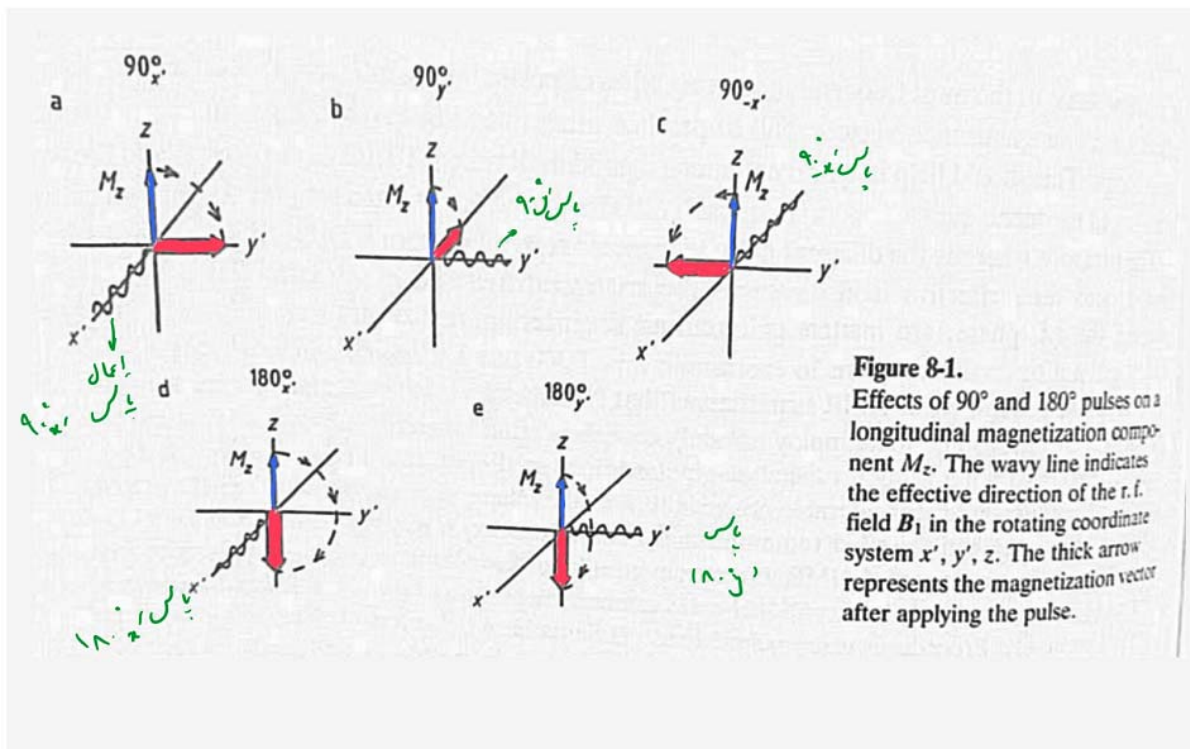
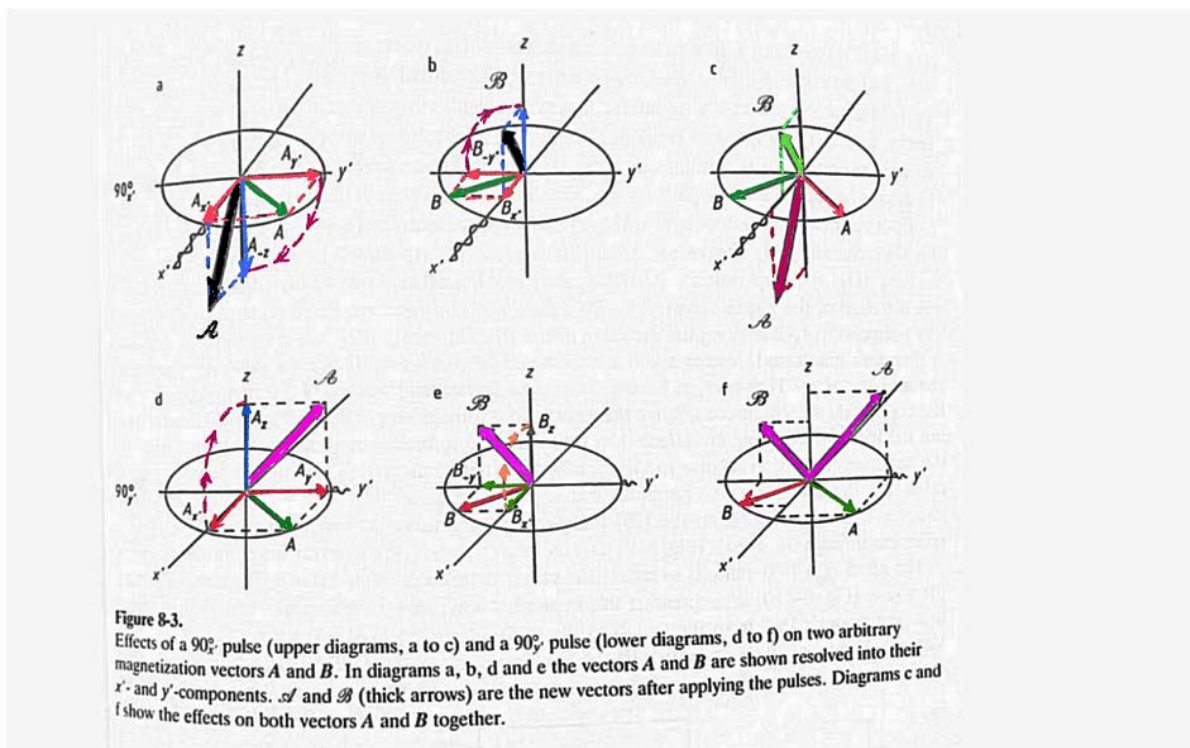
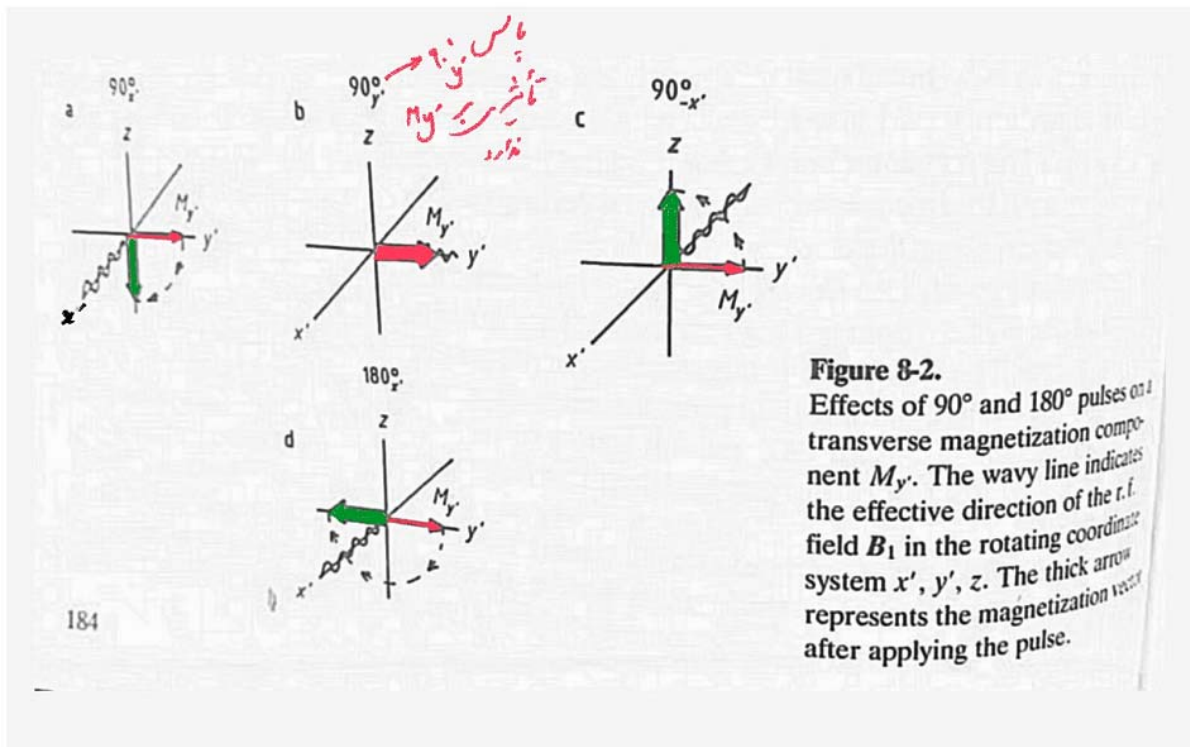


8-One Dimensional NMR Experiments Using Complex Pulse Sequences





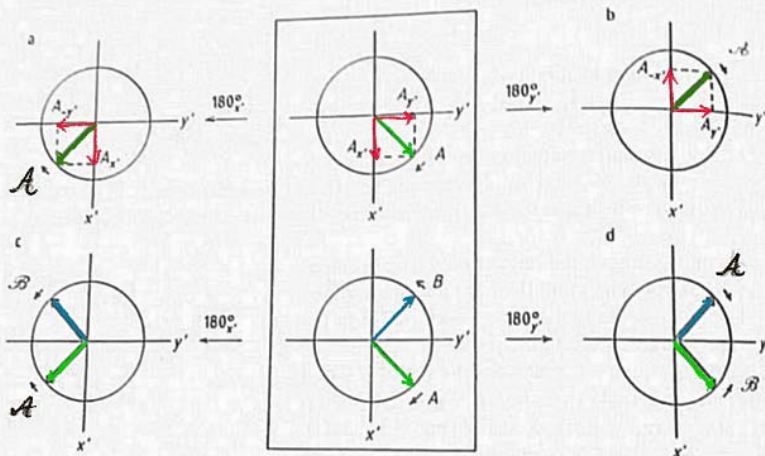


Figure 8-4. Effects of 180° and 180° pulses on the transverse magnetization vector A (upper diagrams) and on the two vectors A and B (lower diagrams). The coordinate system x', y', z rotates with the average Larmor frequency $(\nu_A + \nu_B)/2$. \mathcal{A} and \mathcal{B} (thick arrows) are the new vectors after applying the pulses. The initial situation is shown in the central box, with A rotating faster than the coordinate system and B slower, as indicated by the small arrows outside the circles. Diagrams a and c show the situation after a 180° pulse, b and d after a 180° pulse. The directions of rotation relative to the coordinate system are not altered by the pulses.

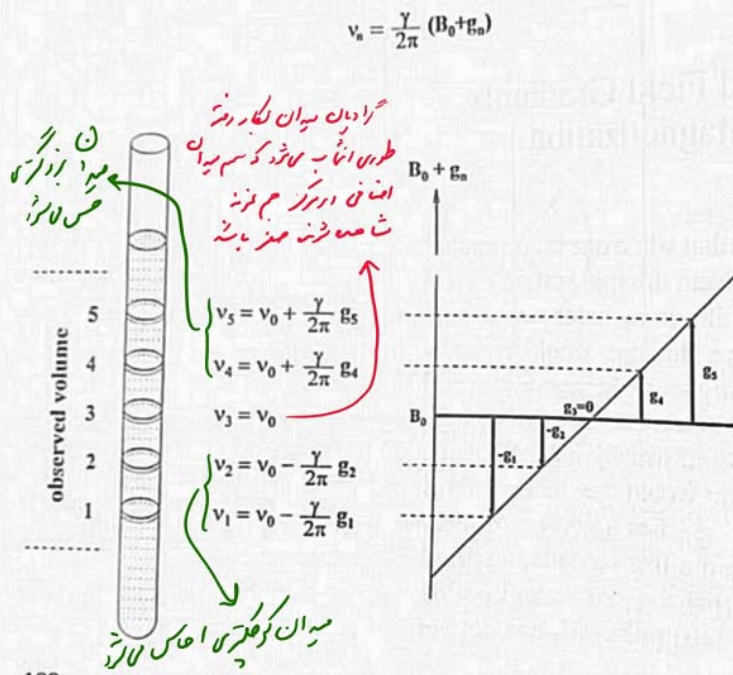
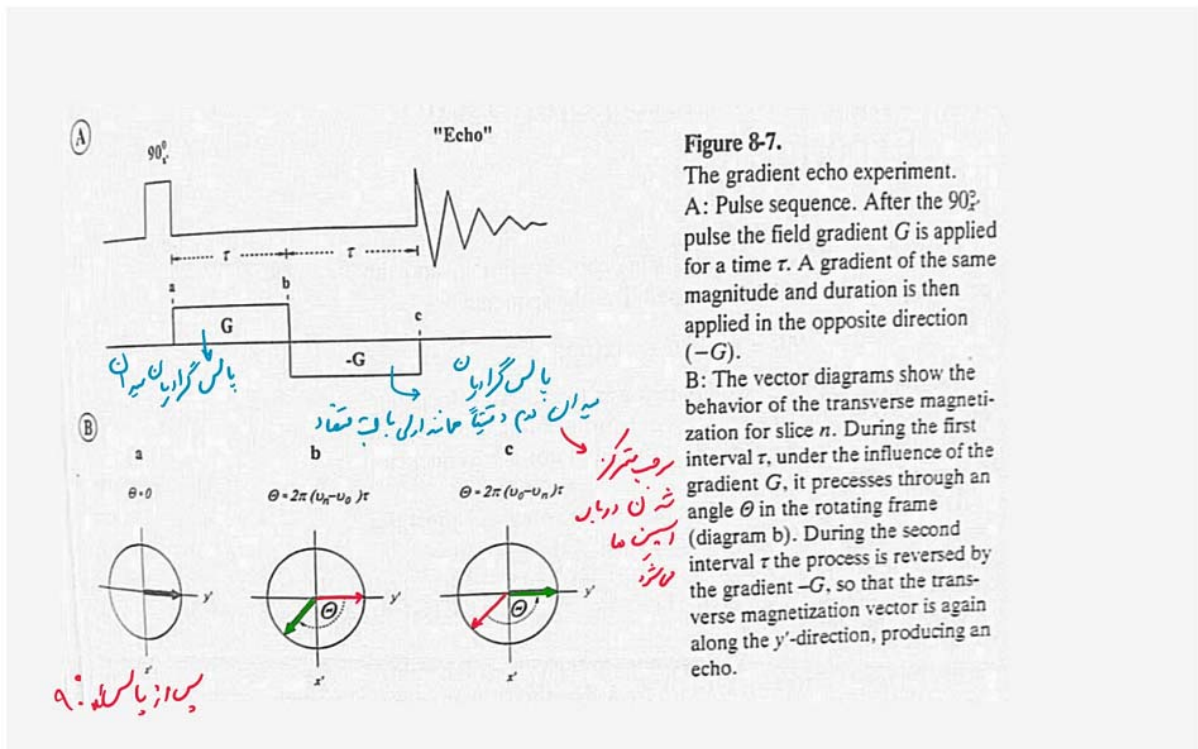
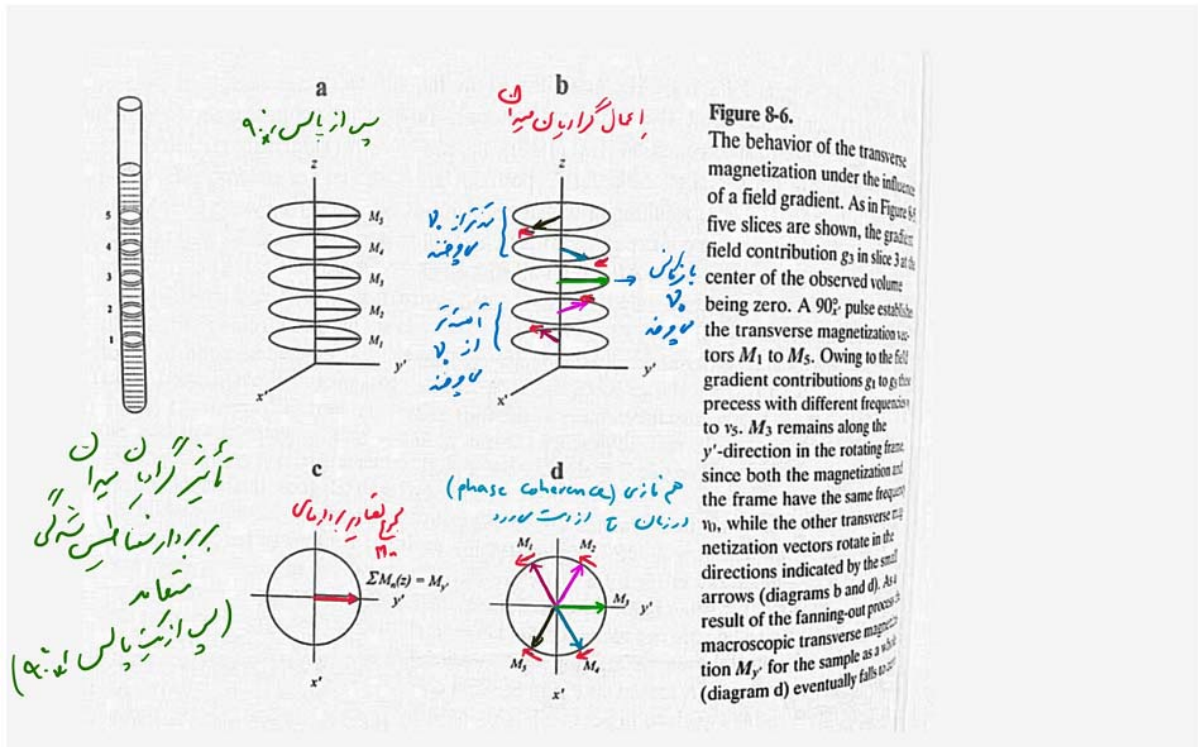


Figure 8-5. Effect of applying a linear field gradient along the direction of the field B_0 (the z -direction). The quantities G_n are the contributions of the field gradient to the field B_0 . ν_1 to ν_5 are the resonance frequencies for the five arbitrarily chosen slices 1 to 5. In the center of the observed sample (slice 3 in the example shown) G_n is zero, while it is positive above the center and negative below it.



The J-Modulated Spin-Echo Experiment

آزمایش اسپین-اکو

$$90^\circ_x - \tau - 180^\circ_x - \tau \text{ (echo)}$$

هدف: دستیابی به مرکز دریا بر اساس اسپین در طول زمان τ

که در نتیجه نا همگن میدان یا فرکانس های لاورر منفک

fanned out شده اند.

چگونه جهت نشانه اسکالر، اسپین-اکو را تحت تأثیر قرار می دهد؟

کیت سیستم AX

، $A = {}^1\text{H}$ ، $X = {}^{13}\text{C}$ (رادار نظریه)

${}^{13}\text{CHCl}_3$ مس

${}^{13}\text{C}$ در حال مشاهده است

بردار مشاهده شده ${}^{13}\text{C}$: M_C

در فرکانس لایمر دوبره دارند:

$$\nu(^{13}\text{CH}_\alpha\text{Cl}_3) = \nu_c - \frac{1}{2} J(c, H) \quad \boxed{M_c^{H\alpha}}$$

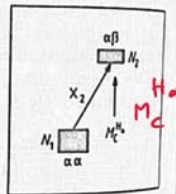
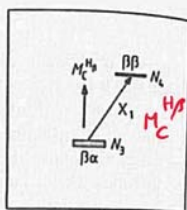
$$\nu(^{13}\text{CH}_\beta\text{Cl}_3) = \nu_c + \frac{1}{2} J(c, H) \quad \boxed{M_c^{H\beta}}$$

فرکانس لایمر ^{13}C

در غیاب جفت شدن C, H

پس در سگنل در طیف دیده می شود که حاصل آنها $H_2 = 2,9$ است $J(c, H)$

$$\delta = 77,7 \text{ (مرکز اکتی)}$$



سطوح انرژی برابر است

AX

$^{13}\text{CHCl}_3$ پس

$$N_1 > N_2 > N_3 > N_4$$

Figure 8-8. Energy level scheme for a two-spin AX system with A = ^1H and X = ^{13}C ; example: $^{13}\text{CHCl}_3$. N_1 and N_4 are the populations, with $N_1 > N_2 > N_3 > N_4$. $M_c^{H\alpha}$ is the macroscopic ^{13}C magnetization vector for the $N_1 + N_2$ chloroform molecules whose protons are in the α -state ($^{13}\text{CH}_\alpha\text{Cl}_3$), while $M_c^{H\beta}$ is that for the $N_3 + N_4$ molecules whose protons are in the β -state ($^{13}\text{CH}_\beta\text{Cl}_3$).

بسیار مهم: هر دو برابر $M_C^{H\alpha}$ و $M_C^{H\beta}$ را به هم در y' منتقل کنه
 در آن شیوه به جیفین حول محور 2 بکنه. ثابت جنبه شدن مثبت است
 ($^1J(C,H) > 0$)

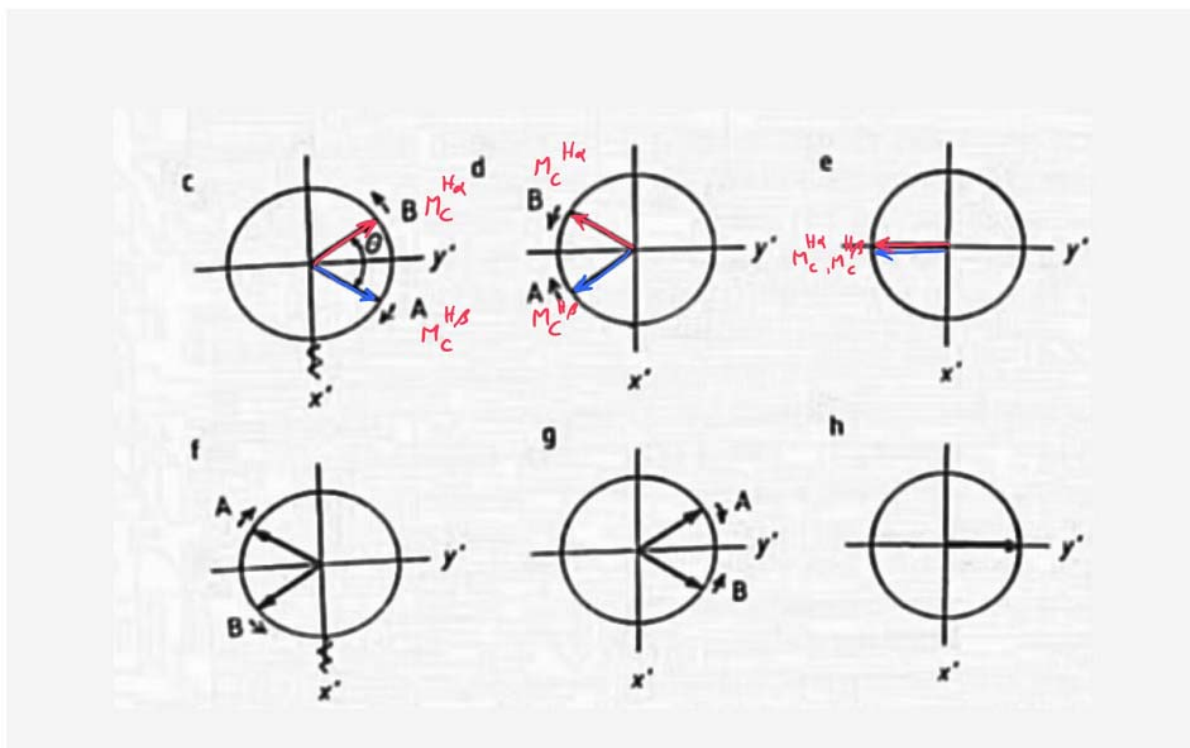
$M_C^{H\alpha}$ آهمه تر از $M_C^{H\beta}$ صافه زیرا:

$$V(^{13}CH_2d_3) < V(^{13}CH_3d_3)$$

افتد بین درونگامش = $^1J(C,H)$

پس از زمان τ زاویه فاز بین در برابر برابر است با:

$$\theta = 2\pi J(C,H) \tau$$



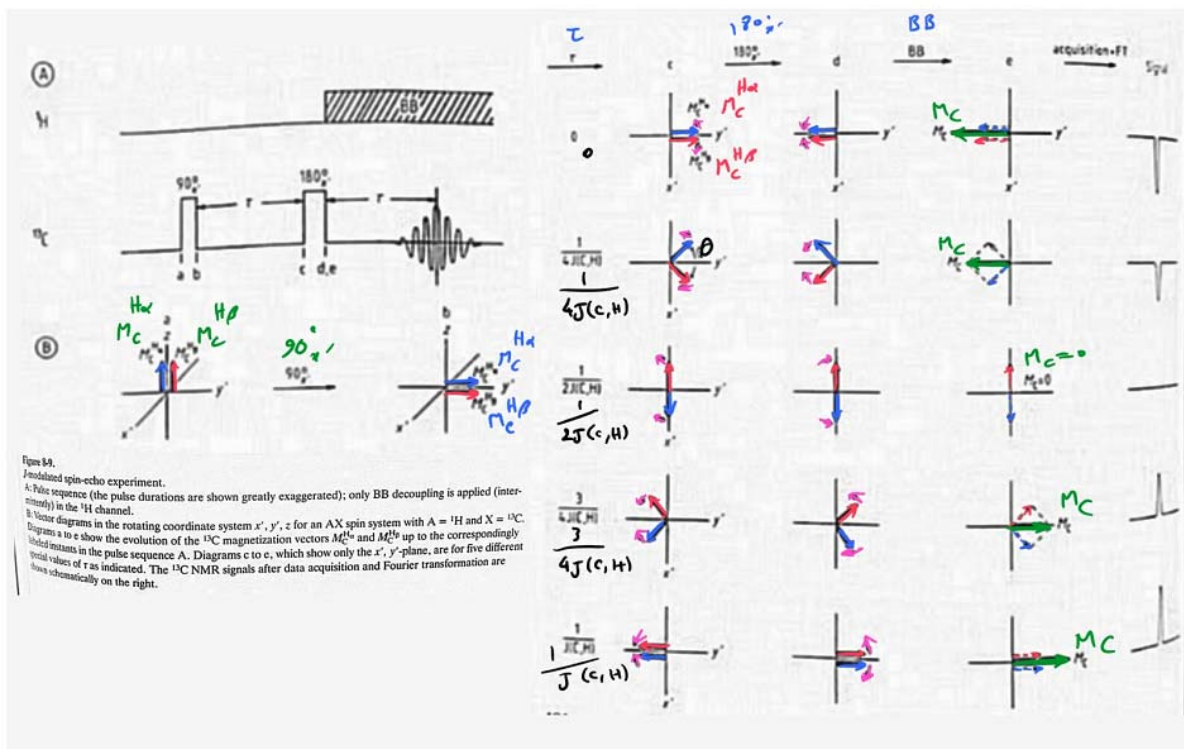
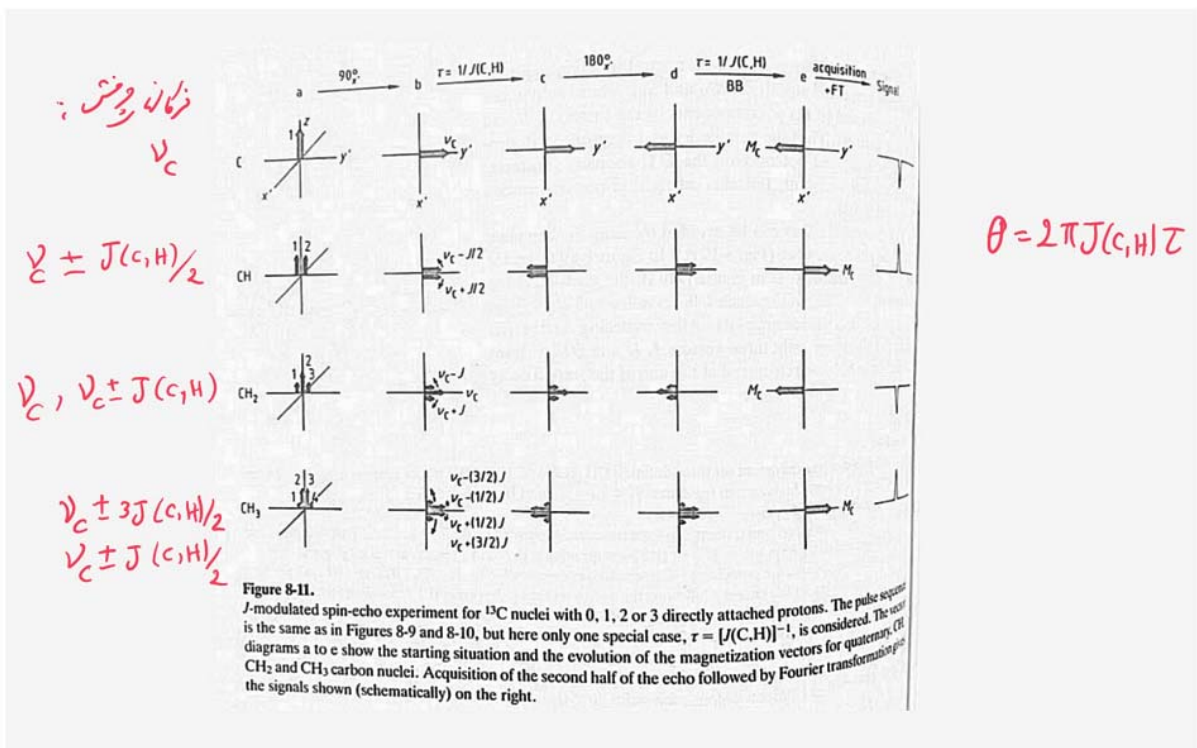
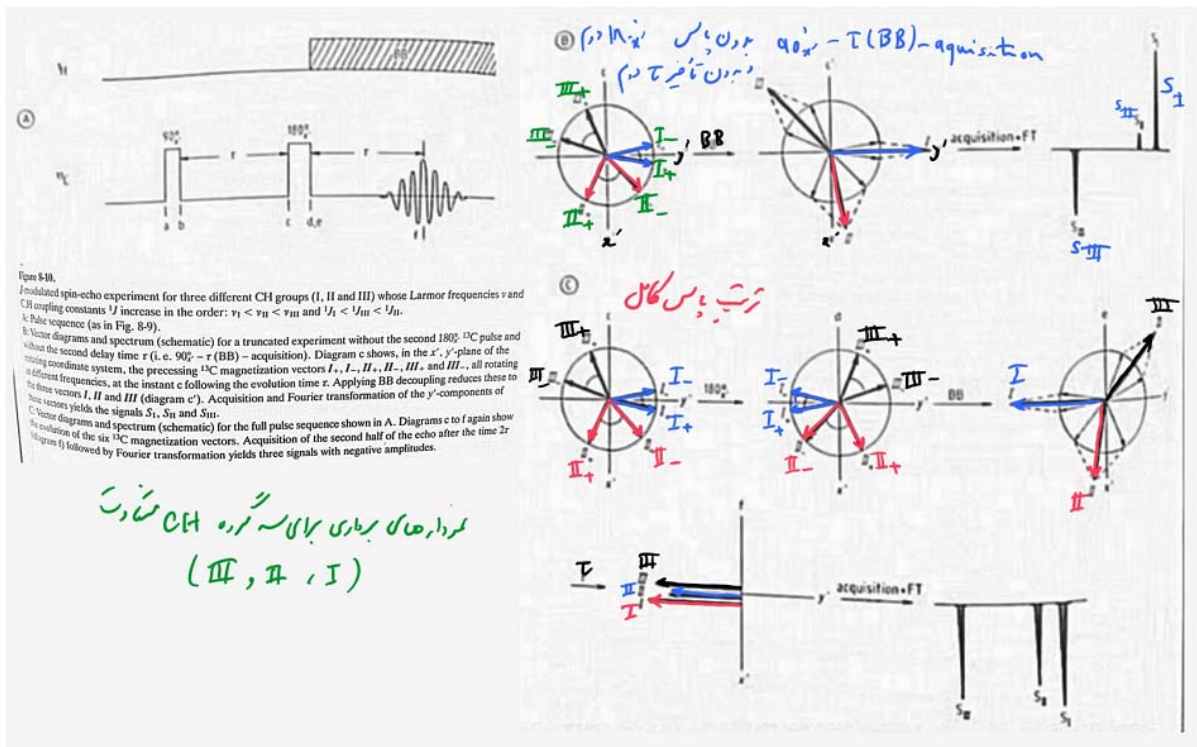


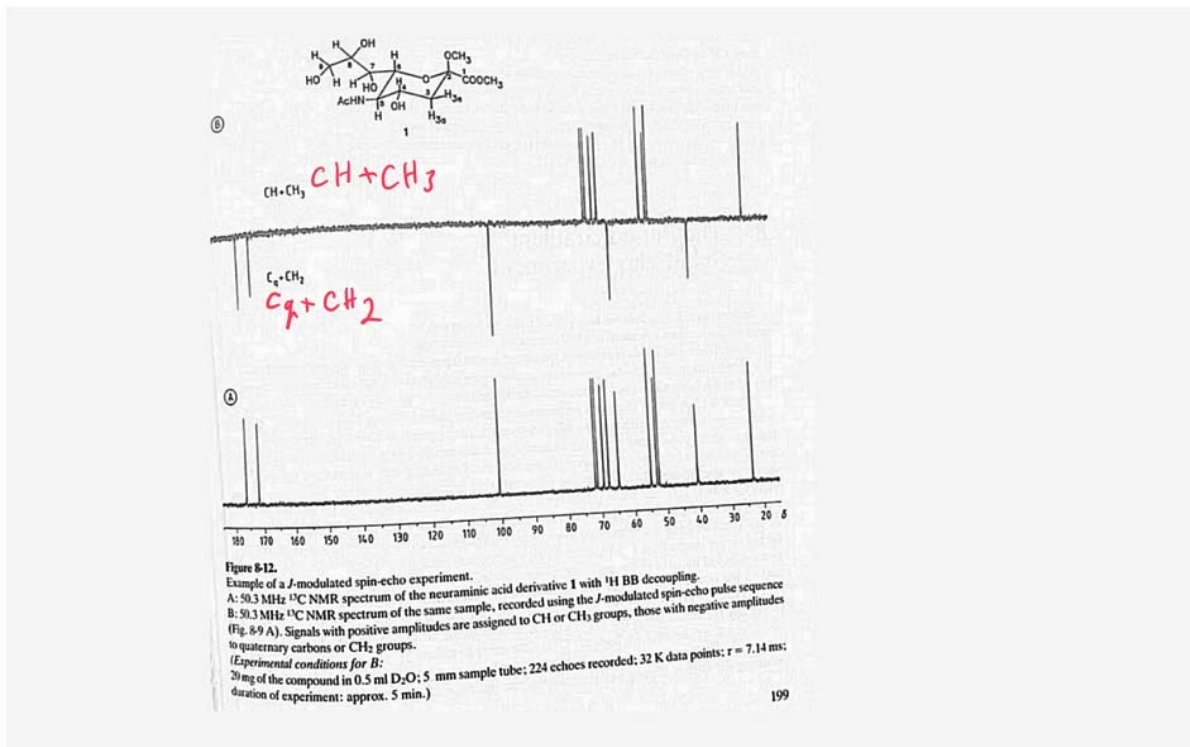
Table 8-1.

J-modulated spin-echo experiment.
 Phase angles θ as given by
 Equation (8-2) for five special
 values of τ .

$$\theta = 2\pi J(C,H)\tau$$

τ	θ
0	0°
$[4J(C,H)]^{-1}$	90°
$[2J(C,H)]^{-1}$	180°
$3[4J(C,H)]^{-1}$	270°
$[J(C,H)]^{-1}$	360°





روش J -modulated spin-echo را می‌توان
 برای تشخیص سیگنال در طیف ^{13}C NMR است
 که نشان می‌دهد تعداد پروتون‌های متصل به کربن فرد (۱ یا ۳)
 یا زوج (۲ یا ۴) است.

• گام‌های این تجربه را Attached proton Test (APT) می‌نامند.

Signal Enhancement by polarization Transfer

The SPI Experiment
(selective population inversion)

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\Delta E / k_B T} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T}$$

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0$$

$$\frac{N_1}{N_2} \approx 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}$$

نسبت جمعیت ها :

Figure 8-14. Energy level scheme for a two-spin AX system such as $^{13}\text{CHCl}_3$ ($A = ^1\text{H}$, $X = ^{13}\text{C}$) showing schematically the resulting X (^{13}C) spectra.

A: Equilibrium state.

B: A selective 180° pulse exciting only the A_2 transition inverts the populations of levels 1 and 3, as indicated by the thicknesses of the slabs. The X_1 transition then gives an enhanced absorption signal, while the X_2 transition gives an enhanced emission signal.

C: A selective 180° pulse exciting the A_1 transition inverts the populations of levels 2 and 4. In the ^{13}C NMR spectrum we again obtain two enhanced signals, an absorption signal for the X_2 transition and an emission signal for the X_1 transition.

(The argument can also be worked through as a numerical simulation by inserting the values $N_1 = 6$, $N_2 = 5$, $N_3 = 2$ and $N_4 = 1$ for the equilibrium populations. Using these numbers leads directly to the enhancement factors of +5 and -1 for the two-spin ^1H , ^{13}C system.)

سیستم دو اسپین AX
س ^{13}C و A ^1H

حدهای 1 و 3
بزرگ 2
کاهش یافته 4

حدهای 2 و 4
حدهای 1 و 3

دفعات زیادی بر روی ^{13}C NMR

استاندارد A_1 و A_2
بزرگترین در طیف ^{13}C NMR
به صورت افکار استقبال ایمی
ظهور می کند.

سیگنال جذب کننده
سیگنال منفی
سیگنال جذب کننده
سیگنال منفی

سیگنال جذب کننده
سیگنال منفی
سیگنال جذب کننده
سیگنال منفی

سیگنال جذب کننده
سیگنال منفی
سیگنال جذب کننده
سیگنال منفی

Selective population (SPI) Inversion

$1 - \frac{\gamma_A}{\gamma_X}$, $1 - \frac{\gamma_A}{\gamma_X}$

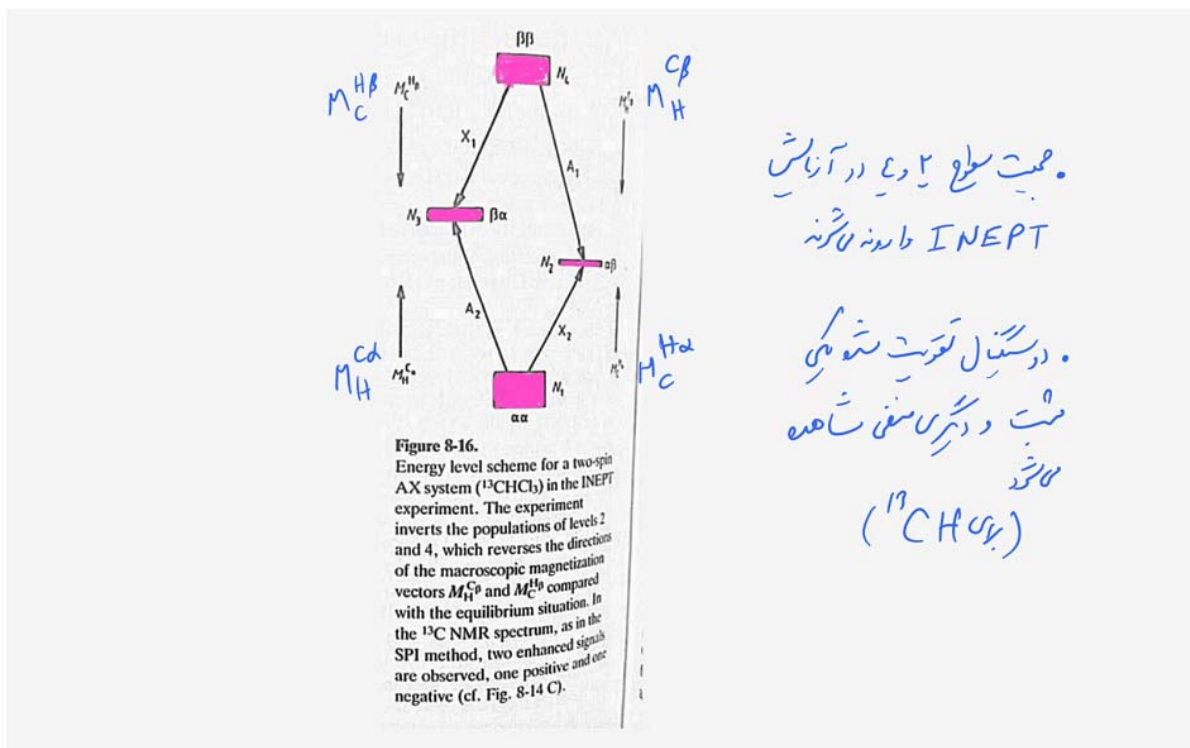
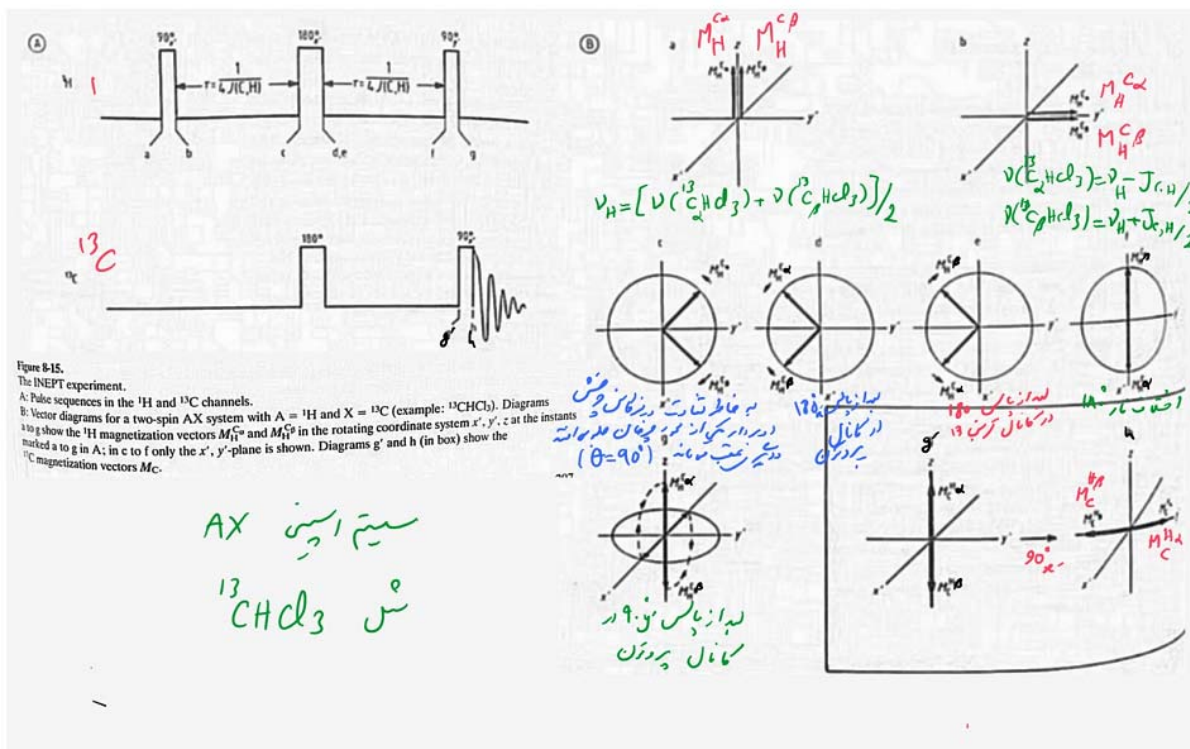
$\frac{\gamma(^1H)}{\gamma(^{13}C)} \approx 4$

• polarization Transfer
 • Magnetization Transfer
 • بازگشت انرژی سگنال

شیب X_1 به میزان $+5$ افزایش می‌دهیم
 شیب X_2 به میزان -3 افزایش می‌دهیم
 (افزایش مثبت - مثبت مندرس)

The INEPT Experiment

(Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer)



فاکتورهای سگنل INEPT

$$\frac{\gamma(H)}{\gamma(^{13}C)} \approx 4$$

(هائنه SPI)

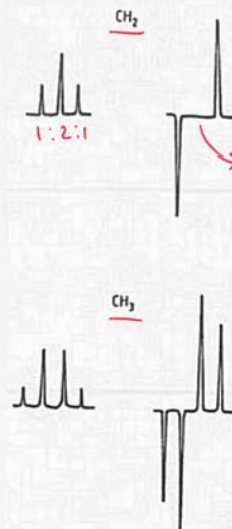


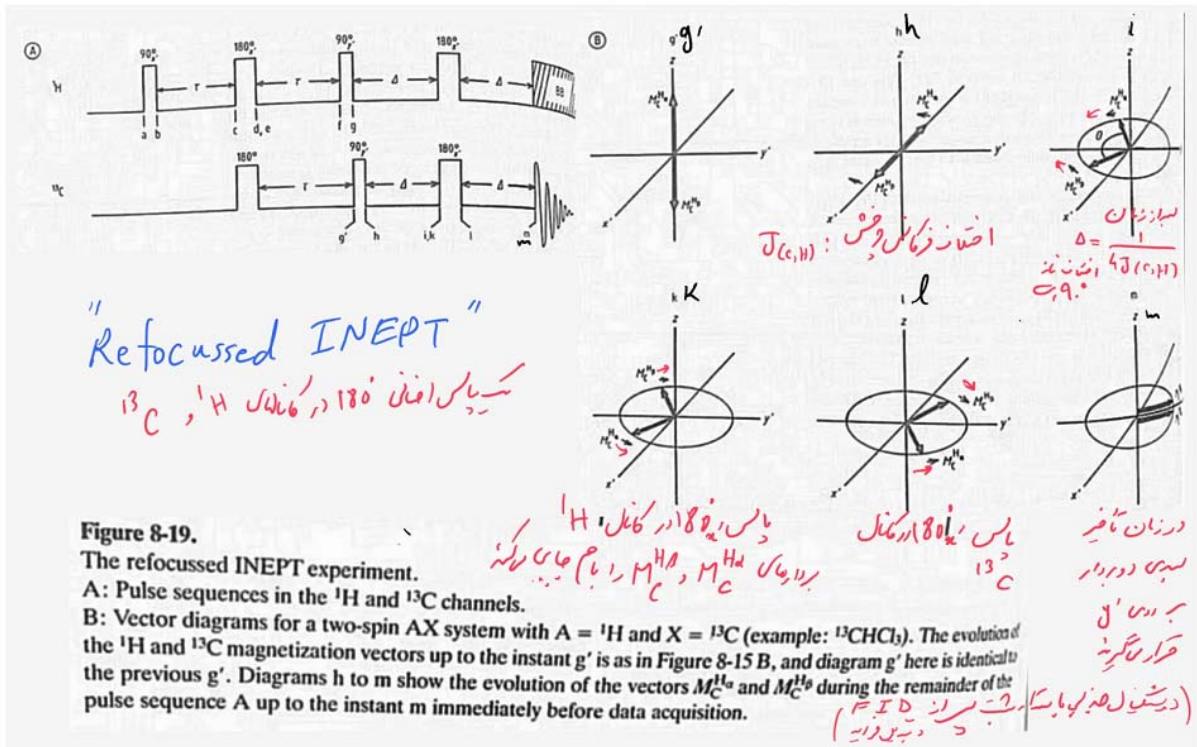
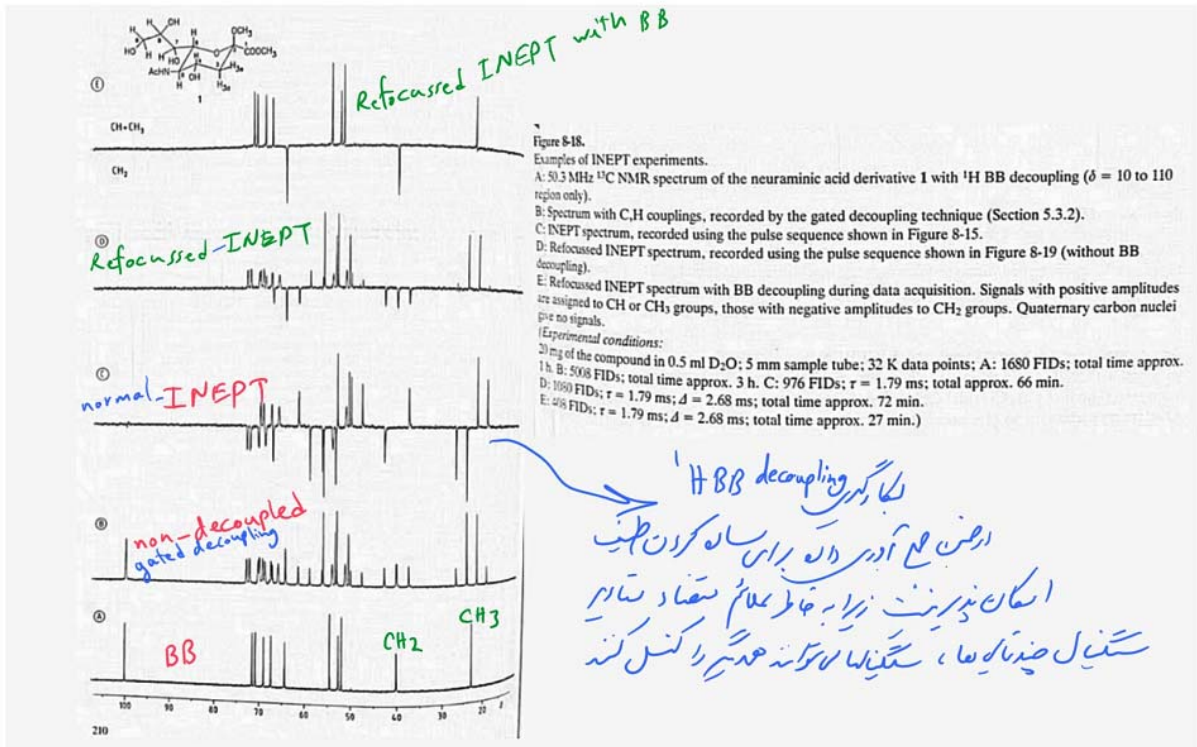
Figure 8-17. Multiplets observed in the ^{13}C NMR spectrum for CH_2 and CH_3 groups (schematic). Left: ^{13}C spectra without decoupling. Right: INEPT spectra.

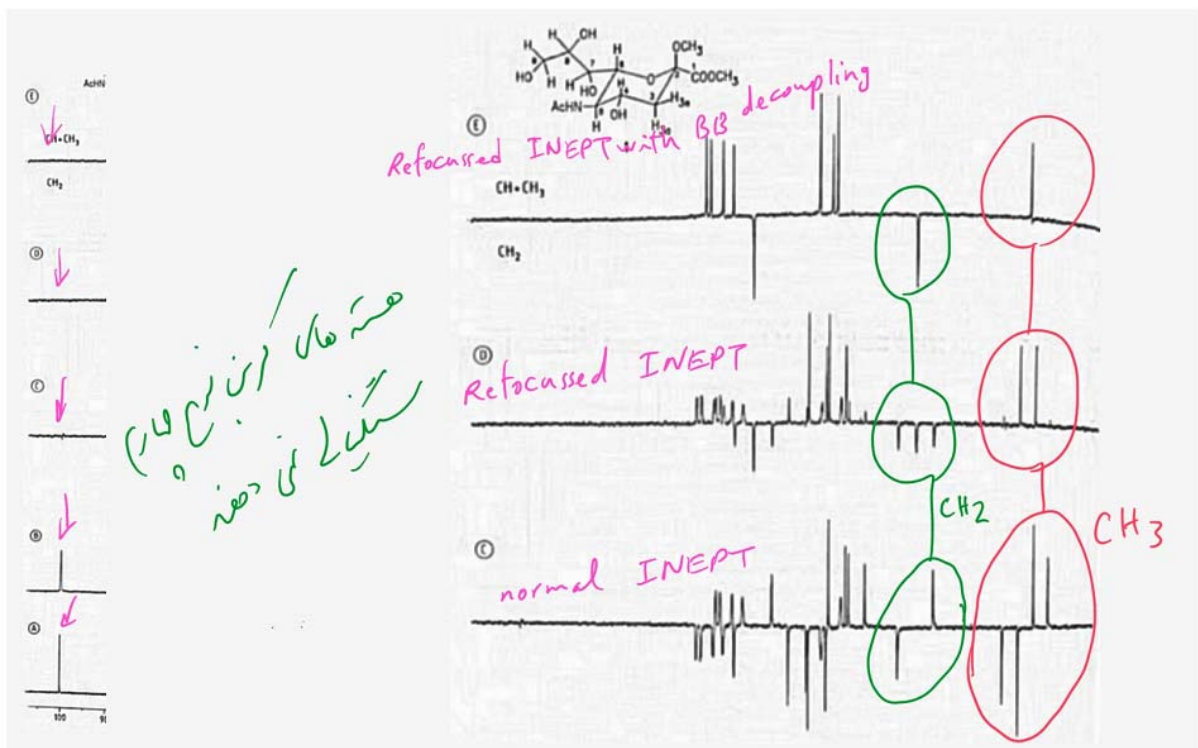
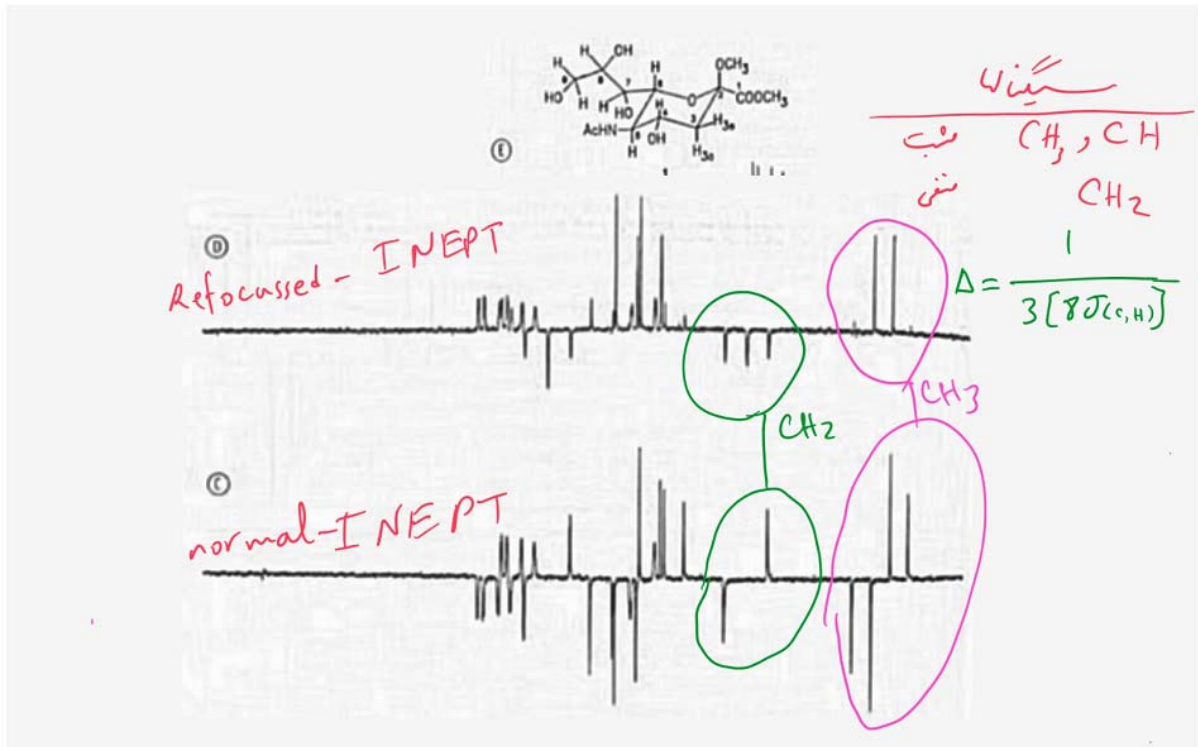
فاکتورهای سگنل

$$\frac{2\gamma(H)}{\gamma(^{13}C)}$$

$$\frac{3\gamma(H)}{\gamma(^{13}C)}$$

شده خفا
بیان در حالت
اینجا سگنل





• آزمون INEPT نوعی سیگنالهای غیرحاصلی ^{13}C یا ^{15}N را امکان پذیر میکند. در نتیجه مشاهده این هسته ها آسانتر می شود.

• با انتخاب مناسب آزمون، تشخیص سیگنالها ساده تر می شود.

• فاکتورهای نوعی سیگنال در INEPT که به صورت زیر هستند:

$$1 + \frac{\gamma_A}{\gamma_X} \quad \text{و} \quad 1 - \frac{\gamma_A}{\gamma_X}$$

نشان می دهد که نوعی سیگنال به نسبت $\frac{\gamma_A}{\gamma_X}$ بزرگتر دارد و بیشترین مقدار آن مربوط به وقت است که انتقال قطبیت از هسته حاصلی (A) به هسته غیرحاصلی (X) رخ دهد. مثلاً انتقال قطبیت از ^1H یا ^{13}C بزرگ به ^{15}N یا ^{13}C کوچک

The Reverse INEPT Experiment with Proton Detection

• ترتیب پالس انتقال در کانال هسته غیرحاصلی اعمال می شود و سیگنالهای هسته حاصلی مشاهده می شود.

• نابرابری نسبت $\frac{\gamma_A}{\gamma_X}$ به صورت $\frac{\gamma_X}{\gamma_A}$ تبدیل می شود و مقدار آن به جای 4 در

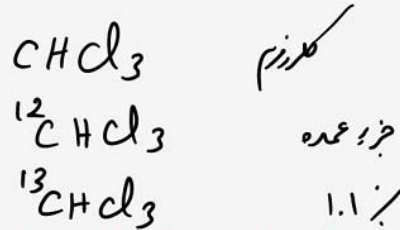
normal INEPT به حدود 0.25 کاهش می یابد.

• شدت سیگنال در طیف نهایی قابل مشاهده فقط بر سبب نسبت $\frac{\gamma_X}{\gamma_A}$ تعیین می شود بلکه عمدتاً به

نسبت تریپل کلتیک J_{AX} و فرکانس رزونانس هسته مورد مشاهده بستگی دارد.

• آزمون reverse INEPT اهمیت کاربردی زیادی ندارد اما در شرایط خاصی برای به
خوبی متراژها را توصیف کند

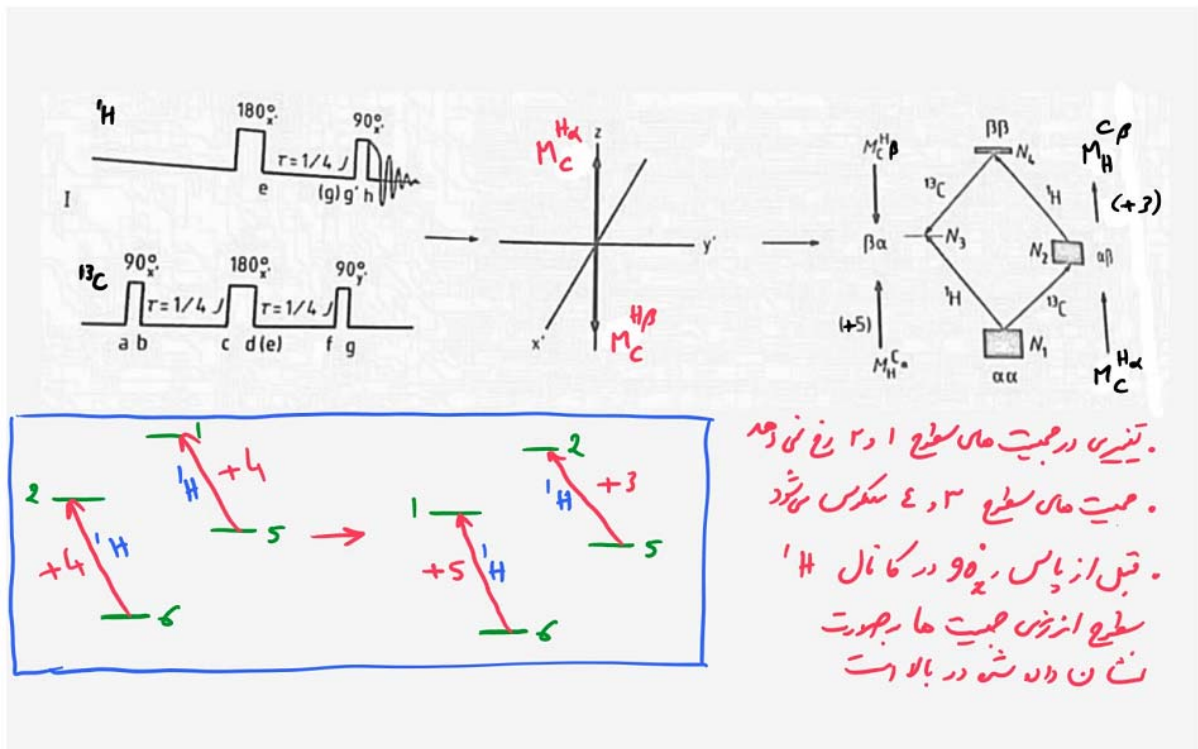
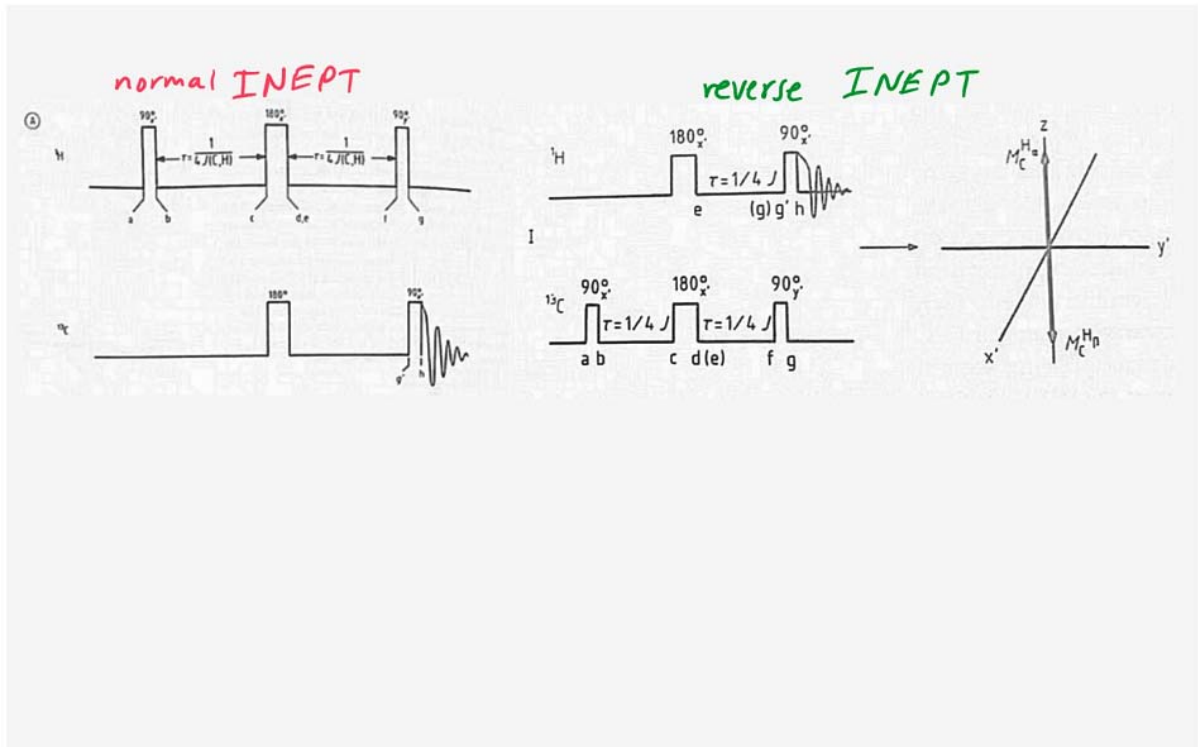
• کت سیستم در-اسپین AX (شکل $A=^1H$ ، $X=^{13}C$) را در نظر بگیرید.



• ترتیب پاسخ طیف INEPT معمولاً است. تفاوت آن است که نشانه ها کانالک 1H و ^{13}C
مکس می شود.

• در INEPT معمولی با مثبت $\tau = \frac{1}{4J(C,H)}$ ؛ بردارهای مغناطیس شبکه 1H اسپین
 M_H^{CP} و M_H^{CA} ضد موازی (antiparallel) می شوند.

• در INEPT معکوس بردارهای مغناطیس شبکه ^{13}C اسپین M_C^H و $M_C^{H\alpha}$
ضد موازی می شوند.



تا اینجانبش که یکی از سرگروه‌های معروف (۱.۱٪) را در نظر گرفتیم که حاوی ^{13}C هسته در حال که بخش عمده‌ای از سرگروه ($^{12}\text{CHCl}_3$) تحت تأثیر ترتیب پاس در کانال ^{13}C قرار نمی‌گیرند

تمام پاس‌ها در کانال ^1H ، پدیده‌های سرگروه $^{12}\text{CHCl}_3$ را هم بطور یکسان تحت تأثیر قرار می‌دهند بنابراین پاسی نه تنها بر $M_H^{C\beta}$ و $M_H^{C\alpha}$ سرچشمه آثار ^{13}C بلکه سطوحی شده که با سرگروه M_H سرچشمه سرگروه‌های $^{12}\text{CHCl}_3$ که ۹۸.۹٪ از آن‌ها را تشکیل می‌دهد را نیز به حساب آوریم

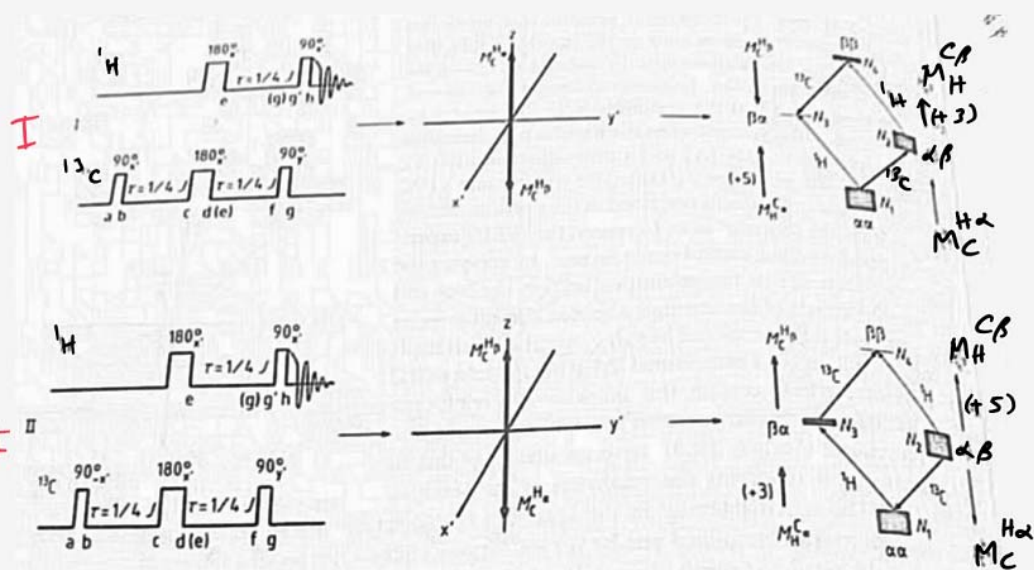
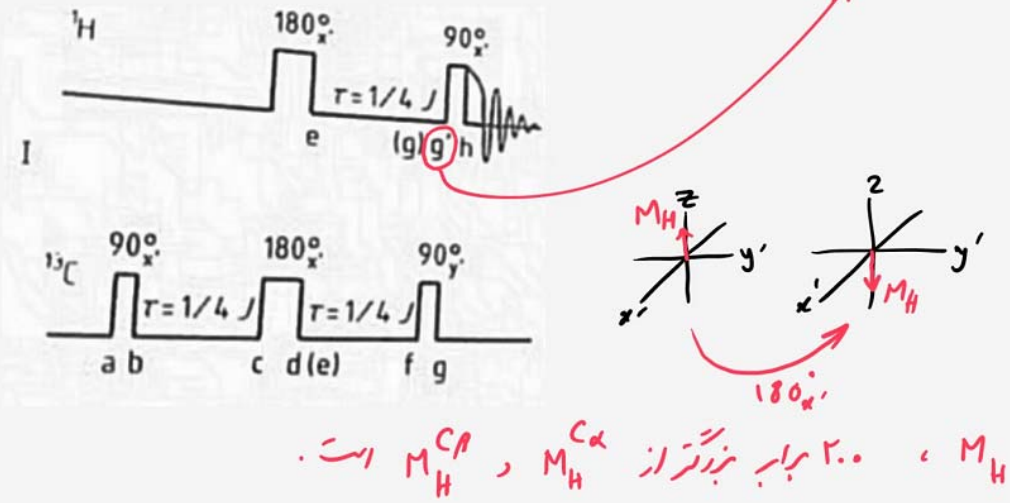
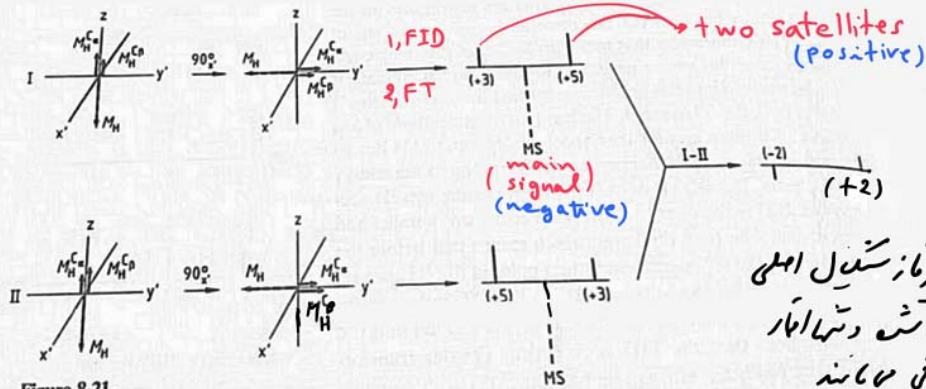


Figure 8-20. The reverse INEPT experiment.

در نقطه g این بردار در جهت $(-z)$ قرار دارد.

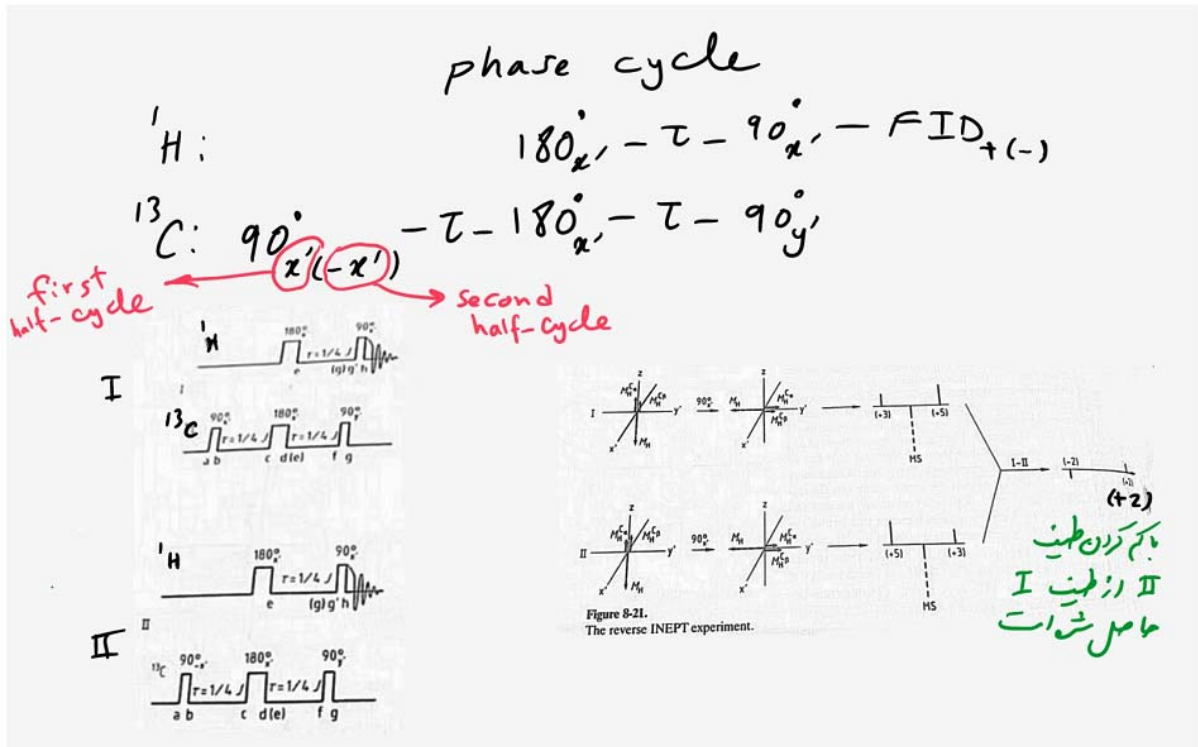


در نتیجه تغییر سطح هسته M_H^C از M_H^C بزرگتر است.
 مورد بردار در جهت $(+z)$ قرار دارد. بنابراین قبل از اعمال پالس 90° در کانال 1H به صورت M_H^C در جهت $(-z)$ هسته



با تغییر فاز سیگنال اصلی
 صدمت شد در تمام آنها
 باقی ماند

Figure 8-21. The reverse INEPT experiment.



در عمل تعدادی که زیاد از FID های با چین چیه های باز $[FID_{+(-)}]$ در کامپیوتر با هم جمع شده و عمل FT بر روی مجموع آنها انجام می‌دهند

حانه INEPT متری، زمان تأخیر $\tau = \frac{1}{4J_{(C,H)}}$ تنها برای گروههای CH مناسب است.

متره مناسب با در نظر گرفتن گروههای CH_2 و CH_3 ، $\tau = \frac{1}{6J_{(C,H)}}$

آزمون INEPT معکوس در سیستم $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ بزرگ افزایش شدت سیگنال با نامکتر Δ در نتیجه با مشاهده سیستم سیگنال ^{13}C همگروهی با بر این زمان لازم برای طیف گری با کیفیت کم / سیگنال، با نامکتر Δ کاهش می‌یابد.

The DEPT Experiment

(Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

در تجربی ^{13}C NMR هستن ایند که ام سیگناله به حسه ها کنن نوع هم CH_2 ، CH ، CH_3 تعلق دانه، اهمیت دارد

در سپاس از برادر این اطلاعات را از تجربیات زیری تران هست آورد :

J-modulated spin-echo (APT)

Refocussed INEPT

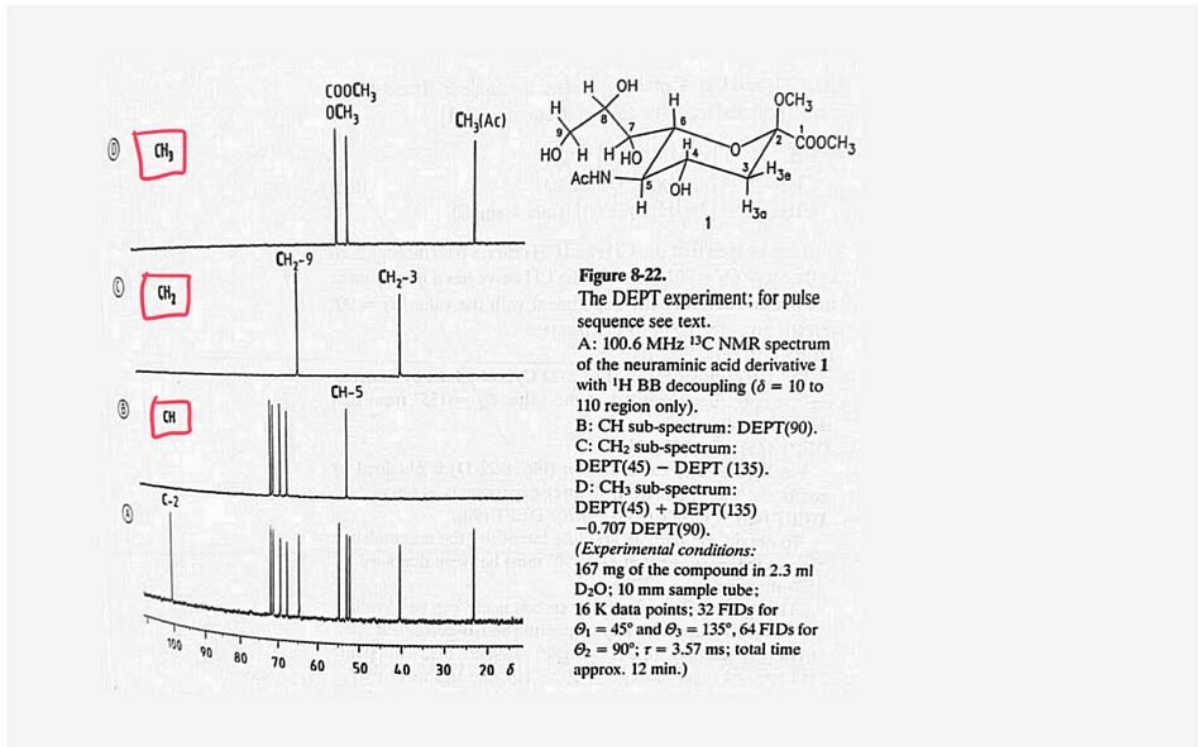
شکلای که در کار با روشی مذکور وجود دارد :

- در روش J-modulated spin-echo بطور معمول زیری تران آنزلی بین سیگناله حسه ها کنن نوع هم CH_2 یا بین حسه ها کنن CH و CH_3 نال شه

- در روش refocussed INEPT بدون BB decoupling اغلب اوقات آنالیز طیف در برادر که سیگناله همیشگی که انداخته

- در آنالیز refocussed INEPT همراه با BB decoupling زیری تران آنزلی بین سیگناله گروه ها CH ، CH_3 نال شه

اینگونه مشکلات در روش DEPT وجود ندارد. به همین دلیل این روش یکی از مهم ترین روشای در آنالیز در طیف سنجی NMR است

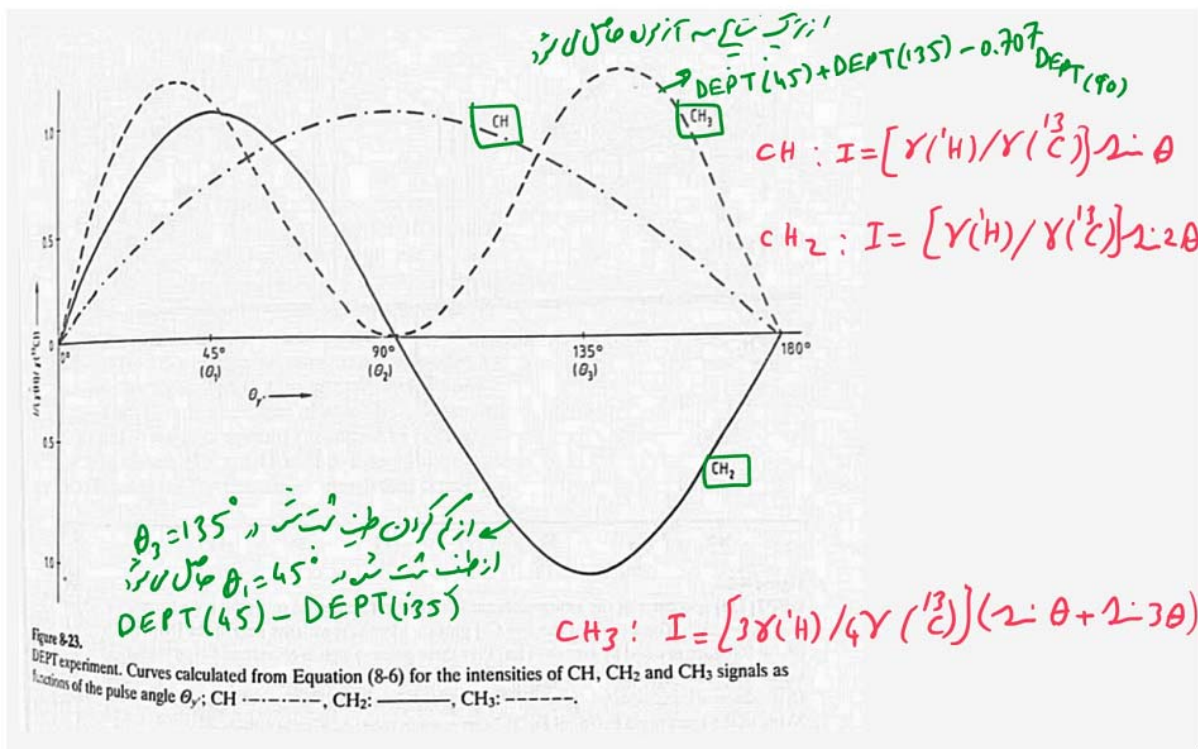


ترتیب پالس در آزمون DEPT

$$^1\text{H} \quad 90_x^\circ - \tau - 180_x^\circ - \theta_y - \tau - \text{BB decoupling}$$

$$^{13}\text{C} \quad 90_x^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - \text{FID} (t_2)$$

در آزمون DEPT، θ به میزان کمی از زوایای 45° ، 90° یا 135° انتخاب می‌شود و سه آرایش جداگانه با این زاویه انجام می‌گیرد (با برزدارهای برابری همزمان اثر پالس θ_y را به خوبی تفسیر کرد)



در اغلب موارد عمل کنونی است که در آزمایش $\theta_2 = 90^\circ$, $\theta_3 = 135^\circ$ انجام می شود

DEPT (90) CH دارد تمام سیگنال را گرد می آید

DEPT (135) CH و CH₃ دارد سیگنال منفی را گرد می آید و سیگنال مثبت

از نتایج سیگنال مثبت در آزمون نوبت سیگنال CH₃ هم منفی می آید

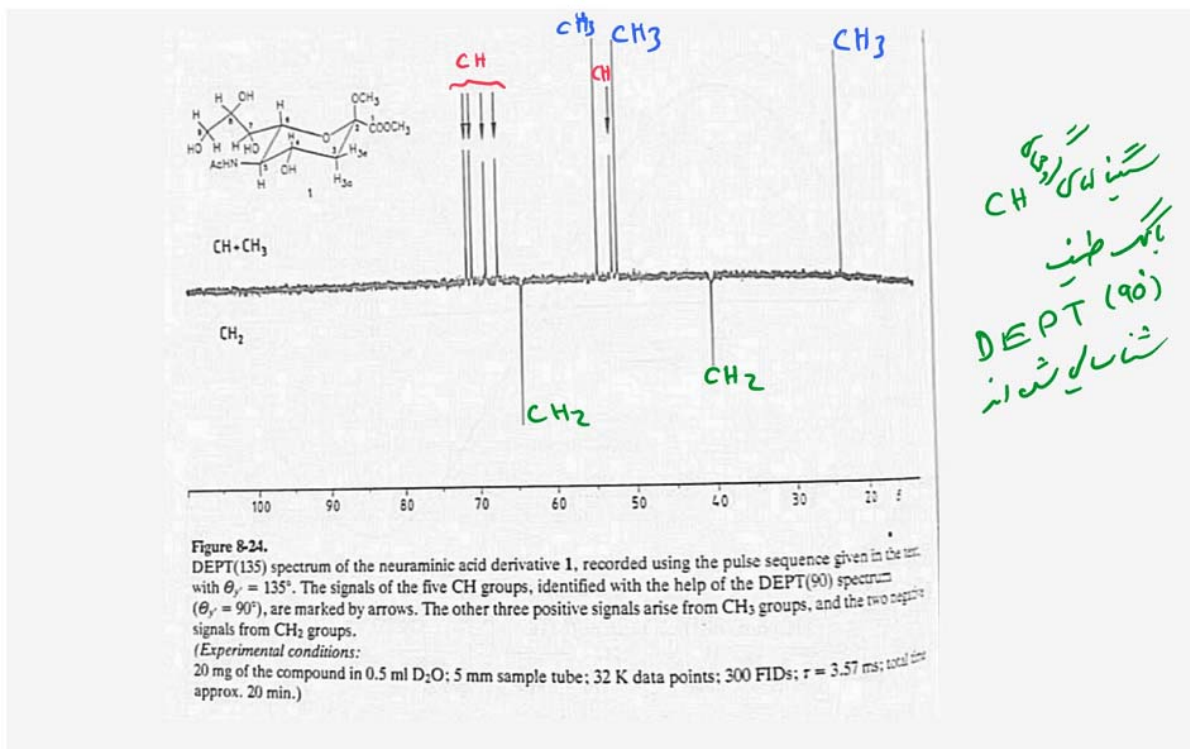


Table 8-2.

Partial assignment of the ¹³C NMR signals of **1** from the results of the DEPT experiment.

δ [ppm]	CH ₃	CH ₂	CH	C	Assignment
23.2	×				CH ₃ (Ac)
40.31		×			C-3
52.12	×				
52.83			×		C-5
54.65	×				
64.50		×			C-9
67.51			×		
69.18			×		
70.98			×		
71.67			×		
100.32				×	
171.50 ^{a)}				×	C-2
175.93 ^{a)}				×	

^{a)} Values from the complete spectrum (Fig. 8-12 A).

The Selective TOCSY Experiment

TOTAL Correlation Spectroscopy

HOmonuclear HARTmann-HAHn

HOHAAA

در ضمن کاربرد spin-lock هسته ها بلور میزنند
تنها میدان مغناطیسی را تجربه میکنند
Selective Pulse FID

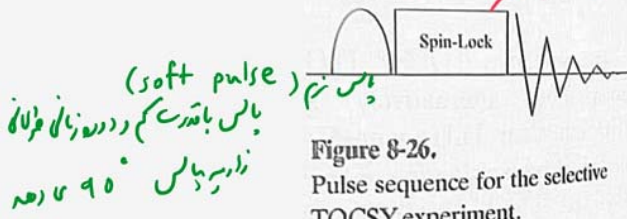


Figure 8-26. Pulse sequence for the selective TOCSY experiment.

پالس نرم را در زمان زدنی
پر کردن خاص تنظیم نکنه
قبل از این پر کردن به باقی مانده
پر کردن در سیم جفت شد
مستقل نشود

شناسی سیگنال بر اساس آنون
H, H - COSY
انجام شد است.

سیگنال H-1 در زیر سیگنال HDO
برقرار در محلول D2O پنهان شد است

ابتدا پالس در زمان H-1 پس از زمان
H-1 تنظیم می شود بنابراین طیف مرتبط از دو
سیگنال که در آن پر کردن با هم جفت می شوند بطور
مجزا حاصل می شود

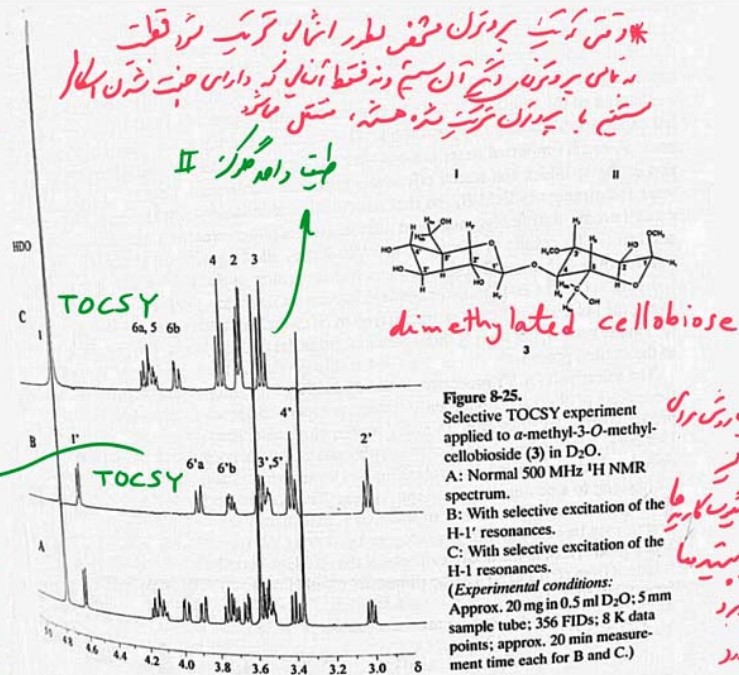


Figure 8-25. Selective TOCSY experiment applied to α -methyl-3-O-methylcellobioside (3) in D₂O. A: Normal 500 MHz ¹H NMR spectrum. B: With selective excitation of the H-1' resonances. C: With selective excitation of the H-1 resonances. (Experimental conditions: Approx. 20 mg in 0.5 ml D₂O; 5 mm sample tube; 356 FIDs; 8 K data points; approx. 20 min measurement time each for B and C.)

* در متن گفته است پر کردن منفی بطور اشغال کردن هر نقطه
بدین معنی پر کردن در سیم و نه فقط آنالیز داریم جفت شدن با هم
مستقل با پر کردن ترکیب شده هستند. مستقل می ماند
طیف داده می شود

این روش برای
آنالیز
ارتباطی کاربرد
و به سبب
کاربرد
در

The One-Dimensional INADEQUATE Experiment

$90_x^\circ - \tau - 180_y^\circ - \tau - 90_x^\circ - \Delta - 90_\phi^\circ - \text{FID}(t_2)$

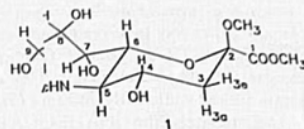
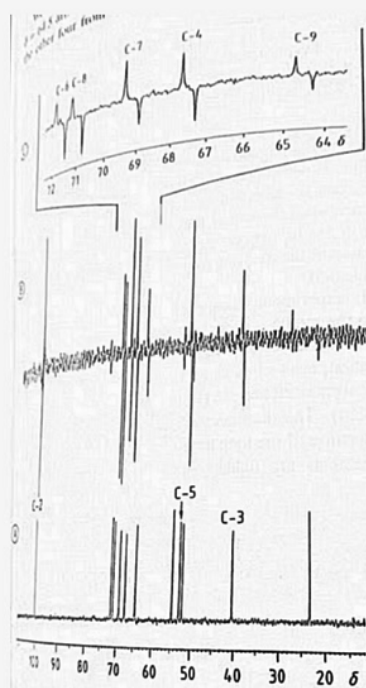


Figure 8-27.
One-dimensional INADEQUATE experiment applied to the neuraminic acid derivative **1**.
A: 100.6 MHz ^{13}C NMR spectrum with ^1H BB decoupling ($\delta = 10$ to 110 region only).
B: One-dimensional INADEQUATE spectrum.
C: Expanded portion of spectrum B: $\delta = 64$ to 72.
(*Experimental conditions:* 167 mg of the compound in 2.3 ml D_2O ; 10 mm sample tube; $\tau = 5$ ms; 16 K data points; 16384 FIDs; total time 14.2 h.)

Table 8-3.
C,C coupling constants for **1** determined from the one-dimensional INADEQUATE spectrum.

$J(\text{C,C})$	J [Hz]
$J(2,3)$	36.9 ± 0.2
$J(3,4)$	37.1 ± 0.2
$J(4,5)$	38.1 ± 0.8
$J(5,6)$	39.7 ± 0.7
$J(6,7)$	43.7 ± 0.7
$J(7,8)$	44.0 ± 0.5
$J(8,9)$	41.1 ± 0.2

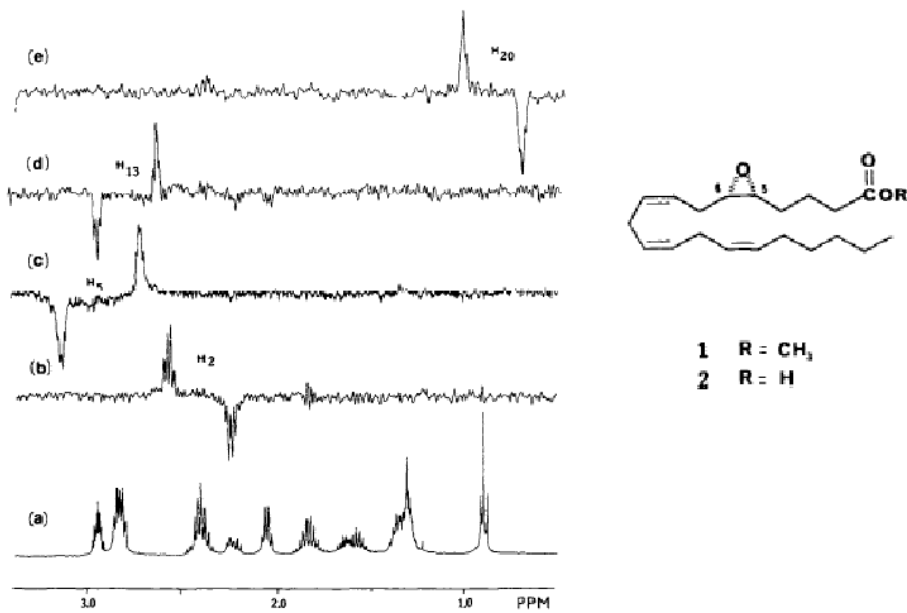


Figure 3. Representative ^1H spectra of 1 obtained using the selective inverse INEPT pulse sequence (Fig. 1). Figs 3b–e, 800 transients each of 8K data points zero filled to 16K; transformed with Gaussian weighting. (a) Basic ^1H spectrum; (b) with excitation at C-2; (c) with excitation at C-5; (d) with excitation at C-13; (e) with excitation at C-20.

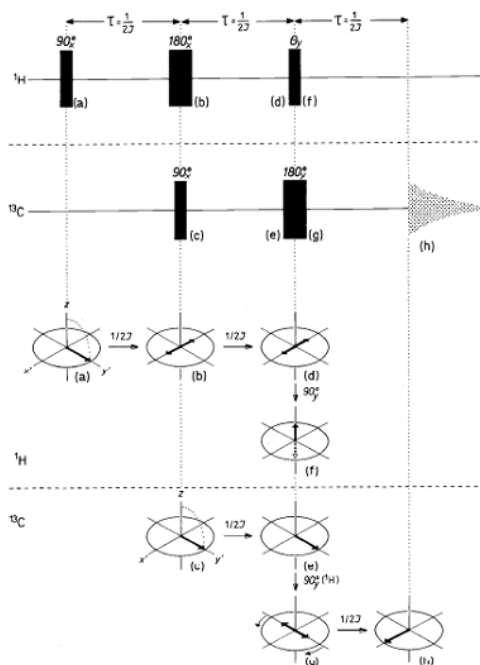


Fig. 2.44. The DEPT experiment for a ^{13}C - ^1H doublet; pulse sequences in the proton and carbon-13 channel (a–g) and the motion of proton and carbon-13 magnetization, controlled by the pulses and by J -modulation (a–h).

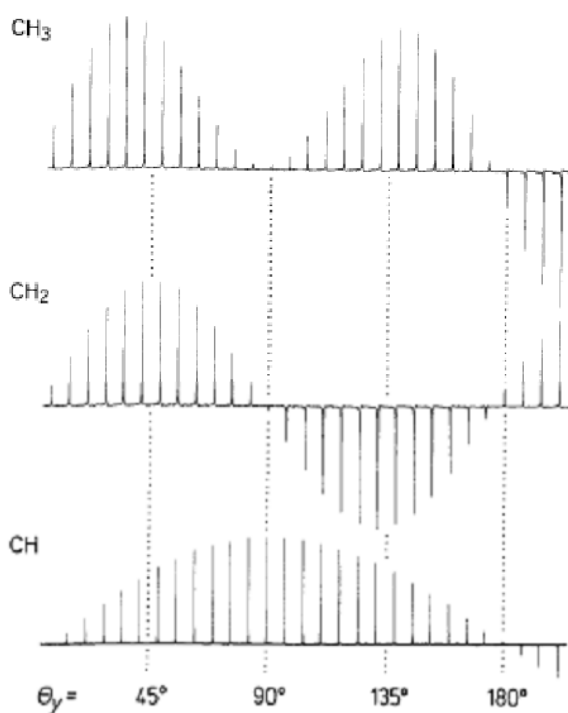
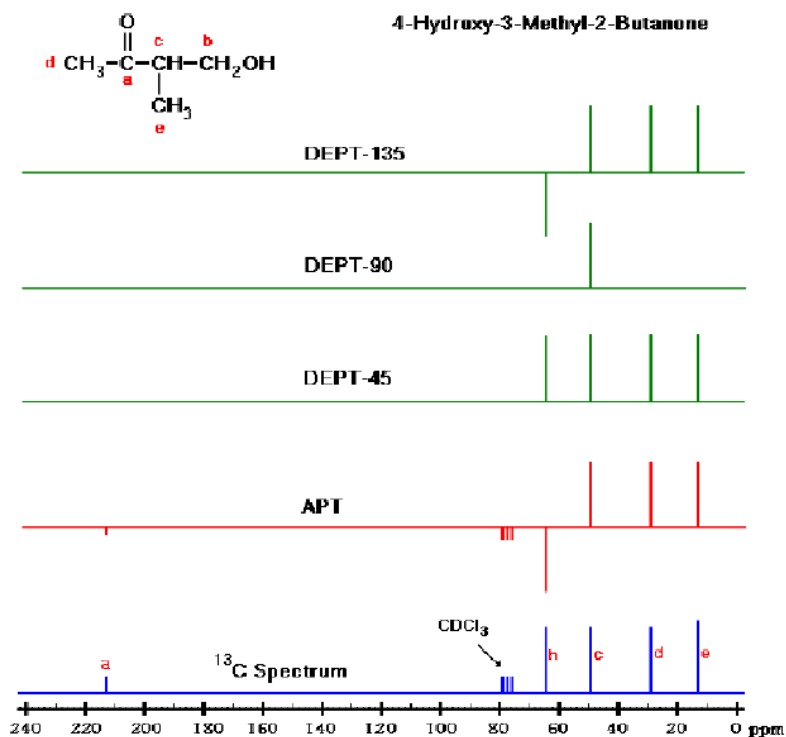
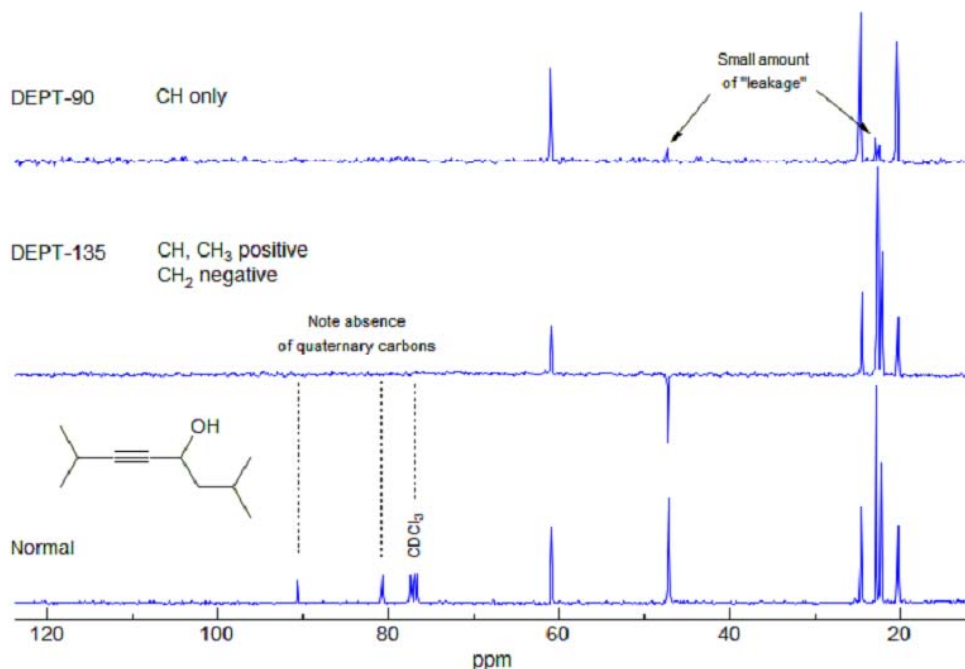
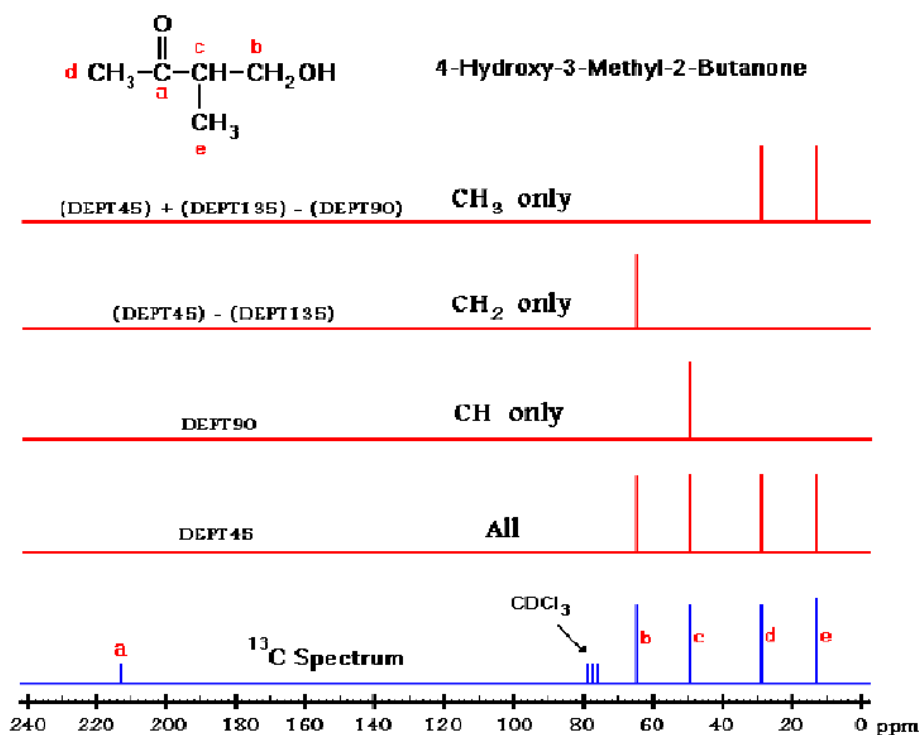
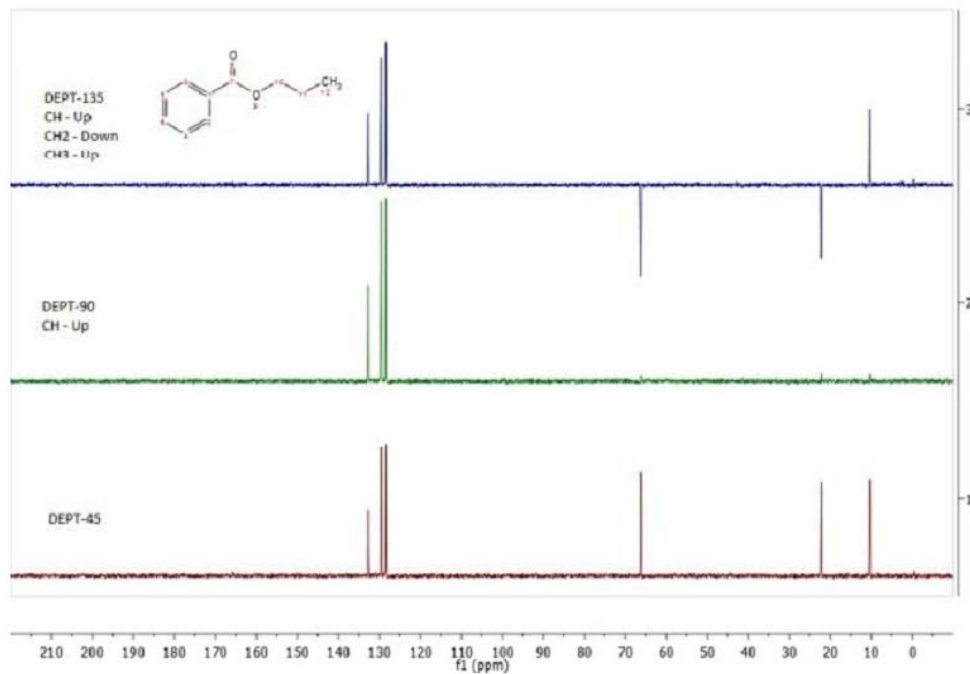
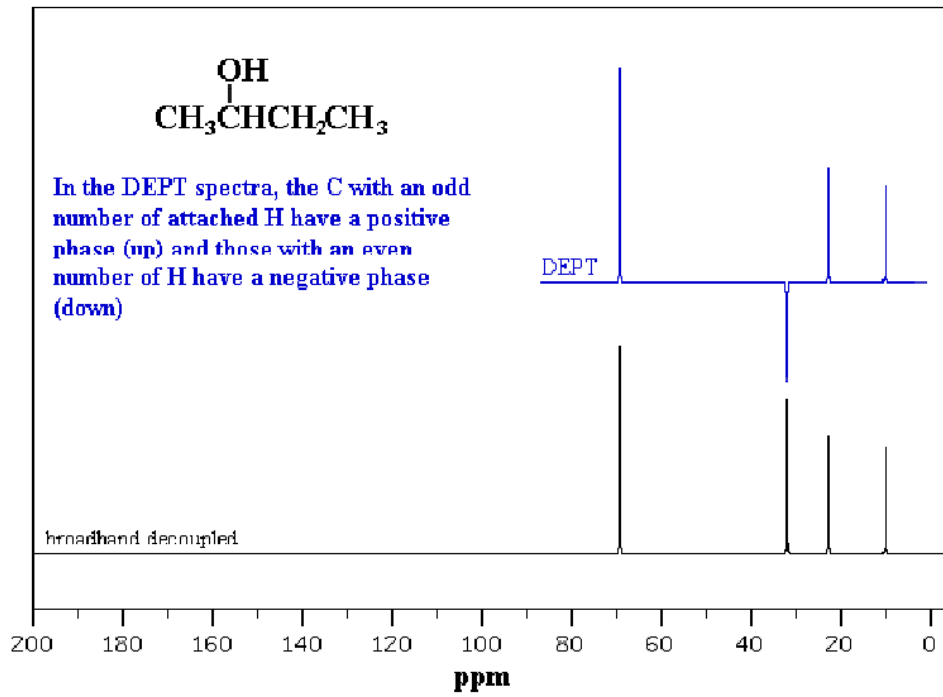


Fig. 2.45. Signal intensities of CH , CH_2 and CH_3 groups as functions of the polarization transfer angle θ_y . The proton-decoupled signals of C-9 (CH), C-1 (CH_2) and C-18 (CH_3) in cholesteryl acetate (100 mg/mL in deuteriochloroform) are observed at 100.6 MHz [56].







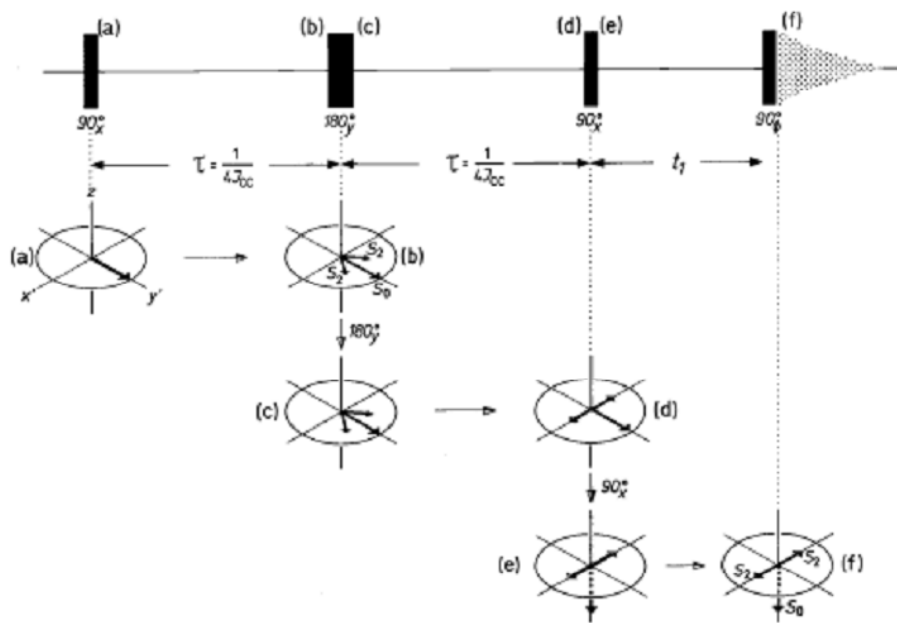


Fig. 2.48. INADEQUATE pulse sequence (a-f) and pulse-driven motion (a-f) of carbon-13 magnetizations S_0 for $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$ singlet and S_2 for $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ doublet signals in the rotating frame. Proton broadband decoupling is applied throughout the experiment.

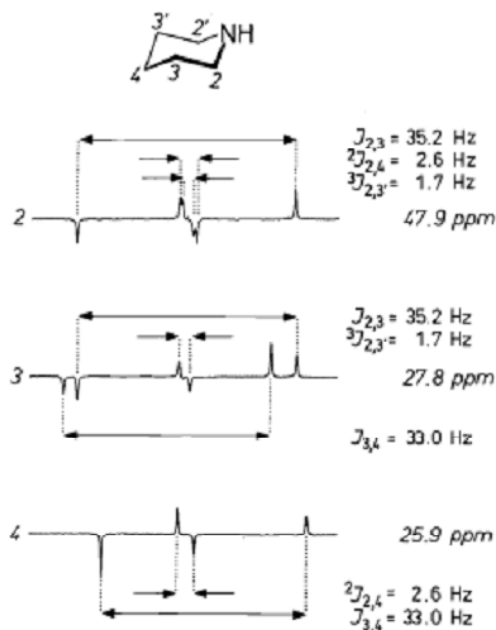


Fig. 2.49. INADEQUATE spectra of the $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ doublets of piperidine (neat liquid, 50 MHz), including an analysis of one-, two- and three-bond carbon-carbon coupling constants [58].

