

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego - wprowadzenie

Streszczenie

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego jest jedną z technik spektroskopii absorpcyjnej mającej zastosowanie w chemii, biologii oraz medycynie. W technice tej wykorzystywane są naturalne właściwości magnetyczne jąder atomowych, które dzięki zewnętrznemu działaniu pozwalają określić strukturę, ułożenie przestrzenne oraz pewne właściwości badanych cząstek, bądź obiektów.

Słowa kluczowe: NMR, MRI, spektroskopia absorpcyjna, magnetyczny rezonans jądrowy, spin, zewnętrzne pole magnetyczne, przesunięcie chemiczne, spektrometr NMR.

Wprowadzenie

Spektroskopia magnetycznego rezonansu Jądrowego (ang. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy), jest jedną z najczęściej stosowanych obecnie technik spektroskopii absorpcyjnej w chemii, biochemii oraz medycynie. W chemii organicznej metoda ta umożliwia określenie struktury badanego związku poprzez identyfikację położenia atomów. Rejestrowana absorpcja zależy od właściwości jąder atomowych wchodzących w skład cząsteczki. Otrzymywane widma NMR przedstawiają intensywność sygnałów w funkcji natężenia pola magnetycznego.

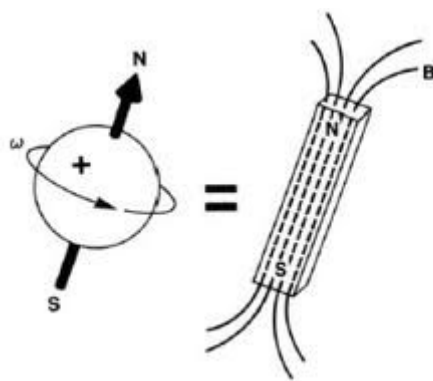
Podobnie w biochemii wykorzystuje się metodę rezonansu jądrowo-magnetycznego, która pozwala oznaczyć zawartość wody i suchej substancji w produktach spożywczych.



Rysunek 1. Spektrometr MRI stosowany w tomografii mózgu [1].

Natomiast w medycynie zjawisko rezonansu magnetycznego stosuje się w ramach jednej z technik tomograficznych MRI (ang. Magnetic Resonance Imaging), zaś rzadziej MRT (ang. Magnetic Resonance Tomography)(Rys. 1).

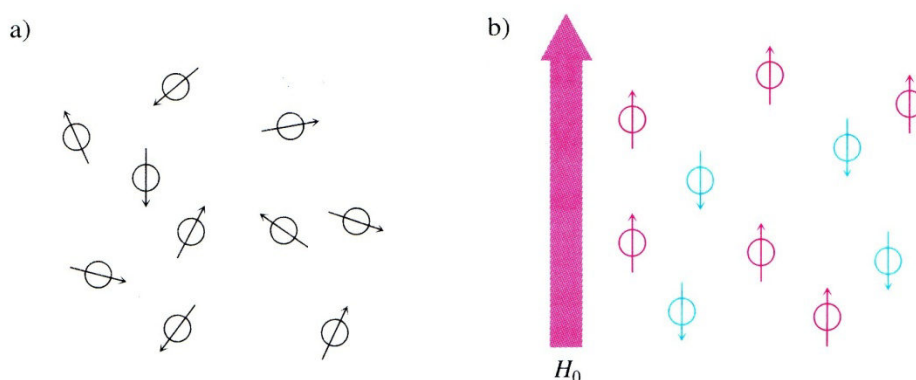
W celu wyjaśnienia podstaw technik spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego należały ograniczyć się do zagadnień o małej złożoności z zakresu chemii organicznej.



Rysunek 2. Dipol magnetyczny jądra atomowego [2].

Atom pierwiastka jest dipolem magnetycznym, gdyż posiada dwubiegunowe pole magnetyczne wywołane ruchem obdarzonej ładunkiem kuli, wirującej z pewnym momentem pędu ω (Rys. 2).

Otrzymany w ten sposób dipol zorientowany jest wzdłuż osi jądra. Moment pędu wirującego ładunku to tzw. spin. Spin definiuje kwantowa liczba spinowa $I = 0, \frac{1}{2}, 1, 1\frac{1}{2}$ itd., przy czym, gdy $I = 0$, to mamy brak spinu. Liczba spinowa (I) określa liczbę orientacji jakie może przybrać jądro w zewnętrznym polu magnetycznym ($2I+1$). Moment magnetyczny jądra (μ), jest podstawowy parametrem w NMR i definiuje dipol magnetyczny powstały w wyniku istnienia spinu (wirowania) jądra. Jądra atomowe o $I = \frac{1}{2}$ (^1H , ^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P ,) mają sferyczny rozkład ładunku i w zewnętrznym polu magnetycznym przyjmują dwa ustawienia $+\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$ są to tzw. jądra magnetyczne.

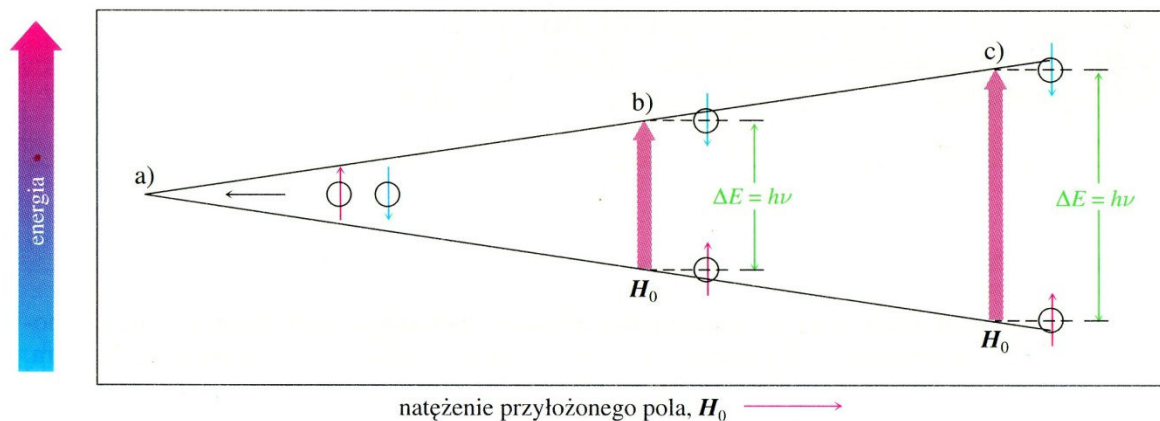


Rysunek 3. Zachowanie się spinów jądrowych bez zewnętrznego pola magnetycznego H_0 (a) w obecności zewnętrznego pola magnetycznego H_0 (b) [3].

Spiny jądrowe są nieuporządkowane przy nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. Natomiast w zewnętrznym polu magnetycznym przyjmują specyficzną uporządkowaną orientację (Rys. 3). Niektóre spiny są zorientowane równoległe do linii zewnętrznego pola magnetycznego (kolor czerwony), podczas gdy inne zorientowane są antyrównoległe (kolor niebieski). Spiny te są w stanie energetycznym o wyższej energii.

Istniejąca różnica energii pomiędzy poziomami energetycznymi spinów jądrowych (ΔE) jest funkcją natężenia zewnętrznego pola magnetycznego (Rys. 4). Absorpcja energii promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości ν powoduje przejście jądra z niższego poziomu

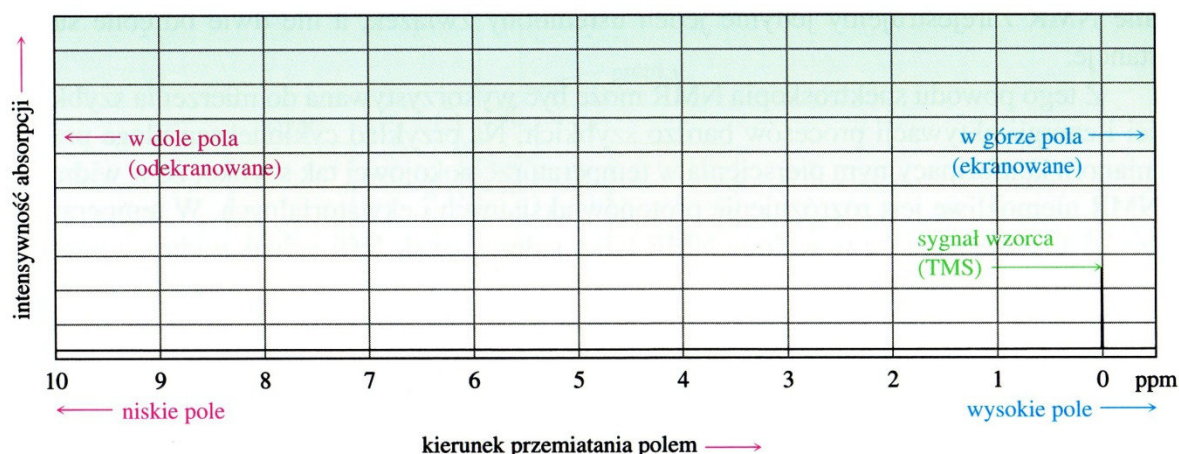
energetycznego na poziom wyższy. Różnica energetyczna pomiędzy spinem równoległym i antyrównoległym zmienia się w zależności od przyłożonego pola magnetycznego. Natężenie zewnętrznego pola magnetycznego H_0 jest tylko jedną składową pola magnetycznego działającego na jądro atomowe i nosi nazwę pola zewnętrznego ($H_{\text{zewnętrzne}}$).



Rysunek 4. Stany energii spinów bez zewnętrznego pola magnetycznego (a), stany spinów są różne w zewnętrznym polu magnetycznym (b), przy $\nu = 60 \text{ MHz}$, $\Delta E = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [3].

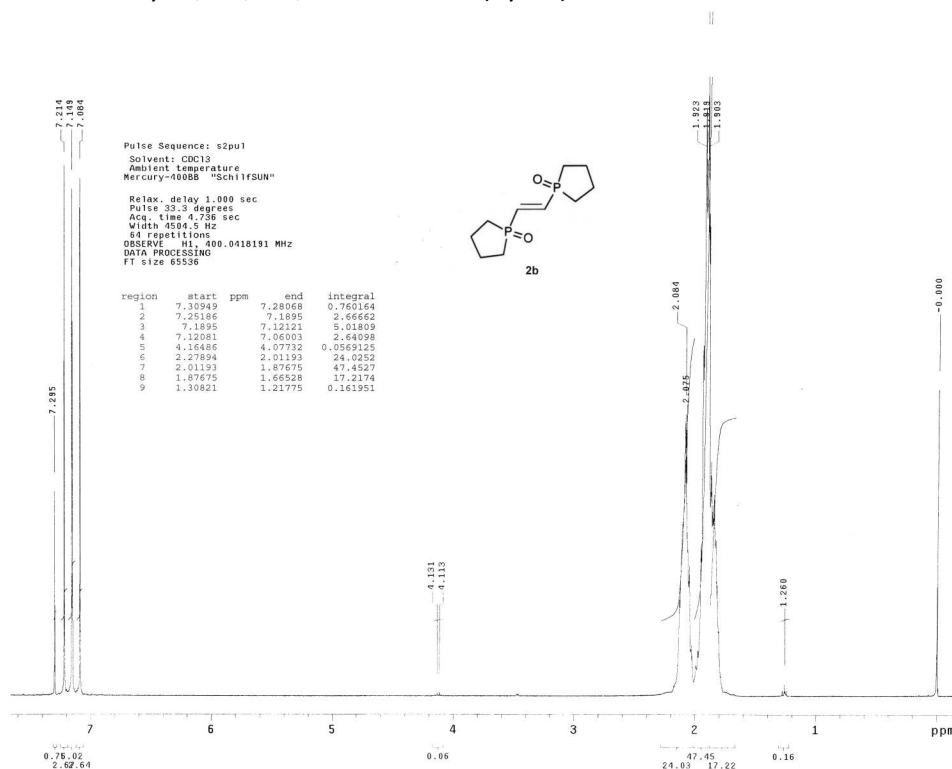
Na jądro atomowe działa jeszcze pole magnetyczne wytworzone od obecności elektronów tworzących własne pole przeciwnie skierowane do zewnętrznego (H_{lokalne}). Wypadkowa obu czynników nazywana jest efektywnym polem magnetycznym ($H_{\text{ef.}}$). Natomiast całe zjawisko nosi nazwę „ekranowania” (przysłaniania) jąder atomowych przed zewnętrznym polem magnetycznym. Wielkość pochłoniętej energii w funkcji natężenie pola ($H_{\text{ef.}}$) nazywane jest przesunięciem chemicznym (δ). Parametr ten określa położenie otrzymanego na widmie NMR sygnału względem wzorca TMS (tetrametylosilan).

Jednostką przesunięcia chemicznego jest ppm (1 ppm - part per milion) jedna milionowa częstotliwości roboczej spektrometru. Jeżeli pracuje on przy 60 MHz, to 1 ppm = 60 Hz. Natomiast skala przesunięcia chemicznego zawiera się zwykle w zakresie 10-0 ppm (Rys. 5).



Rysunek 5. Widmo NMR z charakterystycznymi polami ekranowania, TMS jest wykorzystywany jako wzorec do kalibracji widma [3].

Widma otrzymywane w technice NMR wykonywane są najczęściej dla związków zawierających w swej strukturze atomy ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F a także ^{31}P (Rys. 6).



Rysunek 6. Widmo ^1H NMR wykonane dla ditlenku (E)-eteno-1,2-diylodi(fosfolanu). W zakresie powyżej 7 ppm widoczne sygnały od dwóch protonów wiązania podwójnego, w zakresie 2 ppm widoczne sygnały od szesnastu protonów pierścieni fosfolenowych [4].



Rysunek 7. Spektrometr NMR. Cienkościenna probówka szklana zawierająca roztwór badanej substancji umieszczana jest wewnątrz pomiędzy magnesami i poddawana jest działaniu promieniowania radiowego (RF) [5].

Urządzeniem generującym widma NMR jest spektrometr NMR, który wymaga zachowania ścisłych warunków eksploatacji (Rys. 7). Mowa tu zwłaszcza o potrzebie ciągłych dostaw chłodziwa w celu utrzymania odpowiednich warunków pomiaru.

Podsumowanie

Technika NMR otwiera drogę do poznania struktury chemicznej cząsteczek i bardziej od nich złożonych białek. Niestety, jest tylko metodą uzupełniającą. Chcąc w pełni scharakteryzować badany obiekt, należy przeprowadzić szereg innych analiz. Mowa tu o spektrometrii masowej - masa związku, krystalografii - ułożenie przestrzenne grup funkcyjnych i kształt, spalanie - skład pierwiastkowy oraz spektroskopia UV-Vis i IR - występowanie grup funkcyjnych.

Literatura

1. <http://magpieandchickpea.wordpress.com/mri/>
2. <http://www.e-biotechnologia.pl/Artykuly/spektroskopia-nmr>
3. McMurry, J., 2010. Chemia organiczna. T. 3. *Wydawnictwo Naukowe PWN*
4. Vinokurov, N.; Michrowska, A.; Szmigielska, A.; Drzazga, Z.; Wójciuk, G.; Demchuk, O.M.; Grela, K.; Pietrusiewicz, K. M.; Butenschön, H., 2006. Homo and Cross Olefin Metathesis Coupling of Vinylphosphane Oxides and Electron Poor Alkenes: Access to *P*-Stereogenic Dienophiles. *Adv. Synth. Catal.* 348, 931-938
5. http://lbs.chem.uw.edu.pl/strony/121,700_mhz_nmr_spectrometer.html