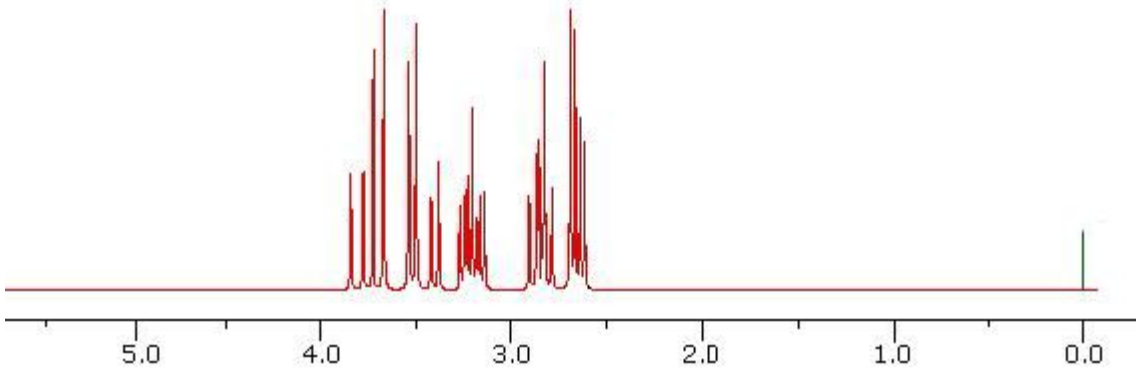
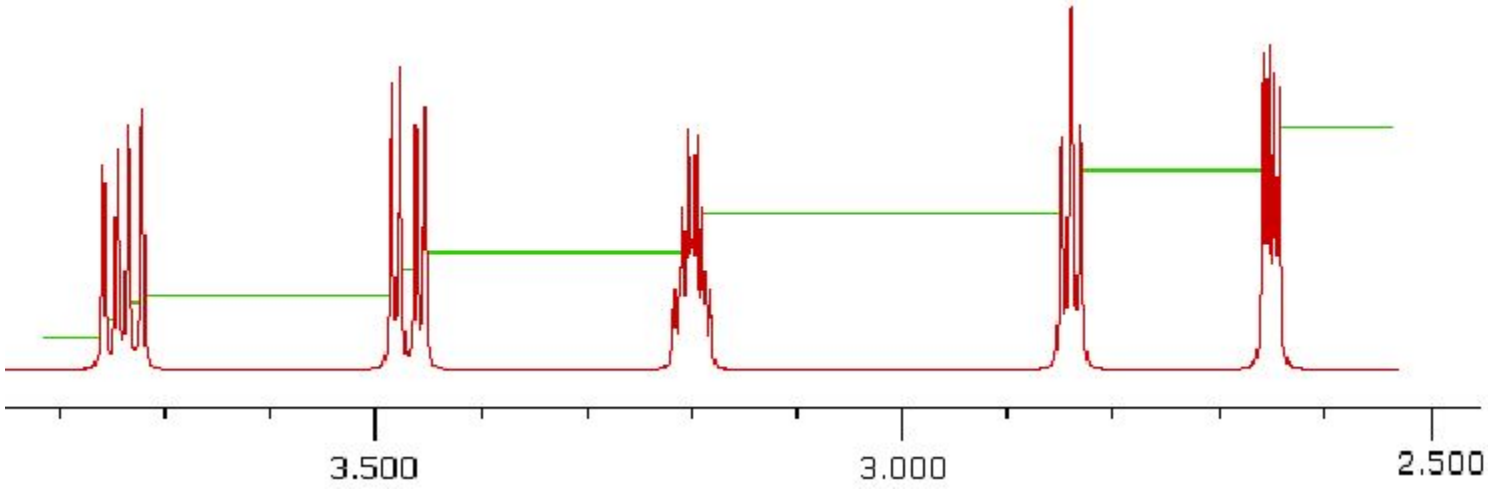
СПРОЩЕННЯ СКЛАДНИХ ^{1}Н-ЯМР-СПЕКТРІВ ГОМОЯДЕРНИЙ ДЕКАПЛІНГ

Вплив напруженості магнітного поля на вигляд спектру

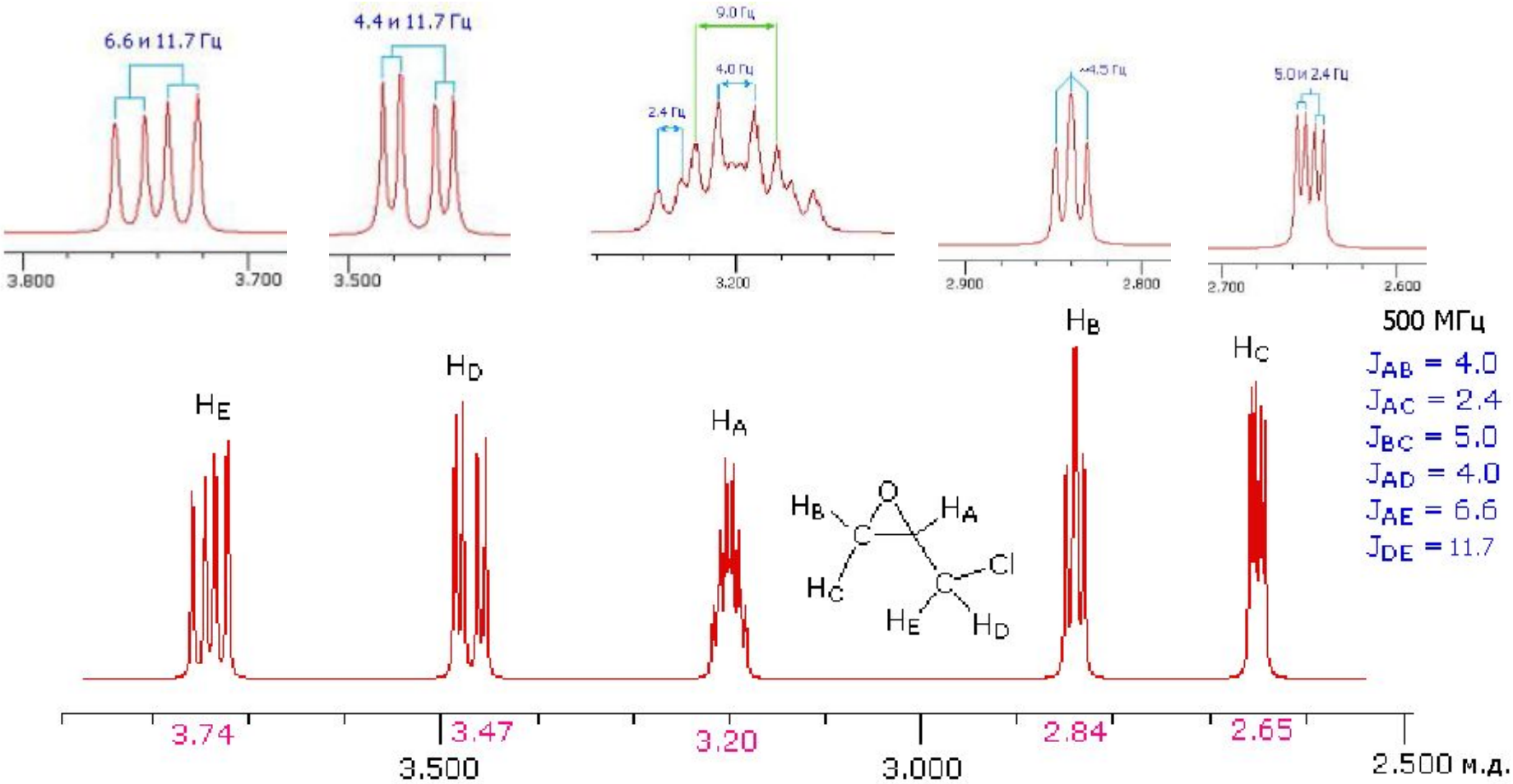


Спектр ПМР сполуки C_3H_5ClO на частоті 100 МГц



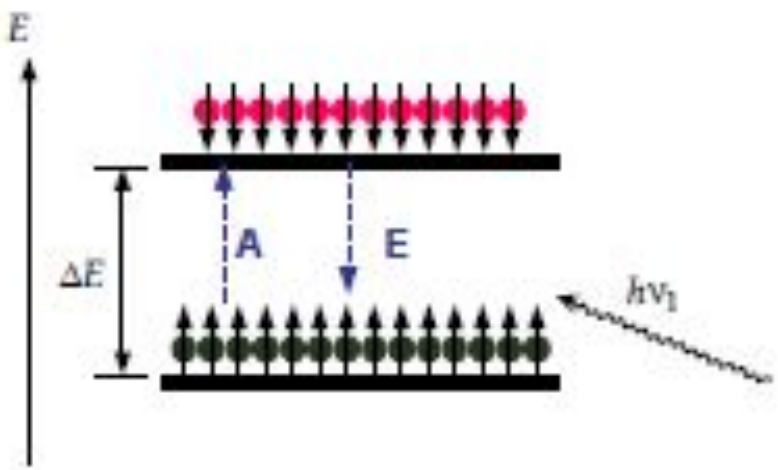
Спектр ПМР сполуки C_3H_5ClO на частоті 500 МГц

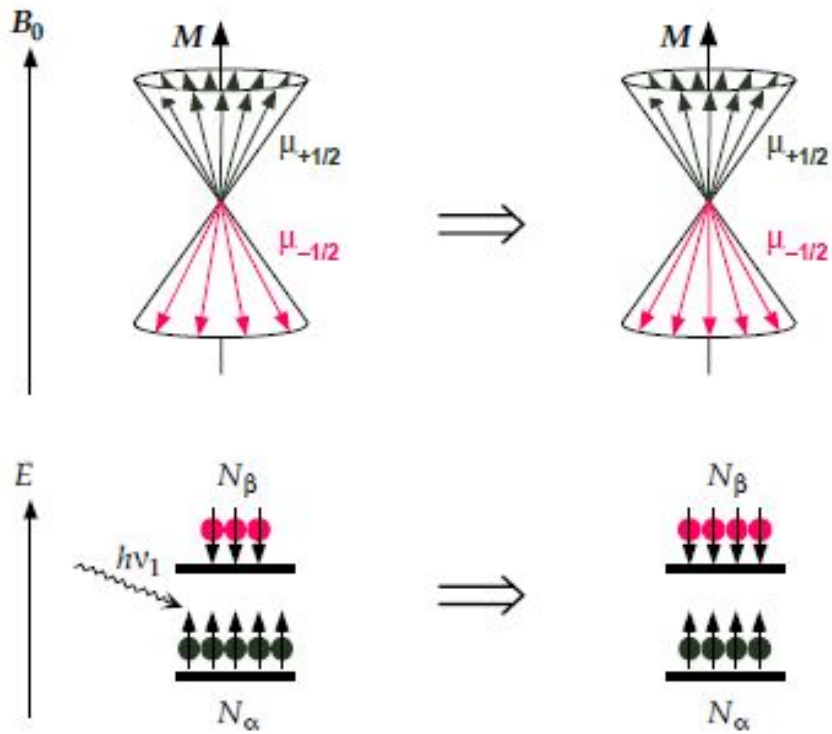
Вплив напруженості магнітного поля на вигляд спектру



Спектр ПМР сполуки C_3H_5ClO на частоті 500 МГц з віднесенням сигналів

УМОВИ РЕЗОНАНСУ

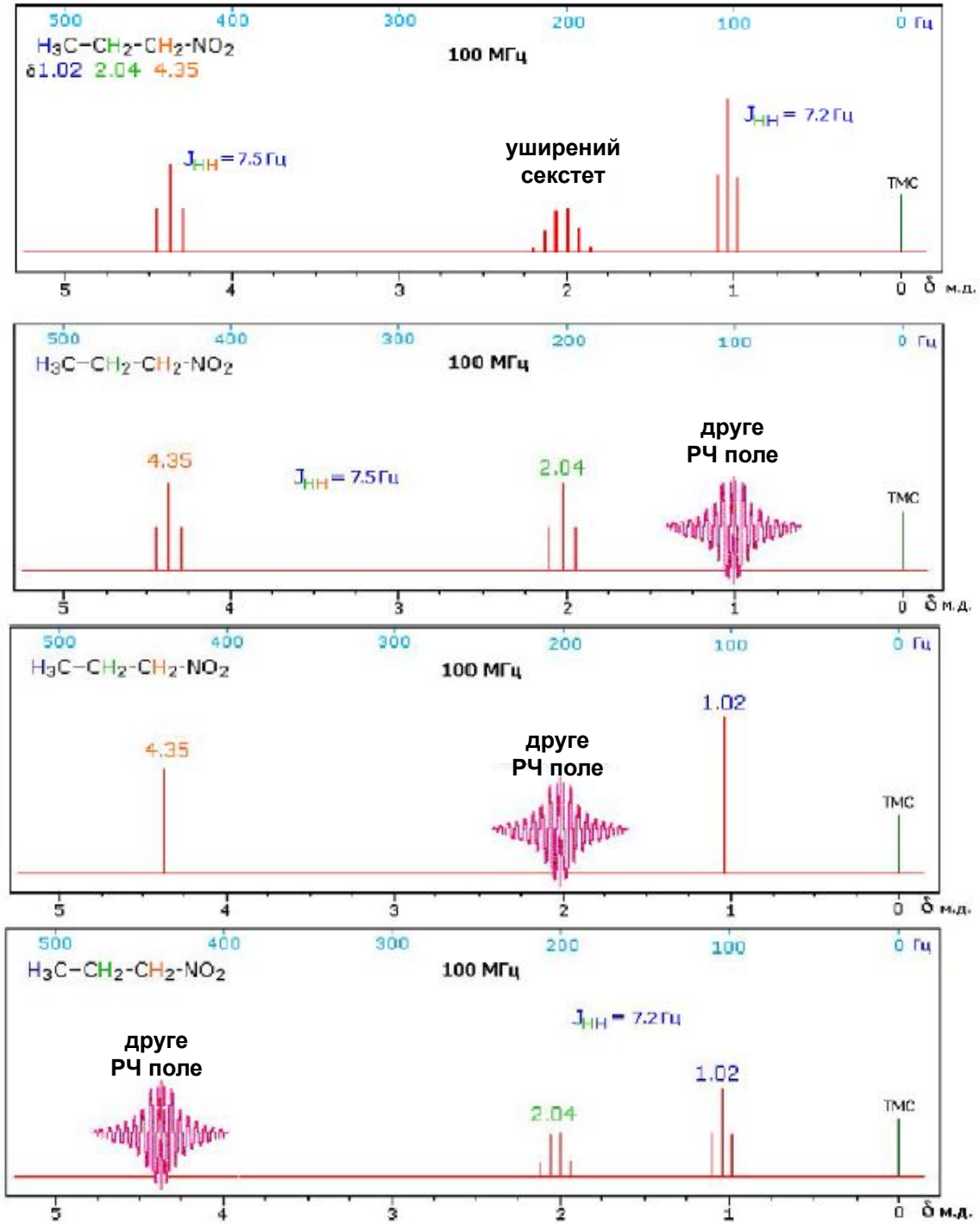




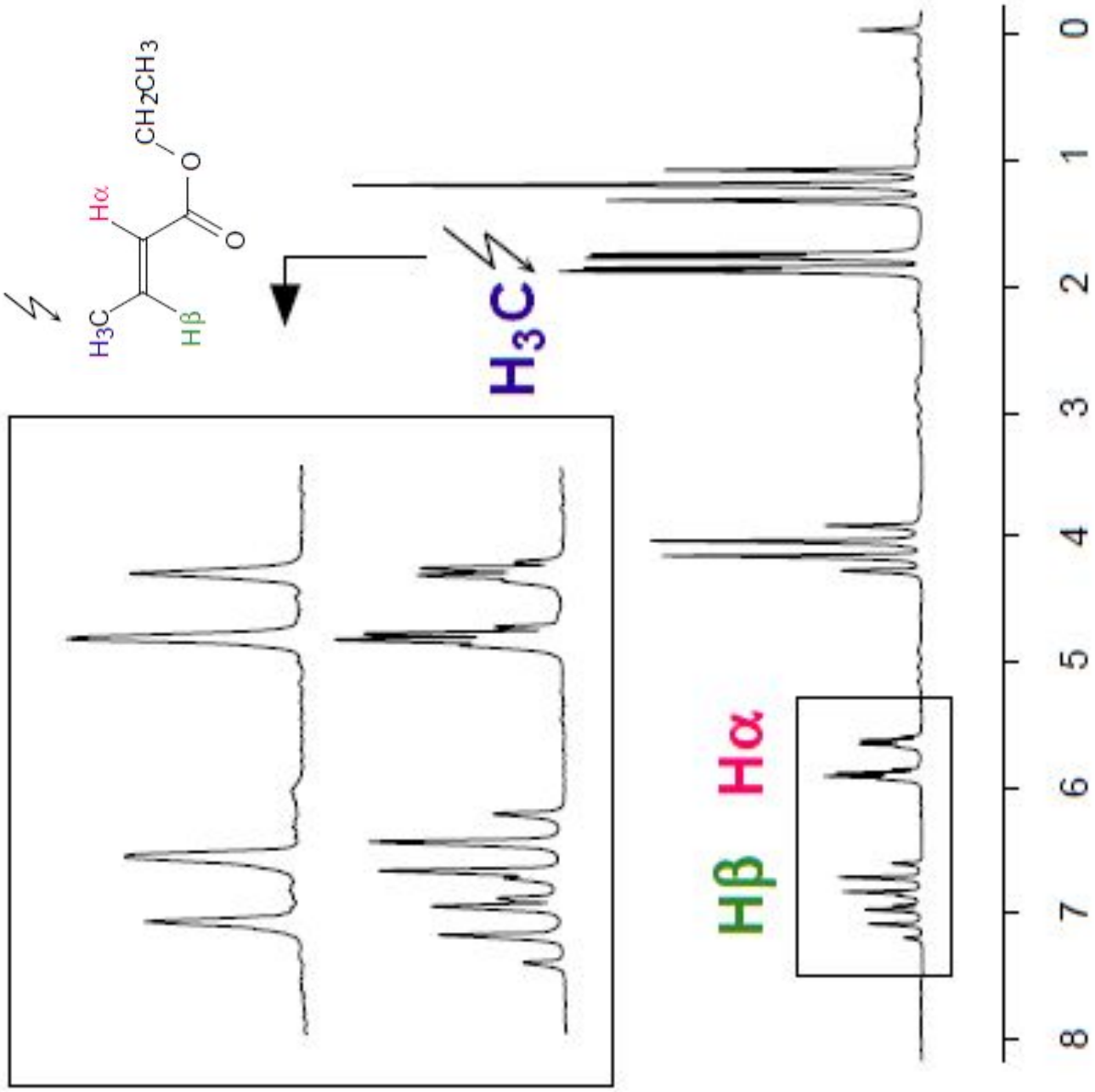
При опроміненні системи ядер (I=1/2) в умовах термічної рівноваги електро-магнітною хвилею з енергією $\Delta E = h\nu_1$ індукуються переходи, що відповідають поглинанню енергії та її емісії

ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

Спектр ^{1}H-ЯМР нітропропану та спектри його подвійного резонансу



Спектр ^{1}H-ЯМР етилового естеру кротонової кисорти і спектр подвійного резонансу при опроміненні протонів метильної групи при 1,8 м.ч.



ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

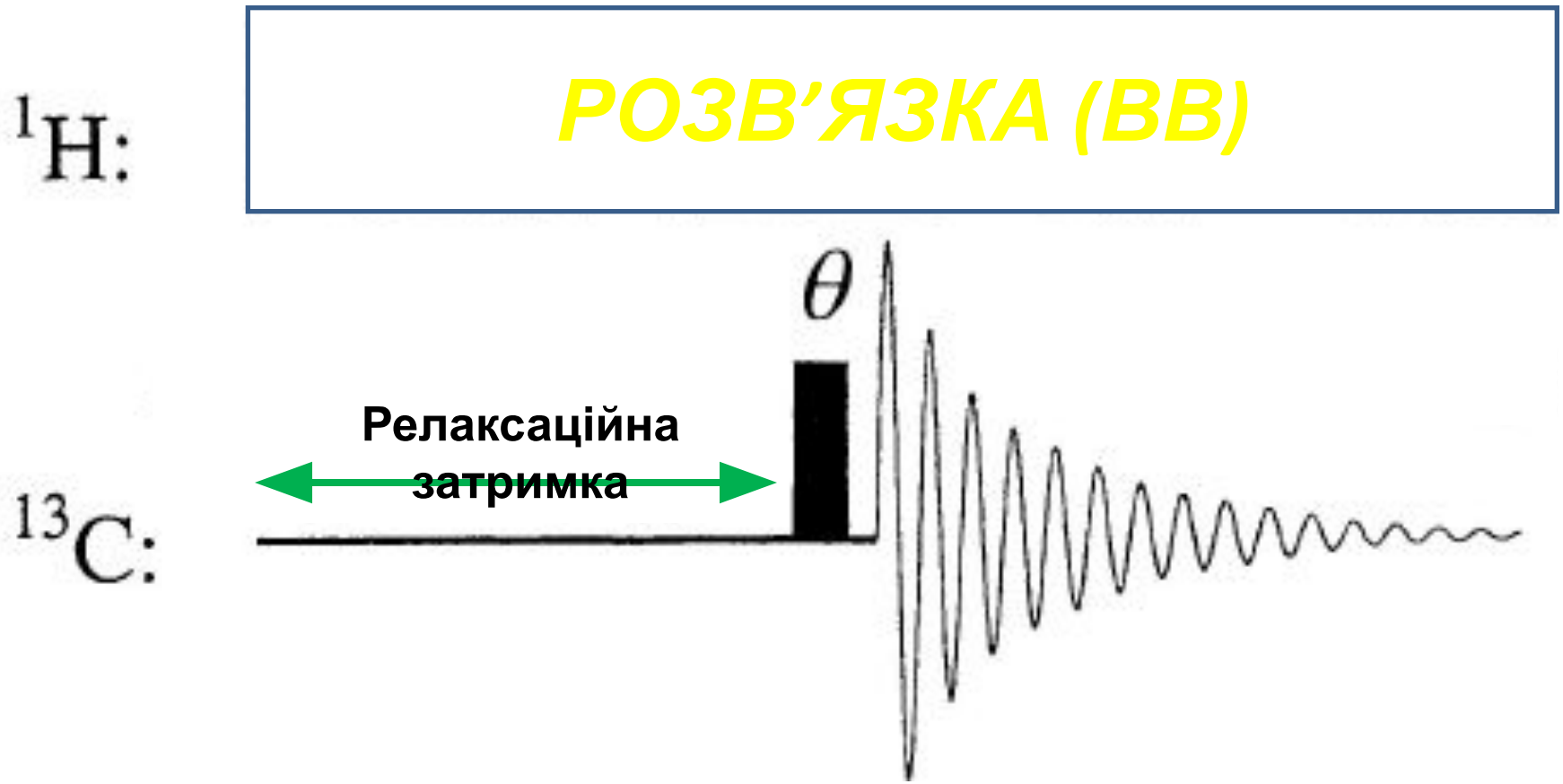
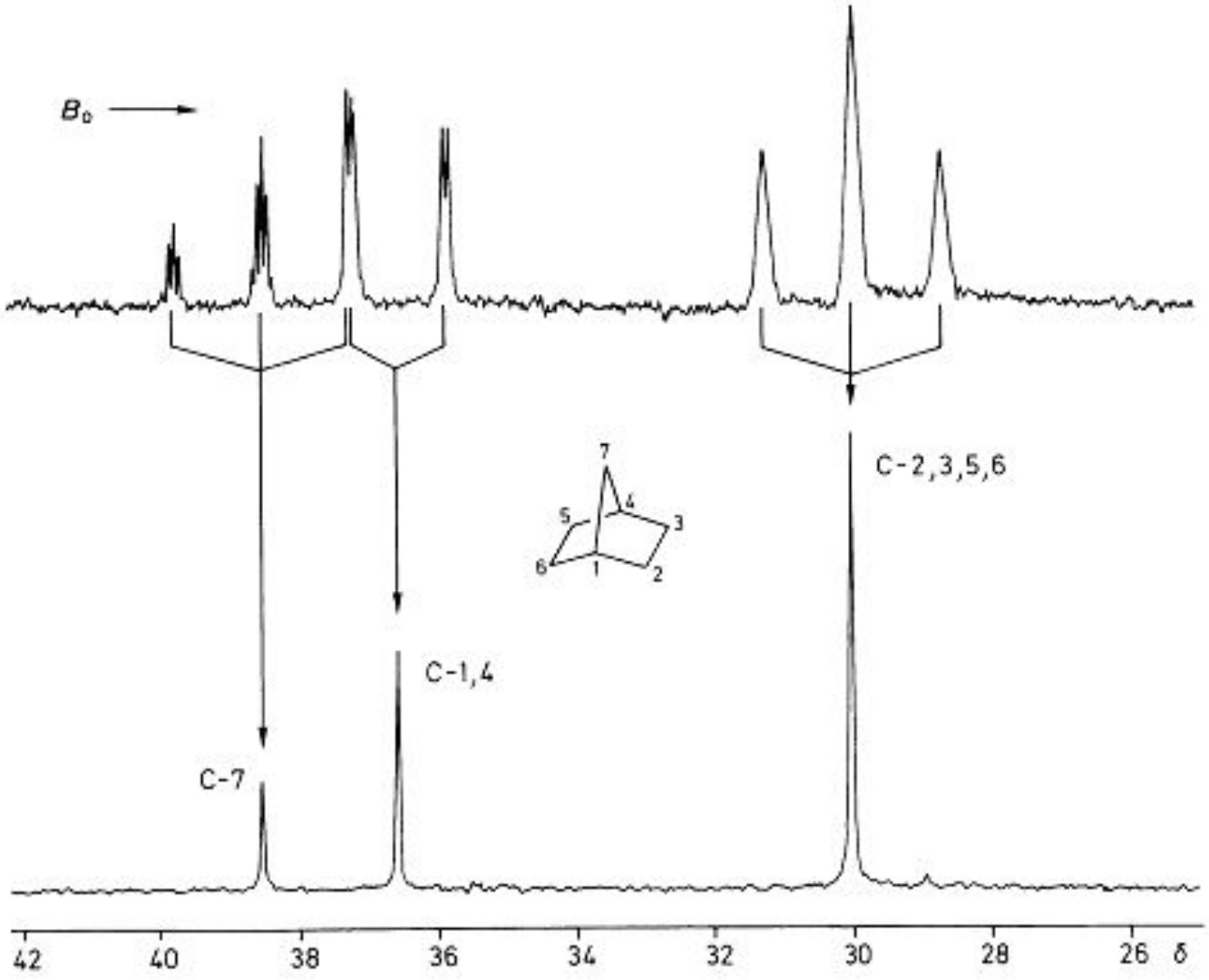


Схема стандартного експерименту $^{13}C\{^{1}H\}$-ЯМР

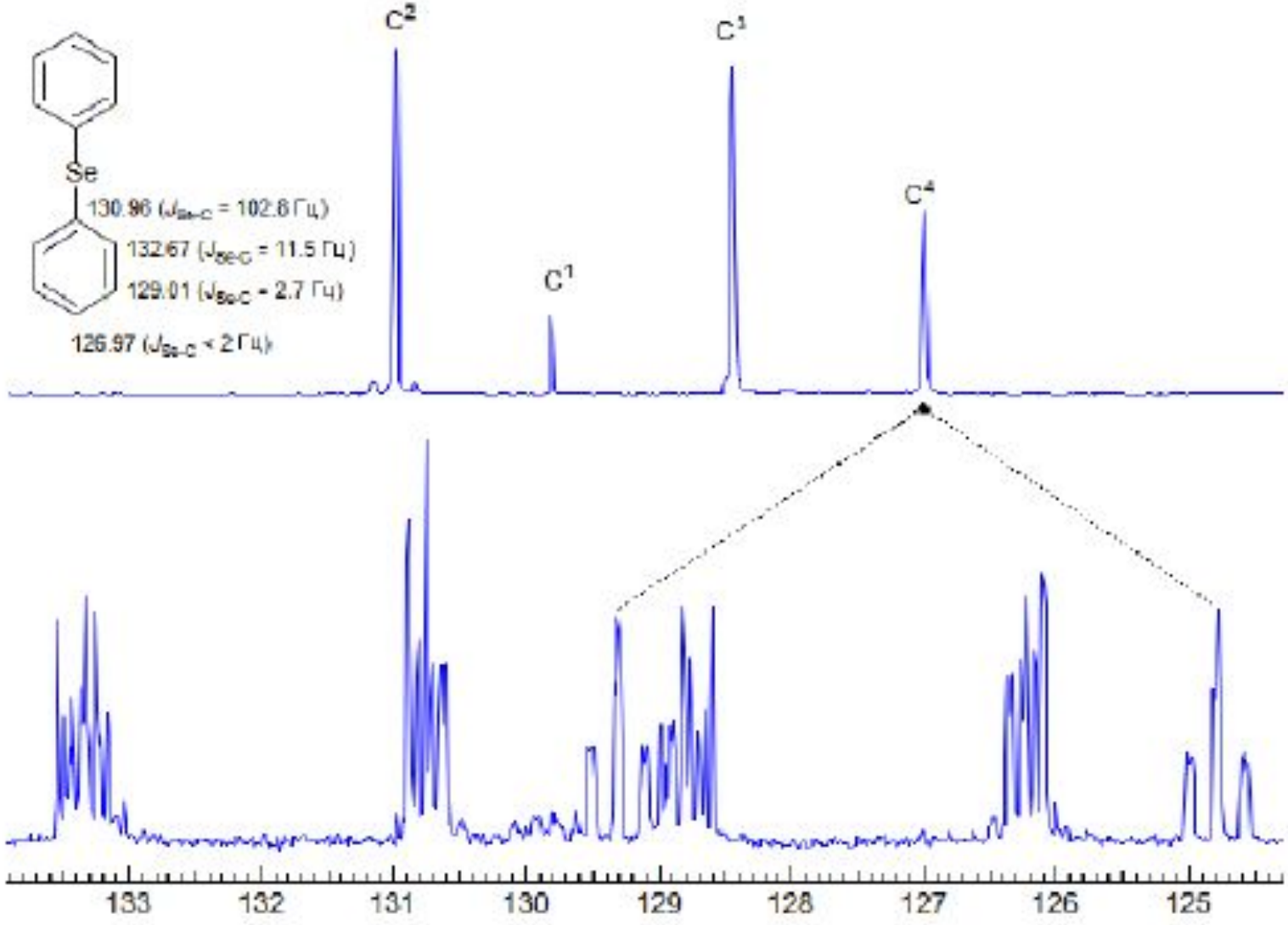
з широкосмуговою «розв'язкою» від

ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС



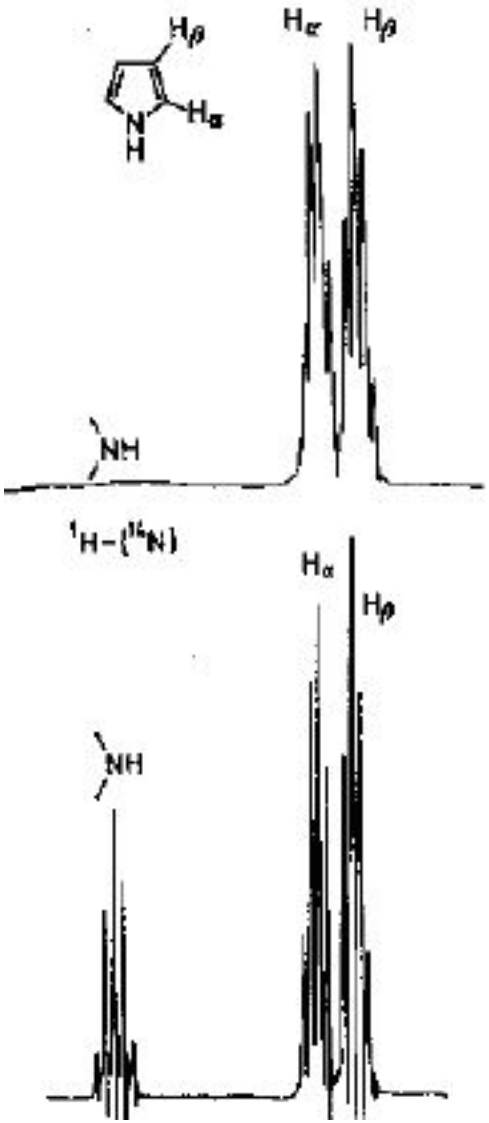
Спектри ^{13}C-ЯМР і ^{13}C-{^{1}H}-ЯМР норборнана.

ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС



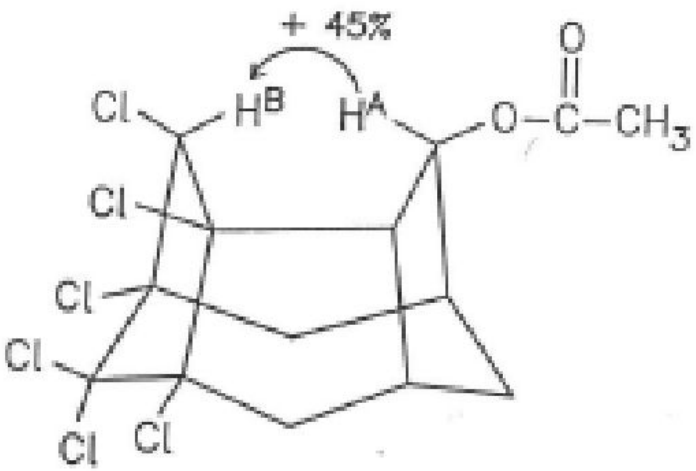
Спектри ^{13}C-ЯМР (знизу) і ^{13}C-{^{1}H}-ЯМР (зверху) дифенілселеніду на частоті 25 МГц

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

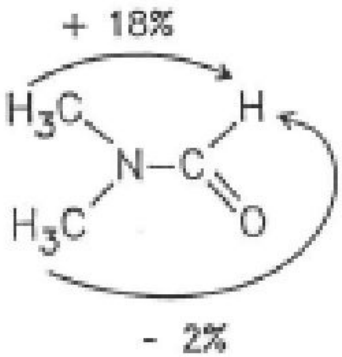


ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА, ЯЕО

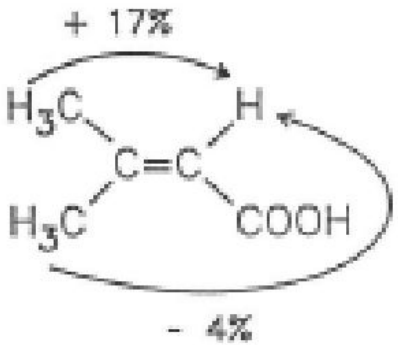
ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА



1

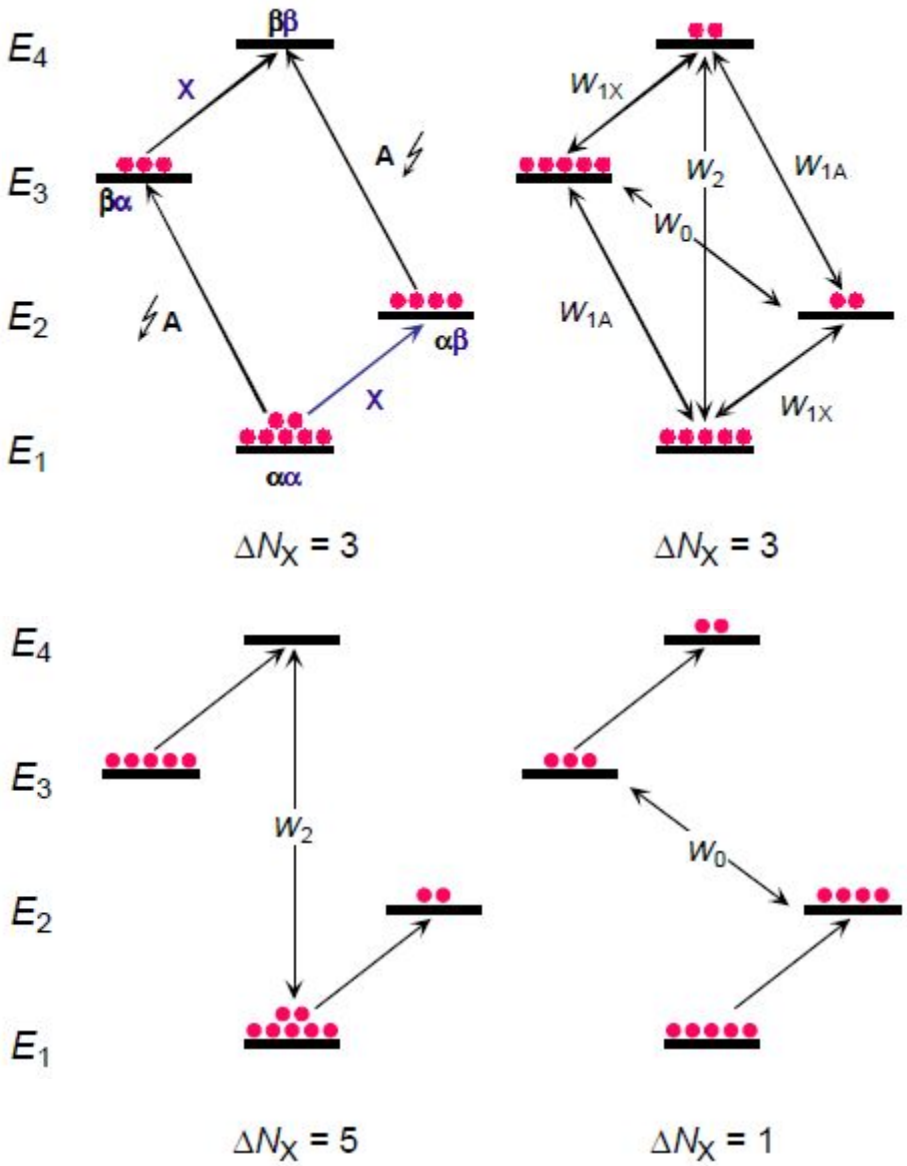


2



3

ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА

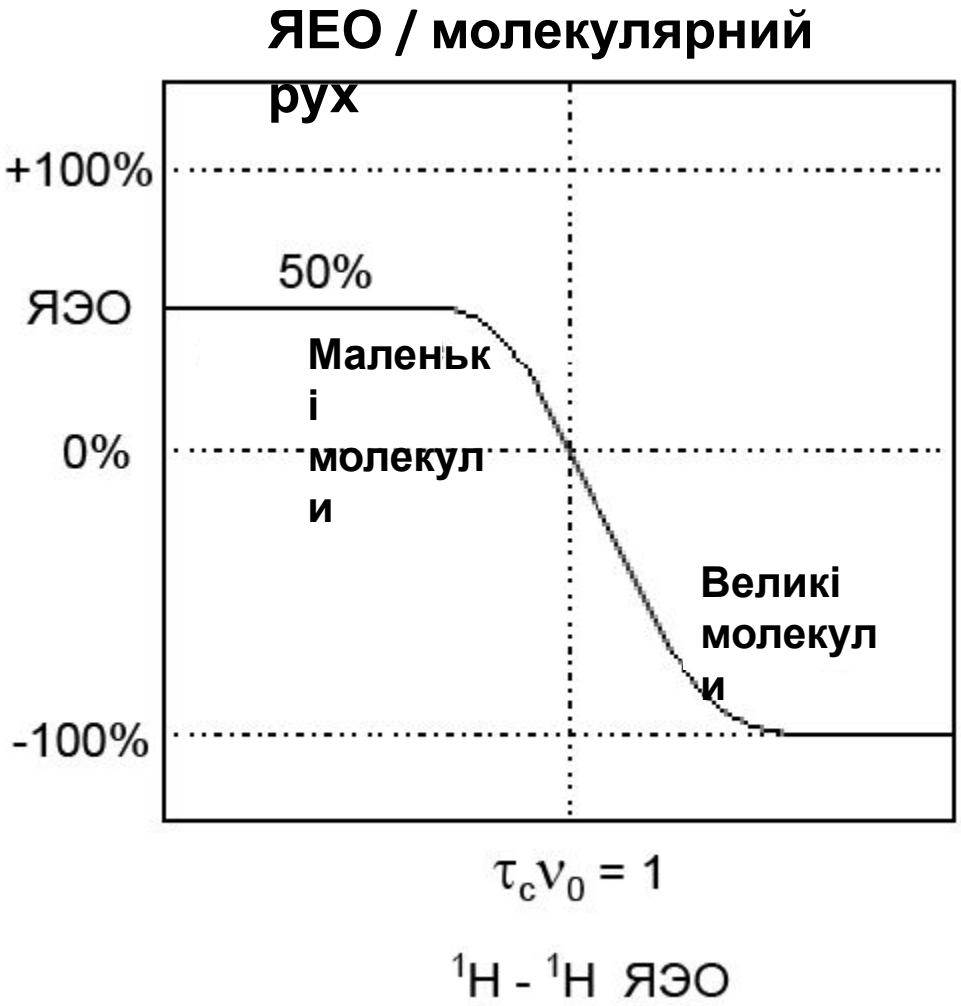


$$\mathrm{NOE} \propto \frac{1}{r^6}$$

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

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

ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА ^1H – ^1H



$$\eta_A(X) = \frac{W_2 - W_0}{2\,W^A_1 + W_2 + W_0}$$

Маленькі молекули

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

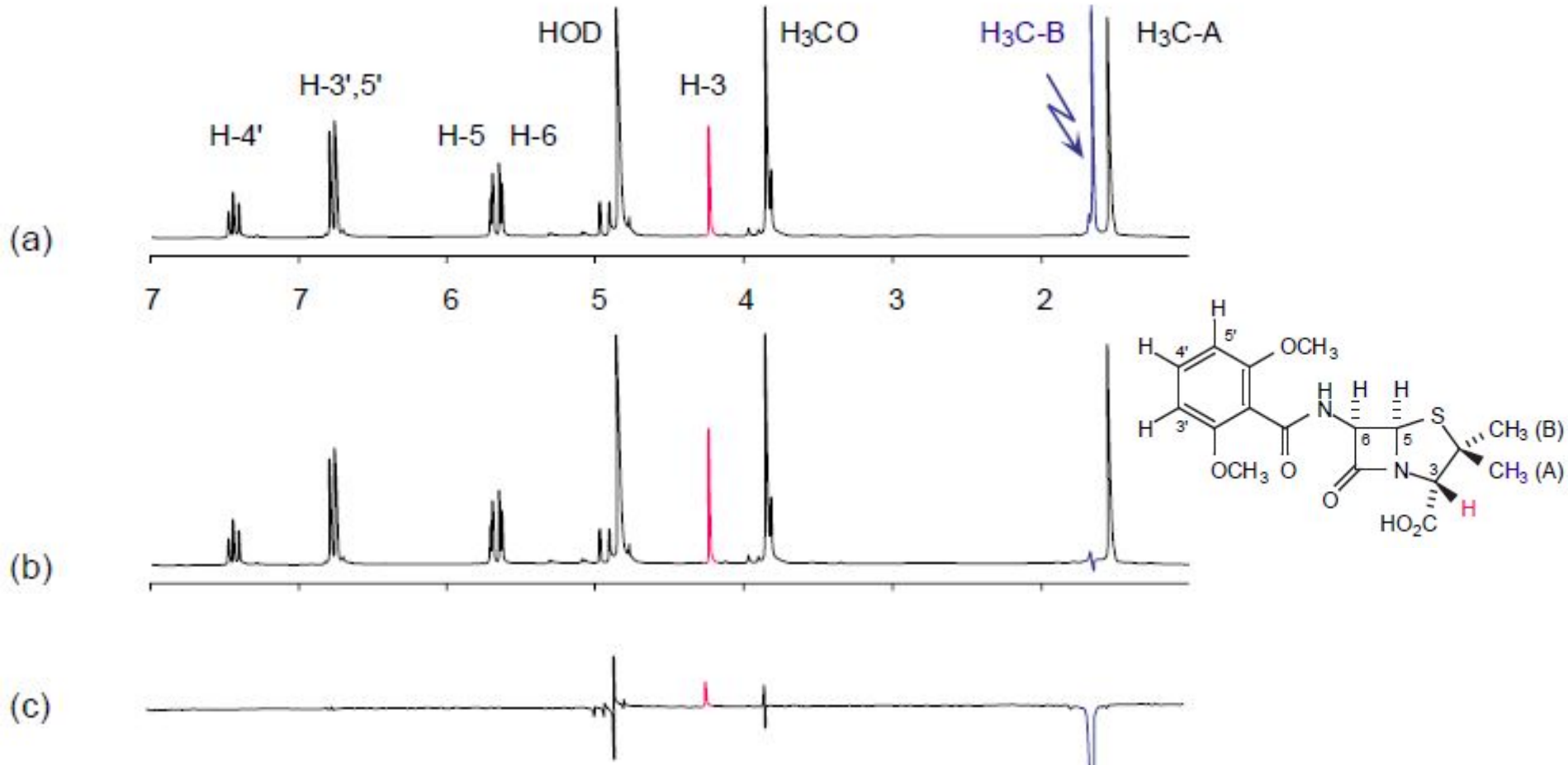
$\eta \leq 1/2$

Великі молекули

$W_0 >> W_1, W_2$

$\eta \leq 1$

ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА ^1H – ^1H



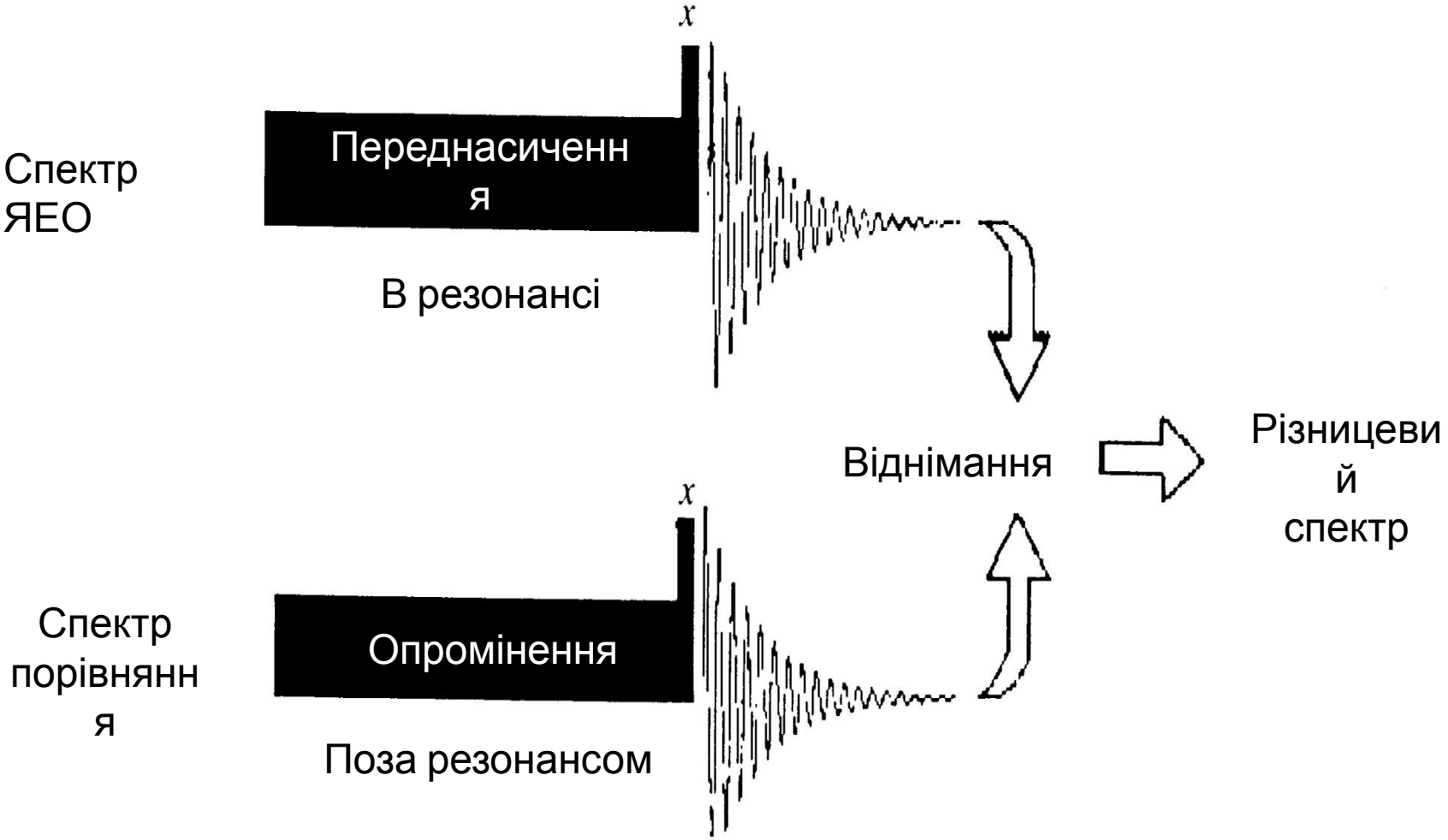
^1H-ЯМР-спектри похідного пеніцилінової кислоти

(а) – звичайний спектр

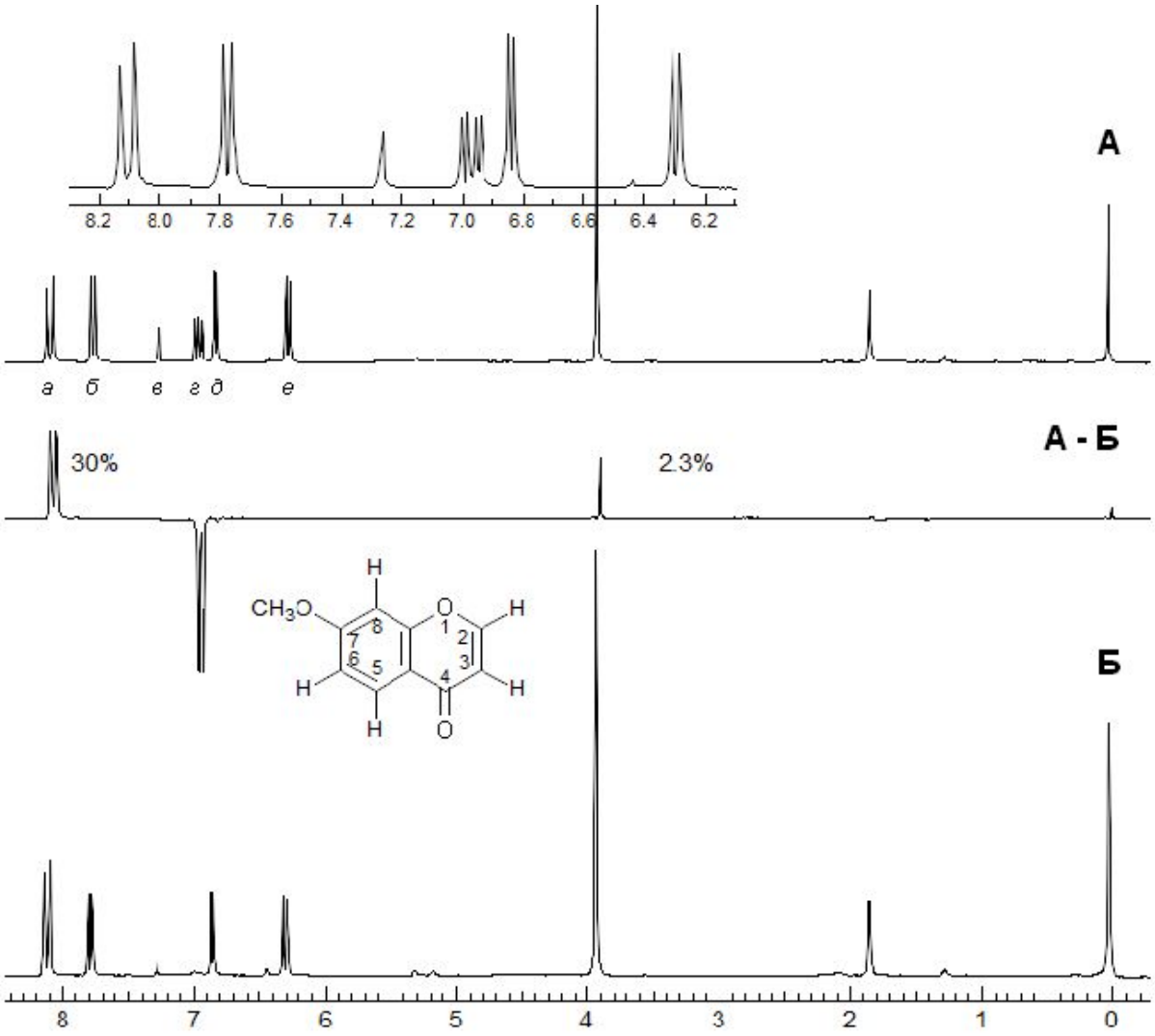
(б) – спектр після насичення H_3C-(A)-резонансу (^1H,^1H-ЯЕО-спектр)

(с) – різниця спектр (а) – спектр (б) (різницевий ^1H,^1H-ЯЕО-спектр)

ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА ^1H – ^1H (різницевий спектр)



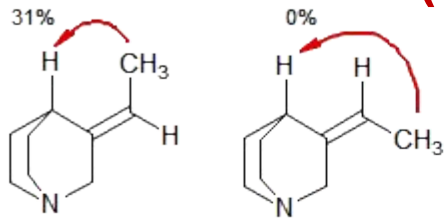
ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА ^{1}H – ^{1}H



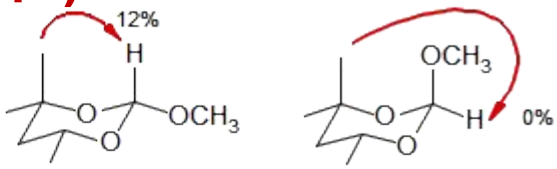
(А) Спектр ^{1}H-ЯМР 7-метоксихромона. **(Б)** Спектр ^{1}H-ЯМР 7-метоксихромона з опроміненням сигналу протона H6 другим радіочастотним полем малой потужності.

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

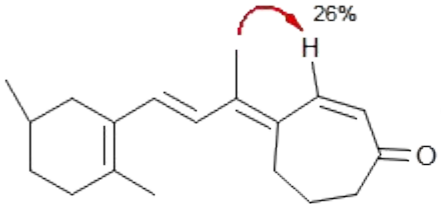
ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА ^1H – ^1H (приклади)

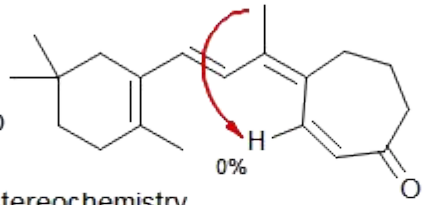


Assignment of E/Z stereochemistry
Tet. Lett. **1967**, 4065

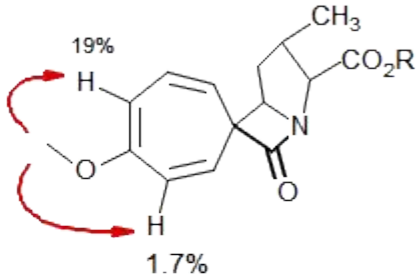


Assignment of stereochemistry

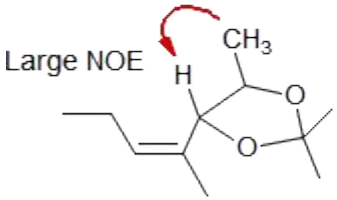


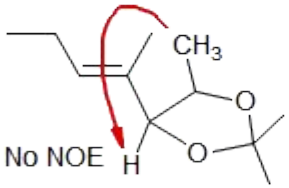


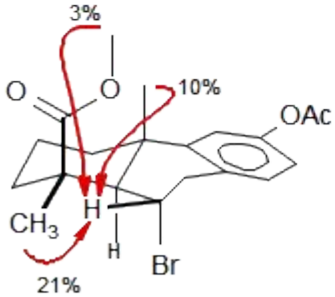
Assignment of E/Z stereochemistry



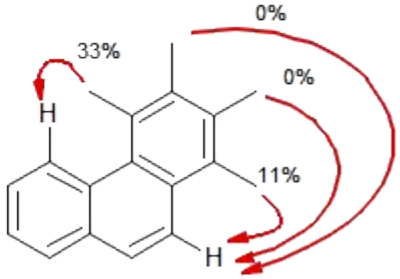
Conformational analysis:
estimated 8:1 ratio of conformers
from rate of NOE buildup
Chem. Comm. **1981**, *22*, 4029







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 $^{1}H–^{13}C$ та $^{1}H–^{29}Si$ (приклади)

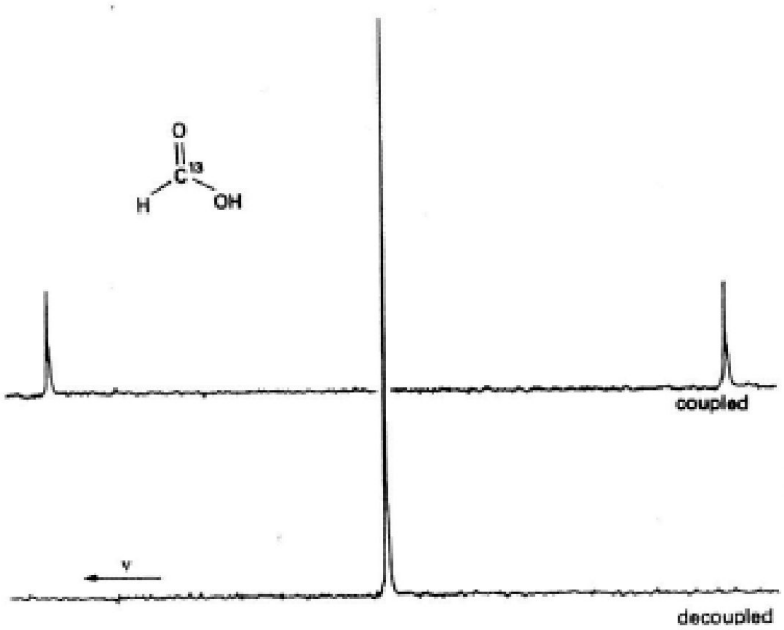
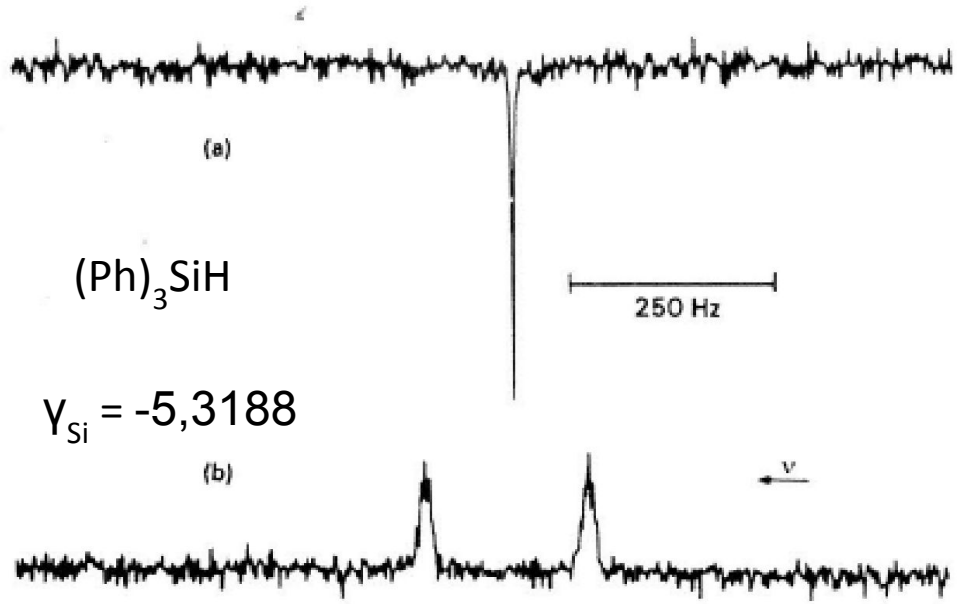


Fig. 4-9 The coupled and proton-decoupled ^{13}C spectra of formic acid (HCOOH) at 25 MHz, exhibiting a NOE near the maximum value of 2·98.

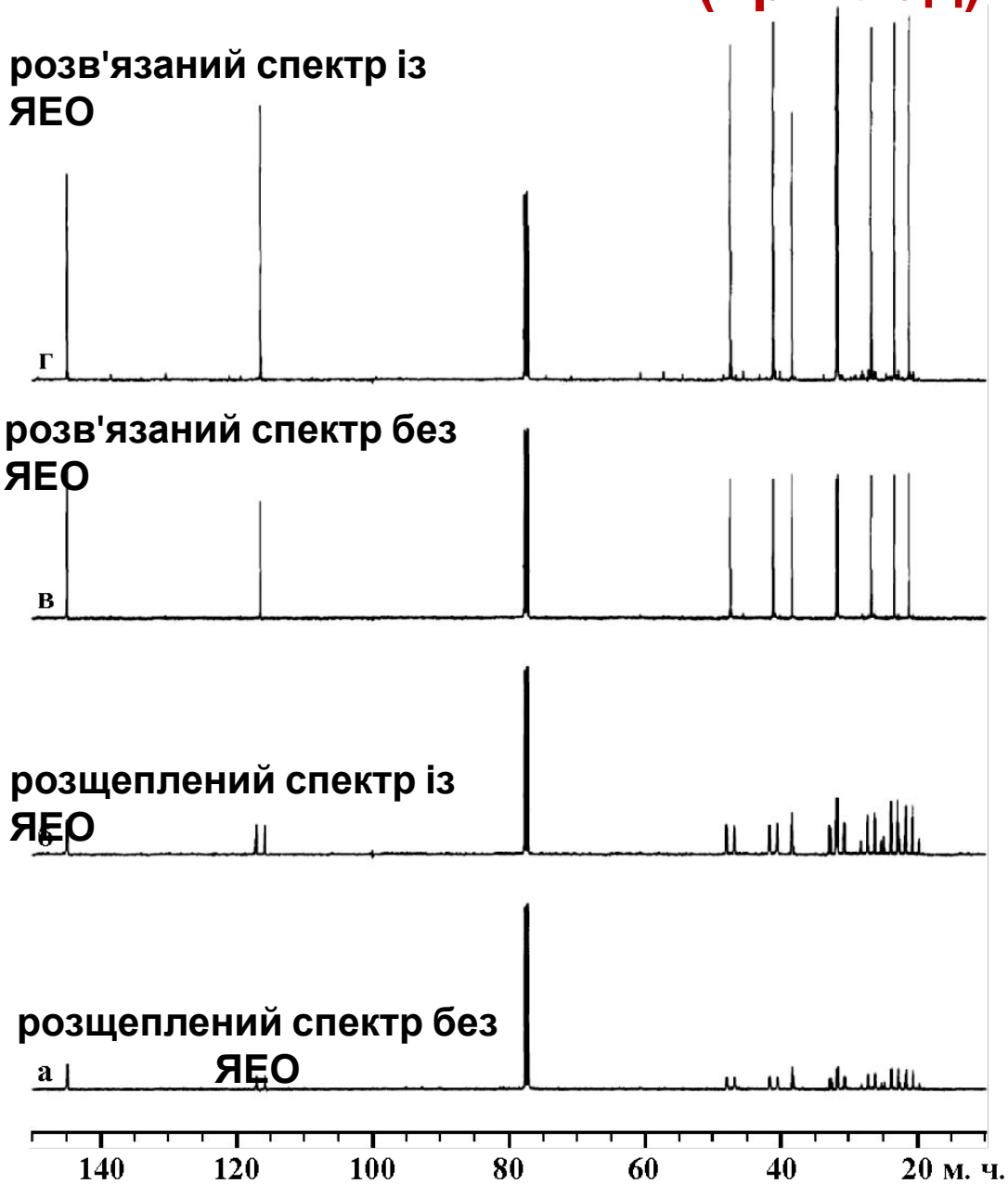


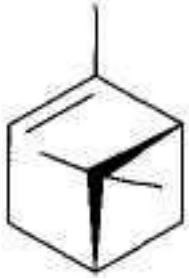
$(Ph)_3SiH$

γ_{Si} = -5,3188

Fig. 4-10 The coupled and proton-decoupled ^{29}Si spectra of triphenylsilane, the latter giving a negative peak ($\eta = -2{\cdot}41$). [Reproduced, with permission, from R. K. Harris & B. J. Kimber, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **10**, 117 (1975)].

ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА ^{1}H – ^{13}C (приклад)





α-пінен

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

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

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

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЗАСТЕРЕЖЕННЯ ПРИ ПРОВЕДЕННІ ДОСЛІДЖЕНЬ, ЩО ПОВ'ЯЗАНІ З ЯДЕРНИМ ЕФЕКТОМ ОВЕРХАУЗЕРА ^{1}H – ^{1}H

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

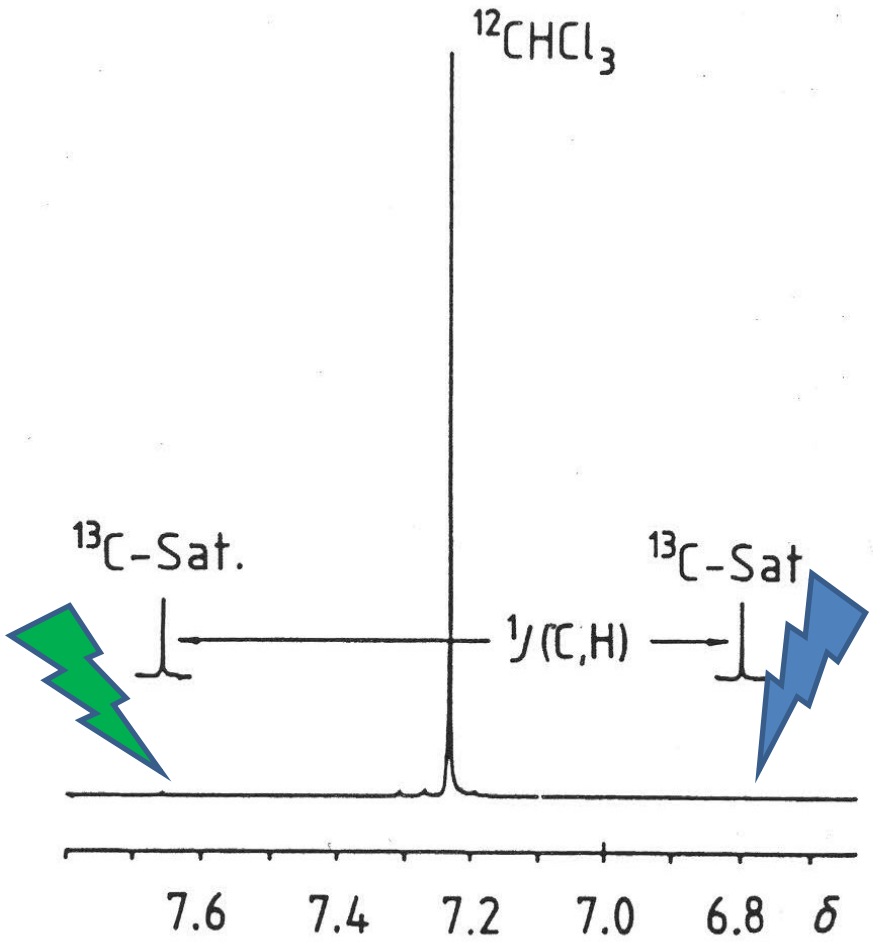
СЕЛЕКТИВНИЙ ТА НЕ СЕЛЕКТИВНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

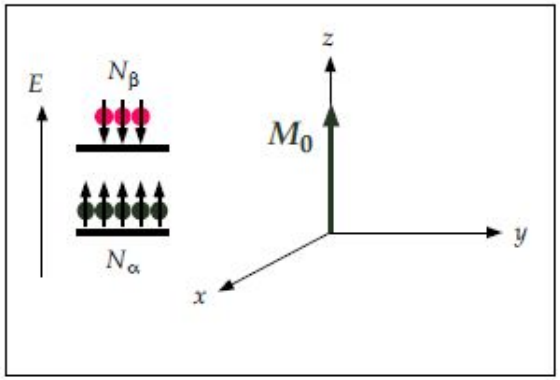
SPT – Selective Polarization Transfer

III

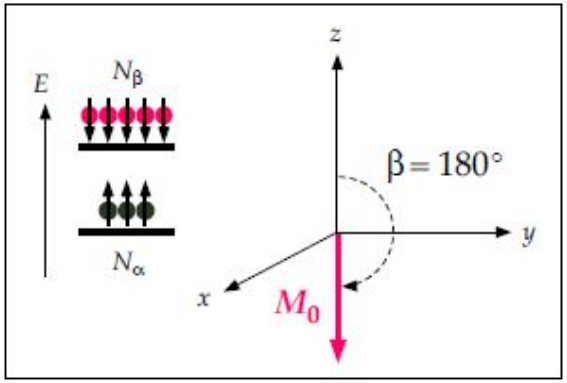
(SPI – Selective Population Inversion)

Селективний ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ подвійний резонанс



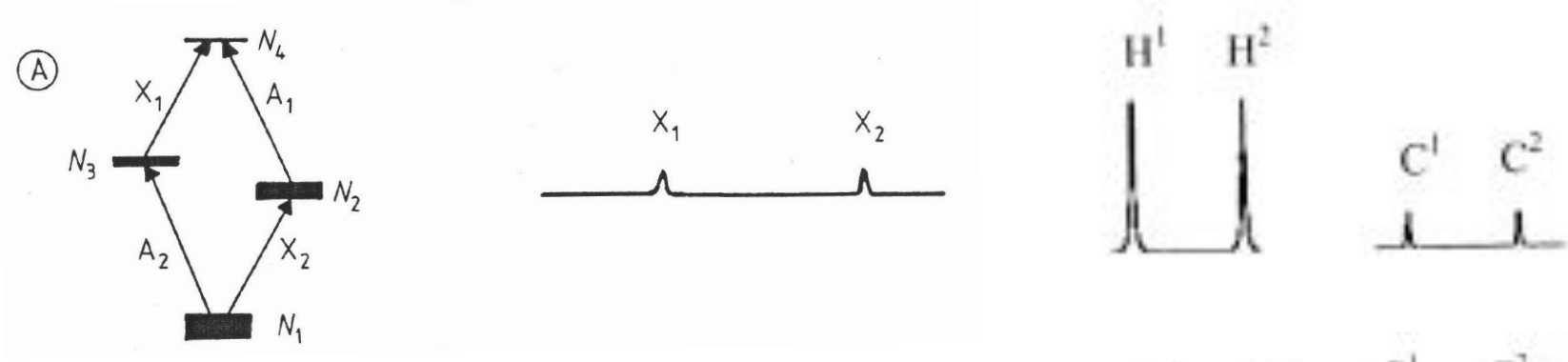


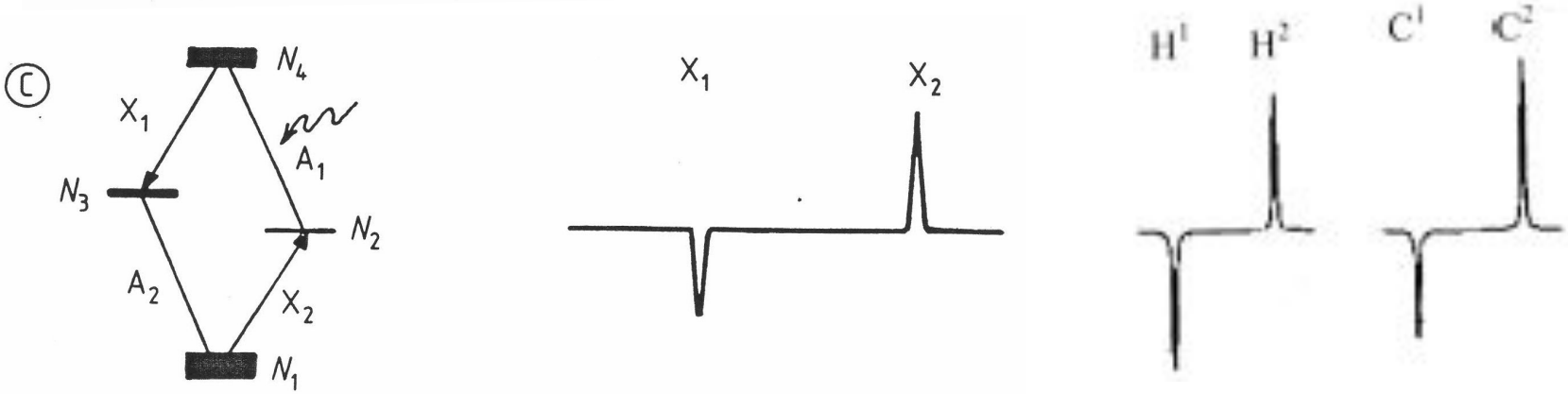
180°$_x$-імпульс

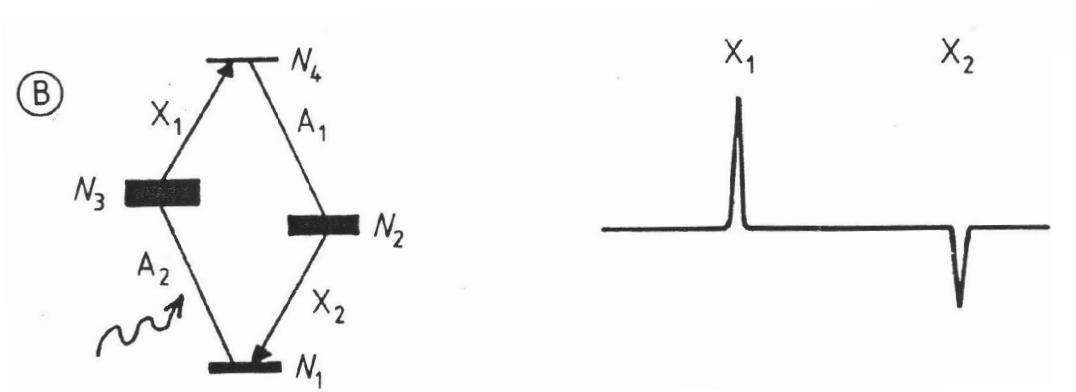


250 МГц ^{1}H-ЯМР-спектр хлороформу $CHCl_3$, ^{13}C-сателіти збільшено у 15 разів

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

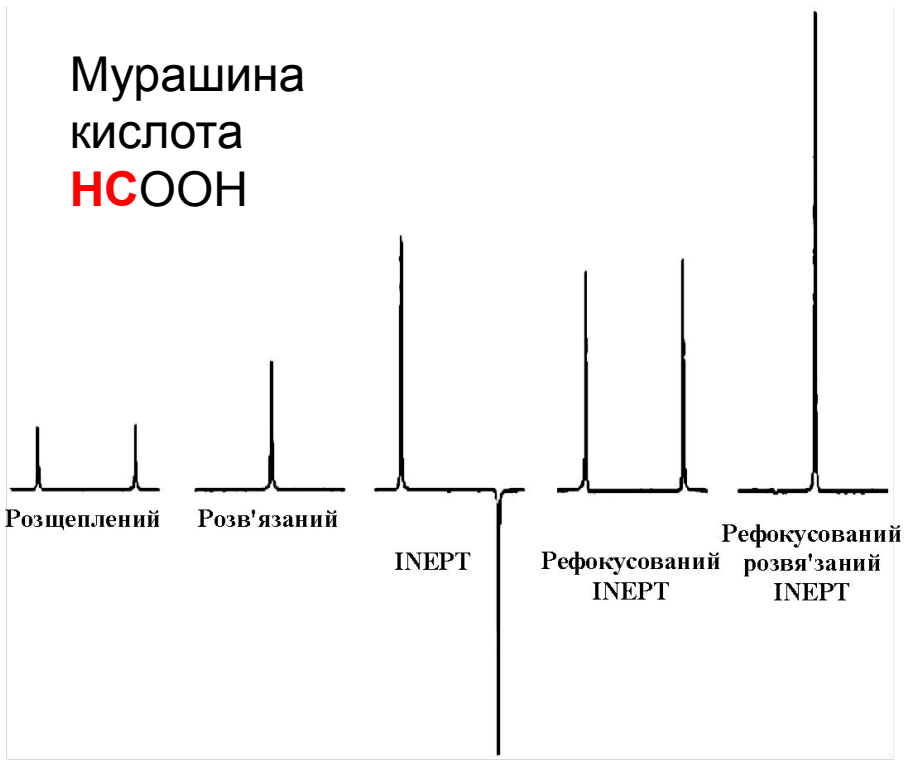


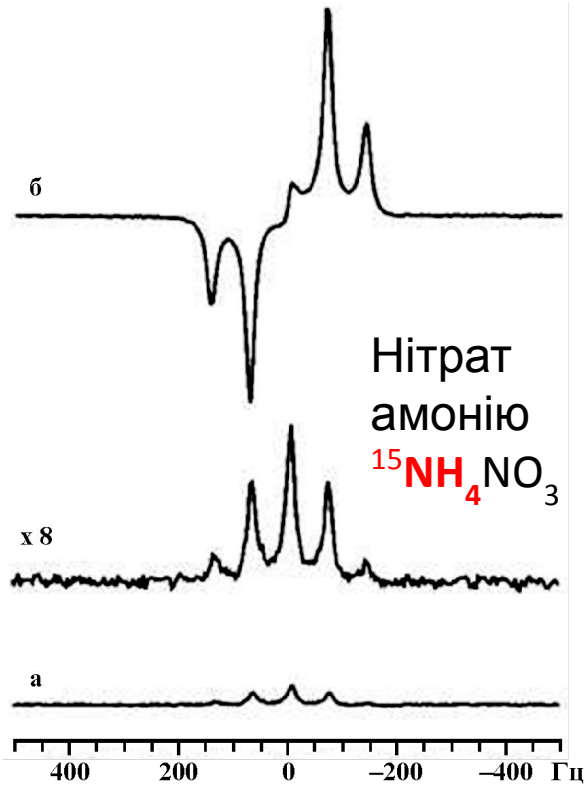
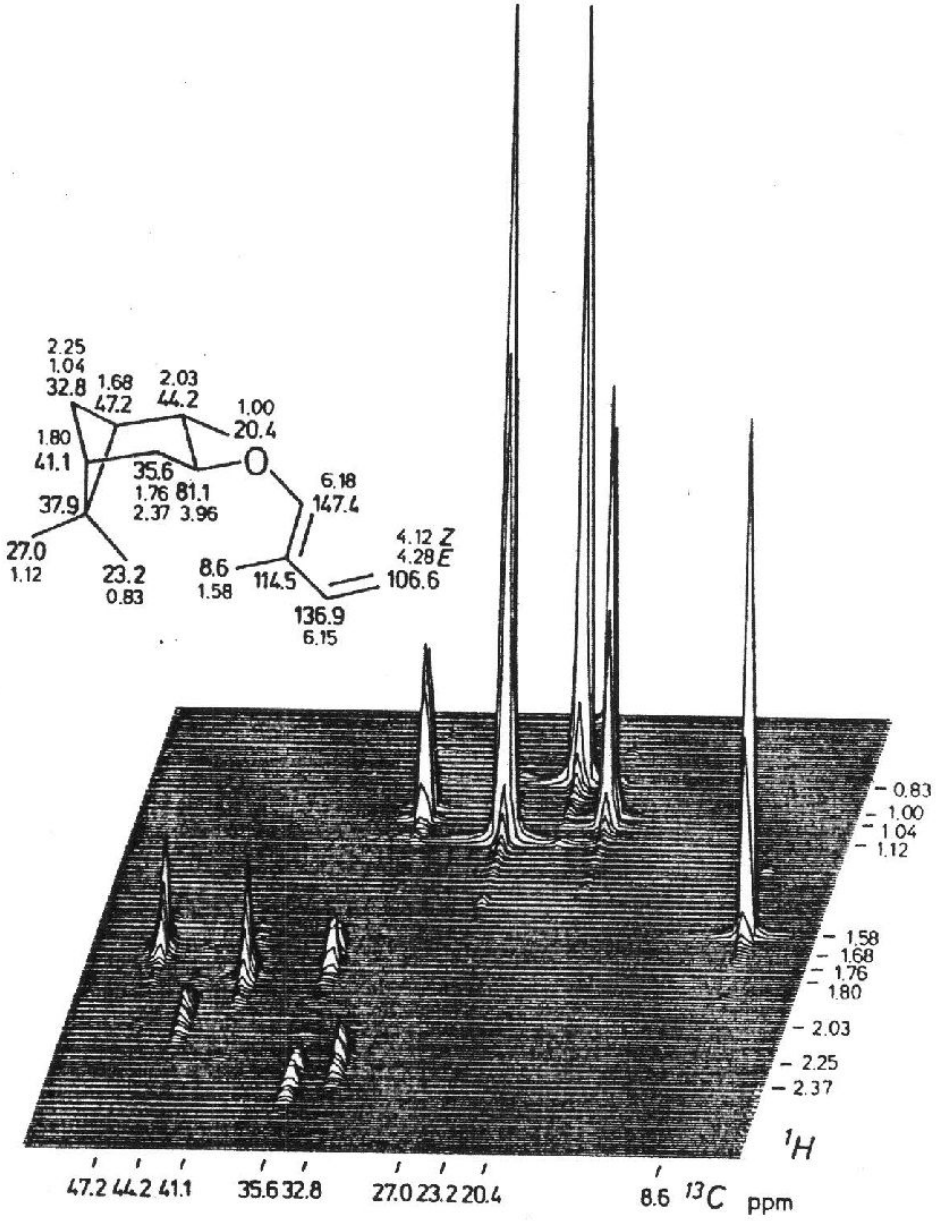




	n	
1	0	1
1 1	1	-3 5
1 2 1	2	-7 2 9
1 3 3 1	3	-11 -9 15 13
1 4 6 4 1	4	-15 -28 6 36 17
1 5 10 10 5 1	5	-19 -55 -30 -50 65 21
1 6 15 20 15 6 1	6	-23 -90 -105 20 135 102 25

INEPT- (***I**nsensitive **N**uclei Enhanced by **P**olarization **T**ransfer*)
та
DEPT-(***D**istortionless **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer*)





ДВОВИМІРНА ЯМР СПЕКТРОСКОПІЯ