

PULSE FIELD GRADIENT 2D-NMR SPECTROSCOPY

EFFETTO DEI GRADIENTI DI CAMPO SULLA MAGNETIZZAZIONE TRASVERSALE

Selezione segnali considerati interessanti sopprimendo segnali non utili:

-> Gradient-selected spectroscopy

Alternativa ai cicli di fase negli esperimenti tradizionali:

-> Gradient-accelerated spectroscopy

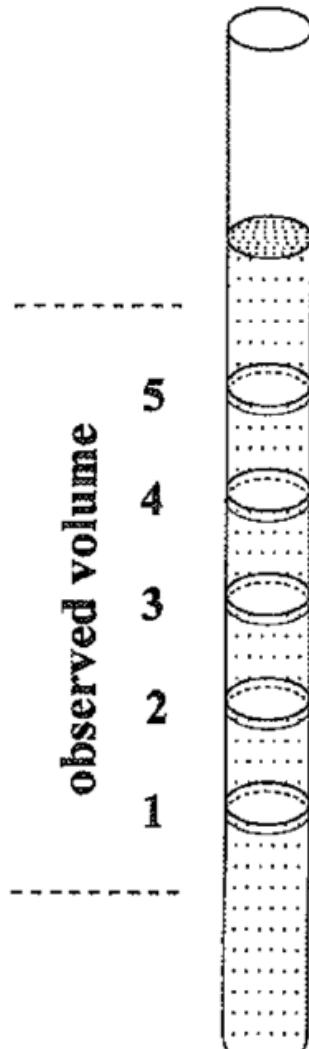
Cicli di fase: tecnica in cui una sequenza di impulsi viene ripetuta con la fase dell'impulso/degli impulsi variata di 90° ad ogni scan. I dati raccolti dopo ogni scan vengono combinati in modo da sommare quelli desiderati e cancellare quelli indesiderati.

Sono quindi procedure basate su difference-spectroscopy.

Nella spettroscopia NMR-2D senza gradienti richiedono 2^n scansioni per incremento in t_1 .

GRADIENTI DI CAMPO (PFG = Pulse Field Gradient)

$$v_n = \frac{\gamma}{2\pi} (B_0 + g_n)$$



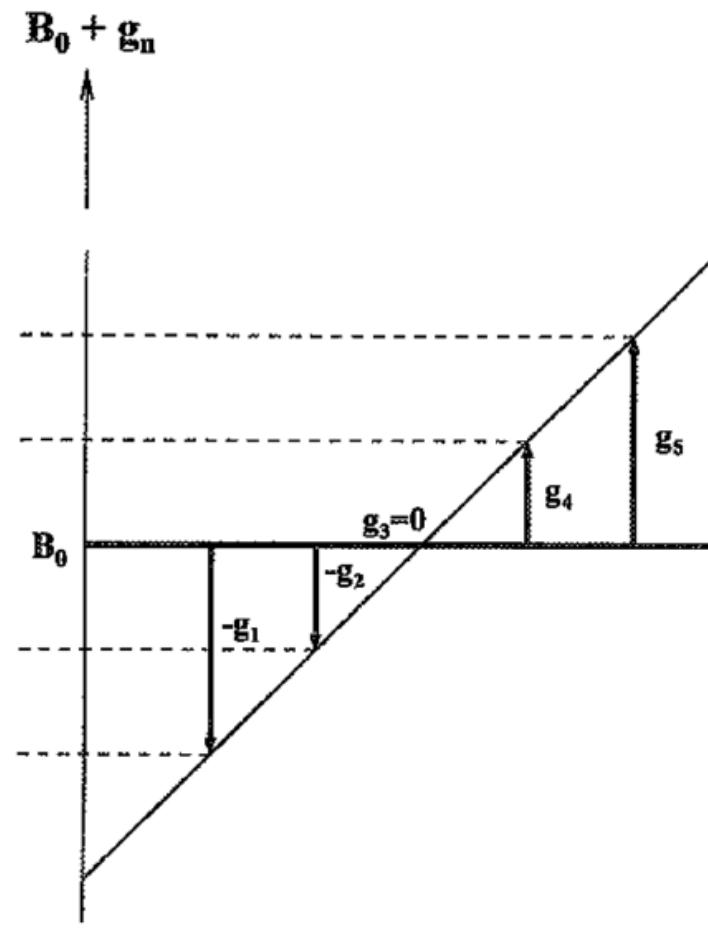
$$v_5 = v_0 + \frac{\gamma}{2\pi} g_5$$

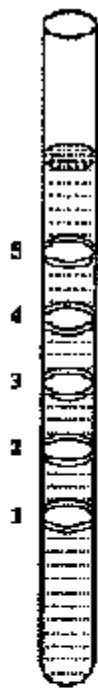
$$v_4 = v_0 + \frac{\gamma}{2\pi} g_4$$

$$v_3 = v_0$$

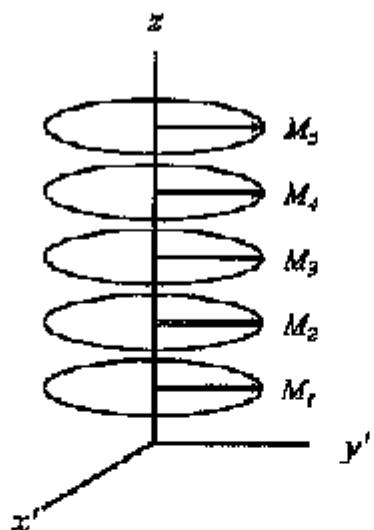
$$v_2 = v_0 - \frac{\gamma}{2\pi} g_2$$

$$v_1 = v_0 - \frac{\gamma}{2\pi} g_1$$

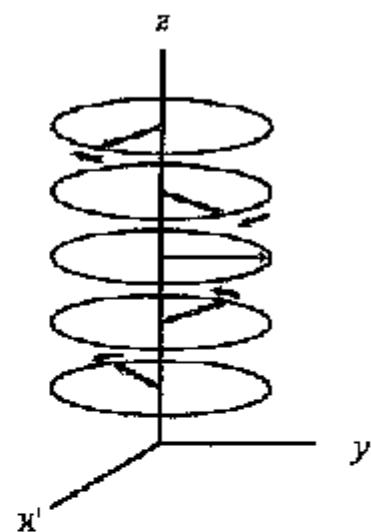




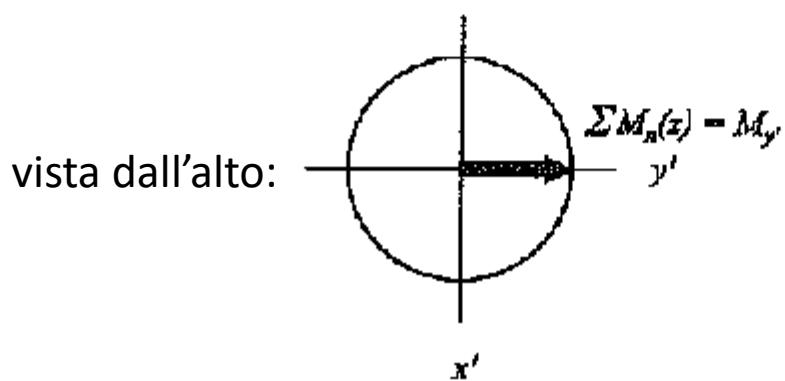
a



b

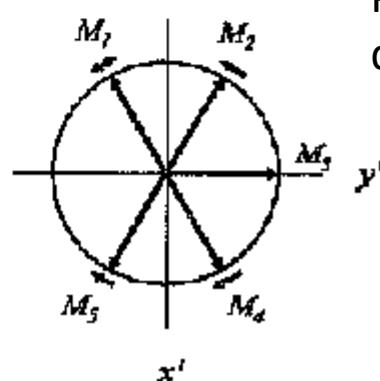


c



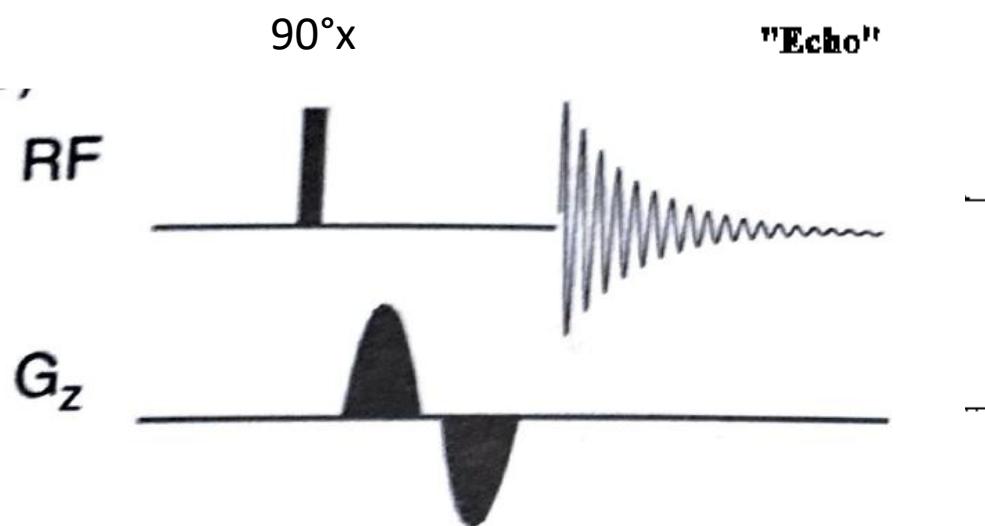
vista dall'alto:

d



Perdita
di magnetizzazione

A



B

a

$$\Theta = 0$$

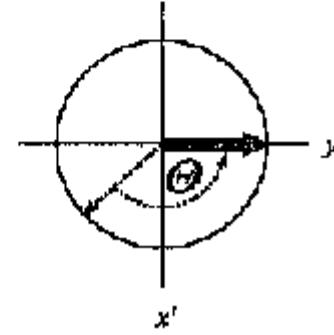
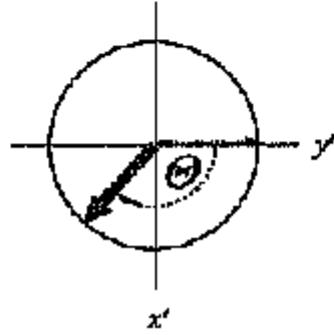
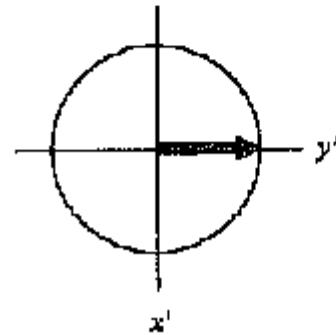
b

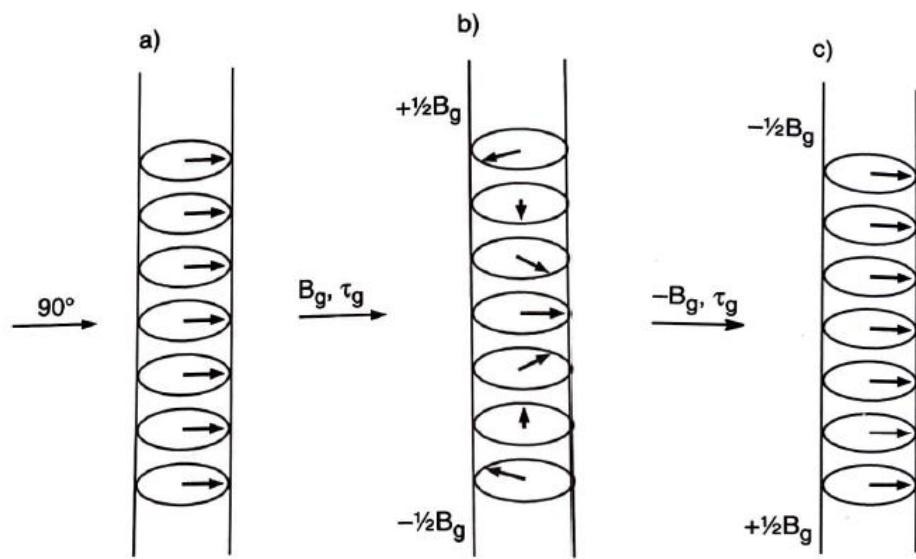
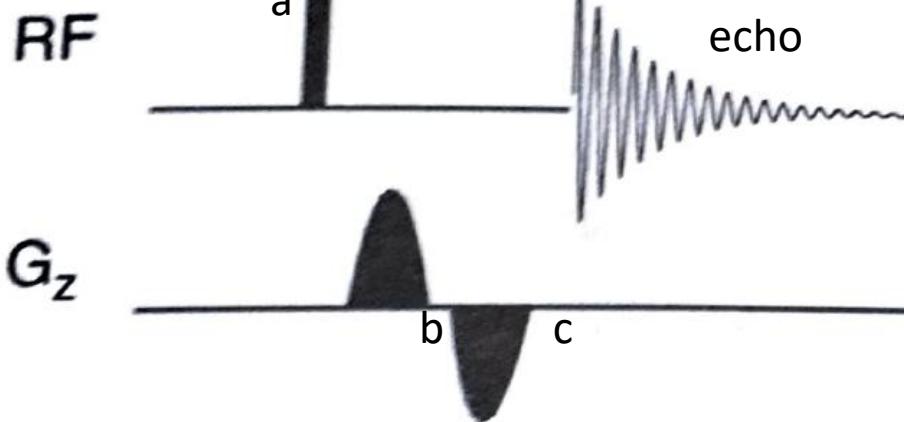
$$\Theta = 2\pi(v_n - v_0)\tau$$

c

$$\Theta = 2\pi(v_0 - v_n)\tau$$

Su uno strato:

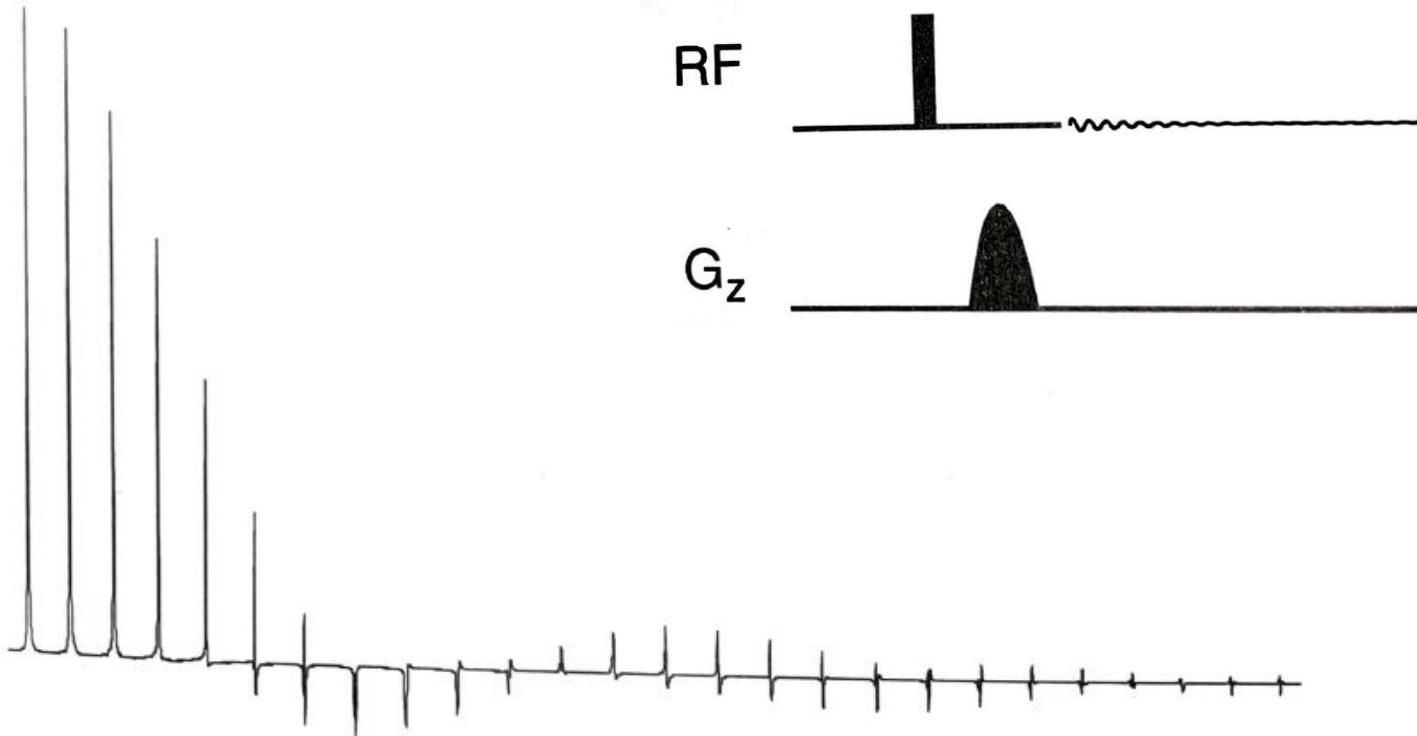




Defocused
(dephased)



Refocused
(rephased)



Distruzione di un segnale con l'applicazione di un PFG progressivamente più forte per ogni scan.

La rifocalizzazione dei segnali desiderati può essere resa selettiva

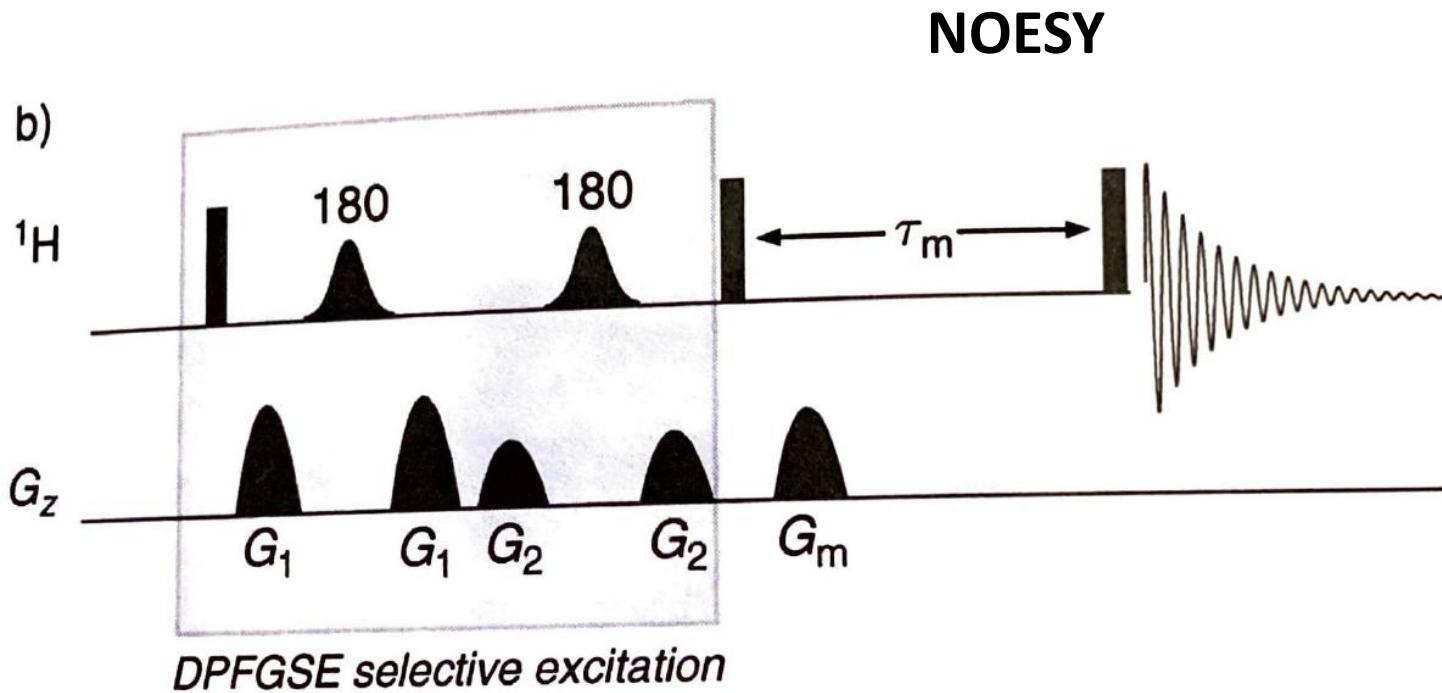
Esperimenti con i gradienti

gCOSY e DQF-COSY

gTOCSY

gHSQC or HMQC

gNOESY....



VANTAGGI

Qualità dello spettro: Per ogni scansione si rilevano solo i segnali desiderati.

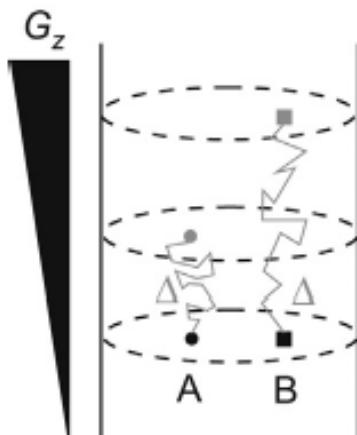
Si evitano addizioni/sottrazioni di spettri implicate nei cicli di fase che portano ad artefatti. Si riduce il noise

Velocità: Non c'è necessità di completare i cicli di fase, si può utilizzare qualsiasi numero di scansioni/incremento

Soppressione di segnali: Sono molto efficaci. Ad esempio soppressione di segnali di solventi, ma anche selezione di segnali in frammenti ^{13}C - ^{13}C (INADEQUATE)

Facilità di uso: Non servono calibrazioni precise come per gli rf pulses

DOSY (DIFFUSION ORDER SPECTROSCOPY)

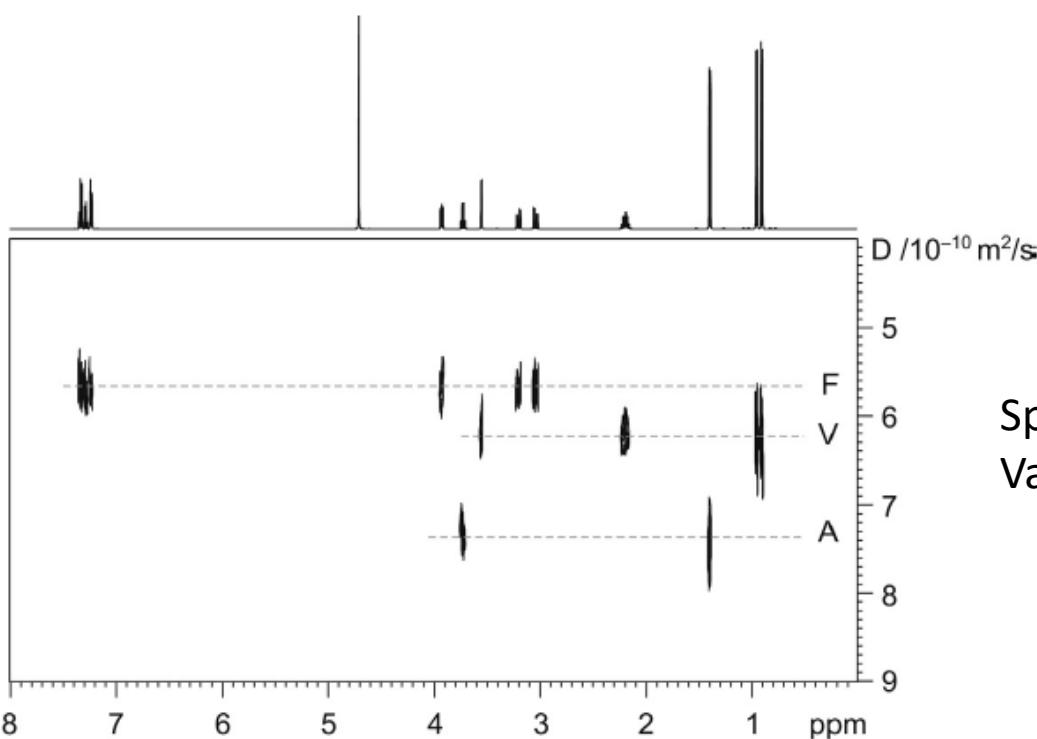


Vengono analizzate miscele di molecole diverse sulla base del loro coefficiente di diffusione. Richiede l'applicazione di gradienti di campo.

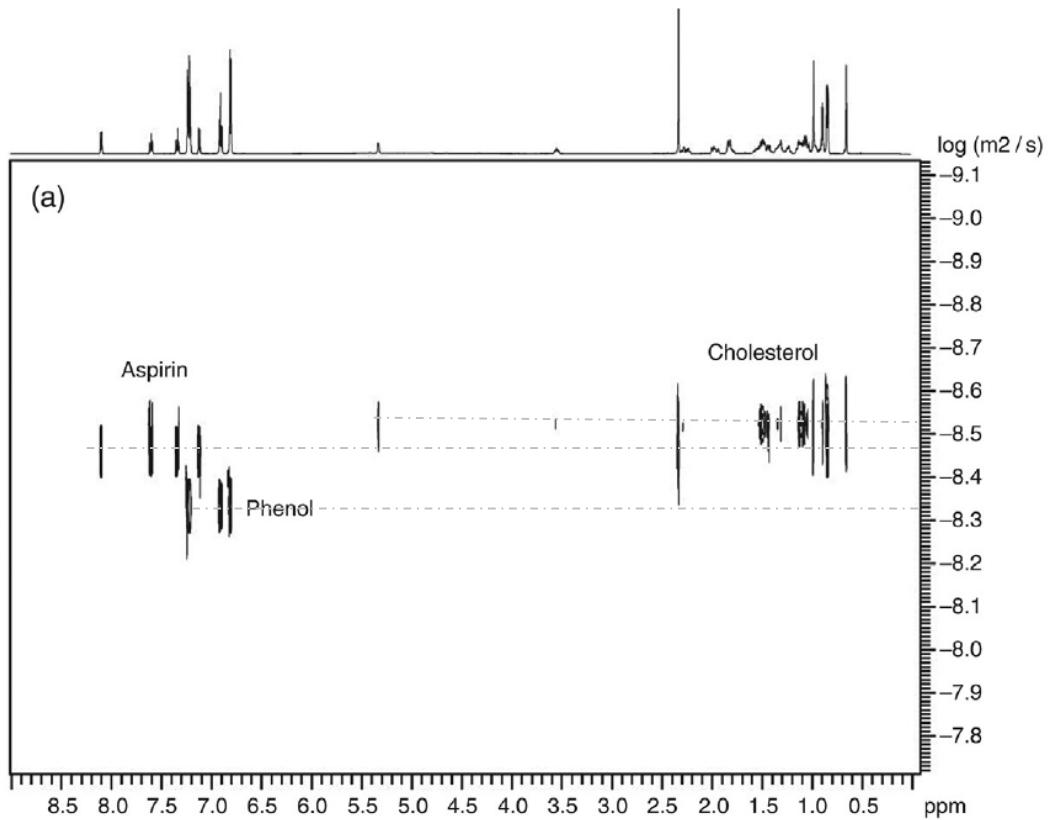
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_s} \quad \text{Coefficiente di diffusione}$$

η Viscosità

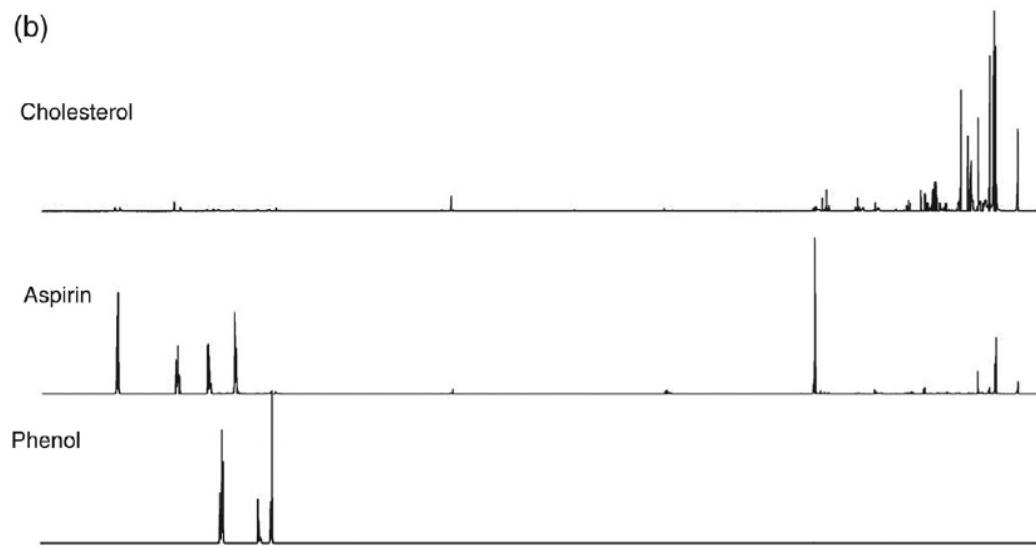
r_s raggio idrodinamico



Spettro DOSY di una miscela di Fenilalnina, Valina, Alanina



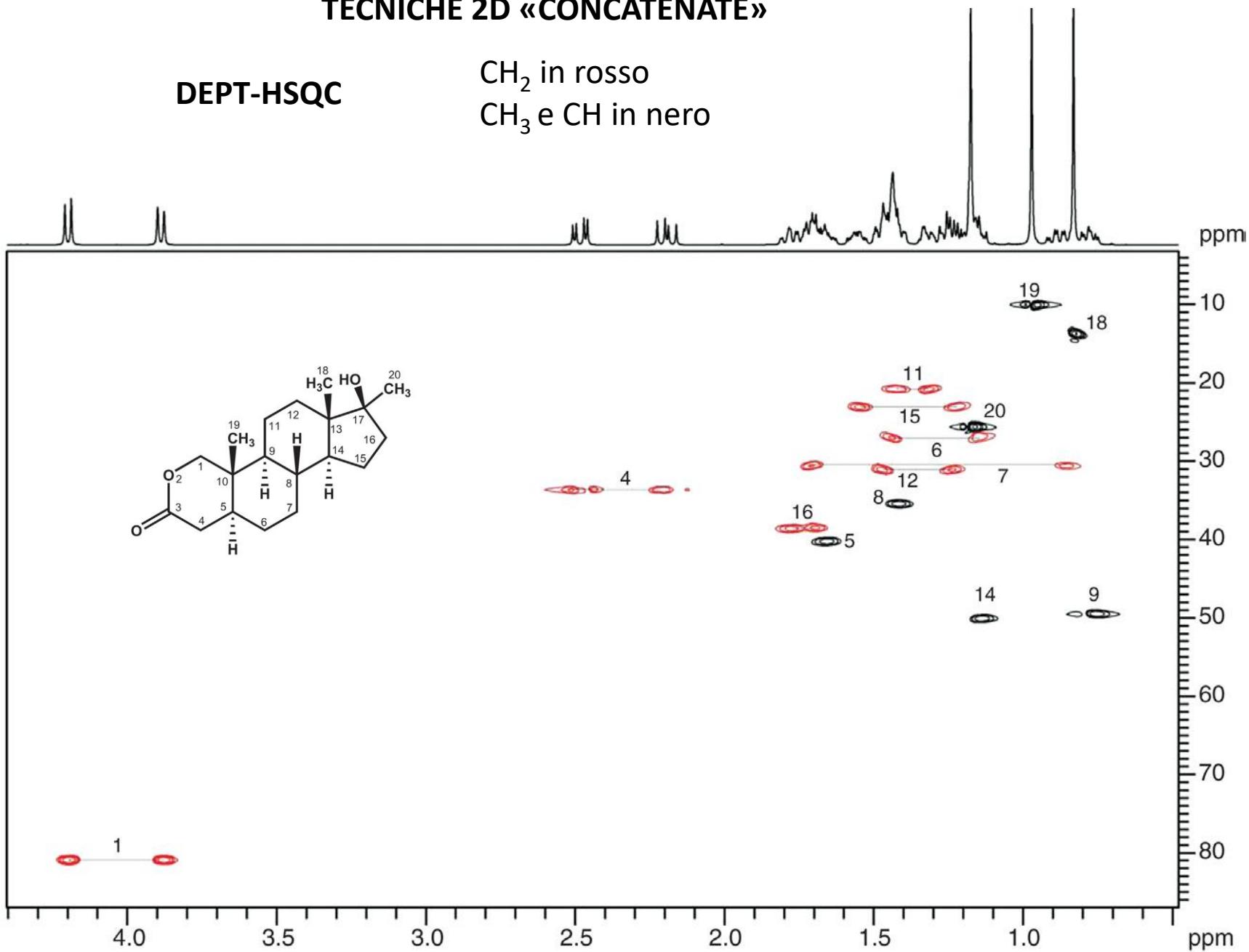
Spettro DOSY di una miscela di Colesterolo, Aspirina, Fenolo.



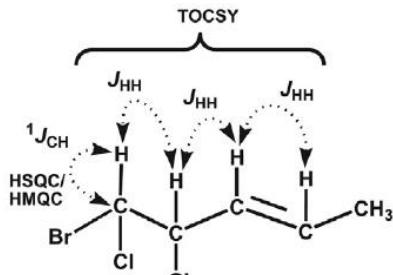
TECNICHE 2D «CONCATENATE»

DEPT-HSQC

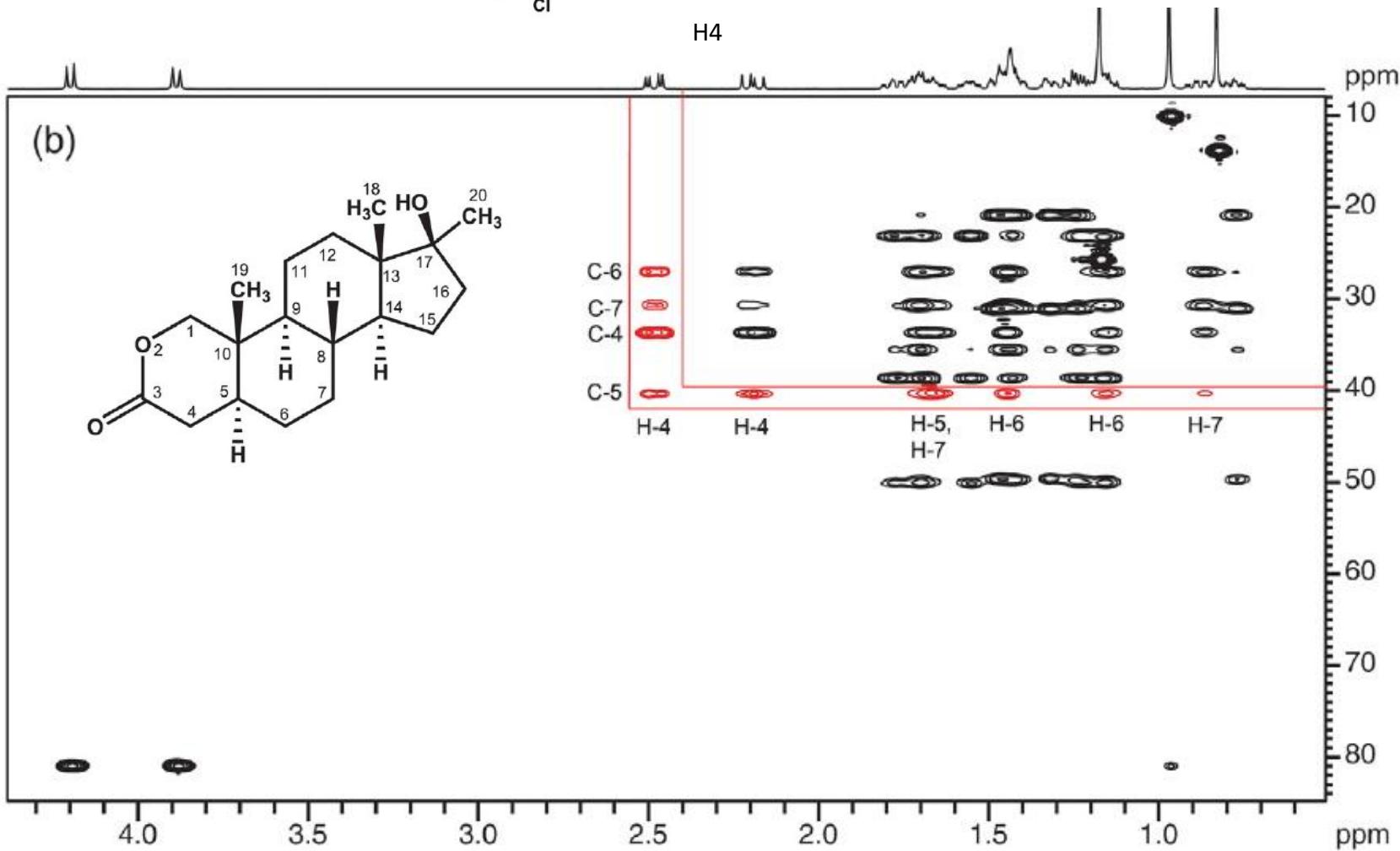
CH₂ in rosso
CH₃ e CH in nero



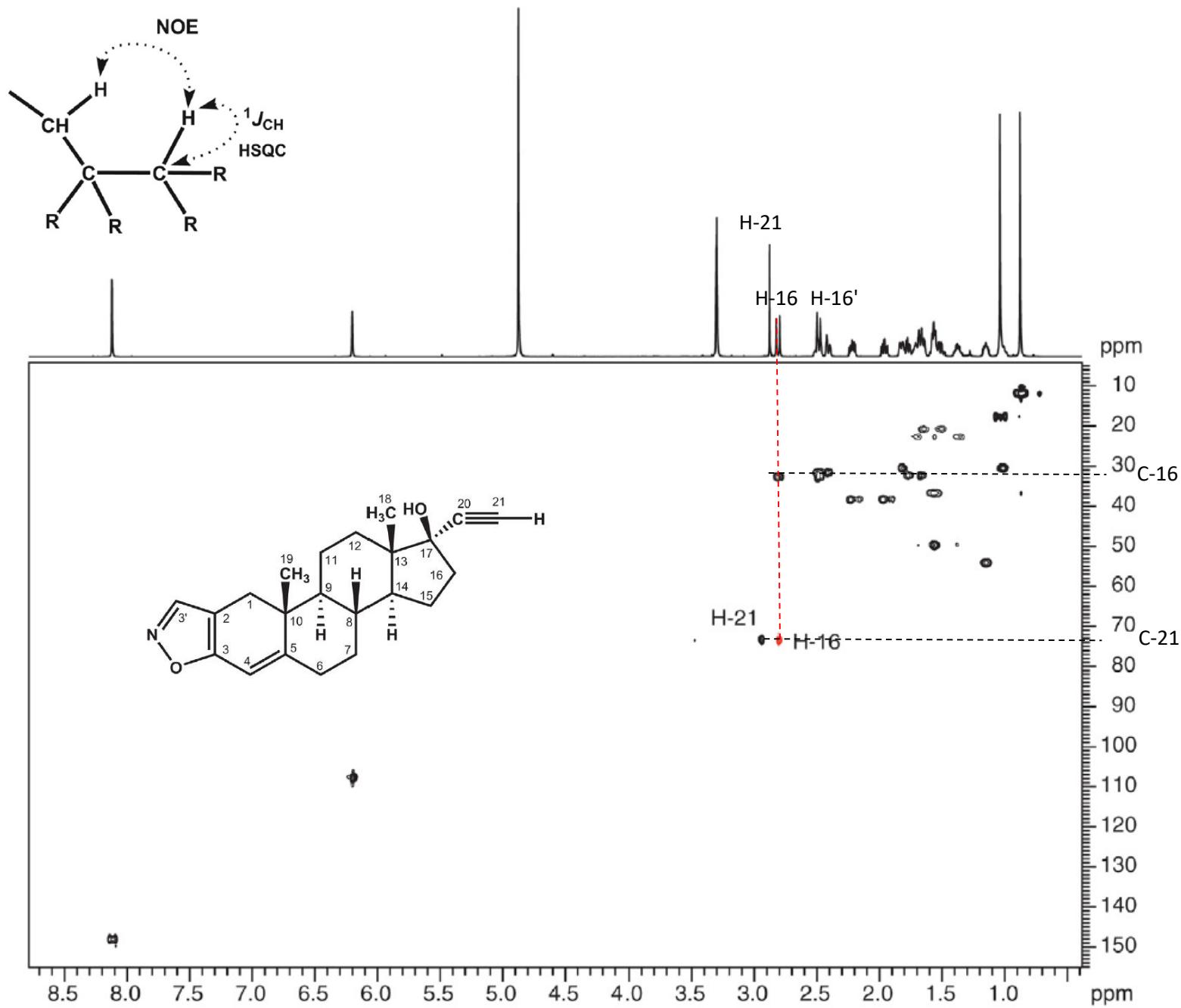
TOCSY-HSQC



H4

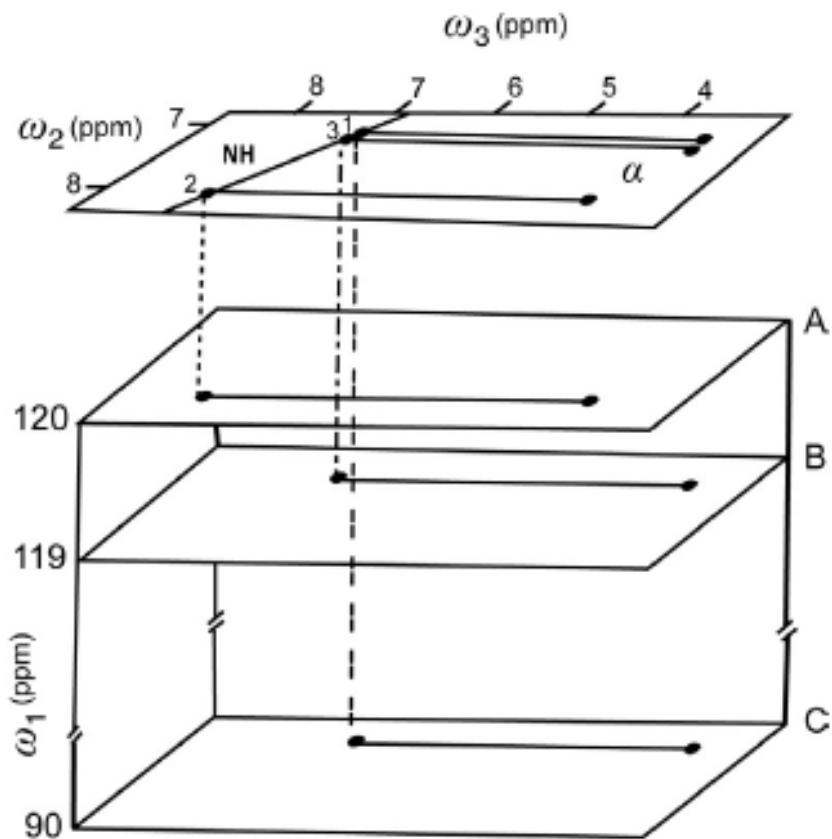


HSQC-NOESY



COSY-COSY
NOESY-COSY
NOESY-TOCSY
HMQC-NOESY
ROESY-TOCSY

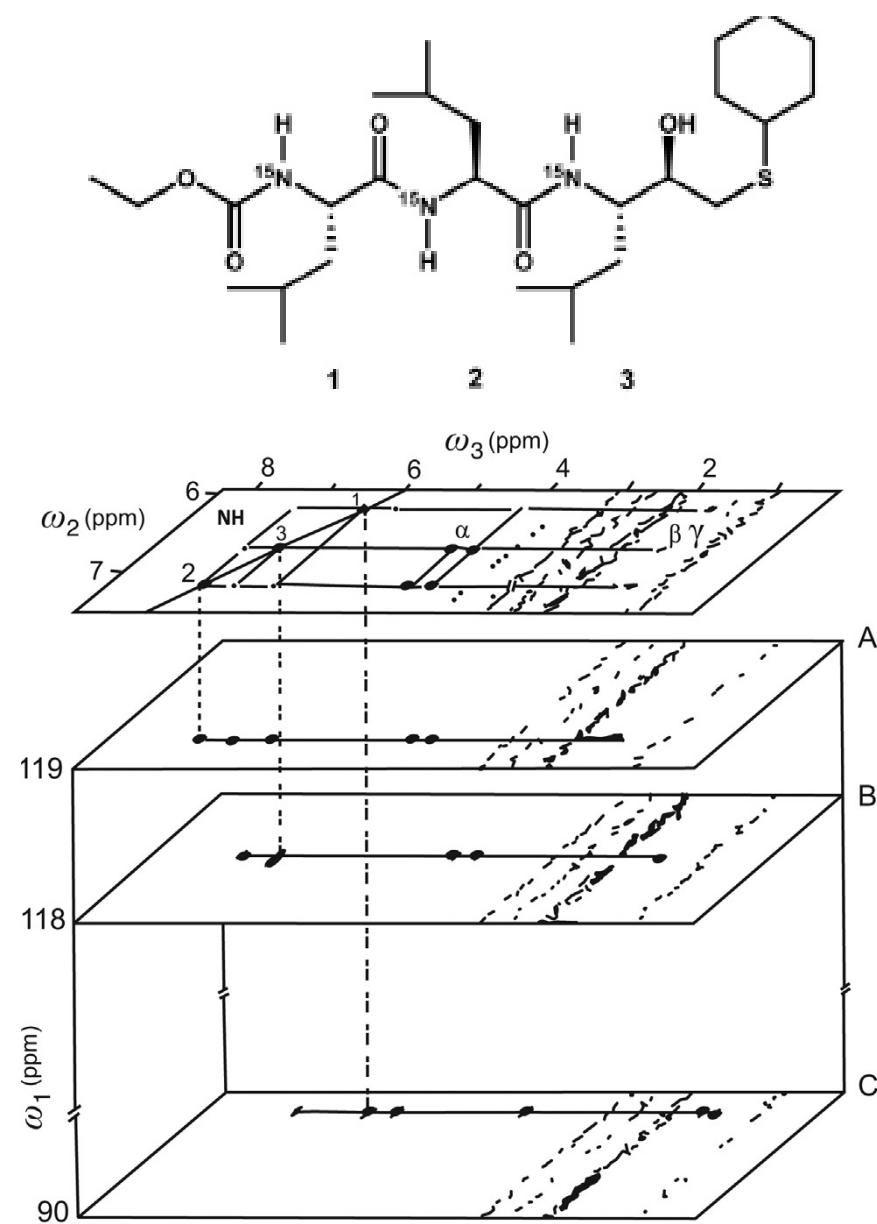
3D NMR



HMQC-COSY

ω_1 : ^{15}N

ω_2, ω_3 : ^1H



HMQC-NOESY

ω_1 : ^{15}N

ω_2, ω_3 : ^1H

