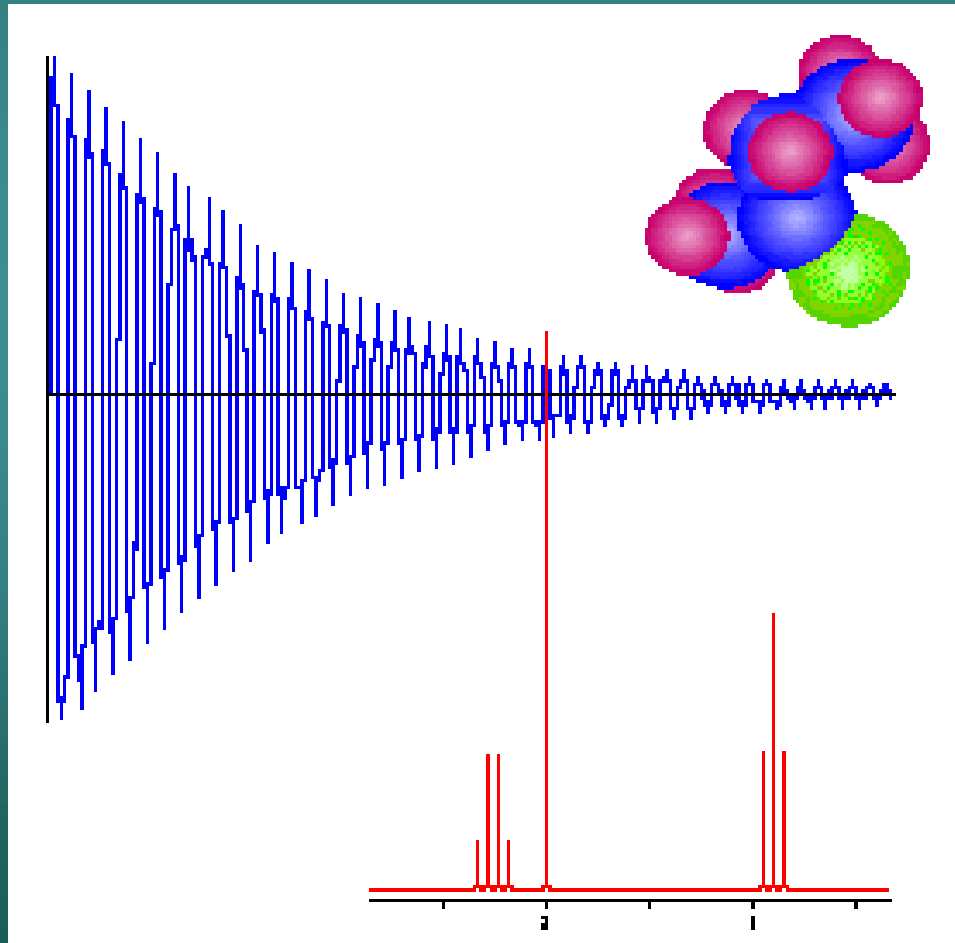


# Rezonanța Magnetică Nucleară

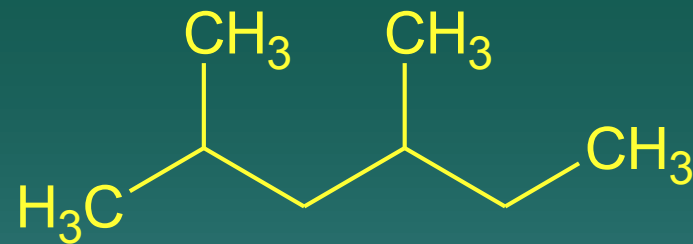
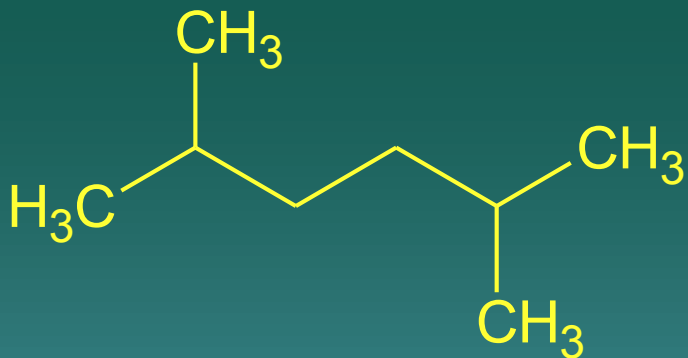


# Retrospectiva metodelor UV-VIZ și IR

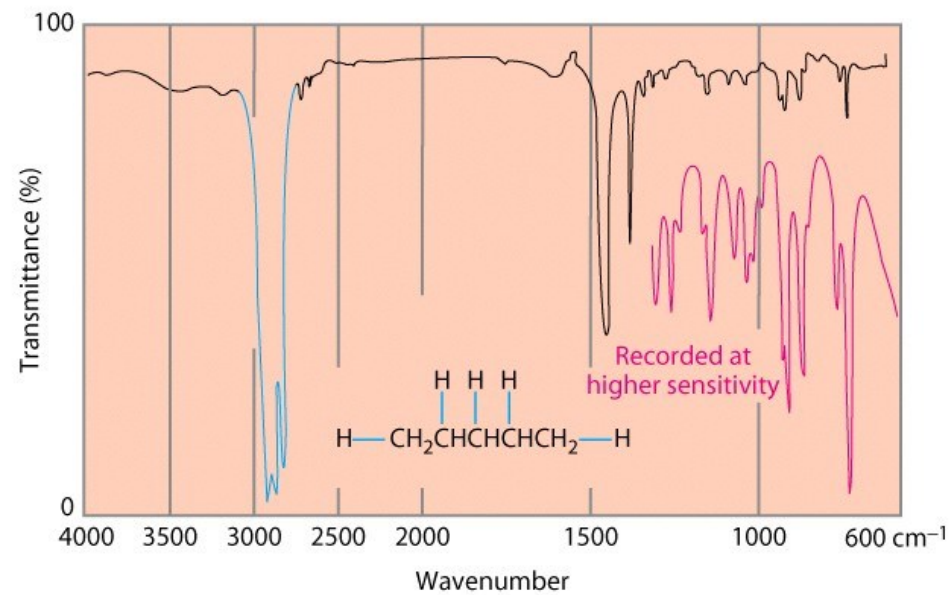
**UV-VIZ** oferă informații despre tranzițiile între stările electronice ale moleculelor (saltul unui electron de pe un orbital molecular ocupat pe unul vacant, cu sau fără schimbare de spin).

Importanță mare: tranzițiile datorate cromoforilor. Spectrul rezultat este o caracteristică moleculară cu informații specifice despre anumite grupe funcționale.

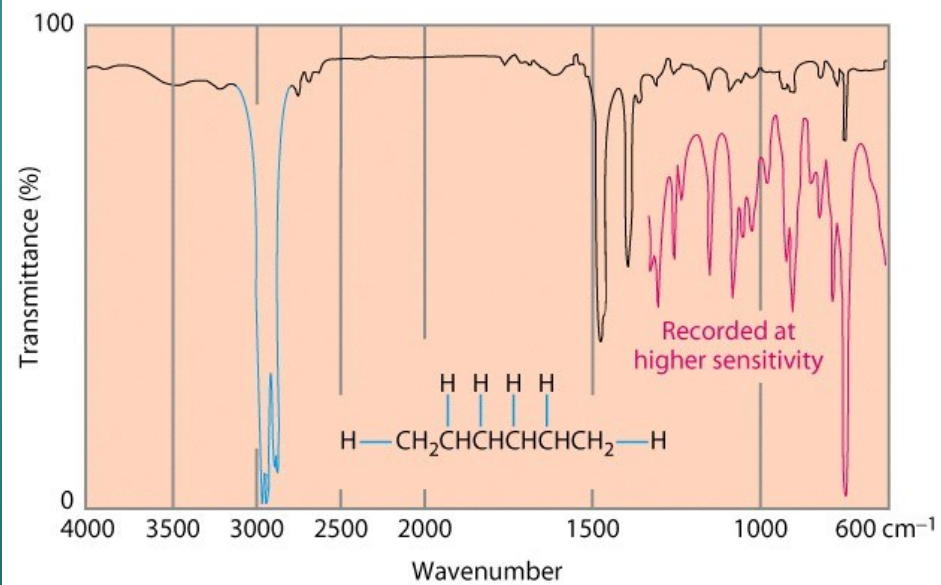
**IR** – tranzițiile energetice ale moleculelor între nivele vibraționale. Se obțin informații despre natura grupelor funcționale (cele mai utile) și informații despre tipul scheletului hidrocarbonat (saturat, nesaturat, aromatic, etc)



## Problema determinărilor structurale IR

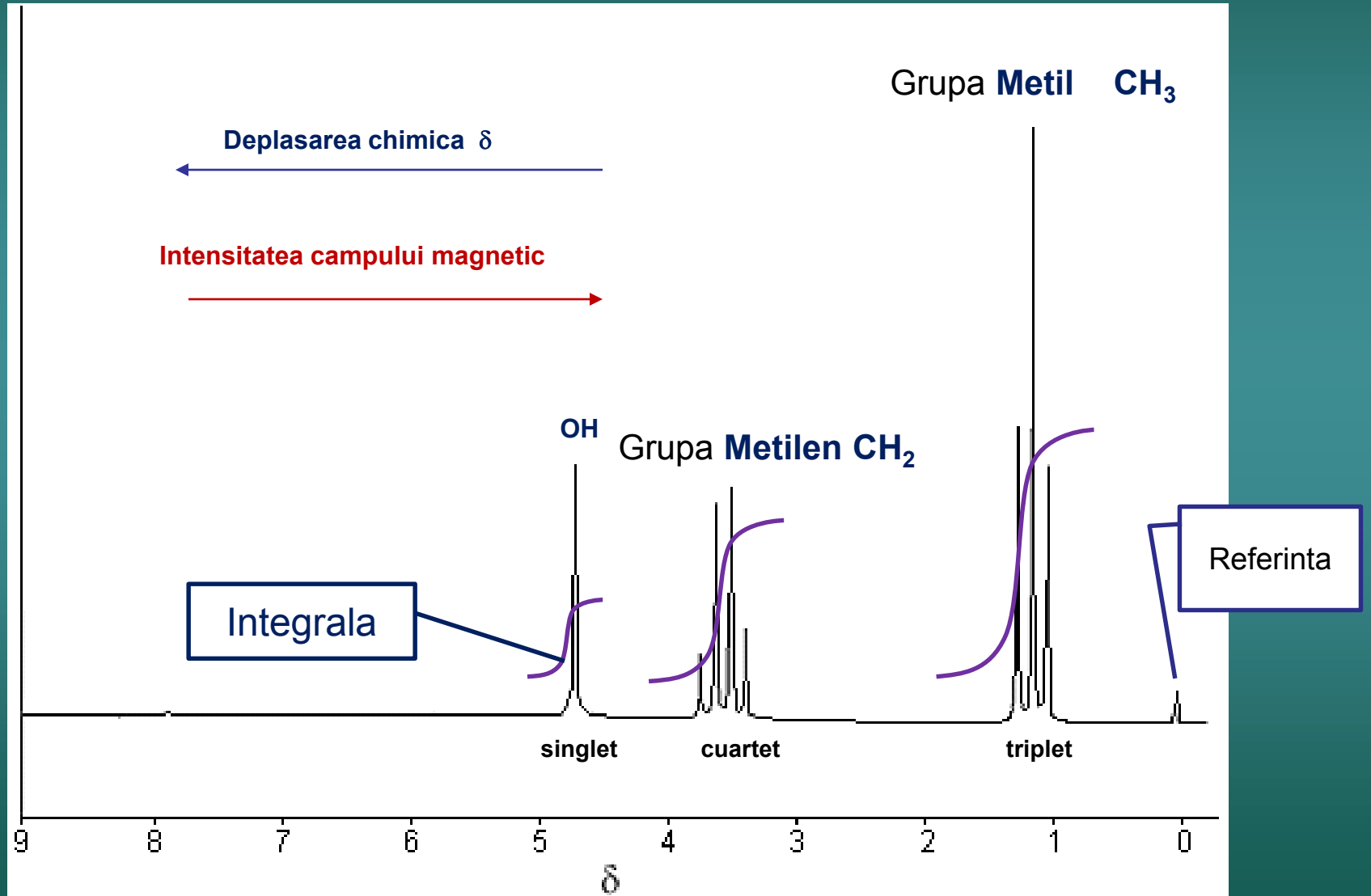


n-pentan

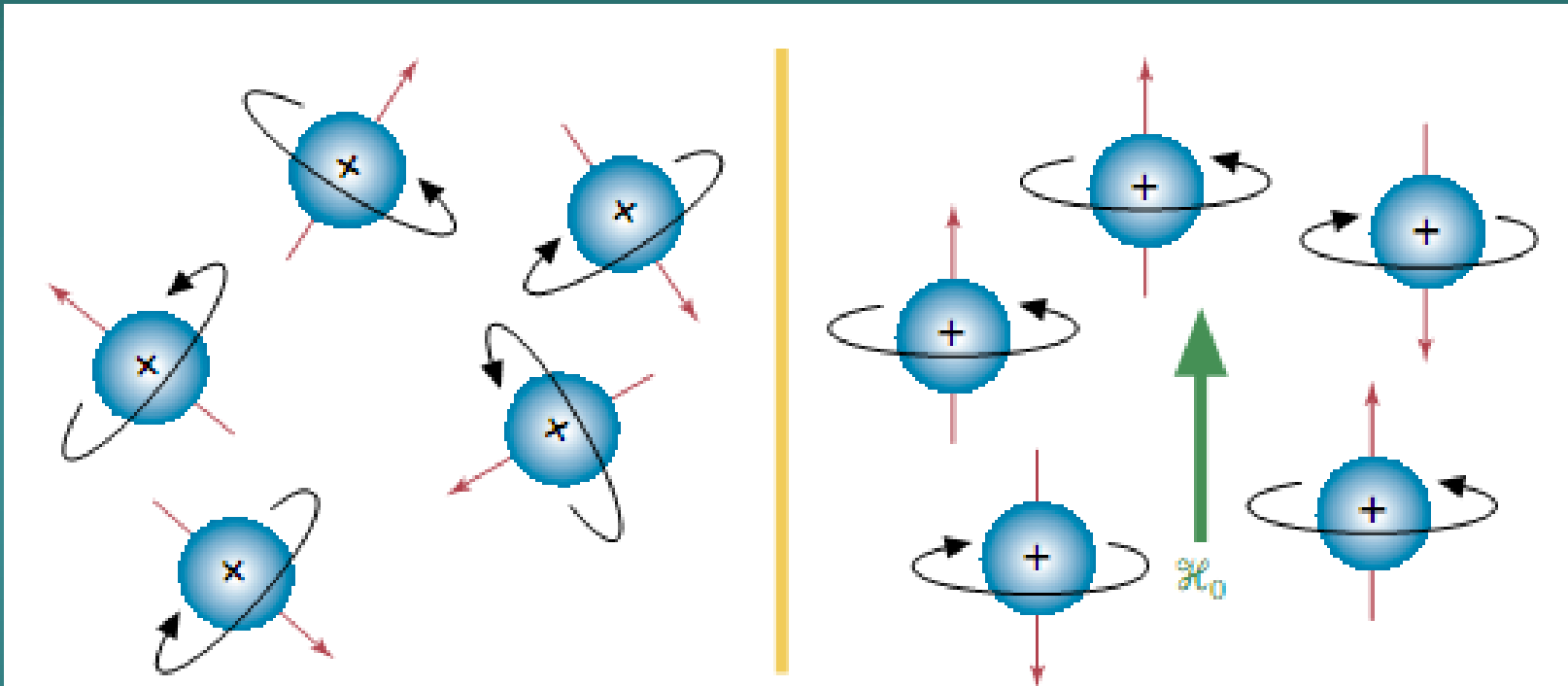


n-hexan

# Spectrul RMN



**Spinul Nuclear = Rotația nucleului în jurul axei proprii (caracteristică și altor particule cuantice)**

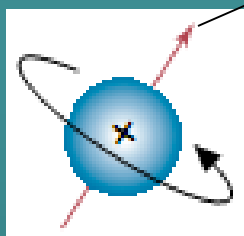


**în absența unui câmp extern**

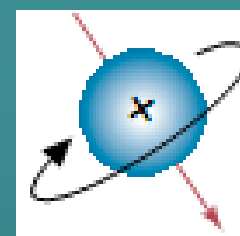
**în prezența unui câmp extern**

**Spinul nuclear reprezintă o stare energetică, prin urmare, ca și în cazul celorlalte metode spectroscopice, absorbția sau emisia de energie vor duce la modificarea stării respective, adică a spinului nuclear.**

**[În cazul electronului, care posedă și el spin (tot o stare energetică) metoda poartă numele de “Rezonanță Electronică de Spin” și este foarte utilă în studiul radicalilor liberi (inclusiv ai celor care se formează în cursul unei reacții).]**



**Vectorul *moment cinetic*  $p_I$**



**1820 Oersted – circuitul electric și câmpul magnetic**

**1831 Faraday – inducția magnetică**

**Un corp încărcat electric aflat în mișcare de rotație generează un câmp magnetic paralel cu axa de rotație → nucleele = magneți în rotație**

**Momentul magnetic** (corespunzător câmpului generat) este paralel cu momentul cinetic:

$$\mu_I = \gamma \cdot p_I \quad \gamma = \text{raportul giromagnetic}$$

Caracteristic fiecărei molecule în parte [ex.  
H =  $2.67 \cdot 10^4$  rad/(sOe)]

$$p_I = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (\text{nivel cuantic})$$

$$\mu_I = \gamma \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

Utilizând *factorul giromagnetic* ( $g_n$ ) și *magnetonul nuclear* ( $\mu_n$ ) – momentul magnetic elementar al protonului

$$\gamma = \frac{2\pi}{h} g_n \mu_n \qquad \mu_n = \frac{eh}{4\pi c m_p}$$

↓

$$\mu_I = g_n \mu_n \sqrt{I(I+1)} \qquad g_n^H = 5,5849$$

**Valoarea numărului I (numărul cuantic de spin nuclear) depinde de constituția nucleului (protoni și neutroni deci Z și A)**



**Valoarea numărului I (numărul cuantic de spin nuclear) depinde de constituția nucleului (protoni și neutroni deci Z și A)**

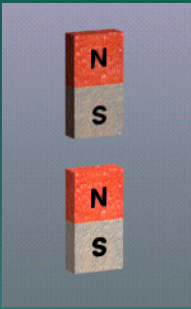
**p = numărul de protoni      n = numărul de neutroni**

$\left. \begin{array}{l} p = \text{par} \Rightarrow Z = \text{par} \\ n = \text{par} \Rightarrow A = \text{par} \end{array} \right\} \Rightarrow I = 0 \text{ (momentele magnetice se compensează } ^4\text{He, } ^{12}\text{C, } ^{16}\text{O)}$

$\left. \begin{array}{l} p = \text{impar} \Rightarrow Z = \text{impar} \\ n = \text{impar} \Rightarrow A = \text{par} \end{array} \right\} \Rightarrow I \in Z \text{ (nuclee inactive în RMN } ^2\text{H, } ^{14}\text{N } I=1; ^{10}\text{B } I=3)$

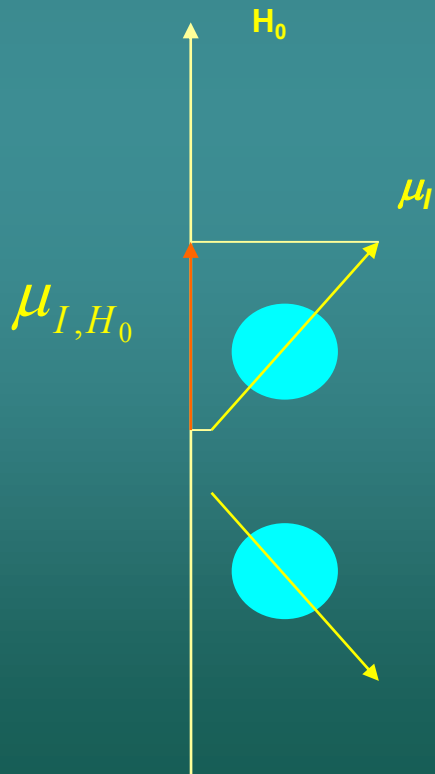
$\left. \begin{array}{ll} p = \text{par} & n = \text{impar} \Rightarrow Z = \text{par} & A = \text{impar} \\ p = \text{impar} & n = \text{par} \Rightarrow Z = \text{impar} & A = \text{impar} \end{array} \right\}$

$\Rightarrow I = 1/2 \text{ } ^1\text{H, } ^{13}\text{C, } ^{15}\text{N, } ^{19}\text{F, } ^{31}\text{P}; \quad 3/2 \text{ } ^{11}\text{B}; \quad 5/2 \text{ } ^{17}\text{O (nuclee active RMN)}$



Pentru doi magneți simpli, la apropierea lor orientarea cea mai probabilă rezultată este cea paralelă (cea mai mică energie).

În realitate, orientarea nu este chiar paralelă, ci se formează un unghi cu direcția câmpului exterior, astfel încât proiecția momentului magnetic pe direcția câmpului va fi paralelă sau antiparalelă:



$$\mu_{I,H_0} = g_n m_I \mu_n$$

$m_I$  = nr. cuantic magnetic nuclear:  $(2I+1)$  valori numerice

O parte dintre nuclee se orientează paralel și o parte antiparalel  $\Rightarrow$

în prezența unui câmp magnetic extern apare un surplus de energie, proporțional cu valoarea câmpului și cu momentul magnetic:

$$E = H_0 \mu_I \cos \theta$$

$$\mu_I \cos \theta = \mu_{I, H_0}$$

$$E = H_0 g_n m_I \mu_n$$

$$\Delta E = H_0 g_n \mu_n \Delta m_I$$

În cazul protonului :

$$\left. \begin{array}{l} m_I = \frac{1}{2} \quad \text{spin paralel} \\ m_I = -\frac{1}{2} \quad \text{spin antiparalele 1} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta m_I = 1$$

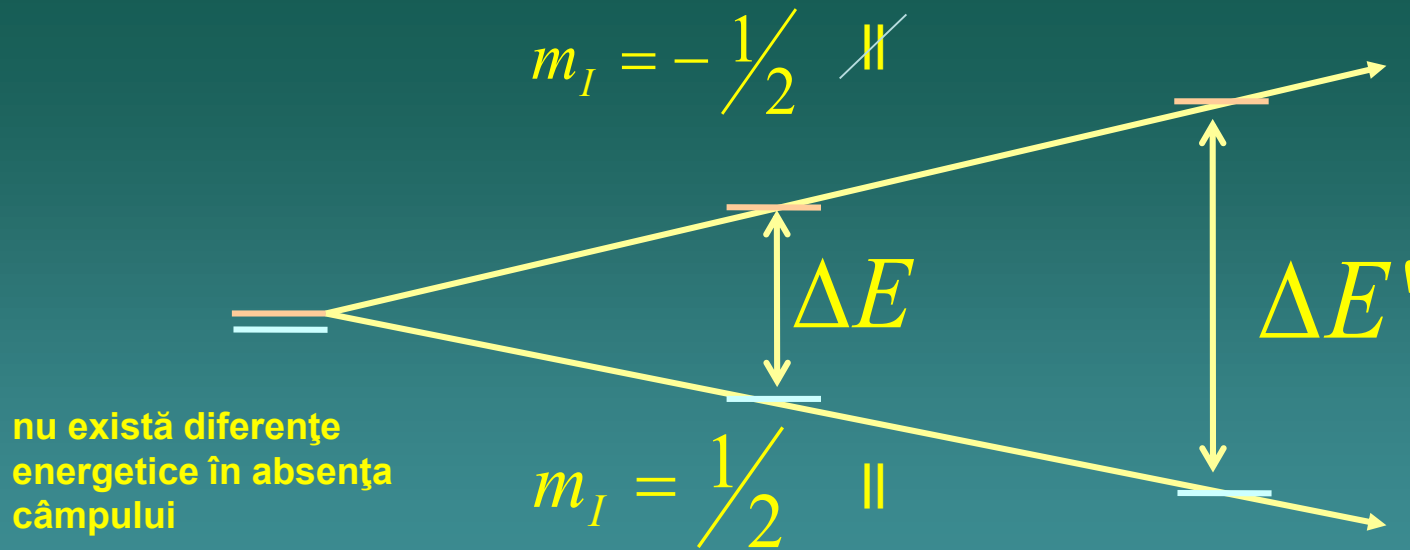
$$\Delta E = H_0 g_n \mu_n$$

$$\Delta E = h \nu$$

$$h\nu = H_0 g_n \mu_n$$

$$\nu = \frac{g_n \mu_n}{h} H_0 \quad g_n \mu_n = \frac{\gamma h}{2\pi}$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$



Din ecuația fundamentală a rezonanței magnetice rezultă două idei majore:

1 - frecvența care provoacă trecerea între nivelele energetice este proporțională cu intensitatea câmpului magnetic

2 – Diferența de energie între două nivele este de asemenea proporțională cu intensitatea câmpului magnetic

Un câmp de 4,7 T separă cele două stări ale  $^1\text{H}$  printr-o diferență de energie de  $8 \cdot 10^{-5}$  KJ/mol, ceea ce corespunde unei frecvențe de 200 MHz; 1,4 T  $\rightarrow$  60 MHz. (domeniul radiofrecvenței)

Avantaj: metoda permite investigații nedistructive, chiar pe molecule foarte sensibile (proteine, polizaharide) și chiar pe organismul viu (MRI = molecular resonance imaging)



Un corp în mișcare de rotație în câmp gravitațional :

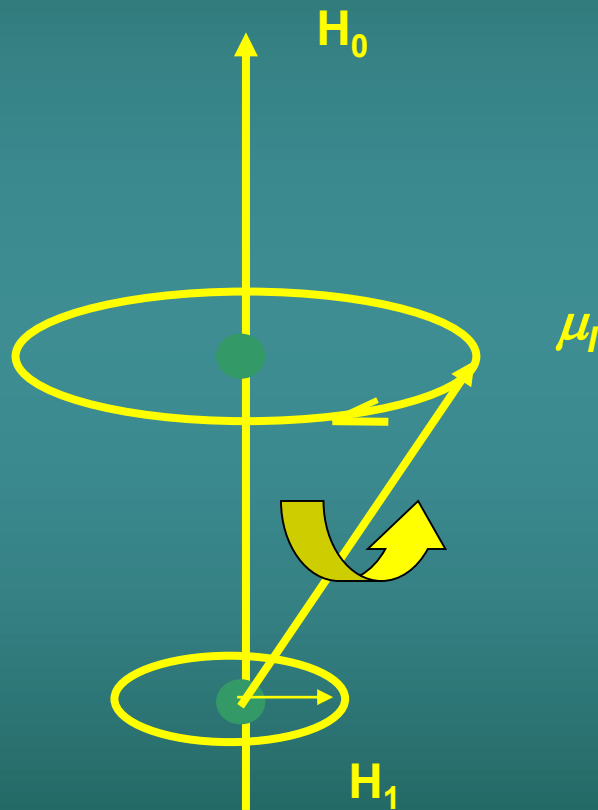
## GIROSCOPUL

Cât timp axa de rotație este perfect paralelă cu direcția câmpului gravitațional, giroscopul are tendința de a păstra nealterată poziția.

Dacă axa de rotație nu este paralelă cu direcția câmpului, atunci giroscopul va efectua o mișcare suplimentară de rotație a axei în jurul verticalei locului, astfel încât să-și păstreze stabilă mișcarea inițială: mișcarea de precesie. Aceasta contracarează diferențele între vectorii forțelor care acționează asupra obiectului.



Similar se comportă și un nucleu în câmp magnetic. Deoarece orientarea nu este perfect paralelă sau antiparalelă, pentru stabilitate apare o mișcare de precesie, caracterizată prin viteza unghiulară  $\omega_0$  (precesia LARMOR)



$H_1$  – în fază cu mișcarea de precesie; permite creșterea vitezei unghiulare a câmpului rotitor până va egala frecvența de rezonanță.

Viteza unghiulară a precesiei:

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

$$\frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

Magnet

$\mathcal{H}_0$

Sample tube

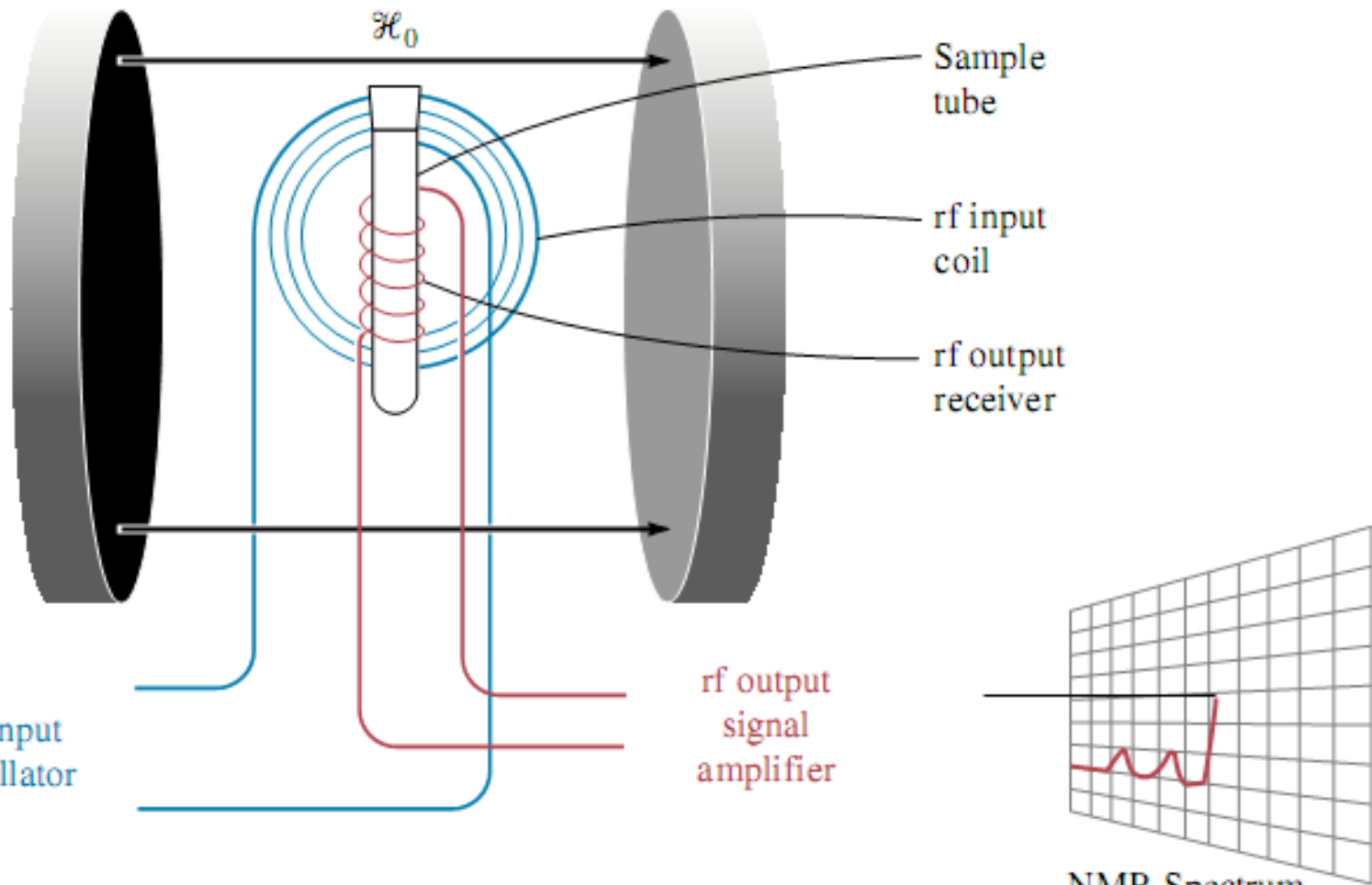
rf input coil

rf output receiver

rf input oscillator

rf output signal amplifier

NMR Spectrum



Popularea nivelelor energetice – este necesar un exces de protoni pe nivelul de energie joasa, in caz contrar nu s-ar mai inregistra semnalul de rezonanta (trecerea “in sus” – absorbtia ar fi egala cu trecerea “in jos” - emisia)

$$\frac{N_s}{N_i} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

30°C, 1T → nivelul inferior este populat doar cu 5 nuclee mai mult decât cel superior la fiecare milion de nuclee. Diferența este suficientă pentru a înregistra un semnal.

## Fenomene de relaxare (previn saturarea sistemului)

1. Relaxare spin – rețea
2. Relaxare spin - spin

Răspunsul unui atom (nucleu) la tăria câmpului magnetic extern este diferit în funcție de natura nucleelor (chiar și pentru izotopi). Frecvențele de rezonanță ale majorității tipurilor de nuclee sunt suficient de diferite pentru ca un experiment de rezonanță magnetică să fie sensibil doar unui element specific:

$^1\text{H}$  4,7 T și 200 MHz

$^{13}\text{C}$  4,7 T și 50,4 MHz

## NUMĂRUL SEMNALELOR RMN

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad \text{Ecuația fundamentală} \rightarrow \nu_L \sim H_0 ; \text{valoarea } \gamma$$

Diferențierea magnetică a protonilor (a nucleelor active în RMN)

Câmpul efectiv = valoarea reală a câmpului magnetic pe care o „simte” nucleul  
în momentul rezonanței

**Obs:** **TOȚI** protonii absorb energie la același câmp – rezonanța are loc la același câmp efectiv

**Problemă:**

Într-un experiment RMN aplicăm același câmp pentru toți protonii (câmpul aplicat).

Datorită ambientului diferit din punct de vedere magnetic (atomii vecini, natura lor, electronegativitatea, etc) nu toți protonii vor absorbi energie la aceeași valoare a câmpului aplicat (aparent nu va avea loc rezonanța la același câmp).

Concluzie: - pentru a atinge câmpul efectiv al tuturor tipurilor de protoni este necesară utilizarea unui câmp aplicat variabil

Spectrul de rezonanță magnetică nucleară este tocmai reprezentarea grafică a absorbției energiei în funcție de variația câmpului aplicat.

Spectrul va prezenta mai multe semnale ale căror poziție reflectă diferențieri de ambianță magnetică a protonilor respectivi și astfel este oferită o metodă de corelare a acestor semnale cu structura moleculară.

## Explicarea diferențierii magnetice

- densitatea electronică diferită  $f(Z, E_{\text{neg}})$
- electronii generează un câmp magnetic → același sens sau de sens opus celui aplicat → protonul „simte” suma algebrică a câmpurilor rezultate (care pot fi mai mici sau mai mari);
- în realitate protonul simte mai devreme sau mai târziu câmpul efectiv  
(experimentul caloric)

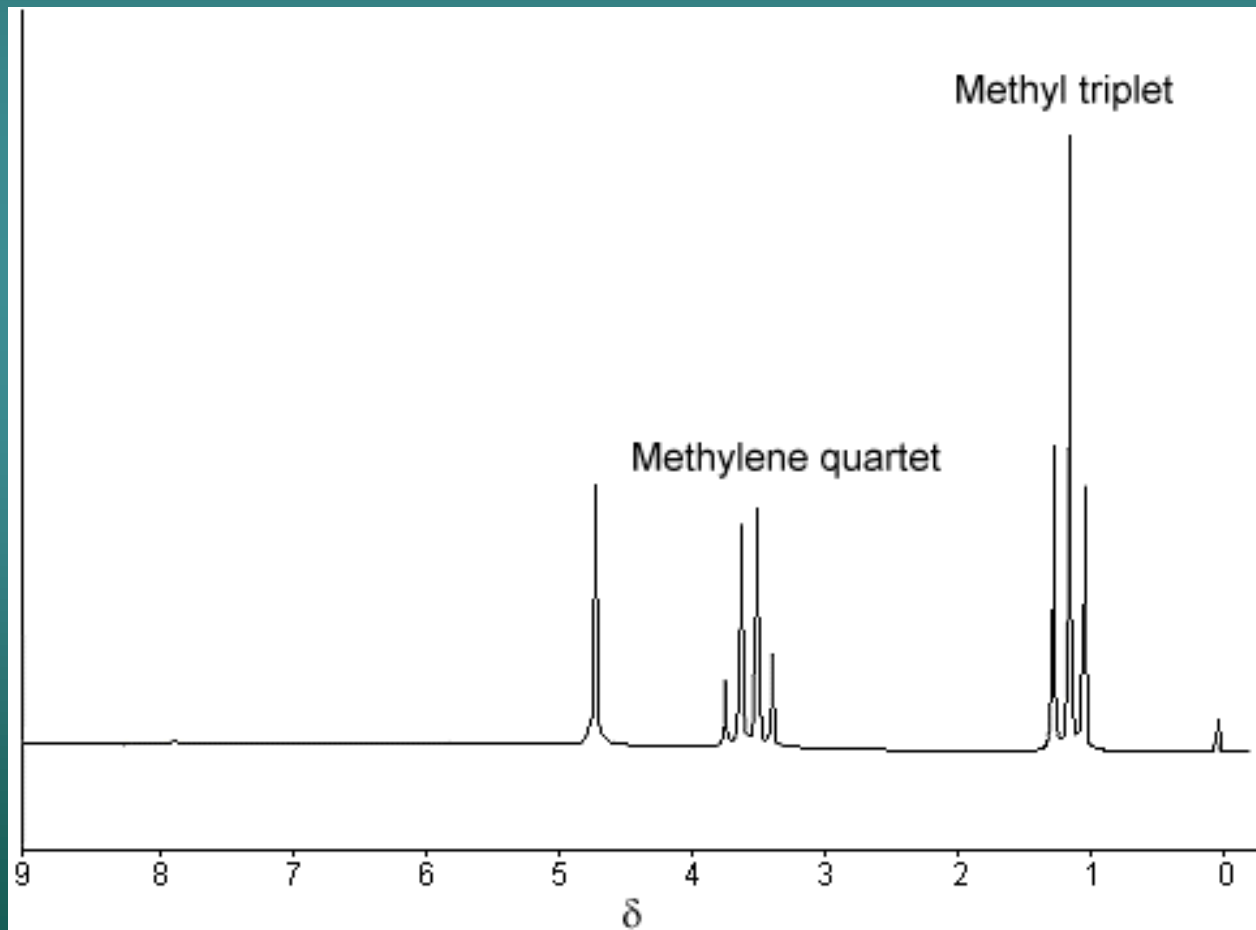
Relațiile anterioare sunt valabile pentru un proton „ideal” izolat, care va absorbi la valoarea teoretică a câmpului (4,7 T, 200 MHz)

$$H_{\text{aplicat}} = H_{\text{efectiv}}$$

Datorită influențelor vecinătăților apar diferențierile anterioare →

$$H_{\text{aplicat}} \neq H_{\text{efectiv}}$$

Fiecare proton (grup de protoni) absoarbe la *aceeași tărie a câmpului efectiv* (conform teoriei), dar la *valori diferite ale câmpului aplicat* → spectrul RMN



## Echivalența chimică și cea magnetică a atomilor

Echivalența obținută pe baza formulei structurale (de constituție).

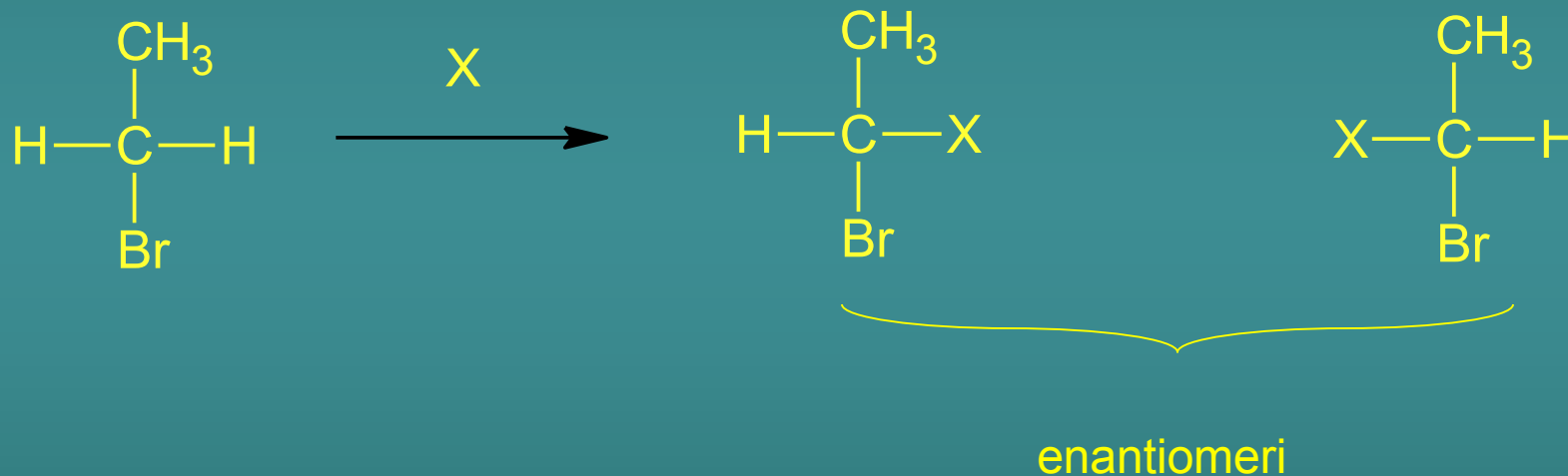
Un spectru va avea atâtea semnale (grupe de semnale) câte grupuri de protoni echivalenți există în moleculă.

**Sunt situații când protoni echivalenți chimic nu sunt și echivalenți magnetic → *necesitatea stabilirii echivalenței.***

Pentru situații în care echivalența protonilor nu este evidentă se efectuează înlocuirea protonilor în cauză cu un atom fictiv X.



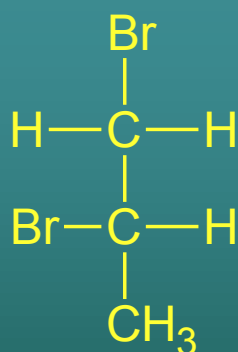
- a) Dacă înlocuirea protonilor în cauză, pe rând cu atomul fictiv conduce la **compuși identici** sau la **enantiomeri**, atunci **protonii sunt echivalenți** din punct de vedere **magnetic** (sunt **enantiotopici**).



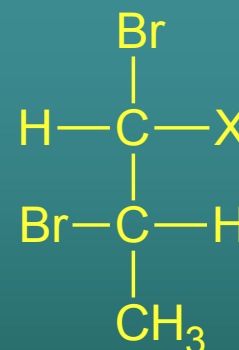
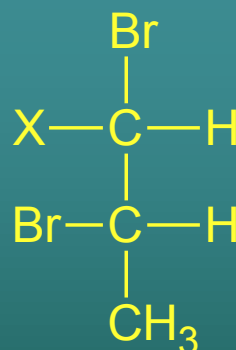
a) Dacă înlocuirea protonilor în cauză, pe rând cu atomul fictiv conduce la **diastereoizomeri**, atunci **protonii NU sunt echivalenți** din punct de vedere **magnetic** (sunt **diastereotopici**).



Atom de carbon chiral –  
izomerie optica



X



diastereoizomeri

## Poziția semnalelor

Apariția mai multor semnale → existența unor poziționări diferite în spectrul RMN.

Din această poziționare se poate deduce tipul protonului care generează semnalul: alifatic, aromatic, nesaturat, etc.



### **Ecranarea și deplasarea chimică**

Moleculele amplasate în câmp magnetic →  
afectarea circulației electronilor în jurul nucleelor →  
efecte electromagnetice induse →  
deplasarea semnalelor în funcție de tipul protonilor și de câmpul magnetic aplicat



### ***Fenomenul de ecranare***

Datorita fenomenelor de ecranare apare evidentă necesitatea unui câmp magnetic mai mare sau mai mic pentru atingerea câmpului efectiv și a rezonanței.

$$H_{ef} = H_0 - H_{indus}$$

Dar câmpul indus depinde de cel aplicat:

$$H_i = \sigma H_0$$

$$H_{ef} = (1 - \sigma)H_0$$

$$\nu_r = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma)H_0$$

**Deplasarea chimică** = diferența dintre frecvența de rezonanță a nucleului idealizat (fără înveliș de electroni) și în afara unor influențe magnetice induse în moleculă și frecvența reală de rezonanță a fiecărui nucleu din moleculă.

Deplasarea chimică: este funcție de natura nucleului și de vecinătatea sa (mediul înconjurător), deci este o **mărime moleculară**.

**Pentru o specie de nuclee nu poate fi măsurată frecvența de rezonanță a nucleului ideal → deplasarea chimică va fi rezultatul unei măsurători față de o referință.**

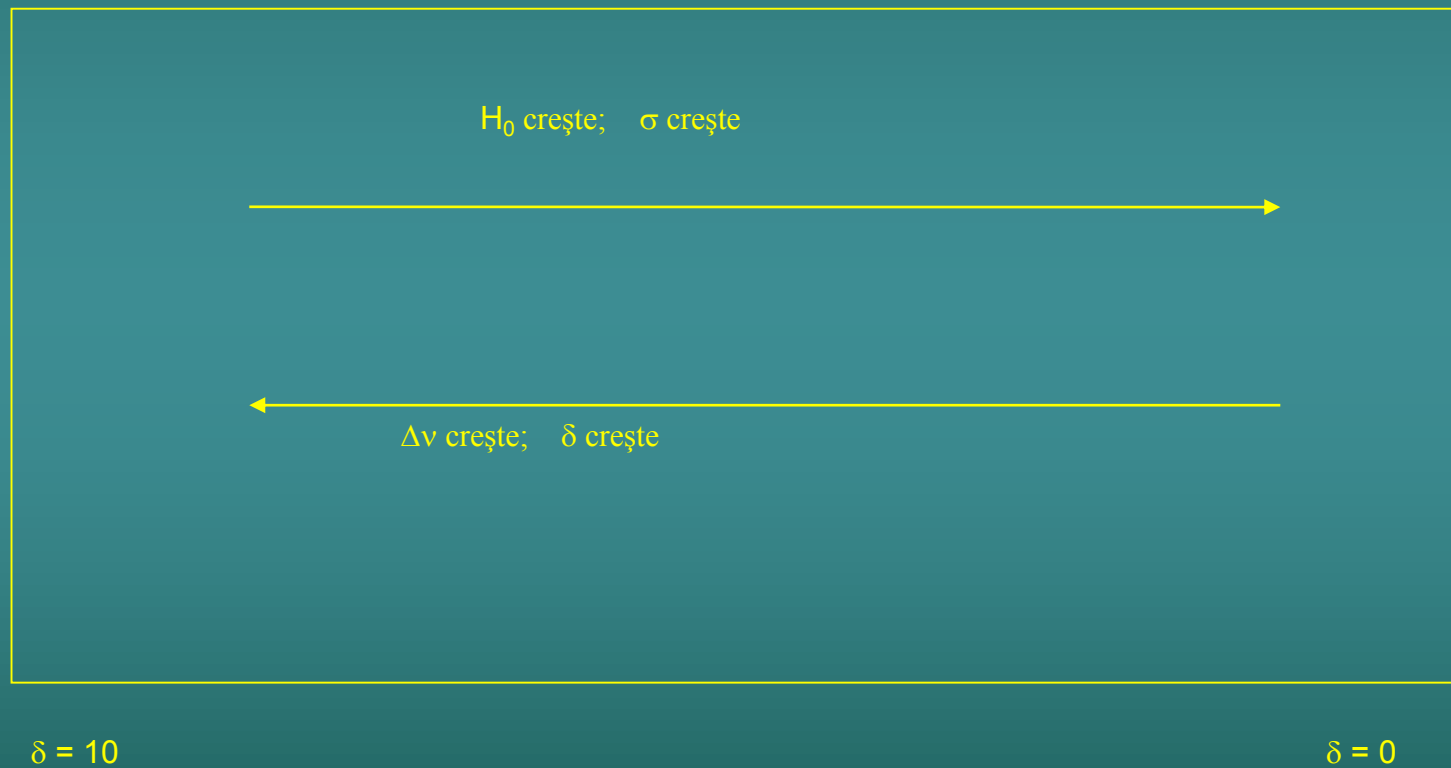
$$\Delta \nu = \nu_{proba} - \nu_{ref} = \frac{\gamma}{2\pi} (\sigma_{ref} - \sigma_{proba}) H_0$$

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_{aparat}}$$

## Compuși de referință:

Tetrametilsilanul  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  12 protoni echivalenți ecranati;  $\delta = 0$

Protoni mai puțin ecranati vor avea deplasări  $\delta > 0$



### **Alți compuși utilizați pentru referință**

DSS = 2,2-dimetil-2-silapentan-5-sulfonatul de sodiu; solubil în apă și DMSO (depl ~ TMS)

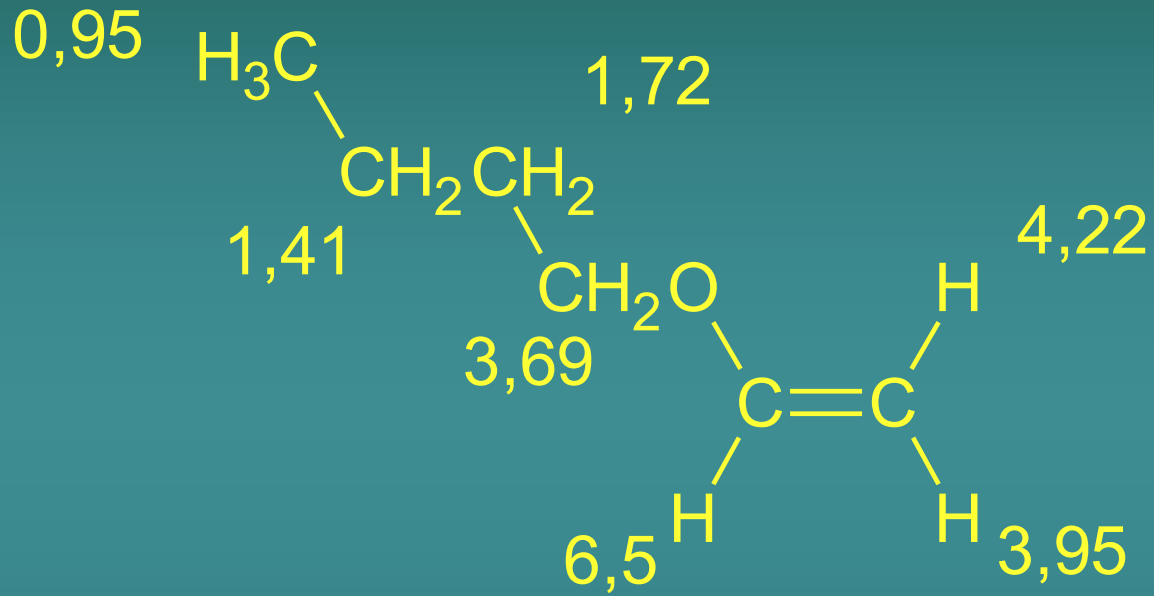
HMDS hexametildisiloxanul; Insolubil în apă, parțial solubil în DMSO (depl ~ 0,04 TMS)

- Pt  $^{13}\text{C}$ : TMS  $\text{CS}_2$

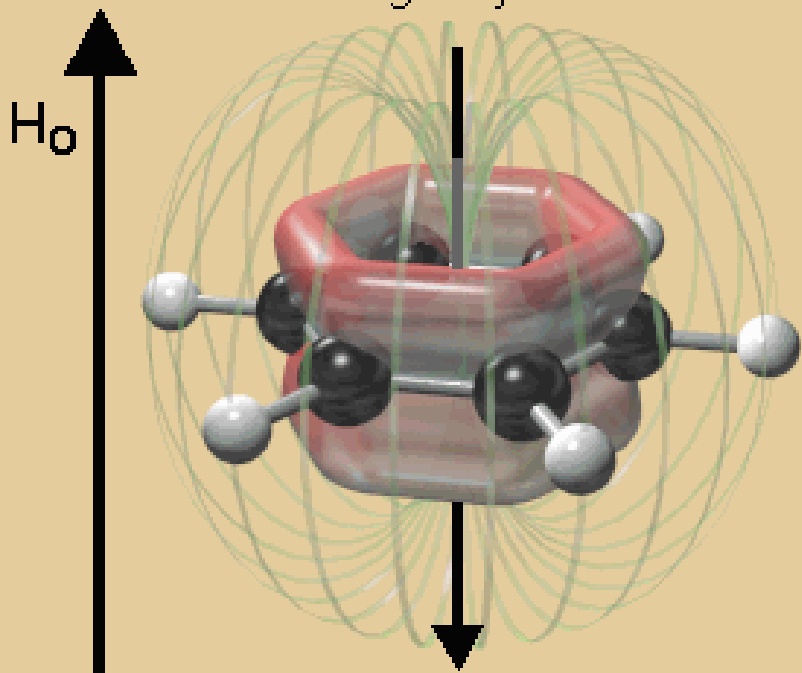
## Factori de care depinde ecranarea nucleară

- 1 – Efectele electronice directe ale sarcinilor și dipolilor  
efectul de câmp
- 2 – Efecte electronice inductive și mezomere
- 3 – Hibridizarea atomilor de carbon (electronegativitatea  $sp^3 < sp^2 < sp$ )
- 4 – Efecte sterice (prin efecte de câmp)
- 5 – Curenți de inel  
compuși aromatici  
anulene [18]  
anulene [20]
- 6 – Anizotropia diamagnetică

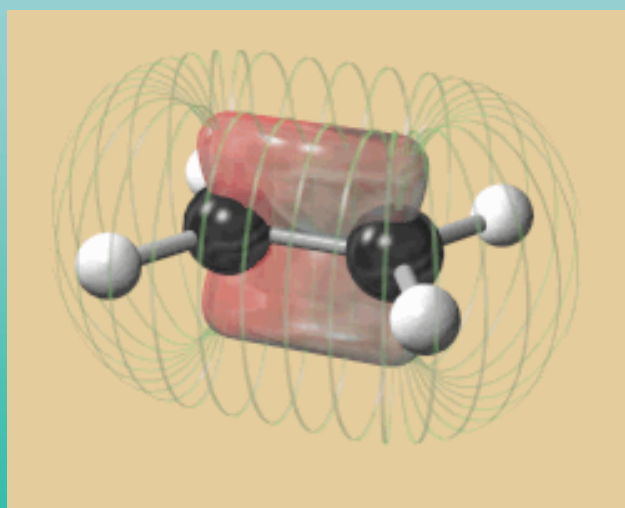
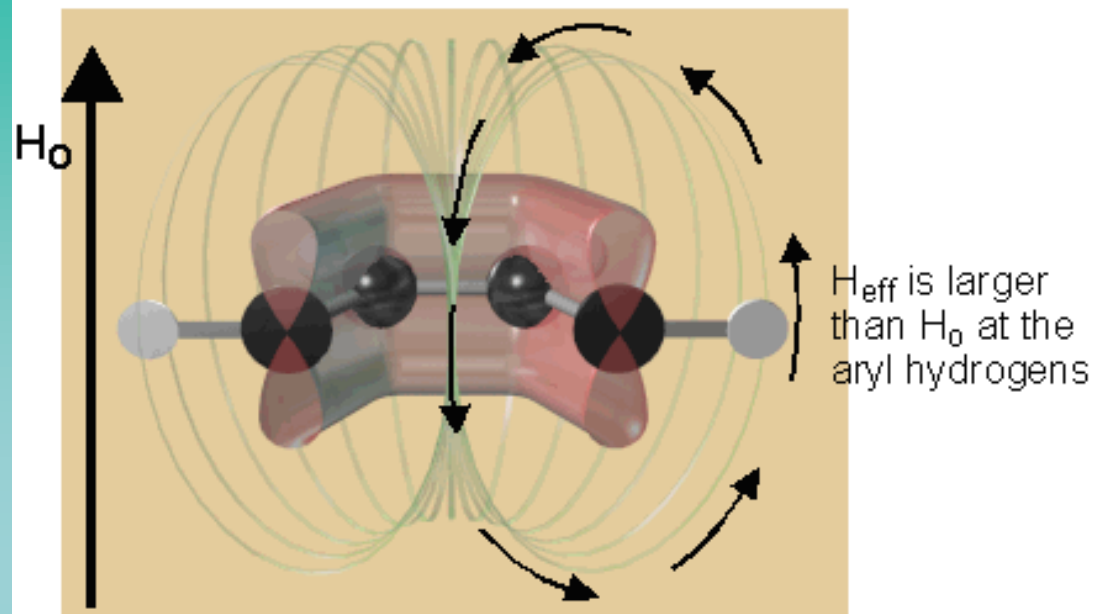


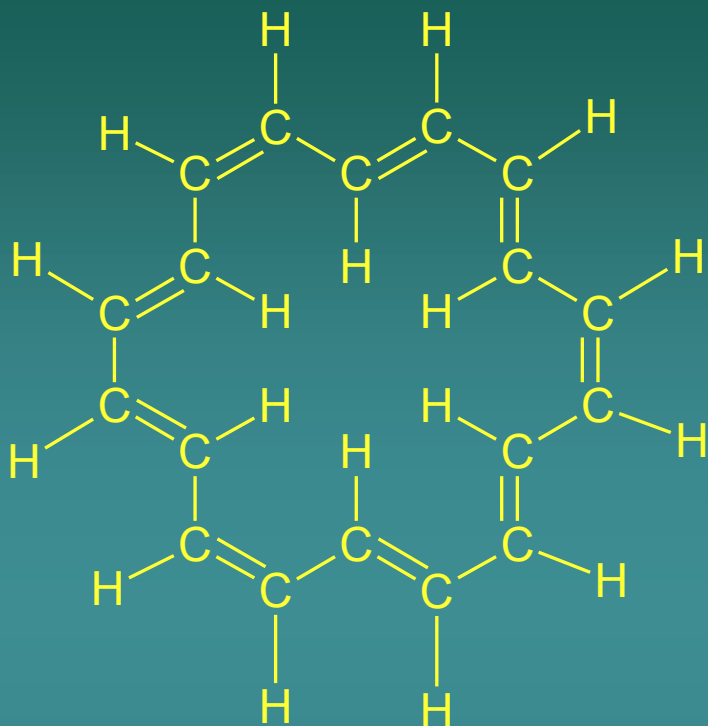


Magnetic field generated by a benzene ring  $\pi$ -system current



Magnetic field generated by a benzene  $\pi$ -system ring current



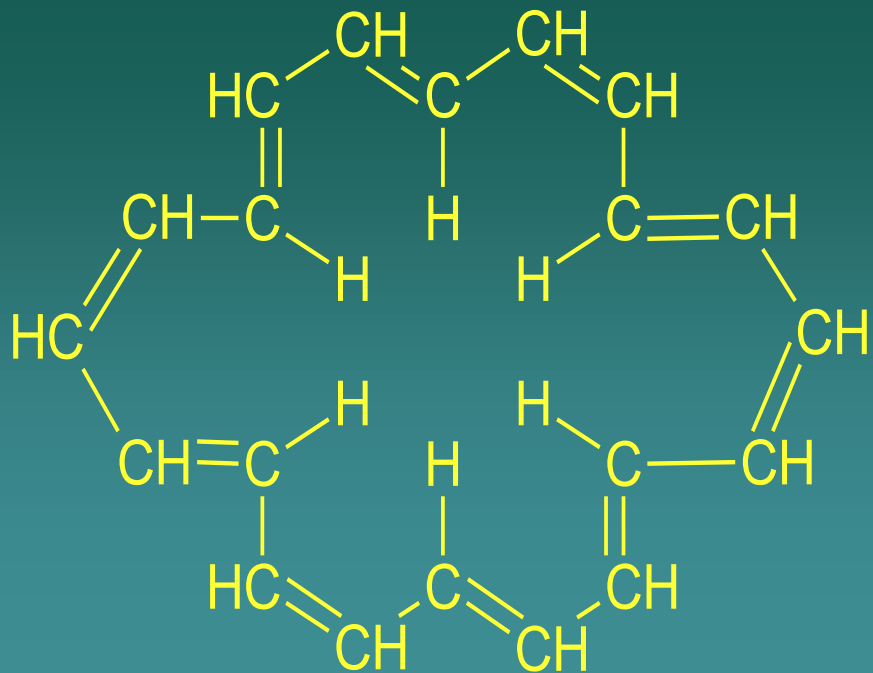


**Anulena[18]**

$\delta_e = 10,75 \text{ ppm}$

$\delta_i = -4,22 \text{ ppm} !$

**$4n+2 e^- \pi$ , sistem conjugat** și diferența dintre deplasările chimice ale protonilor interiori (ecranati) și a celor exteriori (dezecranati) sunt  **$> 10 - 12 \text{ ppm}$**  → ***molecule diatropice (caracter aromatic)***



**Anulena[20]**

$\delta_e = 6,4 - 4,1 \text{ ppm}$

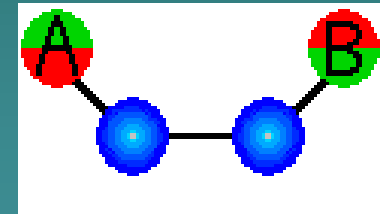
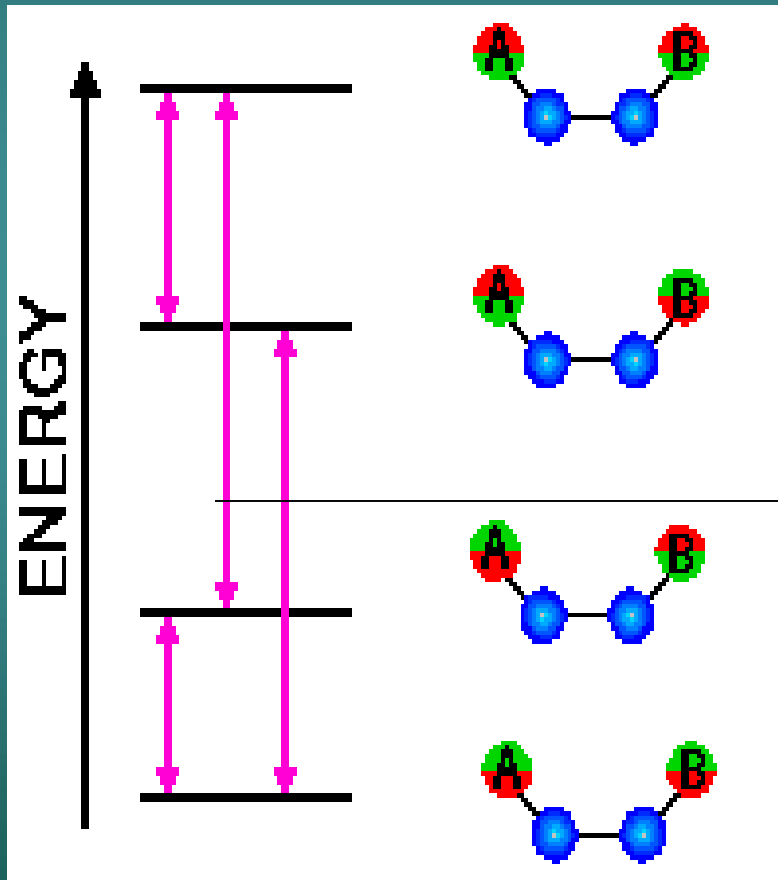
$\delta_i = 13,9 - 10,9 \text{ ppm !}$

**$4n e^- \pi$ , sistem conjugat** și diferența dintre deplasările chimice ale protonilor interiori (dezecranați) și a celor exteriori (ecranați) sunt  **$< 10 \text{ ppm}$**  → ***molecule paratropo (caracter antiaromatic)***

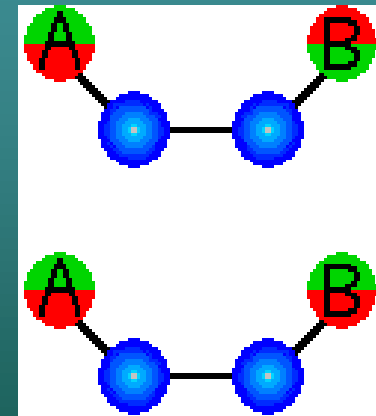
Două nuclee de H A și B legate de doi at de carbon vecini.

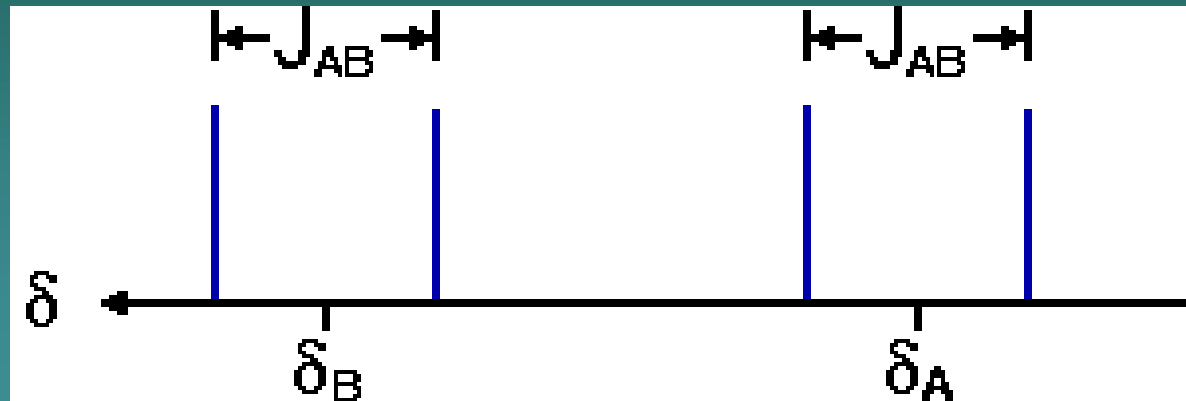
Fiecare nucleu are două poziții ale spinului nuclear (sus – jos roșu - verde )

Aliniat paralel cu câmpul exterior sau antiparalel acestuia.



Tranz  
permise  
(cele in care  
are loc  
schimbarea  
sensului unui  
spin

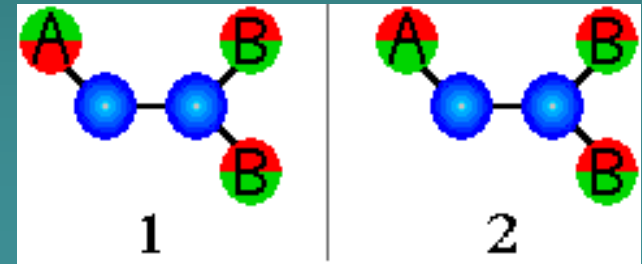
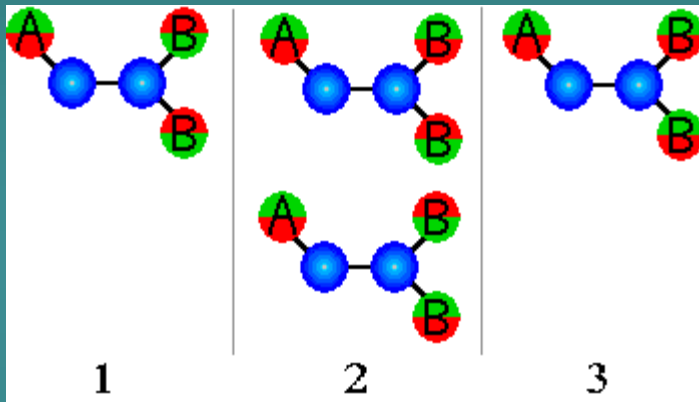
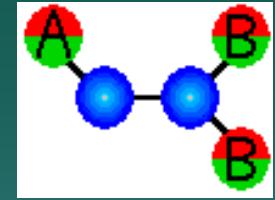




Rezultatul absorbției energiei reflectat în spectru

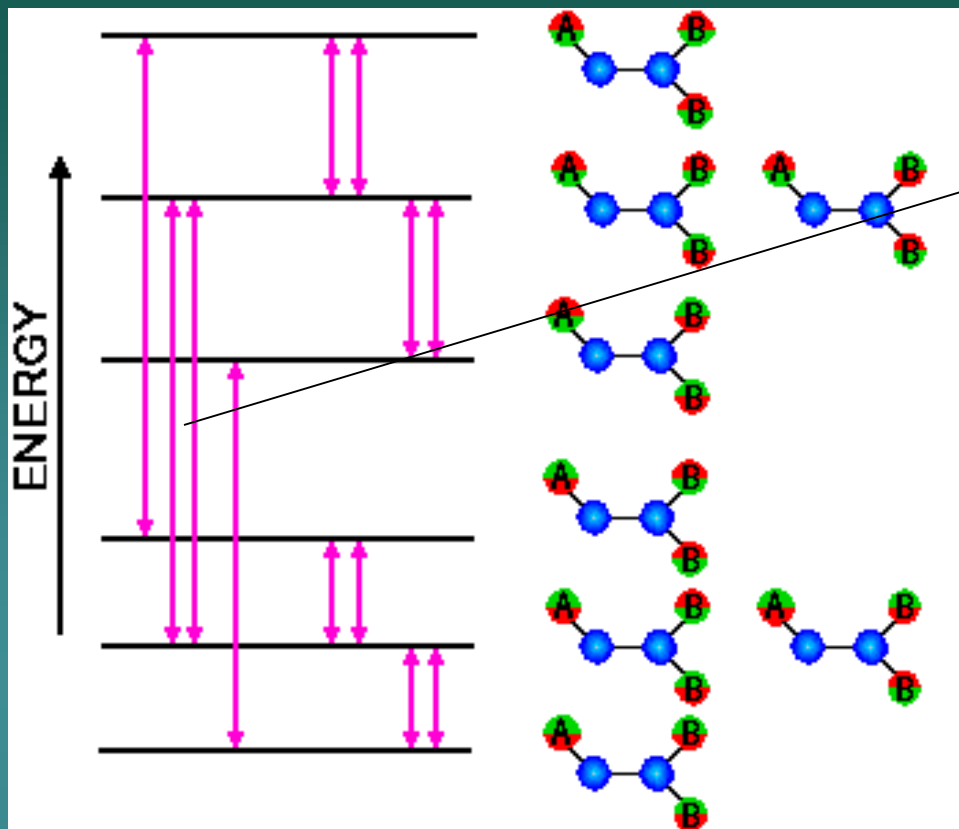
Doua dublete

Pentru experimentul următor se consideră 3 nuclee H unul de tip A și două de tip B legați de doi atomi de carbon vecini.



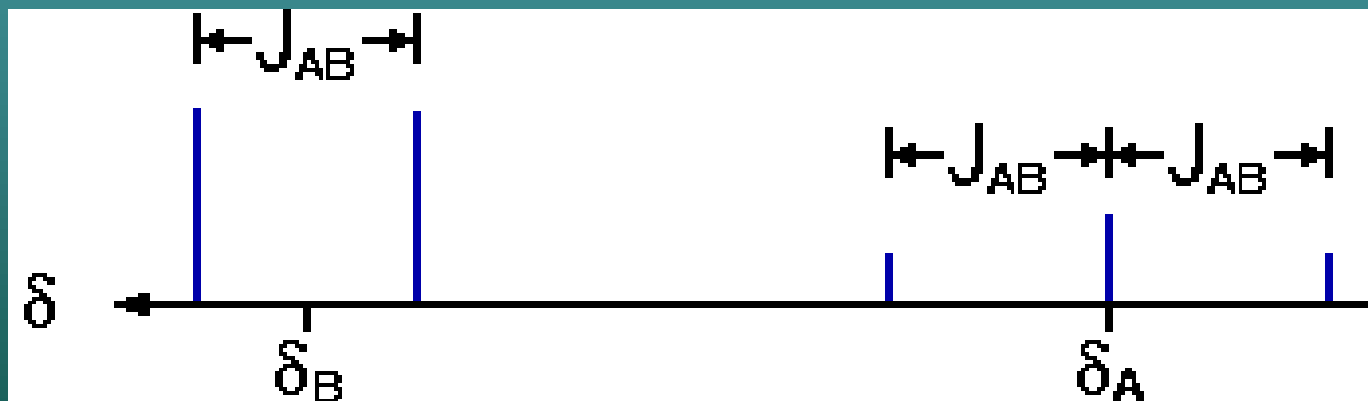
La nivelul nucleului A câmpul magnetic (al vecinului B) are trei valori posibile datorate celor 4 configurații ale spinilor nucleului B

La nivelul nucleului B câmpul magnetic (al vecinului A) are două valori posibile



Tranzițiile permise (unde apar două linii avem tranziții degenerate – aceeași energie)

**Un dublet și un triplet**





**Numărul de semnale rezultate în urma despicerii celui inițial = multiplet** (se corelează cu numărul de vecini)

Ex: dublet = 1 vecin  
triplet = 2 vecini  
cuartet = 3 vecini

Multiplicitatea = numărul de vecini + 1

Raportul intensității semnalelor este dat de coef de dezvoltare binomului

$$(x+1)^n$$

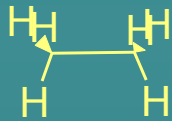
sau se poate determina cu ajutorul triunghiului lui Pascal



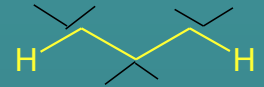
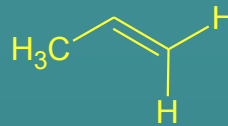
H—C      Cuplaj direct  $^1J_{CH}$



Cuplaj geminal  $^2J_{HH}$  axial ecuatorial

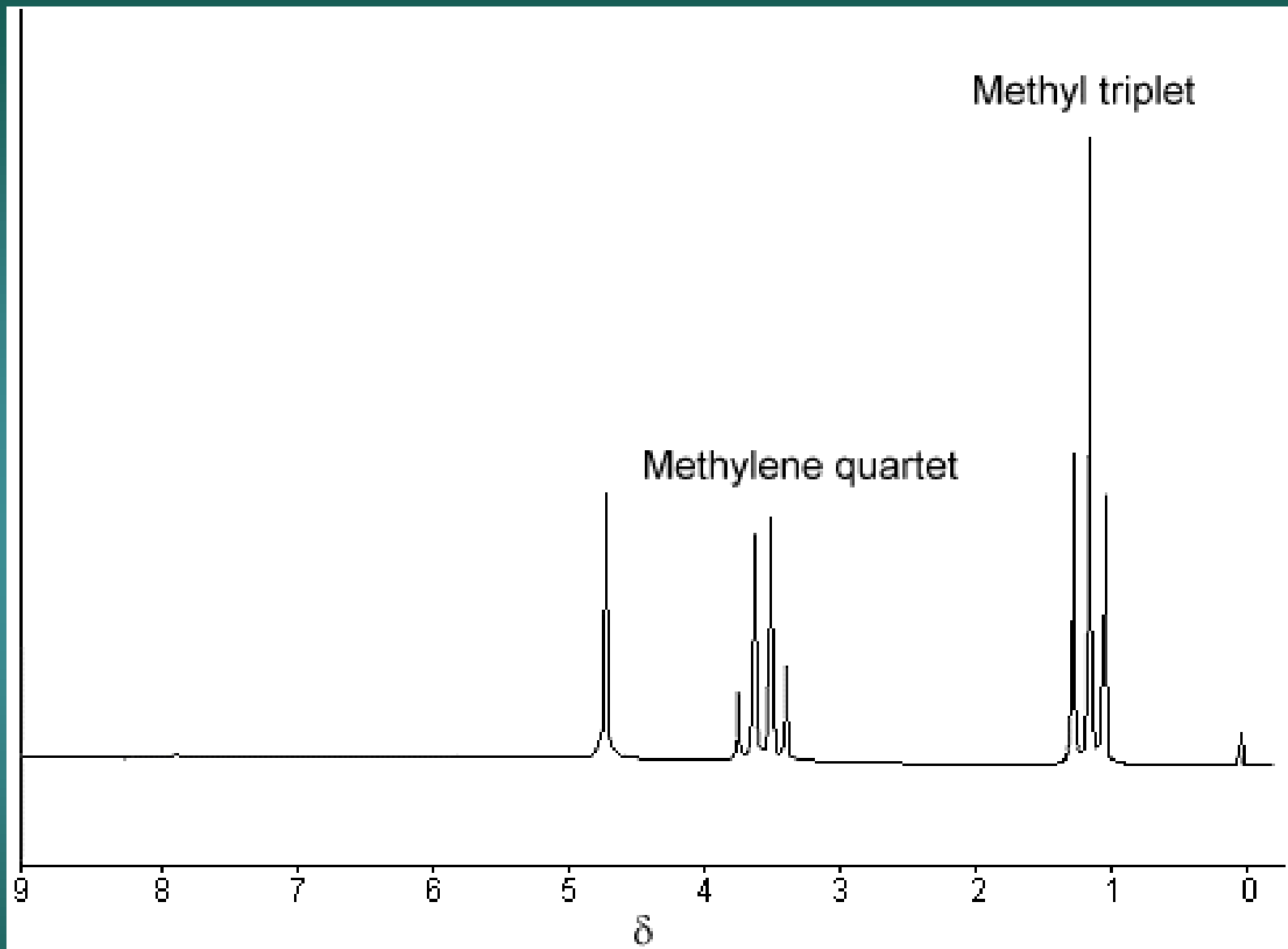


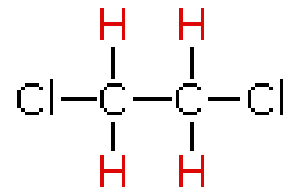
Cuplaj vicinal  $^3J_{HH}$



Cuplaj la distanta

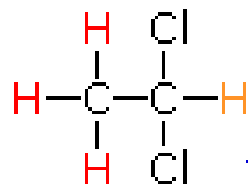
Constantele de cuplaj J independente de valoarea campului exterior



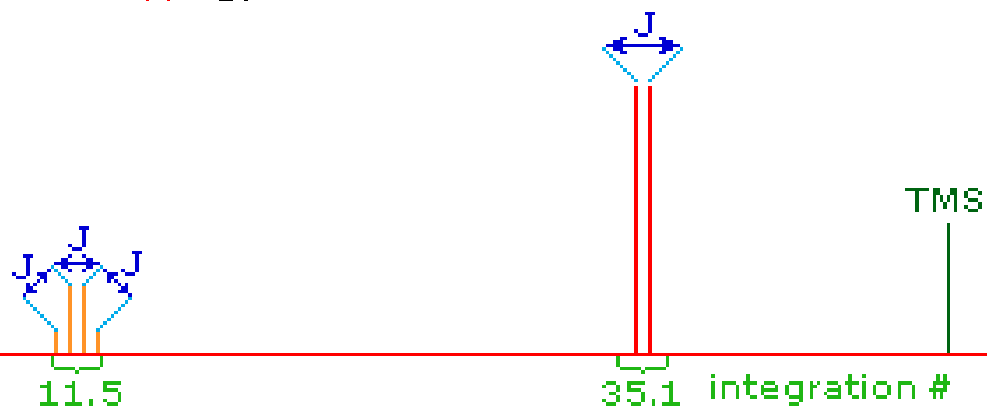


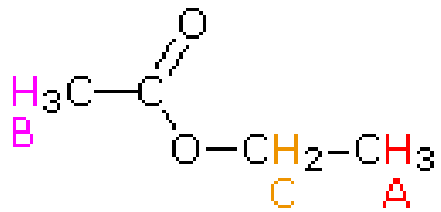
3.73

TMS

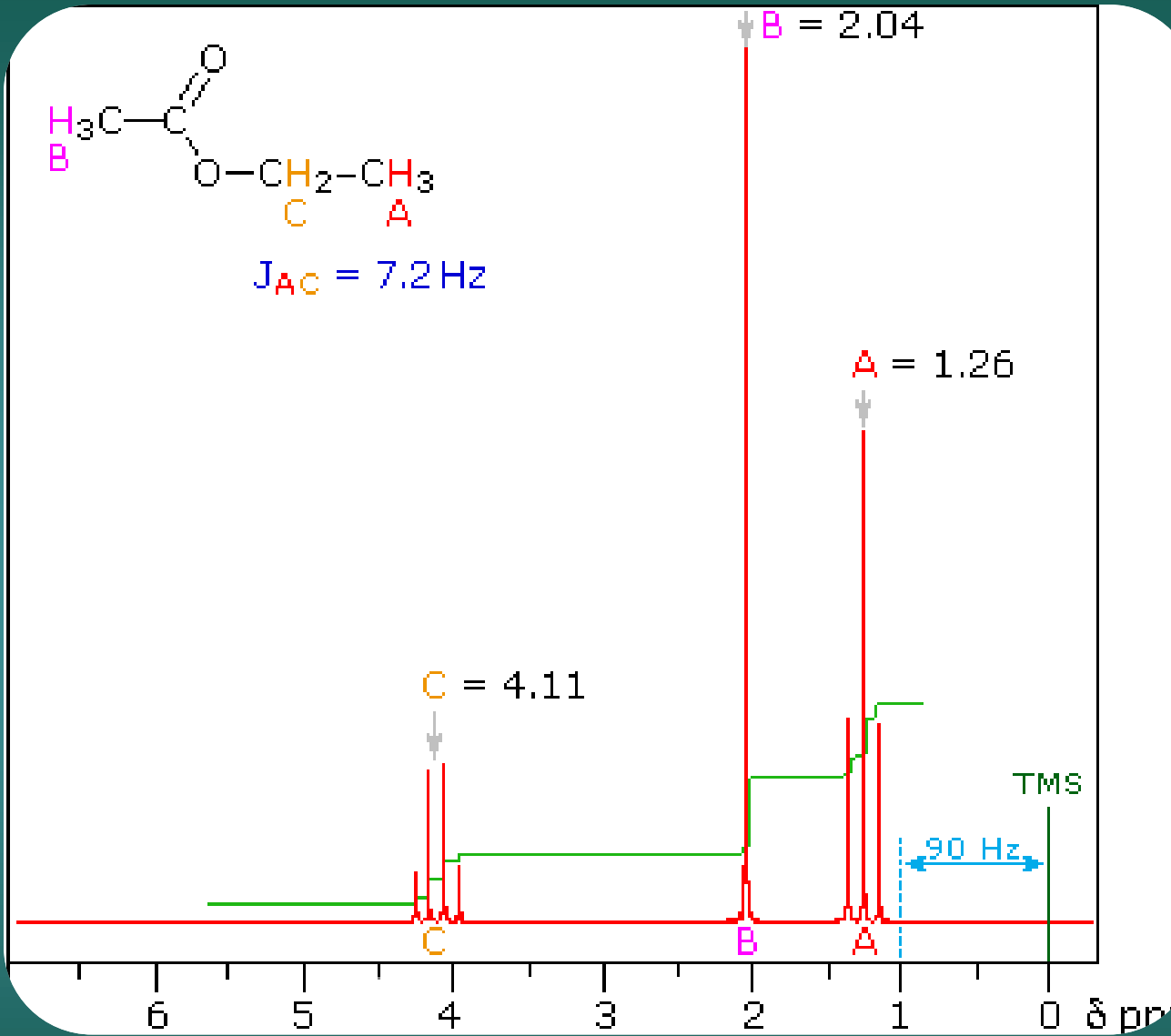


$J = 6.0 \text{ Hz}$

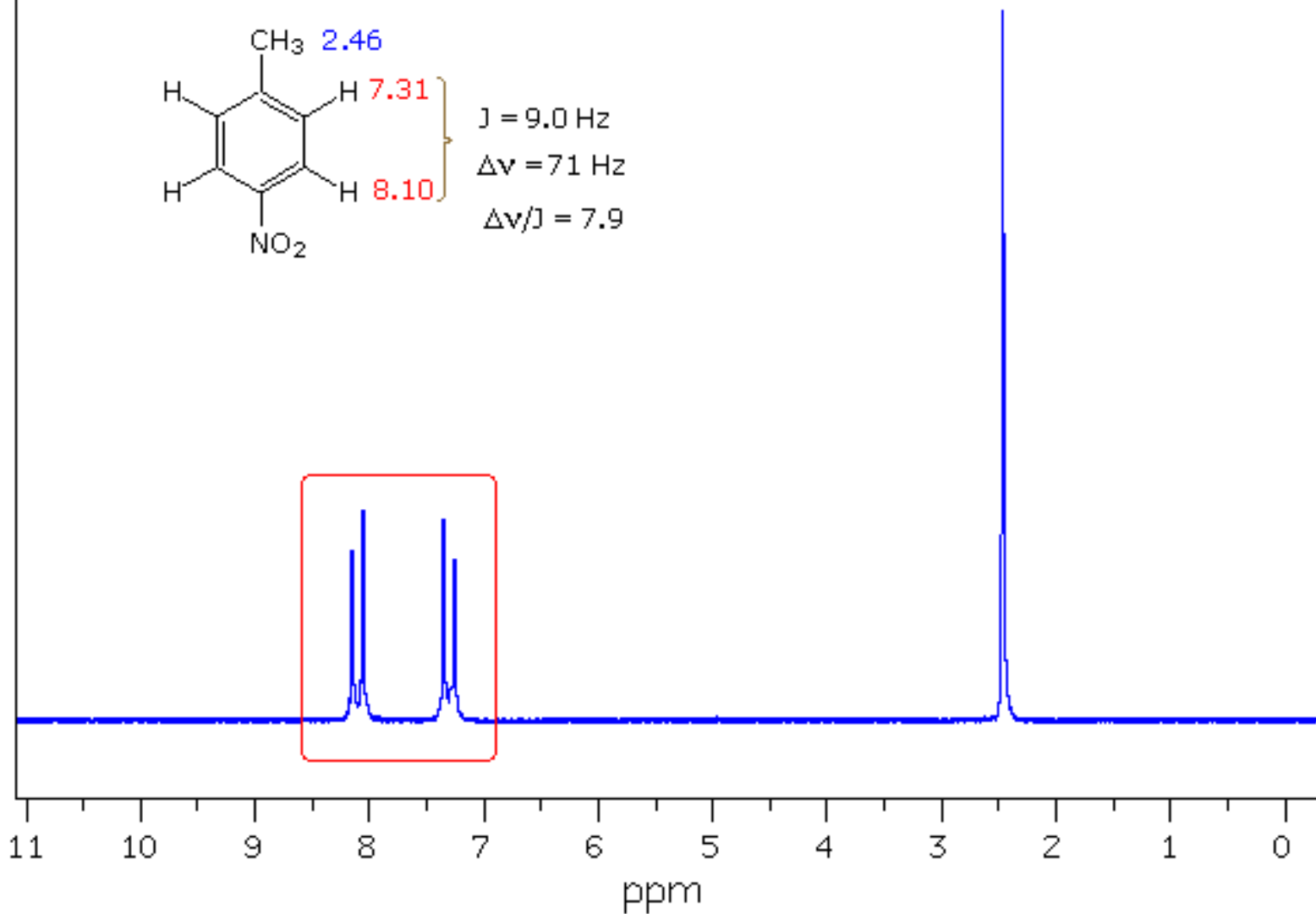
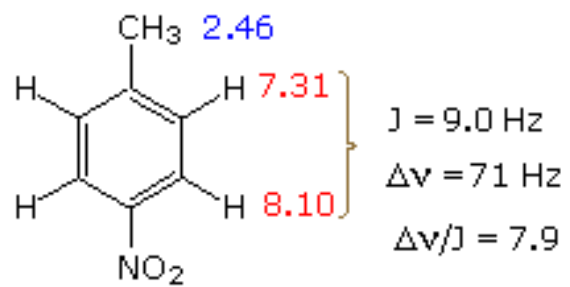




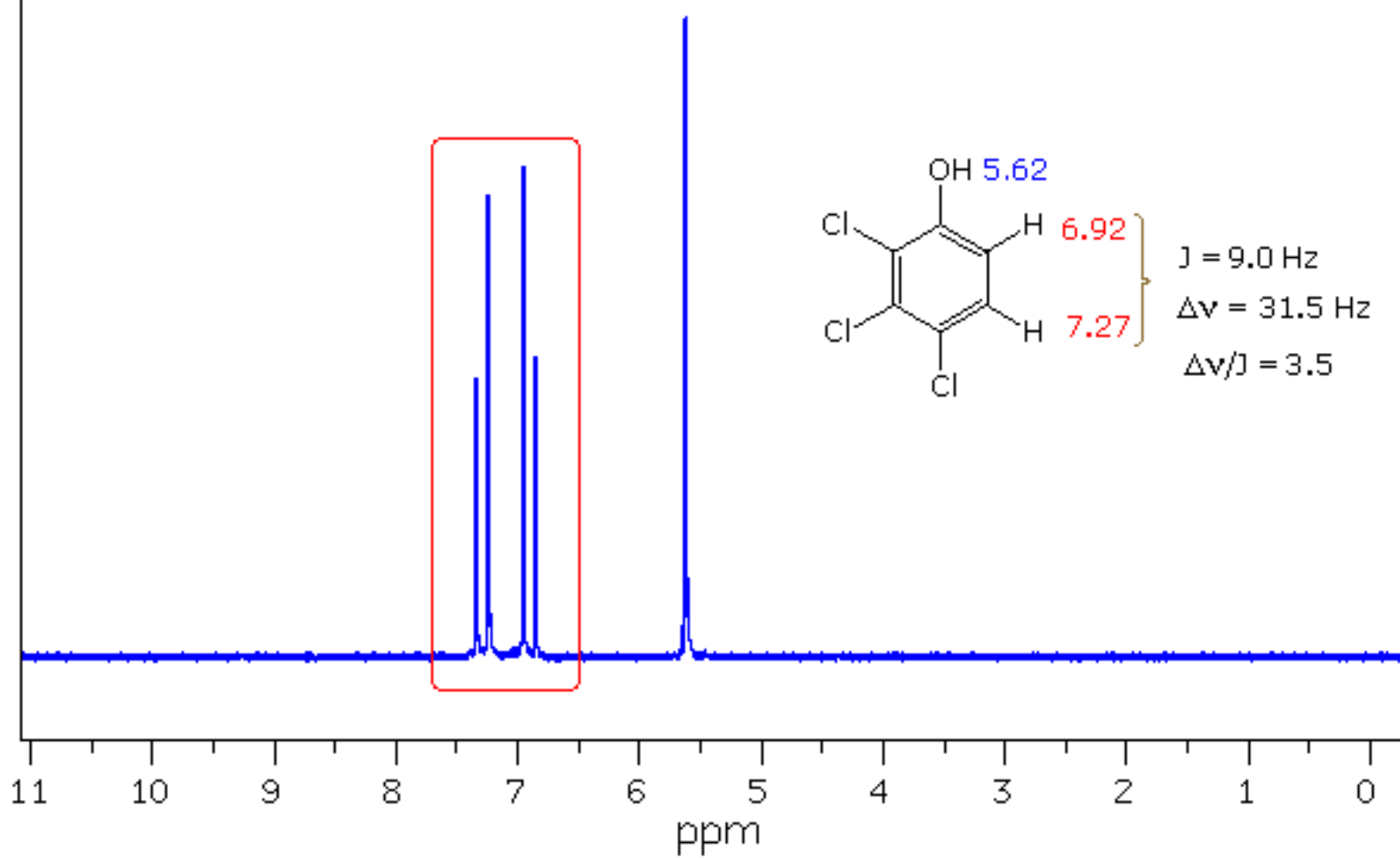
$$J_{AC} = 7.2 \text{ Hz}$$



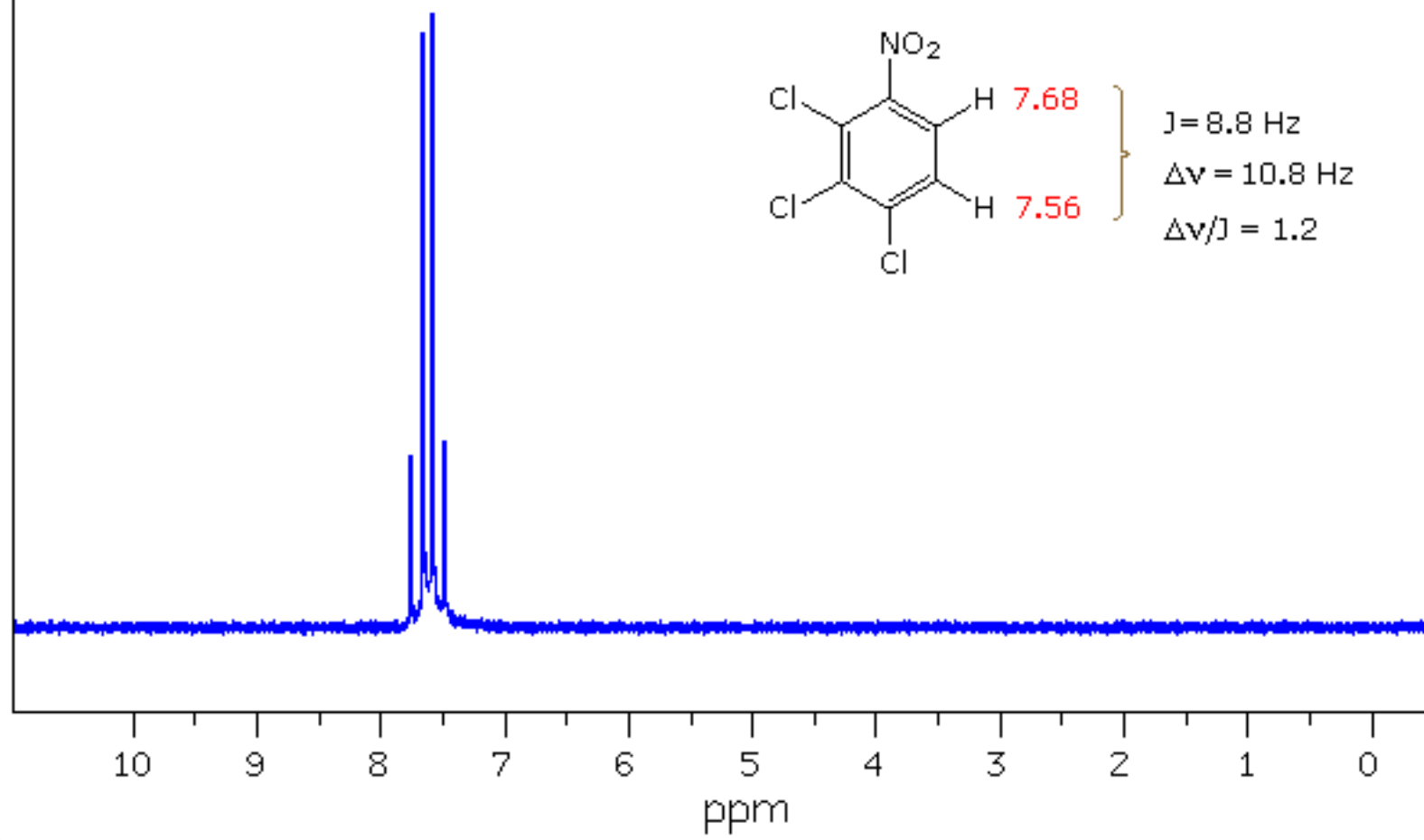
90 MHz



90 MHz

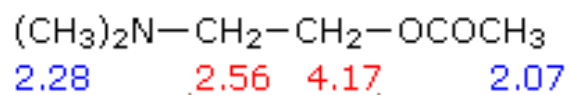


90 MHz

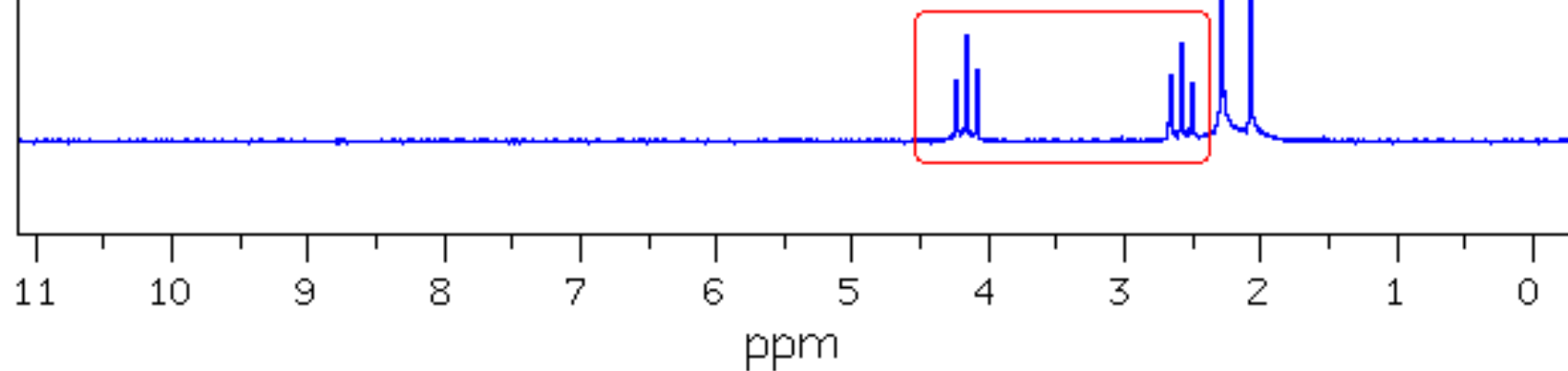


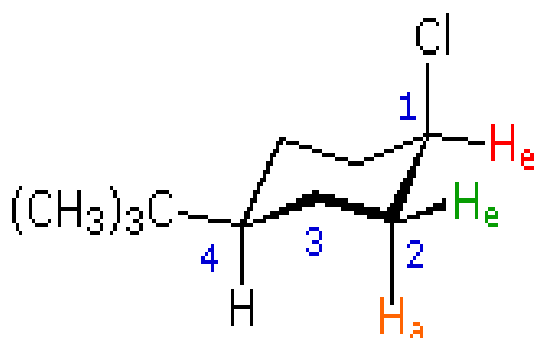
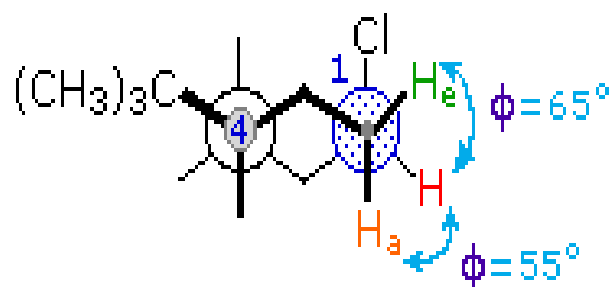


90 MHz



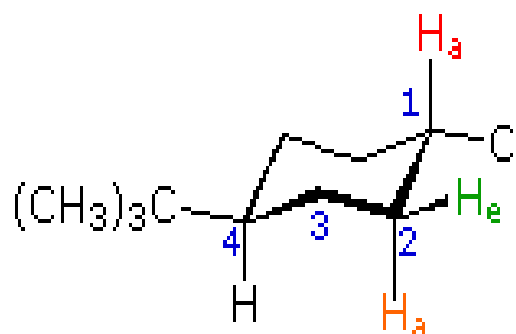
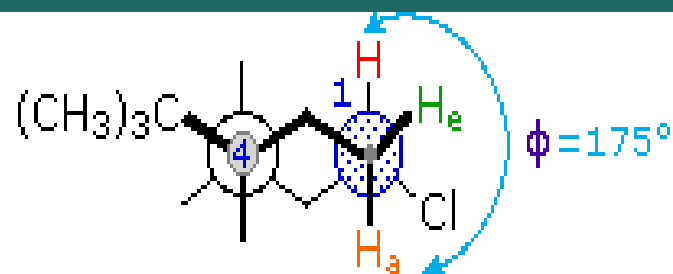
$J = 7.5 \text{ Hz}$   
 $\Delta\nu = 145 \text{ Hz}$   
 $\Delta\nu/J = 19$





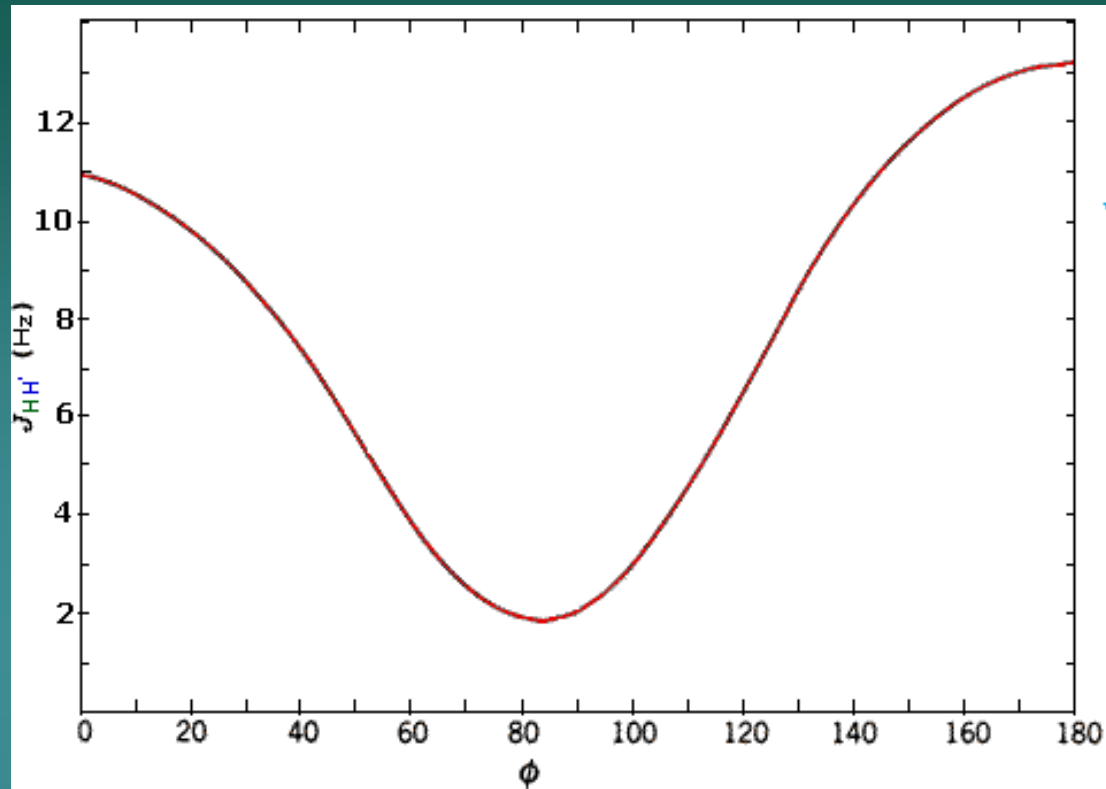
$$J_{ee} = 3.5 \text{ Hz} \quad J_{ea} = 4.0 \text{ Hz}$$

*cis*-4-tert-butyl-1-chlorocyclohexane

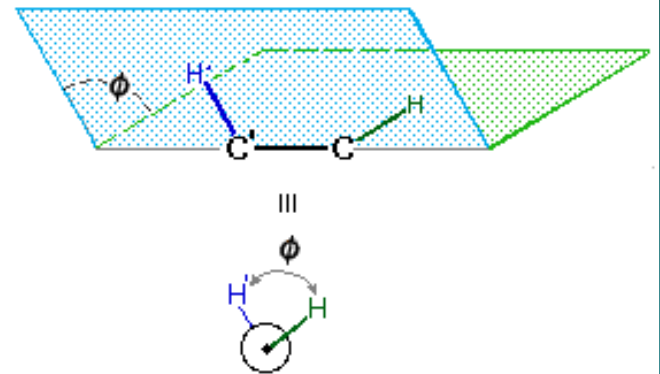


$$J_{aa} = 12.0 \text{ Hz}$$

*trans*-4-tert-butyl-1-chlorocyclohexane



$$J = A - B \cos \phi + C \cos 2\phi$$



**Ecuatia Karplus**

$^1\text{H}$  nmr of Camphor  
90 MHz in  $\text{CDCl}_3$

