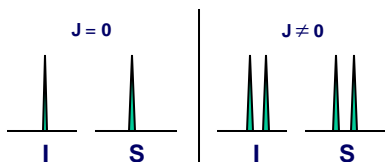


Spin-spin csatolás

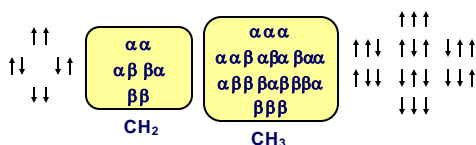
- Az NMR spektrumokat jellemző harmadik paraméter a csatolási állandó. Az ^1H -NMR spektrumok szinte mindig ikében fellép a spin-spin csatolás, melynek jellemzője, a csatolási állandó a kémiai szerkezetmeghatározás szempontjából alapvető fontosságú.
- A skaláris spin-spin csatolás eredménye jelfelhasadás, a spektrális finomszerkezet megjelenése. Csatolás felléphet minden NMR-aktív mag között, melyek kémiai kötésekben keresztül kapcsolódnak egymáshoz.



- A jel felhasadása azt jelenti, hogy bizonyos magok átmenetei során nagyobb energiakülönbség észlelhető. Az ok a kötélektronok mágneses momentumában keresendő. A magok mágneses momentuma az elektronok kismértékű **polarizációját** (elrendeződését) eredményezi, és az átlapoló molekulapályák ezt közvetítik a szomszédos, illetve közeli magok felé.

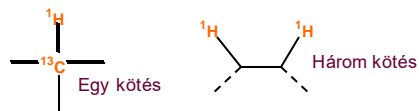
Elsőrendű spinrendszerek

- Kezdetnek vizsgáljuk meg a legegyszerűbb csatolt rendszert, amelyet bonyolult kvantummechanikai megközelítés nélkül is viszonylag egyszerűen értelmezhetünk
- Nézzük meg mindezt az etil-klorid példáján! Ebben a vegyületben az etil CH_3 jel ~ 1.3 ppm, míg az etil CH_2 jel ~ 4.2 ppm körül várható. A legtöbb mai spektrométer esetén ez a kémiai eltolódás különbség, $\Delta\nu$, sokkal nagyobb, mint a J csatolási állandó, mely esetünkben ~ 7 Hz. Ebben az esetben jogosan feltételezhetjük, hogy rendszerünk **elsőrendű spinrendszer**.
- Ha a rendszert az egyszerű AX spinrendszerhez hasonló módszerrel közelítjük, belátható, hogy minden metilénproton 4 metilállapotot fog „érezni”, míg minden metilproton 3 lehetséges metilénállapotot. Ugyanakkor mind a 3 metilproton ekvivalens egymással, ugyanígy a két metilénproton is. Hogy ezt jobban be tudjuk látni, az etil-klorid molekulában minden egyes ^1H mag energiaállapot lehetőségét egy energiadiagramban ábrázoljuk

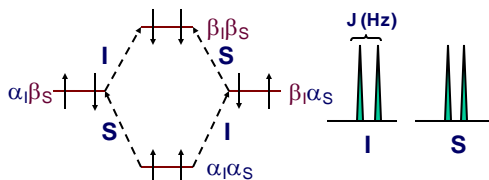


Spin-spin csatolás

- Egy mag spinállapotait befolyásolhatja a szomszédos spinnek energiaállapota, mely kölcsönös. Ez a jelenség a **csatolás**. A csatolás legtipikusabb esete a molekula elektronfelhőjének közvetítésével jön létre – a kötésen keresztül.



- Energiaszintek: Mindegyik spin nivóján további felhasadás észlelhető



Csatolási állandó, (J) típusai
milyen magok között jön létre?

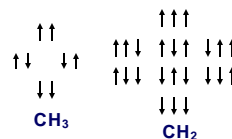
homonukleáris - heteronukleáris

hány kötés távolságban vannak a csatoló partnerek?

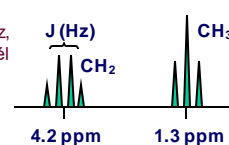
$^1J, ^2J, ^3J, ^4J, \dots$

Elsőrendű spinrendszerek

- Általánosítva az előzőeket: ha egy **A** mag csatol n db azonos **X** ($1/2$) spinű maggal, az **A** jele a spektrumban $n + 1$ jelet fog mutatni. Ezért az EtCl molekula CH_2 jele 4-es felhasadást mutat, azaz **quartett** lesz. Analóg módon, az EtCl CH_3 jele 3-as jelcsoportot alkot, tehát **triplett** lesz
- A multiplett vonalainak egymástól való távolsága egyenlő lesz a két különböző kémiai eltolódású mag (metil és metilén, **A** és **X**) közötti csatolási állandóval. (~ 7 Hz).
- Az energiadiagramból nemcsak a multiplicitások, hanem az intenzitások is megállapíthatók



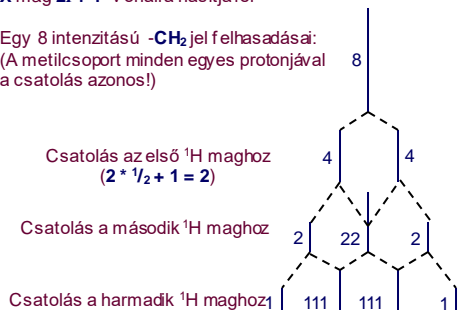
- Mivel a spinállapotok valószínűsége azonos és az adott sorok a diagramban azonos energiaállapotokat reprezentálnak, a metilcsoport jeleinek intenzitás-aránya **1:2:1** lesz, míg a metilén csoport jeleinek ez az arány **1:3:3:1**



Elsőrendű spinrendszerek

- Az eddigi tapasztalatok általánosítása: Az **A** mag rezonanciajelét a közelében levő, **I** spinkvantumszámmal rendelkező **X** mag $2I + 1$ vonalra hasítja fel

- Egy 8 intenzitású **-CH₂** jel felhasadásai: (A metilcsoport minden egyes protonjával a csatolás azonos!)



- Mivel a csatolás minden egyes ¹H protonnal azonos, az azonos frekvenciánál megjelenő vonalak intenzitása összeadódik. A multiplettet belüli intenzitásarányok egy binomiális formulával írhatók le.

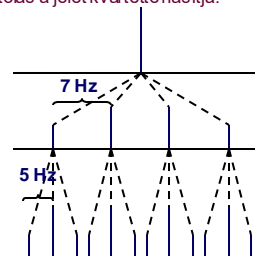
$$1 : n : 1 : n(n-1) : 2 : n(n-1)(n-2) : 6 : \dots$$

Elsőrendű spinrendszerek

- Amennyiben **n** db ekvivalens, $\frac{1}{2}$ spinnel rendelkező maggal csatol a jel, multiplicitások és az ezen belüli intenzitásokat a **Pascal háromszög** írja le

1
1 1
1 2 1
1 3 3 1
1 4 6 4 1

- Ha egy spinrendszerben egy mag többféle maggal csatol és mindegyik csatolás elsőrendűnek tekinthető – a felhasadás és az intenzitásviszonyok leírása az eddigi szabályok továbbgondolásával lehetséges
- Tekintsünk egy CH csoportot, (**A**) mely csatol egy CH₃ csoporttal (**M**), $J_{AM} = 7$ Hz csatolási állandóval és egy CH₂ csoporttal (**X**), $J_{AX} = 5$ Hz csatolási állandóval. Lépésenként haladva, a nagyobb csatolás a jelet kvartetté hasítja:

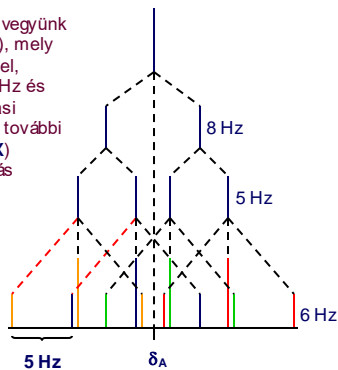


- Ezután a kisebb csatolás a kvartett minden egyes vonalát triplété hasítja fel.

Elsőrendű spinrendszerek

- Az elsőrendű spinrendszerek analízisének eredményei, néhány egyszerű szabálya

- Utolsó példaként vegyünk egy CH magot (**A**), mely csatol két CH jellel, (**M** és **R**), $J_{AM} = 8$ Hz és $J_{AR} = 5$ Hz csatolási állandóval és egy további CH₂ csoporttal, (**X**) amely el a csatolás $J_{AX} = 6$ Hz:



Az első szabály: ha van egy „tisztán” elsőrendű csatolásokkal felhasított jel, akkor bármilyen bonyolult is a csatolási kép, a multiplett megjelenése, a jel kémiai eltolódása a multiplett középpontja.

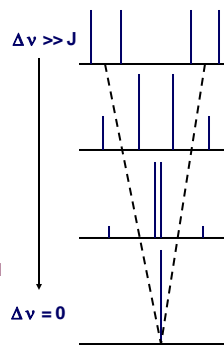
Második szabály: bármilyen bonyolult is egy multiplett, a legszélső vonalakról leolvasható csatolás mindig az adott jel legkisebb csatolási állandója.

Másodrendű spinrendszerek - az AB rendszer

- Eddigi megközelítéseinkben a csatoló magok kémiai eltolódáskülönbsége sokkal nagyobb volt, mint maga a csatolási állandó, $\Delta\nu \gg J$

- Ha $\Delta\nu$ megközelíti **J** értékét, több átmenet lehetséges, és a spektrum több vonalat fog mutatni, mint azt az eddig ismert **n+1** szabály alapján várhatuk volna. Ezenfelül, az intenzitásarányok, sőt a vonalak helyei is eltérnek az eddig ismert szabályoktól.

- Van két csatoló magunk, **A** és **B**, ha elkezdjük a polarizáló **B₀** mágneses teret csökkenteni a két mag közti $\Delta\nu$ különbség csökken, **J** nem változik. Egy idő után, $\Delta\nu \sim J$.



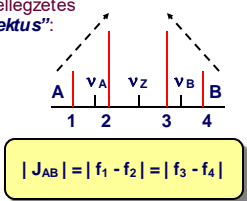
- Elindultunk egy elsőrendű **AX** spinrendszerből, **A** és **X** kémiai eltolódása nagyon különbözik, és végül eljutottunk az **AB** spinrendszerhez, ahol $\Delta\nu \sim J$

- Végül elérünk egy ún. másodrendű spinrendszerhez, ahol az eddig ismert egyszerű multiplicitás-szabályok nem lesznek többé érvényesek..

Az AB rendszer

- Egy **AB** spinrendszer analízise (a kémiai eltolódások és csatolási állandók meghatározása) nem annyira egyszerű, mint az az **AX** spinrendszer esetén volt...

A másodrendű spektrumok jellegzetes sajátossága a „**háztető effektus**”: ami egy **AB** rendszerben is megfigyelhető és a csatoló partner irányát mutatja.



Hasonlóan az **AX** spinrendszerhez a **J_{AB}** csatolási állandó is meghatározható, mint az 1 és 2, illetve 3 és 4 vonalak frekvenciakülönbsége:

A és **B** magok kémiai eltolódásai nem lesznek a „dublettek” számtani középpontjai! Helyük kiszámítható a következő formulákkal:

Mivel Δv a $v_A - v_B$ kémiai eltolódás különbség, v_A és v_B pontos kémiai eltolódása:

$$\Delta v^2 = |(f_1 - f_4)(f_2 - f_3)|$$

$$v_A = v_Z - \Delta v / 2$$

$$v_B = v_Z + \Delta v / 2$$

- Hasonló módon számíthatók a jelintenzitások:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{I_3}{I_4} = \frac{|f_1 - f_4|}{|f_2 - f_3|}$$

Mágneses ekvivalencia

Mivel az egy es szénatomokhoz kapcsolódó protonok kémiai eltolódása ugyan változhat, a szabadforgás következtében csak egy átlagos kémiai eltolódást figyelhetünk meg.

Ugyanez igaz a csatolási állandókra is. Az általunk megfigyelhető **J_{HH}** csatolás is egy átlagérték, azaz a metilén-csoport bármely protonjának csatolása bármely metilpronnal azonos.

Az eddigi szimbólumrendszert kiterjesztve, és figyelembe véve, hogy $\delta(\text{CH}_2) \gg \delta(\text{CH}_3)$, egy ún. **A₂X₃** spinrendszerünk lesz: Van 2 mágnesesen ekvivalens ¹H mag a CH₂ csoporton és 3 a CH₃ csoporton.

A ²J_{HH} geminális csatolás (azonos szénatomokhoz kapcsolódó protonok között) esetünkben 0, mivel bármely mag energiaszintje a két (három) proton közül azonos állapotú. A CH₂ csoport protonjait **A**-val, míg a CH₃ csoport protonjait **X**-el jelöljük, mivel kémiai eltolódásuk különbsége sokszorosa a köztük fellépő csatolási állandónak. Általában a nagyobbat eltolódású protont jelöljük **A**-val.

Az '**A_nX_m**' típusú spinrendszere további példa a difluometán



Ebben az esetben is a ¹H és ¹⁹F magok ekvivalensek, de nem a szabadforgás, hanem a szimmetria eredményeként. Ez egy **A₂X₂** spinrendszer.

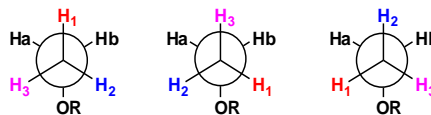
Mágneses és kémiai ekvivalencia

- A különböző spinrendszerek csatolási mintáinak tanulmányozása előtt néhány definíciót, illetve fogalmat kell tisztázni, mindennek előtt a kémiai és a mágneses ekvivalencia fogalmát.

- Első lényeges fogalom a **spinrendszer**. Erről akkor beszélünk, ha van **n** db NMR aktív magunk ($I = 1/2$), mejet nem több, mint **n** rezonanciafrekvencia (kémiai eltolódás) **v_i** és $n(n-1)/2$ db csatolási állandó, **J_{ij}** jellemez. Minden csatolás a spinrendszeren belül valósul meg

- A **mágneses ekvivalencia** fogalmát egy példán keresztül próbáljuk bemutatni. Mondjuk, van egy etoxi csoportunk (-O-CH₂-CH₃).

- Mint azt az előző, elsőrendű spinrendszer példáján is beláttuk, joggal gondolhatjuk, hogy minden CH₂ proton (a metilén-csoporton belül) egyenértékű, úgyiszentin minden CH₃ proton is a metilcsoporton belül.

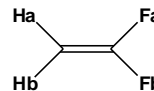


- A kémiai egyenértékűség könnyen belátható, és amennyiben a kötés körüli forgás is szabad, a kémiai eltolódások és a csatolási állandók azonosak lesznek.

Mágneses ekvivalencia

- Hasonlítsuk most össze a csatolási állandókat a **CH₂F₂** molekulában, hogy megnézzük, hogy a ¹H és ¹⁹F magok ekvivalensek-e. Belátható, hogy **J_{H1F1} = J_{H1F2} = J_{H2F1} = J_{H2F2}**. Mindez a szimmetria következménye...

- Vajon ugyanez állítható az 1,1-difluoretilén esetén is?



- Most is fennáll a szimmetria, de nincs szabadforgás. Akét¹H és a két¹⁹F mag (külön-külön egymással) kémiai ekvivalens, könnyen belátható, hogy **δHa = δHb** és **δFa = δFb**.

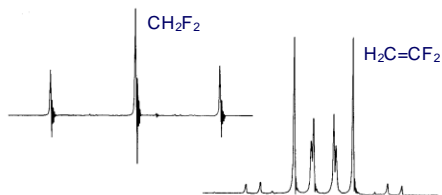
- Ugyanakkor a geometriai helyzetükből következően **J_{H1Fa} ≠ J_{H1Fb}**. Hasonlóan, **J_{HbFa} ≠ J_{HbFb}**.

- Továbbgondolva, mivel a csatolási állandók különböznek, **H_a** és **H_b** energianívói eltérőek (nem úgy, mint pl. a CH₃ csoport ¹H magjai!), ezért köztük a csatolás **J_{H_aH_b} ≠ 0**.

- Ha minden lehetséges csatolást számbaveszünk, látható, hogy mindkét proton három különböző partnerrel csatol. A **H_a** mag lehetséges csatolásai **J_{H_aF_a}, J_{H_aF_b}** és **J_{H_aH_b}**, míg **H_b** esetében ezek **J_{H_bF_a}, J_{H_bF_b}** és **J_{H_bH_a}**. Ebből következően **több mint nyolc** (2²·2²) lehetséges állapot lesz az energia-diagramban, azaz több lesz a lehetséges vonalak száma a spektrumban!

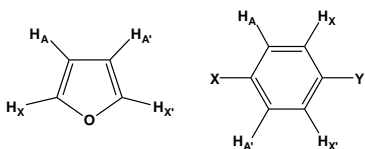
Mágneses ekvivalencia

- A CH_2F_2 és $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$ molekulák ^1H spektrumrészelei



- A CH_2F_2 A_2X_2 spinrendszert képez, $\delta\text{A} \gg \delta\text{X}$, de $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ egy $\text{AA}'\text{XX}'$ rendszer. A két **A** mag kémiaiilag ekvivalens, de mágnesesen nem! Ugyanez igaz az **X** (^{19}F) magokra!

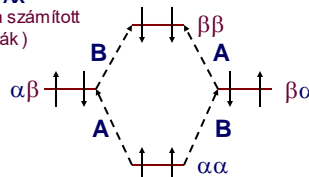
- Példák $\text{AA}'\text{XX}'$ spinrendszerekre:



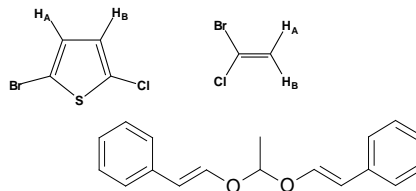
Másodrendű spinrendszerek

- Mint az előzőekben láttuk a másodrendű spektrumok kialakulásának egyik fő oka a mágneses non-ekvivalencia, jelensége, mert a rendszerünkben lesz két mag, melynek kémiai eltérése azonos, de a csatolásaik eltérőek (AA' típusú rendszerrétegek).

- Az **AB** rendszer kv alitativ leírása még nem különösebben bonyolult. Az **AB** spinrendszerben két magunk van, ahol $\Delta\delta \sim J_{\text{AB}}$. Az energiadagram látszólag teljesen úgy néz ki, mint egy elsőrendű **AX** spinrendszeré, de a számított energiák (frekvenciák) és átmeneti valószínűségek (intenzitások) eltérőek.

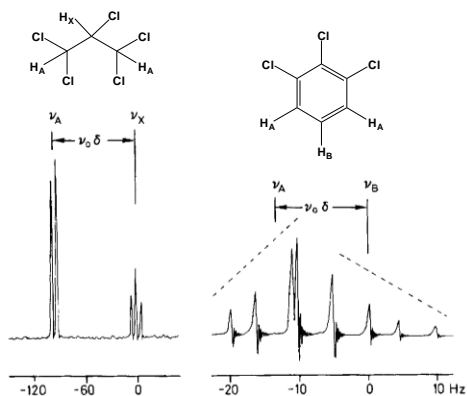


- Néhány példa **AB** spinrendszerekre:



Átmenet 1. és 2. rendű spinrendszerek között

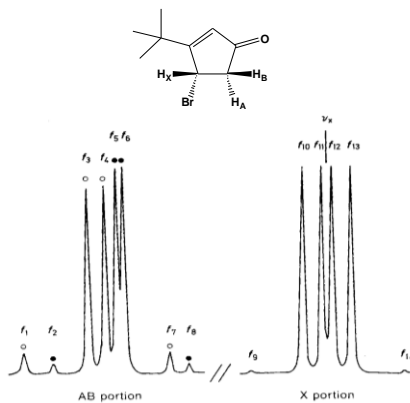
- Az alábbi példa két háromspin-rendszert mutat, ahol a $\Delta\delta$ különböző, de a J_{AB} , csatolási állandók közel azonosak. Az A_2X spinrendszer A_2B spinrendszeré „torzul”



- A jobb oldali spektrum egy hagyományos (CW), 60 MHz-es spektrométeren készült, kisebb térerőnél a másodrendű spinrendszerek sokkal gyakoribbak. A lecséngés (ringing) a CW technika jellemzője.

Többspin-rendszerek

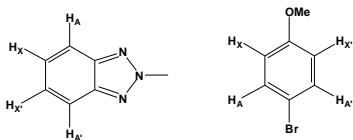
- Egy a **ABX** spektrumban 4-4 vonalat várhatunk az A részben és a B részben, míg 6 vonalat az X részben. A és B protonok egy máséhoz közeli kémiai eltéréseik, míg X viszonylag távoli mindkettőtől



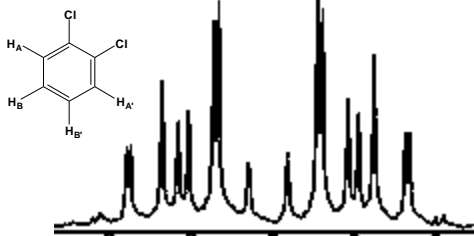
- Az **ABX** spinrendszer igen gyakran előfordul triszubsztituált aromás vagy üvegek spektrumában

Többspin-rendszerek

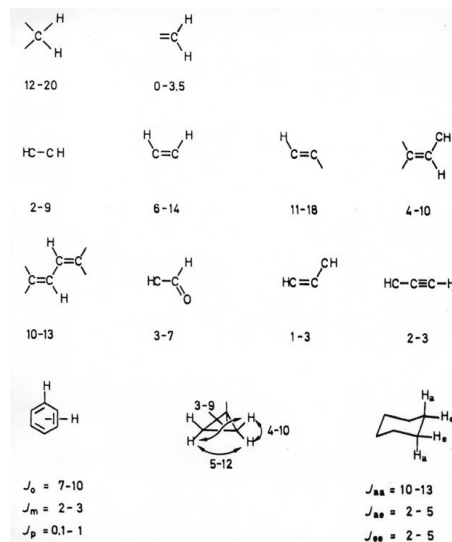
- Példák **AA'XX'** és **AA'BB'** spinrendszerekre: (A és B közeli, míg A és X távoli kémiai eltolódású protonok)



- Egy tipikus **AA'BB'** spektrum az **ortodiklórobenzol (ODCB)** spektruma. Elméletileg $2 \times 12 = 24$ vonalból áll, egymáshoz viszonylag közel. A spektrométerek jelfelbontó képességének tesztanyaga.



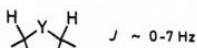
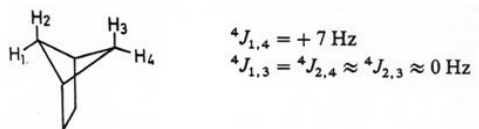
Tipikus J_{HH} csatolási állandók



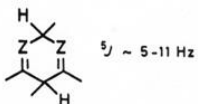
Csatolási állandó távolságfüggése

H-H	H-CH ₂ -H	H-CH ₂ -CH ₂ -H	H-(CH ₂) ₃ -H
276 Hz	12,4 Hz	8,0 Hz	< 1 Hz

Csatolási állandó térfüggése: „W” elrendeződés

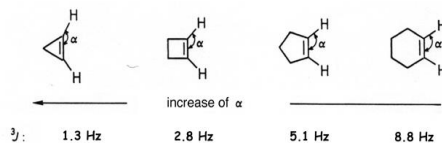


Y = O, NH



Z = CH, N

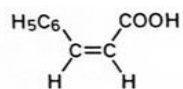
Csatolási állandó függése a gyűrűtárgszámtól



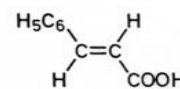
Csatolási állandó alkalmazása: Z/E izoméria

	$^3J_{cis}$	$^3J_{trans}$	$^2J_{gem}$
R = H	11,6	19,1	1,5
R = C ₆ H ₅	11,5	18,6	1,1
R = OCH ₃	6,7	14,0	-2,0
R = F	4,7	12,8	-3,2

$$^3J_{trans}(\phi = 180^\circ) > ^3J_{cis}(\phi = 0^\circ)$$

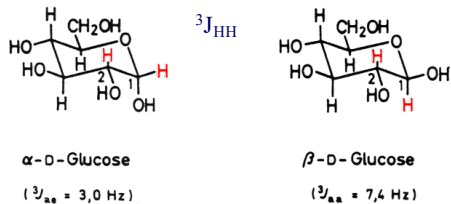


$^3J_{cis} = 12,3 \text{ Hz}$

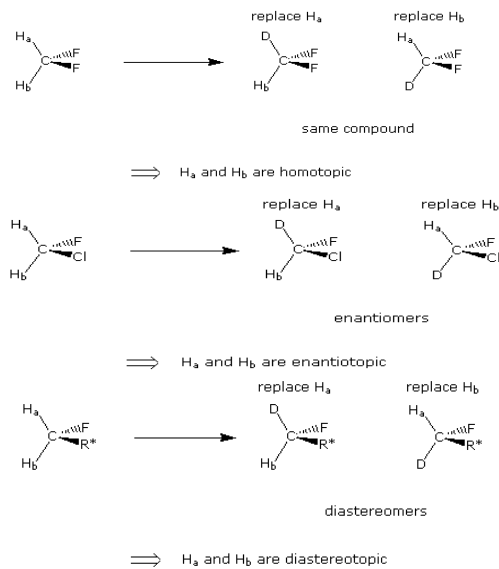


$^3J_{trans} = 15,8 \text{ Hz}$

α és β térállás megkülönböztetése cukrokban csatolási állandó alapján



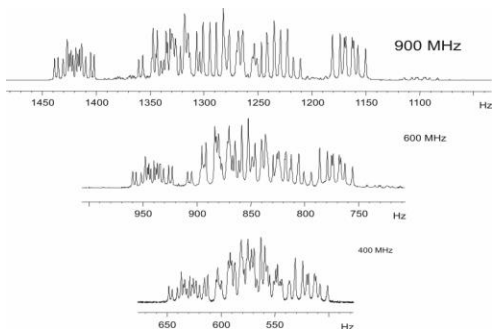
Homotópia, enantiotópia, diasztereotópia



B_0 polarizáló mágneses tér növelése

Hatások :

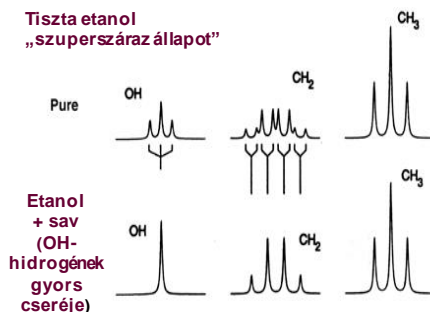
- Véletlen izokronia (jelátfedések)megszüntetése
- Magasabbrendű spinrendszerek egyszerűsödése
- Jel/zaj v viszony növekedése, rövidebb mérési idő



Csatolás következménye : jelek felhasználása - multiplicitás

Multiplicitás : NMR paraméter: mi van a szomszédban?

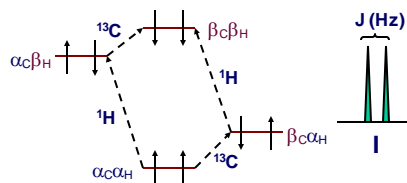
$(n+1) \cdot (m+1)$ szabály
 $(n+1) \cdot (m+1)$ szabály egyszerűsödése : $(n+1)$ szabály
 Feltétel: 3J csatolási állandók azonossága
 3J ca. 7 Hz szabad rotáció esetén : nyílt szénlácú vegyületek-nél gy akorlatilag mindig érvényes!
 Példa :



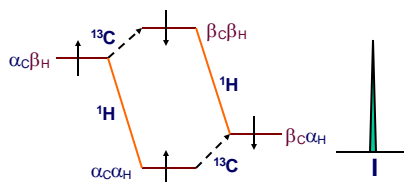
További egyszerűsítési lehetőség: D₂O kezelés

Heteronukleáris csatolás

Hogyan jelentkezik a ^{13}C -NMR spektrumokban?

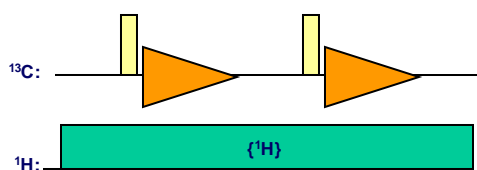


- A ^{13}C spektrum jelei felhasználnak az ^1H magokkal való csatolás következményeképpen. Az $^1\text{J}_{\text{CH}}$ csatolási állandók értéke 50 és 250 Hz között változhat. A további csatolások a spektrumokat bonyolulttá és áttekinthetelenné teszik. Az ^1H átmeneteket telítve (**lecsatolva**) ezek az átmenetek megszűnnek, a ^{13}C multiplettek egy vonalként jelentkeznek.



Szélessávú protonlecsatolás

A szélessávú protonlecsatolás kísérleti módszere a következő:



Jellemzők:

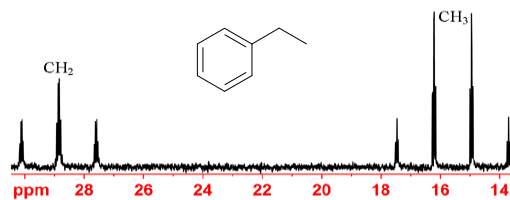
Egy szerű, egy-pulzus, majd adatgyűjtési pulzusprogram. Kétsatornás mérés technika: egy mérő- és egy lecsatoló csatorna alkalmazása. A lecsatolás a teljes mérési idő alatt be van kapcsolva.

Következmény:

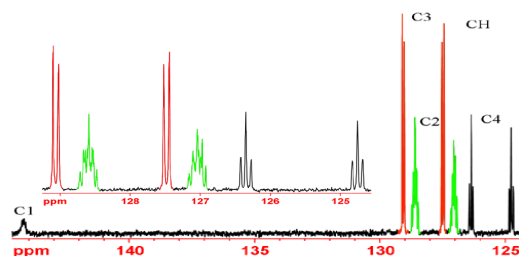
Egy szerű, szingulett jeleket tartalmazó ^{13}C -NMR spektrum. A kétszintű rezonancia folytán szükségszerűen fellépő heteronukleáris Overhauser effektus fellépése. Ez ^1H - ^{13}C magpár esetén pozitív, intenzitás-növekedés jelentkezik (max 2,5-szörös), tehát javul a jel/zaj viszony.

Példa: Etilbenzol ^1H csatolt ^{13}C spektruma

Részlet: alifás szénatomok jelei



Részlet: aromás szénatomok jelei



Szélessávú protonlecsatolt ^{13}C -NMR spektrum

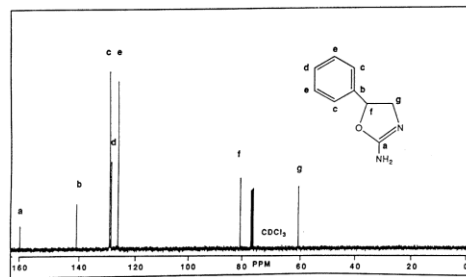
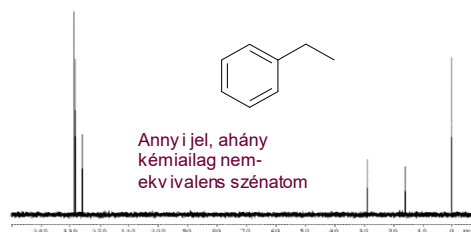
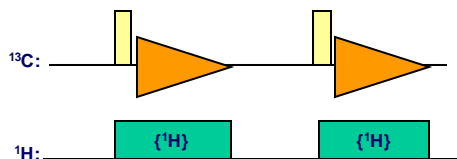


FIG. 3—Carbon (75-MHz) NMR spectrum for amines with interpretation.

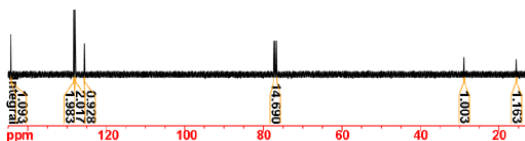
A lecsatolás „kapuzása”: inverzkapuzás

- A szélessávú lecsatolás kísérletét a lecsatoló csatorna teljes ítményének időnkénti programozott kikapcsolásával módosíthatjuk.



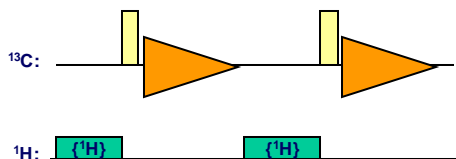
Következmény:

Egy szerű, szingulett jeleket tartalmazó ^{13}C -NMR spektrum. A heteronukleáris Overhauser effektus fellépését minimális értékre korlátozhatjuk - jel/zaj viszony javulást nem érünk el, de a spektrum jelintenzitásai közel kvantitatívva válnak. Lehetőség nyílik mennyiségi analitikai meghatározásra



Kapuzott lecsatolás

A lecsatoló energia kapuzását az előzőhöz képest fordított módon is megszervezhetjük.



Következmény:

Nincs lecsatolás! Ismét a nehezen áttekinthető, protoncsatolt ^{13}C spektrumot kapjuk. DE!

A pulzusok és a begyűjtés szünetében bekapcsolt lecsatoló működése következtében a heteronukleáris NOE kifejti jel/zaj viszonyt javító hatását. Ugyanolyan jel/zaj viszonyú spektrumot sokkal kevesebb akkumuláció alkalmazása (rövidebb mérésidő) során érünk el. Sokszor szükséges (pl a ^{13}C - ^1H csatolási állandó meghatározása céljából) protoncsatolt ^{13}C spektrum felvétele.

Vegyük észre, hogy a lecsatolást jelentő téglalap alacsonyabb (NOE kifejlődéséhez kisebb energiájú lecsatolás is elég, mint a csatolás elnyomásához.)

^{13}C kémiai eltolódást befolyásoló tényezők

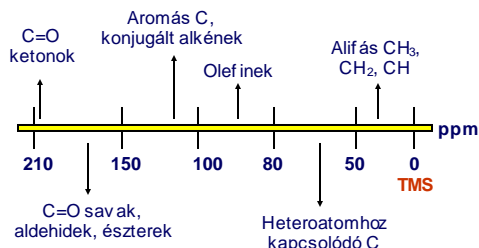
Hibridizáció

Induktív effektus

Nehézatom effektus

Izotóp effektus

Anizotróp effektus, gyűrűáramok



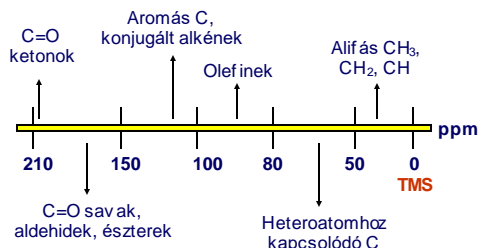
^{13}C kémiai eltolódást befolyásoló tényezők

Elektromos tér effektus

Mezomer effektus

Szolváció, oldószerhatás, hidrogénhidak

Szterikus effektusok



Nehézatom effektus

Halogénszubsztituált metánszármazékok szénatomjainak kémiai eltolódásai

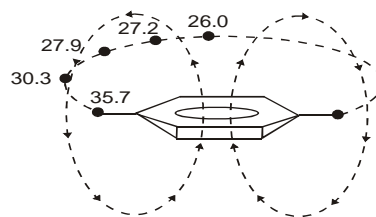
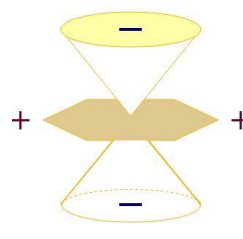
X	F	Cl	Br	I
CH ₃ X	75.2	24.9	10.0	-20.7
CH ₂ X ₂	109.0	54.0	21.4	-54.0
CHX ₃	116.4	77.5	12.1	-130.9
CX ₄	118.5	96.5	-28.7	-292.5

Izotóp effektus

Gyakran használt NMR oldószerek szénatomjainak kémiai eltolódásai

CHCl ₃	77.5	C ₆ H ₆	128.5
CDCl ₃	77.2	C ₆ D ₆	128.0

Gyűrűáramok, mágneses anizotropia



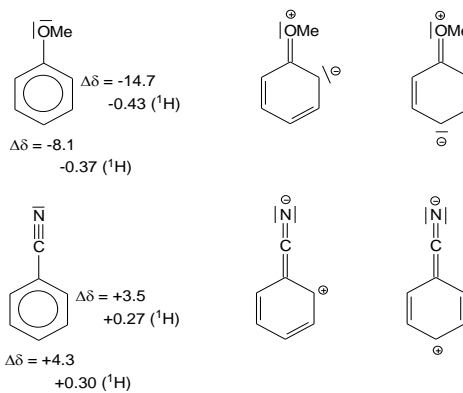
Elektromos tér effektus



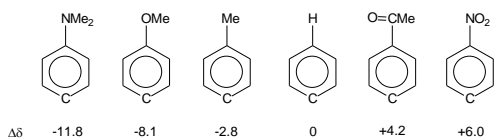
¹³C kémiai eltolódás karbokationokban

	$\delta^{13}\text{C}^+$	$\delta^{13}\text{CH}_3$
(CH ₃) ₃ C ⁺	328	47
(CH ₃) ₂ CH ⁺	318	60
(CH ₃) ₂ CC ₂ H ₅ ⁺	332	43
(CH ₃) ₃ CPh ⁺	254	
CH ₃ CPh ₂ ⁺	198	
Ph ₃ C ⁺	211	

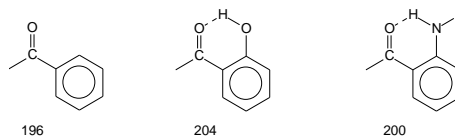
Mezomer effektus, konjugáció



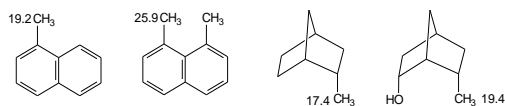
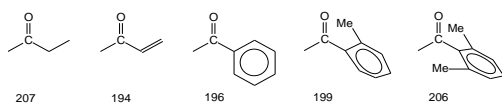
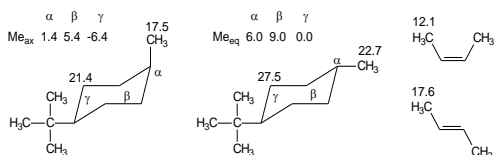
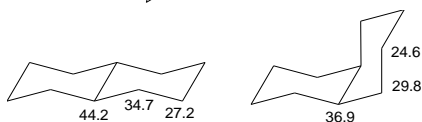
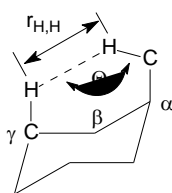
Mezomer effektus, konjugáció



Szolvatáció, hidrogénhidak

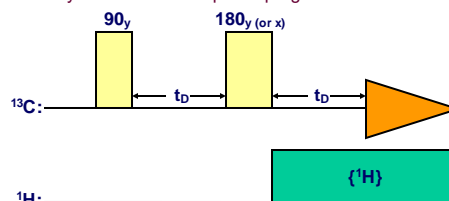


van der Waals effektus

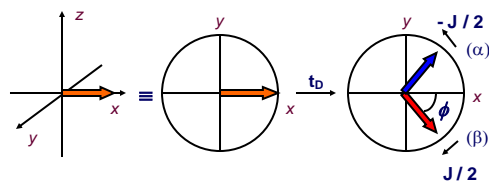
Sztérikus effektusok, γ -sztérikus eltolódás γ -gauche effektus

Spin visszhang és a heteronukleáris csatolás

Amennyiben a következő pulzusprogramot alkalmazzuk:



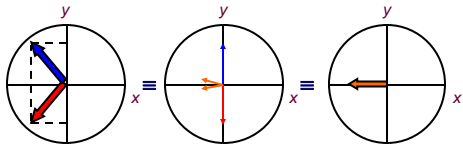
- Vizsgáljuk meg ennek a pulzuskombinációnak a hatását a ^{13}C mágneszettségi vektorra. Először tekintsük egy CH (a metin) szénatom példáját. A $\pi/2$ pulzus után a ^{13}C mágneszettségi vektor az xy síkba kerül. Az M_y vektor a J csatolás következtében két komponensre válik szét.



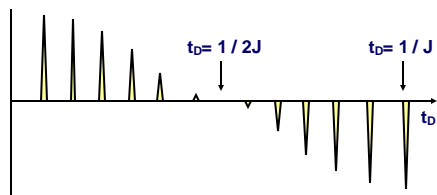
- A „szétválás” szöge leírható, mint $\phi = \pi * t_D * J$.

Spin visszhang és a heteronukleáris csatolás

Tehát t_D idő alatt a két vektor „szétnyílik”, az eredő mágneszettség csökken (egy pillanattal zérusig, hiszen a két vektor eredője is 0), majd újból nő, de az eredő $-x$ irányba mutat. A 180 fokos, π pulzus invertálja a mágneszettségi vektorokat (tükrözi az y z síkban)

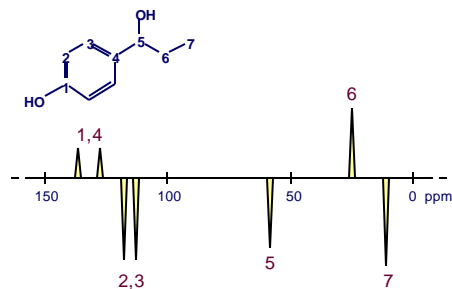


- Egy további t_D idő múlva (most már az 1H lecsatolást bekapcsolva) a két komponens „találkozik”.
- A jelintenzitást a t_D függvényében ábrázolva:



Spin visszhang és a heteronukleáris csatolás

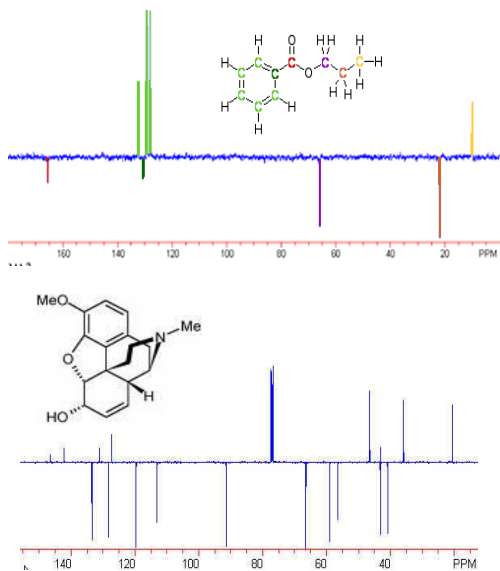
Hasonló levezetések lehetnek a triplét és kvartett ^{13}C jelekre is. Feltételezve, hogy a $^1J_{CH}$ csatolási állandók nem változnak nagyon, a t_D értékét $1/J$ -nek (1/120-140 Hz) választva, a páros és páratlan multiplicitású jeleket a lecsatolás után ellentétes fázisban kapjuk meg.



- A kvaterner C jelek a fenti kísérletben mindig fázisban maradnak, hiszen ők nem mutatnak 1J protoncsatolást. Fázisuk alapján tehát meg tudjuk különböztetni a C, CH, CH₂ és CH₃ atomoktól eredő ^{13}C jeleket. Ezt a kísérletet (ami tulajdonképpen egy kapuzott spin-echo) az irodalomban legtöbbször csatolt proton tesztnek nevezik. (**attached proton test (APT)**).

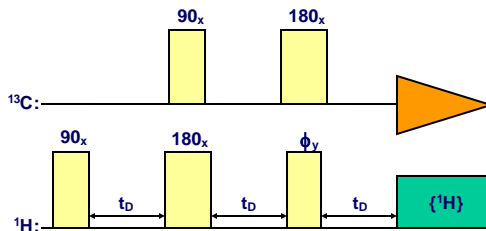
Hasonló célból alkalmazzák a **DEPT** pulzusszekvenciát is.

APT (attached proton test)



DEPT

- A **DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)** pulzusszekvencia előnye, hogy azonfelül, hogy lehetőséget teremt az eltérő multiplicitású (CH, CH₂ és CH₃) ^{13}C jelek megkülönböztetésére, a protonok kedvezőtlen mágneszettségi viszonyait is közvetíti a ^{13}C spektrumra.

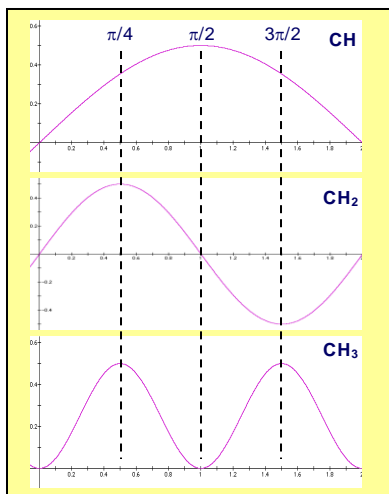


- A pulzusszekvencia alkalmazása során fellépő ún. **többszörös kvantummenetek** nem teszik lehetővé a szekvencia működésének mágneszettségi vektorábrákkal történő magyarázatát

Különböző DEPT spektrumok összeadásával/kivonásával független, mesterséges spektrumokat szerkeszthetünk, ahol a C, CH, CH₂ and CH₃ jelek külön-külön spektrumban jelennek meg.

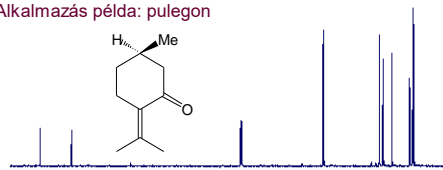
DEPT

- Amennyiben a különböző multiplicitású C jelek intenzitását a ϕ pulzusszög függvényében ábrázoljuk:



DEPT kísérlet különböző ϕ szögekkel

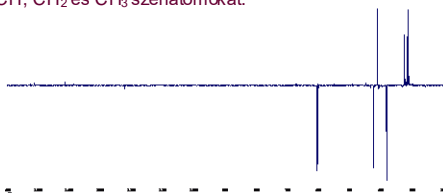
- Alkalmazás példa: pulegon



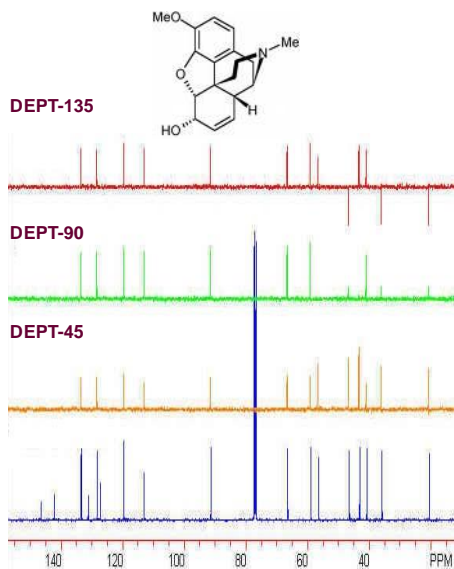
- $\phi = \pi / 2$ (90) esetében a CH szénatomok jelennek meg



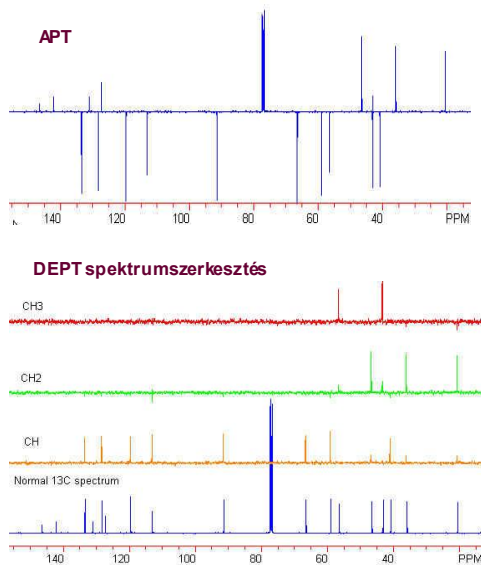
- $\phi = 3\pi / 4$ (135) CH, esetében megkülönböztethetjük CH, CH₂ és CH₃ szénatomokat.



A DEPT módszer változatai



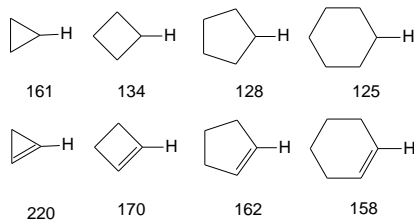
APT és DEPT összehasonlítás



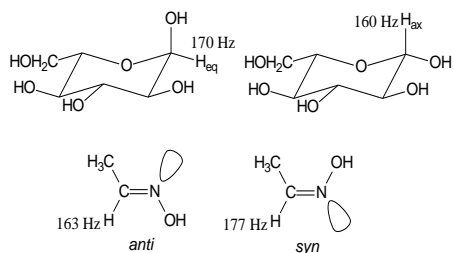
A $^1J_{13C-1H}$ csatolási állandót befolyásoló tényezők

gyűrűfeszülés

Csatolási állandók (Hz)



térszerkezet



A $^1J_{13C-1H}$ csatolási állandót befolyásoló tényezők

szubsztituens hatás

tipikus csatolási állandók (Hz) különbözően szubsztituált metilszármazékokban

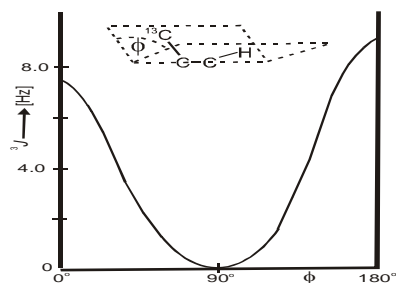
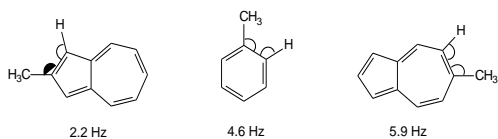
CH_3Li	CH_3Me	CH_3H	CH_3NH_2	CH_3OH	$CH_3NH_3^+$	CH_3NO_2	CH_3Cl
98	124.9	125.1	133	141.1	145	146.7	151

	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
$^1J_{13C-1H}$	125.1	151	178	209

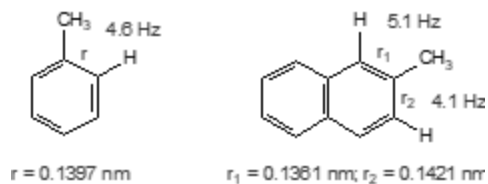
aromás vegyületekben

	Me_3Si	Me	MeO	NH_2	NO_2	CN
orto	156	156	159	156	168	165
meta	158	158	158	157	165	164
para	158	159	160	160	163	162

A $^3J_{13C-1H}$ csatolási állandó függése a kötésszögtől



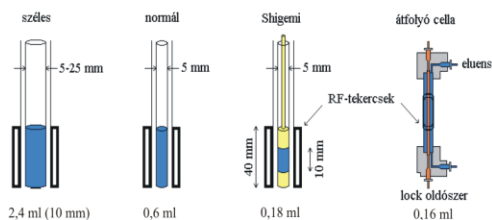
$^3J_{13C-1H}$ csatolási állandó függése a kötéshossztól



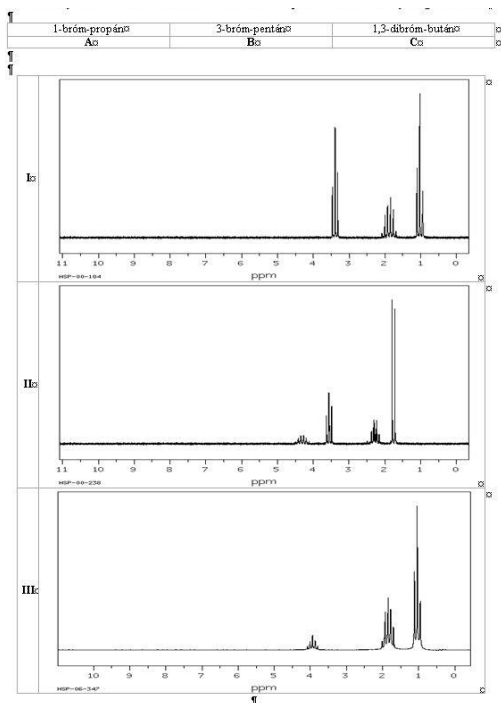
Az NMR mérés gyakorlata



Oldatkészítés
Mintaigény
NMR oldószerek
NMR oldószerek jele az ^1H és ^{13}C spektrumokban



NMR spektrométerek egykor és ma



Additívási szabályok

- Aromás rendszerek** (szubsztituált benzolok) esetében a benzol kémiai eltolódása ($\delta = 7,27$ ppm) a számítás kiindulási alapja.



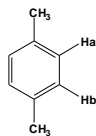
Szubsztituens	δ_{ortho}	δ_{meta}	δ_{para}
-H	0.0	0.0	0.0
-CH ₃	-0.17	-0.09	-0.18
-NO ₂	0.95	0.17	0.33
-COOH	0.80	0.14	0.20
-OCH ₃	-0.43	-0.09	-0.37
-Cl	0.02	-0.06	-0.04
-F	-0.30	-0.02	-0.22
-NH ₂	-0.75	-0.24	-0.63
-C ₆ H ₅	0.18	0.00	0.08
-SCH ₃	-0.03	0.00	0.00

Additívási szabályok

- p*-xilol

$$\delta H_a = 7.27 - 0.17 - 0.09 = 7.00 \text{ (6.97)}$$

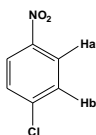
$$\delta H_b = \delta H_a$$



- 1-klór-4-nitrobenzol

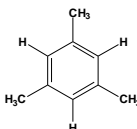
$$\delta H_a = 7.27 + 0.95 - 0.06 = 8.16 \text{ (8.17)}$$

$$\delta H_b = 7.27 + 0.02 + 0.17 = 7.46 \text{ (7.52)}$$



- mezilén

$$\delta H = 7.27 - 2 * 0.17 - 0.18 = 6.75 \text{ (6.78)}$$

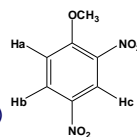


- 2,4-dinitro-1-metoxibenzol

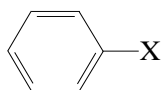
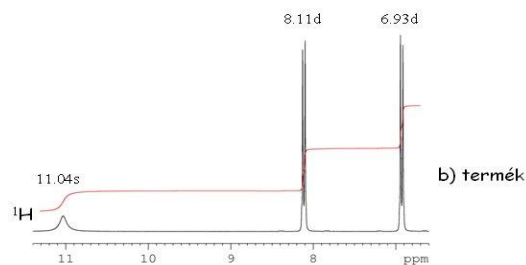
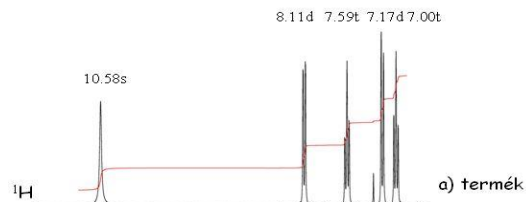
$$\delta H_a = 7.27 - 0.43 + 2 * 0.17 = 7.18 \text{ (7.28)}$$

$$\delta H_b = 7.27 + 0.95 + 0.33 - 0.09 = 8.46 \text{ (8.47)}$$

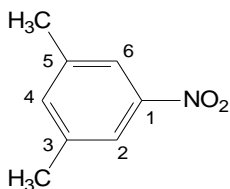
$$\delta H_c = 7.27 + 2 * 0.95 - 0.09 = 9.08 \text{ (8.72)}$$



Fenol nitrálásának termékei



$$\delta C_i = 128.5 + \sum z_i$$



Mért kémiai eltolódások: δ
121.7, 136.2, 139.6 és 148.5 ppm

Fenol nitrálásának termékei

