

Nukleární magnetická rezonance

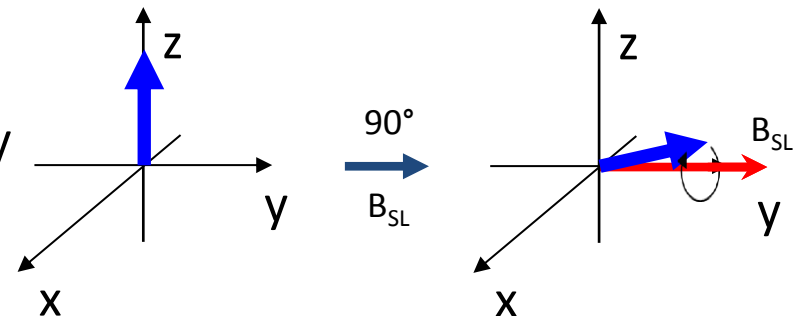
Homonukleární korelace TOCSY, NOESY

Spin-lock

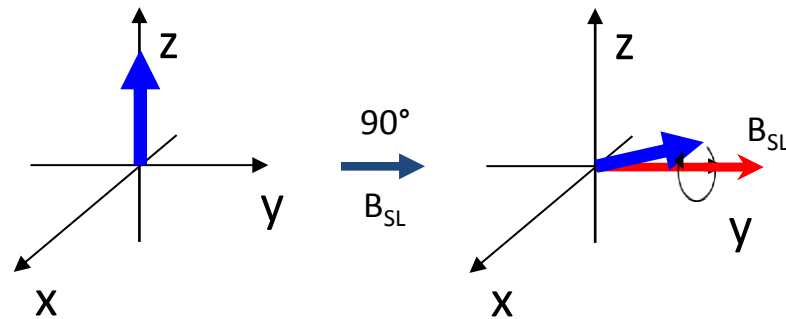
- obecně platí: vyšší pole znamená větší citlivost a rozlišení
- někdy je ale výhodné měřit při nižším magnetickém poli
- pro 2D experimenty by bylo výhodné provádět přípravou, vývojovou a akviziční periodu při vysokém externím poli a směřovací periodu při nižším poli
- spin-lock – „uzamknutí“ spinů v definované orientaci, odstranění vlivu vysokého externího B_0 , precese spinů okolo nižšího magnetického pole
- „uzamknutí“ spinů v ose, ze které je aplikováno přídavné RF pole B_{SL}

– kontinuální pole

– rychle po sobě následující 180° pulzy



Spin-lock



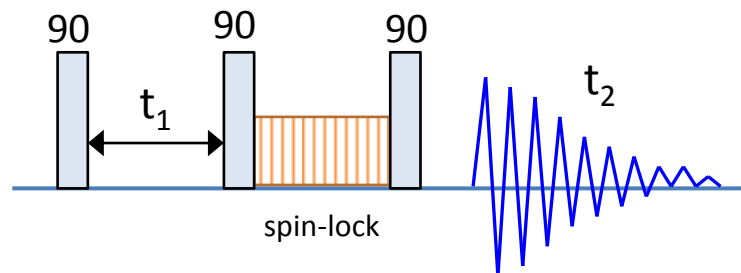
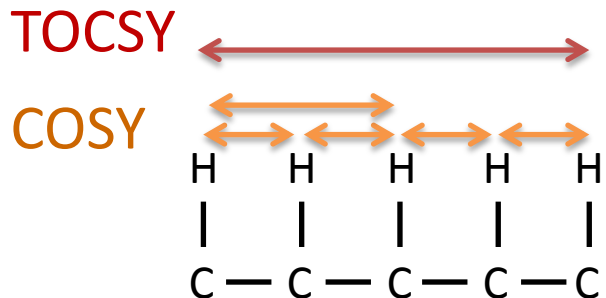
- nedochází k vývoji chemického posunu, J -coupling se ale vyvíjí (dochází k přenosu energie v J -interagujícím systému)
- nevýhoda kontinuálního pole – ozářená jen část spektra
- experimenty se spin-lockem se nazývají experimenty v rotující souřadné soustavě
- precesní frekvence před spin-lockem:
- precesní frekvence při spin-locku:

$$\omega_0 = -\gamma B_0$$

$$\omega_{SL} = -\gamma B_{SL}$$

TOCSY (HOHAHA experiment)

Total Correlation Spectroscopy (Homonuclear Hartmann-Hahn experiment)



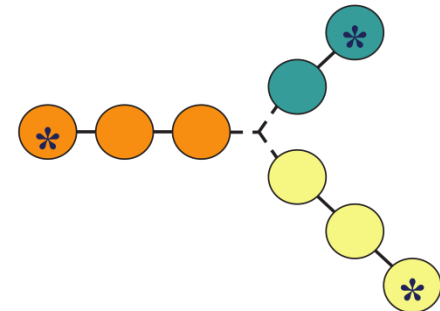
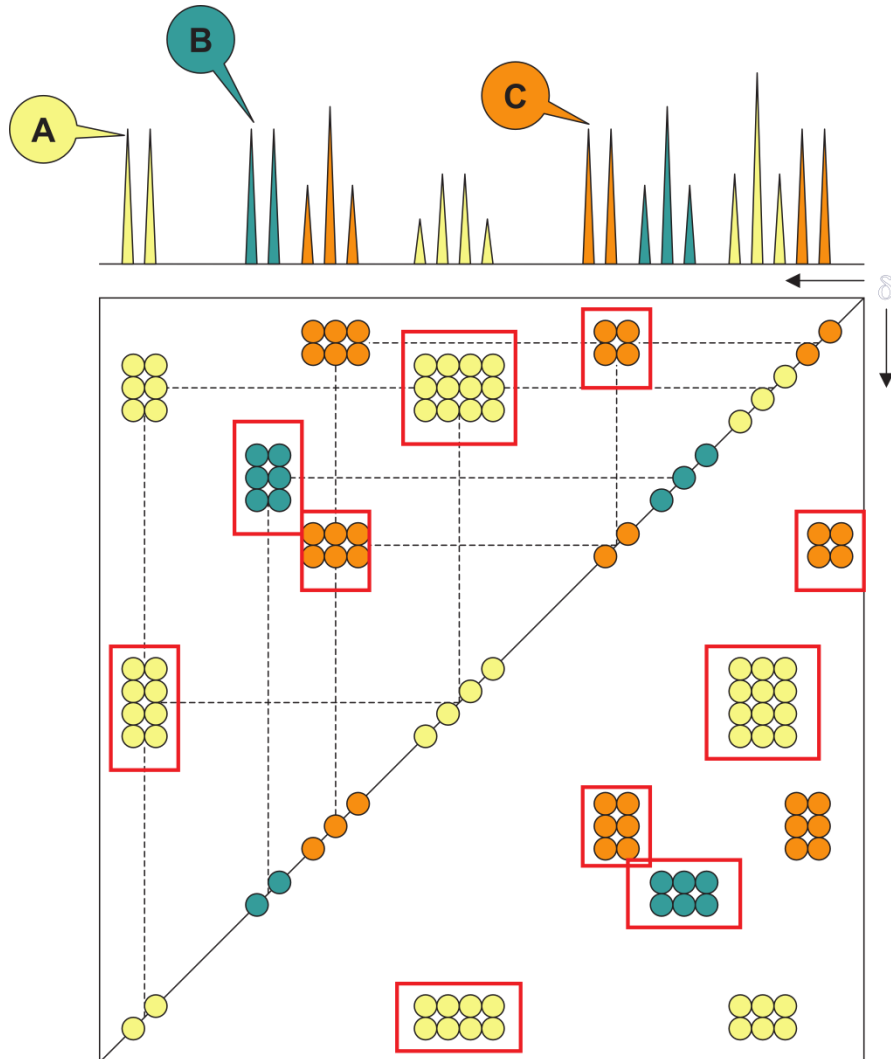
$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S}$$

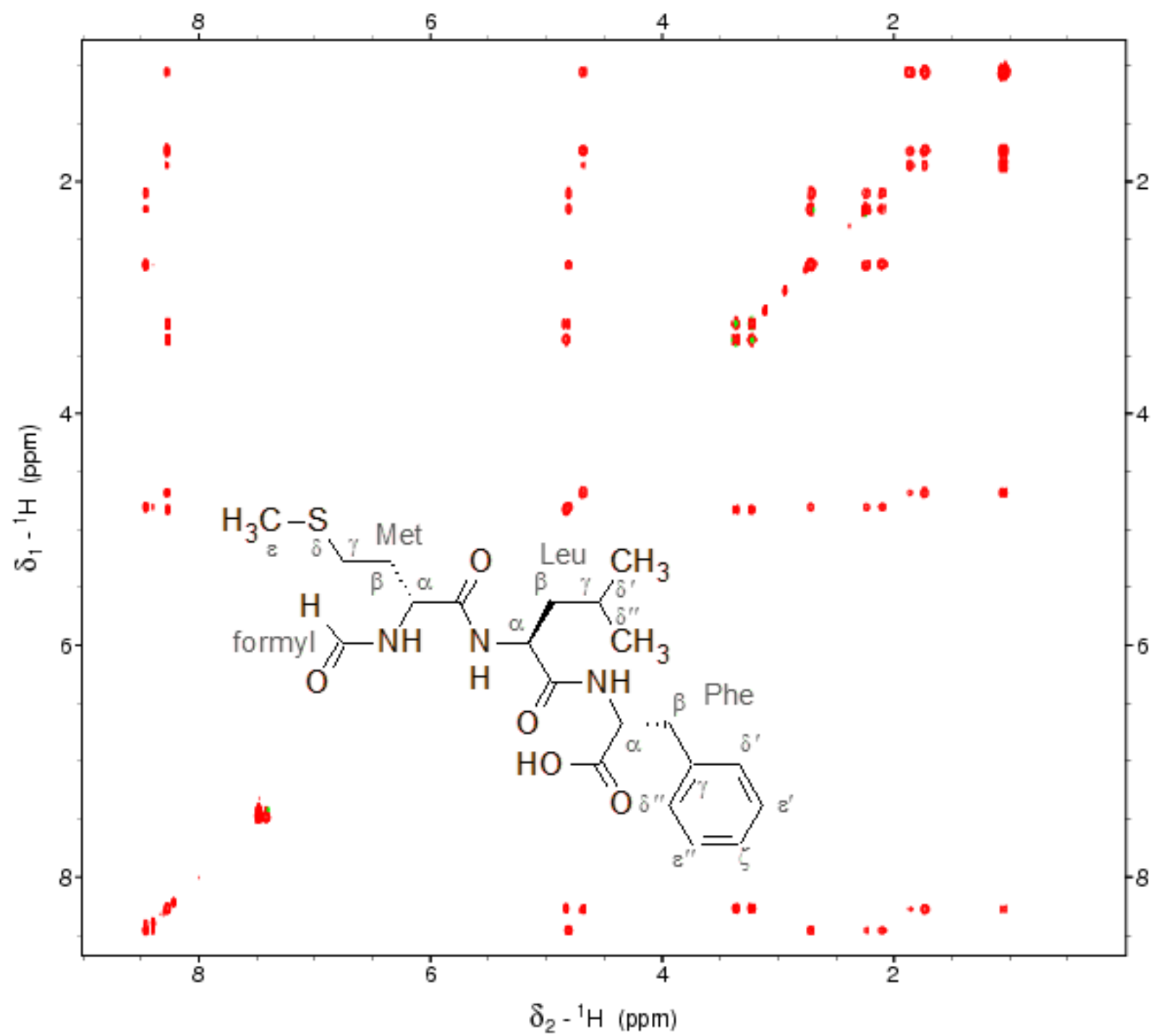
- výhody proti COSY – větší citlivost, signály vždy ve fázi (nedochází k odečítávání signálů), vhodné pro složité spinové systémy a biomakromolekuly
- komplikace – je třeba správně nastavit „spin-lock“
- možná aplikace gradientů – první gradient před 90° pulzem před začátkem SL, druhý symetricky na konci SL s opačnou fází

TOCSY

- počas spin-locku se rozdíly v chemických posunech minimalizují
- interakční konstanty však zůstávají stejné (protože nejsou závislé na velikosti externího mag. pole)
- energetické hladiny jednotlivých spinů se přibližují, čímž může magnetizace volně přecházet z jednoho spinu na druhý = spiny jsou vzájemně zkorelovány

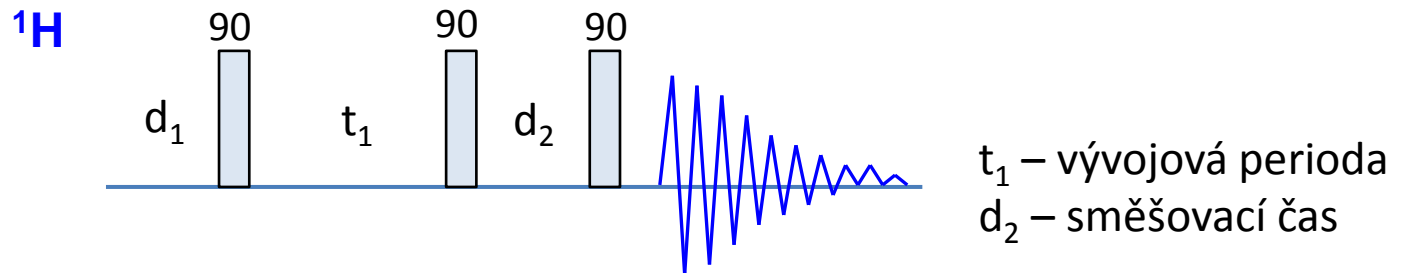
TOCSY vs COSY



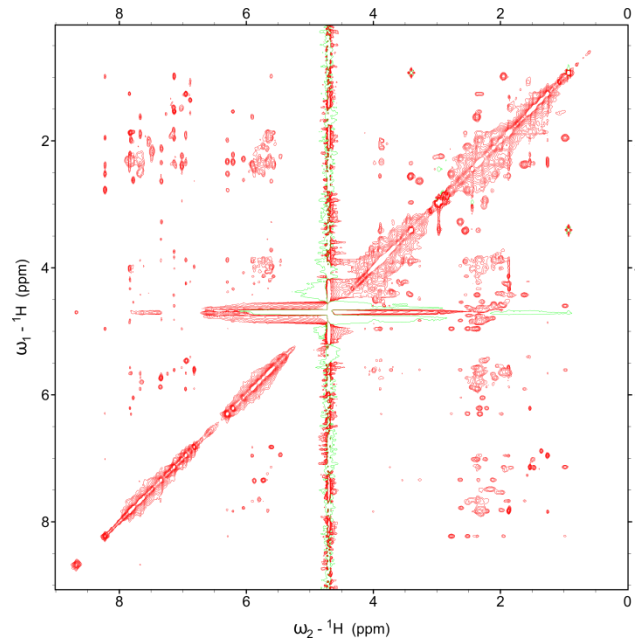


NOESY

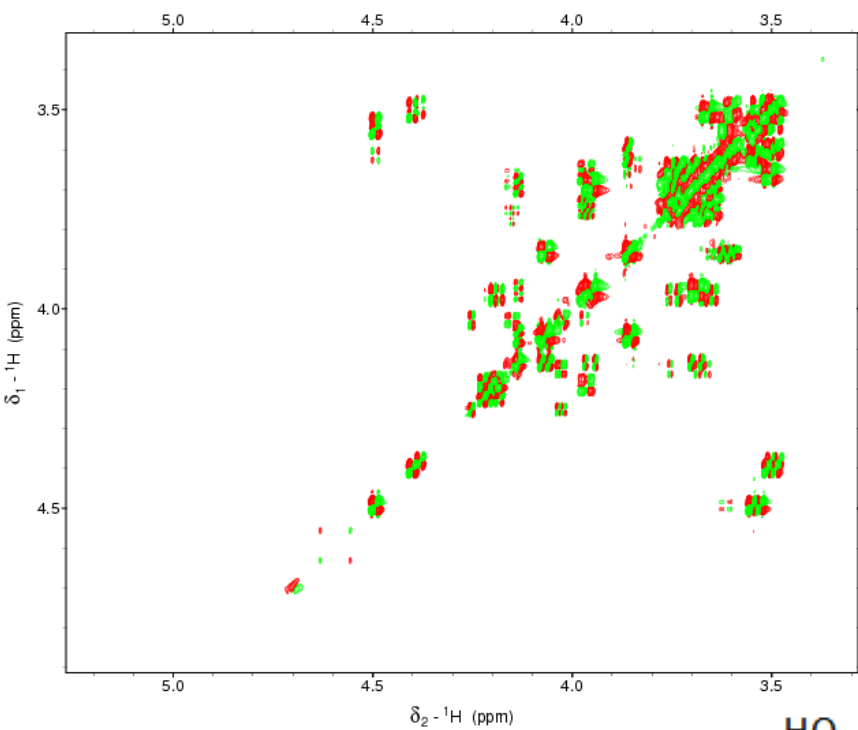
Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy



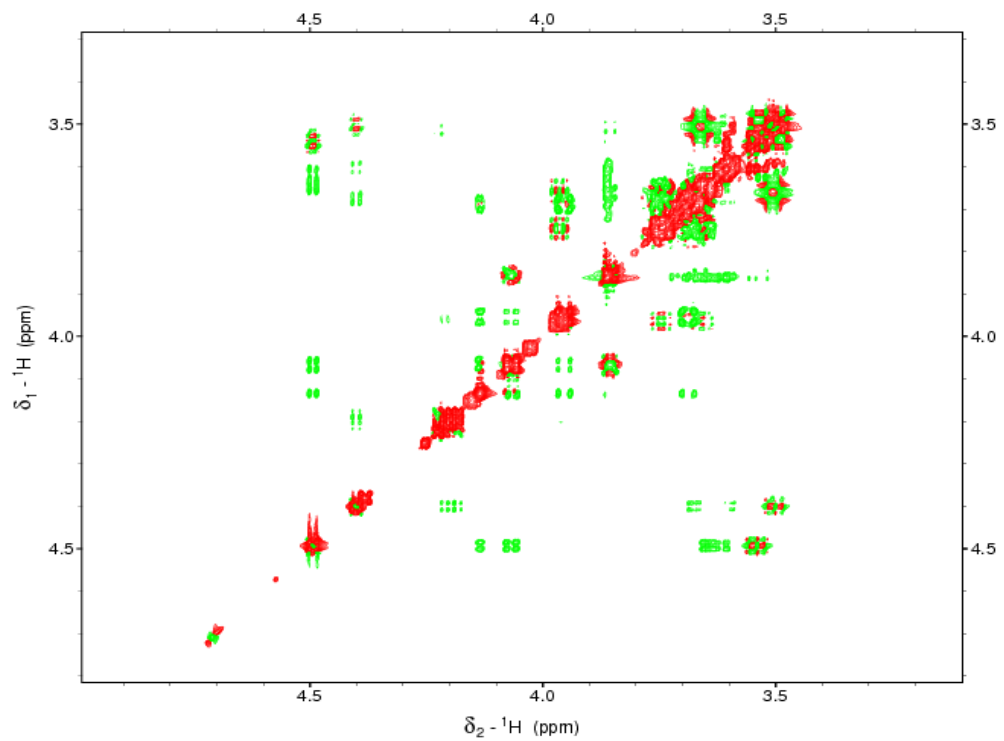
- COSY – krosníky v případě J -kaplingu
- NOESY – krosníky v případě NOE kontaktu



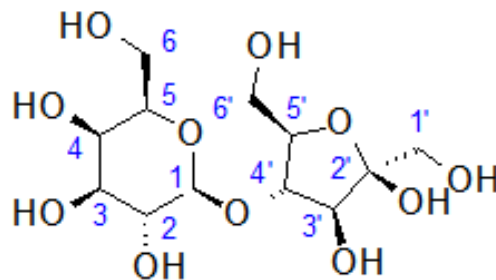
- Porovnání COSY vs. NOESY



COSY

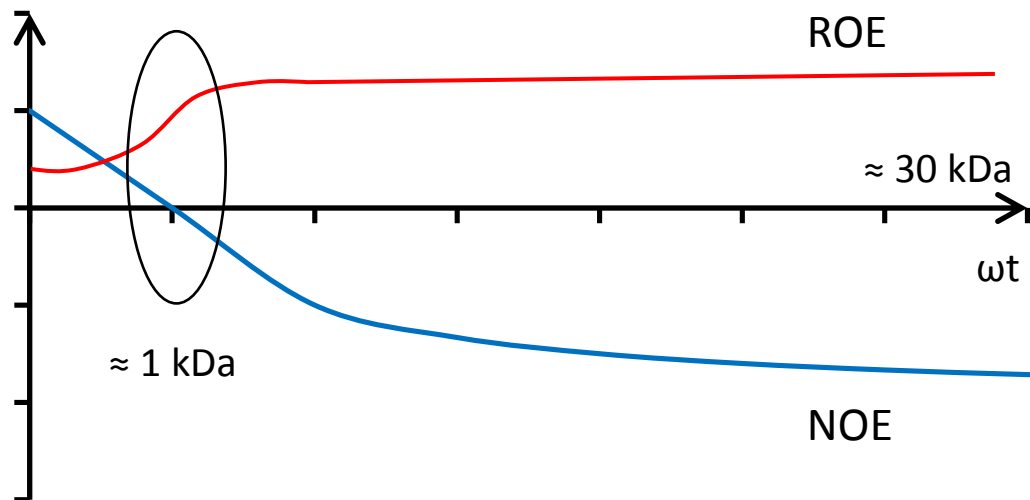


NOESY



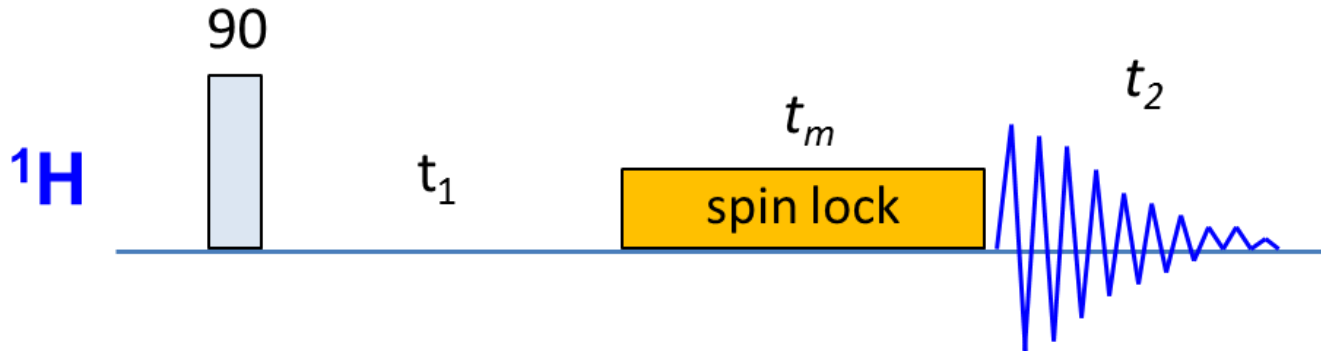
Závislost NOE na korelačním čase

- pro středně velké molekuly (≈ 1 kDa) $\text{NOE} \sim 0$
- používá se ROE, ROESY spektra
- ROE – Overhauserův efekt v rotující souřadné soustavě
- hodnota ROE je pro velké a malé molekuly v absolutné hodnotě menší ako velikost NOE



ROESY

Rotating-frame Overhauser Spectroscopy



- využití spin-locku
- používá se pro sledování NOE interakce u středně velkých molekul
- ke cross-relaxaci dochází při uzamknutí spinů v rovině xy
- hodnota NOE je při ROESY vždy kladná

