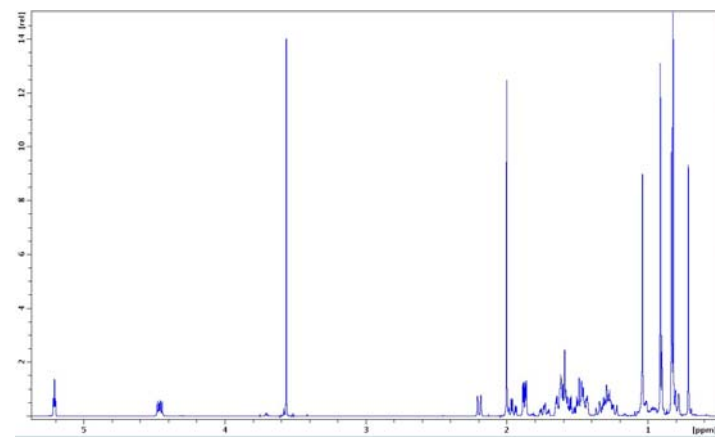
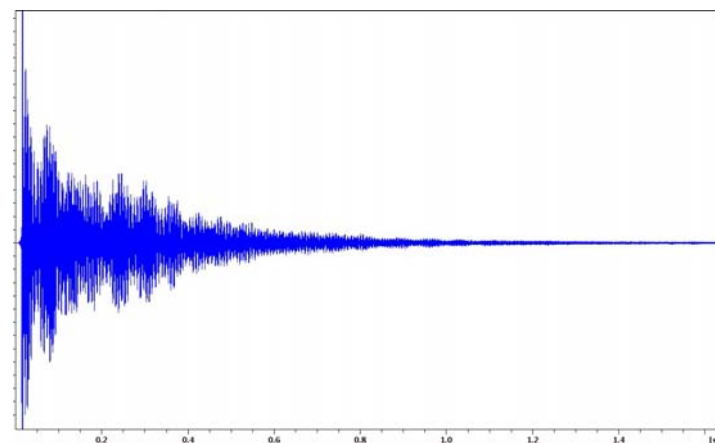
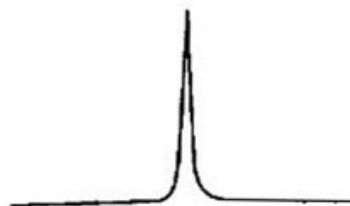
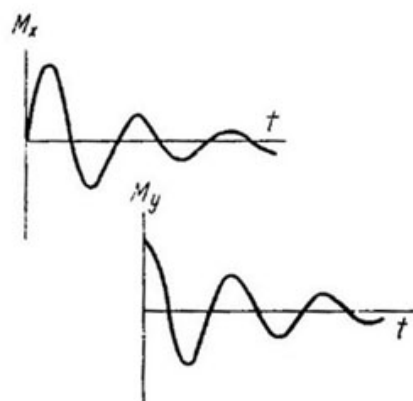
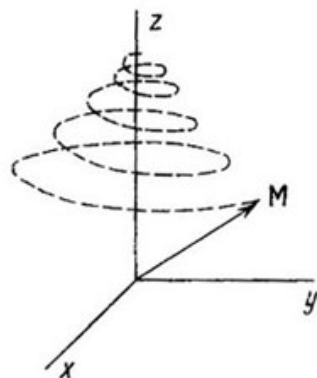
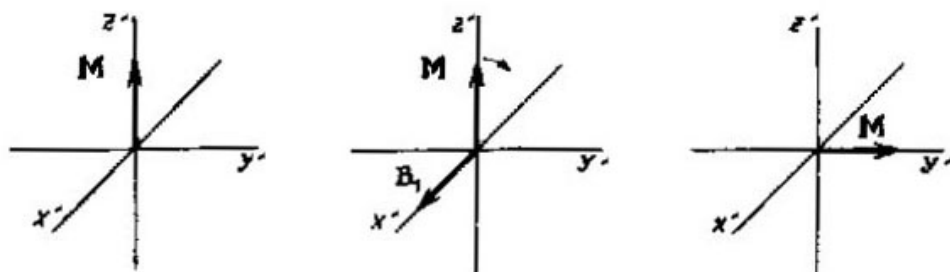


Многоимпульсные методы одномерной спектроскопии ЯМР

Как получить **СПЕКТР**?



Импульсы короткие и длинные

Принцип неопределенности
Гейзенберга

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

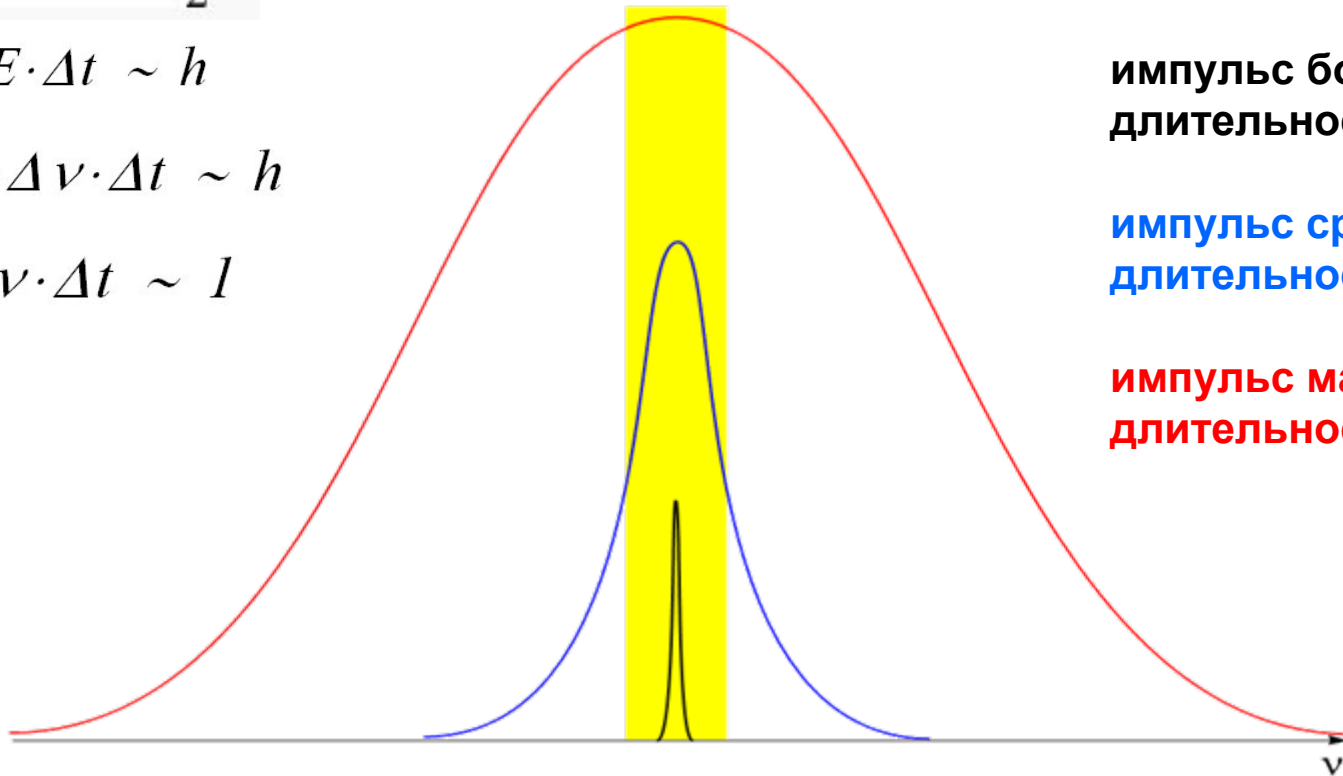
$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h$$

$$h \cdot \Delta \nu \cdot \Delta t \sim h$$

$$\Delta \nu \cdot \Delta t \sim 1$$

Неопределенность по времени порождает
неопределенность по частоте:

$$\Delta t = 10^{-6} \text{ сек (1 мкс)} \rightarrow \Delta \nu = 10^6 \text{ Гц (1 МГц)}$$

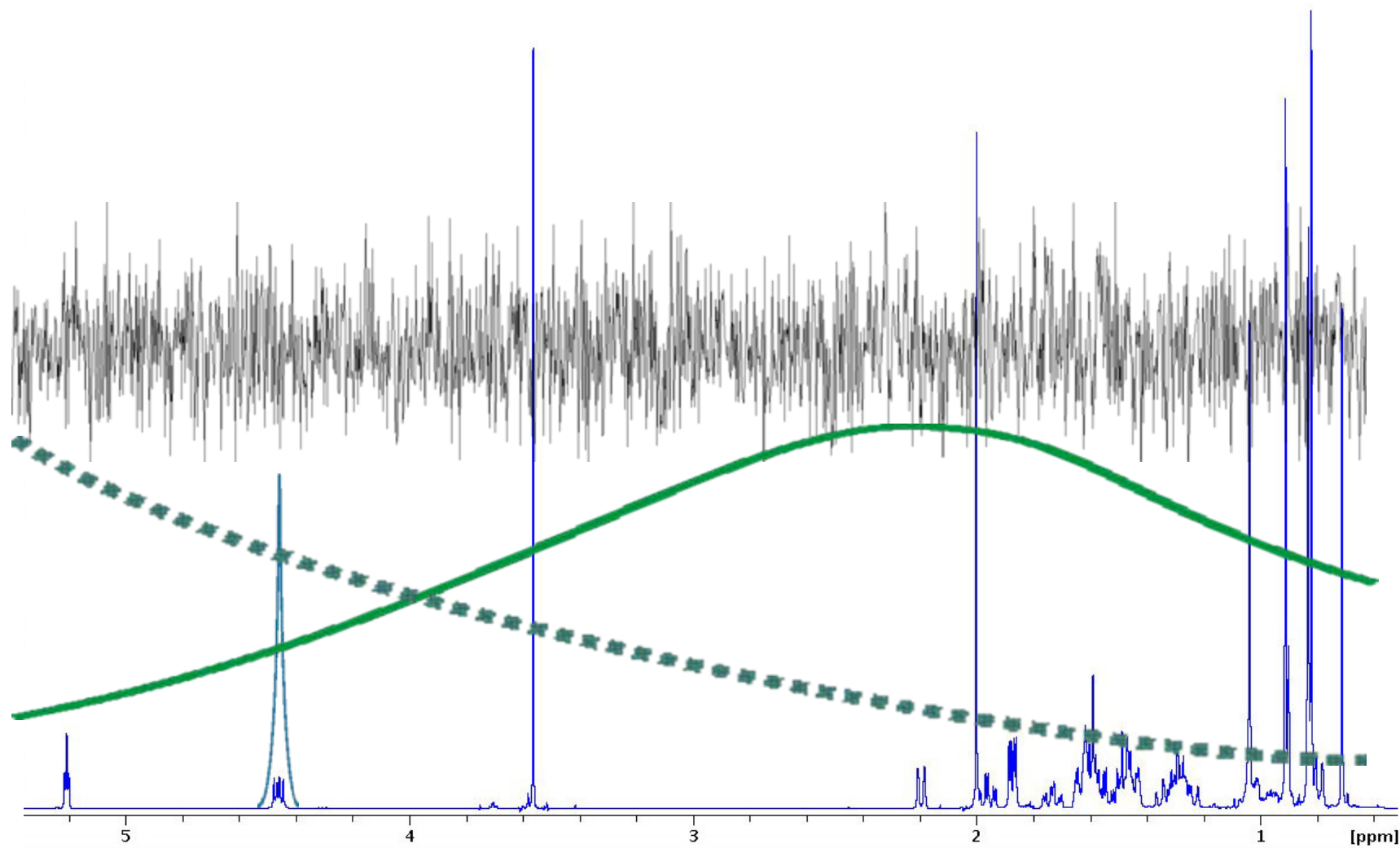


**импульс большой
длительности**

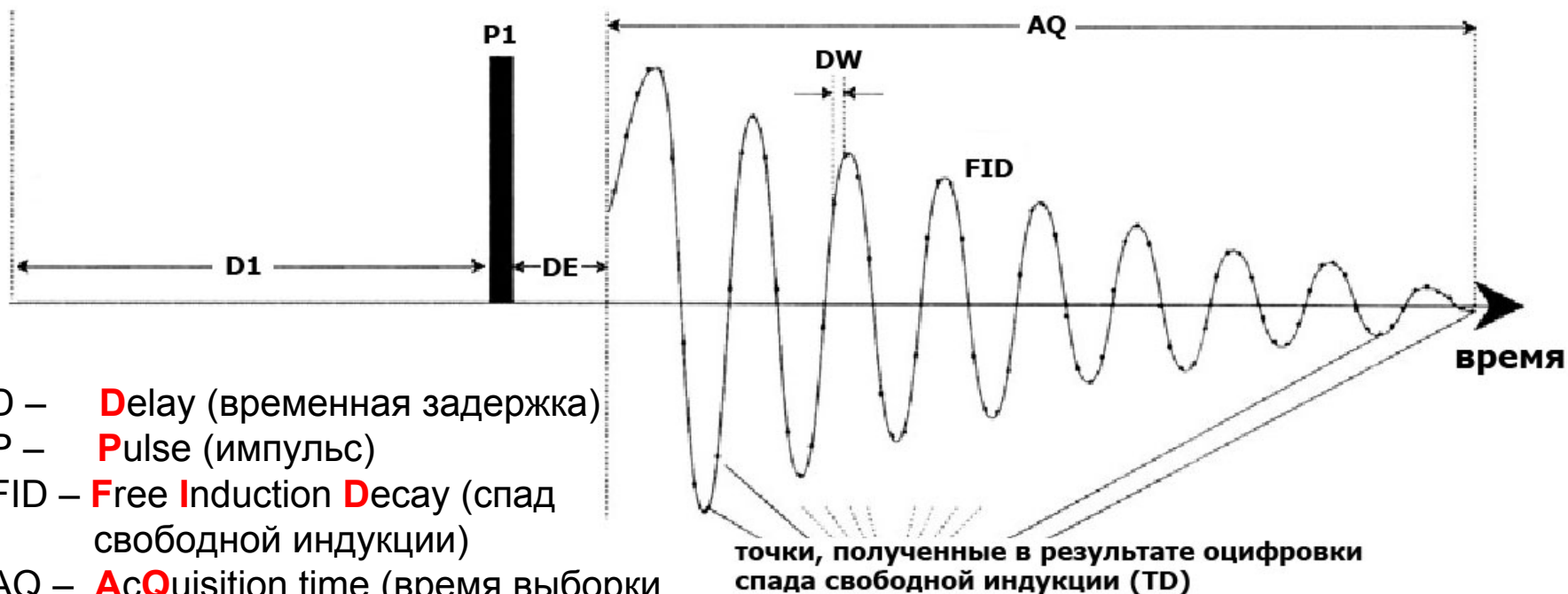
**импульс средней
длительности**

**импульс малой
длительности**

Импульсы разной продолжительности и мощности



Простейший импульсный (одноимпульсный) эксперимент



- D – **D**elay (временная задержка)
- P – **P**ulse (импульс)
- FID – **F**ree **I**nduction **D**ecay (спад свободной индукции)
- AQ – **A**c**Q**quisition time (время выборки спада свободной индукции)

D1 – релаксационная задержка (1-10 секунд)

DE – pre-scan-delay (6 микросекунд)

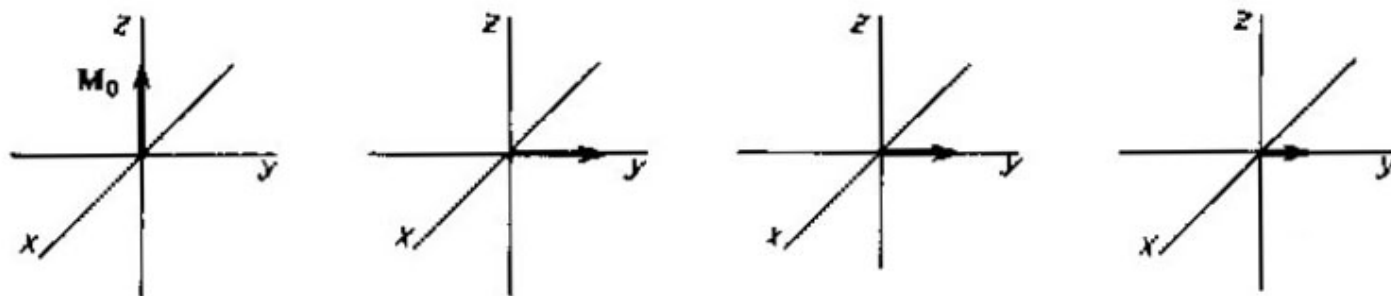
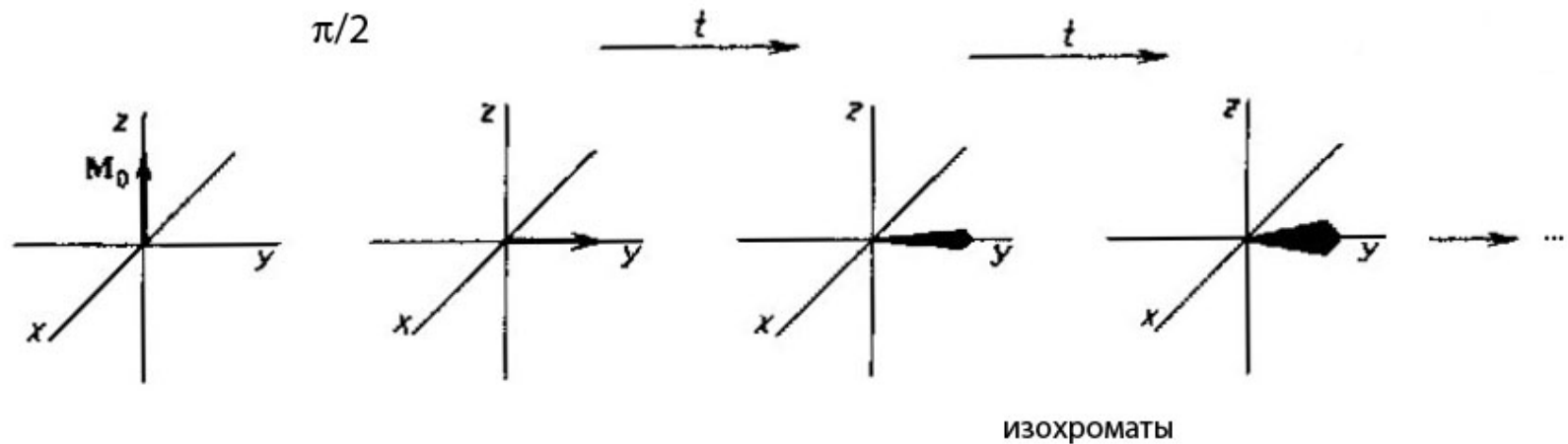
DW – **D**Well time (10-3000 микросекунд)

P1 – возбуждающий импульс большой мощностью длительностью 7-10 микросекунд

TD – **T**ime **D**omain size (размер оцифрованного спада свободной индукции в точках)

$AQ = TD \times DW$ (1-10 секунд)

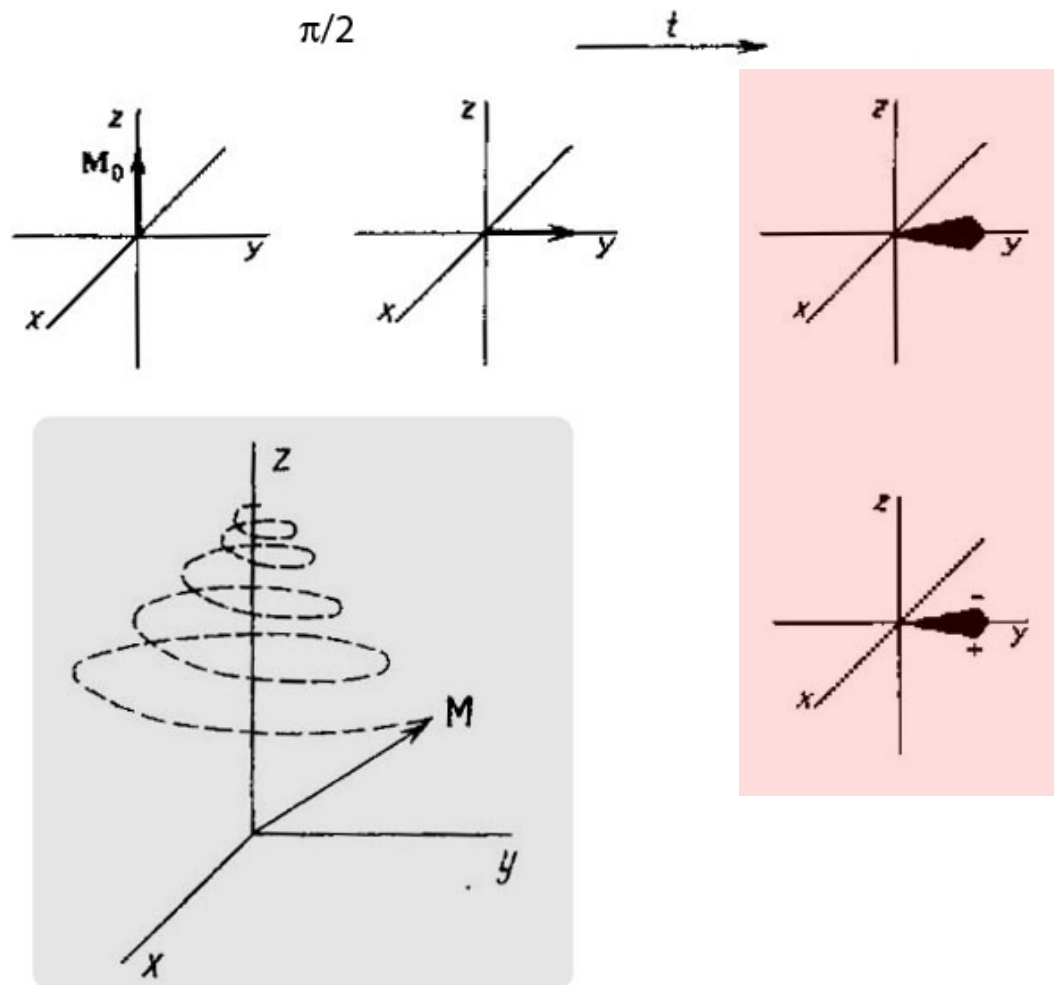
Поведение отдельных составляющих объемной намагниченности



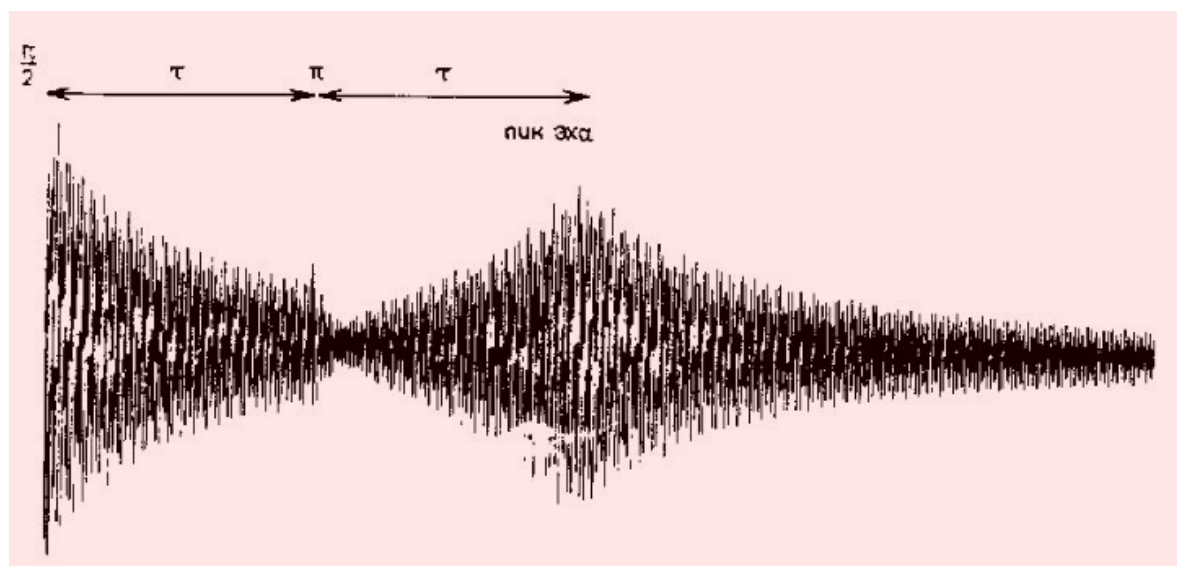
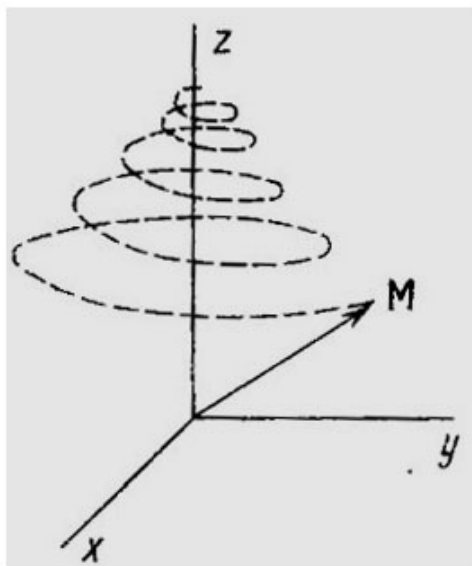
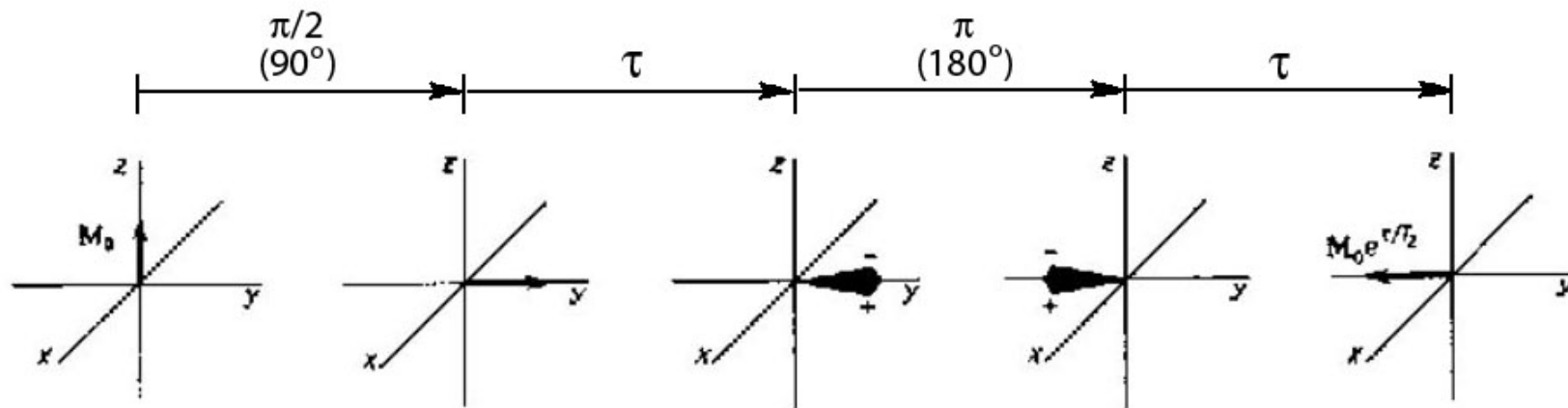
результат: экспоненциальный спад поперечной намагниченности

$$M_y = M_0 e^{-t/T_2^*}$$

Поведение отдельных составляющих объемной намагниченности: «расфокусировка»



Поведение отдельных составляющих объемной намагниченности: *рефокусировка* (**спиновое эхо**)



Импульсная последовательность для наблюдения спинового эха

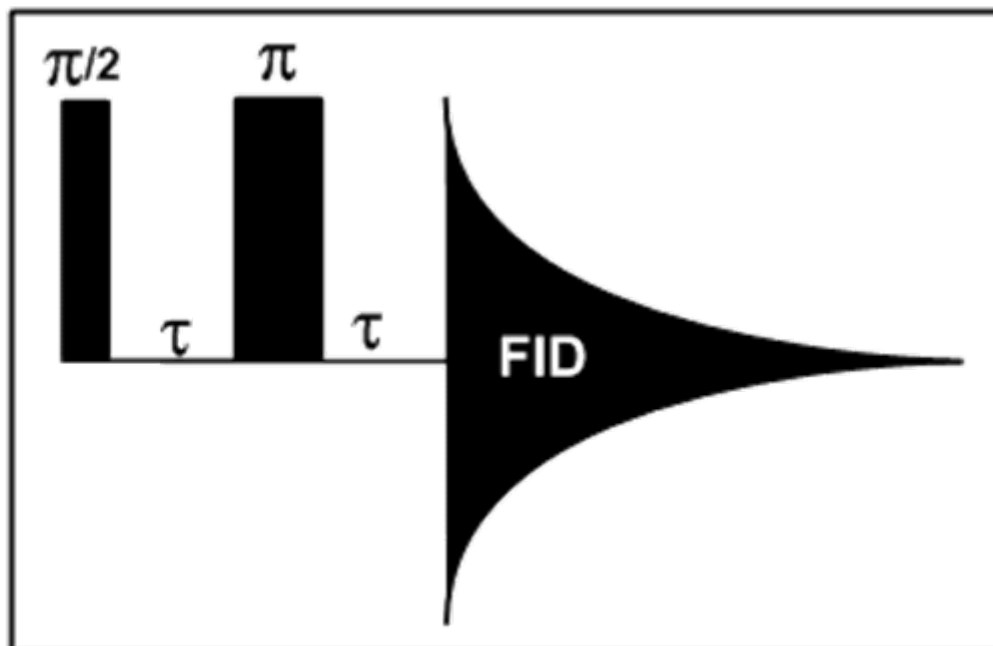
A

$(\pi/2)_x - \tau - \pi_x - \tau - \text{FID}$

B

$(90^\circ)_x - \tau - (180^\circ)_x - \tau - \text{FID}$

C



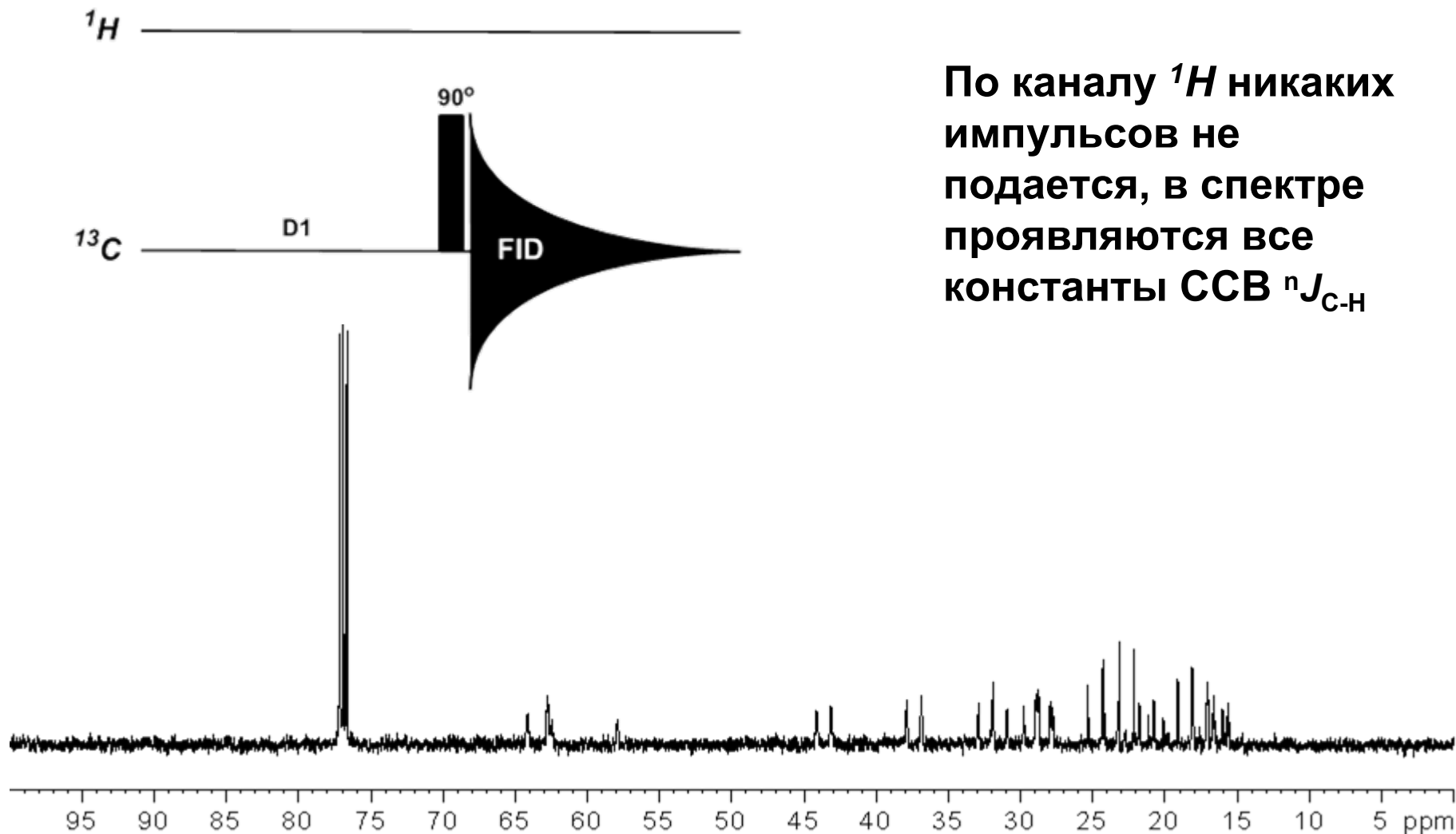
Каналы регистрации

канал ^2H (D) – канал стабилизации
(может быть настроен на ^{19}F)

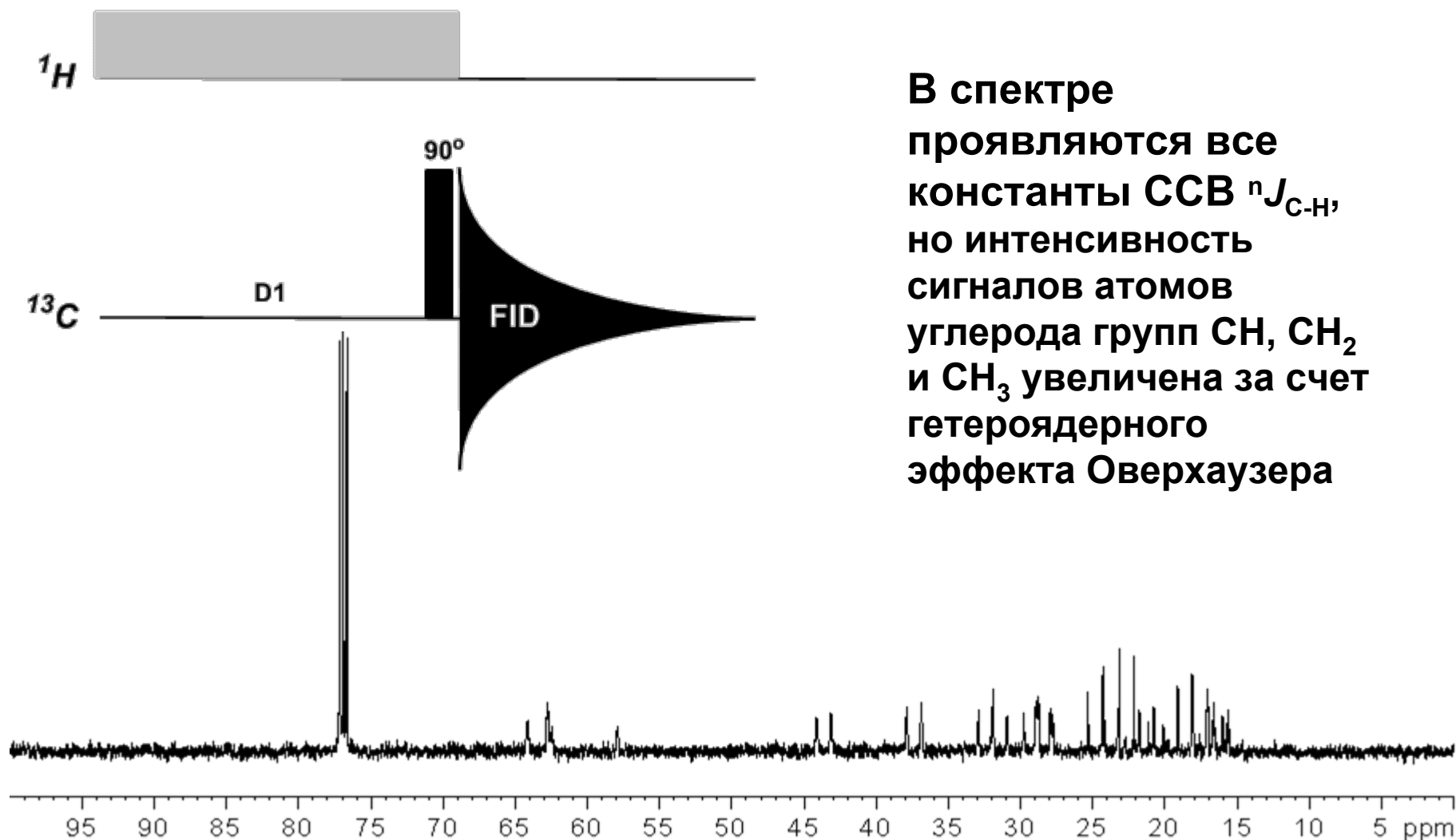
канал ^1H

канал X (настраиваемый: ^{13}C , ^{14}N ,
 ^{15}N , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{31}P , ^{39}K , ...)

Спектр ЯМР ^{13}C («монорезонанс»)



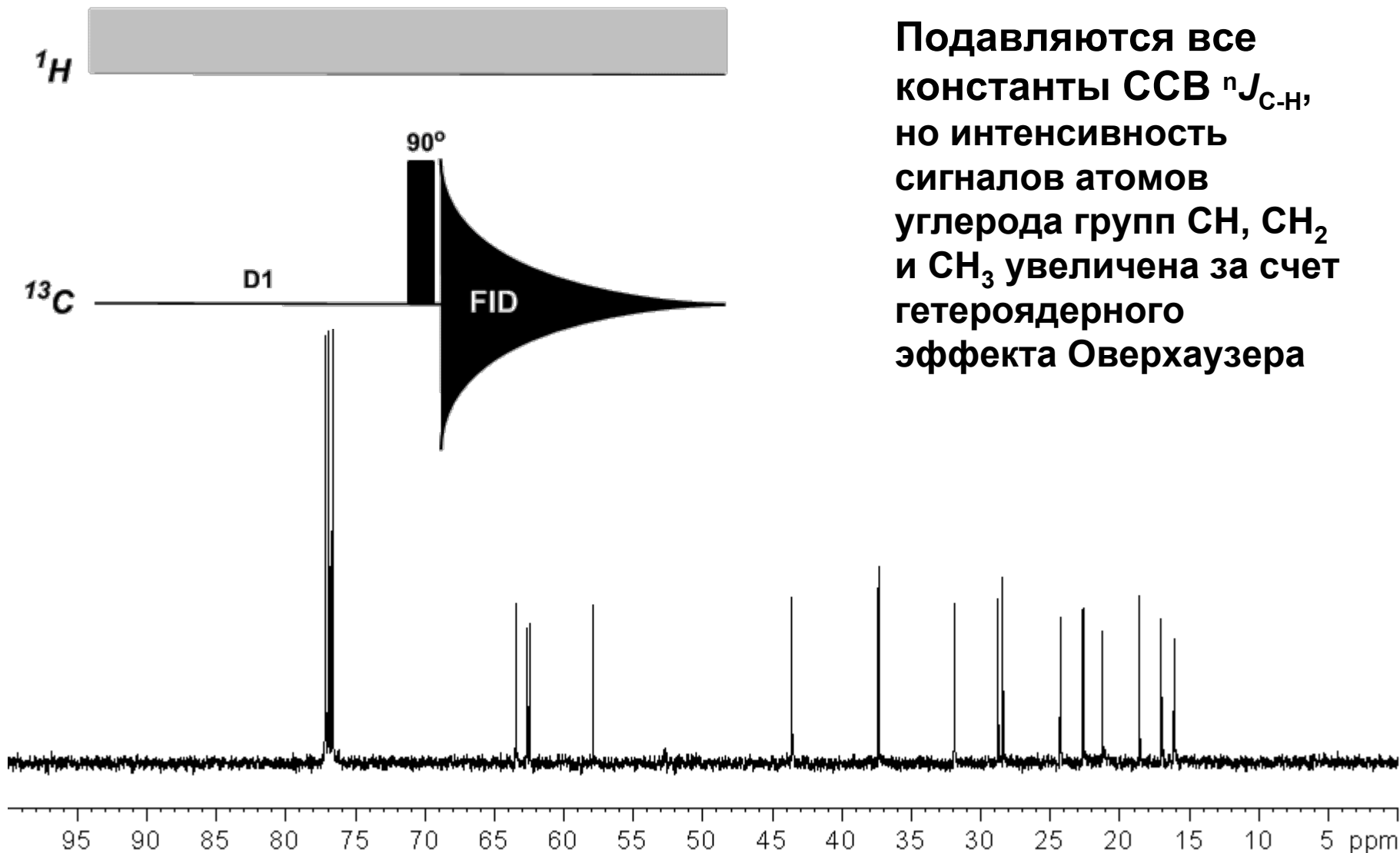
Спектр ЯМР ^{13}C («монорезонанс»)



В спектре
проявляются все
константы ССВ $^nJ_{\text{C-H}}$,
но интенсивность
сигналов атомов
углерода групп CH , CH_2
и CH_3 увеличена за счет
гетероядерного
эффекта Оверхаузера

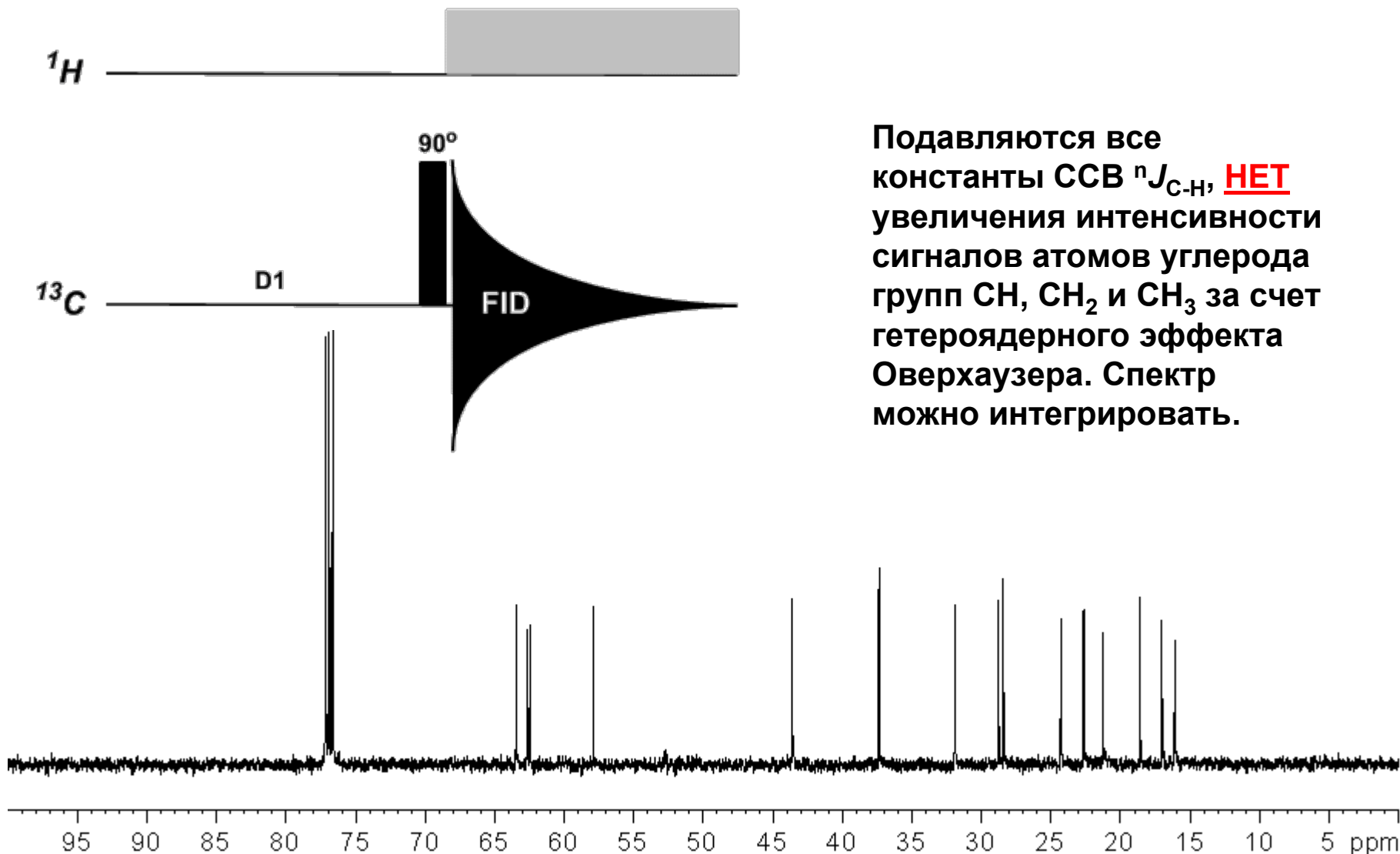
Спектр ЯМР ^{13}C

широкополосная развязка от протонов



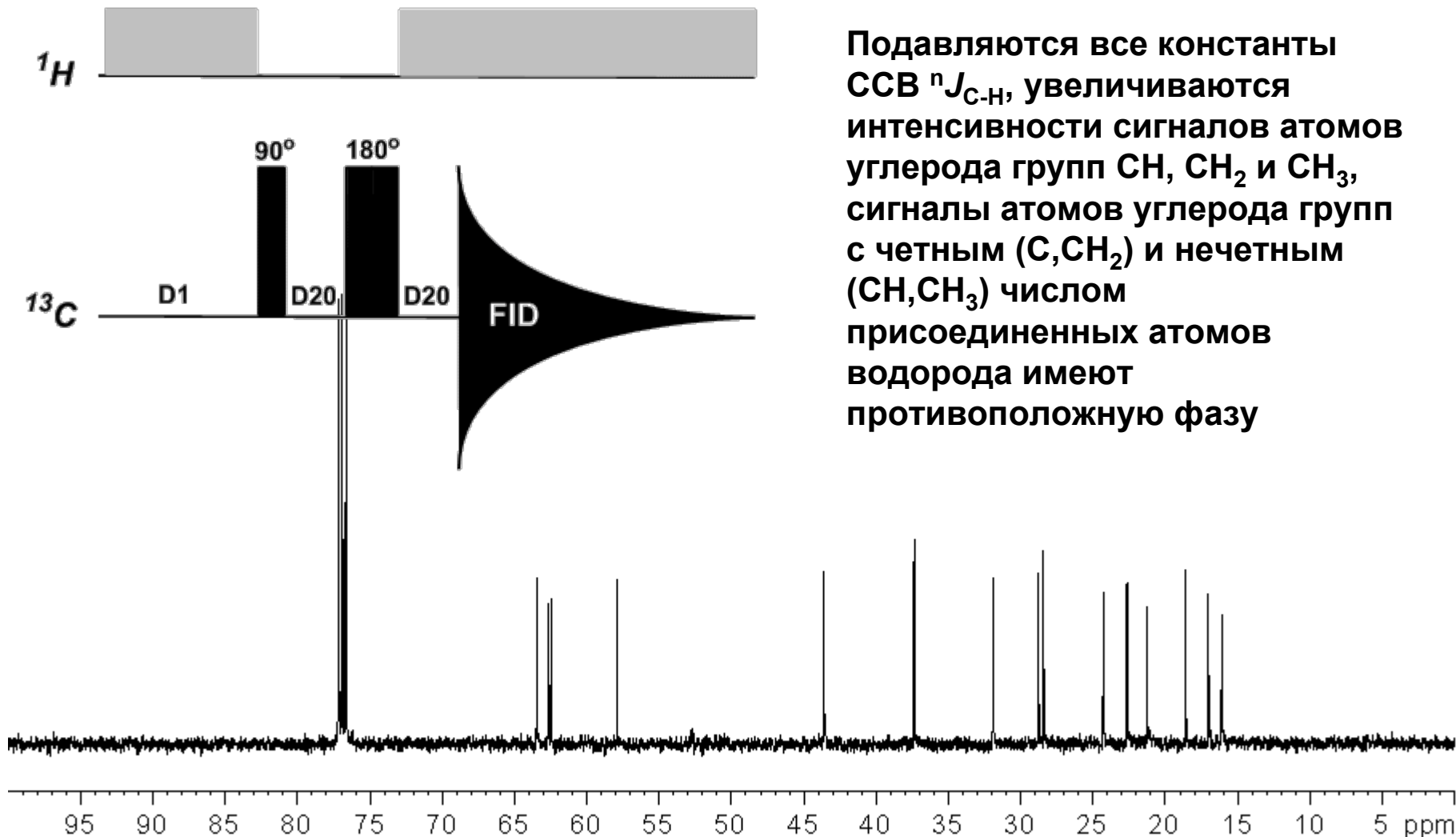
Спектр ЯМР ^{13}C

широкополосная развязка от протонов



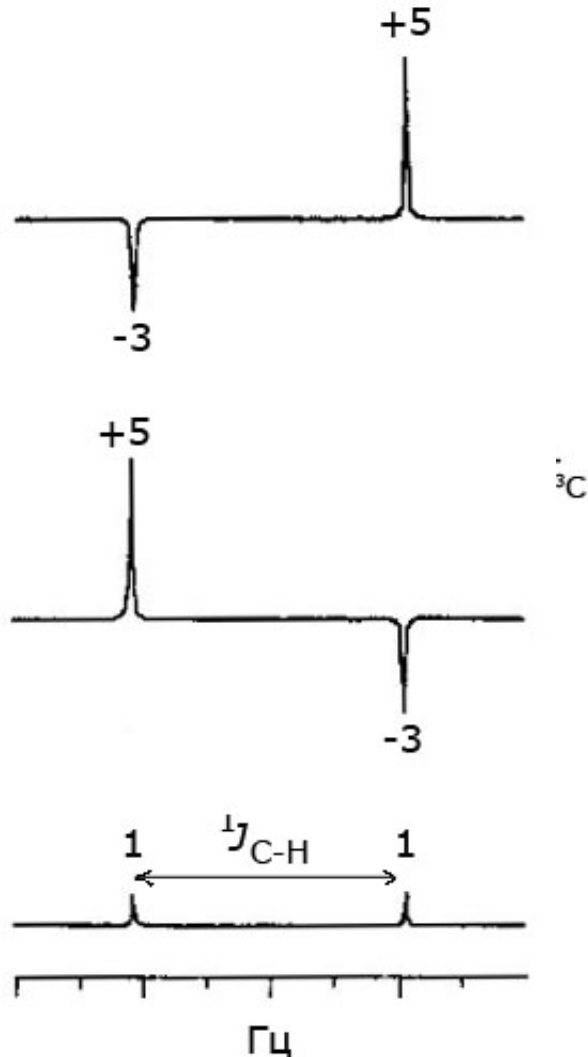
Спектр ЯМР ^{13}C

широкополосная развязка от протонов, J -модулированное
спиновое эхо, $D20 = 1/J_{\text{CH}}$



Подавляются все константы
ССВ $^nJ_{\text{C-H}}$, увеличиваются
интенсивности сигналов атомов
углерода групп CH , CH_2 и CH_3 ,
сигналы атомов углерода групп
с четным (C, CH_2) и нечетным
(CH, CH_3) числом
присоединенных атомов
водорода имеют
противоположную фазу

Селективный перенос заселенности (Selective Population Transfer)



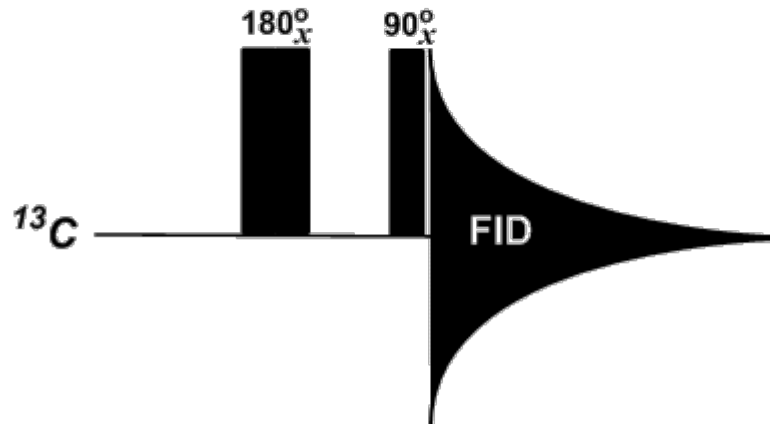
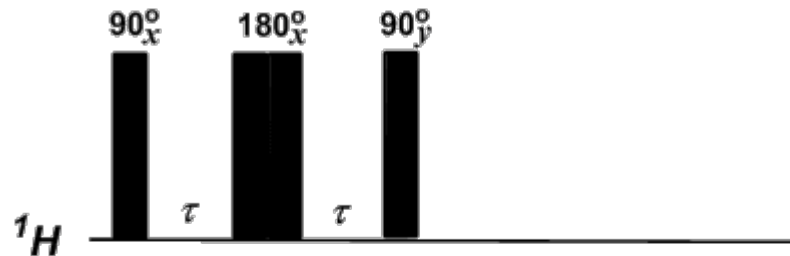
Система двух ядер $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$

$\gamma^1\text{H}/\gamma^{13}\text{C} \approx 4 \rightarrow$ относительная интенсивность сигнала: $(\gamma^1\text{H}/\gamma^{13}\text{C})^3 \approx 64$

Для ядра ^1H избыток заселенности в 4 раза превосходит избыток заселенности ядра ^{13}C . Если на одну из линий дублета в спектре ЯМР ^1H подействовать селективным 180-градусный импульсом (инвертировать заселенности уровней), то из-за наличия КССВ протонные разности заселенностей переносятся на углеродные переходы. Если после этого подать 90-градусный импульс по углеродному каналу и зарегистрировать спектр, то обнаружится дублет с относительными интенсивностями +5 и -3.

перенос заселённости

INEPT - Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer



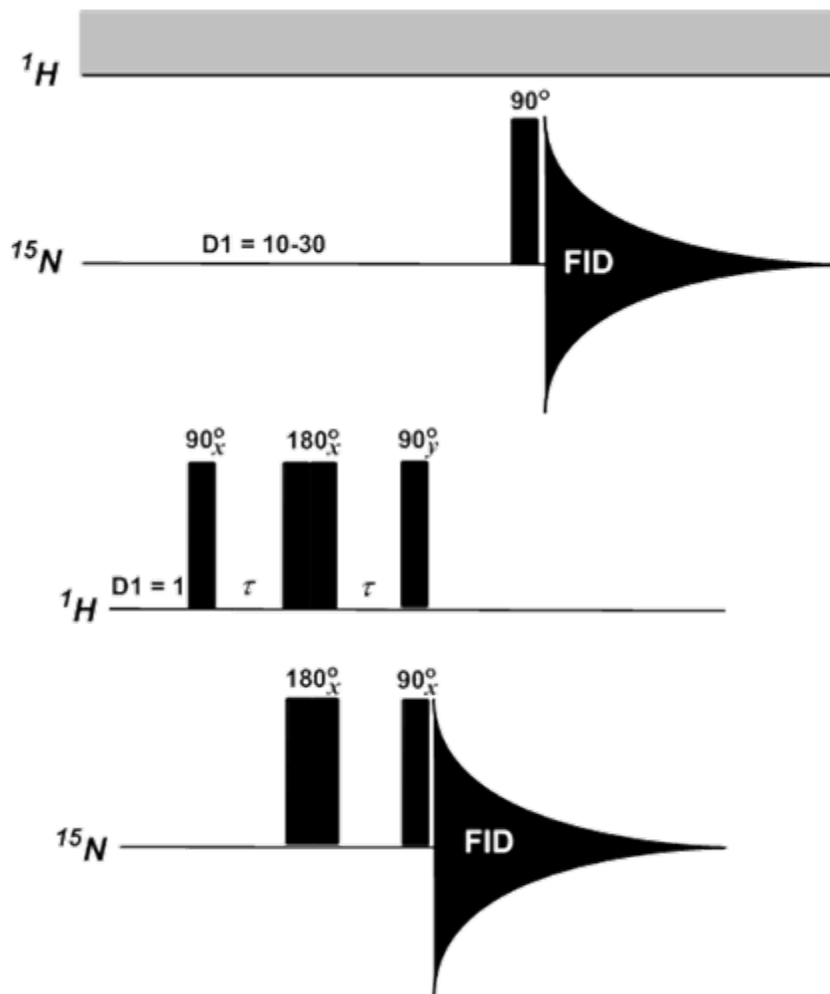
INEPT:
$$I = I_0 \left| \frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{C}}} \right|$$

ЯЭО:
$$I = I_0 \left(1 + \frac{\gamma_{\text{H}}}{2\gamma_{\text{C}}} \right)$$

Ядро	Максимальный ЯЭО	Перенос поляризации
^{31}P	2,24	2,47
^{13}C	2,99	3,98
^{29}Si	- 1,52	5,03
^{15}N	- 3,94	9,87
^{57}Fe	16,48	30,95
^{103}Rh	- 14,89	31,78

перенос заселённости

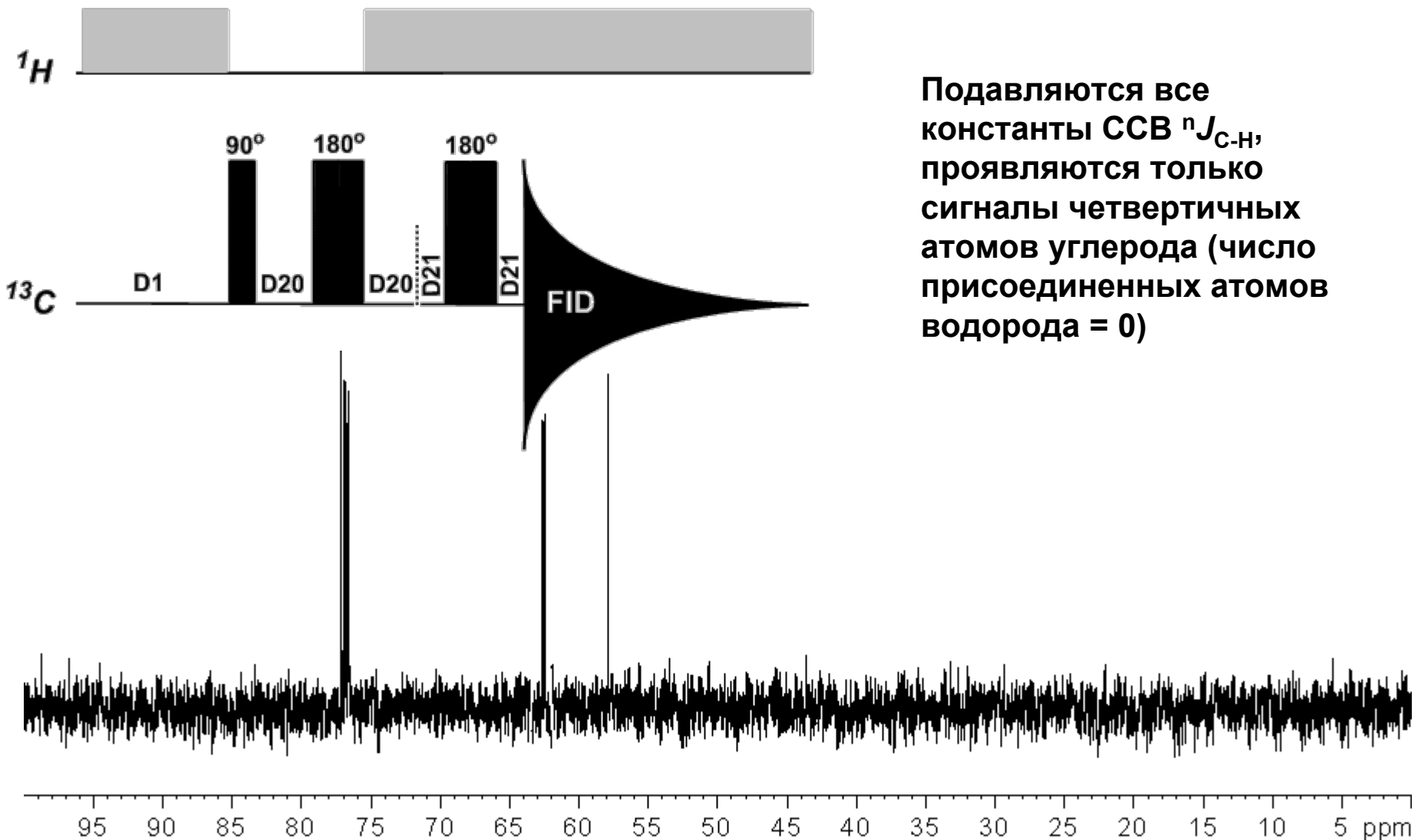
INEPT - Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer



Устраняется проблема, связанная с продолжительной релаксацией ядра X, поскольку в эксперименте INEPT интенсивность сигнала ядра X определяется разностью населенностей уровней ядра ^1H , поэтому именно скорость релаксации ядра ^1H определяет частоту повторения экспериментов

Спектр ЯМР ^{13}C

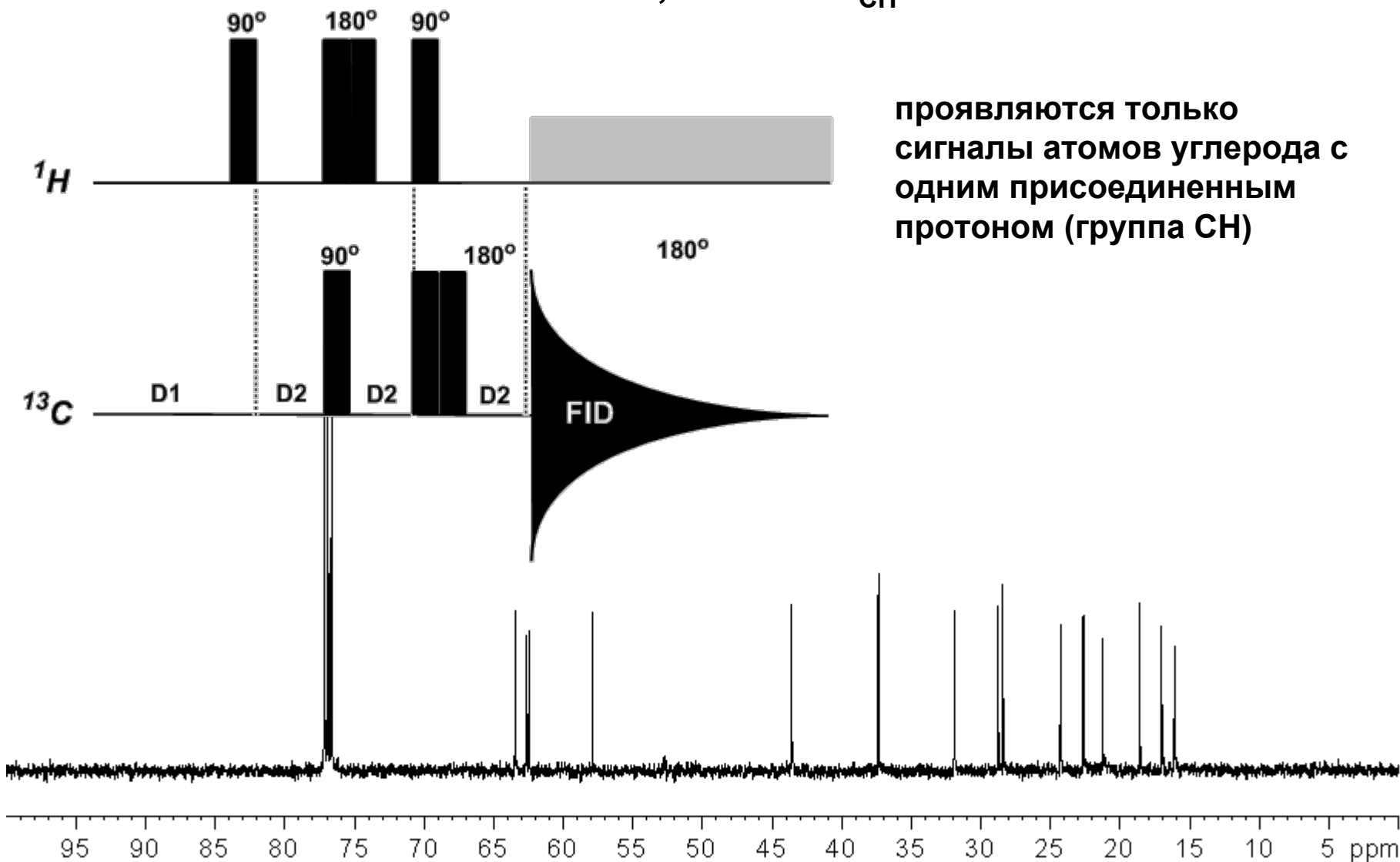
широкополосная развязка от протонов, J -модулированное
спиновое эхо + второе эхо, $D20 = 1/2 J_{\text{CH}}$



Спектр ЯМР ^{13}C DEPT-90

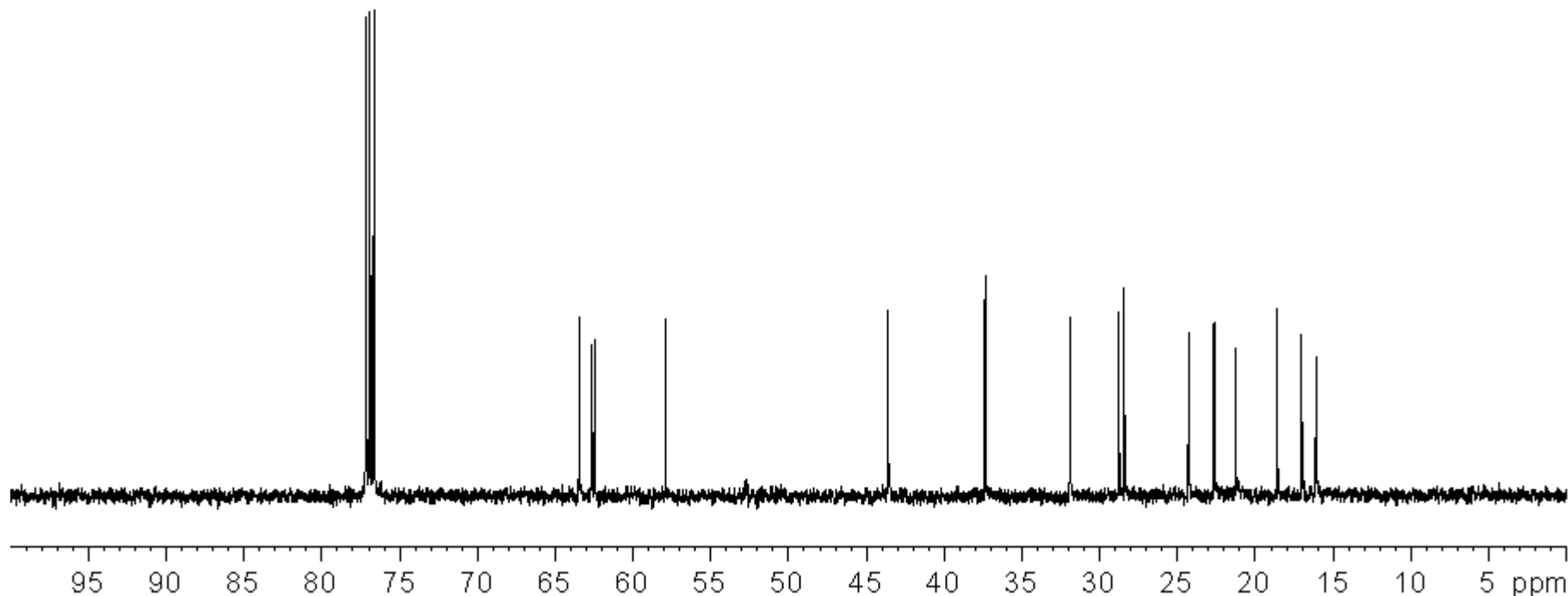
широкополосная развязка от протонов, перенос поляризации

$$^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}, D2 = 1/2J_{\text{CH}}$$



Спектр ЯМР ^{13}C

широкополосная развязка от протонов, увеличение интенсивности сигналов атомов углерода групп CH , CH_2 и CH_3 за счет гетероядерного эффекта Оверхаузера

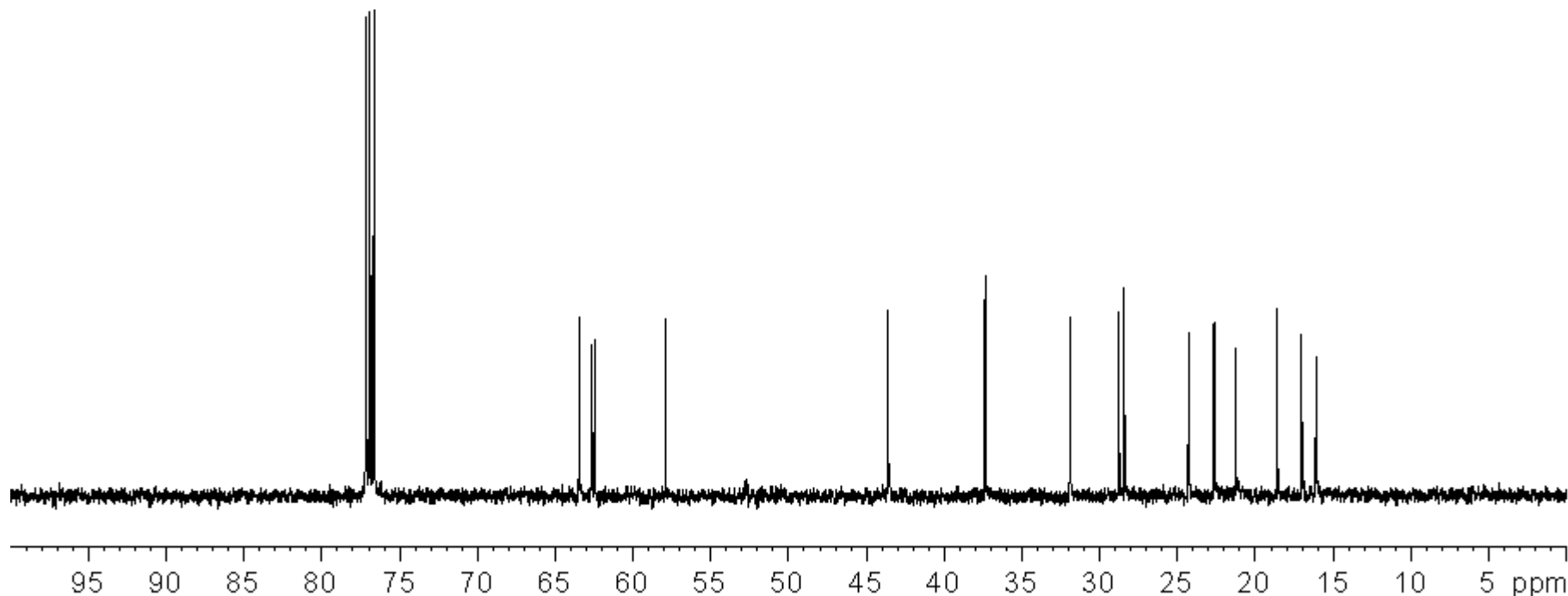


$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 30 мг + 0.6 мл CDCl_3

Bruker DRX-500 NS = 16, время регистрации – 1 мин 32 сек

Спектр ЯМР ^{13}C

широкополосная развязка от протонов, J -модуляция за счет константы CCB
 $^1J_{\text{C-H}}$, увеличение интенсивности сигналов атомов углерода групп CH , CH_2 и CH_3 , противоположная фаза сигналов атомов углерода групп с четным (C, CH_2) и нечетным (CH, CH_3) числом присоединенных атомов водорода



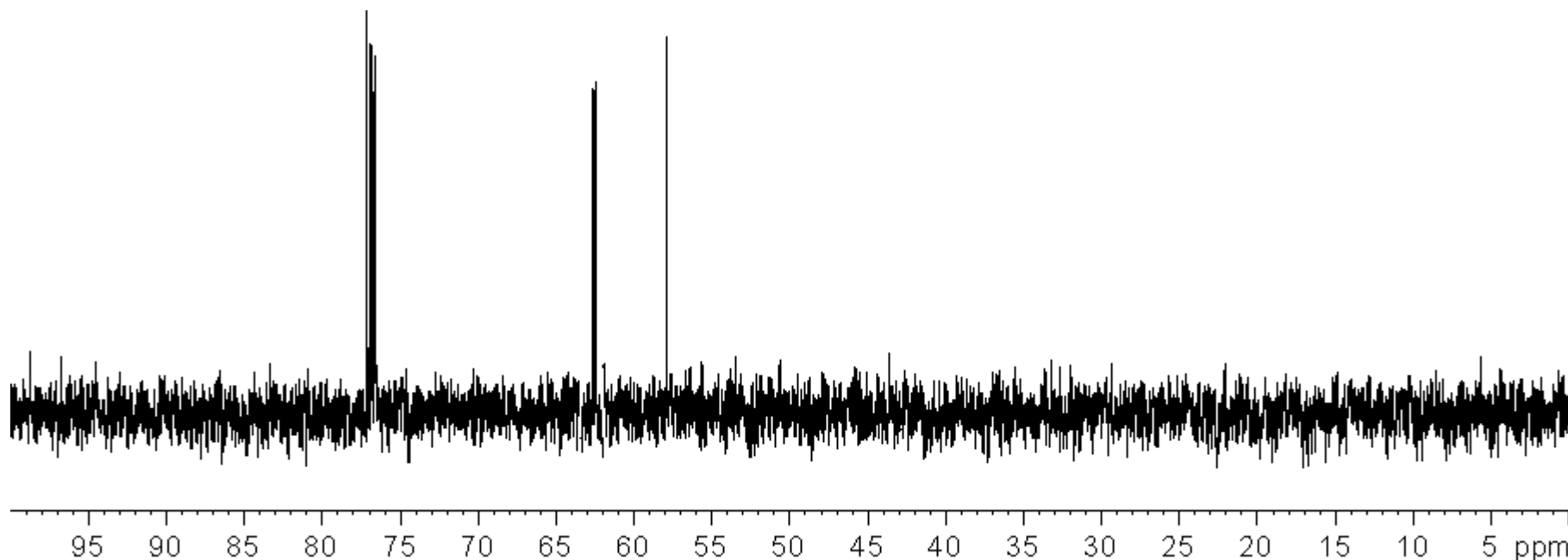
$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 30 мг + 0.6 мл CDCl_3

Bruker DRX-500 NS = 16, время регистрации – 1 мин 12 сек

Спектр ЯМР ^{13}C

тест на присоединенные протоны

широкополосная развязка от протонов, задержка $D20 = 1/2J_{\text{C-H}}$, проявляются только сигналы четвертичных атомов углерода (число присоединенных атомов водорода = 0)



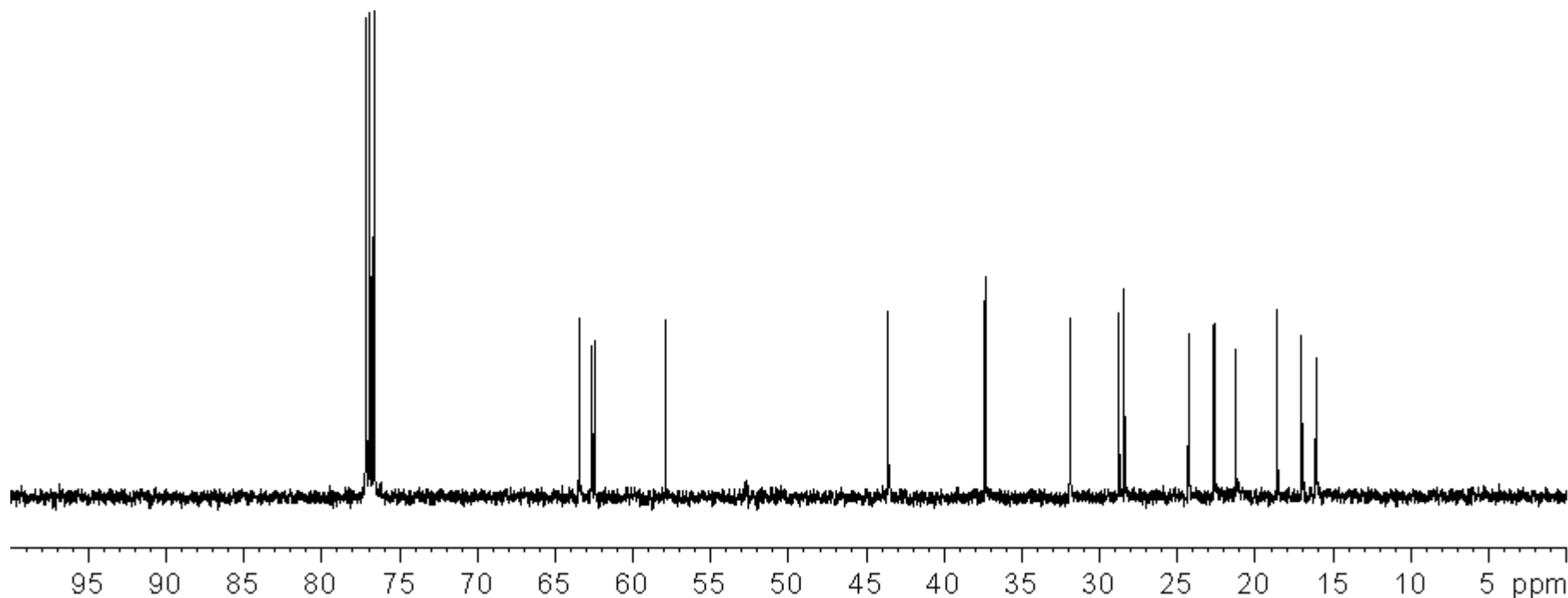
$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 30 мг + 0.6 мл CDCl_3

Bruker DRX-500 NS = 16, время регистрации – 2 мин 34 сек

Спектр ЯМР ^{13}C

перенос поляризации DEPT-90

широкополосная развязка от протонов, задержка $D2 = 1/2J_{\text{C-H}}$,
проявляются только сигналы атомов углерода с одним
присоединенным протоном (группа CH)

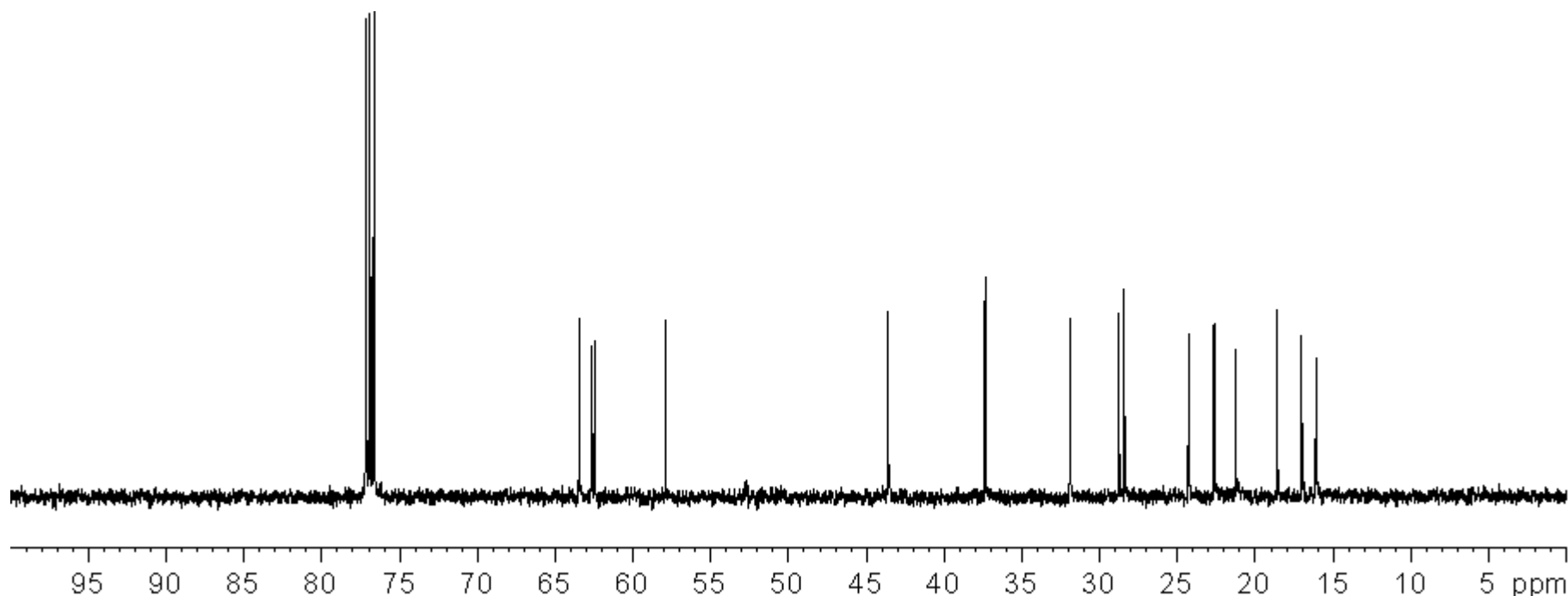


$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 30 мг + 0.6 мл CDCl_3

Bruker DRX-500 NS = 8, время регистрации – 40 сек

Спектр ЯМР ^{13}C – «монорезонанс»

увеличение интенсивности сигналов атомов углерода групп CH , CH_2
и CH_3 сохранение всех констант ССВ $^nJ_{\text{C-H}}$

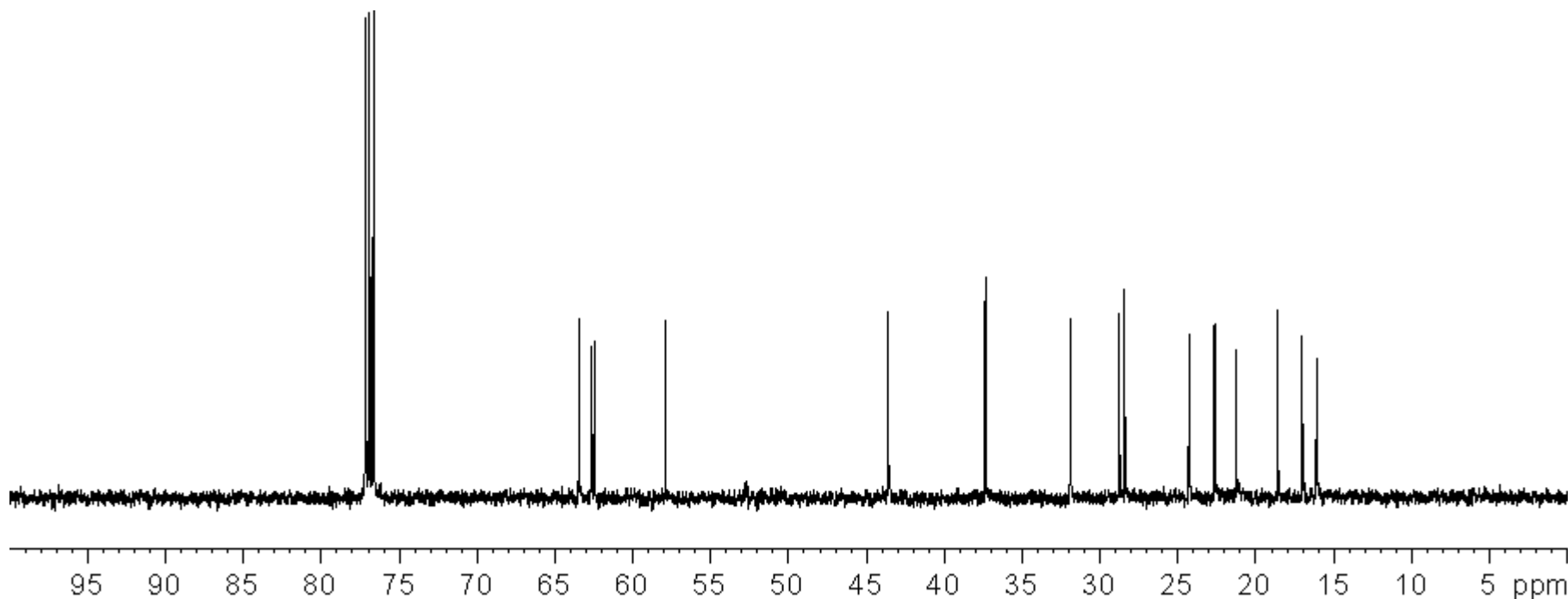


$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 30 мг + 0.6 мл CDCl_3

Bruker DRX-500 NS = 160, время регистрации – 8 мин 00 сек

Спектр ЯМР ^{13}C – DEPT-135

«монорезонанс», проявляются только сигналы атомов углерода групп CH , CH_2 и CH_3 сохранение всех констант ССВ $^nJ_{\text{C-H}}$ противоположная фаза сигналов атомов углерода групп с четным (CH_2) и нечетным (CH, CH_3) числом присоединенных атомов водорода

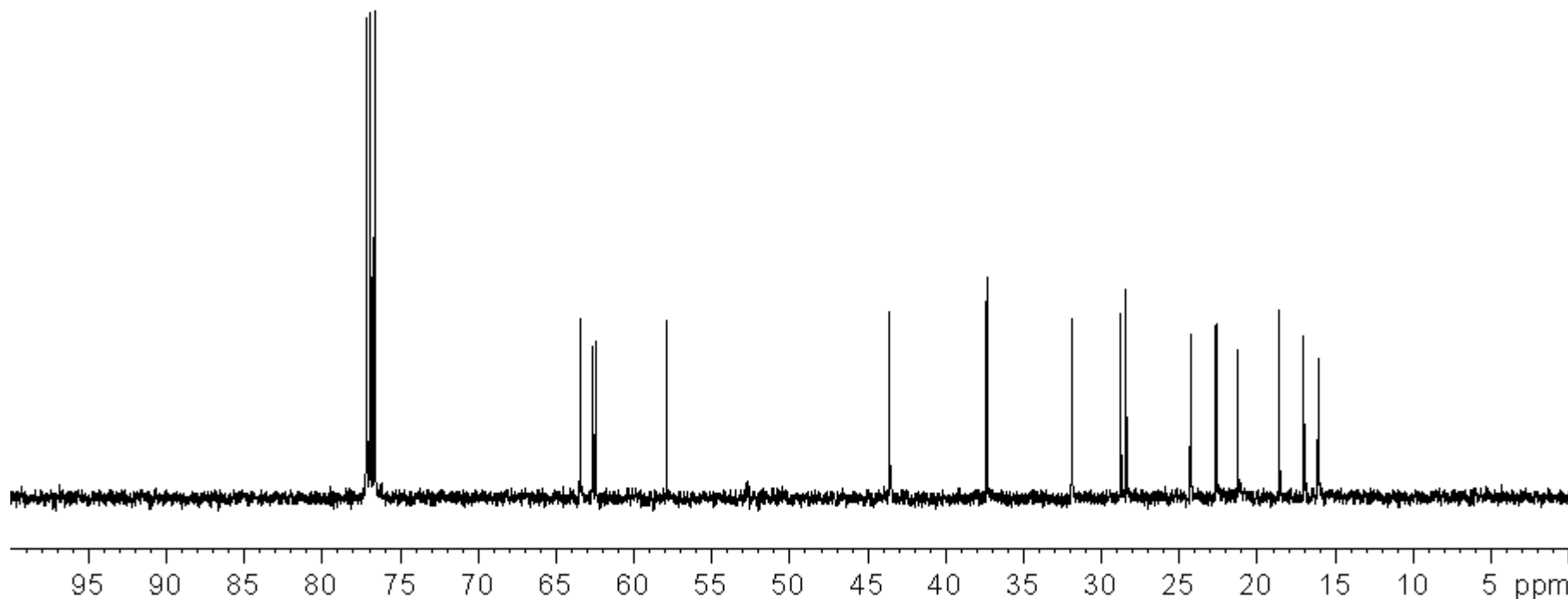


$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 30 мг + 0.6 мл CDCl_3

Bruker DRX-500 NS = 80, время регистрации – 3 мин 02 сек

Спектр ЯМР ^{13}C

широкополосная развязка от протонов, НЕТ увеличения интенсивности сигналов атомов углерода групп CH , CH_2 и CH_3 за счет гетероядерного эффекта Оверхаузера, спектр можно интегрировать

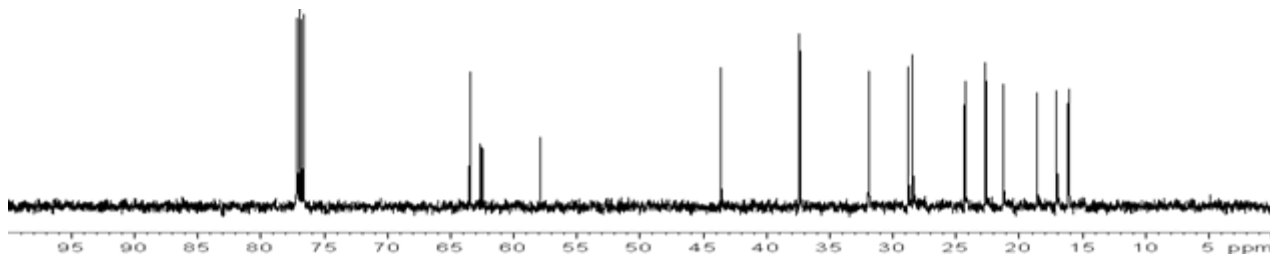


$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 30 мг + 0.6 мл CDCl_3

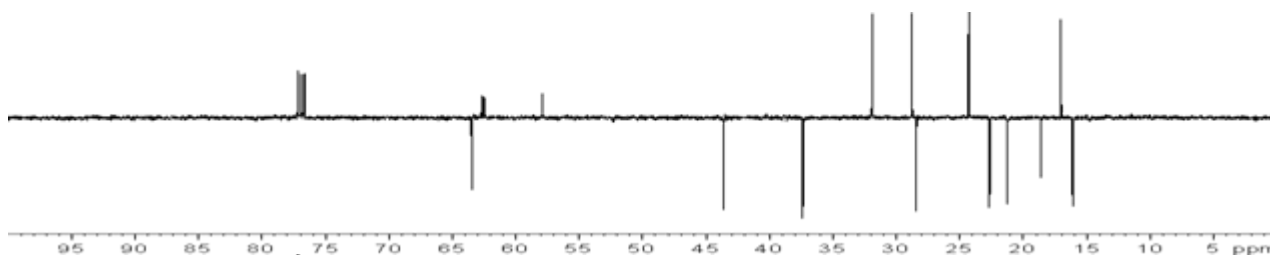
Bruker DRX-500 NS = 32, D1=10 сек, время регистрации – 6 мин 2 сек

Спектры ЯМР ^{13}C

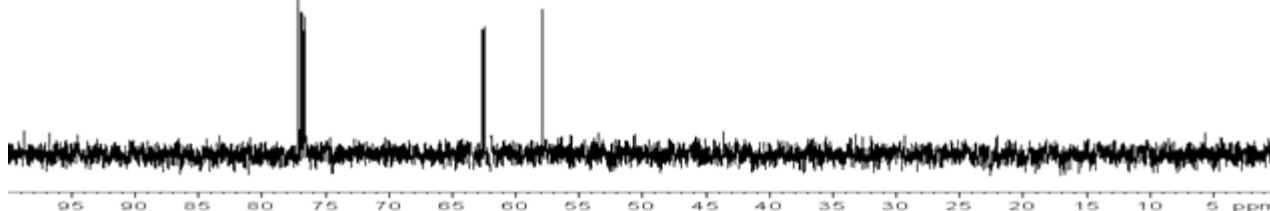
$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 30 мг + 0.6 мл CDCl_3 *Bruker DRX-500*



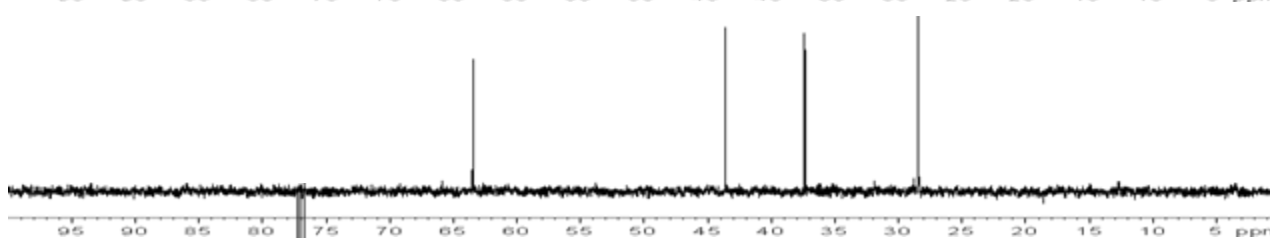
1 мин 32 сек



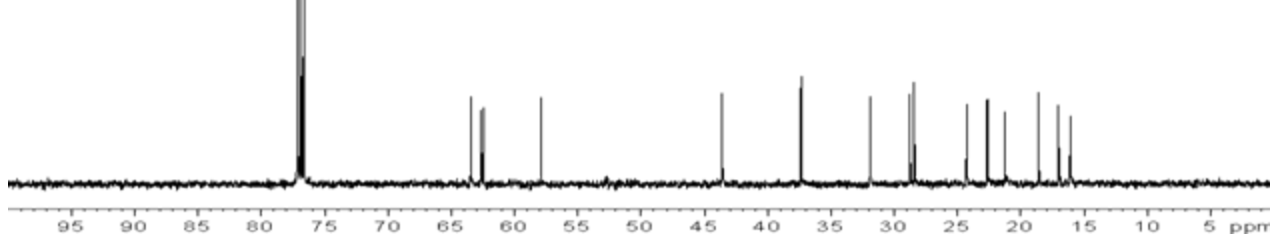
1 мин 12 сек



2 мин 34 сек



40 сек



6 мин 02 сек



***PULSE PROGRAM
CATALOGUE***