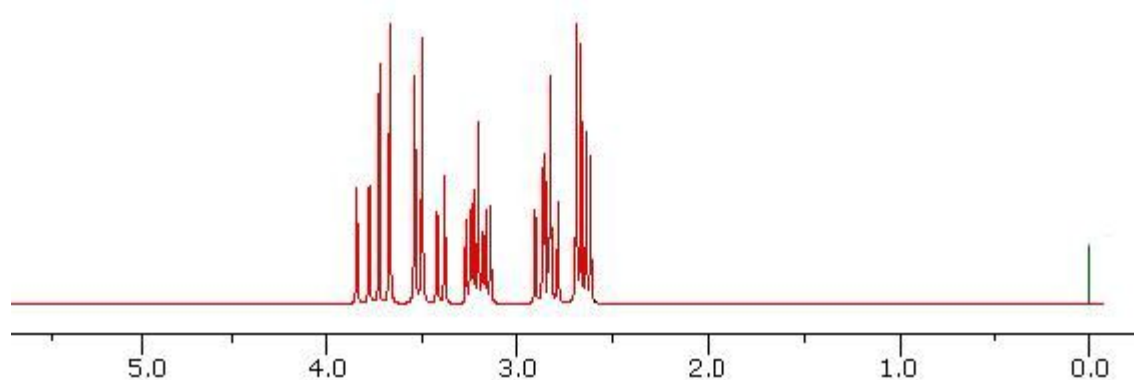
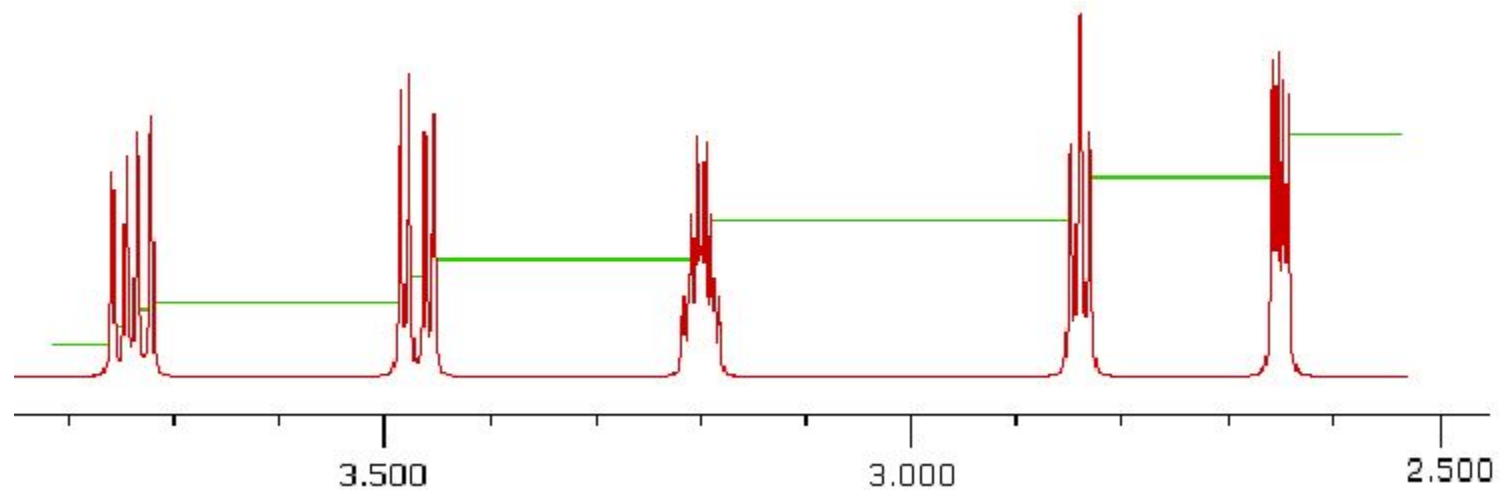


СПРОЩЕННЯ СКЛАДНИХ ^1H -ЯМР-СПЕКТРІВ ГОМОЯДЕРНИЙ ДЕКАПЛІНГ

Вплив напруженості магнітного поля на вигляд спектру

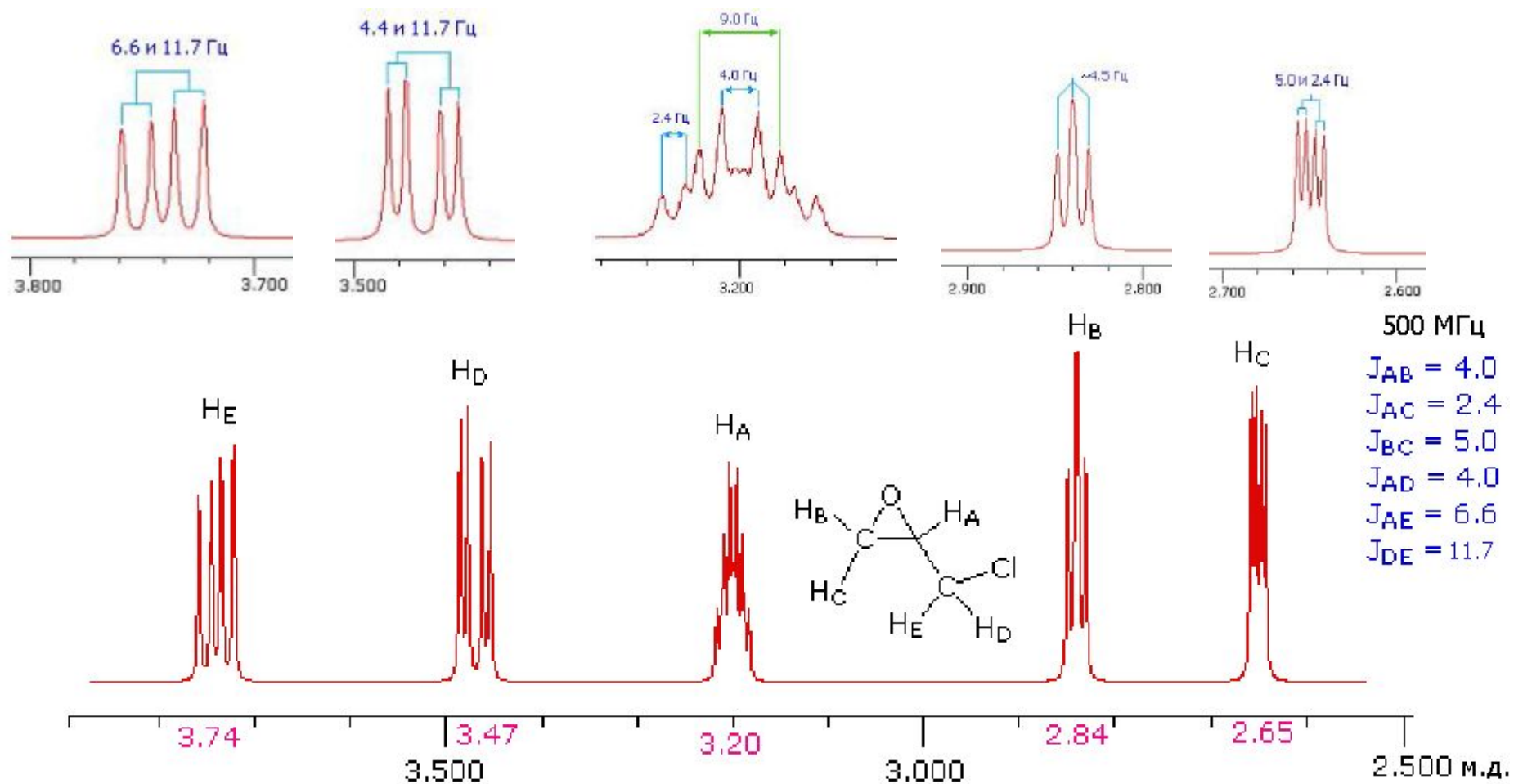


Спектр ПМР сполуки C_3H_5ClO на частоті 100 МГц



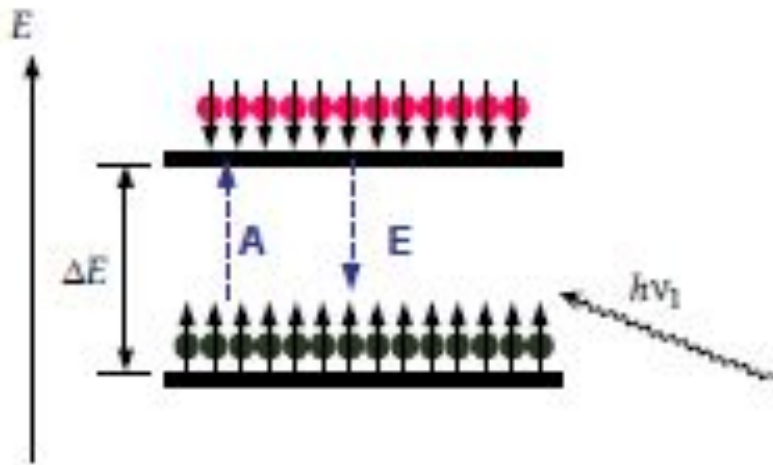
Спектр ПМР сполуки C_3H_5ClO на частоті 500 МГц

Вплив напруженості магнітного поля на вигляд спектру

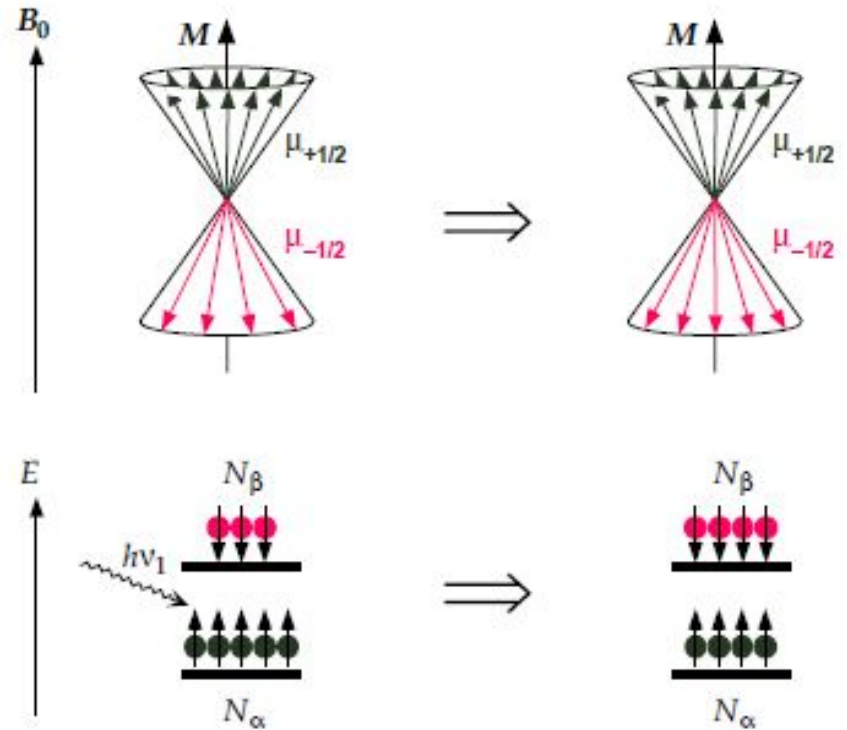


Спектр ПМР сполуки C_3H_5ClO на частоті 500 МГц з віднесенням сигналів

УМОВИ РЕЗОНАНСУ

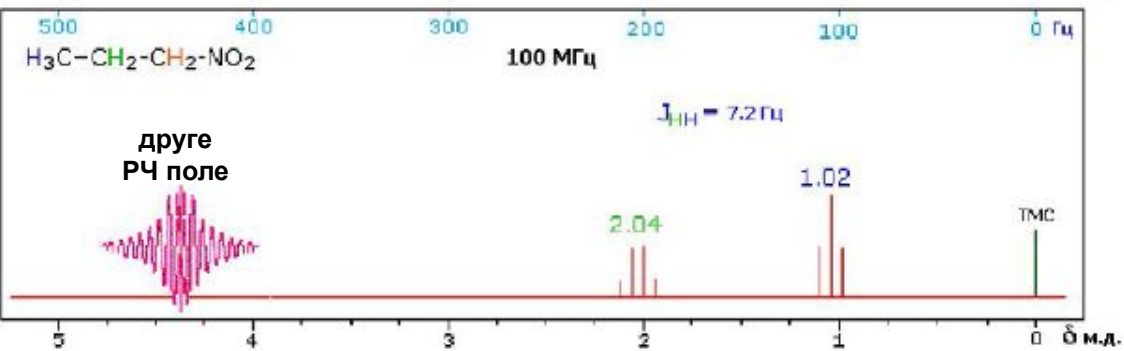
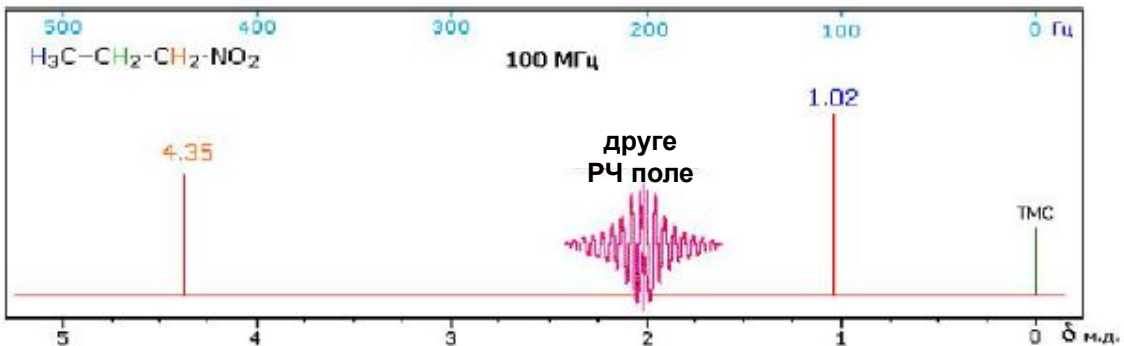
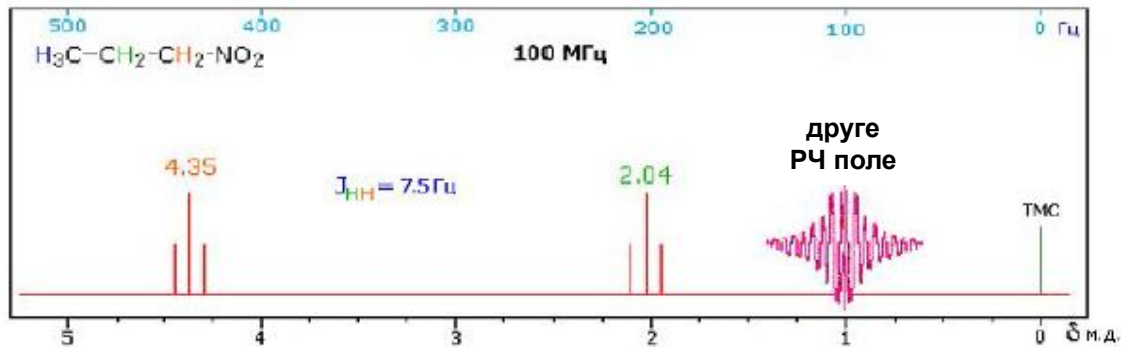
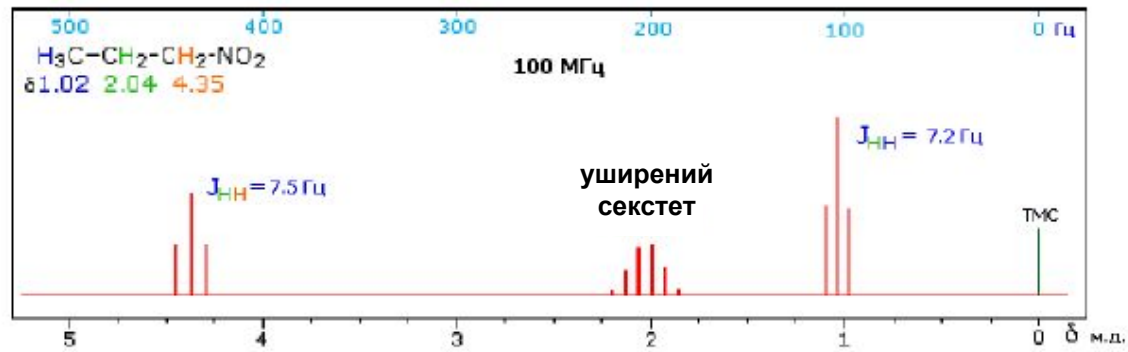


При опроміненні системи ядер ($I=1/2$) в умовах термічної рівноваги електромагнітною хвилею з енергією $\Delta E = h\nu_1$ індукуються переходи, що відповідають **поглинанню** енергії та її **емісії**

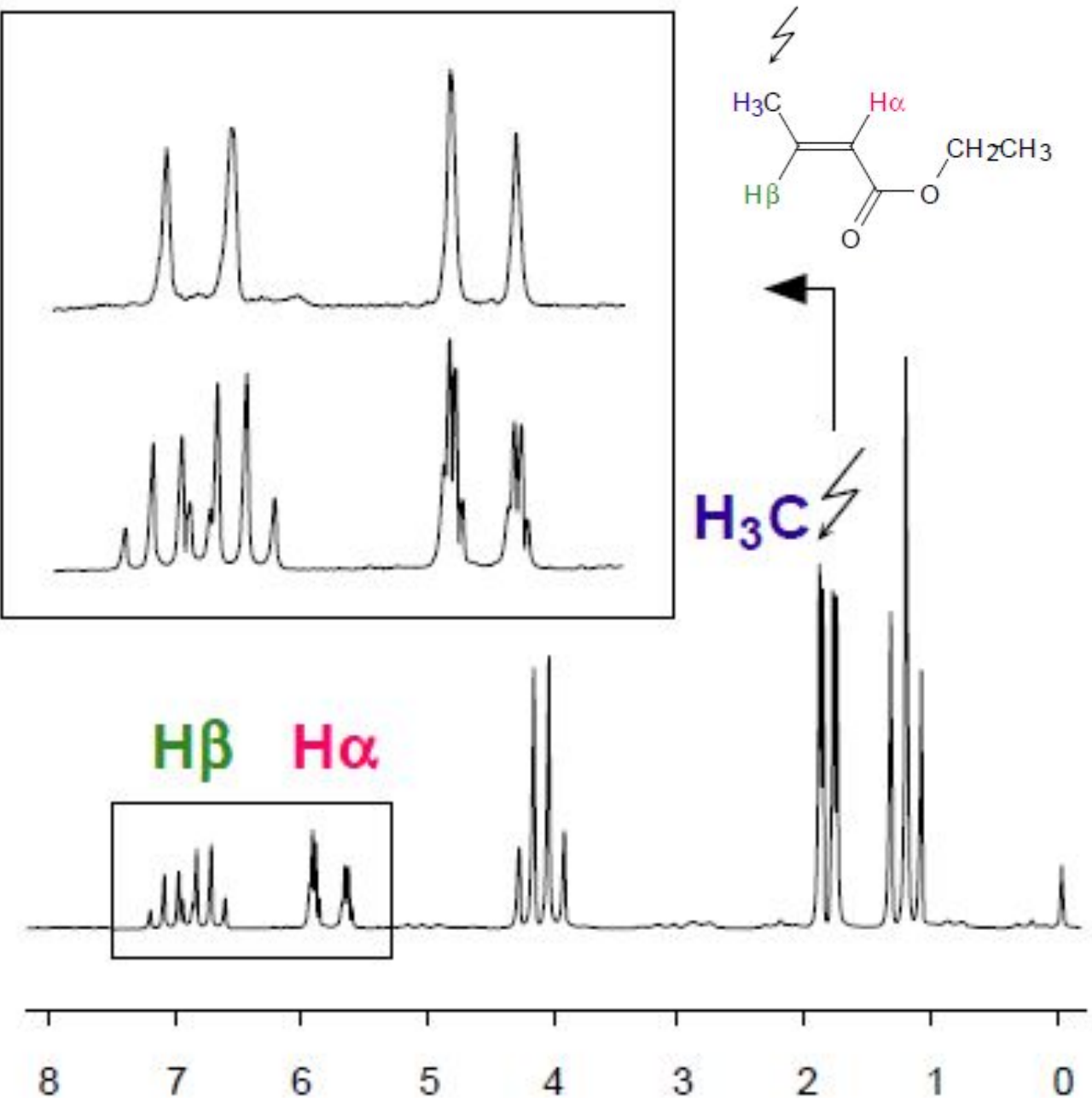


ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

Спектр $^1\text{H-NMR}$ 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

^1H :

РОЗВ'ЯЗКА (VV)

^{13}C :

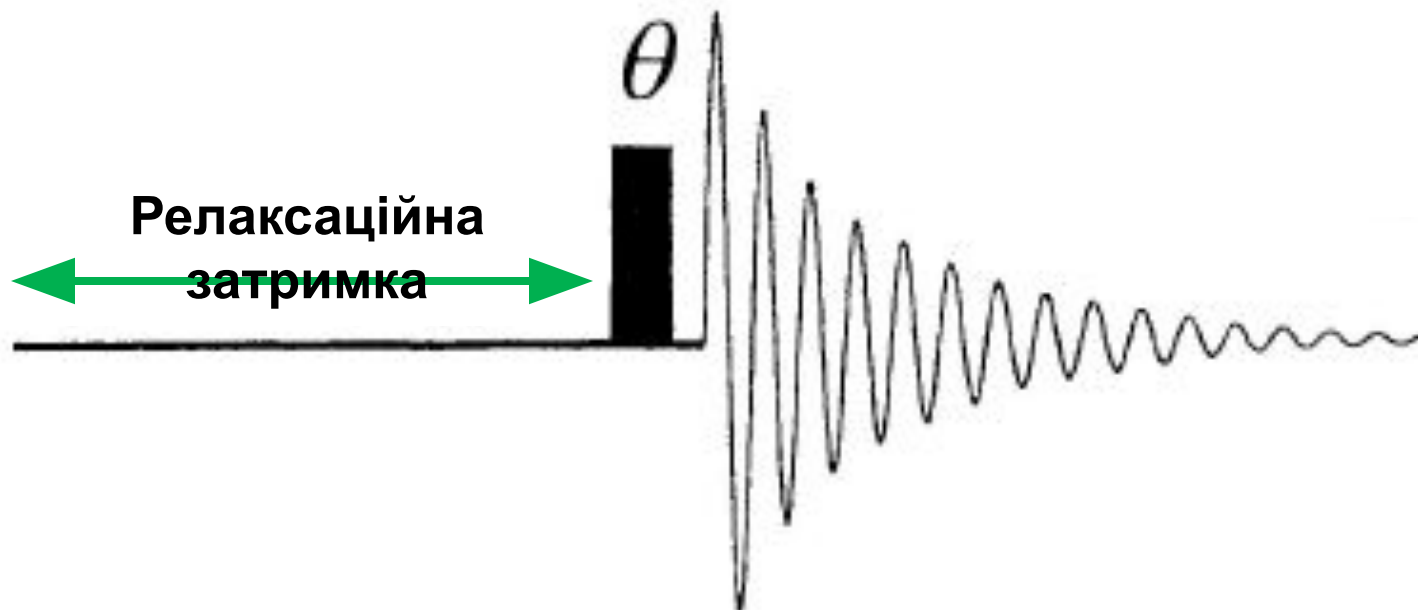
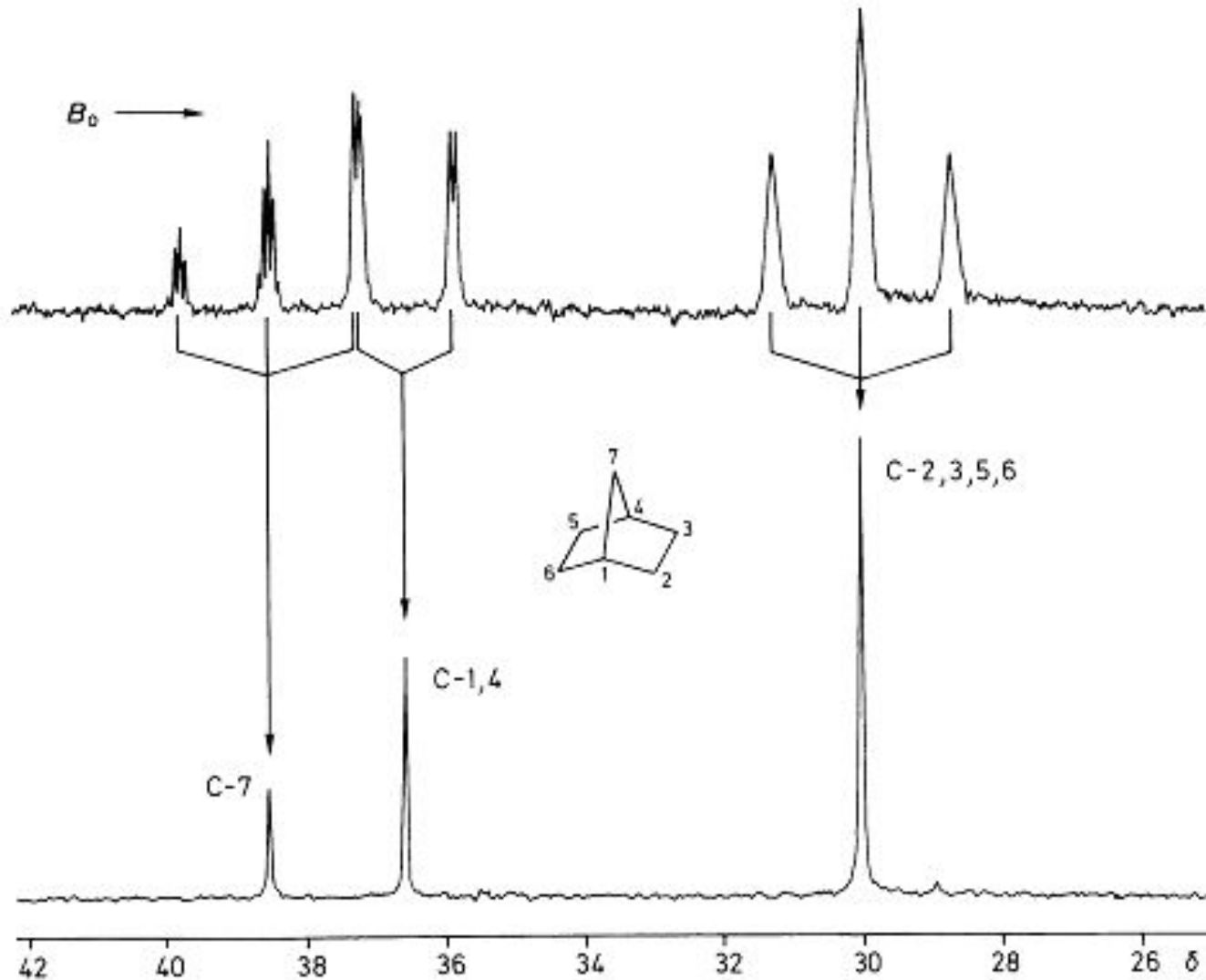


Схема стандартного експерименту $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР

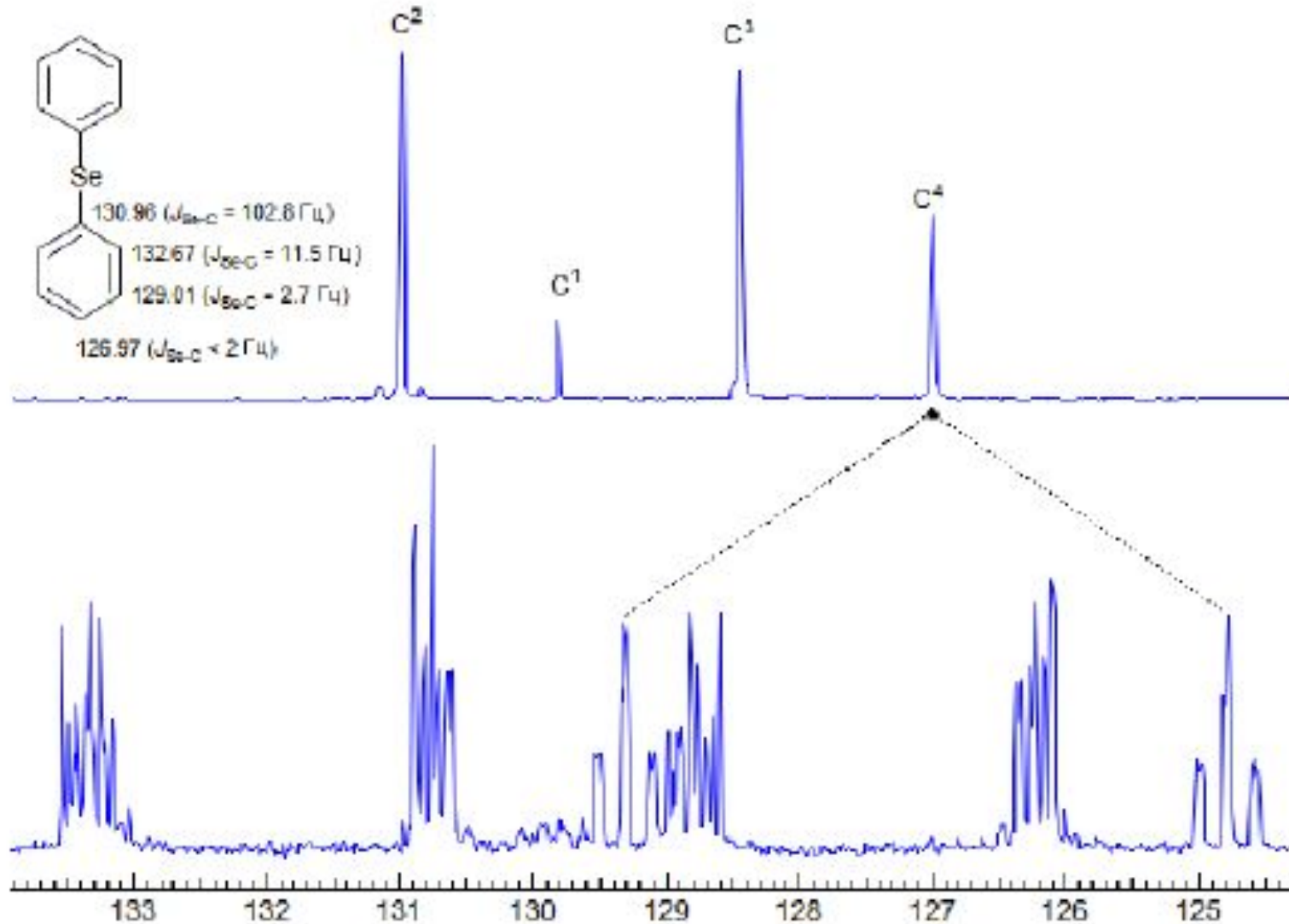
з широкосмуговою «розв'язкою» від

ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС



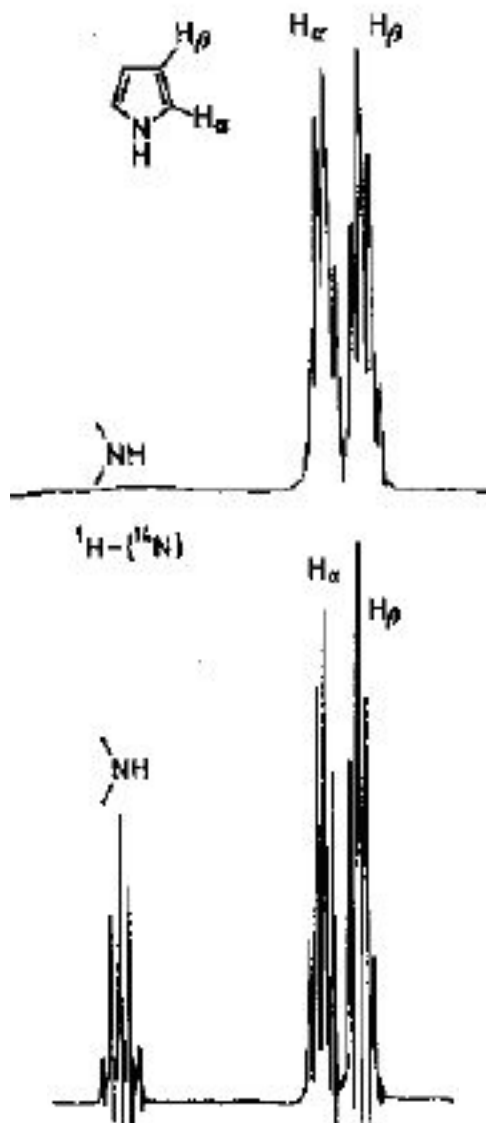
Спектри ^{13}C -ЯМР і $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -ЯМР
норборнана.

ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС



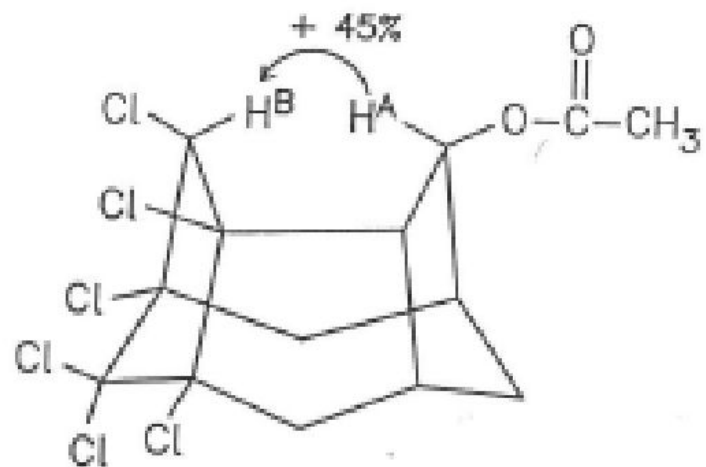
Спектри ^{13}C -ЯМР (знизу) і $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -ЯМР (зверху) дифенілселеніду на частоті 25 МГц.

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

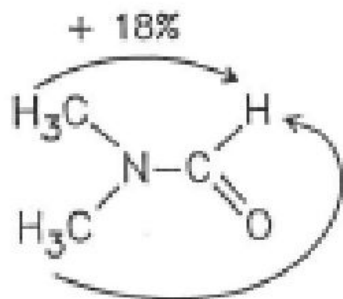


ЯДЕРНИЙ ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА, ЯЕО

ЯДЕРНИЙ ЭФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА

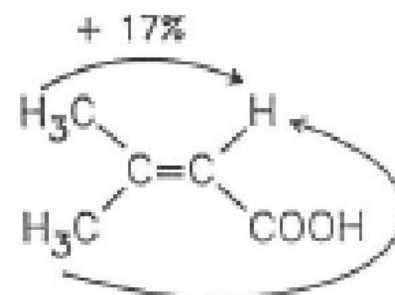


1



- 2%

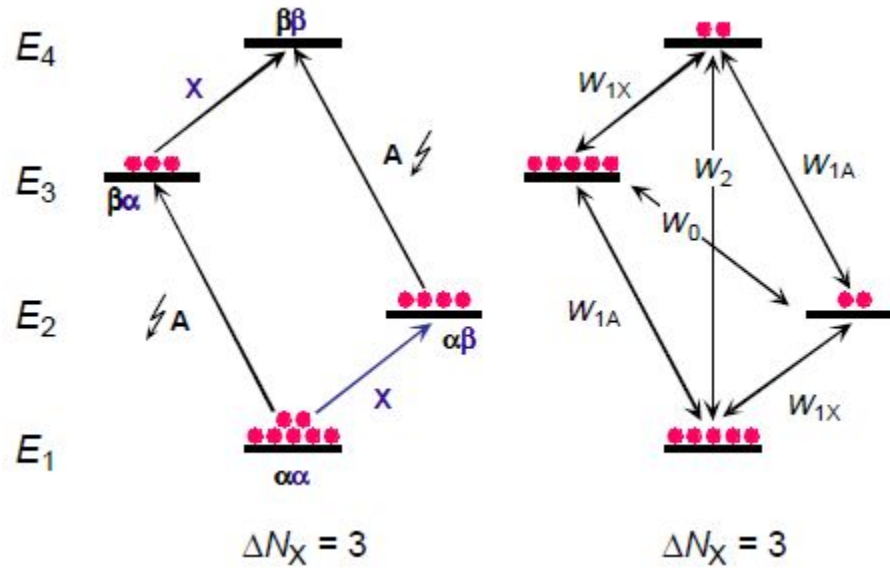
2



- 4%

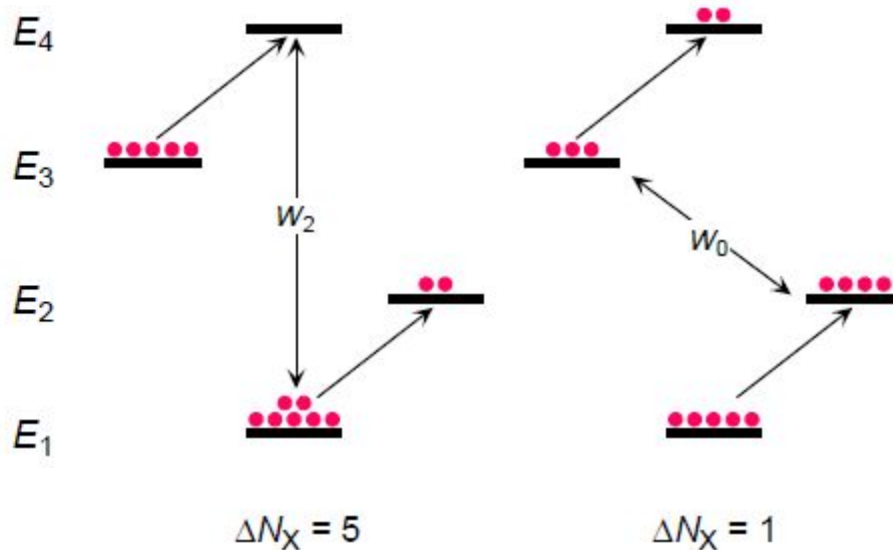
3

ЯДЕРНИЙ ЭФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА



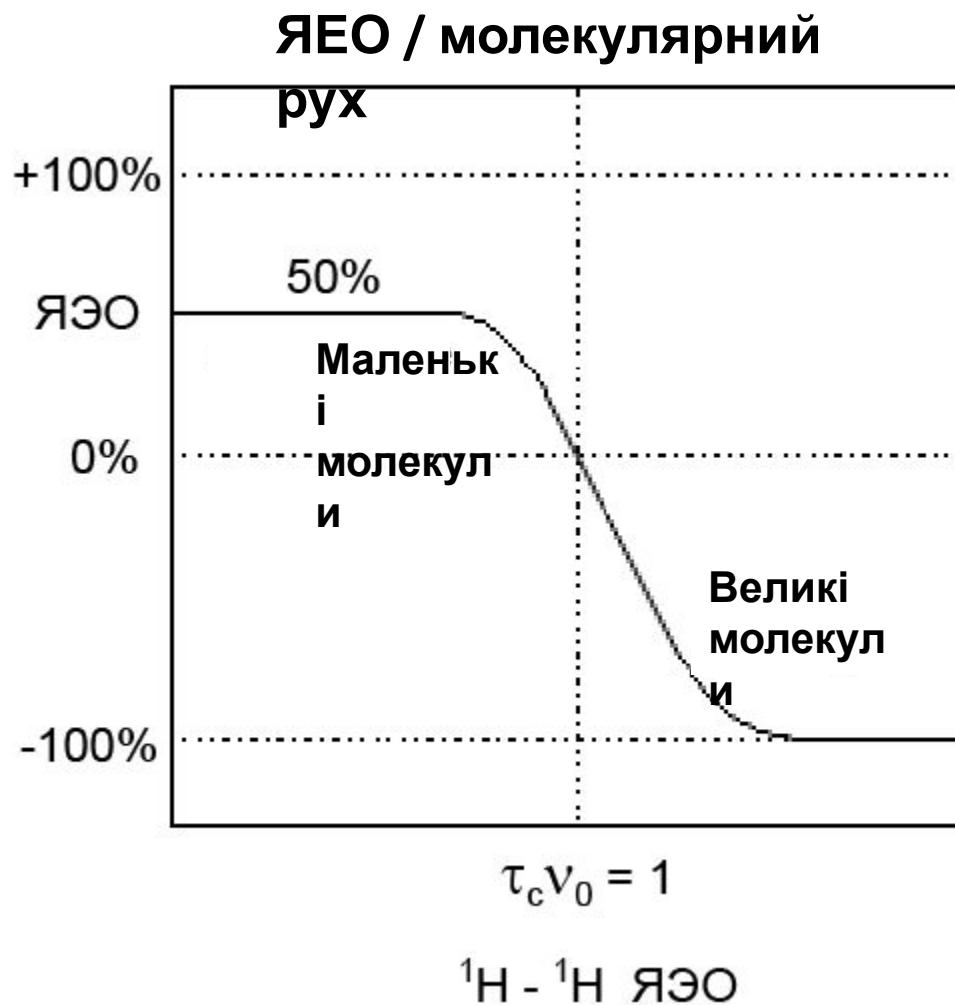
$$\text{NOE} \propto \frac{1}{r^6}$$

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



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

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

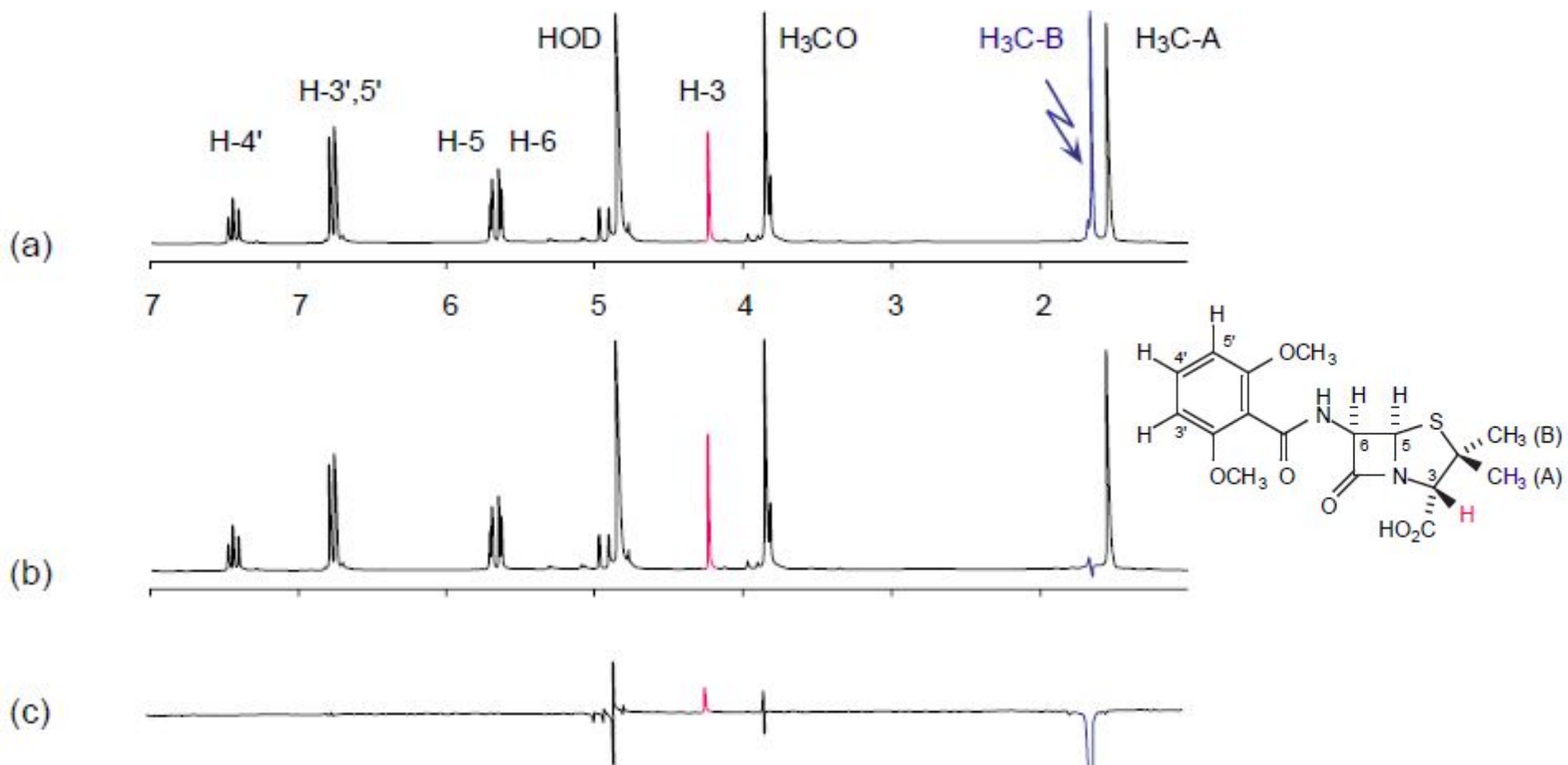
$\eta \leq$

Великі молекули
 $W_0 \gg W_1, W_2$

$\eta \leq$

1

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



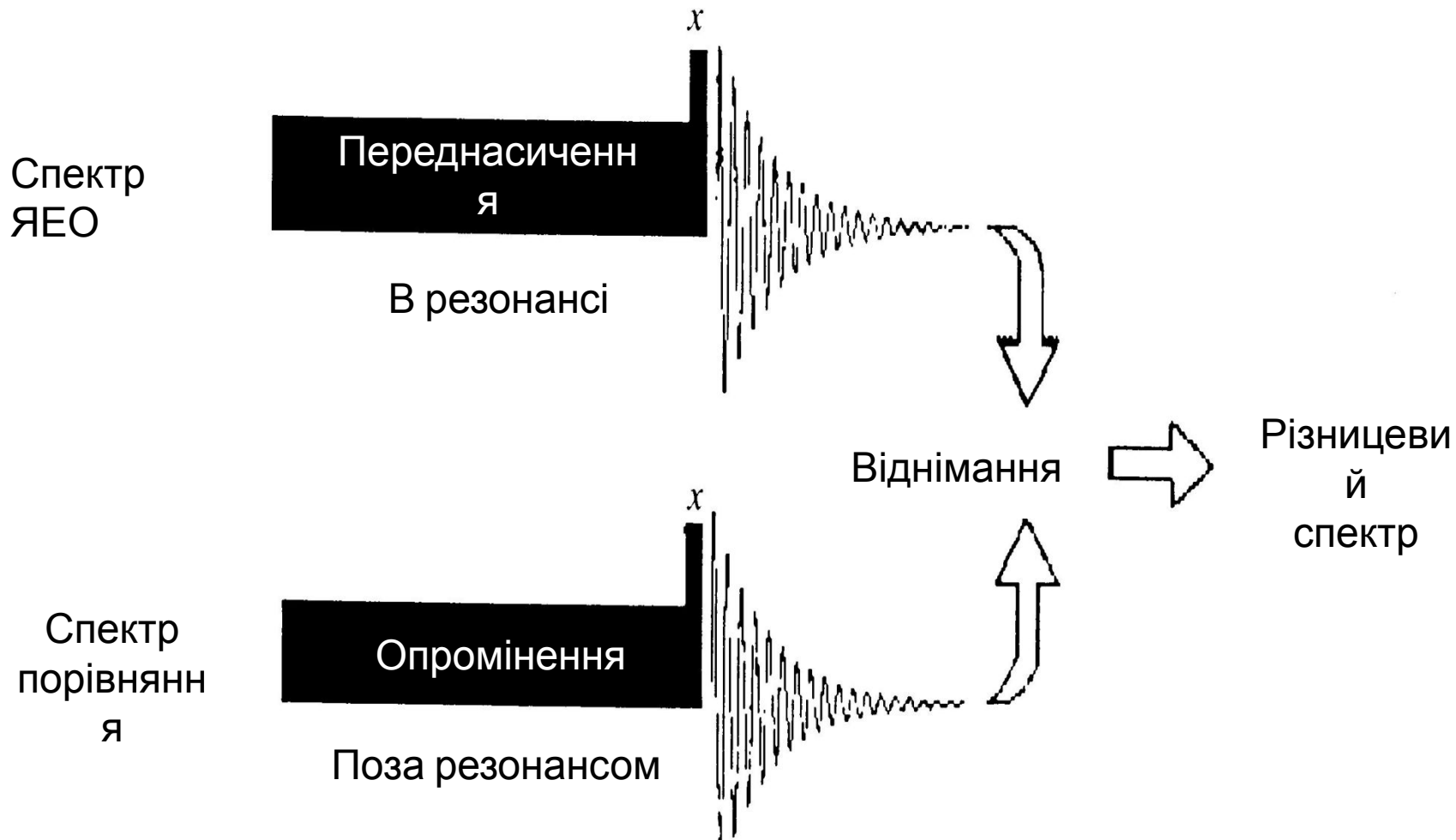
^1H -ЯМР-спектри похідного пеніцилінової кислоти

(а) – звичайний спектр

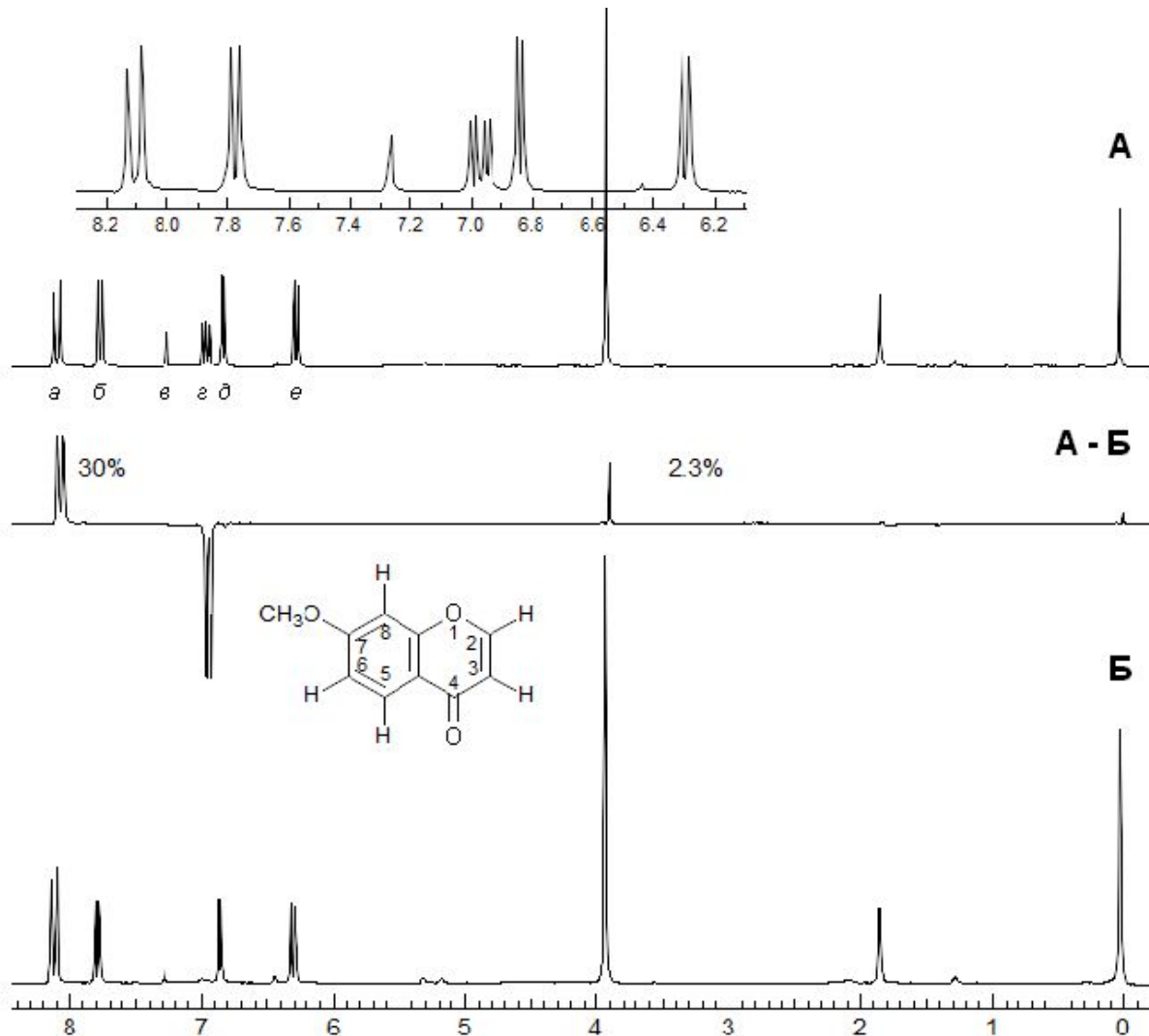
(б) – спектр після насичення H_3C -(A)-резонансу (^1H , ^1H -ЯЕО-спектр)

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

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



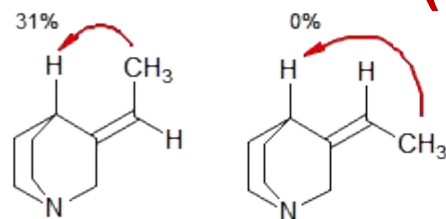
ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА $^1\text{H} - ^1\text{H}$



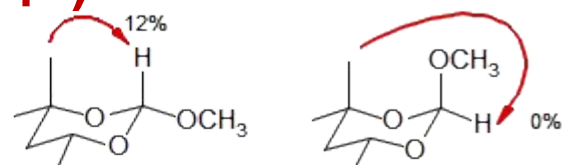
(А) Спектр ^1H -ЯМР 7-метоксихромона. **(Б)** Спектр ^1H -ЯМР 7-метоксихромона з опроміненням сигналу протона Н6 другим радіочастотним полем малої потужності.

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

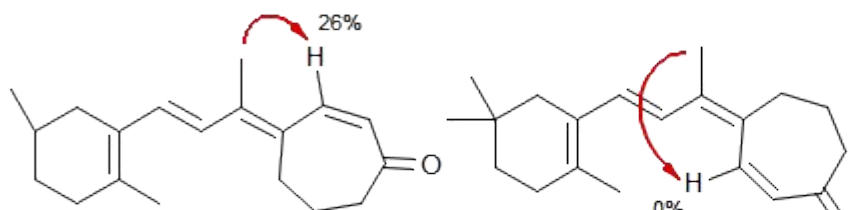
ЯДЕРНИЙ ЭФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА $^1\text{H} - ^1\text{H}$ (приклады)



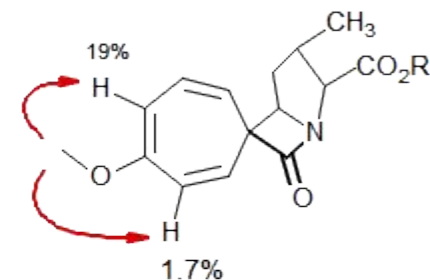
Assignment of E/Z stereochemistry
Tet. Lett. **1967**, 4065



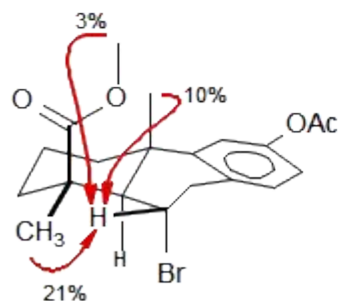
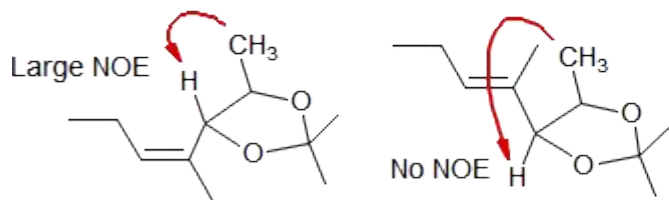
Assignment of stereochemistry



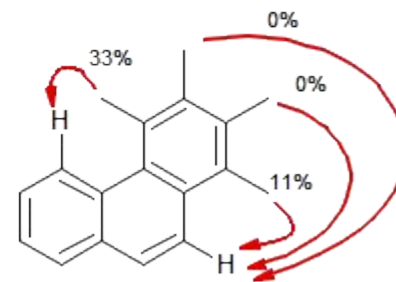
Assignment of E/Z stereochemistry



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 ^1H - ^{13}C та ^1H - ^{29}Si (приклад)

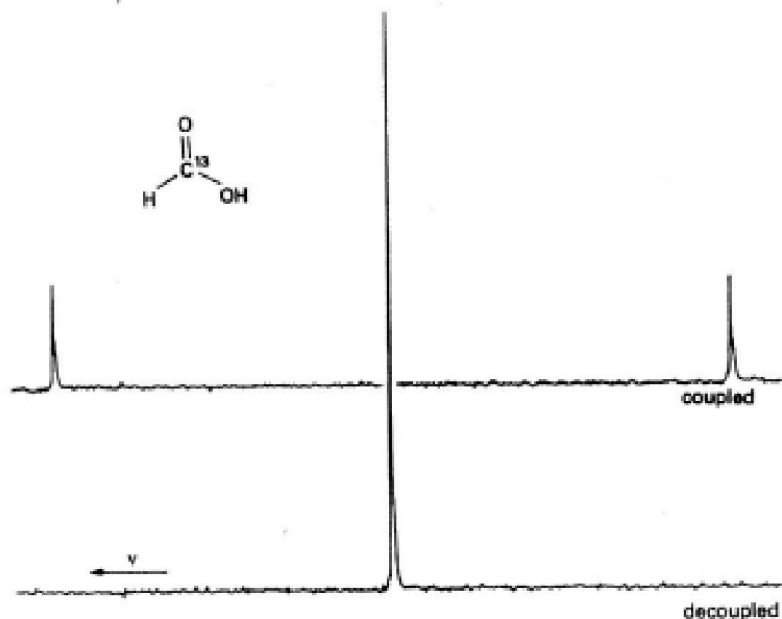


Fig. 4-9 The coupled and proton-decoupled ^{13}C spectra of formic acid (HCOOH) at 25 MHz, exhibiting a NOE near the maximum value of 2.98.

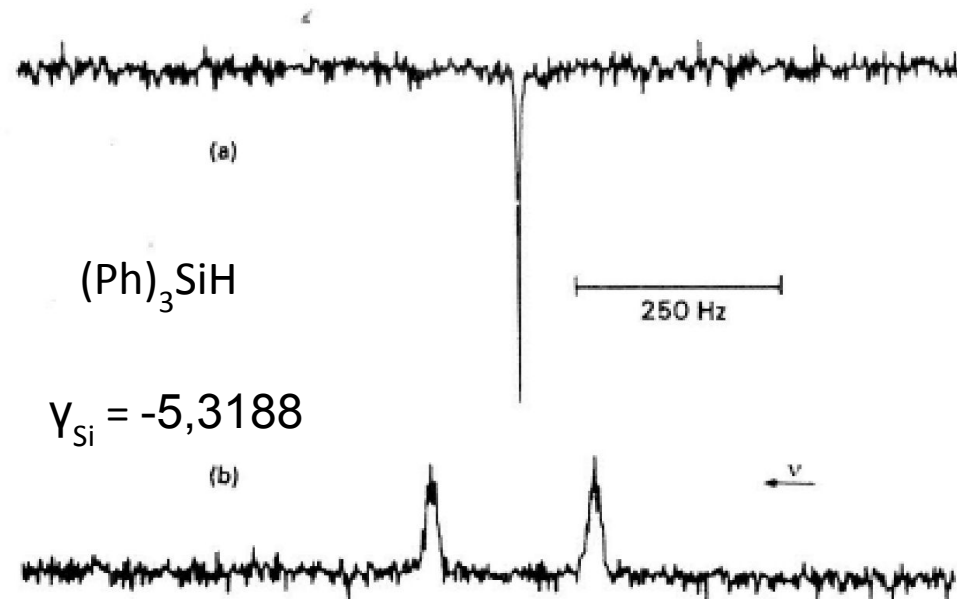
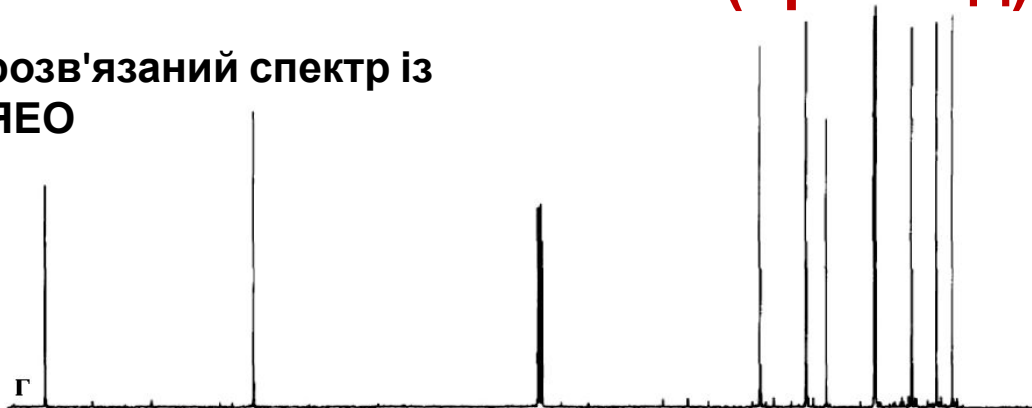


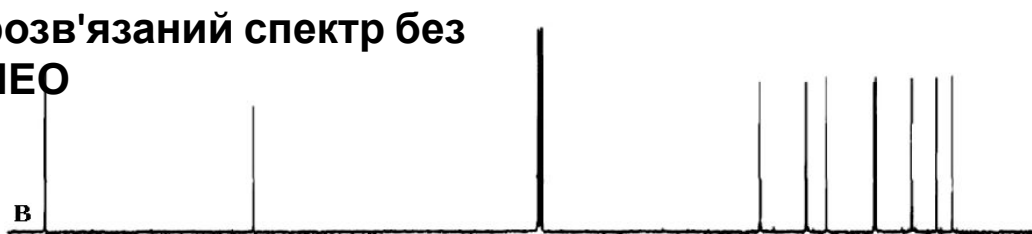
Fig. 4-10 The coupled and proton-decoupled ^{29}Si spectra of triphenylsilane, the latter giving a negative peak ($\eta = -2.41$). [Reproduced, with permission, from R. K. Harris & B. J. Kimber, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **10**, 117 (1975)].

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

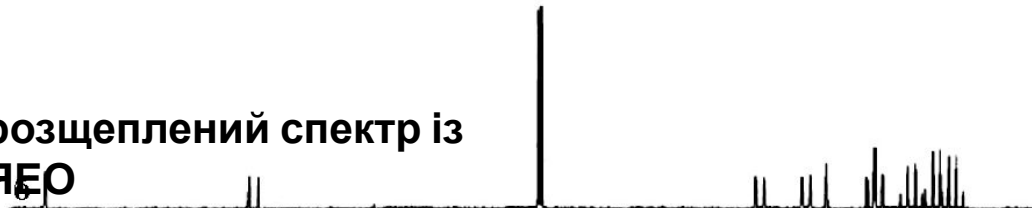
розв'язаний спектр із
ЯЕО



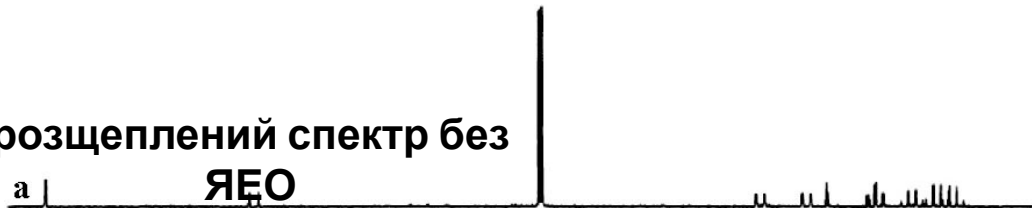
розв'язаний спектр без
ЯЕО



розщеплений спектр із
ЯЕО



розщеплений спектр без
ЯЕО



α -
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.

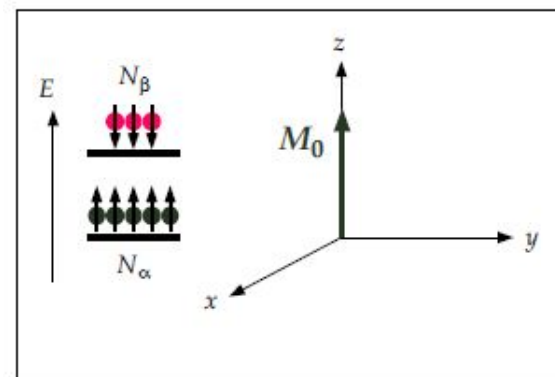
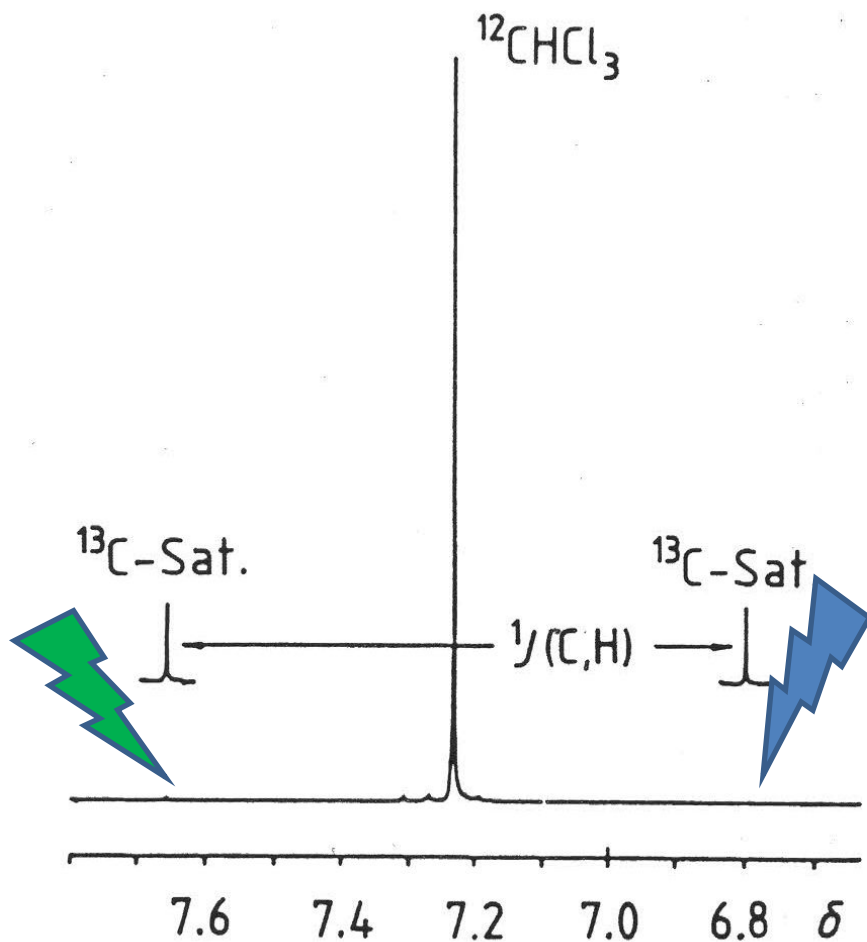
СЕЛЕКТИВНИЙ ТА НЕ СЕЛЕКТИВНИЙ ПОДВІЙНИЙ РЕЗОНАНС

SPT – Selective Polarization Transfer

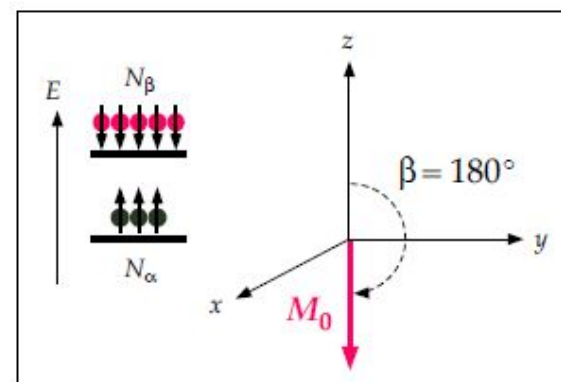
III

(SPI – Selective Population Inversion)

Селективний ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ подвійний резонанс

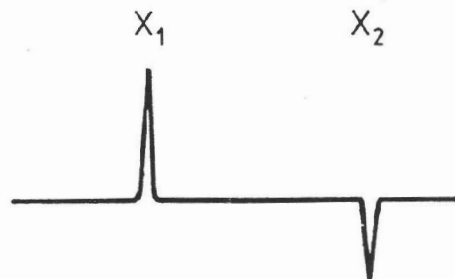
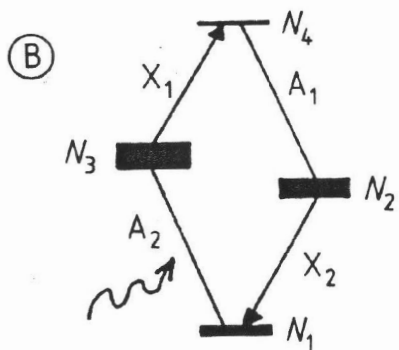
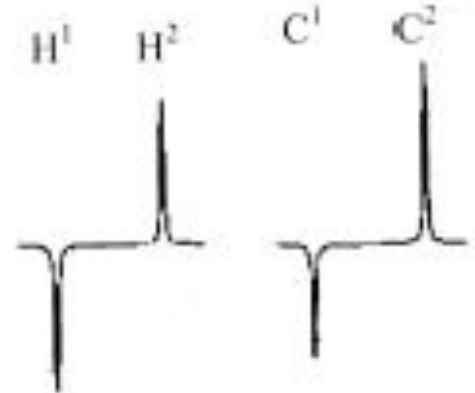
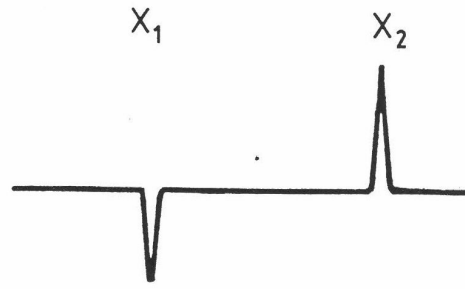
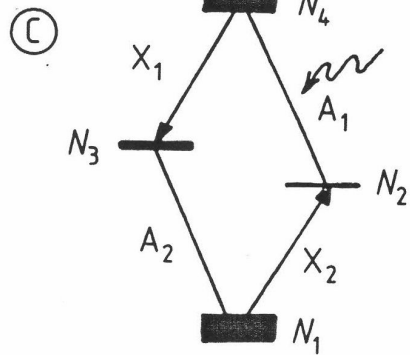
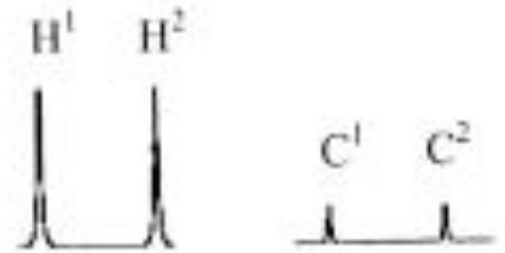
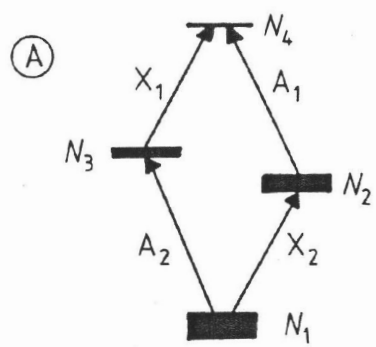


180°_x -
імпульс



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

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

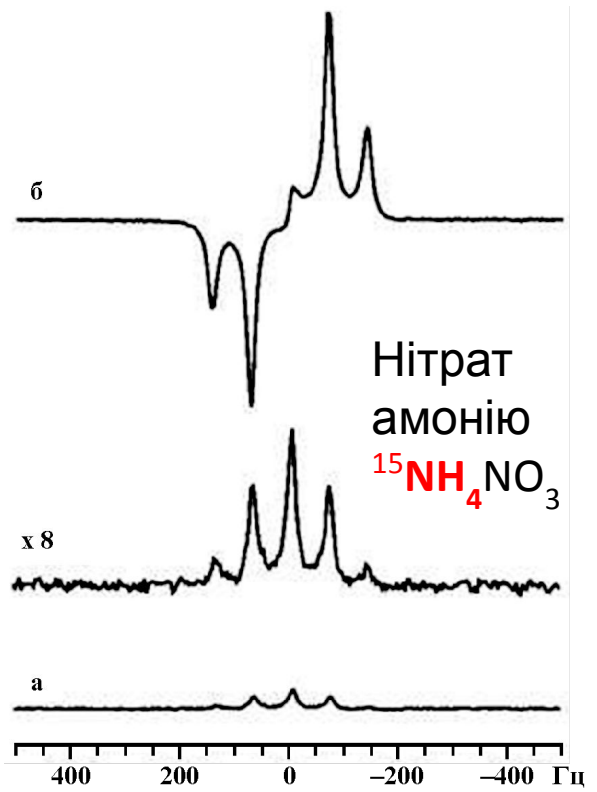
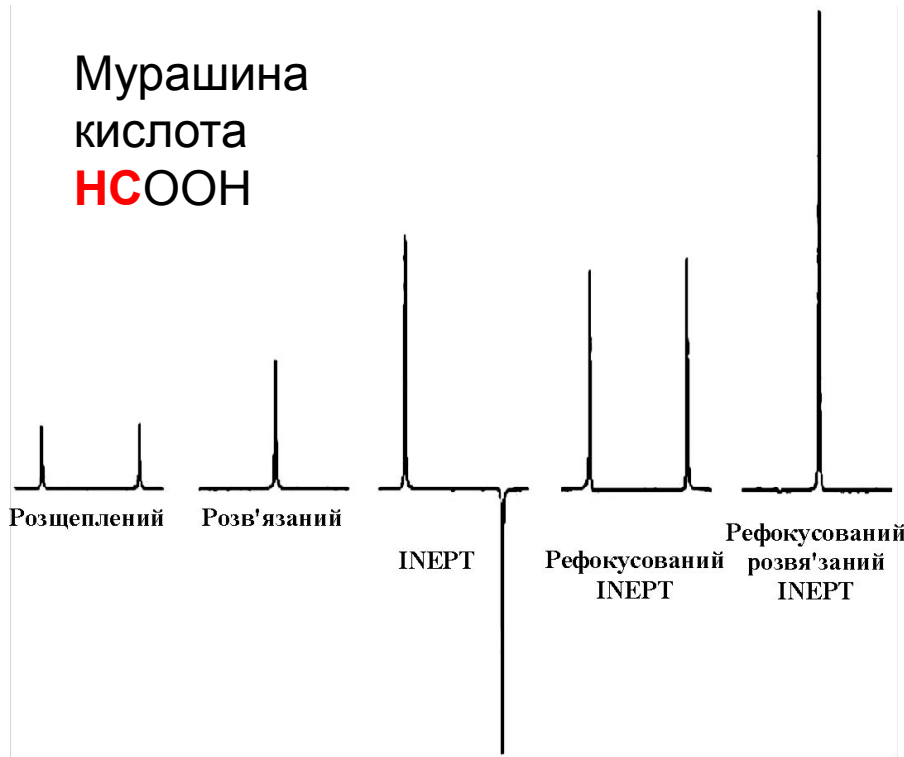


		n	
	1	0	1
	1 1	1	-3 5
	1 2 1	2	-7 2 9
	1 3 3 1	3	-11 -9 15 13
	1 4 6 4 1	4	-15 -28 6 36 17
	1 5 10 10 5 1	5	-19 -55 -30 -50 65 21
	1 6 15 20 15 6 1	6	-23 -90 -105 20 135 102 25

INEPT- (*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

