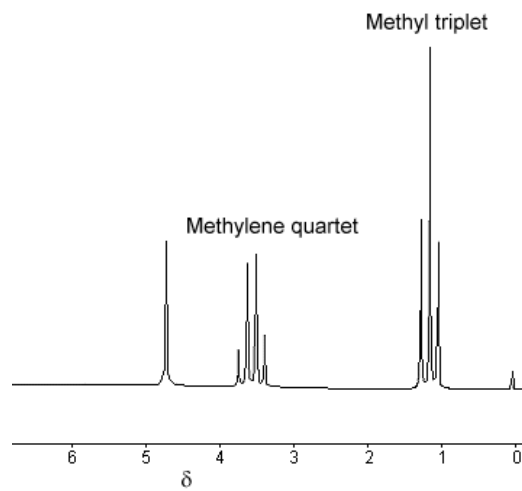
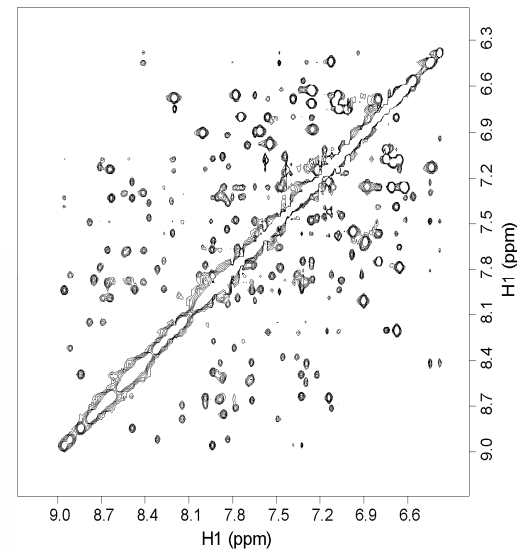
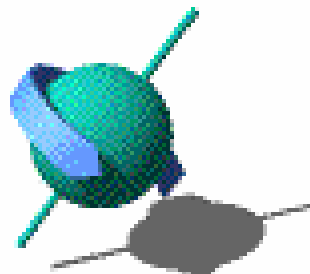


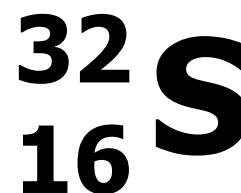
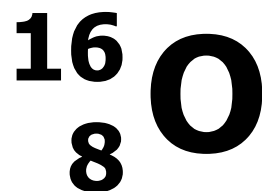
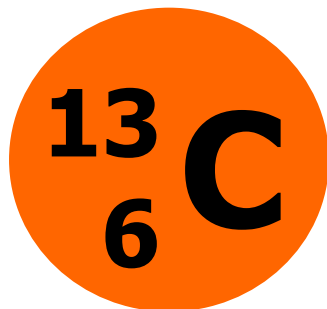
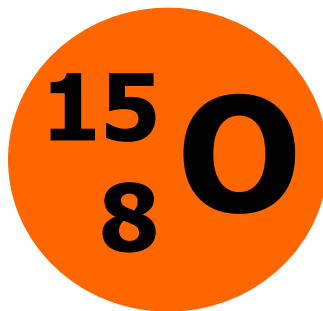
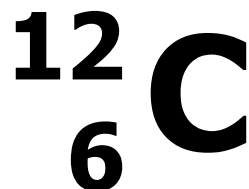
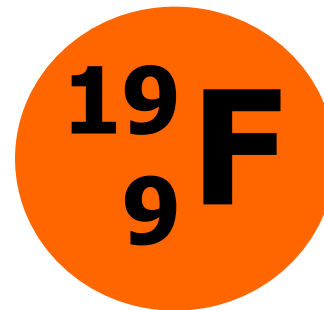
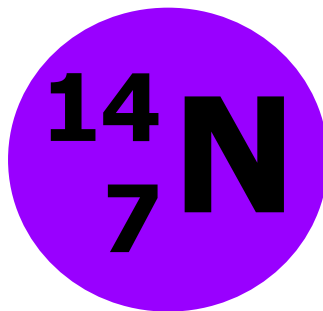
NMR spektroskopie



NMR spektroskopie

- ❑ Nukleární Magnetická Resonance - spektroskopická metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření (**rádiové frekvence** asi od 4 do 900 MHz). Na rozdíl od UV, VIS a IR absorpce jsou do tohoto procesu zahrnuty **jádra** atomů ne vnější elektrony.
- ❑ je způsobena **spinovou rezonancí jader** v silném magnetickém poli
- ❑ aplikovat pouze na atomy, jejichž jádro má **spinový moment** (pouze atomy jejichž jádra mají **lichý počet** protonů nebo neutronů)

Která jádra jsou NMR aktivní?



NMR spektroskopie

- ❑ Absorbované záření způsobuje přechody mezi energetickými stavy vzniklými rozštěpením jednoduchých stavů s nenulovým spinem v magnetickém poli.
- ❑ Jelikož **lokální magnetické pole** (a tím i velikost rozštěpení) je ovlivněno **okolím atomu**, lze tak studovat vlastnosti okolí sondujícího atomu.
- ❑ Metoda vhodná zvláště pro **studium struktury uspořádání molekul**.

Historie NMR



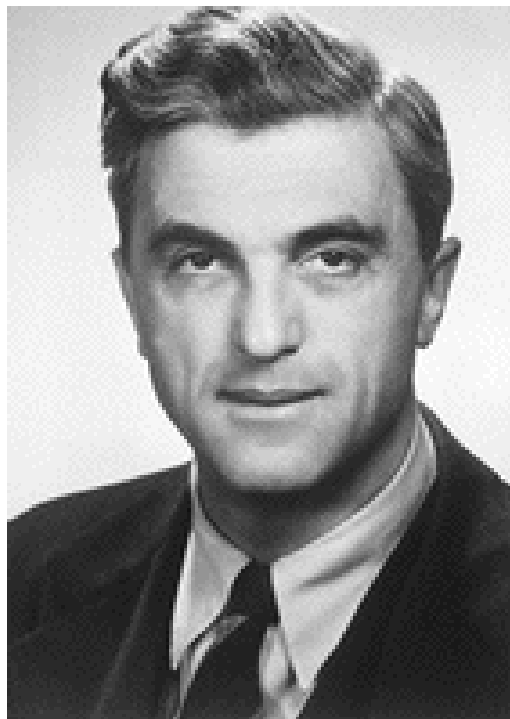
- Teorii NMR předložil W. Pauli v roce 1924. Navrhnul, že vystavení atomových jader (s **jaderným spinem** a **magnetickým momentem**) silnému magnetickému poli by mělo vést k rozštěpení jejich energetických hladin.

NMR

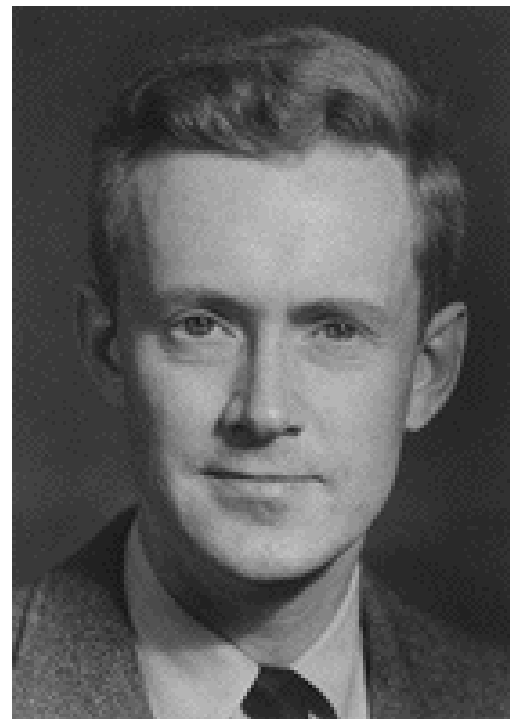


- ❑ Avšak až roku 1946 Bloch (Stanford) a Purcell (Harvard) dokázali, že jádra atomů absorbují záření rádiových vln v silně magnetickém poli jako důsledek rozštěpení energetických hladin, což bylo způsobeno magnetickým polem. Tito fyzici dostali za tento objev Nobelovu Cenu.

NMR



Felix Bloch
(1905-1983)



Edward M. Purcell
(1912-1997)

Atomové jádro

- ❑ Jádra mají vnitřní moment hybnosti \mathbf{p} zvaný jaderný **spin**.

Maximum pozorovatelné složky tohoto momentu hybnosti je **kvantováno**.

- ❑ $m = I, I-1, \dots, -I$ (m je mag. kv. číslo)

- ❑ pro $I = 1/2$, dva stavy $m = 1/2, -1/2$

- ❑ magnetický moment μ

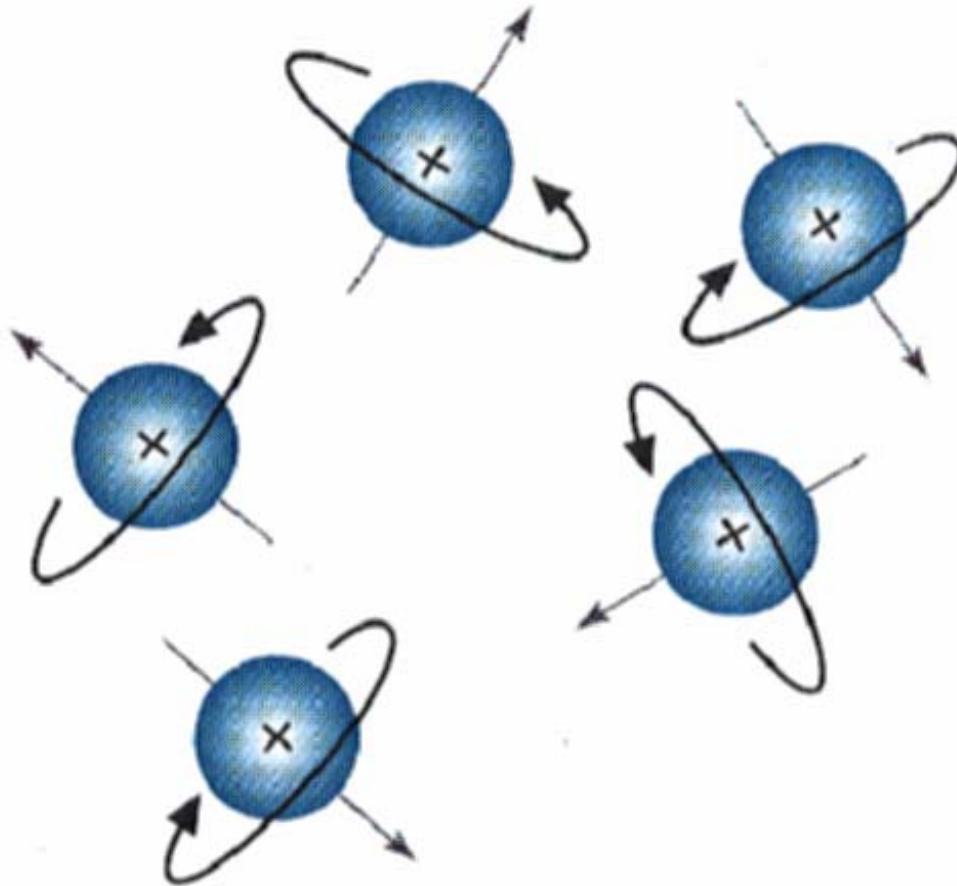
- ❑ g gyromagnetický poměr

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

Rozdělení atomových jader

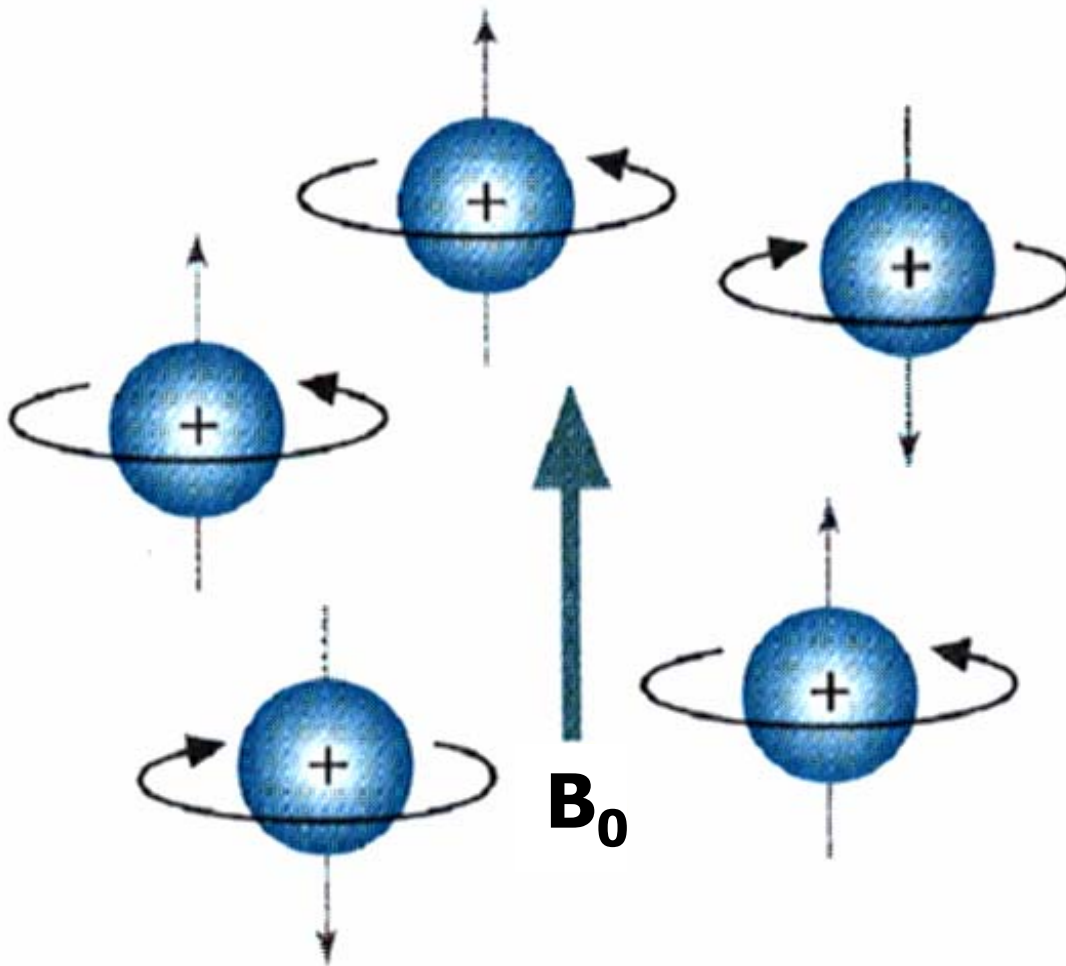
- ❑ **sudý počet protonů a neutronů** - kvantové číslo jaderného spinu **$I=0$** , nemají jaderný magnetický moment, **nejdou** v NMR pozorovatelná (^{12}C , ^{16}O)
- ❑ **nepárový počet protonů a neutronů** - **celočíselný spin**, vedle jaderného magnetického momentu mají i kvadrupólový moment, **obtížně** měřitelná v NMR (^{14}N)
- ❑ **liché hmotnostní nukleonové číslo** - **poločíselný spin**, mají jaderný magnetický moment, **snadno** měřitelná v NMR (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P)

Atomové jádro



Protony se svým lokálním náhodně orientovaným magnetickým polem, směr je naznačen rovnou šipkou

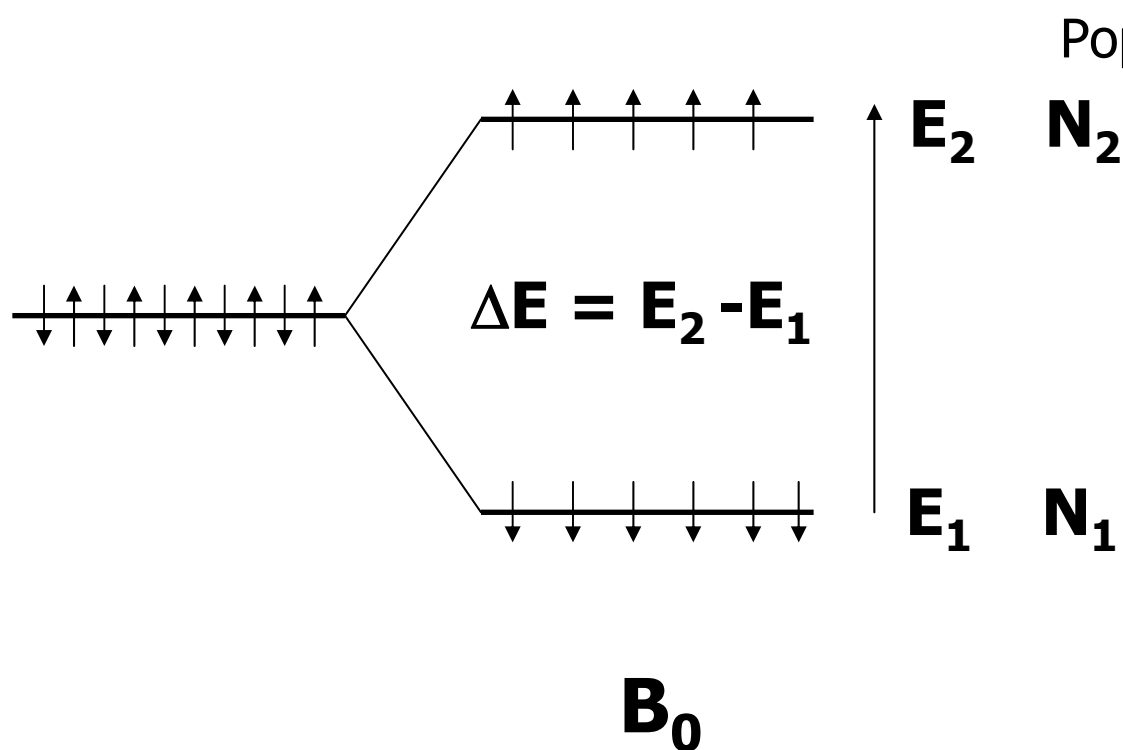
Atomové jádro



Protony ve vnějším magnetickém poli B_0 (magnetická indukce, jednotka 1T = tesla)

Podobně jako spin elektronu, zaujímá i **spin jádra** ve vnějším magnetickém poli **polohy**, které se **liší energií**.

Jádra v mag. poli



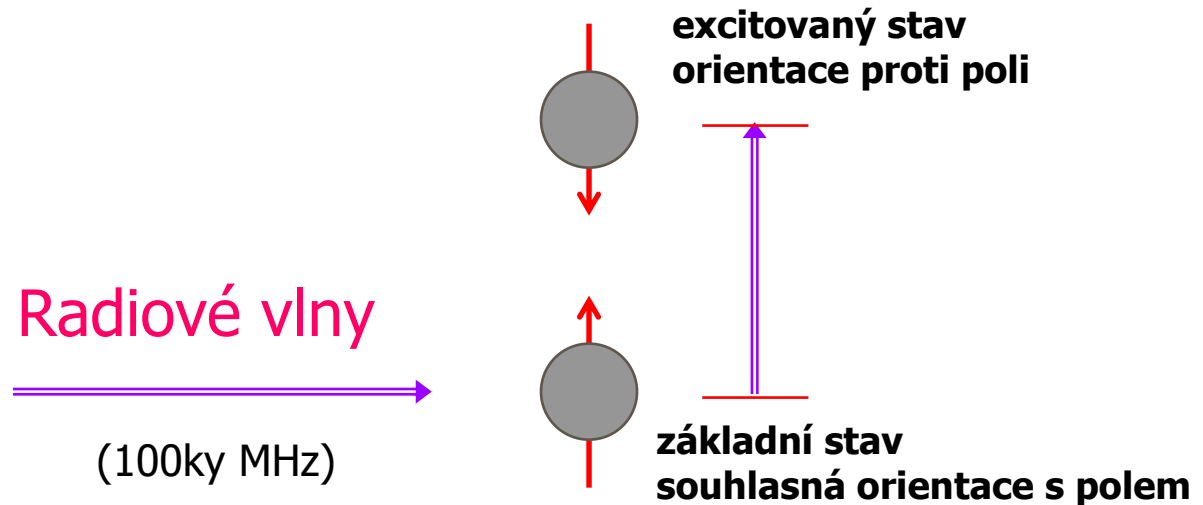
Populace stavů

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\Delta E / k_B T}$$

Poměr populací stavů
je dán Boltzmannovým
rozdělením, ΔE bývá
malé

Absorpce radiových frekvencí

- ❑ Co se děje v NMR experimentu?
 - jádra, na něž působí silné a stálé magnetické pole, jsou excitována radiovými vlnami

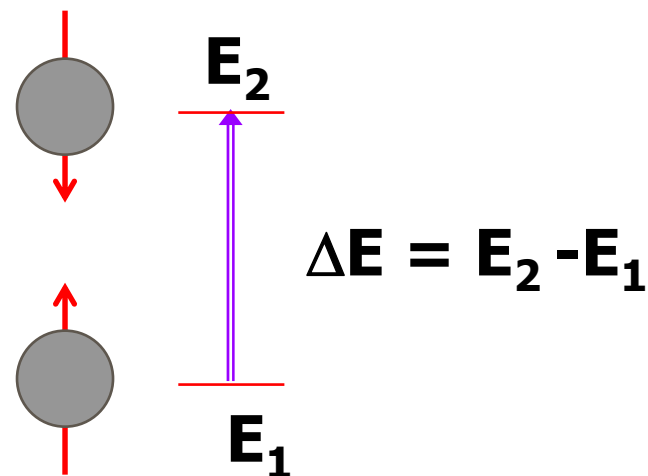


B_0 = indukce externího magnetického pole $\uparrow B_0$

Blochova teorie

- pro jádra s $I=1/2$

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} \mathbf{B}_0$$



γ gyromagnetická konstanta $\uparrow \mathbf{B}_0$

$$\gamma / 2\pi \quad {}^1_1\text{H} = 42.577 \text{ MHz.T}^{-1}$$

$${}^{13}_6\text{C} = 10.705 \text{ MHz.T}^{-1}$$

Larmorova frekvence

- absorpce nastává za rezonanční podmínky

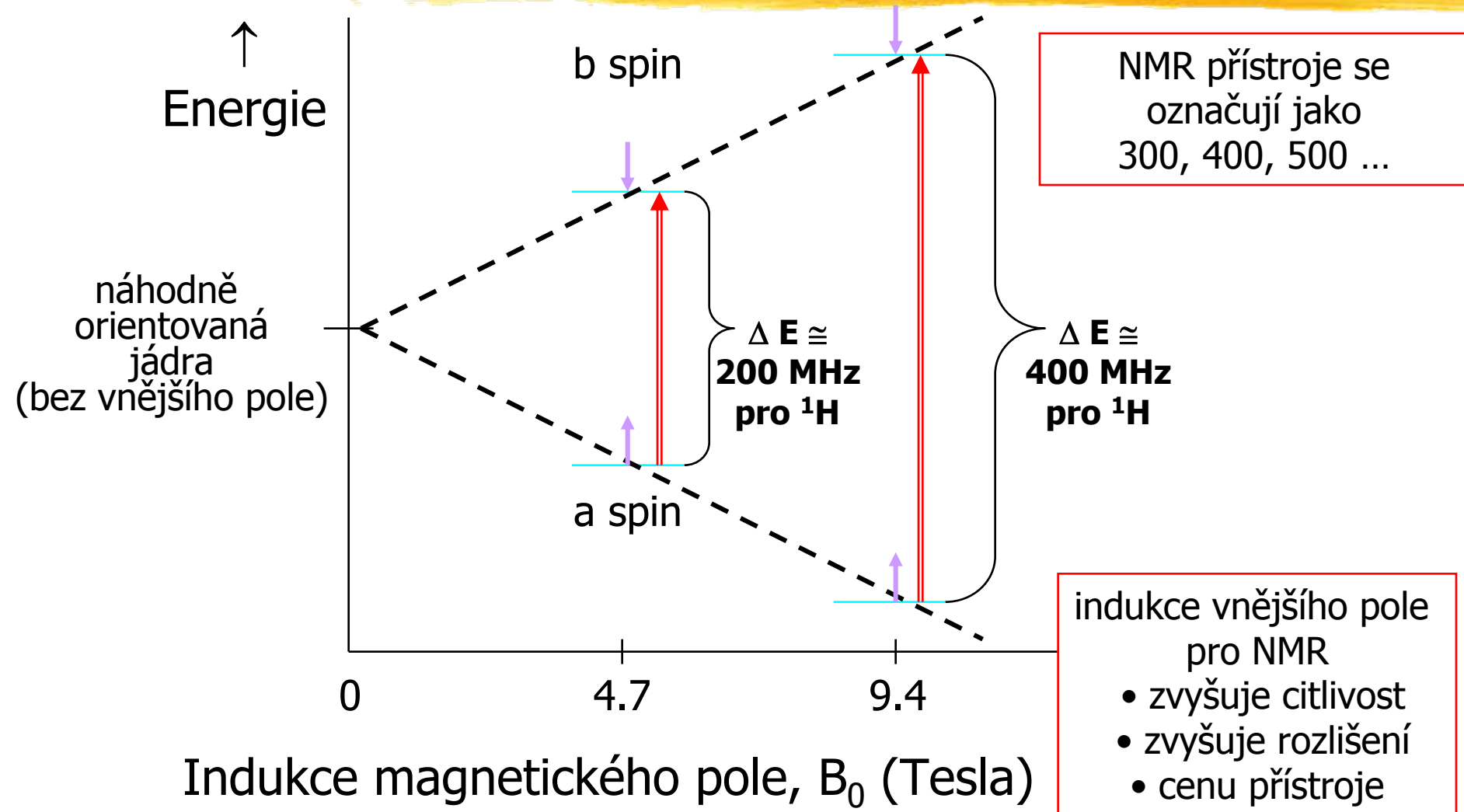
$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} \mathbf{B}_0 = h \nu$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \mathbf{B}_0$$

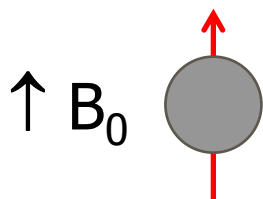
$$\nu\left(\frac{1}{1}\text{H}\right) = 42.58 \text{ MHz}; \mathbf{B}_0 = 1 \text{ T}$$

$$\nu\left(\frac{1}{1}\text{H}\right) = 200 \text{ MHz}; \mathbf{B}_0 = 4.7 \text{ T}$$

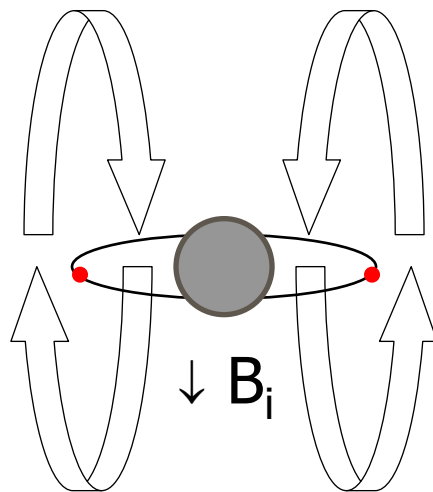
Intenzita vnějšího pole



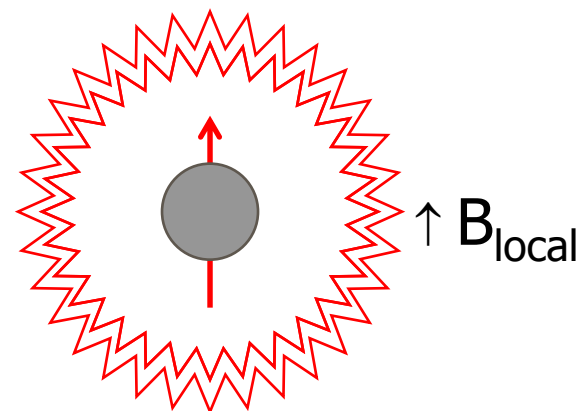
Stínění jader elektrony



holé jádro (H^+)
bezezbytku cítí vliv
vnějšího pole (B_0)

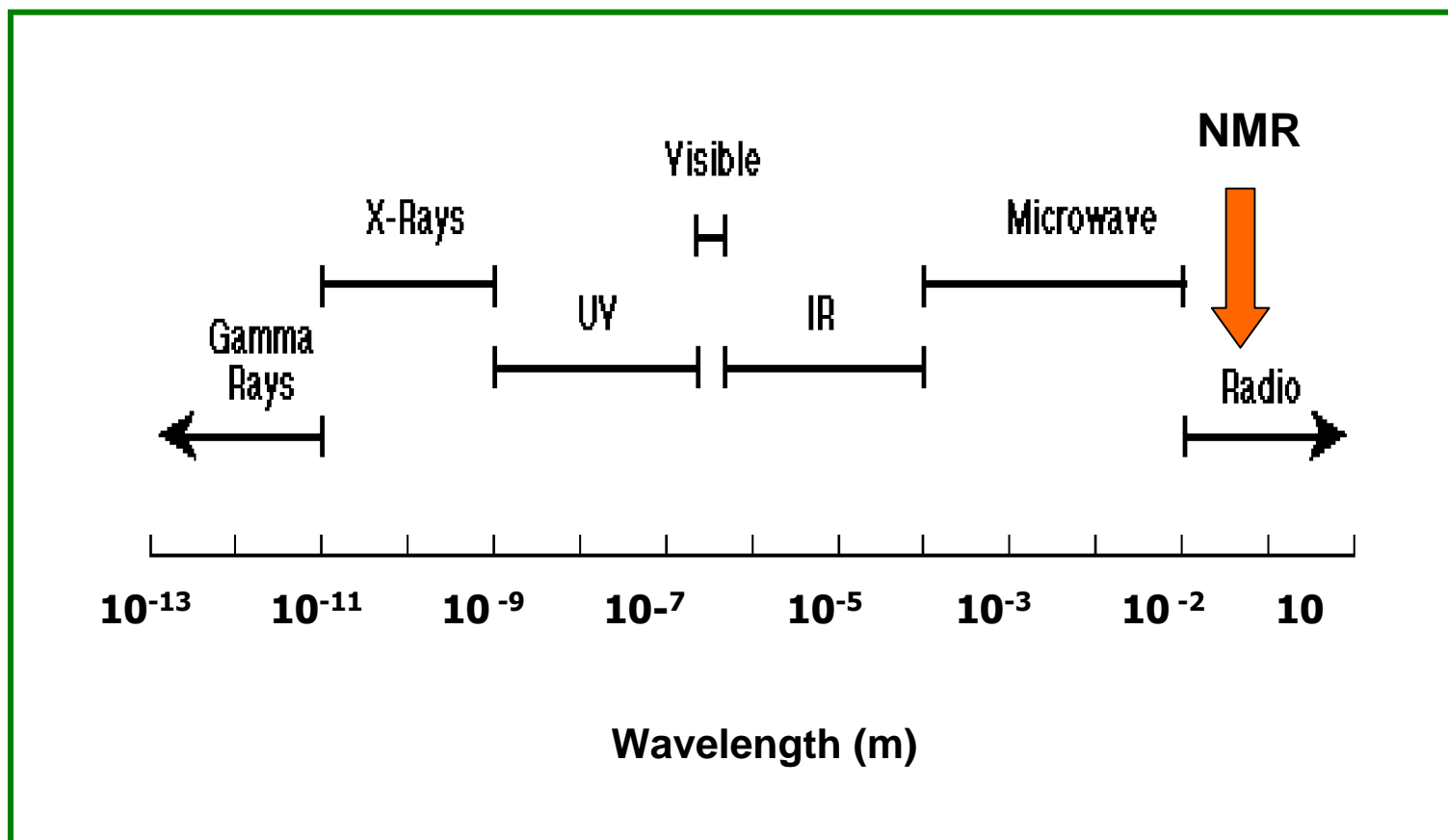


elektrony vytváří
indukované pole (B_i)
orientované proti B_0



elektronová hustota částečně
odstiňuje jádro před
 B_0 takže to cítí B_{local}

energetická pozice NMR



Chemický posun

- ❑ jádra, která nemají stejné chemické okolí se liší rozložením elektronů a tím i intenzitou stínění jádra
- ❑ intenzita stínění \approx vnějšímu mag. poli B_0 a je charakterizována stínící konstantou σ
- ❑ rezonanční frekvence jádra je při různých vnějších polích posunuta o určitý zlomek tohoto pole
- ❑ **nejvíce stíněná jádra** - nejvíce vpravo, posunuty k vyššímu poli

Chemický posun

$$\mathbf{B_{eff} = B_o(1 - \sigma)}$$

σ stínící konstanta ovlivňuje
rezonanční frekvenci jádra
= **chemický posun**

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} \mathbf{B_o(1 - \sigma_i)}$$

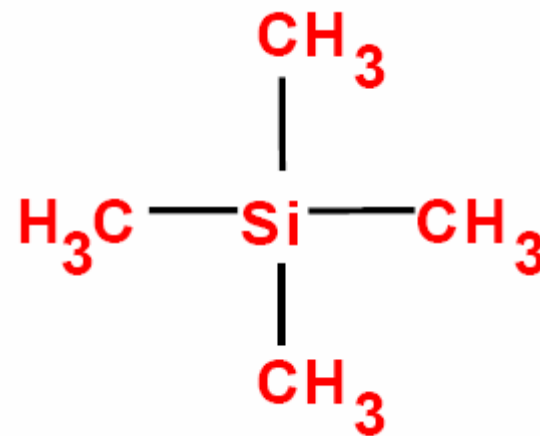
Chemický posun

- rezonanční frekvence jsou jen nepatrně posunuty, pro posun se používají jednotky **ppm** (miliontiny vnějšího pole)
- počátek stupnice se volí podle standardu - tetramethylsilanu (TMS)

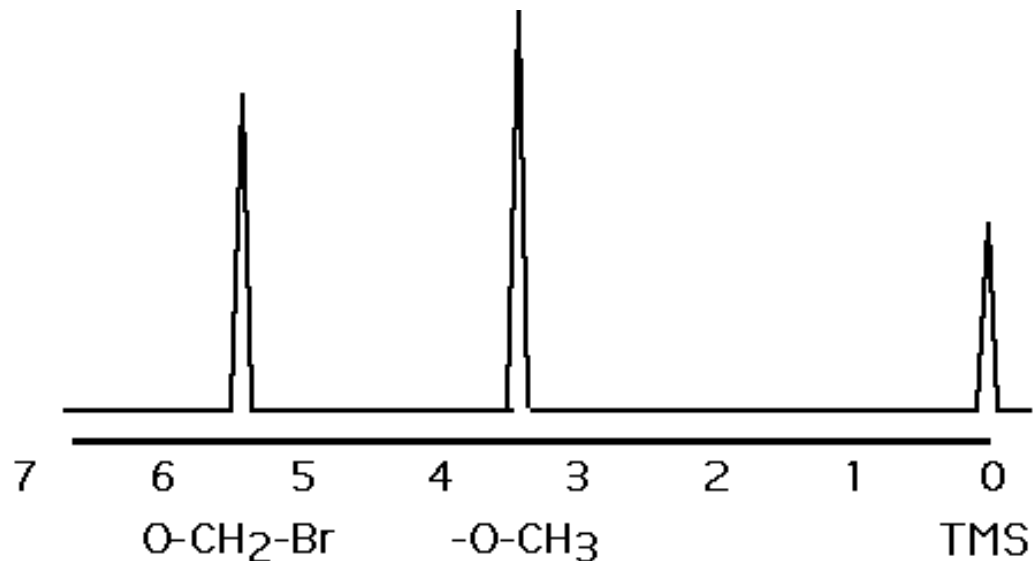
$$\delta (ppm) = \frac{\nu}{\nu_o} \times 10^6$$

Standard - TMS

- ☐ jediná ^1H linie (ostrá a intenzivní) snadno naležitelná mezi ostatními
- ☐ singletový signál nejvíce vpravo
- ☐ přidává se přímo k měřené látce
- ☐ po skončení měření ho lze mírným zahřátím ze vzorku odstranit

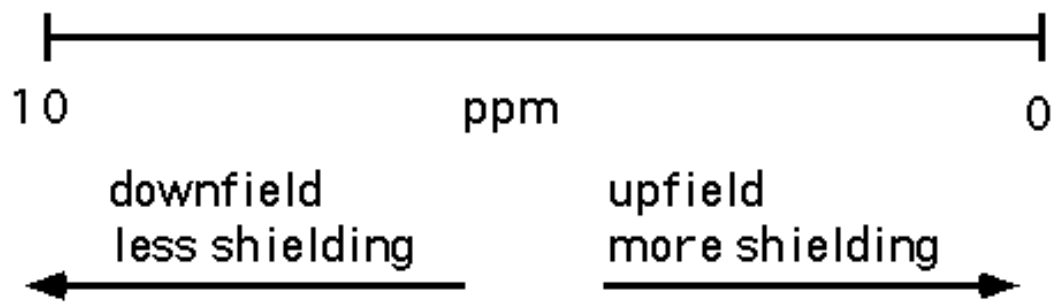


Chemický posun

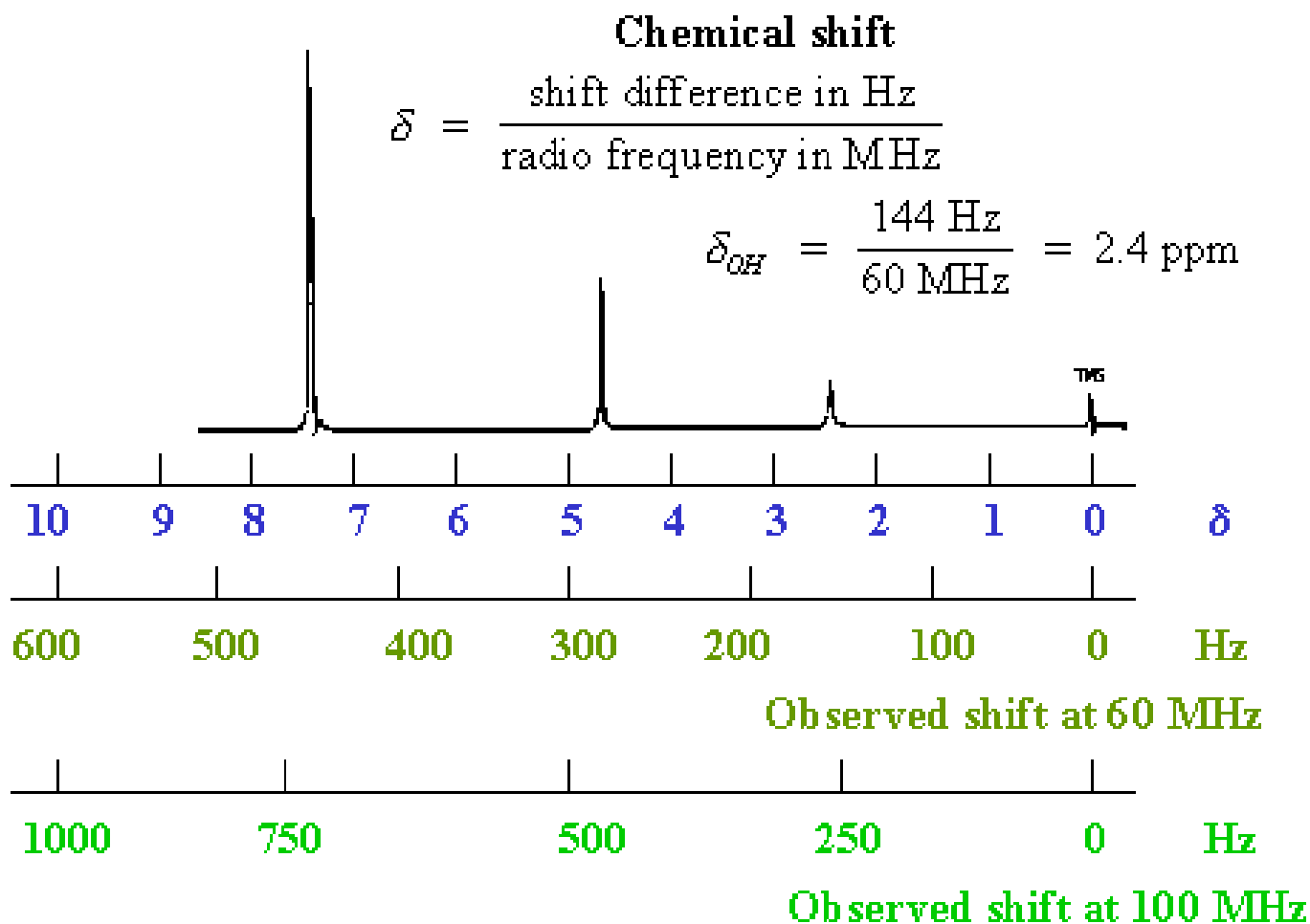


řídké elektronové okolí

husté elektronové okolí

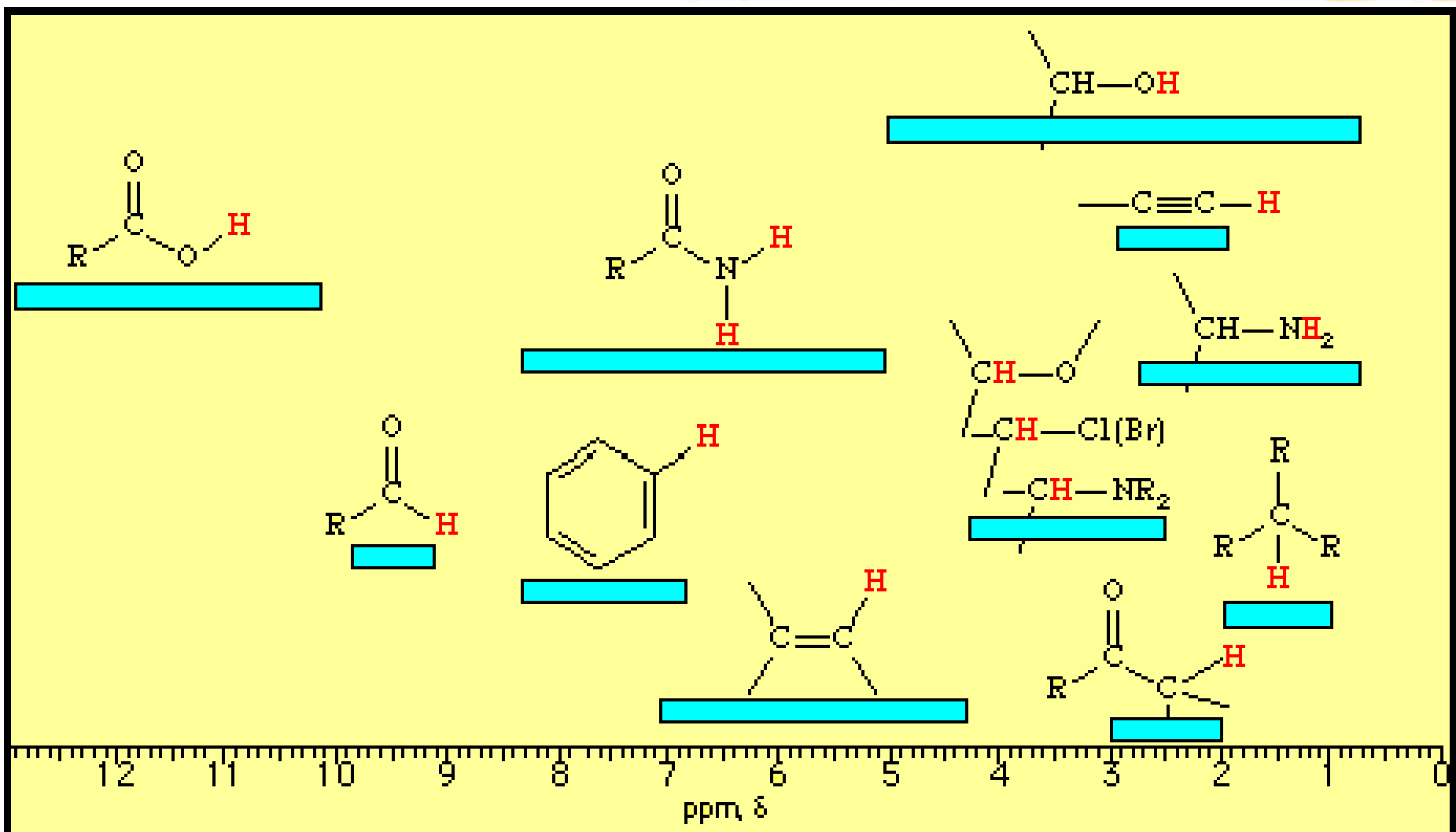


Chemický posun



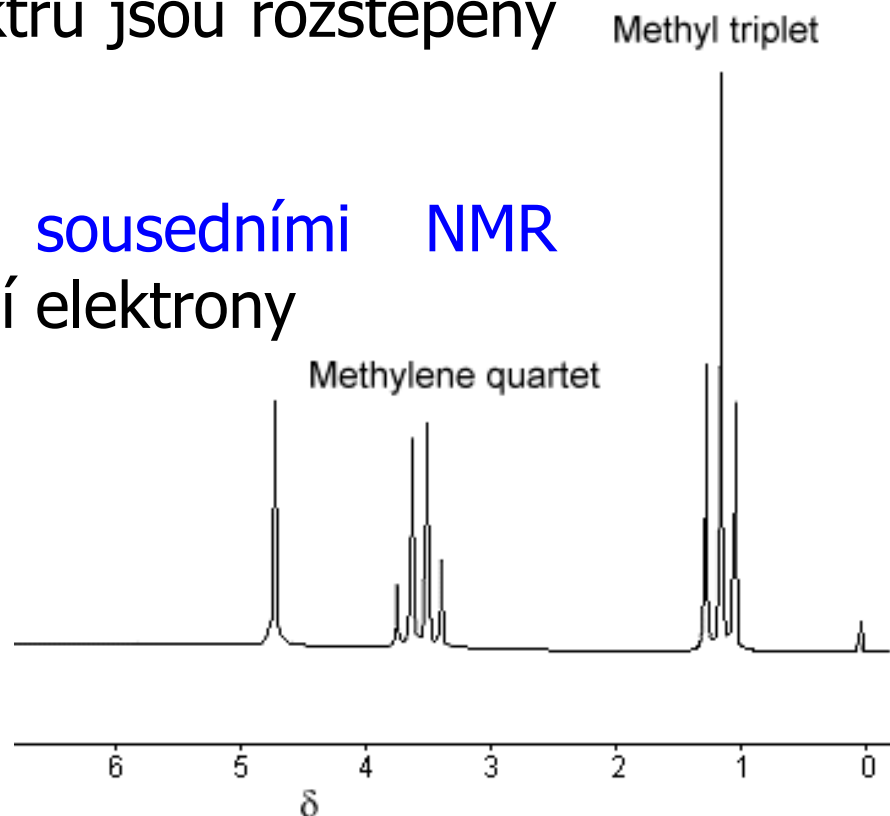
^1H -NMR

Příklady chemických posunů

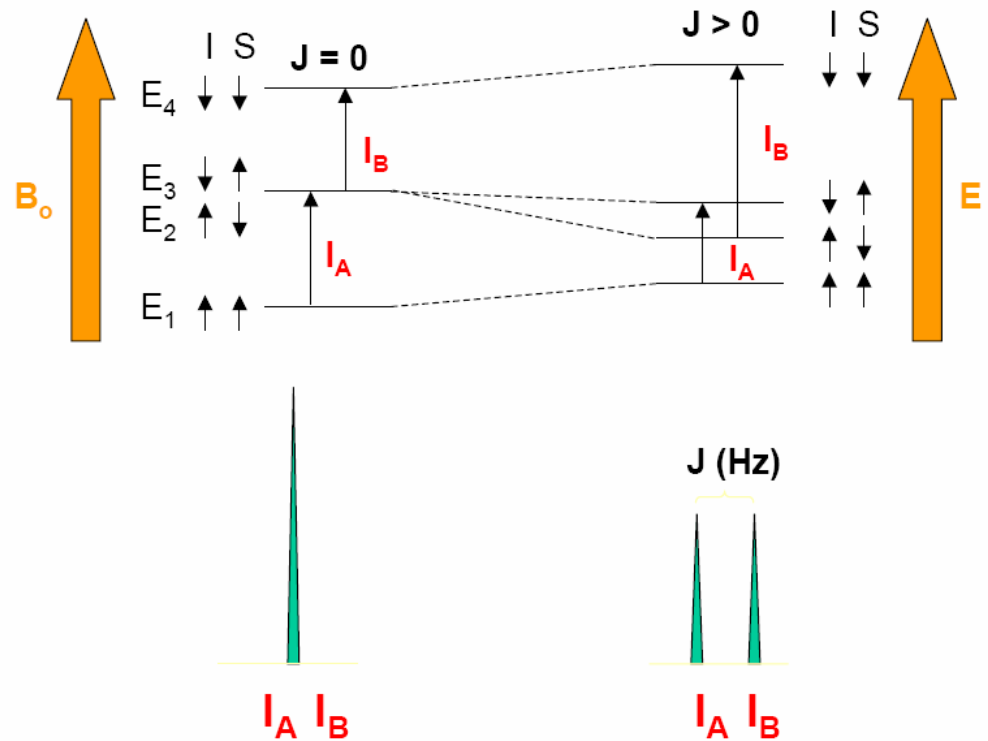
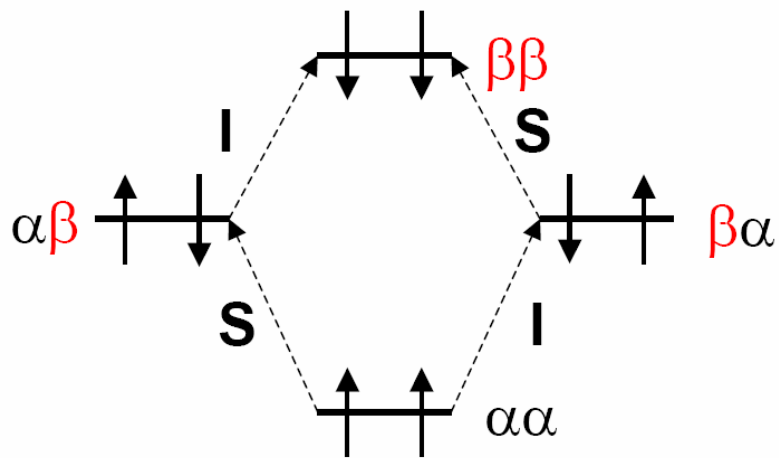


Multiplicita signálů

- ❑ mluvíme o hyperjemné struktuře spektra
- ❑ některé signály v NMR spektru jsou rozštěpeny - spin-spinové štěpení
- ❑ způsobeno interakcí se sousedními NMR aktivními jádry přes valenční elektrony



Multiplicita

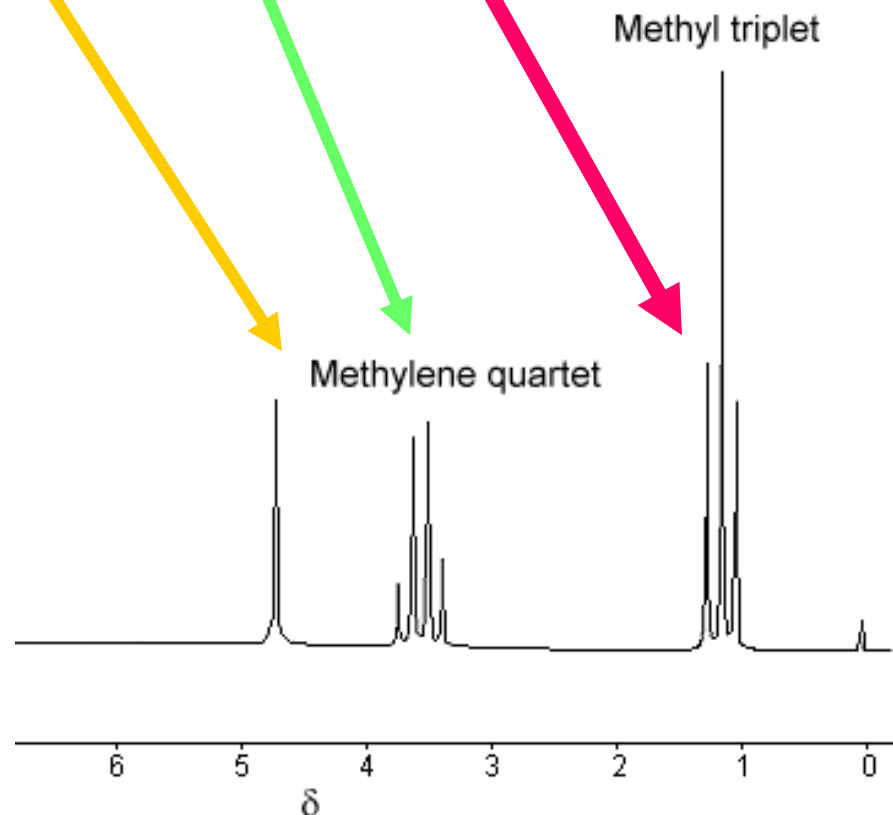


Multiplicita signálů

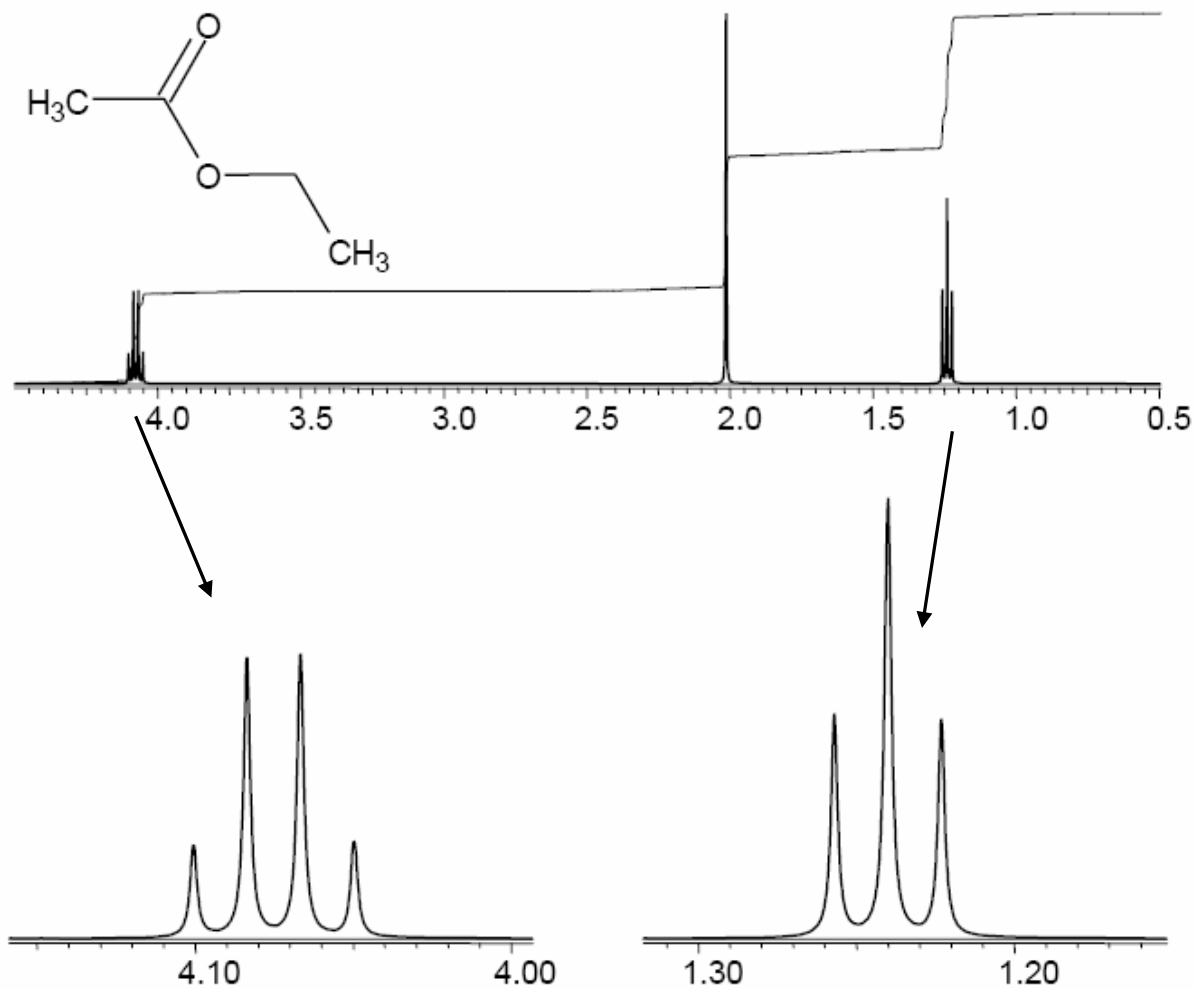
Pravidlo N+1

	sousedé	štěpení
CH_3	2	3
CH_2	3/1	4/2
OH	2	'3'

rychlá výměna, pozoruje se singlet



Štěpení



Relativní intensity v multipletu

1 singlet

1 1 doublet

1 2 1 triplet

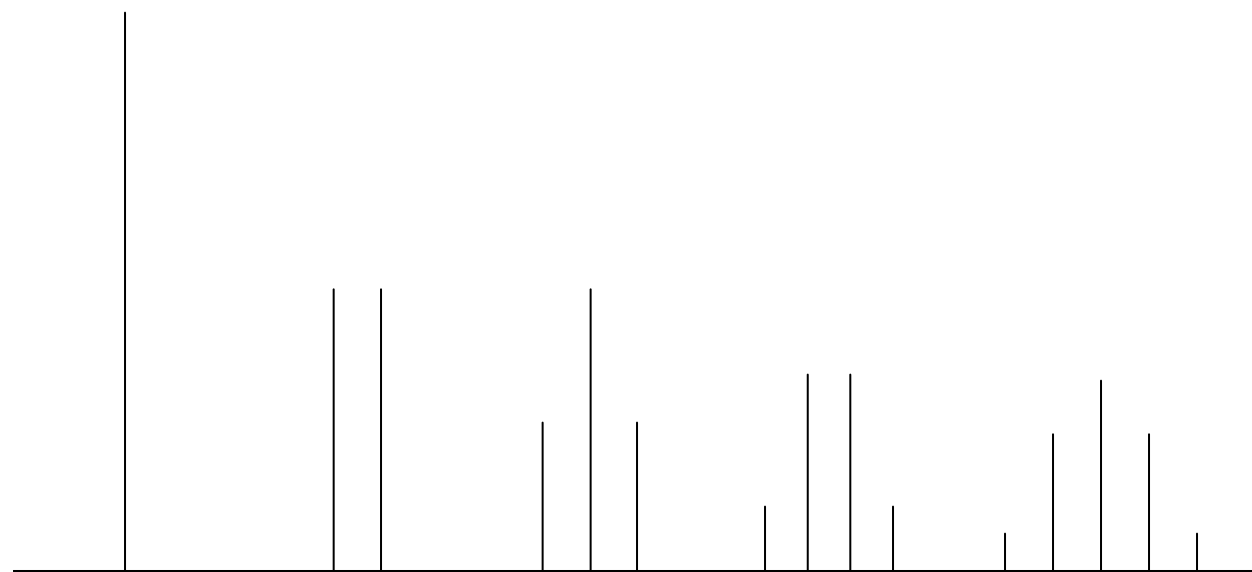
1 3 3 1 quartet

1 4 6 4 1 pentet

1 5 10 10 5 1 sextet

1 6 15 20 15 6 1 septet

Multiplicita signálů



singlet doublet triplet quartet pentet

1:1

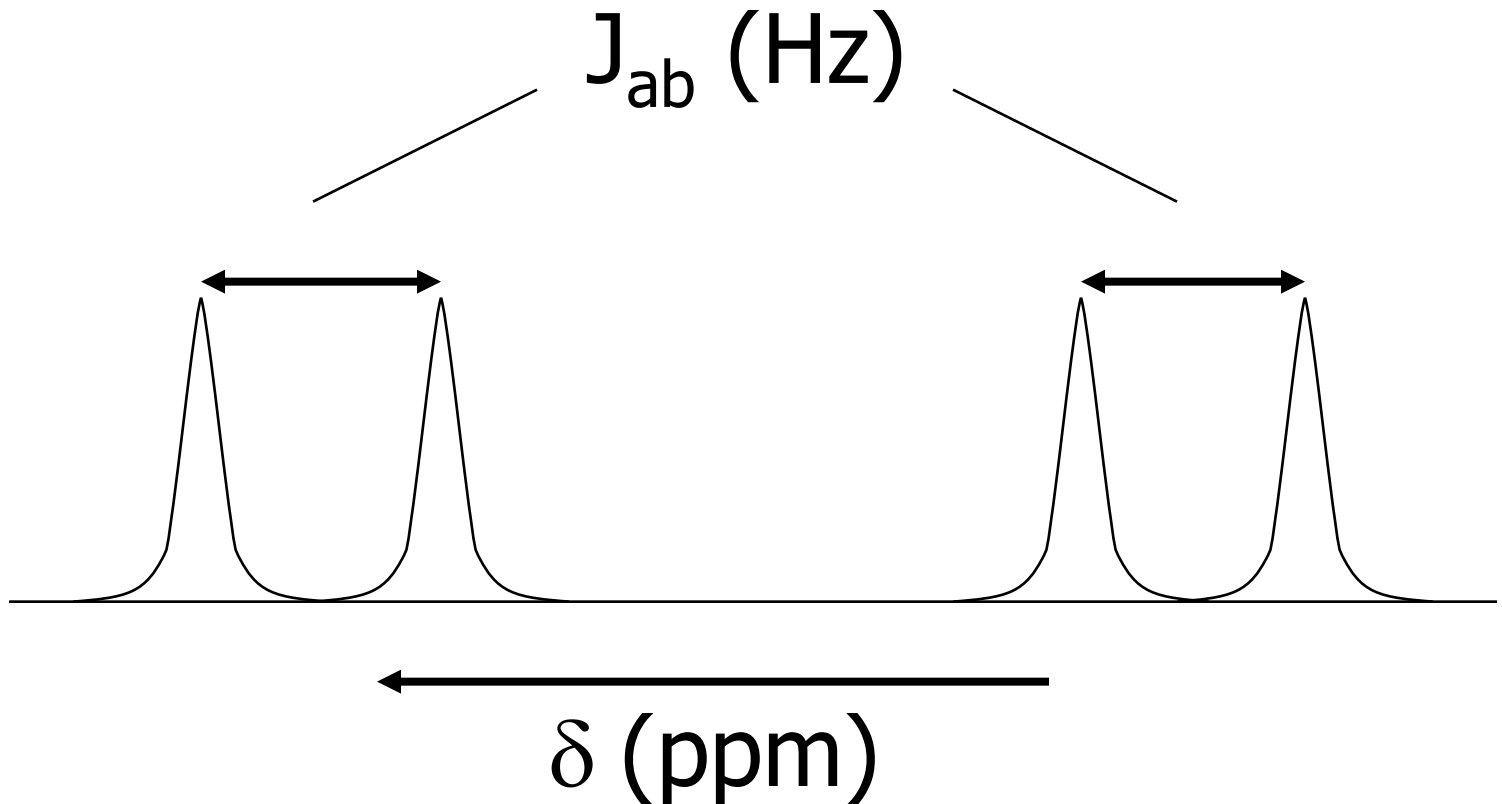
1:2:1

1:3:3:1

1:4:6:4:1

Interakční (coupling) konstanta

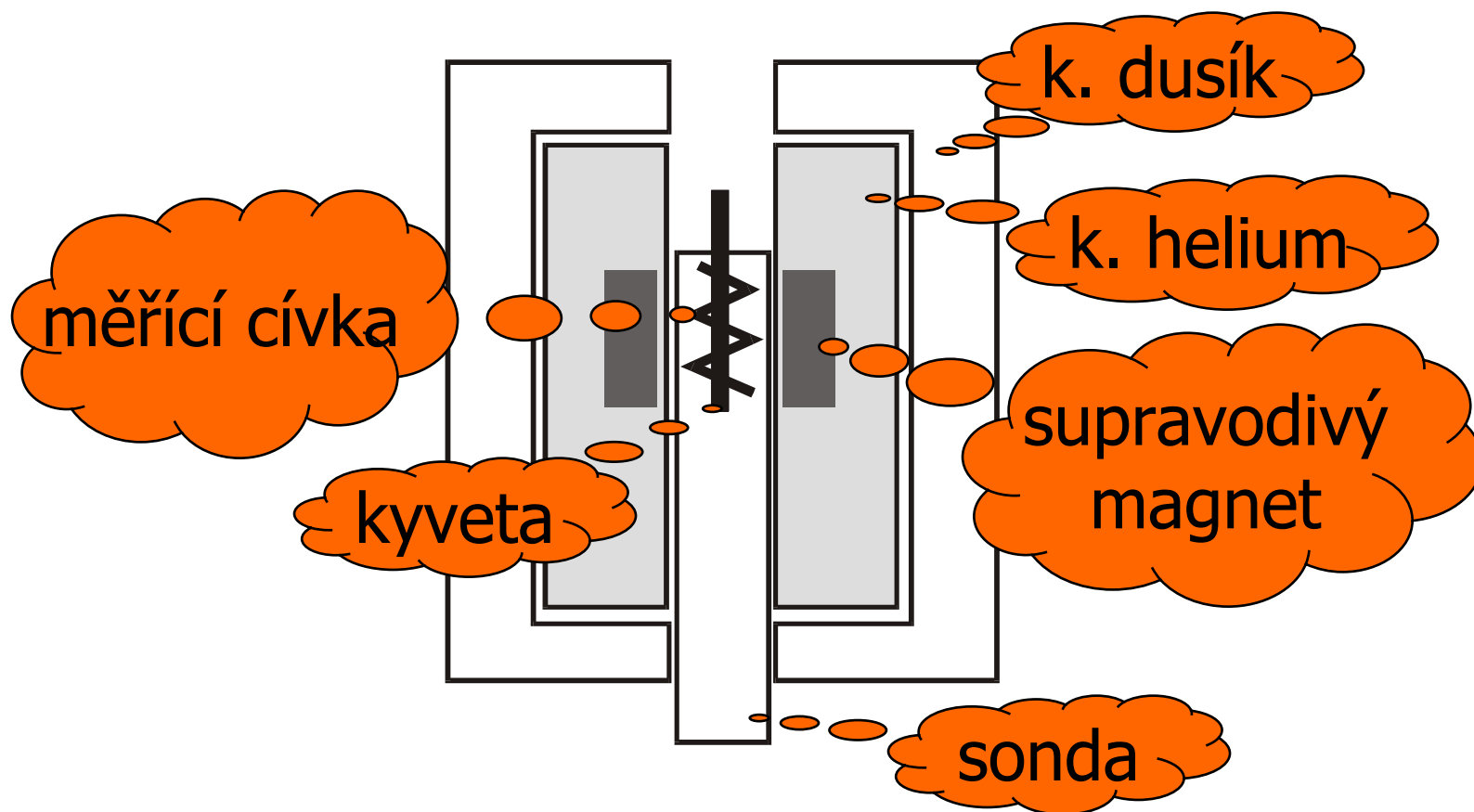
- vzdálenost rozštěpených signálů
- **nezávisí** na indukci vnějšího mag. pole



Struktura z NMR

- ❑ **chemický posun δ** - chemické okolí jádra
- ❑ **multiplicity** a **interakční konstanty J** - počet sousedních mag. aktivních jader a geom. uspořádání
- ❑ **integrální intenzity signálů** - počet ekvivalentních atomů v molekule
- ❑ korelační signály atp.

NMR instrumentace



Vzorek obsahující magneticky aktivní jádra vložíme do magnetického pole a do blízkosti vzorku umístíme cívku, kterou protéká střídavý proud o frekvenci v oblasti MHz. Potom měníme spojitě intenzitu magnetického pole B_0 nebo frekvenci proudu v cívce. Při splnění rezonanční podmínky dojde k absorpci radiofrekvenčního záření.

400 MHz NMR Spektrometr



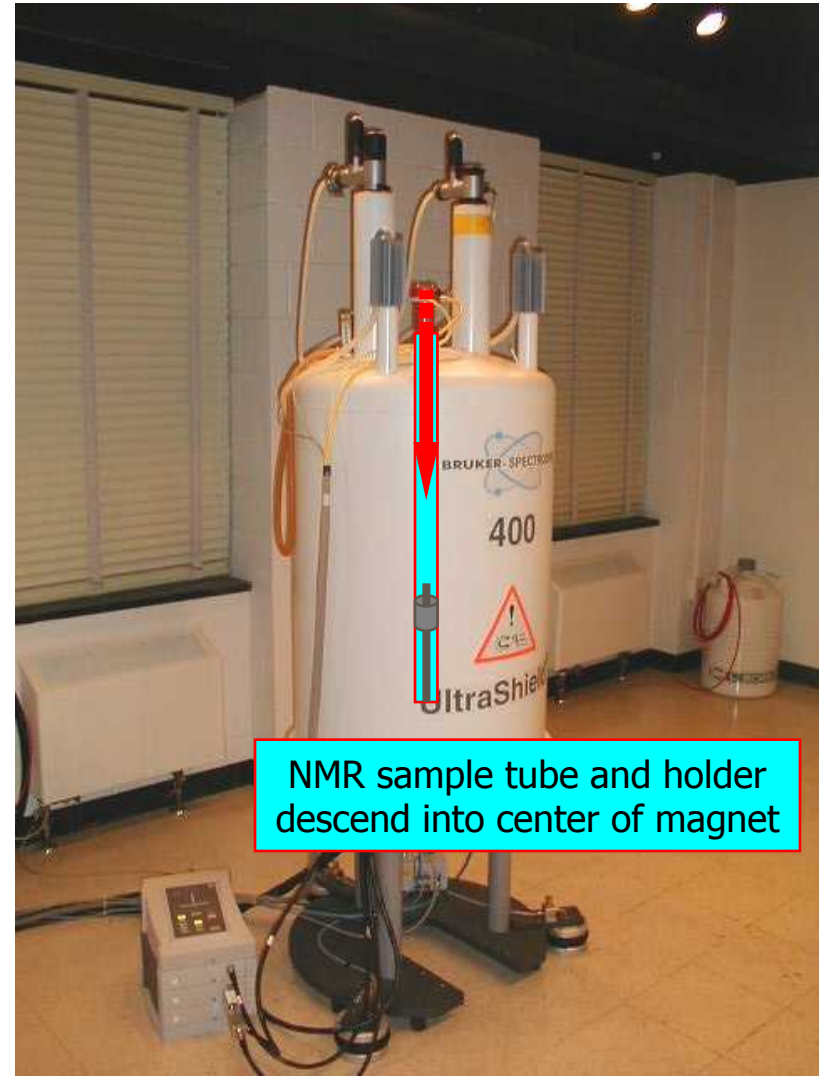
počítač

elektronika

supra-
vodivý
magnet

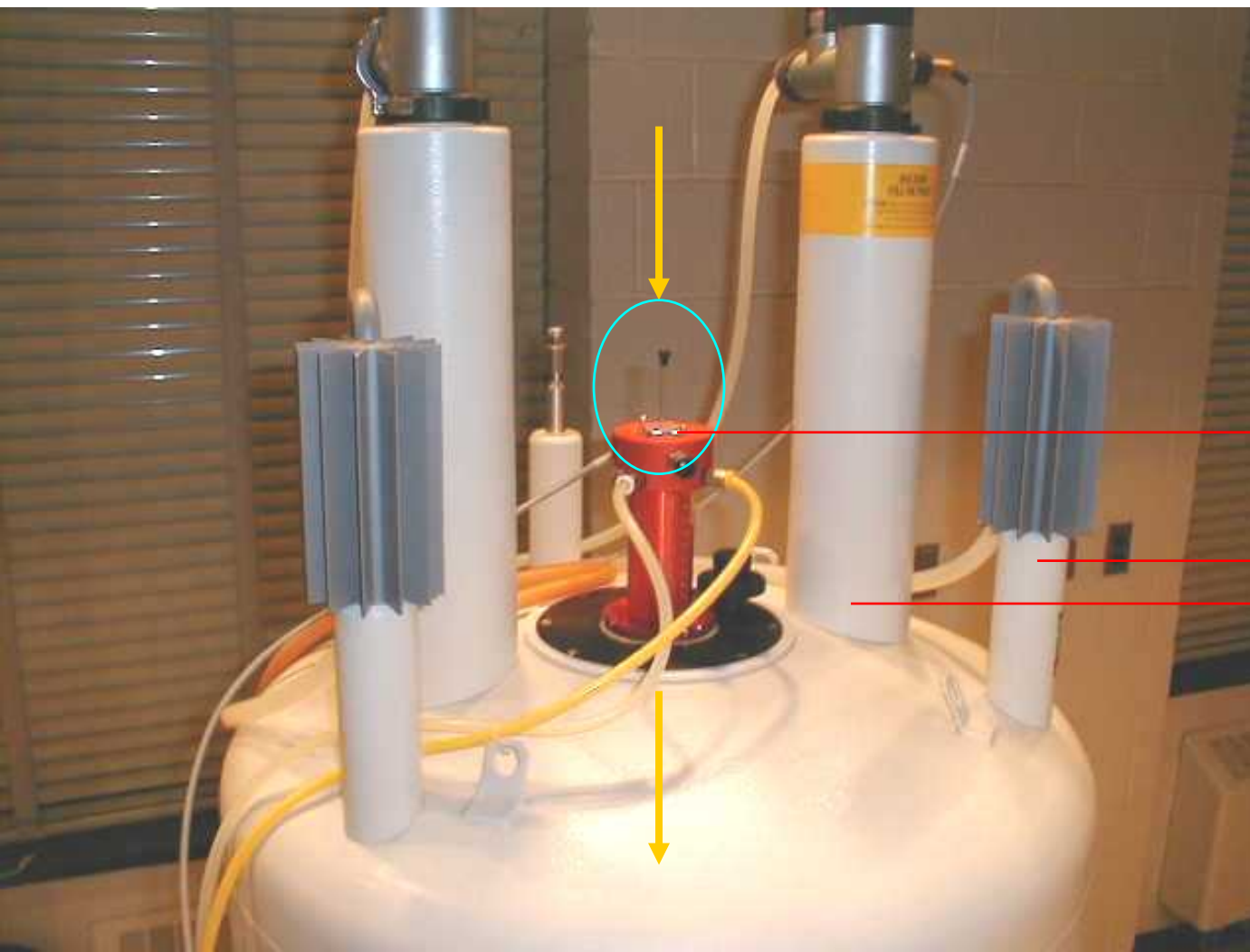
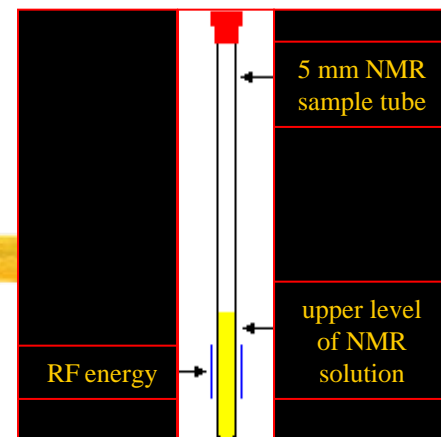
400 MHz supravodivý magnet

- síla magnetického pole 9.4 Tesla (94,000 gauss)
- 400 MHz je použitá frekvence pro detekci protonů v tomto poli



NMR sample tube and holder descend into center of magnet

Umístění NMR vzorku



NMR vzorek
je umístěn
navrchu
sondy

tekutý dusík
-196°C (77.4 K)

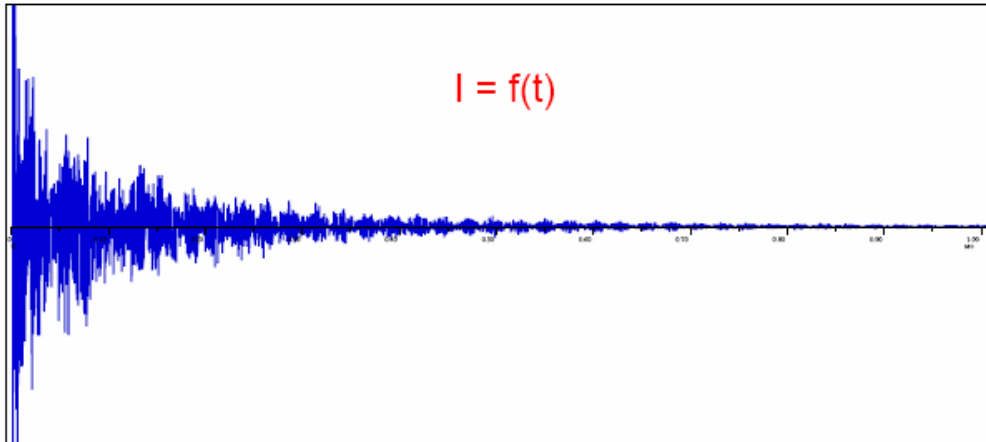
kapalné helium
-269°C (4.2 K)

supravodivé magnety
vyžadují neustálé
chlazení

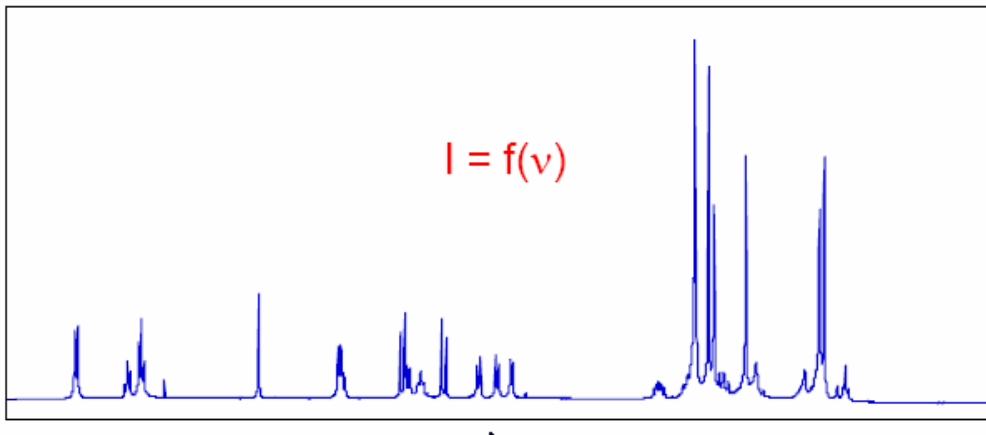
Magnetické pole

- ❑ vytváří **supravodivé cívky** (několik tisíc závitů, protéká proud 100 A)
- ❑ **indukce** 4 - 18 T
- ❑ **homogenita pole** se upravuje spec. sadou různě orientovaných cívek
- ❑ část nehomogenit možno eliminovat **rotací kyvety**

FT-NMR



Po zpracování Fourierovou transformací dostaneme:



Všechna jádra excitována velmi krátkým radiofrekvenčním pulsem (μs). Návrat jader do rovnovážného stavu možno sledovat jako FID (free induction decay, volné doznívání indukce).

FID



- ❑ tvar exponenciálně tlumené periodické funkce představující součet sinusoid s frekvencemi příslušejícími jednotlivým signálům
- ❑ představuje závislost intenzity proudu indukovaného ve snímací cívce na čase
- ❑ informace o fázovém posunu každé frekvence vůči fázi excitační frekvence
- ❑ Fourierovou transformací se FID převede na normální spektrum (závislost intenzity na frekvenci)

NMR techniky



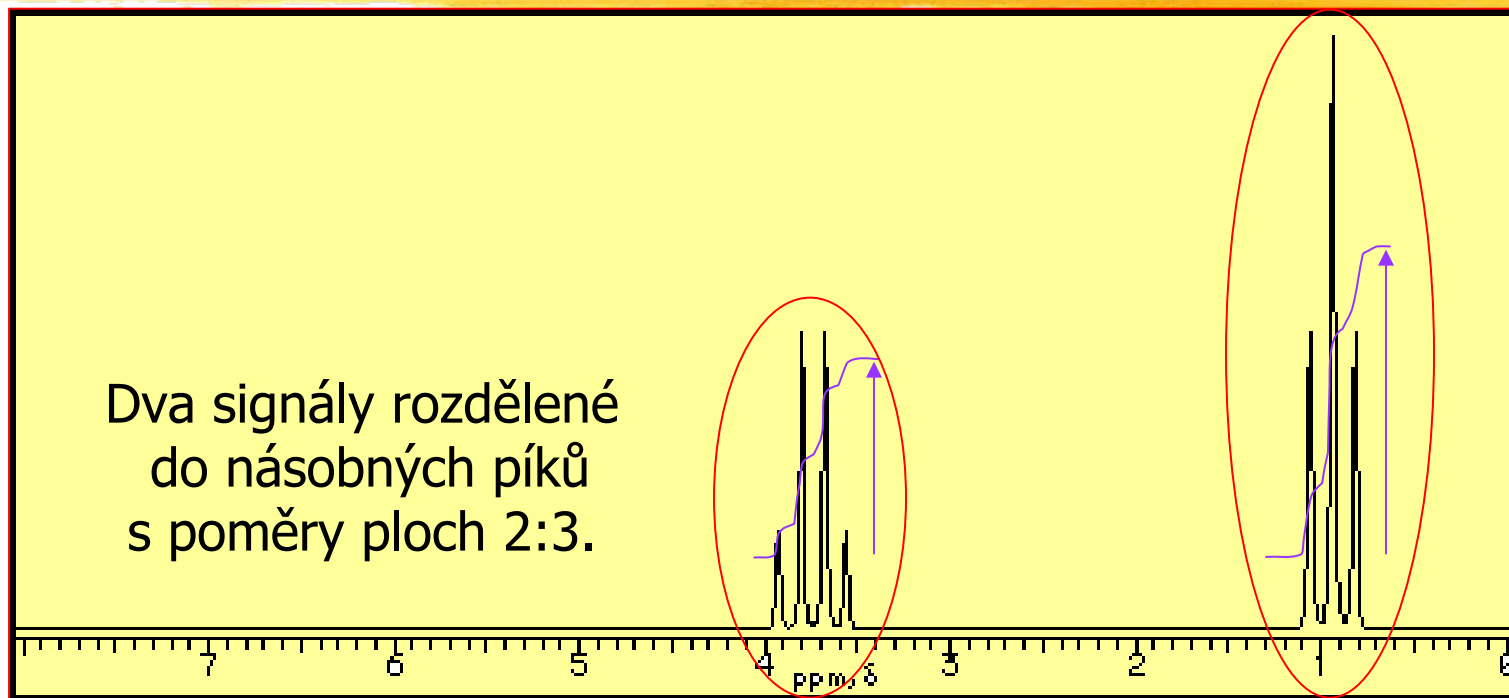
- protonové spektrum ^1H NMR
- uhlíkové spektrum ^{13}C NMR
- další jednodimenzionální techniky
- dvoudimenzionální techniky (COSY, NOESY ...)

Protonové spektrum ^1H NMR



- nejčastěji měřené
- stačí méně než 1 mg vzorku
- spektrum obsahuje
 - intenzity signálů
 - chemické posuny protonů
 - interakce mezi nimi

^1H - NMR Spektrum



^1H -NMR Data: 3 součásti

"kvartet"

"triplet"

1. **Chemický posun** - každý neekvivalentní vodík dává jedinečný signál na ose x.
2. **Spin-spin interakce** - sousedící NMR aktivní jádra štepí každý signál.
3. **Integrace** - plochy píků jsou úměrné počtu ekviv. jader poskytujících signál.

Uhlíkové spektrum ^{13}C NMR

- ❑ potřeba 5 - 10 mg vzorku
- ❑ doba měření: řádově desítky minut
- ❑ měří se s ozářením protonů
- ❑ spektrum poskytuje informace o chemických posunech uhlíkových atomů
- ❑ druhé nejběžnější spektrum

Využití NMR spektroskopie



- ❑ sledování průběhu reakcí
- ❑ ověřování struktury produktů
- ❑ studium tkání a orgánů v lidském těle (tomografie)
 - ❑ Za MRI (magnetic resonance imaging) byla udělena Nobelova cena R. Ernstovi roku 1991
- ❑ určování struktury sloučenin
- ❑ kvantitativní analýza