

Αποσύζευξη πυρήνων

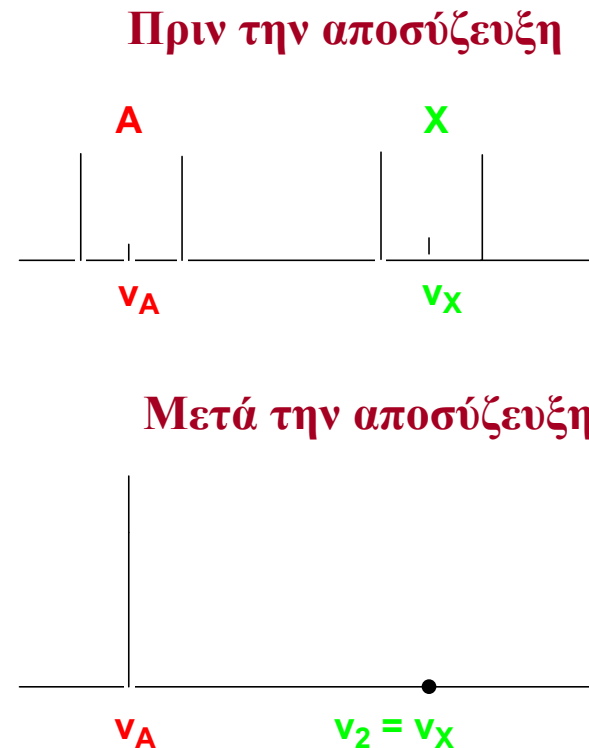
Σε προηγούμενες διαλέξεις συζητήσαμε τη σύζευξη σπιν-σπιν και διαπιστώσαμε πως αυτή εκδηλώνεται στα φάσματα NMR. Η σύζευξη σπιν-σπιν παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη δομή ενός μορίου, αλλά πολλές φορές η παρουσία της καθιστά τα φάσματα πολύπλοκα με συνέπεια να είναι δύσκολη η ανάλυσή τους. Απλοποίηση του φάσματος μπορεί να γίνει με την **τεχνική της αποσύζευξης**, η οποία ακυρώνει τη σύζευξη μεταξύ των πυρήνων. Επί πλέον, η αποσύζευξη αποκαλύπτει τους πυρήνες μεταξύ των οποίων υπάρχει σύζευξη.

Ας υποθέσουμε ότι δύο πυρήνες **A** **X** συζεύγονται. Το φάσμα αποτελείται από δύο διπλές κορυφές σε συχνότητες ν_A και ν_X .

Ακτινοβολούμε επιλεκτικά τον πυρήνα **X** με ένα μαγνητικό πεδίο B_2 , το οποίο εφαρμόζεται κάθετα προς το πεδίο B_0 . Το πεδίο B_2 έχει συχνότητα ν_2 ίση με ν_X . Το αποτέλεσμα της διαταραχής του πυρήνα **A** φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

$$\nu_2 = (\gamma / 2\pi) B_2 = \nu_X$$

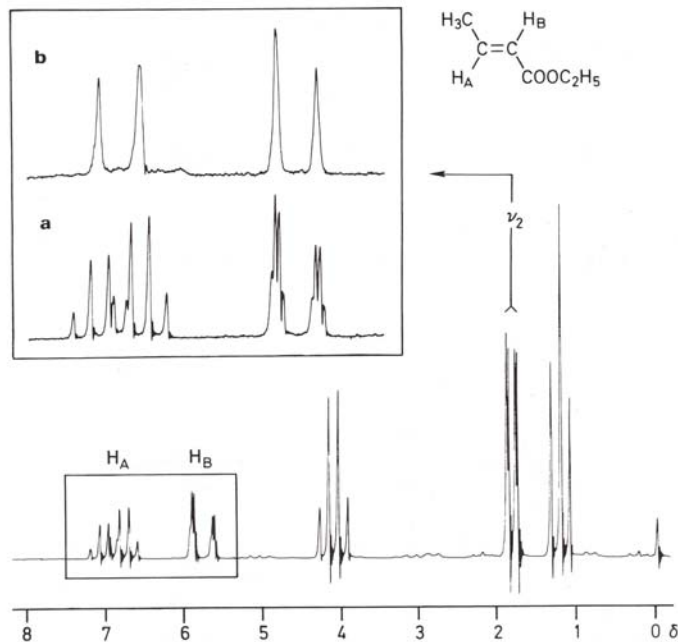
$$\nu_2 > 2J_{AX}$$



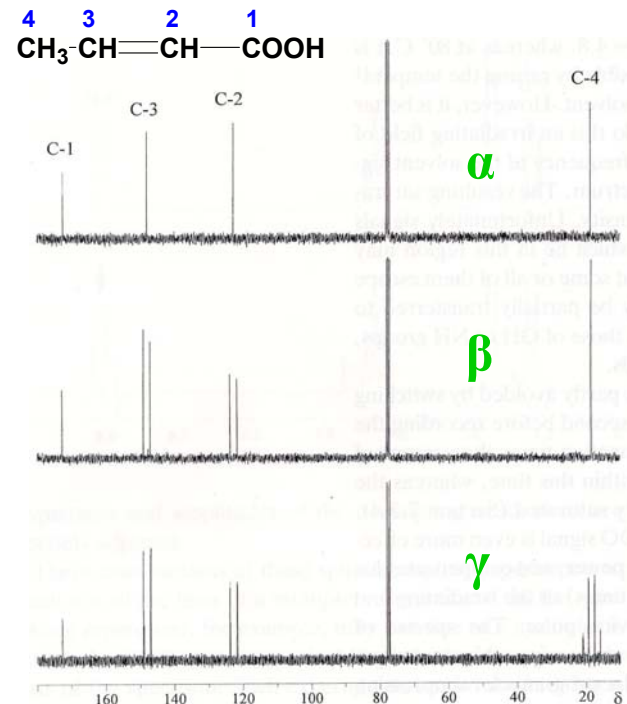
Αποσύζευξη πυρήνων (συνέχεια)

Το προηγούμενο σχηματικό παράδειγμα αφορά την **επιλεκτική αποσύζευξη**, δηλαδή την ακτινοβολία ενός μόνον πυρήνα κάθε φορά με το πεδίο B_2 . Όταν η αποσύζευξη γίνεται μεταξύ ομοίων πυρήνων (π.χ. ^1H) ονομάζεται **ομοπυρηνική αποσύζευξη**, ενώ όταν γίνεται μεταξύ ανόμοιων πυρήνων (π.χ. ^1H και ^{13}C) ονομάζεται **ετεροπυρηνική αποσύζευξη**.

Επιλεκτική ομοπυρηνική αποσύζευξη $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$

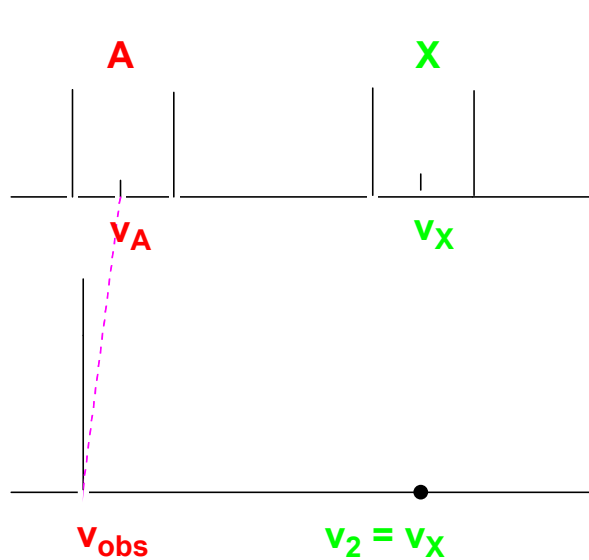


Επιλεκτική ετεροπυρηνική αποσύζευξη $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



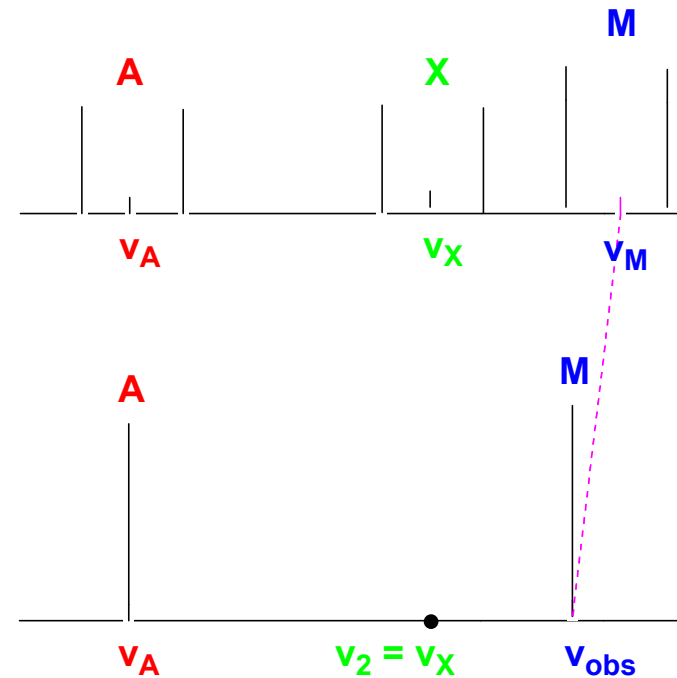
Μετατόπιση Bloch-Siegert

Στην επιλεκτική αποσύζευξη θα πρέπει η συχνότητα του πεδίου B_2 να είναι πολύ μικρότερη από τη χημική μετατόπιση ($\nu_A - \nu_X$) των δύο πυρήνων. Σε αντίθετη περίπτωση εμφανίζεται η λεγόμενη **μετατόπιση Bloch - Siegert**.



$$\nu_2 = (\gamma / 2\pi) B_2 \sim (\nu_A - \nu_X) \Rightarrow \nu_{\text{obs}} \neq \nu_A$$

$$\nu_{\text{obs}} = \nu_A + \frac{(\gamma B_2)^2}{8\pi^2 (\nu_A - \nu_X)}$$



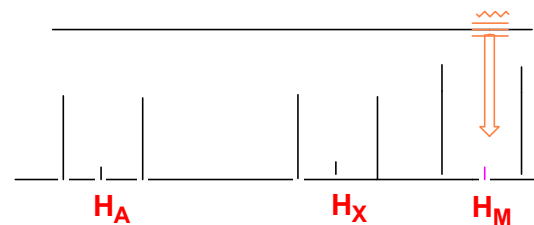
$$\nu_2 \ll (\nu_A - \nu_X) \text{ και } \nu_2 \sim (\nu_X - \nu_M) \Rightarrow \nu_{\text{obs}} \neq \nu_M$$

Μη επιλεκτική αποσύζευξη πυρήνων

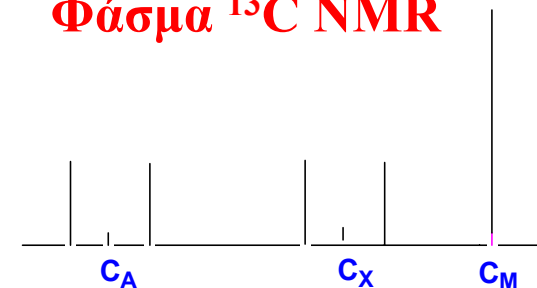
Συνήθως, στην **ετεροπυρηνική αποσύζευξη** επιθυμούμε να ακτινοβολήσουμε μια ευρύτερη περιοχή του φάσματος. Επειδή υπάρχει κάποιο όριο στην αύξηση της έντασης του πεδίου B_2 , χρησιμοποιούμε τεχνικές διαμόρφωσης, οι οποίες δημιουργούν μια ευρεία ζώνη συχνοτήτων. Σύμφωνα με αυτή την τεχνική της **μη επιλεκτικής αποσύζευξης**, τοποθετούμε τον **αποσυζευκτή** στο μέσον της περιοχής του αντίστοιχου φάσματος του πρωτονίου και με μια συσκευή δημιουργίας **λευκού θορύβου** (noise generator) δημιουργούμε μια ευρεία ζώνη συχνοτήτων, η οποία ακτινοβολεί ταυτόχρονα όλα τα πρωτόνια της περιοχής και, έτσι ακυρώνει τη σύζευξή τους με τους άνθρακες.

Επιλεκτική
αποσύζευξη

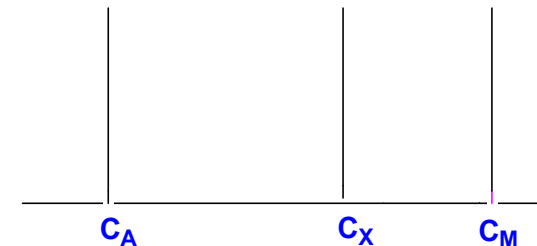
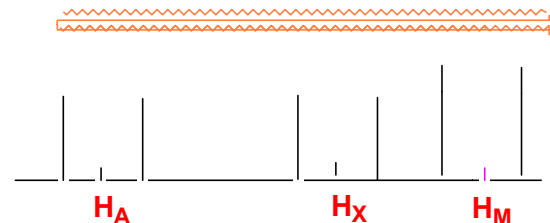
Φάσμα ^1H NMR



Φάσμα ^{13}C NMR



Αποσύζευξη
ευρείας ζώνης



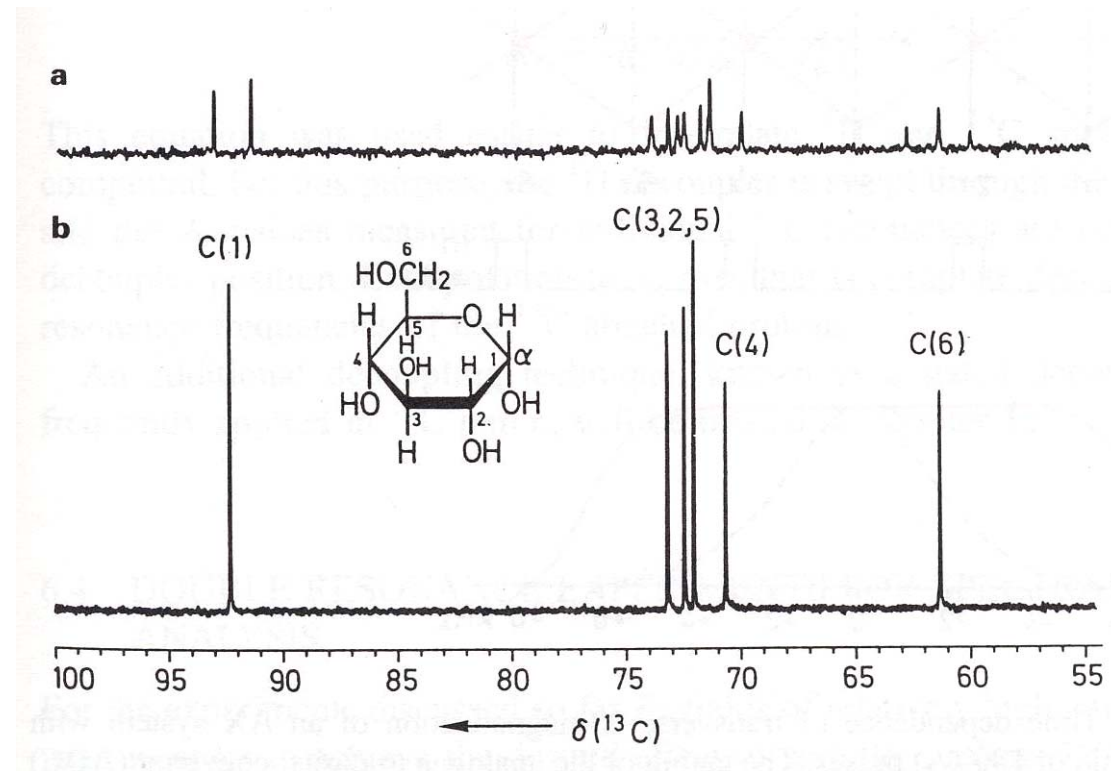
Μη επιλεκτική αποσύζευξη πυρήνων (συνέχεια)

Η αποσύζευξη **ευρείας ζώνης** (broadband decoupling) βρίσκει εφαρμογή στη λήψη φασμάτων NMR των πυρήνων **^{31}P** , **^{19}F** , **^{13}C** με αποσύζευξη των πρωτονίων.

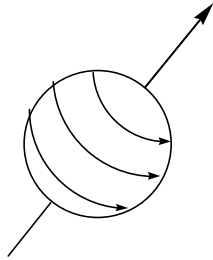
Τα αποσυζευγμένα φάσματα **^{13}C** παρουσιάζουν αύξηση της έντασης των κορυφών, η οποία προέρχεται από δύο πηγές:

(α) Τη συσσώρευση της έντασης σε μία και μόνο κορυφή.

(β) Στην εμφάνιση του φαινομένου **NOE**, το οποίο αυξάνει την ένταση κατά **200%**.

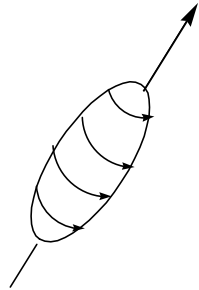


Τετραπολικοί πυρήνες



σφαιρικός

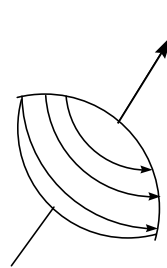
$$I = \frac{1}{2}$$



προμήκης

$$I > \frac{1}{2}$$

$$q > 0$$



πεπλατυσμένος

$$q < 0$$

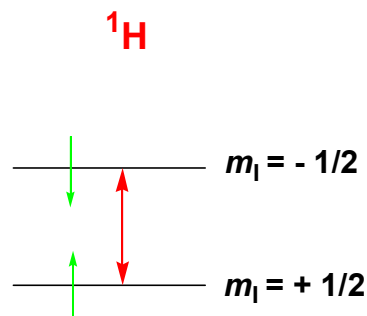
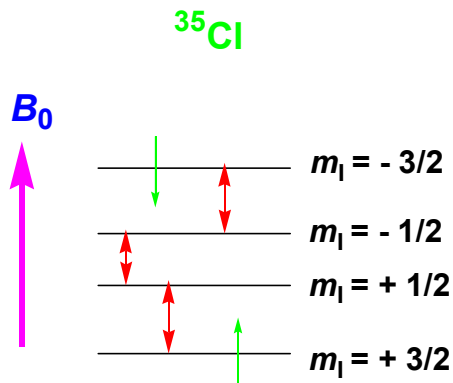


Οι **τετραπολικούς πυρήνες** έχουν $I > \frac{1}{2}$ και χαρακτηρίζονται από μη σφαιρική κατανομή του πυρηνικού φορτίου. Μέτρο αυτής της μη σφαιρικής κατανομής του πυρηνικού φορτίου είναι η **ηλεκτρική τετραπολική ροπή, q** , η τιμή και το πρόσημο της οποίας καθορίζει το σχήμα του πυρήνα.

Σε στερεά κατάσταση, οι τετραπολικοί πυρήνες αλληλεπιδρούν (συζεύγγονται) με ηλεκτροστατικά πεδία μεταβλητής έντασης, τα οποία δημιουργούνται στο περιβάλλον των πυρήνων, με αποτέλεσμα να διαφοροποιούνται οι ενεργειακές στάθμες τους. Οι επιτρεπτές μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών δίνουν φάσματα με πολλαπλές κορυφές. Στην υγρή κατάσταση δεν παρατηρείται **τετραπολική σύζευξη** (ισοτροπική) λόγω της γρήγορης περιστροφής των μορίων.

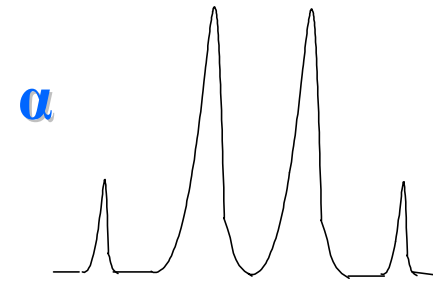
Φυσική αποσύζευξη πυρήνων

Εκείνο που ενδιαφέρει τη φασματοσκοπία NMR στην υγρή κατάσταση, είναι η απουσία σύζευξης πυρήνων με $I = 1/2$, όταν συνδέονται με τετραπολικούς πυρήνες. Για παράδειγμα, γιατί το πρωτόνιο στο μόριο CHCl_3 δεν παρουσιάζει σύζευξη με τα τρία χλώρια;

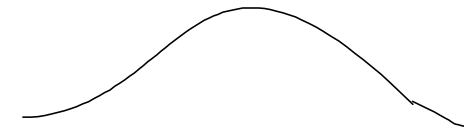


Εξαιρετικά γρήγορες
μεταπτώσεις ($\gg 10^3/\text{s}$)

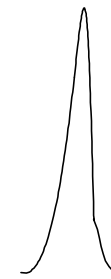
Αργές μεταπτώσεις
($10^2 - 10^3/\text{s}$)



β



γ

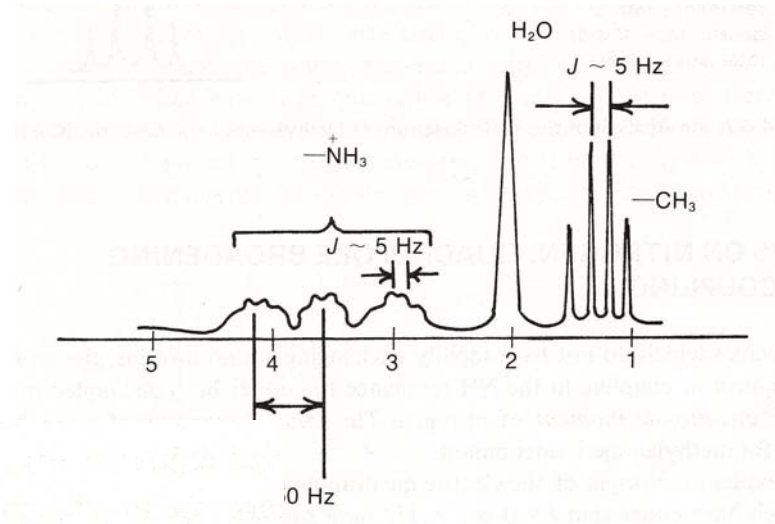
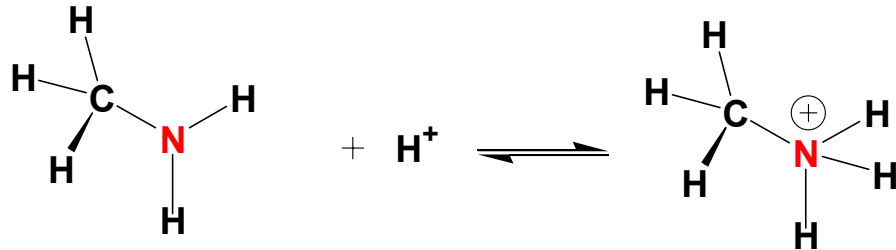


α. Φανταστική σύζευξη

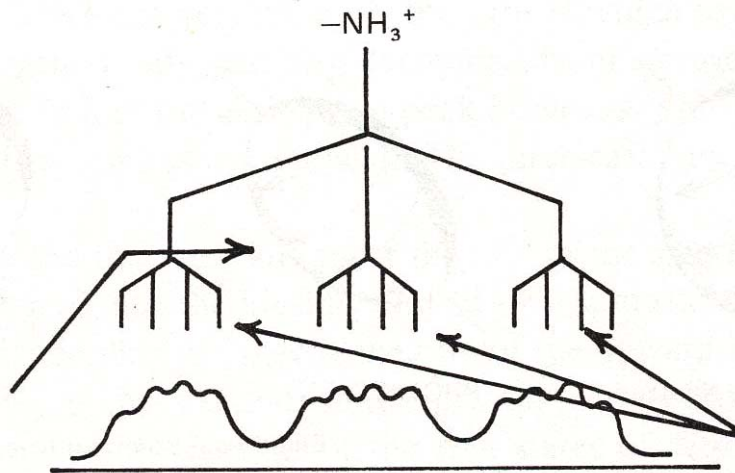
β. Τετραπολική διαπλάτυνση

γ. Φυσική αποσύζευξη

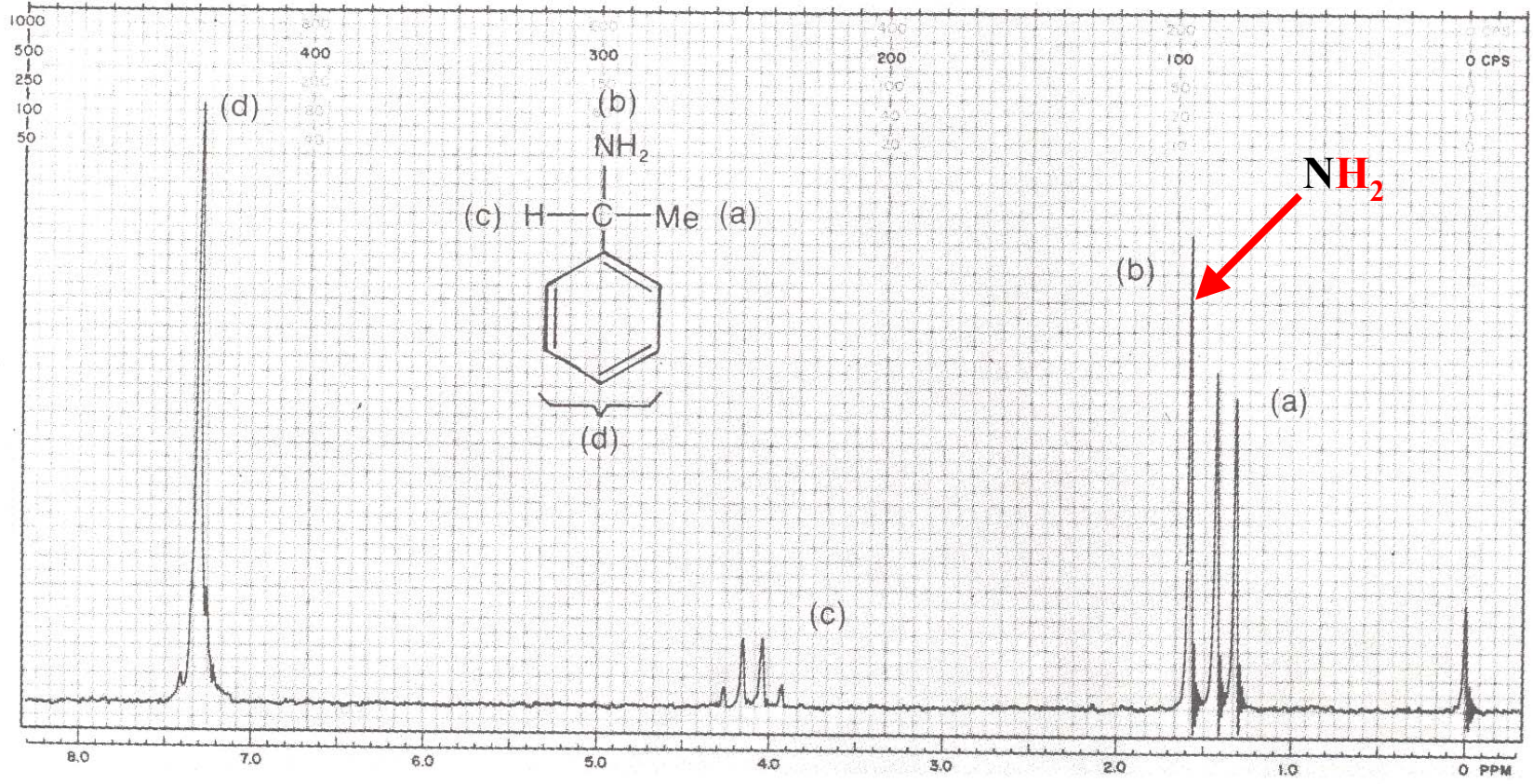
Φυσική αποσύζευξη πυρήνων (συνέχεια)

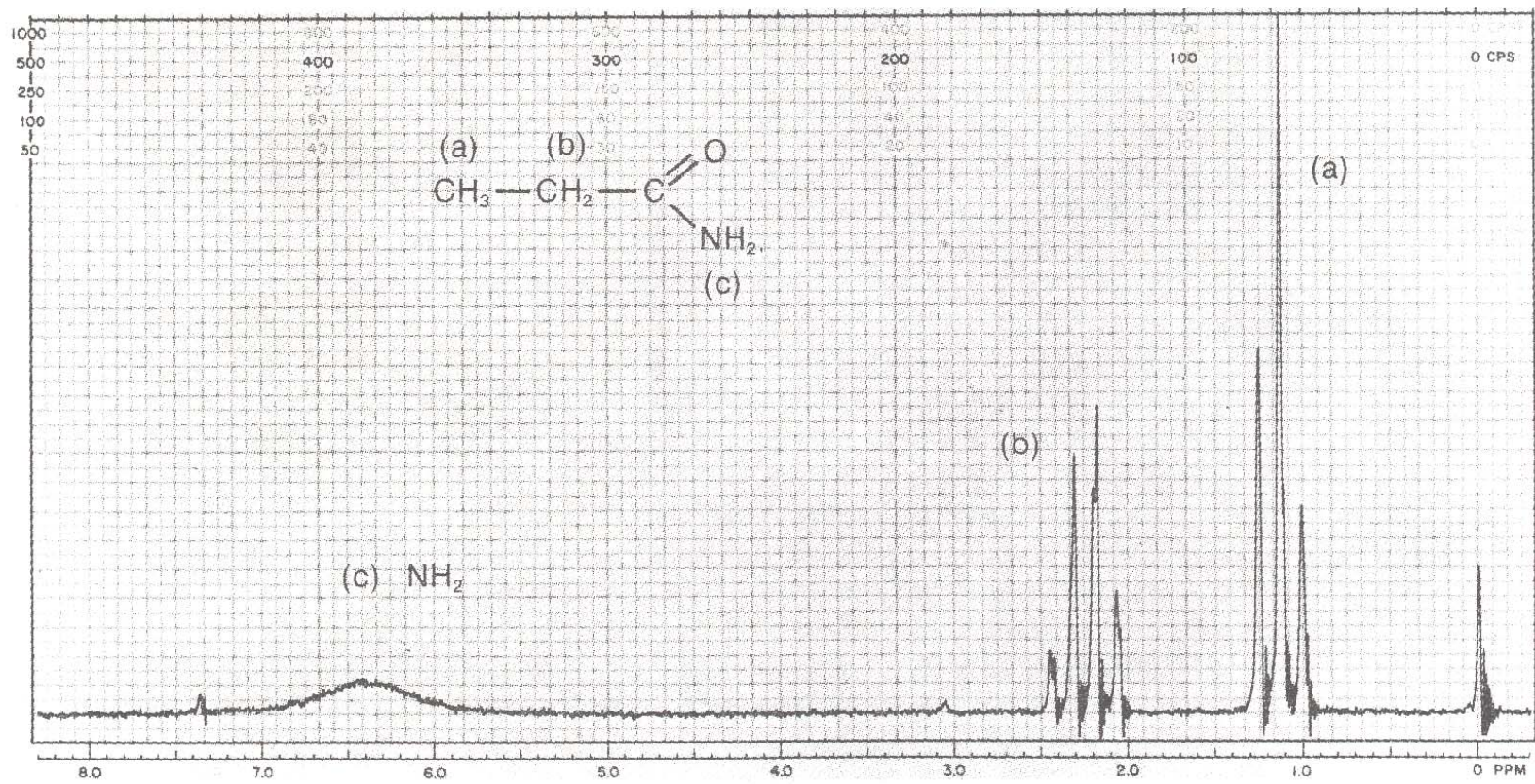


Τα τρία πρωτόνια **N-H** σχάζουν την κορυφή του ^{14}N σε μια **τριπλή** κορυφή με $^2J_{\text{N-H}} \sim 50$ **Hz**. Σχετική ένταση κορυφών 1:1:1.

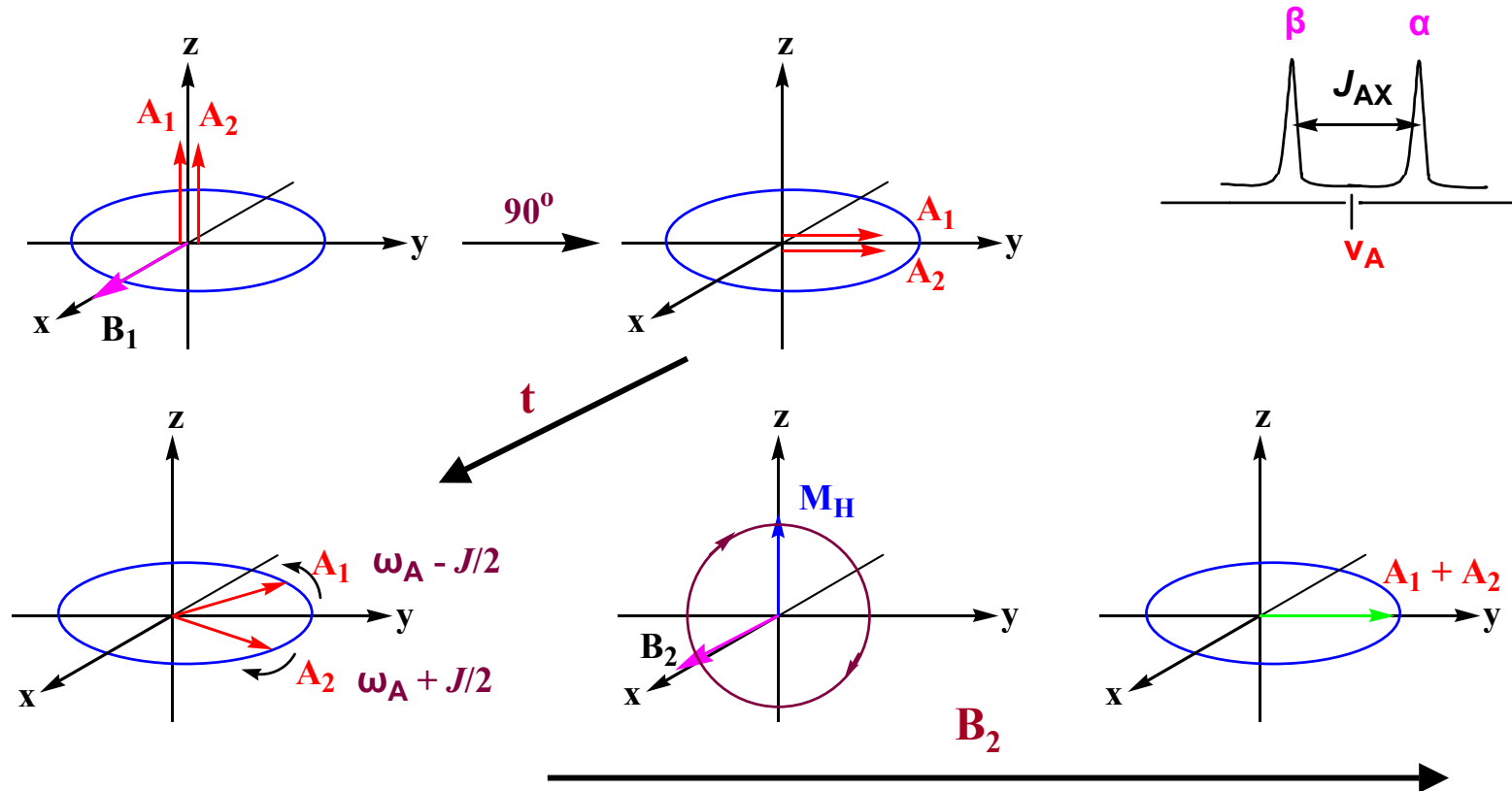


Τα τρία μεθυλικά πρωτόνια σχάζουν κάθε κορυφή του ^{14}N σε μια **τετραπλή** με $^2J_{\text{N-H}} \sim 5$ **Hz**.





Αποσύζευξη πυρήνων στο Π.Σ.Α.



Με την εφαρμογή του πεδίου B_2 , η μαγνήτιση των πρωτονίων, M_H , αρχίζει να περιστρέφεται γύρω από αυτό, με συνέπεια τα πρωτόνια να αλλάζουν συνεχώς και πολύ γρήγορα τους προσανατολισμούς α και β . Δηλαδή, επέρχεται **κορεσμός**.