

Műszeres analitika II. (TKBE0532)

7. előadás NMR spektroszkópia

Dr. András Melinda

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológiai Kar
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék



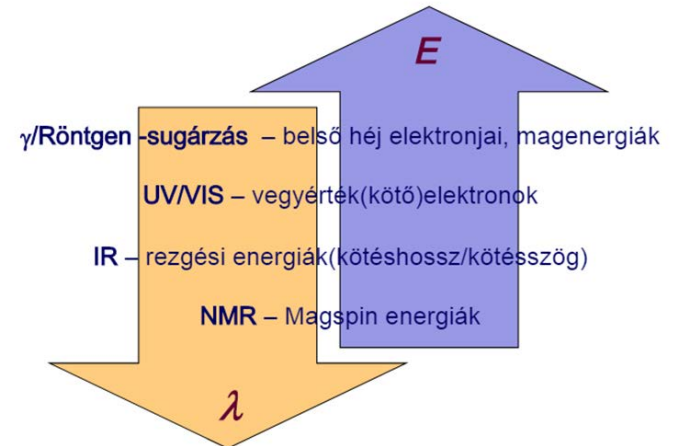
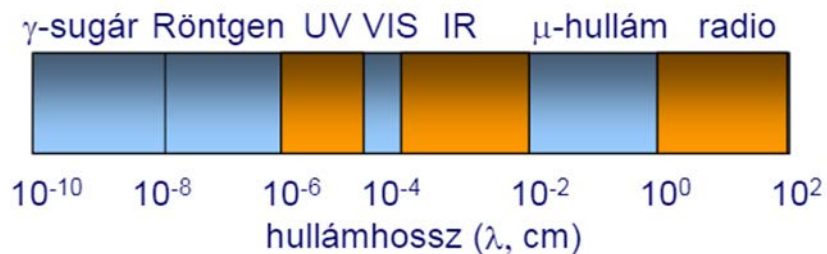
NMR, Nuclear Magnetic Resonance, Mágneses magrezonancia spektroszkópia

Mit jelent az, hogy NMR spektroszkópia ?

- Mit jelent az, hogy NMR ?
- N_{uclear}
- M_{magnetic}
- R_{esonance}
- Mit jelent az, hogy spektroszkópia ?

Az anyag (minta, vizsgált molekula) és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatását vizsgáljuk.

Az elektromágneses sugárzás típusai :



NMR, Nuclear Magnetic Resonance, Mágneses magrezonancia spektroszkópia

- Atommagok és a rádiófrekvenciás elektromágneses sugárzás ($\lambda = 1-1000$ cm) kölcsönhatása mágneses térben.
- Szerkezetvizsgáló módszer.



NMR-aktív magok spinkvantumszáma (I) $\neq 0$

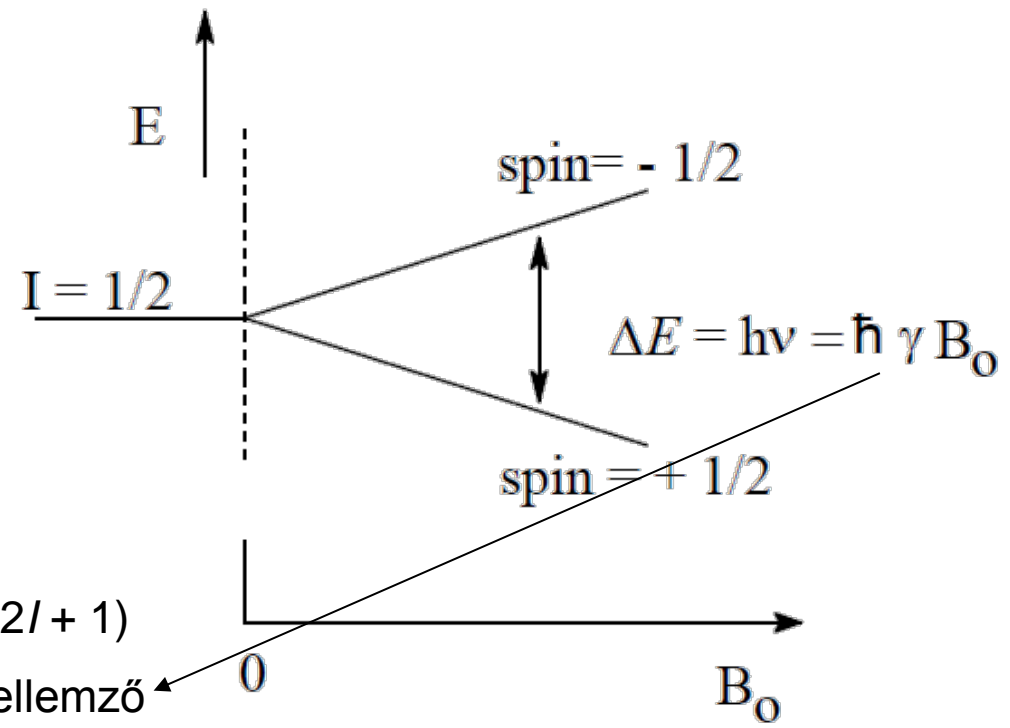
Az atommagok csoportosítása:

- Páros tömegszám és rendszám; $I = 0$ (^{12}C , ^{16}O)
(protonok és neutronok száma is páros)
- **Páros tömegszám és páratlan rendszám:**
 $I =$ egész szám (^{14}N , ^2H , ^{10}B)
(protonok és neutronok száma is páratlan)
- **Páratlan tömegszám:**
 $I =$ tört szám (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P)
(vagy a protonok vagy a neutronok száma páratlan)

NMR, Zeeman felhasadás

NMR-aktív magok: parányi mágnesek, külső mágneses tér nélkül tetszőleges irányban állnak, az atomi energiaszintek megegyeznek (degeneráltak).

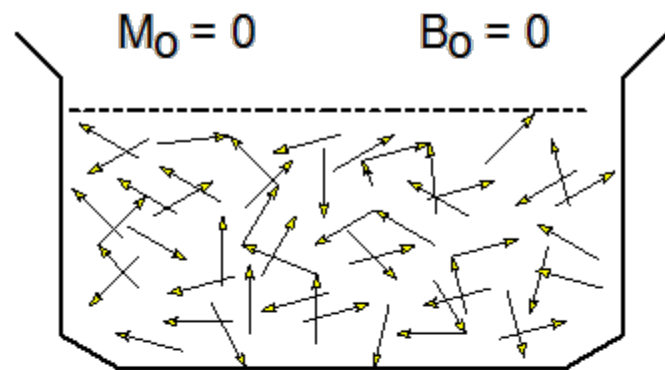
Külső mágneses tér hatására megszűnik a rendezetlenség, degenerált energiaszintek felhasadnak (Zeeman-felhasadás) és a köztük kialakuló ΔE egyenesen arányos a mágneses térerősséggel



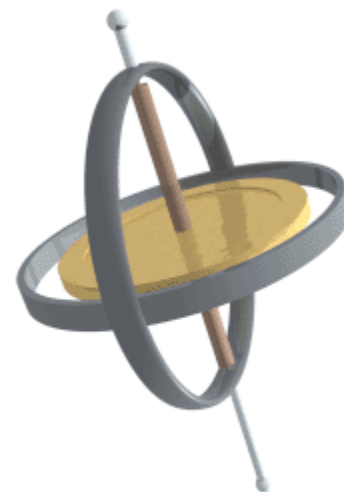
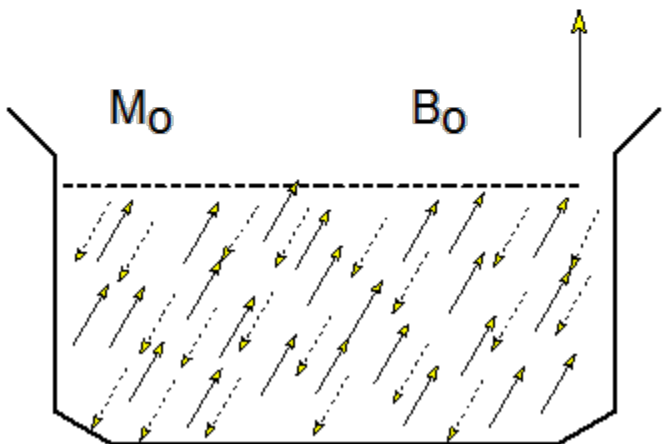
A lehetséges orientációk száma: $N = (2I + 1)$

γ : giromágneses hányados, atommagra jellemző

NMR, Larmor-processzió



Külső mágneses térben az atommagok saját tengelyük körül és egy kúppalást mentén is forognak = precesszálnak (Isd.: bűgőcsiga, Föld).



A precesszió frekvenciája = Zeeman-átmenethez szükséges frekvenciájával. = Zeeman-gerjesztés

NMR, energiaszintek betöltöttsége

- Leggyakrabban mért NMR-aktív izotópok:
 ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{77}Se
- Erős mágneses mezőben, nagy giromágneses hányadosú magok mérhetőek jobban (^1H -NMR).
- Az érzékenységet a természetes izotópgyakoriság is befolyásolja.

pl. ^1H előfordulása 99,98%; ^{13}C előfordulása 1,07%

$$\gamma^{13\text{C}} = 6,728 \text{ rad / G}$$

$$\gamma^{1\text{H}} = 26,753 \text{ rad / G}$$

^{13}C mérés 64-szer érzéketlenebb a giromágneses tényező értéke miatt

- Amennyiben a természetes előfordulást ^{13}C (~1%) is számbavesszük, 6400 –szer kevésbé érzékeny

NMR, árnyékolás

- Az atommag NMR-frekvenciáját a mag giromágneses hányadosa és a ráható külső mágneses mező határozza meg.
- A külső mágneses mezőn kívül, minden egyes mag 'megérzi' azt a kémiai (elektron)környezetet, amely módosítja a körülötte kialakuló lokális mágneses teret (=árnyékolás) és ezáltal a frekvenciát

A kémia eltolódás bevezetése az árnyékolási tényező alapján:

Ha egy molekulán belül több olyan atommag van, melyek különböző mértékben vannak körülvéve elektronokkal, akkor a spektrumban minden ilyen mag különböző helyen jelenik meg.

NMR, kémiai eltolódás

A kémiai eltolódás (δ) a vizsgált proton rezonanciafrekvenciájának (ν) az elektronegativitás szerkezetétől, ill. az azt meghatározó kémiai szerkezettől függő változása ppm-ben kifejezve.

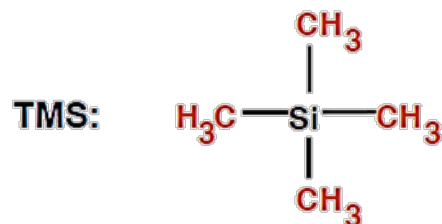
ν_{ref} : TMS protonjainak frekvenciája

- Abszolút árnyékolás mérése nehézségekbe ütközik ('csupasz' magra vonatkoztatott).
- **Relatív skálát** használunk: a minta rezonanciajelét egy belső referencia vegyület jeléhez viszonyítjuk.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \text{ ppm (parts per million, milliomodrász)}$$

($\nu_{\text{ref}} \approx \nu_0$ spektrométer frekvencia)

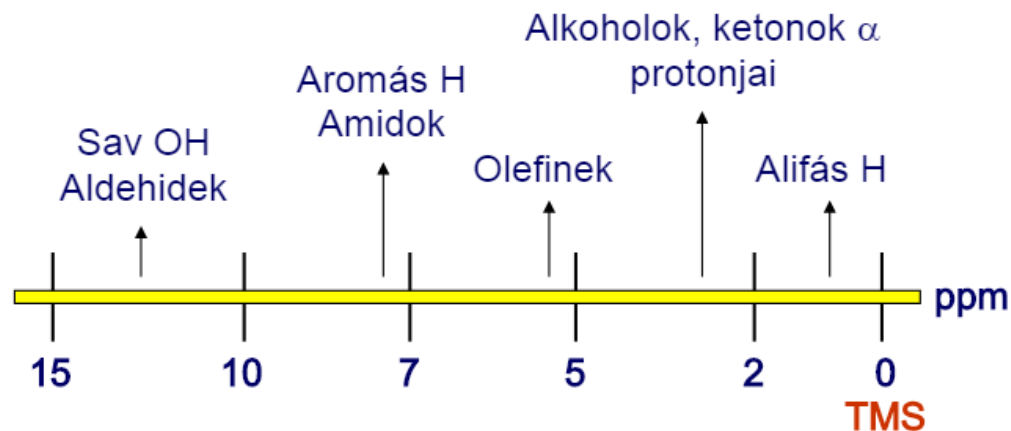
- A skála előnye: B_0 -tól független, így a különböző spektrométereken mért eredmények összehasonlíthatók. $\delta = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma)10^6$
- Általános belső standard - **tetrametilszilán (TMS)**
oldható a legtöbb oldószerben, semleges (inert), könnyen eltávolítható (illékony)
- 12 ekvivalens ^1H



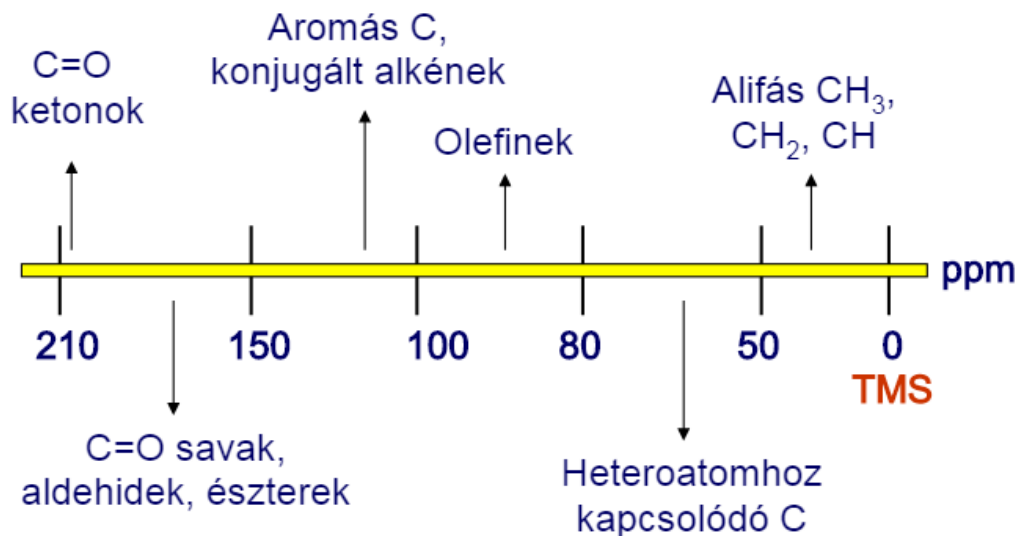
NMR, kémiai eltolódás skálák

Adott funkciós csoportra jellemző → Minőségi jellemző

- ^1H , ~ 15 ppm:

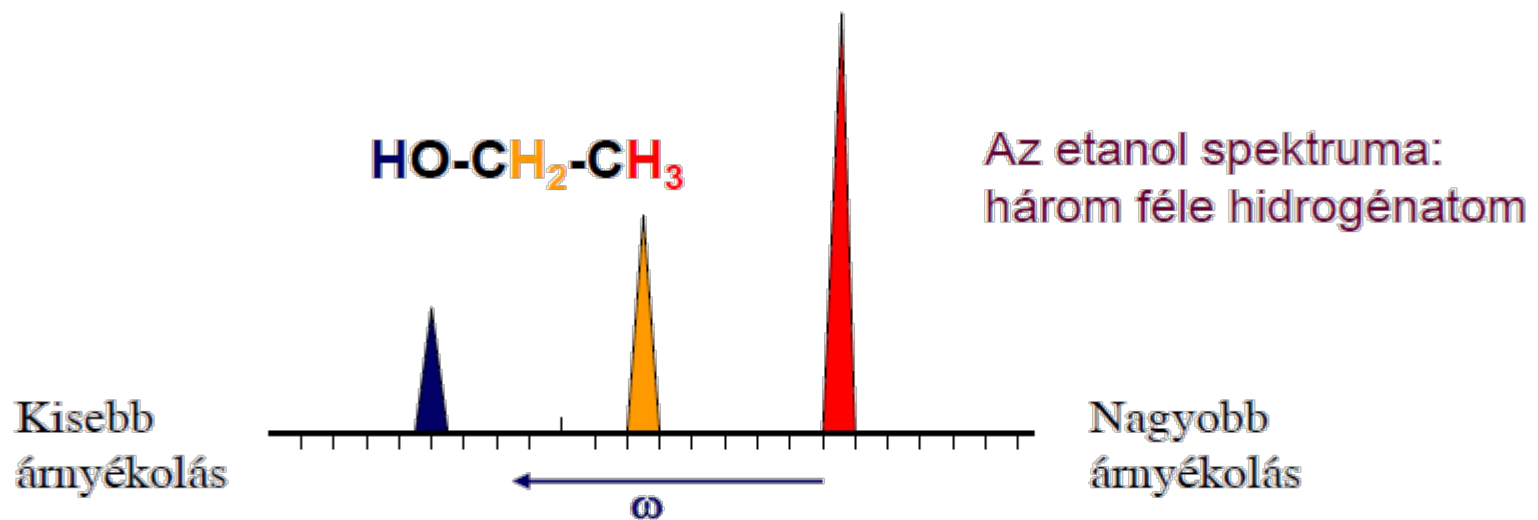


- ^{13}C , ~ 220 ppm:



NMR, kémiai eltolódás

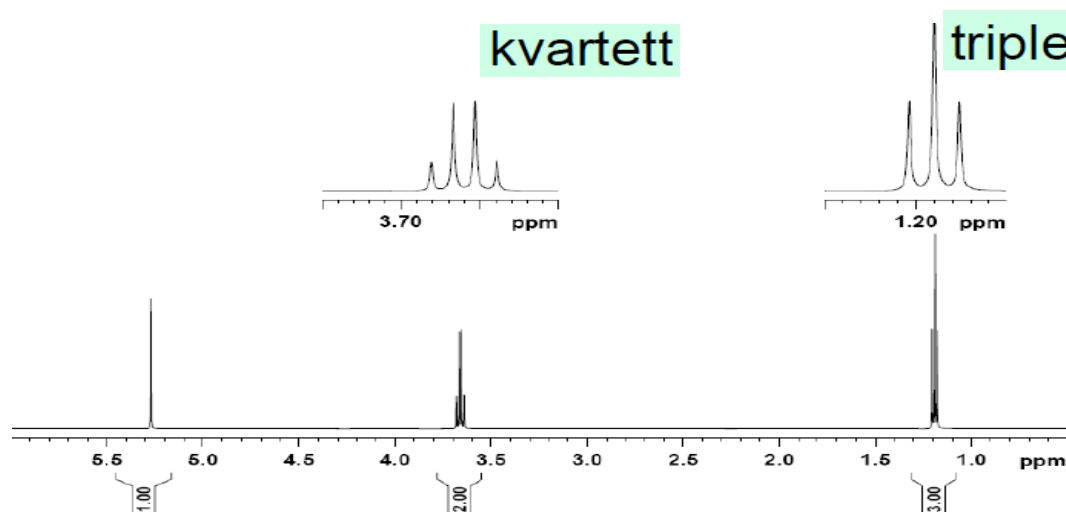
- Kémiai eltolódás értéke → adott atom kémiai környezete
 - Ekvivalens magok ugyanott adnak jelet (jelcsoportot)
 - CH_4 : 1 jel CH_3CH_3 : 1 jel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$: 2 jel
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: 3 jel CH_3COCH_3 : 1 jel



- Az egyes jelek integráljának egymáshoz viszonyított aránya → hány ekvivalens magtól származik
 - pl.: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$: 2 jelének aránya 3/1 CH_3/CH_2
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: 3 jelének aránya 3/2/1 $\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{OH}$

NMR, spin-spin csatolás

- Egymáshoz közeli (tipikusan 3 kötésnél nem távolabbi) NMR-aktív magok egymással kölcsönhatásba lépnek = csatolnak egymással (spin-spin csatolás).
- Az adott atommag jele felhasad a szomszédos mágneses magoktól, jelcsoportok (multiplettek) jönnek létre.
- Általános szabály: n db ekvivalens csatoló mag (ha $I = \frac{1}{2}$) $n+1$ felé hasít.
- Spinek csatolása alakítja ki a spektrum finomszerkezetét.

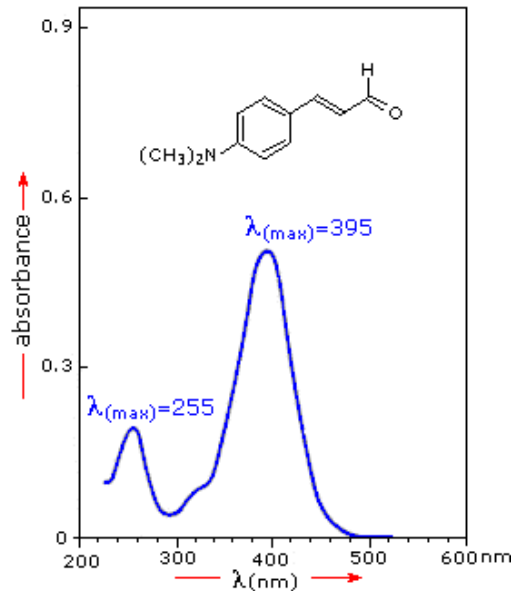


pl. etenol esetén a $-\text{CH}_2$ csoport jelét a CH_3 négy jelre hasítja (kvartett), a $-\text{CH}_3$ csoport jelét a szomszédos CH_2 csop. három jelre hasítja (triplett)

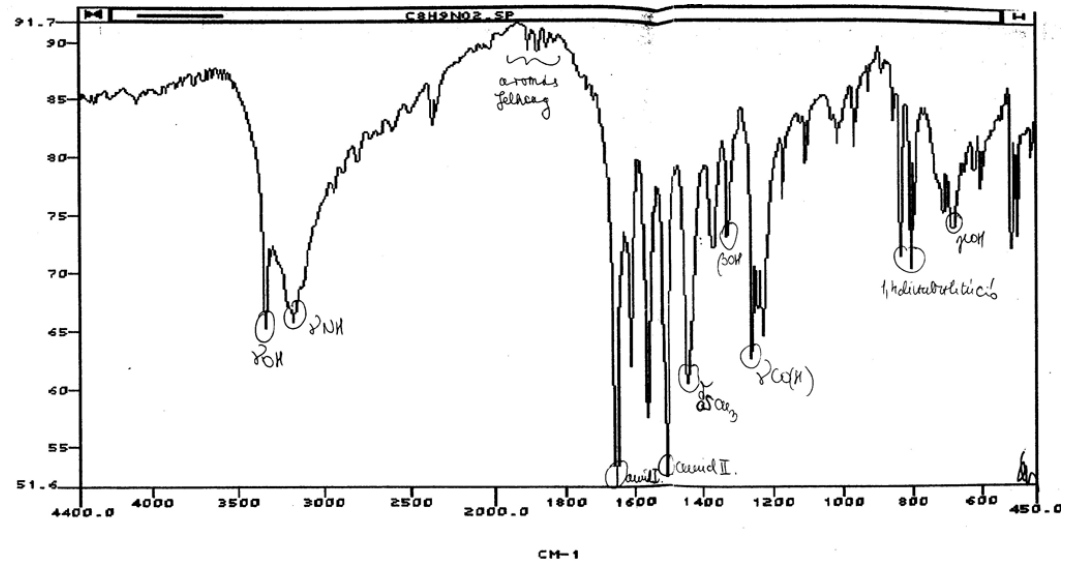
Spektrum, NMR spektrum

Hullámhossz, hullámszám, frekvencia függvényében ábrázolt analitikai jel (intenzitás vagy abszorbancia)

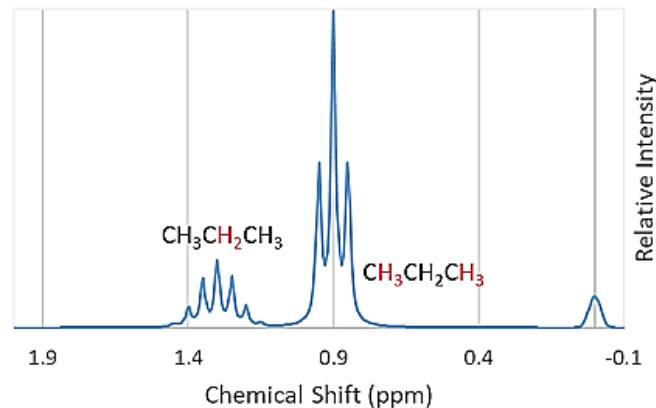
UV spektrum



IR spektrum



NMR spektrum



Spektrumot meghatározó tényezők:

- Kémiai **eltolódás** és **csatolás** alapján (mag rezonanciafrekvenciája) határozzuk meg atomcsoportok szerkezetét. → Kvalitatív információ
- NMR csúcs intenzitása arányos a mintában lévő mágneses magok számával → Kvantitatív információ

Az NMR-technika érzékenysége kicsi → mennyiségi meghatározásra sokkal korlátozottabban alkalmas!

Érzékenység javítása:

- nagyobb mágnesek (nagyobb térerő → nagyobb ΔE)
- készülékek teljesítményének növelése
- digitális elektronika
- FT alkalmazása
- mérőfejek fejlesztése

NMR információk

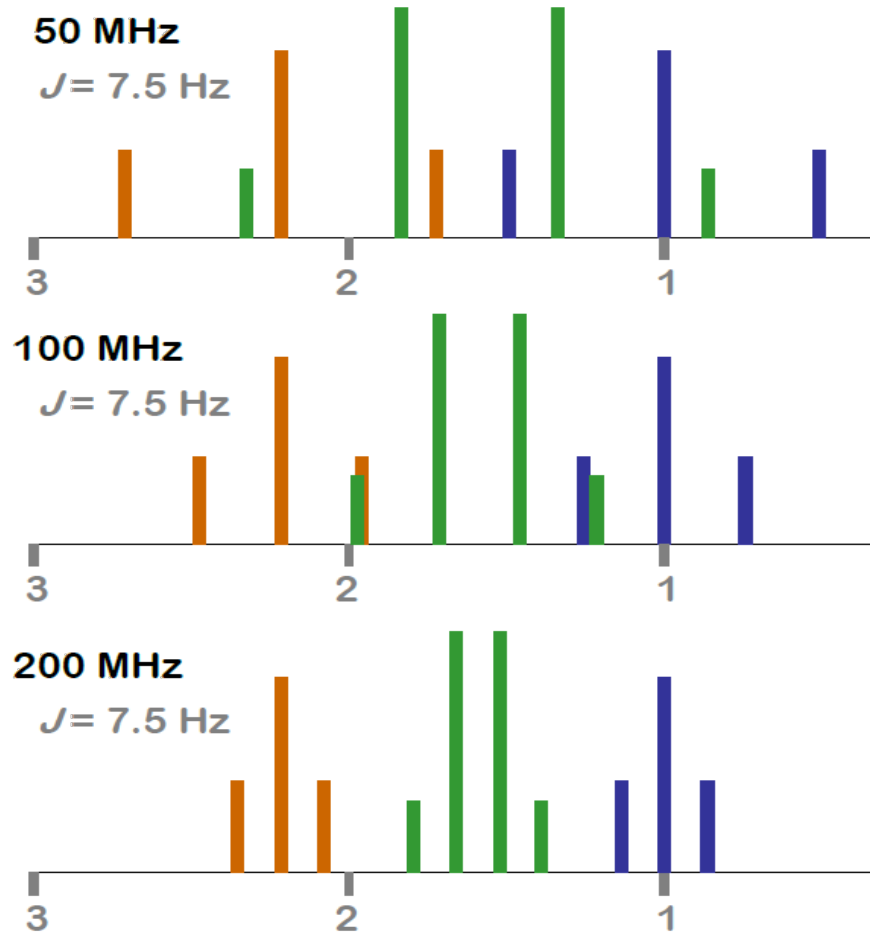
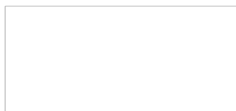
Érzékenység javítása:

- nagyobb mágnesek (nagyobb térerő \rightarrow nagyobb ΔE)

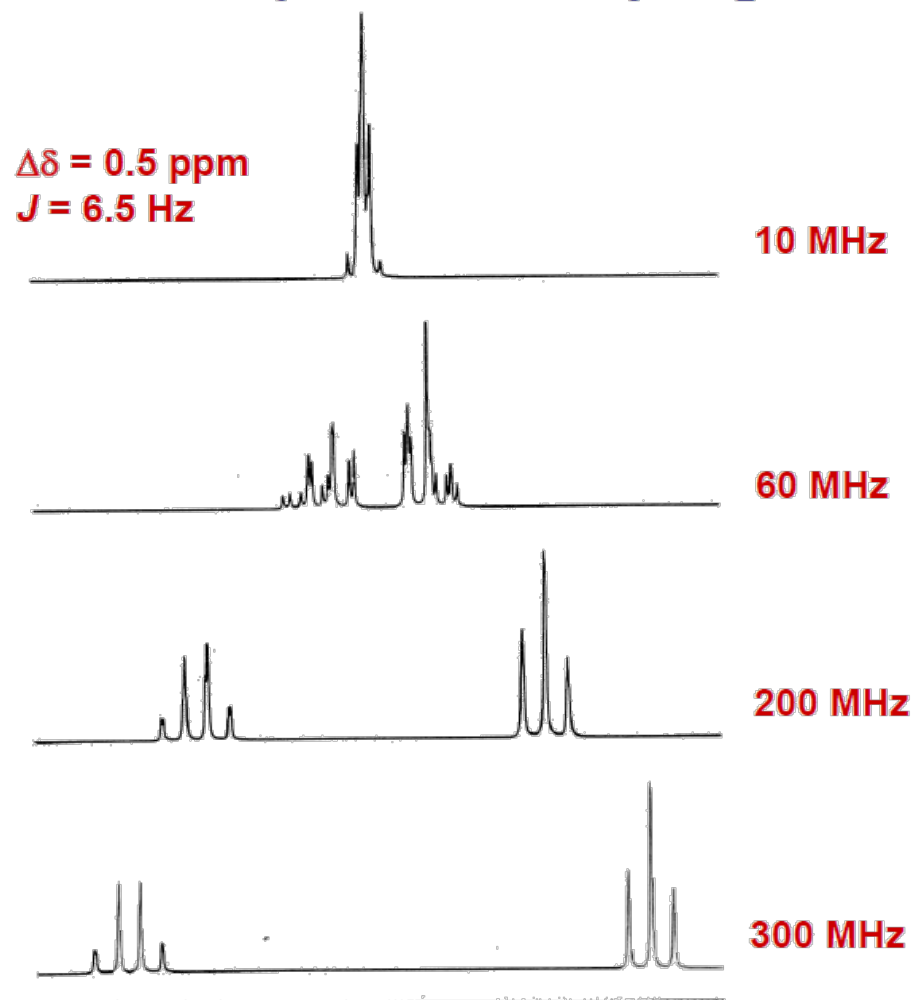
Miért jó a nagyobb térerő?

A spektrumok egyszerűsödnek

A jelek átfedése megszűnik



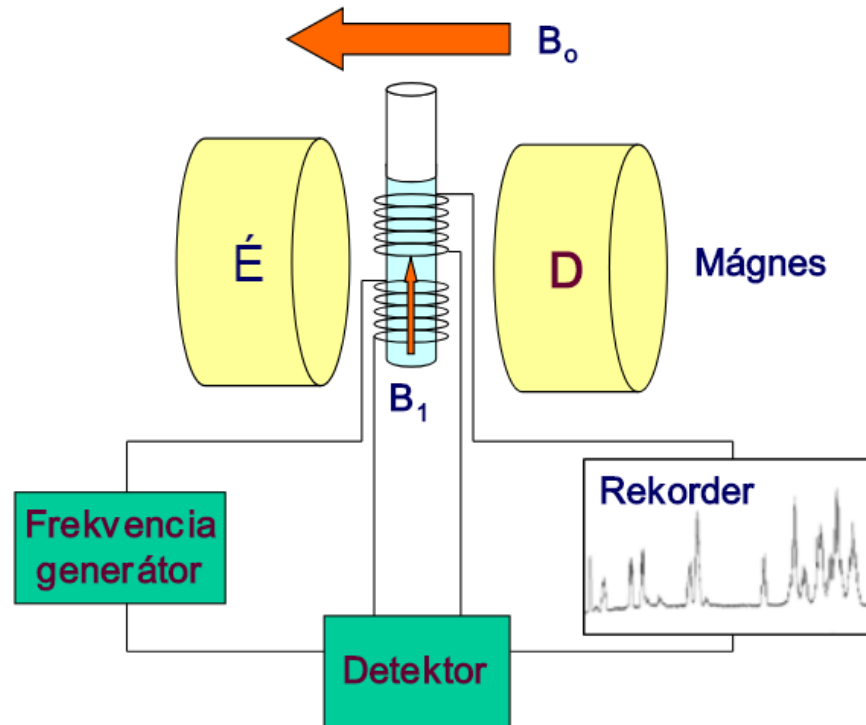
^1H NMR spektrum B_0 függése: $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -csoport



^1H magokra a jelenleg ismeretes mágnesek (2.35 – 22.31T) esetén a rezonanciafrekvencia 100 és 950 MHz között van

NMR spektrométer

- Az NMR spektrométer alapvetően egy nagy és drága FM rádió.



- **Mágnes** - Ma döntően szupravezető mágnesek.
- **Frekvenciagenerátor** – Előállítja az ω_0 frekvenciát, amely a B_1 teret indukálja. CW és pulzustechnika.
- **Detektor** - érzékeli a mágnesezettséget az $\langle xy \rangle$ síkban
- **Recorder** - XY plotter, oszcilloszkóp, számítógép, stb

- Szerkezeti kémia
 - Szerves kémia: Minőségi analízis. Új vegyületek szerkezetvizsgálata. Enantiomer tisztaság vizsgálata.
 - Természetes vegyületek szerkezetvizsgálata..
 - Metabolitok vizsgálata
- Fizikai-kémiai vizsgálatok
 - Gazda-vendég kölcsönhatások.
 - Reakciókinetika
- Makromolekulák háromdimenziós szerkezete
 - Peptidek, fehérjék, enzimek
 - DNS/RNS, DNS/RNS komplexek
 - Poliszaharidok
- Gyógyszerkutató
 - Receptor kötődési vizsgálatok
- Orvostudomány: diagnosztika
 - Magnetic Resonance Imaging (MRI)

MRI, Nuclear Magnetic Resonance Imaging

Mágneses Magrezonancia Képképzés

- orvosi diagnosztikában használják a test szerkezetének leképezéséhez
- jobb a kontrasztfelbontó képessége a lágy szövetek területein a CT-nél
- strukturális MRI vizsgálat (sMRI) mellett ún. funkcionális mágneses rezonanciavizsgálat (fMRI) is, amellyel a vizsgált szervek működéséről nyerhető információ



MRI készülék



fej MRI képe