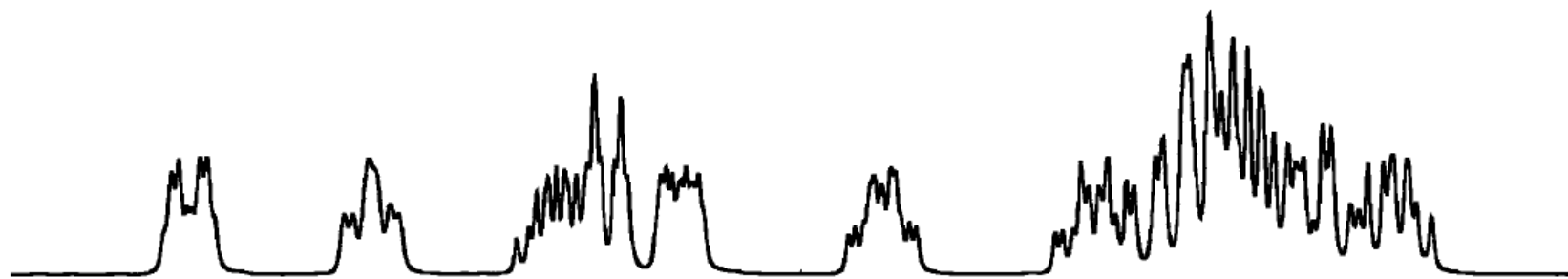


纯移位核磁共振：其工作原理

Ralph W. Adams

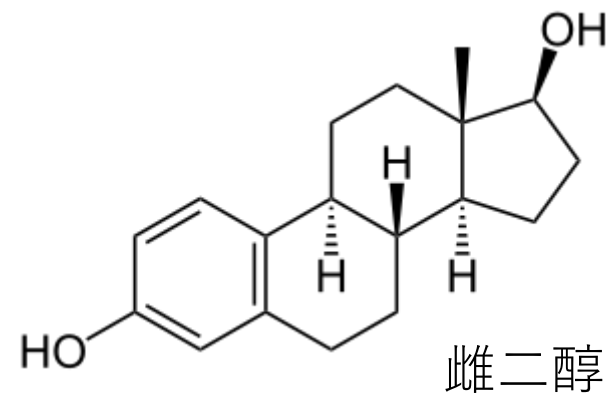
曼彻斯特大学

纯移位核磁共振光谱法

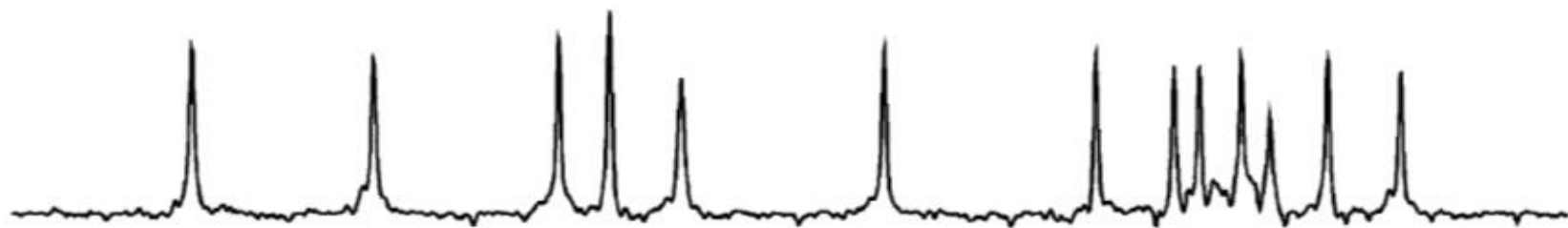


常规¹H NMR谱图

每个化学位点包含多个信号的多重谱

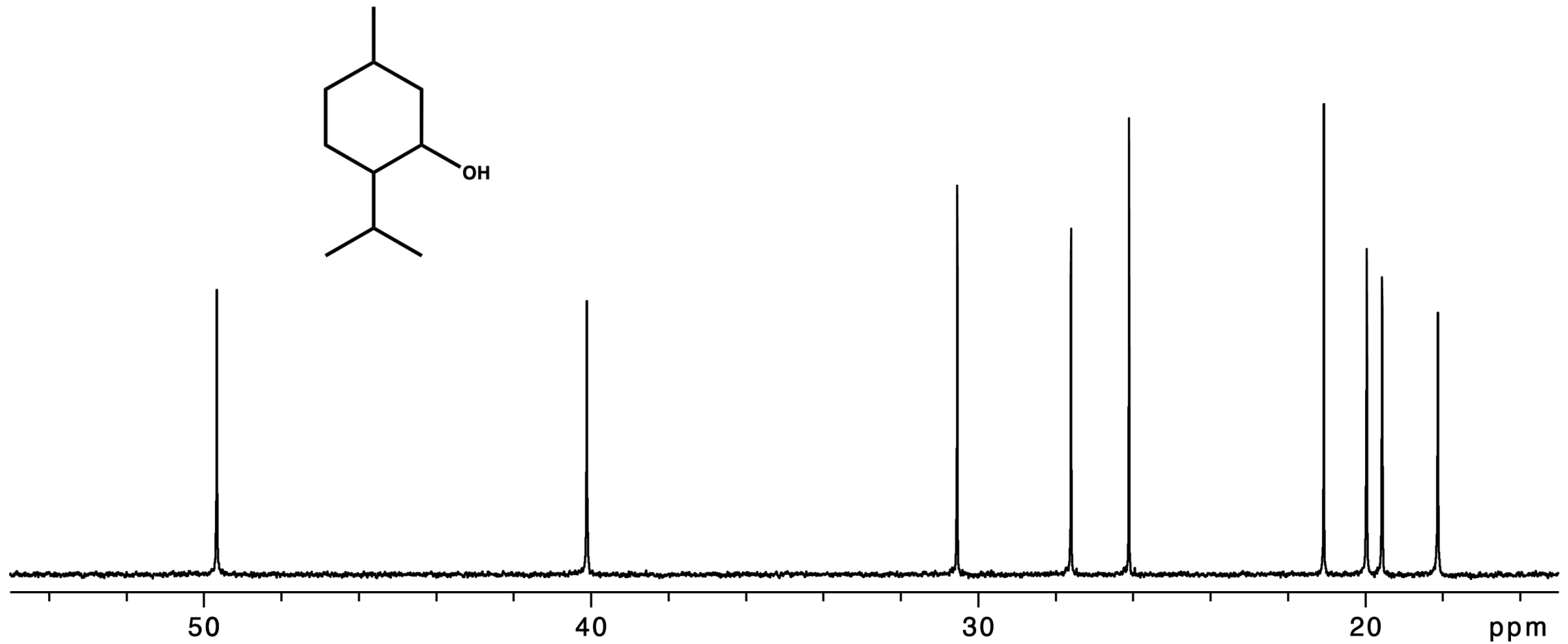


雌二醇



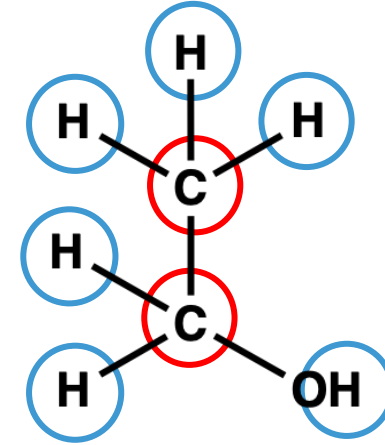
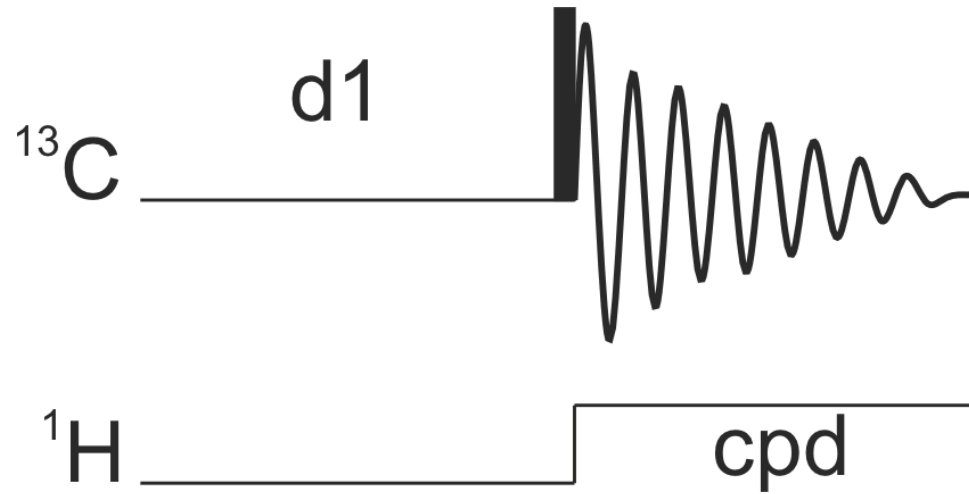
同核宽带解耦纯移位核磁共振谱

每个化学位点对应一个信号



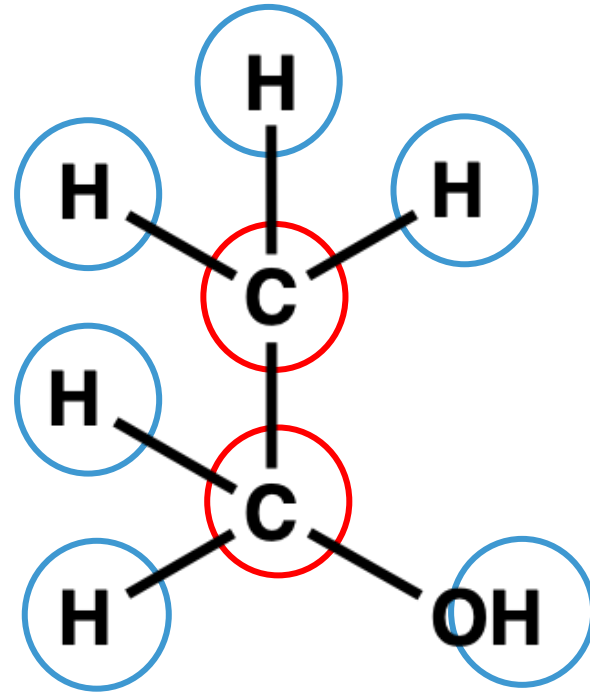
在 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 谱中， ^{13}C 与 ^1H 之间的所有耦合均被抑制
每个 ^{13}C 信号都表现为一条单独的谱线

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR



cpd 成分会使 ^1H 核在 up (+1/2) 和 down (-1/2) 自旋态之间快速交换

^{13}C 核的平均 ^1H 自旋态为 $[(+1/2) + (-1/2)]/2 = 0$

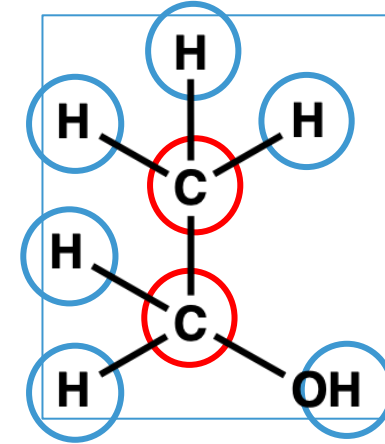
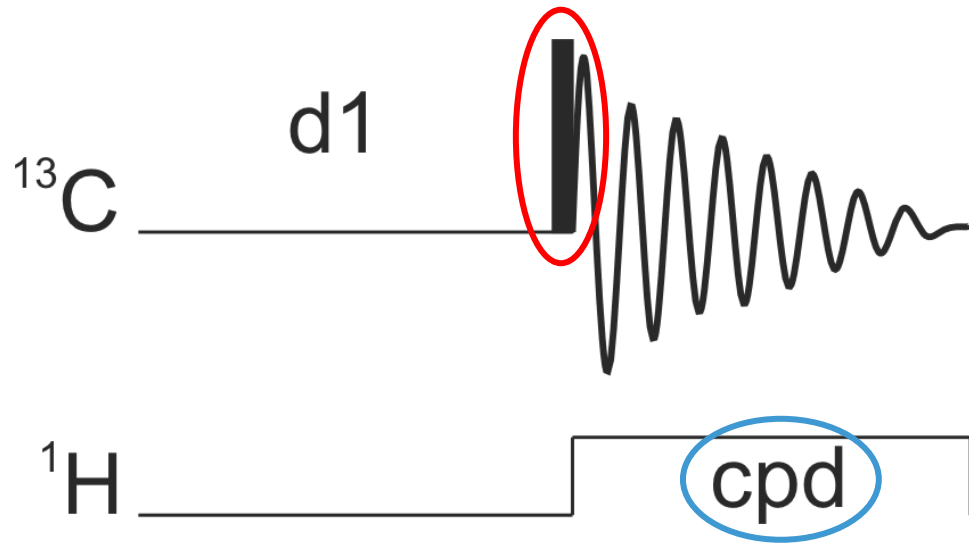


在讨论解耦时，有必要先定义“主动自旋”和“被动自旋”

主动自旋是指我们所测量的自旋（它们贡献了观测到的信号）

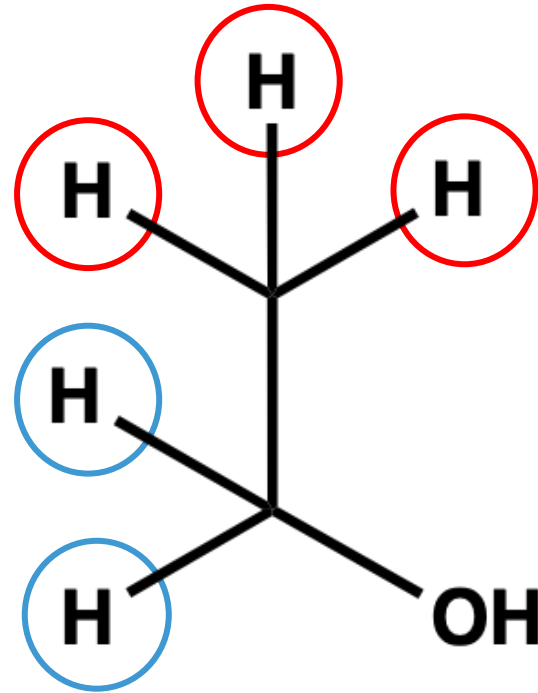
被动自旋是指导致观测信号多重性的自旋

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR



在 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR实验中，由于活性自旋和非活性自旋的频率差异很大，因此相对容易将它们分开，我们可以分别对它们施加脉冲

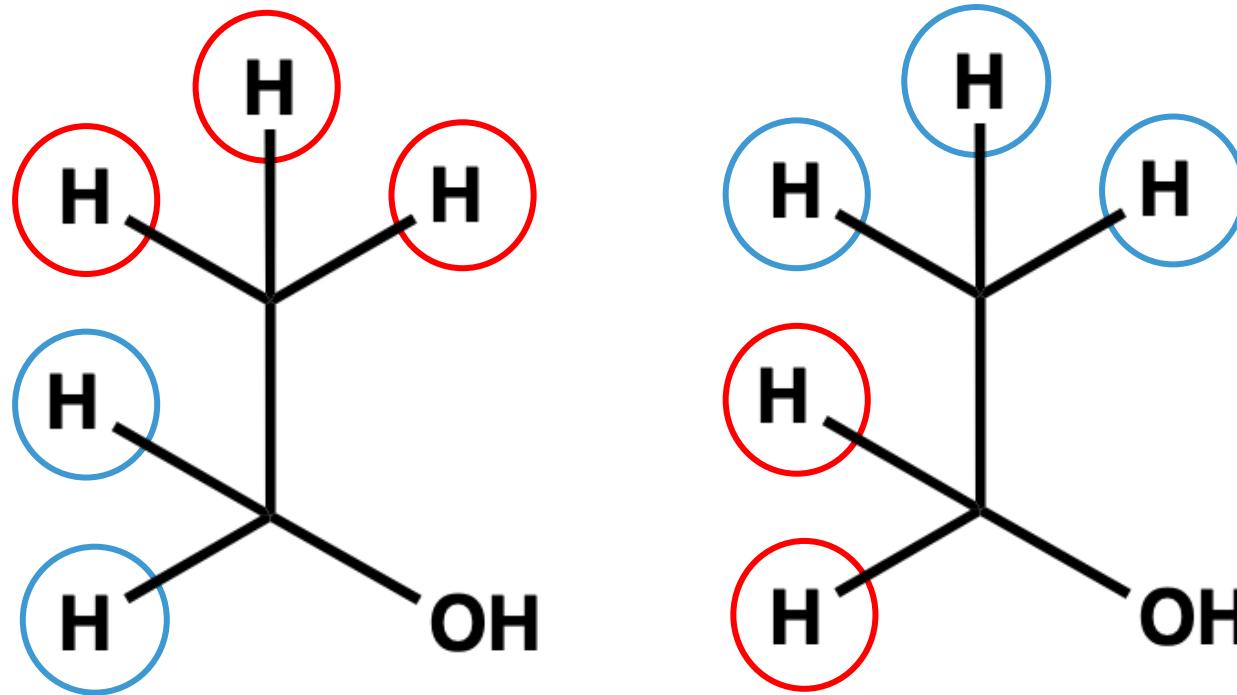
$^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ NMR



为了将 ^1H 与其他 ^1H 解耦，我们需要将自旋系统分为主动自旋和被动自旋

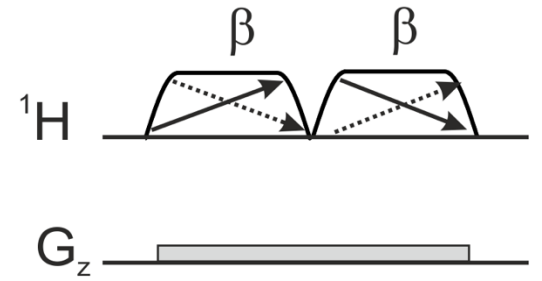
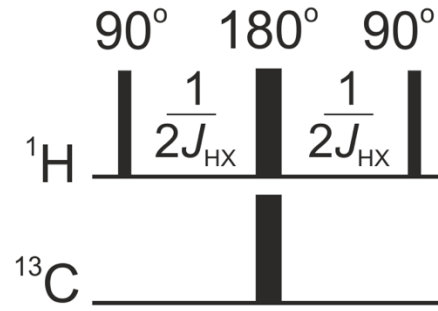
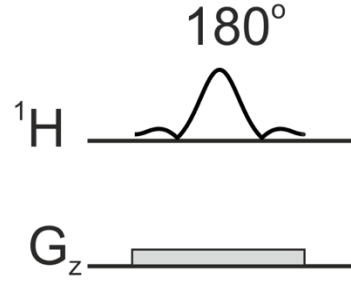
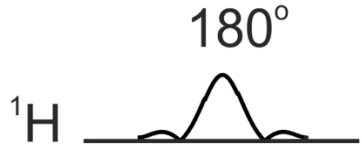
一个自旋不可能同时既是主动的又是被动的

$^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ NMR



宽带纯移位核磁共振 (NMR) 方法将待测分子划分为若干自旋池, 这些自旋池分别对测得的谱图作出贡献

区分主动自旋与被动自旋



频段选择性

Zangger-Sterk

BIRD

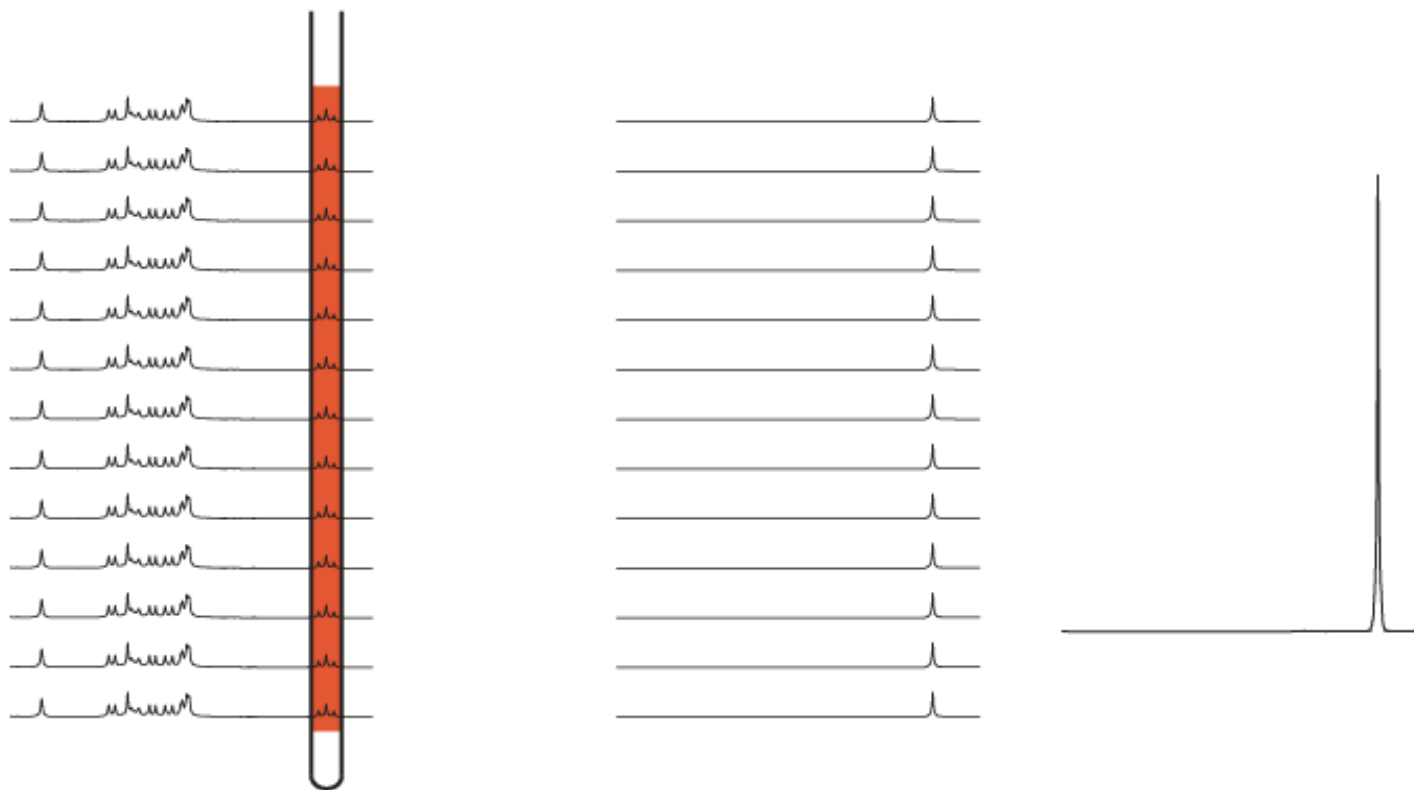
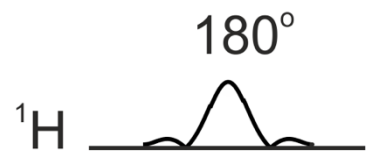
PSYCHE

目前已确定了多种将自旋分为活性池和被动池的方法

最常见的方法是使用一个或多个仅对活性自旋进行重新聚焦的脉冲

这些方法统称为活性自旋重新聚焦（ASR）元件

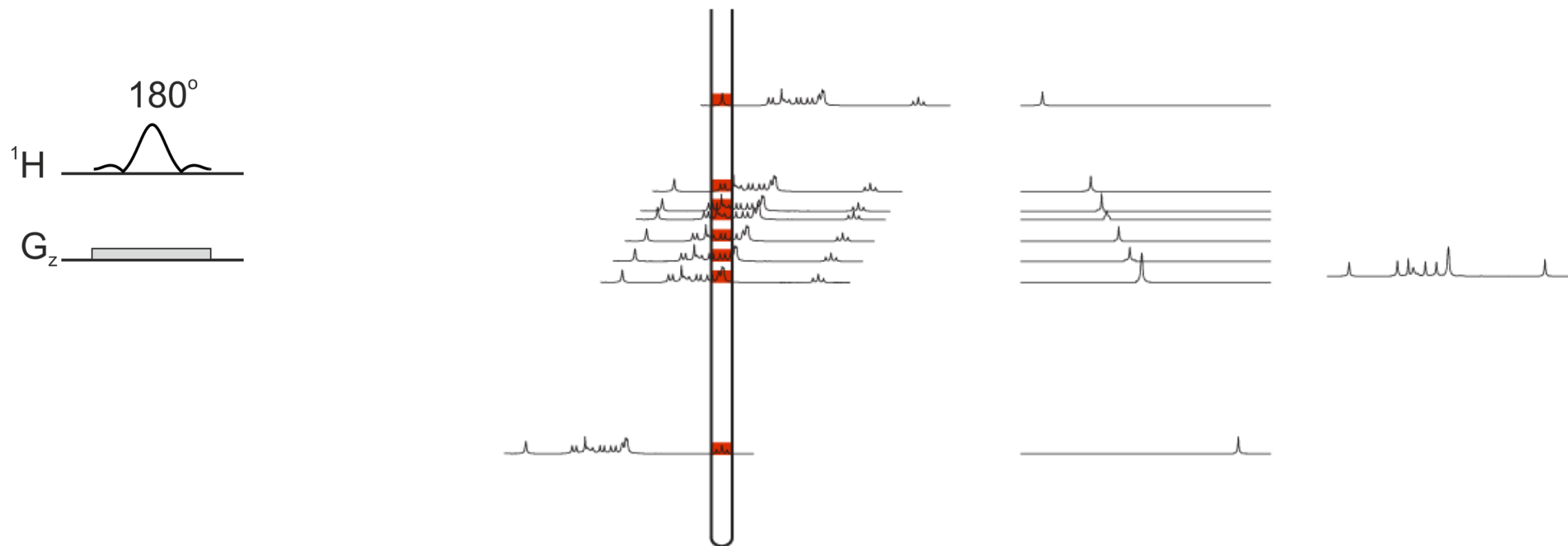
带选择性主动自旋重聚焦



带选择性方法利用频率选择性脉冲，仅对特定频率范围内的自旋进行重新聚焦

在解耦光谱中，仅能观测到受到该脉冲作用的自旋。

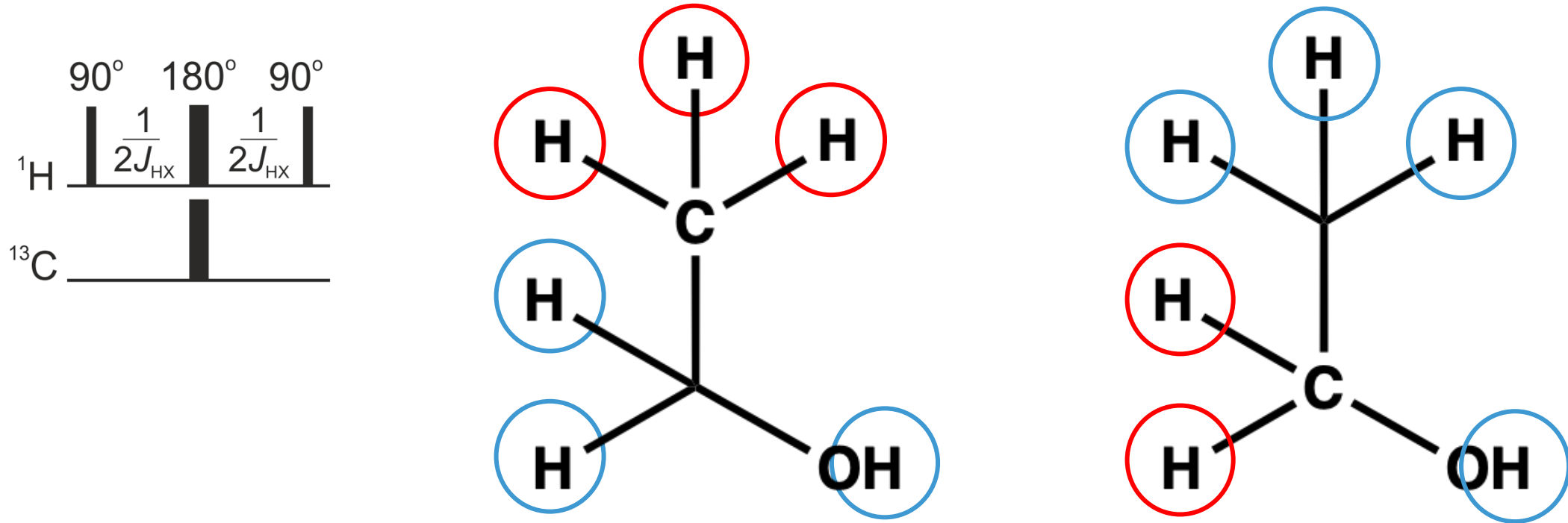
Zangger-Sterk (ZS) 主动自旋重聚焦



ZS法利用同时施加的频率选择脉冲和场梯度，仅将核磁共振管内特定位置的自旋重新聚焦

观测到的谱图是核磁共振管内各切片所产生信号的总和

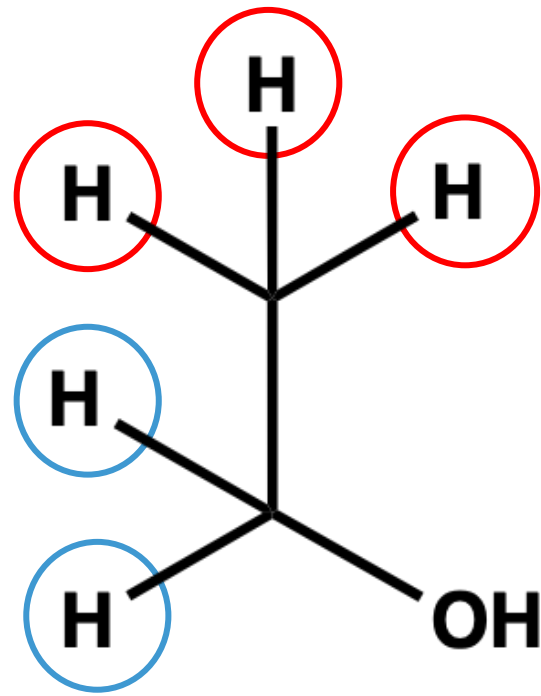
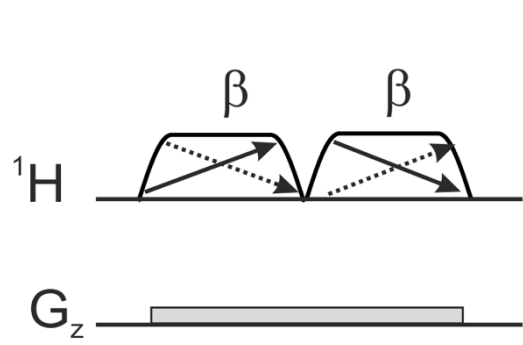
Bilinear Rotation Decoupling (BIRD) 主动自旋重聚焦



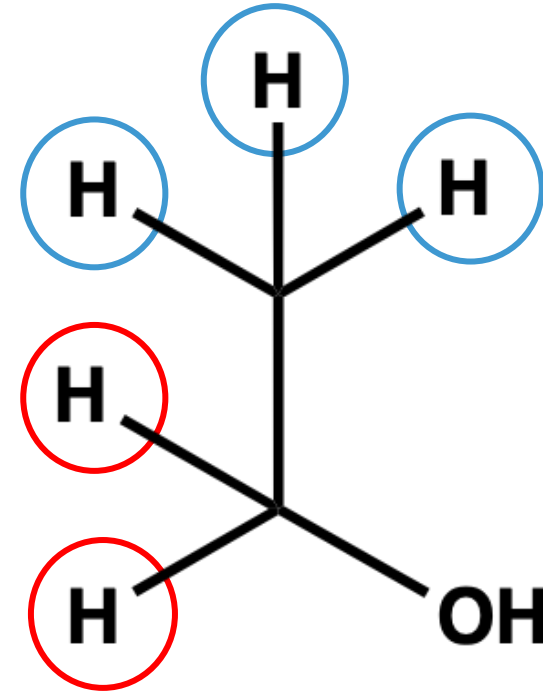
BIRD方法是基于 ^1H 与异核（例如 ^{13}C ）之间存在1键J耦合来区分 ^1H 的。

与 ^{13}C 存在1键J耦合的 ^1H 会受到 180° 脉冲作用，从而与未与同一 ^{13}C 发生耦合的 ^1H 解耦。

Pure Shift Yielded by Chirp Excitation (PSYCHE) 主动自旋重聚焦



$\sin^2\beta$
(c.a. 10%)

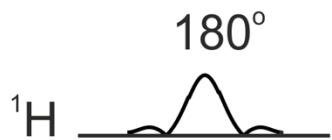


$\sin^2\beta$
(c.a. 10%)

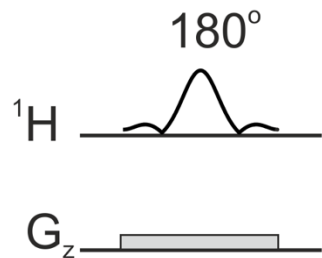
PSYCHE方法是一种统计方法。根据角度 β 的不同，随机比例的自旋会被激发并发生相干性符号的变化（相当于一个 180° 脉冲），而其余自旋则保持不变。

区分主动自旋与被动自旋

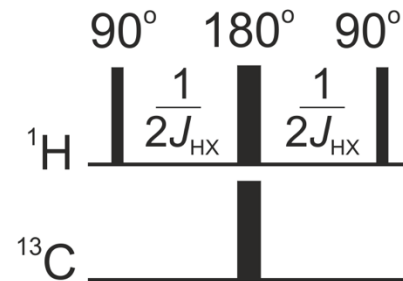
ASR:



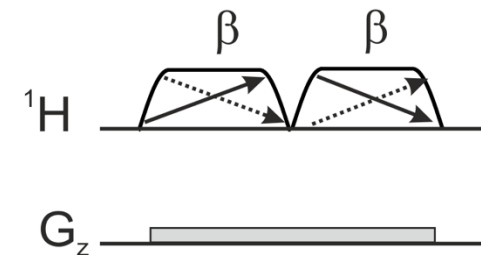
带选择性



Zangger-Sterk



BIRD



PSYCHE

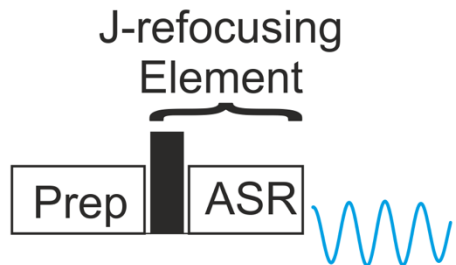
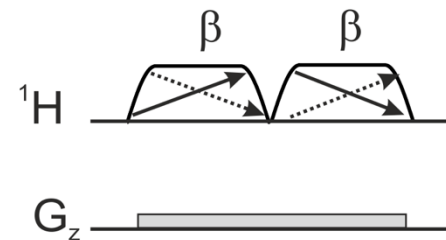
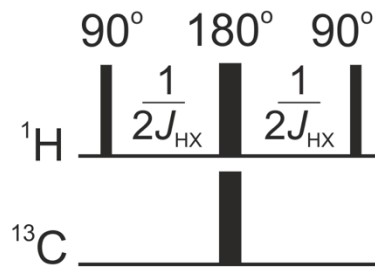
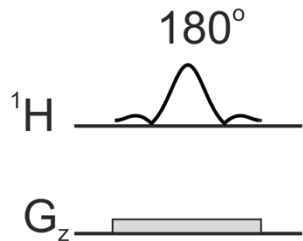
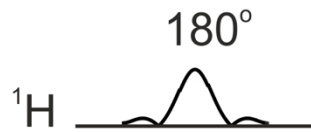
PSYCHE 是最通用的方法

BIRD 与 HSQC 结合使用时可提供全频段灵敏度

带选择性 (Band Selective) 可针对目标信号提供全频段灵敏度, 但不具备宽带特性

收购方式

ASR:

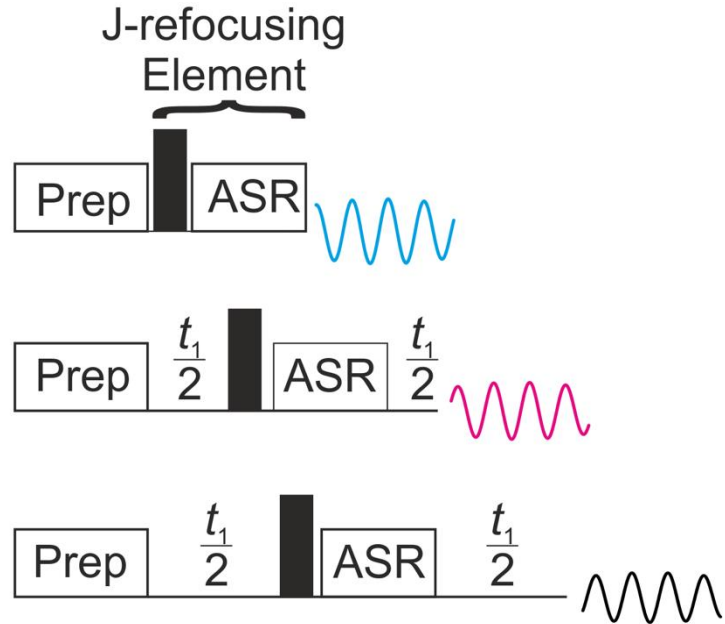


干涉图采集



实时采集

干涉图采集



采集伪二维实验

通常，每步采集 $t_1 = 20 \text{ ms}$ 的 FID 数据块

以 10–50 步进采集，可获得 200 ms–1 s 的 FID 数据

将数据块拼接后进行傅里叶变换，以生成纯移位谱

采用2D采集，因此实验时间延长

实时采集



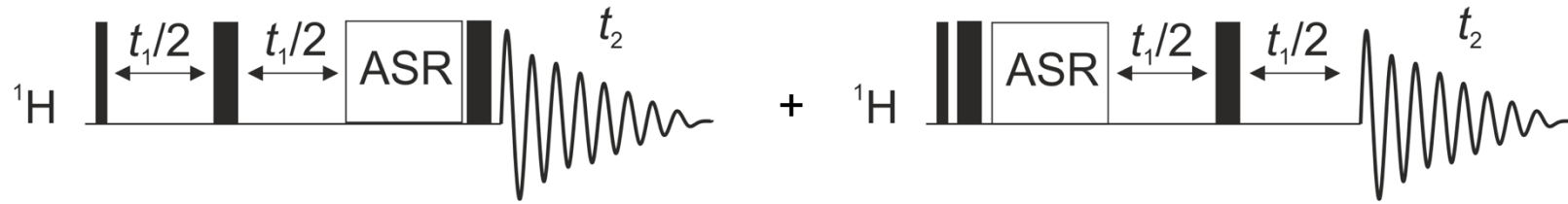
在窗口化采集的每20毫秒内应用J重聚焦元件

光谱仪会自动将数据块拼接起来。

像常规的一维实验一样进行傅里叶变换，以生成纯位移光谱

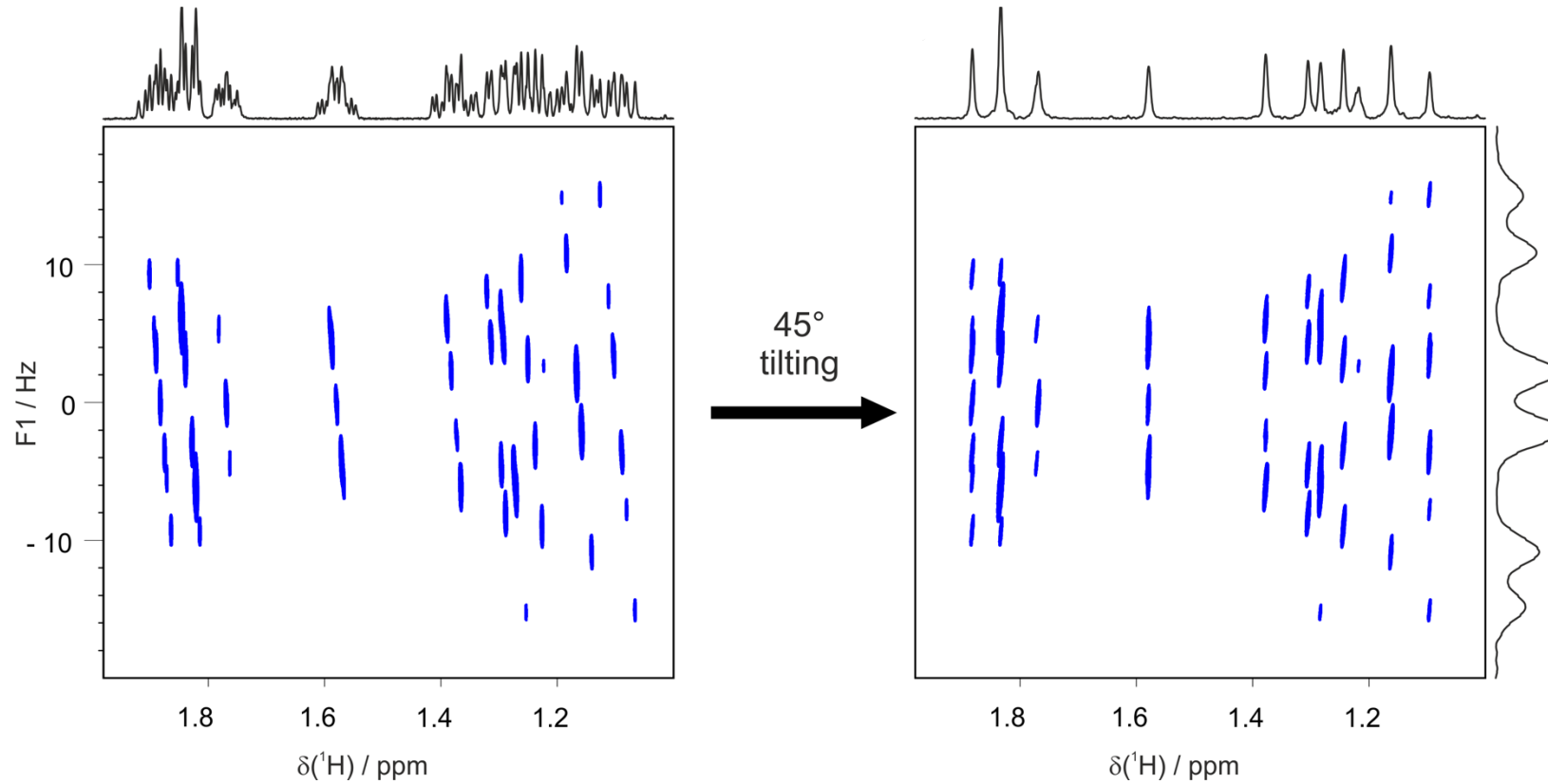
T2弛豫发生在重新聚焦阶段，因此FID信号中会出现不连续点/阶跃，从而在谱图中产生边带

2D J方向分辨采集



将两组包含自旋回波前后主动自旋重聚焦元件的二维J分辨光谱进行组合，可生成吸收模式二维J光谱；该光谱经处理后可生成纯移光谱，同时在F1中保留多重峰。

2D J方向分辨采集



将两组包含自旋回波前后主动自旋重聚焦元件的二维J分辨光谱进行组合，可生成吸收模式二维J光谱；该光谱经处理后不仅能生成纯移光谱，还能在F1中保留J耦合。

摘要

纯移位核磁共振 (Pure shift NMR) 需要将自旋体系划分为活性组和惰性组

主要有4种方法：

带选择性

Zangger-Sterk

双线性旋转去耦

PSYCHE

纯移位采集需要：

周期性重新聚焦J耦合（以一维或伪二维方式）或

二维J谱采集

从而抑制J耦合或将其与化学位移分离

参考文献

Pure shift review: Adams *et al.*, *eMagRes*, 2014, **3**, 295–310

<https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm1362>

Band-selective, Adams *et al.*, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2512-2514

<https://doi.org/10.1039/C3CC49659G>

Zangger–Sterk, Aguilar *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 3901–3903

<https://doi.org/10.1002/anie.201001107>

BIRD (1D), Lupulescu *et al.*, *J. Magn. Reson.*, 2012, **218**, 141–146

<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2012.02.018>

BIRD-HSQC, Paudel *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11616–11619

<https://doi.org/10.1002/anie.201305709>

PSYCHE, Foroozandeh *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 6990–6992,

<https://doi.org/10.1002/anie.201404111>

Absorption mode 2DJ, Pell *et al.*, *J. Magn. Reson.*, 2007, **189**, 293–299

<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2007.09.002>



资金



LEVERHULME
TRUST

JM Johnson Matthey
Inspiring science, enhancing life

AstraZeneca 

[dstl]

更多信息

<https://nmr.chemistry.manchester.ac.uk>

纯移位核磁共振：其工作原理

Ralph W. Adams

曼彻斯特大学