

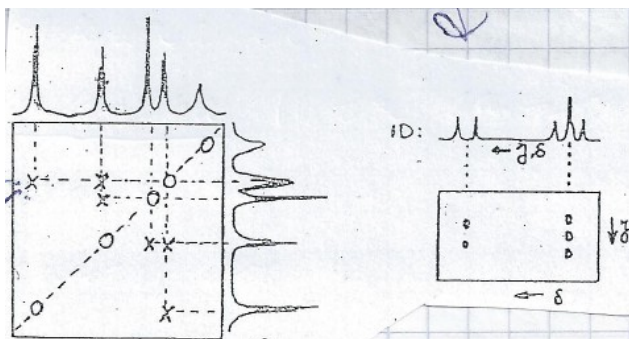
# Jednodimenziální a dvoudimenziální pulzní NMR – koncepce, základní pulsní sekvence.

## Problémy 1D spektroskopie NMR

- Spektrum je složité i pro relativně jednoduché struktury.
- Pro určení, které jádro je vázané s kterým lze použít dekapling, ale je to pracné (nutno postupně pro každý proton v molekule zvlášť) a obtížné při větším počtu dekaplovat selektivně jen jeden.

### Co by pomohlo?

- Graf – spektrum, které ukazuje najednou korelace mezi jádry (korelační diagram) obr. vlevo.
- Postup, pomocí kterého jsou multiplety dané J-vazbou rozlišeny pro jednotlivé chemické posuvy – obr. vpravo.



## 2D spektroskopie NMR

### Princip:

Principem 2D spektroskopie je dvoudimenzionální Fourierova transformace:

- Měří se průběh signálu NMR v časovém intervalu  $t_2$  s parametrem zvolené pulsní sekvence  $t_1$  (obvykle časová prodleva).

=>

- Signál ( $t_2, t_1$ ).

Fourierova transformace podle  $t_2$  =>

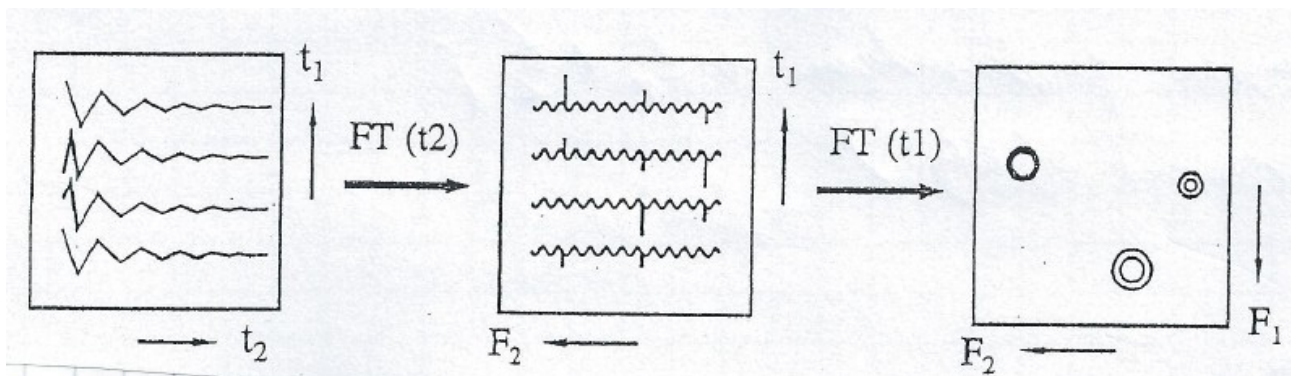
- Spousta spekter s parametrem  $t_1$ .

Parametr  $t_1$  se postupně mění (pro každou hodnotu  $t_1$  spektrum) =>

- Interferogram ( $\omega_2, t_1$ ).

Další Fourierova transformace podle  $t_1$  =>

- 2D spektrum ( $\omega_2, \omega_1$ ).



2D spektrum je tedy funkce 2 proměnných, kde význam  $\omega_1$  závisí na zvolené pulzní sekvenci.

Znázornění 2D spektra:

- projekce
- vrstevnicové – nejčastější.

2D sekvencí je velký počet, mají ale vždy něco společného:

#### Obecné časové schéma

- Perioda přípravná: obvykle časová prodleva, eventuálně dekapling a pulz (více pulzů) definující nerovnovážný stav.
- Perioda vývojová: obsahuje prodlevu  $t_1$  (inkrement  $\Delta t_1$ ), pulzy, spojitě ozařování, ... Stav na konci závisí na  $t_1$ .
- (Perioda směšovací): Vyskytuje se pouze u korelačních spekter. Obsahuje směšovací pulz (více pulzů) – tak, aby vývoj systému ( $t_1$ ) vhodně poznamenal měřený systém ( $t_2$ ).
- Perioda detekční: časový interval, kdy nabíráme data. Tento časový interval zůstává konstantní.

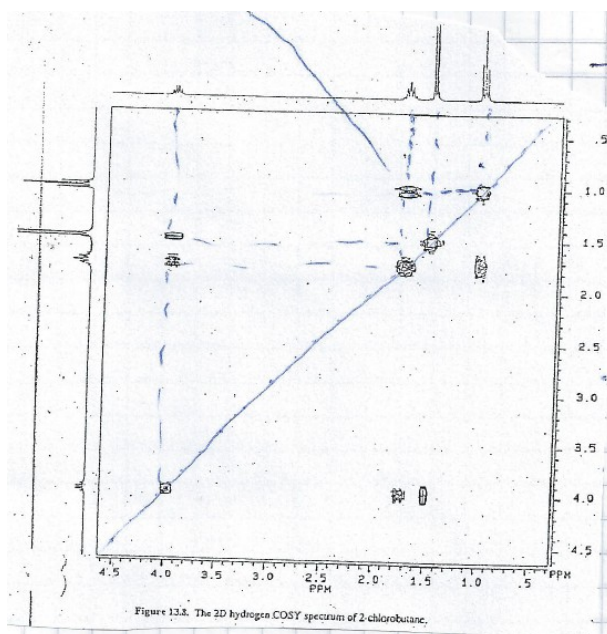
#### Dělení spekter:

- homonukleární
- heteronukleární
- korelovaná – obsahují směšovací interval zprostředkující vliv systému, který se vyvíjel v době  $t_1$  na systém měřený v  $t_2$ . Korelovaná spektra umožňují najít, mezi kterými jádry (jejich čarami) je určitá interakce.
- rozlišená – bez směšovacího intervalu, měřený systém je vystaven různým podmínkám v  $t_1$ ,  $t_2$ . Tato spektra umožňují separovat dva různé efekty.

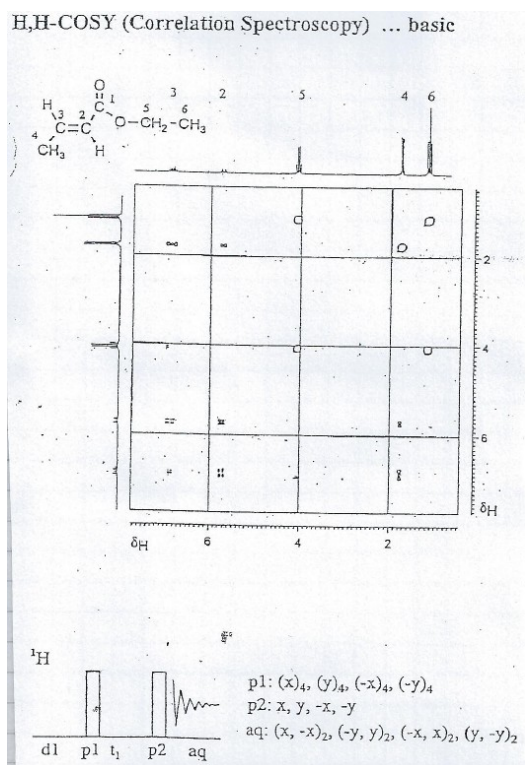
### Základní 2D spektra

## COSY spektrum

- Korelační spektroskopie.
- Technika založená na přenosu polarizace uskutečněného prostřednictvím J-vazby (nezávisí na relaxačních procesech, využívá se metody koherentního přenosu polarizace – oproti NOESY).
- Sekvence obsahuje dva  $90^\circ$  pulzy oddělené časovou prodlevou, kterou měníme a děláme přes ni druhou Fourierovu transformaci.

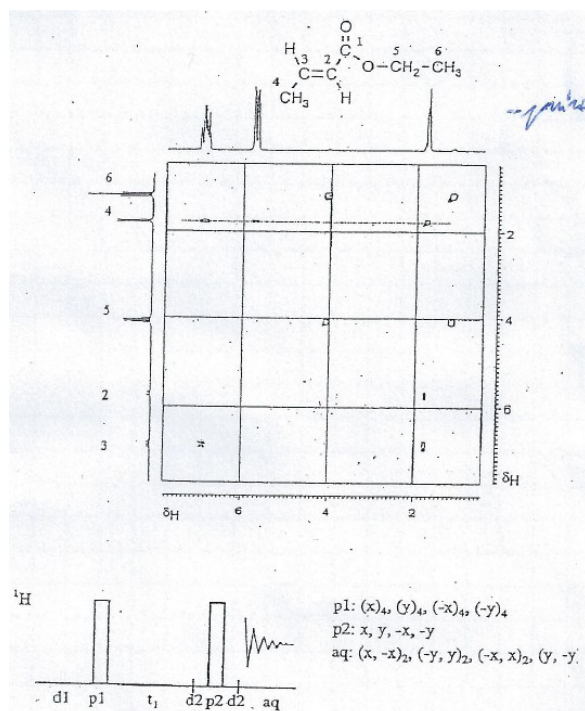


Píky na diagonále nepřinášejí novou informaci – na diagonále je 1D spektrum. Důležité jsou mimo-diagonální píky – tzv. „crosspíky“. Ty ukazují jádra, která mezi sebou mají J-vazbu.

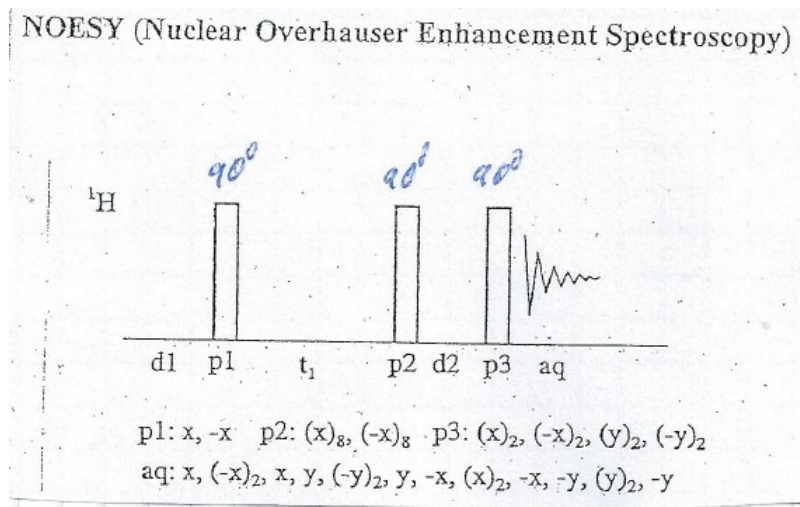


## Long Range COSY

- Sleduje interakci přes více vazeb.

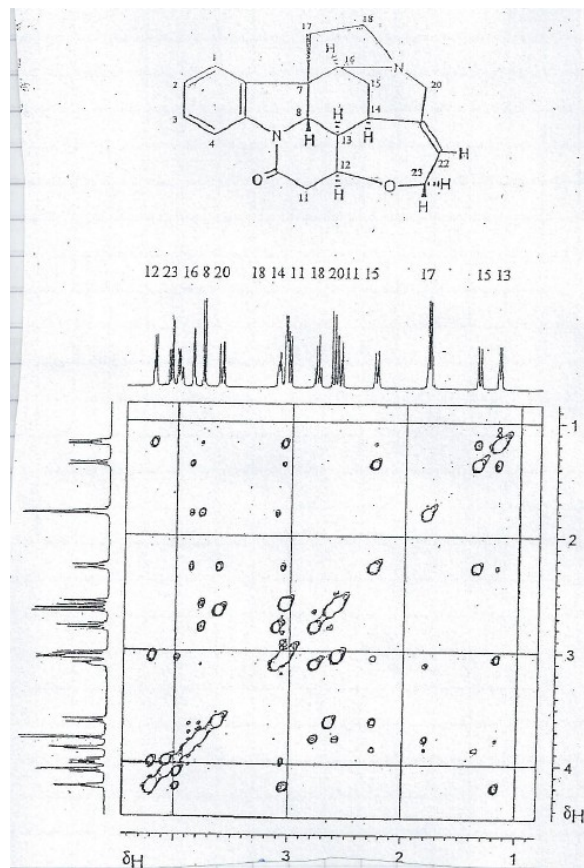


## NOESY spektrum



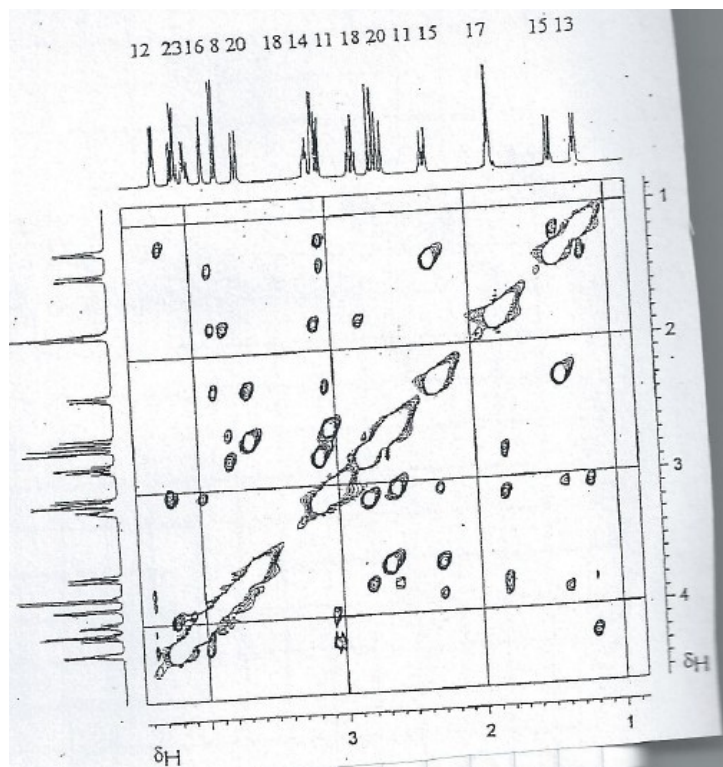
Úkolem p1 a p2 je narušit populaci tak, abychom poznali vliv relaxačních procesů (NOE efektu).

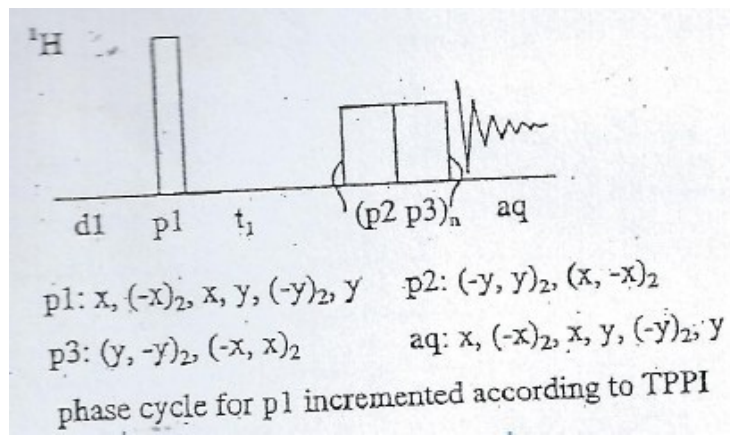
Ve spektru najdeme stejné krosníky jako v COSY spektru. Tyto krosníky nám tedy nepřinesou novou informaci. Najdeme zde ale i krosníky, které v COSY spektru nejsou. Tyto krosníky pocházejí z relaxačních procesů (NOE efektu) a vypovídají tedy o prostorové blízkosti jader.



### ROESY spektrum

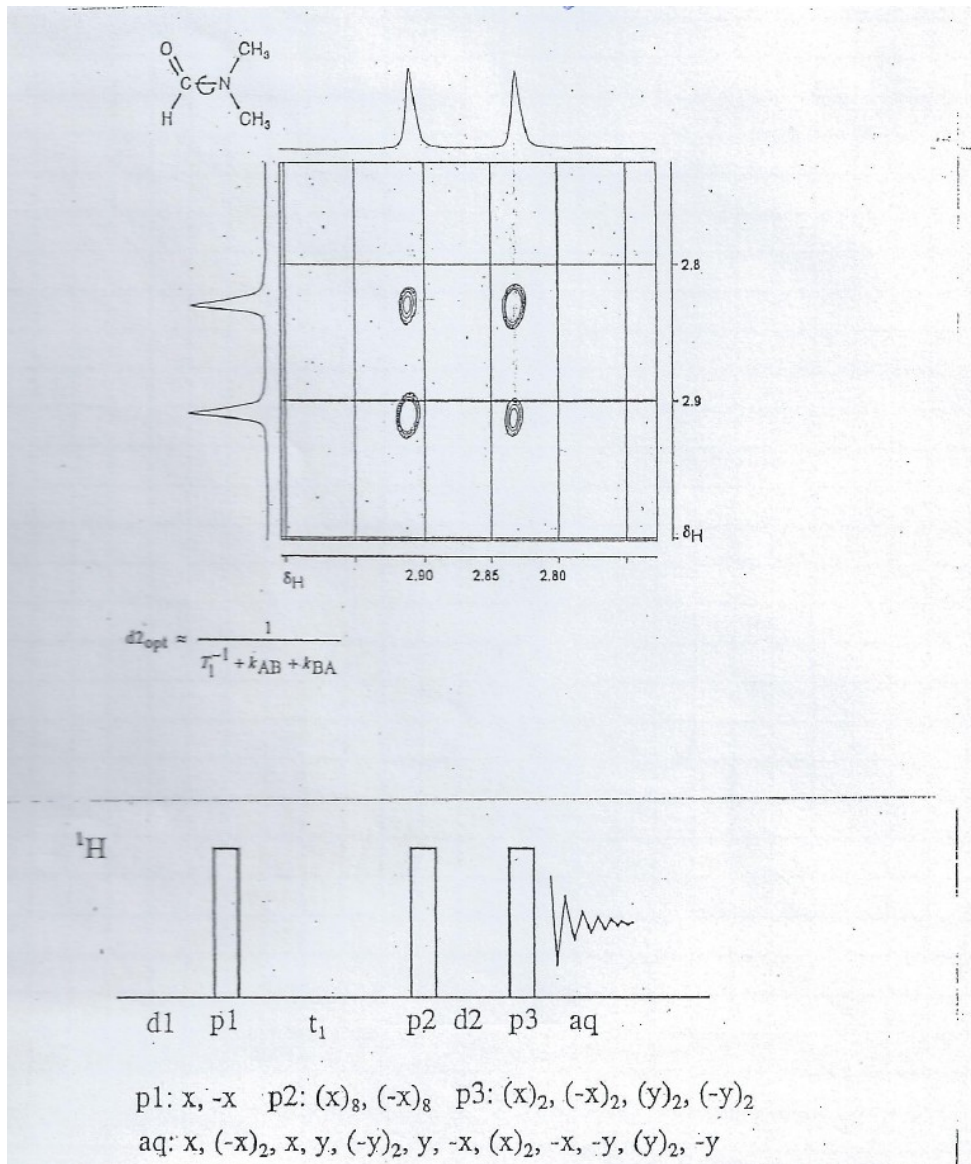
- Tento experiment zařídí, že všechny NOE signály jsou v něm kladné (NOE může být záporný).





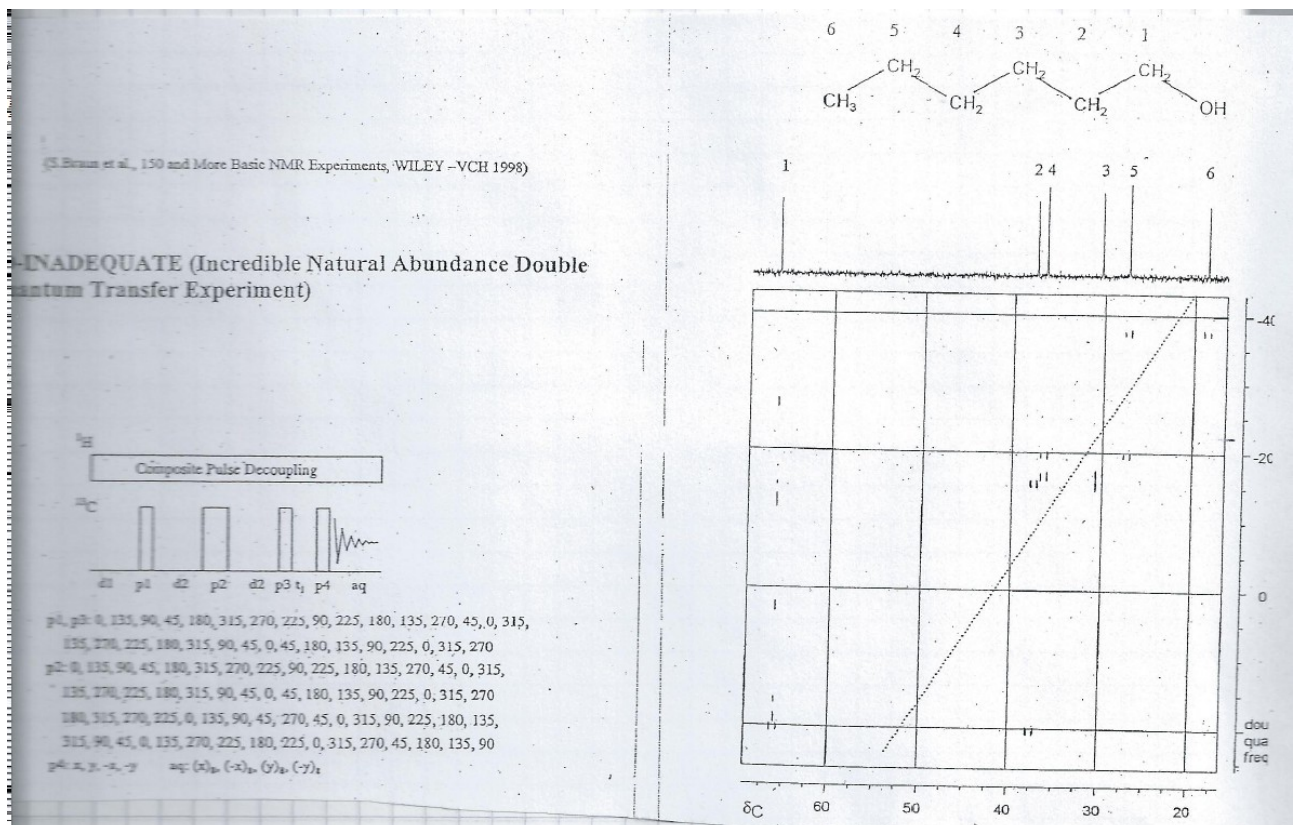
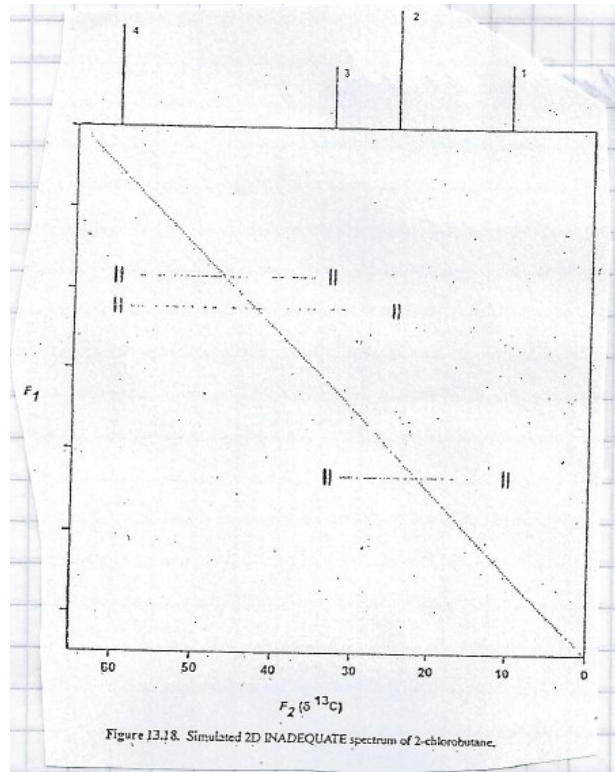
### EXCY spektrum

- Tento experiment slouží k identifikaci jader, které podléhají chemické výměně.



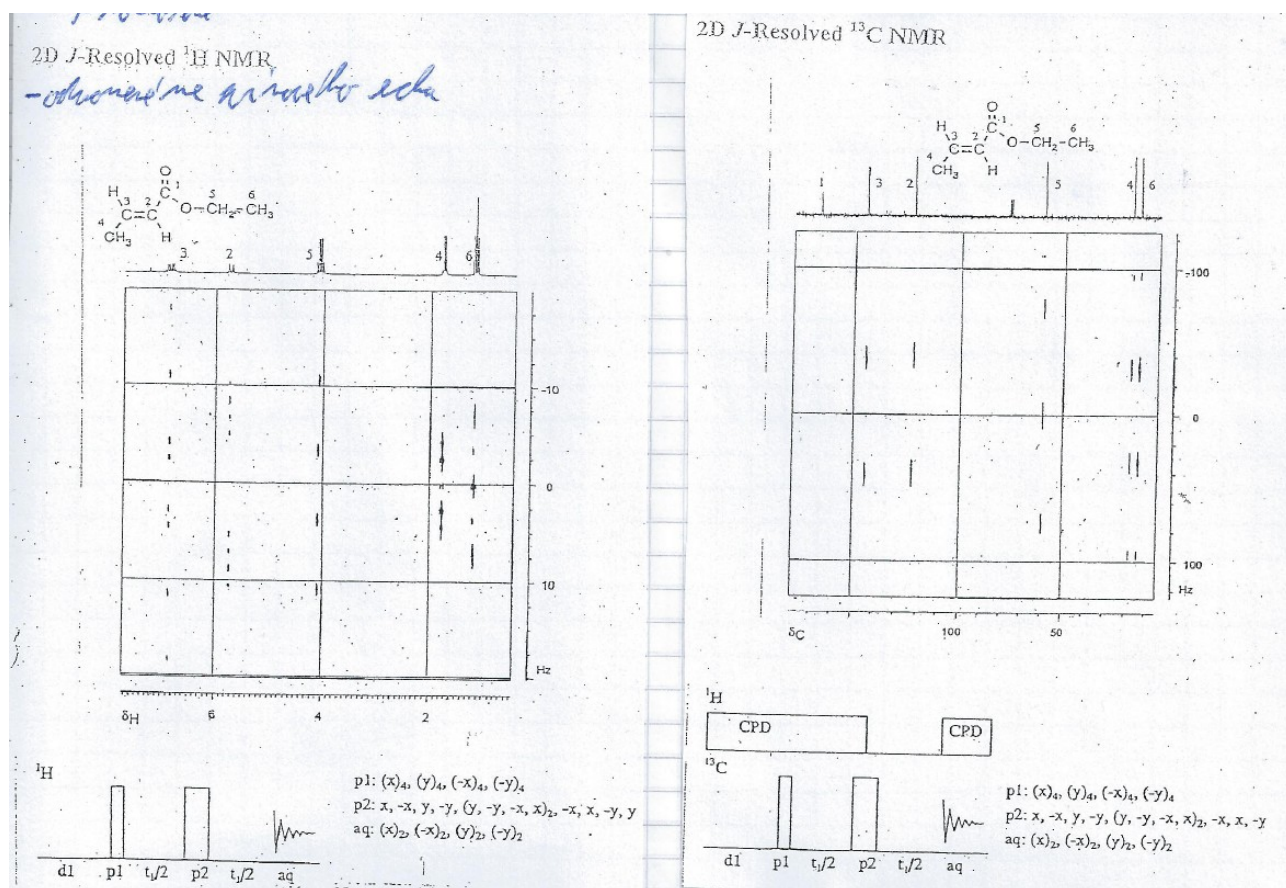
## INADEQUATE spektrum

- Ukazuje korelace mezi  $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ .
- Umožňuje se vypořádat s problémem kvarterních uhlíků.
- Odstraní vše co není dáno interakcí  $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ .

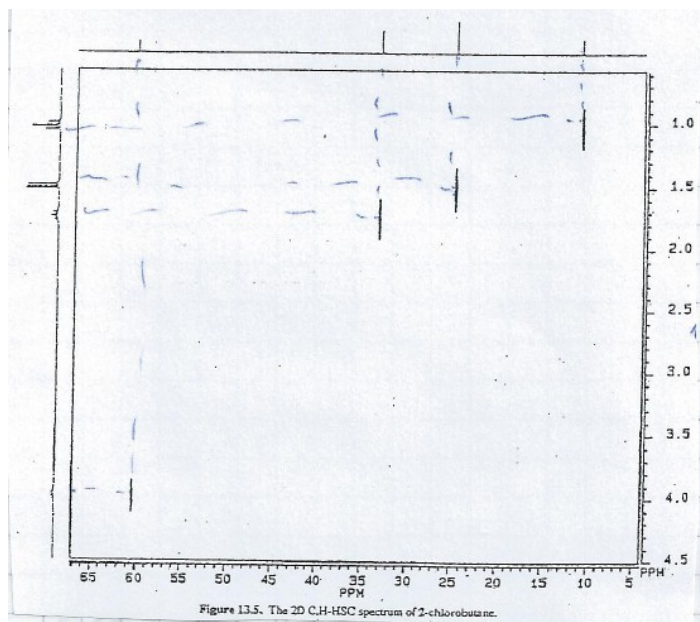


## Další spektra:

2D J rozlišené spektrum:



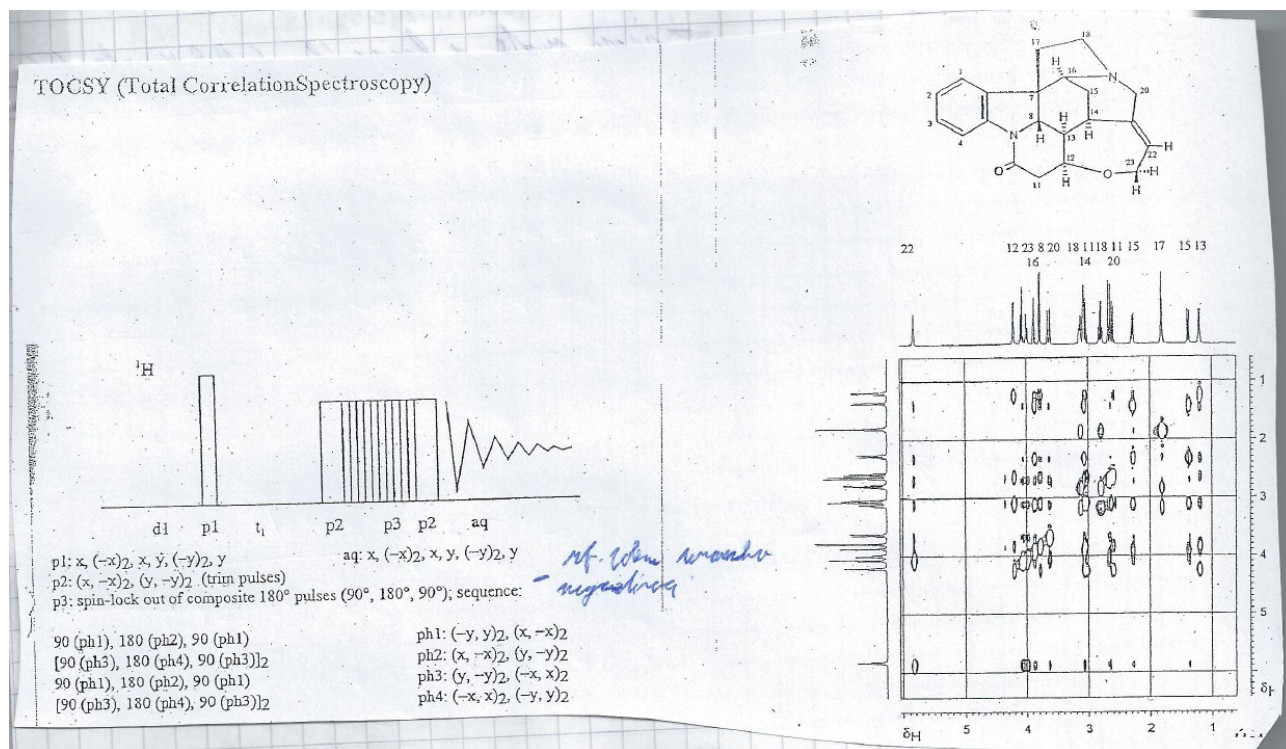
2D heteronukleárně korelované spektrum:



Na ose x je chemický posun uhlíku, na ose y je chemický posun vodíku.



## TOCSY spektrum:



## Literatura

[1] Poznámky z přednášky prof. Štěpánkové.

[2] V. Prosser a kol. : *Experimentální metody biofyziky*, ACADEMIA, Praha, 1989