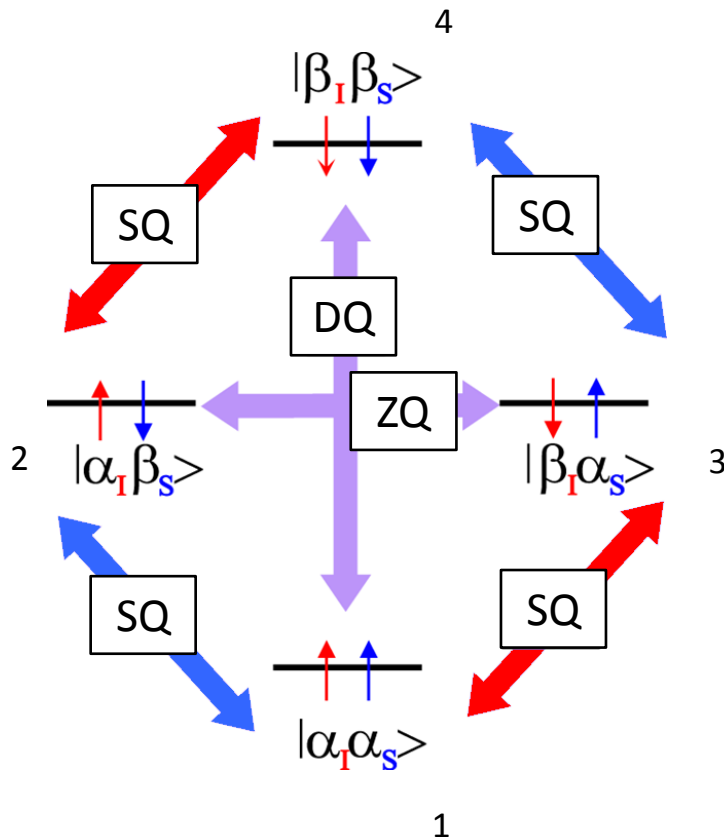


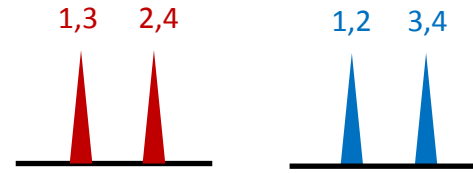
Nukleární magnetická rezonance

Inverzní experimenty

Koherence



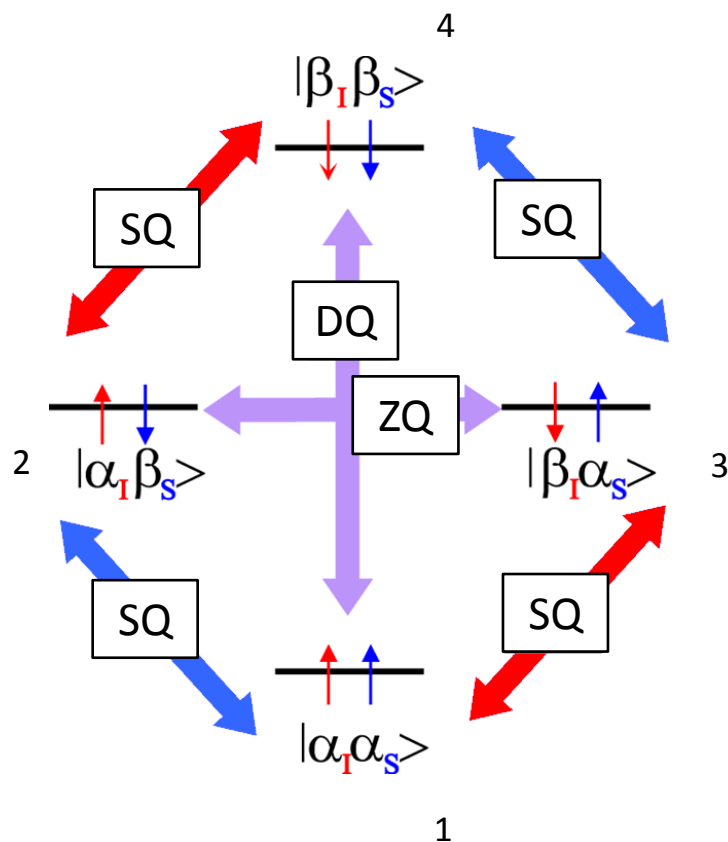
- zobecnění transversální (příčné) magnetizace
- vytvoření příčné magnetizace – 90° pulz na systém v rovnovážném stavu



- přechody – jednokvantové (single-quantum)
- změna magn. kvantového čísla o 1
- magnetizace spojené s každým proto jednokvantová koherence (single-quantum coherence), řád koherence, p, 1

- SQ koherence je tedy konvenční příčná magnetizace detekována během NMR experimentu, protože generuje napětí v NMR cívce

Vícekvantová koherence



- systém ve stavu $\alpha\alpha$ se nedá konvertovat do stavu $\beta\beta$ jedním RF pulzem
- potřebujeme dva pulzy, např:
 - selektivní pro 1-2 $\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta$
 - vytvoření SQ pro tento přechod
 - selektivní pro 2-4 $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$
 - část původně spojená s přechodem 1-2
 - $\alpha\alpha \rightarrow \beta\beta$

přechod 1-2 je řízen frekvencí jednoho jádra (S)
 přechod 2-4 je řízen frekvencí druhého jádra (I)

Měřitelné pouze SQ, ostatní negenerují magnetizaci – proč ??

Vícekvantová koherence

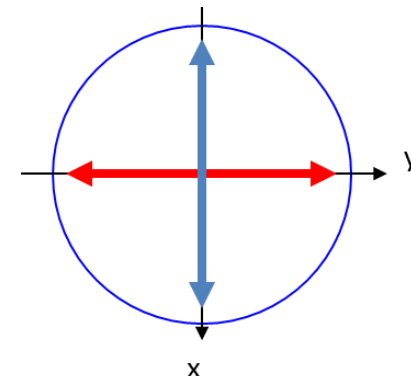
Vývoj – např. páry antifázových vektorů

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

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

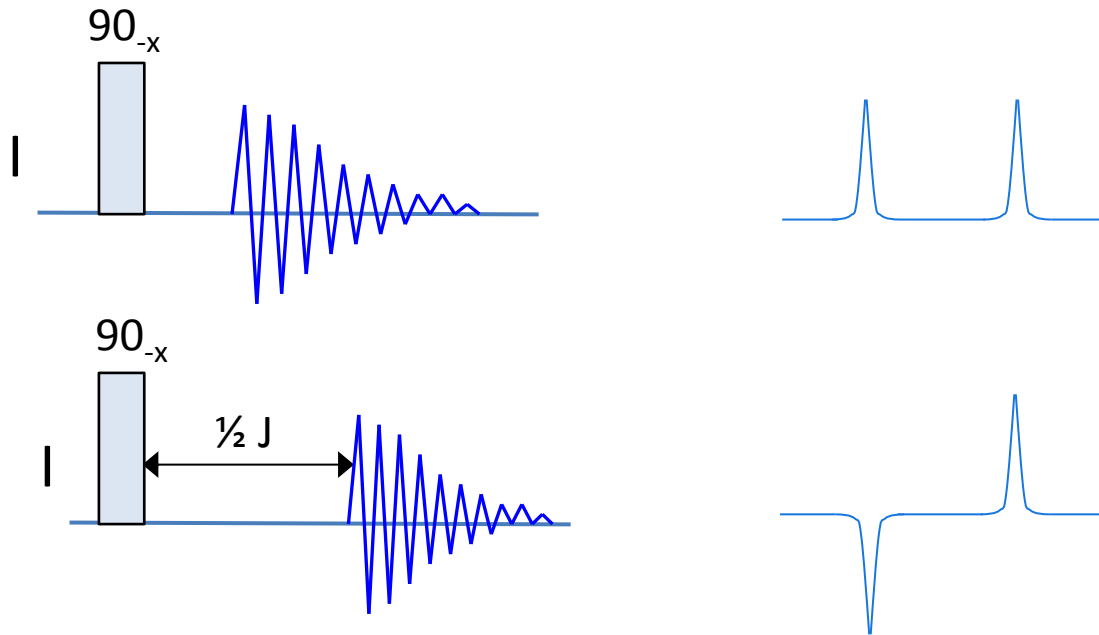
$$\text{ZQ: } \omega_I - \omega_S$$

- 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

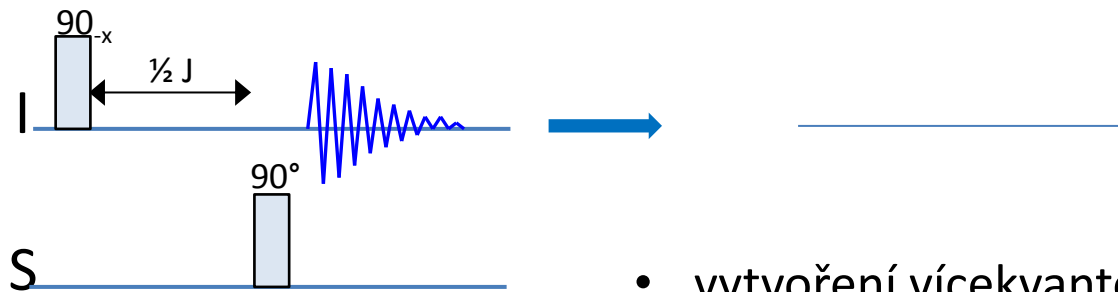
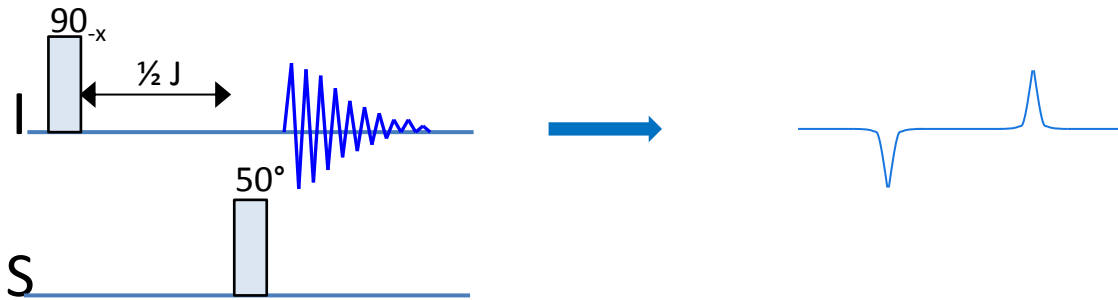


Existence těchto stavů je detekována nepřímo po konverzi na jednokvantovou magnetizaci před detekcí

Inverzní kalibrace pulzů

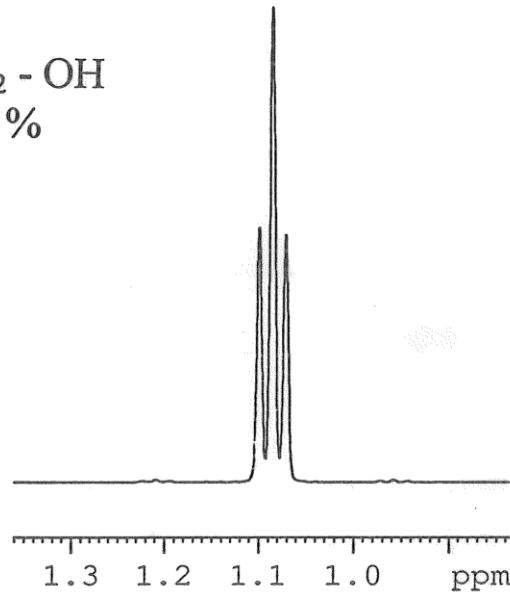
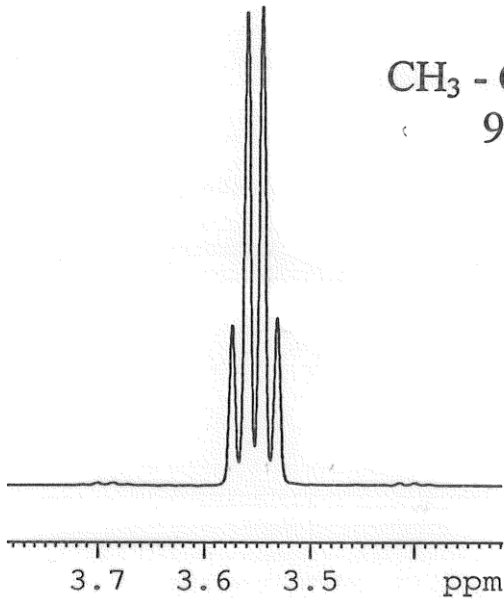


Inverzní kalibrace pulzů



- vytvoření vícekvantové koherence – ztráta signálu

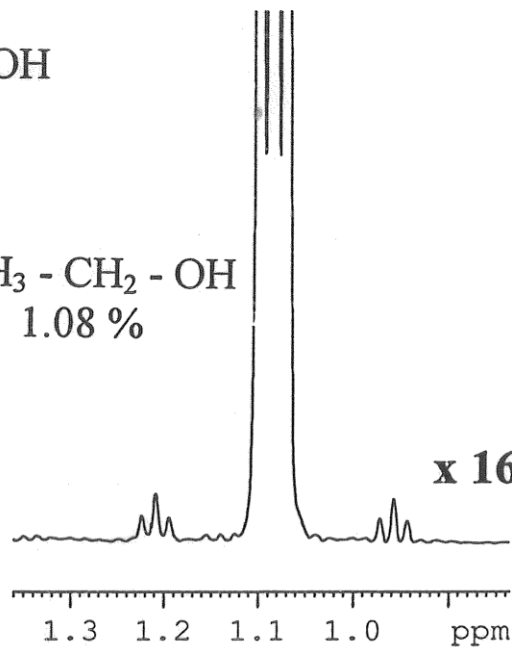
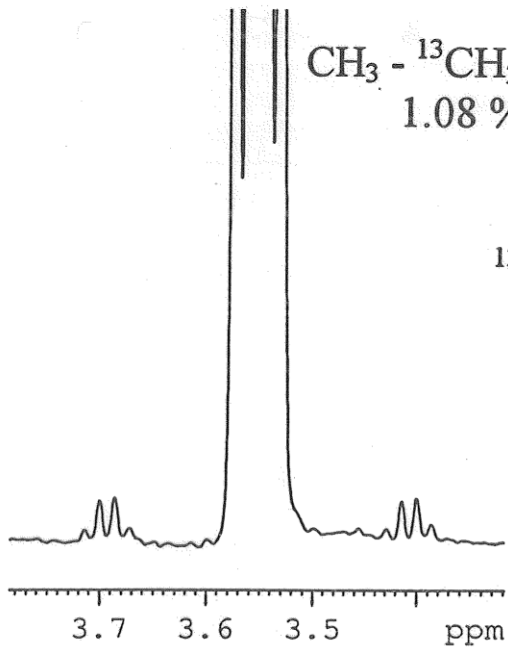
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
97.8 %



interakční konstanty $^1\text{H}-^1\text{H}$

$\text{CH}_3 - ^{13}\text{CH}_2 - \text{OH}$
1.08 %

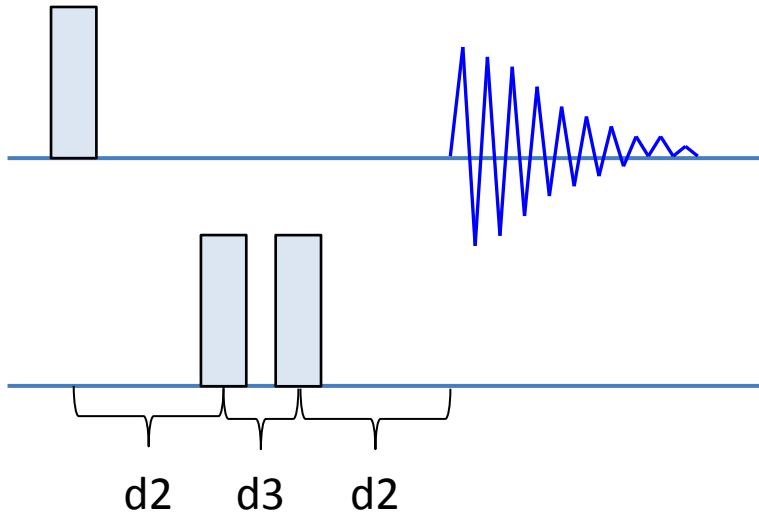
$^{13}\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
1.08 %



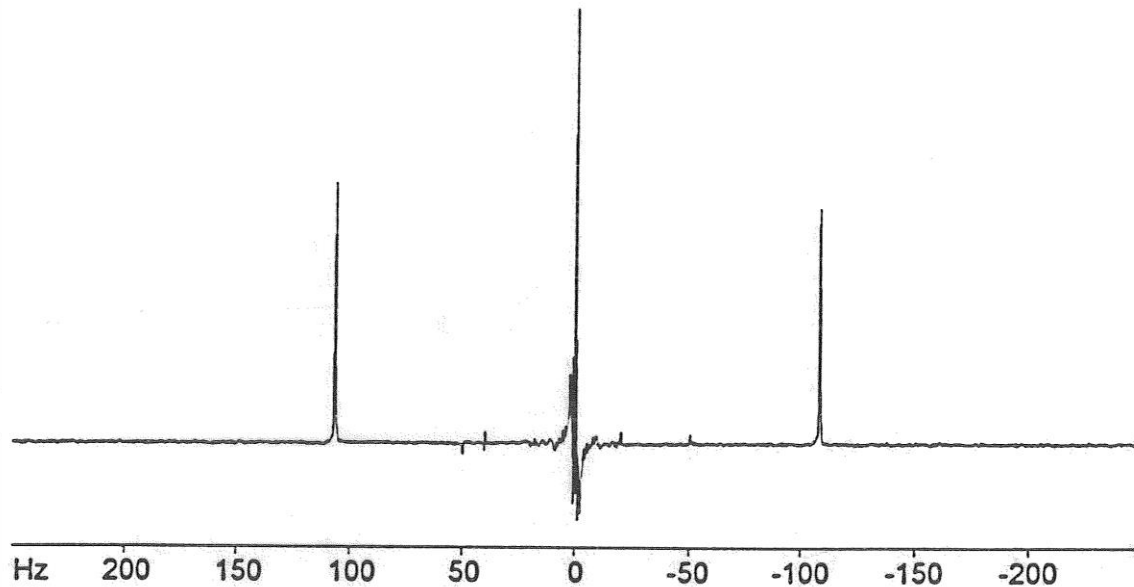
x 16

interakční konstanty $^1\text{H}-^{13}\text{C}$

Heteronukleární dvoukvantový filtr



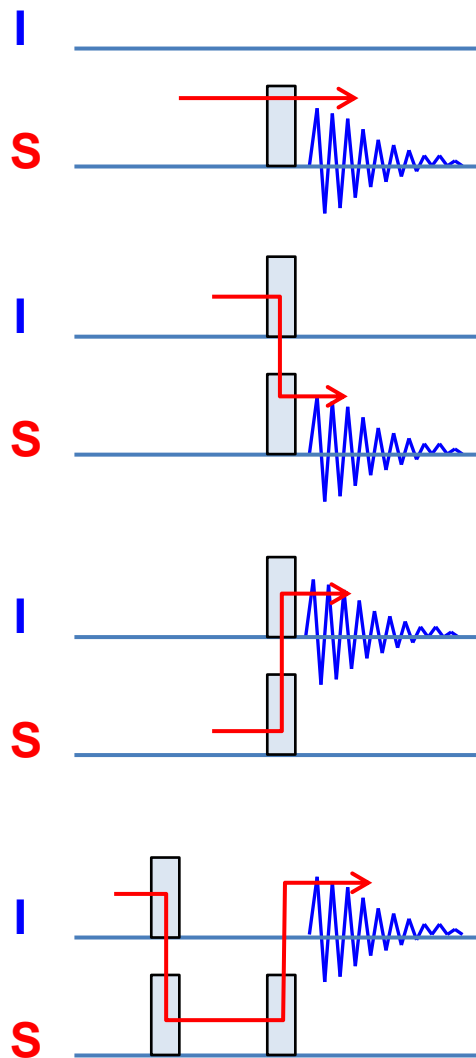
- $d2 = 1/2J \Rightarrow$ dvoukvantová koherence



Citlivost - NMR experiment

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

- M ...počet molekul v aktivním objemu
- A ...výskyt aktivního izotopu
- T ...teplota
- B_0 ...magnetická indukce vnějšího statického pole
- T_2^* ...efektivní transverzální relaxační čas
- NS ...počet skenů
- $\gamma_{exc/det}$...magnetogyrická konstanta excitovaného/detekovaného jádra



jádro S:

^{13}C

^{15}N

normal
NMR

1

1

INEPT

4

10

rev.
INEPT

8

31,6

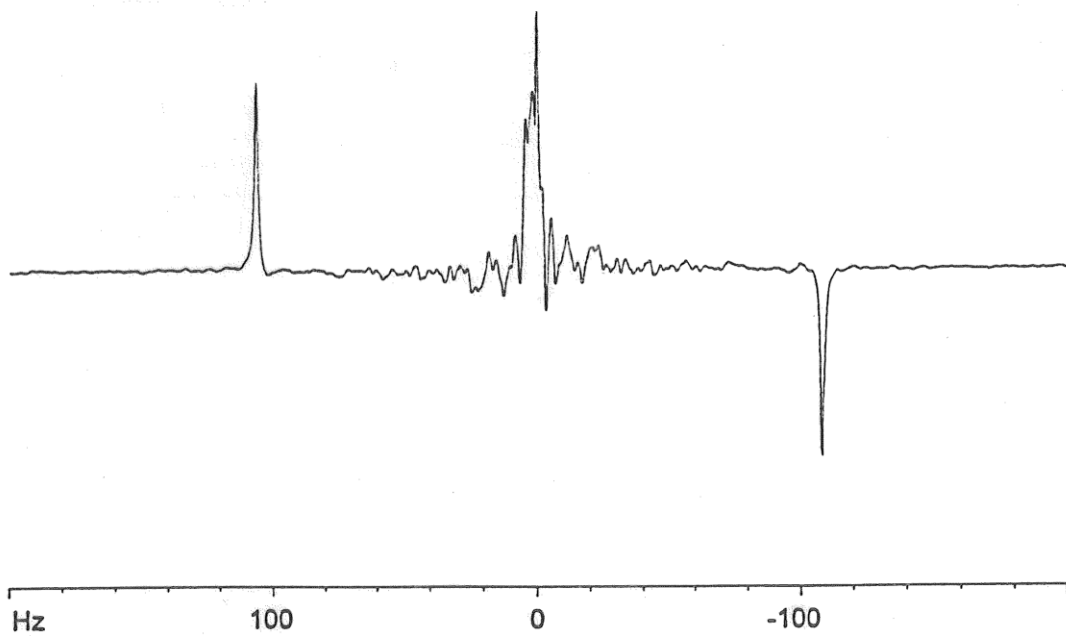
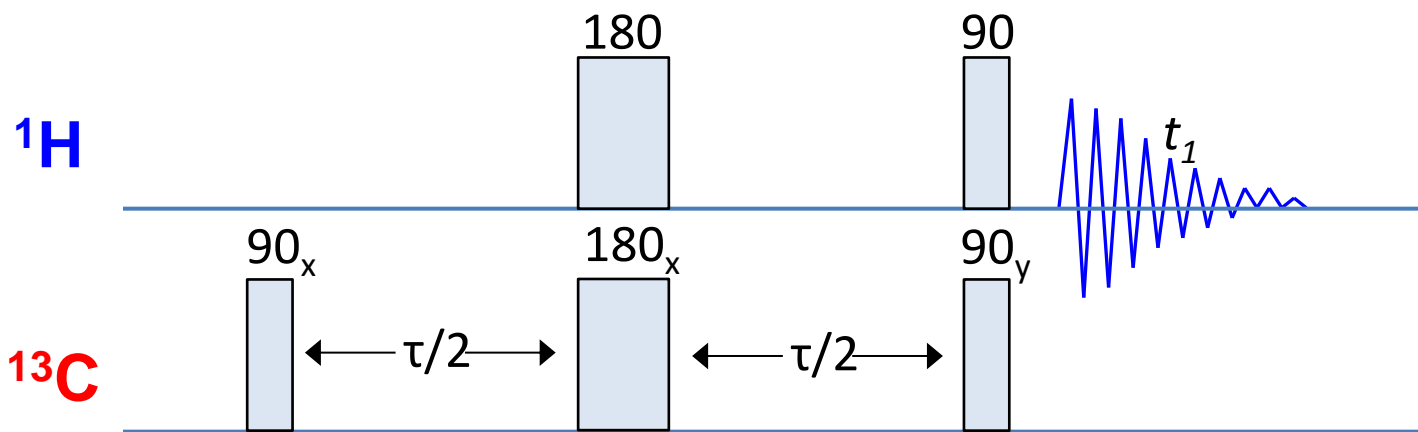
H->C->H

32

306

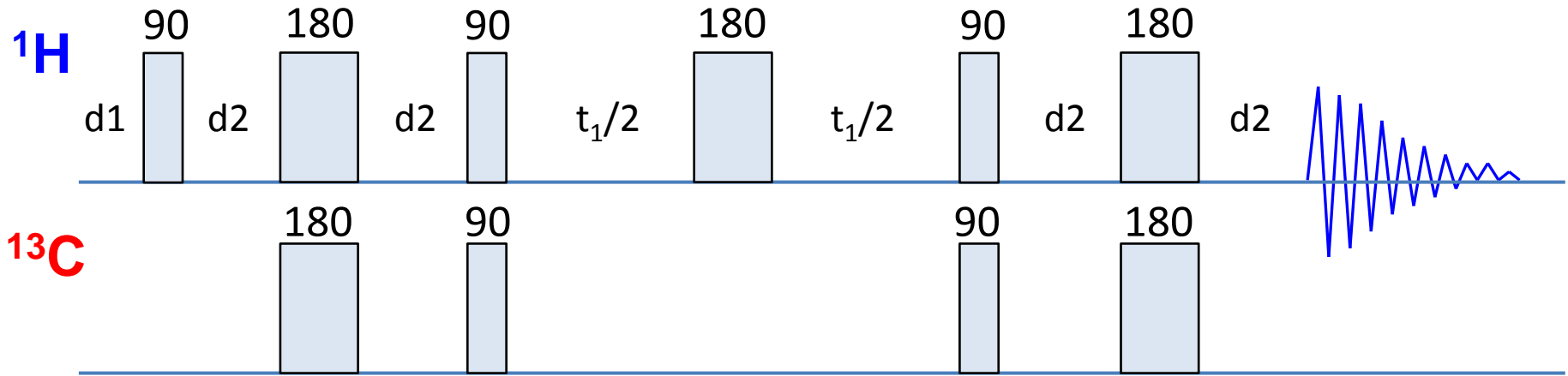
- zvýšení γ_{exc} a γ_{det} – princip INEPTu ($I_{\text{det}} \rightarrow S_{\text{exc}}$)
- reverzní INEPT: $S_{\text{exc}} \rightarrow I_{\text{det}}$
- $I_{\text{exc}} \rightarrow S \rightarrow I_{\text{det}}$

Reverzní INEPT

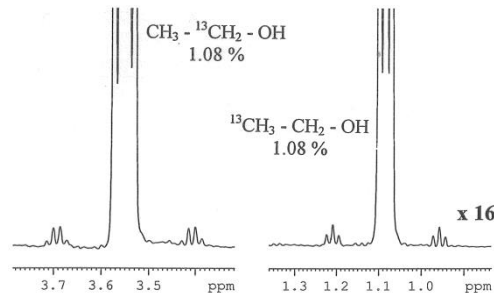


HSQC experiment

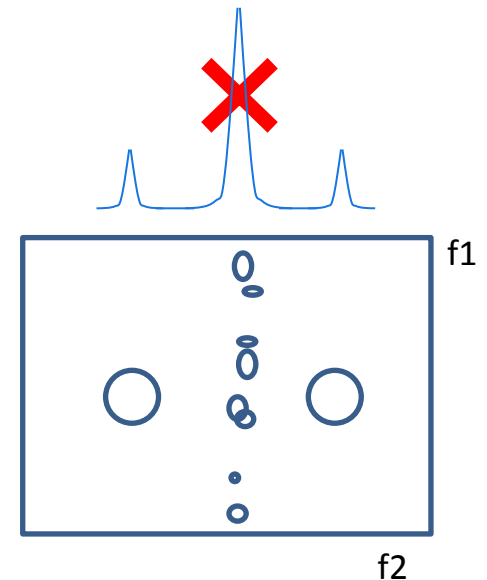
Heteronuclear Single Quantum Coherence

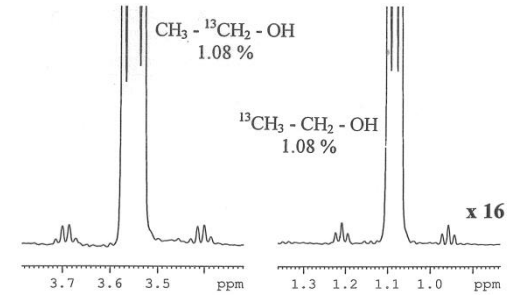
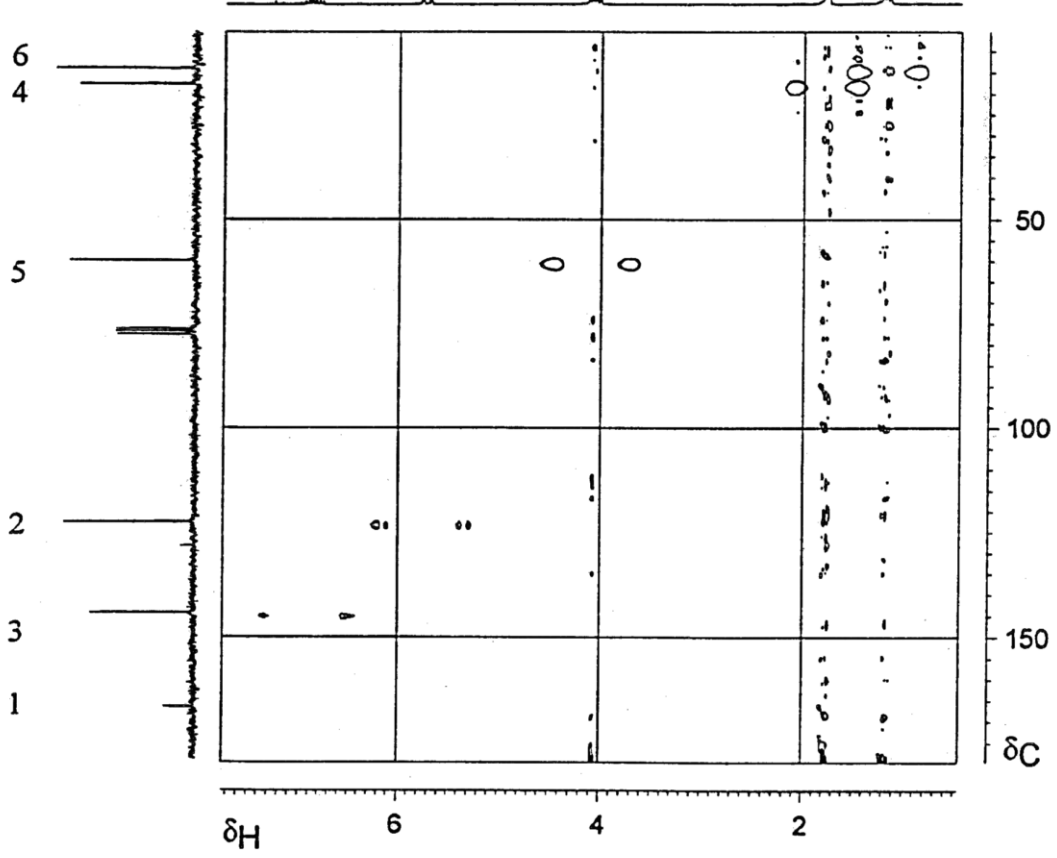
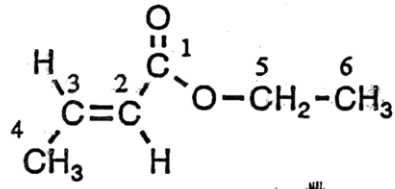
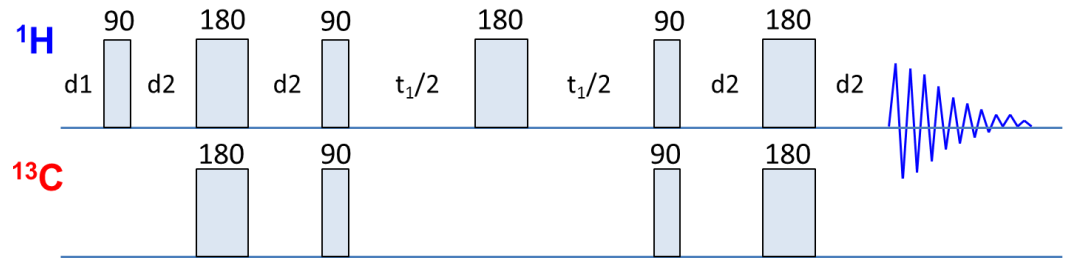


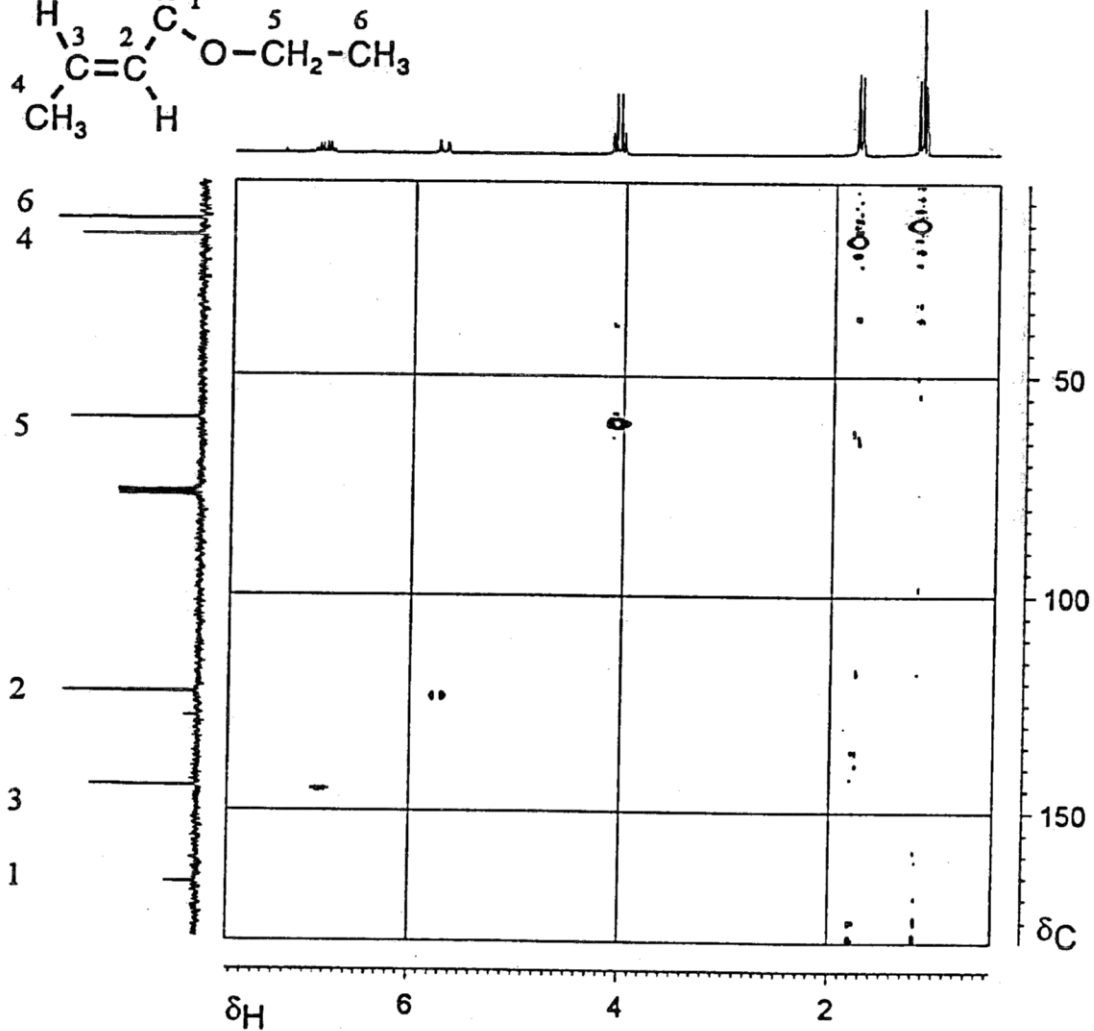
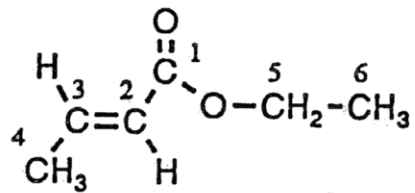
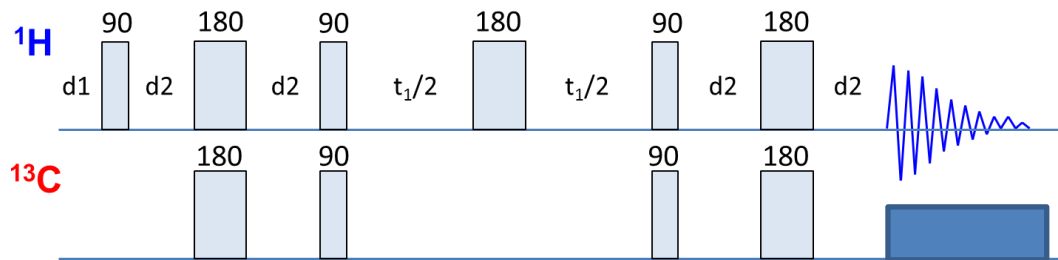
- dvě INEPT sekvence oddělené 180° pulzem
- inkrementační perioda t_1
- $d2 = 1/2J$



bez dekaplingu

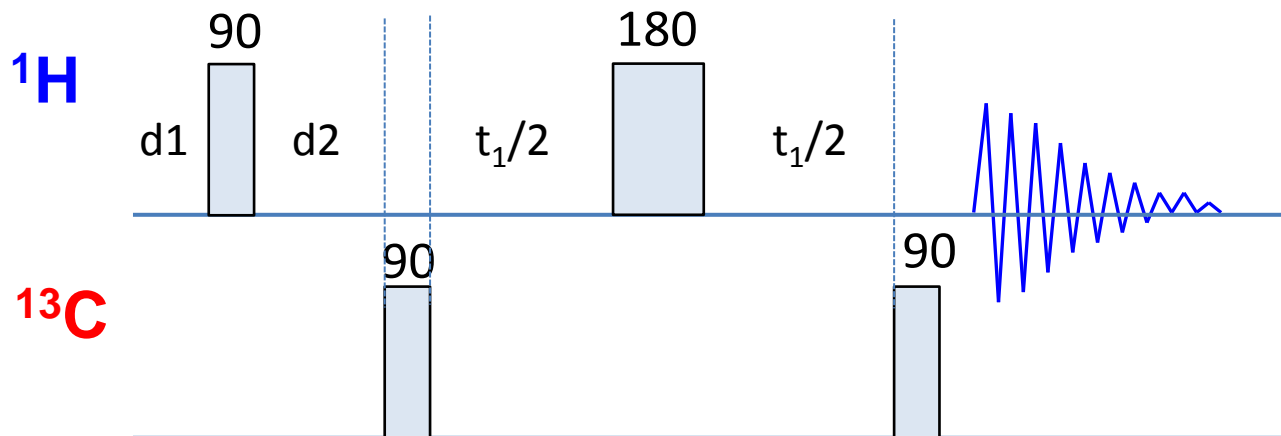




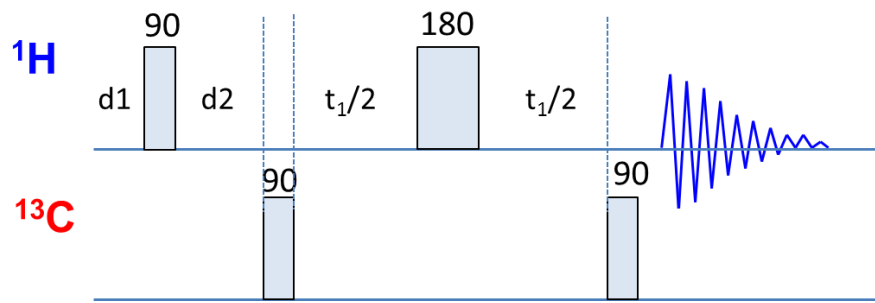
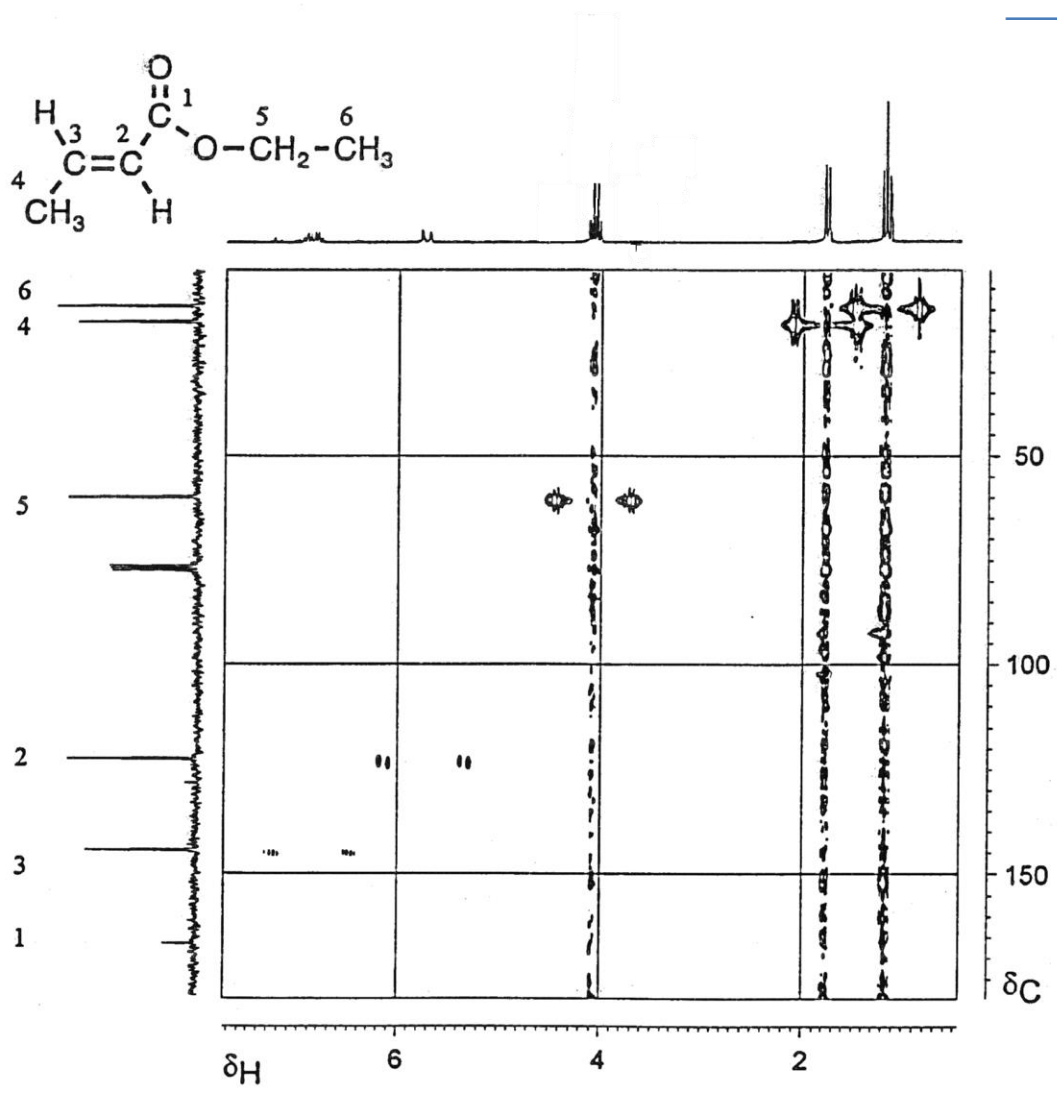
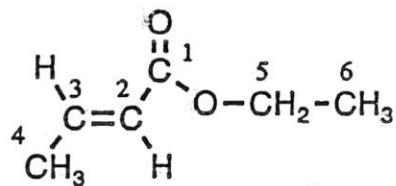


HMQC experiment

Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

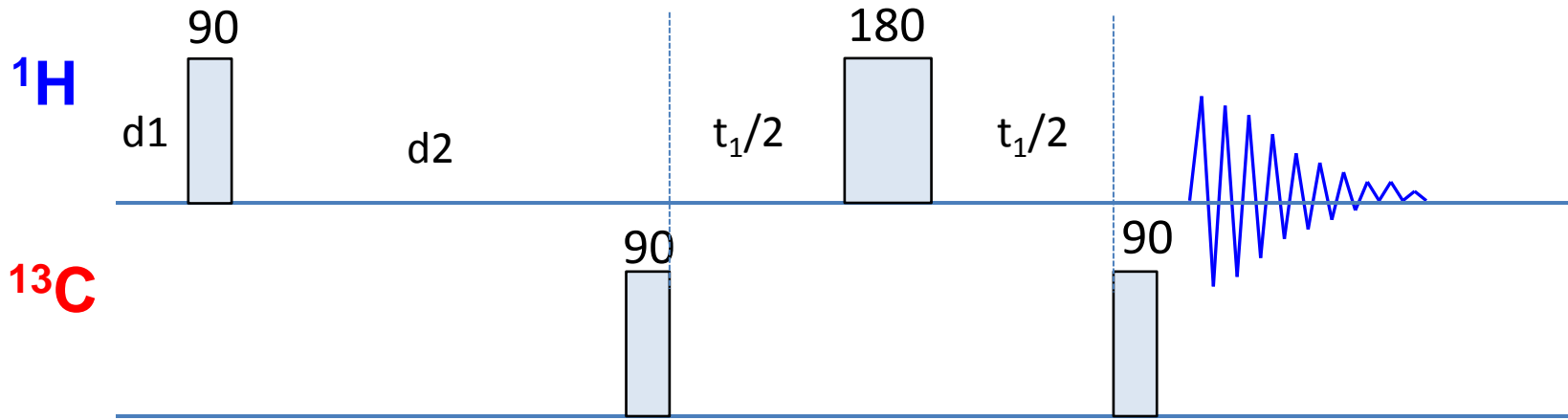


- $d_2 = 1/2J$
- dvoukvantový filtr + 180° pulz během času t_1
- 180° pulz – vymění ZQ a DQ (bez něj bychom po FT dostali součet ^1H a ^{13}C frekvence, se 180° pulzem se vliv ^1H frekvence neprojeví)



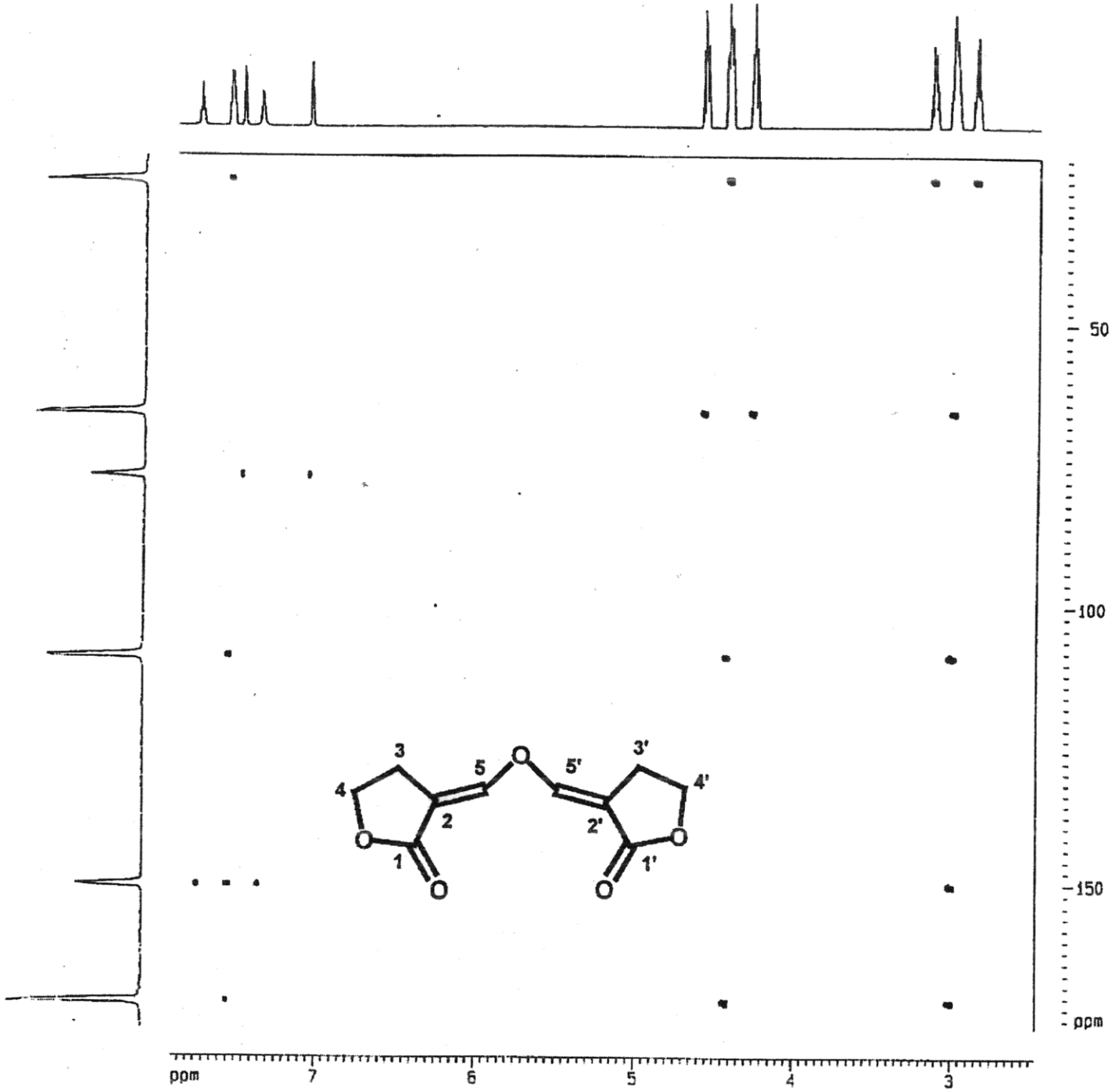
HMBC experiment

Heteronuclear **M**ultiple **B**ond **C**orrelation



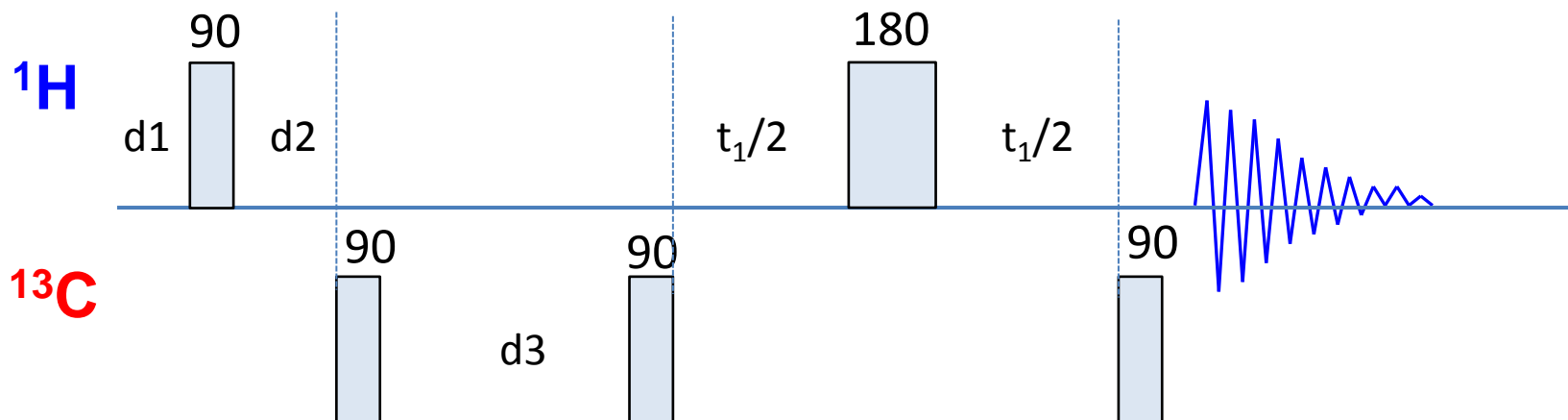
- $d2 = 1/2J$ pro $^nJ_{\text{H,C}} = 5-10$ Hz
- $n = 2-4$; korelace přes více vazeb

HMBC



HMBC experiment with DQ LP J-filter

Heteronuclear **M**ultiple **B**ond **C**orrelation – with DQ low-pass J-filter



- $d2 = 1/2J$ pro $^1J_{\text{H,C}} = 150 \text{ Hz}$
- $d3 = 1/2J$ pro $^nJ_{\text{H,C}} = 5\text{-}10 \text{ Hz}$