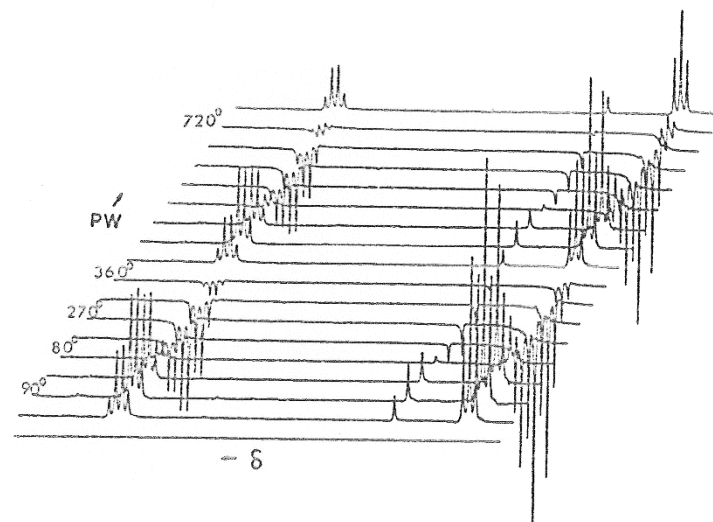
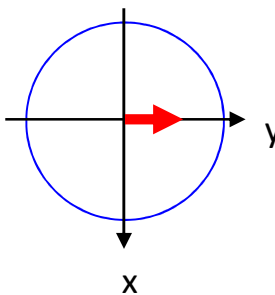
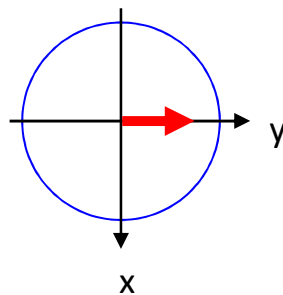
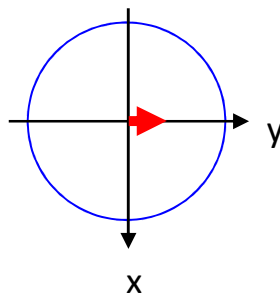
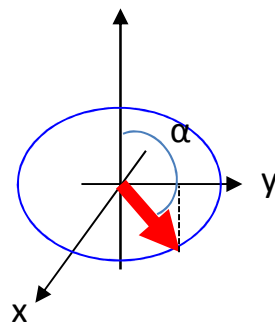
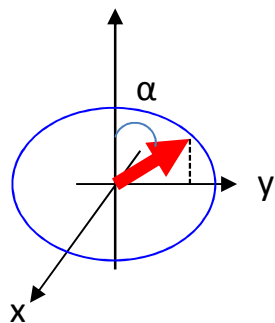
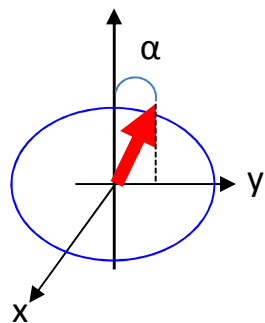
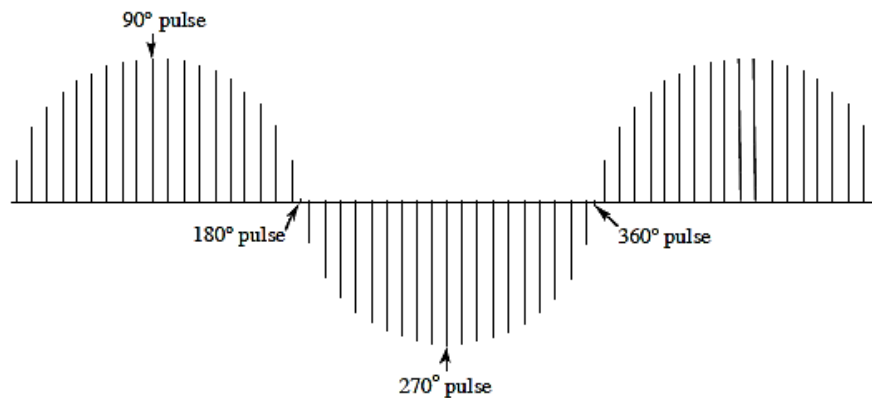
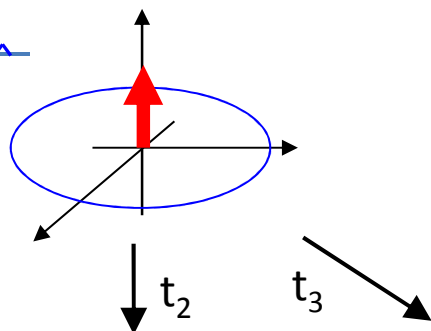
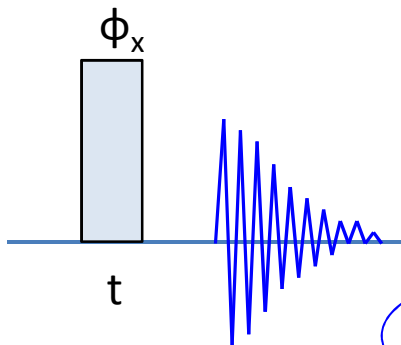


# **Nukleární magnetická rezonance**

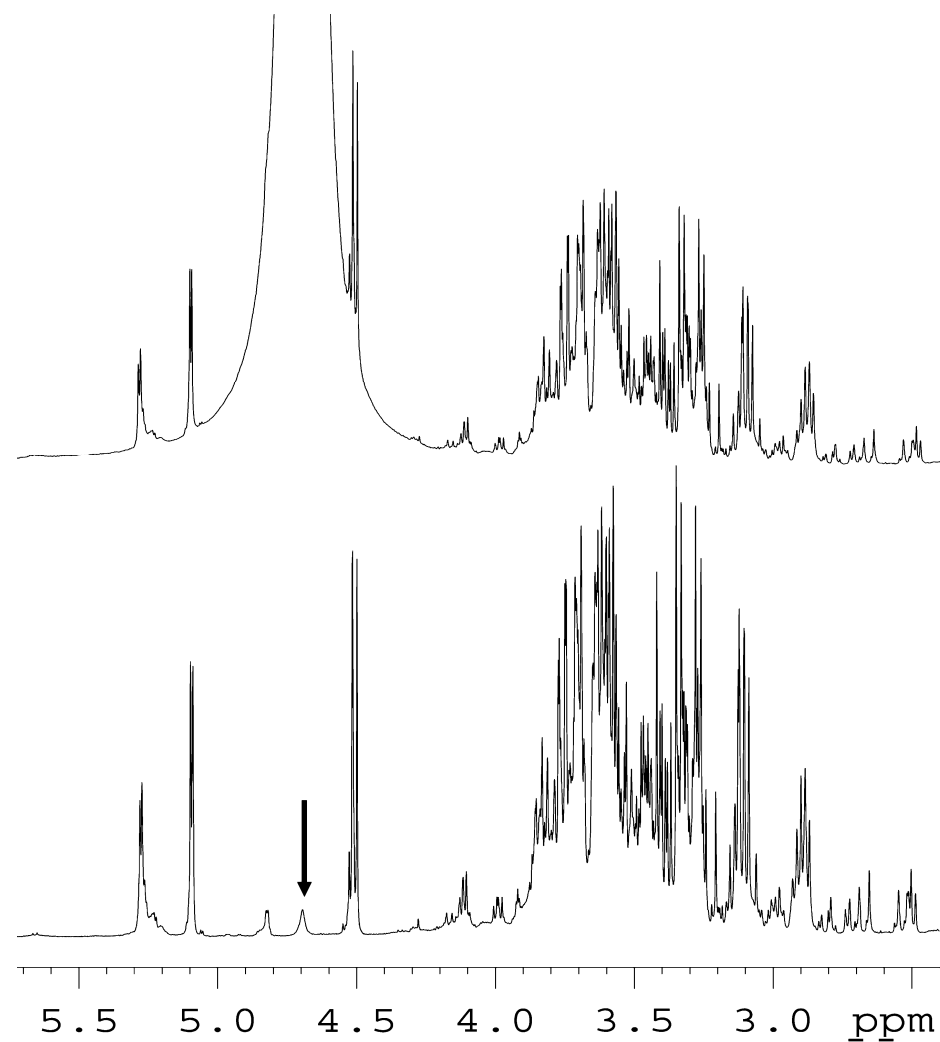
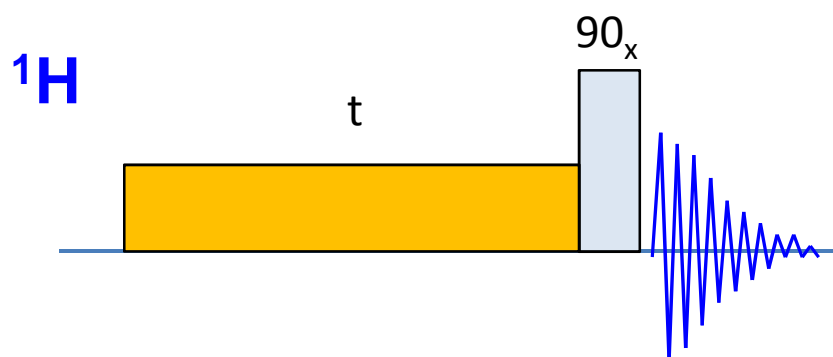
Lekce 4

# Kalibrace pulzu

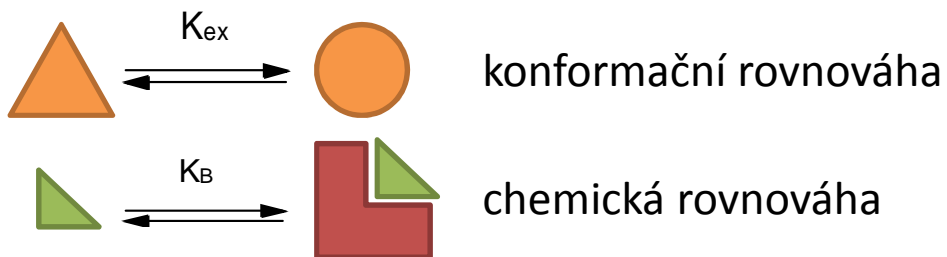
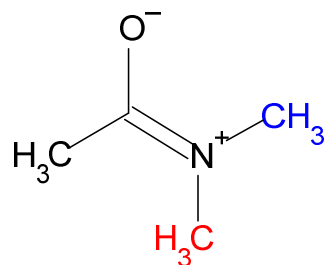


- stejný výkon, různá délka pulzu

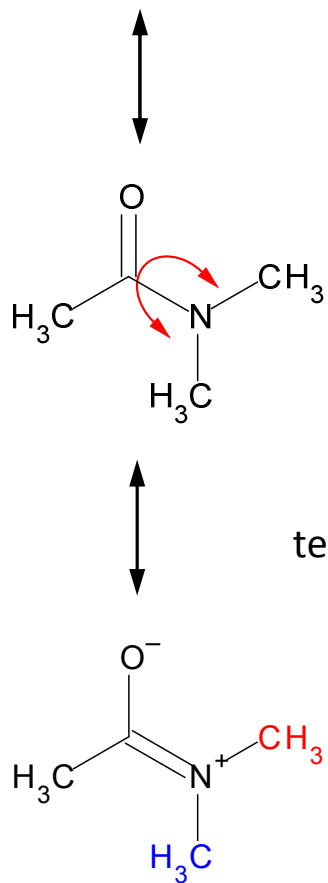
# Presaturation



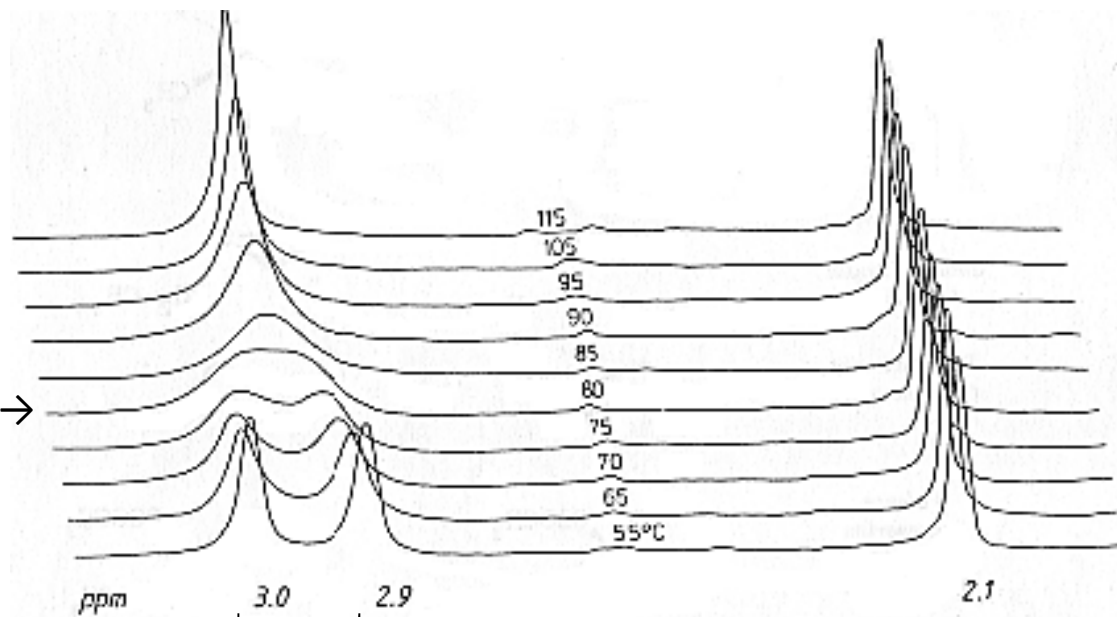
# Chemická výměna



- chemická výměna – změna chemického okolí sledovaného jádra
- můžeme měřit rychlostní konstanty děje



teplota koalescence –  $T_c$  →



$\Delta\delta$  – závisí od velikosti pole

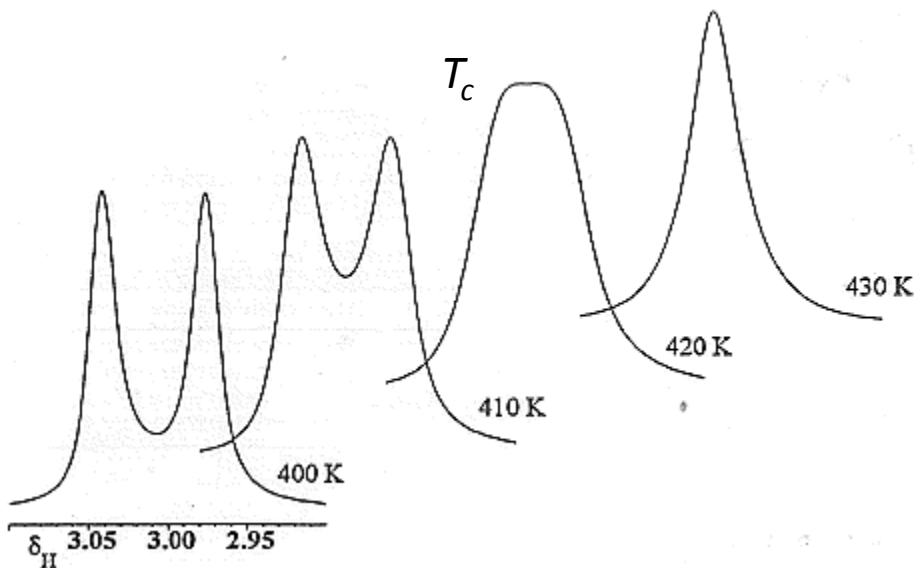
# Chemická výměna

- teplota koalescence  $T_c$  – rychlost výměny  $k$  mezi jednotlivými stavy je srovnatelná s rozdílem chemických posunů  $\Delta\delta$

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$k_{T_c} = \frac{\sqrt{2\pi\Delta\delta}}{2}$$

- koalescence – 2. derivace signálu v bodě  $\frac{\delta_A + \delta_B}{2} = 0$

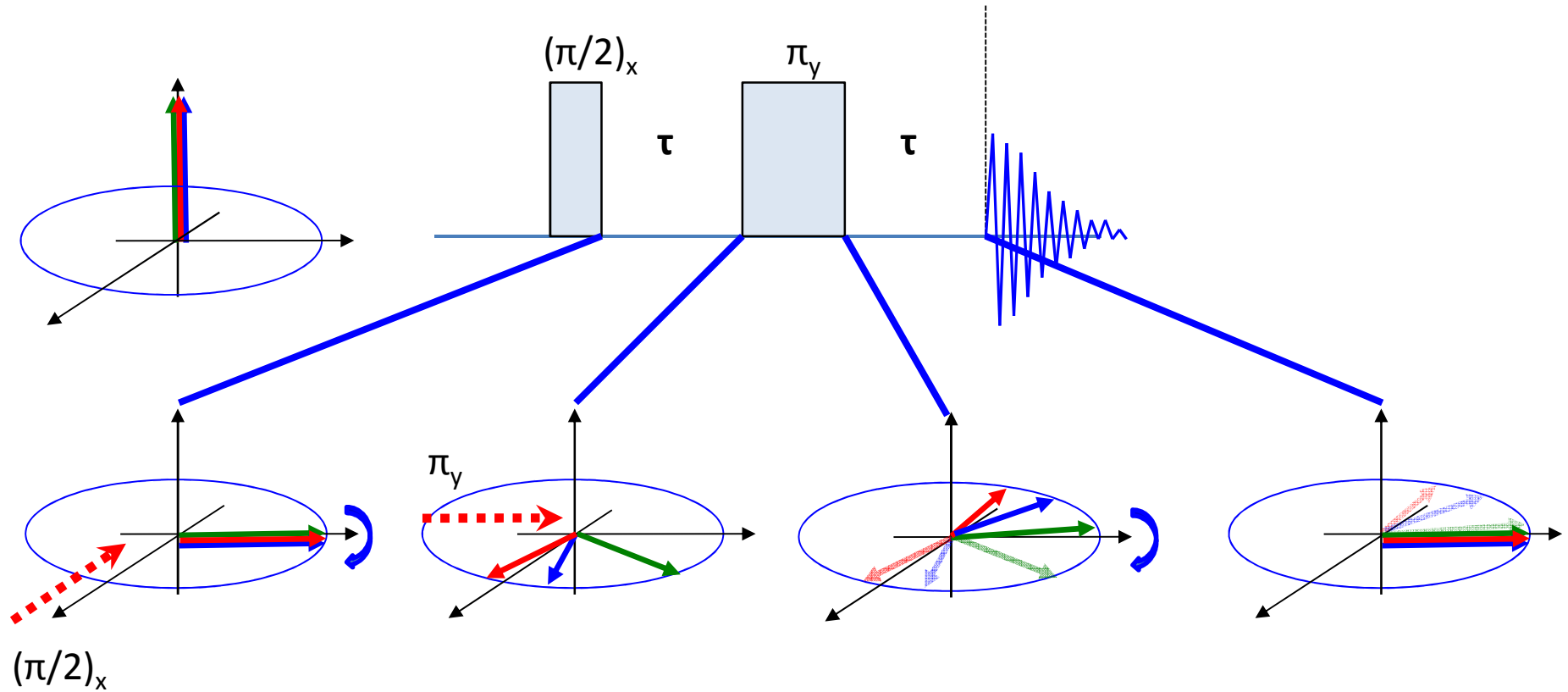


- dva režimy chemických výměn:  
 $k \ll \Delta\delta$  – pomalá výměna  
 $k \gg \Delta\delta$  – rychlá výměna

# Spinové echo

Vývoj chemického posunu během časové periody  $2\tau$  se středovým  $180^\circ$  pulzem - všechny spiny se po uplynutí  $2\tau$  začínají během akvizice vyvíjet se stejnou počáteční fází = refokusace signálu.

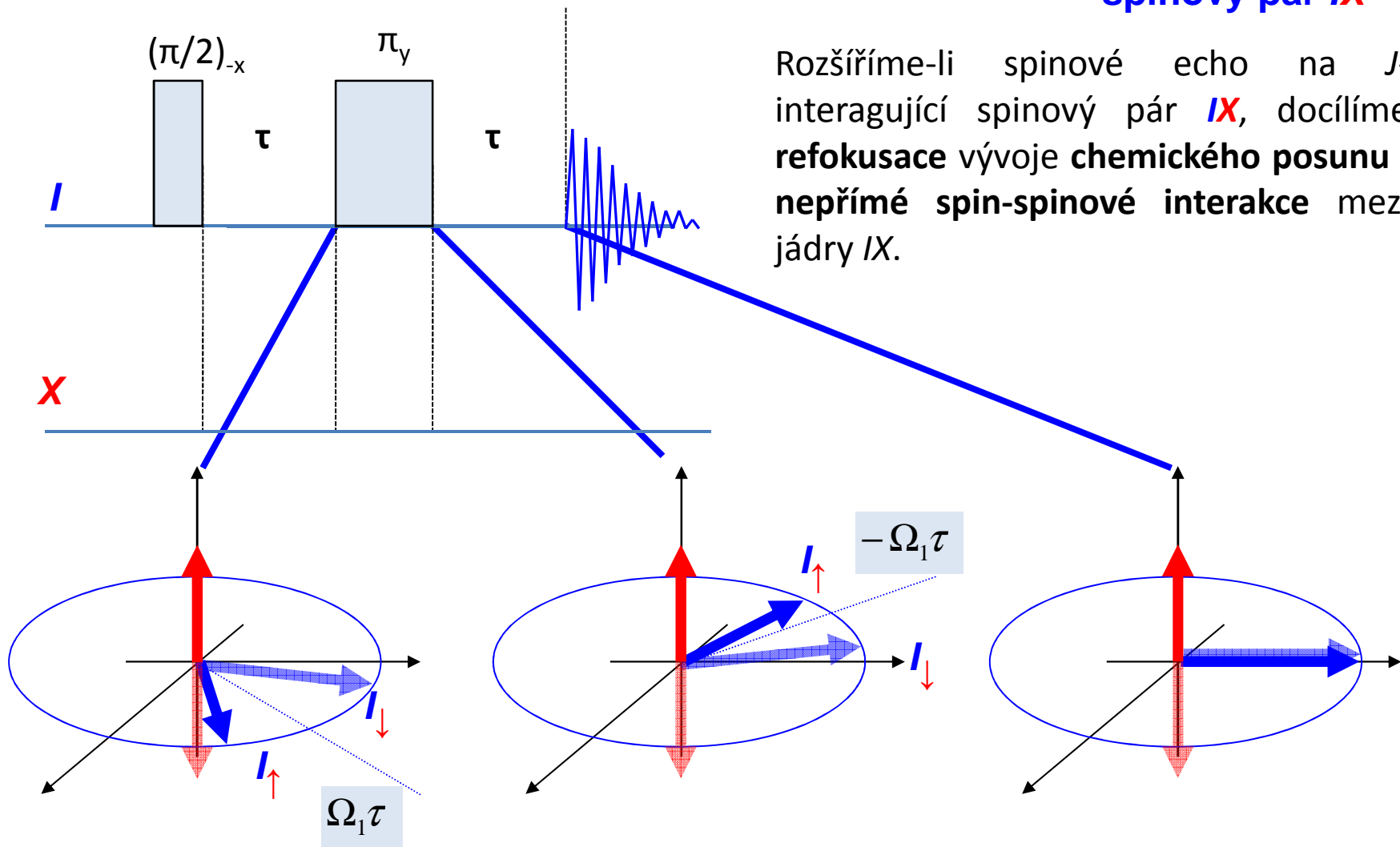
$I_1 I_2 I_3$



# Heteronukleární spinové echo

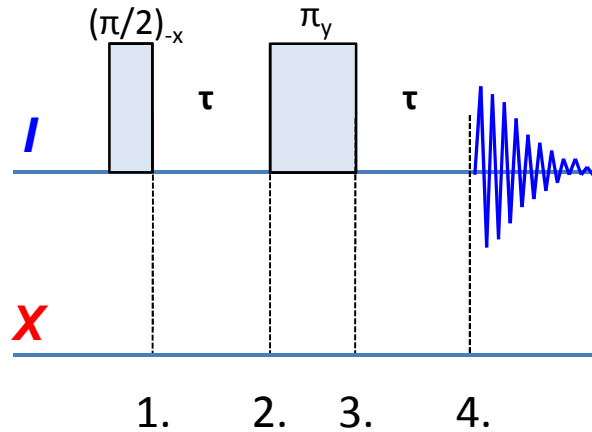
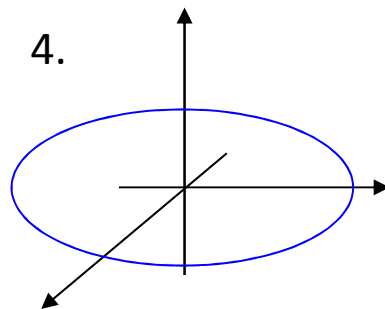
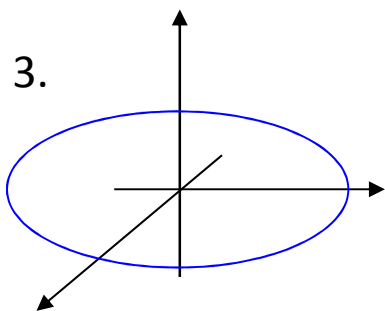
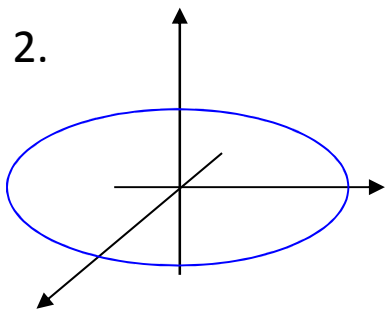
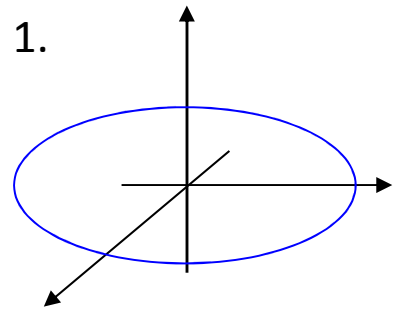
spinový pár  $I_X$

Rozšíříme-li spinové echo na  $J$ -interagující spinový pár  $I_X$ , docílíme refokusace vývoje chemického posunu i nepřímé spin-spinové interakce mezi jádry  $I_X$ .

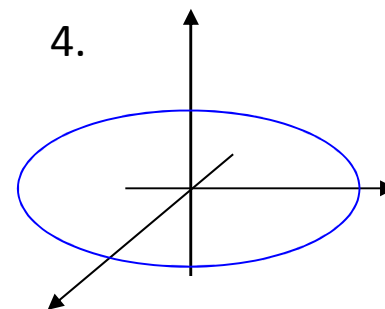
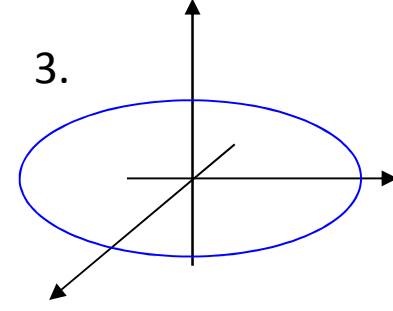
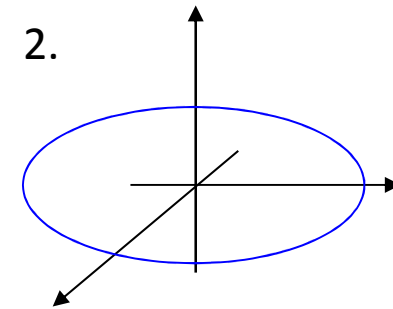
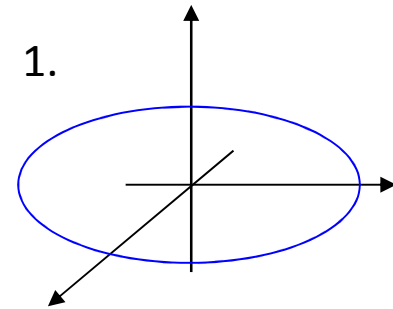


# Heteronukleární spinové echo

vývoj chemického posunu



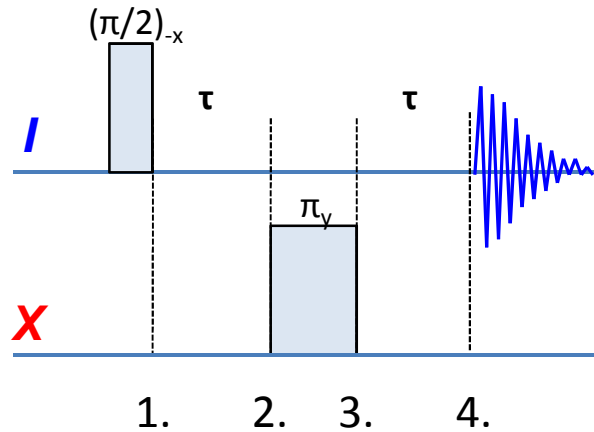
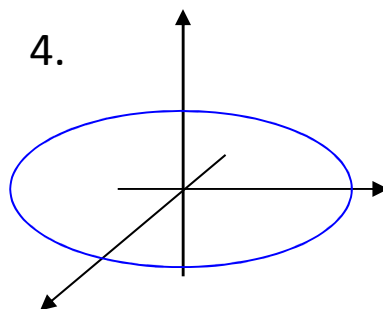
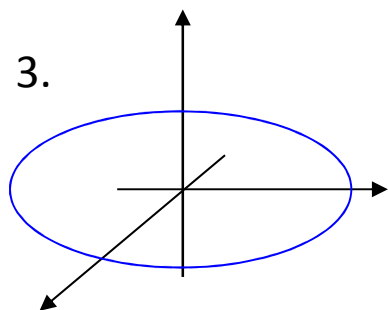
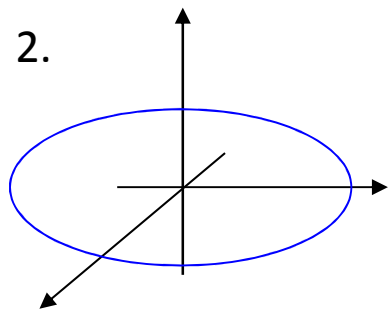
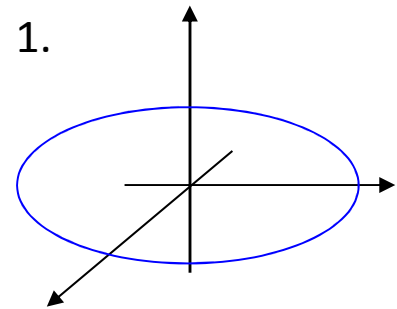
vývoj  $J$ -interakce



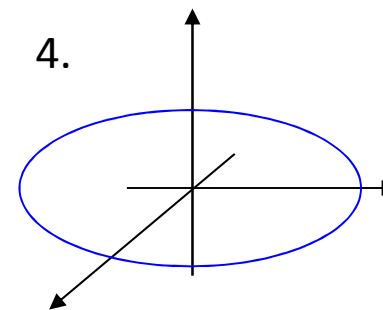
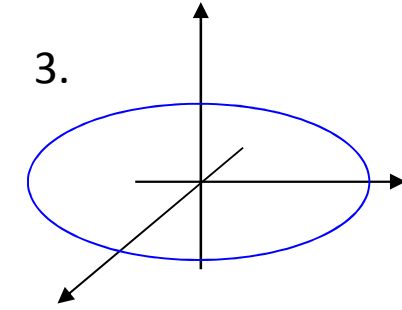
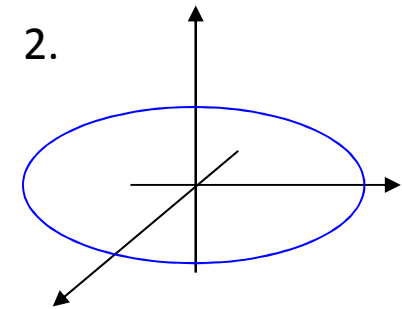
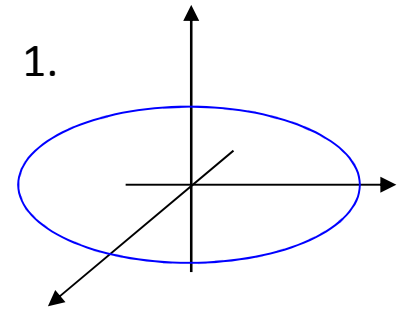


# Heteronukleární spinové echo

vývoj chemického posunu



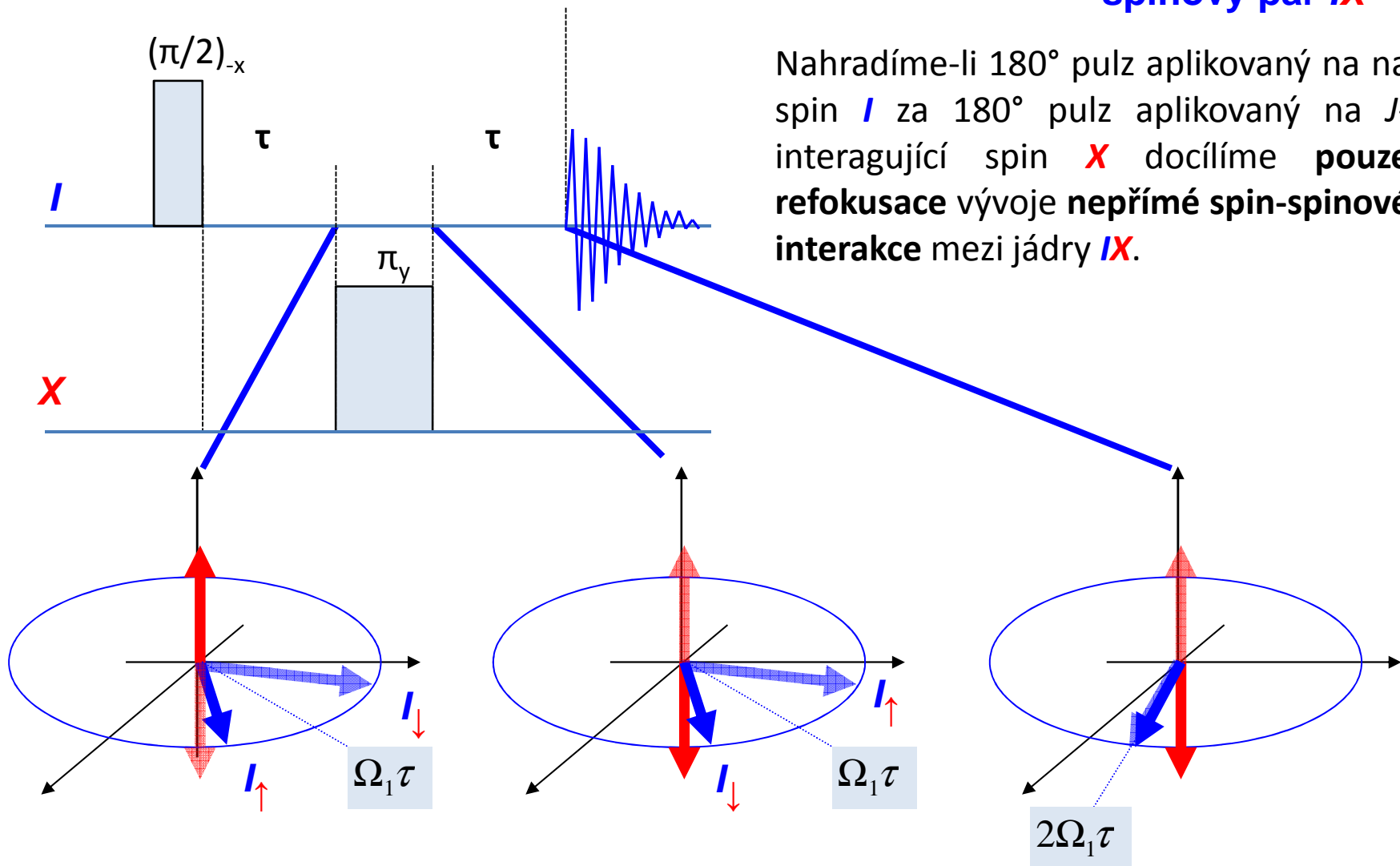
vývoj  $J$ -interakce



# Heteronukleární spinové echo

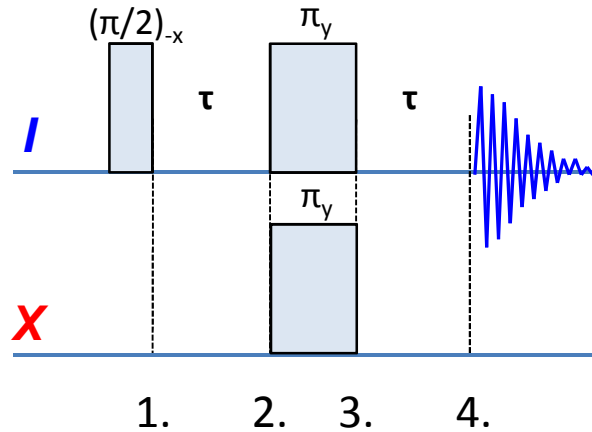
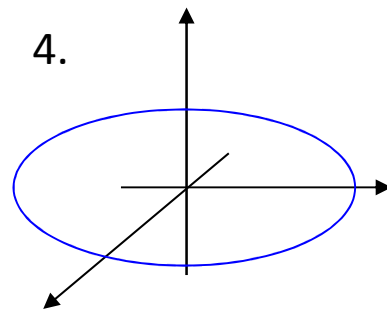
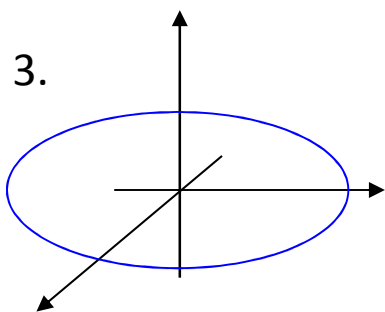
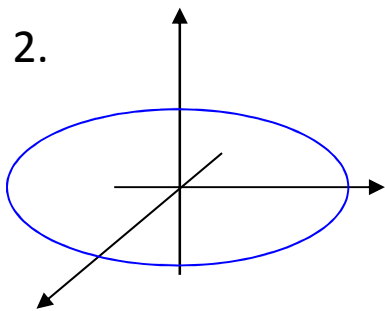
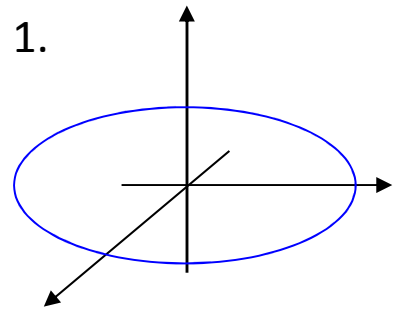
spinový pár  $I$  $X$

Nahradíme-li  $180^\circ$  pulz aplikovaný na spin  $I$  za  $180^\circ$  pulz aplikovaný na  $J$ -interagující spin  $X$  docílíme **pouze refokusace** vývoje **nepřímé spin-spinové interakce** mezi jádry  $I$  $X$ .

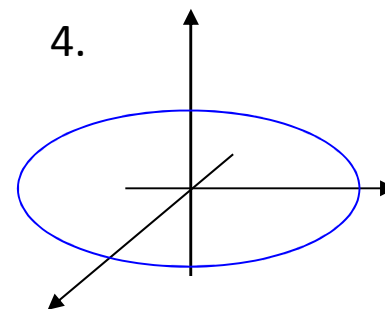
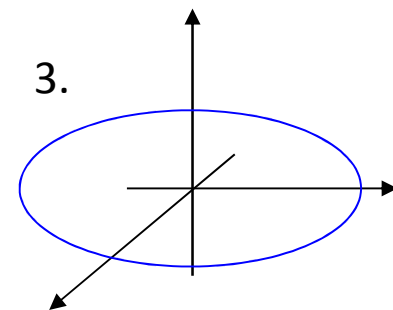
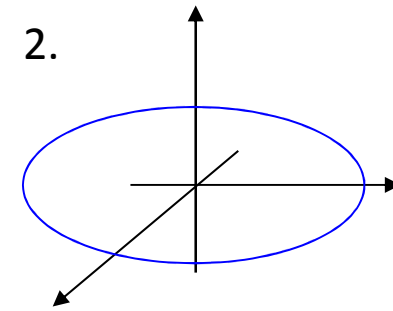
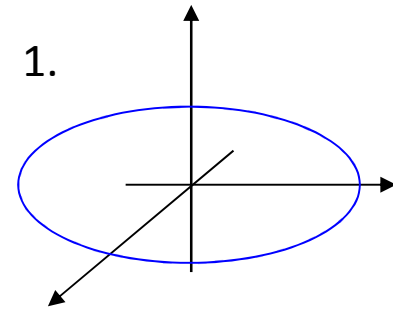


# Heteronukleární spinové echo

vývoj chemického posunu



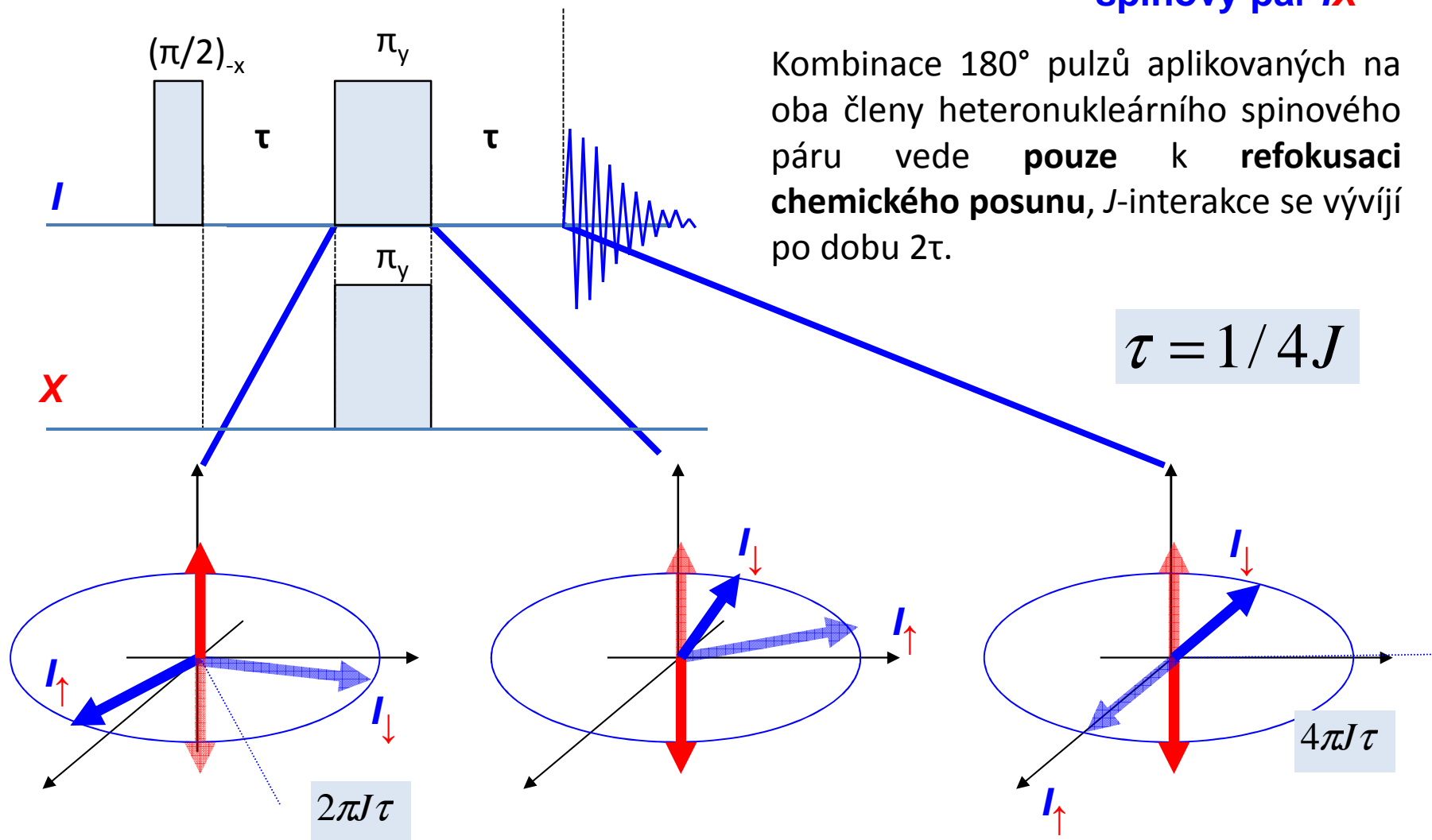
vývoj  $J$ -interakce



# Heteronukleární spinové echo

spinový pár  $I_X$

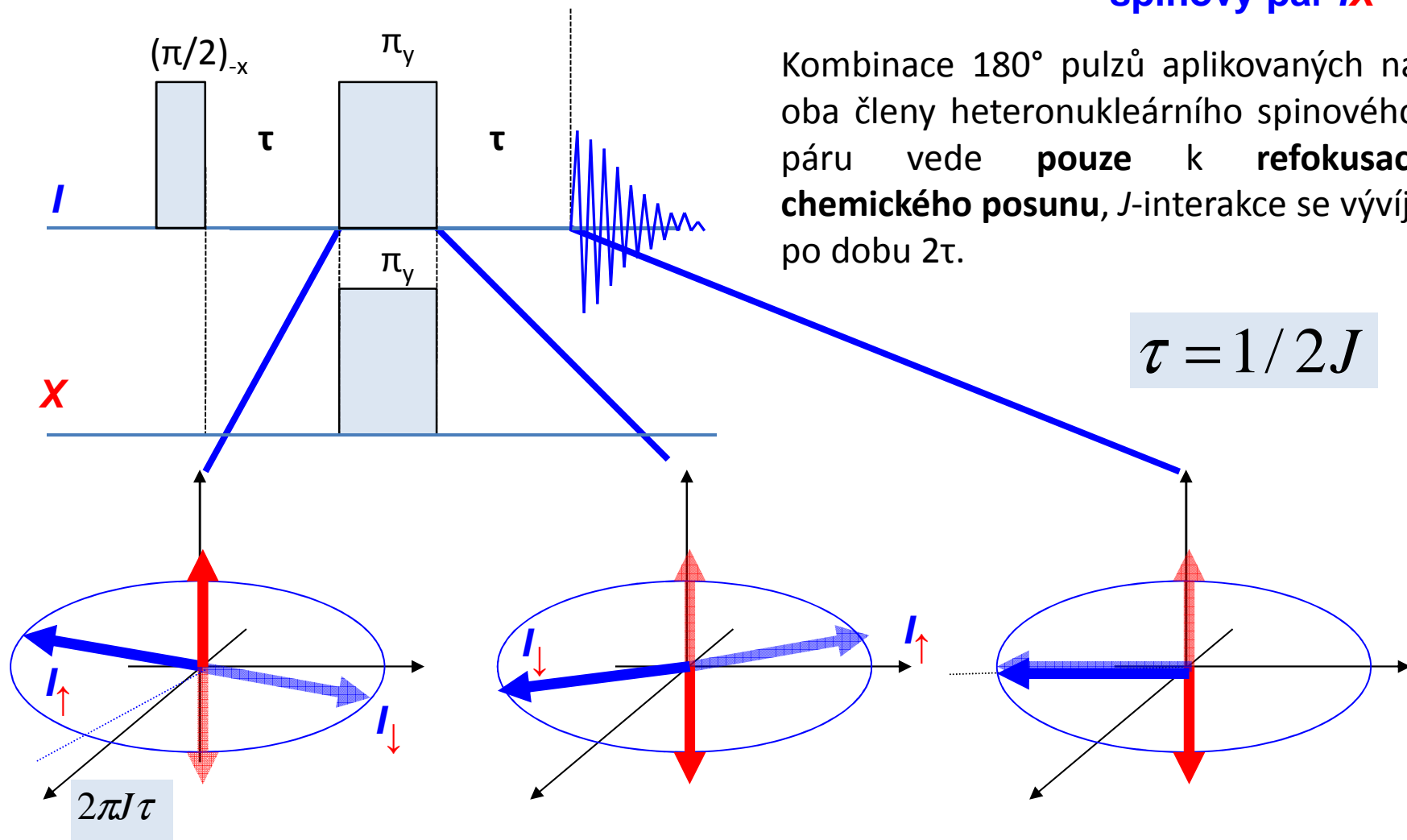
Kombinace  $180^\circ$  pulzů aplikovaných na oba členy heteronukleárního spinového páru vede **pouze** k **refokusaci chemického posunu**,  $J$ -interakce se vylíčí po dobu  $2\tau$ .



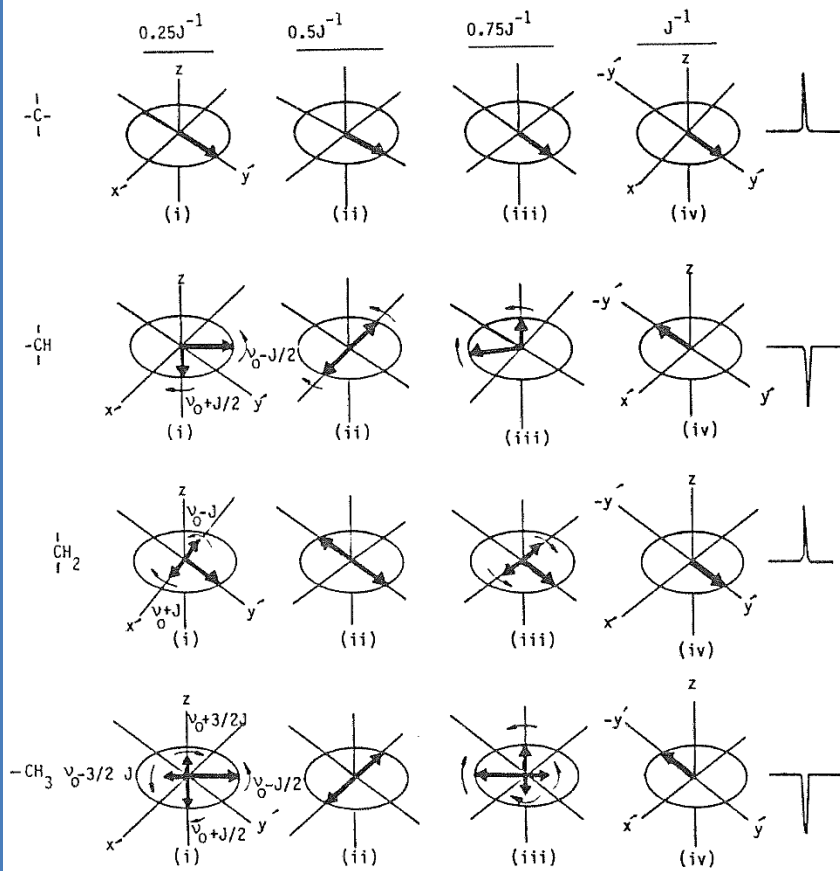
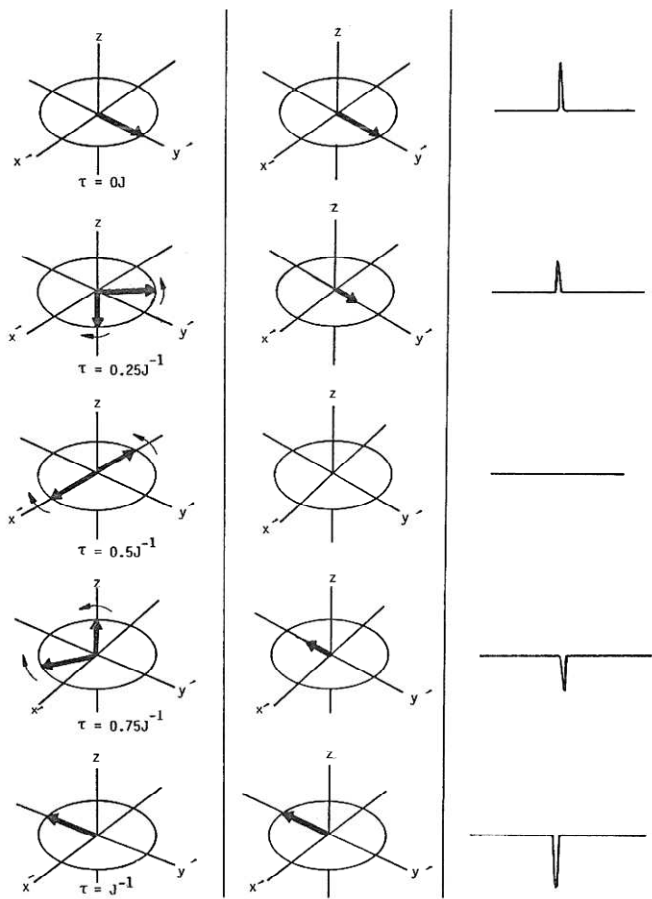
# Heteronukleární spinové echo

spinový pár  $I$  $X$

Kombinace  $180^\circ$  pulzů aplikovaných na oba členy heteronukleárního spinového páru vede **pouze** k **refokusaci chemického posunu**,  $J$ -interakce se vyvíjí po dobu  $2\tau$ .

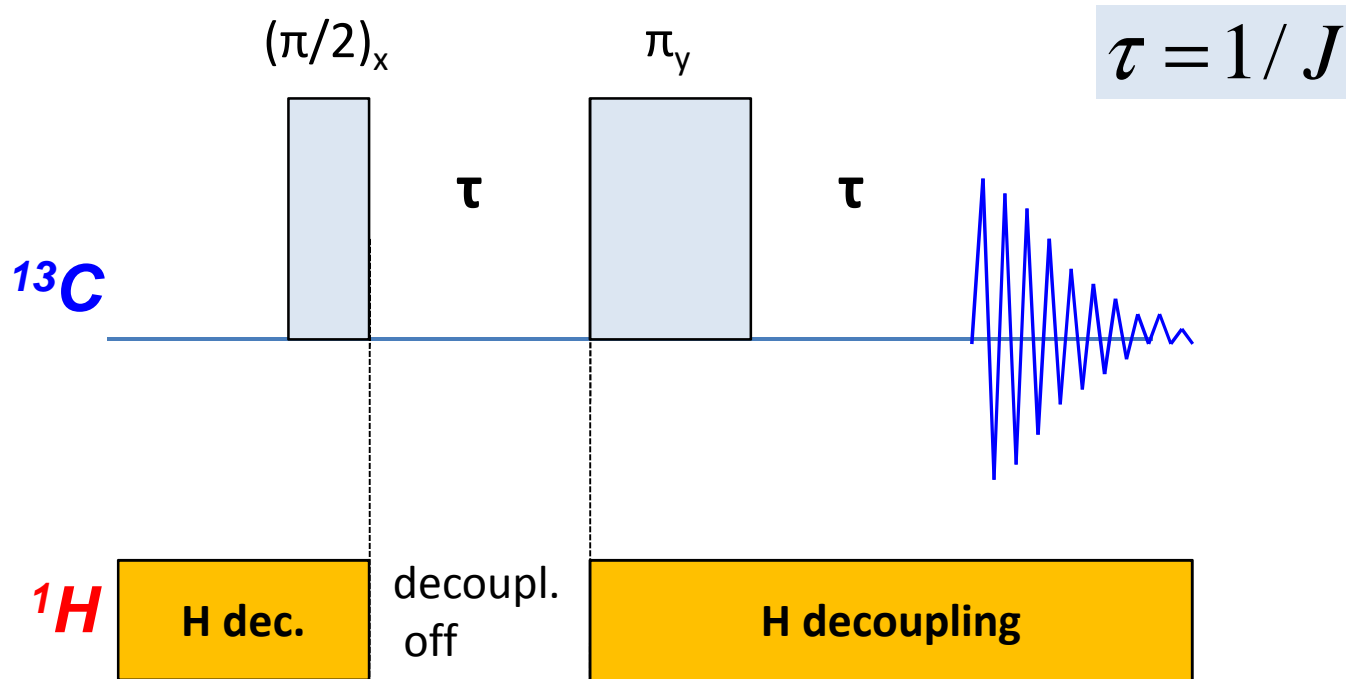


# I-S ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ )

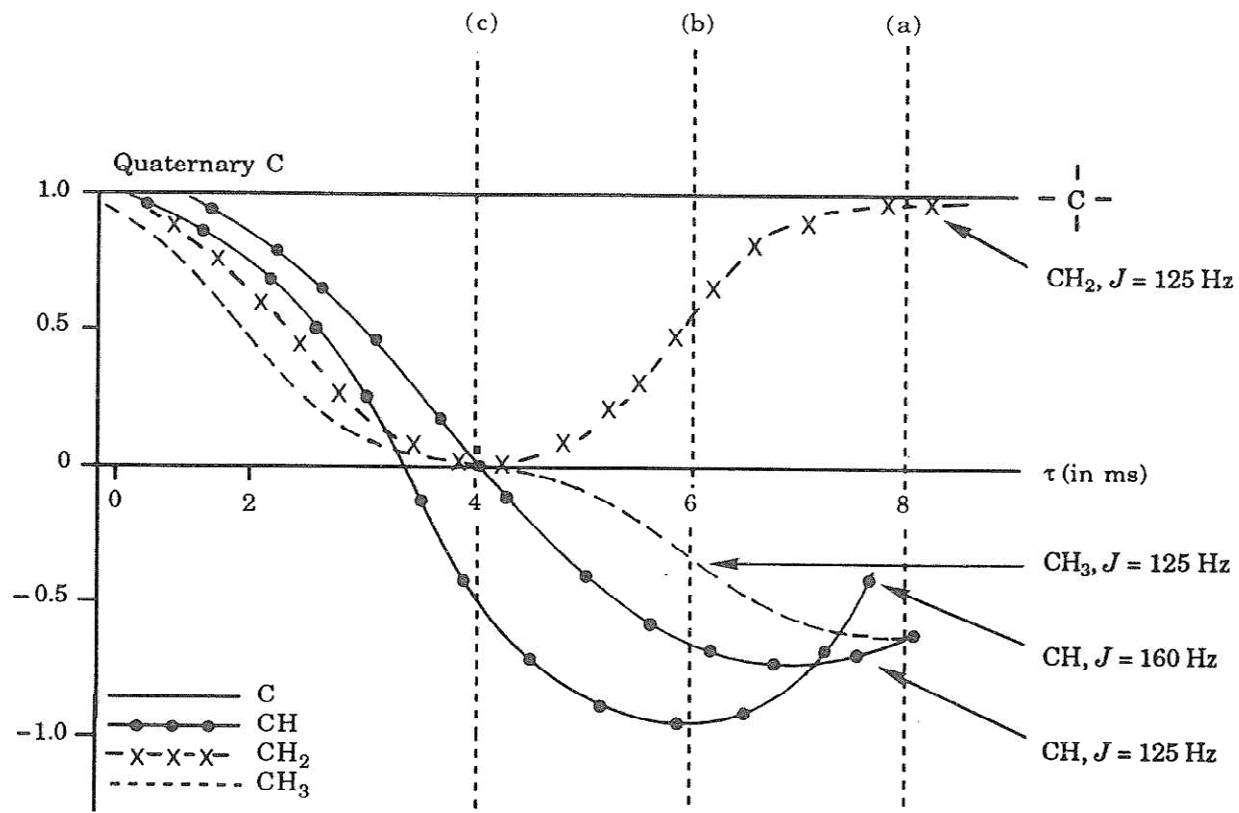


	$\frac{\nu_b - \nu_a}{2\pi} = J$
	$\frac{\nu_b - \nu_a}{2\pi} = J$ $\frac{\nu_c - \nu_a}{2\pi} = 2J$
	$\frac{\nu_b - \nu_a}{2\pi} = J$ $\frac{\nu_c - \nu_a}{2\pi} = 2J$ $\frac{\nu_d - \nu_a}{2\pi} = 3J$

# APT – Attached proton test

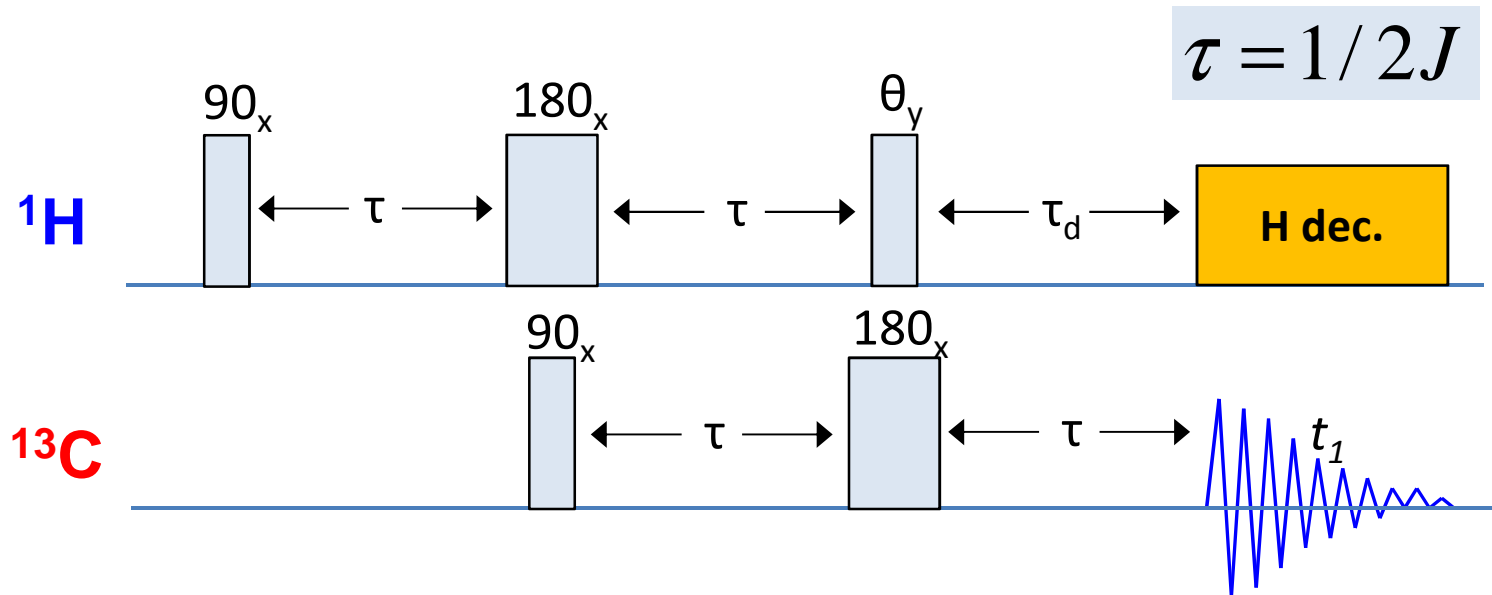


- Editační technika založená na vývoji systému dle počtu H atomů vázaných na  $^{13}\text{C}$





# DEPT – Distortionless Enhancement by Polarization Transfer



$\theta = 45^\circ$  - ve spektru jsou všechny signály pozitivní

$\theta = 90^\circ$  - ve spektru jsou pouze signály CH

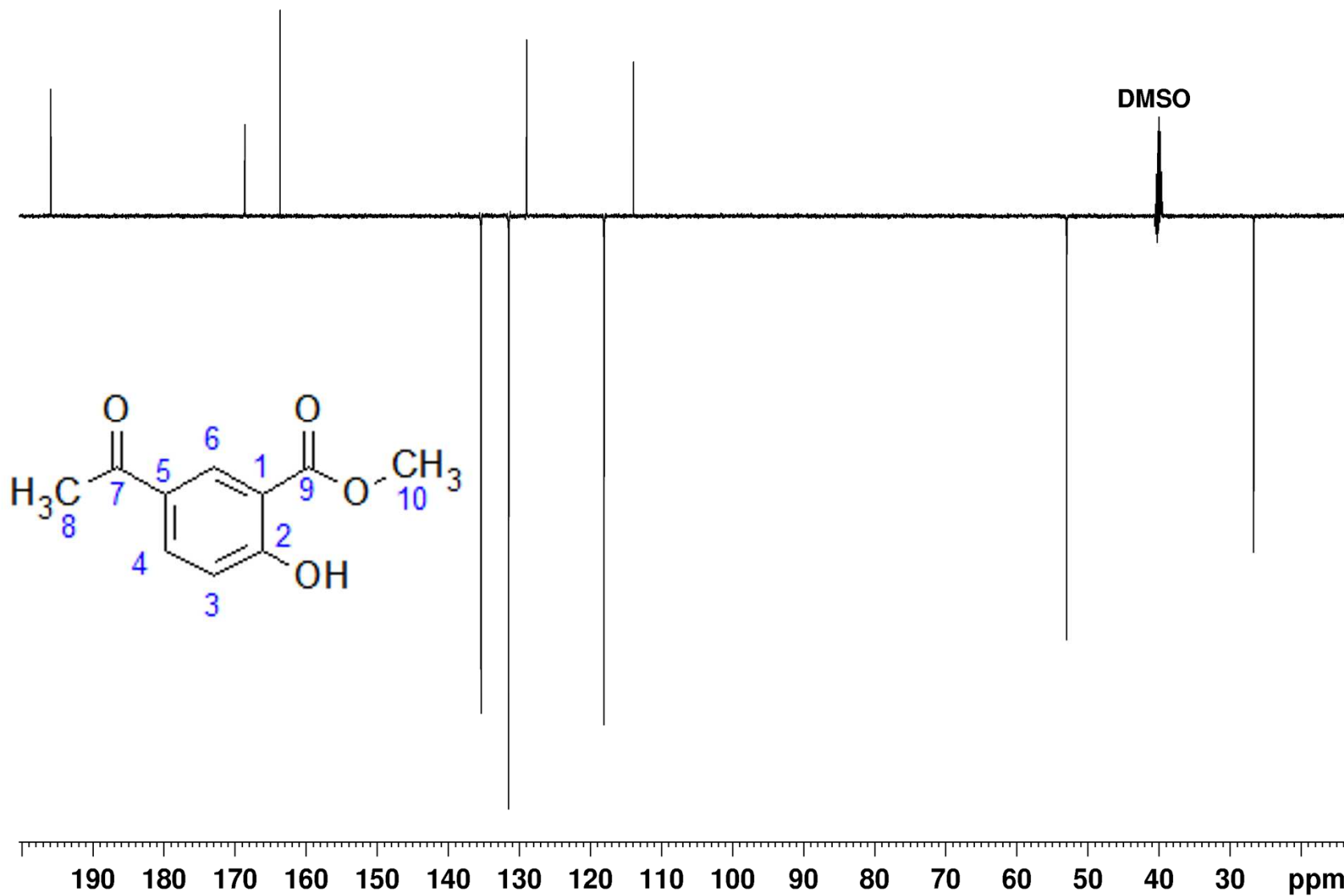
$\theta = 135^\circ$  - signály  $\text{CH}_3$  a CH (+) mají opačnou fázi než  $\text{CH}_2$  (-)

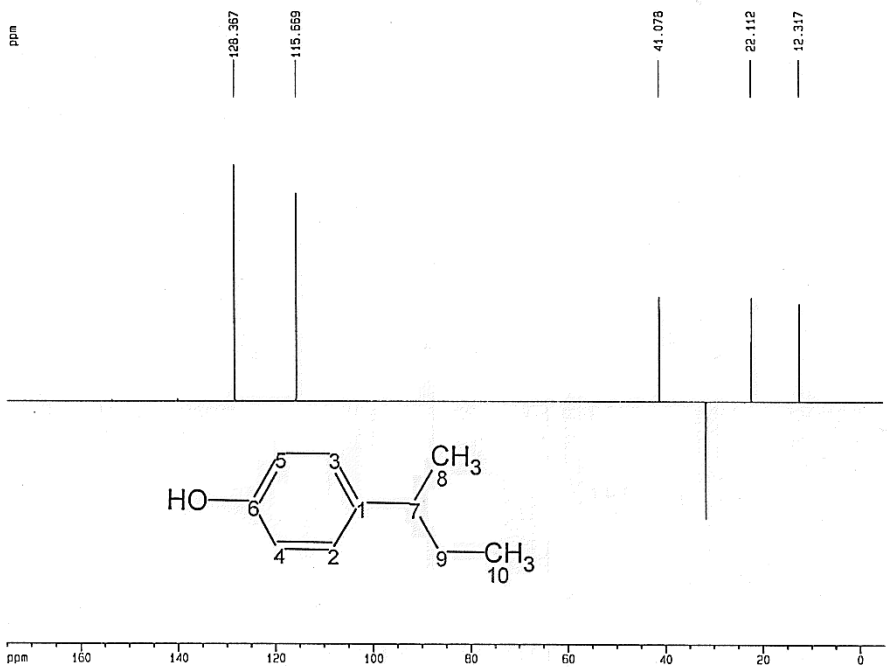
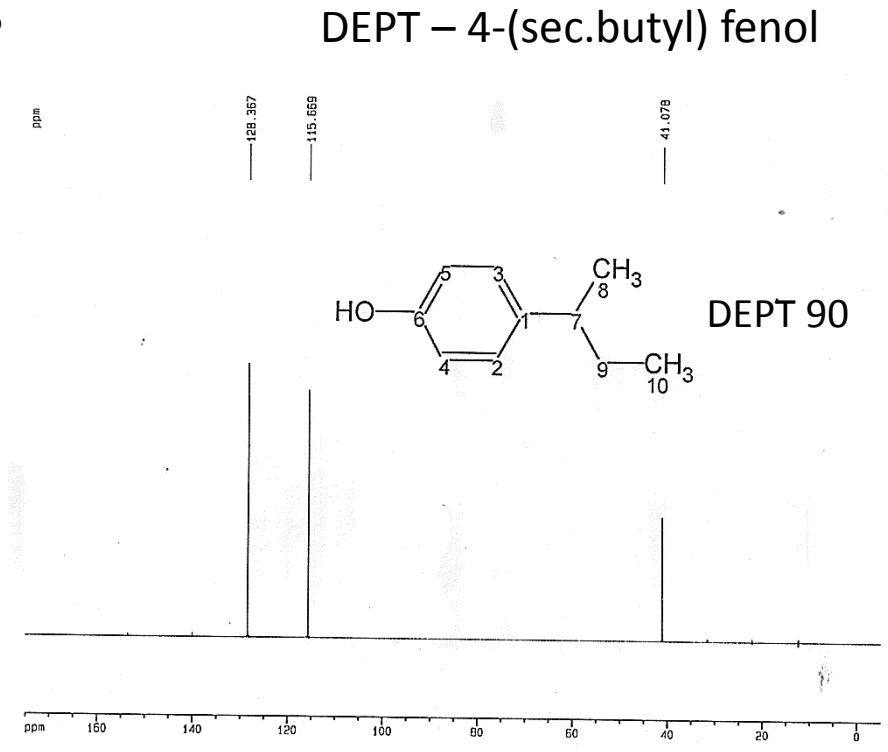
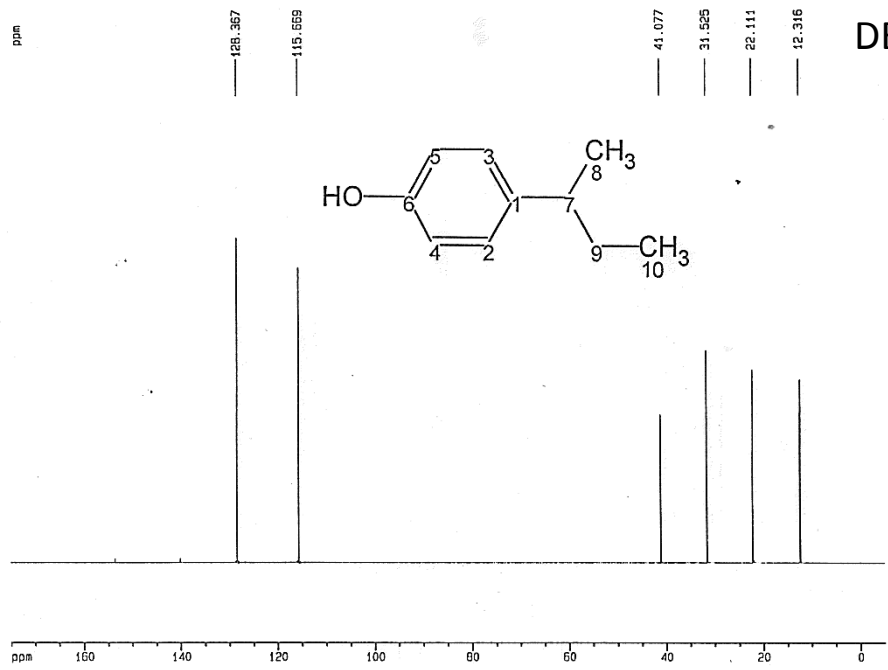
- Editační technika založená na přenosu polarizace

# DEPT – Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		C <sub>q</sub>
45	+	+	+		0
90	+	0	0		0
135	+	-	+		0
<sup>13</sup> C	+	+	+		+

# $^{13}\text{C}$ APT





	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		Cq
45	+	+	+		0
90	+	0	0		0
135	+	-	+		0
<sup>13</sup> C	+	+	+		+