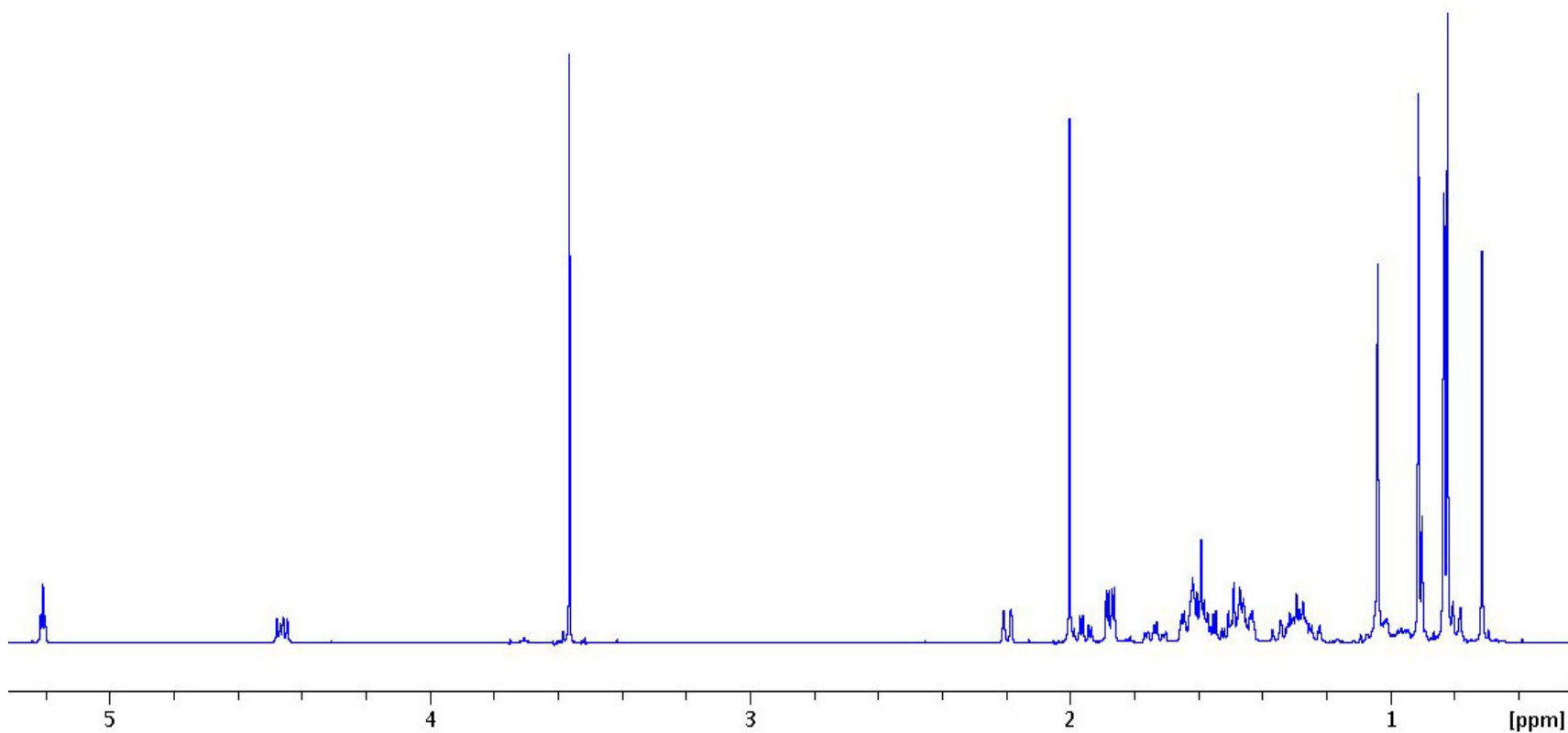


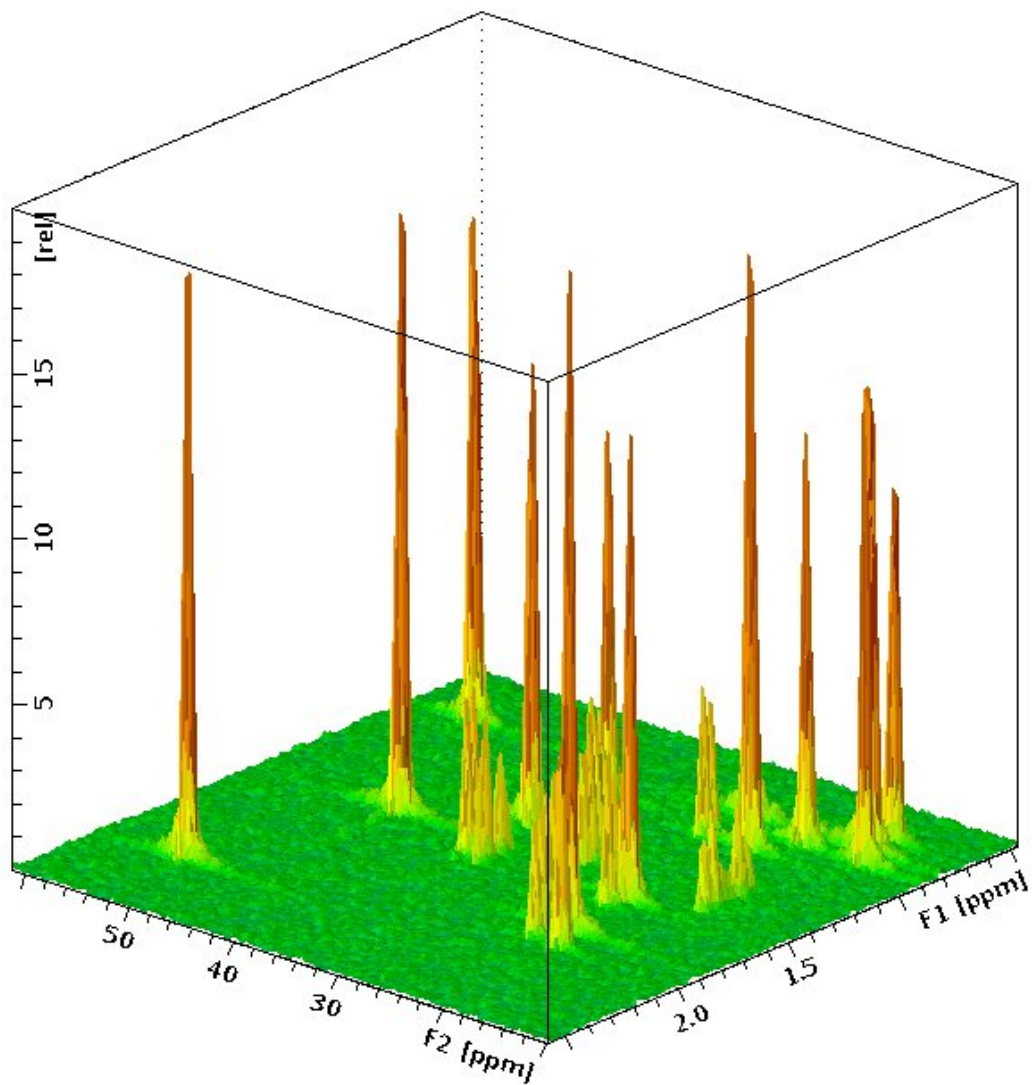
Основы двумерной спектроскопии ЯМР

1. Откуда берется второе измерение? Общие принципы двумерной корреляционной спектроскопии
2. Особенности регистрации двумерных спектров, цифровое разрешение, форма линии
3. Особенности обработки двумерных спектров, шумы, артефакты и «исчезающие» пики
4. Типичные примеры гомоядерных и гетероядерных двумерных спектров: ^1H - ^1H корреляция, ^1H -X корреляция на прямых и дальних КССВ, J-разрешенные спектры

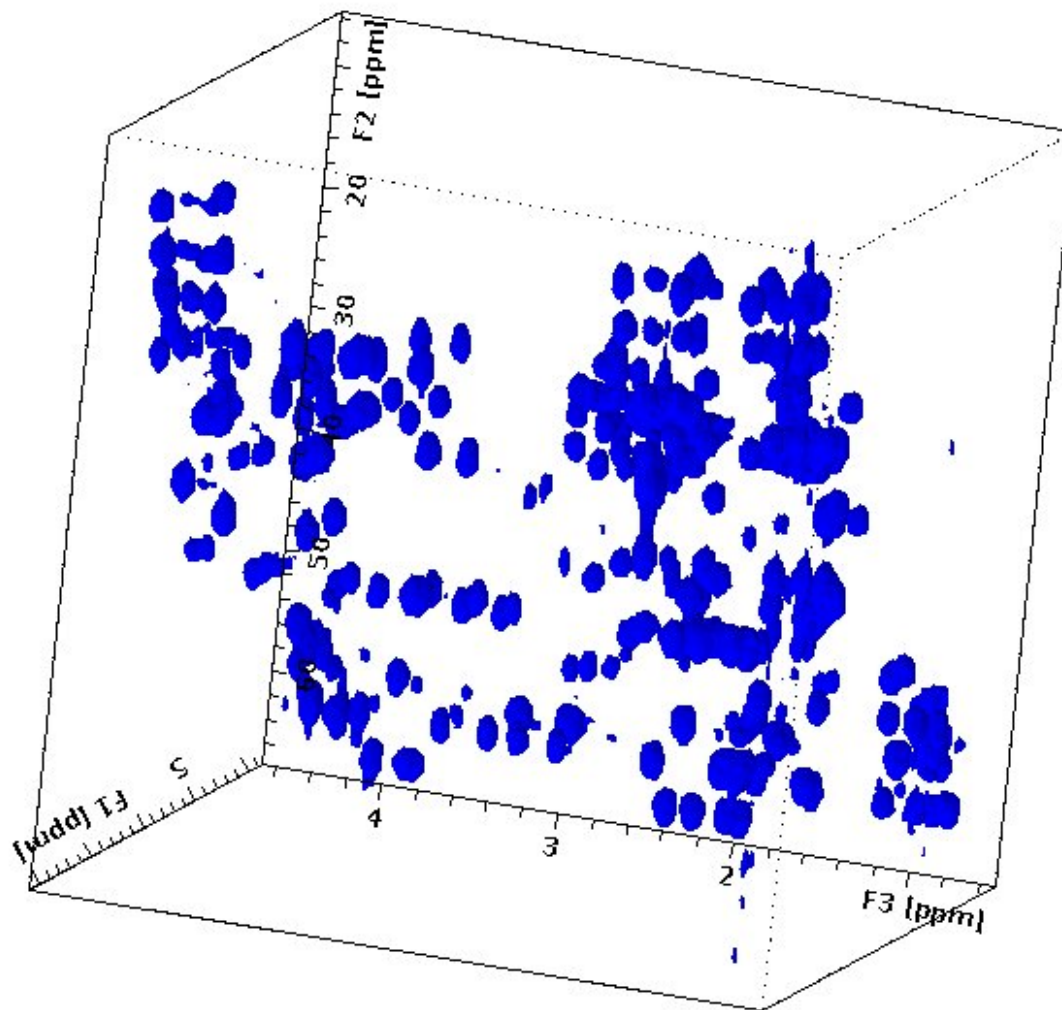
Одномерный спектр ЯМР – зависимость интенсивности поглощения от одной частоты ($\nu_1 - {}^1\text{H}$)

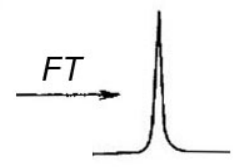
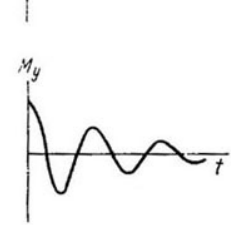
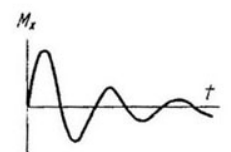
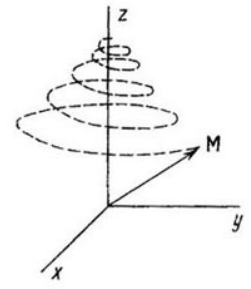
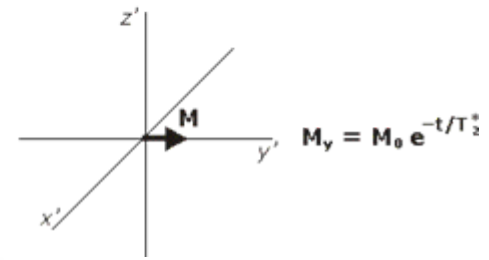
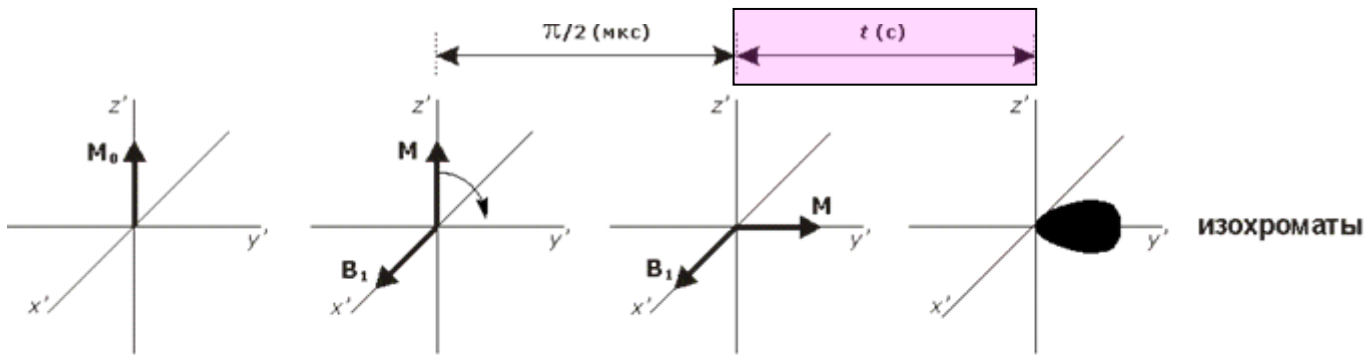


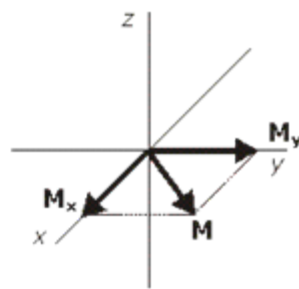
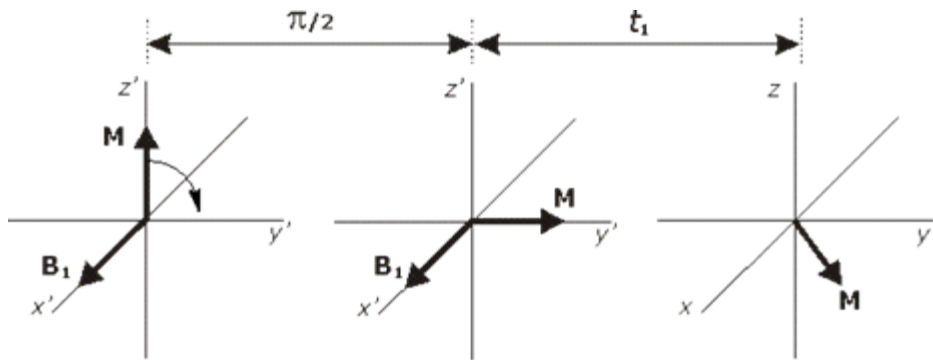
Двумерный спектр ЯМР – зависимость интенсивности поглощения от двух частот ($\nu_1 - {}^1\text{H}$, $\nu_2 - {}^{13}\text{C}$)



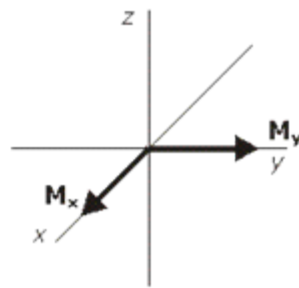
Трёхмерный спектр ЯМР – зависимость интенсивности поглощения от трёх частот ($\nu_1 - {}^1\text{H}$, $\nu_2 - {}^{13}\text{C}$, $\nu_3 - {}^1\text{H}$)





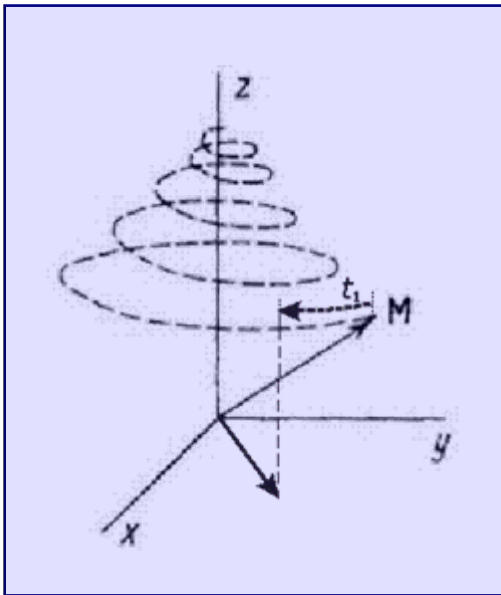


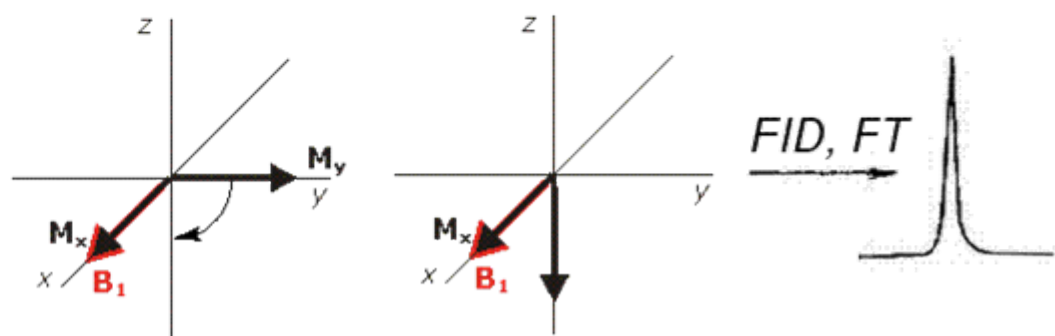
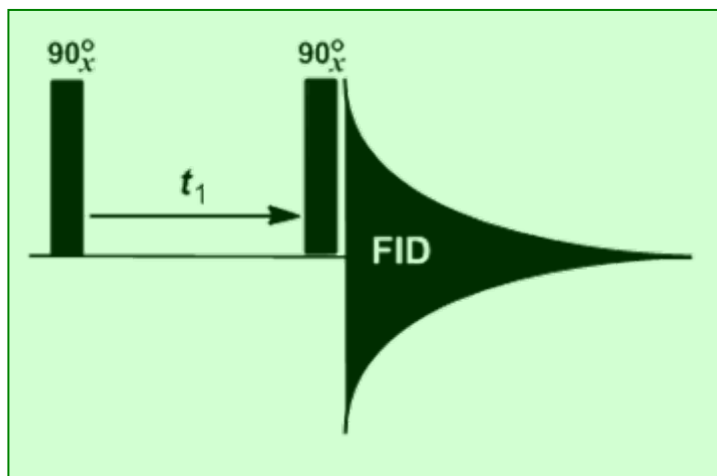
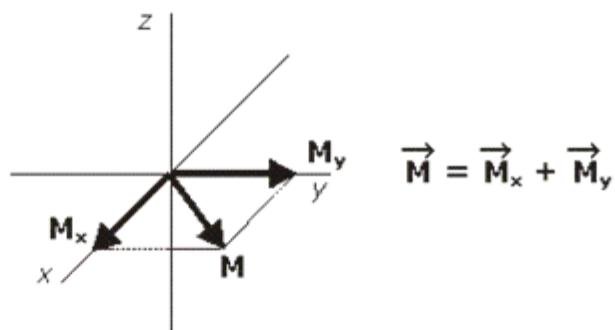
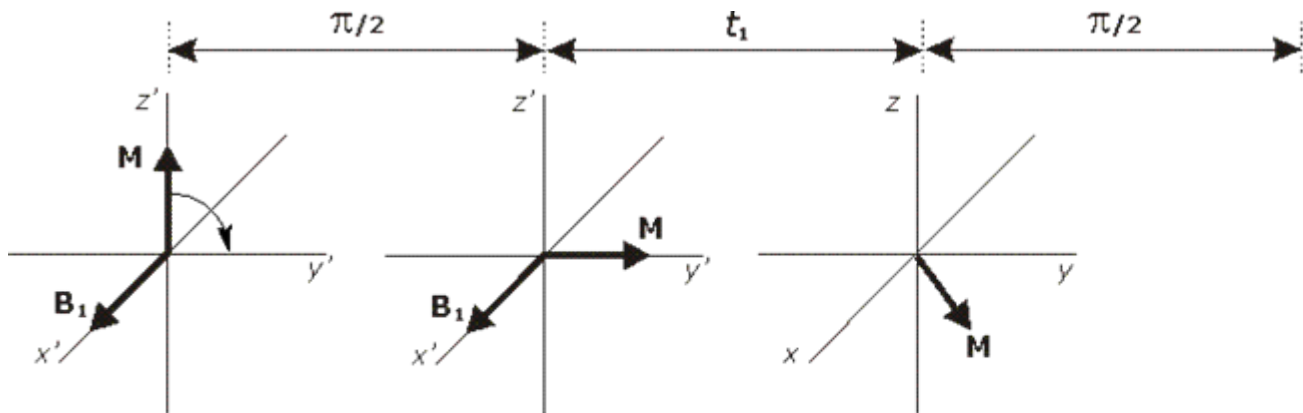
$$\vec{M} = \vec{M}_x + \vec{M}_y$$

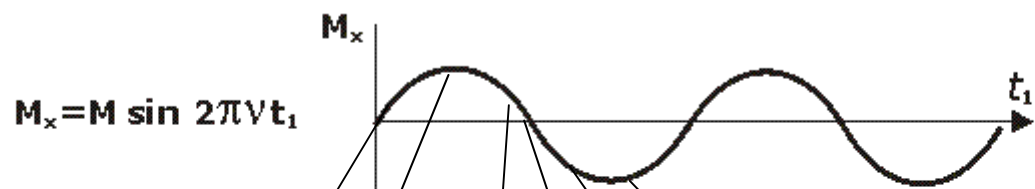
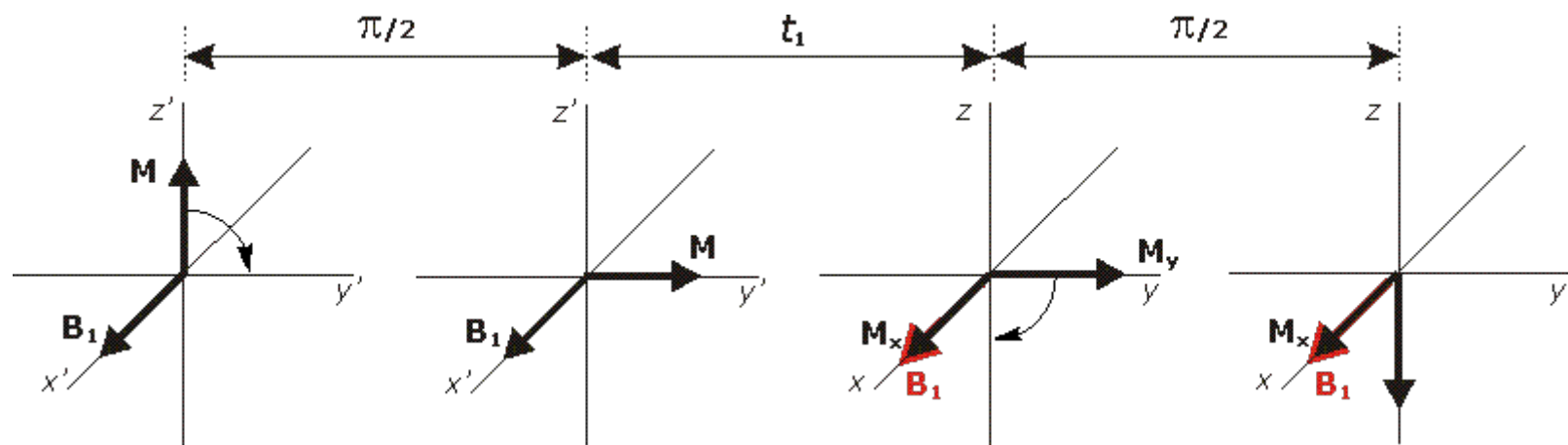


$$M_y = M \cos 2\pi \nu t_1$$

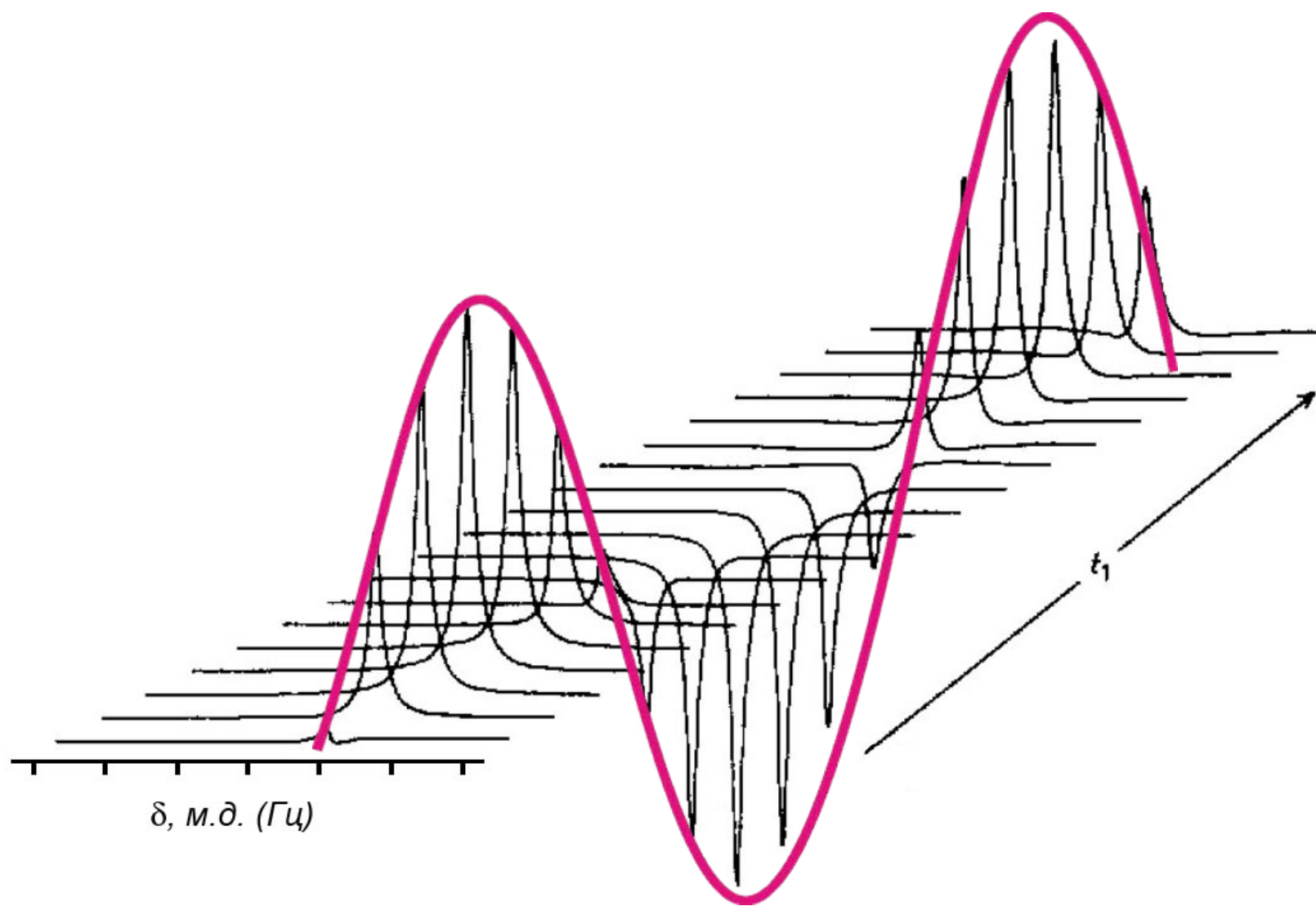
$$M_x = M \sin 2\pi \nu t_1$$

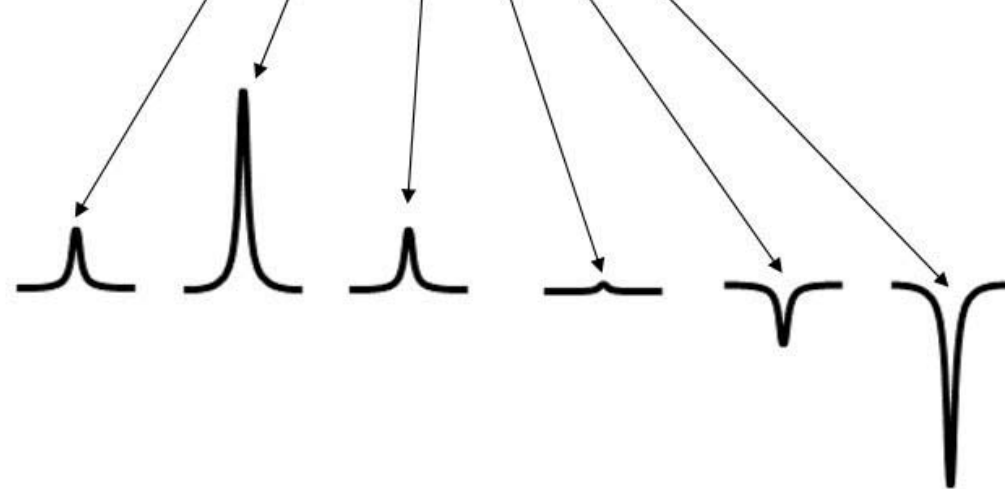
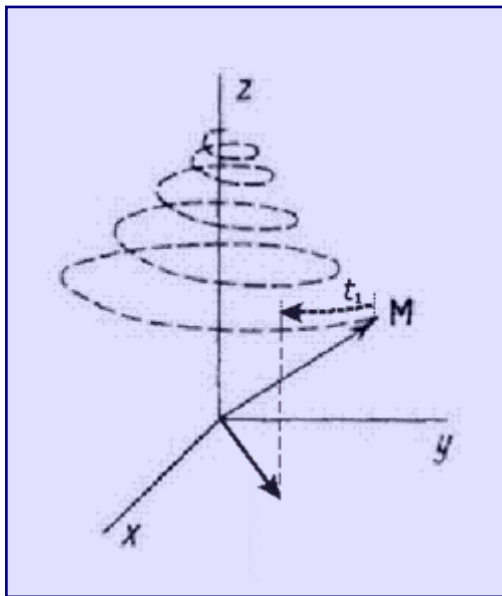
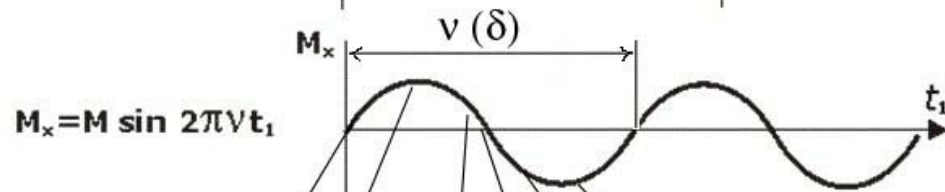
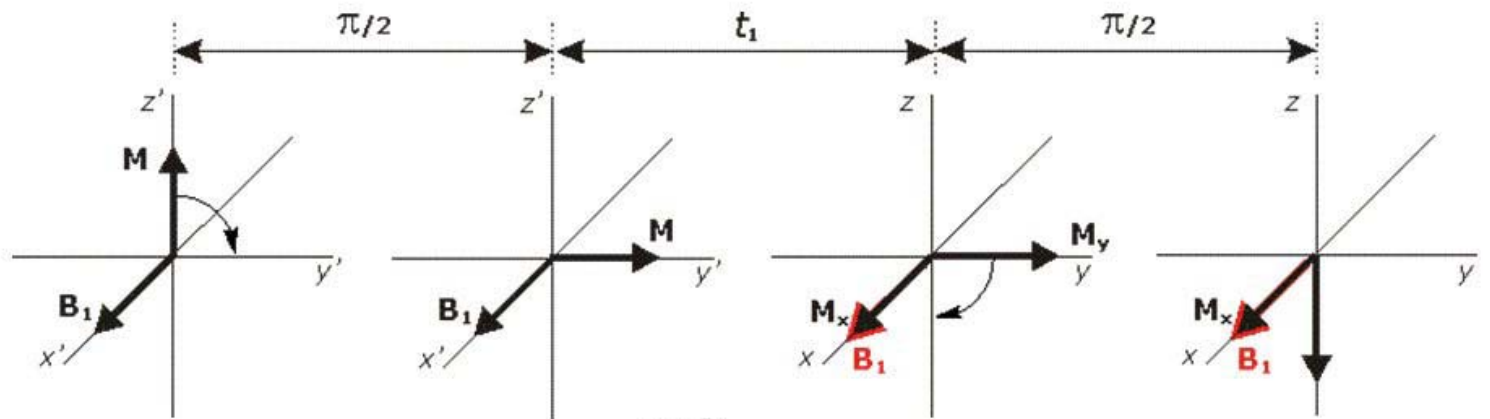


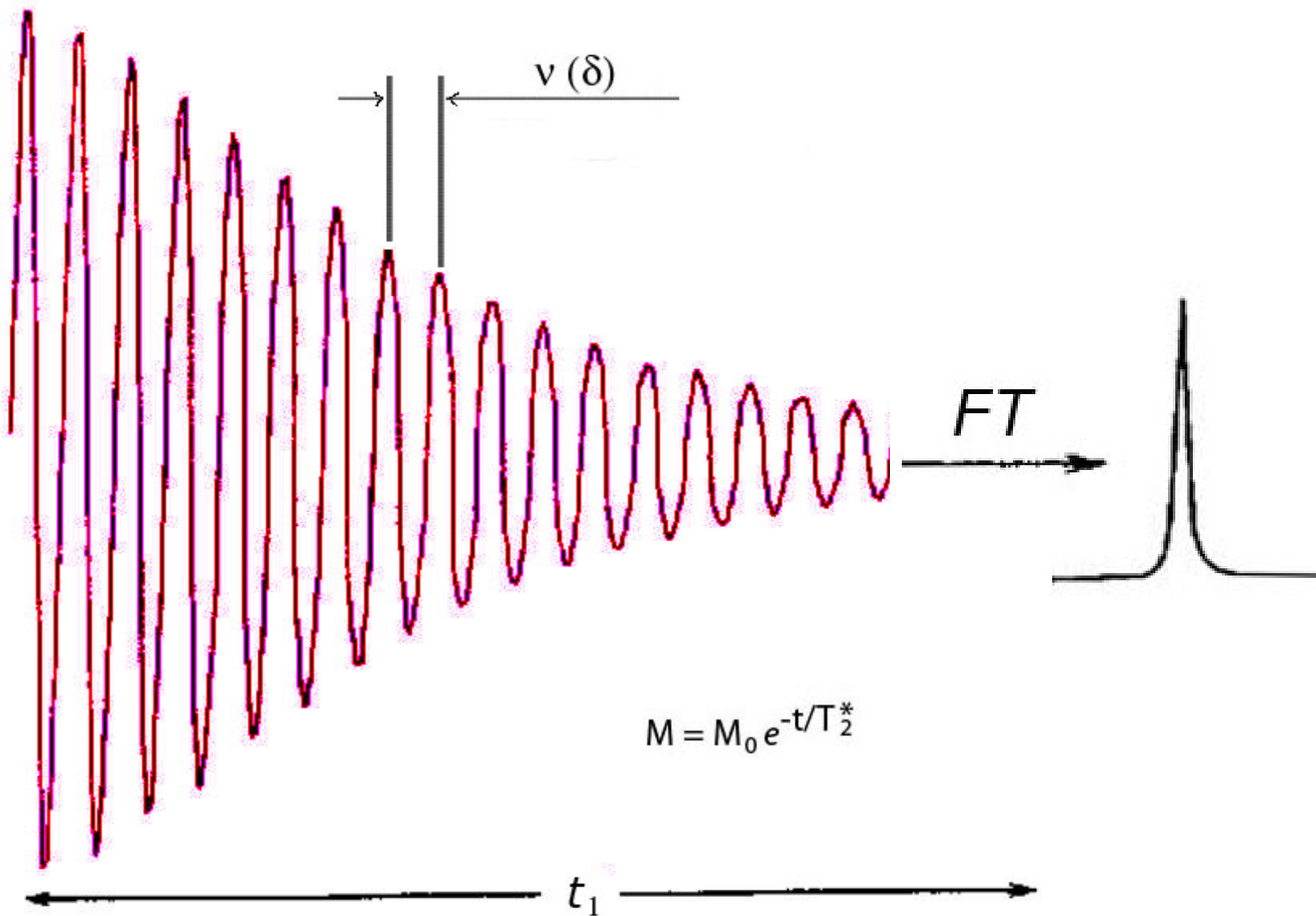




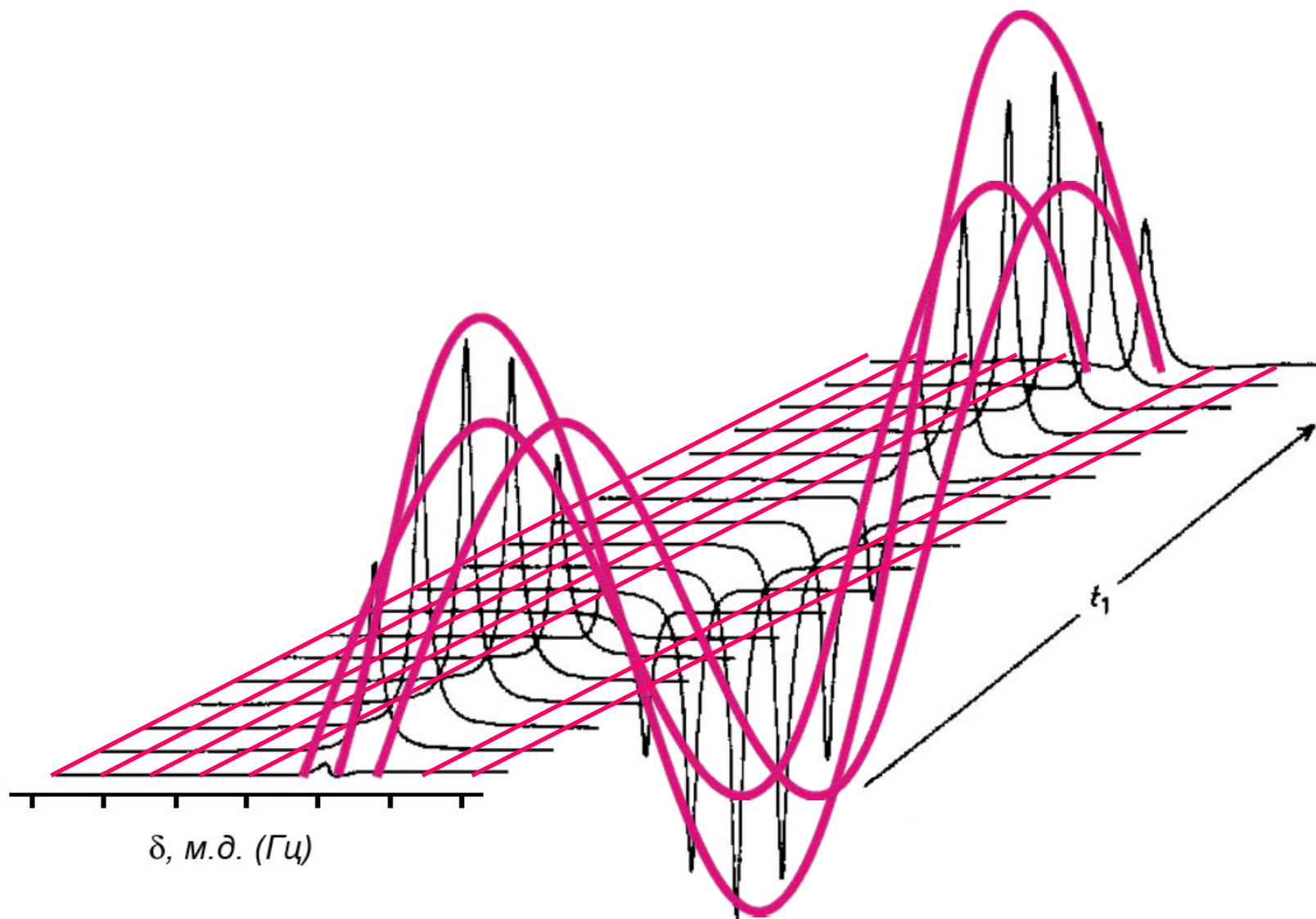
Амплитуда сигнала зависит от продолжительность задержки t_1 !

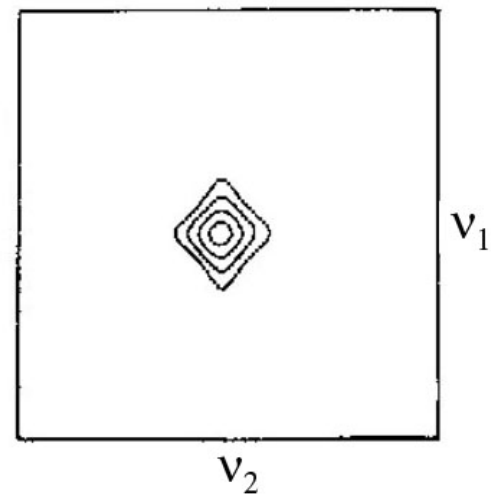
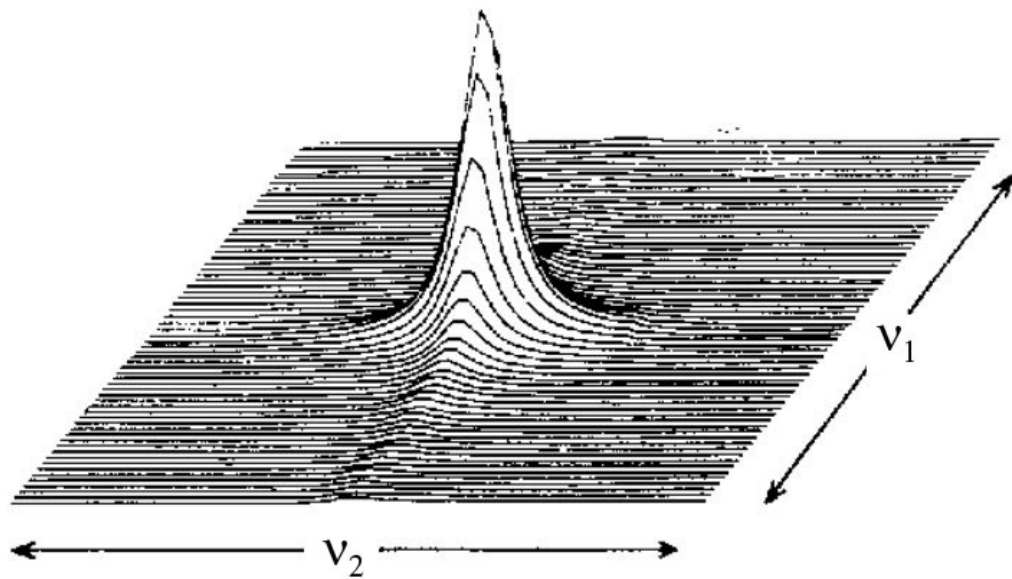
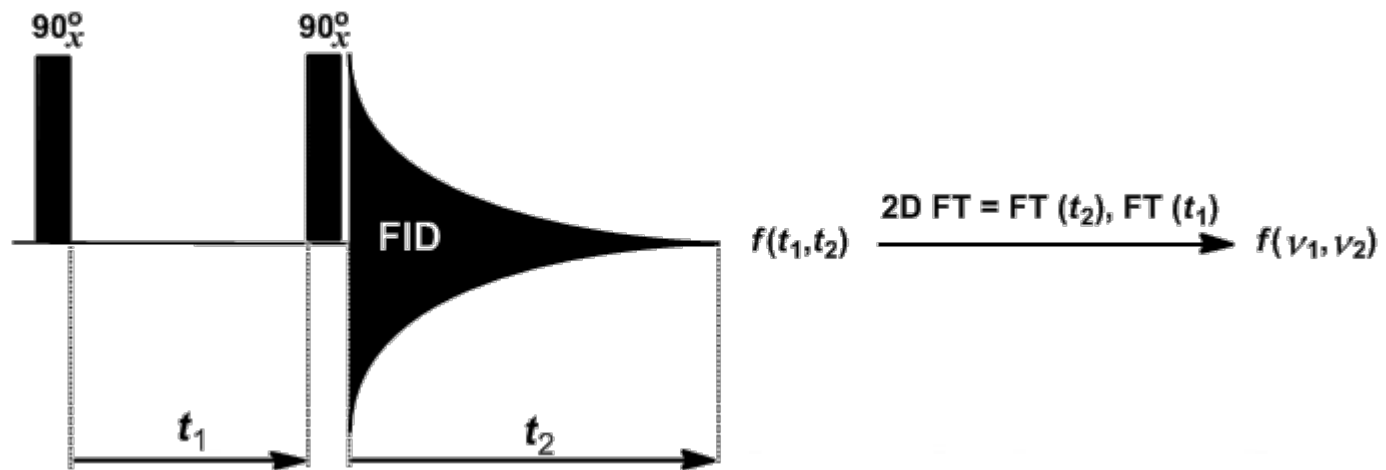


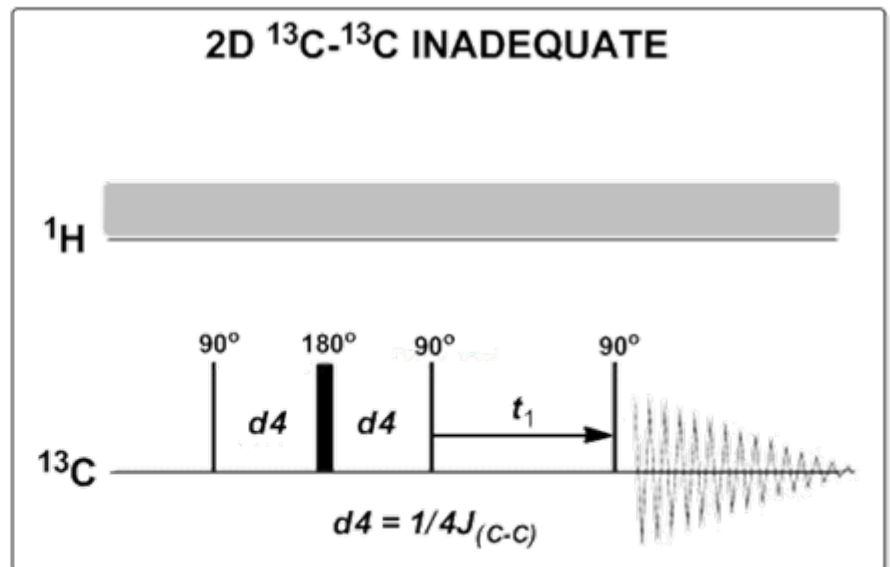
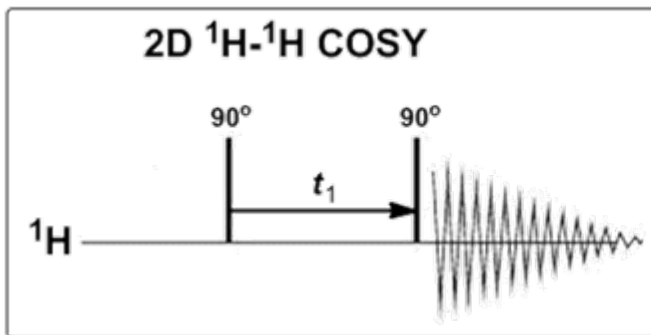
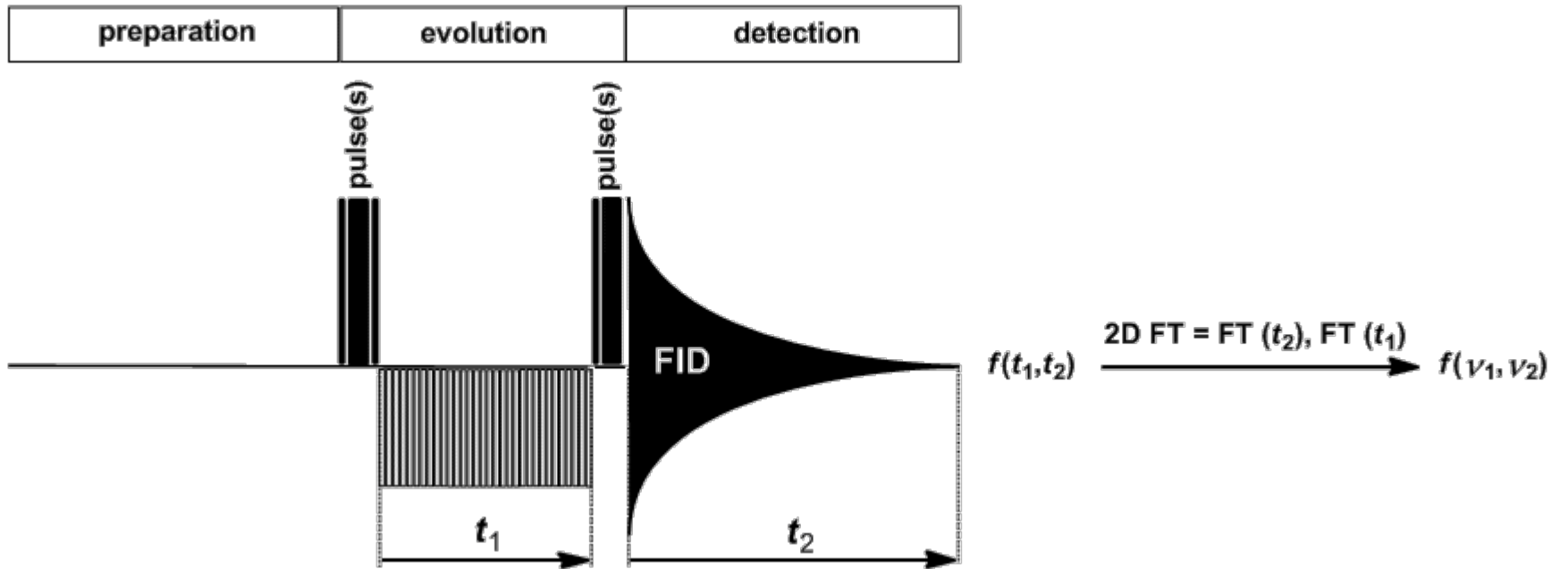




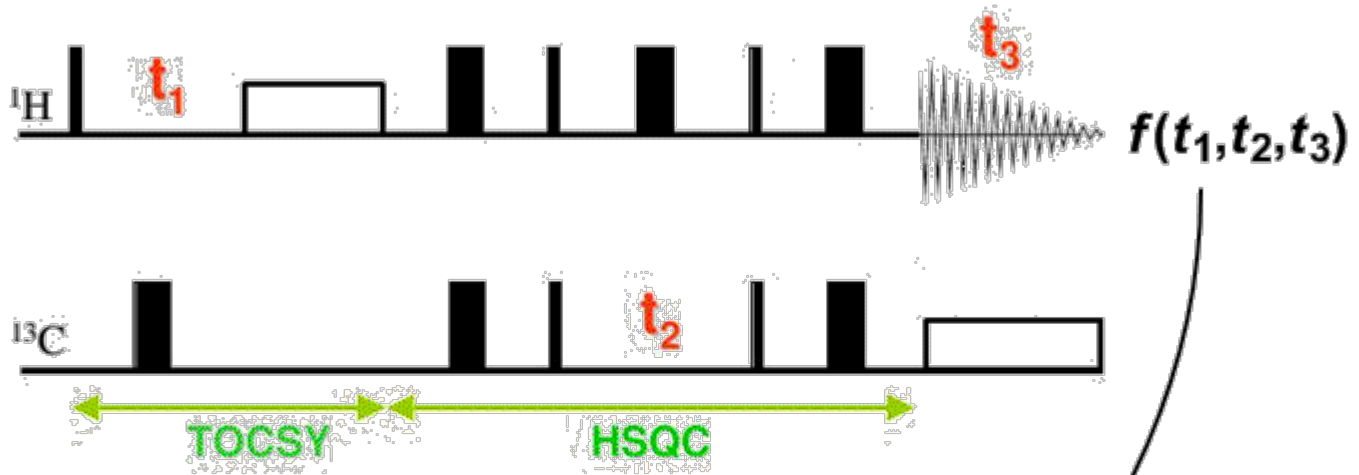
Изменение амплитуды сигнала во времени t_1







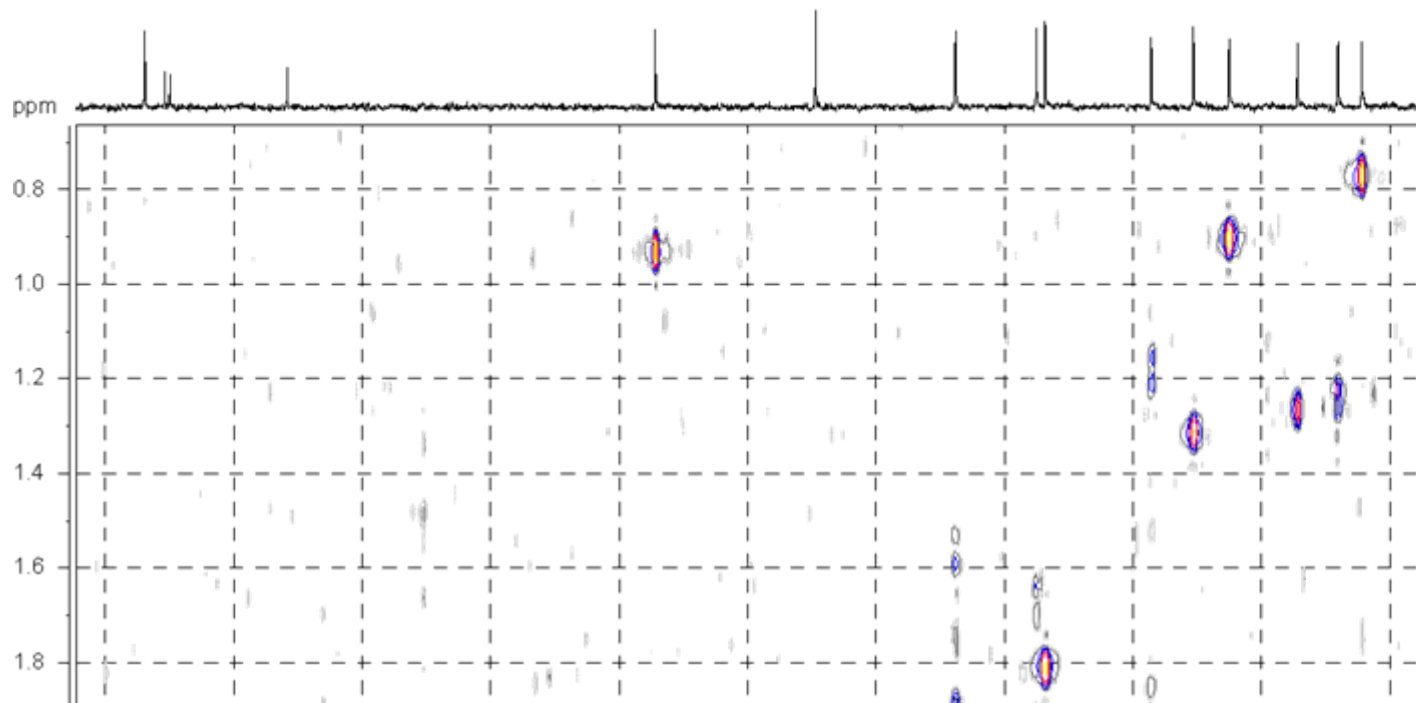
3D TOCSY-HSQC



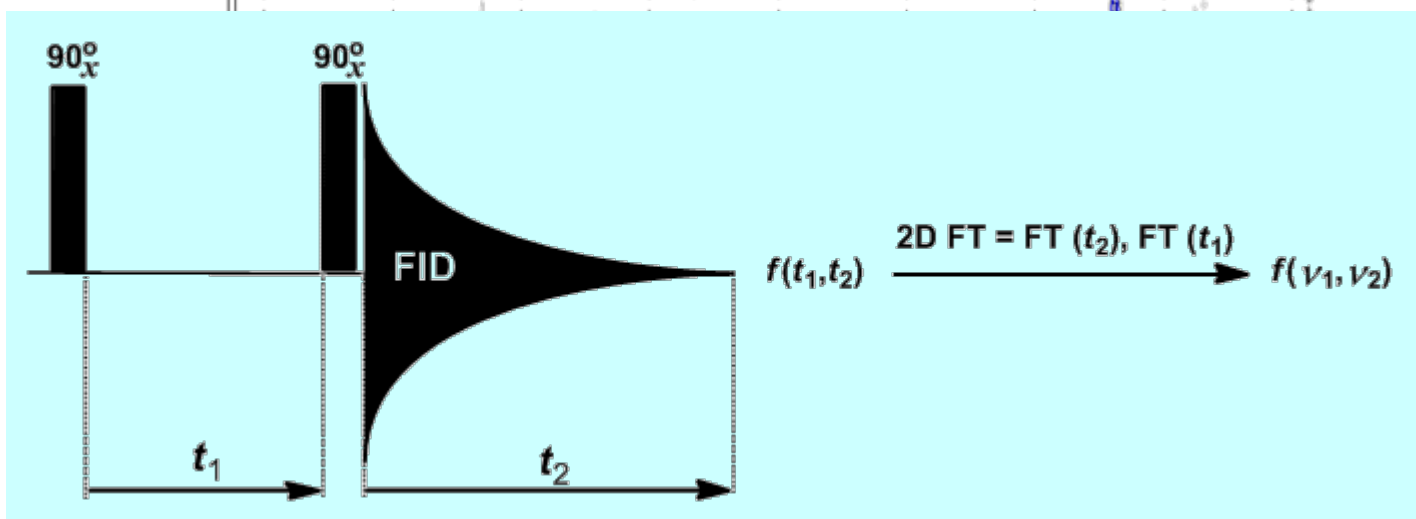
$$3\text{D FT} = \text{FT}(t_3), \text{FT}(t_2), \text{FT}(t_1)$$

$$f(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$$

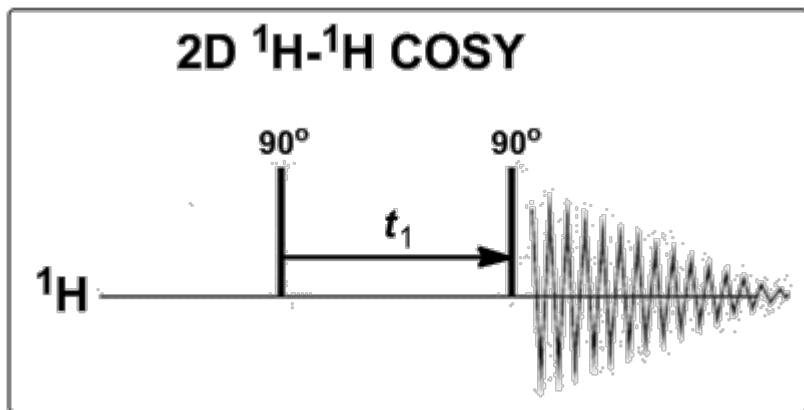
f2 (F2, frequency 2)



f1 (F1, frequency 1)

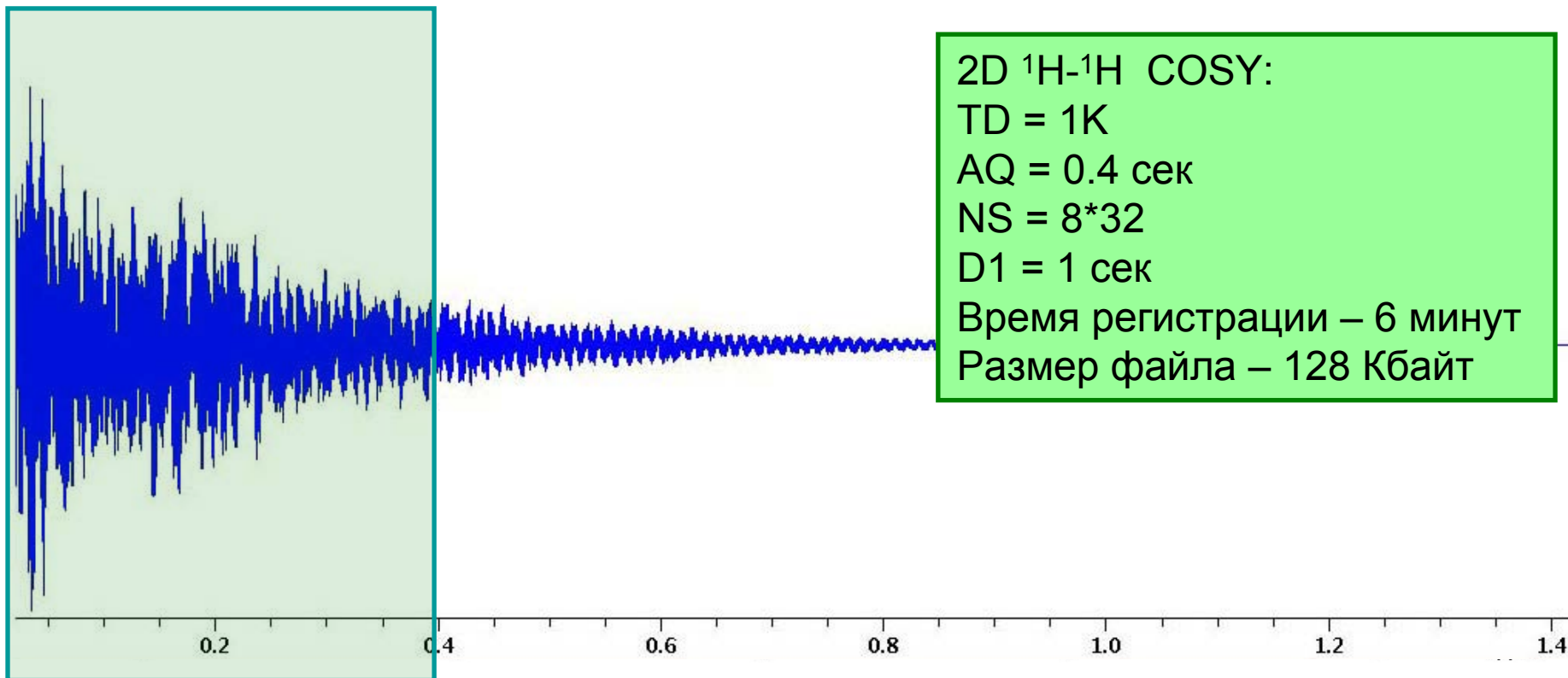


15 ppm

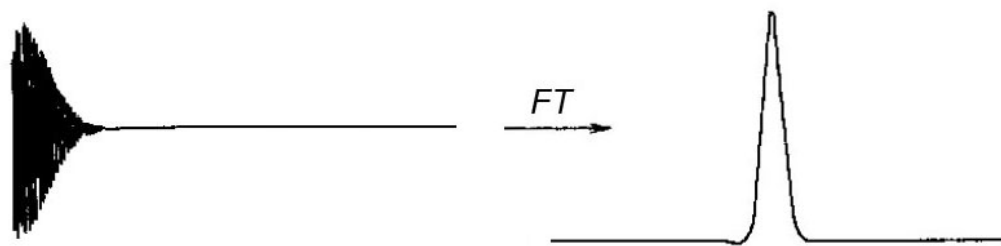
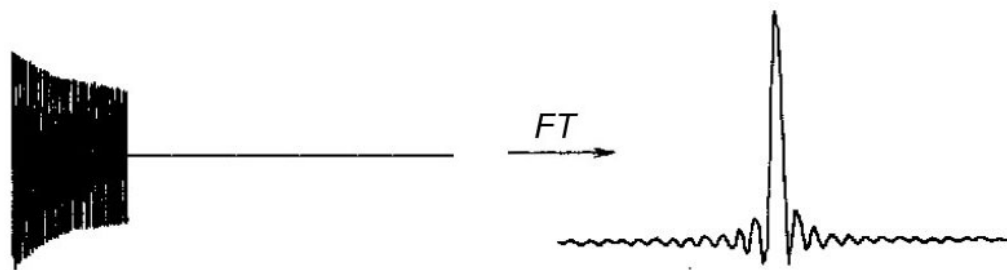
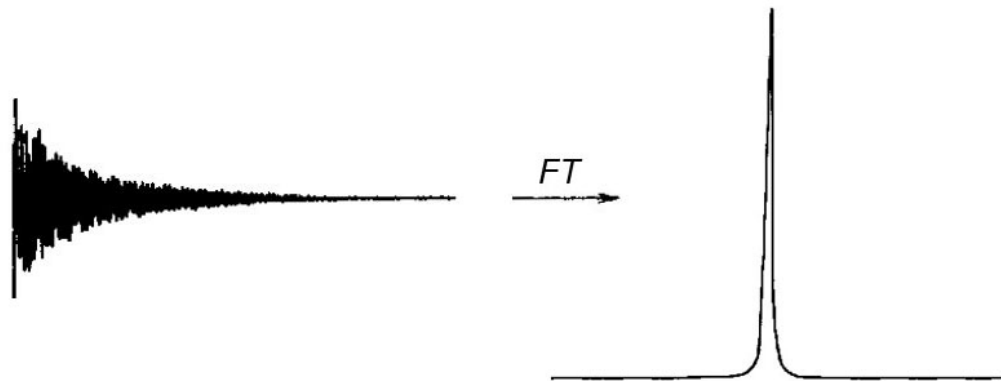


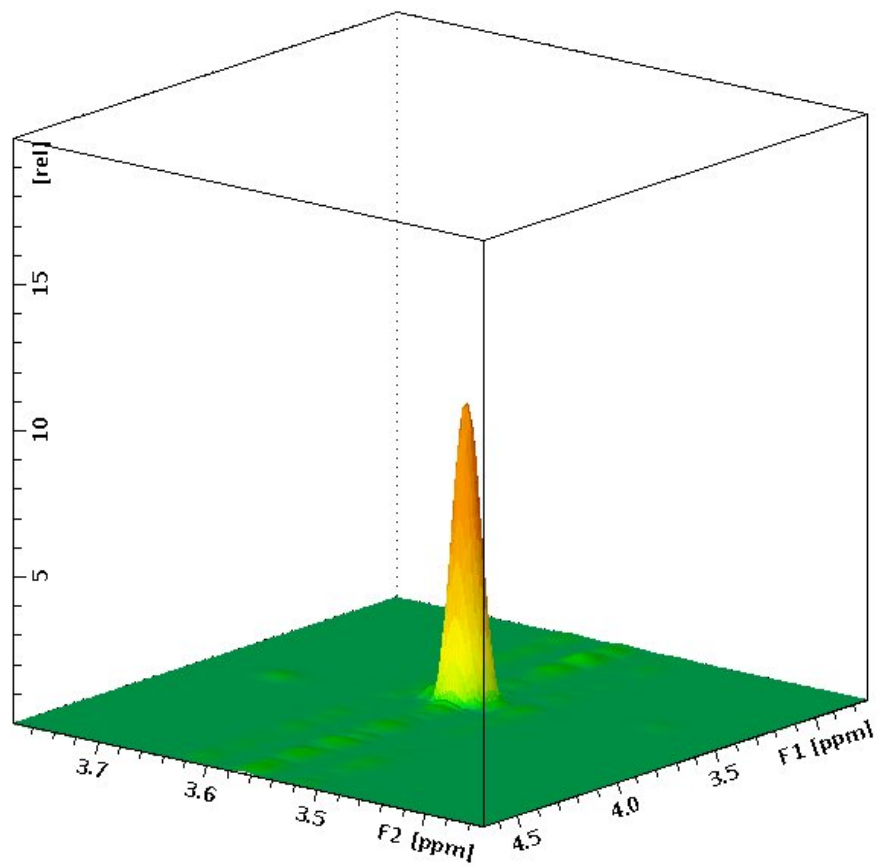
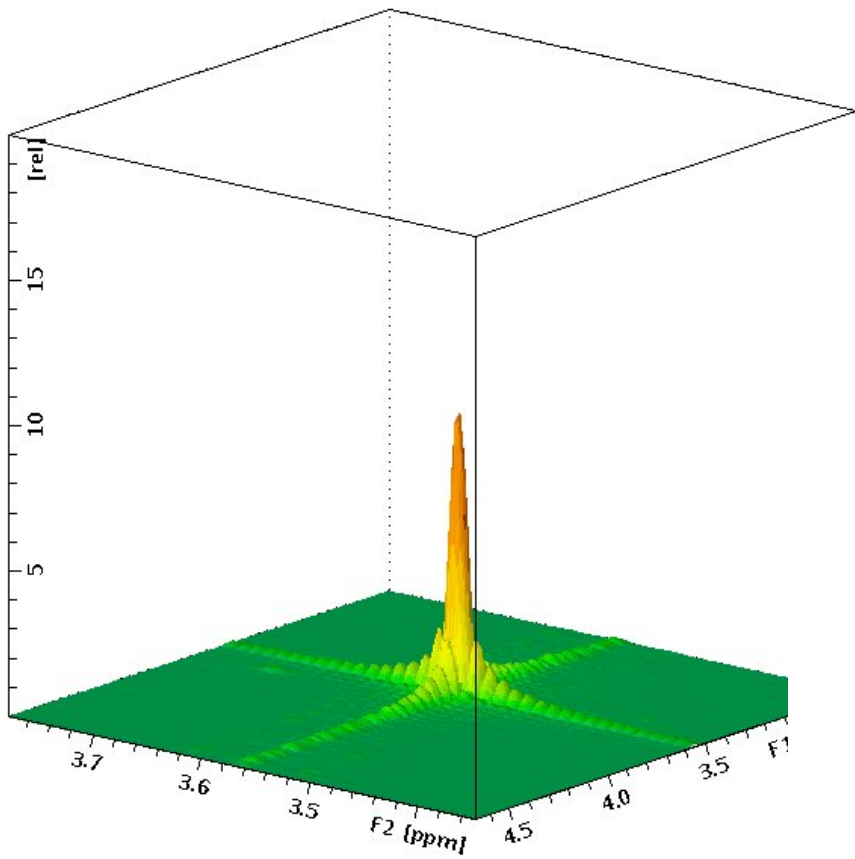
1D ^1H :
 TD = 16K (16384)
 AQ = 1.4 сек

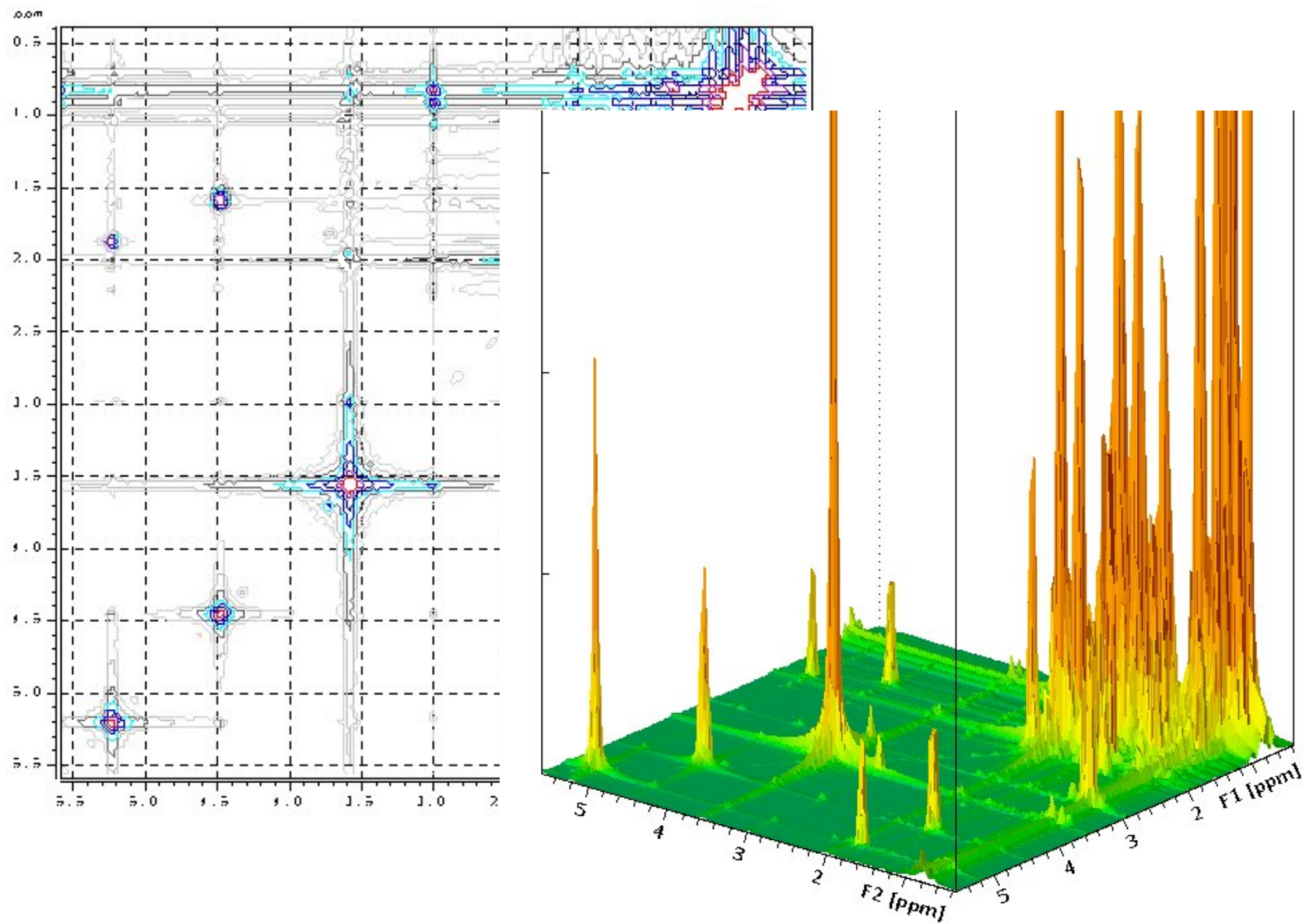
2D ^1H - ^1H COSY:
 NS=4*16384
 Время регистрации – 25 часов
 Размер файла – 4 ГБайт

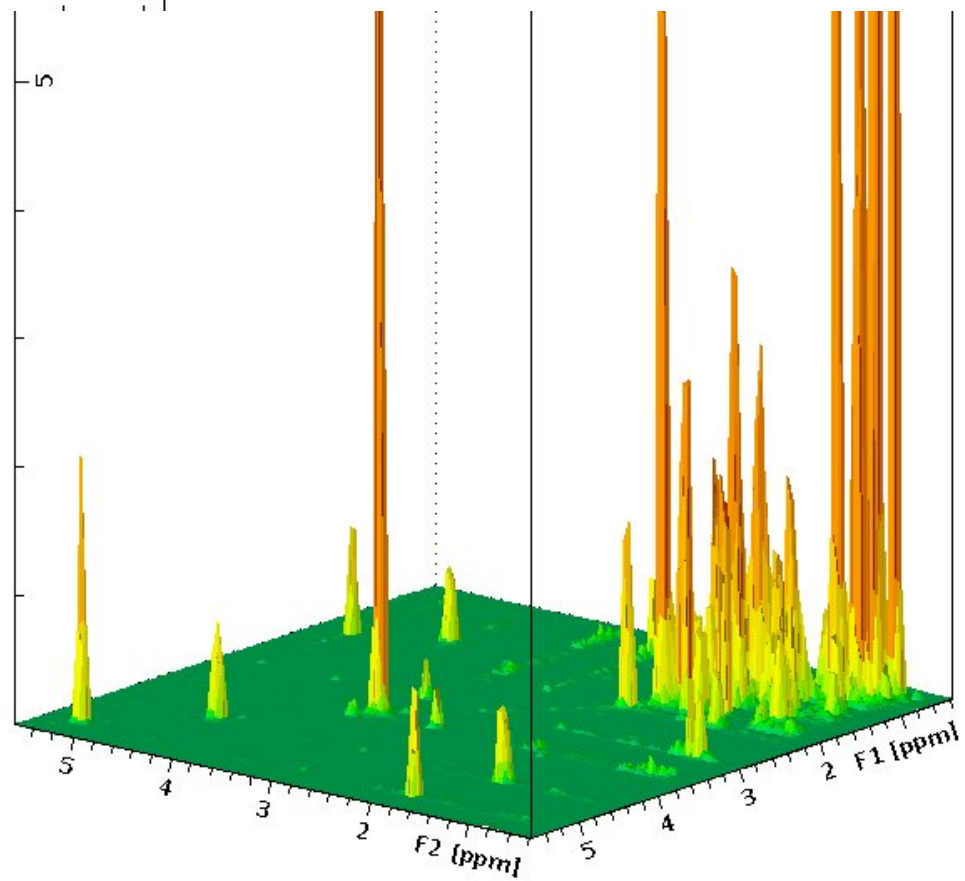
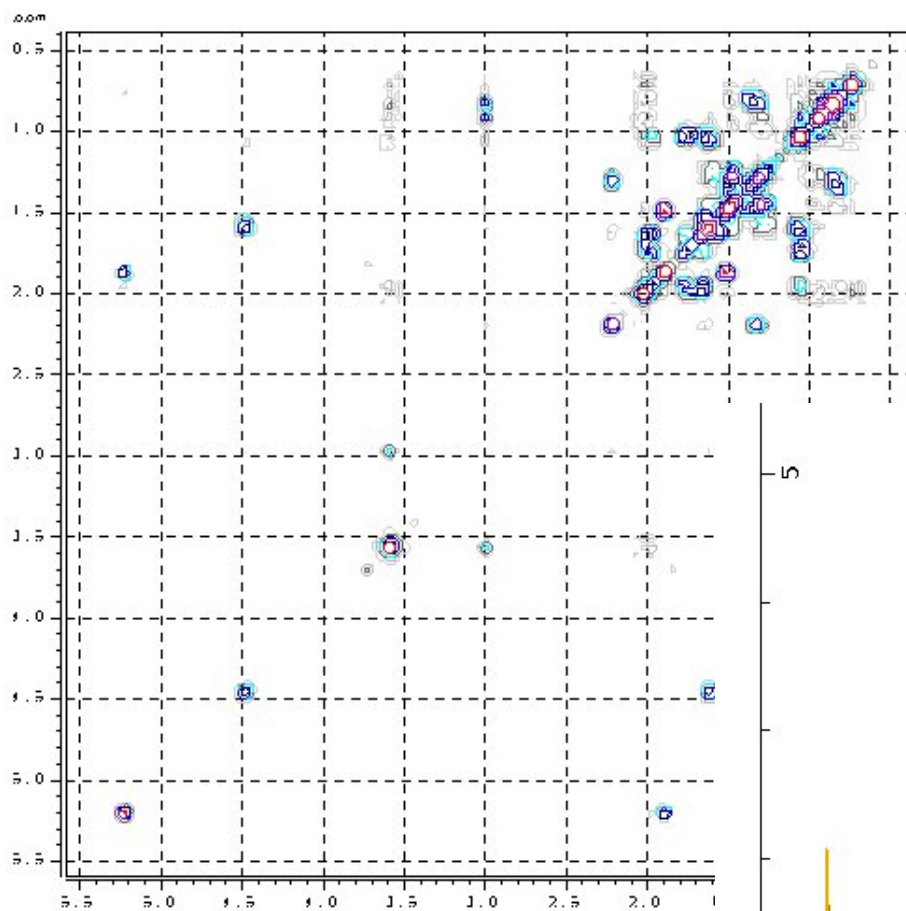


2D ^1H - ^1H COSY:
 TD = 1K
 AQ = 0.4 сек
 NS = 8*32
 D1 = 1 сек
 Время регистрации – 6 минут
 Размер файла – 128 Кбайт

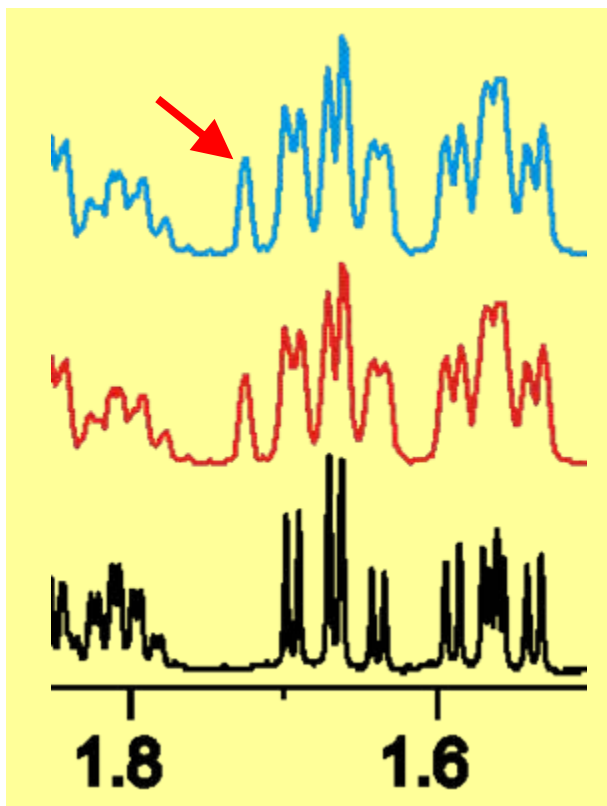








Разрешение в двумерных спектрах

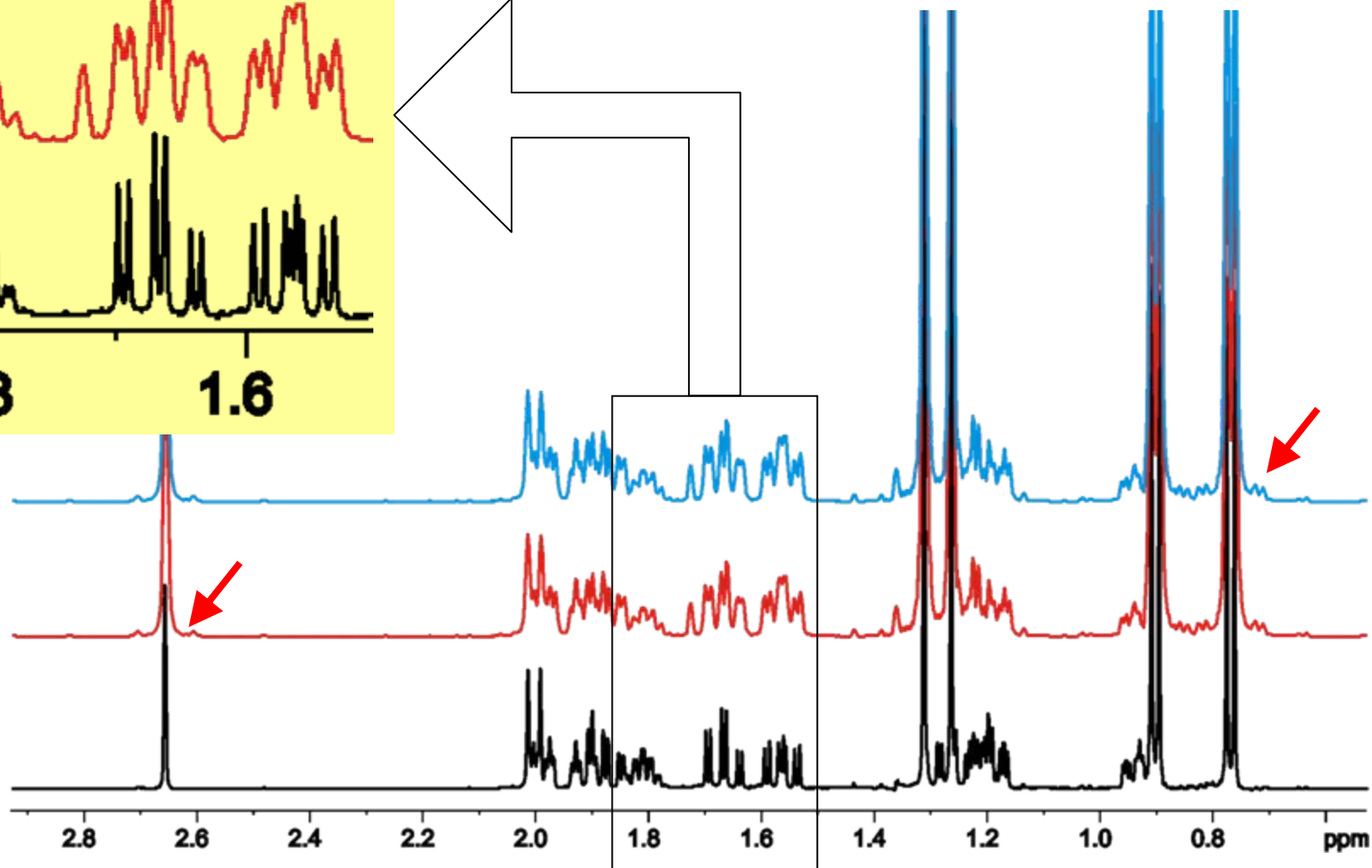


1.8

1.6

F2

F1



2.8

2.6

2.4

2.2

2.0

1.8

1.6

1.4

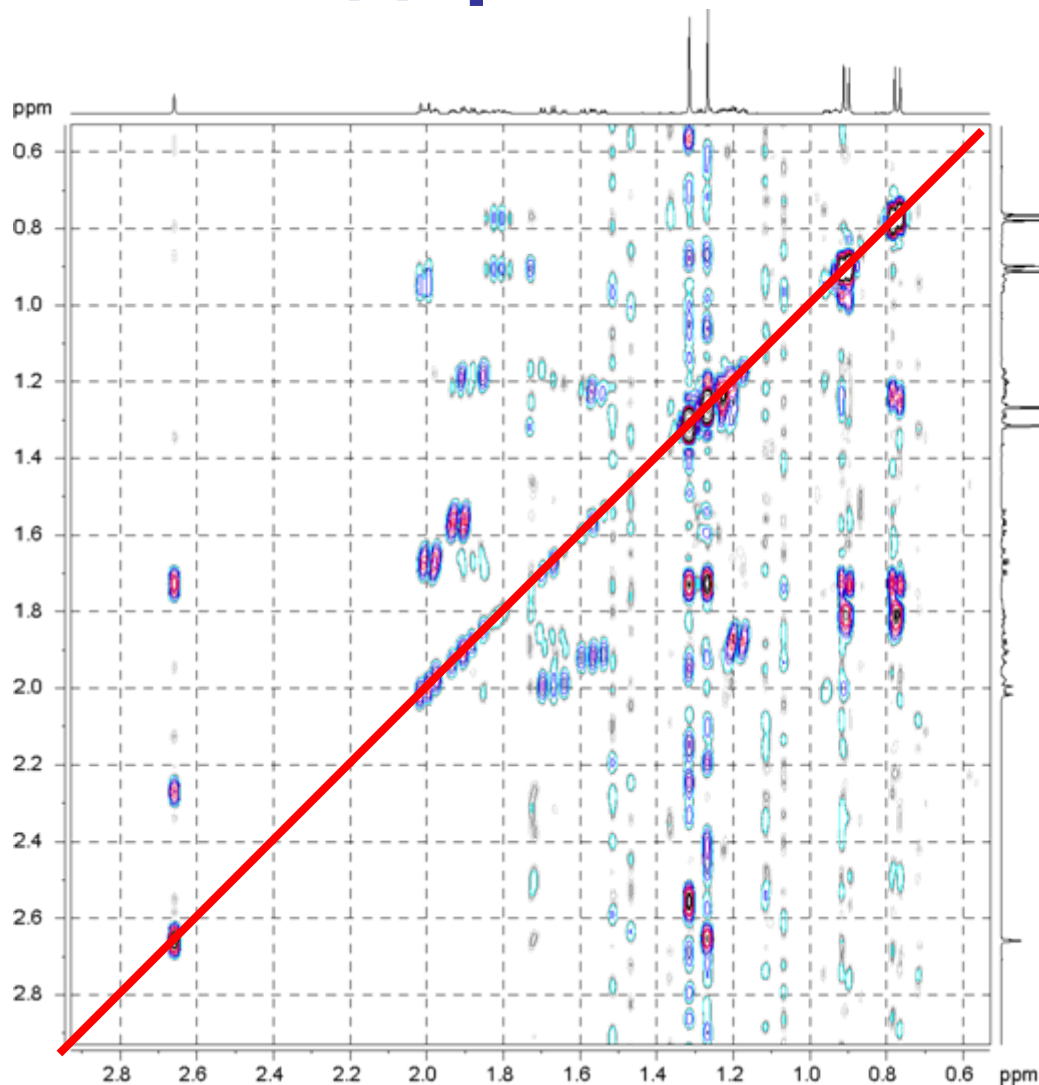
1.2

1.0

0.8

ppm

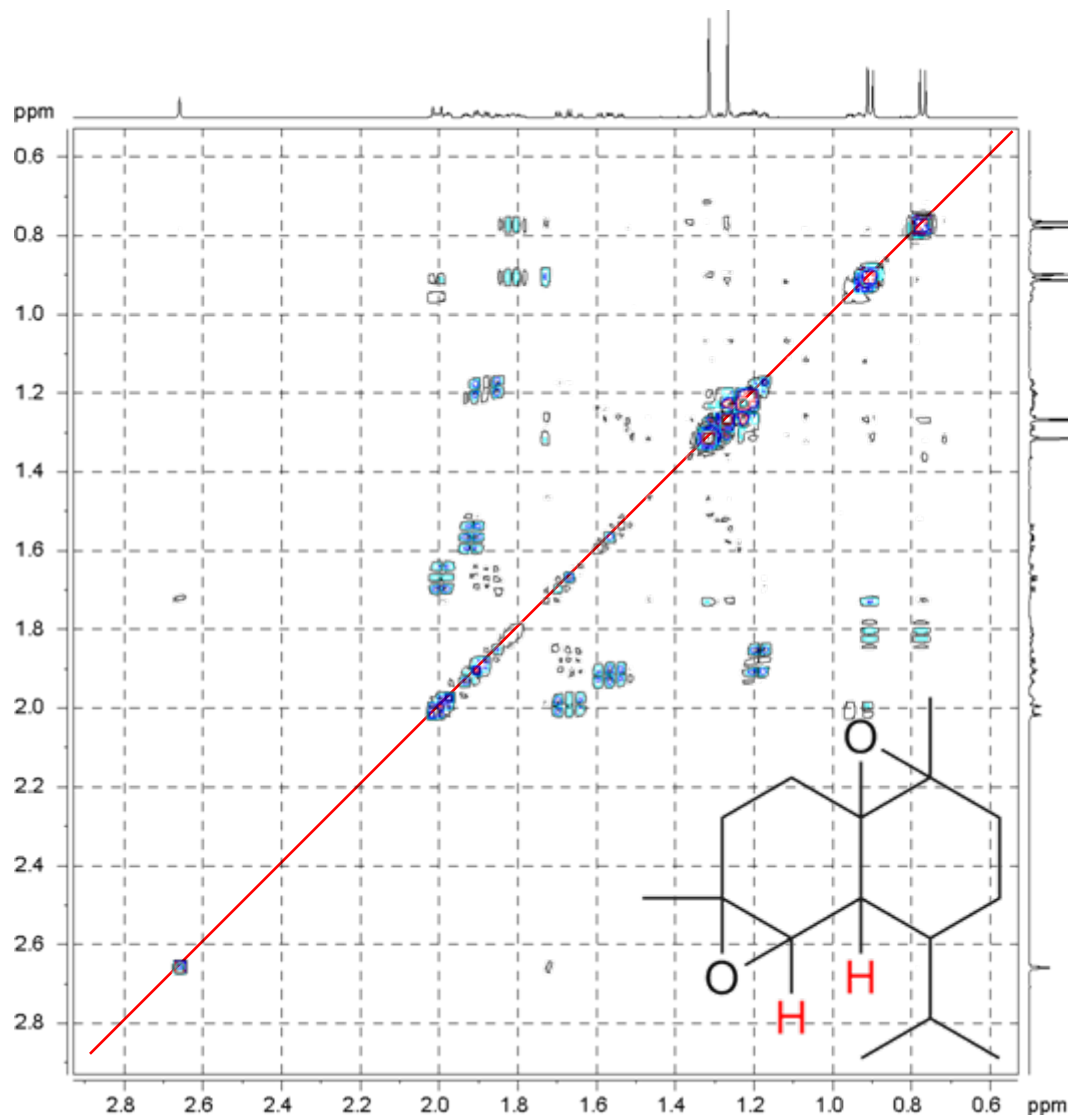
Гомоядерная ^1H - ^1H корреляция



«Сырой спектр»

Спектр после двумерного Фурье-преобразования содержит множество артефактов, большая часть которых, однако, может быть легко устранено

Гомоядерная ^1H - ^1H корреляция

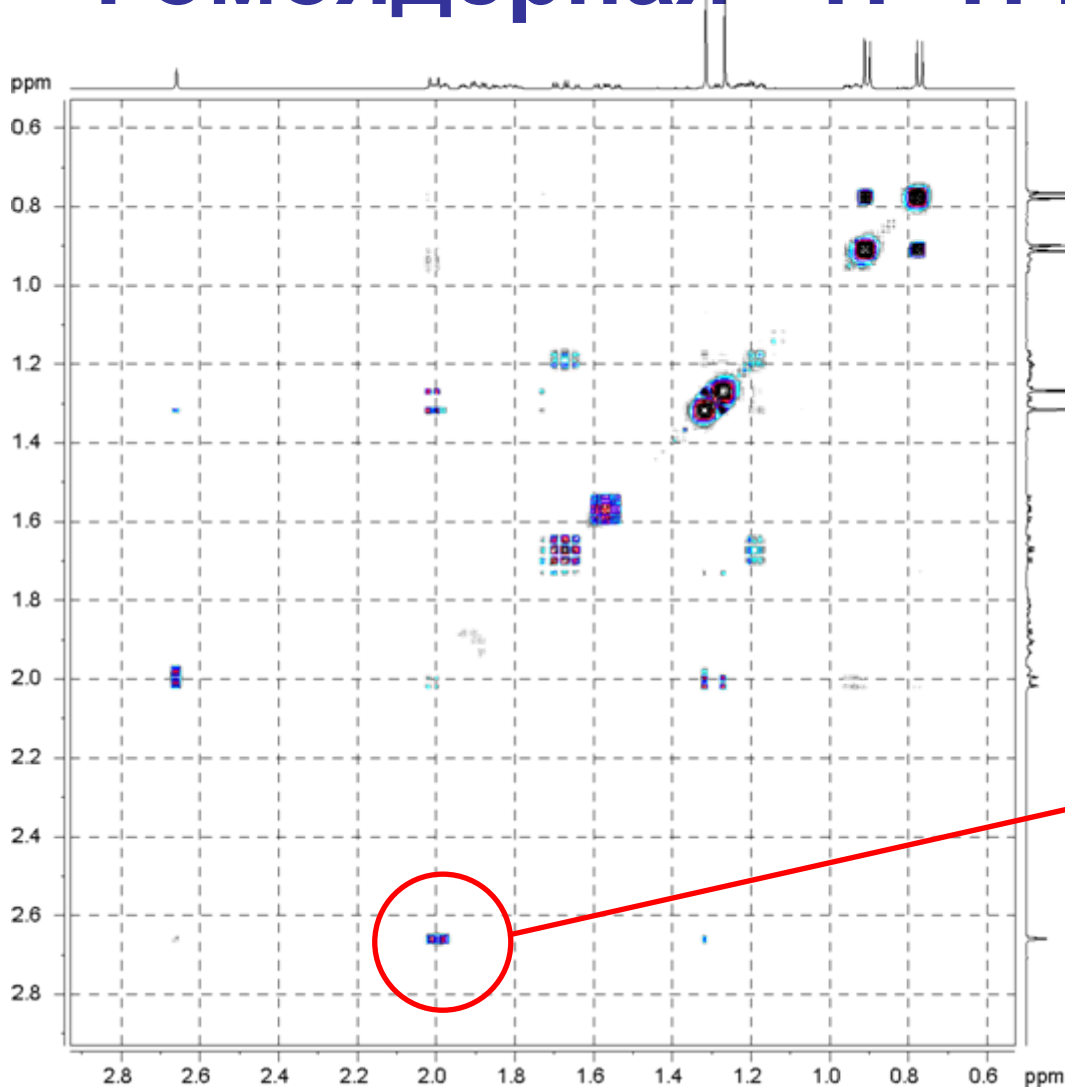


**Спектр после
«симметризации»**

Остаются только
артефакты,
симметричные
относительно диагонали

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$,
30 мг + 0.6 мл CDCl_3
Bruker DRX-500
время регистрации –
6 мин 38 сек

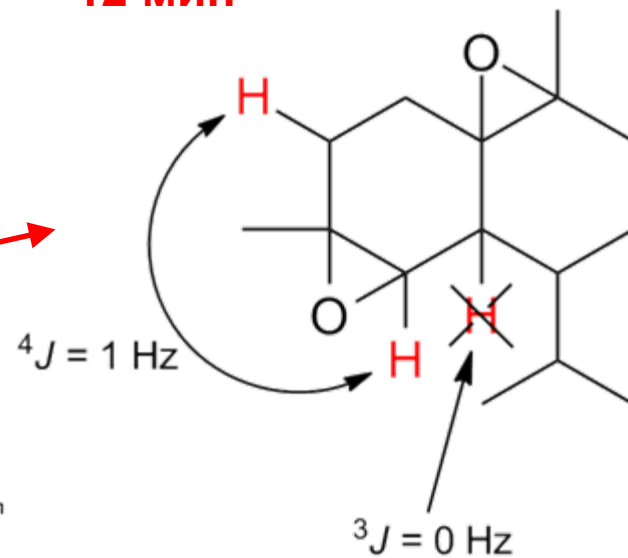
Гомоядерная ^1H - ^1H корреляция



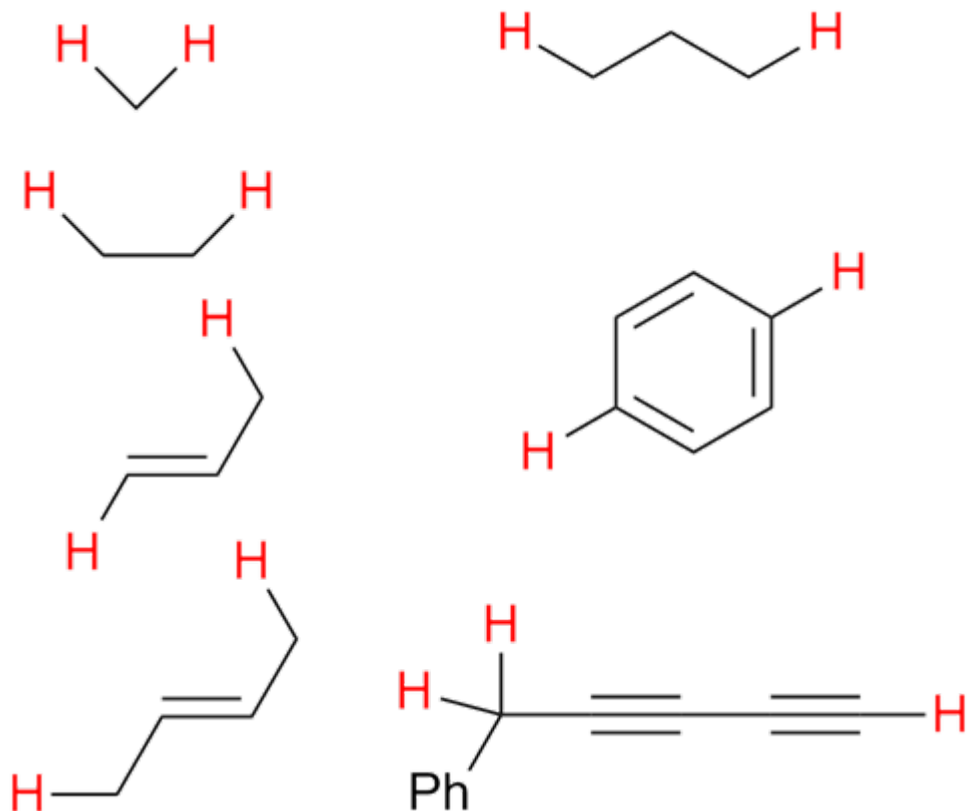
$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$,
30 мг + 0.6 мл CDCl_3
Bruker DRX-500

настройка на регистрацию
малых констант ССВ

время регистрации –
12 мин



Гомоядерная ^1H - ^1H корреляция

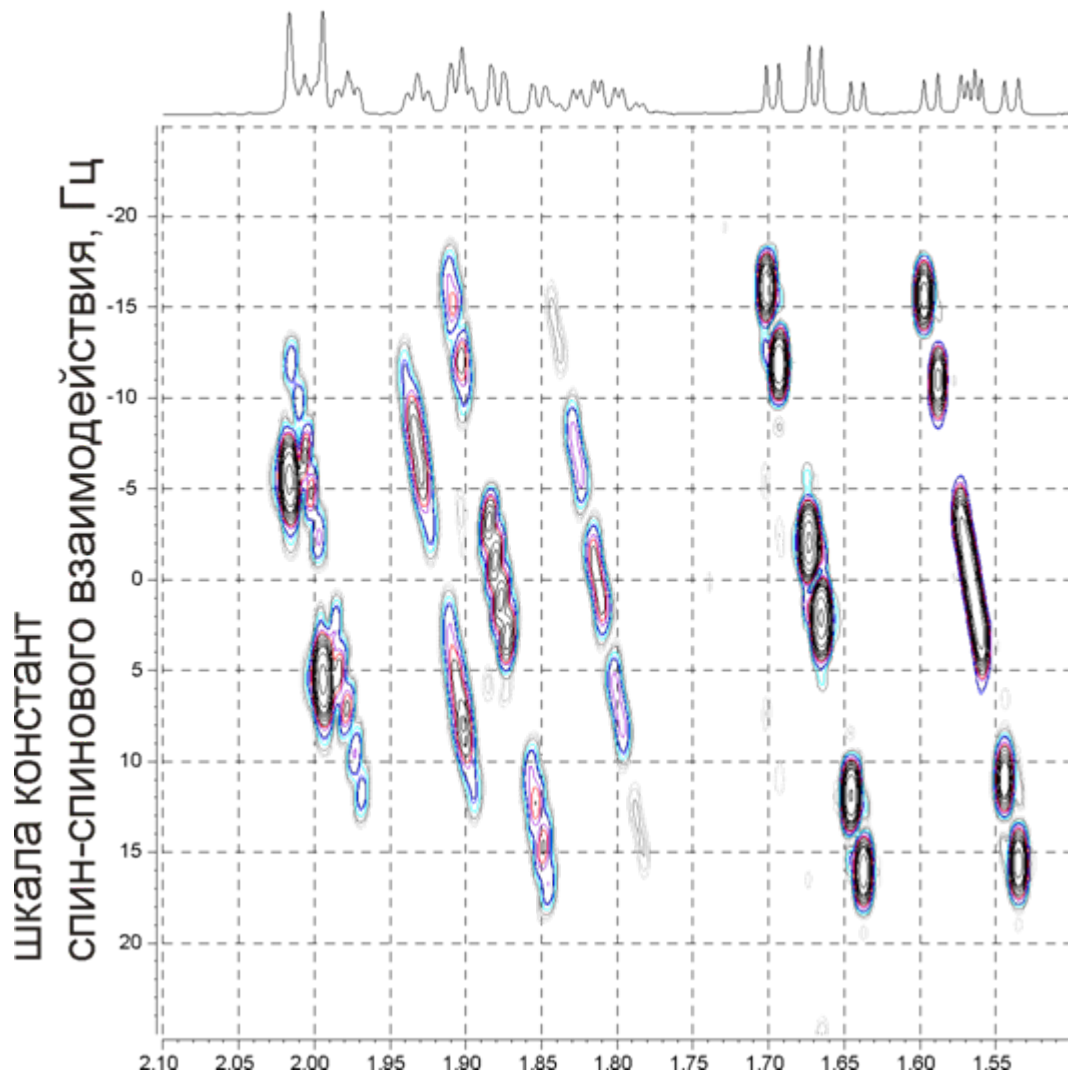


30 мг + 0.6 мл CDCl_3
Bruker DRX-500
время регистрации –
6-12 мин

Информация о
связанности **ВСЕХ**
атомов ^1H в
исследуемой молекуле

Гомоядерная J-разрешенная спектроскопия

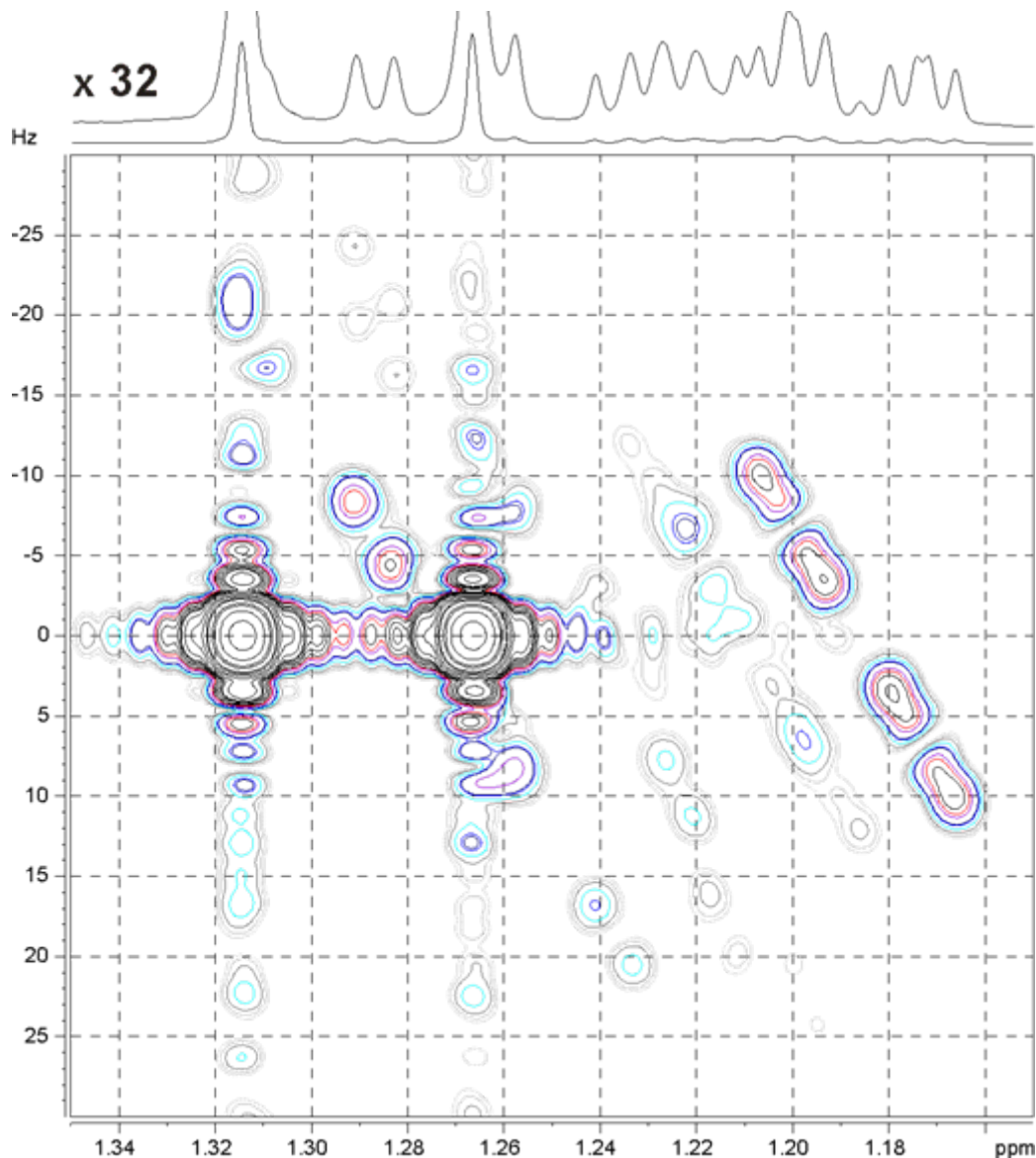
спектр ЯМР ^1H (шкала хим.сдвигов)



30 мг + 0.6 мл CDCl_3
Bruker DRX-500
время регистрации –
7 мин 40 сек

Информация о
химических сдвигах
и форме всех
мультиплетов в
спектре ЯМР ^1H
исследуемой
молекулы

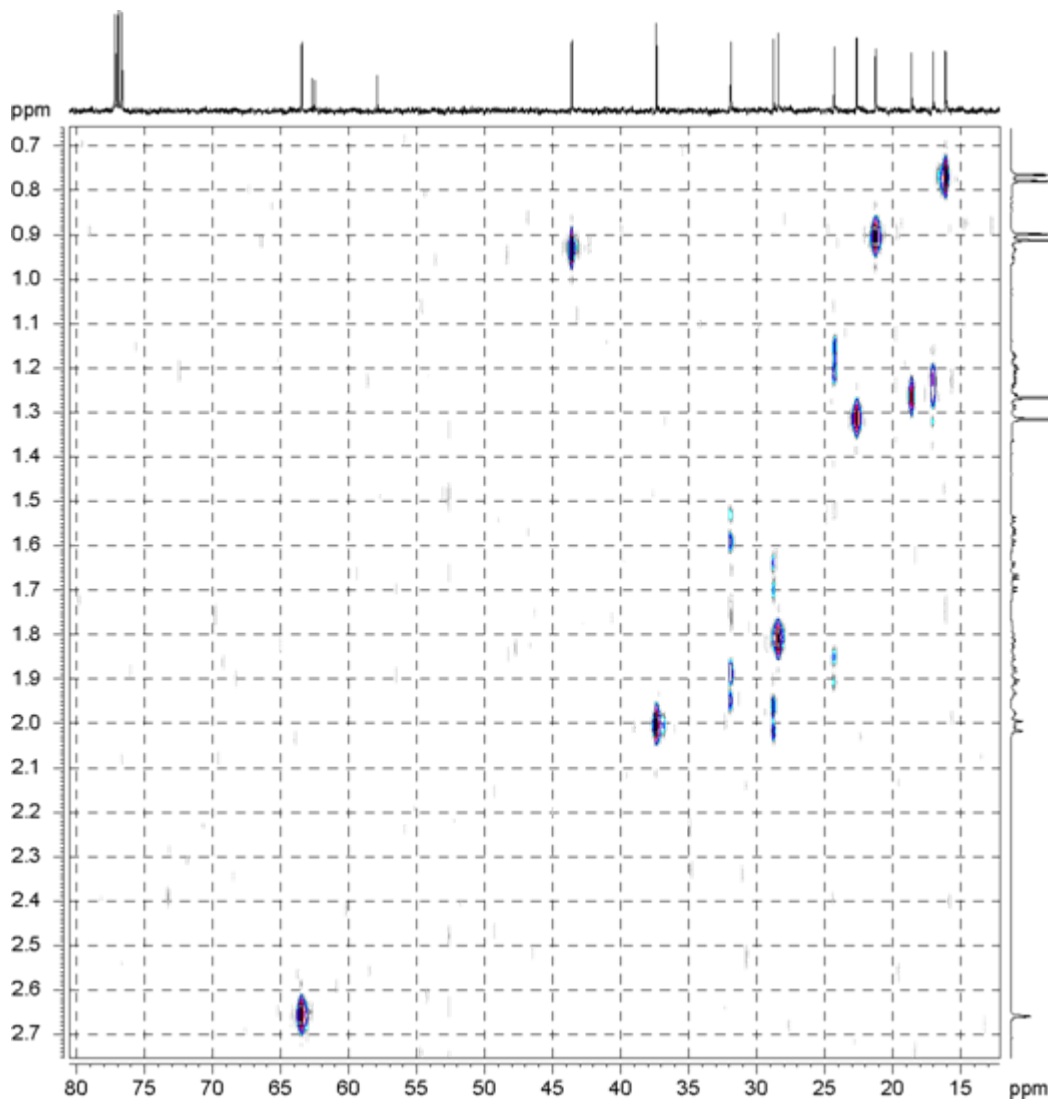
Гомоядерная J-разрешенная спектроскопия



Проблемы:

1. Шум по F1 от интенсивных узких сигналов (метильных групп) мешает наблюдению малоинтенсивных сложных мультиплетов
2. Наличие сильносвязанных спиновых систем порождает множество артефактов

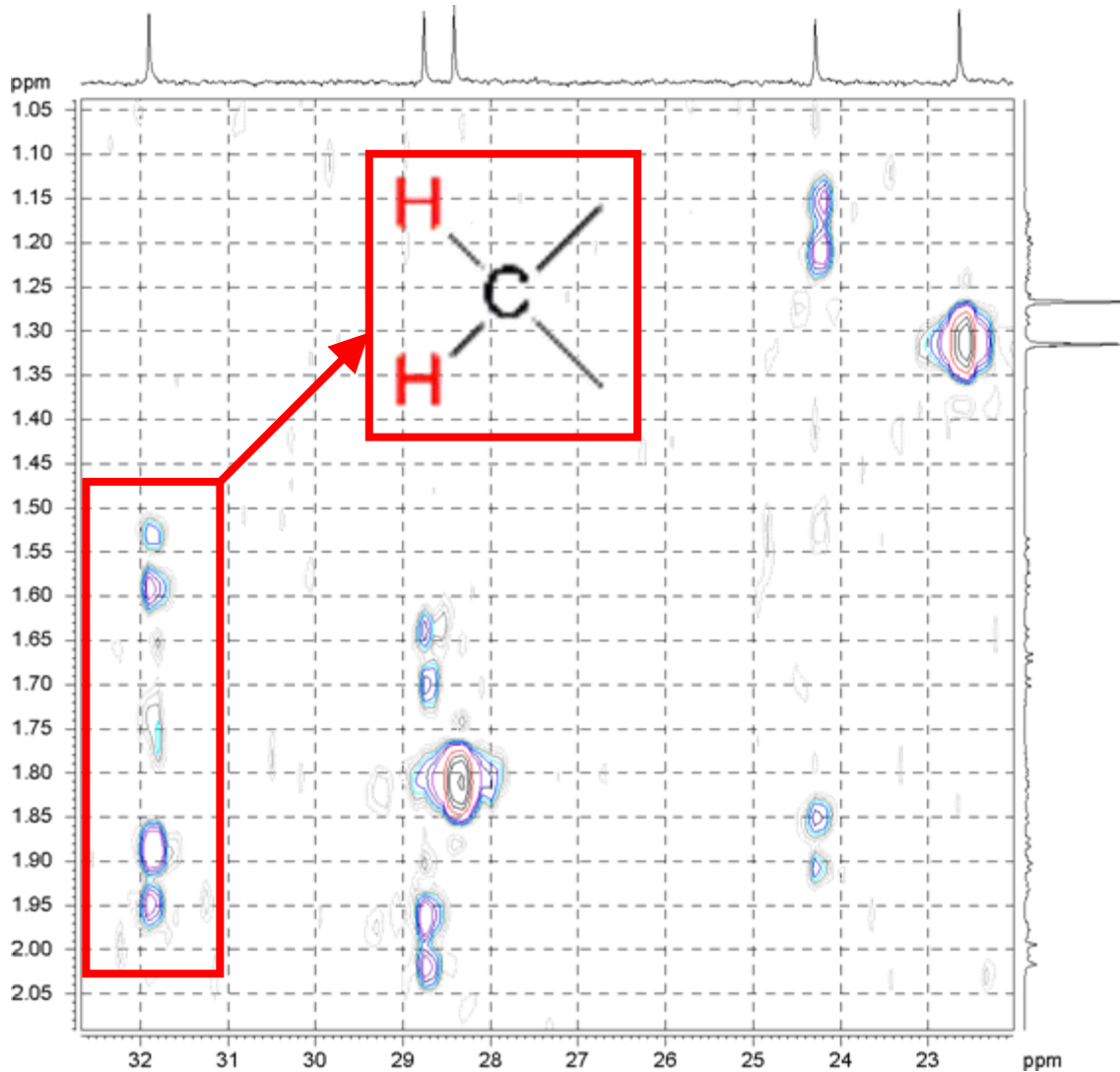
Гетероядерная корреляция ^1H -X (^1H - ^{13}C) на «прямых» константах ССВ ($^1J_{\text{C-H}}$)



30 мг + 0.6 мл CDCl_3
Bruker DRX-500
время регистрации –
7 мин 48 сек

Корреляция
химических
сдвигов в спектрах
ЯМР ^1H и ^{13}C ЯМР
(обнаружение
фрагментов CH ,
 CH_2 , CH_3)

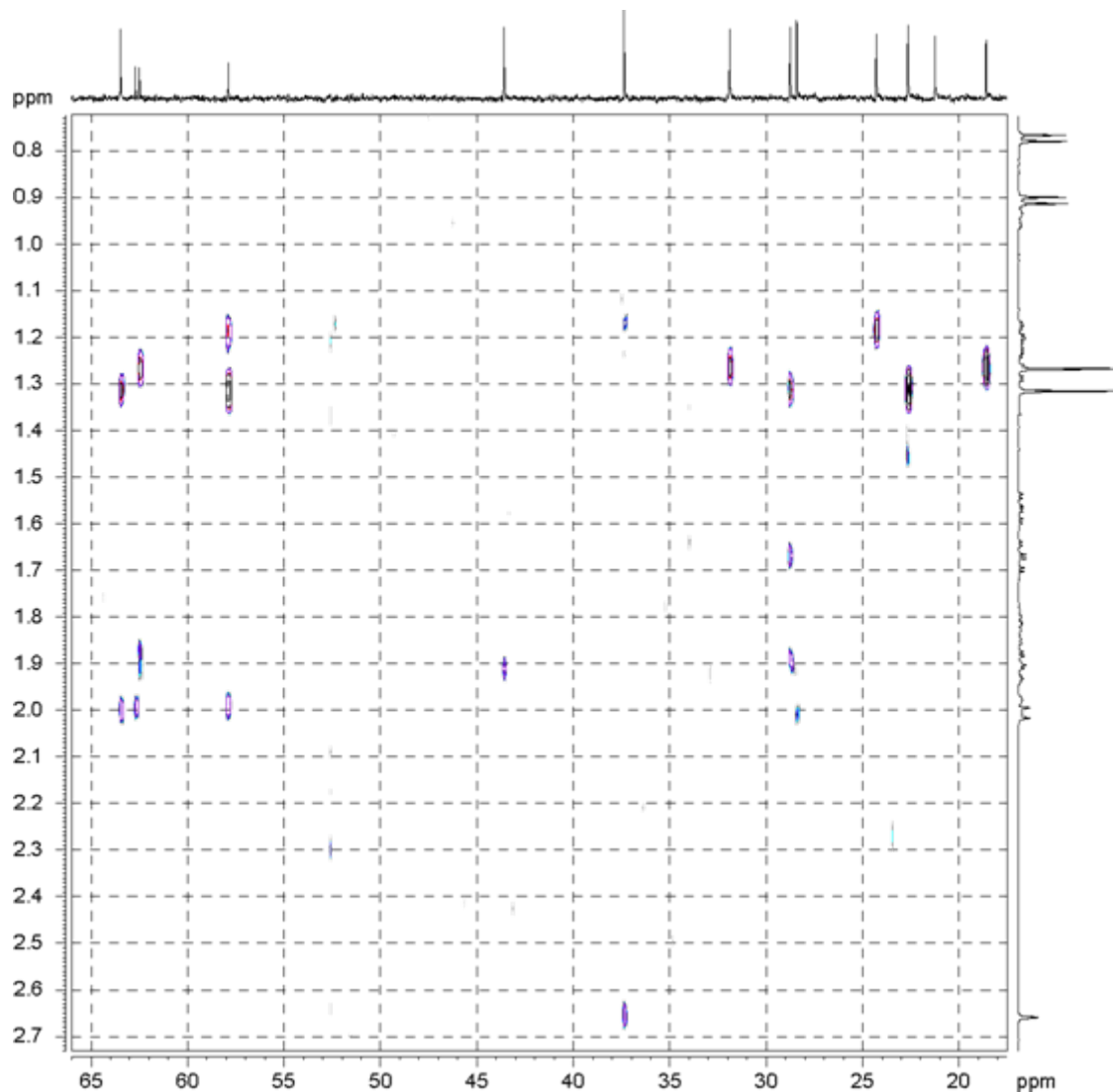
Гетероядерная корреляция $^1\text{H-X}$ ($^1\text{H-}^{13}\text{C}$) на «прямых» константах СВВ ($^1J_{\text{C-H}}$)



Проблемы:

1. Настройка на определённый диапазон значений констант $^1J_{\text{C-H}}$
2. Артефакты
3. Примеси

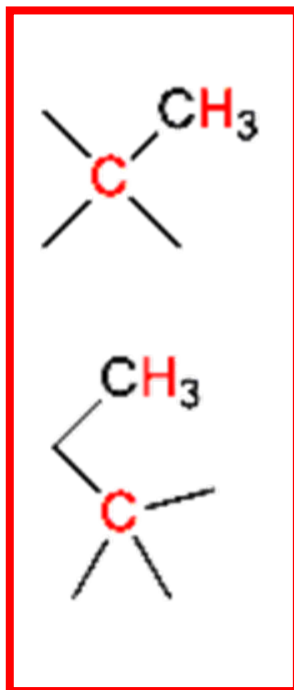
Гетероядерная корреляция ^1H -X (^1H - ^{13}C) на «дальних» константах ССВ ($^{2,3,4,\dots}J_{\text{C-H}}$)



30 мг + 0.6 мл CDCl_3
Bruker DRX-500
время регистрации –
12 мин 55 сек

Корреляция
химических
сдвигов в спектрах
ЯМР ^1H и ^{13}C ЯМР
(обнаружение
«дальних»
взаимодействий и
локализация
четвертичных
атомов углерода)

Гетероядерная корреляция $^1\text{H-X}$ ($^1\text{H-}^{13}\text{C}$) на «дальних» константах ССВ ($^{2,3,4,\dots}J_{\text{C-H}}$)



Проблемы:

1. Настройка на определённый диапазон значений констант $^nJ_{\text{C-H}}$ (1-10 Гц)
2. Зависимость величины константы $^{2,3}J_{\text{C-H}}$ (0-10 Гц) от строения молекулы
3. Относительно низкая чувствительность
4. Примеси

Двумерные спектры ЯМР

$C_{15}H_{24}O_2$, 30 мг + 0.6 мл $CDCl_3$ *Bruker DRX-500*

1H - 1H корреляция **6 мин 38 сек**

1H - 1H корреляция **12 мин**

(настройка на регистрацию малых констант ССВ)

1H *J*-разрешенный спектр **7 мин 40 сек**

1H - ^{13}C корреляция ($^1J_{C-H}$) **7 мин 48 сек**

1H - ^{13}C корреляция ($^{2,3,\dots}J_{C-H}$) **12 мин 55 сек**