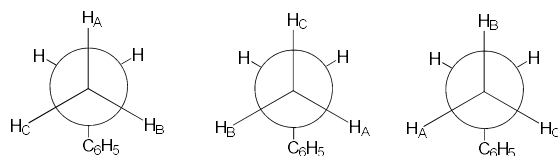




jądra równocenne magnetycznie \Rightarrow **jądra równocenne chemicznie**

- ❖ takie samo przesunięcie chemiczne $-\text{CH}_3$ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- ❖ o takiej samej stałej sprzężenia z jądrami sąsiednimi



jądra równocenne chemicznie, ALE nierównocenne magnetycznie

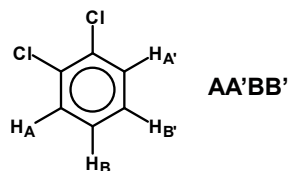


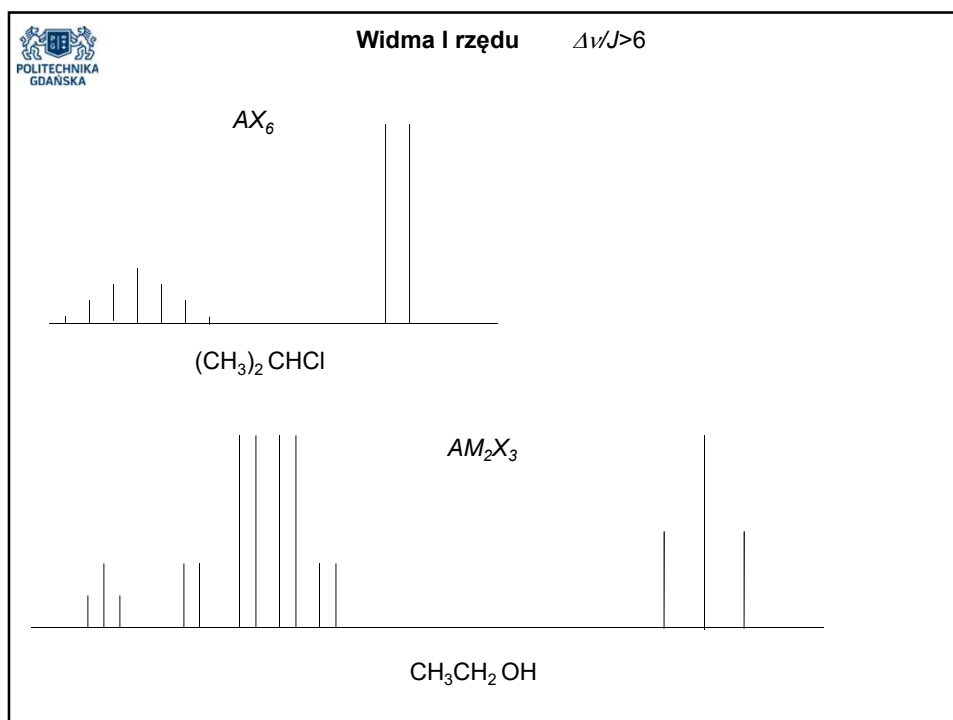
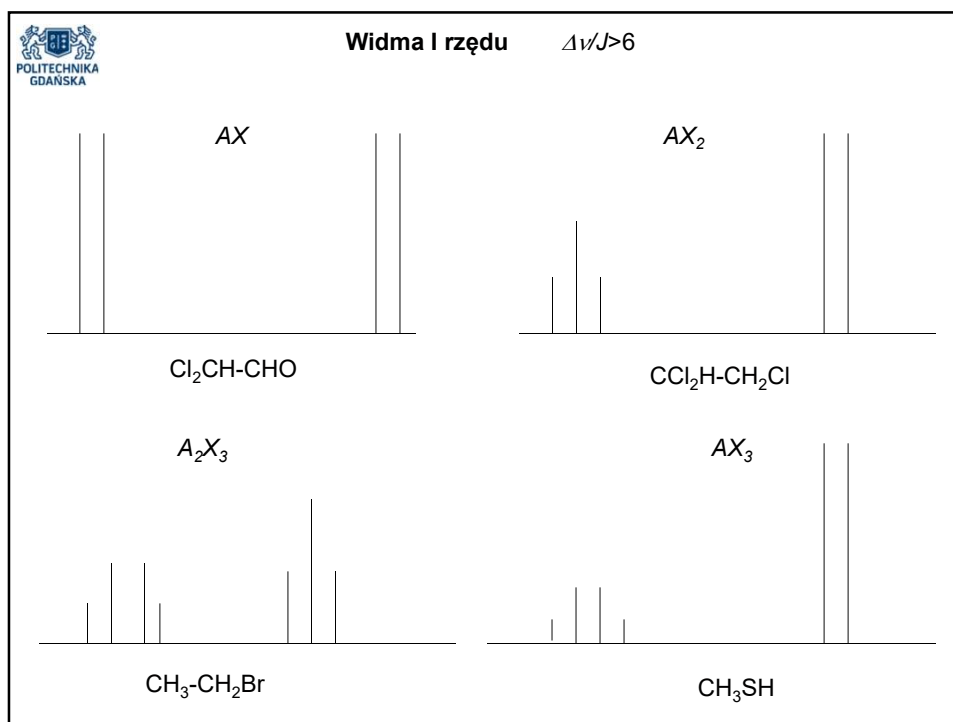
$$J_{AX} \neq J_{A'X}$$

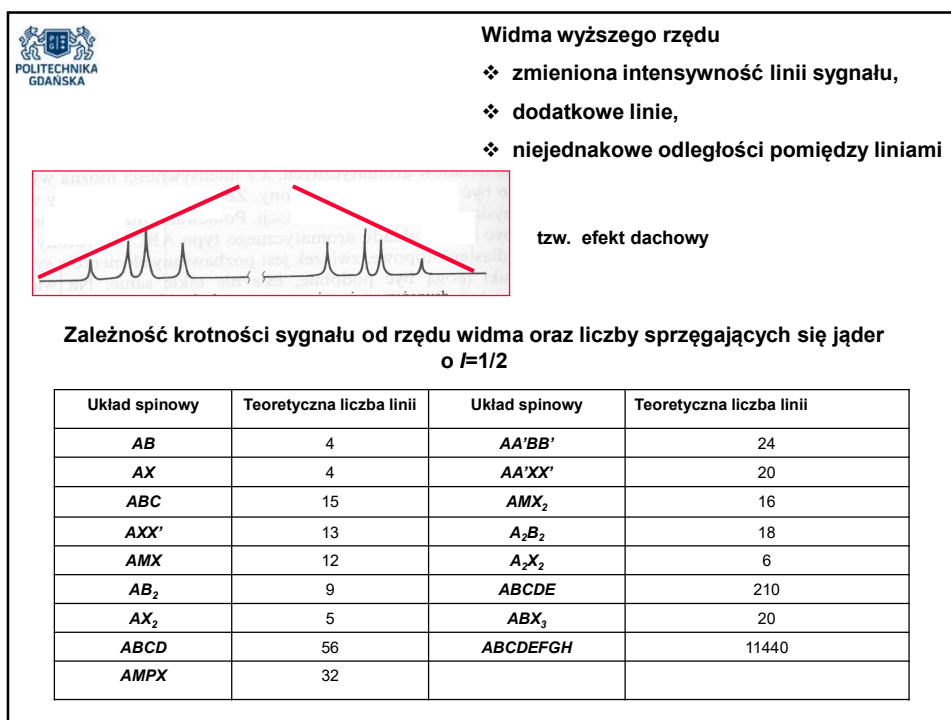
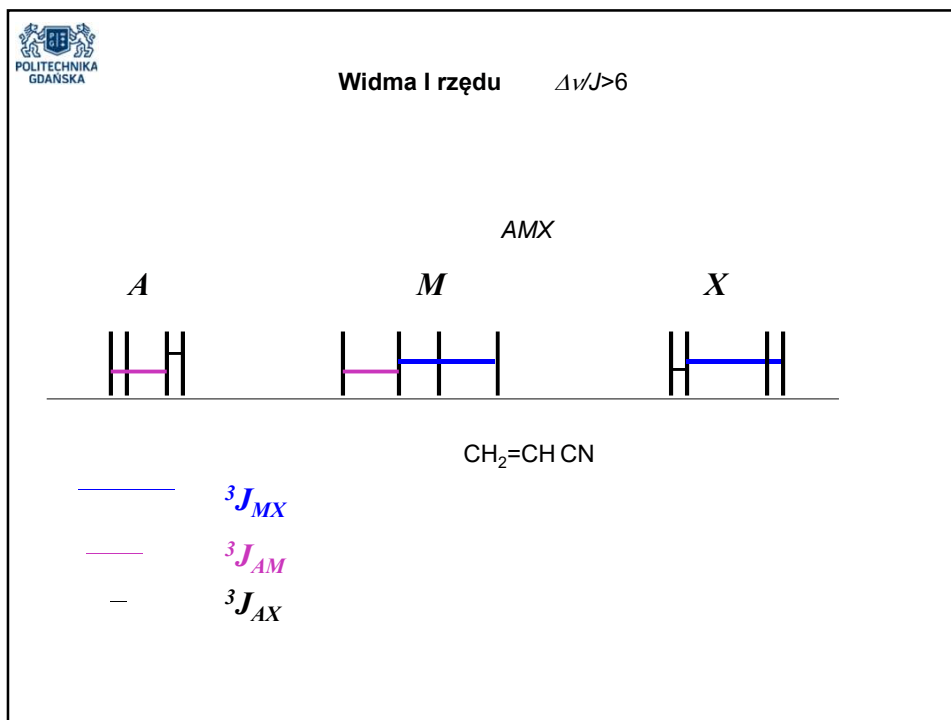


Układ spinowy – grupa n jąder o n częstościach rezonansowych sprzężonych ze sobą; nie sprzęgają się z żadną inną grupą jąder

- ❖ Jądom o tym samym przesunięciu chemicznym przypisuje się tę samą dużą literę alfabetu, a ich liczbę oznacza się dolnym indeksem.
- ❖ Względne przesunięcie chemiczne jest symbolizowane przez odległość położenia liter w alfabecie.
- ❖ Jądra nierównocenne magnetycznie, ale równocenne chemicznie oznacza się znakiem ' (prim).







Układ spinowy – AB

$$v_{AB} = \frac{1}{2} (v_A + v_B)$$

$$v_A = v_{AB} + \frac{1}{2} \sqrt{(v_1 - v_4)(v_2 - v_3)}$$

$$v_B = v_{AB} - \frac{1}{2} \sqrt{(v_1 - v_4)(v_2 - v_3)}$$

Układ spinowy – AB

AX

$\Delta\nu/J = 20$

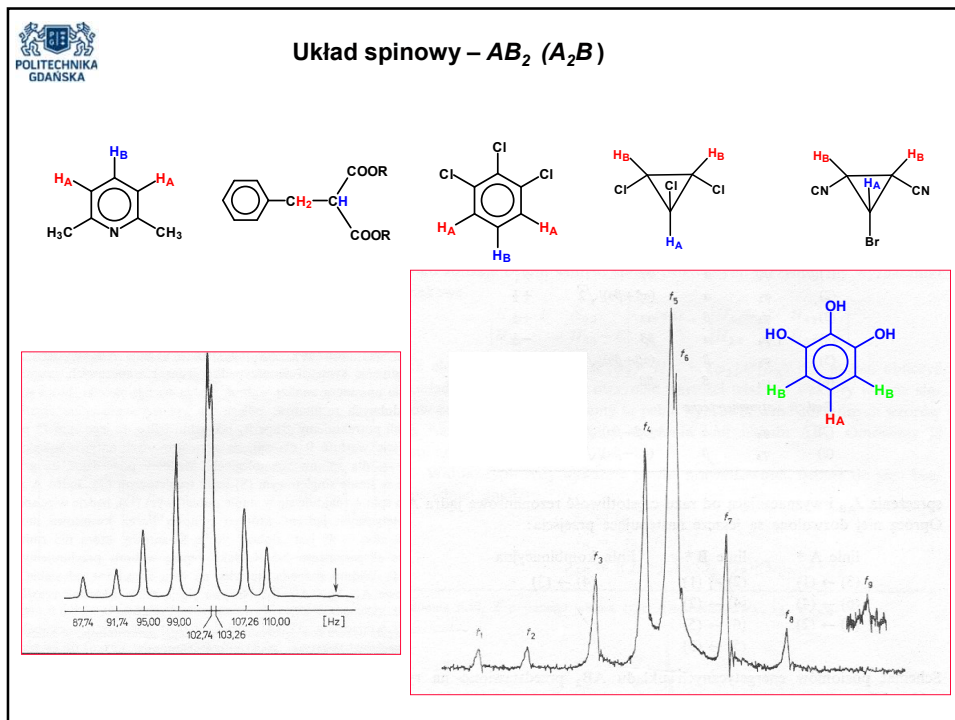
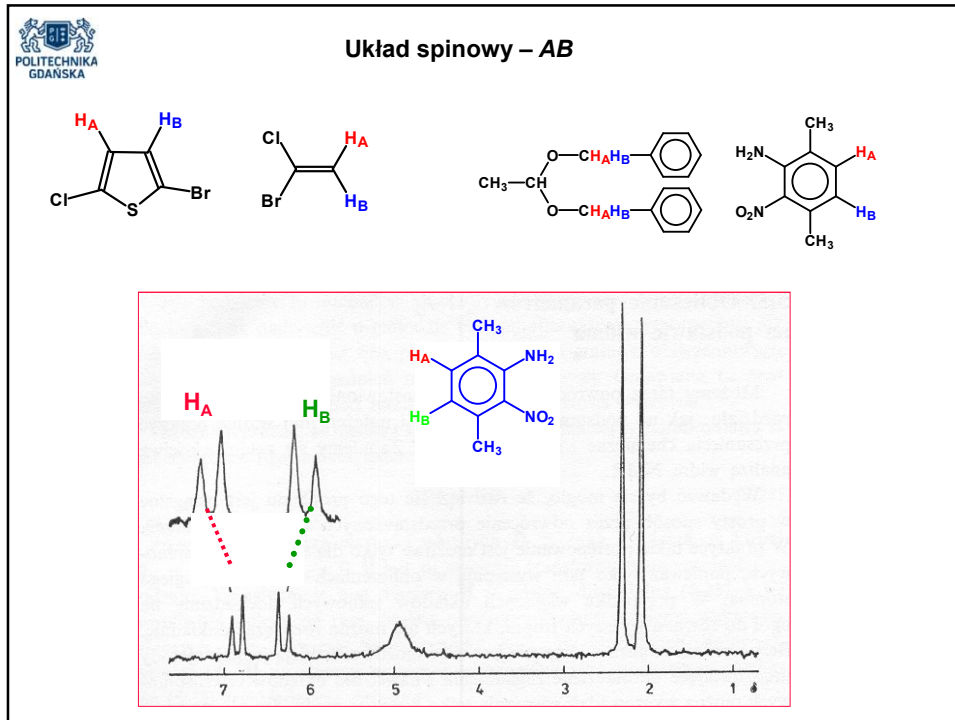
$\Delta\nu/J = 1.2$

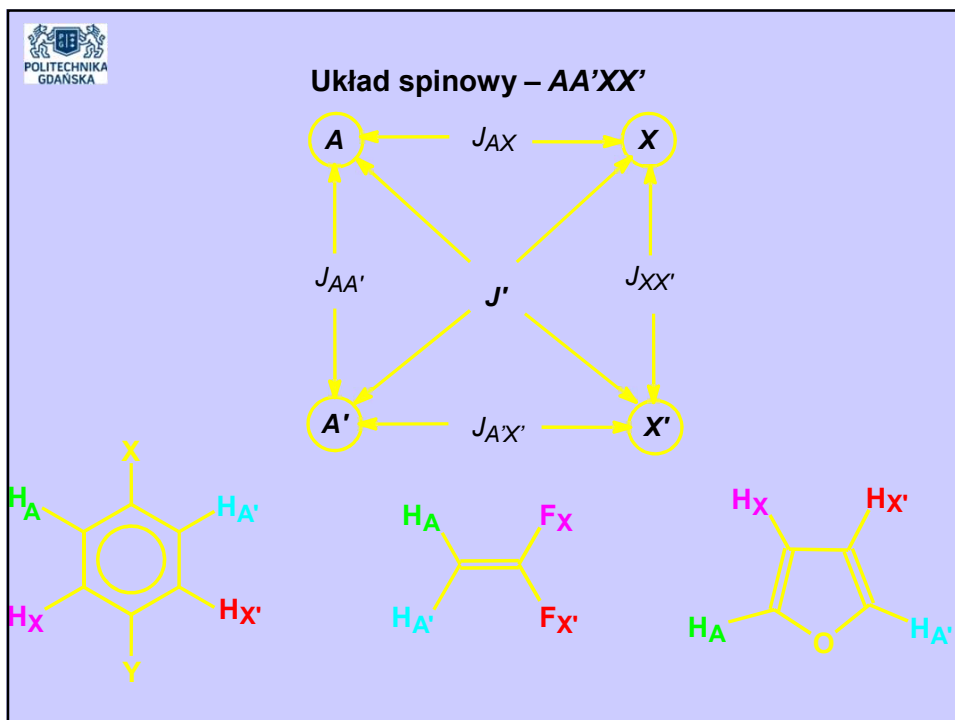
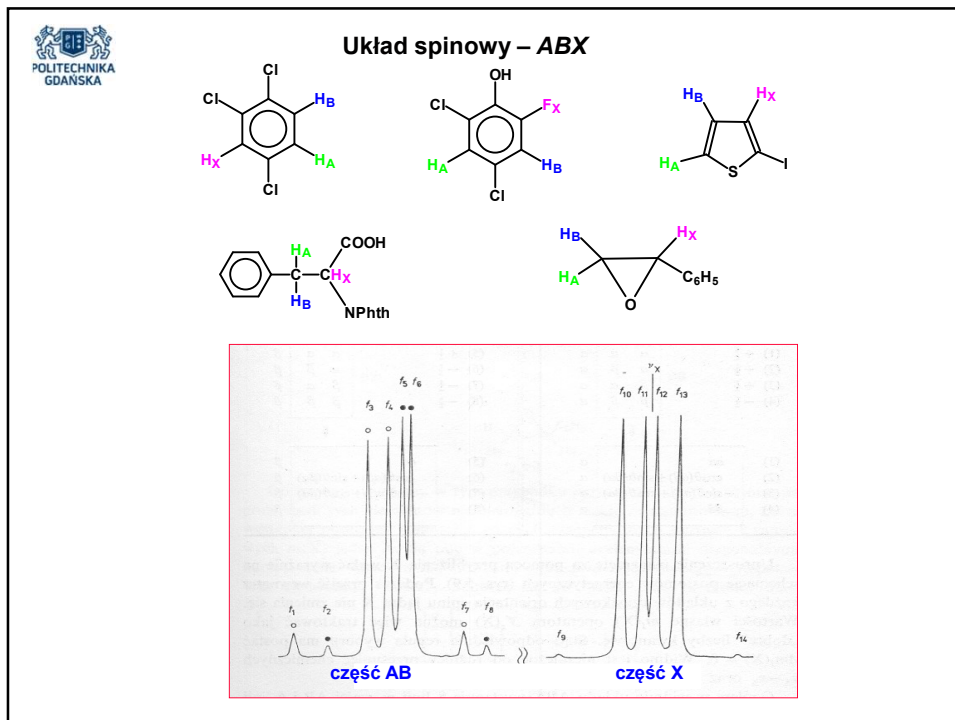
AB

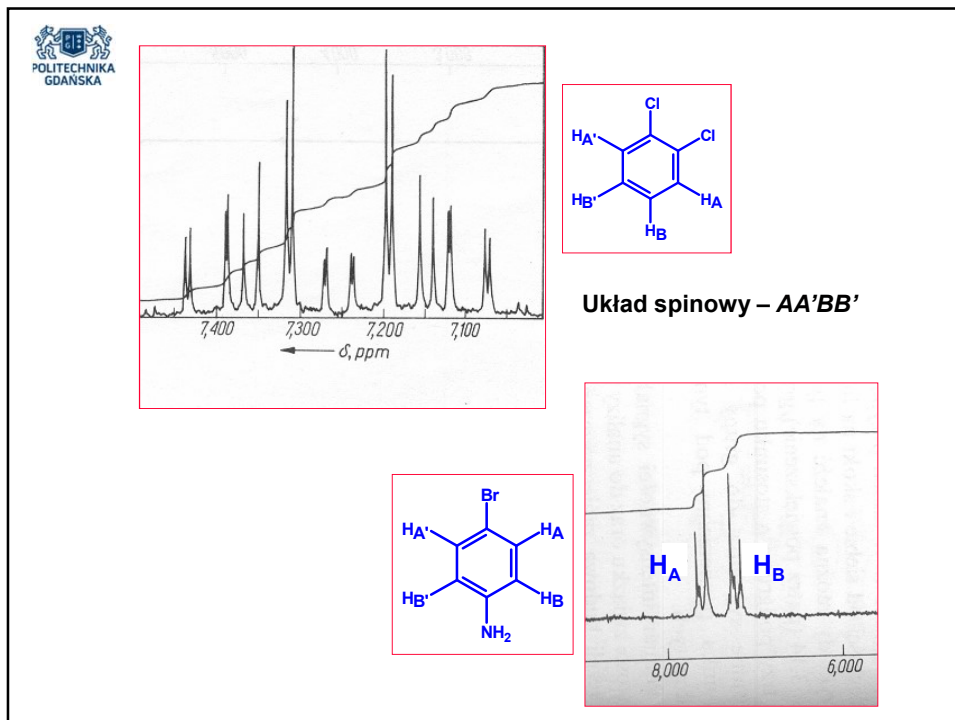
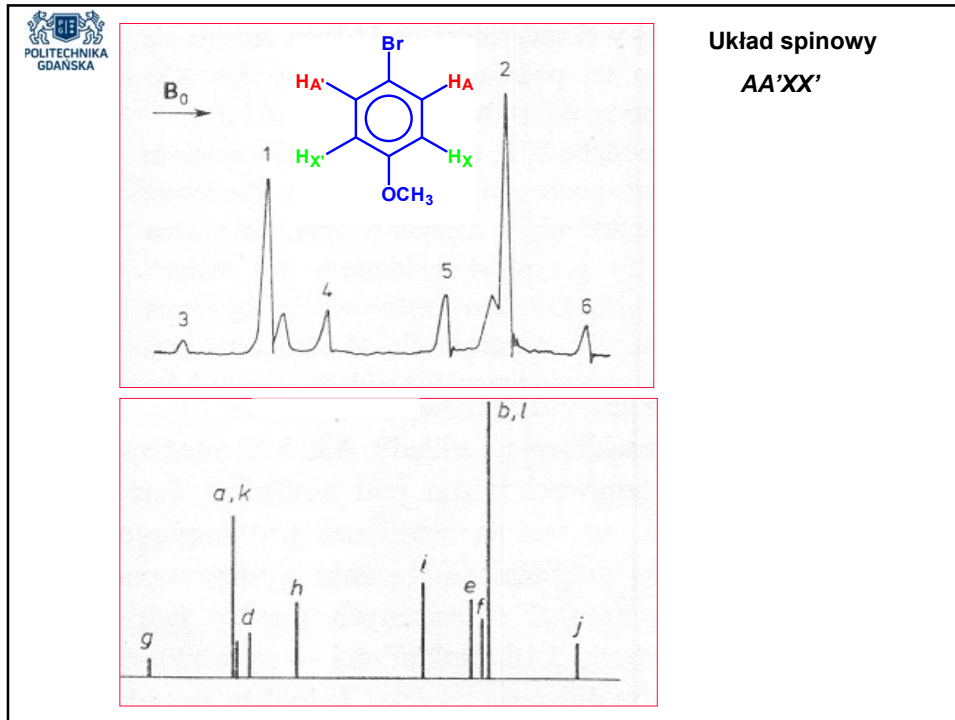
$\Delta\nu/J = 5$

$\Delta\nu/J = 0.4$

A₂



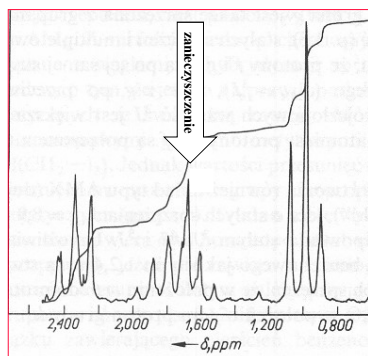




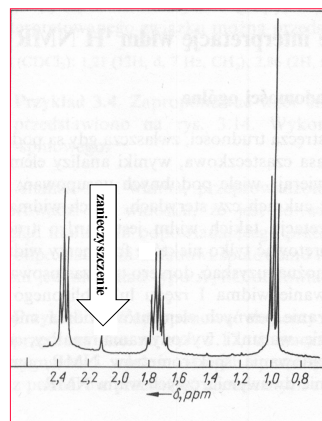


Środki ułatwiające analizę widm

Podwyższenie częstości podstawowej $\Delta\nu/J$



80 MHz

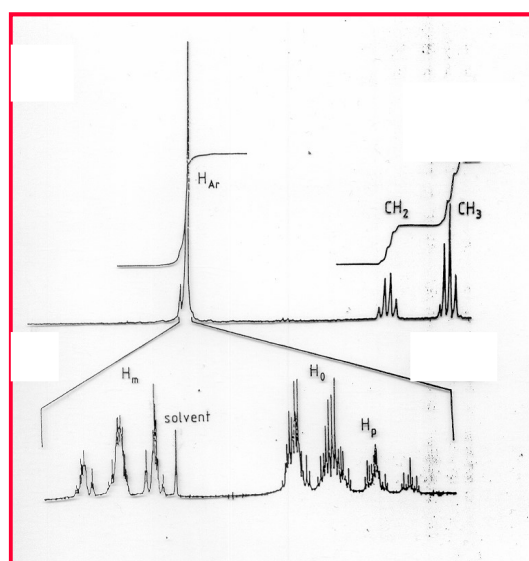


300 MHz



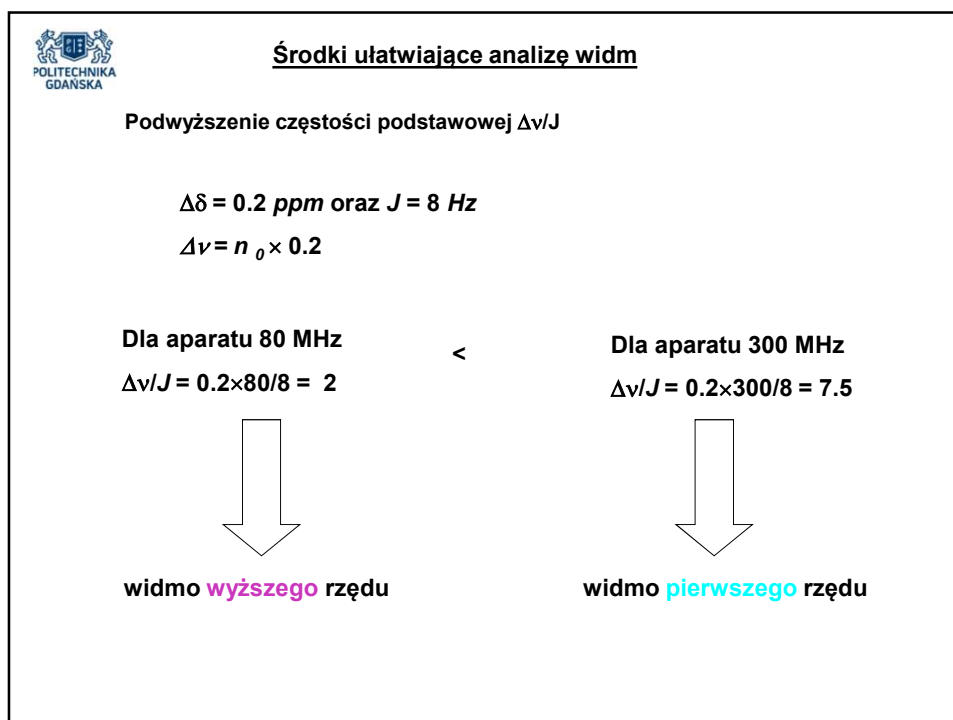
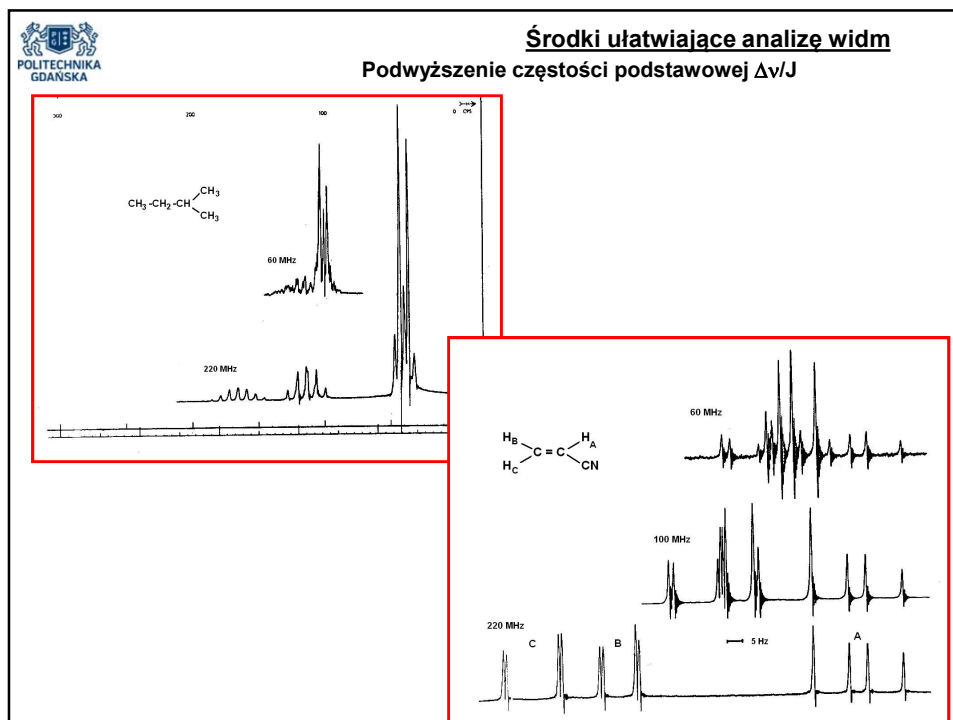
Środki ułatwiające analizę widm

Podwyższenie częstości podstawowej $\Delta\nu/J$



60 MHz

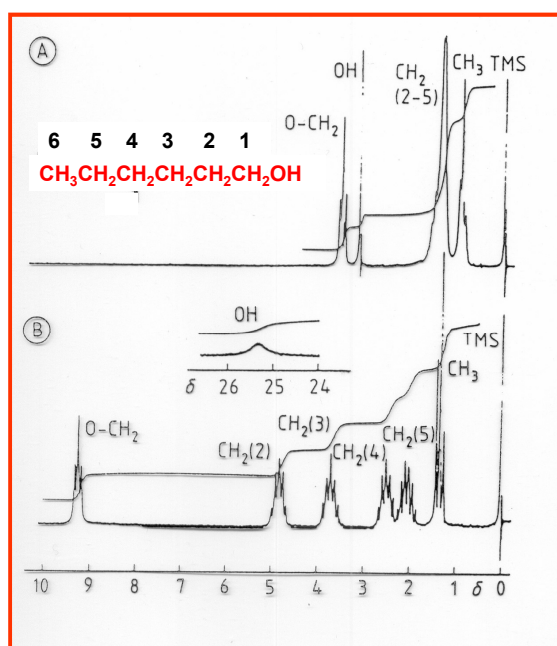
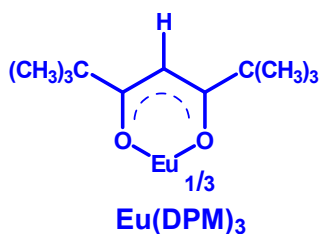
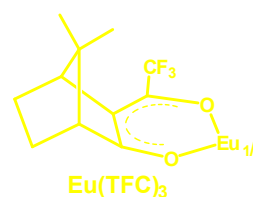
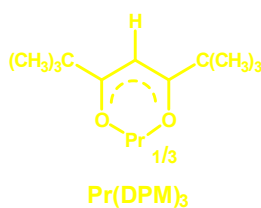
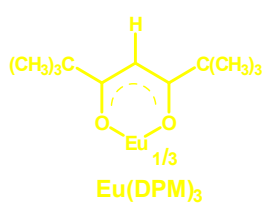
500 MHz

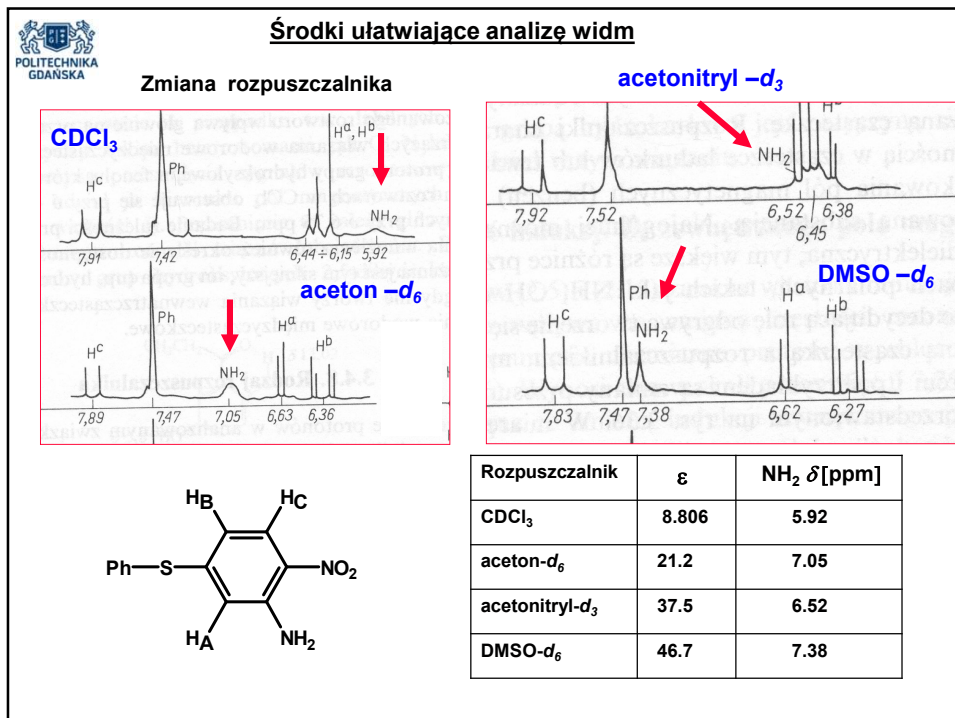
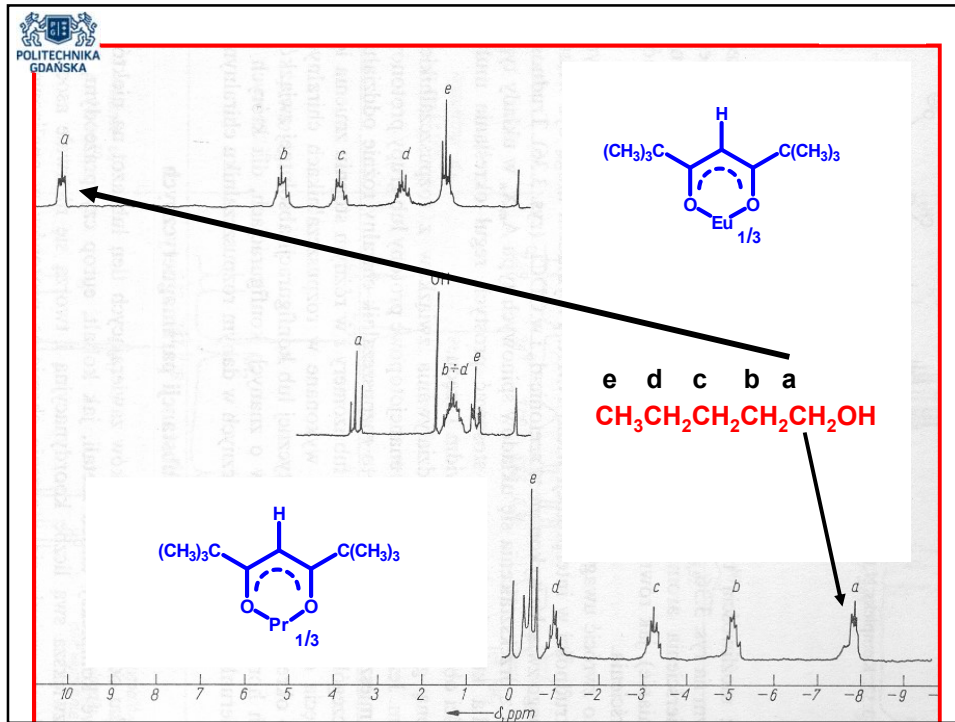


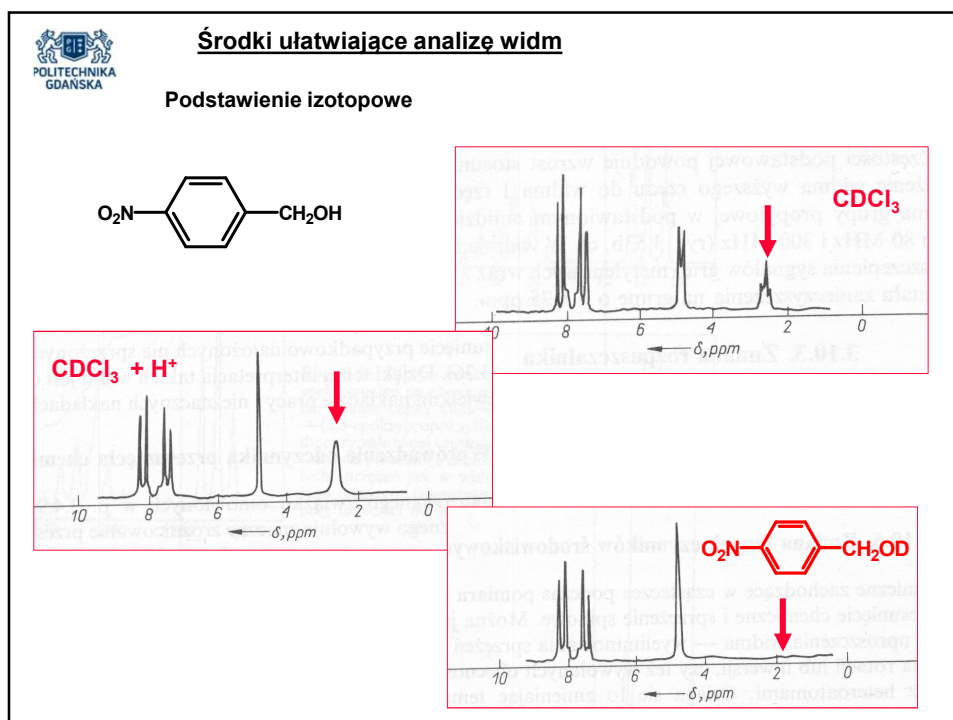
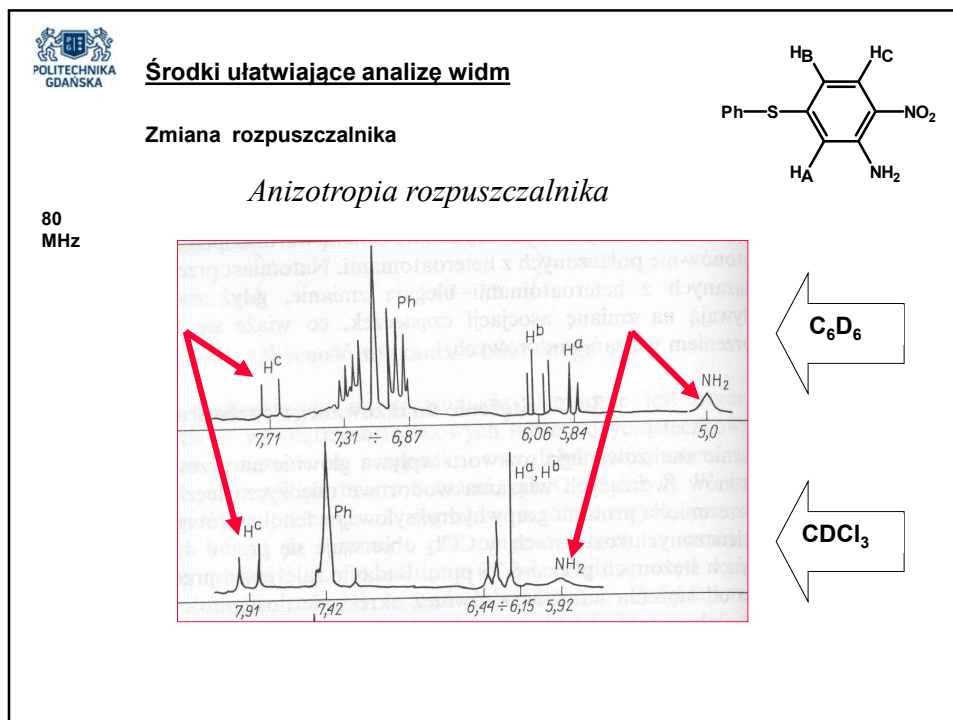
Odczynniki przesunięcia chemicznego (*ang. shift reagents*)

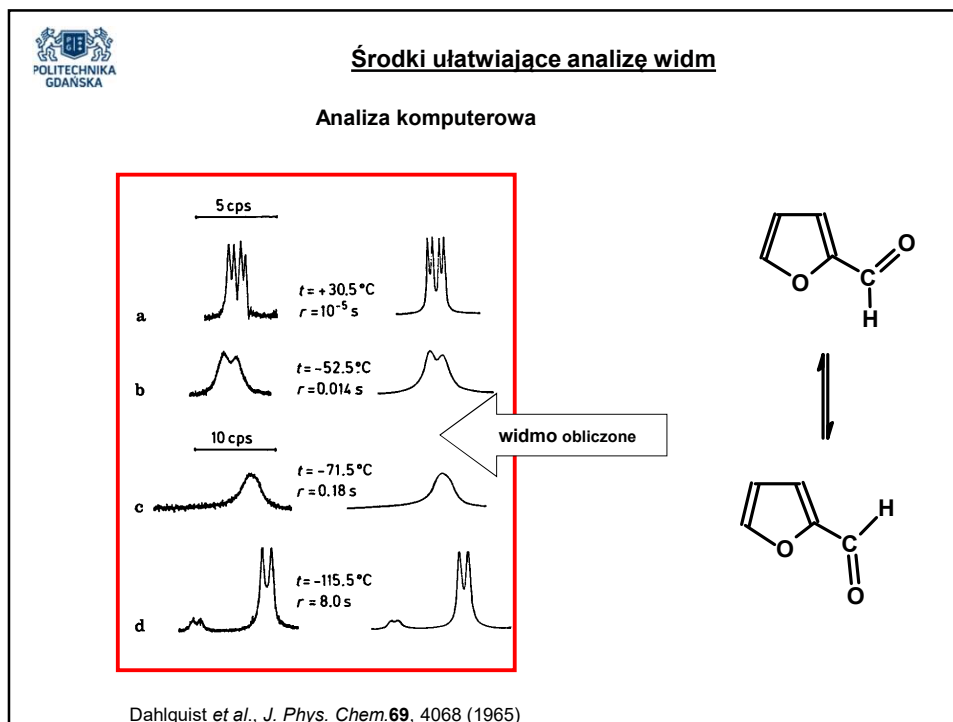
Związki europu (Eu^{+3}) oraz prazeodymu (Pr^{+3})

- struktury związków
- składu mieszanin izomerów
- czystości optycznej







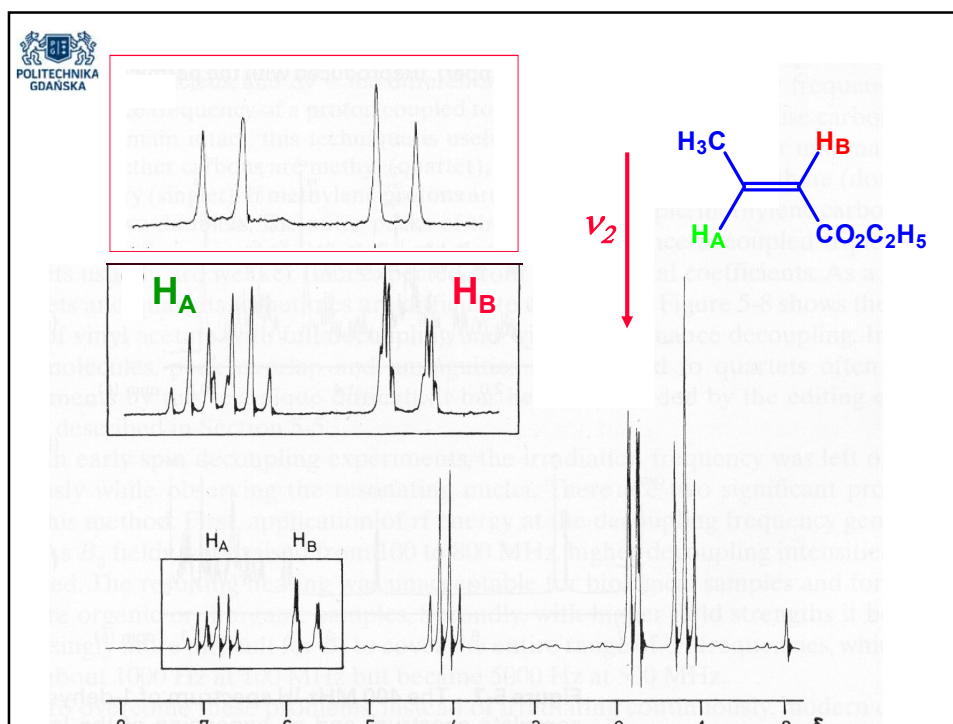
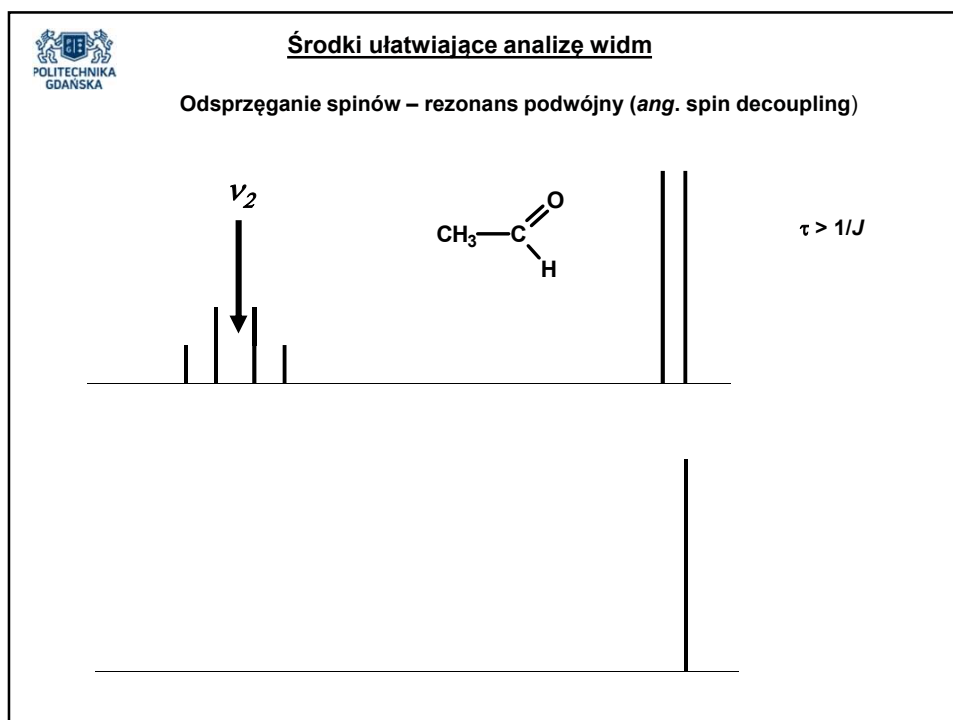


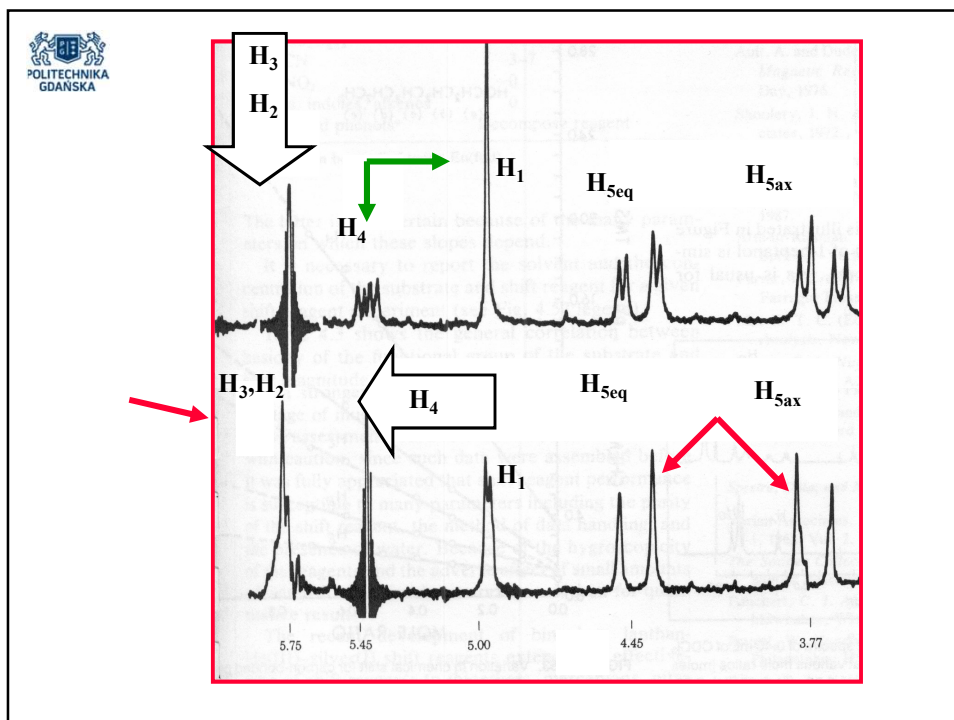
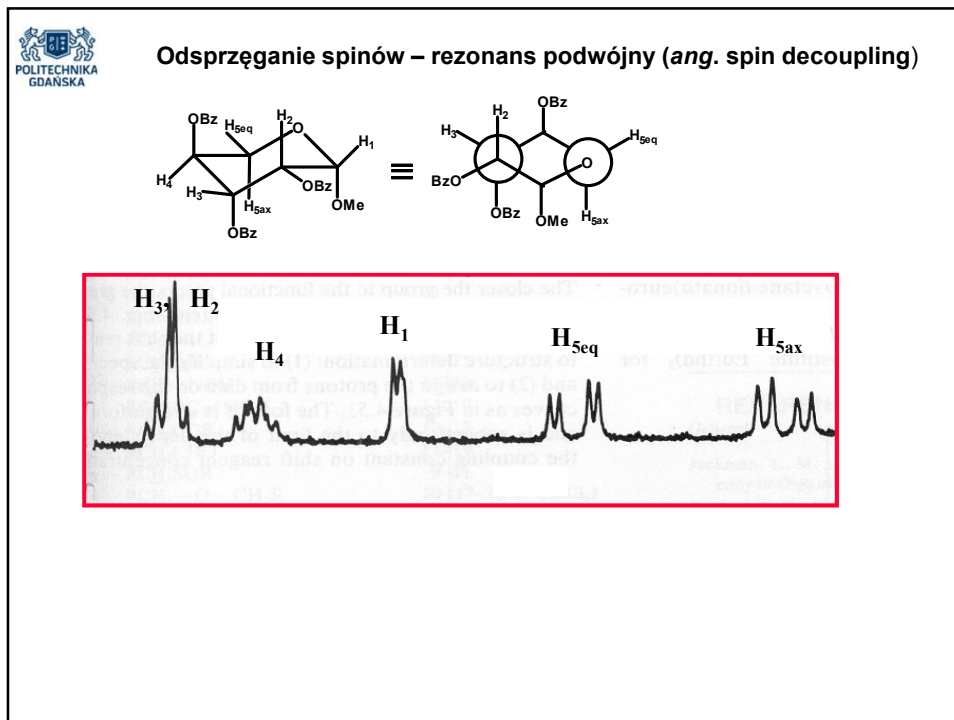
Środki ułatwiające analizę widm

REZONANS WIELOKROTNY

Technika ta umożliwia:

- uproszczenie złożonych sygnałów multipletowych
- ustalenie wzajemnych powiązań sprzęgających się jąder
- obserwację zakrytych pasm w złożonych multipletach
- dokładne ustalenie wartości przesunięć chemicznych
- ustalenie względnych znaków stałych sprzężeń







Jądrowy efekt Overhausera (NOE)

zmiana natężenia linii rezonansowych spowodowanych rezonansem podwójnym czyli zmiana intensywności sygnału rezonansowego jądra A, wywołana zakłóceniem przejść między poziomami energetycznymi jądra X, które oddziałuje na jądro A przez przestrzeń.

$$\eta_A(X) = \frac{\Delta I}{I_0}$$

gdzie:

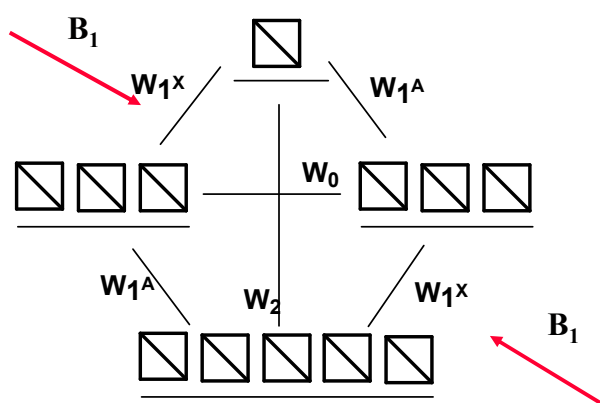
η_A - współczynnik wzmocnienia NOE;

ΔI - zmiana intensywności sygnału rezonansowego jądra A

I_0 - intensywność sygnału jądra A w układzie niezaburzonym

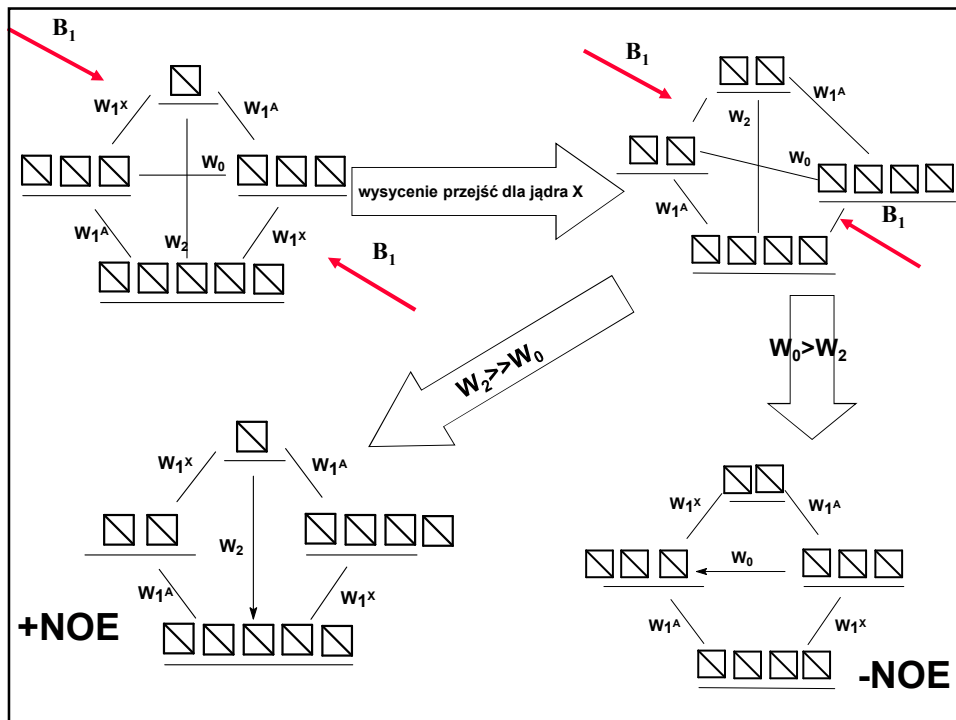
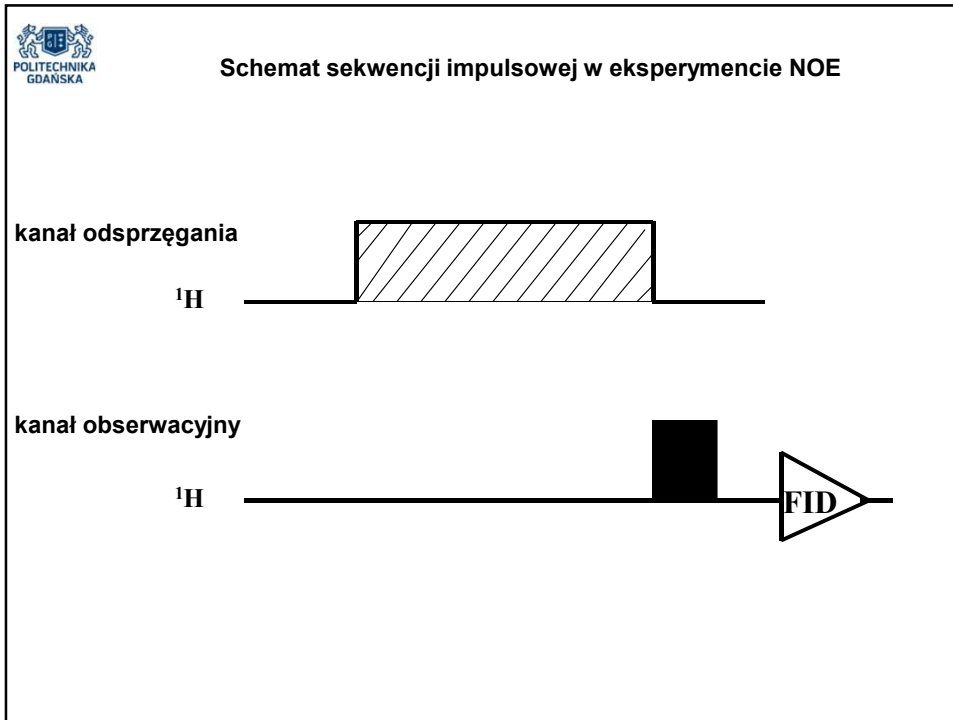


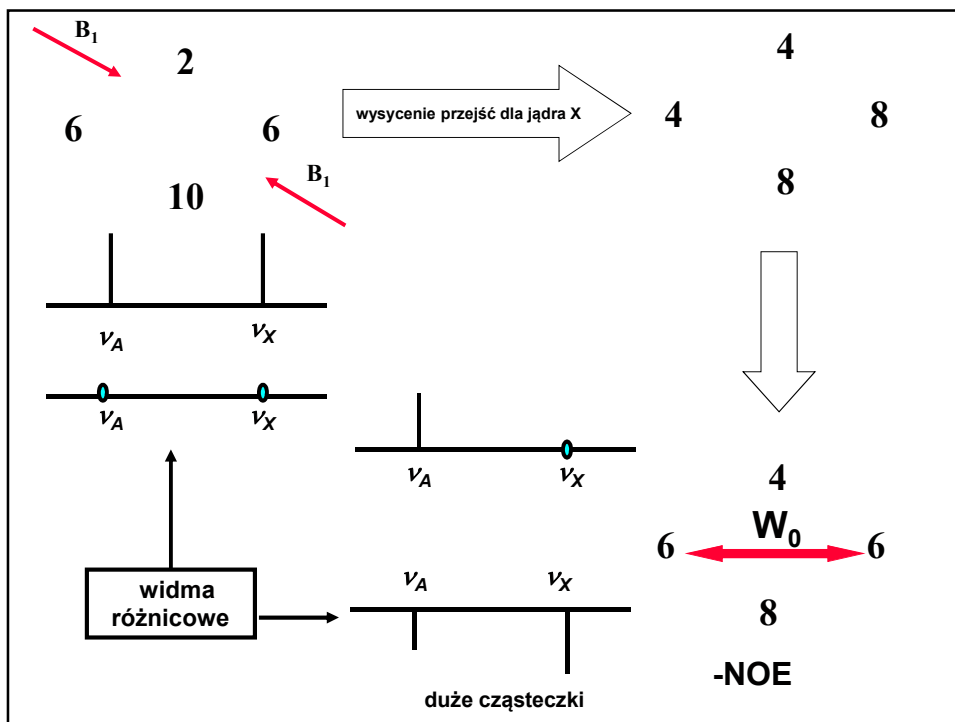
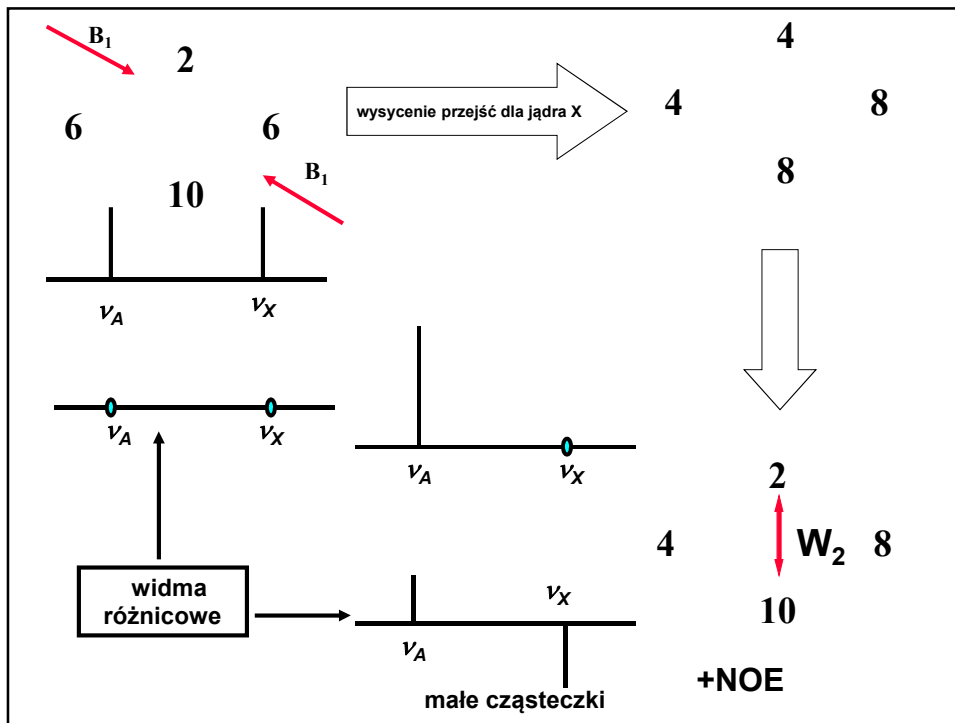
Jądrowy efekt Overhausera (NOE)




$$\Delta p = 4$$

gdzie Δp - różnica obsadzeń poziomów








 **Jądrowy efekt Overhausera (NOE)**


zależy od szybkości relaksacji podłużnej przebiegającej mechanizmem dipolowym czyli od natężenia i częstości fluktującego pola magnetycznego

- ✓ czasu korelacji t_c – czas obrotu cząsteczki o kąt równy 1 radianowi, czyli jest funkcją:
 1. masy cząsteczkowej
 2. lepkości roztworu
 3. temperatury, pH , itp.
- ✓ liczby jąder oddziałujących ze sobą
- ✓ odległości między sprzęgającymi się jądrami (proporcjonalna do r^{-6})
- ✓ wzajemnego ułożenia jąder względem siebie

NOE  odległość między jądrami sprzęgającymi się 



NOE wykorzystuje się do badań strukturalnych

 **Układ spinowy AMX**

H^A r H^M $2r$ H^X

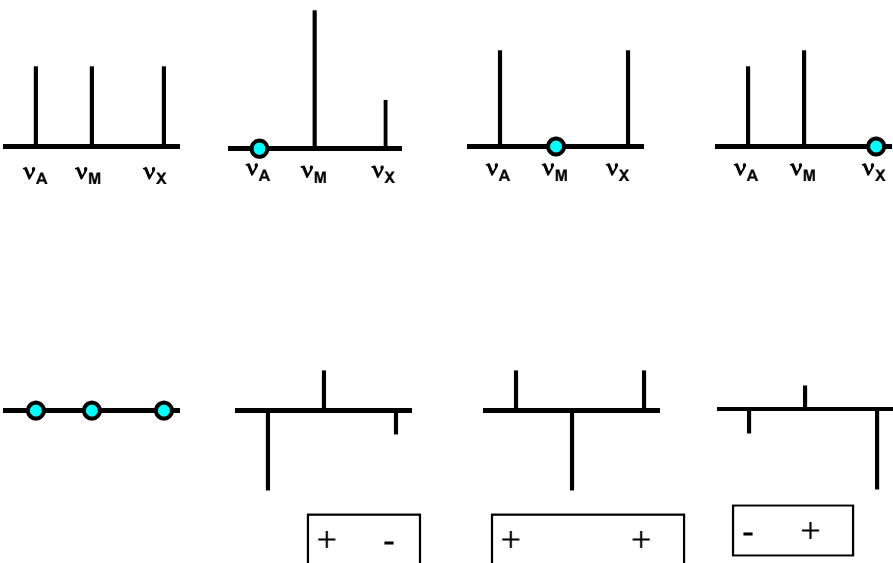


Diagram illustrating the AMX spin system. The nuclei are labeled H^A , H^M , and H^X , with distances r and $2r$ indicated. The energy level diagrams show the splitting of levels for nuclei A, M, and X. The resulting multiplet patterns are shown below, with signs (+, -) indicating the relative intensities of the peaks.