



Strukturní chemie I

C9550



Nukleární magnetická rezonance

Radek MAREK 2010

1

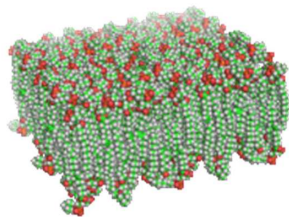


2D NMR spektroskopie

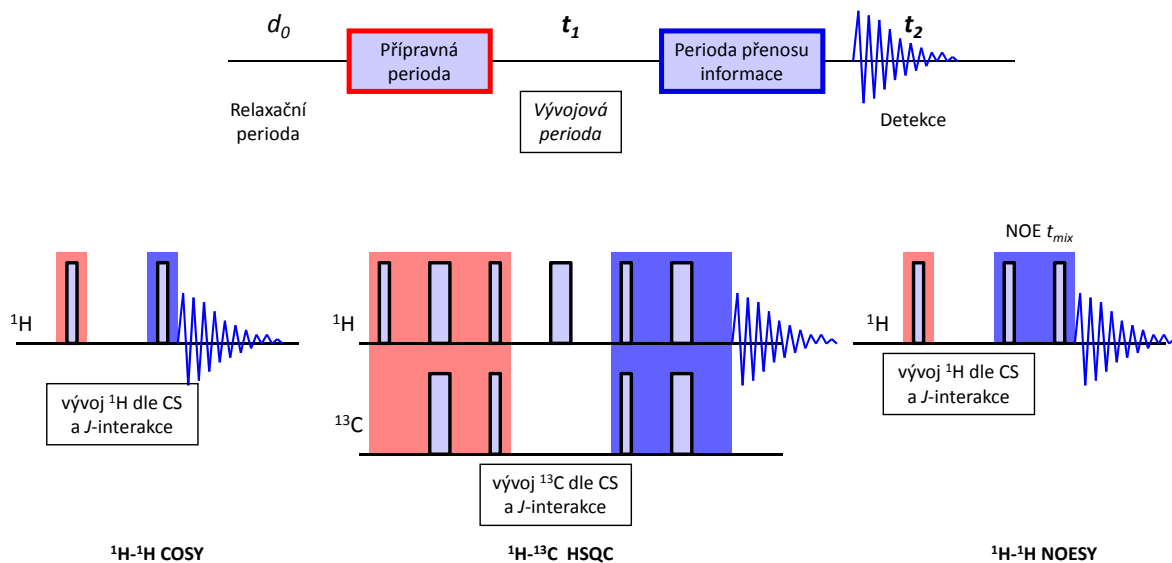


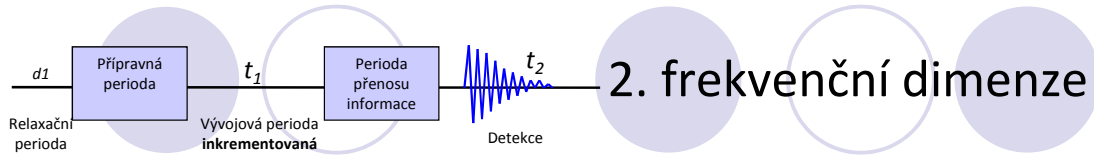
2

2D NMR - MOTIVACE



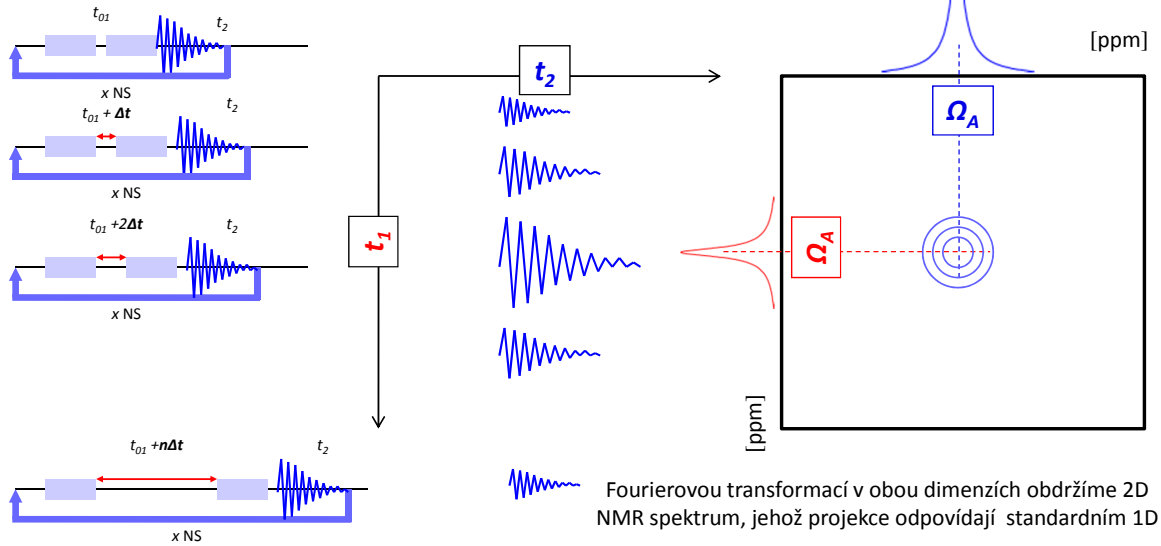
Obecné schéma 2D NMR experimentu



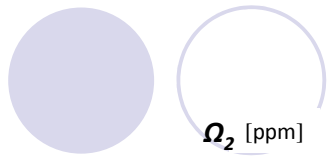


2. frekvenční dimenze

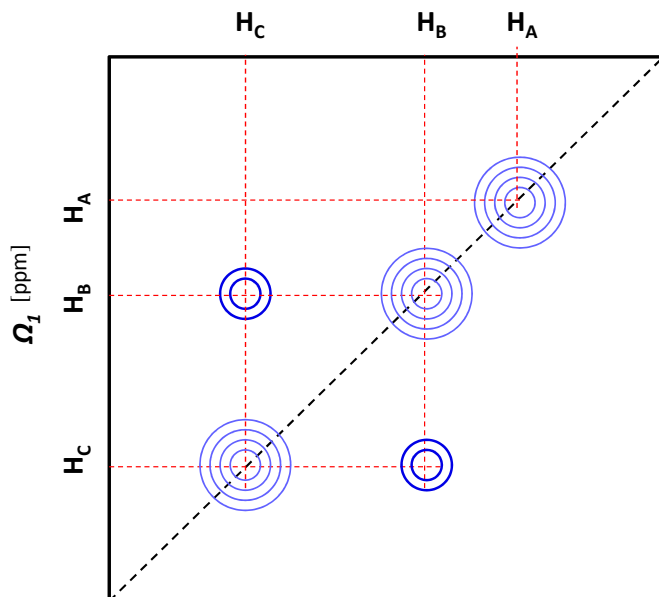
Inkrementace nepřímé časové domény t_1 má za následek amplitudovou popř. fázovou modulaci FIDu detekovaného během t_2



2D NMR spektroskopie



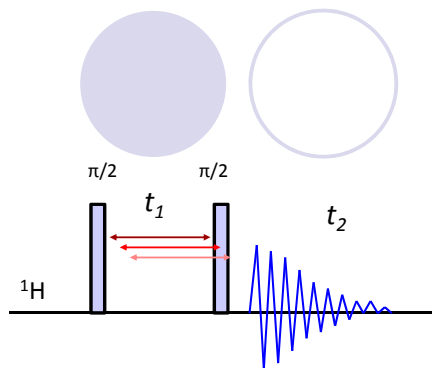
2D ¹H-¹H NMR spektrum



Vodíkový atom bez spin-spinové interakce se v 2D NMR spektru projeví přítomností **diagonálního signálu** – vývoj v obou časových dimenzích je modulován pouze vlastní rezonanční frekvencí – viz H_A .

Vzájemná korelace mezi interagujícími neekvivalentními jádry 1H (spin-spinová interakce) se navíc projeví přítomností **mimodiagonálních signálů (krospíků)** – signál jednoho protonu je v nepřímé dimenzi modulován rezonanční frekvencí druhého a naopak – viz H_B-H_C .

2D NMR spektroskopie

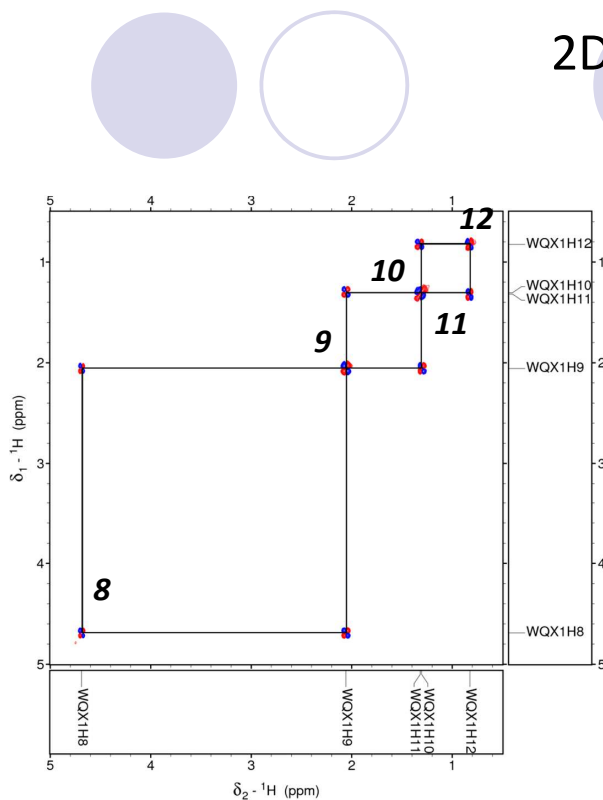


2D ^1H - ^1H NMR spektrum

COSY

Correlation Spectroscopy

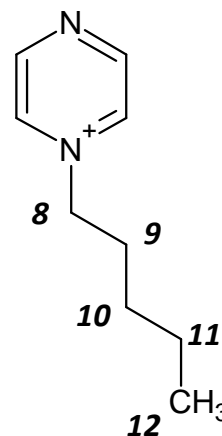
- Komunikace mezi jádry (vznik mimodiagonálního signálu) je zprostředkována nepřímou jadernou spin-spinovou interakcí (J -interakce).
- Během t_1 periody se protonové spiny vyvíjejí pod vlivem CS a J -couplingu, poté dojde aplikací RF pulzu ($\pi/2$) k přenosu polarizace – změna intenzity signálu jádra **1** je závislá na ω_S a J_{IS} a naopak. Takto modulovaná magnetizace je detekována během akvizice v přímé časové doméně (t_2).

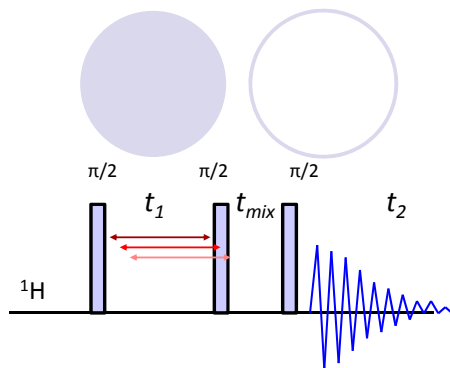


2D ^1H - ^1H NMR spektrum

COSY

Correlation Spectroscopy





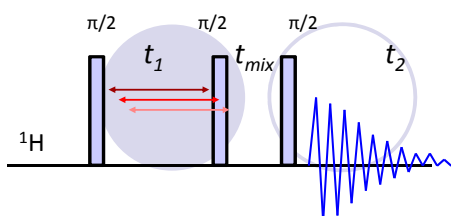
2D ^1H - ^1H NMR spektrum NOESY

Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

- Detekujeme prostorově blízká jádra ^1H na základě NOE.
- Během t_1 periody se protonové spiny vyvíjejí pod vlivem CS popř. J -couplingu, poté je takto označená magnetizace vrácena do longitudinálního (podélného) směru, v němž se během směřovacího času t_{mix} vyvíjí vlivem DD relaxace. Tímto efektem ovlivněná magnetizace je detekována během akvizice v přímé časové doméně.
- Z objemu krosníků v NOESY spektru lze semikvantitativně určit meziatomové vzdálenosti, během delších směšovacích časů nutných pro detekci interakce mezi vzdálenými jadrými působí rušivě efekt spinové difuze.

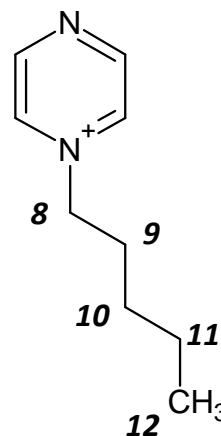
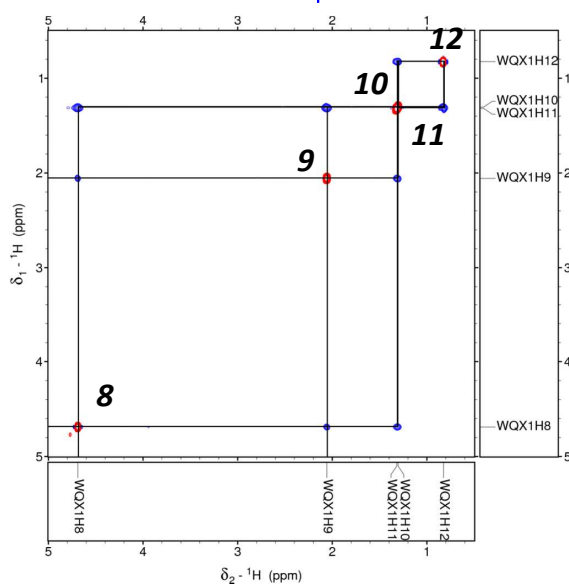
2D NMR spektroskopie

9



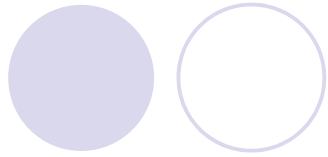
2D ^1H - ^1H NMR spektrum NOESY

Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

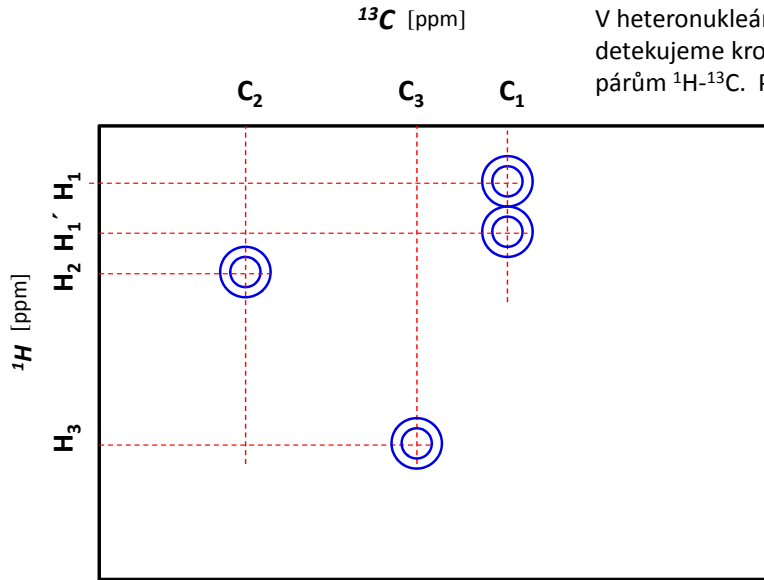


2D NMR spektroskopie

10

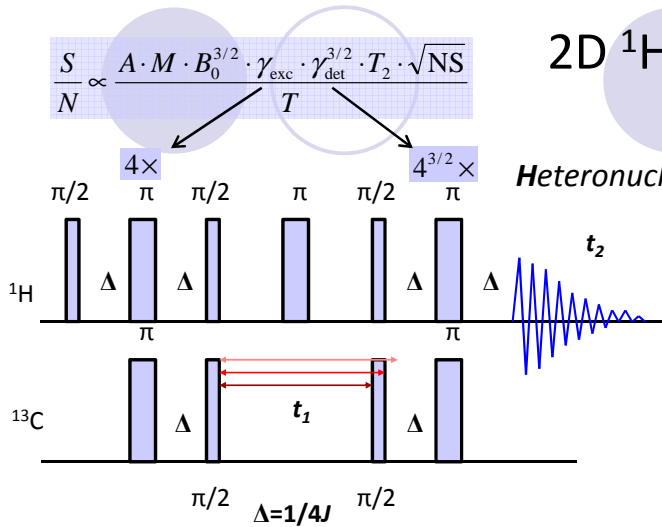


2D ¹H-¹³C NMR spektrum



V heteronukleárních korelačních spektrech detekujeme krosbíky odpovídající J -interagujícím párům ¹H-¹³C. Pulzní sekvence jsou optimalizovány

prodlévami ve spinovém echu podle velikosti interakční konstanty na jednovazběné popř. vícevazběné korelace. Např. sekundární uhlíky lze v ¹J optimalizovaném spektru odlišit díky dvěma krosbíkům – viz C₁.



2D ¹H-¹³C NMR spektrum

¹H-¹³C HSQC

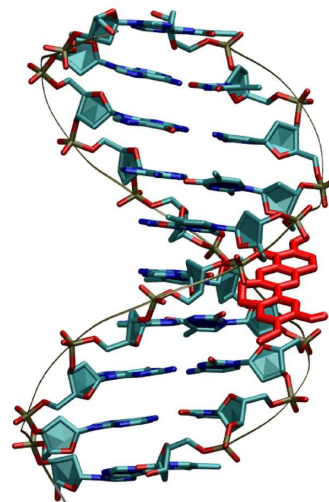
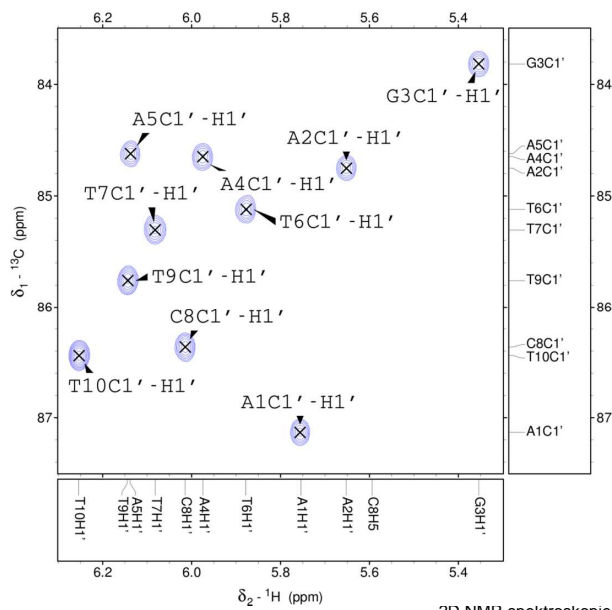
Heteronuclear Single Quantum Coherence

- Detekujeme korelace mezi přímo vázanými páry ¹H-¹³C .
- Během přípravného INEPT bloku dojde k vývoji antifázové magnetizace a přenosu na ¹³C spiny.
- V rámci t_1 periody se vyvíjí magnetizace vlivem CS ¹³C a takto označená se přenesou reverzním INEPTem zpět do ¹H spinového systému, kde se detekuje.
- Relativní zvýšení citlivosti vzhledem k experimentu přímo excitujícím i detekujícím ¹³C činí 32x.

2D ^1H - ^{13}C NMR spektrum

^1H - ^{13}C HSQC

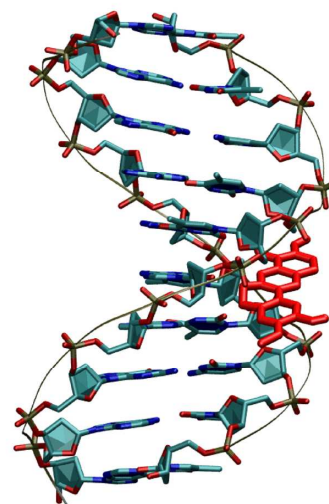
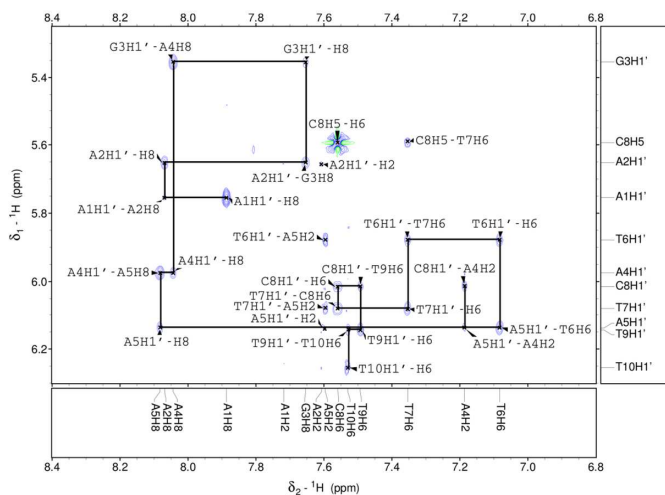
Heteronuclear Single Quantum Coherence



13

Shrnutí

$$\frac{S}{N} \propto \frac{A \cdot M \cdot B_0^{3/2} \cdot \gamma_{\text{exc}} \cdot \gamma_{\text{det}}^{3/2} \cdot T_2 \cdot \sqrt{NS}}{T}$$



14