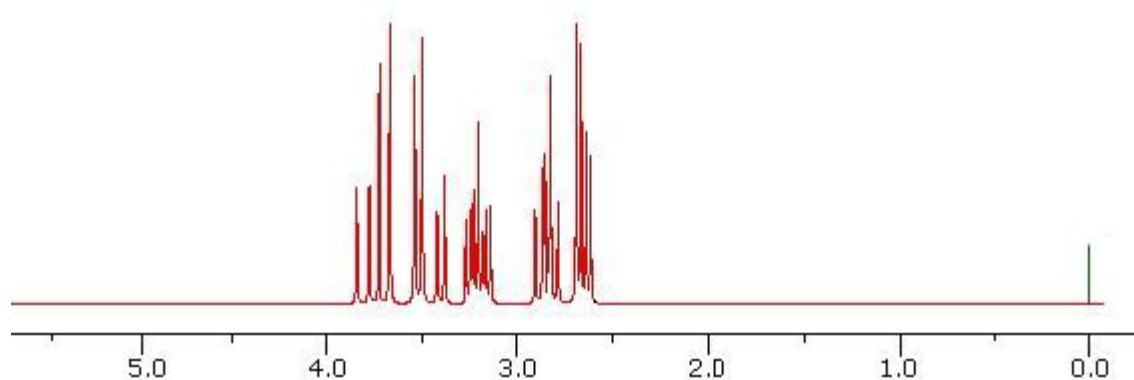
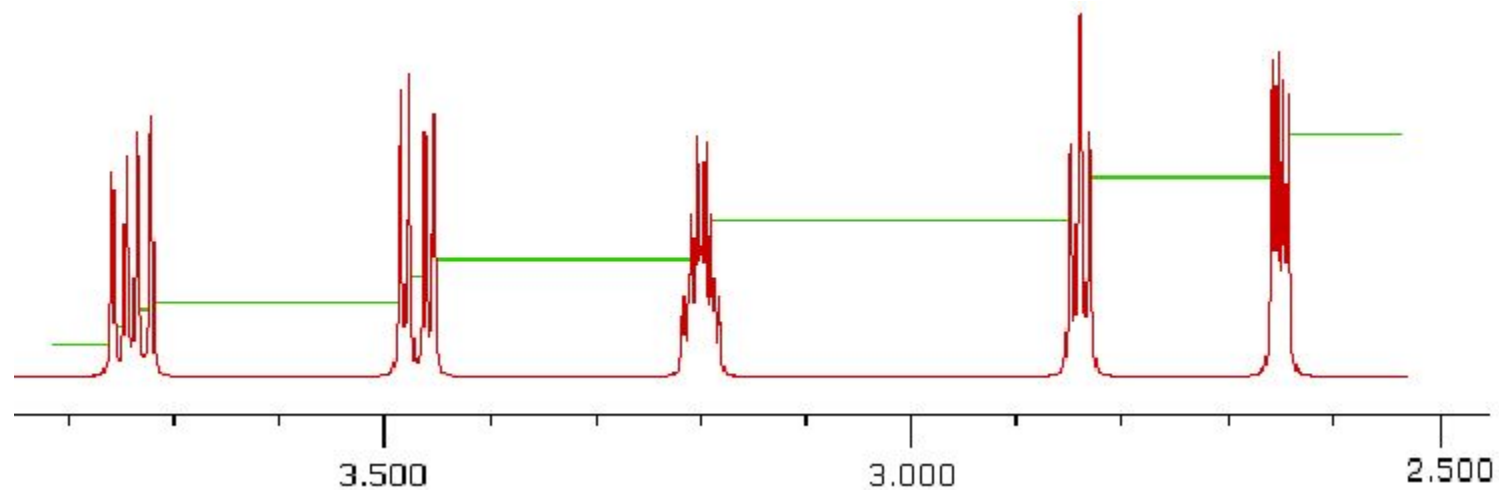


# СПРОЩЕННЯ СКЛАДНИХ $^1\text{H}$ -ЯМР-СПЕКТРІВ ГОМОЯДЕРНИЙ ДЕКАПЛІНГ

# Вплив напруженості магнітного поля на вигляд спектру

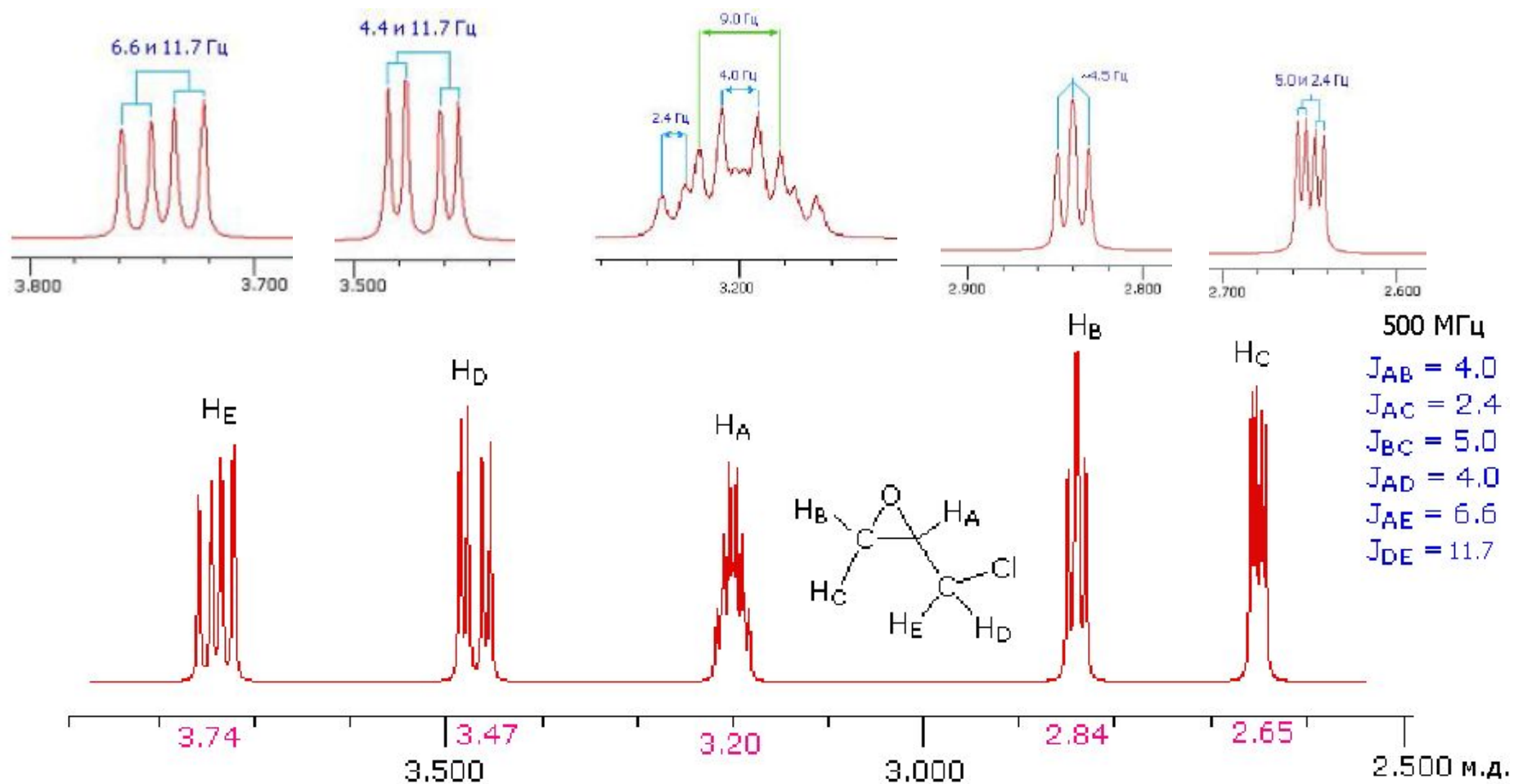


Спектр ПМР сполуки  $C_3H_5ClO$  на частоті 100 МГц



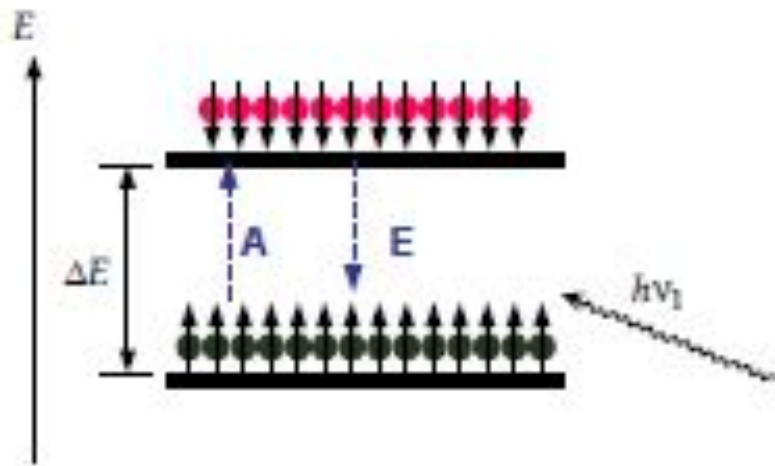
Спектр ПМР сполуки  $C_3H_5ClO$  на частоті 500 МГц

# Вплив напруженості магнітного поля на вигляд спектру

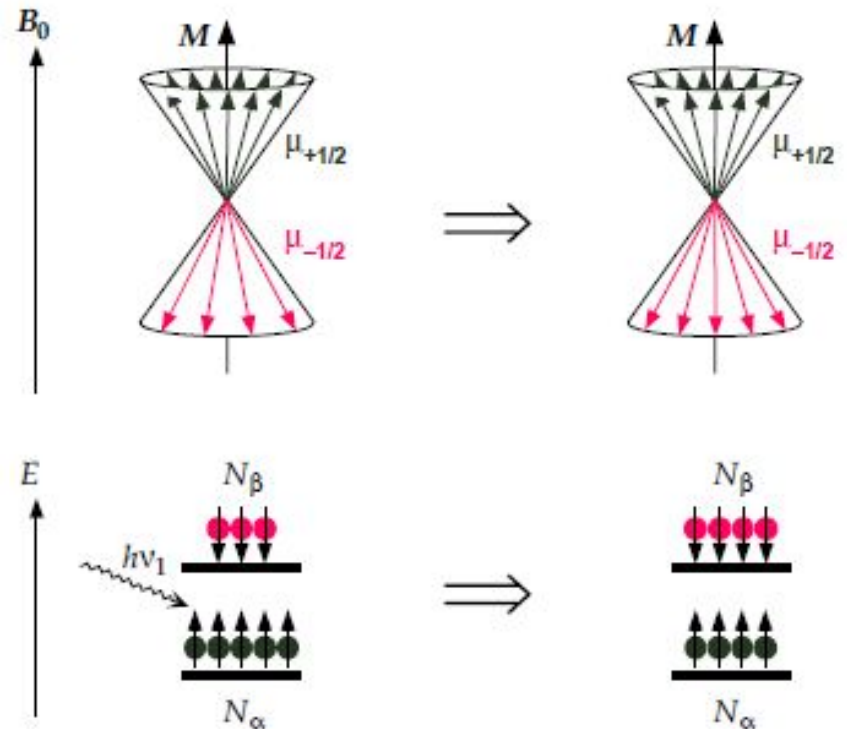


Спектр ПМР сполуки  $C_2H_4Cl_2$  на частоті 500 МГц з віднесенням сигналів

# УМОВИ РЕЗОНАНСУ

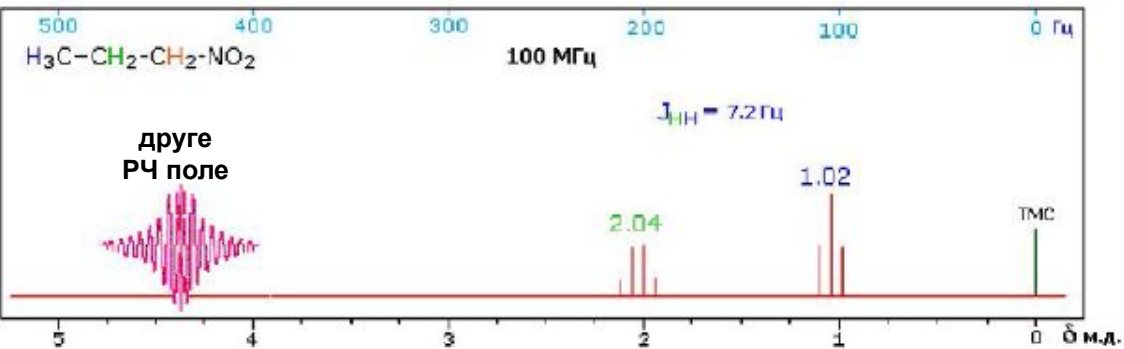
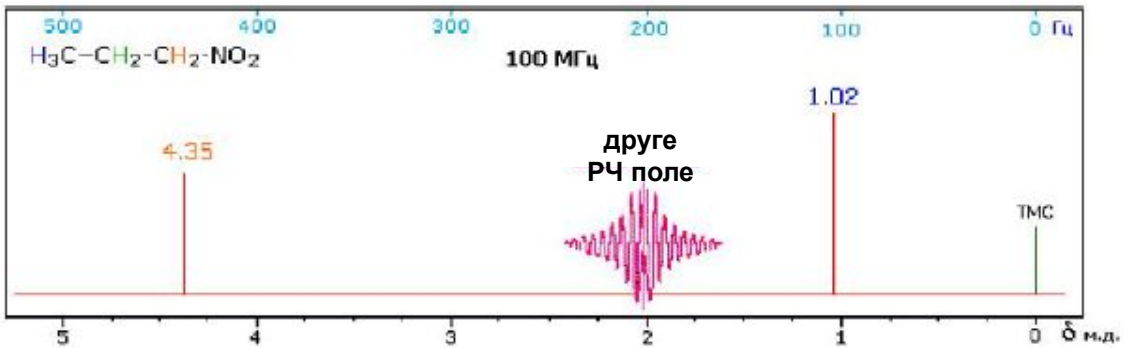
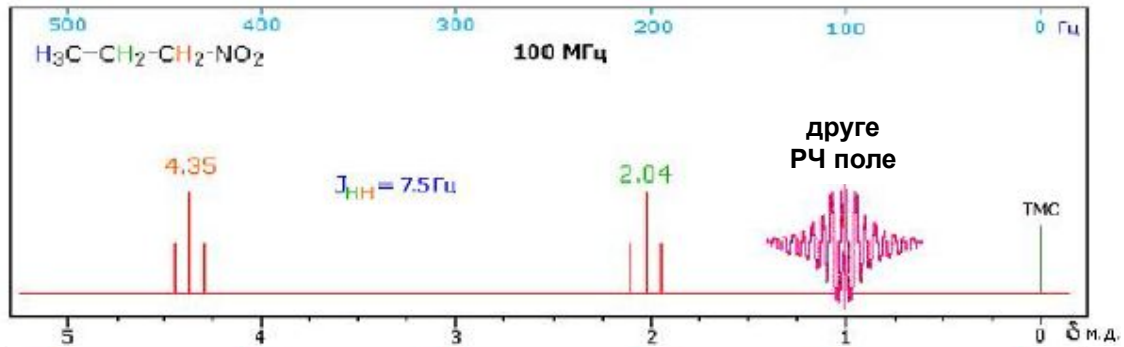
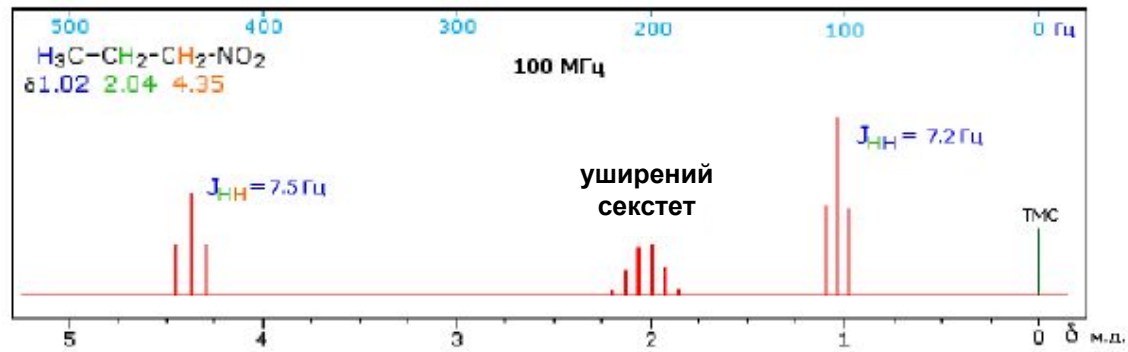


При опроміненні системи ядер ( $I=1/2$ ) в умовах термічної рівноваги електромагнітною хвилею з енергією  $\Delta E=h\nu_1$  індукуються переходи, що відповідають **поглинанню** енергії та її **емісії**

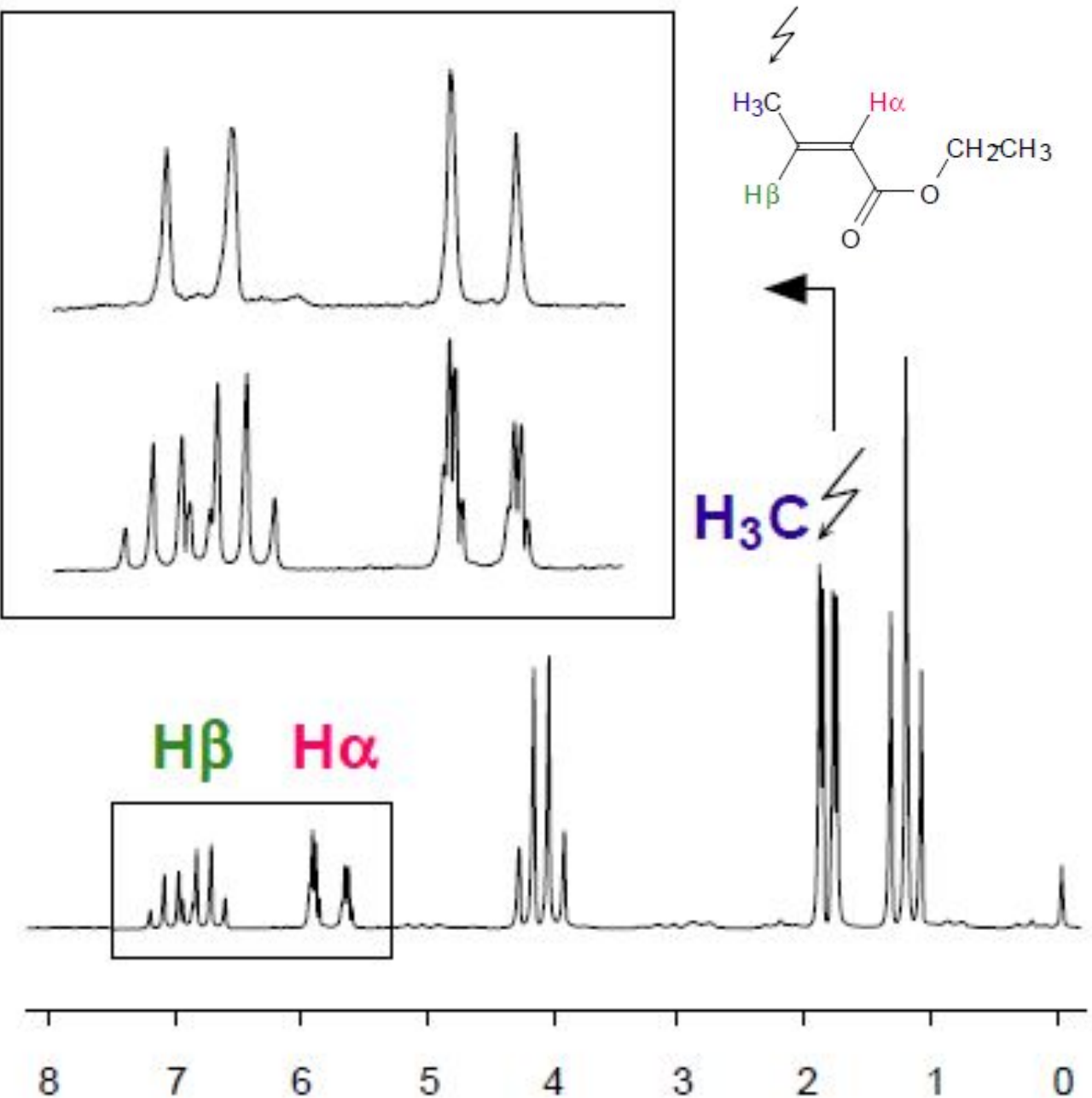


# ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

## Спектр $^1\text{H}$ -ЯМР нітропропану та спектри його подвійного резонансу



Спектр  $^1\text{H-NMR}$  етилового естеру кротонової кислоти і спектр подвійного резонансу при опроміненні протонів метильної групи при 1,8 м.ч.



**ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС**

# ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

# ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

$^1\text{H}$ :

**РОЗВ'ЯЗКА (VV)**

$^{13}\text{C}$ :

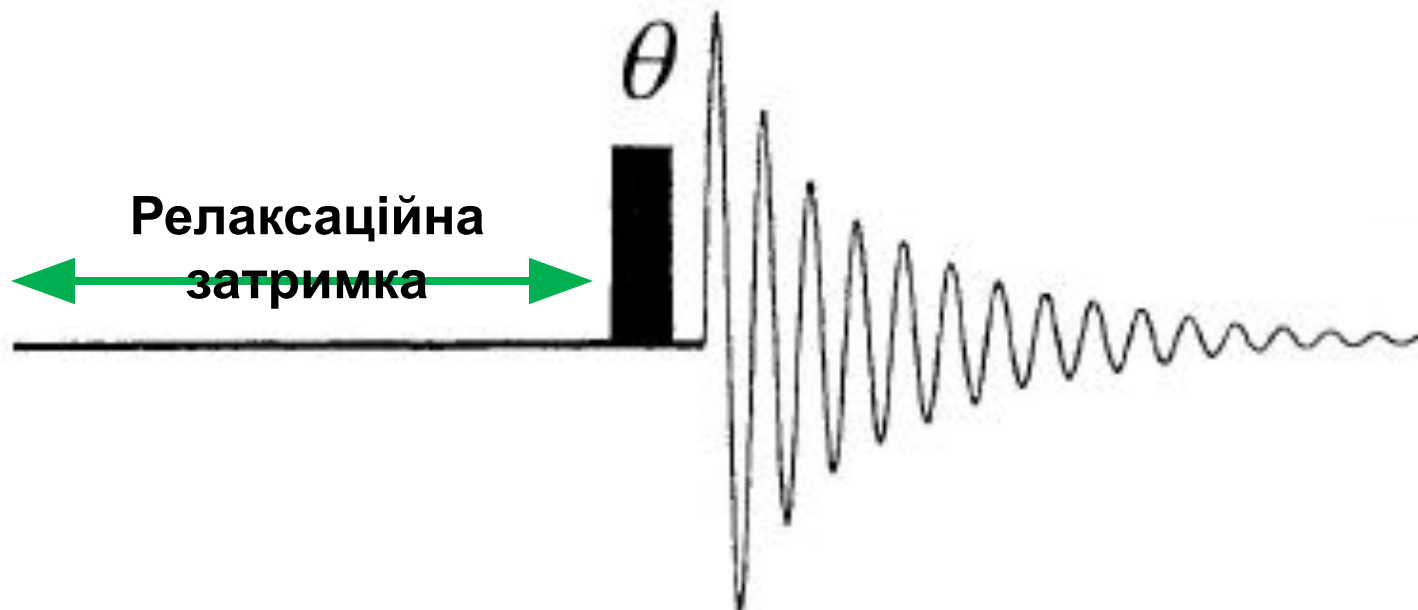
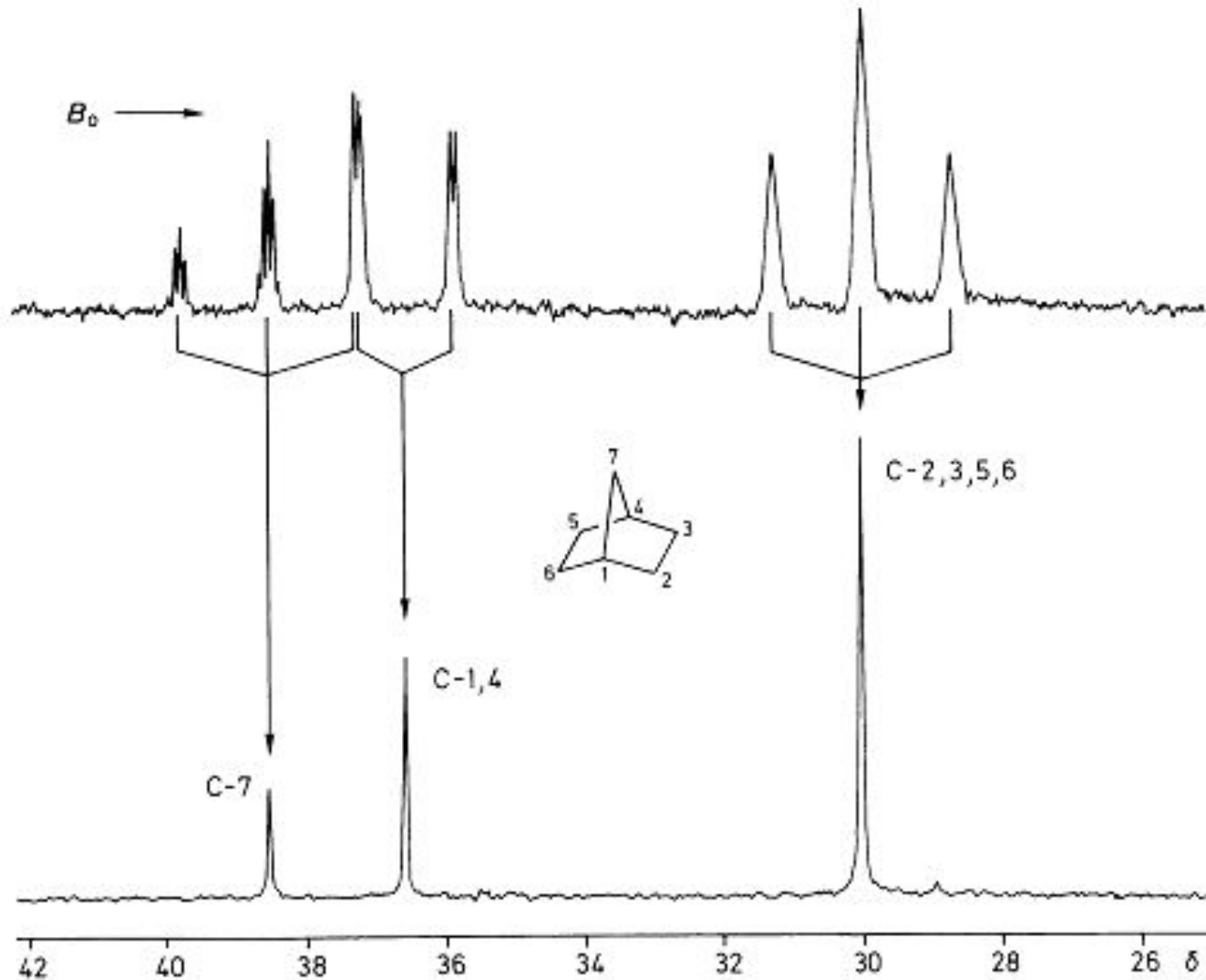


Схема стандартного експерименту  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР

з широкосмуговою «розв'язкою» від

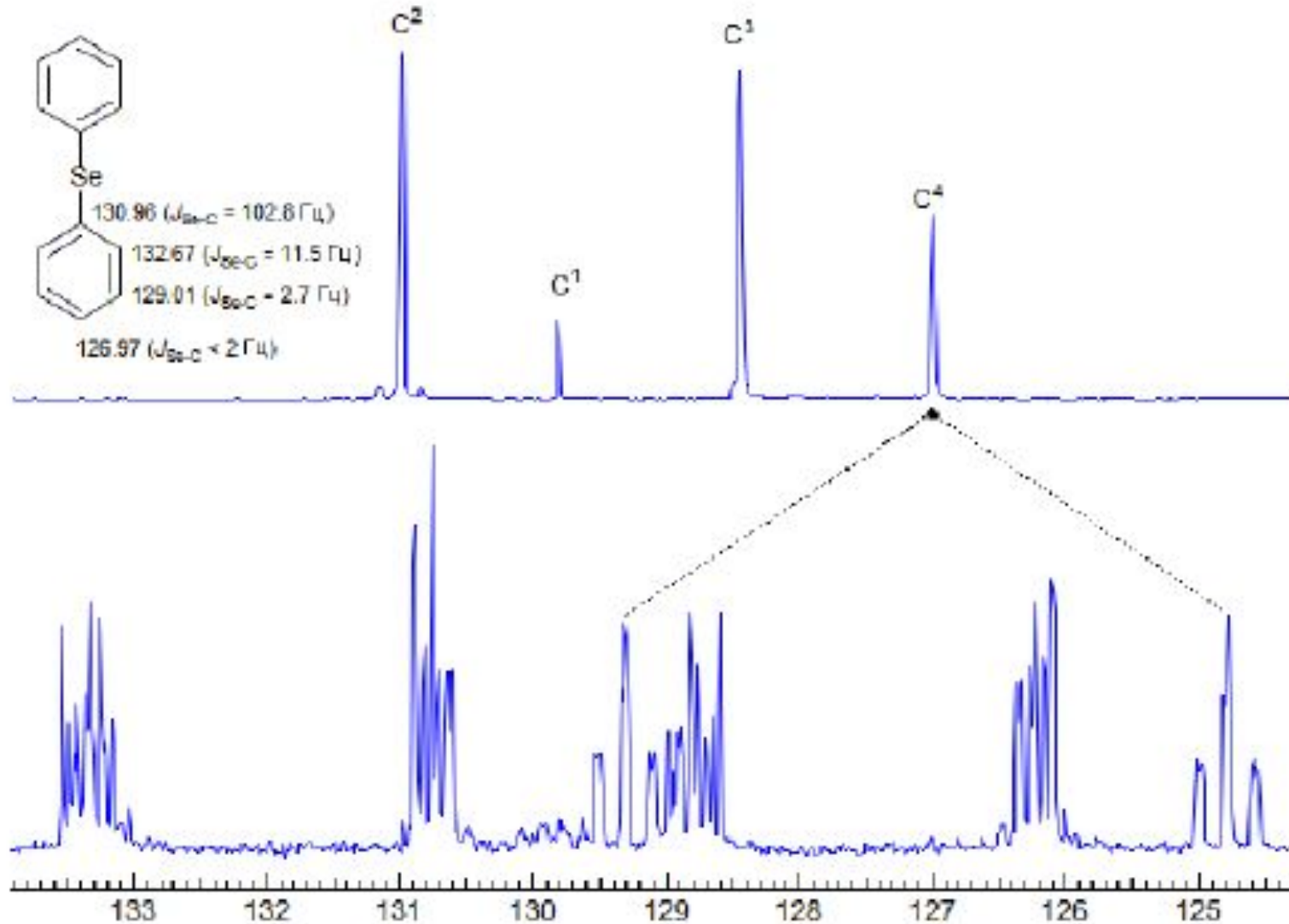


# ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС



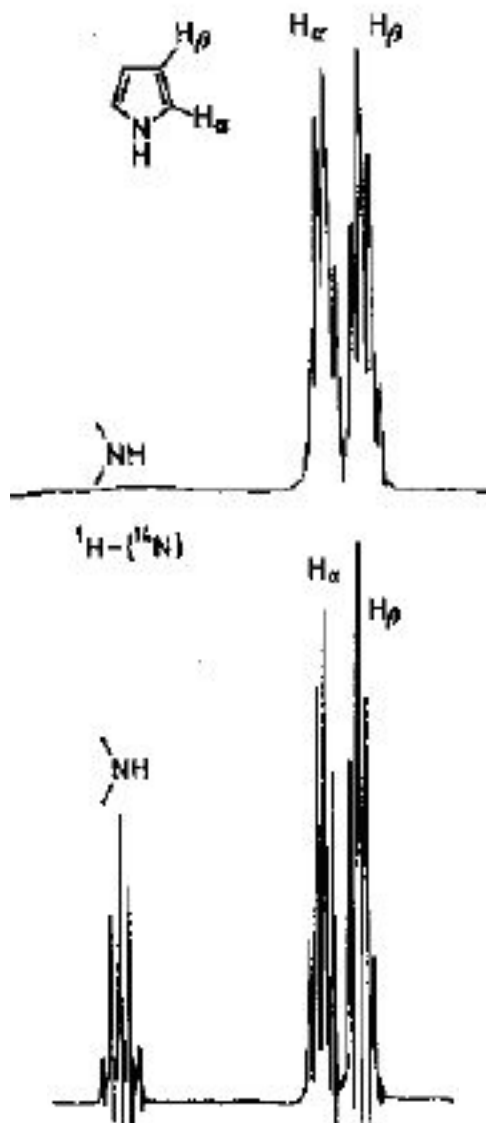
Спектри  $^{13}\text{C}$ -ЯМР і  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР  
норборнана.

# ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС



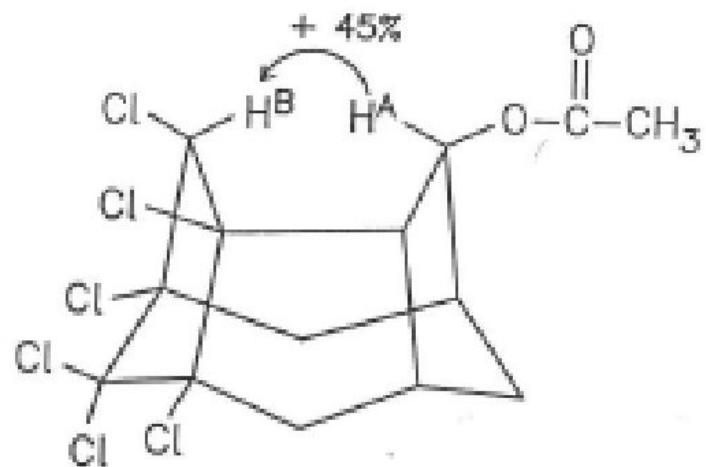
Спектри  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (знизу) і  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -ЯМР (зверху) дифенілселеніду на частоті 25 МГц.

# Приклад гетероядерного подвійного резонансу з опроміненням ядра $^{14}\text{N}$ (спектр ЯМР $^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ )

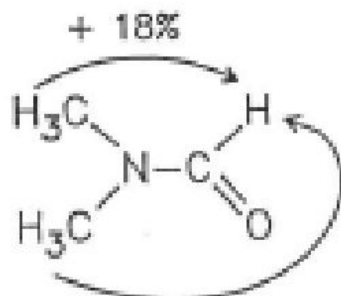


# ЯДЕРНИЙ ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА, ЯЕО

# ЯДЕРНИЙ ЭФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА

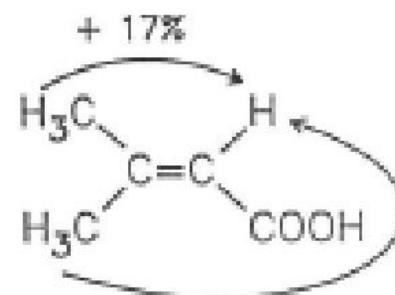


1



- 2%

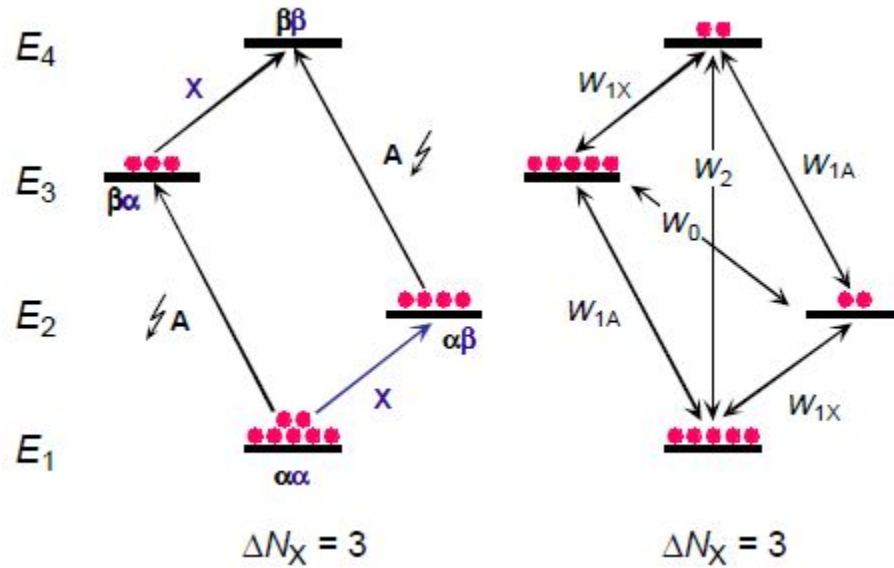
2



- 4%

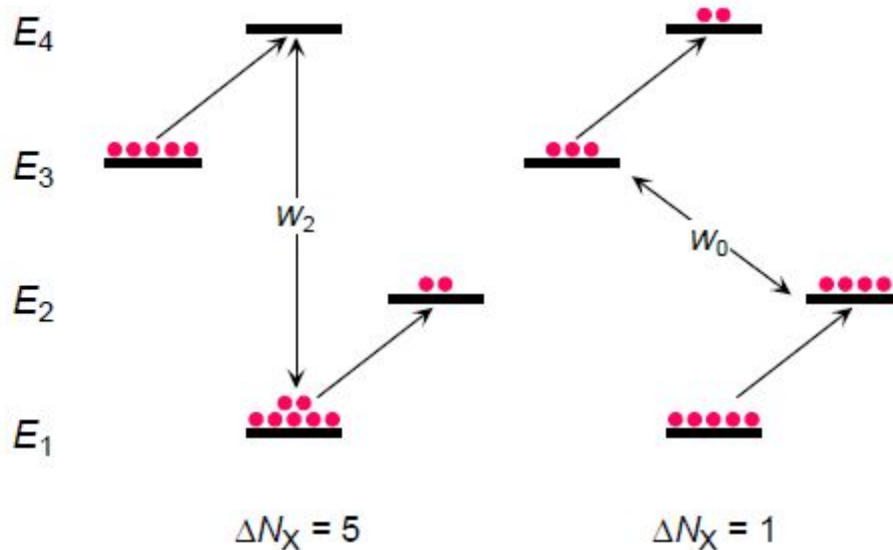
3

# ЯДЕРНИЙ ЭФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА



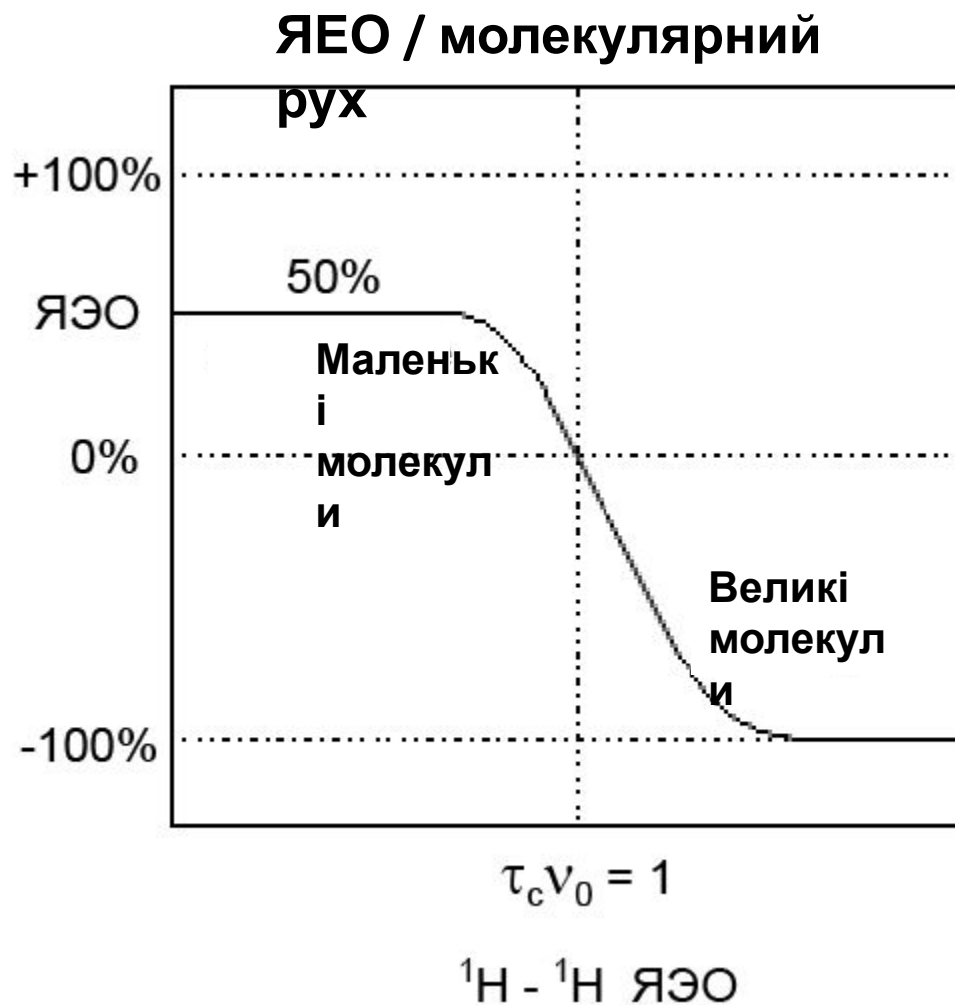
$$\text{NOE} \propto \frac{1}{r^6}$$

$$\eta = \frac{\gamma_A}{2 \cdot \gamma_X} \begin{array}{l} \leftarrow A \text{ gesättigt} \\ \leftarrow X \text{ beobachtet} \end{array}$$



$$A = (1 + \eta) \cdot A_0$$

# ЯДЕРНИЙ ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА $^1\text{H} - ^1\text{H}$



$$\eta_A(X) = \frac{W_2 - W_0}{2W_1 + W_2 + W_0}$$

Маленькі молекули  
 $W_2 : W_1 : W_0 = 12 : 3 : 2$

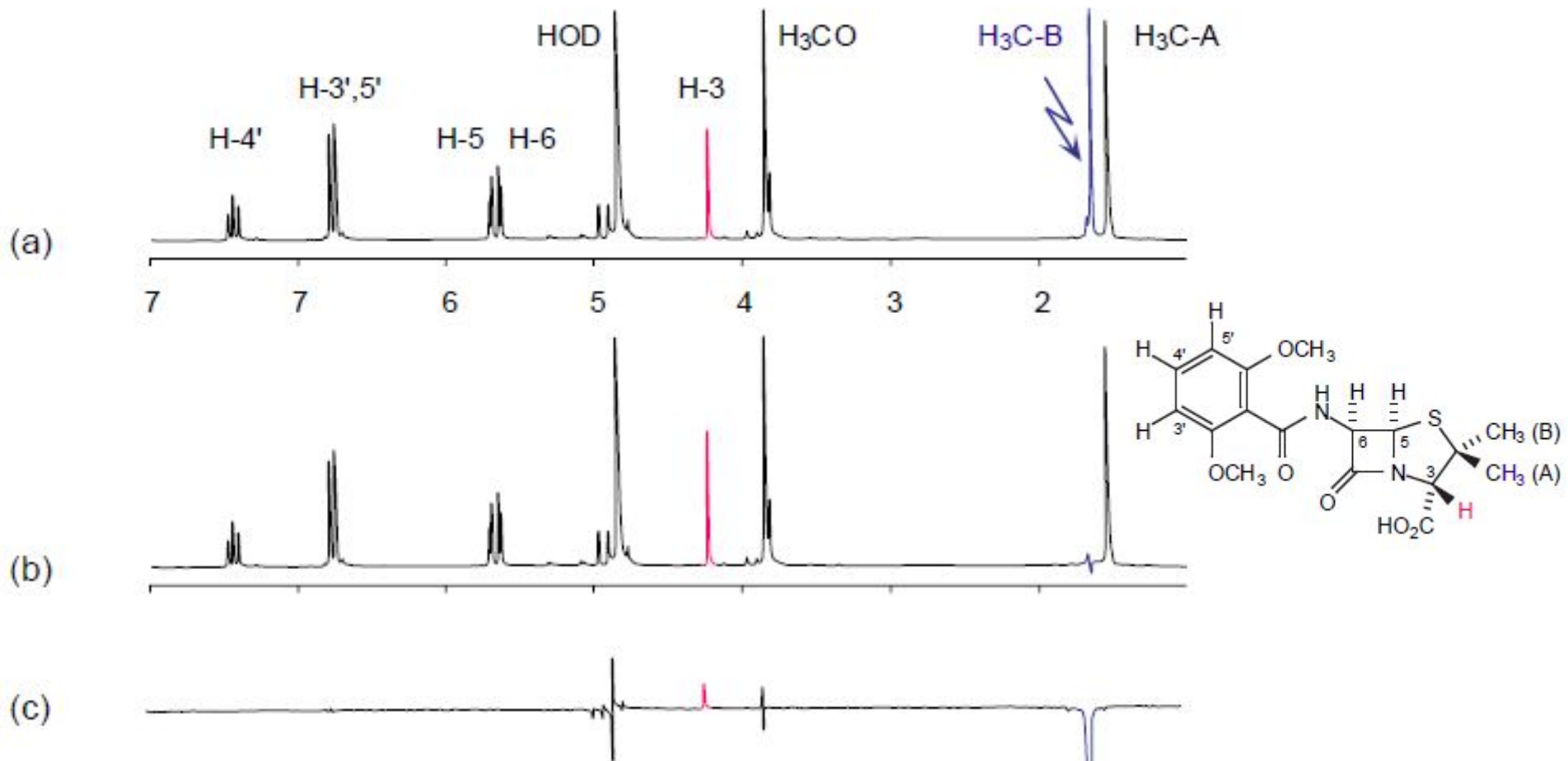
$\eta \leq$

Великі молекули  
 $W_0 \gg W_1, W_2$

$\eta \leq$

1

# ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА $^1\text{H} - ^1\text{H}$



**$^1\text{H}$ -ЯМР-спектри похідного пеніцилінової кислоти**

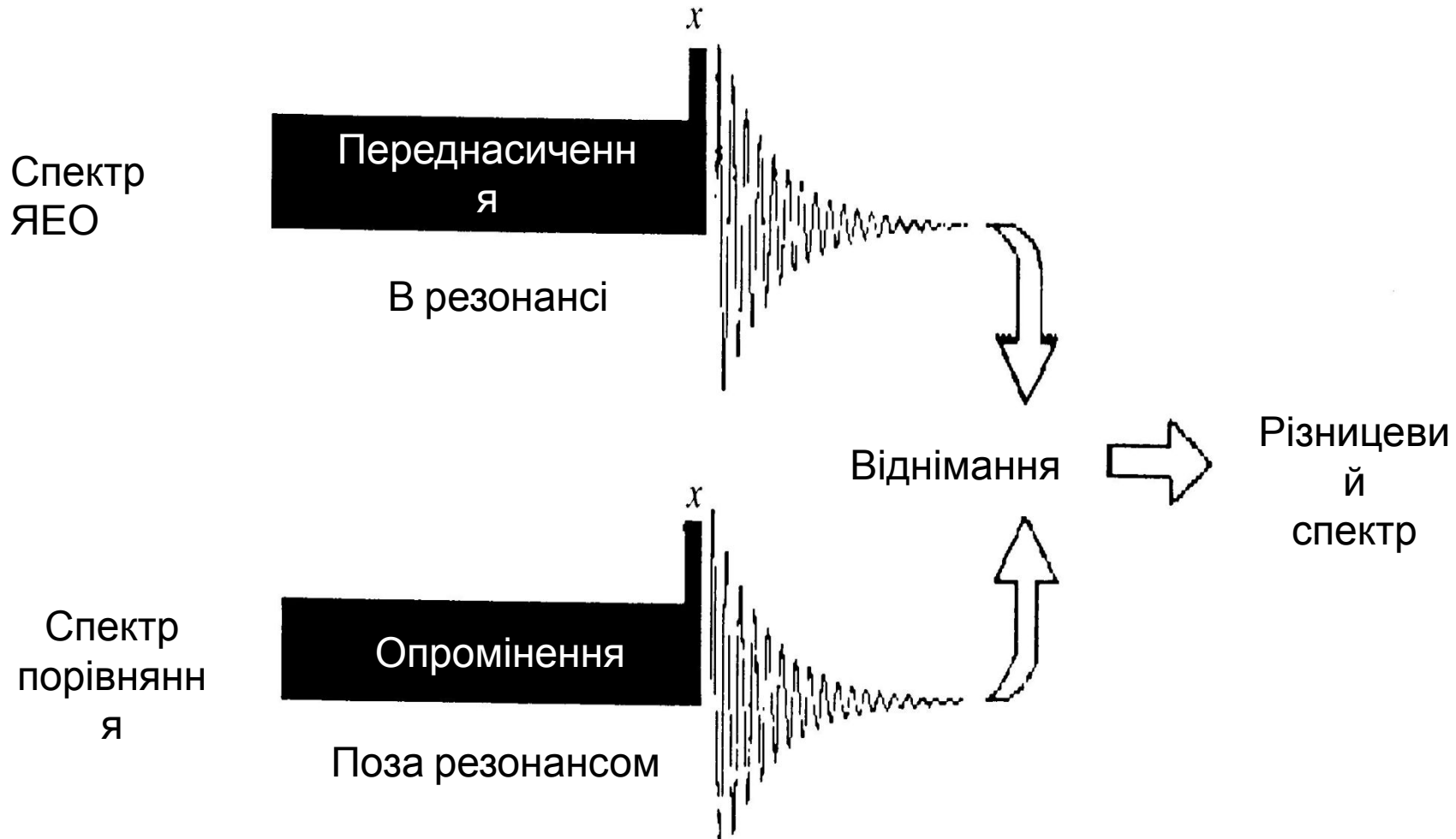
(а) – звичайний спектр

(б) – спектр після насичення  $\text{H}_3\text{C}$ -(A)-резонансу ( $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -ЯЕО-спектр)

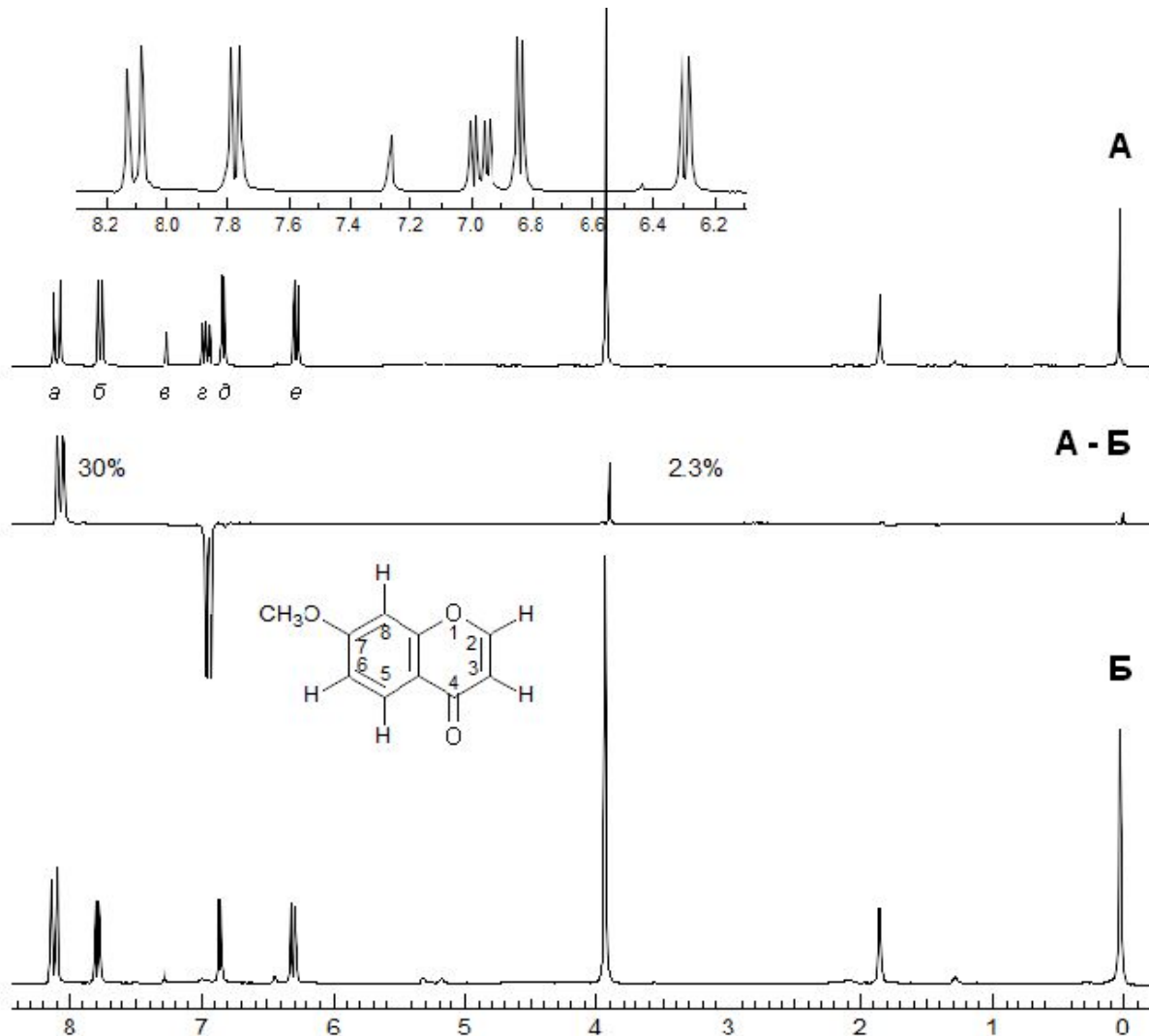
(с) – різниця спектр (а) – спектр (б) (різницевий  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -ЯЕО-спектр)



# ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА $^1\text{H} - ^1\text{H}$ (різницевий спектр)



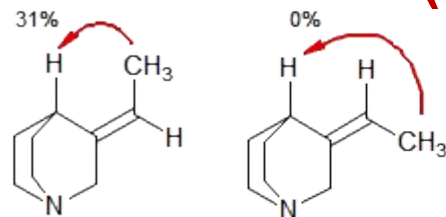
# ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА $^1\text{H} - ^1\text{H}$



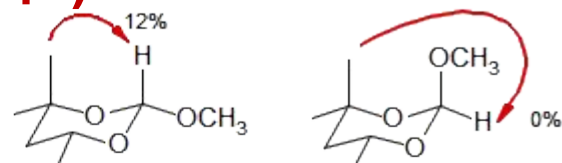
**(А)** Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР 7-метоксихромона. **(Б)** Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР 7-метоксихромона з опроміненням сигналу протона Н6 другим радіочастотним полем малої потужності.

**(А-Б)** Різницевий спектр, що показує наявність ЯЕО

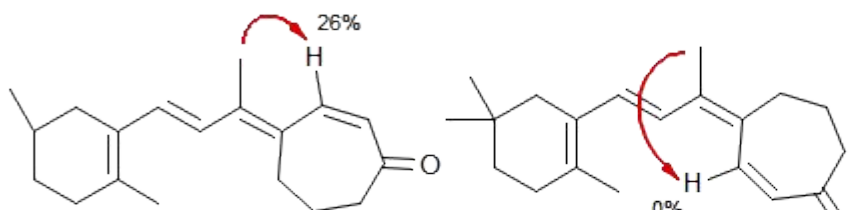
# ЯДЕРНИЙ ЭФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА $^1\text{H} - ^1\text{H}$ (приклады)



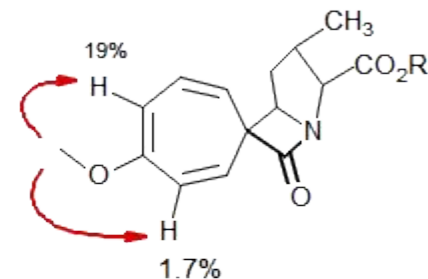
Assignment of E/Z stereochemistry  
*Tet. Lett.* **1967**, 4065



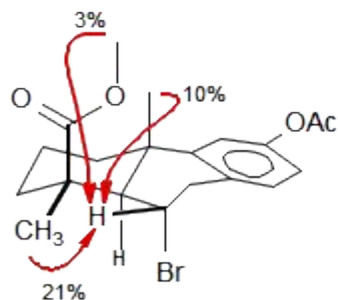
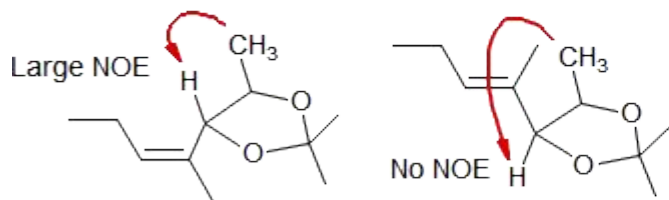
Assignment of stereochemistry



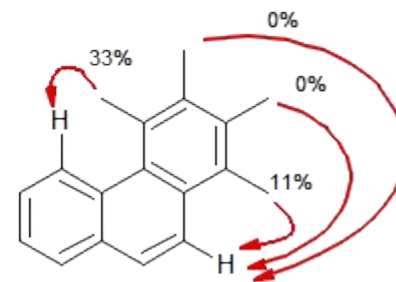
Assignment of E/Z stereochemistry



Conformational analysis:  
estimated 8:1 ratio of conformers  
from rate of NOE buildup  
*Chem. Comm.* **1981**, 22, 4029



The stereochemistry of the Br was initially misassigned because the 7 Hz coupling was assumed to mean the protons were cis (eq-ax coupling). The NOE experiment demonstrated the stereochemistry shown. *Chem. Comm.* **1968**, 1093



Assignment of Me groups

# ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ та $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ (приклад)

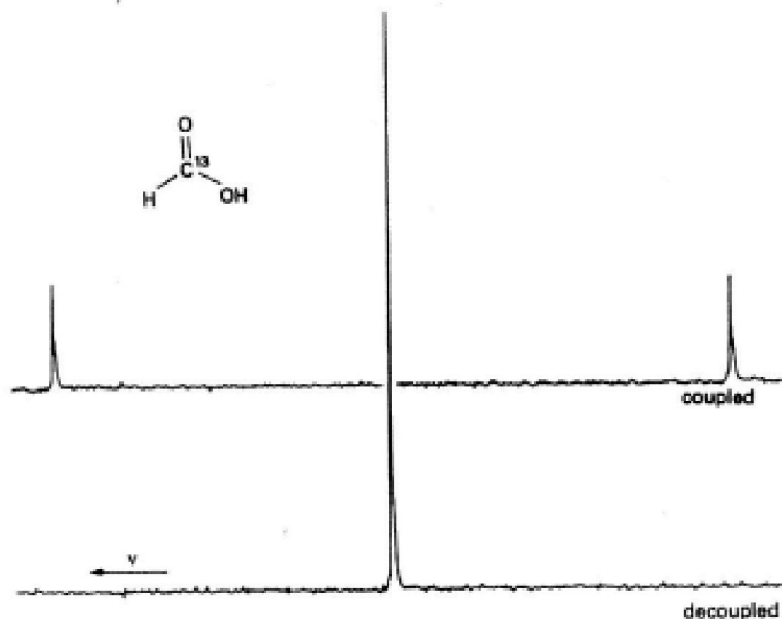


Fig. 4-9 The coupled and proton-decoupled  $^{13}\text{C}$  spectra of formic acid ( $\text{HCOOH}$ ) at 25 MHz, exhibiting a NOE near the maximum value of 2.98.

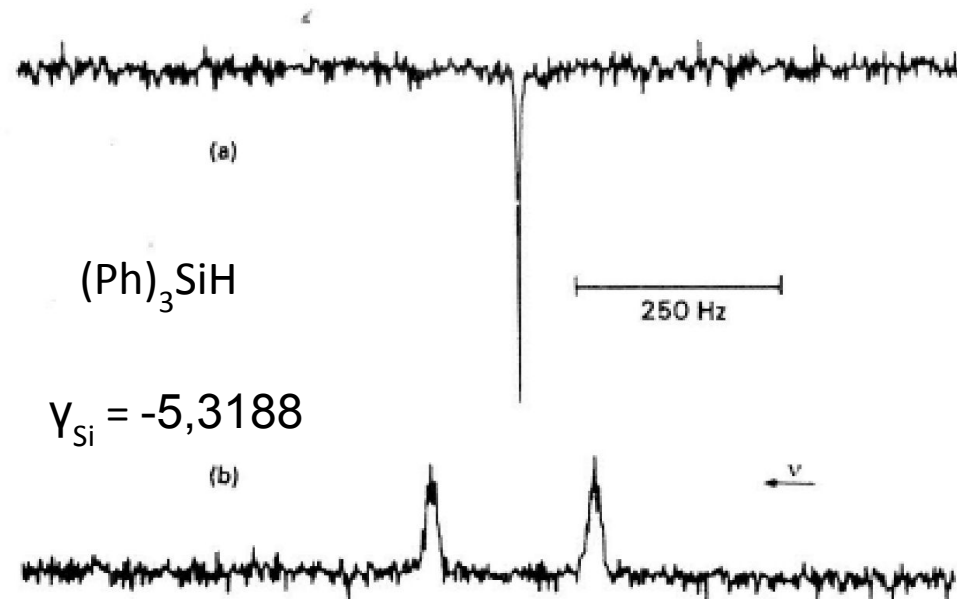
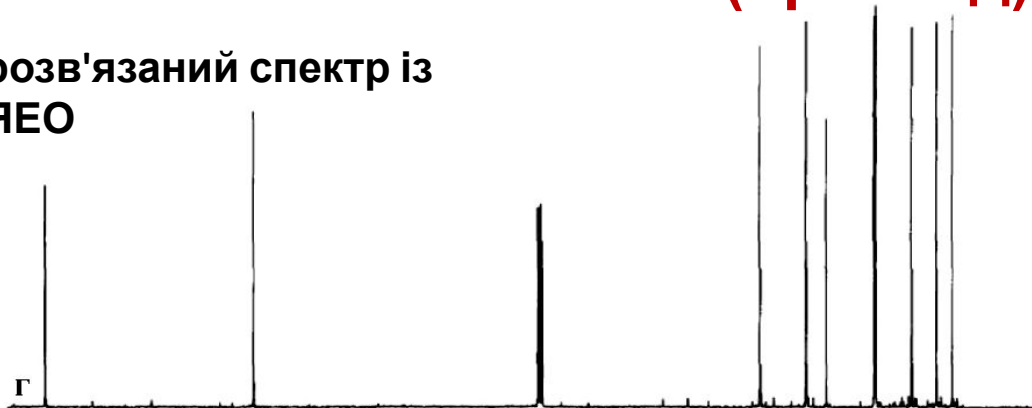


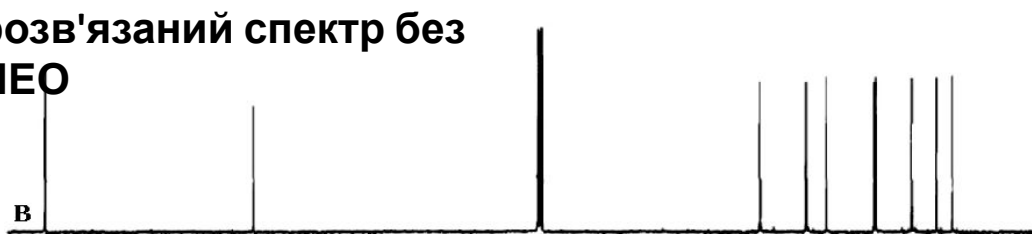
Fig. 4-10 The coupled and proton-decoupled  $^{29}\text{Si}$  spectra of triphenylsilane, the latter giving a negative peak ( $\eta = -2.41$ ). [Reproduced, with permission, from R. K. Harris & B. J. Kimber, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **10**, 117 (1975)].

# ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ (приклад)

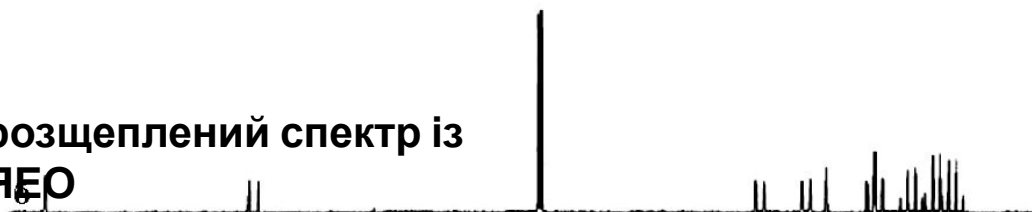
розв'язаний спектр із  
ЯЕО



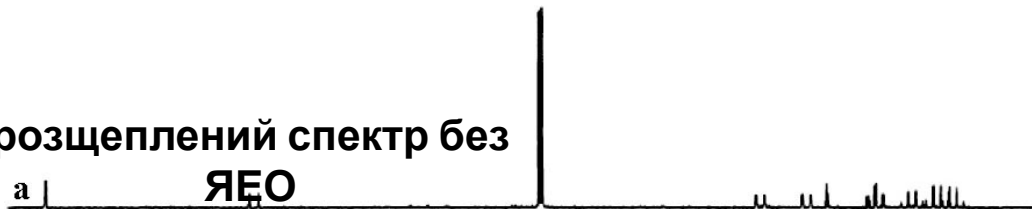
розв'язаний спектр без  
ЯЕО



розщеплений спектр із  
ЯЕО



розщеплений спектр без  
ЯЕО



$\alpha$ -  
пінен

$$\text{NOE} \propto \frac{1}{r^6}$$

$$\eta = \frac{\gamma_A}{2 \cdot \gamma_X} \quad \leftarrow \begin{array}{l} A \text{ gesättigt} \\ X \text{ beobachtet} \end{array}$$

$$I^*/I_0 = 1 + 0,5 \gamma_H / \gamma_C = 1 + 1,99 = 2,99$$

140 120 100 80 60 40 20 м. ч.

# ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЗАСТЕРЕЖЕННЯ ПРИ ПРОВЕДЕННІ ДОСЛІДЖЕНЬ, ЩО ПОВ'ЯЗАНІ З ЯДЕРНИМ ЕФЕКТОМ ОВЕРХАУЗЕРА $^1\text{H} - ^1\text{H}$

1. Виключення парамагнітних домішок, зокрема навіть розчиненого кисню (дегазація)
2. Використання по можливості розчинників, що не містять протонів
3. Дослідження слабо концентрованих, низьков'язких розчинів.

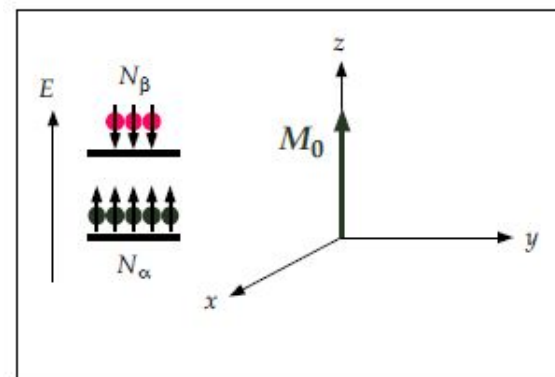
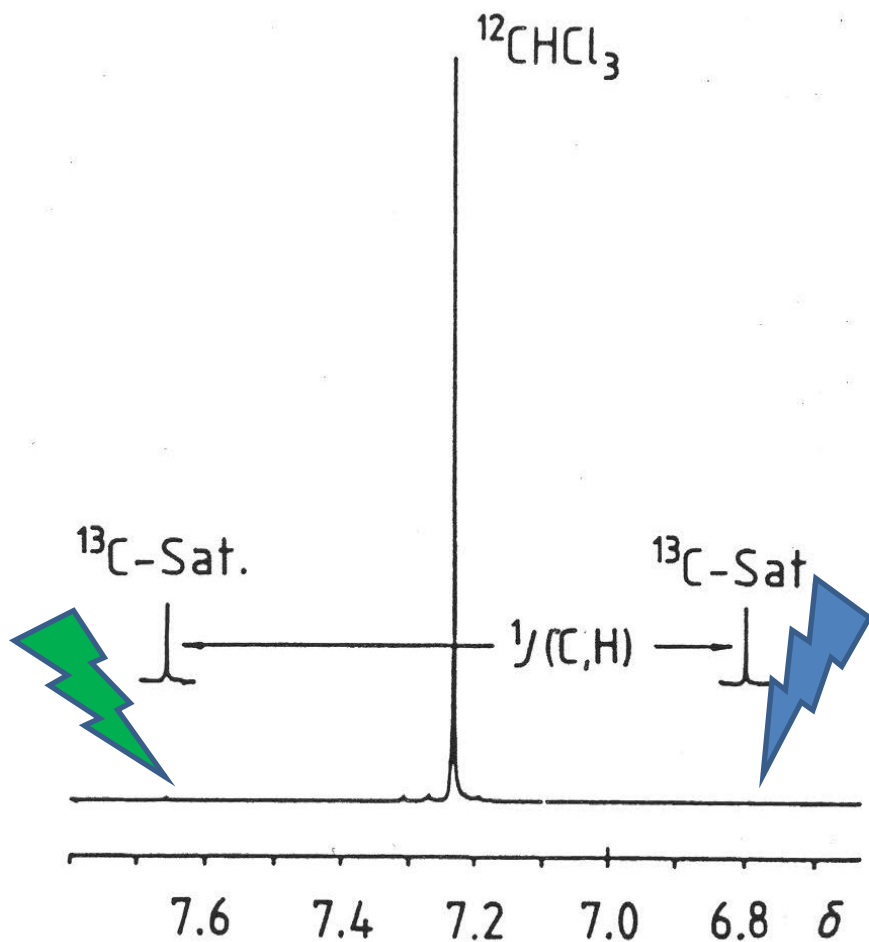
# СЕЛЕКТИВНИЙ ТА НЕ СЕЛЕКТИВНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

SPT – Selective Polarization Transfer

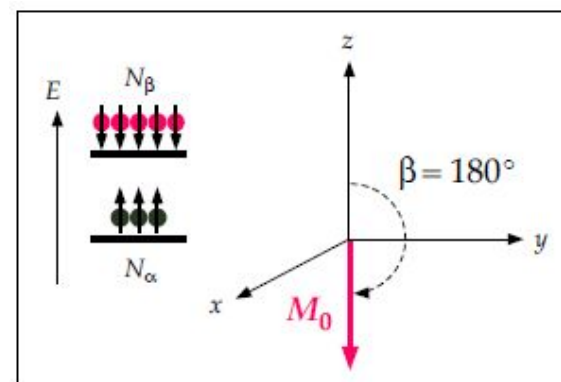
III

(SPI – Selective Population Inversion)

# Селективний ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ подвійний резонанс



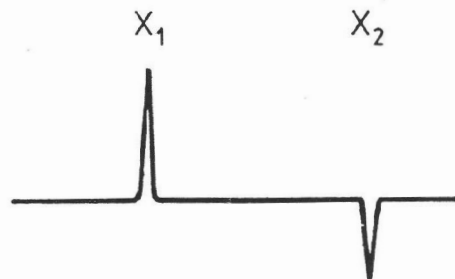
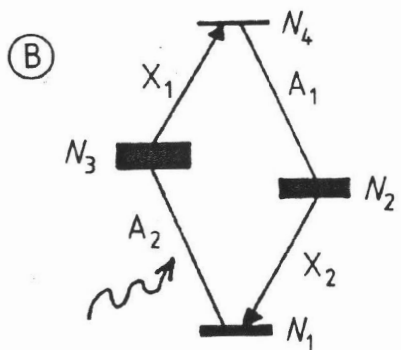
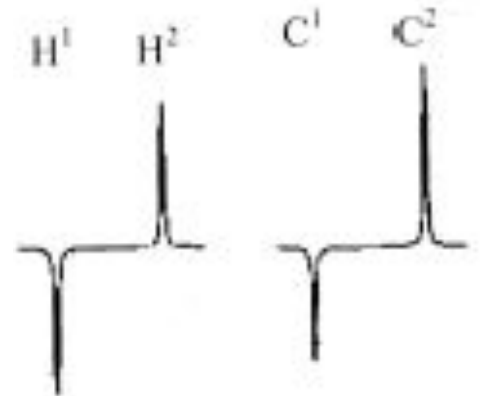
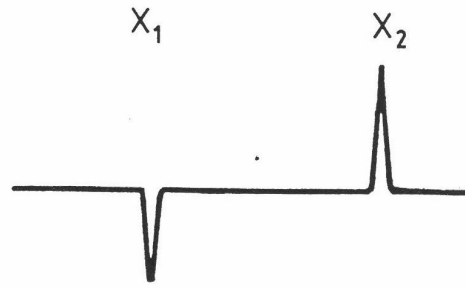
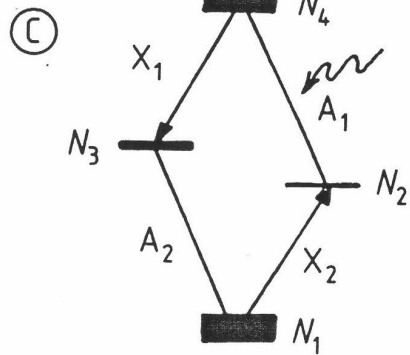
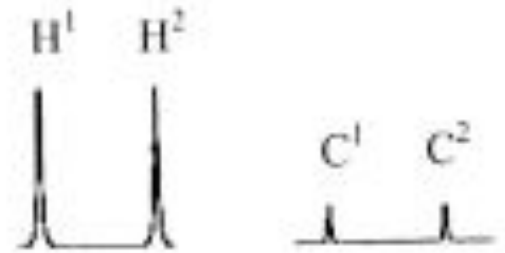
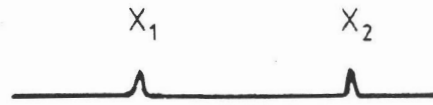
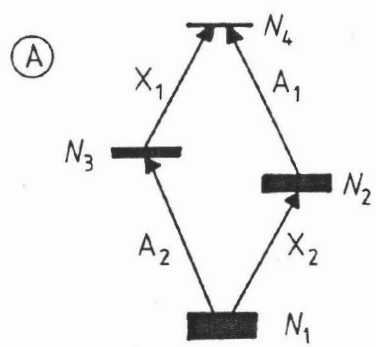
$180^\circ_x$ -  
імпульс



250 МГц  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр хлороформу  $\text{CHCl}_3$ ,  $^{13}\text{C}$ -сателіти збільшено у 15 разів



# Селективний ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ подвійний резонанс (селективне перенесення поляризації, СПП (SPT))

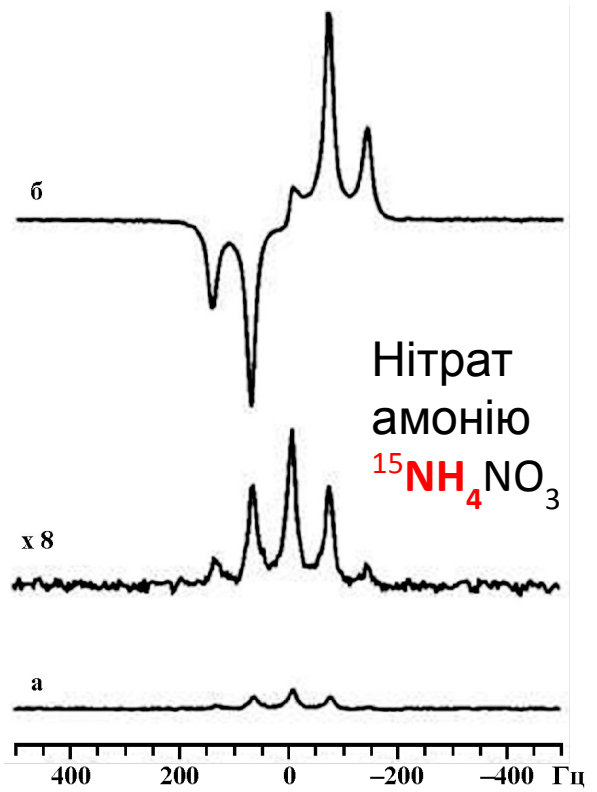
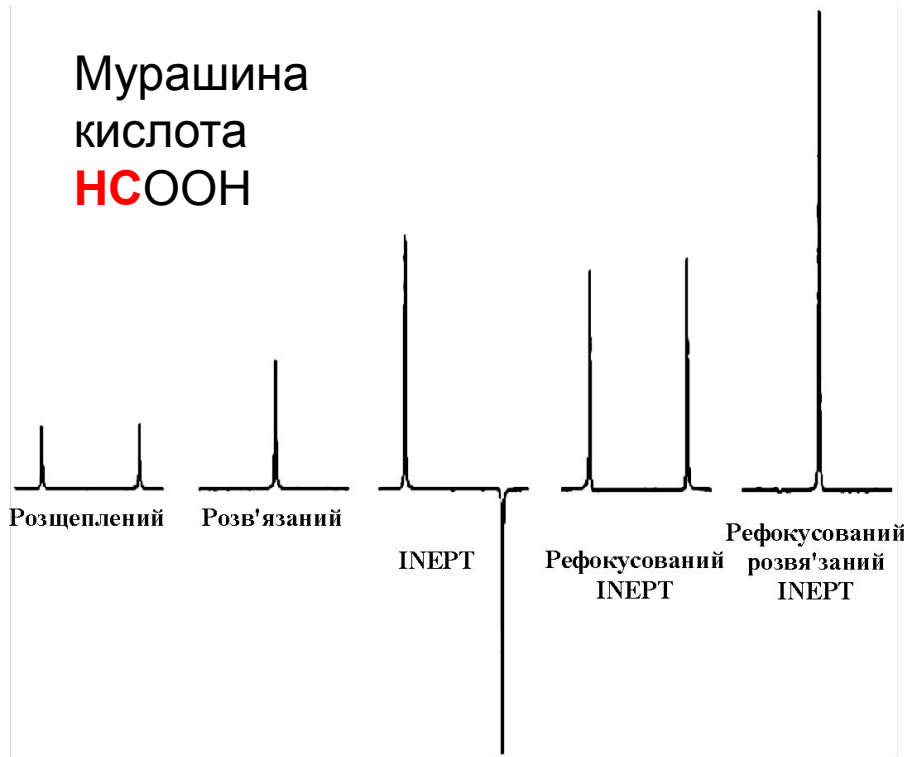


	n	
1	0	1
1 1	1	-3 5
1 2 1	2	-7 2 9
1 3 3 1	3	-11 -9 15 13
1 4 6 4 1	4	-15 -28 6 36 17
1 5 10 10 5 1	5	-19 -55 -30 -50 65 21
1 6 15 20 15 6 1	6	-23 -90 -105 20 135 102 25

# INEPT- (*In*ensitive *N*uclei *E*nhanced by *P*olarization *T*ransfer)

та

# DEPT- (*D*istortionless *E*nhancement by *P*olarization *T*ransfer)



# ДВОВИМІРНА ЯМР СПЕКТРОСКОПІЯ

