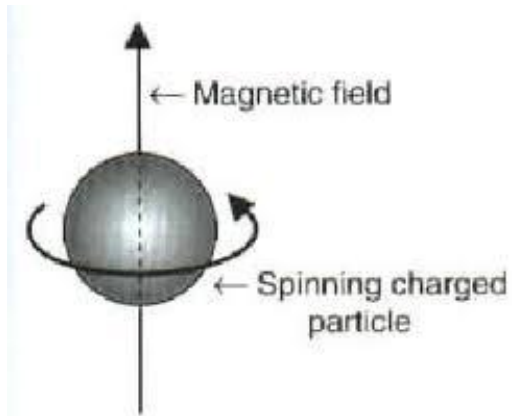


## FUNDAMENTO BÁSICO DA RMN

-Mesmo para todos os núcleos

-Núcleos observados → Spin Nuclear (I)

Representação de um spin nuclear



### Spin Nuclear (I)

0  
1/2  
1  
3/2  
5/2  
2  
3, etc.

Equação:

$$\mu = \frac{\gamma I h}{2\pi}$$

$\gamma$  = Razão magnetogírica

I = Spin Nuclear

h = Constante de Planck =  $6.63 \times 10^{-27}$  erg

## Regra empírica para determinação do número do spin nuclear

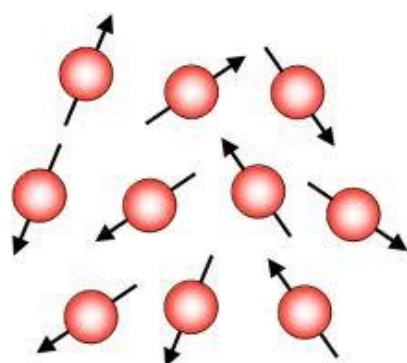
Nº MASSA	Nº ATÔMICO	SPIN NUCLEAR
ÍMPAR	PAR OU ÍMPAR	1/2, 3/2, 5/2, Etc..
PAR	PAR	0
PAR	ÍMPAR	1, 2, 3, 4, Etc.

## Valores de spins de alguns núcleos importantes

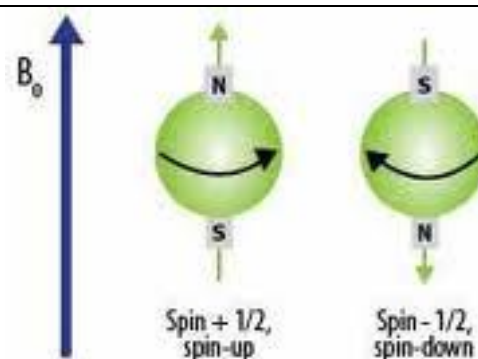
Spin (I)	Núcleo
1/2	<sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C, <sup>19</sup> F, <sup>31</sup> P, <sup>15</sup> N, etc.
0	<sup>12</sup> C, <sup>16</sup> O, <sup>32</sup> S, etc.
5/2	<sup>17</sup> O, <sup>27</sup> Al, etc.
3/2	<sup>33</sup> S, <sup>35</sup> Cl, <sup>37</sup> Cl, etc.
1	<sup>2</sup> H, <sup>14</sup> N, etc
3	<sup>10</sup> B

## Efeito do campo magnético sobre o spin nuclear

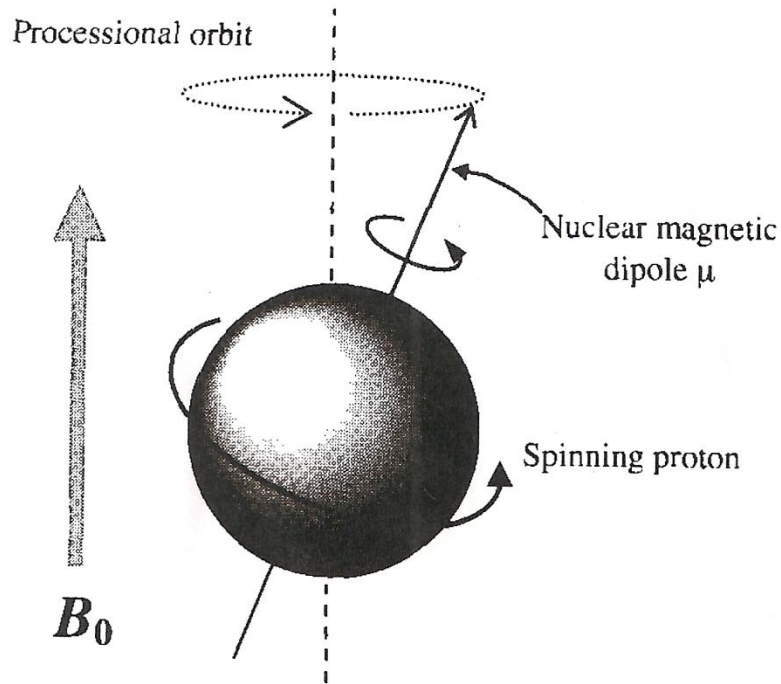
Energia e orientação dos spins fora do campo magnético



Orientação dos spins sob a influência de um campo magnético



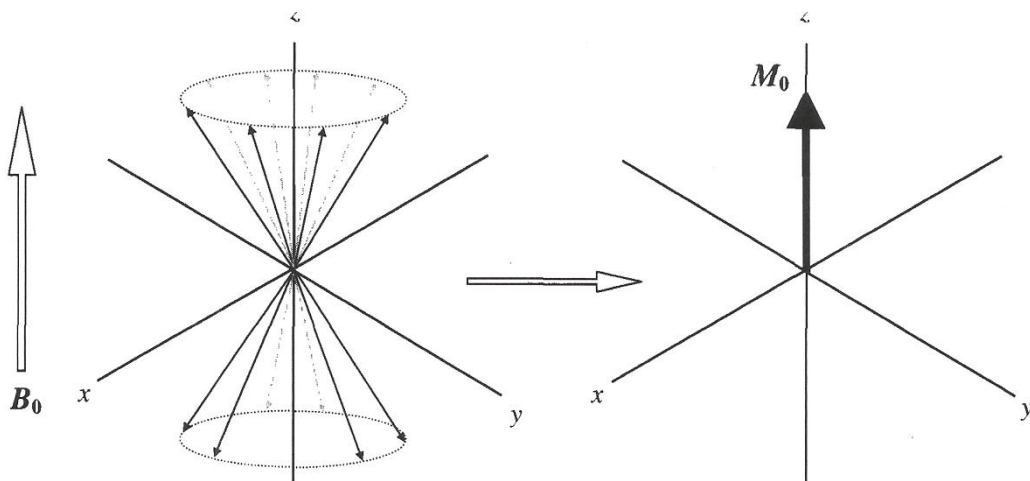
Orientação de um spin submetido a um campo magnético  $B_0$ .



**FIGURE 3.3** Classical representation of a proton precessing in a magnetic field of magnitude  $B_0$  in analogy with a precessing spinning top.

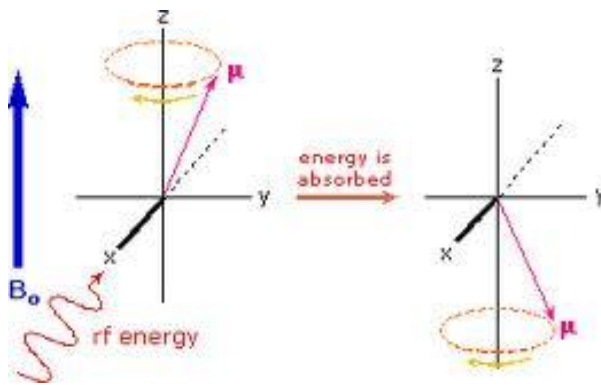
$$\omega = \gamma B_0$$

Distribuição dos spins de uma amostra sob influência de um campo magnético



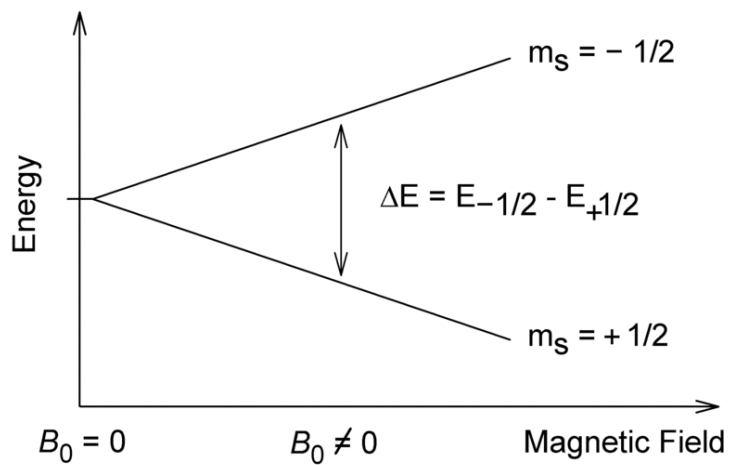
**FIGURE 3.4** Assemblage of precessing nuclei with net macroscopic magnetization  $M_0$  in the direction of the stationary magnetic field  $B_0$ .

## O fundamento básico da RMN



Energia e orientação dos spins fora do campo magnético

Energia dos spins submetido a um campo magnético



$$\Delta E = \frac{\gamma h B_0}{2\pi}$$

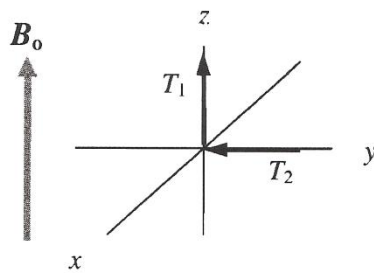
## RELAXAÇÃO DOS SPINS

### -RELAXAÇÃO LONGITUDINAL OU RELAXAÇÃO DO SPIN LÁTICE ( $T_1$ )

- Transferência de energia para o meio → Solvente
- Ocorre devido a flutuações de campos magnéticos no ou próximos do núcleo sendo relaxado.
- Mecanismos: -Dipolo-dipolo (DD)
  - Spin Rotação (SR)
  - Anisotropia da blindagem química (CSA)
  - Escalar (SC)

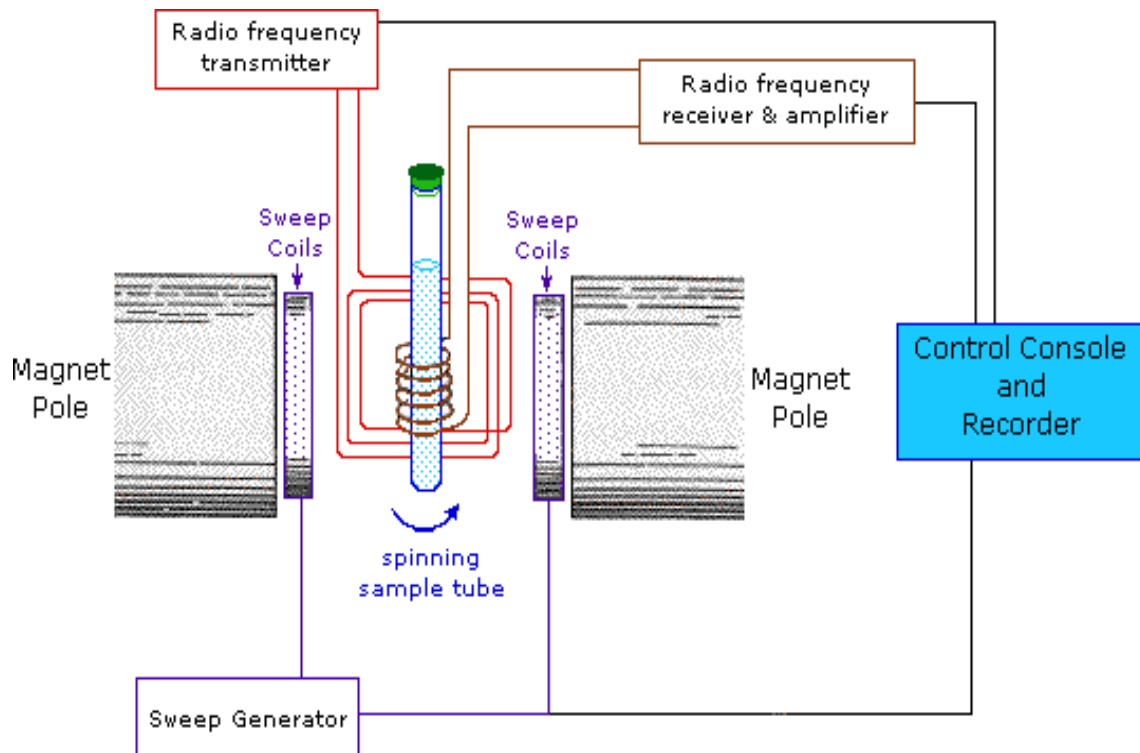
### -RELAXAÇÃO TRANSVERSAL ou SPIN-SPIN ( $T_2$ )

- É um processo de defasagem das isocromatas ou decaimento da magnetização no plano X-Y
- $T_2$  reflete a largura da linha espectral

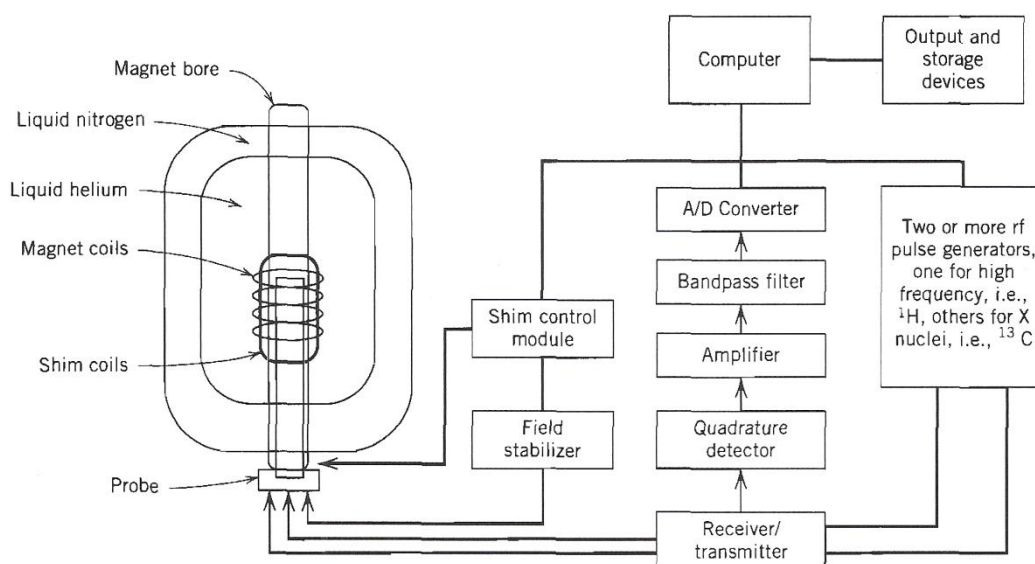


-

## DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM ESPECTRÔMETRO DE RMN



## ESPECTRÔMETRO SUPERCONDUTOR



**FIGURE 3.15** Schematic diagram of a Fourier transform NMR spectrometer with a superconducting magnet. The probe is parallel with the  $z$  axis of the magnet, which is cooled with liquid helium surrounded by liquid nitrogen in a large Dewar flask.

TABELA DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE ALGUNS NÚCLEOS  
RELACIONADOS A RMN

ISOTOPO	ABUNDÂNCIA NATURAL (%)	SPIN (I)	FREQUÊNCIA RMN P/ CAMPO 2.35T	SENSIT. RELATIVA	MOMENTO QUADRUPOLO ELÉTRICO
$^1\text{H}$	99,98	$1/2$	100,00	1,00	—
$^{19}\text{F}$	100,00	$1/2$	94,08	0,33	—
$^{31}\text{P}$	100,00	$1/2$	40,48	0,07	—
$^{13}\text{C}$	1,11	$1/2$	25,19	0,01	—
$^{15}\text{N}$	0,37	$1/2$	10,13	$1,0 \times 10^{-3}$	—
$^2\text{H}$	0,016	1	15,35	0,01	0,277
$^{14}\text{N}$	99,63	1	7,22	$1,0 \times 10^{-3}$	2,0
$^{17}\text{O}$	0,037	$5/2$	13,56	0,03	-0,4
$^{27}\text{Al}$	100,00	$5/2$	26,06	0,21	14,9
$^{29}\text{Si}$	4,67	$1/2$	19,86	0,08	—

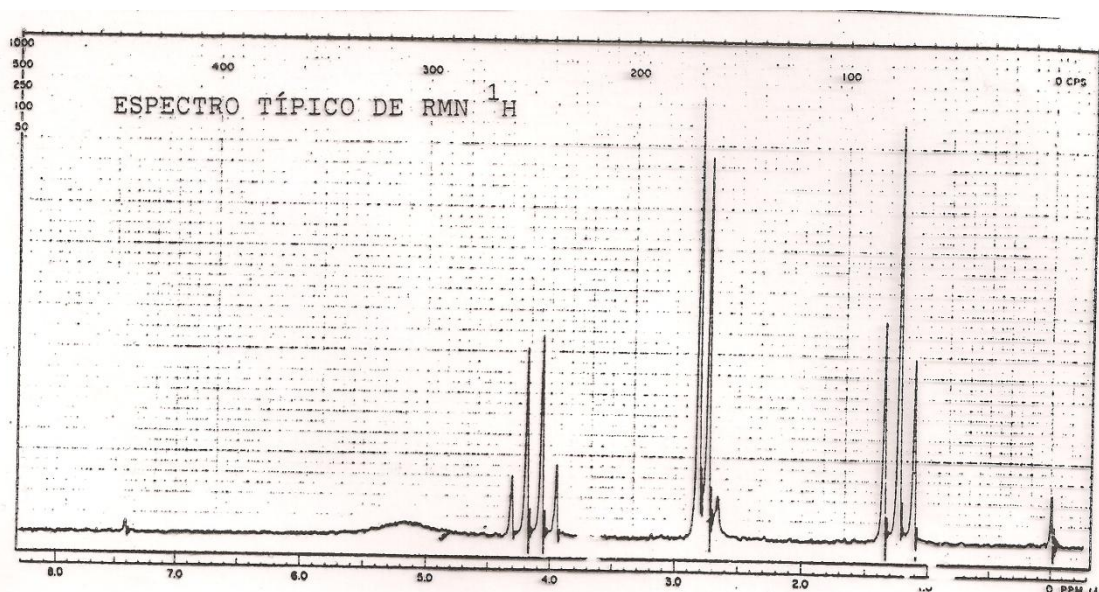


Figure 30. Ethyl N-methylcarbamate,  $\text{CH}_3\text{NHCOCH}_2\text{CH}_3$ , 60 MHz.

- Deslocamento Químico ( $\delta$ )
- Multiplicidade de sinais (m)
- Constante de acoplamento (J)
- Integração de sinais (I)

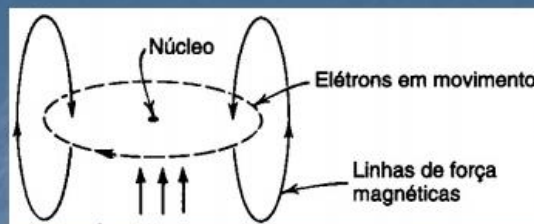


## O DESLOCAMENTO QUÍMICO ( $\delta$ )

Definição: é a posição de um sinal em relação a uma referência (TMS)

Representa: o ambiente magnético/eletrônico de um núcleo.

- Deslocamento Químico ( $\delta$ ): é definido como a posição de um sinal relativa á sua referência
- Representa o ambiente magnético/eletrônico de um núcleo na molécula



$$\nu_1 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$



## MULTIPLICIDADE DE SINAIS (m)

Definição: é o número de linhas de um multipletto

Representa: a conectividade

# Triângulo de Pascal

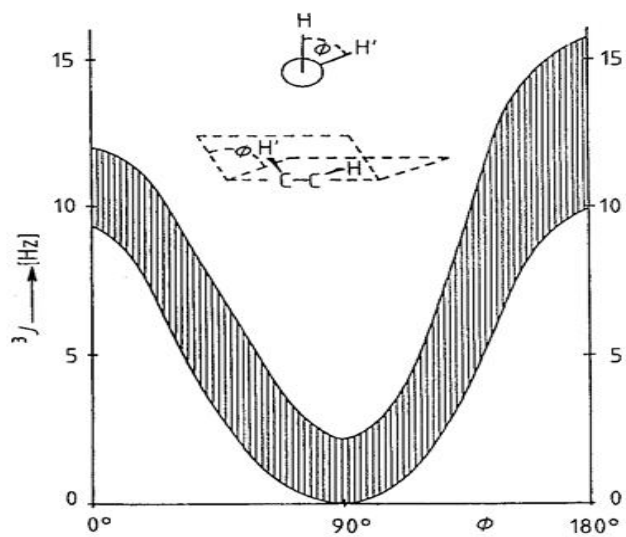
<i>n</i> Multiplicity	Relative Intensity	Spins	Coupling Pattern
0 Singlet (s)	1		
1 Doublet (d)	1 1	$n = 1$ ↓ ↑	
2 Triplet (t)	1 2 1		
3 Quartet (q)	1 3 3 1	$n = 2$	
4 Quintet	1 4 6 4 1	↓↓ ↑↑	
5 Sextet	1 5 10 10 5 1		
6 Septet	1 6 15 20 15 6 1	$n = 3$	
7 Octet	1 7 21 35 35 21 7 1	↓↓↑↑ ↓↓↑↑	
8 Nonet	1 8 28 56 70 56 28 8 1	↓↓↓↑↑↑ ↓↓↑↑↑↑	

Pascal's triangle. Relative intensities of first-order multiplets;  $n$  = number of equivalent coupling nuclei of spin 1/2 (e.g., protons).

## CONSTANTE DE ACOPLAMENTO ( $J$ )

Definição: é a distância em Hz entre as linhas de um multipletto

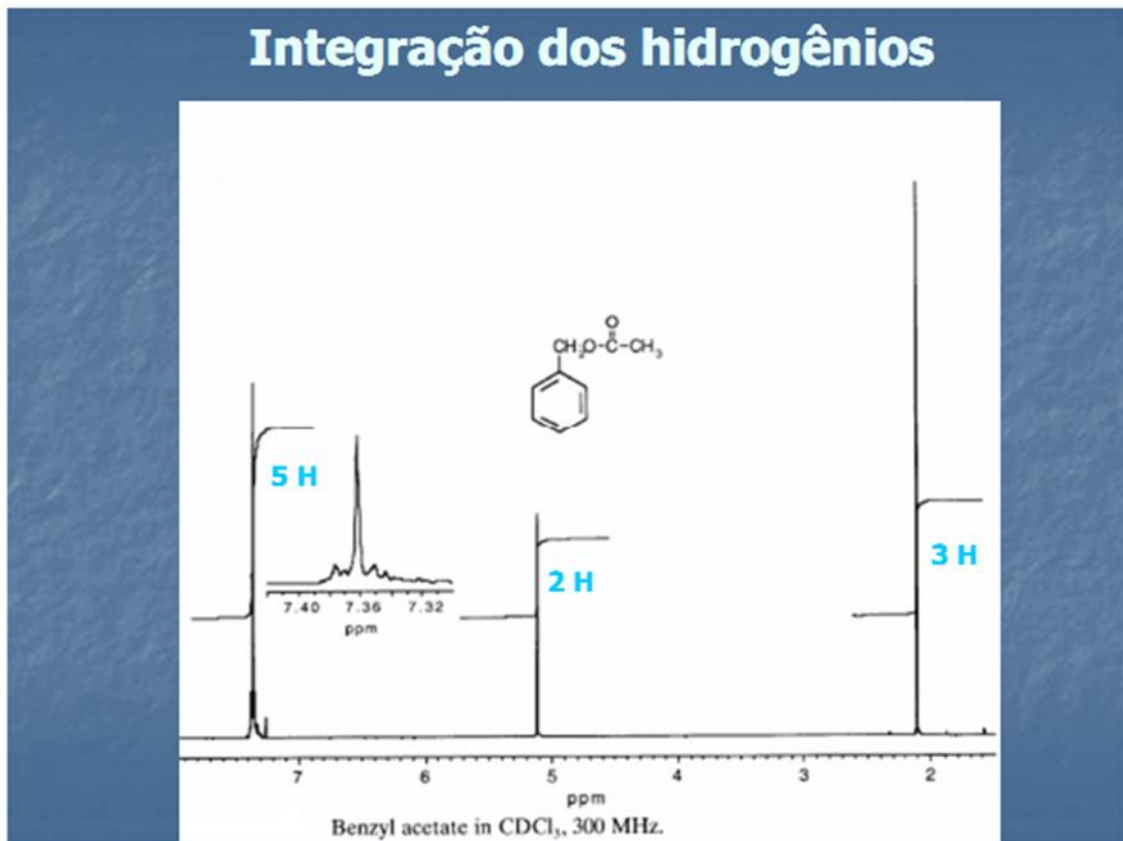
Representa: a energia de interação entre dois núcleos



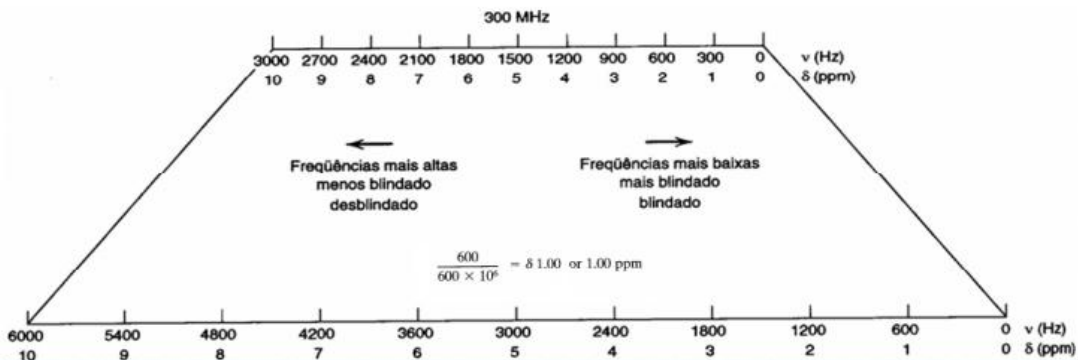
## INTEGRAÇÃO DE SINAIS (I)

Definição: é a área de um sinal

Representa: o número relativo de hidrogênios de cada sinal

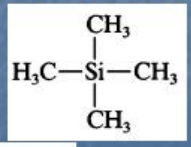


# Escala do espectro de RMN e Deslocamento Químico ( $\delta$ )



$$\delta = \frac{\text{deslocamento observado (Hz)}}{\text{frequência do espectrômetro (Hz)} \times 10^6} = \text{ppm}$$

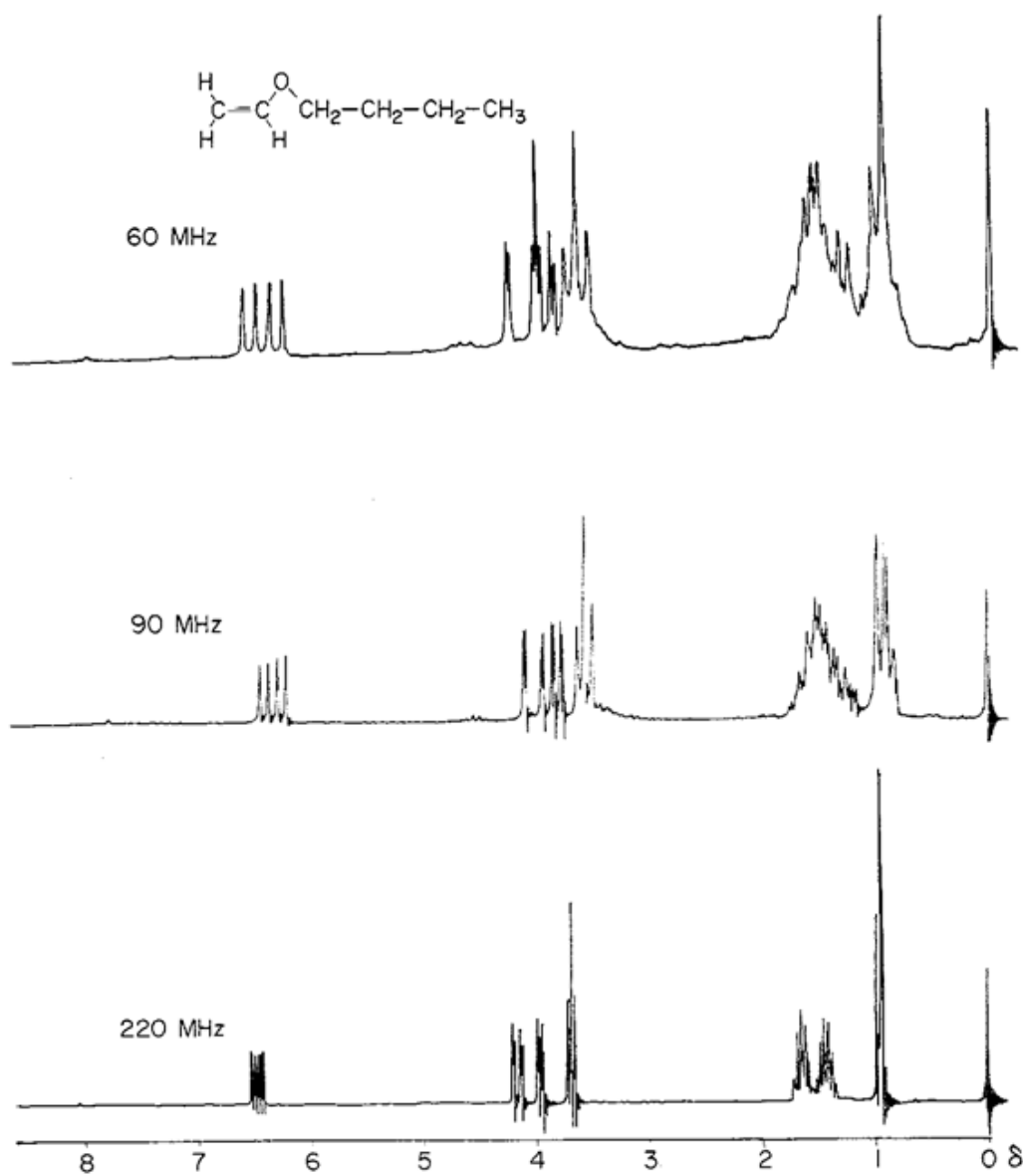
Padrão interno: TMS



$$\frac{300}{300 \times 10^6} = \delta 1.00, \text{ or } 1.00 \text{ ppm}$$

$$\frac{600}{600 \times 10^6} = \delta 1.00 \text{ or } 1.00 \text{ ppm}$$

ESPECTRO DO *n*-BUTILVINIL ÉTER A 60, 90 E 220 MHz



The 60, 90 and 220 MHz  $^1\text{H}$  spectra of *n*-butylvinylether in  $\text{CDCl}_3$ .