

Spektroskopie NMR

- teoretické základy

- ↙ spin jádra, kvantová čísla
- ↙ energetické stavy jádra v magnetickém poli
- ↙ rezonanční podmínka

- instrumentace

- ↙ pulsní metody, pulsní sekvence
- ↙ relaxační procesy, FID, Fourierova transformace

- NMR spektra a jejich interpretace

- ↙ chemický posun, spin-spinové interakce
- ↙ integrální intenzita
- ↙ vícedimenzionální NMR

Spektroskopie NMR

- teoretické základy

• **spin jádra, kvantová čísla**

↳ **spinový rotační moment** (moment hybnosti)

↳ kvantové číslo jaderného spinu I

↳ *pro NMR - jádra s $I \neq 0$*

↳ $I = 0$ - sudé hmotnostní a atomové číslo - ^{12}C , ^{16}O

↳ $I = \text{celočíslné}$ - sudé hmotnostní a liché atomové číslo
- ^{14}N , ^{10}B , ^2H

↳ $I = \text{polovinové}$ - liché hmotnostní číslo

- ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P

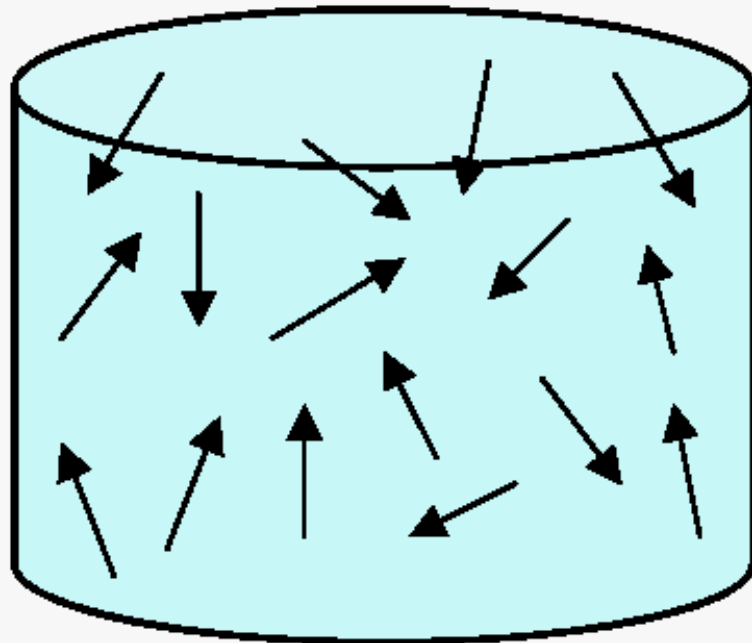
↳ **projekce spinu** magnetické kvantové číslo

jaderného spinu - M_I

Spektroskopie NMR

NEUSPOŘÁDANÉ JADERNÉ SPINY

- V základním stavu nejsou jaderné spiny uspořádány a neexistuje mezi nimi žádný energetický rozdíl. Jsou tzv. degenerované:

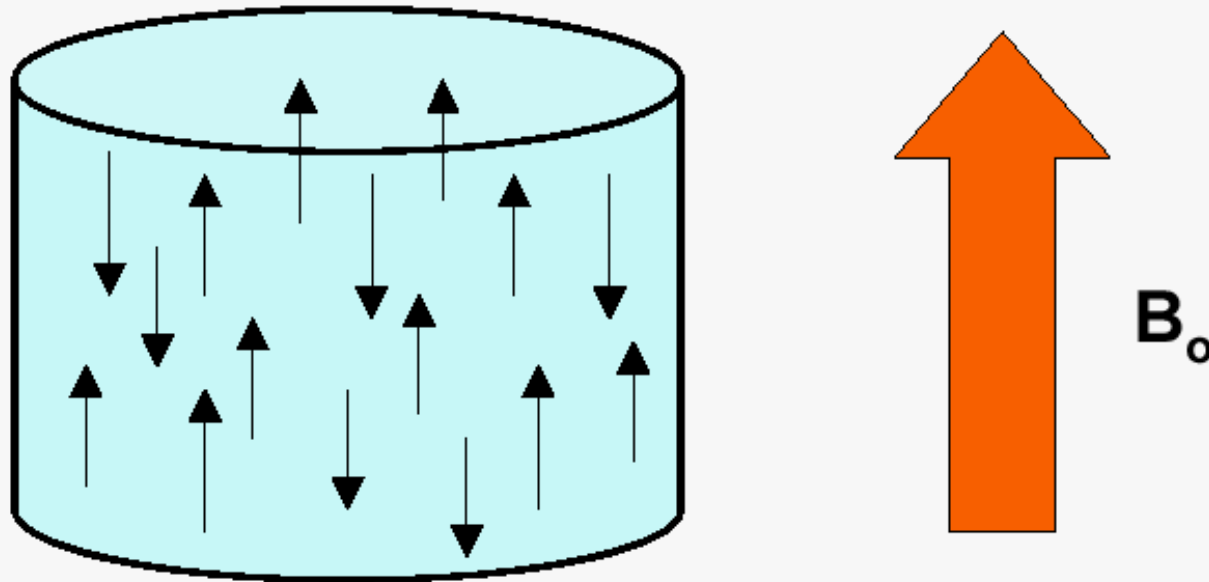


$$B_0 = 0$$

Spektroskopie NMR

Vliv magnetického pole ($I = 1/2$)

- Vlivem silného externího magnetického pole dojde však k jejich uspořádání buď v souhlasném nebo opačném směru:



- Vždy existuje malý přebytek jader uspořádaných souhlasně se směrem externího magnetického pole než nesouhlasně.

Spektroskopie NMR

Energie a citlivost

- Energie (jednoho spinu) je přímo úměrná magnetickému momentu jádra a velikosti externího magnetického pole:

$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}_o \Rightarrow E_{(up)} = \gamma h |B_o| / 4\pi \quad \text{---} \quad E_{(down)} = - \gamma h |B_o| / 4\pi$$

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} h / 2\pi$$

$$\Delta E = \gamma h |B_o| / 2\pi$$

$$\nu = \gamma |B_o| / 2\pi$$

$$\gamma^{13C} = 6,728 \text{ rad / G}$$

$$\gamma^1H = 26,753 \text{ rad / G}$$

1H je ~ 64x citlivější než ^{13}C
jen z důvodu konstanty γ

gyromagnetický poměr

Spektroskopie NMR

- teoretické základy

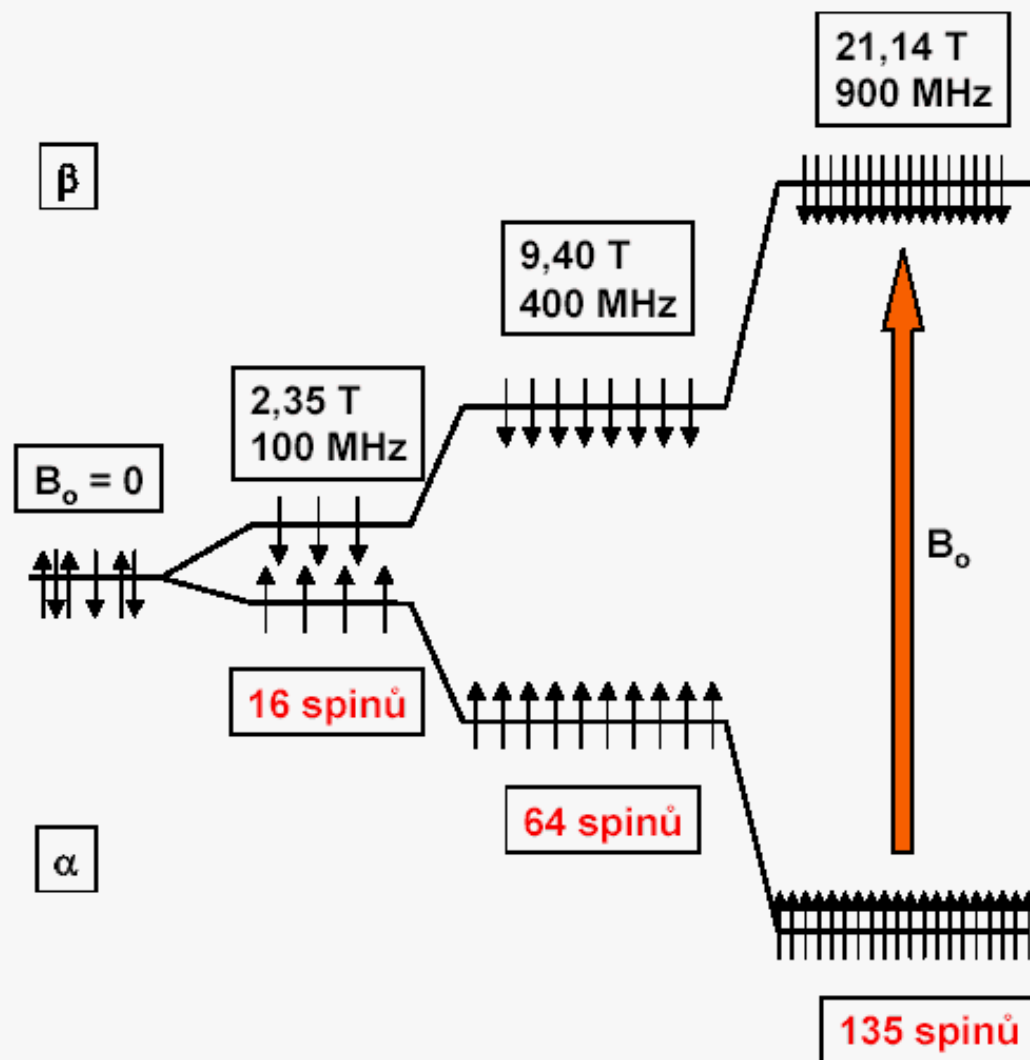
- energetické stavy jádra v magnetickém poli

POPULACE STAVŮ

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]$$

Zvyšující se rozdíl v populacích obou spinových stavů α a β pro jádro ^1H vlivem vyššího externího magnetického pole.

Je-li stav β obsazen 10^6 spinů, stav α obsahuje $10^6 + \text{přebytek}$.



Spektroskopie NMR

PRECESNÍ POHYB

- Z pohledu klasické mechaniky vykonává vektor magnetického momentu precesní pohyb okolo osy z (směru externího magnetického pole). Frekvence tohoto pohybu se nazývá *Larmorova* frekvence a značí se ω :

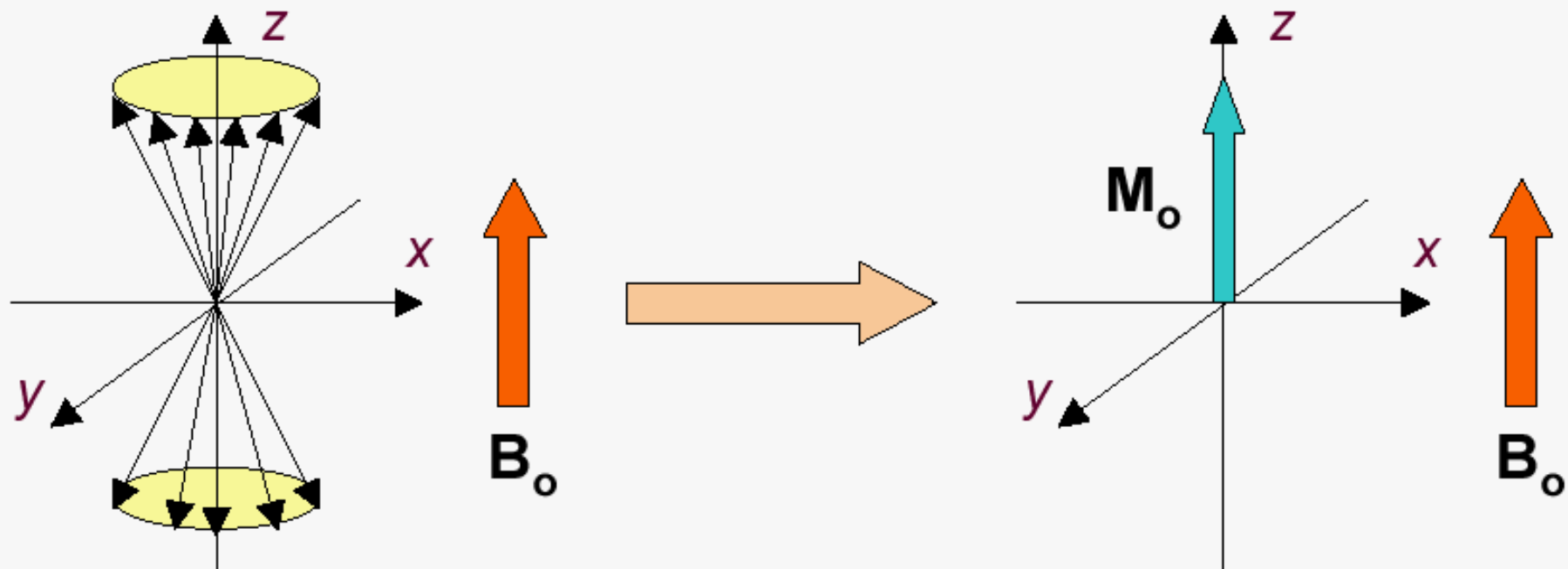
$$|\omega| = 2\pi\nu \Rightarrow$$

$$\omega_0 = -\gamma \mathbf{B}_0 \text{ (radiany)}$$

Spektroskopie NMR

MAKROSKOPICKÁ MAGNETIZACE

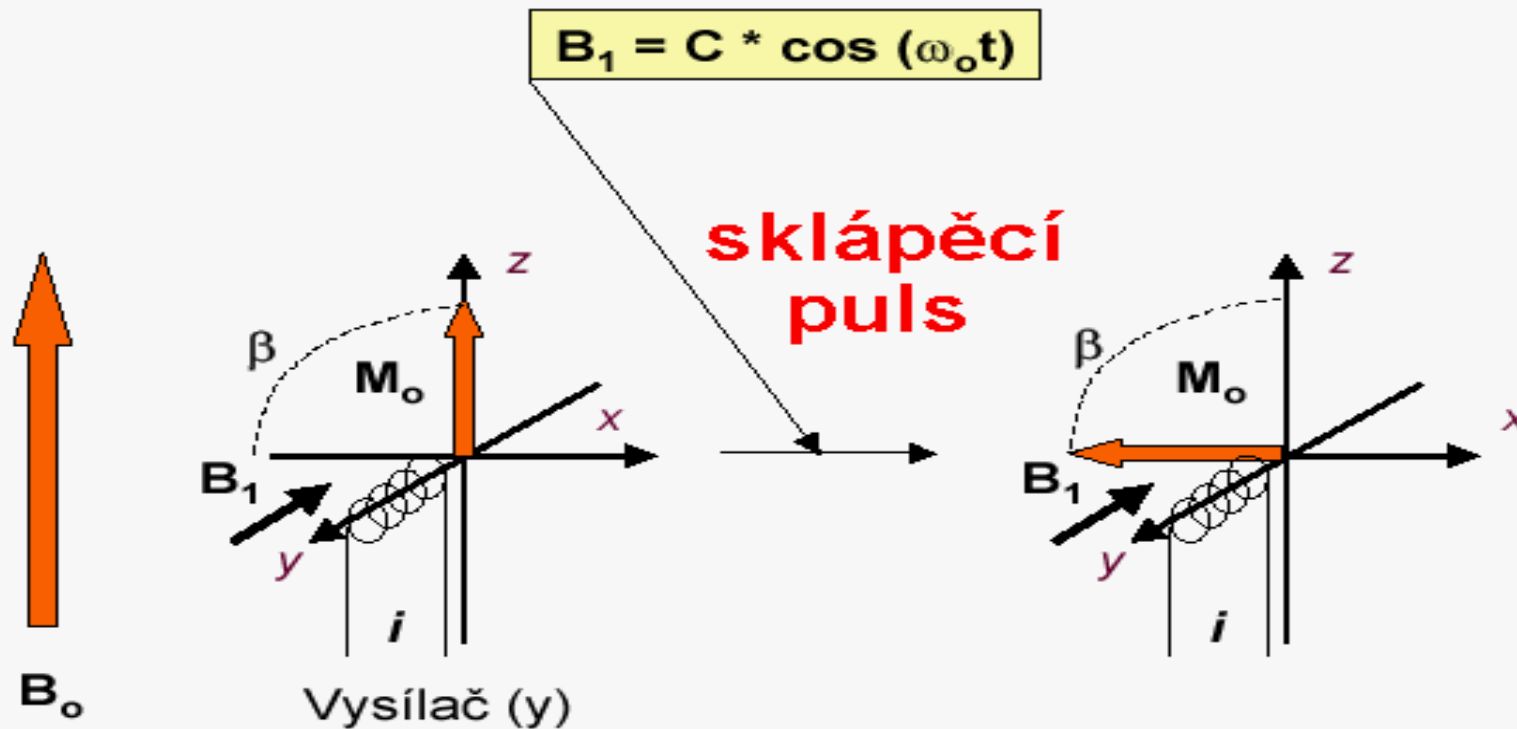
- Nyní je možné zavést pojem makroskopická magnetizace, M_o , který je přímo úměrný rozdílu populací ($N_\alpha - N_\beta$), kdy byly příspěvky jednotlivých vektorů $\vec{\mu}$ zprůměrovány:



Spektroskopie NMR

NMR excitace

- Zdrojem energie pro excitaci jader je oscilující elektromagnetické záření s frekvencí ω_0 generované střídavým proudem :



- Je-li frekvence RF pole B_1 a precesního pohybu magnetizace M_0 stejná, je dosaženo tzv. **rezonanční podmínky** a systém absorbuje energii.

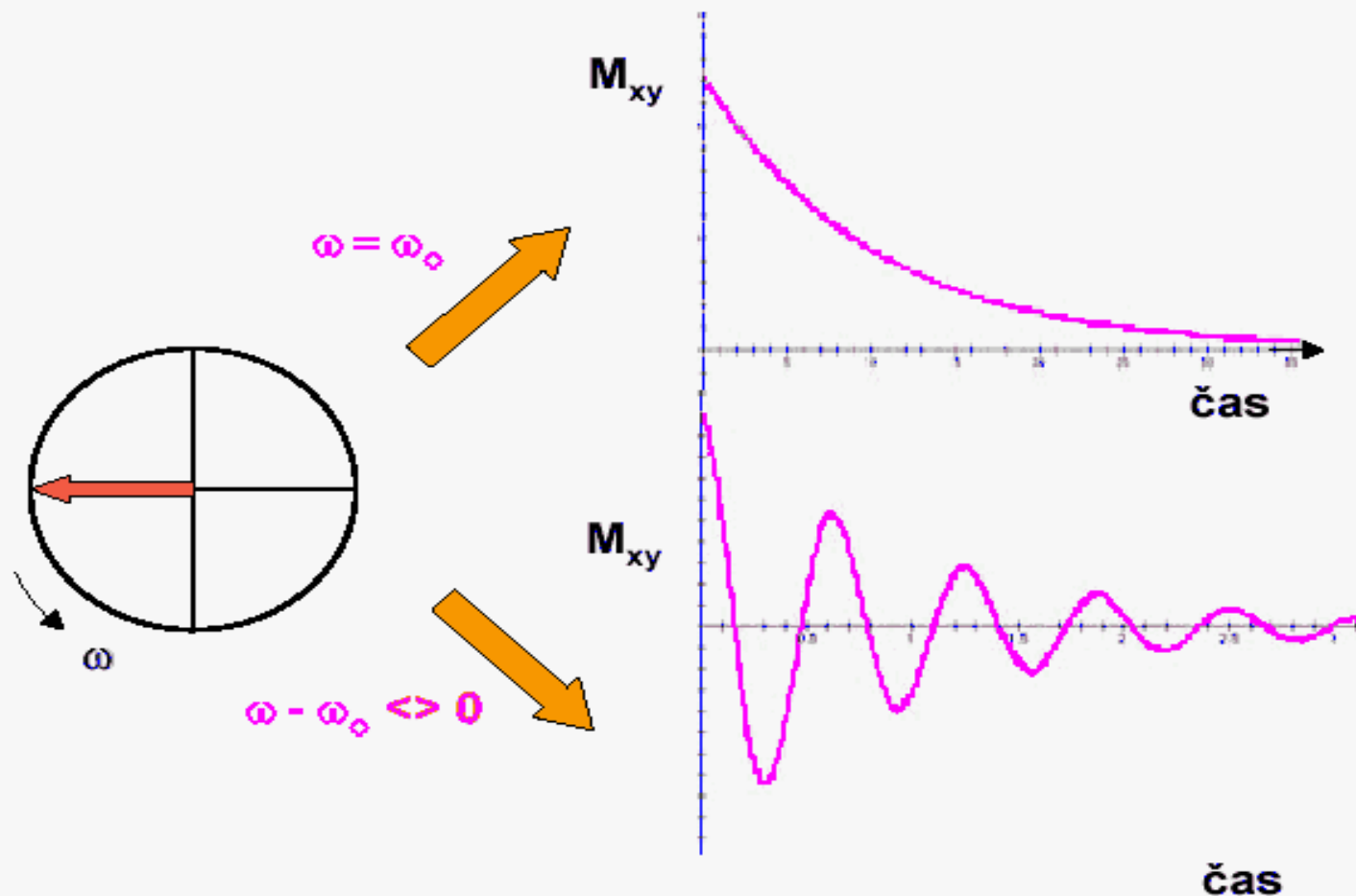
Spektroskopie NMR

Free Induction Decay (FID)

- Z důvodu relaxace NMR odezvy jednotlivých jader zanikají. Tento zánik probíhá exponenciálně a získáme tak signál, který je superpozicí cosinové a exponenciální funkce.

spin-mřížková

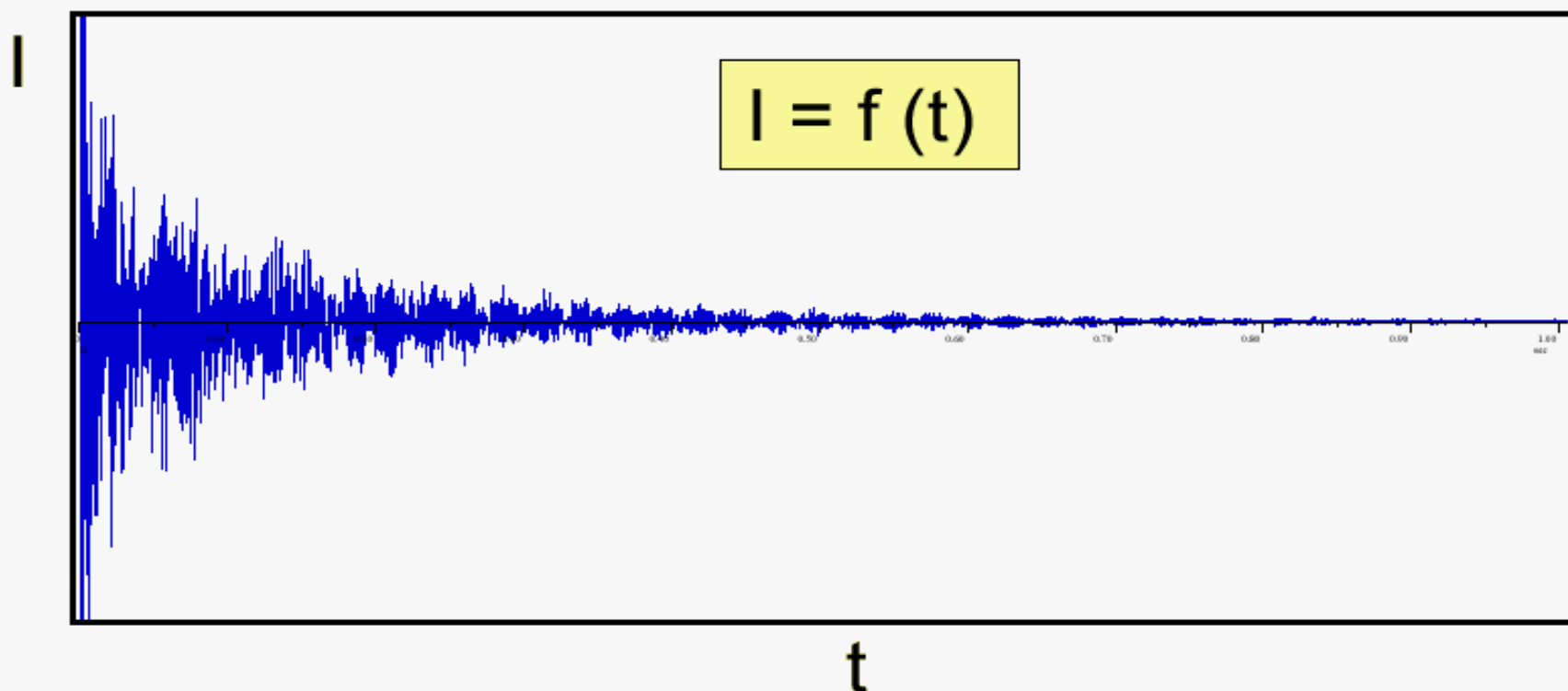
spin-spinová



Spektroskopie NMR

FID

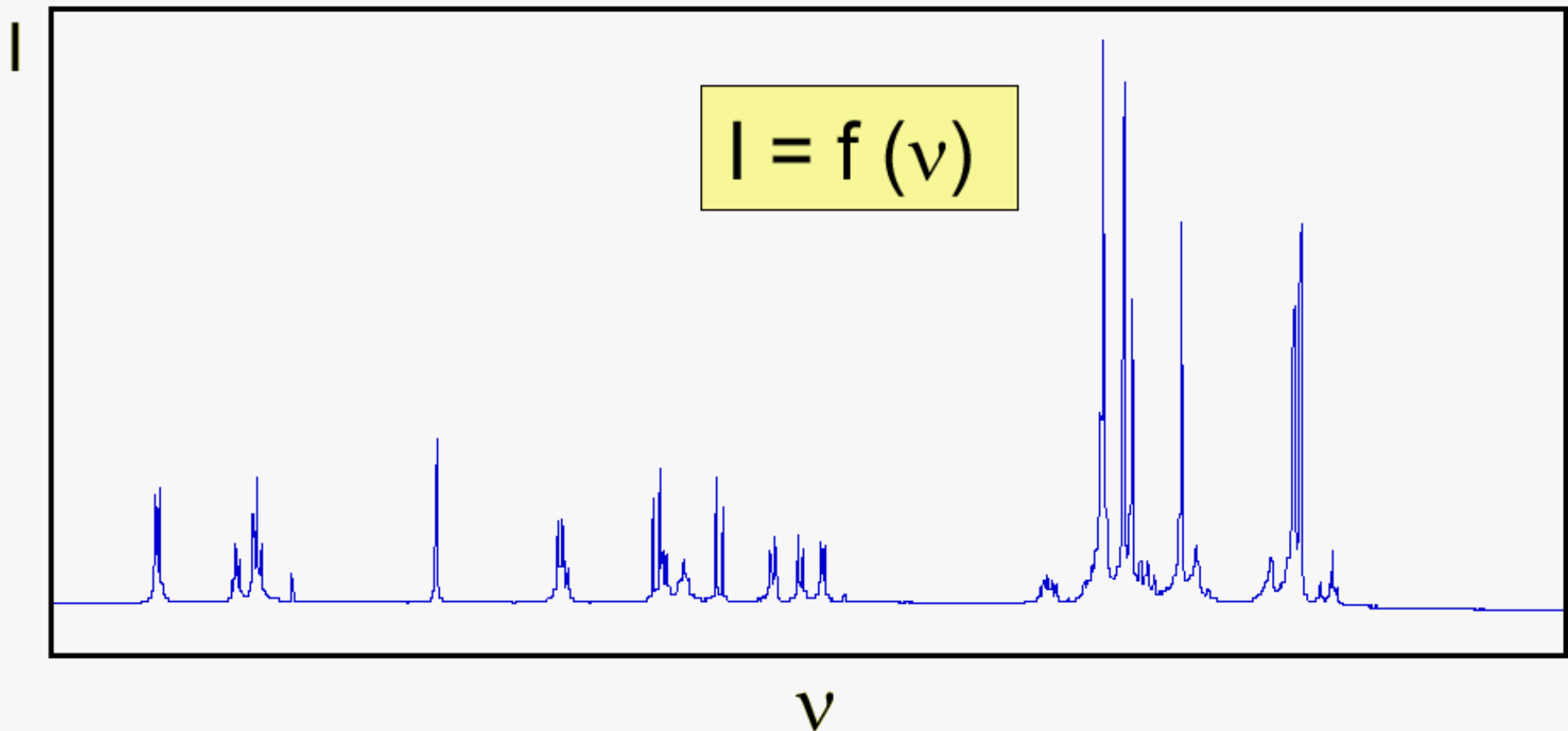
- V reálném vzorku existuje mnoho spinových systémů o různých frekvencích, většinou rozdílných od nosné frekvence B_1 . Z tohoto důvodu získáme mnoho odezev, které mají různou periodu a rozdílnou rychlost zániku. Takováto kombinace signálů vzorku se nazývá **Free Induction Decay (FID)**:



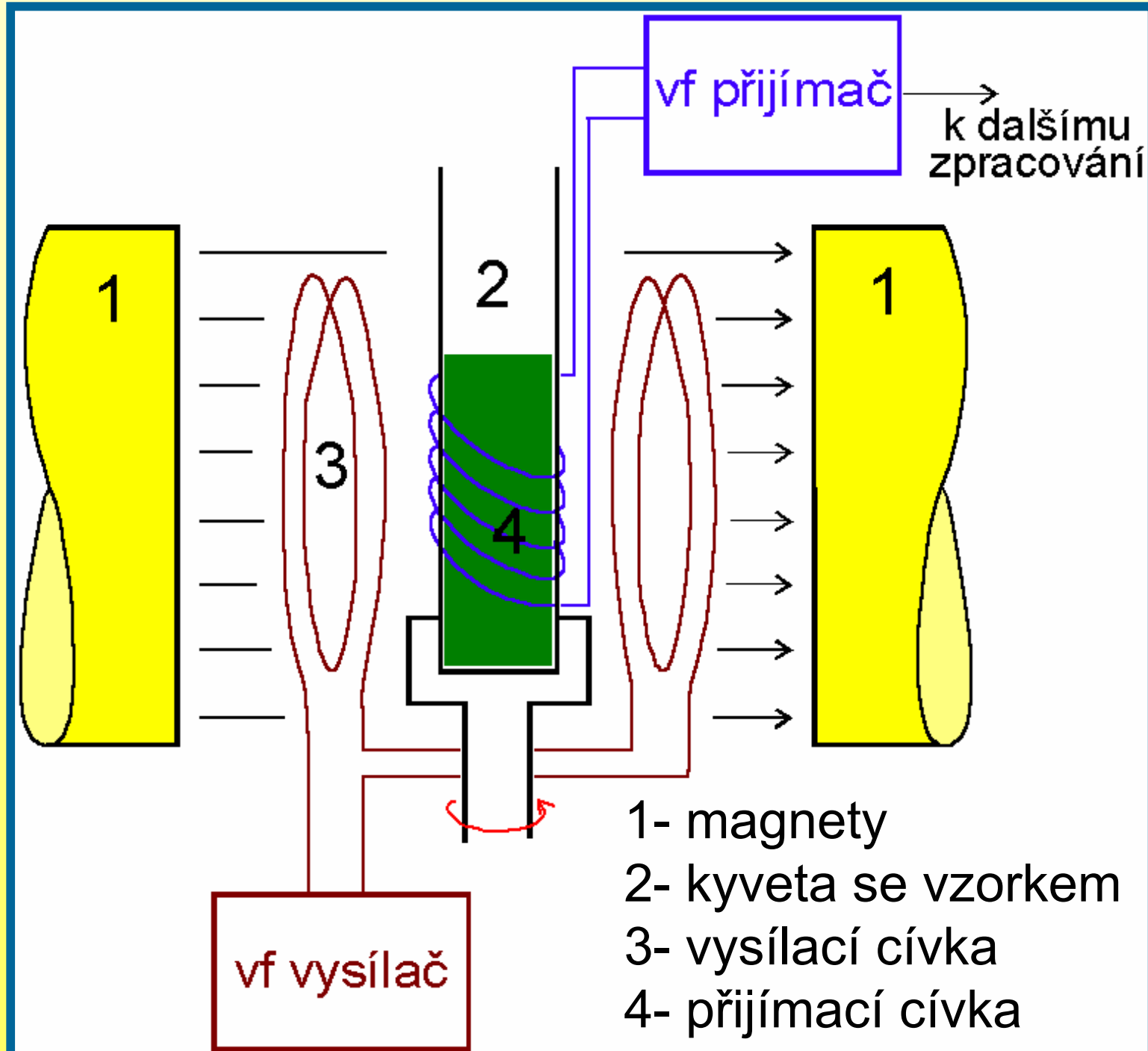
Spektroskopie NMR

SPEKTRUM

- Abychom získali NMR spektrum, musíme provést tzv. **Fourierovu transformaci:**



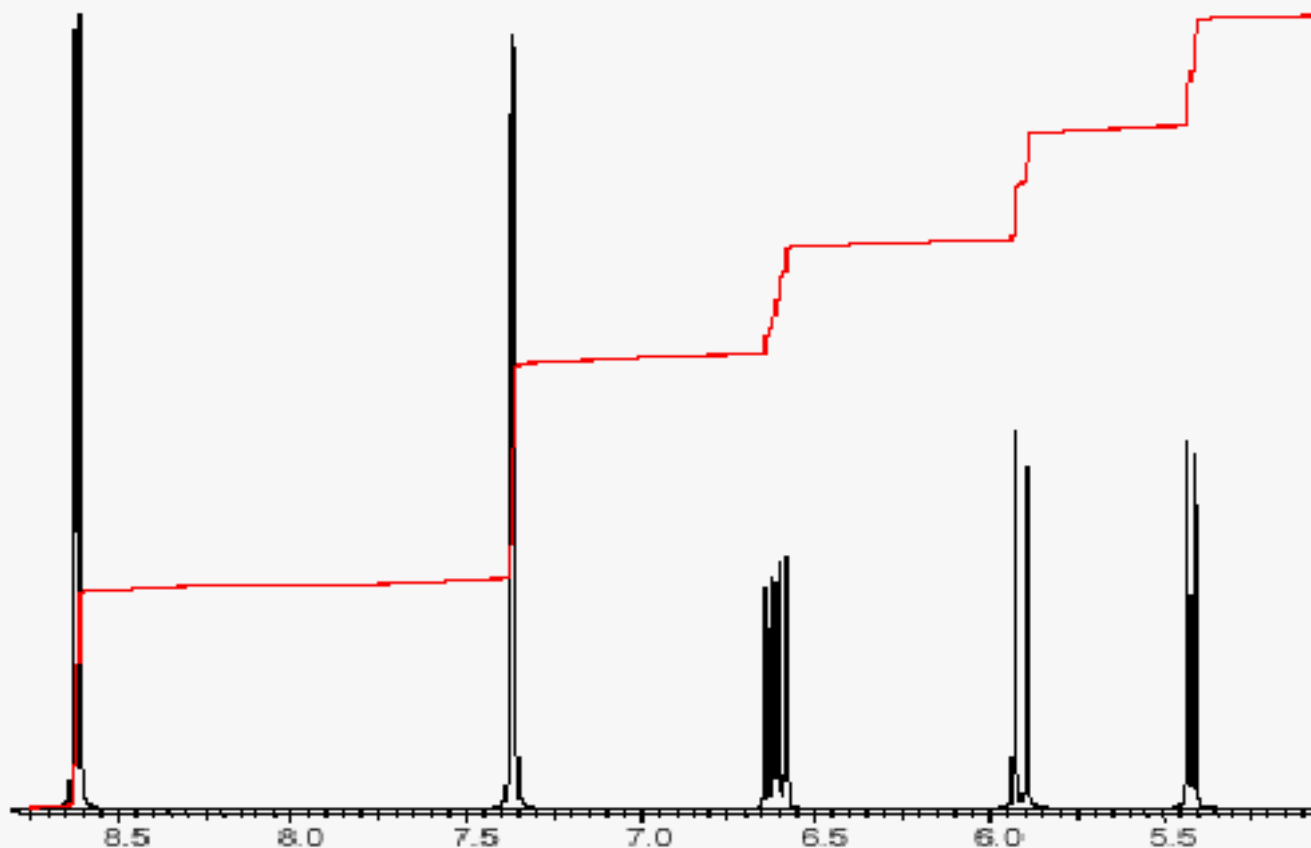
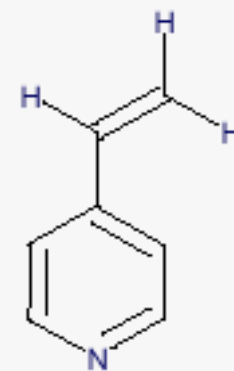
Spektroskopie NMR



NMR - interpretace

Základní parametry NMR

- Chemický posun
- Počet signálů ve spektru
- Interakční konstanta
- Intenzita signálu



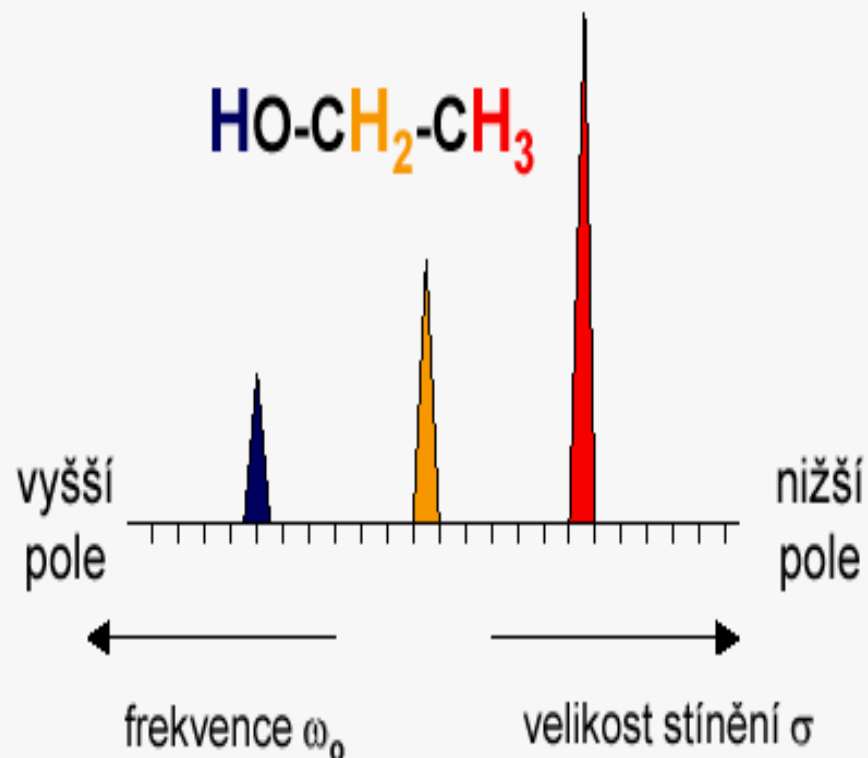
NMR - interpretace

Chemický posun

- Jestliže má každý druh jádra svoji charakteristickou frekvenci, proč je NMR spektroskopie tak užitečná?
- Vlivem tzv. **chemického okolí** dochází ke změnám magnetického pole, které působí na každé jádro stejného typu. Hovoříme o tzv. **efektivním magnetickém poli B_{eff}** , které je tvořeno hlavním magnetickým polem B_0 a lokálním magnetickým polem B_{loc} .

$$B_{eff} = B_0 - B_{loc} \quad \text{---} \quad B_{eff} = B_0(1 - \sigma)$$

σ je tzv. **konstanta magnetického stínění**.



orbitaly **s**

orbitaly **p**

$$\sigma = \sigma^{dia} + \sigma^{para} + \sigma^l$$

sousední atomy

Spektroskopie NMR

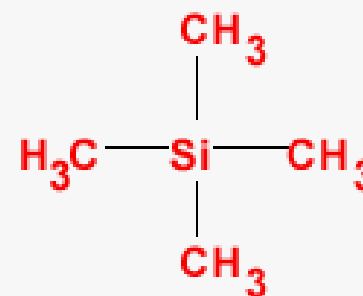
STUPNICE pro NMR spektra

- Každý signál ve spektru je charakterizován svou pozicí vyjádřenou ve frekvenčních jednotkách.
- Používáme relativní stupnici a vztahujeme posun každého signálu k signálu referenčnímu (**standardu**).

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}}$$

δ , ppm parts per million

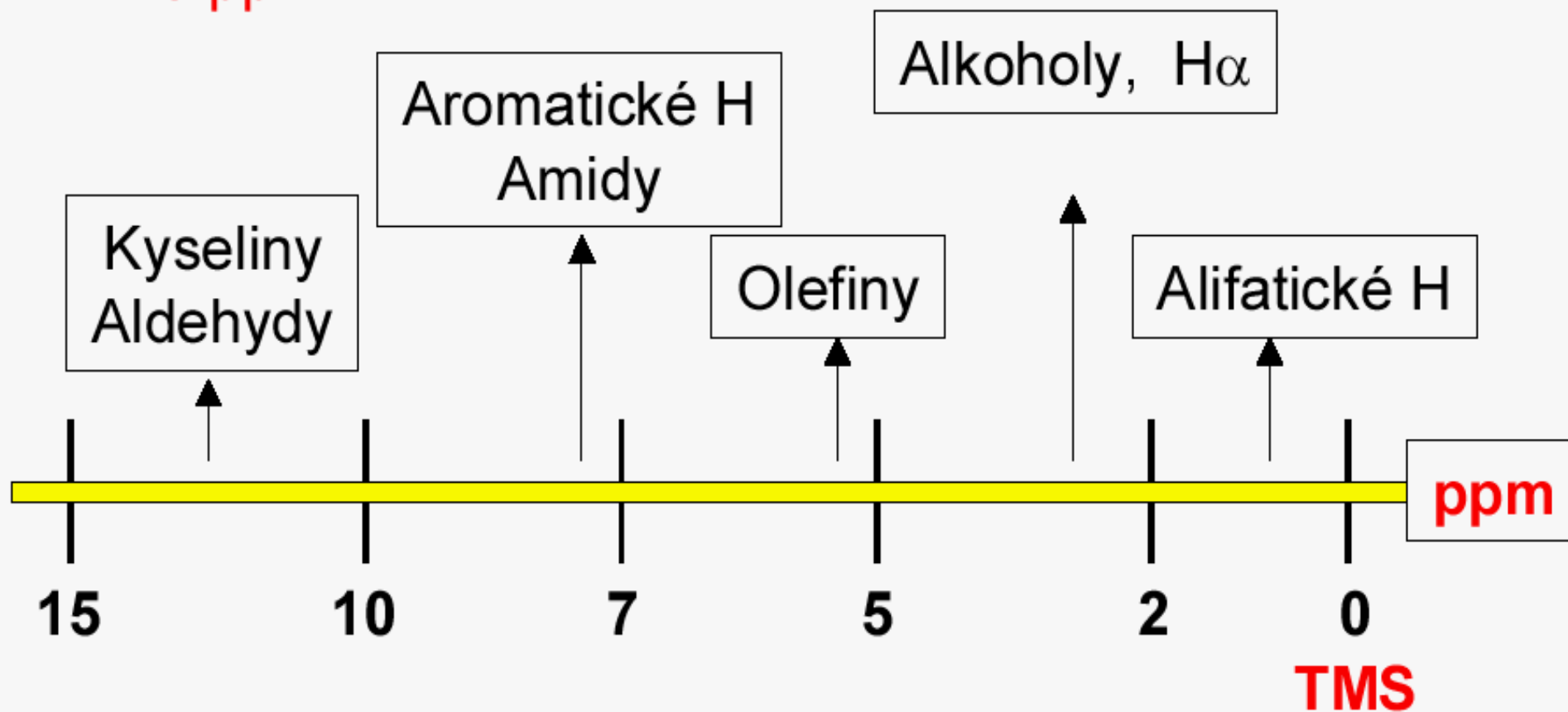
- Potom je pozice signálu stejná pracujeme-li se 100 MHz (2.35 T) nebo 900 MHz (21,14 T) magnetem.
- Příklad **Tetramethylsilan (TMS)** je standardem jak pro ^1H , tak pro ^{13}C spektroskopii. Je dobře rozpustný, inertní a poskytuje vždy jeden signál.



NMR - interpretace

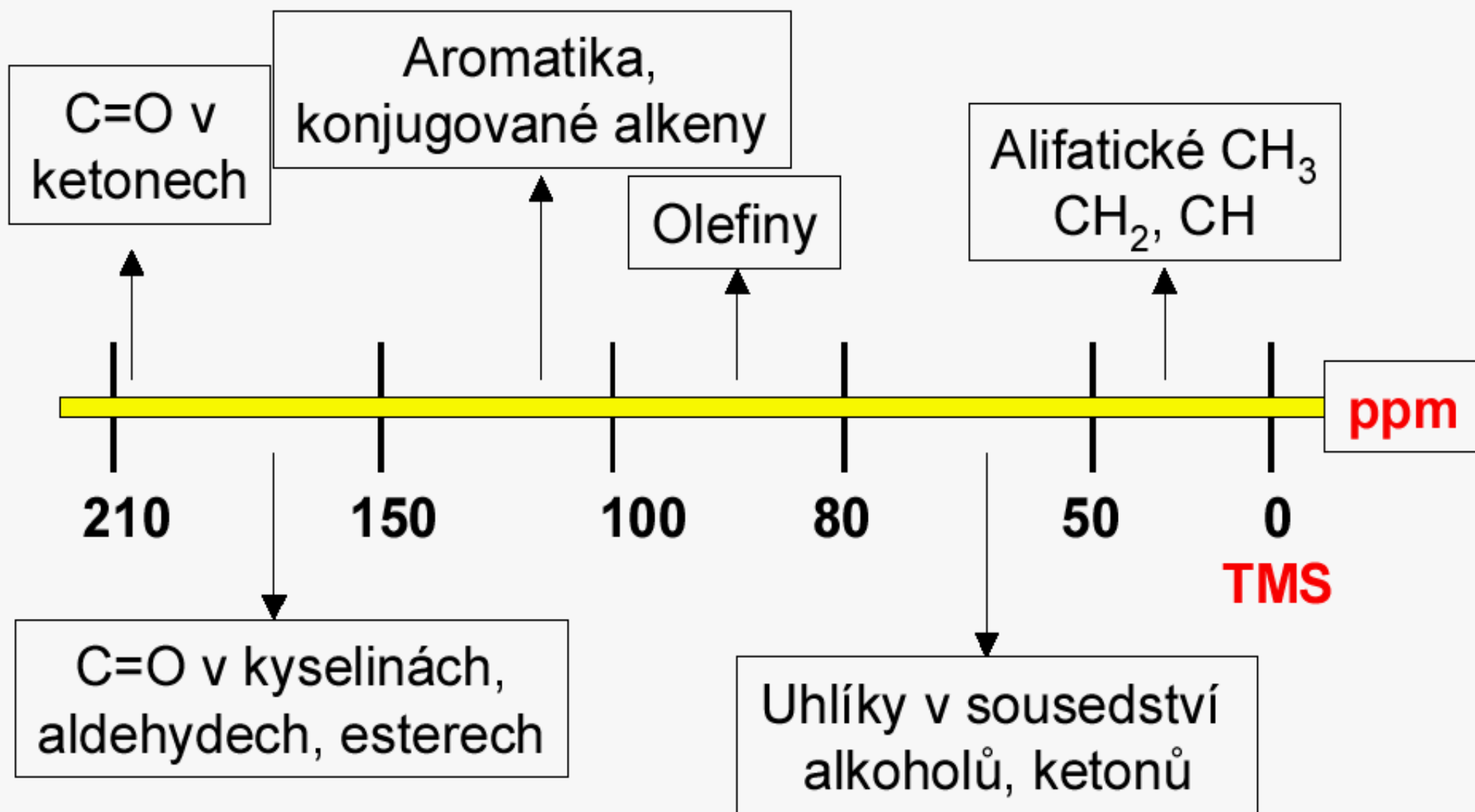
CHEMICKÉ POSUNY - ^1H

^1H ~ 15 ppm:



NMR - interpretace

^{13}C ~ 220 ppm: **CHEMICKÉ POSUNY - ^{13}C**



NMR - interpretace

CHEMICKÉ POSUNY

- vlivy chemického okolí
- indukční efekt
 - deformace elektronové hustoty v okolí měřeného jádra



H ($1s$)



H ($1s$)

C (sp^3)



NMR - interpretace

CHEMICKÉ POSUNY

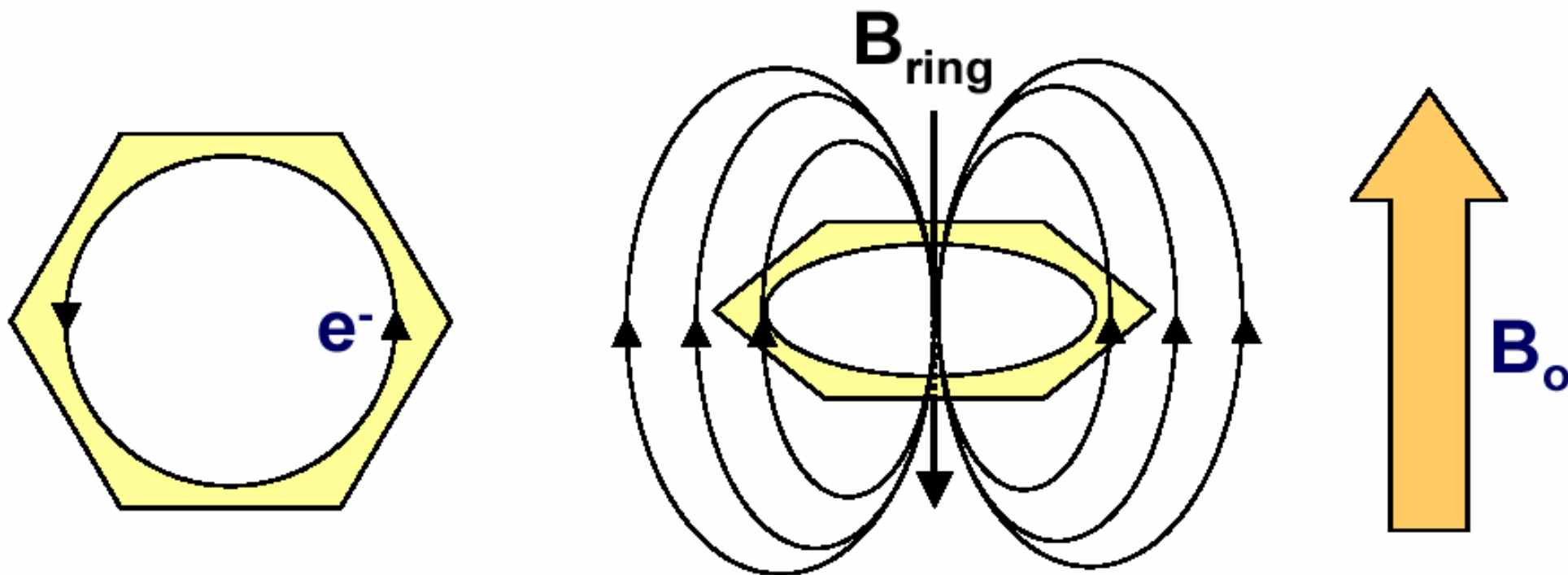
- vlivy chemického okolí
- indukční efekt
 - deformace elektronové hustoty v okolí měřeného jádra

	H-CH ₃	H-CH ₂ I	H-CH ₂ Br	H-CH ₂ Cl	H-CH ₂ F
<i>E</i>	2.1	2.5	2.8	3.0	4.0
δ	0.23	1.98	2.45	2.84	4.13

NMR - interpretace

CHEMICKÉ POSUNY

- vlivy chemického okolí
- vlastnosti aromatického kruhu
 - indukční „cívka“



NMR - interpretace

INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz

- nepřímé spin-spinové interkace
 - vliv spinových stavů jader v okolí
 - zprostředkován vazebnými e⁻
- HOMONUKEÁRNÍ
- HETERONUKEÁRNÍ

DEKAPLINK - DECOUPLING

Důležitým rysem tohoto parametru je, že nezávisí na velikosti externího magnetického pole!!!

NMR - interpretace

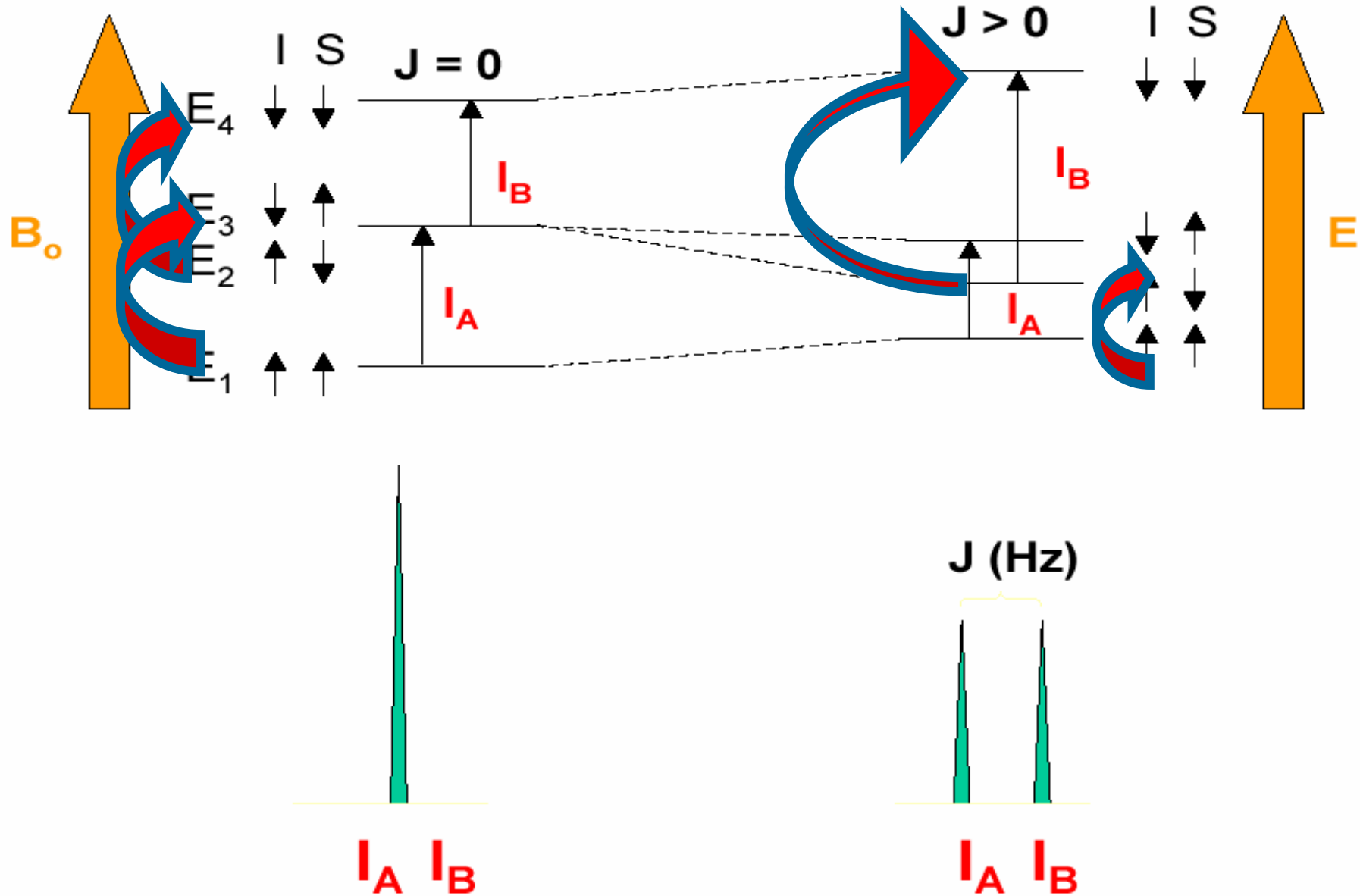
Nepřímá spin - spinová interakce

- interakční konstanty poskytují cenné informace o struktuře, protože jsou velmi citlivé ke strukturním změnám
- faktory ovlivňující interakční konstanty: hybridizace, vazebné a dihedrální úhly, délka vazby, přítomnost sousedních π vazeb, efekt substituentů atd.
- ve spektru odečítáme jen absolutní hodnoty

	J(H,H) [Hz]	znaménko	J(C,H) [Hz]	znaménko
1J			125 - 250	+
2J	0 - 30	-	-10 až 20	+/-
3J	0 - 18	+	1 - 10	+
^{3+n}J	0 - 3	+/-	<1	+/-

NMR - interpretace

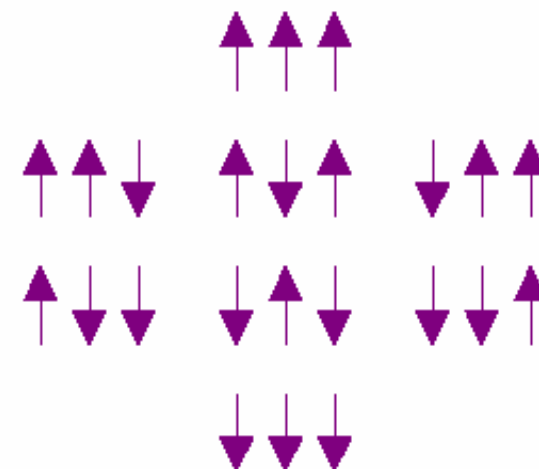
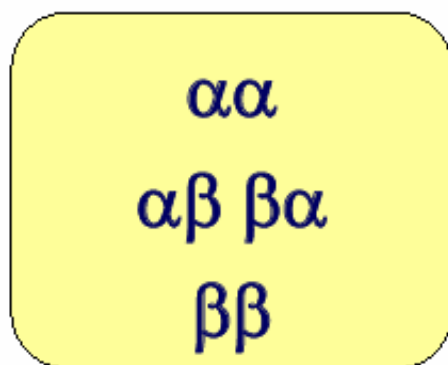
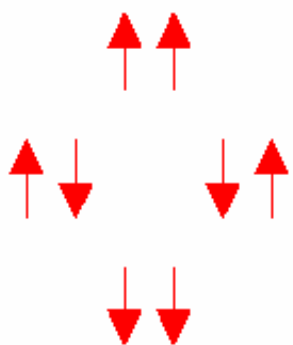
INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz



NMR - interpretace

INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz

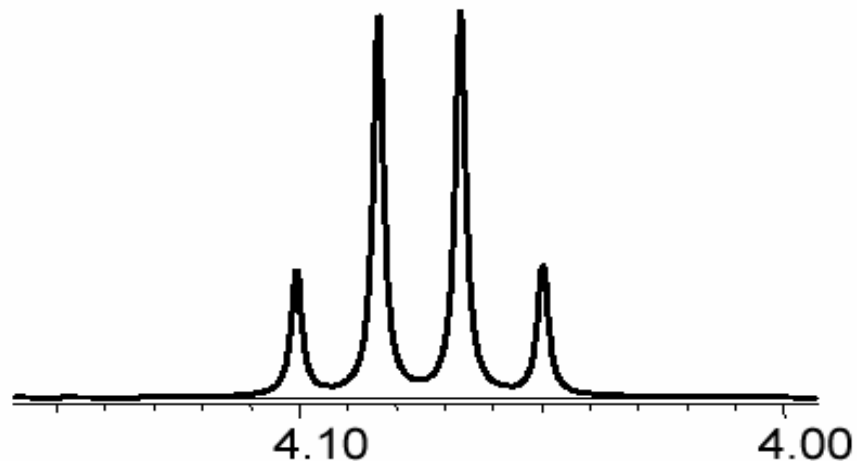
- možnosti vzájemné orientace více spinů



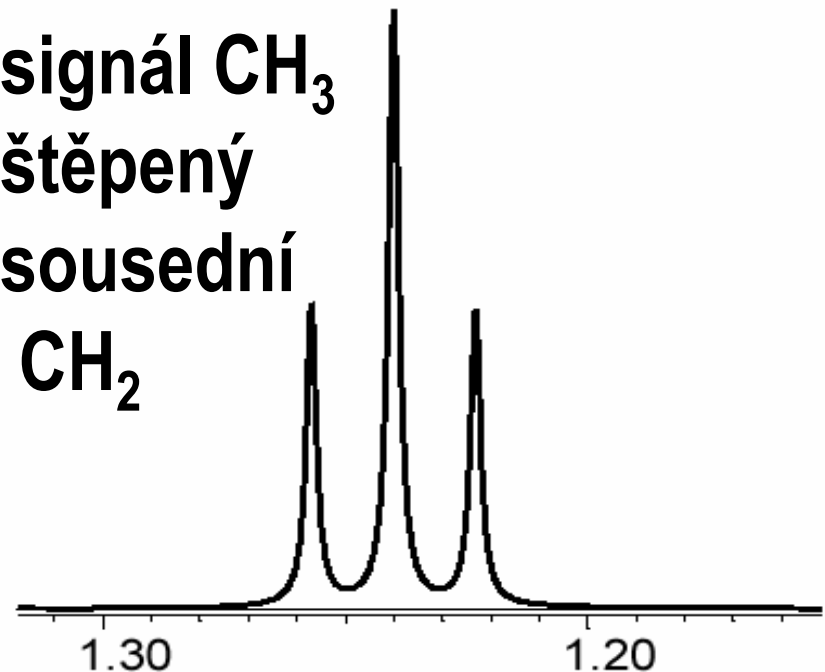
NMR - interpretace

INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz

signál CH₂
štěpený sousední
CH₃



signál CH₃
štěpený
sousední
CH₂



- Každý atom ¹H ve skupině CH₂ „vidí“ **4 možné stavy** atomů ¹H v sousední skupině CH₃.
- Naproti tomu každý atom ¹H skupiny CH₃ „vidí“ **3 možné stavy** protonů CH₂ skupiny.

NMR - interpretace

INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz

- spektra 1. řádu

- difference mezi chemickými posuny
mnohem větší než spin-spinové
interakční konstanty

LZE IDENTIFIKOVAT SKUPINY
CHEMICKY EKVIVALENTNÍCH JADER
(např. dva protony na volně rotující $-CH_2$)

NMR - interpretace

Spektra 1. řádu

- pravidla pro interpretaci

- ekvivalentní jádra se navzájem neštěpí,
neposkytují multiplety

- interakční konstanta klesá se vzájemnou
vzdáleností skupin v molekule

- multiplicita pásu \underline{m} je dána počtem magneticky
ekvivalentních jader na sousední skupině - \underline{n}
se spinovým číslem I

- pro ^1H $I = 1/2$

- $m = n + 1$

$$m = 2 n I + 1$$

NMR - interpretace

Spektra 1. řádu

- pravidla pro interpretaci - pro ^1H

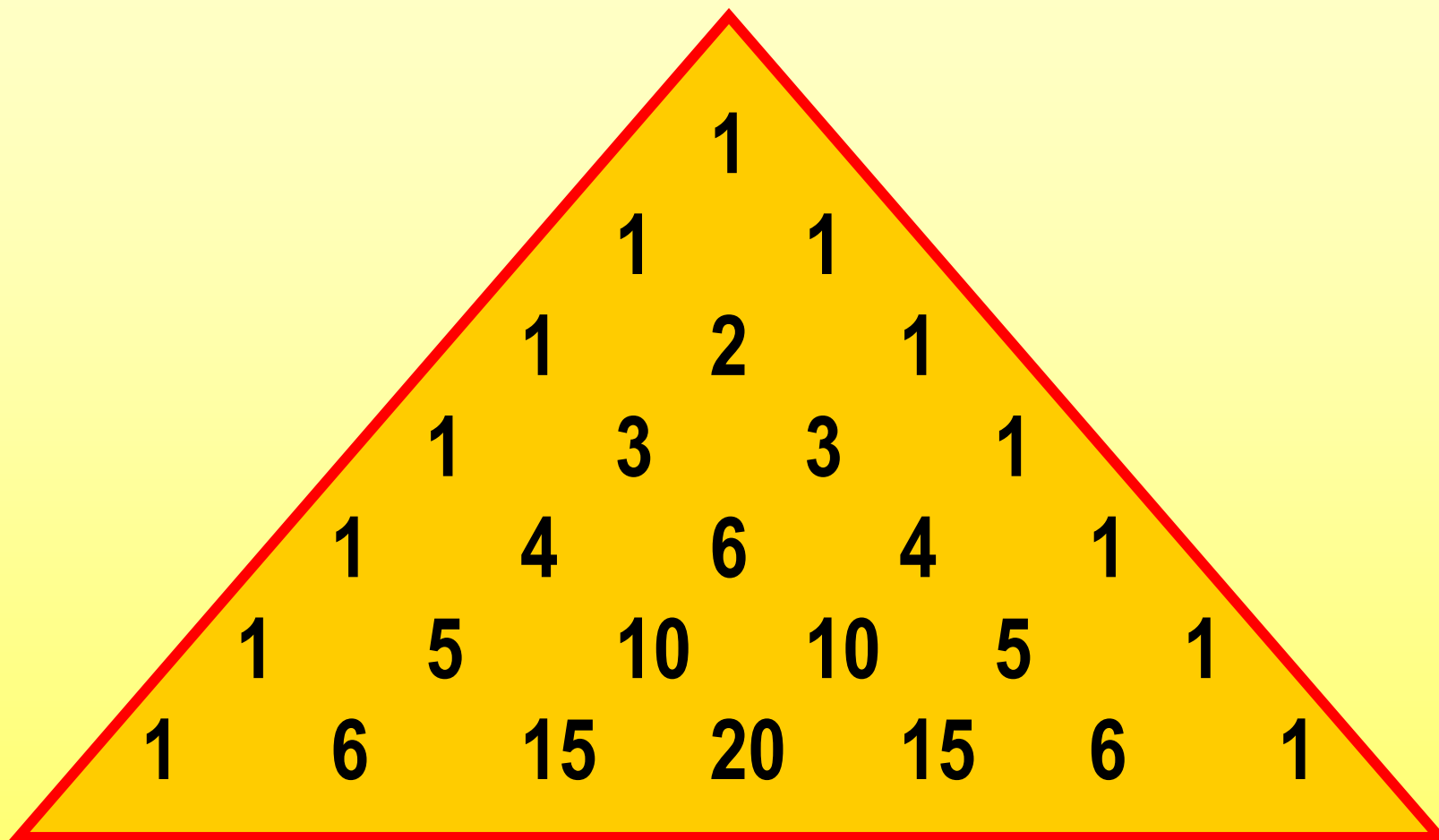
- jsou-li protony na atomu B ovlivněny protony na atomu A a atomu C, které nejsou ekvivalentní, multiplicita pásu pro skupinu na atomu B bude:

$$(n_A + 1) (n_B + 1)$$

- při jednoduchém štěpení jsou relativní velikosti plochy složek multipletu dané koeficienty binomického rozvoje (Pascalův trojúhelník)

NMR - interpretace

Pascalův trojúhelník



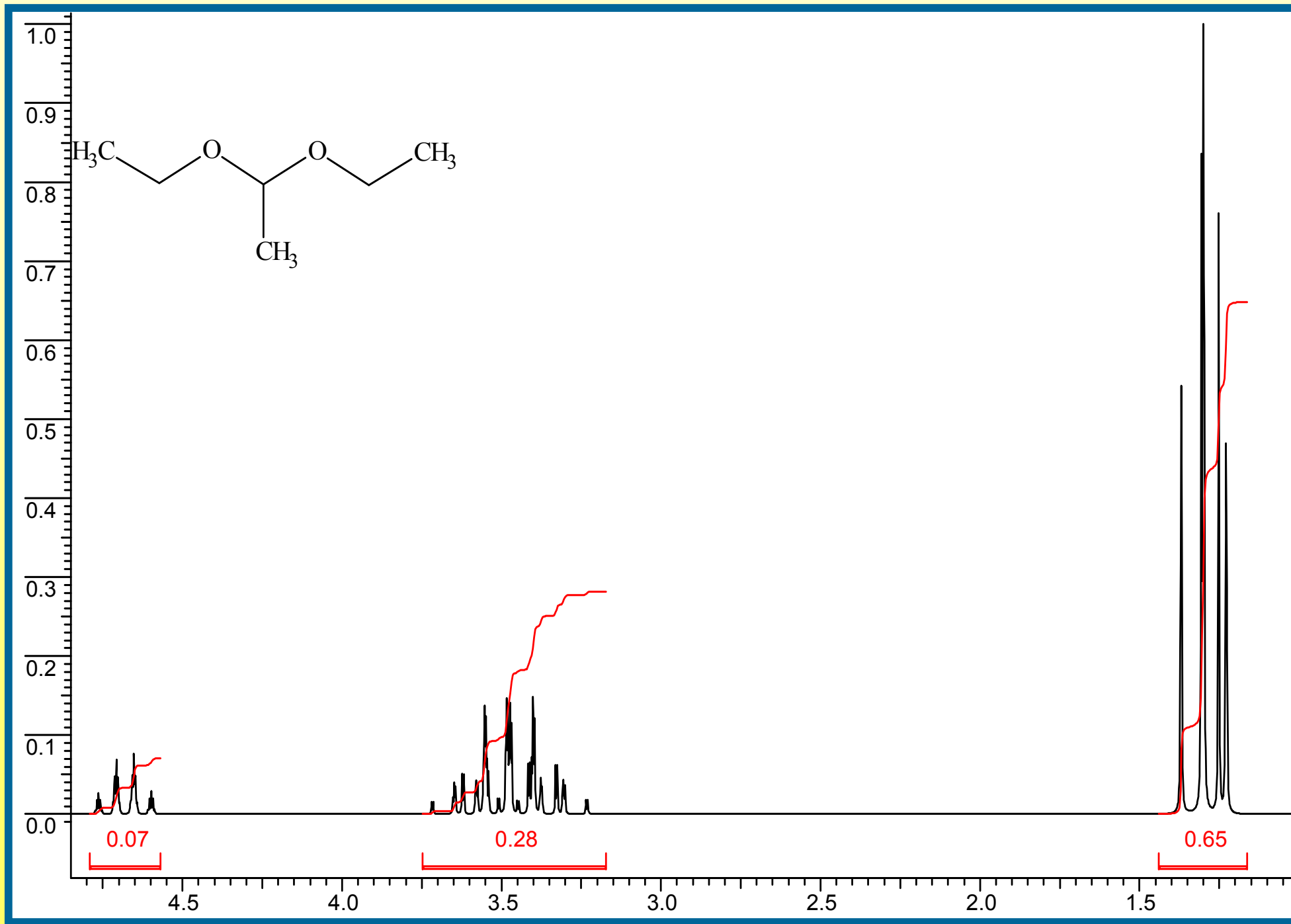
NMR - interpretace

INTENZITA SIGNÁLU - pro ^1H

- integrace plochy pásů pro jednotlivé chemické posuny
 - úměra k počtu protonů v dané skupině

např. poměr ploch $\text{CH}_3 : \text{CH}_2 : \text{CH}$
3 : 2 : 1

NMR - interpretace



NMR - interpretace

Interpretace ^{13}C NMR spekter

- **nízká citlivost** ^{13}C , $\gamma (^1\text{H}) \approx 4 \gamma (^{13}\text{C})$
 - ^1H je 64x citlivější jen z důvodu γ
- **přirozené zastoupení** ^{13}C : 1.11% (^1H : 99.98%)
 - ^1H je tedy 6400x citlivější, nutnost provádět měření na více akumulací (scanů)
 - vzájemné interakce ^{13}C - ^{13}C nepozorovatelné (1:10000)
 - lze sledovat interakce ^1H - ^{13}C - komplikují vzhled spektra
 - užití dekaplinku (odstranění interakce s protony)
- **rozsah chemických posunů**: 0 - 300 ppm
 - vzhledem k většímu rozsahu signály lépe rozlišitelné
 - chemické posuny závisí na hybridizaci daného C ($\text{sp}^3 < \text{sp} < \text{sp}^2$) a na povaze sousedních skupin

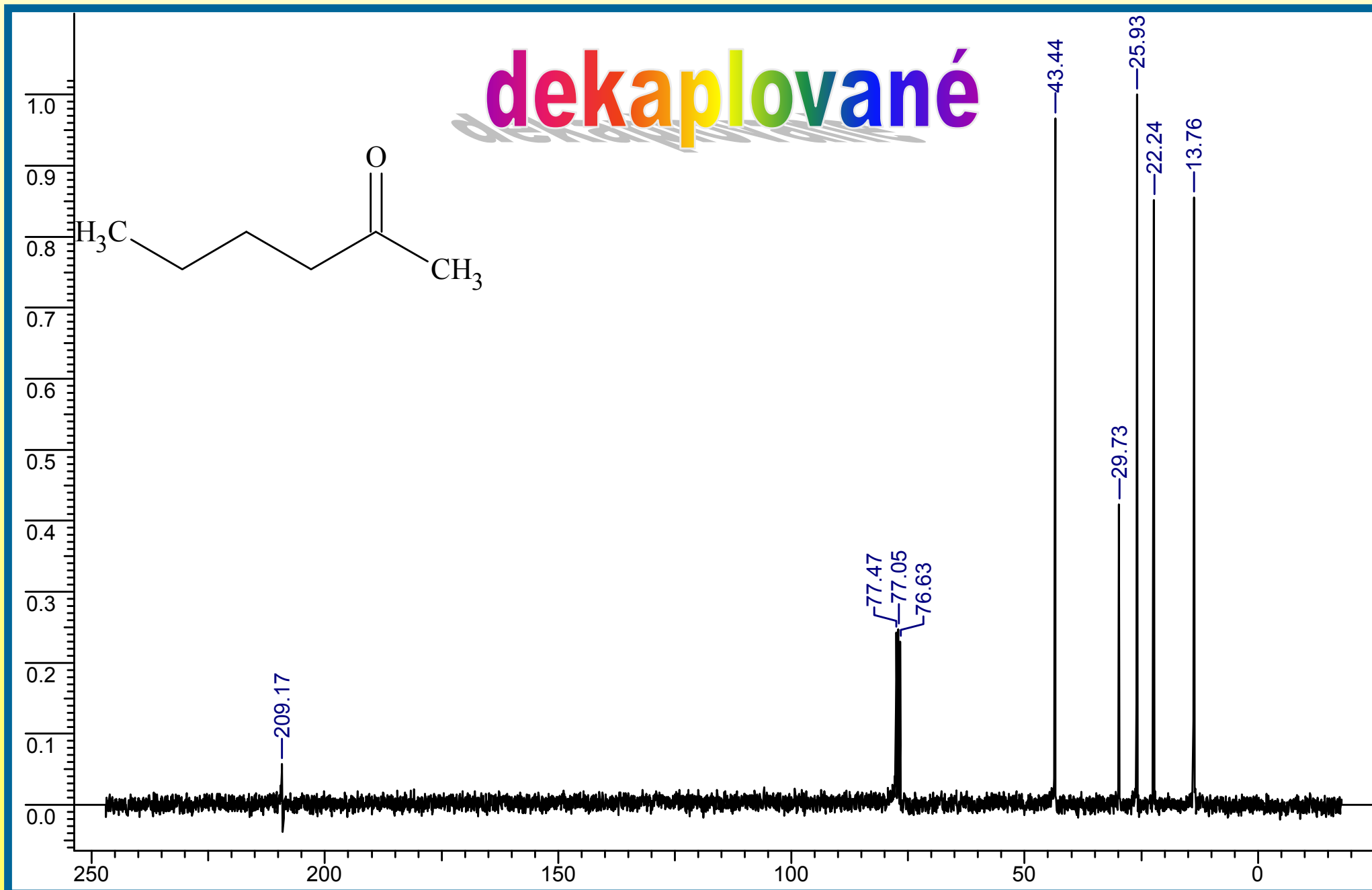
NMR - interpretace

¹³C NMR

- nedekaplovaná
- dekaplovaná
- J - modulovaná - APT test
 - attached proton
 - pozitivní signály - C, CH₂
 - negativní signály - CH, CH₃

NMR - interpretace

dekaplované



NMR - interpretace

