

NMR

NUKLEARNA MAGNETSKA REZONANCIJA

Kako radi spektroskopija NMR?

- metoda koja se najčešće koristi za strukturnu i konformacijsku analizu različitih molekula
- temelji se na mjerenju apsorpcije elektromagnetskog zračenja i to u području do 900 MHz
- u tom području apsorbiraju jezgre atoma, a najčešće proučavane jezgre su proton ^1H , ugljik ^{13}C , fluor ^{19}F i fosfor ^{31}P

Povijest NMR



- 1930. Isidor Rabi
- Rezonancija atomskih spektara i magnetske zrake
- 1944. Nobelova nagrada za fiziku
- *for his resonance method for recording the magnetic properties of atomic nuclei.*



- 1946. Felix Bloch (Stanford)
- 1946. Edward Purcell (Harvard)
- 1952. Nobelova nagrada za fiziku
- *for their development of new methods for nuclear magnetic precision measurements and discoveries in connection therewith*



Kako radi spektroskopija NMR?

- jezgra se vrti oko neke osi te zbog toga ima vlastiti impulsni moment (kutnu količinu gibanja), tzv. nuklearni spin.
- jezgra sa spinskim kvantnim brojem I ima sljedeća svojstva:

1. nuklearni impulsni moment (spin) u iznosu $\sqrt{I(I+1)}\hbar$

2. komponentu impulsnog momenta $m_i\hbar$ oko neke osi gdje je

$$m_i = I, I-1, \dots, -I$$

3. magnetski moment koji je proporcionalan impulsnom momentu s konstantom proporcionalnosti γ = magnetnožirski omjer i čiju orijentaciju odnosu na neku os određuje vrijednost m_i .

Kako radi spektroskopija NMR?

- spin i magnetni moment mogu zauzeti ukupno $2I + 1$ različitih orijentacija u odnosu na os vrtnje
- u slučaju protona ^1H i svih ostalih jezgri s $I = \frac{1}{2}$ (npr. ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P), ukupan broj orijentacija je 2, a stanja koje jezgra može zauzeti označavaju se sa:

• 1. α $m_i = +\frac{1}{2}(\uparrow)$

• 2. β $m_i = -\frac{1}{2}(\downarrow)$

Kako radi spektroskopija NMR?

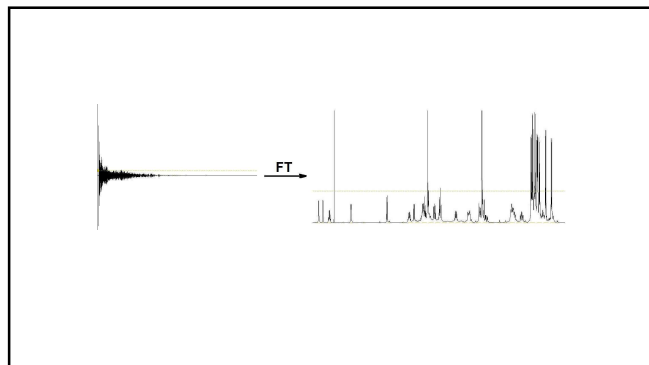
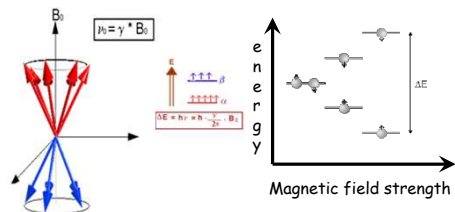
- bez utjecaja vanjskog magnetnog polja stanja α i β imaju jednaku energiju - degenerirana su
- ukoliko primijenimo vanjsko statično homogeno polje B , doći će do interakcije između magnetnog momenta i vanjskog polja koja će izazvati odvajanje energijskih razina u ovisnosti o intenzitetu primijenjenog vanjskog polja
- razlika između te dvije razine iznosi:

$$\Delta E = \frac{\gamma\hbar}{2\pi} B$$

- prijelaz između ta dva energetska stanja događa se pomoću apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja frekvencije:

$$\nu_c = \frac{\gamma B}{2\pi}$$

Kako radi spektroskopija NMR?



Kako radi spektroskopija NMR?

Utjecaji kemijske okoline

- jezgre se nikad ne nalaze same u magnetskom polju, pa je polje koje one «osjećaju» rezultat raznih utjecaja iz okoline
- dva su glavna efekta kemijske okoline - kemijski pomak i spin-spin cijepanje

Kako radi spektroskopija NMR?

- Kemijski pomak

• kemijski pomak uzrokuju mala magnetska polja koja stvaraju elektroni koji se nalaze u blizini jezgre. Ta polja su obično suprotnog predznaka vanjskom magnetskom polju, pa su jezgre izložene manjem rezultirajućem polju od vanjskog, odnosno one su zbušjenije. Jačina rezultirajućeg polja je direktno proporcionalna vanjskom polju:

$$B_{\text{rezultirajuće}} = B_{\text{vanjsko}} (1 - \sigma)$$

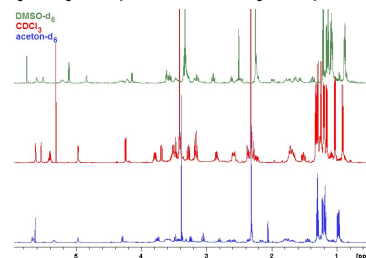
- pa su razmaci između pikova uzrokovani kemijskim pomakom direktno proporcionalni jačini vanjskog polja. Parametar kemijskog pomaka je bezdimenzijska veličina σ pokazuje relativni pomak u ppm (dijelovima na milijun) u odnosu na neki standard.

Kako radi spektroskopija NMR?

Spin-spin cijepanje

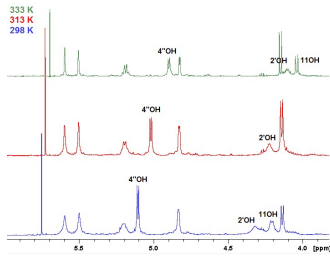
- Spin-spin cijepanje može se objasniti interakcijom (spregom) magnetskog momenta jezgre s magnetskim momentom susjedne jezgre preko veznih elektrona, što dovodi do cijepanja energetskih nivoa. Sprezanje dvije jezgre A i B opisuje se konstantom sprege J (jedinica Hz) koja se ne mijenja u ovisnosti o jačini primijenjenog vanjskog magnetskog polja.

Utjecaj otapala na kemijske pomake



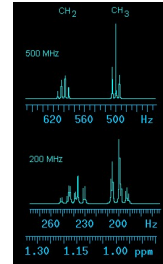
- različita dinamika vodikovih veza u pojedinom otapalu

Utjecaj temperature na kemijske pomake



• DMSO-d₆ jak akceptor protona, kidanje H-veza, zasjenjenje

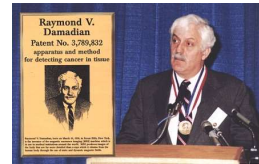
Result of NMR experiment



MRI

MAGNETIC RESONANCE IMAGING

Povijest MRI



- > Raymond Damadian
- > 1971. "Tumor Detection by Magnetic Resonance"
- > NMR parametar T1 (relaksacijsko vrijeme) je znatno povecan kod tumorskih tkiva u odnosu na normalna tkiva
- > 1977. prvi MR scan ljudskog tijela

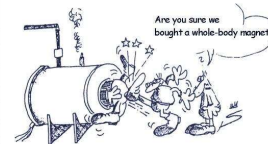
Povijest MRI



- > Paul Lauterbur
- > "Image formation by induced local interaction; examples employing magnetic resonance" Nature 16. 03. 1973. - snimanje slike dvije cjevčice vode
- > NN 2003. medicina (s Sir Peterom Mansfieldom)
- > for their discoveries concerning magnetic resonance imaging

Povijest MRI

Element	Živa bica
Hydrogen (H)	0.63
Sodium (Na)	0.00041
Phosphorus (P)	0.0024
Carbon (C)	0.094
Oxygen (O)	0.26
Calcium (Ca)	0.0022
Nitrogen (N)	0.015



ZAKLJUČAK

Princip je isti... Rezultat drugačiji...

