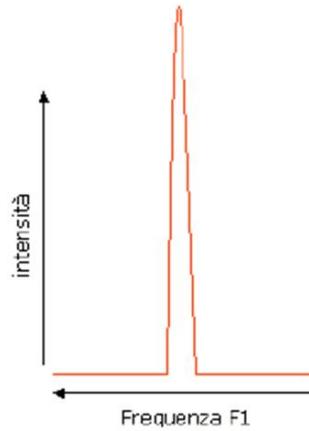
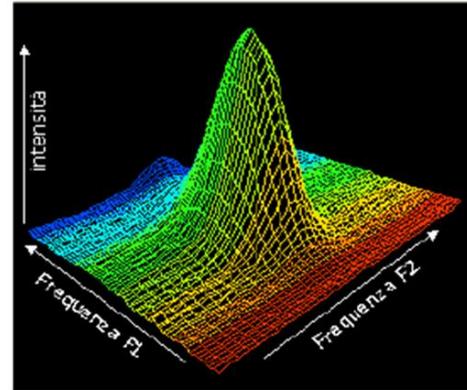


NMR - 2D

NMR - 2D



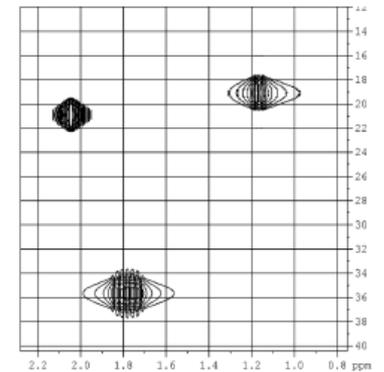
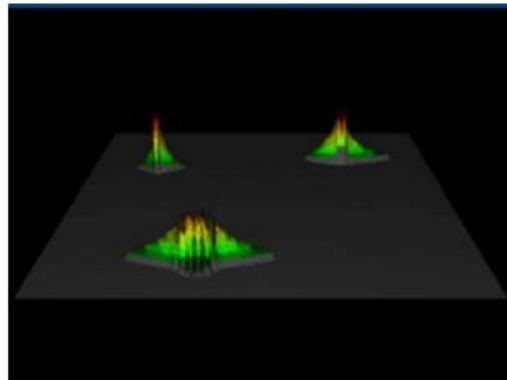
Spettro monodimensionale



Spettro bidimensionale

INTENSITA VS FREQUENZA

INTENSITA VS FREQUENZA1 VS FREQUENZA2



NMR - 2D

4 TIPI DI SPETTRI 2D

- Spettri shift correlati attraverso legami (es COSY)
- Spettri shift correlati attraverso lo spazio (es NOESY)
- Spettri shift correlati attraverso scambio chimico o conformazionale (es. EXSY)
- Spettri J correlati: chemical shift su un asse, J sull'altra (J -resolved)

OMONUCLEARE

ETERONUCLEARE

DOSY: coefficienti di diffusione su un asse

COME SI GENERA LA SECONDA DIMENSIONE

NEL SINGLE PULSE: PREPARAZIONE-IMPULSO-ACQUISIZIONE (t_2)-FT

NEI MULTIPULSE: PREPARAZIONE-IMPULSO-EVOLUZIONE(t_1 fisso)-IMPULSO-ACQUISIZIONE(t_2)-FT

ACQUISIZIONE (t_2) = FID + CAMPIONAMENTO (Nyquist) in t_2

PER CREARE LA SECONDA DIMENSIONE SI RACCOLGONO I DATI (SEGNALE * COMPIONAMENTO) IN DUE DOMINI DEL TEMPO, t_1 E t_2

Nel 2D-NMR: t_1 variabile in maniera incrementale (incrementi da ms a s)

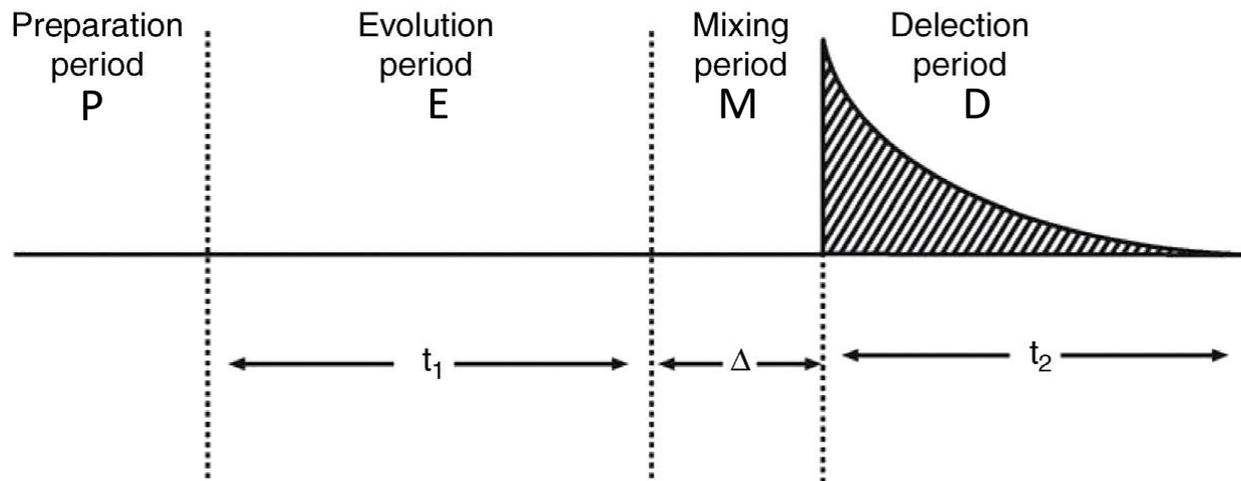
Tutte le sequenze bi-dimensionali si basano sullo stesso principio e hanno un formato base che può essere suddiviso in 4 fasi:

1.Preparazione

2.Evoluzione

3.Mixing

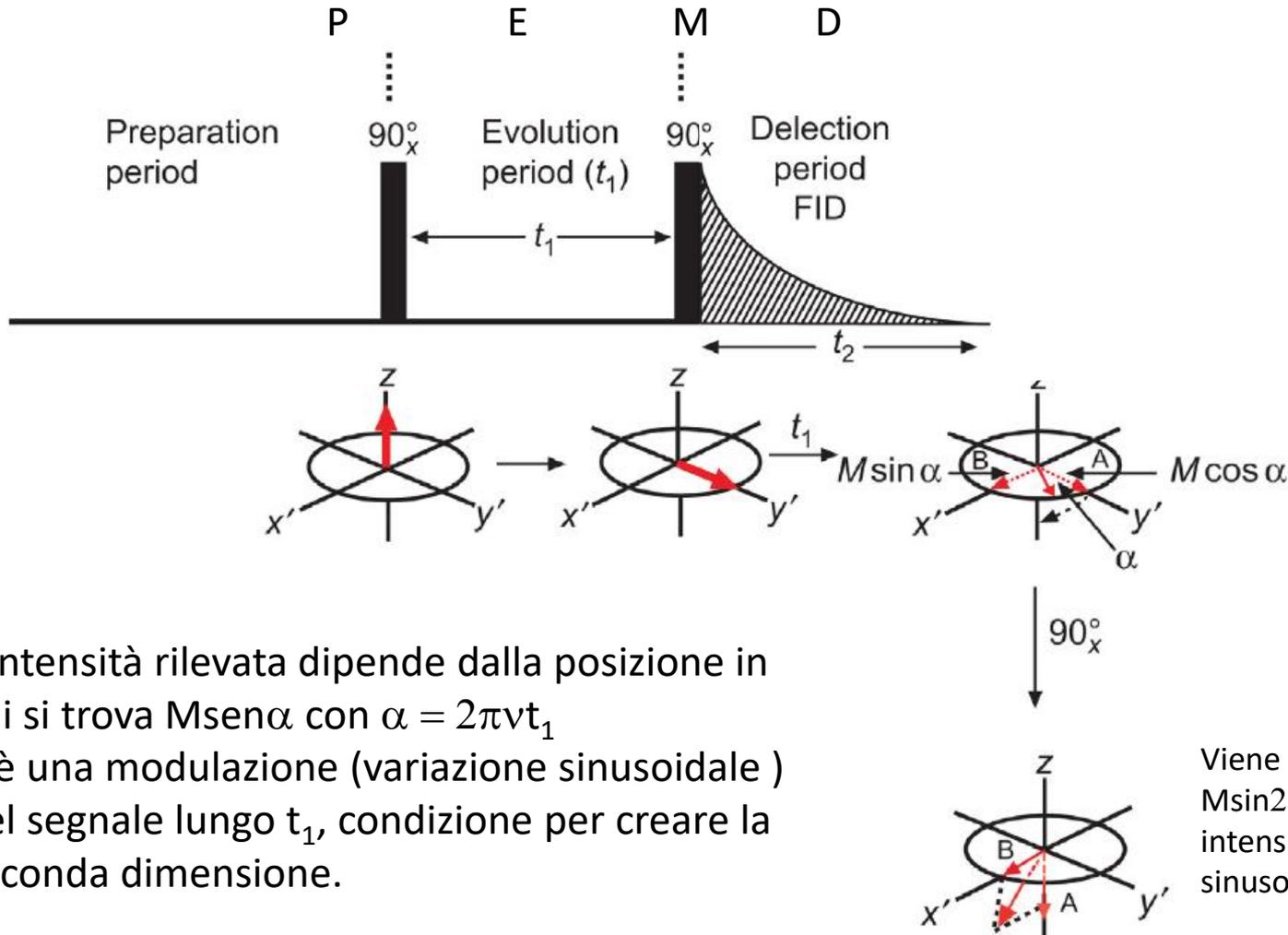
4.Detection (Acquisizione del segnale)



COME SI GENERA LA SECONDA DIMENSIONE

Es: sistema a 1 spin (CHCl_3 , CH_3COCH_3 , etc.; Spettro $S(t_2)$ singoletto)

Applico la seguente sequenza, registrando una serie di spettri, ciascuno con N scans, al variare di t_1

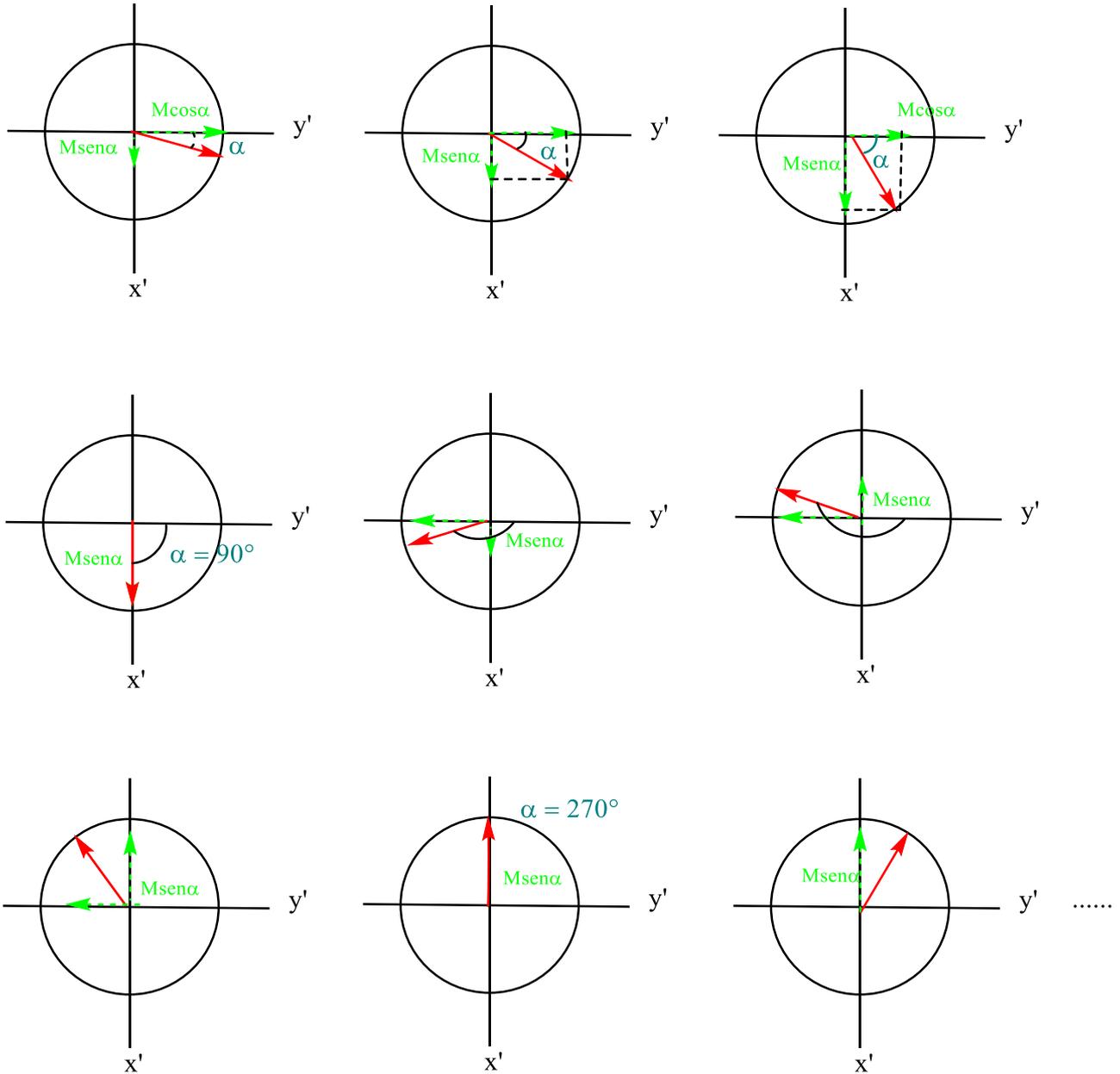


L'intensità rilevata dipende dalla posizione in cui si trova $M \sin \alpha$ con $\alpha = 2\pi\nu t_1$
C'è una modulazione (variazione sinusoidale) del segnale lungo t_1 , condizione per creare la seconda dimensione.

Viene raccolto il segnale dovuto a $M \sin 2\pi\nu t_1$ sul piano $x'y'$, di intensità variabile sinusoidalmente con t_1

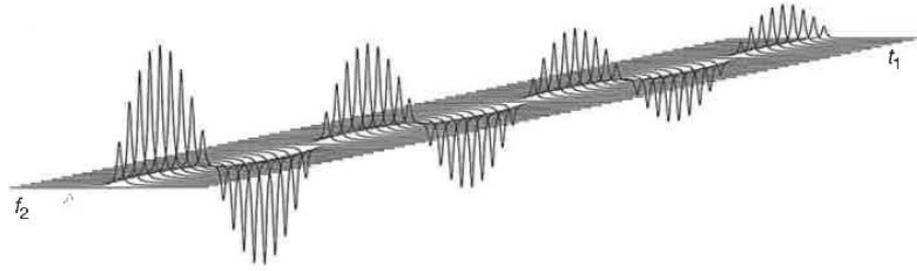
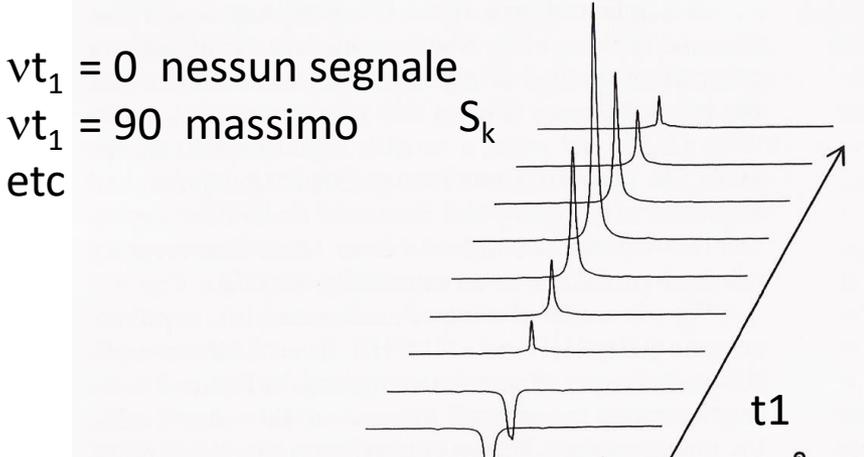
Evoluzione di $M_{\text{sen}\alpha}$ con t_1

$$\alpha = 2\pi\nu t_1$$

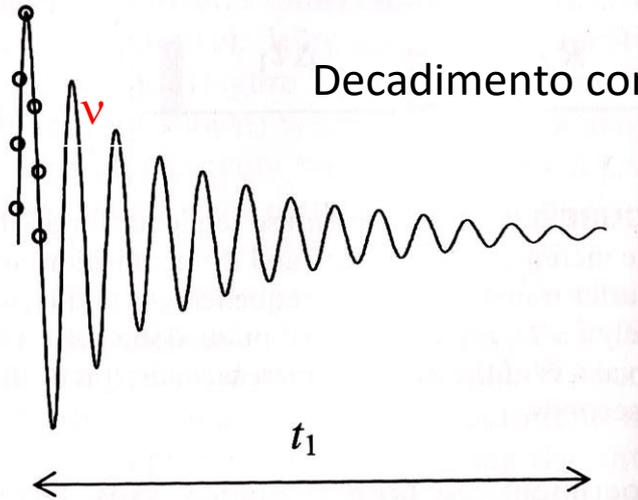
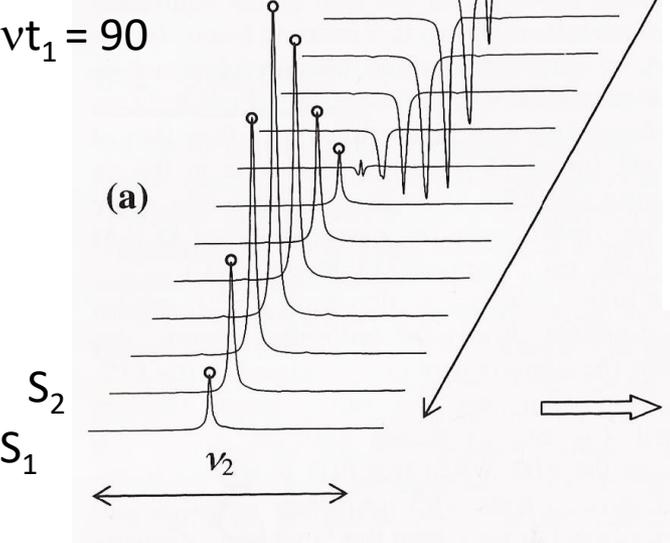


COME SI GENERA LA SECONDA DIMENSIONE

$vt_1 = 0$ nessun segnale
 $vt_1 = 90$ massimo
 etc



$vt_1 = 90$

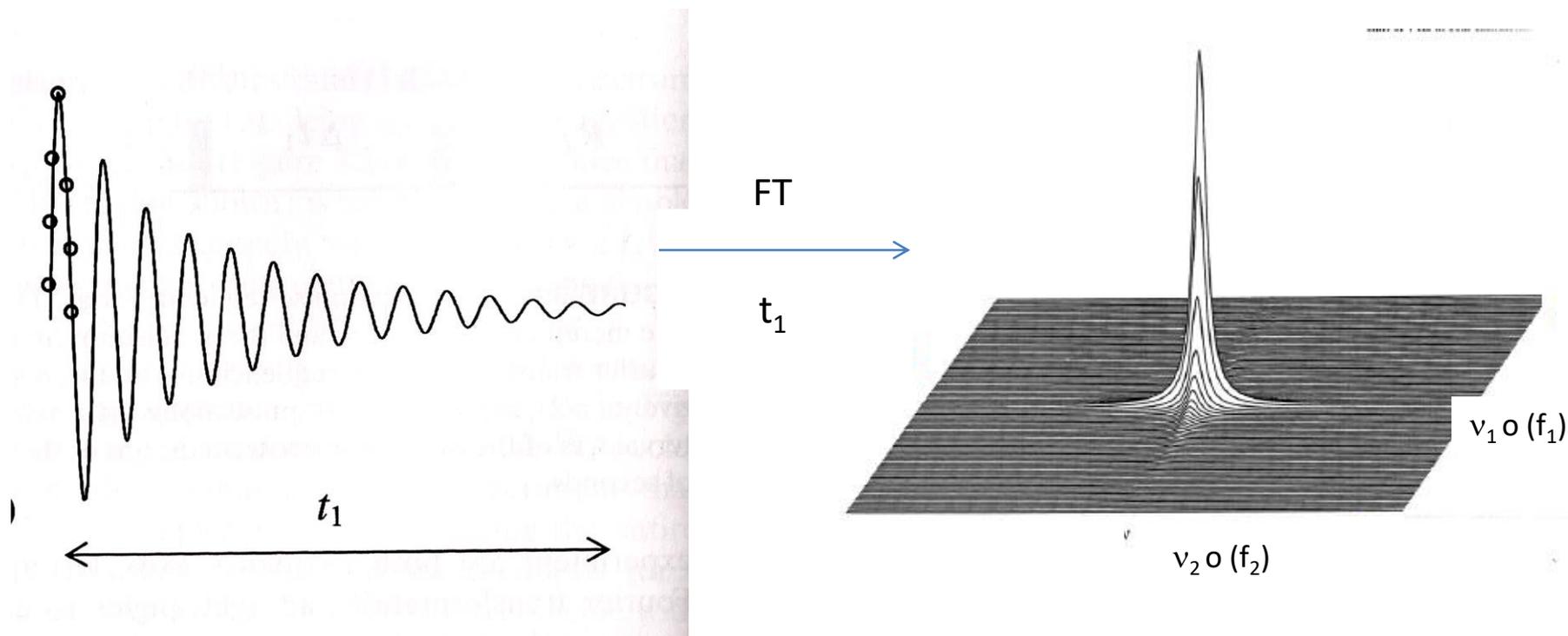


Campionamento di t_1 :
 si registra un FID per ogni t_1 e li si memorizza.
 Processo analogo al campionamento di t_2

COME SI GENERA LA SECONDA DIMENSIONE

La variazione di intensità nel tempo consente di ricavare un secondo FID che è funzione di t_1 . Sottoponendo questo nuovo FID creato "artificialmente" è possibile ricavare la seconda dimensione f_1 con l'informazione di chemical shift.

t_2 : dominio tempo rilevato direttamente
 t_1 dominio tempo rilevato indirettamente

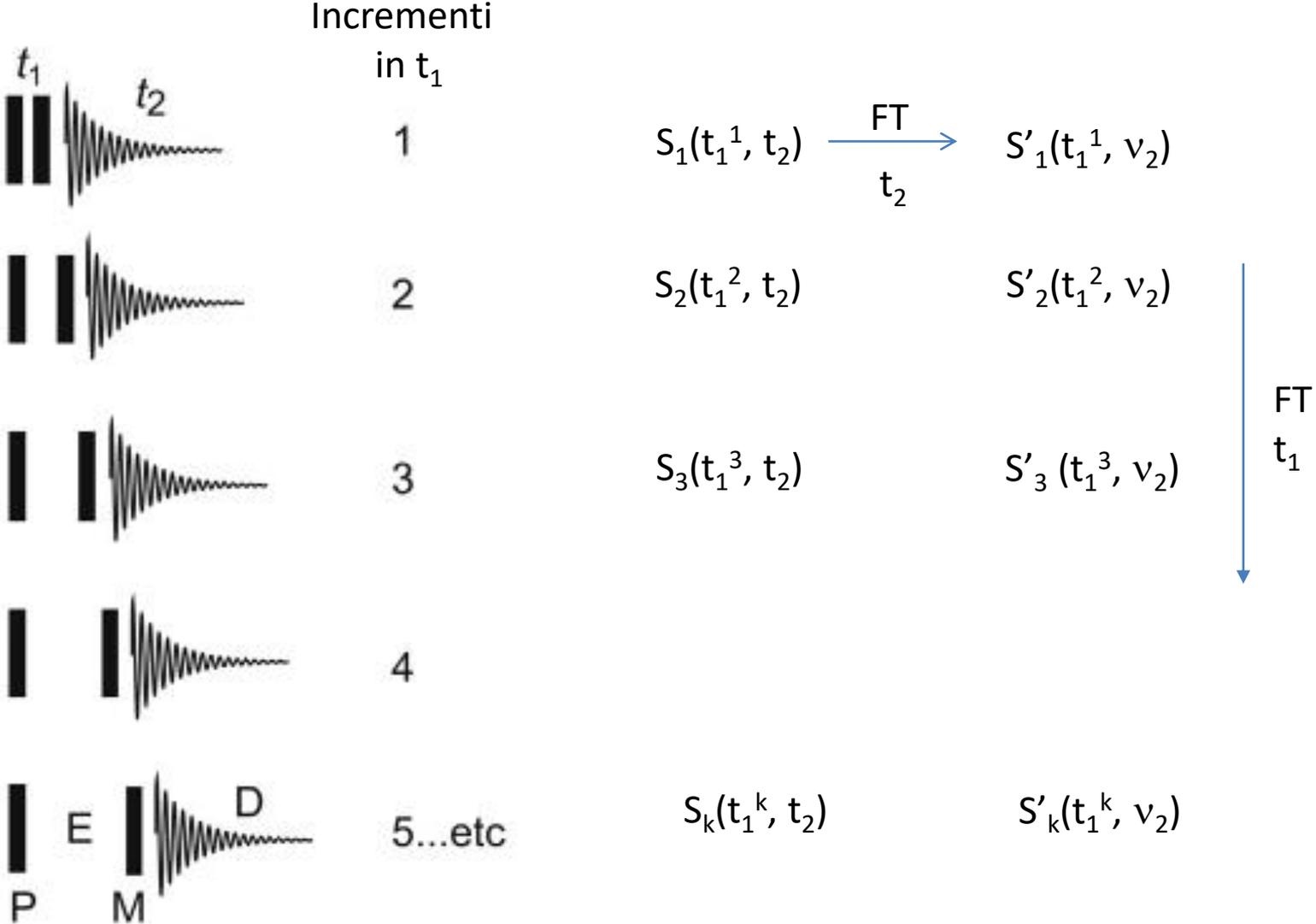


La notazione v_1 e v_2 segue l'ordine derivante dai tempi t_1 e t_2 nella sequenza che forma l'esperimento

v_2 è sempre l'asse orizzontale; v_1 è sempre l'asse verticale

COME SI GENERA LA SECONDA DIMENSIONE

In generale:



COME SI GENERA LA SECONDA DIMENSIONE

$$\begin{matrix} S_1(t_1^1, t_2) \\ S_2(t_1^2, t_2) \\ S_3(t_1^3, t_2) \\ \vdots \\ S_k(t_1^k, t_2) \end{matrix}$$

FT
→
 t_2

$$\begin{matrix} S'_1(t_1^1, \nu_2) \\ S'_2(t_1^2, \nu_2) \\ S'_3(t_1^3, \nu_2) \\ \vdots \\ S'_k(t_1^k, \nu_2) \end{matrix}$$

ν_2 chemical shift del CHCl_3

FT
↓
 t_1

$$\begin{matrix} S''_1(\nu_1, \nu_2) \\ S''_2(\nu_1, \nu_2) \\ S''_3(\nu_1, \nu_2) \\ \vdots \\ S''_k(\nu_1, \nu_2) \end{matrix}$$

Matrice di k righe e w colonne
(k = n° di incrementi
w = n° di data points con cui
viene campionato ogni S)

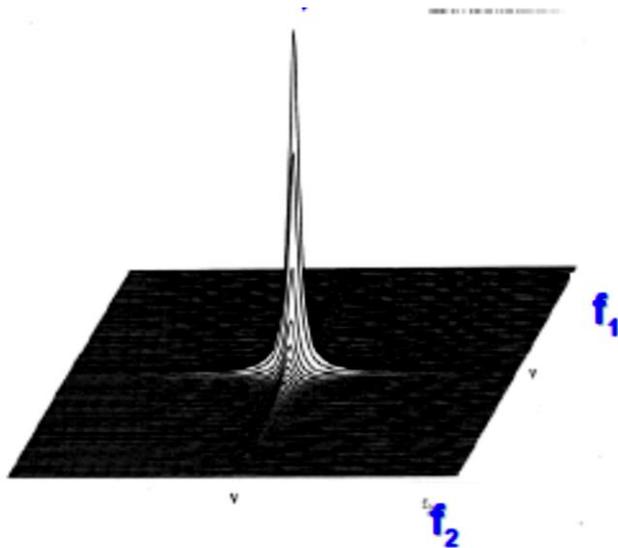
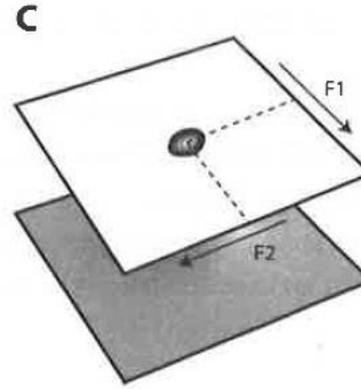
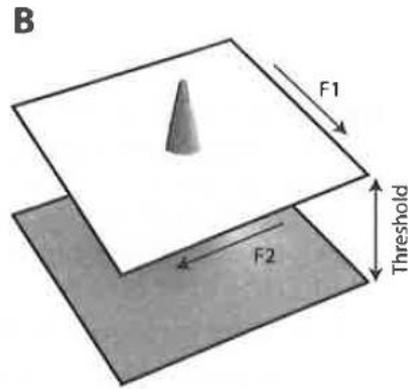
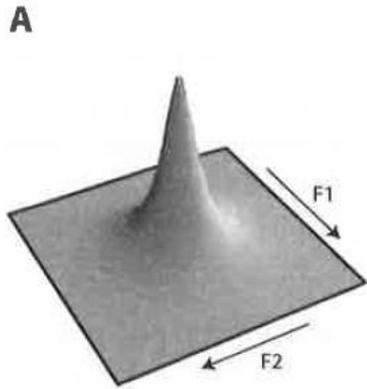
$$S(t_1, t_2) \xrightarrow{\text{FT}} S'(t_1, \nu_2)$$

$$S(t_1, \nu_2) \xrightarrow{\text{FT}} S''(\nu_1, \nu_2)$$

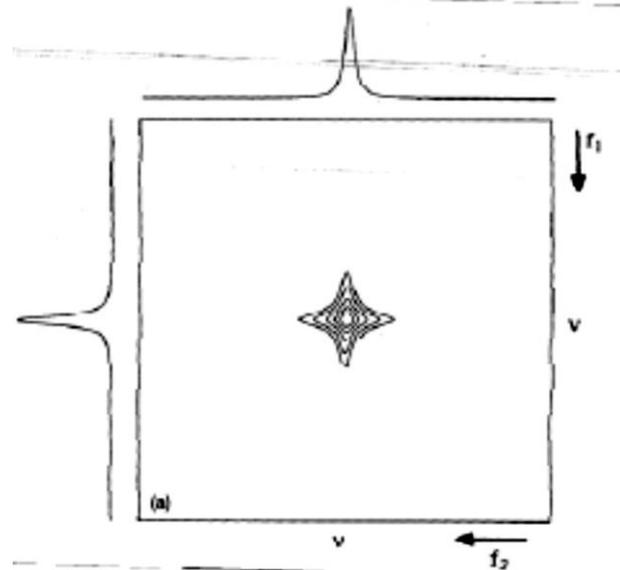
I dati sono stati trattati in modo
da avere una funzione $S(\nu_1, \nu_2)$

In questo caso $\nu_1 = \nu_2$

NMR - 2D



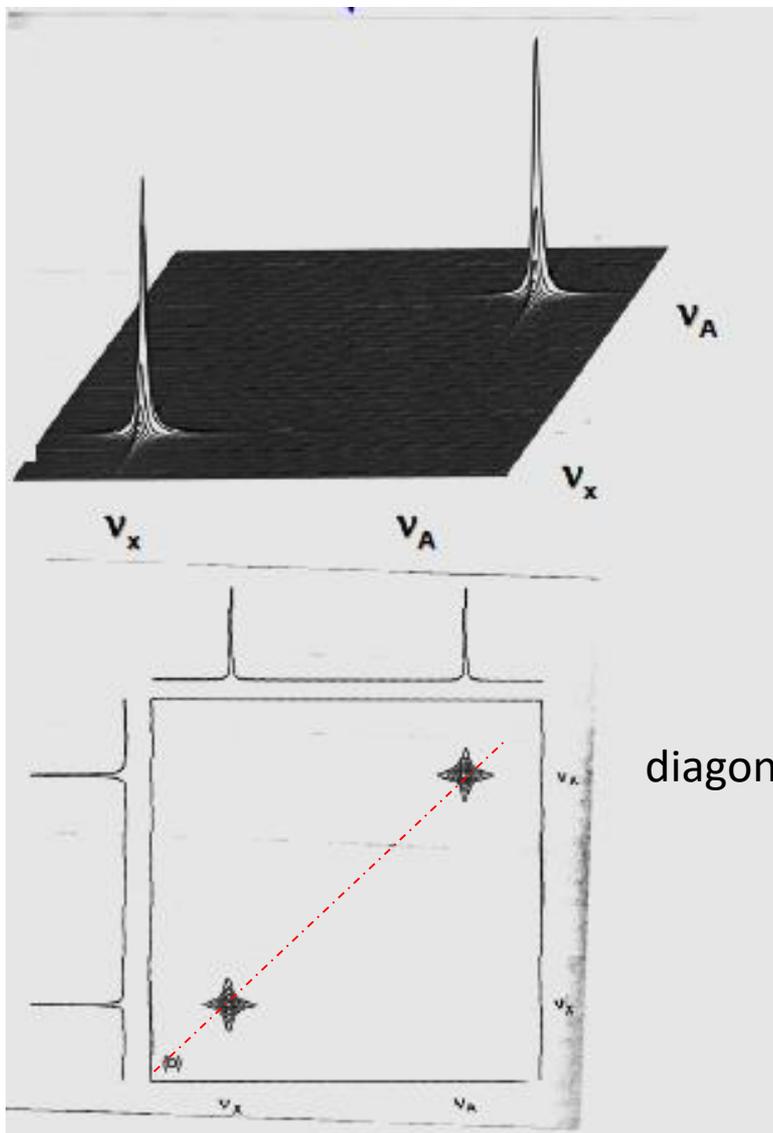
Contour plot



Stacked plot

NMR - 2D

Sistema di due spin A e X non accoppiati



Anche in questo caso le frequenze sono uguali nelle due dimensioni per i due picchi

diagonale

NMR - 2D

I due casi precedenti non sono utili rispetto allo spettro NMR-1D perché sui due assi sono riportate le stesse informazioni ($\nu_1 = \nu_2$)

Gli spettri 2D sono utili se i loro segnali mettono in relazione (correlano) informazioni diverse sui due assi cioè quando $\nu_1 \neq \nu_2$

Questo avviene solo se la magnetizzazione che evolve a frequenza ν_1 nel tempo t_1 evolve a una frequenza diversa ν_2 nel tempo t_2 cioè quando $\nu_1 \neq \nu_2$.

Ci deve essere un meccanismo che faccia cambiare la frequenza di precessione della magnetizzazione durante la sequenza e questo succede a causa dell'accoppiamento scalare, dipolare o per scambio chimico.

Negli spettri shift correlati: i segnali dei nuclei osservati vengono modulati dalla frequenza (chemical shift) dei nuclei con cui accoppiano scalarmente.

Negli spettri J correlati (J-resolved) i segnali dei nuclei osservati sono modulati dalle J dei nuclei con cui accoppiano scalarmente.

NMR - 2D

1. CORRELAZIONI OMONUCLEARI SHIFT CORRELATE

Technique	Principal Applications
COSY-90	Correlating coupled homonuclear spins. Typically used for correlating protons coupled over 2- or 3-bonds, but may be used for any high-abundance nuclide. The basic COSY experiment.
COSY- β	Correlating coupled homonuclear spins. Typically used for correlating protons coupled over two or three bonds, but may be used for any high-abundance nuclide. Reduced 2D peak structure over basic COSY. Vicinal and geminal coupling relationships can be differentiated in some cases.
DQF-COSY	Correlating coupled homonuclear spins. Typically used for correlating protons coupled over two or three bonds. Higher-resolution display than basic COSY. Additional information on magnitudes of coupling constants may be extracted from 2D peak fine structure. Singlets suppressed.
Long-range COSY	Correlating coupled homonuclear spins through small couplings. Often used to identify proton correlations over many bonds (>3).
TOCSY	Correlating coupled homonuclear spins and those that reside within the same spin system, but which may not share mutual couplings. Employs the propagation of magnetisation along a continuous chain of spins. Powerful technique for analysing complex proton spectra.
INADEQUATE	Correlating coupled homonuclear spins of low natural abundance (<20%). Typically used for correlating adjacent carbon centres at natural abundance, but has extremely low sensitivity.

COSY

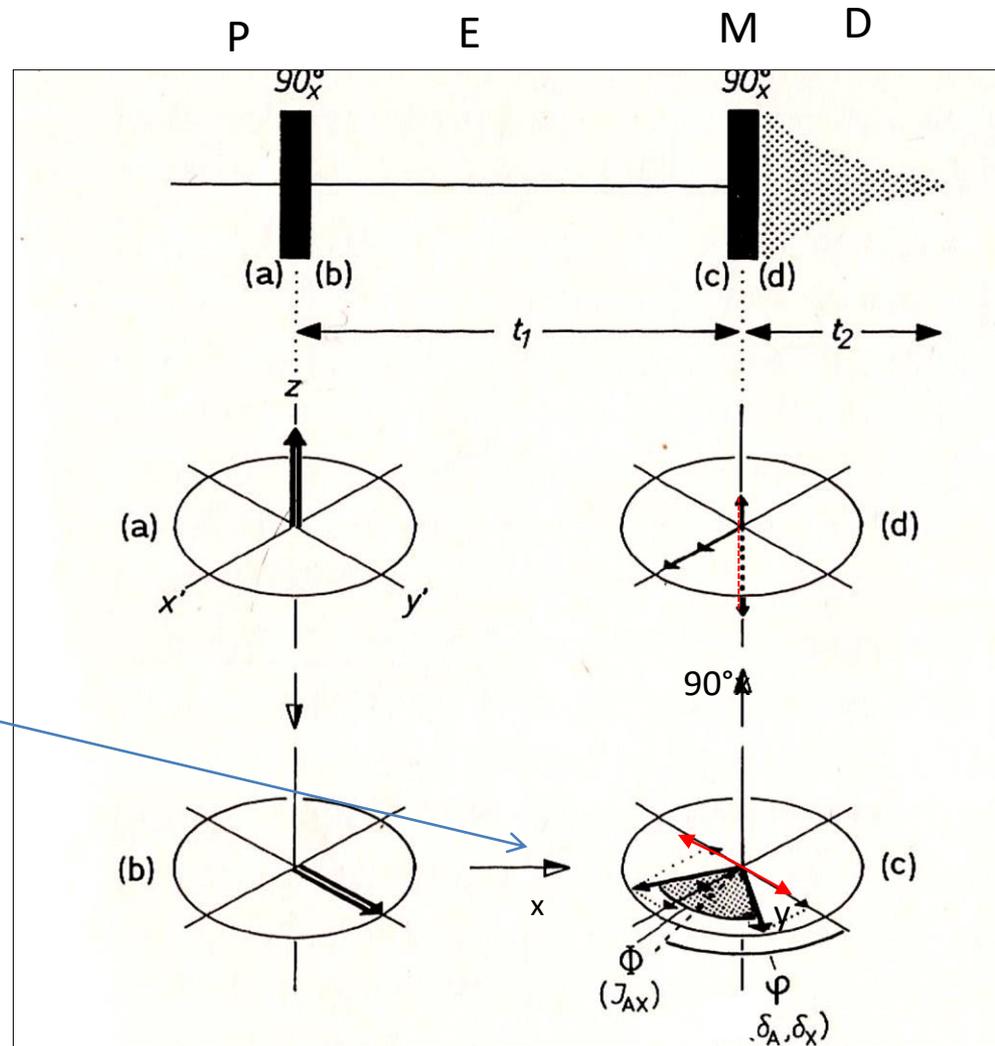
CORRELATION SPECTROSCOPY

COSY-90

H-H MA ANCHE ALTRI NUCLEI SENSIBILI.
 CORRELAZIONE OMONUCLEARE
 INDIVIDUA ACCOPPIAMENTI SCALARI
 (ALTERNATIVA ALLO SPIN DECOUPLING)

Sistema AX : $\delta_A, \delta_X, J_{AX}$

Φ dipende da J_{AX}
 ϕ dipende da δ_A



COSY-90

H-H MA ANCHE ALTRI NUCLEI SENSIBILI.

CORRELAZIONE OMONUCLEARE

INDIVIDUA ACCOPPIAMENTI SCALARI (ALTERNATIVA ALLO SPIN DECOUPLING)

Sistema AX

Il secondo impulso (mixing) ruota le componenti δ_A dipendenti di M_y su z e $-z$

Trasferimento di magnetizzazione da A ad X (e da X ad A)

di entità dipendente da t_1 che viene variato in maniera incrementale.

La magnetizzazione di A trasferita a X precede in t_2 con la frequenza di X.

Il segnale di A è modulato durante t_1 dalla frequenza (chemical shift) di X e perciò produce un cross peak, cioè un segnale δ_A, δ_X

Il FID per ogni esperimento contiene segnali di A e X modulati da due frequenze (δ_A, δ_X),

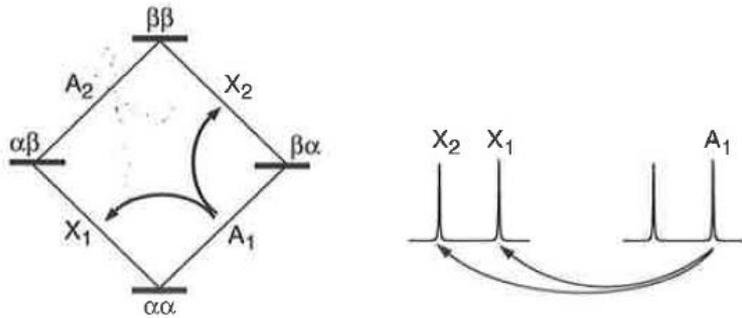
Se A accoppia con più nuclei nel FID artificiale troviamo le frequenze di Larmor degli altri nuclei e quindi tanti cross peaks quanti sono i nuclei con cui accoppia.

COSY-90

Struttura fine:

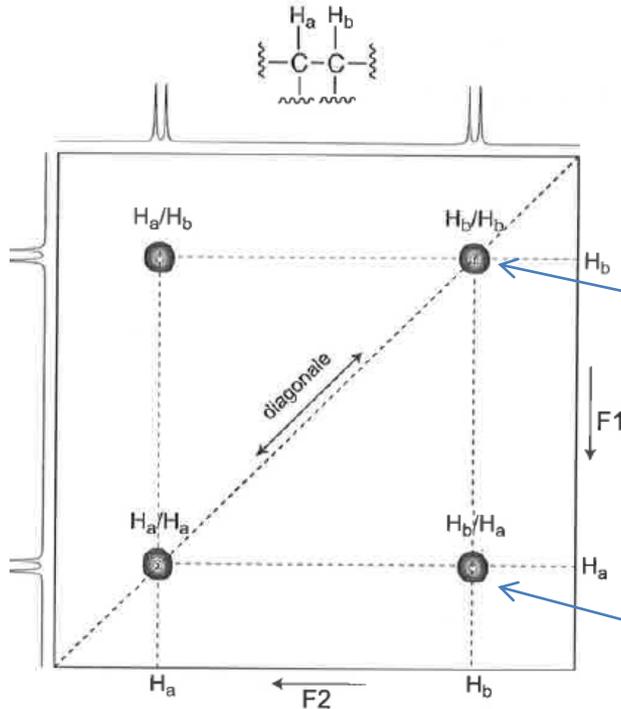
I trasferimenti di magnetizzazione avvengono attraverso transizioni.

Da A1 a X1 e X2 (cross peaks).



La magnetizzazione di A precede durante t_2 alla sua frequenza ν_A e produce i picchi diagonali.

La magnetizzazione di A trasferita a X precede durante t_2 alla frequenza di X e produce i cross-peaks



Picchi diagonali (δ_A, δ_A) ; (δ_B, δ_B)

Cross peaks (δ_A, δ_B) ; (δ_B, δ_A)

Diagonal peaks

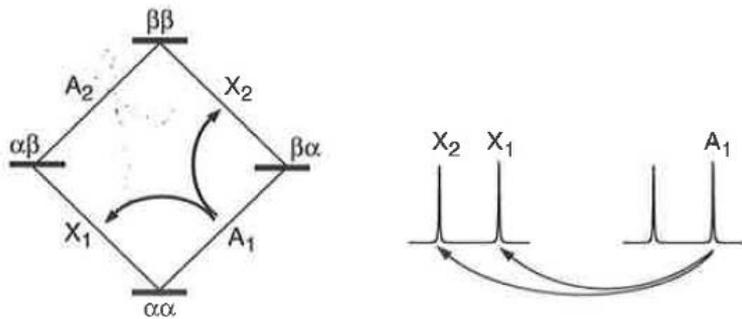
Cross peaks

COSY-90

Struttura fine:

I trasferimenti di magnetizzazione avvengono attraverso transizioni.

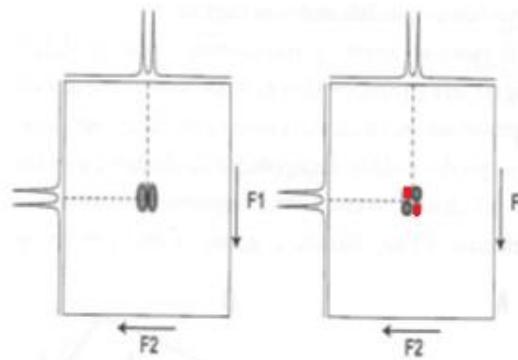
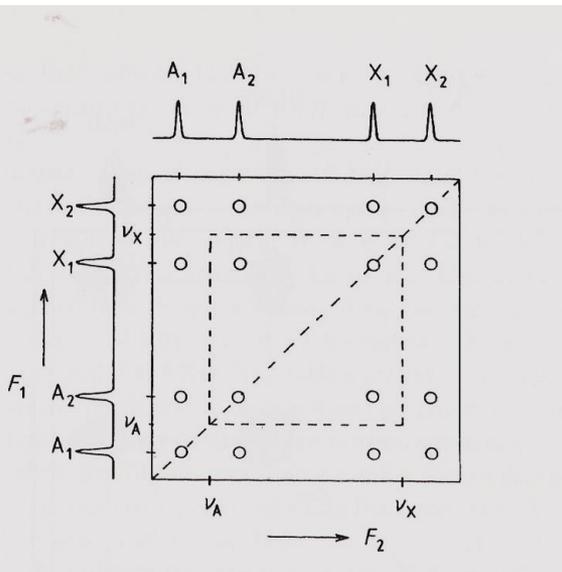
Da **A1** a X1 e X2 (cross peaks).



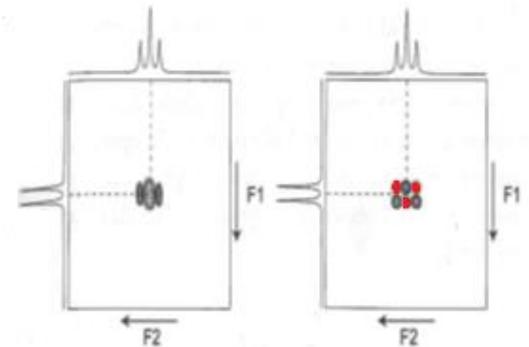
La magnetizzazione di A precede durante t2 alla sua frequenza ν_A e produce i picchi diagonali.

La magnetizzazione di A trasferita a X precede durante t2 alla frequenza di X e produce i cross-peaks

Dipendentemente dalla modalità di acquisizione (sequenza, risoluzione, FT) si può vedere una struttura fine.

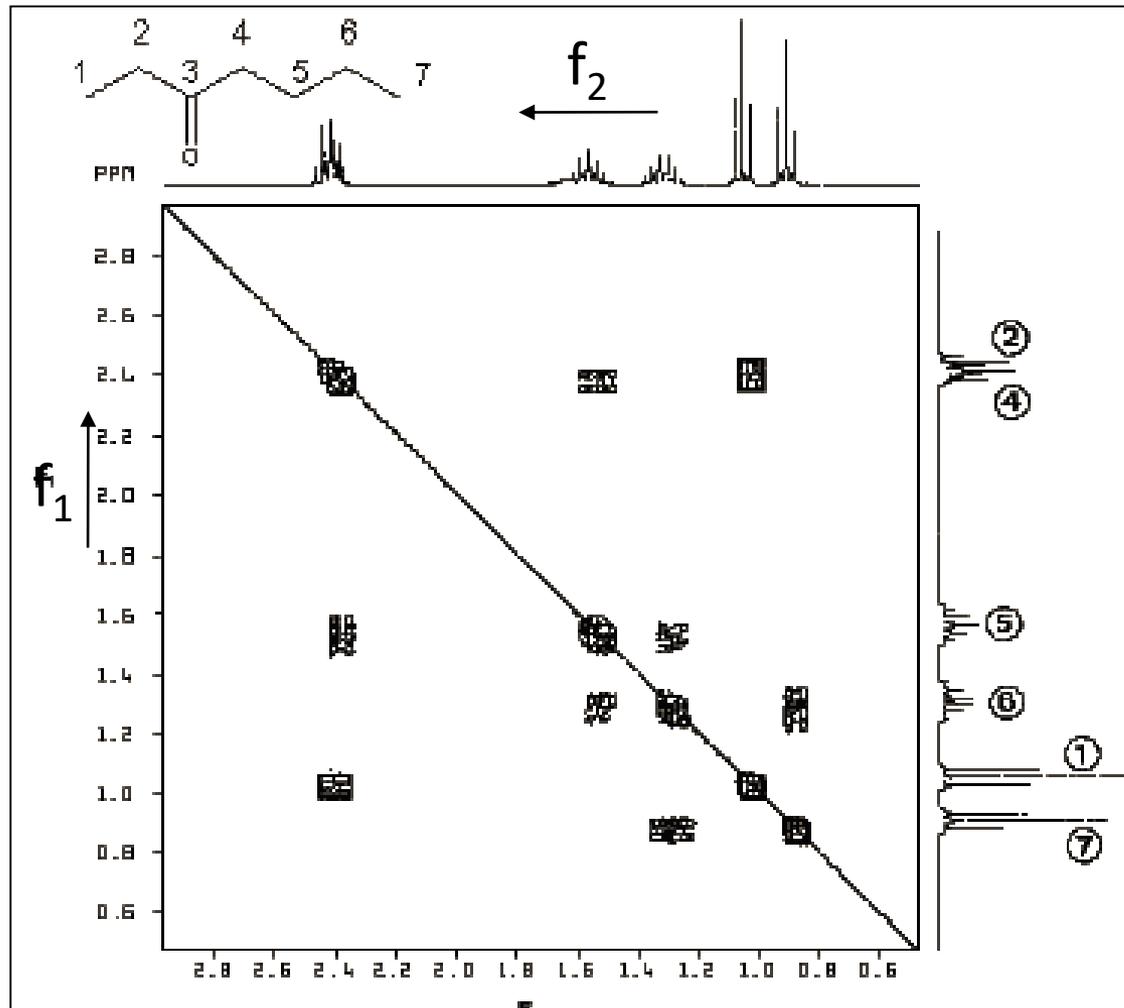


Correlazione fra due doppietti
Picchi rossi e neri in antifase



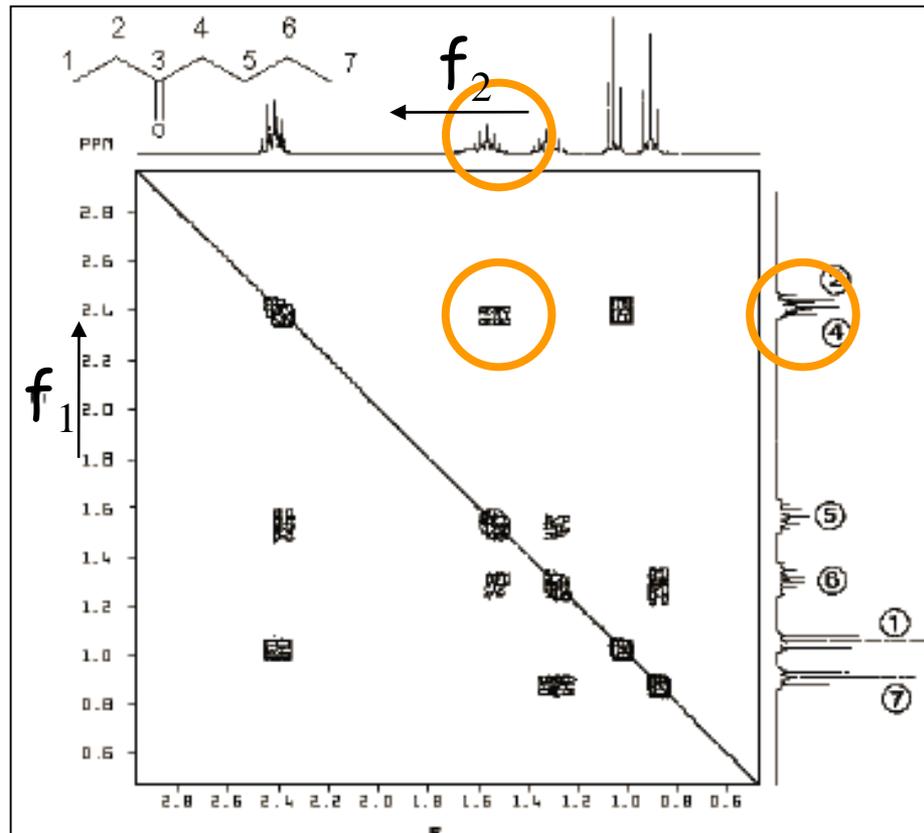
Correlazione fra un d e un t
Picchi rossi e neri in antifase

COSY: come leggere lo spettro



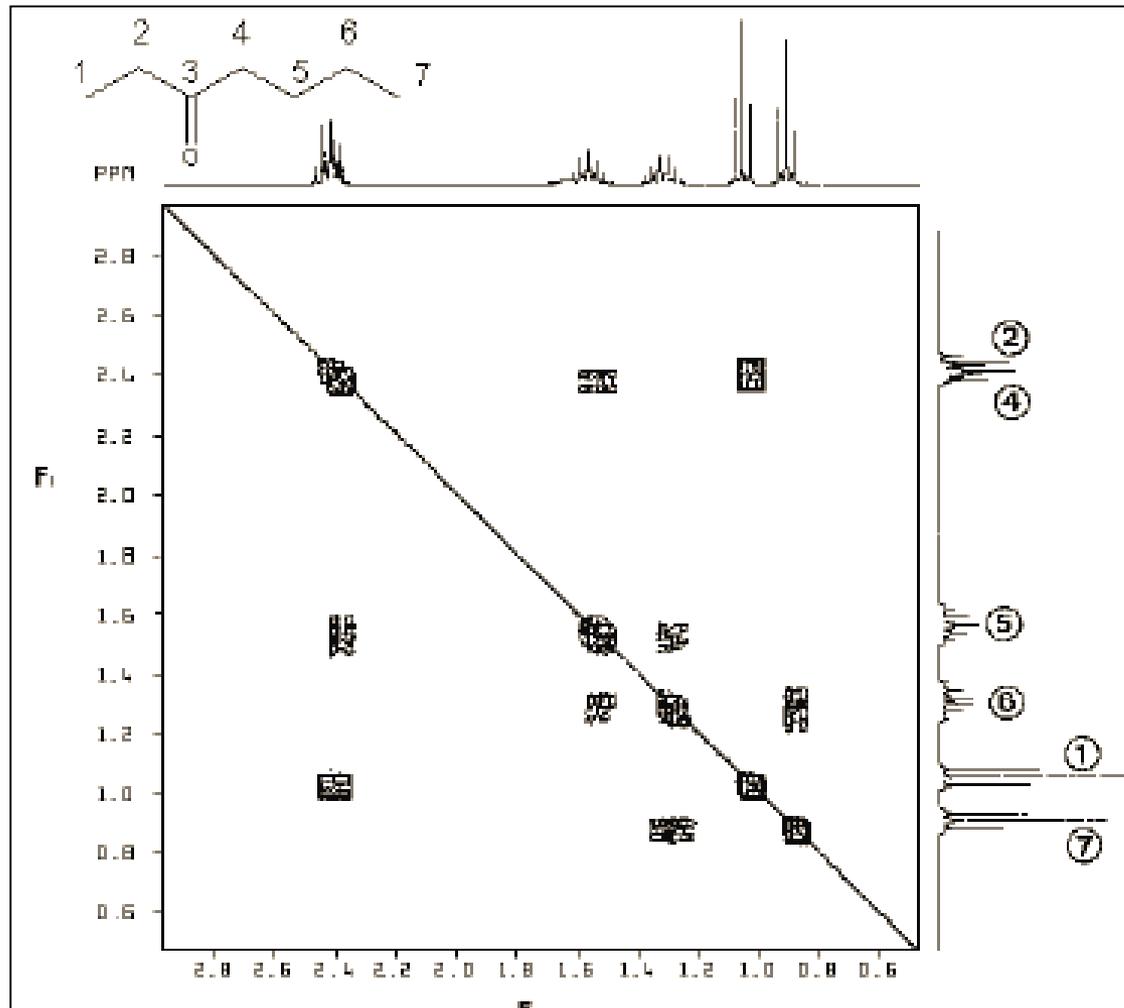
I picchi contenuti sulla diagonale corrispondono allo spettro monodimensionale.

^1H - ^1H COSY: come leggere lo spettro



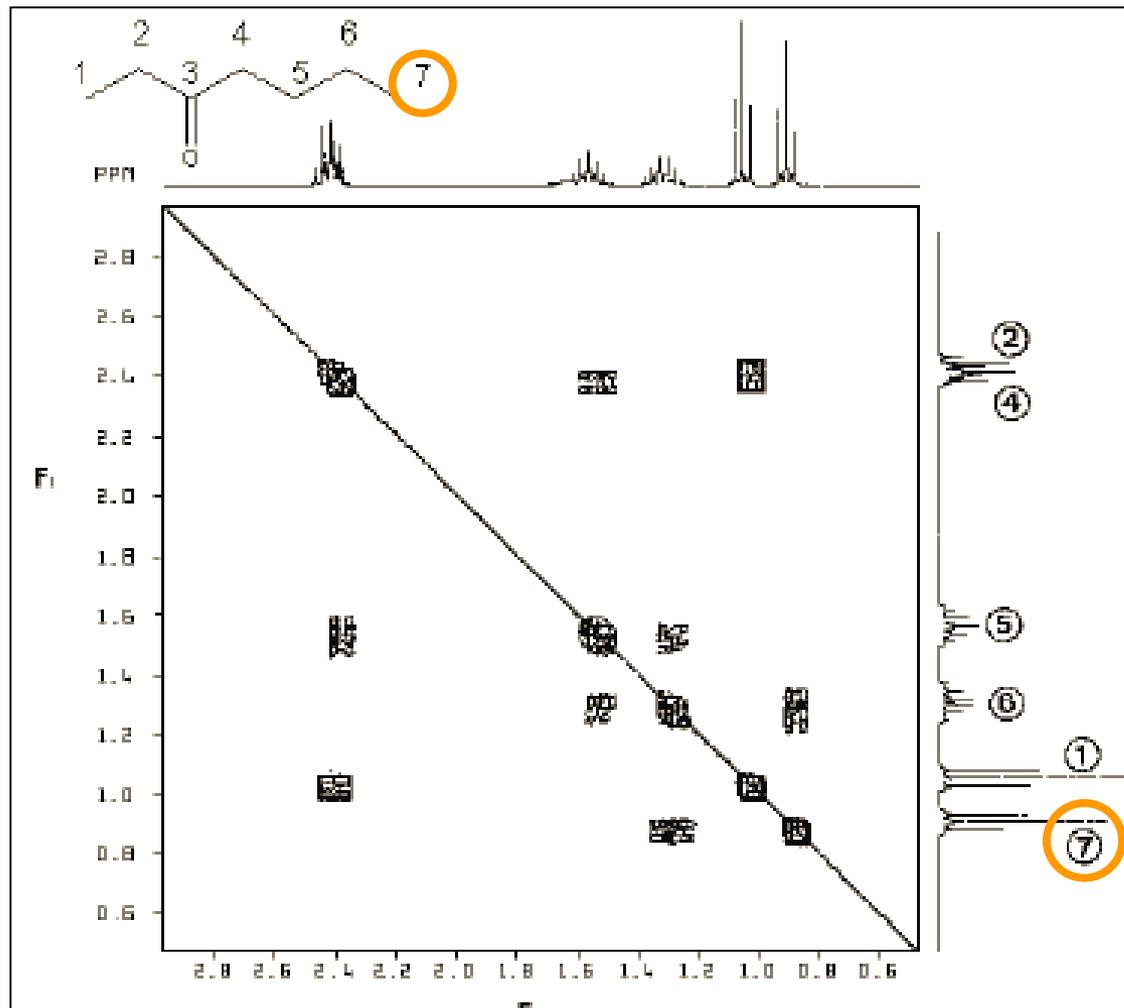
Le macchie simmetricamente disposte al di fuori della diagonale mettono in correlazione due diversi valori di frequenza e quindi due valori diversi di spostamento chimico. Questi **cross-peaks** indicano che i protoni corrispondenti sono accoppiati tra loro.

COSY: come leggere lo spettro

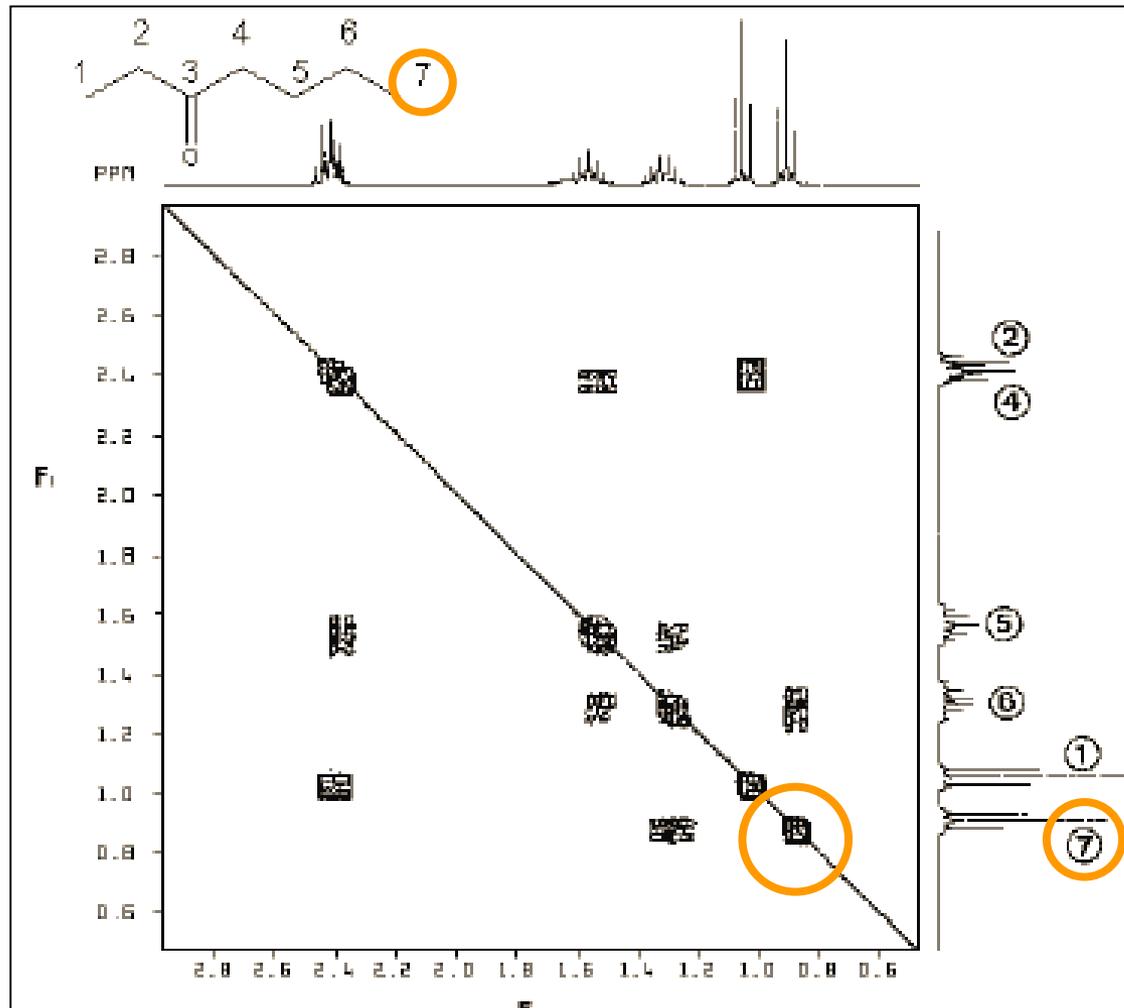


Si parte da un picco di cui si conosce l'attribuzione per stabilire le correlazioni.

COSY: come leggere lo spettro

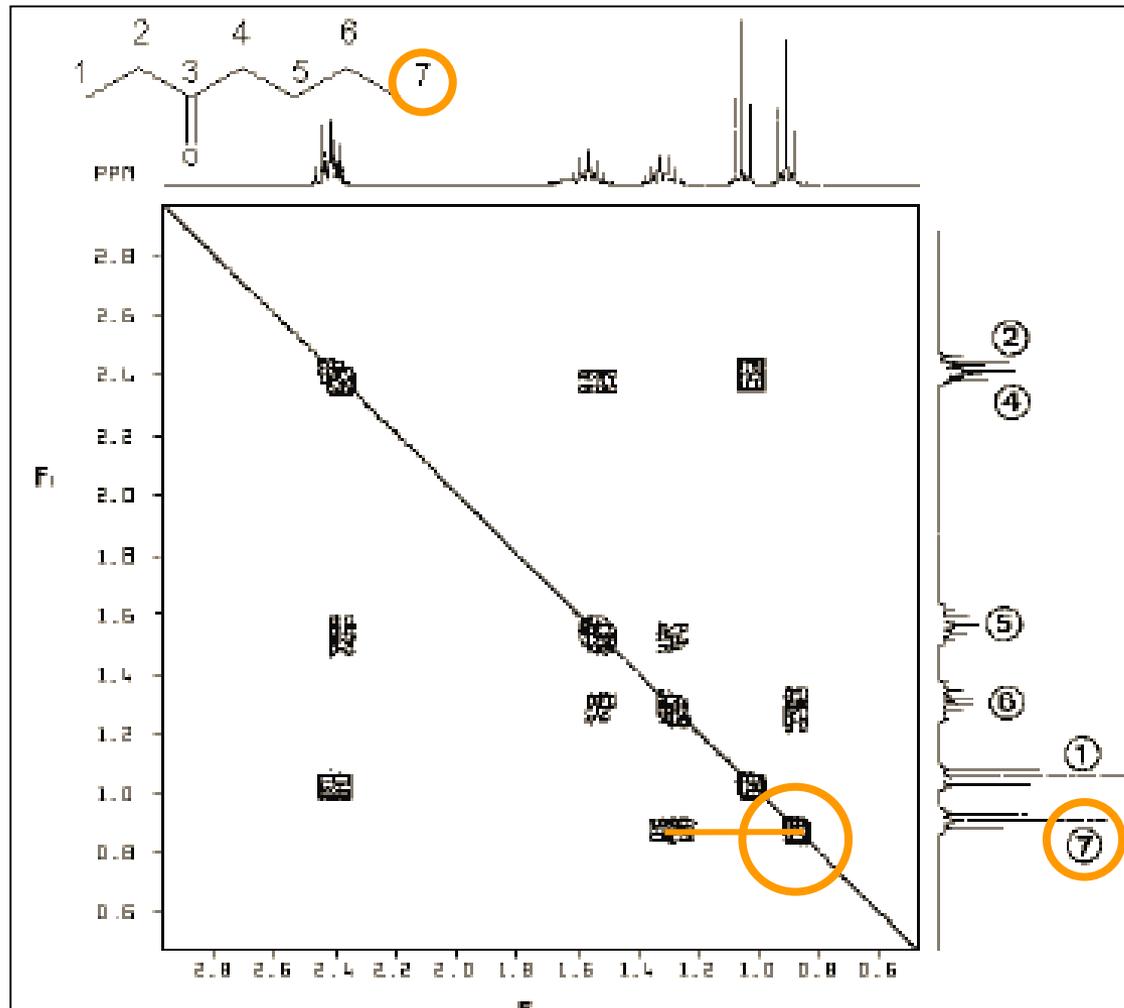


COSY: come leggere lo spettro



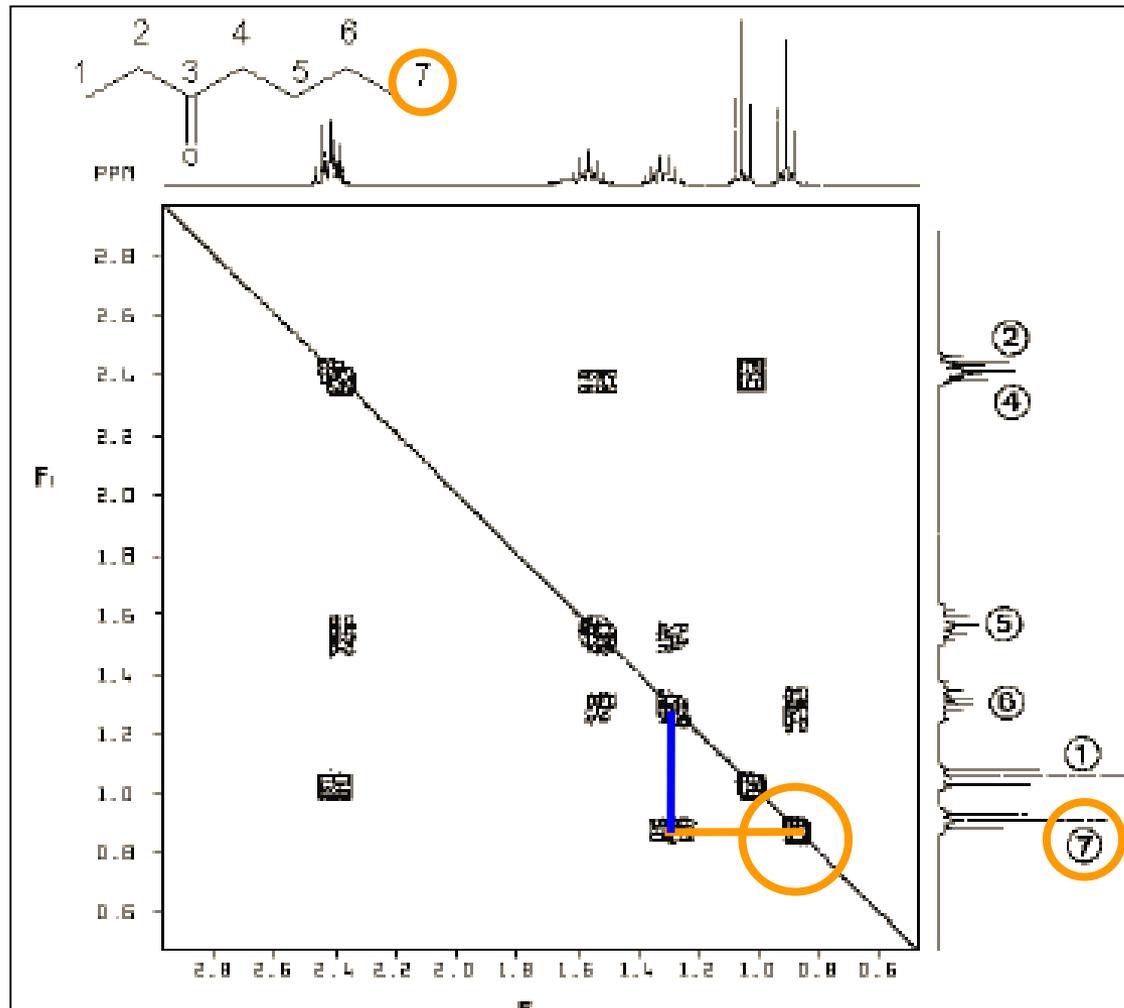
Si rintraccia il picco relativo sulla diagonale

COSY: come leggere lo spettro



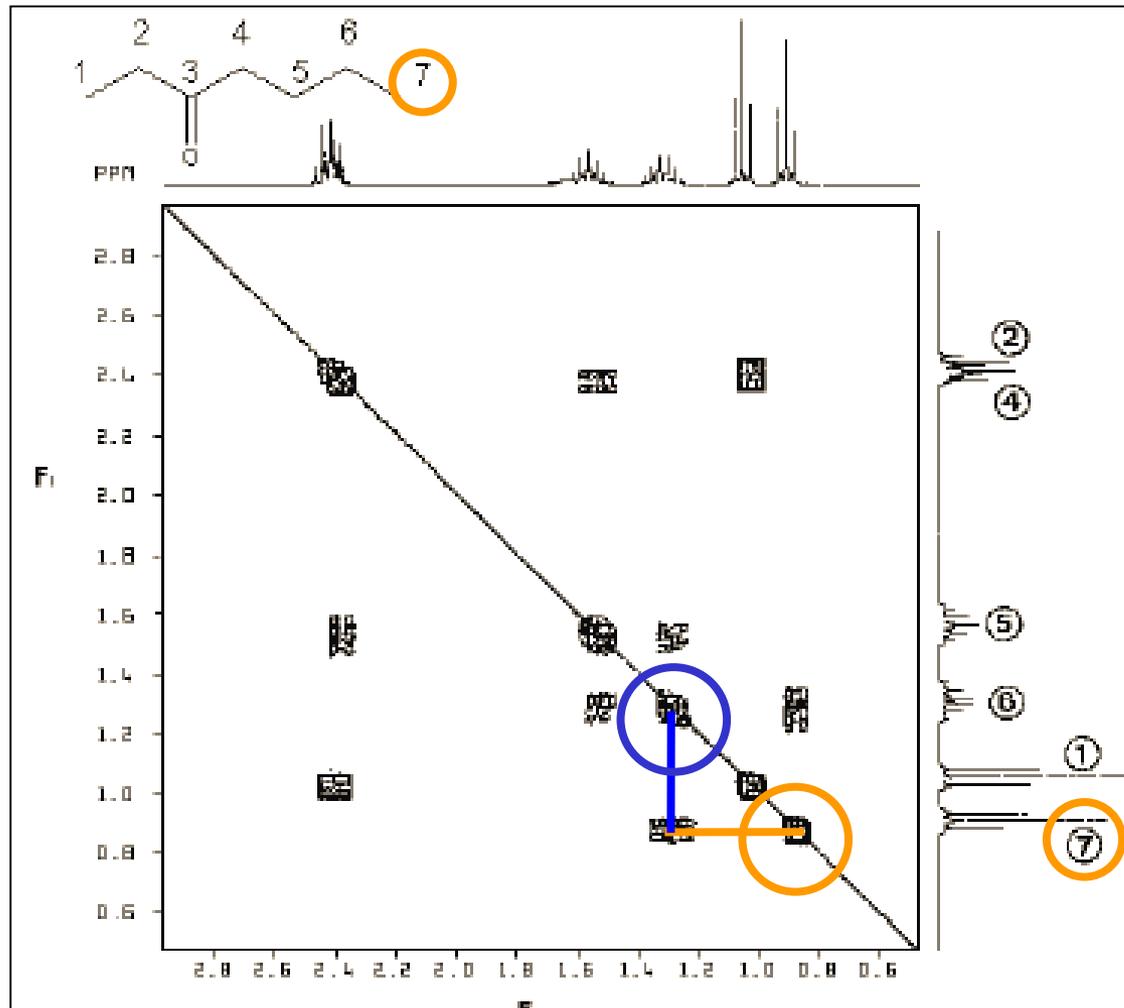
Si traccia una retta ortogonale all'asse sino a incontrare un cross peak

COSY: come leggere lo spettro



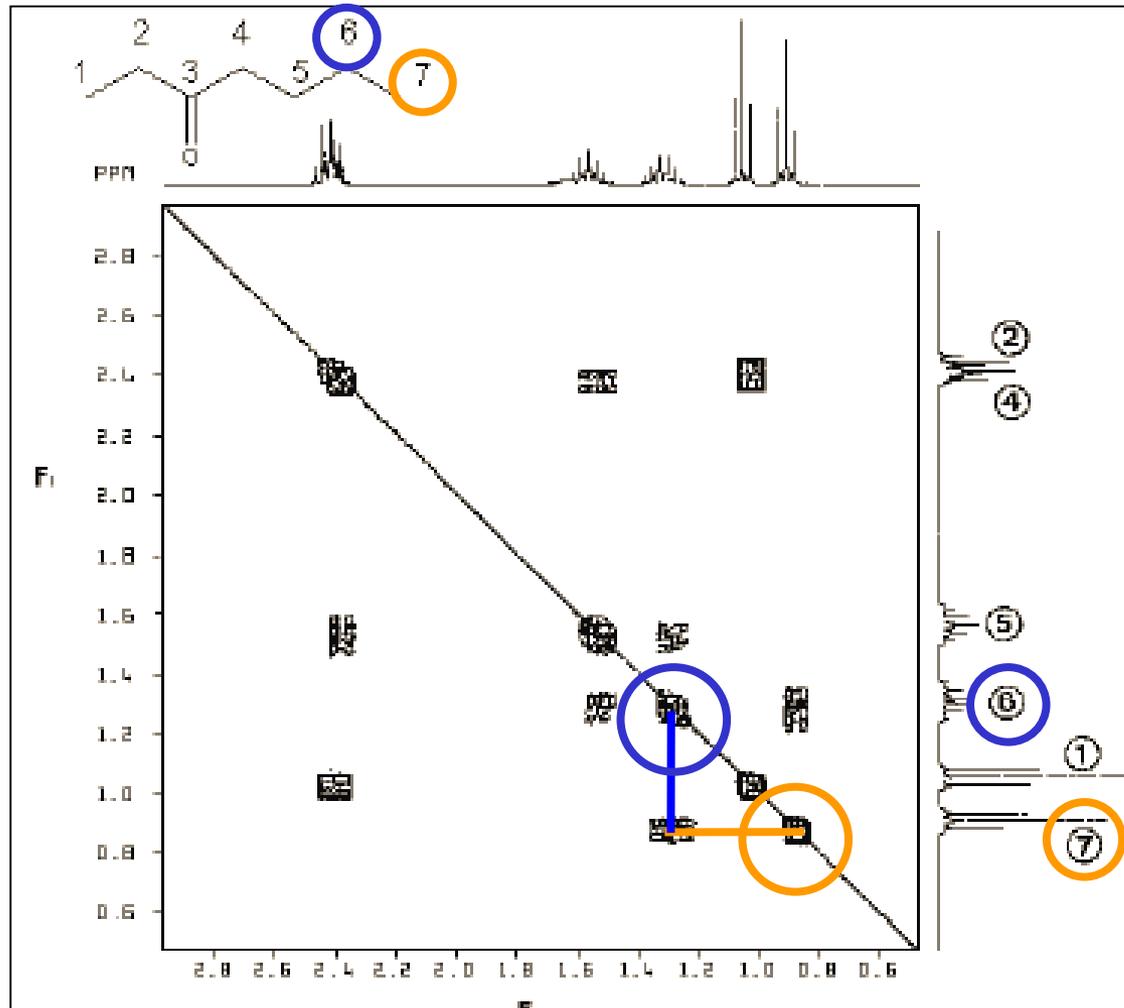
Dal cross peak si traccia una linea ortogonale alla prima per andare a incrociare sulla diagonale il picco correlato

COSY: come leggere lo spettro



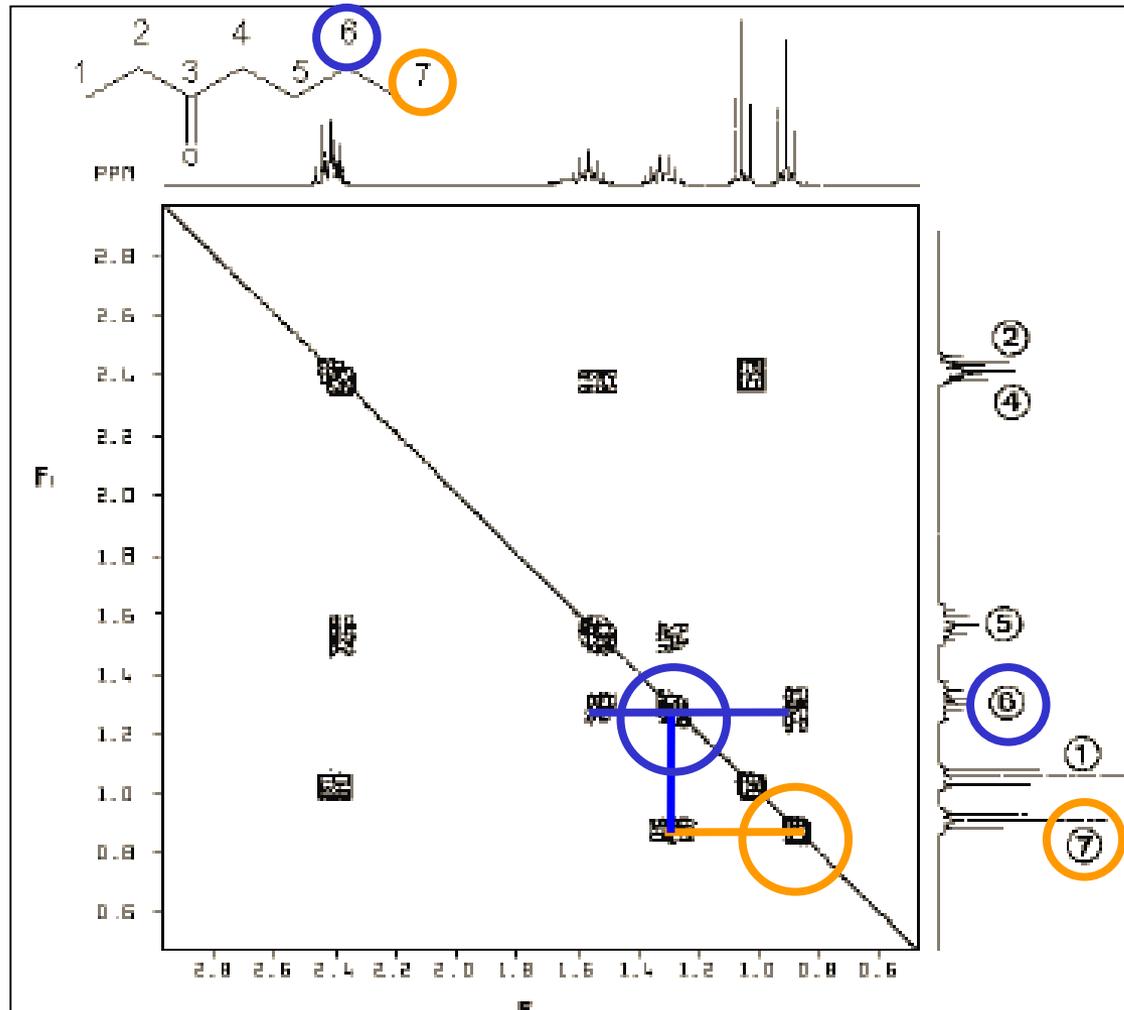
Dal cross peak si traccia una linea ortogonale alla prima per andare a incrociare sulla diagonale il picco correlato

COSY: come leggere lo spettro



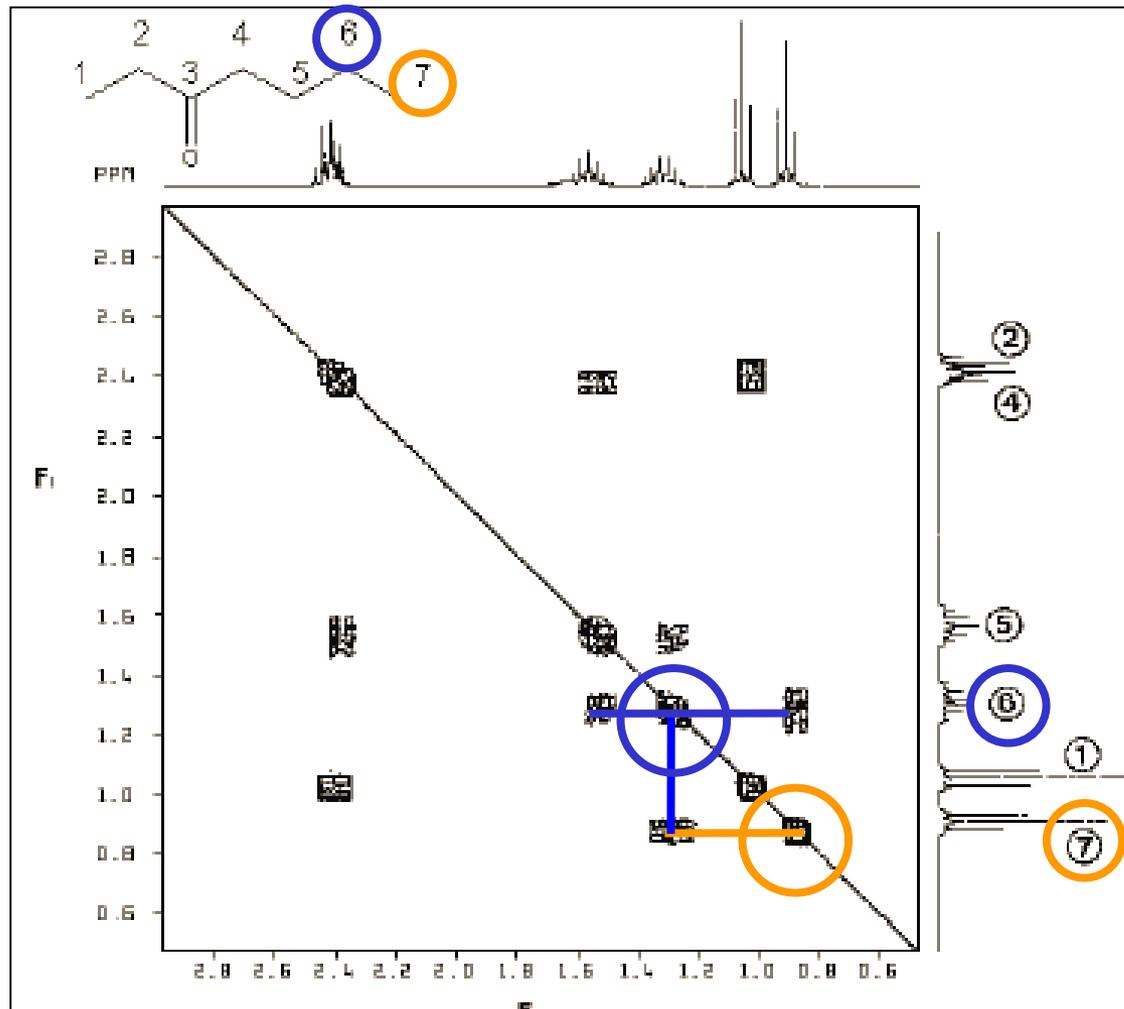
Dal picco sulla diagonale si torna sull'asse delle frequenze identificando il picco correlato al 7 che corrisponde ai protoni in 6

COSY: come leggere lo spettro



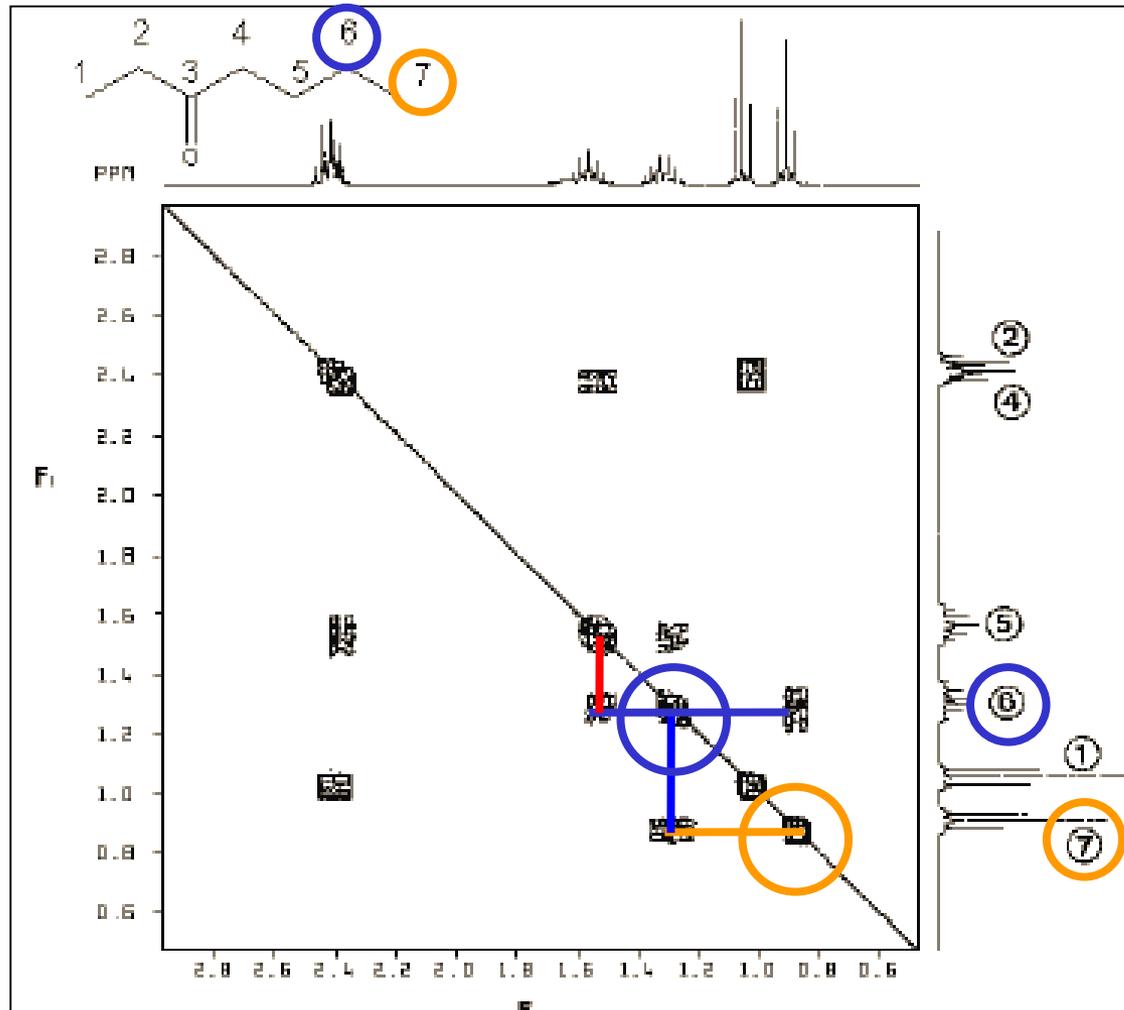
Dal picco sulla diagonale attribuita agli idrogeni in posizione 6 si traccia un segmento ortogonale all'asse delle frequenze sino ad incontrare i cross peak

COSY: come leggere lo spettro



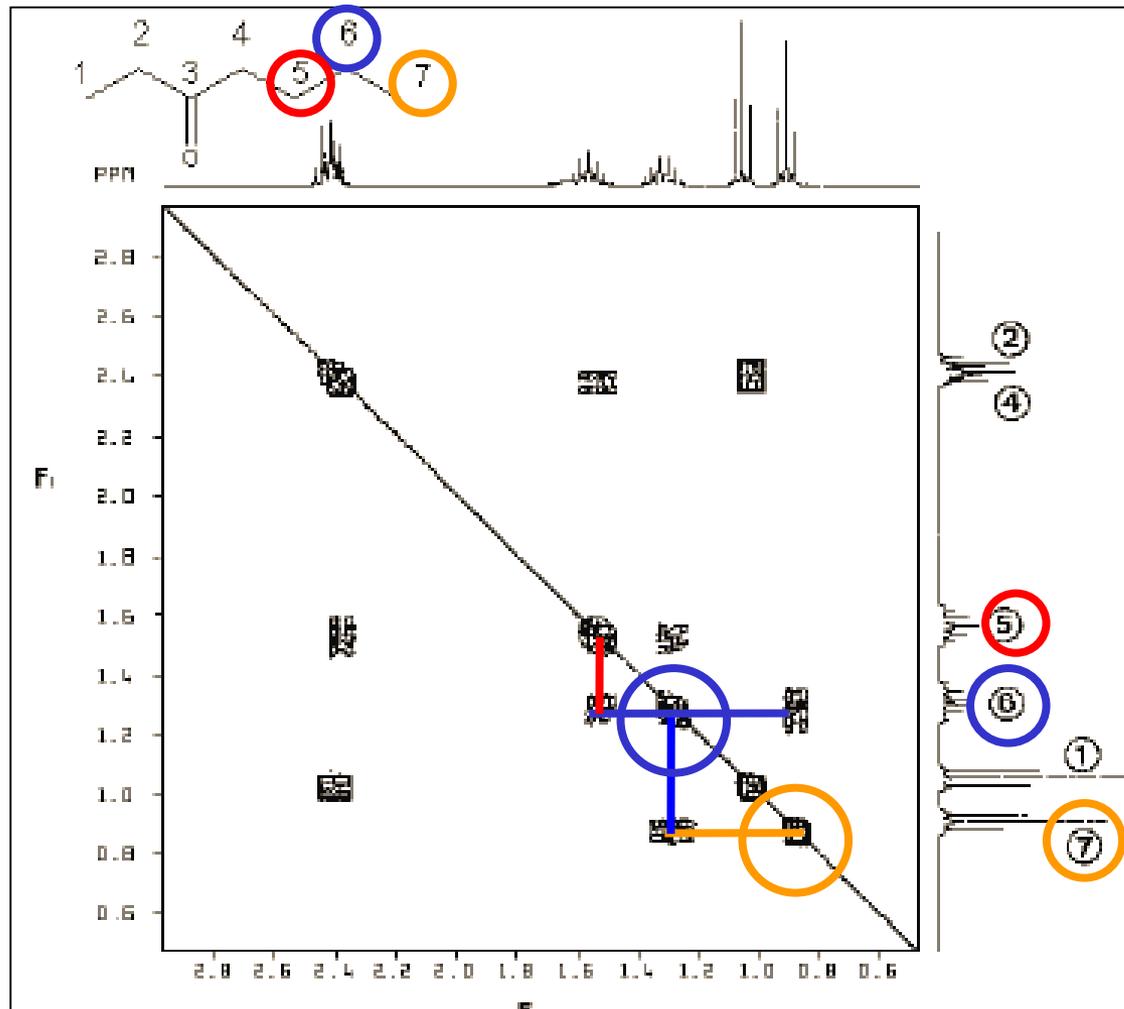
Un cross peak è relativo all'accoppiamento con 7, l'altro deve essere relativo all'accoppiamento con 5

COSY: come leggere lo spettro

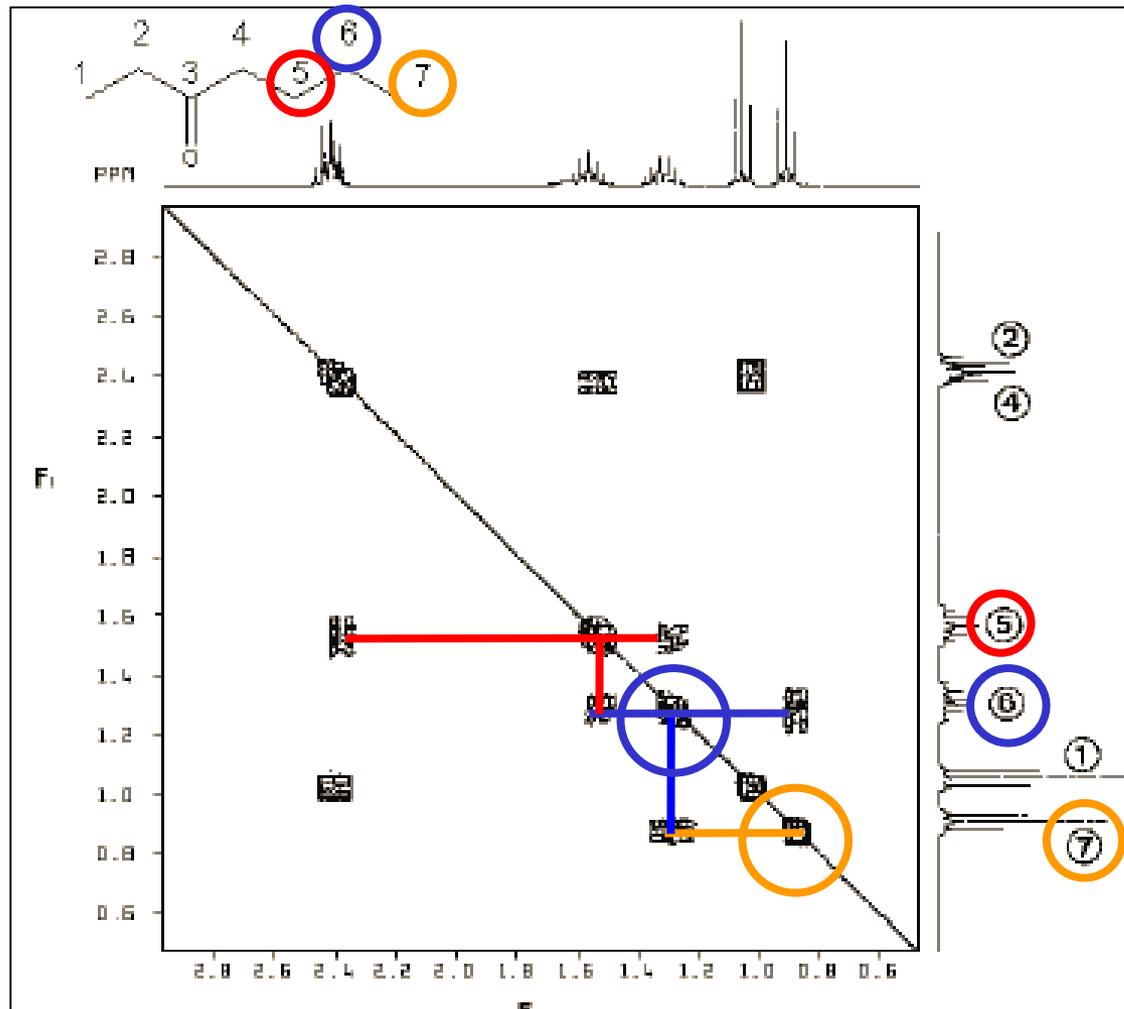


Per identificare sulla diagonale il picco dei protoni in 5 si traccia un nuovo segmento a partire dal nuovo cross peak

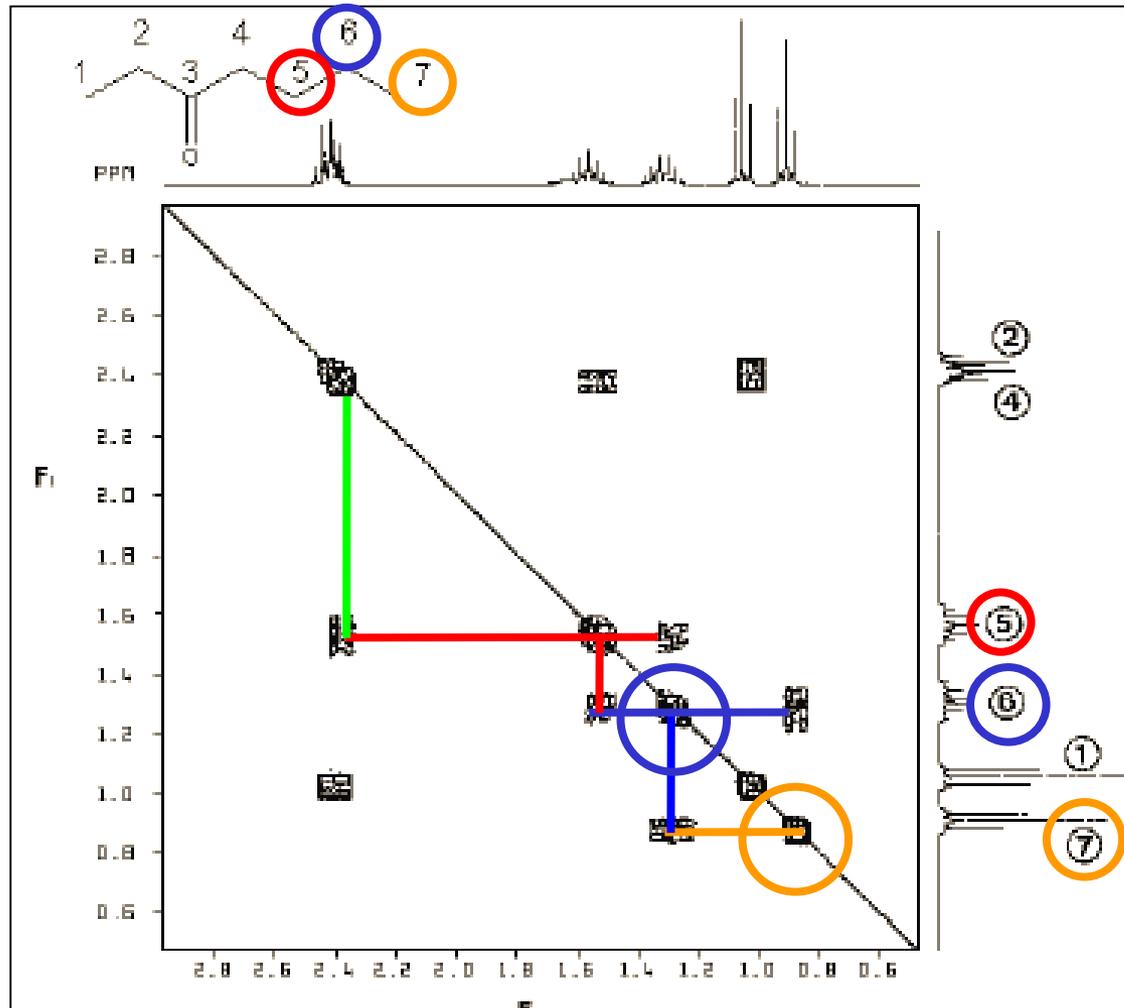
COSY: come leggere lo spettro



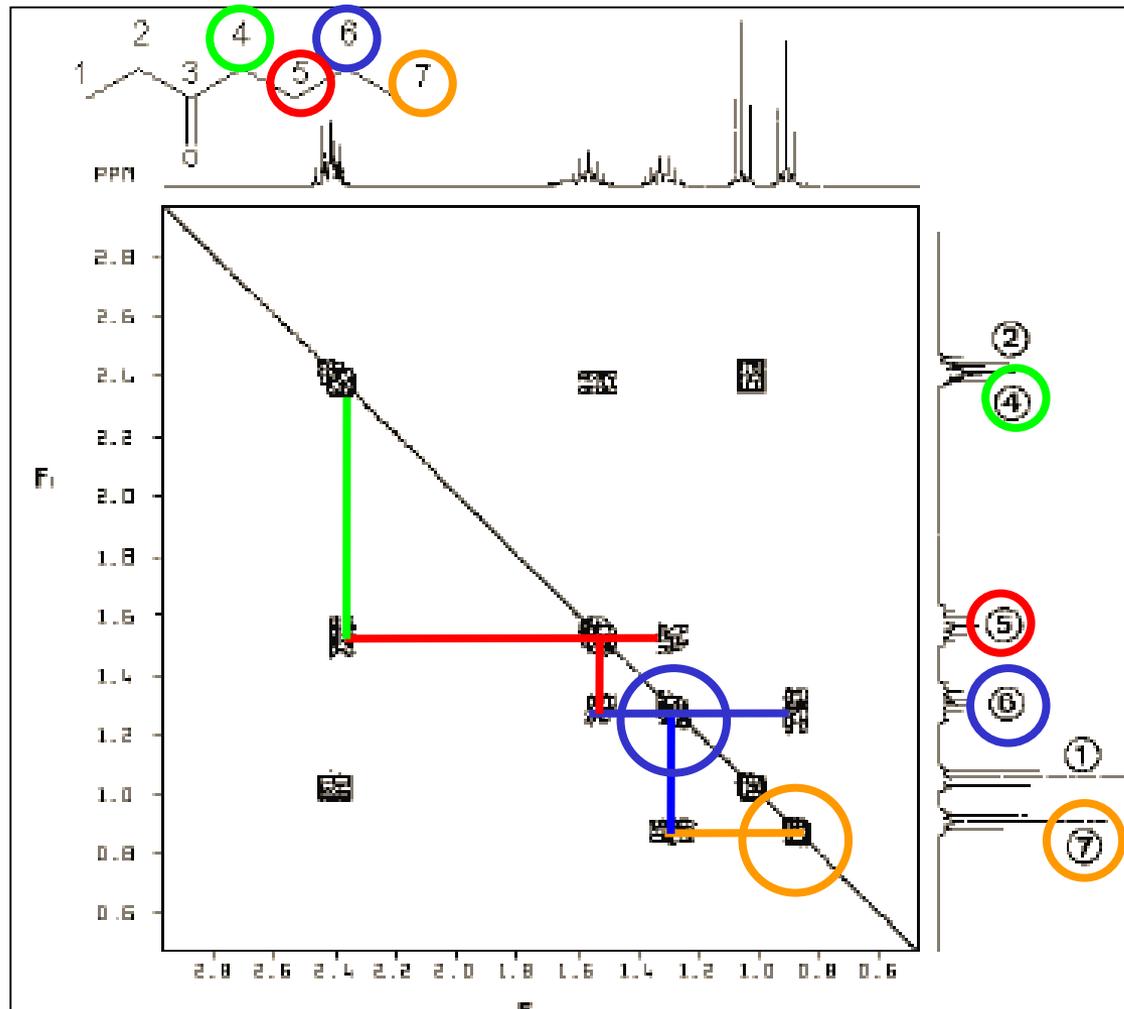
COSY: come leggere lo spettro

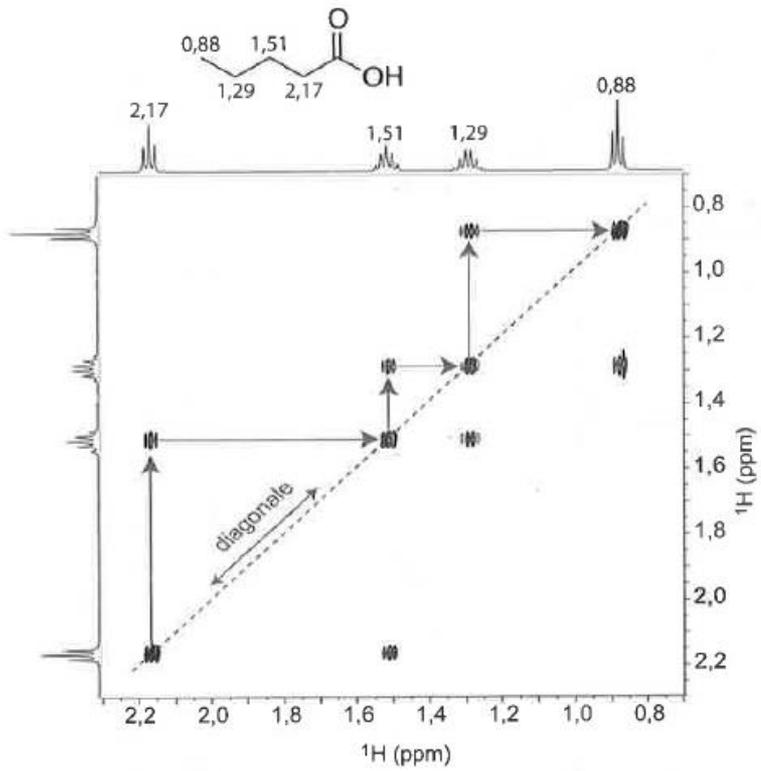


COSY: come leggere lo spettro

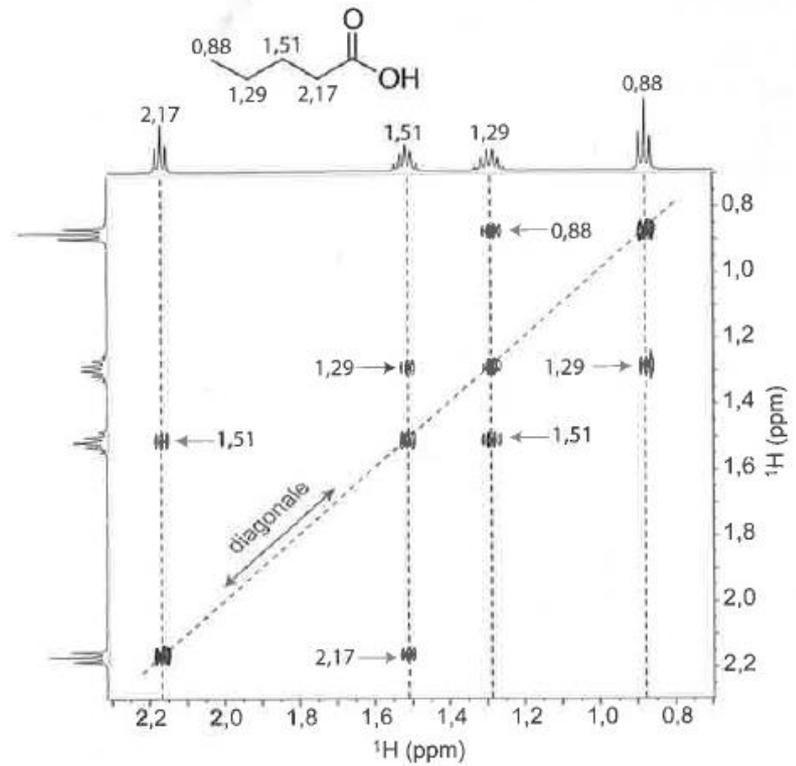


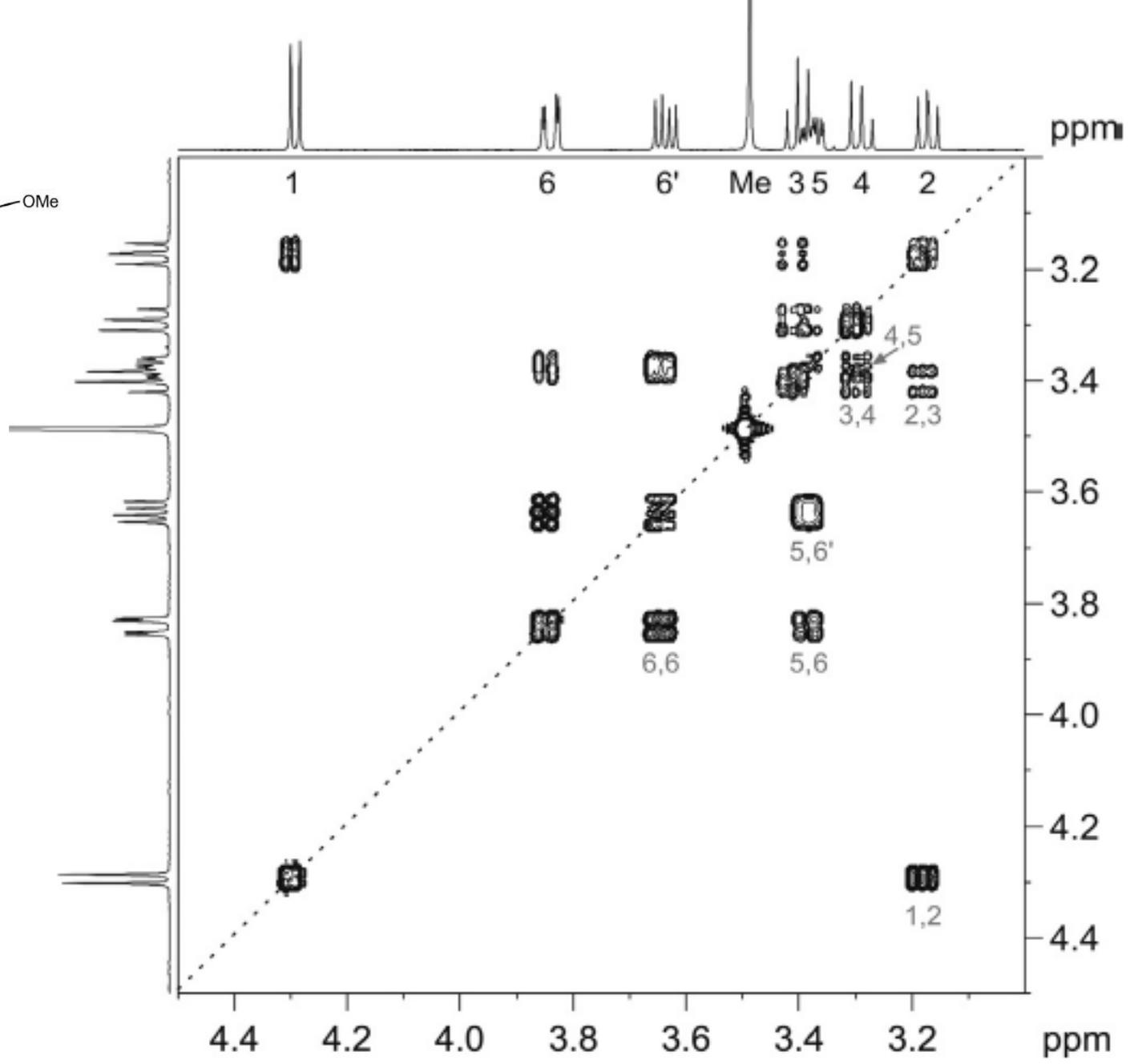
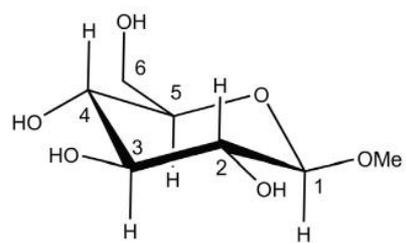
COSY: come leggere lo spettro



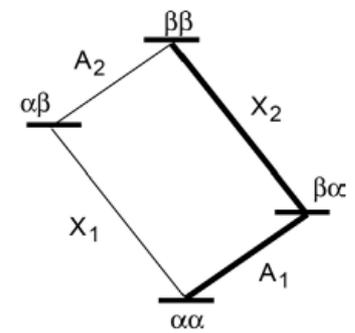
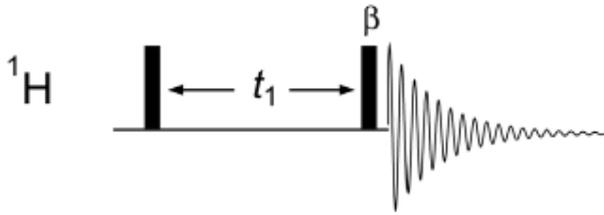


Assegnazione sequenziale

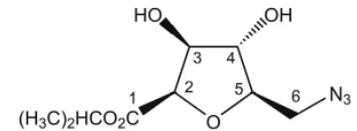
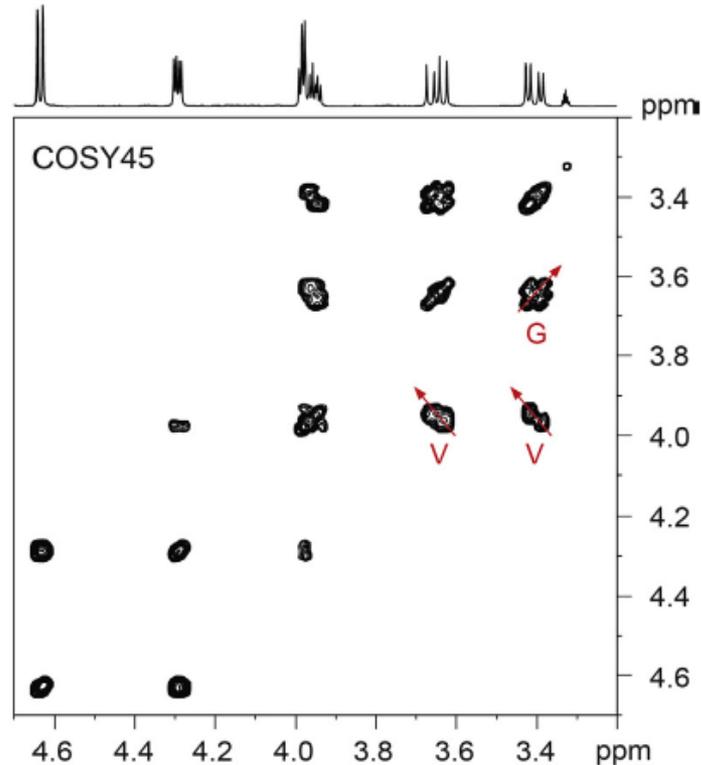
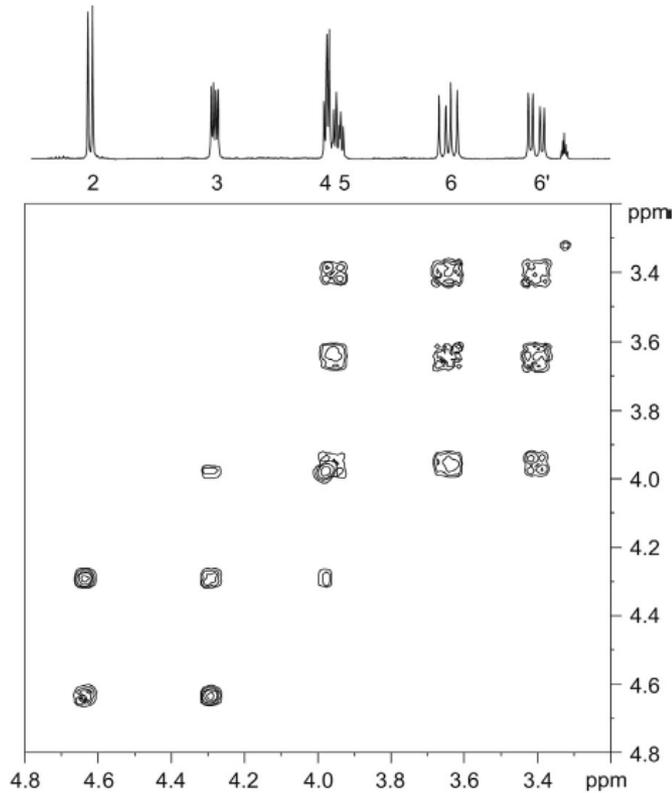




COSY β

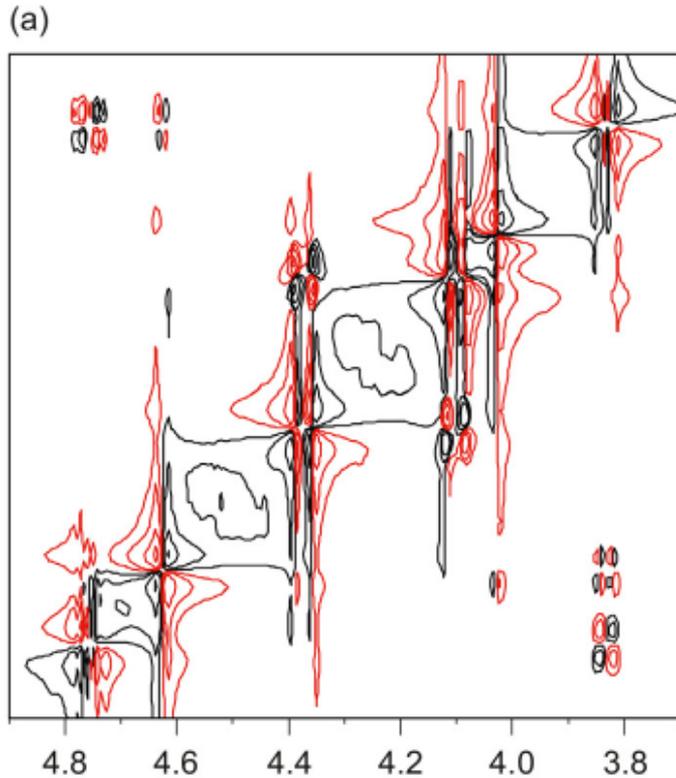
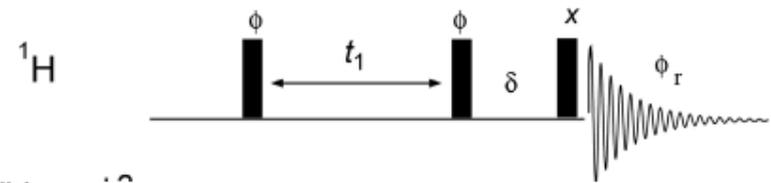


MIXING PULSE $\beta < 90^\circ$, generalmente 45° o 60° ; vengono impediti i trasferimenti di magnetizzazione fra transizioni non adiacenti (A_1 e A_2)

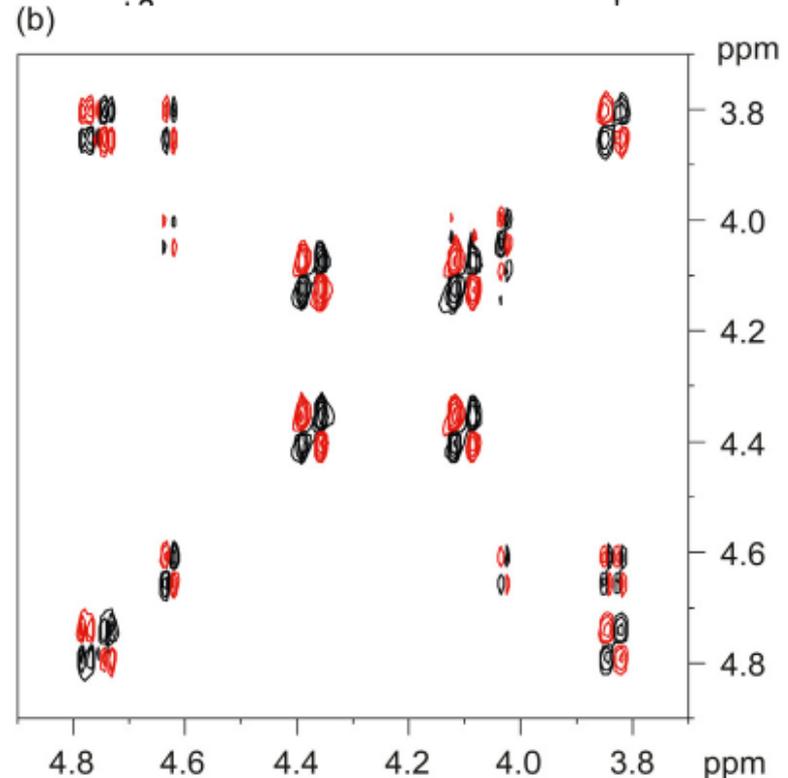


Si distinguono coupling vicinali (V) da geminali (G)

DQF COSY (DOUBLE QUANTUM FILTER COSY)



COSY-90

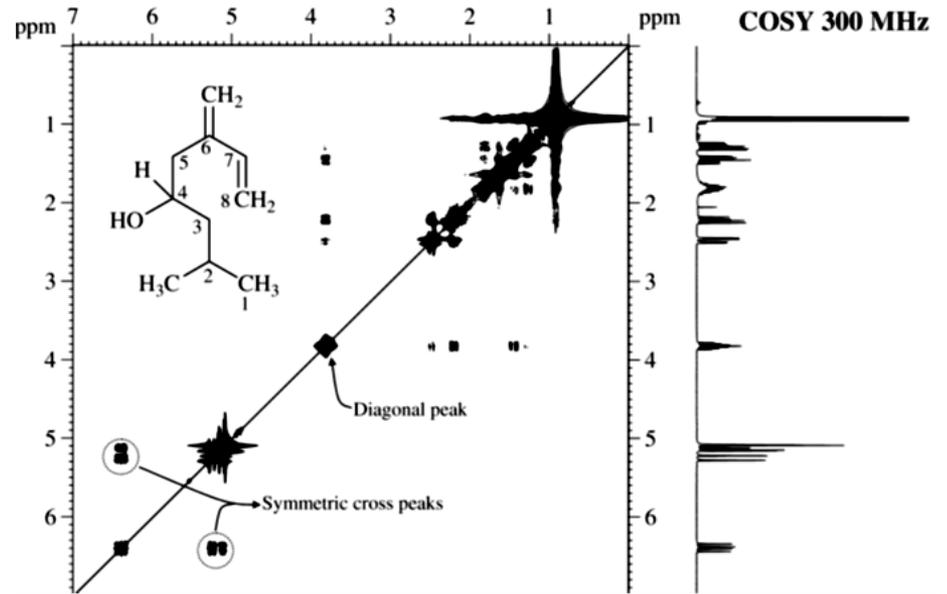


DQF-COSY

SEGNALI SULLA DIAGONALE IN DISPERSIONE
CROSS-PEAKS IN ASSORBIMENTO IN ANTIFASE

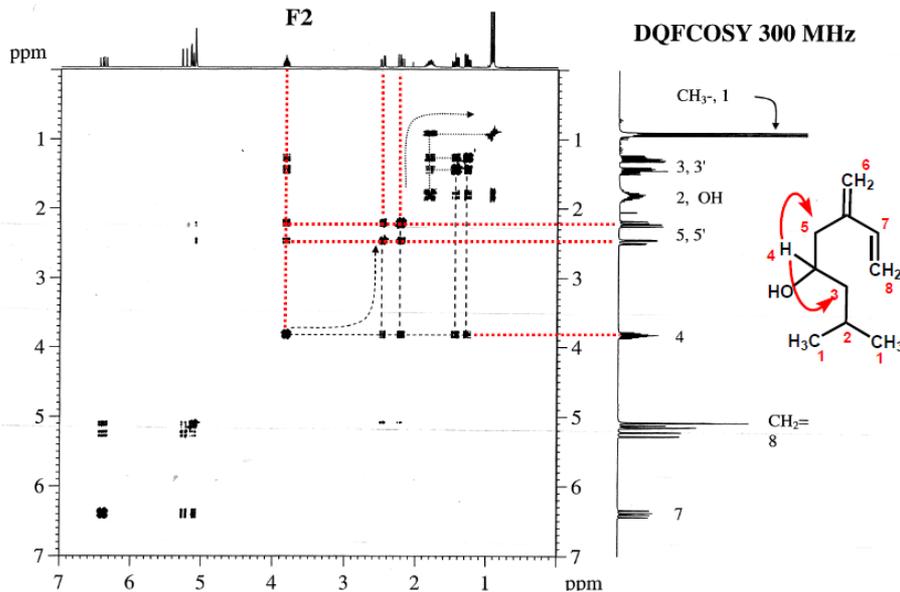
PHASE SENSITIVE

DQF COSY (DOUBLE QUANTUM FILTER COSY)



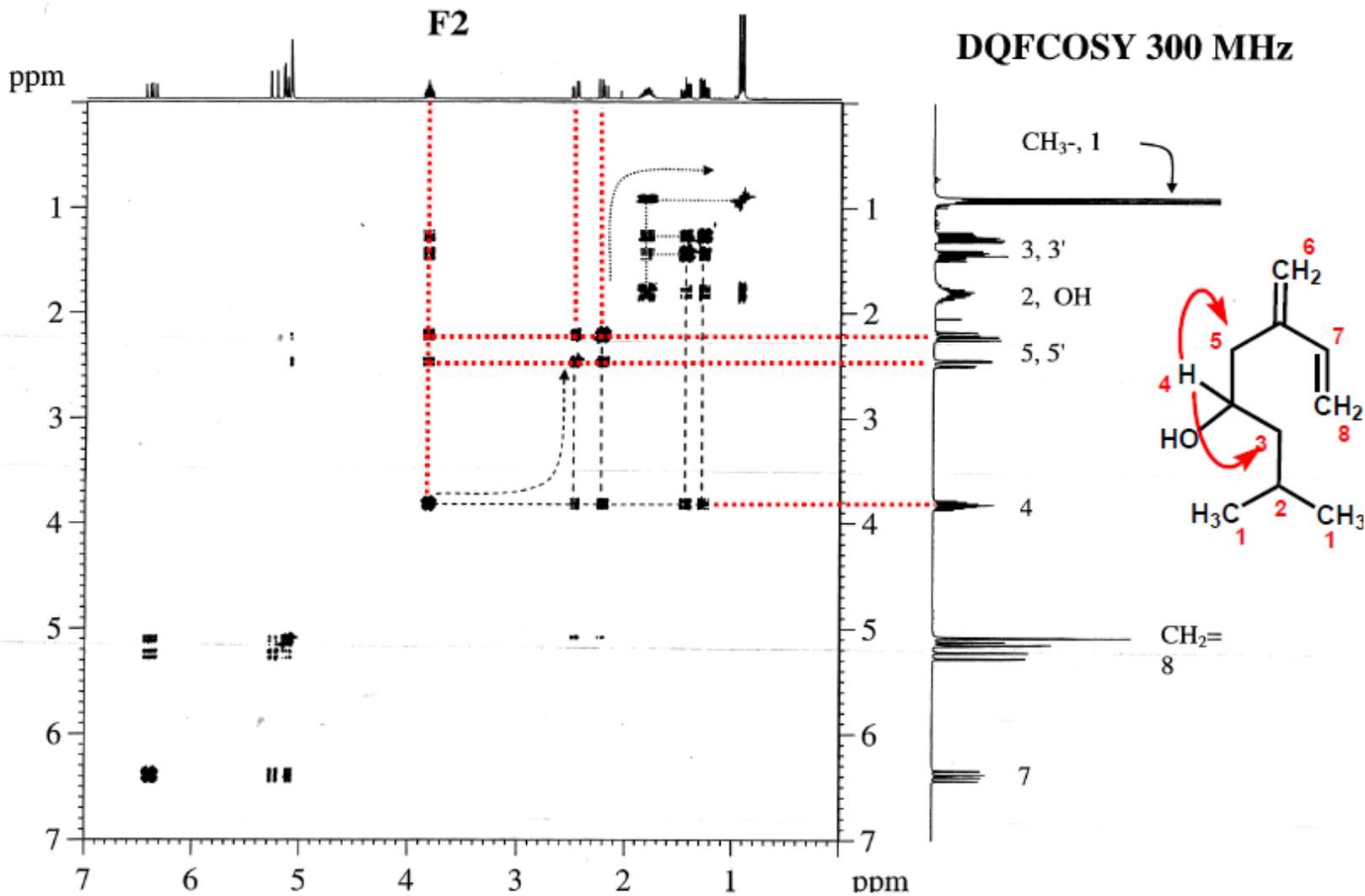
COSY-90

COSY: COrrelation Spectroscopy



DQF-COSY-90

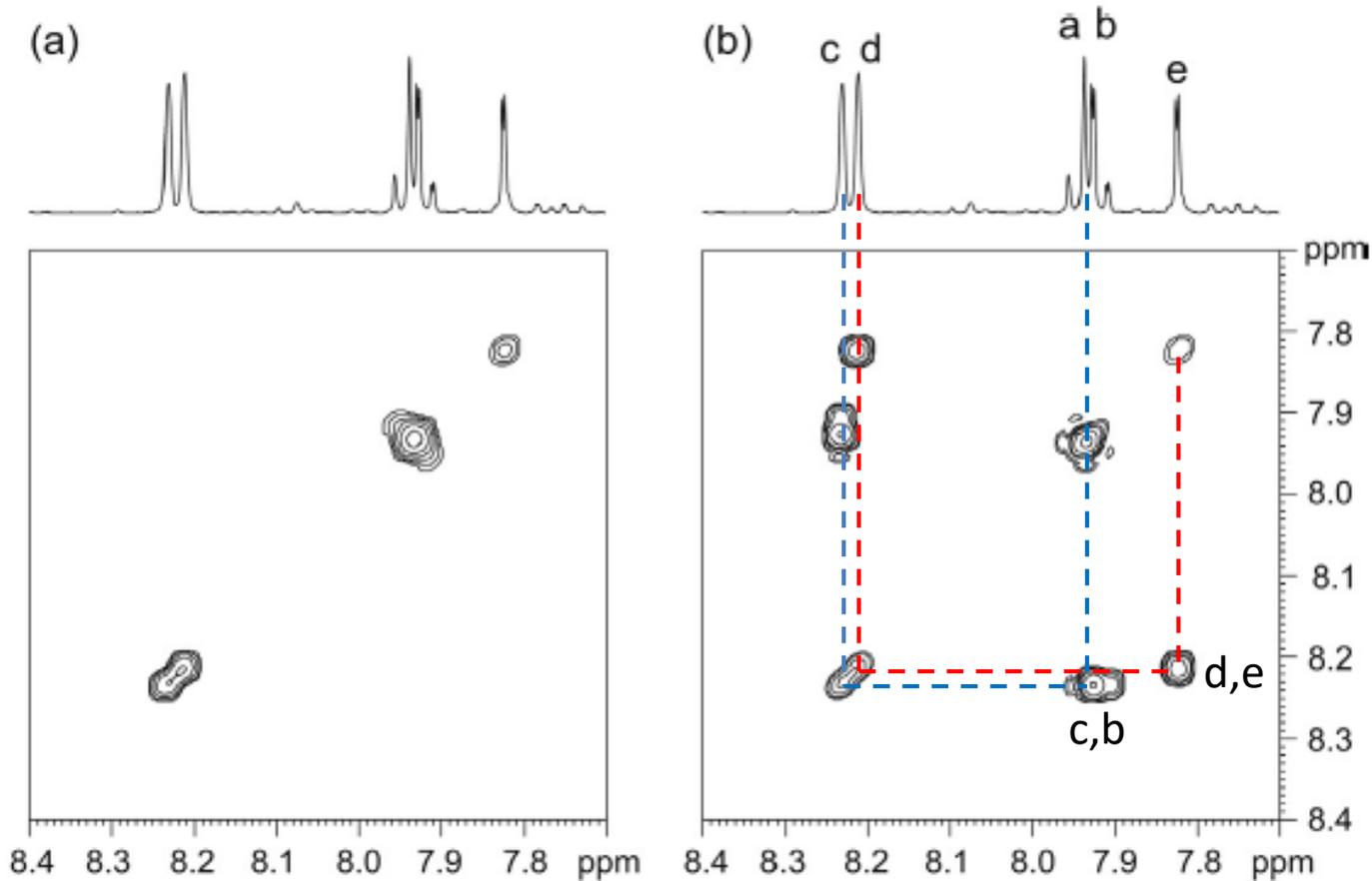
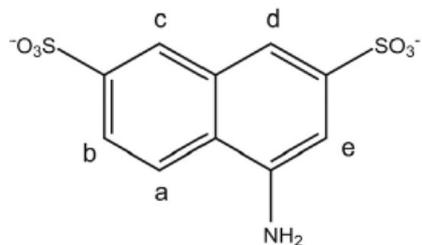
COSY: COrrelation Spectroscopy



COSY LONG RANGE

90x-t1- Δ -90x- Δ -FID

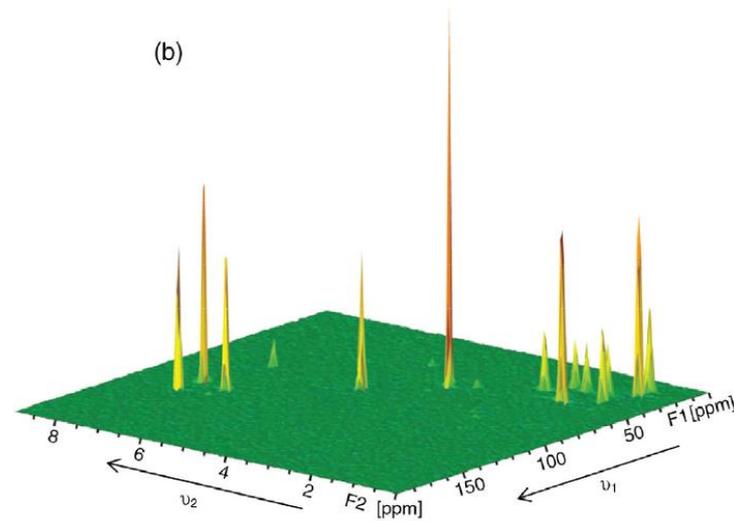
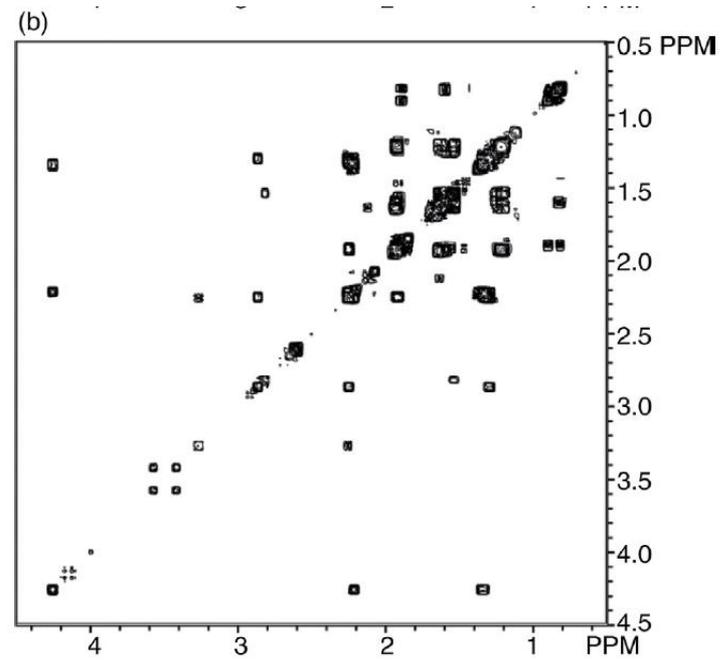
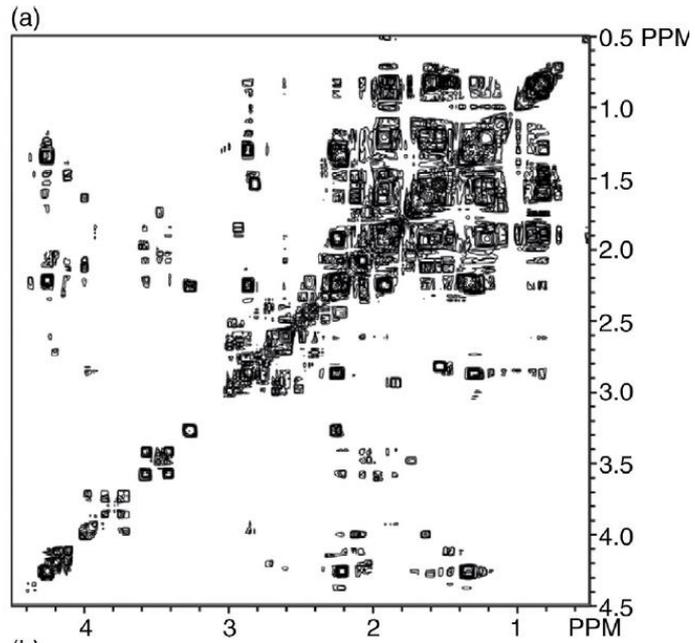
$\Delta = 0.1-0.4$ sec



COSY-90

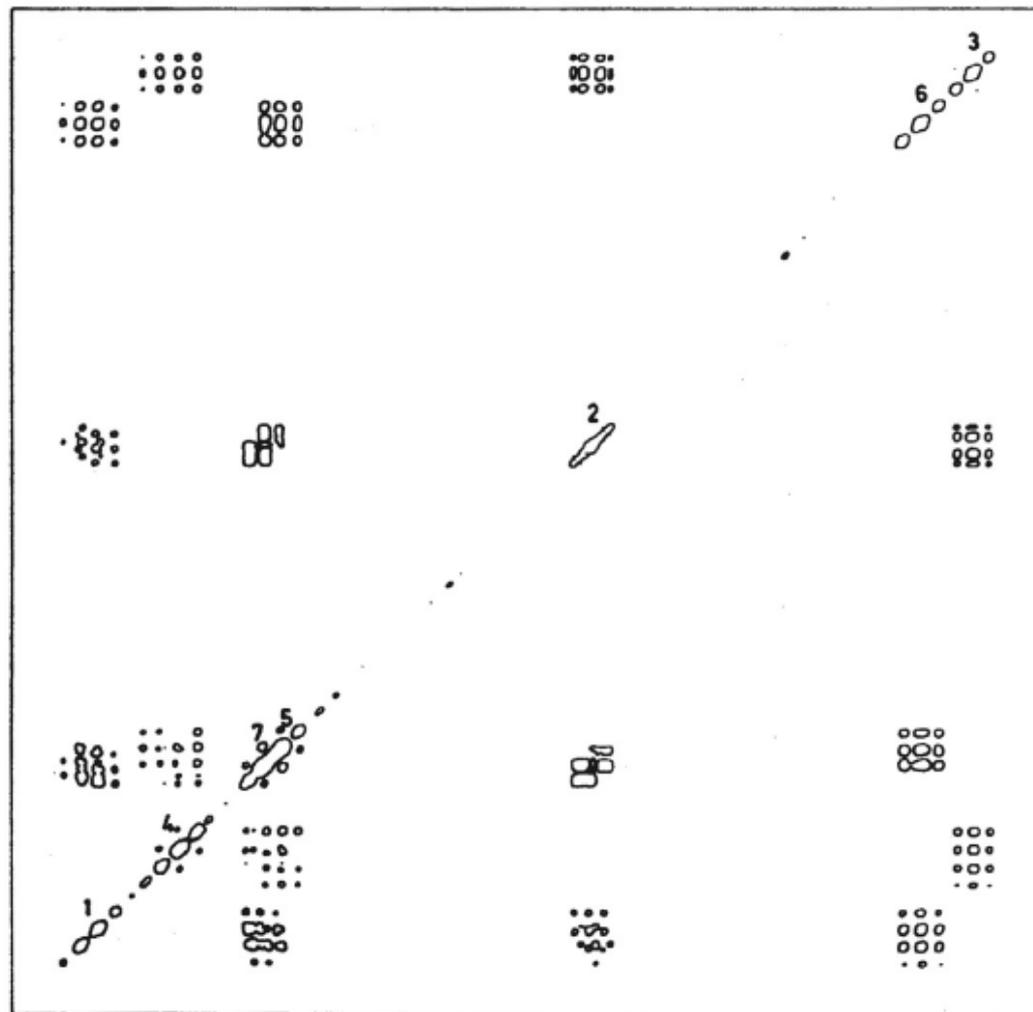
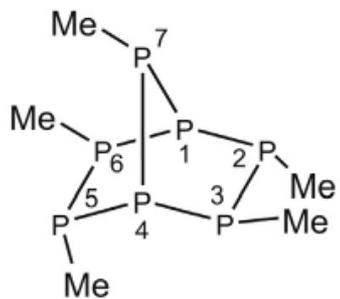
COSY-LR

DIPENDENZA DALL' ALTEZZA DEL TAGLIO

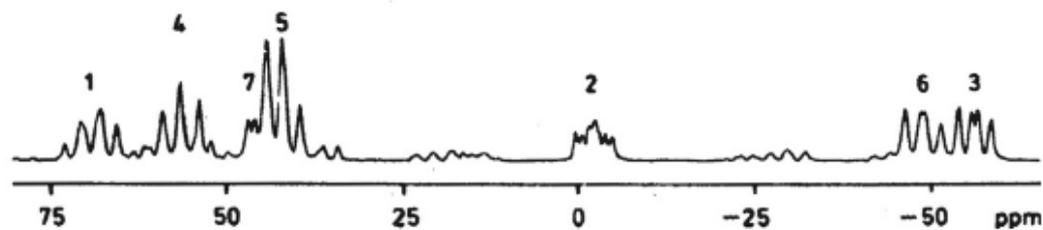


3D

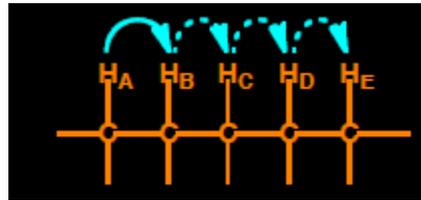
COSY OMONUCLEARE CON QUALUNQUE NUCLEO SENSIBILE



COSY ^{31}P - ^{31}P



TOCSY 2D



TOCSY 1D grande semplificazione dello spettro

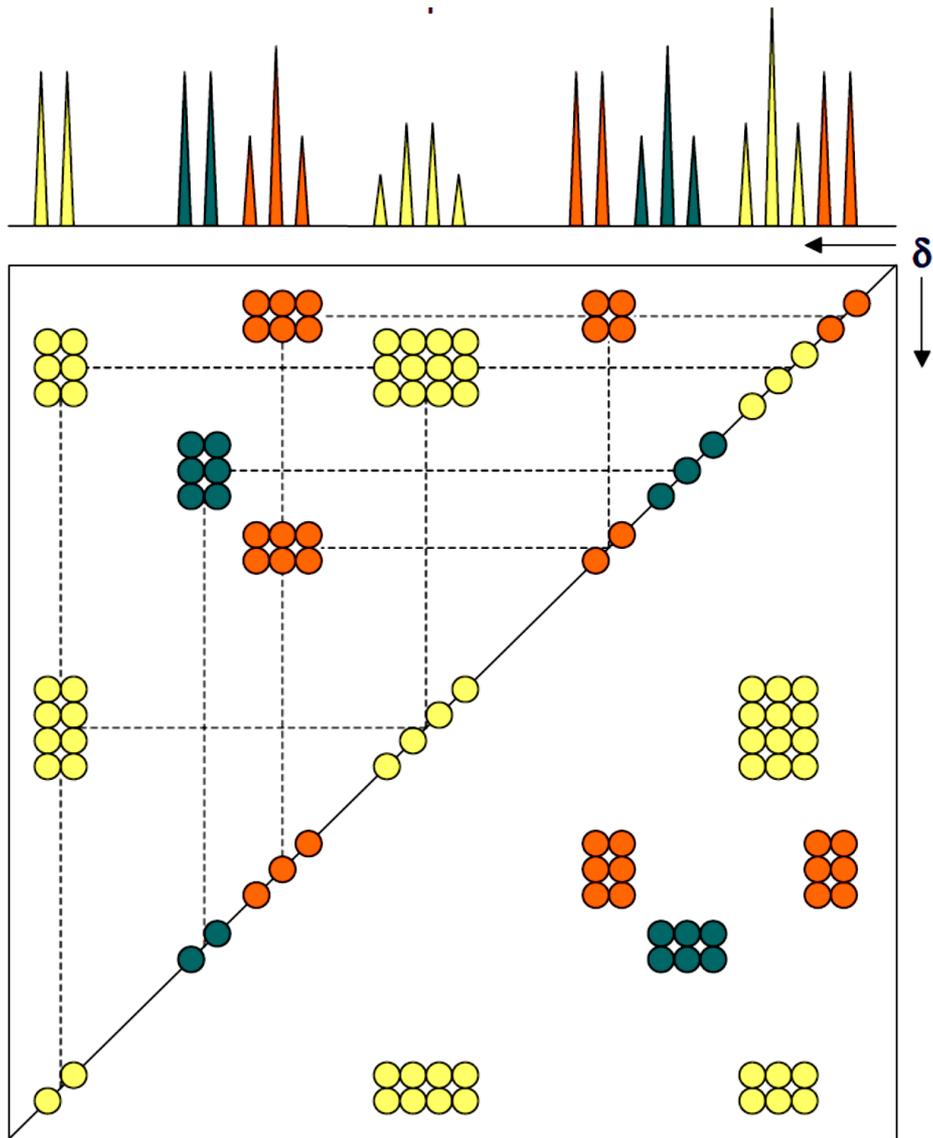
Svantaggi: possono essere necessari molti esperimenti
(tanti quanti i segnali da irraggiare)

Irraggiamento selettivo non sempre facile

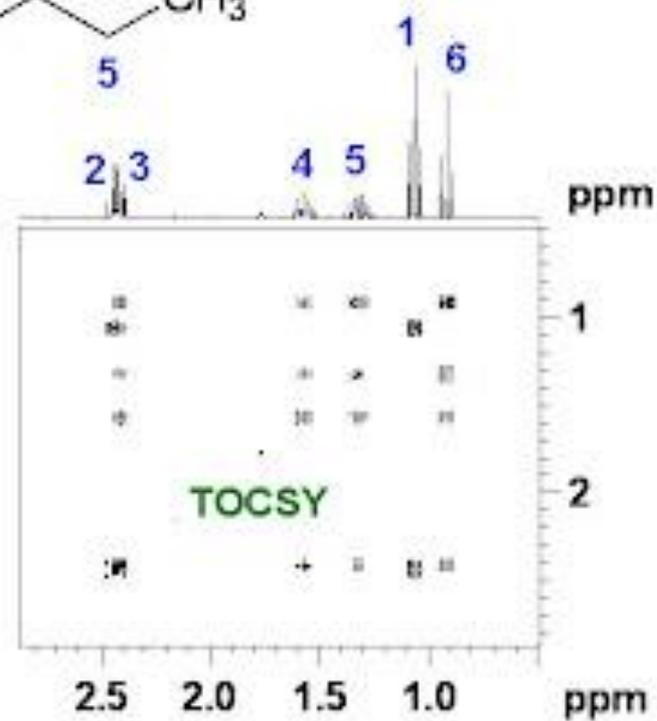
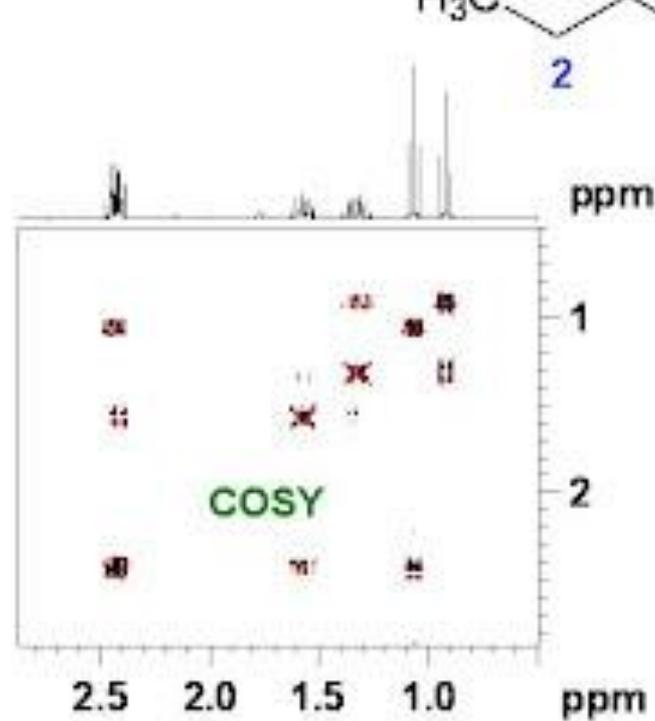
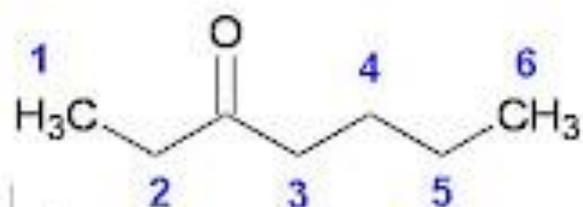
TOCSY 2D: sequenza come TOCSY 1D ma c'è un t_1 incrementale
prima dello spin lock.

Trasferimento di magnetizzazione da uno spin all'altro
modulato in t_1

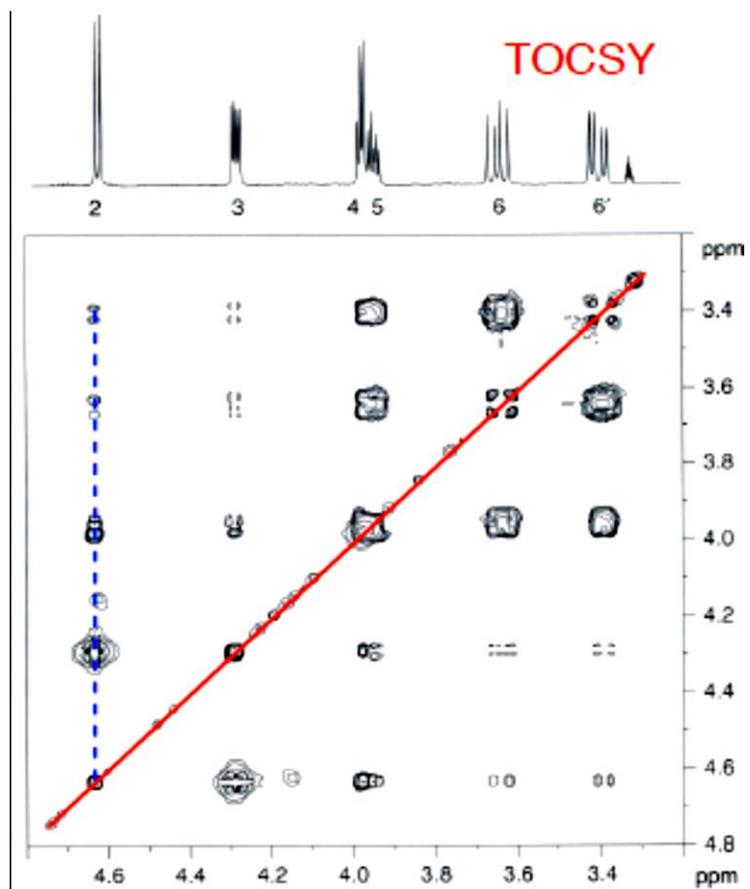
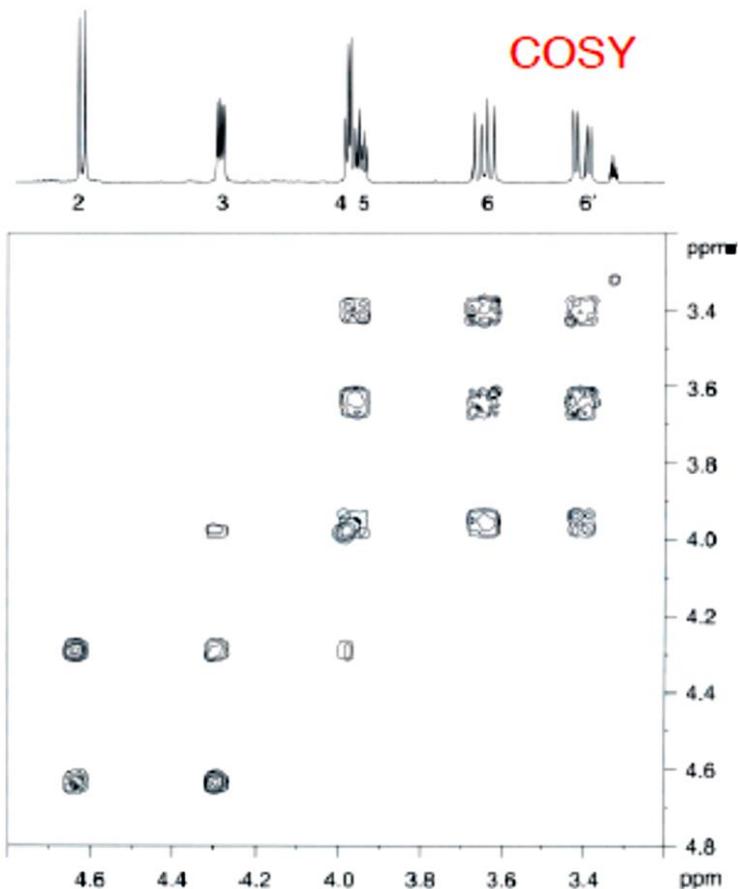
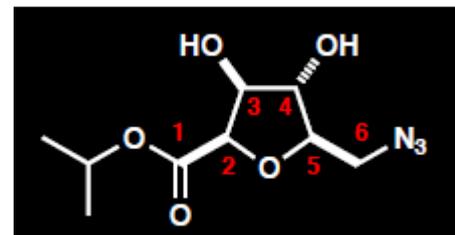
TOCSY 2D



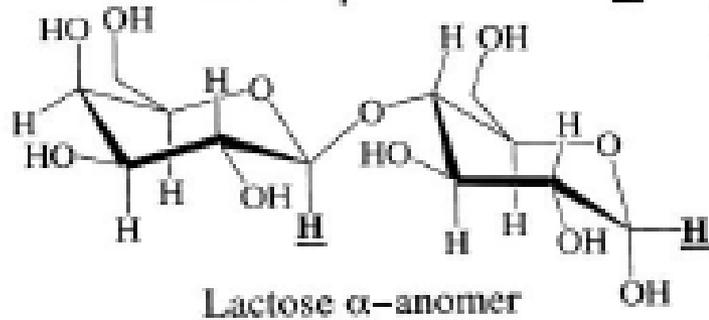
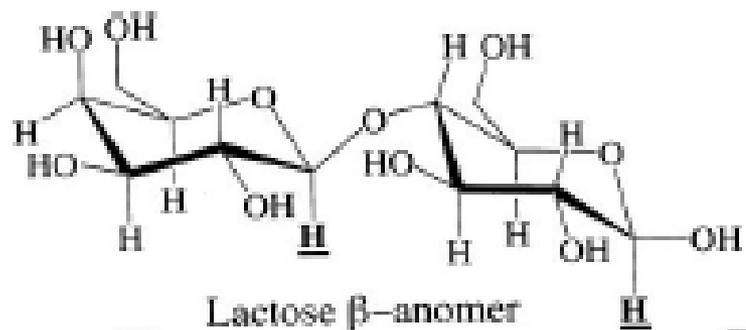
COSY vs TOCSY

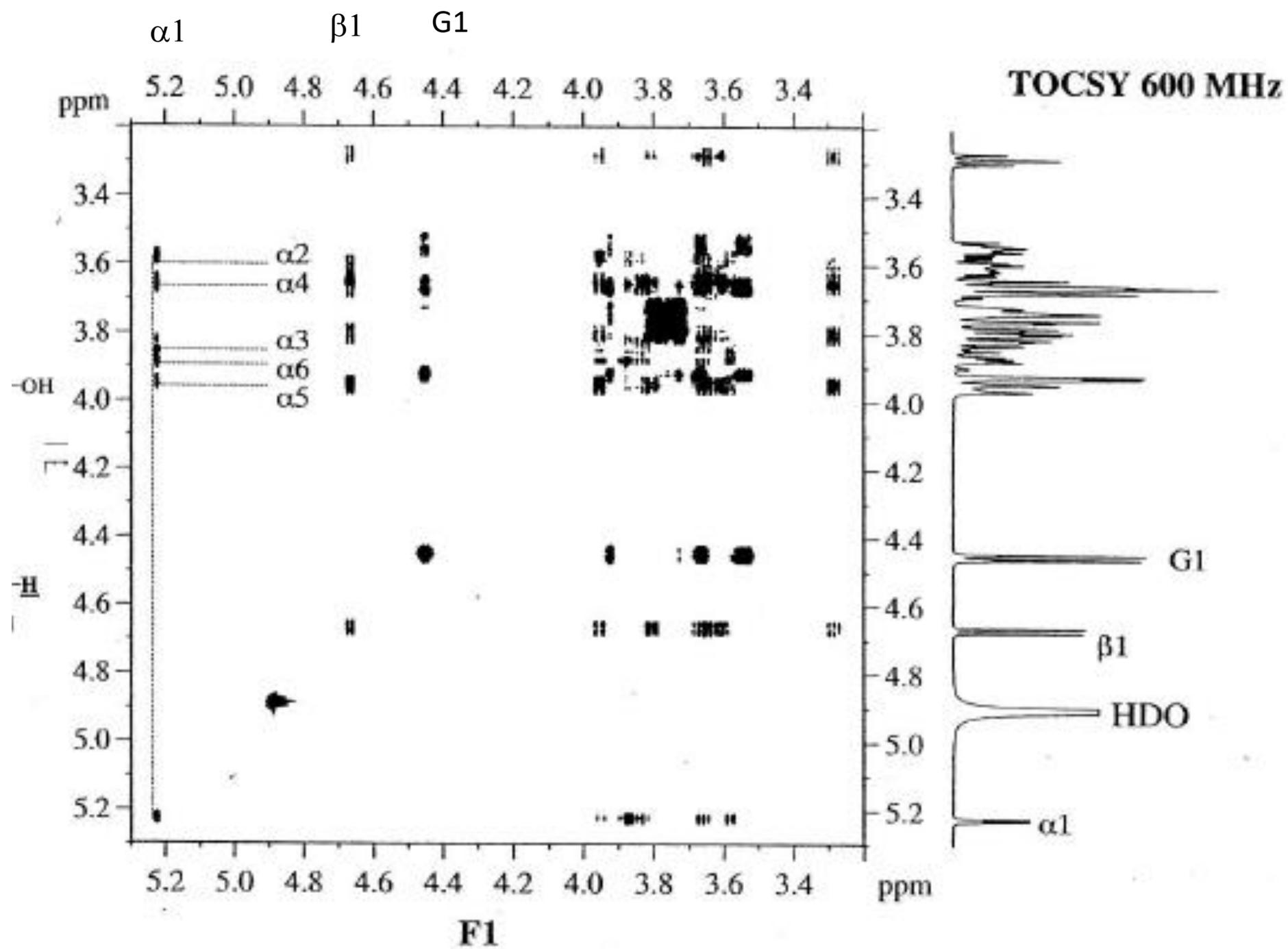


TOCSY 2D

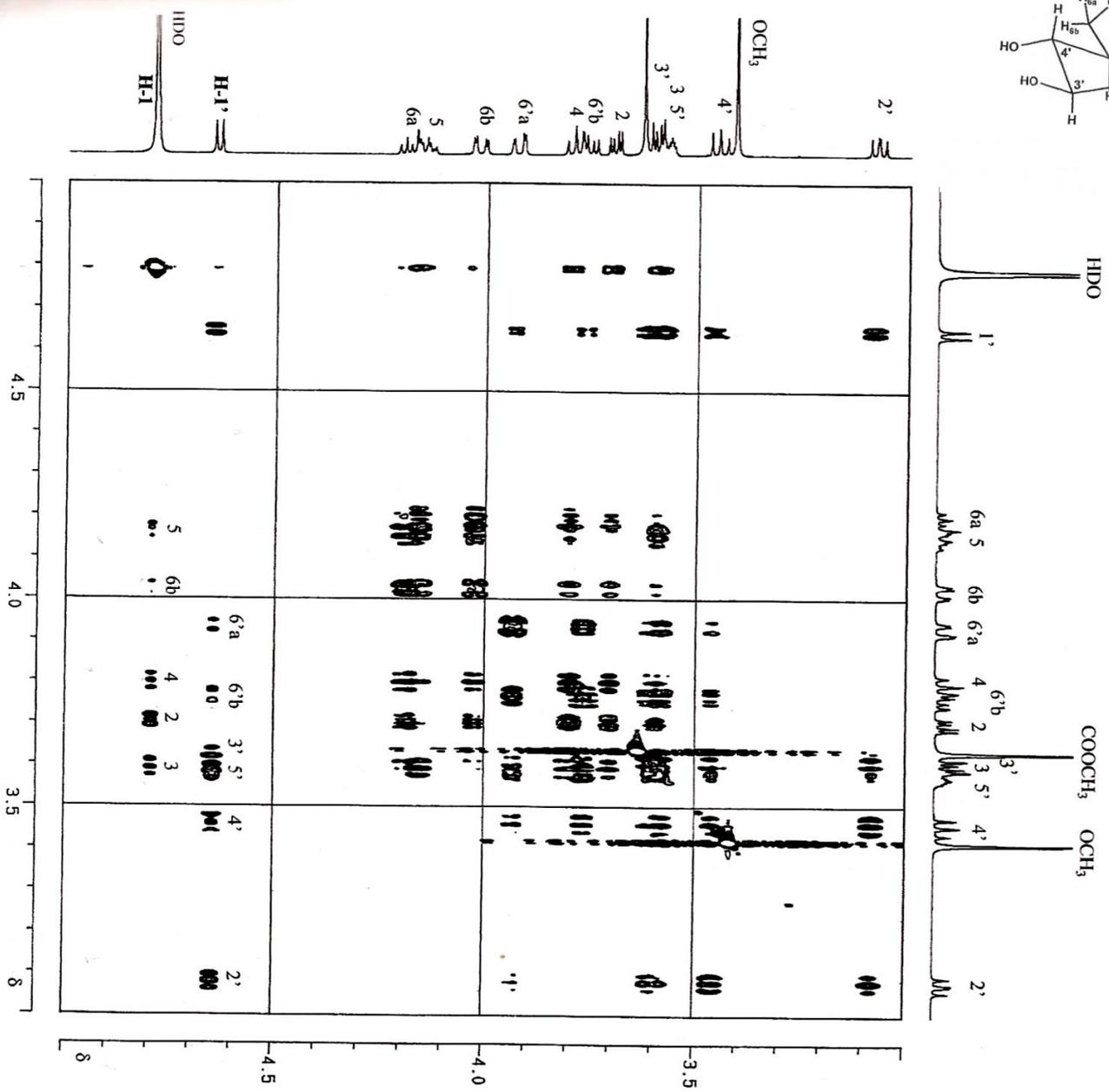
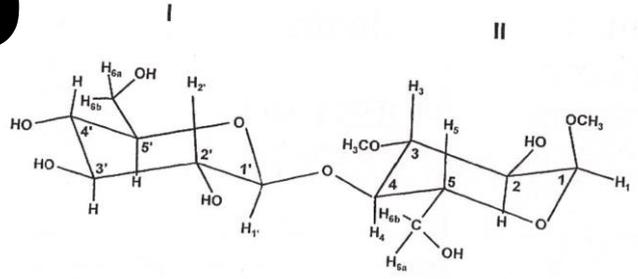


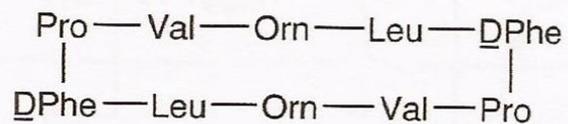
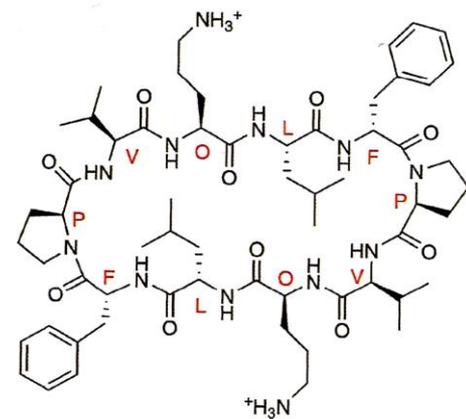
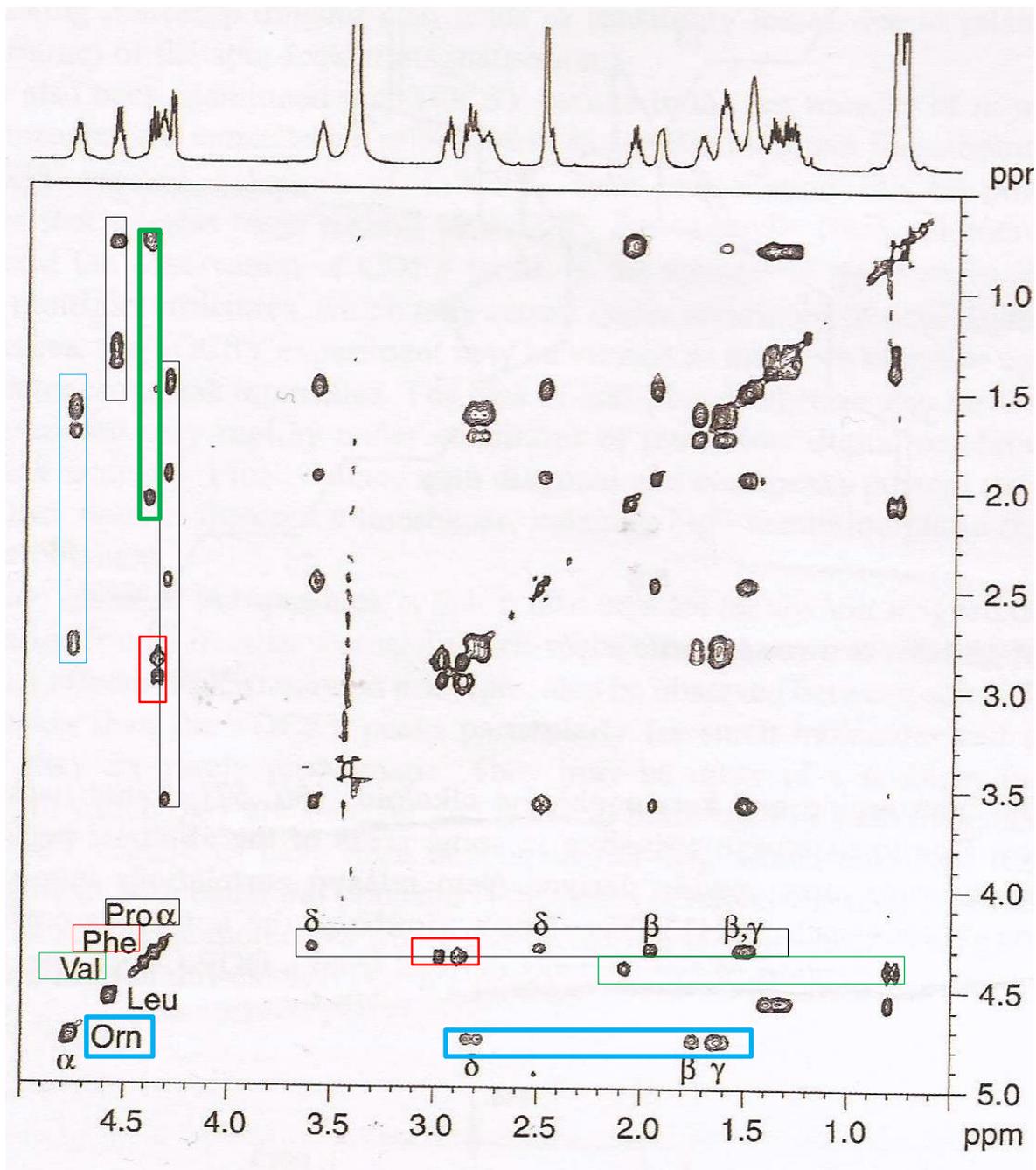
TOCSY 2D



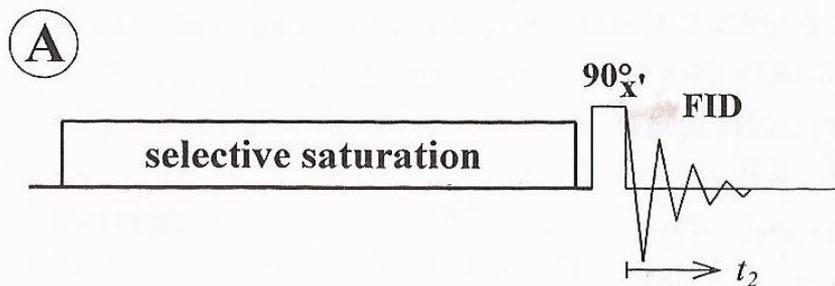


TOCSY 2D

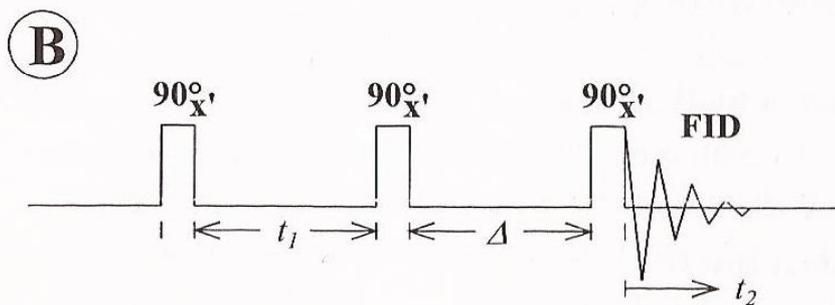




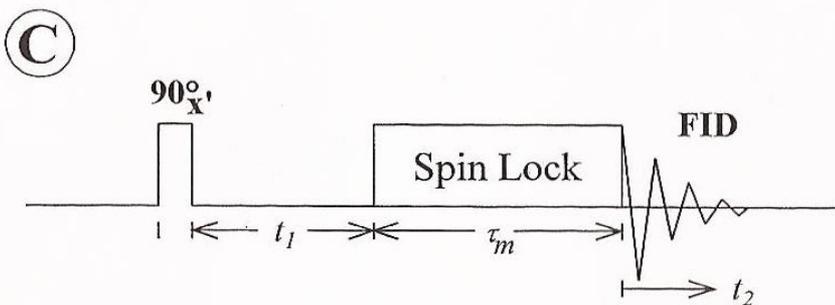
NOESY-2D



NOE



NOESY 2D

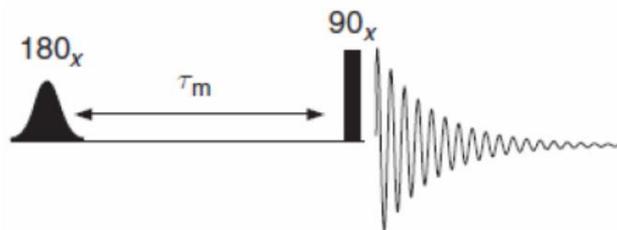


ROESY 2D

NOESY transiente

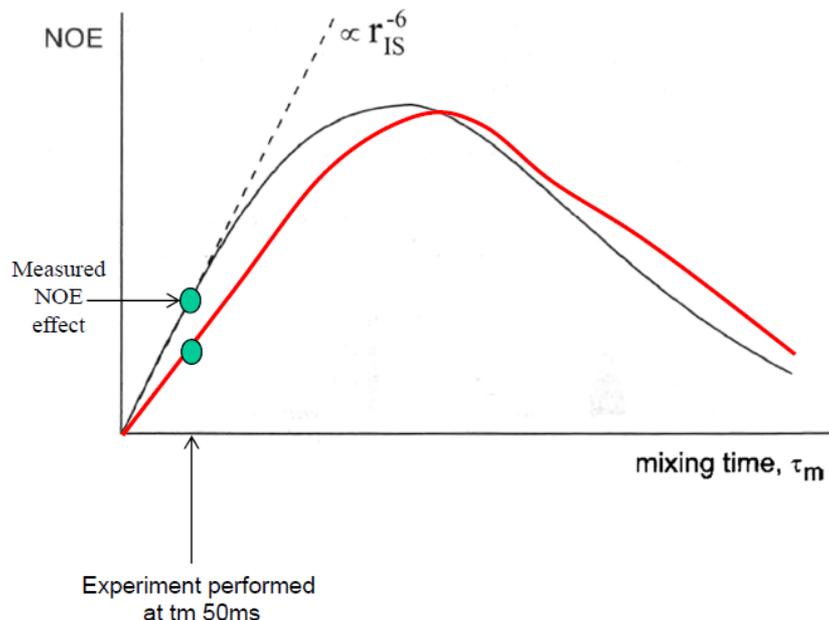
L'esperimento NOE bidimensionale si basa su NOE transiente (NOESY-2D e ROESY)

L'effetto NOE si sviluppa nel tempo. Aumenta molto velocemente in tempi brevi ma poi decade con il rilassamento spin-lattice, passando per un valore massimo, la cui posizione **dipende dalle dimensioni (tempo di correlazione) e dalla distanza internucleare**



1D - NOESY

NOE dinamico



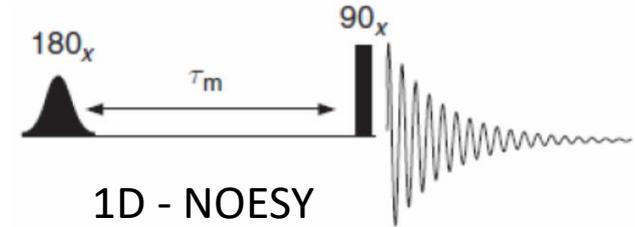
] Molecole piccole
] Molecole grandi

MISURA DELLE DISTANZE INTERNUCLEARI TRANSIENT NOE (1D NOESY)

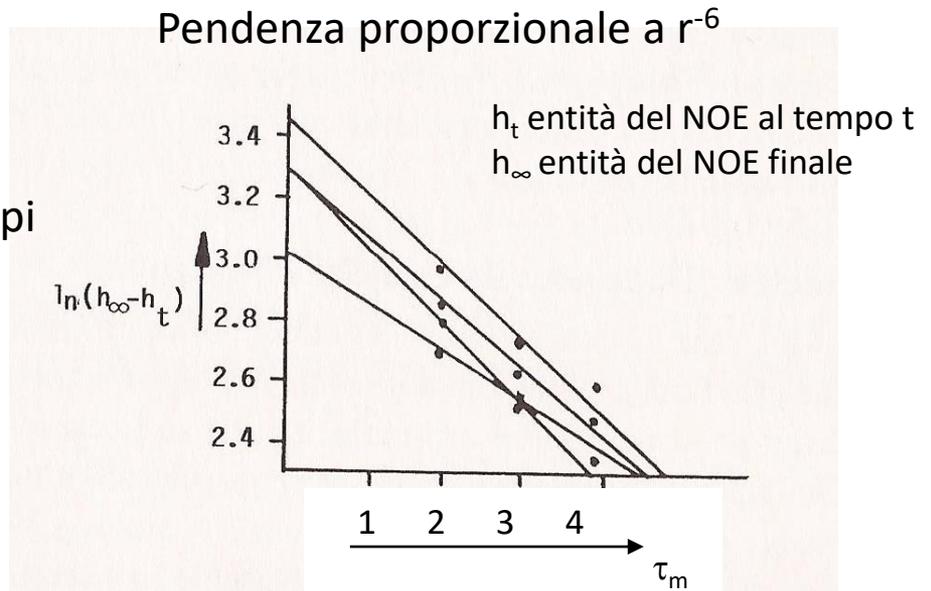
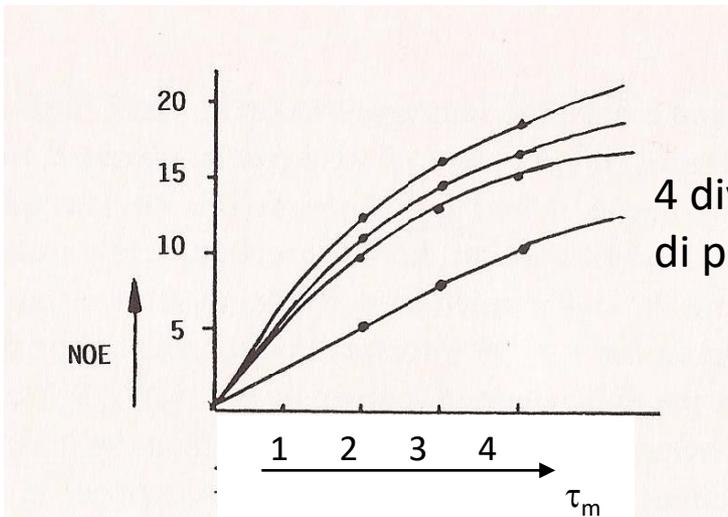
L'entità del NOE è collegata alla distanza fra due protoni ma è anche funzione di tutti i processi di rilassamento presenti (W_2 vs W_0 vs W_1). Non si può usare il NOE steady-state come misura di distanze assolute ma solo relative. Distanze fra protoni sono più direttamente collegate alla velocità con cui si costruisce il NOE.

Si eseguono una serie di esperimenti in cui si segue l'aumento del NOE sul nucleo I introducendo un intervallo t variabile dopo l'irraggiamento S, eseguito con impulsi a 180° .

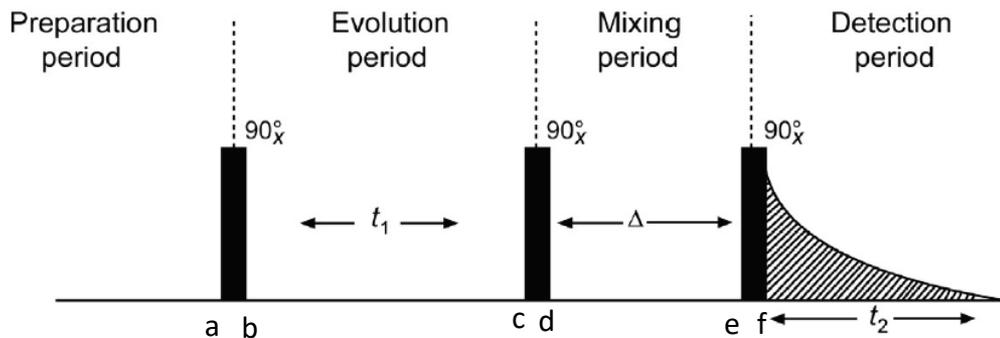
Il NOE cresce immediatamente dopo l'impulso per poi diminuire man mano che prevalgono processi di rilassamento T1.



I protoni più vicini a S mostrano la più rapida velocità nell'aumento del NOE.



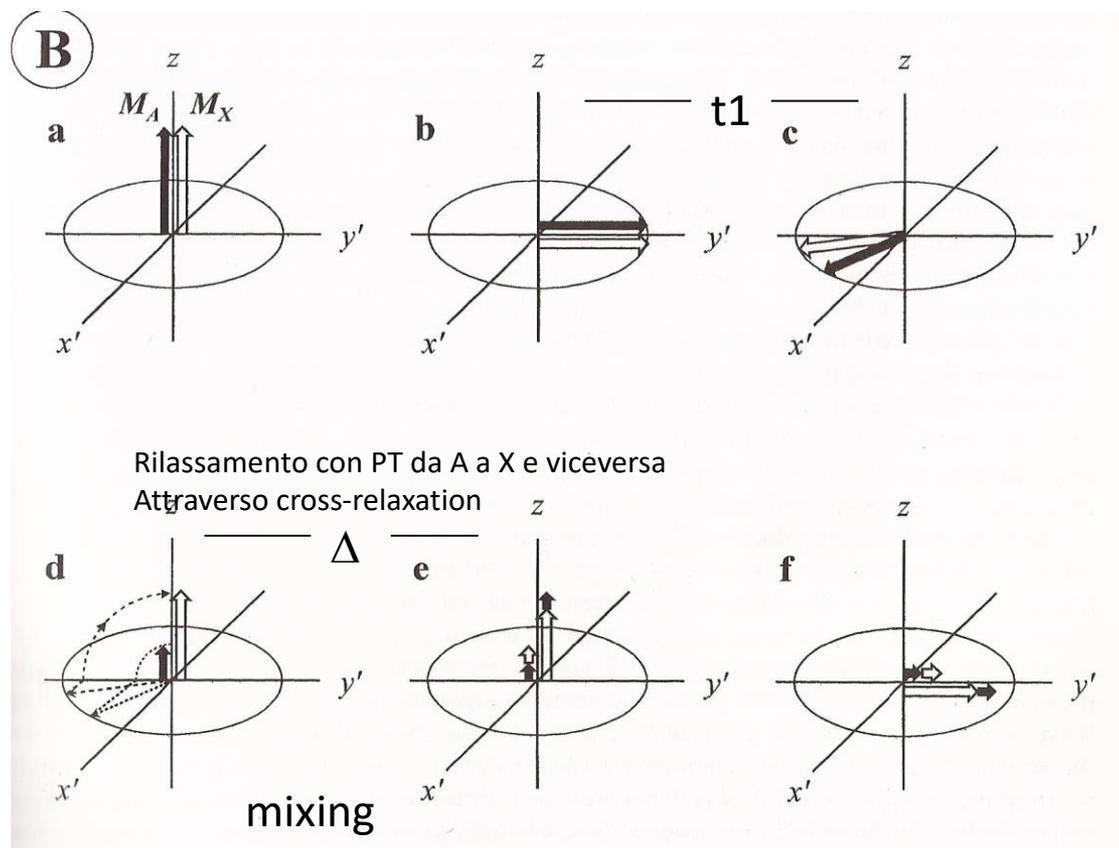
NOESY-2D



Il NOESY – 2D è basato sull'NOE transiente

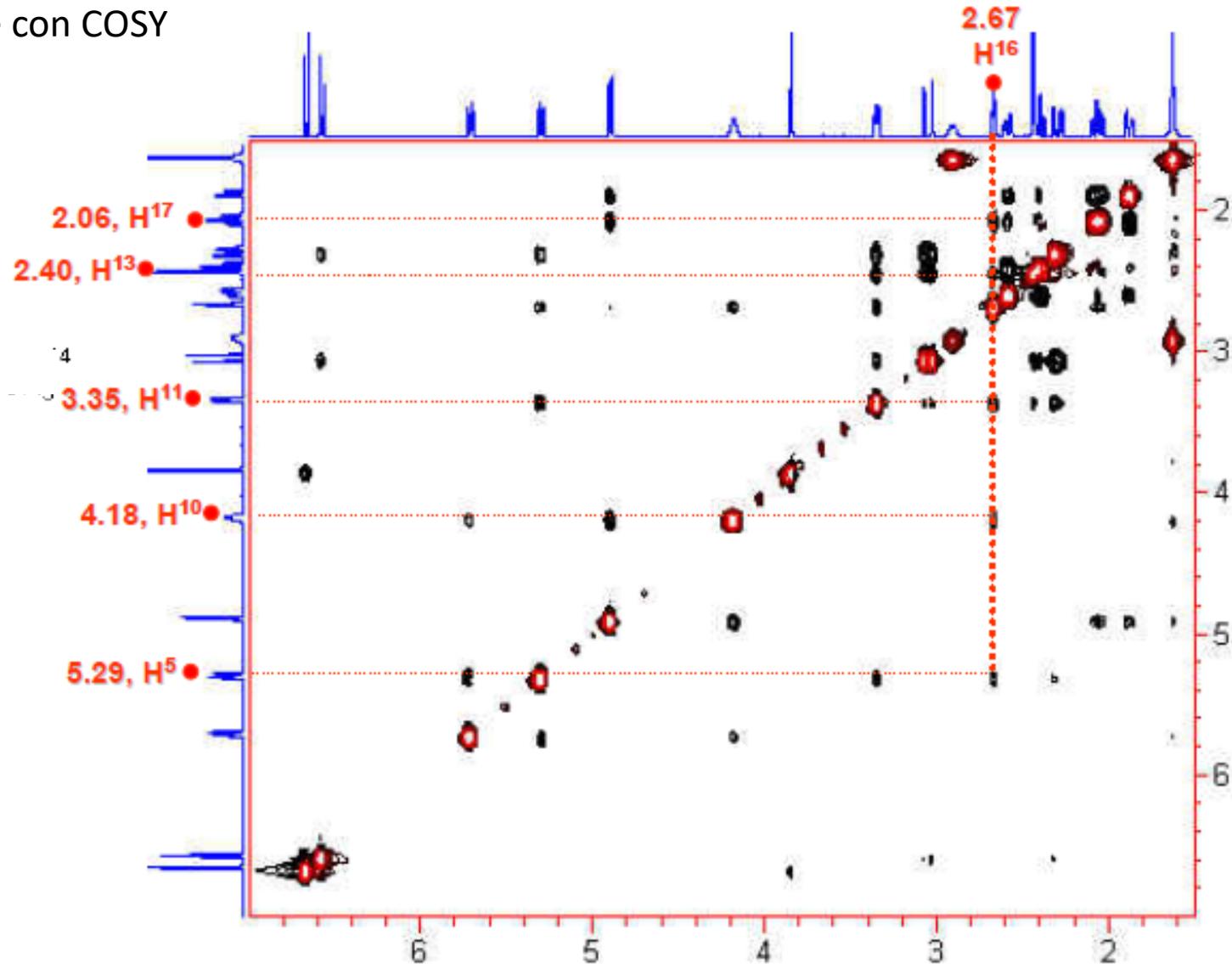
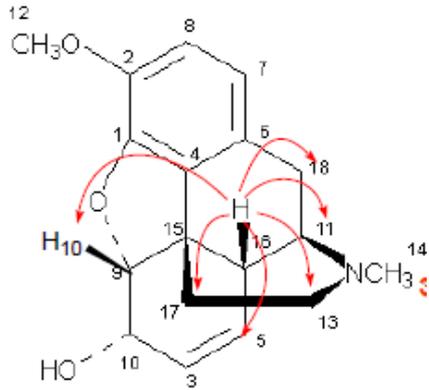
t_1

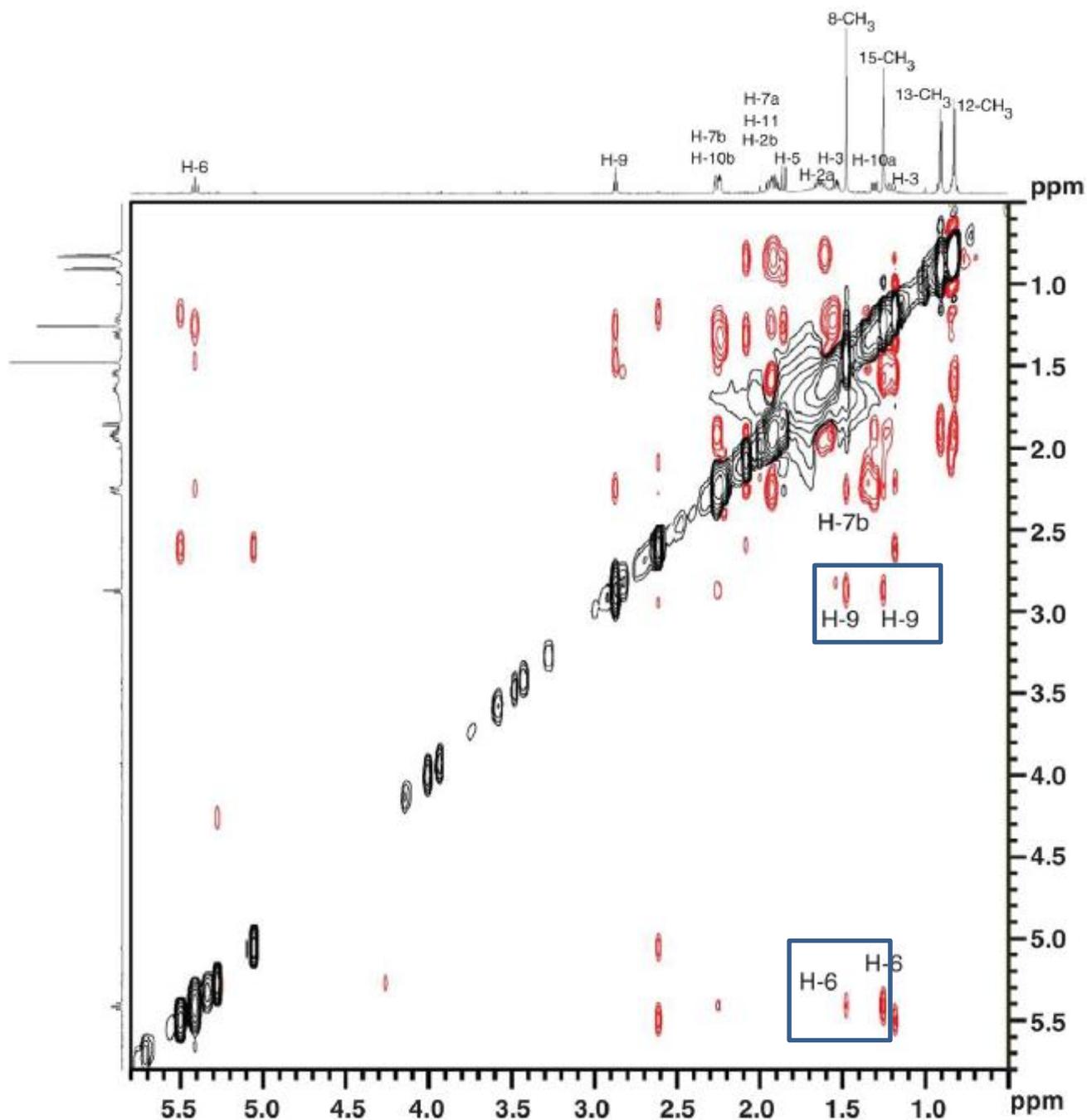
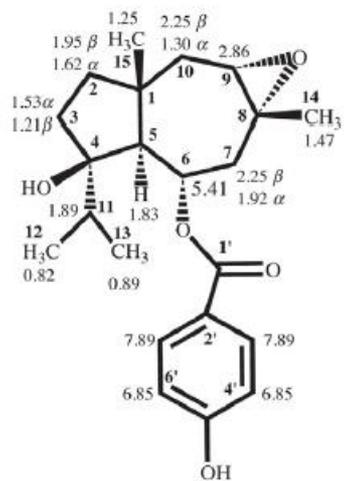
SISTEMA AX
OMONUCEARE
non accoppiato
scalarmente ma
A e X vicini nello spazio



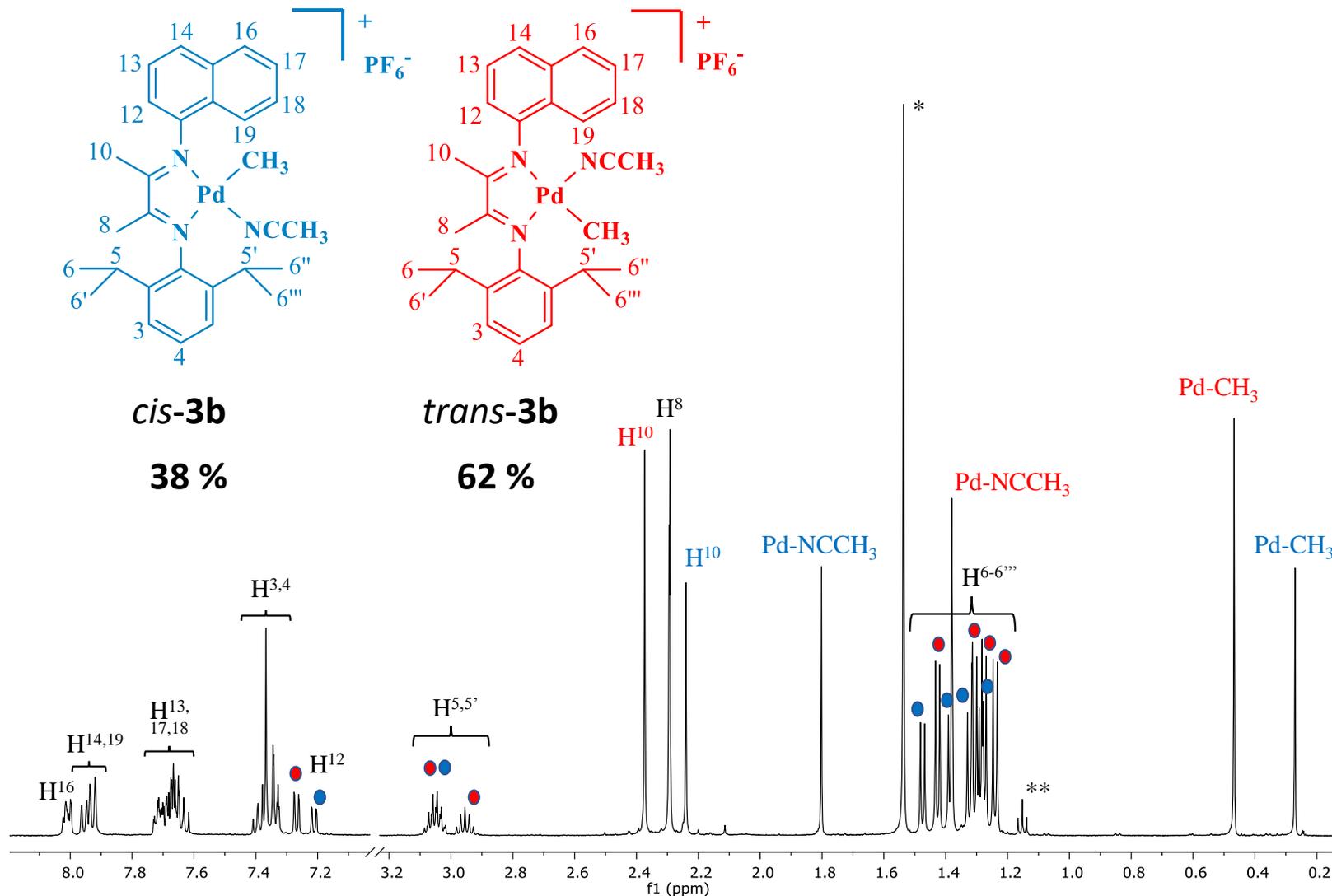
NOESY-2D

Nelle molecole piccole in liquidi non viscosi i picchi correlati attraverso NOE sono in antifase rispetto alla diagonale
Confrontare sempre con COSY



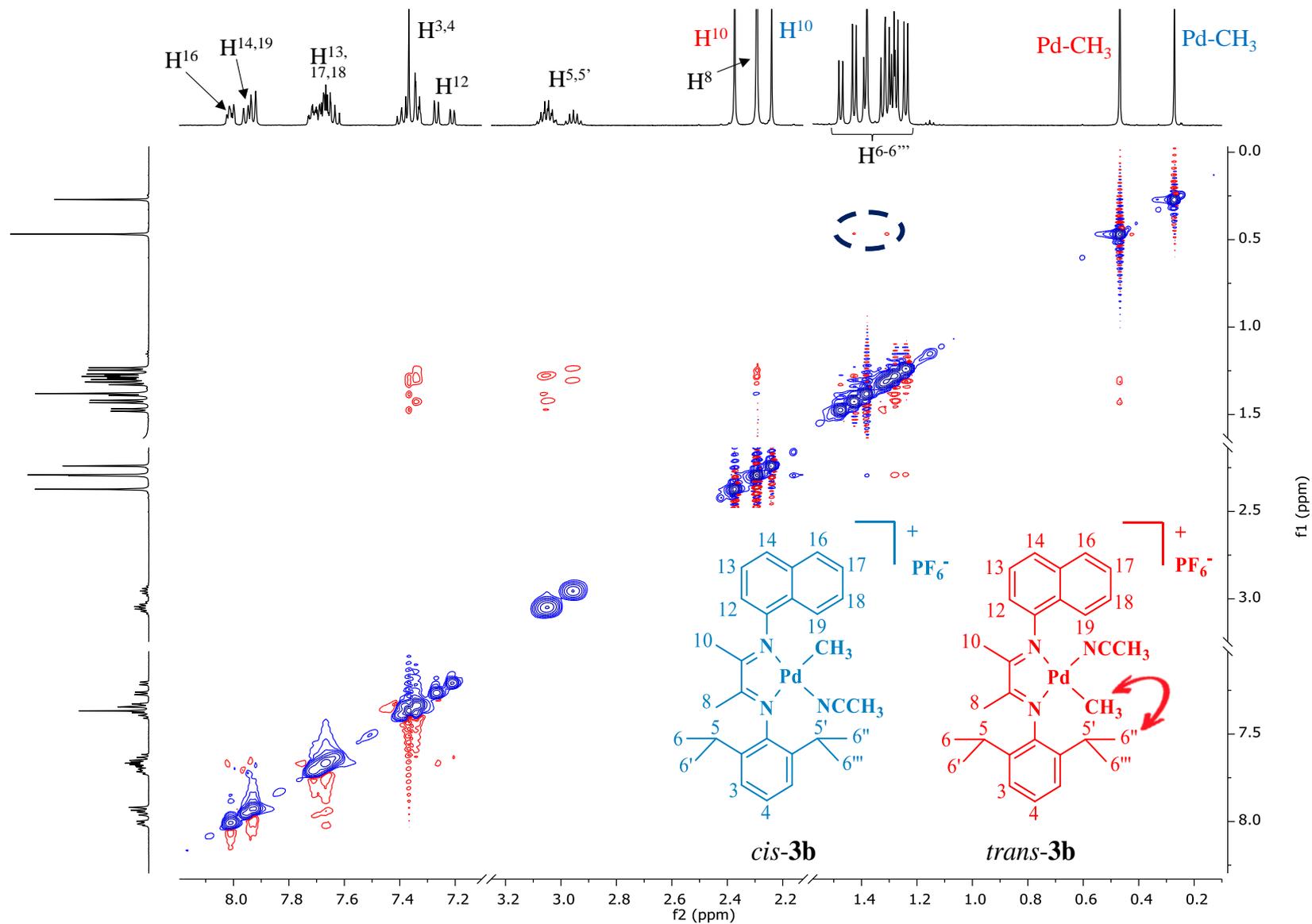


$^1\text{H-NMR}$ spectrum (CD_2Cl_2 , 298 K) of **3b**



*water, **diethyl ether.

$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY spectrum (CD_2Cl_2 , 298 K) of **3b**



DYNAMIC NMR

**PROCESSI DI
SCAMBIO**

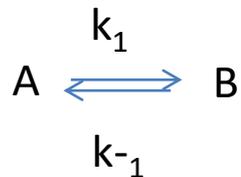
PROCESSI DI SCAMBIO

Due molecole interconvertono

oppure

Un nucleo scambia posizione fra due aventi diversa schermatura

1. SCAMBIO CHIMICO
2. ROTAZIONI IMPEDITE
3. TAUTOMERIA

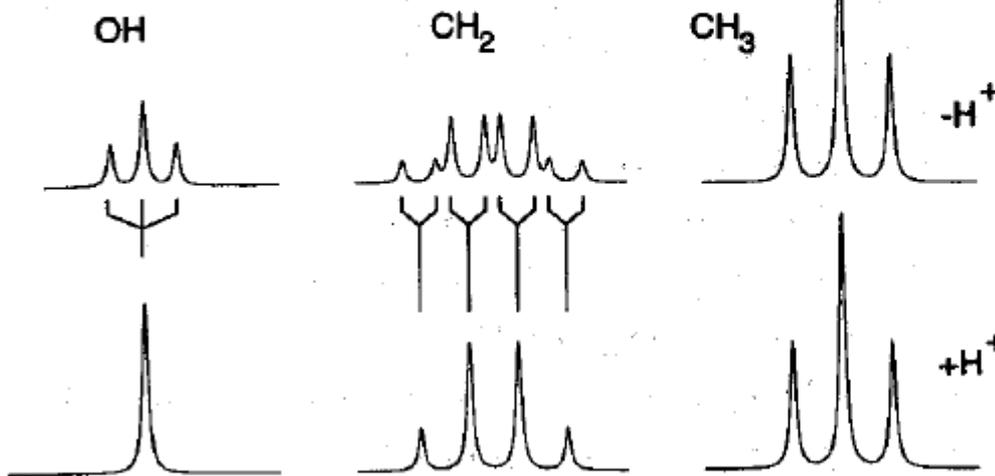
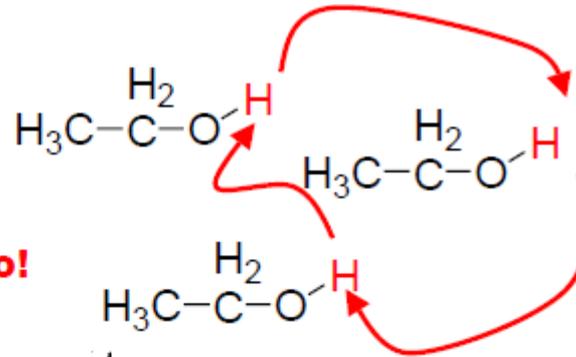


Come questo influenza lo spettro NMR?

a) scambio chimico

Intermolecolare

ci sono conseguenze anche sulle costanti di accoppiamento!



scambio chimico lento (in assenza di tracce di acido)

In DMSO-d₆

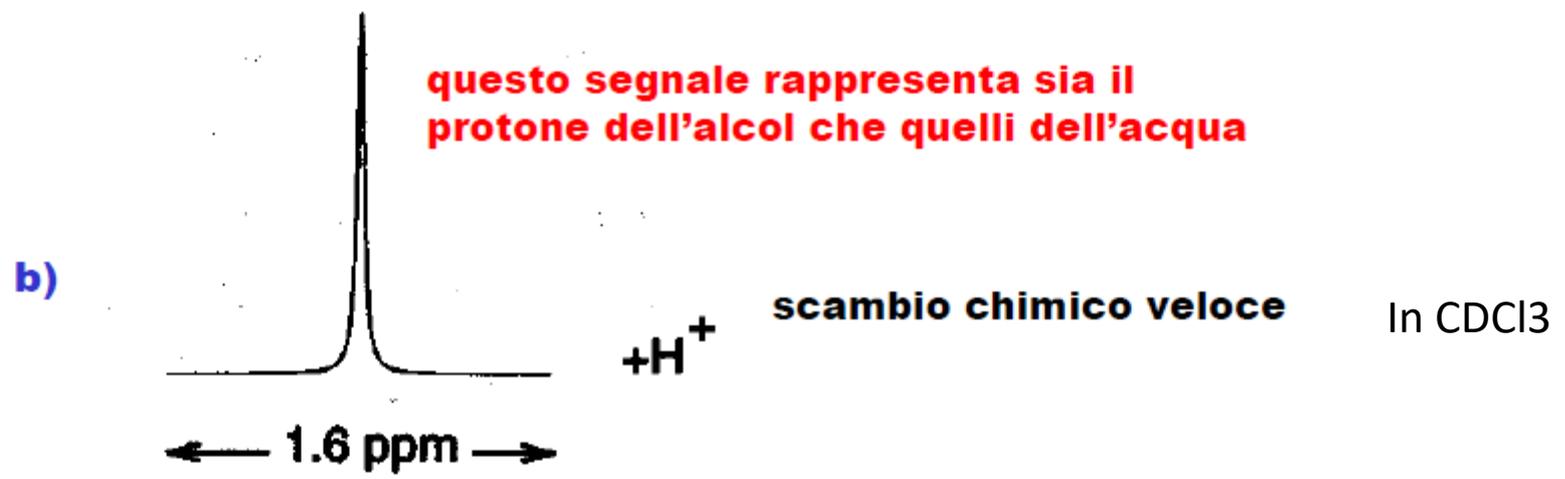
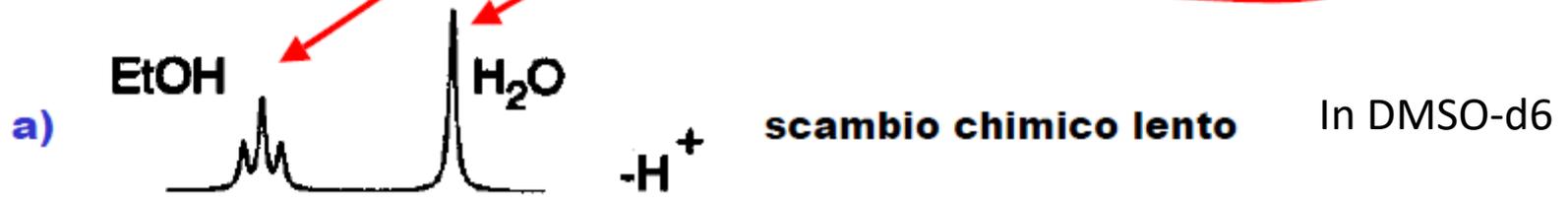
scambio chimico veloce (in presenza di tracce di acido)

In CDCl₃

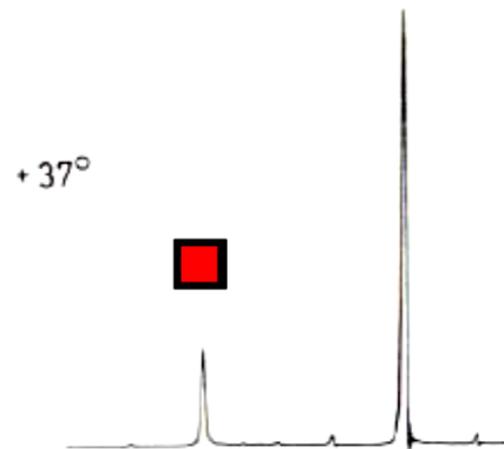
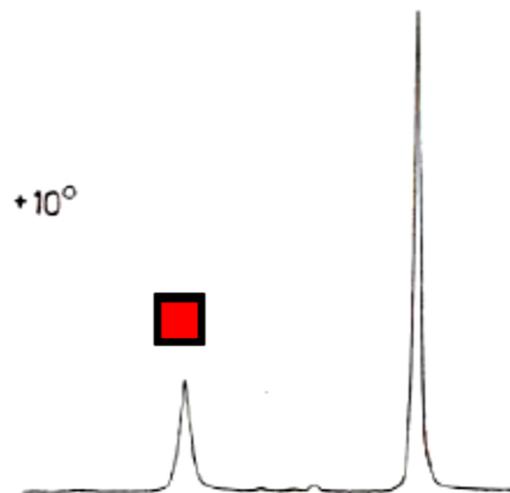
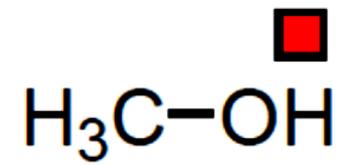
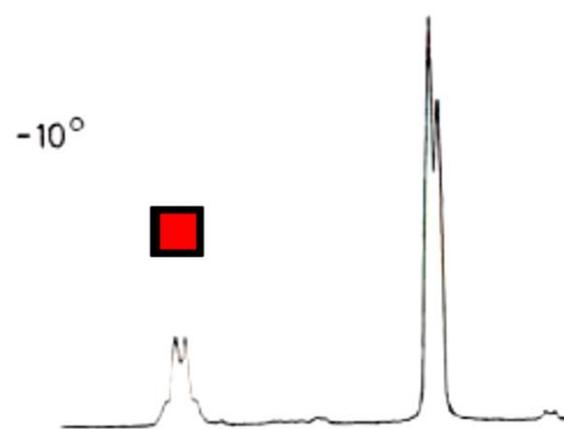
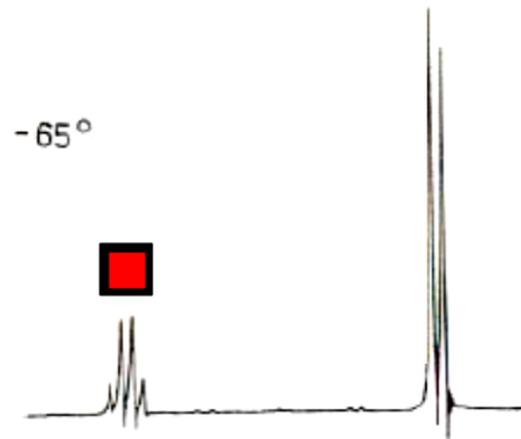
Intermolecolare

a) scambio chimico

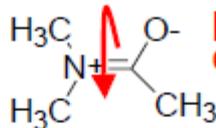
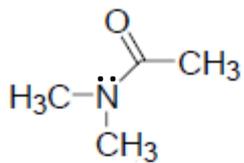
miscela di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e H_2O



La velocità di scambio dipende anche dalla temperatura

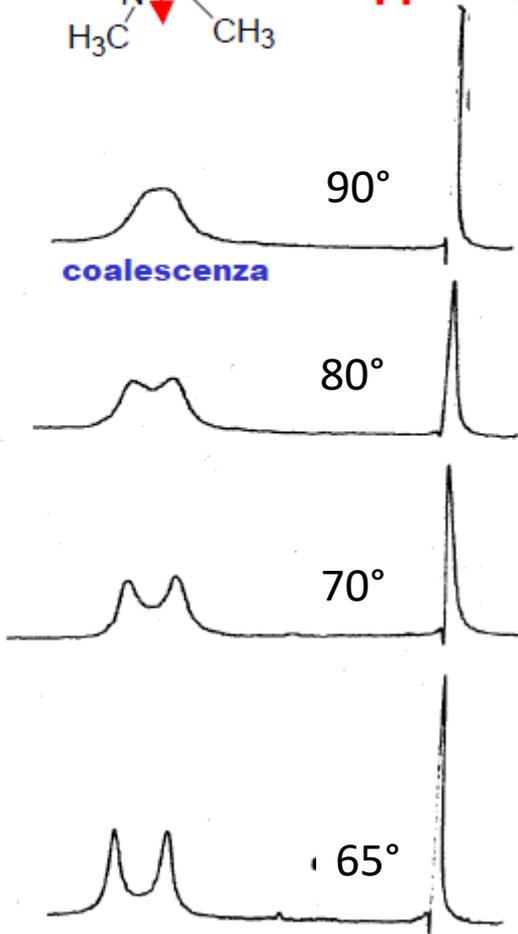
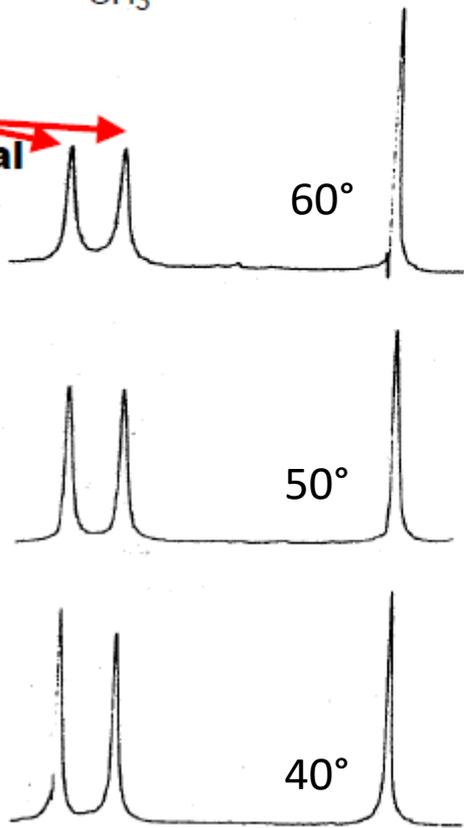


b) rotazioni impedito attorno a legami

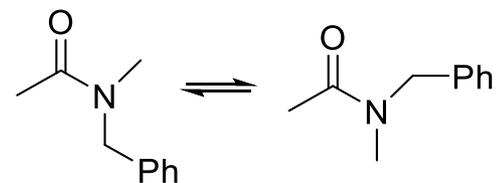
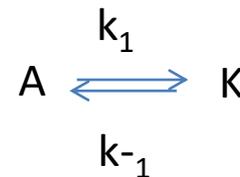


rotazione lenta:
parziale carattere
di doppio legame

i due metili
hanno chemical
shift diverso

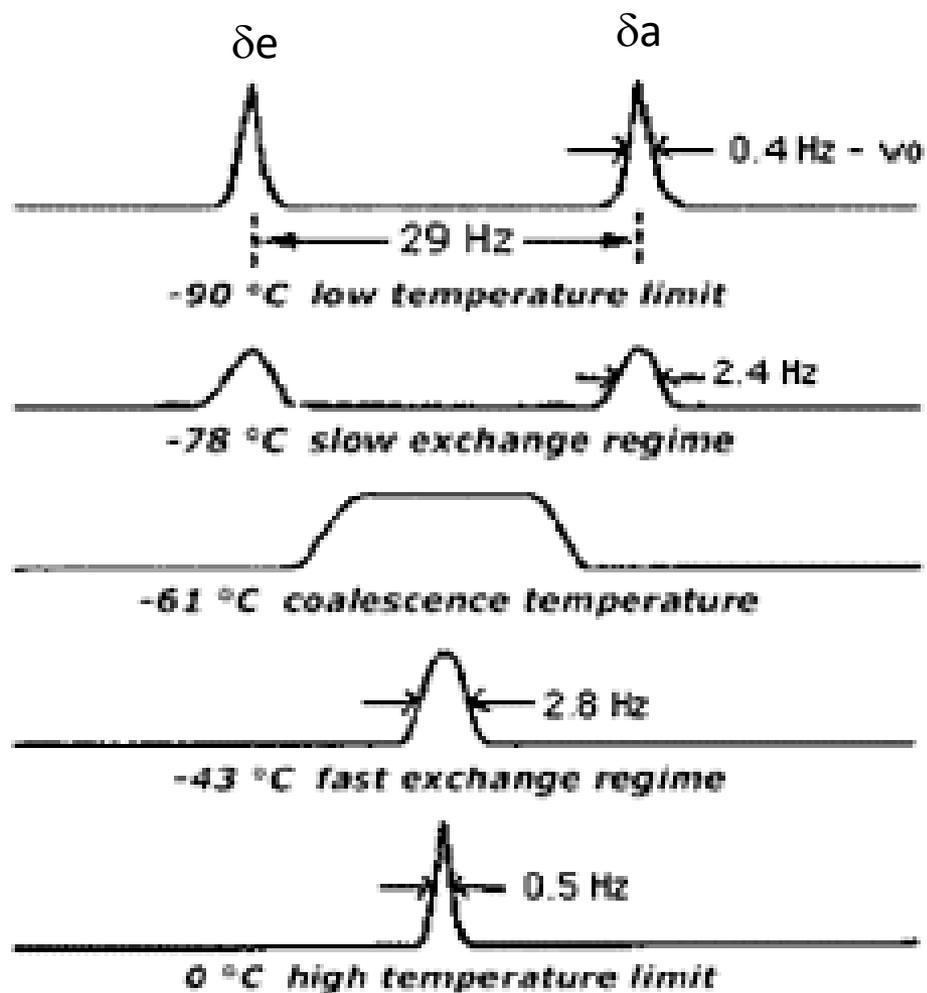
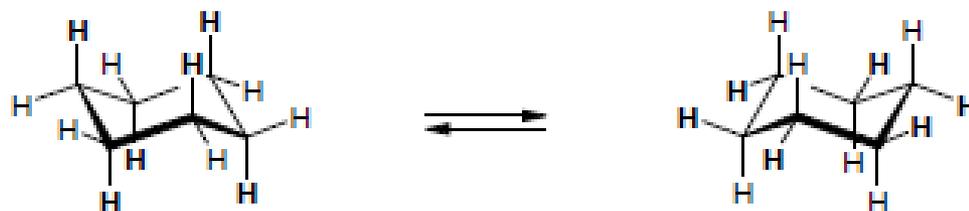


Intramolecolare

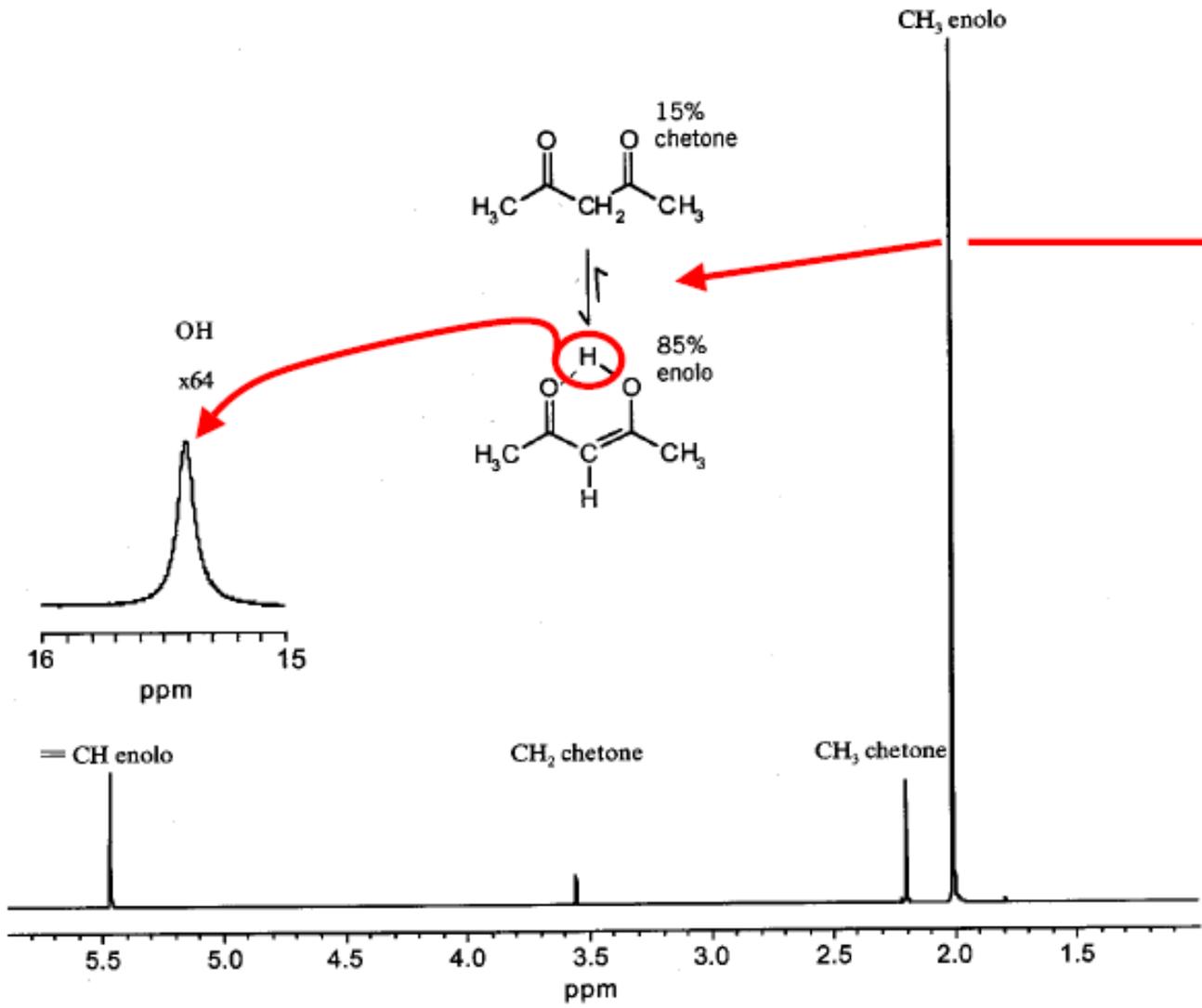


Alla coalescenza: $\nu = \frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B)$

Oppure $\nu = x_1\nu_A + x_2\nu_B$ se la composizione della miscela dei due conformeri non è 1:1
(Es: N-Me-N'-Bz-acetammide)



c) tautomerie



la conversione dell'uno nell'altro è lenta nella scala dei tempi dell'NMR

Intermolecolare

Relazione fra T_c (Temperatura di coalescenza) e k_c

Considerando nuovamente il caso della DMF:

$T_c = 80^\circ\text{C}$ (Temperatura di coalescenza)

Temperatura a cui i due segnali non sono più risolti

k_c costante di velocità alla T_c

A questa temperatura si ha che:

$$k_c = \frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}} = 2.22 \Delta\nu$$

$\Delta\nu$ separazione in Hz fra i due segnali in assenza di scambio; si misura a temperature molto più basse rispetto alla coalescenza.

E' una relazione che vale se il processo di scambio è del primo ordine

Se i singoletti hanno uguale intensità

Se i nuclei che scambiano non sono accoppiati altrimenti: $k_c = [2.22(\Delta\nu^2 + 6^2J_{AB})]^{1/2}$

$\Delta\nu$ dipende da B_0 , quindi k_c è più grande a valori di campo più elevati

la coalescenza avviene a T più alte con campi più intensi

E' più facile misurarla con spettrometri a campo basso (60MHz)

Relazione fra T_c (Temperatura di coalescenza) e ΔG^\ddagger

Energia libera di attivazione

$$\frac{\pi \Delta v}{\sqrt{2}} = \frac{RT_c}{N h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi N h \Delta v} = RT_c \ln \frac{T_c k}{k_c}$$

h costante di Planck
 N n. di Avogadro

Barriera di interconversione

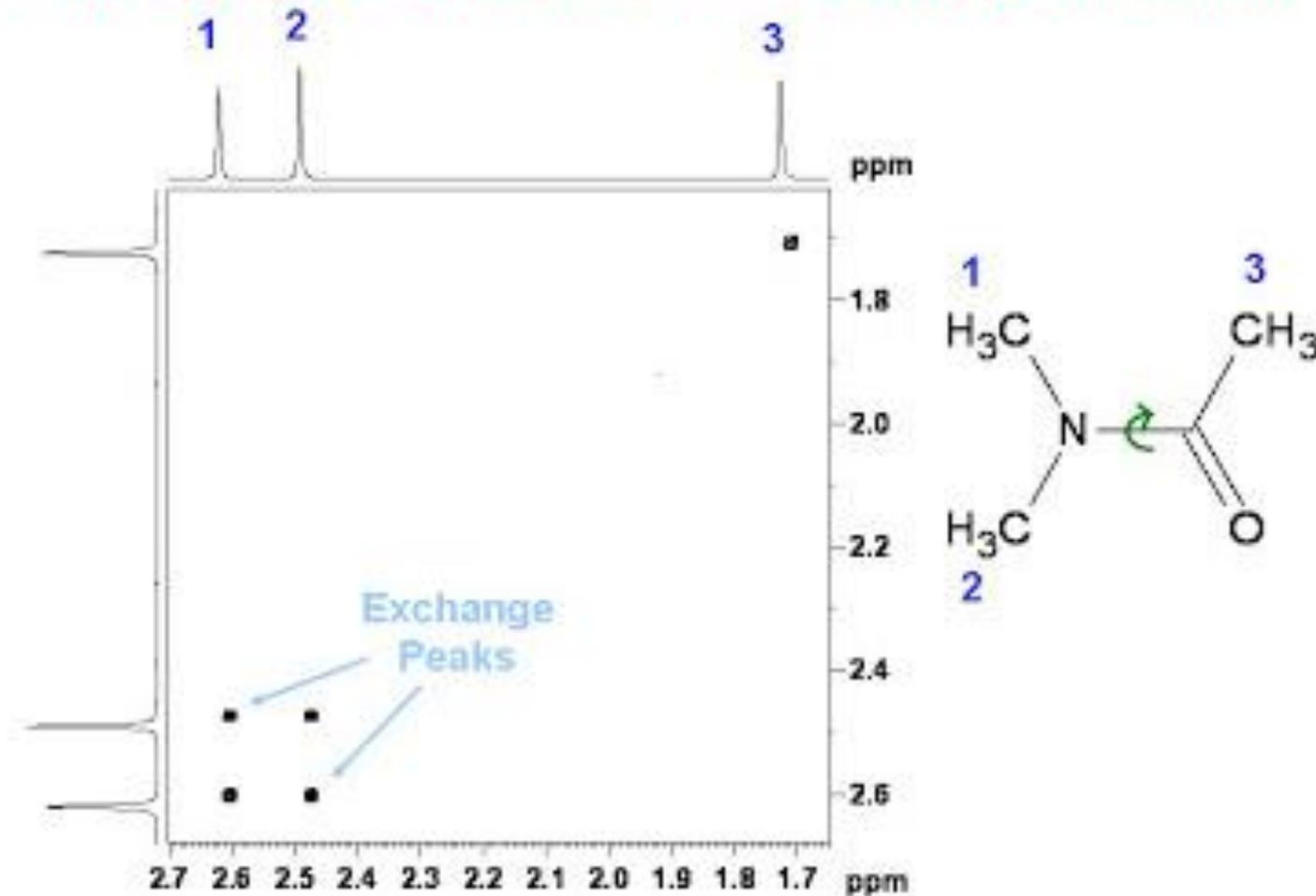
$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{\pi \Delta v} = 1/k_c \quad \text{Tempo di vita del nucleo A alla temperatura di coalescenza}$$

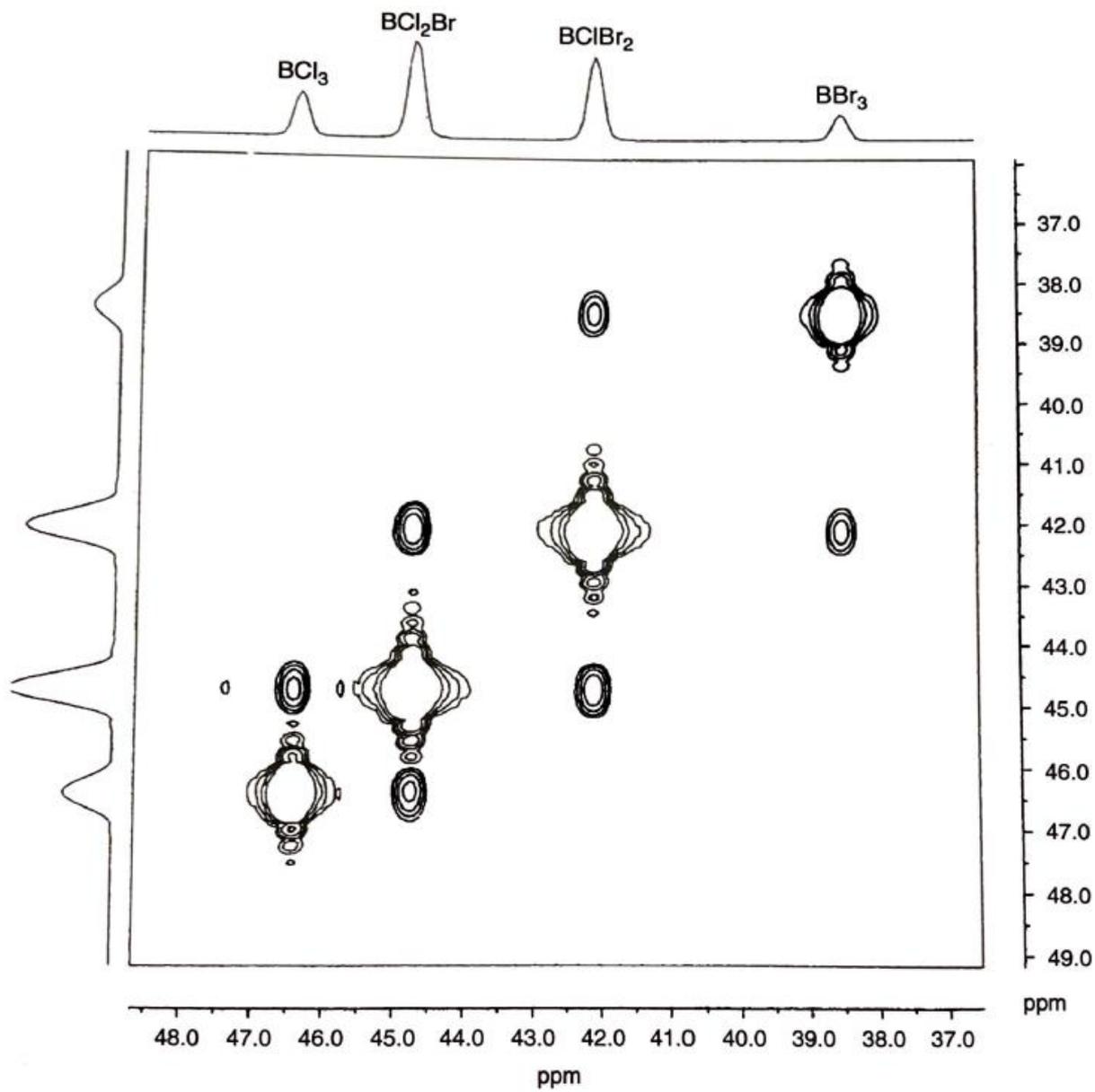
Si può determinare ΔG^\ddagger misurando Δv e T_c

(EXSY EXCHANGE SPECTROSCOPY)

Stesso esperimento del NOESY 2D ma la correlazione (il trasferimento di popolazione) avviene per scambio chimico o conformazionale

2D ^1H EXSY Spectrum of N,N-Dimethylacetamide

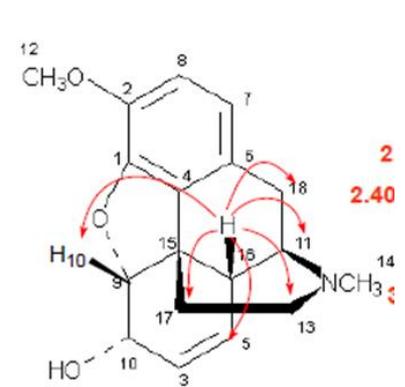




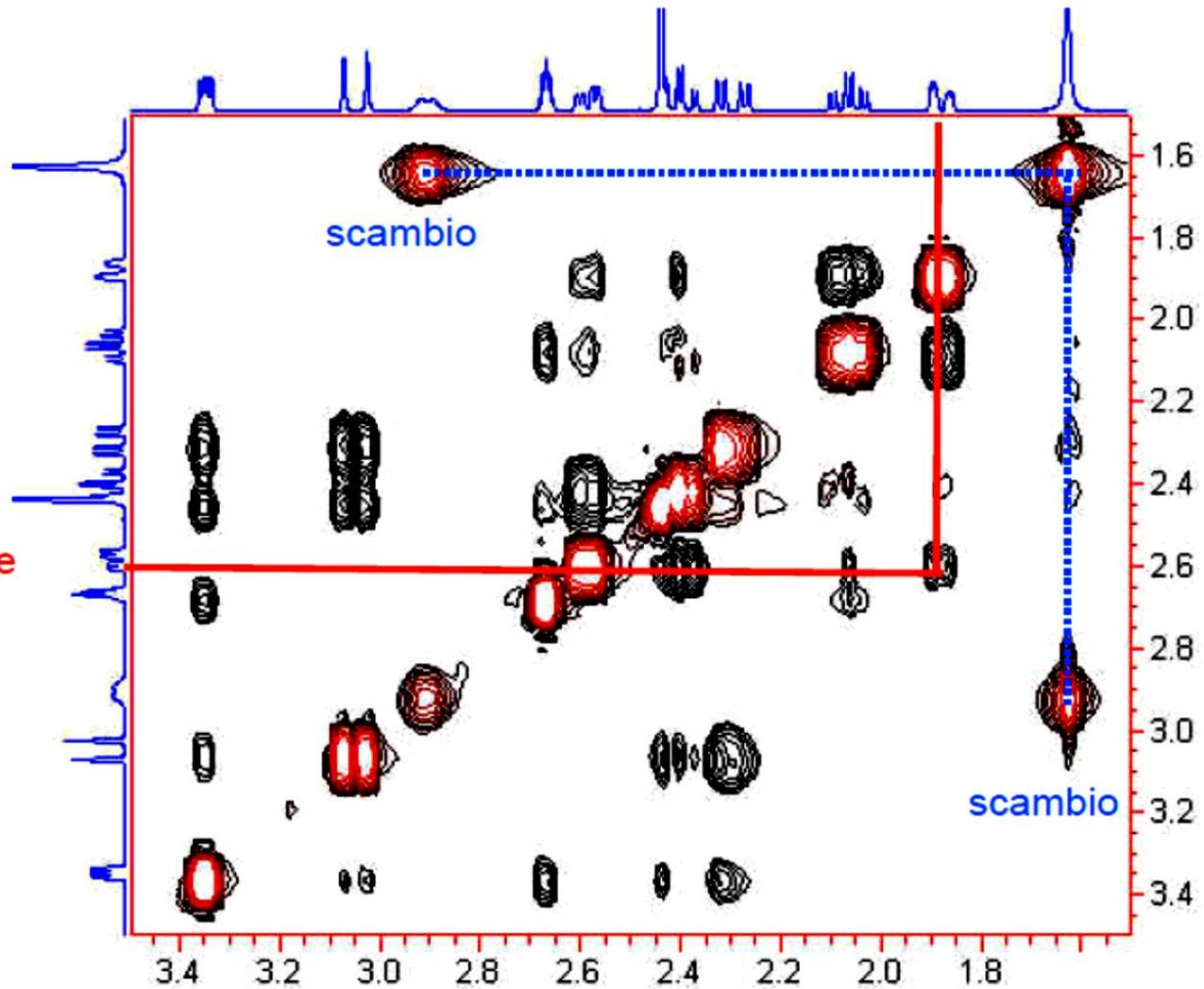
1:1 mixture of $\text{BCl}_3/\text{BBr}_3$
400K

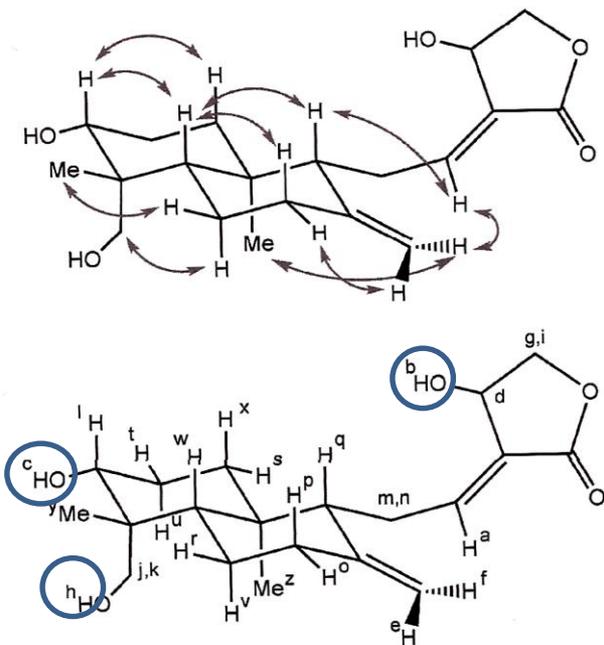
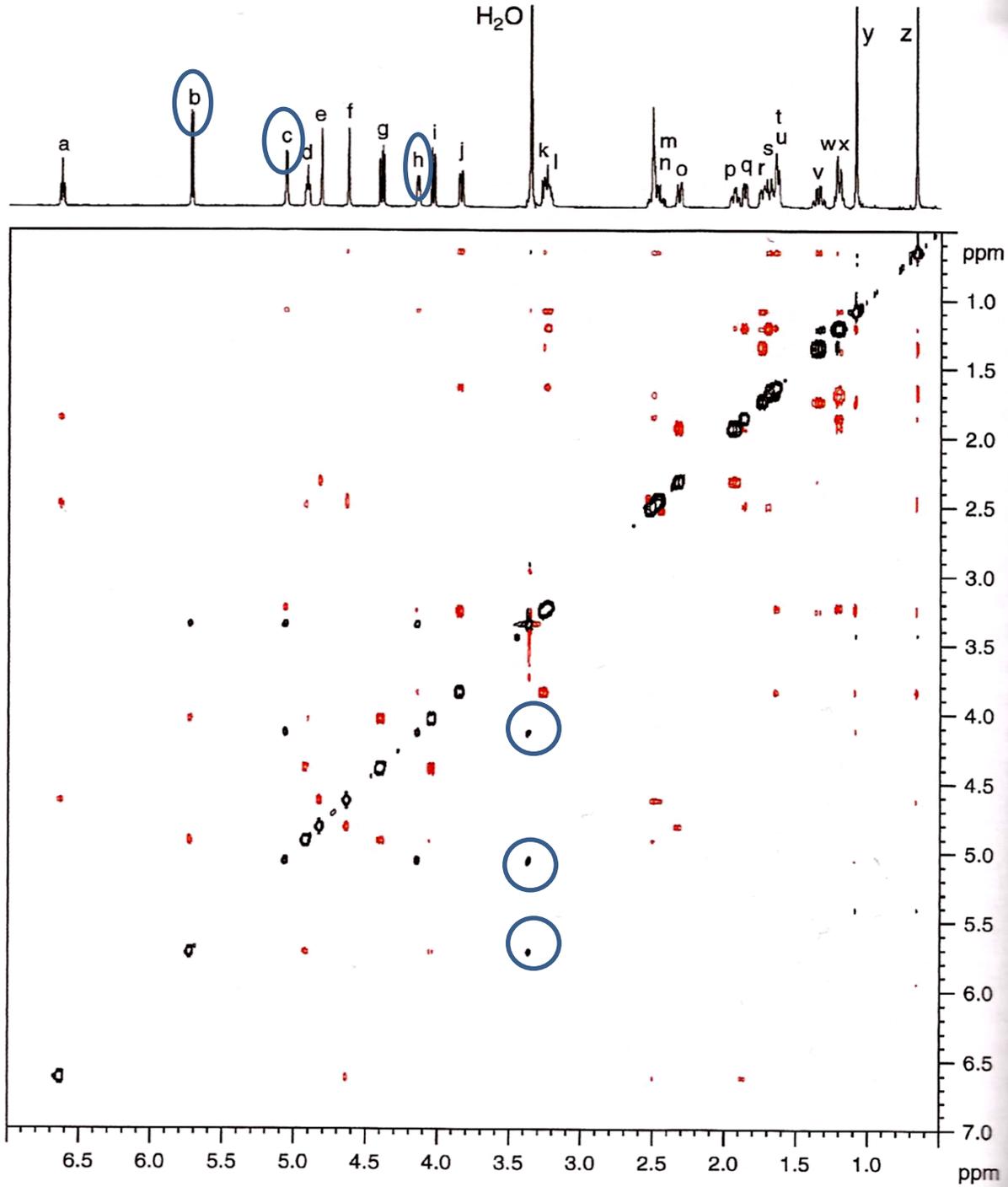
NOESY-2D

Scambio lento H₂O - OH



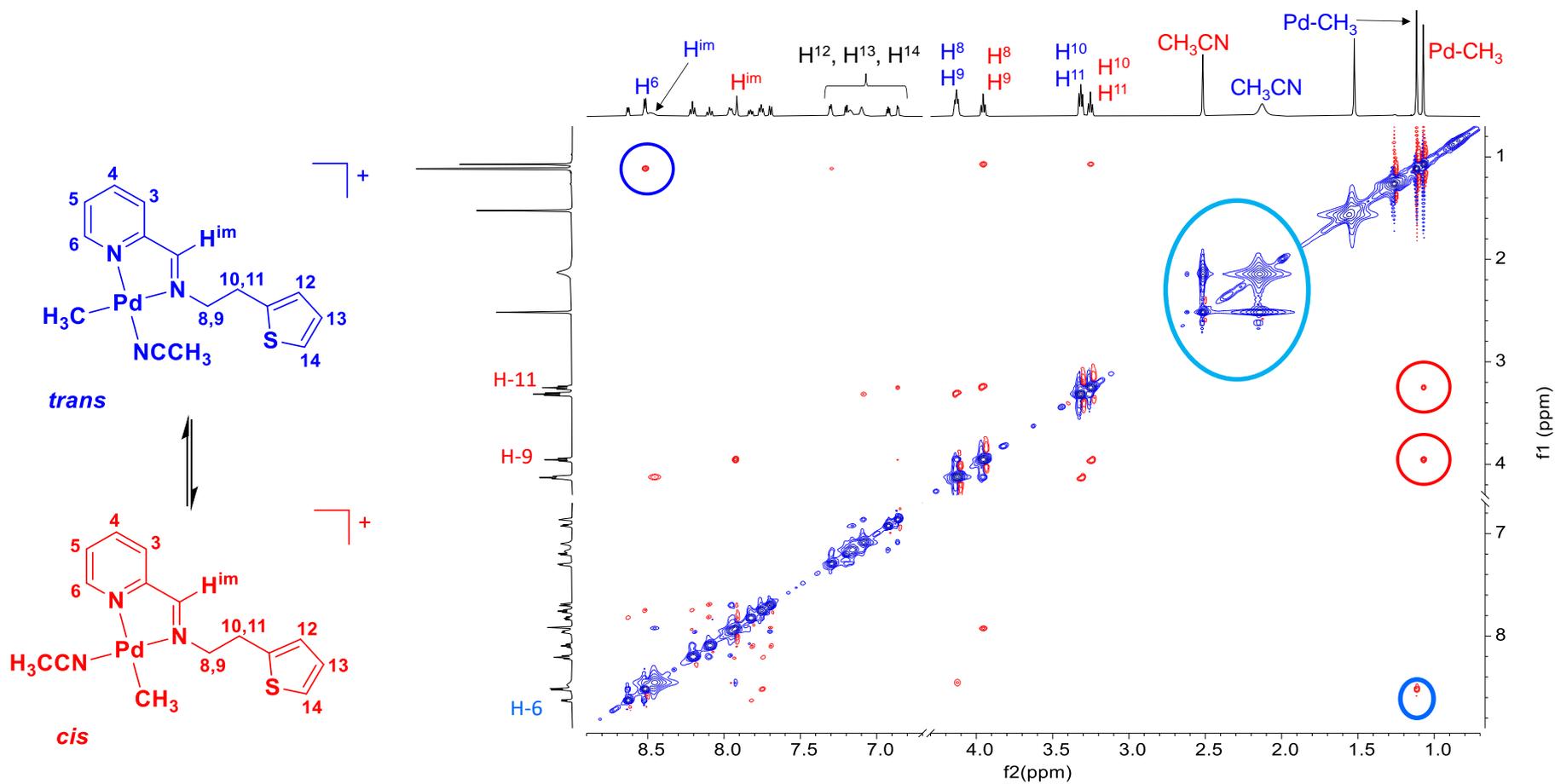
Correlazione
H₁₆ - H₁₇





Picchi di scambio OH_c/OH_h e
 fra OH e H_2O

SPETTRO ^1H , ^1H -NOESY (CD_2Cl_2 , 298 K) DI 1b



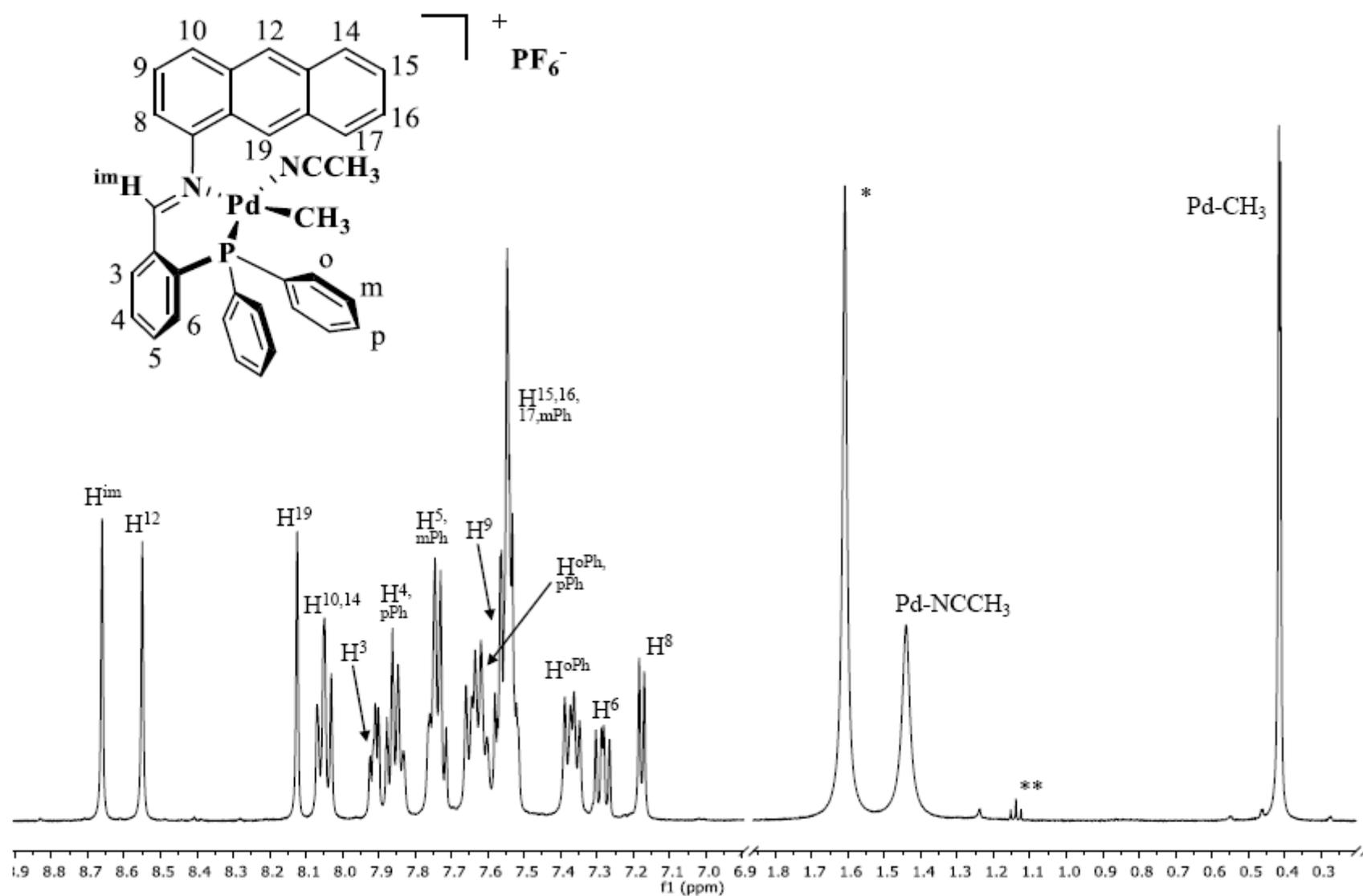


Figure 3.3.1. ¹H-NMR spectrum (CD₂Cl₂, 273 K) of **1b**; * H₂O, ** diethyl ether.

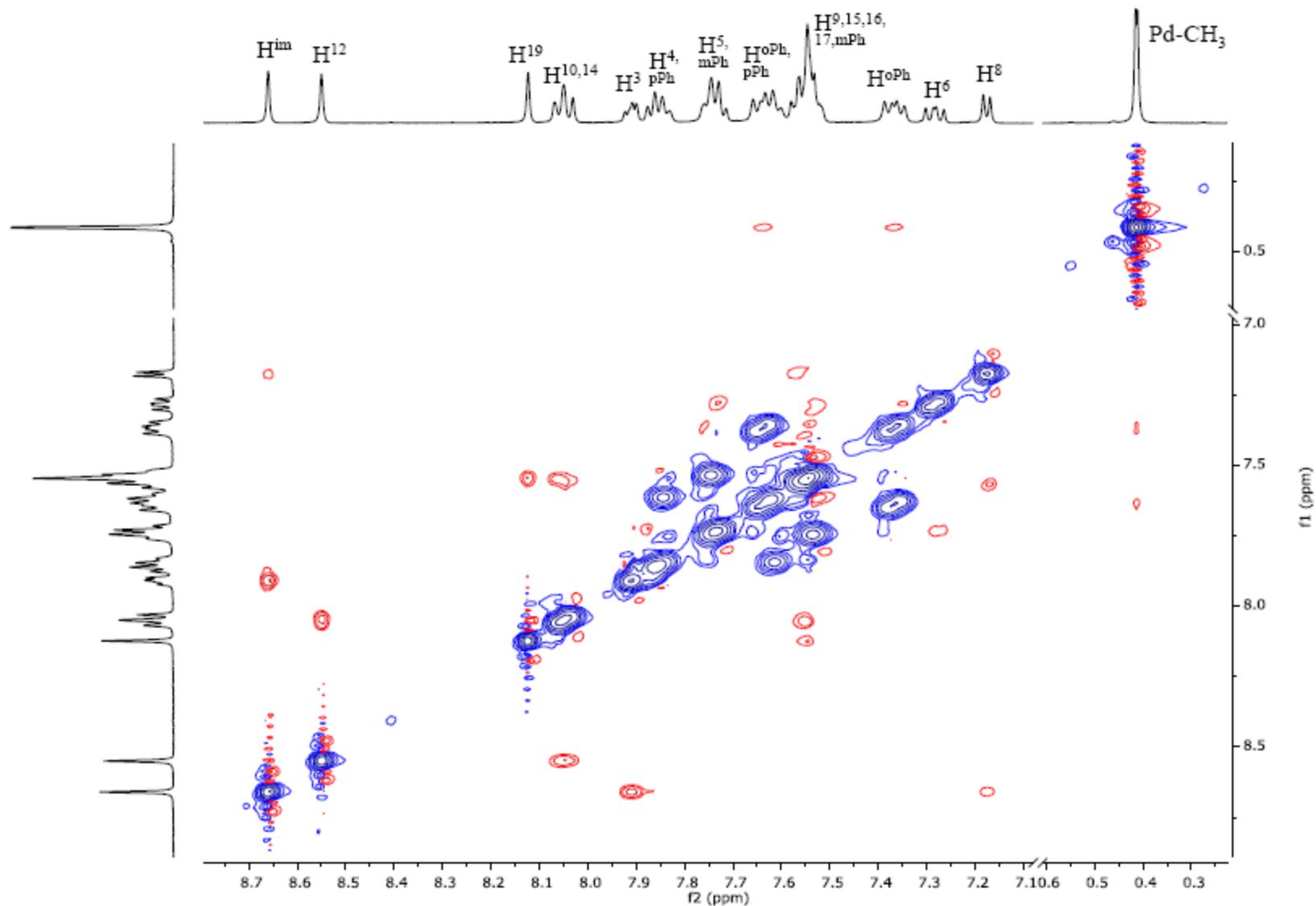


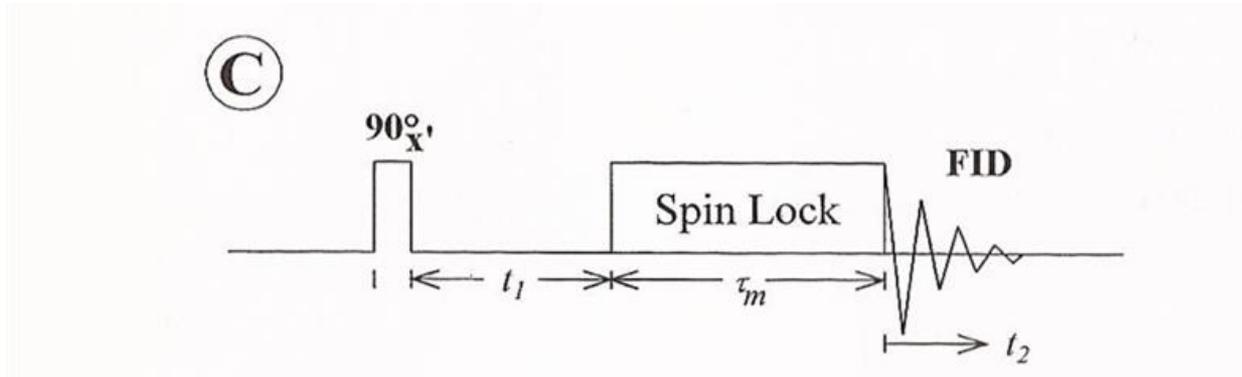
Figure 3.3.2. $^1H, ^1H$ -NOESY spectrum (CD_2Cl_2 , 273 K) of **1b**. Red cross peaks are due to NOE; blue cross peaks are due to exchange process.

NOESY-2D – ROESY 2D

NEL NOESY 2D: PER BASSI MW: PICCHI NOE HANNO FASE OPPOSTA ALLA DIAGONALE: PER MACROMOLECOLE (O IN LIQUIDI VISCOSI) I PICCHI DI CORRELAZIONE HANNO LA STESSA FASE DEI PICCHI DIAGONALI

PER MOLECOLE DI DIMENSIONI INTERMEDIE (1000 -3000 Da) NOE=0

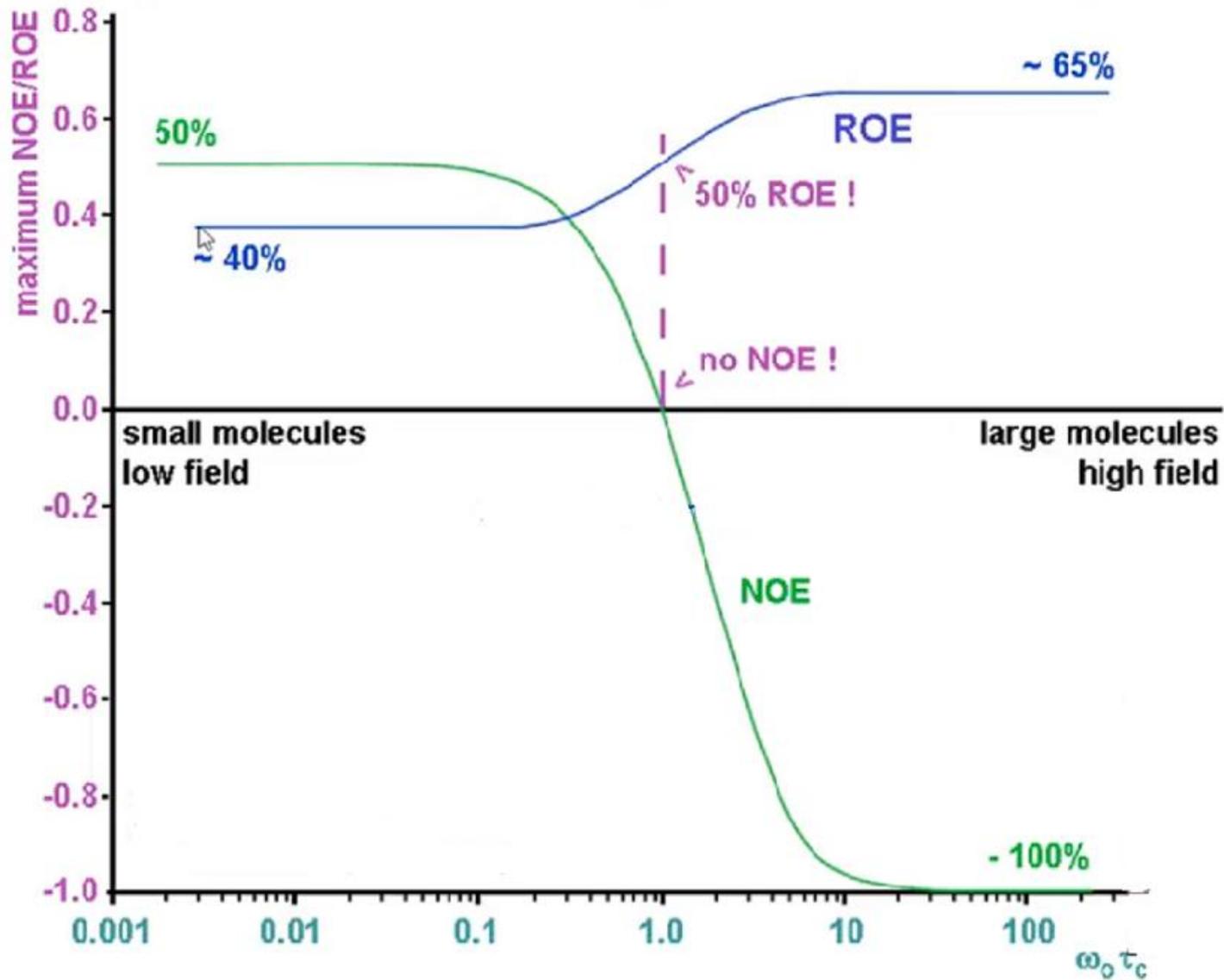
Si usa la sequenza ROESY – 2D



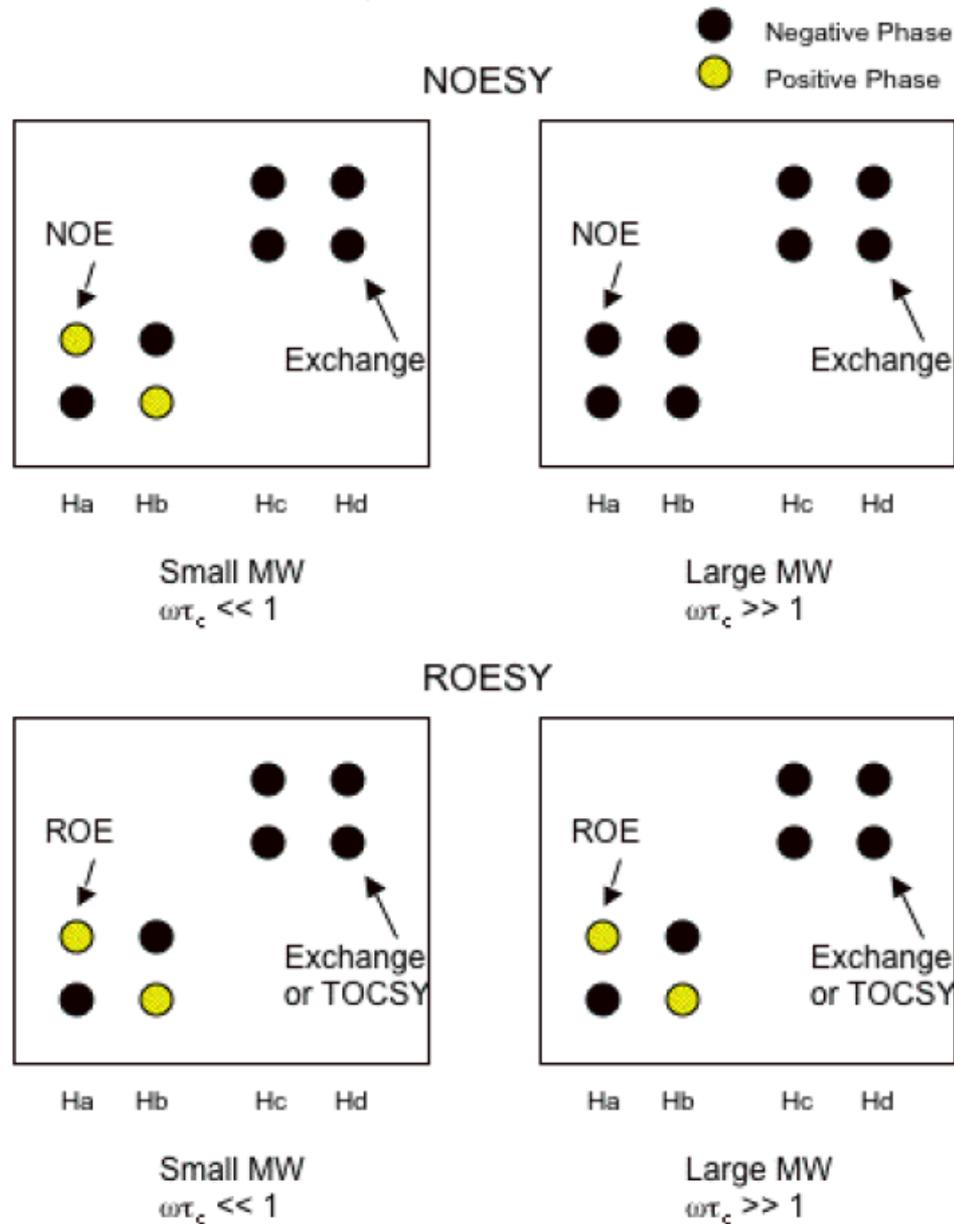
L'IMPULSO SPIN LOCK DEVE ESSERE FORTE PER CONTENERE TUTTE LE FREQUENZE E DI UNA FASE DIFFERENTE DI 90° RISPETTO AL PRIMO IMPULSO (QUINDI SU y) PER BLOCCARE LA MAGNETIZZAZIONE SU QUESTO ASSE (VEDI TOCSY)

SCAMBIO DI ENERGIA AVVIENE FRA MAGNETIZZAZIONI TRASVERSALI E NON LONGITUDINALI FT(t_1, t_2) DA' LO SPETTRO ROESY CON CROSSPEAKS DI SEGNO OPPOSTO RISPETTO AI DIAGONALI INDIPENDENTEMENTE DA PM

NOESY vs ROESY



NOESY VS ROESY - FASE RELATIVA DEI SEGNALI



INADEQUATE

Accoppiamenti ^{13}C - ^{13}C , sistemi AX o AB

1D $90^\circ\text{x} - \tau - 180^\circ\text{y} - \tau - 90^\circ\text{x} - \Delta - 90^\circ\text{x} - \text{FID}$

2D $90^\circ\text{x} - \tau - 180^\circ\text{y} - \tau - 90^\circ\text{x} - t_1 - 90^\circ\text{x} - \text{FID}$

Contemporaneamente si può applicare BBD su ^1H per evitare accoppiamenti eteronucleari

La sequenza $90^\circ - \tau - 90^\circ$ (a parte l'impulso rifocalizzante) crea coerenza doppio quantica
Non rappresentabile ma che costituisce un filtro doppio quantico (come in DQF-COSY) per
Eliminare le transizioni ^{12}C - ^{13}C

In t_1 evolve la magnetizzazione doppio quantica che viene riconvertita in SQ osservabile
dall'ultimo Impulso

INADEQUATE-2D

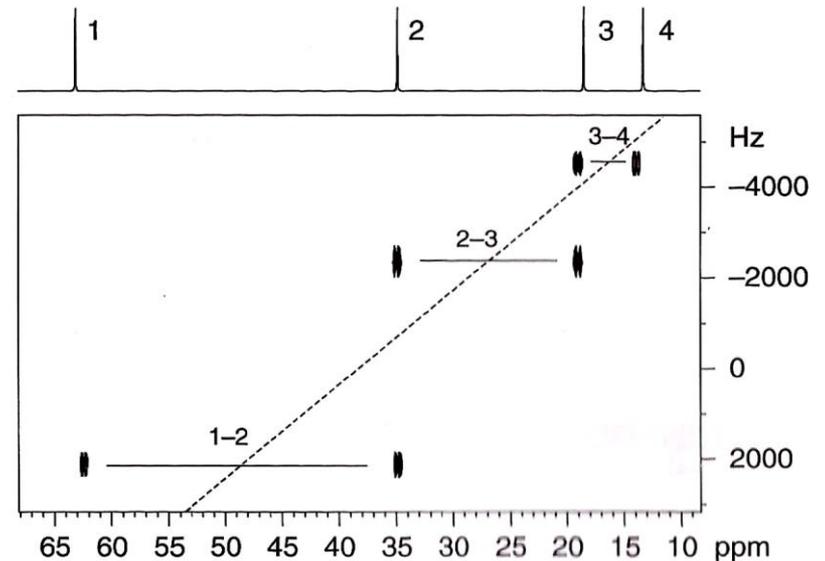
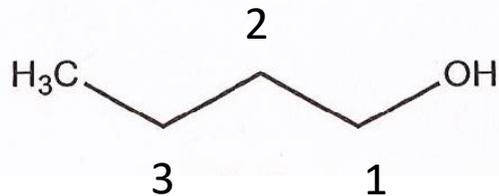
I segnali dei satelliti sono modulati durante t_1 dalla frequenza $\nu_{DQ} = \nu_A + \nu_X$

La $FT(t_1)$ dà uno spettro 2D in cui le coordinate lungo l'asse ν_1 corrispondono alle frequenze doppioquantiche

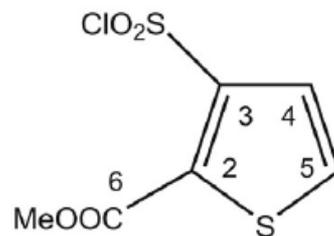
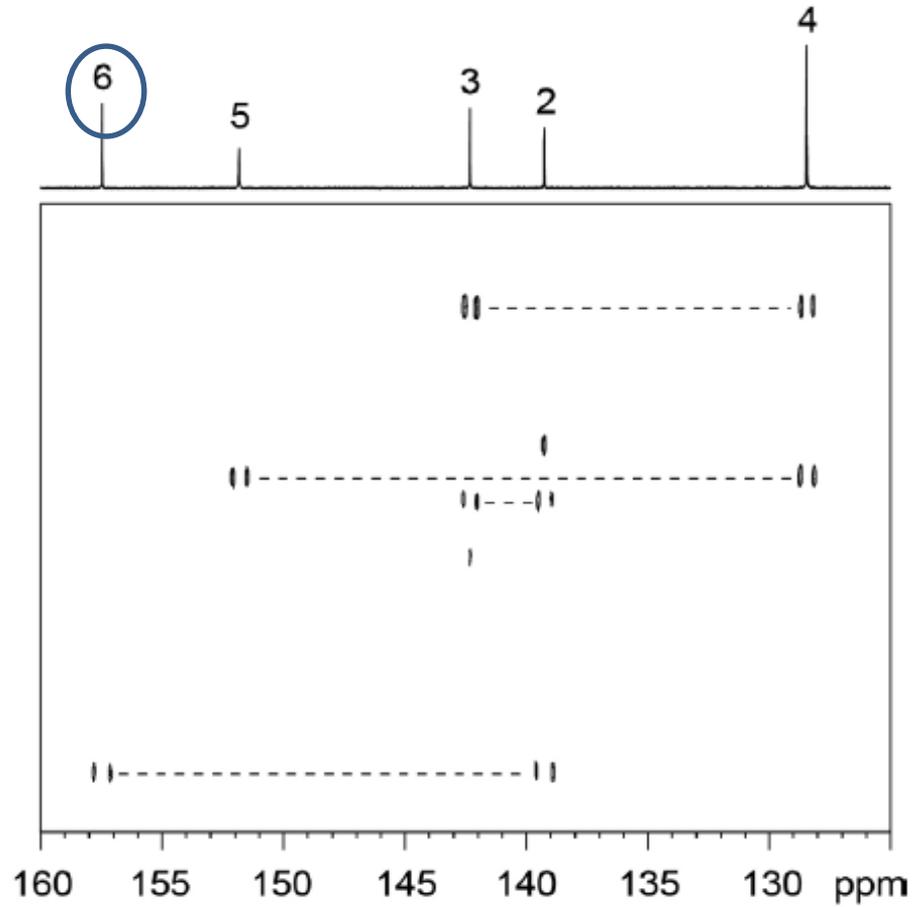
$\nu_{DQ} = \nu_A + \nu_X$ per ogni coppia ^{13}C - ^{13}C

Per ogni coppia ^{13}C - ^{13}C ottengo due doppietti

Spettro del butanolo



INADEQUATE-2D



INADEQUATE-2D

