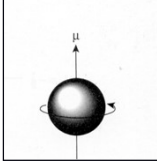
 **Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego**




$$S = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$$

gdzie: I – kwantowa liczba spinowa jądra
 $I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots$ itd

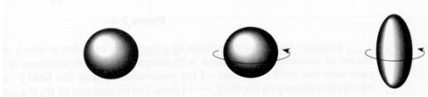
MASA ATOMOWA (protony + neutrony)	LICZBA ATOMOWA (protony)	I	PRZYKŁADOWE JĄDRA
nieparzysta	nieparzysta	połówkowa	$^1\text{H}(1/2); ^3\text{H}(1/2); ^{15}\text{N}(1/2);$ $^{19}\text{F}(1/2); ^{31}\text{P}(1/2);$
nieparzysta	parzysta	połówkowa	$^{13}\text{C}(1/2); ^{17}\text{O}(1/2); ^{29}\text{Si}(1/2);$
parzysta	nieparzysta	całkowita	$^2\text{H}(1); ^{14}\text{N}(1); ^{30}\text{B}(3);$
parzysta	parzysta	0	$^{12}\text{C}; ^{16}\text{O}; ^{32}\text{S}$

gdzie $I \neq 0$ jądro wykazuje właściwości magnetyczne

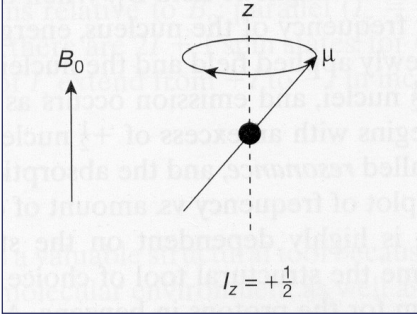
 **Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego**

$$\mu = \gamma S$$

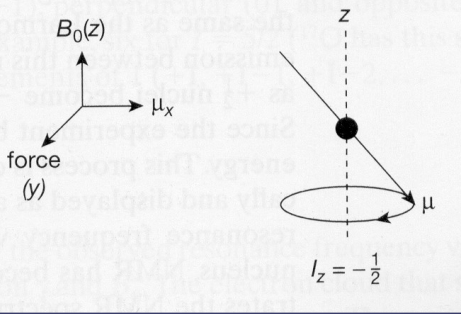
gdzie: γ – współczynnik żyromagnetyczny
 μ – moment magnetyczny



brak spinu $I = 0$ spin sferyczny $I = \frac{1}{2}$ spin elipsoidalny $I = 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$




$I_z = +\frac{1}{2}$

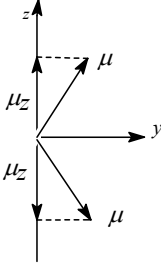


$I_z = -\frac{1}{2}$

$$S_z = m_I h / 2\pi$$

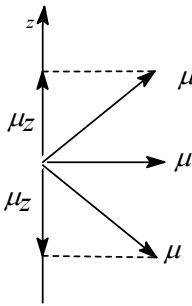
gdzie: m_I – magnetyczna liczba kwantowa
 $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$


 $I = 1/2 \quad m_l = \pm 1/2 \quad {}^1\text{H} \quad I = 1 \quad m_l = 1, 0, -1 \quad {}^{14}\text{N}$



$$N = 2I + 1$$

$$\Delta E = 2\mu_z B_0 = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$$



gdzie: h – stała Plancka; γ – współczynnik żyromagnetyczny; B_0 – natężenie pola magnetycznego


dla $I=1/2$

STANY ENERGETYCZNE: α i $\beta \quad N_\alpha > N_\beta$

h, γ, π – stałe

→

ΔE proporcjonalne do B_0


Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

$$\Delta E = h\nu$$

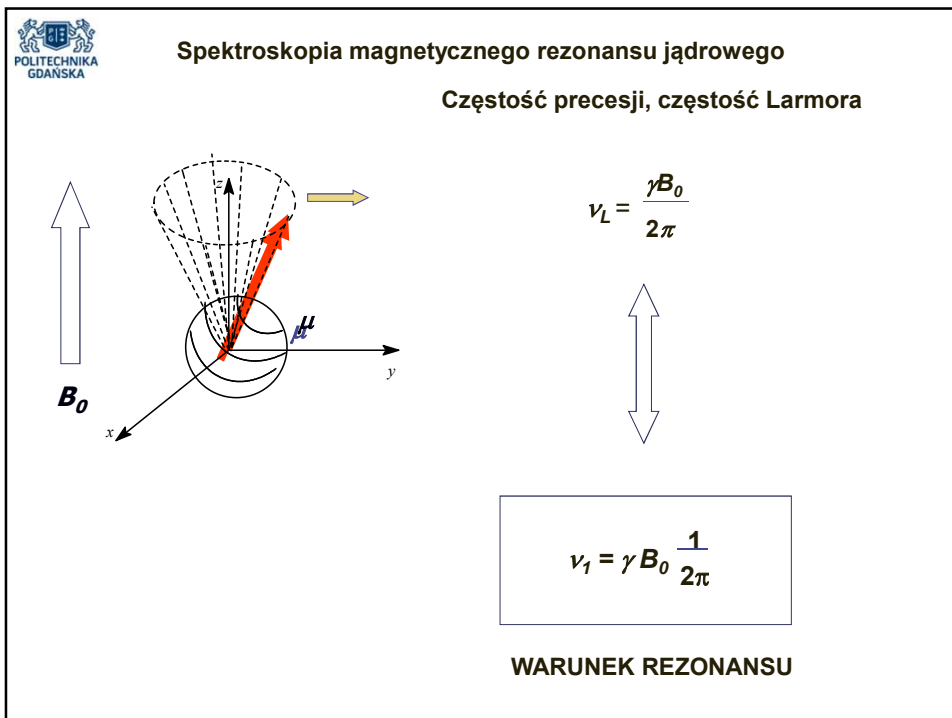
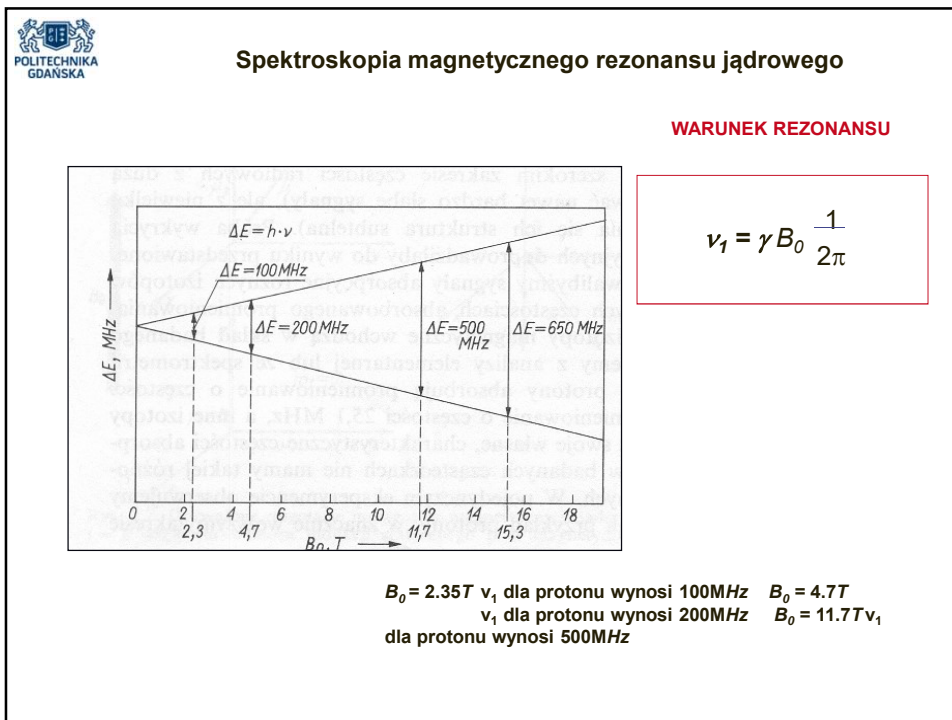
$$\Delta E = 2\mu_z B_0 = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$$

$$h\nu = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$$

WARUNEK REZONANSU

$$\nu_1 = \gamma B_0 \frac{1}{2\pi}$$

- ❖ rodzaj jąder magnetycznych obecnych w próbce
- ❖ indukcja pola magnetycznego





Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

WARUNEK REZONANSU

$$\nu_1 = \gamma B_0 \frac{1}{2\pi}$$

$$\frac{N_w}{N_n} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$B_0 = 2.3 \text{ T (100MHz)}$$

$$\frac{N_w}{N_n} = 0.9999524$$

$$B_0 = 2.35 \text{ T}$$

$$B_0 = 4.7 \text{ T}$$

$$B_0 = 11.7 \text{ T}$$

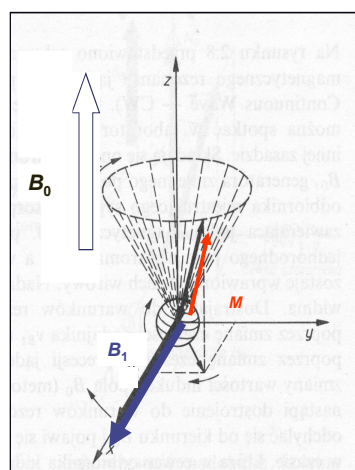
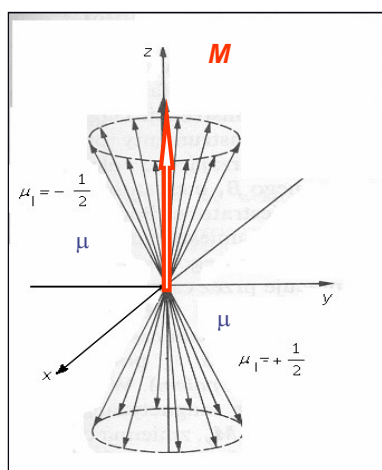
$$\nu_1 \text{ dla protonu wynosi } 100 \text{ MHz}$$


$$\nu_1 \text{ dla protonu wynosi } 200 \text{ MHz}$$

$$\nu_1 \text{ dla protonu wynosi } 500 \text{ MHz}$$



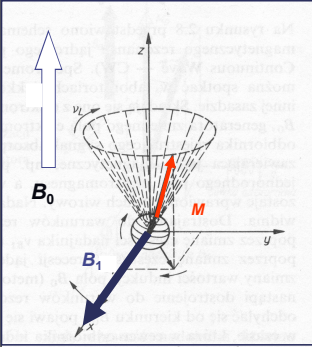
Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego



 **POLITECHNIKA GDAŃSKA**


$B_0 \gg B_{ef}$ **brak rezonansu**

❖ częstość precesji ν_L znacznie różni się od częstości pola B_1
pole B_{ef} zbliżone do pola B_0
wektor magnetyzacji M równoległy do kierunku pola B_0



spełniony war. rezonansu

❖ częstość precesji ν_L zbliżona do częstości pola B_1
 $B_{ef} \approx B_1$ precesja odbywa się wokół B_1
Wektor magnetyzacji M odchyła się od kierunku pola B_0
i podąża za wirującym polem B_1

 **POLITECHNIKA GDAŃSKA**

Relaksacja

• podłużna T_1 typu spin – sieć

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

• poprzeczna T_2 typu spin – spin

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}$$

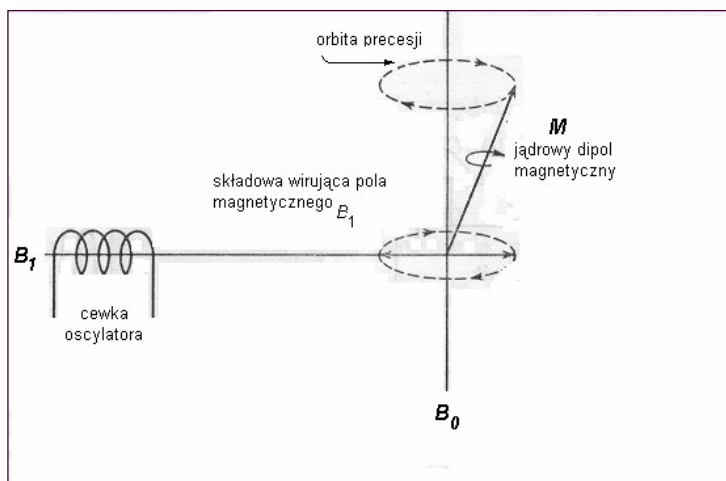
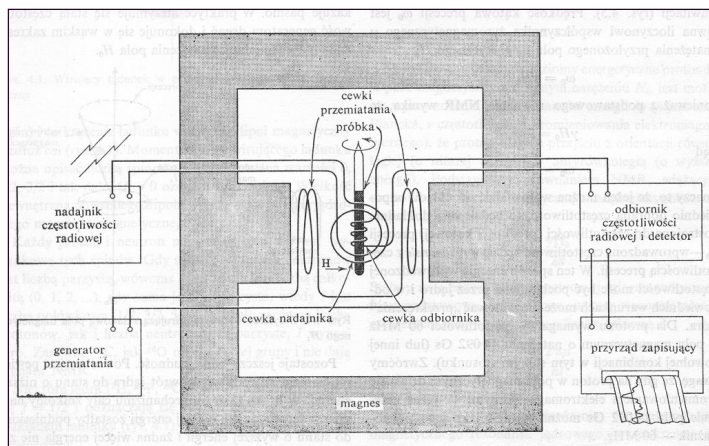
$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$



Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Energia o częstotliwości radiowej ν może być dostarczona do układu badanego:

- ❖ metodą fali ciągłej ze stopniową zmianą zakresu częstotliwości – w spektrometrach CW próbka jest umieszczona w polu magnetycznym i naświetlana przy powolnej zmianie częstotliwości w określonym zakresie



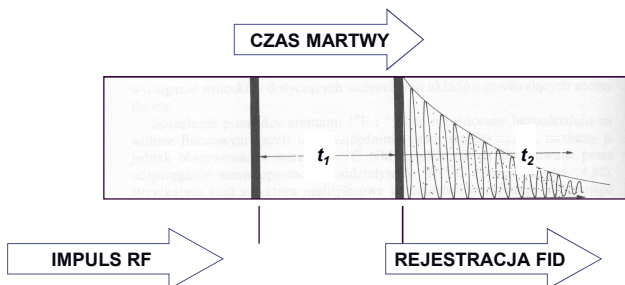
CW

- utrzymuje się stałą częstotliwość generatora drgań i dokonuje się zmian natężenia pola w wąskim zakresie, tzw. przemiatanie polem
- zmienia się częstotliwość drgań generatora i utrzymuje się pole o stałym natężeniu, tzw. przemiatanie częstotliwością

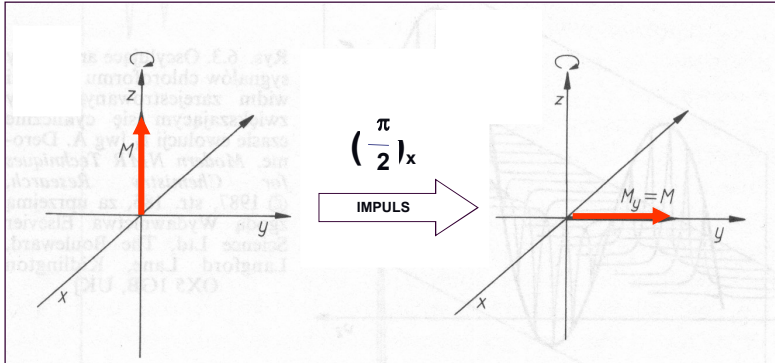
Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Energia o częstości radiowej ν może być dostarczona do układu badanego:

- ❖ metodą impulsową poprzez wzbudzenie wszystkich częstości w wyniku naświetlania jednym impulsem – próbkę umieszcza się w polu magnetycznym i naświetla się impulsem RF wysokiej mocy, obejmującym cały zakres częstości. Taki impuls wzbudza w tym samym czasie wszystkie protony danej próbki. Natychmiast po impulsie wzbudzone jądra zaczynają powracać do stanu podstawowego i emitują zaabsorbowaną energię. Detektor rejestruje zmiany energii w postaci swobodnego zaniku indukcji (FID), charakteryzującej wszystkie jądra naświetlane w czasie trwania impulsu.



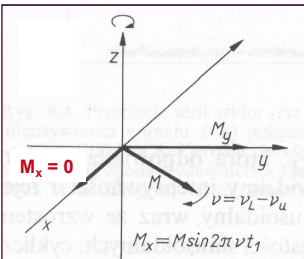
METODA IMPULSOWA



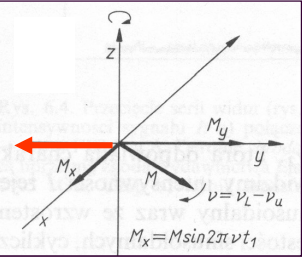
Po impulsie 90° podanym z kierunku x – wektor namagnesowania znajdzie się na osi y ; tam też zlokalizowany jest nasz odbiornik – sygnał ma największą intensywność i dodatnią fazę

POLITECHNIKA GDAŃSKA

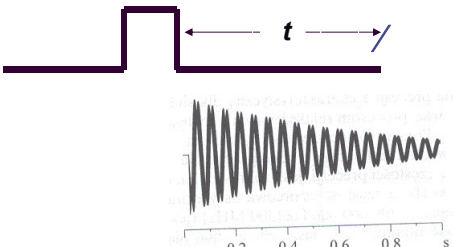
METODA IMPULSOWA



Po pewnym czasie rotujący wokół osi z wektor znajdzie się na osi x- będzie niewidoczny dla detektora (na osi y) – sygnał równy zero



Po chwili wektor znajdzie się na osi -y i detektor zarejestruje sygnał o fazie ujemnej.

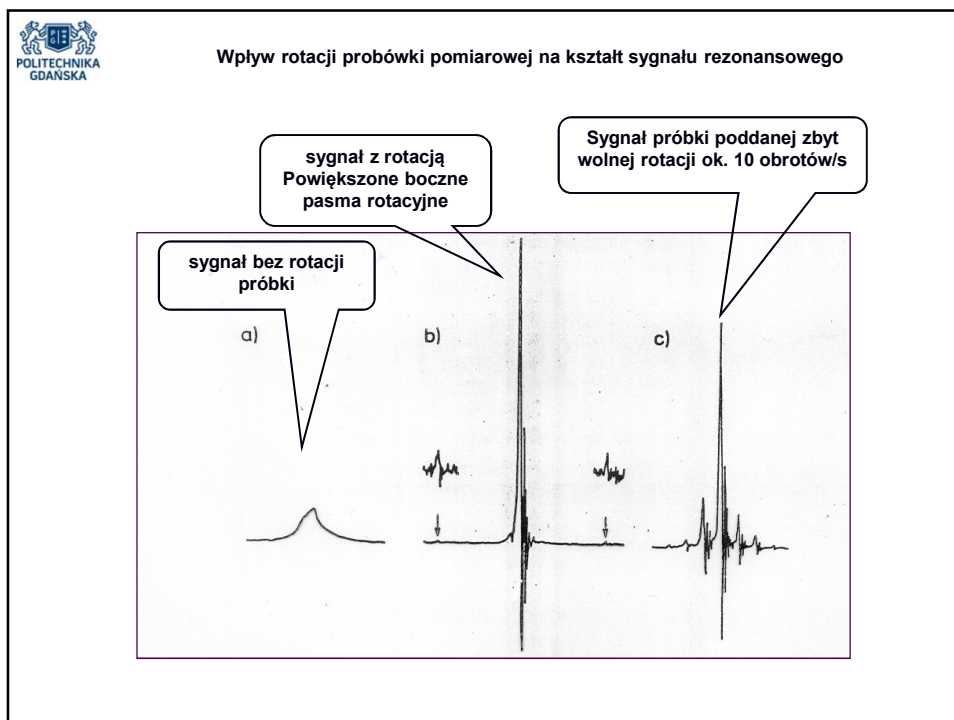
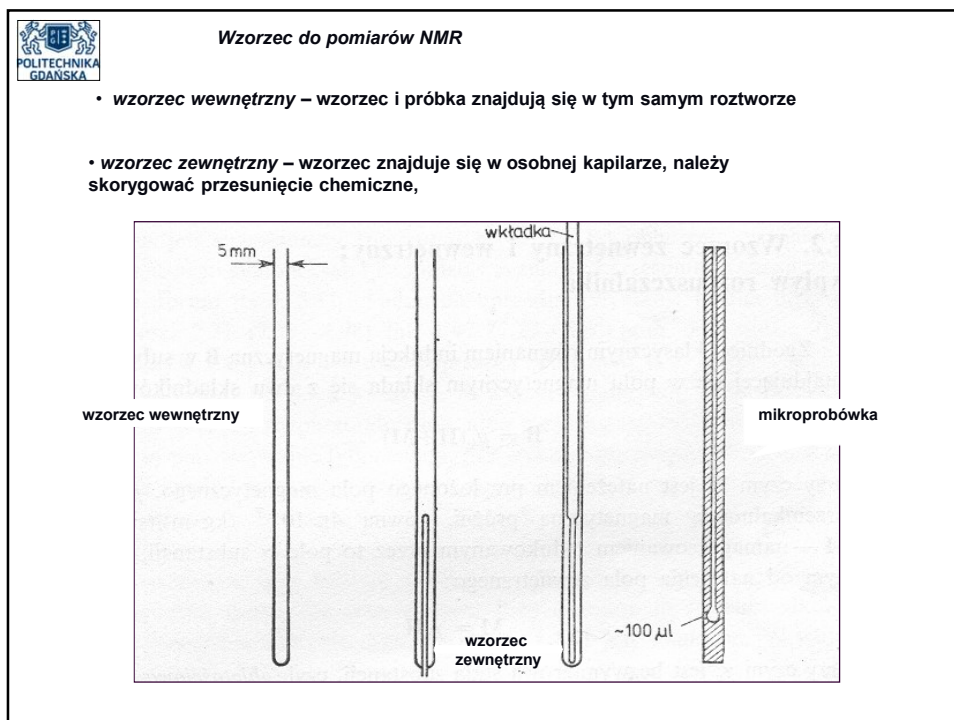



POLITECHNIKA GDAŃSKA

Rozpuszczalniki stosowane w NMR

Rozpuszczalnik	Wzór	Temperatura wrzenia, °C	Temperatura topnienia, °C	Objętościowa podatność magnetyczna, $\chi_v \cdot 10^6$	Przesunięcie chemiczne	
					δ	τ
Tetrachlorometan	CCl_4	76,8	-22,8	-0,684	—	—
Dwusiarczek węgla	CS_2	46,3	-108,5	-0,681	—	—
Chloroform	CHCl_3	61,3	-63,5	-0,733	7,27	2,73
Chloroform-d	CDCl_3					
Sulfolenek dimetylowy	CH_2SOCH_3	100	6	-0,609	2,58	7,42
Sulfolenek d_6 -dimetylowy	CD_2SOCD_3					
Acetonitryl	CH_3CN	82	-41	-0,486	1,95	8,05
Acetonitryl- d_3	CD_3CN					
Aceton	CH_3COCH_3	56,5	-95	-0,460	2,05	7,95
Aceton- d_6	CD_3COCD_3					
Chlorek metylenu	CH_2Cl_2	40,1	-96,7	-0,733	5,35	4,65
1,4-Dioksan	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	101,5	12	-0,589	3,68	6,32
Cykloheksan	C_6H_{12}	81,4	6,5	-0,631	1,43	8,57
Benzen	C_6H_6	80,1	5,5	-0,626	7,27	2,73
Pirydyna	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	115,3	-42	-0,612	6,9-8,5	1,5-3,1
Woda	H_2O	100,0	0,0	-0,721	4,8	5,2
Kwas trifluorooctowy	CF_3COOH	72,4	-15,3	—	11,6	-1,6
Dwutlenek siarki	SO_2	-10,0	-75,5	-0,812	—	—

$$\text{R-F} + \text{SbF}_5 \rightarrow \text{R}^+[\text{SbF}_6]^-$$



 **Wzorzec do pomiarów NMR**

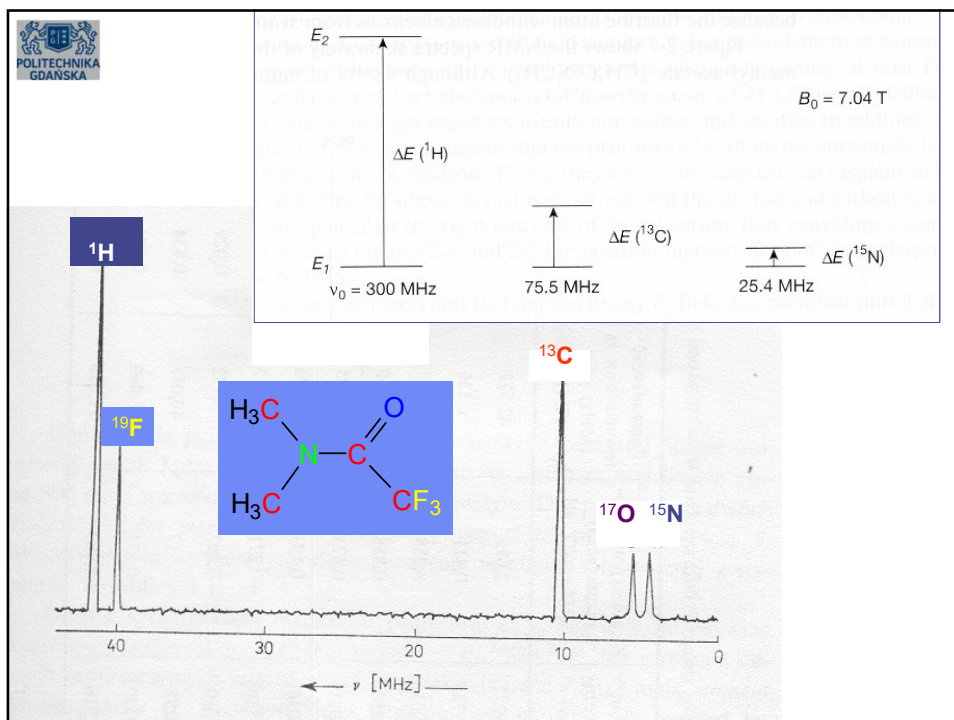
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ TMS

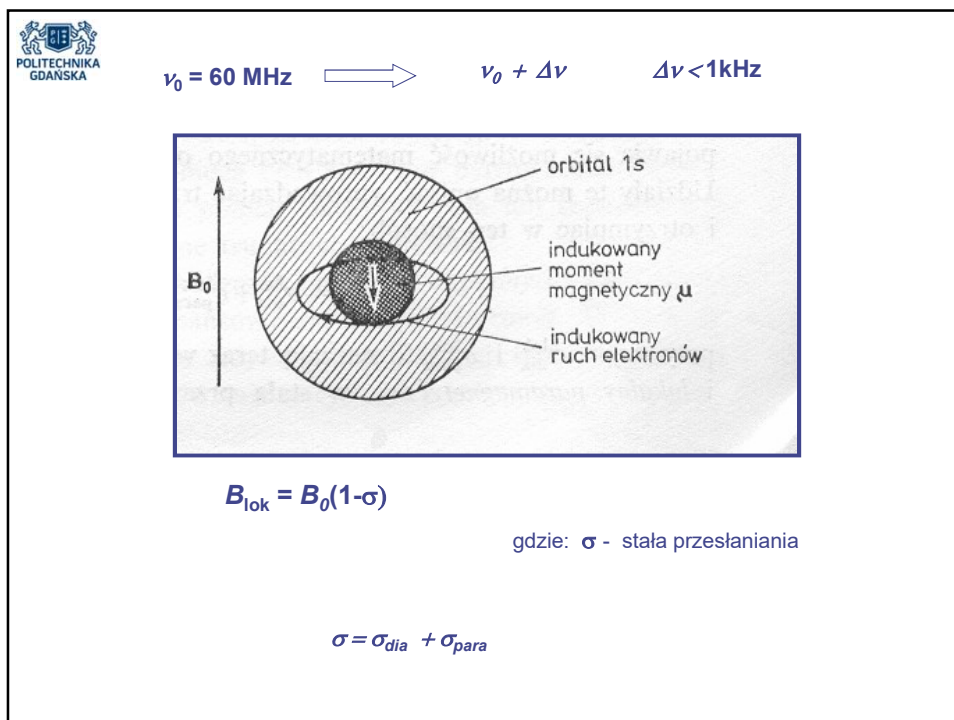
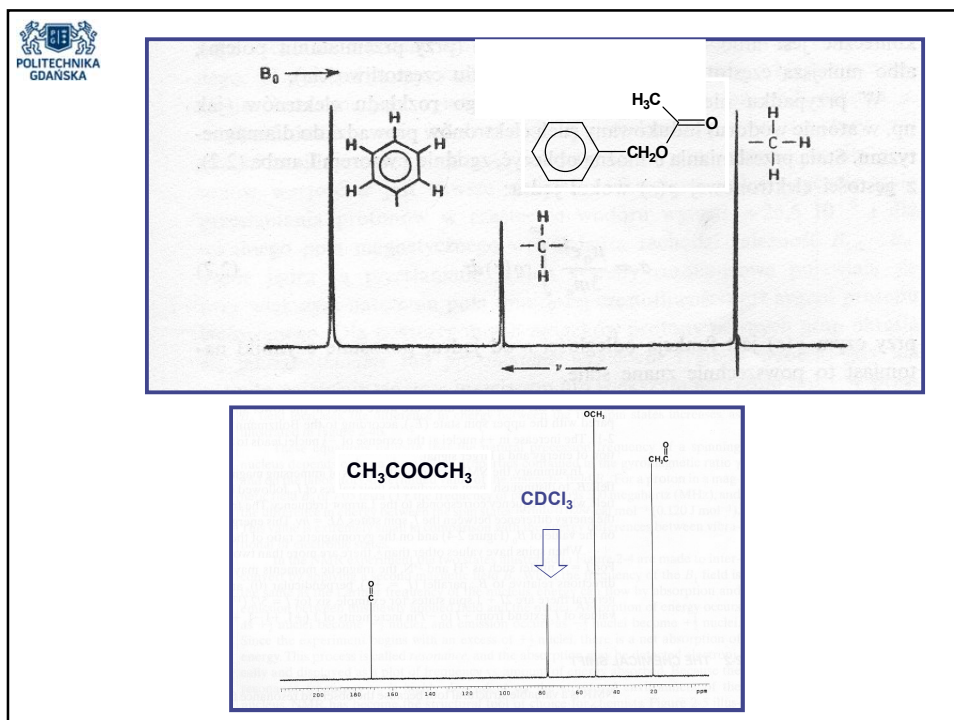
cykloheksan
 C_6H_6

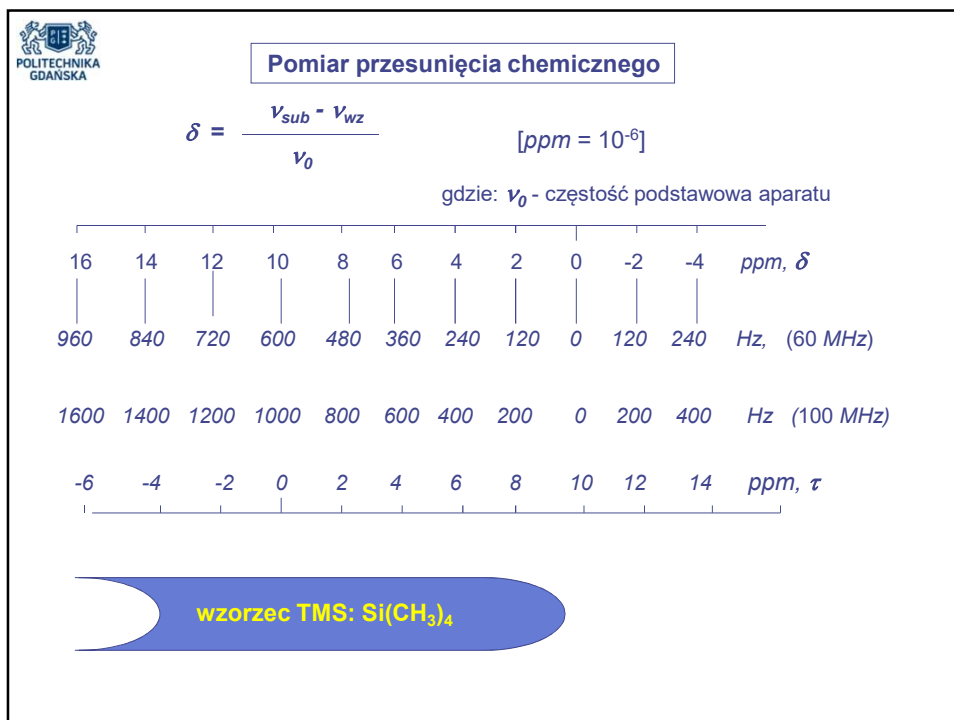
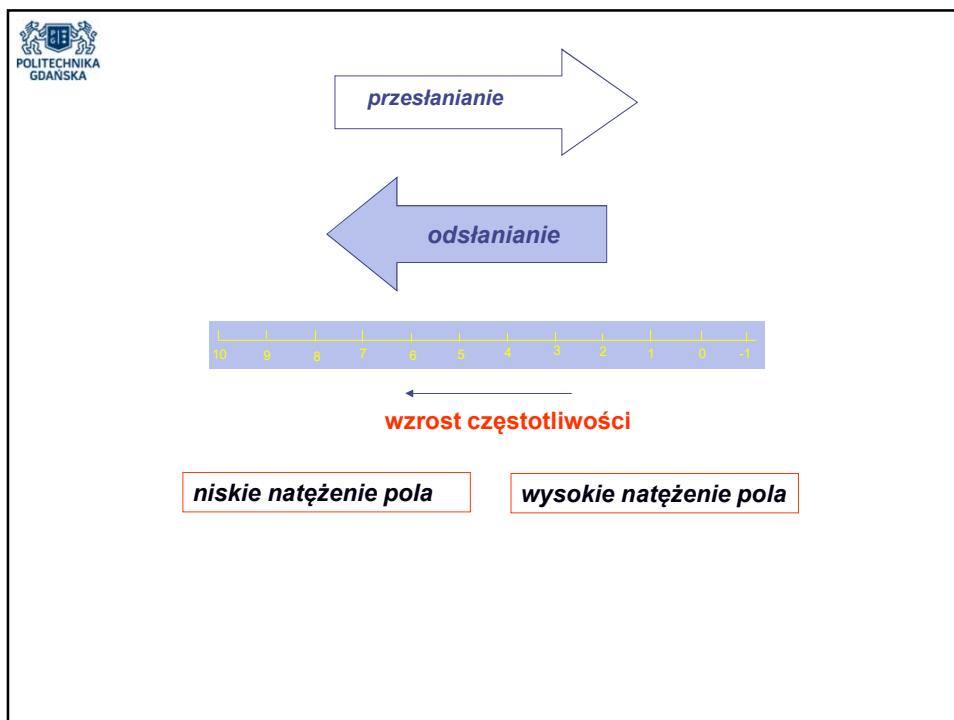
1,4-dioksan
tert-butanol

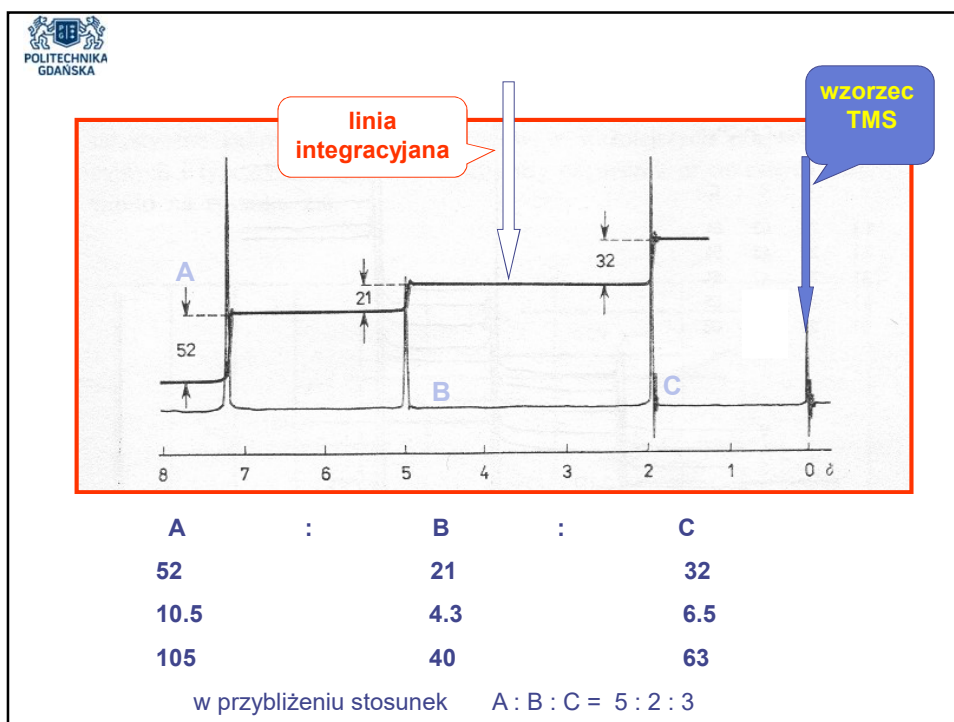
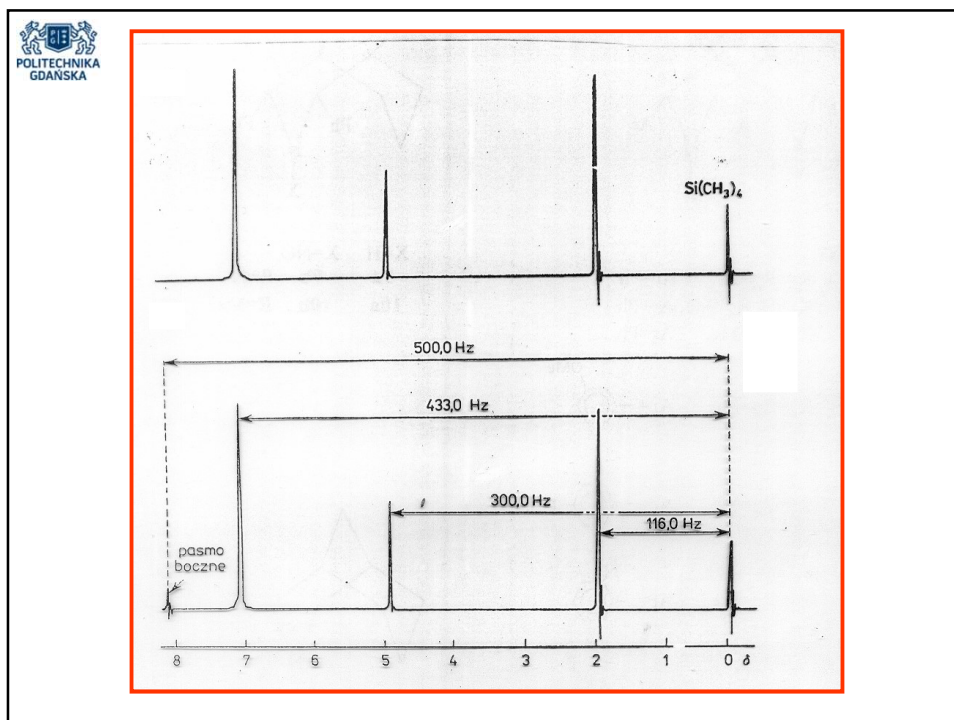
np. dla pochodnych cyklopropanu,
związków krzemoorganicznych

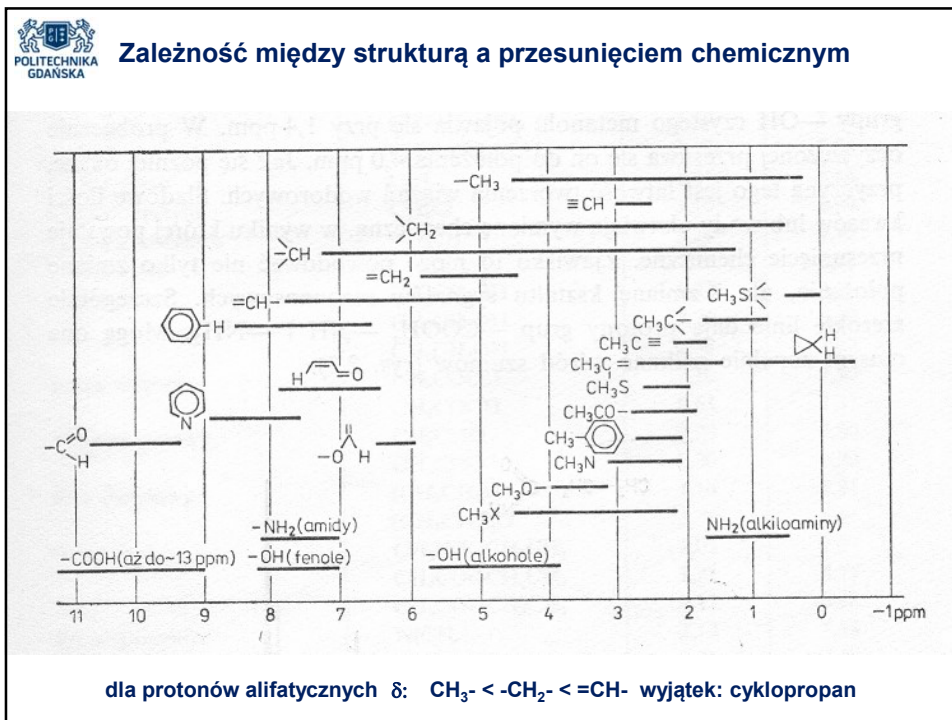
roztwory wodne











Obliczanie liczb miejsc nienasyceń dla związku o podanym wzorze ogólnym

$$\frac{(2a + 2) - b + c}{2} = a + 1 + \frac{c - b}{2}$$

Gdzie :

- a – liczba atomów IV wiązalnych
- b – liczba atomów I wiązalnych
- c – liczba atomów III wiązalnych

C_6H_6 $S = 4 \Rightarrow 3$ wiązania podwójne oraz pierścień

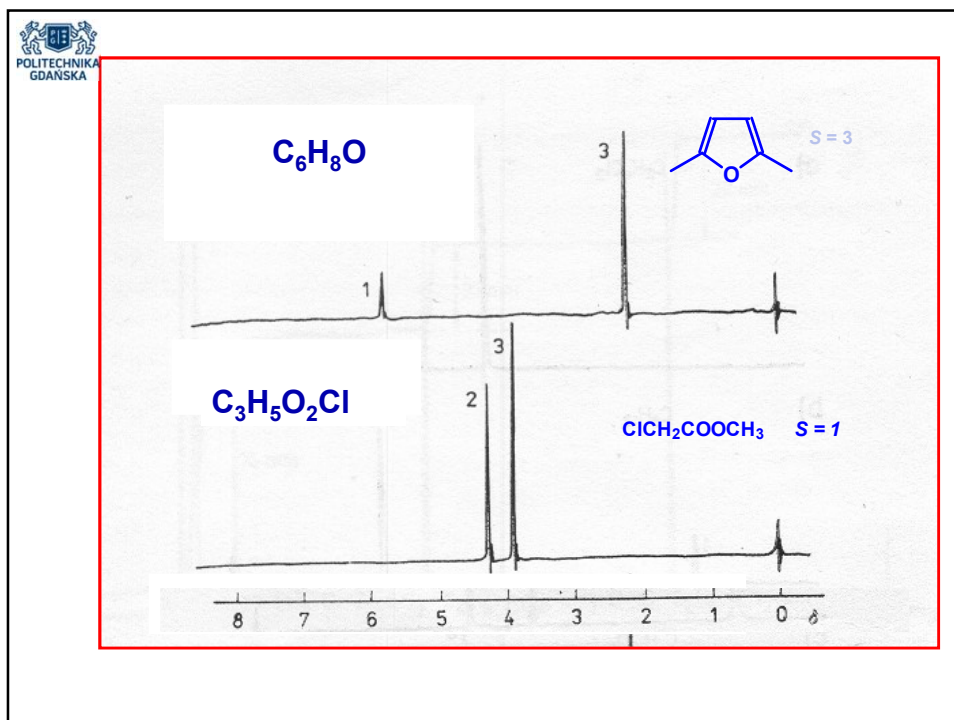
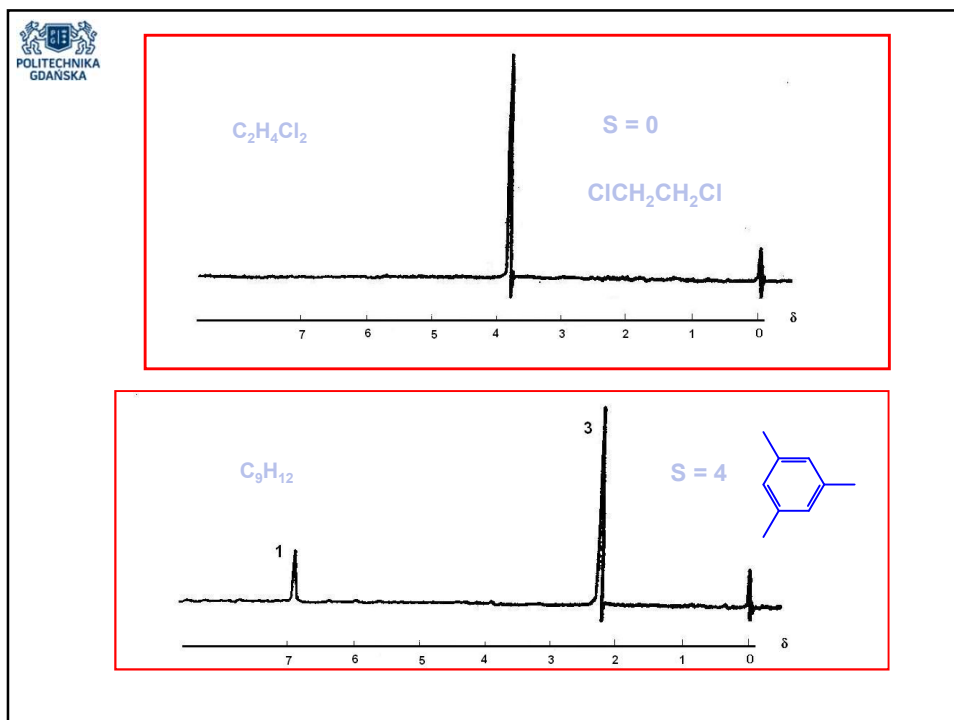
C_6H_{12} $S = 1 \Rightarrow 1$ wiązanie podwójne lub pierścień

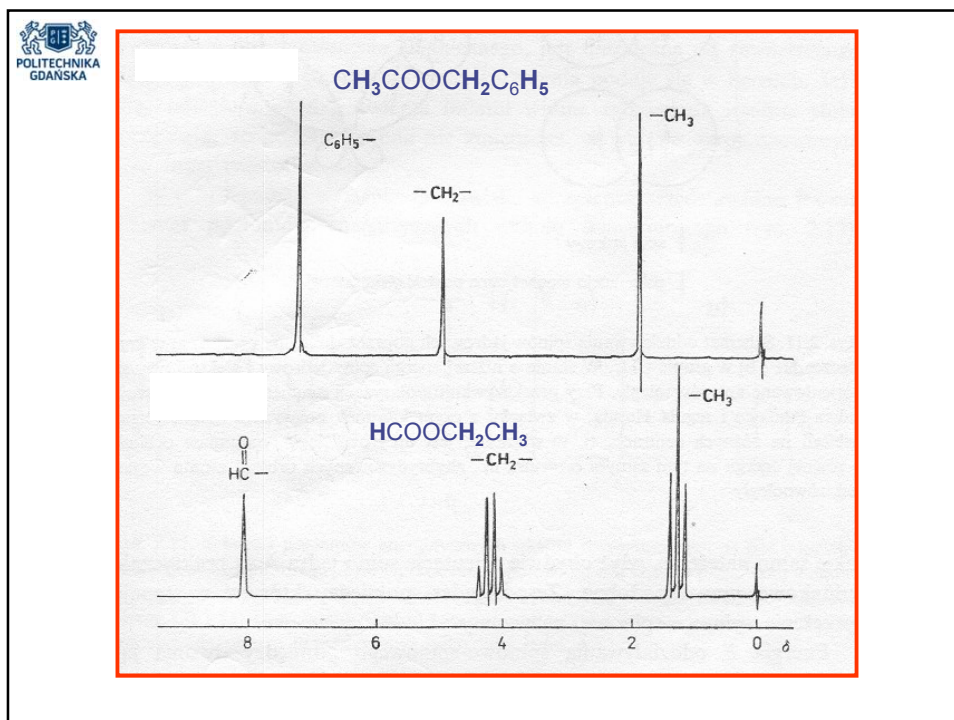
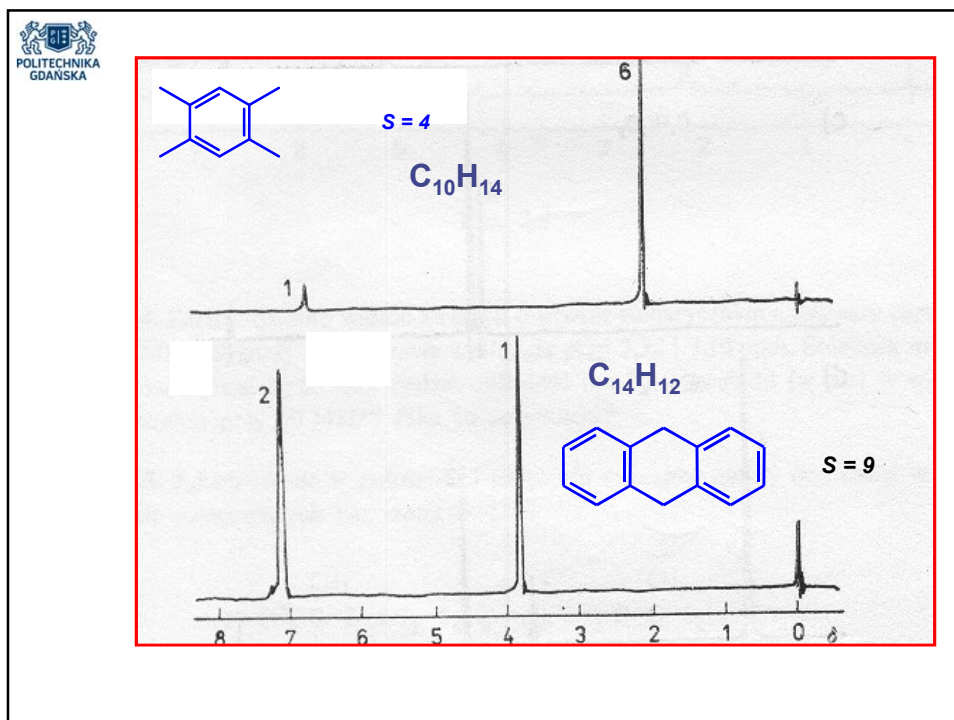
C_2H_2 $S = 2 \Rightarrow 2$ wiązania podwójne lub 1 potrójne

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ $S = 1 \Rightarrow 1$ wiązanie podwójne lub pierścień

$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ $S = 2 \Rightarrow 2$ wiązania podwójne lub 1 potrójne

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ $S = 0 \Rightarrow$ brak wiązań wielokrotnych i pierścienia





Sprężenie spinowo-spinowe

The diagram shows two nuclei, A and X, each with two possible spin states (up and down). A vertical arrow labeled B_0 indicates the direction of the external magnetic field. Below the nuclei, a legend defines the symbols: an upward arrow for 'spin jądrowy' (nuclear spin) and a downward arrow for 'polaryzacja magnetyczna powłoki elektronowej' (magnetic polarization of the electron shell). To the right, a central carbon atom (C) is shown with two overlapping orbitals, each containing a pair of electrons with opposite spins, representing the interaction of the carbon's magnetic field with the nuclei's magnetic fields.

Sprężenie spinowo-spinowe

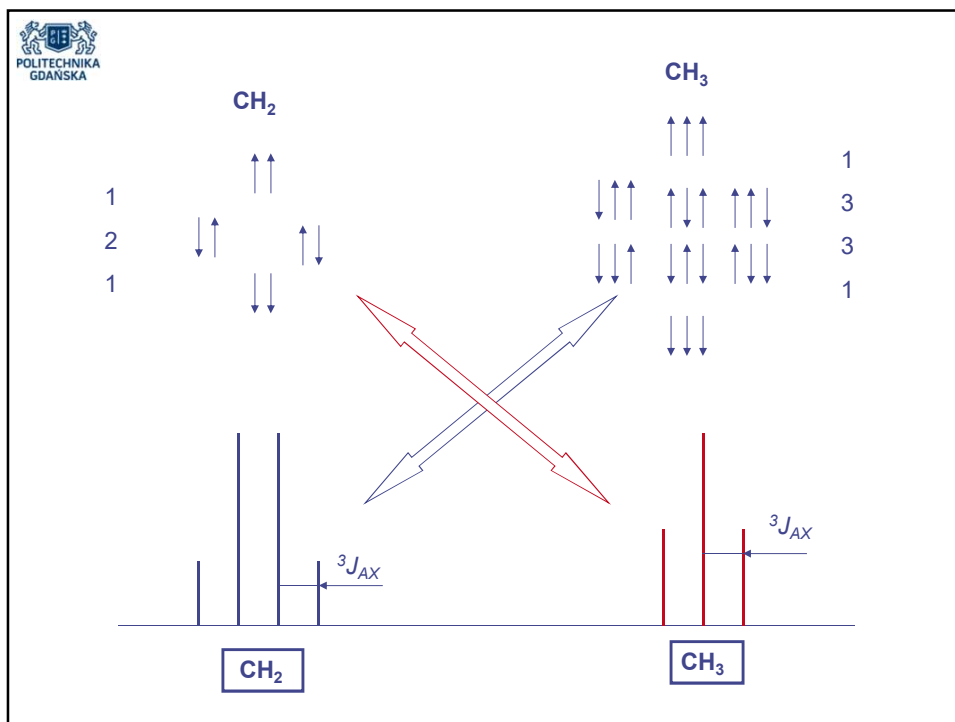
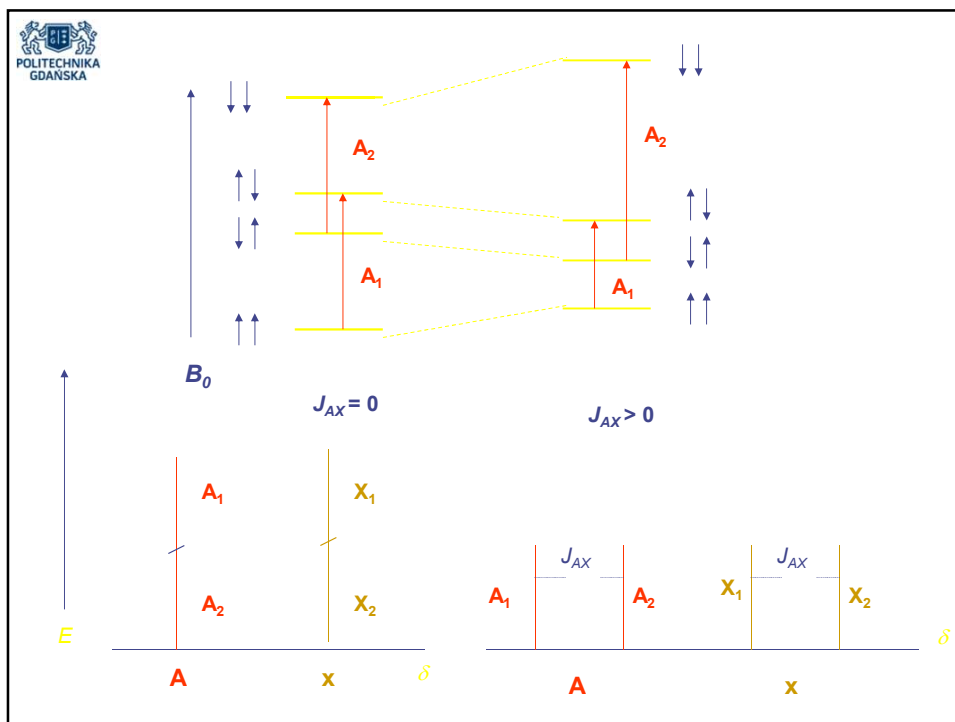
Układ spinowy – zespół spinów odizolowany od innych spinów (zespół jąder między, którymi występuje sprzężenie spinowo-spinowe)

stała sprzężenia – odległość między liniami dubletu

dla $I = \frac{1}{2}$ multipletowość = $n + 1$

$\frac{\Delta\nu_{ij}}{J_{ij}} > 6$ widmo I rzędu

The diagram illustrates the splitting of a doublet into two lines. On the left, two overlapping circles represent nuclei A and X. The top circle shows A with an up arrow and X with a down arrow. The bottom circle shows A with a down arrow and X with an up arrow. A vertical arrow labeled B_0 is to the left. Below the circles, a legend defines the symbols: an upward arrow for 'spin jądrowy' (nuclear spin) and a downward arrow for 'polaryzacja magnetyczna powłoki elektronowej' (magnetic polarization of the electron shell). To the right, a horizontal line represents the chemical shift δ . Two vertical lines represent the resulting doublet, with the distance between them labeled J_{AX} [Hz].



POLITECHNIKA GDAŃSKA

Multipletowość sygnału każdej grupy jest większa o 1 od liczby protonów w grupie sąsiedniej.

Rodzaje sprzężeń:

- przez 2 wiązania – 2J stała sprzężenia geminalnego
- przez 3 wiązania – 3J stała sprzężenia vicynalnego
- przez 4 wiązanie – 4J stała sprzężenia dalekiego zasięgu

$n + 1$

gdzie n – liczba protonów w grupie sąsiedniej

CH₂ **CH₃**

POLITECHNIKA GDAŃSKA


jądra równocenne magnetycznie: → **jądra równocenne chemicznie**

- ❖ takie samo przesunięcie chemiczne
- ❖ o takiej samej stałej sprzężenia z jądrami sąsiednimi

-CH₃ **-C(CH₃)₃**

jądra równocenne chemicznie ~~↔~~ **jądra równocenne magnetycznie:**

$J_{FH} \neq J_{FX}$ $J_{13} \neq J_{14}$

 POLITECHNIKA GDAŃSKA

$\frac{\Delta\nu_{ij}}{J_{ij}} > 6$

widma pierwszego rodzaju (I – rzędu)

dla jąder o spinowej liczbie kwantowej $I = 1/2$ multipletowość wynosi $n + 1$, gdzie n – liczba jąder w sąsiedniej grupie


jeżeli w sąsiedztwie jest kilka grup, to należy je rozpatrywać oddzielnie – kolejność rozpatrywania nie wpływa na wynik końcowy

odległość między liniami odpowiada stałej sprzężenia w [Hz]

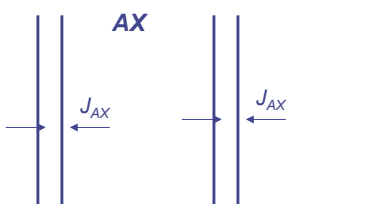
względne natężenia linii w multiplicie są zgodne z wartościami trójkąta Pascala

$n = 0$	1
1	1 1
2	1 2 1
3	1 3 3 1
4	1 4 6 4 1
5	1 5 10 10 5 1
6	1 6 15 20 15 6 1

wartość stałej sprzężenia maleje wraz ze wzrostem odległości między jądrami


 POLITECHNIKA GDAŃSKA

AX



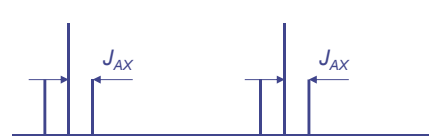
CH-CH

AX₂



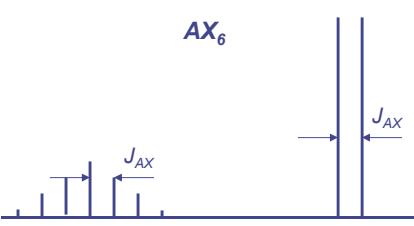
CH-CH₂

A₂X₂



CH₂-CH₂

AX₆



CH(CH₃)₂

