



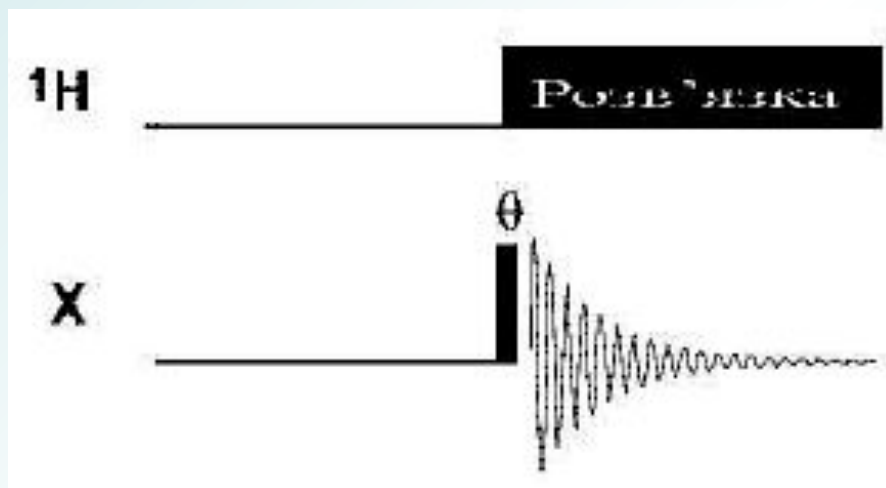
ДЕКАПЛІНГ. ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА.

ДИНАМІЧНІ ЕФЕКТИ В ЯМР



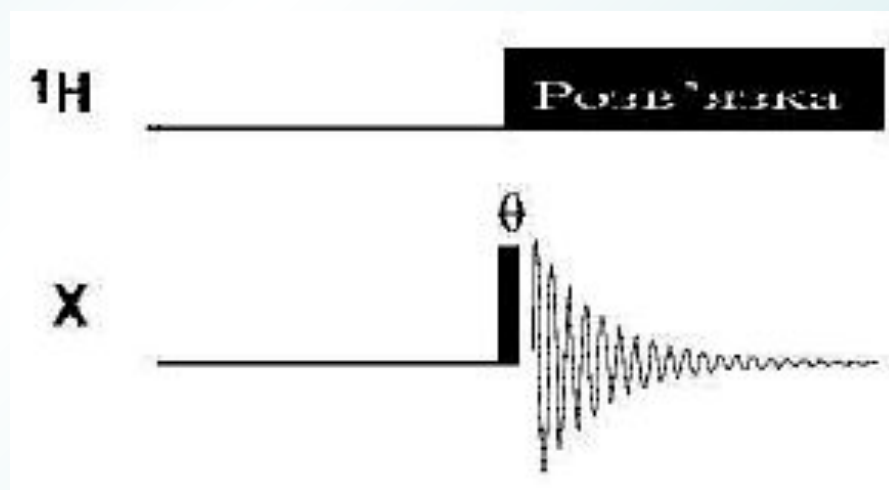
ДЕКАПЛІНГ – ЕКСПЕРИМЕНТ, ЩО БАЗУЄТЬСЯ НА ДОДАТКОВОМУ ОПРОМІНЕННІ ЗРАЗКА

ШИРОКОПОЛОСНИЙ
ДЕКАПЛІНГ



шумова
модуляція

СЕЛЕКТИВНИЙ
ДЕКАПЛІНГ



селективне
опромінення на
частоті ν_i чи
імпульс

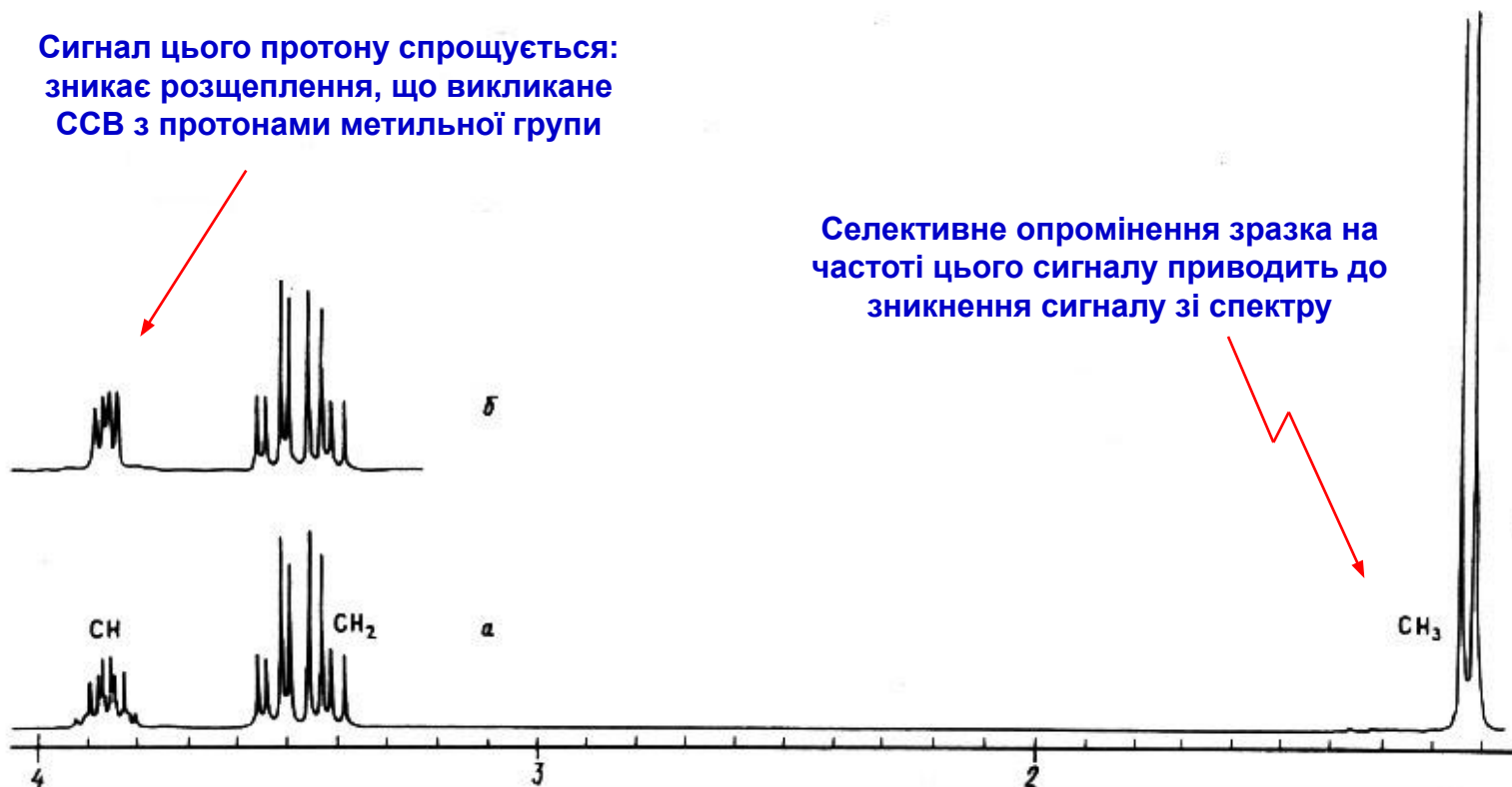


ЯКІ НАСЛІДКИ ДОДАТКОВОГО ОПРОМІНЕННЯ СПОСТЕРІГАЮТЬСЯ В СПЕКТРІ ЯМР?

^1H -ЯМР спектр $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$

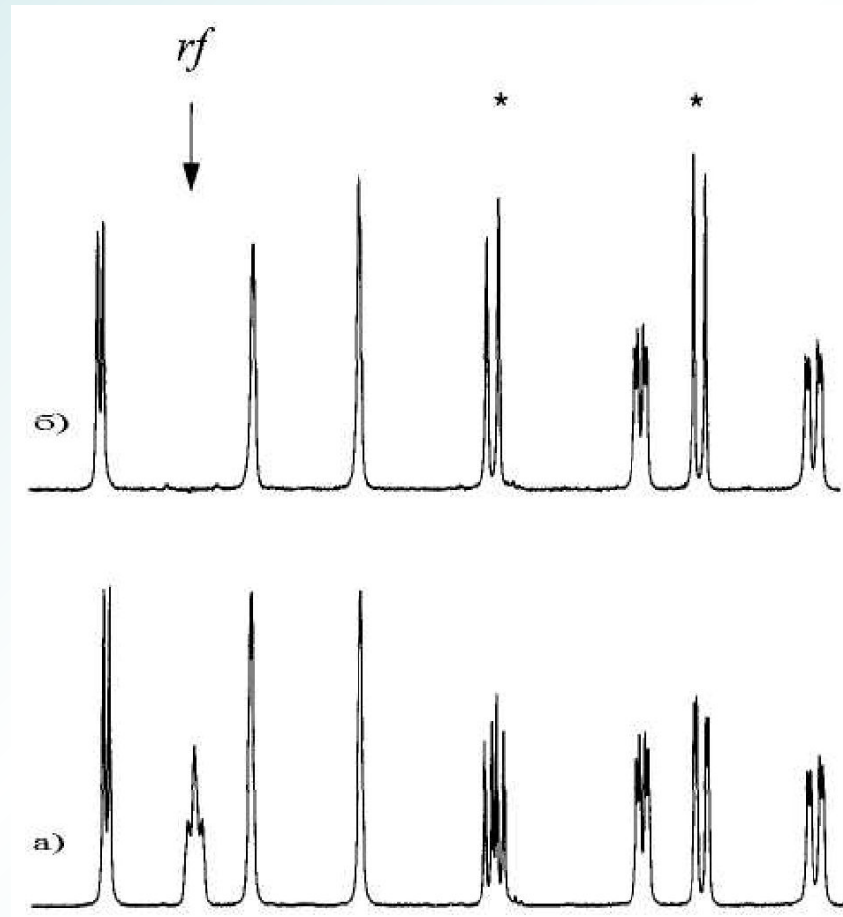
Сигнал цього протону спрощується:
зникає розщеплення, що викликане
ССВ з протонами метильної групи

Селективне опромінення зразка на
частоті цього сигналу приводить до
зникнення сигналу зі спектру



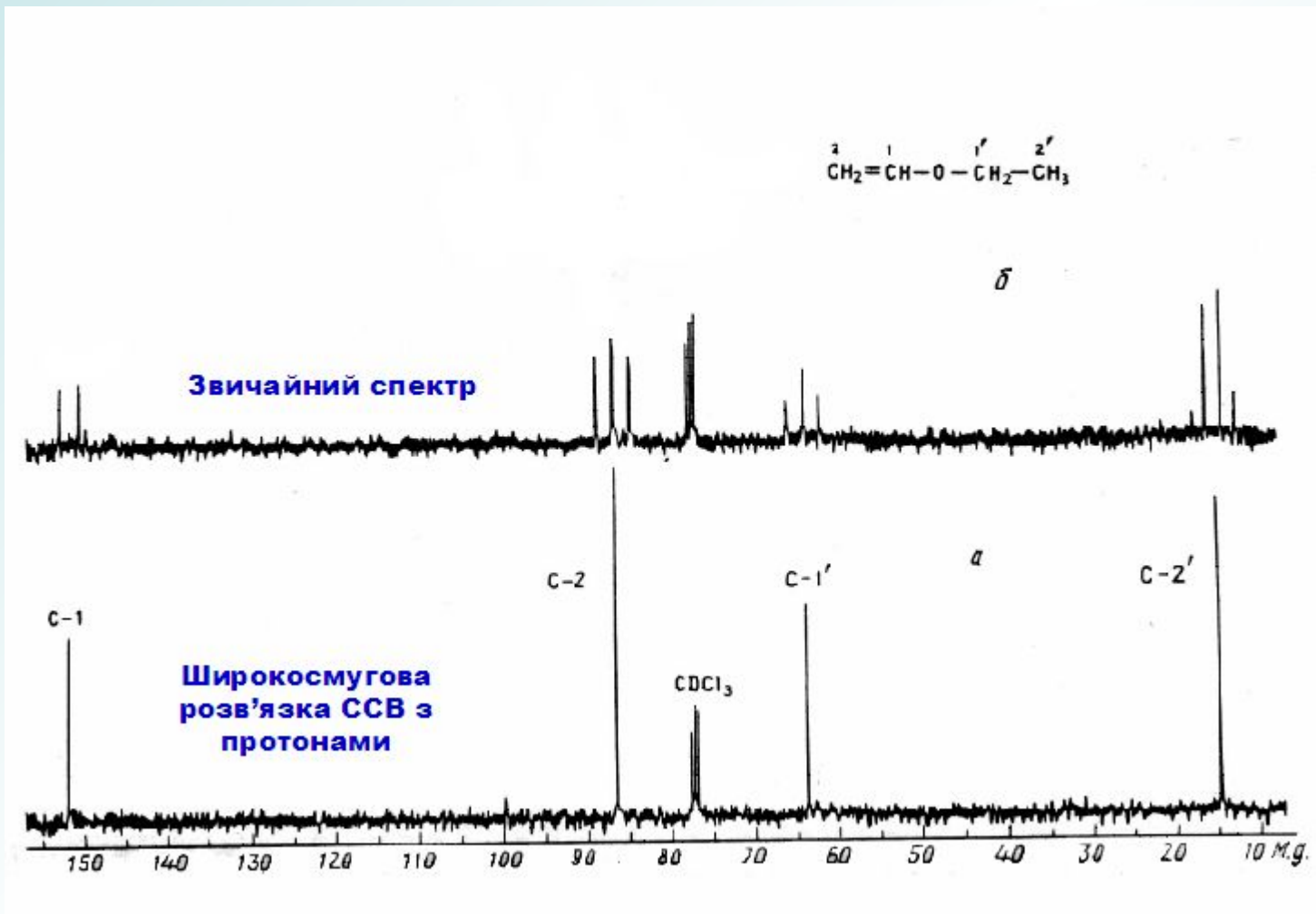


ГОМОЯДЕРНИЙ ДЕКАПЛІНГ ДОЗВОЛЯЄ ШВИДКО ІДЕНТИФІКУВАТИ ПАРТНЕРІВ ПО ССВ



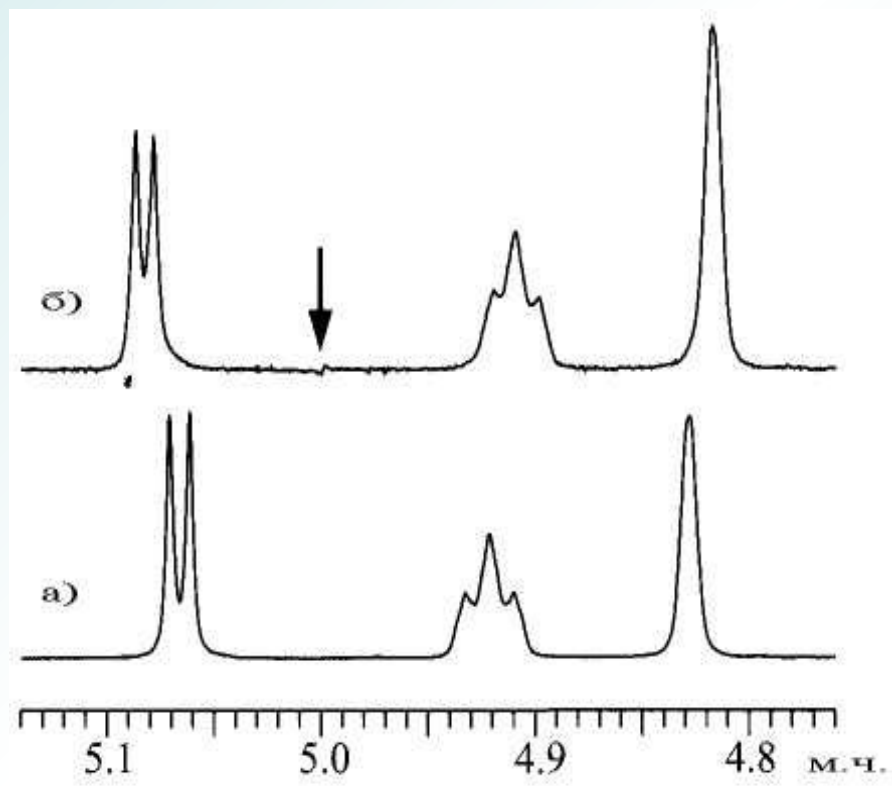


ГЕТЕРОЯДЕРНИЙ ДЕКАПЛІНГ





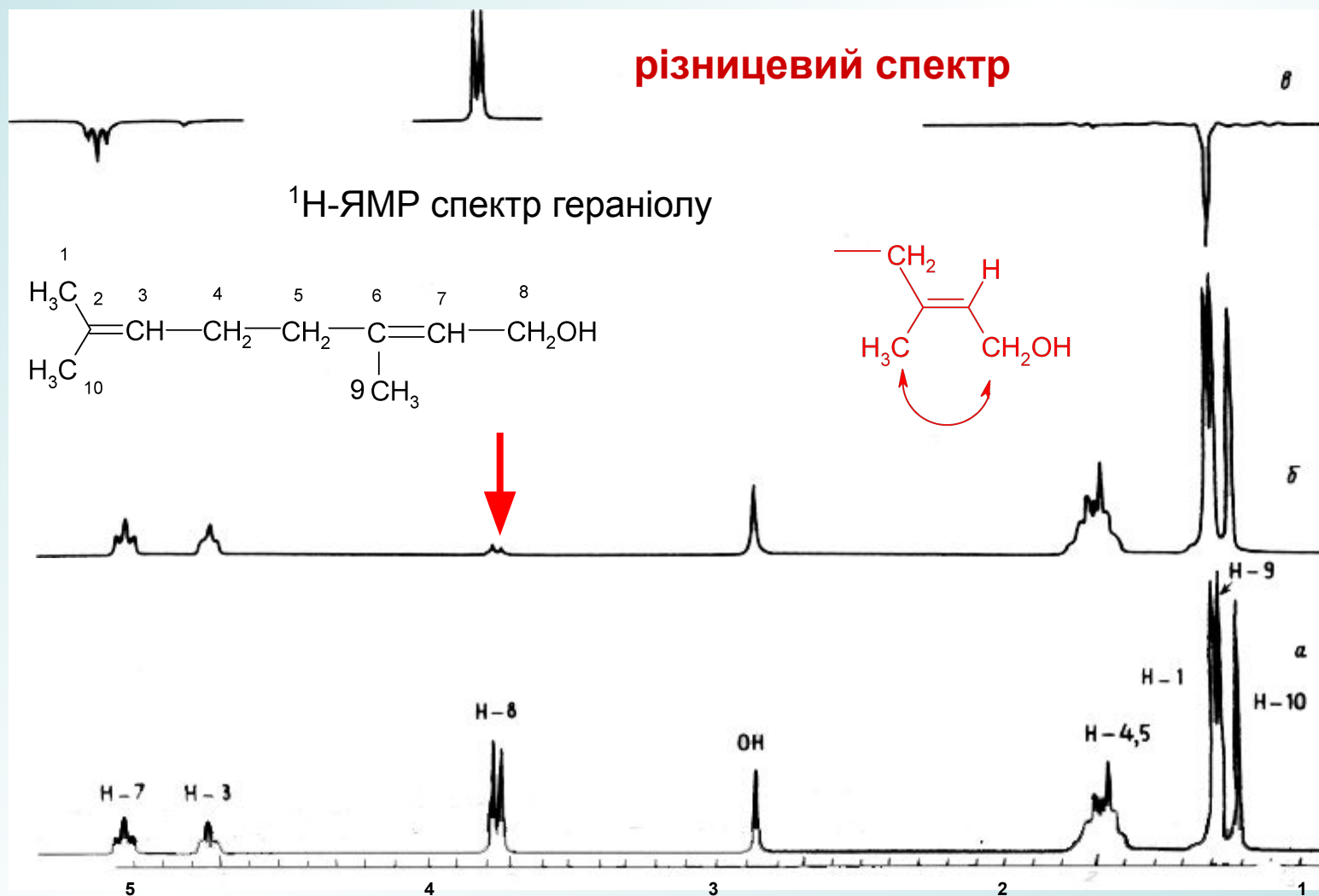
ЗСУВИ БЛОХА-СІГЕРТА





ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА –

ЗМІНА ІНТЕНСИВНОСТІ СИГНАЛІВ ЯДЕР, ЩО ЗНАХОДЯТЬСЯ В ПРОСТОРІ ПОБЛИЗУ ЯДЕР, ЩО ДОДАТКОВО ОПРОМІНЮЮТЬСЯ





ЯДЕРНИЙ ЕФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА (ЯЕО)

> 0 для невеликих молекул (MW до ~500), < 0 для макромолекул

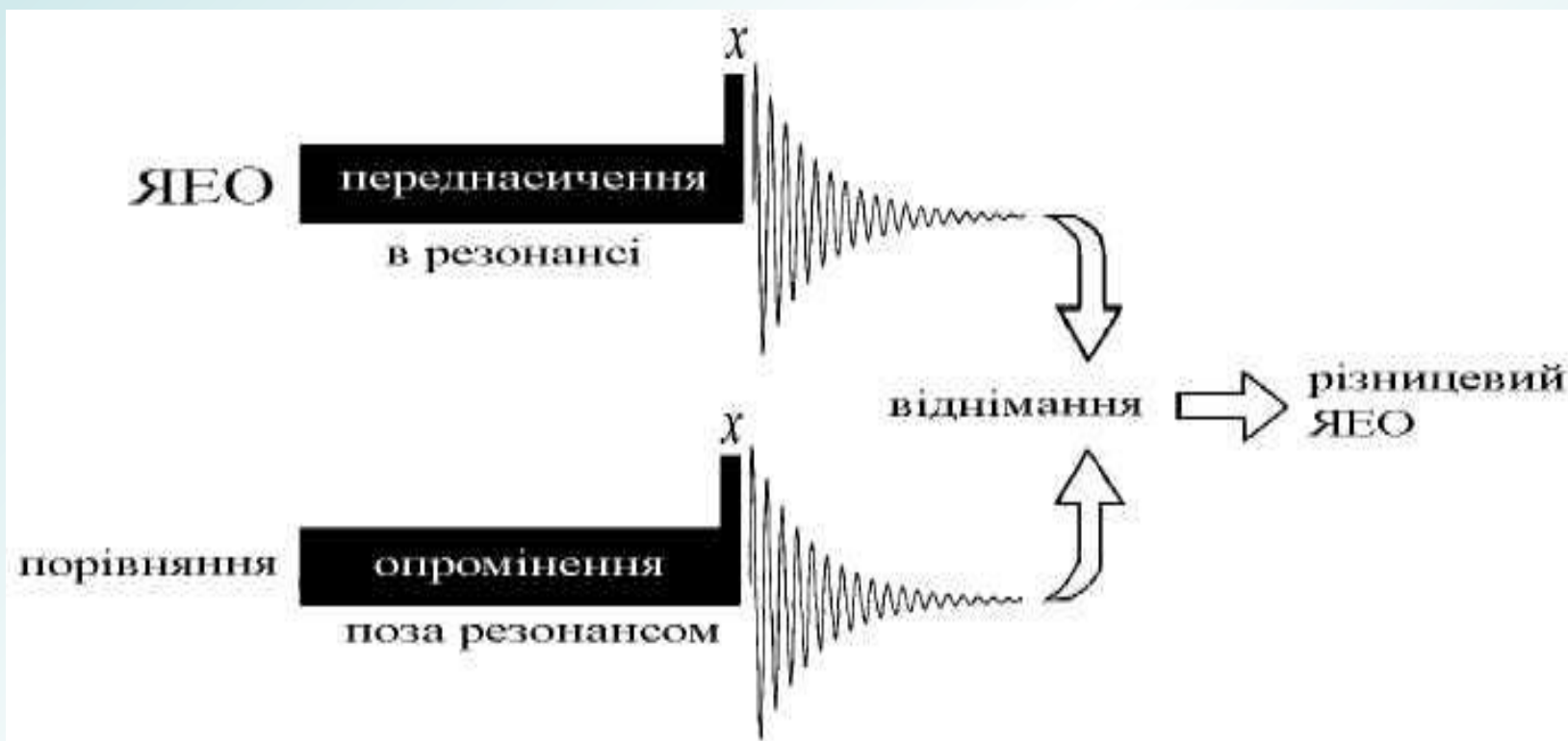
максимальна величина ЯЕО – $1/2(\gamma_s/\gamma_i)$

ЯЕО $\sim 1/r^6$, де r – відстань між ядрами. На відстанях, більших за 3 Å, ЯЕО спостерігається рідко

коректно використовувати відносні величини ЯЕО

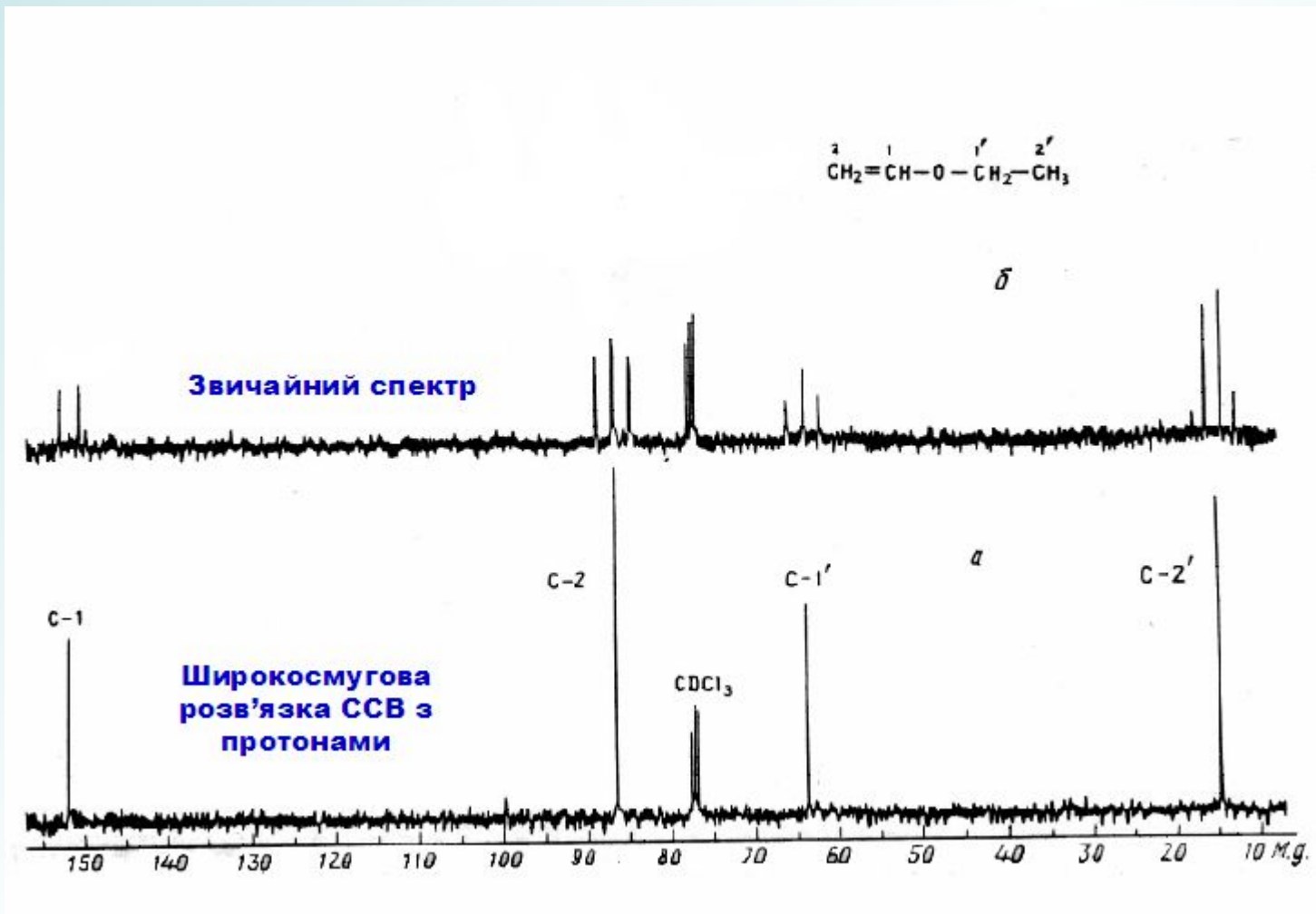


ПРОЦЕДУРА ОТРИМАННЯ РІЗНИЦЕВОГО ЯЕО СПЕКТРА



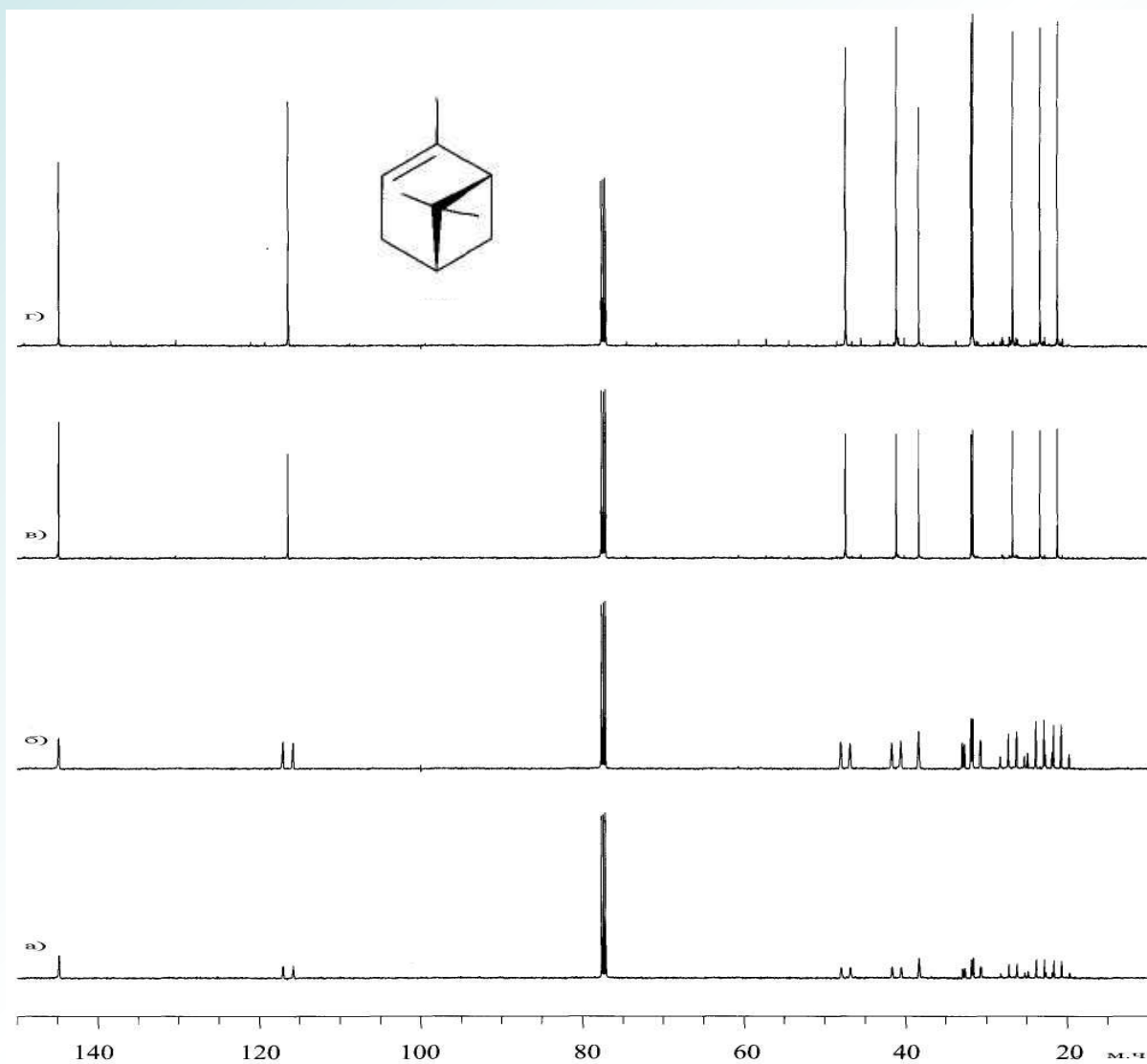


ЗАСТОСУВАННЯ ЯЕО – ПІДВИЩЕННЯ ЧУТЛИВОСТІ ЯМР МАЛОЧУТЛИВИХ ЯДЕР



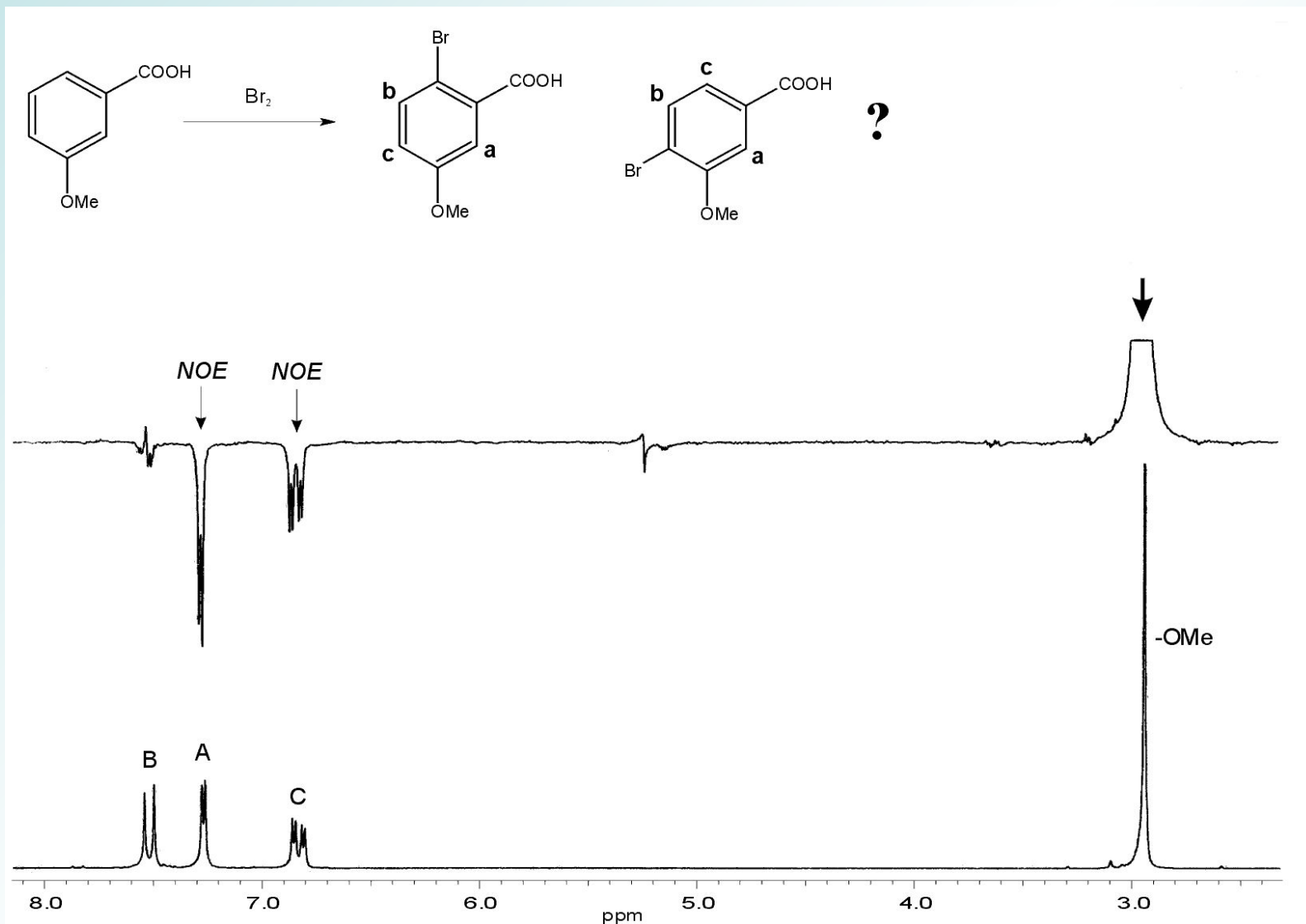


ПРИКЛАДИ СПЕКТРІВ ^{13}C -ЯМР, ЗНЯТИХ У РІЗНИХ УМОВАХ



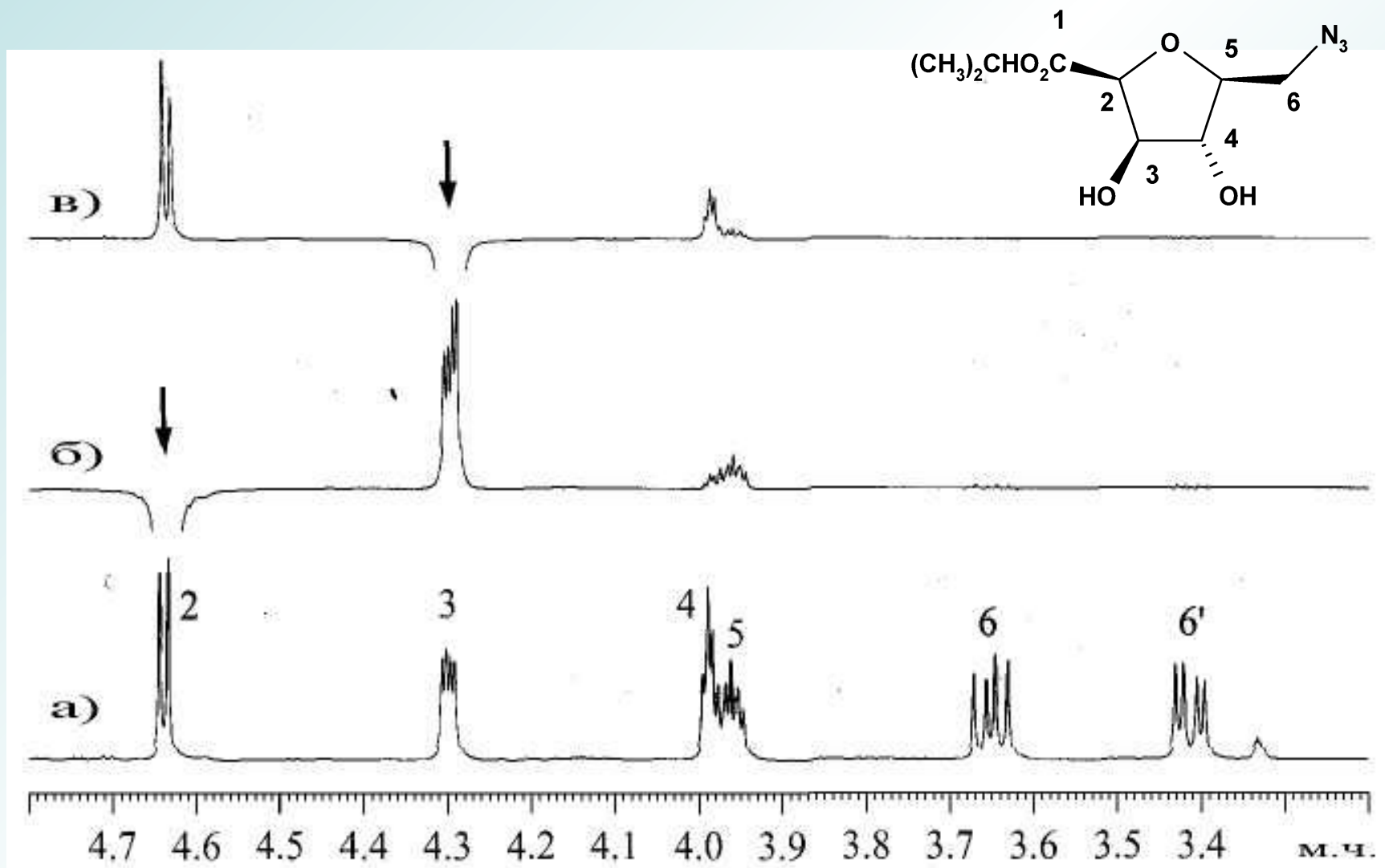


ЗАСТОСУВАННЯ ЯЕО – ВИЗНАЧЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ БУДОВИ ХІМІЧНИХ СПОЛУК



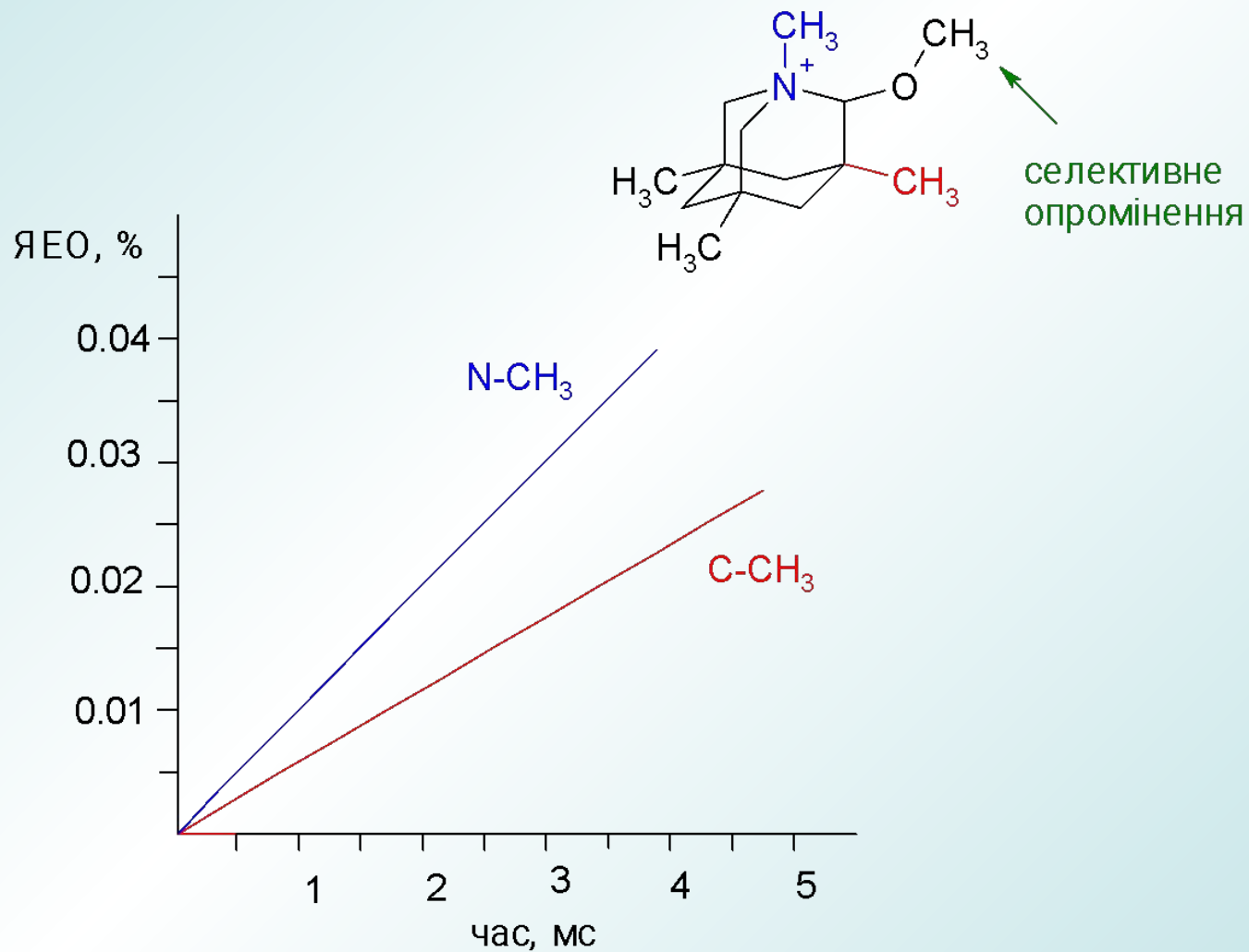


ЗАСТОСУВАННЯ ЯЕО – ВИЗНАЧЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ БУДОВИ ХІМІЧНИХ СПОЛУК





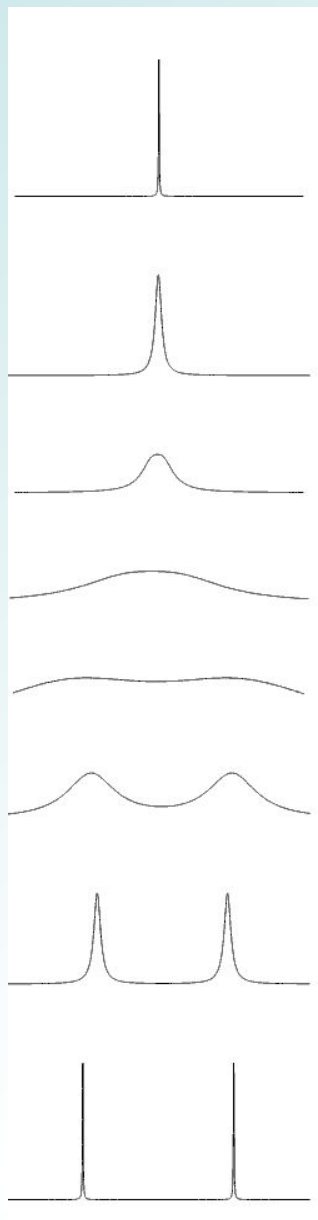
ДИНАМІЧНИЙ ЯЕО





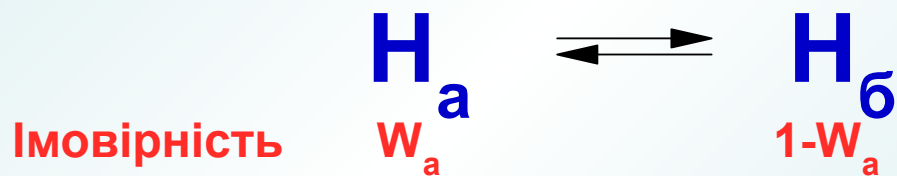
ДИНАМІЧНІ ЕФЕКТИ В ЯМР

ШВИДКО



повільно

δ_a δ_b



Хімічний зсув $\delta_a W_a + \delta_b (1 - W_a)$

Коалесценсія $K = \pi \Delta \nu / \sqrt{2}$

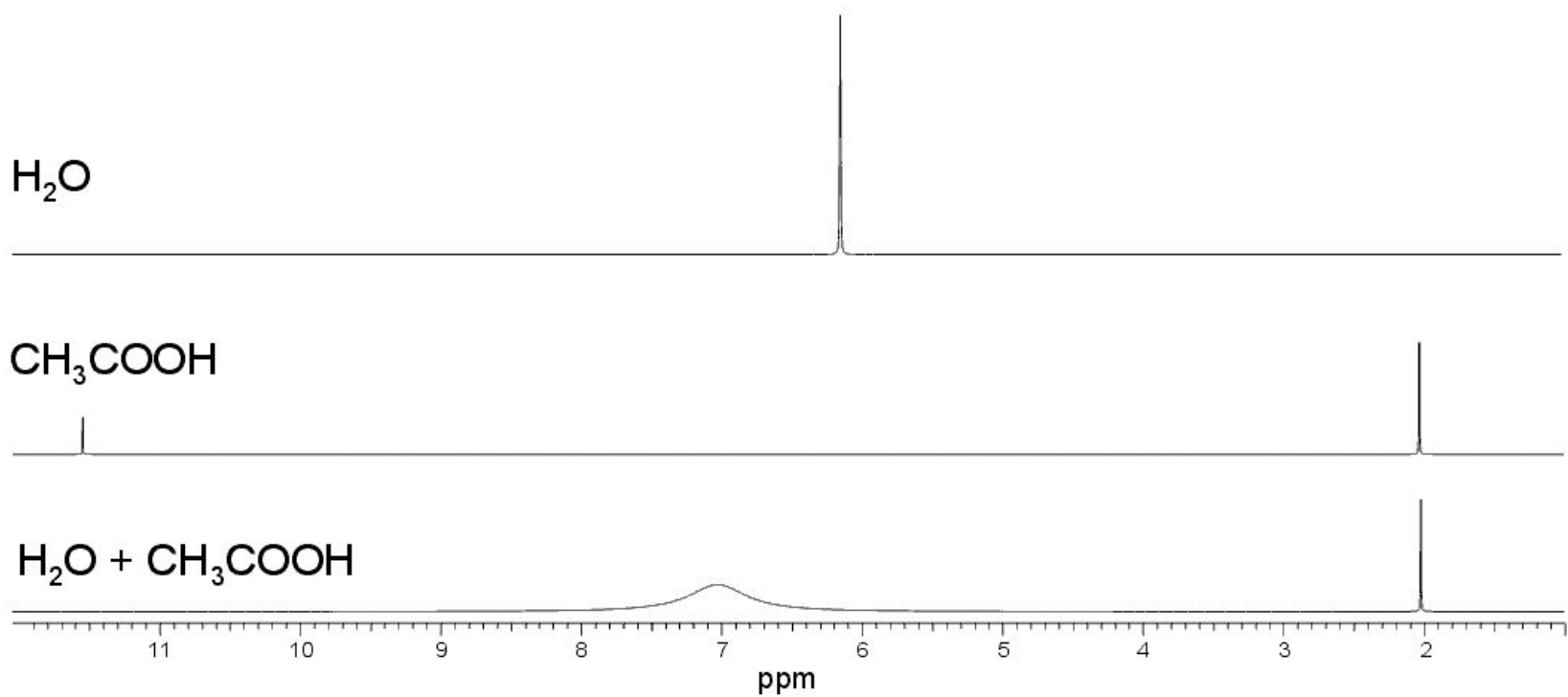
Інтенсивність $W_a / (1 - W_a)$



Характеристичний час ЯМР ~1 мс



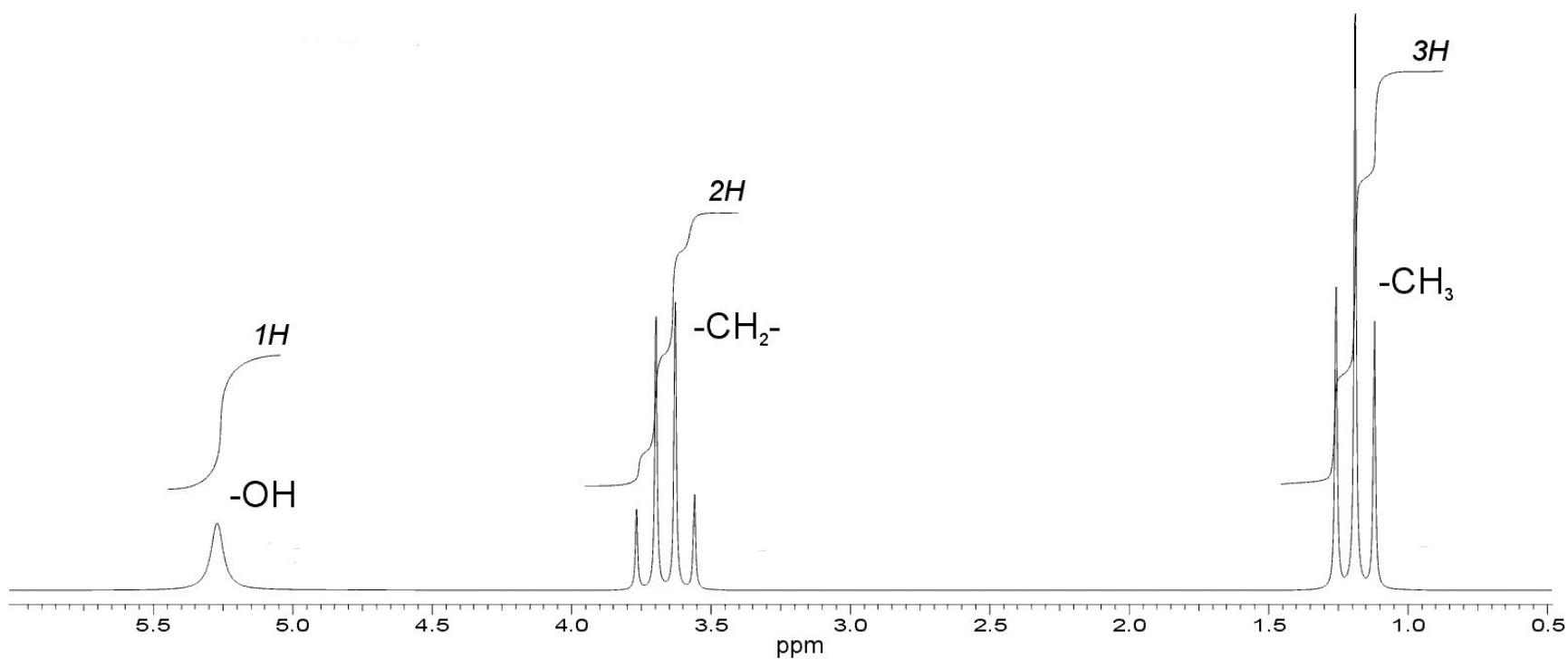
ДИНАМІЧНІ ЕФЕКТИ В ЯМР - ПРИКЛАДИ





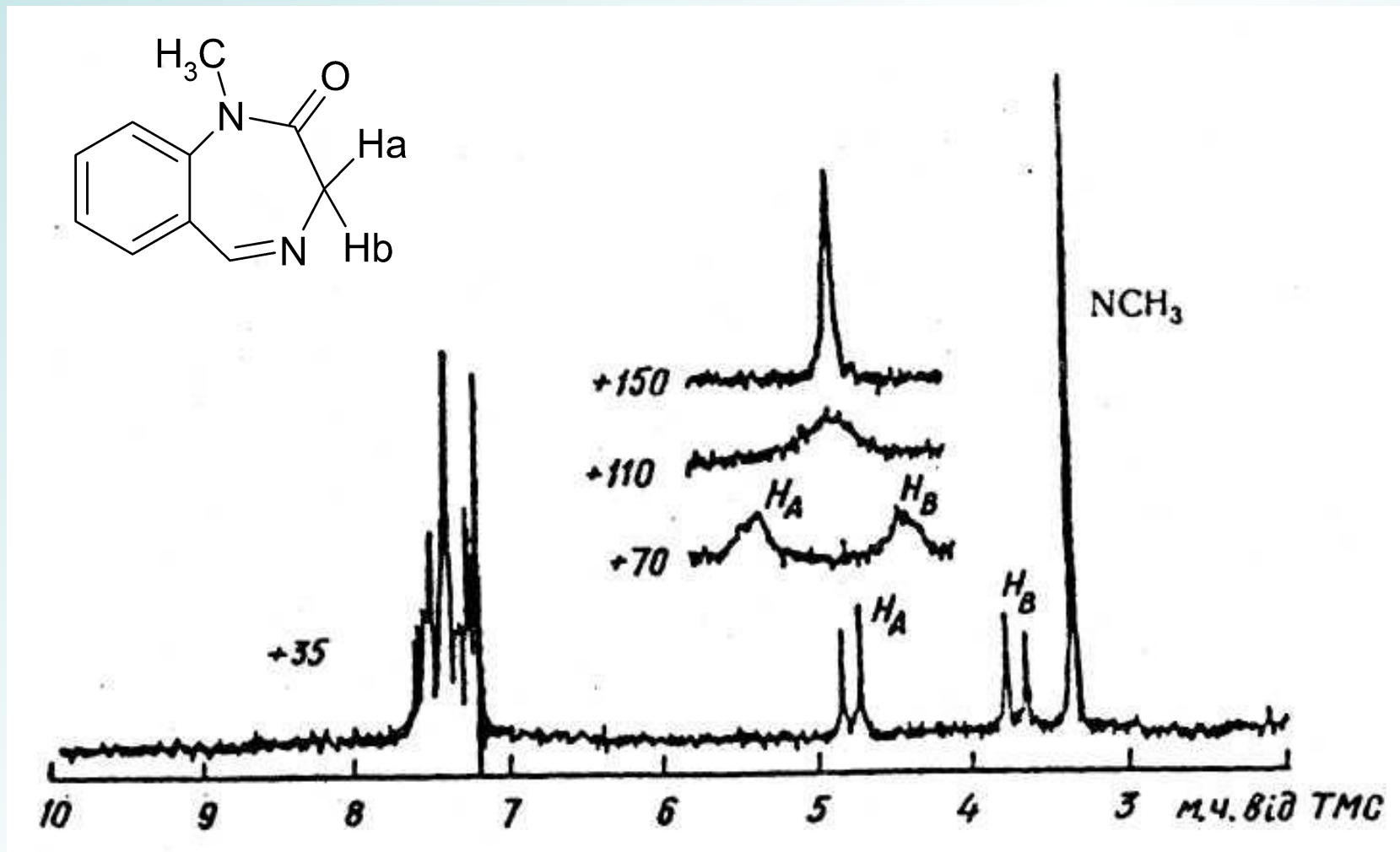
ДИНАМІЧНІ ЕФЕКТИ В ЯМР - ПРИКЛАДИ

спектр ^1H -ЯМР етанолу в дейтерохлороформі



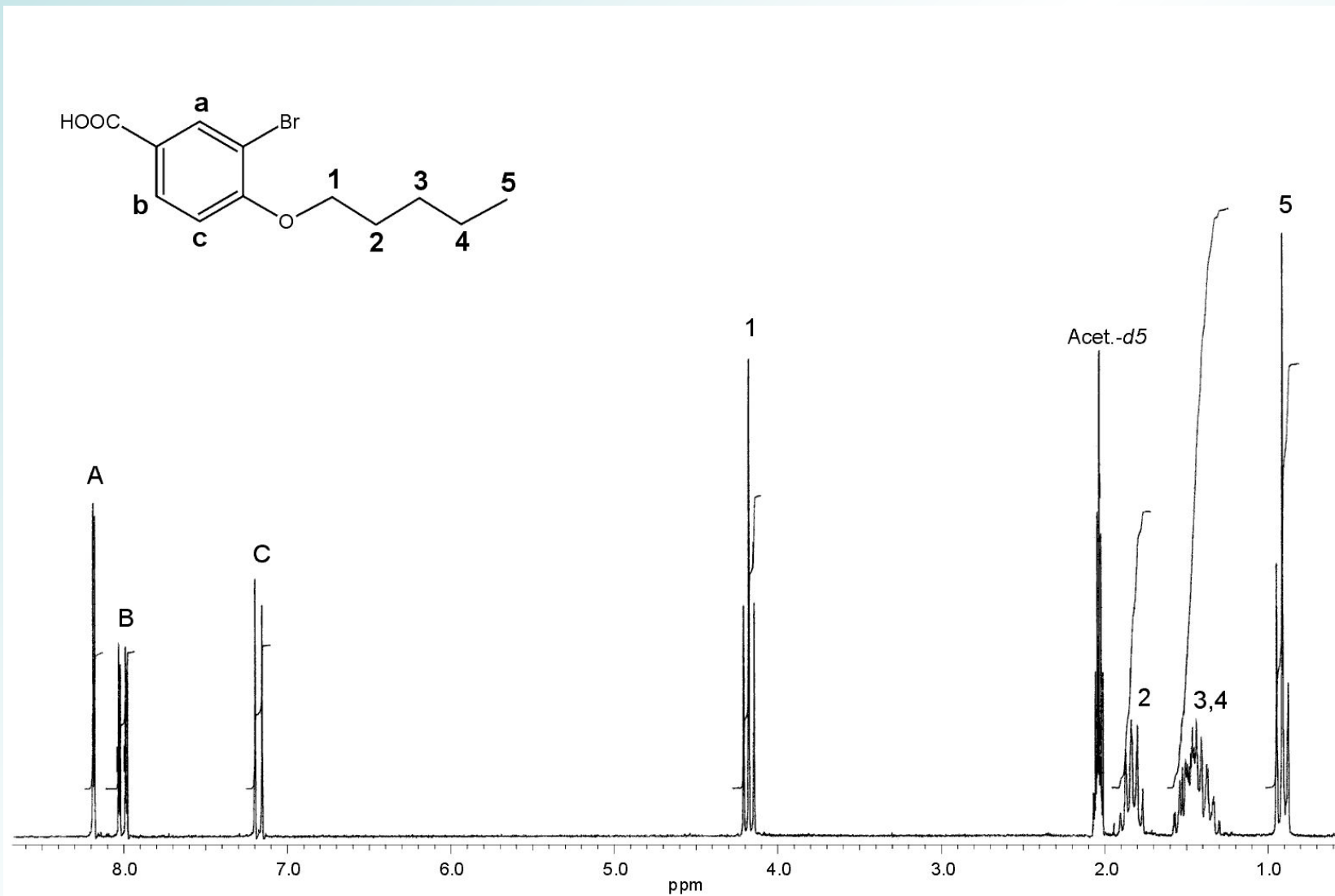


ДИНАМІЧНІ ЕФЕКТИ В ЯМР - ПРИКЛАДИ





ДИНАМІЧНІ ЕФЕКТИ В ЯМР - ПРИКЛАДИ





ДИНАМІЧНІ ЕФЕКТИ В ЯМР - ПРИКЛАДИ

