

Spectroscopie

Alte metode

Spectroscopia IR-apropiat (NIR)

Domenii energetice

E (Kcal)	λ	Zona	Tip tranziție
286 – 143	10 – 200nm	UV – vid	Electronică
143 – 82	200 – 350nm	UV - cuarț	Electronică
82 – 36	350 – 800nm	Vizibil	Electronică
36 – 14,3	800 – 2000nm	NIR	Vibrații
14,3 – 8	2000 – 16000nm	IR	Vibrații
8 – 1	16 μm – 300 μm	IR (FIR)	Vibrații
$\sim 10^{-4}$	$\sim 1\text{cm}$	Microunde	Rotații
$\sim 10^{-6}$	$\sim \text{m}$	radiofrecv	Spin nuclear si electronic

Creșterea numărului de benzi:

-Apariția “**armonicelor**” (benzi de intensitate mică – apar la nr undă duble față de modul normal $> 3500 \text{ cm}^{-1}$ – până în NIR)

-**Benzi de combinare** (benzi de intensitate mică – sumă sau diferență a două benzi fundamentale)

-**Rezonanța Fermi** (scindarea unei benzi fundamentale dacă în apropierea ei se găsește o armonică sau o bandă de combinare)

•NIR

•Se bazează pe vibrațiile armonice și de combinare a celor fundamentale.

•Acestea depășesc zona uzuală de IR ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) și sunt în general interzise de legile cuantice, din această cauză au intensități mai mici.

•Prin urmare metoda nu este foarte sensibilă, dar are avantajul că pătrunde mai bine în materiale, astfel încât probele nu mai necesită o pregătire specială.

Conform considerentelor oficiale (manuale, tratate, etc) zona NIR se întinde între 780 și 2500 nm (4000-12821 cm⁻¹).

În realitate se constată că pentru o serie de hidrocarburi în fază lichidă informațiile legate de spectrele vibraționale corespunzătoare vibrațiilor armonice și de combinare ale vibrației de valență fundamentală a C – H se situează între 690 și 3000 nm.

Cele mai importante grupe a căror vibrații pot fi urmărite în NIR sunt vibrațiile de valență

C – H grupa metil C – H grupa metilen C – H aromatic O – H

Altele:

C – H metoxi C – H asociate grupelor carbonil N – H amine primare, secundare și terțiare

N – H din sărurile aminelor

Metoda NIR poate fi aplicată direct pe țesuturi vegetale și animale

Metoda NIR calitativă și cantitativă necesită aplicarea unor algoritmi de calibrare multivariată și metode statistice pentru a modela răspunsul spectral la proprietățile fizice sau chimice ale probelor utilizate pentru calibrare.

Metoda se bazează pe corelările structură – spectru existente în răspunsul spectral măsurat, cauzat de armonicile vibrațiilor fundamentale din zona uzuală de IR.

Aceste vibrații armonice au loc la frecvențe unice care depind de cantitatea analitului (proba), tipul moleculelor și grosimea probei.

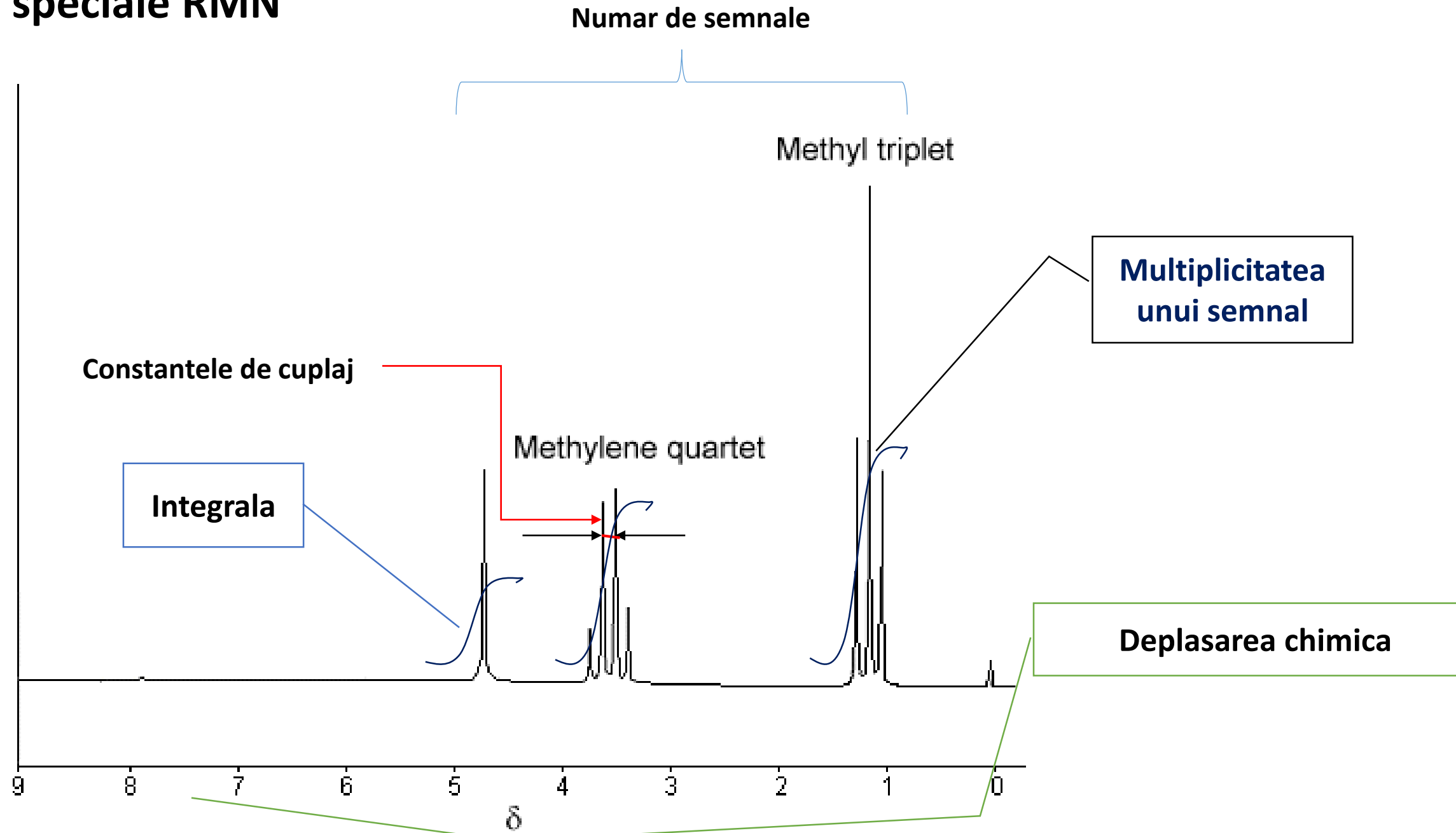
Metodele cantitative sunt utile atunci când modificările din răspunsul spectral sunt proporționale cu modificările concentrațiilor speciilor chimice sau a caracteristicilor fizice.

Metodele NIR sunt utilizate atunci când este necesară analiza vibrațională în prezența unor substanțe perturbatoare (există posibilitatea interferenței și este necesară identificarea semnalelor individuale). Din această cauză sunt necesare metodele matematice de calibrare și statistica.

În mod tradițional metoda s-a aplicat la studiul polimerilor ligninei (2270nm), parafinelor (lanț lung al alcanilor (2310nm), polimeri ai glucozei (celuloza 2336 nm), proteine (amino acizii 2336 nm), carbohidrați (2100 nm), analiza umidității.

Aplicațiile majore ale NIR s-au dovedit a fi analiza produselor de panificație, farmaceutice, semințe, arome, făină, produse petroliere, etc.

Metode speciale RMN



Rezonanța dublă sau multiplă

Constă în suprapunerea peste câmpul electromagnetic de radiofrecvență folosit pentru obținerea rezonanței (tranzițiilor) în câmpul magnetic a unuia sau mai multor câmpuri electromagnetice variabile care perturbă sistemul de spin. Se obțin în acest fel (în funcție de amplitudinea câmpului electromagnetic perturbator) efecte specifice asupra nivelelor energetice ale sistemului de spini inițial care duc la o modificare a tranzițiilor, astfel încât numărul și intensitatea acestora crește sau scade.

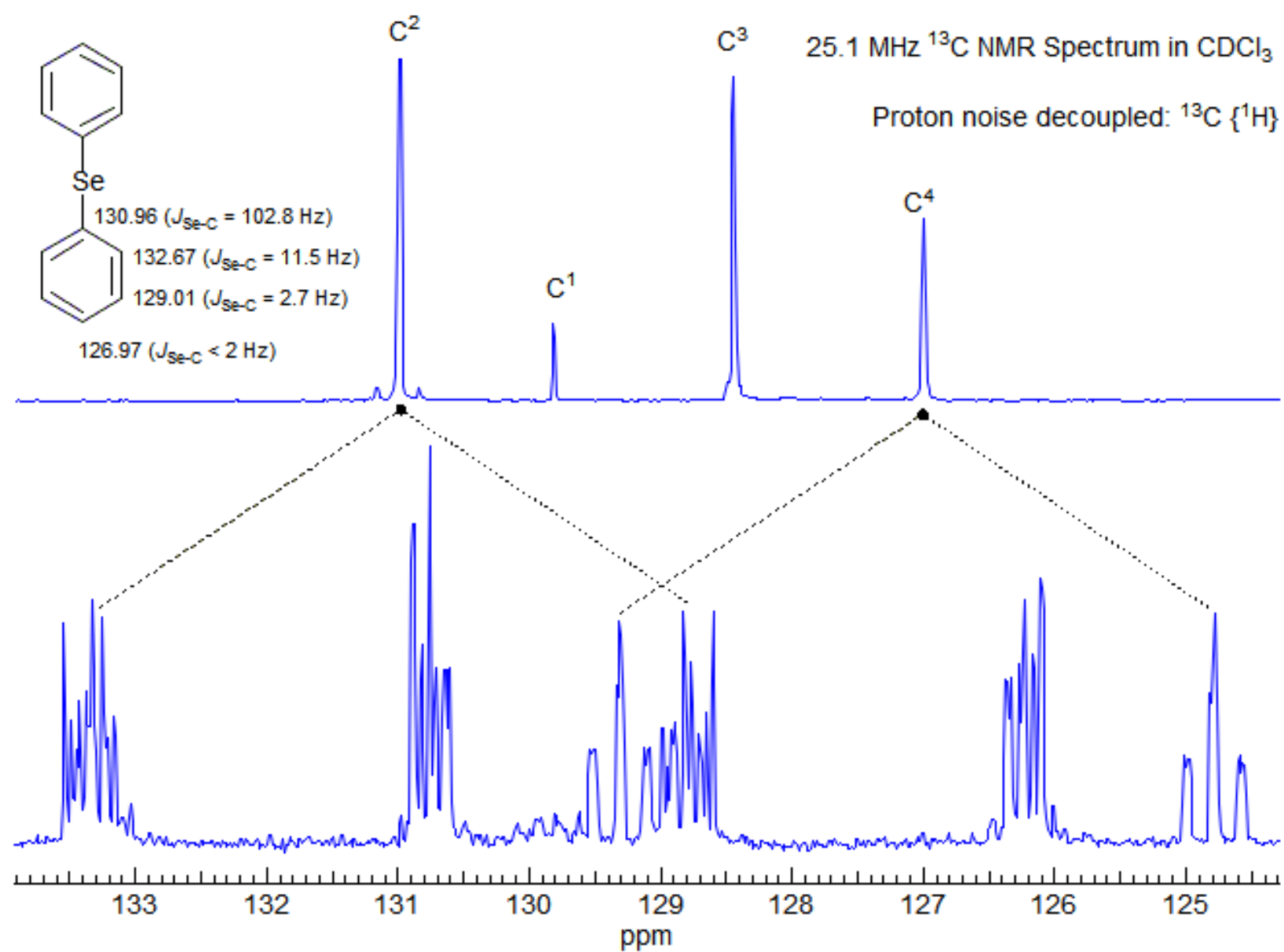
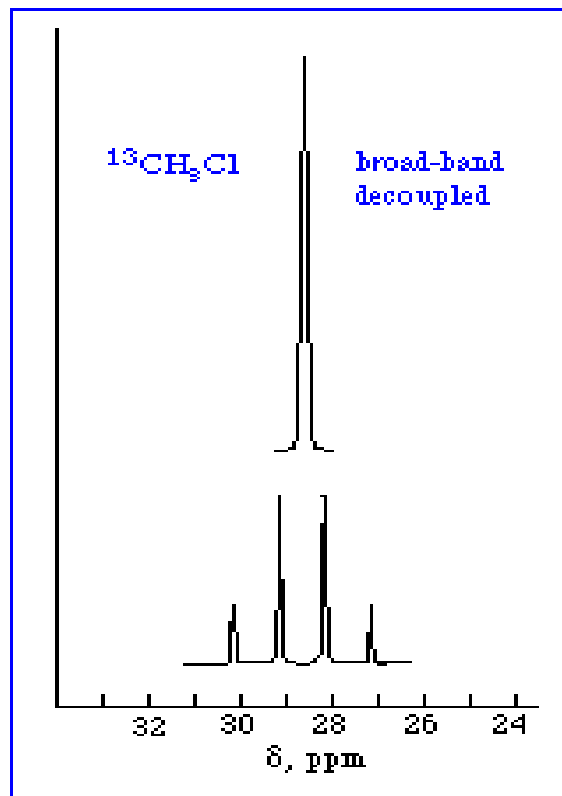
Atunci când iradierea se face pentru o anumite specie nucleară (H, C, F, etc) și se examinează semnalele unor nuclee din aceeași specie, metoda dublei rezonanțe se numește **homonucleară**. Dacă în aceleași condiții de lucru se urmăresc nucleele altei specii metoda se numește **heteronucleară**.

Decuplarea de spin

Una dintre metodele cele mai utilizate. Permite simplificarea spectrelor complexe prin anularea (dispariția) unor semnale. Se iradiază proba cu un câmp electromagnetic de mare putere, dar cu frecvența egală cu rezonanța corespunzătoare unui nucleu cuplat. În acest fel nucleul iradiat va avea tranziții rapide ale spinului, astfel încât nucleele celelalte nu pot sesiza modificările și nu se vor cupla (dispare influența reciprocă a spinilor → unele semnale dispar).

Decuplarea de bandă largă

Se utilizează pentru analizele la ^{13}C . Se practică decuplarea heteronucleară pentru a separa semnalele C de H. Metoda constă în iradierea simultană a protonilor astfel încât în semnalele care apar sunt doar ale atomilor de ^{13}C . Metoda are la bază iradierea în „centrul” zonei de frecvențe ale protonilor cu o radiofrecvență de aprox 1000Hz, care să acopere tot domeniul de rezonanță a protonilor. În acest fel multipleții carbonului se vor uni într-un singlet de intensitate mai mare.



Metode 2D

Analizele uzuale se consideră 1D (doar hidrogen sau doar alt nucleu activ în RMN). Necesitățile practice și cele legate de mecanisme de reacție sau de structura unor combinații complexe a determinat apariția unor metode noi clasificate ca 2D, adică o analiză în două dimensiuni (axele reprezintă deplasările chimice pe două direcții).

Variante:

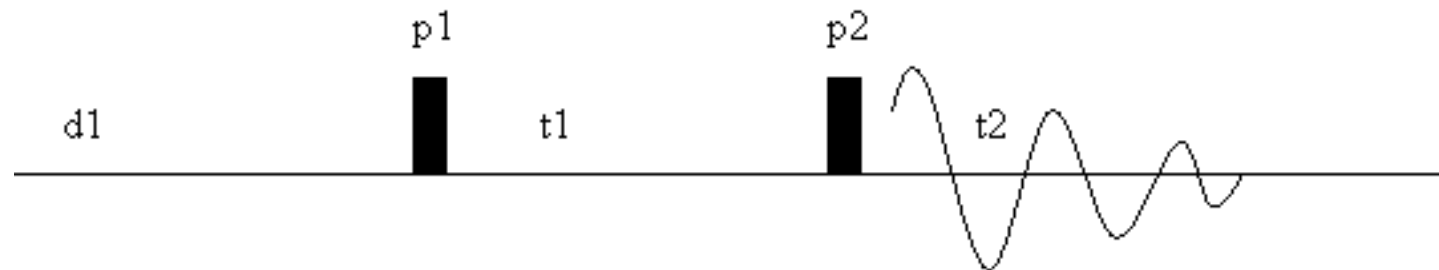
- **COSY (Correlation spectroscopy)**
- EXSY (exchange spectroscopy)
- NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy).

Aceste tipuri de spectre oferă mai multă informație decât cele 1D și sunt utile mai ales în cazul moleculelor complicate din punct de vedere structural.

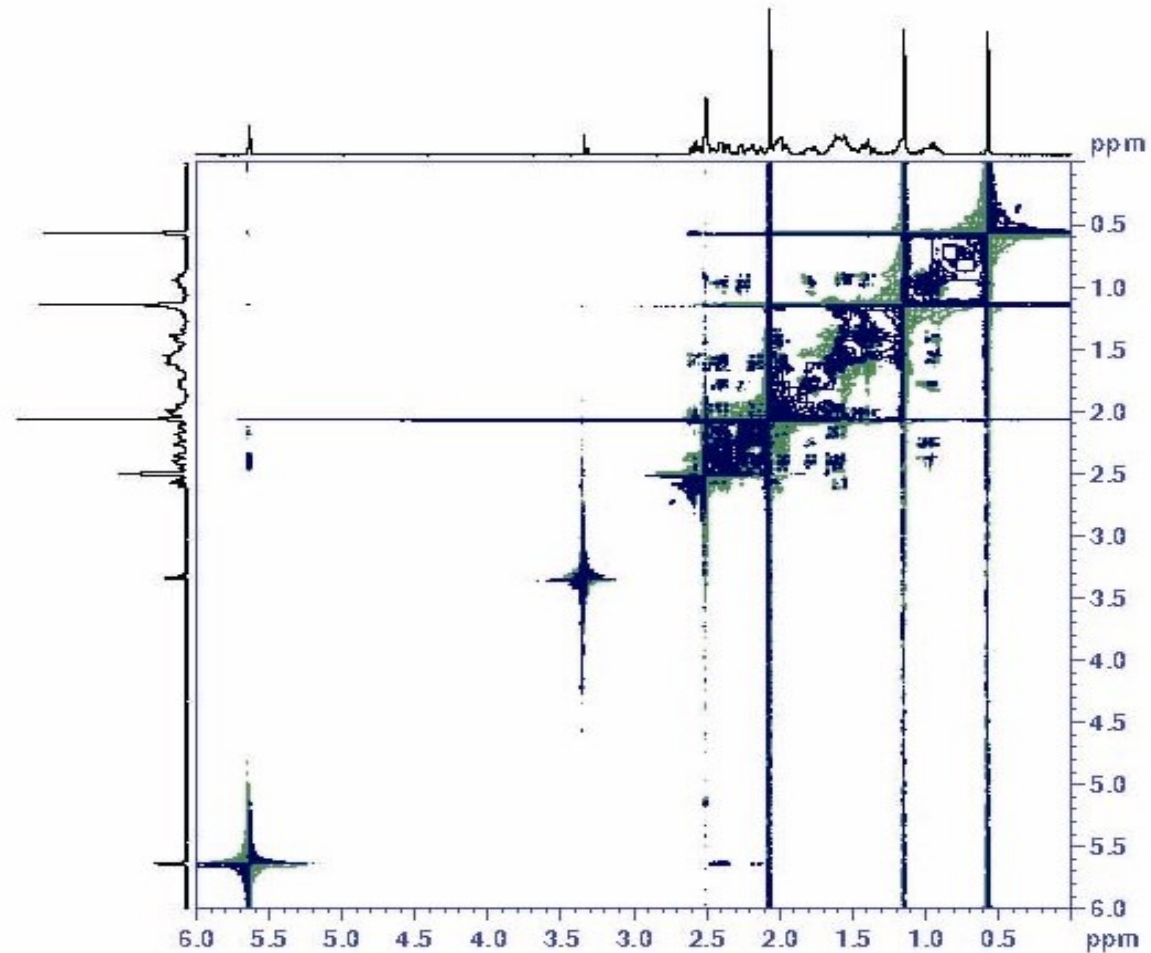
Conceptul care stă la baza acestor metode este utilizarea unor secvențe de pulsuri de radiofrecvență cu perioade de întârziere între ele. Diferența dintre ele este dată de timp, frecvență și intensitate.

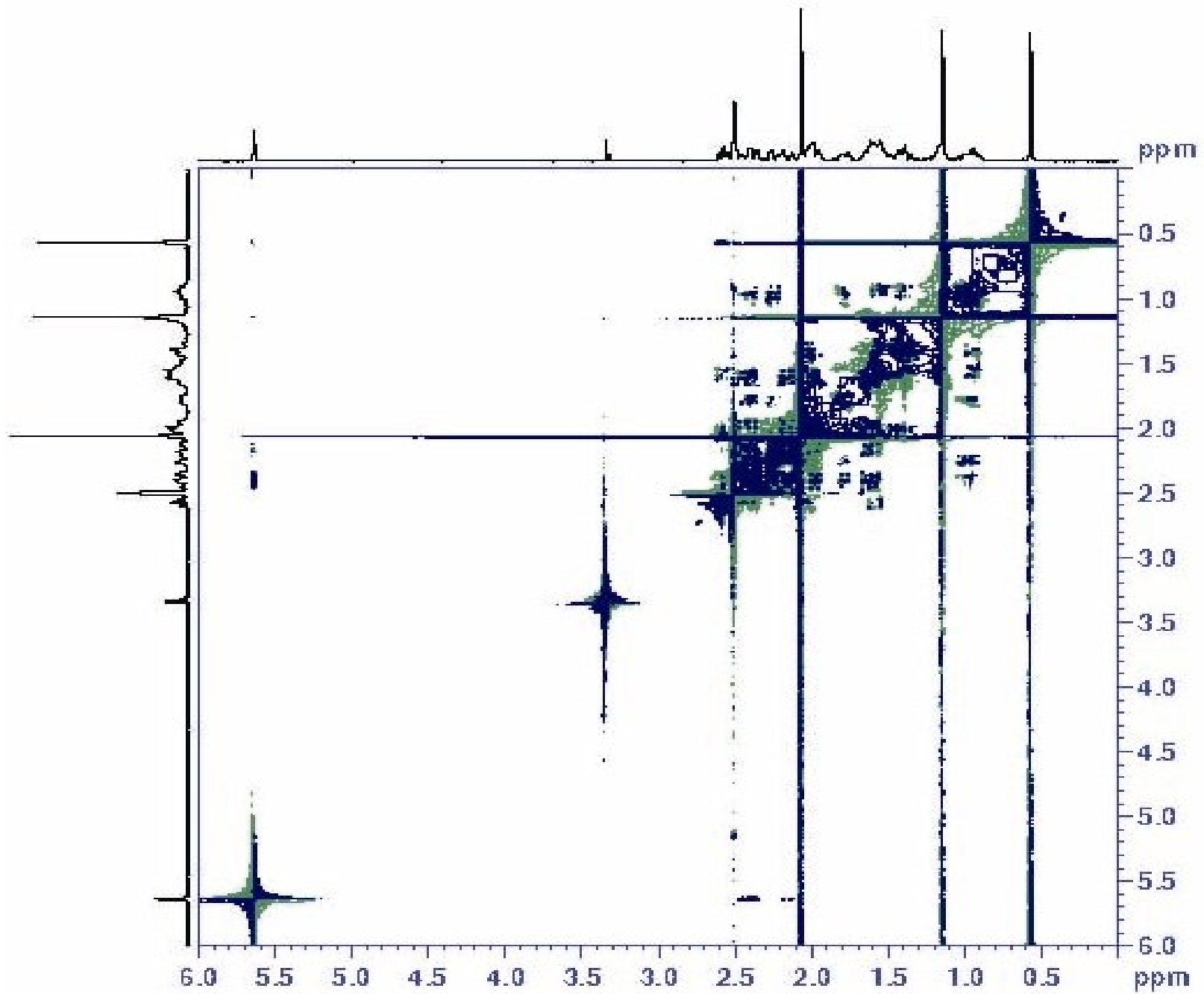
Aproape toate metodele au la bază 4 etape:

- **Perioada de pregătire: coerența magnetizării este realizată de o serie de pulsuri de radiofrecvență**
- **Perioada de evoluție cu timp determinat în care nu se aplică pulsuri de radiofrecvență lăsând nucleele să evolueze liber (mișcarea de precesie).**
- **Perioada mixtă în care coerența magnetică este manipulată printr-o serie de pulsuri de radiofrecvență astfel încât să se obțină un semnal observabil.**
- **Perioada de detecție în care se înregistrează semnalul FID (free induction decay) în funcție de timp similar 1D-RMN.**



Cele două dimensiuni ale 2D-RMN sunt două axe de frecvențe care redau deplasările chimice. Fiecare axă este asociată uneia dintre cele două variabile de timp care sunt lungimea perioadei de evoluție (*evolution time*), respectiv timpul necesar perioadei de detecție (*detection time*). Fiecare din axe se obține din seriile bazate pe frecvențe prin transformări Fourier. Rezultatul este în figură:

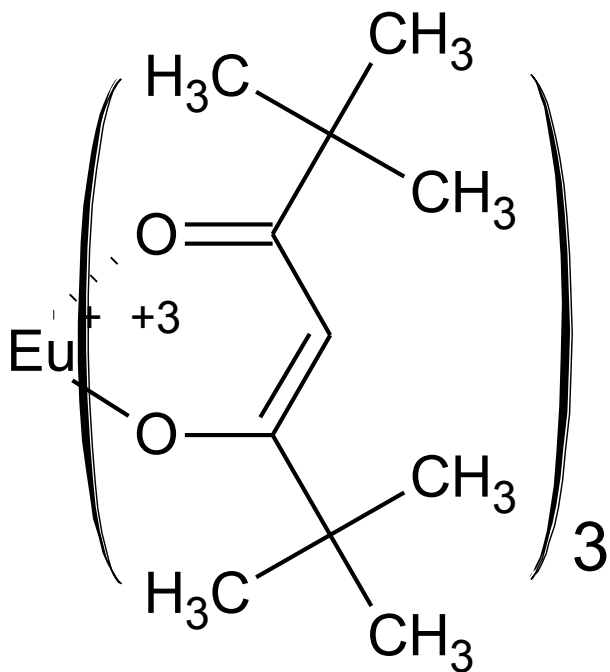




Utilizarea reactivilor de deplasare

Substanțele paramagnetice (ionii metalici) prezente în soluție produc schimbări majore în deplasările chimice ale nucleelor vecine, datorită momentului magnetic al electronilor neîmperecheați. În același timp produc și lărgirea excesivă a semnalelor de rezonanță, datorită relaxării eficiente a spinilor provocată tot de electronii neîmperecheați. Din acest ultim punct de vedere utilizarea acestor substanțe nu este utilă.

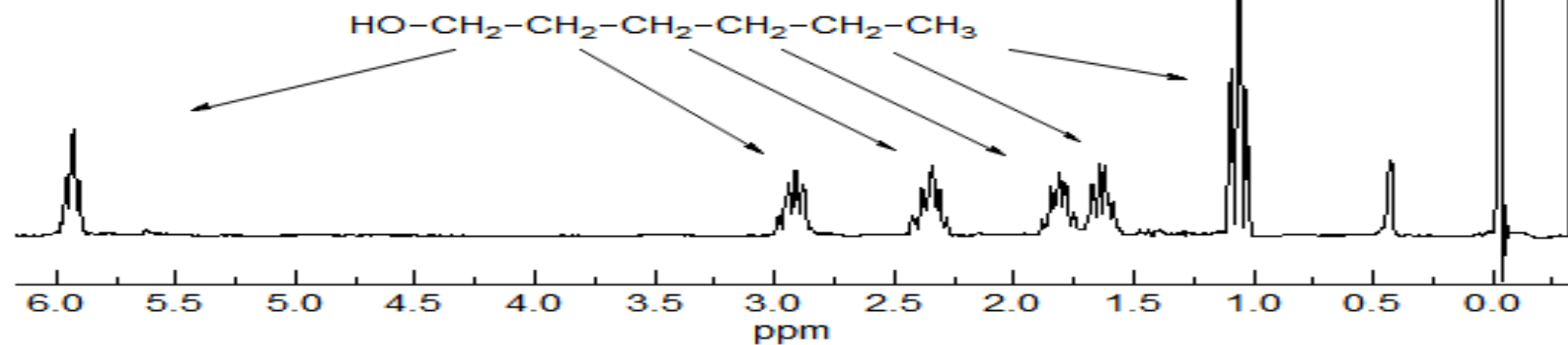
Sunt combinații complexe ale dicetonelor care nu produc lărgirea semnalelor RMN: derivați ai lantanidelor Eu, Lu, Y, Pr ionii trivalenți (+3):



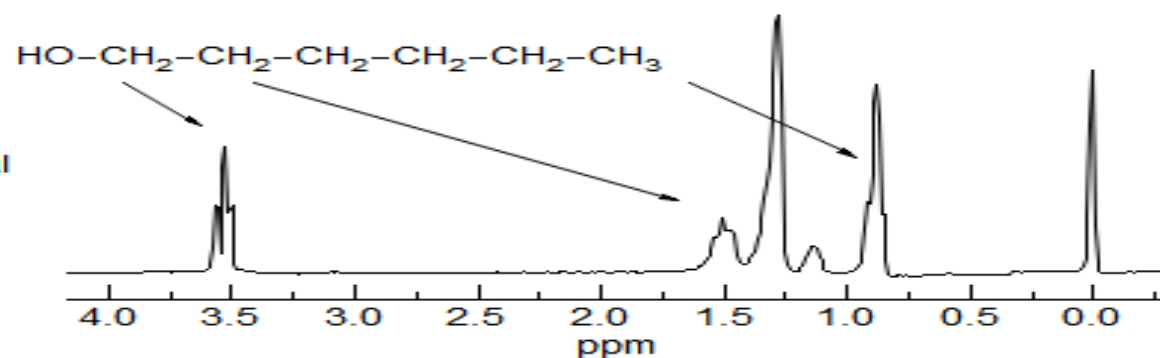
Sunt solubile în CCl₄ sau CDCl₃ și se adaugă în soluțiile substanțelor care posedă grupe complexante. În funcție de distanța dintre ionul Eu⁺³ și protoni sau nucleele de C are loc o modificare a deplasărilor

Lanthanide Shift Reagents - Eu and Pr

6.5% Eu(fod)₃



Normal



14% Pr(fod)₃

