

Nukleární magnetická rezonance

Vícekvantová spektroskopie

Vícekvantová koherence

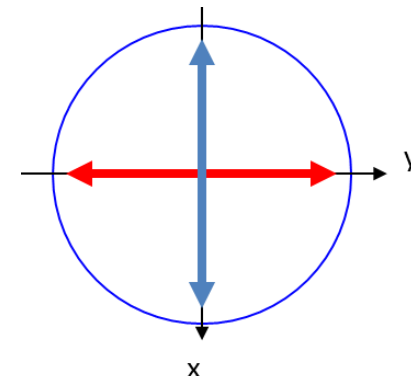
Vývoj – např. páry antifázových vektorů

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

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

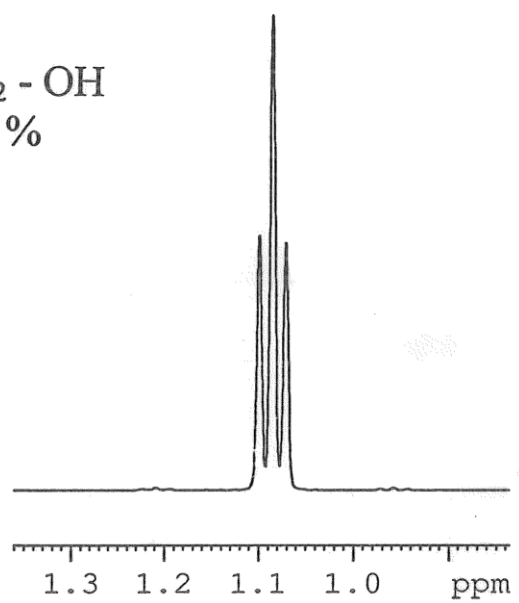
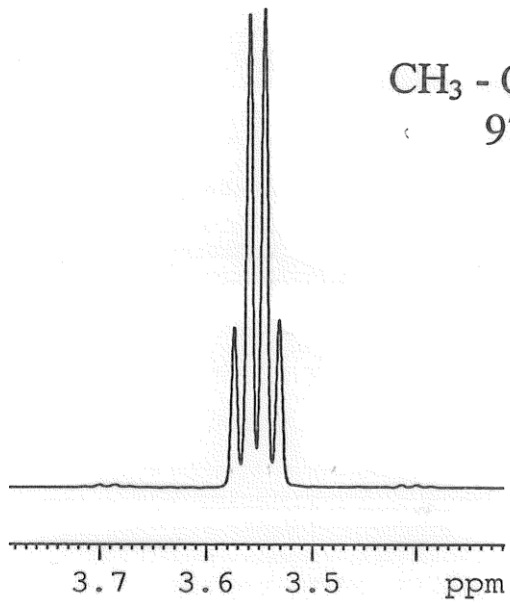
$$\text{ZQ: } \omega_I - \omega_S$$

- 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

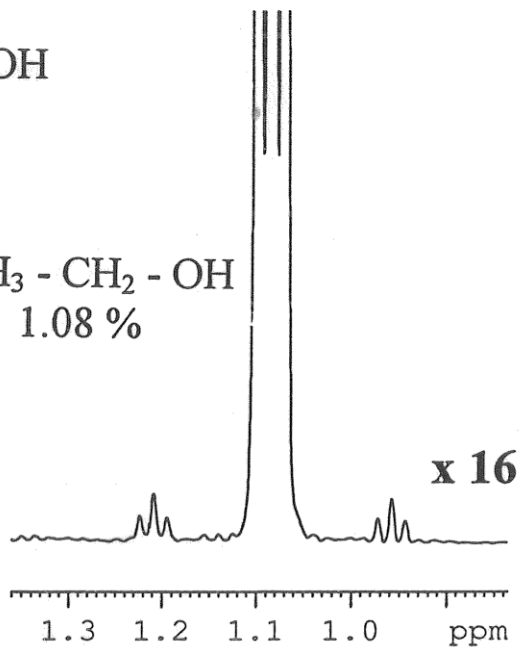
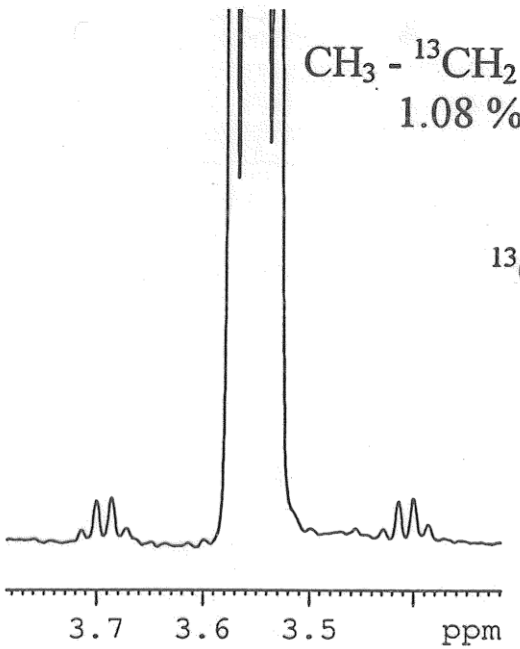
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
97.8 %



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

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

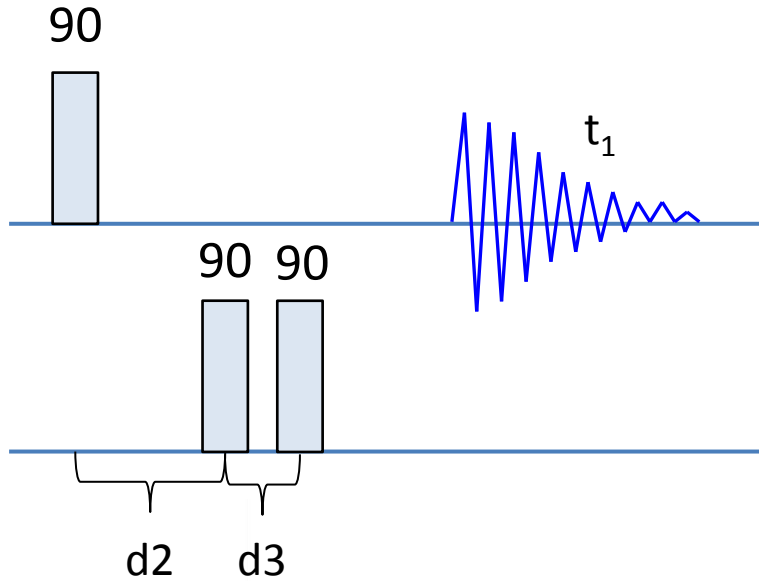
$^{13}\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
1.08 %



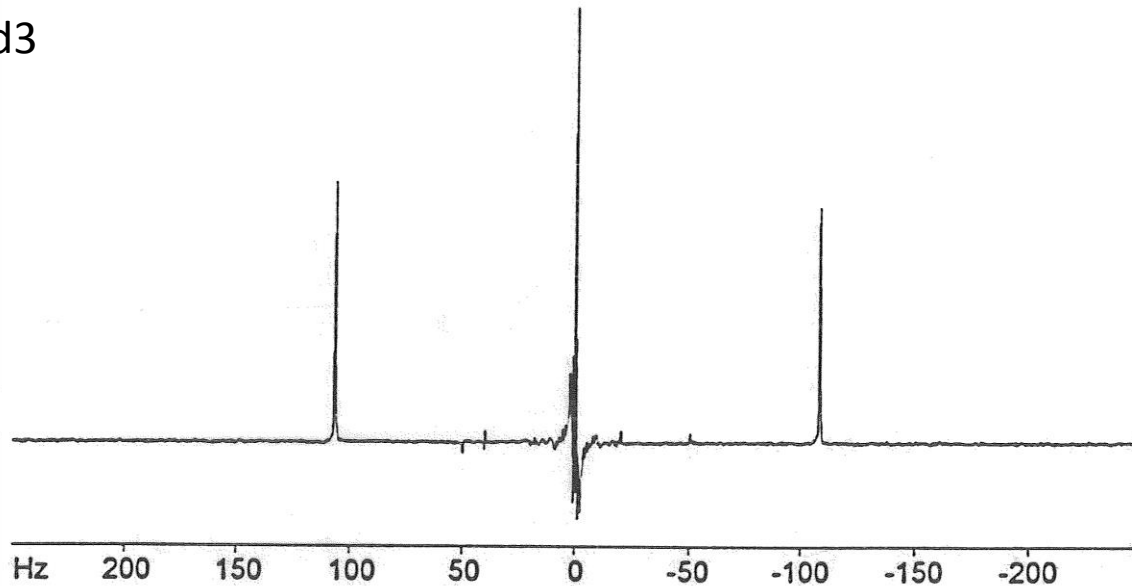
x 16

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

Heteronukleární dvoukvantový filtr

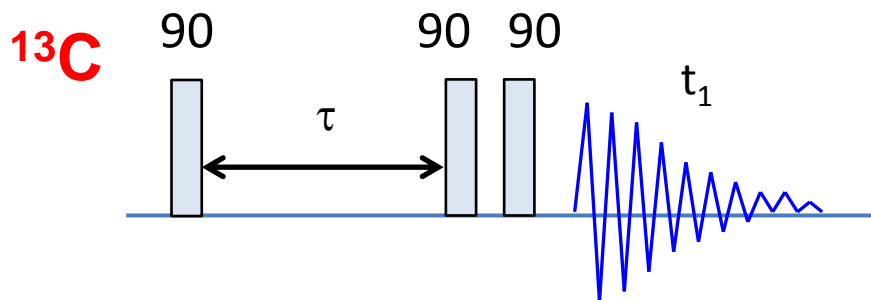


- $d_2 = 1/2J \Rightarrow$ dvoukvantová koherence



Vícekvantový filtr pro ^{13}C

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



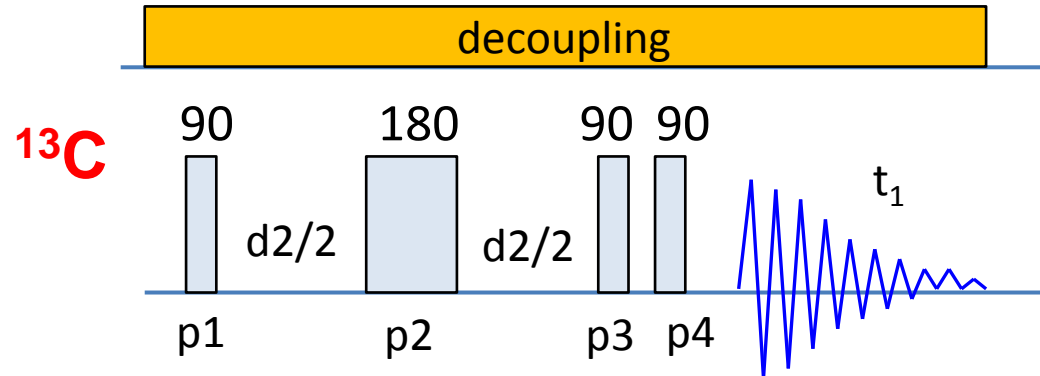
Konektivita ^{13}C - ^{13}C

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

izotopomery (C = ^{12}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 %

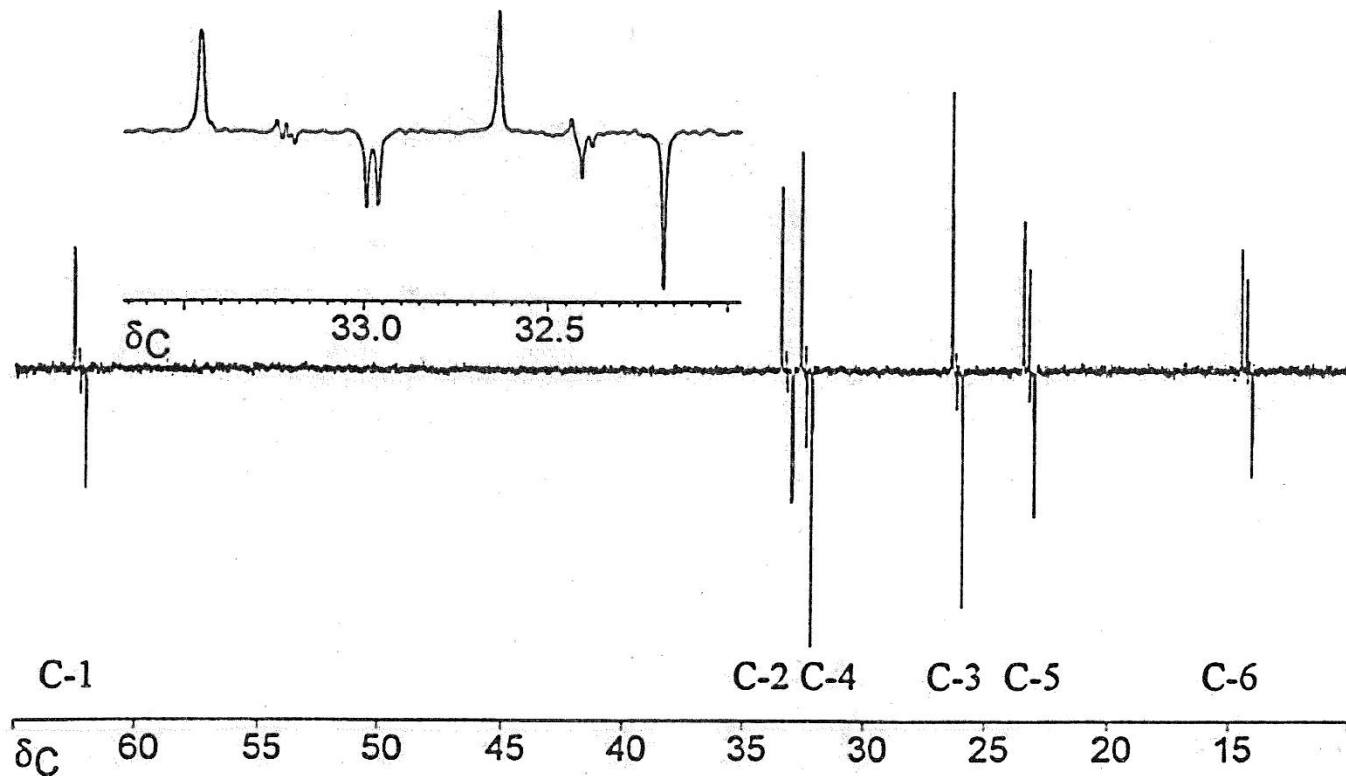
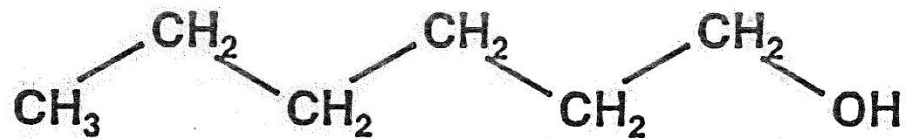
1D INADEQUATE

^1H



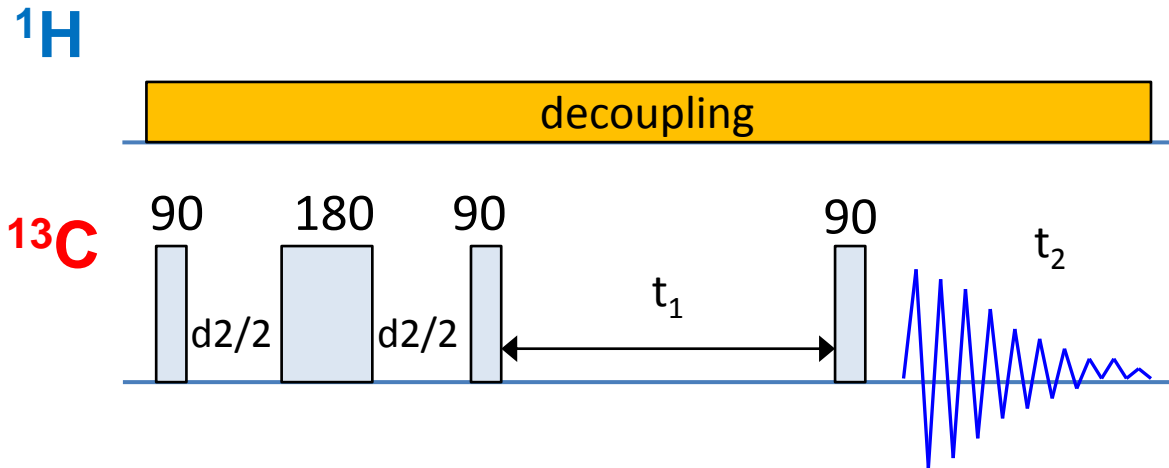
- čas d2 je nastaven pro vývoj do antifáze
- 180° pulz p2 – refokusace δ
- 90° pulz p3 – vytváří DQ, 90° pulz p4 - konverze na SQ
- DQ pouze pro dva sousedící ^{13}C - ^{13}C
- nevhodné pro větší systémy – překryv signálů

6 5 4 3 2 1



- 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

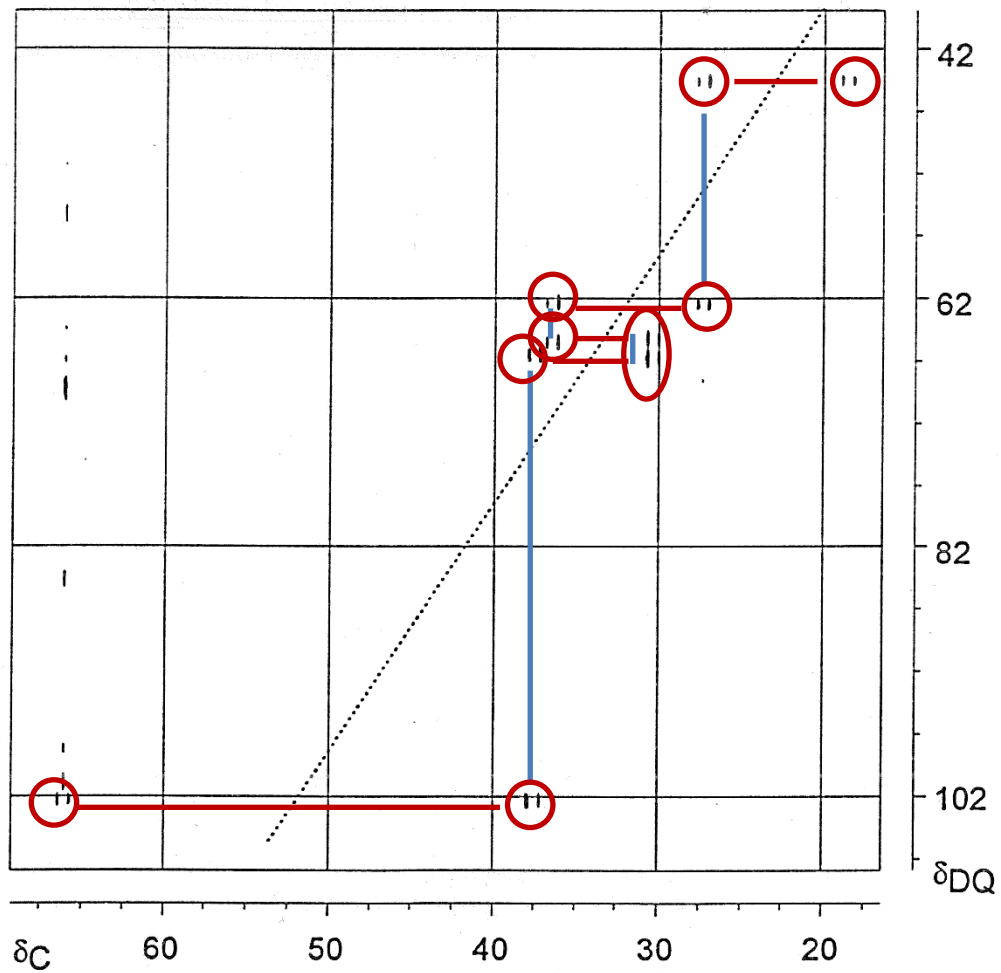
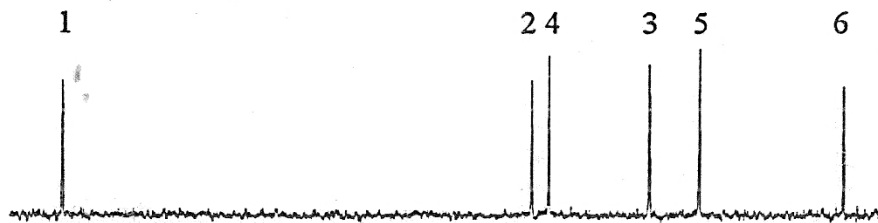
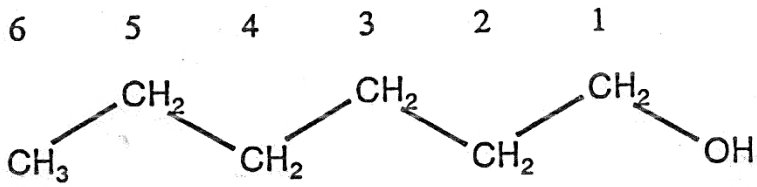
2D INADEQUATE

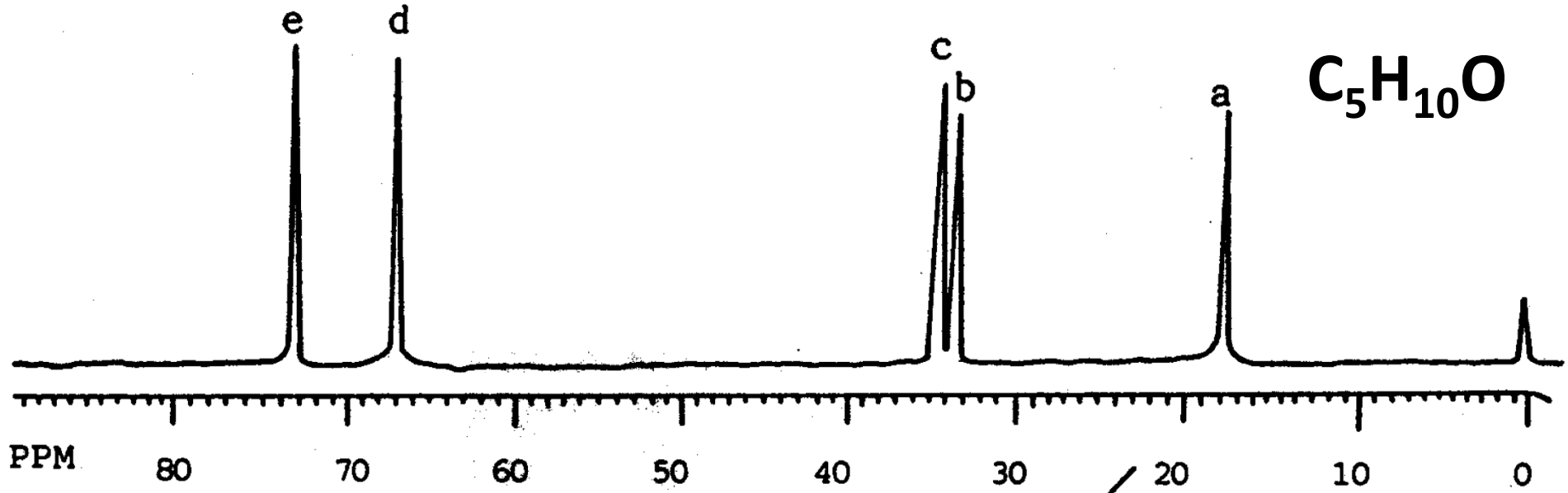
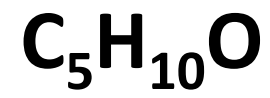


- v sekvenci je doplněna inkrementační perioda t_1
- krosníky – dva sousedící uhlíky mají dvojici krosníků při frekvenci odpovídající součtu frekvencí interagujících jader

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

- nevýhoda – velice malá citlivost



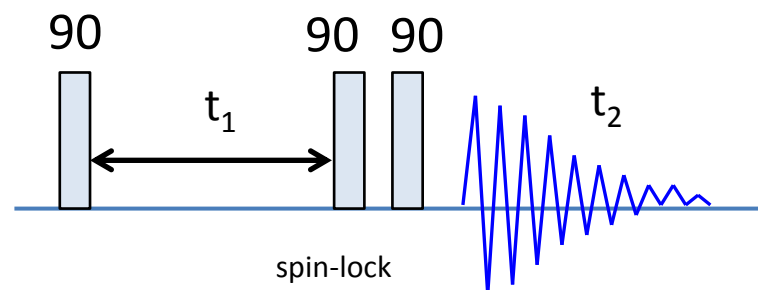


PPM 80 70 60 50 40 30 20 10 0

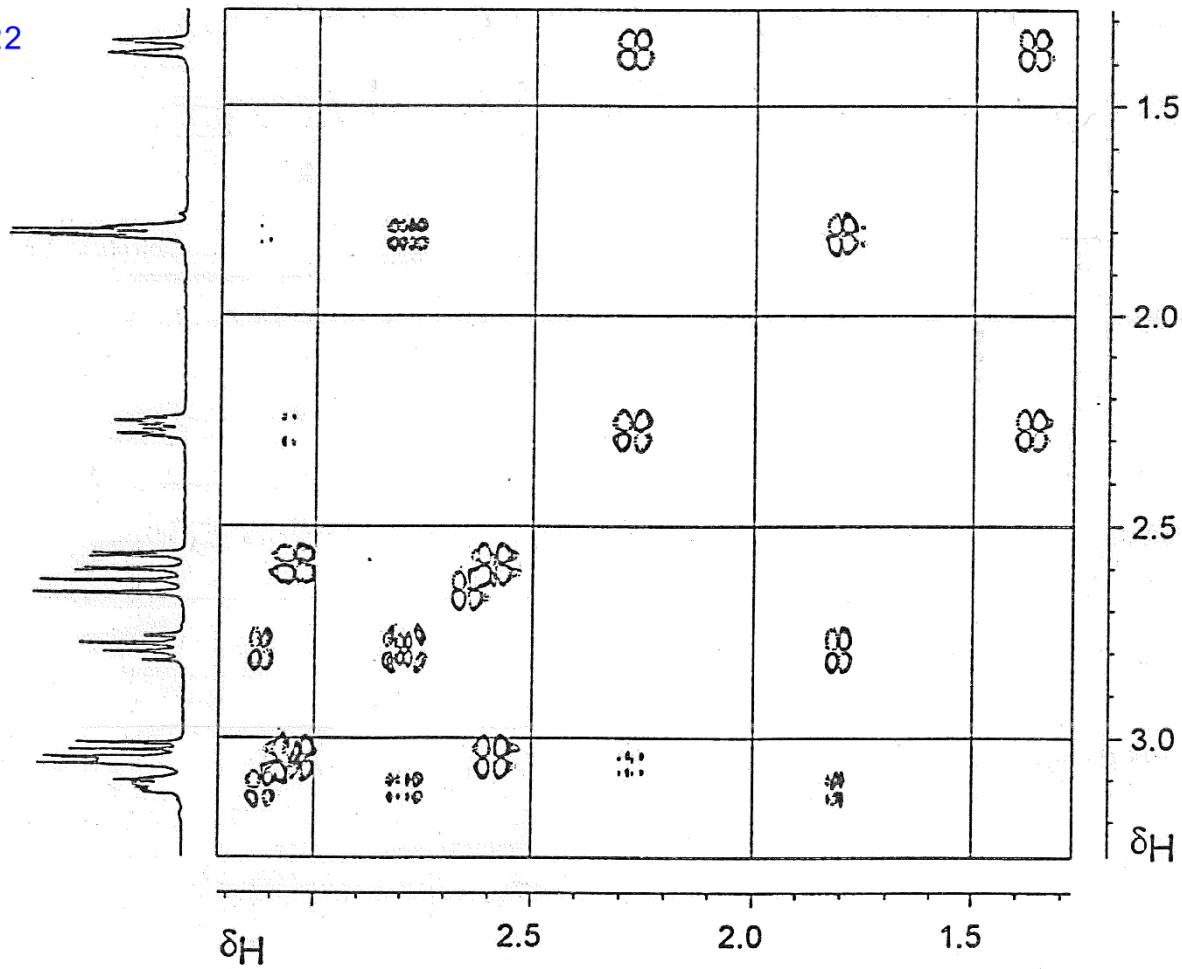
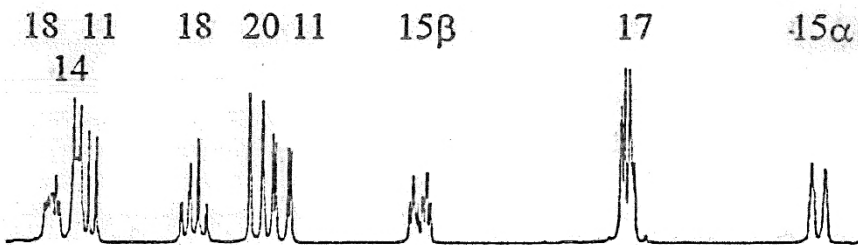
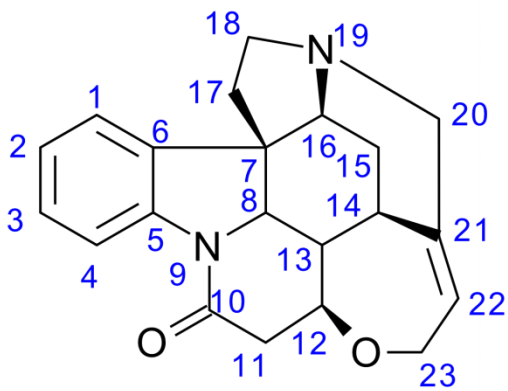
a: CH_3 - 17,9 ppm; b: CH - 34,0 ppm; c: CH_2 - 34,7 ppm; d: CH_2 - 67,6 ppm; e: CH_2 - 74,7 ppm

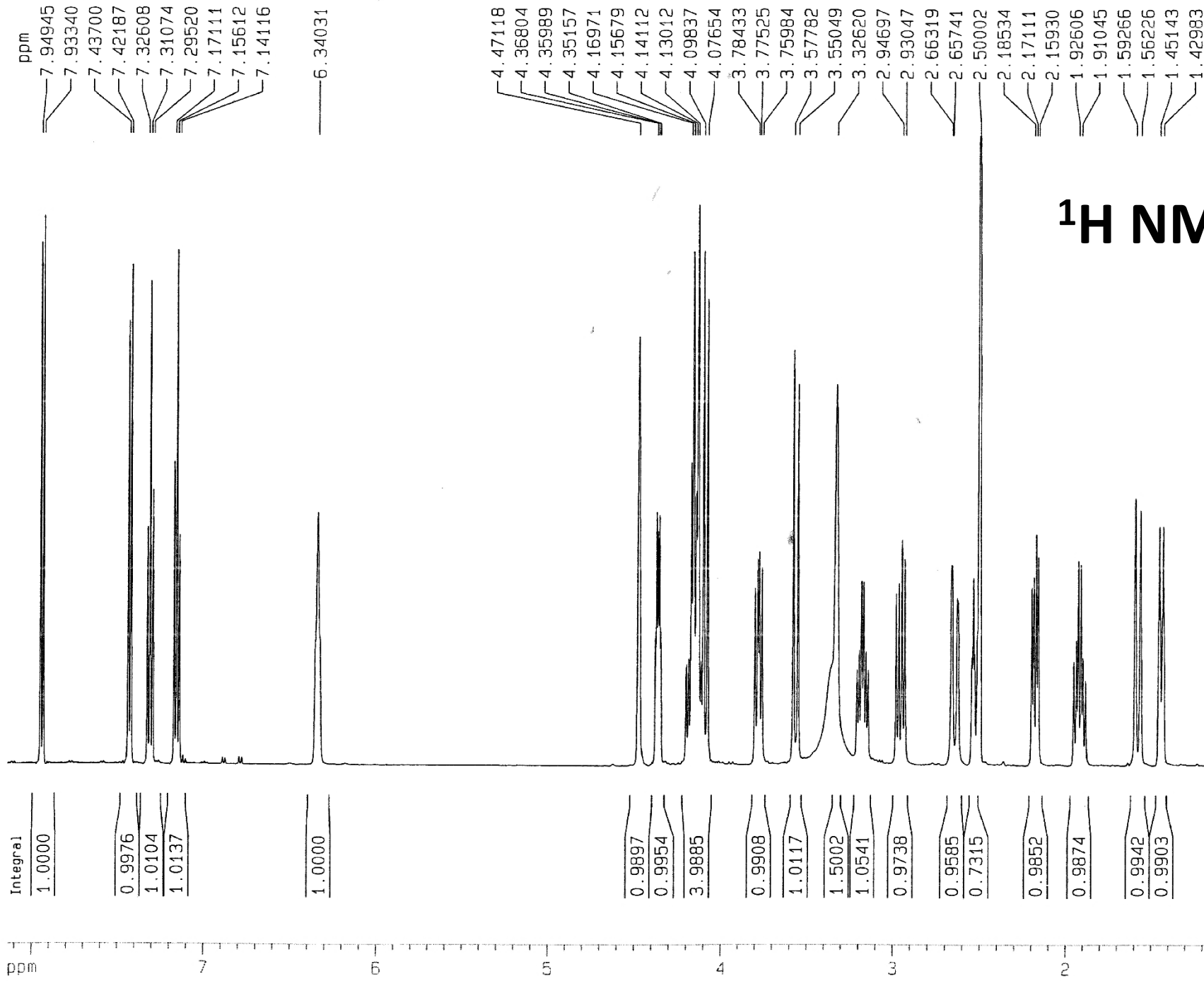
Double Quantum Filtered DQF-COSY

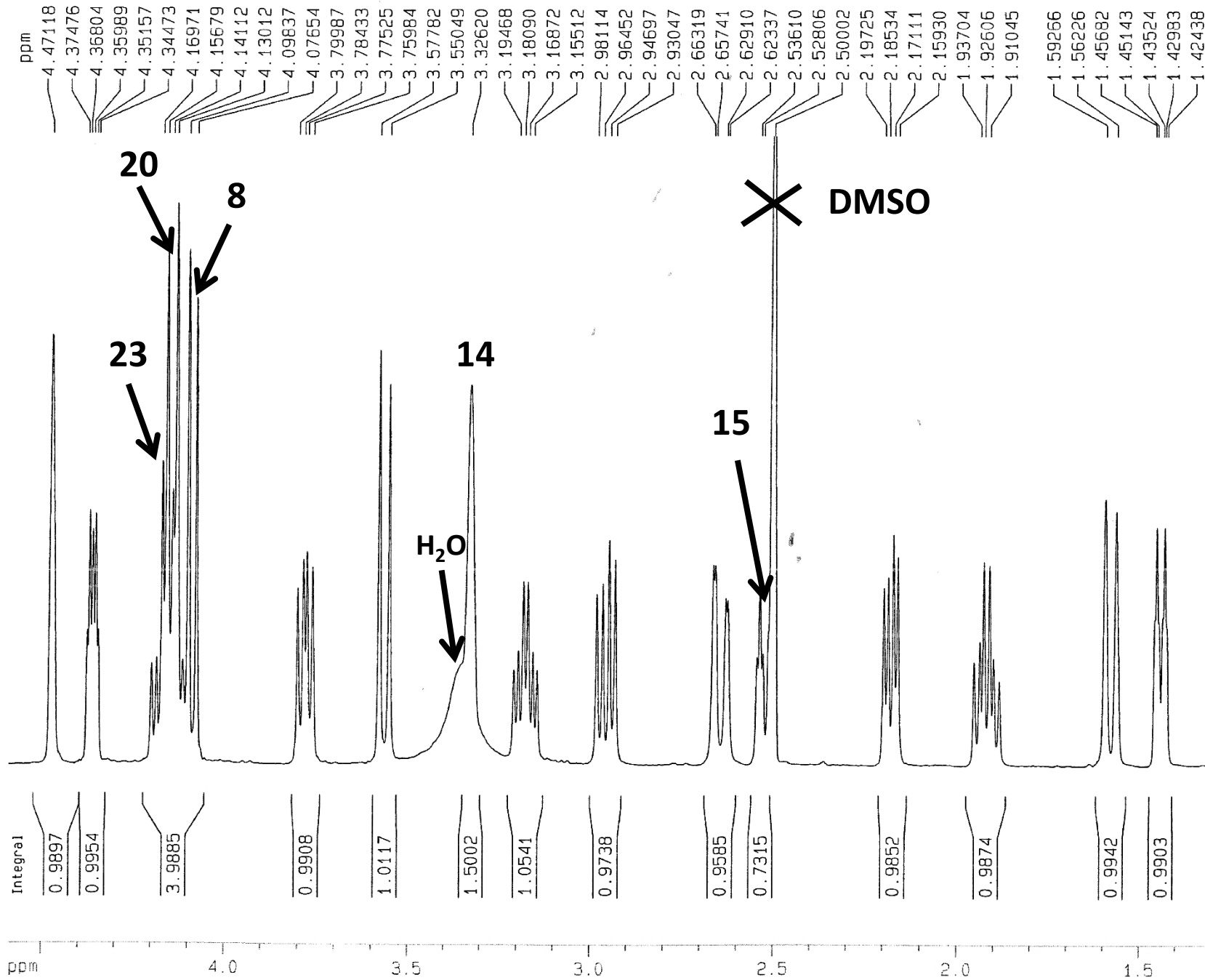
- v čase t_1 – vývoj posunu i kaplingu
- druhý 90° pulz – DQ



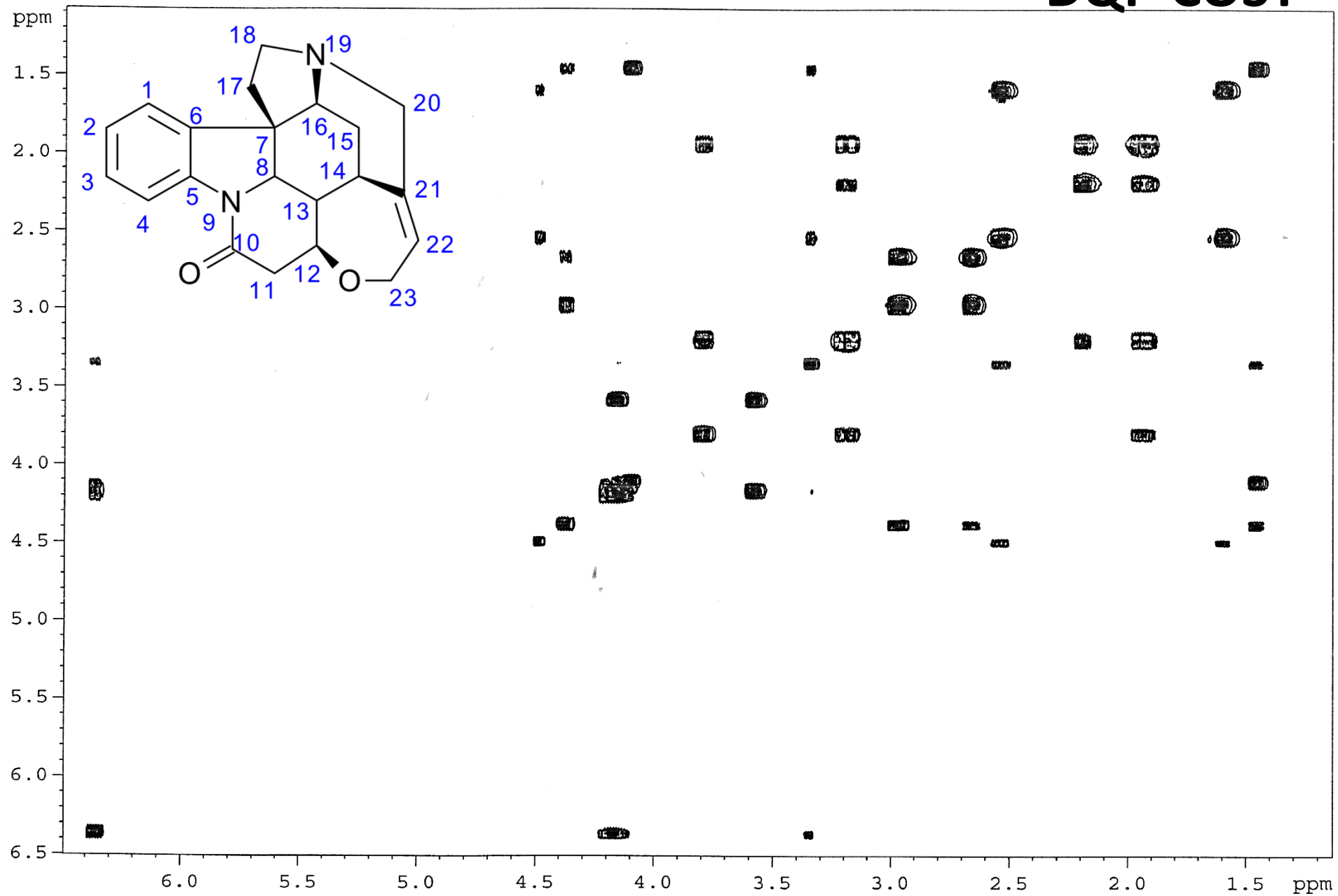
- třetí 90° pulz - SQ
- signál pouze u systémů, které sa vrátí zpět do SQ stavu (ty, které dokázali přejít do DQ stavu, ty, které mají souseda, na kterého mají J -interakci)
- použití – napr. odfiltrování signálů vody (rozpuštědla), signály Me-skupiny na heteroatomu, odfiltrování některých signálů v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

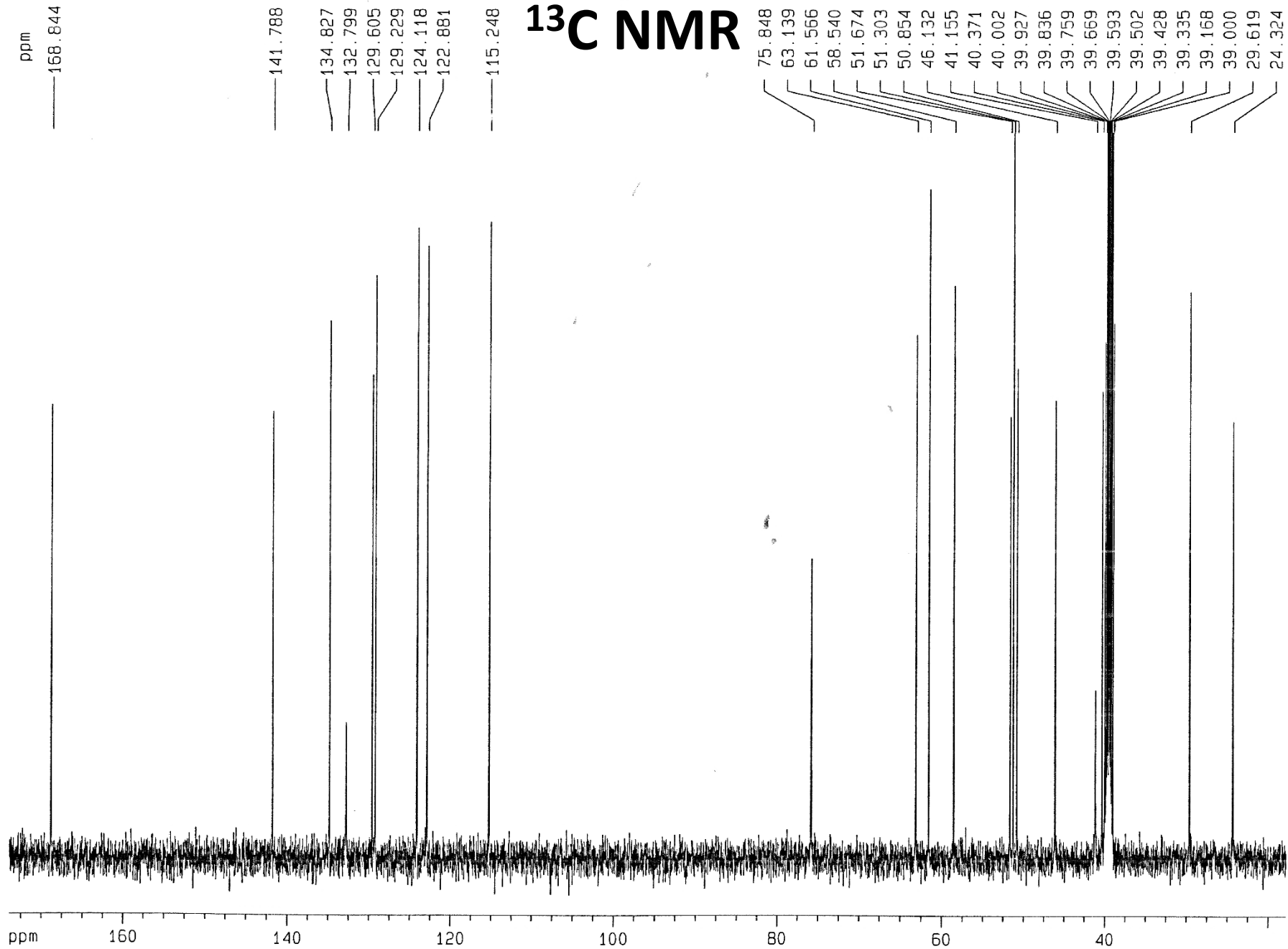




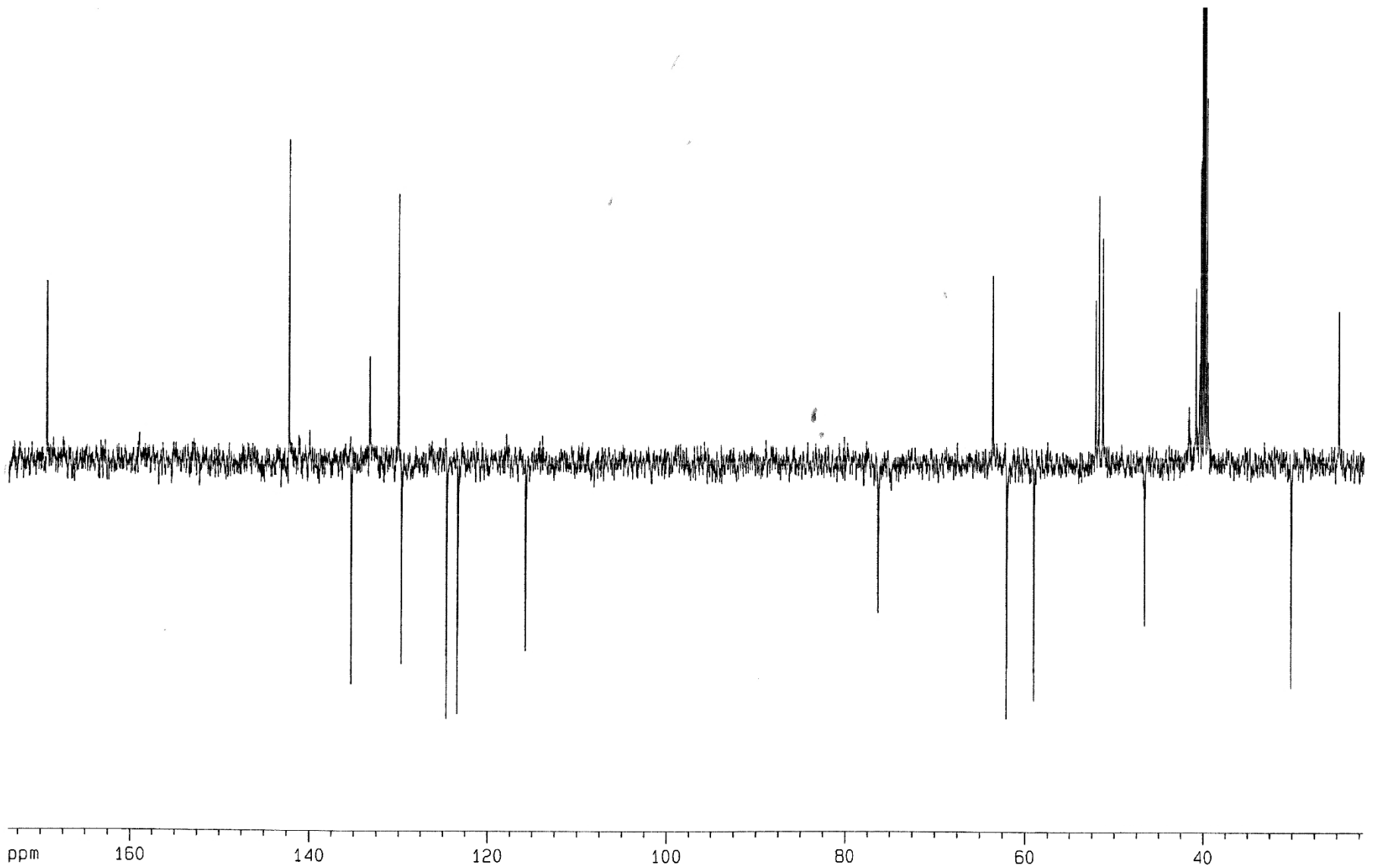


DQF-COSY





APT



Edited-HSQC

(CH)

(CH₂)

