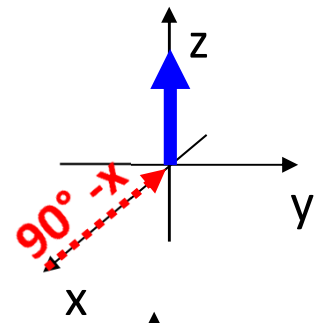
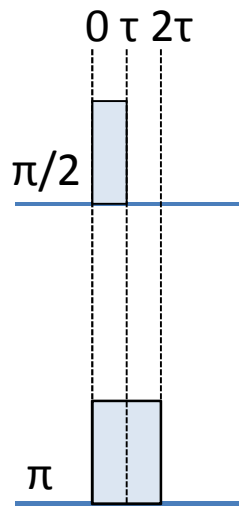
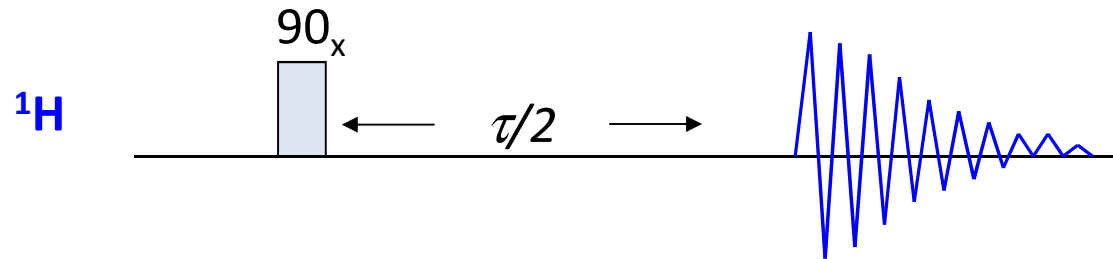


Nukleární magnetická rezonance

Lekce 3

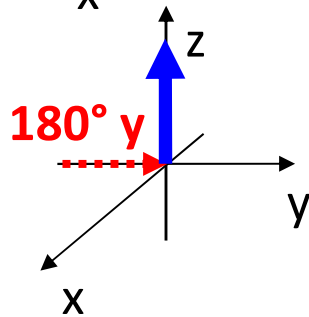
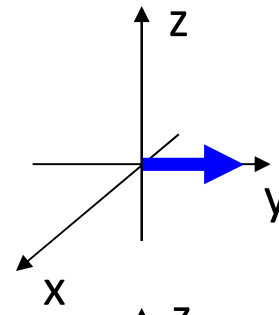
Pulzní sekvence

- sled pulzů a prodlev

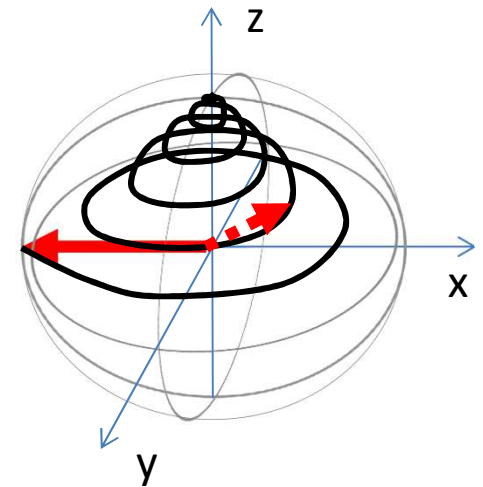
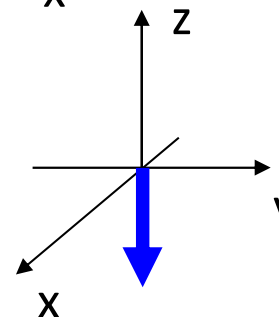


$$\hat{I}_z \xrightarrow{(\pi/2)_{-x}} \hat{I}_y$$

Produktové operátory



$$\hat{I}_z \xrightarrow{(\pi)_y} -\hat{I}_z$$



Relaxace

Působením RF pole (pulzu) jsou všechny spiny vystaveny prakticky stejnému vnějšímu poli. Během všech časových prodlev v pulzní sekvenci, včetně snímání signálu však, jednotlivé spiny mají tendenci návratu do rovnovážného stavu (**relaxace**).

Mechanismy relaxace

- **Interakce s paramagnetickými částicemi** – sloučeniny přechodných kovů, rozpuštěný O_2
- **Přímá dipól-dipolární interakce (DD)** – převládají intramolekulární interakce v důsledku měnící se orientace mezijaderného vektoru vůči B_0 relaxace je úměrná druhé mocnině DD interakce:

$$\propto \frac{\gamma_i^2 \gamma_j^2}{r_{ij}^6} \quad \hat{H}_{DD} = -\frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar}{4\pi r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jz}$$

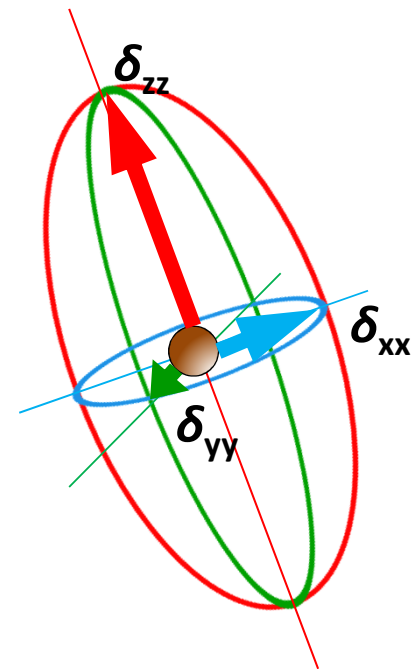
Spinový pár s vysokým gyromagnetickým poměrem relaxuje rychleji ($^1H-^1H > ^1H-^{13}C$). DD interakce umožňuje přenos energie mezi spiny a „mřížkou“ (molekulárním pohybem). Pohyb molekul synchronizovaný s oscilacemi magnetického pole dokáže vyvolat vícekvantový přechod mezi spinovými stavy (podstata NOE efektu).

Relaxace

Mechanismy relaxace

- **Anizotropie chemického posunu (CSA)** – izotropní hodnota CS odpovídá zprůměrované veličině v důsledku dostatečně rychlého molekulárního pohybu v homogenním prostředí
- Fluktuační efektivního pole v důsledku anizotropie chemického stínění – s rostoucí molekulovou hmotností „nestačí“ molekulární pohyb plně kompenzovat anizotropní okolí jednotlivých jader, což vede k relaxaci systému
- **Chemická výměna** – lokální pole ovlivňují i dynamické změny v její prostorové struktuře (vazba ligandu, konformační rovnováha a pod.)

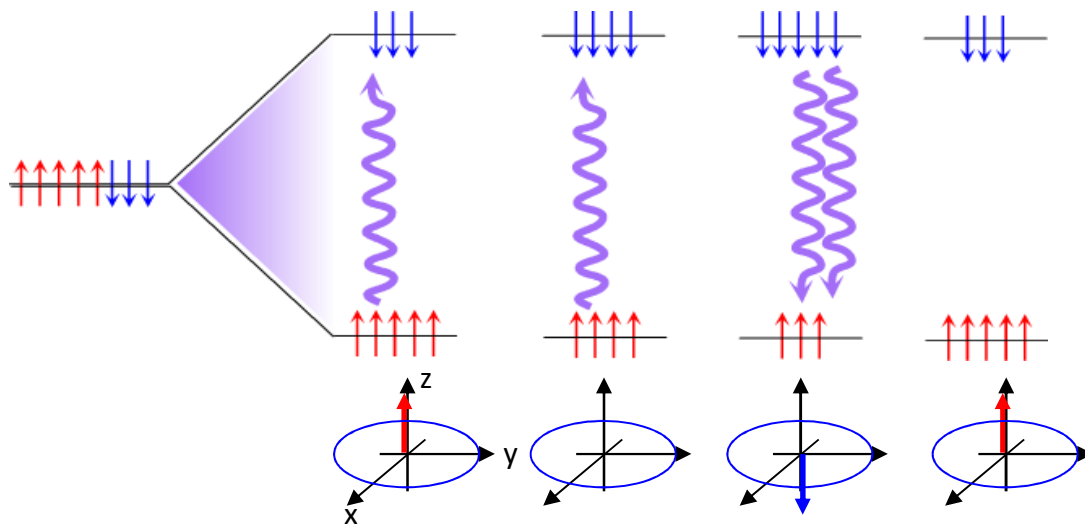
$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$



Podélná relaxace – T_1

- spin-mřížková relaxace
- vymírání signálu v ose z

Odovídá návratu longitudinální M_z makroskopické magnetizace k rovnovážné hodnotě M_z^0 dle kinetické rovnice 1. řádu. Uvolněná energie se přenáší na molekulární pohyb okolí.



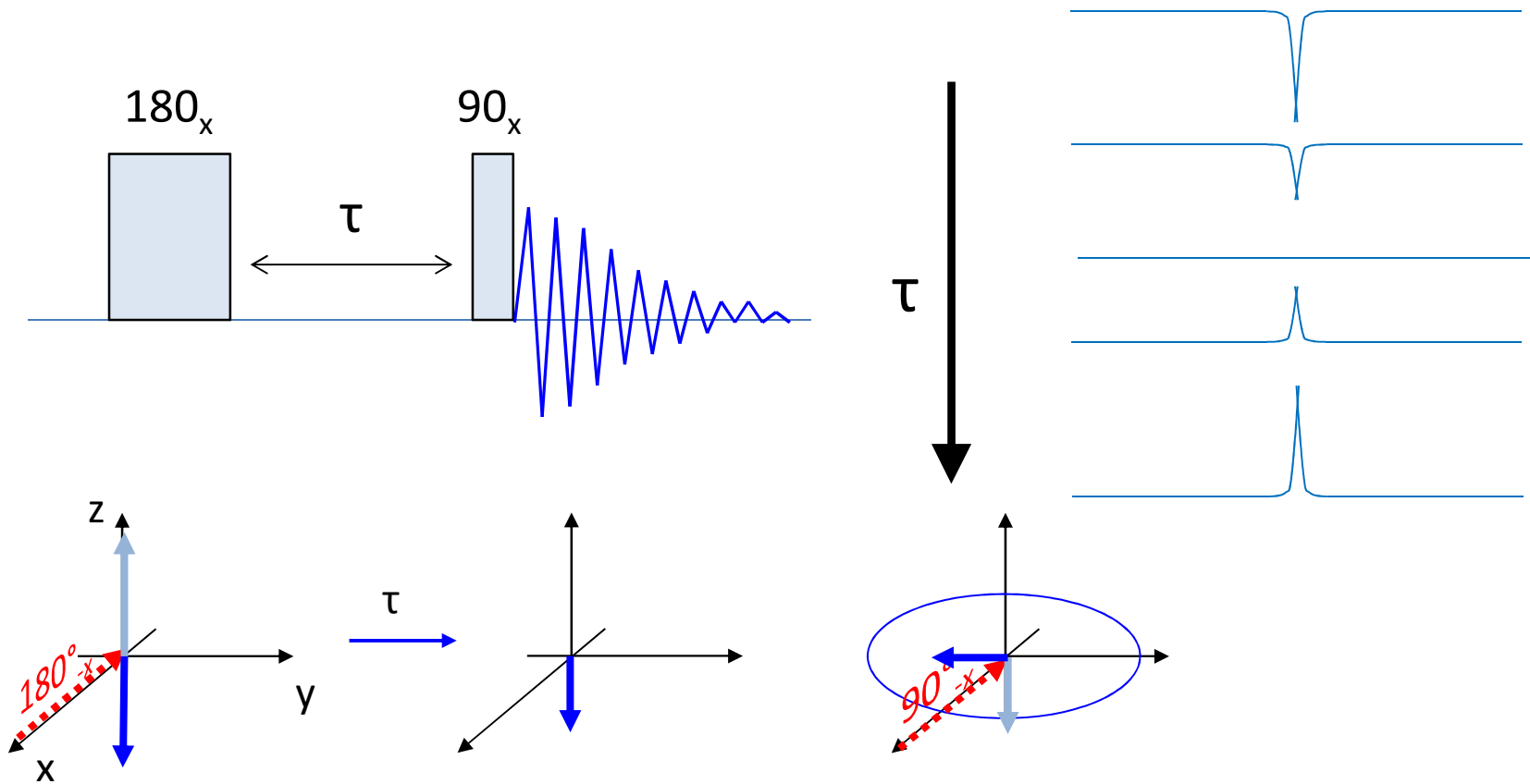
$$\frac{dM_z}{dt} = -R_z (M_z(t) - M_z^0)$$

$$M_z(t) = M_z^0 e^{-R_z t} = M_z^0 e^{-\frac{t}{T_1}}$$

Blochova rovnice
precesního pohybu pro
longitudinální magnetizaci

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_z^0}{T_1}$$

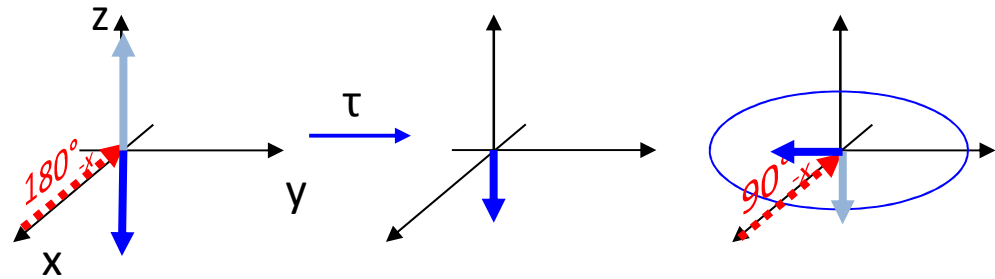
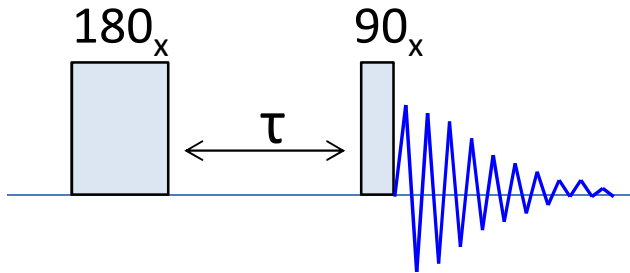
Podélná relaxace – T_1



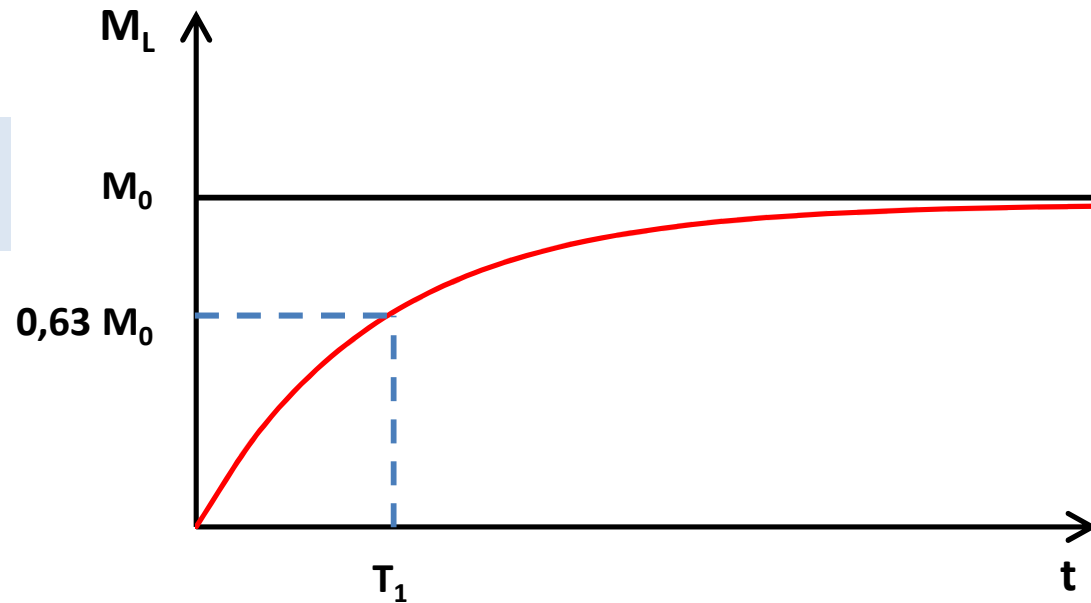
Určení T_1 relaxačního času: **Inversion Recovery Experiment**
 vynesení intezity detekovaného signálu $S(\tau)$:

$$\ln \left[\frac{S(\tau) - S^0}{-2S_0} \right] = \frac{\tau}{T_1}$$

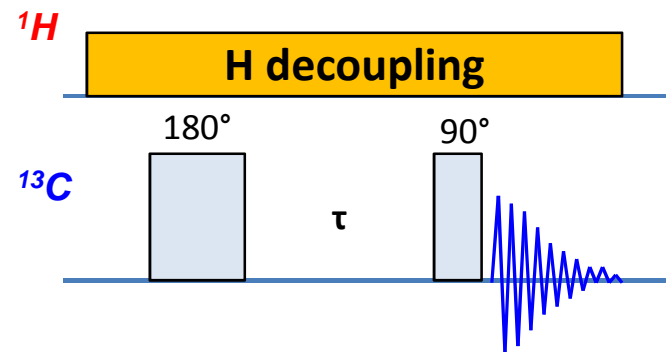
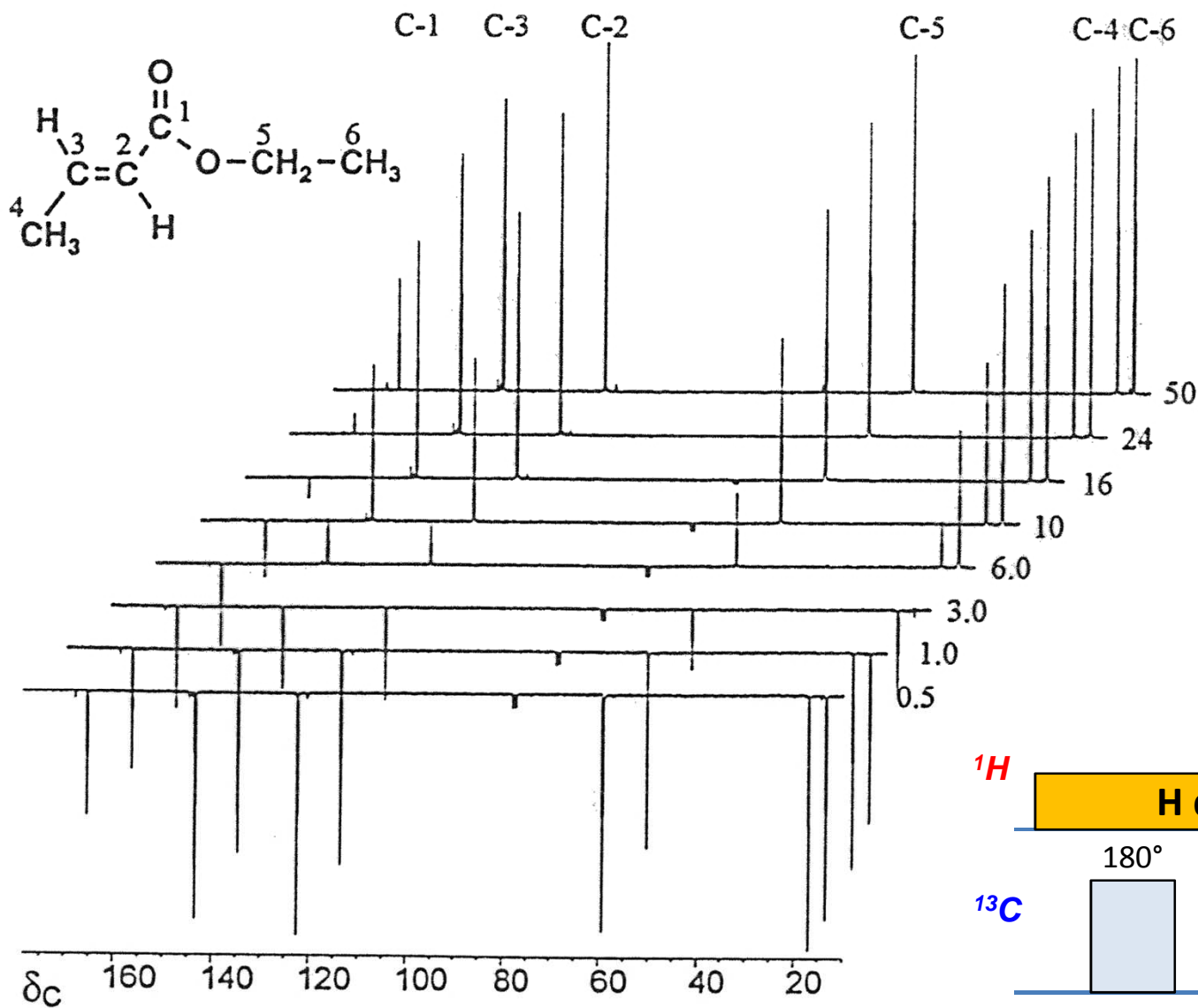
Podélná relaxace – T_1



$$M_L(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]$$



Měření podélné relaxace



Příčná relaxace – T_2

- spin-spinová relaxace
- ztráta koherence v rovině xy
- vždy větší jako T_1

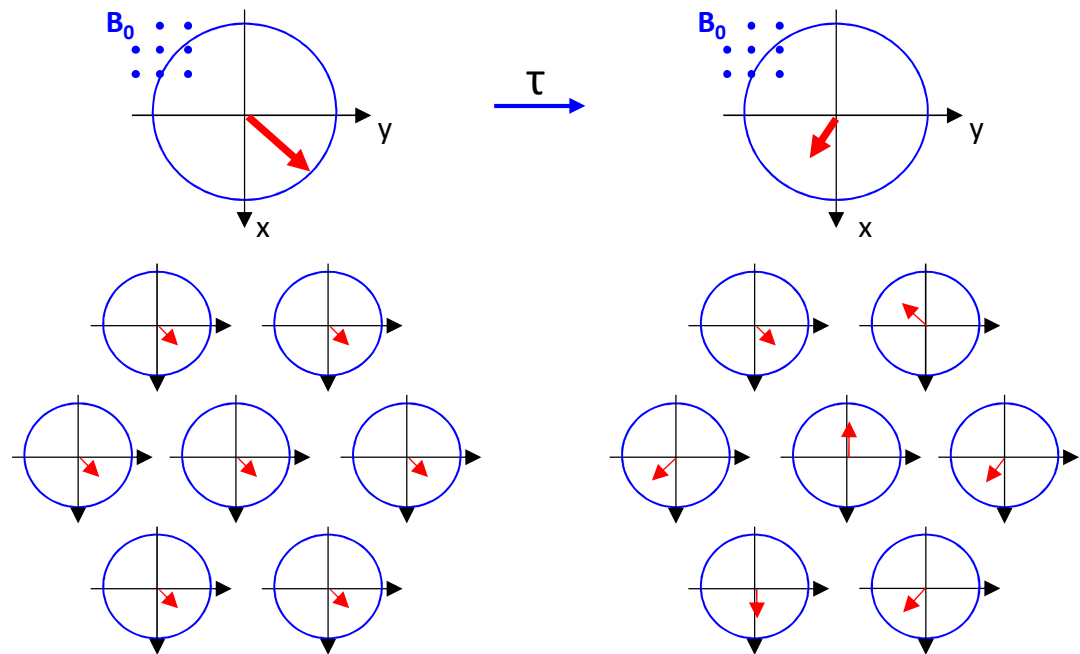
Odpovídá rozfázování transverzální magnetizace M_x+iM_y z původně koherentního stavu po aplikaci rf pulzu do rovnoměrné distribuce spinů v rovině xy. Kvantitativně charakterizována časem T_2 .

Blochovy rovnice

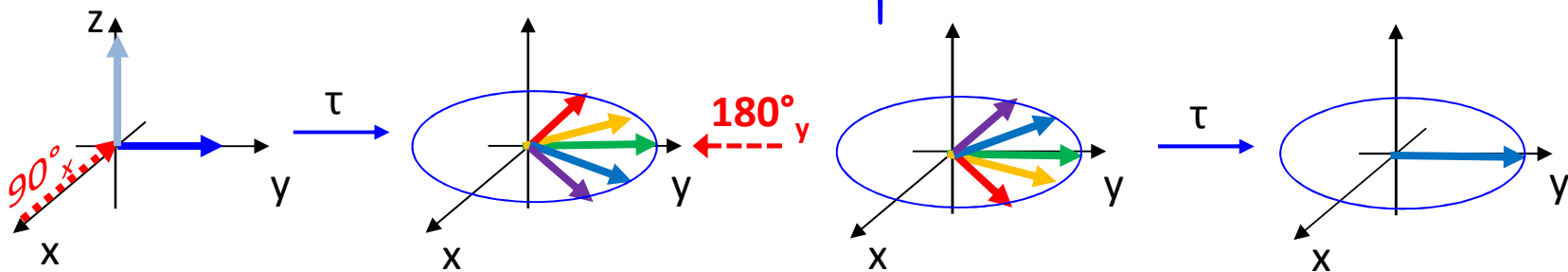
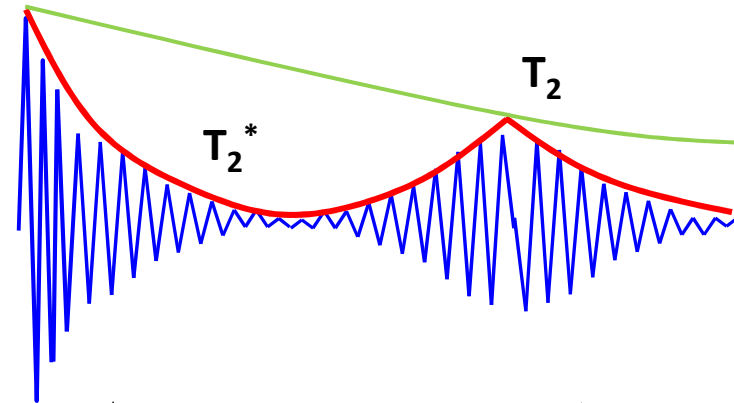
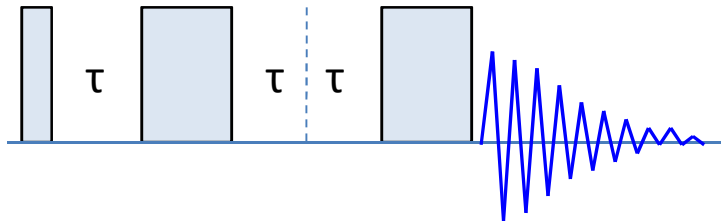
precesního pohybu pro transverzální magnetizaci

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y(t) B_0 - \frac{M_x(t)}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x(t) B_0 - \frac{M_y(t)}{T_2}$$

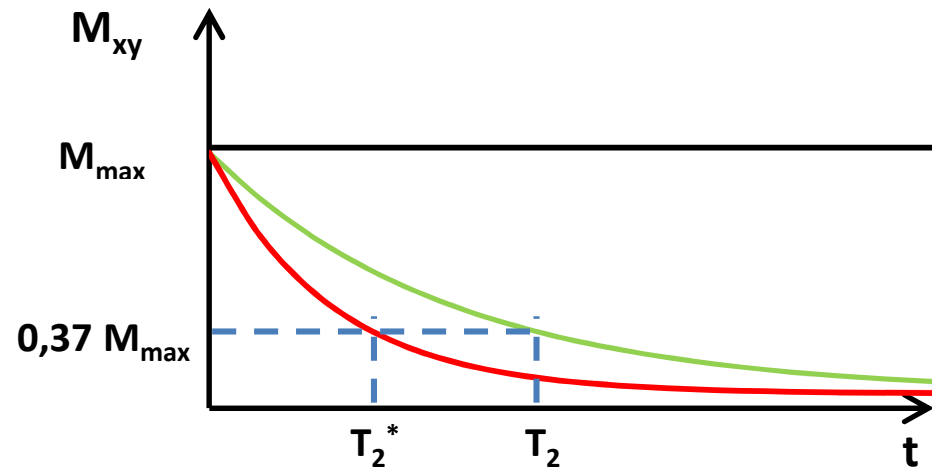


Příčná relaxace – T_2



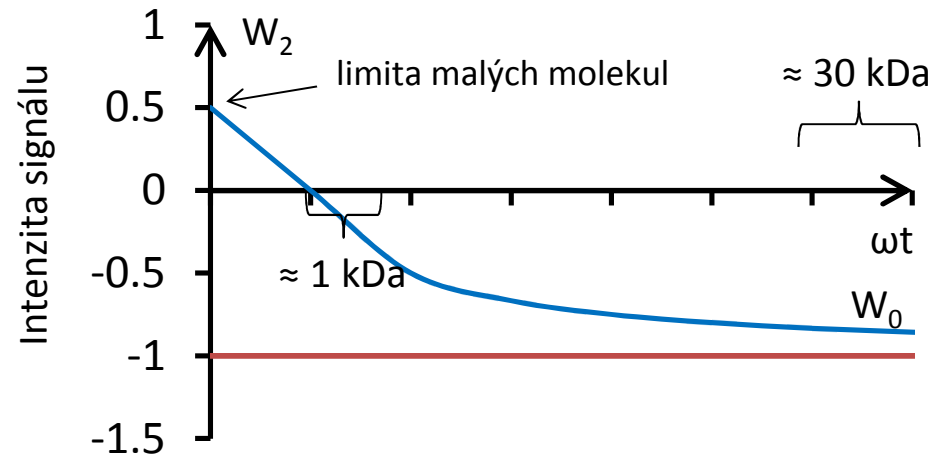
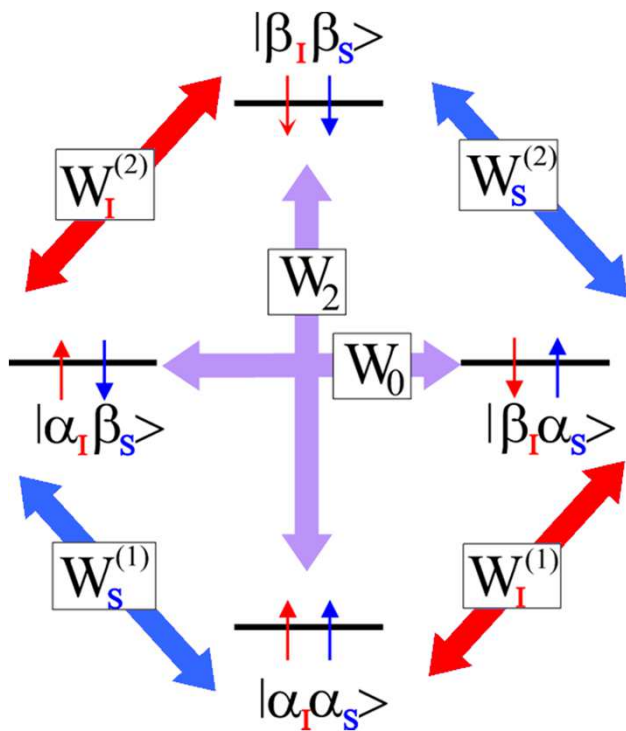
$$M_L(t) = M_T(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

$$T_2^* \ll T_2$$



NOE – Nuclear Overhauser Effect

- přenos energie mezi dvěma blízkými jádry (do 5Å)
- zprostředkováno dipól-dipólovou interakcí
- malé, rychle se pohybující molekuly - DQ, makromolekuly - ZQ



Příklady přechodů spinových stavů – **pouze SQ jsou v NMR přímo pozorovatelné**

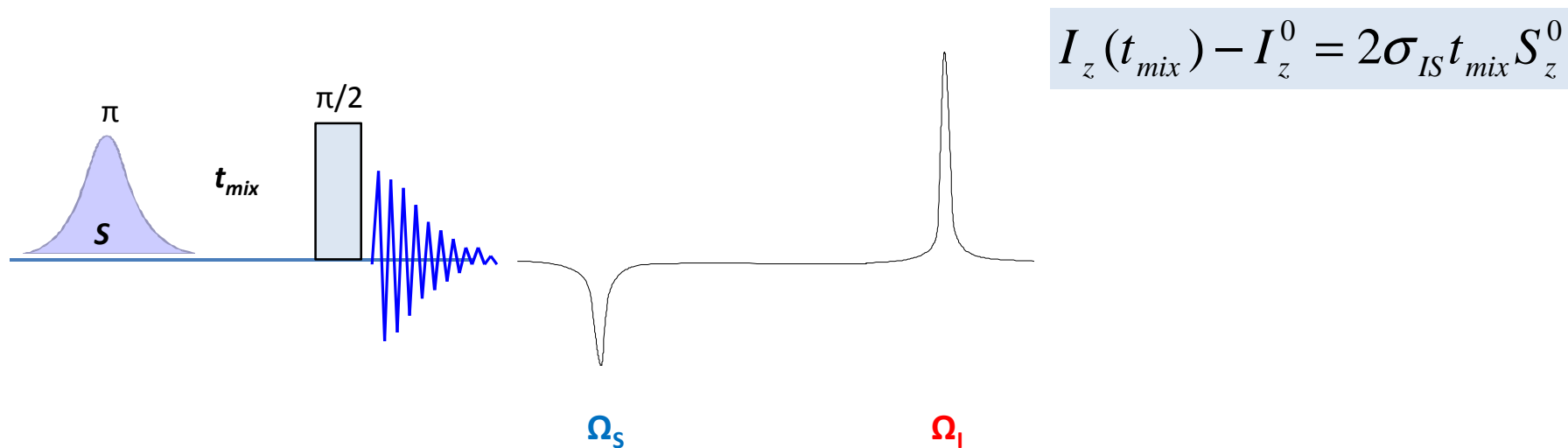
$$|\beta\alpha\rangle \xrightarrow{W_I^{(1)}} |\alpha\alpha\rangle \quad \Delta m_s = 1 \quad SQ_I$$

$$|\beta\beta\rangle \xrightarrow{W_2} |\alpha\alpha\rangle \quad \Delta m_s = 2 \quad DQ$$

$$|\alpha\beta\rangle \xrightarrow{W_0} |\beta\alpha\rangle \quad \Delta m_s = 0 \quad ZQ$$

NOE – Nuclear Overhauser effect

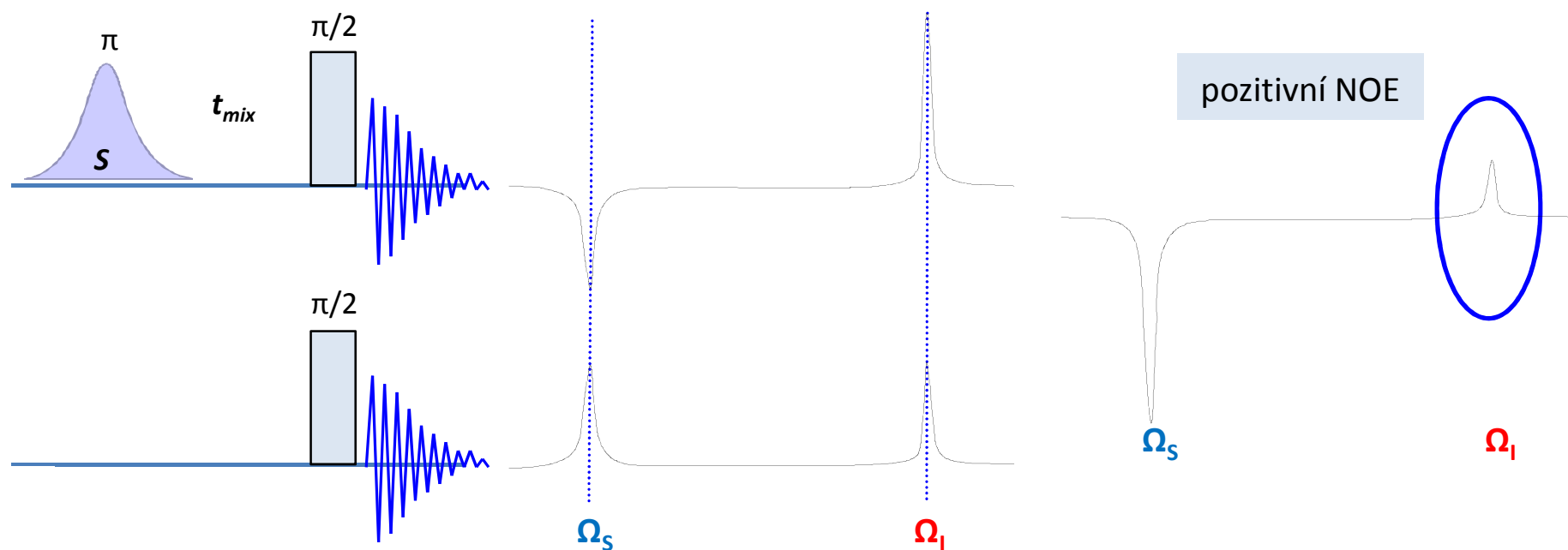
Selektivním rf pulzem je u vybraného spinu S invertována rovnovážná populace, během směšovací periody t_{mix} dochází k přenosu magnetizace díky aktivnímu cross-relaxačnímu členu $\sigma_{IS} 2S_z^0$ na prostorově blízký spin I . NOE se projeví v diferenčním spektru jako změna intezity.



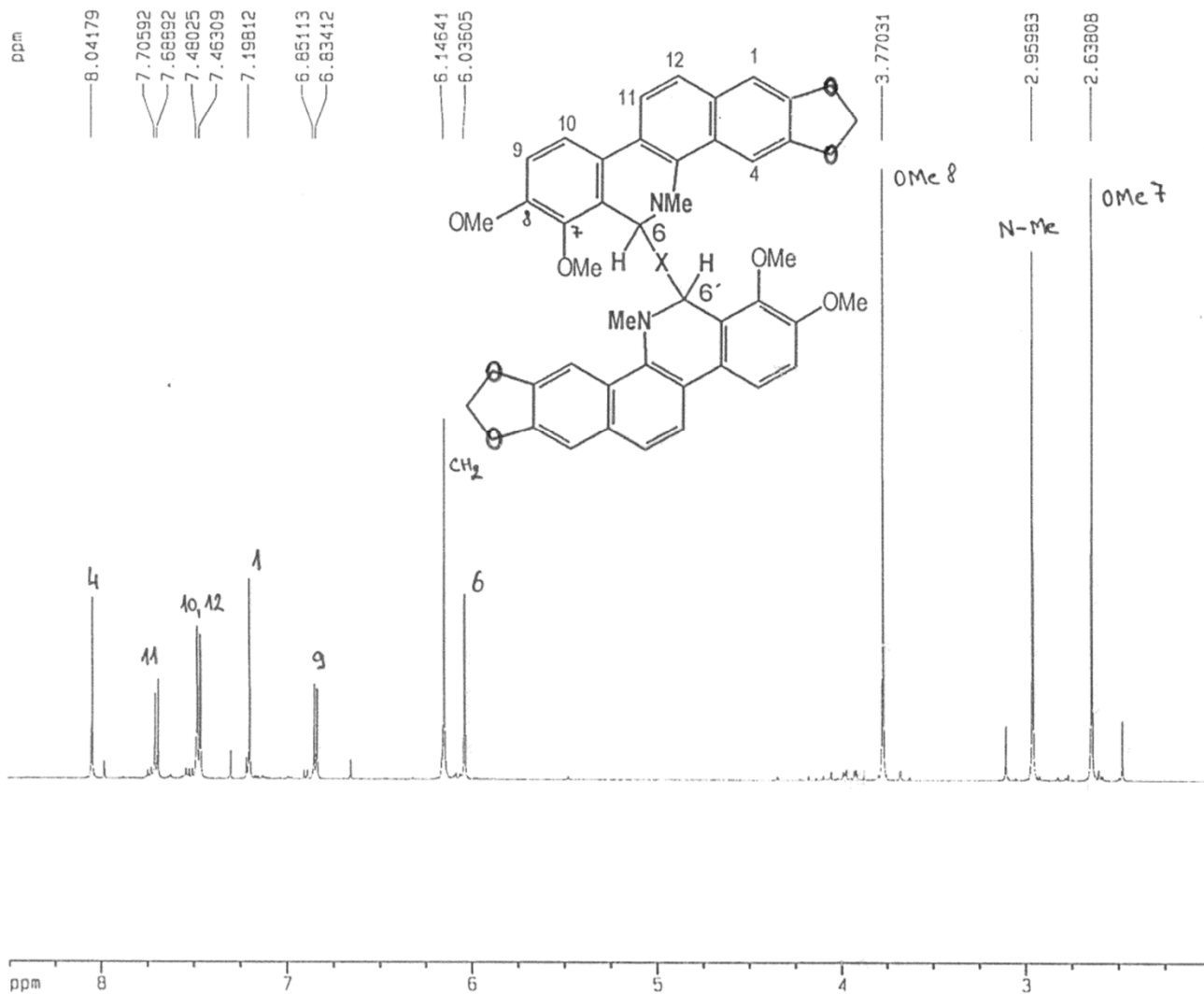
$$I_z(t_{mix}) - I_z^0 = 2\sigma_{IS} t_{mix} S_z^0$$

$$\eta_I = \frac{I - I_0}{I_0} = \frac{S_0}{I_0} \cdot \frac{W_2 - W_0}{2W_1^I + W_0 + W_2} \times 100\% - \text{intenzita NOE}$$

NOE – Nuclear Overhauser effect



$$\eta_I = \frac{I - I_0}{I_0} = \frac{S_0}{I_0} \cdot \frac{W_2 - W_0}{2W_1' + W_0 + W_2} \times 100\% - \text{intenzita NOE}$$



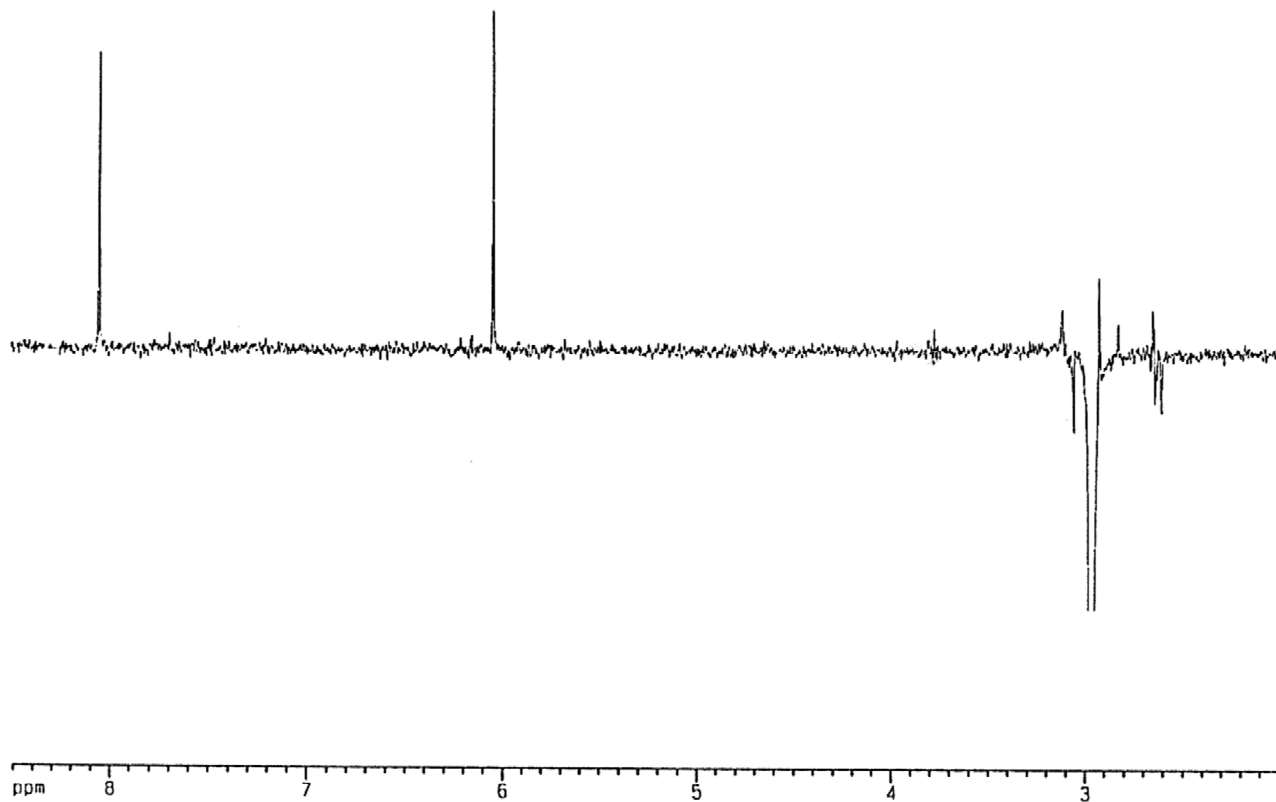
Current Data Parameters
 NAME GOESY.test
 EXPNO 1
 PROCNO 1

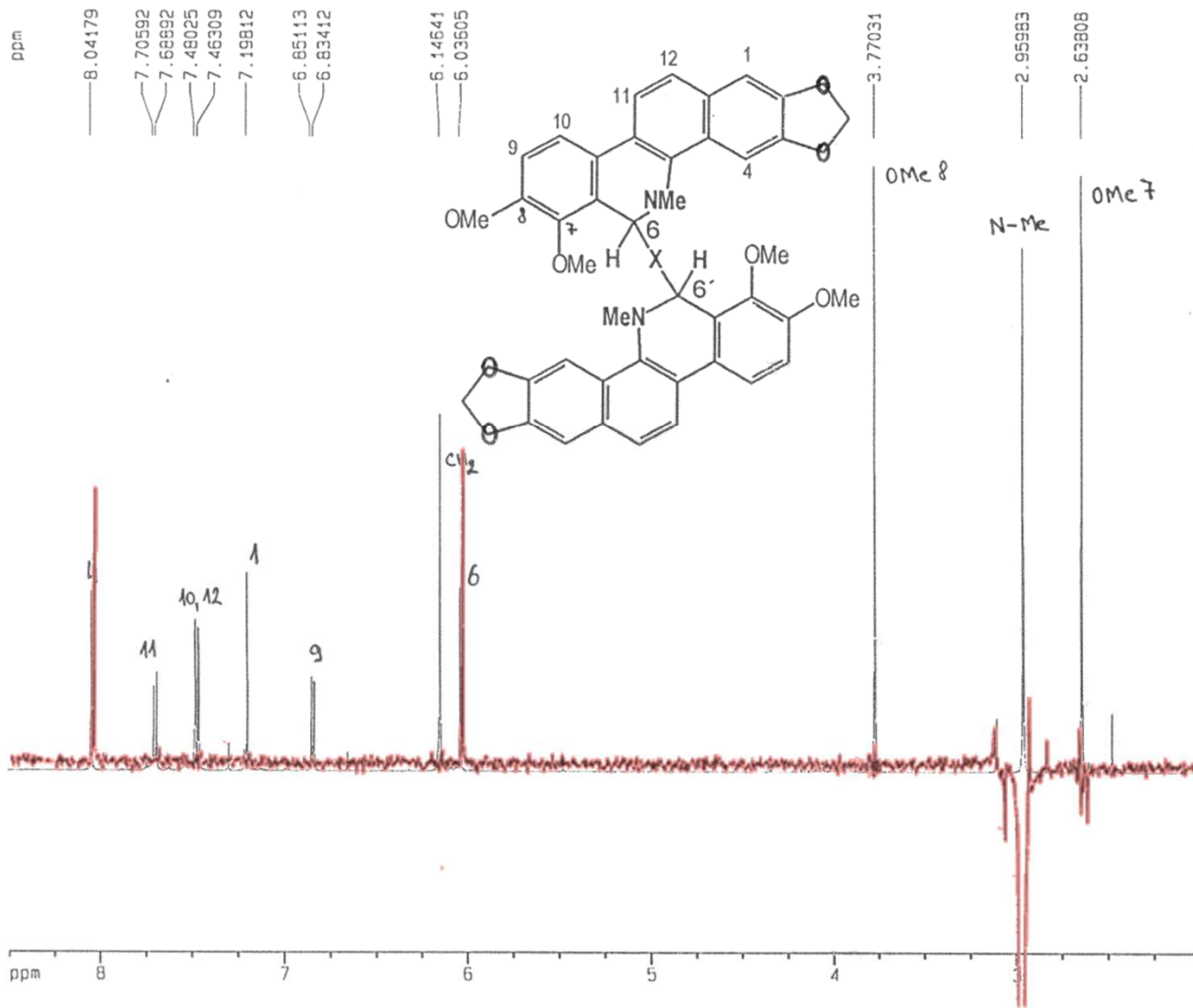
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 960918
 Time 9.05
 INSTRUM drx500
 PROBNM 5 mm QXI 1H/
 PULPROG zg
 TO 16384
 SOLVENT CDCl₃
 NS 1
 DS 0
 SWH 5000.000 Hz
 FIDRES 0.305176 Hz
 AQ 1.6384500 sec
 RG 16
 DW 100.000 usec
 DE 4.50 usec
 TE 303.0 K

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 500.1300038 MHz
 MDW GSINE
 SSB 2
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 8.500 ppm
 F1 4251.10 Hz
 F2P 2.000 ppm
 F2 1000.26 Hz
 PPMCM 0.32500 ppm/cm
 HZCM 162.54225 Hz/cm

Current Data Parameters
NAME GOLSY.test
EXPNO 7
PROCNO 1





Current Data Parameters
 NAME GOESY.test
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 960918
 Time 9.05
 INSTRUM drx500
 PROBNM 5 mm QXI 1H/
 PULPROG zg
 TO 16384
 SOLVENT CDCl3
 NS 1
 DS 0
 SWH 5000.000 Hz
 FIDRES 0.305176 Hz
 AQ 1.6384500 sec
 RG 16
 DW 100.000 usec
 DE 4.50 usec
 TE 303.0 K

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 500.1300038 MHz
 WDW GSIINE
 SSB 2
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 8.500 ppm
 F1 4251.10 Hz
 F2P 2.000 ppm
 F2 1000.26 Hz
 PPMCM 0.32500 ppm/cm
 HZCM 162.54225 Hz/cm