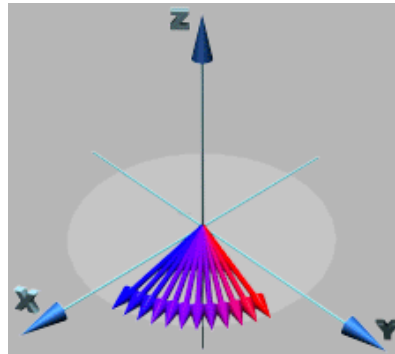


Mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR)

Szalontai Gábor: alapelvek nyolc órában

Előadásábrák (85 ábra, 2013 ősz)



1. Bevezetés, alkalmazási területek
2. Az alapjelenség, a magspinek viselkedése állandó mágneses térben
3. Az impulzusüzemű Fourier transzformációs NMR kísérlet
(Az átmenetek egyidejű gerjesztése és az eltérő frekvenciák detektálása, a jel módosítása)
4. A magok visszatérése az egyensúlyi állapotba
(relaxációs mechanizmusok és folyamatok)
5. A jel erőssége, az eltérő magok eltérő tulajdonságainak alapjai,
a készülék, az impulzus-szekvencia, egyéb gyakorlati szempontok
6. A kémiai árnyékolás és eltolódás jelenségei
(elmélete, mérése és felhasználása)
7. A skaláris spin-spin csatolás, első- és másodrendű spinrendszerek
(AX, A₂X, AB és ABX)
8. A dinamikus jelenségek tükröződése az NMR spektrumban
9. Spektrumértelmezési gyakorlat

Az anyag letölthető az NMR labor honlapjáról (www.solidnmr.hu)

1.1 Bevezetés, alkalmazási területek

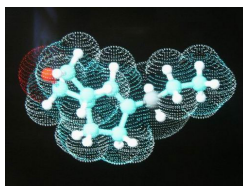
Mit lehet az NMR-rel mérni?

1. **homogén oldatok (nagyfelbontású mód)**
2. szilárd minták vizsgálata (szélessávú technika)
3. szilárd minták nagyfelbontású vizsgálata
4. 3D képalkotási eljárások

A nagyfelbontású eljárásokkal kinyerhető információk:

1. funkciós csoport meghatározás (kémiai eltolódás)
2. összeköttetések kötések keresztül (skaláris csatolás)
3. összeköttetések téren keresztül (mag Overhauser hatás)
4. molekula konformációk meghatározása
5. dinamikus jelenségek (sávalakanalízis, relaxációs idők)

Kémiai alkalmazások:



szerkezetvizsgálatok

mennyiségi mérések
reakciókinetika
egyensúlyok vizsgálata

Biológiai alkalmazások:

fehérjék szerkezetvizsgálata
membránok vizsgálata

Orvosi alkalmazások:

képalkotási eljárások, NMR tomográfia
in vivo és in vitro vizsgálatok
metabolizmus kutatások

Ipari alkalmazások:

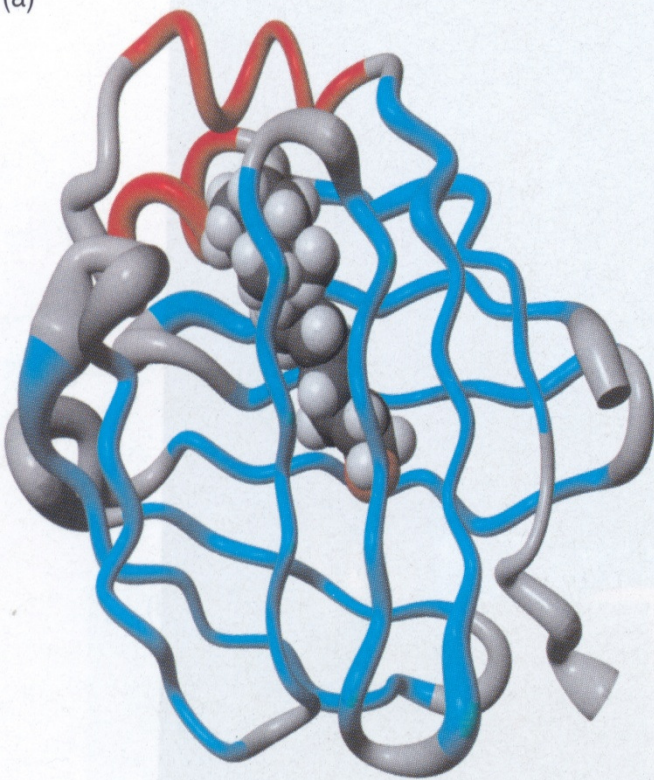
Élelmiszeripar, eredetvizsgálatok
folyamatirányítás, áramló közegek vizsgálata
NMR mikroszkópia

Anyagtudomány:

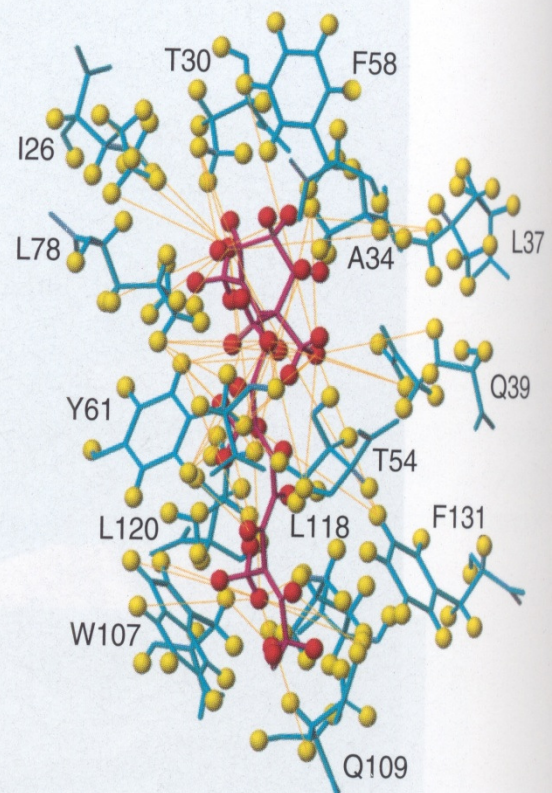
üvegek, kerámiák, kompozit anyagok
polimerek

Alkalmazások

(a)



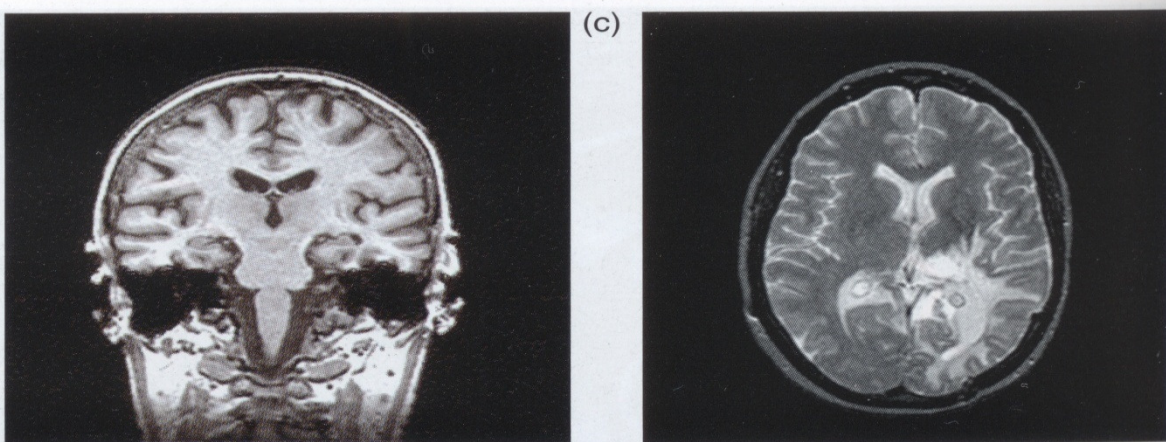
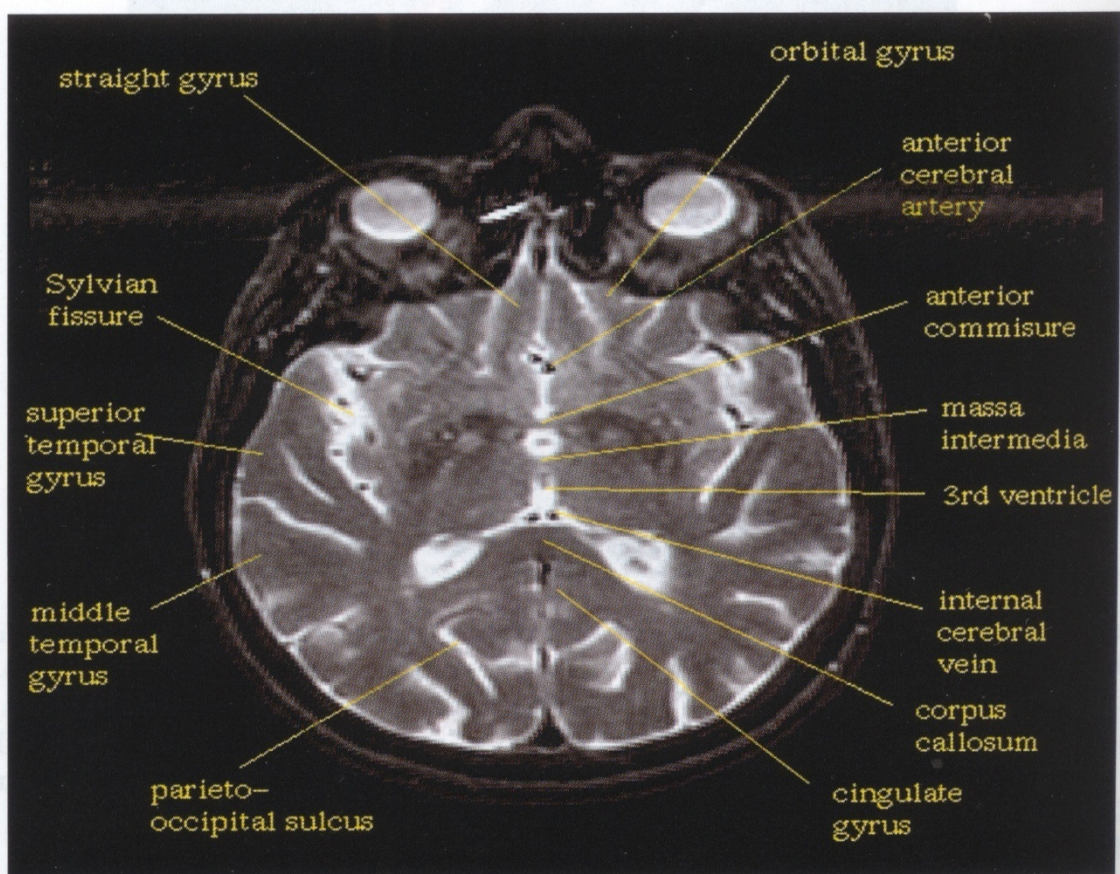
(b)



**Fehérjeszerkezetek NMR mérések és
molekuláris mechanika számítások alapján**

Kémiai Nobel díj 2002. K.Wütrich

Alkalmazások



Képképzési eljárások víz T_1 mérések alapján

Orvosi Nobel díj 2003. P.Lauterbur és P.Mansfield

Alkalmazások



MRI: képképzési eljárások a víz relaxációs idejének ($T_{1,2}$) mérések alapján

1.2 Mágneses alapfogalmak, mértékegységek

M = az anyag térfogategységében létrejövő mágneses momentum

χ = mágneses szuszceptibilitás

H = külső mágneses tér (CGS: 1 oersted= 1 gauss)

H mértékegysége az SI¹ rendszerben 1 A m⁻¹

$$\mathbf{M} = \chi * \mathbf{H}$$

χ dimenziómentes

(1 mól anyagban egységnyi mágneses tér által indukált mágneses momentum nagyságát adja meg)

B (mágneses indukció) = $\mu * \mathbf{H}$

(*az anyagi közegben megváltozott mágneses térerősség*)

Mértékegysége CGS²-ben gauss, SI-ben 1 kg A⁻¹ s⁻² = 1

Tesla

(1 Tesla = 10⁴ gauss)

μ mágneses permeabilitás

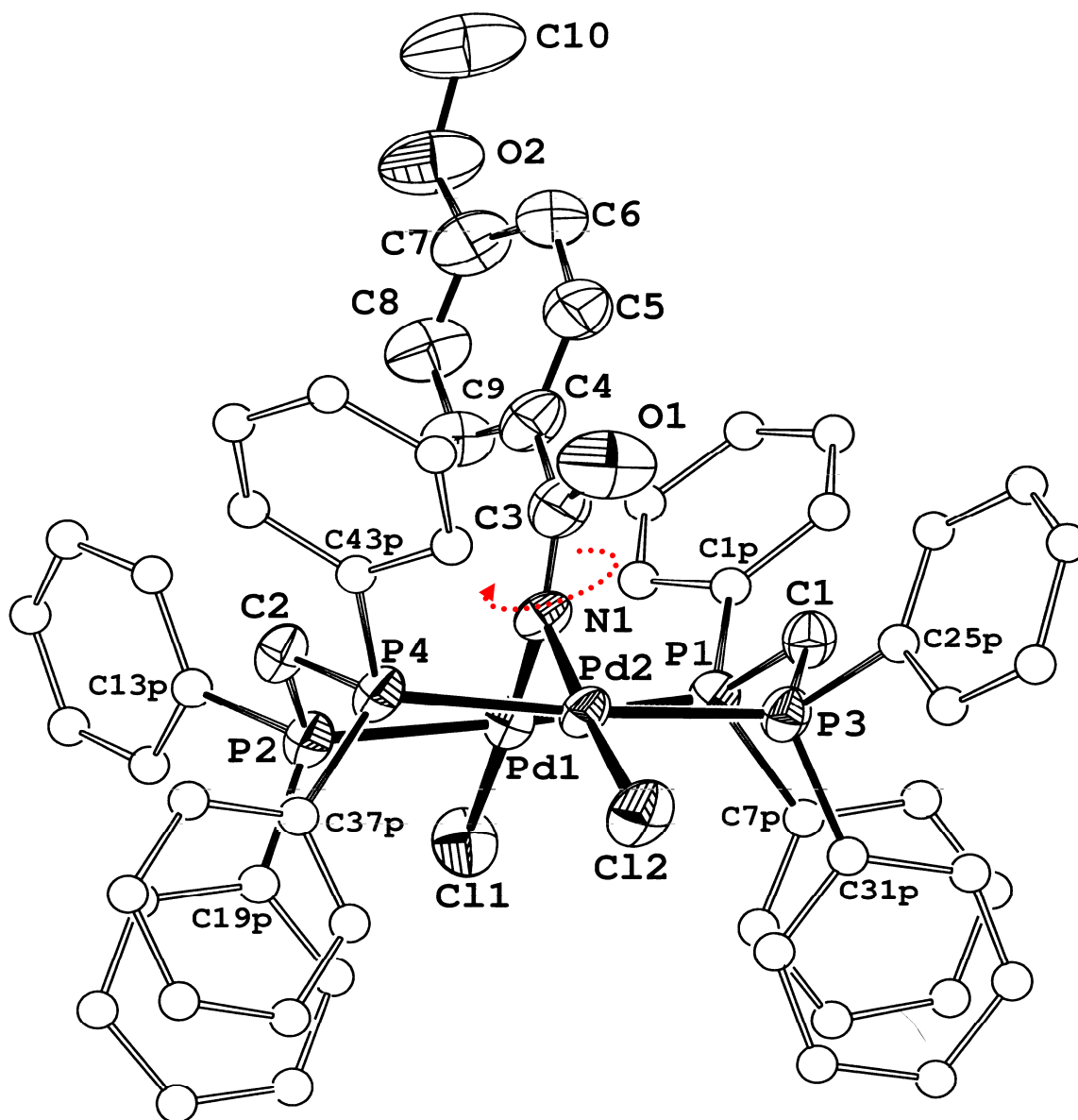
[kg m A⁻² s⁻²]

h Planck féle hatáskvantum, **β_N** mag magneton, **β** Bohr magneton, **I** mag spinquantumszám, **P** szögimpulzus

¹ System International

² Centiméter-gramm-szekundum

1.3 Szerkezetvizsgálatok folyadékfázisban:

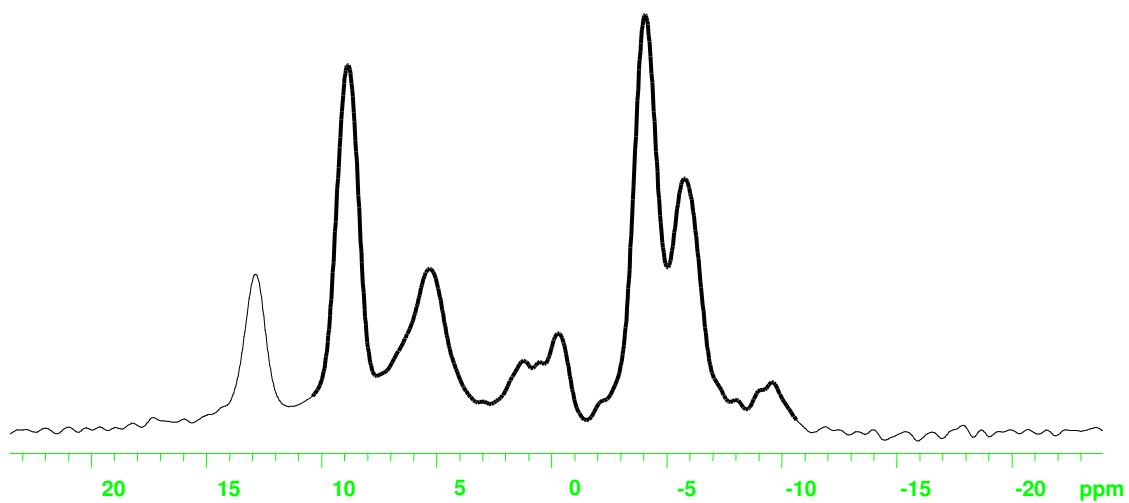
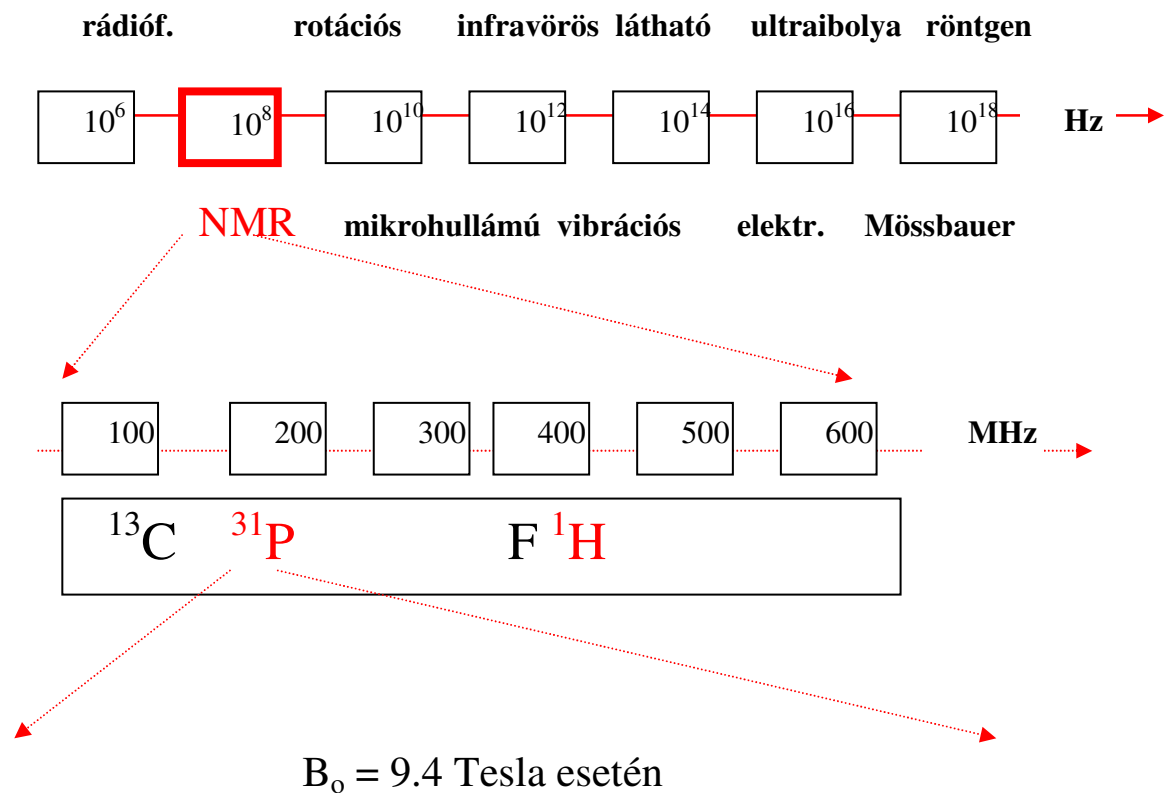


Röntgenszerkezet (egykristályfelvétel)

Cél:

a molekula konstitúciójának (az atomok kapcsolódási sorrendjének) és a röntgenfelvételhez hasonló, de dinamikus térszerkezet meghatározása oldatokban.

1.4 Jellemző rezonanciatartományok a spektroszkópiában



2.1 Az mágneses magrezonancia jelenség (fizikai alapfogalmak):

Az atommagnak négy fontos fizikai tulajdonsága van: úgymint tömeg, töltés, **mágnesesség** és a **spin**.

Gondolkodási modelljeink:

Tömeg:  Töltés: 

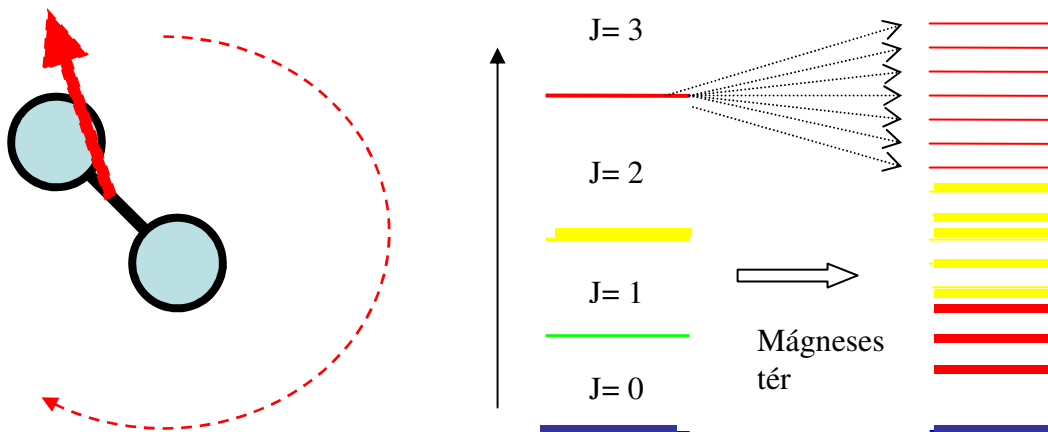
Mágnesesség: „ úgy viselkedik, mint egy kis mágnes ...

Spin (perdület): „ úgy viselkedik, mintha forogna ...

A klasszikus szögmomentum: minden forgó test bír ilyennel (pl. a kerékpár kereke)

A kvantum mechanikában a szögmomentum is kvantált ...

Példa: a kétatomos molekula esete :



$$L_{\text{teljes}} = h/2\pi[J(J+1)]^{1/2}$$

L_{teljes} = teljes szögmomentum, megmondja, hogy milyen gyorsan forog a molekula, de azt nem, hogy milyen irányban. A J kvantumszám, ebben az esetben a forgásra vonatkozik. Az energia ennek az L_{teljes} (teljes szögmomentum) négyzete:

$$E_J = B[J(J+1)]$$

Azimuth vagy segéd-kvantumszám, $m_J = 2J+1$ számú lehetőség közül valamelyiket veszi fel. A forgás irányra vonatkozóan is mond valamit. B molekuláris rotációs állandó. A molekula aktuális rotációs állapota előéletének és környezetének függvénye.

Az mágneses magrezonancia jelenség (fizikai alapfogalmak):

Külső tér hiányában az összes egy adott J -hez tartozó összes m_J állapot energiája azonos (degeneráltak). Külső (mágneses, elektromos, stb) tér léte esetében azonban $2J+1$ energiában különböző szint alakul ki. *Ez a Zeeman felhasadás jelensége.*

A spin (perdület) is szögmomentum egy formája, S amelyet azonban nem a forgás hoz létre, hanem az elemi részecskék *belső, elidegeníthetetlen* tulajdonsága. Minden elemi részecskének van egy rá jellemző spin-kvantumszáma, S .

Az 1,2,3,4 stb. ún. egész spinnel rendelkező elemi részecskék a *bozonok*. Az 1/2, 3/2, 5/2 stb. ún. feles spinnel rendelkező elemi részecskék a *fermionok*, ilyen pl. az **electron** is.

A molekulák szögmomentuma **indukált**, pl. a molekuláris ütközésekkel felvett, amely az abszolút nulla fok közelében megszűnik, az elemi részecskéké viszont ott is megmarad.

Ezek értelmében az elektronnak **kétféle** szögmomentuma lehet, a mozgásából adódó momentum (egy atomhoz tartozó elektron pályamozgásából adódóan ez egy klasszikus pálya-szögmomentum és egész számú kvantumszámmal, J írható le) és az elektron saját spin-szög momentuma, S amely mindig $1/2$ lesz.

Egy részecske belső, saját szögmomentumát azért nehéz elképzelni, mivel nincs hozzá köthető makroszkópikus jelenség, szemben a tömeggel, a töltéssel vagy a mágnesességgel, amelyeknek van.

A szögmomentumok összegződése:

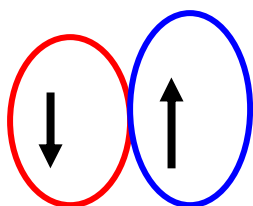
Tekintsünk egy két részből álló rendszert, mindkettőnek legyen szögmomentuma, J_1 és J_2 kvantumszámokkal. Az egész rendszer szögmomentuma, J_3 a két eredeti momentumból számítható az alábbi módon.

$$J_3 = (J_1 - J_2) \text{ vagy } (J_1 - J_2) + 1 \dots \text{ vagy } (J_1 + J_2)$$

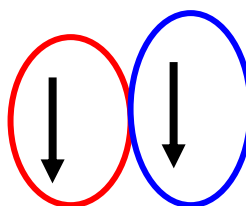
Tehát az új szögmomentum vagy a két eredeti, egyéni összege vagy különbsége illetve bármely egész szám e két érték között.

Az mágneses magrezonancia jelenség (fizikai alapfogalmak):

Példa: két $\frac{1}{2}$ -es spinű részecskéből (S_1 és S_2) álló rendszer, ilyenkor csak két lehetőség van, az eredő spin, $S_3=S_1-S_2 = 0$ vagy $S_3=S_1+S_2 = 1$. Az első esetben a két spin törli egymás hatását (ellentétes beállásúak). A másodikban a két spin erősíti egymást (azonos beállásúak).



$$S_3 = 0$$



$$S_3 = 1$$

A két állapot eltérő energiájú, de nem lehet általánosságban megmondani, hogy melyik energiája a nagyobb. Az $S_3=1$ esetnek három alállapota van, ami az $m_s = 1, 0, -1$ (izotróp közegben azonos energiájú) állapotoknak felel meg (**triplett állapot**). Az $S_3=0$ esetnek csak egy alapállapota van, ami az $m_s = 0$ -nak felel meg (**szingulett állapot**).

A Pauli elv (Aufbau principle: az energiaminimumra való törekvés) szerint: ***két fermionnak nem lehet azonos kvantumállapota...***
(Mint már említettük az elektron is fermion ($S=1/2$)).

Atomi és molekuláris szerkezet: ezek is azonos alapelvek szerint épülnek fel.

Még kisebb alapvető építőkövek: leptonok, kvarkok és erő-részecskék (force particles)

Leptonok: kis tömegű részecskék, jelenleg hatról tudunk, ezek egyike az elektron, töltése $-e = 1.6 \times 10^{-19}$ Coulomb.

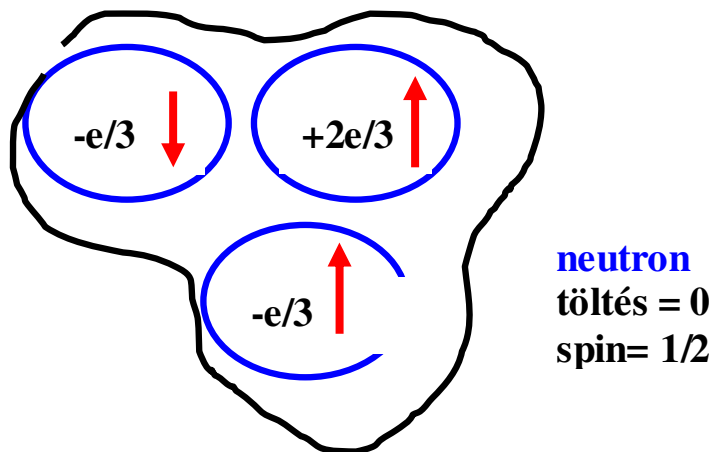
Kvarkok: viszonylag nehezek, talán ezekből is hat féle van, három közülük $-2e/3$, a másik három pedig $-e/3$ töltéssel rendelkezik. Mindegyik spinje $\frac{1}{2}$.

Erő-részecskék (force particles): a legfontosabb a foton, tömege és töltése nincs, spinje 1, valamint a gluonok (ragasztók), ezek tartják össze az atomot.

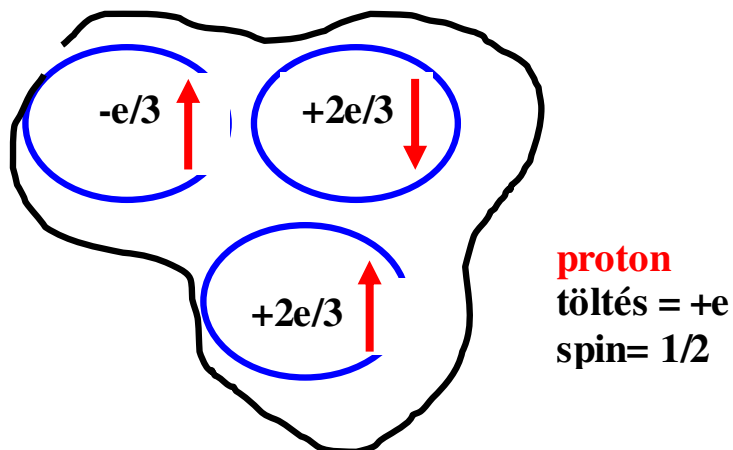
Az mágneses magrezonancia jelenség (fizikai alapfogalmak):

Neutronok és protonok: mindkettő három kvarkból áll, amelyeket gluonok tartanak össze.

A neutron:



A proton: ez is három kvarkból áll, de egy kicsit más összetételben.



Ha mindhárom kvark spinje egy irányba mutat, akkor a teljes spin érték $3/2$ lesz.

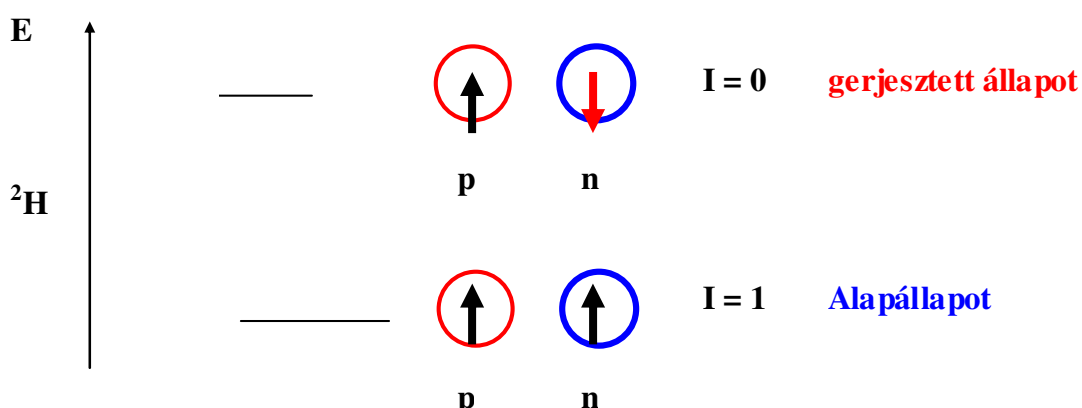
Ilyen "magas spinű" elektronok és neutronok léteznek, de csak nagyon szélsőséges körülmények között.

Az mágneses magrezonancia jelenség (fizikai alapfogalmak):

Az atommag: neutronokból és protonokból áll, három számmal,
az atomszámmal, Z (ez a benne lévő protonok száma),
a tömegszámmal (a benne lévő protonok és neutronok száma),
és a **mag spinkvantumszámmal, I** jellemezhető.

Ez utóbbi a protonok ($1/2$) és a neutronok ($1/2$) spinjeiből adódik.

Példa: deutérium, ^2H



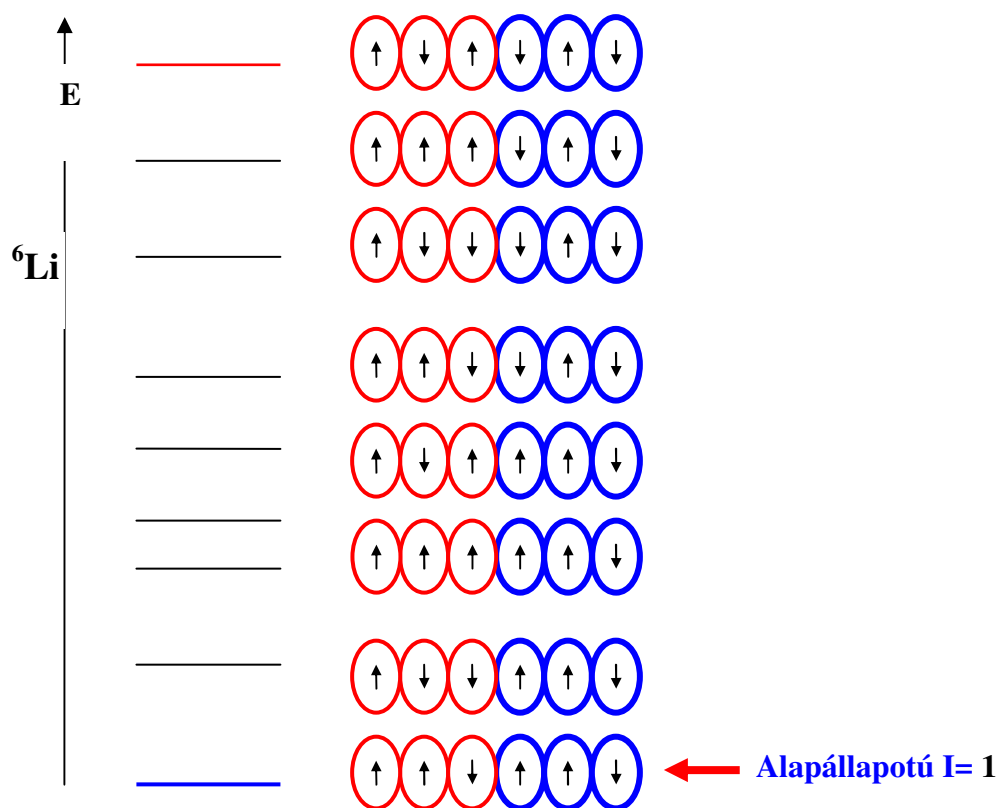
A két állapot energiája $10^{11} \text{ kJmol}^{-1}$ -val különbözik. A **gerjesztett** magállapotok emiatt elhanyagolhatóak. A megadott I értékek ezért mindig az **alapállapotra** vonatkoznak.

Nincs egyszerű szabály annak megállapítására, hogy a lehetséges állapotok közül melyik lesz az alapállapot.

2.6 Az mágneses magrezonancia jelenség (fizikai alapfogalmak):

Nagyobb tömegű magok esetén az alapállapot a sok lehetséges konfiguráció egyike.

Példa: litium, ${}^6\text{Li}$ (3 proton, 3 neutron)



A litium-6 izotóp lehetséges spinállapotai

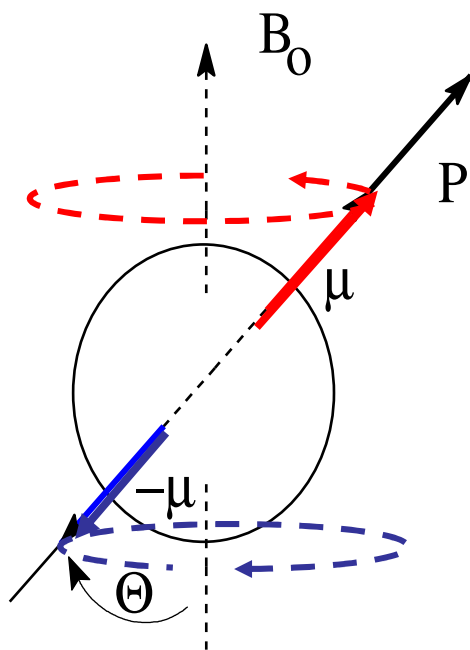
Szabályok:

- Ha minden (protonok és neutronok) páros az alapállapotú $I=0$, azaz a magnak nincs eredő spinje, nem mérhető NMR jel, ilyen pl. a ${}^{12}\text{O}$ ($I=0$) a ${}^{56}\text{Fe}$ ($I=0$) vagy a ${}^{12}\text{C}$ (sajnos).

-Ha minden páratlan akkor, az alapállapotú mag spinkvantumszám, I egész szám, pl. ${}^2\text{H}$ ($I=1$), ${}^{14}\text{N}$ ($I=1$), ${}^{10}\text{B}$ ($I=3$), stb.

2.7 Fizikai alapfogalmak: a magok szög-impulzus, P és mágneses momentumainak összefüggése, a **giromágneses** hányados, γ

Bármely töltött mozgó test mágneses teret indukál, tehát minden szögimpulzus-momentummal bíró töltött részecskének van mágneses momentuma, μ is (indukált vagy állandó).



$$\mu = \gamma * P$$

γ = giromágneses hányados [rad /Ts]

B_0 = külső mágneses tér

μ = mágneses momentum

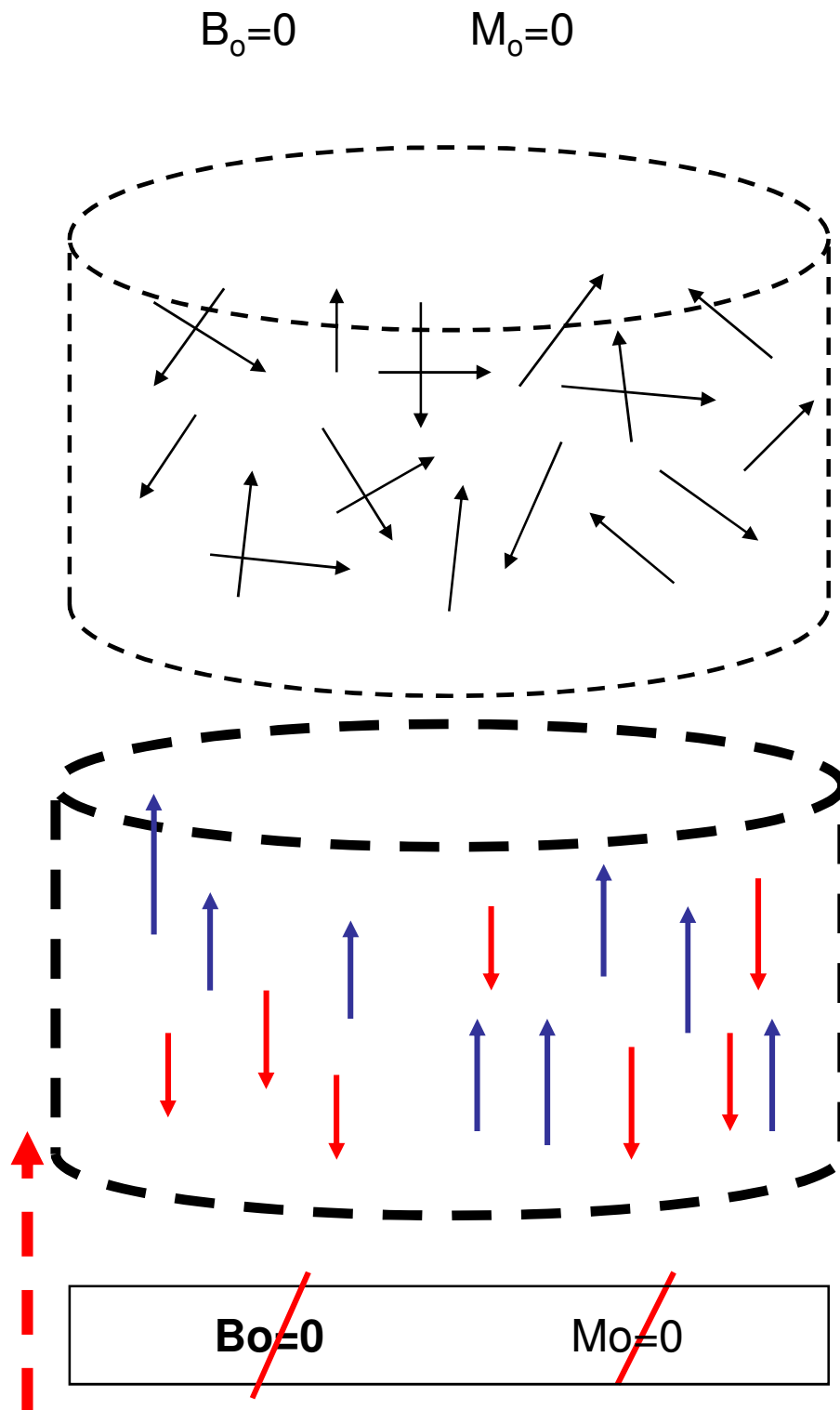
P = szögimpulzus-momentum

A giromágneses hányados, γ , szempontunkból a **legalapvetőbb** anyagi állandó: *Ha előjele negatív a forgás iránya fordított!*

Példák:

	^1H	^{13}C	^{31}P	^{119}Sn	
γ	### 26,7	6,72	10,82	-9,97	[10^{-7}]

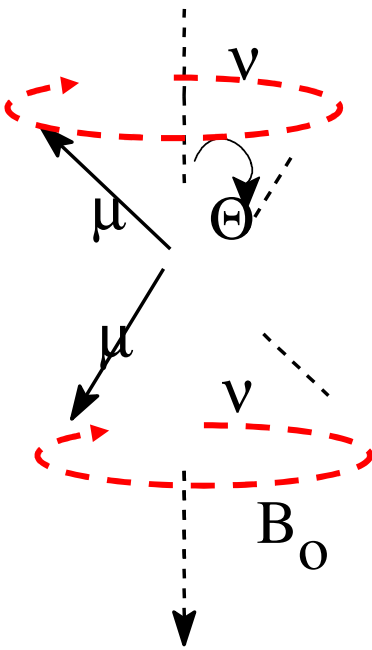
2.8 A polarizáló tér, B_0 hatása, a Zeeman felhasadás



2.9 A Larmor precesszió, a mag spinkvantszám, I és az energiaszintek száma (I, I-1, I-2, ...-I) közötti összefüggés

Larmor egyenlet

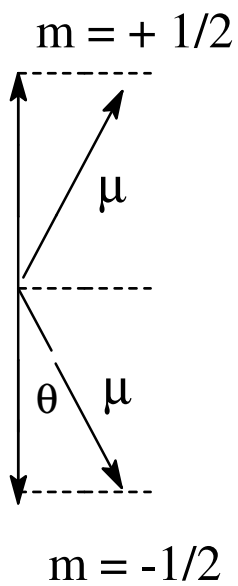
$$2\pi\nu = \omega_0 = \gamma B_0$$



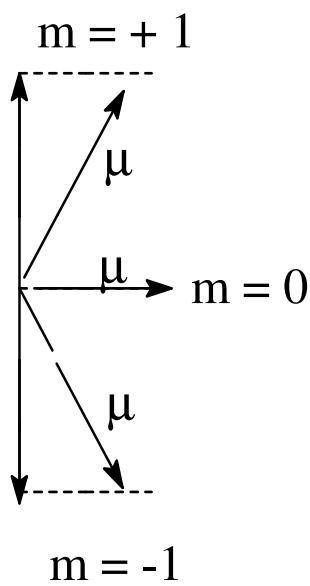
$m_I = + 1/2$ **felső szint** (β)

$m_I = - 1/2$ **alsó szint** (α)

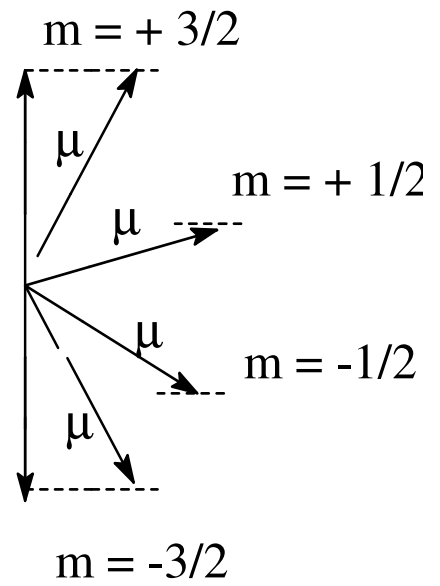
$I = 1/2$



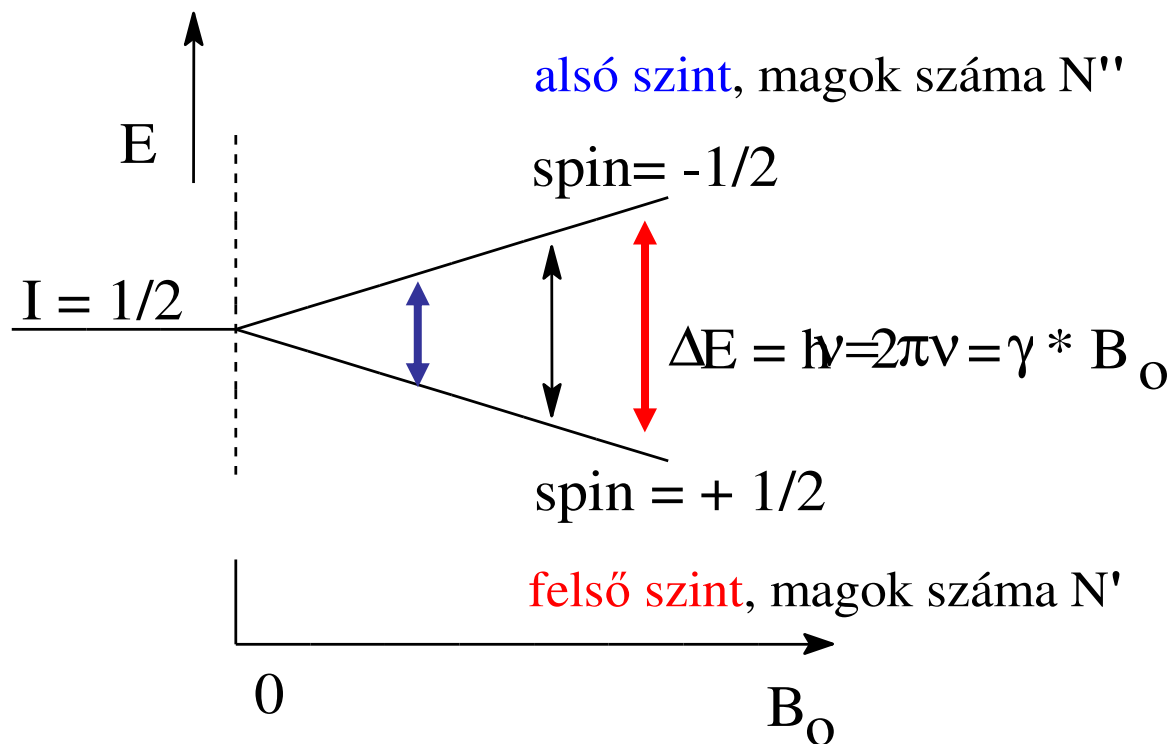
$I = 1$



$I = 3/2$



2.10 A külső mágneses tér, B_0 hatása, a Zeemann felhasadás, a mágneses energiaszintek benépesültsége



Boltzmann eloszlás

$$\frac{N''}{N'} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{\gamma B_0 h}{kT}} = 1 + \frac{2\mu B_0}{kT}$$

k = Boltzmann állandó

$$\frac{N''}{N'} = 1,0000066$$

$\Leftarrow B_0 = 10\text{kG (10T)}$
 $T = 293\text{ K}$
 esetén!

Mágnesek manapság

Egy 21.1
Tesla-s
mágnes
(900 MHz)
beemelése

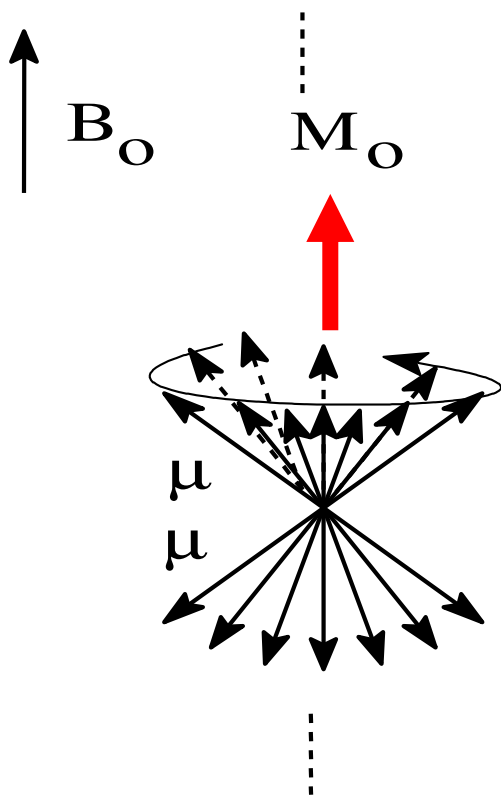


Environmental
Molecular
Science
Laboratory

Richland,
Washington

2003

2.11 Sok-spin rendszerek, az NMR jel intenzitása, mérhetősége



Larmor egyenlet

$$2\pi\nu_0 = \omega_0 = \gamma B_0$$

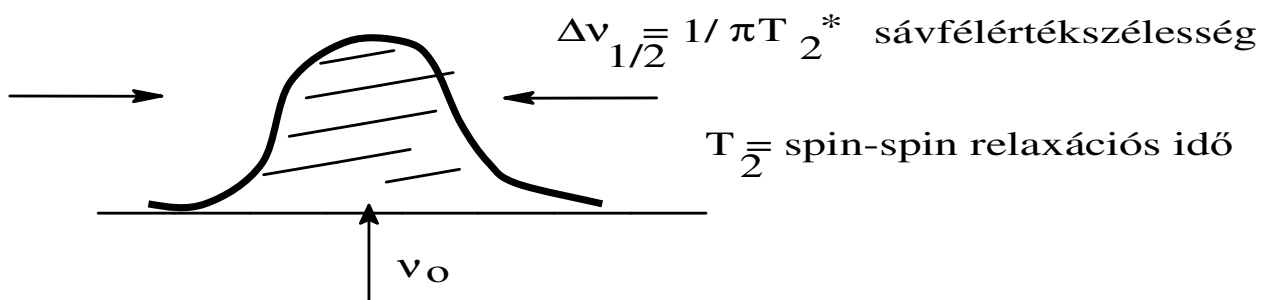
$$m_I = -1/2 \quad \text{alsó szint } (\alpha)$$

$$m_I = +1/2 \quad \text{felső szint } (\beta)$$

M_0 = egyensúlyi mágnesezettség N = magszám/térfogat

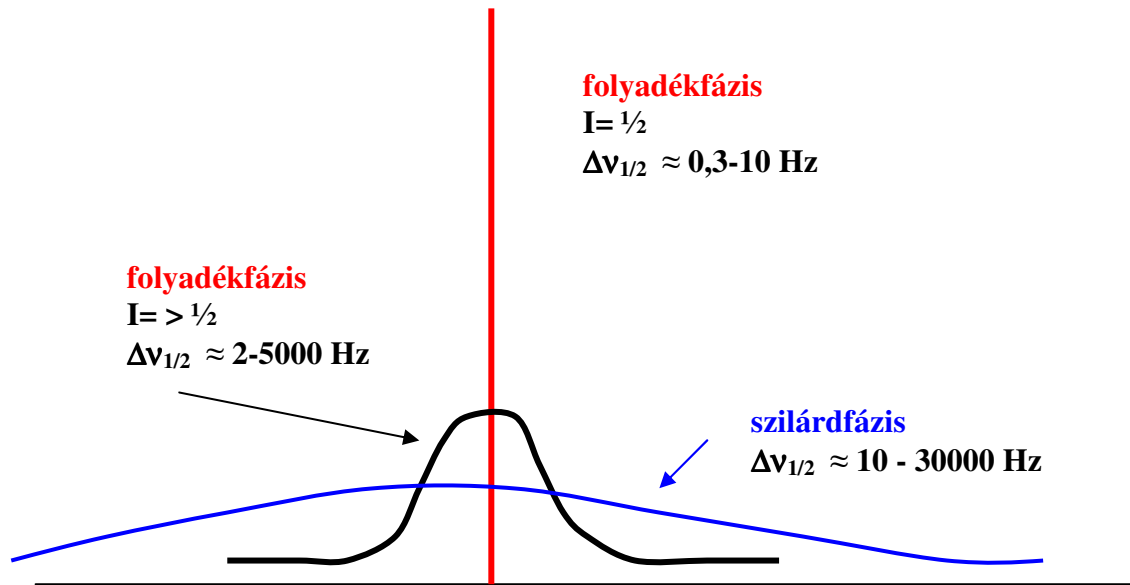
$$M_0 = \frac{N \gamma^2 h^2 I (I + 1)}{3 k_B T} B_0$$

Mérhetőség \neq jelterület



A spin-spin (transzverz) relaxáció jelensége itt jelenik meg először!

2.12 A sávfélértékszélességet, $\Delta\nu_{1/2}$ befolyásoló hatások eltérő fázisokban.
Dipoláris és kvadrupoláris magok.



$\Delta\nu_{1/2}$ függ:

- a **molekuláris mozgásoktól**
- a mágneses és elektromos di- és kvadrupólusoktól
- a relaxációs folyamatoktól

A kémiai eltolódás és a skaláris csatolások általában csak a folyadékfázisú spektrumokból nyerhetőek ki közvetlenül!

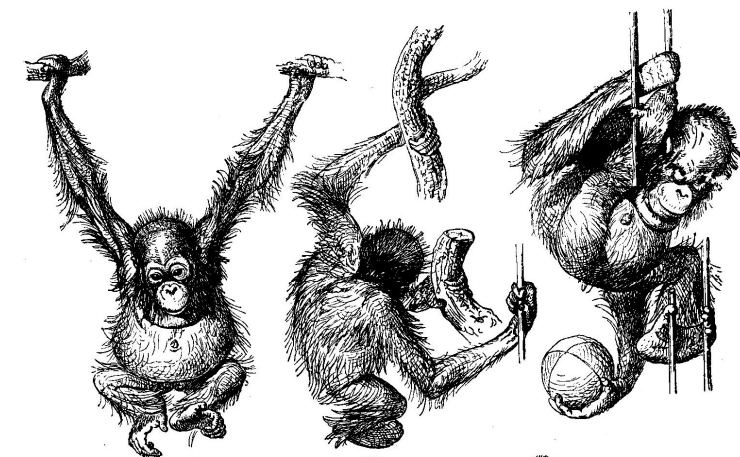
2.13* Az eltérő fázisok (szilárd és folyadék) információ tartalma

3

4

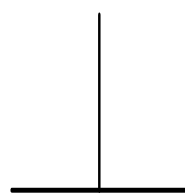
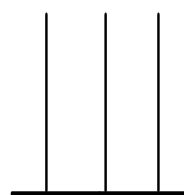
5

szilárdfázis oldat
egykristály



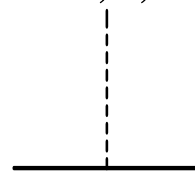
3 5 4

3,4,5



7 6 8

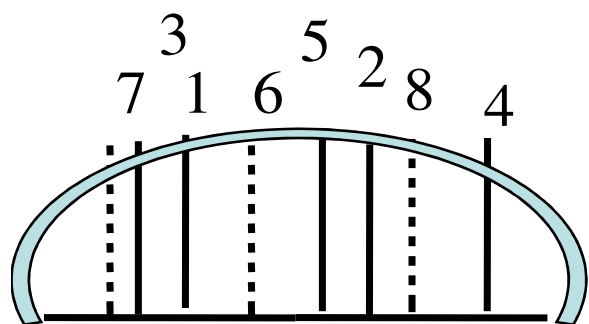
6,7,8



6

7

8



szilárd por

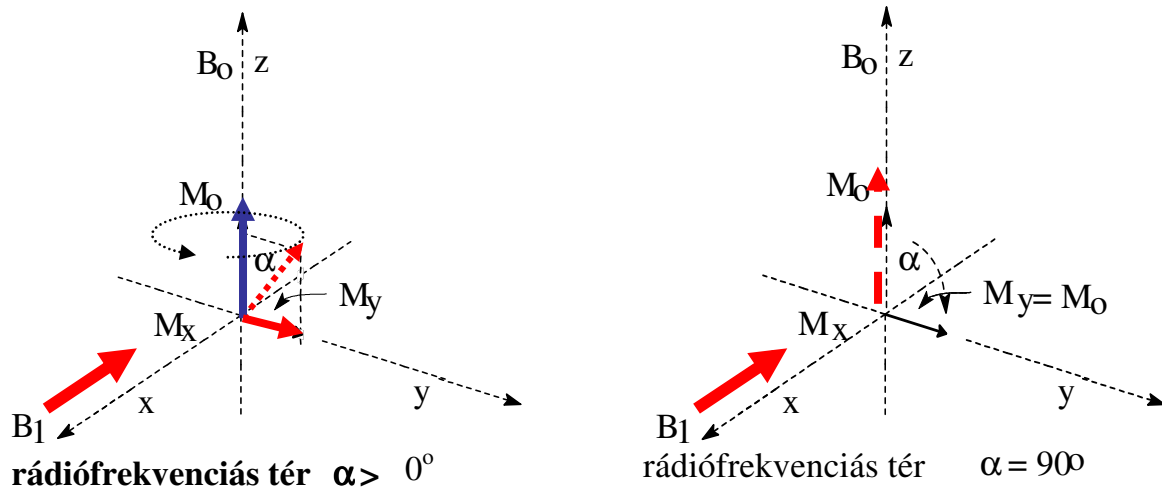
orangutánok
3,4,5



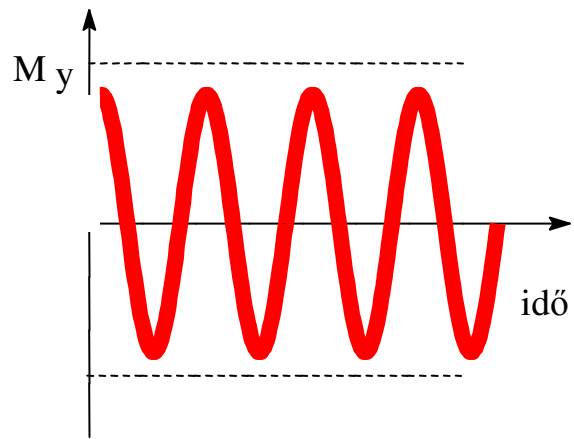
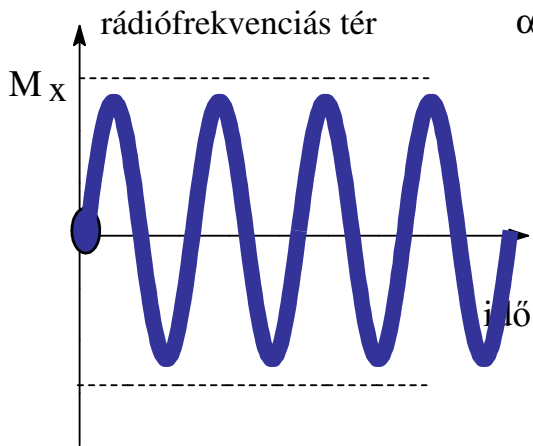
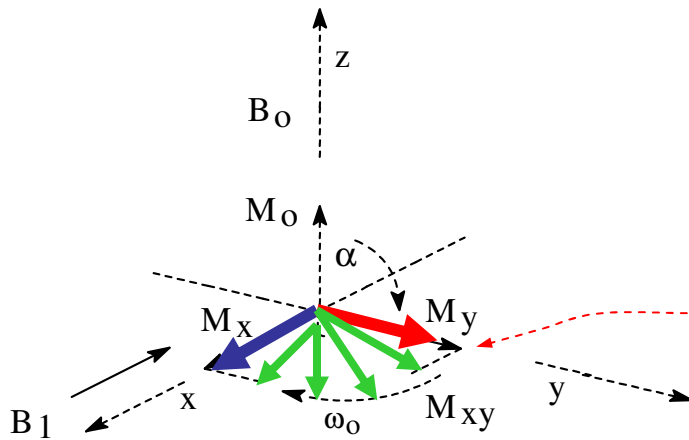
6,7,8
gibbonok

oldat

3.1 A gerjesztés végrehajtása: B_{1x} rádiófrekvenciás tér hatása az egyensúlyi mágnesezettségre, M_0 -ra



Az eltérítés szöge $\alpha = \gamma B_1 \Delta t$



3.2 Gerjesztési módok

Cél a $2\pi\nu = \omega_0 = \gamma B_0$ feltétel teljesítése

folyamatos “seprés” vs. impulzusüzemű (FT)

egy időben csak egy kiválasztott frekvenciát sugároz be ...

lassan végigsöpri a kijelölt tartományt...

emiatt rossz a hatékonysága...

spektrumakkumuláció ugyan lehetséges, de a hosszú felvételi idő alatt a frekvenciák kissé eltolódhatnak, ezért a jel/zaj viszony nem nő a kívánt mértékben...

a teljes spektrumot egyidejűleg* gerjeszti ...

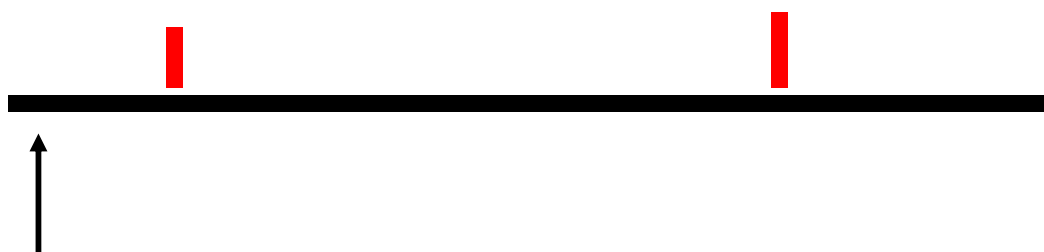
az amplitúdó - idő függvényt (FID) tárolja, ennek Fourier transzformációja eredményezi a spektrumot... Tetszés szerinti számú gerjesztést végezhet el, ezeket összegzi, így a jel/zaj viszony lényegesen nőhet ...

*A Heisenberg féle bizonytalansági elv alapján egy Δt ideig tartó **monokróm** besugárzás $1/\Delta t$ bizonytalanságú frekvenciát fog szolgáltatni, tehát a gerjesztett tartomány, **$\Delta\nu = 1/\Delta t$** -vel lesz azonos!

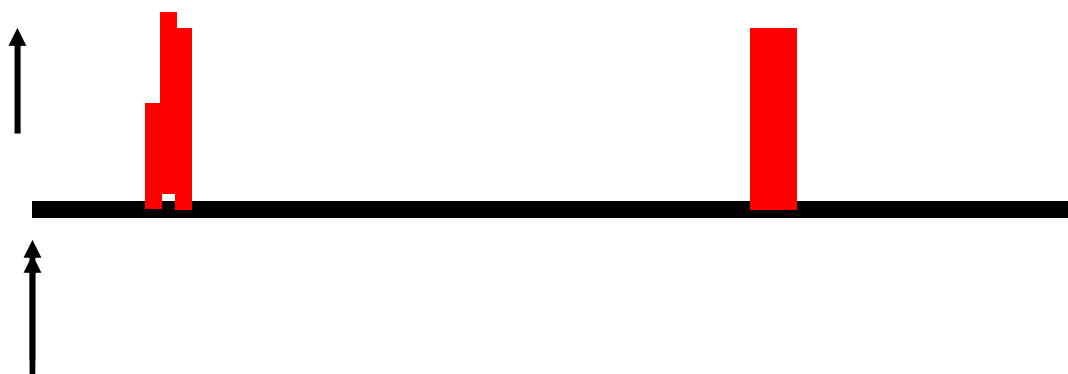
Pl. egy 1ms-os pulzus 1000 Hz-es tartományt fog gerjeszteni.

Gerjesztési eljárások: söprés vs. impulzusüzem + FT

Söprés: 1. gerjesztés után



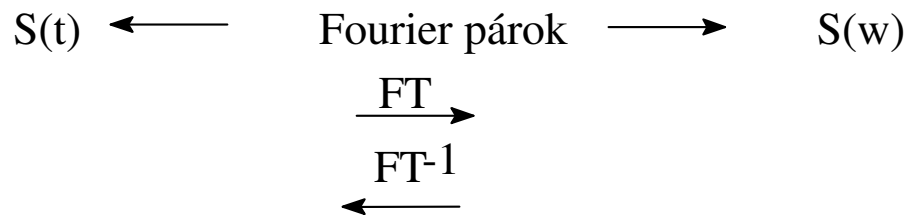
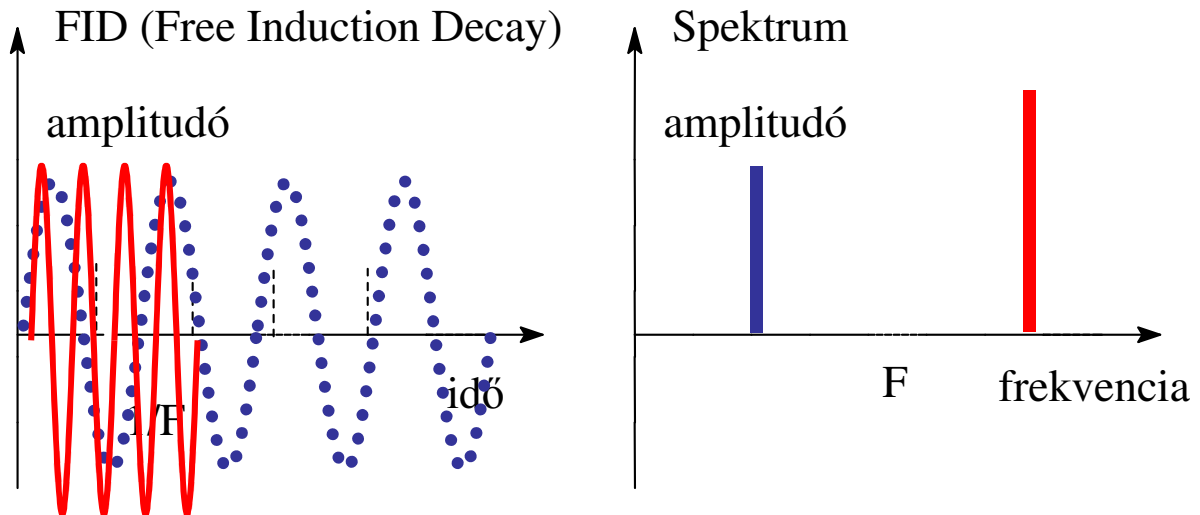
Söprés: 1+ 2+ 3 = a 3. gerjesztés utáni összegzés



1+ 2+ 3 = impulzusüzemű gerjesztés és Fourier transzformáció után



3.3 Az idő és frekvencia tartományok (Fourier transzformáció)



$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt = F(\omega)$$

$$e^{i\omega t} = \cos\omega t + i\sin\omega t$$

Szabályok:

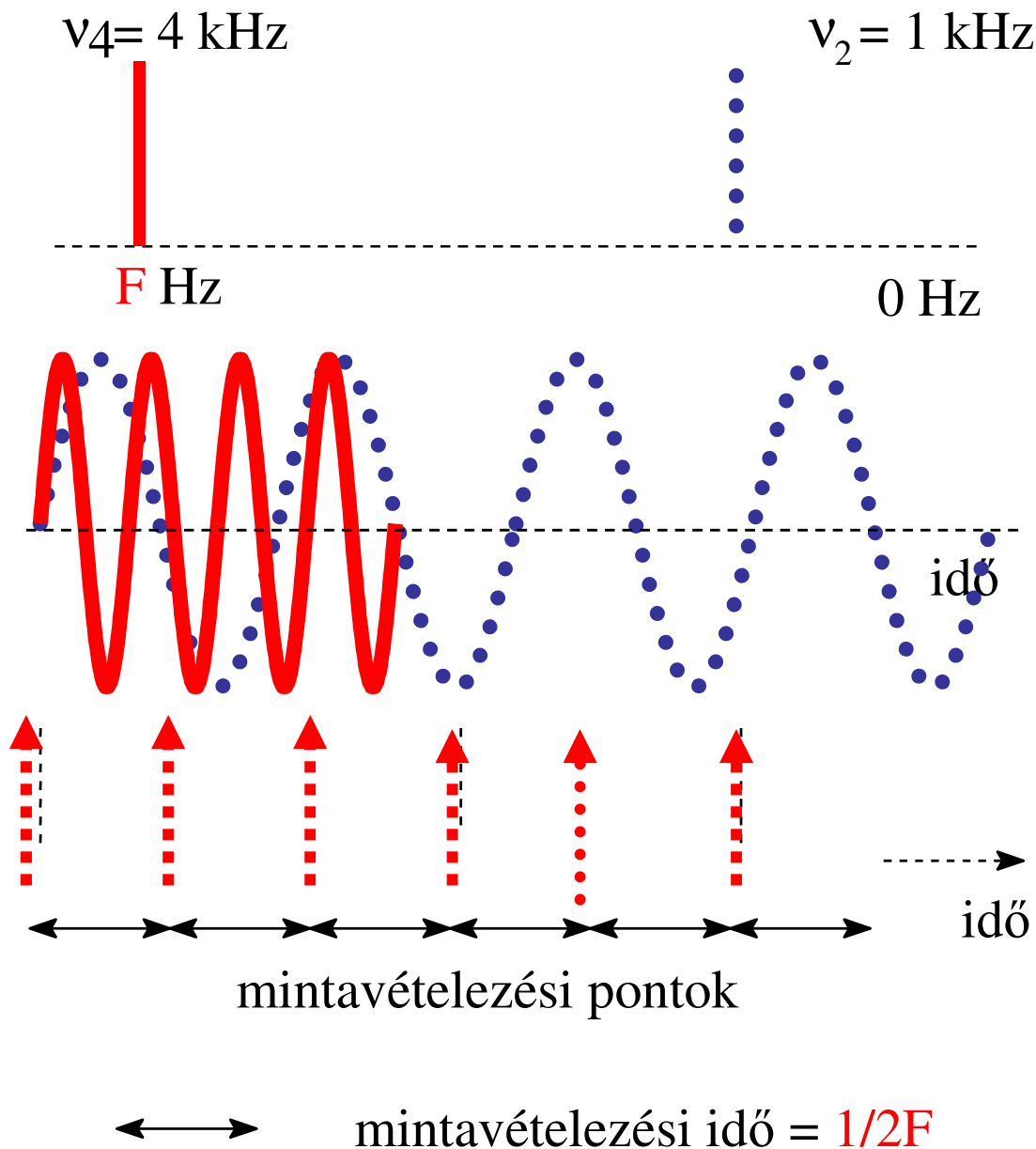
$$f(t) \pm g(t) \quad \text{FT} \Rightarrow F(\omega) \pm G(\omega)$$

$$a \cdot f(t) \quad \text{FT} \Rightarrow a \cdot F(\omega)$$

$$f(t) * g(t) \quad \text{FT} \Rightarrow F(\omega) * G(\omega)$$

3.4 A jel detektálása, M_x és M_y vetületek mintavételezése, az elérhető felbontás mértéke

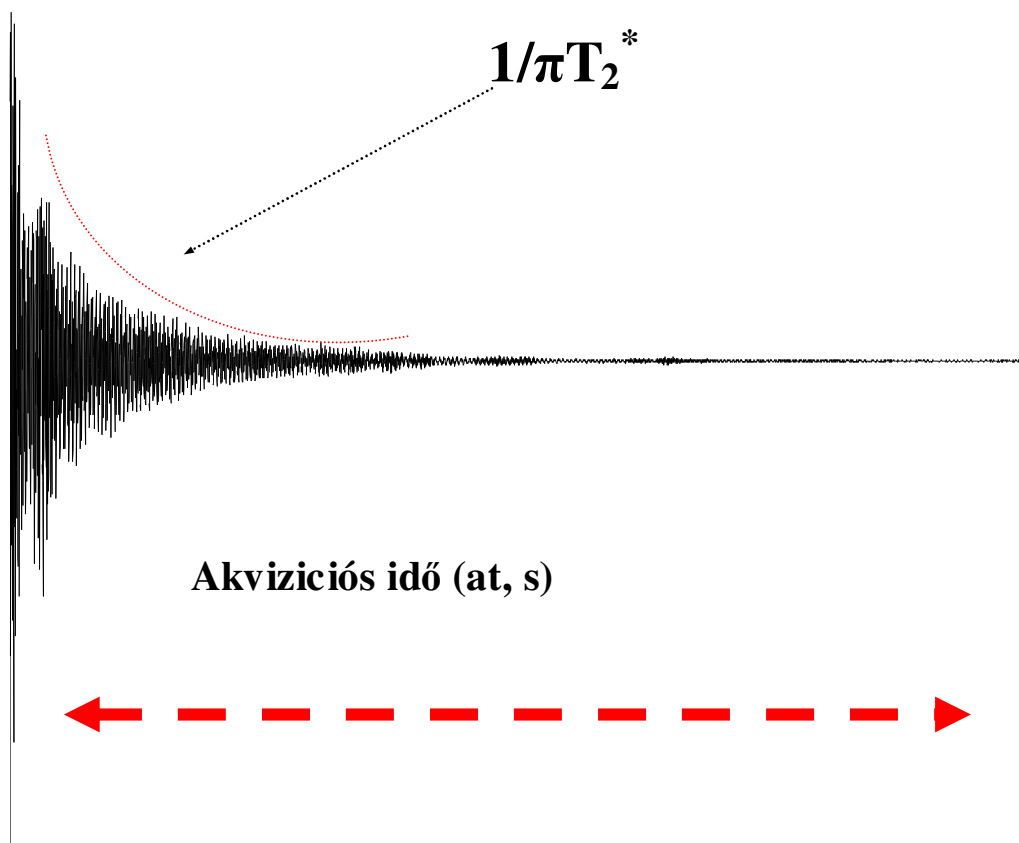
NMR spektrum



$\Delta\nu$ frekvenciakülönbség detektálásához szükséges
mérési idő = $1/\Delta\nu$

A szabadon lecsengő jel (**FID = Free Induction Decay.**)

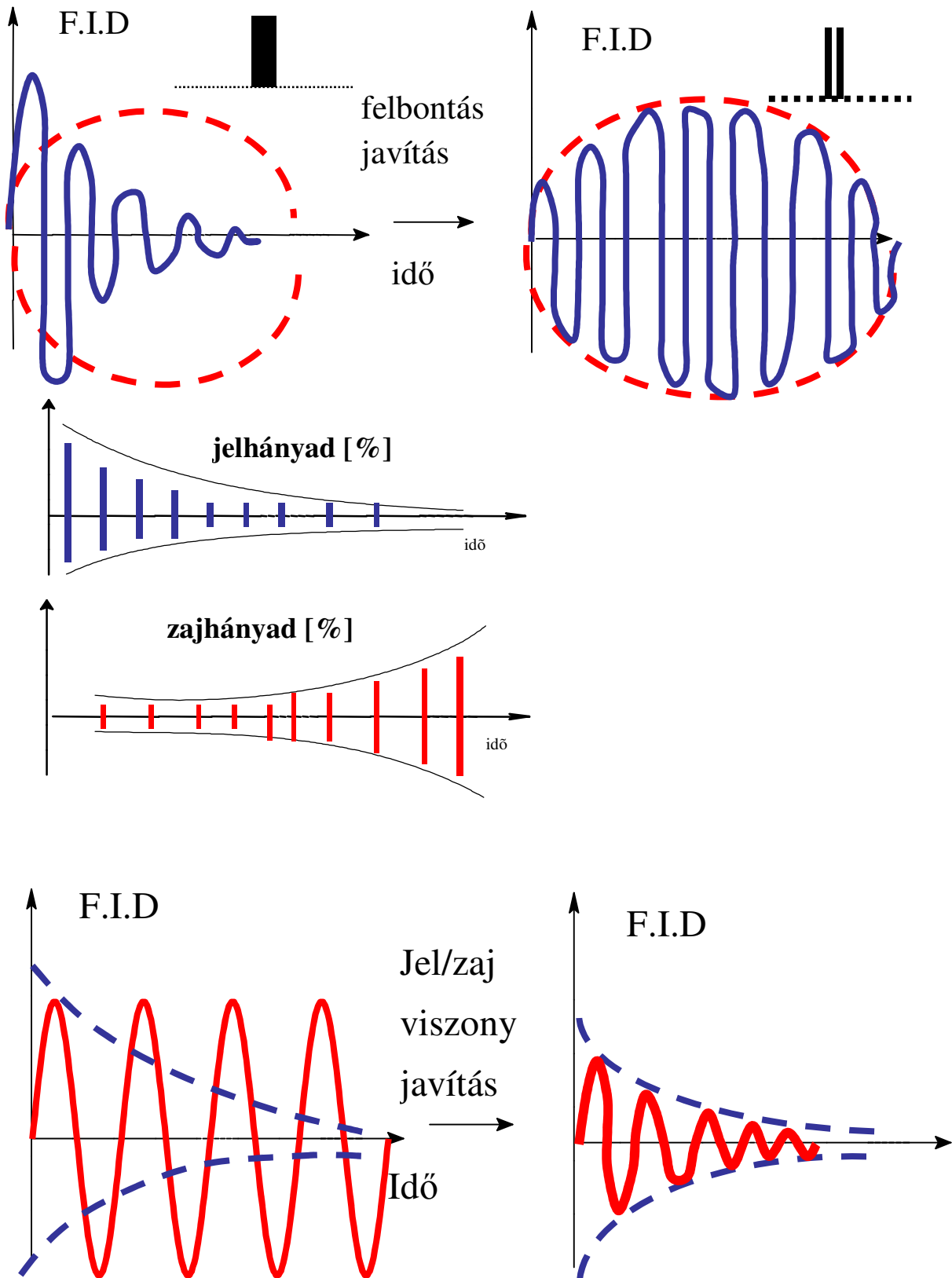
Több jel van a spektrumban:



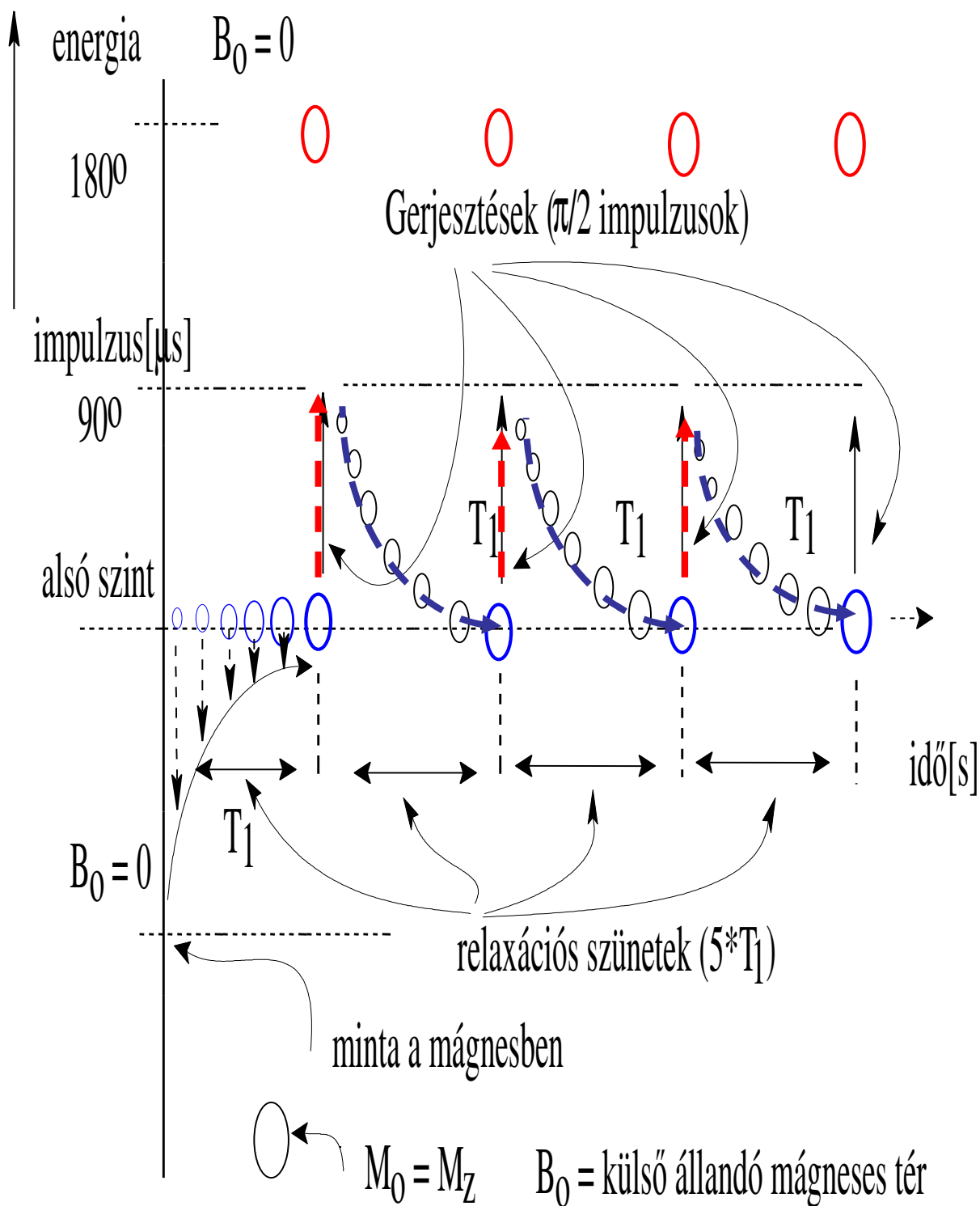
Az elérhető legnagyobb felbontás = $1/\text{akvizíciós idő}$

T_2^* = az inhomogenitásból adódó hozzájárulással bővített transzverzációs időállandó

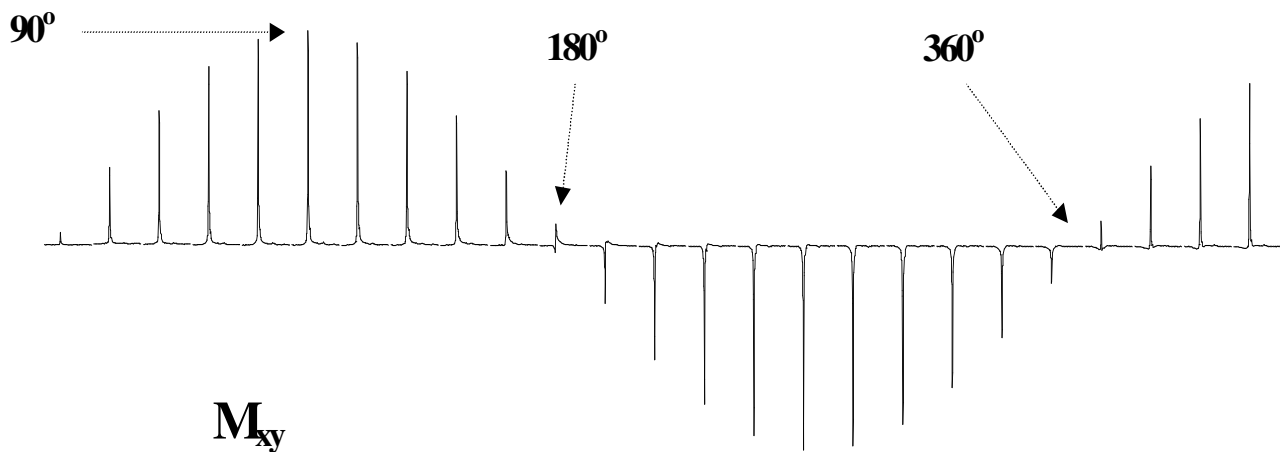
3.6 Utólagos adatfeldolgozás: az elért felbontás vagy jel/zaj viszony javítása **súlyzófüggvények** segítségével



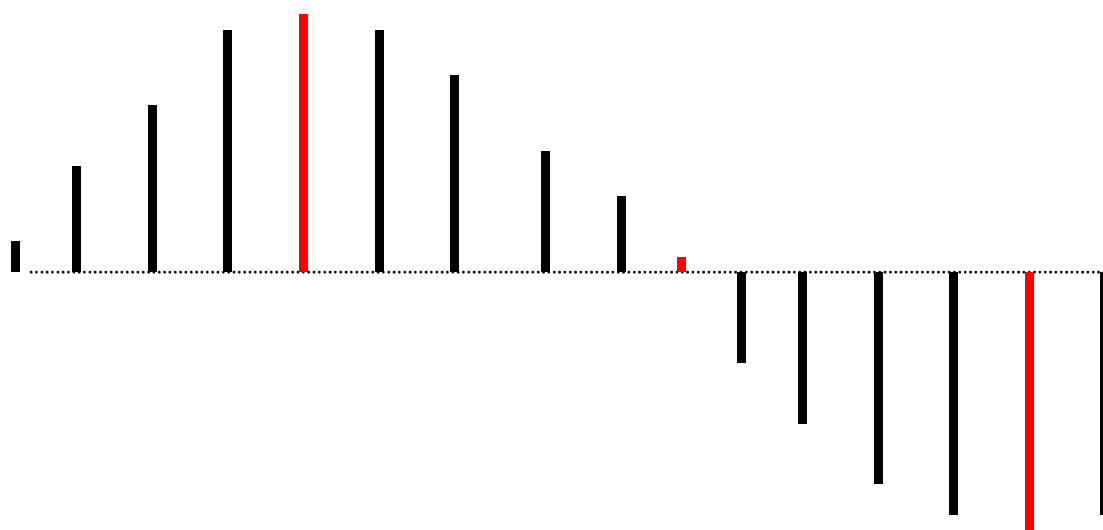
3.7 Gerjesztések az impulzusüzemű NMR eljárásban, jelösszegzés



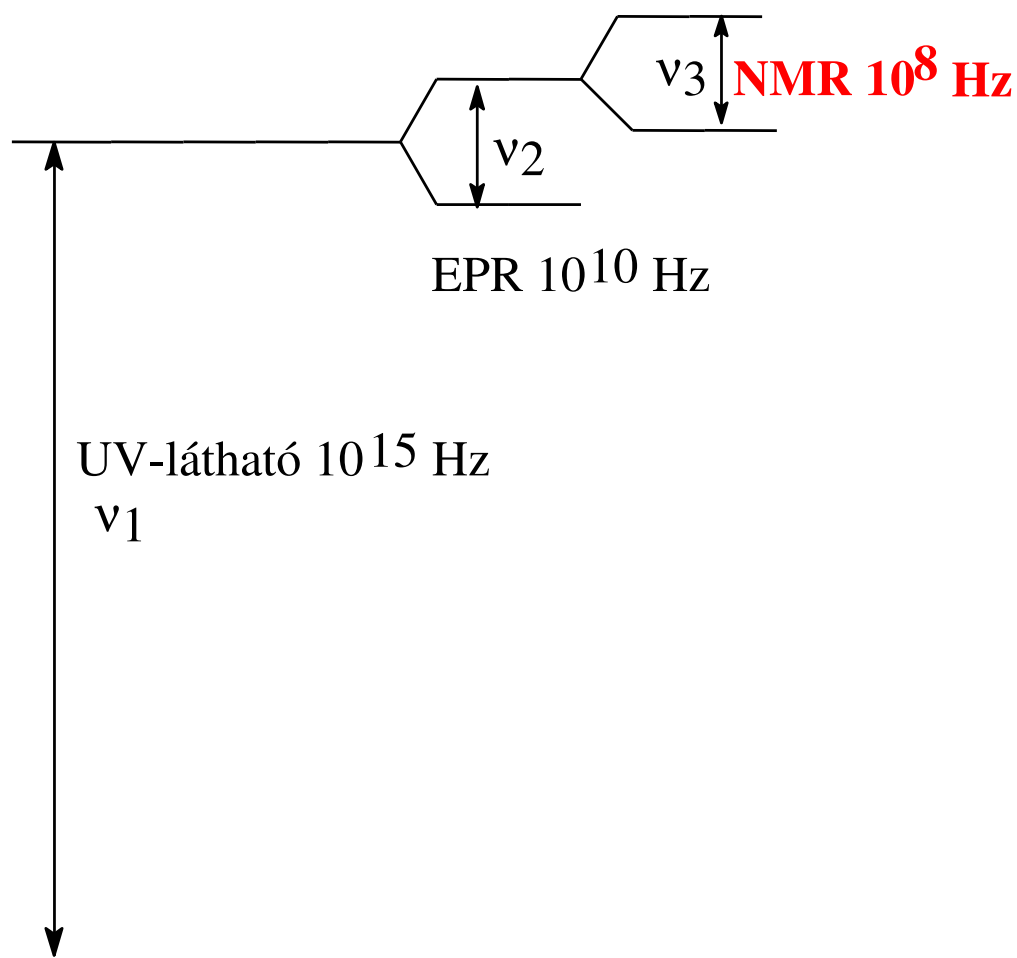
3.8 Kalibráció: az impulzus idejének, Δt változtatásával



$$\alpha = \gamma * B_1(\nu_0) * \Delta t$$



4.0 A relaxáció frekvenciafüggése: UV - látható spektroszkópia és mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR)



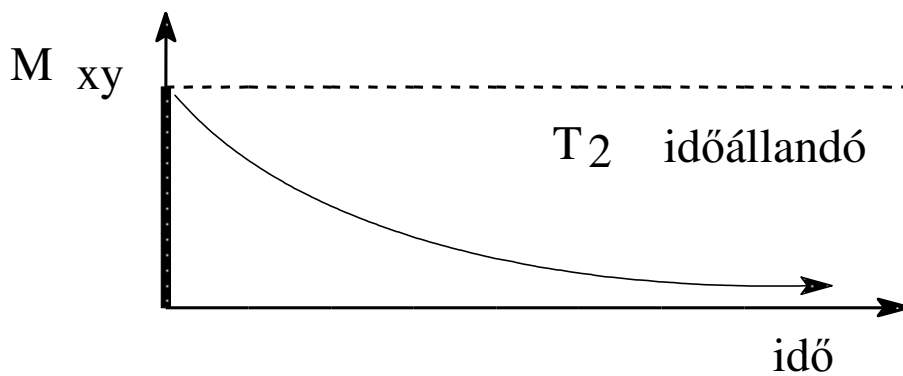
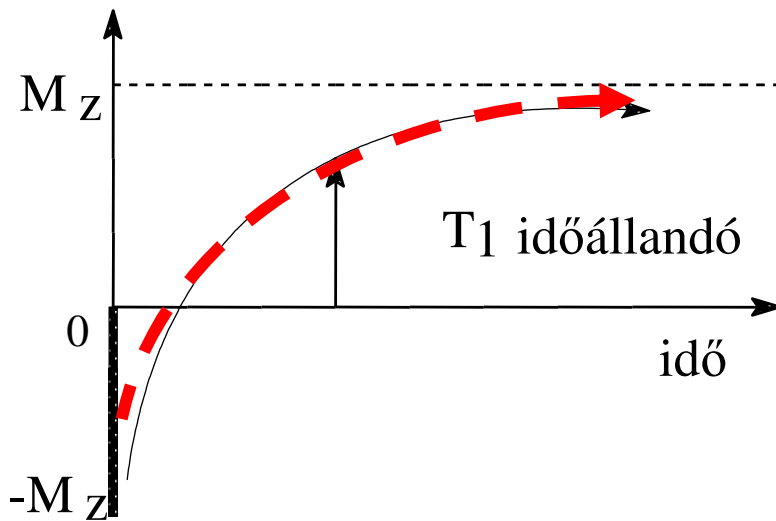
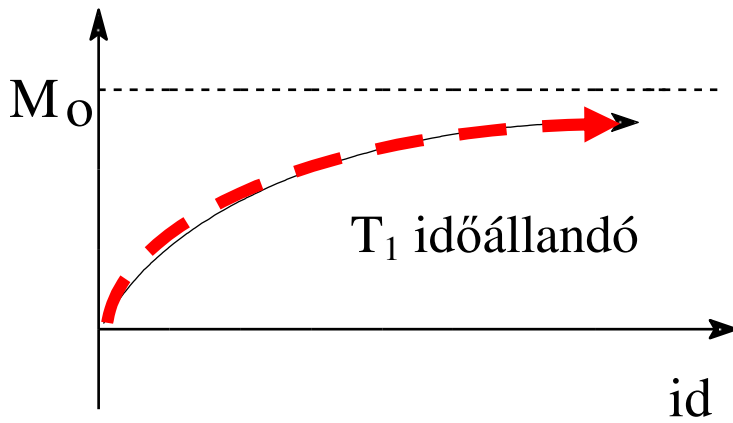
A spontán emisszió valószínűsége $\sim \nu^3$!!

ν_1 UV-látható 10^{15} Hz 10^{45} Hz

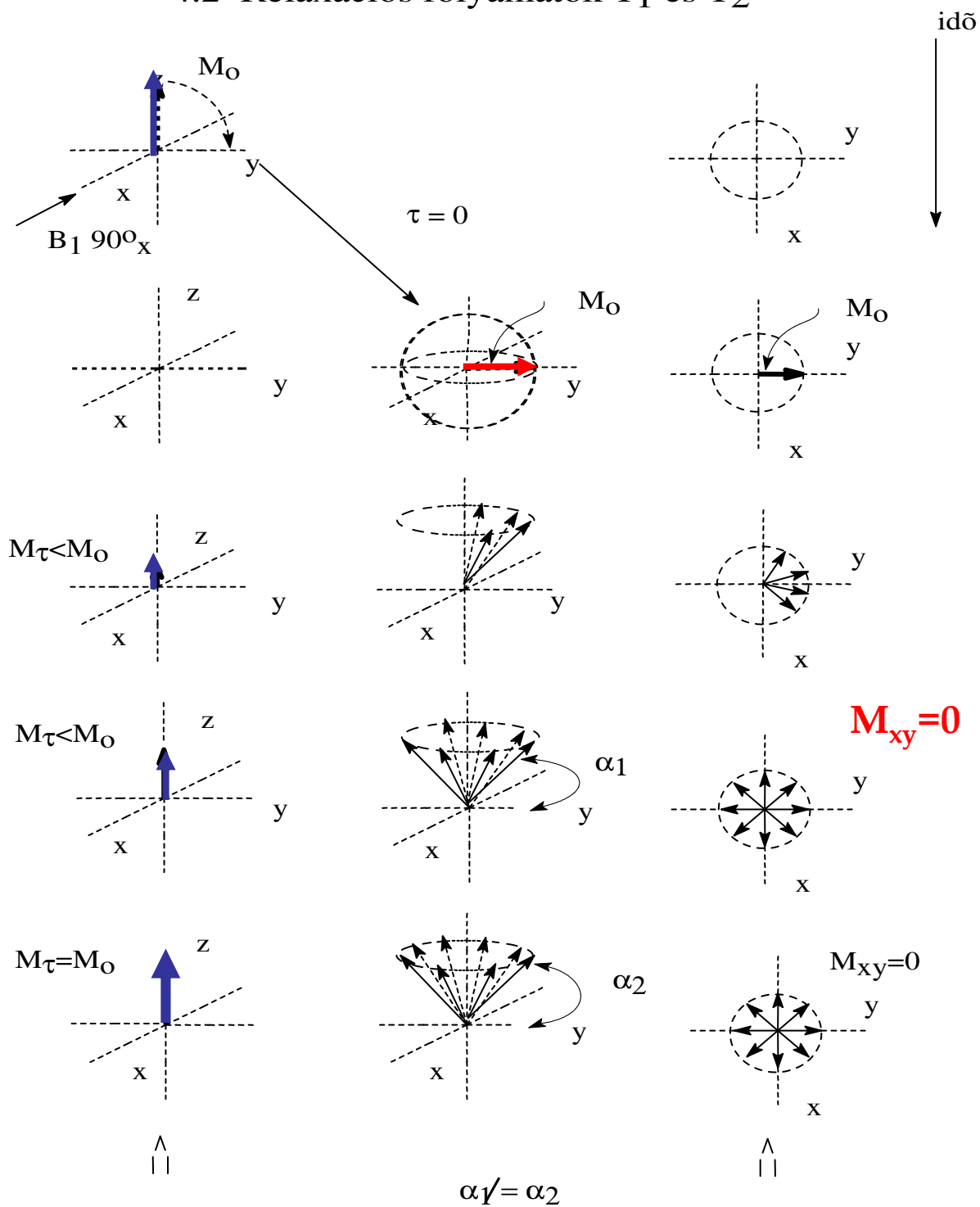
ν_3 NMR 10^8 Hz 10^{24} Hz \Rightarrow 10^{13} év

Következmények: indukált emisszió \Rightarrow **lassú** relaxáció, emiatt **kiváló felbontás**, de *sajnos* alacsony érzékenység!

4.1 Az egyensúlyi állapot (Boltzmann eloszlás) elérése a gerjesztés előtt és után, a spin-rács és spin-spin relaxációs folyamatok, T_1 és T_2 időállandók



4.2 Relaxációs folyamatok T_1 és T_2



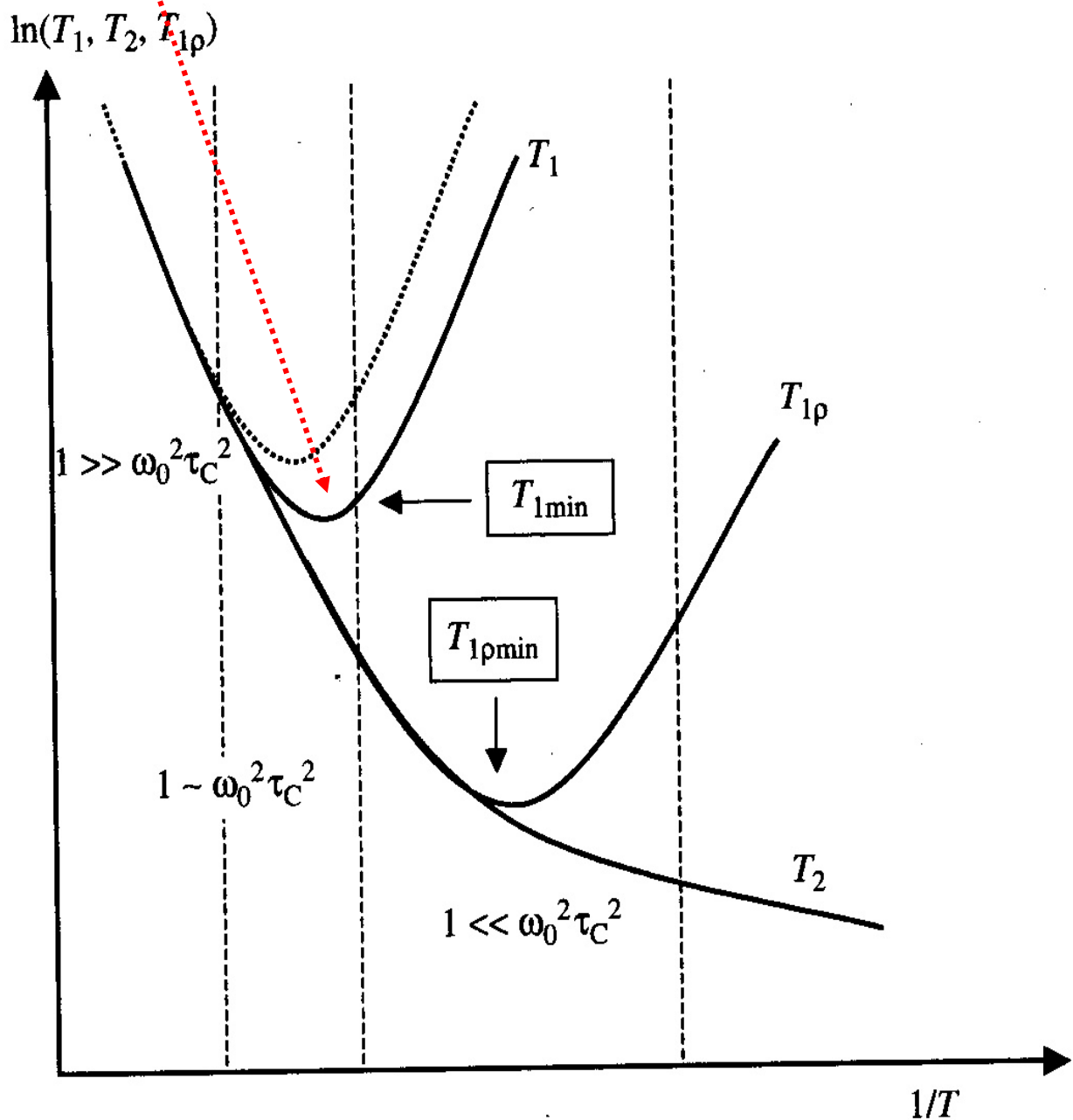
T_1 időállandóval
beállítás az
energiaminimumra

T_2 időállandóval
beállítás az
entrópiamaximumra

A T_1 , T_2 és $T_{1\rho}$ relaxációs

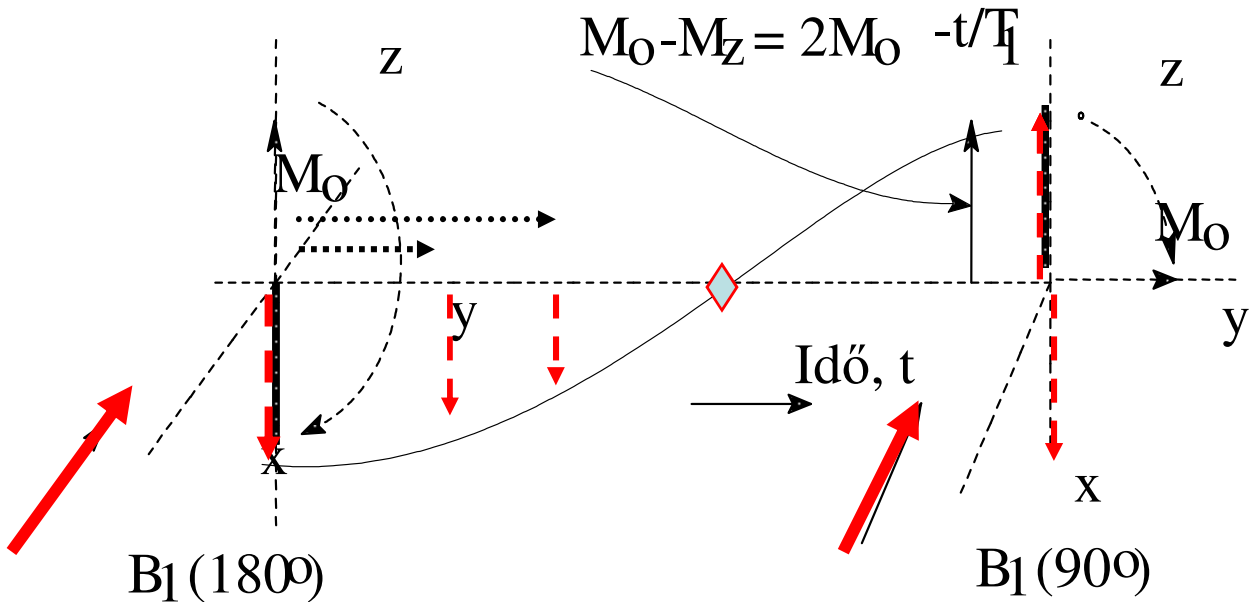
idők hőmérséklet-függése

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT) = 0.62/\omega_H$$

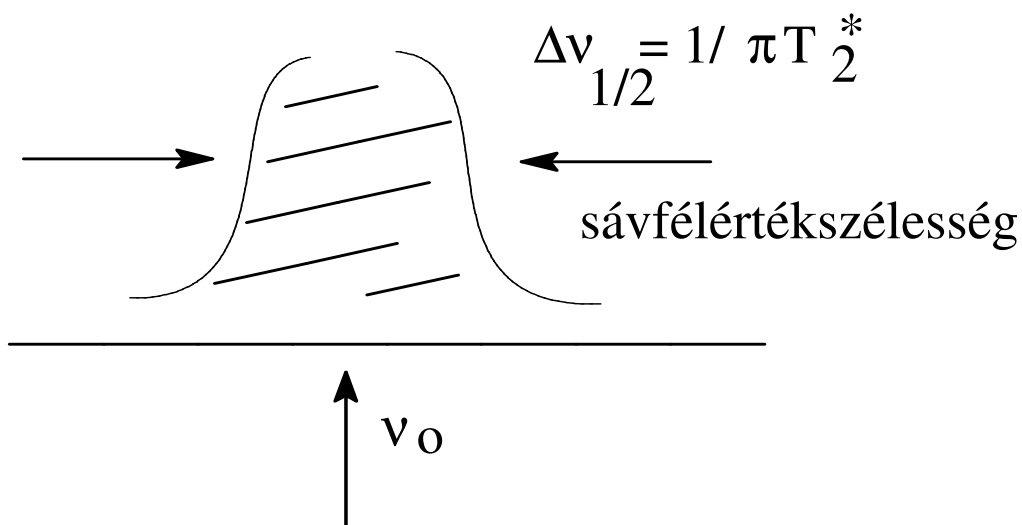


4.3 A relaxációs folyamatok hatása a spektrumra

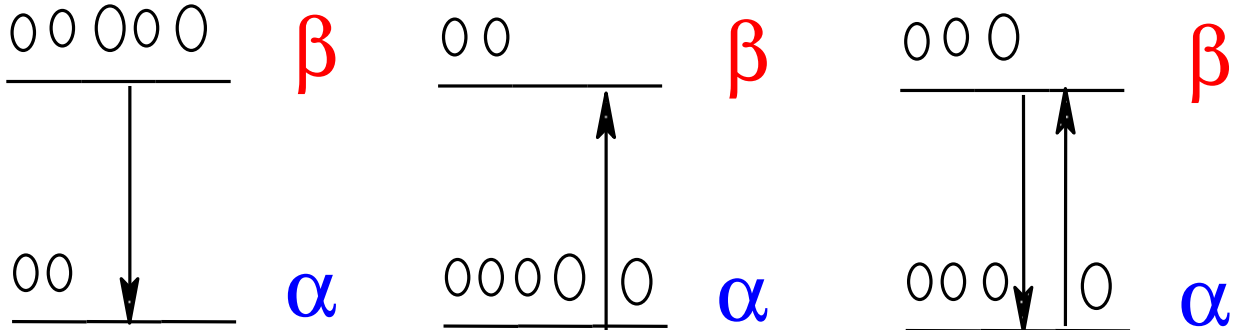
Spin-rács (**longitudinális**) relaxáció, $T_1 \Rightarrow$ jelintenzitás (**energiaátadás a környezetnek**)



Spin-spin (**tranzverzális**) relaxáció, $T_2 \Rightarrow$ jelszélesség (**fázisvesztés, energiacsere a magok között**)

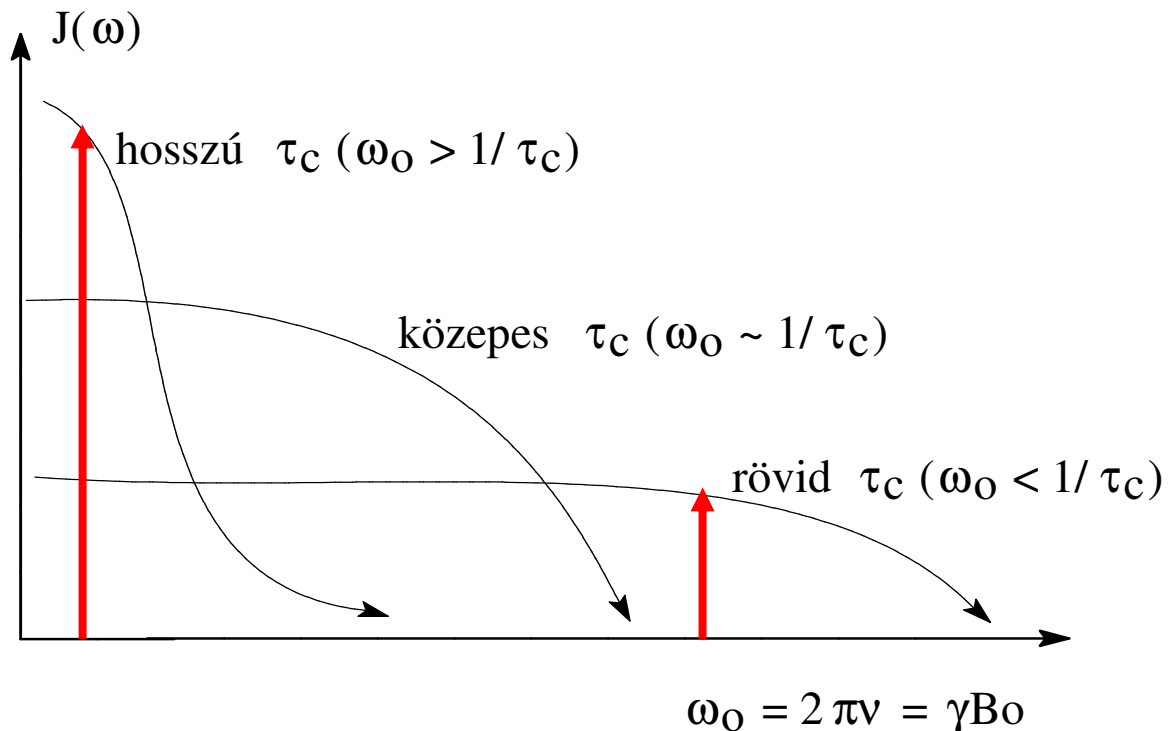


4.4 A relaxációs folyamatok forrásai



Emlékezzünk: a spontán emisszió valószínűsége $\sim \nu^3!!$

A Larmor frekvenciához közel eső frekvenciájú kis, helyi mágneses terekre van szükség (**indukált emisszió**)!

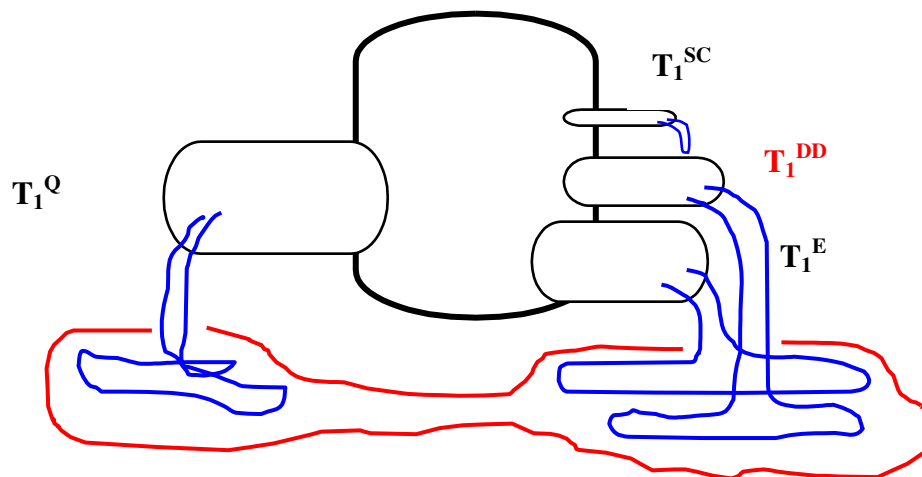


$J(\omega)$ = spektrális sűrűségfüggvény (frekvenciaeloszlás)

τ_c = molekuláris rotációs korrelációs idő ($\sim 10^{-10}$ - 10^{-12} sec)

4.5 Relaxációs mechanizmusok

(kis, helyi mágneses terek szükségesegek)



$T_1^{mért} = \text{teljes elfolyás}$

$T_1^{DD} = \text{dipoláris hozzájárulás} \sim 1/r_{nm}^6$

$T_1^{SC} = \text{skaláris csatolási hozzájárulás} \sim J^2$

$T_1^{CS} = \text{kémiai árnyékolási hozzájárulás} \sim B_0^2 * CSA^2$

$T_1^Q = \text{kvadrupoláris hozzájárulás} \sim C_{QF}^2$

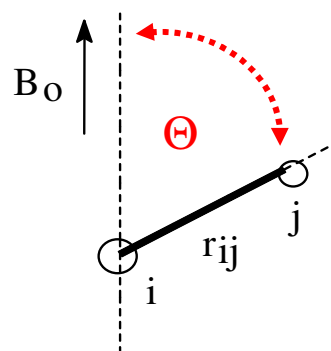
$T_1^E = \text{elektron-mag relaxáció} \sim 1/r_{ne}^6$

$$\frac{1}{T_1^{mért}} = \frac{1}{T_1^{DD}} + \frac{1}{T_1^{SC}} + \frac{1}{T_1^{CS}} + \frac{1}{T_1^Q} + \frac{1}{T_1^E} + \dots$$

4.6 Relaxációs mechanizmusok

A **dipoláris helyi tér** hozzájárulása (az i dipól hatása j-re)

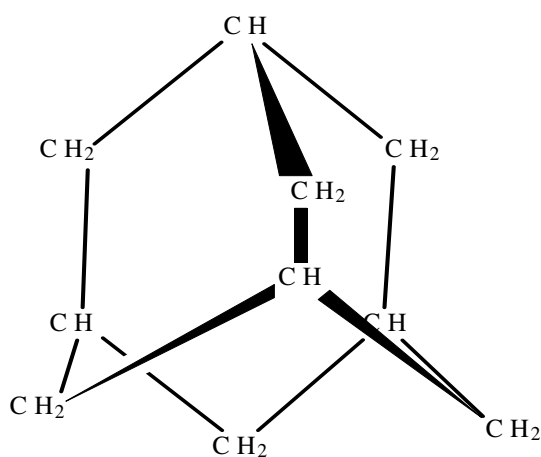
$$H_{helyi} = +/ - \mu_i \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{r_{ij}^3}$$



μ_i = az i mag mágneses dipól momentuma

r_{ij} = az i és J magok távolsága

adamantán

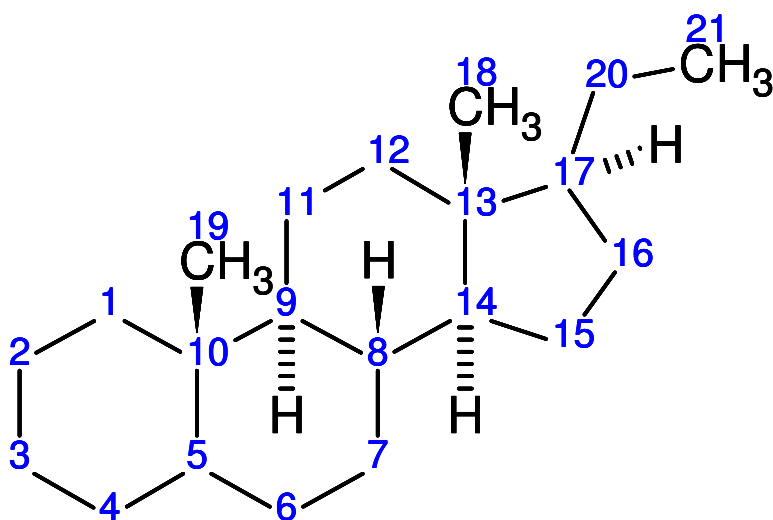
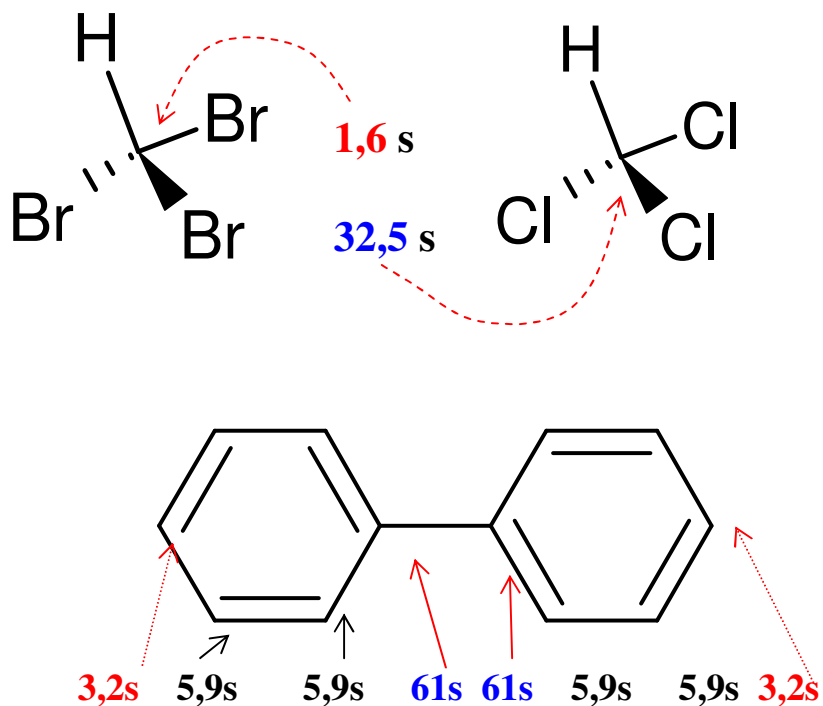


$T_1(\text{CH}) = 20,5 \text{ sec}$

$T_1(\text{CH}_2) = 10,5 \text{ sec}$

4.7 Példák a ^{13}C mag relaxációjára (T_1 értékek*)

(A kvadrupól hatás, valamint a molekulaméret és forma hatása)



C18, C19, C21 $\sim 1,5\text{ s}$
C1, C2, C3, C4 ... $\sim 0,2-0,3\text{ s}$
C5, C10, C14, ... $\sim 0,4-0,6\text{ s}$

*Erősen oldószer, hőmérséklet és térerőfüggőek lehetnek!

5.1 A magok osztályozása mérhetőségük szempontjából

Mérhetőség $\cong M_0 \cdot \text{természetes gyakoriság} \cdot \text{sávalaki tényező}$

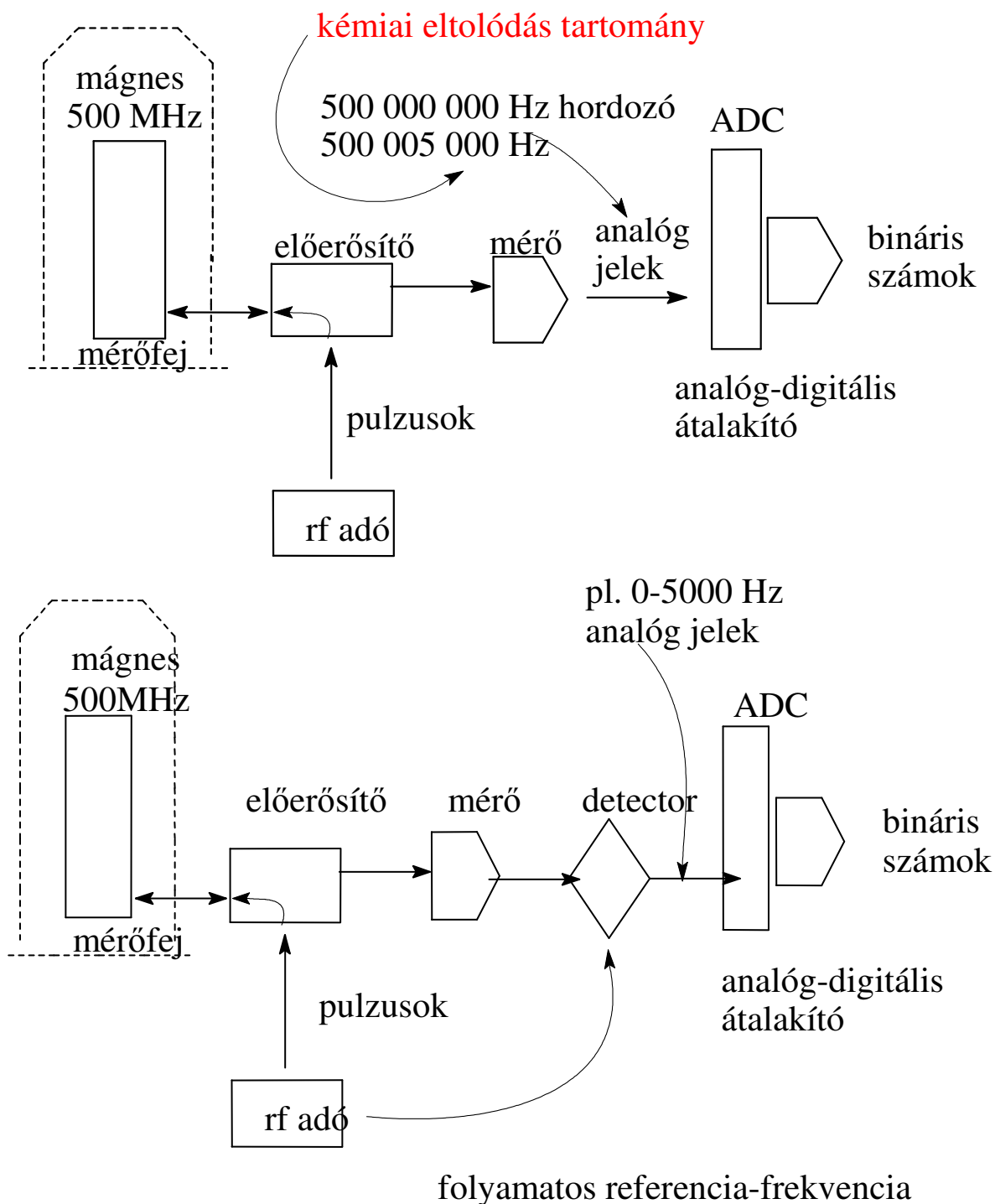
$I = 1/2^*$ Term.előfordulás [%] Mérhetőség $I > 1/2$ Mérhetőség (kvadrupól magok^{**})

$I = 1/2^*$	Term.előfordulás [%]	Mérhetőség	$I > 1/2$	Mérhetőség (kvadrupól magok ^{**})
^3H	0	6872 !	^{11}B	$7,5 \cdot 10^2$
^1H	99,98	5680 !	...	
^{19}F	100	4730	^{23}Na	$5,2 \cdot 10^2$
^{31}P	100	377	^{17}O	$6,1 \cdot 10^{-2}$
^{29}Si	4,7	2,1	...	
^{13}C	1,1	1,0	... \Leftarrow referencia	
^{195}Pt	33,8	19,1	^{59}Co	$1,3 \cdot 10^3$
^{103}Rh	100,0	0,177	^{63}Cu	$3,6 \cdot 10^2$

*Ezeket az ún. dipoláris magokat általában lassú relaxáció (10^{-1} - 10^3 sec) és ennek megfelelően éles sávalakok jellemzik.

** A kvadrupólus magoknál a relaxáció és ezen keresztül a sávalaki tényező igen erősen változik a mag körüli elektronpályák szimmetriaviszonyaitól függően.

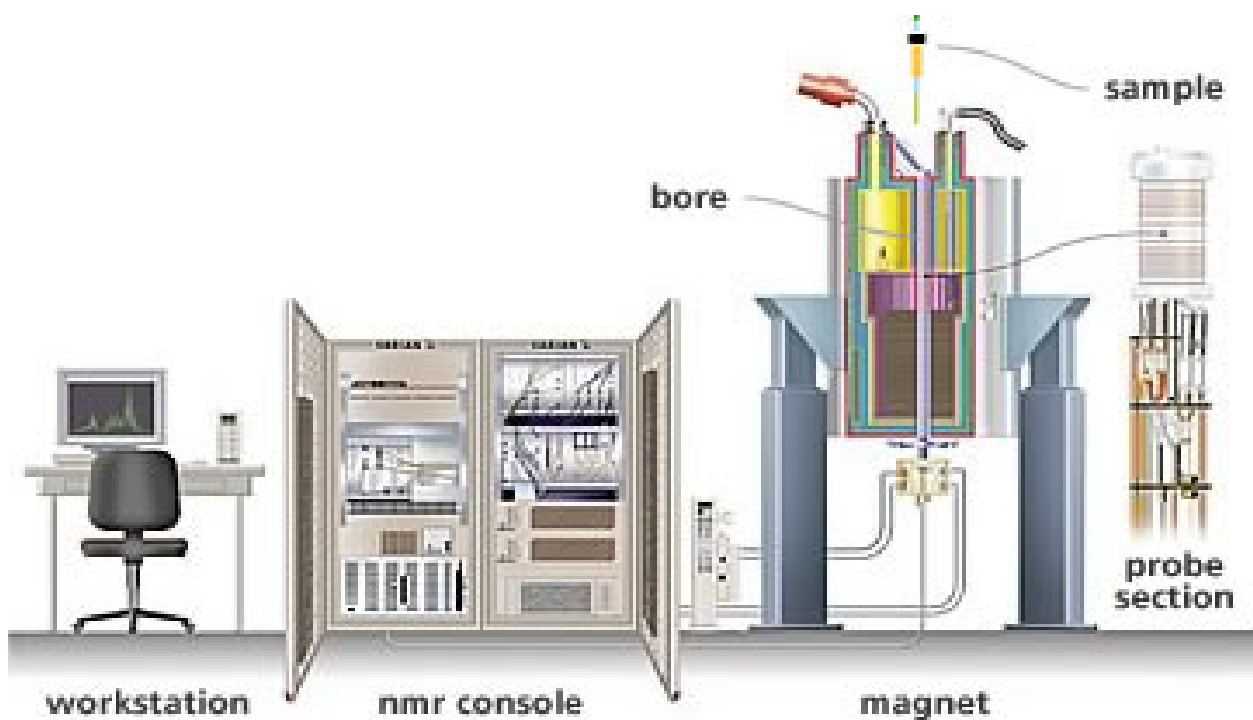
5.2 A Fourier transzformációs impulzusüzemű NMR készülék (mérési vázlat)



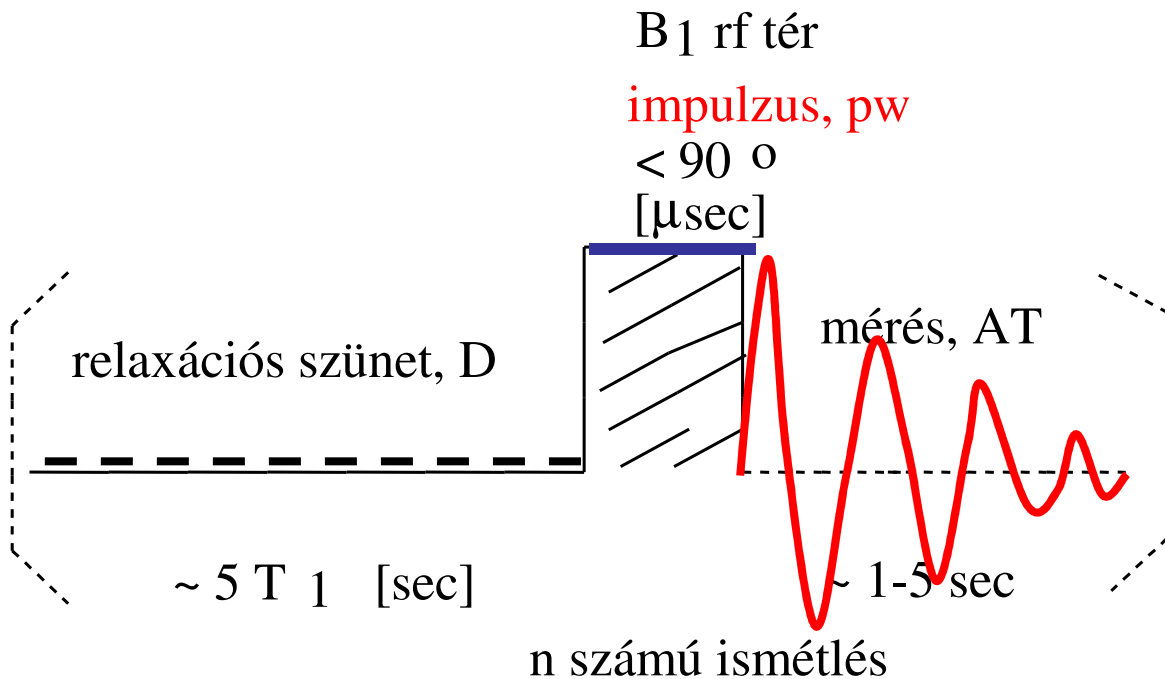
felső ábra: FT NMR kísérlet referencia-frekvencia alkalmazása nélkül

alsó ábra: FT NMR kísérlet referencia-frekvenciával

A modern spektrométerek felépítése



5.3 A legegyszerűbb eseménysor (impulzus-szekvencia)



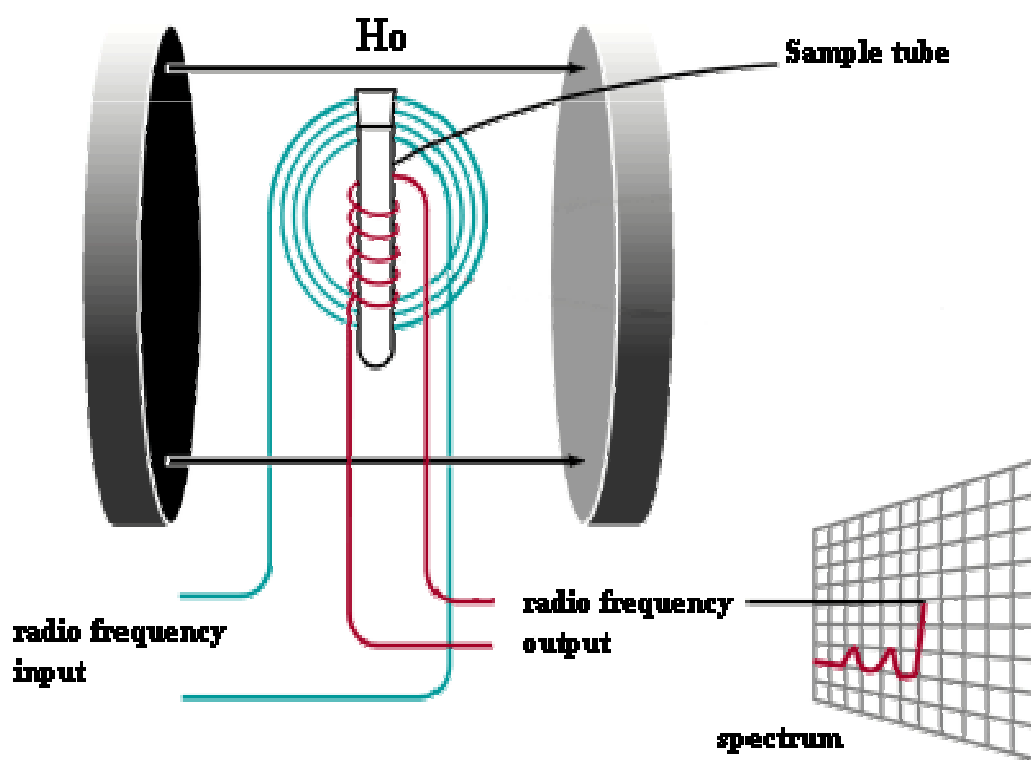
A relaxációs szünet, D a mérendő mag T_1 időállandójának függvénye

A mérési idő, AT az elérendő felbontás függvénye, de ennek korlátot szab a T_2^* relaxáció!

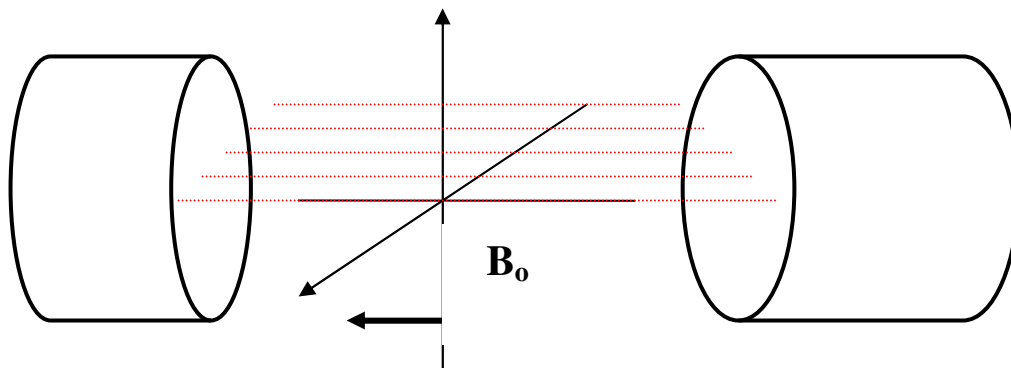
Az impulzushossz, pw a kívánt kitérítési szög függvényében változhat, azonban a gerjesztendő tartomány (kémiai eltolódás ablak) nagysága miatt mindig a μsec skálán van. A teljes mérési időigénye szempontjából az optimum az alábbi, ún. Ernst képlettel számolható:

$$pw = \cos^{-1} \left(e^{-\frac{AT + D}{T_1}} \right) (pw \ 90^\circ / 360^\circ)$$

Az NMR spektrométer elvi vázlatata: elektromágnes, a tér merőleges a csőre

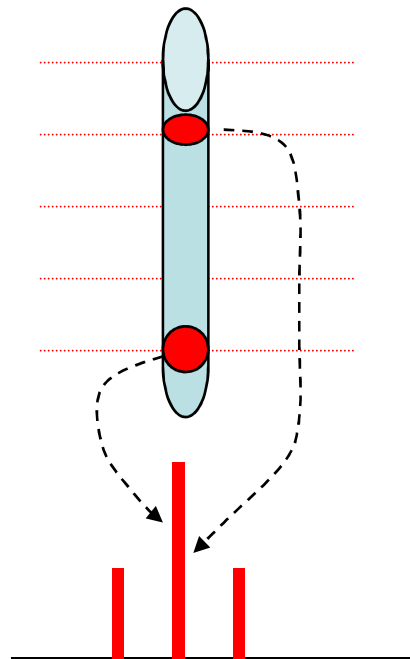
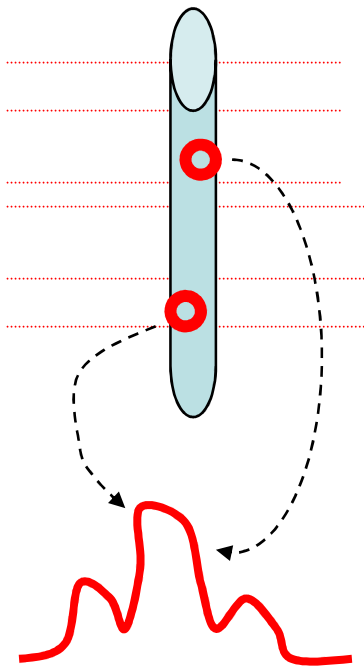


5.4 Mágnes homogenitás, mintaelőkészítés, mérésidőigény



Inhomogén B_0 tér

homogén B_0 tér



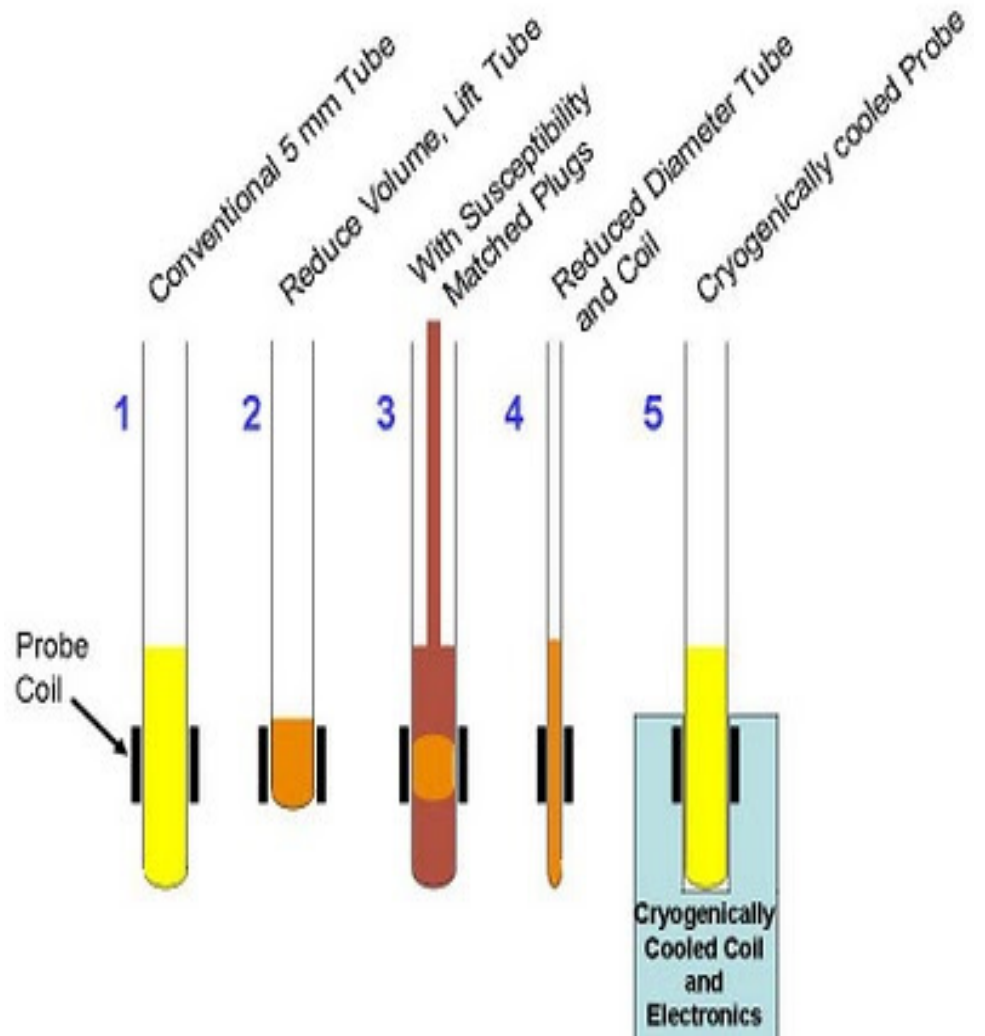
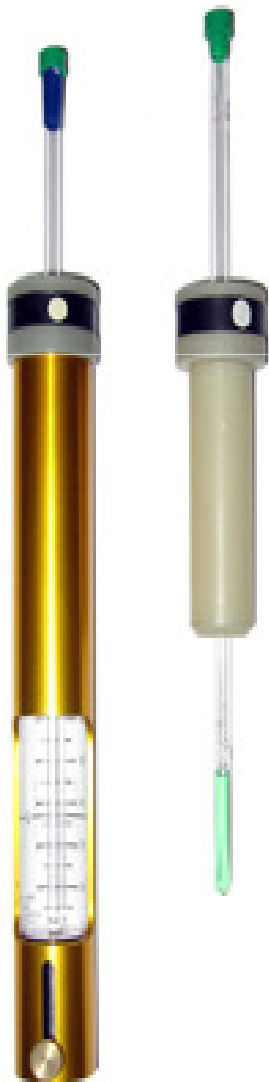
Mintamennyiség, mérésidő (erősen függ a térerő nagyságától):

^1H, ^{19}F	~ 0.1 mg/ml	néhány perc
^{31}P	~ 5-10 mg/ml	10-20 perc
^{13}C	~ 20-35 mg/ml	10-30 perc
^{103}Rh	~ 200-350 mg/ml	5-10 óra

A legnagyobb mágnesek: 1GHz



A minta elkészítése, mintacsövek



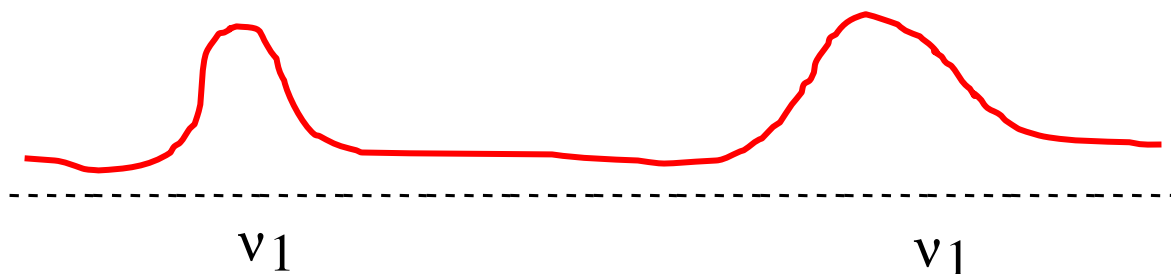
6. A kémiai árnyékolás jelensége és a kémiai eltolódás

- Kiváltó ok, B_0 (az elektronok mozgása által keltett mágneses tér)
- Elmélet (időátlagolt Hamilton teória, AHT)
- A kémiai eltolódás definíciója (a ppm skála)
- Vegyésznek való hozzájárulások

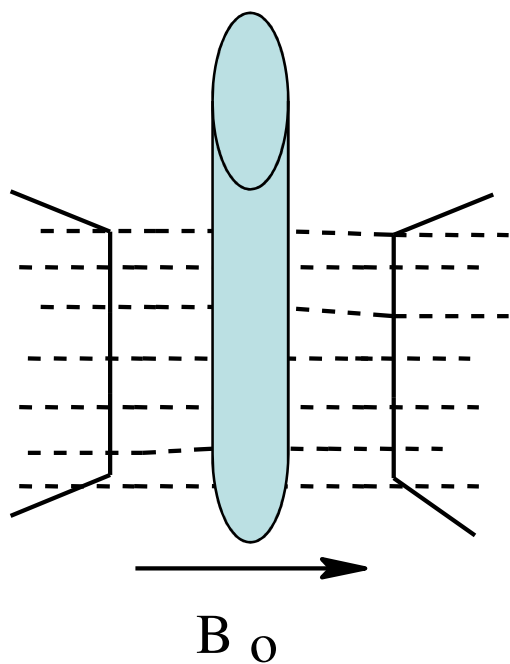
6.1 A kémiai árnyékolás és eltolódás (1)

^{14}N NMR

NH_4NO_3



1950, Proctor and You

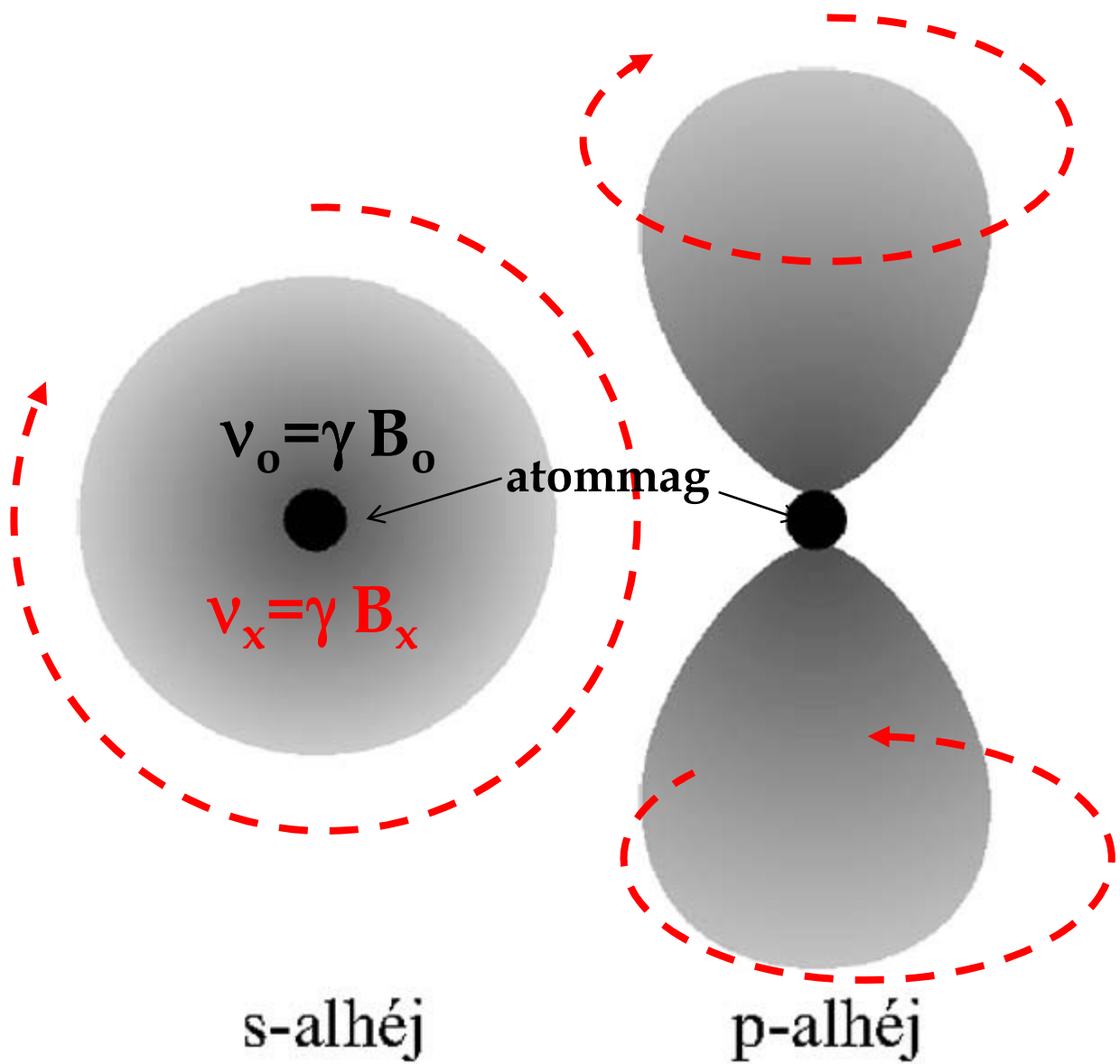


A minta szuszceptibilitása
módosítja a B_0 teret!

- "bulk"hatás (makro)
- helyi hatás (mikro)

$$B_{\text{tényleges}} = B_0(1 - \sigma)$$

σ = árnyékolási tényező



A B_o tér által indukált elektronmozgások és az azok által keltett mágneses terek

A kémiai árnyékolás, σ és a kémiai eltolódás, δ

A magot körülvevő elektronok a külső mágneses tér hatására forgómozgást végeznek, amely a **külső térrel ellentétes** helyi mágneses teret hoz létre...

Ez a tér megváltoztatja a mag által érzékelt teret (kissé árnyékolja azt), a kölcsönhatás neve **kémiai árnyékolás, σ az általa kiváltott frekvencia-eltolódás pedig a kémiai eltolódás, δ ...**

Diamágneses hatás: a magközeli s elektronok okozzák, ezért viszonylag független az adott környezettől, de a szomszédos atomok diamágneses áramai is hozzájárulnak ...

Paramágneses hatás: a külső tér hatására megváltozik a mag körüli elektroneloszlás is, a jelenség a p elektronok alap- és gerjesztett állapotainak keveredésével írható le. Kis paramágnesesség jelenik meg az alappályákon is, amely a külső térrel **megegyező** irányú teret hoz létre. A hatás erősen függ a mag környezetétől ...

6.2 A kémiai eltolódás (2): meghatározása és mértéke
(a felhasználók számára a legfontosabb adat),
referenciavegyületek

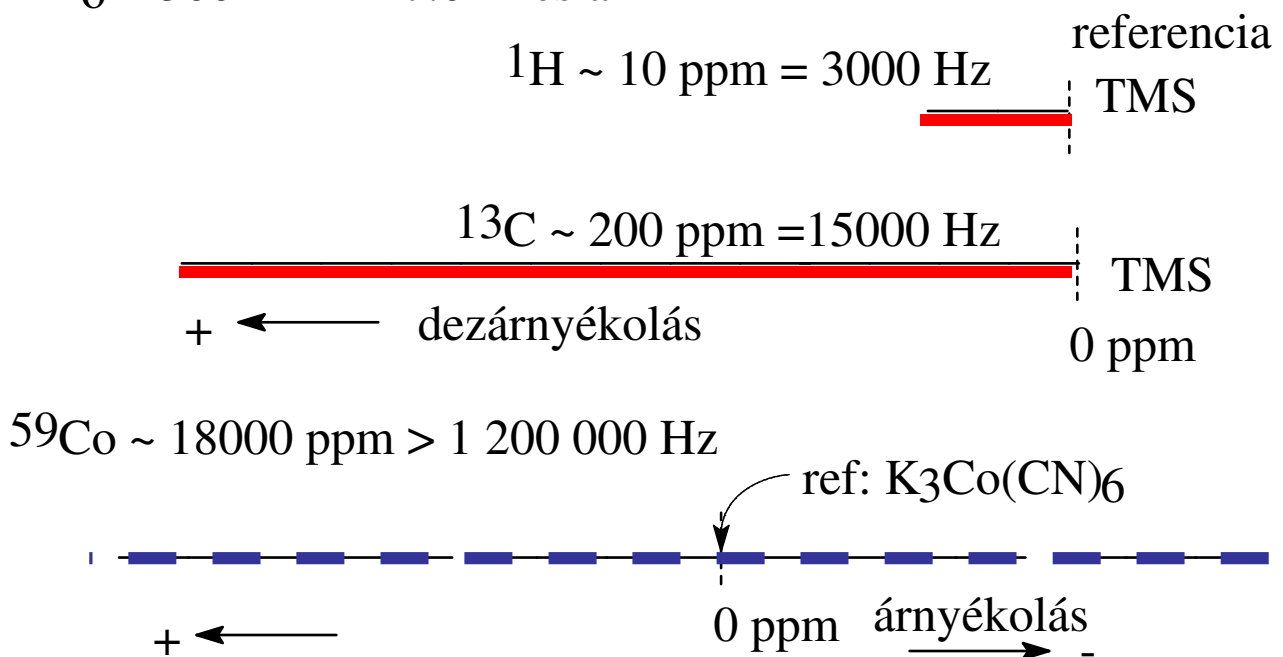
Egy adott környezetű mag kémiai eltolódása, ν_i

$$\nu_i = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_o (1 - \sigma_i)$$

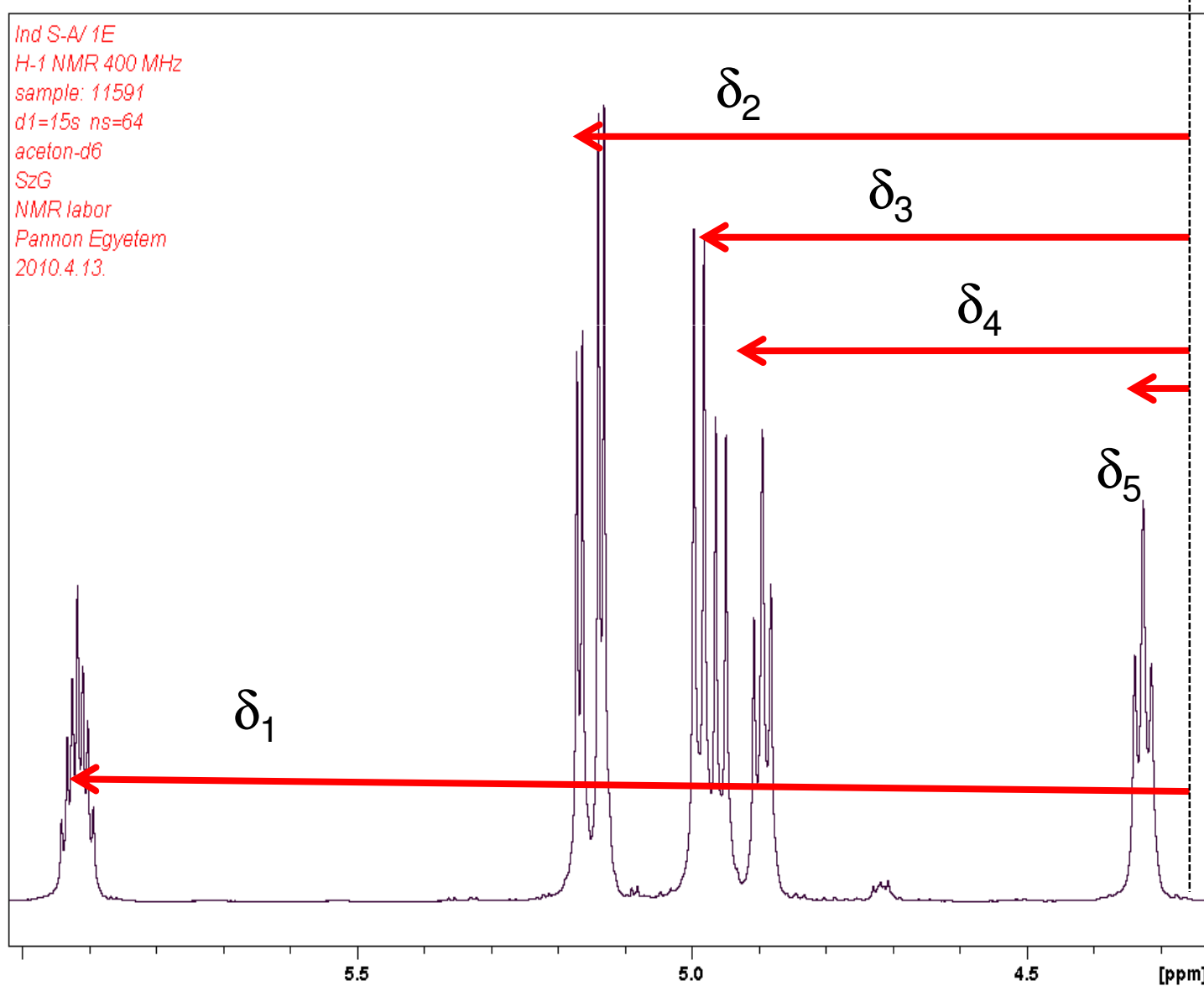
A ppm skála (δ_i):

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_o(B_o)}{\nu_o(B_o)} = ppm$$

$B_o = 300 \text{ MHz} = 7.04 \text{ Tesla}$



^1H NMR spektrum, a
kémiai eltolódás, δ :
[ppm-ben] a TMS-hez
képest, 400 MHz



6.3 Az árnyékolási tényezőt, σ meghatározó hatások, az SSPK modell (Saika, Schlichter, Pople és Karplus) alapján

$$\sigma = \sigma^{dia} + \sigma^{para} + \sum \sigma^{nb} \text{ (not bonded)}$$

σ = egy másodrendű tenzor, értéke függ a B_0 -hoz képesti irányától, de oldatfázisban az átlagolt ún. izotróp értéket mérjük.

$$\sigma_n^{dia} = \frac{e^2}{3m\dot{c}^2} \sum_i \langle r_i^{-1} \rangle + \frac{e^2}{3m\dot{c}^2} \sum_{k \neq n} Z_k (R_{nk})^{-1}$$

r_i = elektron mag távolság, R_{nk} = az n és k magok közötti távolság, Z_k a k mag atomszáma.

$$\sigma_n^{nb} = \frac{1}{3} R_{nb}^{-3} \Delta \chi_b (1 - \cos^2 \theta_b)$$

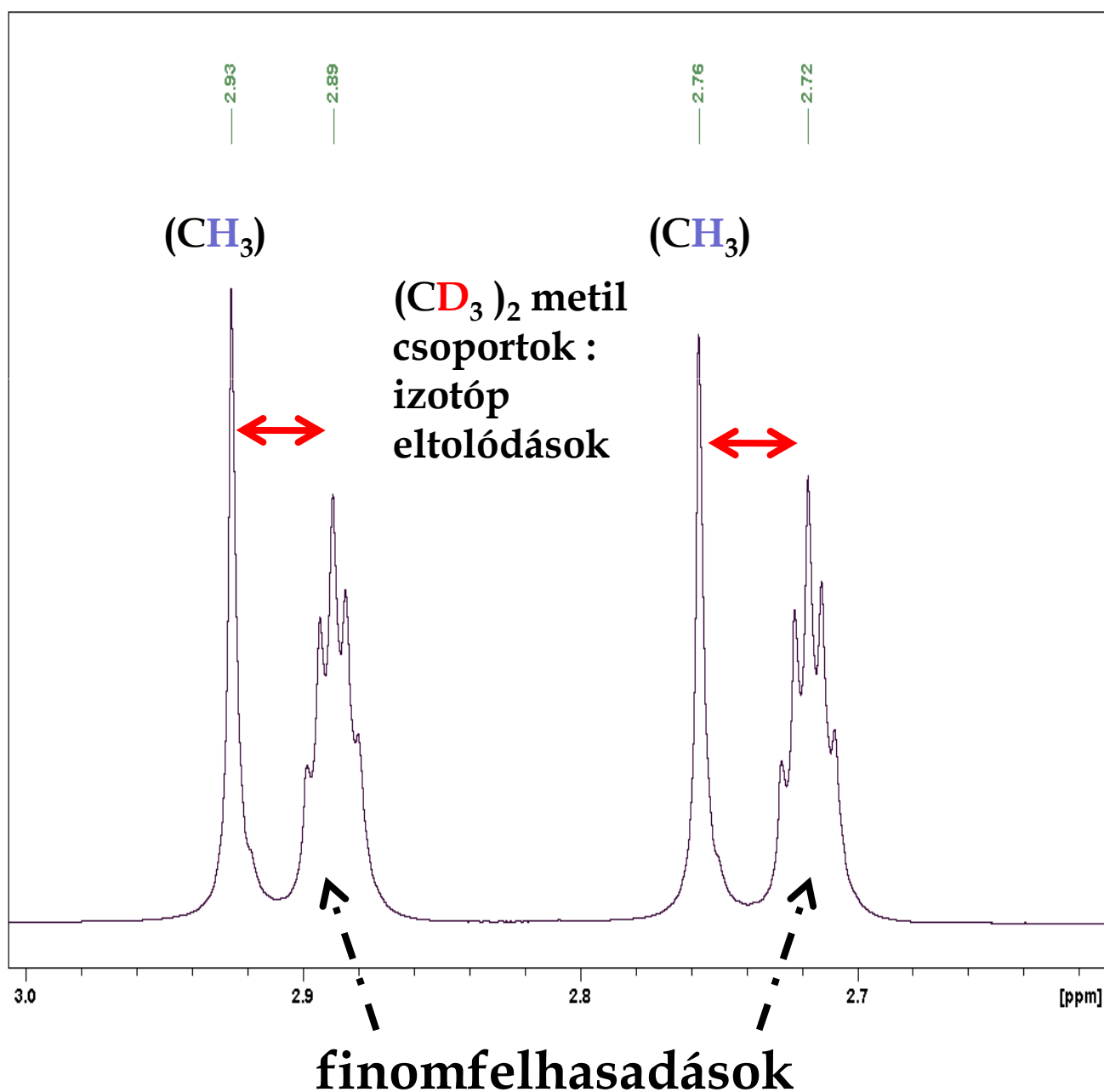
χ_b = szuszceptibilitás tenzor, ha tengelyszimmetrikus $\chi_x = \chi_y \neq \chi_z$
 R_{nb} = n mag és b dipól távolsága, θ_b = χ_b szimmetriatengelye és az nb távolságvektor által bezárt szög.

$$\sigma_n^{para} = -\frac{e^2 h^2}{2m^2 c^2} (\Delta E)^{-1} \langle r^{-3} \rangle_{2pn} \left[Q_{nn} + \sum_{b \neq n} Q_{nb} \right]$$

ΔE = átlagos elektrongerjesztési energia, Q = töltéssűrűség-kötésrend mátrix, Q_{nb} = a többszörös kötés hozzájárulása,

$(r^{-3})_{2pn}$ = az n mag és a 2p elektronok távolsága

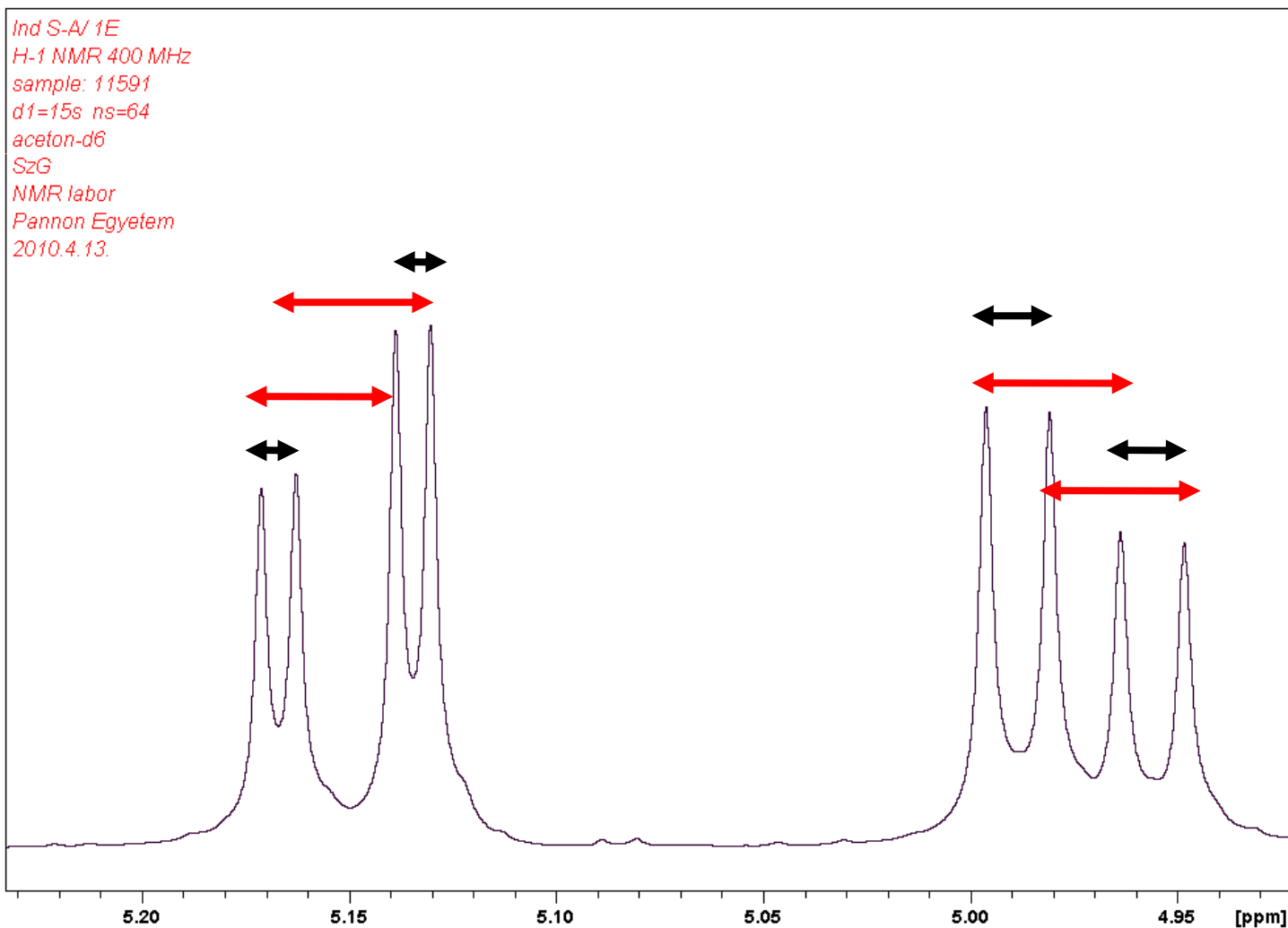
^1H spektrum: példa az izotóp eltolódásokra: DMF - d_7 $(\text{CH}(\text{D})_3)_2\text{-N-COH}(\text{D})$



7. Az NMR spektrum finomszerkezete (a skaláris csatolás)

- Kiváltó ok: a kis mágnesek „látják” egymást, a közvetítő közeg a vegyértékelektronok
- Elmélet (átlag Hamilton elmélet, AHT)
- Spin-rendszerek (AX, A₂X, AB, ABX)
- Hozzájárulások
- Alkalmazások

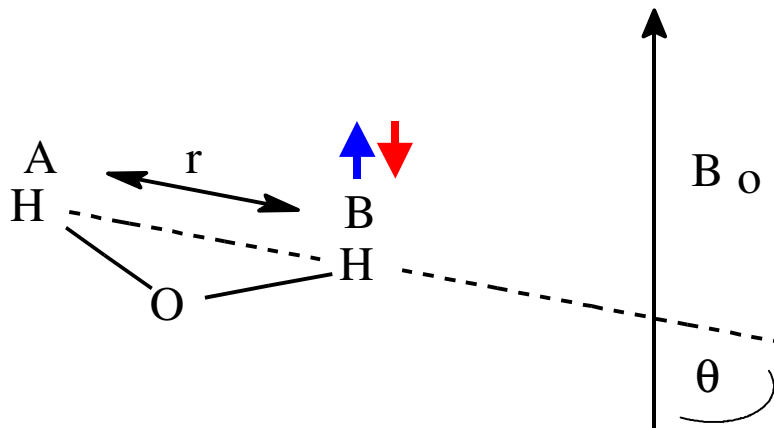
^1H NMR spektrum, a finomszerkezet: skaláris csatolások, J [Hz-ben] 400 MHz



7.1 Csatolások (finomfelhasadások) az NMR-ben

Két dipól (μ_A és μ_B mágneses magok) között kétféle csatolás létezik: (a) **direkt** (vektoriális) (b) **indirekt** (skaláris)

(a)

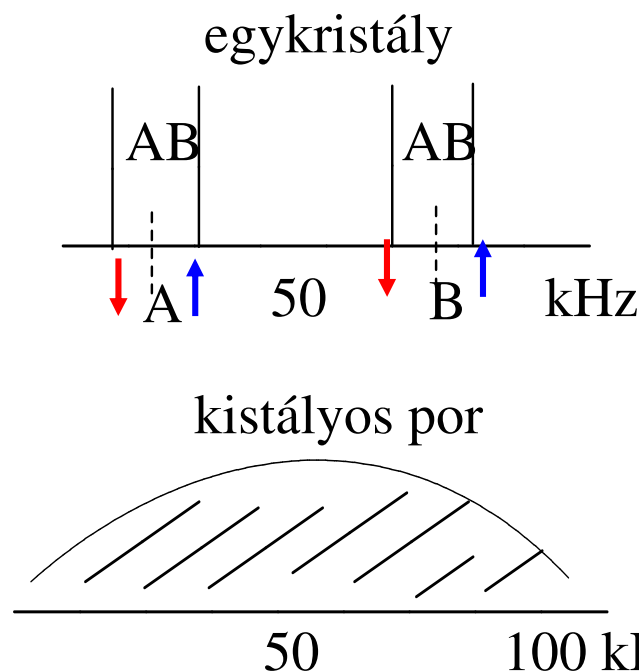


$$\bar{B}_A = \bar{B}_o (1 - \sigma_A) + \frac{\bar{\mu}_B}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

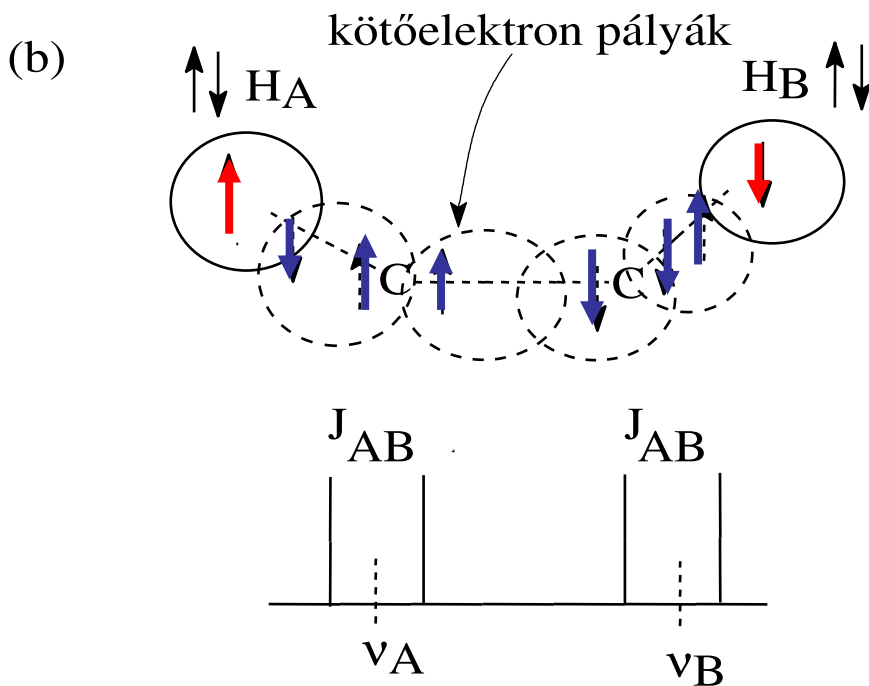
Mivel μ_B kétféle beállást vehet fel B_0 -hoz képest, a A mag által érzékelt helyi tér, B_A is kétféle lehet, ami két A jelhez (és - hasonló okból- természetesen kétféle B-hez) vezet.

Szilárd fázisban a véletlenszerű θ szögek miatt csak egy rendkívül széles görbe adódik. Az egykristályban csak egyféle szög van.

Folyadék- és gázfázisban a gyors molekuláris mozgások nullára átlagolják a dipoláris helyi tereket, ezért a nagy direkt csatolások (20-100 kHz) nem, míg a sokkal kisebb **skaláris csatolások** (1-1000 Hz) általában jól észlelhetőek.



7.2 A **skaláris** csatolások okozta finomfelhasadás



J_{AB} csatolási állandó, értéke **független** a külső tértől, B_0 -tól

Elmélet: $J_{AB} = J^1_{AB} + J^2_{AB} + J^3_{AB}$

J^1_{AB} , J^2_{AB} : értékük csak akkor nem nulla, ha A és B atomok rendelkeznek **p**, **d** vagy **f** pályákkal is.

J^3_{AB} : a mag és az *s* elektronpályák átfedésétől (kontakt tag) függ!

McConnel: kontakt tag (csatolás *n* és *n'* magok között)

$$K' = S_n^2(0) S_{n'}^2(0) P_{s_n, s_n}^2 \left({}^3\Delta E \right)^{-1}$$

K' = redukált csatolási állandó = $J_{nn'} / \gamma_n \gamma_{n'}$

$s(0)$ az *s* elektron sűrűségek a két magnál, *P* kötésrend, ΔE szingulett \Rightarrow triplet elektrongerjesztési energia

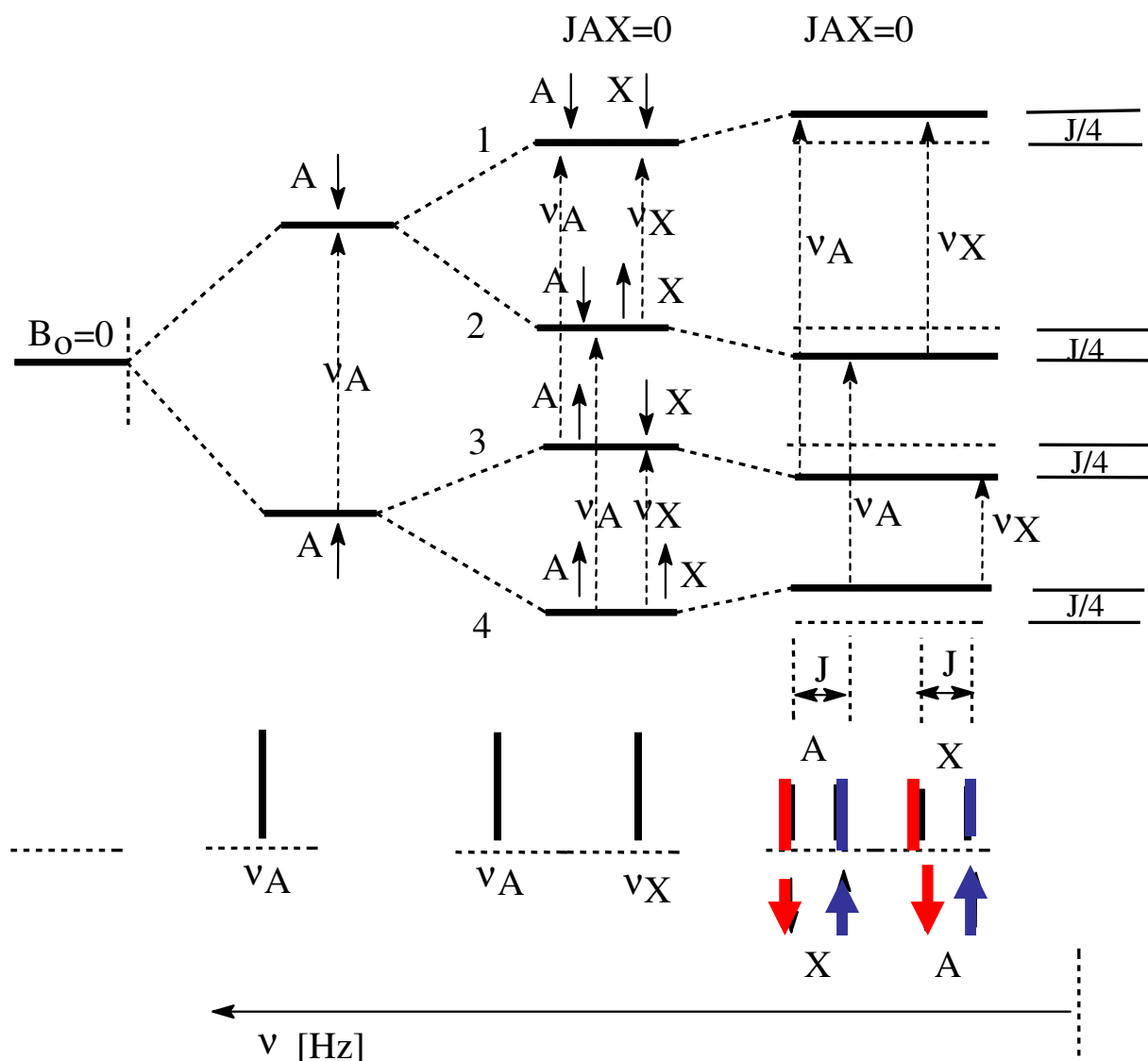
7.3 A kontakt (Fermi) tag értéke ^1H , ^1H esetben mindig, de más esetekben is gyakran meghatározó.

A belső s pályák összenyomása növeli a csatolást pl. a gerjesztési ΔE energiaérték csökkenése miatt ...

	molekula	J_{AB}^3 kontakt (Fermi) tag	pályatag	dipoláris
$^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$	C_2H_2	69,4	4,1	2,8
	C_2H_4	29,7	-3,7	0,9
	C_2H_6	11,9	-0,5	0,3
$^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$	CF_4	-85,3	-20,2	2,4
$^1J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})$	F_2	-470,9	16,3	903,0

Ab initio szintű kvantummechanikai számítások
G.A.Webb (1983)

7.4 Két mag elsőrendű csatolása, az AX spinrendszer (a leíráshoz szükséges paraméterek: ν_A , ν_X és J_{AX})



A átmenetek

X átmenetek

$$J=0 \quad 3-1 = 4-2$$

$$2-1=4-3$$

$$J=0 \quad 3-1 = 4-2$$

$$2-1=4-3$$

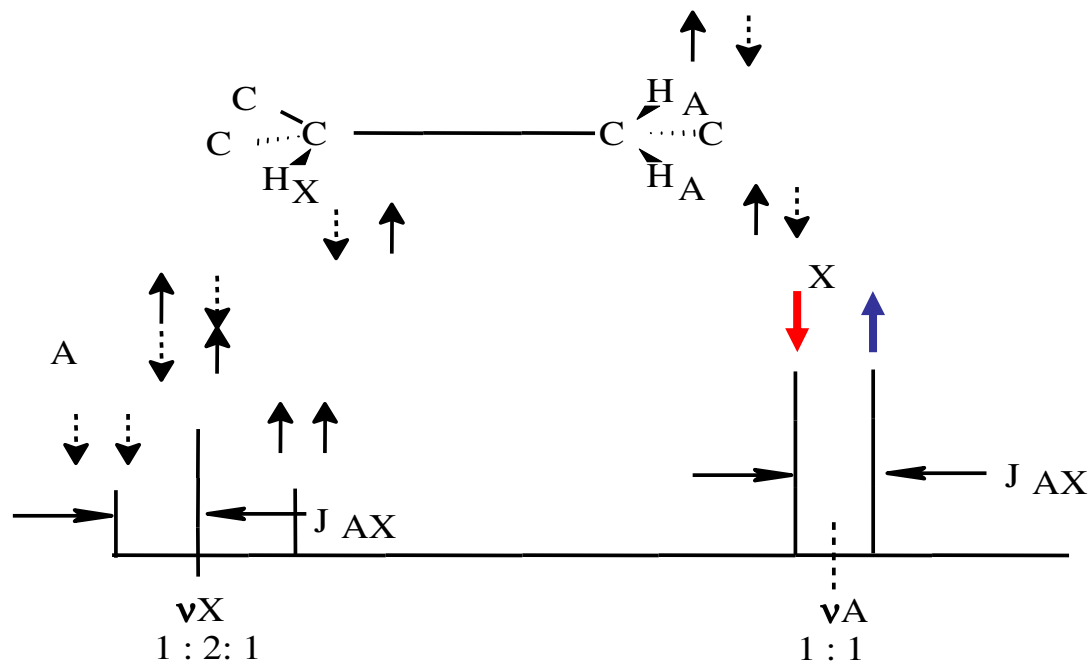
egykvantumos átmenetek ($\Delta m=1$)

két eltérő átmenet

négy eltérő átmenet

7.5 Két **azonos** mag csatolása egy harmadik eltérő maggal (**A₂X** spinrendszer)

(a leíráshoz szükséges paraméterek: ν_A , ν_X és J_{AX})



Általános szabály az ún. elsőrendű spinrendszerekre:

$$N = 2nI + 1$$

ahol N a vizsgált A mag vonalainak száma, n a **kémiaailag azonos** X magok száma, I az X mag spinkvantumszáma

A vonalak frekvenciája:

A finomfelhasadások vonalainak relatív intenzitásai:

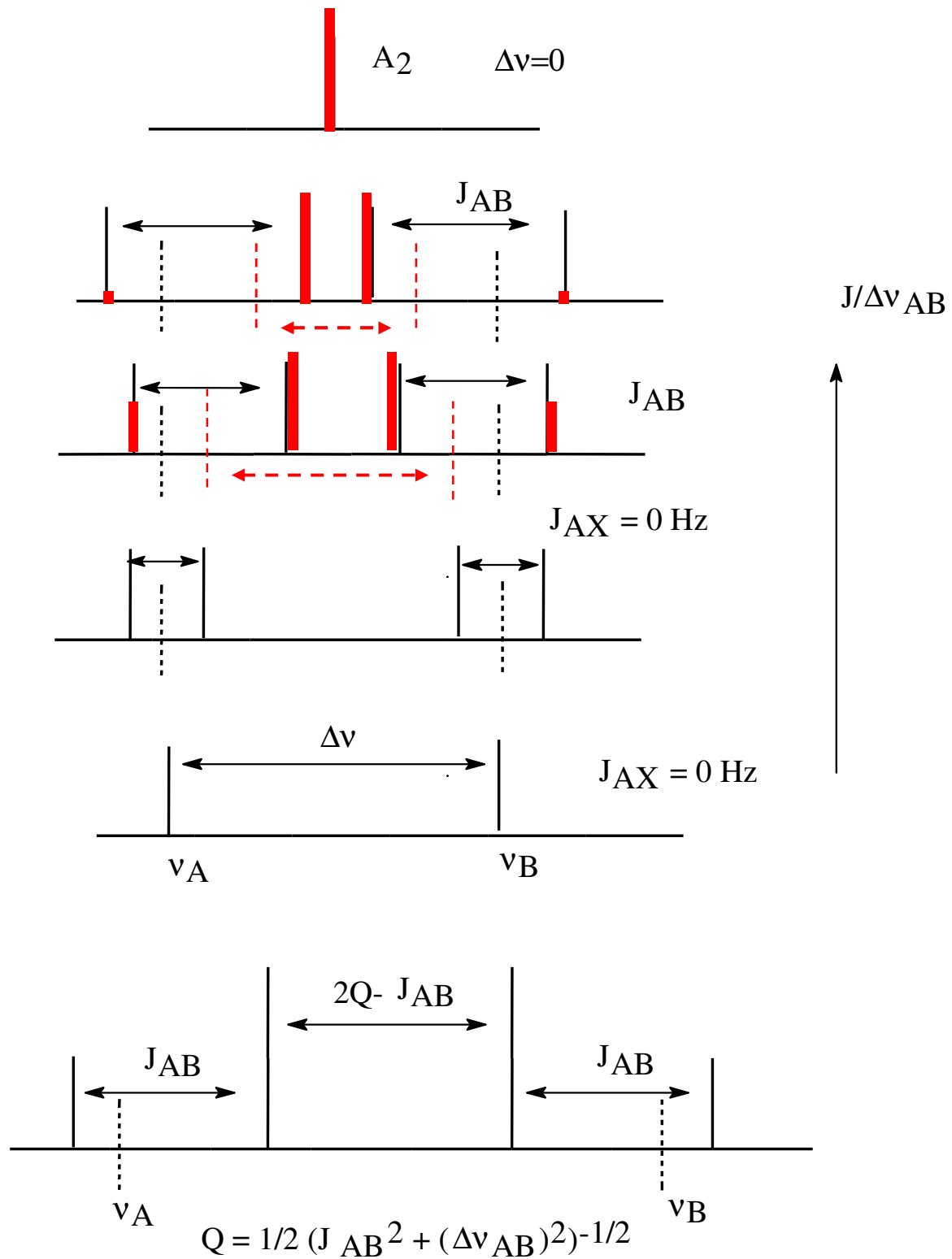
$$\nu_A = \frac{\gamma B_o (1 - \sigma_A)}{2\pi} - \sum_{X \neq A} J_{AX} m_X$$

AX :	1 : 1	dublett
AX ₂ :	1:2:1	triplett
AX ₃ :	1:3:3:1	kvartett
AX ₄ :	1:4:6:4:1	kvintett

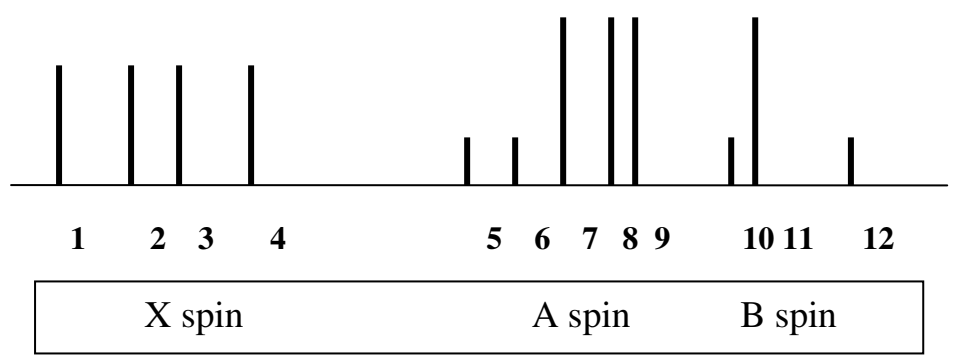
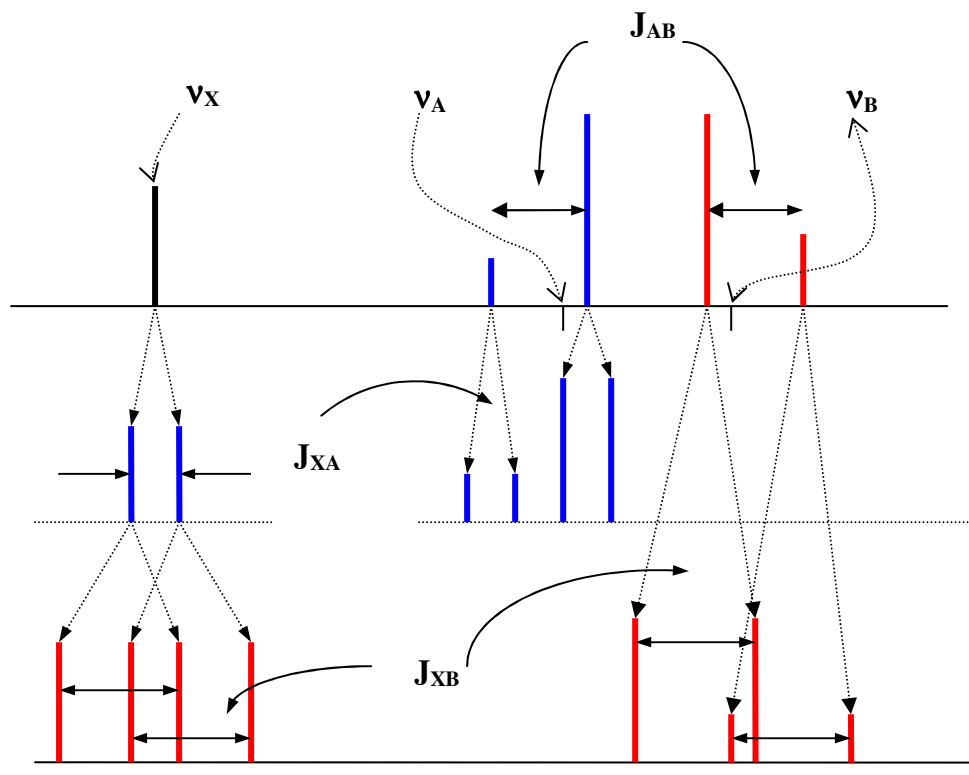
(A binomiális sor együtthatói !)

7.6 Két mag másodrendű csatolása, az AB spinrendszer

(a leíráshoz szükséges paraméterek: ν_A , ν_B és J_{AB})



7.7 Két mag másodrendű és egy mag elsőrendű csatolása, az ABX spinrendszer (a spinrendszer leírásához szükséges paraméterek: ν_A , ν_B és ν_X , J_{AB} , J_{AX} és J_{BX})



7.8 A **skaláris csatolási állandó, $^nJ_{AX}$** abszolút értékét és előjelét befolyásoló hatások

Nagysága függ:

- a két csatoló mag minőségétől,
 $1-3J(^1H, ^1H) \approx 0 - 25 \text{ Hz}$, $1J(^1H, ^{31}P) \approx 350 - 25 \text{ Hz}$,

- a magokat összekötő kötések számától és jellegétől*
 $4-5J(^1H, ^1H) \approx 0$

- a magok oxidációs fokától, hibridizációs állapotától
(ezek pl. az s elektronok egy kötésre eső arányát változtatják meg)

- a magokhoz kapcsolódó szubsztituensek elektronegativitásától (az oxigén vagy halogén helyettesítők általában növelik az értékét)

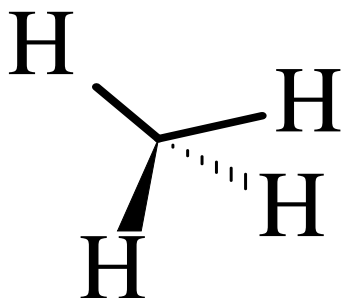
- a magok relatív térhelyzetétől,
(térszerkezeti információk)

A csatolás előjele (általában nem befolyásolja a spektrumot):
pozitív ha a két csatoló mag spin ellentétes beállása jelenti a kisebb energiájú állapotot, és negatív, ha fordítva. Az előjel gyakran periódikusan változik a kötésszám növekedtével.

* léteznek érdekes egyedi esetek, pl. ún. "téren át" ható csatolások is! Pl. $^{31}P-^{31}P$ vagy $^{19}F-^{19}F$ magok között.

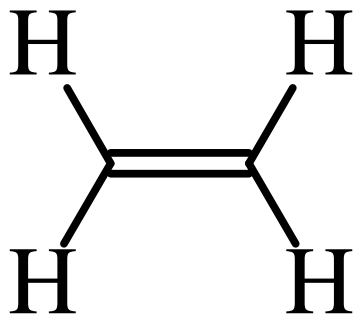
7.9 Az **s** pálya hozzájárulások növekedésének hatása a csatolási állandóra (példa: szénhidrogének)

$$1J(\text{CH}) = 5 * (\text{s}\%) \text{ Hz (empirikus összefüggés)}$$



$$\text{sp}^3 (\text{s}\%) = 25 \quad J=125 \text{ Hz}$$

$$\text{mért érték} = 125 \text{ Hz}$$



$$\text{sp}^2 (\text{s}\%) = 33 \quad J=165 \text{ Hz}$$

$$\text{mért érték} = 156 \text{ Hz}$$



$$\text{sp} (\text{s}\%) = 50 \quad J=250 \text{ Hz}$$

$$\text{mért érték} = 243 \text{ Hz}$$

$$1J(\text{CH}) = 5,7 * (\text{s}\%) - 18,4 \text{ Hz (INDO-MO számítás)}$$

8. NMR–rel megkülönböztethető magok, csoportok

- Térszerkezeti alapfogalmak
- Szimmetriaviszonyok és hatásuk a spektrumokra

8.1 NMR-rel megkülönböztethető magok, csoportok (izokrón, anizokrón, homotóp, heterotóp, stb., viszonyok)

Ha két mag árnyékolása azonos, a két mag kémiaailag azonos tehát **izokrón**, ha nem, kémiaailag nem azonosak tehát **anizokrónok**.

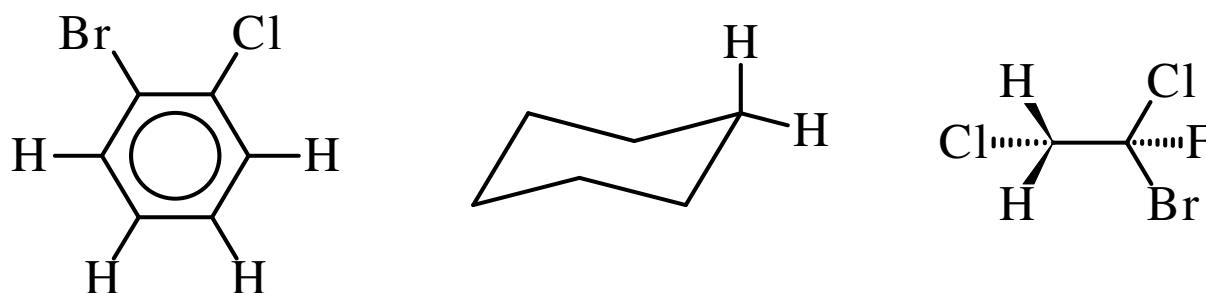
Homotóp és **enantiotóp** magok árnyékolása azonos.

Példák:



Heterotóp és **diasztereotóp** magok árnyékolása eltérő.

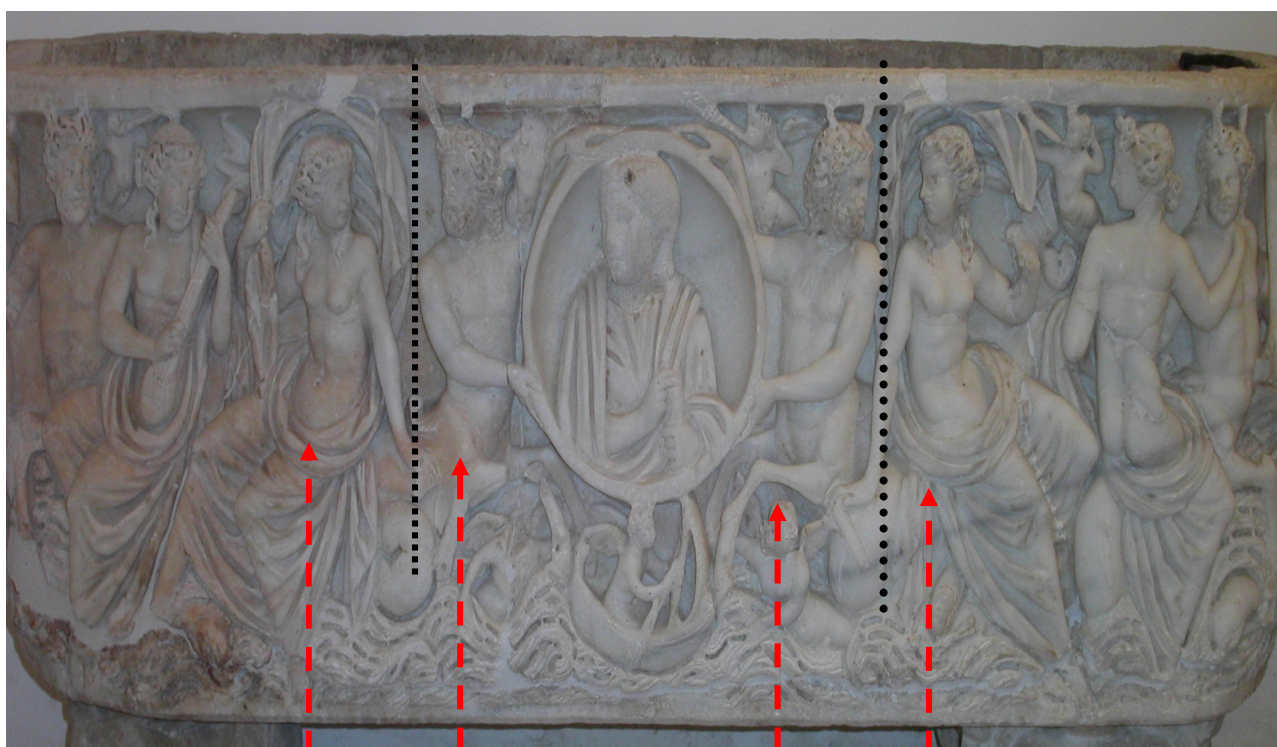
Példák:



Diasztereotóp és enantiotróp viszonyok (Museo Nuovo, Rome):

diasztereomerek

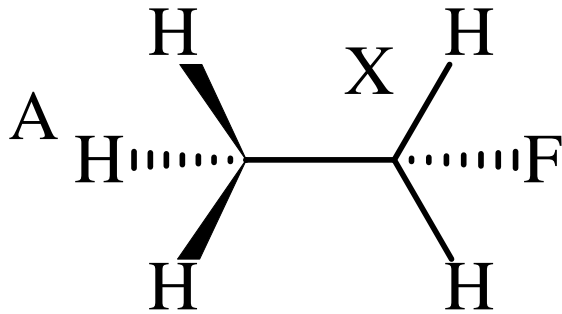
S R S R



Enantiomerek

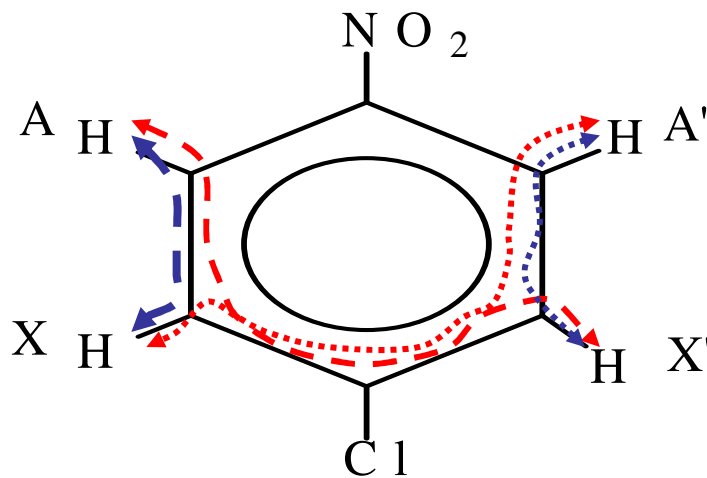
(nem megkülönböztethetőek)

8.2 A mágneses és kémiai ekvivalencia



A_3X_2 vagy A_3B_2 spinrendszer

Három mágnesesen azonos mag (A) csatol két mágnesesen azonos maggal (X).

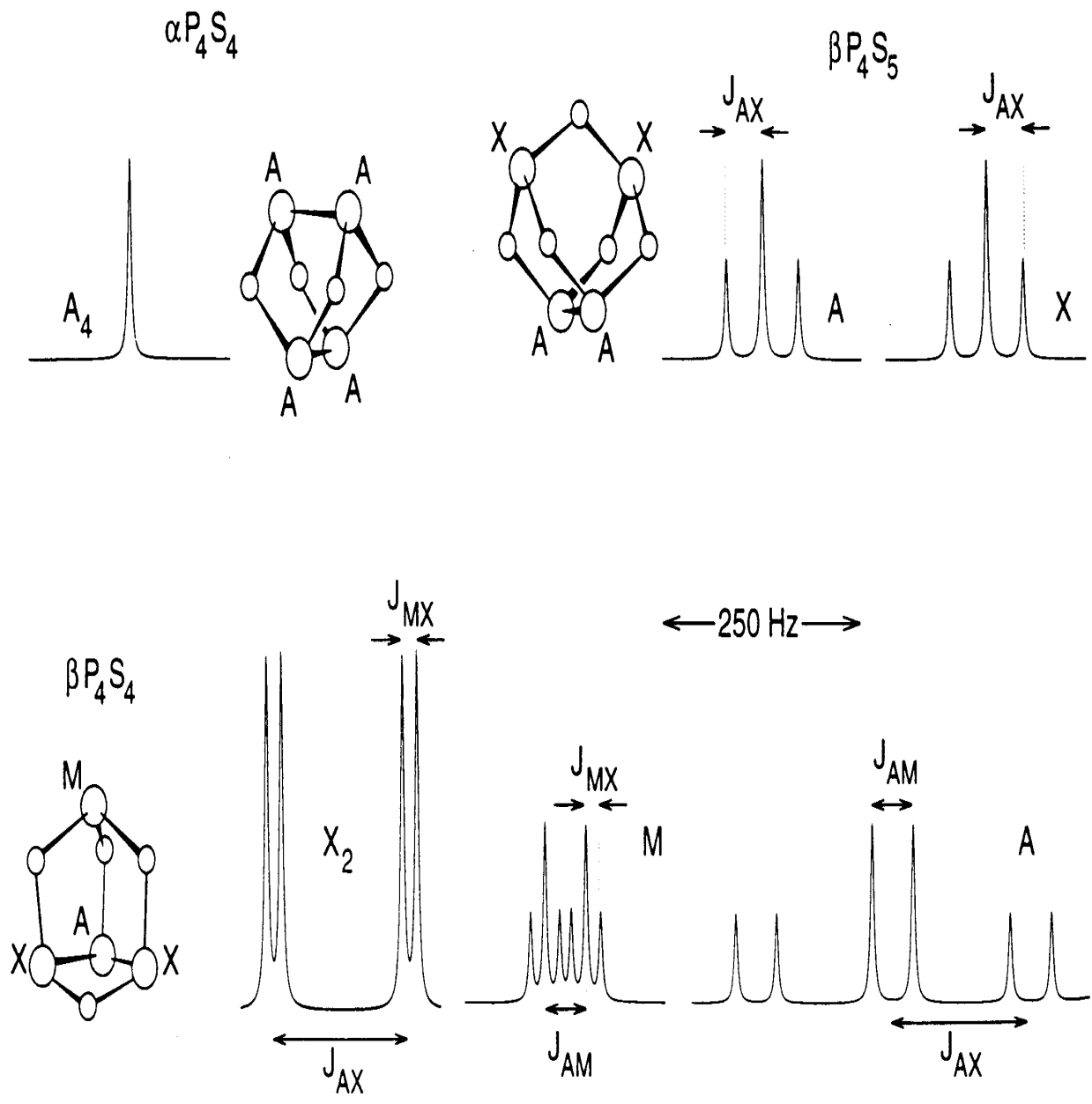


$AA' XX'$ vagy $AA'BB'$

Két kémiaailag igen, de mágnesesen nem azonos mag (AA') csatol két kémiaailag igen, de mágnesesen nem azonos maggal (XX').

A **mágneses azonosság** feltétele az összes többi maggal való **azonos csatolás!**

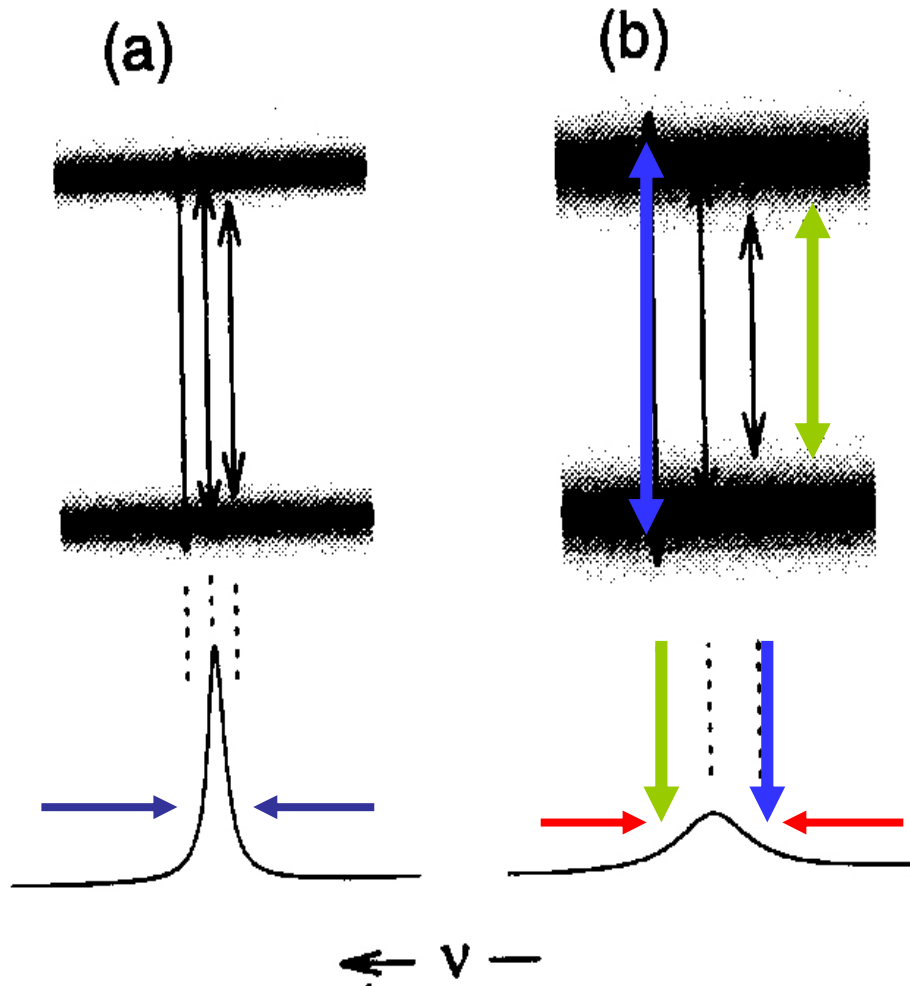
Szerkezeti információ **csak** a spinrendszerekből
 (A₄, A₂X₂ és AMX₂)
 1/2-es „bő” magok (³¹P spektrumok)



9. **Dinamikus** rendszerek vizsgálatai

- Az NMR időskála kérdésköre
(térfüggő jelenség)
 - Hőmérsékletfüggő vizsgálatok
 - A vizsgálható jelenségek
cseresebességi állandó
tartománya
~ $10^3 - 10^{-3}$ /másodperc
-

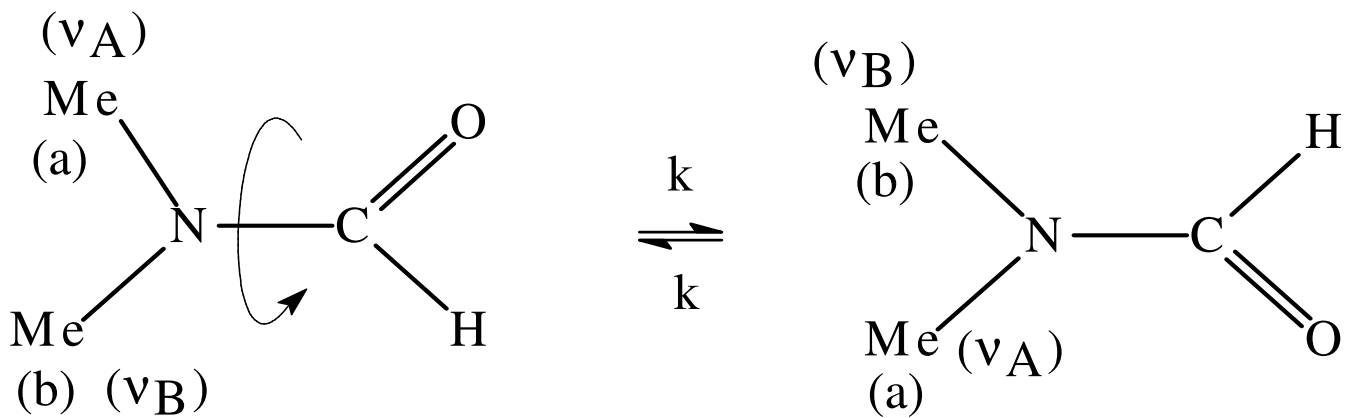
9.1 A dinamikus NMR jelenség



A spin-állapotok véges időtartamának hatása az NMR jelek félérték-szélességére.

- (a) csere nélküli állapot, csak T_2 által meghatározott
- (b) csere által megszélesített jelek (egy véges időtartamú állapot energiája nem határozható meg pontosan)

9.2 Dinamikus jelenségek tükröződése az NMR spektrumban



élettartam (τ) = 1/cseresebességi állandó (k) [1/sec]

A csere lehetséges hatásai az NMR spektrum vonalaira

(a) **lassú csere:** sávfélértéknövekedés, $\Delta\nu$ lép fel,

$$\tau \gg 1/(\nu_A - \nu_B) \quad \Delta\nu = k/\pi = 1/\pi\tau$$

(b) **közepes csere:** sávösszeolvadás és sávfélértéknövekedés következik be,

$$\tau \approx 1/(\nu_A - \nu_B) \quad k = \pi(\delta\nu)/\sqrt{2} \approx 2,2\delta\nu$$

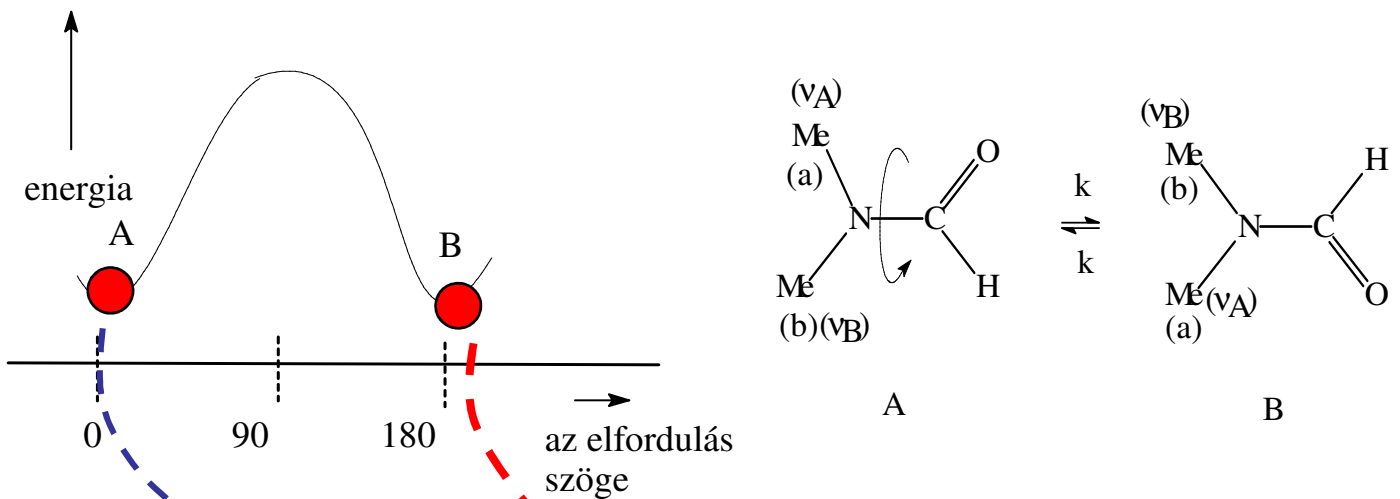
(a teljes összeolvadás (koaleszcencia) közelében)

(b) **gyors csere:** sávösszeolvadás, de már félértéknövekedés nélkül!

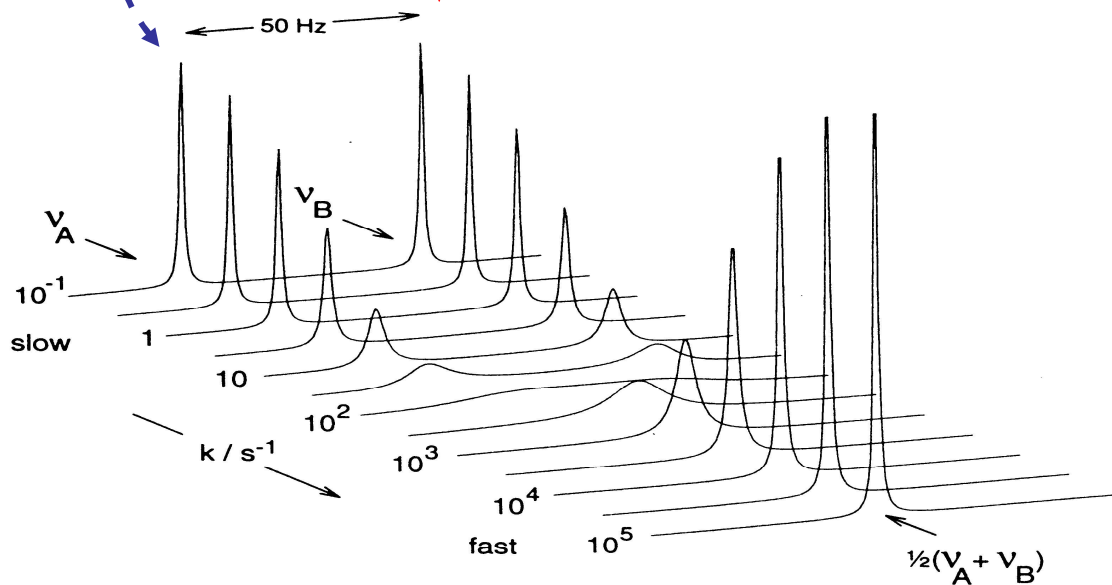
$$\tau \ll 1/(\nu_A - \nu_B) \quad \Delta\nu = \pi(\delta\nu)^2/2k = \tau(\delta\nu)^2/2$$

ahol $\delta\nu = \nu_A - \nu_B$

9.3 Csere két azonos energiájú hely, A és B között

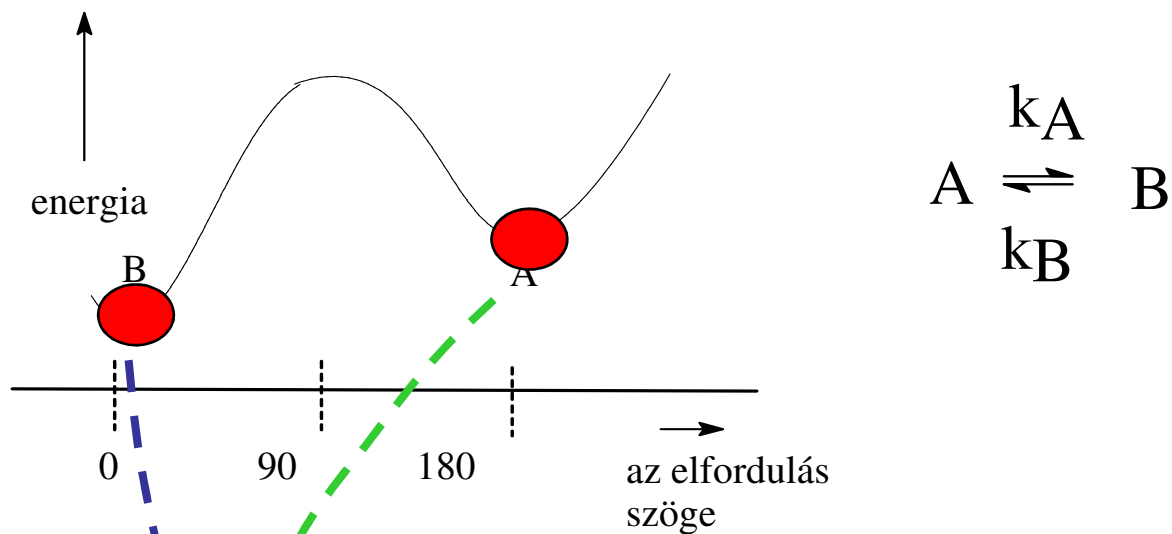


Az összeolvadt sávok helye az eredeti frekvenciák (ν_A és ν_B) számtani átlagánál lesz. A két sáv félértékszélessége azonos mértékben változik.

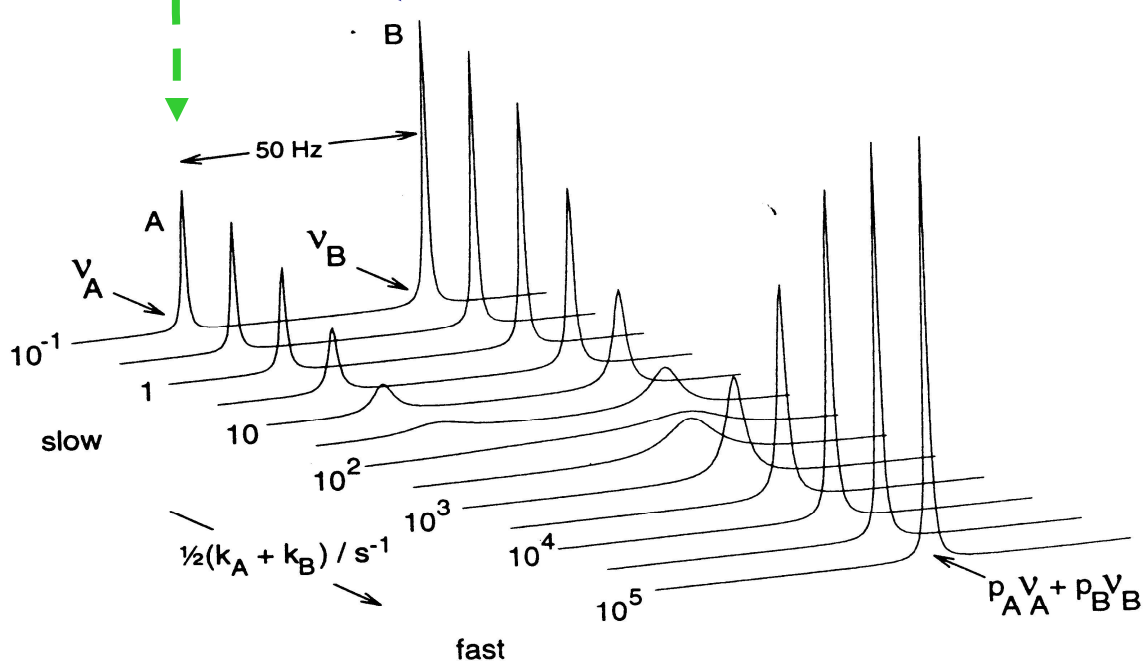


A cseresebességi állandó, k értéke hőmérsékletfüggő spektrumok felvételével meghatározható (sávalakanalízis).

9.4 Csere két eltérő energiájú hely, A és B között

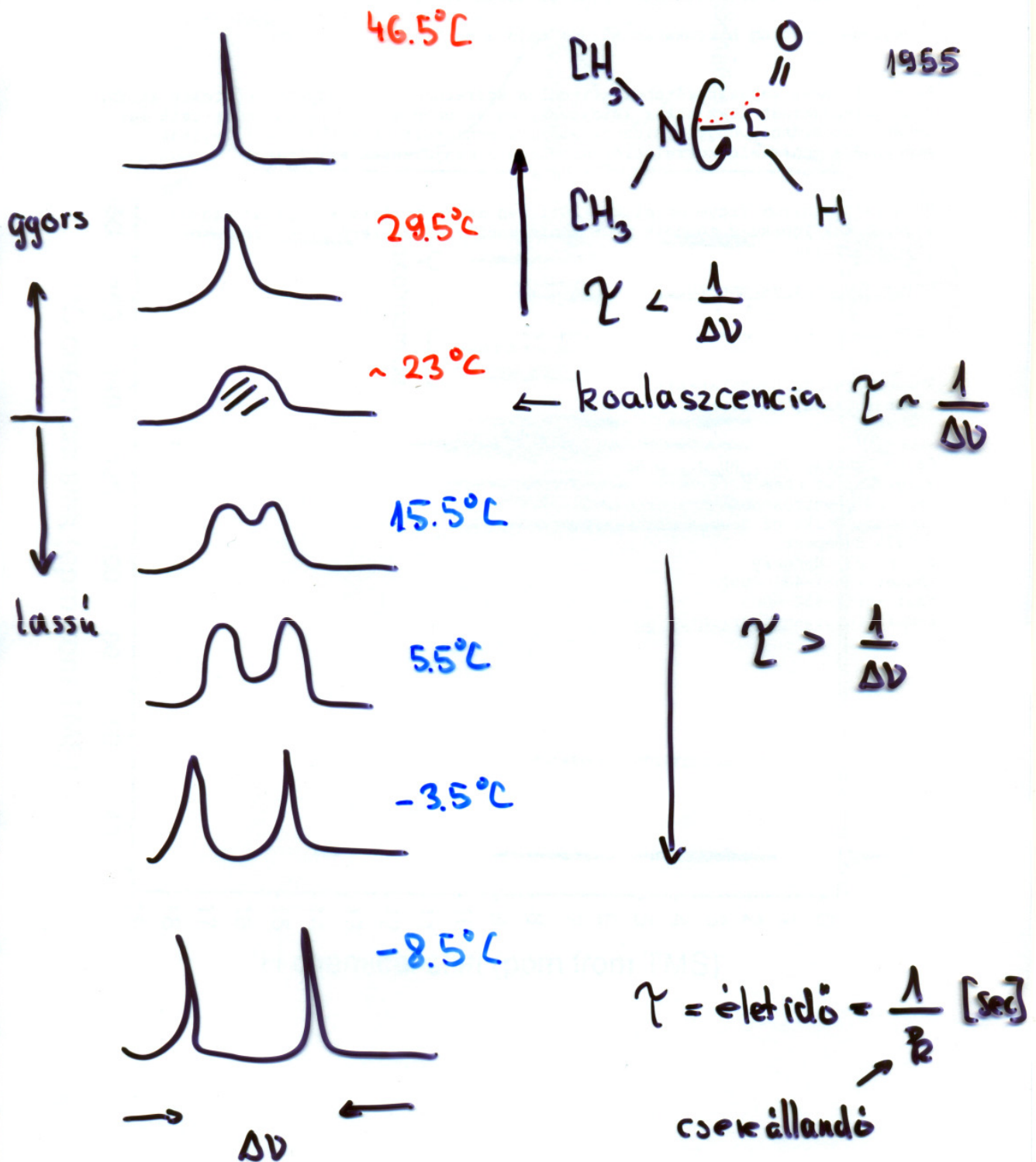


Az összeolvadt sávok helye az eredeti frekvenciáknak (ν_A és ν_B) a két hely betöltöttségével (p_A és p_B) súlyozott számtani átlagánál lesz. A két sáv szélessége nem azonos mértékben változik eltérő élettartamuk miatt!



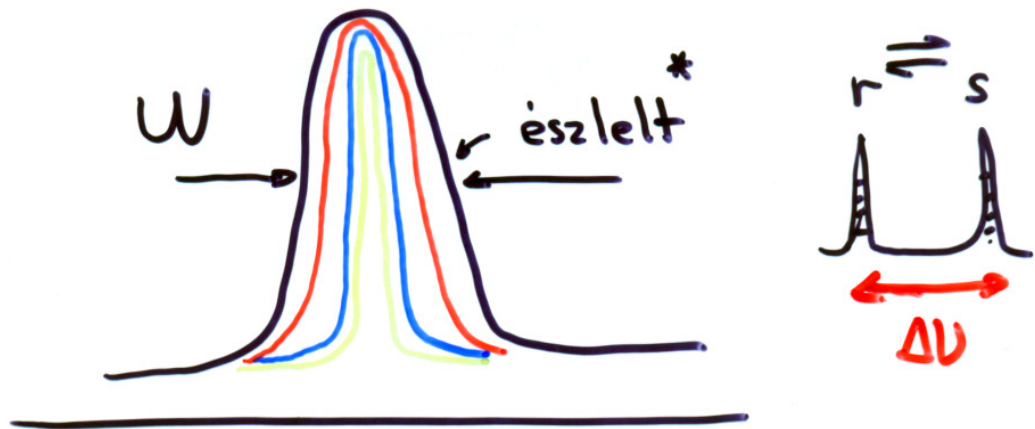
A cseresebességi állandók, k_A és k_B értékei hőmérsékletfüggő spektrumok felvételével meghatározhatóak. Egyensúlyban $p_A k_A = p_B k_B$.

Dinamikus NMR



Dinamikus NMR: dimetil-formamid
(azonos energiájú állapotok között)

A gyors csere tartománya:



$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2^{\text{term.}}} + \frac{1}{T_2^{\text{inhom.}}} + \frac{1}{T_2^{\text{csere}}}$$

csereállandó, R_{rs}^* r és s között

$$R_{rs}^* = 4\pi p_r p_s^2 \Delta U^2 / (\omega - \frac{1}{\pi T_2^*})$$

p_r = az r állapot populációja

p_s = az s - - -

Koaleszcencia: $R = f(T)$

$$k = k_{rs} = k_{sr} = \frac{1}{2\tau}$$

$$R^* = \frac{\pi \Delta U}{\sqrt{2}}$$

$$\tau = \frac{p_r}{k_{sr}} = \frac{p_s}{k_{rs}}$$

* (csak jó becslést ad!)

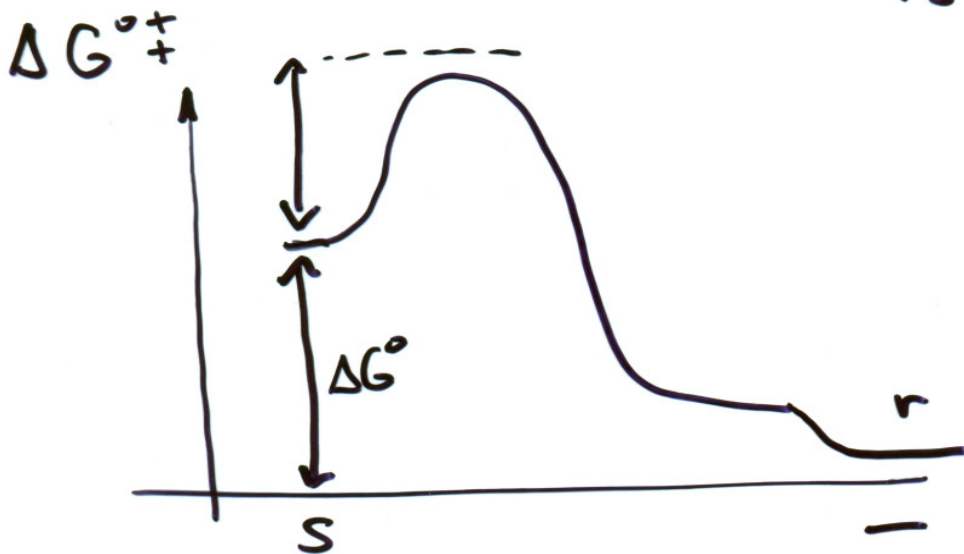
A lassú csere tartománya:



$$k_{rs} = \frac{1}{T_2} \frac{W_r}{W_s}$$

Statisztikus paraméterek:

$$\Delta G_{sp}^{\circ} = -RT \ln \frac{P_r}{P_s}$$

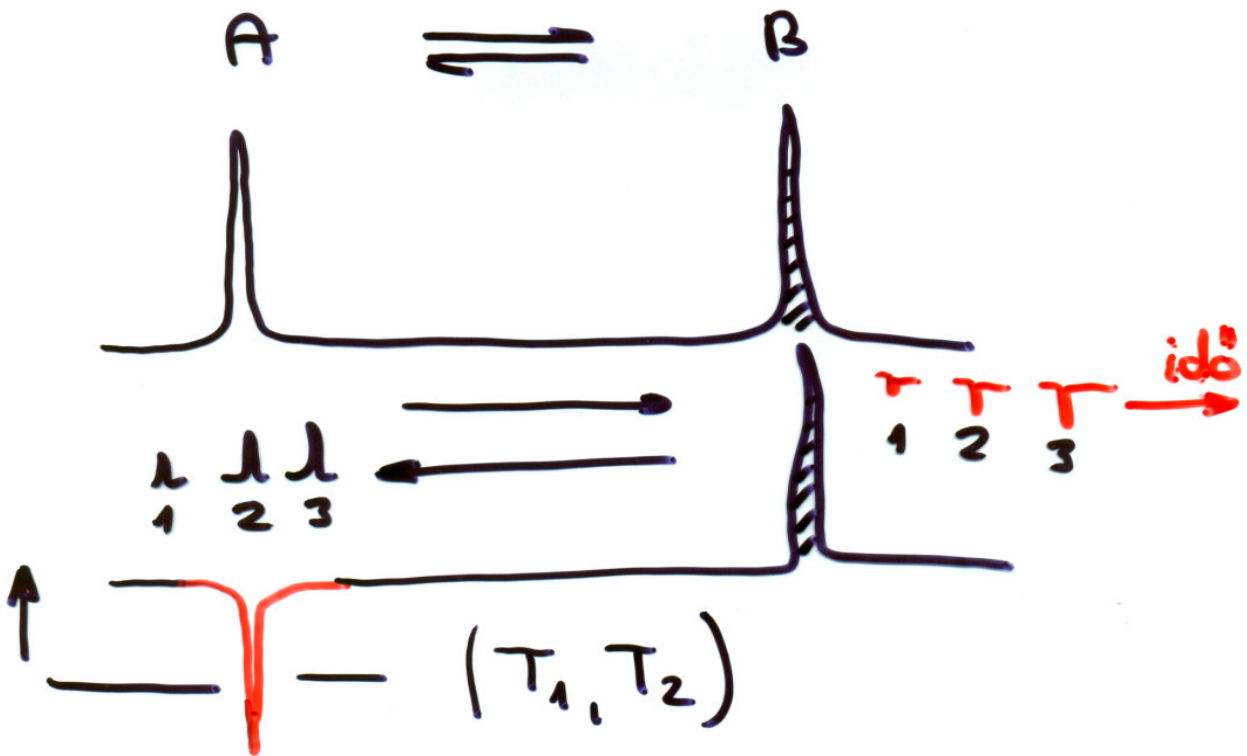


dinamikus:

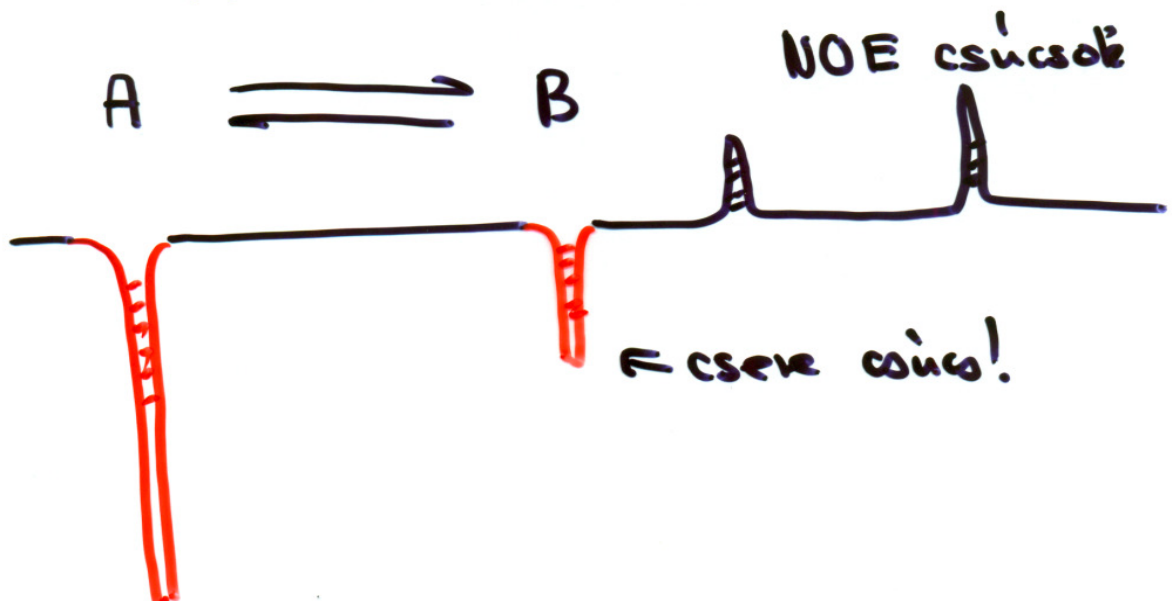
ΔG^{\ddagger} aktiválási szabaddenergia

Eyring: $k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$

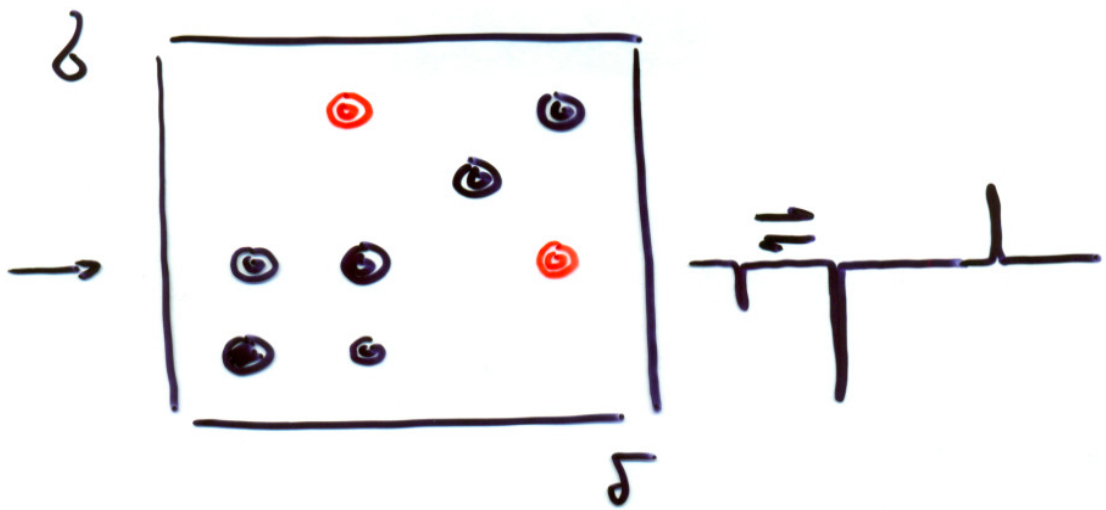
A "lassú" csere bizonyításának lehetősége



NOE differencia mérések:

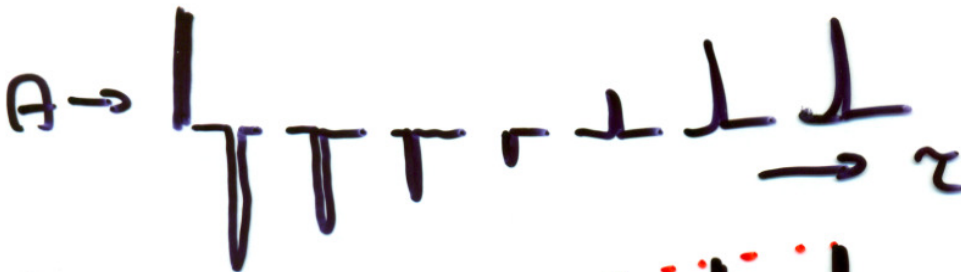
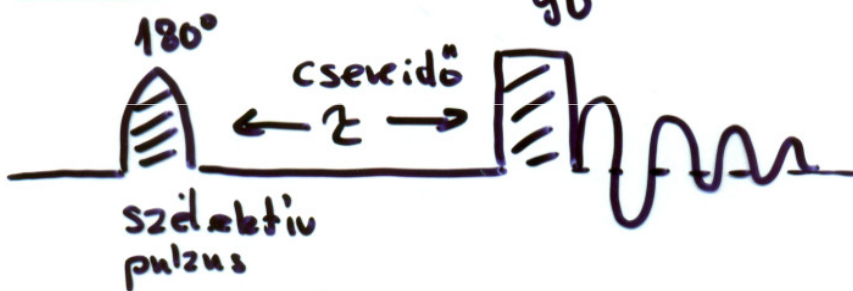


NOESY:

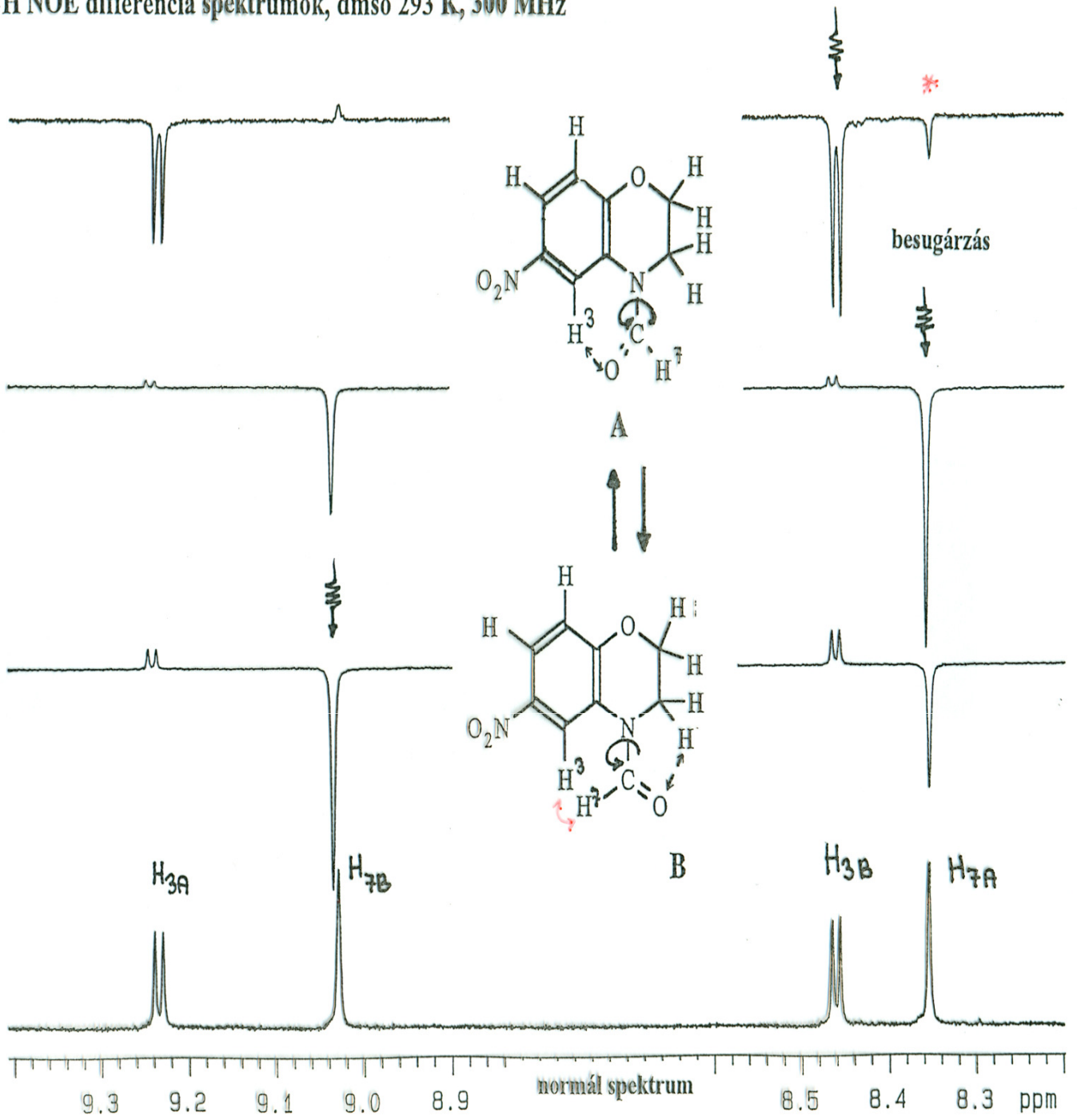


Szelektív eljárások:

korlát: T_1, T_2



$^1\text{H}, ^1\text{H}$ NOE differencia spektrumok, dmsó 293 K, 300 MHz



9.4 **Dinamikus** rendszerek vizsgálatai: praktikum

A szabályozható hőmérséklet
tartomány: (-) 100 – (+) 150 °C

Igen fontos a megfelelő oldószer
kiválasztása:

Hűtés: CDCl_3 , CD_2Cl_2 , metanol

Szobahőmérséklet körül: CDCl_3 ,
aceton

Fűtés: H_2O , DMSO, dioxán, toluol

Pontosság = +/- 0,1 °C, az
egyensúly beállításához 5-15
perc szükséges

Használt gáz: N_2 vagy száraz
levegő