

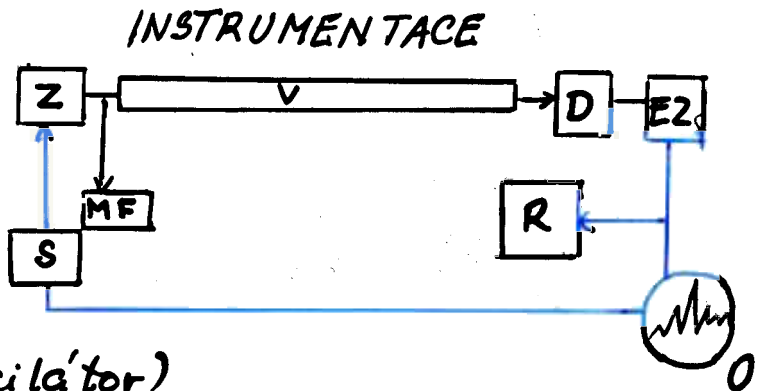
MIKROVLNNAJ SPEKTROSKOPIE

- pouze rotační spektra

- pouze plynné látky, velké zředění

ABSORPCE VF MIKROVLNNEHO ZÁŘENÍ

λ (mm)	0,1 - 10
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	100 - 1
ν (GHz)	3000 - 30
E (eV)	0,01 - 10 ⁻⁴



Z - zdroj záření (oscilátor)

V - vlnovod se vzorkem

D - detektor

E2 - elektronický zesilovač

O - osciloskop

R - zapisovač

MF - měření frekvence
S - kontrola frekvence
zdroje a synchronizace
s osciloskopem

ZDROJ: vysokofrekvenční oscilátor (klystron) - emituje záření monochromatické => odpadá monochromátor

Je řaditelný

VEDENÍ ZÁŘENÍ: Dutý vlnovod obdélník. průřezu ($l = 2 - 10$ m)
Současně slouží jako KYVETA SE VZORKEM

DETEKTOR: Si nebo Ge detektor

OSCILOSKOP: v horizontální vychylovací destičky ~ zesílený signál z detektoru

v vertikální vychylovací destičky ~ časový signál synchronizovaný s frekvencí KLYSTRONU

- Vysoká přesnost nastavení frekvence (10⁻⁴ %)
- Vysoké rozlišení (10⁵ x vyšší než u IR spektroskopie)

- Vkládání el. napětí na kyvetu (2000V) \Rightarrow STARČOV V EFEKT
= šířeni rotačních linií \Rightarrow měření dipól momentu

VYUŽITÍ

- Kvalitativní analýza: molekula rotuje jako celek \Rightarrow λ, ν, ν rotačních linií je charakteristická pro d. látku
Vysoké rozlišení \Rightarrow IDENTIFIKACE neznámé látky (spektra standardních látek), analýza SMĚSÍ
- Rozlišení molekul s RŮZNÝMI IZOTOPY (^{35}Cl , ^{37}Cl)
- Měření dipól momentu STARČOVÝM efektem ($\pm 1\%$ přesnost)
- Určení momentu setrvačnosti molekuly \Rightarrow urč. mezijáder
ných vzdáleností ($a \pm 0,2 \mu\text{m} = \text{přesnost}$) a
vazebných úhlů.
- Rozlišení rotačních izomerů a studium konformace

PODMÍNKY.

- Plynné skupenství
- Permanентní dipólový moment
(Změna dipól momentu při rotaci = výběrové pravidlo)

MAGNETICKÁ REZONANČNÍ SPEKTROSKOPIE

Absorpce záření z radiofrekvenční, resp. mikrovlnné oblasti spektra vzorkem ve vnějším silném homogenním magnetickém poli:

Vybuzení $\left\{ \begin{array}{l} \text{jader} \\ \text{elektronů} \end{array} \right\}$ do vyšších energ. stavů které se liší od nižších stavů ORIENTACÍ SPINU

- 1) JADERNÁ (NUKLEÁRNÍ) MAGNETICKÁ REZONANČNÍ SPEKTROSKOPIE (NMR)
- 2) ELEKTRONOVÁ PARAMAGNETICKÁ REZONANČNÍ SPEKTROSKOPIE (EPR, ESR = ELEKTRON SPINOVÁ REZONANČNÍ SPEKTROSKOPIE)

NMR SPEKTROSKOPIE

1) PODSTATA NMR SPEKTER

Využívá se magnetických vlastností jader atomů. Rotace jádra je charakterizována momentem hybnosti \vec{p}_s (SPIN, SPINOVÝ MOMENT HYBNOSTI)

$$\vec{p}_s = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{I(I+1)}$$

I - jaderné spinové kvantové číslo, které závisí na počtu neutronů a protonů v jádře a jejich kombinaci.
 $I \approx (0 \rightarrow 6)$, násobky $\frac{1}{2}$ nebo kula

$$0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \frac{7}{2}, 4, \frac{9}{2}, 5, \frac{11}{2}, 6$$

PRAVIDLA ($A = Z + N$)

1) $A = \text{sudé}, Z = \text{sudé} \Rightarrow I = 0, \vec{p}_s = 0$; nemagnetická;
NELZE MĚŘIT NMR SPEKTRA

2) $A = \text{liché} \Rightarrow I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}$ jsou magnetická
souč

3) $A = \text{sudé}, Z = \text{liché} \Rightarrow I = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ — " —
LICHÉ

$I = \frac{1}{2}$: $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$ kulově symetrické rozlož. náboje

$I \geq 1$: nesymetricky rozlož. náboje \Rightarrow elektrický kvadrupólový moment

\vec{p}_s je mechanický moment

rotace elektricky nabitých částic \Rightarrow magnetické pole \Rightarrow
magnetický moment

MAGNETICKÝ MOMENT JÁDRA $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{p}_s$

γ = GYROMAGNETICKÝ POMĚR - CHARAKTERISTICKÝ
PRO JÁDRO URČ. IZOTOPU

$\vec{\mu} \neq 0$ pro 114 stálých izotopů,
většina z nich má $I = \text{LICHÝ NÁSOBEK } \frac{1}{2}$

PŘÍKLADY:

$I = \frac{1}{2}$: $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$

$I = \frac{3}{2}$: $^7\text{Li}, ^{11}\text{B}, ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}, ^{79}\text{Br}, ^{81}\text{Br}$

$I = \frac{5}{2}$: $^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al}, ^{127}\text{I}$

$I = \frac{7}{2}$: $^{51}\text{V}, ^{59}\text{Co}$

$I = \frac{9}{2}$: $^{93}\text{Nb}, ^{209}\text{Bi}$

$$\gamma = \frac{g \cdot e}{2m}$$

g - faktor spin-orbitální interakce (10^9)

m - hmotnost jádra

e - náboj jádra

POUZE 6 IZOTOPŮ MÁ $I = \text{CELÉMU ČÍSLU} \neq 0$:

$I = 1$: ^2H , ^6Li , ^{14}N

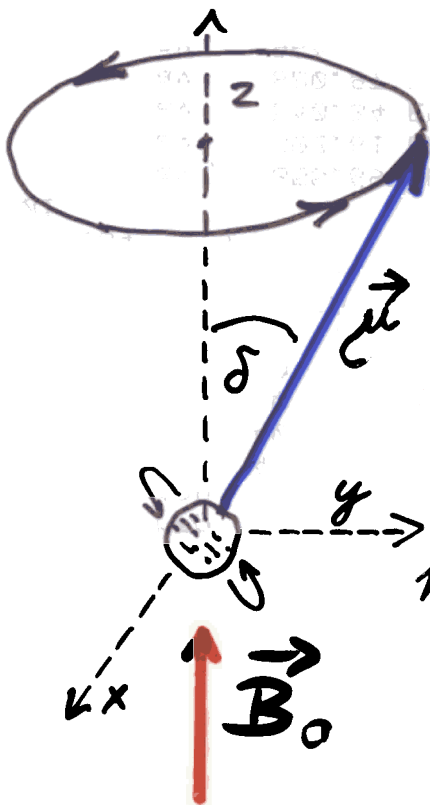
$I = 3$: ^{10}B , ^{105}Eu

$I = 6$: ^{50}V

IZOTOPY ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S MAGNETICKÝ MOMENT NEMAJÍ

V nepřítomnosti vnějšího magnetického pole - nahodila orientace magnetických momentů jednotlivých jader.

Aplikace statického magnetického pole: \vec{B}_0
precesní pohyb $\vec{\mu}$



Larmorova precesní frekvence

$$\omega_L = 2\pi\nu_L = \gamma \cdot B_0$$

STĚPENÍ HLADIN ENERGIE

$$E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{energie interakce})$$

$$E_m = -\gamma \cdot \vec{p}_s \cdot \vec{B}_0 \quad (- \text{minus odpovídá snížení energie při souhlasné orientaci } \vec{\mu} \text{ a } \vec{B}_0)$$

$$\vec{p}_s \cdot \vec{B}_0 = \gamma (|\vec{p}_s| \cdot |\vec{B}_0|) \cos \delta$$

$$\mu_z = \mu \cos \delta$$

$$p_z = p_s \cos \delta$$

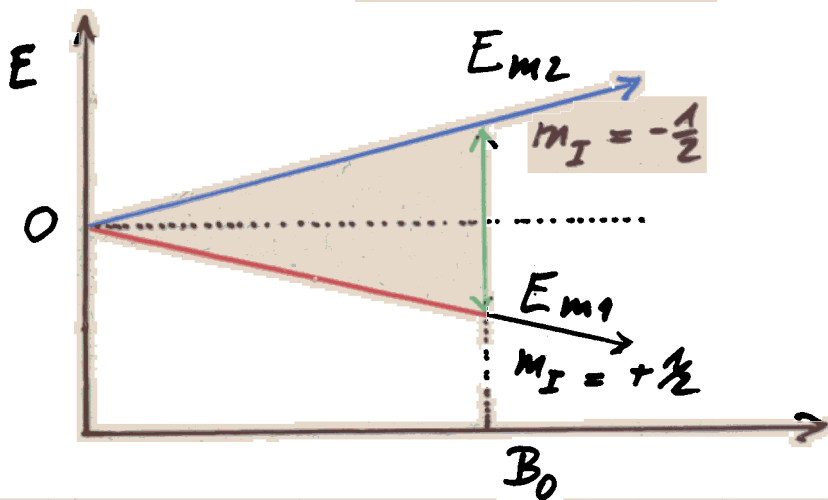
δ není libovolný, E_m je kvantována, $\vec{\mu}$ - počet možných orientací je dán magnetickým kvantovým číslem m_I .
 m_I nabývá hodnot v rozmezí $-I, (-I+1), \dots, (I-1), I$
celkem $(2I+1)$ hodnot

$(2I+1)$ = počet možných orientací $\vec{\mu}$ a počet hladin E_m . Štěpení hladin je analogické ZEEEMANOVU efektu.

PŘÍKLAD

$I = 1/2$; \Rightarrow 2 hodnoty m_I : $m_I = +1/2$, $m_I = -1/2$

$I = 1$; \Rightarrow 3 hodnoty m_I : $1, 0, -1$



složky ve směru z ($= \vec{B}_0$)

$$\mu_z = \frac{h}{2\pi} \cdot m_I$$

$$\mathcal{O}_z = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot m_I \quad \Rightarrow$$

$$E_m = -\gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot m_I \cdot B_0 \Rightarrow$$

1) pro: $m_I = +1/2$ (paralelní orientace $\vec{\mu}_z$ a \vec{B}_0) je nižší hodnota $E_{m_1} = -\gamma \cdot \frac{h}{4\pi} \cdot B_0$

2) pro: $m_I = -1/2$ (anti-paralelní orientace $\vec{\mu}_z$ a \vec{B}_0) je vyšší hodnota $E_{m_2} = +\gamma \cdot \frac{h}{4\pi} \cdot B_0$

VÝBĚROVÉ PRAVIDLO: $\Delta m_I = \pm 1$

- ✓ Přechody mezi $-1/2$ a $+1/2$ jsou přípustné
- ✓ Přechody mezi -1 a 0 , 0 a $+1$ jsou přípustné
- ✓ Přechod mezi -1 a $+1$ není přípustný

Energie nutná k přechodu do stavu s vyšší magnetickou energií se získá absorpcí kvanta elmag. zář. s energií rovnou energet. rozdílu mezi oběma stavy.

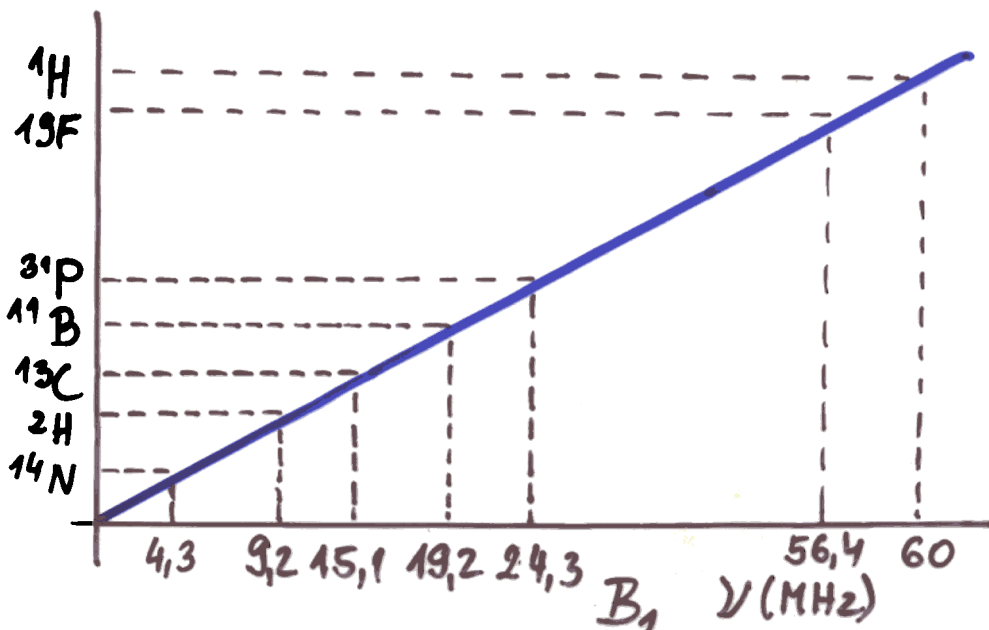
$$\text{Pro } I = \frac{1}{2} \Rightarrow \hbar \cdot \nu = \Delta E = E_{m_2} - E_{m_1} = \gamma \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \cdot B_0 \Rightarrow$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 \quad \text{stovnáme s } \nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 \Rightarrow$$

$\Rightarrow \nu = \nu_L$ t.j. jádro v magnetickém poli absorbuje elektromagnetické záření o přesně stejné frekvenci, jako je LARMOROVA frekvence precesního pohybu.
OBĚ FREKVENCE MUSÍ BÝT V REZONANCI

ELEKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ - RADIOFREKVENČNÍ (VYSOKO FREKVENČNÍ) MAGNETICKÉ POLE B_1
vektor mag. indukce $B_1 \perp$ vektor B_0 elmag. ind. stat. pole

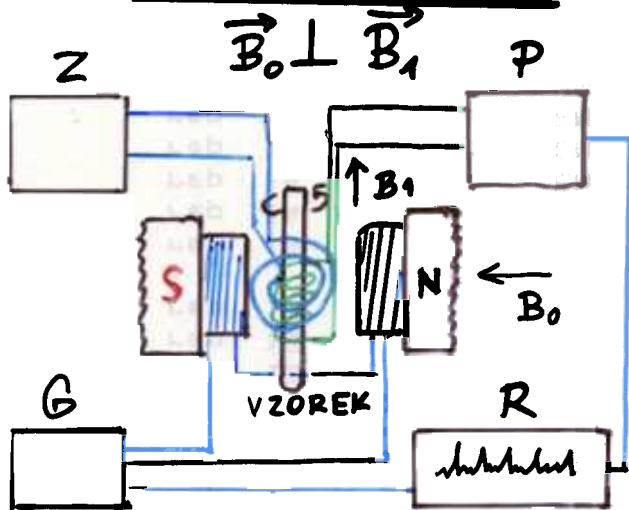
\Rightarrow NASTÁVÁ NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÁ REZONANCE



MAGNETICKÉ VLASTNOSTI JADER ATOMŮ

IZOTOP	PŘÍRODNÍ ZASTOUPENÍ (%)	I	MAGNET. MOMENT ($A \cdot m^2 \cdot 10^{27}$)	REL. CITLIVOST VZTAŽ. NA 1H
1H	99,99	$1/2$	14,11	42,58
2H	0,01	1	4,33	6,54
^{10}B	18,83	3	9,09	4,58
^{11}B	81,17	$3/2$	13,58	13,66
^{12}C	98,89	0	0	0,13
^{13}C	1,11	$1/2$	3,55	10,70

MĚŘENÍ NMR



SYSTÉM SE ZKRÍŽENÝMI CÍVKAMI

S, N - PÓLY SUPRAVODIVÉHO MAGNETU N. ELEKTROMAGNETU
 $\sim B_0$ se mění kolem rez.

podmínky $\omega_L = \gamma \cdot B_0$
 při konstantní frekvenci
 ω_L pole B_1

Z - zdroj RF záření

P - přijímač RF signálu

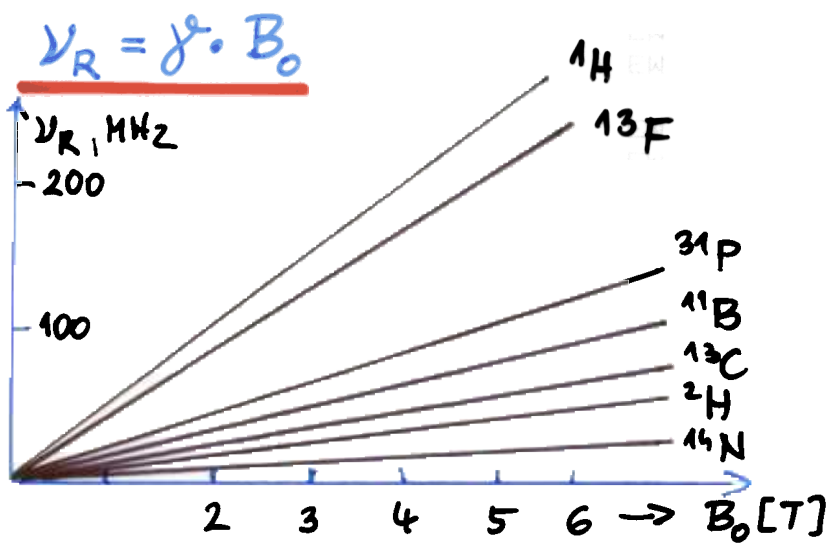
G - generátor plynulé změny B_0 v pólových

nástavcích magnetu

R - registrace spektra

Při splnění podmínky rezonance je vzorkem absorbována energie oscilujícího magnet. pole B_1 . Velikost absorpcí se registruje jako změna napětí v další, přijímací cívce \perp na osu magnetu i na osu cívky s RF polem

SPEKTRUM: SIGNAL = $f(B_0)$ [T] - závisl. na čase



ZÁVISLOST REZONANČNÍ FREKVENCE ν_R NĚKTERÝCH JADER NA INDUKCI VNĚJŠÍHO MG. POLE B_0

γ - gyromagnetický poměr = směrnice

\Rightarrow V silnějších polích je třeba vyšších frekvencí \Rightarrow lepší rozlišení. V praxi se zpravidla neměří signály jader všech izotopů, ale jen jednoho - sledují se změny rezonanční frekvence daného jádra v závislosti na struktuře molekul, seskupení atomů... \Rightarrow TREND VÝROBCŮ K VYŠŠÍM FREKVENCÍM

Pro měření ^1H :

MHz, ν	40	60	80	100	220
T, B_0	0,94	1,41	1,88	2,35	5,17

Nízká energie kvaňovaných stavů a přechodů mezi nimi \Rightarrow absorpce v energeticky chudé - RF oblasti

Rozdělení počtu jader mezi různé energ. hladiny

BOLTZMANN

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp(-\Delta E/kT) =$$

$$= \frac{g_2}{g_1} \exp[-\gamma \cdot h \cdot B_0 / (2\pi kT)]$$

Laboratorní teplota - molekuly a atomy v základním stavu vibračním i elektronickém \times jádva - přibližně stejný počet v základním i excitovaném stavu

$\textcircled{N_2}$ 1000008 jader ^1H v zkl. stavu \approx 1000000 ^1H v excit. st.

Pravděpodobnost přechodu $\approx B_1$

S rostoucí B_1 klesá $\Delta N = N_2 - N_1$

Po překročení určité hodnoty $B_1 \Rightarrow N_2 = N_1 = \text{nasycení}$
 \Rightarrow vymizení signálu.

Dlouhá doba života excit. stavu \Rightarrow úzké linie

Příčina: malá přechodová pravděpodobnost do zkl. st. při vyždření $\hbar \omega$ HEISENBERGŮV PRINCIP

Teoretická pološířka = 0.0X Hz, praktická = 0.X Hz
 je limitována homogenitou magnetického pole B_0

Životnost = relaxační čas, nezářivé přechody do zkl. stavu = relaxační přechody.

1) SPIN-MŘÍŽKOVÁ RELAXACE

2) SPIN-SPINOVÁ RELAXACE

SPIN-MŘÍŽKOVÁ RELAXACE

MŘÍŽKA = okolí pozorovaného jádva (atomy, molekuly) \rightarrow místní proměnlivá fluktuující magnetická pole (důsledek pohybu nábojů)

EXCITOVANÉ JÁDRO předává energii mřížce v případě, že ω místního pole \approx LARMOROVĚ frekvenci.

odevzdána e

Doba trvání =
(převrácená

(v sekundách)

T_1

PARAMAGNETICKÉ LÁTKY (nepárové elektrony)
např. O_2 - diradikálová molekula, pokles T_1

- evakuování vzorku
 - probublávání inertním plynem
- } odstranění O_2

Další příčiny zkrácování T_1 : interakce jad. spinů s jádry, která mají KVADRUPOLOVÝ MOMENT ($I \geq 1$)
 $^{14}N \Rightarrow$ rozšíření linií 1H vázaných na ^{14}N .

SPIN-SPINOVÁ RELAXACE

Jádro v excit. stavu předá energii jádru stejného druhu v zákl. stavu („vymění“ si orientaci spinu), nemění se N_1/N_2 , zkracuje se doba života excit. stavu
spin-spinový relaxační čas T_2

2) CHEMICKÝ POSUN

Měření spekter NMR za podmínek, kdy rezonance a absorpce JEDNOHO DRUHU JADER

1H -NMR ^{13}C -NMR ^{19}F -NMR spektra

VÝHODA - neprojeví se signály jiných jader =>
snadnější interpretace

120

Měníme podmínky v úzkém rozmezí

^1H - NMR spektra $\sim 100 \text{ MHz} \pm \underline{1 \text{ kHz}}$

X

^{19}F - NMR spektra $\sim 94,08 \text{ MHz}$

REZONANČNÍ FREKVENCE JADER TÝCHŽ IZOTOPŮ
SE PŘI STEJNÝCH PODMÍNKÁCH MĚŘENÍ LIŠÍ PODLE
TYPU SLOUČENINY (ZPŮSOB VAZBY, POVAHA SOUSEDNÍCH
ATOM. SKUPIN)

⇒ MOŽNOSTI STRUKTURNÍ ANALÝZY

ZÁVISLOST ν_R NA STRUKTUŘE OKOLÍ JADER = CHEMICKÝ POSUN

PŘÍČINA: místo \vec{B}_0 působí místní pole $\vec{B}_m < \vec{B}_0$
elektrony v obalu - v mag. poli => proudy => sekundární
slabší mag. pole => STÍNÍ JÁDRO

$$\underline{B_m = B_0 - B_0 \cdot \sigma = B_0 (1 - \sigma)}$$

σ = STÍNÍ KONSTANTA $\left\{ \begin{array}{l} \text{ne závisí na } B_0 \\ \text{závisí na struktuře molekuly} \end{array} \right.$

Pro vyvolání rezonance je proto třeba působit
polem s indukci $B_0' > B_0$, aby se prekonal vliv

stínění

→ TÍM VĚTŠÍ B_0 (ν = konst.)

VĚTŠÍ EL. HUSTOTA => VĚTŠÍ STÍNĚNÍ

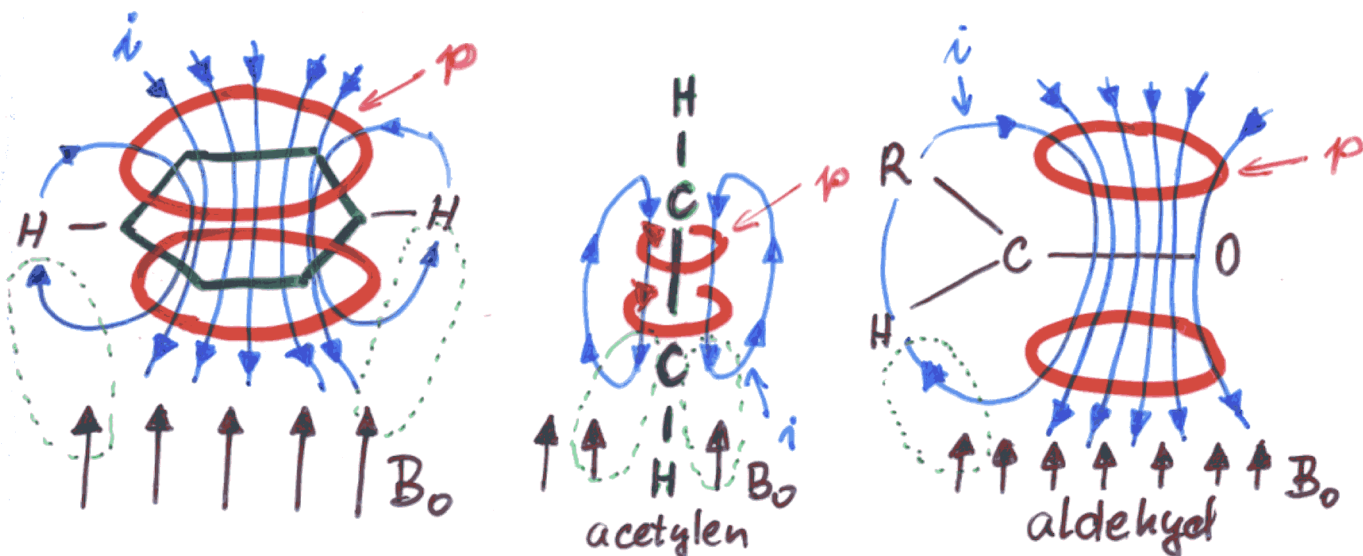
→ TÍM VĚTŠÍ ν (B_0 = konst.)

El. hustota v okolí jádra je snižována elektronegativními skupinami v sousedství jádra 121

(-SO₃H, -COOH, -COR, -COOR, -OR, -OH, halogeny,

⇒ El. negat. skupina snižuje stínění = ODSTIŇUJE jádro ⇒
 SNIŽUJE B₀ potřebnou k vyvolání rezonance
 SNIŽUJE ν -||- -||- -||-

1) tzv. DIAMAGNETICKÝ EFEKT ↗



ρ - kruhové proudy i - indukované magnetické pole

π - elektronové proudy

STÍNĚNÍ MAGNETICKY ANIZOTROPNÍMI SKUPINAMI

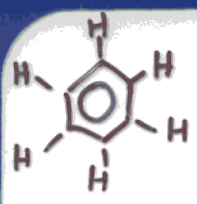
ZESLABOVÁNÍ NEBO ZESILOVÁNÍ B₀

MÍSTNÍMI SEK. POLI TVOŘENÝMI INDUKOVANÝMI

PROUDY π -el. SYSTÉMU

BENZEN, AROMATY, - nejsilnější efekt

protony přímo vázané na aromatické jádro - souhlasný směr B₀ a induk. sek. pole ⇒ ODSTIŇENÍ ⇒ rez. při nižší B₀ ν



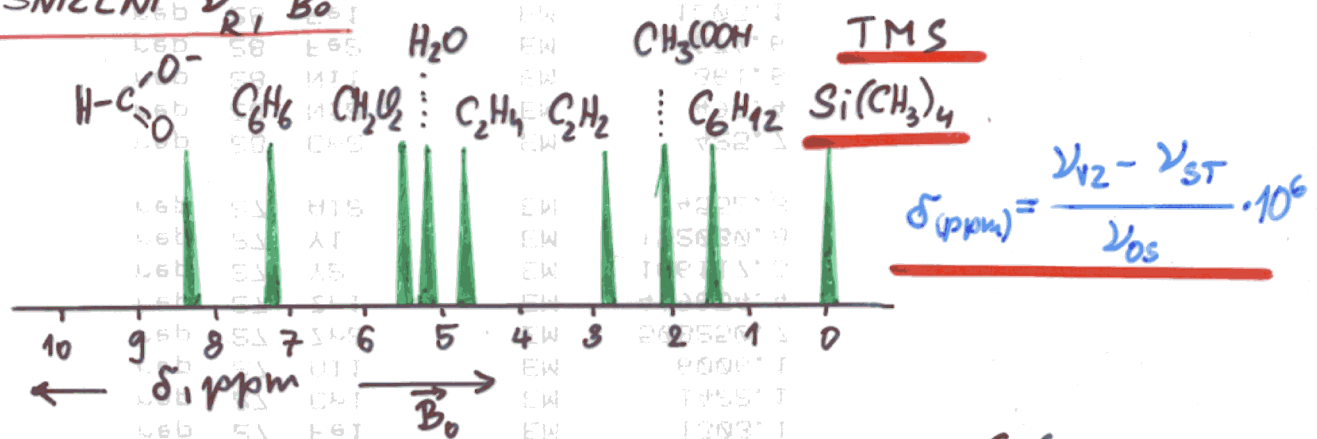
~ ¹H signály při nižších B₀, než v nasycených, olefinických a acetylenických sloučeninách



Je-li ¹H nad středem => zde ↑↓ B₀ a sek. pole => ZVÝŠENÉ STÍNĚNÍ => ZVÝŠENÍ ν_{R, B_0}

ACETYLEN - orientace v magnet. poli: osa C≡C je paralelní s B₀ => cirkulace elektronů mezi π orbitaly => sek. mag. pole v okolí ¹H je orientováno || B₀ => VYSOKÉ STÍNĚNÍ => ZVÝŠENÍ ν_{R, B_0} > NEŽ V OLEFINICKÝCH PROTONŮ

IZOLOVANÁ DVOJNÁ VAZBA - indukuje se cirkulace elektronů uvnitř π orbitalu, dvoj. vazba ⊥ na B₀, sek. magnet. pole působí v místě olefin. ¹H souhlasně s B₀ || => odstínění ¹H => SNÍŽENÍ ν_{R, B_0}



Rozdíly rezonančních frekvencí velmi malé ($\sigma \sim 10^{-5}$)
 Absolutní měření 1:10⁹ - není možné u B₀,
 Relativní měření - proveditelné u frekvence

STANDARD CHEMICKÉHO POSUVU - TETRAMETHYLSILAN

12 ekvivalentních ¹H silně stíněno elektrony => jediny ostrý signál při vyšší hodnotě frekvence

δ (ppm) - parts per million 10^{-6}

123

Příklad: 60 MHz spektrometr, signál 1H -CH₃, vázané na
Karbonyl methylethyl ketonu CH3-C(=O)-C2H5 je při frekvenci

o 130 kHz nižší než u TMS: $\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_{\text{vz}} - \nu_{\text{ST}}}{\nu_{\text{os}}} \cdot 10^6 =$
 $= \frac{130}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = \underline{\underline{2,17 \text{ ppm}}}$

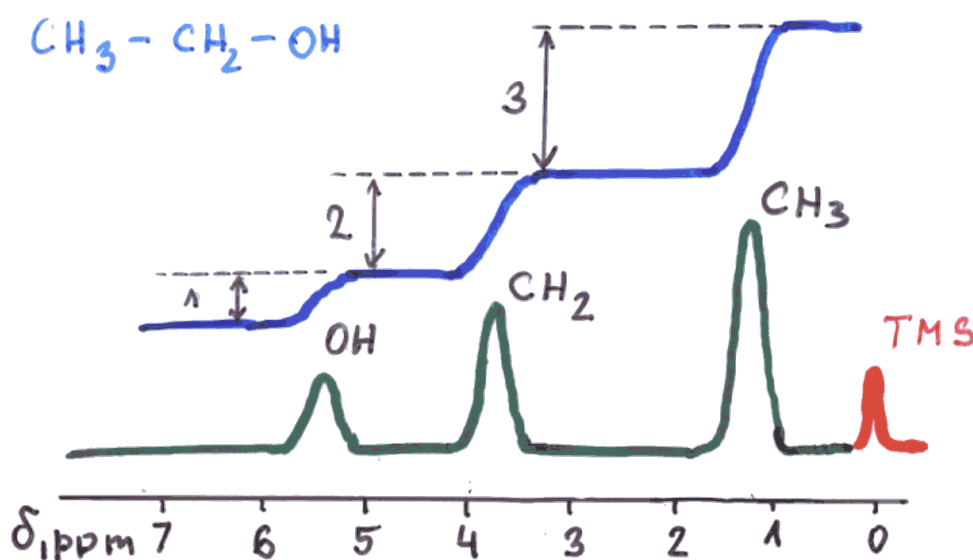
Z zvýšení frekvence na 100 MHz $\Rightarrow \Delta\nu = 217 \text{ kHz} \Rightarrow \underline{\underline{\delta_{\text{ppm}} = 2,17 \text{ ppm}}}$

$\delta_{\text{TMS}} = 0$, méně stíněné protony $\sim \delta > \text{TMS}$
více stíněné protony $\sim \delta < \text{TMS}$

Stupnice $\tau = 10 - \delta$ (dříve používaná)

3) INTENZITA REZONANČNÍCH SIGNÁLŮ

je úměrná počtu jader a nezávisí na chemickém okolí \Rightarrow
POMĚR INTENZIT SIGNÁLŮ S RŮZNÝM CHEMICKÝM POSUNEM
UDÁVÁ POMĚR POČTU JADER DANÉHO ATOMU (IZOTOPU)
V RŮZNÉM CHEMICKÉM OKOLÍ $S = \text{konst.} \cdot \frac{B_0^2 \gamma^3 I(I+1)}{T} \cdot N$



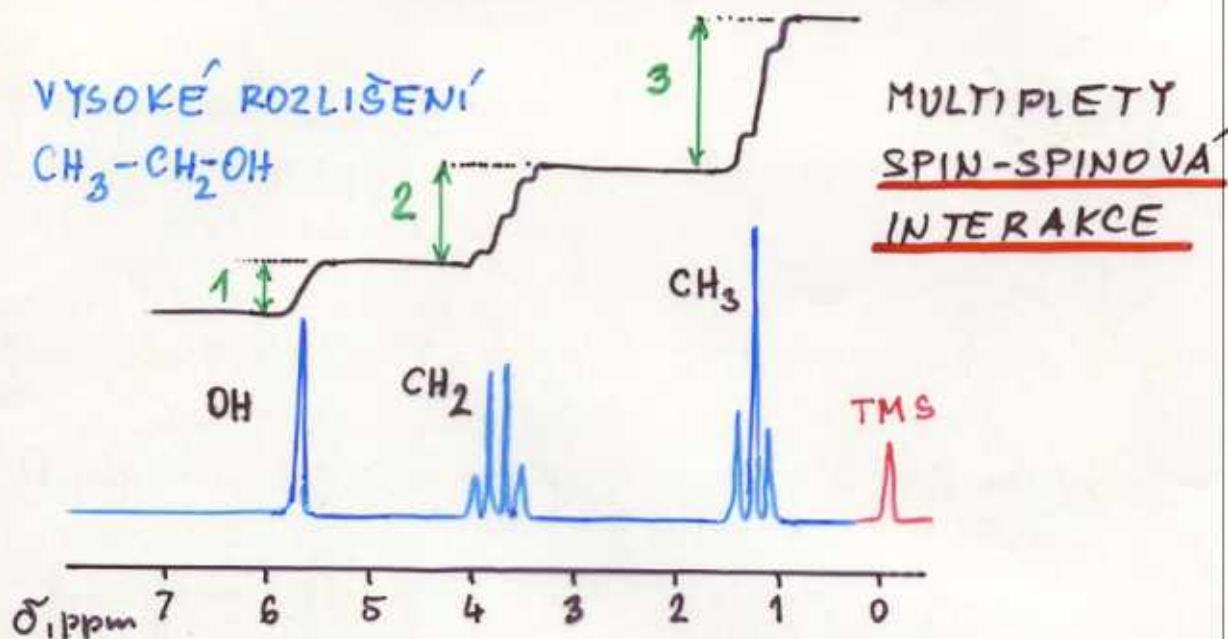
Intenzita \sim
plocha píku
INTEGRÁLNÍ
KŘIVKY

¹H spektrum
nízké rozlišení

Odlišnost NMR od UV, VIS: Intenzita signálu ne jako propustnost nebo absorbance, je poměrné číslo

124

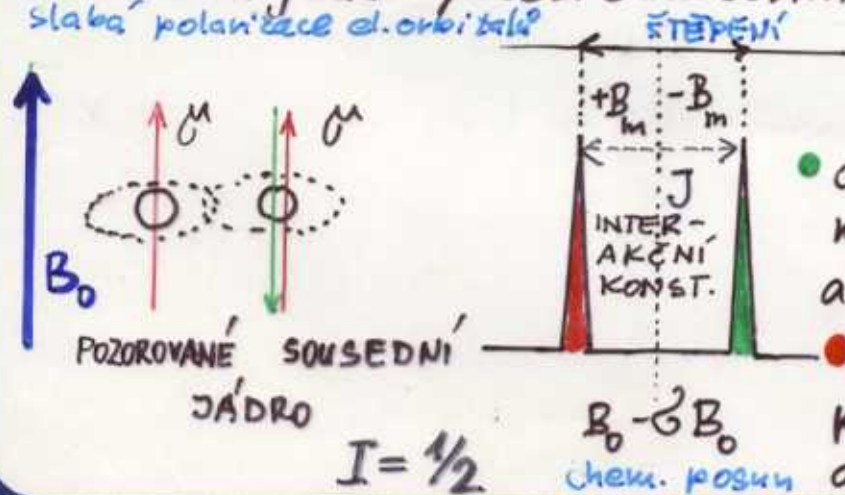
4) ŠTĚPENÍ NMR-SIGNÁLŮ, SPEKTRA 1.ŘÁDU



Efektivní magnet. pole v místě jádra je ovlivněno:

- 1) STÍNĚNÍM ELEKTRONŮ => chemický posun
- 2) NEPŘÍMOU SPIN-SPINOVOU INTERAKCÍ

Spin-spinová interakce = interakce jaderných spinů sousedních jader prostřednictvím valenčních elektronů
 slabá polarizace el. orbitálů



$$B = B_0 - \sigma B_0 \pm B_m$$

- opačná orientace => efektiv. mg. pole oslabeno ($-B_m$) => absorpce při vyšší B
- souhlas. orientace => ef. mg. pole zesíleno ($+B_m$) => absorpce při nižší B

Obě orientace sousedního jádra ($I = 1/2$) jsou stejně pravděpodobné - abs. signál rozštěpen na 2 píky

DUBLET - symetricky podle $B_0 - \delta B_0, \pm J/2$

J_{A-X} - interakční konstanta (Hz) - nezávisí na B_0 a ν

125

Podmínka štěpení:

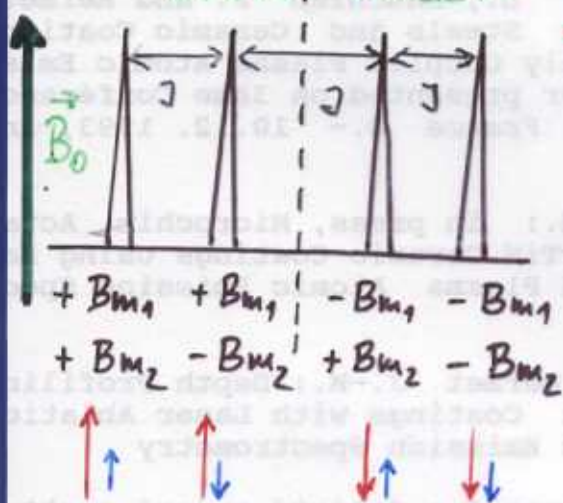
- 1) Různé atomy - např. H, F
- 2) Stejně izotopy v různém chemickém strukturním okdí
tzv. neekvivalentní jádra

Jsou-li pozorované a sousední jádro ekvivalentní \Rightarrow SINGLET

1 jádro + 2 neekvivalentní sousední jádra $\Rightarrow \pm B_{m1}, \pm B_{m2}$

DUBLET DUBLETU

n jader $\Rightarrow 2^n$ multiplet
píky o stejné intenzitě

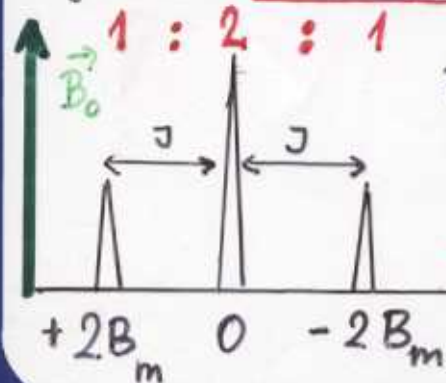


Ovlivnění jaderných spinů je NEPŘÍMÉ - přes valenční elektrony a jejich spiny

Počet vazeb, které zprostředkují spin-spinovou interakci, se udává

$${}^1J_{A-X} > {}^2J_{A-X} > {}^nJ_{A-X}$$

1 jádro a 2 ekvivalentní sousední jádra $\Rightarrow \pm B_m$



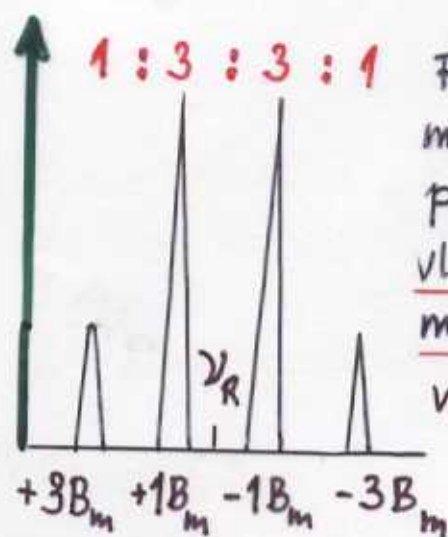
Příklad: methylové protony vliv 2 methylenových v CH3CH2OH

TRIPLET celkový spin

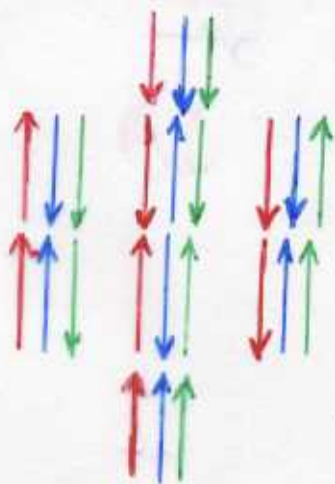
$\uparrow\uparrow$	+1
$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0
$\downarrow\downarrow$	-1

Stav s nulovým přispěvkem je 2x výraznější (pravděpodobnost)

1 jádro a 3 ekvivalentní sousední jádra
KVADRUPLET (KVARTET)



Příklad:
 methylenové
 protony,
 vliv 3
 methylových
 v CH3-CH2-OH



celkový spin	statist. příspěvek
$-3/2$	1
$-1/2$	3
$+1/2$	3
$+3/2$	1

126

Pravidla: 1) 0 multiplicitách - Nekvivalentních protonů působí na daný proton; mají odlišný chem. posun od ovliv. jádra; ovlivněný proton dává $N + 1$ linií multipletu ($I = 1/2$).
 Obecně pro I je počet linií $2NI + 1$

2) 0 poměru intenzit - relativní intenzity v multipletu \approx poměru koeficientů binomického rozvoje: $(x + 1)^N$

1 : 1	DUBLET	$N = 1$
1 : 2 : 1	TRIPLET	$N = 2$
1 : 3 : 3 : 1	KVARTET	$N = 3$
1 : 4 : 6 : 4 : 1	KVINTET	$N = 4$
1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	SEXTET	$N = 5$

3) Vzdálenosti sousedních linií uvnitř daného multipletu jsou shodné a \approx J - interakční konstanta

4) Chemický posun - odpovídá středu multipletu

Podmínky platnosti pravidel o multiplicitě a intenzitě linií:

a) Rozdíly chem. posunů signálů vzáj. ovliv. jader \Rightarrow interakční konstanta

$$\underline{\Delta\delta \gg J} \quad \underline{\Delta\delta/J > 10} \quad \Delta\delta [\text{Hz}] \quad 127$$

b) Ovlivňují-li se vzájemně 2 skupiny spinů (A, X), musí všechny spiny sk. A reagovat stejným způsobem se spiny skup. X. \Rightarrow Interakční konstanta J_{A-X} musí být stejná pro všechny dvojice jader A a X

Je-li splněno a) a b) \Rightarrow SPINOVÉ SYSTÉMY 1. ŘÁDU \Rightarrow

NMR SPEKTRA 1. ŘÁDU

SPINOVÝ SYSTÉM = SOUBOR MAGNETICKY AKTIVNÍCH JADER V MOLEKULE, IZOLOVANÝ OD MB. AKT. JADER VE ZBYTKU MOLEKULY

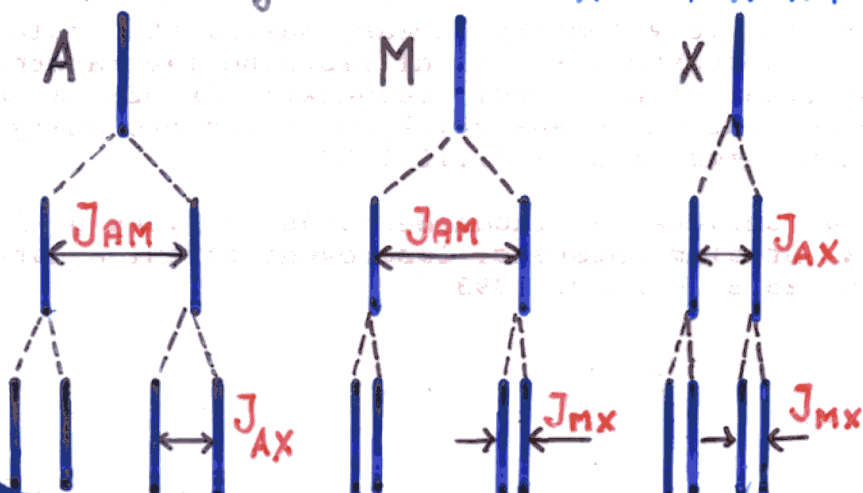
Popis spinových systémů A...Z; vzdálenost jader ~ vzd. v abecedě

✓ Sousední A, B, C, ... K, L, M, ... X, Y, Z,

✓ Vzdálené A, M... A, M, X,

Příklad: 3 skupiny jader, v rámci jedné skupiny jsou jádra IZOCHRONNÍ, t.j. mají stejný chemický posun

3 protony AMX $\Rightarrow J_{A-M}, J_{A-X}, J_{M-X}$



ETHANOL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 $A M_2 X_3$

$$J_{AM} = 5,0 \text{ Hz}$$

$$J_{MX} = 7,2 \text{ Hz}$$

$$J_{AX} = 0 \text{ Hz}$$

SPINOVÉ SYSTÉMY VYŠŠÍCH ŘÁDŮ

128

Nejsou splněny podmínky:

- 1) Dostatečný rozdíl chemických posunů
- 2) Rovnost interakčních konstant

Spektra: 1) větší počet linií než $2NI+1$

- 2) linie nejsou rovnoměrně rozmístěny
- 3) poměry intenzit se neřídí koef. binom. rozvoje
- 4) chem. posun nemusí odpovídat středu multipletu
- 5) nelze odečíst přímo chem. posuny ani interakč. konst.
(nutné kvantově chemické výpočty)

$\Delta\delta/J \leq 20$ - neplatí pravidlo o intenzitě linií (zcela přesně)

$\Delta\delta/J < 6$ - přestává platit pravidlo o počtu linií

ZJEDNODUŠOVÁNÍ SPEKTER VYŠŠÍCH ŘÁDŮ

1) Měření při vyšší \vec{B}_0 nebo ν

Princip: s rostoucí \vec{B}_0 se J nemění $\Delta\delta$ roste \Rightarrow
 $\Delta\delta/J$ roste

2) Odstranění spin-spinových interakcí **SPIN DECOUPLING**
DVOJNÁSOBNA REZONANCI.

Princip: působení dodatkového magnetického pole \vec{B}_1
radiofrekvenčního, s frekvencí rovnou ν_A jádra (A) nebo
skupiny jader A, jejichž interakce s ostatními
studovanými jádry (X) chceme odstranit.

Dodatkové pole \Rightarrow rychlé přechody "oscilace" mezi různými
stavami spinů jader A \Rightarrow jádro X nezachytí různé orientace
spinů A, je to "průměr" \Rightarrow odstranění projevu interakcí
SPIN-SPINOVÁ INTERAKCE: STABILNÍ ORIENTACE SPINŮ $\tau = 1/J$

DECOUPLING - odstranění spin-spinové interakce mezi

jádry $\left\langle \begin{array}{l} \text{stejných} \\ \text{různých} \end{array} \right\rangle$ izotopů

129

význam pro jádra s KVADRUPÓLOVÝM EL. MOMENTEM

(odstranění ROZŠÍŘENÍ signálu sousedních jader)

3) Použití posuvových činidel - tvorba komplexů PVZ

PVZ - paramagnetické. Vznik aduktů s org. molekulami

Posun ν_R skupin protonů v závislosti na vzdálenosti:

ION PVZ - PROTONY V URČITÉ SKUPINĚ \Rightarrow převedení multi-

pletů s překrytými signály na jednoduché multiplety (i 1. řádu)

VLIV CHEMICKÉ VÝMĚNY NA NMR- SPEKTRA

1) Přítomnost **AKTIVNÍCH = KYSELÝCH** protonů na **HETEROATOMECH**

(O, N, S, : -COOH; -OH; -SH; -NH; -NH₂;) \Rightarrow rychlá výměna

H⁺ mezi molekulami \Rightarrow střídání protonů s opačně orientovanými spiny \Rightarrow "průměrné" uspořádání

Příklad: H⁺ z OH - skupiny CH₃CH₂OH \Rightarrow zjednodušení

vlivu H⁺ z-OH na methylenové vodíky \Rightarrow -OH \approx singlet,

-CH₂- \approx kvartet (jeu vliv H z -CH₃)

Chemická výměna i mezi různými molekulami

(směs látek, nečistoty) \Rightarrow "průměrná" společná absorpce

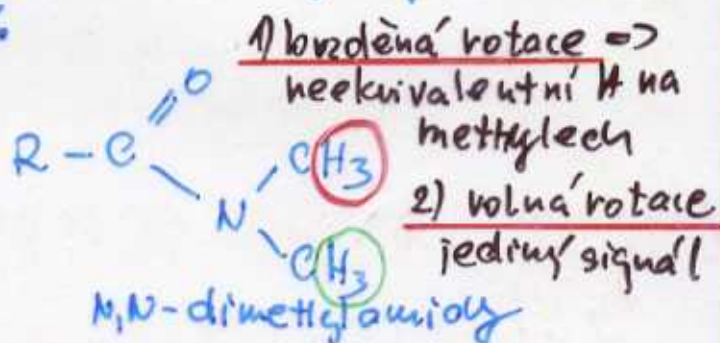
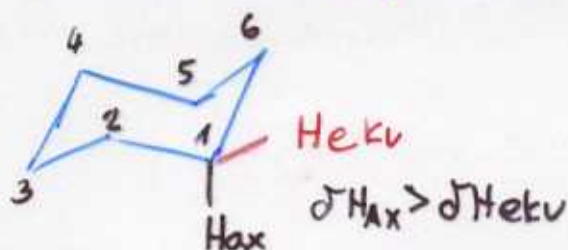
při chemickém posunu, který je určen chem. posunem kyselých protonů látek ve směsi a (%) zastoupením

2) D₂O - rozpouštědlo \Rightarrow výměna H⁺ za D⁺ \Rightarrow jiný posun \Rightarrow identifikace kyselých vodíků

3) β -diketony, β -ketoestery (existuje keto-enol tautomerie), pomalá výměna H^+ mezi formami \Rightarrow ve spektru signály obou forem. Kvantitativní vyhodnocení poměru signálů \Rightarrow procentové zastoupení

130

4) konformační izomery - např. cyklohexan - odlišné chem. posuny axiálních a ekvatoriálních protonů. Podle rychlosti výměny lze nalézt buď signály konform. izomerů, nebo "průměr".



$$\Delta\delta(H_{ax} - H_{eqv}) = +0.1 \text{ až } +0.7 \text{ ppm}$$

Lze stanovit pomocí NMR rychlostní konstanty

INSTRUMENTACE A PRACOVNÍ TECHNIKA

- 1) ZDROJ RF POLE \vec{B}_1 (ν), 2) MAGNET \vec{B}_0 , 3) KIVETA + VZOREK,
- 4) DETEKTOR, 5) ZAŘÍZENÍ PRO ZMĚNU ν NEBO \vec{B}_0 , 6) REGISTRACE SIGNÁLU (ZAPISOVAČ, INTEGRÁTOR), 7) POČÍTAČ

VĚTŠINA PŘÍSTROJŮ: $\nu = \text{kousta.}$; $\vec{B}_0 = \text{proměnná}$ (1H -NMR)

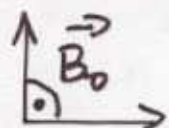
ad 2) permanentní magnety, elektromagnety se železným jádrem, supra vodivé solenoidy chlazené kap. He.
Změna \vec{B}_0 - polové nastavení (cívky s jádrem)

HOMOGENITA MAGNETICKÉHO POLE - důležité pro vysoké rozlišení (0,1-0,5 Hz), přesnost $\vec{B}_0 \sim 1:10^9$

Opracování ploch nastavců, nastavení jejich polohy 131

STABILITA FREKVENCE RF OSCILÁTORU - KRYSTAL KŘEMENE (termostatován)
vysoké rozlišení

VZORKY - válcová skleněná kyveta 150 x 5 mm (1 mm) umístění v soudě - rotace vzduchovou turbínkou
50-60 Hz - částečná eliminace nehomogenity mg. pole



DETEKCE REZONANCE

B_1 (V)

1) Místková metoda - měří se změna indukce, ke které dochází při rezonanci přímo v cínce emitující RF záření

2) Indukční metoda (metoda ekvivalentních cívek)
Další cívka \perp na B_1 i B_0

VZORKY

Nevizkózní kapaliny, 5-10% -ní \odot kapaliny a tuhých látek (30-50 mg, pro mikro 2-5 mg)

ROZPOUŠTĚDLA

- 1) Nemají obsahovat protony
- 2) Dobrá rozpustnost vzorků
- 3) Inertní

$\text{CCl}_4, \text{D}_2\text{O}, \text{CDCl}_3, \text{CD}_3\text{COCD}_3, \text{C}_6\text{D}_6$

Chemické posuny závisí částečně na použitém rozpouštědle.

STANDARDY

132

- 1) Tetrametyl silan $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ b.v. 26°C
- 2) Hexametyl disiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0,06$
- 3) 2,2-dimetyl-2-silapentan-5-sulfonatan sodný
pro vodné roztoky; $\delta = 0$; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$

VYHODNOCOVÁNÍ SPEKTER

- 1) Počet singletů a multiplů \sim počet neekvival. H^+
- 2) Poměry integrovaných intenzit \sim poměry počet H^+ v jednotlivých skupinách
- 3) Poloha singletů a středy multiplů \Rightarrow chemický posun \Rightarrow charakteristika, identifikace skupin

POUŽITÍ

- 1) Strukturní analýza ^1H a ^{13}C NMR
- 2) Identifikace látek
- 3) Kvantitativní analýza - směsi
- 4) Stanovení molekulových hmotností

ŠIROKOPÁSMOVÁ NMR - PEVNÉ LÁTKY

ELEKTRONOVÁ PARAMAGNETICKÁ REZONANCE

(ELEKTRONOVÁ SPINOVÁ REZONANCE) 133

MĚŘÍ SE PŘECHODY MEZI RŮZNÝMI KVANTOVANÝMI ENERGETICKÝMI STAVY ELEKTRONŮ VE VNĚJŠÍM MAGNETICKÉM POLI
 FREKVENCE = GHz, ($B_0 = 0,33T$; $\nu_R = 9,2GHz$)

PODMÍNKA VZNIKU SPEKTR: NEPÁROVÝ ELEKTRON V MOLEKULE:

✓ RADIKÁLY ✓ RADIKÁLIONTY ✓ MOLEKULY V EXCIT. TRIPLET.

STAVU: $\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow$

SPINOVÝ

MAGNETICKÝ MOMENT

$$\vec{\mu}_s = \gamma_e \cdot \hbar \cdot \vec{S} \quad \gamma_e - g_f \text{ ymag. poměr.}$$

$S_z = \pm \frac{1}{2} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$

ORBITÁLNÍ MAG. MOMENT

$$\vec{\mu}_o = \gamma_e \cdot \hbar \cdot \vec{L} \quad \vec{L} - \text{vektor orbit. mom.}$$

hybnost.

CELKOVÝ MAG. MOMENT

$$\vec{\mu}_e = \gamma_e \cdot \hbar \cdot \vec{J} \quad \vec{J} - \text{vektor celk. mom.}$$

hybnosti.

$$\vec{\mu}_e = \frac{g_e \cdot e \cdot \hbar \cdot \vec{J}}{2m_e}$$

g_e - LANDEHO faktor
 spin-orbit. interakce
 2,00232

VYJÁDRĚNÍ POMOCÍ BOHROVA MAGNETONU $\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2m_e} = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$

$$\vec{\mu}_e = \mu_B \cdot g_e \cdot \vec{J}$$

ENERGIE INTERAKCE ELEKTRONU S POLEM obecně:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

$$E = -\gamma_e \cdot \hbar \cdot \vec{J} \cdot \vec{B}_0$$

pro elektron
 energie nerozštěpené
 hladiny \rightarrow

$$E = E_0 + \gamma_e \hbar m_z B_0, \quad m_z = \text{magnetické spinové kvant. číslo}$$

$m_z = +\frac{1}{2} - \text{zákl. stav} \quad m_z = -\frac{1}{2} \text{ excit. stav}$

$$\Delta E = E_{exc.} - E_{zákl.} = -(-\frac{1}{2} g \mu_B B_0 - \frac{1}{2} g \mu_B B_0) = g \mu_B B_0$$

$\Delta E = h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B$ - rozdíl mezi hladinami energie nepárového elektronu, rozštěpenými v mg. poli

faktor spin-orbitální interakce (Landéův faktor) má v EPR podobný význam jako chemické posuny v NMR

$\frac{\Delta E}{\Delta N}$ (rozdíl energií základ. a excit. stavu, rozdíl popudací) je malý, ale VĚTŠÍ NEŽ U NMR \Rightarrow mikrovlny (cm)

μ_B je stejný pro všechny elektrony \Rightarrow nejsou rozdíly v energii přechodu spinu v blízkosti různých jader

ne pozorujeme vliv struktury na energii přechodu \times NMR (nepárový elektron na vnější části molekuly \Rightarrow není stíněn)

SIGNÁL EPR

- JEDINÝ SIGNÁL NEPÁROVÉHO
- SUPERPOZICE EPR SIGNÁLŮ



Štěpení signálu - jak v NMR:

nepárový elektron - spinová interakce s N jádry (magneticky ekvivalentními) \Rightarrow $2NI + 1$ linií

I = spinové kvantové číslo jádra atomu, s nímž nepárový elektron interaguje. $I = 1/2$ pro H

INTENZITA SIGNÁLŮ - poměry linií \sim BINOMICKÝ ROZVOJ

VELIKOST INTERAKCE - KONSTANTA HYPERJEMNÉH ŠTĚPENÍ \sim

KONSTANTA HYPERJEHNEHO STĚPENI $a_x \sim$ INTERAKČNÍ KONSTANTĚ V NMR

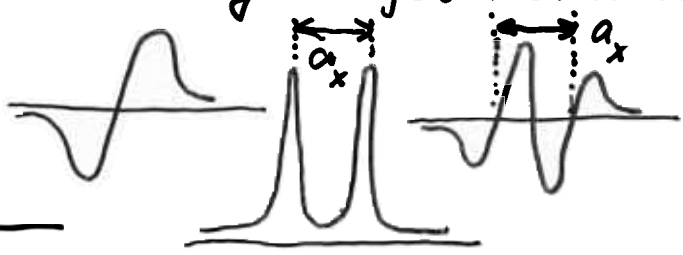
a_x roste s klesající vzdáleností nepárového elektronu od jádra X. \Rightarrow ROZLOŽENÍ PRAVDĚPODOBNOSTI VÝSKYTU NEPÁROVÉHO ELEKTRONU NA URČITĚM MÍSTĚ MOLEKULY-RADIKÁLU. (SPINOVÁ HUSTOTA)
identifikace radikálů v koncentraci 10^{-11} - 10^{-12} mol/l.

- VYUŽITÍ:
- SLEDOVÁNÍ VOLNÝCH RADIKÁLŮ (elektrochemie, fotochemie.....)
 - BIOLOGICKÉ MATERIÁLY
 - MOLEKULY SORBOVANÉ NA POUVRCHU AKT. LÁTEK
 - RADIKÁLY PŘI DESTRUKCI MATERIÁLŮ
 - ELEKTRONOVÁ STRUKTURA PŘECHOD. PRVKŮ
 - DEFEKTY V KRYSTALOVÝCH MŘÍŽKÁCH

INSTRUMENTACE:

- 1) ZDROJ ZAŘENÍ - KLYSTRON - MIKROVLNÝ 27-35 GHz
KONSTANTNÍ FREKVENCE ZDROJE
- 2) MAGNET - INDUKCE 1,5 T - 5 T (PROMĚNNÁ)
- 3) VLNOVOD - VEDE ZAŘENÍ ZE ZDROJE DO MĚŘICÍ SONDY KE VZORKU A PAK NA KRYSTALOVOU DIODU-DETEKTOR
- 4) ZESILOVAČ \rightarrow ZAPISOVAČ, OSCILOSKOP

Měřicí cely ve formě reaktorů \Rightarrow produkce radikálů - udržení konstantní hladiing. Zvýšení životnosti - nízké teploty (77K)



PŘESNÉ HODNOTY
G-FAKTORU RADIKÁLŮ
STANDARD: 20036
N,N-DIFENYL-N'-D-PIKRYL HYDRAZYL