

# 1D multipulzus NMR kísérletek

*Rohonczy János*

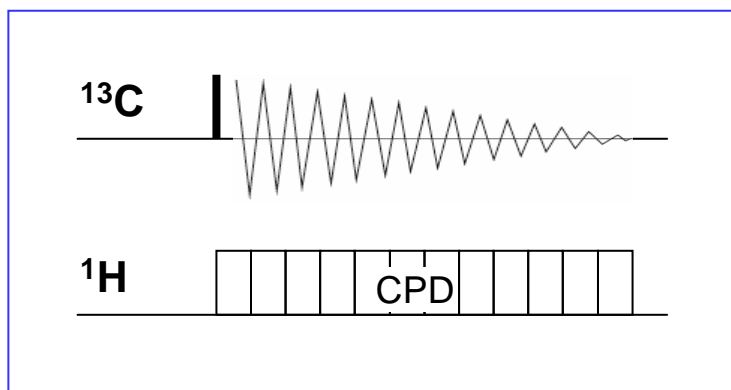
*ELTE, Szervetlen Kémia Tanszék*

*Modern szerkezetkutatósi módszerek előadás  
2012.*

# 1. Protonlecsatolt heteronukleáris mérések

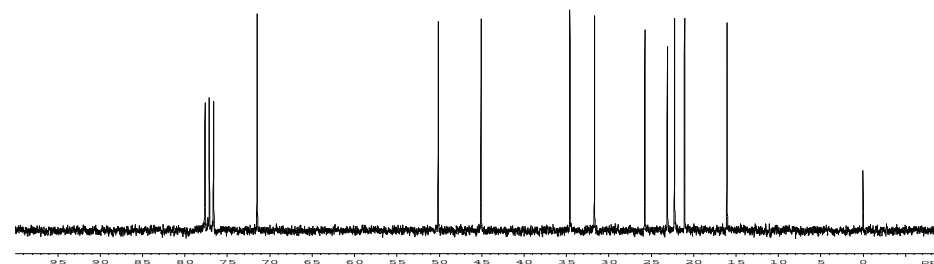
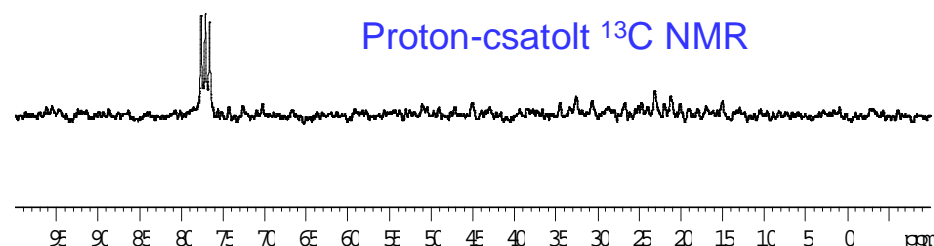
**Elv**  $^{13}\text{C}$  mag detektálása alatt a protoncsatornán  $180^\circ$ -os pulzusok különböző fázisokkal. (Pl. WALTZ16 kompozit pulzus)

## Pulzusprogram



## Eredmény

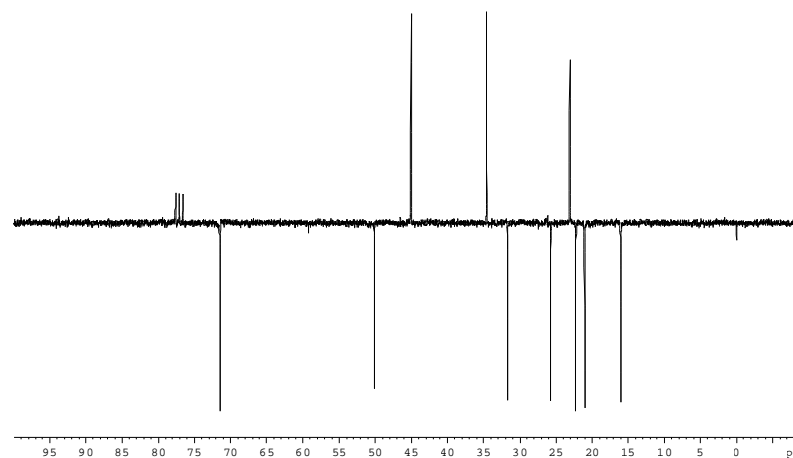
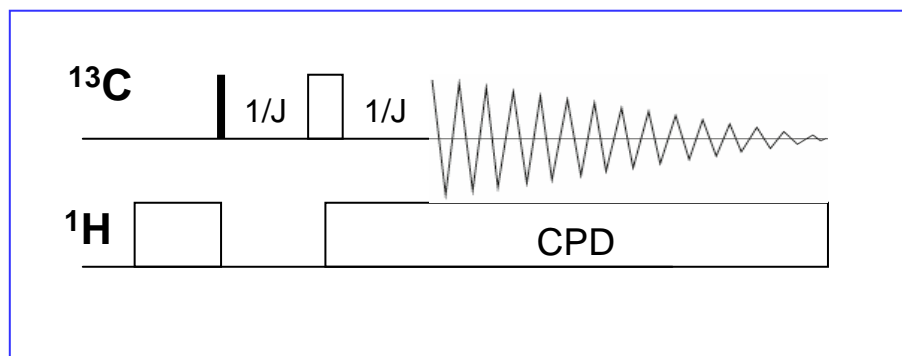
- Minden  $^{13}\text{C}$  mag szingulett jelet ad.
  - Egyszerűbb spektrum
  - Jobb, jel/zaj viszony



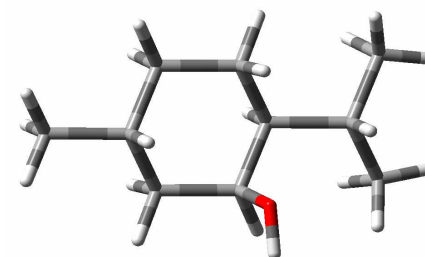
## 2. Multiplicitás-szelekció (APT, Attached Proton Test)

Elv X-H csatolás tipikus értéke alapján a mágneszettség vektorok manipulálása

### Pulzusprogram



Mentol APT spektruma



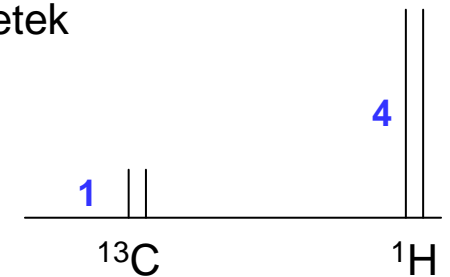
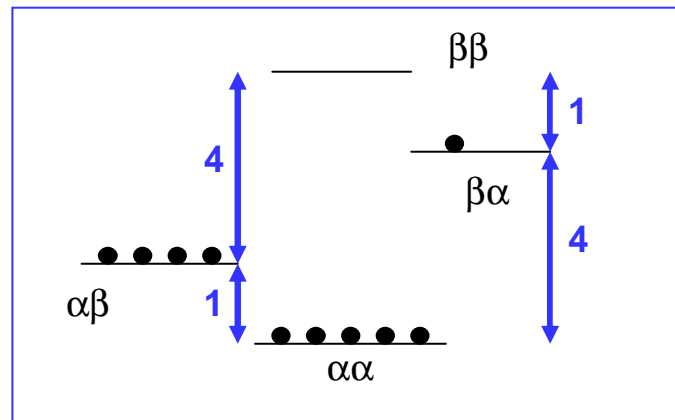
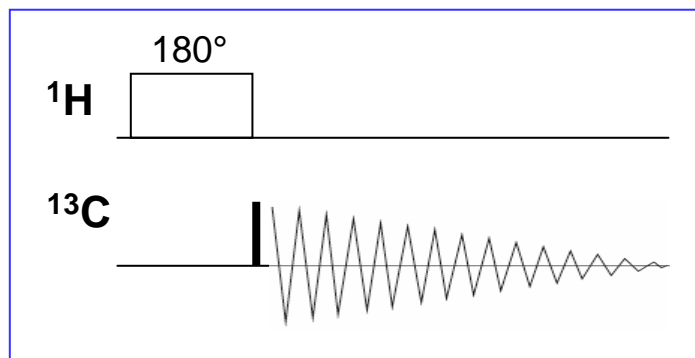
### Eredmény

- Mindex C mag szingulett jelet ad
- $\text{CH}_3$  (-),  $\text{CH}_2$  (+),  $\text{CH}$  (-),  $\text{C}(+)$  előjelű

### 3. Jelintenzitás növelése szelektív polarizáció transzferrel

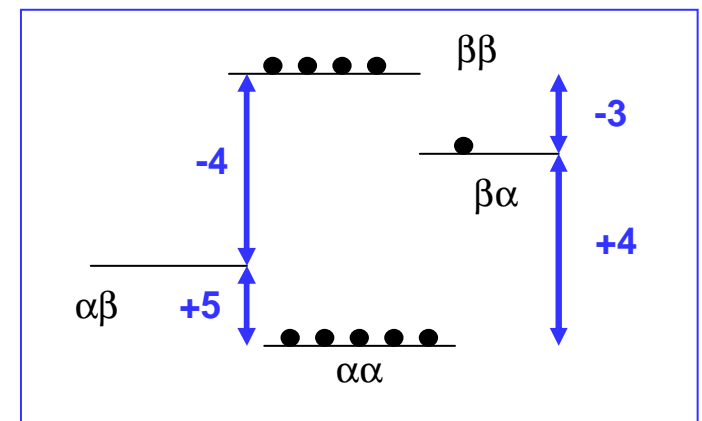
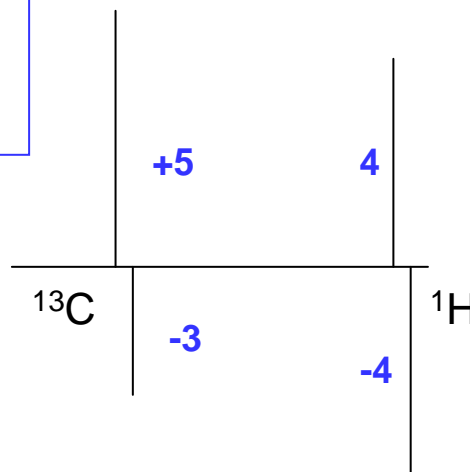
**Elv** Szélsőséges betöltöttségű X-átmenetek létrehozása a hidrogén-átmenetek szelektív invertálásával

#### Pulzusprogram



#### Eredmény

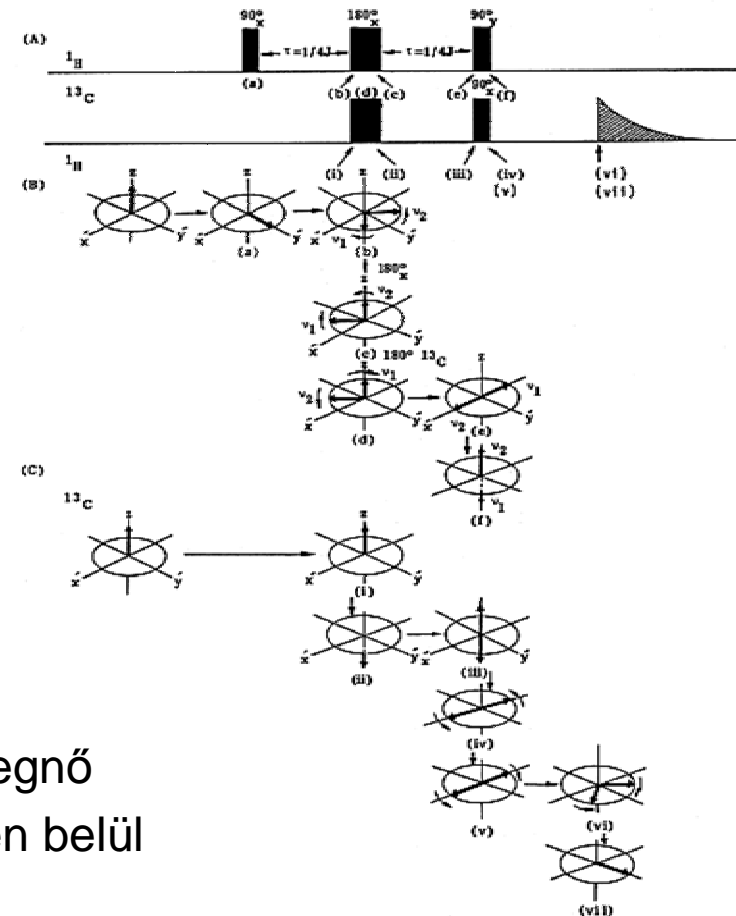
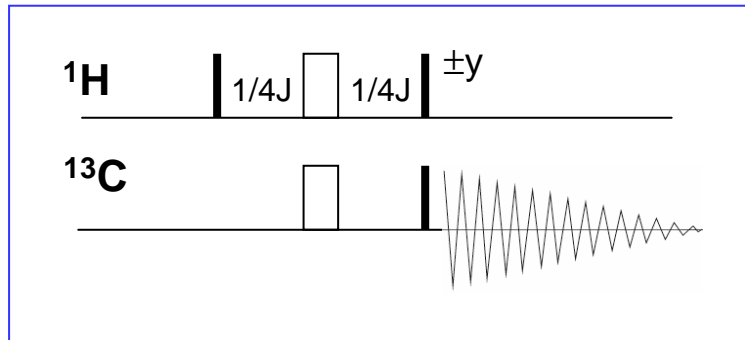
- X magok jelintenzitása  $\gamma_X/\gamma_H$  arányában megnő
- Sajátos intenzitásarányok a multipletteken belül



# Jelintenzitás növelése polarizáció transzferrel (INEPT, Insensitive Nucleus Enhancement by Polarization Transfer)

**Elv** Szélsőséges betöltöttségű X-átmenetek létrehozása a hidrogén-átmenetek nem-szelektív invertálásával

## Pulzusprogram



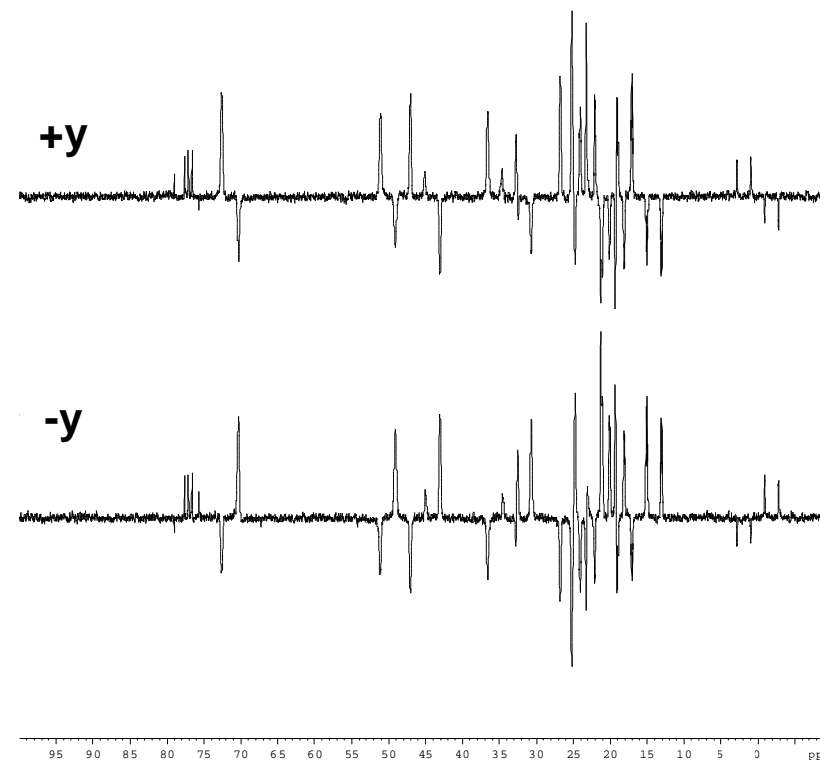
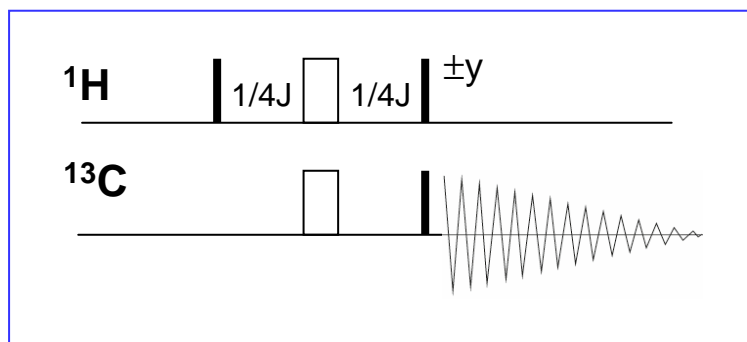
## Eredmény

- X magok jelintenzitása  $\gamma_{\text{X}}/\gamma_{\text{H}}$  arányában megnő
- Sajátos intenzitásarányok a multipletteken belül

# Jelintenzitás növelése polarizáció transzferrel (INEPT, Insensitive Nucleus Enhancement by Polarization Transfer)

**Elv** Szélsőséges betöltöttségű X-átmenetek létrehozása a hidrogén-átmenetek nem-szelektív invertálásával

## Pulzusprogram



## Eredmény

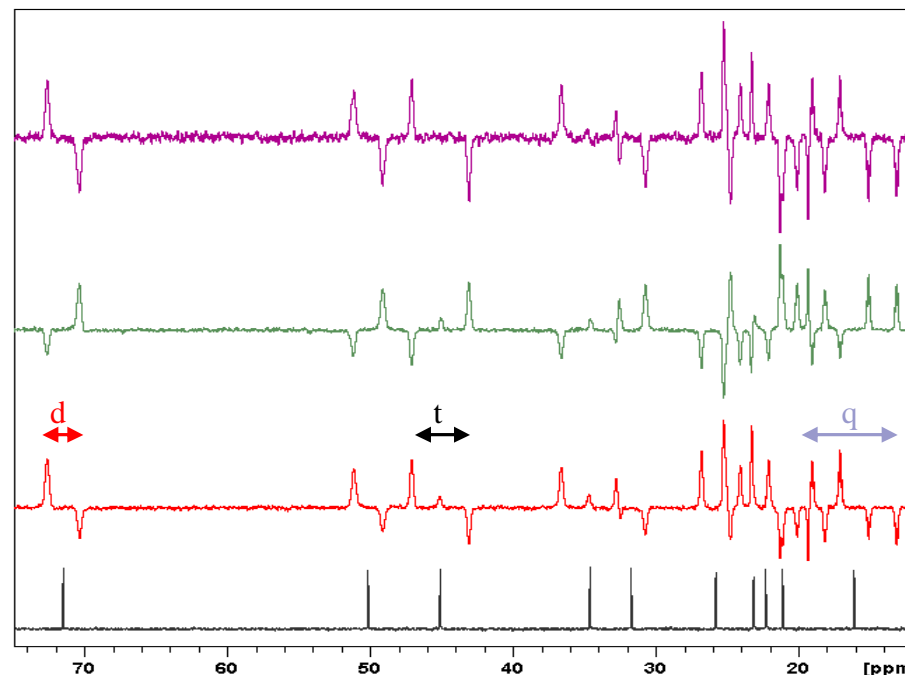
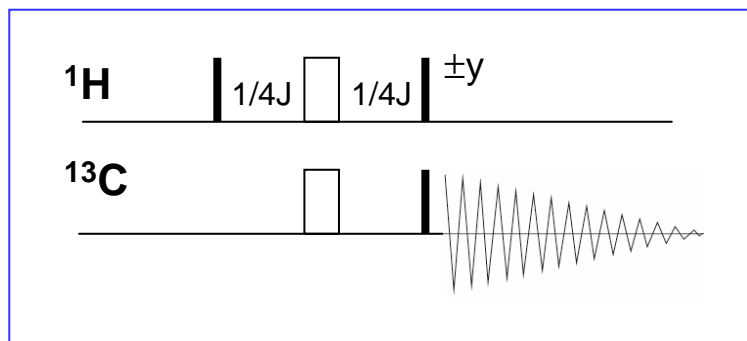
- X magok jelintenzitása  $\gamma_X/\gamma_H$  arányában megnő
- Sajátos intenzitásarányok a multipletteken belül

Mentol INEPT spektruma

# Jelintenzitás növelése polarizáció transzferrel (INEPT, Insensitive Nucleus Enhancement by Polarization Transfer)

Elv A két spektrum különbsége

## Pulzusprogram



Mentol INEPT spektruma

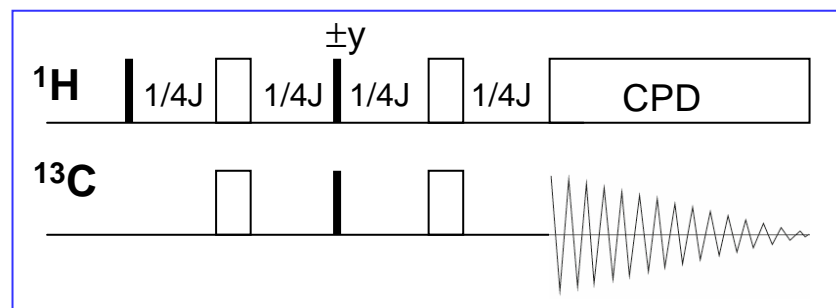
## Eredmény

- X magok jelintenzitása  $\gamma_X/\gamma_H$  arányában megnő
- Sajátos intenzitásarányok a multipletteken belül

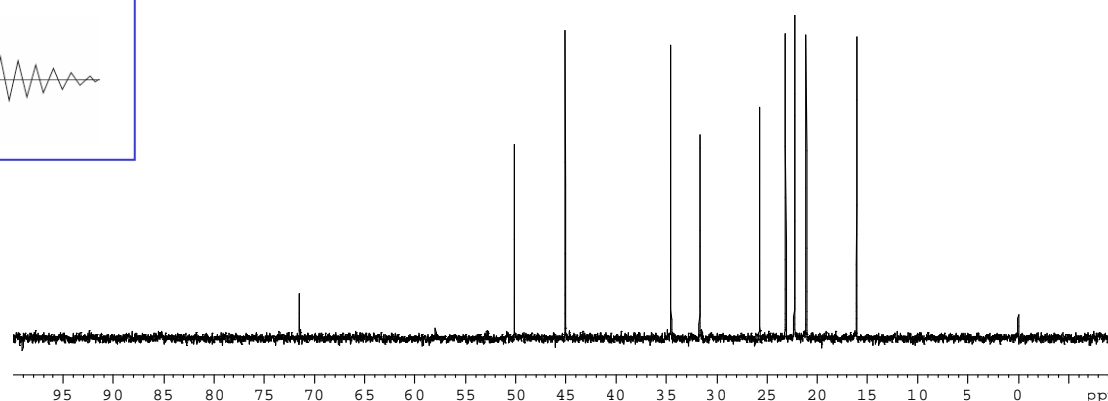
# Jelintenzitás növelése polarizáció transzferrel (INEPT-RD, Insensitive Nucleus Enhancement by Polarization Transfer)

**Elv** Mint az INEPT-ben, de a pulzusprogram végén a mágnesszettségvektorok refókuszálása, majd a detektálás alatt protonlecsatolás

## Pulzusprogram



Mentol INEPT spektruma



## Eredmény

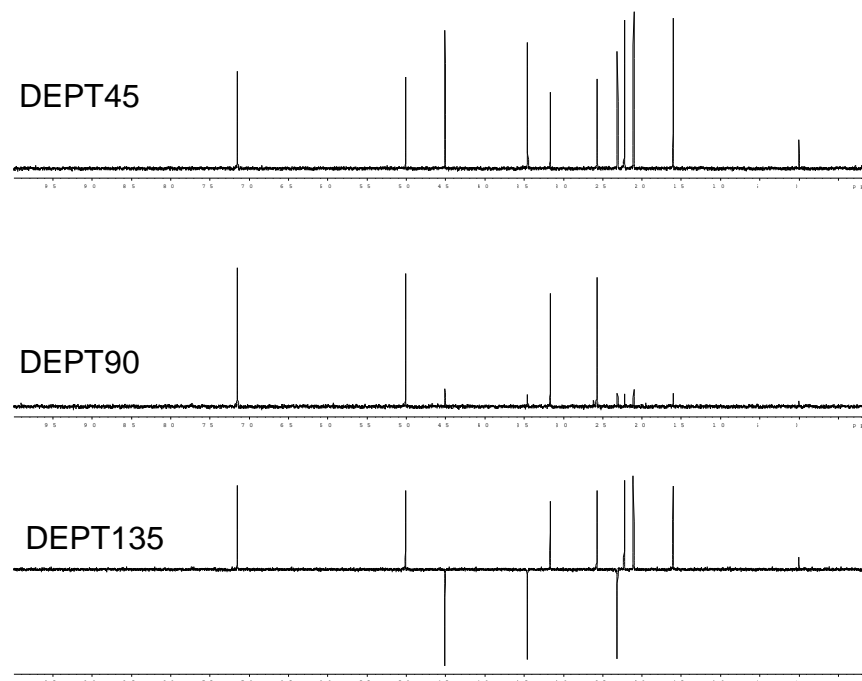
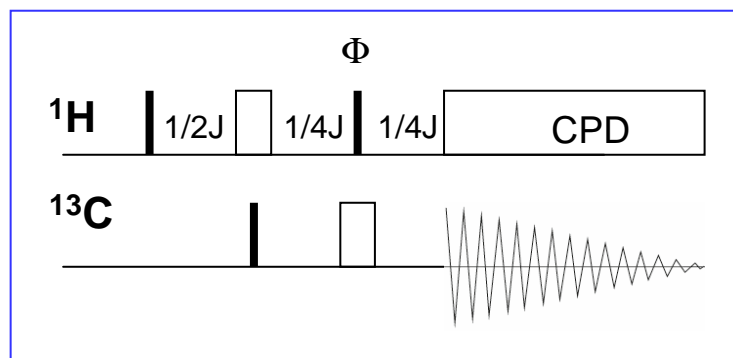
- X magok jelei  $\gamma_X/\gamma_H$  függvényében megnőnek, szingulett jelet adnak
- CH<sub>3</sub> (+), CH<sub>2</sub> (+), CH (+), CH<sub>0</sub> eltűnik



# Jelintenzitás növelése polarizáció transzferrel (DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

**Elv:** Polarizáció-transzfer, de a multiplicitás-szelekció az utolsó pulzus hosszával történik  
Double-kvantum koherencia alapján működik, vektormodellel nem értelmezhető

## Pulzusprogram



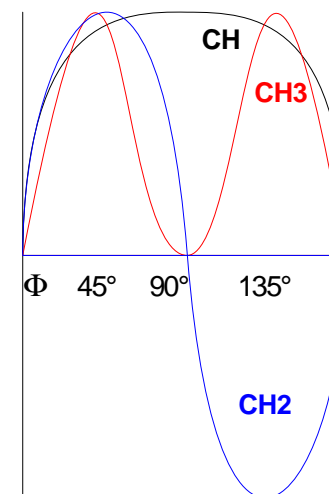
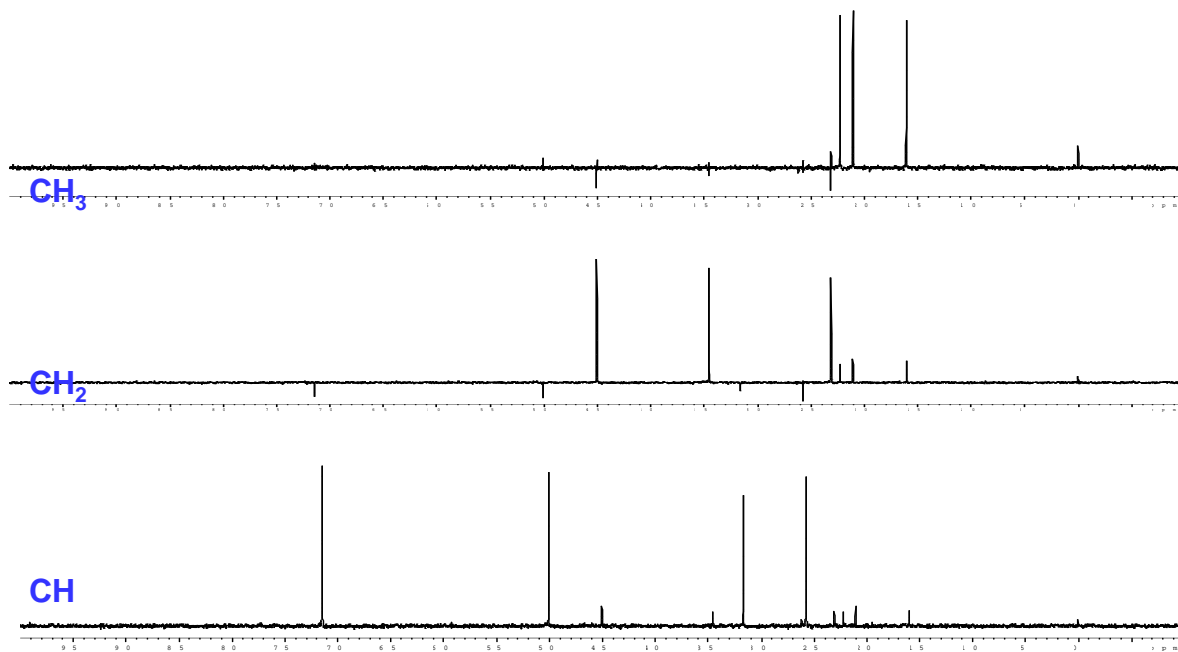
## Eredmény

- X magok jelei  $\gamma_X/\gamma_H$  függvényében megnőnek, szingulett jelet adnak
- DEPT135:  $\text{CH}_3$  (+),  $\text{CH}_2$  (-),  $\text{CH}$  (+),  $\text{CH}_0$  eltűnik
- Kevésbé érzékeny a csatolási állandók eltérésére

# Editált DEPT spektrumok – spin-aritmetika (DEPT, Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

**Elv:** Három DEPT spektrum összeadása megfelelő koefficiensekkel

$$\text{Mentol} \\ D = A + 1.2 B = \text{DEP45} - 0.8 * \text{DEPT90} + 1.2 * (\text{DEPT135} - 0.6 \text{DEPT90}) = \text{CH}_3 +$$



## Eredmény

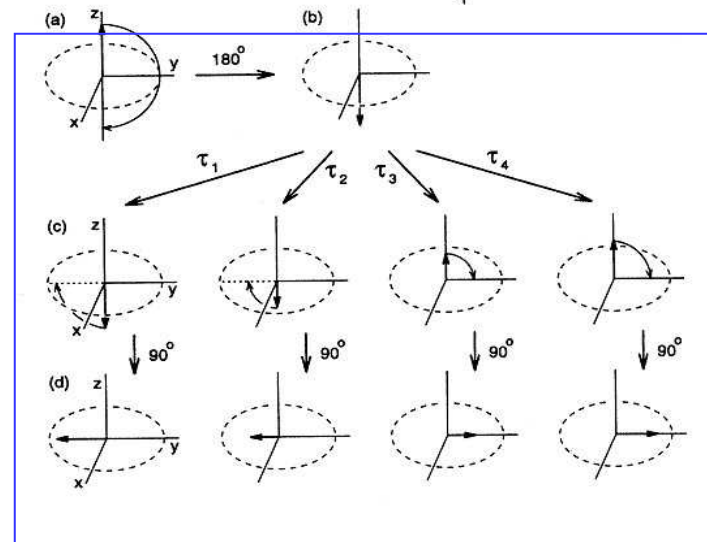
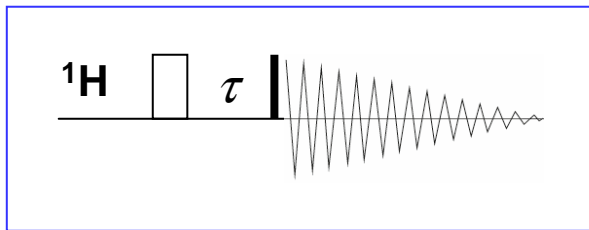
- Külön-külön CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> és CH spektrumok, CH<sub>0</sub> eltűnik

# 4. Spin-rács relaxációs sebesség mérése

## (Inversion Recovery)

**Elv:** Makroszkopikus mágnesezettséget  $-z$  irányba billentjük, majd  $\tau$  ideig várunk  
 A relaxációt megszakítva  $90^\circ$ -os kiolvasó pulzussal megmérjük a jel intenzitását

### Pulzusprogram



### Eredmény

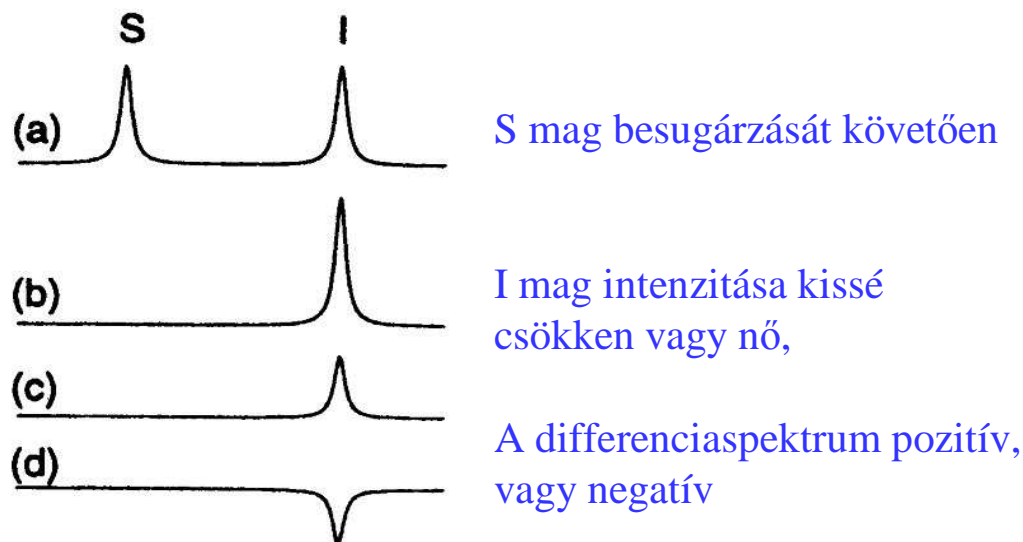
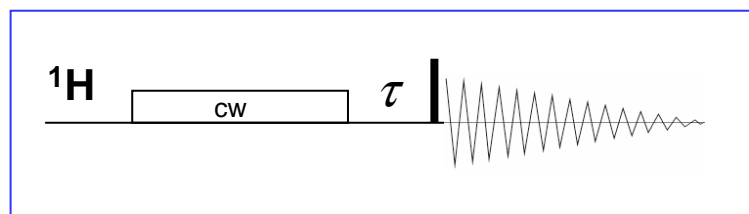
- A jel  $-Y_0$  és  $+Y_0$  értékek között – monoton – változik
- Göbeillesztés

$$Y(\tau) = Y_0 \left( 1 - 2 \cdot e^{-\tau/T_1} \right)$$

## 5. Távolságmérés NOE differencia kísérlettel (NOE, Nukleáris Overhauser Effect)

**Elv:** Dipolárisan csatolt, közeli magpárok közül az egyiknek az átmeneteit telítjük  
A csatolt partnek jelintenzitása megnő, vagy lecsökken.

### Pulzusprogram

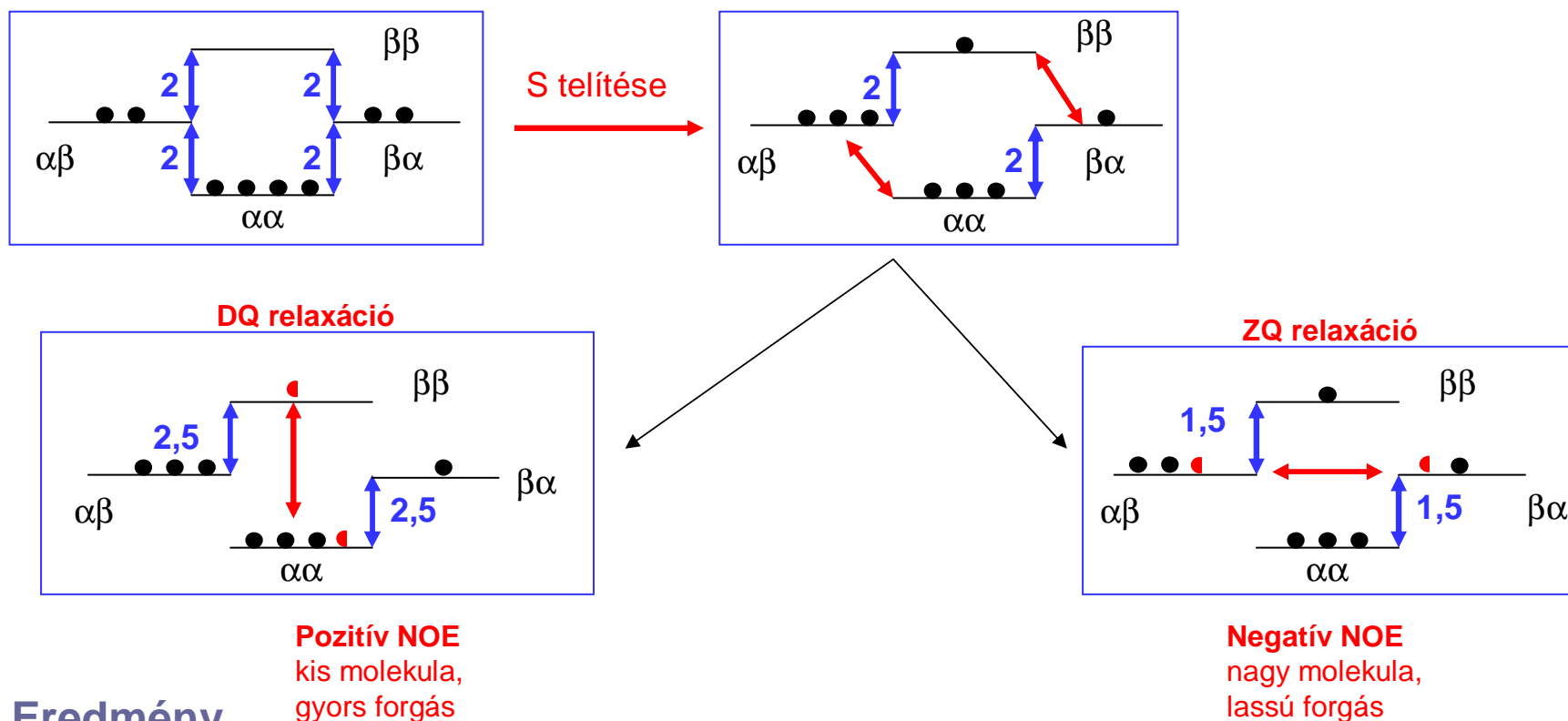


### Eredmény

- A 2-6 Angströmnél közelebbi atommagok jelintenzitása megváltozik

## 5. Távolságmérés NOE differencia kísérlettel (NOE, Nukleáris Overhauser Effect)

**Elv:** A telítést követően SQ, DQ és ZQ relaxációs folyamatok  
A csatolt partnerek jelintenzitása megnő, vagy lecsökken.

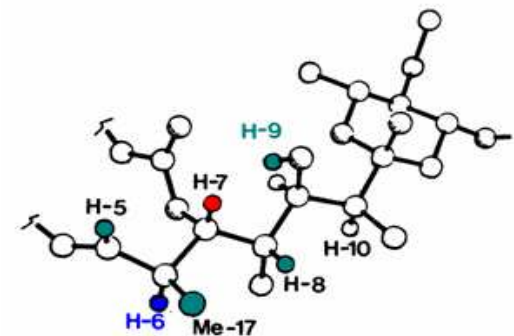
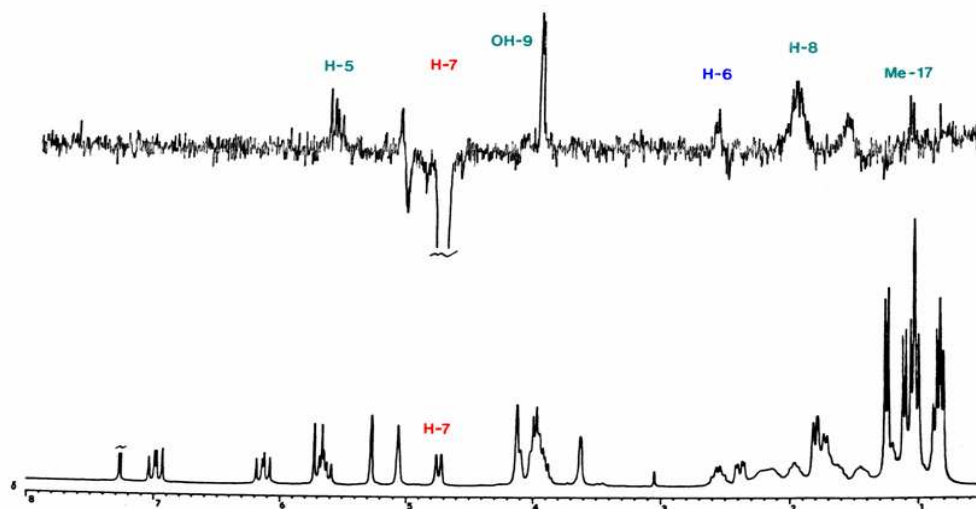


### Eredmény

- Kis molekuláknál pozitív, nagyoknál negatív NOE jellemző

## 5. Távolságmérés NOE differencia kísérlettel (NOE, Nukleáris Overhauser Effect)

**Elv:** Dipolárisan csatolt, közeli magpárok közül az egyiknek az átmeneteit telítjük  
A csatolt partnek jelintenzitása megnő, vagy lecsökken.



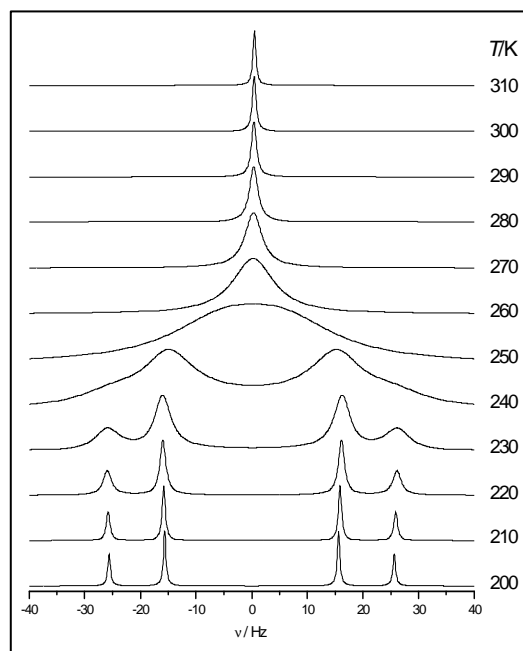
Elaiophyllin CDCl<sub>3</sub>-ban

### Eredmény

- Távolságfüggés  $1/r^6$ , kvantitatíven skálázható.

## 6. Cserefolyamatok észlelése NMR jelek kiszélesedésével (DNMR, Dinamikus NMR)

**Elv:** A detektálás hosszú ideje alatt megváltozik a magoknak a kémiai környezete  
A jelek a cseresebességtől függően kiszélesednek, vagy kiélesednek



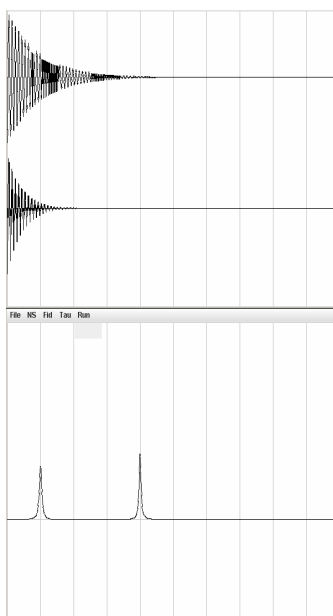
Kölcsönös A ↔ B csere

### Eredmény

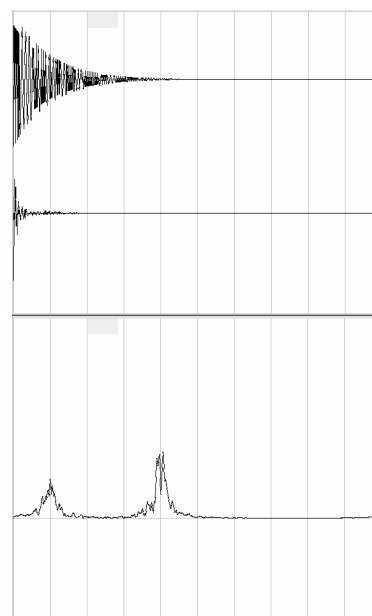
- Egzakt adatok spektrumgörbe szimulációjával
- Konformációváltozás, vagy migráció cseresebessége mérhető
- Hőmérsékletfüggésből aktiválási paraméterek is meghatározhatók

## 6. Cserefolyamatok észlelése NMR jelek kiszélesedésével (DNMR, Dinamikus NMR)

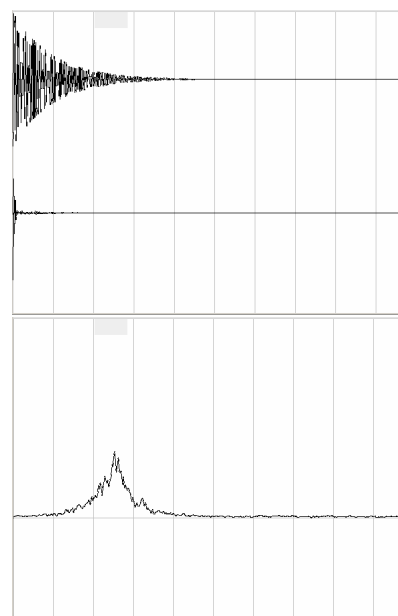
**Elv:** Egyedi spinek lassan relaxálnak,  
szuperponált jel koherenciahossza csökken, majd újra nő



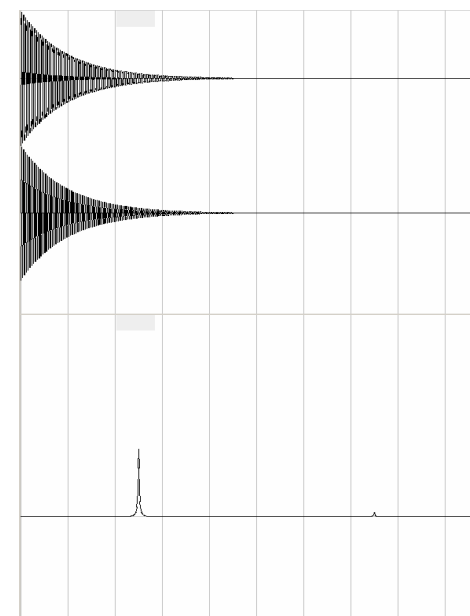
$\tau = 1$  s



$\tau = 0.1$  s



$\tau = 0.01$  s

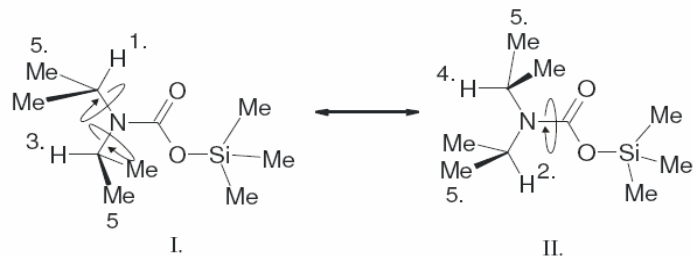


$\tau = 0.001$  s

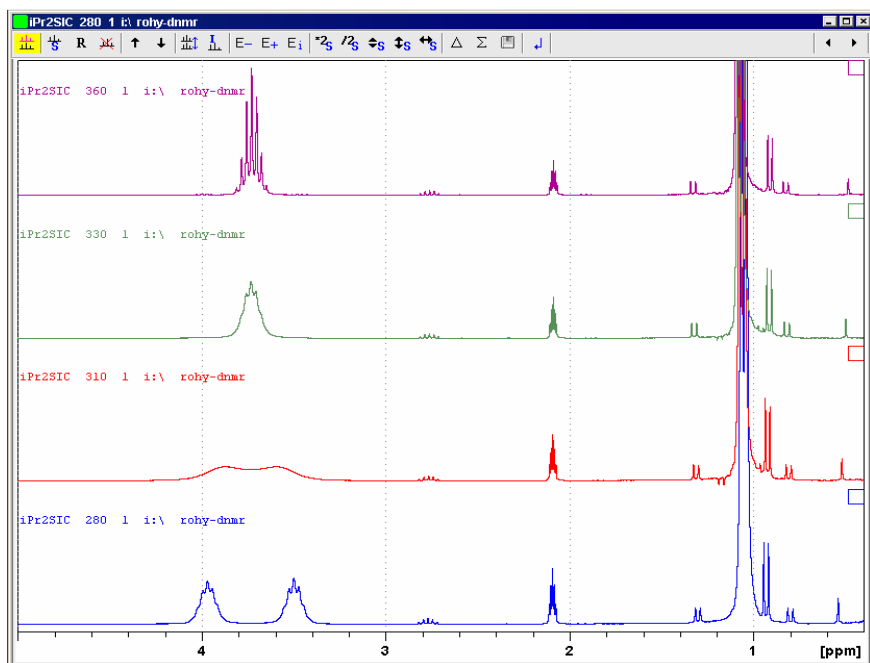
Kölcsönös A  $\leftrightarrow$  B csere



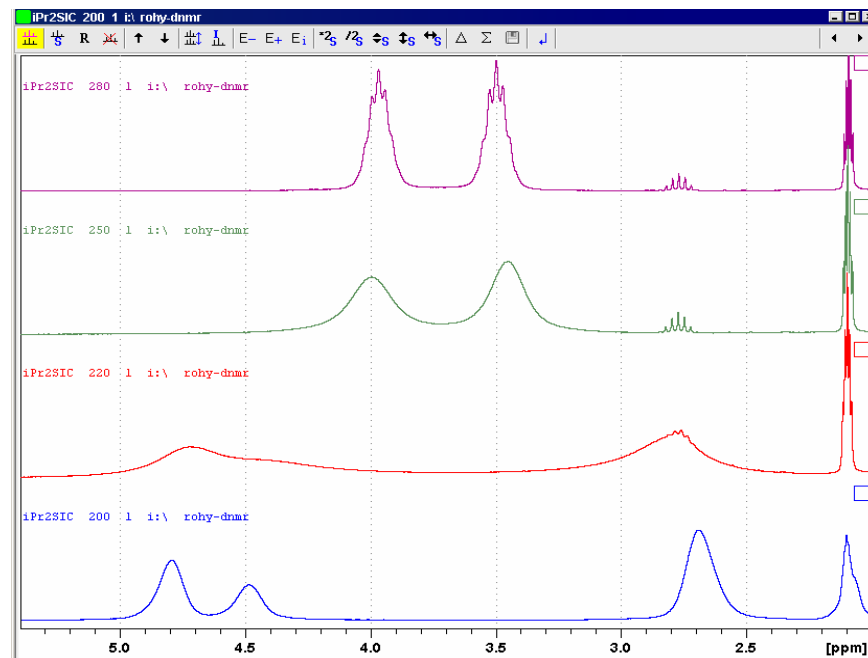
## 6. Cserefolyamatok észlelése NMR jelek kiszélesedésével (DNMR, Dinamikus NMR)



1. Gear-effektus:  $1 \Leftrightarrow 4$  és  $3 \Leftrightarrow 2$  csere
2. Amid-rotáció:  $1 \Leftrightarrow 2$  és  $3 \Leftrightarrow 4$  csere



280 - 360 K között *amid-rotáció*



200 – 280 K között *gear-rotáció*

## 6. Cserefolyamatok észlelése NMR jelek kiszélesedésével (DNMR, Dinamikus NMR)

Eyring-Polányi egyenlet

$$k(T) = \frac{\kappa \cdot k_B}{h} T \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right)$$

logaritmálva

$$\ln(k(T)) = \left(\ln \frac{\kappa \cdot k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

