

NMR

László Smeller

Benennungen

- NMR = Nuclear Magnetic Resonance
Kernmagnetische Resonanz
- NMR Spektroskopie NMR Tomographie
- MRI=Magnetic Resonance Imaging
Magnetische Resonanzbildgebung
- MRT=Magnetische Resonanztomographie

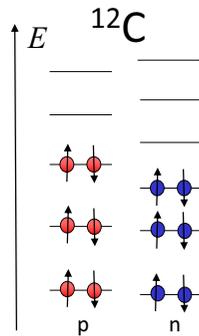
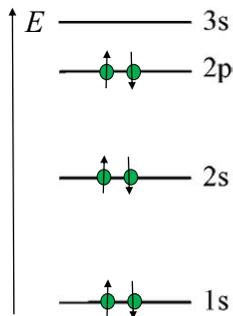
Spin

Spin (Spinquantenzahl) →

Bei Elektronen: $\frac{1}{2}$

Bei Nukleonen: Proton: $\frac{1}{2}$ Neutron: $\frac{1}{2}$

Schalen:



Für Kernspinresonanzverfahren geeignete Kerne

Die Kerne mit ungepaarter Protonen- oder
Neutronenzahl

^1H , ^2H , ^3H , ^3He , ^4He , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O ,
 ^{17}O , ^{19}F , ^{23}Na , ^{31}P ...

Meistens verwendete Kerne ($s = 1/2$)

Spin, magnetisches Moment

Spin → magnetisches Moment (μ) [J/T]

Elementarteilchen mit von null unterschiedlichem Spin weisen eigenes magnetisches Moment auf.

$$\mu = \gamma \hbar s$$

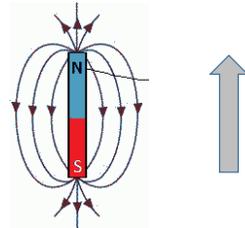
$$\hbar = h / (2\pi)$$

↑ spin

↑ Planksche Wirkungskonstante

giromagnetisches Verhältnis
Unterschiedlich für alle Elementarteilchen und Kerne

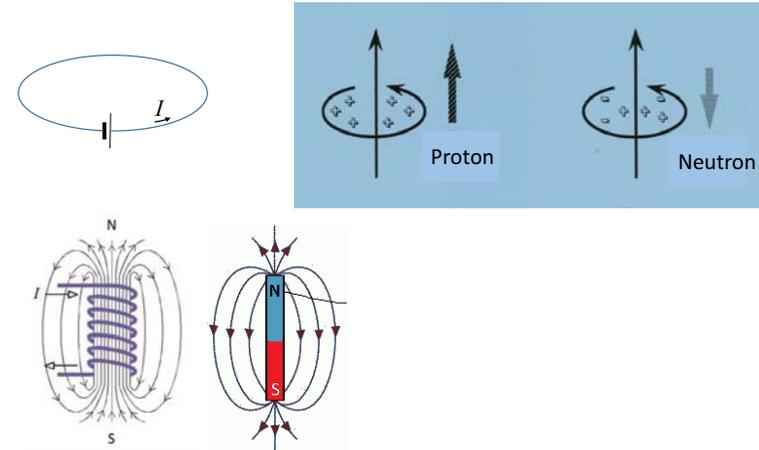
zB: $\gamma_{\text{Proton}} = 2,67 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$



Joule = SI Einheit der Energie
Tesla = SI Einheit des Magnetfeldes

Spin, magnetisches Moment

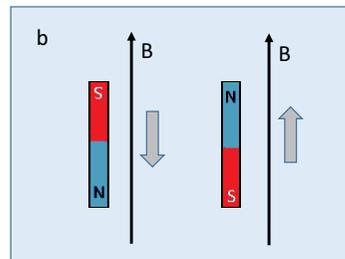
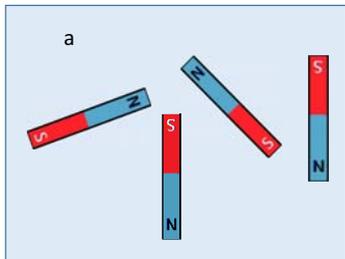
Naive Erklärung aus der klassischen Physik:



Zeemansche Aufspaltung

Teilchen mit einem Spin von $\pm \frac{1}{2}$

- Energiezustand:
- a.) ohne Magnetfeld — unabhängig vom Spinzustand
- b.) mit Magnetfeld: Aufspaltung des Energieniveaus — Zeemansche-Aufspaltung

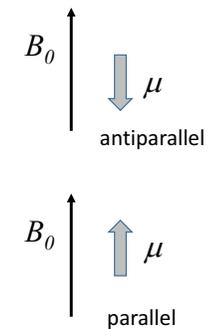
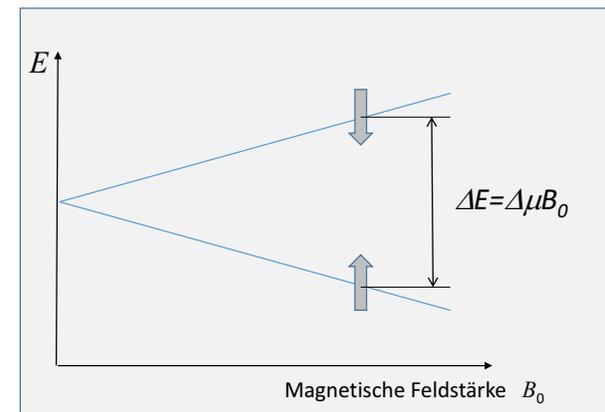


instabiler Zustand höhere Energie stabiler Zustand niedrigere Energie

Zeemansche Aufspaltung

Teilchen mit einem Spin von $\pm \frac{1}{2}$ (zB: Proton = H Atomkern ...)

- Energiezustände in einem Magnetfeld



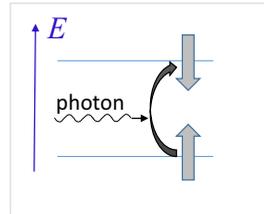
Zeemansche Aufspaltung

Teilchen mit einem Spin von $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \Delta s=1$

$$\Delta E = \Delta \mu B_0 = \gamma \hbar B_0$$

Photonen mit $E_{\text{photon}} = hf = \Delta E$ können Spinübergänge verursachen.

$$f = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$



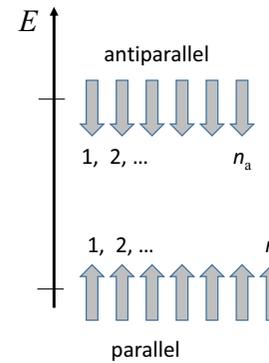
Bei $B_0=1\text{T}$ für ein Proton:

$$\Delta E = 2,8 \cdot 10^{-26} \text{ J } (= 1,75 \cdot 10^{-7} \text{ eV})$$

$$f = \Delta E/h = 2,8 \cdot 10^{-26} \text{ J} / 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 4,26 \cdot 10^7 \text{ Hz} = 42,6 \text{ MHz}$$

Radiowelle!

Boltzmannsche Verteilung



$$n_a/n_p = e^{-\Delta E/kT}$$

Bei $B = 0,6 \text{ T}$

$$\Delta E \approx 10^{-7} \text{ eV}$$

$$kT \approx 0,025 \text{ eV} \quad (\text{bei Körpertemp.})$$

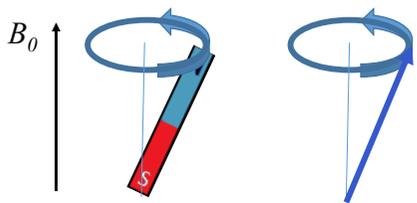
$$n_a \approx n_p$$

z.B.: wenn $n_a + n_p = 2\,000\,000$
dann $n_a - n_p = 4$

d.h.: 4 aus 2 000 000 Kerne sind nicht ausgeglichen

Klassische Beschreibung: Präzession

Präzession wegen des Drehmomentes



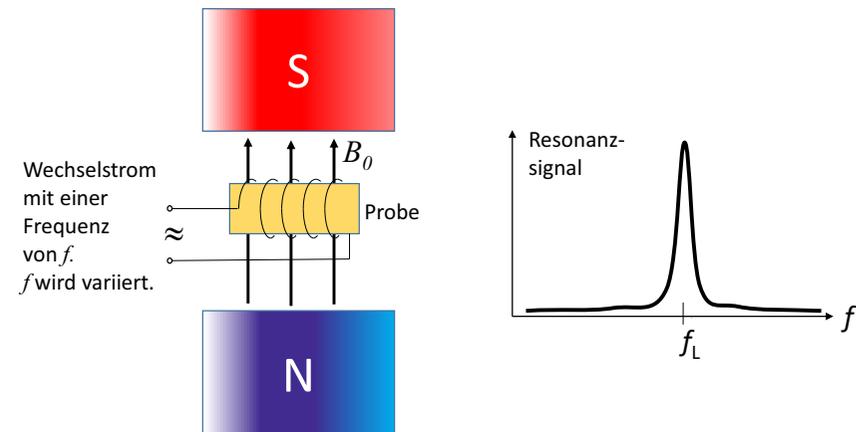
Frequenz der Präzession:

Larmor Frequenz

$$f_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

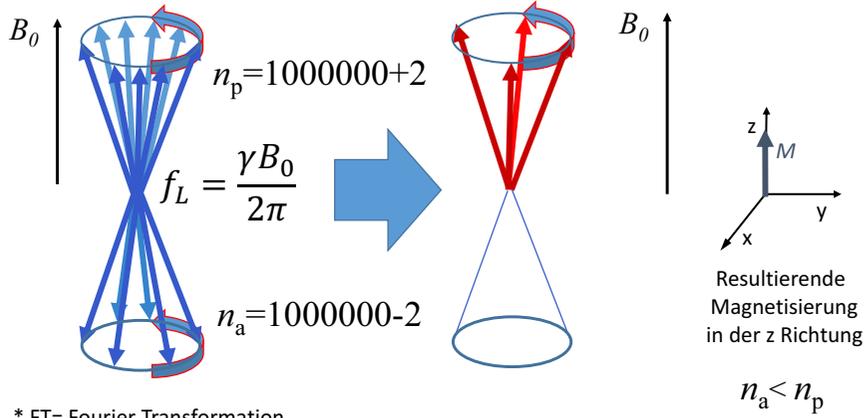
Resonanz mit dem äußeren Wechselmagnetfeld der zum Spinübergang angewandten Radiowelle

Konventionelle Messung der Kernresonanz



Moderne FT* Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

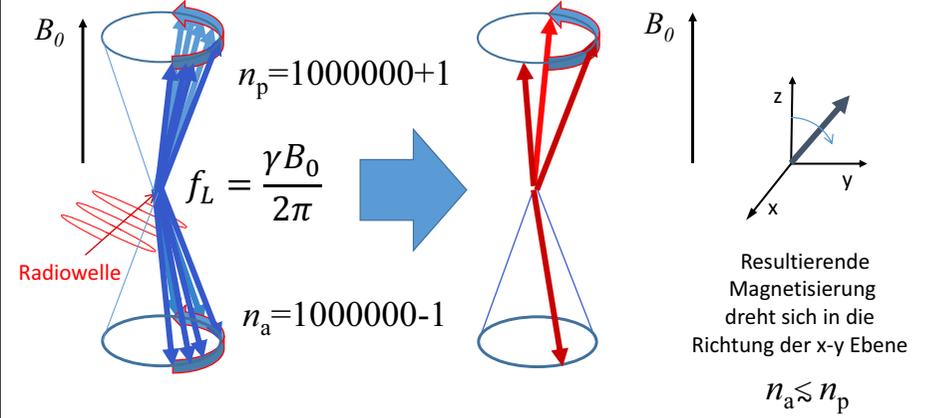
Eine Probe hat viele ($\approx 10^{23}$) Kerne die alle mit einer Larmor –Frequenz präzedieren.
Betrachten wir 2 000 000 Kerne:



* FT= Fourier Transformation

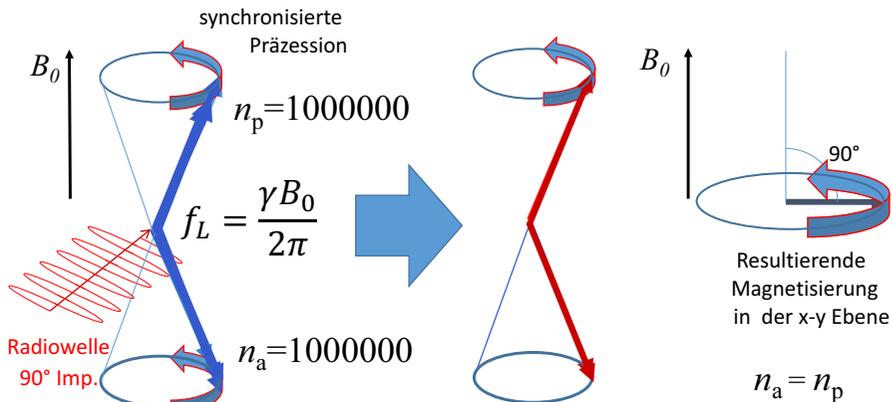
Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

Nach einer Bestrahlung aus Richtung x mit Radiowellen, deren Frequenz gleich mit f_L ist:

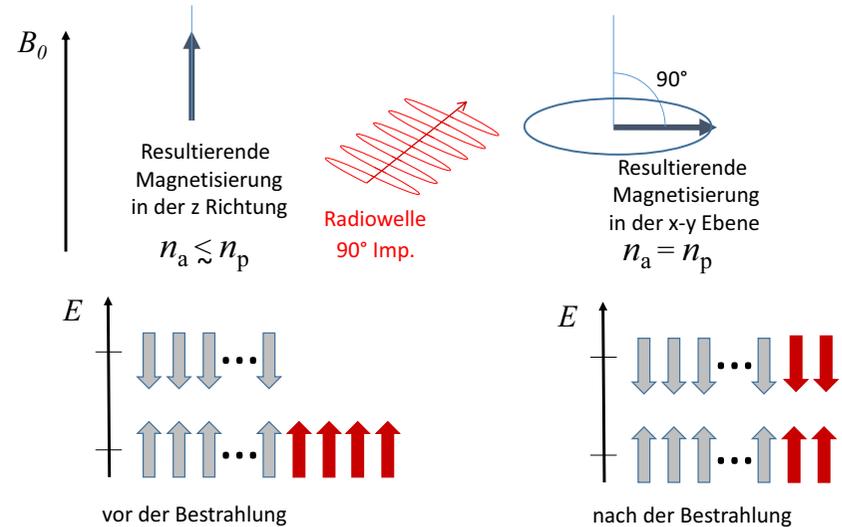


Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

Nach einer Bestrahlung aus Richtung x mit einem 90° Impuls:

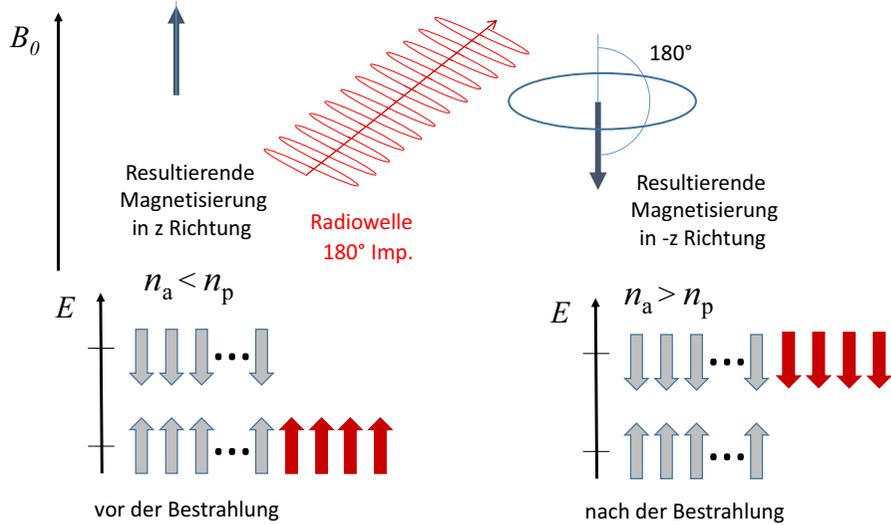


Was verursacht also der 90° Impuls zusammenfassend?



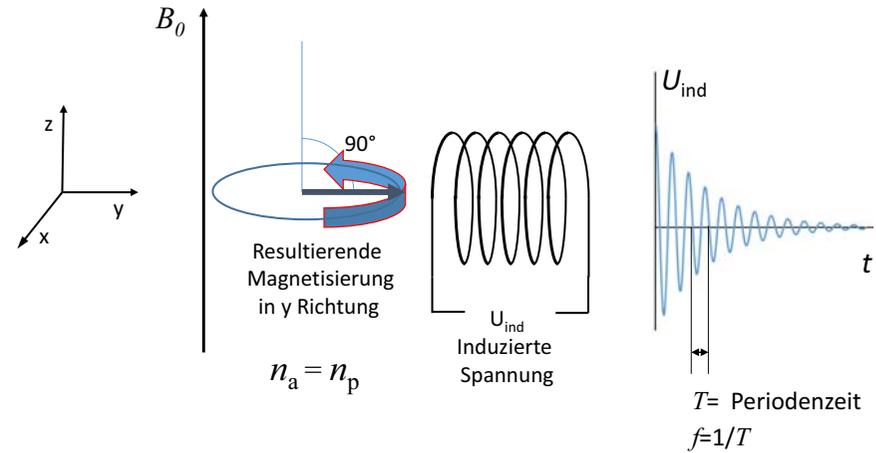
Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

Der 180° Impuls

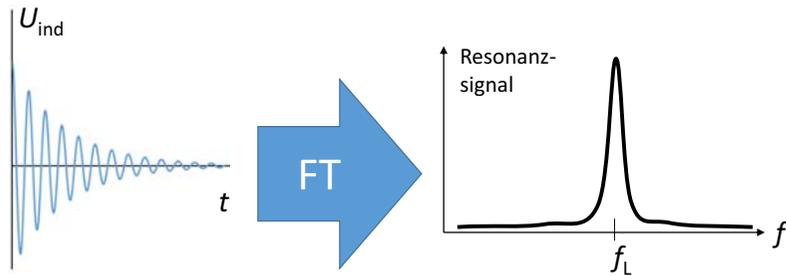


Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

Freier Induktionsabfall (Free Induction Decay: FID) nach einem 90° Impuls



Spektrum aus dem FID Signal



Fourier Transformation

NMR Spektroskopie

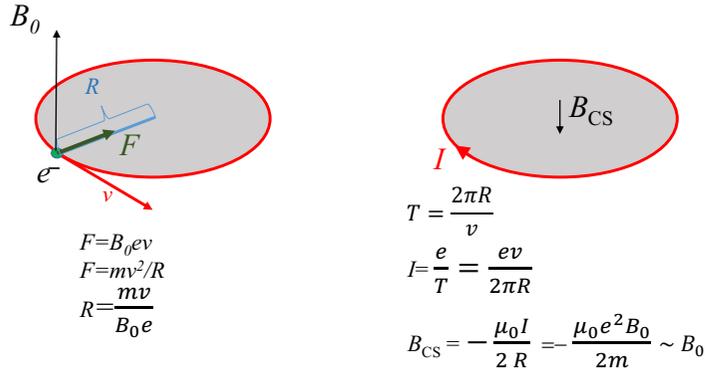
Wirksames Magnetfeld (B_{eff}) an einem Proton (H Atomkern) in einem Molekül ist unterschiedlich von B_0 wegen

- chemischer Abschirmung verursacht von der Elektronen (B_{CS})
- Wechselwirkung zwischen Protonen (B_{SC})
- ...

$$B_{eff} = B_0 + B_{CS} + B_{SC} + \dots = B_0(1 - \sigma)$$

Chemische Verschiebung: Lokales Magnetfeld

Ein Elektron im Magnetfeld bewegend verursacht ein eigenes Magnetfeld was gegen dem äußeren Magnetfeld wirkt (Abschirmung)



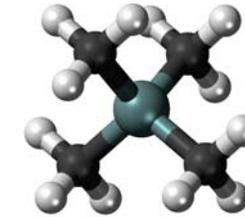
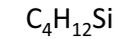
Chemische Verschiebung

Die Abschirmung hängt von der Elektronenstruktur ab.
Chemische Verschiebung gibt Information über der Molekülstruktur.

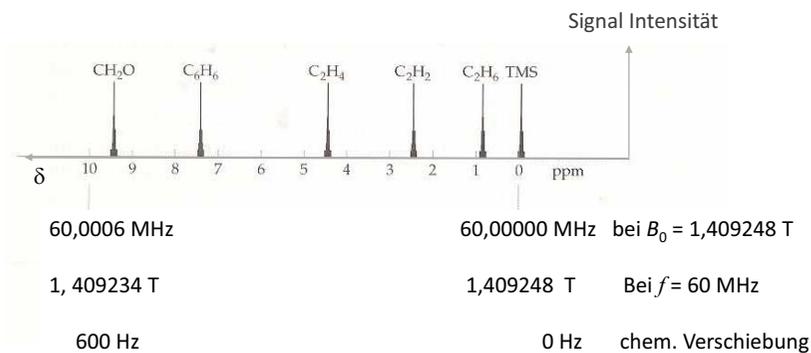
Abschirmung \Rightarrow vermindertes lokales Magnetfel
 \Rightarrow Larmor Frequenz nimmt ab.

Grössere Elektronendichte \Rightarrow Erhöhte Abschirmung

Referenzstoff: Tetramethylsilan



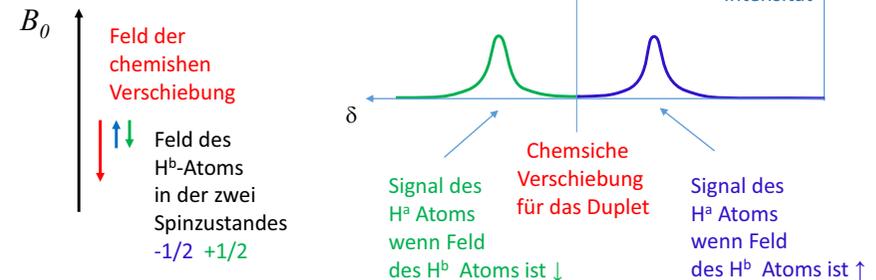
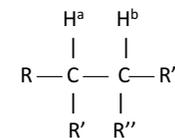
Das NMR-Spektrum



Chemische Verschiebung in ppm: $\delta = \frac{f_{H(Probe)} - f_{H(Standard)}}{f_{H(Standard)}} 10^6$

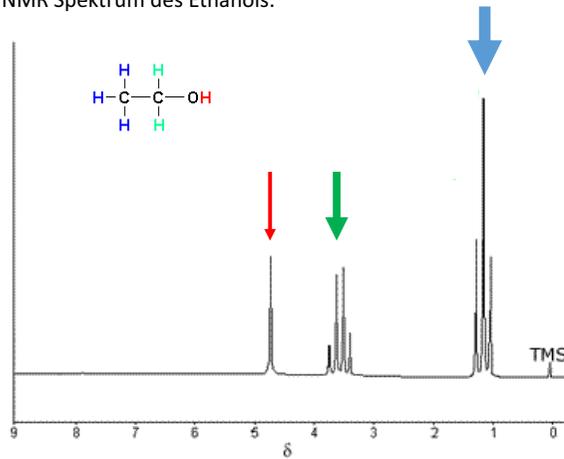
Spin-Spin Kopplung (*J-Kopplung*)

Wirkt durch kovalente Bindungen



Spin-spin Kopplung

Beispiel: NMR Spektrum des Ethanol:

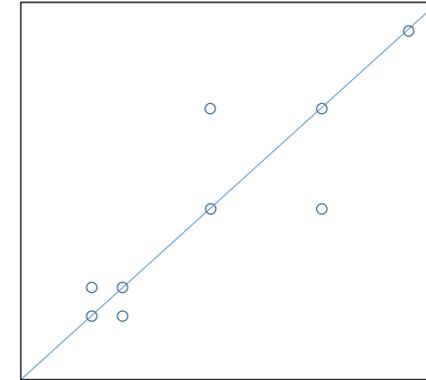


Mehrdimensionale NMR Spektroskopische Methoden

Allgemeine Informationen:

Intensität ist mit Hilfe der Niveaulinien dargestellt.

Diagonale Spitzen: Entsprechen zur 1D spektrum bei homonuklearen Spektrum



Mehrdimensionale NMR Spektroskopische Methoden

COSY (engl. correlation spectroscopy)

-Homonuklear

-Heteronuklear

Misst die skalare Kopplung (miteinander verbundene Atome)

NOESY (engl. nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy)

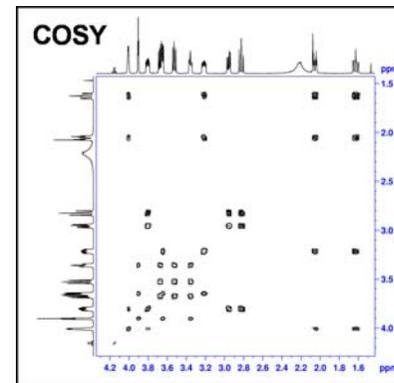
Das Signal zeigt räumlich benachbarte Kerne wenn sie nicht skalar miteinander koppeln (d.h. nicht mit chemische Bindung gebunden sind).

HSQC (engl. heteronuclear single quantum coherence)

Das Signal zeigt die direkt aneinander gebundene Atome

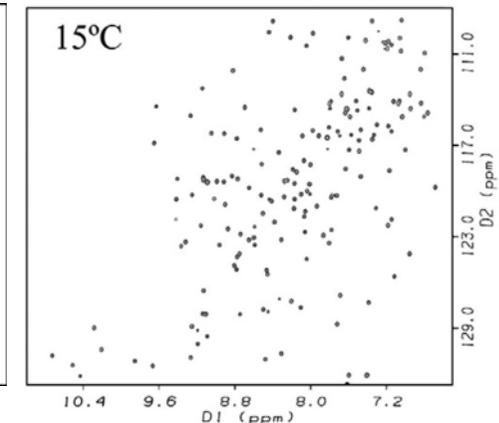
...

Beispiele



Quelle: Wikipedia

Lysozyme HMQC Spektrum



Quelle: K. Akasaka et al. / Archives of Biochemistry and Biophysics 531 (2013) 110-115