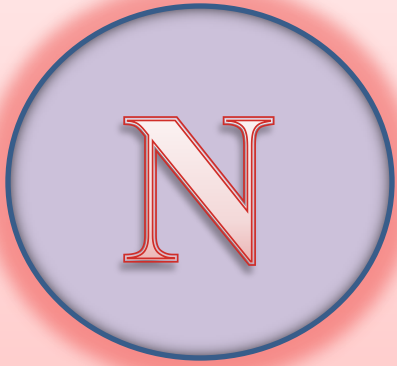


r

i

e



M

R

a

i

n

s

r

e

p

l

e

c

a

a

b

l

e

Άννα Καλογεροπούλου

Φοιτήτρια Πανεπιστημίου Αθηνών, Τμήμα Χημείας

# NMR-ΕΝΕΡΓΟΙ ΠΥΡΗΝΕΣ

Μαζικός Αριθμός	Ατομικός Αριθμός	Πυρηνικό spin (I)	Πυρήνες
περιττός	περιττός / άρτιος	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$	$\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}\}$ (I=1/2)
άρτιος	άρτιος	0	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, ^{18}\text{O}, ^{32}\text{S}$
άρτιος	περιττός	1, 2, 3, ...	$\{^2\text{H}, ^{14}\text{N}\}$ (I=1)

- Πυρηνική Μαγνητική Ροπή :

$$\vec{\mu} = \mu_N \cdot g_N \cdot \frac{\vec{I}}{\hbar}$$

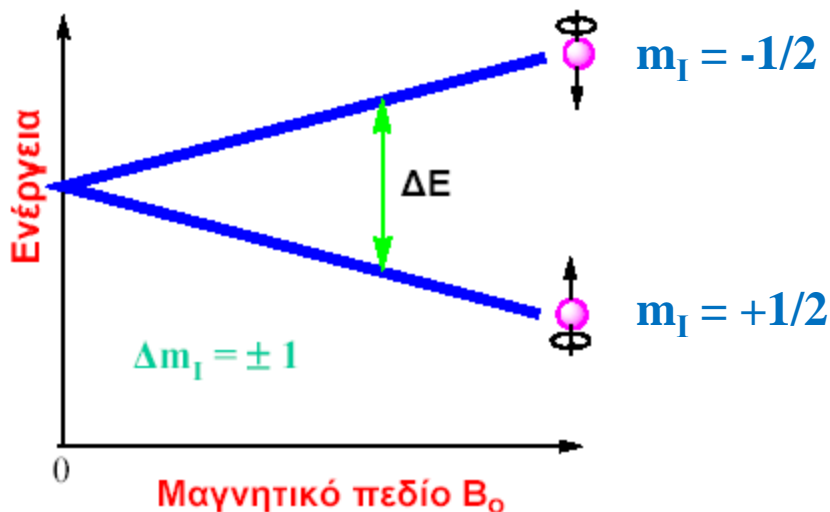
- Γυρομαγνητικός Λόγος :

$$\gamma = \frac{\mu_N \cdot g_N}{\hbar}$$

# Πυρηνικό spin εντός Μ.Π.

- Ολικό spin πυρήνα I
- Πολλαπλότητα spin 2I+1
- $m_I = -I, \dots, I$

## Διάγραμμα σταθμών NMR (I=1/2)



## • Χαμιλτωνειανή του πυρήνα

$$H_{\text{int}} = -\mu_N \cdot g_N \cdot \frac{\vec{I} \cdot \vec{B}}{\hbar}$$

## • Ενέργεια κάθε επιπέδου

$$E_{m_I} = \langle H_{\text{int}} \rangle = \langle I m_I | H_{\text{int}} | I m_I \rangle = -\mu_N \cdot g_N \cdot B_0 \cdot m_I$$

## • Διαδοχικά Ενεργειακά Επίπεδα

$$|\Delta E| = \mu_N \cdot g_N \cdot B_0$$

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

## • Περιοχή ραδιοσυχνοτήτων

$$\nu = 1-1000 \text{ MHz}$$

# 1 GHz NMR SPECTROMETER



**‘Centre de RMN à Très Hauts Champs’, Lyon ,  
Αύγουστος 2009**

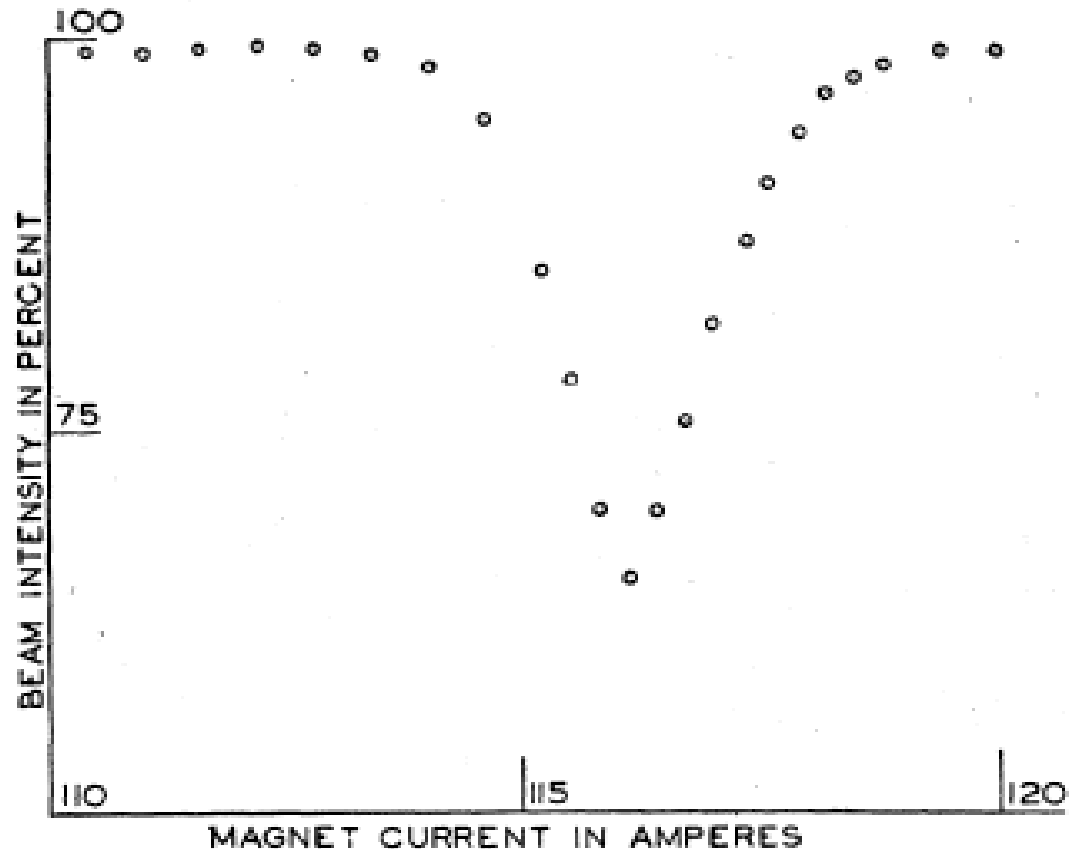
# Isidor Isaac Rabi



- 29 Ιουλίου 1898, Rymanow, Πολωνία
- 11 Ιανουαρίου 1988, Νέα Υόρκη , Η.Π.Α.
- Πυρηνικός Φυσικός
- **Βραβείο Nobel Φυσικής 1944**
- Νέα μέθοδος καταγραφής μαγνητικών ιδιοτήτων ατομικού πυρήνα (1938, Συνεργάτες: Zacharias, Millman, Kusch )

# Πειραματική Μέθοδος

- Διάσχιση δέσμης μορίων ,  
όπως LiCl από ισχυρό  
μαγνητικό πεδίο
- Αποσύζευξη πυρηνικών  
spin
- Επαναπροσανατολισμός  
spin & μαγνητικών ροπών
- Μείωση της  
ανιχνευόμενης έντασης της  
δέσμης



I.I. Rabi, J.R. Zacharias, S. Millman, P. Kusch (1938). A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment. *Physical Review* **53** (4):318

# Βραβείο Nobel Φυσικής 1952



**Felix Bloch**

- 23 Οκτώβρη 1905, Ζυρίχη, Ελβετία
- 10 Σεπτέμβρη 1983, Ζυρίχη, Ελβετία
- Πυρηνικός Φυσικός

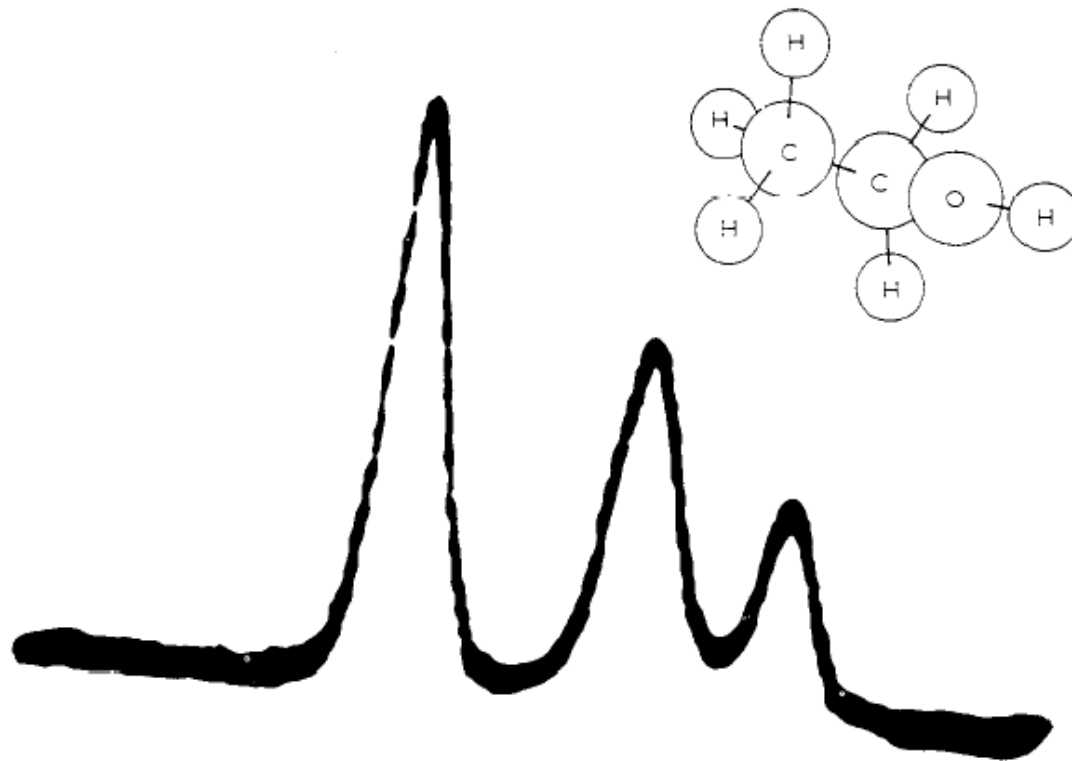


**Edward Mills Purcell**

- 30 Αυγούστου 1912, Taylorville, Η.Π.Α.
- 7 Μαρτίου 1997, Cambridge, Η.Π.Α.
- Πυρηνικός Φυσικός

**Νέες ακριβείς μέθοδοι προσδιορισμού των μαγνητικών ιδιοτήτων & σχετικές ανακαλύψεις**

# Πρώτο $^1\text{H}$ -NMR Φάσμα



Purcell's Nobel Lecture



# Φασματοσκοπία Συνεχούς Σάρωσης

➔ **1953** : Πρώτο CW φασματόμετρο πρωτονίου

## Αρχή τεχνικής:

- ▶ Διέγερση συχνοτήτων για το κατάλληλο εύρος  $\delta$
- ▶ Ένα είδος πυρήνα ( συνήθως πρωτονίου )
- ▶ Μια συνεχώς μεταβαλλόμενη ραδιοσυχνότητα

## Προβλήματα Φασματοσκοπίας CW

• μονοχρωματική διέγερση  
1000 Hz )



μεγάλη διάρκεια σάρωσης ( 500s για σάρωση

• Μειωμένη ευαισθησία

• Μη ικανοποιητικά αποτελέσματα σε  $^{13}\text{C}$ -NMR

# Βραβείο Nobel Χημείας 1991



**Richard R. Ernst**

- 14 Αυγούστου 1933 , Winterthur , Ελβετία
- Φυσικοχημικός
- Συμβολή στην φασματοσκοπία FT-NMR & στο πολυδιάστατο FT-NMR (κυρίως στο 2D μικρών μορίων)

## Αρχή Τεχνικής FT:



Διέγερση συχνοτήτων πυρήνα



Παλμός ραδιοσυχνότητας



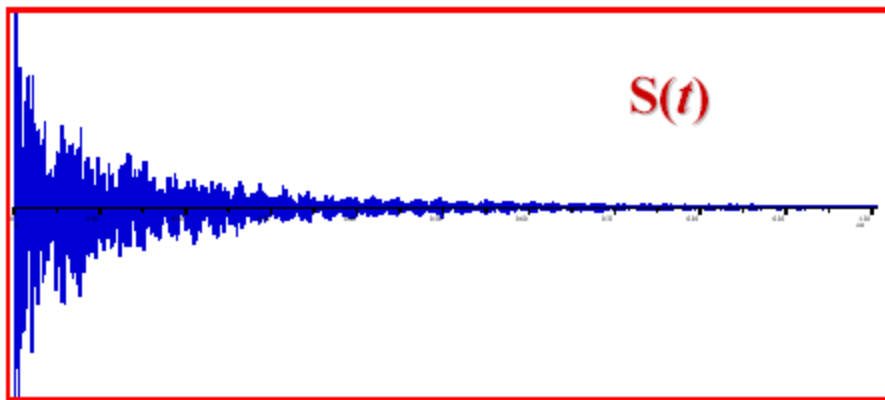
Εκθετική ελάττωση εγκάρσιας μαγνήτισης

# Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση FID

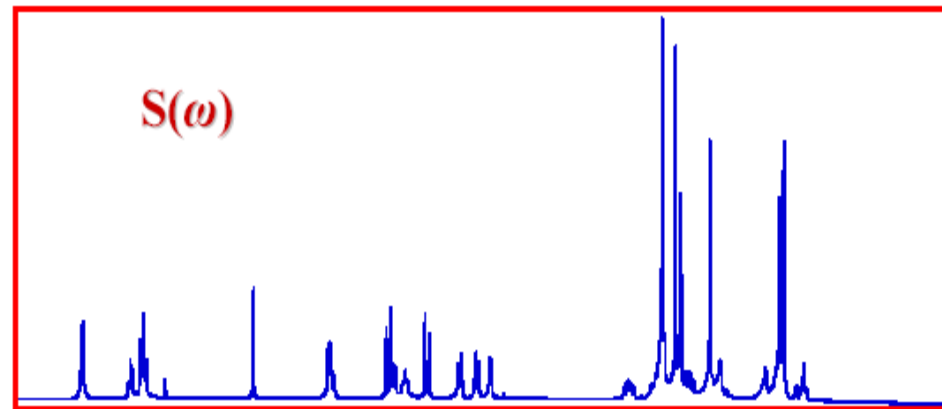
Σύστημα ενός spin: Εκθετικά αποσβενυόμενη εναλλασσόμενη τάση

Συστήματα πολλών spin: Συμβολή εκθετικών αποσβενυόμενων εν/νων τάσεων

Pulse interferogram



FT NMR φάσμα συχνοτήτων



Μετασχηματισμός Fourier

$$S_{(\omega)} = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{(t)} \cdot e^{-i\omega t} dt$$

# Πλεονεκτήματα τεχνικής FT

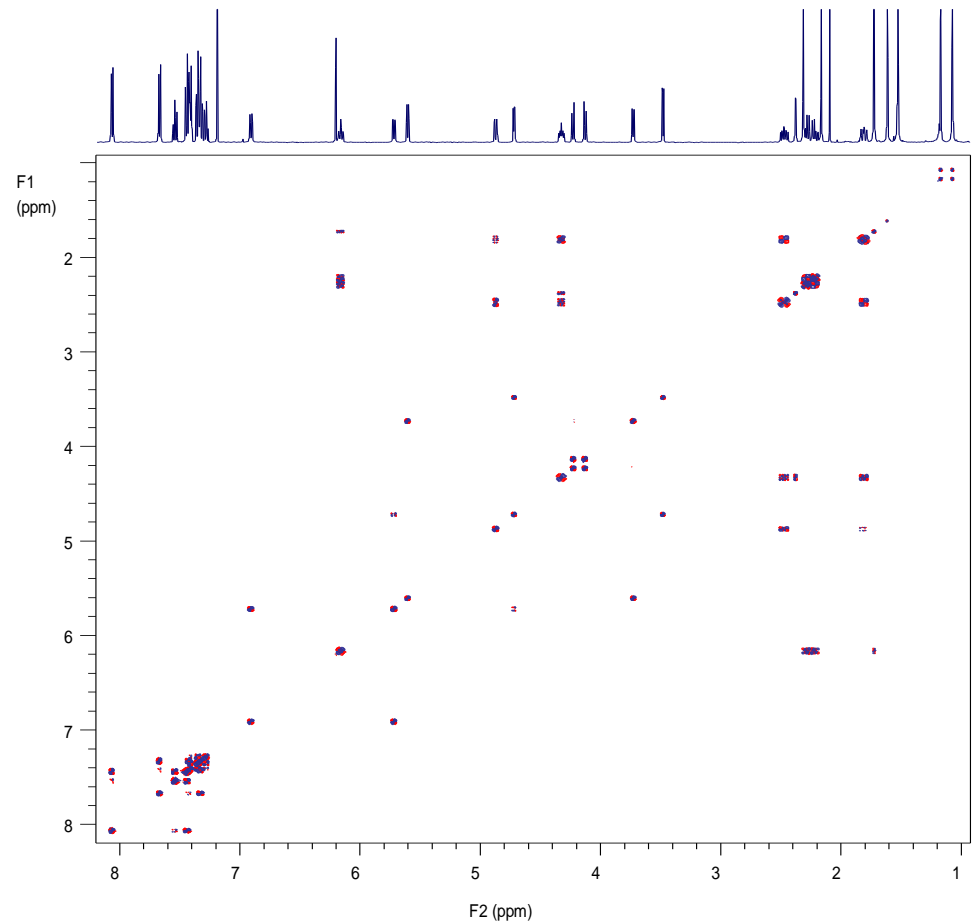
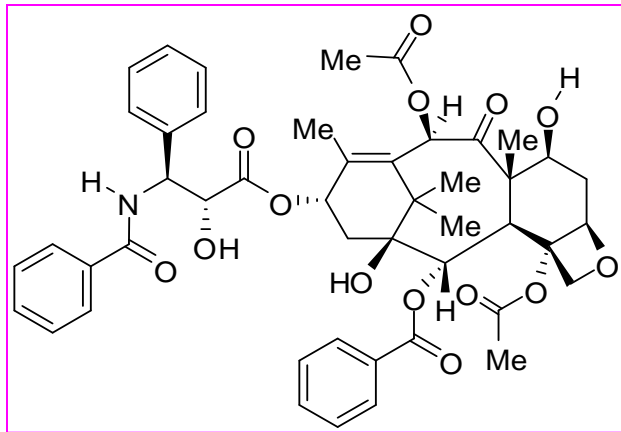
- μικρή διάρκεια πειράματος  
( ~ 1s για κάθε FID )
- Ευαισθησία πειράματος



$^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$

# Πολυδιάστατη Φασματοσκοπία NMR

## COSY της Ταξόλης



# ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

ΦΑΣΜΑΤΑ	ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑ
<b>C</b> orrelation Spectroscop <b>Y</b>	Συσχετισμός χημικών μετατοπίσεων συζευγμένων πρωτονίων
<b>I</b> NADEQUATE	Συσχετισμός χημικών μετατοπίσεων <b>ανθράκων</b>
<b>H</b> eteronuclear Multiple Quantum Coherence	Συσχετισμός χημικών μετατοπίσεων <b>πρωτονίου-άνθρακα</b>
<b>H</b> eteronuclear Multiple Bond Coherence	Συσχετισμός χημικών μετατοπίσεων <b>πρωτονίου-άνθρακα απόστασης 2 ή 3 δεσμών</b>
<b>N</b> uclear Overhauser Effect Spectroscop <b>Y</b>	Συσχετισμός των πρωτονίων στον <b>χώρο ( <u>δισδιάστατη ανίχνευση NOE</u> )</b>

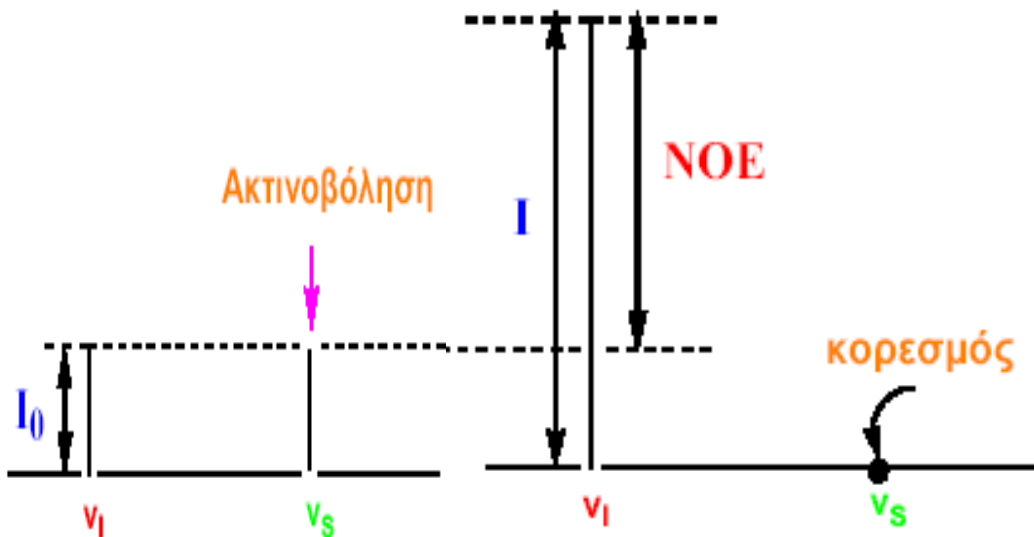
# Φαινόμενο NOE

Αλληλεπίδραση πυρηνικών spin μέσω: ➤ Δεσμικών e -

➤ Του χώρου ≡ Αλληλεπίδραση δίπολο-δίπολο



ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ  
NOE



- Αλλάζει τις εντάσεις των κορυφών στο φάσμα
- Προκαλείται από την ακτινοβόληση ενός εκ των δύο άμεσα γειτονικών πυρήνων
- Εξαρτάται από το αντίστροφο της έκτης δύναμης της απόστασης μεταξύ π.χ. δύο πρωτονίων

# Κύριες Εφαρμογές NMR

## Προσδιορισμός Τρισδιάστατης Δομής

- ✓ Πρωτεΐνες
- ✓ DNA ,RNA
- ✓ Πολυσακχαρίτες

## Διερεύνηση Δομής

- ✓ Χημεία Φυσικών Προϊόντων
- ✓ Συνθετική Οργανική Χημεία

## Ιατρική-MRI

## Πολυμερή, Συμπολυμερή και Πολυμερικά Μίγματα

- ✓ Σύσταση και Δομή
- ✓ Συμβατότητα
- ✓ Δυναμική

## Σχεδιασμός Φαρμάκων

- ✓ Σχέση δομής-δραστικότητας



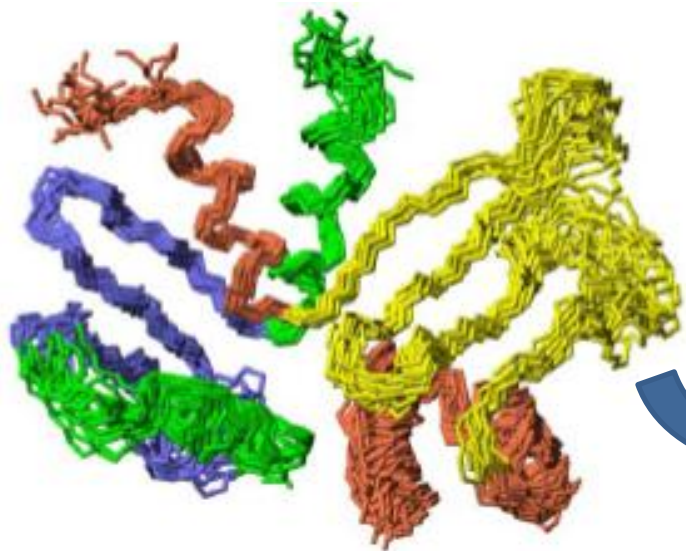
# Βραβείο Nobel Χημείας 2002



**Kurt Wüthrich**

- 4 Οκτώβρη 1938 , Aarberg , Ελβετία
- Φυσικοχημικός
- Μοιράστηκε το βραβείο Nobel με τους John B. Fenn και Koichi Tanaka
- Προσδιορισμός τρισδιάστατης δομής πρωτεϊνών σε διάλυμα με φασματοσκοπία NMR

# Φασματοσκοπία NMR ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ



3D πρωτεϊνική δομή

3D πρωτεϊνική δομή



7 kDa

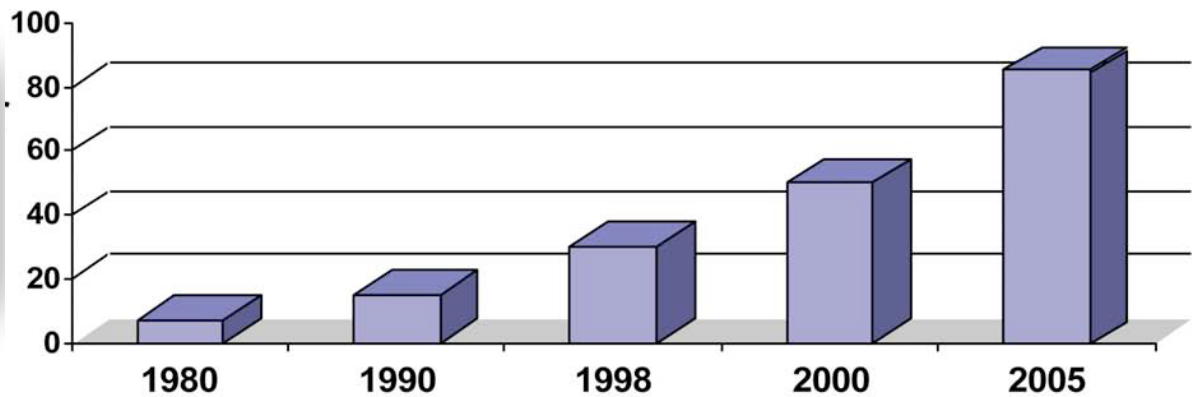
15 kDa

30 kDa

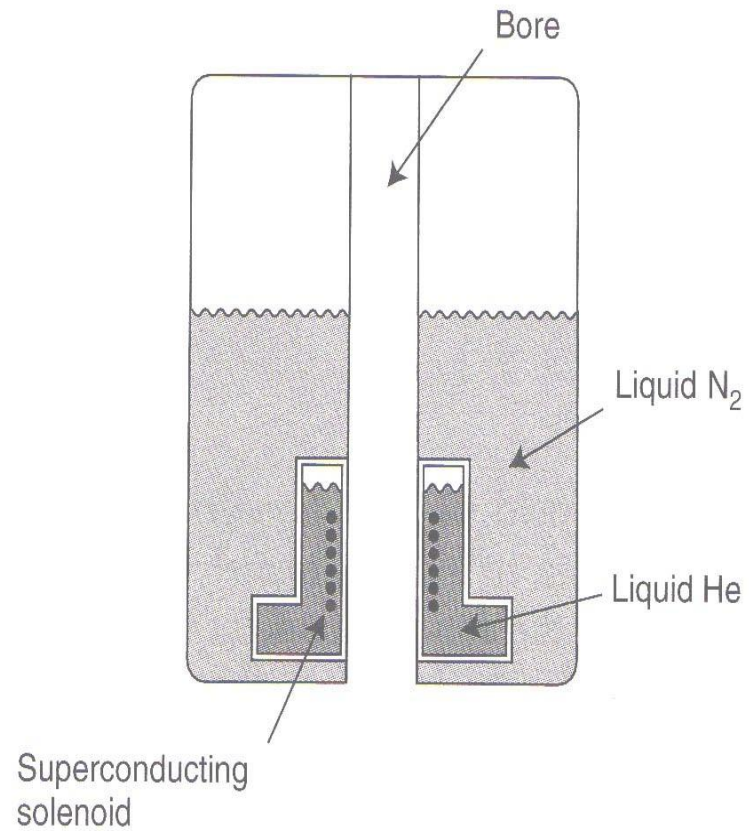
50 kDa

80 kDa

Molecular weight [kDa]



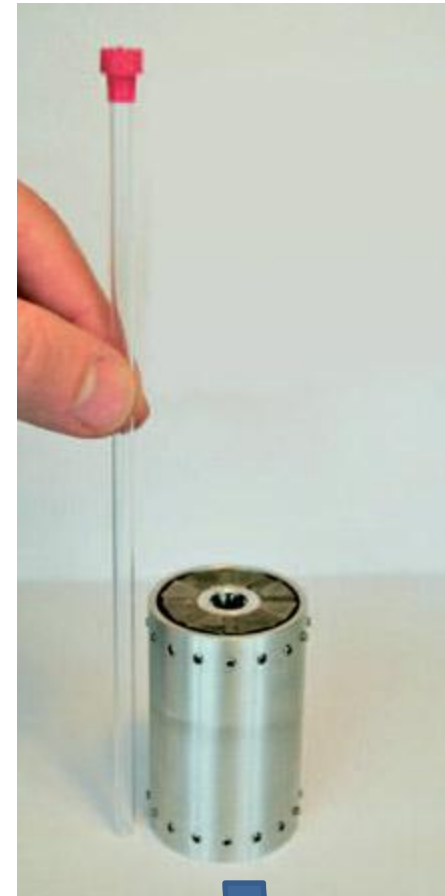
# Φασματοόμετρο NMR



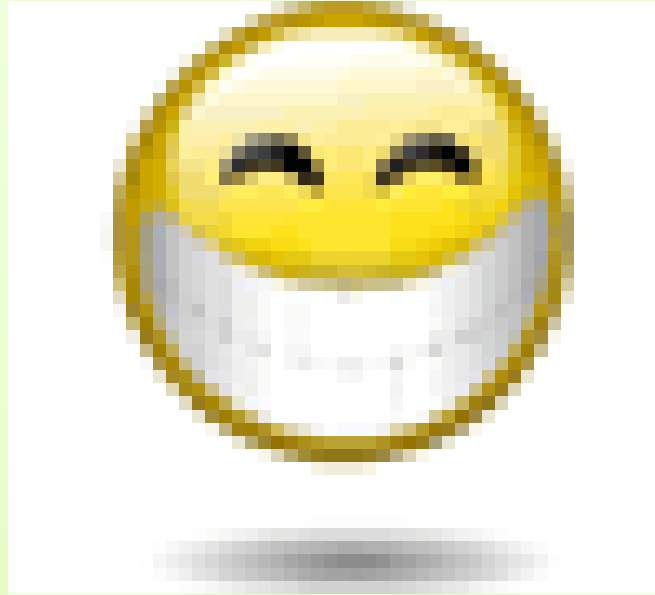
# Μια ματιά στο κοντινό μέλλον...



**PORTABLE NMR**



**μαγνήτης**



ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ? ...