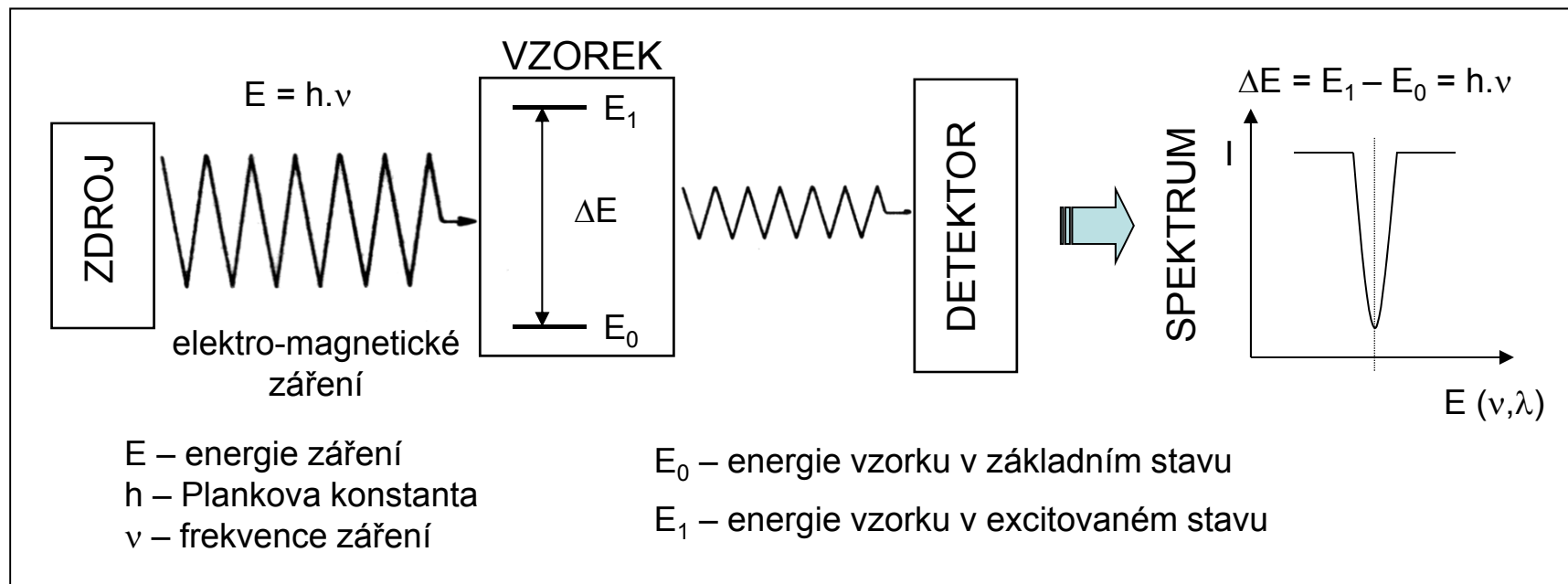


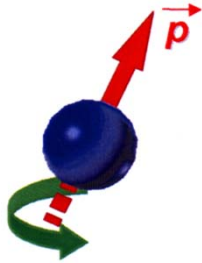
Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Nukleární magnetické rezonance (NMR) – princip

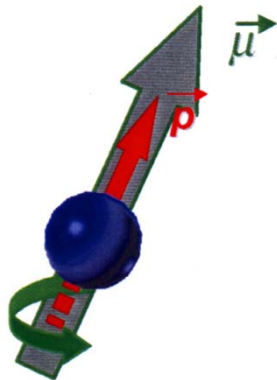


Spektroskopie	E [eV]	záření	typ excitace
Mössbauerova	10^5	γ -záření	atomová jádra
elektronová (UV-VIS)	1	viditelné a ultrafialové	elektrony
NMR	10^{-6}	rádiové a televizní vlny	orientace jaderných spinů

Spin a magnetický moment atomových jader



$$p = h/2\pi * \sqrt{I(I + 1)}$$



$$\vec{\mu} = \gamma \vec{p}$$

Spin – forma úhlového momentu, která však nevzniká v důsledku rotace, ale je vnitřní vlastností samotných mikročástic

- **Úhlový moment $\vec{p}$** je vektor rovnoběžný s osou rotace
- Nukleony (proton a neutron) mají spin obdobně jako elektron
- Atomové jádro má rovněž spin, který je dán kombinací spinů protonů a neutronů
- Velikost úhlového momentu je dána **spinovým kvantovým číslem I**

Jaderný magnetický moment $\vec{\mu}$ – vzniká jako důsledek spinu a náboje atomového jádra (rotující nabitá částice generuje dipolární magnetický moment)

- **Gyromagnetický poměr γ** - konstanta úměrnosti daná magnetickými vlastnostmi jádra a je pro každý typ jádra charakteristická
- Magnetický moment a spinový úhlový moment jsou přímo úměrné
- Vektor magnetického momentu je rovnoběžný s vektorem úhlového momentu

Spin a magnetický moment atomových jader

1. Protonové (Z) a neutronové (N) číslo – obě sudé

$$I = 0 \Rightarrow \mu = 0 \Rightarrow \text{NMR neaktivní nuklidy } (^{16}\text{O}, ^{12}\text{C}, ^{32}\text{S})$$

2. Protonové (Z) a neutronové (N) číslo – jedno sudé a druhé liché

$$I = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2 \dots \Rightarrow \mu \neq 0 \Rightarrow \text{NMR aktivní nuklidy}$$

a) $I = 1/2 \Rightarrow \mu \neq 0 \Rightarrow$ **NMR aktivní, nekvadrupólová jádra**
jádra ideální pro NMR experimenty $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{119}\text{Sn}$

b) $I > 1/2 \Rightarrow \mu \neq 0 \Rightarrow$ **NMR aktivní, kvadrupólová jádra**
komplikované NMR experimenty $^7\text{Li}, ^{11}\text{B}, ^{33}\text{S}, ^{17}\text{O}$

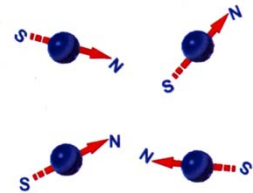
3. Protonové (Z) a neutronové (N) číslo – obě liché

$$I > 1, (2), 3 \dots \Rightarrow \mu \neq 0 \Rightarrow \text{NMR aktivní, kvadrupólová jádra}$$

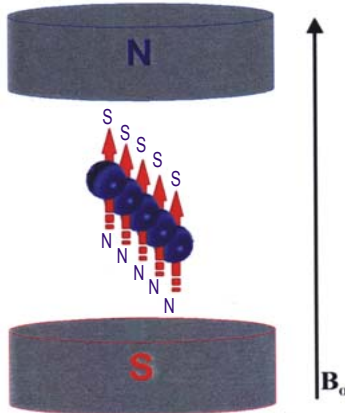
komplikované NMR experimenty $^2\text{H}, ^6\text{Li}, ^{14}\text{N}$

- 63 prvků má alespoň jeden NMR aktivní izotop
- Zcela NMR neaktivní jsou pouze 4 prvky - Ar, Tc, Ce, Pm

Atomové jádro v magnetickém poli



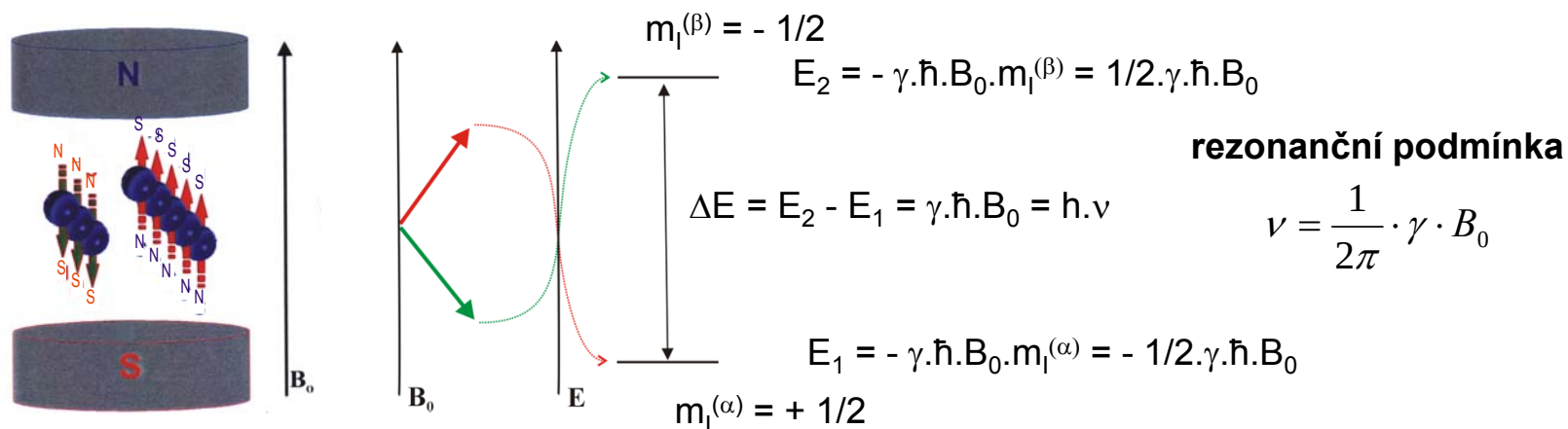
- **Mimo magnetické pole** – jaderné spiny nemají žádnou orientaci



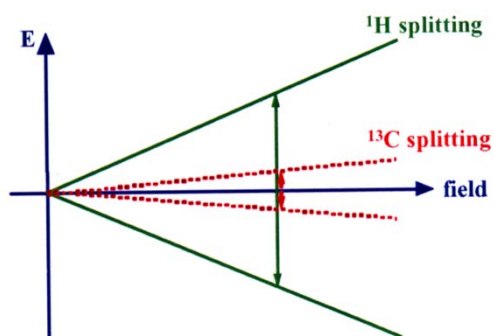
- **V magnetickém poli** - jaderné spiny se orientují podle vektoru magnetické indukce (B)
- Jaderný spin je kvantován - povoleny pouze vybrané orientace
- Počet možných orientací je dán spinovým kvantovým číslem $(2I + 1)$

Atomové jádro v magnetickém poli

$I = 1/2$ (^1H , proton)



Každé orientaci jaderného spinu odpovídá diskretní energetická hladina



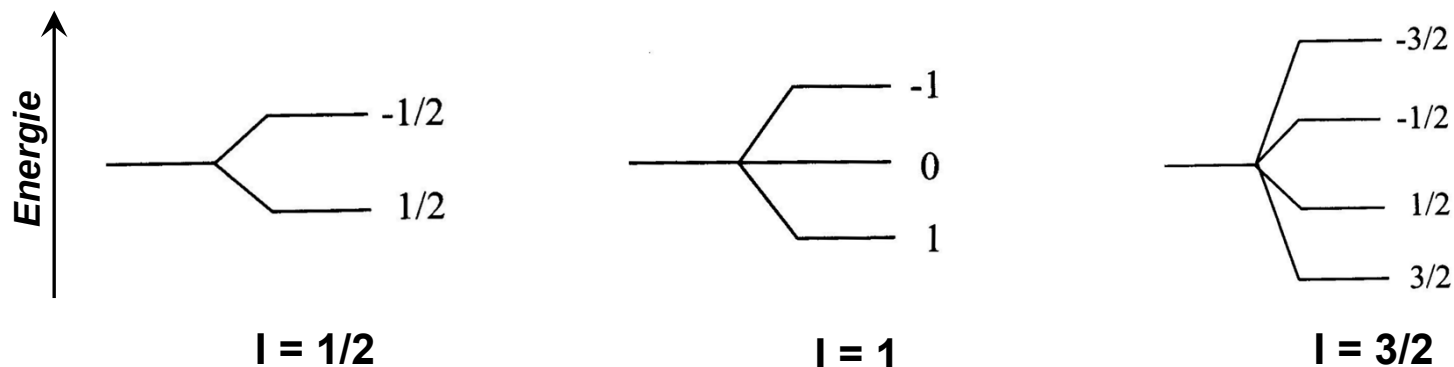
Velikost Zeemanova štěpení závisí na :

- Typu jádra (gyromagnetický poměr γ)
- Síle magnetického pole

Při dané intenzitě magnetického pole má ^1H vyšší rezonanční frekvenci a je citlivější než ^{13}C

Atomové jádro v magnetickém poli

$I > 1/2$ (kvadrupólová jádra)



Počet hladin $2I + 1$

$m_I = (-I, -I + 1, \dots, 0, \dots, I - 1, I)$

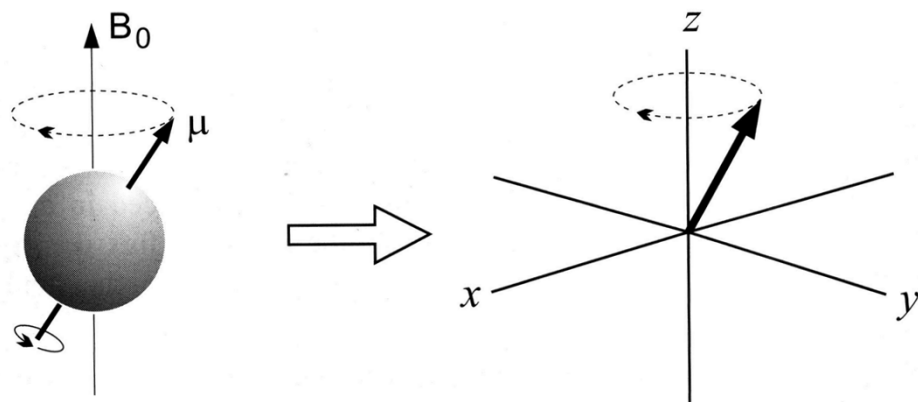
Výběrové pravidlo NMR spektroskopie

$$\Delta m_I = \pm 1$$



- I kvadrupólová jádra ($I > 1/2$) mají jednu rezonanční frekvenci
- **Každé jádro má charakteristickou rezonanční frekvenci**

Larmorova frekvence



Úhlová rychlost

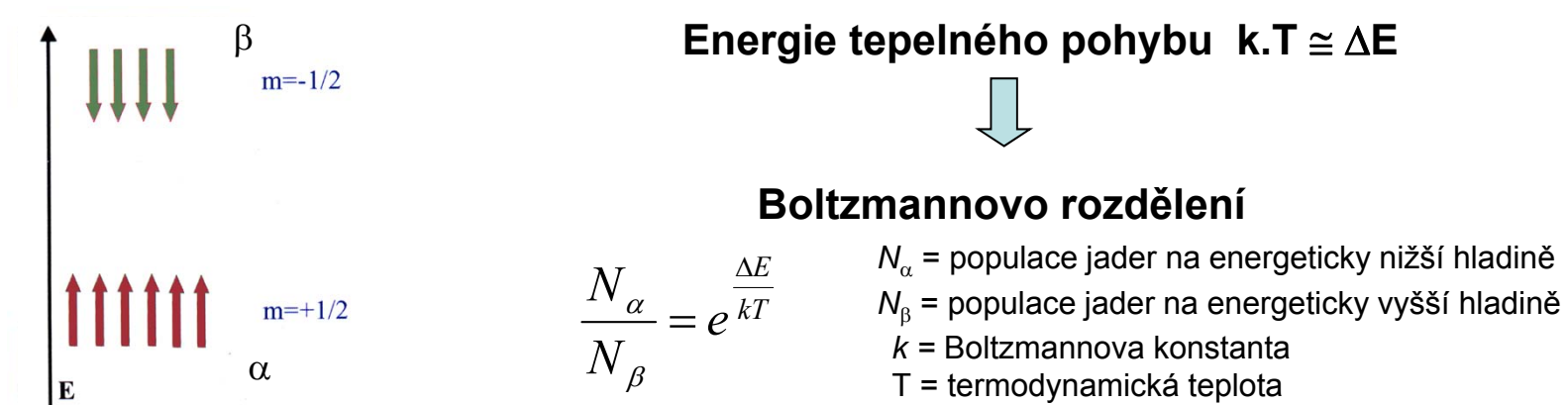
$$\omega = -\gamma B_0 \text{ [rad.s}^{-1}\text{]}$$

Frekvence

$$\nu = \frac{-\gamma B_0}{2\pi} \text{ [Hz]}$$

- Vektory indukce vnějšího magnetického pole B_0 a jaderného magnetického momentu μ nejsou rovnoběžné
- Vektor jaderného magnetického momentu μ vykonává “precesní” pohyb kolem vektoru vnějšího magnetického pole B_0 - *Larmorova precese*
- Vektor μ se pohybuje po povrchu kužele kolem vektoru B_0 - pohyb gyroskopu v gravitačním poli Země
- **Larmorova frekvence - rezonanční frekvence příslušného jádra**
- Směr precesního pohybu je dán znaménkem gyromagnetického poměru γ
 $\gamma > 0$ pohyb ve směru hodinových ručiček , $\gamma < 0$ proti směru hodinových ručiček

Citlivost NMR



- ΔE je velice malé - Boltzmannovo rozdělení dává pouze velice malý rozdíl populací

^1H , $\nu = 100 \text{ MHz}$ ($B_0 = 2,349 \text{ T}$), $T = 300 \text{ K}$

$$N_\alpha / N_\beta = 1,000016$$

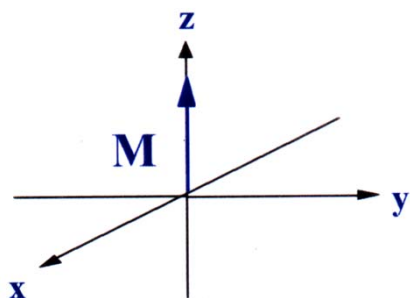
^1H , $\nu = 500 \text{ MHz}$ ($B_0 = 11,744 \text{ T}$), $T = 300 \text{ K}$

$$N_1 = N_2 \cdot 1,000080$$

Citlivost NMR je velice nízká !!!!

- Rozdíl populací (citlivost NMR) je přímo úměrný gyromagnetickému poměru γ a intenzitě vnějšího magnetického pole B_0

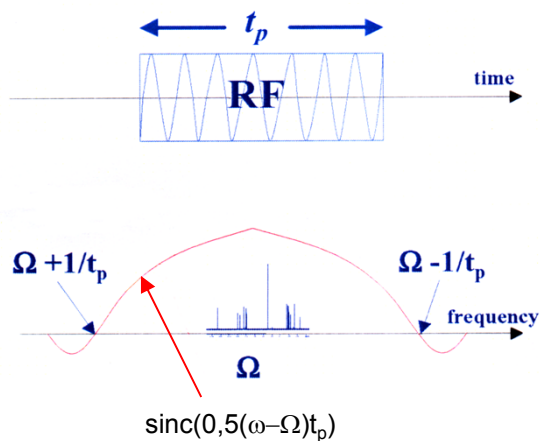
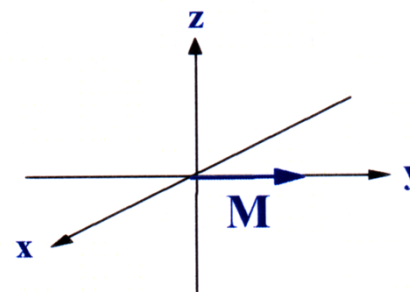
Působení radiofrekvenčního pulzu



rovnovážný stav

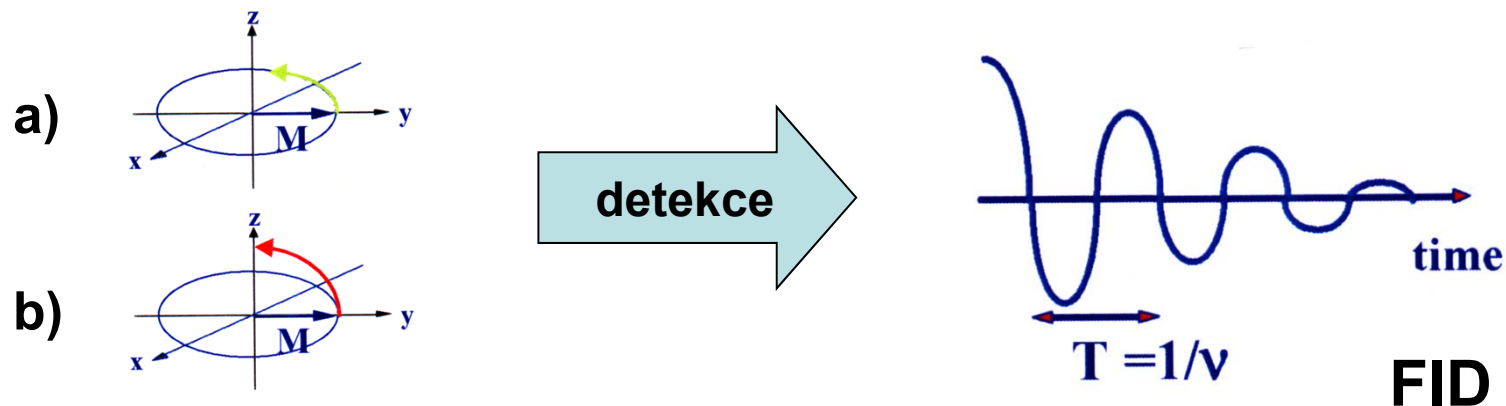


90° rf puls



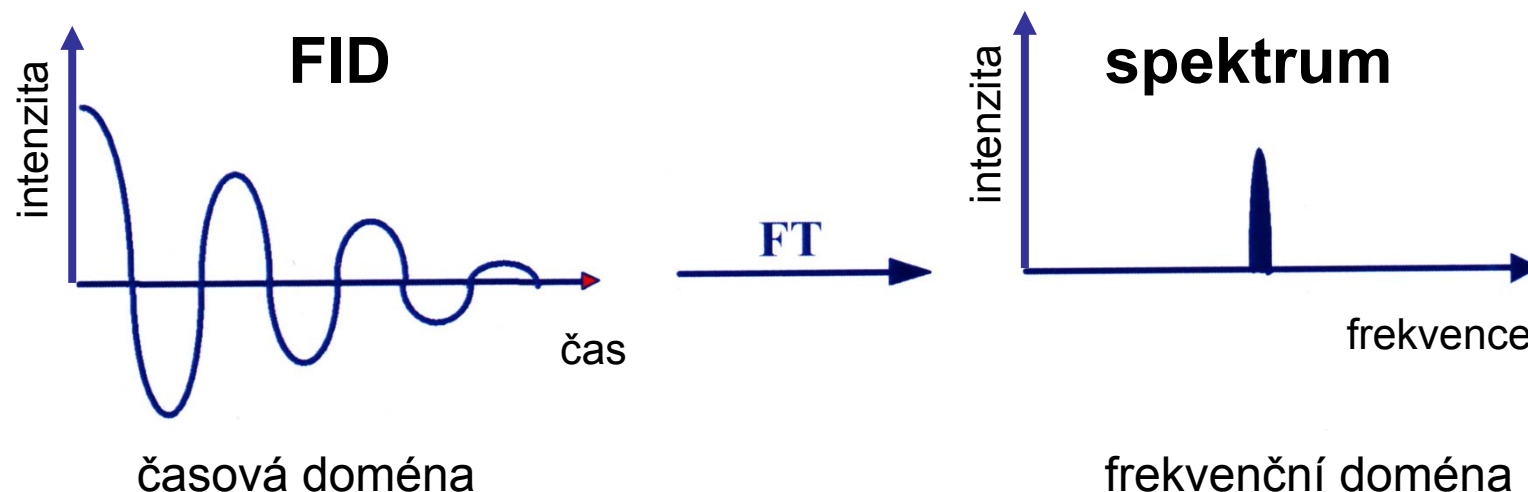
- Šířka excitovaného pásma je určena délkou pulsu
- Čím širší pásmo chceme excitovat, tím kratší puls je třeba použít a naopak (Heisenbergovi principy neurčitosti)
- 90° puls = optimální délka a intenzita

Free Induction Decay (FID)



- a) Vektor makroskopické magnetizace koná precesní pohyb v rovině x,y
Frekvence precese je rovna Larmorově frekvenci (rezonační frekvenci)
- b) Makroskopická magnetizace se vrací zpět do rovnováhy (relaxace)
Průmět do roviny x,y se zmenšuje, průmět do osy z se zvětšuje
- Vektor makroskopické magnetizace konající precesní pohyb v rovině x,y = permanentní magnet rotující v cívice přijímače - v cívice se indukuje proud - FID (Free induction decay)
= závislost intenzity signálu (proudu) na čase

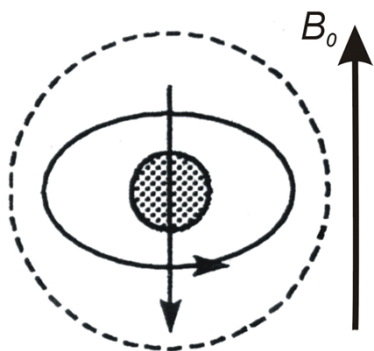
Fourierova transformace



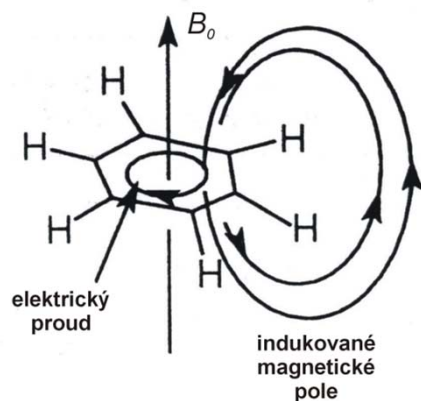
- Všechny rezonance jsou měřeny v tzv. časové doméně současně
- FID (závislost intenzity signálu na čase) vzniká superpozicí všech rezonančních frekvencí
- Fourierova transformace - matematická metoda, která konvertuje funkci z časové domény (FID) do domény frekvenční (spektrum - závislost intenzity signálu na frekvenci, jednotlivé frekvence tvořící FID se zviditelní)

Stínění

- Pohyb elektronů v orbitalech indukuje slabé magnetické pole B_{loc} , které zeslabuje (shielding) nebo zesiluje (deshielding) vnější magnetické pole B_0



- a) Shielding** (diamagnetický term) – cirkulace elektronů kolem jádra ve sférických orbitalech (1s - orbital atomu vodíku) vyvolaná vnějším magnetickým polem indukuje magnetické pole, které působí proti vnějšímu magnetickému poli - magnetické pole působící na jádro B_{eff} je slabší než vnější magnetické pole B_0



- b) Deshielding** (paramagnetický term) – pohyb elektronů v π -orbitalech indukuje kolem molekuly magnetické pole. Pokud je molekula orientována kolmo k vektoru indukce vnějšího magnetického pole (pouze zlomek času, volný pohyb molekul), indukované pole zesiluje vnější magnetické pole - magnetické pole působící na jádro B_{eff} je silnější

Stínění a stínící konstanta

Na různě stíněná jádra působí různé efektivní magnetické pole B_{eff}

$$B_{eff} = B_0 - B_{loc} \quad \Rightarrow \quad B_{eff} = B_0(1 - \sigma) \quad \begin{array}{l} \sigma > 0 - \text{shielding} \\ \sigma < 0 - \text{deshielding} \end{array}$$

σ – stínící konstanta

rezonanční podmínka

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \gamma \cdot B_{eff} \quad \Rightarrow \quad \nu_{res} = \frac{1}{2\pi} \cdot \gamma \cdot B_0(1 - \sigma)$$

Různě stíněná jádra rezonují při různých frekvencích

- Rezonanční frekvence je veličina závislá na síle magnetického pole (na typu přístroje)
– veličina nevhodná pro osu x NMR spekter

Chemický posun

$$\delta = \frac{\nu_{\text{vzorek}} - \nu_{\text{standard}}}{\nu_{\text{oscilátor}}} \cdot 10^6 \quad [\text{ppm}]$$

- **Základní parametr NMR spektrometrie**
- Bezrozměrná veličina nezávislá na intenzitě vnějšího magnetického pole (oscilátoru)

- Chemický posun **je relativní veličina** - hodnota je vztažena ke standardu

STANDARDY : ^1H , ^{13}C , ^{29}Si $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS)
 $\delta = 0$ ^{31}P H_3PO_4

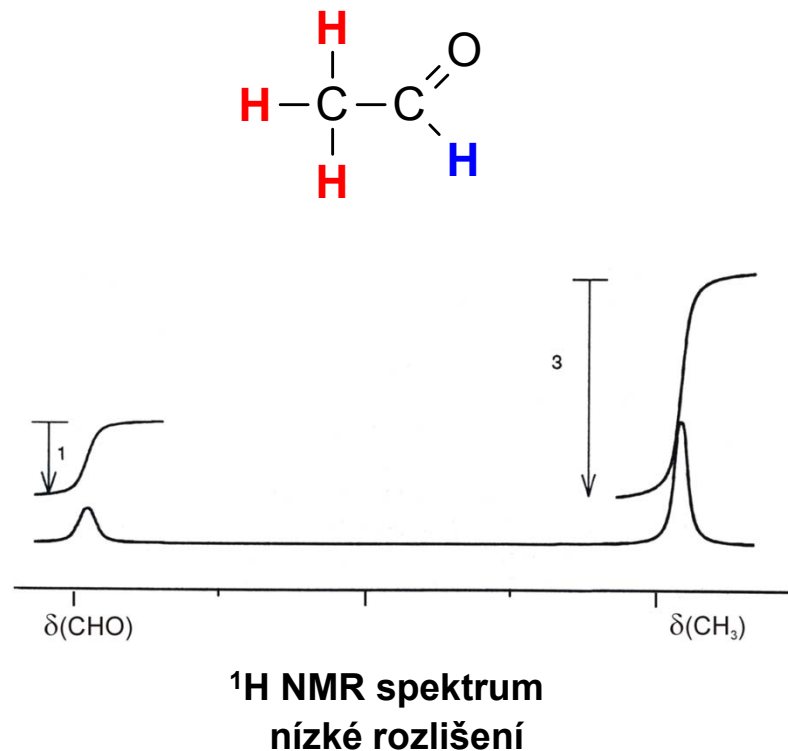
^{119}Sn $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$
 ^{15}N CH_3NO_2

- Absolutní hodnoty rezonančních frekvencí jsou řádově v MHz
- Rozdíl (posun) rezonančních frekvencí způsobený stíněním je řádově v Hz



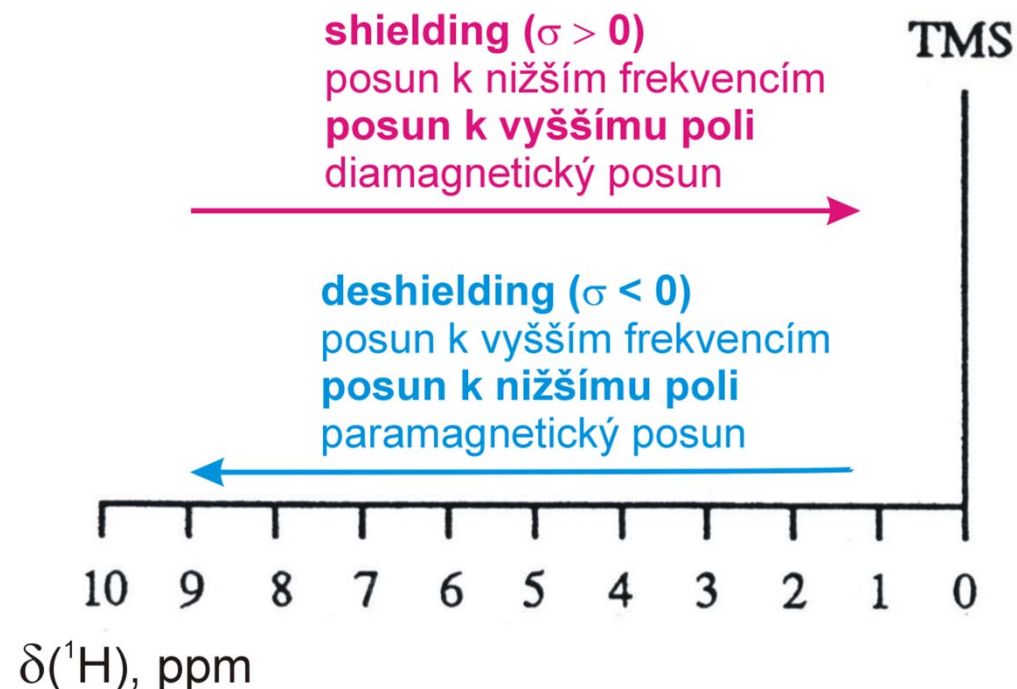
- Spektrální oblasti jednotlivých izotopů jsou relativně úzké a nepřekrývají se
- NMR spektra jednotlivých izotopů měříme separátně

Chemický posun



- 1. Každému chemicky ekvivalentnímu atomu odpovídá charakteristická hodnota chemického posunu δ
(počet chemicky neekvivalentních atomů = počet signálů ve spektru)
- 2. Integrální intenzita signálu je úměrná počtu ekvivalentních atomů

Stupnice chemického posunu



- Stupnice chemického posunu jiných než vodíkových jader je rozsáhlejší (^{13}C : 0 – 230 ppm, ^{15}N : 0 – 1000 ppm)
- Chemického posun může někdy nabývat i záporných hodnot (^{11}B : 100 – -100 ppm, ^{119}Sn : 200 – -900 ppm)
- Dříve se používala v ^1H NMR stupnice τ ($\tau = 10 - \delta$)

Vliv struktury molekuly na chemický posun

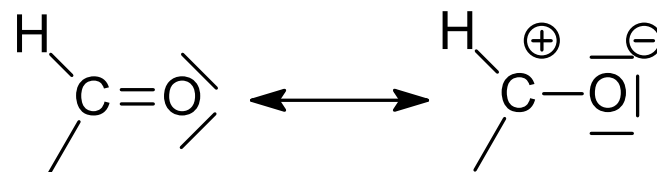
Hodnoty chemického posunu ovlivňuje celá řada faktorů

Typ hybridizace	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
Alkyl (sp^3)	1 - 4	10 – 50
Alkenyl (sp^2)	5 - 7	100 – 150
Alkynyl (sp)	2 - 3	50 - 80
Aromatický (sp^2 + ring current)	7 - 9	100 - 150
Karbonyl (sp^2 + mezomerní efekt)	8 - 10	150 - 200

Induktivní efekt

	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
CH_3I	2,3	-20,3
CH_3Br	2,7	8,9
CH_3Cl	3,0	23,8
CH_3F	4,5	74,1
CHCl_3	7,27	77,0

Mezomerní efekt

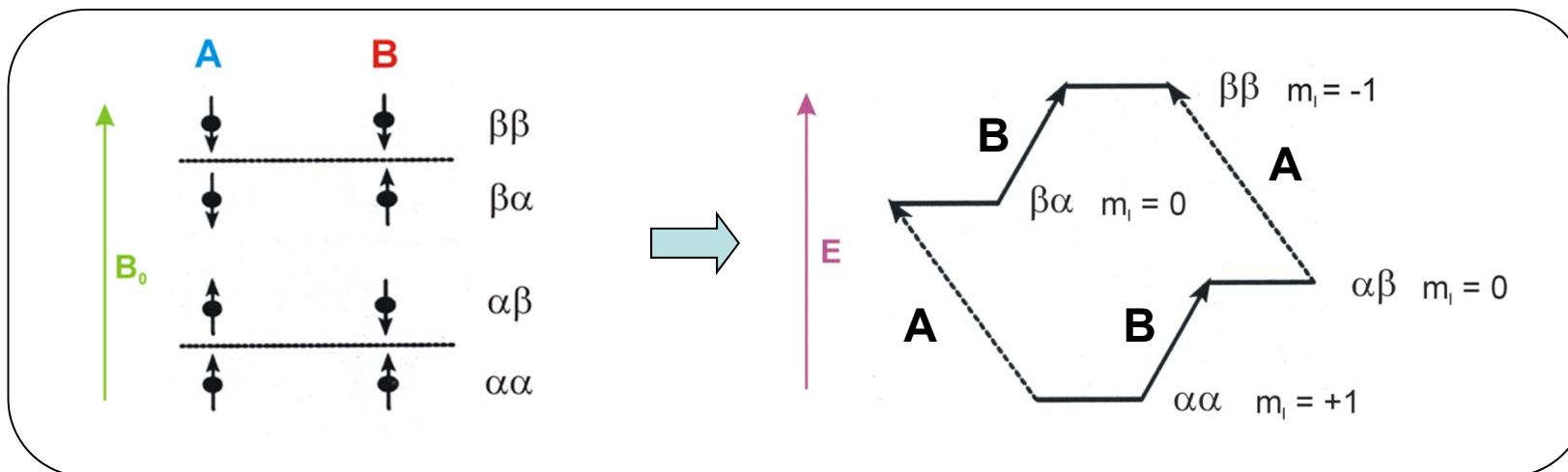
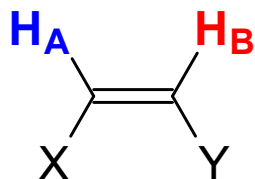


$\delta(^1\text{H}) = 8 - 10$

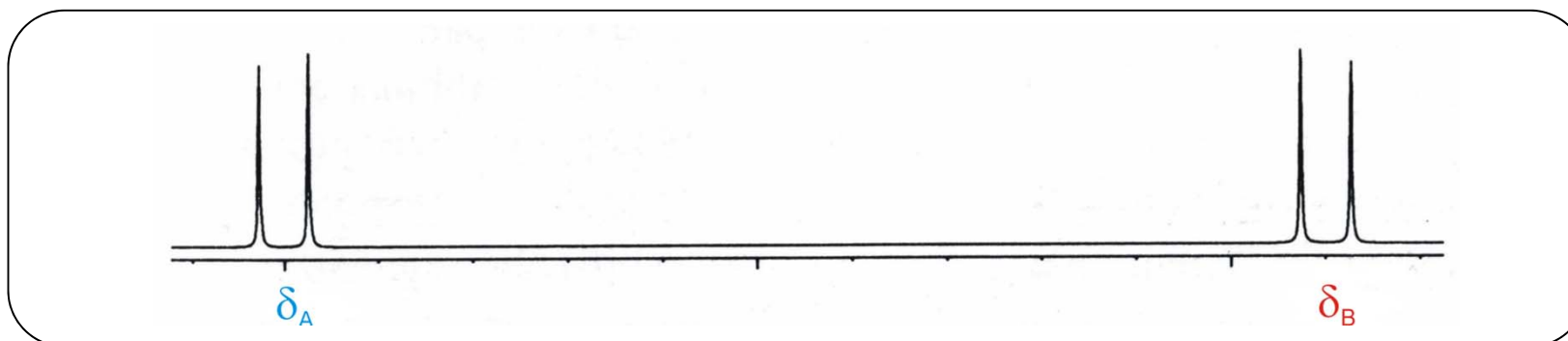
$\delta(^{13}\text{C}) = 150 - 200 \text{ ppm}$

Vazba vodíkovým můstkem, koordinační číslo, oxidační stav, atd.

Spin-spinová interakce



$\Delta m_i = \pm 1$, 4 možné přechody, 4 signály ve spektru



Interakce jaderných spinů (magnetických momentů) jednoho souboru ekvivalentních atomů se spiny (magnetickými momenty) jiného takového souboru

Spin-spinová interakce



Protony ve skupině CH₃

celkový
spin

- 3/2	↓↓↓
- 1/2	↑↓↓ ↓↑↓ ↓↓↑
+ 1/2	↑↑↓ ↑↑↑ ↓↑↑
+ 3/2	↑↑↑

čtyři energeticky rozdílná uspořádání

Protony ve skupině CH₂

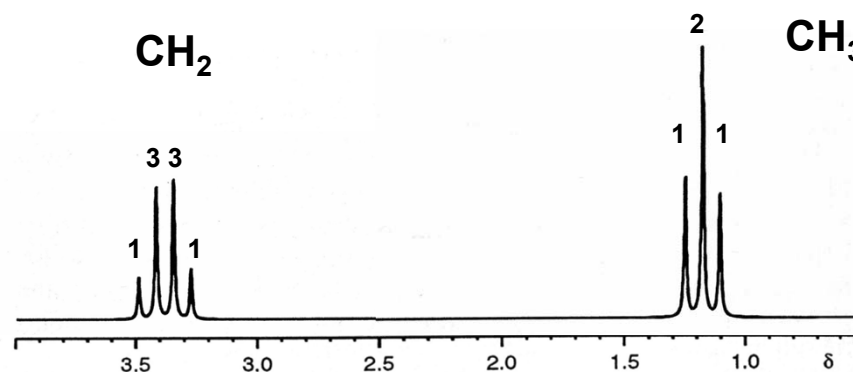
celkový
spin

-1	↓↓
0	↑↓ ↓↑
+1	↑↑

tři energeticky rozdílná uspořádání

rozštěpení
multipletu

2.N.I + 1

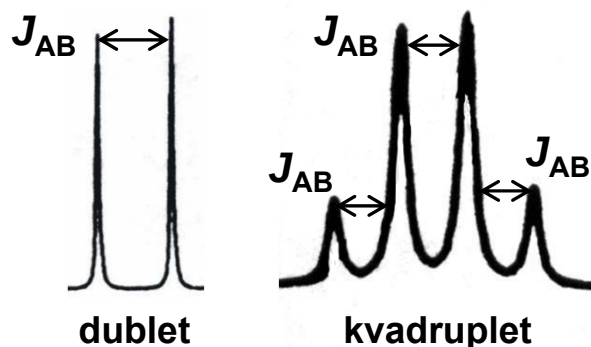


relativní intenzity

1
1 1
1 2 1
1 3 3 1
1 4 6 4 1

Pascalův trojúhelník

Interakční konstanta



Výpočet hodnoty J z $\Delta\delta$

$$J = \Delta\nu = \frac{\nu \cdot \Delta\delta}{10^6}$$

ν = rezonanční frekvence příslušného jádra

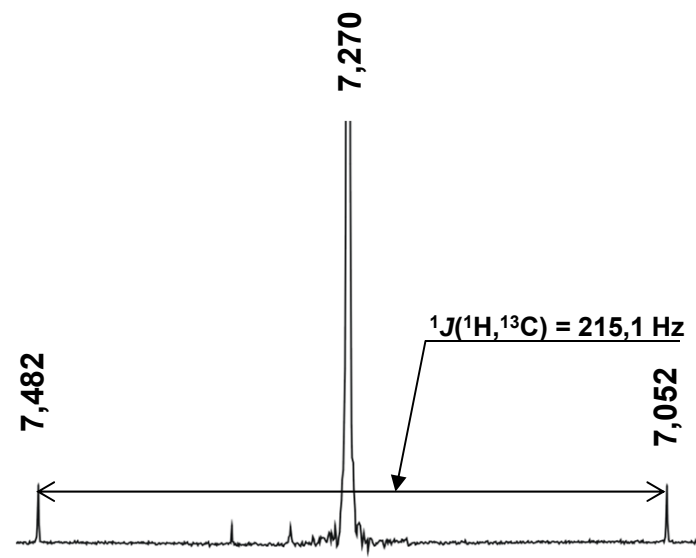
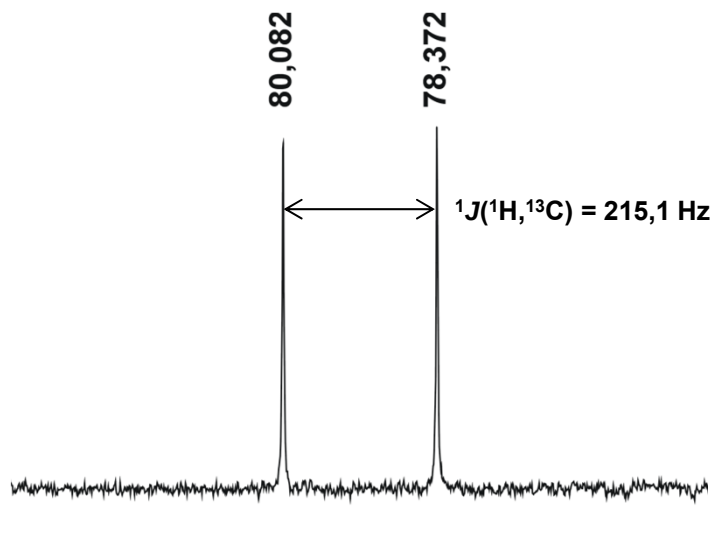
- **Interakční konstanta** (parametr NMR spektroskopie) - mírou interakce mezi jadernými spiny a její velikost nezávisí na síle vnějšího magnetického pole, velikost rozštěpení se uvádí v Hz
- ${}^nJ(\text{A},\text{B})$ - interakční konstanta mezi jádrem A a B přes n vazeb
- Spin-spinová interakce je vzájemná - jádro A je štěpeno jádrem B stejně jako jádro B jádrem A
- S rostoucím počtem vazeb mezi interagujícími jádremi velikost interakční konstanty klesá, interakce přes více než 4 vazby se většinou ve spektru neprojeví
- Hodnota chemického posunu se odečítá ze středu multipletu

Heteronukleární spin-spinová interakce

- **Heteronukleární spin-spinová interakce** - interakce spinů jader různého druhu
- Patrné jsou pouze interakce jader se spinem $I = \frac{1}{2}$ a některých kvadrupólových jader (^2H , ^6Li , ^7Li , ^{11}B)

CHCl_3

^1H NMR

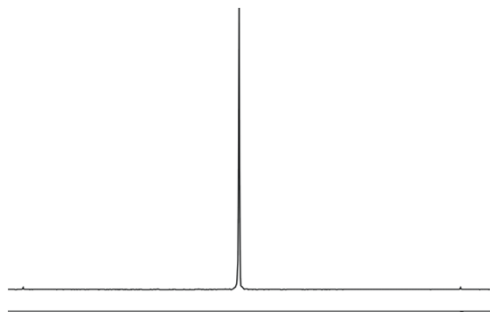


(rezonanční frekvence přístroje ^1H 500 MHz)

Satelite

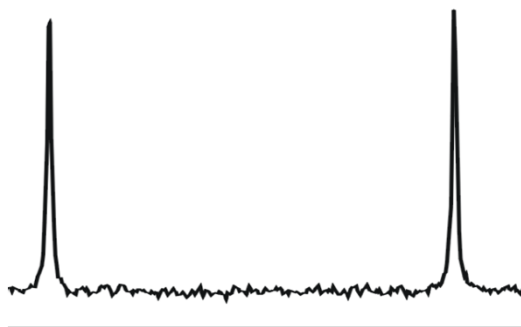
^1H NMR

A



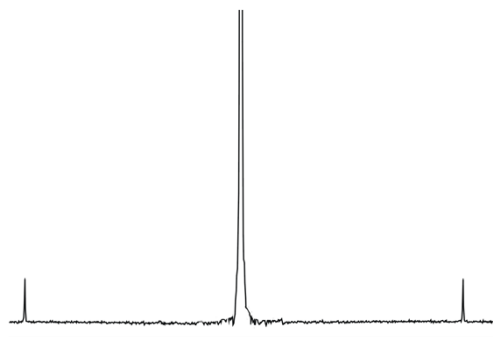
Isotopomer $^{12}\text{CHCl}_3$
99% molekul ve vzorku

B



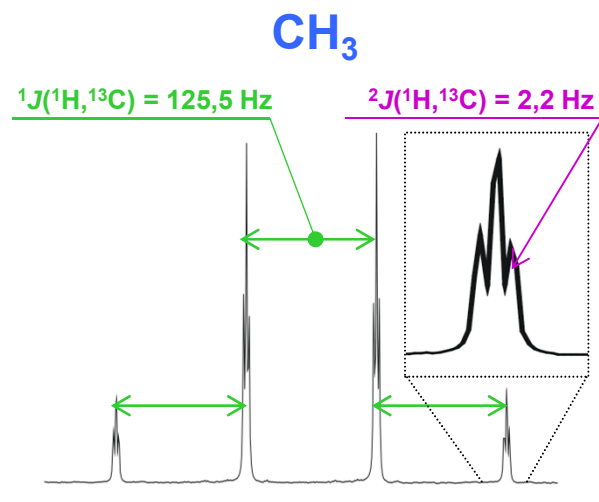
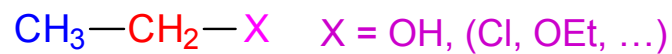
Isotopomer $^{13}\text{CHCl}_3$
1% molekul ve vzorku

A + B

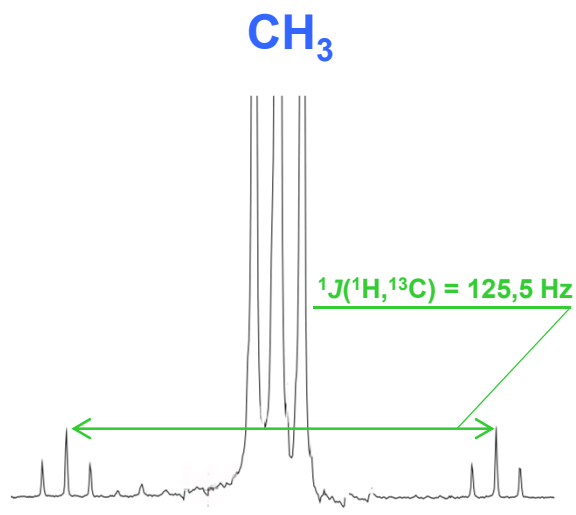
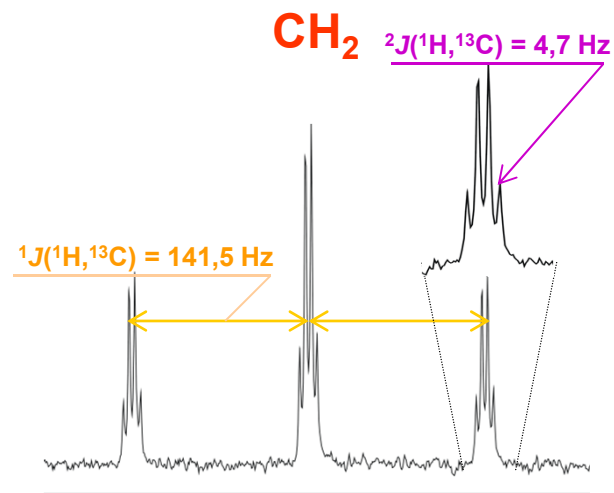


$\text{CHCl}_3 = ^{12}\text{CHCl}_3$ (99%) + $^{13}\text{CHCl}_3$ (1%)
přirozené zastoupení isotopů

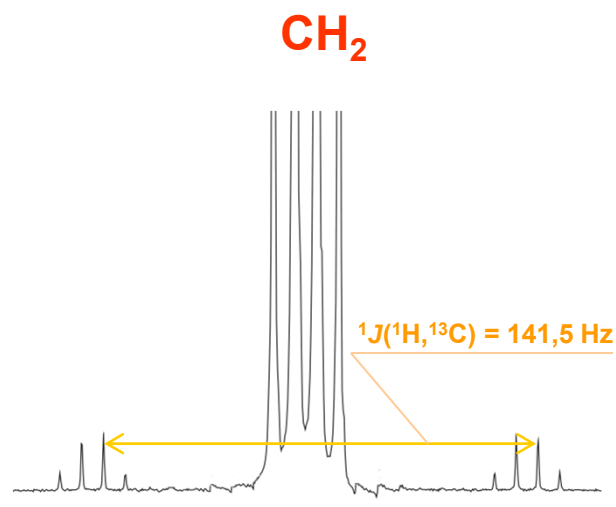
Heteronukleární spin-spinová interakce



¹³C NMR



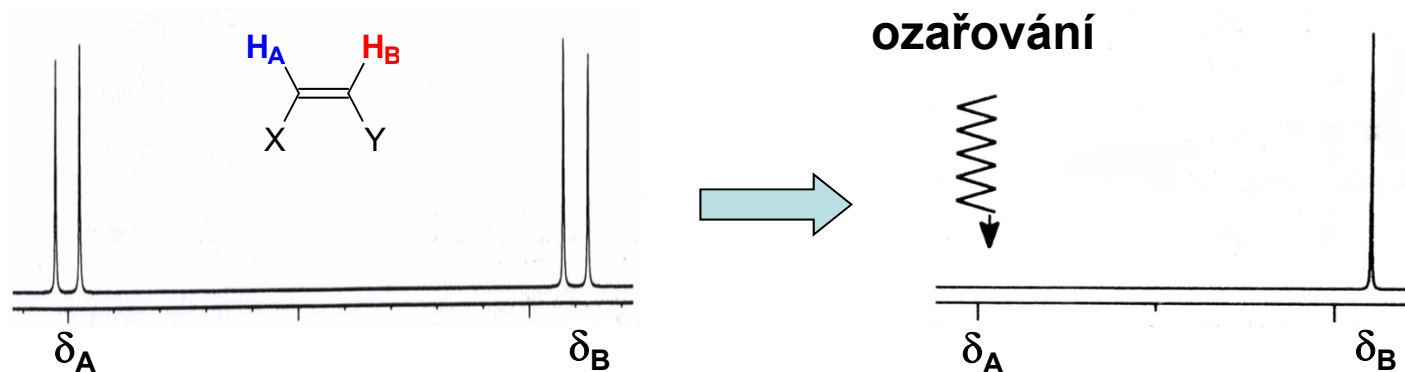
¹H NMR



Decoupling (odstranění spin-spinové interakce)

Selektivní decoupling (homonukleární)

- Ozařování spinu A během akvizice - orientace spinu A vůči vnějšímu magnetickému poli se rychle mění - signál spinu A zmizí a dublet spinu B splyne v singlet



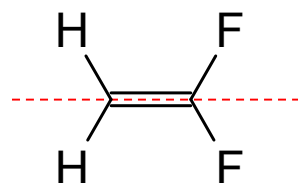
Plošný decoupling (heteronukleární)

- Ozařování jiného jádra než je jádro měřené, nejčastěji ^1H při měření jader X ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)
- Zjednodušení interpretace spekter a zvýšení citlivosti

Chemická vs. magnetická ekvivalence spinů

Chemická ekvivalence

- a) Pocházejí ze stejného isotopomeru
- b) Existuje operace symetrie, která je může vzájemně zaměnit

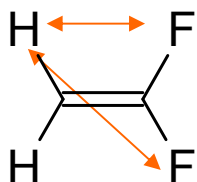


Rovina symetrie
Protomy i fluory jsou chemicky ekvivalentní

Chemicky ekvivalentní spiny mají stejný chemický posun.
Dva spiny se stejným posunem nelze považovat za chemicky ekvivalentní

Magnetická ekvivalence

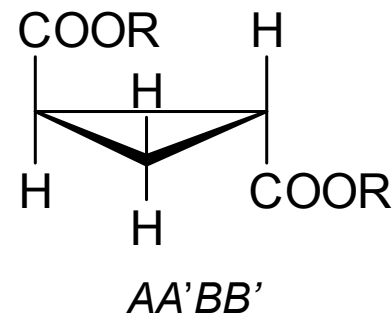
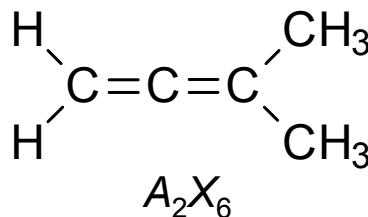
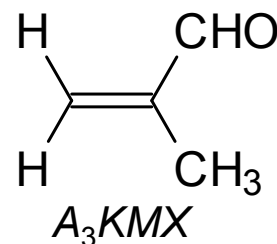
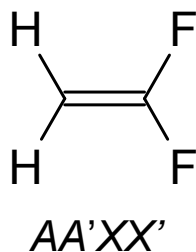
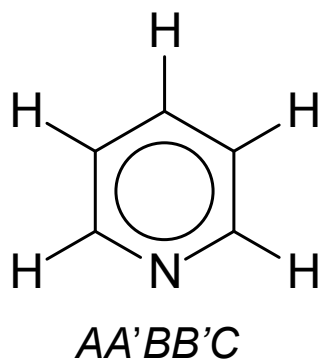
- a) Mají stejný chemický posun
- b) Identicky interagují s ostatními spiny v molekule a nebo v molekule už další spiny nejsou



Dvě různé interakce (*cis*, *trans*)
Protomy i fluory jsou magneticky neekvivalentní

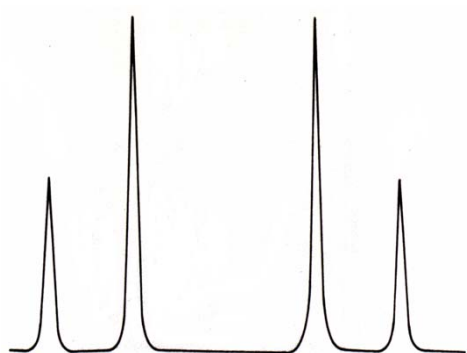
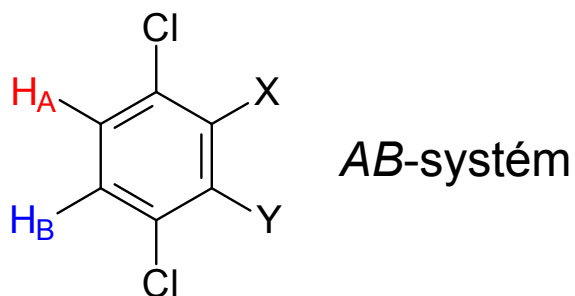
Klasifikace spinových systémů

- **Spiny lišící se výrazně chemickým posunem** se označují písmeny, která jsou od sebe v abecedě vzdálena (AX)
- **Spiny s vzájemně blízkými chemickými posuny** se označují písmeny, která se nacházejí v abecedě vedle sebe (AB)
- **Skupiny magneticky ekvivalentních spinů** se označují v dolním indexu číslem, které označuje počet spinů ve skupině (A_3X_2)
- **Spiny chemicky ekvivalentní ale magneticky neekvivalentní** se označují čárkou (AA')

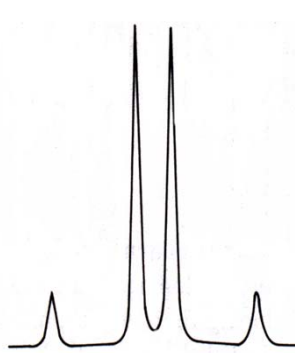


Interakce vyššího řádu

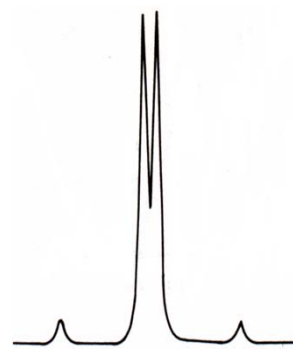
- K interakci vyššího řádu (strong coupling) dochází pokud se rozdíl chemických posunů příliš neliší od velikosti interakční konstanty ($\Delta\delta:J < 6:1$)



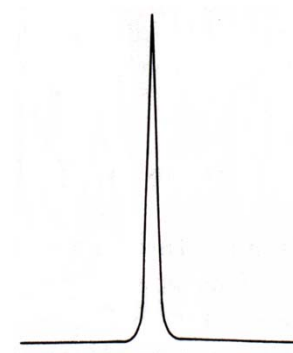
$\Delta\delta:J = 3:1$



$\Delta\delta:J = 1:1$



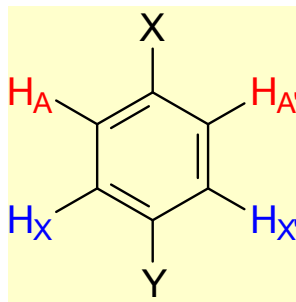
$\Delta\delta:J = 3:5$



$\Delta\delta:J = 1:5$

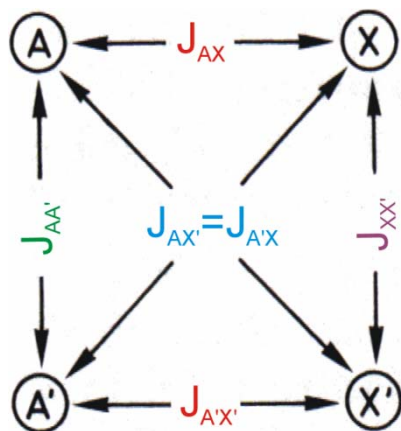
S rostoucí silou vnějšího magnetického pole klesá pravděpodobnost vzniku interakce vyššího řádu

Interakce vyššího řádu

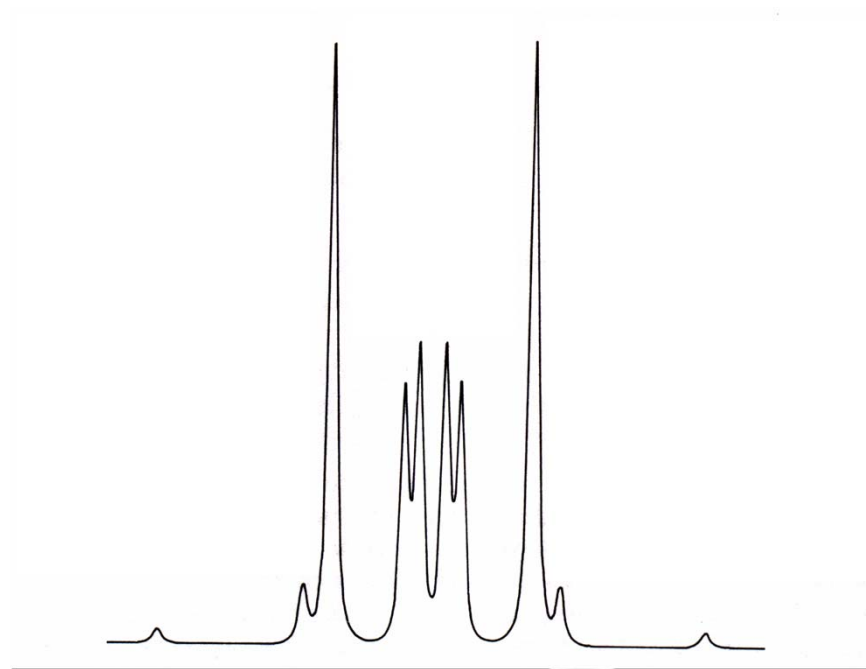


AA'XX''-systém

2 chemické posuny
(rezonanční frekvence)



4 interakční konstanty



AA'-část spektra

Relaxace

Relaxace je proces při kterém excitované spiny ztrácejí svoji energii a vracejí se do základního stavu

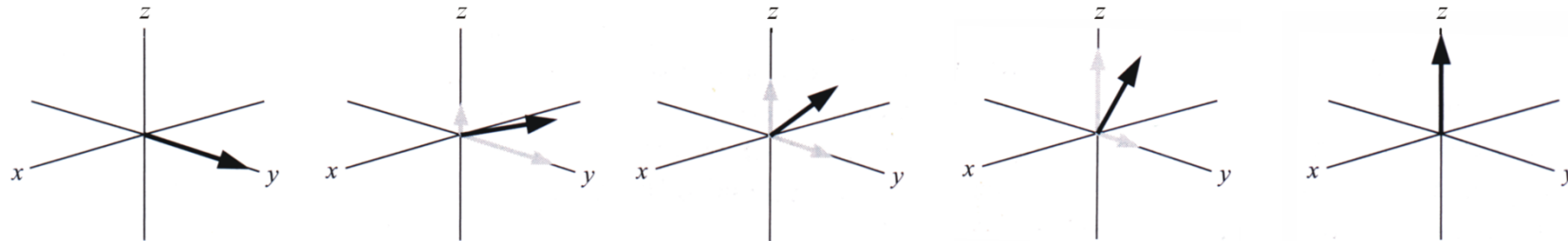
- 1. Kam se při relaxaci energie ztrácí? (Mechanismus relaxace)**
- 2. Jak dlouho relaxace trvá ? (Doba života excitovaných spinů)**

➤ **Doba života excitovaných jaderných spinů bývá několik sekund až minut a je extrémně dlouhá v porovnání s dobou života např. excitovaných elektronů v UV-VIS spektroskopie, která bývá pouze několik pikosekund.**



- a) NMR signál je relativně úzký (Heisenbergův princip neurčitosti)**
 - b) Dlouhá doba života excitovaných jaderných spinů umožňuje multipulzní NMR experimenty**
- **Proces relaxace přímo ovlivňuje citlivost a rozlišení NMR spektra**
- **Rychlost relaxace (relaxační čas) může přinést informace o struktuře molekuly**

Spin-mřížková relaxace (longitudální relaxace)

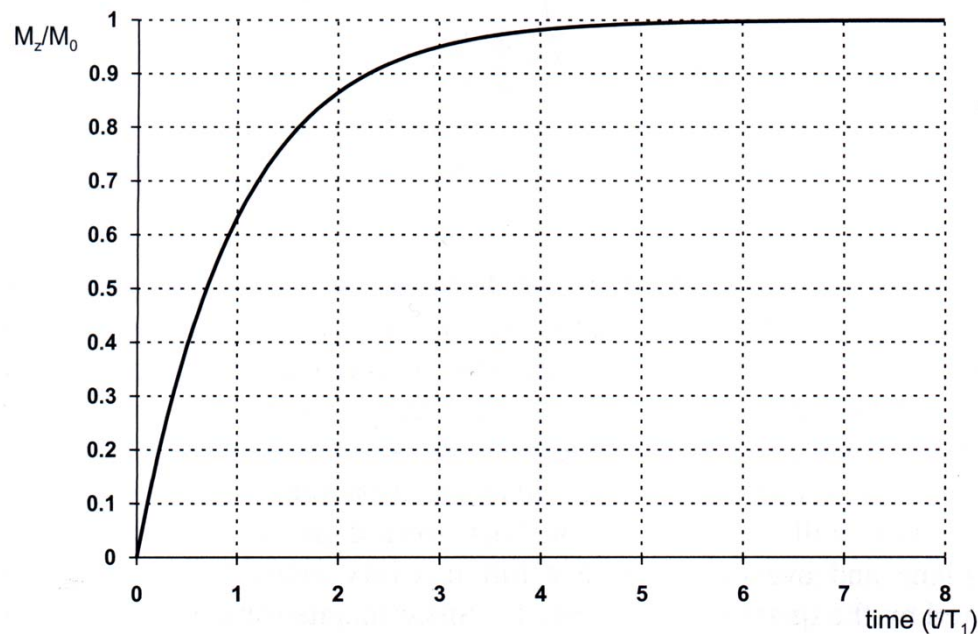


- Vektor makroskopické magnetizace se vrací do rovnovážného stavu (kladný směr osy z)
- Průmět vektoru makroskopické magnetizace do roviny x,y se zmenšuje a průmět do osy z se zvětšuje
- Mění se populace spinů - počet spinů na energeticky vyšší hladině klesá a na energeticky nižší hladině roste
- Energie se odevzdává do okolí ve formě tepla – entalpický proces

Spin-mřížková relaxace – relaxační čas T_1

Spin-mřížková relaxace má exponenciální průběh

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1})$$



M_z – průmět makroskopické magnetizace do osy z

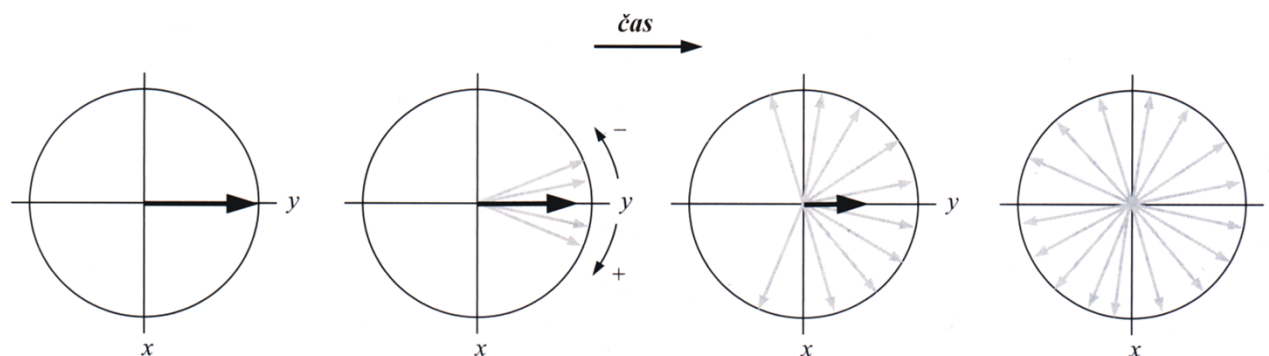
M_0 – velikost vektoru makroskopické magnetizace

T_1 – relaxační čas spin-mřížkové relaxace

$1/T_1$ – rychlostní konstanta relaxačního procesu

- Relaxační čas spin-mřížkové relaxace T_1 ukazuje za jak dlouho po excitaci se vzorek vrátí do rovnováhy – jak velká pauza musí být mezi jednotlivými pulsy ($5T_1$)
- Různá jádra (různé atomy v molekule) mají různé relaxační časy T_1

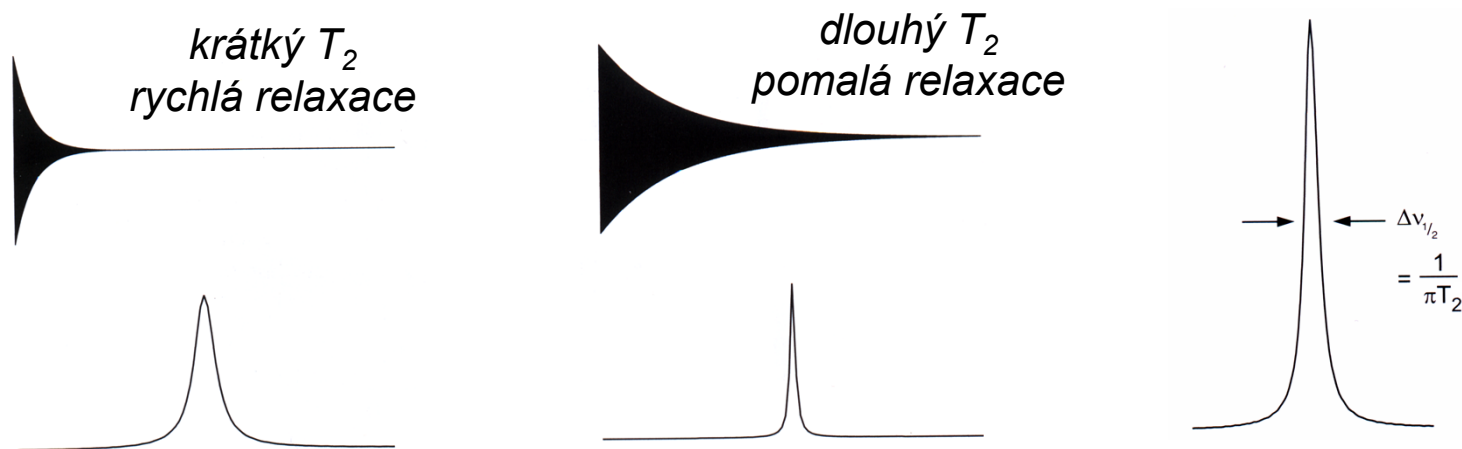
Spin-spinová relaxace (transversální relaxace)



- V reálném vzorku nejsou všechny molekuly vystaveny zcela stejnému magnetickému poli kvůli:
 - a) Nehomogenita vnějšího magnetického pole
 - b) Lokální magnetické pole vznikající v důsledku intra- a intermolekulárních interakcí
- Příslušné spiny nemají zcela shodnou Larmorovu frekvenci - ztráta magnetizace (koherence) v rovině x-y
- Nemění se počet excitovaných spinů, energie se neodevzdává do okolí, vyměňuje se mezi spiny (entropický proces)

Spin-spinová relaxace – relaxační čas T_2

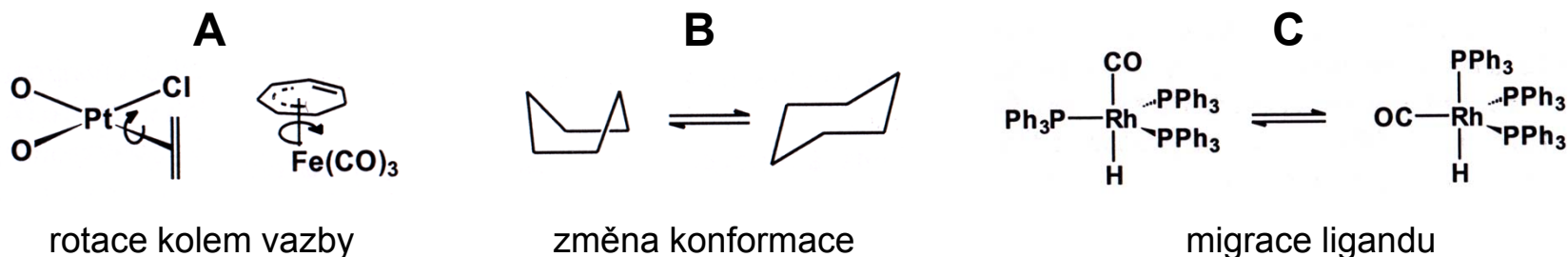
- Spin-spinová relaxace má rovněž exponenciální průběh charakterizovaný relaxačním časem T_2
- Relaxační čas T_2 vypovídá o době života excitovaného stavu - přirozené šířce NMR signálu (Heisenbergův princip neurčitosti).



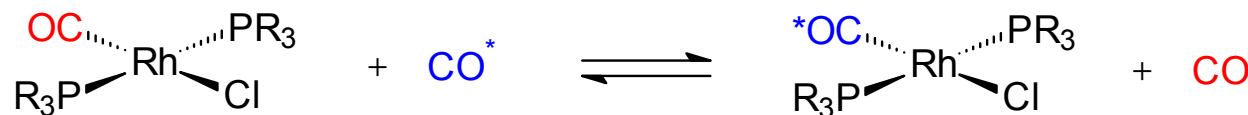
- Pokud se ustaví Boltzmanova rovnováha a veškerá dodaná energie se předá do okolí, nemůže už docházet výměně magnetizace mezi spiny - $T_2 \leq T_1$
- Čím je pohyb molekul omezenější tím je T_1 delší - malé molekuly: $T_2 = T_1$
velké molekuly (bio-makromolekuly), pevná fáze: $T_2 \ll T_1$

Studium dynamických procesů pomocí NMR

Intramolekulární procesy

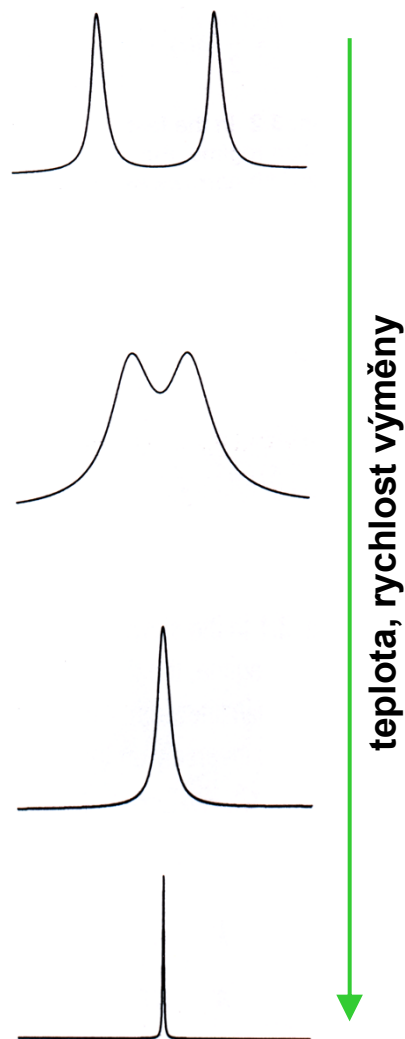


Intermolekulární procesy



- Jednotlivá stadia dynamického procesu lze pomocí spektroskopie zachytit pouze tehdy když příslušná molekula setrvává v daném stavu dostatečně dlouho
- Separované rezonance pro jednotlivé složky dynamického procesu lze pozorovat pouze tehdy, je-li rychlost procesu pomalejší než $2\pi\Delta\nu$ ($\Delta\nu$ = rozdíl rez. frekvencí)
- NMR je relativně pomalá metoda - časová škála NMR je relativně dlouhá (NMR $\approx 10^{-7}$ s vs. IR $\approx 10^{-14}$ s) - pomocí NMR lze zaznamenat pouze pomalé procesy

Dynamické procesy a NMR



Pomalá výměna

- Výměna je podstatně pomalejší než $2\pi\Delta\nu \Rightarrow$ pro každou složku dynamického procesu najdeme ve spektru separovanou rezonanci
- V důsledku dynamického procesu jsou rezonance rozšířeny, s rostoucí rychlostí výměny se čary dále rozšiřují

Koalescence

- Stadium kdy separované resonance právě splynou v jediný pík

$$\tau = \sqrt{2}/\pi(\delta\nu) \quad \begin{array}{l} \tau = \text{doba života} \\ \delta\nu = \text{rozdíl rez. frekvencí bez výměny} \end{array}$$

Rychlá výměna

- Výměna je podstatně rychlejší než $2\pi\Delta\nu \Rightarrow$ ve spektru pozorujeme jedinou čaru jejíž pozice je dána váženým průměrem původních rezonancí
- S rostoucí rychlostí výměny se čára zužuje

Aplikační oblasti NMR

NMR spektroskopie kapalin (roztoků)

- Nejstarší a nejrozšířenější technika využívající jev NMR
- Základní experimentální technika pro syntézu organických a organokovových sloučenin
- Strukturální výzkum bílkovin a nukleových kyselin
- Kontrola technologických procesů

NMR spektroskopie tuhé fáze (CP / MAS NMR)

- Charakterizace a studium struktury nerozpustných látek (pigmenty, polymery, katalyzátory, skla, polovodiče)
- Vztah mezi strukturou v tuhé fázi a v roztoku

NMR zobrazování (Magnetic Resonance Imaging, MRI)

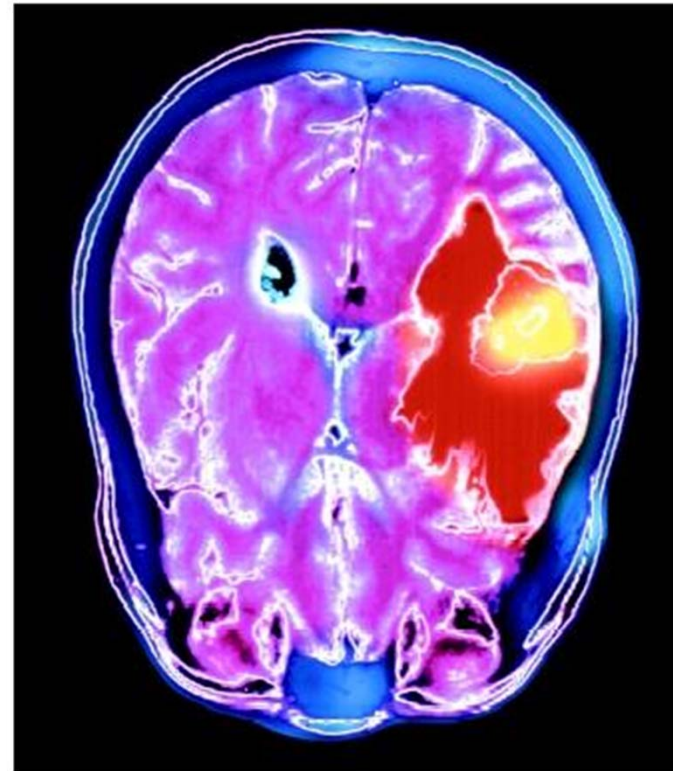
- Vizualizace měkkých tkání v organismu člověka (lékařská diagnostika)

Magnetic Resonance Imaging (MRI)

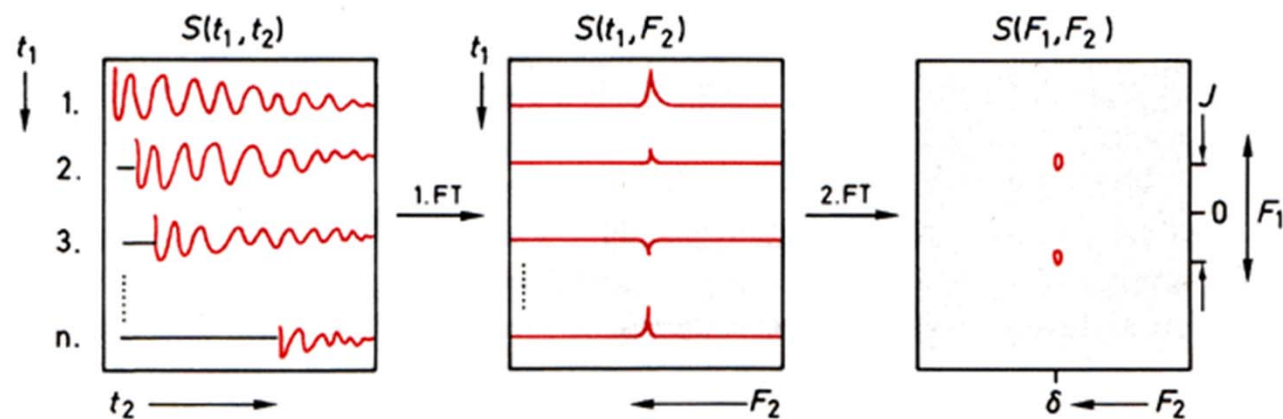
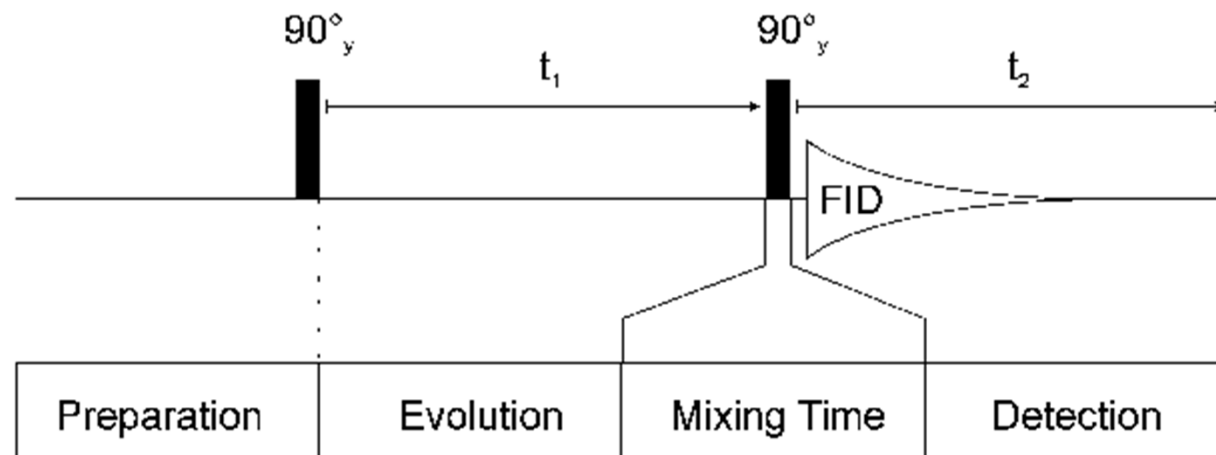
- Zobrazování magnetickou rezonancí – typické aplikace v medicíně pro zobrazování měkkých tkání



Nádor v mozku

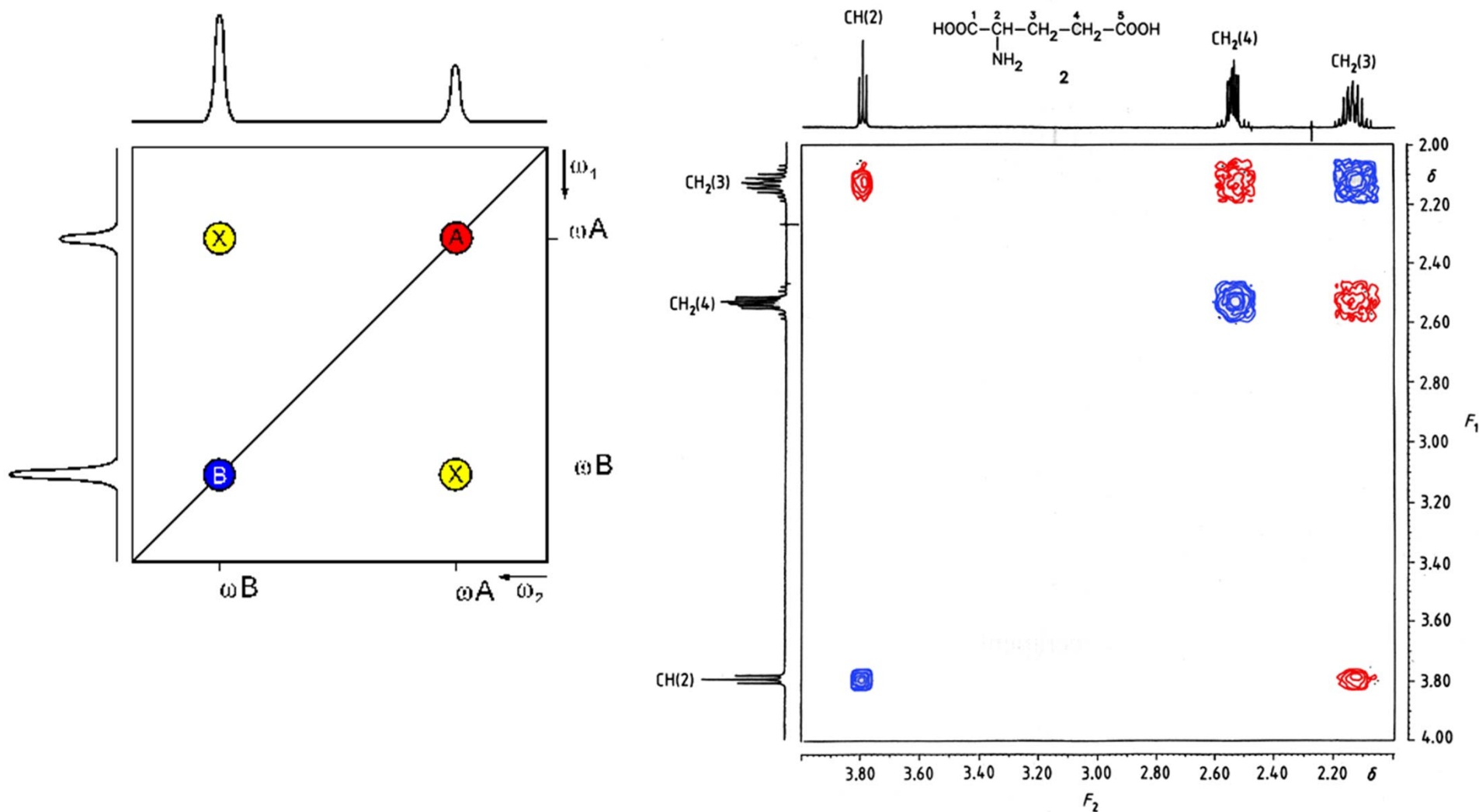


Dvoudimenzionální NMR – schéma experimentu



Homokorelovaná dvoudimenzionální NMR

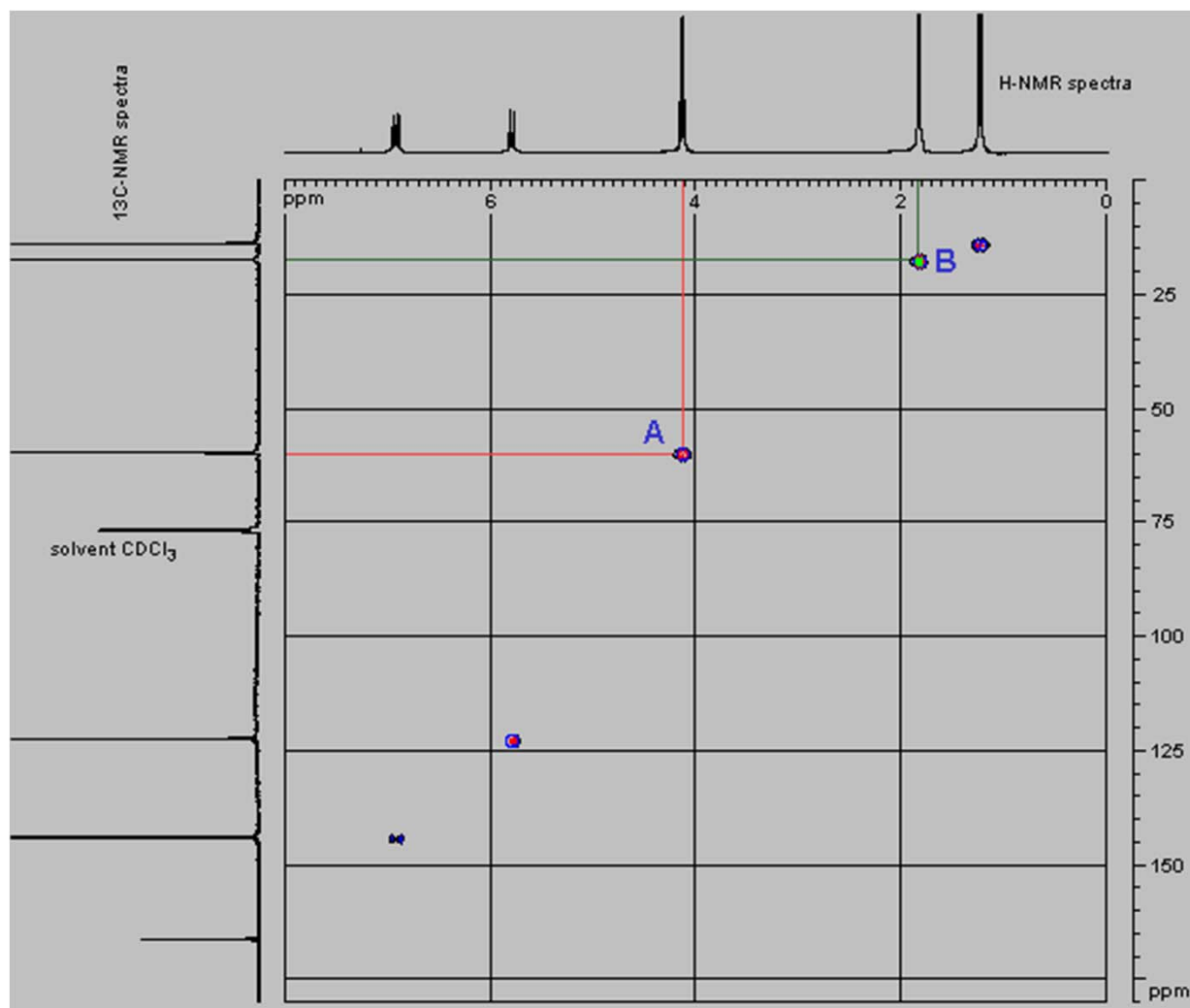
- Homokorelovaná 2D-NMR (COSY – Correlation Spectroscopy)
 - obě osy odpovídají ^1H NMR
 - ukazuje, které vodíky mají vzájemné ovlivnění („sousedí spolu“)



Heterokorelovaná dvoudimenzionální NMR

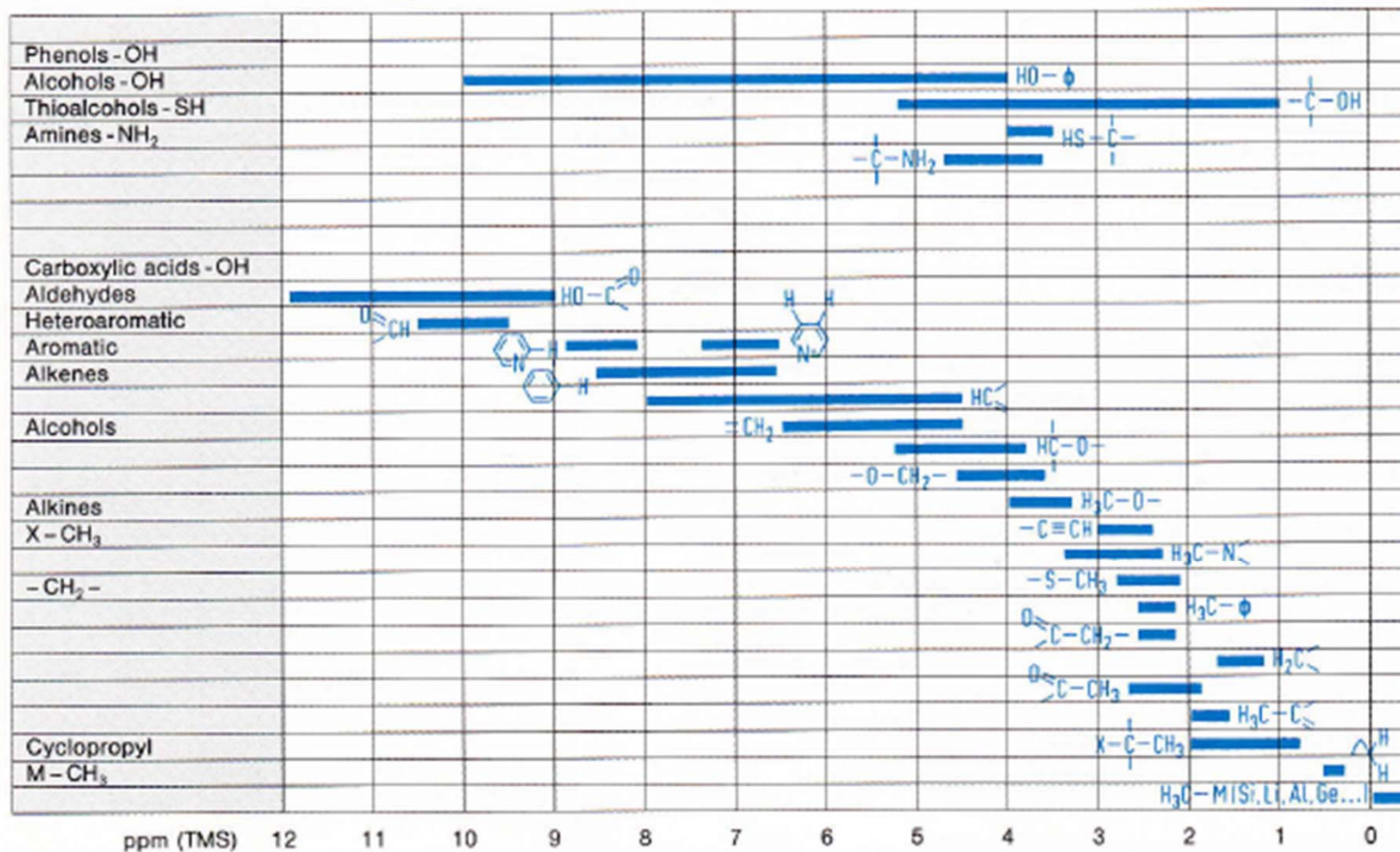
- **Heterokorelovaná 2D-NMR (HETCOR - Heteronuclear Correlation Spectroscopy)**

- jedna osy je ^1H NMR, druhá osa je ^{13}C NMR
- ukazuje souvislost mezi vodíky a uhlíky, jinak řečeno který vodík je navázán na kterém uhlíku

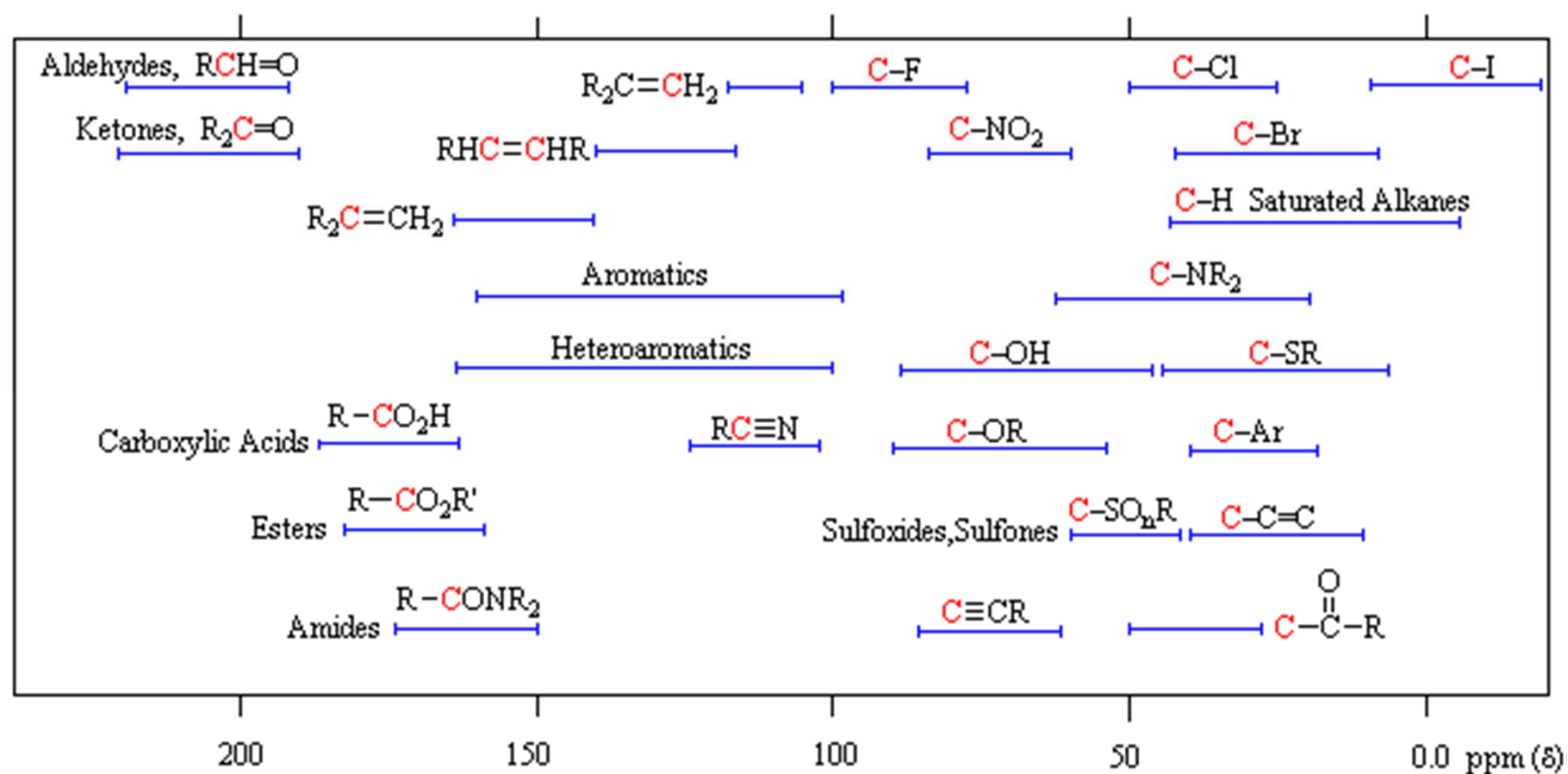


Typické posuny pro vybrané skupiny v ^1H spektrech

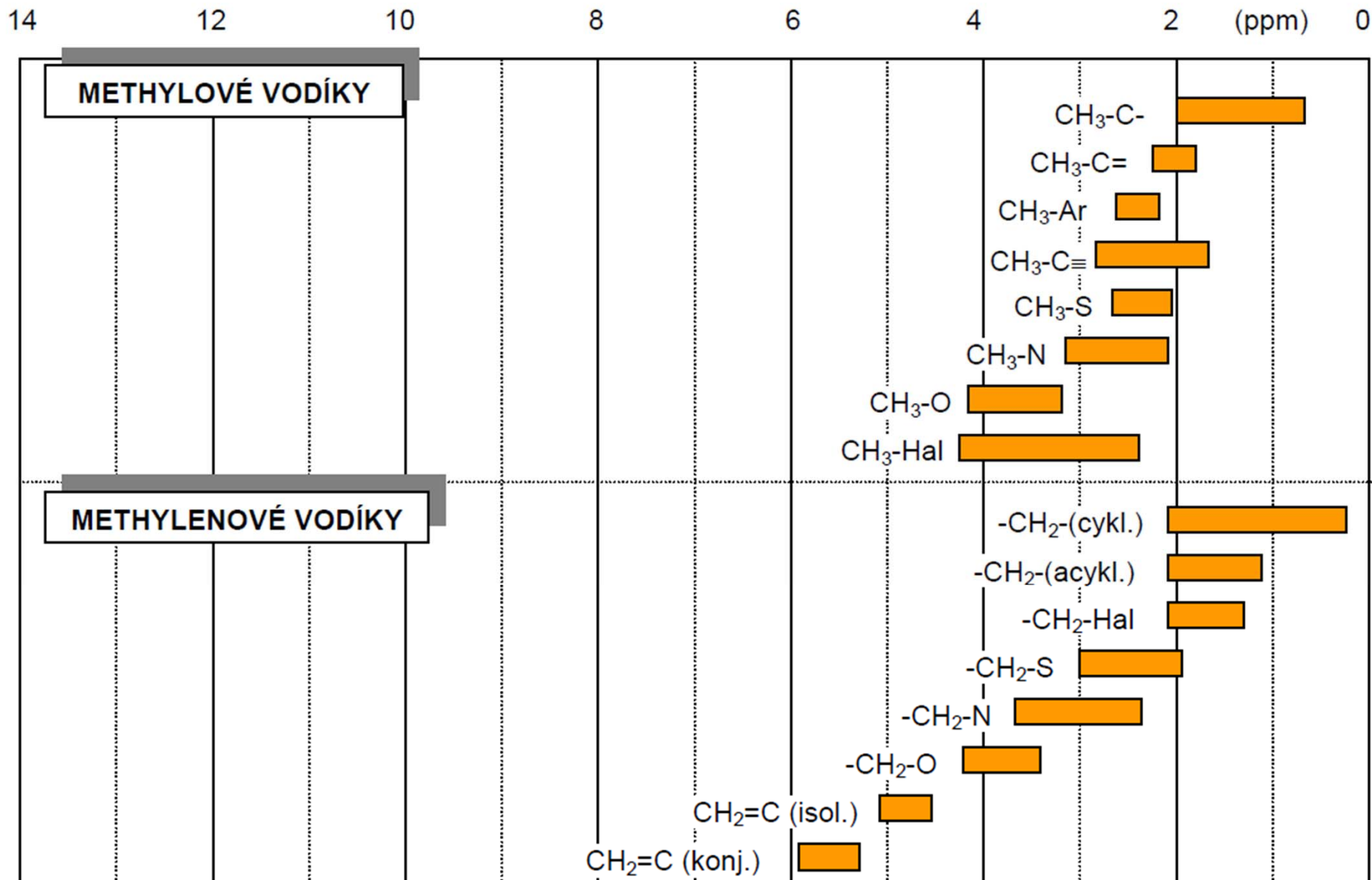
^1H Chemical Shifts in Organic Compounds



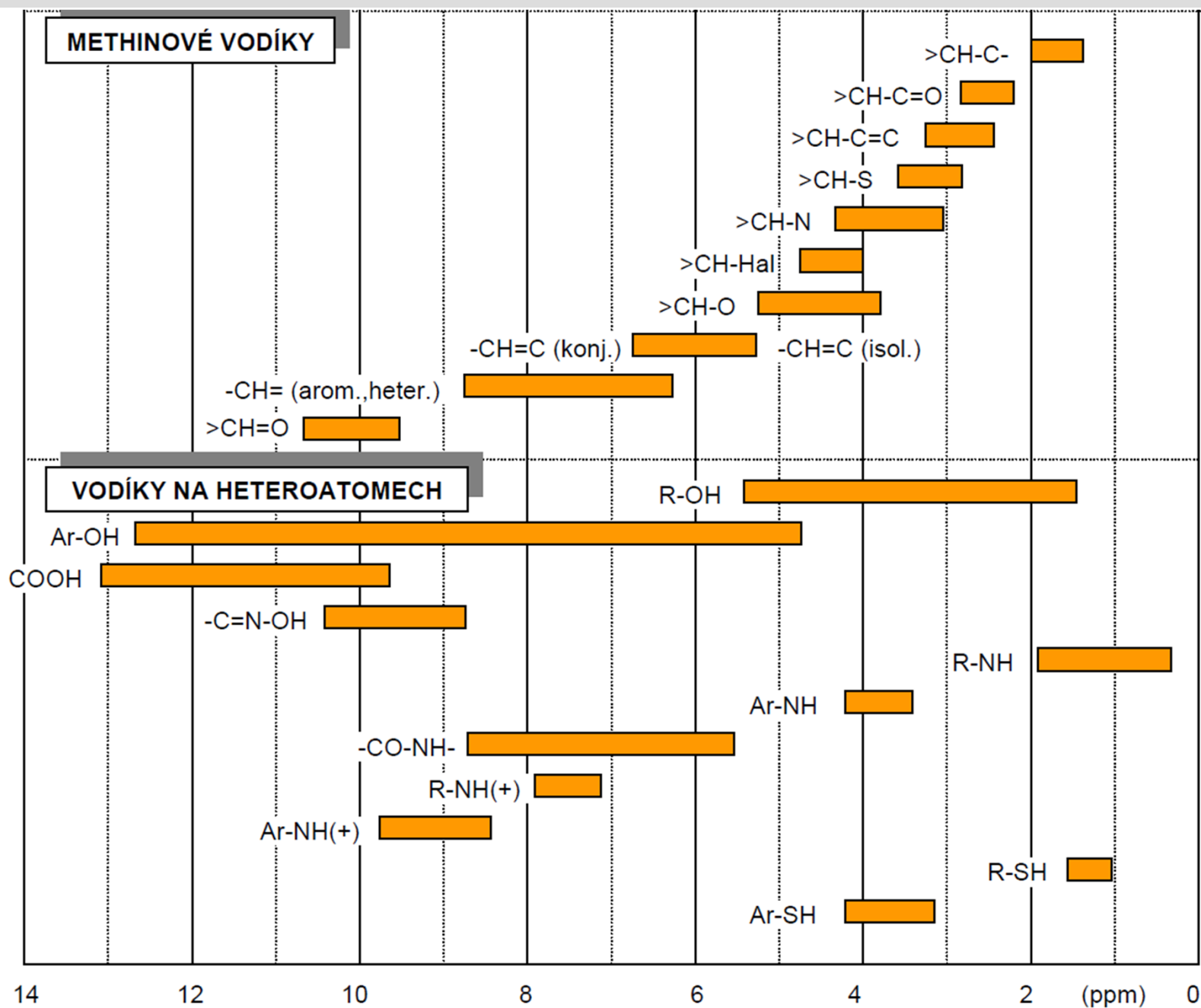
Typické posuny pro vybrané skupiny v ^{13}C spektrech



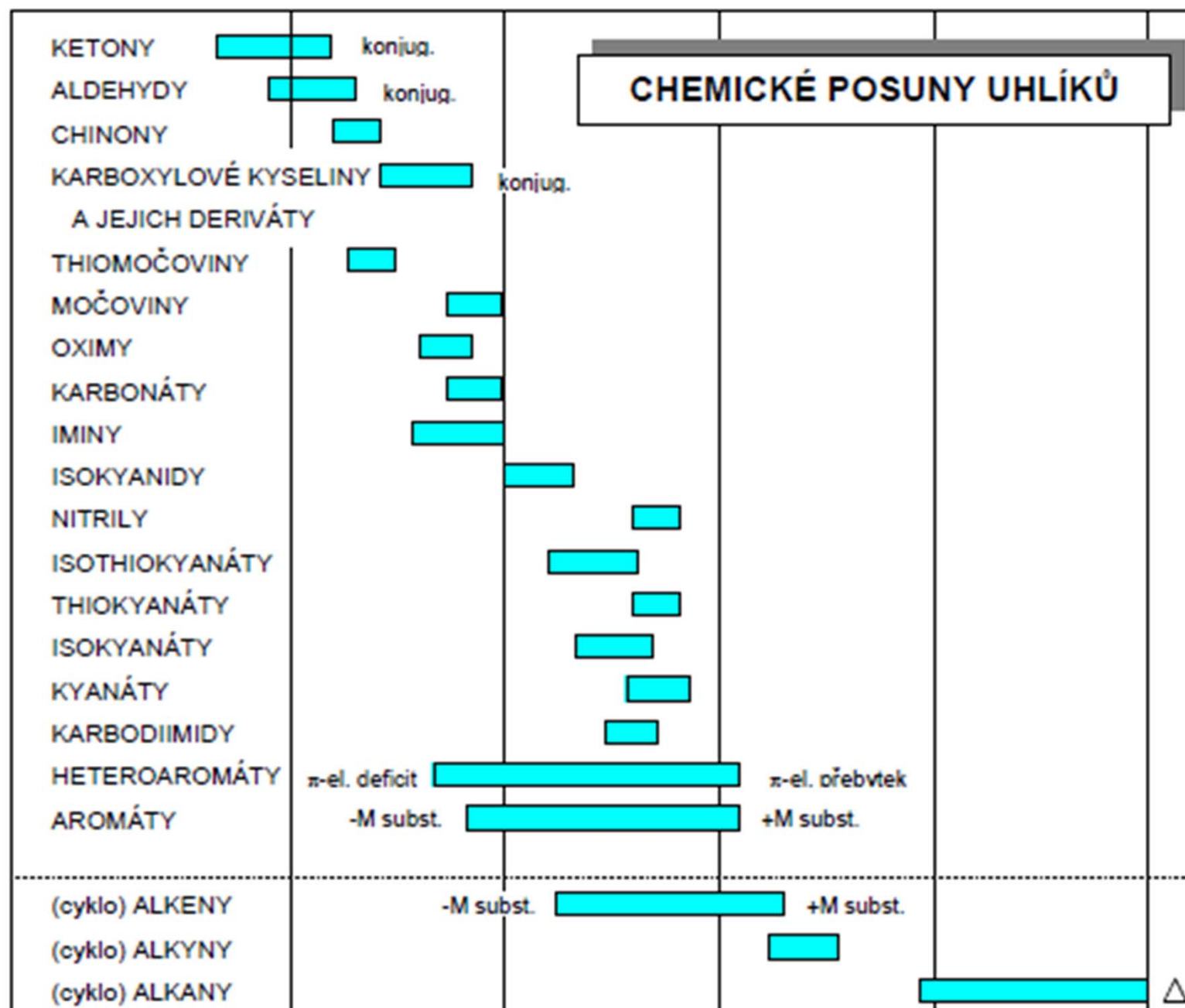
Typické posuny pro ^1H NMR spektra



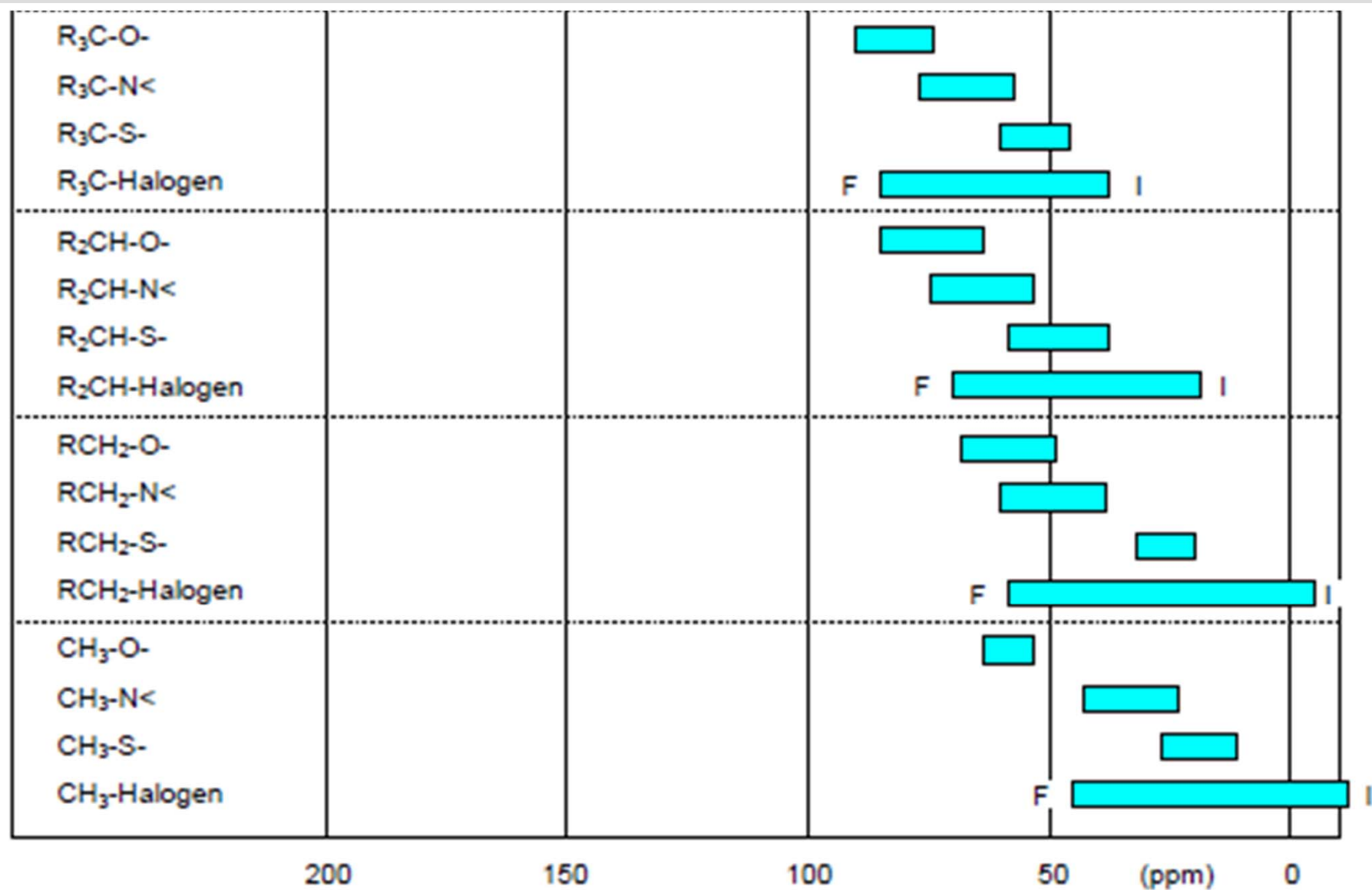
Typické posuny pro ^1H NMR spektra (pokrač.)



Typické posuny pro ^{13}C NMR spektra



Typické posuny pro ^{13}C NMR spektra (pokrač.)



Elektronová paramagnetické rezonance (EPR)

Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

- Alternativní název **elektronová spinová rezonance (ESR)**
- Podobně jako NMR, **měří přechody mezi různými kvantovanými stavy ve vnějším magnetickém poli B_0** , ale v tomto případě **pro elektrony** pro na rozdíl od NMR, kde se měří jaderné přechody
- Každý elektron má spin $\frac{1}{2}$, u molekul se spárovanými elektrony mají podle Pauliho principu elektrony opačné spiny a tedy celkový magnetický moment elektronů je nulový (EPR nelze měřit)
- Podmínkou vzniku EPR spekter je přítomnost nepárového elektronu v molekule, typická aplikace je měření radikálů či radikál-iontů
- Životnost radikálů se zvyšuje při práci za velmi nízkých teplot (např. kapalný dusík)
- Analogií gyromagnetického poměru γ u NMR je Bohrův magneton μ_B u EPR

