

# **Nukleární magnetická rezonance**

Vícekvantová spektroskopie

# Vícekvantová koherence

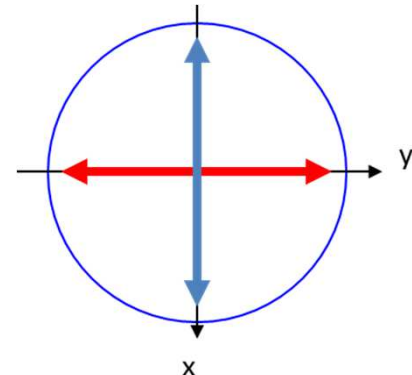
Vývoj – např. páry antifázových vektorů

- nulový vývoj J-interakce (S magnetizace v x,y)
- vývoj chemického posunu

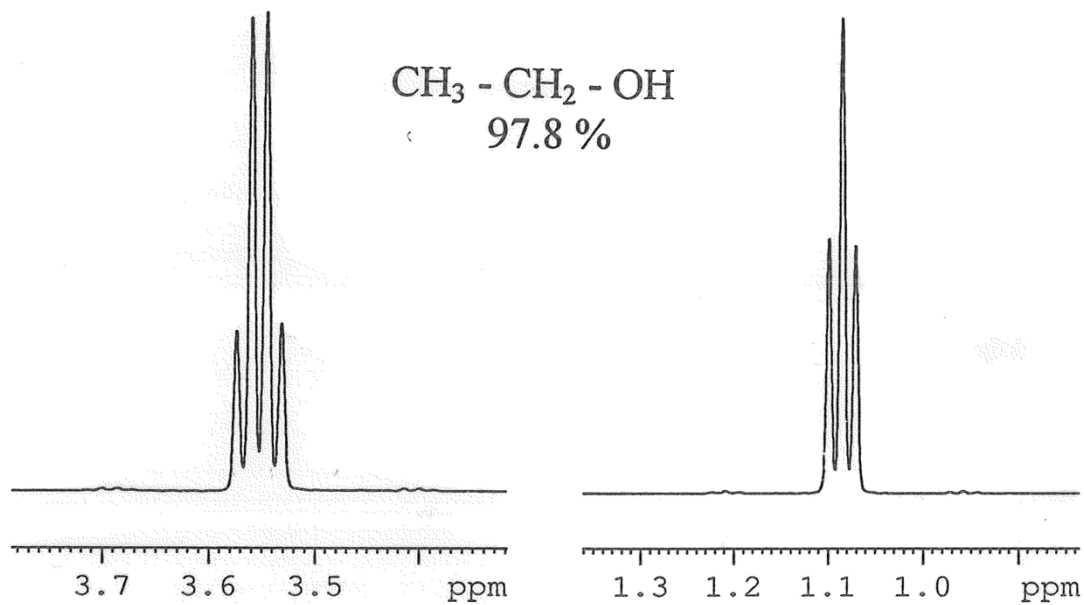
$$\text{DQ: } \omega_I + \omega_S$$

$$\text{ZQ: } \omega_I - \omega_S$$

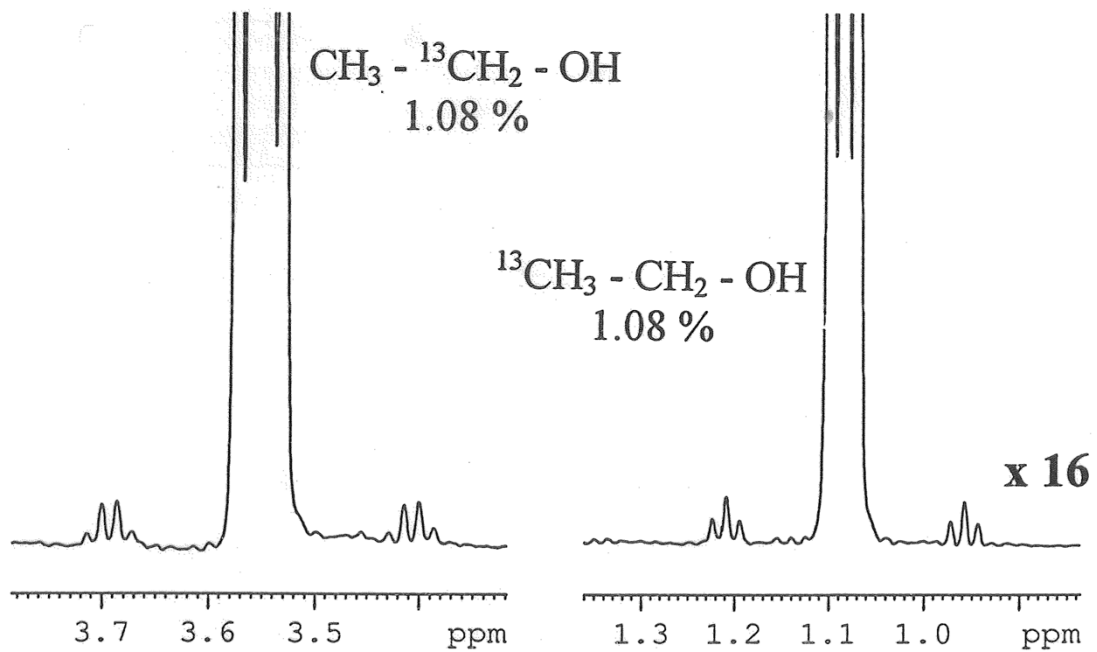
- jednokvantová (SQ) koherence – změna kvantového čísla o 1
- dvoukvantová (DQ) koherence – změna kvantového čísla o 2
- nulkvantová (ZQ) koherence – nedochází ke změně kvantového čísla
- DQ je neměřitelná



Existence těchto stavů je detekována nepřímo po konverzi na jednokvantovou magnetizaci před detekcí

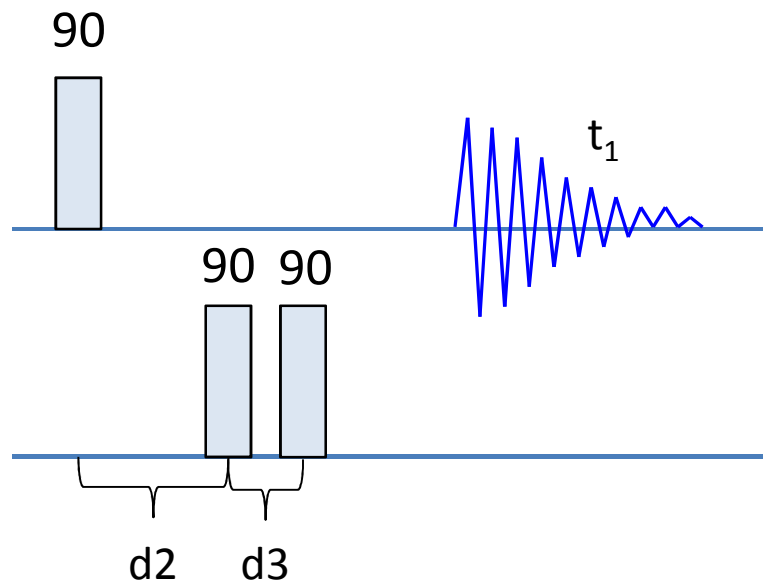


interakční konstanty <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H

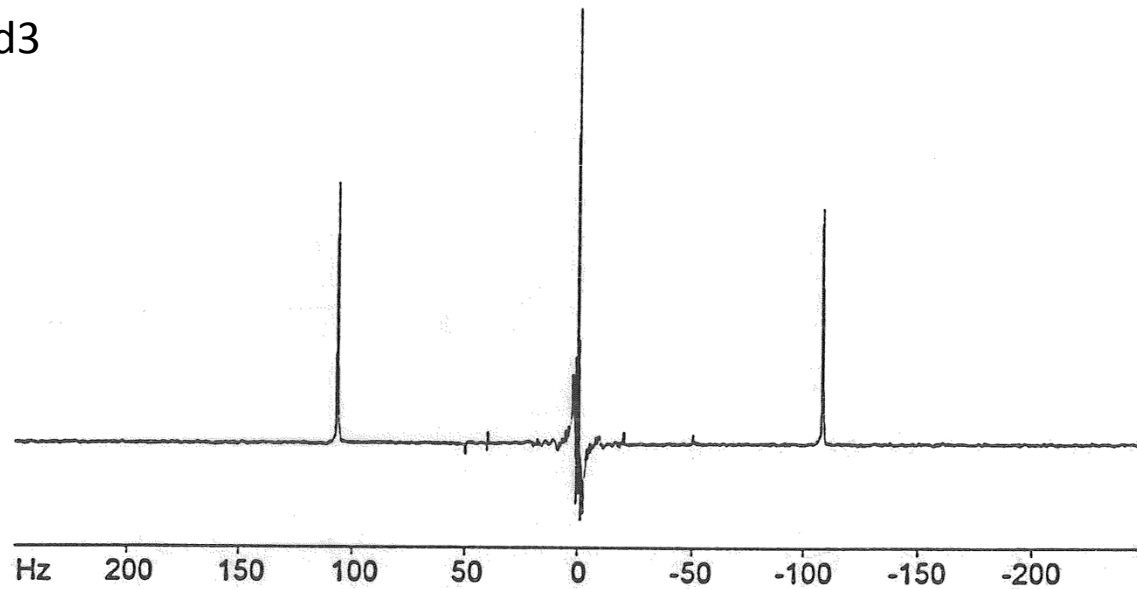


interakční konstanty <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C

# Heteronukleární dvoukvantový filtr

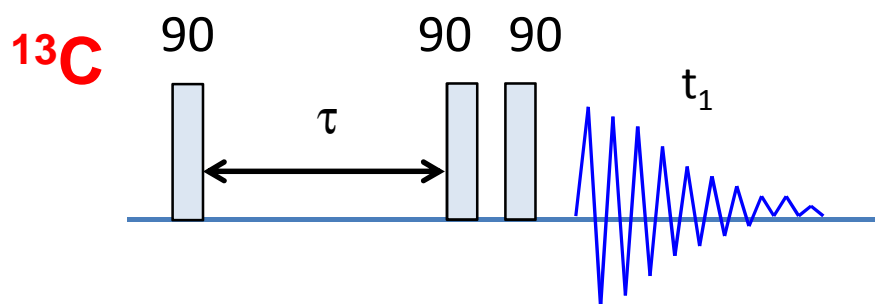


- $d_2 = 1/2J \Rightarrow$  dvoukvantová koherence



# Vícekvantový filtr pro $^{13}\text{C}$

- vývoj v čase  $t_1$  – vývoj posunu i kaplingu
- druhý  $90^\circ$  pulz – vytvoření vícekvant. koherence
- třetí  $90^\circ$  pulz – rekonverze na SQ

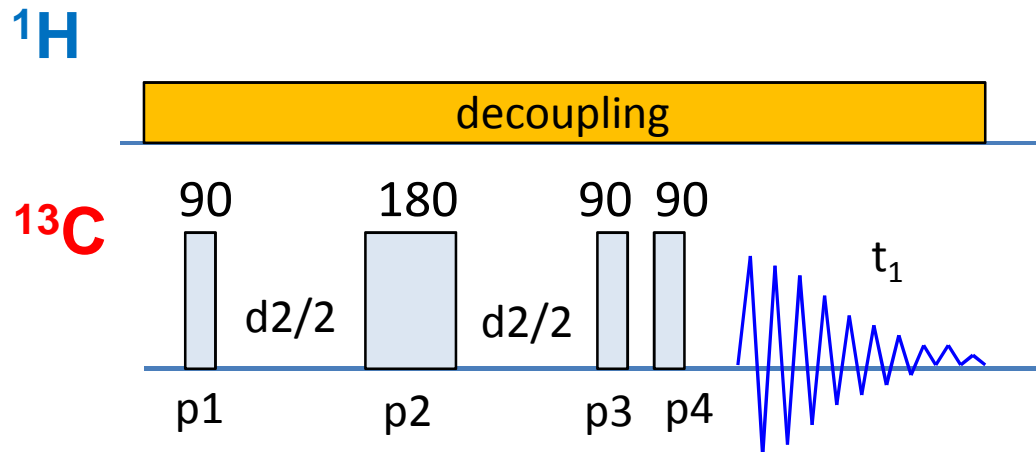


# Konektivita $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$

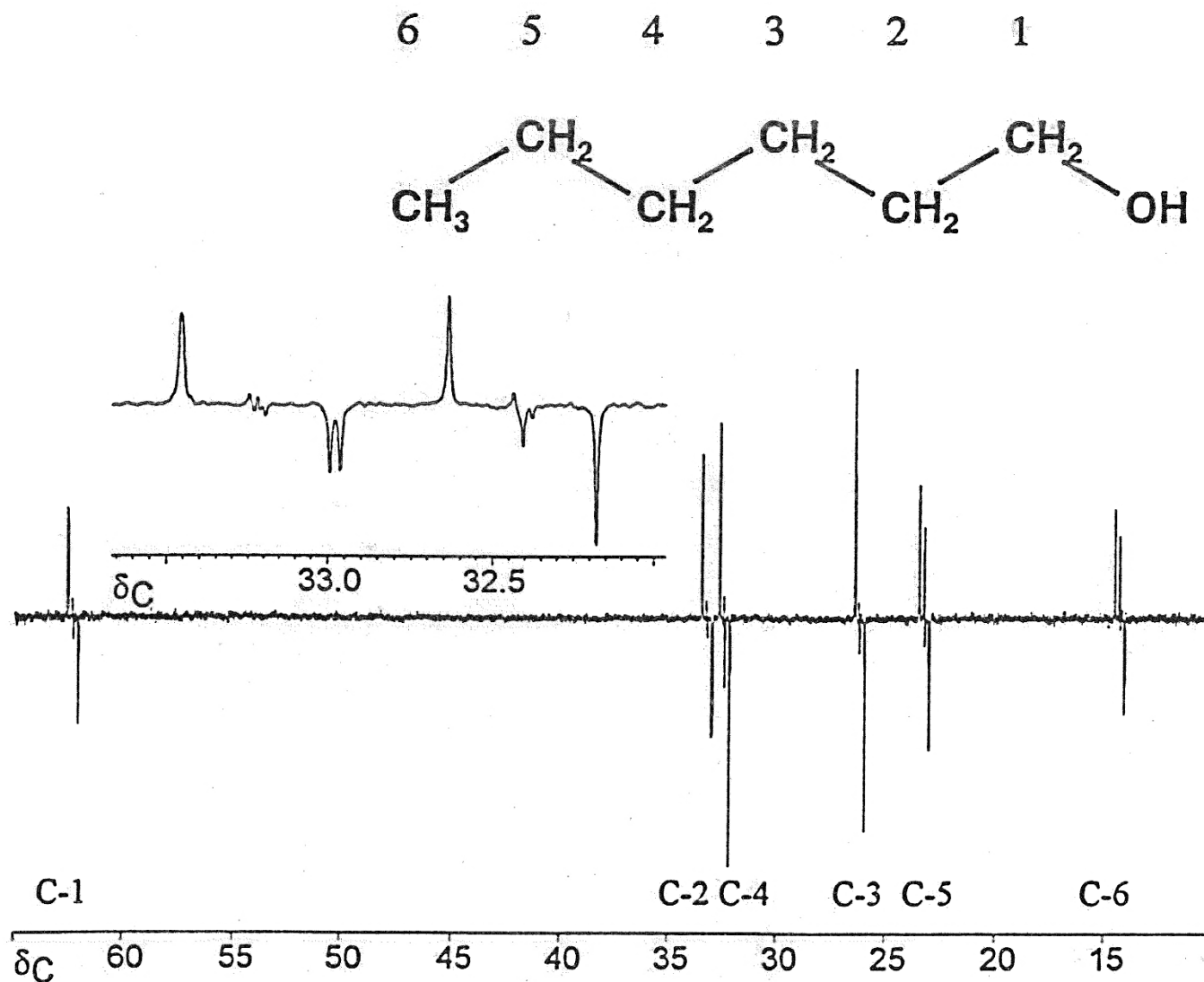
- přirozené zastoupení  $^{13}\text{C}$  – přibližně 1%
- velmi malé zastoupení  $^{13}\text{C}$  -  $^{13}\text{C}$

izotopomery (C = $^{12}\text{C}$ )	zastoupení izotopomeru ve vzorku
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	96,73 %
$^{13}\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	1,08 %
$\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-COOH}$	1,08 %
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}^{13}\text{COOH}$	1,08%
$^{13}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-COOH}$	0,01 %
$^{13}\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}^{13}\text{COOH}$	0,01 %
$\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-}^{13}\text{COOH}$	0,01 %
$^{13}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-}^{13}\text{COOH}$	0,0001 %

# 1D INADEQUATE



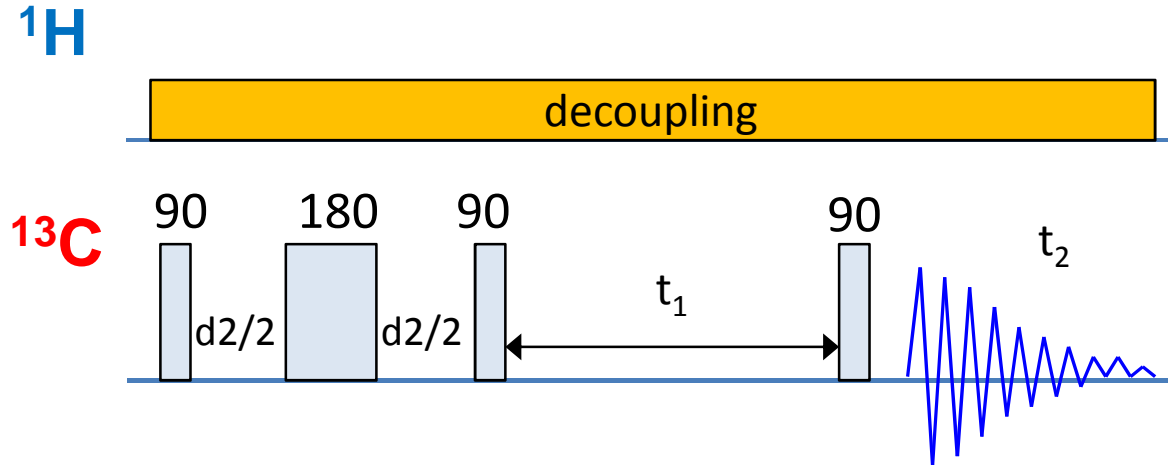
- čas  $d2$  je nastaven pro vývoj do antifáze
- 180° pulz p2 – refokusace  $\delta$
- 90° pulz p3 – vytváří DQ, 90° pulz p4 - konverze na SQ
- DQ pouze pro dva sousedící  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$
- nevhodné pro větší systémy – překryv signálů



- ve spektru získáváme dva antifázové dublety se štěpením odpovídajícím  $J$ , jejich střed odpovídá  $\delta^{13}\text{C}$
- další dvojice se stejnou  $J$ -interakcí patří sousednímu uhlíku



# 2D INADEQUATE

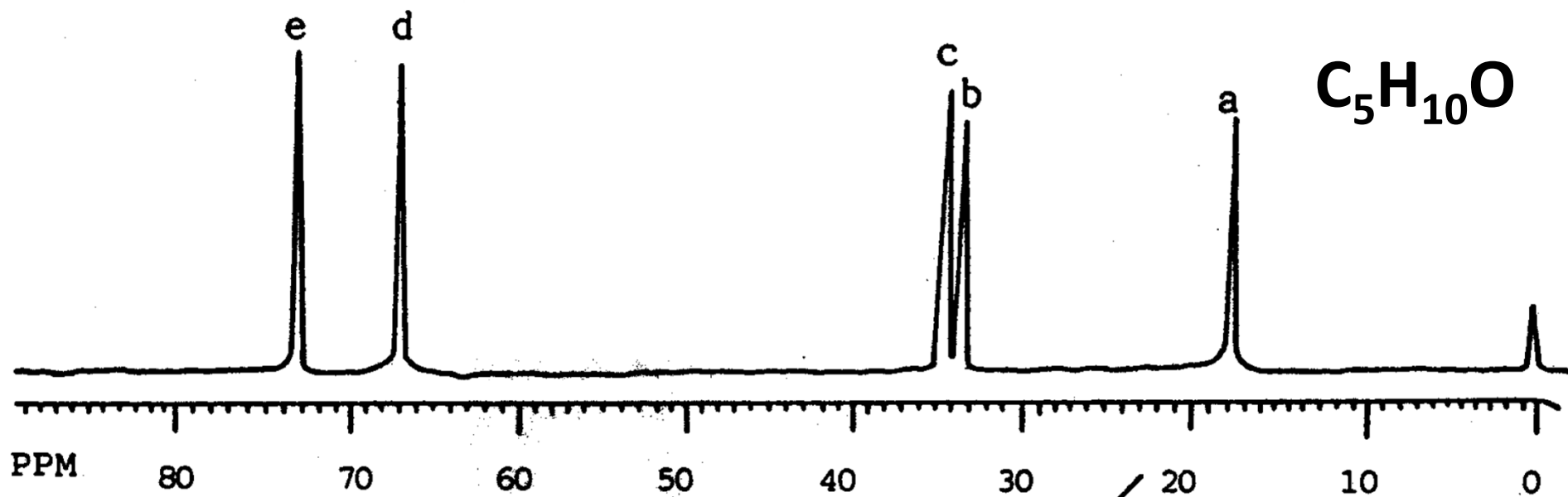


- v sekvenci je doplněna inkrementační perioda  $t_1$
- krosníky – dva sousedící uhlíky mají dvojici krosníků při frekvenci odpovídající součtu frekvencí interagujících jader

$$\omega = \omega(C1) + \omega(C2)$$

- nevýhoda – velice malá citlivost

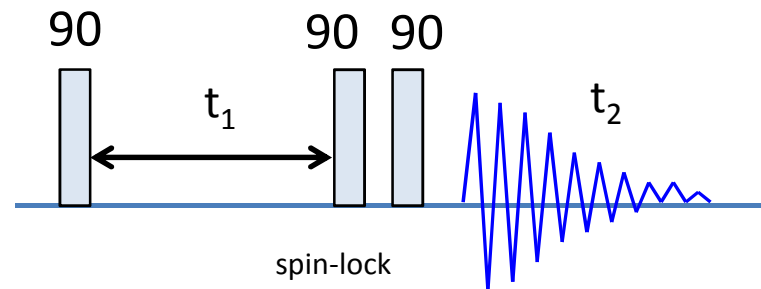




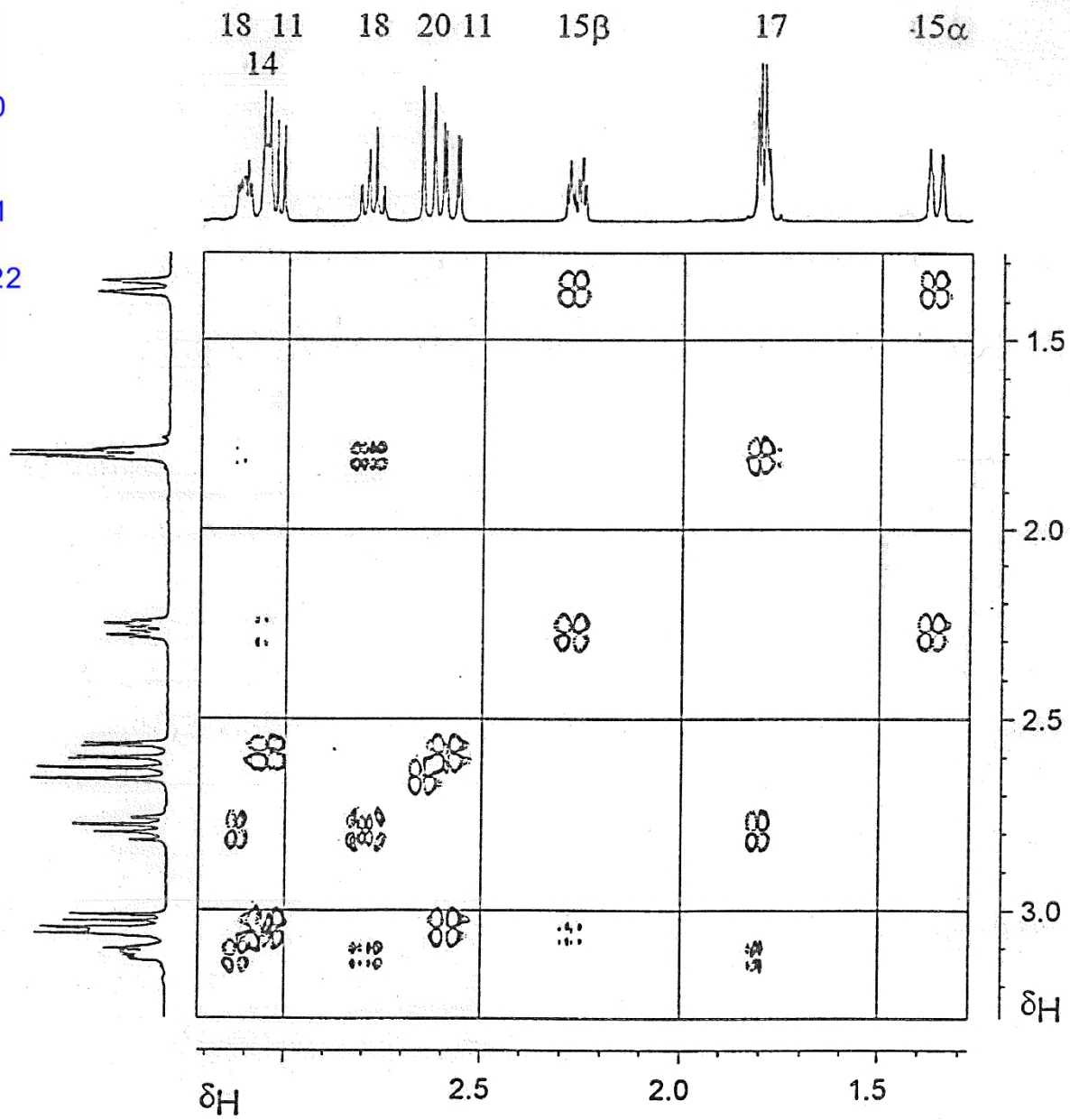
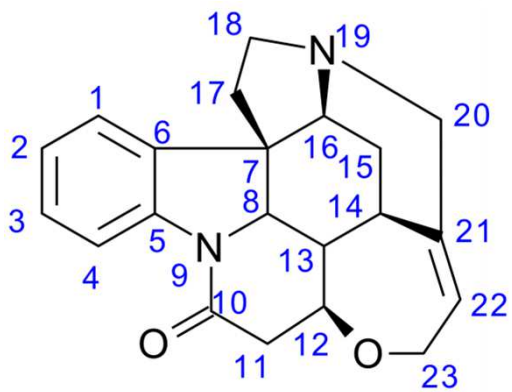
a:  $\text{CH}_3$  - 17,9 ppm; b:  $\text{CH}$  - 34,0 ppm; c:  $\text{CH}_2$  - 34,7 ppm; d:  $\text{CH}_2$  - 67,6 ppm; e:  $\text{CH}_2$  - 74,7 ppm

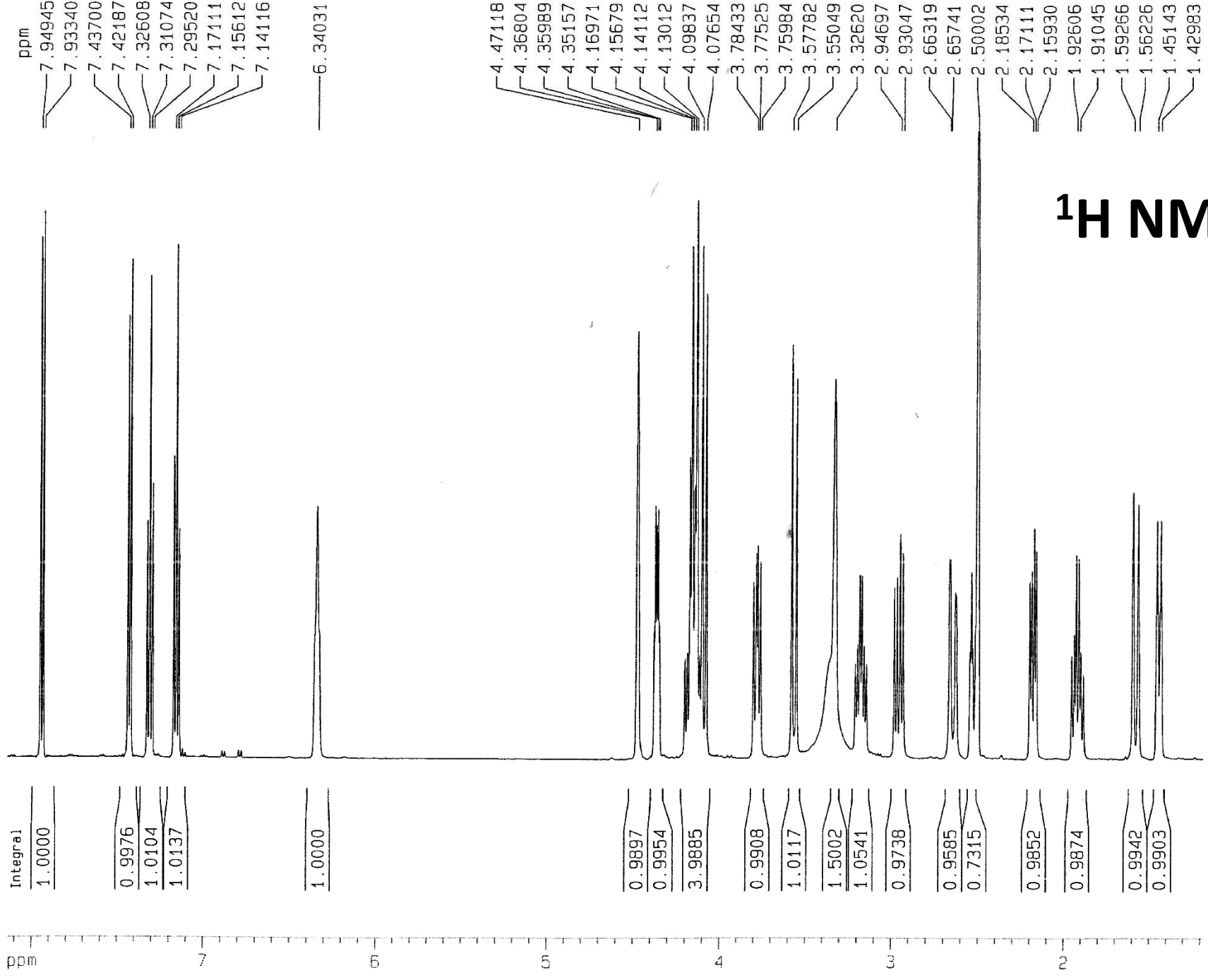
# Double Quantum Filtered DQF-COSY

- v čase  $t_1$  – vývoj posunu i kaplingu
- druhý  $90^\circ$  pulz – DQ

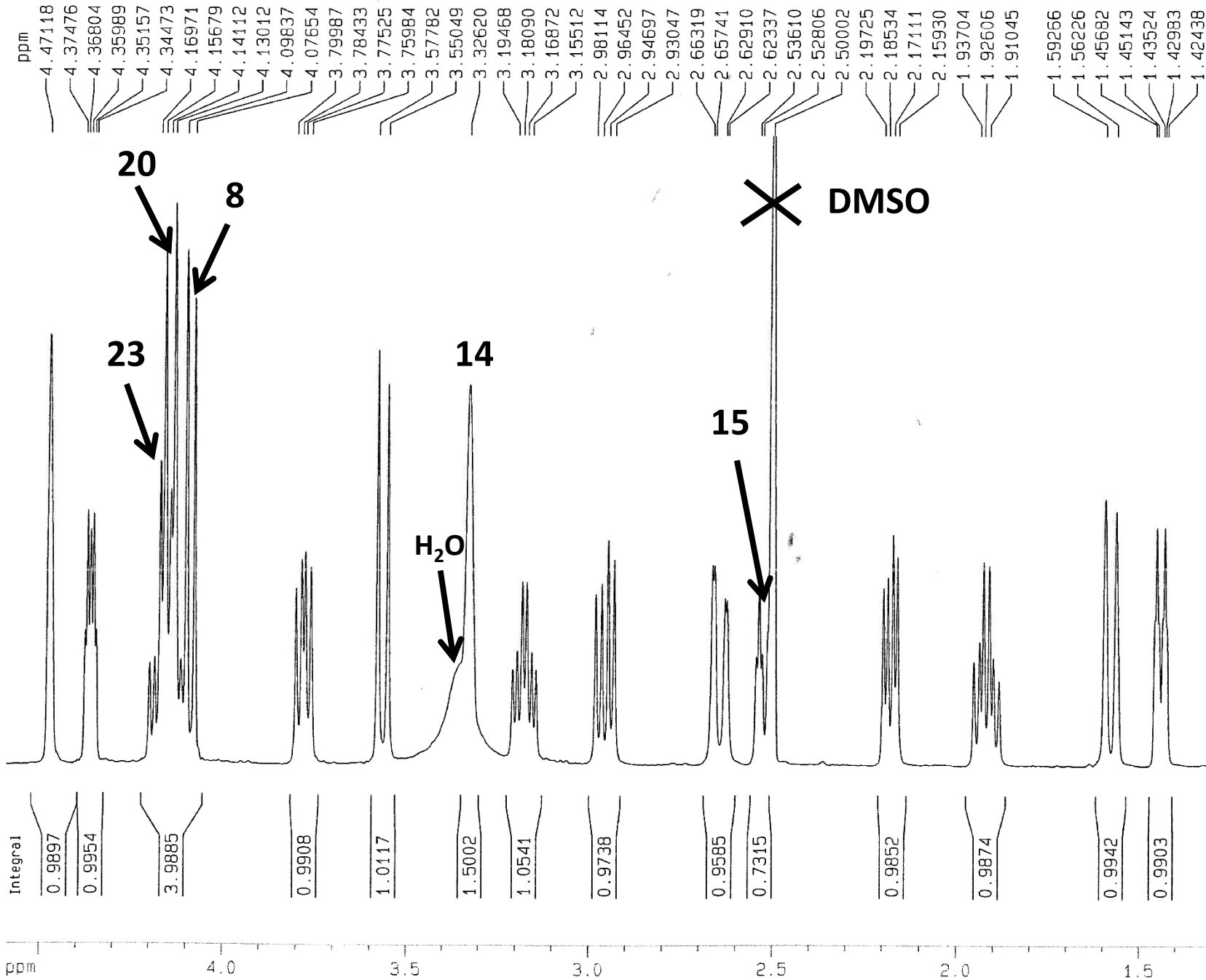


- třetí  $90^\circ$  pulz - SQ
- signál pouze u systémů, které sa vrátí zpět do SQ stavu (ty, které dokázali přejít do DQ stavu, ty, které mají souseda, na kterého mají  $J$ -interakci)
- použití – napr. odfiltrování signálů vody (rozpuštědla), signály Me-skupiny na heteroatomu, odfiltrování některých signálů v komplikovaných spinových systémech

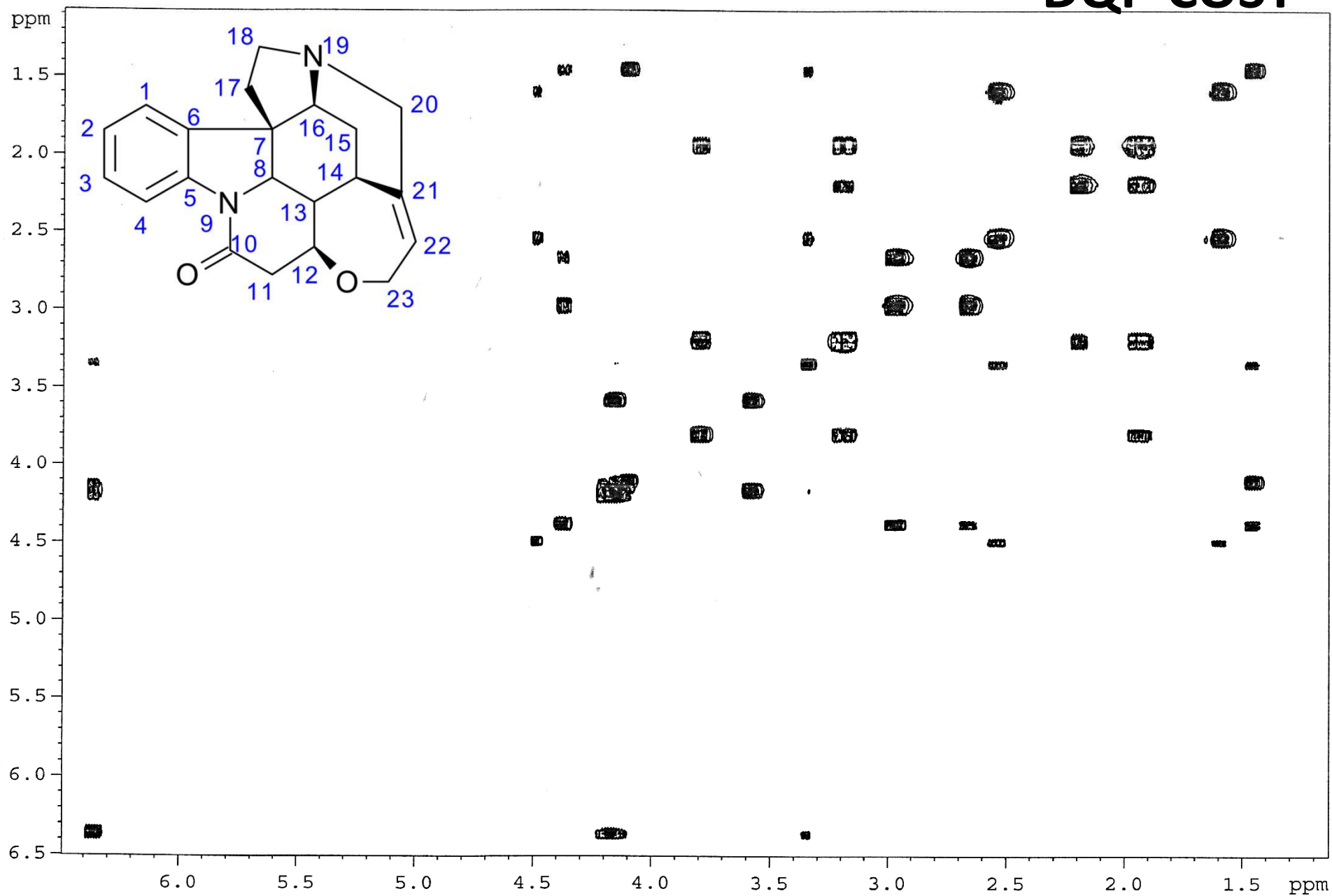




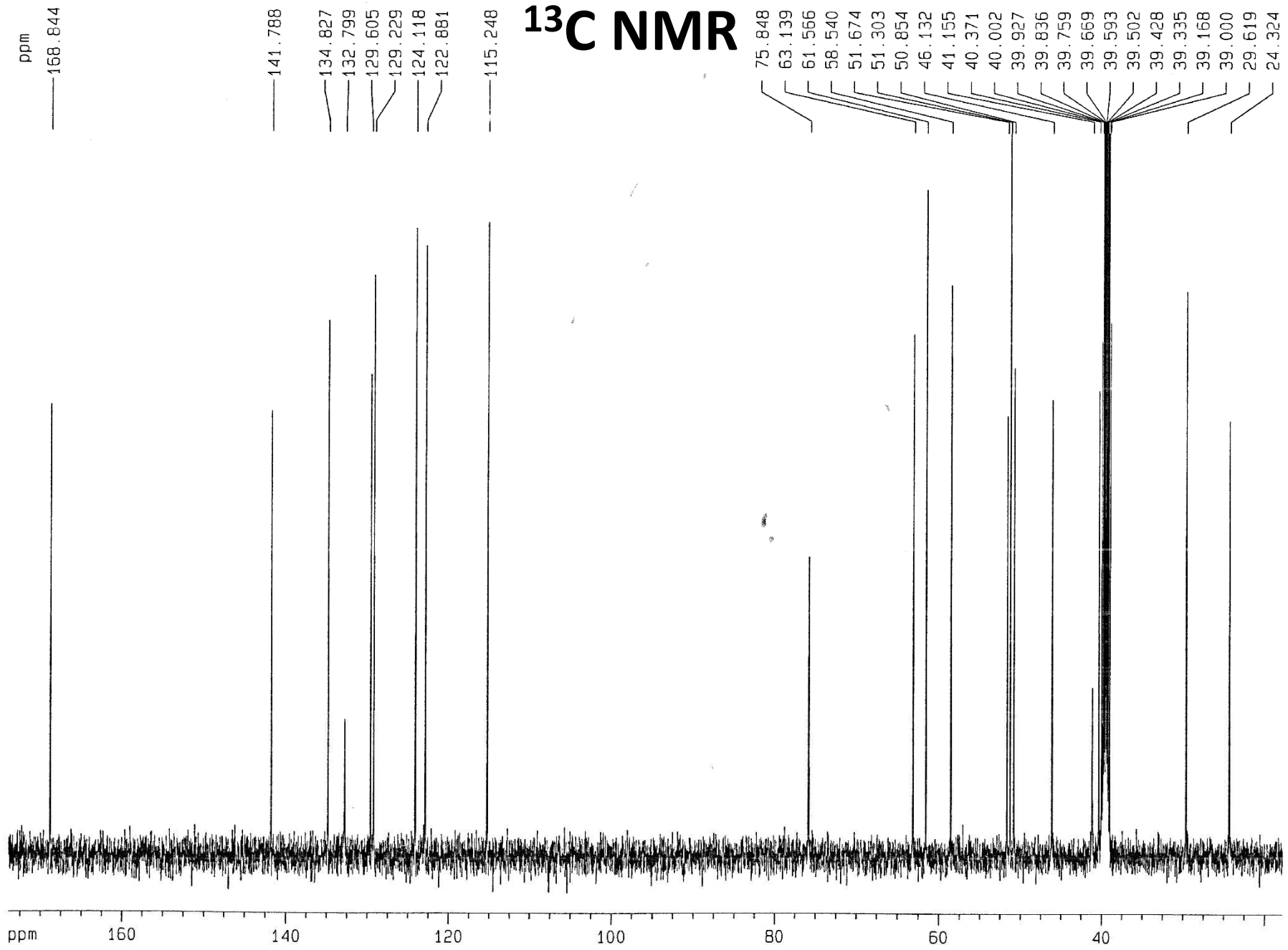
# <sup>1</sup>H NMR



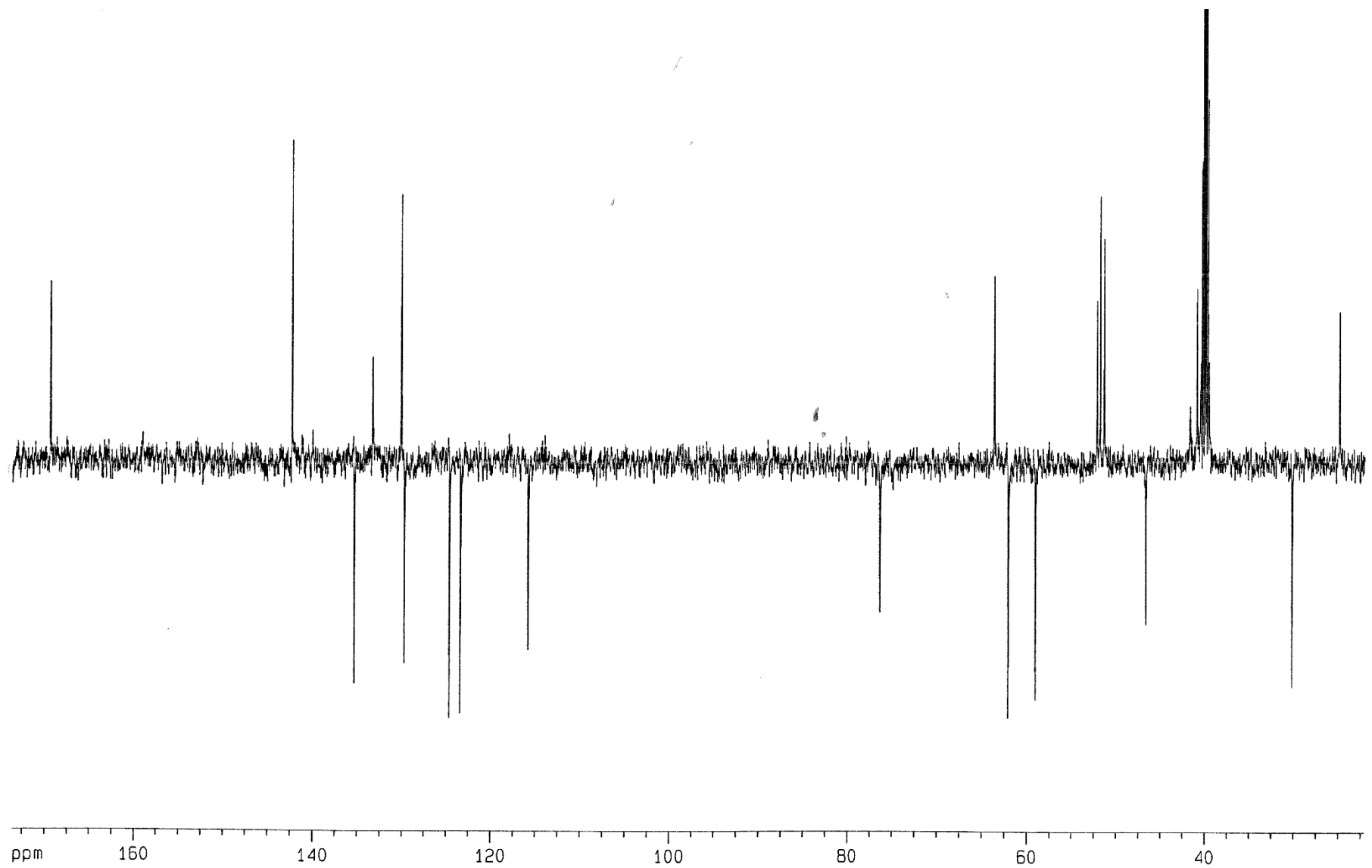
# DQF-COSY







# APT



# Edited-HSQC

(CH)

(CH<sub>2</sub>)

