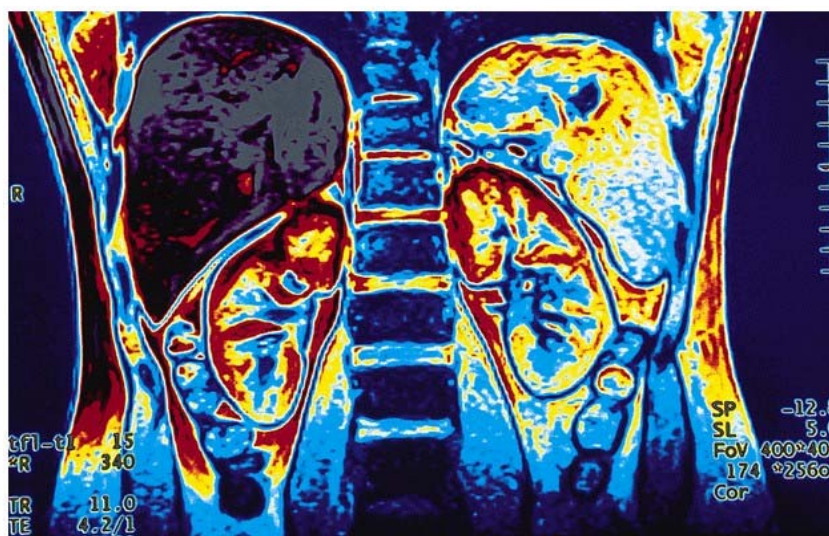


Nukleární magnetická rezonanční (NMR) spektroskopie



Nukleární magnetická resonance (NMR)

- strukturně analytická metoda
- NMR metoda využívá jader atomů s nenulovým jaderným spinem:

izotop	zastoupení v přírodě [%]	jad. spin (I)
^1H	99.9844	1/2
^2H	0.0156	1
^{11}B	81.17	3/2
^{13}C	1.108	1/2
^{17}O	0.037	5/2
^{19}F	100.0	1/2
^{29}Si	4.700	1/2
^{31}P	100.0	1/2

jaderný spin je závislý na složení jádra z jednotlivých nukleonů:

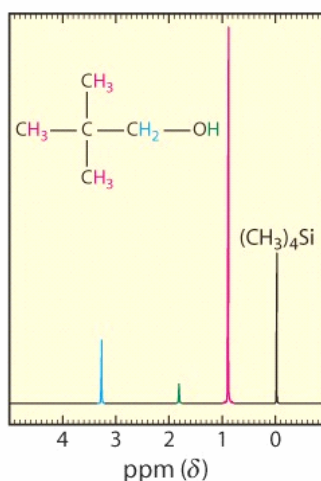
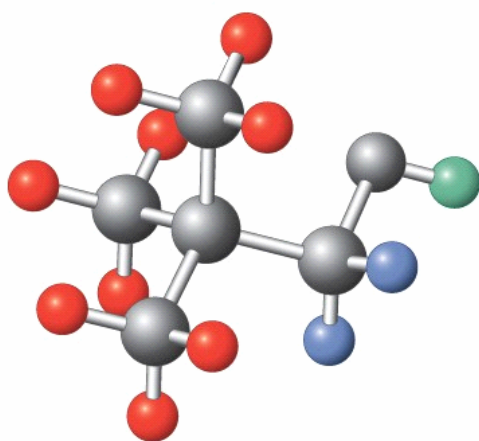
- lichý počet nukleonů nebo sudý počet nukleonů s lichým počtem neutronů a protonů

→ nenulový jaderný spin

- sudý počet nukleonů s lichým počtem neutronů a protonů

→ nulový jaderný spin

- izotopy s nulovým jaderným spinem (např. ^{12}C , ^{16}O) nejsou aktivní v NMR spektroskopii



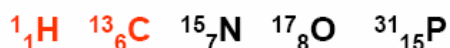
Princip nukleární magnetické rezonance (NMR)

Existence spinového rotačního momentu daného izotopu prvku

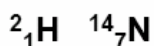
(spinové kvantové číslo $I \neq 0$)

$$\Rightarrow \text{Jaderný magnetický moment } \mu = \gamma I h / 2\pi$$

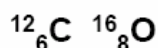
1. je-li NUKLEONOVÉ číslo liché, $I = \frac{1}{2} * n$ ($n = 1, 3, 5 \dots$)



2. je-li NUKLEONOVÉ číslo sudé a PROTONOVÉ liché, $I = 1, 2$, atd.



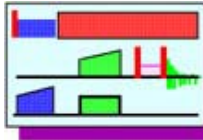
3. jsou-li obě čísla sudá, $I = 0$



Princip nukleární magnetické rezonance (NMR)

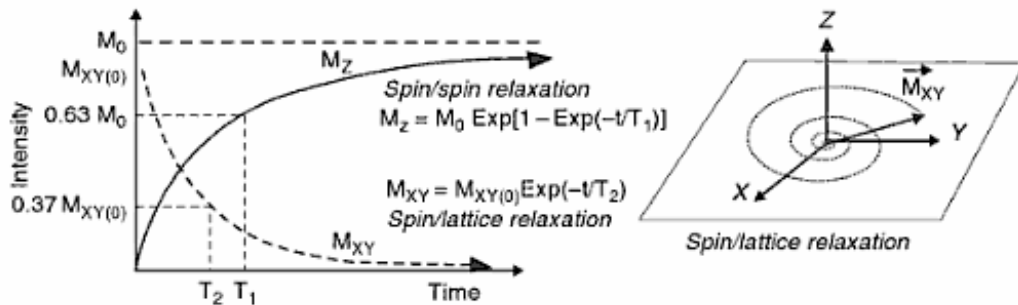
Přirozené zastoupení a absolutní citlivost vybraných izotopů jader

jádro	I	výskyt (%)	abs. citlivost
${}^1_1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	99.98	1.00
${}^2_1\text{H}$	1	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.45 \cdot 10^{-6}$
${}^{13}_6\text{C}$	$\frac{1}{2}$	1.11	$1.76 \cdot 10^{-4}$
${}^{15}_7\text{N}$	$\frac{1}{2}$	0.37	$3.86 \cdot 10^{-6}$
${}^{17}_8\text{O}$	$\frac{5}{2}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$
${}^{19}_9\text{F}$	$\frac{1}{2}$	100	0.83



Elements Accessible by NMR

1 IA												13 IIIA						14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA																		
H 1.00794 1 1.0078250222 1.00794																								He 4.002602 2 4.0026032536 4.002602																				
Li 6.941 3 6.941150 6.941150	Be 9.01224 4 9.012182 9.012182											B 10.811 5 10.810725 10.810725	C 12.011 6 12.010979 12.010979	N 14.007 7 14.003074 14.003074	O 15.999 8 15.994915 15.994915	F 18.998 9 18.998403 18.998403	Ne 19.992 10 19.992479 19.992479																											
Na 22.990 11 22.989769 22.989769	Mg 24.305 12 24.304094 24.304094											Al 26.982 13 26.981538 26.981538	Si 28.086 14 28.085830 28.085830	P 30.974 15 30.973762 30.973762	S 32.065 16 32.064519 32.064519	Cl 35.453 17 35.452770 35.452770	Ar 39.948 18 39.948163 39.948163	K 39.098 19 39.098310 39.098310	Ca 40.078 20 40.078304 40.078304	Sc 44.956 21 44.955912 44.955912	Ti 47.88 22 47.880101 47.880101	V 50.942 23 50.941501 50.941501	Cr 51.996 24 51.996106 51.996106	Mn 54.938 25 54.937997 54.937997	Fe 55.845 26 55.845207 55.845207	Co 58.933 27 58.933195 58.933195	Ni 58.693 28 58.693442 58.693442	Cu 63.546 29 63.546380 63.546380	Zn 65.38 30 65.37996 65.37996	Ga 69.723 31 69.723161 69.723161	Ge 72.63 32 72.630588 72.630588	As 74.922 33 74.921595 74.921595	Se 78.96 34 78.956484 78.956484	Br 79.904 35 79.904181 79.904181	Kr 83.80 36 83.801881 83.801881									
Rb 85.468 37 85.467826 85.467826	Sr 87.62 38 87.621520 87.621520	Y 88.906 39 88.905848 88.905848	Zr 91.224 40 91.224215 91.224215	Nb 92.906 41 92.906382 92.906382	Mo 95.94 42 95.939326 95.939326	Tc 98.906 43 98.906254 98.906254	Ru 101.07 44 101.072868 101.072868	Rh 102.91 45 102.905501 102.905501	Pd 106.37 46 106.363156 106.363156	Ag 107.87 47 107.864214 107.864214	Cd 112.41 48 112.410970 112.410970	In 114.82 49 114.818782 114.818782	Sn 118.71 50 118.710375 118.710375	Sb 121.76 51 121.757109 121.757109	Te 127.6 52 127.603530 127.603530	I 126.905 53 126.904471 126.904471	Xe 131.29 54 131.294089 131.294089	La 138.905 57 138.904871 138.904871	Ce 140.12 58 140.125871 140.125871	Pr 140.908 59 140.907649 140.907649	Nd 144.24 60 144.242028 144.242028	Pm 144.913 61 144.912878 144.912878	Sm 150.36 62 150.359716 150.359716	Eu 151.964 63 151.964466 151.964466	Gd 157.25 64 157.253086 157.253086	Tb 158.925 65 158.925197 158.925197	Dy 162.50 66 162.505170 162.505170	Ho 164.930 67 164.930329 164.930329	Er 167.259 68 167.259274 167.259274	Tm 168.930 69 168.930029 168.930029	Yb 173.054 70 173.054708 173.054708	Lu 174.967 71 174.967040 174.967040	Hf 178.49 72 178.489862 178.489862	Ta 180.948 73 180.947887 180.947887	W 183.85 74 183.845153 183.845153	Re 186.207 75 186.206931 186.206931	Os 190.23 76 190.229156 190.229156	Ir 192.222 77 192.221535 192.221535	Pt 195.084 78 195.083898 195.083898	Au 196.967 79 196.966569 196.966569	Hg 200.59 80 200.590744 200.590744	Tl 204.384 81 204.382963 204.382963	Pb 207.2 82 207.197662 207.197662	Bi 208.98 83 208.980389 208.980389
		La 138.905 57 138.904871 138.904871	Ce 140.12 58 140.125871 140.125871	Pr 140.908 59 140.907649 140.907649	Nd 144.24 60 144.242028 144.242028	Pm 144.913 61 144.912878 144.912878	Sm 150.36 62 150.359716 150.359716	Eu 151.964 63 151.964466 151.964466	Gd 157.25 64 157.253086 157.253086	Tb 158.925 65 158.925197 158.925197	Dy 162.50 66 162.505170 162.505170	Ho 164.930 67 164.930329 164.930329	Er 167.259 68 167.259274 167.259274	Tm 168.930 69 168.930029 168.930029	Yb 173.054 70 173.054708 173.054708	Lu 174.967 71 174.967040 174.967040																												



Relaxation time $\frac{1}{T_{i,obs}} = \frac{1}{T_{i,diamag}} + \frac{1}{T_{i,paramag}}, i = 1, 2$

$\frac{1}{T_{i,obs}} = \frac{1}{T_{i,diamag}} + r_i \times [\text{paramag_substance}], i = 1, 2$

Relaxivity, r_1 for protons in mM.s⁻¹

$r_i = r_i^{IS} + r_i^{OS}$

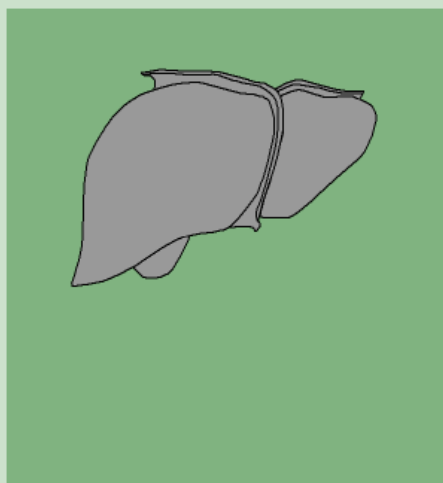
$r_i = r_i^{IS} + r_i^{OS} + r_i^{2nd-H_2O}$

$\frac{1}{\tau_m} = k_{ex} = k_{ex}^{H_2O} + k^H[H^+] + k^{OH}[OH^-]$

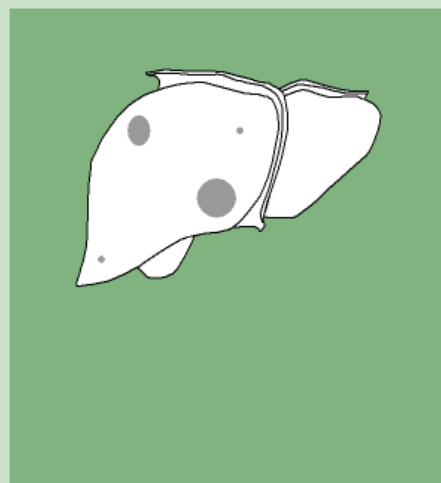
Water exchange rate

Contrast Media Enhancement of the Liver

unenhanced

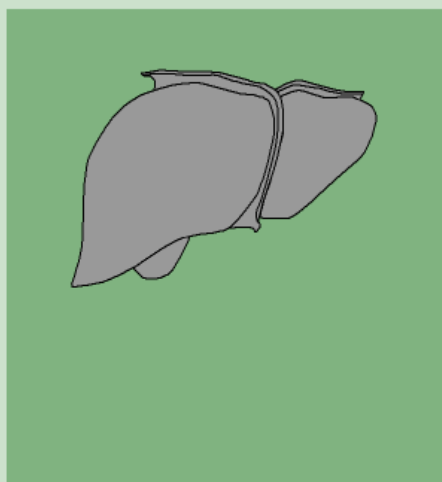


T₁ - agents

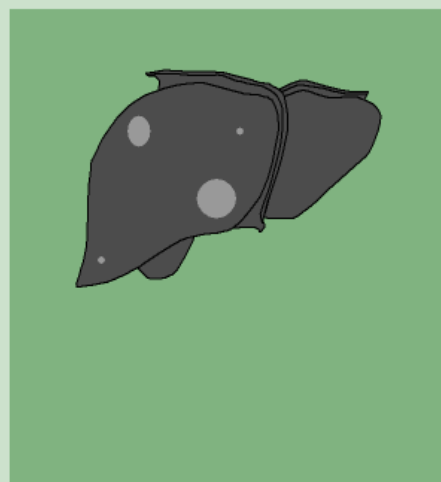


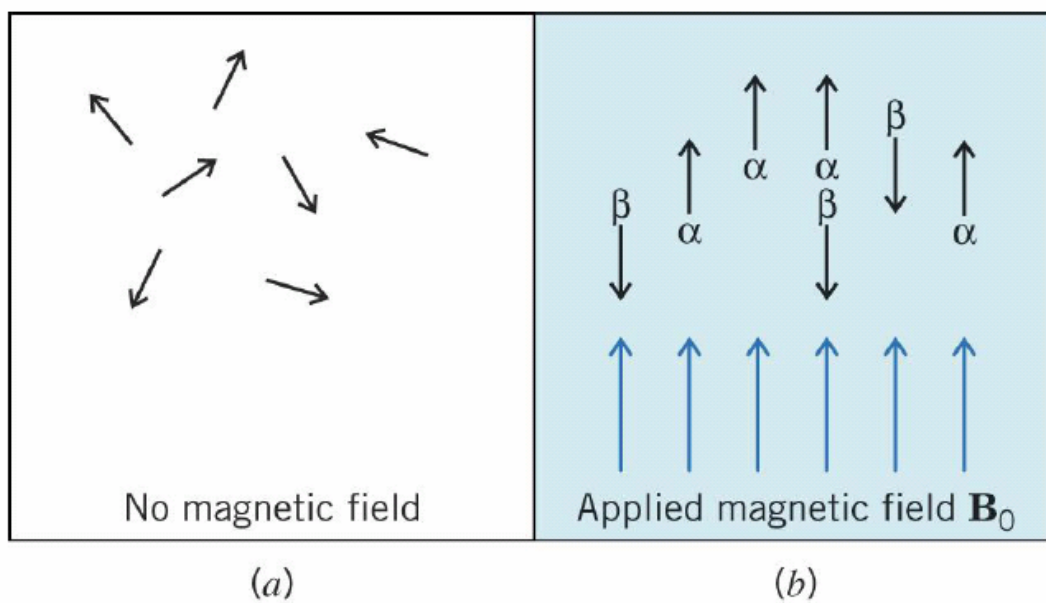
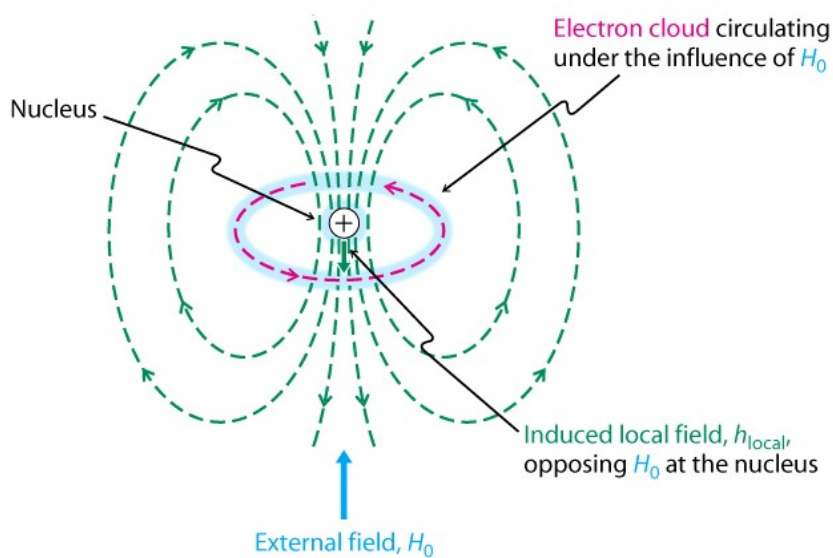
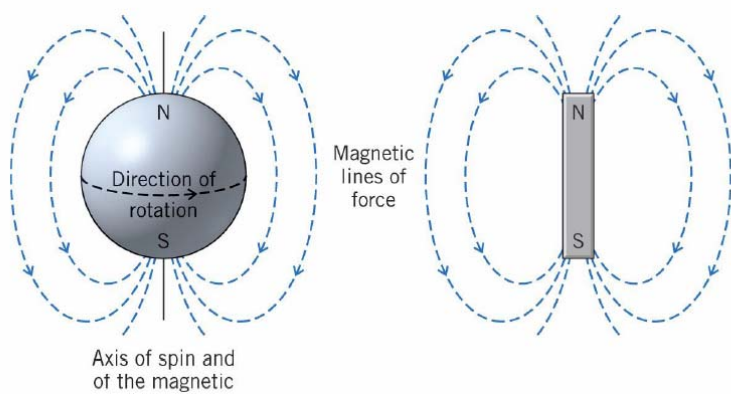
Contrast Media Enhancement of the Liver

unenhanced



T₂ - agents

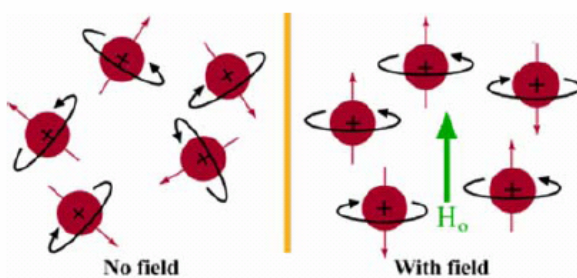
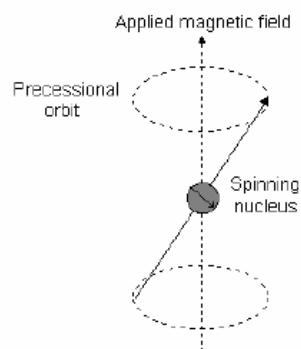




- chování jádra v magnetickém poli:

- vektor magnetického momentu μ jad. spinu koná precesní pohyb o Larmorově frekvenci ν

→ generuje mag. pole kolem jádra



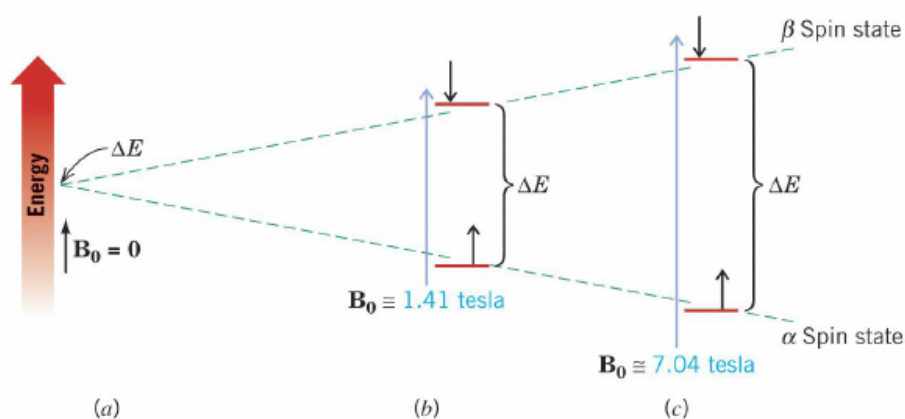
- aplikace vnějšího mag. pole B_0 (indukce) vede k rozdělení jader:

a) vektor μ ve směru B_0 → spin = $+\frac{1}{2}$ (β)

b) vektor μ proti směru B_0 → spin = $-\frac{1}{2}$ (α)

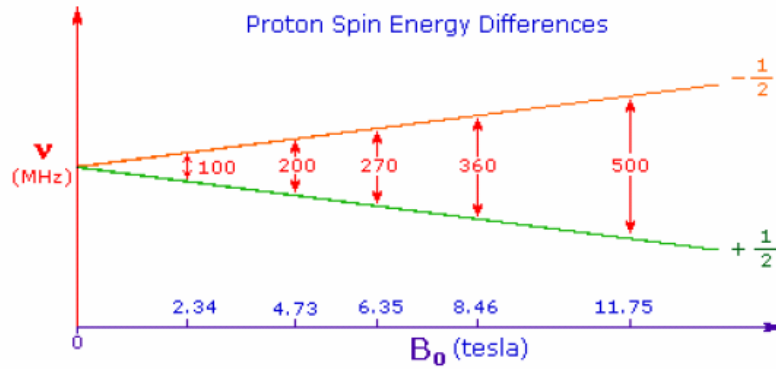
Princip nukleární magnetické rezonance (NMR)

Rozdíl energií dvou spinových stavů ($I = \frac{1}{2}$) vs. B_0



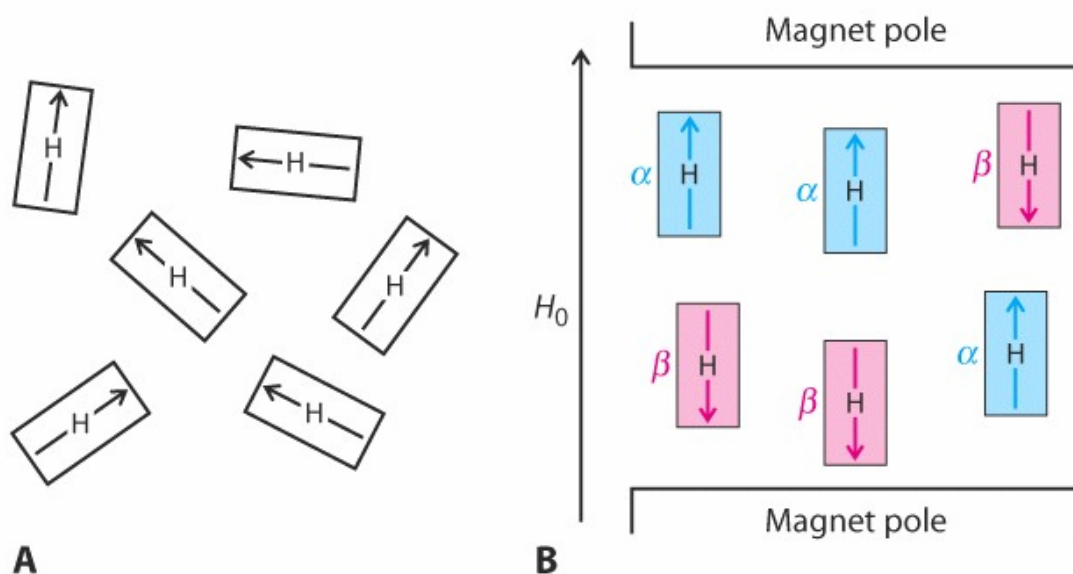
$$\Delta E = h\nu \quad \text{rezonanční podmínka} \quad \nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

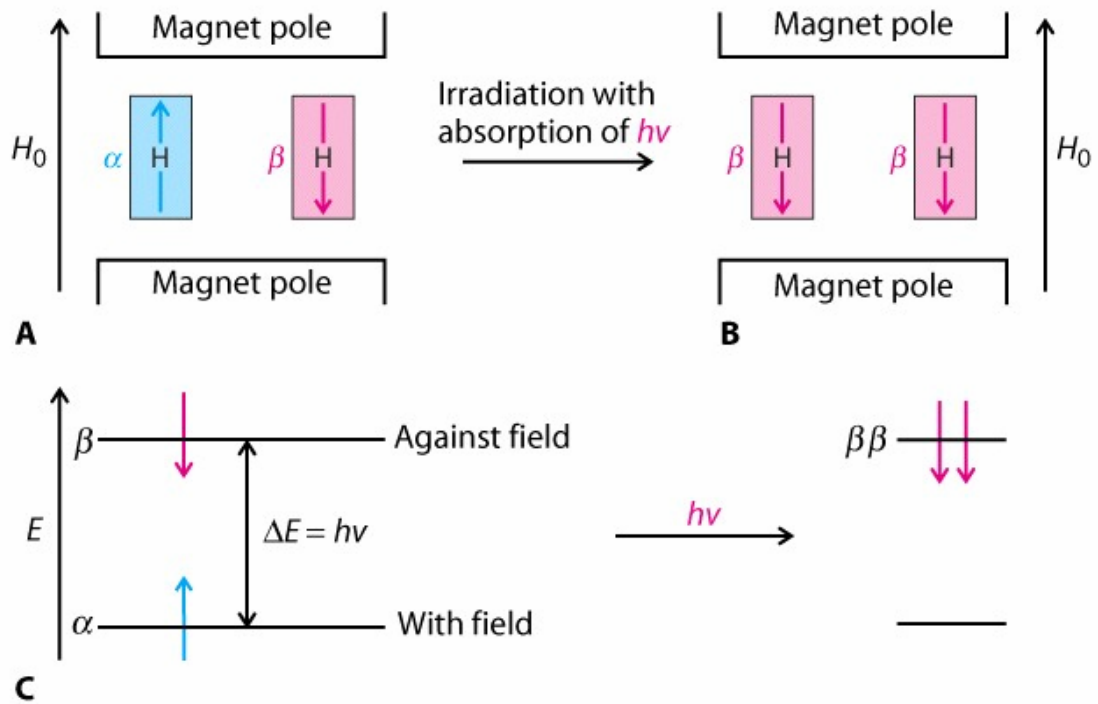
- rozdíl mezi dvěma spinovými stavy ($+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$ pro $I = \frac{1}{2}$) závisí na síle mag. pole $B_0 \rightarrow$ s rostoucím B_0 roste energetický rozdíl mezi hladinami

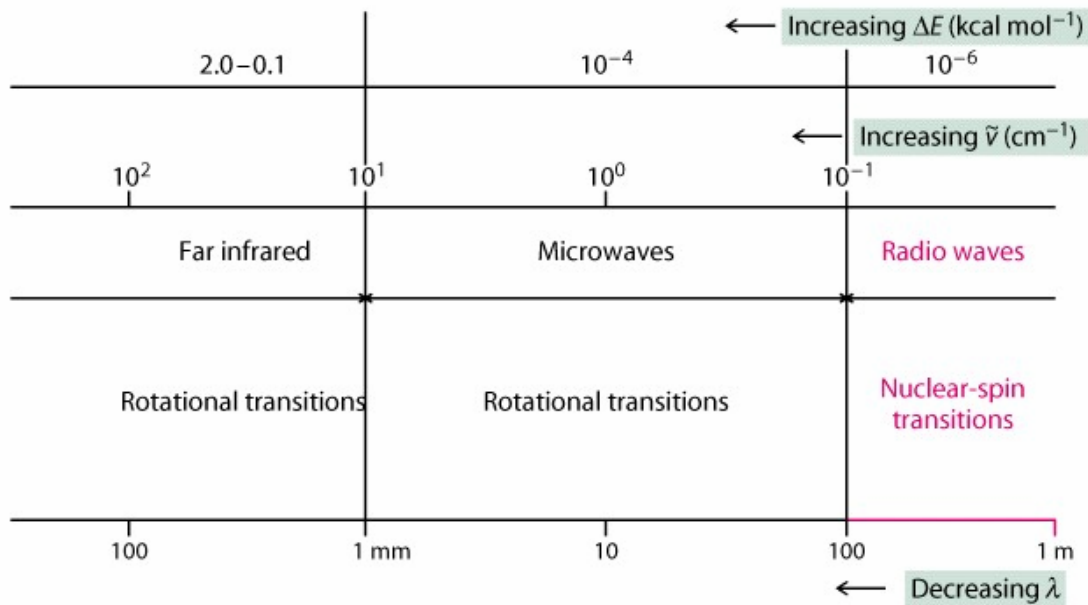


- rozdíl populací jader na en. hladinách $+\frac{1}{2}$ (N_α) a $-\frac{1}{2}$ (N_β) je velmi malý (přebytek jader na hladině $+\frac{1}{2}$)

pro $N_\beta = 10^6$ \rightarrow $N_\beta - N_\alpha \approx 100$ při $B_0 = 12\text{T}$, $T = 300\text{K}$







absorpce záření = absorpce energie

ν	λ	E	druh
$5 \cdot 10^4$	200 nm	600	UV
$1,7 \cdot 10^4$	600 nm	200	VIS
$5 \cdot 10^3$	2 μm	60	IR (near)
10^3	10 μm	12	IR (medium)
10^2	0,1 mm	1,2	mikrovlny
10	1 mm	0,12	
$2 \cdot 10^{-3}$	5 m	$5 \cdot 10^{-5}$	rádiové vlny

1cm-10 m (5m \approx 60 MHz)

rádiové záření

u jader v magnetickém poli
(např. H=1,4 T \approx 14000 G)

$$\Delta E = h \nu = h \frac{\mu}{I} H = h \frac{\gamma}{2\pi} H$$

γ je gyromagnetický poměr (tabelován), I spinové kvantové číslo.
Absorpce = reorientace vektoru magnetického momentu. Počet takových možných stavů jádra $S = 2I+1$.

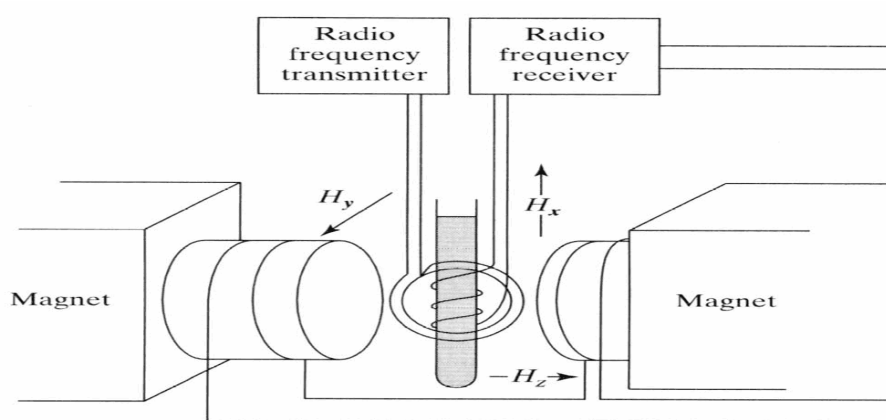
Boltzmannova distribuce

jádro prvku	I	S=2I+1
¹ H	1/2	2
¹² C	0	1
¹³ C	1/2	2
¹⁹ F	1/2	2
³¹ P	1/2	2
¹⁴ N	1	3
¹⁷ O	5/2	6
³⁵ Cl	3/2	4

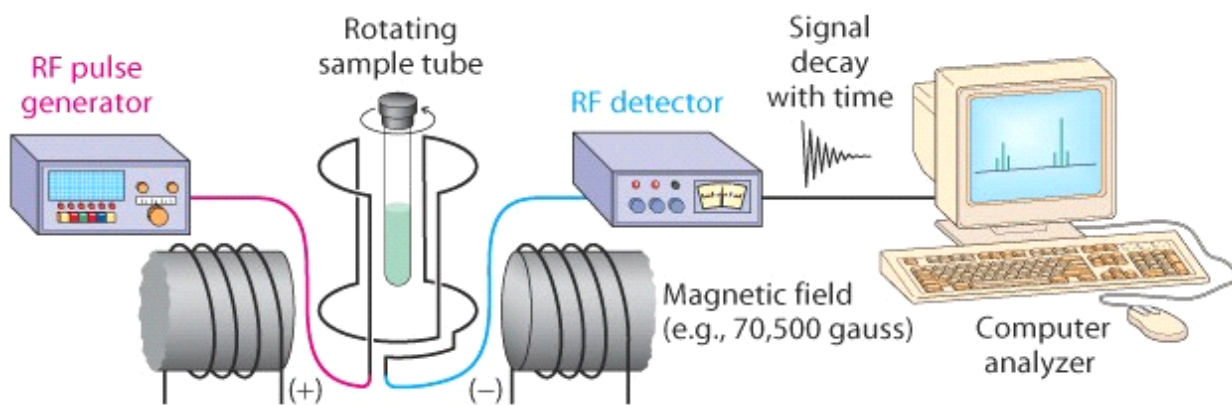
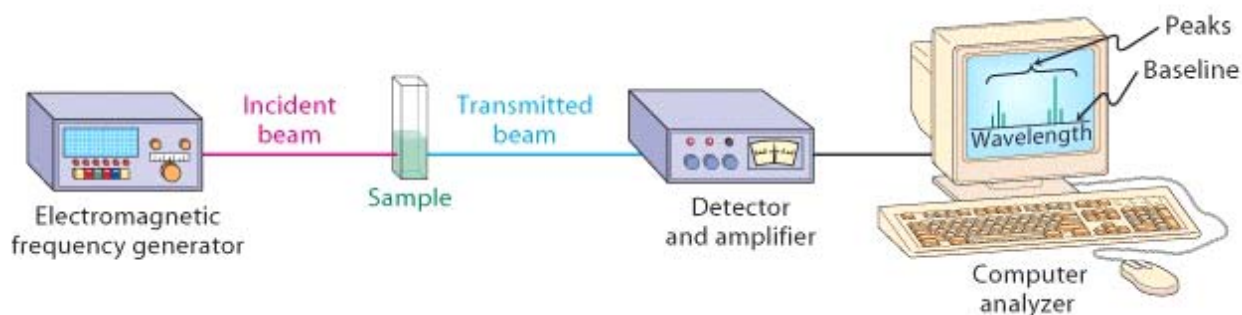
$$\frac{n_i}{n_j} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

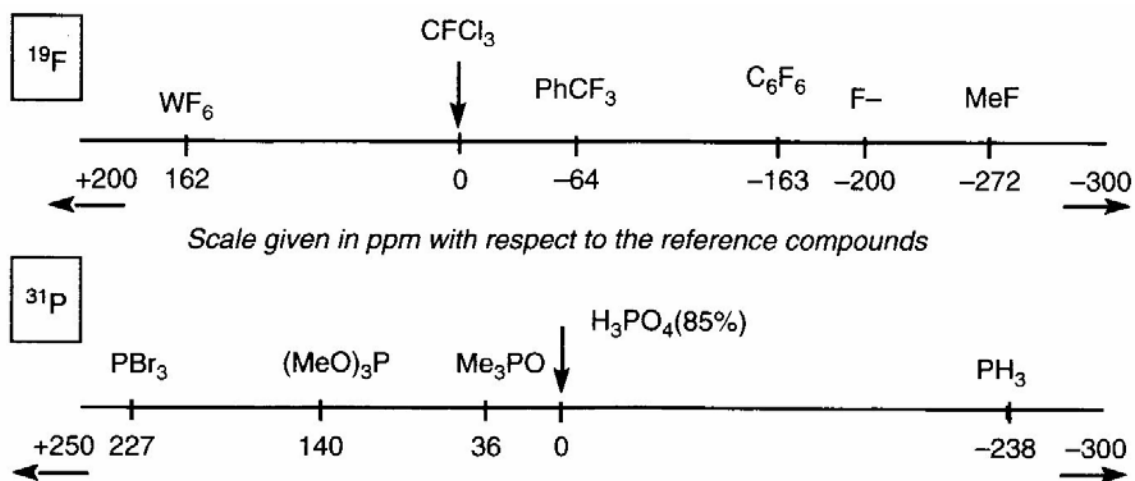
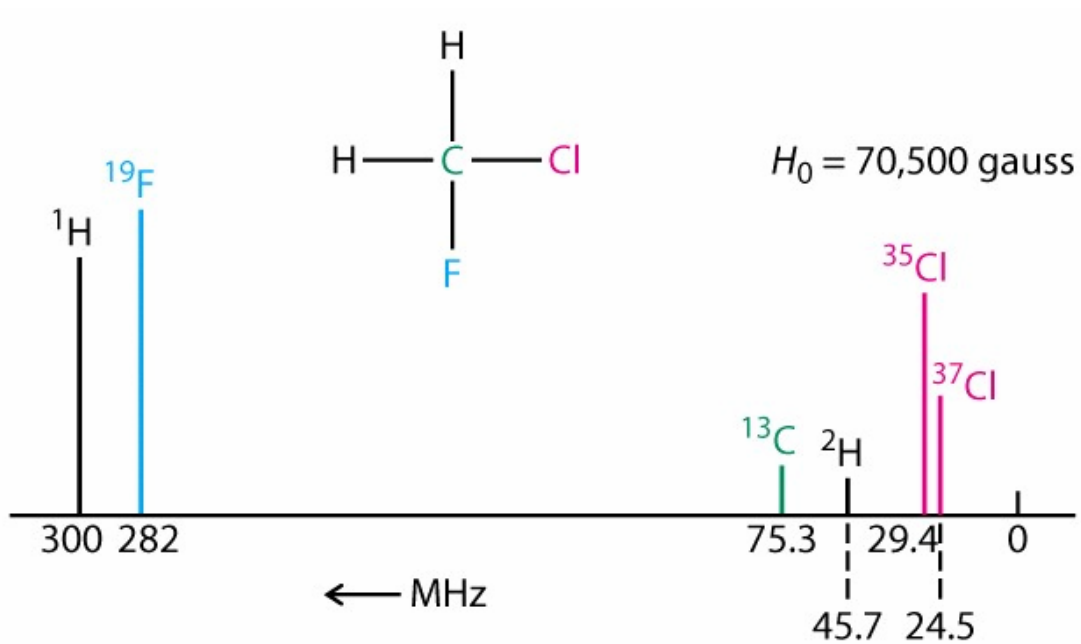
≈ 0,999990 !!! (pro UV-VIS << 1)
 tzn. 9 z 2 · 10⁶ není excitováno

⇒ nízká citlivost oproti UV (nutná dokonalá instrumentace)



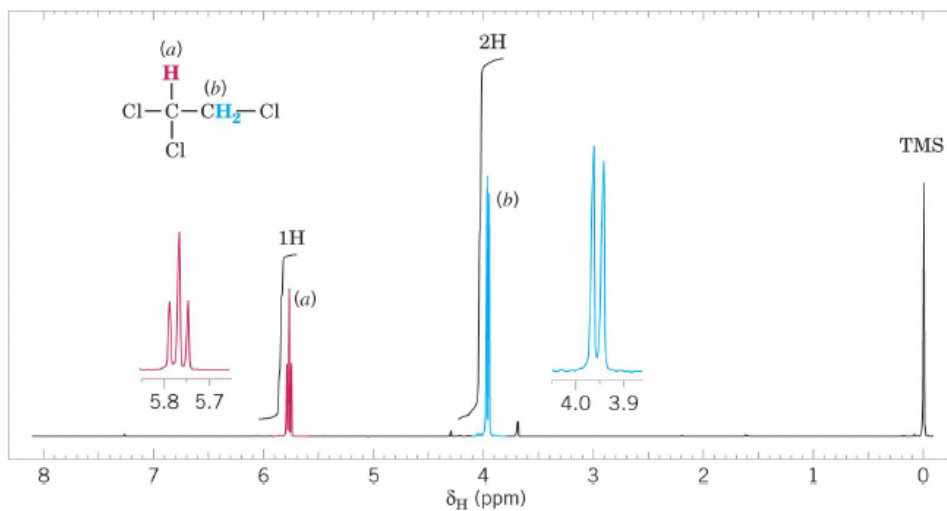
A simplified diagram of a continuous wave NMR



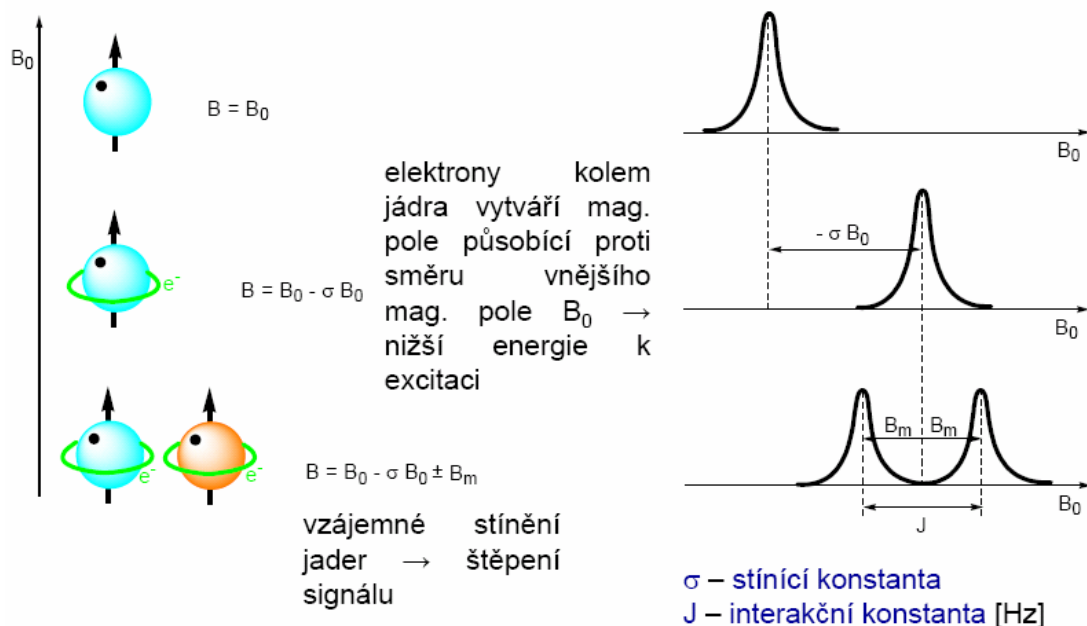


Základní charakteristiky ^1H NMR spektra

- počet signálů počet chemicky neekvivalentních jader
- poloha signálů chemický posun (δ [ppm])
- štěpení signálů nepřímá spin-spinová interakce (J [Hz])
- intenzita signálů počet chemicky ekvivalentních jader v signálu



- v důsledku přítomnosti e⁻ a jiných atomů okolo jádra dochází k jeho ovlivnění:

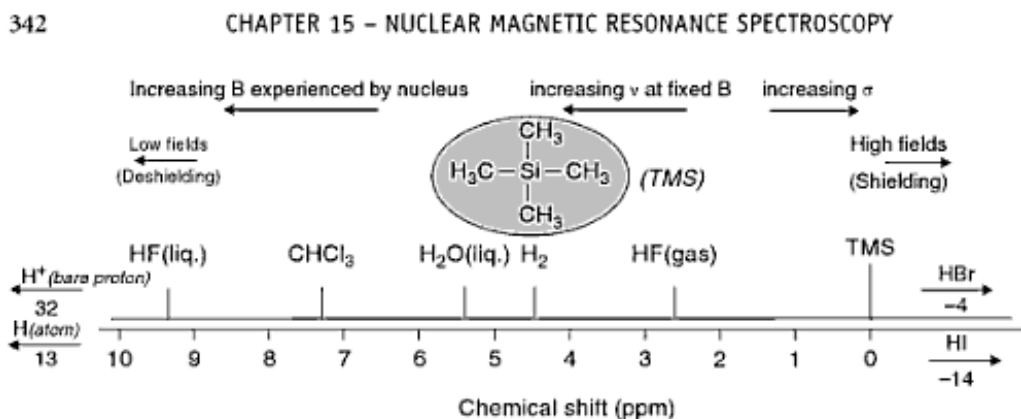
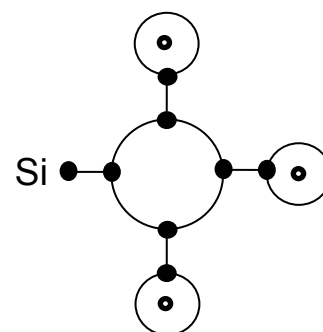


chemický posun = míra obnažení jádra: definice

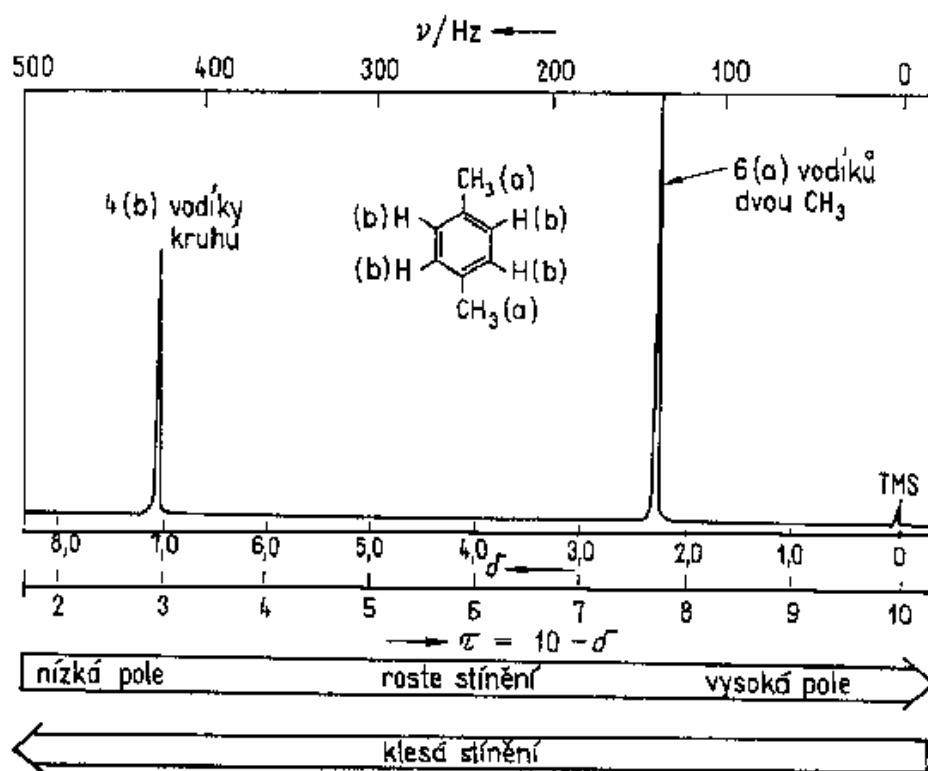
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

typicky $\nu_0 = 60 \text{ MHz}$ ($\Delta\nu \approx 100 \text{ Hz}$!!!), $H = \text{konst.} = 1.4 \text{ T}$

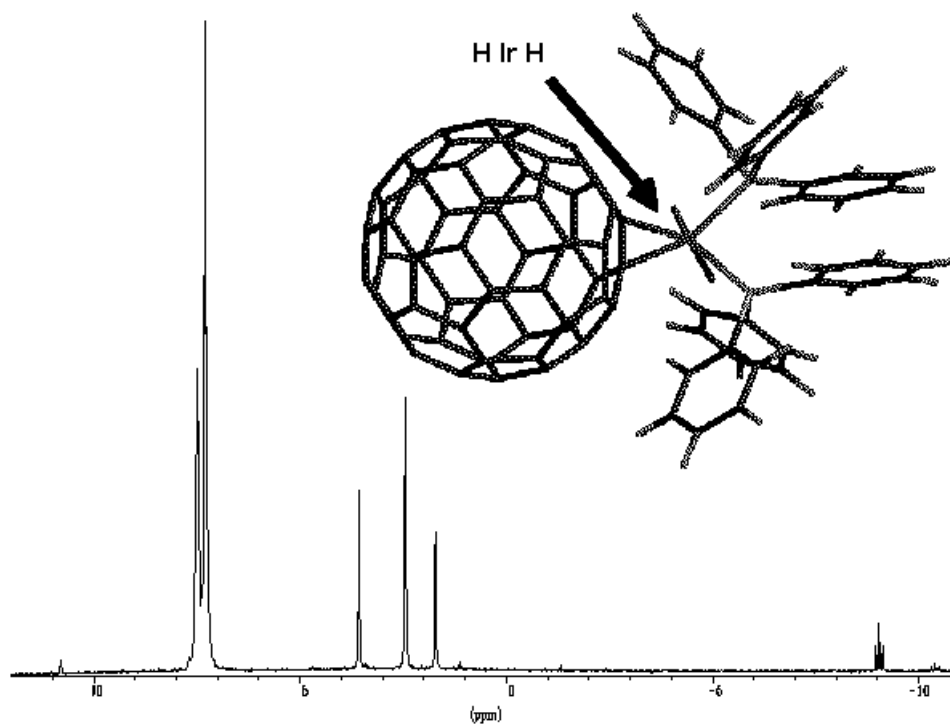
standard : $\delta = 0$, tetramethylsilan TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$



typické spektrum



negativní chemický posun – HYDRID IRIDIA



¹H Chemical shifts in methyl, methylene, and methine groups

	<i>Methyl protons</i>	δ_H	<i>Methylene protons</i>	δ_H	<i>Methine protons</i>	δ_H	
C	CH ₃ -R	0.9	R-CH ₂ -R	1.4	>CH-R	1.5	
	CH ₃ -C=C	1.1	R-CH ₂ -C=C	1.7			
	CH ₃ -C-O	1.3	R-CH ₂ -C-O	1.9	>CH-C-O	2.0	
	CH ₃ -C-N	1.1	R-CH ₂ -C-N	1.4			
	CH ₃ -C-NO ₂	1.6	R-CH ₂ -C-NO ₂	2.1			
	CH ₃ -C=C	1.6	R-CH ₂ -C=C	2.3			
	CH ₃ -Ar	2.3	R-CH ₂ -Ar	2.7	>CH-Ar	3.0	
	CH ₃ -C=CC=O	2.0	R-CH ₂ -C=CC=O	2.4			
	C=C(CH ₃)-C=O	1.8	C=C(CH ₂ -R)-C=O	2.4			
	CH ₃ -C≡C	1.8	R-CH ₂ -C≡C	2.2	>CH-C≡C	2.6	
	CH ₃ -CO-R	2.2	R-CH ₂ -CO-R	2.4	>CH-CO-R	2.7	
	CH ₃ -CO-Ar	2.6	R-CH ₂ -CO-Ar	2.9	>CH-CO-Ar	3.3	
	CH ₃ -CO-OR	2.0	R-CH ₂ -CO-OR	2.2	>CH-CO-OR	2.5	
	CH ₃ -CO-OAr	2.4					
	CH ₃ -CO-N	2.0	R-CH ₂ -CO-N	2.2	>CH-CO-N	2.4	
			R-CH ₂ -C≡N	2.3	>CH-C≡N	2.7	
	N	CH ₃ -N	2.3	R-CH ₂ -N	2.5	>CH-N	2.8
		CH ₃ -N-Ar	3.0				
		CH ₃ -N-CO-R	2.9	R-CH ₂ -N-CO-R	3.2	>CH-N-CO-R	4.0
		CH ₃ -N ⁺	3.3	R-CH ₂ -N ⁺	3.3		
O			R-CH ₂ -NO ₂	4.4	>CH-NO ₂	4.7	
			R-CH ₂ -OH	3.6	>CH-OH	3.9	
	CH ₃ -OR	3.3	R-CH ₂ -OR	3.4	>CH-OR	3.7	
	CH ₃ -O-C=C	3.8	R-CH ₂ -O-C=C	3.7			
	CH ₃ -OAr	3.8	R-CH ₂ -OAr	4.3	>CH-OAr	4.5	
	CH ₃ -O-CO-R	3.7	R-CH ₂ -O-CO-R	4.1	>CH-O-CO-R	4.8	
			RO-CH ₂ -OR	4.8			
Hal			R-CH ₂ -F	4.4			
			R-CH ₂ -Cl	3.6	>CH-Cl	4.2	
			R-CH ₂ -Br	3.5	>CH-Br	4.3	
			R-CH ₂ -I	3.2	>CH-I	4.3	
Other	CH ₃ -Si	0.0	R-CH ₂ -Si	0.5	>CH-Si	1.2	
	CH ₃ -S	2.1	R-CH ₂ -S	2.4	>CH-S	3.2	
	CH ₃ -S(O)R	2.5					
	CH ₃ -S(O ₂)R	2.8	R-CH ₂ -S(O ₂)R	2.9			
		RS-CH ₂ -SR	4.2				

R = alkyl group. These values will usually be within ± 0.2 p.p.m. unless electronic or anisotropic effects from other groups are strong. An obsolete scale used τ values; these are related to δ values by the simple equation $\tau = 10 - \delta$.

TABLE 10-1 NMR Activity and Natural Abundance of Selected Nuclei

Nucleus	NMR activity	Natural abundance (%)	Nucleus	NMR activity	Natural abundance (%)
^1H	Active	99.985	^{16}O	Inactive	99.759
^2H (D)	Active	0.015	^{17}O	Active	0.037
^3H (T)	Active	0	^{18}O	Inactive	0.204
^{12}C	Inactive	98.89	^{19}F	Active	100
^{13}C	Active	1.11	^{31}P	Active	100
^{14}N	Active	99.63	^{35}Cl	Active	75.53
^{15}N	Active	0.37	^{37}Cl	Active	24.47

Abbreviations: D, deuterium; T, tritium.

TABLE 10-2 Typical Hydrogen Chemical Shifts in Organic Molecules

Type of hydrogen ^a	Chemical shift δ in ppm	
Primary alkyl, RCH_3	0.8–1.0	} Alkane and alkane like hydrogens
Secondary alkyl, $\text{RCH}_2\text{R}'$	1.2–1.4	
Tertiary alkyl, R_3CH	1.4–1.7	
Allylic (next to a double bond), $\text{R}_2\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{R}' \end{matrix}$	1.6–1.9	} Hydrogens adjacent to unsaturated functional groups
Benzylic (next to a benzene ring), ArCH_2R	2.2–2.5	
Ketone, $\text{RC}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	2.1–2.6	

^aR, R', alkyl groups; Ar, aromatic group (not argon).

TABLE 10-2 Typical Hydrogen Chemical Shifts in Organic Molecules

Type of hydrogen ^a	Chemical shift δ in ppm	
Alkyne, $\text{RC}\equiv\text{CH}$	1.7–3.1	
Chloroalkane, RCH_2Cl	3.6–3.8	Hydrogens adjacent to electronegative atoms
Bromoalkane, RCH_2Br	3.4–3.6	
Iodoalkane, RCH_2I	3.1–3.3	
Ether, $\text{RCH}_2\text{OR}'$	3.3–3.9	
Alcohol, RCH_2OH	3.3–4.0	
Terminal alkene, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6–5.0	Alkene hydrogens
Internal alkene, $\text{R}_2\text{C}=\underset{\text{R}'}{\text{CH}}$	5.2–5.7	
Aromatic, ArH	6.0–9.5	
Aldehyde, $\text{RCH}=\overset{\text{O}}{\parallel}$	9.5–9.9	
Alcoholic hydroxy, ROH	0.5–5.0	(variable)
Thiol, RSH	0.5–5.0	(variable)
Amine, RNH_2	0.5–5.0	(variable)

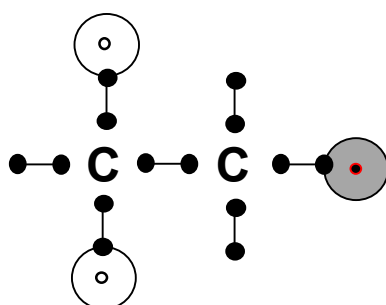
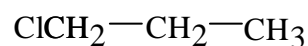
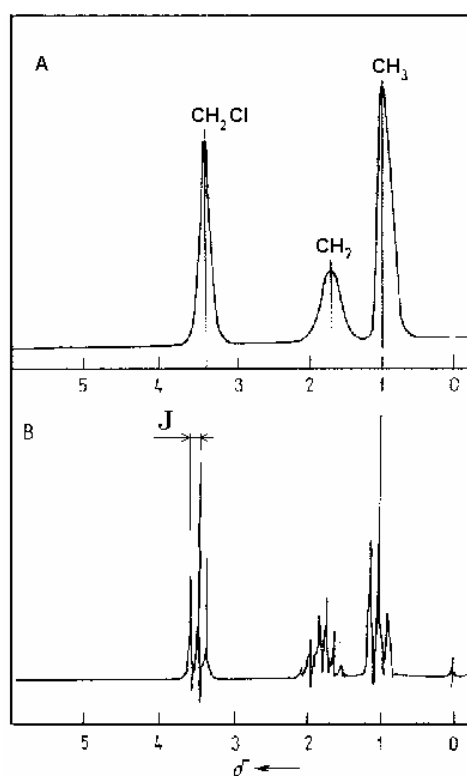
^aR, R', alkyl groups; Ar, aromatic group (not argon).

TABLE 10-3 The Deshielding Effect of Electronegative Atoms

CH_3X	Electronegativity of X (from Table 1-2)	Chemical shift δ (ppm) of CH_3 group
CH_3F	4.0	4.26
CH_3OH	3.4	3.40
CH_3Cl	3.2	3.05
CH_3Br	3.0	2.68
CH_3I	2.7	2.16
CH_3H	2.2	0.23

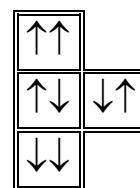
Spin-spin coupling

štěpení pásů při větším rozlišení přístroje - ovlivňování spinů magneticky odlišných protonů (magnetického pole) prostřednictvím valenčních elektronů. Vzdálenost rozštěpených píků = **konstanta spinové interakce J nezávisí na ν_0 (2-14 Hz)**.



$n = 2$

pravidlo n+1



Triky deuterium, decoupling, posunová činidla Eu (III) ← δ , Pr(III)

→ δ

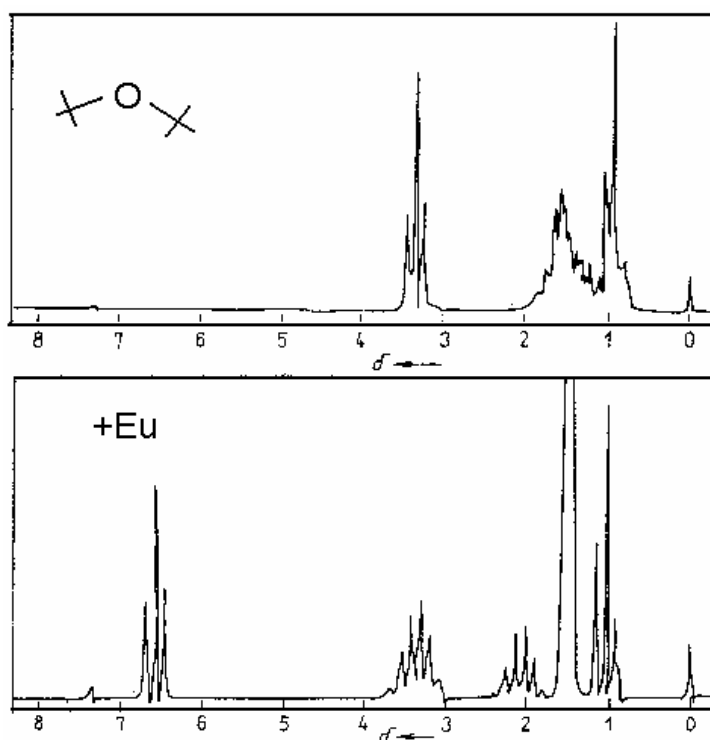
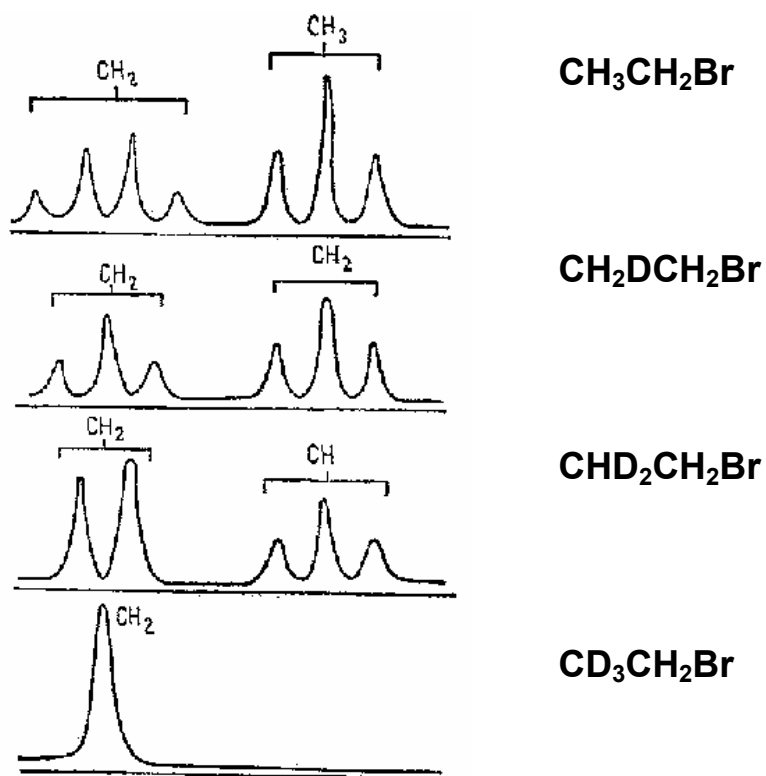


TABLE 10-4

NMR Splittings of a Set of Hydrogens with N Equivalent Neighbors and Their Integrated Ratios (Pascal's Triangle)

Equivalent neighboring (N) hydrogens	Number of peaks ($N + 1$)	Name for peak pattern (abbreviation)	Integrated ratios of individual peaks
0	1	Singlet (s)	1
1	2	Doublet (d)	1:1
2	3	Triplet (t)	1:2:1
3	4	Quartet (q)	1:3:3:1
4	5	Quintet (quin)	1:4:6:4:1
5	6	Sextet (sex)	1:5:10:10:5:1
6	7	Septet (sep)	1:6:15:20:15:6:1

TABLE 10-5

Frequently Observed Spin-Spin Splittings in Common Alkyl Groups

Splitting Pattern for H_a	Structure	Splitting Pattern for H_b

Note: H_a and H_b are assumed to have no other coupled nuclei in their vicinity.

TABLE 10-5

Frequently Observed Spin-Spin Splittings in Common Alkyl Groups

Splitting Pattern for H_a	Structure	Splitting Pattern for H_b

Note: H_a and H_b are assumed to have no other coupled nuclei in their vicinity.

TABLE 10-6 Typical ^{13}C NMR Chemical Shifts

Type of carbon	Chemical shift δ (ppm)
Primary alkyl, RCH_3	5–20
Secondary alkyl, $\text{RCH}_2\text{R}'$	20–30
Tertiary alkyl, R_3CH	30–50
Quaternary alkyl, R_4C	30–45
Allylic, $\text{R}_2\text{C}=\underset{\text{R}''}{\text{C}}\text{CH}_2\text{R}'$	20–40
Chloroalkane, RCH_2Cl	25–50
Bromoalkane, RCH_2Br	20–40
Ether or alcohol, $\text{RCH}_2\text{OR}'$ or RCH_2OH	50–90
Carboxylic acids, RCOOH	170–180
Aldehyde or ketone, $\text{R}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$ or $\text{R}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}'$	190–210
Alkene, aromatic, $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	100–160
Alkyne, $\text{RC}\equiv\text{CR}$	65–95

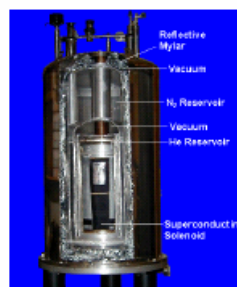
Vzorek pro NMR

- vzorek je měřen v kapalně nebo pevné fázi
- rozpouštědla v NMR - **deuterovaná** (např. CDCl_3 , DMSO-d_6 , D_2O , benzen- d_6 , ...)
- vzorek se měří ve skleněné kyvetě (\varnothing 5 nebo 10mm)



NMR spektrometr

- **CW (continuous-wave) spektrometr** – vzorek je ozařován kontinuálně radiofrekvenčním zářením a magnetické pole je měněno
- **FT (Fourier Transform) NMR spektrometr** – mag. pole je stálé a vzorek je ozařován pulsy radiofrekvenčního záření



Vznik NMR spektra pomocí CW a FT NMR spektroskopie

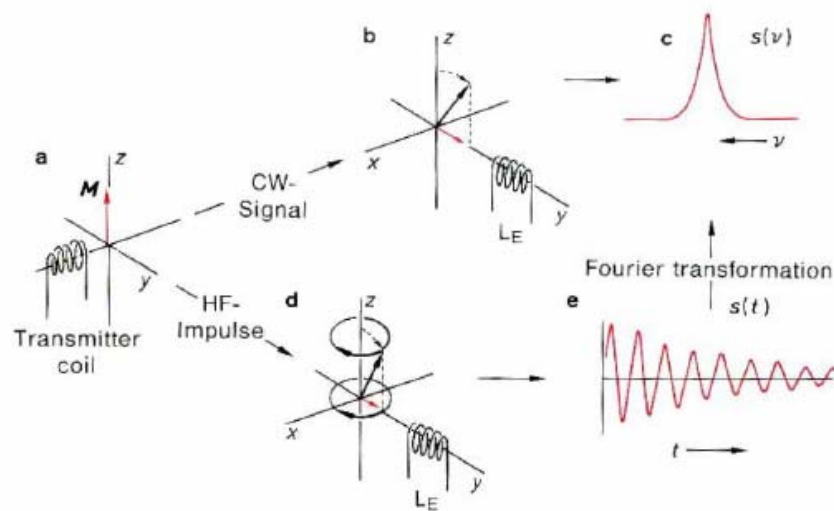


Figure 1.6 N.m.r. signal generation in CW and FT spectroscopy

Vznik NMR spektra PULZNÍ SEKVENCE

schéma časového průběhu akumulace FT NMR spektra

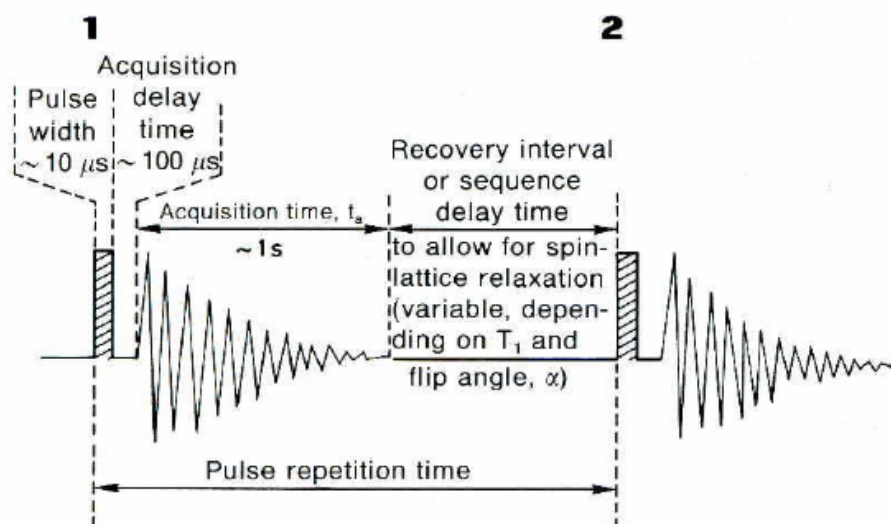


Figure 7.23 Time sequence in FT n.m.r. with data accumulation

2D NMR spektroskopie

V 1D NMR spektroskopii získáváme závislost intenzity na jedné časové proměnné t_1 (záznam FID), který FT transformací převedeme na spektrum, tj. závislost intenzity na frekvenci ν_1 .

V 2D NMR spektroskopii získáváme závislost intenzity na dvou nezávislých časových proměnných t_1 a t_2 . Časový průběh takového experimentu lze rozdělit na 4 fáze: **přípravnou** (první pulz), **vývojovou** (po dobu t_1), **směšovací** (druhý pulz) a **detekční** (po dobu t_2). V každém experimentu se tedy systematicky mění doba t_1 a pro každou hodnotu t_1 se měří závislost signálu na čase t_2 . Dvojnásobnou FT transformací se potom získá 2D spektrum. 2D NMR spektrum má trojrozměrný charakter a je nejčastěji zobrazováno pomocí vrstevnic, tj. projekcí horizontálního řezu do roviny.

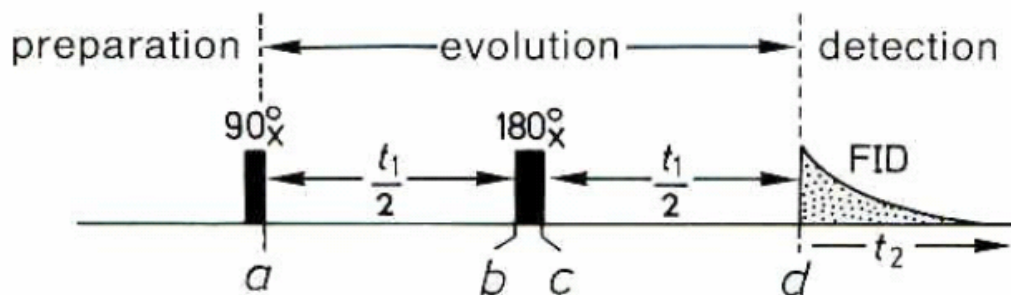
Rozdělení 2D experimentů závisí na tom, zdali pulzní sekvence obsahují směšovací periodu či nikoliv:

neobsahují – **2D rozlišená NMR spektra**. Spektra obvykle rozlišují chemické posuny od interakčních konstant a mohou se dále dělit na homonukleárně nebo heteronukleárně rozlišená.

obsahují – **2D korelovaná NMR spektra**. V získaných spektrech koreluje frekvence ν_1 a ν_2 . Taková spektra mohou být korelovaná homonukleárně nebo heteronukleárně.

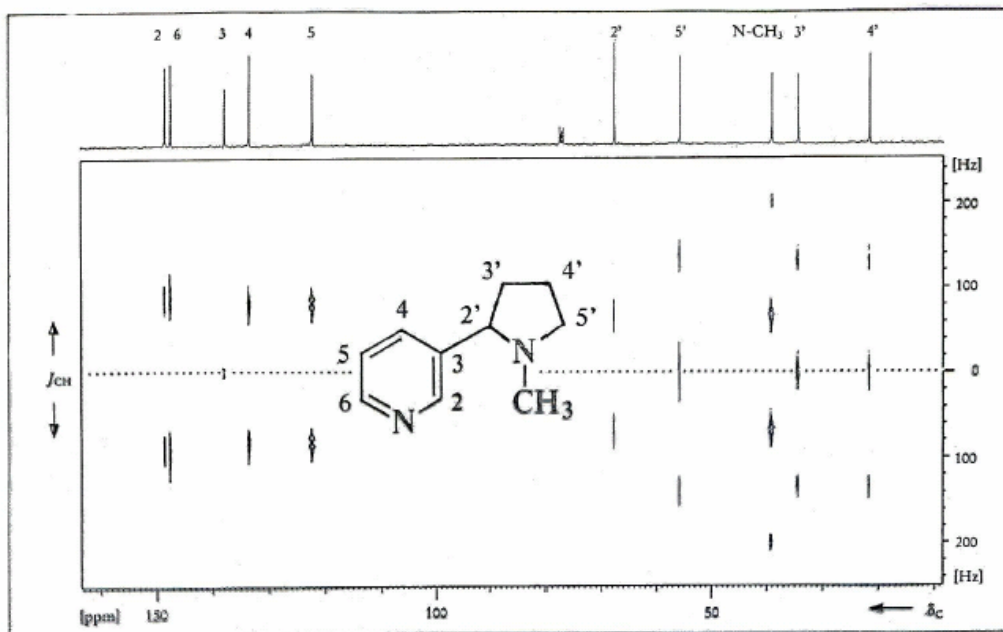
2D rozlišená NMR spektra
2D ^1H J, δ - spectroscopy

Pulzní sekvence



2D ^{13}C J, δ

nikotin



2D korelovaná NMR spektra

2D COSY [$\delta(^1\text{H}), \delta(^1\text{H})$ homonuclear correlation spectroscopy]

Pulzní sekvence

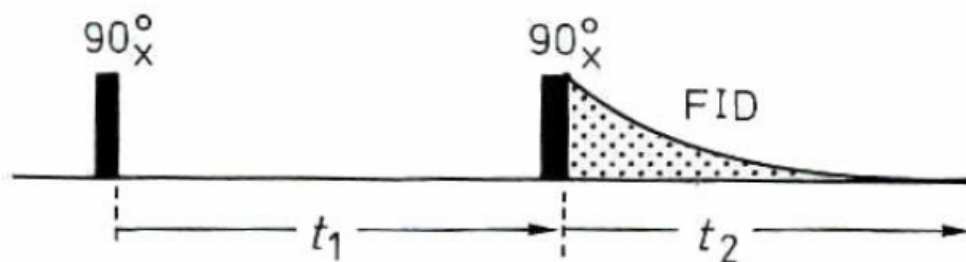
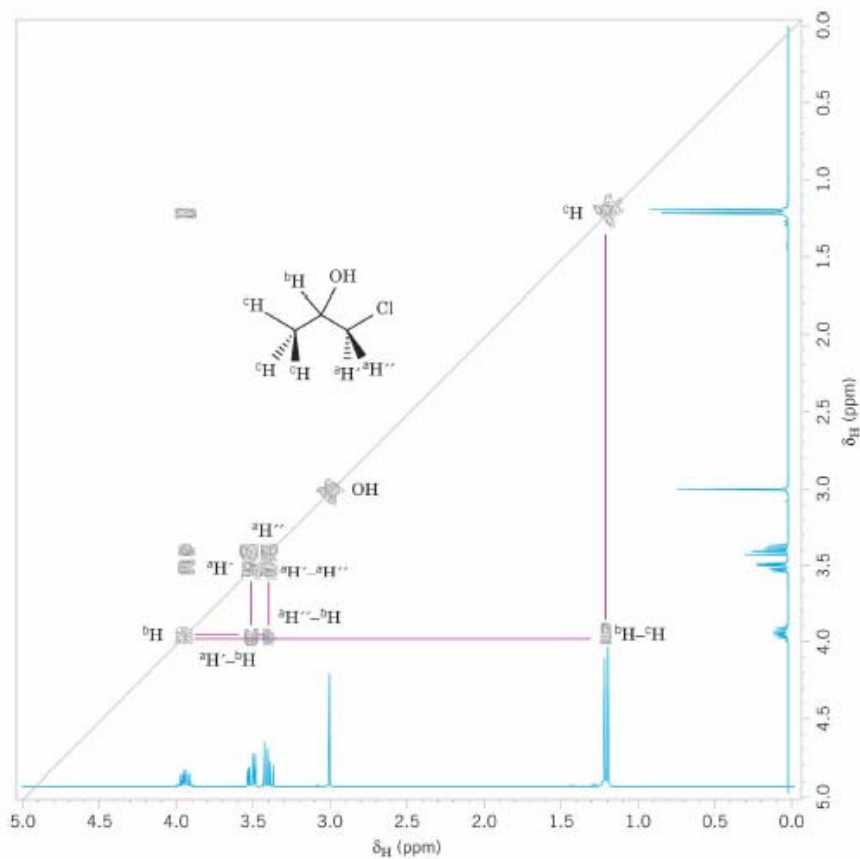


Figure 8.12 Pulse sequence for a COSY spectrum

2D COSY

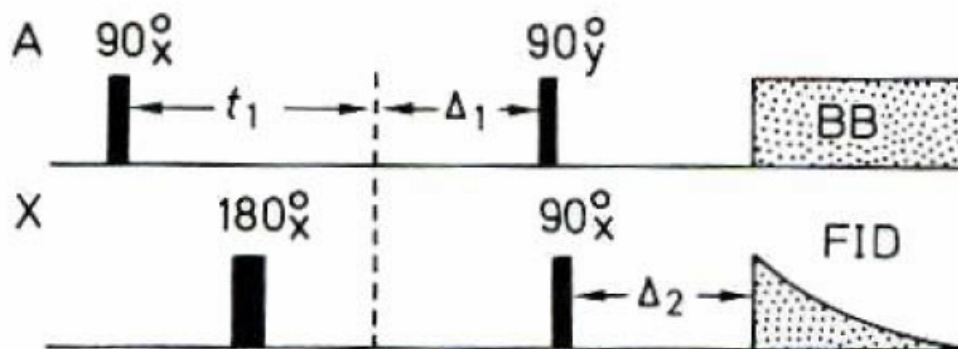
1-chlor-2-propanol



2D korelovaná NMR spektra

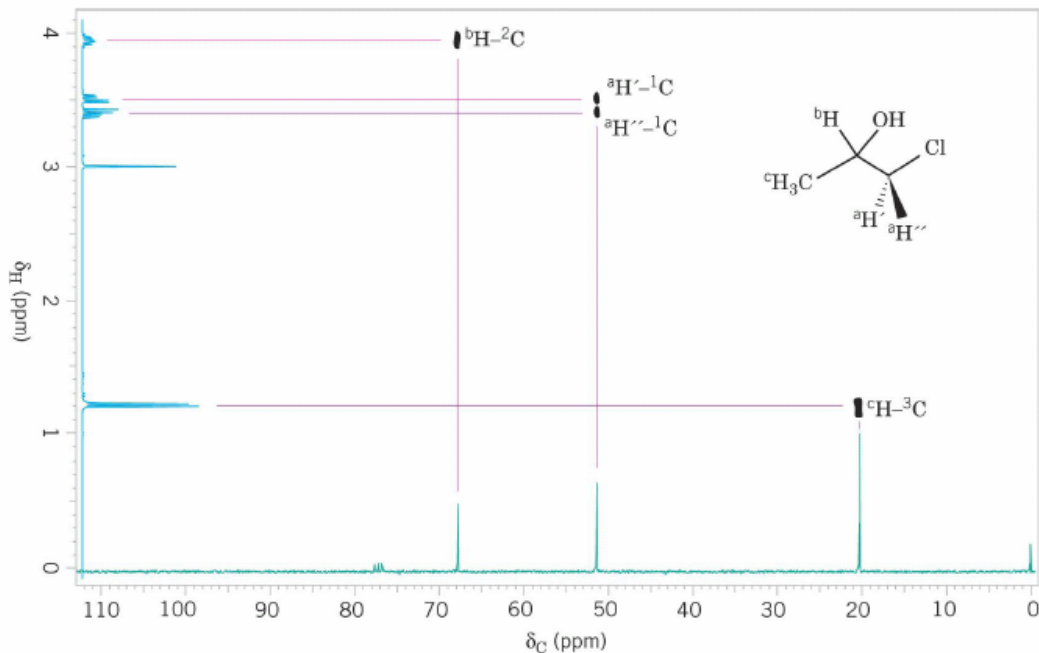
2D HETCOR [$\delta(^1\text{H}), \delta(^{13}\text{C})$ heteronuclear correlation spectroscopy]

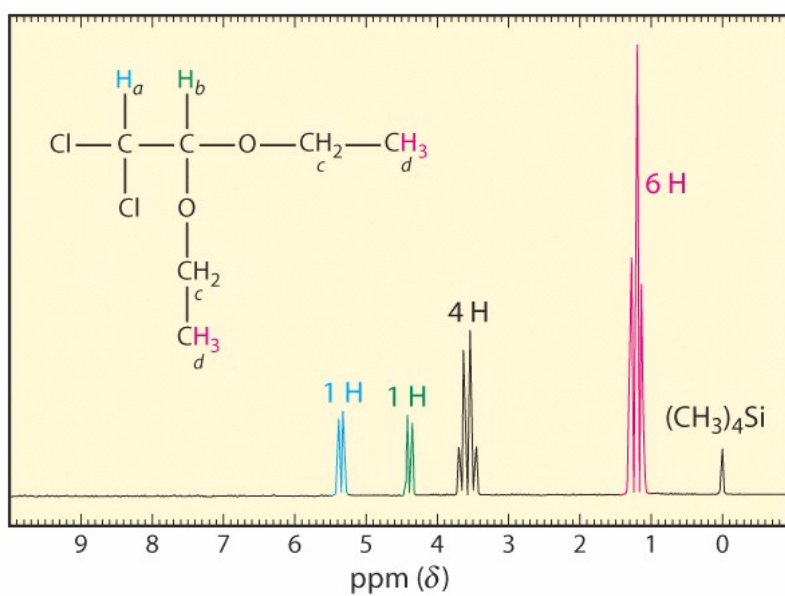
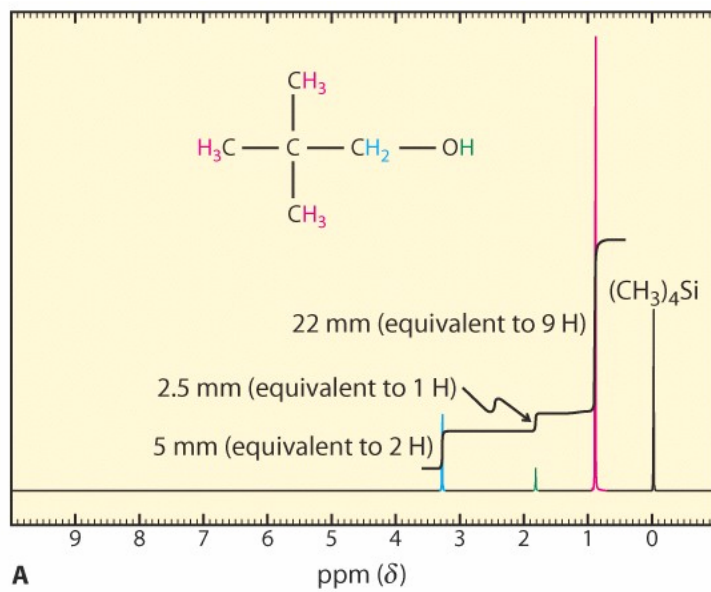
Pulzní sekvence



2D HETCOR

1-chlor-2-propanol





INTENSITA signálů v ^1H NMR spektrech

integrovaná plocha signálu odpovídající počtu chemicky ekvivalentních jader v tomto signálu (ne výška signálu !)

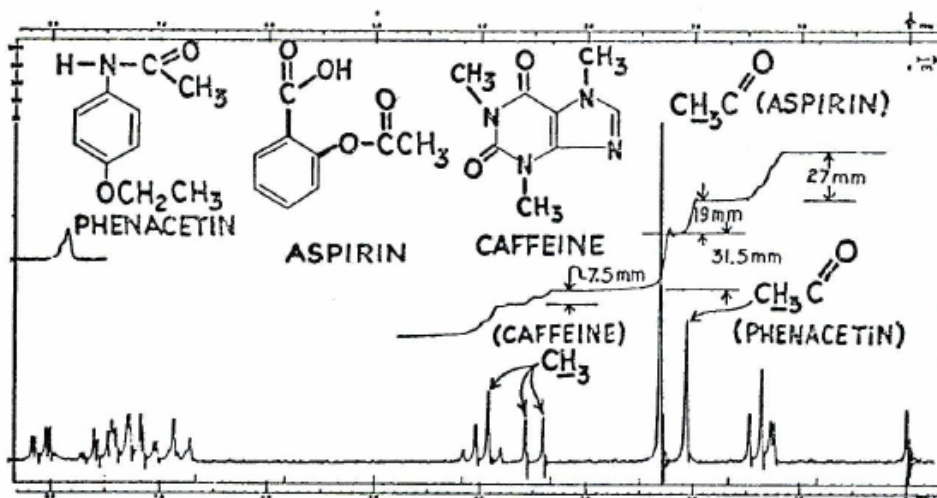
intenzita signálu je funkcí $f(c, T, I, \gamma, B_0, B_1)$

⇒ využití v kvantitativní analýze

$$(I_A \cdot M_A) / N_A : (I_B \cdot M_B) / N_B = w_A : w_B$$

kde
I = integrální intenzita signálu
M = molekulová hmotnost
N = počet ekvivalentních jader v signálu
w = váhový zlomek

^1H NMR kvantitativní analýza



SAMPLE: COMMERCIAL APC PREPARATION

100 Mg SAMPLE IN .4 cc CDCl₃

TEMP: 55°C

ANALYSIS: Mg/100 Mg SAMPLE

ASPIRIN	56.5 Mg
PHENACETIN	34.0 "
CAFFEINE	7.0 "

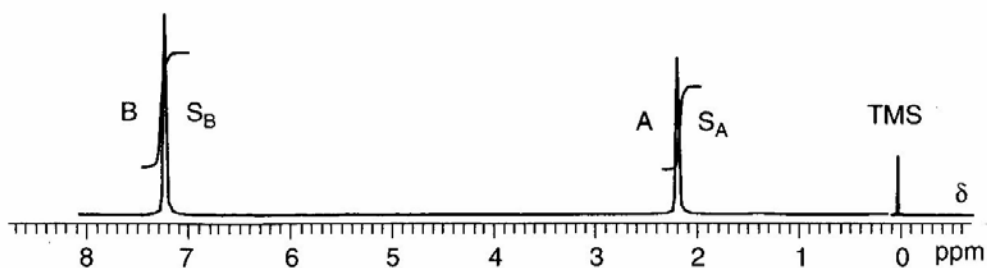


Figure 15.28 ^1H spectrum of a mixture of acetone (A) and benzene (B). If $S_A = 111$ and $S_B = 153$ (arbitrary units), then knowing that $M_A = 58$ and $M_B = 78$ g/mol, $C_A = 35\%$ and $C_B = 65\%$ total mass.

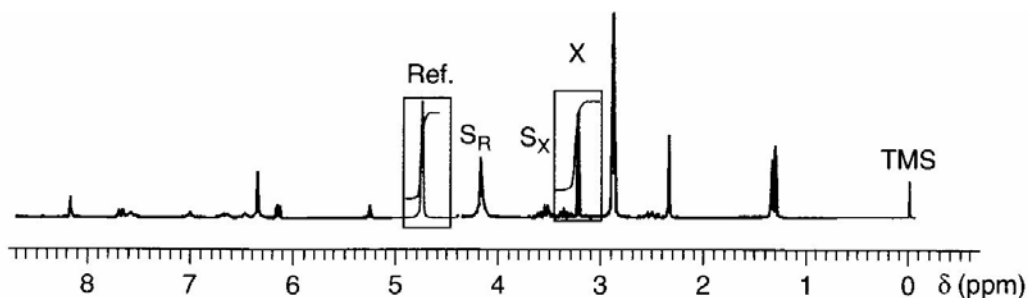


Figure 15.29 Scheme displaying a spectrum of a sample into which a reference compound R has been added. The signal X belongs to the compound to be measured and the signal S to the internal standard.

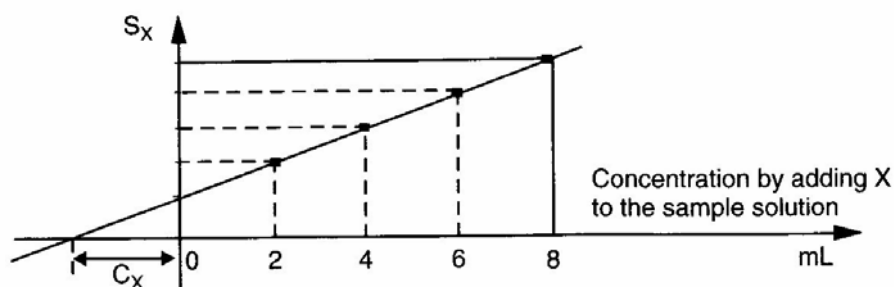


Figure 15.30 Graph obtained for the standard addition method. The unknown concentration corresponds to the abscissa segment between the origin of the axis and the intersection with the calibration curve.