



# ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

ΠΕΡΙΚΛΗΣ ΑΚΡΙΒΟΣ  
Τμήμα Χημείας



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

# Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



## Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Προφανώς εξετάζεται ο πυρήνας και μάλιστα μέσα σε μαγνητικό πεδίο.

Γιατί όμως; Γιατί σε μαγνητικό πεδίο «εμφανίζεται» ο τρίτος κβαντικός αριθμός, ο  $m_l$ .

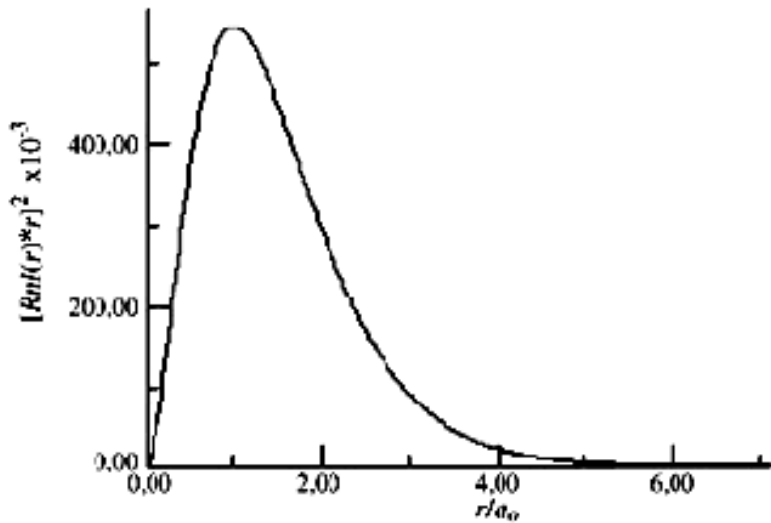
Όπως το ηλεκτρόνιο (που απασχολεί κυρίως τους χημικούς) έτσι και το πρωτόνιο στον πυρήνα, δεν παραμένει σταθερό και «πακτωμένο» αλλά πραγματοποιεί μια, πολύ περιορισμένη κίνηση. Η κίνηση αυτή συνοδεύεται από διανυσματικά μεγέθη ανάλογα με του ηλεκτρονίου, αν και με πολύ διαφορετικής έκτασης τιμές.

Έχει λοιπόν και το πρωτόνιο spin και επίσης γωνιακή ορμή

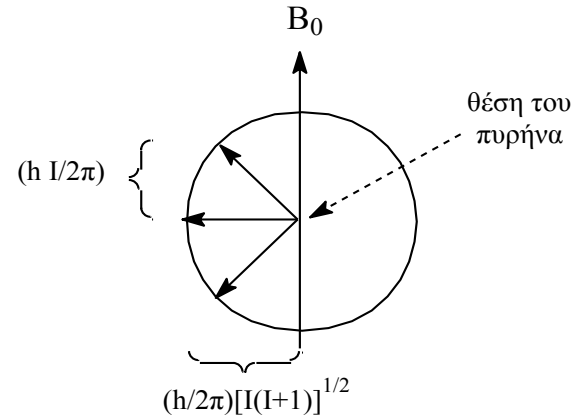
Γιατί να εξετάζουμε, ως χημικοί τον πυρήνα ενώ κατά βάσιν μας ενδιαφέρει η συμπεριφορά του ηλεκτρονίου;

Επειδή το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε ένα s τύπου ατομικό τροχιακό, έχει μια μικρή αλλά υπαρκτή πιθανότητα να βρίσκεται στον πυρήνα (είναι από τα «περίεργα» της κβαντικής θεωρίας, η οποία όμως, εφόσον επιβεβαιώνεται σε όλα τα άλλα επίπεδα, πρέπει να γίνει δεκτή και ως προς αυτό που καταρχήν φαντάζει παράδοξο).

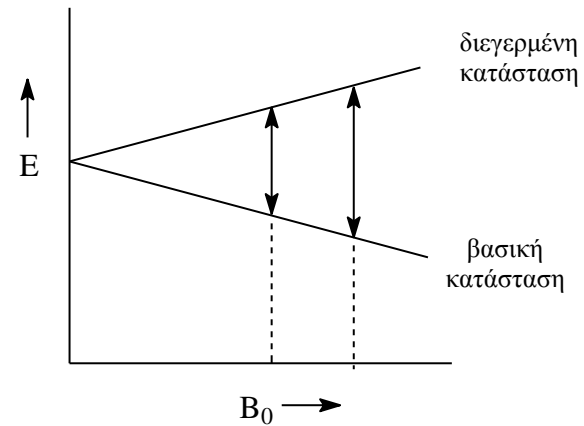
Τι σημαίνει αυτό πρακτικά; Σημαίνει ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί «σύζευξη» των αντίστοιχων ανυσμάτων του ηλεκτρονίου και του πρωτονίου, αφού τα ανύσματα του ηλεκτρονίου μπορούν να «μεταφερθούν» με αρχή τον πυρήνα του οικείου ατόμου.



Ακτινική κατανομή της ολικής πιθανότητας εύρεσης του ηλεκτρονίου που υπακούει στην κυματική συνάρτηση για το 1s ατομικό τροχιακό του υδρογόνου.



Γραφική παράσταση διανυσματικών μεγεθών του πυρήνα και της κβάντωσής τους με την παρουσία στατικού μαγνητικού πεδίου. Στο παράδειγμα δίνεται συγκεκριμένα πυρήνας με  $I = 1/2$ .



Εξάρτηση της συχνότητας συντονισμού από την ένταση του εξωτερικού στατικού μαγνητικού πεδίου για ένα πυρήνα με  $I = 1/2$ . Σημειώνεται η διαφορά των δύο καταστάσεων για ορισμένες τιμές του πεδίου.

Η πυρηνική γωνιακή ορμή  $P$ , συνοδεύεται με μαγνητικό πεδίο και ο πυρήνας μπορεί να περιγραφεί ως μαγνητικό δίπολο. Συνεπώς μπορεί ν' αλληλεπιδρά τόσο με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο όσο και με γειτονικούς πυρήνες. Η ενέργεια του διπόλου αυτού υπολογίζεται με τη σχέση:

$$E = -\mu B_0$$

Η πυρηνική μαγνητική ροπή είναι μέγεθος κβαντισμένο και κατά συνέπεια μπορεί να λάβει μόνο ορισμένες τιμές. Το πυρηνικό σπιν έχει τιμή, όπως και το σπιν των ηλεκτρονίων  $\pm \frac{1}{2}$ . Στις περισσότερες περιπτώσεις τα σπιν των σωματιδίων του πυρήνα αλληλοαναιρούνται και έτσι η συνολική τιμή του πυρηνικού σπιν είναι σχετικά μικρή. Πυρήνες με πυρηνικό σπιν  $I=0$ , παρόλο που είναι σημαντικοί και ενδιαφέροντες για μελέτη δεν εμφανίζουν κανένα μαγνητικό φαινόμενο ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ), ενώ ιδανικοί για μελέτη μαγνητικού συντονισμού είναι οι πυρήνες με  $I = \frac{1}{2}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ).

Η μαγνήτιση  $\mu$ , που υφίσταται ένας πυρήνας κάτω από την επίδραση ενός πεδίου αποδίδεται συνήθως με το γυρομαγνητικό λόγο (gyromagnetic ratio, ενίοτε magnetogyric ratio),  $\gamma = \mu/P$  που είναι θετικός μεν αν τα ανύσματα  $\mu$  και  $P$  είναι παράλληλα, αρνητικός δε αν είναι αντιπαράλληλα, όπως συμβαίνει στους πυρήνες  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ .

Η πυρηνική γωνιακή ορμή παριστάνεται με τον κβαντικό αριθμό  $I$  και η τιμή του ανύσματός της είναι

$$\hbar\sqrt{I(I+1)}$$

Είναι όμως ορθότερο ν' αποδίδεται με τον λεγόμενο μαγνητικό κβαντικό αριθμό,  $M_I$ , που παίρνει τις τιμές  $-I, \dots, 0, \dots, I$ . Έτσι, η ενέργεια του πυρηνικού διπόλου, παρουσία μαγνητικού πεδίου  $B_0$  υπολογίζεται ως:

$$E = -\hbar\gamma M_I B_0$$

Ο πυρήνας βρίσκεται, γενικά, όχι σε πεδίο  $B_0$  αλλά σε ελαφρώς διαφοροποιημένο, εξαιτίας της παρουσίας των ηλεκτρονίων του ατόμου, καθώς και των γειτονικών προς αυτόν πυρήνων του μορίου. Ορίζεται λοιπόν το δρον πεδίο ως  $B_{\text{eff}} = B_0(1-\sigma)$  όπου ως  $\sigma$  αναφέρεται η μαγνητική προστασία (shielding) που προσφέρεται στον συγκεκριμένο πυρήνα από τους γειτονικούς πυρήνες και από τα ηλεκτρόνια του συγκεκριμένου ατόμου. Ο πυρήνας αναμένεται να συντονίζεται σε συχνότητα

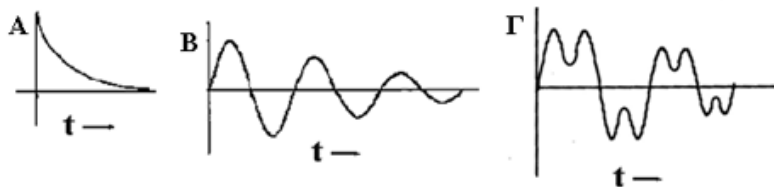
$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0(1-\sigma)}{2\pi}$$

Επειδή, όπως και σε κάθε άλλη περίπτωση μετρήσεων, χρησιμοποιούνται κάποιες ενώσεις αναφοράς και δημιουργείται μια σχετική κλίμακα τιμών, κι επειδή η  $\sigma$  αποδείχθηκε ότι είναι ανεξάρτητη της έντασης του χρησιμοποιούμενου μαγνητικού πεδίου, εισάγεται ο όρος

$$\frac{V_s - V_{ref}}{V_{ref}} 10^{-6}$$

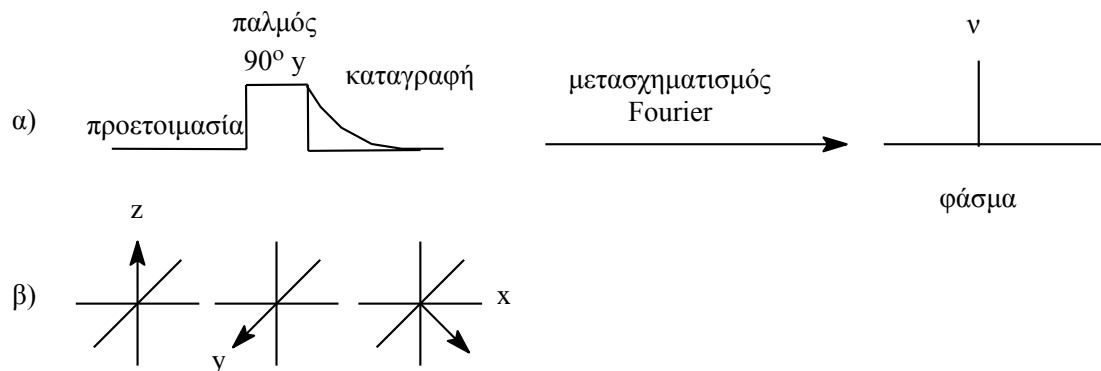
όπου οι δείκτες αναφέρονται στο δείγμα (s) και το δείγμα αναφοράς (ref) αντίστοιχα. Το προκύπτον μέγεθος είναι αδιάστατο και ονομάζεται **χημική μετατόπιση** (*chemical shift*) παριστάνεται δε σε ppm του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και σημείο αναφοράς φυσικά, την θέση του σήματος της ενώσεως αναφοράς.

Η σύγχρονη πειραματική διαδικασία βασίζεται κυρίως, στην αποστολή του παλμού της ραδιοσυχνότητας που επιλέγεται και την καταγραφή της αποδιέγερσης των μαγνητικών πυρήνων με το χρόνο. Η μαγνήτιση μειώνεται εκθετικά με το χρόνο και το αρχικά λαμβανόμενο σήμα, ως συνάρτηση του χρόνου έχει τη μορφή που δίνεται στο ακόλουθο σχήμα και ονομάζεται **FID** (Free Induction Decay).

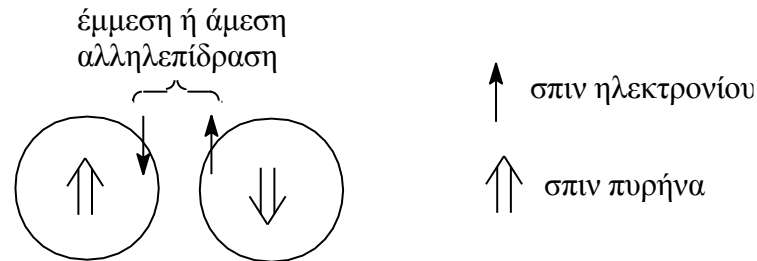


Γενικό σχήμα FID. Τα φάσματα που θα προκύψουν περιλαμβάνουν: Α) μία κορυφή ακριβώς την τιμή του πεδίου  $B_0$ , Β) μία κορυφή τόσα Hz από την τιμή του  $B_0$  όσο το παρατηρούμενο «μήκος κύματος» και Γ) δύο κορυφές με απόσταση μεταξύ τους σε Hz όση και η απόσταση των μεγίστων των «κυμάτων» τους.

Ο μετασχηματισμός Fourier που ακολουθεί, μετατρέπει το FID από συνάρτηση χρόνου σε συνάρτηση συχνοτήτων. Η όλη διαδικασία δίνεται διαγραμματικά στο διπλανό σχήμα.



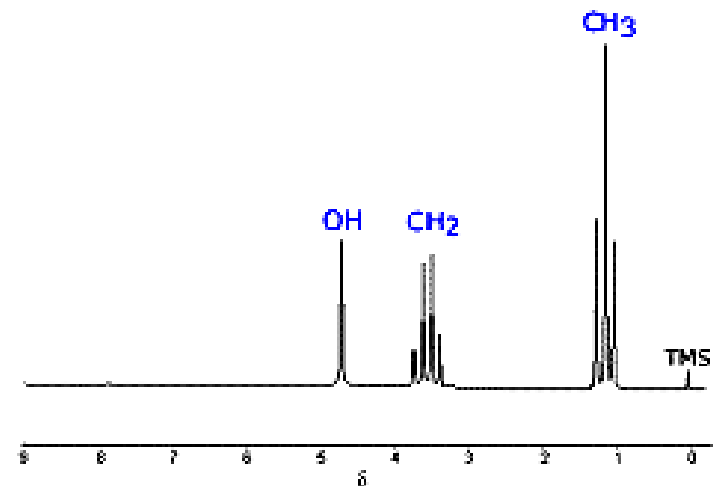
Εκτός από την σύζευξη των ανυσμάτων ηλεκτρονίων-πρωτονίων ενός ατόμου, μπορεί να πραγματοποιηθεί σύζευξη ανυσμάτων μεταξύ πυρήνων γειτονικών ατόμων, με βάση το ακόλουθο απλοποιημένο διάγραμμα.



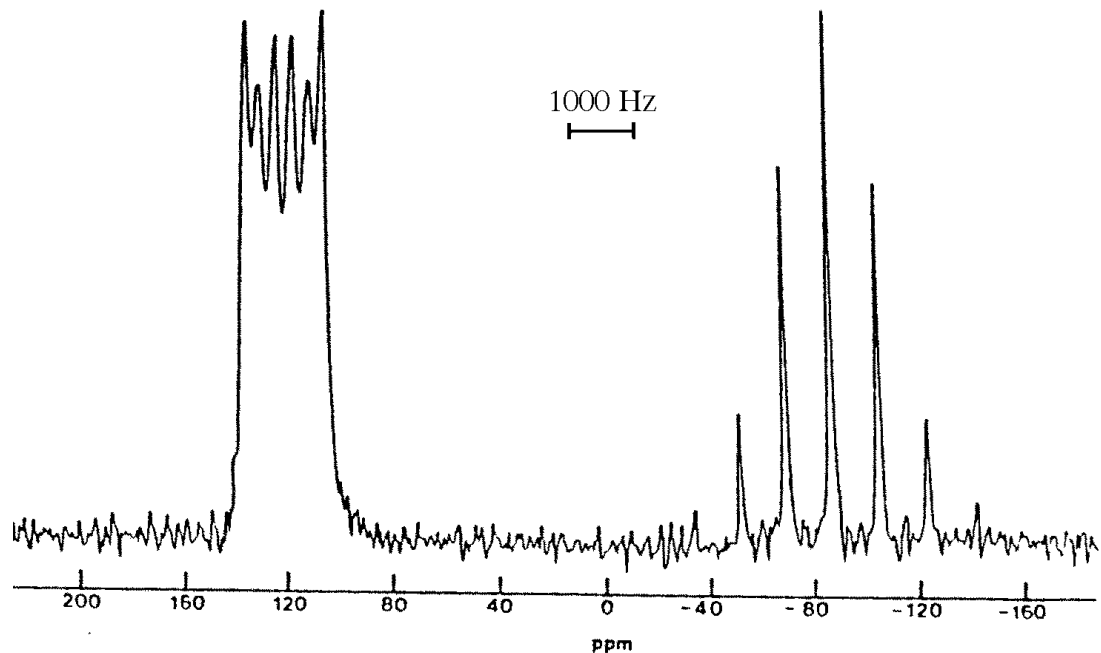
Η πολλαπλότητα και η ένταση των φασματικών γραμμών που εμφανίζει μια χημική μετατόπιση, εξαρτάται από τον αριθμό και το είδος των πυρήνων με τους οποίους παρατηρείται η σύζευξη. Για παράδειγμα, στην απλή και γνωστή περίπτωση της αιθυλο ομάδας, η κατανομή των δύο ομάδων πυρήνων, δηλαδή μεθυλικών και μεθυλενικών πρωτονίων σε στάθμες ενέργειας, δεδομένου ότι ο καθένας μπορεί να είναι σπιν α ή β, είναι η ακόλουθη:

μεθυλενική ομάδα	$M_i$	μεθυλική ομάδα	$M_i$
α α	+1	α α α	+3/2
α β β α	0	α α β α β α β α α	+1/2
β β	-1	α β β β α β β β α	-1/2
		β β β	-3/2

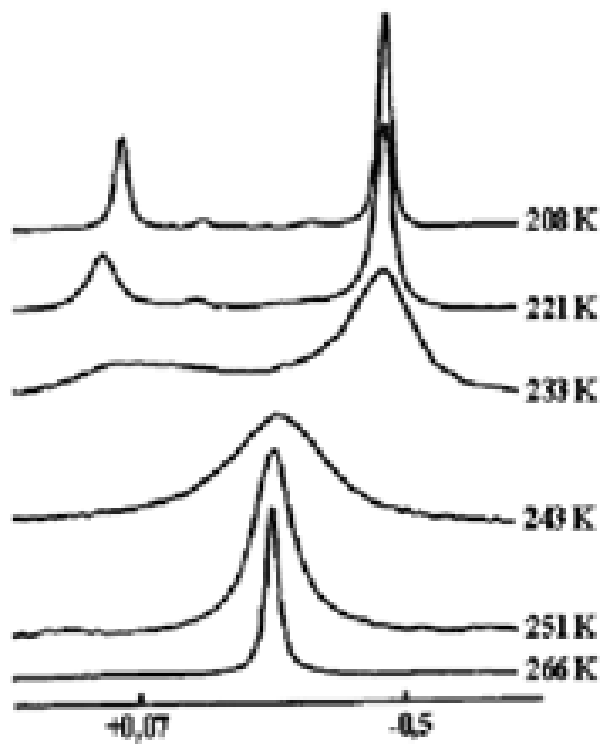
Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της αιθανόλης όπου φαίνονται η τριπλή και η τετραπλή κορυφή που οφείλονται στα τρία μεθυλικά και τα δύο μεθυλενικά πρωτόνια αντίστοιχα. Η σχέση των εμβαδών των δύο πολλαπλών κορυφών είναι 3:2, όπως ακριβώς είναι και η στοιχειομετρία των αντίστοιχων πυρήνων H στο μόριο.







Φάσμα  $^{31}\text{P}$  της ένωσης  $[\text{Mn}(\text{dmpre})_3][\text{PF}_6]$ . Είναι προφανής η θέση των σημάτων που οφείλονται στο ένα άτομο φωσφόρου στο οποίο επιδρούν έξι πυρήνες με σπιν  $1/2$  ο καθένας, καθώς και στα έξι άτομα φωσφόρου τα οποία παρουσιάζουν σύζευξη με έναν πυρήνα ο οποίος έχει σπιν  $5/2$ . Το dmpre είναι συντομογραφία της ένωσης με όνομα δις(διμεθυλφωσφίνο)αιθάνιο και χημικό τύπο  $\text{Me}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PMe}_2$ .

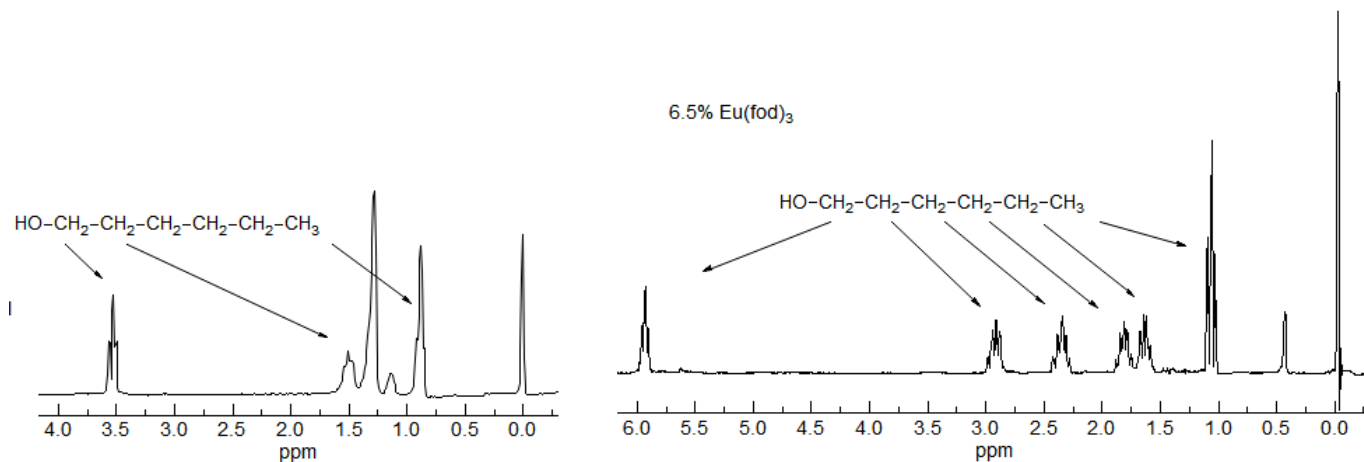


Η ύπαρξη ενός συστήματος σε διαφορετικές μορφές που βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία μεταξύ τους αποτελεί μια πρόσθετη δυσχέρεια στην ακριβή και άμεση απόδοση των λαμβανόμενων σημάτων.

Φάσμα  $^1\text{H}$  του τριμεθυλαργιλίου σε διάφορες θερμοκρασίες που σημειώνονται δίπλα στο κάθε φάσμα. Οι τιμές της κλίμακας είναι σε δ. Είναι εμφανές το «πάγωμα» της δομής στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπου τα μεθυλικά πρωτόνια των ακραίων μεθυλίων συντονίζονται σε διαφορετική τιμή πεδίου από τα αντίστοιχα των γεφυρών. Στη θερμοκρασία των 243 K η ταχύτητα ανταλλαγής των μεθυλίων μεταξύ των δύο διακριτών θέσεων που κατέχουν είναι παραπλήσια της ταχύτητας «ακτινοβόλησης» του δείγματος, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η ταχύτητα ανταλλαγής των μεθυλίων είναι πολύ μεγάλη και το φάσμα εμφανίζει μία μόνο ταινία.

## Φάσματα Παραμαγνητικών Ενώσεων

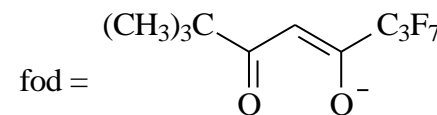
Προφανώς, η παρουσία παραμαγνητικού κέντρου, δηλαδή ατόμου όπου εμφανίζεται μονήρες ηλεκτρόνιο, διαφοροποιεί σημαντικά τη μορφή και την τιμή του μαγνητικού πεδίου που δέχεται τόσο ο συγκεκριμένος πυρήνας, όσο και οι γειτονικοί του. Η επίδραση του μονήρους αυτού ηλεκτρονίου εμφανίζεται τόσο ως μετακίνηση της χημικής μετατόπισης σε διάφορες από την αναμενόμενη τιμή, όσο και ως μεταβολή στο εύρος της φασματικής γραμμής. Επειδή ο κύριος μηχανισμός αλληλεπίδρασης του σπιν του ηλεκτρονίου με το σπιν του πυρήνα αποδίδεται σε μια "επαφή" των ανυσμάτων τους, η αλληλεπίδραση ονομάζεται αλληλεπίδραση επαφής και η προκαλούμενη μετακίνηση της χημικής μετατόπισης, μετατόπιση επαφής (contact shift).

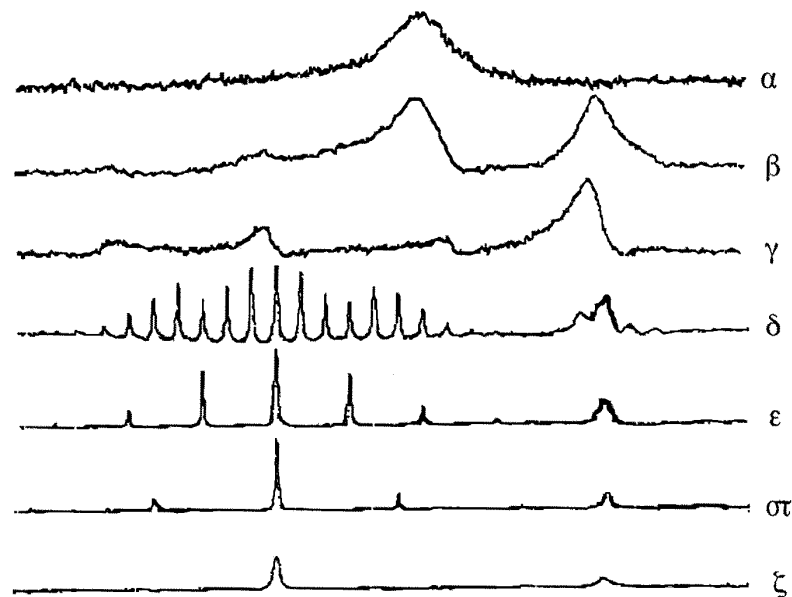


Φάσμα οργανικής ένωσης

αριστερά σε καθαρή μορφή, και

δεξιά παρουσία μικρής ποσότητας  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Είναι εμφανής η διεύρυνση καθώς και η μετατόπιση ορισμένων φασματικών γραμμών λόγω της γειννίας με το παραμαγνητικό κέντρο.



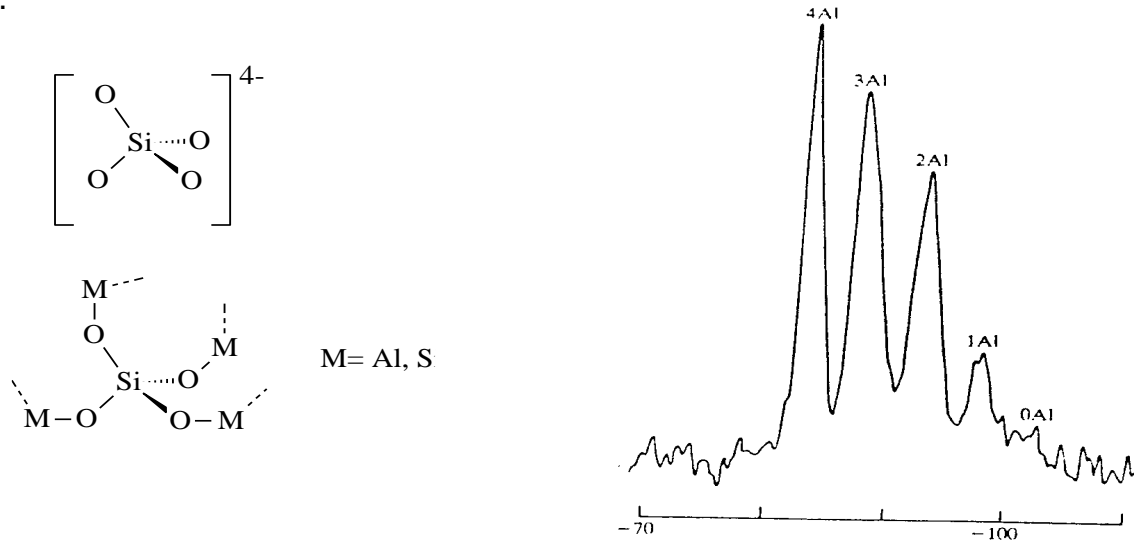


Στη **στερεά κατάσταση** οι φασματικές γραμμές είναι πολύ ευρείες με αποτέλεσμα να «χάνεται» η χημική πληροφορία. Περιστροφή του στερεού δείγματος περί άξονα με κλίση  $50^\circ 44'$  (*magic angle spinning*, MAS) ως προς τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου απλοποιεί τον συνολικό Χαμιλτώνιο και δίνει ικανοποιητικά φάσματα.

Φάσμα <sup>13</sup>C κρυσταλλικής γλυκίνης. α) χωρίς αποσύζευξη πρωτονίων, β) με αποσύζευξη πρωτονίων, γ) με αποσύζευξη και CP, δ) CP/MAS (ρυθμός περιστροφής 1 kHz), ε) όπως το δ με ρυθμό περιστροφής 3 kHz, στ) το ίδιο με ρυθμό περιστροφής 5 kHz, ζ) όπως στο στ αλλά με επιπρόσθετη καταστολή των πλευρικών ταινιών.

Η φασματοσκοπία του πυριτίου  $^{29}\text{Si}$  nmr σε στερεά κατάσταση έχει βοηθήσει σημαντικά στην ταυτοποίηση της σύστασης και της δομής πολλών φυσικών αλλά και αρκετών τεχνητών αργιλλιοπυριτικών υλικών. Για παράδειγμα, ενώ η γενική στοιχειομετρία μπορεί να είναι γνωστή, π.χ. στο συνθετικό ζεόλιθο A είναι  $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ , δηλαδή η σχετική αναλογία ατόμων  $\text{Si}/\text{Al} = 1$ , τα γειτονικά τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$ , μπορεί να έχουν κοινές κορυφές ή ακμές.

Στο σχήμα φαίνεται η τετραεδρική δομή ενός μοναδικού πυριτικού ιόντος καθώς και μιας αντίστοιχης “κεντρικής μονάδας” σε ζεόλιθο. Το φάσμα  $^{29}\text{Si}$  οποιουδήποτε ζεολίθου δίνει χαρακτηριστικές απορροφήσεις σε διάφορη τιμή πεδίου ανάλογα με το αν τα γειτονικά προς το πυρίτιο άτομα μετάλλου είναι επίσης άτομα πυριτίου ή είναι άτομα αργιλίου.



Τα φάσματα  $^{19}\text{F}$  nmr είναι πολύ χρήσιμα επειδή πολλά πολυμερή είναι παράγωγα φθοριωμένων υδρογονανθράκων. Η υποκατάσταση H ή μεθυλο ομάδων με την αδρανέστερη ομάδα  $\text{CF}_3$  επέτρεψαν τη μελέτη ενώσεων που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου. Ακόμη, έγινε δυνατή η παρακολούθηση μηχανισμών αντιδράσεων σε περιπτώσεις που τα αντίστοιχα μη υποκατεστημένα μόρια δεν ήταν προσιτά. Η σχετικά μεγάλη κλίμακα χημικών μετατοπίσεων του φθορίου (1000 ppm), κάνει την παρατήρηση με NMR πολύ πιο εύκολη σε σχέση με την αντίστοιχη παρατήρηση ενός H. Για παράδειγμα, στις ακόλουθες ενώσεις, το σήμα της ομάδας  $\text{CF}_3$  εντοπίζεται στην τιμή (ως προς το  $\text{CFCl}_3$ ) που σημειώνεται δίπλα στο κάθε μόριο.

$(\text{CF}_3)_3\text{CH}$  66,8     $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OF}$  82,1     $(\text{CF}_3)_2\text{CFCOOH}$  80,13     $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$  82,58 75,13

*cis*  $\text{FHC}=\text{CHF}$  165,0    *trans*  $\text{FHC}=\text{CHF}$  186,25    *cis*  $(\text{CF}_3)\text{HC}=\text{CCl}(\text{CF}_3)$  57,7 65,0    *trans*  $(\text{CF}_3)\text{HC}=\text{CCl}(\text{CF}_3)$  61,2 70,8

**Ο φωσφόρος**, εκτός από τις καθαυτό μετρήσεις της χημικής του μετατόπισης χρησιμεύει και στην έμμεση παρατήρηση των γειτονικών του πυρήνων, ιδιαίτερα πυρήνων άνθρακα, καθώς οι συζεύξεις δύο ή τριών δεσμών είναι χαρακτηριστικές της γεωμετρίας του μορίου. Η ύπαρξη μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα για παραπέρα συζεύξεις, μέσω του χώρου.

Το εύρος των χημικών μετατοπίσεων του  $^{31}\text{P}$  είναι μεταξύ -250 και +350 σε σχέση με 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  σε νερό, το οποίο έχει όμως το πρόβλημα ότι είναι σχετικά ευρύ σήμα. Το Dq συμπλόκων ενώσεων του φωσφόρου είναι χρήσιμο στην αποτίμηση της χημικής μετατόπισης, η οποία γενικά εμφανίζει αποπροστασία στις σύμπλοκες ενώσεις. Εξαιρετικά αποπροστατευμένος φωσφόρος (+1362 ppm) έχει βρεθεί σε φωσφινιδενο- γέφυρα στο σύμπλοκο  $\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-PBU}^t)$  αλλά από τα κοινά συστήματα, το πιο αποπροστατευμένο εμφανίζεται στο  $\text{PF}_2\text{Me}$  (+245) ενώ αντίστοιχα το μόριο  $\text{P}_4$  εμφανίζει το πιο προστατευμένο άτομο φωσφόρου (-552) και η παραμαγνητική ένωση  $\text{OsCl}_4\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{n-Bu})\}_2$  εμφανίζει συντονισμό στα -1219 ppm.

Δεν υπάρχουν γενικές απλές συσχετίσεις της χημικής μετατόπισης με τα ηλεκτρονιακά φαινόμενα κάποιων ομάδων ή υποκαταστατών ή δοτών, παρά μόνο επιμέρους σχέσεις σε μικρές σχετικά ομάδες ενώσεων, όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό από την παράθεση των ακόλουθων στοιχείων:

$\text{P}(\text{OH})_4^+$	-2,7				
$\text{P}(\text{OMe})_4^+$	+1,4	$\text{OP}(\text{OMe})_3$	-2,4		
$\text{P}(\text{OPh})_4^+$	-18,0	$\text{OP}(\text{OPh})_3$	-18,0		
ή ακόμη					
$\text{PH}_3$	-23,8	$\text{PH}_4^+$	-101,0		
$\text{PMe}_3$	-62,2	$\text{PMe}_3\text{H}^+$	-3,2	$\text{OPMe}_3$	+36,2
				$\text{SPMe}_3$	+59,1
$\text{PEt}_3$	-19,2	$\text{PEt}_3\text{H}^+$	+22,5		
$\text{PPh}_3$	-5,4	$\text{PPh}_3\text{H}^+$	+6,8		

Η χημική μετατόπιση,  $\delta$ , είναι μέγεθος που δεν εξαρτάται από την ένταση που εφαρμοζόμενου πεδίου και με την έννοια αυτή είναι μια σταθερή παρατηρήσιμη ποσότητα για κάθε ένωση.

Επιπλέον, η σταθερά σύζευξης,  $J$ , είναι μέγεθος αριθμητικό (όχι διανυσματικό) και κατά συνέπεια έχει την ίδια τιμή σε Hz ανεξαρτήτως επίσης της έντασης του εφαρμοζόμενου πεδίου.

Οι πυρήνες που συσχετίζονται μεταξύ τους εμφανίζουν στο σήμα τους την ίδια σταθερά σύζευξης. Για παράδειγμα, στο φάσμα της αιθανόλης, η τριπλή κορυφή των μεθυλικών πρωτονίων και η τετραπλή των μεθυλενικών εμφανίζουν την ίδια σταθερά σύζευξης, όση ακριβώς είναι η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών κορυφών της ταινίας. Αυτό αποτελεί πρόκριμα για την ταυτοποίηση πυρήνων που βρίσκονται σε μακρομόρια, καθώς μπορεί να πραγματοποιηθεί συσχέτιση μεταξύ αυτών που έχουν γειτονικές θέσεις στο μόριο.

Επιπλέον, η σύζευξη πραγματοποιείται προς κάθε πυρήνα με τον οποίο έχει σχέση ο πυρήνας που εξετάζεται και είναι ανεξάρτητη των λοιπών συζεύξεων του ίδιου πυρήνα. Με την έννοια αυτή η φασματική γραμμή γίνεται πολύ πιο περίπλοκη, επειδή όμως οι συζεύξεις δίνουν χαρακτηριστικής πολλαπλότητας κορυφές και επειδή οι σχετικές εντάσεις των κορυφών αυτών είναι επίσης καθορισμένες, είναι σχετικά εύκολο να γίνει ανάλυση της φασματικής γραμμής με κάποιους αλγόριθμους. Υπάρχουν προγράμματα υπολογιστών που πραγματοποιούν ανάλυση δεδομένων μέχρι και 10 διαφορετικών σημάτων με συσχετίσεις μεταξύ τους ενώ οι αλγόριθμοι που υπάρχουν μπορούν να διαχειριστούν ακόμη μεγαλύτερα μεγέθη.

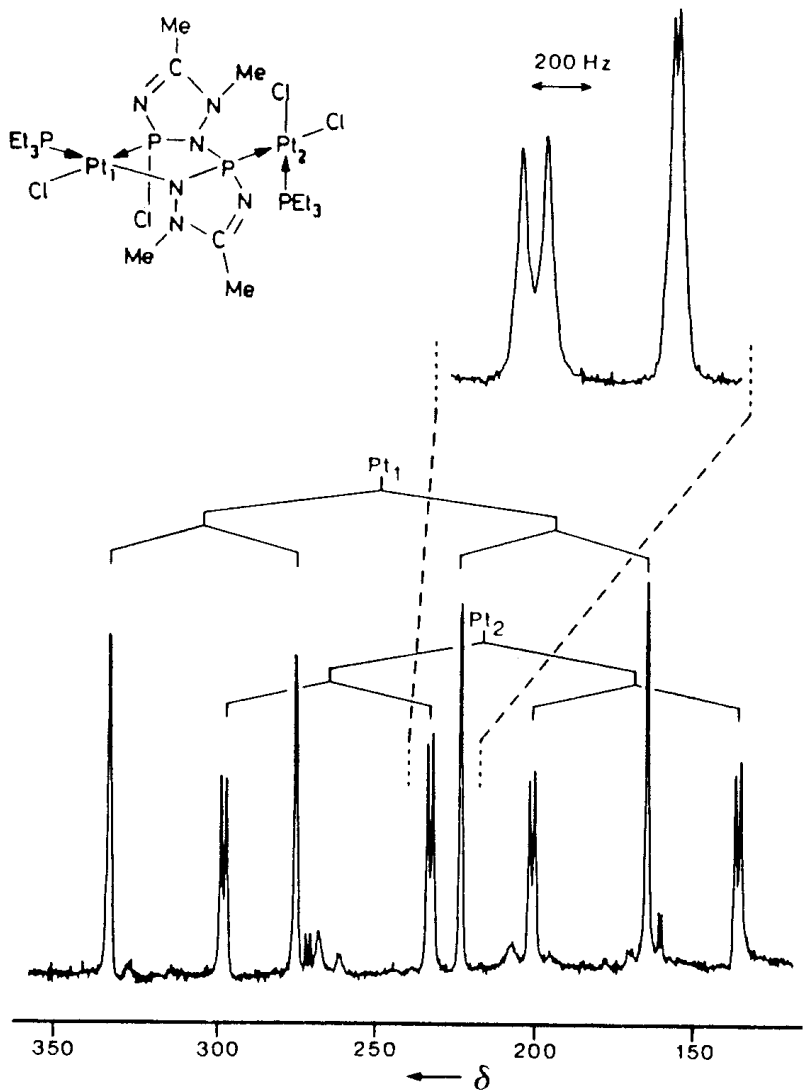
Οι συζεύξεις έχουν τις παραπάνω ιδιότητες όταν αναφέρονται και σε ετεροπυρηνικά συστήματα και με την έννοια αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξαχθούν συμπεράσματα για πυρήνες που δεν έχουν την φυσική αφθονία και την ευαισθησία του H στην φασματοσκοπία NMR.

Και τα δύο αυτά μεγέθη είναι σημαντικά για την λήψη ενός ικανοποιητικού φάσματος σε εύλογο χρονικό διάστημα, δηλαδή με την λήψη σχετικώς μικρού αριθμού μετρήσεων. Για παράδειγμα, μεταξύ των πυρήνων που είναι ευνοϊκή ή παρατήρησή τους, που έχουν δηλαδή πυρηνικό σπιν  $\frac{1}{2}$ , ο πυρήνας  $^{13}\text{C}$  έχει ισοτοπική αναλογία 1,1%. Αυτό σημαίνει ότι σε ένα μεγάλο μόριο με 100 άτομα C μόνο το 1 έχει πιθανότητα να είναι άτομο του ισοτόπου αυτού. Αυτό σημαίνει ότι σε ίσο αριθμό πυρήνων ανά μόριο, το σήμα που αναμένεται για τους άνθρακες είναι το 1% του αντίστοιχου για τους πυρήνες υδρογόνου (με το  $^1\text{H}$  να έχει ισοτοπική αναλογία 99,98%).

Ο δεύτερος πιο «βολικός» πυρήνας για παρατήρηση είναι του  $^{19}\text{F}$  που έχει ισοτοπική αναλογία 100% και ευαισθησία 0,83 αν αυτή του H θεωρηθεί ίση με τη μονάδα.

Η επόμενη μεγαλύτερη ευαισθησία ανήκει στο ισότοπο  $^{51}\text{V}$  και είναι 0,38 ενώ η ισοτοπική αναλογία του ισοτόπου είναι 99,76%. Ωστόσο ο πυρήνας έχει σπιν  $7/2$  και τα φάσματά του έχουν εξαιρετική πολυπλοκότητα και δεν είναι εύκολα παρατηρήσιμα εκτός των περιπτώσεων όπου ο πυρήνας βρίσκεται σε περιβάλλον πολύ υψηλής συμμετρίας.





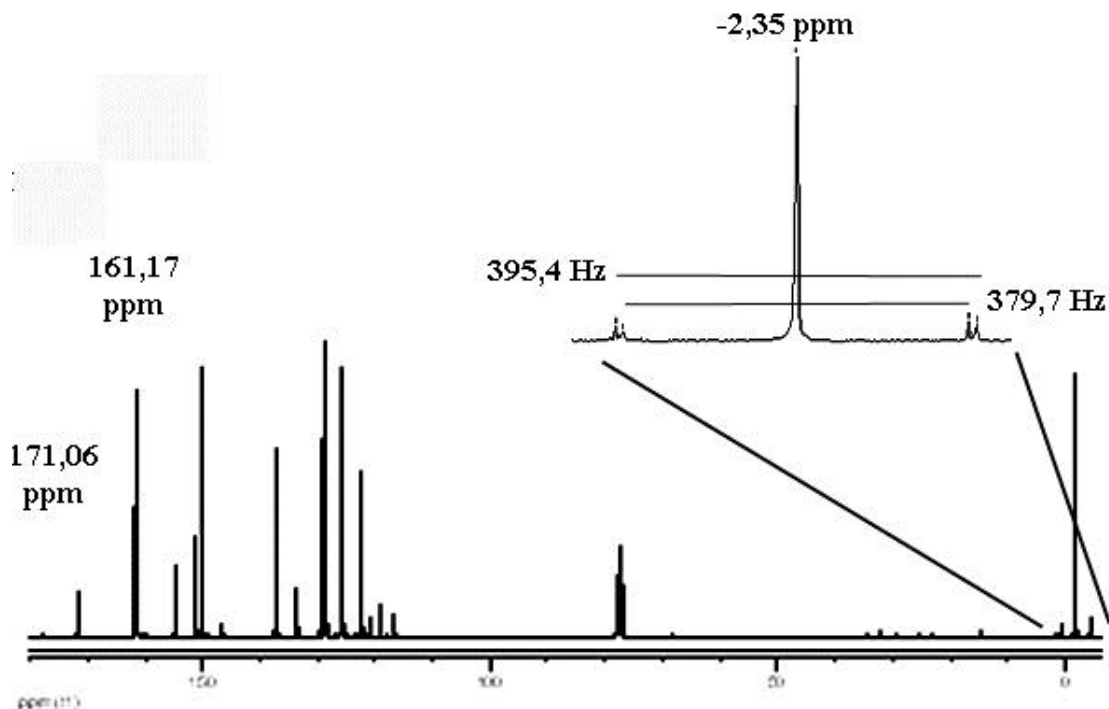
Φάσμα  $^{195}\text{Pt}$  της ένωσης με τύπο  $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3\text{P})_2$ .

Η ιδιομορφία όσον αφορά τον τρόπο συναρμογής του οργανικού ετεροκυκλικού συστήματος είναι φανερή στην πολυπλοκότητα του φάσματος όπου διακρίνονται δύο κύριες χημικές μετατοπίσεις και διάφορες σχέσεις τύπου  $^1J_{\text{Pt,P}}$  και  $^3J_{\text{Pt,P}}$ . Προφανώς η στοιχειομετρία της ένωσης προβλέπει συμμετρική συναρμογή η οποία θα έδινε ένα σαφώς απλούστερο φάσμα.

Αριστερά επάνω φαίνεται η δομή της ένωσης όπως προτάθηκε με βάση το φάσμα και όπως επιβεβαιώθηκε με περίθλαση ακτίνων Χ.

Οι εκθέτες στις σταθερές σύζευξης δηλώνουν άτομα Pt και P που έχουν απόσταση 1 και 3 δεσμών αντίστοιχα. 1 δεσμός σημαίνει ότι τα άτομα που δηλώνονται είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους (Pt-P) ενώ 3 σημαίνει ότι παρεμβάλλονται μεταξύ τους δύο άλλα άτομα (Pt-P-N-P και η σύζευξη είναι μεταξύ του μετάλλου και του δεύτερου ατόμου P).

Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων τόσο μικρότερη σε τιμή είναι η αναμενόμενη σύζευξη μεταξύ τους.



Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR μιας τριμεθυλοκασσιτερικής ένωσης. Δίνεται σε ανάλυση η περιοχή του μεθυλικού άνθρακα όπου φαίνονται οι συζεύξεις προς τα ισότοπα  $^{117}\text{Sn}$  και  $^{119}\text{Sn}$ . Η τιμή των συζεύξεων σχετίζεται άμεσα με τον υβριδισμό του ατόμου του κασσιτέρου, δηλαδή με το ποσοστό συμμετοχής σ' αυτό του s τροχιακού του.

Τα δύο ισότοπα του κασσιτέρου έχουν φυσική αφθονία 7,7 και 8,7% αντίστοιχα και για το λόγο αυτό οι κορυφές που οφείλονται στην σύζευξη έχουν ένταση ίση με τα αντίστοιχα ποσοστά των ισοτόπων σε σχέση με την κεντρική κορυφή, κάτι που διευκολύνει ως ένα βαθμό την ταυτοποίησή τους.

Η άμεση παρατήρηση των ισοτόπων αυτών δεν είναι ευνοϊκή επειδή εκτός της μικρής τους φυσικής αφθονίας έχουν και ευαισθησίες της τάξης των μερικών εκατοστών αυτής του υδρογόνου. Ωστόσο η παρατήρηση του φάσματος του άνθρακα δίνει σημαντικά στοιχεία για την γεωμετρία του ατόμου του κασσιτέρου.

Στη συνέχεια δίνονται, σε συντομία, οι κυριότερες εφαρμογές φασματοσκοπίας NMR σε βιολογικά δείγματα ή στον ζωντανό οργανισμό.

- $^1\text{H}$  Συγκέντρωση μεταβολιτών. Μελέτη κυττάρου. Ροή μεταβολιτών. Προσδιορισμός ενδοκυτταρικού pH. Μικροσκοπική απεικόνιση. MRI
- $^2\text{H}$  Δομή λιπιδίων. Ρυθμός αντιδράσεων ενυδάτωσης – αφυδάτωσης. Έλεγχος ροής πλάσματος.
- $^{13}\text{C}$  Ποσοτικός προσδιορισμός ροής μεταβολιτών μέσω συγκεκριμένων μεταβολικών οδών.
- $^{14}\text{N}$  Μεταβολισμός αζώτου.
- $^{15}\text{N}$  Μεταβολισμός αζώτου.
- $^{17}\text{O}$  Μεταφορά και διάσπαση του νερού.
- $^{19}\text{F}$  Ενδο- και εξωκυτταρικό pH. Βαθμίδα οξυγόνωσης. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης δισθενών μεταλλικών ιόντων.
- $^{23}\text{Na}$  Μελέτη του δυναμικού της κυτταρικής μεμβράνης και κυτταρικού όγκου
- $^{31}\text{P}$  Μελέτη της συγκέντρωσης φωσφορυλιωμένων μεταβολιτών. Βιοενεργητική κατάσταση. Ενδο- και εξωκυτταρικό pH. Μεταβολισμός των φωσφολιπιδίων.
- $^{39}\text{K}$  Μελέτη του δυναμικού της κυτταρικής μεμβράνης.



# Τέλος ενότητας

Θεσσαλονίκη, <Ιανουάριος 2016>



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ