

Lucrarea nr. 3

Spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN)

Obiectivele lucrării. Prezentarea efectului RMN. Explicarea spectrului RMN al etanolului. Deplasarea chimică și cuplajul spin-spin.

Spectrometria RMN, descoperită în 1946, este astăzi o metodă cunoscută mai ales datorită aplicațiilor medicale, prin imagistica bazată pe principiul RMN. Pentru chimia organică, spectrometria RMN reprezintă metoda cu cel mai mare potențial de elucidare structurală, atunci când este investigată o structură nou sintetizată.

Spectrometria RMN reprezintă o tehnică de investigație, ce necesită un minim de preparare a probei în prealabil, și oferă posibilitatea de a obține informații cantitative și structurale (calitative) pentru orice moleculă caracterizată prin atomi cu un moment cinetic nuclear (spin nuclear) nenul și implicit moment magnetic nuclear nenul.

Descrierea metodei. Datorită rotației în jurul propriei axe, nucleele atomilor cu numărul de masă A sau număr de ordine Z impar, posedă un moment cinetic nuclear nenul și un moment magnetic nuclear nenul. În cazul nucleelelor cu A și Z par, vectorii moment cinetic și de asemenea vectorii moment magnetic nuclear se anulează (suma lor vectorială este zero).

Astfel, datorită momentului magnetic nuclear $\vec{\mu}_n$, putem considera aceste nuclee ca fiind mici magneți (Figura 4.1) ce pot interacționa cu un câmp magnetic extern.

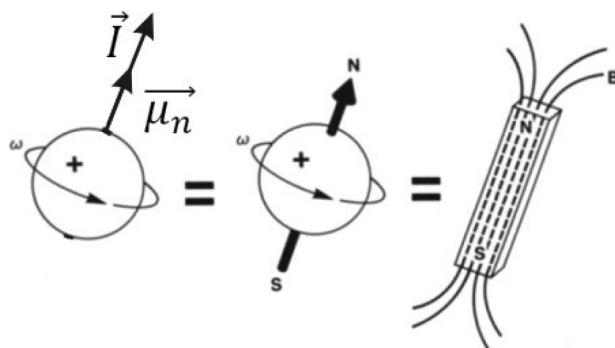


Figura 4.1. Momentul cinetic de spin al nucleului (spinul) $\vec{I}$ și momentul magnetic nuclear $\vec{\mu}_n$. Nucleul atomic văzut ca un magnet.

La aplicarea unui câmp magnetic extern, acesta va interacționa cu momentul magnetic al nucleului, astfel că **momentele magnetice** (și implicit și momentele cinetice) ale nucleelor vor prezenta o cuantificare în orientarea spațială, analog demonstrației de mai jos, pentru cazul particular al protonului.

Momentul magnetic nuclear $\vec{\mu}_n$ pentru un proton, cu **numărul cuantic de spin** $I=1/2$, poate fi exprimat:

$$\vec{\mu}_n = g_n \frac{e}{2m_p} \vec{I}$$

unde g_n este factorul g nuclear, e sarcina electronului, m_p este masa protonului, iar $\vec{I}$ este **momentul cinetic nuclear (spinul nuclear)**. Spre deosebire de electron, vectorii $\vec{\mu}_n$ și $\vec{I}$ prezintă aceeași orientare (Figura 4.1), sarcina protonului fiind pozitivă, $+e$.

În urma interacțiunii **momentului magnetic nuclear** $\vec{\mu}_n$ cu câmpul magnetic extern aplicat $\vec{B}$, se modifică energia nucleelor, cu valoarea energiei potențiale $V = -\vec{\mu}_n \vec{B}$. Explicitând,

$$V = -g_n \frac{e}{2m_p} \vec{I} \vec{B}$$

Considerând axa z după direcția câmpului magnetic, putem trece de la expresia vectorială la cea scalară:

$$V = -g_n \frac{e}{2m_p} I_z B$$

Componenta z a momentului cinetic, poate lua doar valori cuantificate $I_z = m_I \frac{h}{2\pi}$, unde h este constanta Planck, iar m_I este **număr cuantic magnetic al spinului nuclear**, ce poate lua $2I+1$ valori, cuprinse în intervalul $-I, -I+1, \dots, +I$. Astfel, în cazul particular al protonului, cu **numărul cuantic de spin** $I=1/2$, m_I va lua 2 valori, $-1/2$ și $+1/2$.

În concordanță cu regulile de cuantificare explicate mai sus, în urma plasării moleculelor, ce conțin atomi de hidrogen, în câmp magnetic, vectorii **moment magnetic** ale protonilor, se vor orienta fie paralel ($m_I = 1/2$) sau antiparalel ($m_I = -1/2$) cu direcția câmpului magnetic (Figura 4.2).

Energia potențială V a protonilor, datorată interacțiunii dintre $\vec{\mu}_n$ și $\vec{B}$ o putem scrie, explicitând pe I_z , astfel:

$$V = -g_n \frac{e}{2m_p} B m_I \frac{h}{2\pi}$$

Se observă că pentru protonii cu orientarea **momentelor magnetice** în sensul câmpului magnetic ($m_I = 1/2$) energia potențială contribuie cu valoarea $-V$ la energia protonilor E_{proton} (energia în lipsa unui câmp magnetic extern), pe când în cazul în care orientarea **momentului magnetic** este în sensul opus ($m_I = -1/2$), energia E_{proton} se modifică cu valoarea $+V$ (Figura 4.2).

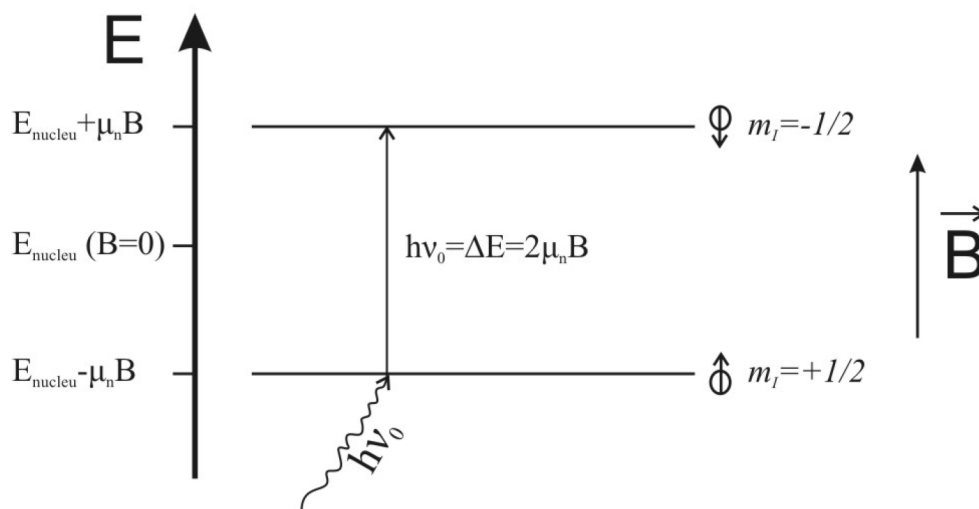


Figura 4.2. Nivele energetice nucleare ale atomilor de hidrogen în urma interacțiunii momentului magnetic nuclear $\vec{\mu}_n$ cu un câmp magnetic extern $\vec{B}$, în funcție de orientarea momentului magnetic nuclear $\vec{\mu}_n$.

În proba analizată, cu un număr canonic de nuclee de hidrogen, acestea vor prezenta în câmp magnetic una din cele două orientări discutate. Dacă în urma aplicării câmpului magnetic, se iradiază proba cu radiație electromagnetică (din domeniul radiofrecvențelor), nucleele cu energie mai mică ($E_{\text{nucleu}} - \mu_n B$) vor absorbi radiația cu energie $h\nu_0 = \Delta E = 2\mu_n B$ pentru a trece pe nivelul superior de energie (Figura 4.2). Din punct de vedere fizic, prin absorbția fotonului cu energie $h\nu_0$, nucleele cu momentul magnetic orientat în sensul câmpului magnetic, se vor reorienta în sensul opus câmpului magnetic.

Din punct de vedere tehnic, în cadrul unei măsurători RMN, se crește valoarea câmpului magnetic până când despicarea energetică (diferența energetică dintre cele două nivele, $\Delta E = 2\mu_n B$) este egală cu energia fotonilor $h\nu_0$ din câmpul de unde radio, inducând astfel tranziția energetică a nucleelor. Efectul bazat pe această egalitate $h\nu_0 = 2\mu_n B$ se numește rezonanță magnetică nucleară.

Spectrul RMN al etanolului. Izotopii C(12) din molecula etanol nu prezintă semnal RMN ($I=0$), astfel că ne concentrăm asupra semnalului RMN al protonilor (nucleele de hidrogen, $I=1/2$).

Deplasarea chimică. Figura 4.3 prezintă un spectru RMN simplificat al protonilor etanolului. Se observă 3 benzi caracteristice celor trei grupări ce conțin hidrogeni neechivalenți OH, CH₂ și CH₃. Spectrometria RMN oferă informații cantitative, ariile benzilor din Figura 4.3 respectând raportul 1:2:3, în concordanță cu numărul de protoni din fiecare grupare.

Se observă în Figura 4.3 că benzile apar la diferite valori de intensitate ale câmpului $\vec{B}$, sau altfel exprimat, diferite deplasări chimice dacă se exprimă poziția câmpului de rezonanță în funcție de rezonanța unui standard intern. Valoarea câmpului de rezonanță nucleară depinde de legătura electronică (chimică) în care este implicat nucleul în moleculă. Norul de electroni produce un câmp magnetic secundar, proporțional cu câmpul extern $\vec{B}$ aplicat, dar de sens opus, astfel apărând un efect de ecranare.

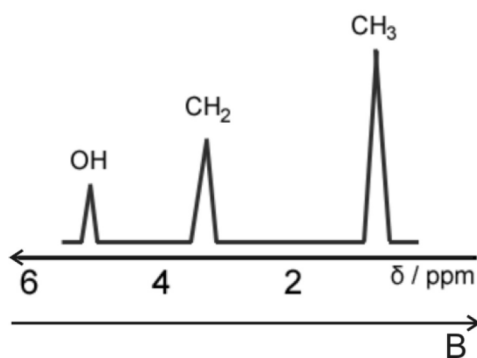


Figura 4.3. Spectrul RMN simplificat al etanolului.

În cazul etanolului, protonul cel mai puțin ecranat este cel al grupării OH, protonii din gruparea CH₂ sunt mai ecranați, iar protonii din gruparea CH₃ au densitatea cea mai mare de electroni. Prin urmare, pentru rezonanța magnetică nucleară a protonilor CH₃, avem nevoie de câmp magnetic mai mare ca în cazul celorlalți protoni din moleculă.

La nivel de moleculă, deplasarea chimică poate fi considerată drept sumă a mai multor termeni care țin seama de diferite efecte intra- și inter-moleculare. Deplasarea depinde în primul rând de natura atomilor vecini, de tipul de legătură în care participă protonul la formarea moleculei, de poziția sa stereochemică. Deplasarea va fi influențată de interacțiuni inter-moleculare, cum ar fi legătura de hidrogen, sau interacțiunea de tip van der Waals

(dipol-dipol). Figura 4.4 prezintă estimativ deplasarea chimică pentru câteva grupări în spectrometria ^1H RMN.

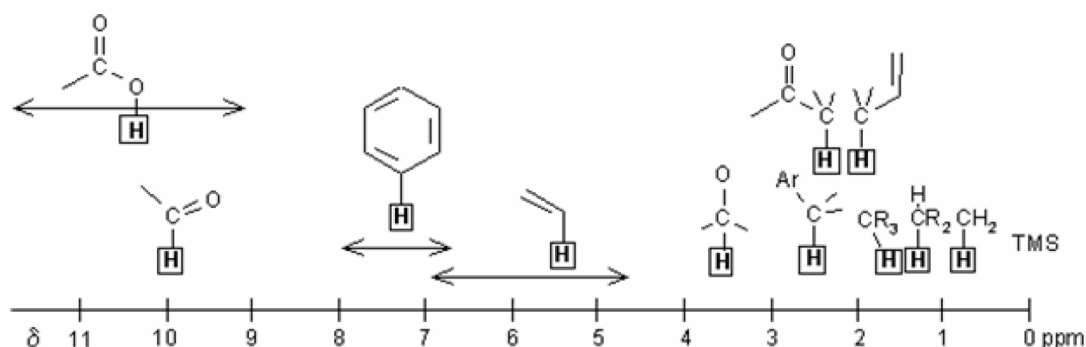


Figura 4.4. Deplasări chimică pentru câteva grupări în spectrometria ^1H RMN.

Se poate constata și un efect de dezecranare datorat electronilor, astfel încât rezonanța magnetică nucleară să apară la valori relativ mici ale câmpului magnetic. De exemplu, în cazul hidrocarburilor aromate, se constată o dezecranare puternică datorită curentului electronilor π din inel. Datorită acestui efect, semnalul RMN al hidrogenilor din structuri aromatice apare la valori mai mici ale câmpului $\vec{B}$, distincte, în spectrul RMN (Figura 4.4)

Cuplajul spin-spin. La rezoluție înaltă, se poate observa că cele trei benzi din spectrul RMN al etanolului prezentat, în Figura 4.3, sunt de fapt descompuse în mai multe peak-uri, numite multipleți (Figura 4.5).

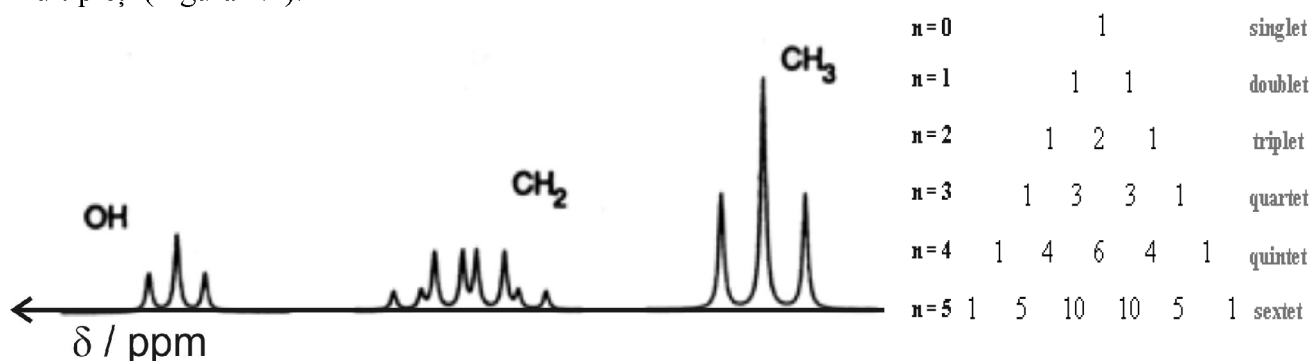


Figura 4.5. Spectrul RMN al etanolului. Coeficienți binomiali (triunghiul lui Pascal).

De asemenea, Figura 4.5 prezintă coeficienții binomiali (triunghiul lui Pascal) utilizați pentru determinarea raportului intensităților benzilor. Apariția multipleților este generată de interacțiunile momentelor magnetice nucleare dintre grupuri de protoni, neechivalente, învecinate. Se poate arăta că n protoni echivalenți descompun semnalul protonilor legați de

atomul adiacent în $n+1$ componente, ale căror intensități sunt în raportul dat de coeficienții binomiali (Figura 4.5). Astfel, în cazul moleculei de etanol, gruparea CH_2 va despica grupările OH și CH_3 în triplet, cu raportul intensităților 1:2:1, iar gruparea CH_3 va despica gruparea CH_2 în cvartet, cu raportul intensităților 1:3:3:1. La rândul ei gruparea OH va despica semnalul protonilor CH_2 în dublet, astfel că pentru protonii CH_2 se vor înregistra 8 linii (Figura 4.5).

Despicarea în multipleți a semnalului nucleelor de hidrogen se datorează diferitelor posibilități de orientare a momentelor cinetice de spin nucleare (și implicit a momentelor magnetice nucleare), așa cum este ilustrat în Figura 4.6.

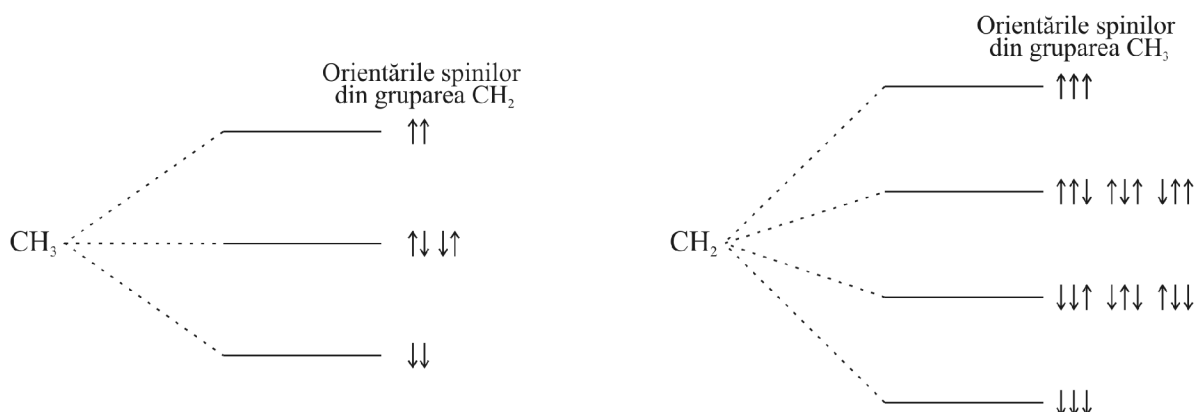


Figura 4.6. Despicarea energetică în multipleți datorită aranjamentelor momentelor cinetice de spin din grupările CH_2 și CH_3 din molecula etanol (cuplajului spin-spin).

În cazul aranjamentelor momentelor cinetice de spin în gruparea CH_2 , se poate observa că orientarea antiparalelă a celor doi spini apare cu probabilitate dublă față de orientarea paralelă. Astfel, despicarea semnalului protonilor CH_3 în trei linii, de către vecinii CH_2 , are loc după raportul intensităților 1:2:1.

În mod analog se poate deduce despicarea semnalului protonilor din gruparea CH_2 în patru linii cu raportul intensităților 1:3:3:1, de către gruparea vecină CH_3 . Aceste patru linii sunt despicate la rândul lor, fiecare în câte două, de către protonul grupării OH . Astfel, raportul final intensităților al celor 8 linii a protonilor CH_2 va fi următorul: 1:1:3:3:3:3:1:1.

Studiu de caz

Atribuiți spectrele ^1H RMN din Figura 4.7 celor două structuri de mai jos. Discutați atribuirea benzilor.

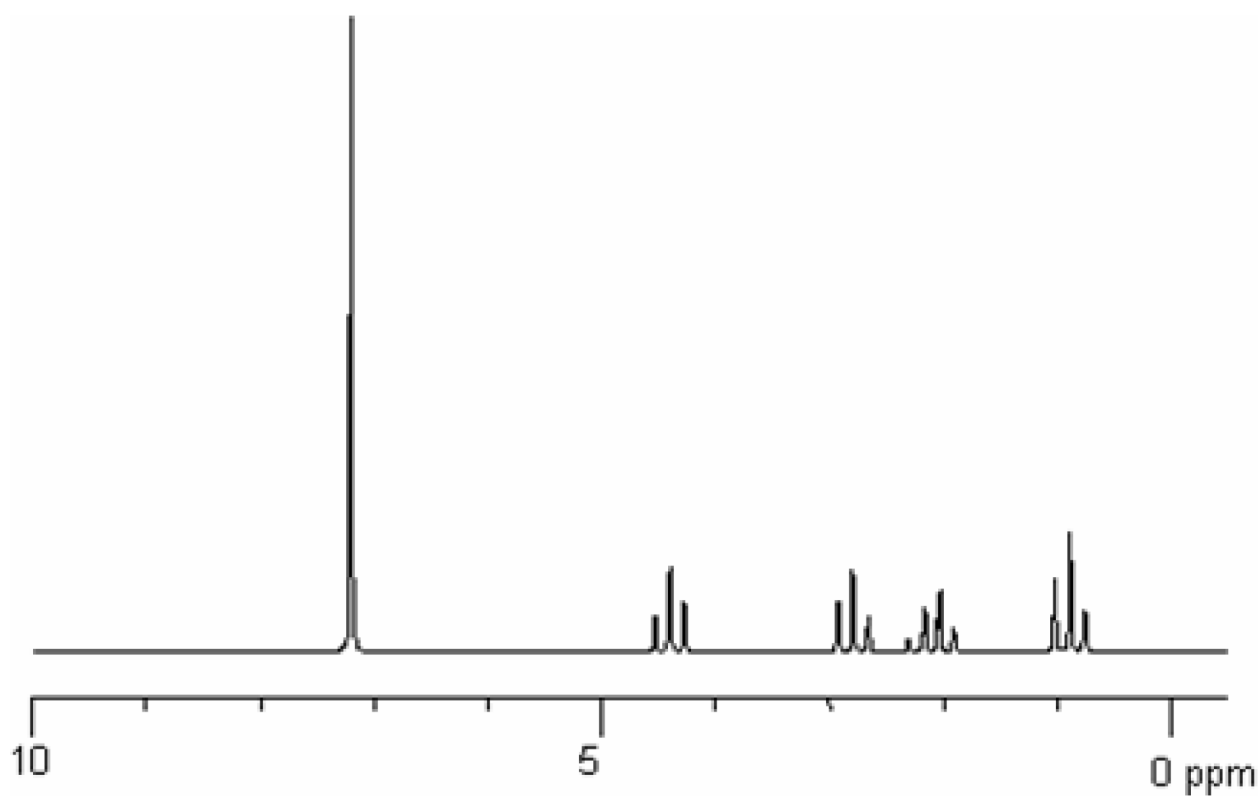
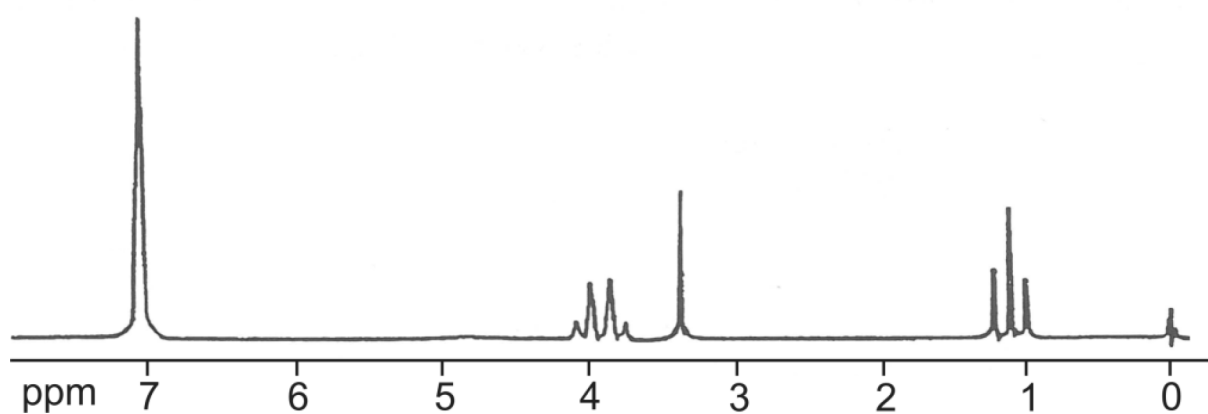
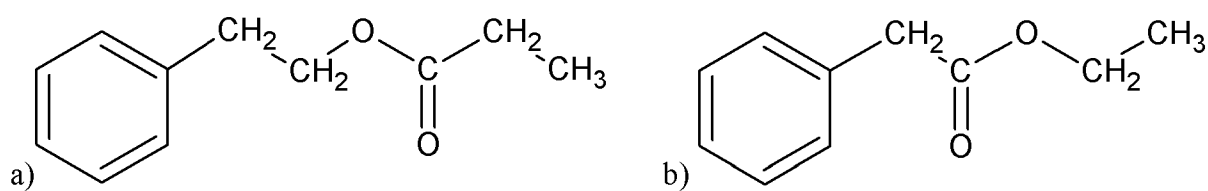


Figura 4.7. Spectrele ^1H RMN pentru structurile moleculare date.

Constanta de cuplaj

Cuplajul spin-spin poate fi cuantificat prin constanta de cuplaj J . Constanta de cuplaj este dată de diferența, exprimată în Hz, între două peak-uri adiacente dintr-un semnal despicat. De exemplu, pentru dubletul moleculei 1,1,2-triclorețan (Figura 4.8), cele două peak-uri sunt separate la 6.1 Hz. Astfel, putem scrie $^3J_{a-b} = 6.1 \text{ Hz}$. Valoarea 3 la superscript indică, că este vorba de o interacțiune de cuplaj de trei legături, iar a-b la subscript faptul că se face referință la cuplajul dintre H_a și H_b .

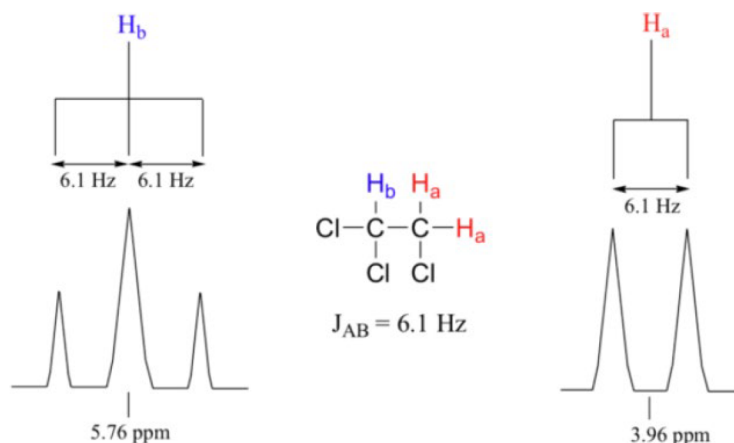


Figura 4.8. Constantele de cuplaj pentru protonii moleculei 1,1,2-triclorețan. Semnalul format din trei multipleti pentru protonul H_b , despicare datorată celor doi protoni H_a . Analog semnalul H_a , despicat în doi multipleti de către vecinul H_b . De remarcat, $^3J_{ab} = ^3J_{ba}$.

Spre deosebire de valoarea deplasării chimice, constantele de cuplaj exprimate în Hz, au aceeași valoare, indiferent de intensitatea câmpului generată de magnetul RMN. Acest lucru se explică prin faptul că valoarea momentului magnetic al unui proton învecinat (care reprezintă de fapt sursa cuplajului spin-spin) nu depinde de câmpul magnetic aplicat.

O observație importantă este că valoarea constantei de cuplaj pentru grupurile H_a și H_b este aceeași, constanta de cuplaj $^3J_{ab}$ fiind o mărime a interacțiunii magnetice între grupurile H_a și H_b .

Cuplaje complexe

Atunci când un grup de atomi de hidrogen este cuplat cu două sau mai multe grupuri de hidrogen din vecinătate, neechivalente, rezultă un cuplaj complex. Un exemplu în acest sens este molecula metil acrilat, cu spectrul RMN prezentat în Figura 4.9.

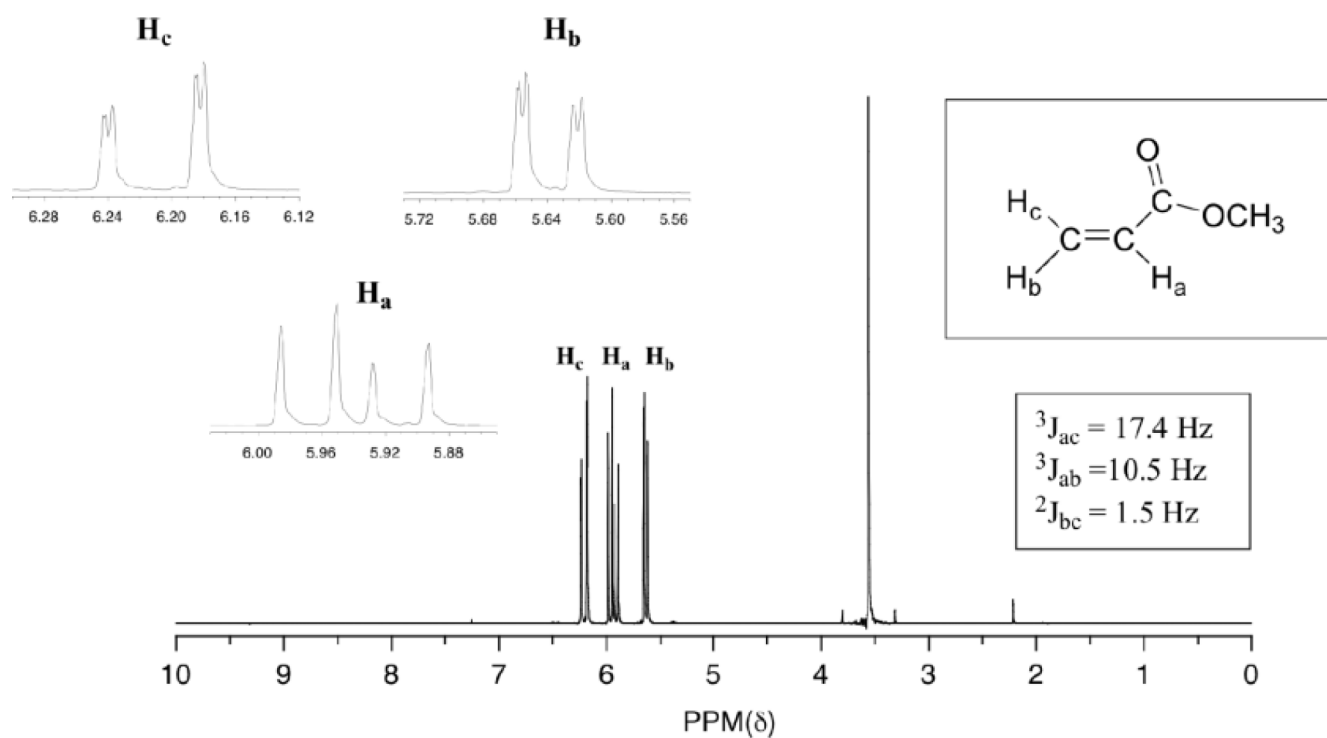


Figura 4.9. Spectrul RMN al moleculei metil acrilat.

Se discută în continuare spectrul grupului H_c centrat în jurul valorii 6.21 ppm (Figura 4.10).

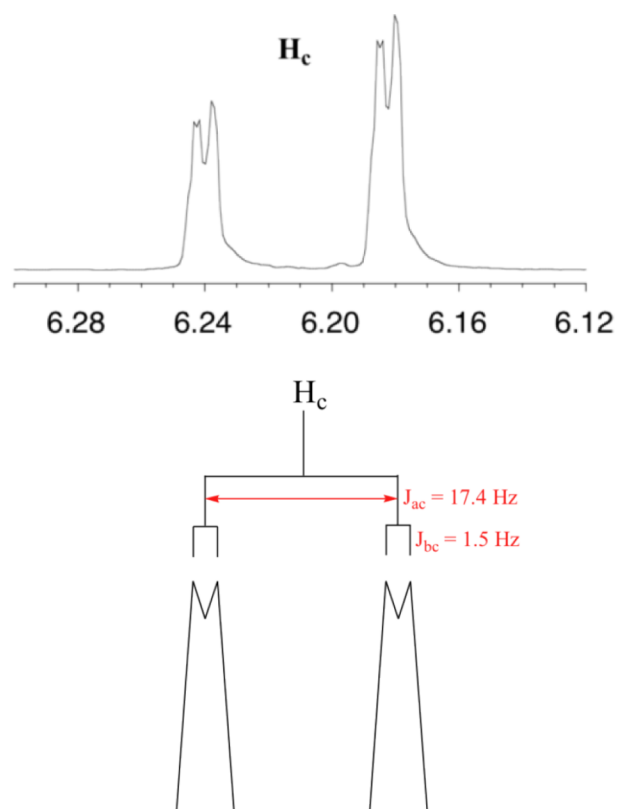


Figura 4.10. Semnalul RMN al grupului H_c din molecula metil acrilat.

Semnalul grupului H_c este format din patru peak-uri, datorită cuplajului cu grupările H_a și H_b , dar cu două constante de cuplaj diferite, $J_{ac} = 17.4 \text{ Hz}$ și $J_{bc} = 1.5 \text{ Hz}$. Diagrama de descompunere din Figura 4.10 prezintă desplicarea semnalului grupului H_c în două peak-uri (doublet) datorită cuplajului cu grupul H_a ($J_{ac} = 17.4 \text{ Hz}$). La rândul lor cele două peak-uri sunt despicate în dublet datorită cuplajului cu gruparea H_b ($J_{bc} = 1.5 \text{ Hz}$).

Semnalul RMN al grupului H_a , centrat la 5.95 ppm, se despică, de asemenea, în doi dubleți cu constantele de cuplaj $J_{ac} = 17.4 \text{ Hz}$ și $J_{ab} = 10.5 \text{ Hz}$ (Figura 4.11)

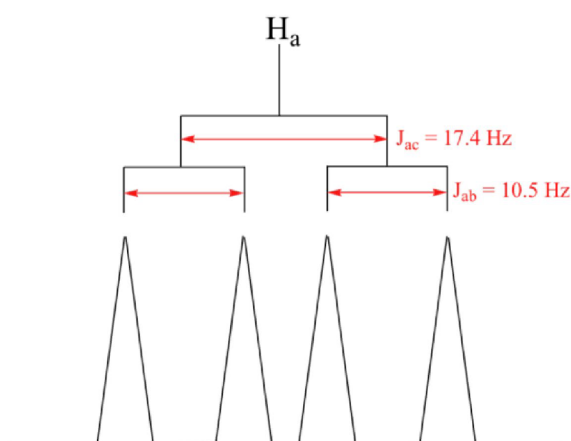


Figura 4.11. Desplicarea semnalului RMN al grupării H_a din metil acrilat.

În mod analog, semnalul grupului H_b centrat la 5.64 ppm este despicat în dublet de grupul H_a cu constanta de cuplaj $J_{ab} = 10.4 \text{ Hz}$, dubletul fiind apoi despicat la rândul său de către grupul H_c , cu constanta de cuplaj $J_{bc} = 1.5 \text{ Hz}$ (Figura 4.12)

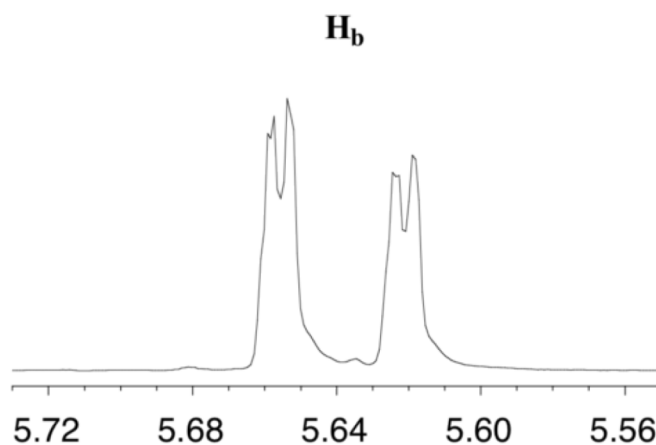
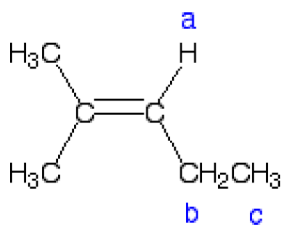


Figura 4.12. Desplicarea în dubleți a grupului H_b din molecula metil acrilat.

Temă

Reprezentați despicarea grupării H_b a moleculei de mai jos



în următoarele situații: a) $J_{ab} = J_{bc}$; b) $J_{bc} = 0.5 J_{ab}$; c) $J_{bc} = 0.25 J_{ab}$

Bibliografie

Loredana F. Leopold, Carmen Socaciu, *Chimie Fizică și Coloidală - Îndrumător de lucrări practice*, Editura AcademicPres, Cluj-Napoca, 2015

[http://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis_\(Soderberg\)/Chapter_05%3A_Structure_Determination_II/5.5%3A_Spin-spin_coupling](http://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis_(Soderberg)/Chapter_05%3A_Structure_Determination_II/5.5%3A_Spin-spin_coupling)

http://www.vanderbilt.edu/AnS/Chemistry/Rizzo/Chem220b/Q_A.html

<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/chem605/index.htm>