

Spektroskopie NMR

- Teoretické základy

- spin nukleonů, spin jádra, kvantová čísla
- energetické stavy jádra v magnetickém poli
- rezonanční podmínka

- Instrumentace - vývoj technik

- pulsní metody, pulsní sekvence
- relaxační procesy, FID, Fourierova transformace

- NMR spektra a jejich interpretace

- chemický posun, spin-spinové interakce
- integrální intenzita
- vícedimenzionální NMR

Spektroskopie NMR

- teoretické základy

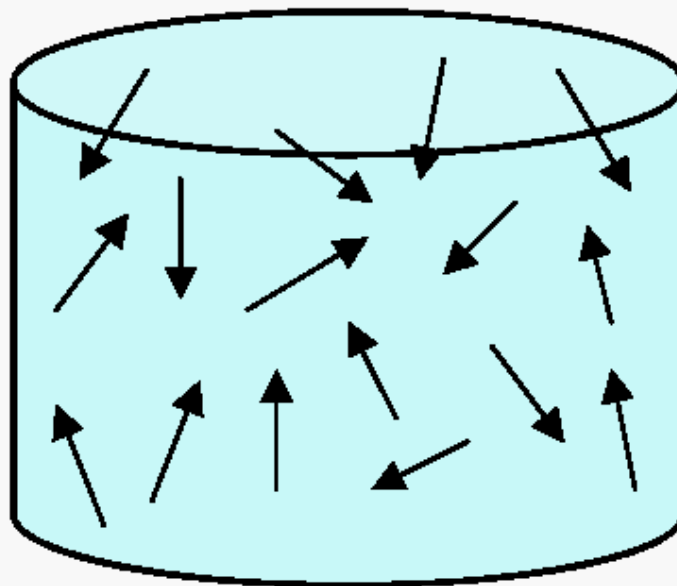
• spin jádra, kvantová čísla

- **spinový rotační moment** (moment hybnosti)
 - kvantové číslo jaderného spinu I
 - ***pro NMR - jádra s $I \neq 0$***
 - $I = 0$ - sudé hmotnostní a atomové číslo - ^{12}C , ^{16}O
 - $I = \text{celočíselné}$ - sudé hmotnostní a liché atomové číslo
- ^{14}N , ^{10}B , ^2H
 - $I = \text{polovinové}$ - liché hmotnostní číslo
- ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P
 - **projekce spinu** magnetické kvantové číslo
jaderného spinu - M_I

Spektroskopie NMR

NEUSPOŘÁDANÉ JADERNÉ SPINY

- V základním stavu nejsou jaderné spiny uspořádány a neexistuje mezi nimi žádný energetický rozdíl. Jsou tzv. degenerované:

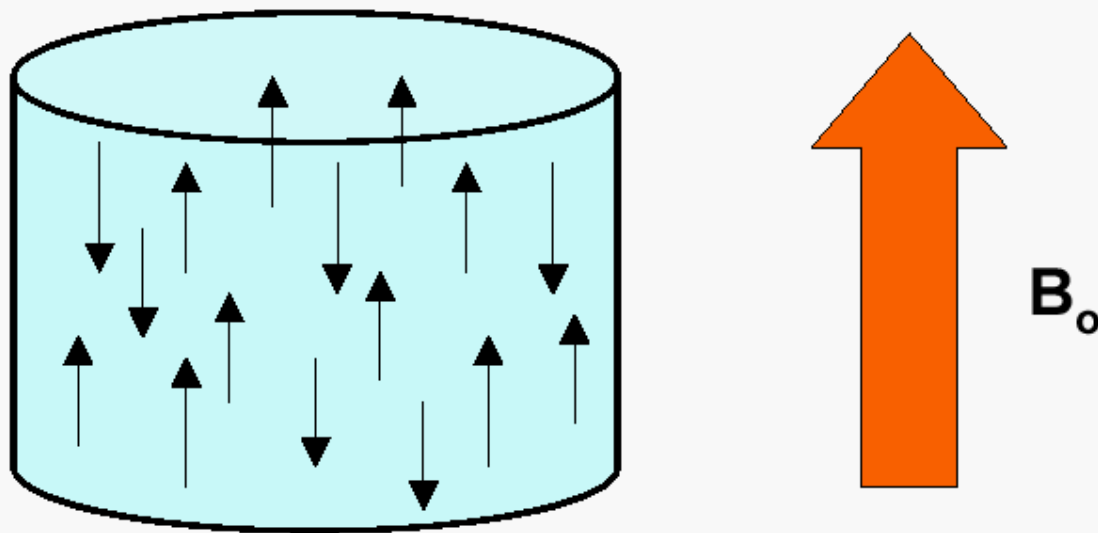


$$B_0 = 0$$

Spektroskopie NMR

Vliv magnetického pole ($I = 1/2$)

- Vlivem silného externího magnetického pole dojde však k jejich uspořádání buď v souhlasném nebo opačném směru:



- Vždy existuje malý přebytek jader uspořádaných souhlasně se směrem externího magnetického pole než nesouhlasně.

Spektroskopie NMR

Energie a citlivost

- Energie (jednoho spinu) je přímo úměrná magnetickému momentu jádra a velikosti externího magnetického pole:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \Rightarrow E_{(\text{up})} = \gamma h |\mathbf{B}_0| / 4\pi \text{ --- } E_{(\text{down})} = -\gamma h |\mathbf{B}_0| / 4\pi$$

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} h / 2\pi$$

$$\Delta E = \gamma h |\mathbf{B}_0| / 2\pi$$

$$\nu = \gamma |\mathbf{B}_0| / 2\pi$$

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

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

^1H je ~ 64x citlivější než ^{13}C
jen z důvodu konstanty γ

gyromagnetický poměr

Spektroskopie NMR

- teoretické základy

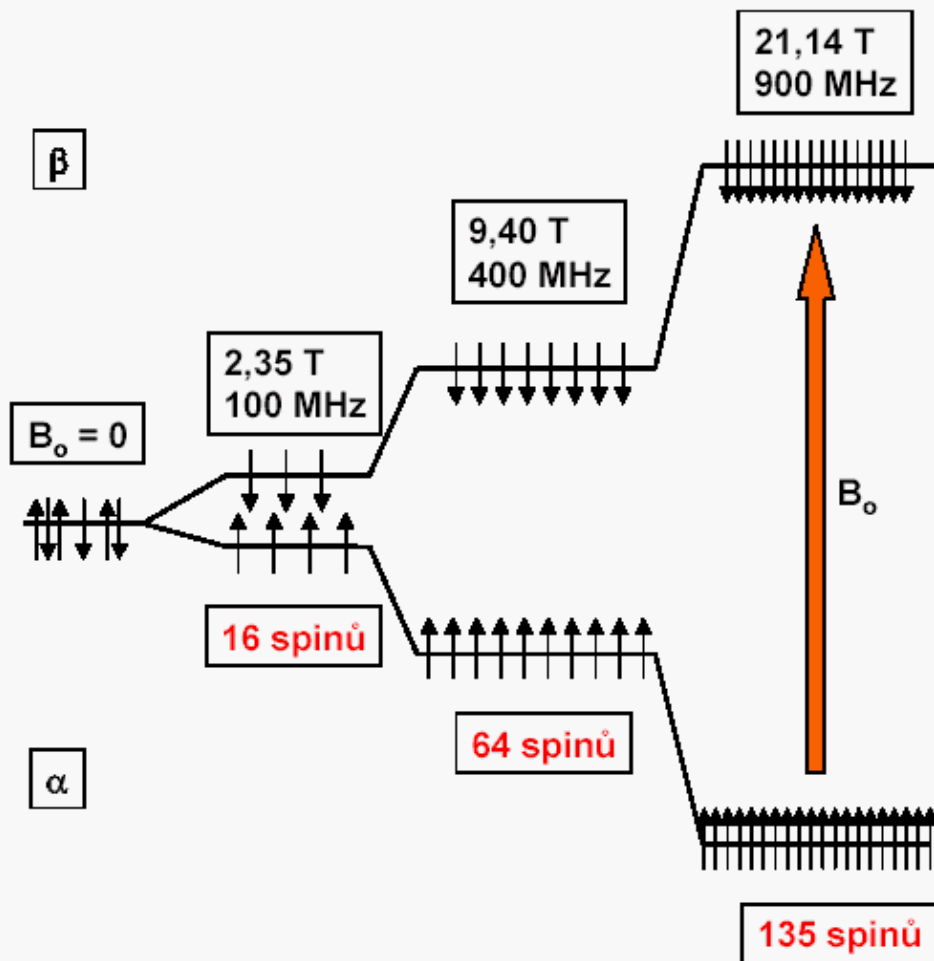
- energetické stavy jádra v magnetickém poli

POPULACE STAVŮ

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]$$

Zvyšující se rozdíl v populacích obou spinových stavů α a β pro jádro ^1H vlivem vyššího externího magnetického pole.

Je-li stav β obsazen 10^6 spinů, stav α obsahuje $10^6 + \text{přebytek}$.



Spektroskopie NMR

- klasické přiblížení

PRECESNÍ POHYB

- Z pohledu klasické mechaniky vykonává vektor magnetického momentu precesní pohyb okolo osy z (směru externího magnetického pole). Frekvence tohoto pohybu se nazývá *Larmorova* frekvence a značí se ω :

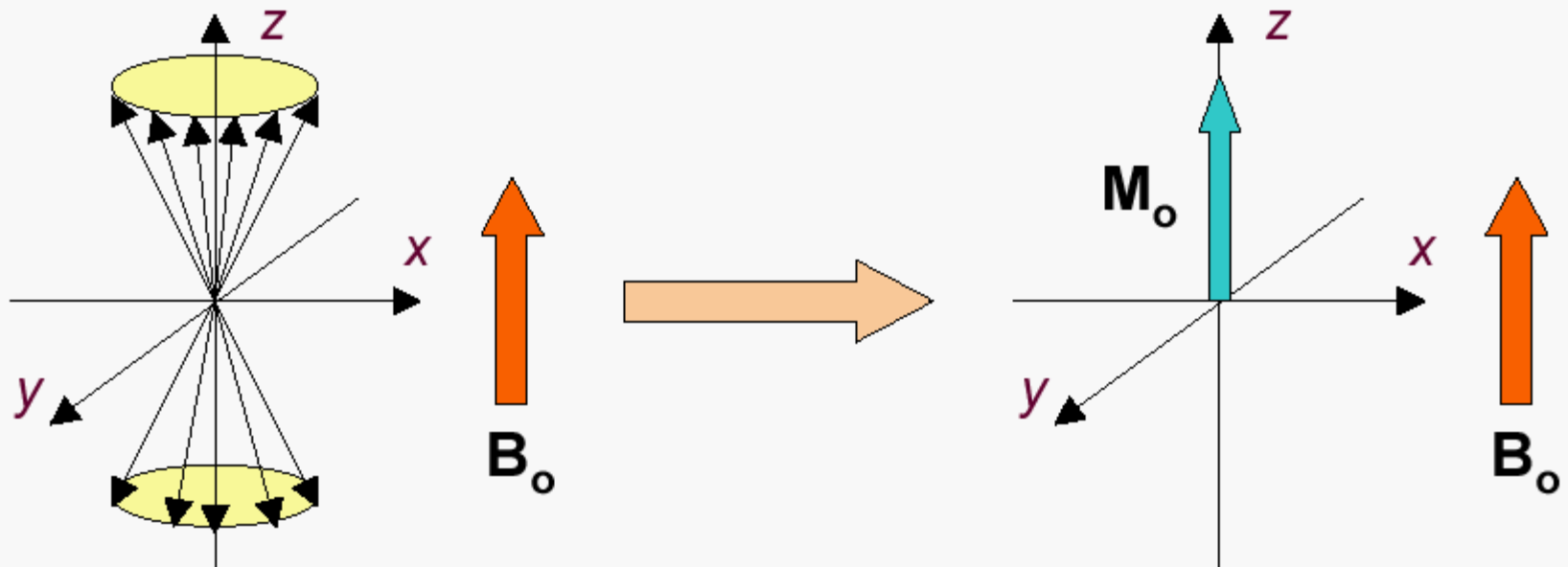
$$|\omega| = 2\pi\nu \Rightarrow$$

$$\omega_0 = -\gamma \mathbf{B}_0 \text{ (radiany)}$$

Spektroskopie NMR

MAKROSKOPICKÁ MAGNETIZACE

- Nyní je možné zavést pojem makroskopická magnetizace, M_o , který je přímo úměrný rozdílu populací ($N_\alpha - N_\beta$), kdy byly příspěvky jednotlivých vektorů $\vec{\mu}$ zprůměrovány:



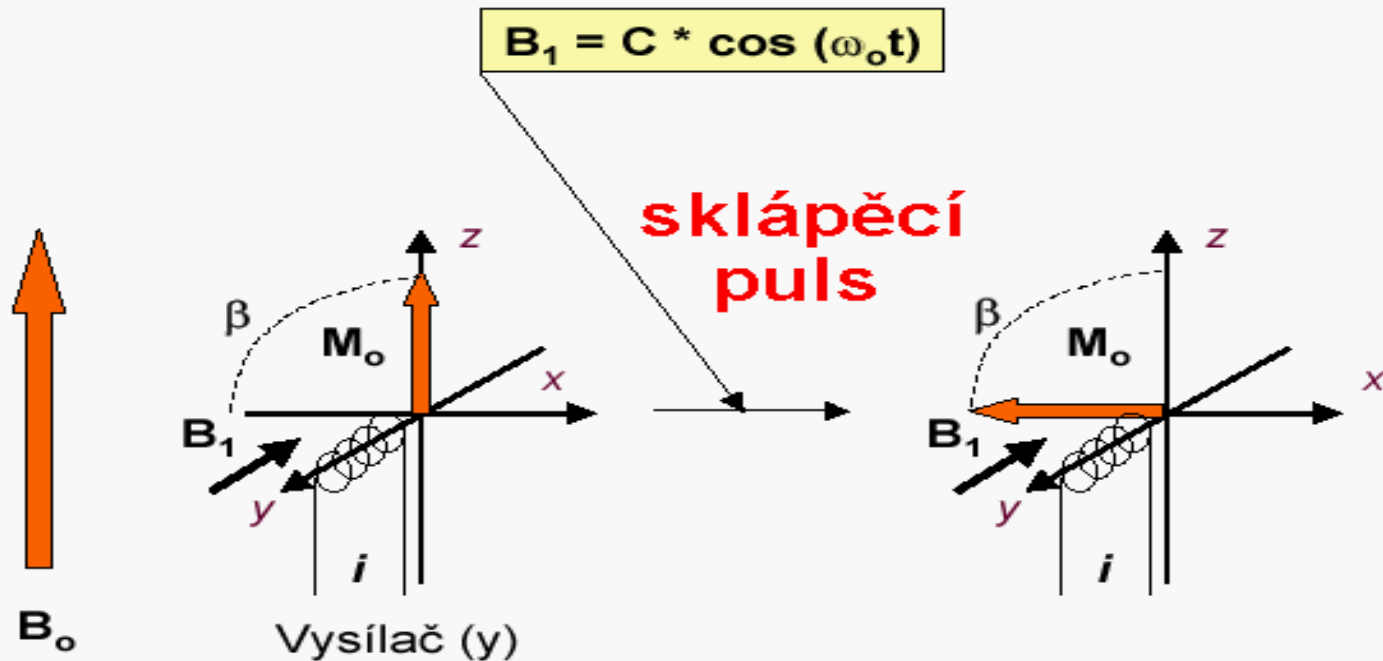
Spektroskopie NMR

- **Spinový systém** – skupina spinů spojených nepřímou spin-spinovou (J) interakcí.
- Abychom mohli pochopit relaxace, je nutné zavést **soubor spinů (spinových systémů)**.
- To je v praxi celý **vzorek** pro NMR měření, čili **cca 10^{23} spinových systémů**. Takový soubor se popisuje pomocí statistické fyziky.
- **Magnetizace vzorku**, kterou měříme = **střední hodnota magnetického jaderného dipólu v celém souboru (krát počet částic)**.

Spektroskopie NMR

NMR excitace

- Zdrojem energie pro excitaci jader je oscilující elektromagnetické záření s frekvencí ω_0 generované střídavým proudem :

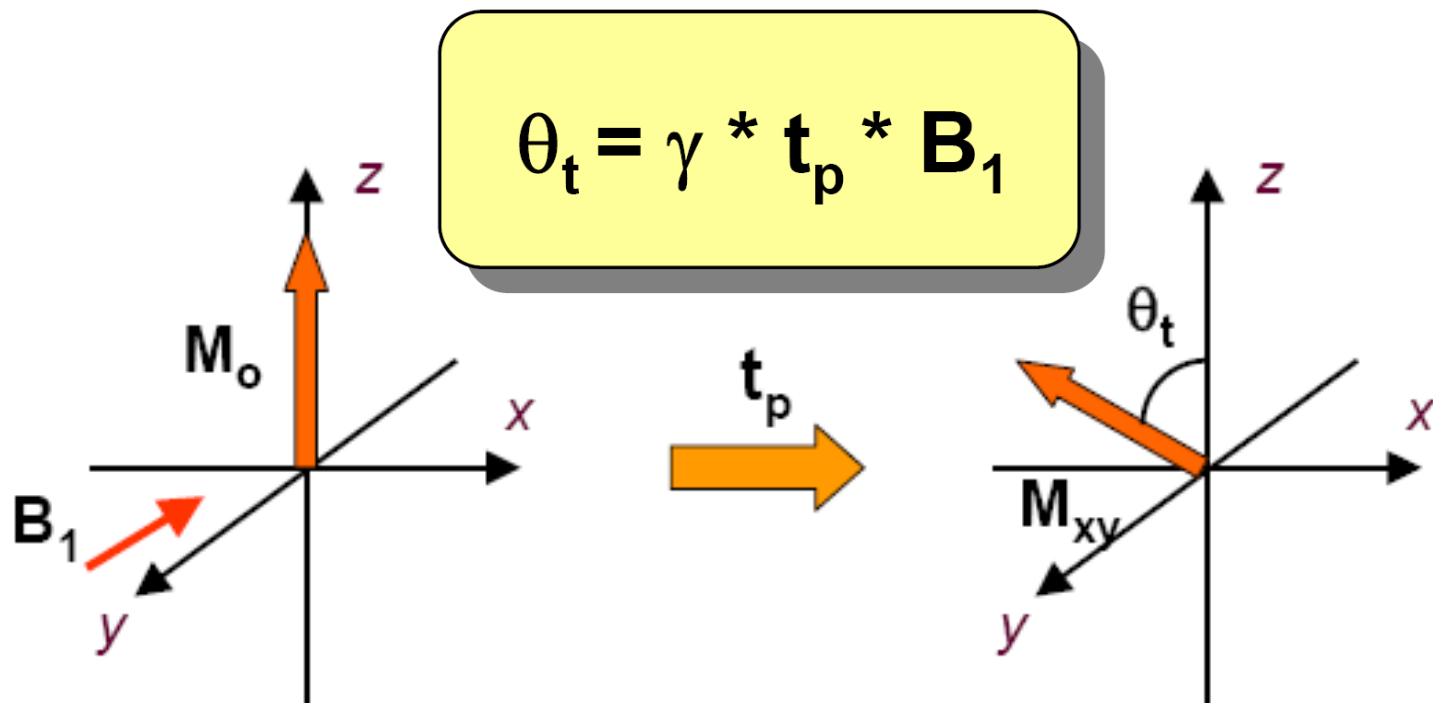


- Je-li frekvence RF pole B_1 a precesního pohybu magnetizace M_0 stejná, je dosaženo tzv. **rezonanční podmínky** a systém absorbuje energii.

Spektroskopie NMR

Délka pulsu a sklápěcí úhel

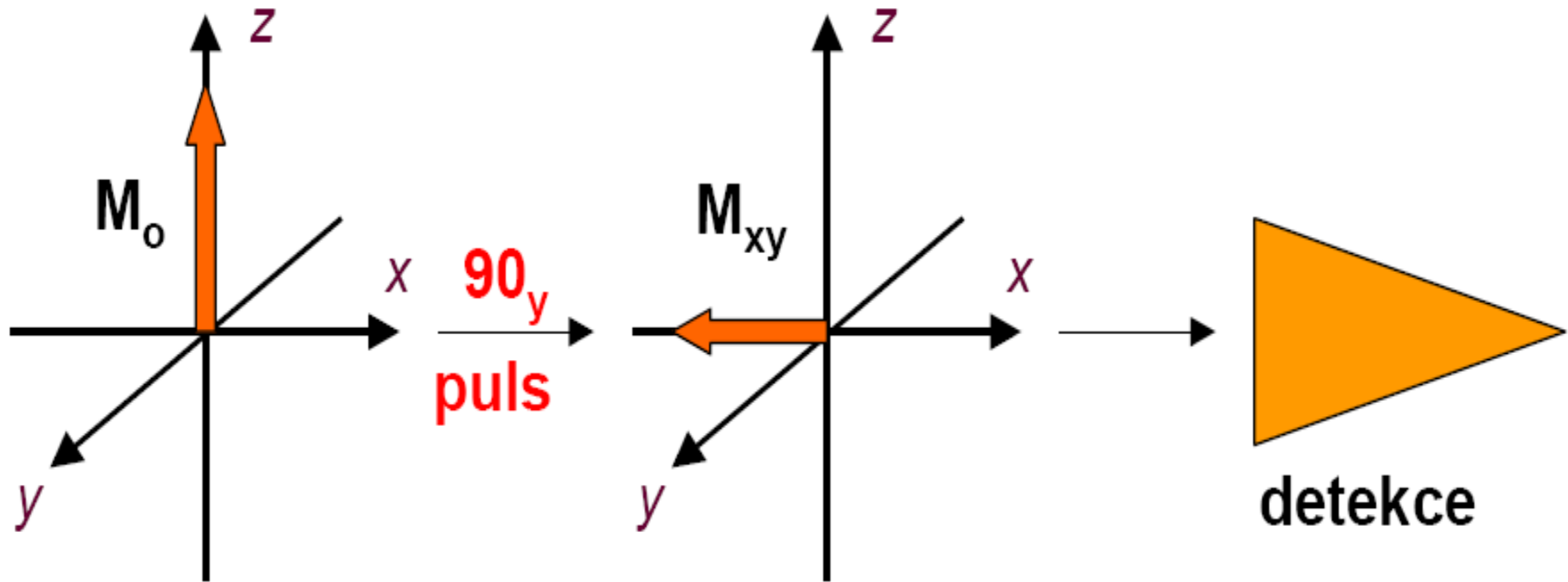
- Sklápěcí úhel θ_t je úhel vychýlení makroskopické magnetizace z rovnovážného stavu do roviny $\langle xy \rangle$. Závisí na velikosti RF pole B_1 , době jeho působení t_p a gyromagnetické konstantě γ měřeného jádra.



Spektroskopie NMR

1D Pulsní sekvence

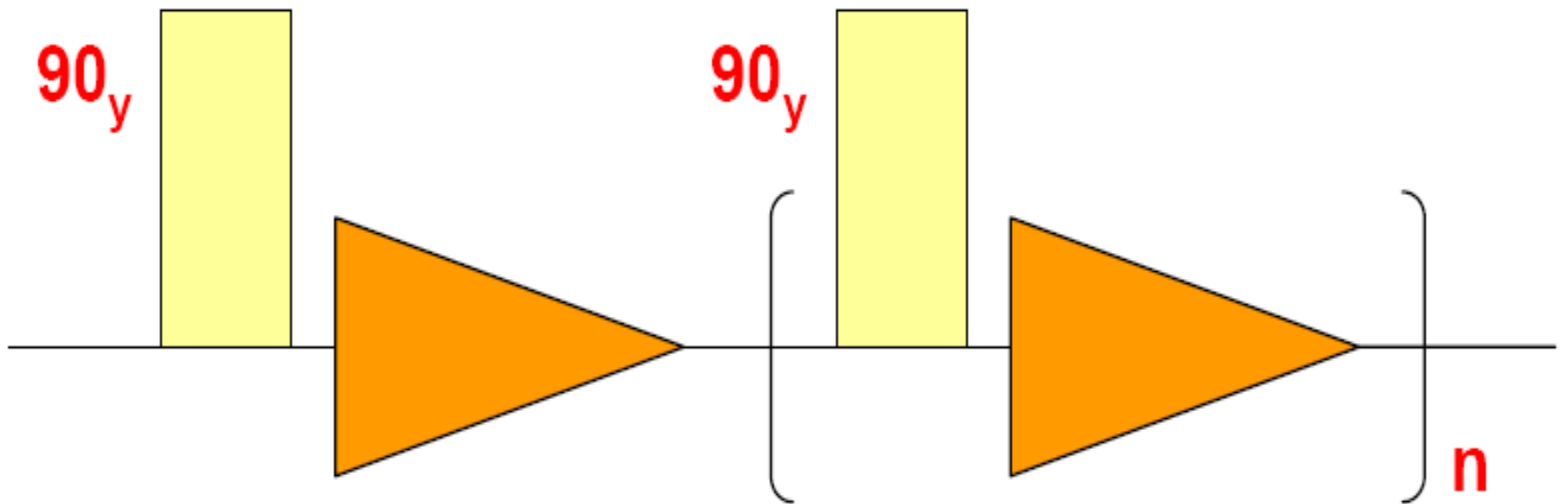
Vektorově:



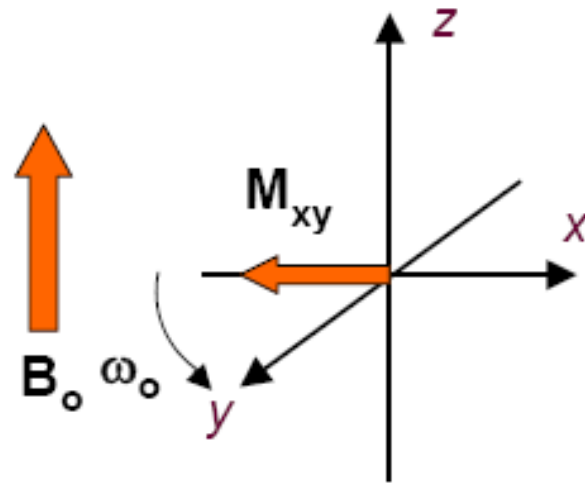
Spektroskopie NMR

1D Pulsní sekvence

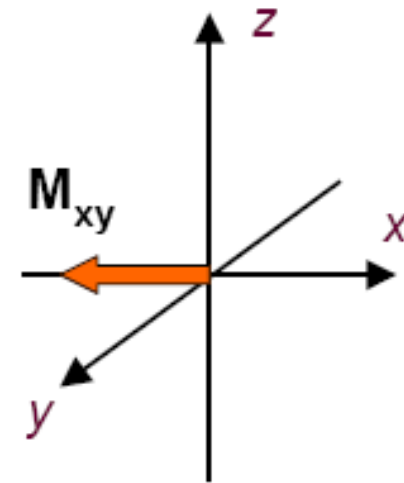
Schématicky:



Spektroskopie NMR



Laboratorní soustava



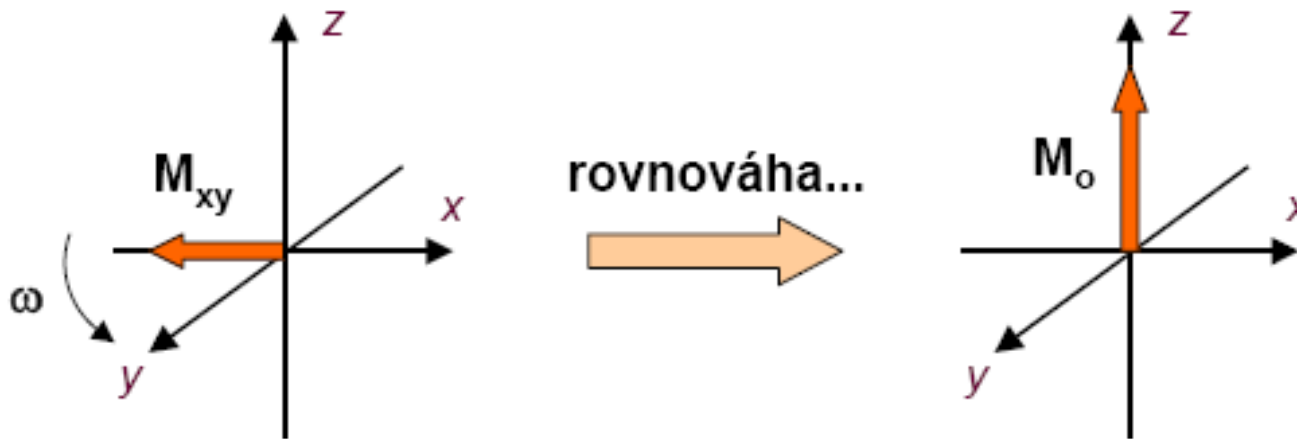
Rotující soustava

- V rotujícím systému souřadnic se vektor M_{xy} nepohybuje za podmínky, že jsme v rezonanci (ω pole B_1 je přesně frekvence jádra ω_0). Jsme-li mimo rezonanci, pohyb vektoru je stále pomalý ve srovnání s rychlostí rotace ω_0 .

Spektroskopie NMR

Návrat magnetizace M_0 zpět do rovnováhy (detekce NMR signálu)

- Při absenci externího mag. pole B_1 se M_{xy} bude snažit přejít zpět na M_0 (rovnováha) obnovením původní distribuce populací N_α / N_β . Tento jev se nazývá **relaxace**.



- Oscilace vektoru M_{xy} vytváří fluktující magnetické pole, které generuje elektrický proud v přijímací cívce:

Spektroskopie NMR

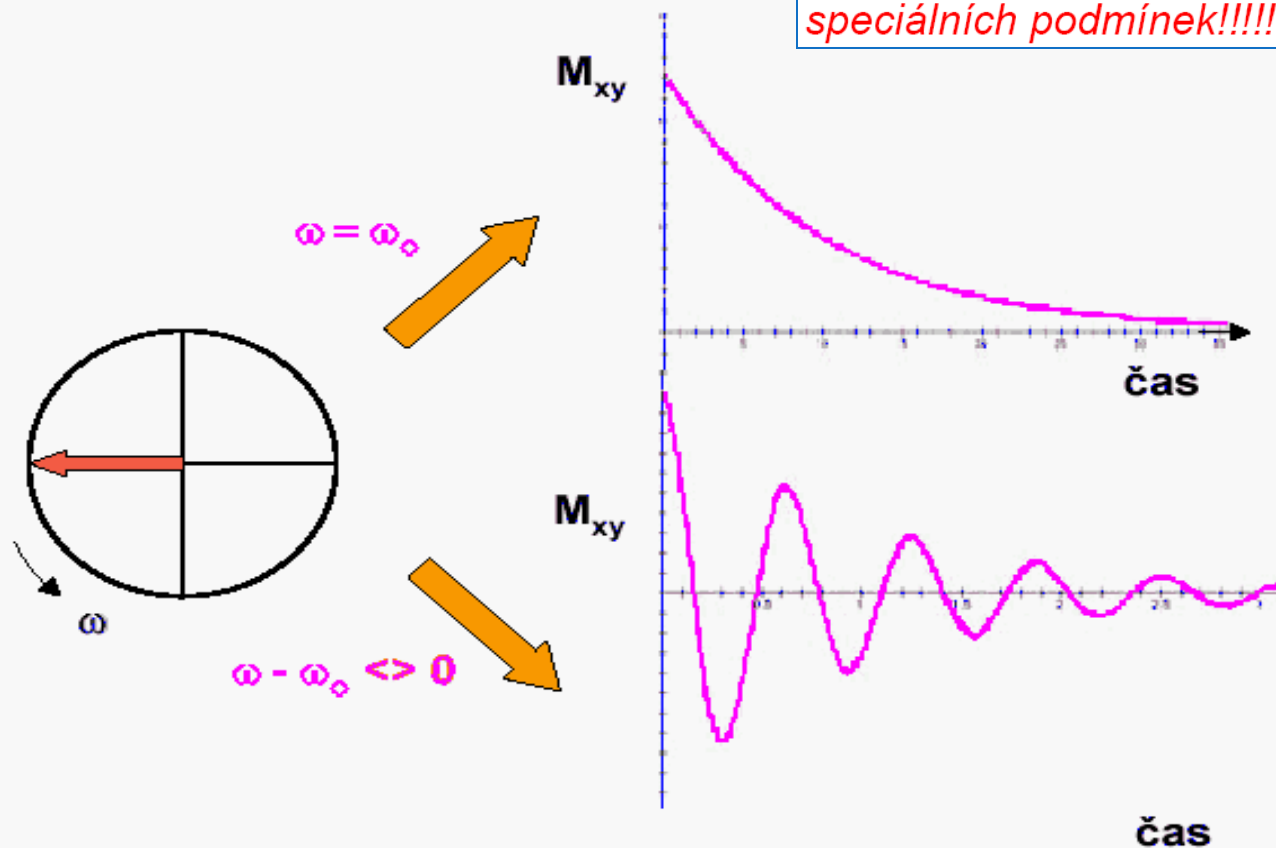
Free Induction Decay (FID)

- Z důvodu relaxace NMR odezvy jednotlivých jader zanikají. Tento zánik probíhá exponenciálně a získáme tak signál, který je superpozicí cosinové a exponenciální funkce.

spin-mřížková

spin-spinová

To je ve skutečnosti zjednodušení, které platí jen za speciálních podmínek!!!!

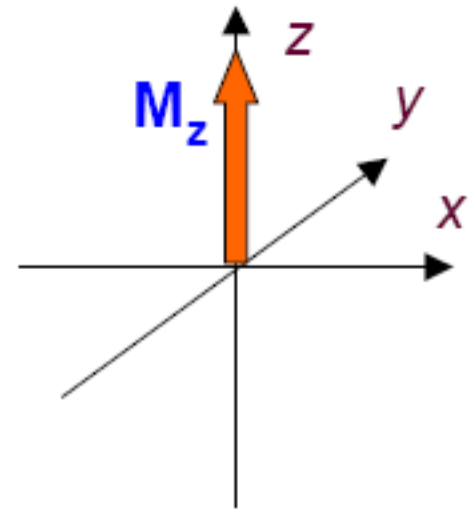


Spektroskopie NMR

relaxace

Podélná (= longitudinální, spin-mřížková) relaxace (T_1):

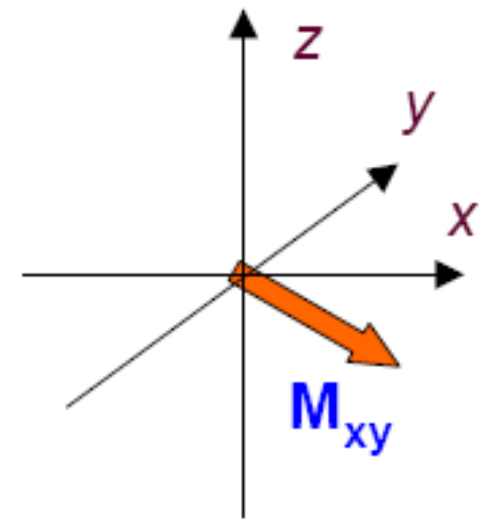
- Týká se komponenty M_z spinové magnetizace, která je rovnoběžná s magnetickým polem v ose z .
- Spinový systém ztrácí energii
 - energie se přenáší na okolí (mřížku) ve formě tepla.
- Dipolární interakce s ostatními spiny, interakce s paramagnetickými částicemi, apod...



Spektroskopie NMR - relaxace

Příčná (= transversální, spin-spinová) relaxace (T_2):

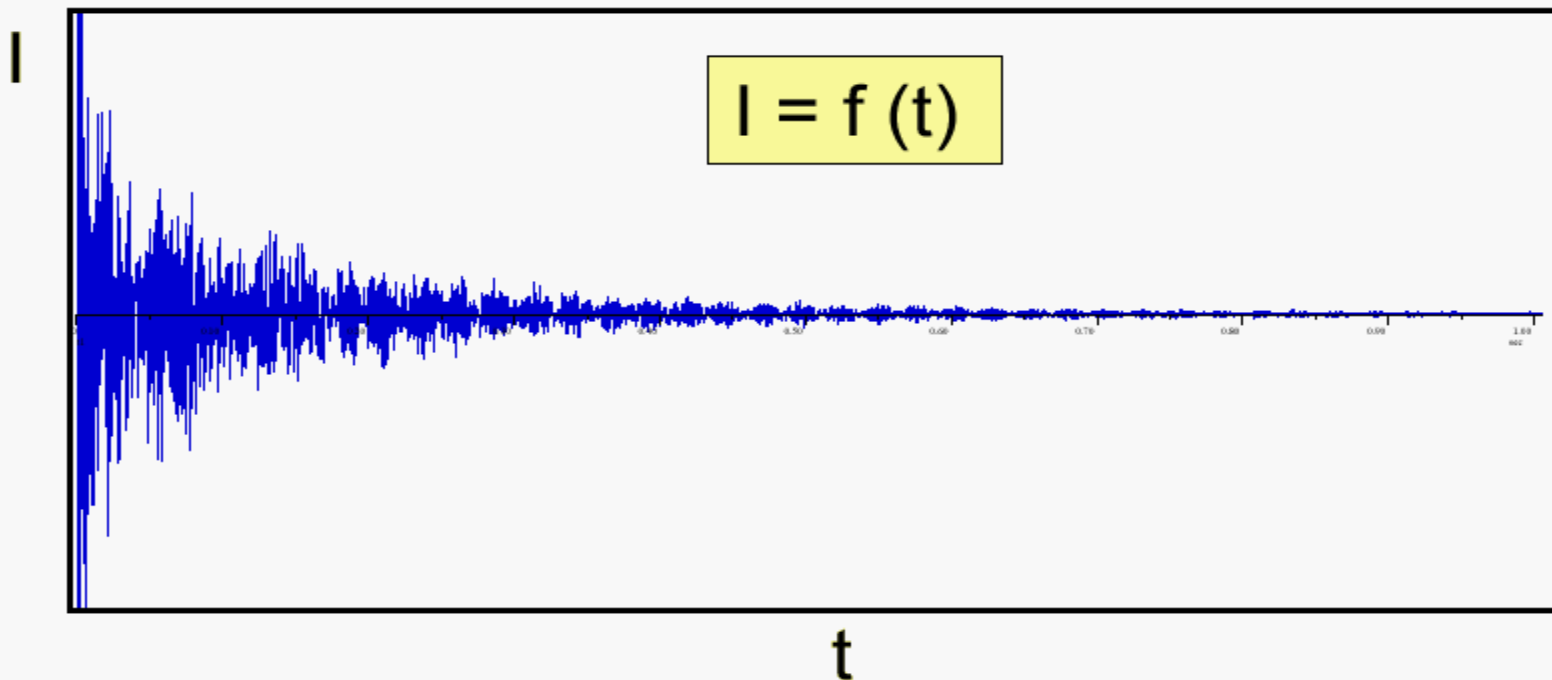
- Týká se komponent magnetizace M_{xy} , které leží v rovině $\langle xy \rangle$.
- Spin-spinové interakce rozfázují M_{xy}
- přispívá též nehomogenita magnetického pole.
- nemůže být větší než T_1 .



Spektroskopie NMR

FID

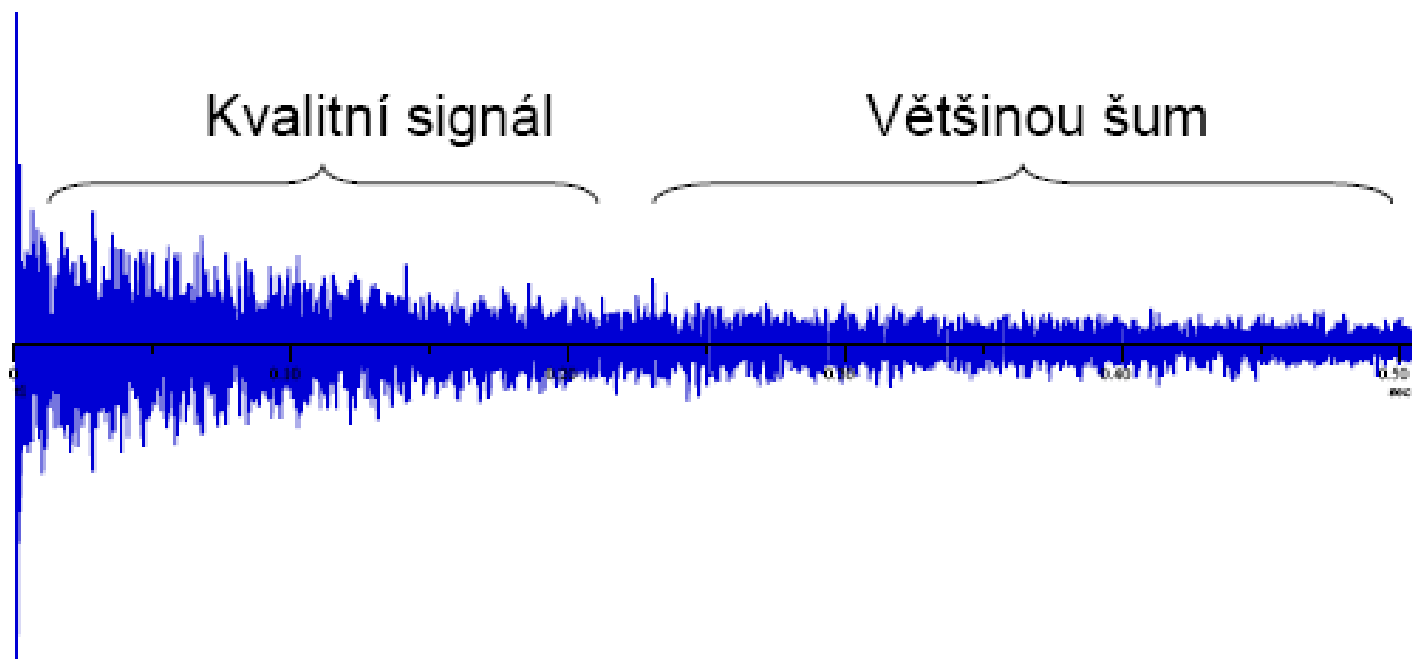
- V reálném vzorku existuje mnoho spinových systémů o různých frekvencích, většinou rozdílných od nosné frekvence B_1 . Z tohoto důvodu získáme mnoho odezev, které mají různou periodu a rozdílnou rychlost zániku. Takováto kombinace signálů vzorku se nazývá **Free Induction Decay (FID)**:



Spektroskopie NMR

Zpracování dat – digitální filtrování

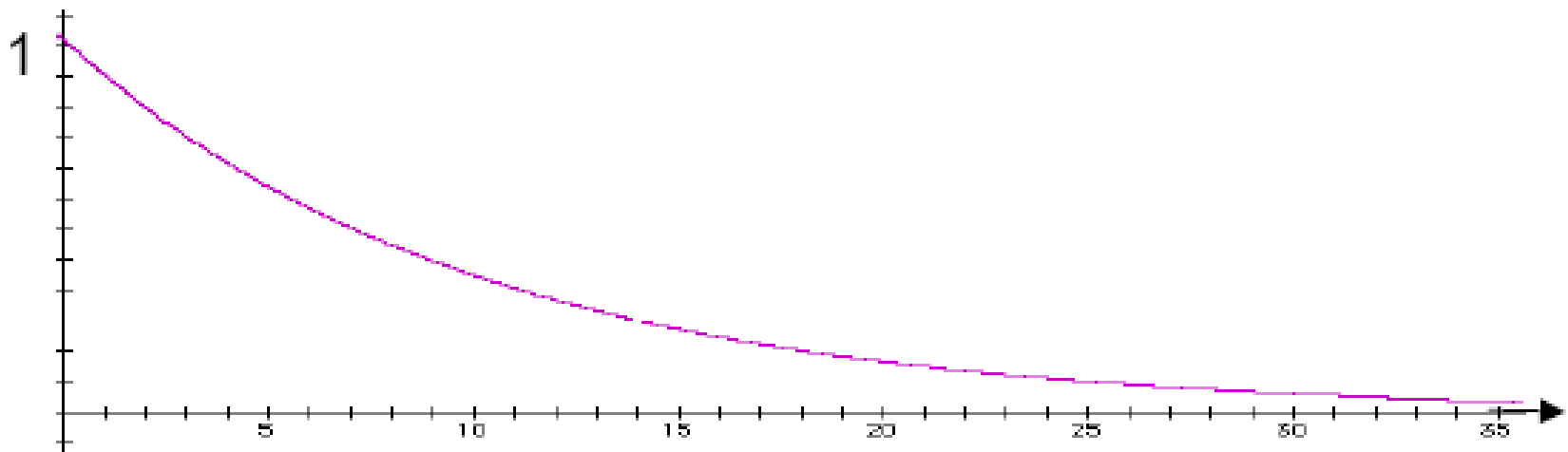
- Nyní máme signál v počítači. První operací při zpracování je tzv. digitální filtrování, nebo-li násobení FIDu vhodnou matematickou funkcí. Jak M_{xy} zaniká, obsahuje čím dál více šumu:



Spektroskopie NMR

Zpracování dat – digitální filtrování

- Jednoduše vynásobíme FID funkcí, která potlačí šum:

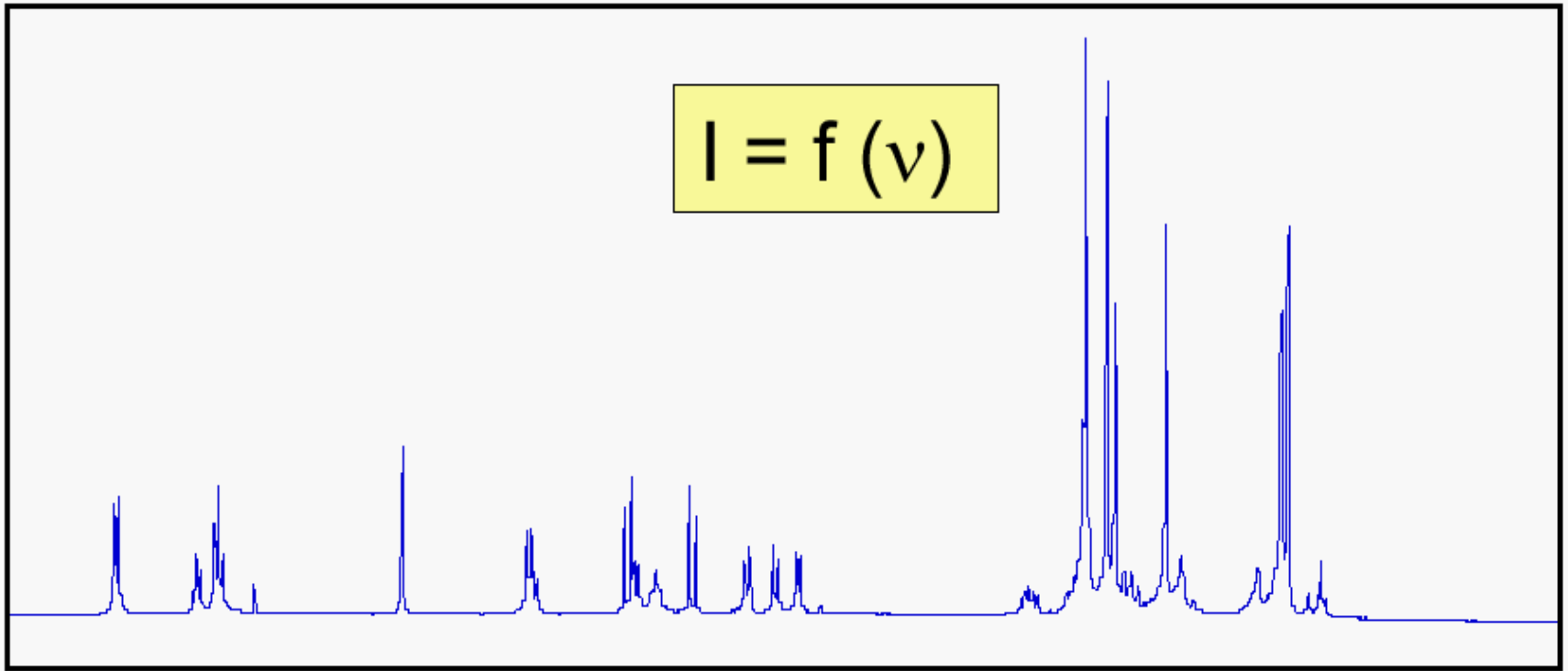


Spektroskopie NMR

SPEKTRUM jednodimenzionální

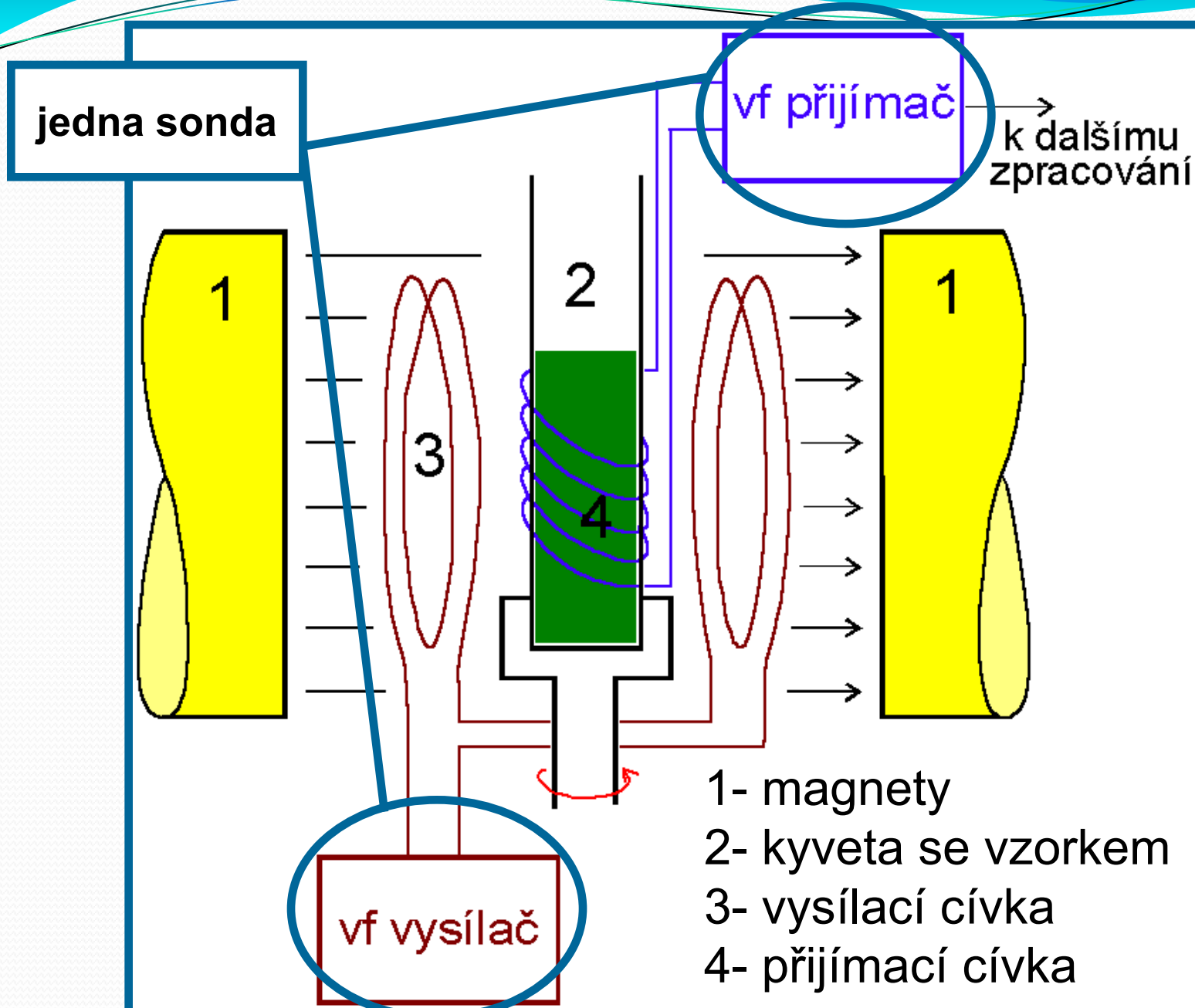
- Abychom získali NMR spektrum, musíme provést tzv. **Fourierovu transformaci:**

$$I = f(\nu)$$



ν

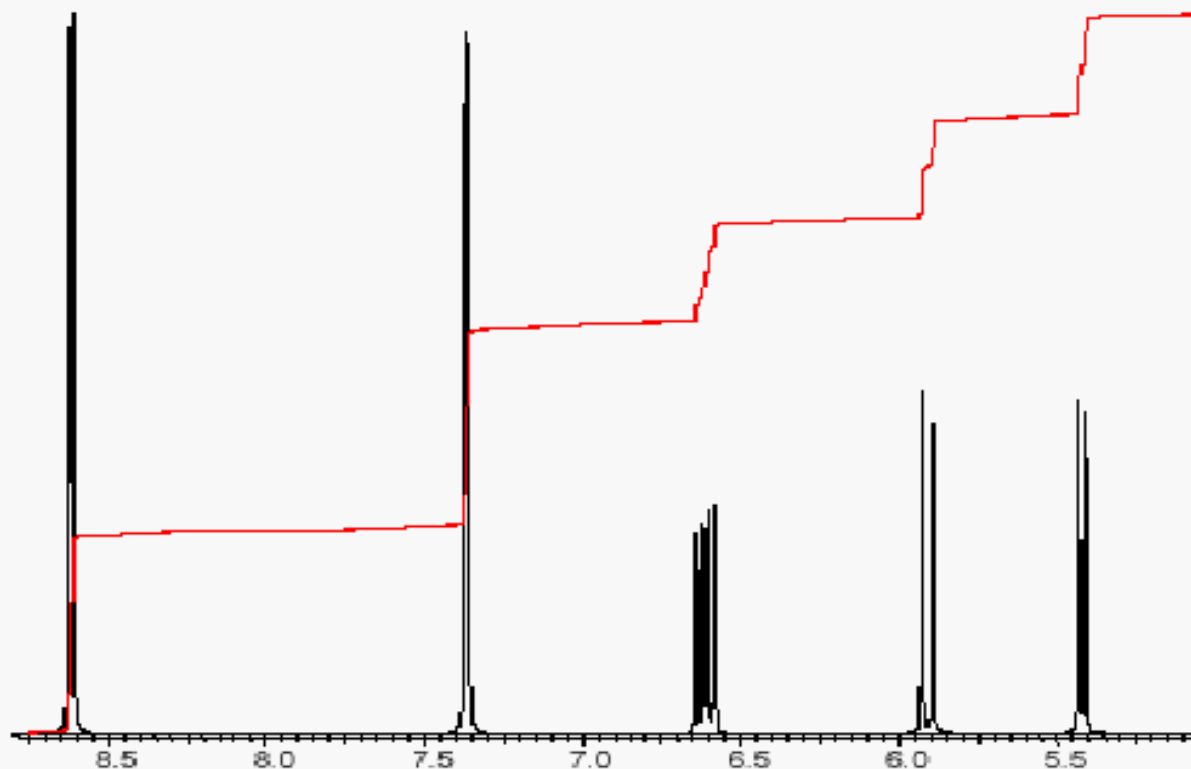
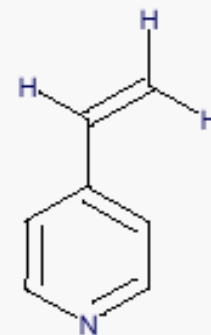
Spektroskopie NMR



NMR - interpretace

Základní parametry NMR

- Chemický posun
- Počet signálů ve spektru
- Interakční konstanta
- Intenzita signálu



NMR - interpretace

Chemický posun

- Jestliže má každý druh jádra svoji charakteristickou frekvenci, proč je NMR spektroskopie tak užitečná?
- Vlivem tzv. **chemického okolí** dochází ke změnám magnetického pole, které působí na každé jádro stejného typu. Hovoříme o tzv. **efektivním magnetickém poli** B_{eff} , které je tvořeno hlavním magnetickým polem B_0 a lokálním magnetickým polem B_{loc} .

$$B_{eff} = B_0 - B_{loc} \quad \dots \quad B_{eff} = B_0(1 - \sigma)$$

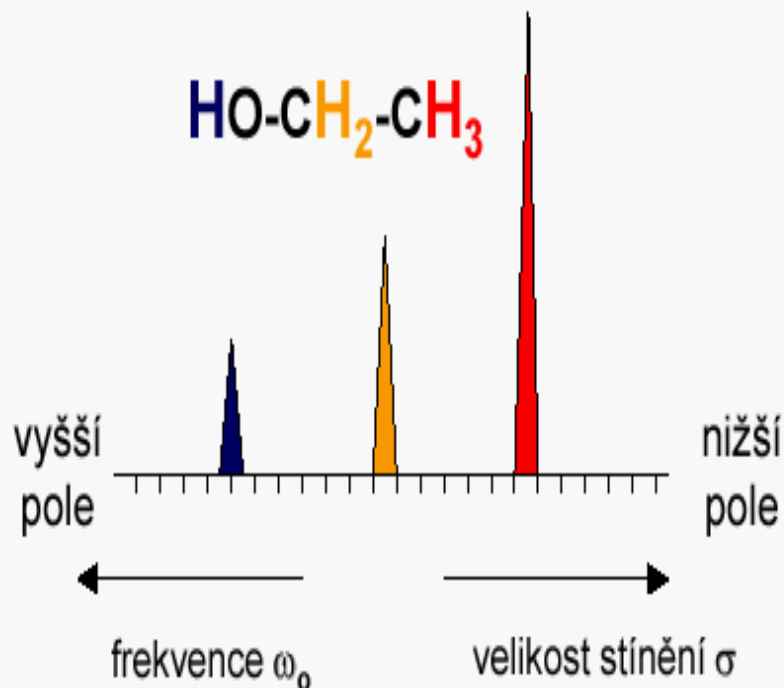
σ je tzv. **konstanta magnetického stínění**.

orbitaly s

orbitaly p

$$\sigma = \sigma^{dia} + \sigma^{para} + \sigma^I$$

sousední atomy

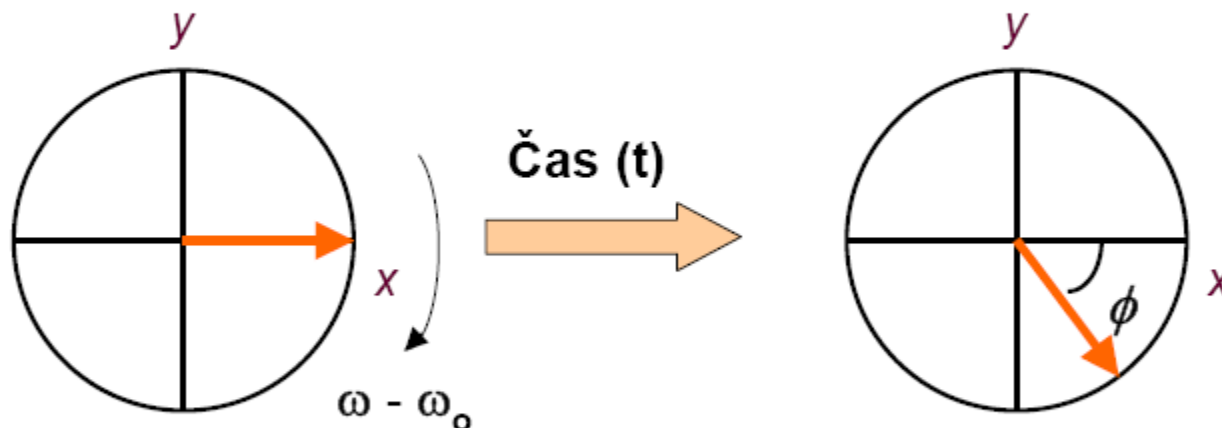


NMR - interpretace

CHEMICKÉ POSUNY

Chemický posun v rotující soustavě souřadnic

- Nyní uvažujme případ, kdy se tyto frekvence liší ($\omega - \omega_0 \neq 0$), vektor M_{xy} se bude vyvíjet (pohybovat) v čase. Úhel, o který se pootočí je úměrný času a rozdílu úhlových rychlostí $\omega - \omega_0$.



$$\phi = (\omega - \omega_0) * t$$

Spektroskopie NMR

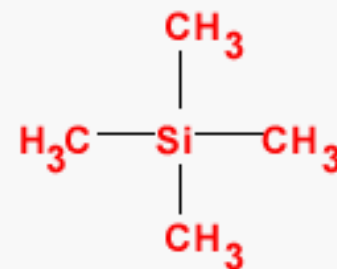
STUPNICE pro NMR spektra

- Každý signál ve spektru je charakterizován svou pozicí vyjádřenou ve frekvenčních jednotkách.
- Používáme relativní stupnici a vztahujeme posun každého signálu k signálu referenčnímu (**standardu**).

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}}$$

δ , ppm parts per million

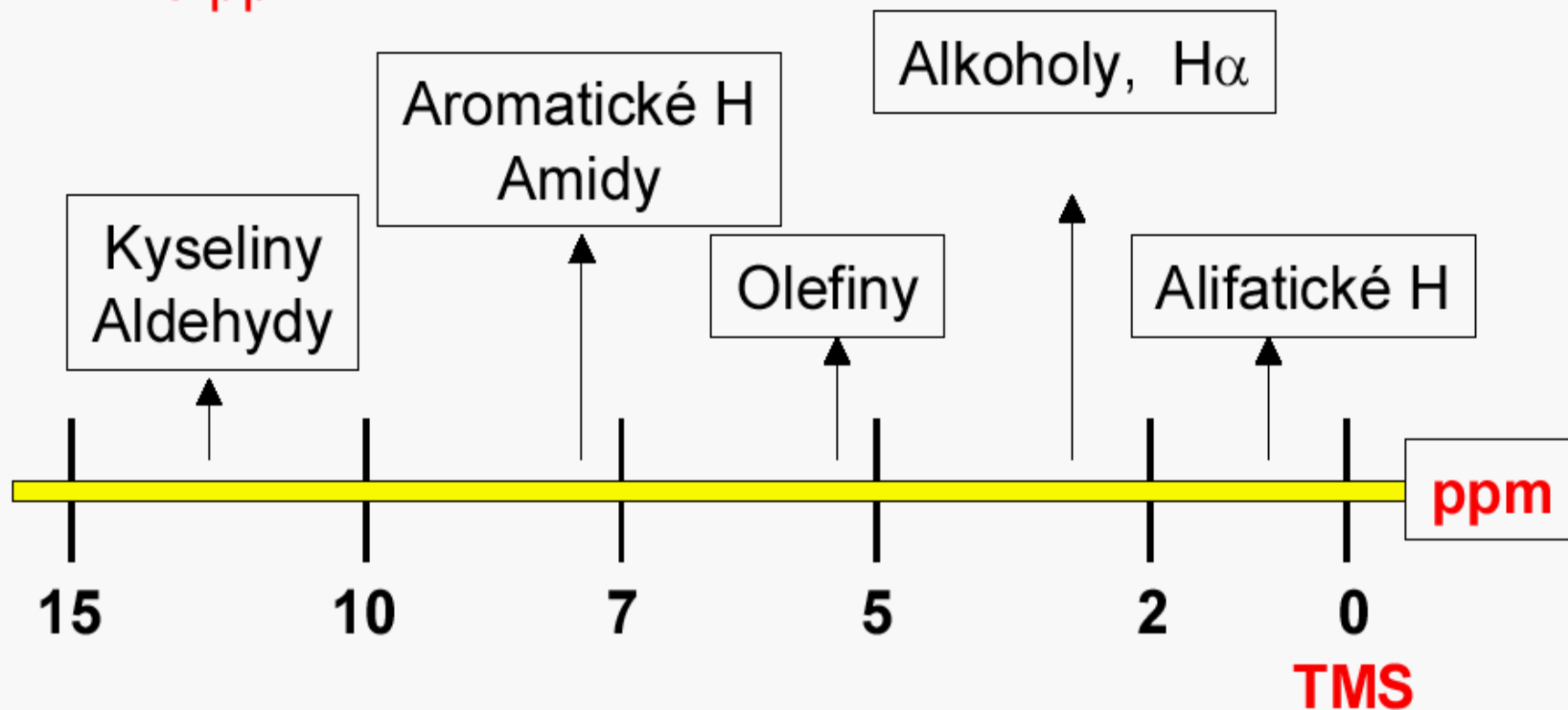
- Potom je pozice signálu stejná pracujeme-li se 100 MHz (2.35 T) nebo 900 MHz (21,14 T) magnetem.
- Př. **Tetramethylsilan (TMS)** je standarden jak pro ^1H , tak pro ^{13}C spektroskopii. Je dobře rozpustný, inertní a poskytuje vždy jeden signál.



NMR - interpretace

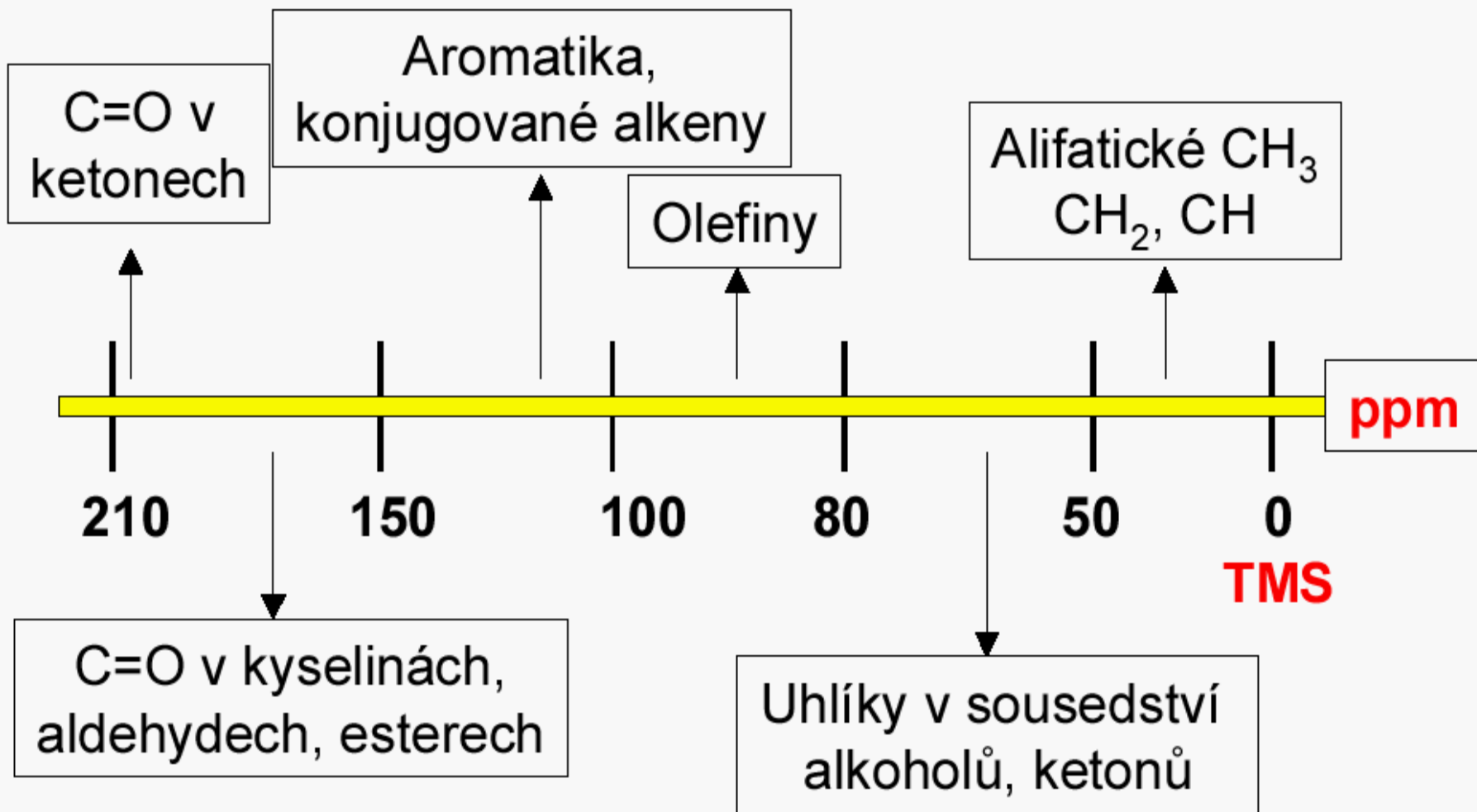
CHEMICKÉ POSUNY - ^1H

^1H ~ 15 ppm:



NMR - interpretace

$^{13}\text{C} \sim 220 \text{ ppm}$: CHEMICKÉ POSUNY - ^{13}C



NMR - interpretace

CHEMICKÉ POSUNY

- vlivy chemického okolí
- indukční efekt
 - deformace elektronové hustoty v okolí měřeného jádra

H (1s)

H (1s) C (sp³)



NMR - interpretace

CHEMICKÉ POSUNY

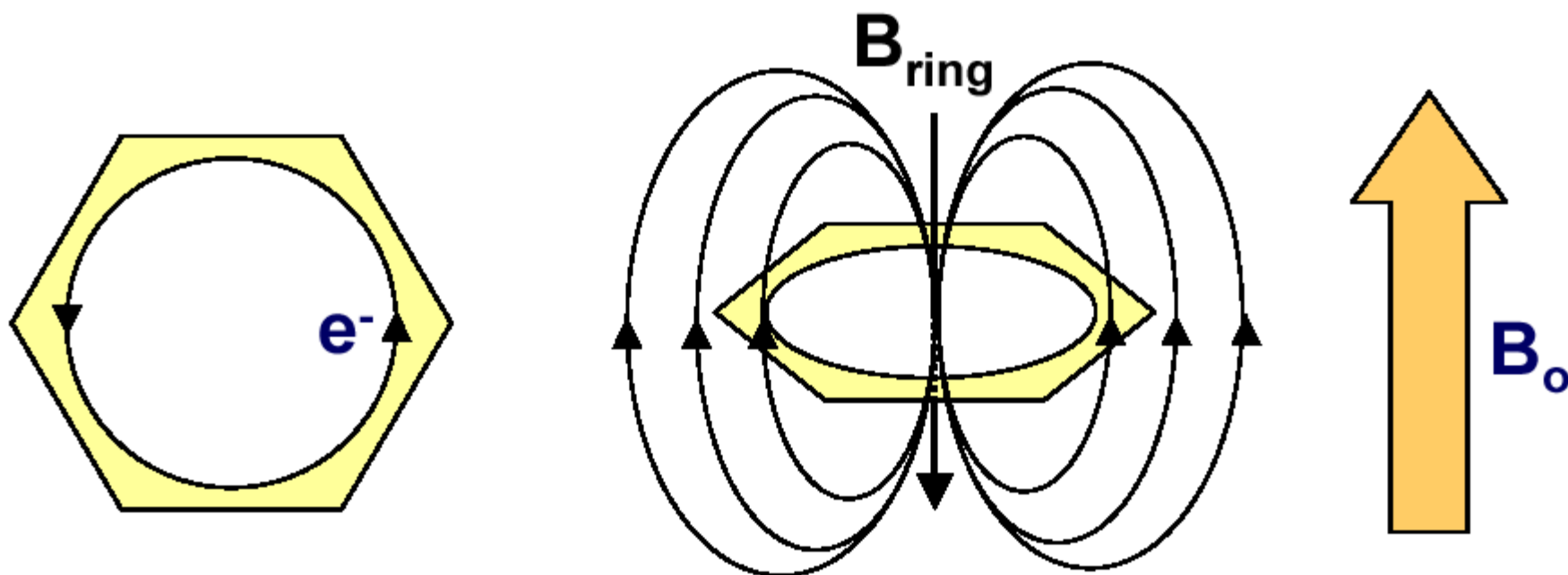
- vlivy chemického okolí
- indukční efekt
 - deformace elektronové hustoty v okolí měřeného jádra

	H-CH₃	H-CH₂I	H-CH₂Br	H-CH₂Cl	H-CH₂F
<i>E</i>	2.1	2.5	2.8	3.0	4.0
δ	0.23	1.98	2.45	2.84	4.13

NMR - interpretace

CHEMICKÉ POSUNY

- vlivy chemického okolí
- vlastnosti aromatického kruhu
- indukční „cívka“



NMR - interpretace

INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz

- nepřímé spin-spinové interakce
 - vliv spinových stavů jader v okolí
 - zprostředkován vazebnými e^-
- HOMONUKLEÁRNÍ
- HETERONUKLEÁRNÍ

DEKAPLINK - DECOUPLING

Důležitým rysem tohoto parametru je, že nezávisí na velikosti externího magnetického pole!!!

NMR - interpretace

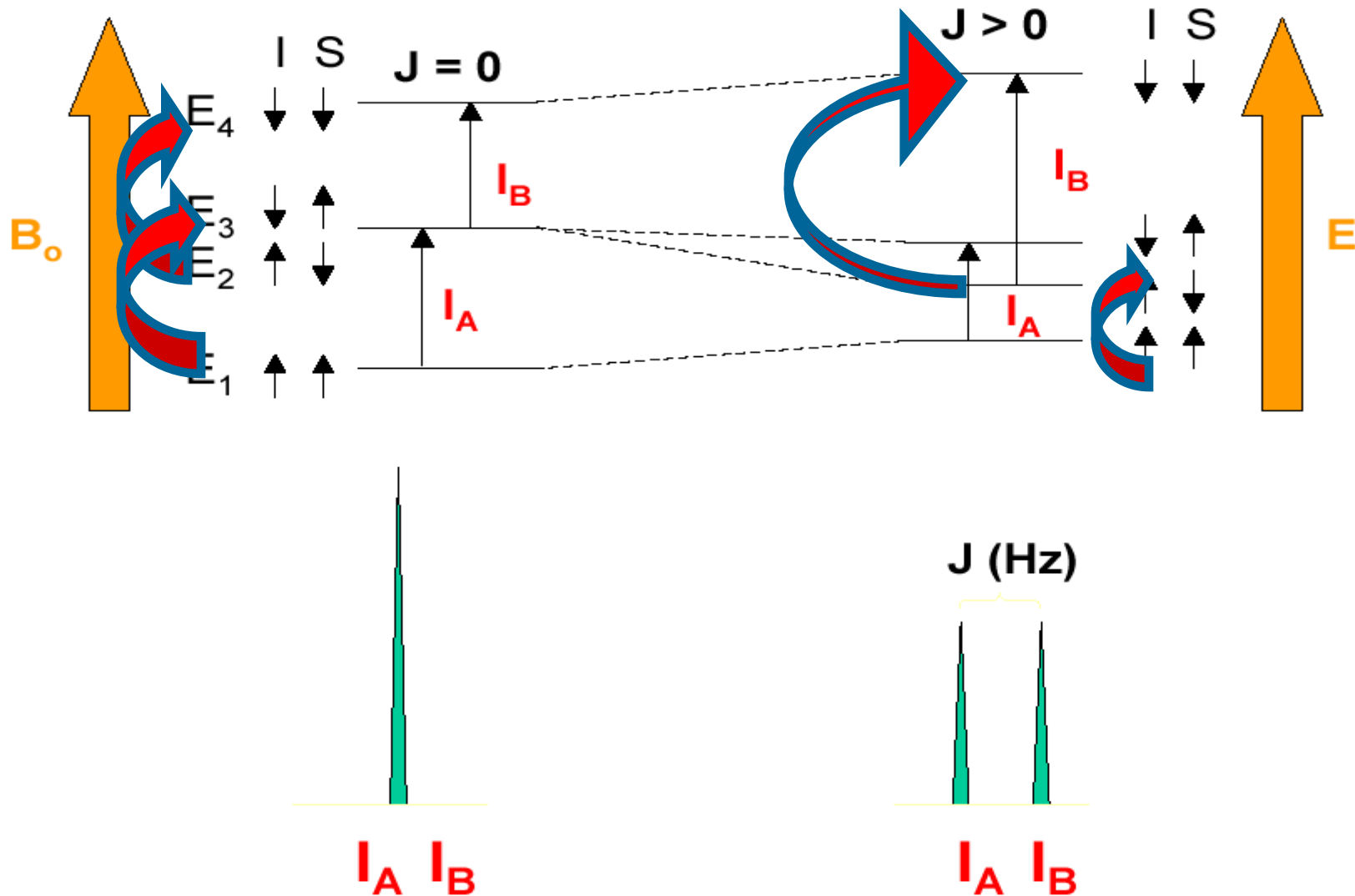
Nepřímá spin - spinová interakce

- interakční konstanty poskytují cenné informace o struktuře, protože jsou velmi citlivé ke strukturním změnám
- faktory ovlivňující interakční konstanty: hybridizace, vazebné a dihedrální úhly, délka vazby, přítomnost sousedních π vazeb, efekt substituentů atd.
- ve spektru odečítáme jen absolutní hodnoty

	J(H,H) [Hz]	znaménko	J(C,H) [Hz]	znaménko
1J			125 - 250	+
2J	0 - 30	-	-10 až 20	+/-
3J	0 - 18	+	1 - 10	+
^{3+n}J	0 - 3	+/-	<1	+/-

NMR - interpretace

INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz



NMR - interpretace

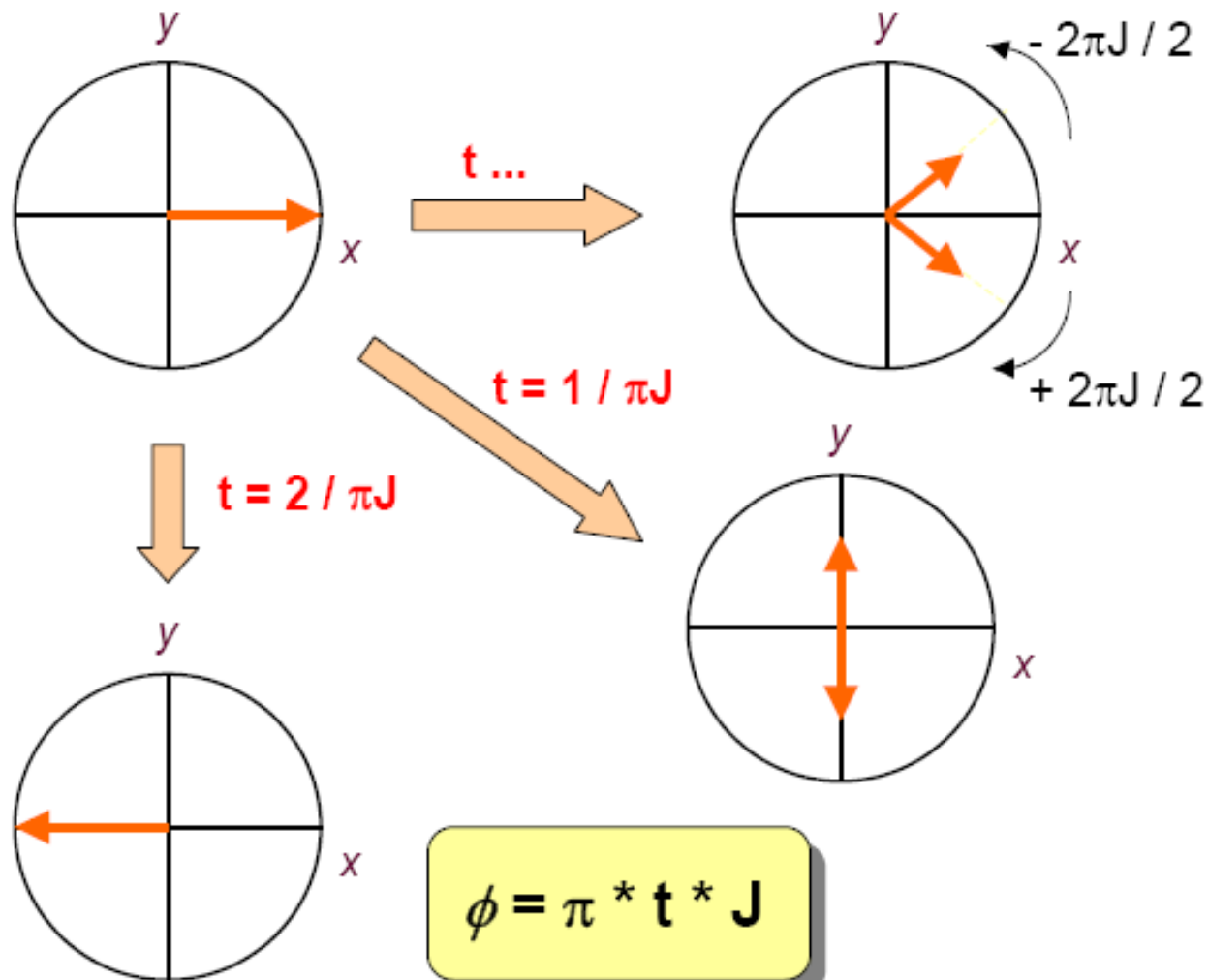
INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz

Interakční konstanta v rotující soustavě souřadnic

- Uvažujme soubor spinů **I**, které jsou v interakci s dalším spinem **S** a jejich rezonanční frekvence je rovna rezonanci **RF pole B_1** (ω_{B_1} je ω_0).
- Situace je analogická chemickému posunu. V tomto případě máme dvě energetické hladiny, čemuž odpovídají dva signály znázorněné dvěma vektory, které se otáčejí proti sobě rychlostí, která je úměrná velikosti interakční konstanty **J**.

NMR - interpretace

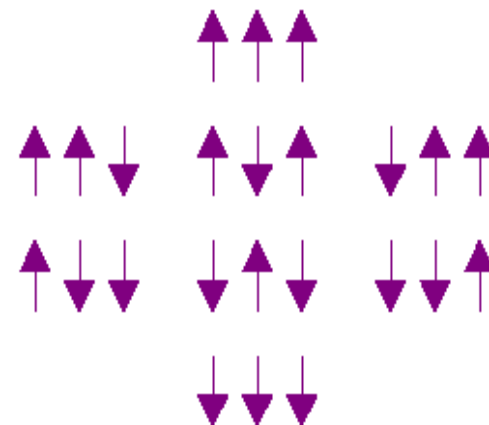
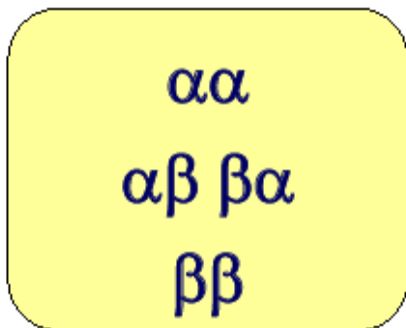
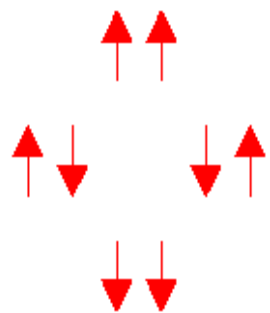
INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz



NMR - interpretace

INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz

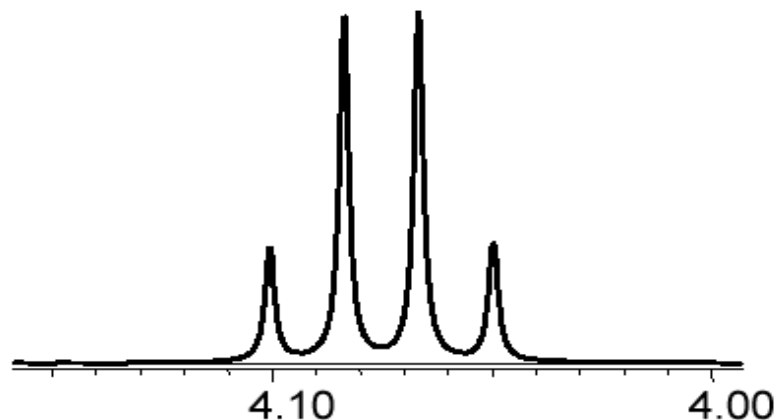
- možnosti vzájemné orientace více spinů



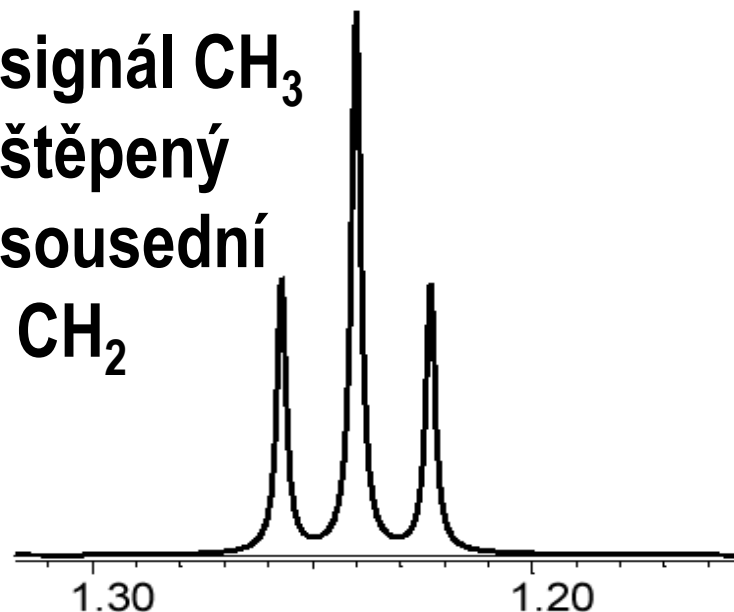
NMR - interpretace

INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz

signál CH_2
štěpený sousední
 CH_3



signál CH_3
štěpený
sousední
 CH_2



- Každý atom ^1H ve skupině CH_2 „vidí“ **4 možné stavy** atomů ^1H v sousední skupině CH_3 .
- Naproti tomu každý atom ^1H skupiny CH_3 „vidí“ **3 možné stavy** protonů CH_2 skupiny.

NMR - interpretace

INTERAKČNÍ KONSTANTY - Hz

- spektra 1. řádu

- difference mezi chemickými posuny
mnohem větší než spin-spinové
interakční konstanty

LZE IDENTIFIKOVAT SKUPINY
CHEMICKY EKVIVALENTNÍCH JADER
(např. dva protony na volně rotující $-CH_2-$)

NMR - interpretace

Spektra 1. řádu

- pravidla pro interpretaci
 - ekvivalentní jádra se navzájem neštěpí, neposkytují multiplety
 - interakční konstanta klesá se vzájemnou vzdáleností skupin v molekule
 - multiplicita pásu m je dána počtem magneticky ekvivalentních jader na sousední skupině - n se spinovým číslem I
 - pro ^1H $I = 1/2$
 $m = n + 1$

$$m = 2nI + 1$$

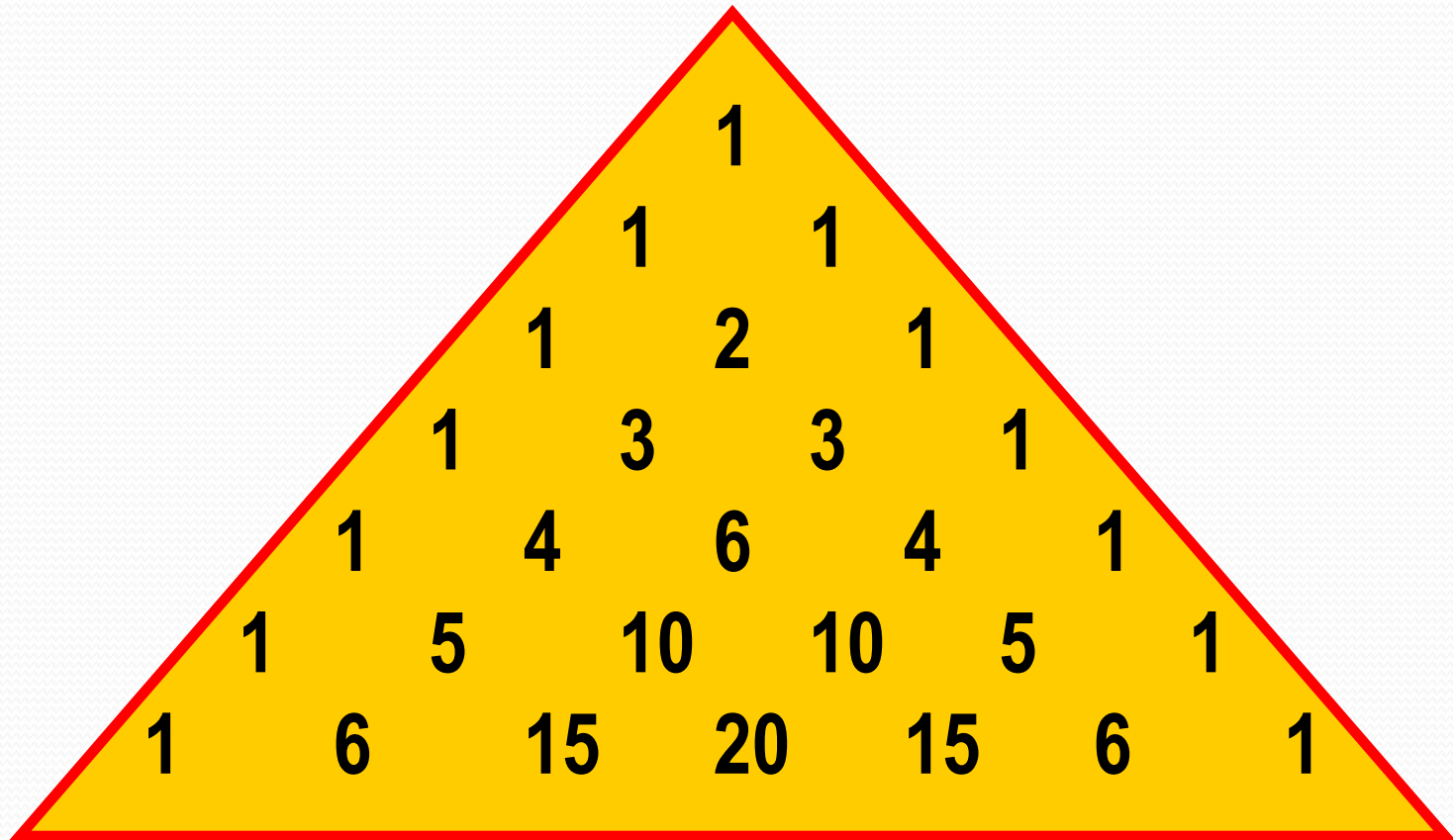
NMR - interpretace

Spektra 1. řádu

- pravidla pro interpretaci - pro ^1H
 - jsou-li protony na atomu B ovlivněny protony na atomu A a atomu C, které nejsou ekvivalentní, multiplicita pásu pro skupinu na atomu B bude:
 $(n_A + 1)(n_B + 1)$
 - při jednoduchém štěpení jsou relativní velikosti plochy složek multipletu dané koeficienty binomického rozvoje (Pascalův trojúhelník)

NMR - interpretace

Pascalův trojúhelník



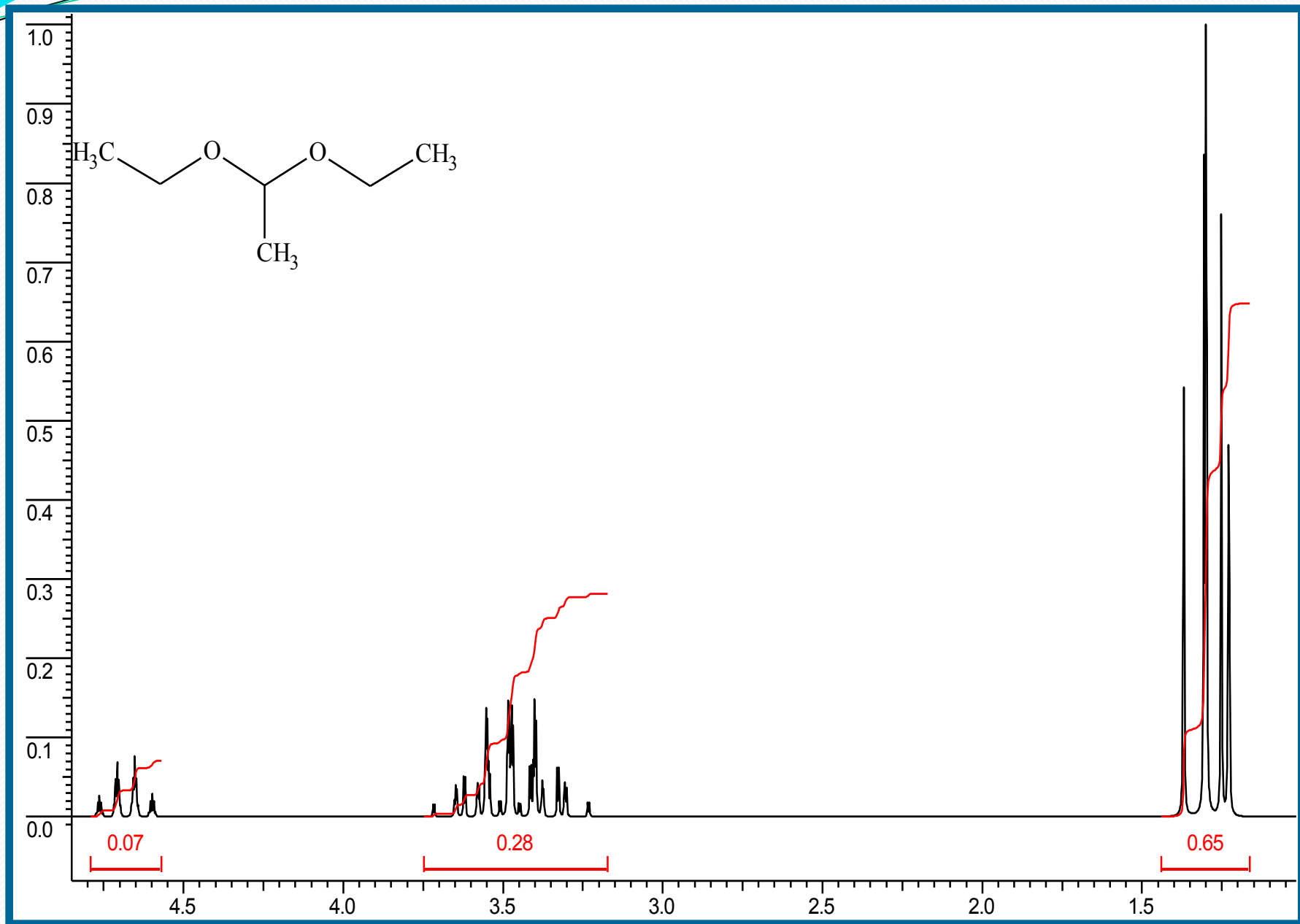
NMR - interpretace

INTENZITA SIGNÁLU - pro ^1H

- integrace plochy pásů pro jednotlivé chemické posuny
 - úměra k počtu protonů v dané skupině

např. poměr ploch $\text{CH}_3 : \text{CH}_2 : \text{CH}$
3 : 2 : 1

NMR - interpretace



NMR - interpretace

Interpretace ^{13}C NMR spekter

- **nízká citlivost** ^{13}C , $\gamma (^1\text{H}) \approx 4 \gamma (^{13}\text{C})$
 - ^1H je 64x citlivější jen z důvodu γ
- **přirozené zastoupení** ^{13}C : 1.11% (^1H : 99.98%)
 - ^1H je tedy 6400x citlivější, nutnost provádět měření na více akumulací (scanů)
 - vzájemné interakce ^{13}C - ^{13}C nepozorovatelné (1:10000)
 - lze sledovat interakce ^1H - ^{13}C - komplikují vzhled spektra
 - užití dekaplinku (odstranění interakce s protony)
- **rozsah chemických posunů**: 0 - 300 ppm
 - vzhledem k většímu rozsahu signály lépe rozlišitelné
 - chemické posuny závisí na hybridizaci daného C ($\text{sp}^3 < \text{sp} < \text{sp}^2$) a na povaze sousedních skupin

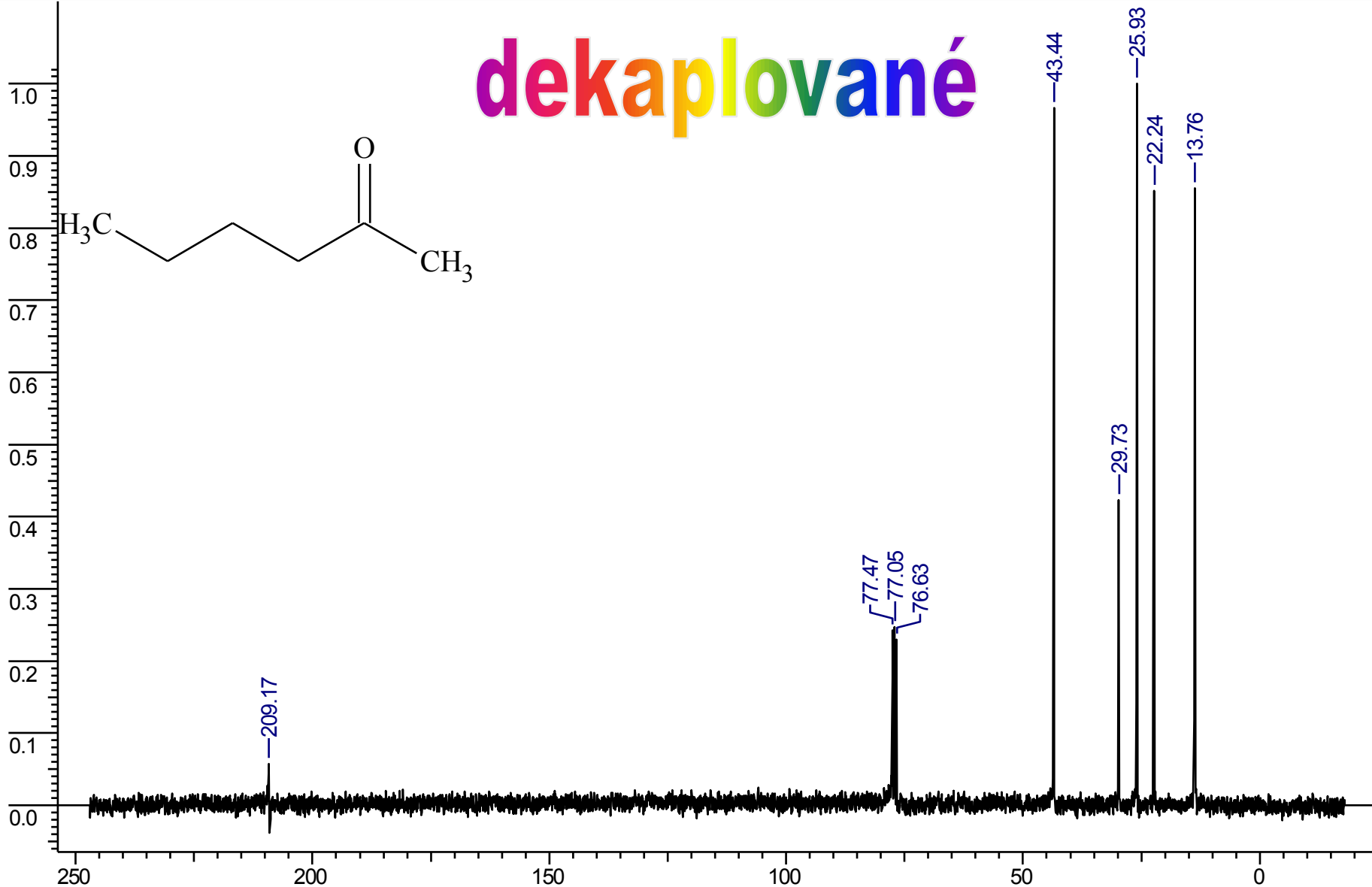
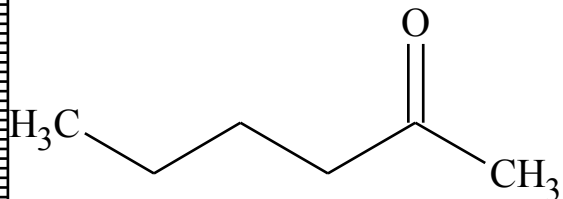
NMR - interpretace

^{13}C NMR

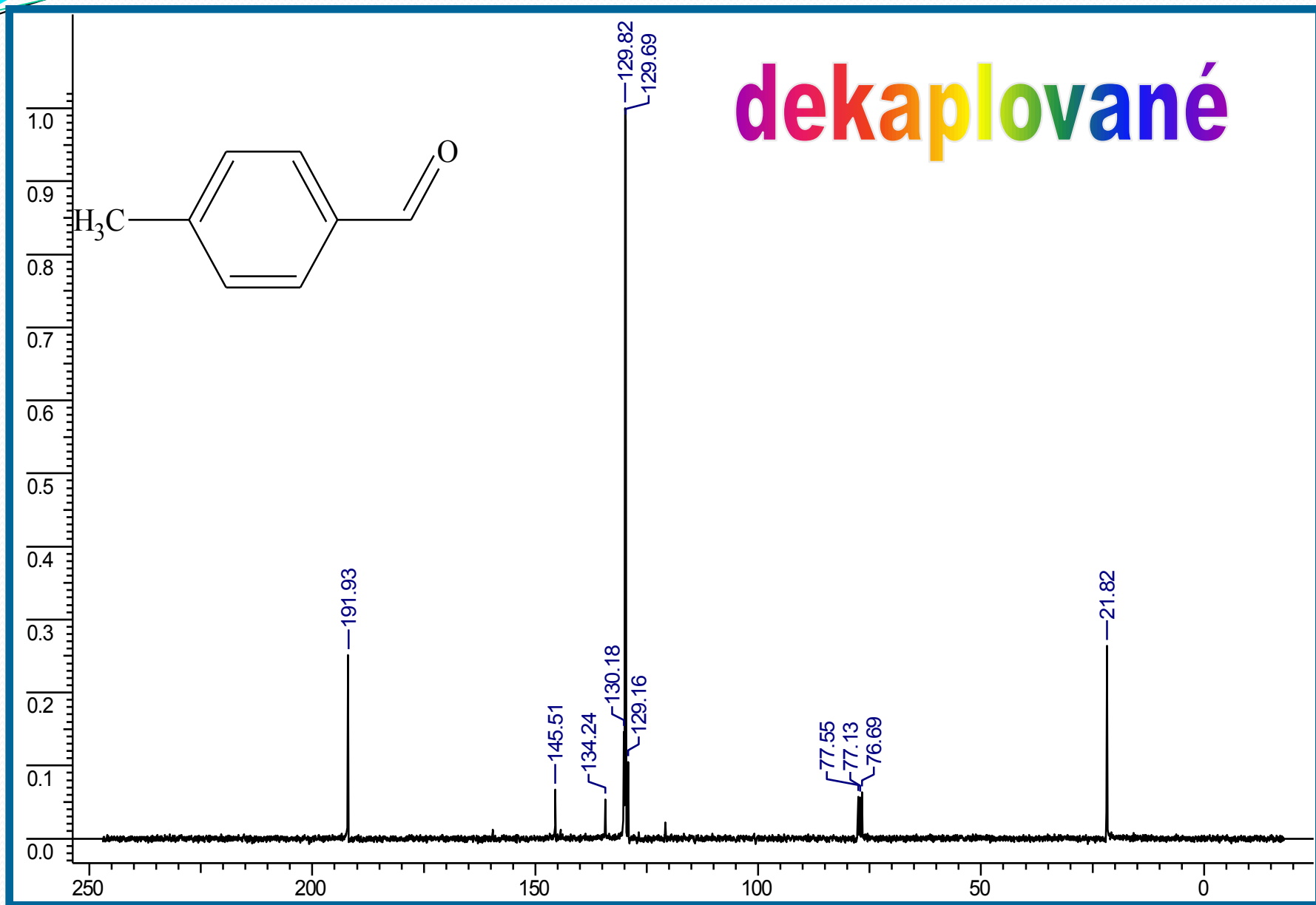
- nedekaplovaná
- dekaplovaná
- J - modulovaná - APT test
 - attached proton
 - pozitivní signály - C, CH_2
 - negativní signály - CH, CH_3

NMR - interpretace

dekaplované

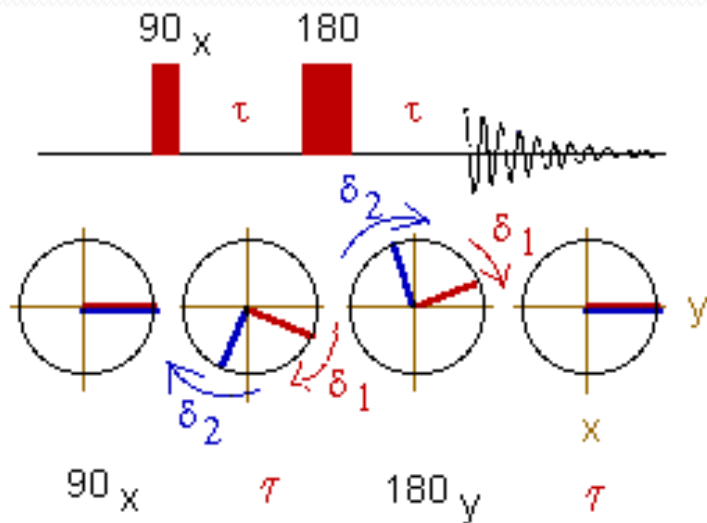


NMR - interpretace

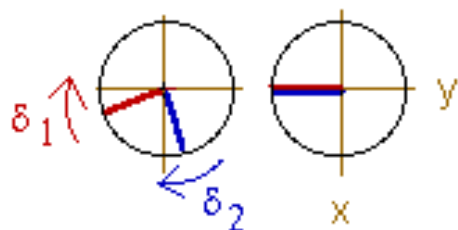


NMR – spinové echo

Refokusace chemických posuvů

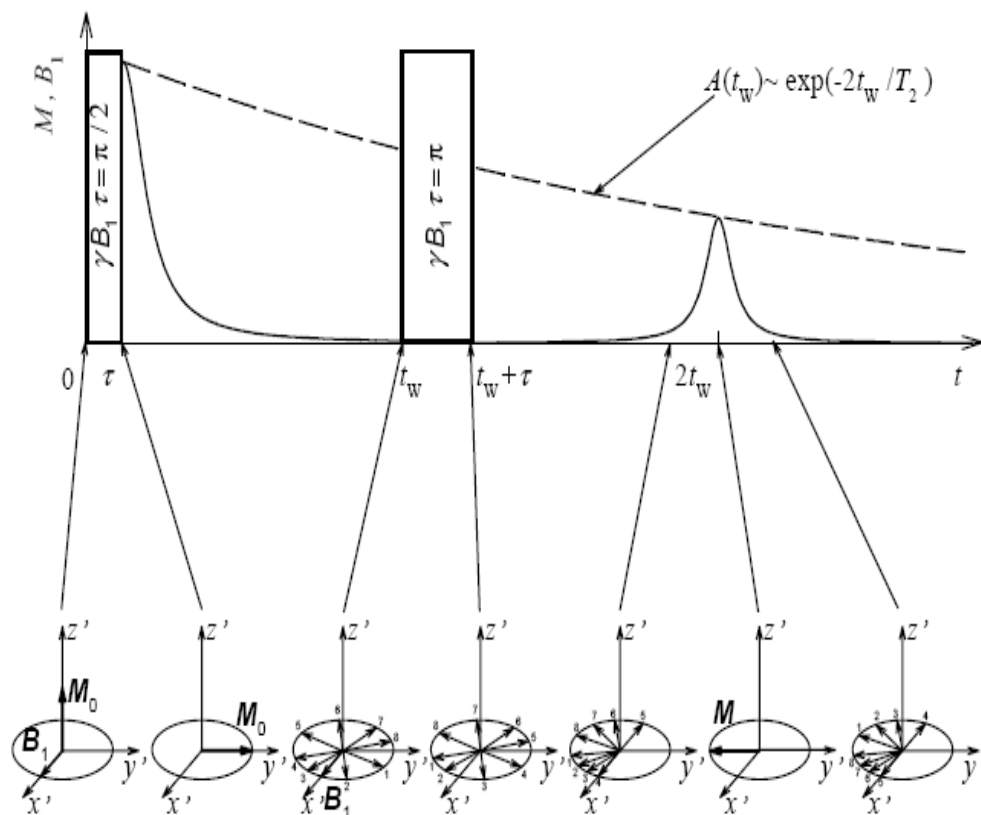
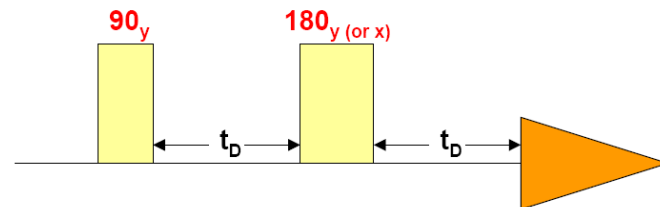


or:



Spinové echo

- Mějme následující pulsní sekvenci:

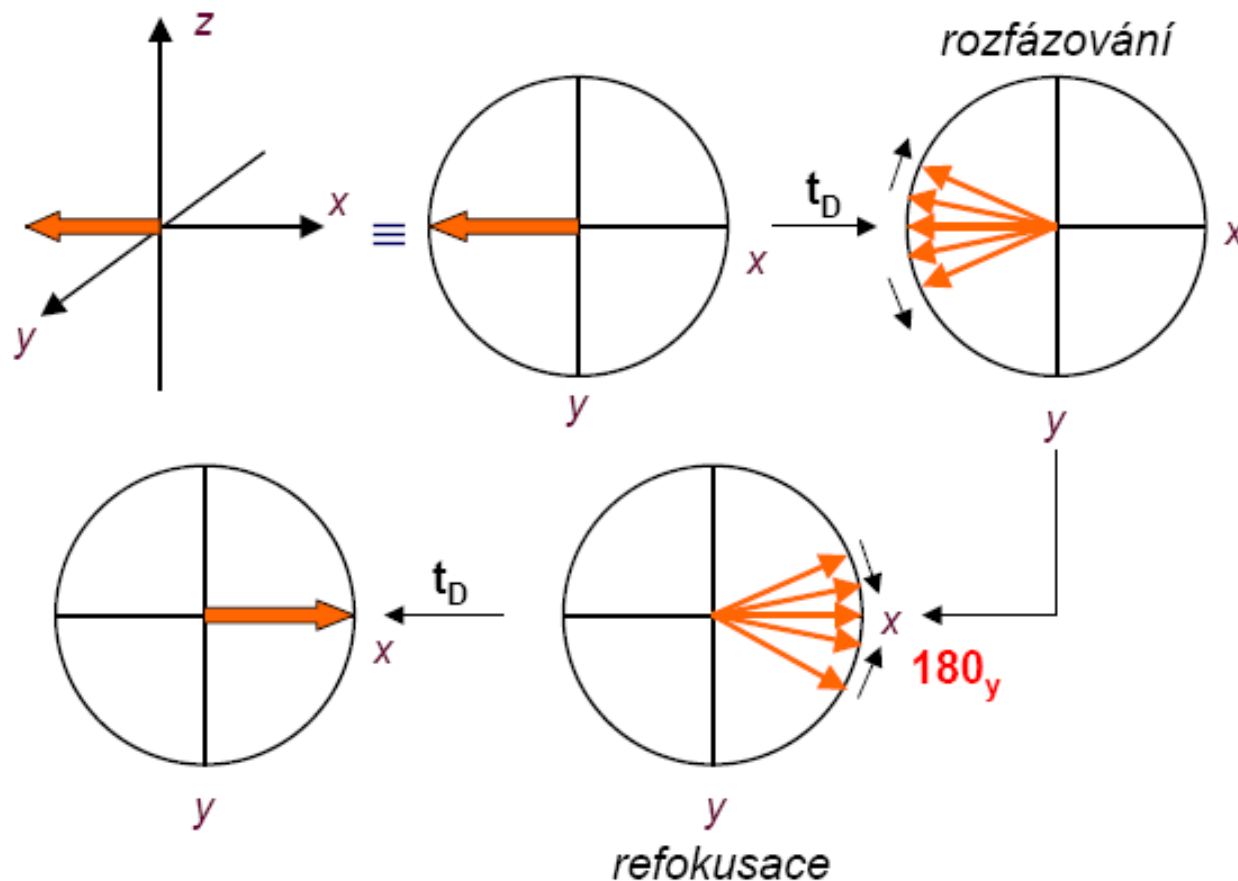
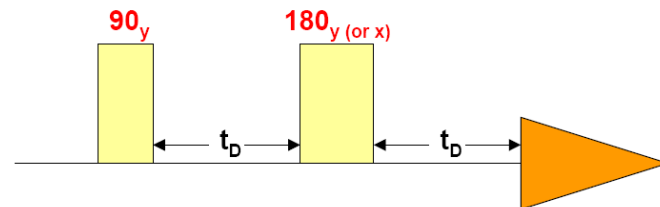


NMR – spinové echo

Refokusace chemických posuvů

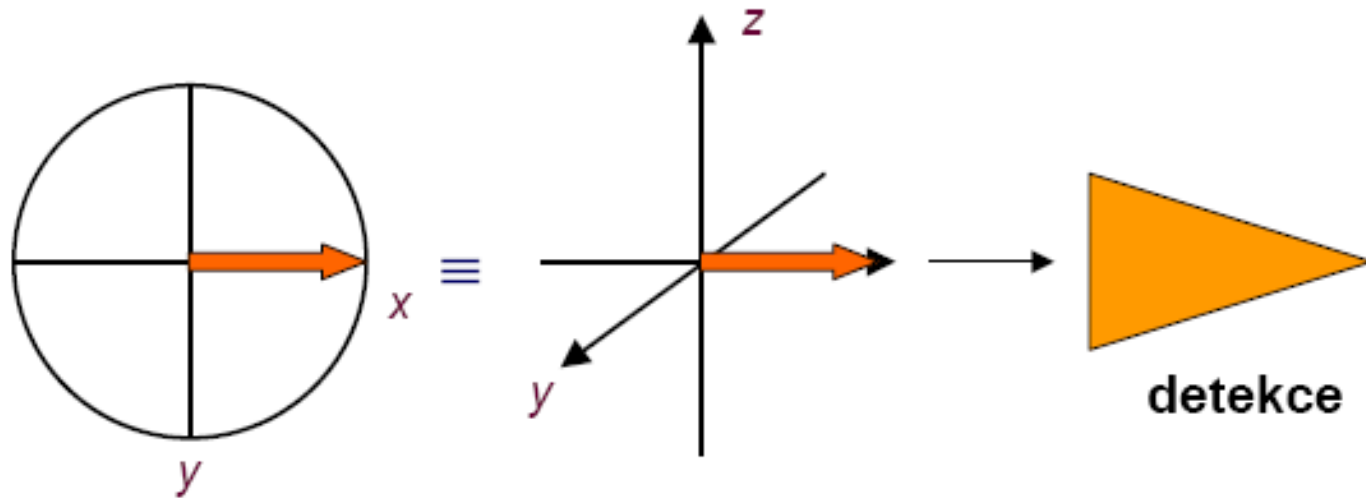
Spinové echo

- Mějme následující pulsní sekvenci:



NMR – spinové echo

Refokusace chemických posuvů



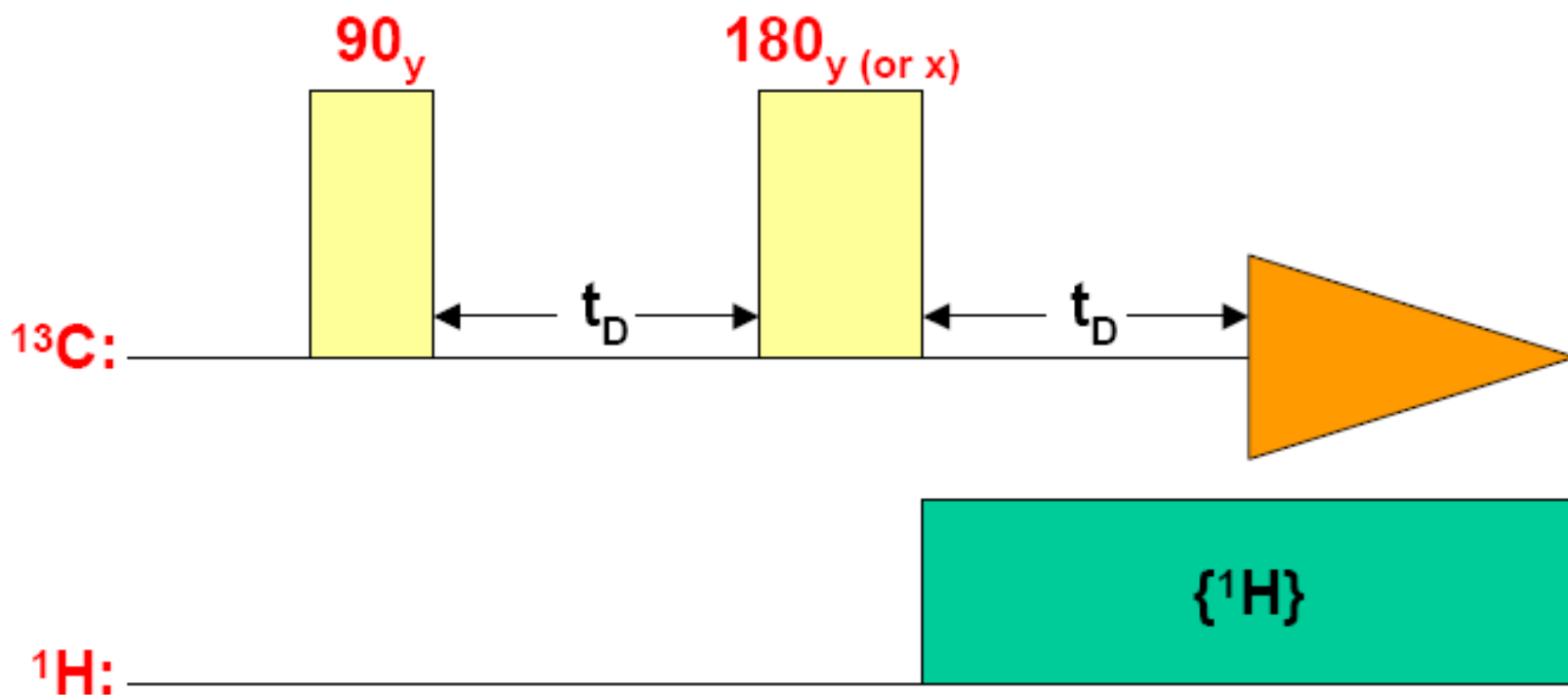
- Zanedbáme-li vliv T_2 relaxace dostaneme na konci stejný signál (pouze s opačným znaménkem) jako na začátku. Protože dojde k sfázování všech signálů ve spektru, tato sekvence umožňuje získat signály v absorpčním tvaru bez nutnosti je fázovat.

NMR – spinové echo

Refokusace chemických posuvů

Spinové echo a heteronukleární interakce

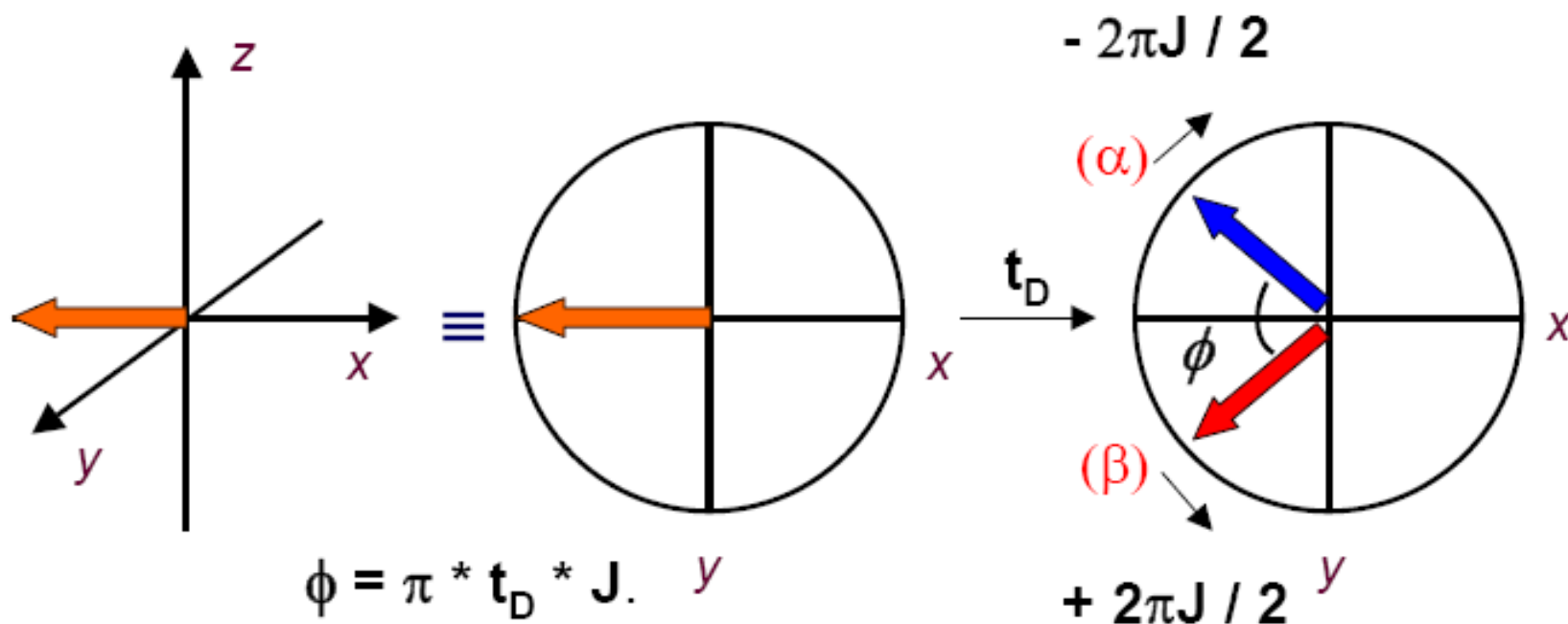
- Nyní modifikujeme trochu naši pulsní sekvenci pro měření spinového echa tak, že obsahuje ^1H dekapling:



NMR – spinové echo

Refokusace chemických posuvů

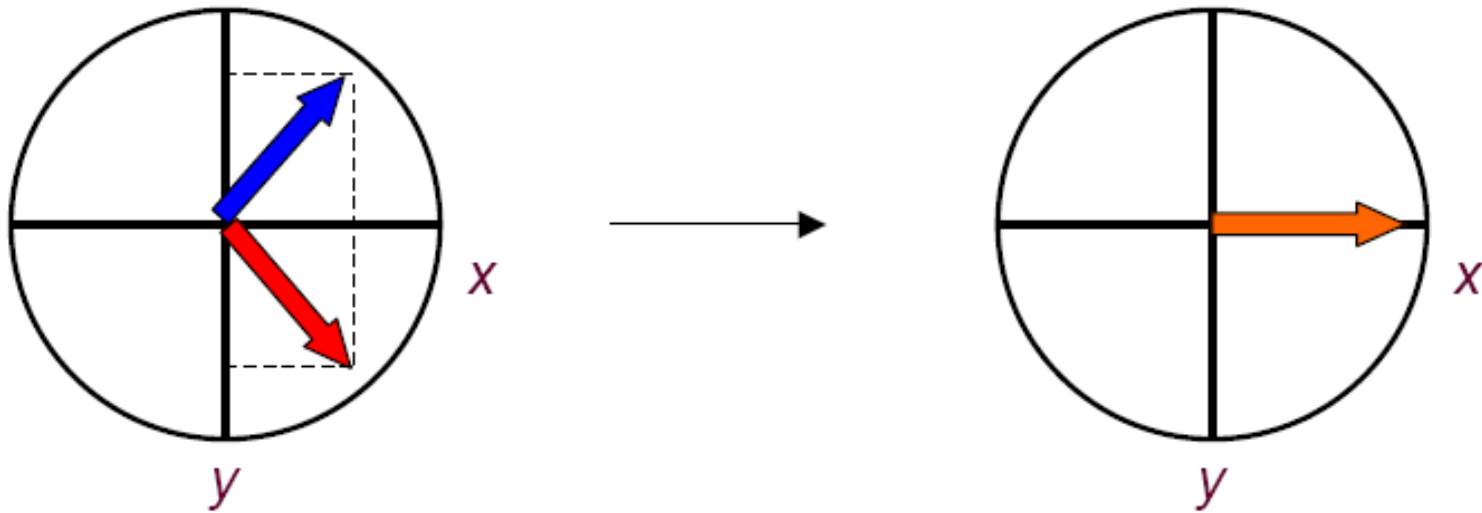
- Uvažujme nejprve CH systém. Po $\pi / 2$ pulsu se bude ^{13}C M_{xy} vyvíjet pod vlivem J -interakce. Jinými slovy, každý vektor bude označen jedním ze stavů ^1H , a to α a β :



NMR – spinové echo

Refokusace chemických posuvů

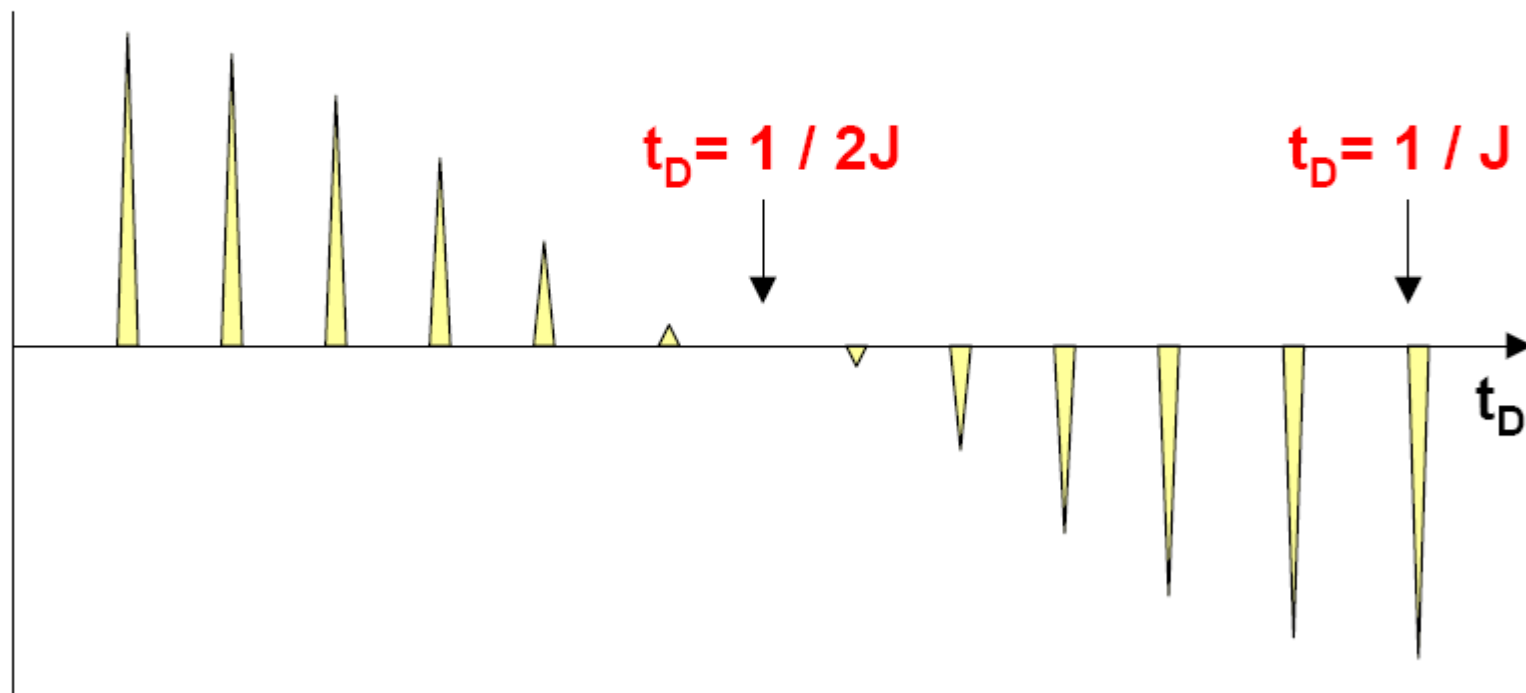
- π puls z osy y převrátí jednotlivé vektory a ihned poté začneme dekaplovat ^1H . Dojde k jejich zastavení (nevyvíjejí se) a ke kolapsu v jeden:



NMR – spinové echo

Refokusace chemických posuvů

- Pro různé hodnoty t_D bude signál vypadat následovně:

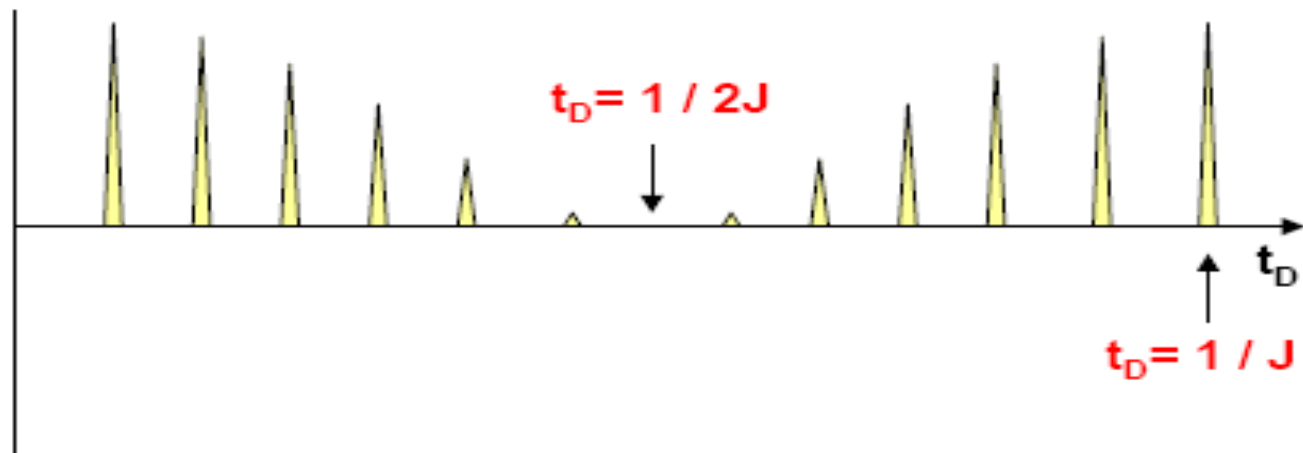


- Signál se mění s cosinem t_D , je nulový pro $1/2J$ násobky t_D a maximální/minimální pro $1/J$ násobky t_D .

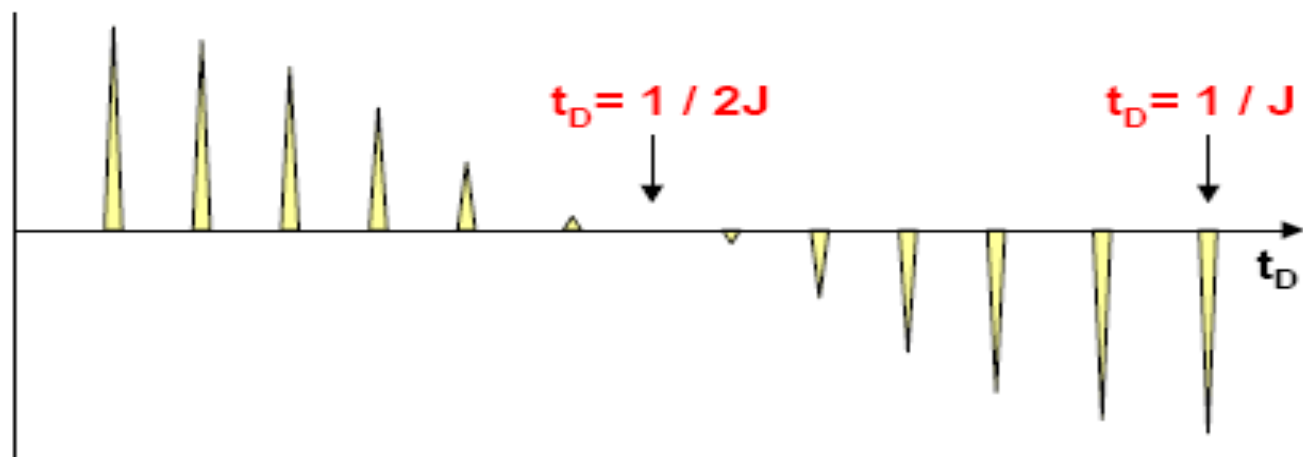
NMR – spinové echo

Refokusace chemických posuvů

- Pro skupinu CH_2 je to následovně:



- Analogicky pro CH_3 :



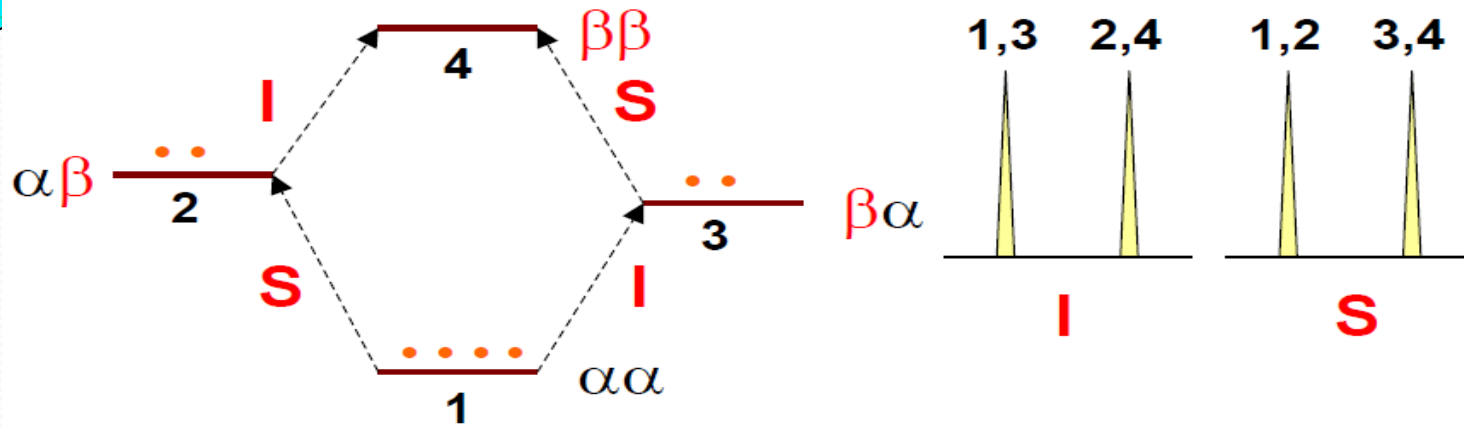
NMR – spinové echo

Attached Proton Test (APT)

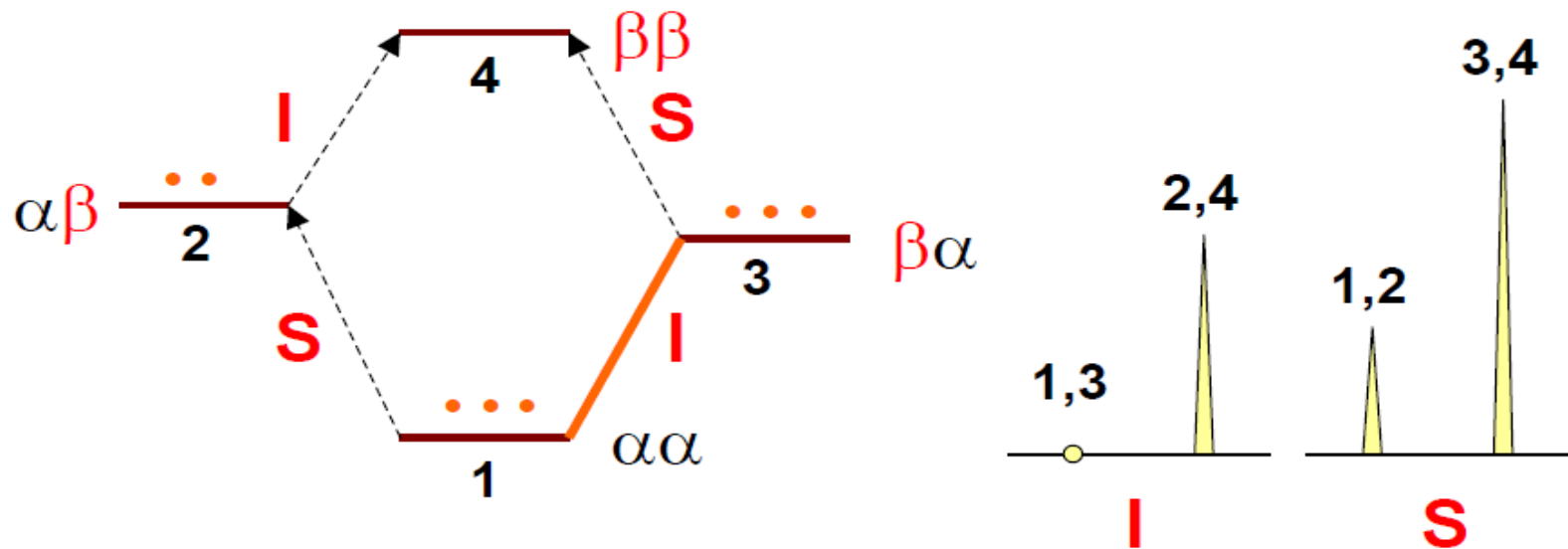
- Za předpokladu, že CH interakční konstanty jsou podobné a hodnota t_D je nastavena na $1/J$, získáme následující výsledek:



NMR – selektivní vyrovnání populací

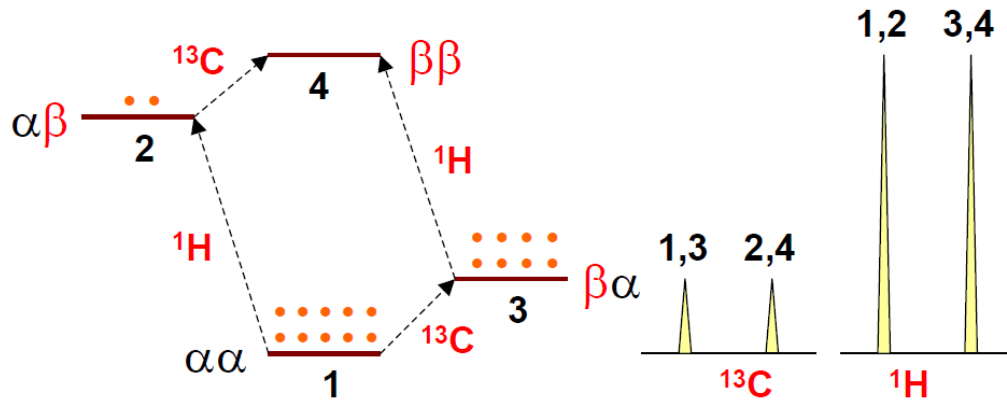


- Nyní ozáříme **selektivně** (měkký puls...) jen jednu čáru (jeden přechod). Dojde k vyrovnání populací obou stavů a příslušná čára zmizí ze spektra.



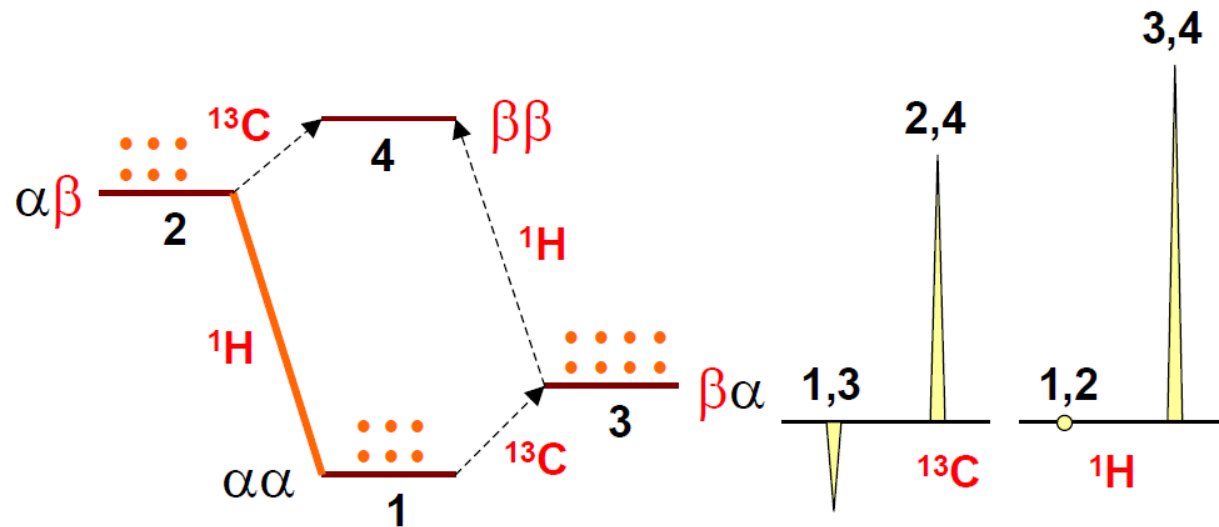
NMR — heteronukleární přenos polarizace

- Využití pro navýšení intenzity málo citlivých jader!

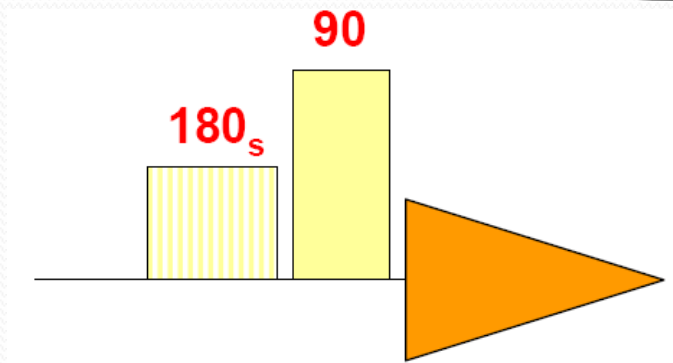


$$\text{celkové navýšení} = \frac{|-1| + |+3|}{2}$$

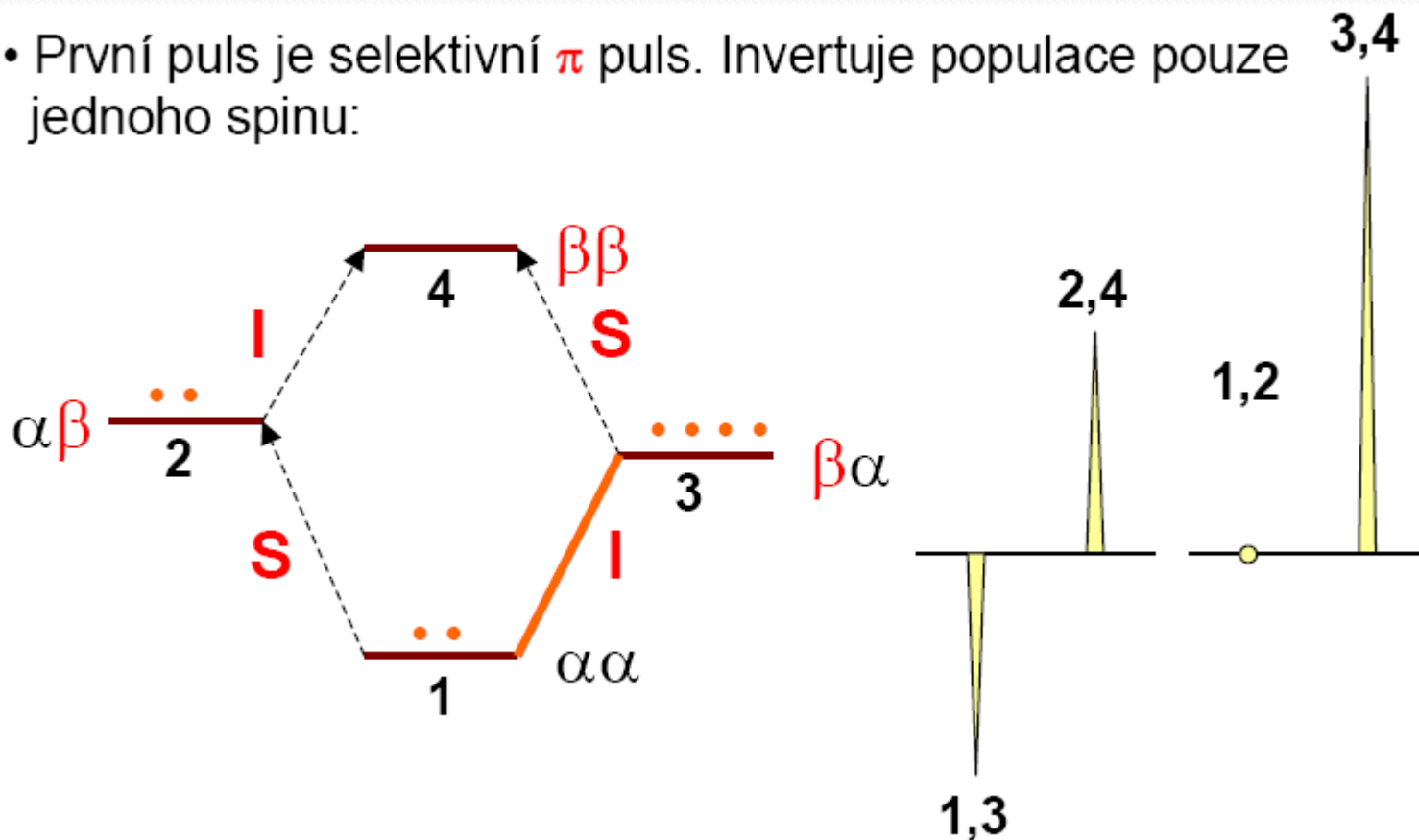
- Nyní ozáříme selektivně přechod **1,2** a získáme následující rozdělení populací:



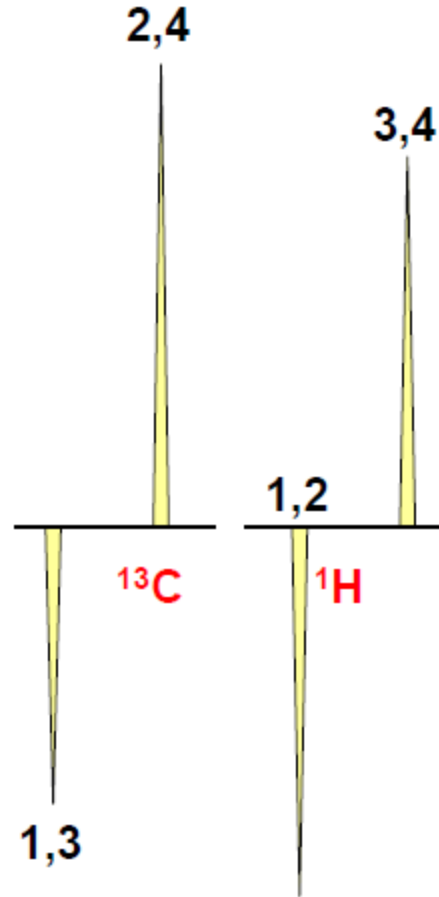
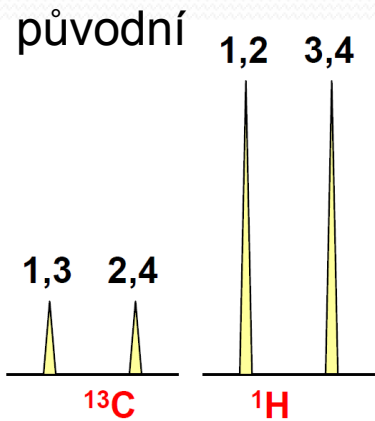
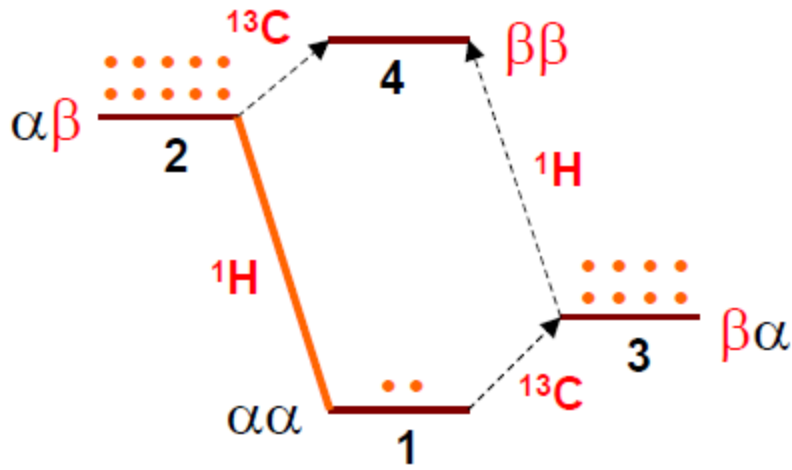
NMR – selektivní inverze populace - SPI



- První puls je selektivní π puls. Invertuje populace pouze jednoho spinu:



NMR – selektivní inverze populace – SPI - heteronukleární

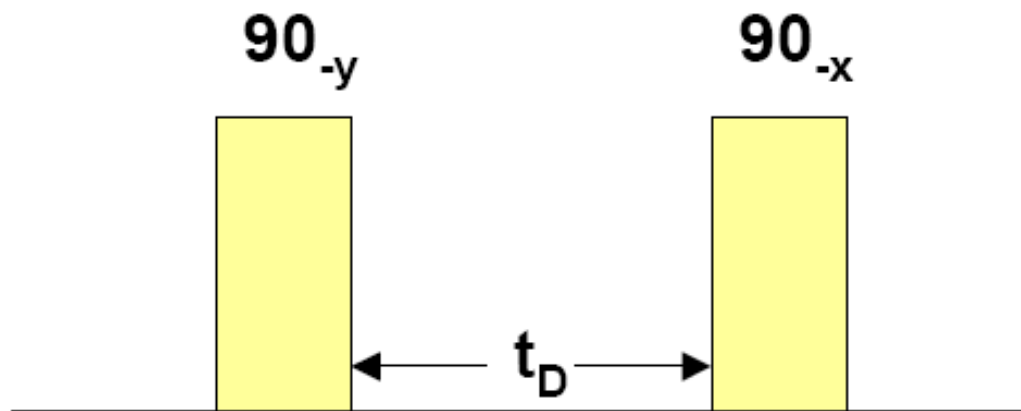


celkové navýšení = $\frac{|-3| + |+5|}{2}$

NMR – přenos polarizace

Přenos polarizace s neselektivními pulsy

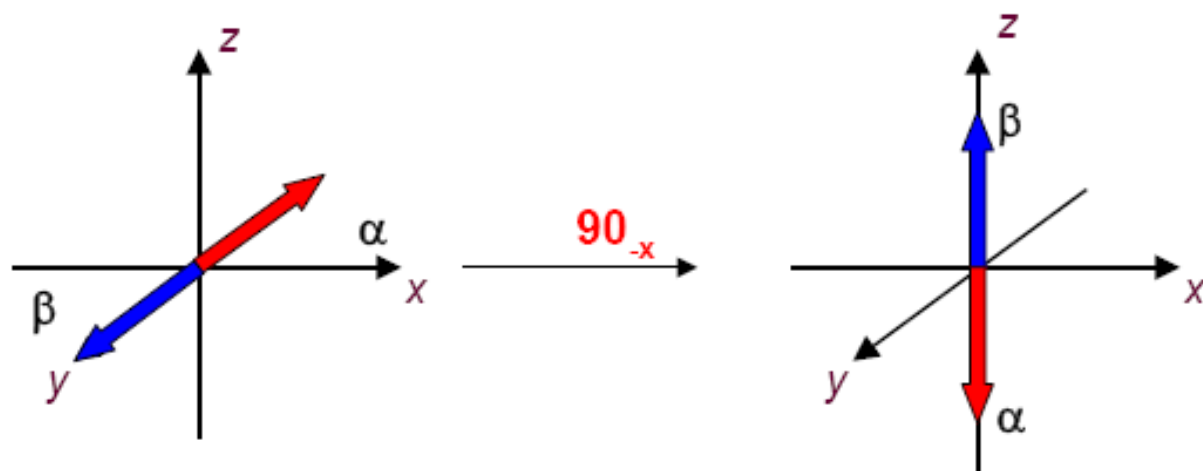
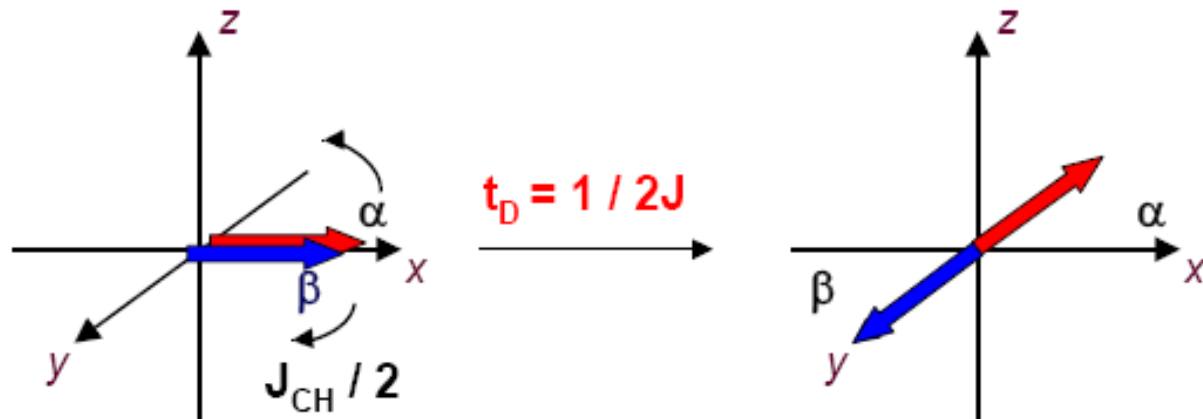
- Použijeme-li dva $\pi / 2$ pulsy vzájemně fázově posunutě o 90° a oddělené periodou $t_D = 1 / 2J_{CH}$, dosáhneme převrácení vektoru α .



$$t_D = 1 / 2J_{CH}$$

NMR – přenos polarizace

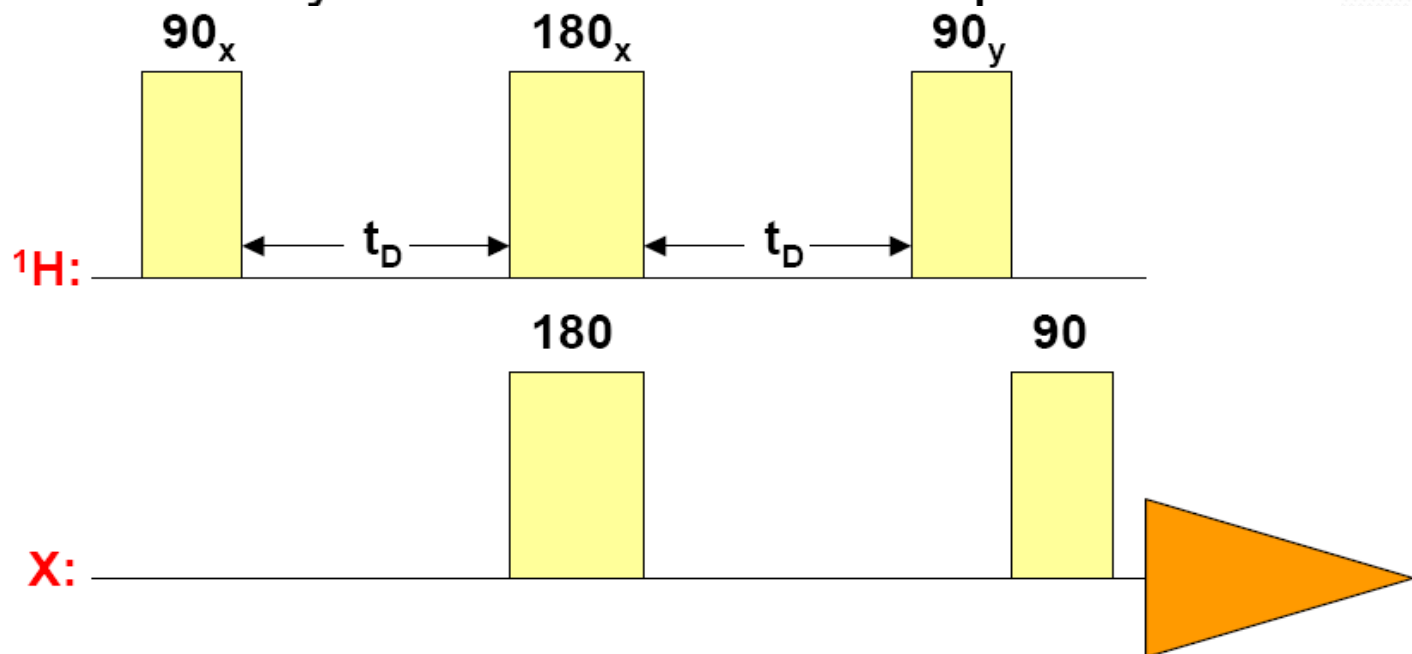
Přenos polarizace s neselektivními pulsy



NMR – přenos polarizace

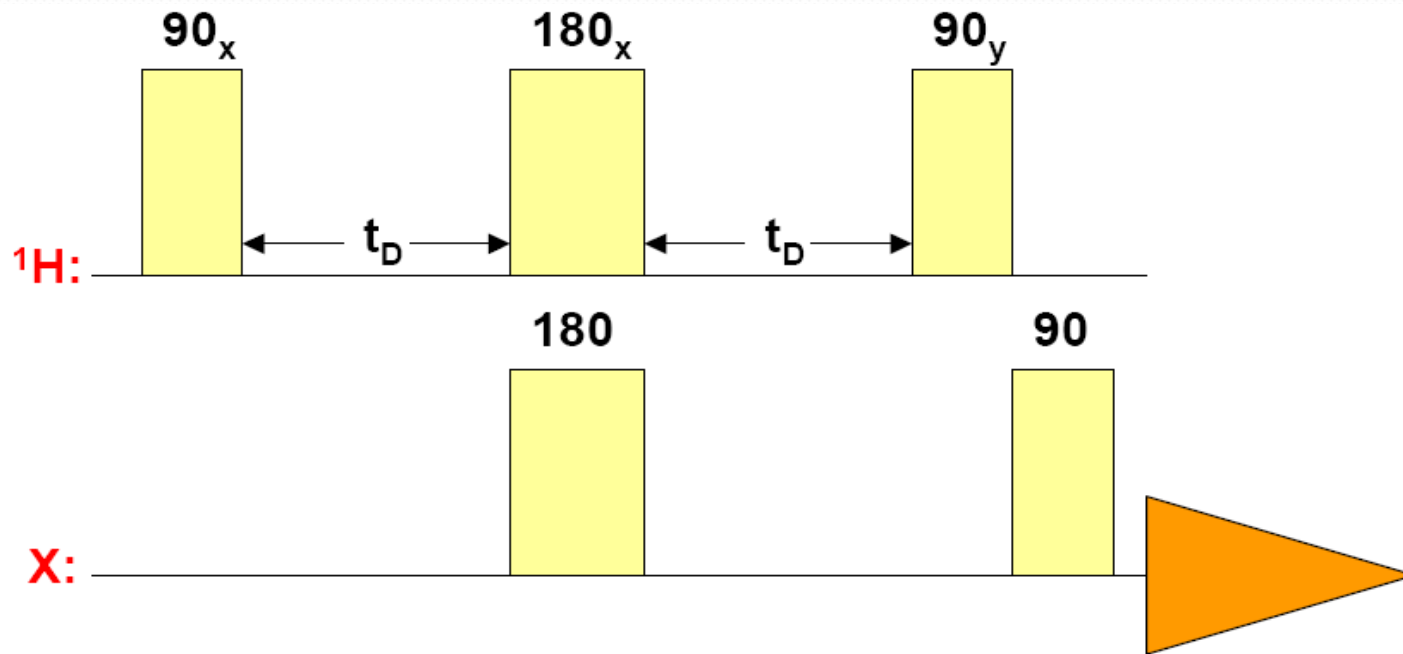
Neselektivní přenos polarizace - INEPT

- Pokud rozšíříme sekvenci o heteronukleární spinové echo (odstranění rozdílu chemických posunů jednotlivých ^1H) dostaneme pulsní sekvenci, která se nazývá **INEPT** (*In*sensitive *Nu*clei *E*nhancement by *P*olarization *T*ransfer). Je to důležitý stavební blok mnoha pulsních sekvencí.



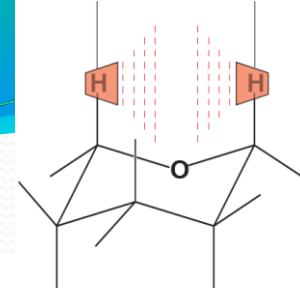
NMR – přenos polarizace

Neselektivní přenos polarizace - INEPT



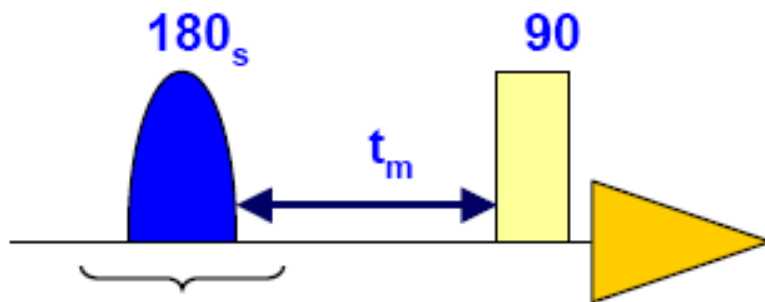
- Velikost zvýšení citlivosti je úměrná poměru gyromagnetických konstant spinu excitovaného a spinu snímaného γ_E / γ_A .
Pro ^{13}C ~ 4 , pro ^{15}N ~ 10 .

NMR – NOE



Princip měření NOE

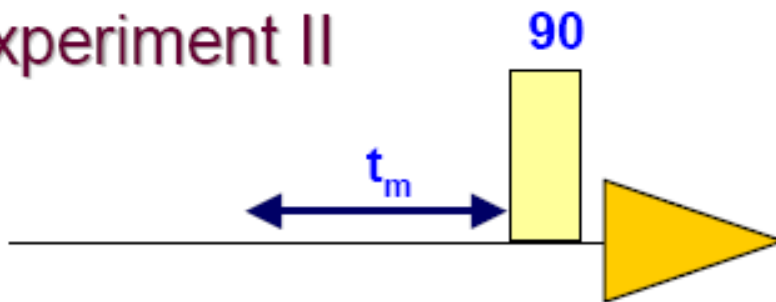
experiment I



selektivní inverze

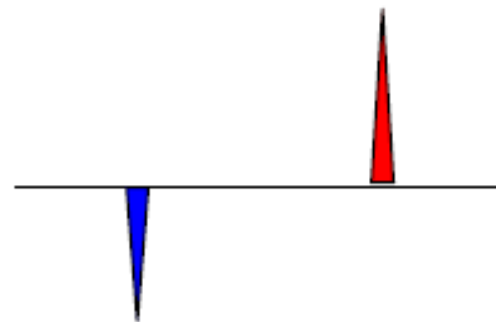
t_m směšovací čas - čas, ve kterém se bude NOE

experiment II



Interakce spinů
přes prostor

„křížová relaxace“



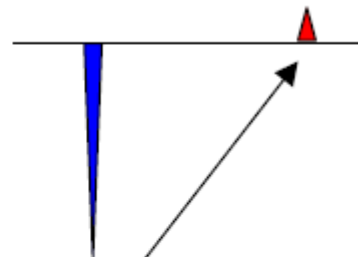
Rychlost křížové relaxace?



NMR – NOE

experiment I — experiment II

diferenční spektrum: odečtení
2 fidů (spekter)

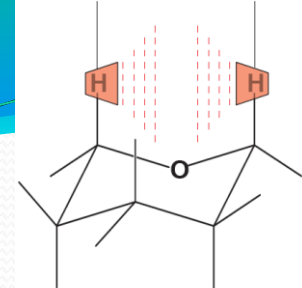


- Intenzita **červeného** signálu odpovídá navýšení v důsledku NOE.

Využití:

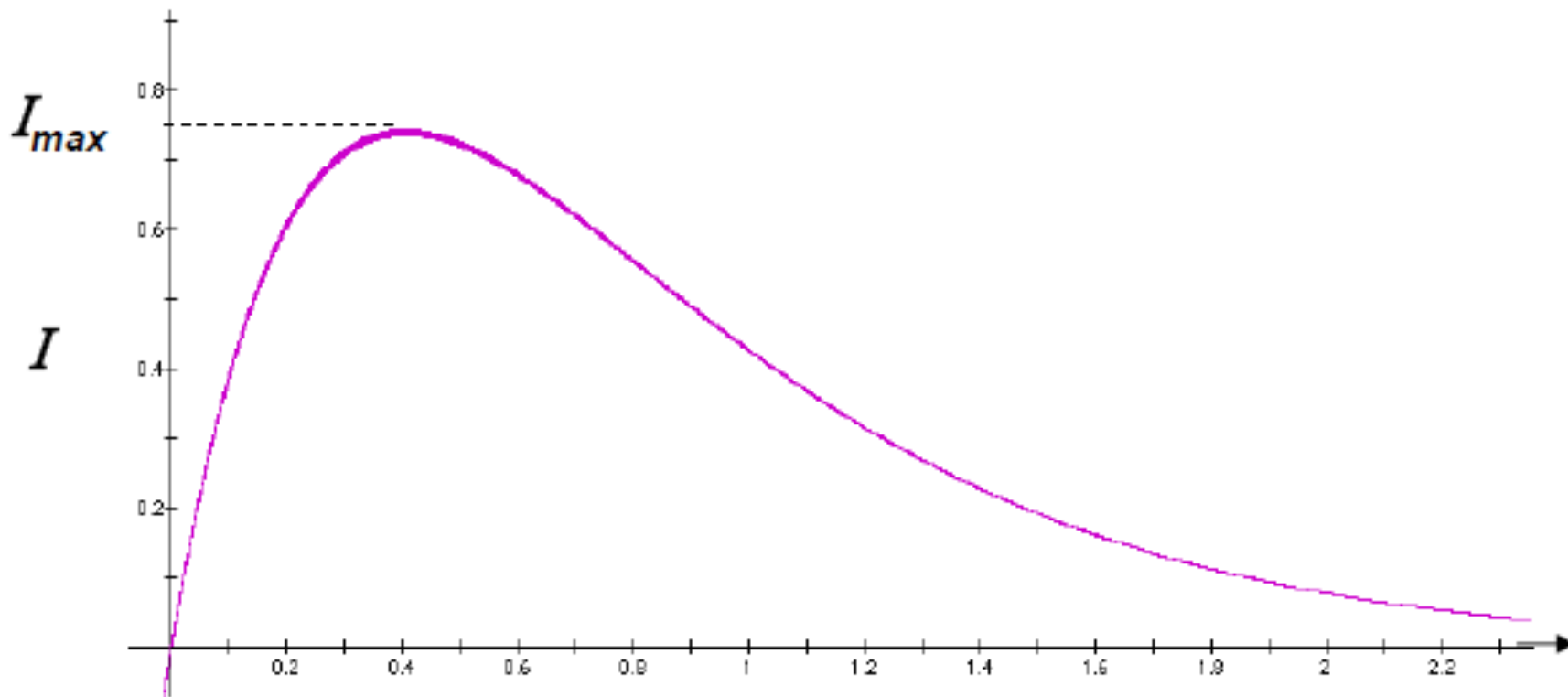
- Navýšení signálu málo citlivých jader ($\gamma > 0$!).
- Protože je to projev DD interakce, závisí na r^6 - **určení vzdálenosti spinů**, a tedy **určení geometrie molekuly v prostoru**.
- Získání **dynamické informace** o rotačních pohybech molekuly.

NMR – NOE



Rychlost křížové relaxace – vliv směřovacího času

Interakce spinů
přes prostor

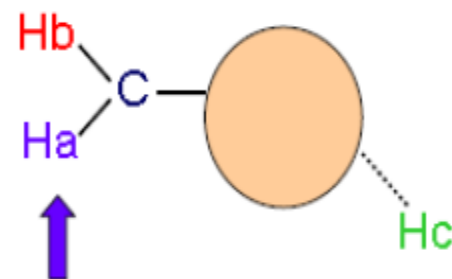
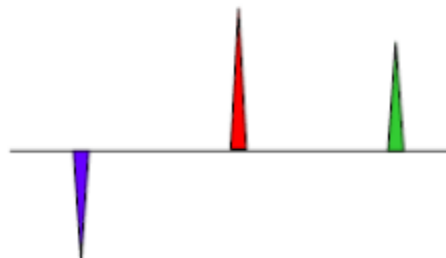
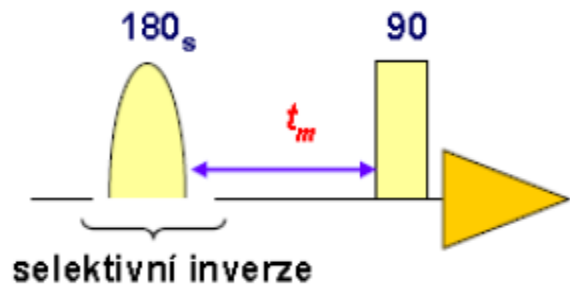


- Jestliže měříme při různých hodnotách směšovacího času t_m , získáme NOE výstavbovou křivku.

t_m

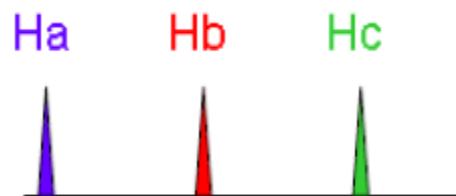
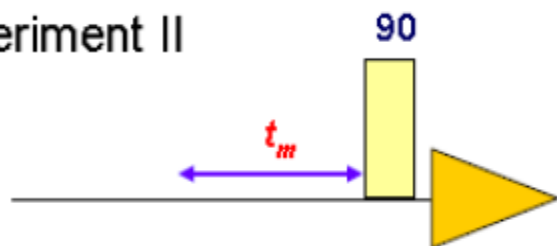
NMR – NOE

experiment I



t_m směšovací čas - čas, ve kterém se buduje NOE

experiment II



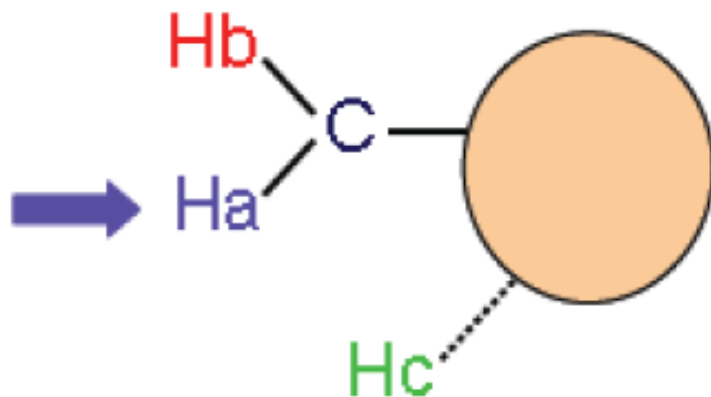
experiment I — experiment II

diferenční spektrum: odečtení
2 fidů (spekter)



Intenzita **červeného** signálu
odpovídá navýšení v
důsledku NOE.

NMR – NOE



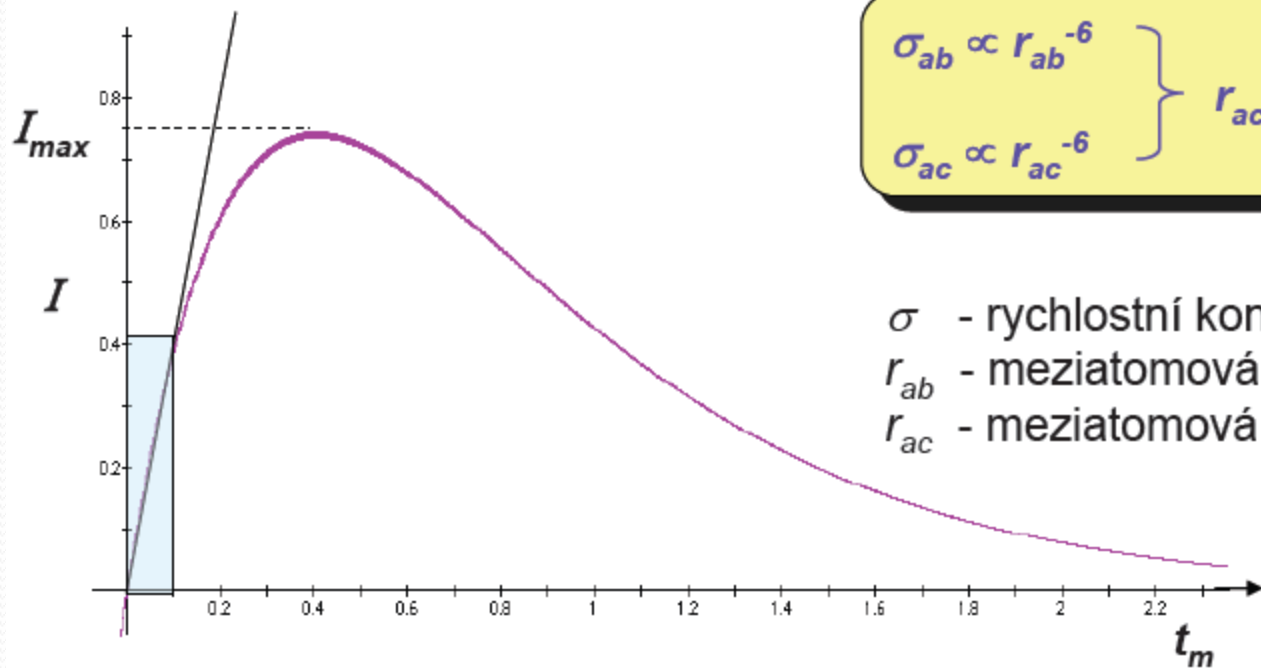
$$r_{ac} = r_{ab} * (I_{ab} / I_{ac})^{1/6}$$

I – intenzita signálu (integrace nebo měření výšky signálů o stejné pološířce)

r_{ab} – meziatomová vzdálenost (známá)

r_{ac} - meziatomová vzdálenost (měřená)

NMR – NOE



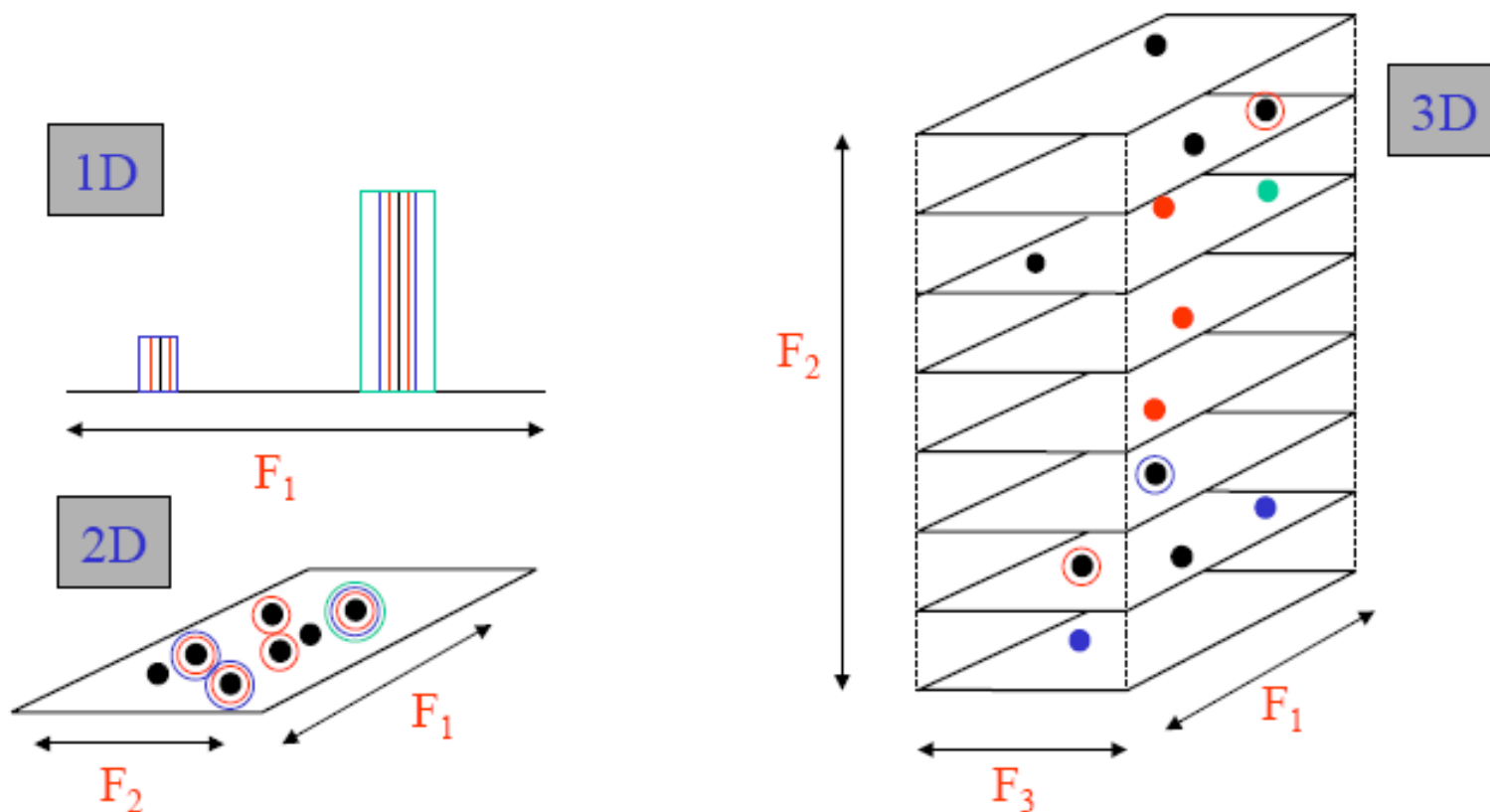
$$\left. \begin{array}{l} \sigma_{ab} \propto r_{ab}^{-6} \\ \sigma_{ac} \propto r_{ac}^{-6} \end{array} \right\} r_{ac} = r_{ab} * (\sigma_{ab} / \sigma_{ac})^{1/6}$$

σ - rychlostní konstanta křížové relaxace
 r_{ab} - meziatomová vzdálenost (známá)
 r_{ac} - meziatomová vzdálenost (měřená)

- Směrnice křivky v bodě 0 - rychlostní konstanta křížové relaxace σ .

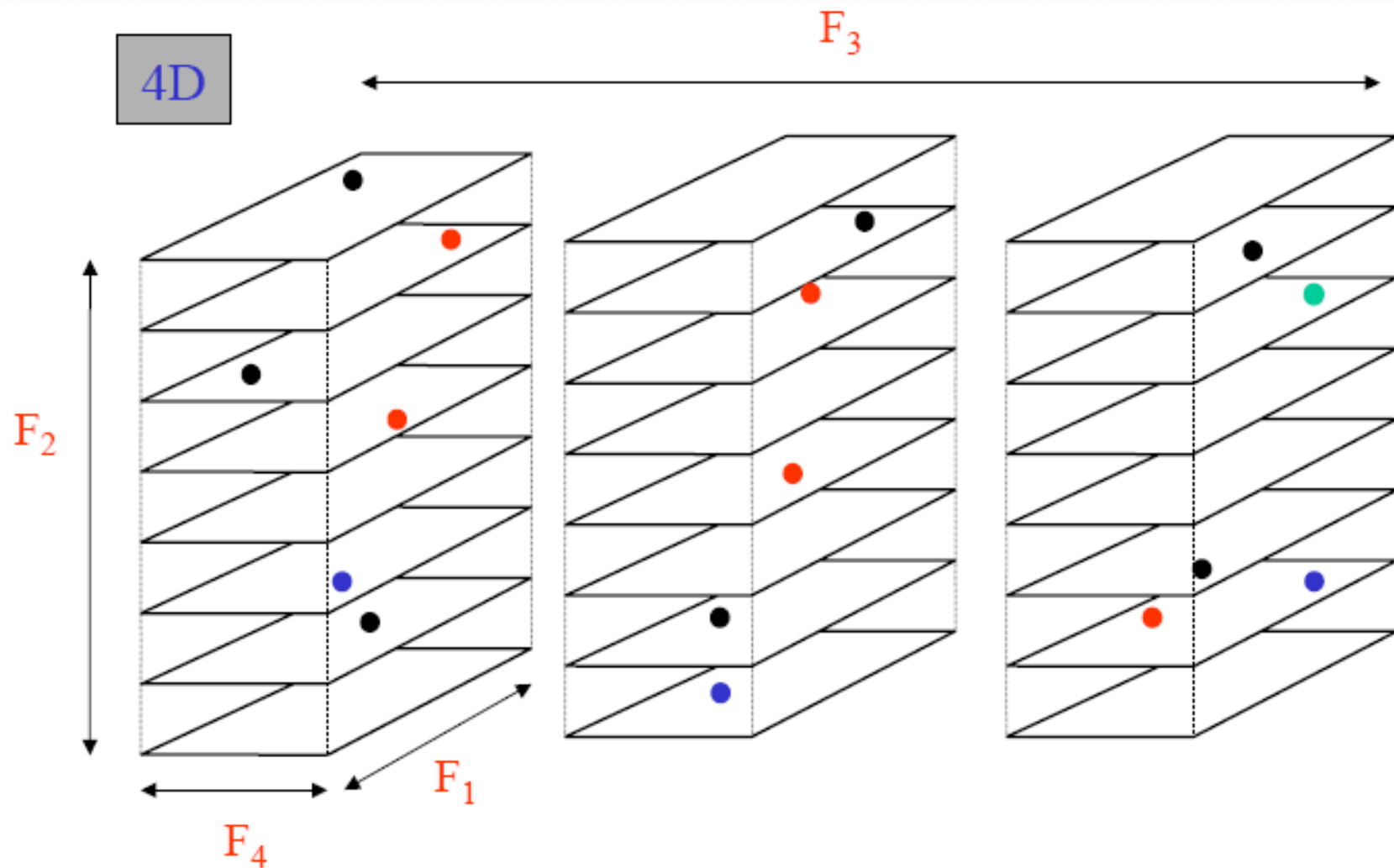
nD NMR

Zjednodušení komplikovaných NMR spekter
expanzí do více dimenzí.



nD NMR

- Dimensionalita NMR experimentu je běžně určována počtem nezávislých časových domén t_i .



2D NMR

příprava

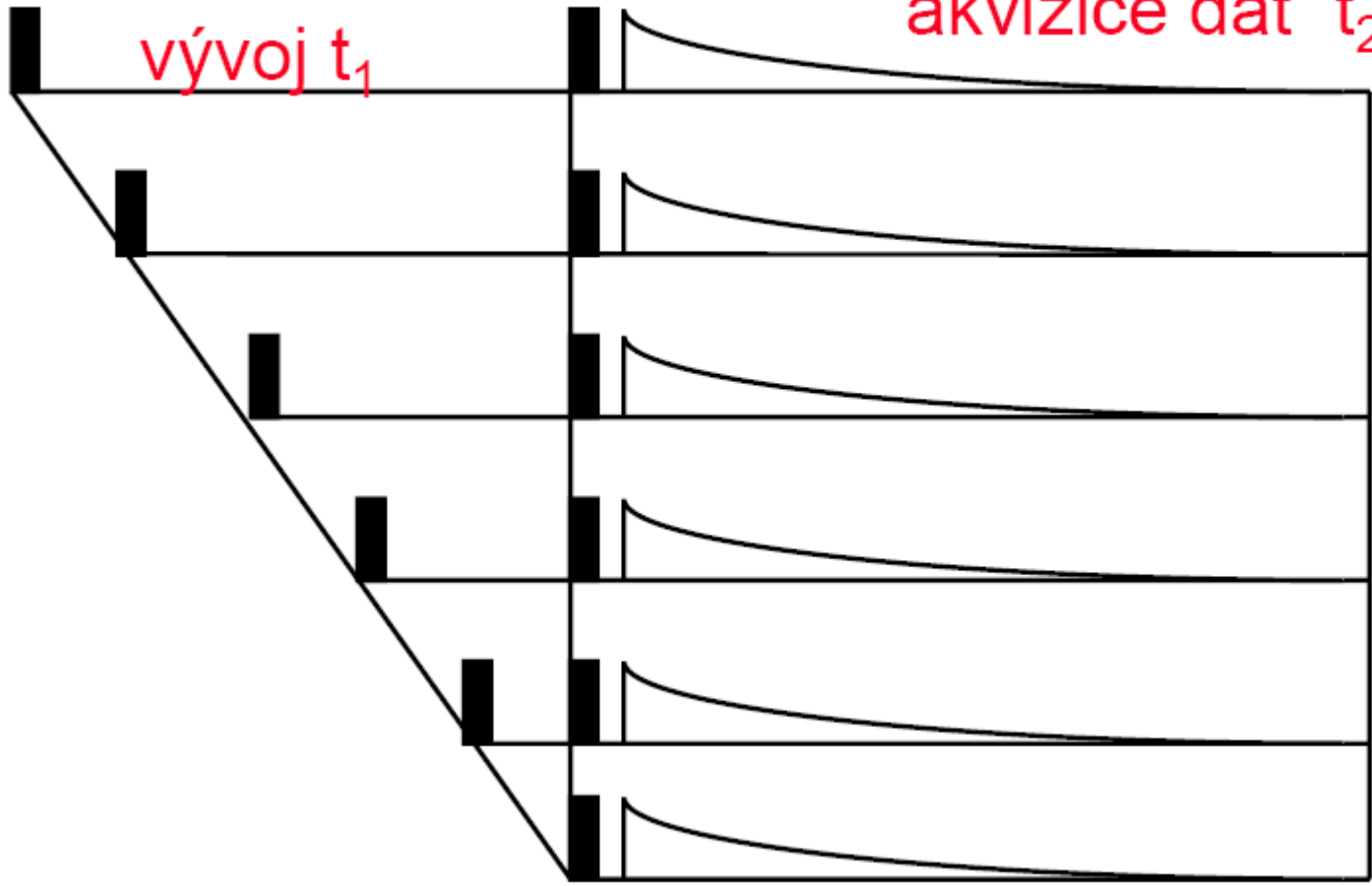
vývoj t_1

směšování

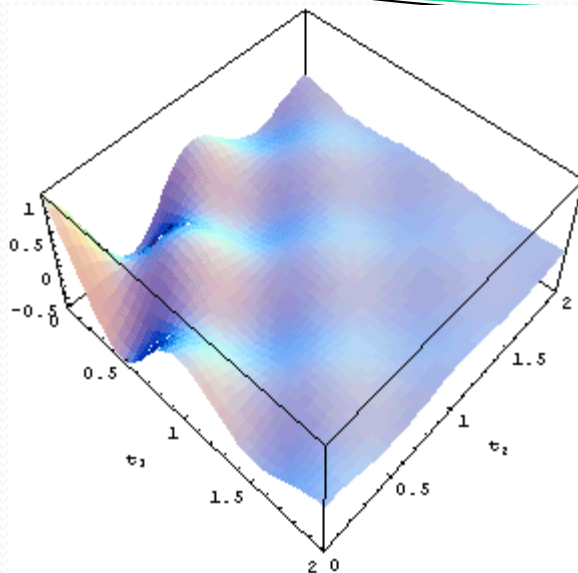
akvizice dat t_2

2D

1D



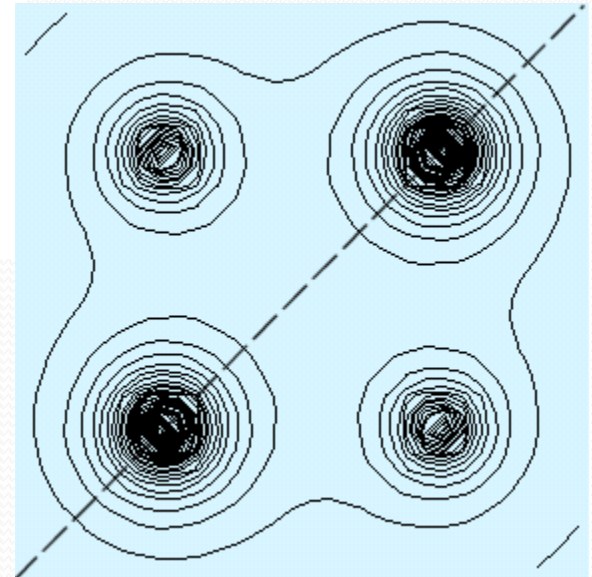
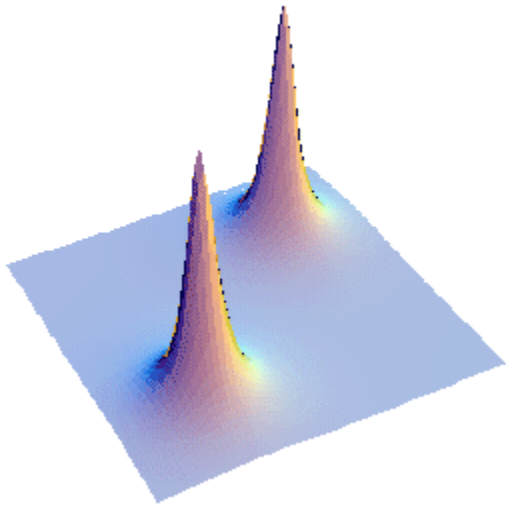
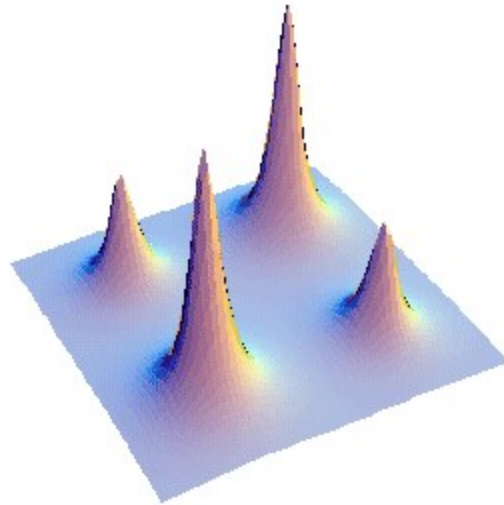
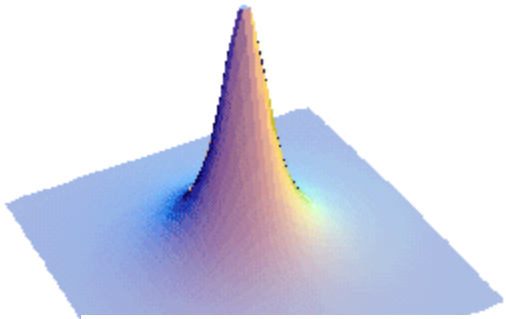
2D NMR



- **Závislost magnetizace na dvou časech**
 - **akvizičním a vývojovém**
 - **příklad – vývoj magnetizace během akvizice**

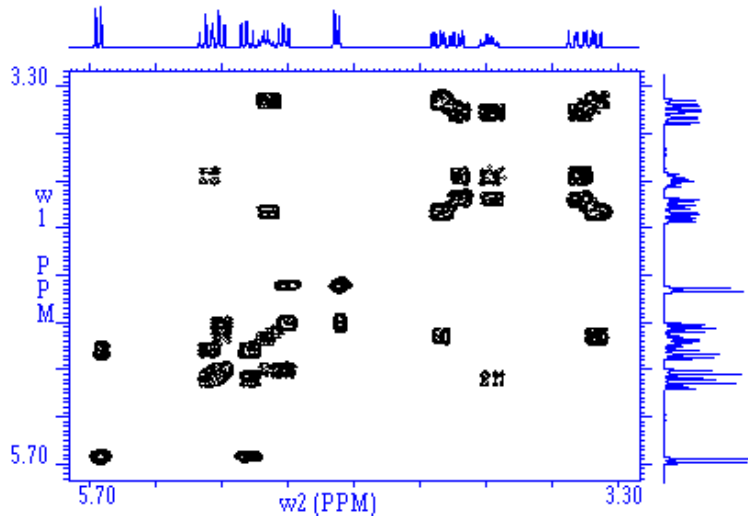
$$M_A^+(t) = M_{A0} \exp(-t_1 / T_{2A}) \cos \Omega_A t_1 \exp(-t_m / T_{1A}) \exp[t_2 (i\Omega - 1 / T_{2A})]$$

2D NMR

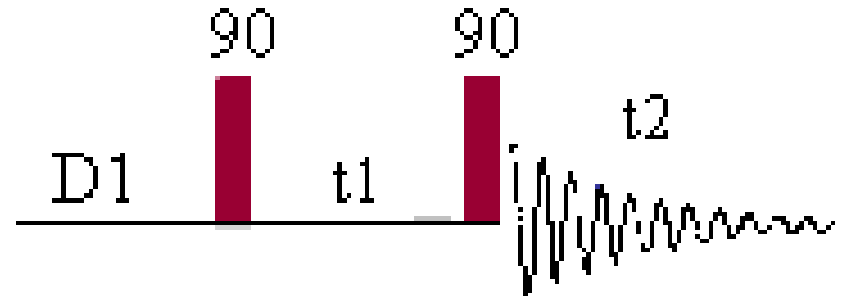


- **FT transformace obou časových dimenzí na frekvenční dimenze**

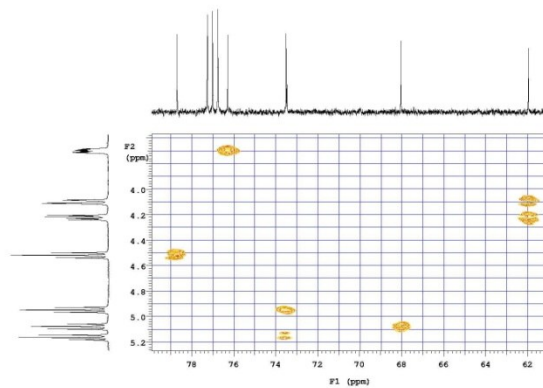
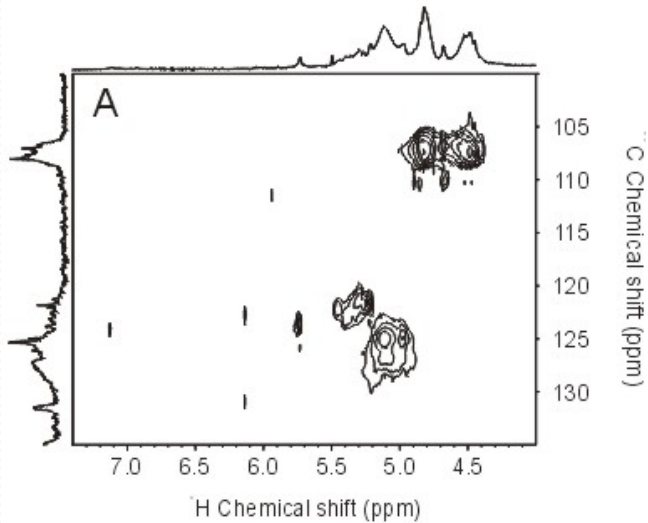
2D NMR



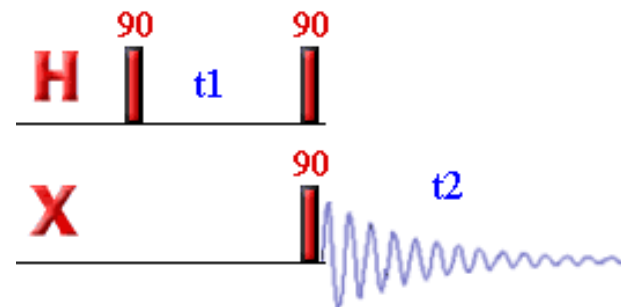
homonukleární



heteronukleární



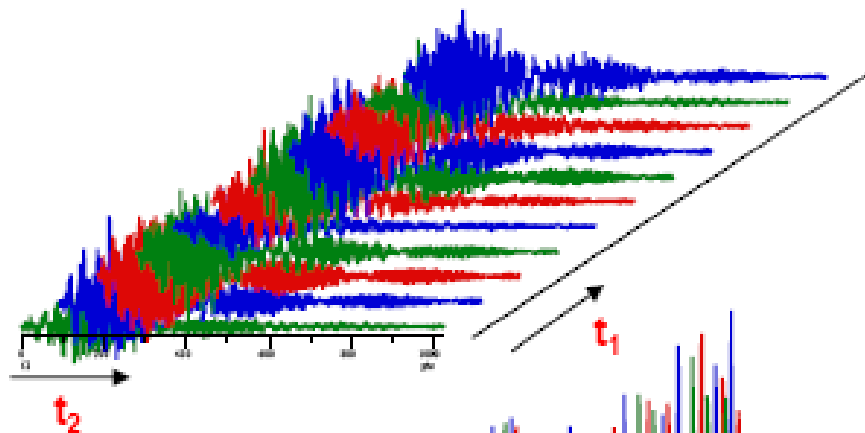
COSY-HETCOR



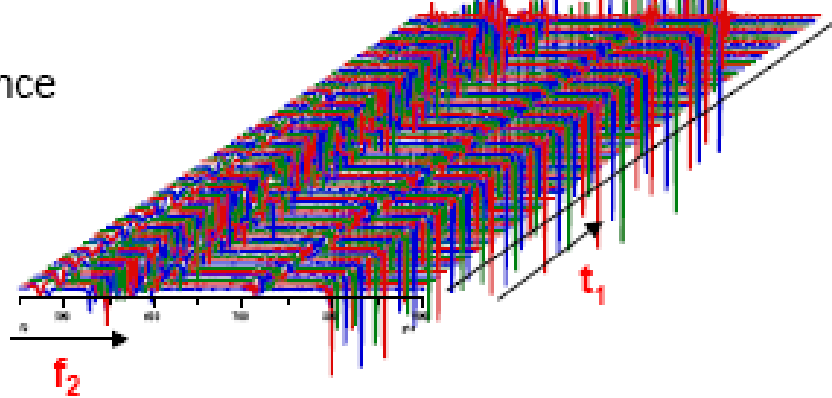
2D NMR

2D experiment - COSY (reálná data)

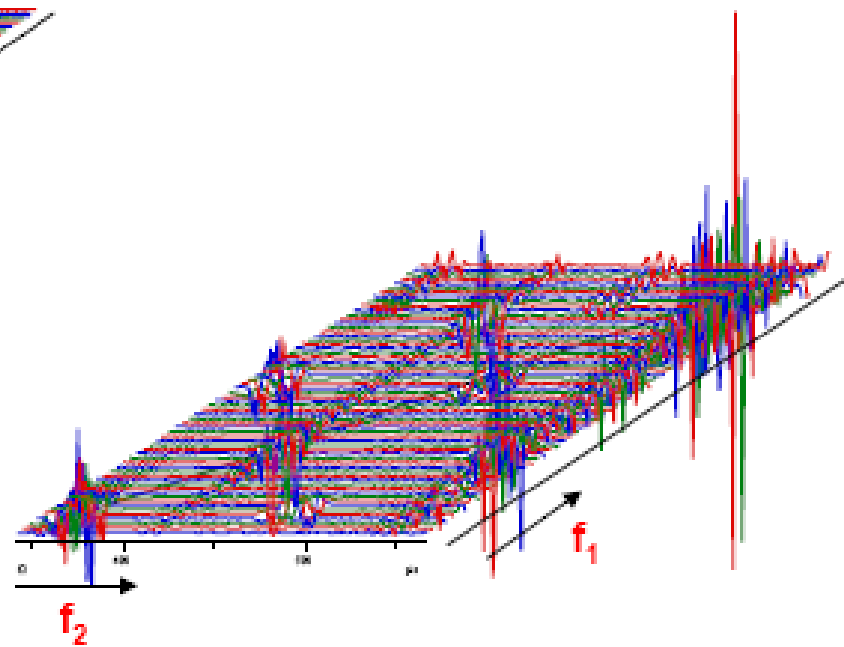
čas - čas



čas - frekvence

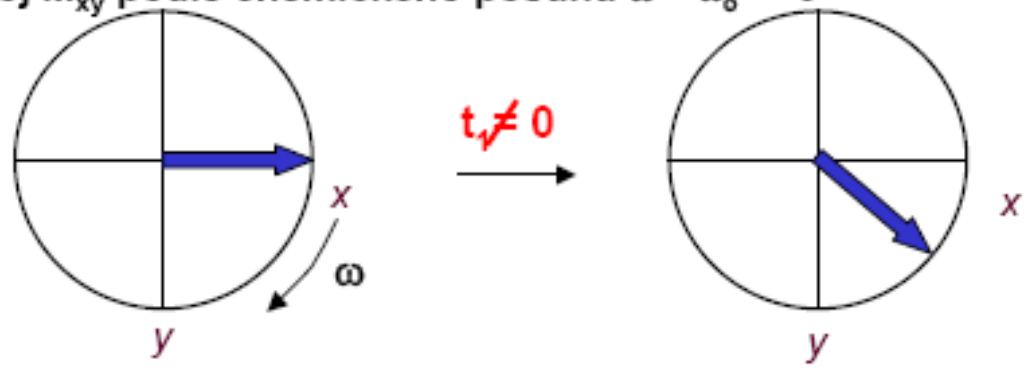


frekvence - frekvence

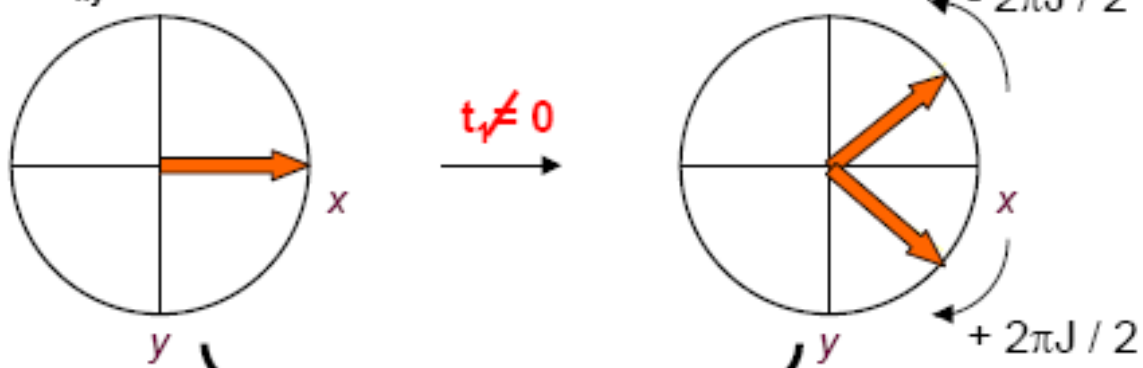


2D NMR - COSY

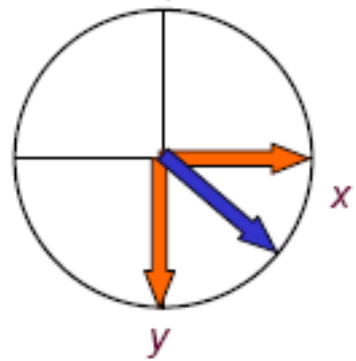
Vývoj M_{xy} podle chemického posunu $\omega - \omega_0 \neq 0$



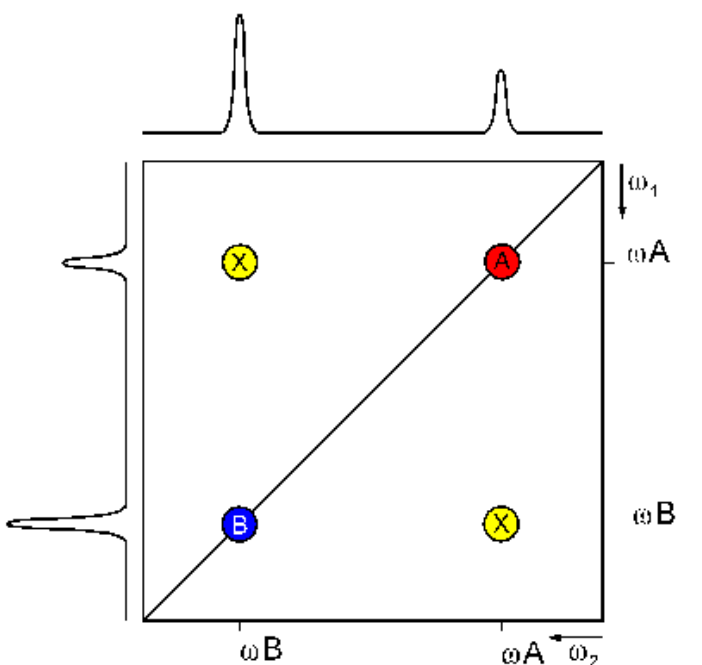
Vývoj M_{xy} podle interakční konstanty J



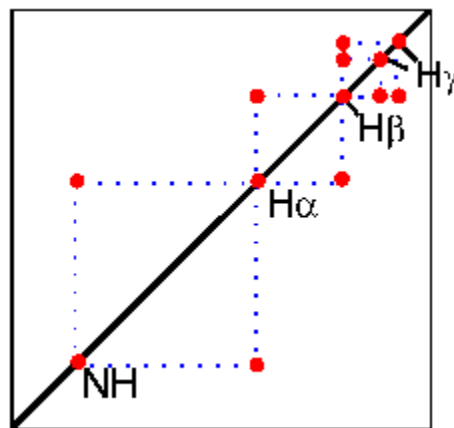
Společný vývoj M_{xy}



2D NMR - homonukleární



2D COSY – přes vazby



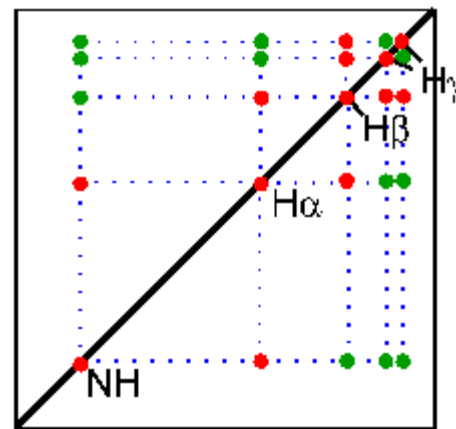
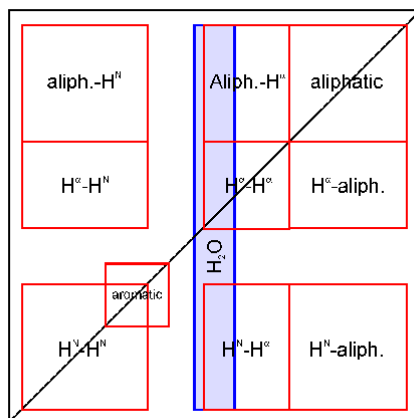
Correlated Spectroscopy

total

2D TOCSY – přes vazby

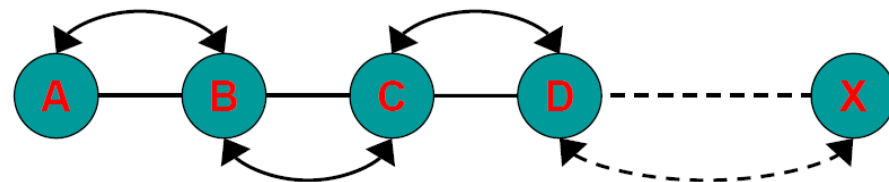
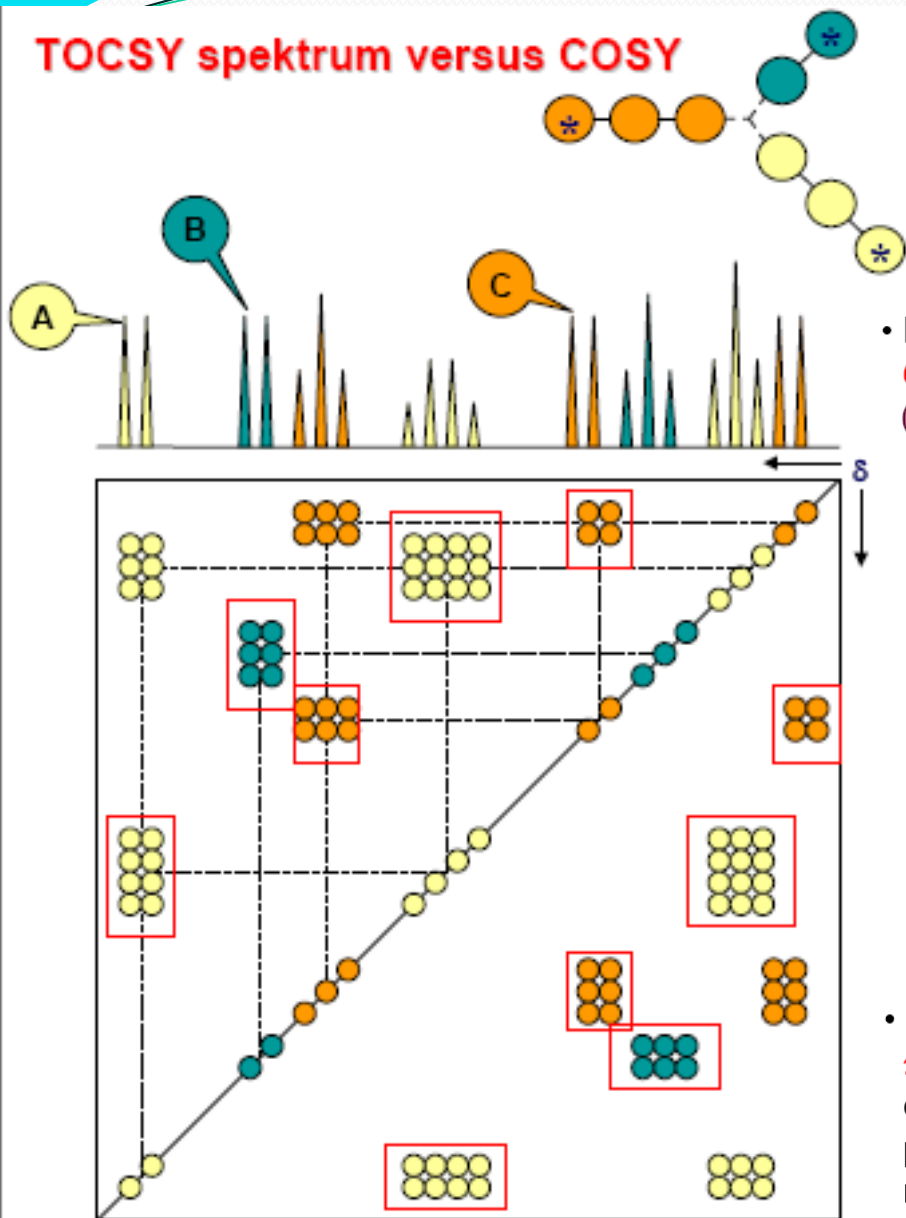
Nuclear Overhauser enhancement

2D NOESY přes prostor

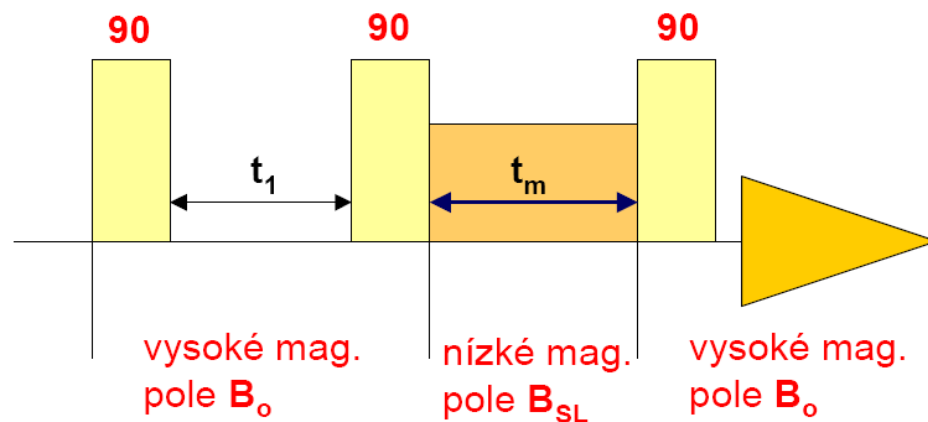


2D NMR - homonukleární

TOCSY spektrum versus COSY



- Prvním experimentem využívajícím spin-lock je **TOCSY** (**T**otal **C**orrelation **S**pectroscop**Y**) nebo jinak nazývané **HOHAHA** (**H**omonuclear **H**artmann-**H**Ahn experiment).

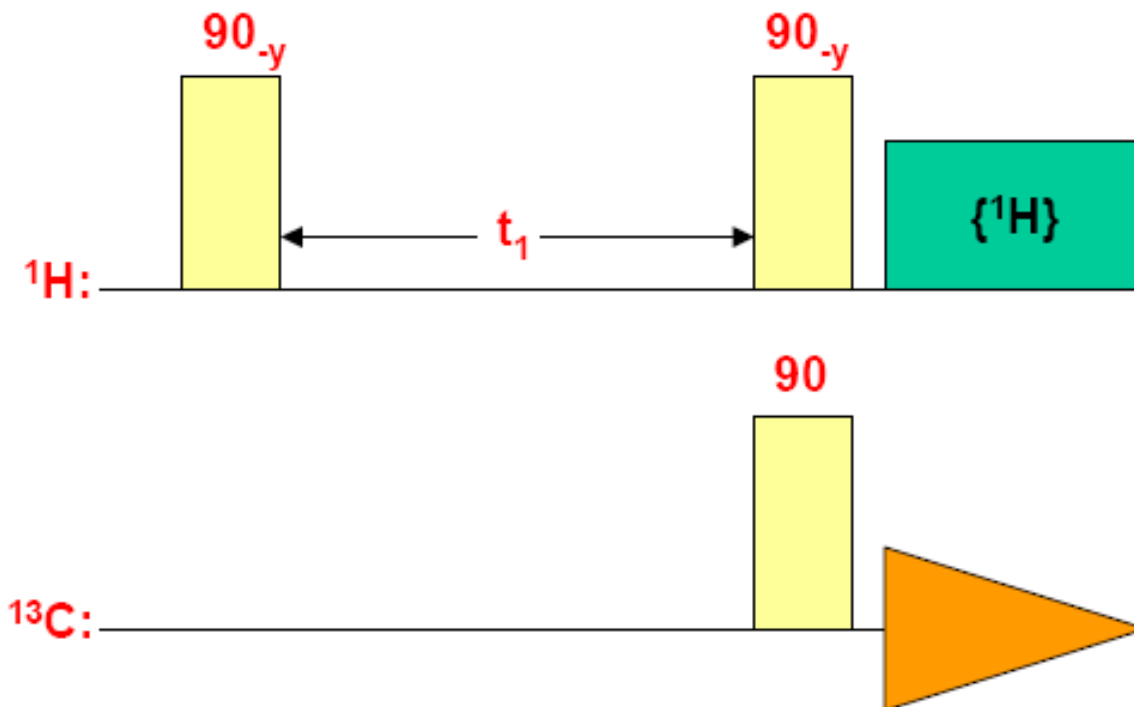


- Pulsní sekvence 2D TOCSY experimentu obsahuje počáteční $\pi/2$ puls, kterým magnetizaci sklopíme do roviny $\langle xy \rangle$, kde dojde k jejímu „uzamčení“ některou ze sekvencí kompozitních pulsů (MLEV, DIPSI...). Tímto umožníme volný tok magnetizace po systému vzájemně interagujících spinů.

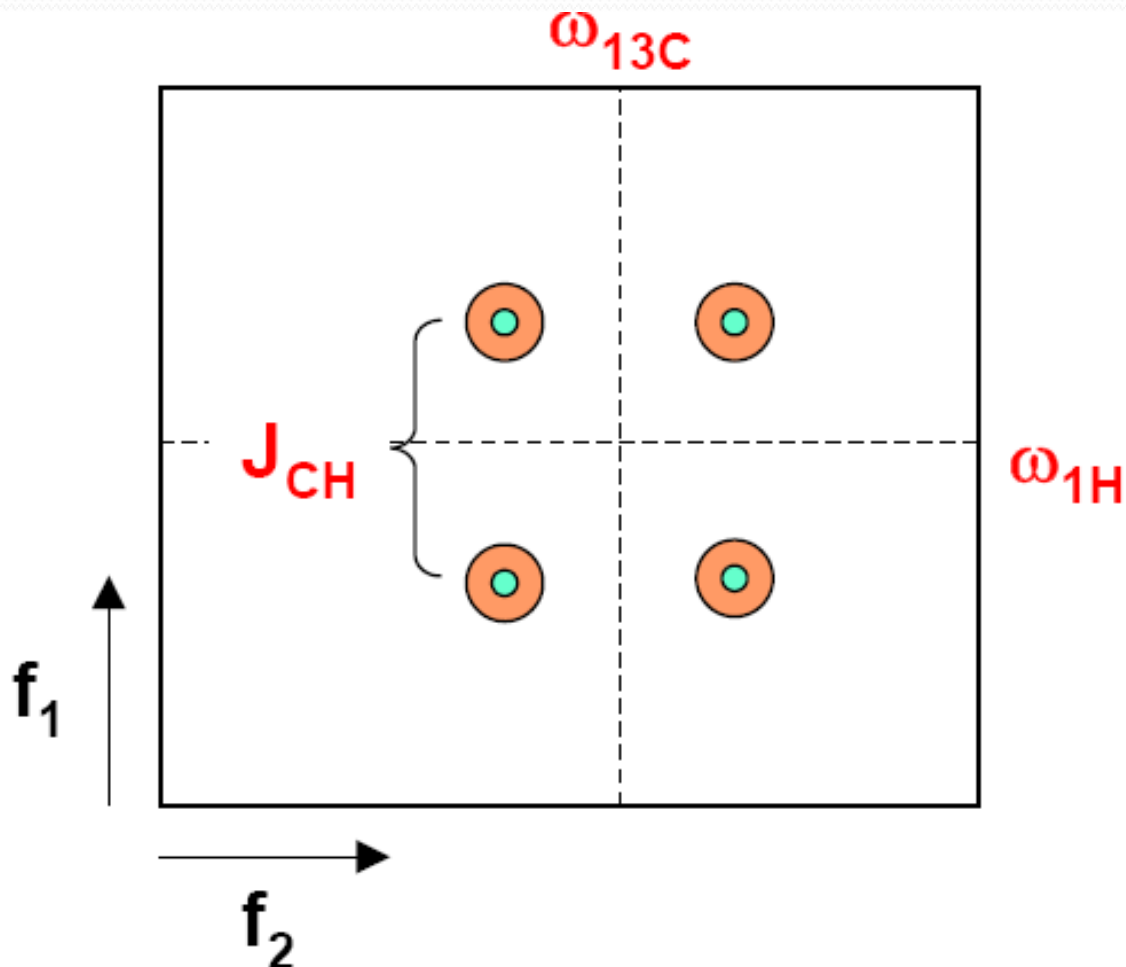
2D NMR – heteronukleární - HETCOR

- Pulsní sekvence obsahuje jak pulsy aplikované na ^1H , tak i na ^{13}C současně. Základní pulsni sekvence vypadá následovně:

- Podobně jako v případě COSY, velikost inverze populace závisí na čase t_1 a interakční konstantě J_{CH} .

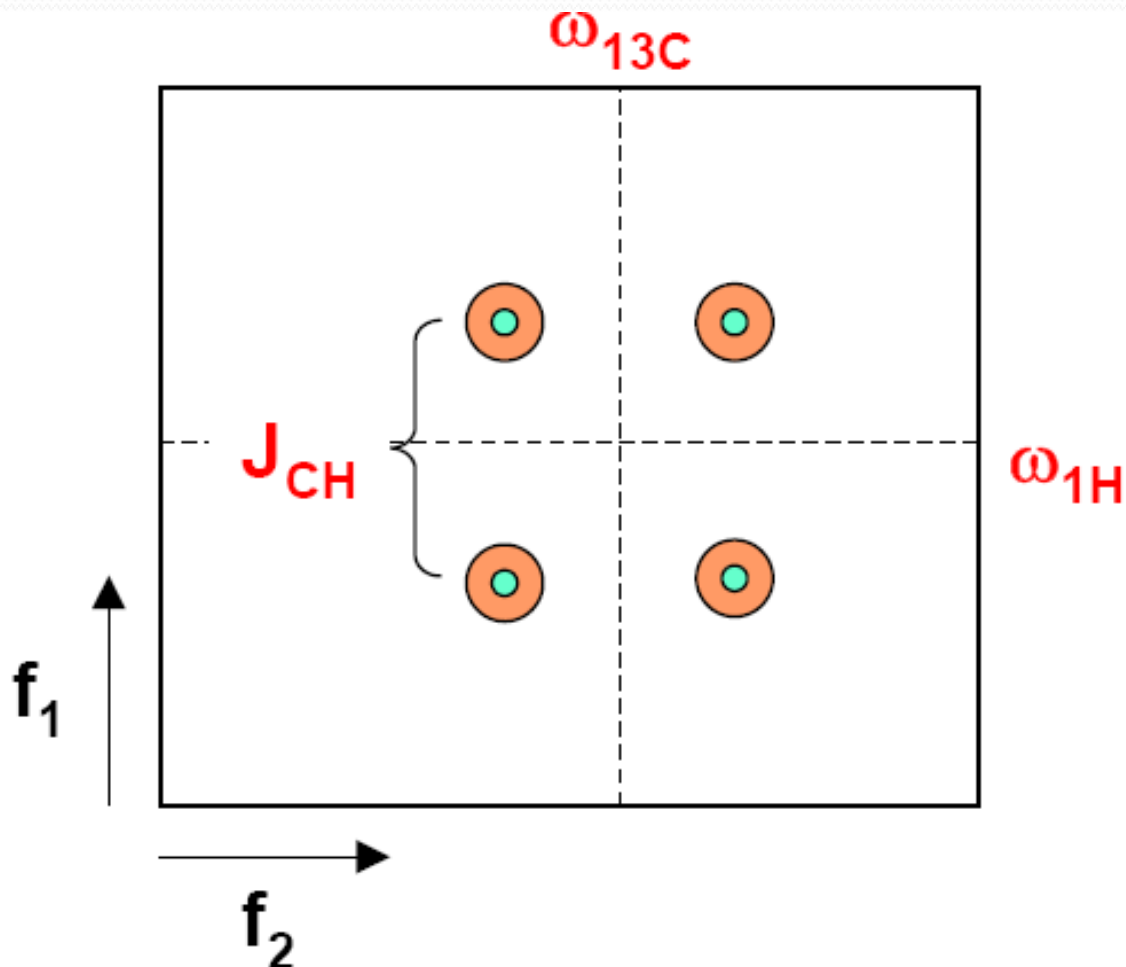


2D NMR – heteronukleární - HETCOR



- Hlavní rozdíl oproti COSY je v asymetričnosti spektra. Jedna osa nese ^1H frekvence a druhá ^{13}C frekvence.

2D NMR – heteronukleární - HETCOR

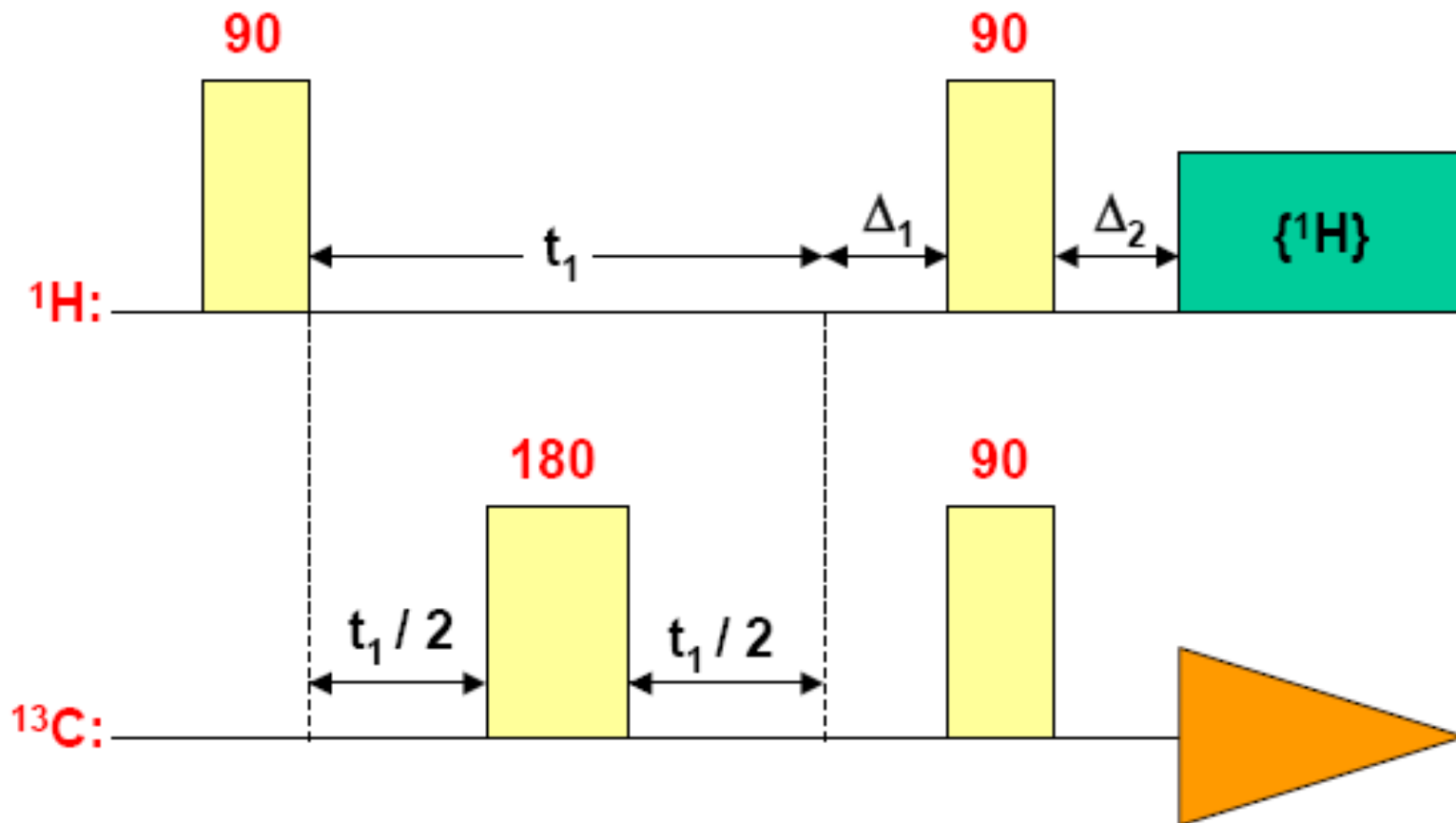


- Problémem je rozštěpení signálu interakční konstantou J_{CH} , což jednak snižuje intenzitu spektra, ale zejména dochází k překryvům různých **CH** spinových systémů.

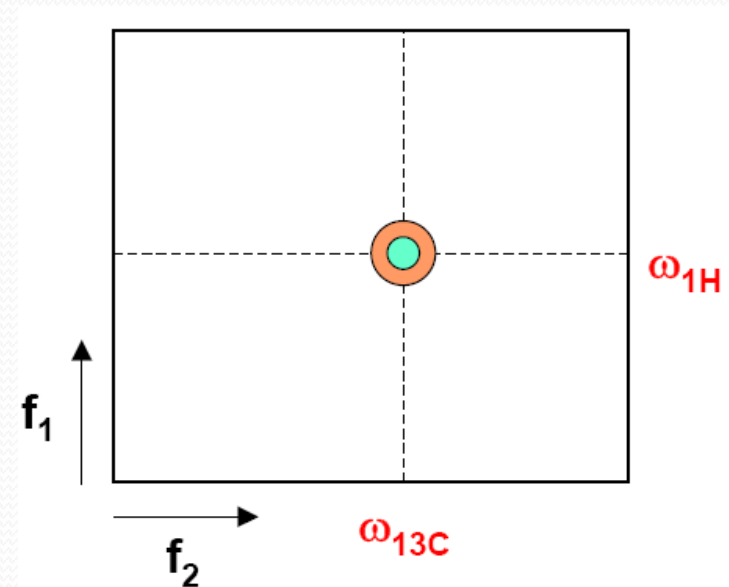
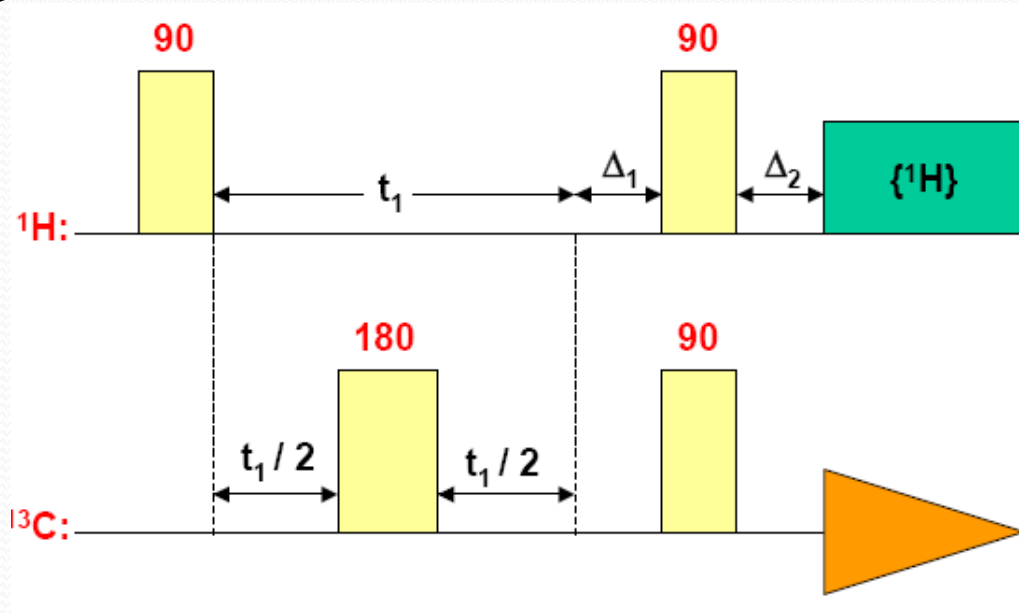
2D NMR – heteronukleární

HETCOR (odstranění rozštěpení signálu)

- Využijeme pro tento účel *heteronukleární spinové echo*.



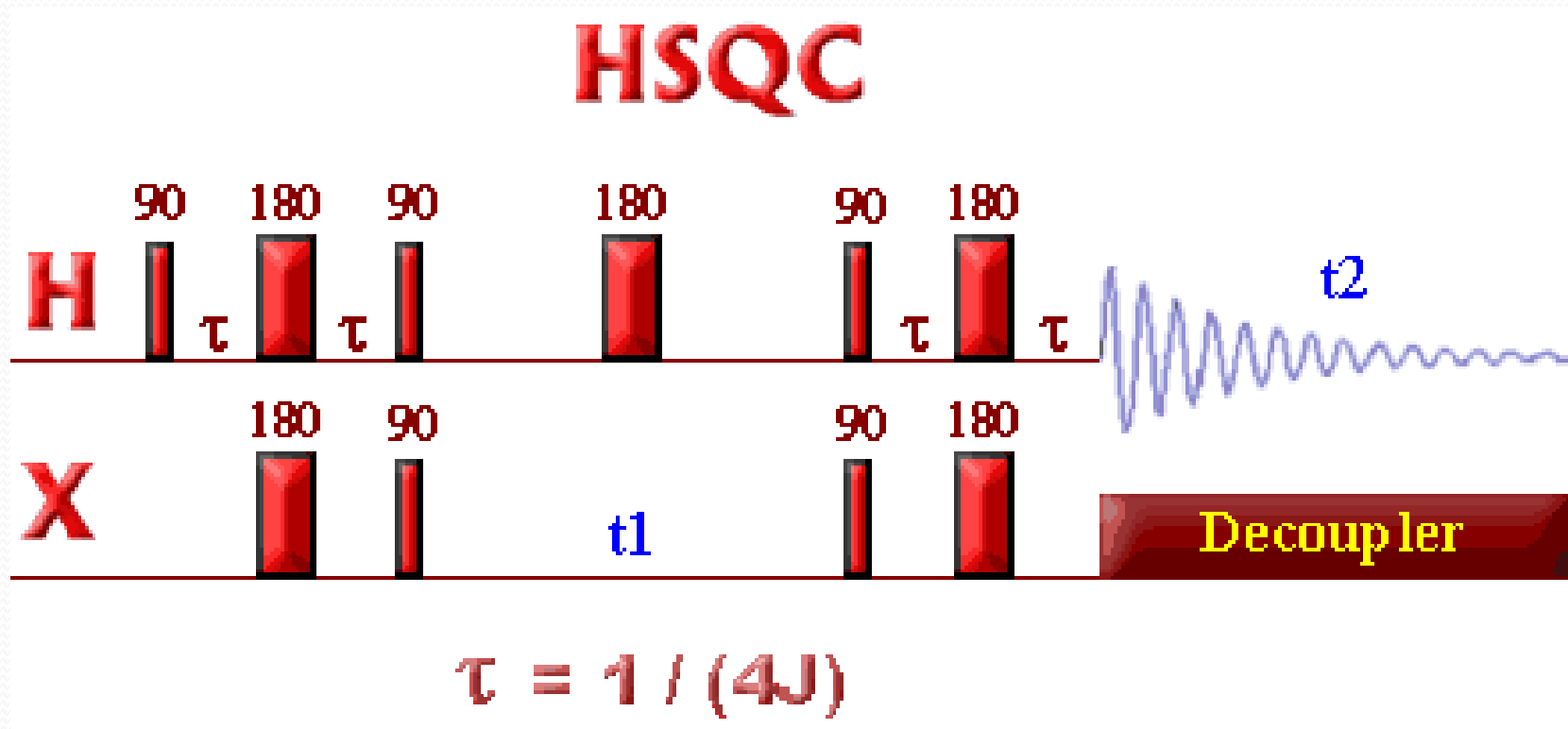
2D NMR – heteronukleární



- Vložíme ^{13}C π puls doprostřed periody t_1 a tím dojde k refokusaci ^1H magnetizace během této periody, což má stejný efekt jako ^1H dekapling. Časová prodleva Δ_1 potom slouží k uskutečnění přenosu polarizace z ^1H na ^{13}C .

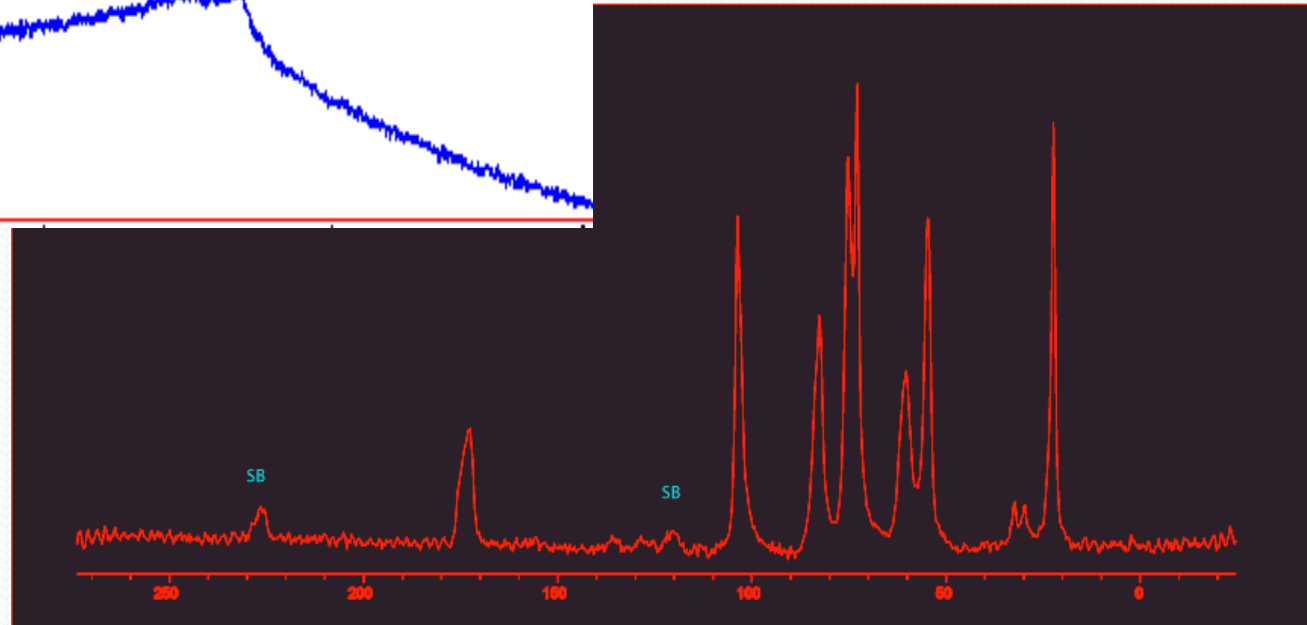
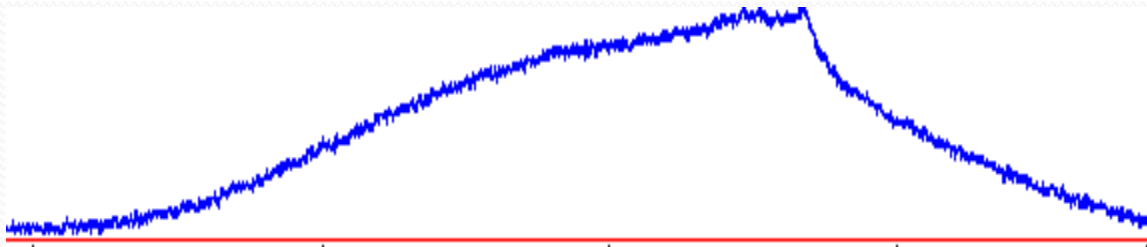
NMR – pulsní sekvence

HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation)



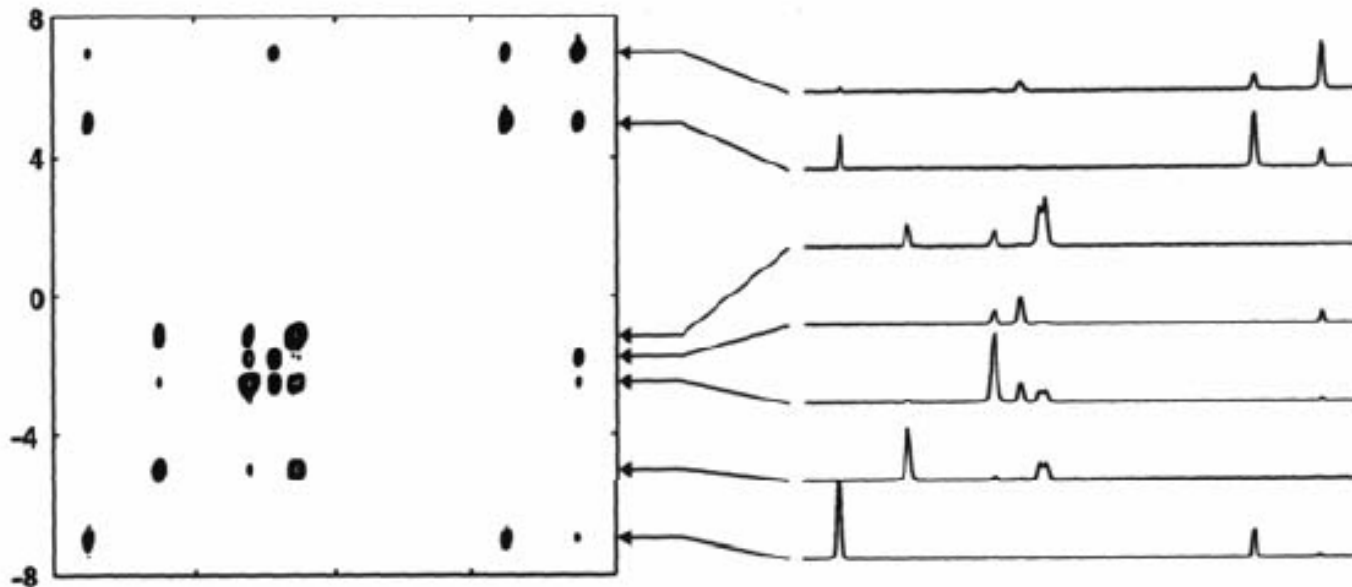
NMR – pevná fáze

- **Kromě běžně měřených roztoků možnost měřit pevnou fázi**
 - **Charakterizace farmaceuticky aktivních substancí – API**
 - **Od roku 1997 doporučována FDA (Food and Drug Administration)**



NMR – pevná fáze

- Kromě běžně měřených roztoků možnost měřit pevnou fází

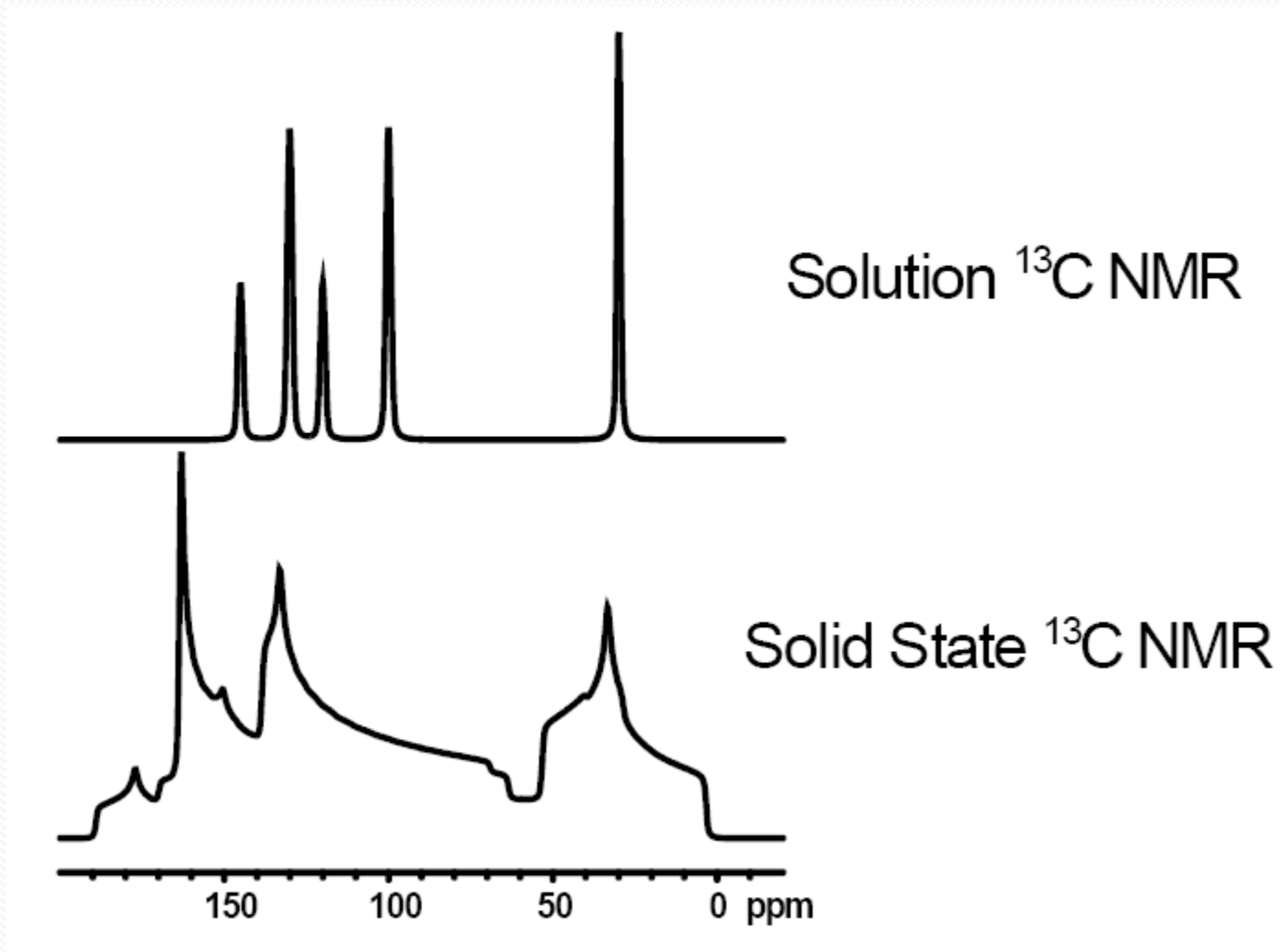


2D homonukleární ^{13}C korelované spektrum $\text{U-}^{13}\text{C-L-tyrosinu}$ při 9.4 T sekvencí SR^6_2 .

Podle: Brinkman A., Dipolar Recoupling in Magic-Angle-Spinning NMR, disertace, Stockholmská univerzita 2001.

NMR – pevná fáze

- **Anisotropické efekty**
 - **směrově závislé interakce**



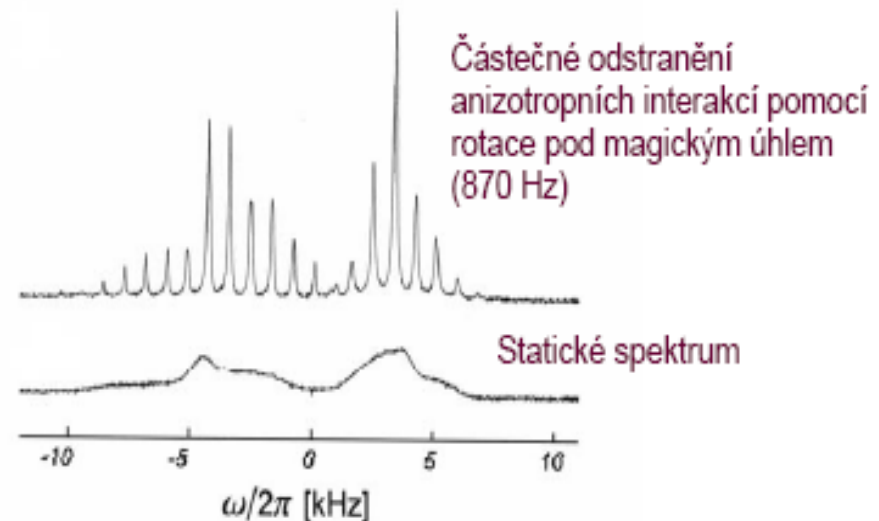
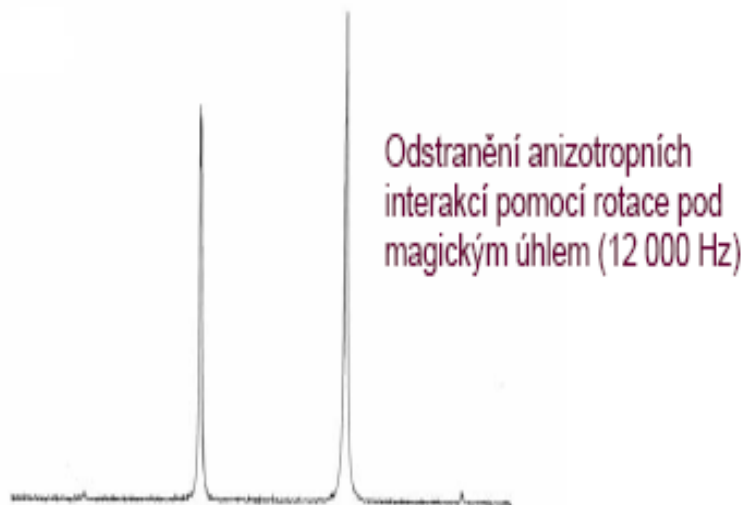
NMR – pevná fáze

- **Anisotropické efekty**

- **směrově závislé interakce**

- Základní rozdíl vzhledem ke kapalinám: neexistence rychlého, téměř izotropního rotačního pohybu.
- Tento pohyb v kapalině střeďuje anizotropní část interakcí.

^{13}C NMR spektrum $^{13}\text{C}_2$ -glycinu v magnetickém poli 4.7 T, s použitím křížové polarizace



NMR – pevná fáze

Anizotropie chemického stínění (CSA)

Kvadrupolární (Q)

Přímá dipól-dipólová (DD)

Skalární (J)

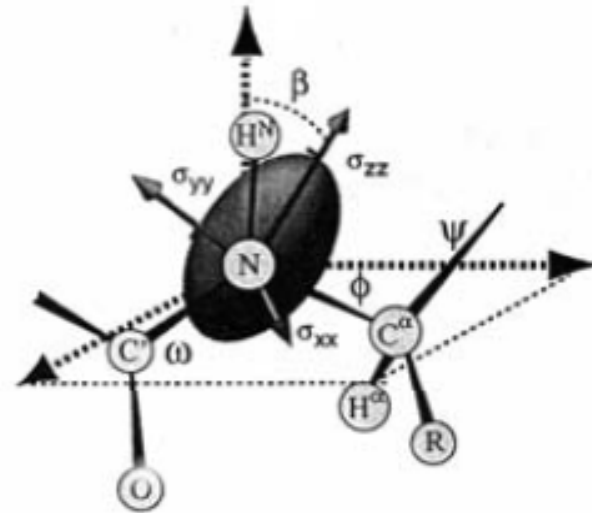
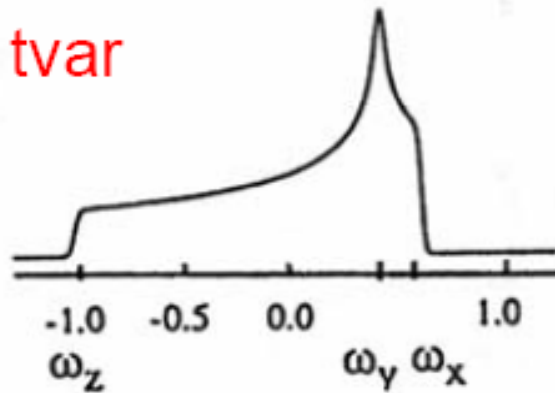
- Chemické stínění je magnetické pole buzené v místě sledovaného jádra okolním elektronovým oblakem, který je polarizován vlivem pole \mathbf{B}_0 . Důsledkem chemického stínění je chemický posun.
- V kapalinách: $\mathbf{B}_z = \mathbf{B}_0(1 - \sigma) = \mathbf{B}_0 - \sigma\mathbf{B}_0$
 σ je skalár (číslo) v důsledku středování (rychlé rotace)
- V pevných látkách: $\mathbf{B}_z = \mathbf{B}_0(1 - \sigma)_z = \mathbf{B}_0 - (\sigma\mathbf{B}_0)_z$
 σ je tenzor druhého řádu (matice)

NMR – pevná fáze

Anizotropie chemického stínění (CSA)

monokrystal - frekvence signálů závisí na orientaci

Pakeův tvar



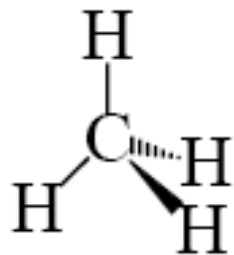
prášek: rozšíření čáry, tzv. Pakeův tvar.

- Tenzor σ je charakteristika molekuly, takže je pevně svázán s molekulovou (krystalovou) soustavou souřadnou. Pokud molekulu krystal pootočíme, změní se průmět ($\sigma \mathbf{B}_0$) do osy z , a tedy rezonanční frekvence ($\omega = -\gamma \mathbf{B}_z$).

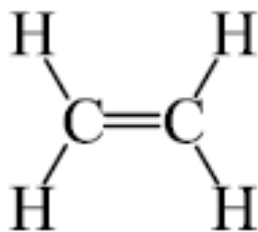
NMR – pevná fáze

Anizotropie chemického stínění (CSA)

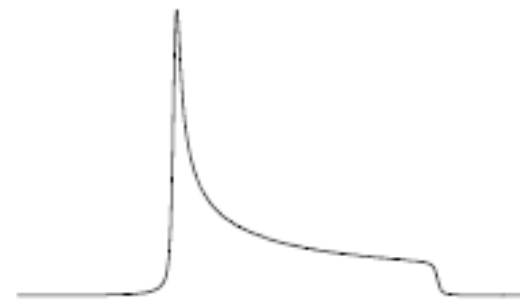
Consider ^{13}C shielding tensors in a few simple organic molecules:



Spherical symmetry:
shielding is similar in all directions, very small CSA.



Non-axial symmetry:
Shielding is different in three directions

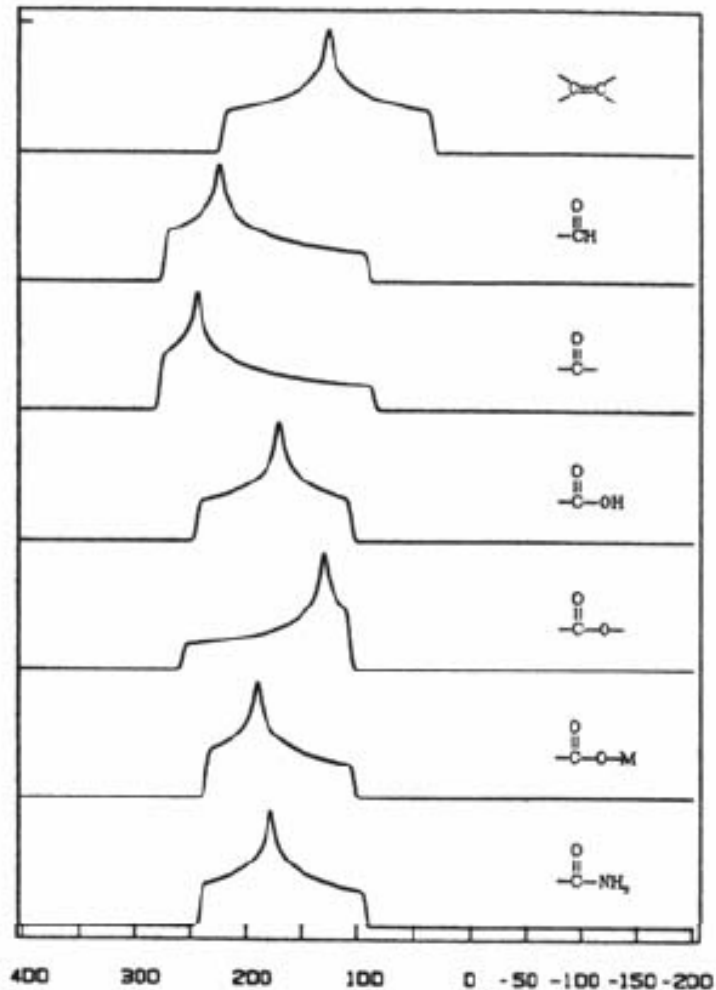


Axial symmetry:
molecule is // to \mathbf{B}_0
maximum shielding;
when molecule is \perp to \mathbf{B}_0
maximum deshielding

NMR – pevná fáze

Anizotropie chemického stínění (CSA)

- Příklady tvaru signálu ^{13}C v některých funkčních skupinách ve statickém spektru v práškovém vzorku.



NMR – pevná fáze

- **Anisotropické efekty - potlačení**
- **vyžaduje speciální techniky a vybavení – CP-MAS spektra**
 - **rotace pod magickým úhlem $54,7^\circ$ (magic-angle spinning - MAS) s vhodnou frekvencí – 7-35 kHz**
 - **vysoce výkonný dekaplink**
 - **multipulsní sekvence**
 - **měření řídce se vyskytujících jader**
 - **křížová polarizace – CP (cross polarization)**

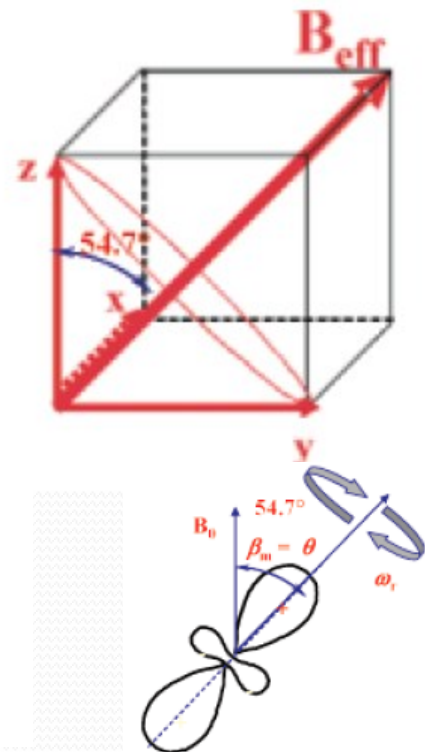
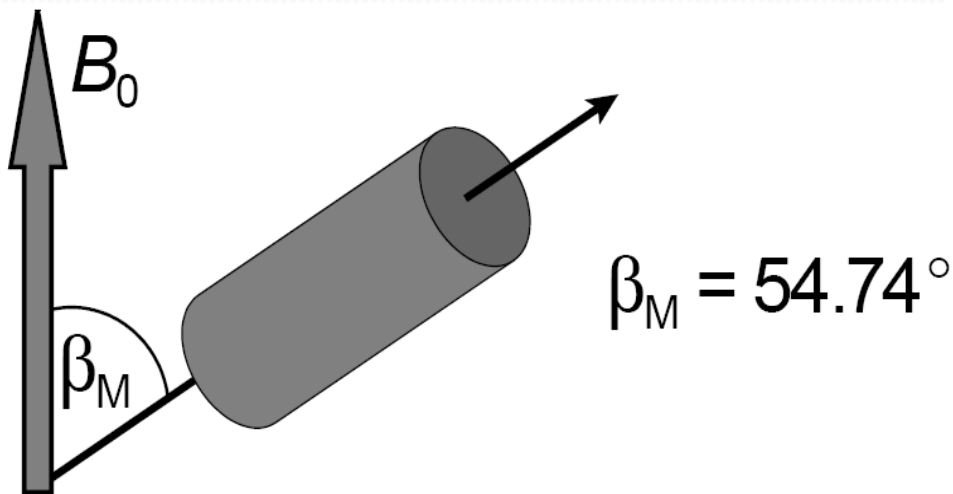
NMR – pevná fáze

- **CP**
 - **přenos polarizace z hojně se vyskytujícího jádra – ^1H , ^{19}F , ^{31}P na „zředěná“ jádra – ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si**
- **NMR spektra pevné fáze**
 - **bouřlivý rozvoj v posledních letech**
 - **farmacie, polymery i anorganické materiály, málorozpustné proteiny – membránové proteiny, priony**
 - **vazebné a dihedralní úhly, vzdálenosti dvojic spinů**

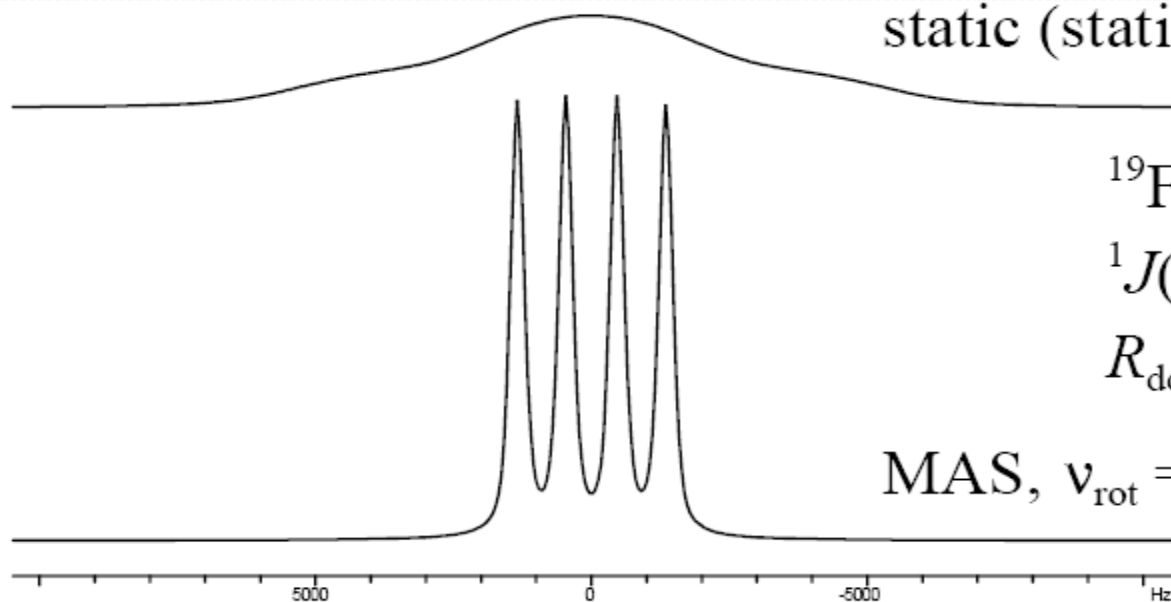
NMR – pevná fáze

MAS

práškové vzorky ve
speciálním rotoru



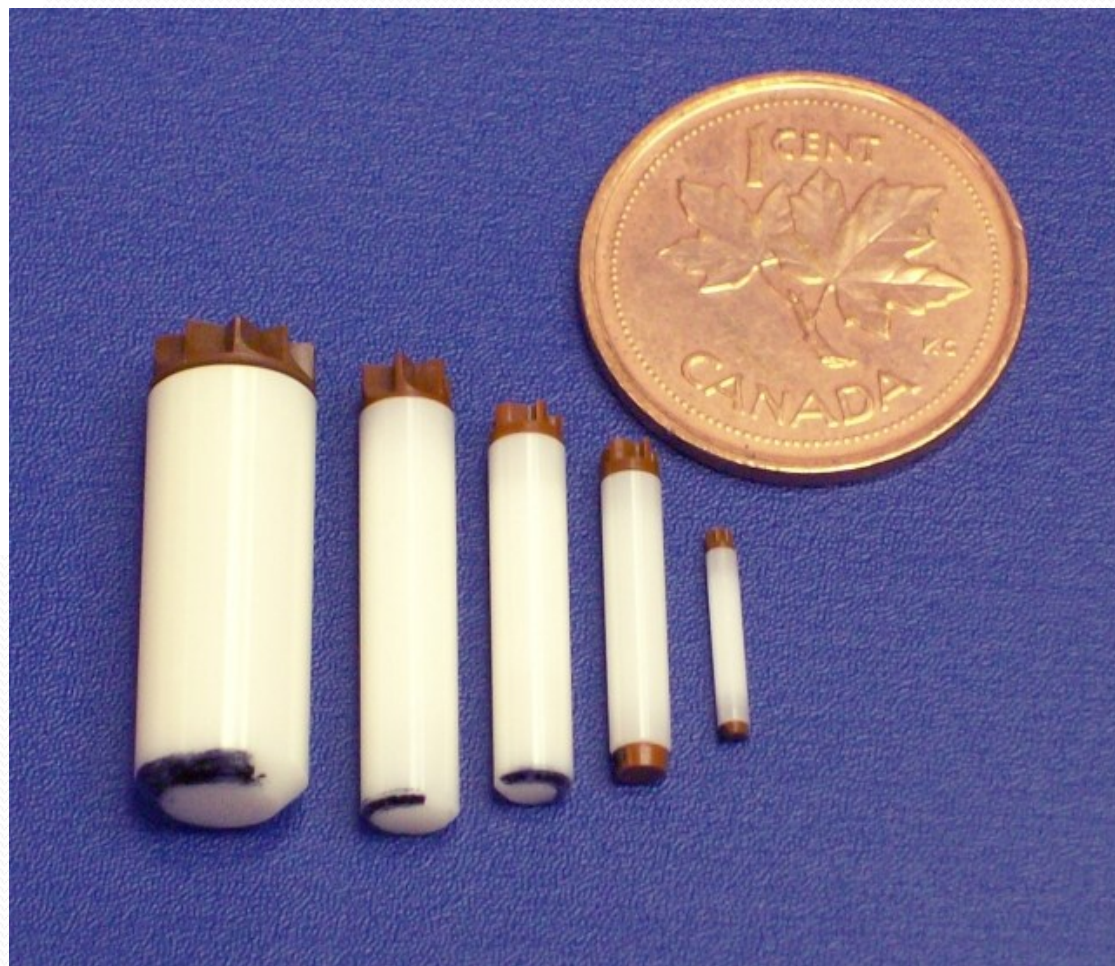
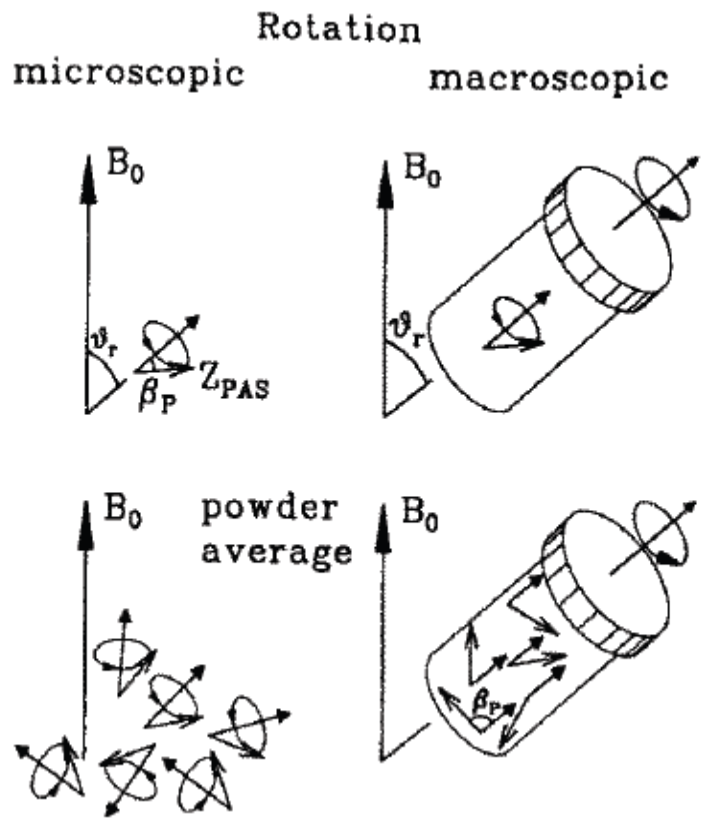
static (stationary sample)



^{19}F NMR of KAsF_6
 $^1J(^{75}\text{As}, ^{19}\text{F}) = 905 \text{ Hz}$
 $R_{\text{dd}}(^{75}\text{As}, ^{19}\text{F}) = 2228 \text{ Hz}$

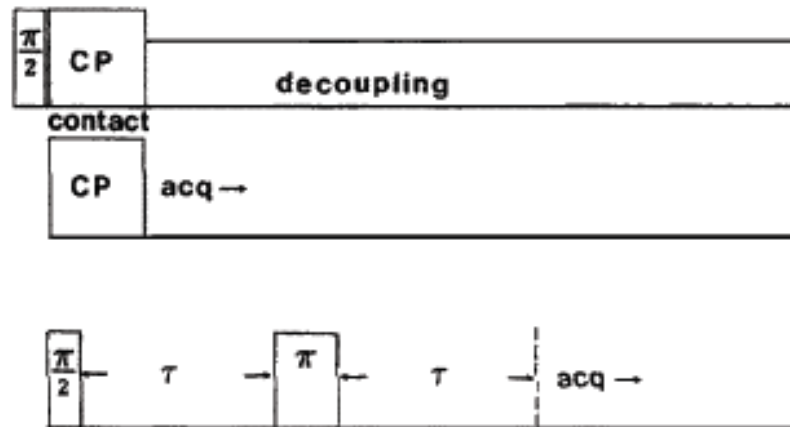
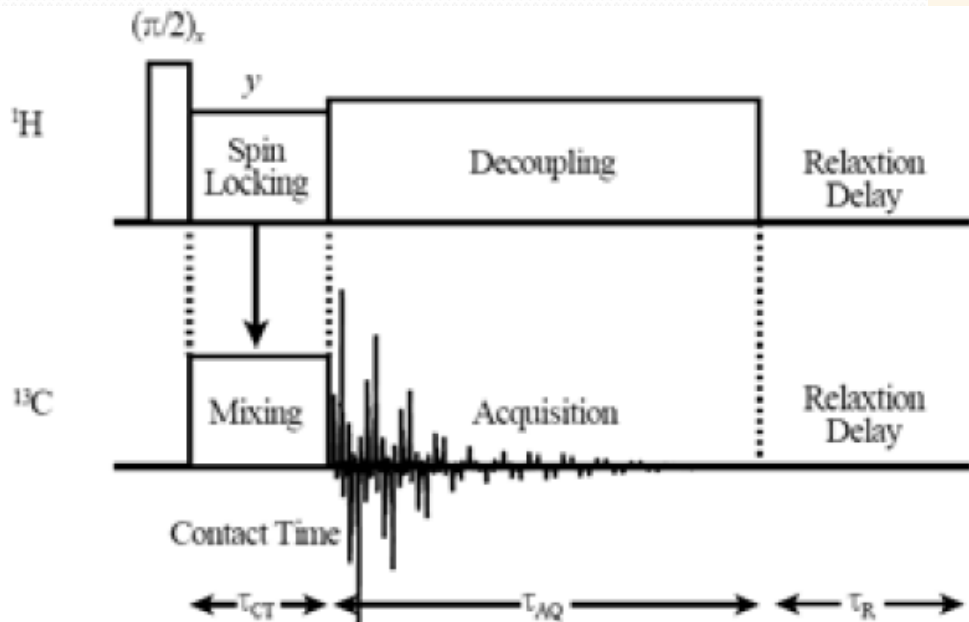
MAS, $\nu_{\text{rot}} = 5.5 \text{ kHz}$

NMR – pevná fáze

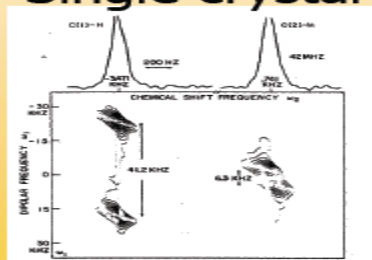


NMR – pevná fáze

Pulses



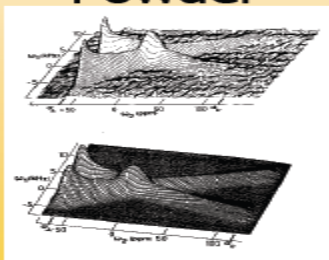
Single crystal



Sr(HCO2)

Rybczewski *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 1231.

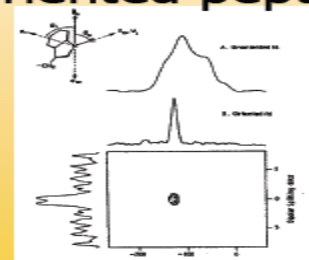
Powder



C6H6(frozen)

Linder *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4959.

Oriented peptide

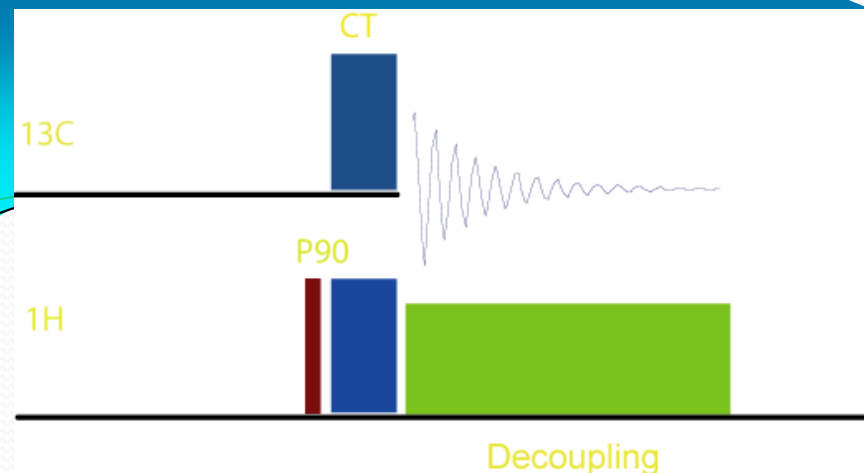


fd coat protein

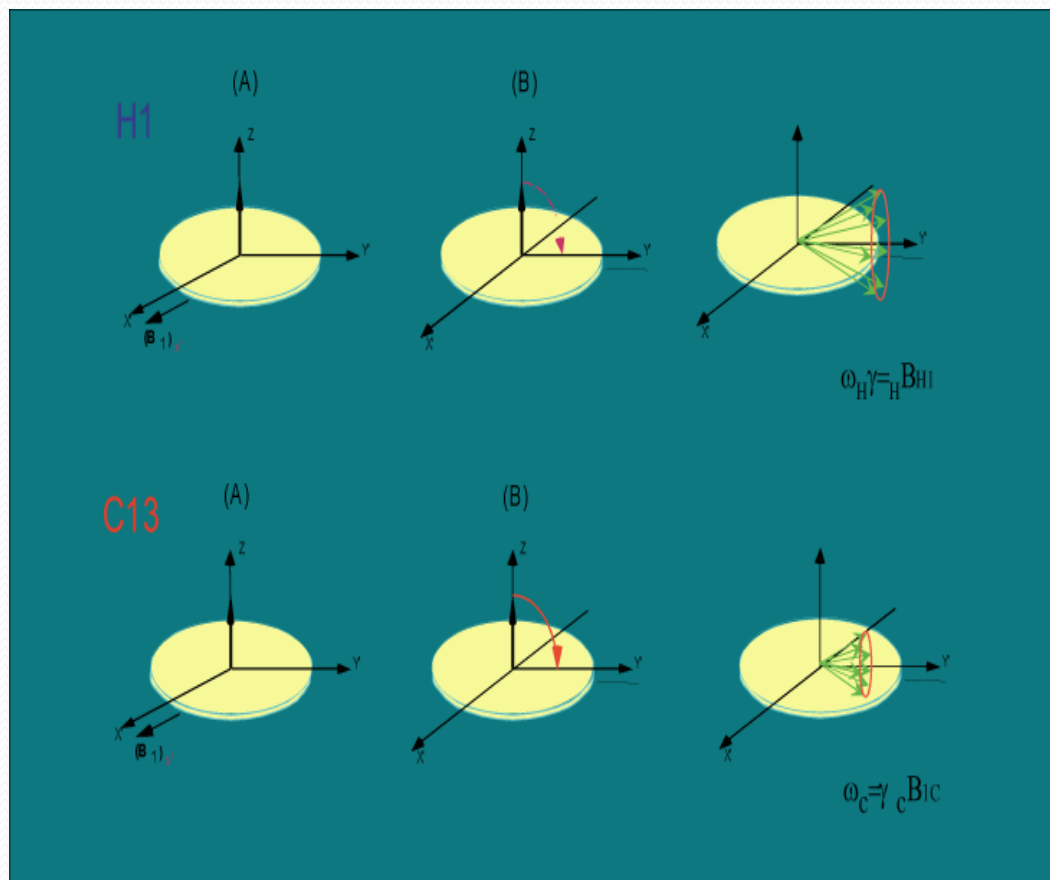
Cross and Opella, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 306.

NMR

– pevná fáze



1. Apply a 90 degree pulse on ^1H . Then $B_{1\text{H}}$ shifts 90 degree on the X-Y plane and spin lock.
2. Apply spin lock on the same axis as proton spin lock axis for ^{13}C .
3. The actual polarization takes place between proton and carbon during the contact time (in milliseconds). Then turn off the spin lock field on the ^{13}C .
4. Detect ^{13}C signal and remain spin lock field for proton.

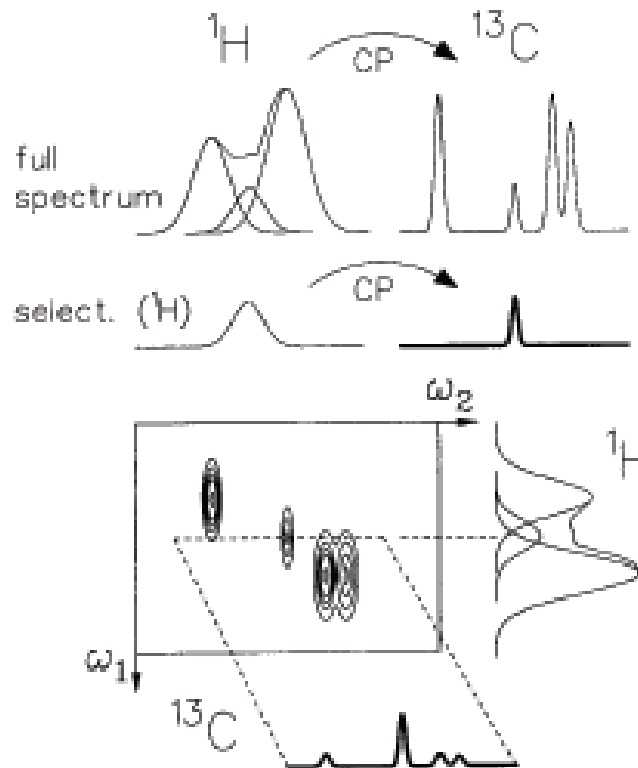
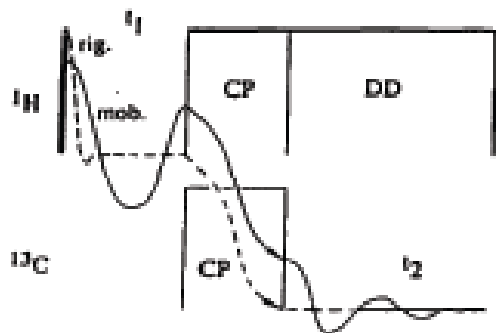


NMR – pevná fáze

Increasing resolution *via* a second dimension...

2D WISE - Wideline SEparation

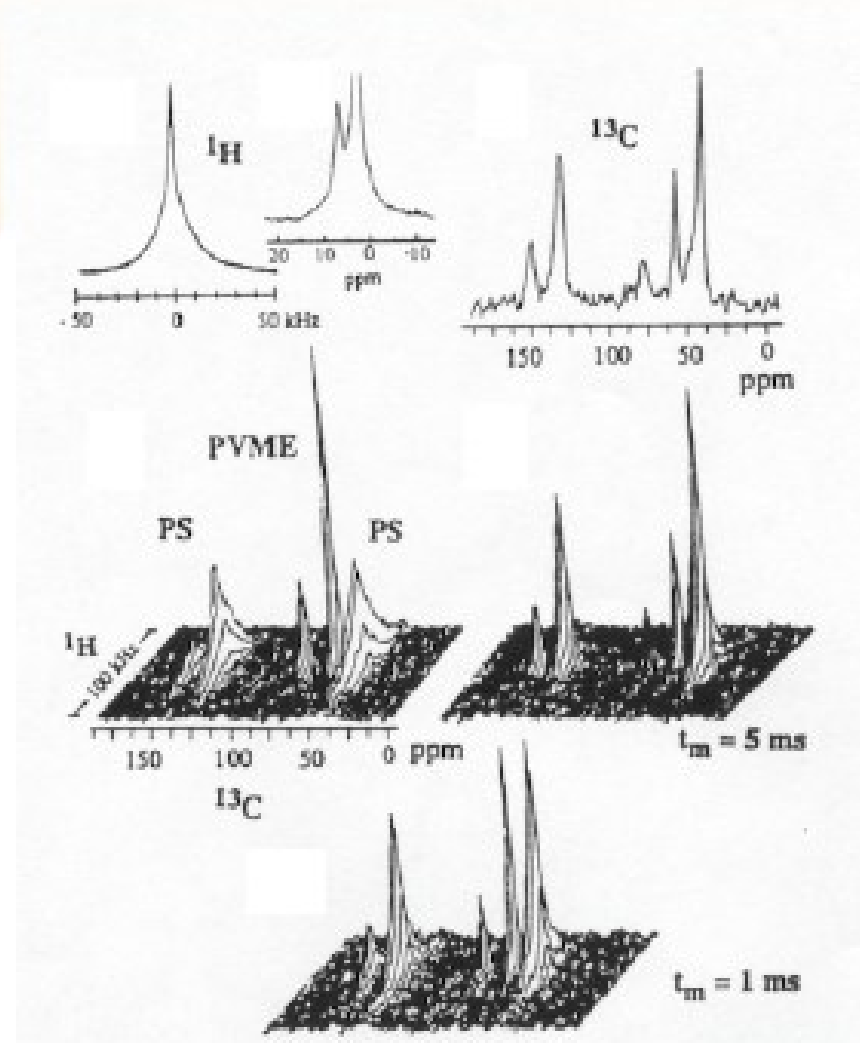
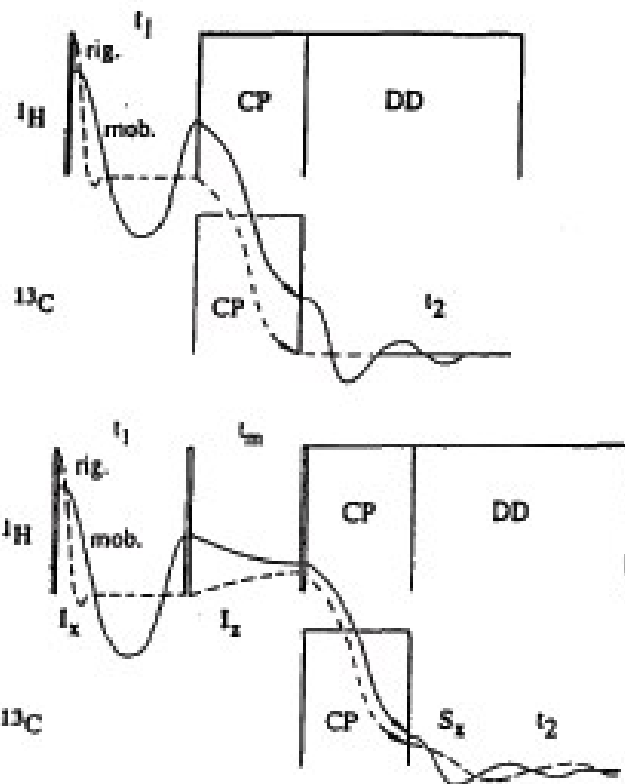
Separation of wide ^1H lines using ^{13}C CPMAS



NMR – pevná fáze

2D WISE

Monitoring spin diffusion



NMR – pevná fáze

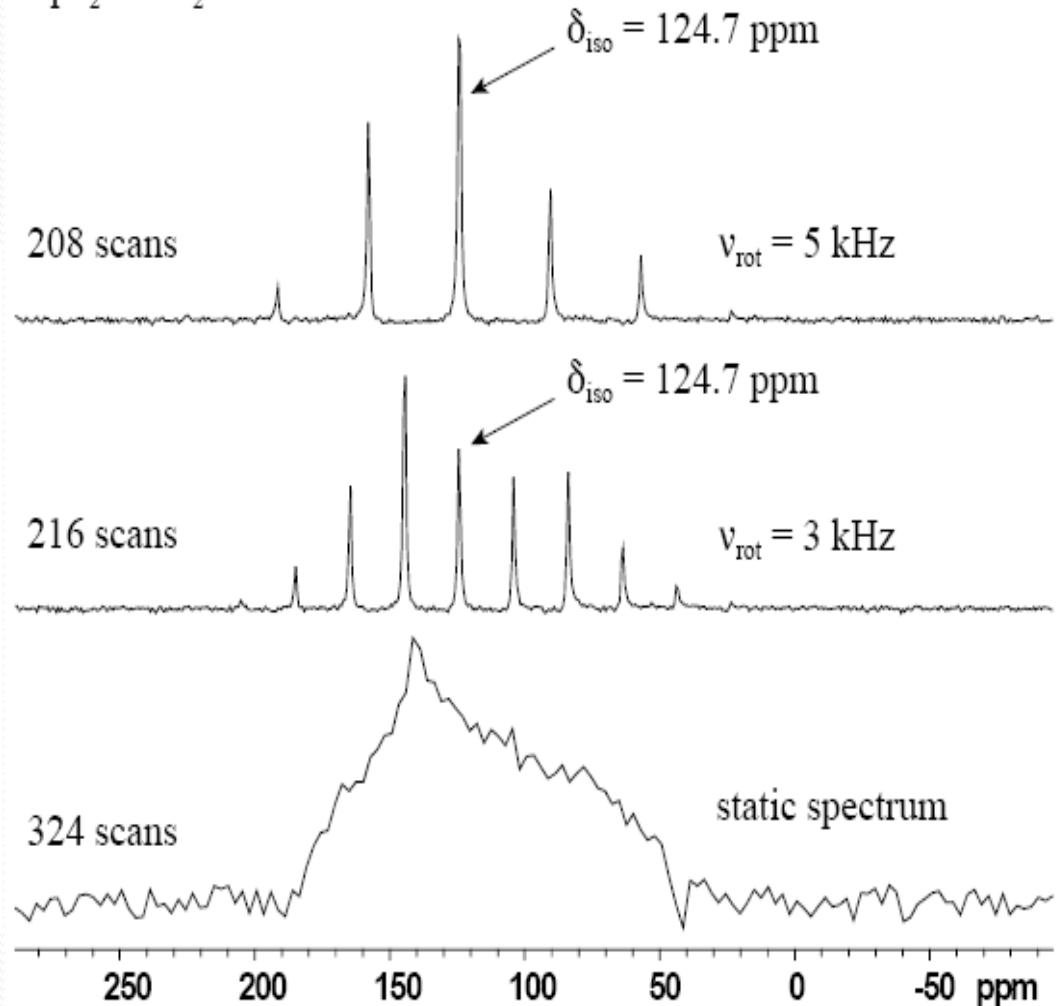
MAS

měření jader i těžkých prvků

Most abundant isotopes in the periodic table

H																	He
Li	Be	SPIN-1/2										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	HALF-INTEGER QUADRUPOLEAR SPINS										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Here is an example of a ^{119}Sn CPMAS NMR spectrum of $\text{Cp}^*_2\text{SnMe}_2$ at 9.4 T:



NMR – pevná fáze

- nejen měření prášků, ale i
monokrystalů
- měření kvadrupólových spinů
 - MQ MAS multiple-quantum MAS

Solid state NMR has been applied to:

organic complexes

zeolites

microporous solids

minerals

glasses

food products

ceramics

semiconductors

archaeological specimens

resins

inorganic complexes

mesoporous solids

aluminosilicates/phosphates

biological molecules

cements

wood

bones

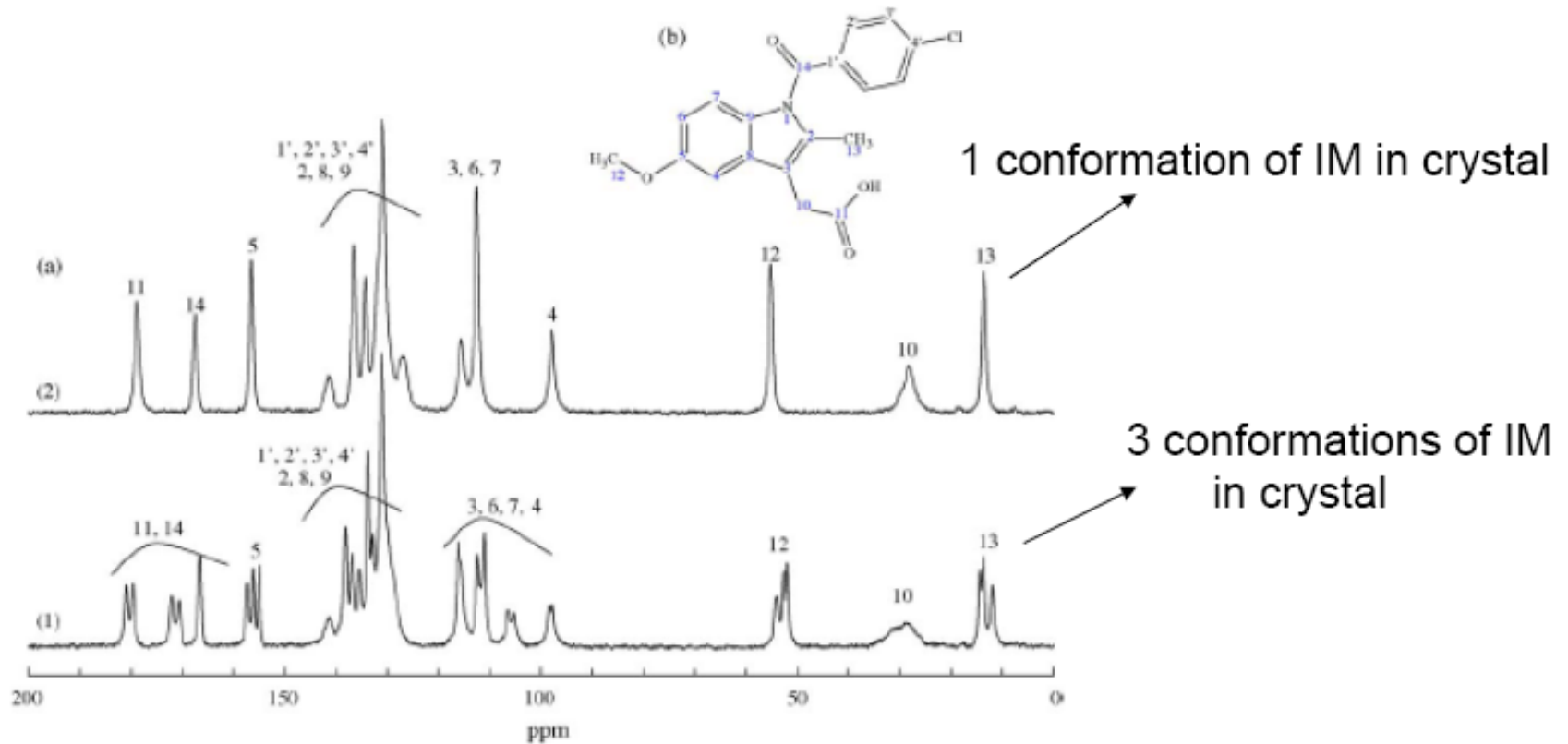
metals and alloys

polymers

surfaces

NMR – pevná fáze

- Investigations of polymorphism



¹³C CP/MAS NMR spectra of α (1) and γ (2) polymorphic forms of indomethacin (IM).

NMR – pevná fáze

Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 47 (2008) 683–687

Improved solid-state NMR quantifications of active principles in pharmaceutical formulations

Stéphanie Sanchez^a, Fabio Ziarelli^{b,*}, Stéphane Viel^a, Corinne Delaurent^a, Stefano Caldarelli^a

All ssNMR experiments were conducted at 300 K on a BRUKER AVANCE400 DSX spectrometer operating at 400 MHz for the ¹H Larmor frequency, and equipped with a BRUKER 4 mm ¹H/X solid-state CP MAS probe. The spinning rate was set to 10 kHz. For the ¹³C CP MAS experiments, a ramped ¹H pulse starting at 100% power and decreasing until 50% was used during the contact time (4 ms) in order to circumvent Hartman–Hahn mismatch [22,23]. ¹H decoupling during signal acquisition was ensured by the GT8 scheme [24]. The recycle delay was set to 13 s, five times the largest T_1 . The number of scans was adjusted to ensure a signal-to-noise ratio of at least 150 [8].

In addition, to facilitate the assignment of the solid-state ¹³C chemical shifts of Meprobamate, a CPPI (cross-polarization polarization inversion) experiment [25] was performed with a pulse inversion length of 40 μs. With this pulse length, CH₃ and quaternary carbons appear positive, CH₂ negative, and CH signals are nearly zero.

NMR – pevná fáze

Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 47 (2008) 683–687

Improved solid-state NMR quantifications of active principles in pharmaceutical formulations

Stéphanie Sanchez^a, Fabio Ziarelli^{b,*}, Stéphane Viel^a, Corinne Delaurent^a, Stefano Caldarelli^a

Table 1

Solution and solid-states ¹³C chemical shifts obtained for pure Meprobamate

¹³ C atom ^a	Solution state ¹³ C, δ (ppm) ^b	Solid-state ¹³ C, δ (ppm) ^c
1	C	38.27
2	CH ₃	22.4
3	CH ₂	38.9
4	CH ₂	15.8
5	CH ₃	15.5
6	CH ₂	68.45 ^d
6'	CH ₂	71.1 ^e
7	CO	158.9 ^f
7'	CO	159.3 ^f

NMR – pevná fáze

Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 47 (2008) 683–687

Improved solid-state NMR quantifications of active principles in pharmaceutical formulations

Stéphanie Sanchez^a, Fabio Ziarelli^{b,*}, Stéphane Viel^a, Corinne

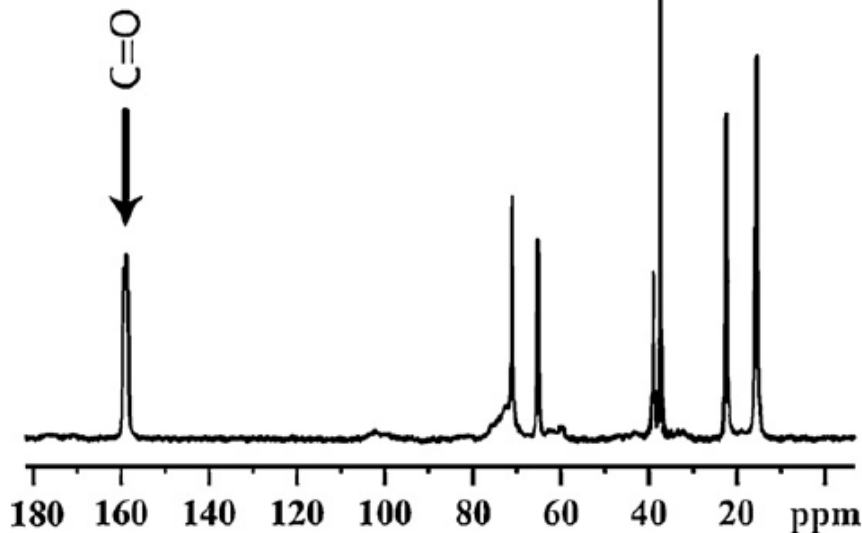


Fig. 3. ¹³C CP MAS spectrum of Equanil®. All the resonances due to Meprobamate are present, plus a series of broad resonances of low intensity, probably due to the excipients.

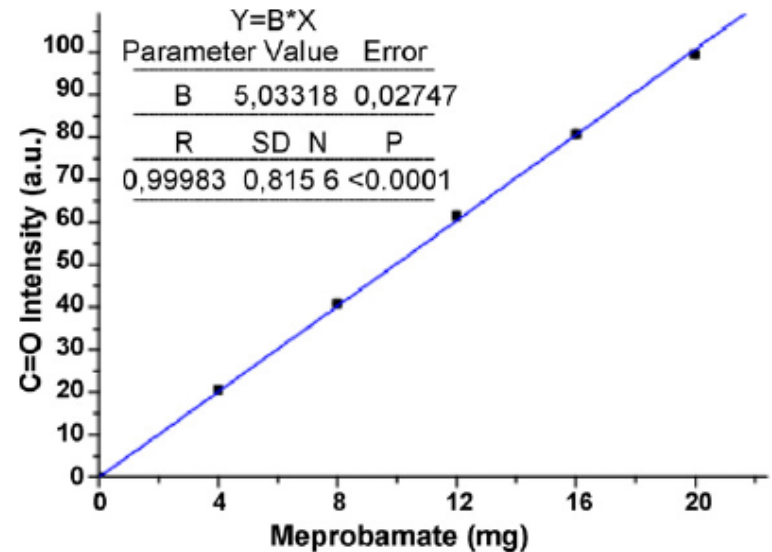


Fig. 5. Calibration curve obtained using ¹³C CP MAS and a quantitative rotor packing showing the relationship between the amount of Meprobamate (weight, mg) and the corresponding intensity (area, arbitrary units) of the C-7,7' resonance signal. The value of the regression R^2 parameter (0.9998) shows the excellent linearity of the obtained calibration curve. The standard deviations are included within the symbols size.

NMR spectroscopy applied to the Cultural Heritage: a preliminary study on ancient wood characterisation

ABSTRACT High and low resolution solid state NMR methods have been applied to characterise a few samples of ancient wood. In an ancient larch wood sample, by applying ^1H low resolution NMR methods as a function of the temperature, the average pore size and its distribution have been determined. In addition, high resolution NMR techniques have allowed addressing of the question of the proximity of water pools to cellulose and lignin. In particular, a model can be hypothesized in which water pools are surrounded by thin layers of amorphous cellulose and/or lignin while the crystalline domains of cellulose surround the layers of amorphous cellulose. Preliminary results obtained using a fully non invasive and portable NMR unilateral relaxometer, the Eureka-Mouse10 (EM10), are reported. This instrumentation is shown to be perfectly suitable for characterizing degradation in ancient wood samples.

In this study, two ancient samples of larch wood and fir wood (samples A and B, respectively) from the trussed rafter of the Castle of Valentino, XV century, (Turin) were considered; both samples were courtesy of Prof. Bartolini Cestari. In addition, some measurements were performed on a modern fir wood sample (sample C).

^{13}C CP-MAS and ^2D WISE experiments were recorded on a Bruker ASX200 spectrometer operating at 200 MHz on a broad band probehead with a spinning rate of 8 kHz. ^1H dipolar filtered ^{13}C CP-MAS spectra were recorded on a Bruker Avance400 spectrometer operating at 400 MHz on a 7 mm broad band probehead with a spinning rate of 4 kHz. All spectra were recorded with a contact time of 300 μs . The ^1H low-resolution NMR spectra at variable temperature were recorded at 65 MHz on a commercial spectrometer Spinmaster from STELAR, Mede (PV) Italy. The temperature within the 200–300 K range was controlled by means of a variable temperature unit supplied by STELAR (VTC91 unit) and equipped with a standard Bruker nitrogen evaporator system.

Relaxometric measurements were also performed with the EM10 prototype at 18.153 MHz.

Most materials of interest to Cultural Heritage, such as ancient paper, wood, and some rocks, can be treated as porous systems with water located in the pores. Recently, the average pore size and the porosity distribution in good quality paper has been determined by applying high and low resolution solid state NMR methods [1].

NMR – pevná fáze

Appl. Phys. A 79, 357–361 (2004)

DOI: 10.1007/s00339-004-2535-z

S. VIEL^{1,2,✉}

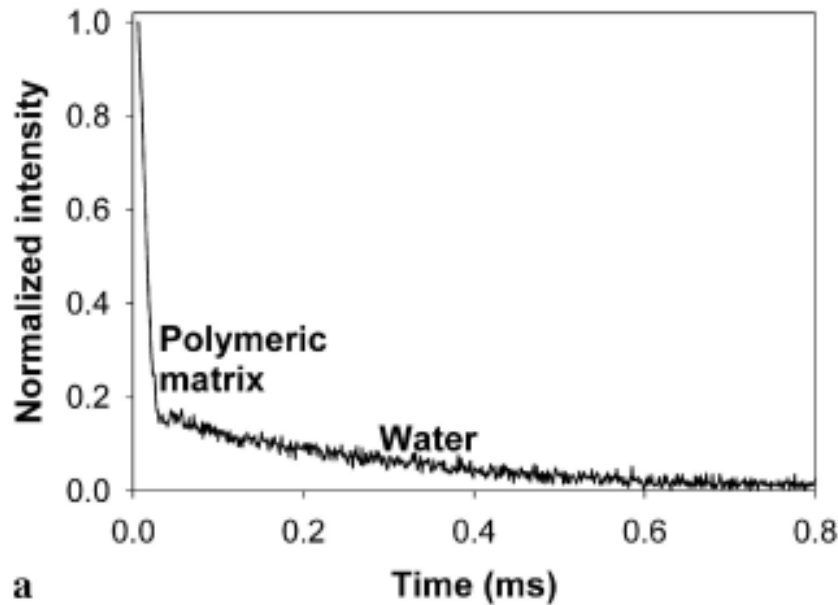
D. CAPITANI¹

N. PROIETTI^{1,3}

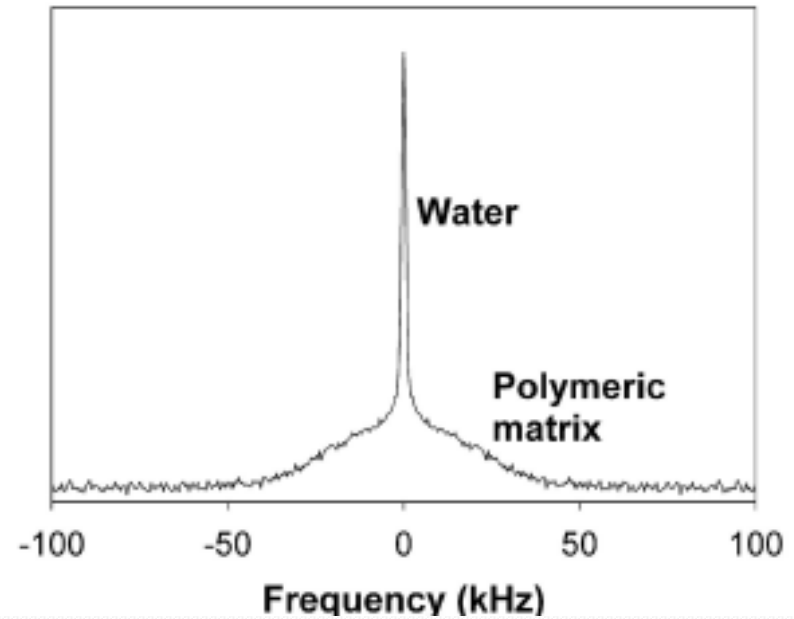
F. ZIARELLI⁴

A.L. SEGRE¹

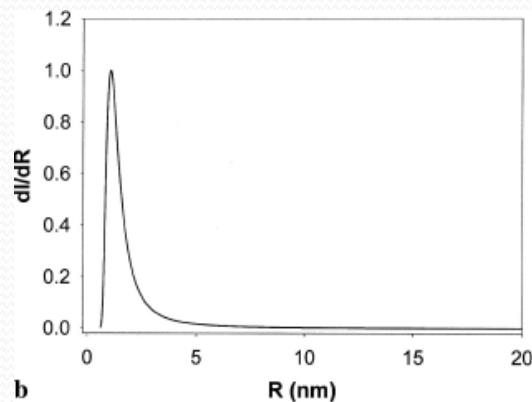
**NMR spectroscopy
applied to the Cultural Heritage: a preliminary
study on ancient wood characterisation**



a



b



b

pore size distribution of sample

NMR – pevná fáze

Appl. Phys. A 79, 357–361 (2004)

DOI: 10.1007/s00339-004-2535-z

S. VIEL^{1,2,✉}

D. CAPITANI¹

N. PROIETTI^{1,3}

F. ZIARELLI⁴

A.L. SEGRE¹

NMR spectroscopy

applied to the Cultural Heritage: a preliminary study on ancient wood characterisation

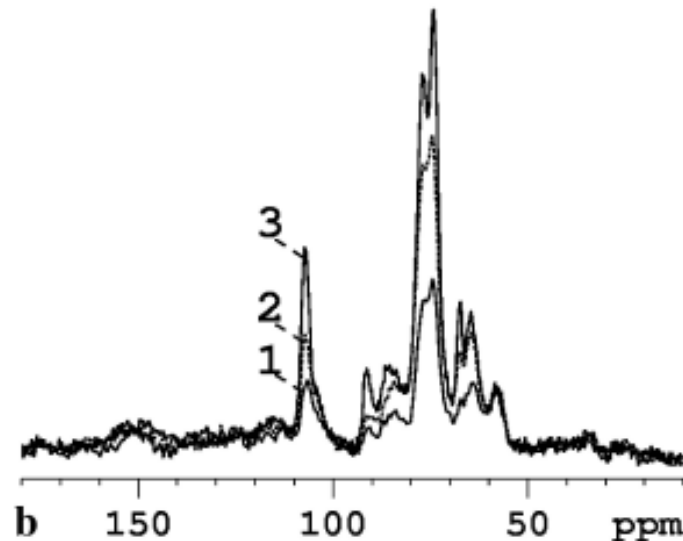
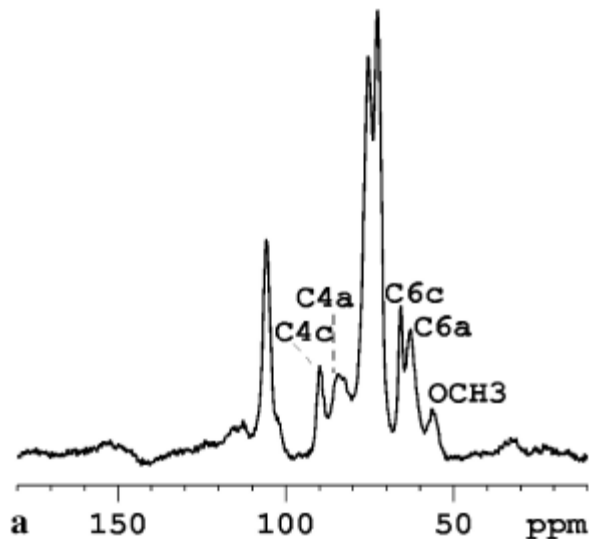


FIGURE 4 a 400 MHz ^{13}C CP-MAS spectrum of sample A. b 400 MHz ^1H dipolar-filtered ^{13}C CP-MAS spectra recorded on sample A with a mixing time of 0.05 ms (1), 0.5 ms (2), and 50 ms (3), respectively; all three spectra are normalized on the resonance of the methoxyl group of lignin at 56 ppm

NMR – pevná fáze

Appl. Phys. A 79, 357–361 (2004)

DOI: 10.1007/s00339-004-2535-z

S. VIEL^{1,2,✉}

D. CAPITANI¹

N. PROIETTI^{1,3}

F. ZIARELLI⁴

A.L. SEGRE¹

NMR spectroscopy

applied to the Cultural Heritage: a preliminary study on ancient wood characterisation

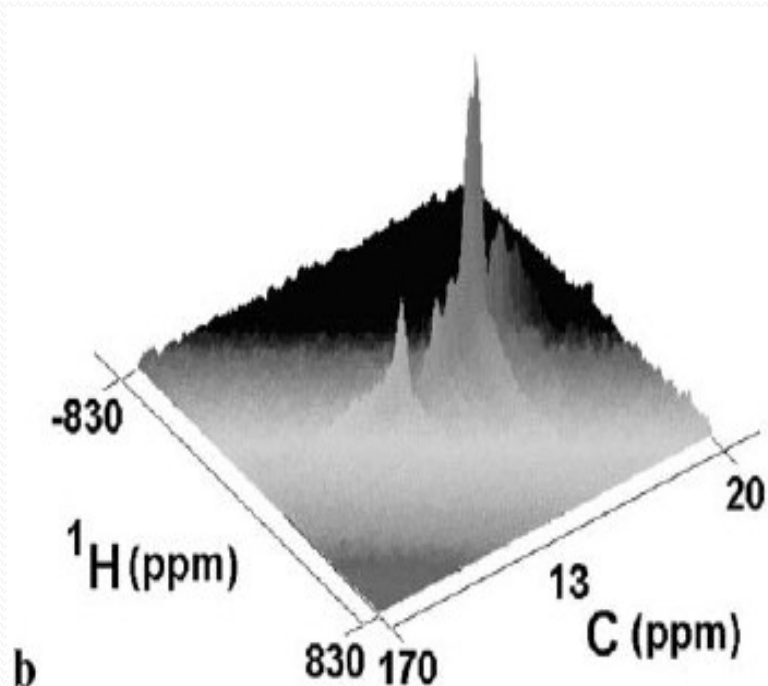
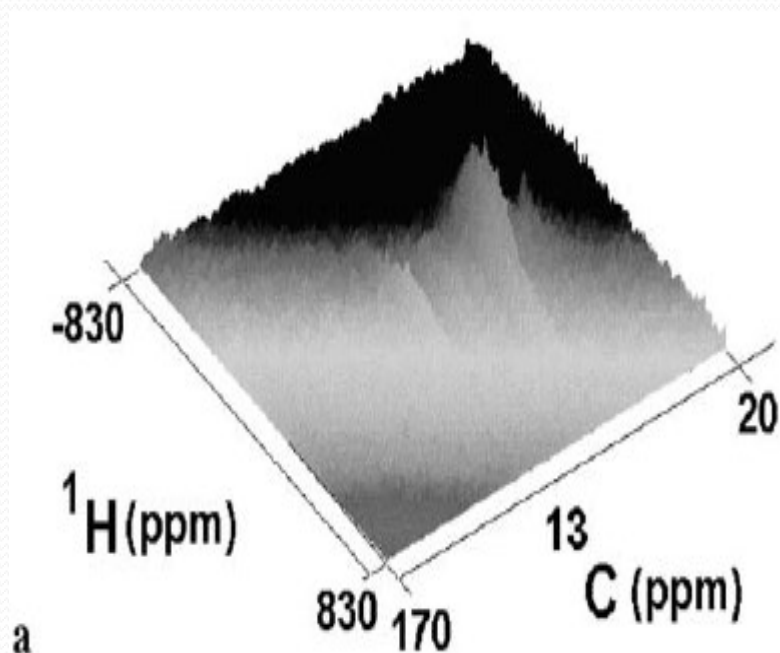


FIGURE 5 2D WISE spectra recorded at 200 MHz on sample A with a mixing time of 0.05 ms (a) and 40 ms (b)

NMR – pevná fáze

Appl. Phys. A 79, 357–361 (2004)

DOI: 10.1007/s00339-004-2535-z

S. VIEL^{1,2,✉}

D. CAPITANI¹

N. PROIETTI^{1,3}

F. ZIARELLI⁴

A.L. SEGRE¹

NMR spectroscopy applied to the Cultural Heritage: a preliminary study on ancient wood characterisation

In the past few years NMR relaxometric methods have been proved to be valuable in assessing paper quality, especially in relation to the early detection of enzymatic attack [2]. The most sensible parameter is the spin-spin relaxation time T_2 ; in fact, after the enzymatic attack, a net decrease in a T_2 component was observed. The same behavior has been identified by measuring samples of paper, cotton, and wax before and after oxidation processes: in all degraded materials the long T_2 component is definitively shortened.

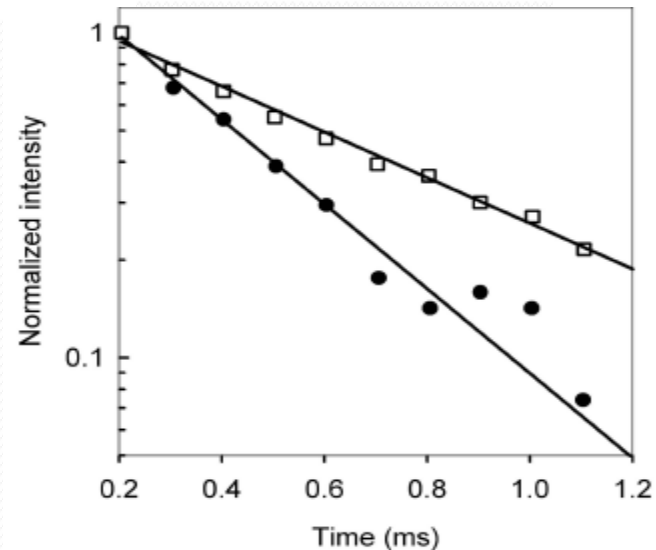


FIGURE 7 Semi-log representation of the echo decay of ancient, *filled circles*, and modern, *empty squares*, fir wood samples (samples B and C, respectively). The *lines* through the experimental data points are drawn manually to guide the eye

The information acquired by this NMR instrumentation is well suited for soft matter and wet porous materials. Therefore, paper, wood, wet frescos, ceramics, and rocks can be investigated.

Here, we report some preliminary results obtained with the EM10 on ancient and modern fir wood samples. In Fig. 7 the echo decay obtained applying a CPMG sequence with the EM10 apparatus is reported for sample B, ancient fir, and C, modern fir.



FIGURE 6 EM10 magnet and probehead during on-site measurements at “Torre delle Milizie” in Rome (Italy)

TD-NMR – pevná fáze

Validity of NMR pore-size analysis of cultural heritage ancient building materials containing magnetic impurities

M. Brai^a, C. Casieri^{b,c}, F. De Luca^{b,d,*}, P. Fantazzini^e, M. Gombia^e, C. Terenzi^{b,d}

Solid State Nuclear Magnetic Resonance 32 (2007) 129–135

NMR relaxation time distributions, obtained with laboratory and portable devices, are utilized to characterize the pore-size distributions of building materials coming from the Roman remains of the Greek-Roman Theatre of Taormina. To validate the interpretation of relaxation data in terms of pore-size distribution, comparison of results from standard and *in situ* NMR experiments with results of the mercury intrusion porosimetry (MIP) has been made. Although the pore-size distributions can be obtained by NMR in terms of either longitudinal (T_1) or transverse (T_2) relaxation times distributions, the shorter duration of the T_2 measurement makes it, in principle, preferable, although the determination of T_2 distributions is not necessarily an easy alternative to finding T_1 distributions. Among other things, the T_1 distribution is almost independent of the inhomogeneity of the magnetic field, while the T_2 distribution is strongly influenced by it. This paper was aimed at answering two questions: what are the validity limits to interpret NMR data in terms of pore-size distributions and whether the portable device can successfully be applied as a non-destructive and non-invasive tool for *in situ* NMR analysis of building materials, particularly those of Cultural Heritage interest.

List of analyzed samples

Original sample	Porosity	Sample type	Sample name	NMR instrument
Mortar	~20%	Large sample Plug	<i>mortar</i> <i>mortar(1*,2*)</i>	Mq-ProFiler Spinmaster
Red (hematite) roman brick	~40%	Large sample plug Plug	<i>red, red1</i> <i>red(2*,3,4*)</i>	Mq-ProFiler Spinmaster
Yellow (limonite) roman brick	~40%	Large sample Plug	<i>yellow</i> <i>yellow(1*,2*)</i>	Mq-ProFiler Spinmaster

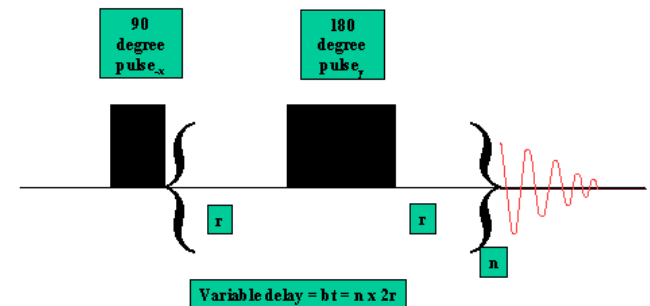
TD-NMR – pevná fáze

Validity of NMR pore-size analysis of cultural heritage ancient building materials containing magnetic impurities

M. Brai^a, C. Casieri^{b,c}, F. De Luca^{b,d,*}, P. Fantazzini^e, M. Gombia^e, C. Terenzi^{b,d}

Solid State Nuclear Magnetic Resonance 32 (2007) 129–135

The single-sided apparatus was a Bruker mq-ProFiler (Bruker Biospin, Italy), which works at a Larmor frequency of 17.8 MHz. Resonant conditions are obtained in a sensitive volume xyz of about $2.0 \times 0.2 \times 0.8 \text{ cm}^3$, where the y -axis is perpendicular to the magnet surface and z is in the direction of the main magnetic field. Longitudinal relaxation times were measured by the saturation recovery—spin echo sequence. The echo time was fixed at the shortest possible value ($44 \mu\text{s}$). The transverse relaxation decays were acquired by the CPMG pulse sequence with different echo spacing in order to study the effect of molecular self-diffusion on the present analysis. The distributions of relaxation times T_1 as well as T_2 have been obtained by the inversion of the relaxation decay data (an example is given in Fig. 1) using the UPEN algorithm [14].



Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

NMR – pevná fáze

A portable NMR device for the evaluation of water presence in building materials

Tommaso Poli ^a, Lucia Toniolo ^{b,*}, Massimo Valentini ^c, Giovanni Bizzaro ^d,
Roberto Melzi ^d, Fabio Tedoldi ^d, Giuseppe Cannazza ^d

Journal of Cultural Heritage 8 (2007) 134–140

¹H NMR measurements were carried out using a Bruker compact spectrometer (Minispec mq-series) equipped with a new portable probe (Eureka-Mouse10) developed in the framework of the Eureka Project E!2214 (Fig. 1). This probe is based on a U-shaped magnet assembly (made by two permanent magnets mounted on an iron-yoke) and includes a radio-frequency resonator specially designed to avoid dielectric de-tuning effects.

The tests, using the new portable NMR device Eureka-Mouse 10 on stone materials, gave very encouraging results. In spite of the strong inhomogeneity of the static and radio-frequency fields and in spite of the complex interactions between water and heterogeneous porous media, it was possible to detect the water signal clearly from 2% humidity to total saturation, and to notice a remarkable linear correlation between NMR signal intensity and water content expressed as humidity in both substrates.

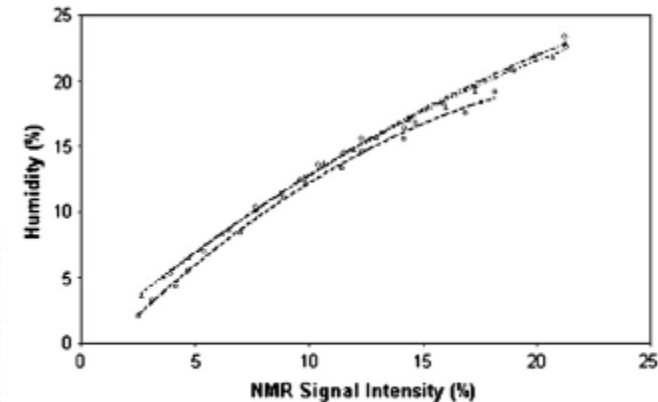


Fig. 3. The NMR signal measured on the three thin samples of brick during open air drying. The error in humidity values obtained by gravimetry are negligible; error bars on the NMR signal (not reported to keep the picture clearer) are close to $\pm 1\%$. (◆ sample 1; ■ sample 2; ▲ sample 3).



The minispec - Time-Domain (TD) NMR Benchtop Systems



Time-Domain or Low-Resolution NMR is a well known variant of NMR referred to as TD-NMR. It is widely applied in Quality Control (QC/QA) and Research & Development: TD-NMR applications span all kinds of industries from food, like solid fat content, SFC, and oil seed analysis, via chemical and polymer industry to medical and pharmaceutical industry (obesity research and MRI contrast agents).

The minispec ProFiler

Bruker's Dependable Single-Sided NMR Solution

The minispec ProFiler is a hand held NMR instrument for relaxation measurements in the near surface volume of unrestricted size samples.

NMR - TD

The **"Spin Track" TD-NMR spectrometer** is a high-quality, low-budget NMR instrument with wide range of applications, advanced software and peripherals. Two basic versions of the "Spin Track" magnet system are available: portable (tube diameter 10 mm), and stationary (tube diameter 40 mm).



**"Spin Track" with portable
10-mm magnet system**



**"Spin Track" with stationary
40-mm magnet system**

NMR - TD



Determination of Solid Fat Content (SFC) in fats, oils and margarines (complies with ISO 8292, AOCS Cd 16b-93, AOCS Cd 16-81)

Quality of food products containing fats and oils depends on solid fat content (SFC). SFC determination is an essential measurement in the baking, confectionery and fat industries. NMR has been established as the method for SFC determination by ISO 8292. Measurements of SFC

by NMR-spectrometer Spin Track can be performed quickly and accurately with great benefit to the manufacturer.

The detailed description of SFC determination procedure can be found at http://www.mobilenmr.com/downloads/solid_fat_content_en.pdf



Simultaneous Rapid Determination of Fats, Sugar and Water in Chocolate and Cacao-Products

Time of storage of food products depends strongly on moisture content. Excess moisture leads to microbiological activity and can make food consumption dangerous. Fat and moisture content influence taste. Manufacturers must disclose exact fat content data on required product

labeling. NMR is the most rapid and accurate method to determine these essential parameters. The "Spin Track" NMR spectrometer is especially suitable for regular analysis of food quality. NMR analysis is applicable for cacao-powder, cacao-beans, nuts, praline, icing, fondants, and pure chocolate. Measurement time is less than 2 minutes.

NMR - TD



Evaluation of a Porous Structure in Cheese

Time-intensive cheese fermentation starts from the structural formation of very small pores. By measuring the distribution of Spin-Spin/Spin-lattice NMR relaxation times and diffusion coefficients it is possible to predict if the 'pre-cheese' will develop into the desired quality product.



Estimating of Solid Proteins Content in Milk-based products

Low resolution NMR is able to give information about the solid protein content in many types of dairy product. An extremely useful analysis!



Ecological monitoring

NMR is widely used for evaluation of water pollution, or the degree of forest degradation. A portable NMR-spectrometer offers additional advantage for mobile laboratories equipping – rapid analysis at the scene.

NMR - povrchy

Surface NMR

Resonance Systems Ltd. has developed a non-standard NMR approach and sensors for the analysis of surfaces and manufactured products. These types of sensors were developed for investigations of large objects. The sample volume is not limited using this sensor type. The procedure of sample preparation is very simple and does not require placement of part of the sample into a tube as with conventional NMR devices. The sensor is placed onto the sample surface or per contra. It provides an absolute non-destructive, analysis process. For applications with specific requirements a different geometry of RF-coil and magnets construction are possible. These types of sensor are suitable too for the development of 1-D imaging systems.



High-penetration Surface NMR Sensor



5-channel MRI surface system

NMR - povrchy



NMR Surface Sensors

Basic advantages of Surface NMR Sensors:
high sensitivity, high penetration, low cost, small size
and mobility

	Sensor [1]	Sensor [2]	Sensor [3]	Sensor [4]
Frequency, MHz	17	20	18	20
Penetration depth, mm	10	7	4	4
S/N ratio, not less	9	10.5	9	8
Size (LxWxH), mm	200x165x90	160x80x80	100x60x50	300x150x150
Mass, kg	7	1	0.2	5

NMR - povrchy

Analysis of Polymer Materials by Surface NMR via the MOUSE

A. Guthausen, G. Zimmer, P. Blümmler, and B. Blümich

Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Worringer Weg 1, 52074 Aachen, Germany

JOURNAL OF MAGNETIC RESONANCE **130**, 1–7 (1998)

ARTICLE NO. MN971282

Applications are discussed of a novel NMR device, the NMR MOUSE (*mobile universal surface explorer*), for characterization of polymers. Different properties of elastomers can be related to an effective transverse relaxation parameter $T_{2\text{eff}}$. Effects of multi-echo sequences influence the decay curve and can be described in terms of B_0 inhomogeneity and spin-lock effects. Furthermore, the signal-to-noise ratio (S/N) can be improved by use of steady-state free precession (SSFP) pulse sequences modified for use in inhomogeneous magnetic fields. © 1998 Academic Press

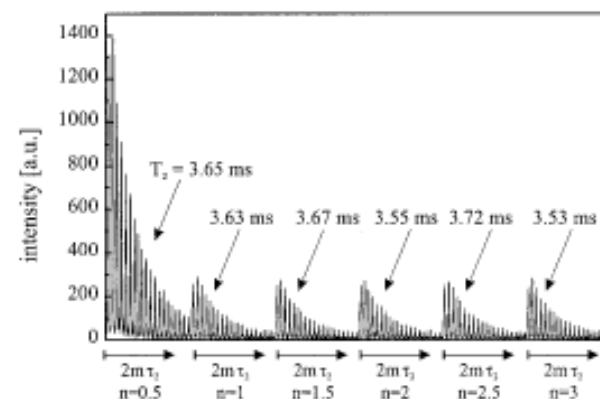
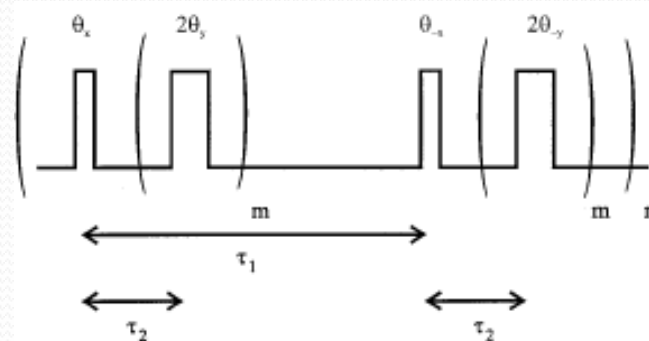
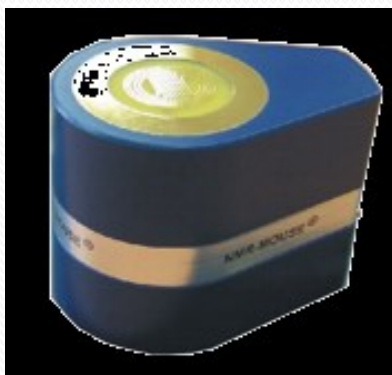
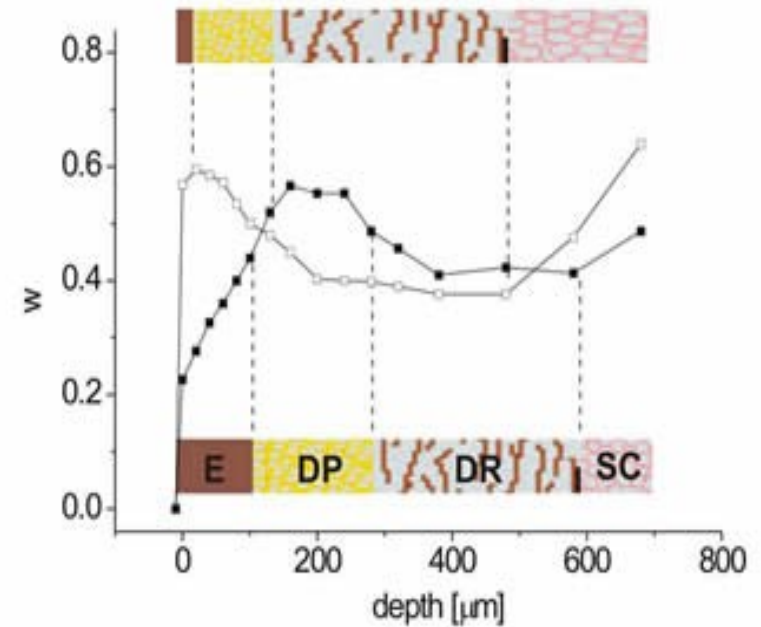


FIG. 5. SSFP-CPMG pulse sequence and observed echo trains. The first echo train starts from Boltzmann equilibrium (BE), whereas the following echo trains show the amount of SSFP magnetization. A monoexponential fit to the data reveals no systematic deviation of T_2 when starting from the dynamic equilibrium (DE).

NMR - povrchy



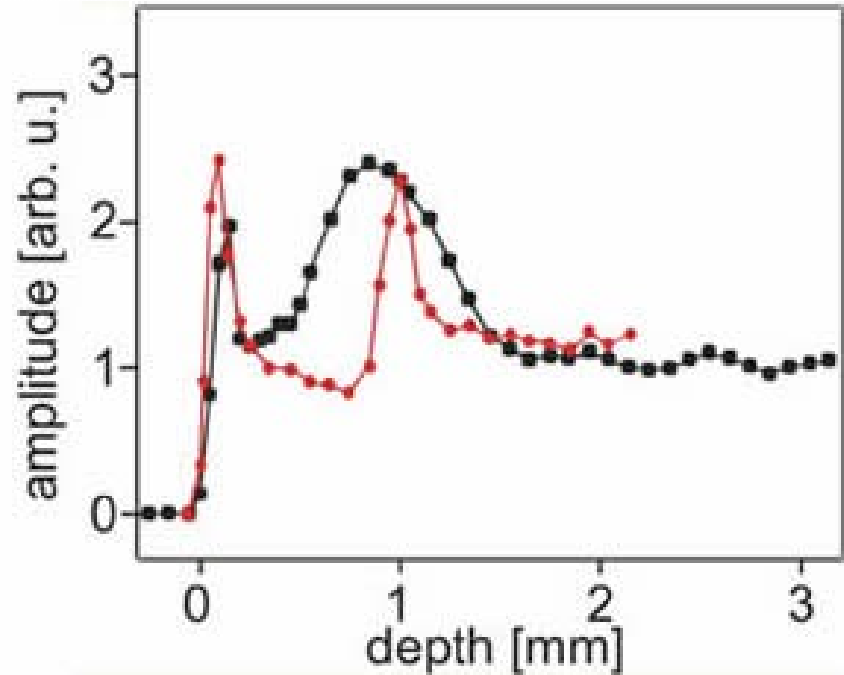
NMR-MOUSE measuring the cross linking of a tire



Profiling human skin *in vivo*

Comparison of skin profiles measured on the palm and the lower arm . Using a nominal spatial resolution of 20 μm the total acquisition time per point was 20 seconds.

NMR - povrchy



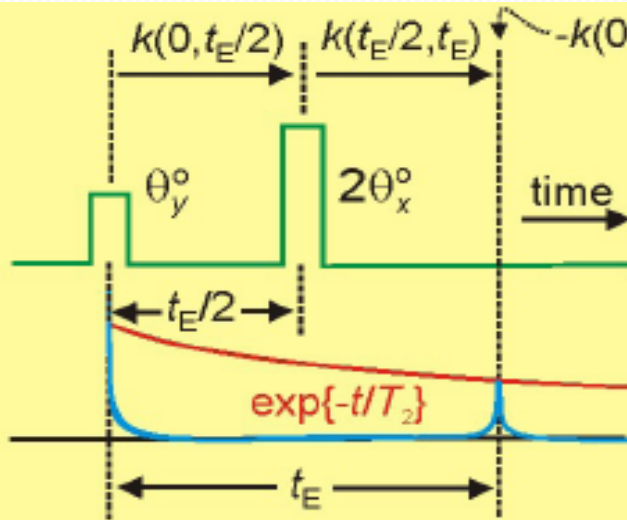
Profiles of paintings where different layers can clearly be resolved.

NMR – nehomogenní pole

Hahn echo

transmitter

receiver



1D Time-Domain NMR

stroboscopic acquisition of the **transverse magnetization decay** in terms of **echoes** generated by rf pulse excitation

$B_{\text{off}} = G r$



$$k(t_1, t_2) = \gamma_t \int_{t_1}^{t_2} G(t) dt$$

CPMG echo train

transmitter

receiver

