

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO
CL in BIOTECNOLOGIE
Anno Accademico 2016/2017

CHIMICA ANALITICA

METODI SPETTROSCOPICI - 3

Risonanza magnetica elettronica (EPR O ESR)

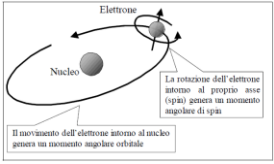
La risonanza magnetica elettronica è una branca della spettroscopia nella quale la radiazione elettromagnetica è assorbita da molecole, ioni o atomi che possiedono elettroni spaiati.

- Viene utilizzata nello studio di:
- radicali organici
 - composti degli ioni dei metalli di transizione
 - solidi con difetti elettronici localizzati
 - sistemi con stati di tripletto (ad es. fossigeno molecolare o indotto per fotoccecazione)

In ESR i differenti stati di energia derivano invece dalla interazione dei momenti di spin elettronico con il campo magnetico mentre le transizioni si osservano applicando frequenze dell'ordine delle microonde.

Risonanza magnetica elettronica (EPR O ESR)

L'elettrone possiede sia un momento angolare intrinseco (o di spin) che un momento angolare orbitale ed entrambi questi fattori, in presenza di un campo magnetico applicato, generano un corrispondente momento magnetico

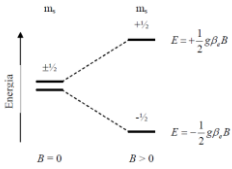


Dato che una carica che gira su se stessa genera un campo magnetico la cui direzione dipende dal senso di rotazione, due spin opposti generano due campi magnetici orientati in direzioni opposte

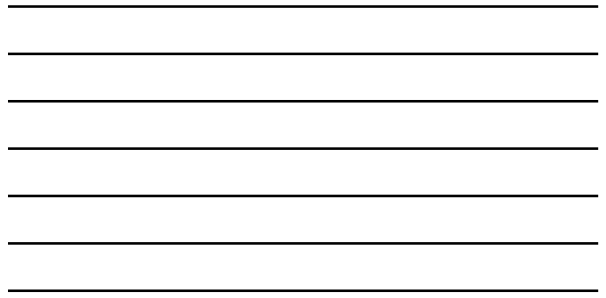
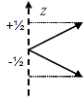
Risonanza magnetica elettronica (EPR O ESR)

Il momento magnetico di spin può assumere lungo la direzione z solo i valori:

$$\mu_z = -m_z g \beta_e$$

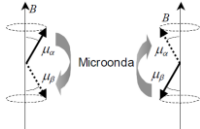


In assenza di campo magnetico i due livelli energetici degli elettroni sono degeneri, un campo magnetico applicato separa i livelli e la differenza aumenterà linearmente con l'intensità del campo magnetico

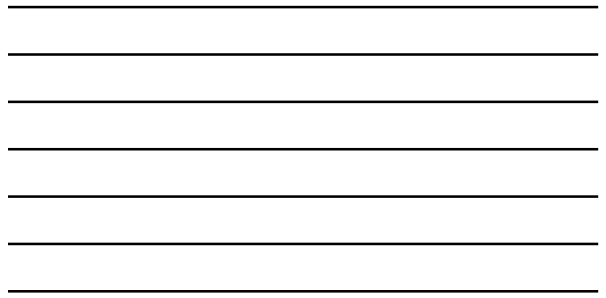


Risonanza magnetica elettronica (EPR O ESR)

L'esperimento ESR consiste quindi nel mandare sul campione un fascio di microonde di frequenza opportuna ed eseguire una scansione di campo magnetico sino a raggiungere un valore tale da raggiungere la condizione di risonanza.

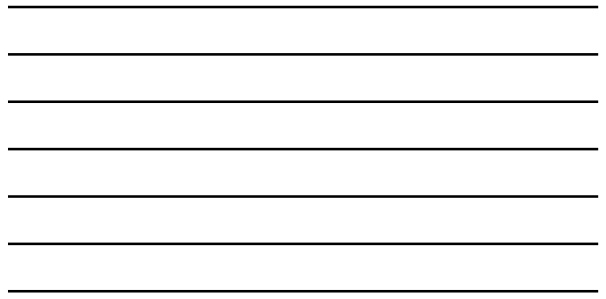
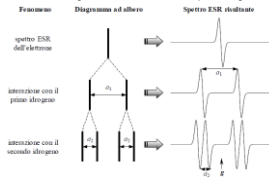


Alle condizioni di risonanza l'energia fornita dalle microonde permette le transizioni tra i due livelli di energia e quindi, essenzialmente, provoca l'inversione dell'allineamento degli spin rispetto alla direzione del campo magnetico



Risonanza magnetica elettronica (EPR O ESR)

Esistono altre interazioni che arricchiscono gli spettri ESR di varie componenti. La prima interazione ha origine dai nuclei vicini al dipolo magnetico di spin elettronico.



Risonanza magnetica nucleare (RMN O NMR)

- ✓ Pauli nel 1924 introdusse l'idea dello **spin nucleare** che è un momento angolare (J) intrinseco:
 - ✓ **Protoni e neutroni** possiedono un momento angolare di spin con relativo numero quantico di spin I
 - ✓ Il numero quantico di spin può essere intero, semiintero o nullo
- L'NMR dipende dall'esistenza dello spin nucleare quindi nuclei con $I=0$ sono magneticamente inattivi*

Risonanza Magnetica Nucleare NMR

- Il fenomeno trae origine dal fatto che alcuni nuclei posti in un campo magnetico sono in grado di assorbire radiazioni elettromagnetiche.
- I primi esperimenti NMR furono effettuati nel 1945, mentre utili applicazioni chimiche si ebbero solo nel 1949 dopo la scoperta dello spostamento chimico.

Proprietà dei nuclei

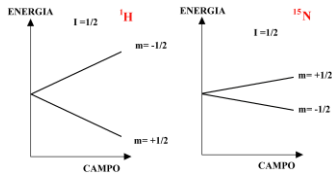
La materia è fatta di atomi. Gli atomi sono costituiti da elettroni e da nuclei. Ogni nucleo atomico possiede quattro importanti proprietà fisiche:

massa, carica elettrica, magnetismo e spin

particella	carica	spin
elettrone	- e	1/2
neutrone	0	1/2
protone	+ e	1/2
fotone	0	1

Frequenza di Larmor e campo B_0

- Il rapporto giromagnetico γ determina la velocità con cui lo Zeeman splitting aumenta allorché aumenta il campo magnetico. $\Delta E = \gamma \hbar B_0$



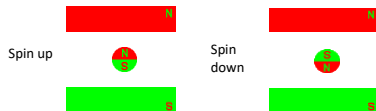
13

Condizioni di risonanza

- Una particella con spin non nullo, può essere immaginata come un piccolo magnete



- Mettendo ad esempio una particella con spin 1/2 in un campo esterno otteniamo due orientazioni: una a maggiore energia (discorde al campo) ed una ad energia minore (concorde al campo).



14

Condizioni di risonanza

- La differenza di energia tra i due stati equivale all'assorbimento di un fotone di energia $E = h \nu$.
- ν corrisponde alla frequenza di Larmor o di risonanza.



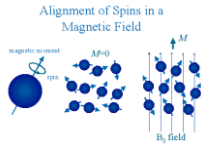
- Una particella con spin non nullo, in un campo magnetico di intensità B_0 , può assorbire un fotone con frequenza ν , dove ν dipende dal rapporto giromagnetico γ della particella. $\nu_0 = \gamma B_0$

Per l'idrogeno, $\gamma = 42,58 \text{ MHz / T}$

15

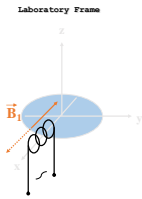
Cosa accade ai singoli nuclei

I nuclei in condizioni "normali" si muovono caoticamente per effetto del moto termico. Non appena introduco un campo esterno B_0 i nuclei si orientano disponendosi secondo l'asse del campo B_0



16

Come faccio in realtà



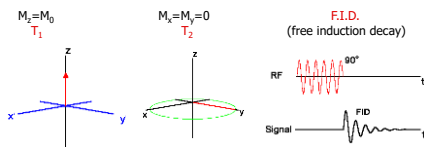
Con una bobina orientata ortogonalmente al campo statico (asse X) alimentata con corrente sinusoidale impulsata genero un campo magnetico B_1 lungo l'asse X.

La frequenza di alimentazione della corrente nella bobina deve essere ω_L

18

Dopo l'impulso

Finito il periodo di "eccitazione" generato dal campo B_1 tutti i nuclei tendono a "rilassarsi", ovvero a tornare nelle condizioni iniziali di equilibrio termico ognuno con la sua ω_L .



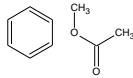
19

Dal FID allo spettro: FT

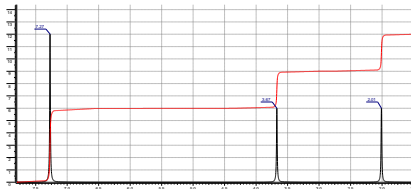
Il F.I.D. rappresenta il segnale NMR nel dominio del tempo. Ogni nucleo genera un segnale rappresentabile tramite una sinusoide smorzata. Attraverso la trasformata di Fourier in quadratura del segnale nel dominio del tempo otteniamo il segnale nel dominio delle frequenze (spettro).

20

La frequenza di risonanza dipende dall'intorno chimico



Group	H	Shift
2,3,4,5	6	7.27
8	3	3.67
11	3	2.01



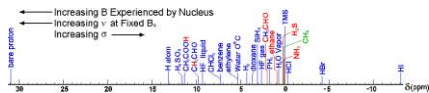
21

Costante di schermo

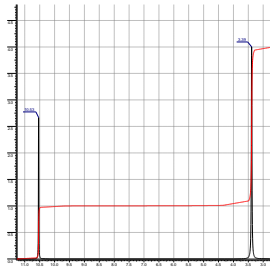
Nel caso delle molecole la situazione è più complessa, la distorsione della distribuzione elettronica sferica causata dalla presenza di altri nuclei riduce l'effetto diamagnetico.

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma'$$

Per i protoni sono importanti solo due termini



22



$$\sigma_{C-H} > \sigma_{O-H}$$

$$B_{C-H} = B_0(1 - \sigma_{C-H})$$

$$B_{O-H} = B_0(1 - \sigma_{O-H})$$

$$B_{C-H} < B_{O-H}$$

23

Chemical shift

- Grazie al chemical shift, l'NMR fornisce importanti dati per la determinazione di composti sconosciuti.
- Per il chemical shift e le costanti di schermo possiamo fare le seguenti generalizzazioni:

Per legami C-H alifatici la costante di schermo decresce nella serie
 $CH_3 > CH_2 > CH$

Per legami C-H olefinici $4 < \delta < 6.5$

Per legami C-H aromatici $7 < \delta < 9$

24

Spostamento Chimico

- La frequenza effettiva di risonanza per ciascun nucleo della molecola è dato da:

$$\nu_{eff} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma)$$

- La differenza nella posizione di assorbimento di un particolare protone rispetto alla posizione di assorbimento di un protone di riferimento viene detta **spostamento chimico** e si indica con il simbolo δ

$$\delta = \frac{\nu_{osservato} - \nu_{riferimento}}{\nu_{riferimento}} (10^6)$$

25
