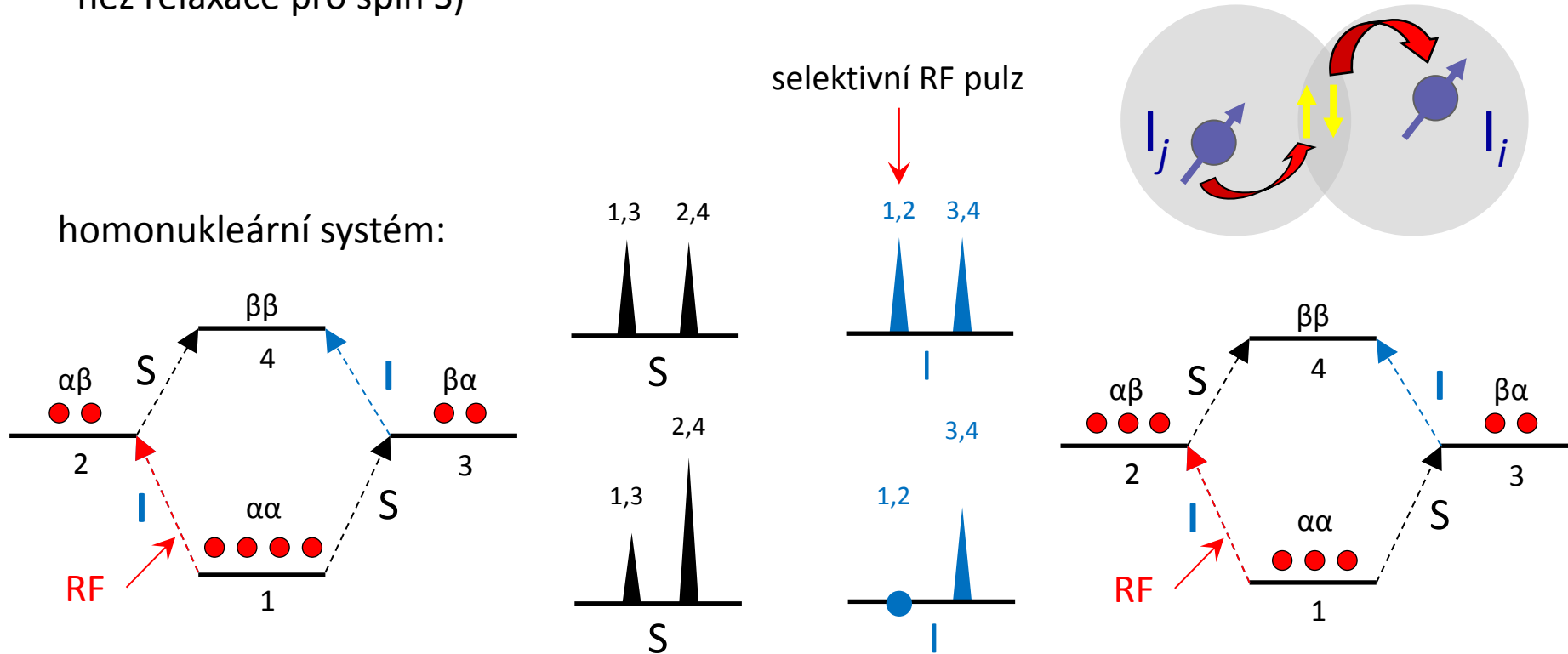


Nukleární magnetická rezonance

Přenos polarizace,
Heteronukleární korelace

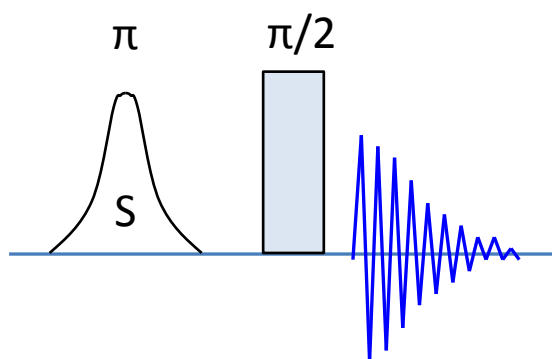
Přenos polarizace

- **relaxace – nekoherentní proces přenosu magnetizace** – náhodné fluktuace
- **přenos magnetizace prostřednictvím J -interakce – koherentní proces** – všechny spiny stejné chování ve stejný čas
- podstata n -dimenzionální NMR spektroskopie v roztoku – korelace J -interagujících jader
- zvýšení citlivosti NMR experimentu: přenos magnetizace z jádra s větším γ (např. ^1H) na jádro s menším γ (např. ^{13}C) – γ_I/γ_S
- při vícenásobné akvizici spinu S je limitujícím faktorem relaxace jádra I (typicky rychlejší než relaxace pro spin S)

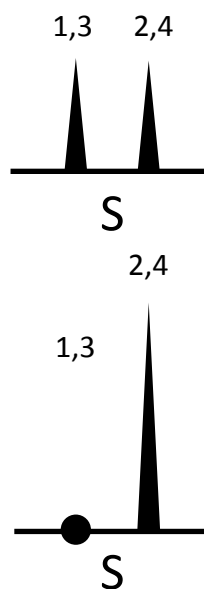
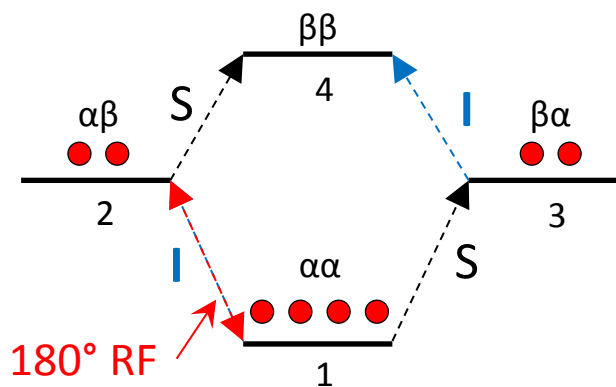


Selektivní inverze populací

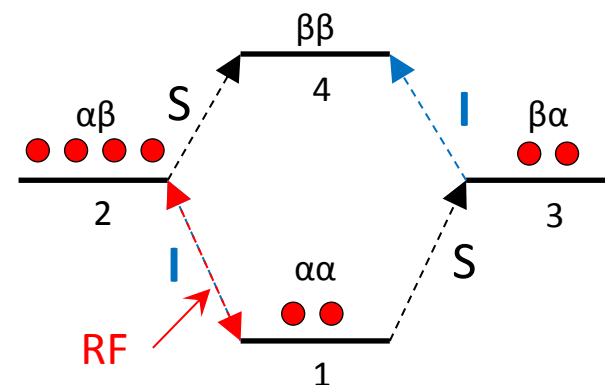
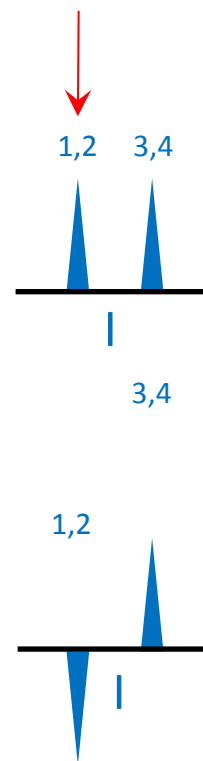
- suma signálů je pro jedno jádro stejná před a po aplikaci RF



homonukleární systém:

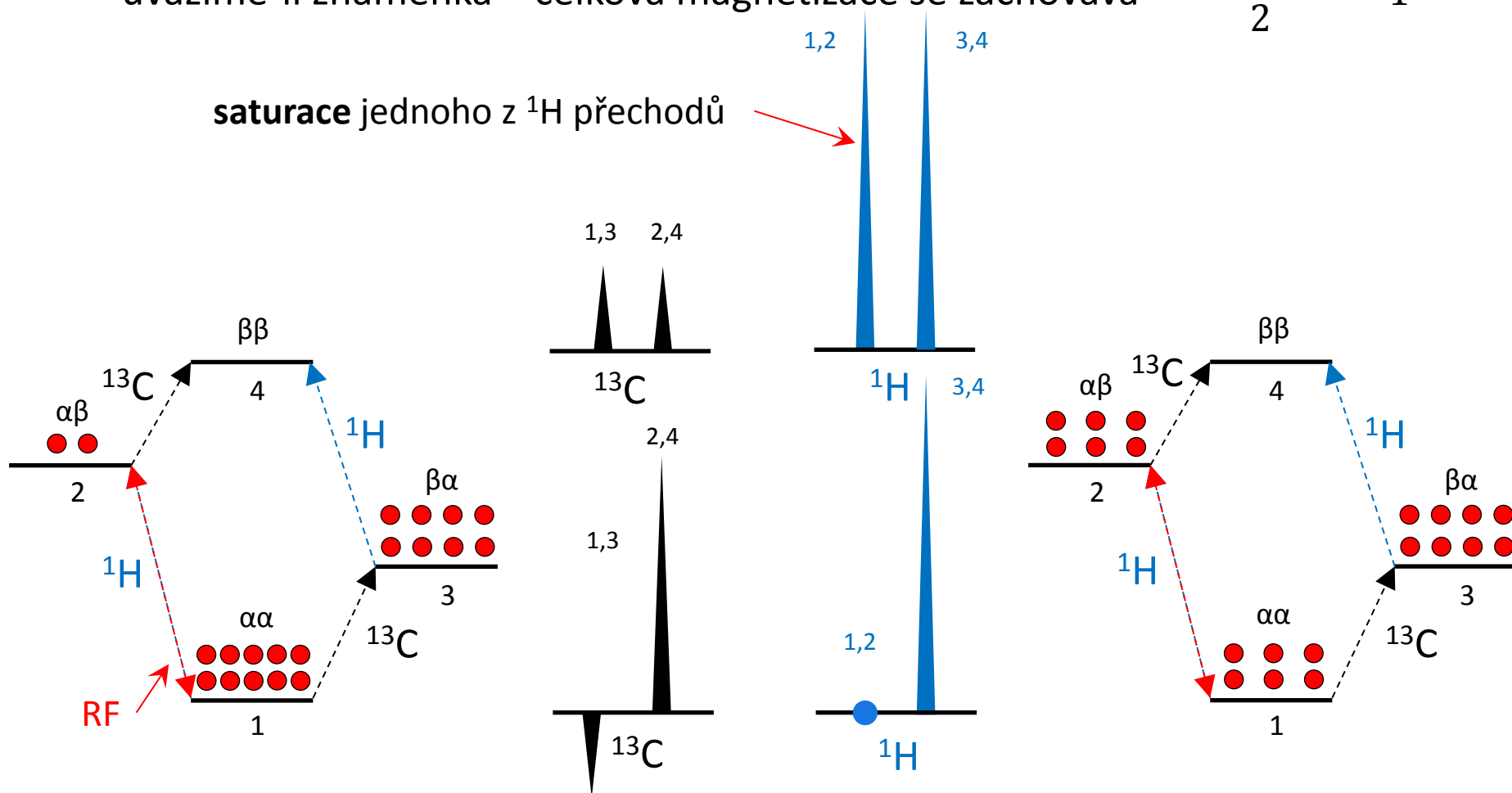


RF 180° pulz



Heteronukleární přenos polarizace

- spinový pár $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$
- změna absolutních hodnot intenzit ^{13}C rezonancí – 2x
- uvážíme-li znaménka – celková magnetizace se zachovává $\frac{(-1) + 3}{2} = 1$

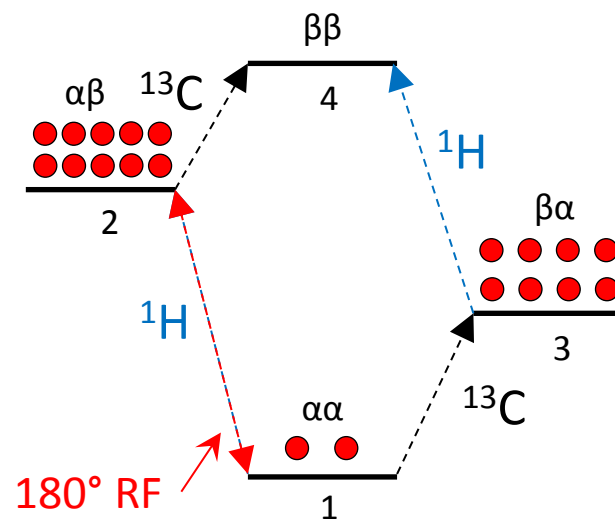
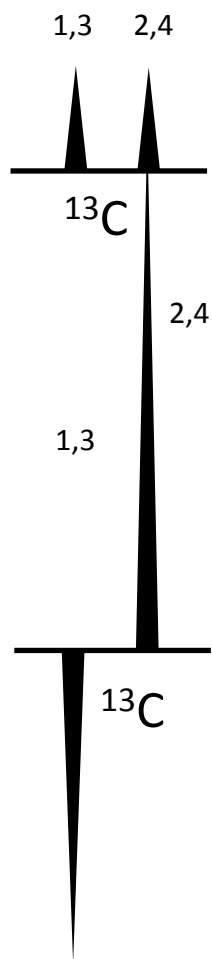
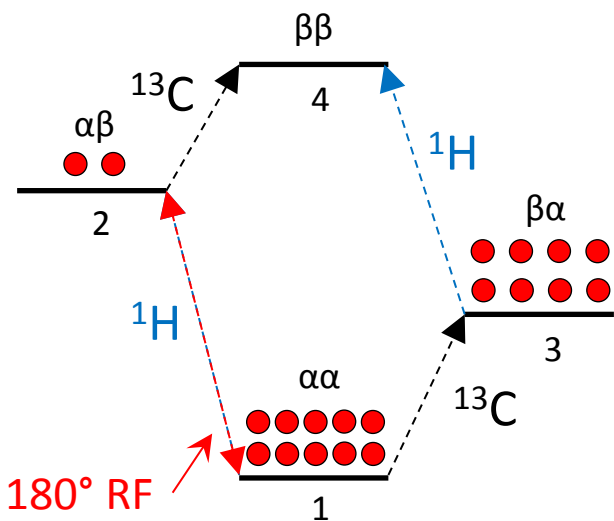


Heteronukleární přenos polarizace

inverze jednoho z ^1H přechodů

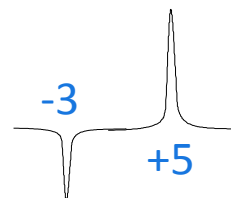
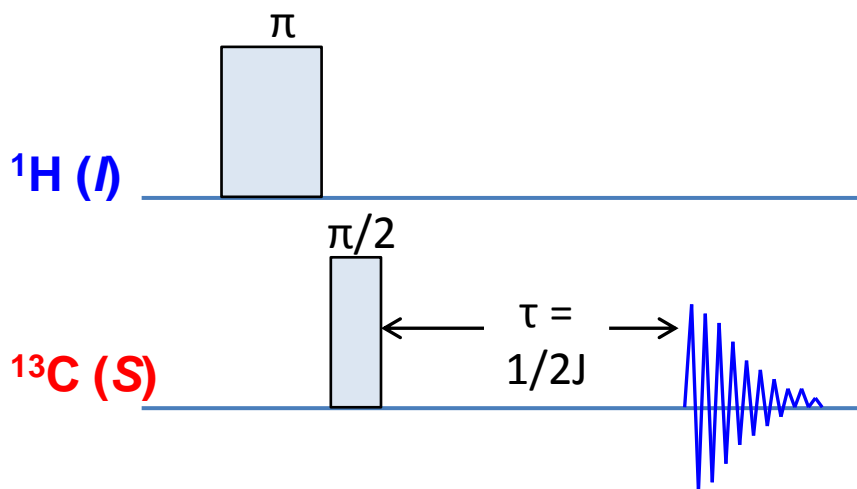
- změna absolutních hodnot intenzit ^{13}C rezonancí – 4x
- uvážíme-li znaménka – celková magnetizace se zachovává

$$\frac{(-3) + 5}{2} = 1$$



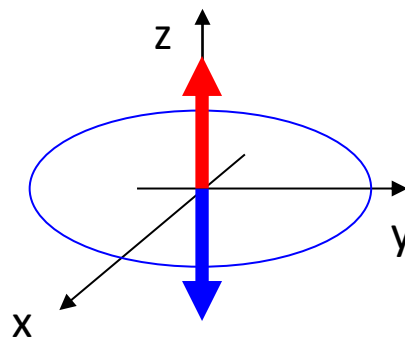
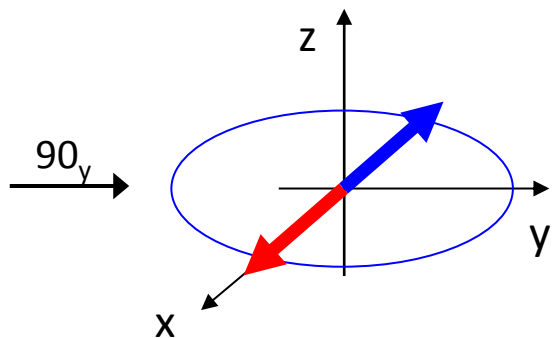
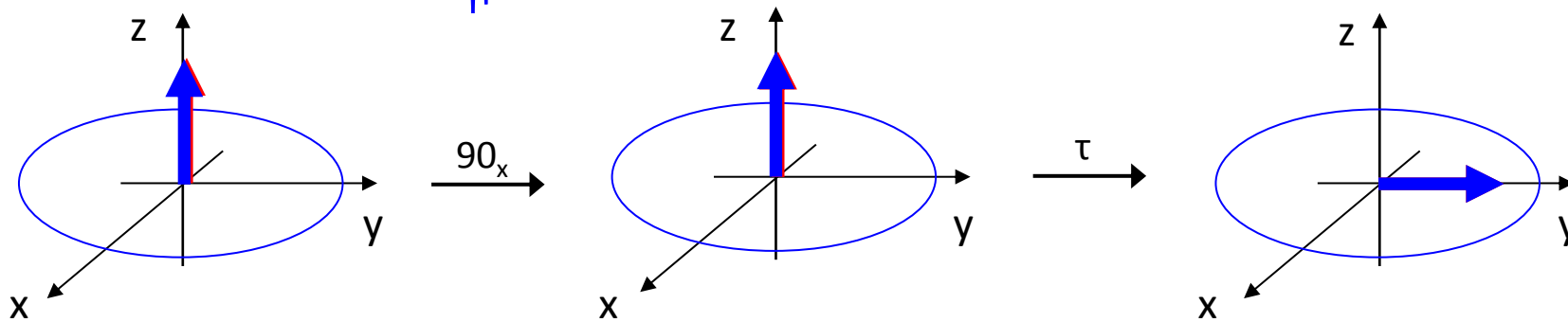
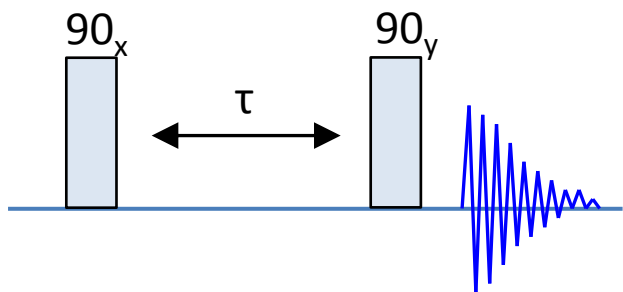
Heteronukleární přenos polarizace

- uhlíkové signály jsou kladné i záporné a jsou modulované J -kaplingem s $^1\text{H} \Rightarrow$ není možné použít protonový dekapling
- řešení: **J -modulace**

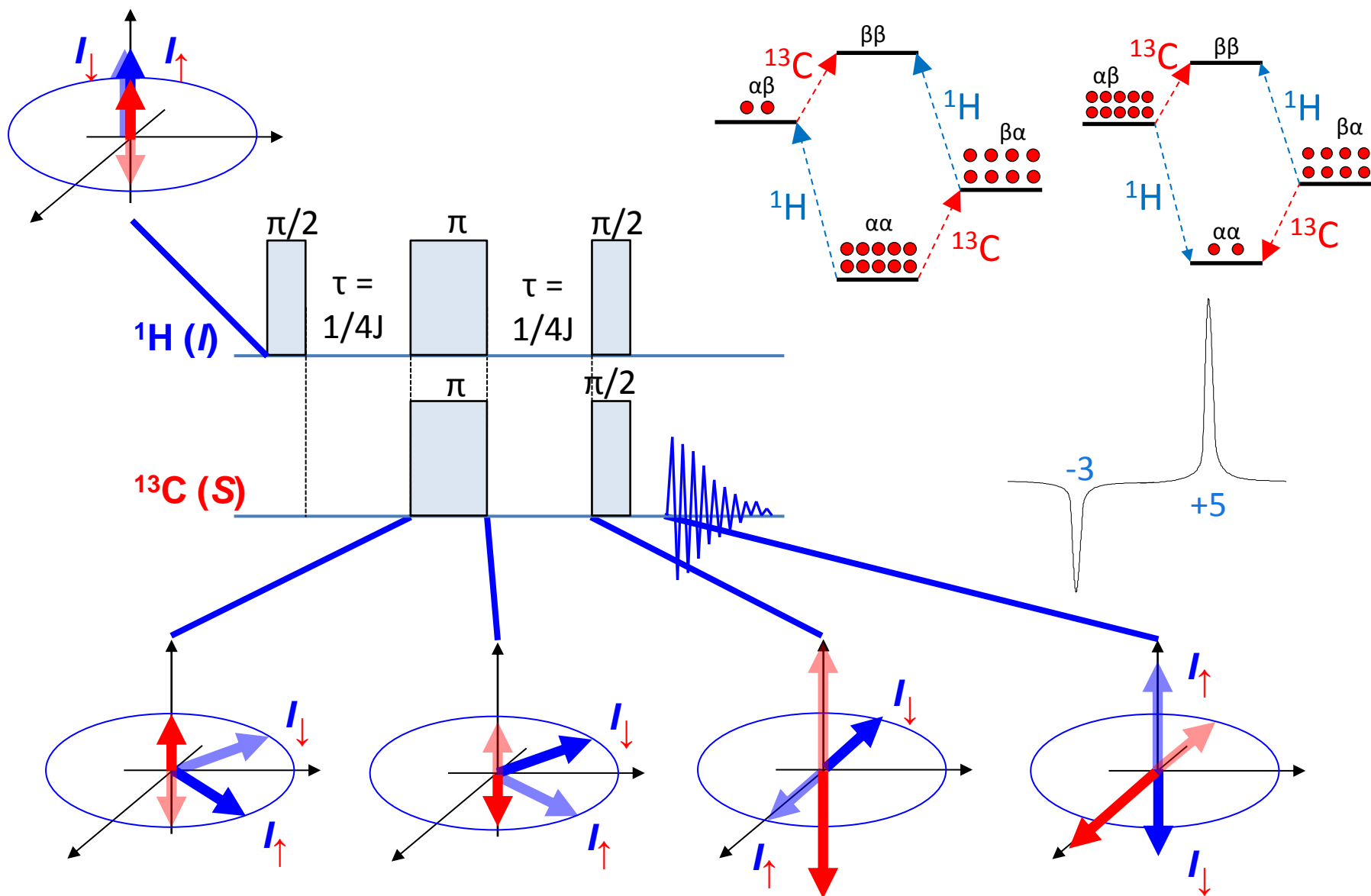


- dochází k refokusaci uhlíkových signálů

Přenos polarizace neselektivními pulzy

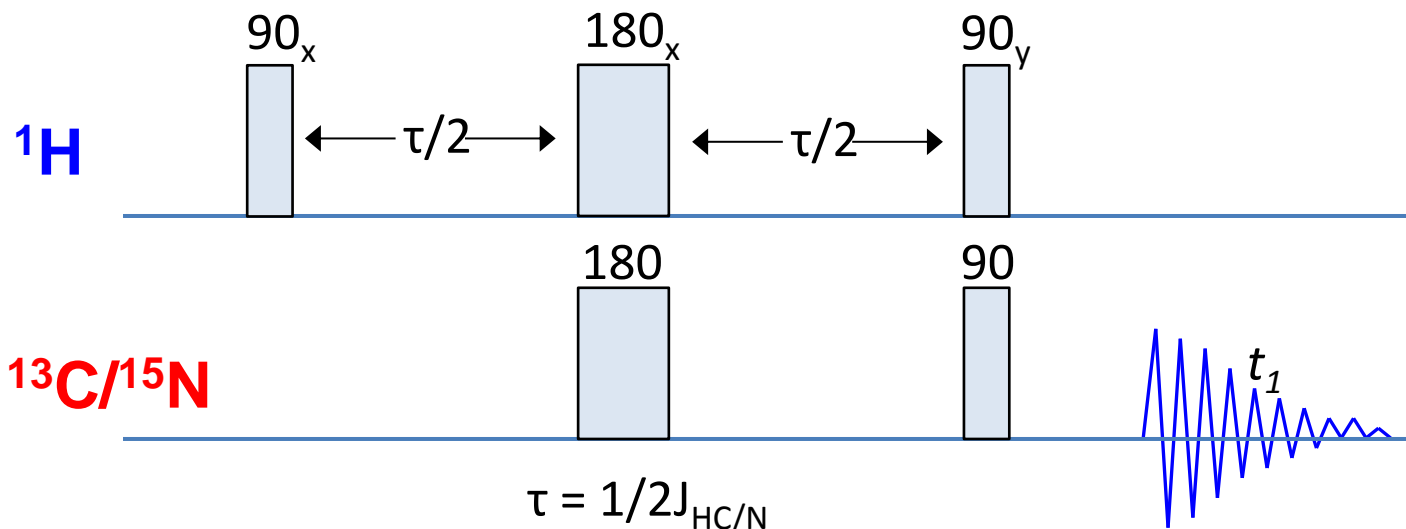


Přenos polarizace



$^1\text{H}-^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ INEPT

Insensitive **N**uclei **E**nhanced by **P**olarization **T**ransfer

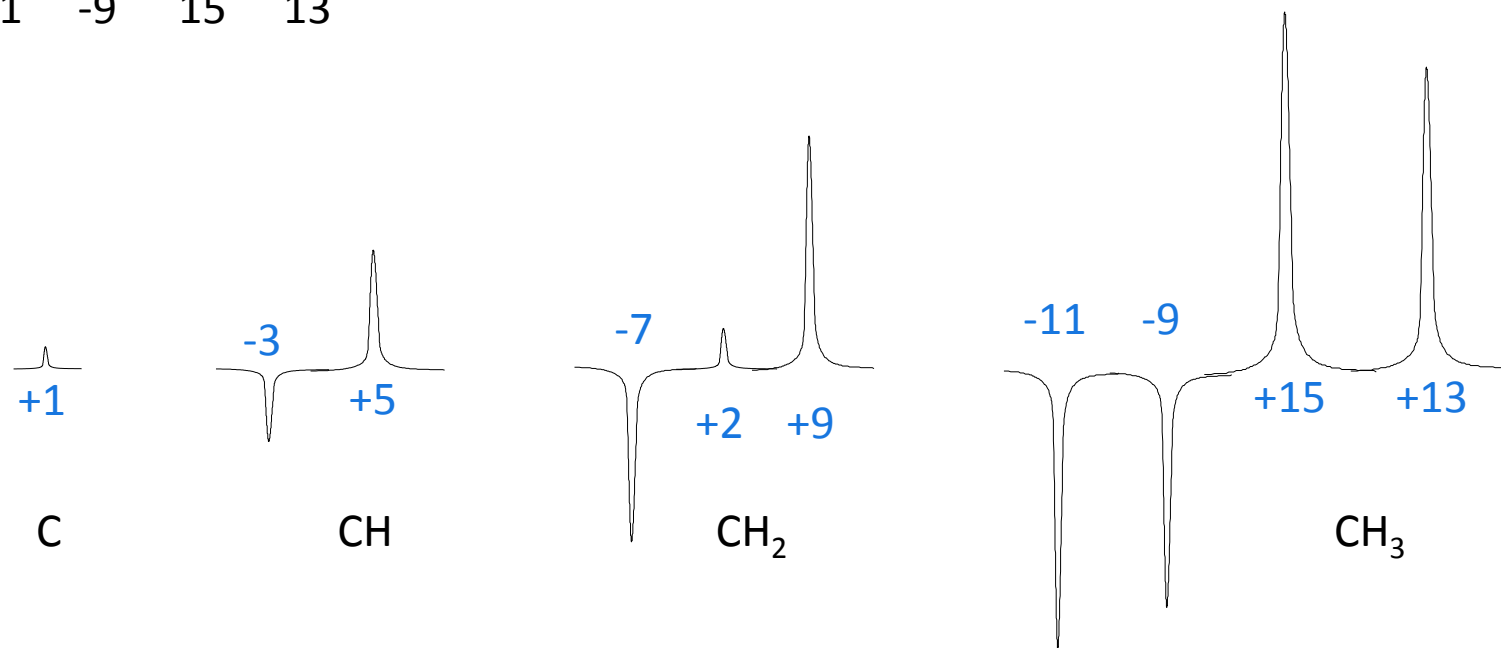


- vývoj chemického posunu ^1H refokusován 180_x pulzem
- spin-spinová interakce se vyvíjí po dobu τ do antifáze ^1H
- $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ magnetizace je vytvořena dvojicí 90° pulzů
- vývoj $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ pod vlivem CS popř. J -interakce je detekován během akvizice t_1
- NMR spektrum vykazuje navýšení intenzit díky populační inverzi podle poměru:

$$\frac{\gamma_H}{\gamma_X} \dots \xrightarrow{^1\text{H}-^{13}\text{C}} 4 \times \dots \xrightarrow{^1\text{H}-^{15}\text{N}} 10 \times$$

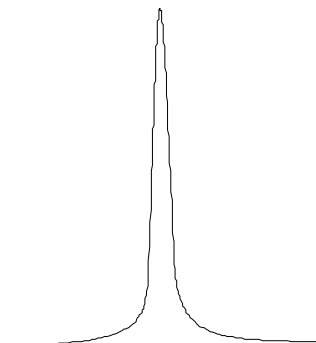
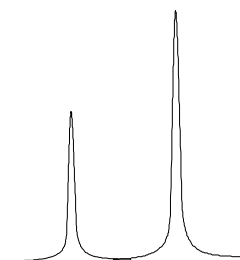
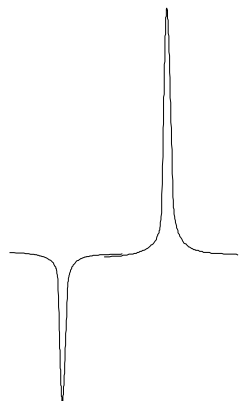
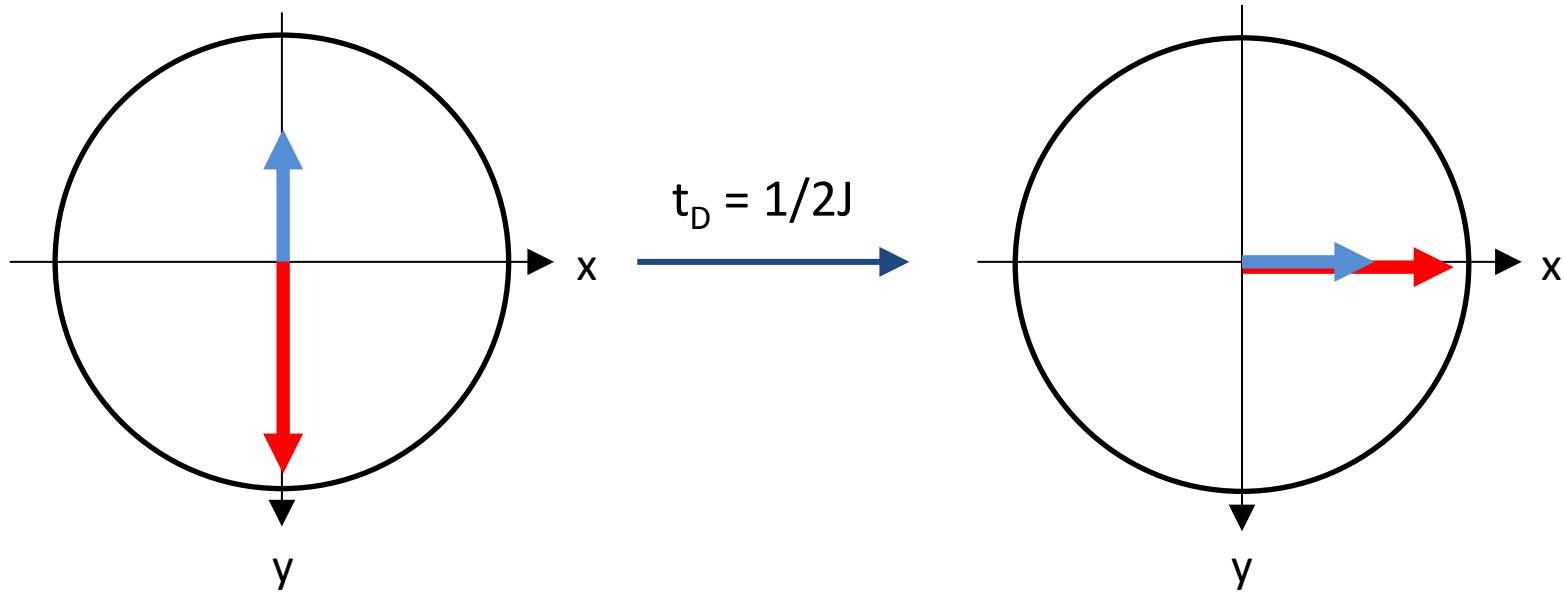
1
 -3 5
 -7 2 9
 -11 -9 15 13

- relativní intenzity signálů v případě INEPTu



- porovnání intenzit signálů při INEPTu a NOE

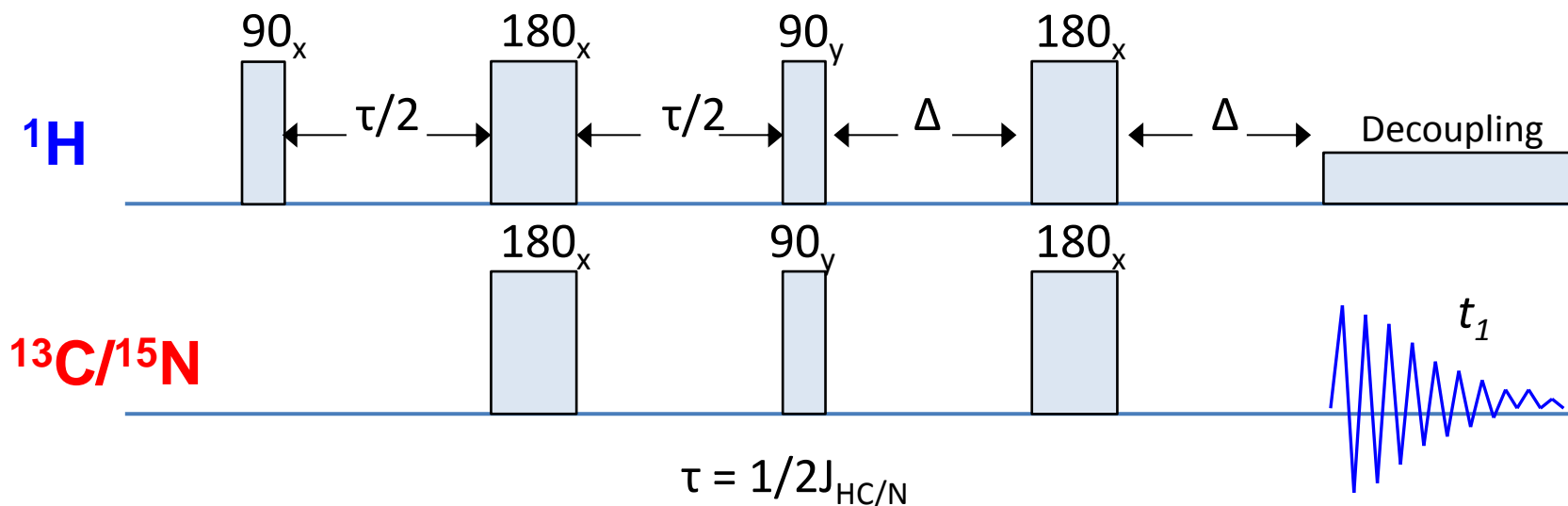
Jádro	¹³ C	¹⁵ N	³¹ P	²⁹ Si	⁵⁷ Fe	¹⁰³ Rh
INEPT	3,98	9,87	2,47	5,03	30,95	31,78
NOE	2,99	-3,94	2,24	-1,52	16,48	-14,98



bez refokusace před dekaplingem

refokusováno před dekaplingem

^1H - ^{15}N INEPT s refokusací

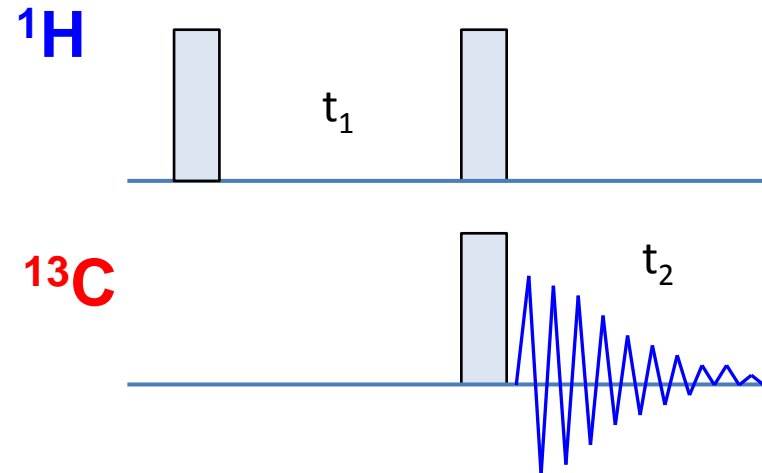


- ke standardnímu INEPTu je přiřazeno po přenosu polarizace další spinové echo sloužící k refokusaci signálů X-H štěpených v důsledku J -interakce (zisk signálu je částečně redukován transverzální relaxací).
- vhodné nastavení Δ prodlevy umožní detekovat vybrané spinové systémy (např. CH, CH₂, CH₃)
- během akvizice je J_{HX} -interakce potlačována ozařováním ^1H rezonančních přechodů, tzv. decoupling

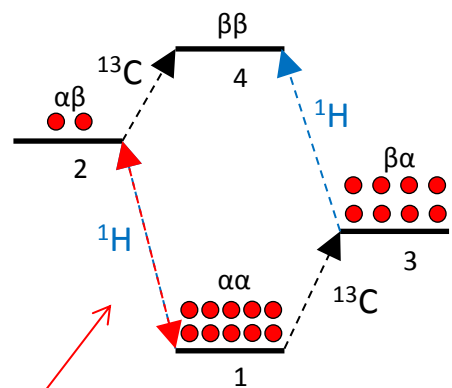
HETCOR

Heteronuclear Correlation

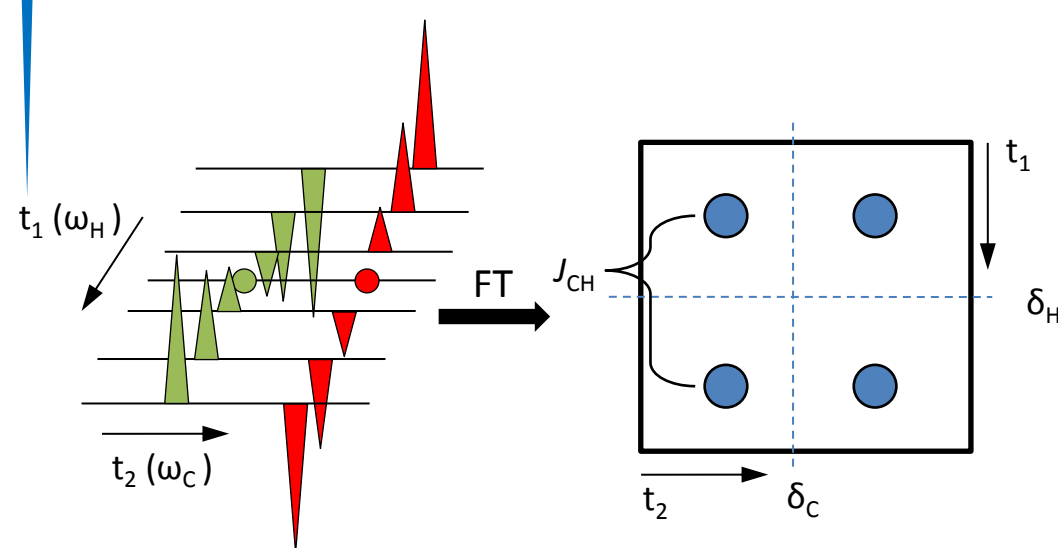
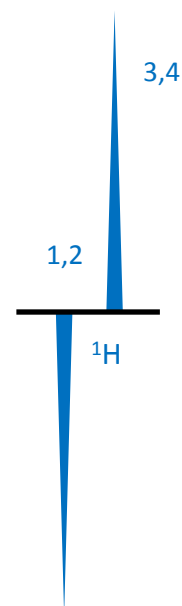
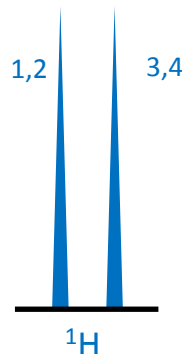
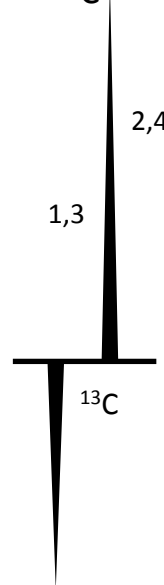
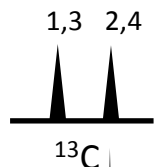
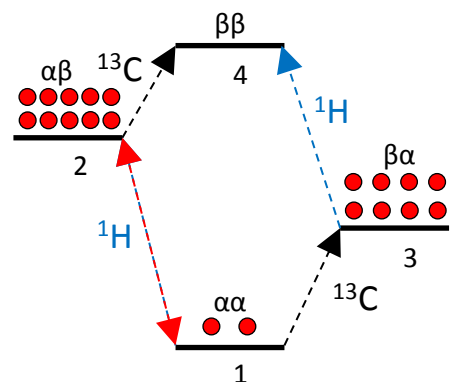
- poskytuje konektivitu mezi jádry ^1H a ^{13}C
- základní pulzní sekvence:



- velikost inverze populace závisí na čase t_1 a interakční konstantě J_{CH} :
 - míra přenosu polarizace bude záviset na stavu, ve kterém se jednotlivé vektory nacházejí (v které ose, jestli budou zrefokusované, ...)
 - pro výslednou intenzitu signálu je podstatný stav před posledním 90° pulzem – ten je ovlivněný vývojovou periodou před ním – časem t_1



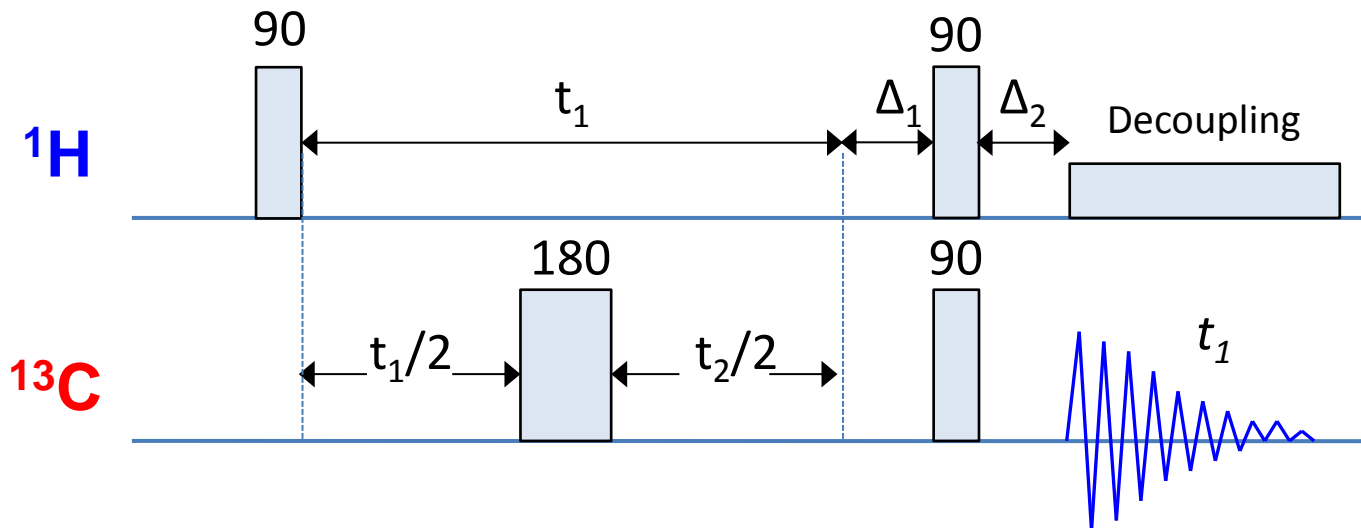
inverze přechodu 1-2



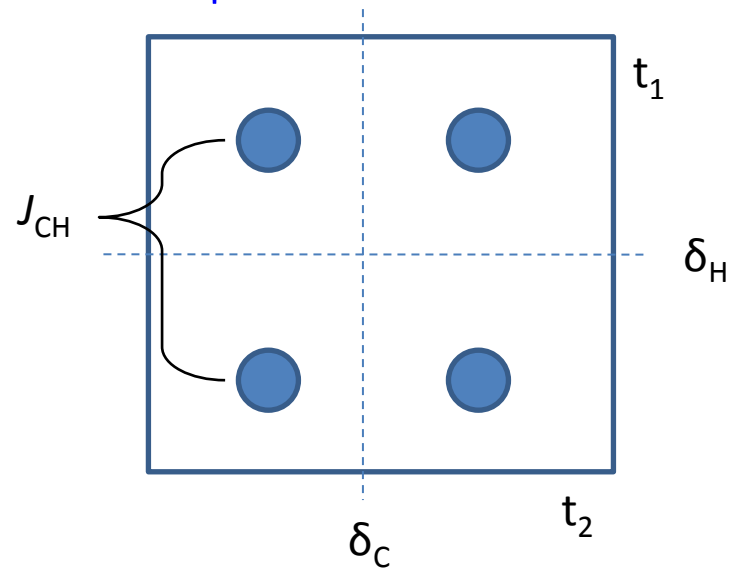
- míra inverze populace ^1H bude mít efekt na přenos polarizace na ^{13}C
- přenosem polarizace se zvýší intenzita ^{13}C signálů a také se přenesou informace o jádře ^1H na jádro ^{13}C
- přestože detekujeme jádro ^{13}C , ve výsledném FIDu máme informaci také o ^1H , které jsou s ^{13}C v korelaci (J -interakci) \rightarrow výsledek závisí na ω_{H} během t_1 a ω_{C} během t_2
- signály ve výsledném spektru jsou pak štěpeny J_{CH} a také dochází k překryvům různých CH systémů

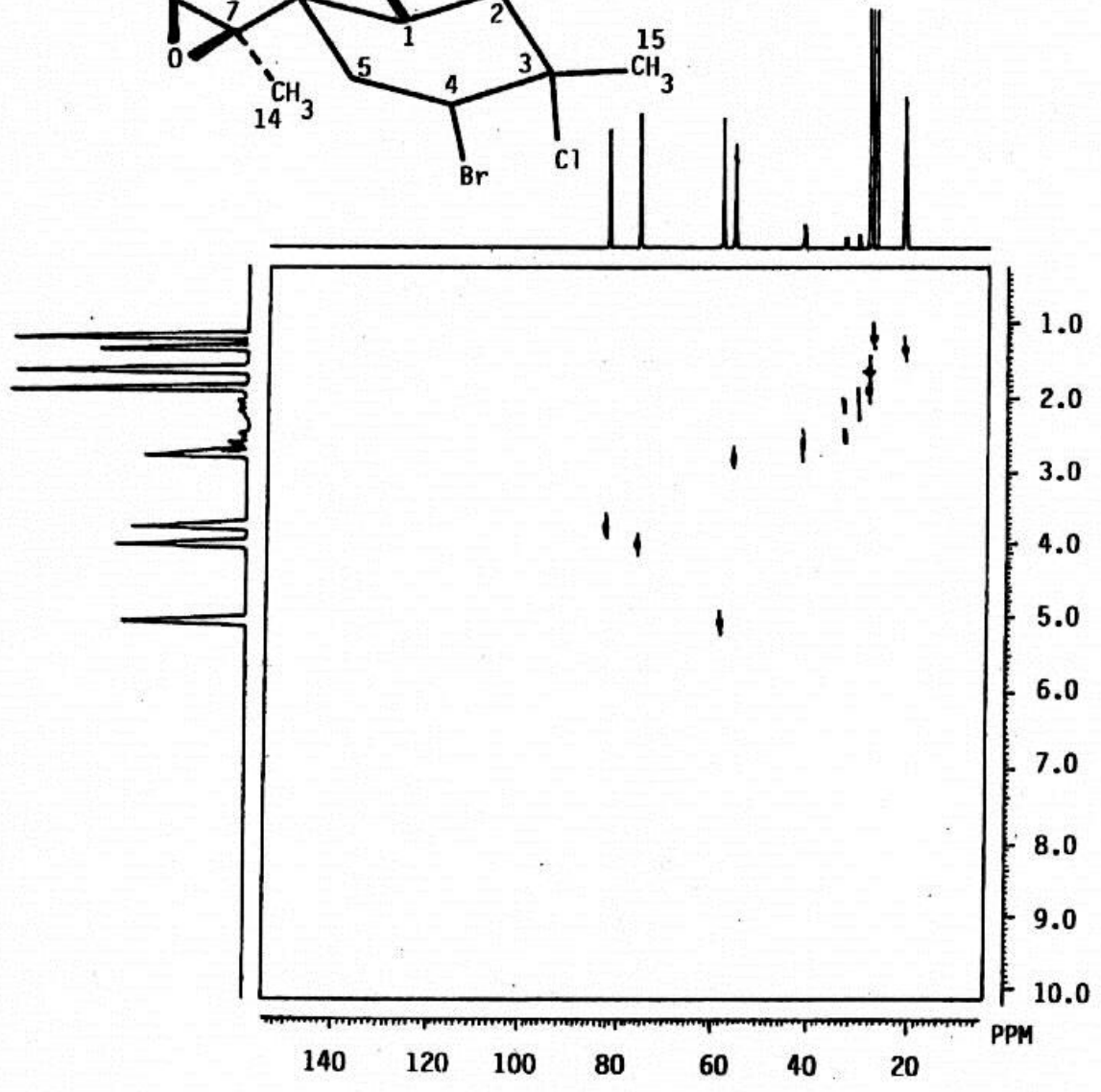
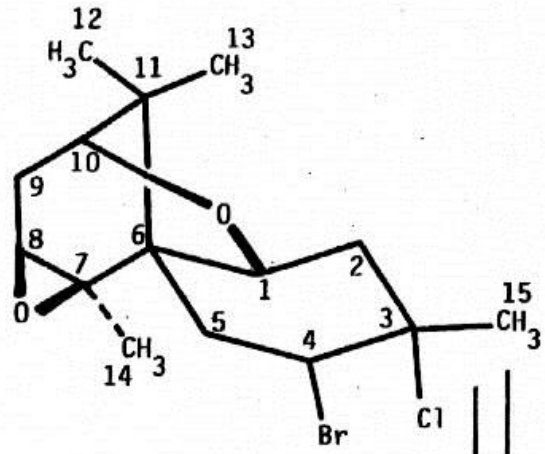
HETCOR

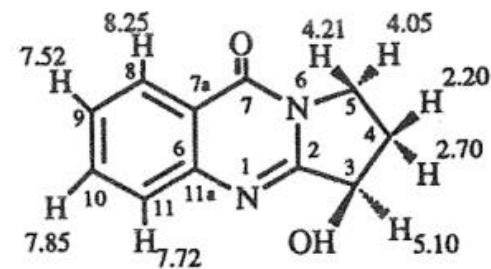
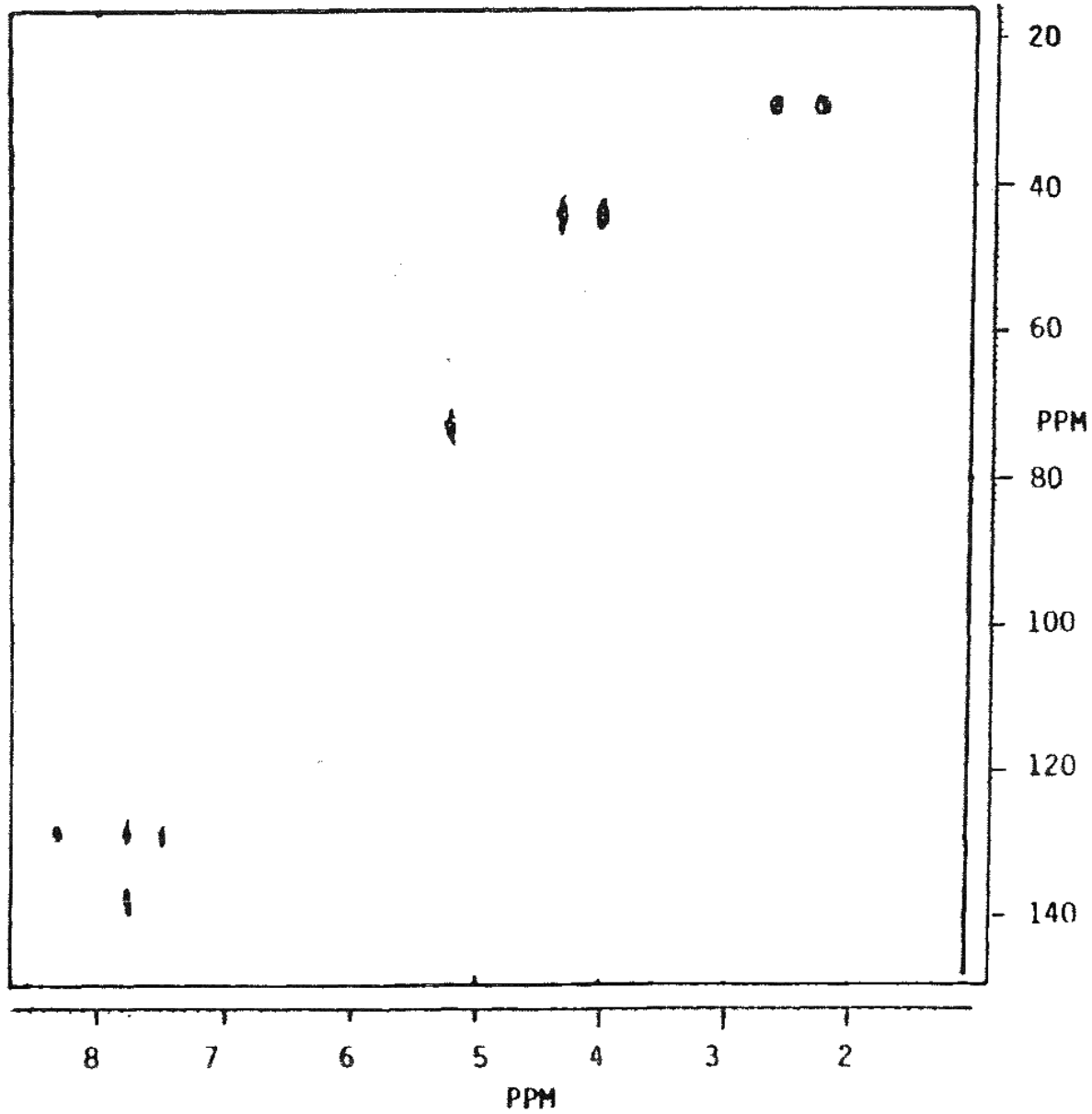
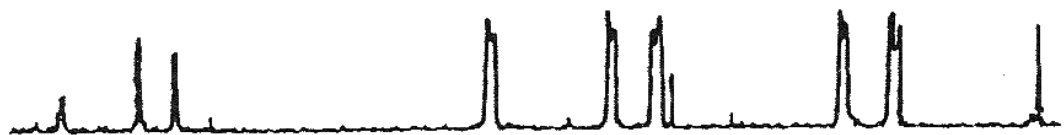
Heteronuclear Correlation

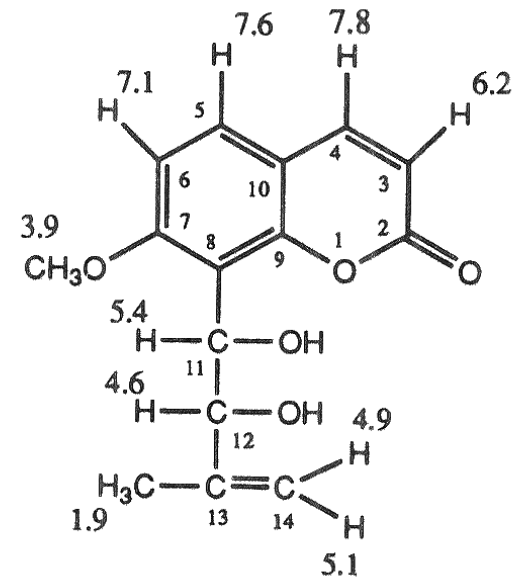
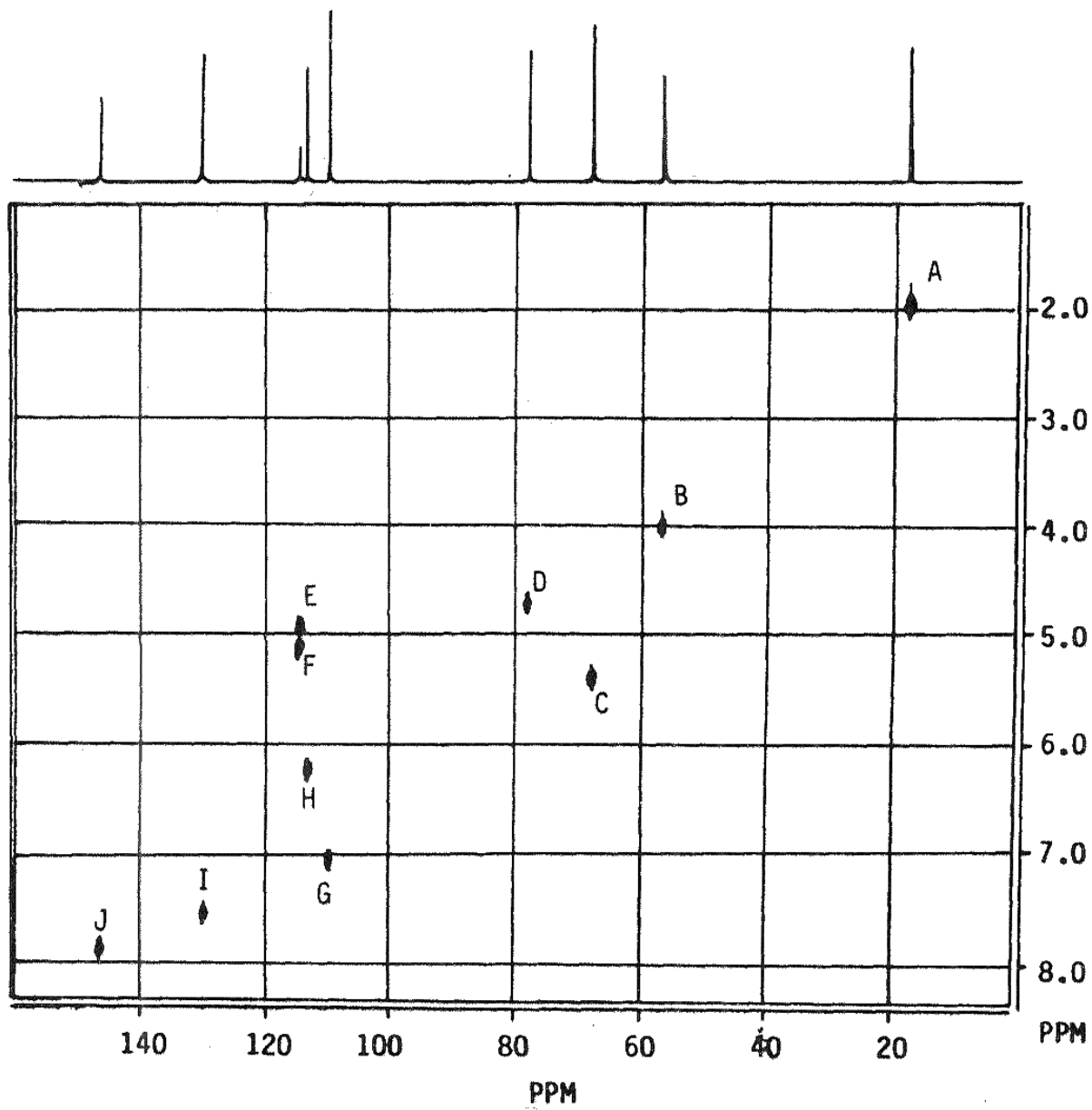


- odstranění rozštěpení signálů
- využití heteronukleárního spinového echa

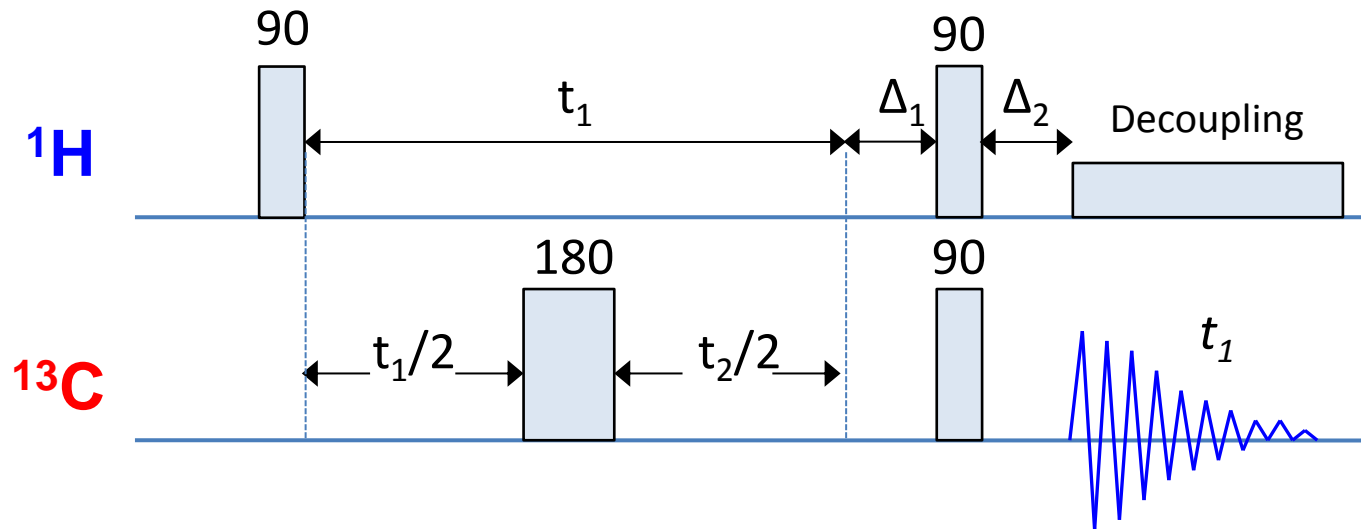








Long-range HETCOR



Long-range HETCOR

