

# Spin-spin σύζευξη στα φάσματα $^1\text{H}$ NMR

Η απόσταση μεταξύ δύο τμημάτων κορυφών, που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, είναι ίδια και στα δύο τμήματα κορυφών, **ονομάζεται σταθερά σύζευξης J, δίνεται πάντα σε Hz** και είναι ανεξάρτητη από την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η σταθερά σύζευξης εκφράζει το μέτρο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μαγνητικών πυρήνων και εξαρτάται από το είδος των πυρήνων που αλληλεπιδρούν, από τον αριθμό των δεσμών που μεσολαβούν, από το είδος του υβριδισμού των τροχιακών των ατόμων, από τη γεωμετρία του μορίου και από την επίδραση διαφόρων υποκαταστατών. Αυξανόμενου του αριθμού των δεσμών η σύζευξη εξασθενίζει. Πλην ορισμένων εξαιρέσεων, που χαρακτηρίζονται σαν συζεύξεις μεγάλης απόστασης, η σύζευξη παρατηρείται μέχρι τρεις δεσμούς.

Η σταθερά σύζευξης παριστάνεται με την έκφραση  $^nJ_{AX}$ , όπου n ο αριθμός των δεσμών μεταξύ των δύο πυρήνων που συζεύγνυνται και A, X οι πυρήνες. Μπορεί να έχει θετικές τιμές ( $\gamma_A, \gamma_X > 0$ , n=περιττό) ή αρνητικές ( $\gamma_A, \gamma_X < 0$ , n = άρτιο), αλλά το πρόσημο της στις περισσότερες περιπτώσεις δεν μεταβάλλει τη μορφή του φάσματος και συνήθως δίνεται μόνον η απόλυτη τιμή της.

# Spin-spin σύζευξη στα φάσματα $^1\text{H}$ NMR

## Είδη συζεύξεων

### Παρατηρούνται

- κυρίως συζεύξεις  $^2\text{J}_{\text{HH}}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$
- συζεύξεις μεγάλης απόστασης  $^4\text{J}_{\text{HH}}$  και  $^5\text{J}_{\text{HH}}$  σε ορισμένες περιπτώσεις
- συζεύξεις  $^1\text{J}_{\text{HC}}$ , εμφανίζονται σαν **δορυφορικές** με ένταση περίπου 1% και συνήθως δεν αποτιμώνται.
- συζεύξεις με άλλους μαγνητικούς πυρήνες π.χ στα φθοροπαράγωγα παρατηρούνται και συζεύξεις  $\text{J}_{\text{HF}}$ .

# Μέγεθος της σταθεράς σύζευξης

Το μέγεθος των σταθερών  $J_{\text{HH}}$  κυμαίνεται μεταξύ **0-20 Hz**

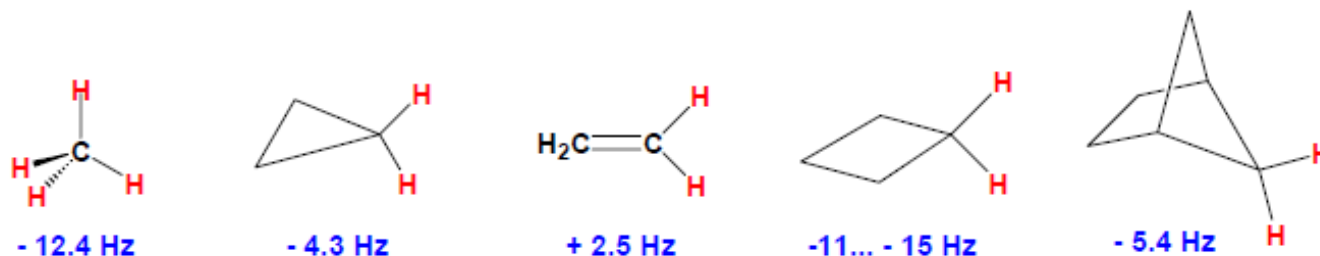
Εξαρτάται από

- τον υβριδισμό
- τους υποκαταστάτες
- την γεωμετρία του μορίου

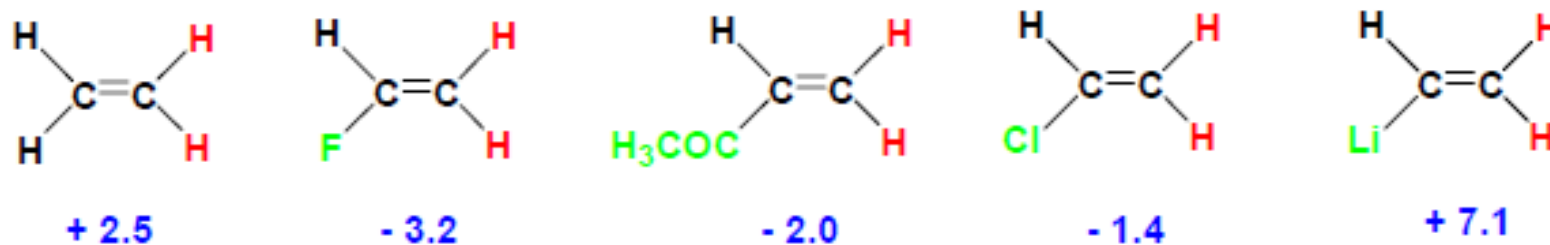
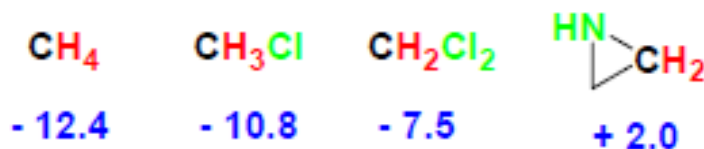
# $^2J_{\text{HH}}$ Σύζευξη. Δίδυμη σύζευξη. Geminal Coupling

Η τιμή της δίδυμης σύζευξης εξαρτάται κυρίως:

*Από τον υβριδισμό του άνθρακα (γωνία δεσμού H-C-H)*



*Από την ηλεκτραρνητικότητα του υποκαταστάτη σε α- ή β-θέση.*



Η  $^2J_{\text{HH}}$  έχει κατ' αρχήν αρνητική τιμή αλλά μπορεί να πάρει και θετικές τιμές λόγω της επίδρασης των υποκαταστατών. Υποκαταστάτες επαγωγικοί δέκτες κάνουν την J θετικότερη (μικρότερη απόλυτη τιμή), υποκαταστάτες επαγωγικοί δότες κάνουν την J αρνητικότερη (μεγαλύτερη απόλυτη τιμή). Αντίθετα λειτουργούν οι π δότες και δέκτες.

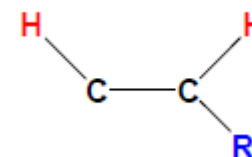
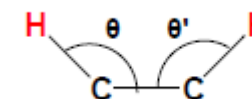
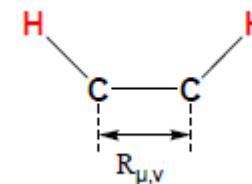
# $^3J_{\text{HH}}$ Σύζευξη. Γειτονική σύζευξη. Vicinal Coupling

Η τιμή της γειτονικής σύζευξης εξαρτάται

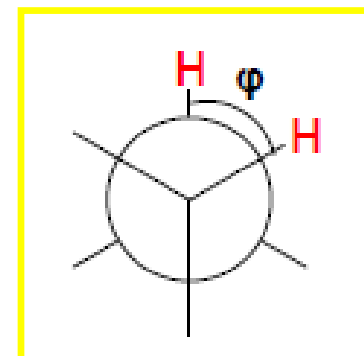
Από το μήκος του δεσμού C-C,  $R_{\mu,\nu}$

Από τις γωνίες  $\theta$  και  $\theta'$  των δεσμών H-C-C

Από την ηλεκτραρνητικότητα υποκαταστάτη R



Από τη δίεδρο γωνία  $\varphi$  των δεσμών C-H



## Καμπύλη και εξίσωση Karplus

$${}^3J = A \sin^2 \varphi + C \quad \varphi = 0 - 90^\circ$$

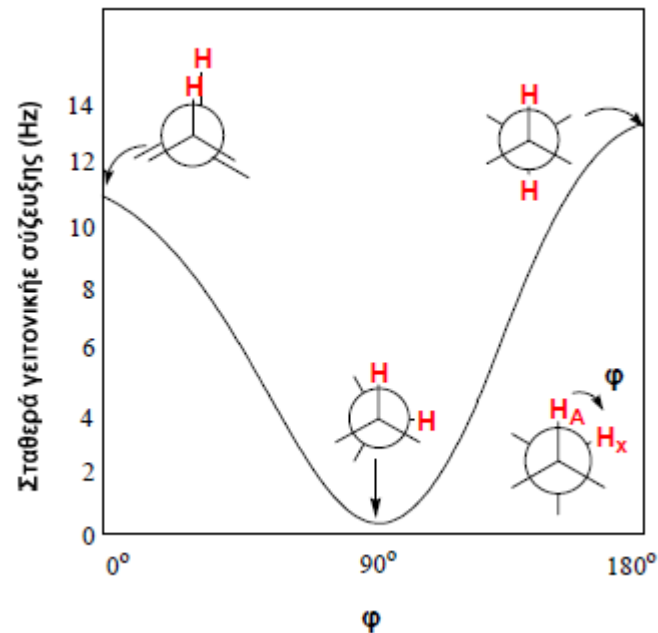
$${}^3J = A' \sin^2 \varphi + C' \quad \varphi = 90 - 180^\circ$$

$$\varphi = 0^\circ \rightarrow J_{\text{HH}} = 11 \text{ Hz}$$

$$\varphi = 60^\circ \rightarrow J_{\text{HH}} = 4 \text{ Hz}$$

$$\varphi = 90^\circ \rightarrow J_{\text{HH}} = 2 \text{ Hz}$$

$$\varphi = 180^\circ \rightarrow J_{\text{HH}} = 13 \text{ Hz}$$



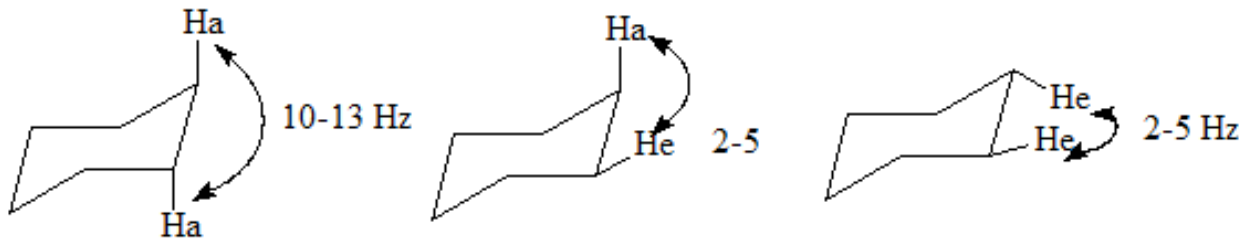
Οι σταθερές  $A$  και  $A'$  εξαρτώνται από τους άλλους παράγοντες, όπως το μήκος του δεσμού C-C τη γωνία H-C-C, η ηλεκτροαρνητικότητα των υποκαταστατών, και  $n$  τις διαφοροποιήσεις τους είναι σχετικά μικρές. Όσον αφορά την επίδραση των υποκαταστατών, ηλεκτραρνητικοί υποκαταστάτες ελαττώνουν γενικά την  ${}^3J$ . Η επίδραση αυτή στα αλκάνια είναι μικρή, ενώ στα αλκένια είναι αρκετά σημαντική

# Εφαρμογές της εξίσωσης Karplus

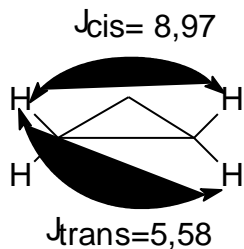
Οι εξισώσεις Karplus βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στην ανάλυση διαμόρφωσης αιθανικών και κυρίως κορεσμένων κυκλικών παραγώγων.

Για τα **πρωτόνια των αιθυλοομάδων** η  $^3J$  είναι 7-8 Hz. Η τιμή αυτή προκύπτει σαν μέσος όρος των τιμών των διαμορφομερών εφόσον βέβαια υπάρχει ελεύθερη περιστροφή.

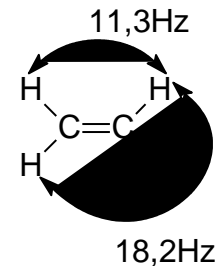
**Στα κυκλοεξανικά παράγωγα** η  $J_{aa}$  ( $\varphi_{aa} \approx 180^\circ$ ) είναι μεγαλύτερη από τις  $J_{ae}$  και  $J_{ee}$  ( $\varphi_{ae}, \varphi_{ee} \approx 60^\circ$ )



**Στα κυκλοπροπανικά παράγωγα** η  $J_{cis}$  ( $\varphi = 0^\circ$ ) είναι μεγαλύτερη της  $J_{trans}$  ( $\varphi = 180^\circ$ ).



**Στα αλκένια** η  $J_{trans}$  ( $\varphi = 180^\circ$ ) είναι μεγαλύτερη της  $J_{cis}$  ( $\varphi = 0^\circ$ ).



# Σύζευξη μεγάλης απόστασης

Ως σύζευξη μεγάλης απόστασης θεωρείται η σύζευξη μεταξύ πυρήνων οι οποίοι βρίσκονται σε απόσταση τεσσάρων ή περισσότερων δεσμών. Επειδή η αλληλεπίδραση των spin εξασθενεί με την αύξηση του αριθμού των δεσμών, η σταθερά σύζευξης μεγάλης απόστασης είναι συνήθως πολύ μικρή σε σχέση με τη δίδυμη και γειτονική σύζευξη (συνήθως 0.1 - 3 Hz).

$${}^nJ \ (n \geq 4)$$

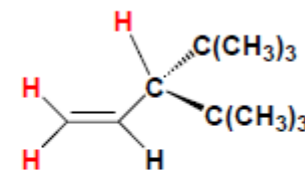
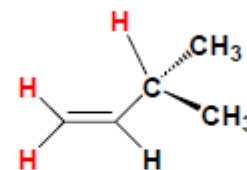
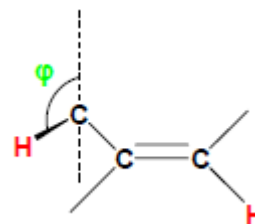
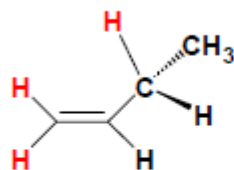
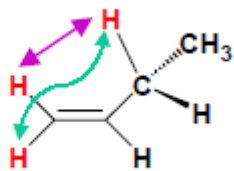
Για να παρατηρηθούν συζεύξεις αυτού του τύπου θα πρέπει να υπάρχει μια ευνοϊκή διάταξη των ηλεκτρονίων ώστε να μπορούν να μεταφέρουν τις πληροφορίες των spin. Παρατηρούνται συνήθως σε ακόρεστα συστήματα και σε συστήματα με δομή ζικ-ζακ.



## Αλλυλική σύζευξη

Το μέγεθος της εξαρτάται από την γωνία  $\varphi$

*cisoid*  
*transoid*



$${}^4J_C \quad -1.33$$

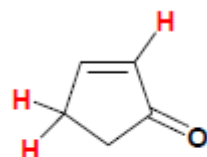
$${}^4J_t \quad -1.75$$

$$-1.17$$

$$-1.43$$

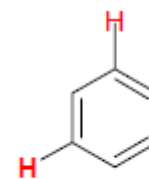
$$-0.10$$

$$-0.63$$



$$\varphi = 0^\circ \text{ ή } 180^\circ$$

$${}^4J = 4.1 \text{ Hz}$$



$$\varphi = 90^\circ$$

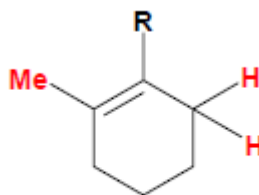
$${}^4J = 0.5 - 1.1 \text{ Hz}$$

## Ομοαλλυλική σύζευξη

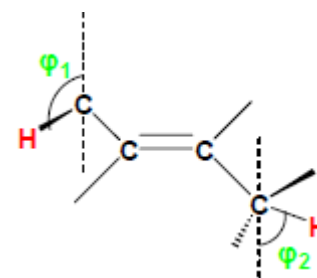
Το μέγεθος της εξαρτάται από τις γωνίες  $\varphi_1$  και  $\varphi_2$



$${}^5J = 5.5 - 11 \text{ Hz}$$

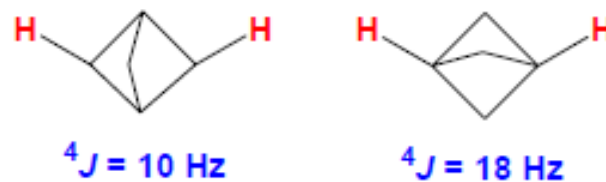
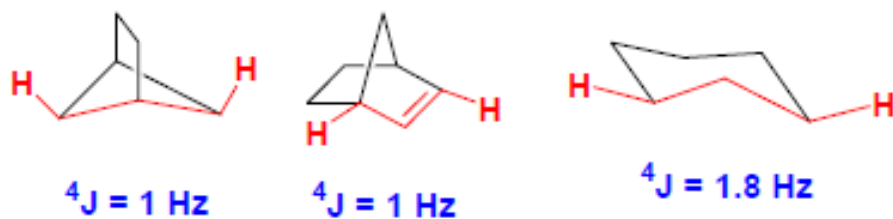


$${}^5J = 1.8 \text{ Hz}$$

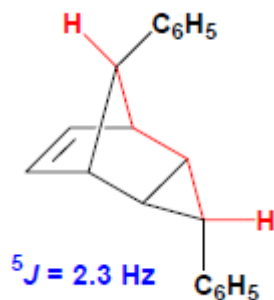


## Σύζευξη ζικ-ζακ

Σύζευξη τεσσάρων δεσμών, ή σύζευξη **M** ή σύζευξη **W** ( $^4J$ ).

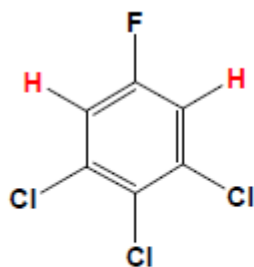


Σύζευξη πέντε δεσμών ( $^5J$ )

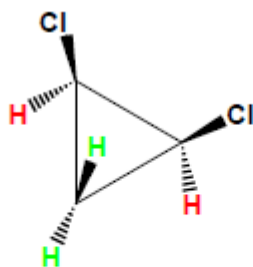


# Χημική ισοδυναμία πυρήνων

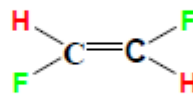
Ως **χημικά ισοδύναμοι** ορίζονται δύο πυρήνες, οι οποίοι λόγω κάποιας διεργασίας συμμετρίας έχουν το ίδιο χημικό περιβάλλον και επομένως και την ίδια χημική μετατόπιση. Σε ορισμένες περιπτώσεις κάποιοι πυρήνες, χωρίς να είναι χημικά ισοδύναμοι, έχουν την ίδια χημική μετατόπιση από σύμπτωση. Γενικότερα όλοι οι πυρήνες, που έχουν την ίδια χημική μετατόπιση χαρακτηρίζονται ως **ισόχρονοι**. Από την άποψη της ανάλυσης των φασμάτων NMR αντιμετωπίζονται όλοι οι ισόχρονοι πυρήνες ως χημικά ισοδύναμοι.



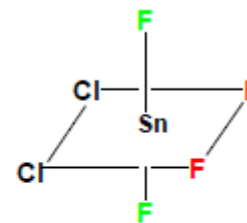
$\sigma_v$



$\sigma_v$

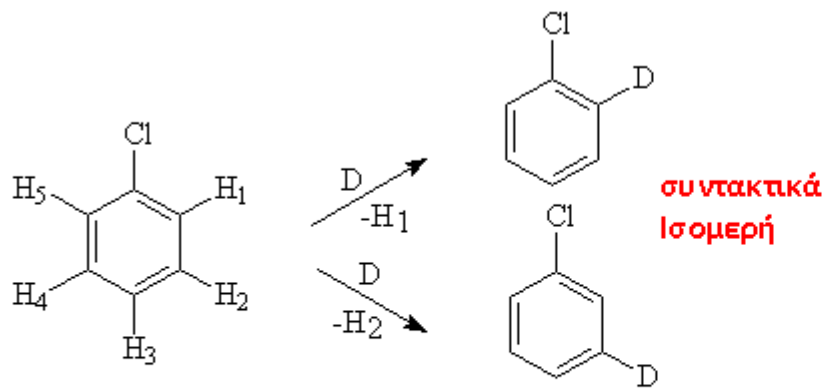


$i$

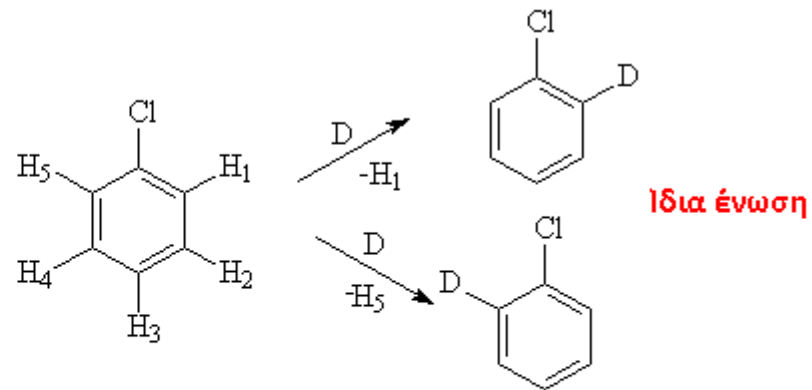


$\sigma_v, \sigma_h$

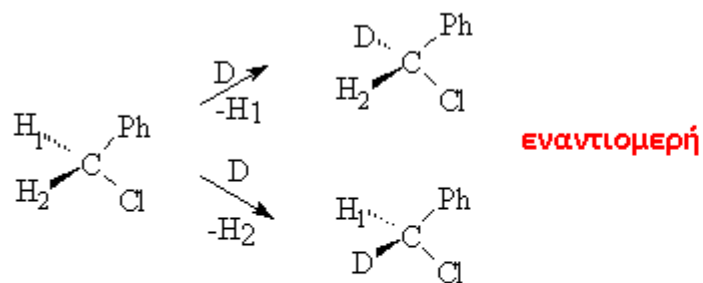
Η χημική ισοδυναμία δύο πρωτονίων μπορεί να προβλεφθεί εύκολα, εάν θεωρήσουμε ότι ο ένας από τους εξεταζόμενους πυρήνες αντικαθίστανται από μια άλλη ομάδα π.χ. D και συγκρίνουμε τα προκύπτοντα ισομερή.



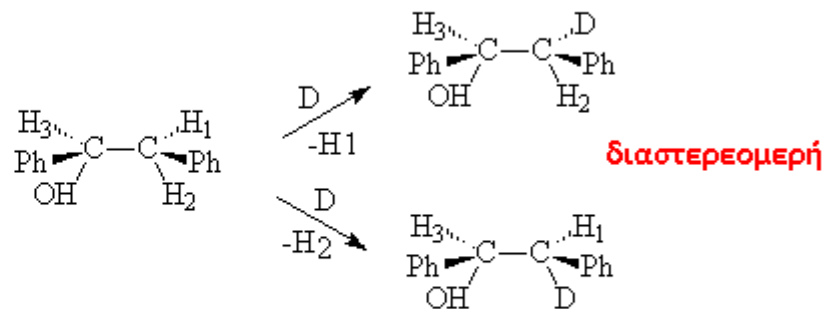
H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, **ετεροτοπικοί πυρήνες**, μη χημικά ισοδύναμοι



H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, **ομοτοπικοί πυρήνες**, χημικά ισοδύναμοι



H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, **εναντιοτοπικοί πυρήνες**, χημικά ισοδύναμοι  
σε συμμετρικό περιβάλλον, παρουσία ενζύμων και σε  
ασύμμετρους διαλύτες καθίστανται μη χημικά ισοδύναμοι

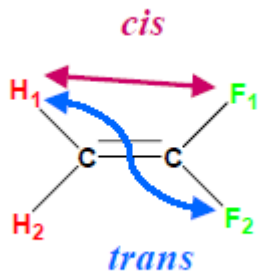
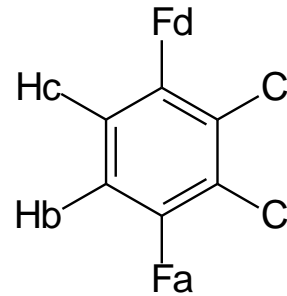
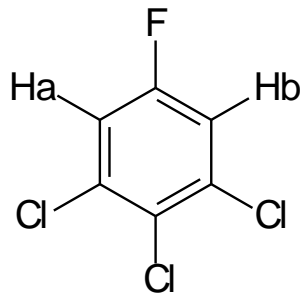


H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, **διαστεροτοπικοί πυρήνες**, μη χημικά ισοδύναμοι

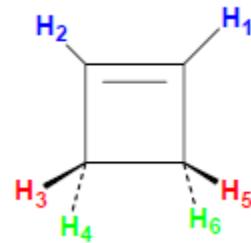
# Μαγνητική ισοδυναμία πυρήνων

**Μαγνητικά ισοδύναμοι** είναι δύο πυρήνες α και β, όταν είναι χημικά ισοδύναμοι, δηλαδή  $\nu_\alpha = \nu_\beta$ , και για την σύζευξη τους με κάθε άλλο, μη χημικά ισοδύναμο πυρήνα γ ισχύει  $J_{\alpha\gamma} = J_{\beta\gamma}$ .

Έτσι στο 1-φθορο-3,4,5-τριχλωροβενζόλιο τα πρωτόνια  $H_a$ ,  $H_b$  είναι χημικά ισοδύναμα και μαγνητικά ισοδύναμα γιατί  $J_{H_aF} = J_{H_bF}$ . Αντίθετα στο 1,4-διφθορο-2,3-διχλωροβενζόλιο τα πρωτόνια  $H_b$ ,  $H_c$  είναι χημικά ισοδύναμα αλλά μαγνητικά μη ισοδύναμα γιατί  $J_{H_bF_a} \neq J_{H_cF_a}$



Τα πρωτόνια  $H_1$  και  $H_2$  (και τα  $F_1, F_2$ ) είναι μαγνητικά μη ισοδύναμα



Τα  $H_3, H_4, H_5$  και  $H_6$  είναι όλα χημικά ισοδύναμα λόγω συμμετρίας. Τα ζεύγη  $H_3, H_4$  και  $H_5, H_6$  είναι μαγνητικά μη ισοδύναμα

## Ανάλυση φασμάτων

Για να γίνει ανάλυση ενός φάσματος NMR θα πρέπει: α) να ορισθούν πόσα είδη ισοδυνάμων πυρήνων υπάρχουν και οι χημικές τους μετατοπίσεις, β) να βρεθούν οι σταθερές σύζευξης μεταξύ των συζευγμένων πυρήνων και οι προκύπτουσες πολλαπλότητες των κορυφών.

Τα φάσματα των διαφόρων ομάδων συζευγμένων πυρήνων χαρακτηρίζονται σαν φάσματα **πρώτης ή δεύτερης τάξης**. Για να είναι ένα φάσμα πρώτης τάξης πρέπει να πληρούνται οι εξής δύο προϋποθέσεις

α) Η διαφορά της χημικής μετατόπισης μεταξύ των πυρήνων πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά σύζευξης  $\Delta\nu/J \gg 1$ .

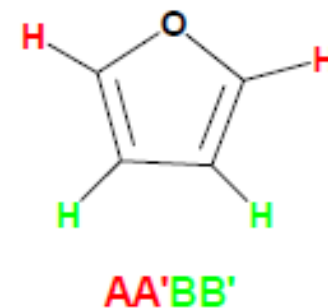
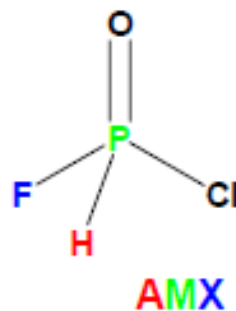
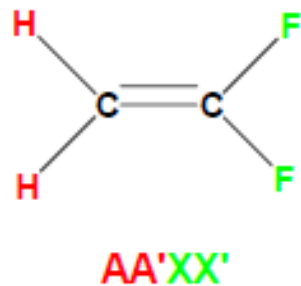
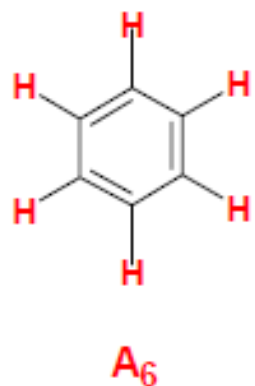
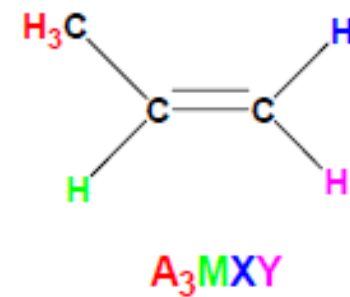
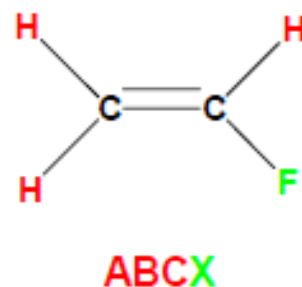
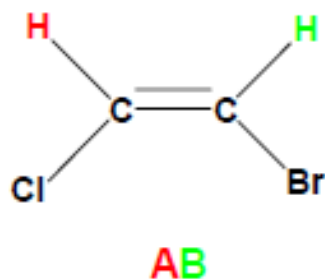
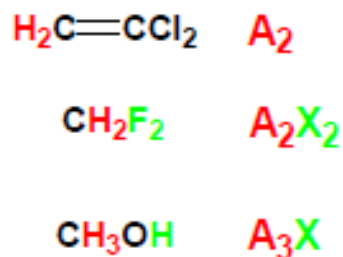
β) Όλοι οι χημικά ισοδύναμοι πυρήνες πρέπει να είναι και μαγνητικά ισοδύναμοι.

Εάν δεν ισχύει μια από αυτές τις δύο προϋποθέσεις, τότε τα φάσματα χαρακτηρίζονται δεύτερης τάξης

# Τύποι φασμάτων

Η εικόνα ενός φάσματος περιγράφεται με το λεγόμενο τύπο του φάσματος. Για τη περιγραφή ακολουθούνται ορισμένοι κανόνες:

1. Η περιγραφή αναφέρεται σε πυρήνες με  $I = 1/2$ .
2. Κάθε πυρήνας καθορίζεται με ένα κεφαλαίο γράμμα του αγγλικού αλφαβήτου, π.χ. **A, B, C, ..., X, Y, Z**.
3. Όταν η σύζευξη μεταξύ ζευγών πυρήνων είναι ασθενής (η διαφορά χημικής μετατόπισης είναι πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά σύζευξης), οι πυρήνες καθορίζονται με μακρινά γράμματα του αλφαβήτου, π.χ. **AX, AMX**.
4. Όταν η σύζευξη μεταξύ ζευγών πυρήνων είναι ισχυρή (η διαφορά χημικής μετατόπισης είναι συγκρίσιμη με τη σταθερά σύζευξης), οι πυρήνες καθορίζονται με κοντινά γράμματα του αλφαβήτου, π.χ. **AB, ABC**.
5. Όταν οι πυρήνες είναι ισότιμοι, αυτοί παριστάνονται σαν ομάδες με τα γράμματα του αλφαβήτου και δείκτη που υποδηλώνει το πλήθος τους, π.χ. **A<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>**.
6. Όταν δύο πυρήνες είναι χημικά ισοδύναμοι αλλά όχι μαγνητικά παριστάνονται με το ίδιο γράμμα από τα οποία το ένα τονισμένο, π.χ. **AA'XX', AA'BB'**.



Οι τύποι φασμάτων, οι οποίοι περιέχουν πυρήνες που παριστάνονται με κοντινά γράμματα του αλφάβητου, υποδηλώνουν φάσματα δεύτερης τάξης, π.χ.  $AB$ ,  $ABC$ ,  $ABCX$ ,  $AA'$ ,  $BB'$ .

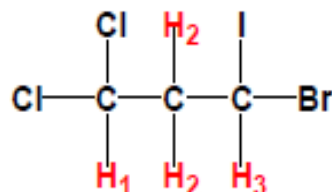
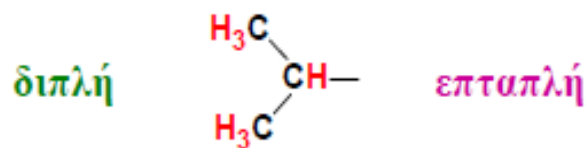
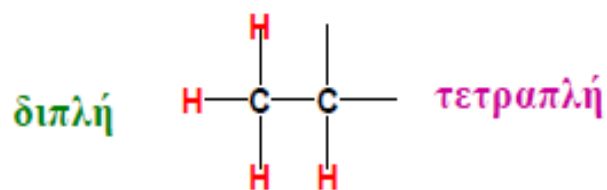
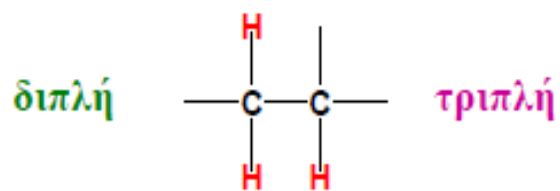
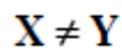
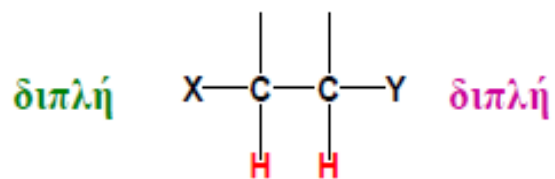


## Ανάλυση φασμάτων πρώτης τάξης

Η πολλαπλότητα των κορυφών δίνεται από την σχέση  $(2N_1I_1+1)(2N_2I_2+1)$  όπου  $N$  και  $I$  ο αριθμός και ο κβαντικός βαθμός του spin των γειτονικών πυρήνων 1 και 2. για  $I = 1/2$  η σχέση γίνεται  $(N_1+1)(N_2+1)$ .

Η σχετική ένταση συνιστωσών κορυφών σε μια πολλαπλή κορυφή για πυρήνες με  $I = 1/2$  δίνεται από το τρίγωνο του Pascal.

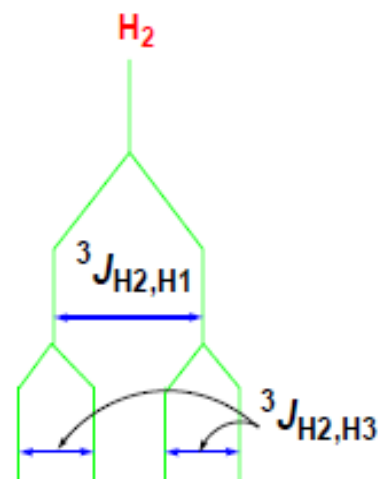
<b>N</b>	<b>Ένταση κορυφών</b>	<b>Πολλαπλότητα</b>	<b>Πολλαπλή κορυφή</b>
<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>απλή</b>
<b>1</b>	<b>1 : 1</b>	<b>2</b>	<b>διπλή</b>
<b>2</b>	<b>1 : 2 : 1</b>	<b>3</b>	<b>τριπλή</b>
<b>3</b>	<b>1 : 3 : 3 : 1</b>	<b>4</b>	<b>τετραπλή</b>
<b>4</b>	<b>1 : 4 : 6 : 4 : 1</b>	<b>5</b>	<b>πενταπλή</b>
<b>5</b>	<b>1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1</b>	<b>6</b>	<b>εξαπλή</b>
<b>6</b>	<b>1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1</b>	<b>7</b>	<b>επταπλή</b>



$H_1$   $2 + 1 = 3$  (τριπλή κορυφή)

$H_3$   $2 + 1 = 3$  (τριπλή κορυφή)

$H_2$   $(1 + 1)(1 + 1)$  (διπλή της διπλής)



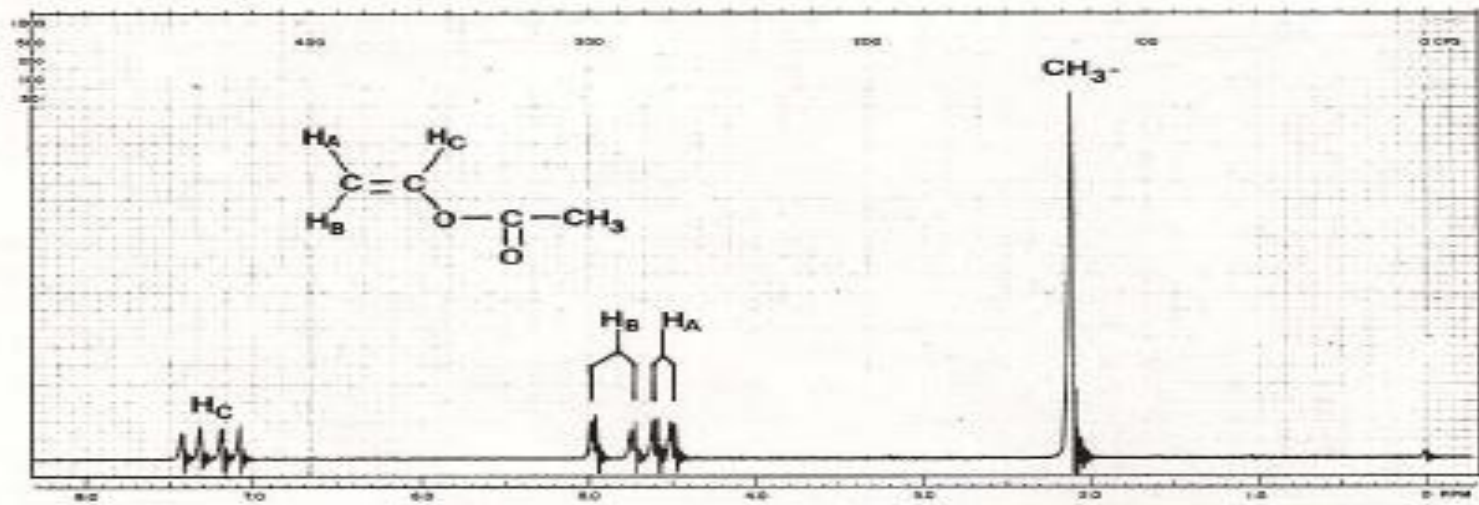


FIGURE 4-12 The NMR Spectrum of Vinyl Acetate

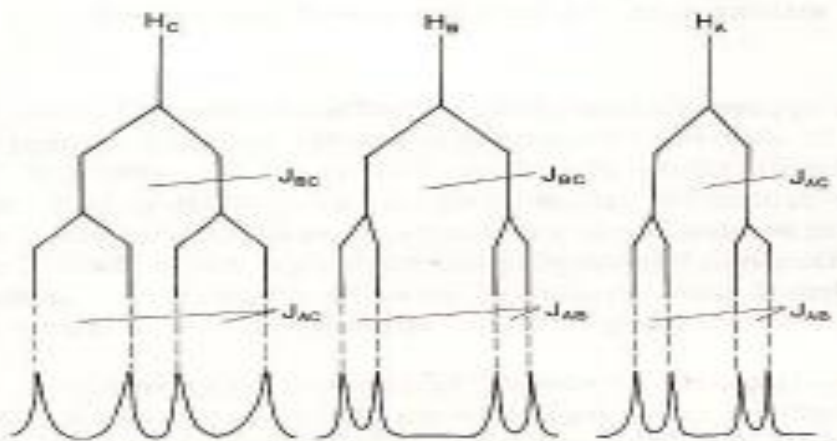
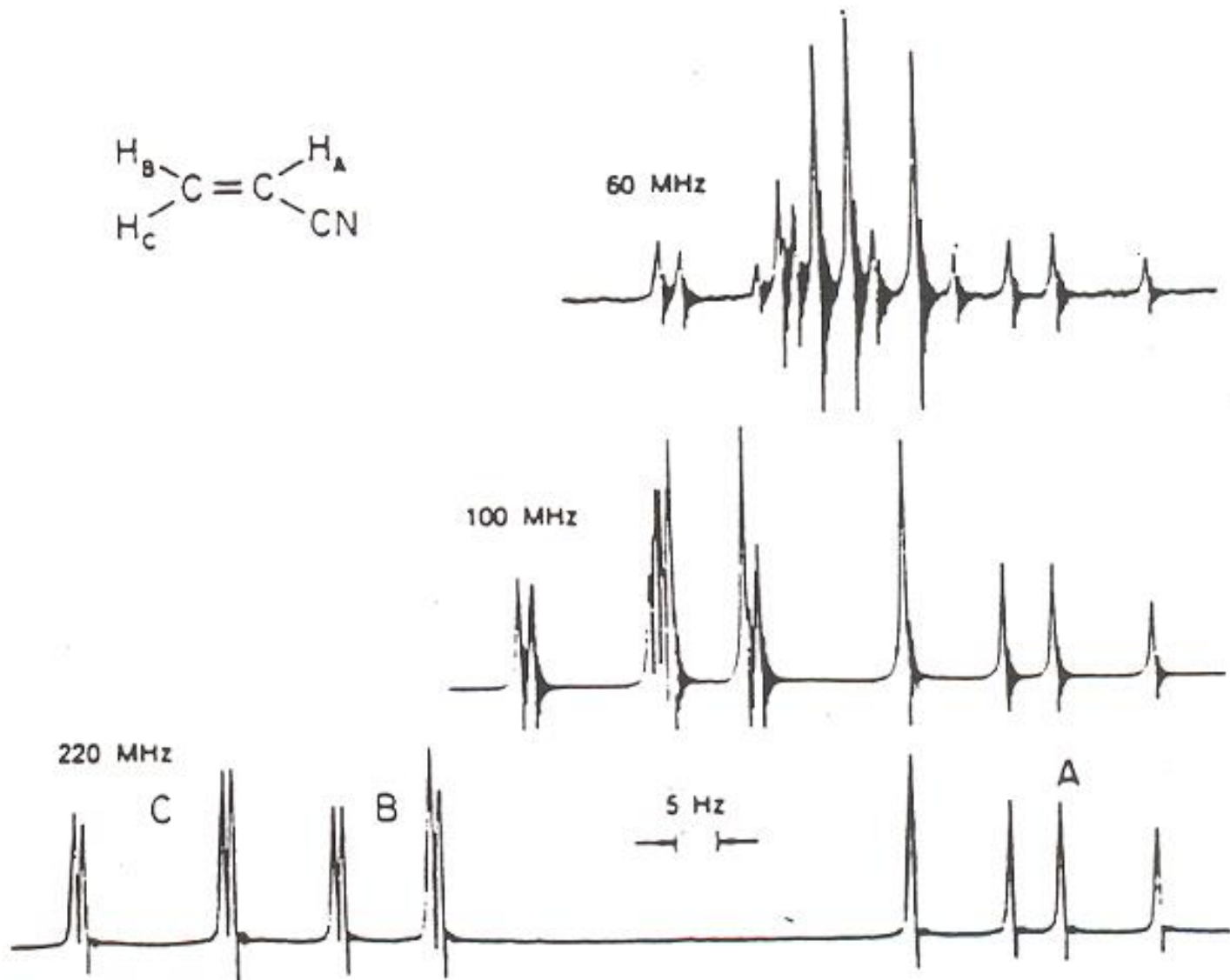


FIGURE 4-13 A Graphical Analysis of the Splittings in Vinyl Acetate

## Ανάλυση φασμάτων δεύτερης τάξης

Στα φάσματα δεύτερης τάξης ο αριθμός των κορυφών μπορεί να είναι μικρότερος ή μεγαλύτερος από τον προβλεπόμενο με τον κανόνα  $N+1$ , η δε απόσταση μεταξύ των πολλαπλών δεν ισούται πάντοτε με τη σταθερά σύζευξης. Δεν υπάρχουν γενικοί κανόνες με βάση τους οποίους μπορεί να γίνει η πρόβλεψη και η ανάλυση τους. Κάθε τύπος φάσματος αντιμετωπίζεται θεωρητικά και με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς προκύπτουν κάποιες σχέσεις. Συνήθως η ανάλυση του φάσματος γίνεται με την τεχνική της εξομοίωσης (simulation). Για ένα συγκεκριμένο τύπο φάσματος δίνονται στον υπολογιστή σειρές παραμέτρων και συγκρίνεται το θεωρητικά προκύπτον φάσμα με το πραγματικό μέχρις ότου ταυτιστούν.

Η σύγχρονη τάση δεν είναι η καλύτερη θεωρητική επεξεργασία των φασμάτων δεύτερης τάξης, αλλά η απλοποίηση τους και η μετατροπή τους σε φάσματα πρώτης τάξης. Επειδή η  $J$  είναι ανεξάρτητη της έντασης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ενώ η  $\Delta\nu$  είναι ανάλογη προς αυτήν, ο λόγος  $\Delta\nu/J$  αυξάνεται αυξανόμενης της έντασης του μαγνητικού πεδίου. Με τη χρήση οργάνων υψηλού πεδίου πολλά φάσματα από δεύτερης τάξης γίνονται πρώτης και αυτό αποτελεί ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των οργάνων υψηλού πεδίου. Εκτός από τη χρήση οργάνων υψηλού πεδίου χρησιμοποιούνται και διάφοροι άλλοι τρόποι για την απλοποίηση των φασμάτων, όπως αντικατάσταση κάποιων πρωτονίων από δευτέριο, χρήση αντιδραστηρίων μετατοπίσης, τεχνική διπλού συντονισμού



$^1\text{H}$  NMR φάσματα του ακρυλονιτριλίου σε διάφορες τιμές πεδίου

## Σύστημα AB

Από τις πειραματικές τιμές των συχνοτήτων  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  μπορούν να υπολογιστούν όλες οι φασματικές παραμέτροι (σταθερά σύζευξης, χημικές μετατοπίσεις και εντάσεις κορυφών) με βάση τις παρακάτω σχέσεις:

Σε όλες τις περιπτώσεις η  $J$  είναι η απόσταση των δύο κορυφών A και B

$$J_{AB} = A_2 - A_1 = B_2 - B_1$$

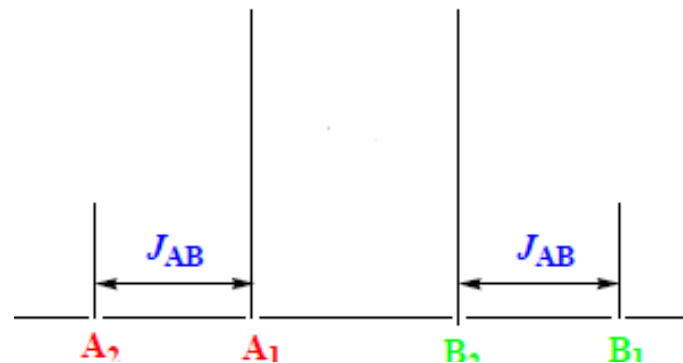
Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών δίνονται από τη σχέση

$$\frac{I_{A1}}{I_{A2}} = \frac{I_{B2}}{I_{B1}} = \frac{A_2 - B_1}{A_1 - B_2}$$

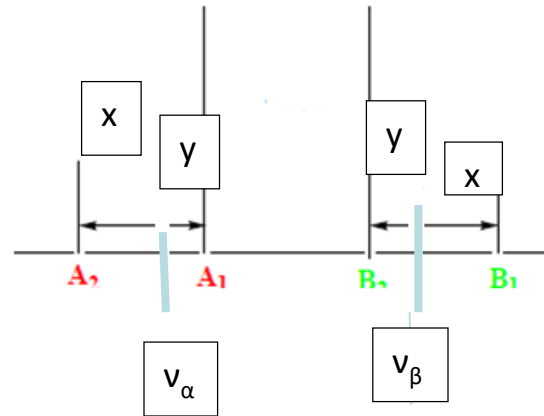
Η διαφορά των χημικών μετατοπίσεων δίνεται από την σχέση

$$\nu_A - \nu_B = \sqrt{(A_1 - B_2)(A_2 - B_1)}$$

Οι τιμές των  $\nu_A$  και  $\nu_B$  μπορούν να υπολογισθούν προσθέτοντας και αφαιρώντας το  $\Delta\nu/2$  από το κέντρο των κορυφών

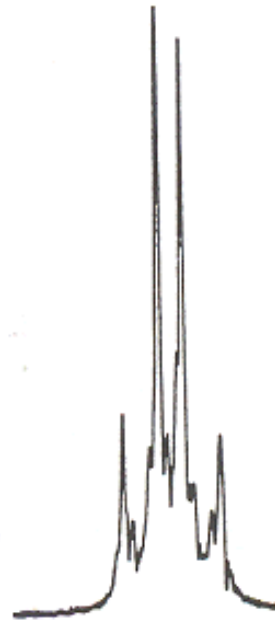
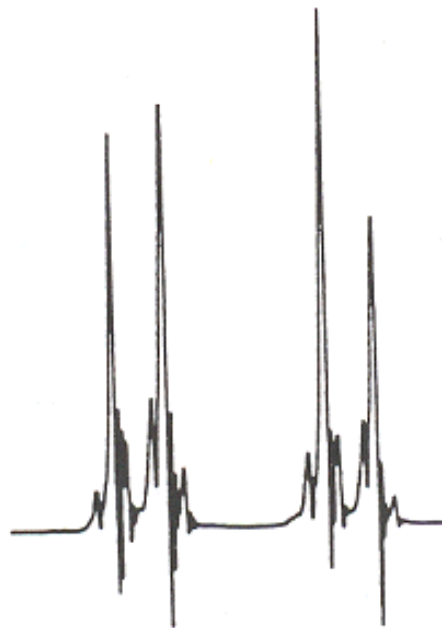
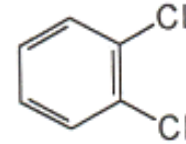
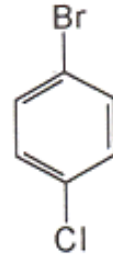
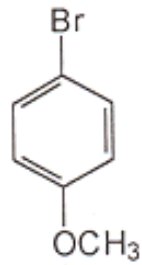


## Κέντρο των κορυφών $v_\alpha$ και $v_\beta$



$$x/y = l_{A1}/l_{A2} = l_{B2}/l_{B1}$$

## Συστήματα AA'BB', AA'XX'



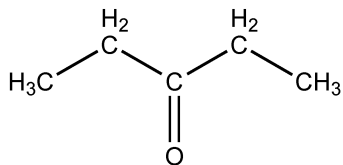


3-pentanone  
c6d6  
c115a

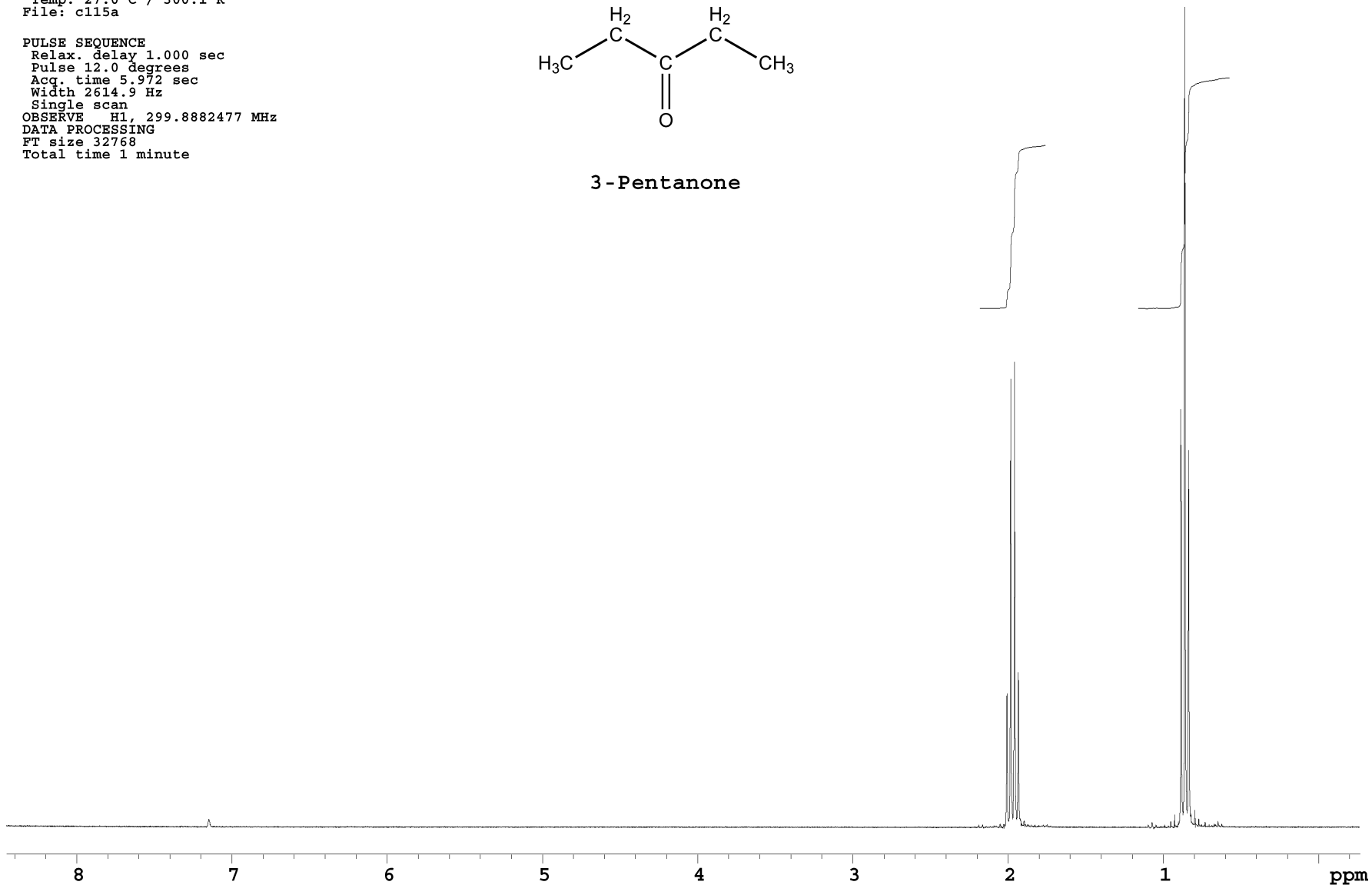
Solvent: Benzene  
Temp. 27.0 C / 300.1 K  
File: c115a

PULSE SEQUENCE

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 12.0 degrees  
Acq. time 5.972 sec  
Width 2614.9 Hz  
Single scan  
OBSERVE H1, 299.8882477 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 32768  
Total time 1 minute



3-Pentanone

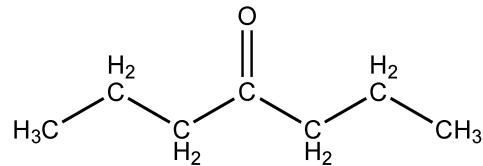


4-heptanone  
c6d6  
f13a

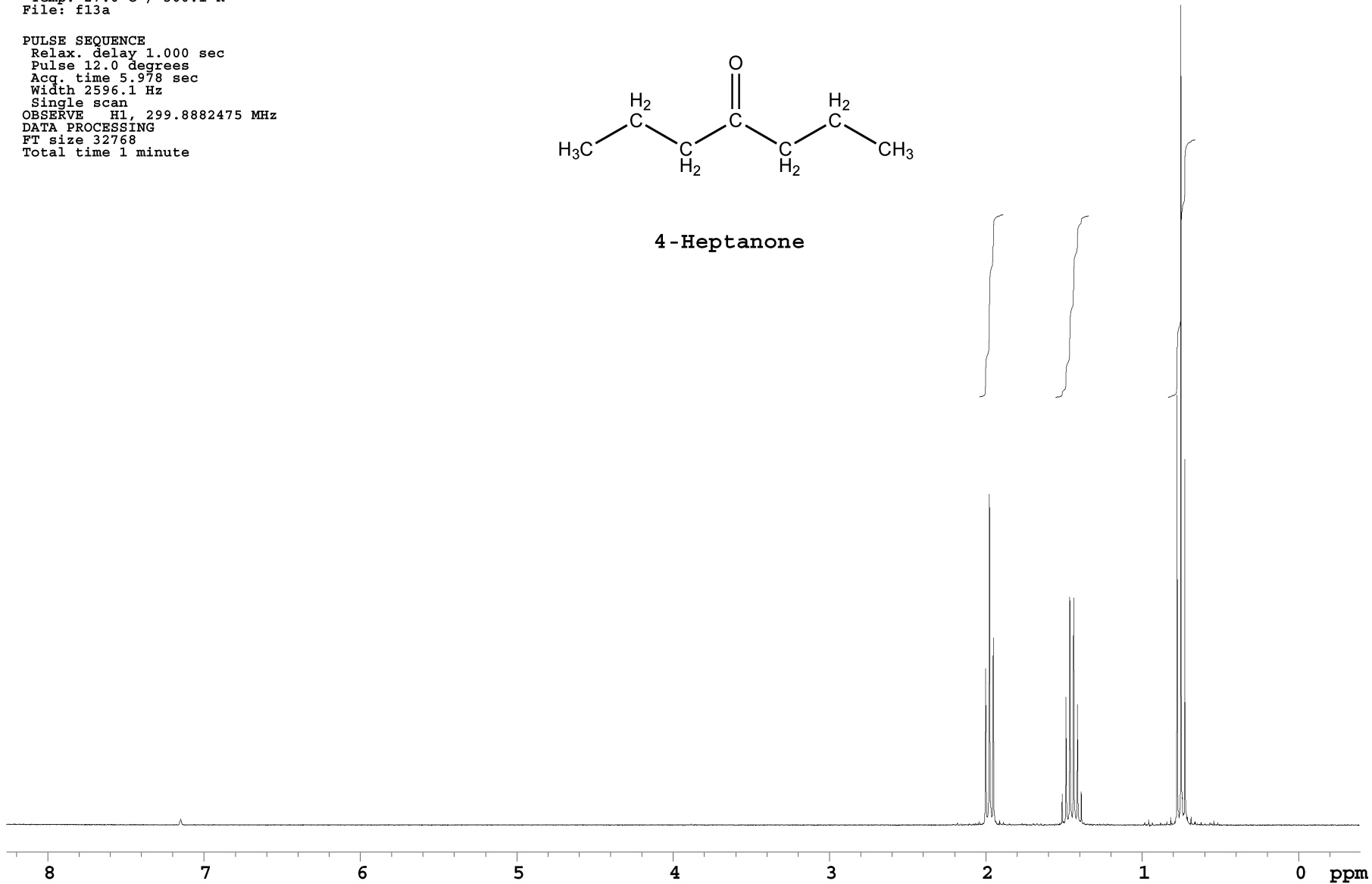
Solvent: Benzene  
Temp. 27.0 C / 300.1 K  
File: f13a

PULSE SEQUENCE

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 12.0 degrees  
Acq. time 5.978 sec  
Width 2596.1 Hz  
Single scan  
OBSERVE H1, 299.8882475 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 32768  
Total time 1 minute



4-Heptanone

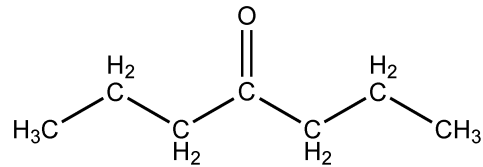


4-heptanone  
c6d6  
f13a

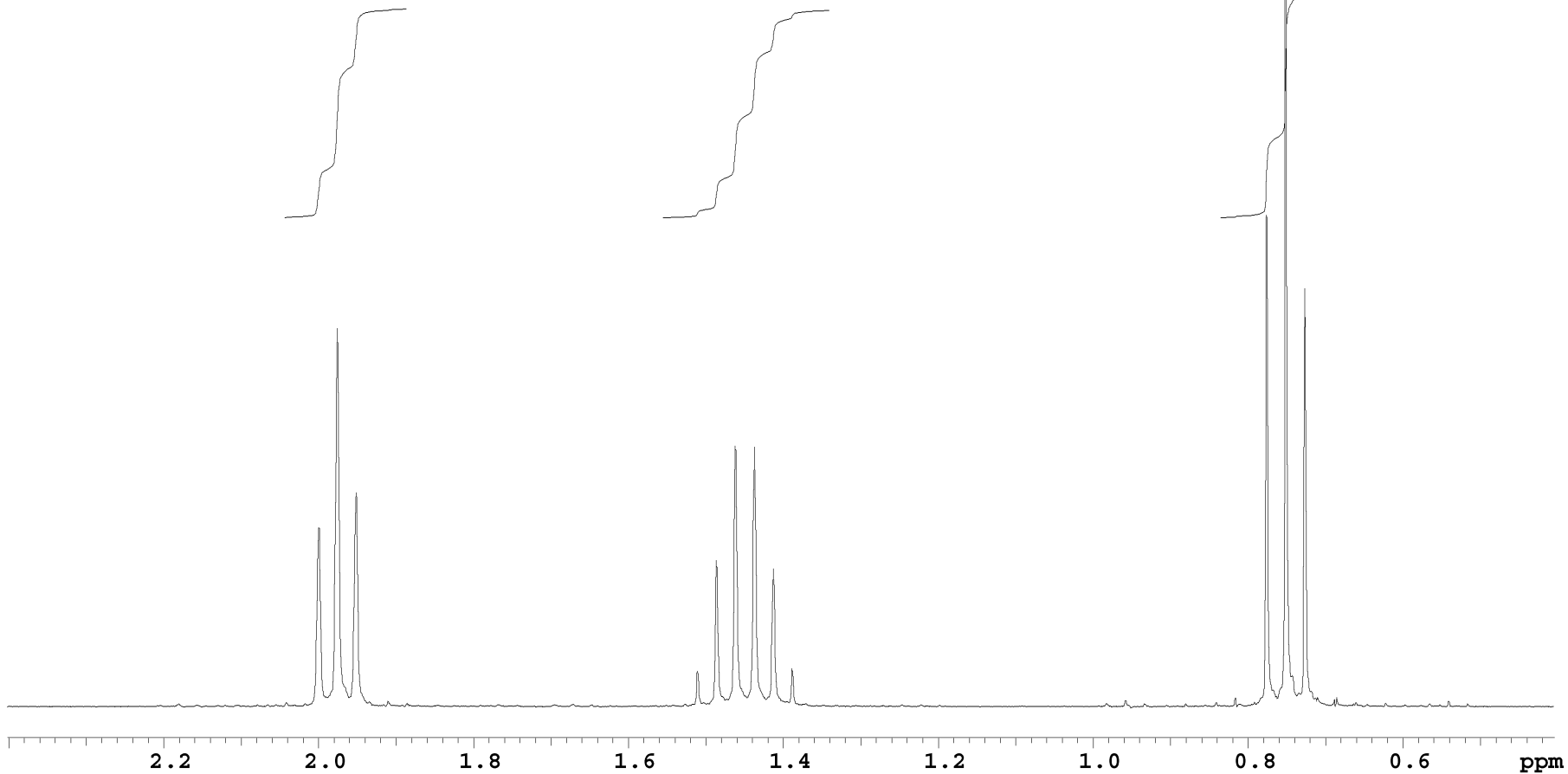
Solvent: Benzene  
Temp. 27.0 C / 300.1 K  
File: f13a

PULSE SEQUENCE

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 12.0 degrees  
Acq. time 5.978 sec  
Width 2596.1 Hz  
Single scan  
OBSERVE H1, 299.8882475 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 32768  
Total time 1 minute



4-Heptanone



4-t-Butylphenol  
DMSO-d6  
Shoulders  
e21a

Solvent: DMSO  
Temp. 27.0 C / 300.1 K  
File: e21a

PULSE SEQUENCE

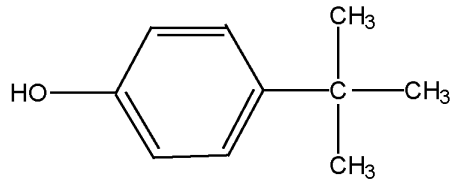
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 12.0 degrees  
Acq. time 5.980 sec  
Width 3087.8 Hz  
Single scan

OBSERVE H1, 299.8896532 MHz

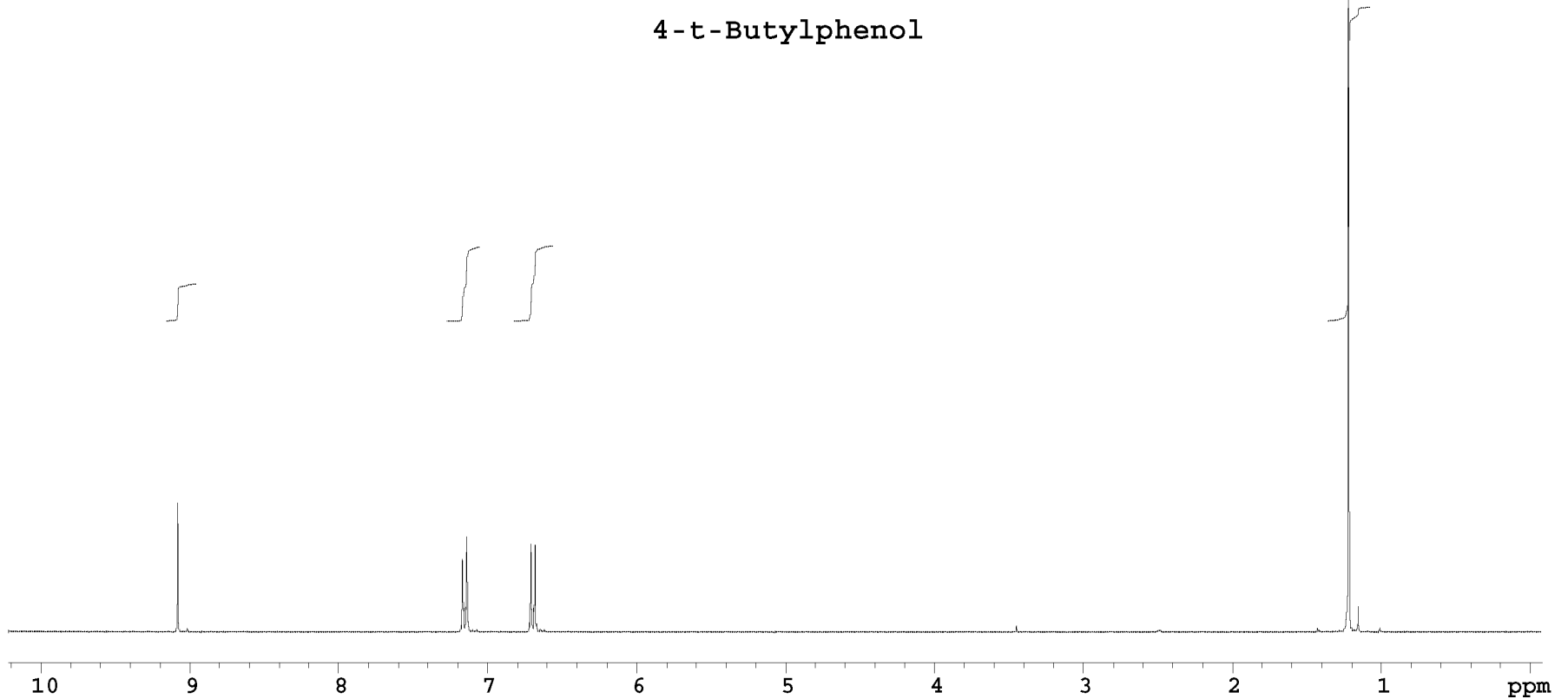
DATA PROCESSING

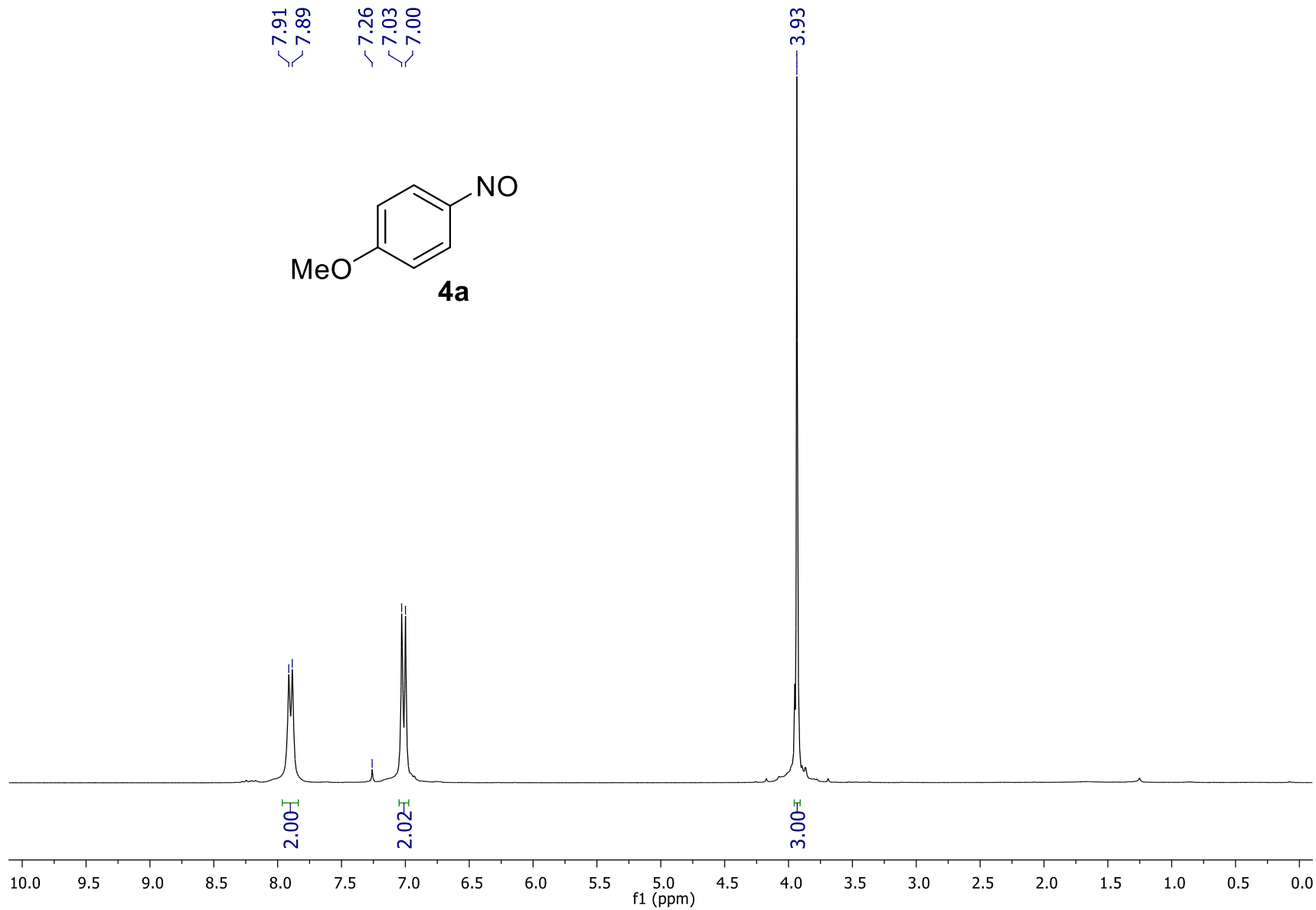
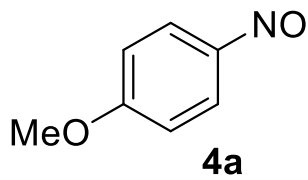
FT size 65536

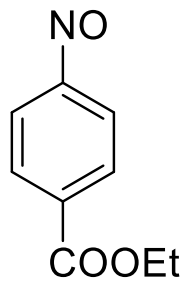
Total time 1 minute



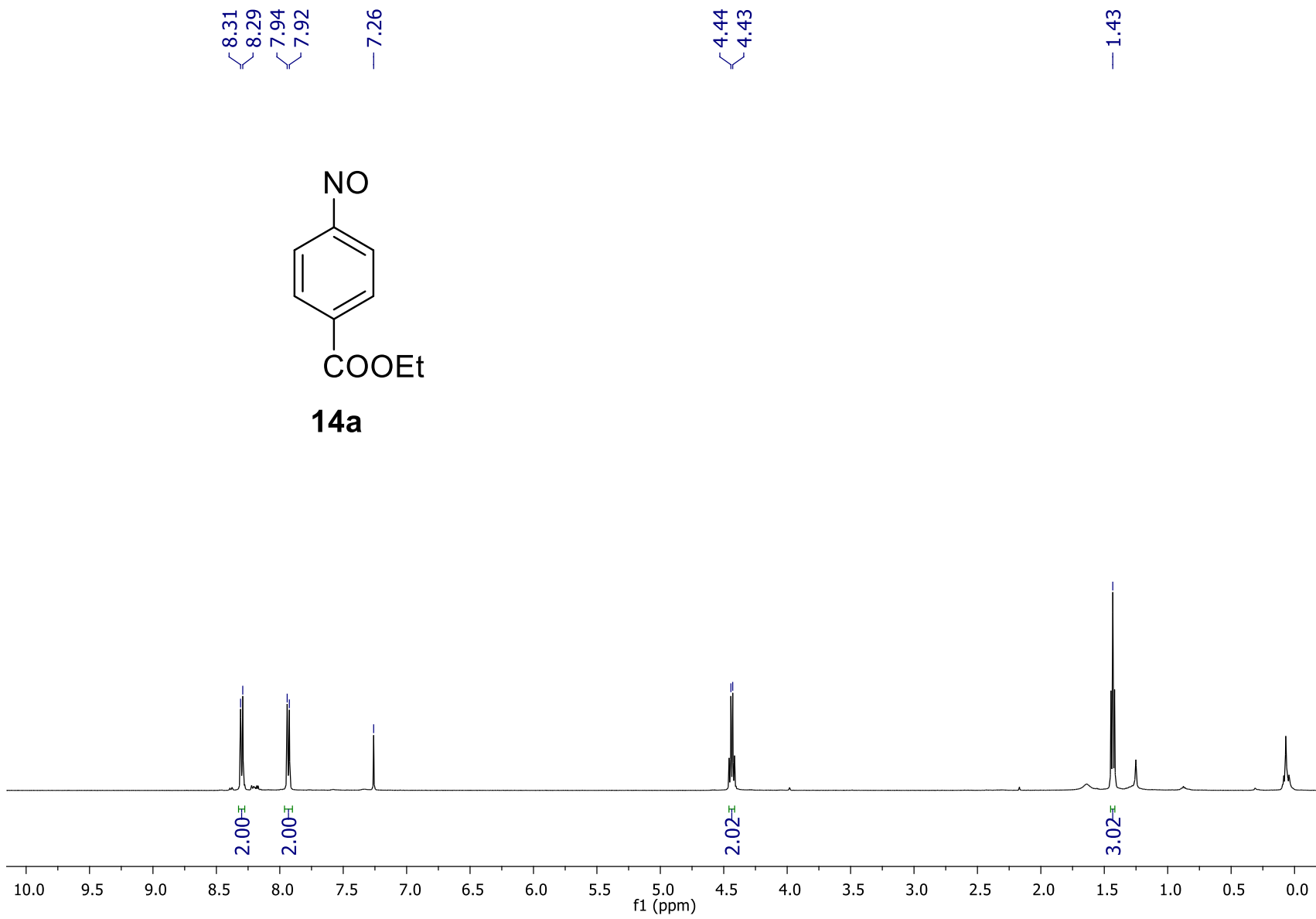
4-t-Butylphenol

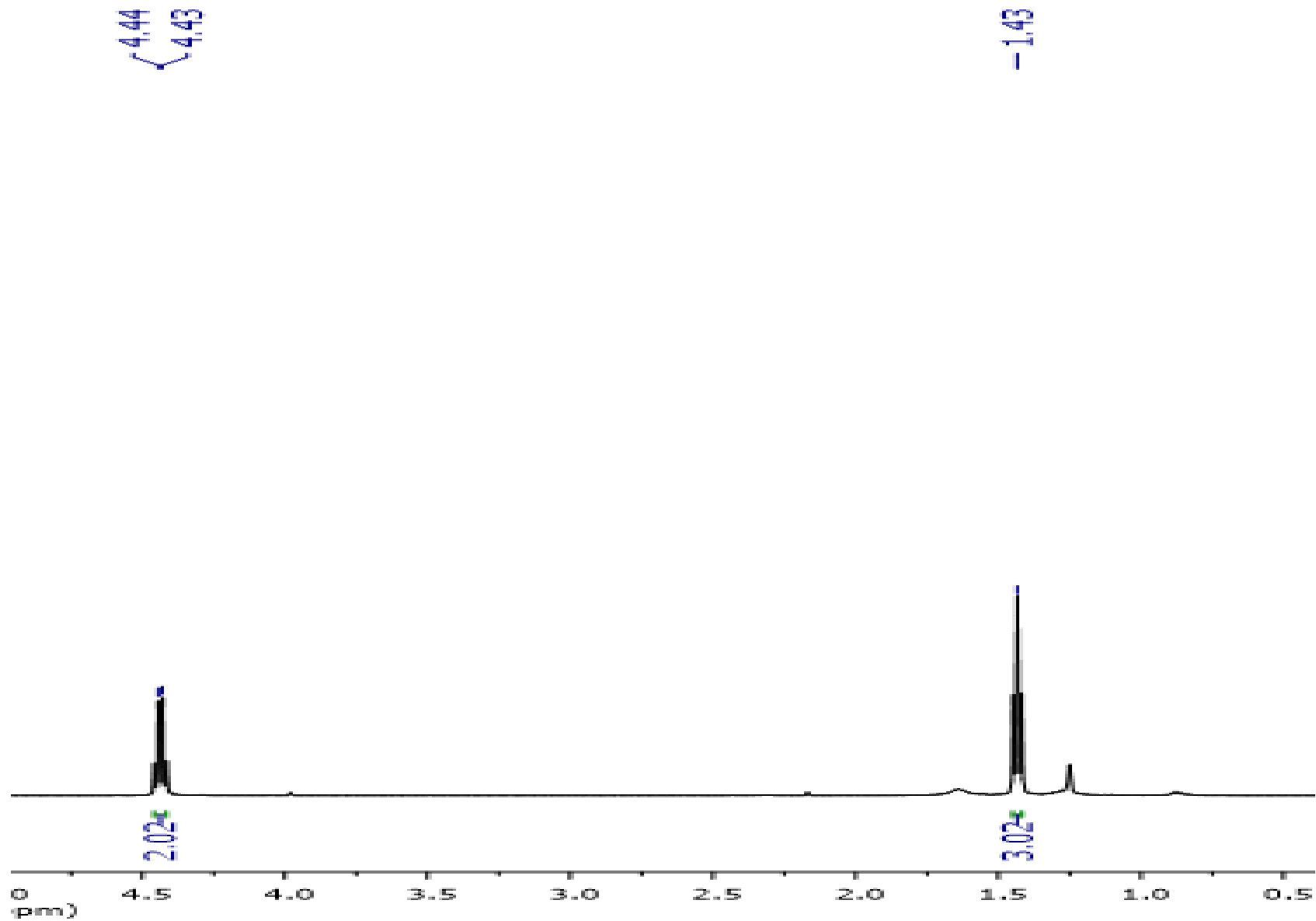


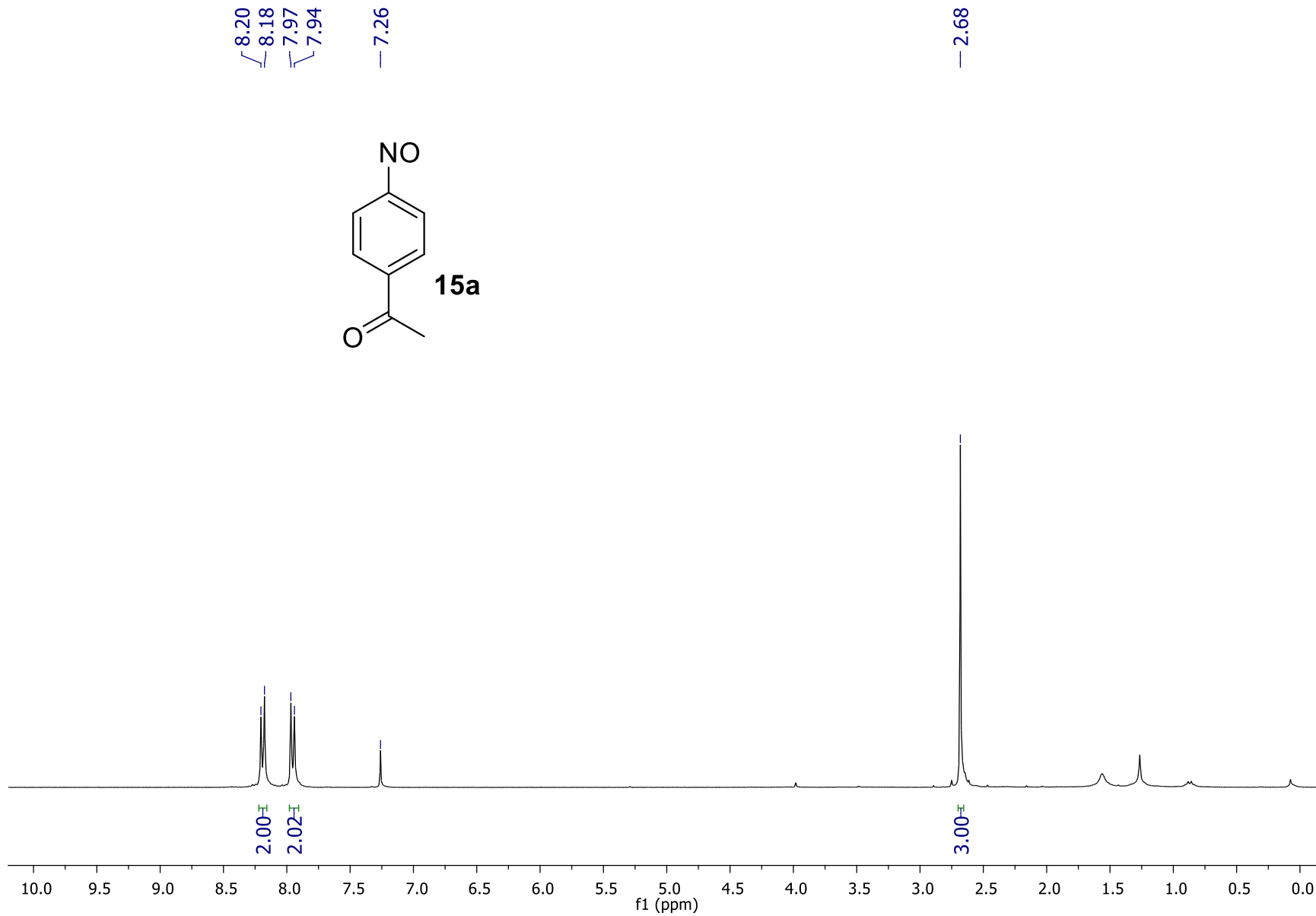
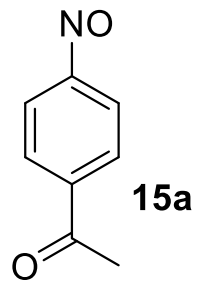




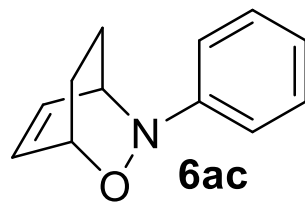
**14a**









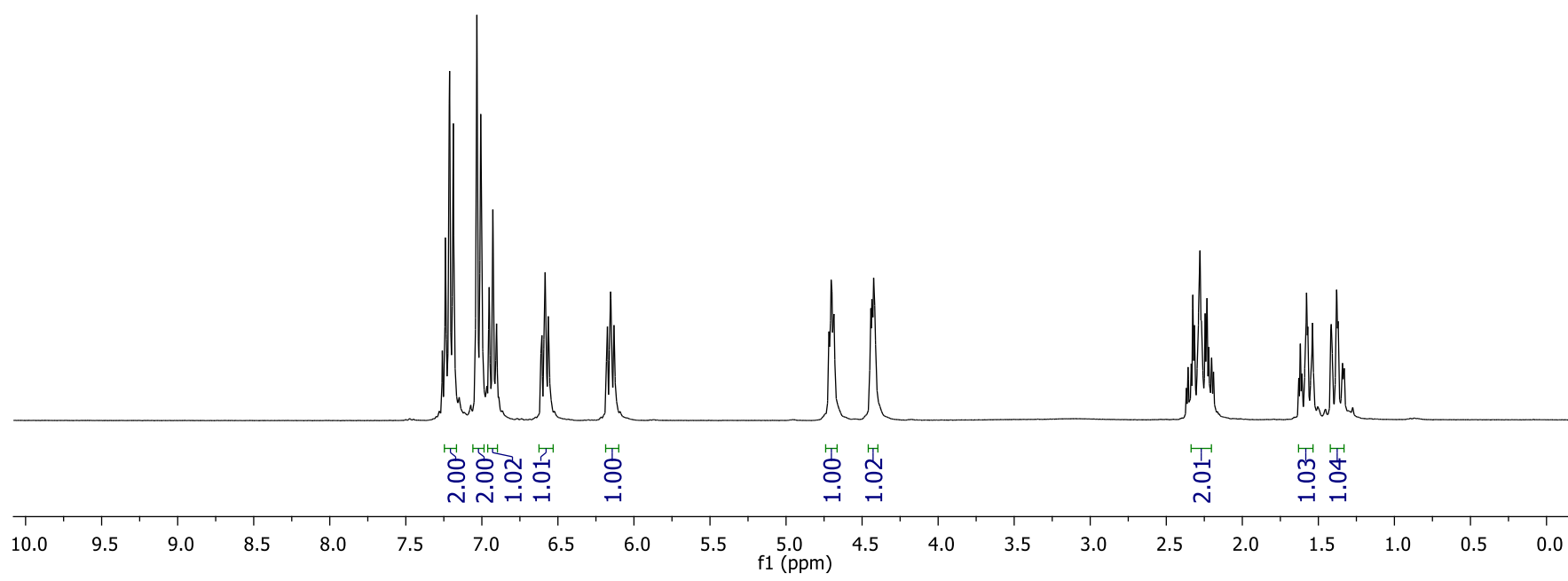


7.24  
7.21  
7.19  
7.03  
7.01  
6.93  
6.58  
— 6.15

4.70  
4.70  
4.44  
4.42  
4.42

2.33  
2.28  
2.28  
2.23

— 1.58  
— 1.38



$\alpha$ -Linolenic acid (HMDB01388)

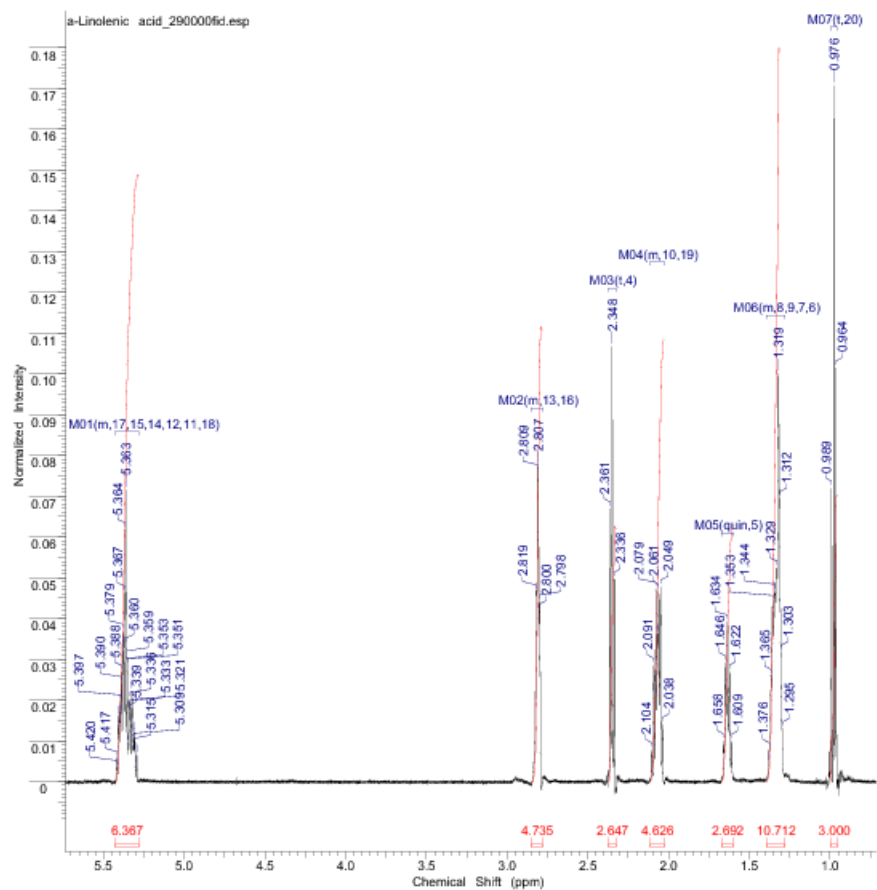
$^1\text{H}$  NMR spectrum: 600 MHz in  $\text{CDCl}_3$

Sample: 50 mM

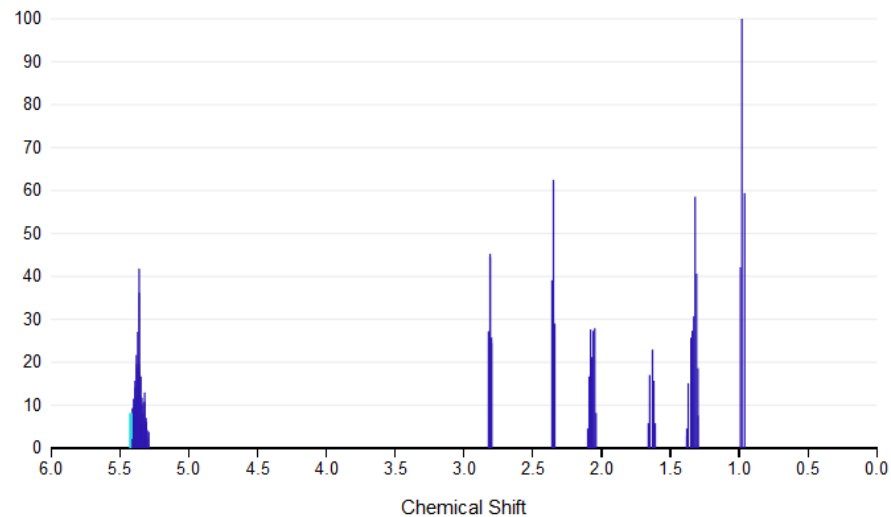
Referenced to TMS



## Φασματοσκοπικό ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ



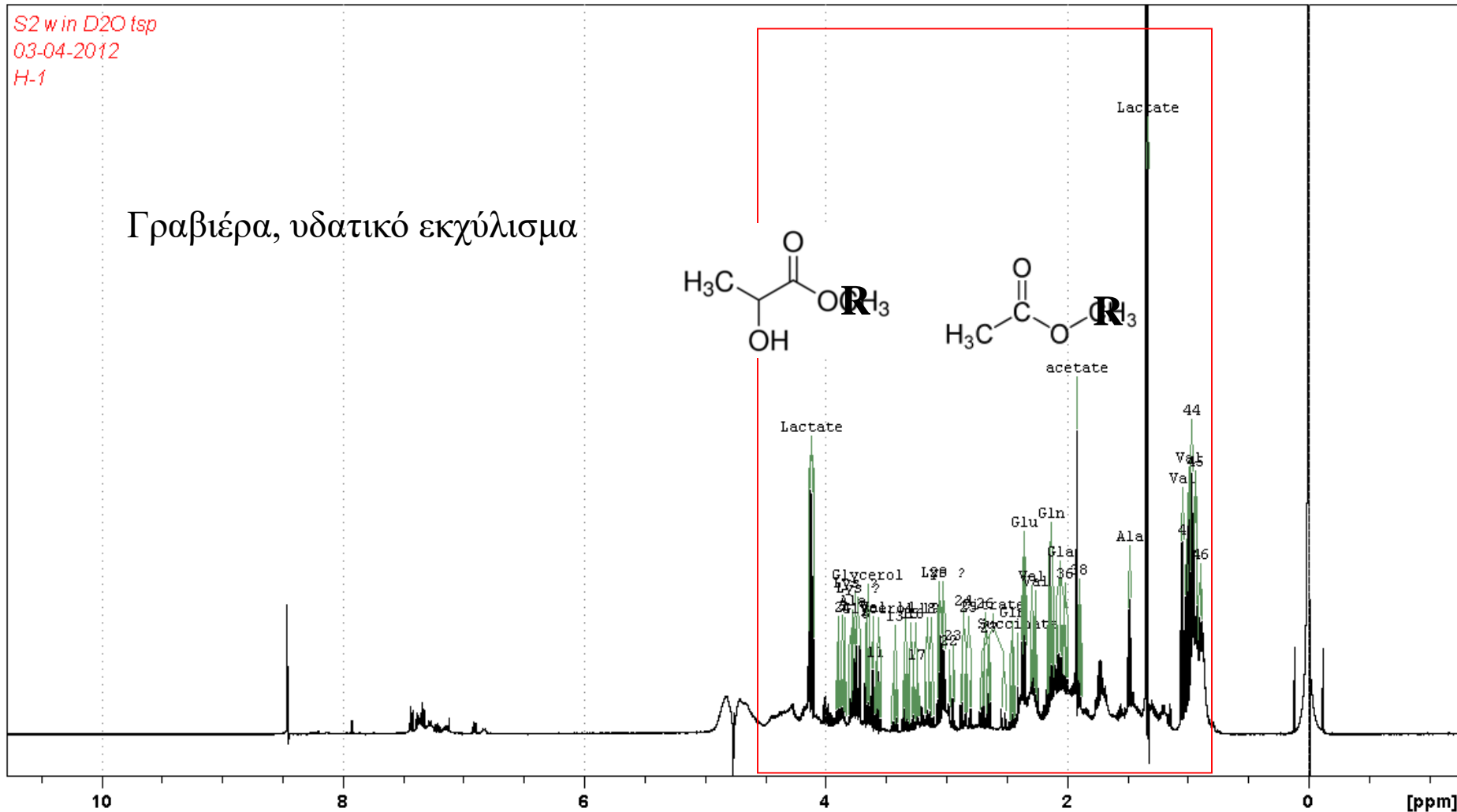
## $^1\text{H}$ NMR Spectrum (HMDB01388)



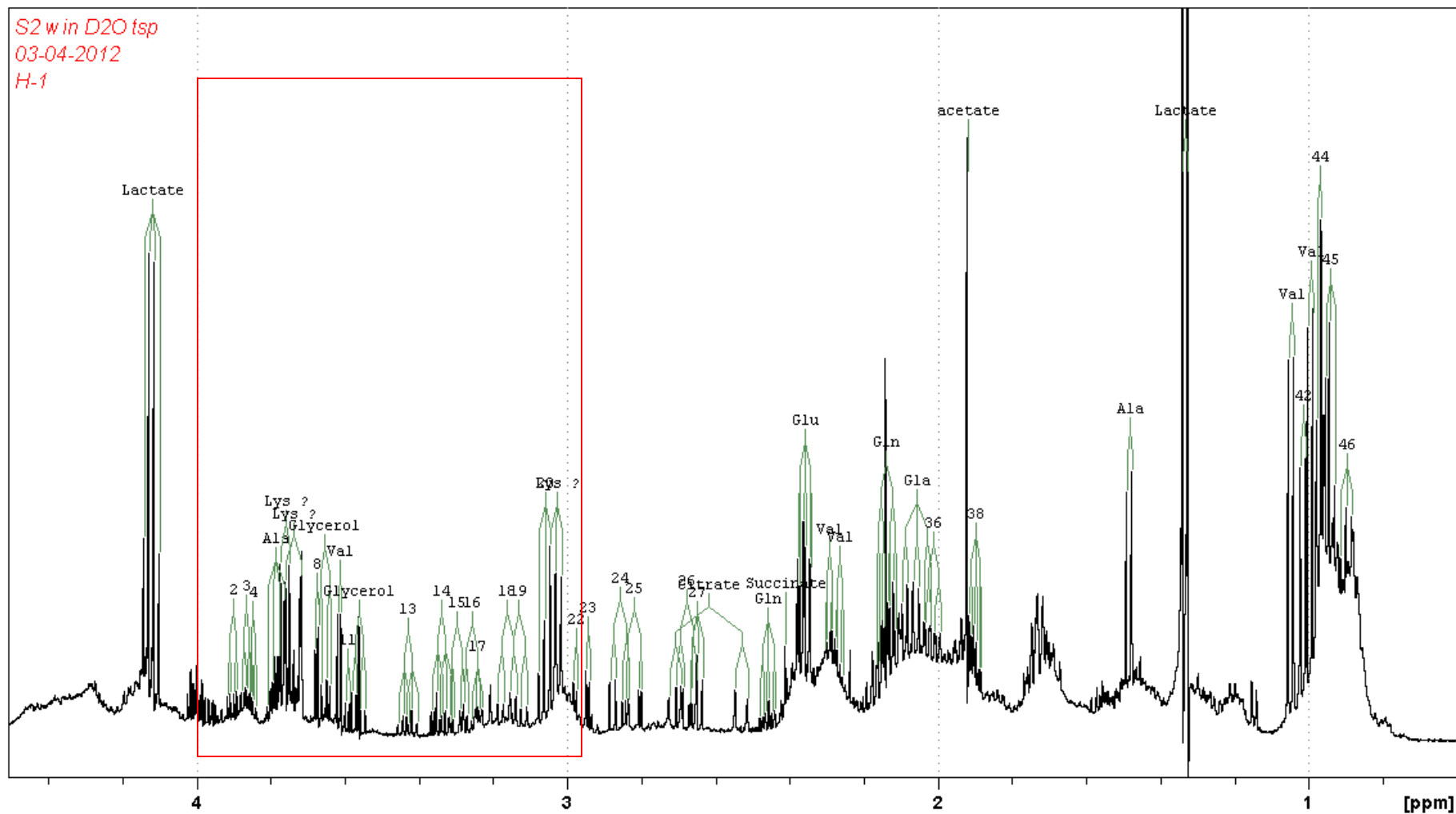
# Ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων με τη Φασματοσκοπία NMR

S2 w in D2O tsp  
03-04-2012  
H-1

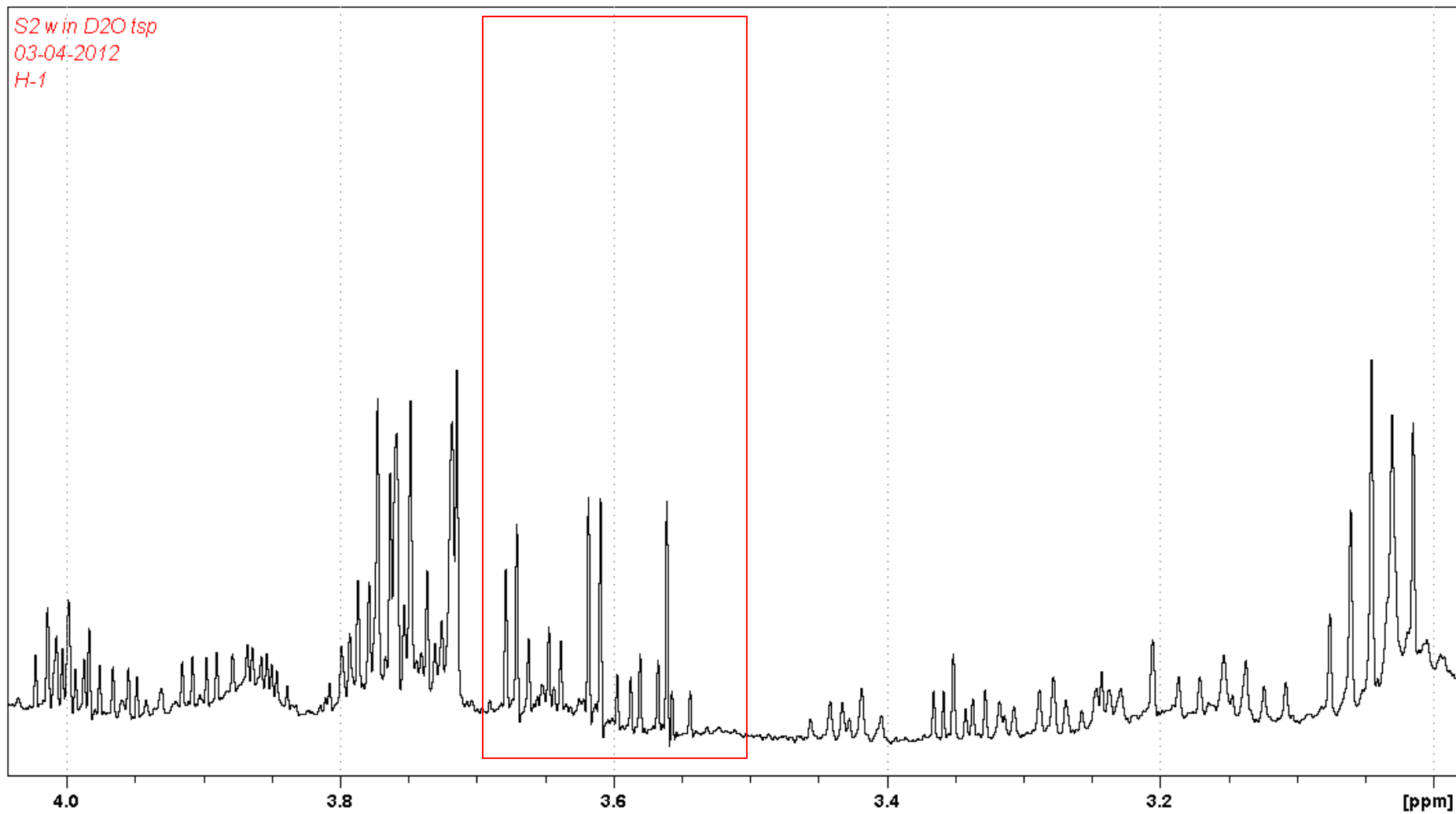
Γραβιέρα, υδατικό εκχύλισμα



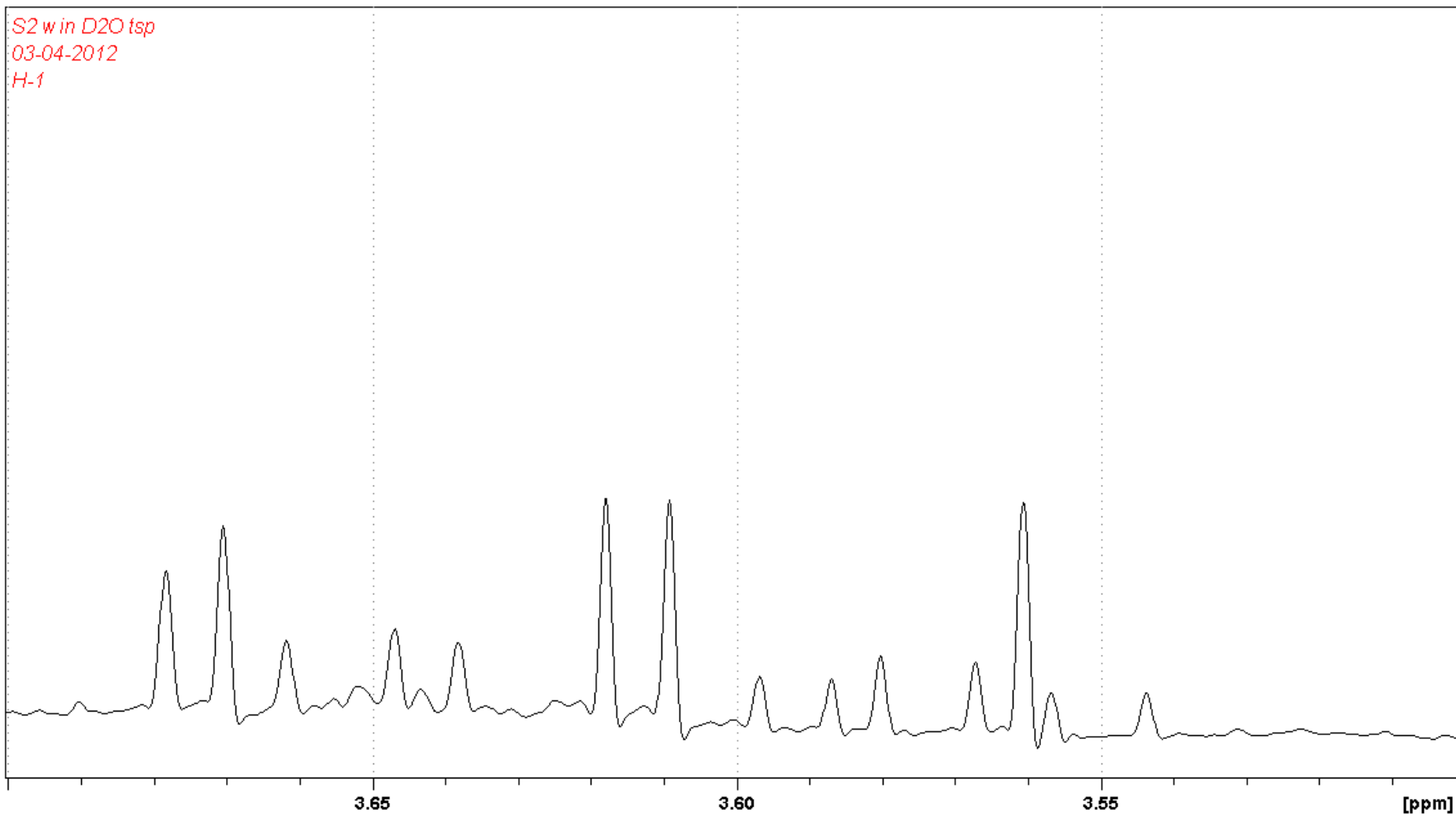
S2 w in D2O tsp  
03-04-2012  
H-1



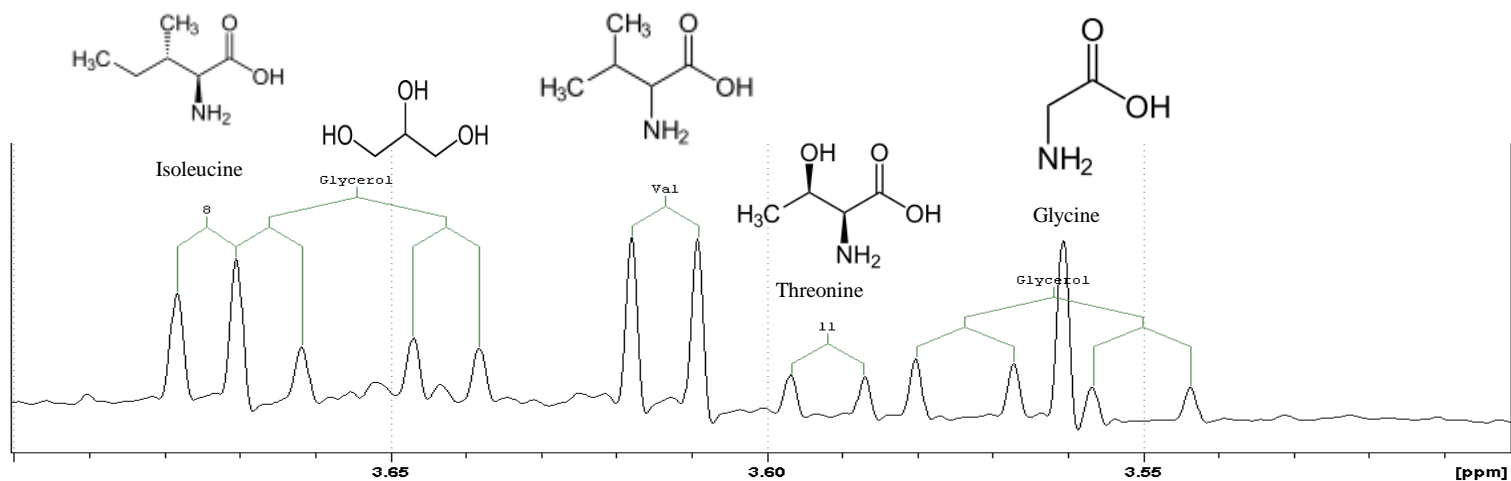
S2 w in D2O tsp  
03-04-2012  
H-1



S2 w in D2O tsp  
03-04-2012  
H-1

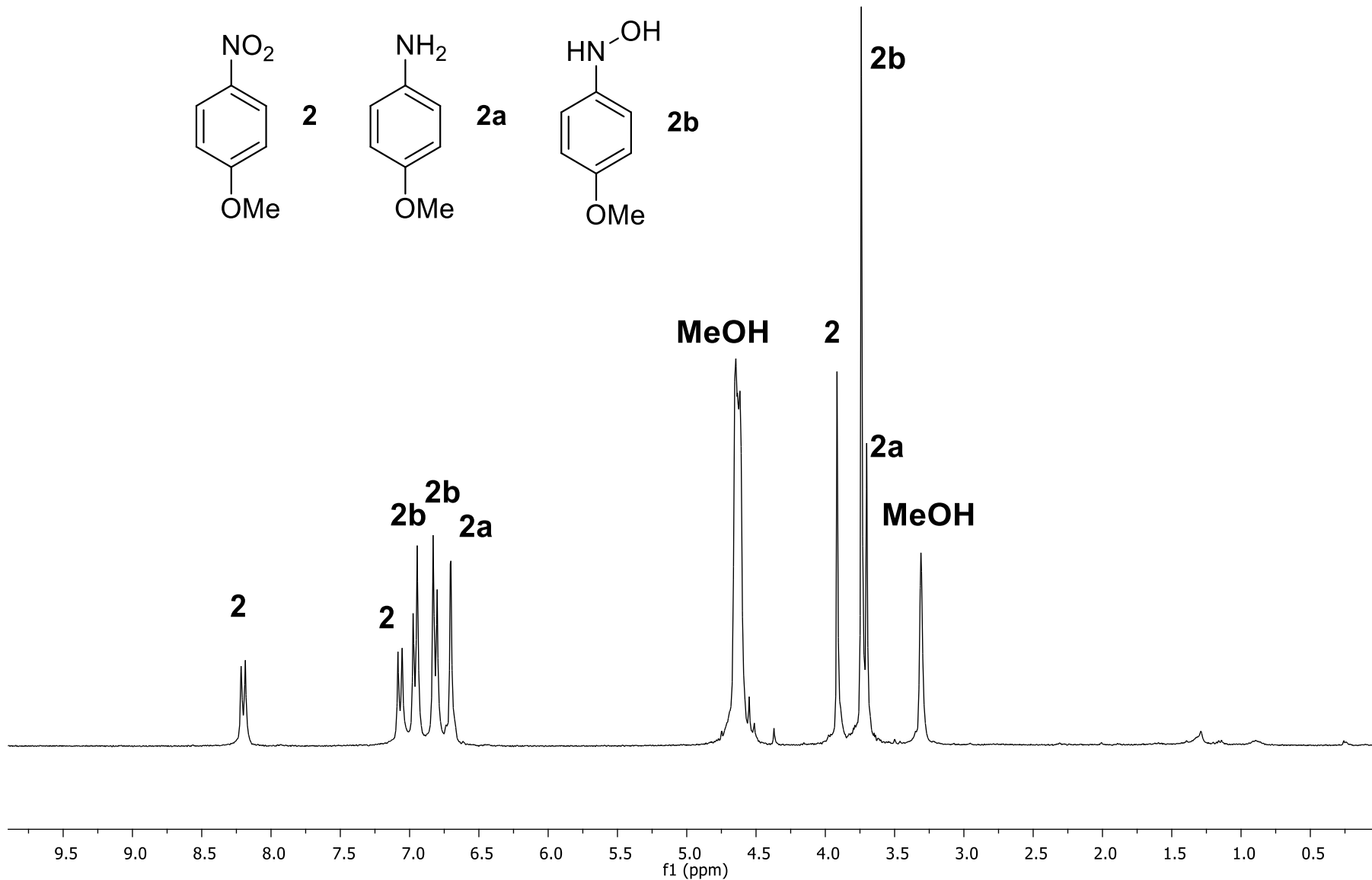
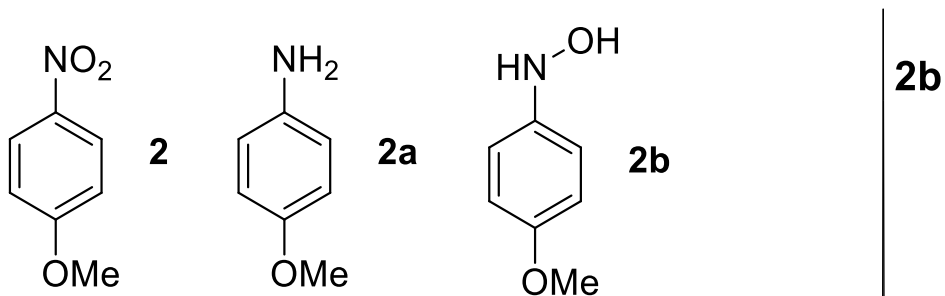


## Γραβιέρα, υδατικό εκχύλισμα



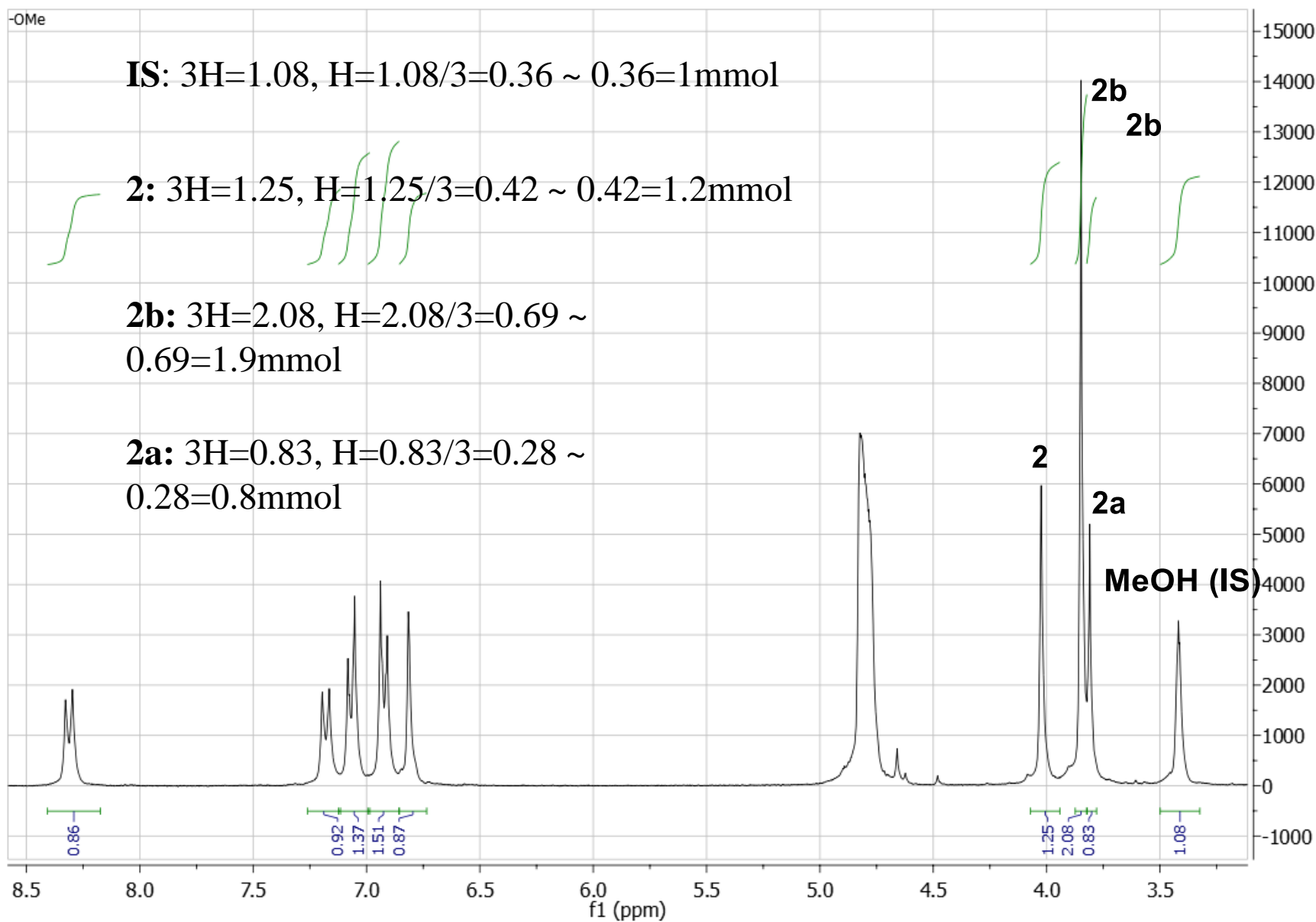
Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση οργανικών ενώσεων σε πολύπλοκα μείγματα

# $^1\text{H-NMR}$ Φασματοσκοπία: ποσοτικοποίηση

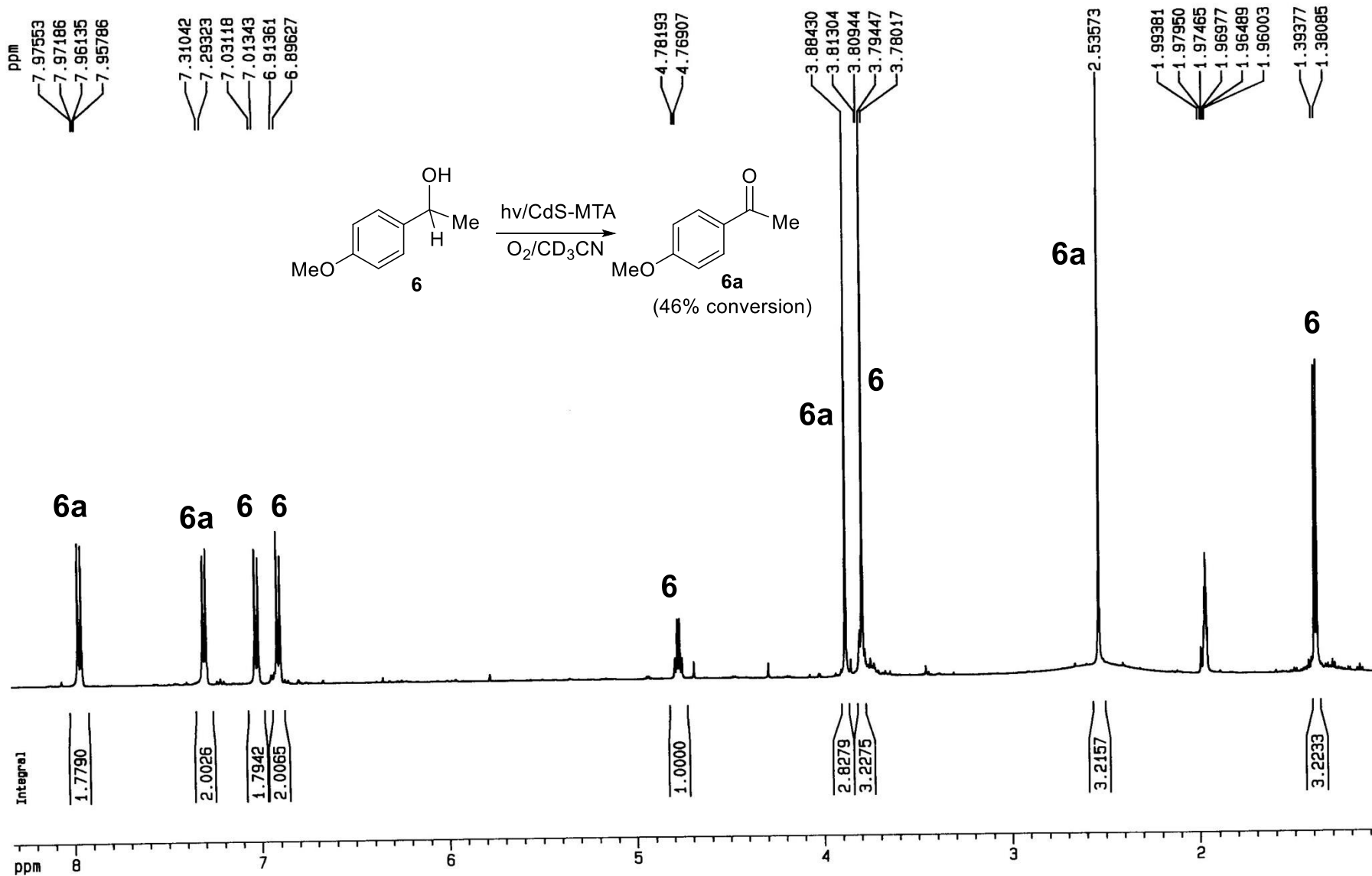




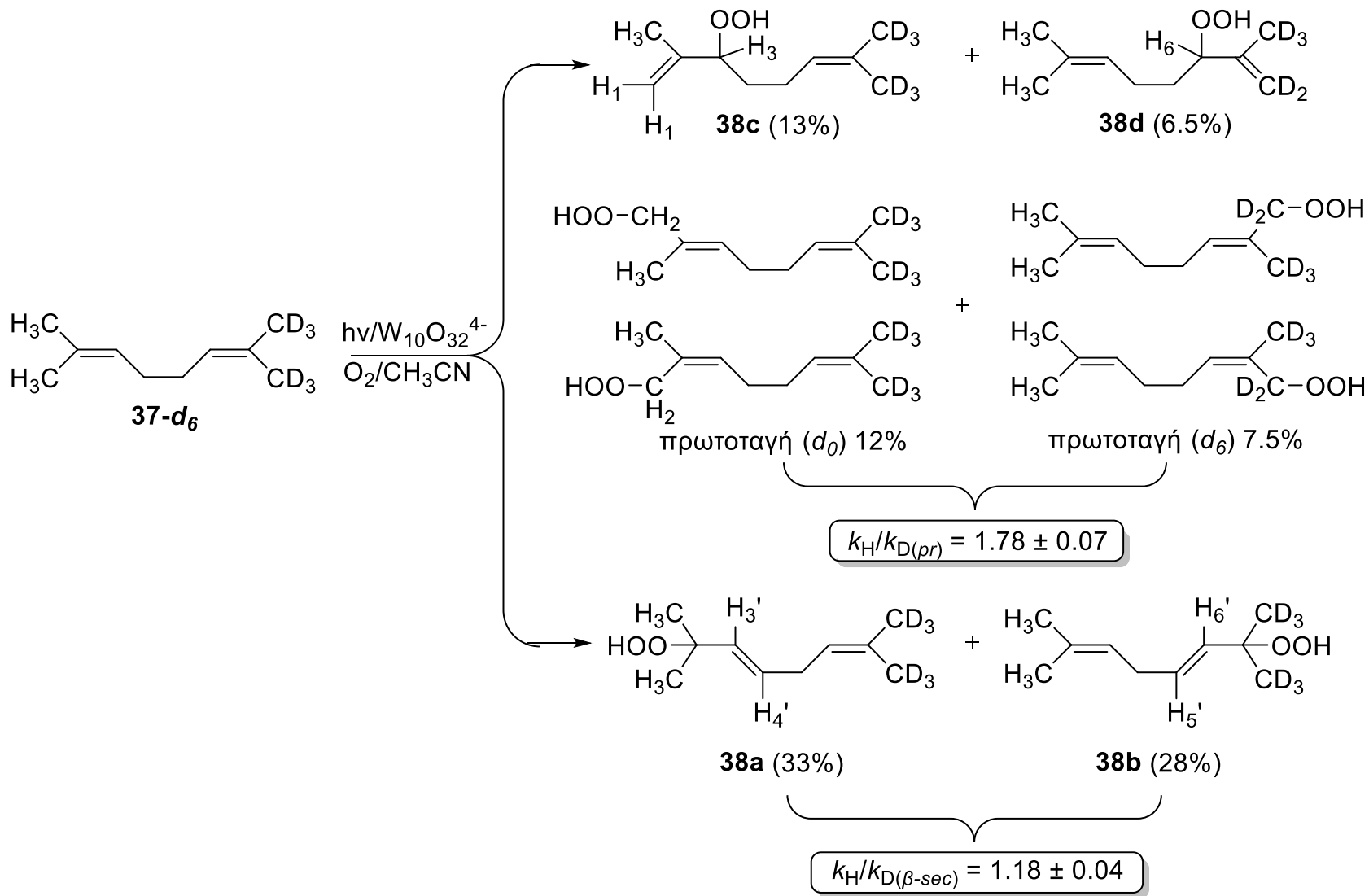
# $^1\text{H-NMR}$ Φασματοσκοπία: ποσοτικοποίηση



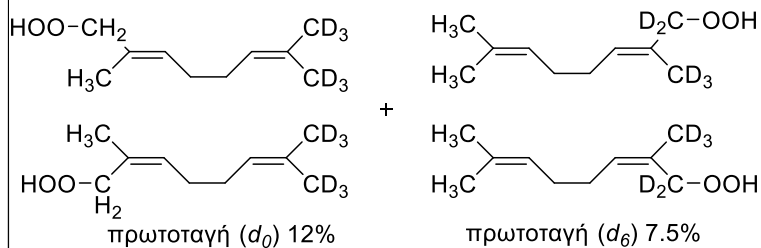
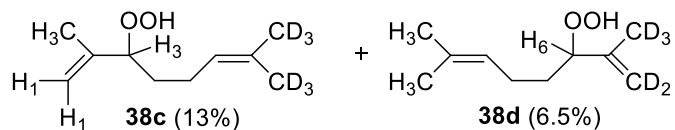
# $^1\text{H-NMR}$ Φασματοσκοπία: ποσοτικοποίηση



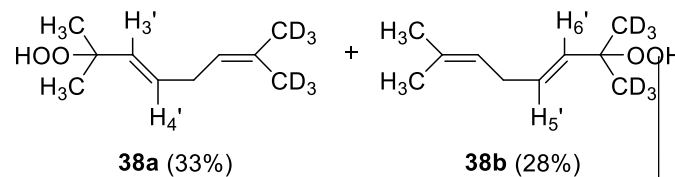
# $^1\text{H-NMR}$ Φασματοσκοπία: ποσοτικοποίηση



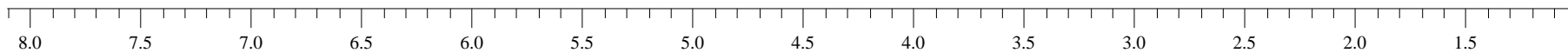
# $^1\text{H-NMR}$ Φασματοσκοπία: ποσοτικοποίηση



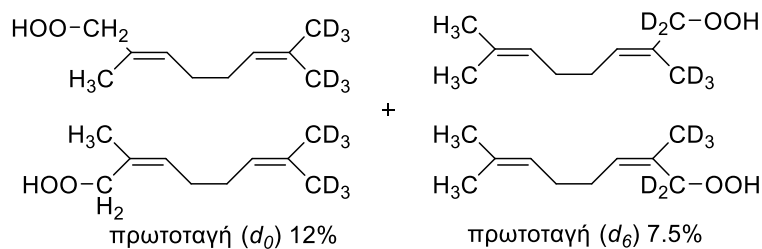
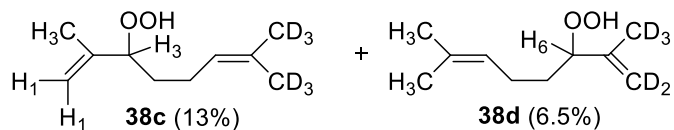
$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}(\text{pr})} = 1.78 \pm 0.07$$



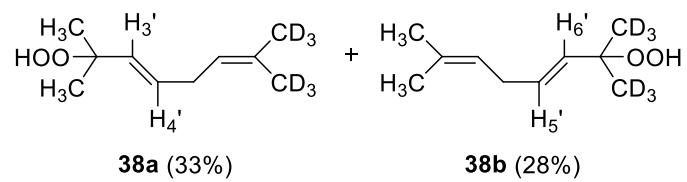
$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}(\beta\text{-sec})} = 1.18 \pm 0.04$$



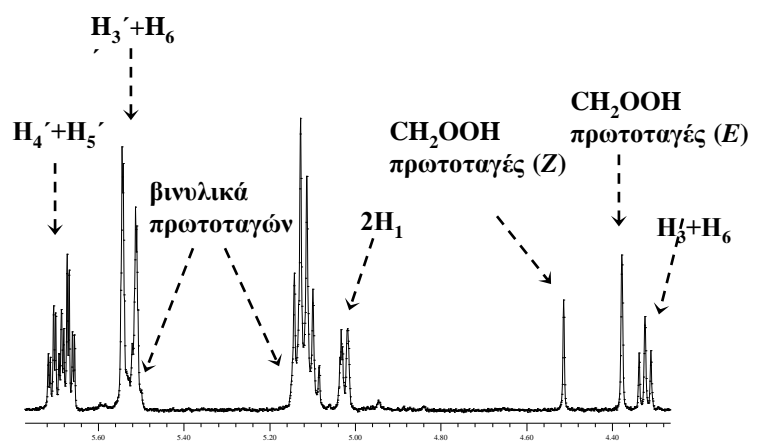
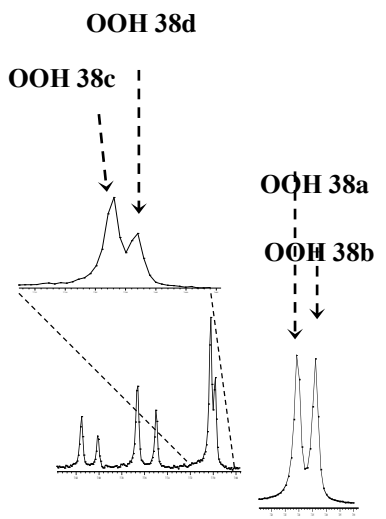
# $^1\text{H-NMR}$ Φασματοσκοπία: ποσοτικοποίηση

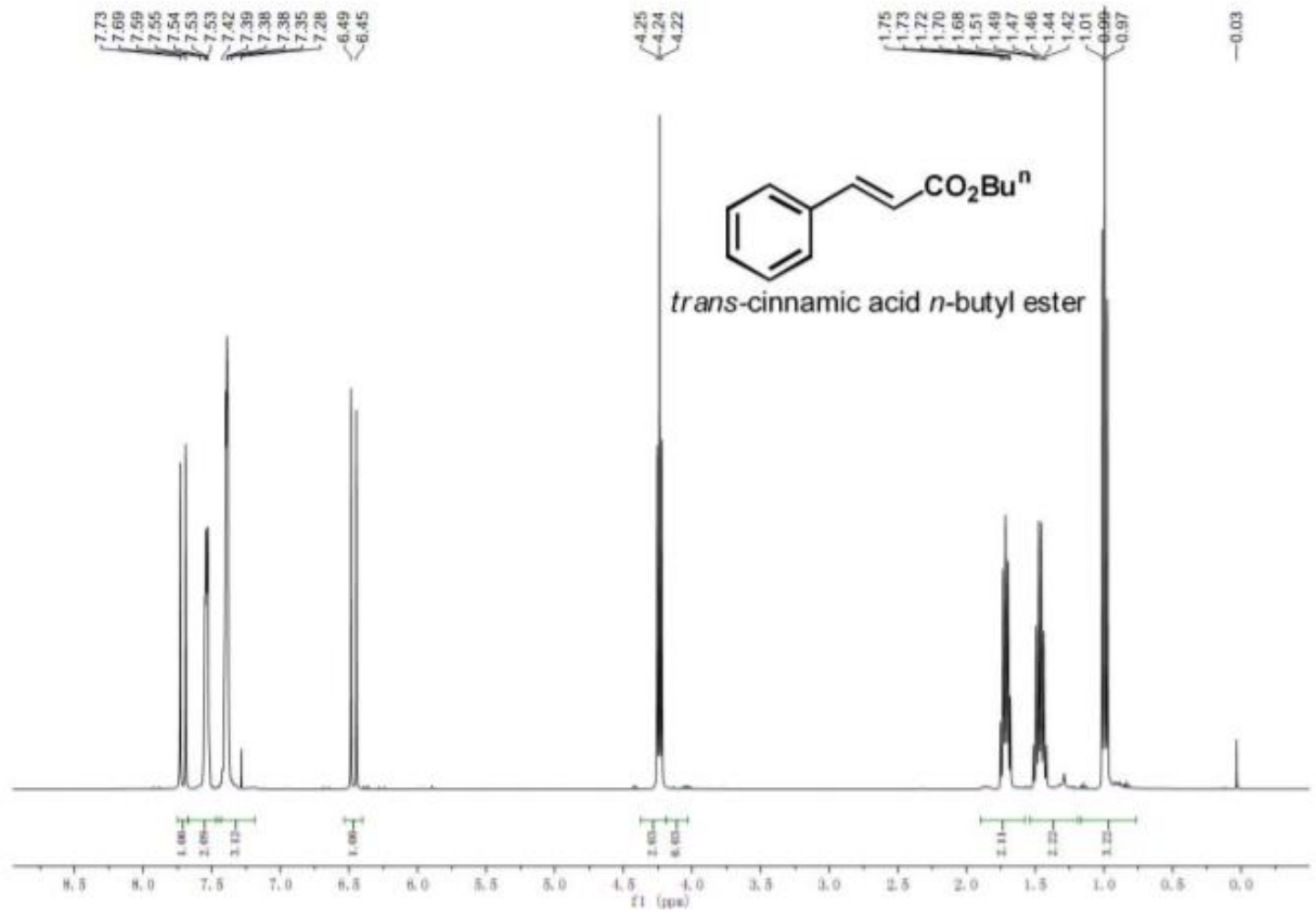


$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}(\text{pr})} = 1.78 \pm 0.07$$



$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}(\beta\text{-sec})} = 1.18 \pm 0.04$$

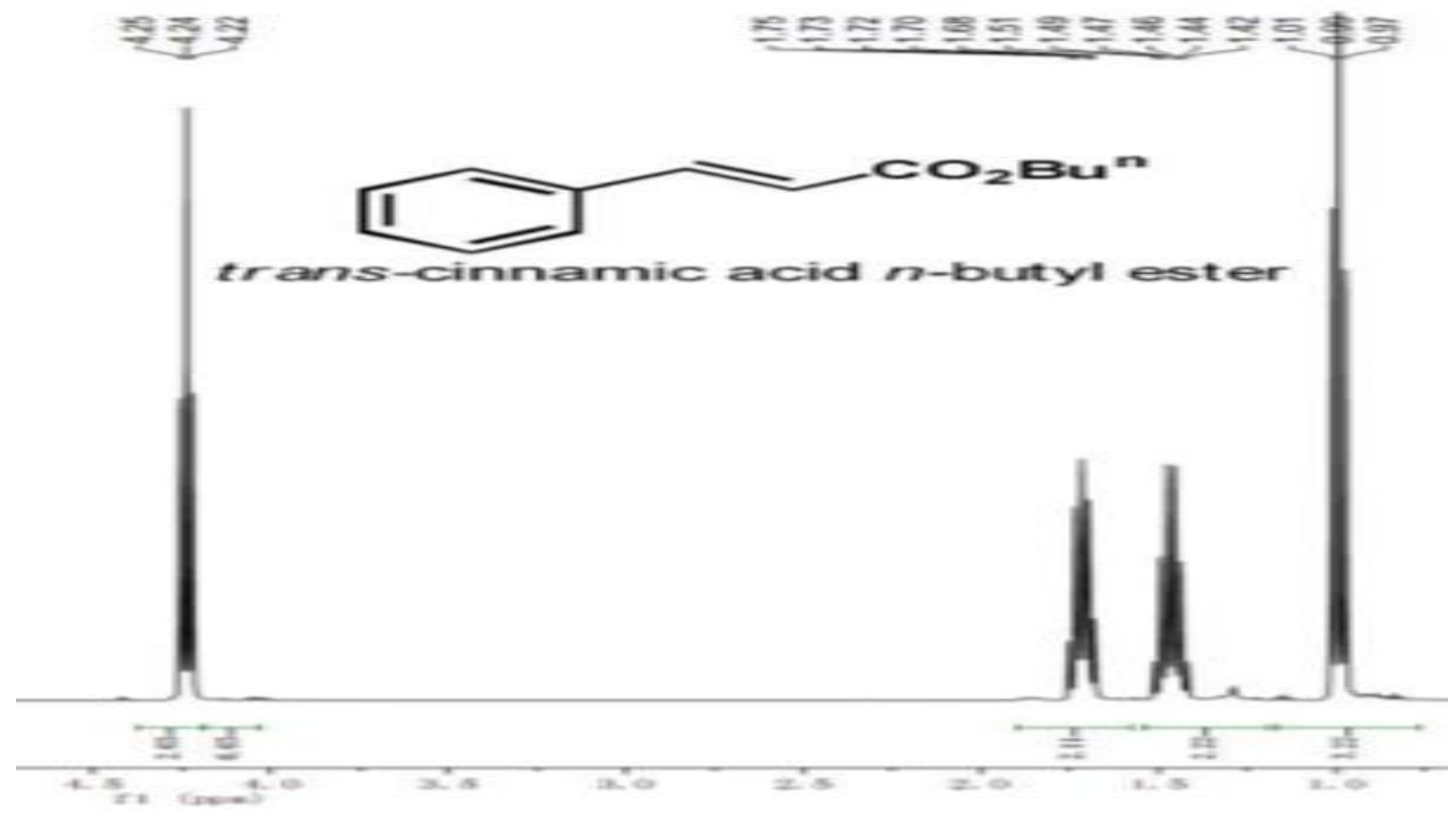




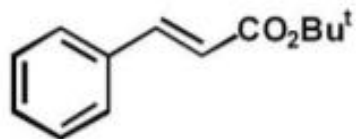




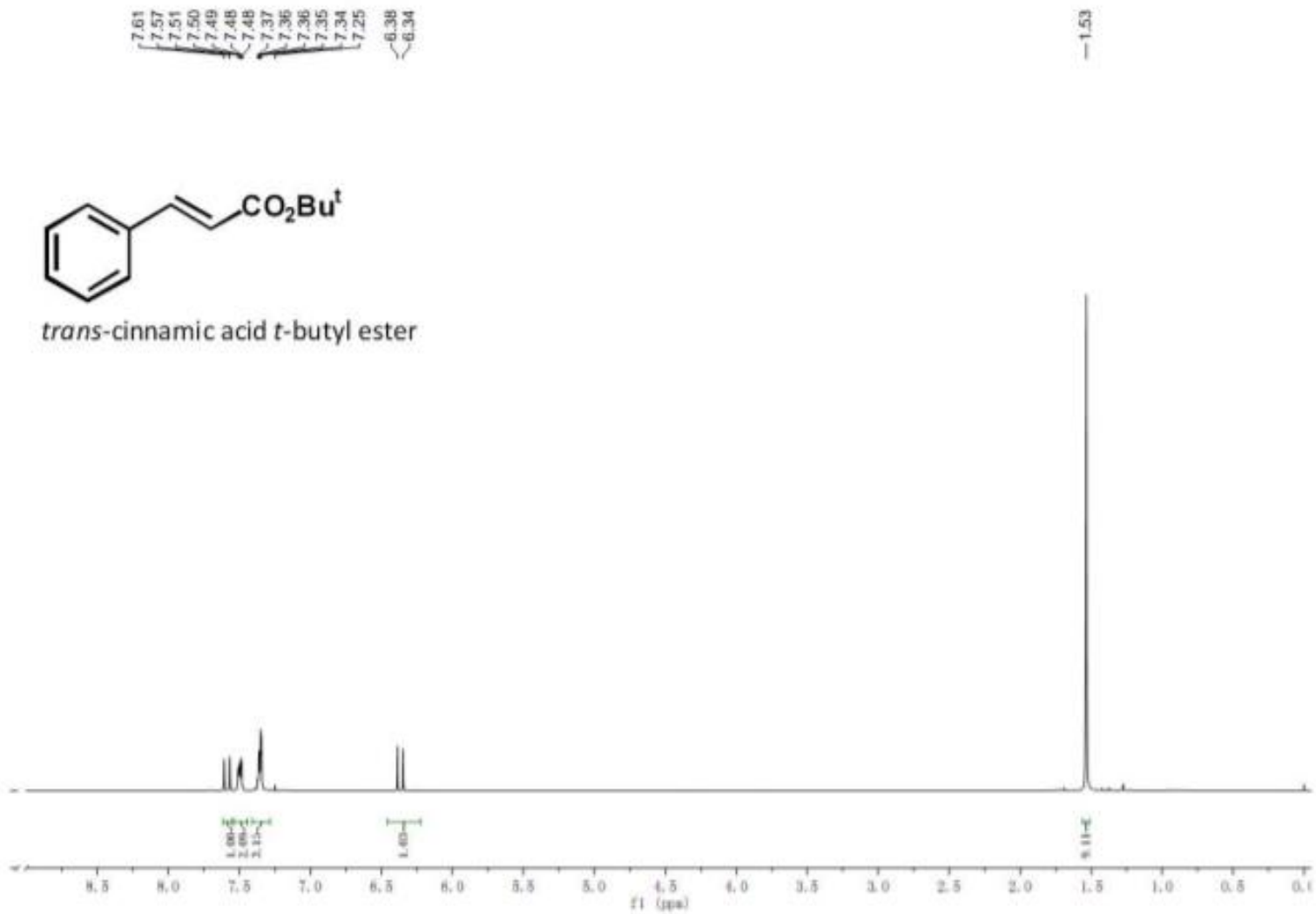
*trans*-cinnamic acid *n*-butyl ester



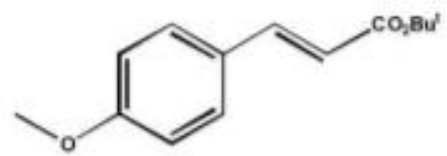




*trans*-cinnamic acid *t*-butyl ester



7.24, 7.22, 7.20, 7.18  
6.66  
6.56



4-methoxy-*trans*-cinnamic acid *t*-butyl ester

