

Základní principy NMR

Vlastnosti jader

<u>Jádro</u>	hmotnost	m	nukleonové (hmotové) číslo	A
	náboj	Q	protonové (atomové) číslo	Z
	magnetický moment	μ	spin	I

A	Z	I
sudé	sudé	nulový 0
sudé	liché	celočíselný 1, 2, 3, ...
liché		poločíselný 1/2, 3/2, 5/2, ...

${}^6_6\text{C}^{12}$	$I = 0$	${}^1_1\text{H}^2$	$I = 1$	${}^1_1\text{H}, {}^6_6\text{C}, {}^7_7\text{N}, {}^{15}_{15}\text{P}, {}^{19}_9\text{F}$	$I = 1/2$
${}^8_8\text{O}^{16}$		${}^5_5\text{B}^{10}$	$I = 3$	${}^5_5\text{B}, {}^7_3\text{Li}, {}^{23}_{11}\text{Na}$	$I = 3/2$
		${}^7_7\text{N}^{14}$	$I = 1$	${}^8_8\text{O}^{17}$	$I = 5/2$

NMR a vlastnosti jader

NMR Periodic Table

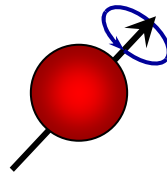
Group	I	II		IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	VIIIb	VIIIc	IB	IIB	III	IV	V	VI	VII	VIII
Period																			
1	1 <u>H</u>																		2 <u>He</u>
2	3 <u>Li</u>	4 <u>Be</u>											5 <u>B</u>	6 <u>C</u>	7 <u>N</u>	8 <u>O</u>	9 <u>F</u>	10 <u>Ne</u>	
3	11 <u>Na</u>	12 <u>Mg</u>											13 <u>Al</u>	14 <u>Si</u>	15 <u>P</u>	16 <u>S</u>	17 <u>Cl</u>	18 Ar	
4	19 <u>K</u>	20 <u>Ca</u>	21 <u>Sc</u>	22 <u>Ti</u>	23 <u>V</u>	24 <u>Cr</u>	25 <u>Mn</u>	26 <u>Fe</u>	27 <u>Co</u>	28 <u>Ni</u>	29 <u>Cu</u>	30 <u>Zn</u>	31 <u>Ga</u>	32 <u>Ge</u>	33 <u>As</u>	34 <u>Se</u>	35 <u>Br</u>	36 <u>Kr</u>	
5	37 <u>Rb</u>	38 <u>Sr</u>	39 <u>Y</u>	40 <u>Zr</u>	41 <u>Nb</u>	42 <u>Mo</u>	43 Tc	44 <u>Ru</u>	45 <u>Rh</u>	46 Pd	47 <u>Ag</u>	48 <u>Cd</u>	49 <u>In</u>	50 <u>Sn</u>	51 <u>Sb</u>	52 <u>Te</u>	53 <u>I</u>	54 <u>Xe</u>	
6	55 <u>Cs</u>	56 <u>Ba</u>	*	71 <u>Lu</u>	72 <u>Hf</u>	73 <u>Ta</u>	74 <u>W</u>	75 <u>Re</u>	76 <u>Os</u>	77 <u>Ir</u>	78 <u>Pt</u>	79 <u>Au</u>	80 <u>Hg</u>	81 <u>Tl</u>	82 <u>Pb</u>	83 <u>Bi</u>	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	103 Lr	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
*Lanthanides	*	57 <u>La</u>	58 Ce	59 <u>Pr</u>	60 <u>Nd</u>	61 Pm	62 <u>Sm</u>	63 <u>Eu</u>	64 <u>Gd</u>	65 <u>Tb</u>	66 <u>Dy</u>	67 <u>Ho</u>	68 <u>Er</u>	69 <u>Tm</u>	70 <u>Yb</u>				
**Actinides	**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 <u>U</u>	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No				

Nuclear Spins 1/2 1 3/2 5/2 7/2 9/2

Spin

Spin is a mysterious beast, and yet its practical effect prevails over the whole of science. The existence of spin, and the statistics associated with it, are the most subtle and ingenious design of Nature - without it the whole universe would collapse.

Sin-itiro Tomonaga, "*The Story of Spin*"
Nobelova cena za fiziku 1965.



Jaderný spin a magnetický moment

$$\vec{I} = (I_x, I_y, I_z) \quad \text{jaderný moment hybnosti}$$

průmět do libovolné osy je kvantován $2I+1$

$$I_z = m\hbar \quad m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$$

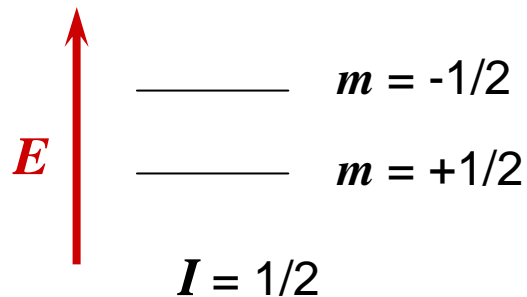
magnetické kvantové číslo

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad \text{magnetický moment}$$

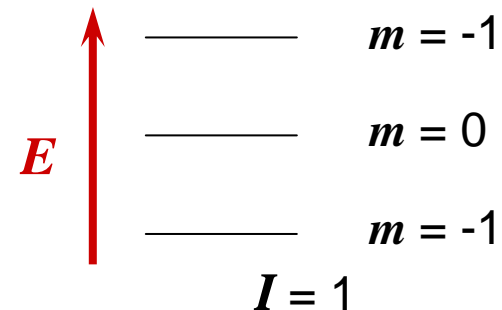
Energie magnetického momentu v magnetickém poli

$$\vec{B} = (0, 0, B_0)$$

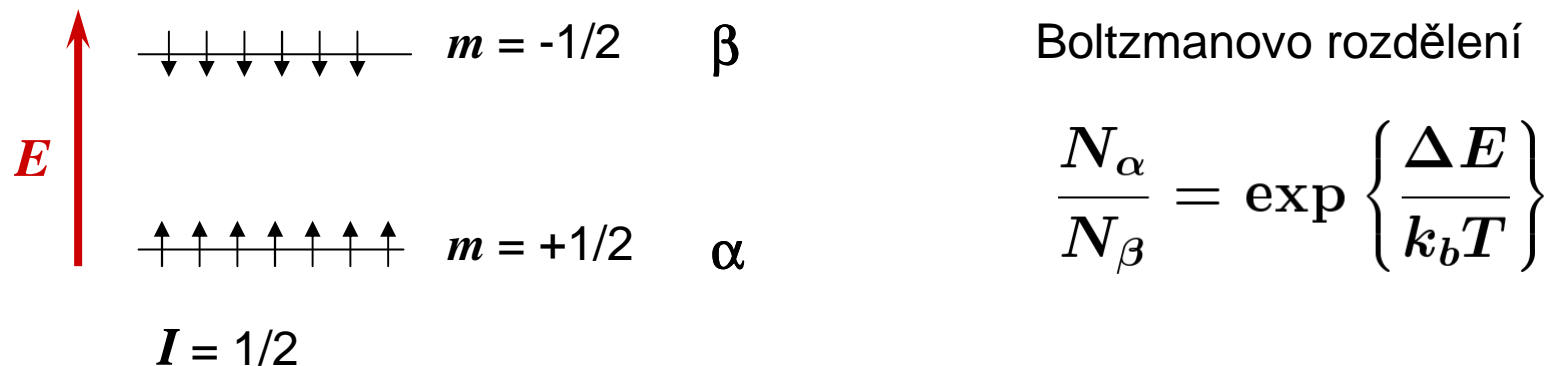
$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B_0 = -\gamma I_z B_0 = -m\gamma\hbar B_0$$



$$\Delta E = \hbar\gamma B_0$$



Energie a obsazení hladin



Pro ^1H při teplotě 300K v magnetickém poli 9.4 T

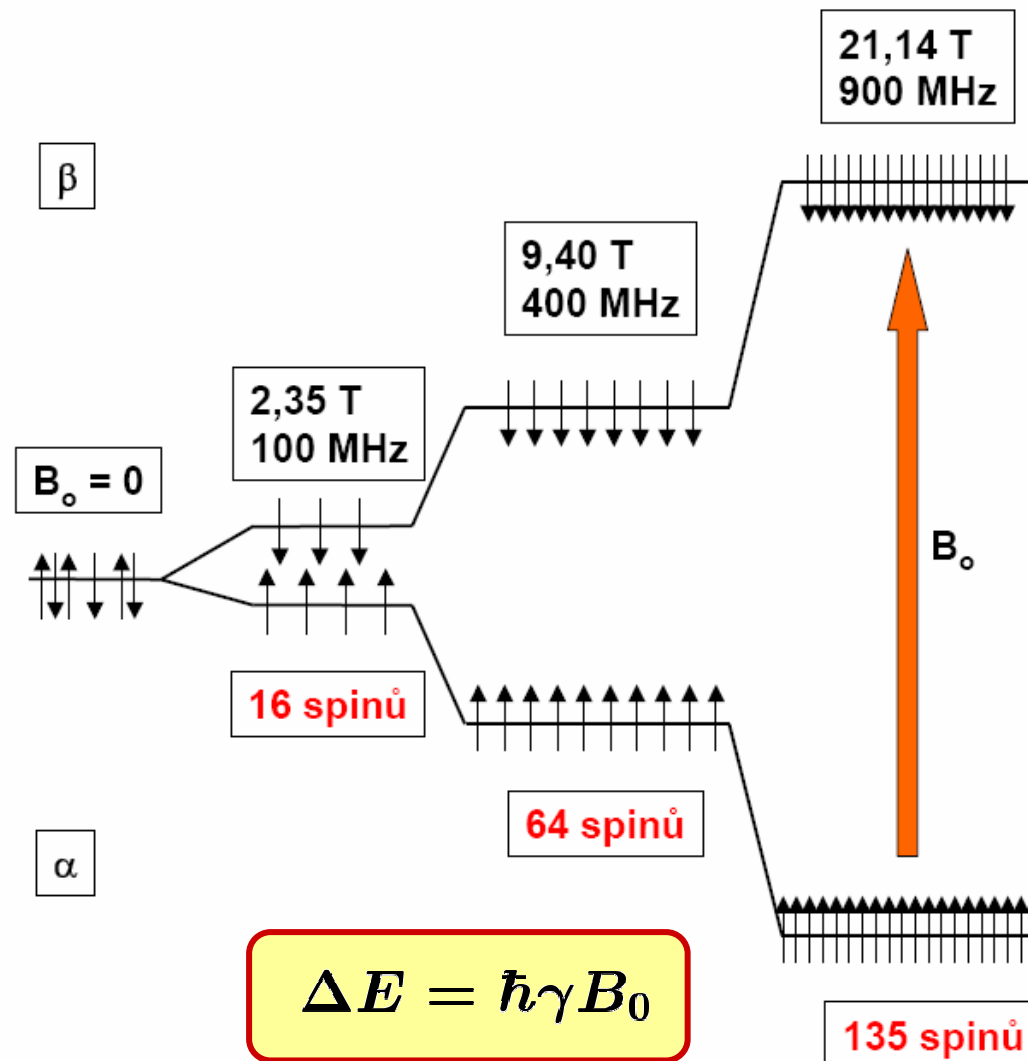
$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = 1.000064$$

Magnetizace - makroskopická veličina úměrná rozdílu obsazenosti hladin, udává intenzitu NMR signálu

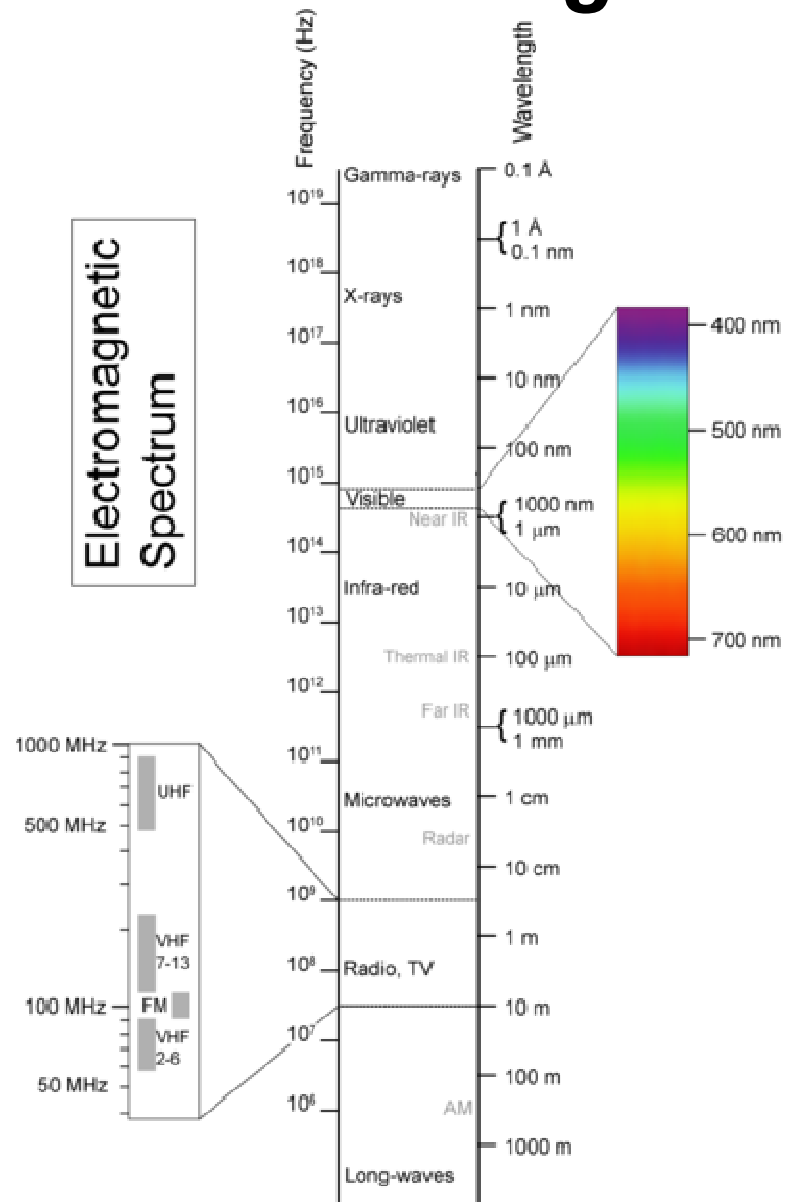
NMR je principiálně málo citlivá metoda

Energie a obsazení hladin

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



Energie a spektroskopie



Mösbauer

„uvnitř“ jádra

Röntgen

UV

elektrony

IR

vibrace

rotace

NMR

spiny

Energie a spektroskopie

UV záření s $\lambda=254$ nm

$$\Delta E = 113 \text{ kcal/mol}$$

chemická vazba

IR – karbonylová skupina 1700 cm^{-1}

$$\Delta E = 4.87 \text{ kcal/mol}$$

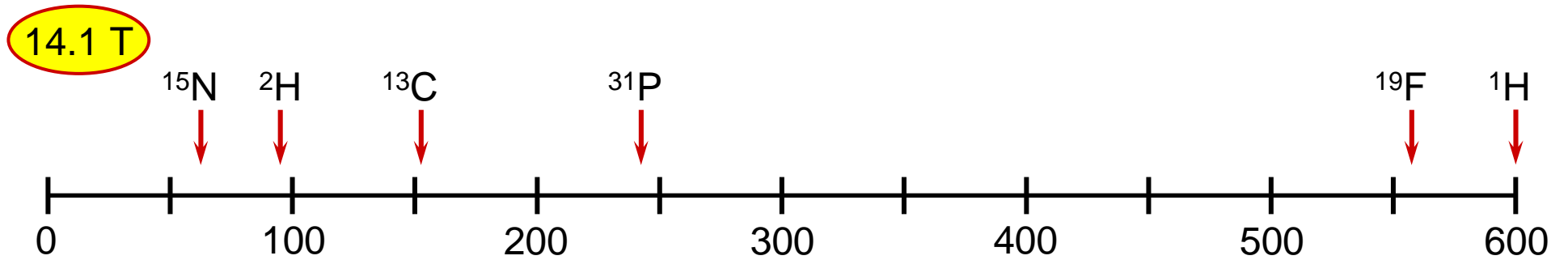
NMR – 500 MHz

$$\Delta E = 0.0477 \text{ cal/mol}$$

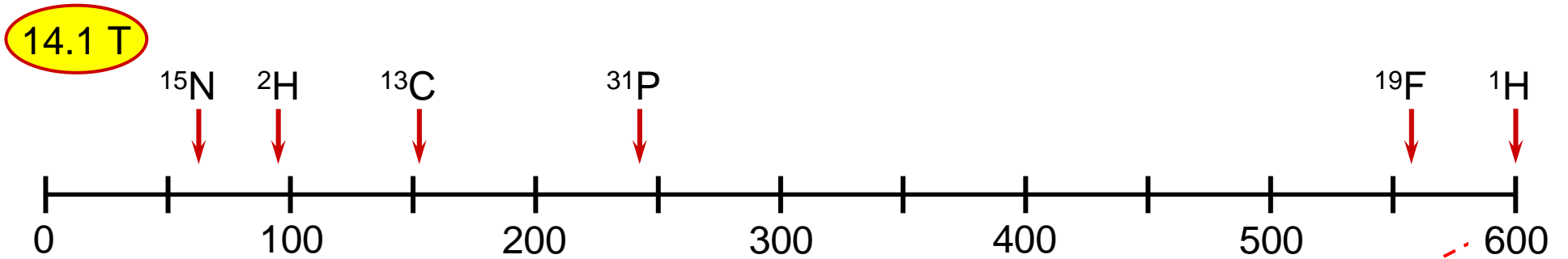
NMR jádra a jejich parametry

Jádro	Spin	Výskyt	γ [$10^7 \text{radT}^{-1}\text{s}^{-1}$]	NMR frek. (11,74 T)	Citlivost
^1H	$\frac{1}{2}$	99,99	26,75	500,0	100
^2H	1	0,01	4,11	76,8	0,0001
^{12}C	0	98,93	-	-	-
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1,07	6,73	125,7	0,02
^{14}N	1	99,63	1,93	36,1	0,1
^{15}N	$\frac{1}{2}$	0,37	-2,71	50,7	0,0004
^{16}O	0	99,96	-	-	-
^{19}F	$\frac{1}{2}$	100	25,18	470,4	83
^{31}P	$\frac{1}{2}$	100	10,84	202,4	6,6

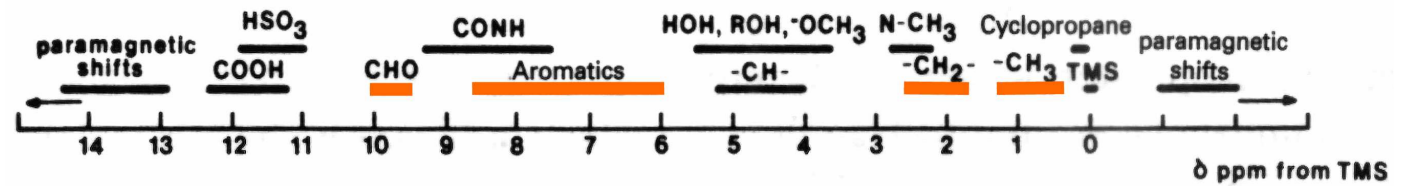
NMR frekvence



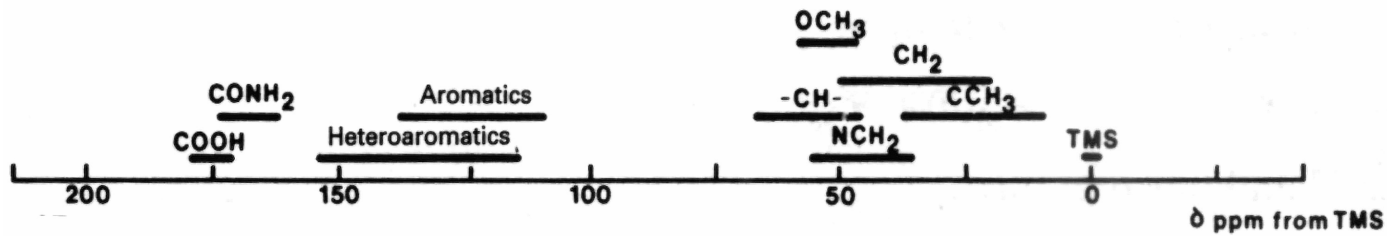
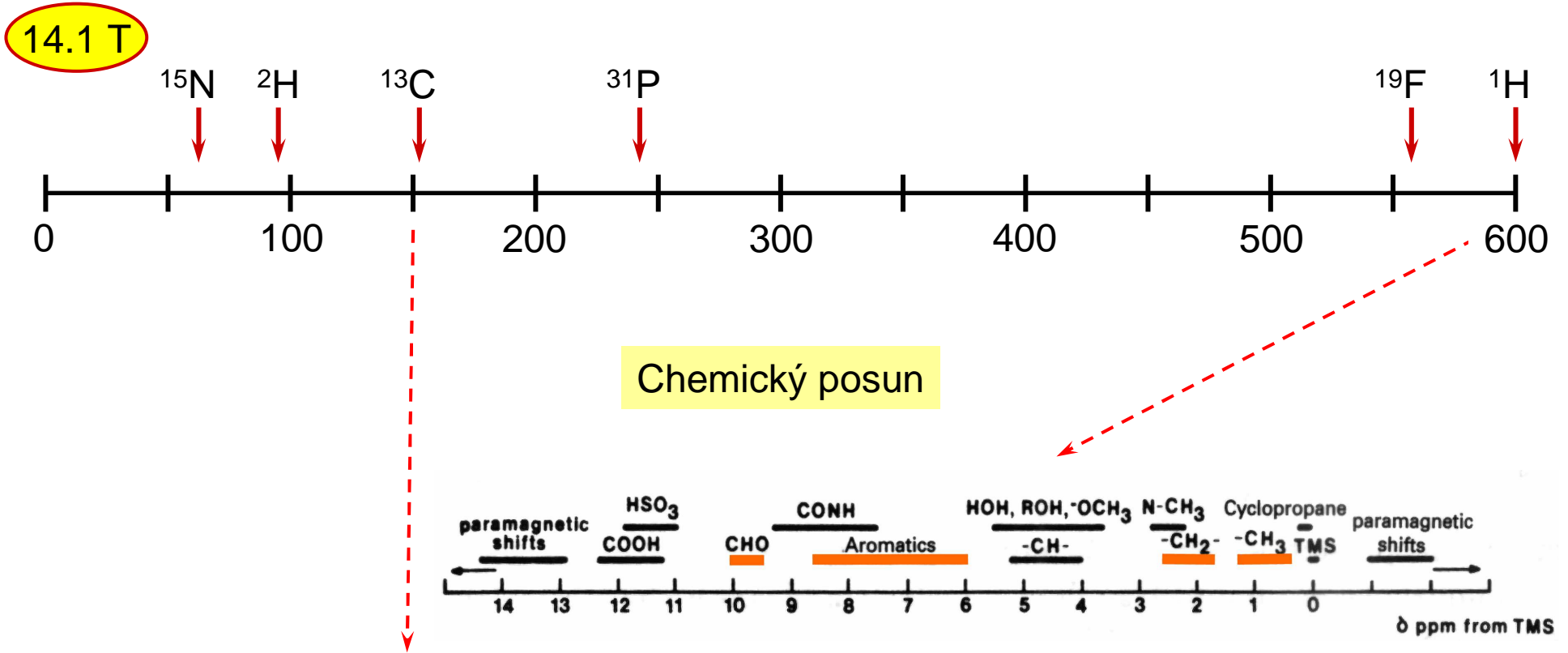
NMR frekvence



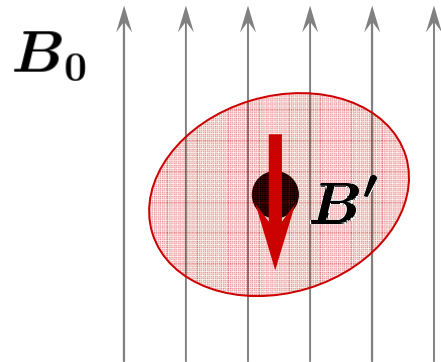
Chemický posun



NMR frekvence



Chemický posun

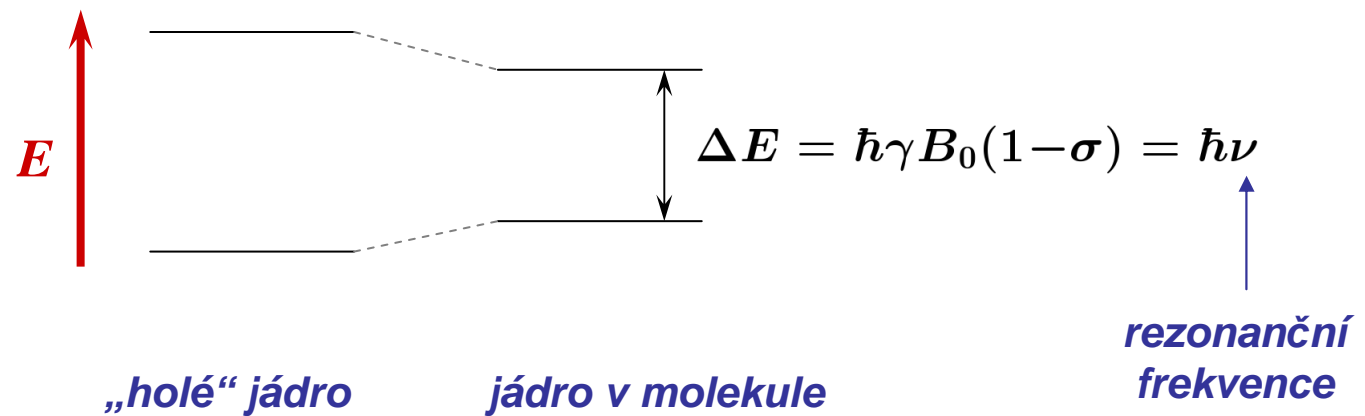


lokální magnetické pole

$$B = B_0 - B' = B_0(1 - \sigma)$$

Stínění jádra elektrony

Pozměněná rezonanční podmínka



Chemický posun

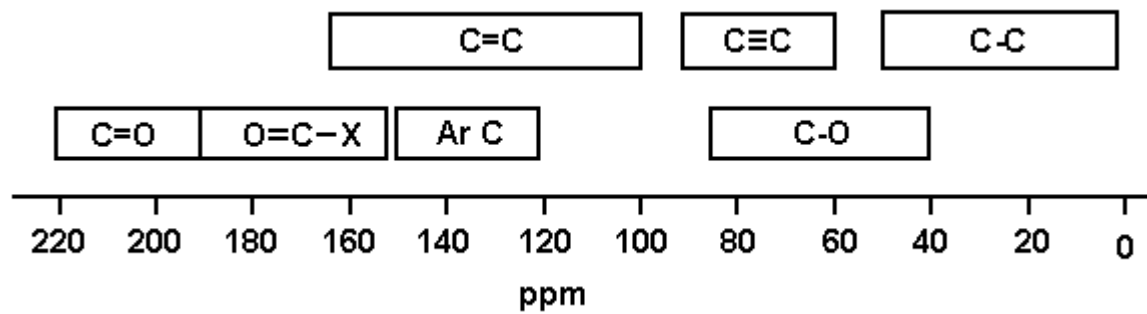
$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad \text{ppm} \quad \textit{parts per milion}$$

Příklad pro ^1H

TMS	500 000 000 Hz	0 ppm
MeOH	500 001 650 Hz	3,3 ppm
Benzen	500 003 635 Hz	7.27 ppm

Chemický posun

^{13}C chemické posuny



Symetrie a chemický posun

