

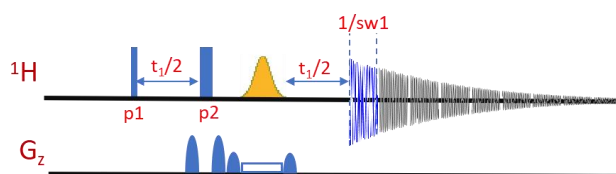
一维纯化学位移核磁共振 (Pure Shift NMR) 实验方法

简介

在复杂的混合物体系或者耦合非常丰富的化合物的 NMR 氢谱图中,要对其中的谱峰进行识别和归属就变得非常困难。一种解决丰富就是采用选择性同核去耦,可以针对局部信号进行简化。另一种丰富就是采用 2D J-RES 谱的投影,来获得看似全去耦的氢谱。但这毕竟不是真正的同核全去耦谱,其线型和分辨率都不好。纯化学位移核磁共振(Pure Shift NMR)方法的出现,为这一问题带来了真正的解决方案。纯化学位移实验主要包括三类方法,即 Zangger-Sterk (ZS), BIRD 和 PSYCHE 方法。这里介绍 ZS 和 PSYCHE 两种实验方法。

ZS 方法

该方法最早由 Zangger 和 Sterk 在 1997 年提出,但直到其在 2000 年提出了改进后的方法,才得以实用。ZS 方法的脉冲序列如下:



其中的选择性 180°重聚脉冲叠加弱梯度实现了片层及频率的同时选择,而采用伪二维的方式,并在采样后只截取 $t_1=1/\text{swhz1}$ 长度的 FID 片段,使其 $\ll 1/J_{HH}$,保证同核耦合几乎没有演化。然后将所有 t_1 的 FID 片段拼接在一起,就形成了一个完整的 FID,经过傅里叶变换之后就得到了一个没有同核耦合的一氢谱。

ZS 方法的实验结果见图 1。样品为环孢菌素 A。我

表 1 Zangger-Sterk 方法主要参数参考值

Parameter	Value	Note
swhz	4000 Hz	
swhz1	40 Hz	swhz/swhz1 = integer
np1	32	np as normal
Shaped 180° pulse		
pulseshape1	Rsnob	
plvl2	1	peak $\gamma B_1 = 37.8$ Hz
p2	61.7 ms	pulse width
Gradients		
gtime	1.5 ms	
gzlevel	30	15 G/cm
gzlevel1	1.0	0.5 G/cm

们可以看到,同核耦合裂分已经消失。

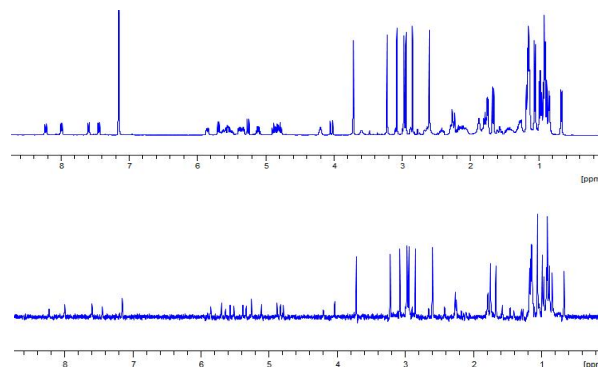


图 1. 环孢菌素 A 的 1D 氢谱(上)及 Zangger-Sterk 纯化学位移谱(下)。

PSYCHE 方法

ZS 方法的缺点之一就是灵敏度较低。而新的 PSYCHE 方法则极大地提高了纯位移谱的灵敏度。该方法采用一对频率扫描方向相反的绝热脉冲来实

现特定自旋的选择。脉冲序列如下：

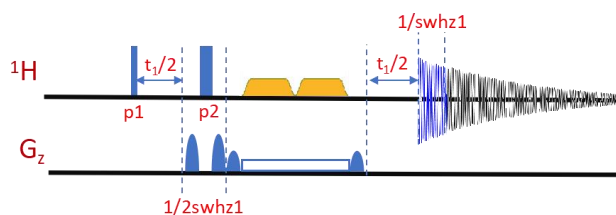


表 2 PSYCHE 方法主要参数

Parameter	Value	Note
swhz	4000 Hz	
swhz1	40 Hz	swhz/swhz1 = integer
np1	32	np as normal
Adiabatic pulse		
pulshape1	wurst20	
plv12	3	For 20° pulse
p2	15 ms	
Gradients		
gtime	1.5 ms	
gzlevel	30	15 G/cm
gzlevel1	1.0	0.5 G/cm

PSYCHE 方法的实验结果见图 2。可以看出，与前面的 ZS 方法相比，PSYCHE 方法的灵敏度要高许多。

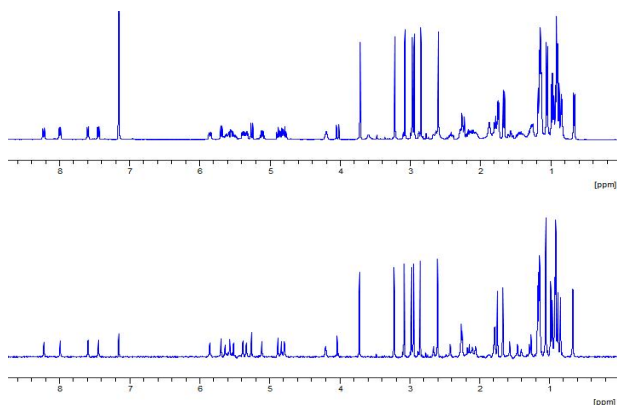


图 2. 环孢菌素 A 的 1D 氢谱（上）及 PSYCHE 纯化学位移谱（下）。

我们将不同方法所得谱图的局部放大图放在一起，能够更清楚地比较其差别。

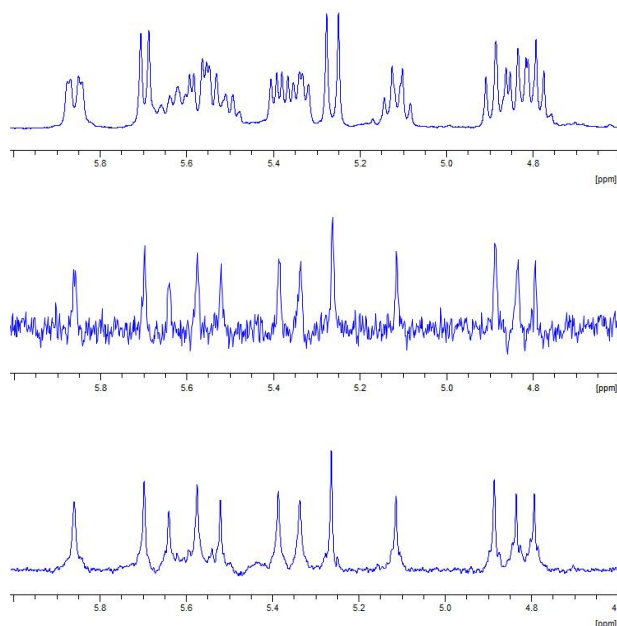


图 3. 环孢菌素 A 的 1D 氢谱（上）、ZS（中）及 PSYCHE 纯化学位移谱（下）的局部放大谱。

参考文献：

1. K. Zangger & H. Sterk, J. Magn. Reson. 1997, 124, 486-489.
2. J. A. Aguilar, S. Faulkner, M. Nilsson, G. A. Morris, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 3901-3903.
3. M. Foroozandeh, R. W. Adams, N. J. Meharry, D. Jeannerat, M. Nilsson, G. A. Morris, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 6990-6992.