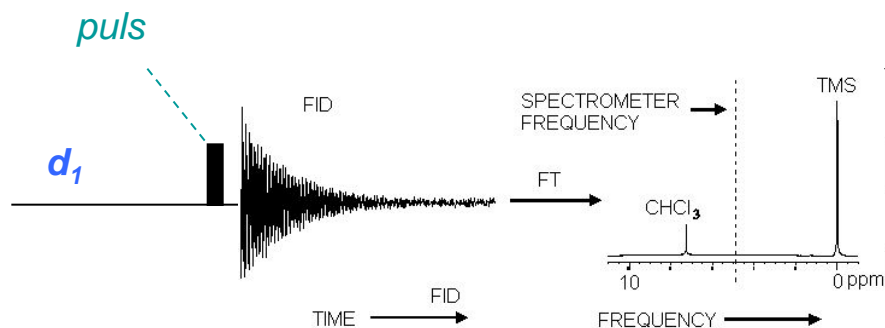


# Základy NMR 2D spektroskopie

Jaroslav Kříž

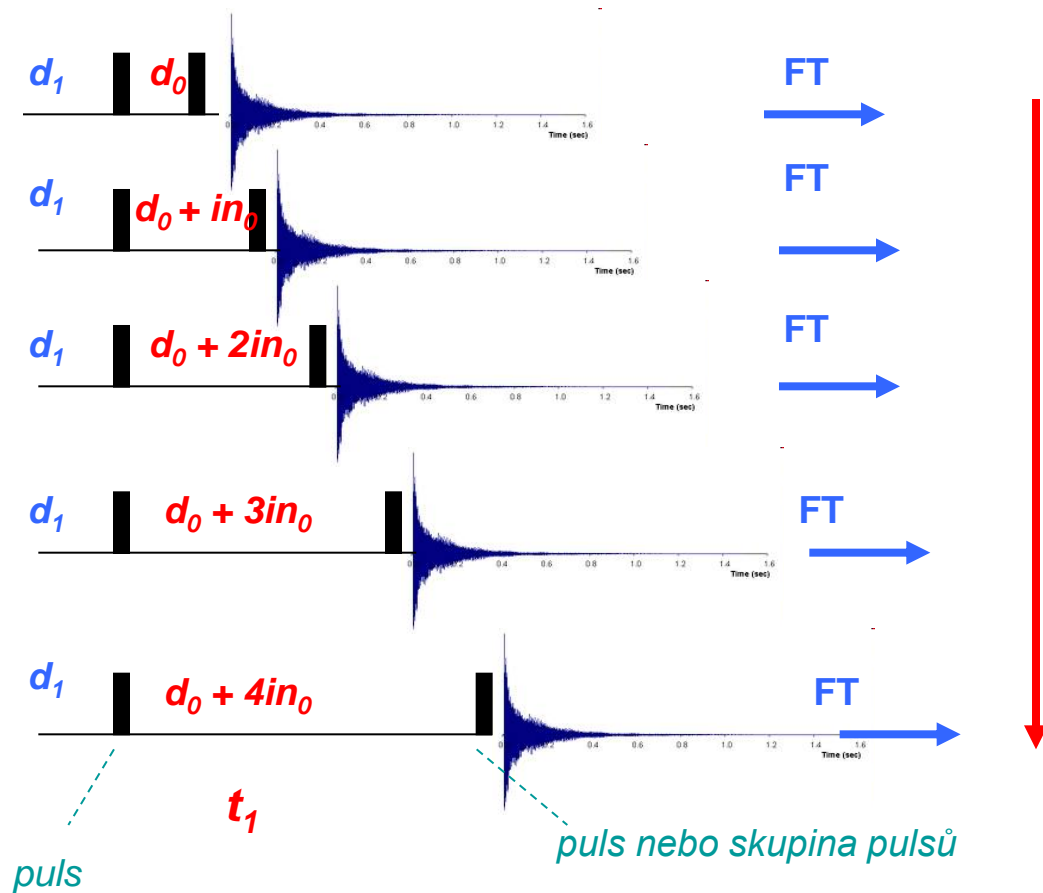
Ústav makromolekulární chemie AV ČR v.v.i.

1D :



Fourierova transformace časového rozvoje odezvy dá 1D spektrum

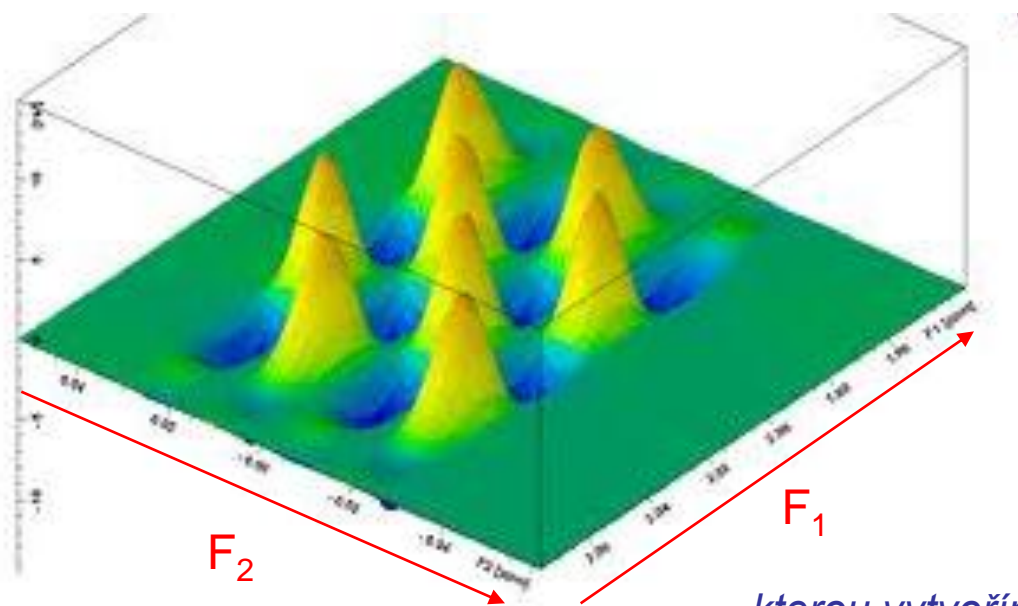
2D:



druhá Fourierova transformace kolekce 1D spekter podle časového rozvoje prodlevy  $t_1$  dá 2D spektrum

FT

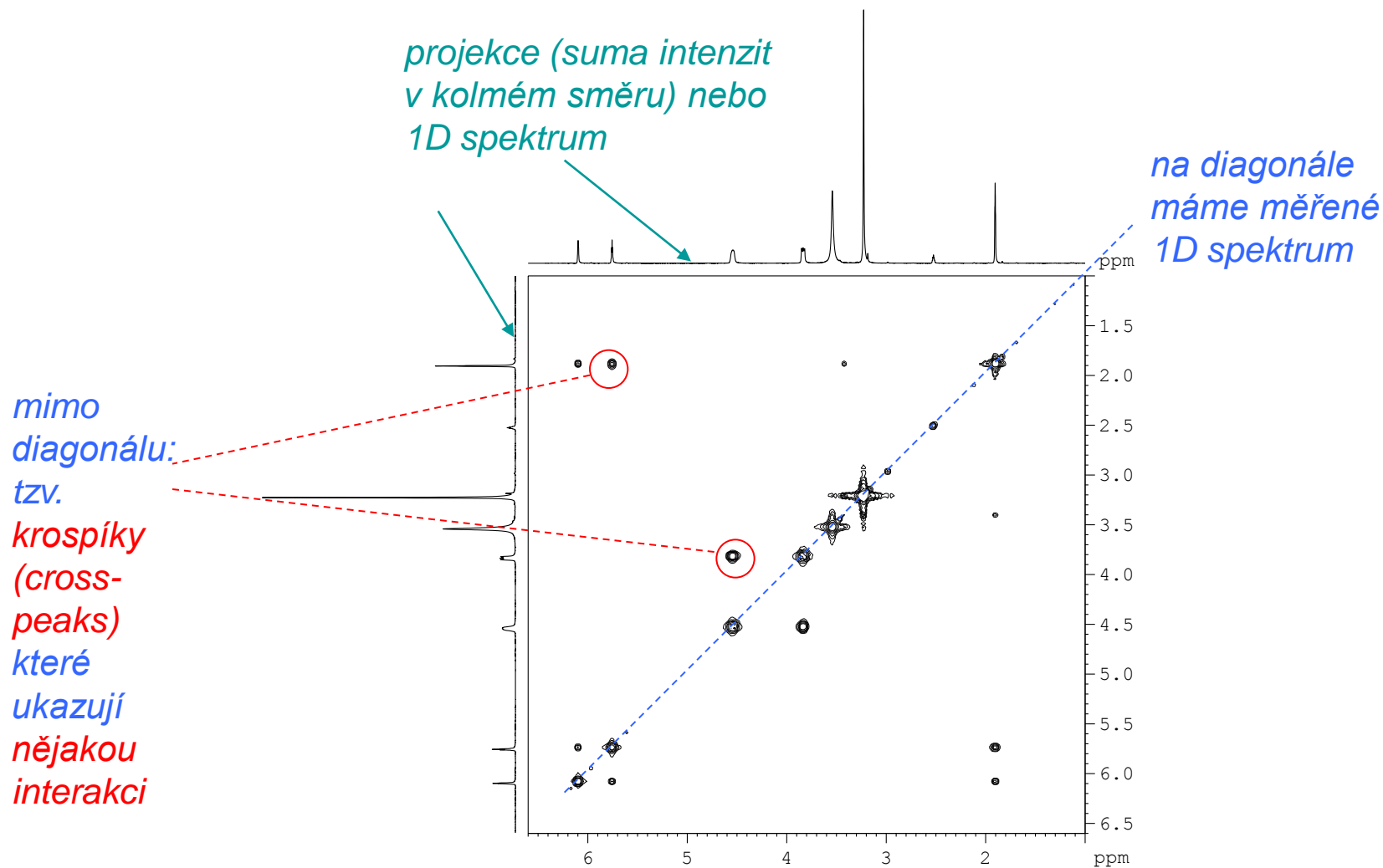
*dostaneme 2D spektrum:*



*v které měříme*

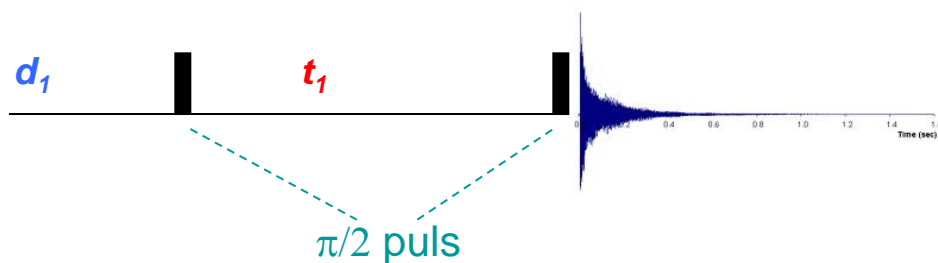
*kterou vytvoříme  
inkrementací  $t_1$*

běžná a pohodlná forma prezentace: pohled shora



nejběžnější, nejspolehlivější, nejrychlejší:

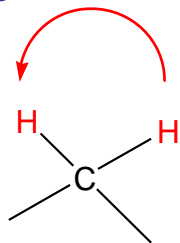
## COSY – korelační spektroskopie (obvykle $^1\text{H} - ^1\text{H}$ , ale i jiné)



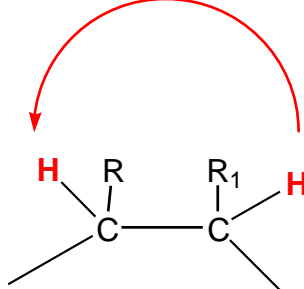
krospíky ukazují tzv, skalární spinovou interakci neekvivalentních protonů, tj. interakci po vazbách  
*jinak řečeno*

**ukazují vazebné sousedství**

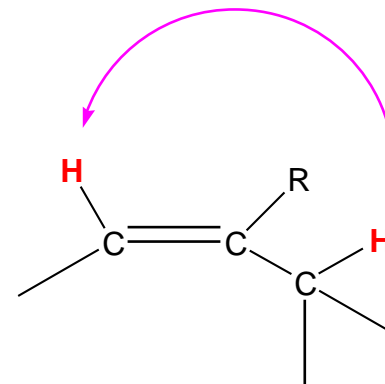
geminální

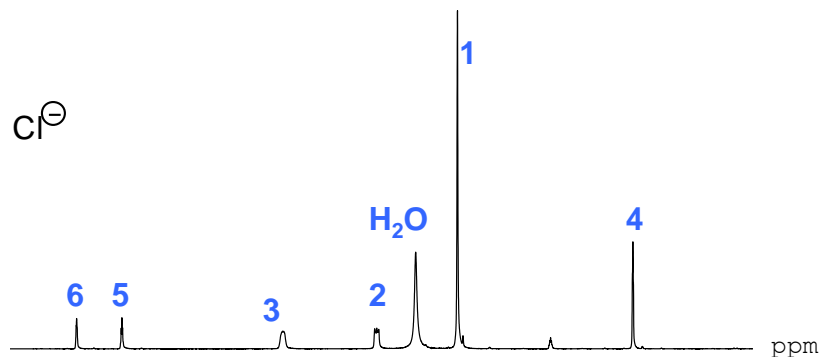
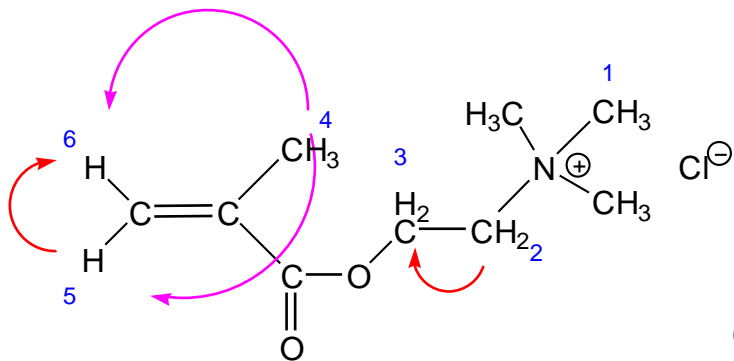


vicinální



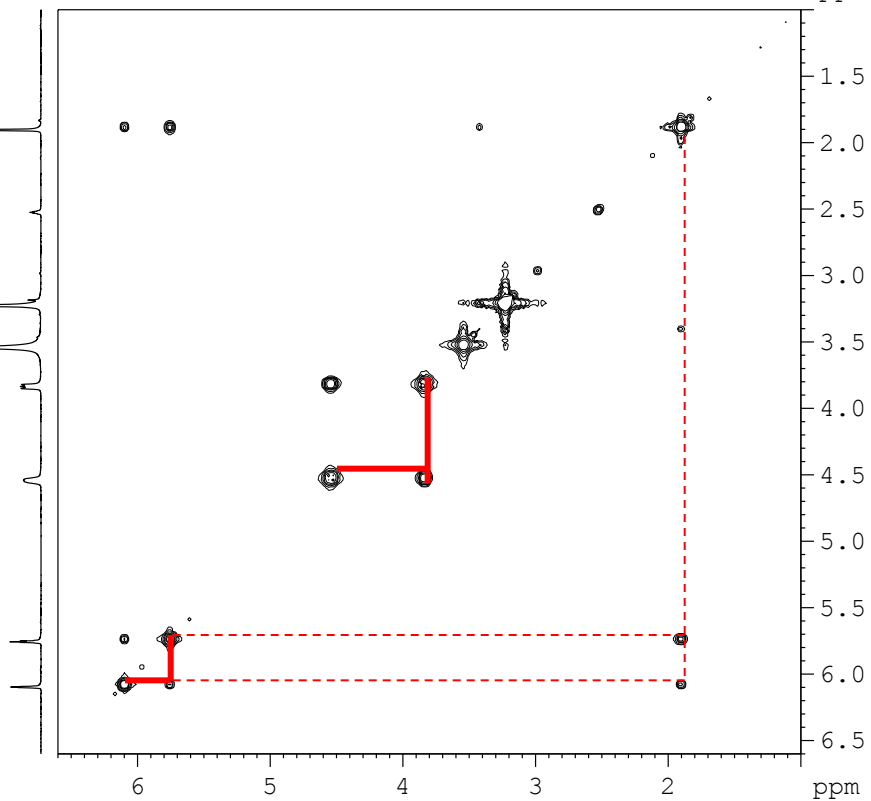
někdy rezonanční





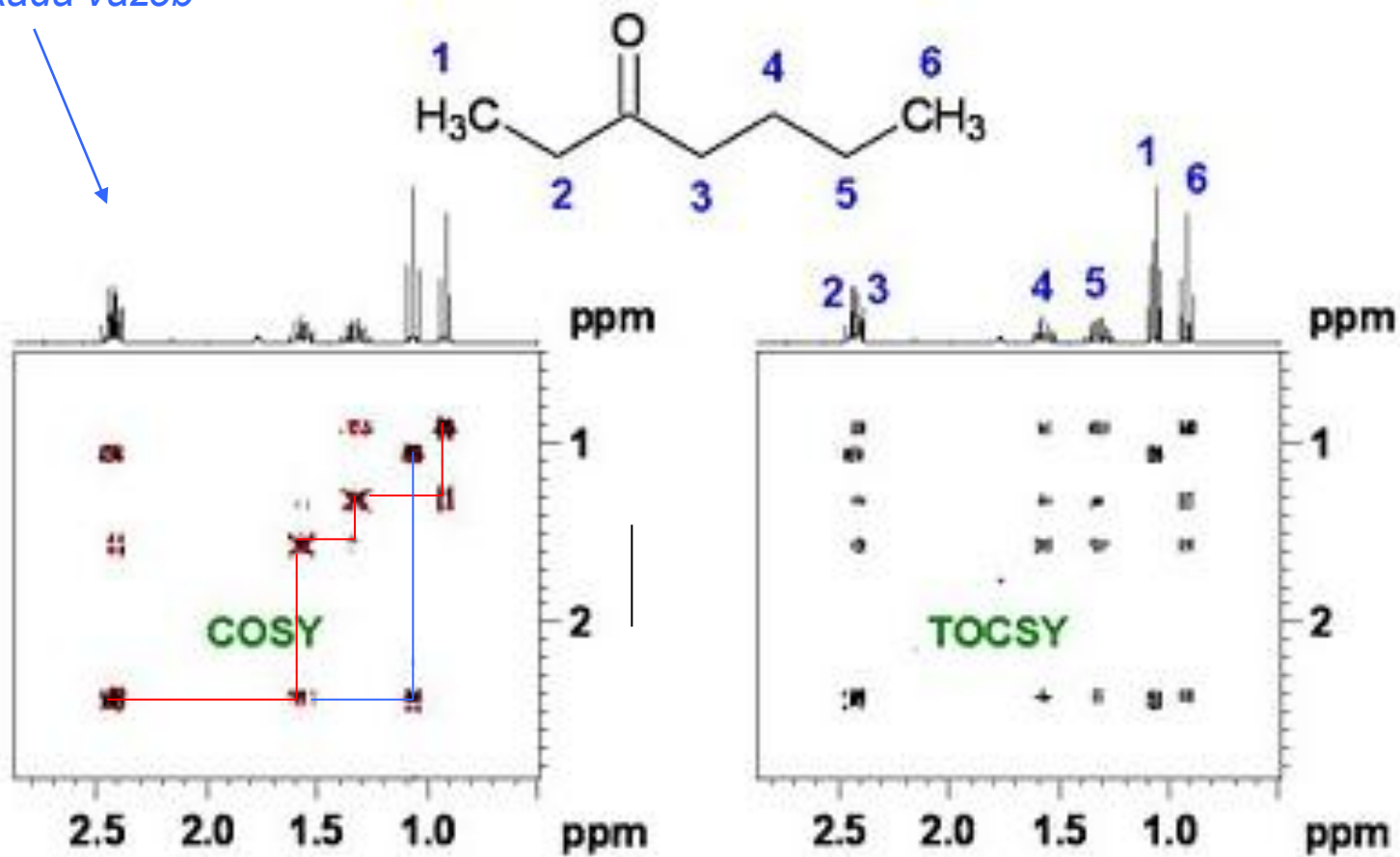
spektrum je přirozeně  
symetrické podle  
diagonály

čisté spektrum  
docílíme symetrizací  
která vynuluje vše, co  
není symetrické podle  
diagonály



# COSY vs TOCSY

kaskáda vazeb

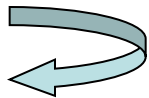
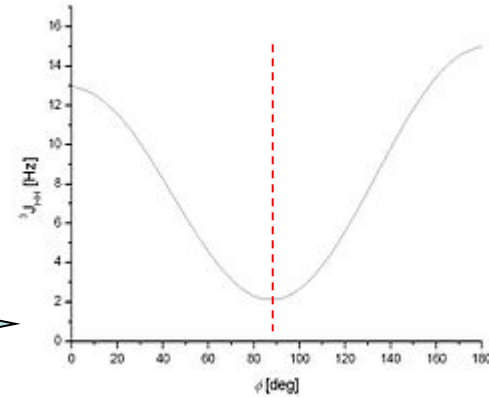


## závislost H-H interakce na úhlu mezi C-H vazbami

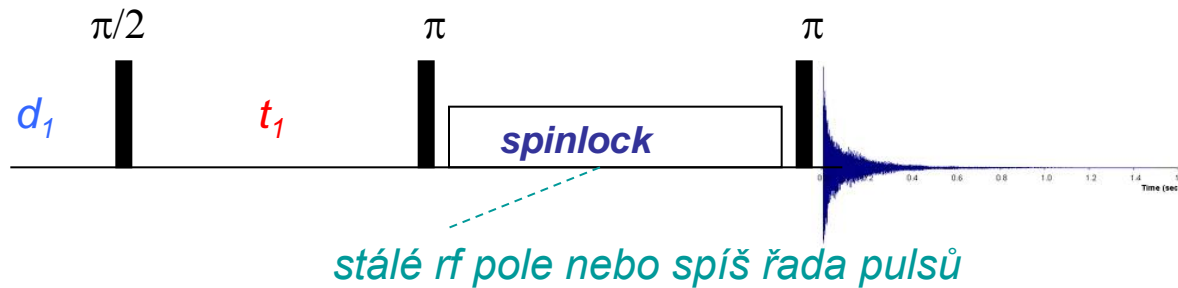
kdy COSY selhává? skoro nikdy

krospíky mohou být slabé, jestliže

1. signál je složitý multiplet
2. protony mají vzájemně nevýhodnou polohu (slabá interakce)



pomocť může **TOCSY** (totální korelační spektroskopie)



TOCSY ukáže krospíky mezi všemi protony, které mají buď přímou nebo nepřímou interakci

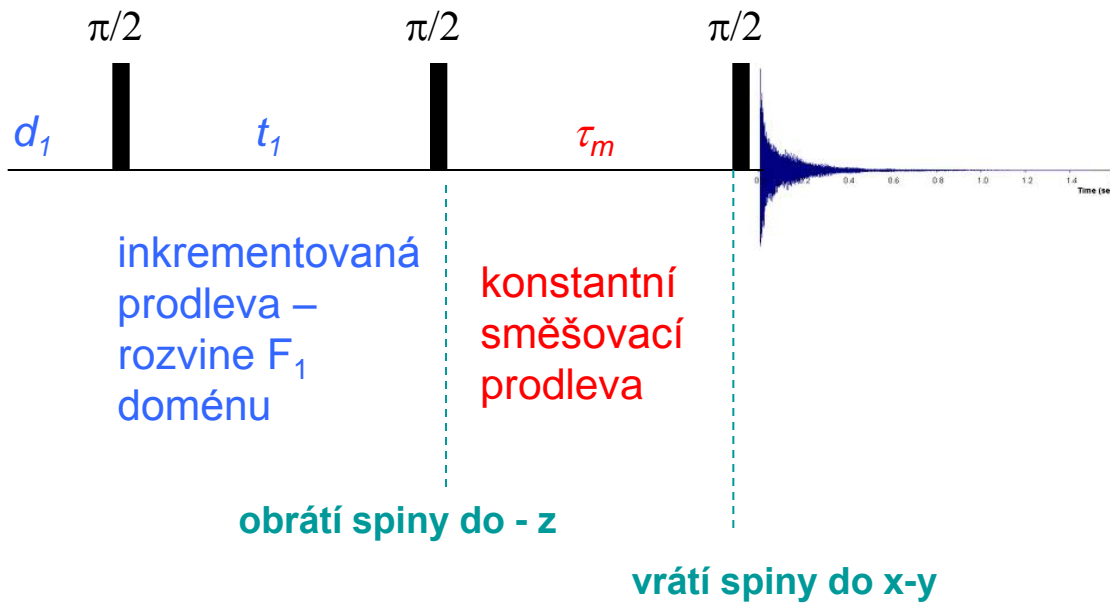


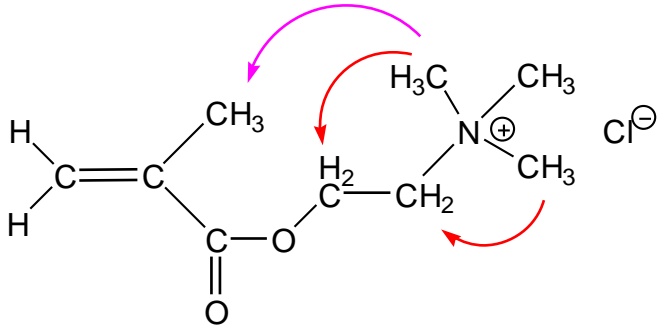
## korelace přes prostor: **NOESY** spektra

dynamická **dipolární** interakce mezi spiny:  
tzv. **Nukleární Overhauserův Efekt (NOE)**

NOE závisí na  $1/r^6$   
tedy efekt vidíme do  
vzdálenosti 4 – 5 Å

### **NOESY:**



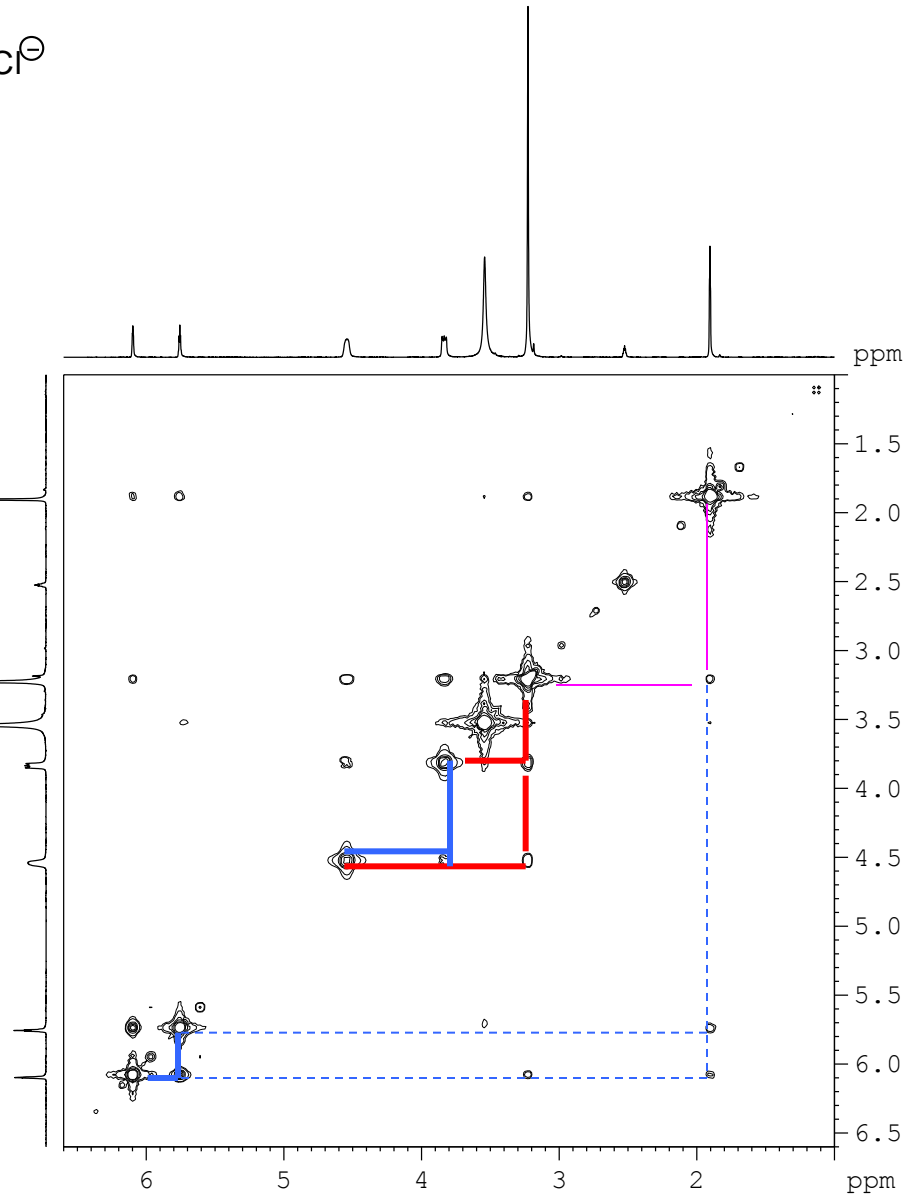


+

*nové krospíky*



*krospíky jako v COSY*



## **směšovací čas $\tau_m$ :**

1. pro nízkomolekulární látky: přibližně  $T_1$  (bezpečná hodnota 0.6 s)
2. pro polymery ca 0.2 s

## **spolehlivost NOESY:**

multiplety nebo široké signály dávají slabé krosníky

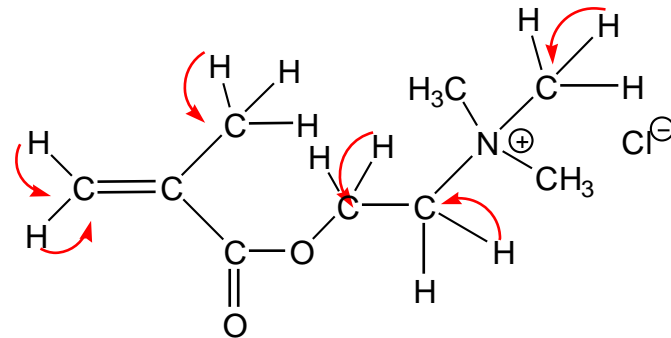
oligomery mají slabý až nulový NOE, tedy nemusí dát dobré NOE spektrum

NOESY je 3x až 4x slabší než COSY, fázově citlivé NOESY je asi 3x méně citlivé než v „magnitude“ modu

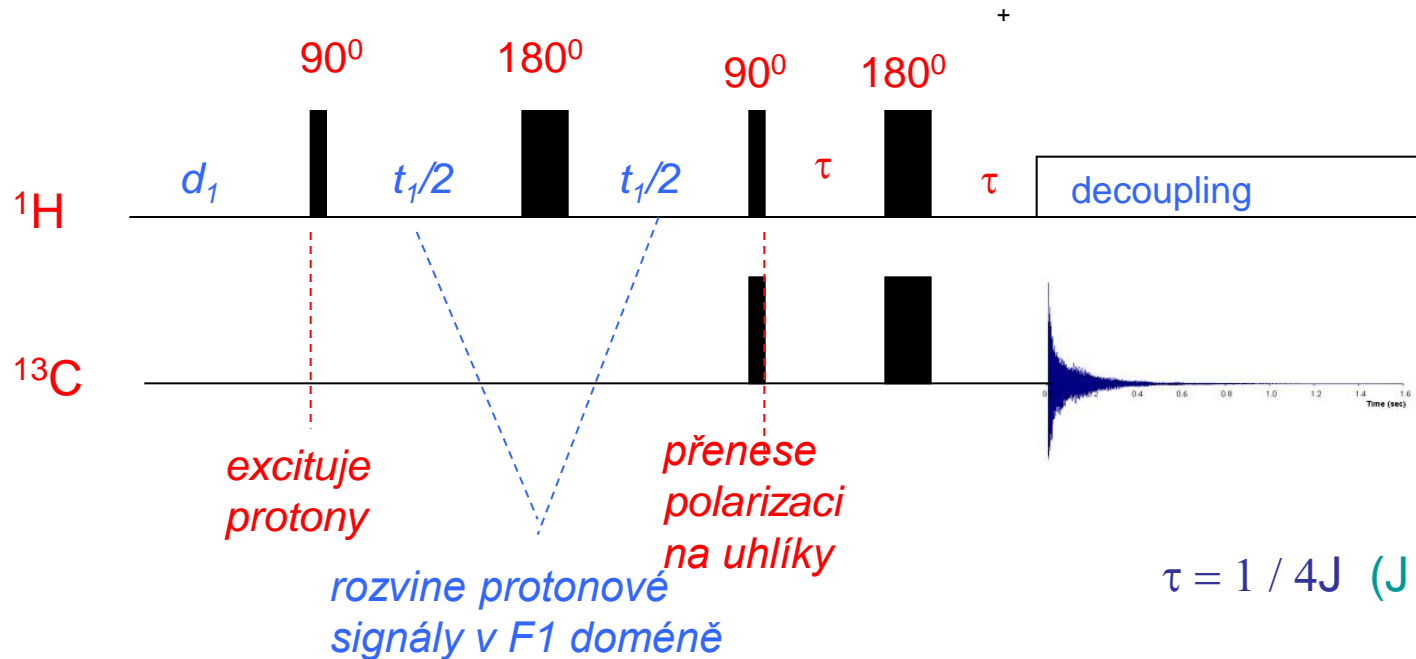
**chemická výměna může dát krosník v NOESY!**

# $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ ) přímá korelace

krospíky mezi protony a přímo vázanými uhlíky



a) heteronukleární analoie COSY: **HETCOR**



$$\tau = 1 / 4J \quad (\text{J ca } 145 \text{ Hz})$$

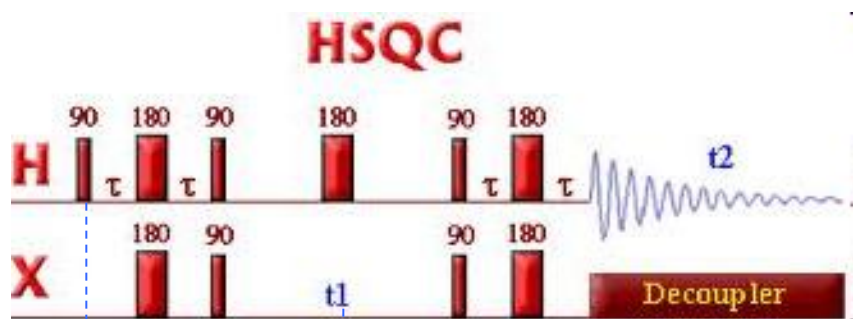
**výhody:**  $^{13}\text{C}$  signály v lépe rozlišené  $F_2$  doméně (typicky 1028 nebo 2056 bodů)

**nevýhody:** měříme s citlivostí  $^{13}\text{C}$  signálů



## b) inverzní varianta: **HSQC** (heteronuclear single quantum correlation)

děláme totéž, ale měříme **protony** v  $F_2$  doméně



excituje  
protony

rozvine  
uhlíky v  $F_1$

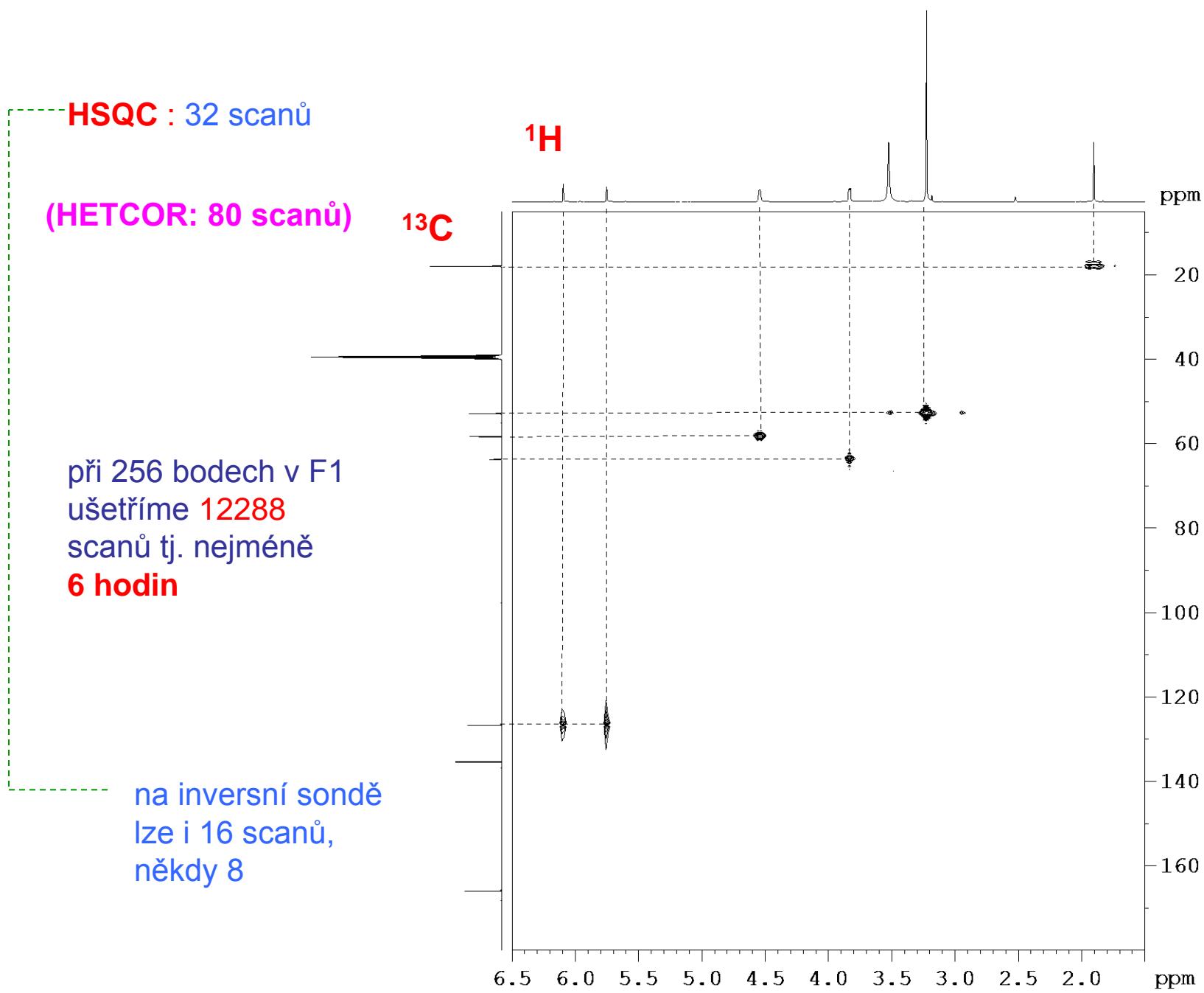
přenesse  
polarizaci  
na uhlíky

přenesse  
polarizaci zpět  
na protony

pracujeme ve fázově citlivém  
modu, doporučené: States-TPPI

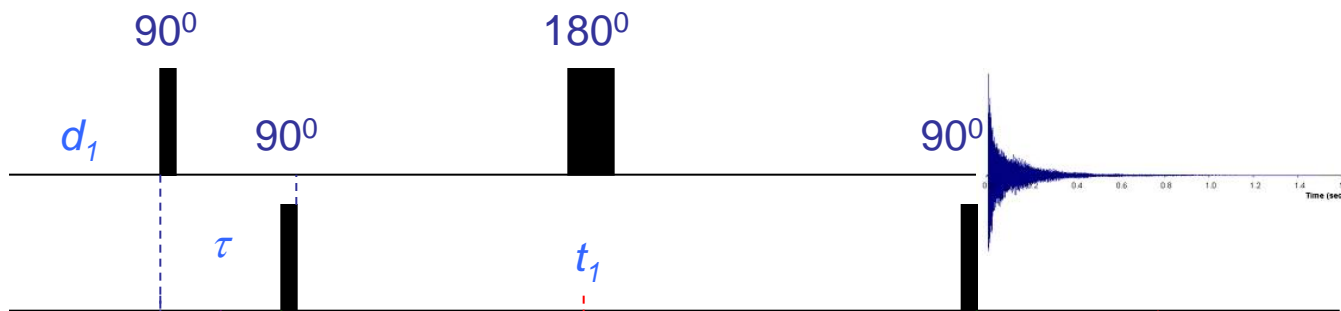
**výhody:** podstatně vyšší  
citlivost, zvláště když měříme  
na inverzní sondě

**nevýhody:** při rozumném počtu  
bodů  $F_1$  (256) malé rozlišení v  
uhlíkové doméně (většinou ale  
nevadí)



# HMBC (Heteronuclear MultiBond Correlation)

pro korelaci protonů se vzdálenými uhlíky, zejména kvarterními



excitace protonů

manipulace koherence

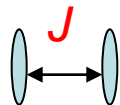
rozvoj  $^{13}\text{C}$  chem. posunů

vrácení koherence

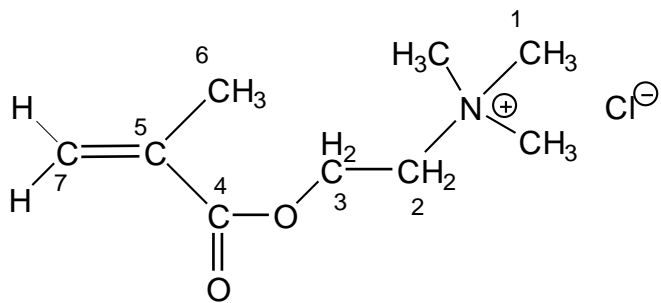
vývoj H-C interakce (60-100 ms)

nedekaplujeme pro vyšší citlivost

krospíky jsou multiplety se vzdáleností interakční konstanty







+

HMBC tedy ukazuje i vzdálenější okolí (např. 6 má krosníky s 4, 5, 7)

jestliže chceme jenom blízké okolí (jednu C-C vazbu), můžeme zkusit snížit  $\tau$  (často to ale nepomůže pro blízkost interakčních konstant  $J^3$  a  $J^4$ )

