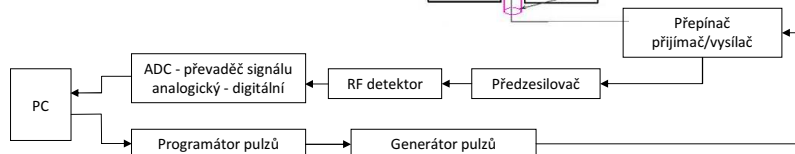
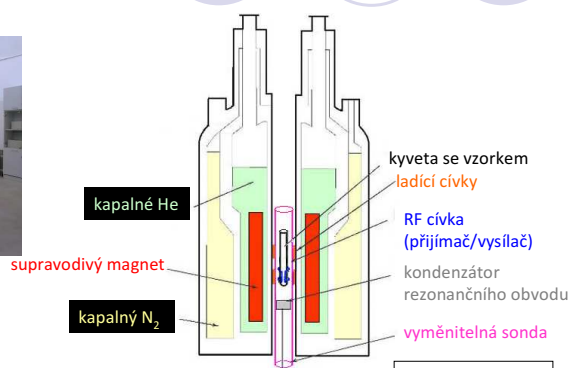


# Strukturní chemie I C9550

## Nukleární magnetická rezonance

Radek MAREK 2010

## Instrumentace NMR



upraveno dle <http://lucas.lakeheadu.ca/luil/nuclear-magnetic-resonance-nmr-facility>

# Vektorový Model

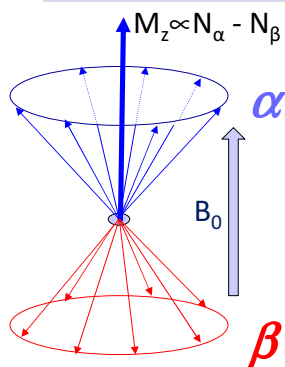
Základy Operátorového Formalismu

A

# Makroskopická magnetizace

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{2\mu_z B_0}{kT}} = e^{\frac{\hbar\gamma B_0}{kT}} = e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$



Pro  $B_0 = 7,05 \text{ T}$

$\nu(^1\text{H}) = 267,5 \cdot 10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$   $\nu(^1\text{H}) = \omega / 2\pi = 300 \text{ MHz}$  :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \frac{1\,000\,048}{1\,000\,000}$$

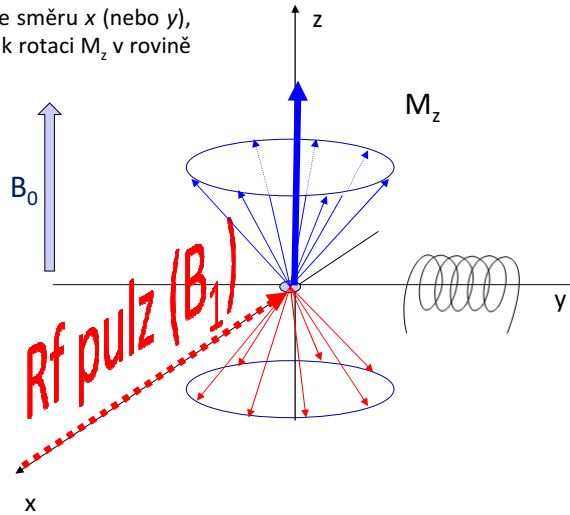
$\nu(^{13}\text{C}) = 67,3 \cdot 10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$   $\nu(^{13}\text{C}) = 75 \text{ MHz}$  :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \frac{1\,000\,012}{1\,000\,000}$$

## Radiofrekvenční pulz

Působením **rf pole (pulzu)  $B_1$** , ve směru  $x$  (nebo  $y$ ), s rezonanční frekvencí  $\omega$ , dojde k rotaci  $M_z$  v rovině kolmé vůči  $B_1$ .

**Transverzální rovina  $xy$ :**  
detekován signál oscilujícího pole jaderných spinů



## Pulzní NMR techniky

**Excitace** – ozařováním spinu **rf polem** dojde k přechodu z rovnovážné stavu ve směru osy  $z$  do roviny detekce ( $xy$ )

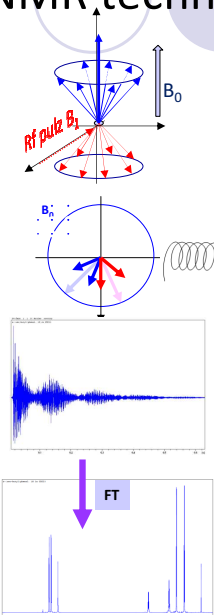
**Vývoj** – jednotlivé excitované systémy dle vektorového modelu vykonávají rotační pohyb v  $xy$  o charakteristických frekvencích v důsledku interakce s lokálním magnetickým polem

**Detekce signálu** – oscilující pole excitovaného stavu je snímáno cívkou v podobě časové závislosti indukovaného signálu (**FID – free induction decay**)

**Akvizice** – uložení FIDu do paměti, relaxační prodleva před zahájením dalšího skenu.

**Fourierova transformace** – převedení akumulovaného FIDu do závislosti intezity signálů na frekvenci – **NMR spektra**.

**Relaxace** – návrat do rovnovážného stavu v ose  $z$ , rozfázování koherentního vývoje spinů v rovině  $xy$





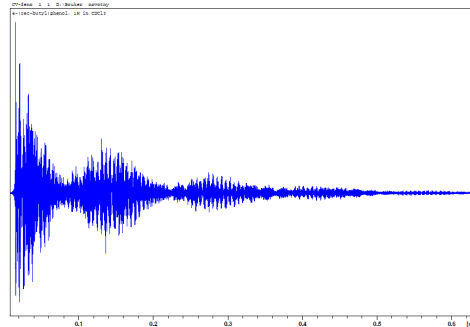
Okamžitá hodnota signálu indukovaného v cínce má reálnou i komplexní složku úměrnou x-ové resp. y-ové magnetizaci

$$s(t) = s_{\text{Re}} + i s_{\text{Im}} \propto M_x + i M_y$$

Signál FIDu vzniká lineární kombinací periodických funkcí precesních pohybů jednotlivých spinů ( $\Omega_i$ ) tlumených v důsledku transverzální relaxace (rozfázování)  $T_2$ :

$$\hat{H}_{CS}^{(i)} = \Omega_i \hat{I}_z = \gamma(1 - \sigma_i) B_0 \hat{I}_z$$

$$s(t) = \sum_i s_i^0 e^{-\frac{t}{T_2^{(i)}}} (\cos \Omega_i t + i \sin \Omega_i t) = \sum_i s_i^0 e^{-\frac{t}{T_2^{(i)}}} e^{i \Omega_i t}$$



## $s(t) \xrightarrow{FT} S(\Omega)$ FT NMR

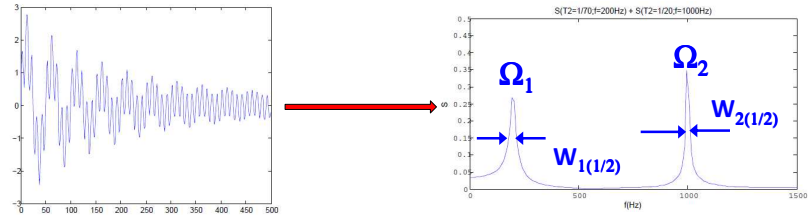
Fourierova transformace FT představuje lineární proces, umožňující analyzovat spektrální složení časově závislého FIDu (Fourierův obraz  $s$ ) na základě komplexního integrálu:

$$S(\Omega) = \int_0^{+\infty} s(t) e^{-i\Omega t} dt$$

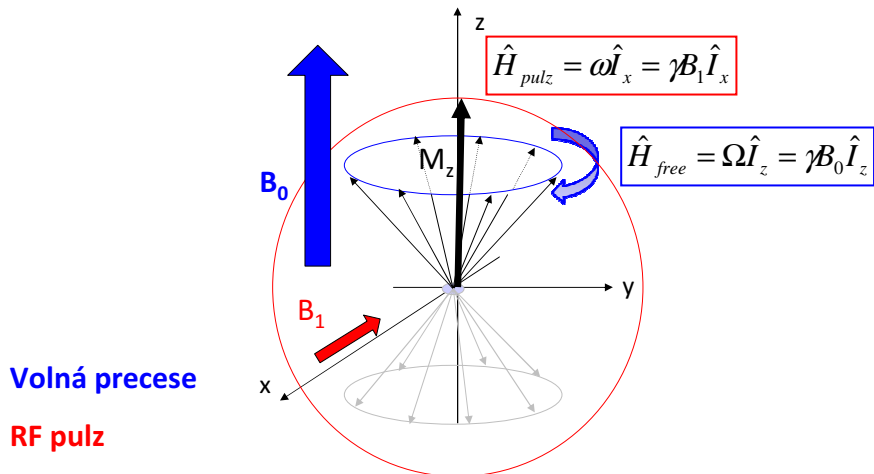


Pro případ signálu složeného pouze ze dvou různých oscilací dostáváme pro reálnou část dvě absorpční linie s maximy odpovídajícími frekvencím  $\Omega_1$  a  $\Omega_2$  o velikostech úměrných váhovému zastoupení  $s_i^{(0)}$  a **pološířkách signálů** závislých na relaxačním čase  $T_2^{(i)}$ :

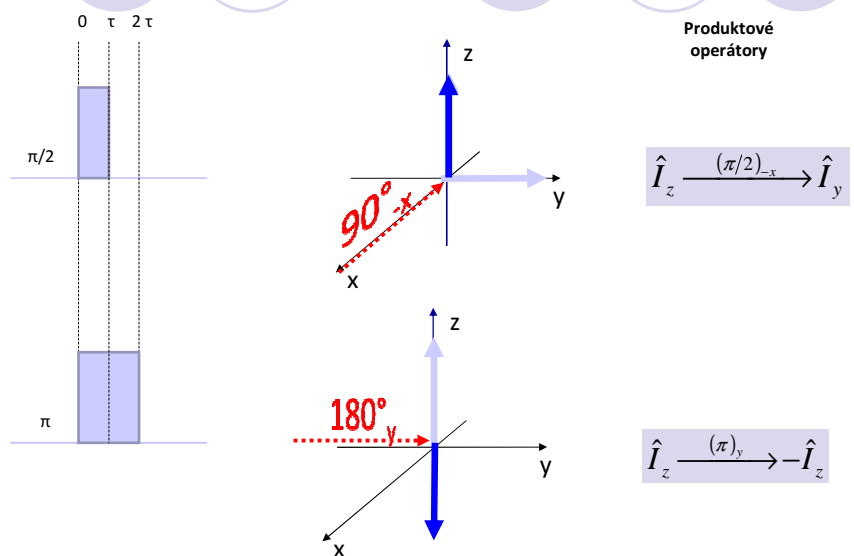
$$\text{Re } S(\Omega) = \text{Re} \int_0^{+\infty} \left( s_1^0 e^{-\frac{t}{T_2^{(1)}}} e^{i\Omega_1 t} + s_2^0 e^{-\frac{t}{T_2^{(2)}}} e^{i\Omega_2 t} \right) e^{-i\Omega t} dt = s_1^0 \frac{T_2^{(1)}}{(\Omega - \Omega_1)^2 T_2^{(1)^2} + 1} + s_2^0 \frac{T_2^{(2)}}{(\Omega - \Omega_2)^2 T_2^{(2)^2} + 1}$$

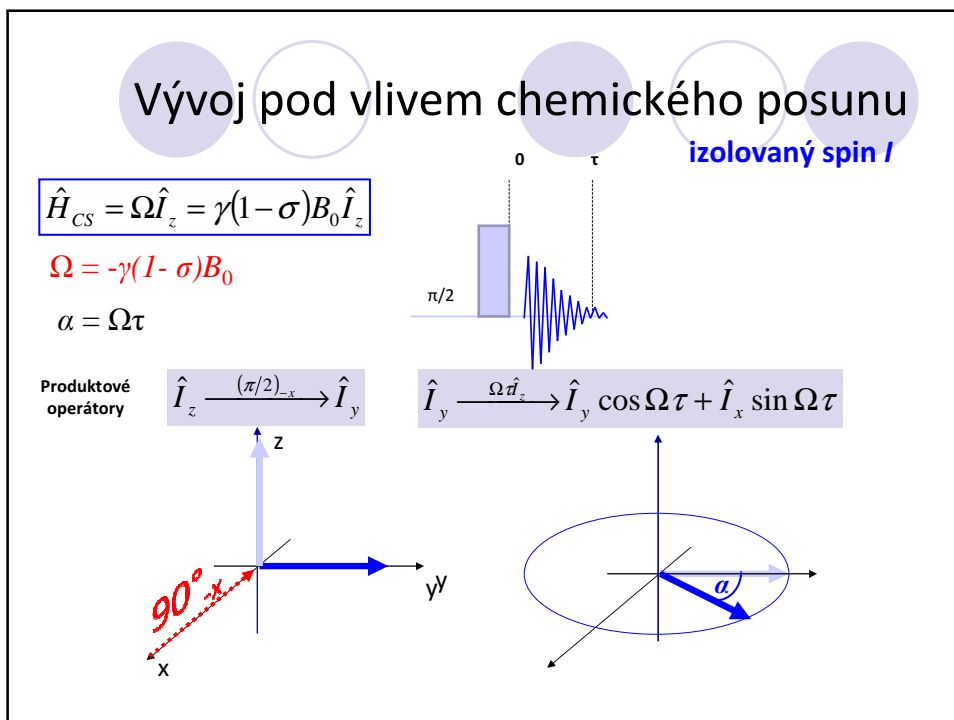
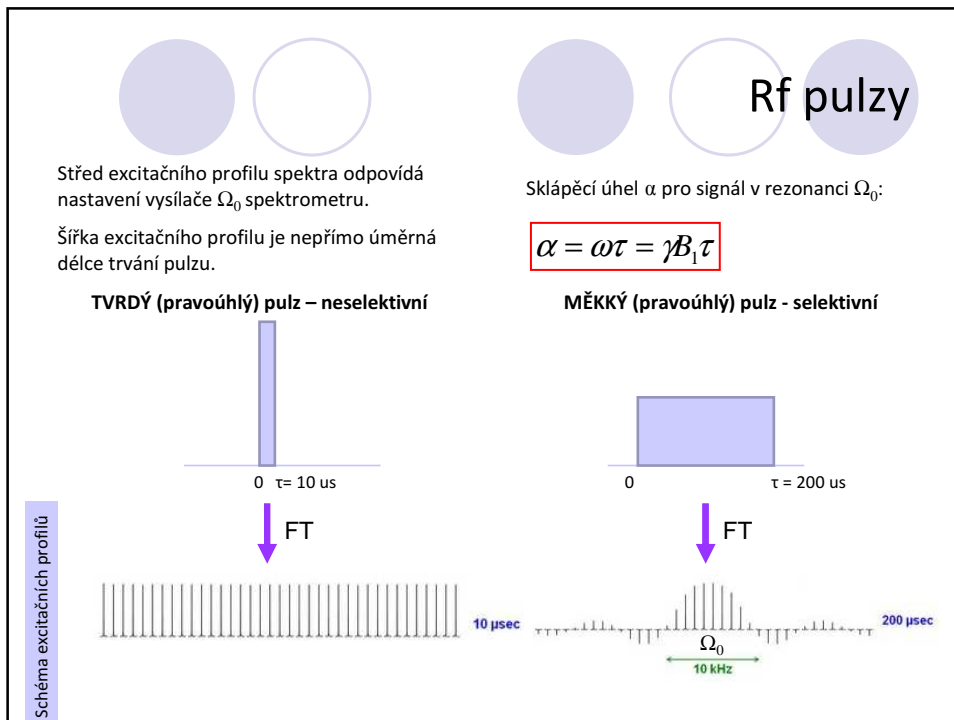


# Hamiltoniány precesního pohybu



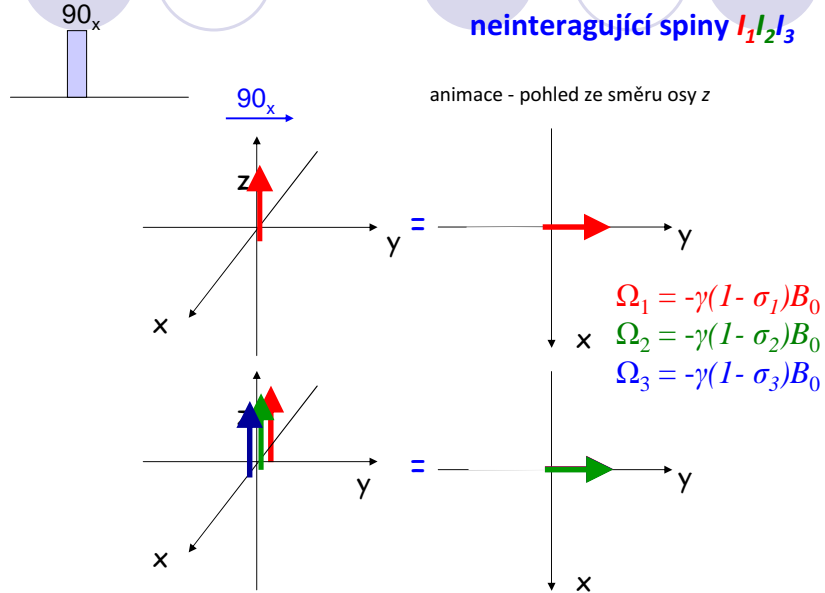
# Znázornění efektu rf pulzu





# Vývoj pod vlivem chemického posunu

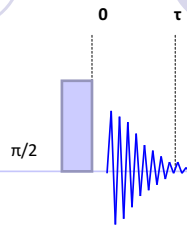
neinteragující spiny  $I_1 I_2 I_3$



# Vývoj pod vlivem J-interakce

spinový pár  $I_1 I_2$

$$\hat{H}_J = 2\pi J \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}$$

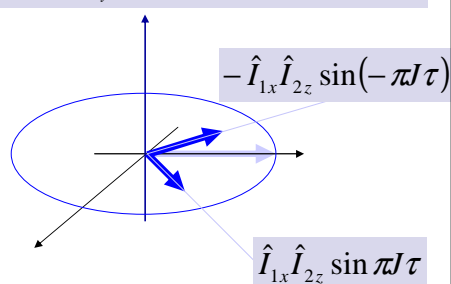
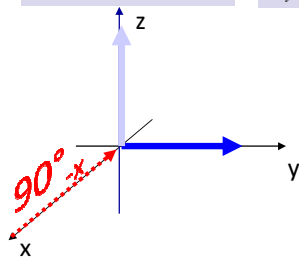


$$\alpha = 2\pi J \tau$$

Produktové operátory

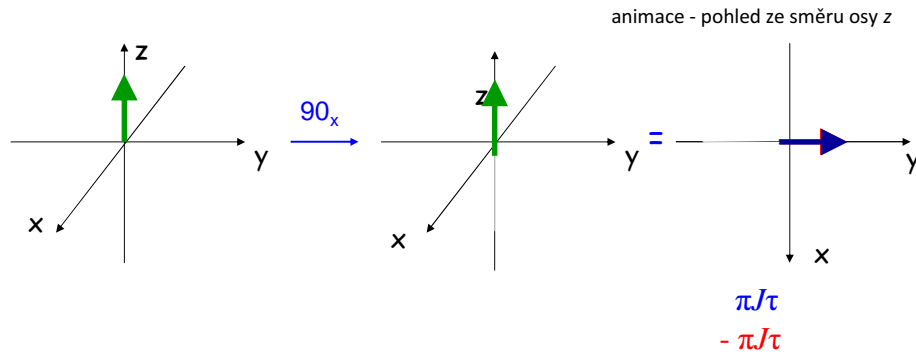
$$\hat{I}_{1z} \xrightarrow{(\pi/2)_x} \hat{I}_{1y}$$

$$\hat{I}_{1y} \xrightarrow{2\pi J \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} \hat{I}_{1y} \cos \pi J \tau + 2\hat{I}_{1x} \hat{I}_{2z} \sin \pi J \tau$$



# Vývoj pod vlivem $J$ -interakce

spinový pár  $I_1 I_2$



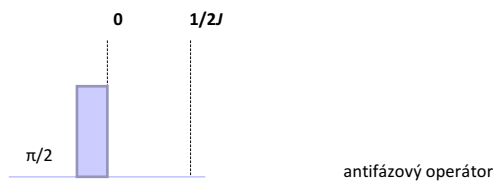
# Vývoj do antifáze

spinový pár  $I_1 I_2$

$$\hat{H}_J = 2\pi J \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}$$

$$\tau = 1/(2J)$$

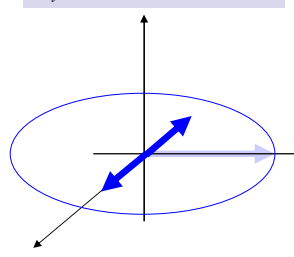
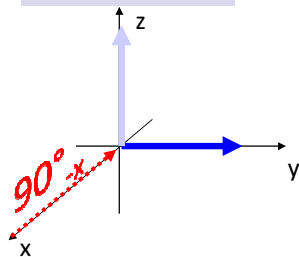
$$\alpha = \pi$$



Produktové operátory

$$\hat{I}_{1z} \xrightarrow{(\pi/2)_x} \hat{I}_{1y}$$

$$\hat{I}_{1y} \xrightarrow{\pi \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} 2\hat{I}_{1x} \hat{I}_{2z}$$



Pozn.: Stavů, kde se spiny nechají vyvinout do antifáze, se využívá při přenosu polarizací ve spinovém systému, viz lekce 3.

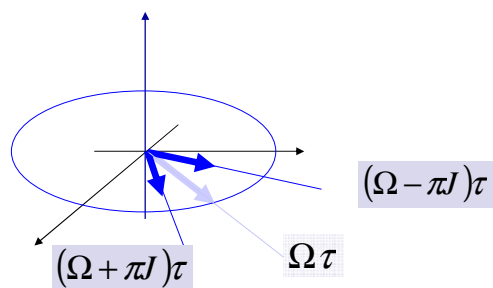


Vývoj pod vlivem chemického posunu i  $J$ -interakce

spinový pár  $I_1 I_2$

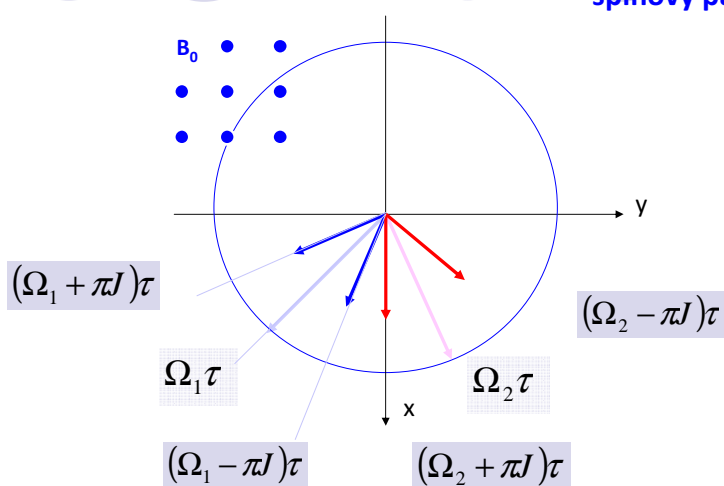
$$\hat{H}_{CS} = \Omega \hat{I}_z = \gamma(1-\sigma)B_0 \hat{I}_z$$

$$\hat{H}_J = 2\pi J \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}$$



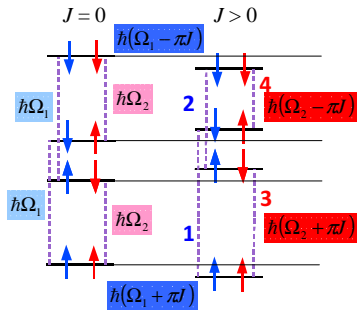
Znázornění vývoje obou interagujících spinů

spinový pár  $I_1 I_2$

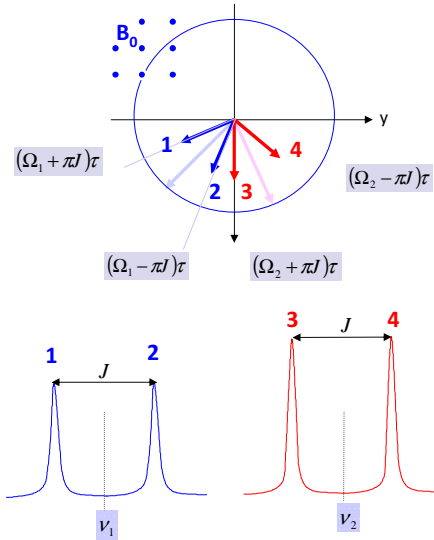


## Energetické hladiny – Vektorový model – Spektrum

spinový pár  $I_1 I_2$



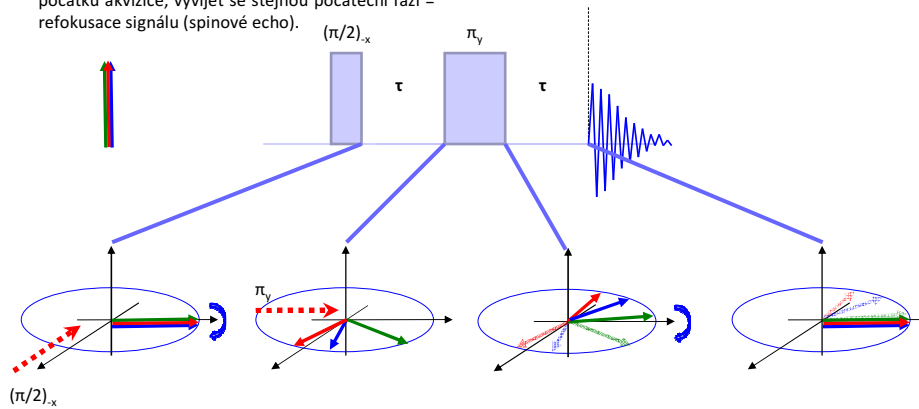
$$\frac{h}{2\pi} (\Omega \pm \pi I) = h \left( \nu \pm \frac{J}{2} \right)$$



## Refokuse signálu v homonukleárním systému

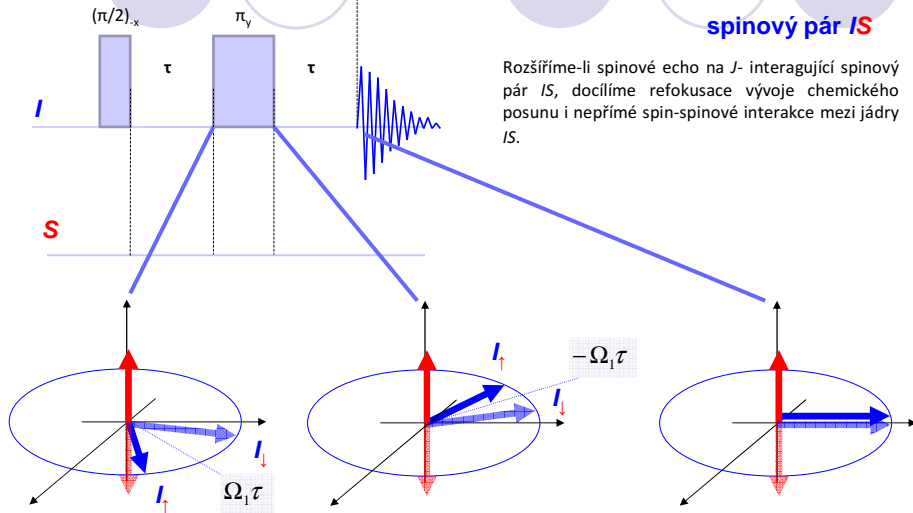
homonukleární spiny  $I_1 I_2 I_3$

Probíhá-li vývoj chemického posunu a homonukleární  $J_{I_1 I_2}$ -interakce během časové periody  $2\tau$  ve středu přerušené  $180^\circ$  pulzem, začínají se všechny spiny po jejím uplynutí, na počátku akvizice, vyvíjet se stejnou počáteční fází = refokuse signálu (spinové echo).



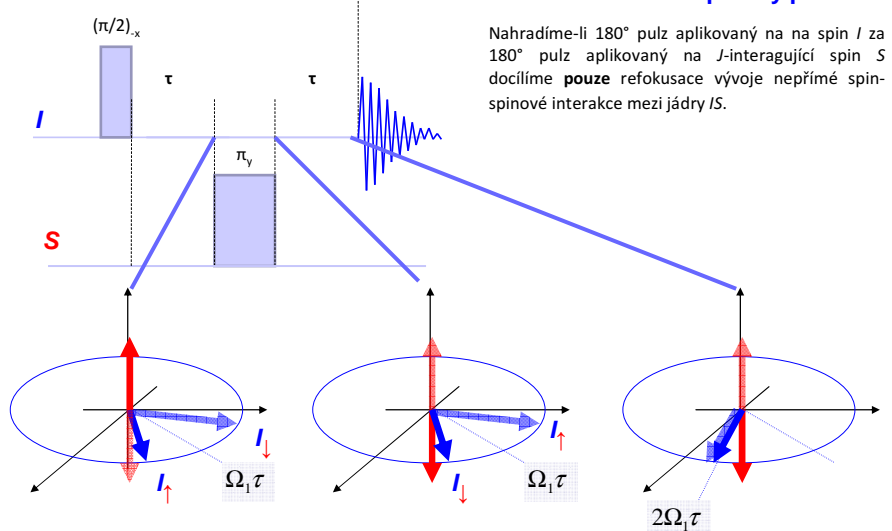
## Heteronukleární systém: refokusace vývoje $J$ -interakce

spinový pár  $IS$



## Heteronukleární spinové echo

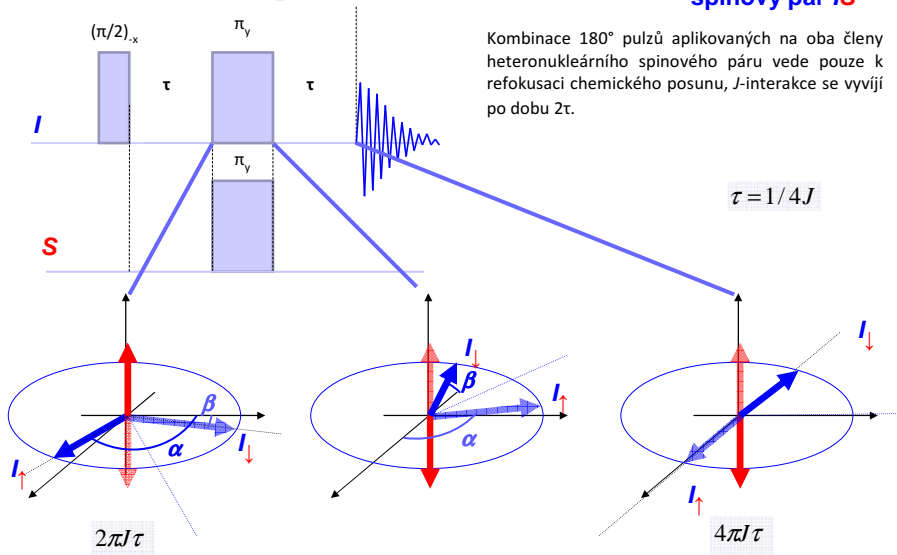
spinový pár  $IS$



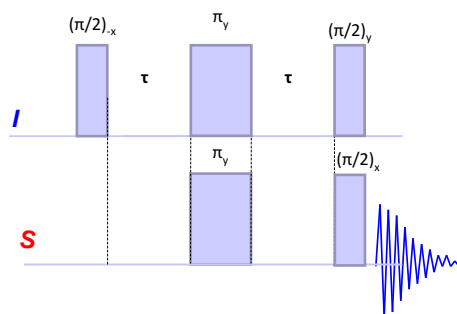
# Heteronukleární spinové echo

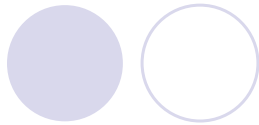
spinový pár  $I/S$

Kombinace  $180^\circ$  pulzů aplikovaných na oba členy heteronukleárního spinového páru vede pouze k refokusaci chemického posunu,  $J$ -interakce se vyvíjí po dobu  $2\tau$ .



# Pulzní sekvence





## 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**)

### MECHANIZMY RELAXACE

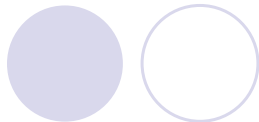
- **interakce s paramagnetickými částicemi** – sloučeniny přechodných kovů, rozpuštěný O<sub>2</sub>
- **přímá dipól-dipolární interakce (DD)** – převládají intramolekulární interakce v důsledku měnící se orientace mezijaderného vektoru vůči B<sub>0</sub>, relaxace je úměrná **druhému mocnině DD interakce:**

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

$$\propto \frac{\gamma_i^2 \gamma_j^2}{r_{ij}^6}$$

spinový pár s vysokým gyromagnetickým poměrem relaxuje rychleji (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H > <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>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 – viz lekce 3)



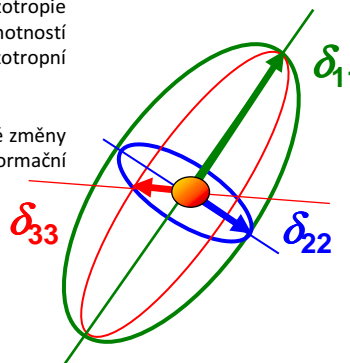
## Relaxace

### MECHANIZMY RELAXACE

- **anizotropie chemického posunu (CSA)** – izotropní hodnota CS odpovídá zprůměrované veličině v důsledku dostatečně rychlého molekulárního pohybu v homogenním prostředí
- fluktuace 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

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

- **chemická výměna** – lokální pole ovlivňují i dynamické změny v její prostorové struktuře (vazba ligandu, konformační rovnováha apod.)



## Spin-mřížková relaxace

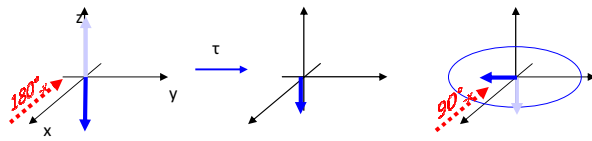
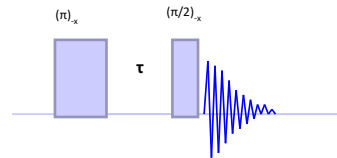
**Blochova rovnice**  
precesního pohybu pro  
longitudinální magnetizaci

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

Odpovídá návratu longitudinální (podélné)  $M_z$  makroskopické magnetizace k rovnovážné hodnotě  $M_z^0$  dle kinetické rovnice 1. řádu.

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

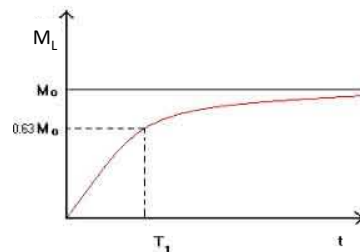
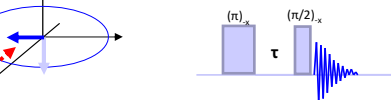
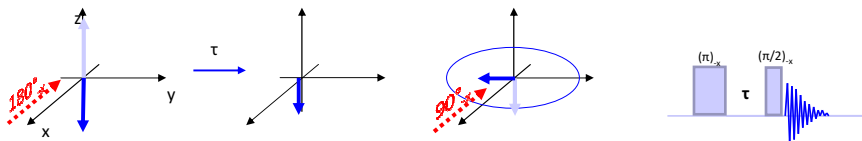
$$M_z(t) = M_z^0 e^{-R_z t} = M_z^0 e^{-\frac{t}{T_1}}$$



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

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

## Spin-mřížková relaxace



$$M_L(t) = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)]$$

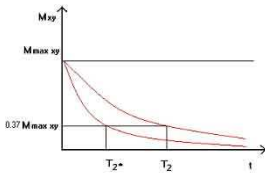
Určení  $T_1$  relaxačního času: **Inversion Recovery Experiment**  
vynesení intenzity detekovaného signálu  $M_L$ :

**Blochovy rovnice**  
precesního pohybu pro  
transverzální magnetizaci

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

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

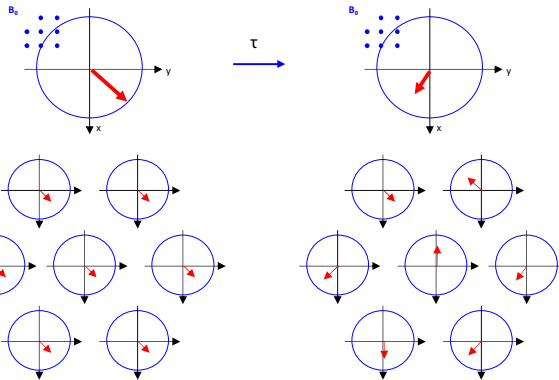
$$M_T(t) = M_T(0) \cdot \exp(-t/T_2)$$



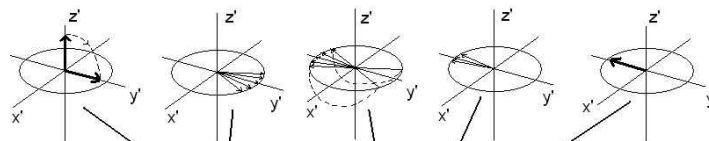
$$T_2^* \ll T_2$$

**Spin-spinová relaxace**

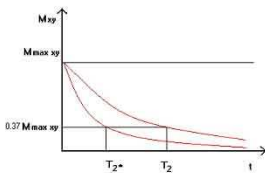
Odpovídá rozfázování transverzální magnetizace  $M_x + iM_y$  z původně koherentního stavu po aplikaci rf pulzu do rovnoměrné distribuce spinů v rovině xy. Kvantitativně charakterizována  $T_2$  časem.



**Spin-spinová relaxace – spinové echo**



$$M_T(t) = M_T(0) \cdot \exp(-t/T_2)$$



$$T_2^* \ll T_2$$

