

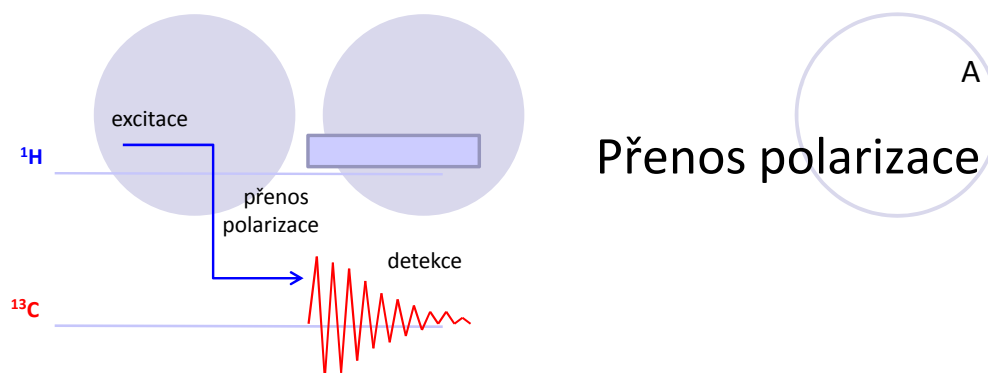
Strukturní chemie I C9550

Nukleární magnetická rezonance

Radek MAREK 2010

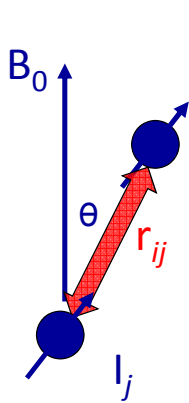
1

Nukleární Overhauserův efekt

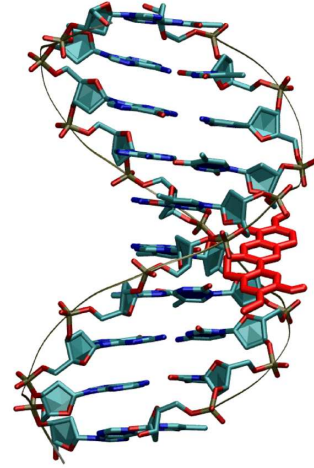
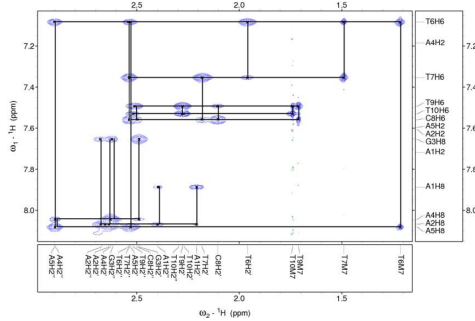


2

NOE - MOTIVACE



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

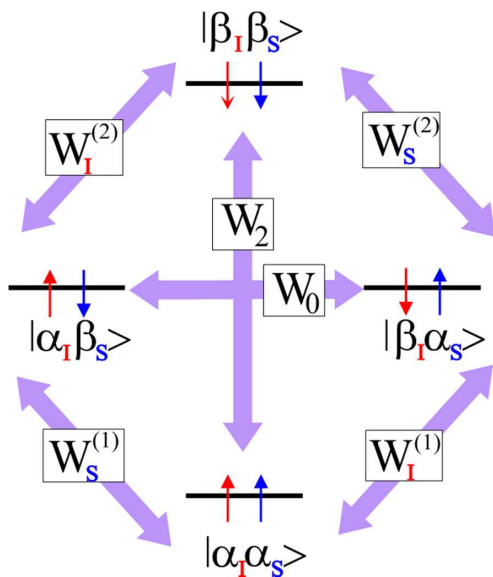


$$R_{DD} = K \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^6} t_C$$

Nukleární Overhauserův efekt

Energetické hladiny spinový pár IS

Energetický diagram spinového páru IS s vyznačenými přechody a příslušnými rychlostními konstantami W



Matice hustoty pro interagující pár IS

$ IS\rangle$	$ \alpha\alpha\rangle$	$ \beta\alpha\rangle$	$ \alpha\beta\rangle$	$ \beta\beta\rangle$
$ \alpha\alpha\rangle$	P_1	SQ_I	SQ_S	DQ
$ \beta\alpha\rangle$	*	P_2	ZQ	SQ_S
$ \alpha\beta\rangle$	*	*	P_3	SQ_I
$ \beta\beta\rangle$	*	*	*	P_4

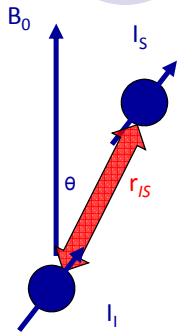
Příklady přechodů spinových stavů – pouze SQ jsou v NMR přímo pozorovatelné

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

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

Nukleární Overhauserův efekt

$$\hat{H}_{DD} = -\frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar}{4\pi r_{IS}^3} (3\cos^2 \theta - 1) \hat{I}_z \hat{S}_z$$



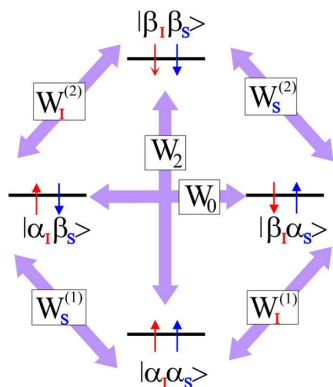
Existence DD relaxace je podmíněna fluktuací magnetického pole s frekvencí odpovídající Larmorovské precesní frekvenci Ω (W_1) resp. jejímu dvojnásobku 2Ω (DQ W_2). Vznik takto oscilujícího pole souvisí s pohybem molekuly charakterizovaným korelačním časem t_C .

Rychlost DD relaxace závisí na magnetogyrických konstantách interagujících jader, mezijaderné vzdálenosti a korelačním čase:

$$R_{DD} = K \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^6} t_C$$

DD relaxace spinový pár IS

Solomonovy rovnice spinový pár IS



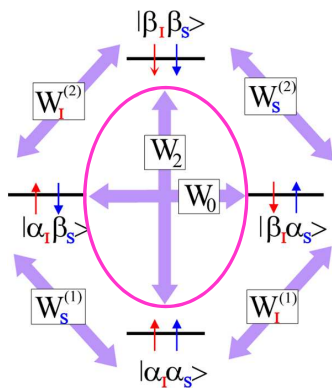
$\frac{dI_z}{dt} = -R_I (I_z - I_z^0) - \sigma_{IS} (S_z - S_z^0) - \Delta_I 2I_z S_z$
$\frac{dS_z}{dt} = -R_S (S_z - S_z^0) - \sigma_{IS} (I_z - I_z^0) - \Delta_S 2I_z S_z$
Člen
Vlastní relaxace
Křížová DD relaxace
Cross korelace

- I_z ... operátor z-ové magnetizace spinu I
- I_z^0 ... operátor rovnovážné hodnoty z-ové magnetizace spinu I
- R_I ... celková rychlostní konstanta vlastní longitudinální (podélné) relaxace $W_1^{(1)} + W_1^{(2)} + W_0 + W_2$, odpovídá hodnotě $1/T_1$ pro izolované spiny
- σ_{IS} ... cross relaxační (křížová relaxační) konstanta $W_2 - W_0$

Nukleární Overhauserův efekt

spinový pár IS

Změna populace spinových stavů spinu S ovlivní díky dipól-dipólovému relaxačnímu mechanismu mezi prostorově blízkými jádry IS populaci spinu I a naopak. Vzájemné rychlosti přenosu magnetizace jsou úměrné cross (křížově) relaxačním členům.



$$\sigma_{IS}(I_z - I_z^0) = (W_2 - W_0)(I_z - I_z^0)$$

$$\sigma_{IS}(S_z - S_z^0) = (W_2 - W_0)(S_z - S_z^0)$$

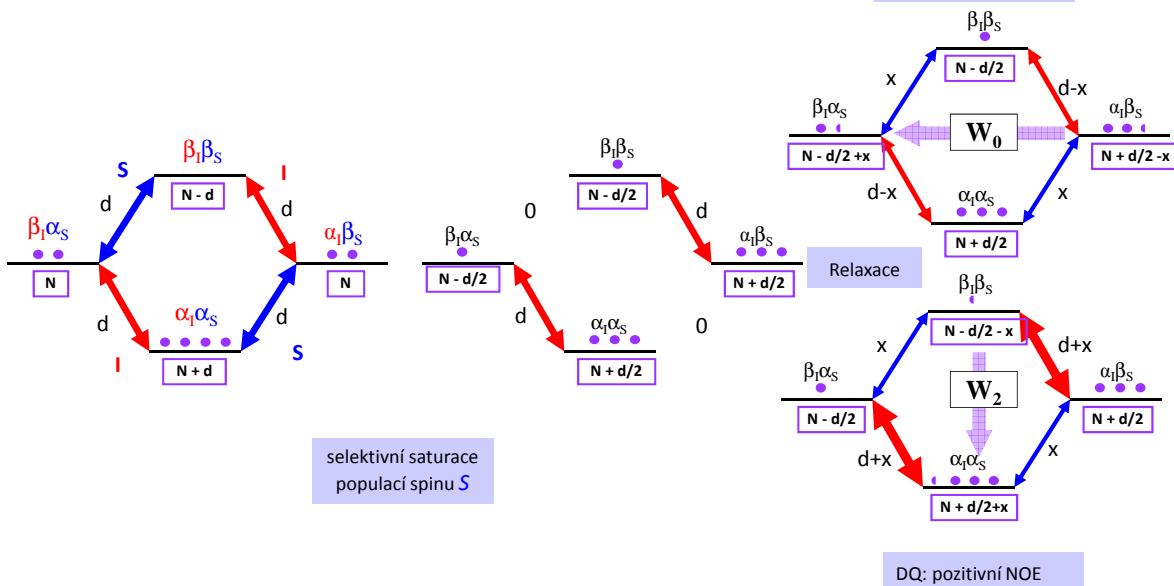
Tyto přechody jsou spektroskopicky zakázané – nelze je vyvolat absorpcí fotonu ($|\Delta m_s| = 1$).

Nukleární Overhauserův efekt

Nukleární Overhauserův efekt

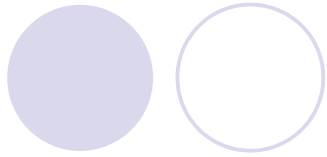
spinový pár IS

ZQ: negativní NOE



DQ: pozitivní NOE

Nukleární Overhauserův efekt



NOE a velikost molekuly

NOE enhancement

Relativní změna intenzity přechodu spinu I v důsledku ozařování jádra S

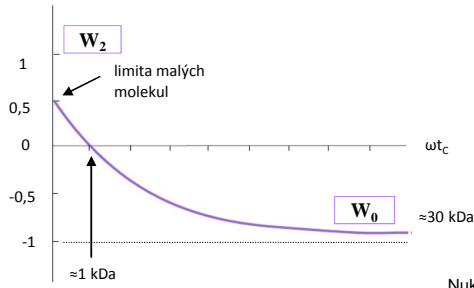
$$\eta_I = \frac{I - I_0}{I_0} = \frac{S_0}{I_0} \cdot \frac{W_2 - W_0}{2W_1' + W_0 + W_2}$$

• Pro malé velmi rychle se pohybující molekuly nabývá výše uvedená rovnice limitní tvar:

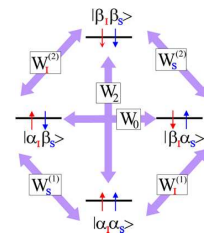
$$\eta_I = \frac{\gamma_S}{2\gamma_I} \frac{{}^1\text{H}-{}^1\text{H}}{{}^1\text{H}-{}^{13}\text{C}} \rightarrow +0,5$$

• Velké, pomalu se pohybující molekuly nedosahují frekvence fluktuace pole odpovídající SQ či DQ přechodu a **nejvýznamnějším** relaxačním mechanismem je ZQ W_0 přechod (vzájemný spinový flip). Výsledkem je negativní hodnota NOE:

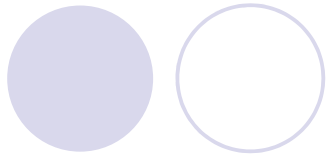
$$\eta_I \rightarrow -1$$



Nukleární Overhauserův efekt



9



NOE a velikost molekuly

NOE enhancement

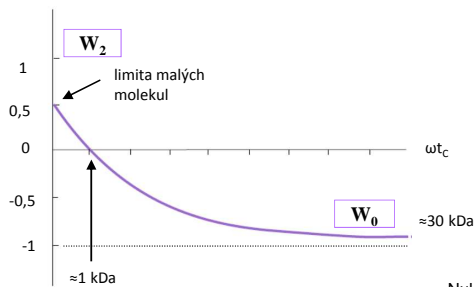
$$w_0 \propto \gamma_I^2 \gamma_S^2 r_{IS}^{-6} \tau_c / [1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2]$$

$$w_2 \propto \gamma_I^2 \gamma_S^2 r_{IS}^{-6} \tau_c / [1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2]$$

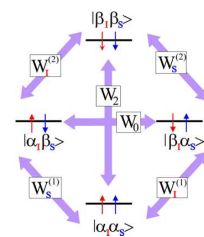
$$w_1 \propto \gamma_I^2 \gamma_S^2 r_{IS}^{-6} \tau_c / [1 + \omega_I^2 \tau_c^2]$$

$$w_S \propto \gamma_I^2 \gamma_S^2 r_{IS}^{-6} \tau_c / [1 + \omega_S^2 \tau_c^2]$$

pravděpodobnost přechodu závisí na různých frekvencích v systému (spektrální hustota), členy w jsou úměrné $J(\omega)$



Nukleární Overhauserův efekt



10

NOE a meziatomové vzdálenosti

- NOE pozorováno v intervalu meziatomových vzdáleností $< 5 \text{ \AA}$
- pro krátké směřovací časy ($\tau < 3 \text{ \AA}$) lze rychlost vývoje NOE R aproximovat lineární závislostí, pak jsou meziatomové vzdálenosti úměrné r^{-6} :

$$\frac{R}{R_0} = \frac{r^{-6}}{r_0^{-6}} \rightarrow r = r_0 \sqrt[6]{\frac{R_0}{R}}$$

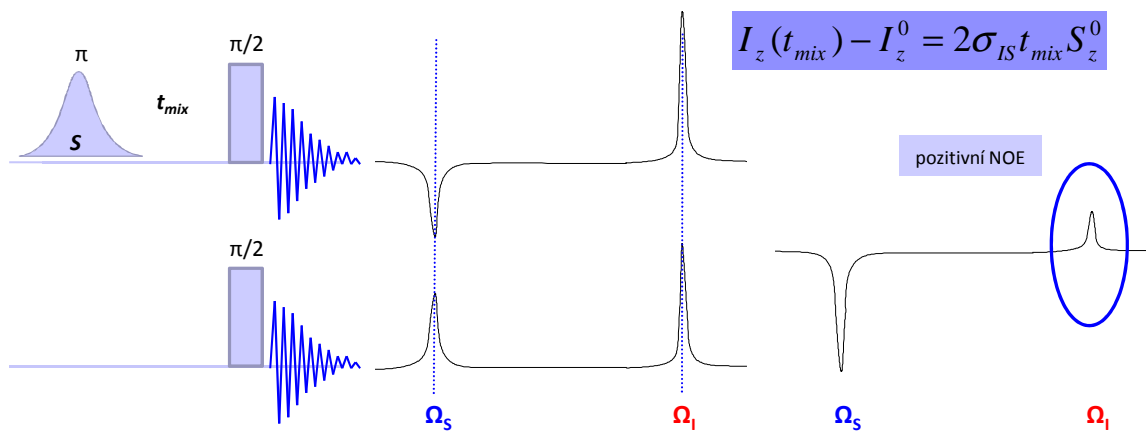
- rychlost vývoje NOE lze experimentálně určit jako směrnici z výstavbových křivek $\text{NOE} = f(t_{\text{mix}})$
- pro delší směřovací časy je nutno vývoj magnetizace popsat multi-exponenciální funkcemi, která jsou vlastními hodnotami relaxační matice

<http://bloch.anu.edu.au/noeguide.html>

Nukleární Overhauserův efekt

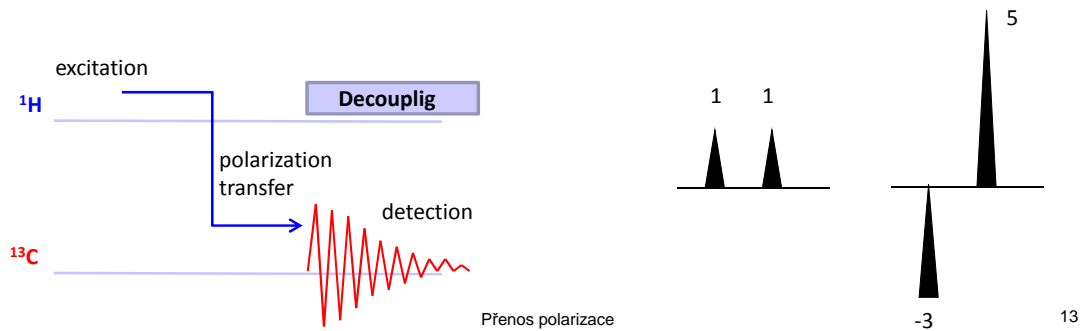
Projev v 1D ^1H NMR spektru

Selektivním rf pulzem je u vybraného spinu (S) invertována rovnovážná populace, během směřovací 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.



Přenos polarizace - MOTIVACE

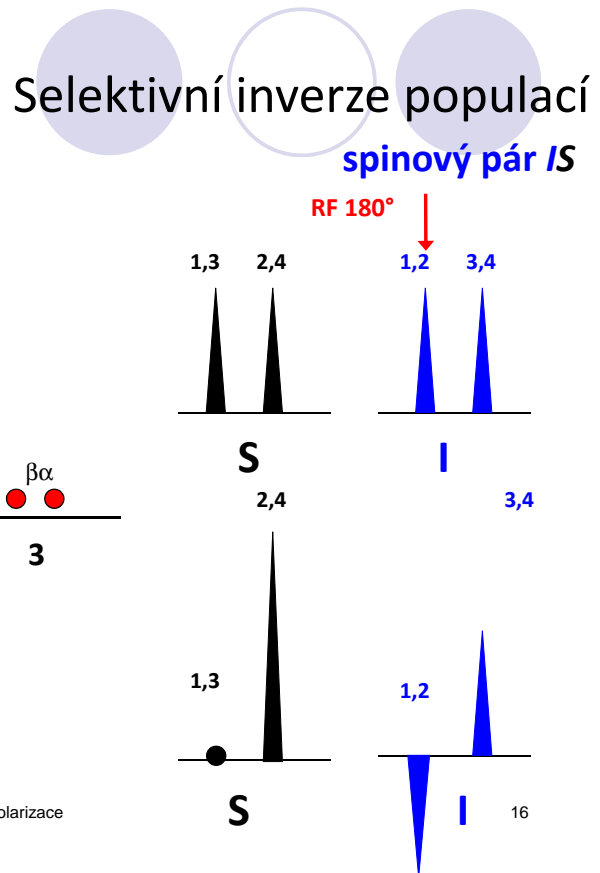
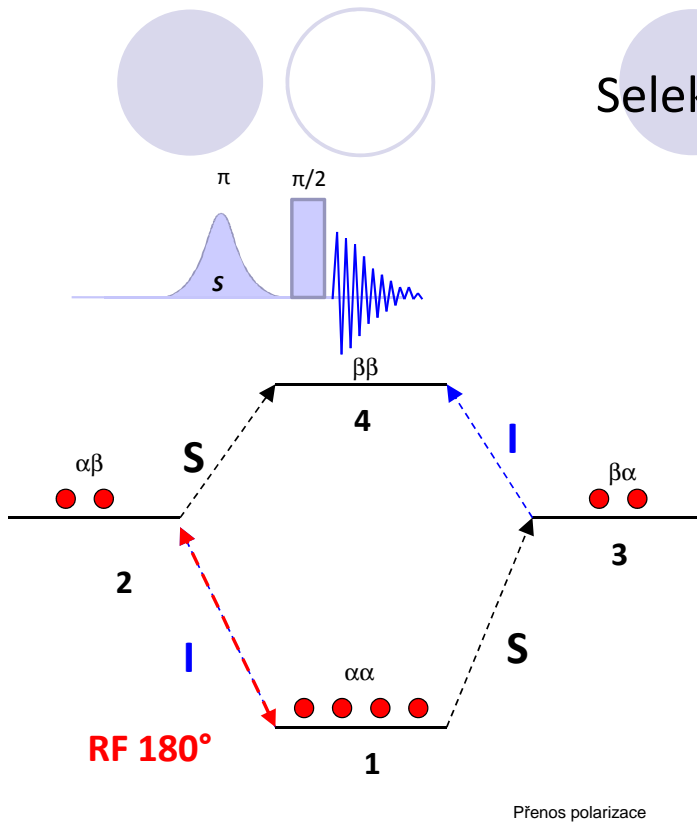
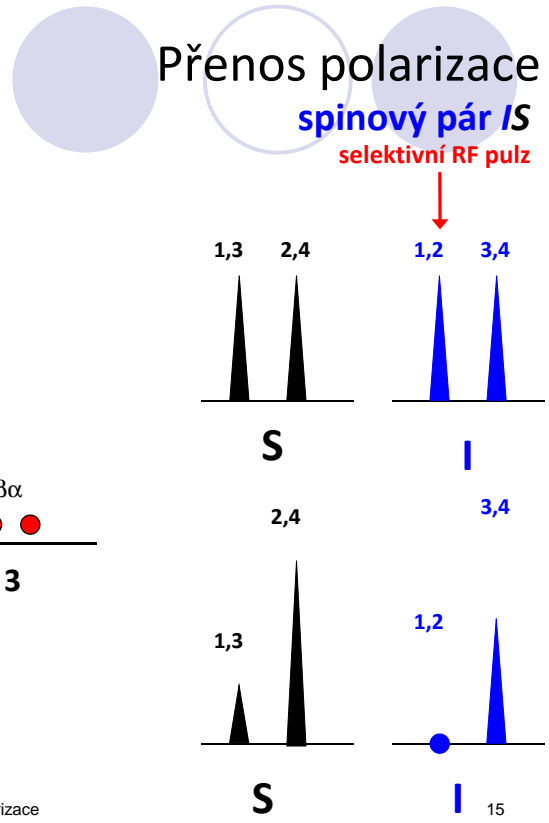
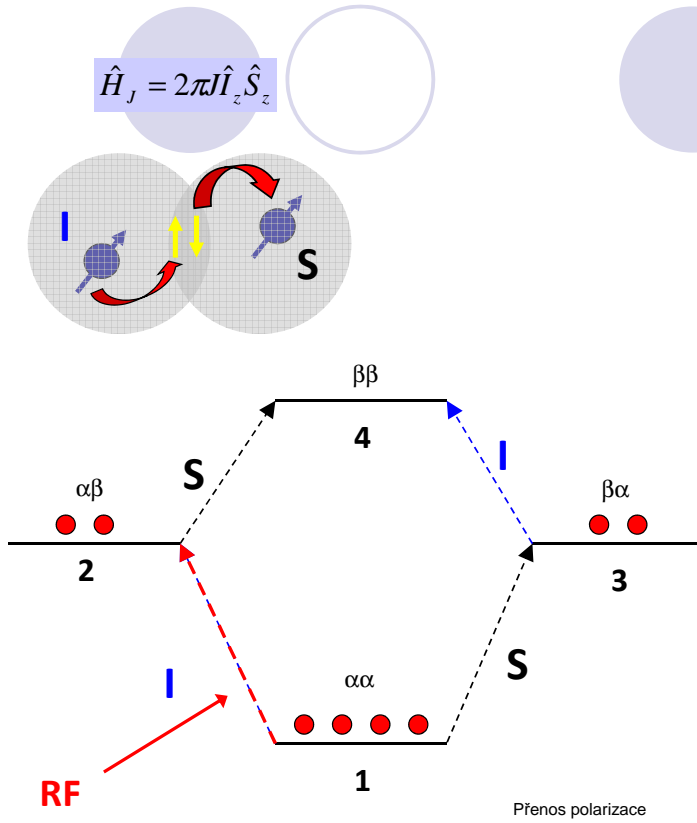
- **relaxace - nekoherentní** proces přenosu magnetizace – náhodné fluktuace
- **přenos** magnetizace **prostřednictvím J-interakce** – **koherentní proces** – všechny spiny stejné chování ve stejný čas
- podstata n -dimenzionální NMR spektroskopie v roztoku – korelace J -interagujících jader
- zvýšení citlivosti NMR experimentu: přenos magnetizace z izotopicky hojného jádra (^1H) na izotopicky méně hojné (^{13}C)

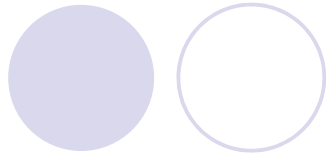


Citlivost NMR experimentu

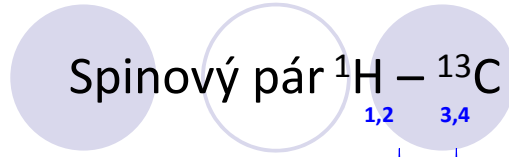
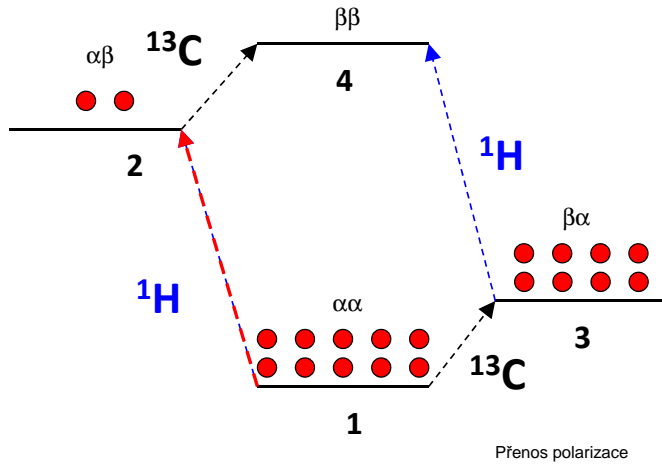
$$\frac{S}{N} \propto \frac{M \cdot A \cdot B_0^{3/2} \cdot \gamma_{\text{exc}} \cdot \gamma_{\text{det}}^{3/2} \cdot T_2^* \cdot \sqrt{NS}}{T}$$

- M ... počet molekul v aktivním objemu
 A ... výskyt aktivního izotopu
 T ... teplota
 B_0 ... magnetická indukce vnějšího statického pole
 $\gamma_{\text{exc/det}}$... magnetogyrický konstanta excitovaného/detekovaného jádra
 T_2^* ... efektivní transverzální relaxační čas
 NS ... počet skenů

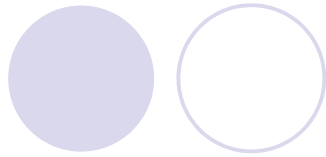
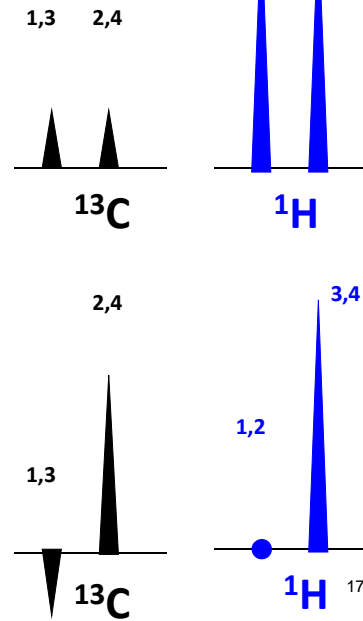




saturation jednoho z ¹H přechodů



Spinový pár ¹H – ¹³C

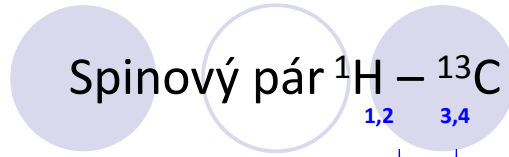


saturation jednoho z ¹H přechodů

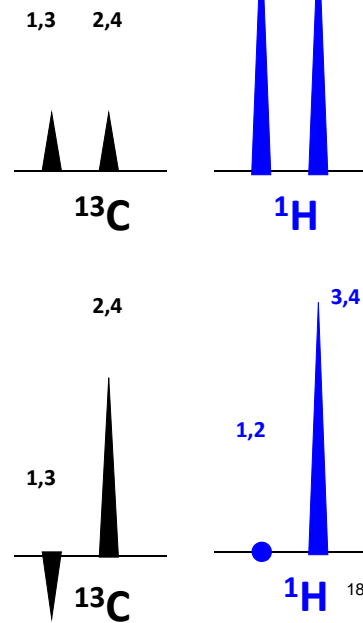
Změna absolutních hodnot intenzit ¹³C rezonancí – 2x

Uvážíme-li znaménka
- celková magnetizace se zachovává :

$$\frac{(-1)+3}{2} = 1$$

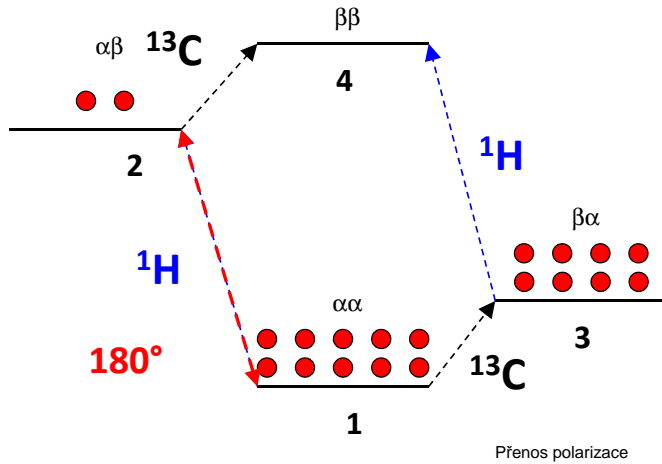


Spinový pár ¹H – ¹³C

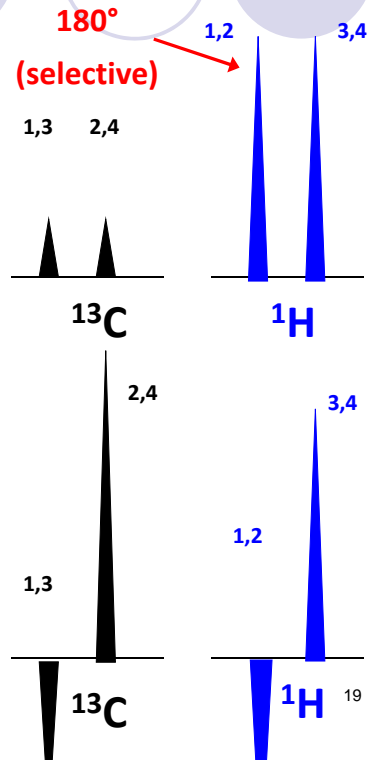


Přenos polarizace

inverze jednoho z ^1H přechodů



Spinový pár $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$



inverze jednoho z ^1H přechodů

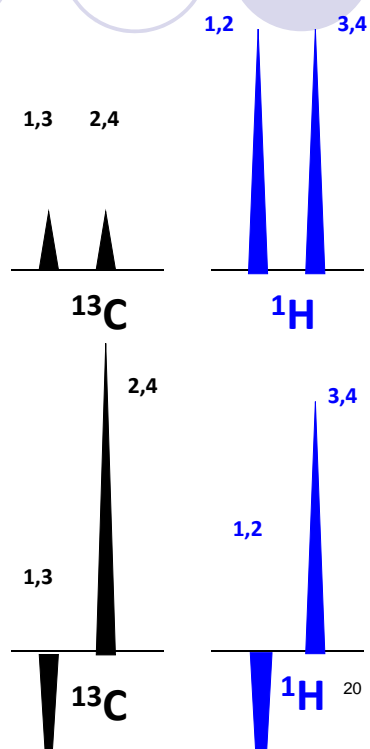
Spinový pár $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$

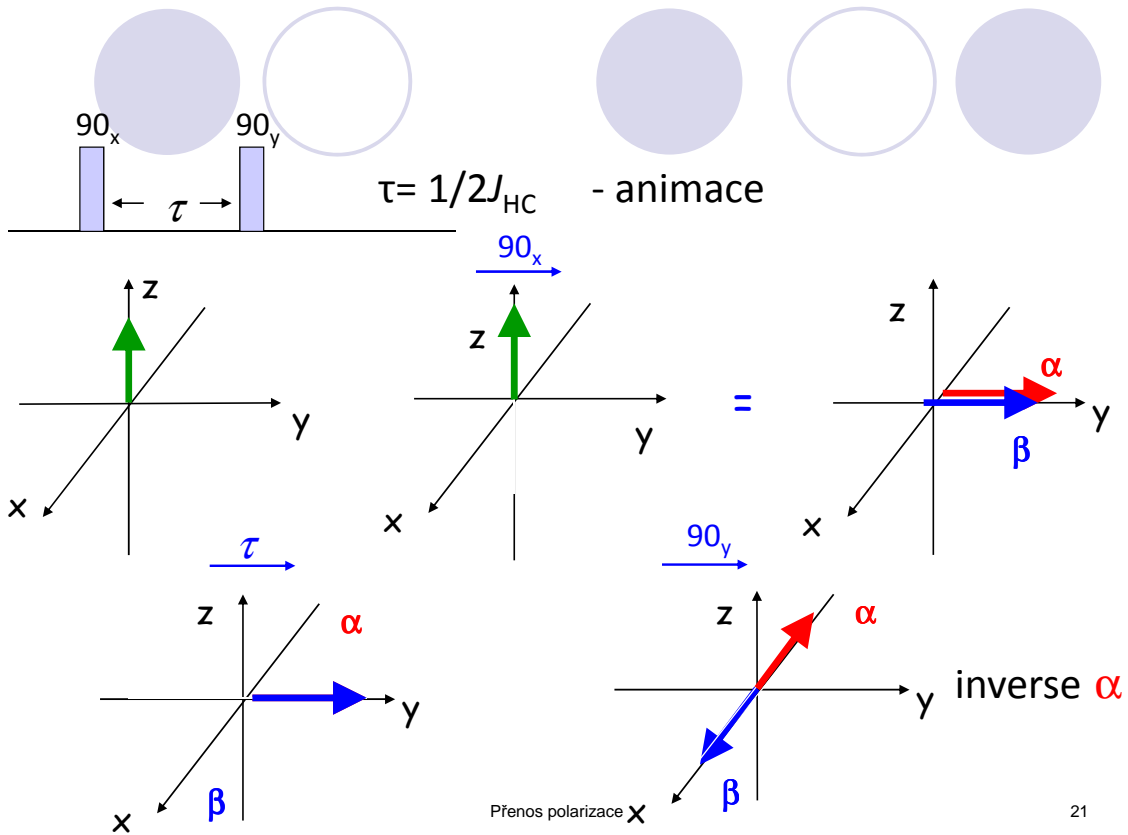
Změna absolutních hodnot intenzit ^{13}C rezonancí – 4x

Uvážíme-li znaménka
- celková magnetizace se zachovává :

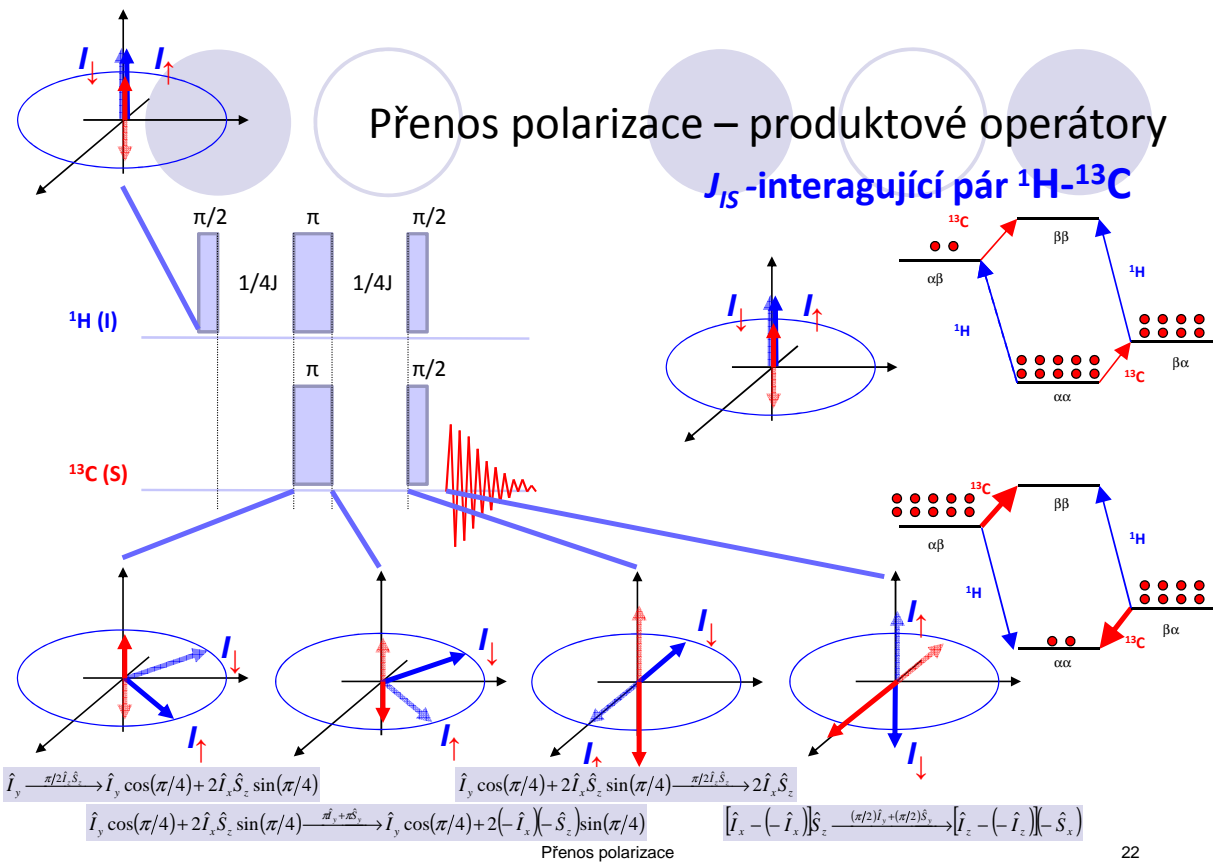
$$\frac{(-3)+5}{2} = 1$$

Přenos polarizace

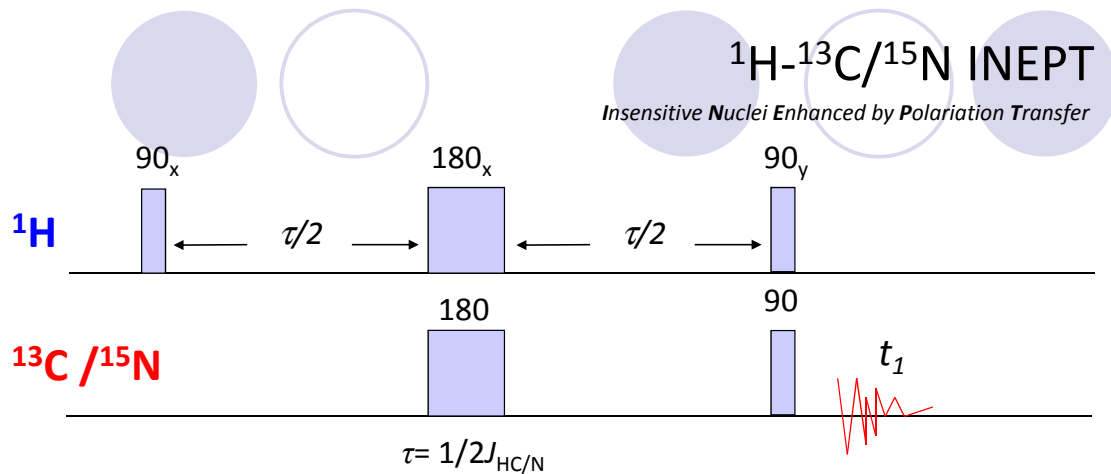




21



22



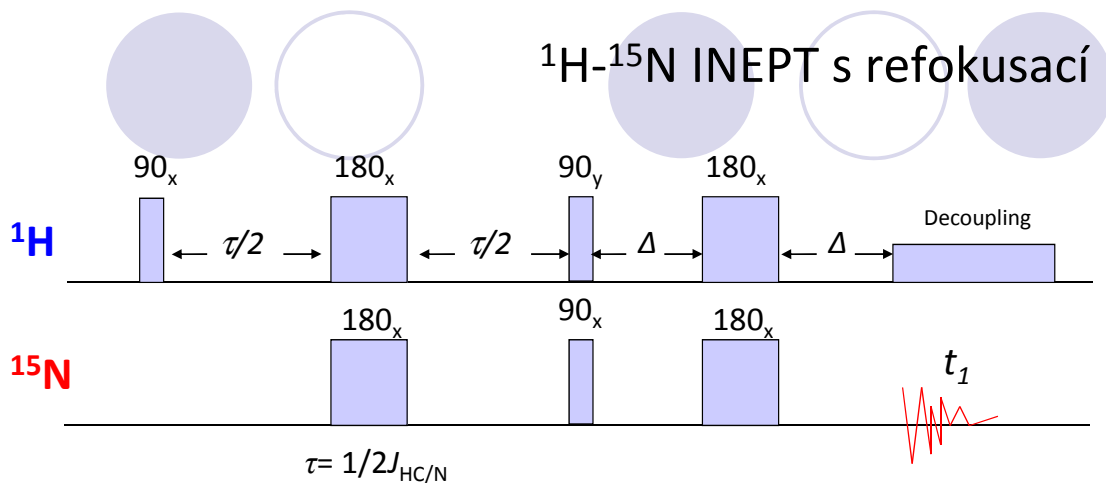
- vývoj chemického posunu ^1H refokusován 180_x pulzem
- spin-spinová interakce se vyvíjí po dobu τ až do antifáze ^1H
- $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ magnetizace je vytvořena dvojicí 90 pulzů
- vývoj $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ pod vlivem CS popř. J -interakce je detekován během akvizice t_1
- NMR spektrum vykazuje navýšení intenzit díky populační inverzi podle poměru:

$$\frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{X}}} \dots \xrightarrow{^1\text{H}-^{13}\text{C}} 4\times \dots \xrightarrow{^1\text{H}-^{15}\text{N}} 10\times$$

- INEPT je důležitým stavebním blokem nD heteronukleárních pulzních sekvencí (viz 4. přednáška)

Přenos polarizace

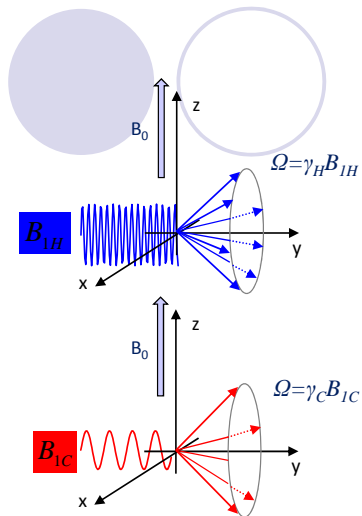
23



- ke standardnímu INEPTu je přiřazeno po přenosu polarizace další spinové echo sloužící k refokusaci signálů X-H štěpených v důsledku J -interakce (zisk signálu je částečně redukován transverzální relaxací).
- vhodné nastavení Δ prodlevy umožní detekovat vybrané spinové systémy (např. CH, CH₂, CH₃)
- během akvizice je J_{HX} -interakce potlačována ozařováním ^1H rezonančních přechodů, tzv. decoupling

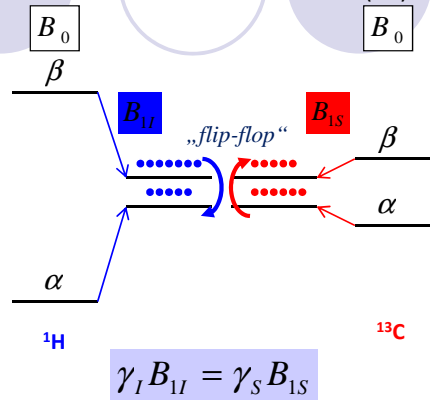
Přenos polarizace

24



Křížová polarizace

Cross-Polarisation (CP)

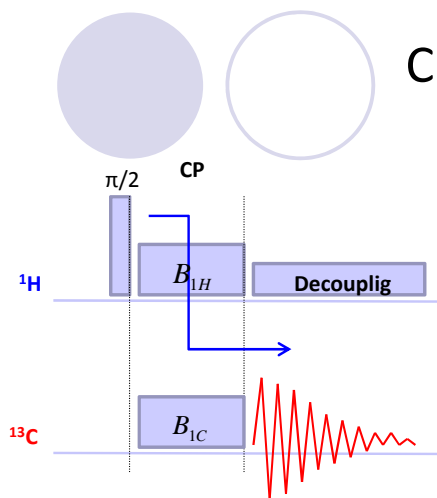


- hnací silou je **přímá dipól-dipólová interakce** dominující zejm. v pevné fázi (ss NMR)
- využívá tendence magnetizace proudit z vysoce polarizovaného systému (velké γ_I , např. ^1H) do systému málo polarizovaného (malé γ_S , např. ^{13}C)
- rezonanční podmínku lze pro heteronukleární spinový pár splnit díky **Hartman-Hahnovu experimentu** – založen na současném ozařování obou jader *rf* poli o odpovídajících frekvencích, což má za následek precesní pohyb obou spinů kolem směru těchto polí, amplitudy těchto *rf* poli jsou nastaveny tak, aby došlo k vyrovnání frekvencí obou precesních pohybů a ustavení tzv. dipolárního kontaktu
- v homonukleárním systému je **flip-flop cross-polarizační přechod** podstatou spinové difúze

Přenos polarizace

25

Cross-polarizační experiment



- 90° pulzem je excitován ^1H vysoce polarizovaný spinový systém
- během CP periody jsou magnetizace obou systémů udržovány ve shodném směru *rf* poli (spin-lock) - bez vývoje chemického posunu – polarizace se přesouvá z ^1H do ^{13}C spinového systému
- CP experiment představuje významný stavební blok řady pulzních sekvencí v ssNMR – umožňuje až 1000x zvýšení citlivosti

Přenos polarizace

26

