

Why just NMR? - Because there is hardly another technique that is so informative for so many different types of applications, and because there is no other technique that provides so much fun.

Richard Ernst

(Dlaczego właśnie NMR? - Ponieważ praktycznie żadna inna technika nie dostarcza tak wszechstronnej informacji dla tylu różnorodnych zastosowań, oraz ponieważ żadna inna technika nie zapewnia tak wspaniałej zabawy).

Jądro atomowe – wirująca kulka o pewnym ładunku dodatnim.

Z ruchem wirowym jądra związany jest jego **moment pędu** zwany **spinem jądrowym**.

Wielkość spinu zależy od **kwantowej liczby spinowej jądra, I**, która może przyjmować wartości:

$$I=0, 1/2, 1, 3/2, 2 \dots\dots$$

Kwantowa liczba spinowa jest cechą charakterystyczną danego jądra i zależy od jego budowy.

Parzysta liczba **neutronów** oraz **parzysta** liczba **protonów** – jądro posiada kwantową liczbę spinową **I=0**

Nieparzysta liczba **masowa** – jądro posiada spin połówkowy (**I=1/2, 3/2, 5/2,....**)

Nieparzysta liczba **neutronów** oraz **nieparzysta** liczba **protonów** – jądro posiada spin całkowity (**I= 1,2,3,....**)

Ogółem **118** jąder wykazuje właściwości magnetyczne

Table 1: Properties of selected nuclei

Isotope	Nuclear spin I	Resonance frequency (MHz)*	gyro magnetic ratio γ [$T^{-1} s^{-1}$]	Natural abundance [%]
1H	1/2	600.0	$2.6752 \cdot 10^8$	99.985
2H	1	92.1	$4.1065 \cdot 10^7$	0.015
^{12}C	0	-	-	98.89
^{13}C	1/2	150.9	$6.7266 \cdot 10^7$	1.11
^{14}N	1	43.3	$1.9325 \cdot 10^7$	99.63
^{15}N	1/2	60.8	$-2.7108 \cdot 10^7$	0.37
^{16}O	0	-	-	99.76
^{17}O	5/2	81.4	$-3.6267 \cdot 10^7$	0.04
^{19}F	1/2	564.5	$2.5167 \cdot 10^8$	100.0
^{31}P	1/2	242.9	$1.0829 \cdot 10^8$	100.0

*resonance frequency at a magnetic field of 14.092T

γ –współczynnik magnetogiryczny.

Współczynnik magnetogiryczny określa wielkość jądrowego dipola magnetycznego i jest cechą charakterystyczną danego jądra.

Spin jądrowy

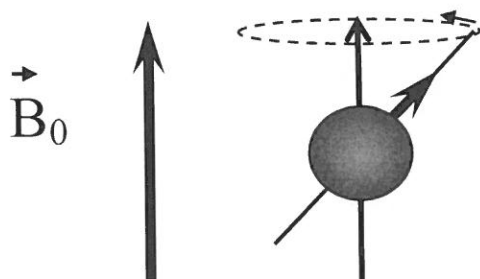
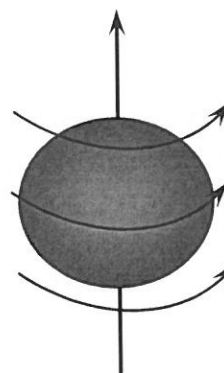
$$\mu = \gamma h I$$

m – moment magnetyczny

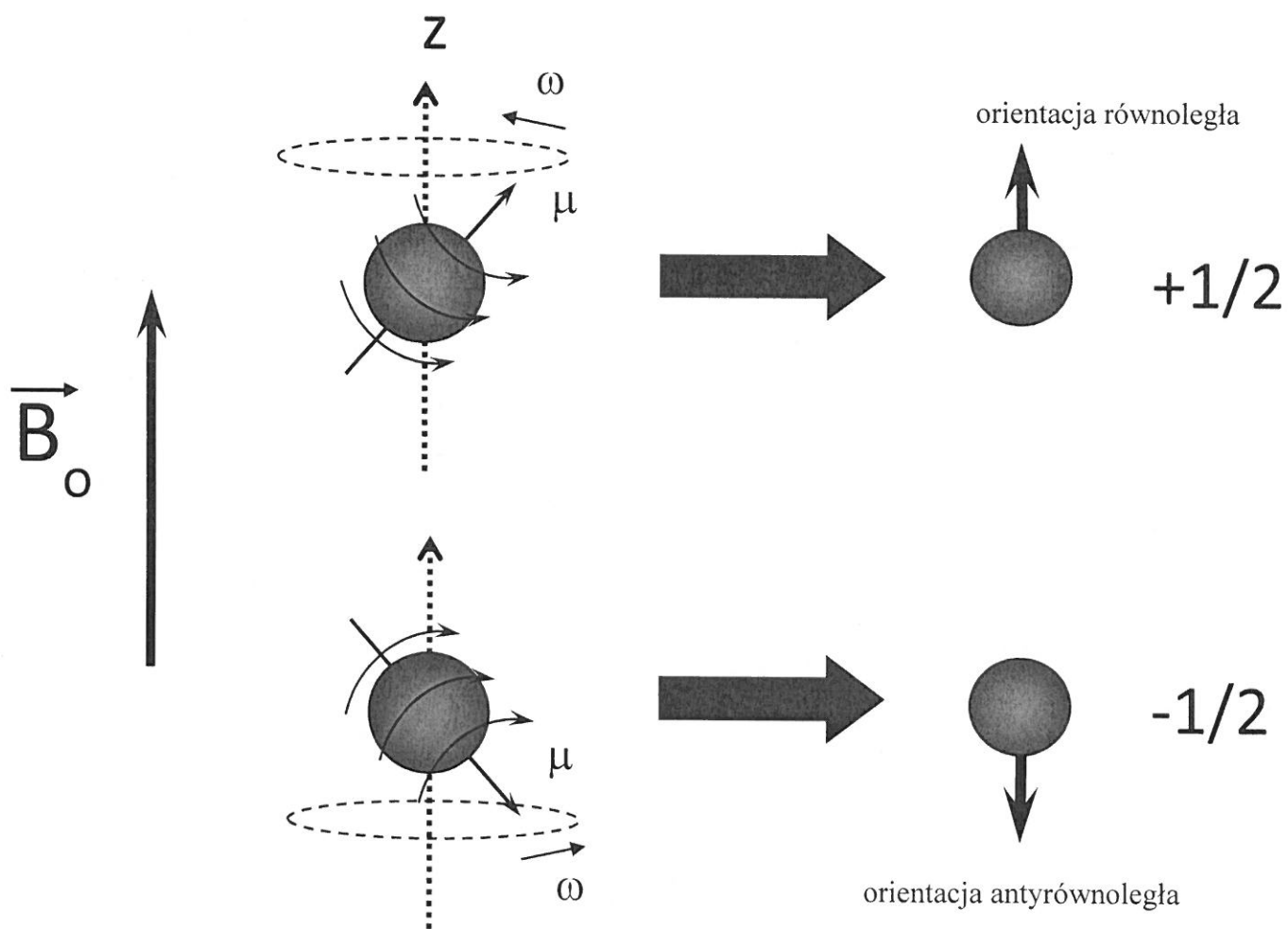
g – współczynnik magnetogiryczny (>0 lub <0)

I – kwantowa liczba spinowa

h – stała Plancka



Pole magnetyczne usiłuje ustawić momenty magnetyczne jąder równoległe do linii sił, jednakże obecność własnego momentu pędu protonów powoduje, że skutkiem działania pola jest ruch precesyjny



$$\omega = \gamma B_0 = 2\pi \nu$$

ω – częstość rezonansowa (w radianach na sekundę), zwana także częstością Larmora

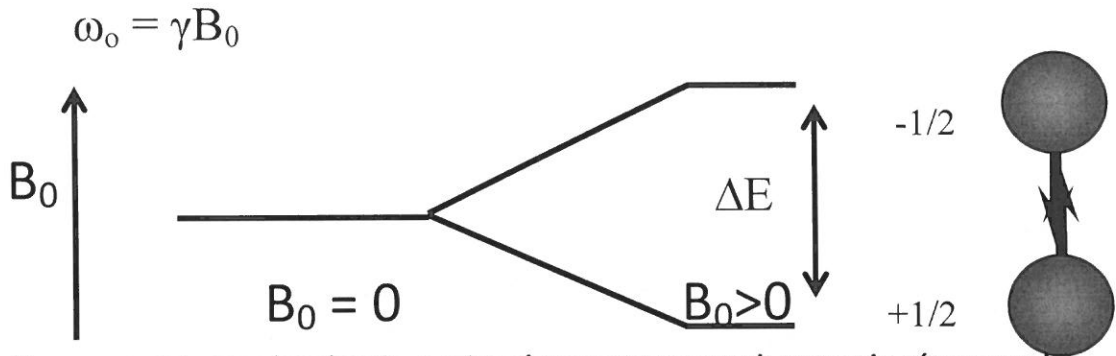
ν – częstość rezonansowa (w cyklach na sekundę, Hz)

γ – współczynnik magnetogiryczny
 B_0 – zewnętrzne pole magnetyczne (magnes)

Liczba możliwych poziomów energetycznych N dla izolowanego jądra w polu magnetycznym zależy od jego kwantowej liczby spinowej I : $N = 2I + 1$

Dozwolone stany energetyczne dla jąder o spinie $\frac{1}{2}$

$$\Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi = h\nu / 2\pi$$



Prawo Boltzmana dotyczy obsadzenia poziomów energetycznych w stanie równowagi termodynamicznej z otoczeniem i wyraża się wzorem:

k – stała Boltzmana

T – temperatura bezwzględna

$$\frac{N(\alpha)}{N(\beta)} = \exp \frac{\Delta E}{kT} = \exp \frac{\gamma h B_0}{2\pi kT}$$

ΔE dla ^1H w polu 400 MHz ($B_0 = 9.4 \text{ T}$) wynosi $3.8 \times 10^{-5} \text{ Kcal / mol}$, czyli

$N_\alpha / N_\beta = 1.000064$ *Bardzo mała różnica! Nadmiar ~ 64 spinów na milion na poziomie o mniejszej energii*

Ta różnica decyduje o czułości!

Częstotliwość (MHz)	Nadmiar jąder
60	9
100	16
200	32
300	48
400	64
600	96

Także: Czulość detekcji \sim wartość współczynnika magnetogirycznego γ :

Mała czulość detekcji: $\gamma(^{13}\text{C}) = 6.7283$

Duża czulość detekcji: $\gamma(^1\text{H}) = 26.7519$

$\gamma(^{29}\text{Si}) = -5.3190$

$\gamma(^{19}\text{F}) = 25.1815$

$\gamma(^{57}\text{Fe}) = 0.8687$

$\gamma(^3\text{H}) = 28.5350$

$\gamma(^{15}\text{N}) = -2.7126$

$\gamma(^{31}\text{P}) = 10.8394$

Wypadkowy wektor magnetyzacji.

Przeciwstawne spiny wzajemnie się znoszą, obserwowana magnetyzacja pochodzi od bardzo niewielkiego nadmiaru spinów w niższym stanie energetycznym (spiny α). Jest to więc bardzo niewielki sygnał, wymagający dużego wzmocnienia, a przy tym unikania zakłóceń i zniekształceń.

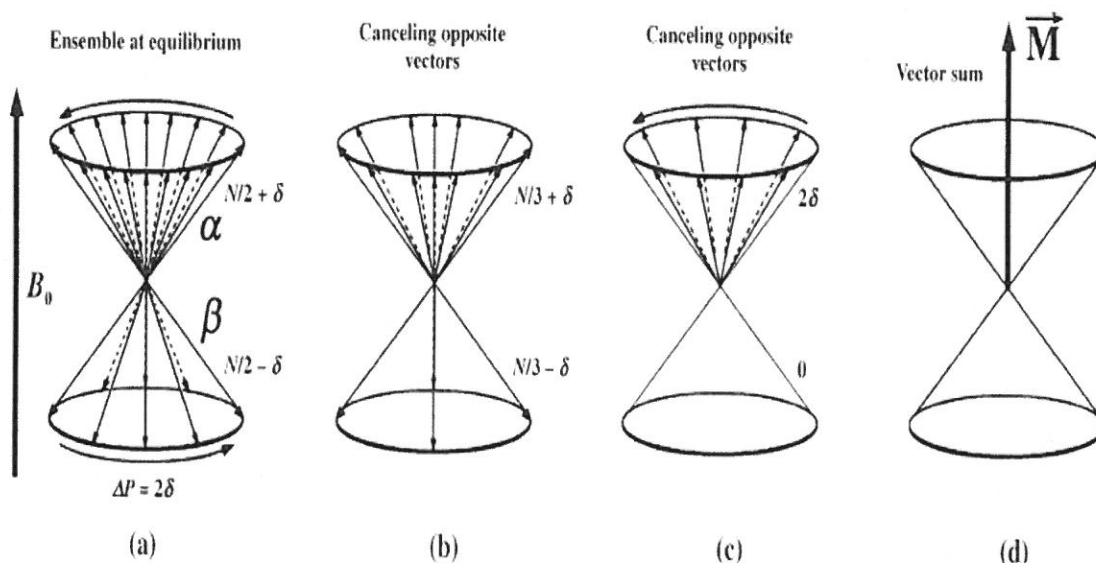


Figure 5.3

EKRANOWANIE JĄDER

Elektrony, znajdując się w ciągłym ruchu, oddziałują z polem magnetycznym – następuje modyfikacja ich ruchu. Ten ruch wytwarza dodatkowe słabe pole magnetyczne, co przejawia się jako **ekranowanie** jąder przez elektrony. Ponieważ indukowane pole zależy od odległości do poruszającej się naładowanej cząstki, największe znaczenie dla ekranowania danego jądra mają elektrony znajdujące się w bezpośrednim jego sąsiedztwie.

Wielkość i kierunek indukowanego lokalnego pola ekranującego jest różna w różnych miejscach danej cząsteczki, co prowadzi do różnicowania położenia sygnałów w widmie NMR.

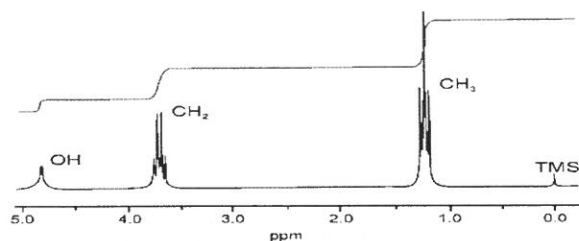
Efekty ekranowania są bardzo słabe, np. dla $^1\text{H} \sim 10^{-5}$, dla ^{13}C oraz $^{15}\text{N} \sim 10^{-4}$

Słabe lokalne pola magnetyczne (B_{lok}) generowane są przez krążące elektrony. Te lokalne pola magnetyczne mogą wzmacniać lub osłabiać zewnętrzne pole. Na ogół otoczenie elektronowe osłabia pole magnetyczne docierające do jądra.

Jądra "widzą" efektywne pole magnetyczne (B_{eff}) mniejsze niż zewnętrzne pole

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

σ – stała ekranowania (zależy od gęstości elektronowej oraz od struktury związku)



Przykład HO-CH₂-CH₃

Precyzyjne określenie początku skali, czyli położenia hipotetycznego sygnału nieekranowanego jądra jest zadaniem bardzo trudnym. Operowanie bezwzględna skalą ekranowania – bardzo niewygodne. Wprowadzono dlatego umowną skalę przesunięć chemicznych.

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\text{częstość obserwacyjna}} \times 10^6$$

Przesunięcie chemiczne (δ) jest skalą względną więc jest niezależne od B_0 . Taka sama wartość (δ) dla magnezów 400 MHz i 700 MHz. Np. dla mono- di- oraz tribromometanu:

Przy 90 MHz:

$$\delta(\text{CHBr}_3) = \frac{614}{90 \times 10^6} \times 10^6 = 6.82 \quad \delta(\text{CH}_2\text{Br}_2) = \frac{441}{90 \times 10^6} \times 10^6 = 4.90 \quad \delta(\text{CH}_3\text{Br}) = \frac{237}{90 \times 10^6} \times 10^6 = 2.63$$

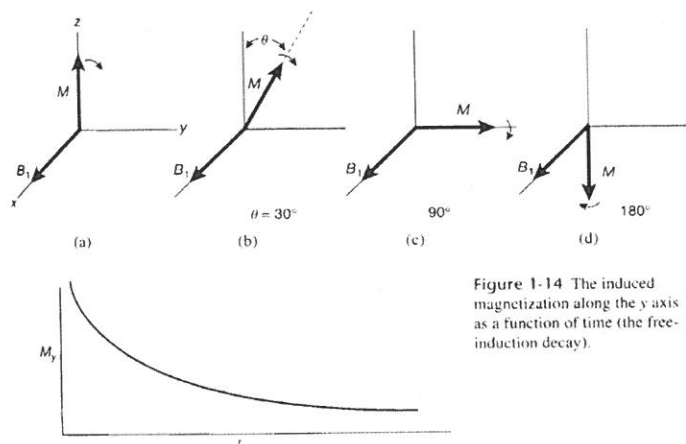
Przy 300 MHz:

$$\delta(\text{CHBr}_3) = \frac{2046}{300 \times 10^6} \times 10^6 = 6.82 \quad \delta(\text{CH}_2\text{Br}_2) = \frac{1470}{300 \times 10^6} \times 10^6 = 4.90 \quad \delta(\text{CH}_3\text{Br}) = \frac{789}{300 \times 10^6} \times 10^6 = 2.63$$

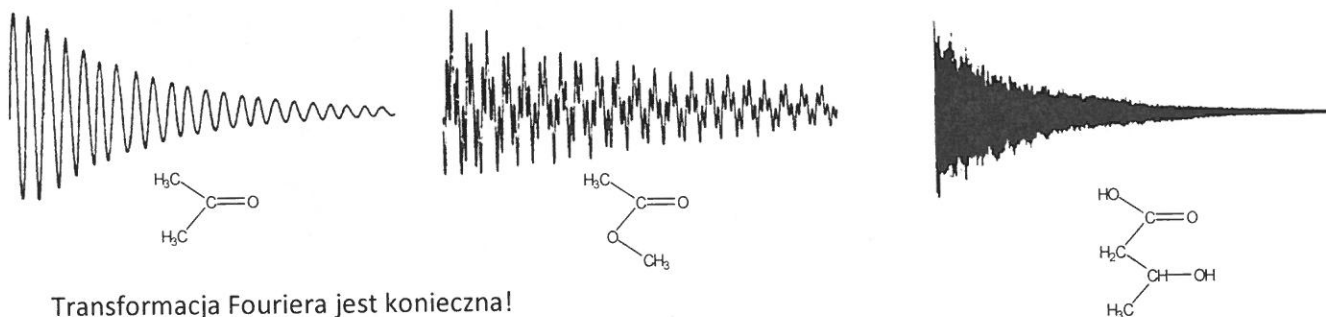
Sąsiadujące ze sobą jadra znajdują się w jednym z dwóch stanów energetycznych i jest to sytuacja zupełnie przypadkowa. Zatem gdy jest sąsiadujące jądro (a zwłaszcza kilka), możliwe są subtelne różnice pola lokalnego. Na przykładzie protonu metinowego w dichloroetanie:

$\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\alpha\beta$	$\alpha\beta\beta$	$\beta\beta\beta$
	$\alpha\beta\alpha$	$\beta\alpha\beta$	
	$\beta\alpha\alpha$	$\beta\beta\alpha$	
$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$

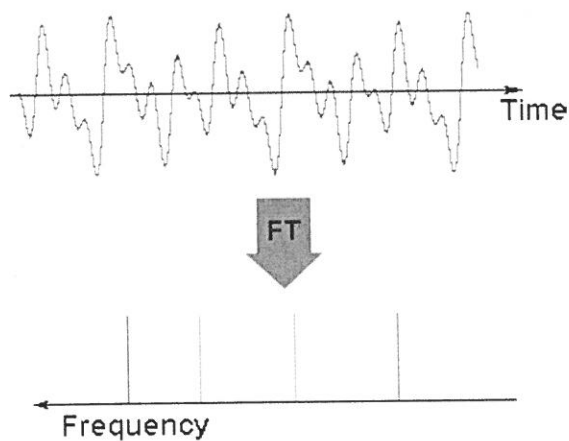
częstotliwością. Powrót do równowagi w czasie rejestrowany jest jako tzw. FID (Free Induction Decay) i przedstawia nałożone i zmieszane wszystkie częstotliwości precesji występujące w próbce. By możliwa była analiza widma, FID poddawany jest transformacji Fouriera, operacji matematycznej, przekształcającej go z domeny czasu w domenę częstotliwości.



Nawet niewielkie skomplikowanie cząsteczki daje bardzo skomplikowany obraz FID:



Transformacja Fouriera jest konieczna!



PODSUMOWANIE

Każde jądro atomowe może przyjąć jeden z dwóch stanów: zgodny z kierunkiem pola (α) lub przeciwny do kierunku pola (β).

Jądra wykonują ruch precesyjny wokół osi z, a oś spinu zatacza stożkowy kształt o kącie 45° lub 135° z częstotliwością zależną od wielkości pola B_0 i współczynnika żyromagnetycznego jądra (γ). Jest to częstota Larmora.

Stan α („up”) ma energię niższą niż stan β („down”). Różnica energii tych stanów jest proporcjonalna do B_0 .

W stanie równowagi termicznej nieco więcej niż połowa spinów jest w pozycji α . Ten nadmiar jest bardzo mały (jeden spin na 10^5). Mimo, że spiny dokonują precesji z taką samą częstotliwością (prędkością kątową), ich fazy są przypadkowe (wachlarz spinów).

Magnetyzacja wypadkowa próbki materii to suma wektorowa jądrowych wektorów magnetycznych. Można sobie wyobrazić, że każde jądro znajdzie się w początku układu współrzędnych a wektor wypadkowy pokryje się z osią z. Przeciwnie spiny znoszą się wzajemnie, mierzalna jest jedynie magnetyzacja pochodząca od spinów nadmiarowych (w ilości 10^{-5}), a więc bardzo mała.

Impuls o częstotliwości radiowej (zgodnej z częstotliwością Larmora) porządkuje spiny i skupia je wokół jednej fazy precesji. Po ustaniu impulsu spiny zataczają stożek początkowo w zgodnej fazie, a następnie zaczynają się rozogniskowywać (*relaksacja poprzeczna* T_2). Dopóki fazy spinów się nie rozejdą, widzimy efekt rotacji wypadkowej magnetyzacji jako indukowany prąd w cewce odbiorczej. Ten sygnał ma postać oscylującą (z częstotliwością precesji) i stopniowo zanika w miarę relaksacji. (FID- Free Induction Decay). FID niesie informację o częstotliwości precesji – przesunięciu chemicznym danego jądra; amplitudzie indukowanego sygnału – wysokości (intensywności) sygnału oraz fazie sygnału.

Komponent M_z magnetyzacji odpowiada różnicy obsadzeń między α a β . Jeżeli przyłożymy impuls 90° , który „kładzie” wektor sumaryczny w płaszczyznę xy, obsadzenie spinów wyrównuje się. Zaraz po tym spiny zaczynają spadać z wyższego poziomu na niższy, aż do osiągnięcia równowagi termicznej. Odbudowuje to M_z , a proces ten to *relaksacja podłużna* T_1 .

Impuls 180° to impuls na tyle silny, że *odwraca* proporcje obsadzenia poziomów α i β , przez co wypadkowa magnetyzacja ma wielkość $= -M_z$. Jest to najwyższe możliwe odchylenie od stanu równowagi, jakie może wywołać impuls radiowy. Po zaniku pulsu wektor $-M_z$ maleje, przechodzi przez wartość 0 i odtwarza M_z . Proces ten przebiega wykładniczo.

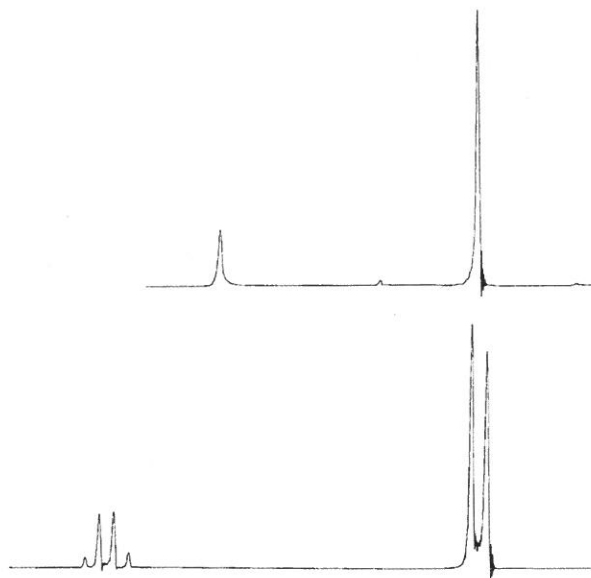
DYNAMIKA

Jeżeli cząsteczka występuje w kilku szybko zmieniających się formach, będących w równowadze dynamicznej, to zależnie od szybkości przechodzenia tych form wzajemnie w siebie proces ten może zostać uchwyciony przez NMR lub też częstość przemian będzie znacznie większa od częstości rezonansowej i zarejestrowany zostanie stan uśredniony.

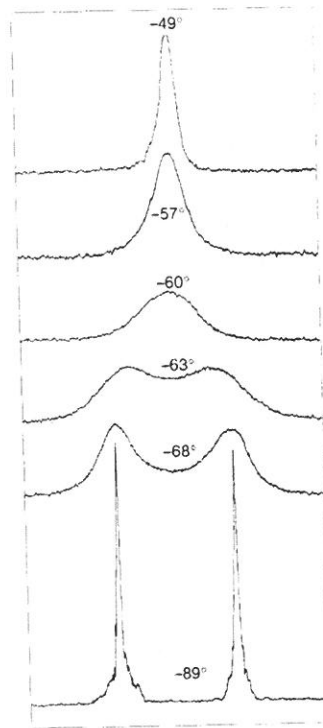
Ponieważ szybkość przemian równowagowych jest zwykle zależna od czynników zewnętrznych (temperatura, rozpuszczalnik, stężenie), daje to szerokie pole do badania form biorących udział w równowadze,

Jeżeli mamy do czynienia z procesem nieodwracalnym, to o ile szybkość procesu (np. reakcji chemicznej) nie przekracza szybkości rejestracji widma, możliwe jest śledzenie w reakcji jej produktów pośrednich i badanie kinetyki.

Możliwy zakres badań to procesy o barierze energetycznej powyżej ok. 8 kcal/mol. Zwykle rotacja wokół wiązania s wynosi ~ 5 kcal/mol i widzimy uśredniony sygnał konformerów, jeżeli jednak rotacja jest zahamowana, to mierzymy sygnały obu poszczególnych form.



Metanol w temp. pokojowej (górne widmo) i w -30°C



Cykloheksan d_{11}

Częstość wymiany mierzona tą metodą - od 10 do 10^4 Hz. W dużym przybliżeniu rozdzielanie pików dwóch form w Hz odpowiada szybkości przemiany w temperaturze koalescencji (T_c , stała szybkości k w s^{-1})

$$k_c = \pi \Delta\nu / \sqrt{2}, \quad E_{\text{act}} = 2,3RT_c [10,32 + \log(T_c/k_c)]$$



W wyższej temperaturze grupy metylowe stają się równocenne (bariera 18 kcal/mol)

Badanie procesów wolniejszych, które nie osiągają koalescencji pików nawet w najwyższej możliwej temperaturze (wynikającej z ograniczeń aparatury, punktu wrzenia rozpuszczalnika, wrażliwości próbki) można prowadzić przez transfer magnetyzacji. Ciągłe naświetlanie (wysycanie) jednego z pików powoduje, że proces wymiany przenosi nasycenie na drugi pik i zmniejsza jego intensywność. Stopień tej zmiany zależy od szybkości wymiany dwóch form. Daje się w ten sposób mierzyć szybkości w zakresie 10^{-3} do 10^1 s^{-1} .