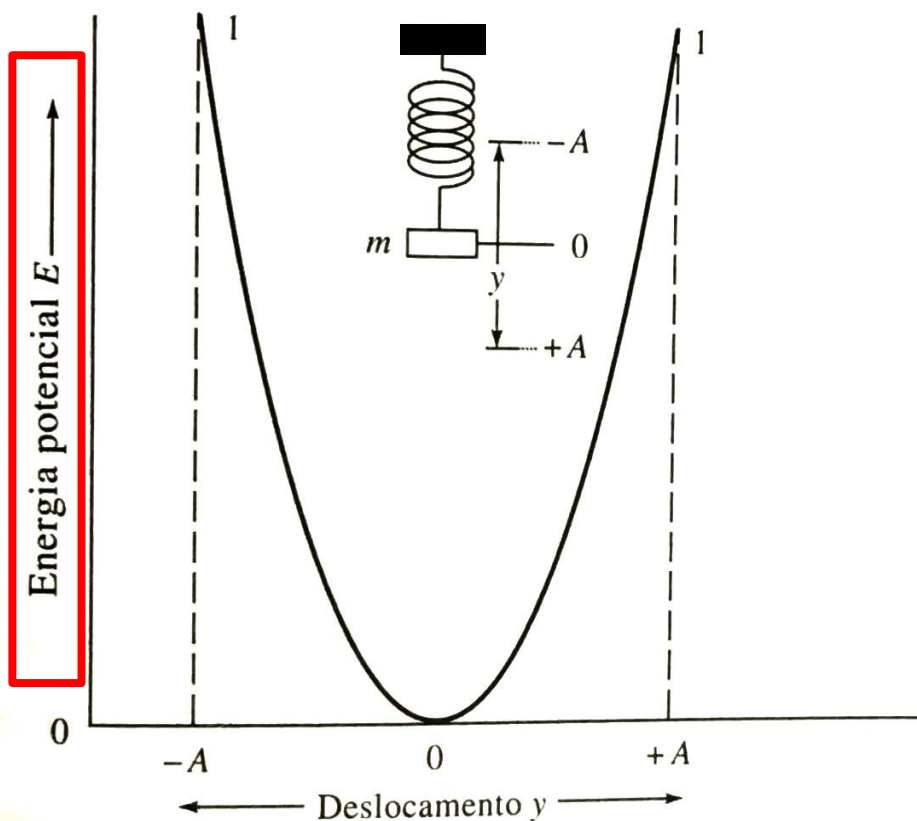
* depende da rigidez da mola



OSCILADOR HARMÔNICO

Lei de Hooke: $F = -k \cdot y$

Sinal negativo: a direção da força é oposta à direção do deslocamento



Energia potencial do sistema massa-mola

Massa na posição de repouso:

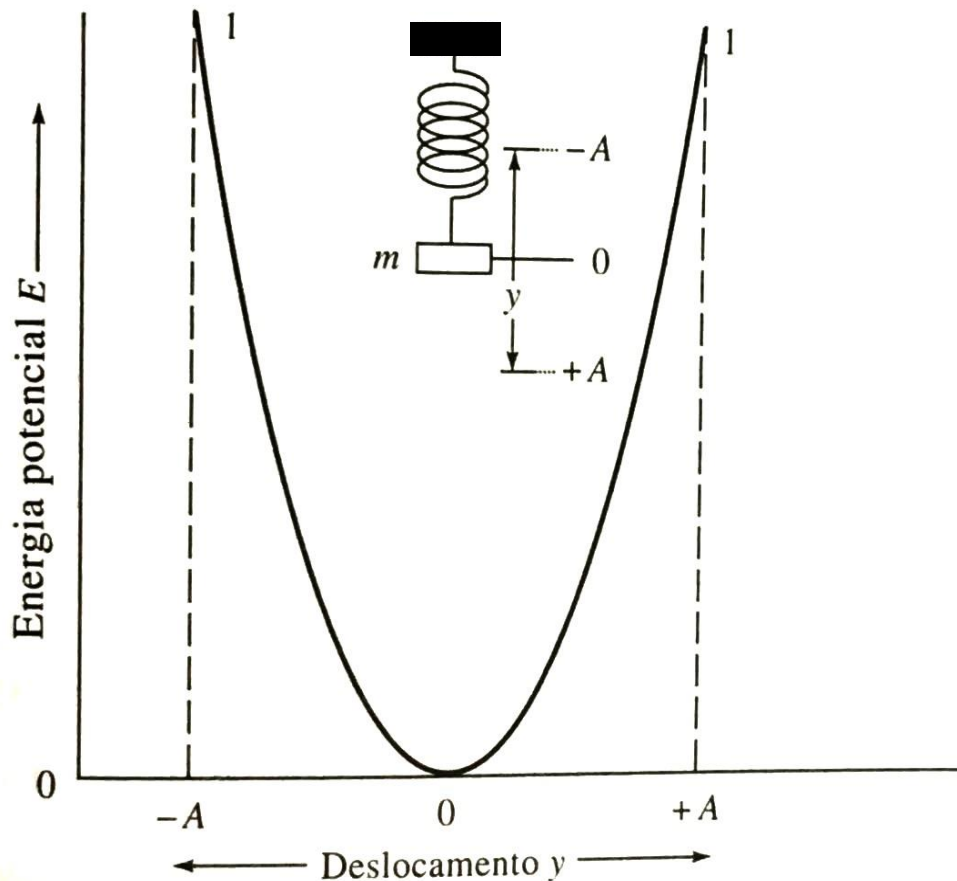
$$E = 0$$

Mola comprimida ou esticada:

$E =$ trabalho necessário para deslocar a massa

OSCILADOR HARMÔNICO

Energia potencial do sistema massa-mola



Massa deslocada de y para $y + dy$:

$$dE = -Fdy$$

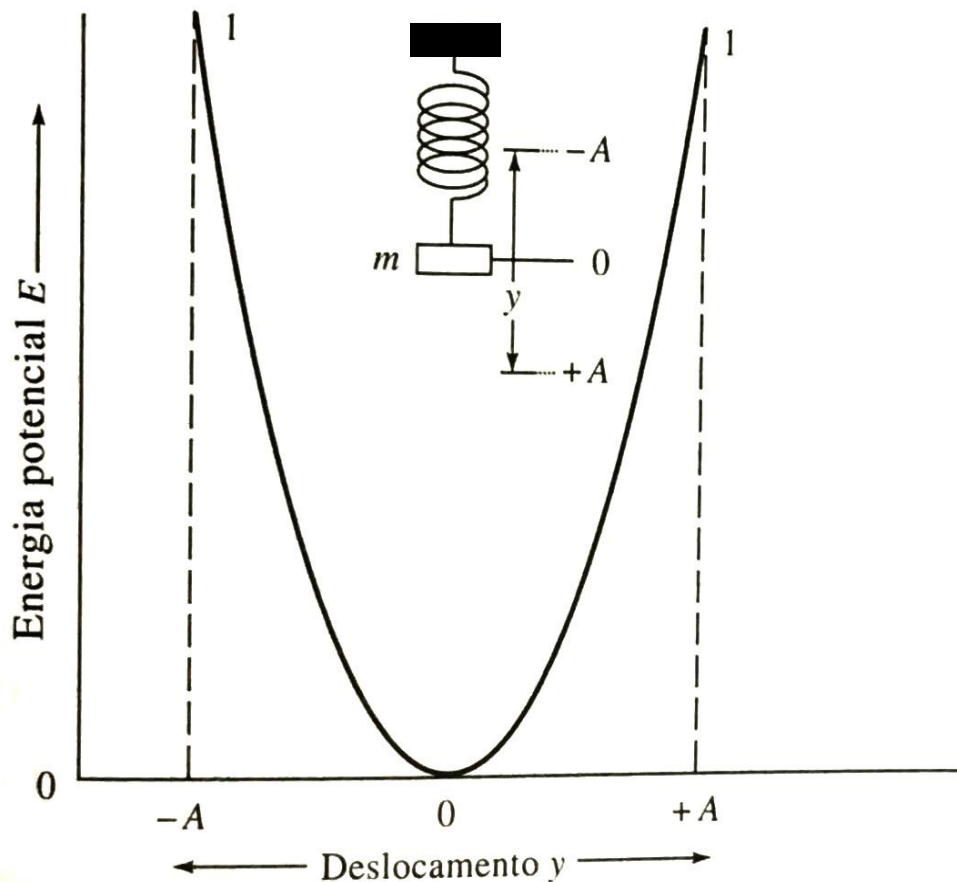
$$dE = kydy \text{ (Lei de Hooke)}$$

$$\int_0^E dE = \int_0^y ydy$$

$$E = \frac{1}{2}ky^2$$

OSCILADOR HARMÔNICO

Energia potencial do sistema massa-mola



$$E = \frac{1}{2}ky^2$$

Curva de energia potencial é uma parábola:

E_{\max} nas amplitudes $+A$ e $-A$

E_{\min} na posição de equilíbrio

FREQUÊNCIA VIBRACIONAL

- Definição: MOVIMENTO DA MASSA EM FUNÇÃO DO TEMPO t
- Pode ser deduzida a partir da mecânica clássica:

$$F = ma \longrightarrow m = \text{massa}; a = \text{aceleração}$$

$$a = \frac{d^2y}{dt^2} \longrightarrow a = \text{segunda derivada da distância em relação ao tempo}$$

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = -ky \longrightarrow \text{Lei de Hooke}$$

$$y = A \cos 2\pi \nu_m t \longrightarrow \text{Solução matemática que preenche condições inerentes ao sistema}$$

FREQUÊNCIA VIBRACIONAL

$$y = A \cos 2\pi \nu_m t$$

ν_m = frequência vibracional natural;
A = amplitude máxima do movimento

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -4\pi^2 \nu_m^2 A \cos 2\pi \nu_m t$$

Segunda derivada

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -ky$$

$$\cancel{A \cos 2\pi \nu_m t} = \frac{4\pi^2 \nu_m^2 m}{k} \cancel{A \cos 2\pi \nu_m t}$$

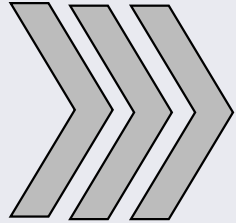
$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Frequência natural da oscilação

Dependente da constante de força da mola e da massa do corpo ligado e independente da energia fornecida ao sistema

FREQUÊNCIA VIBRACIONAL

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$



Modificações para descrever sistema de duas massas m_1 e m_2 ligadas por uma mola

Massa m substituída pela massa reduzida μ

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

FREQUÊNCIA DA VIBRAÇÃO MOLECULAR

TRATAMENTO QUÂNTICO DAS VIBRAÇÕES

- Equações da mecânica clássica: não descrevem o comportamento de partículas de dimensões atômicas
(Ex. Natureza quantizada das energias vibracionais moleculares não são levadas em consideração)

Oscilador harmônico simples + equações de onda da mecânica quântica

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

h = constante de Planck e
 ν = número quântico vibracional (inteiro e ≥ 0)

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu_m$$

TRATAMENTO QUÂNTICO DAS VIBRAÇÕES

- Equações da mecânica clássica: não descrevem o comportamento de partículas de dimensões atômicas
(Ex. Natureza quantizada das energias vibracionais moleculares não são levadas em consideração)

Oscilador harmônico simples + equações de onda da mecânica quântica

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu_m$$

ATENÇÃO!!!

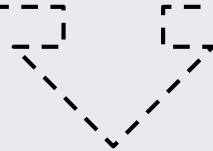
ν = número quântico vibracional inteiro e ≥ 0

ν_m = frequência vibracional do modelo clássico

TRATAMENTO QUÂNTICO DAS VIBRAÇÕES

- Pré-requisitos para absorção no infravermelho:

- ✓ Energia absorvida pela radiação = diferença dos níveis de energia ΔE entre os estados quânticos vibracionais
- ✓ Vibração causa variação de dipolo



TRANSIÇÕES ENTRE OS NÍVEIS DE ENERGIA VIBRACIONAIS

Sendo ν^* inteiro e ≥ 0

ΔE idêntica entre quaisquer pares de níveis adjacentes

$$\Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

TRATAMENTO QUÂNTICO DAS VIBRAÇÕES

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_m$$

moléculas no estado fundamental ($\nu = 0$)

promoção ao primeiro estado excitado ($\nu = 1$)

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_m$$

requer radiação com energia: $\left(\frac{3}{2} h\nu_m - \frac{1}{2} h\nu_m\right) = h\nu_m$

$$E_{\text{radiação}} = h\nu = \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ou

$$\nu = \nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Frequência da radiação ν que irá causar esta variação **deve ser idêntica** à frequência vibracional clássica da ligação ν_m

TRATAMENTO QUÂNTICO DAS VIBRAÇÕES

- **Número de onda (ν'):** recíproco do comprimento de onda (λ) em centímetros (unidade mais usada em espectroscopia de infravermelho, útil por ser diretamente proporcional à frequência)

Para expressar a radiação em números de onda:

$$\nu = \nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



$$\nu' = \frac{\nu}{c}$$



$$\nu' = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5,3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν' é o número de onda em cm^{-1} , k é a constante de força para a ligação (N/m), c é a velocidade da luz (cm/s), μ é a massa reduzida (kg)

TRATAMENTO QUÂNTICO DAS VIBRAÇÕES

$$\nu' = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5,3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



MEDIDAS
NO
INFRAVERMELHO

Avaliação de constantes de força (k) para vários tipos de ligações químicas

- **Em geral:**

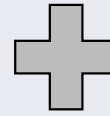
Ligações simples: $3 \times 10^2 < k < 8 \times 10^2$ N/m (em média, 5×10^2)

Ligações dupla: em média, $k = 1 \times 10^3$

Ligações triplas: em média, $k = 1,5 \times 10^3$

TRATAMENTO QUÂNTICO DAS VIBRAÇÕES

$$\nu' = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5,3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



MEDIDAS
NO
INFRAVERMELHO

Avaliação de constantes de força (k) para vários tipos de ligações químicas

Com estes valores médios experimentais:

Estimativa do número de onda do pico fundamental para várias ligações

TRATAMENTO QUÂNTICO DAS VIBRAÇÕES

EXEMPLO

Calcule o número de onda e o comprimento de onda aproximados do pico de absorção fundamental devido à vibração de estiramento do grupo carbonila C=O.

Massa do átomo
de carbono:

$$m_1 = \frac{12 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6 \times 10^{23} \text{ átomo/mol}} \times 1 \text{ átomo} = 2 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Massa do átomo
de oxigênio:

$$m_2 = \frac{16 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6 \times 10^{23} \text{ átomo/mol}} \times 1 \text{ átomo} = 2,7 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Massa reduzida:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

TRATAMENTO QUÂNTICO DAS VIBRAÇÕES

Massa reduzida:

$$\mu = \frac{2,0 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 2,7 \times 10^{-26} \text{ kg}}{(2,0 + 2,7) \times 10^{-26} \text{ kg}} = 1,1 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Constante de força (k) para uma ligação dupla típica: $1 \times 10^3 \text{ N/m}$

$$\nu' = 5,3 \times 10^{-12} \frac{\text{s}}{\text{cm}} \sqrt{\frac{1 \times 10^3 \text{ N/m}}{1,1 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = 1,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Banda de estiramento da carbonila é localizada experimentalmente na região de 1600 a 1800 cm^{-1}

ACOPLAMENTO VIBRACIONAL

Energia de uma vibração (e número de onda correspondente):
influenciada por outros movimentos de vibração na molécula

Entre vibrações
de estiramento

Entre vibrações de
deformação angular

Entre uma vibração de estiramento
e uma de deformação angular

- ✓ Acoplamento é máximo quando os grupos têm energias individuais aproximadamente iguais
- ✓ Não há acoplamento entre grupos separados por duas ou mais ligações

ACOPLAMENTO VIBRACIONAL

EXEMPLO: Espectro infravermelho do CO₂ (O=C=O)

- Experimentalmente:

Picos de absorção em 2330 cm⁻¹ e 667 cm⁻¹

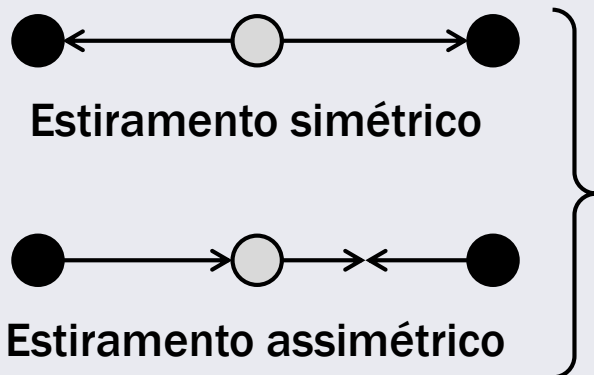
Observação:

Número de modos vibracionais em moléculas com N átomos =
3N - 5 (lineares); 3N - 6 (não-lineares)

$$\text{CO}_2 \text{ (linear)} = 3 \times 3 - 5 = 4 \text{ modos normais}$$

2 modos de estiramento
2 modos de deformação angular

ACOPLAMENTO VIBRACIONAL



Ocorrência de
acoplamento devido ao
átomo de C comum

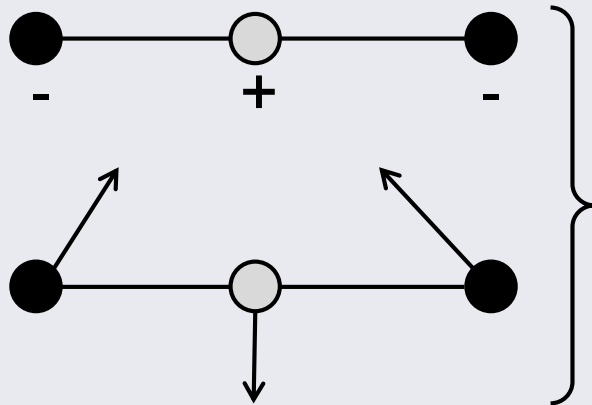
Vibração de estiramento simétrico: *não causa variação no dipolo*

→ *Inativa no infravermelho*

Vibração de estiramento assimétrico: *variação efetiva periódica na distribuição de carga* → *variação no momento dipolar*

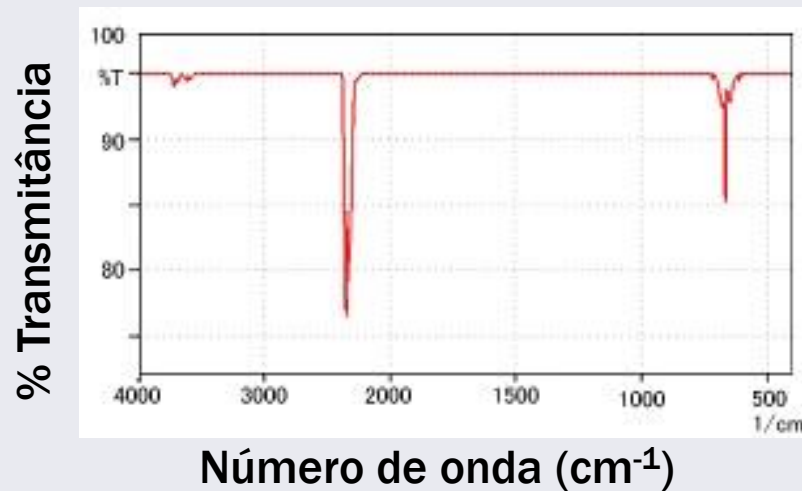
Absorção em 2330 cm^{-1}

ACOPLAMENTO VIBRACIONAL



Vibrações de
deformação angular do
tipo tesoura

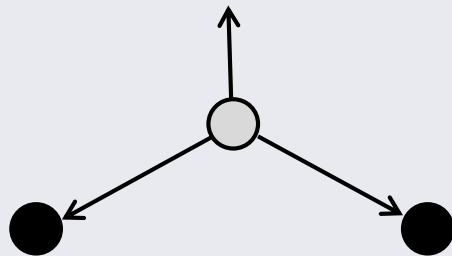
Vibrações idênticas em energia: Pico único em 667 cm^{-1}



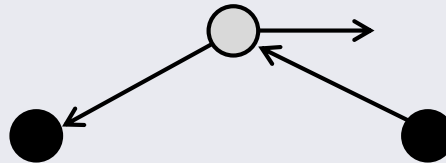
ACOPLAMENTO VIBRACIONAL

EXEMPLO: Moléculas triatômicas não-lineares

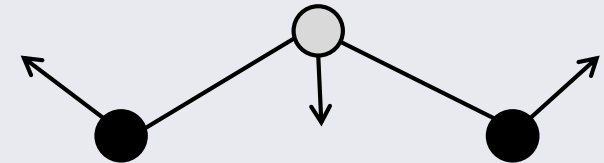
Ex. SO_2 , NO_2 , H_2O



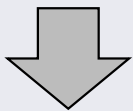
Estiramento simétrico



Estiramento assimétrico



Tesoura



Provoca variação
de dipolo

Moléculas triatômicas lineares:
2 picos de absorção
Moléculas triatômicas não-lineares:
3 picos de absorção

$3N - 5$ (lineares); $3N - 6$ (não-lineares)

ACOPLAMENTO VIBRACIONAL

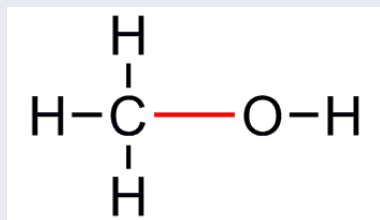
Principal consequência da ocorrência de acoplamentos



A posição de um pico de absorção correspondente a um dado grupo funcional nem sempre pode ser especificada com exatidão...

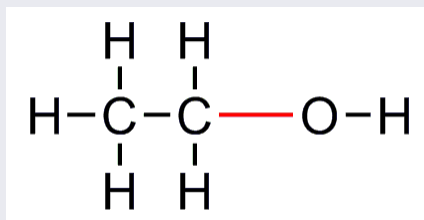
- Ex. Frequência de estiramento C-O

Metanol



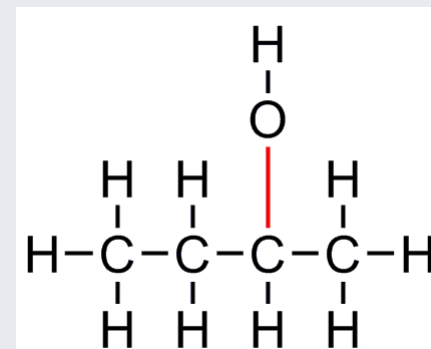
1034 cm⁻¹

Etanol



1053 cm⁻¹

2-butanol



1105 cm⁻¹

INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS

- TRATAMENTO RIGOROSO DAS VIBRAÇÕES DAS MOLÉCULAS:
Pouco prático
 - ✓ *Comparação com outras moléculas*
 - ✓ *Importante a associação com dados de RMN e ultravioleta, por exemplo*

Ausência de absorção entre 1850-1540: exclui estruturas contendo

Bandas fortes características do esqueleto aromático e de heteroátomos
entre 1600-1300 cm^{-1}

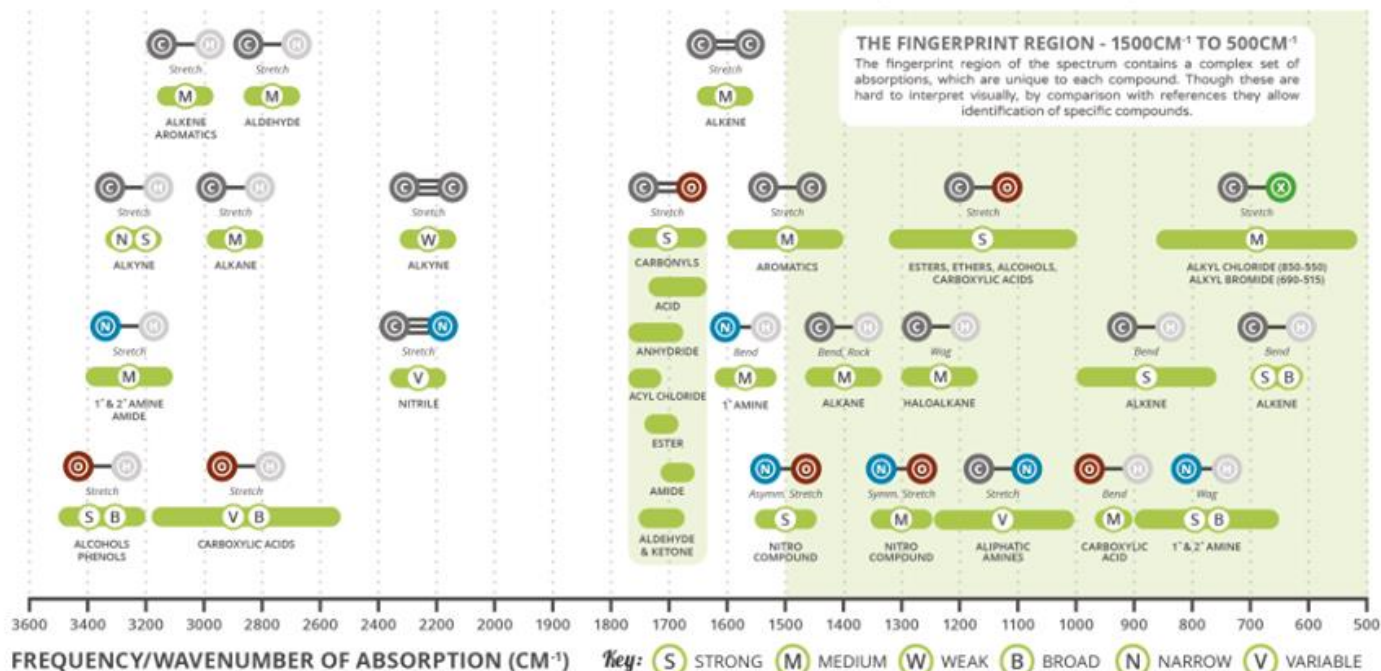
Região entre 1300-900 cm^{-1} : região da impressão digital
Espectros muito complexos de modos de vibração acoplados



INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS

ANALYTICAL CHEMISTRY - INFRARED SPECTROSCOPY

Commonly referred to as IR spectroscopy, this technique allows chemists to identify characteristic groups of atoms (functional groups) present in molecules.



Infrared frequencies make up a portion of the electromagnetic spectrum. If a range of infrared frequencies are shone through an organic compound, some of the frequencies are absorbed by the chemical bonds within the compound. Different chemical bonds absorb different frequencies of infrared radiation. There are a number of characteristic absorptions which allow functional groups (the parts of a compound which give it its particular reactivity) to be identified. This graphic shows a number of these absorptions.



© COMPOUND INTEREST 2015 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS

COMO TOMAR UMA CERVEJA

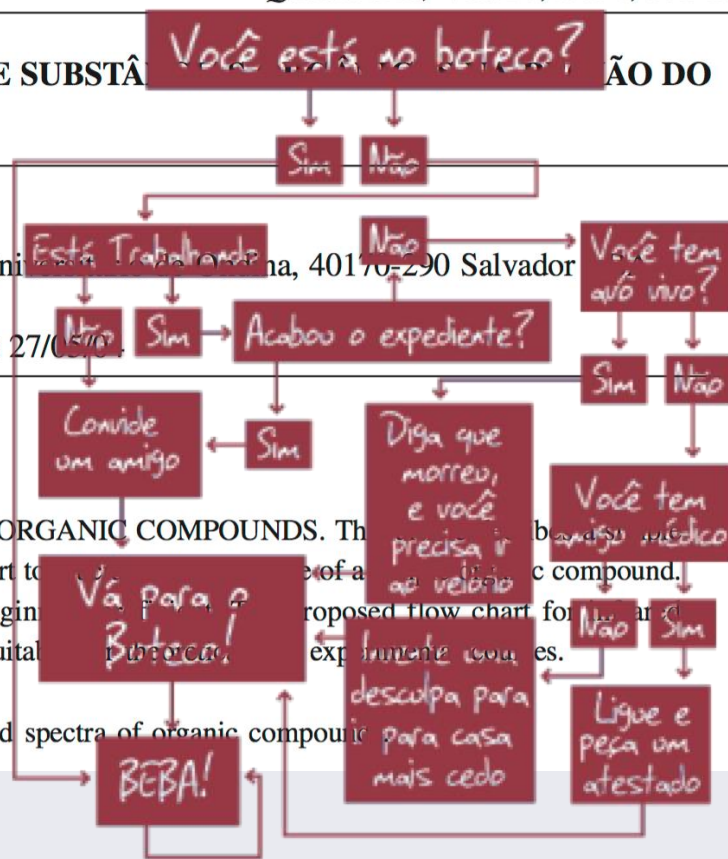
Quim. Nova, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004

ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS. O CASO DO INFRAVERMELHO

Wilson Araújo Lopes* e Miguel Fascio

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Unilab, Av. Ademar de Azevedo, s/n, 40170-290 Salvador

Recebido em 25/7/03; aceito em 27/11/03; publicado na web em 27/05/04



FLOW CHART FOR INFRARED SPECTRA INTERPRETATION OF ORGANIC COMPOUNDS. The flow chart is a systematic method to interpret an infrared spectrum using a flow chart to guide the user through the process. It is aimed at undergraduate courses of organic chemistry to make beginning students more comfortable with the proposed flow chart for infrared spectrum interpretation and characterization of organic compounds is suitable for use in the laboratory.

Keywords: infrared spectroscopy; infrared spectra interpretation; infrared spectra of organic compounds

FTIR - EQUIPAMENTOS

Trabalho extra – INDIVIDUAL (0,5 ponto na Prova)

- D. A. SKOOG, Princípios de Análise Instrumental – Porto Alegre, Bookman, 2002.
- ✓ *Fontes e transdutores para o infravermelho*
- ✓ *Instrumentos para o infravermelho*

RESUMIR E ENTREGAR NO DIA 11 DE OUTUBRO!

* R. M. SILVERSTEIN, Identificação espectrométrica de compostos orgânicos – John Wiley & Sons, Inc., 1991. (+ tabelas)

INTRODUÇÃO

FTIR

- É um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético;
- Baseada nas frequências de vibração das ligações químicas das substâncias (níveis vibracionais).

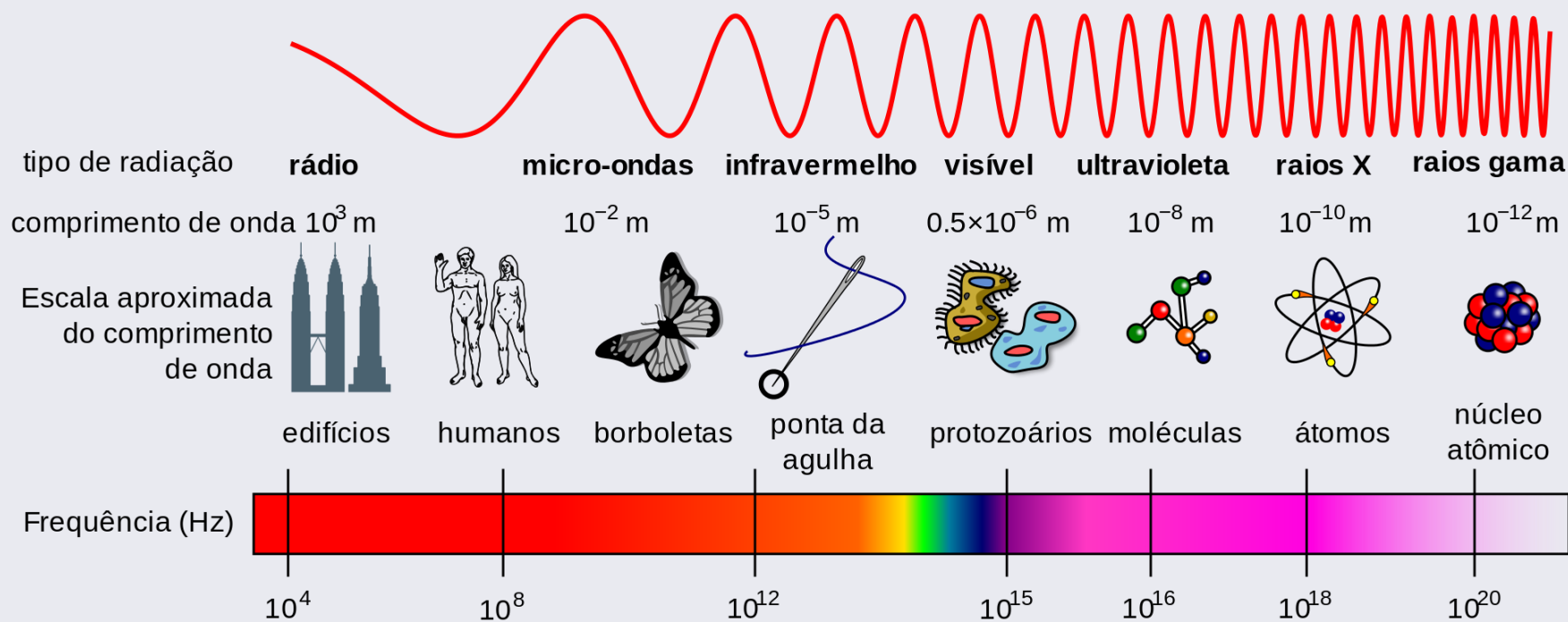
RMN

- Baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência (4-900 MHz);
- NÚCLEOS atômicos estão envolvidos no processo de absorção - necessidade de submeter o analito a um campo magnético intenso

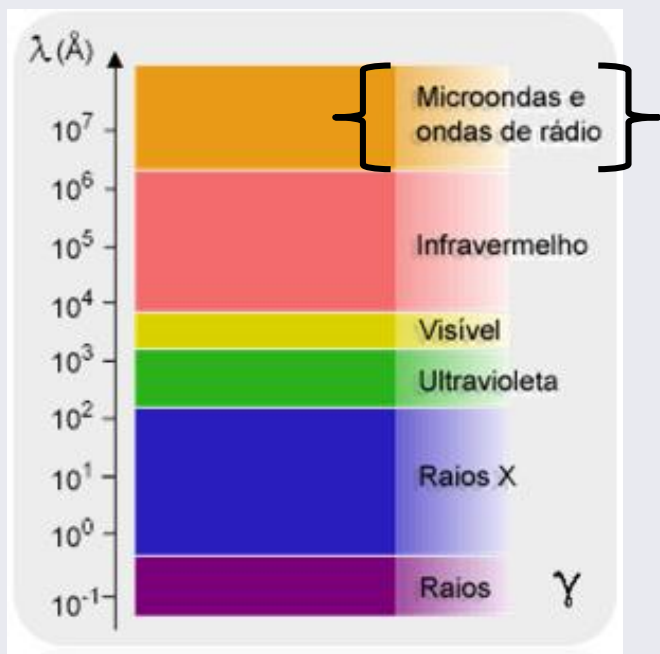
INTRODUÇÃO

RMN

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear



INTRODUÇÃO

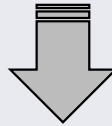


- Espectroscopia de RMN: Medida da absorção de radiação eletromagnética na região de *radiofrequência* (3 kHz a 300 GHz)
- Principal diferença com relação a absorções no ultravioleta, visível e infravermelho:

NÚCLEOS DOS ÁTOMOS (em vez de elétrons externos) ESTÃO ENVOLVIDOS NO PROCESSO DE ABSORÇÃO

INTRODUÇÃO

NÚCLEOS DOS ÁTOMOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO DE ABSORÇÃO



Analito deve ser submetido a um **campo magnético intenso**



“A research team of Japan's National Institute for Materials Science (NIMS), RIKEN, Kobe Steel and JEOL RESONANCE successfully developed the NMR system equipped with world's highest magnetic field, **1,020 MHz (~24,0 T).**”

Fonte:

<https://www.sciencedaily.com/releases/2015/07/150702184036.htm>

02 de julho de 2015

Equipamentos de rotina: 300 – 500 MHz

5m de altura e ~15 toneladas

INTRODUÇÃO

Ondas contínuas (CW)

✓ Entre 1953 e 1970

Sinal de absorção é monitorado enquanto a frequência da fonte é varrida lentamente

Espectros finais (CW e FT RMN) semelhantes

Ondas pulsadas (com transformada de Fourier, FT RMN)

✓ A partir de 1970

Amostra é irradiada com pulsos periódicos direcionados em um ângulo reto com relação ao campo magnético

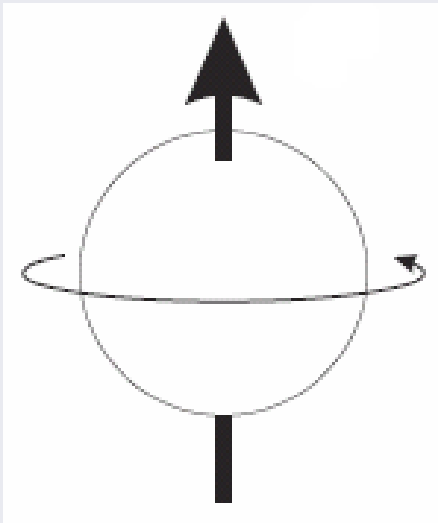
Sinal no domínio do tempo

↓ FT

Sinal no domínio da frequência

INTRODUÇÃO

- Nucleos atômicos: possuem cargas
- Em alguns casos: cargas giram em torno do eixo nuclear → dipolo magnético
- *Momento angular da carga em movimento: descrito em termos de número de spin (I) → $I = 0, 1/2, 1, 3/2...$*



Magnitude do dipolo gerado =
momento magnético nuclear = μ

INTRODUÇÃO

DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE SPIN (I)

- A partir da massa atômica e do número atômico

I	Massa atômica	Número atômico	Exemplo (I)
Meio inteiro	Ímpar	Par ou ímpar	${}^1_1\text{H}$ (1/2), ${}^{17}_8\text{O}$ (5/2), ${}^{15}_7\text{N}$ (1/2)
Inteiro	Par	Ímpar	${}^2_1\text{H}$ (1), ${}^{14}_7\text{N}$ (1), ${}^{10}_5\text{B}$ (3)
Zero*	Par	Par	${}^{12}_6\text{C}$ (0), ${}^{16}_8\text{O}$ (0), ${}^{34}_{16}\text{S}$ (0)

Número de massa ← A
Número atômico ← Z X

Ex. ${}^{14}_6\text{C}$

Isótopo:

Mesmo número atômico

Diferente número de massa

* Núcleo não gira em torno de seu eixo

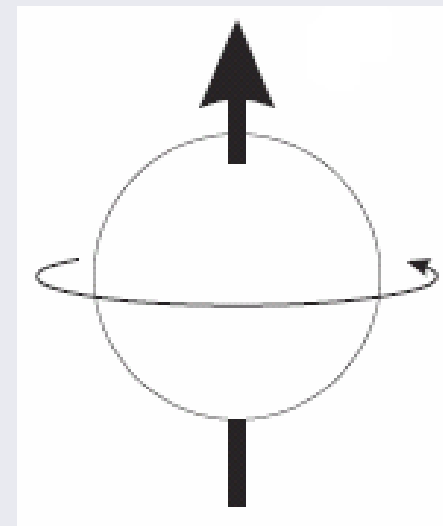
INTRODUÇÃO

Número de spin (I) = $1/2$

Distribuição de carga esférica e uniforme

Exemplos: ${}^1_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$, ${}^{13}_6\text{C}$, ${}^{15}_7\text{N}$, ${}^{19}_9\text{F}$, ${}^{31}_{15}\text{P}$

Espécies isótopas



- Mais amplamente usados em RMN: ${}^1_1\text{H}$ e ${}^{13}_6\text{C}$

Número de spin (I) ≥ 1

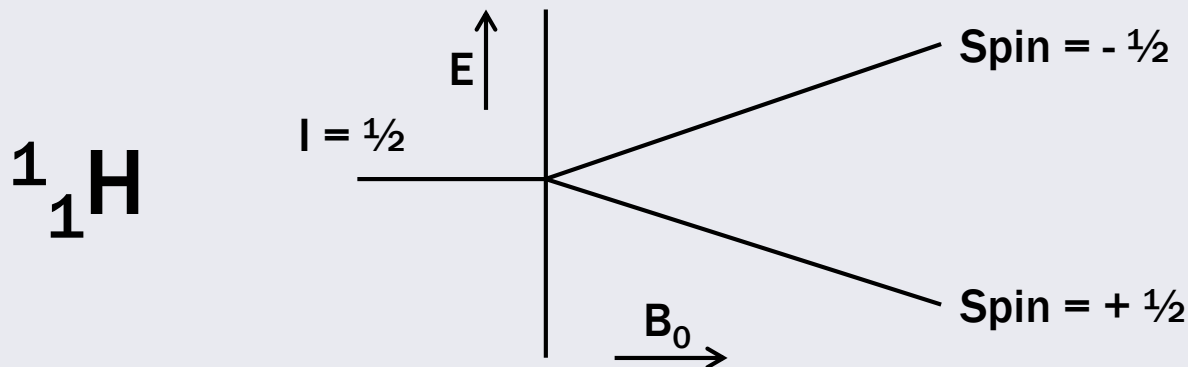
Distribuição de carga não esférica

INTRODUÇÃO

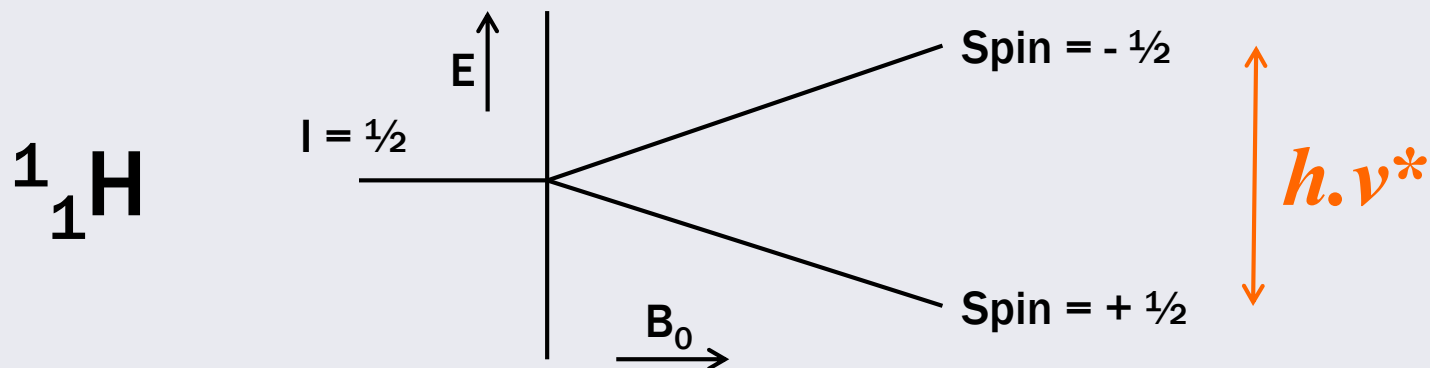
- **MECÂNICA QUÂNTICA:** número de spin I determina o número de orientações diferentes que um núcleo pode assumir quando colocado em um campo magnético uniforme

$$\text{FÓRMULA: } 2I + 1$$

Exemplo. ${}^1_1\text{H} \rightarrow I = 1/2$ ($2 \times 1/2 + 1 = 2$), portanto duas orientações possíveis em relação a um campo magnético externo uniforme



INTRODUÇÃO



* quantas de energia para que ocorra a transição entre os níveis em um **campo magnético** de uma determinada força B_0 ; h = constante de Planck e ν = **frequência** da radiação eletromagnética

Equação fundamental
da RMN

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

γ = razão giromagnética

INTRODUÇÃO

γ = razão giromagnética: constante de proporcionalidade entre o momento magnético μ e o número de spin I

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}$$

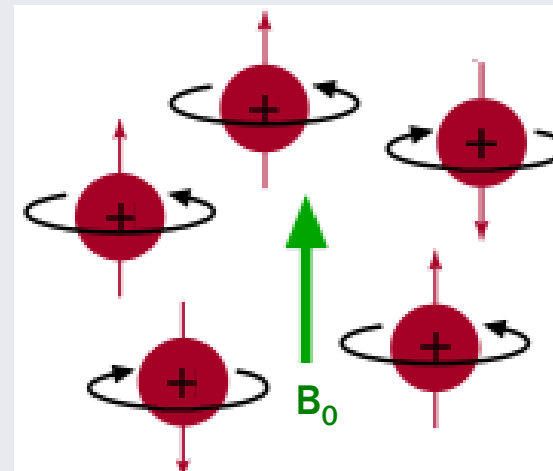
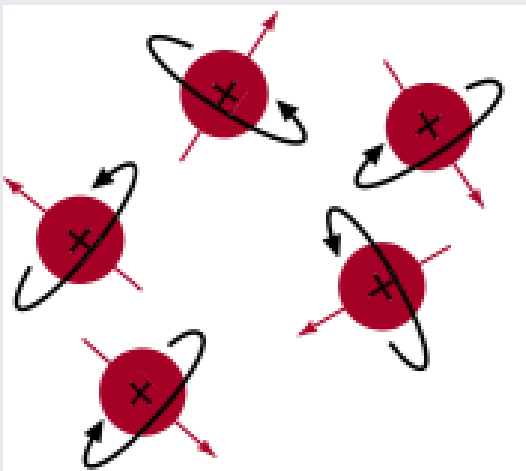
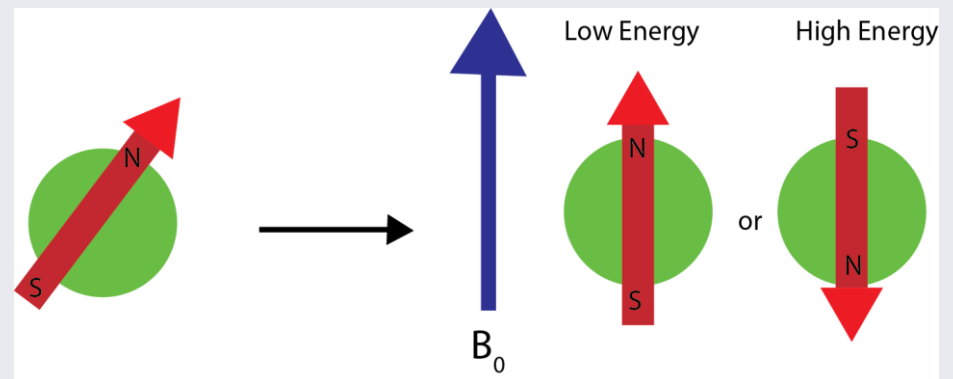
Fundamentalmente:

- 1-** Energia eletromagnética de radiofrequência deve ser transferida para os hidrogênios alinhados pelo campo magnético de forma a modificar a orientação do spin;
- 2-** Medida da energia absorvida quando o hidrogênio passa para o estado de maior spin.

INTRODUÇÃO

- Esquemáticamente:

Núcleo com **spin $I \neq 0$** passa a ter orientação bem definida na presença de campo magnético **B_0**

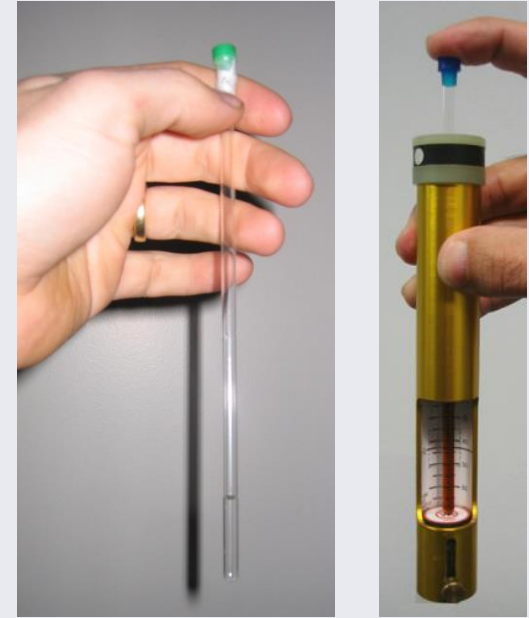


INSTRUMENTAÇÃO E MANUSEIO DA AMOSTRA

- Amostra: solução em **solvente deuterado** contida em tubo de vidro de 5 mm



Deutério não produz sinais nas condições de análise de RMN, mas é fundamental para calibração do equipamento



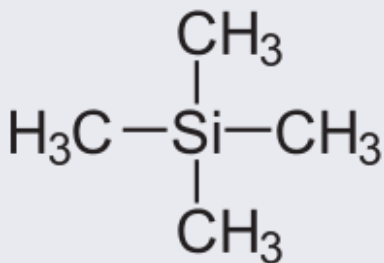
I	Massa atômica	Número atômico	Exemplo (I)
Inteiro	Par	Ímpar	${}^2_1\text{H}$ (1), ${}^{14}_7\text{N}$ (1), ${}^{10}_5\text{B}$ (3)

Número de spin (I) ≥ 1

Distribuição de carga não esférica

INSTRUMENTAÇÃO E MANUSEIO DA AMOSTRA

- **Espectro:** registrado como uma série de picos cujas áreas são proporcionais ao número de hidrogênios que elas representam
- **Áreas:** medidas por um integrador eletrônico
- **Contagem dos hidrogênios:** determinação/confirmação de fórmulas moleculares
- **Posições dos picos (δ , deslocamentos químicos, ppm):** medidas a partir de um pico de referência

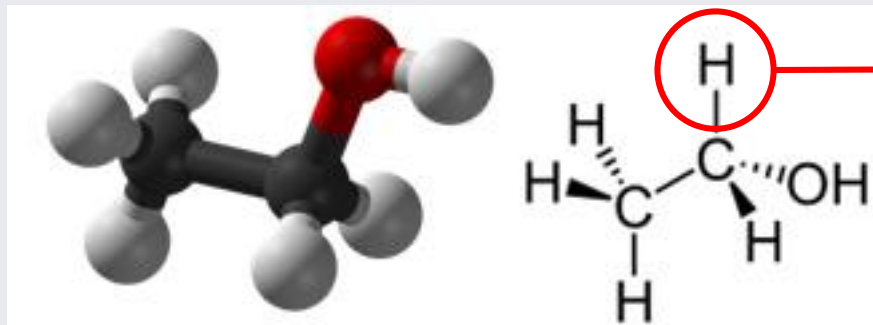


Tetrametilsilano
 $\delta = 0$ ppm

% não-deuterada do solvente

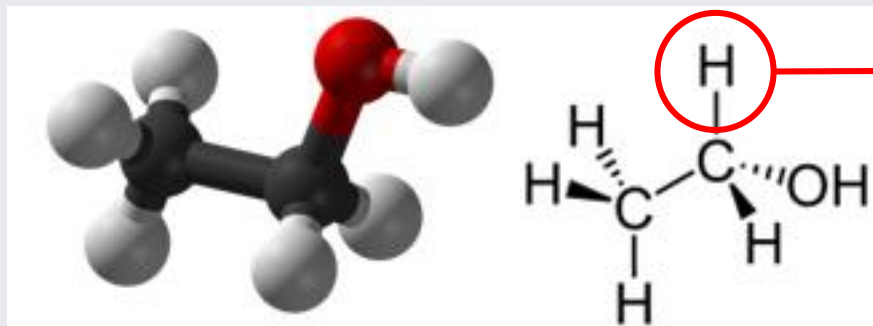
DESLOCAMENTO QUÍMICO

- Diferentes posições dos picos no espectro
- Ocorre devido às nuvens eletrônicas que cercam os núcleos, blindando-os
- A densidade da nuvem eletrônica que blinda o núcleo atômico depende da posição relativa do hidrogênio na molécula



Grau de blindagem depende do efeito indutivo dos demais grupos ligados ao carbono

DESLOCAMENTO QUÍMICO



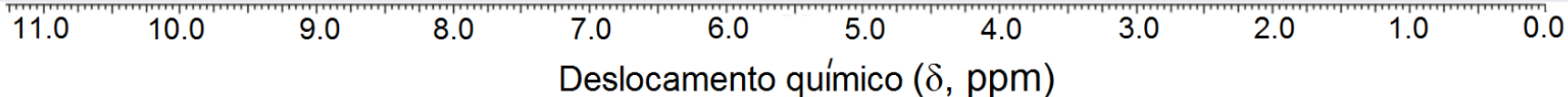
Grau de blindagem depende do efeito indutivo dos demais grupos ligados ao carbono

“A diferença da posição de absorção do hidrogênio e a de um hidrogênio de referência é chamada de deslocamento químico do hidrogênio em questão”

DESLOCAMENTO QUÍMICO É DIRETAMENTE PROPORCIONAL À FORÇA DO CAMPO MAGNÉTICO B_0

DESLOCAMENTO QUÍMICO

ESCALA



**Maiores deslocamentos
químicos**

**Campos mais
baixos**

**Prótons menos
blindados**

**Menores deslocamentos
químicos**

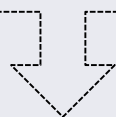
**Campos mais
altos**

**Prótons mais
blindados**

Conceito de *eletro*negatividade

DESLOCAMENTO QUÍMICO

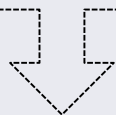
Carbono: mais eletronegativo que silício



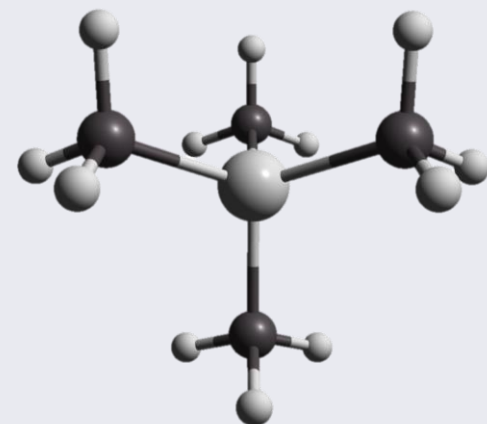
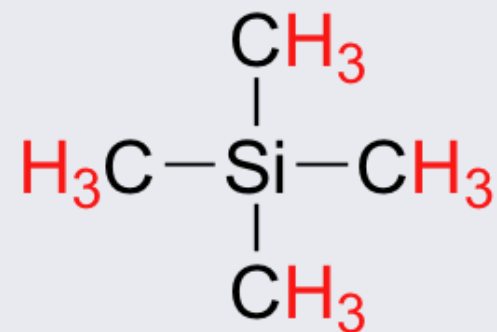
Hidrogênios estão muito blindados

Sinal dos prótons do TMS: valores altos de campo (= baixos valores de δ)

Carbono: mais eletronegativo que hidrogênio



Ordem decrescente de blindagem \rightarrow



Tetrametilsilano (TMS)

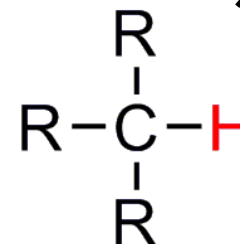
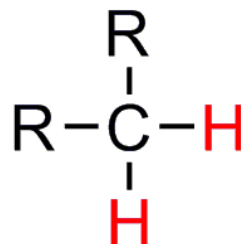
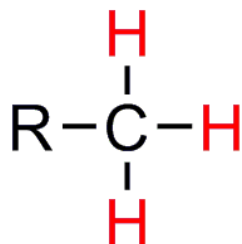
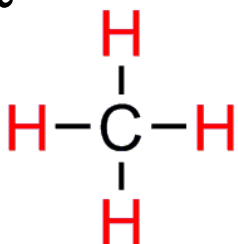
DESLOCAMENTO QUÍMICO

Carbono: mais eletronegativo que hidrogênio



Ordem decrescente de blindagem

Prótons mais blindados



Prótons menos blindados

Menores deslocamentos químicos
(campos mais altos)

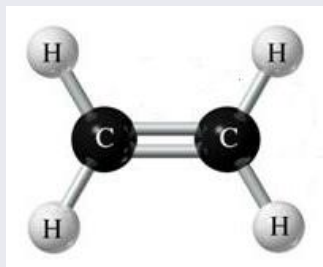
Maiores deslocamentos químicos
(campos mais baixos)

DESLOCAMENTO QUÍMICO

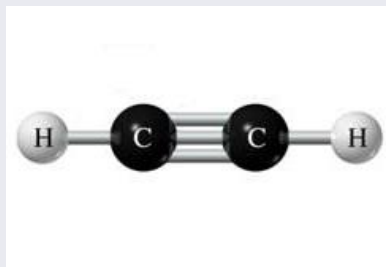
MAS... Conceito de *eletronegatividade* é útil apenas para PREVER os valores de deslocamento químico

Exemplos.

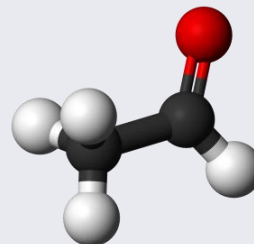
- Hidrogênios do acetileno ($\delta = 1,80$) estão mais blindados que hidrogênios do etileno ($\delta = 5,25$)
- Hidrogênio do acetaldeído ($\delta = 9,97$)
- Hidrogênios do anel benzeno ($\delta = 7,27$)



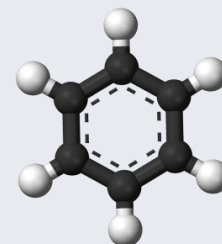
etileno



acetileno



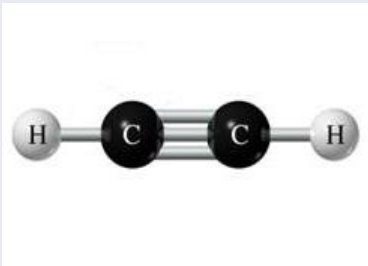
acetaldeído



benzeno

DESLOCAMENTO QUÍMICO

Conceito de *anisotropia diamagnética*



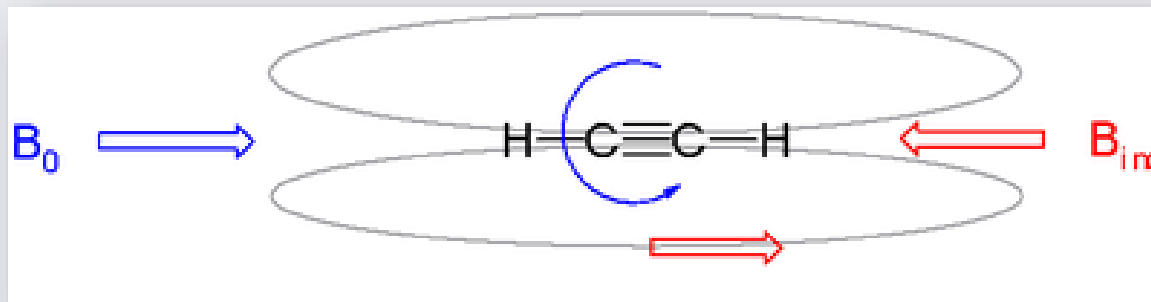
acetileno

Molécula linear

Ligação tripla simétrica em relação ao eixo principal

- Eixo principal alinhado com o campo magnético aplicado
- Elétrons π da ligação circulam em ângulos retos em relação ao campo aplicado
- Indução de novo campo magnético oposto ao aplicado, que blinda os hidrogênios

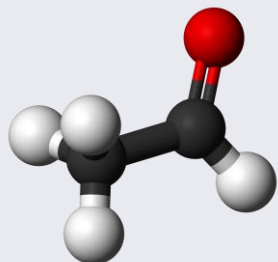
DESLOCAMENTO QUÍMICO



Resultado: pico de RMN é encontrado em campo mais alto do que seria previsto pela eletronegatividade

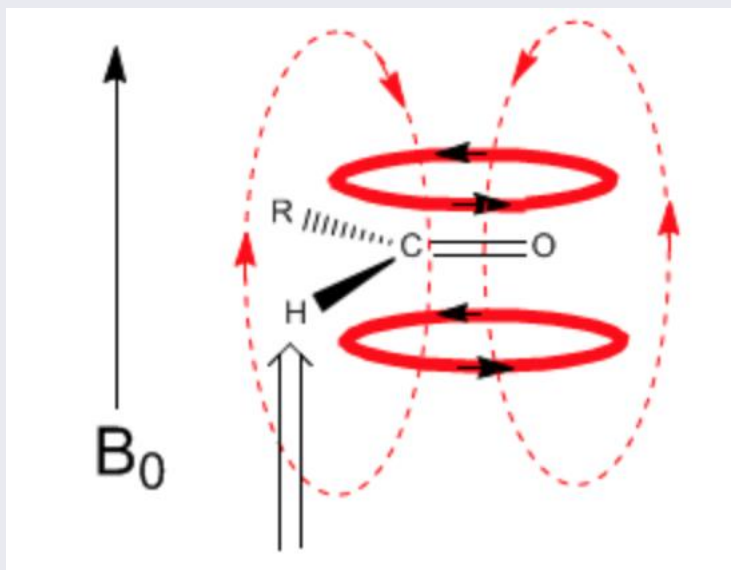
Anisotropia diamagnética: blindagem e desblindagem dos núcleos dos átomos em função da orientação da molécula com relação ao campo magnético aplicado

DESLOCAMENTO QUÍMICO



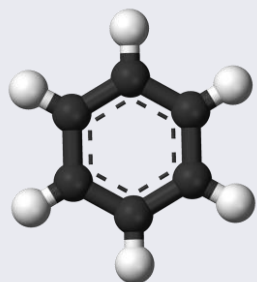
acetaldeído

- Efeito do campo magnético aplicado é maior ao longo do eixo transversal da ligação C=O;
- Próton situado fora do plano permanece na porção desblindada do campo magnético induzido.



Argumento também explica a desblindagem de hidrogênios de alcenos

DESLOCAMENTO QUÍMICO



benzeno

Efeito de corrente de anel:

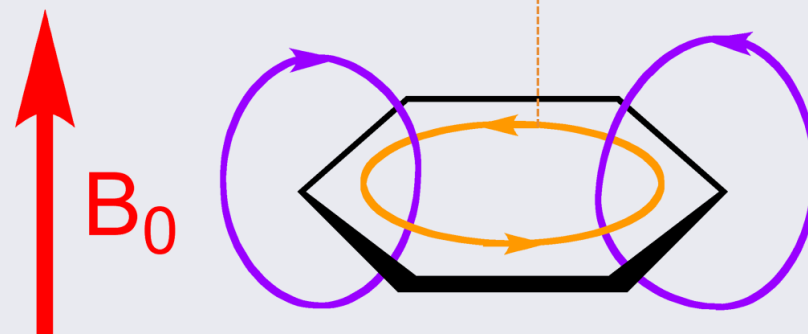
Outro exemplo de anisotropia diamagnética;
Explica a desblindagem dos hidrogênios do anel
benzeno

B_0 : campo magnético aplicado

Anel laranja: corrente de anel

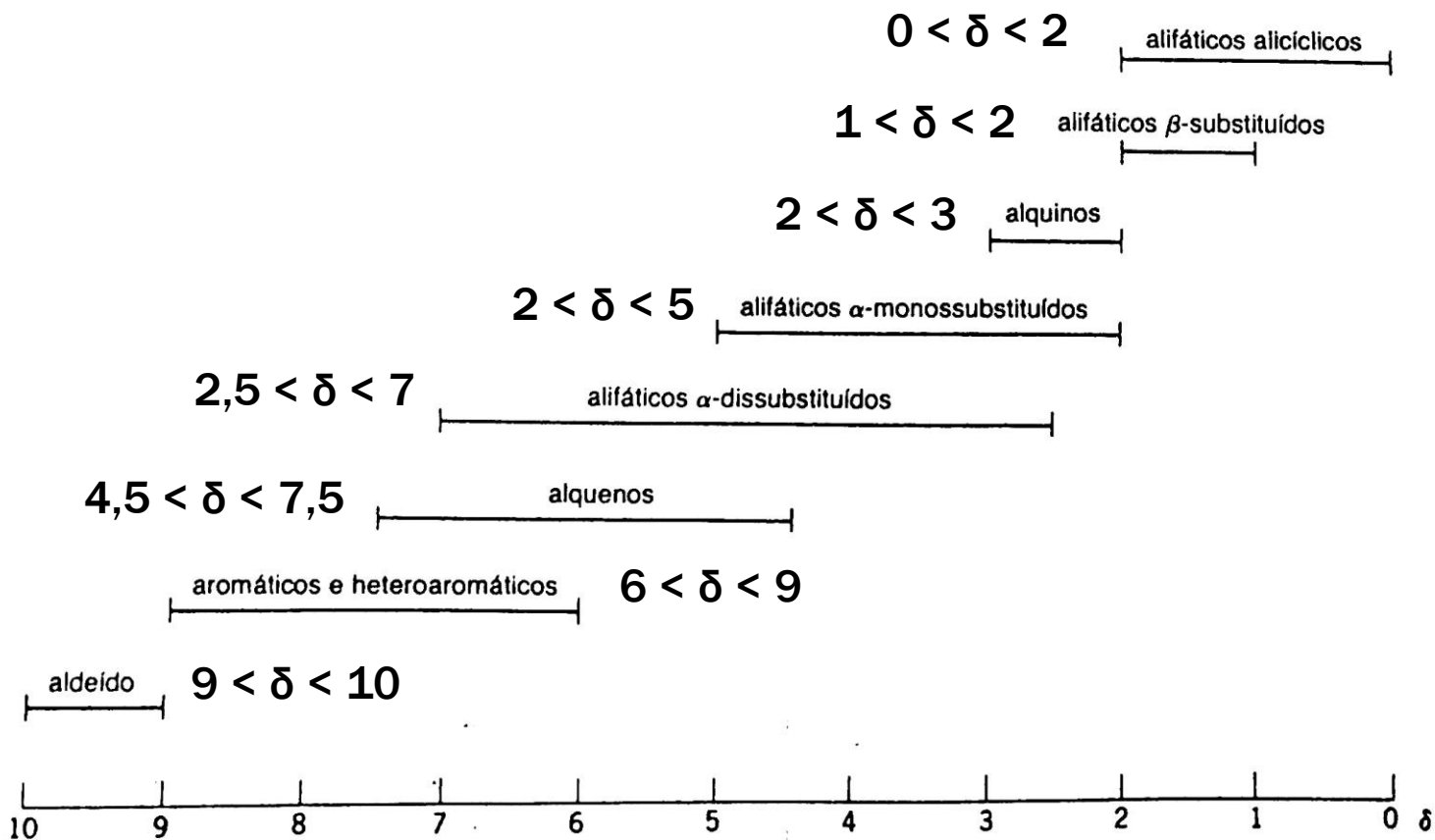
Anéis roxos: campos magnéticos induzidos

Conjugação = mobilidade eletrônica



DESLOCAMENTO QUÍMICO

- Regiões habituais de deslocamento químico:



DESLOCAMENTO QUÍMICO

Eletronegatividade

+

Anisotropia diamagnética

= Entendimento/Previsão do deslocamento químico

TABELAS!!!

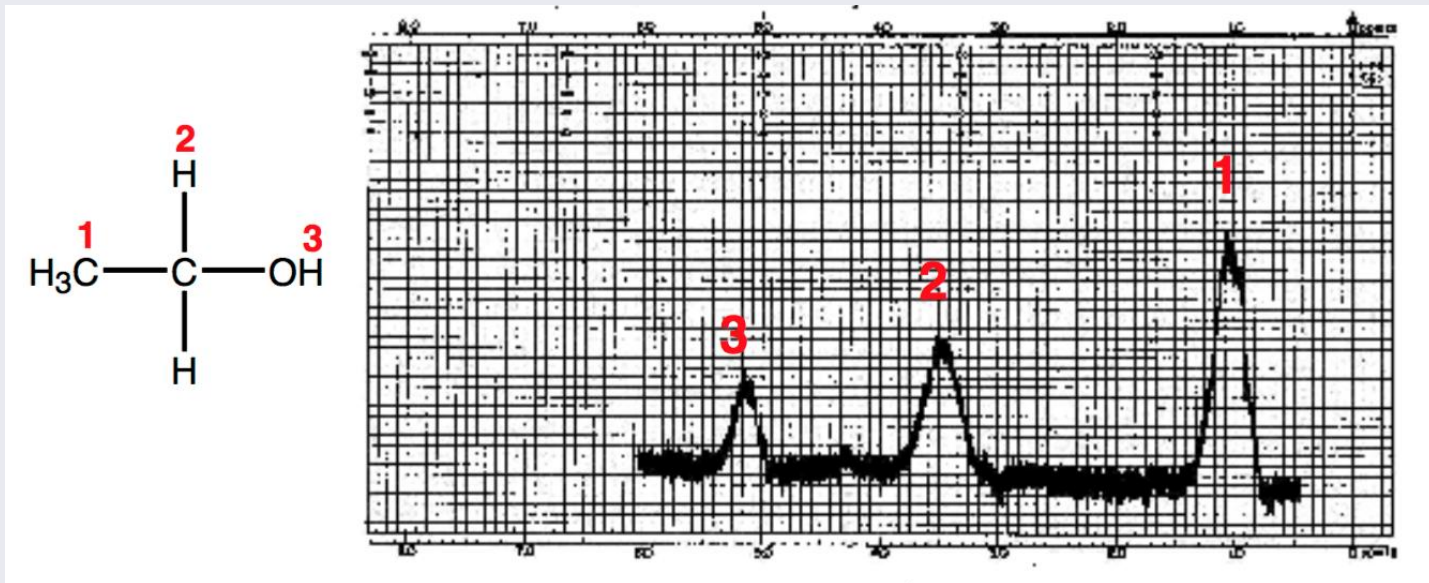
R. M. SILVERSTEIN, Identificação espectrométrica de compostos orgânicos + outros.....

Mas... valores exatos de δ dependem da natureza do solvente e da concentração do soluto

ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

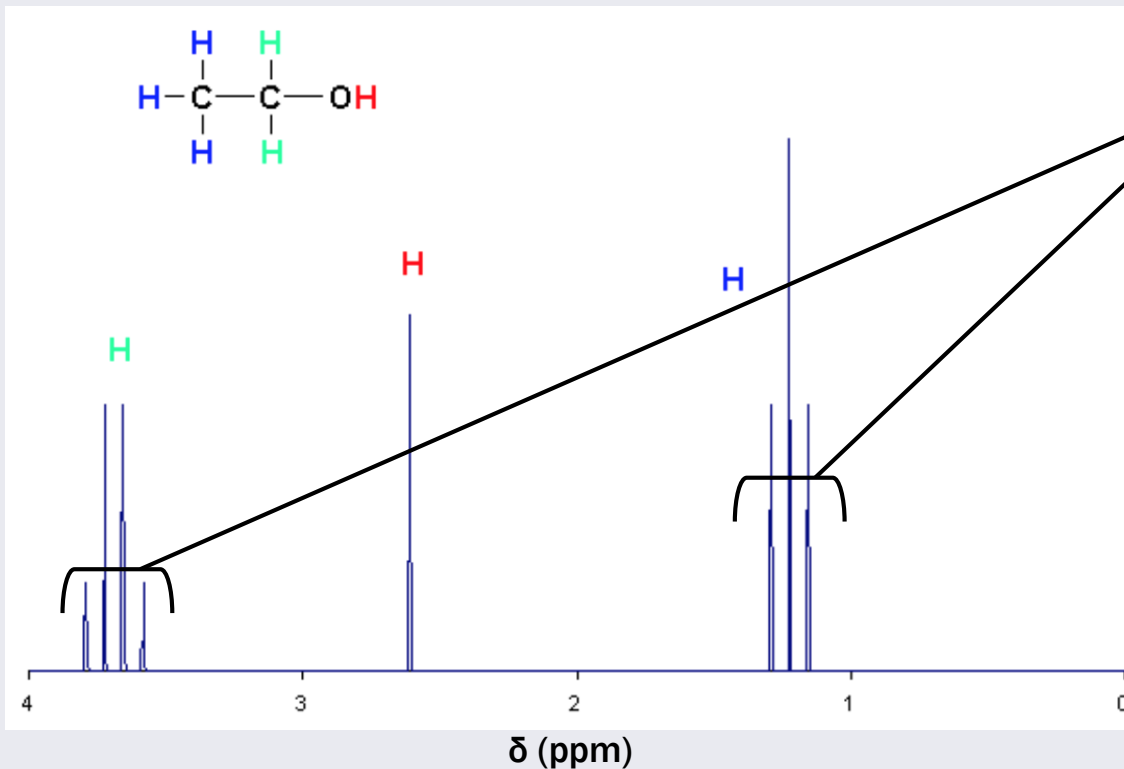
EXEMPLO. Etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$)

- Equipamento de baixa resolução: três picos “desdobrados”
- Não é possível visualizar fenômenos de acoplamento spin-spin



ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

- Equipamento de alta resolução: três picos “subdivididos”
- Três picos podem ser resolvidos em picos adicionais



Espaçamento entre os picos:

Constante de acoplamento (J)

MULTIPLICIDADE:

1 pico: singlete
2 picos: duplete
3 picos: triplete
4 picos: quarteto

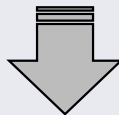
...

Muitos picos: multiplete

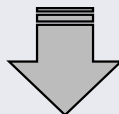
ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

Origem destes desdobramentos:

Efeito que os spins de um tipo de núcleo exercem sobre o comportamento de ressonância do outro



HÁ UMA INTERAÇÃO/ACOPLAMENTO ENTRE DOIS GRUPOS ADJACENTES DE PRÓTONS

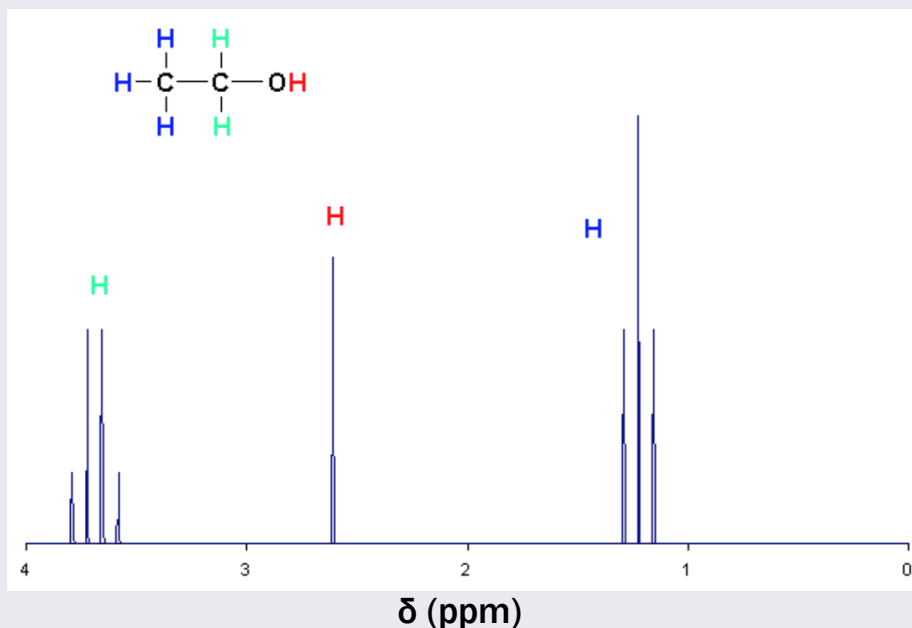


Cálculos teóricos

ACOPLAMENTO OCORRE PELA INTERAÇÃO NÚCLEO-ELÉTRONS LIGANTES

ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

REGRA GERAL. “O número de picos em uma banda desdobrada é igual a $(n + 1)$, onde n é o número de prótons magneticamente equivalentes* em átomos adjacentes”



H₃C: “enxergam” 2 H (CH₂) → $n = 2$
e multiplicidade = 3

CH₂: “enxergam” 3 H (CH₃) → $n = 3$
e multiplicidade = 4

OH: “enxergam” 2 H (CH₂) → $n = 2$ e
multiplicidade **DEVERIA SER 3**

REQUER ALTA PUREZA E ALTA RESOLUÇÃO

*Prótons que possuem deslocamentos químicos e constantes de acoplamento idênticos

ACOPLAMENTO SPIN-SPIN

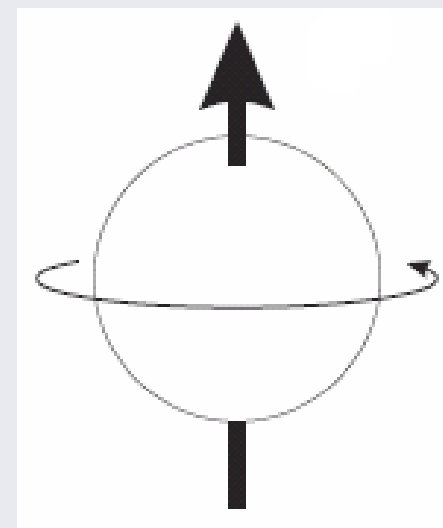
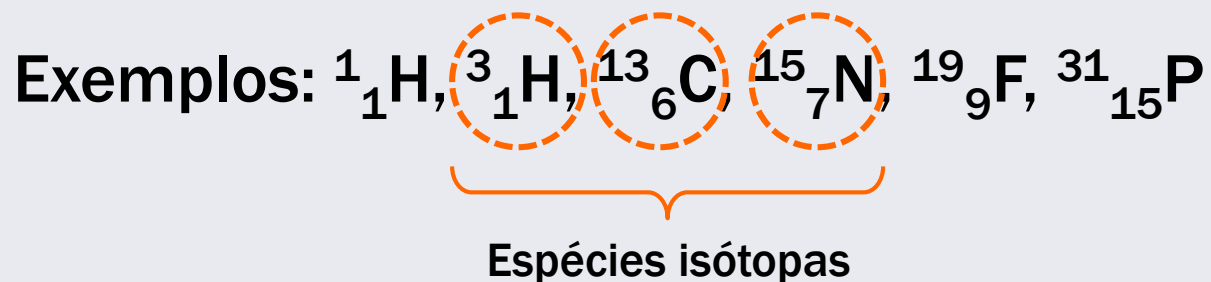


**VÍDEO:
 ^1H RMN**

RMN DE CARBONO-13 (^{13}C RMN)

Número de spin (I) = $\frac{1}{2}$

Distribuição de carga esférica e uniforme



- Mais amplamente usados em RMN: ^1_1H e $^{13}_6\text{C}$
- ^{13}C RMN: A partir dos anos 1970

RMN DE CARBONO-13 (^{13}C RMN)

^1H RMN (1953) vs. ^{13}C RMN (1970)

- ✓ Baixa abundância natural do isótopo (~1,1%) → Sinais fracos de RMN do núcleo de Carbono
- ✓ Pequena razão giromagnética (4x menor que a do próton)
- ✓ Necessidade de instrumentos mais sensíveis

γ = razão giromagnética: constante de

$$2\pi\mu$$

^{13}C RMN é aproximadamente 6 mil vezes menos sensível que ^1H RMN

RMN DE CARBONO-13 (^{13}C RMN)

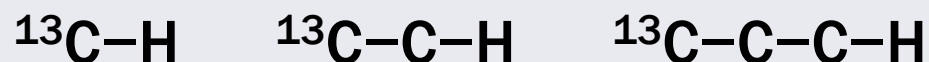
- **VANTAGENS:**

- ✓ Fornece informações sobre o “esqueleto” das moléculas ao invés da “periferia”
- ✓ Intervalos de deslocamento químico de ~200 ppm (vs. 10-15 ppm do ^1H RMN) → leva a menor superposição de picos
- ✓ Ausência de acoplamento spin-spin (baixa abundância = baixa probabilidade de átomos de ^{13}C adjacentes)
- ✓ $I = 0$ para ^{12}C → ausência de sinais

RMN DE CARBONO-13 (^{13}C RMN)

- **ENTRETANTO:**

- ✓ **OCORRÊNCIA** de acoplamento com núcleos de hidrogênio



- ✓ Necessidade do uso de métodos de desacoplamento da interação entre ^{13}C e prótons
- ✓ Espectros não desacoplados apresentam sobreposição complexa de multipletes de difícil interpretação
- ✓ Resultado do desacoplamento: picos individuais de ressonância para cada átomo de carbono para MM entre 200-400 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

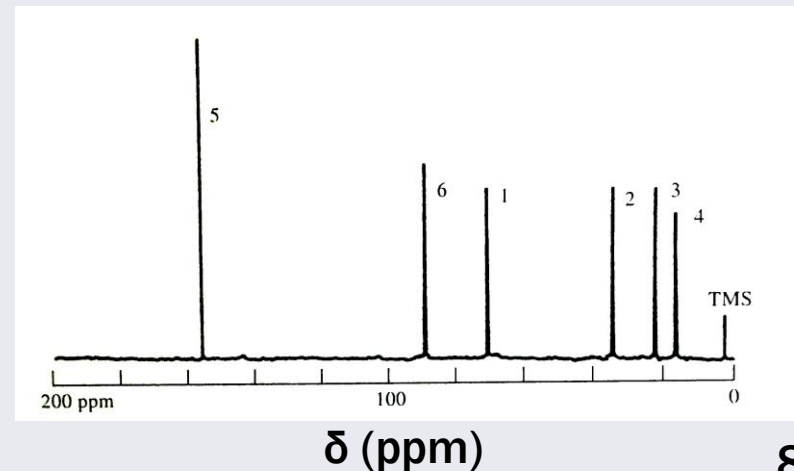
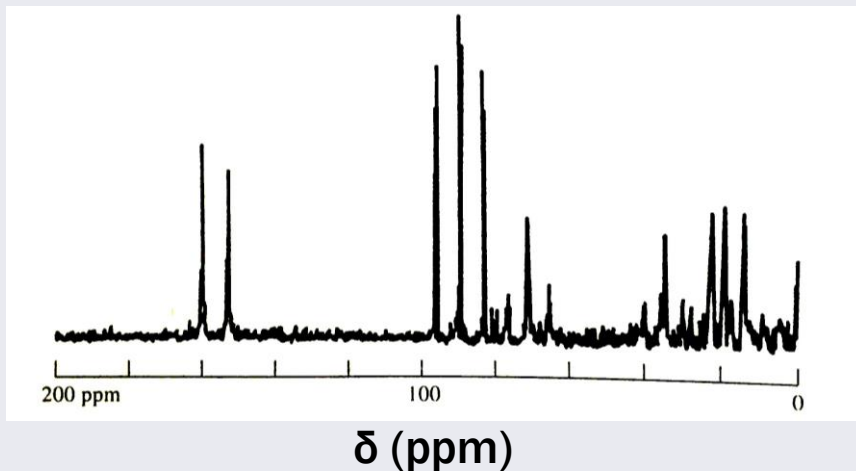
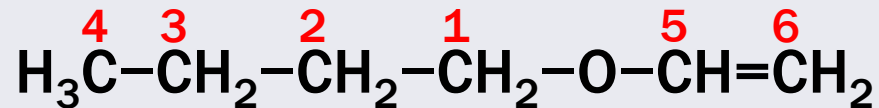
DESACOPLAMENTO DE PRÓTONS

Desacoplamento de banda larga

Amostra é irradiada com sinal de radiofrequência de banda larga (elimina a possibilidade de interação dos núcleos de hidrogênio)

Desacoplamento por decoupling contínuo

Desacoplamento pulsado



DESACOPLAMENTO DE PRÓTONS

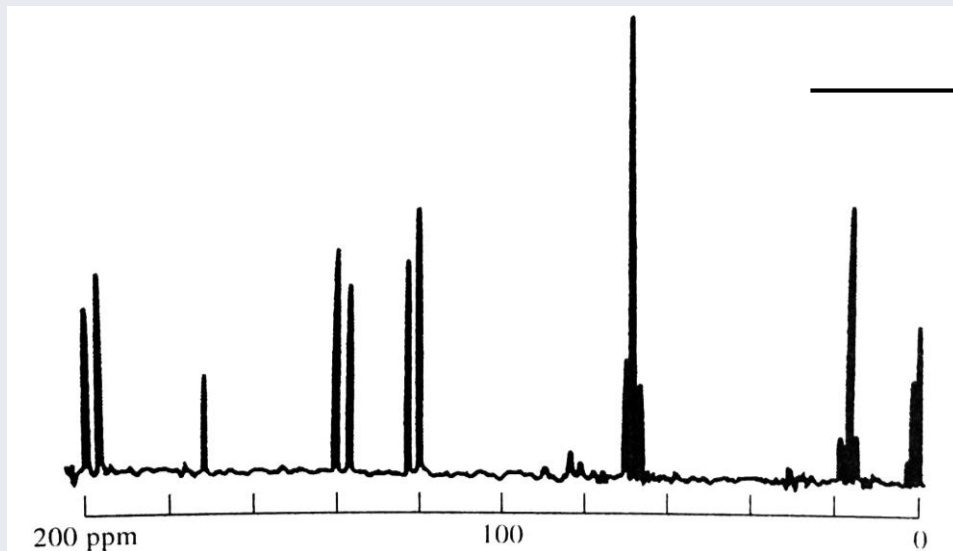
Desacoplamento fora de ressonância

Mantém desdobramentos spin-spin do tipo $^{13}\text{C}-\text{H}$ (prótons diretamente ligados a ^{13}C)

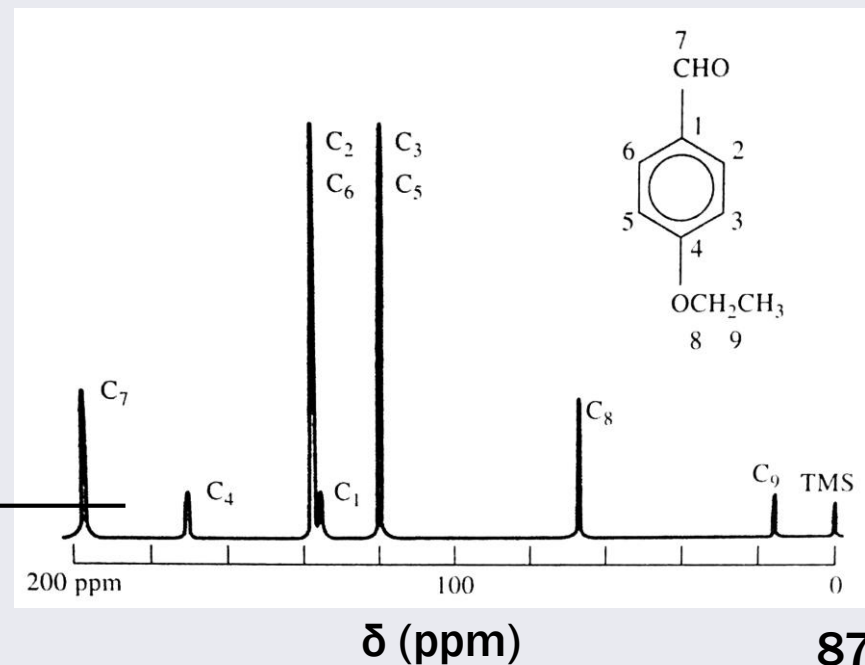
- Núcleos de carbonos primários (com três prótons): *quarteto de picos*
- Núcleos de carbonos secundários (com dois prótons): *tripleto*
- Núcleos de carbonos terciários (com um próton): *dublete*
- Núcleos de carbonos quaternários: *singlete*

DESACOPLAMENTO DE PRÓTONS

Desacoplamento fora de ressonância



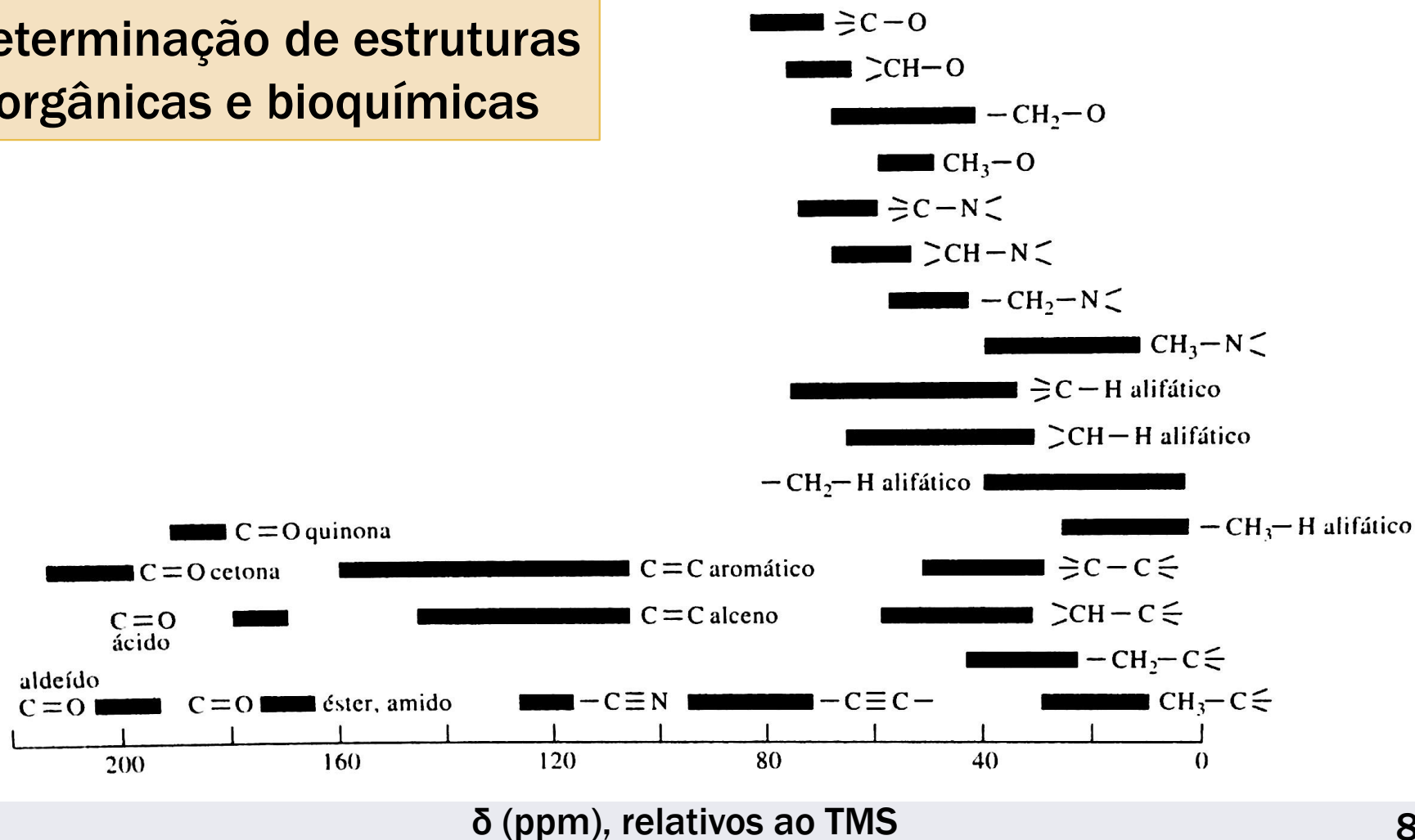
Desacoplamento fora de ressonância



Desacoplamento de banda larga

RMN DE CARBONO-13 (^{13}C RMN)

Determinação de estruturas orgânicas e bioquímicas



PRÓXIMAS AULAS

19 de Outubro: Aula prática#5 – FTIR/RMN (Laboratório Profa. Jayne)

26 de Outubro: Aula prática #5 – FTIR/RMN (Elucidação de espectros
– Sala de Aula)

19 de Outubro

Grupo 1: 8:10 h – 8:35 h

Grupo 2: 8:35 h – 9:00 h

Grupo 3: 9:00 h – 9:25 h

Grupo 4: 9:25 h – 9:50 h

Grupo 5: 9:50 h – 10:15 h

Grupo 6: 10:15 h – 10:40 h

Grupo 7: 10:40 h – 11:05 h

Grupo 8: 11:05 h – 11:30 h