

Παράμετροι NMR



Χημική Μετατόπιση



Σταθερά Σύζευξης



Ένταση κορυφής (ολοκλήρωμα)



Απόσταση μεταξύ πυρήνων (NOE)



Μοριακή κίνηση (δυναμική)

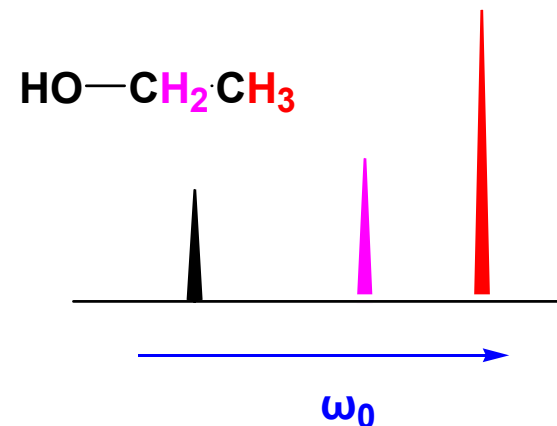
Χημική μετατόπιση

Εάν όλοι οι πυρήνες σ' ένα μόριο είχαν την ίδια συχνότητα συντονισμού, ω_0 , τότε το NMR δεν θα ήταν χρήσιμο. Ευτυχώς όμως, η συχνότητα συντονισμού των πυρήνων στο μόριο επηρεάζεται από το χημικό περιβάλλον, το οποίο τροποποιεί το μαγνητικό πεδίο που αισθάνονται οι πυρήνες, ακόμα και του ίδιου τύπου (π.χ. πρωτόνια).

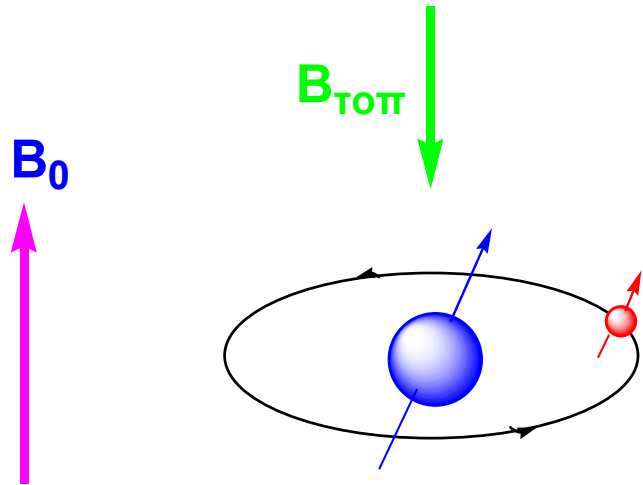
Το αποτελεσματικό μαγνητικό πεδίο, B_{eff} , που αισθάνονται οι πυρήνες λόγω του τοπικού πεδίου, $B_{\text{τοπ}}$, που δημιουργεί το χημικό περιβάλλον είναι

$$B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{τοπ}} \quad \text{---} \quad B_{\text{eff}} = B_0 (1 - \sigma)$$
$$\omega_{\text{eff}} = \gamma (1 - \sigma) B_0 \quad \text{---} \quad \omega_{\text{eff}} = \omega_0 (1 - \sigma)$$

Η σταθερά αναλογίας σ ονομάζεται **σταθερά προστασίας ή θωράκισης** του πυρήνα και τιμή της εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων, τους οποίους θα εξετάσουμε στη συνέχεια.



Χημική μετατόπιση (συνέχεια)



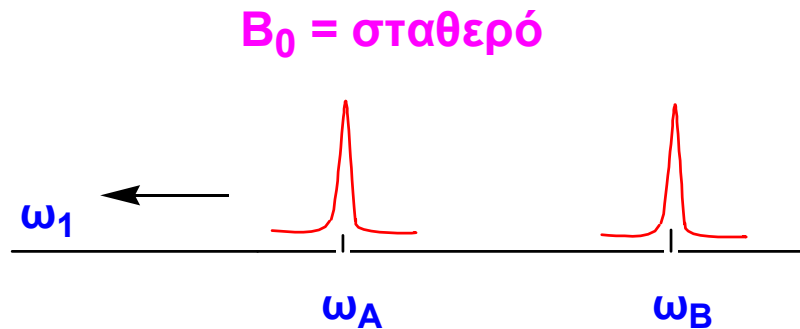
Κανόνας του Lenz

$$B_{\text{τοπ}} = \sigma B_0$$

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

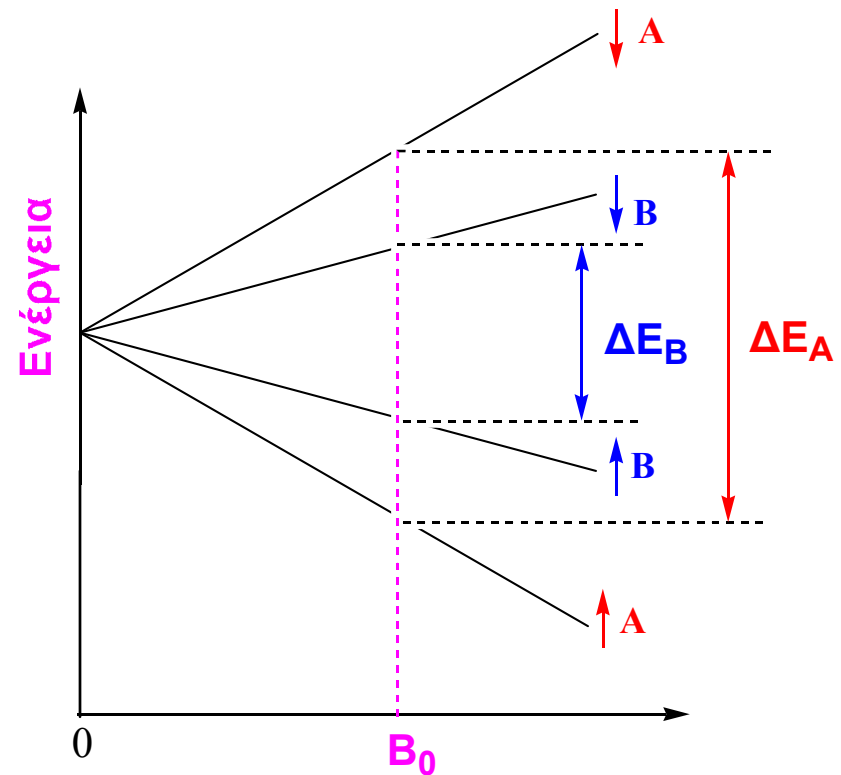
Μέθοδος συνεχόμενου κύματος (Continuous Wave, CW)

Παλαιότερα, η λήψη φασμάτων NMR γινόταν με δύο τρόπους. Κατά τον πρώτο, το πεδίο B_0 διατηρείται σταθερό, ενώ μεταβάλλεται η συχνότητα ω_1 (σάρωση συχνότητας).



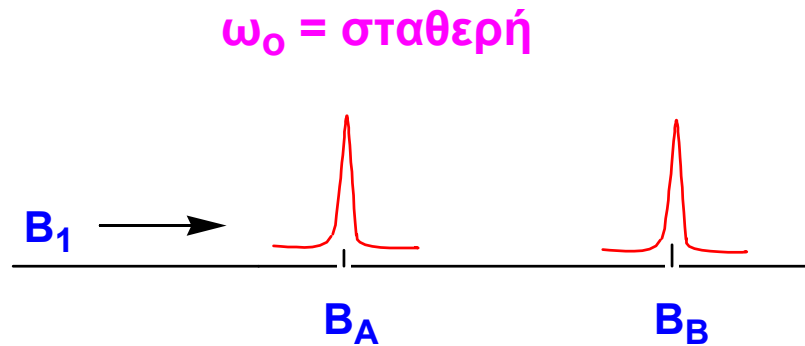
$$\omega_A = \frac{\Delta E_A}{h} \quad \omega_B = \frac{\Delta E_B}{h}$$

$$\omega_A - \omega_B = \text{χημική μετατόπιση}$$

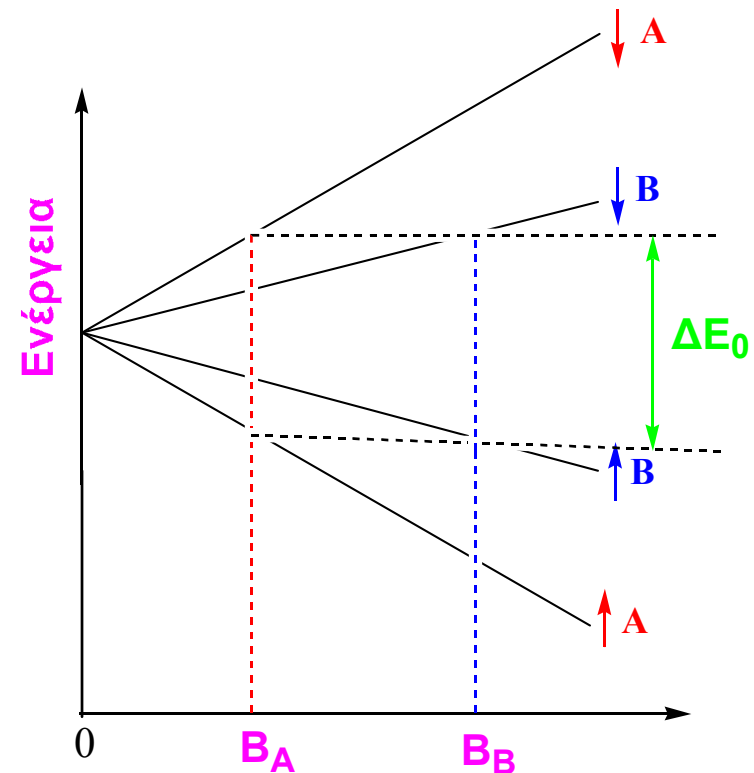


Μέθοδος συνεχόμενου κύματος (συνέχεια)

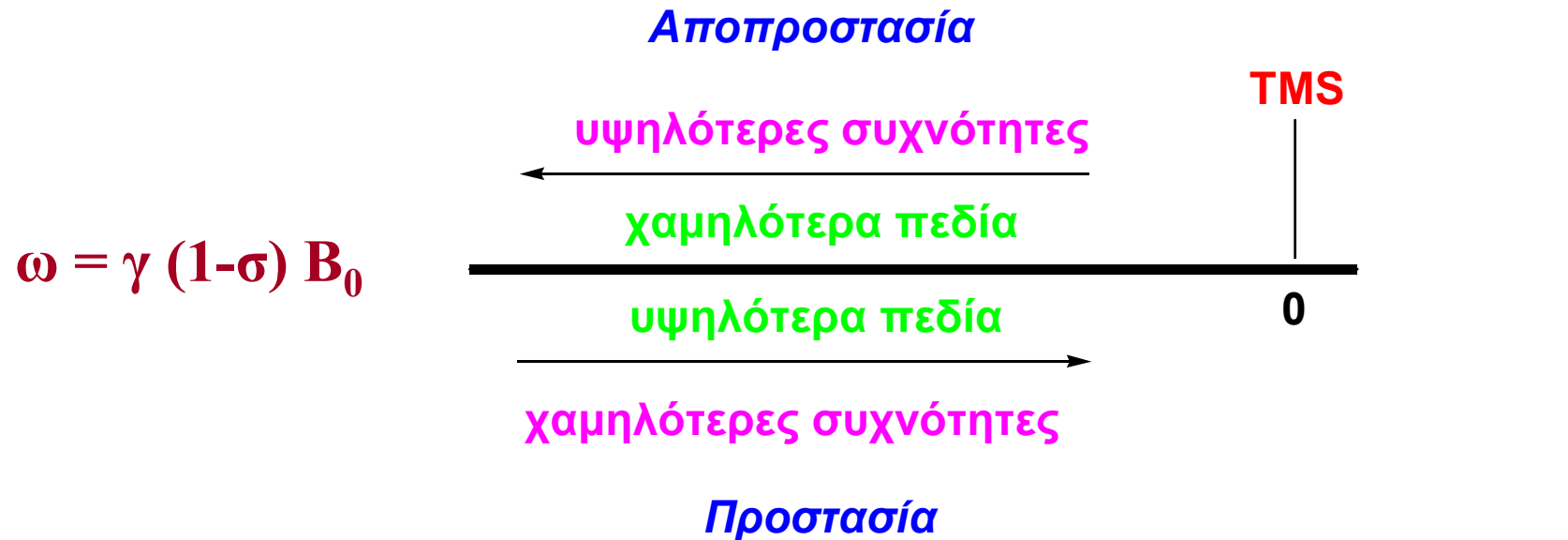
Κατά τον δεύτερο τρόπο, η συχνότητα ω_0 διατηρείται σταθερή, ενώ μεταβάλλεται το πεδίο B_1 (σάρωση πεδίου).



$$B_A = \frac{\omega_0}{\gamma_A} \quad B_B = \frac{\omega_0}{\gamma_B}$$



Προστασία, αποπροστασία και χημική μετατόπιση



Προστασία

χαμηλότερες συχνότητες
υψηλότερα πεδία
μικρότερες χημικές μετατοπίσεις

Αποπροστασία

υψηλότερες συχνότητες
χαμηλότερα πεδία
μεγαλύτερες χημικές μετατοπίσεις

Κλίμακα δ

Για να ορίσουμε τη θέση των κορυφών στο φάσμα, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη συχνότητα ω_0 (Hz). Επειδή όμως το $B_{\text{τοπ}}$ είναι πάρα πολύ μικρό σε σχέση με το B_0 , η περιοχή των συχνοτήτων, όπου εμφανίζονται οι κορυφές θα είναι πολύ μικρή (της τάξης των kHz) σε σχέση με την απόλυτη συχνότητα (της τάξης των MHz). Έτσι, χρησιμοποιούμε μια σχετική κλίμακα, δ , της οποίας η αρχή ορίζεται από μία **ουσία αναφοράς**.

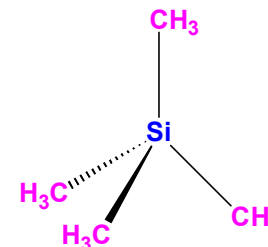
$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}} \text{ ppm (parts per million)}$$

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_0} \times 10^6$$

Επειδή η δ είναι σχετική κλίμακα, έχει την ίδια τιμή σε οποιοδήποτε μαγνητικό πεδίο.

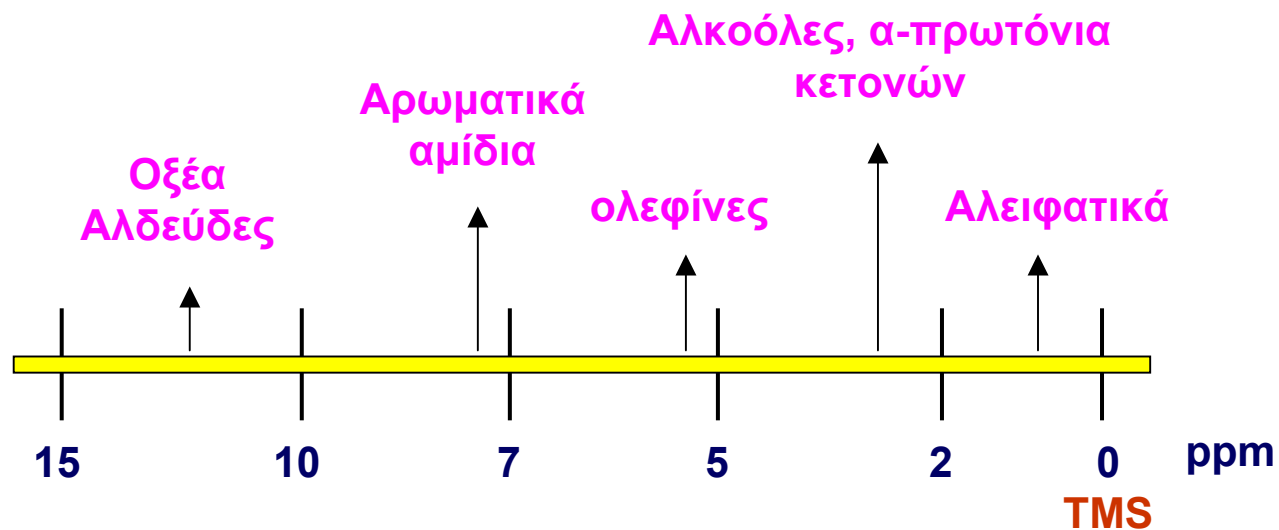
τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS)

$$\delta = 0 \text{ ppm}$$

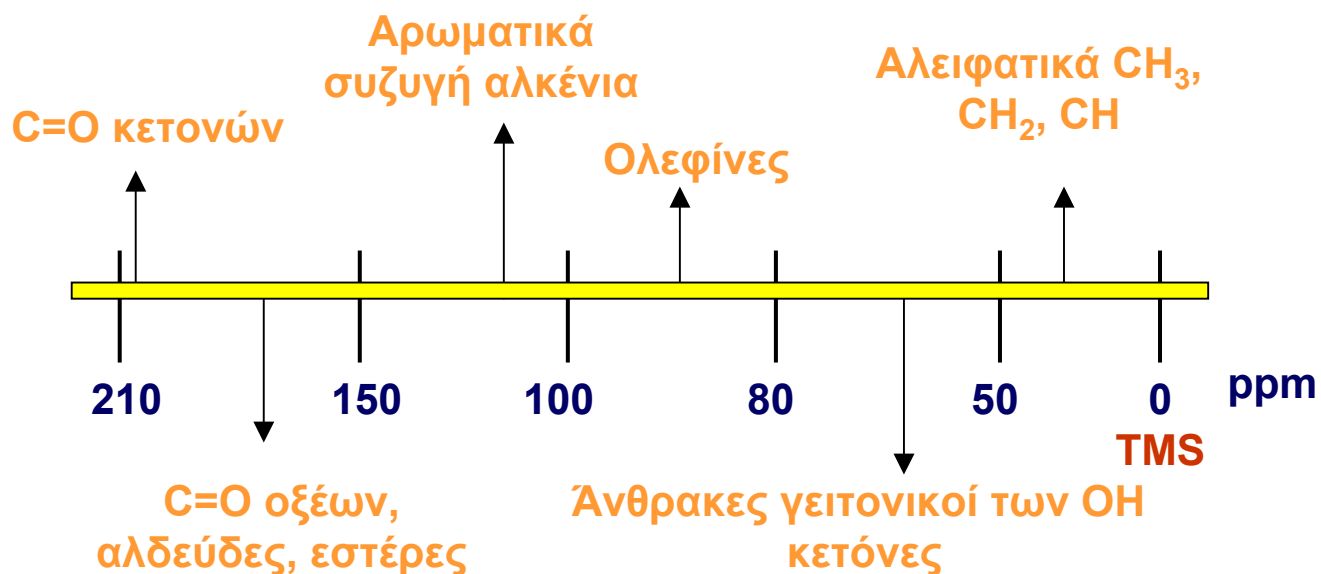


Κλίμακες δ για πυρήνες ^1H και ^{13}C

Για πρωτόνια ~ 15 ppm:

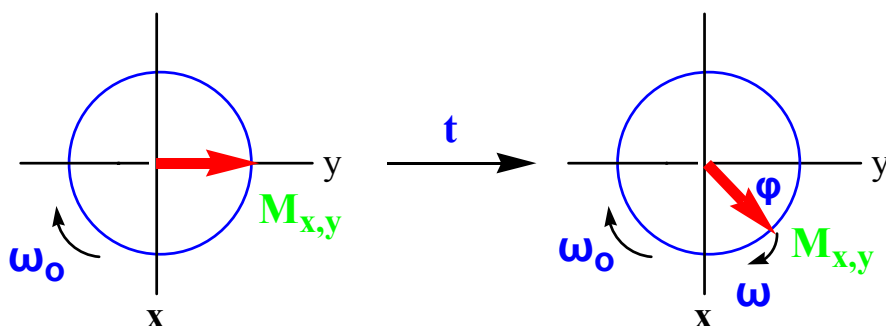


Για πυρήνες ^{13}C , ~ 220 ppm:



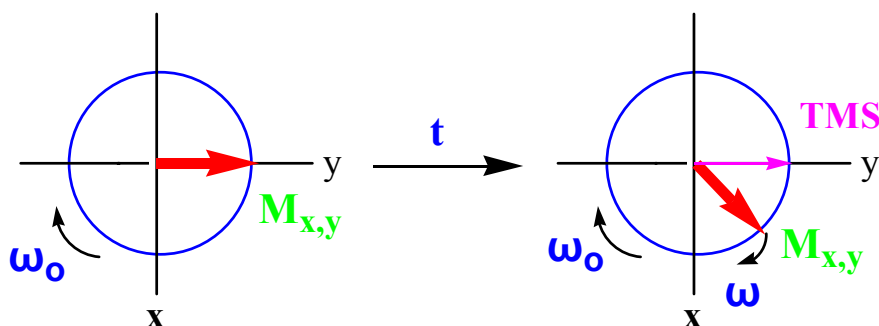
Χημική μετατόπιση στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς

Όταν η $M_{x,y}$ κινείται με συχνότητα ω μεγαλύτερη (ή και μικρότερη) από την συχνότητα περιστροφής του Π.Σ.Α., ω_0 , δηλαδή **εκτός συντονισμού** $[(\omega - \omega_0) \neq 0]$, τότε θα σχηματίζει γωνία φ με τον άξονα y .



$$\omega - \omega_0 \neq 0$$

$$\varphi = (\omega - \omega_0) * t$$



Η χημική μετατόπιση ως προς το TMS, το οποίο θεωρούμε ότι έχει την ίδια συχνότητα περιστροφής με το Π.Σ.Α.

$$\omega_{\text{TMS}} = \omega_0$$