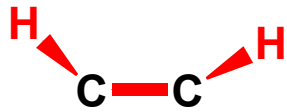
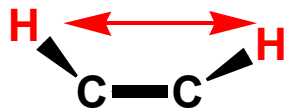


Αλληλεπίδραση δίπολο-δίπολο

Εκτός από την αλληλεπίδραση μέσω των δεσμικών ηλεκτρονίων, τα πυρηνικά σπίν αλληλεπιδρούν και μέσω του χώρου. Αυτή η αλληλεπίδραση ονομάζεται **αλληλεπίδραση δίπολο-δίπολο**.



Σύζευξη σπιν-σπιν



**Αλληλεπίδραση
δίπολο-δίπολο**

Η μέγιστη τιμή του **NOE** μεταξύ δύο πυρήνων **I** και **S** δίνεται από τη σχέση:

$$\text{NOE}(\text{max}) = \frac{\gamma_S}{2\gamma_I}$$

γ_I γυρομαγνητικός λόγος πυρήνα **I**

γ_S γυρομαγνητικός λόγος πυρήνα **S**

Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης δίπολο-δίπολο είναι γνωστό ως **φαινόμενο NOE (Nuclear Overhauser Enhancement)** και επηρεάζει την εμφάνιση του φάσματος **NMR**.

Το **NOE** εξαρτάται από το αντίστροφο της έκτης δύναμης της απόστασης μεταξύ π.χ. δύο πρωτονίων, r^6 . Έτσι, για να εμφανίζουν δύο πρωτόνια **NOE** θα πρέπει να βρίσκονται αρκετά κοντά το ένα με το άλλο. Επίσης, επειδή το **NOE** οφείλεται στην αλληλεπίδραση μέσω του χώρου, είναι ανεξάρτητο από το εάν τα πρωτόνια εμφανίζουν σύζευξη ή όχι.

Φαινόμενο NOE

$$\text{NOE}(\text{max}) = \frac{\gamma_S}{2\gamma_I}$$

Όταν $\gamma_I = \gamma_S \Rightarrow \text{NOE}(\text{max}) = 0.5$

Όταν $\gamma_I \neq \gamma_S$ και $\gamma_I, \gamma_S > 0 \Rightarrow \text{NOE}(\text{max}) > 0$

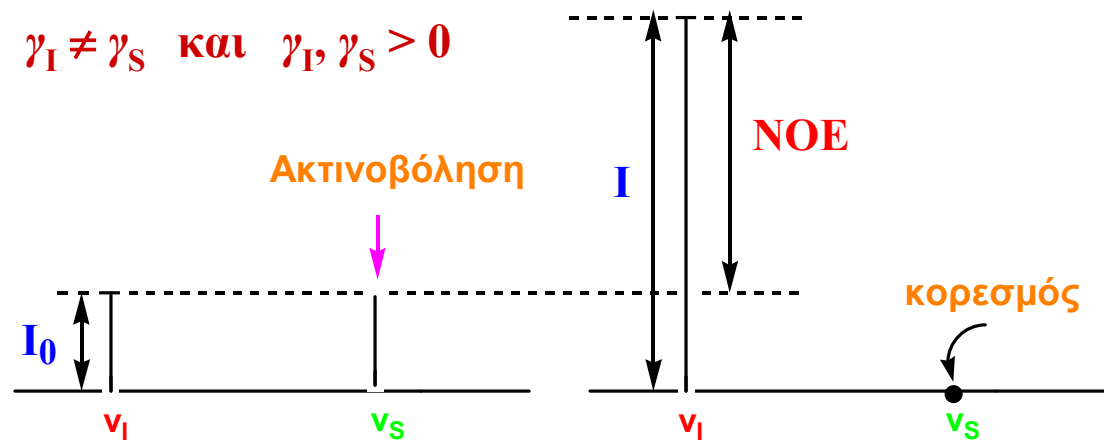
Όταν $\gamma_I \neq \gamma_S$ και $\gamma_I < 0, \gamma_S > 0 \Rightarrow \text{NOE}(\text{max}) < 0$

$I = {}^{13}\text{C}$ ($\gamma_I > 0$) $S = {}^1\text{H}$ ($\gamma_S > 0$) $\Rightarrow \text{NOE}(\text{max}) = 1.987$

$I = {}^{31}\text{Si}$ ($\gamma_I < 0$) $S = {}^1\text{H}$ ($\gamma_S > 0$) $\Rightarrow \text{NOE}(\text{max}) = -2.52$

Το NOE αλλάζει τις εντάσεις των κορυφών στο φάσμα.

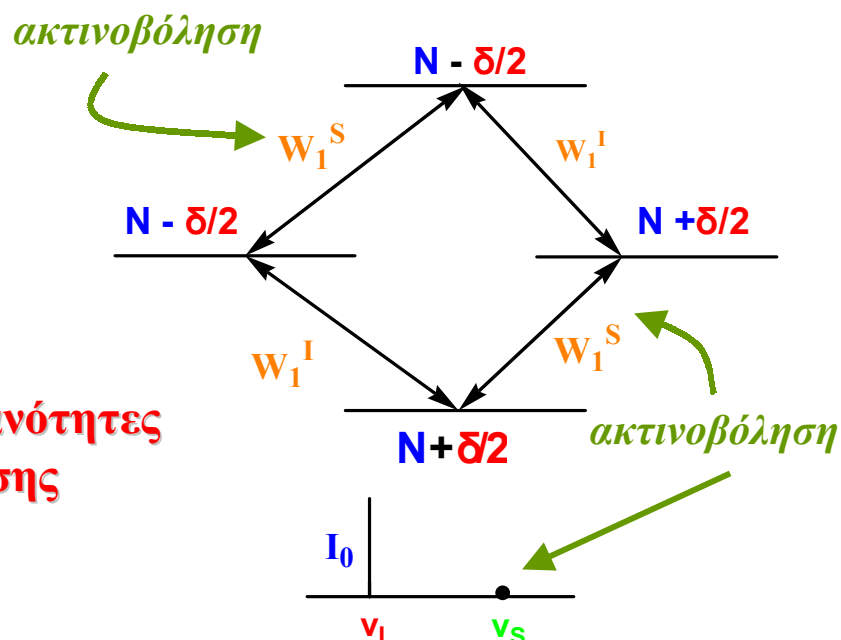
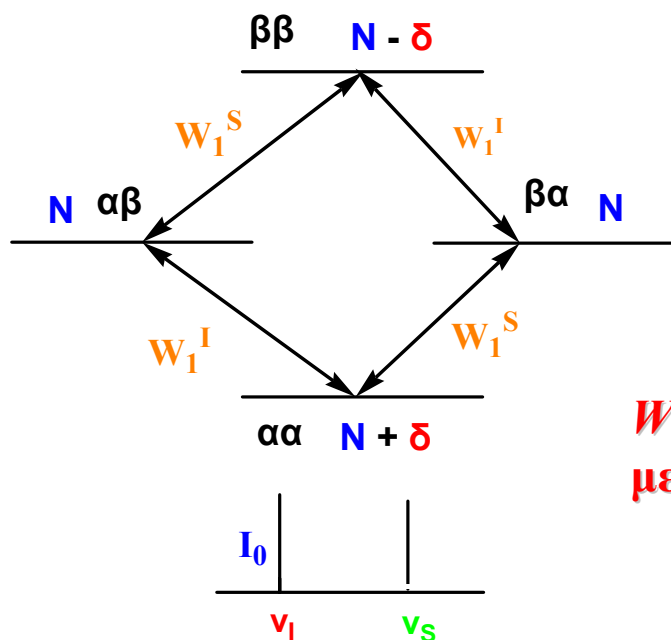
Προκαλείται με την ακτινοβόληση του ενός εκ των δύο πυρήνων που βρίσκονται σε άμεση γειτονία στο μόριο.



$$\text{NOE} = n_I(S) = \frac{I - I_0}{I_0}$$

$$\text{NOEF} = 1 + \text{NOE} = \frac{I}{I_0}$$

NOE σε σύστημα δύο σπιν



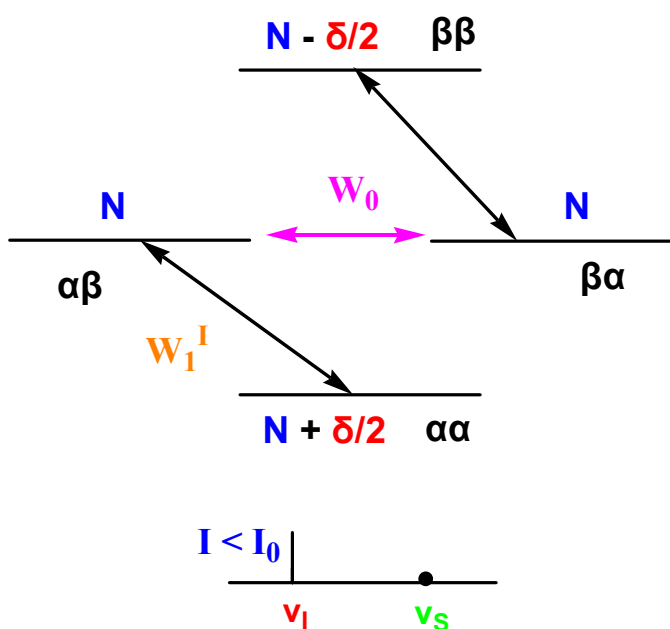
$W =$ Πιθανότητες μετάπτωσης

Πληθυσμοί

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned} p_{\alpha\alpha} - p_{\alpha\beta} &= \delta \\ p_{\beta\alpha} - p_{\beta\beta} &= \delta \end{aligned} \right\} \mathbf{I} \\
 & \left. \begin{aligned} p_{\alpha\alpha} - p_{\beta\alpha} &= \delta \\ p_{\alpha\beta} - p_{\beta\beta} &= \delta \end{aligned} \right\} \mathbf{S} \\
 & p_{\beta\alpha} - p_{\alpha\beta} = 0 \Rightarrow \Sigma m = 0 \\
 & p_{\alpha\alpha} - p_{\beta\beta} = 2\delta \Rightarrow \Sigma m = \pm 2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & p_{\alpha\alpha} - p_{\alpha\beta} = \delta \\
 & p_{\beta\alpha} - p_{\beta\beta} = \delta \\
 & p_{\alpha\alpha} - p_{\beta\alpha} = 0 \\
 & p_{\alpha\beta} - p_{\beta\beta} = 0 \\
 & p_{\beta\alpha} - p_{\alpha\beta} = \delta \\
 & p_{\alpha\alpha} - p_{\beta\beta} = \delta
 \end{aligned}$$

NOE σε σύστημα δύο σπιν (συνέχεια)



Μετά την ακτινοβόληση του πυρήνα, το σύστημα αποδιεγείρεται προς την αρχική κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η αποδιέγερση μπορεί να γίνει με δύο μηχανισμούς, οι οποίοι μεταφέρουν πληθυσμούς πυρήνων (ή μαγνήτιση) μεταξύ των διαφόρων σταθμών μέχρι να αποκατασταθούν οι αρχικοί πληθυσμοί ισορροπίας στις διάφορες στάθμες.

Ο πρώτος μηχανισμός (ή μονοπάτι αποδιέγερσης), W_0 , μεταφέρει πληθυσμούς από τη σταθμη $\beta\alpha$ στη σταθμη $\beta\alpha$ και αντίστροφα, ώστε να αποκατασταθεί η αρχική διαφορά πληθυσμών ίση με 0.

Για τον πυρήνα I:

Πριν $p_{\alpha\alpha} - p_{\alpha\beta} = \delta$

$$p_{\beta\alpha} - p_{\beta\beta} = \delta$$

Μετά $p_{\alpha\alpha} - p_{\alpha\beta} = \delta/2$

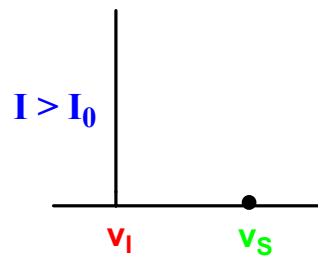
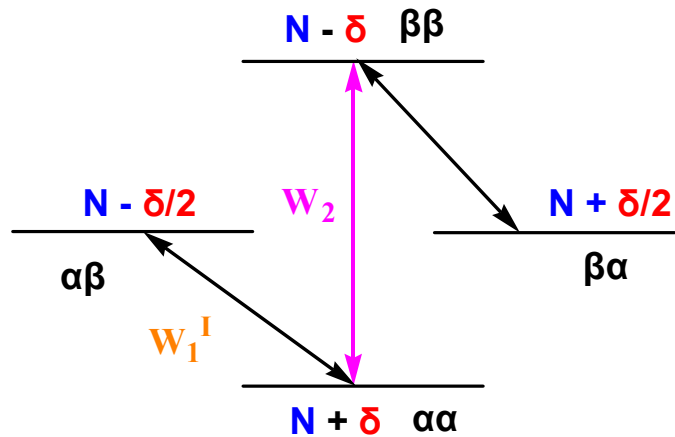
$$p_{\beta\alpha} - p_{\beta\beta} = \delta/2$$

Πριν την αποδιέγερση W_0 $p_{\alpha\alpha} - p_{\beta\alpha} = \delta$

Μετά την αποδιέγερση W_0 $p_{\alpha\alpha} - p_{\beta\alpha} = 0$

Συμπέρασμα: Όταν ο μηχανισμός W_0 κυριαρχεί, η ένταση του σήματος I ελαττώνεται και το NOE είναι αρνητικό.

NOE σε σύστημα δύο σπιν (...)



Οι δύο μηχανισμοί αποδιέγερσης W_2 και W_0 αναφέρονται συλλογικά με το όνομα **σταυροειδής αποδιέγερση**.

Ο δεύτερος μηχανισμός (ή μονοπάτι αποδιέγερσης), W_2 , μεταφέρει πληθυσμούς από τη στάθμη **ββ** στη στάθμη **αα**, ώστε να αποκατασταθεί η αρχική διαφορά πληθυσμών ίση με 2δ .

Πριν την αποδιέγερση W_2 $P_{\alpha\alpha} - P_{\beta\beta} = \delta$

Μετά την αποδιέγερση W_2 $P_{\alpha\alpha} - P_{\beta\alpha} = 2\delta$

Για τον πυρήνα I:

Πριν $P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta} = \delta$

$P_{\beta\alpha} - P_{\beta\beta} = \delta$

Μετά $P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta} = 3\delta/2$

$P_{\beta\alpha} - P_{\beta\beta} = 3\delta/2$

Συμπέρασμα: Όταν ο μηχανισμός W_2 κυριαρχεί, η ένταση του σήματος **I** αυξάνεται και το **NOE** είναι θετικό.

NOE και μοριακή κίνηση

$$f_I(S) = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{W_2 - W_0}{2W_{II} + W_2 + W_0} = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{\sigma_{IS}}{\rho_{IS}}$$

σ_{IS} = σταυροειδής ταχύτητα αποδιέγερσης

ρ_{IS} = διαμήκης ταχύτητα αποδιέγερσης

$$\sigma_{IS} = W_2 - W_0$$

$$\rho_{IS} = W_{II} + W_2 + W_0$$

Μέτρο της περιστροφικής κίνησης μορίων σε διαλύματα είναι ο **μοριακός χρόνος συσχέτισης**, τ_C . Ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να περιστραφεί το μόριο κατά γωνία ίση με ένα ακτίνιο.

Όταν $W_2 > W_0$, τότε $\text{NOE} < 0$

Όταν $W_2 < W_0$, τότε $\text{NOE} > 0$

Μόρια με μεγάλη μοριακή μάζα, π.χ. πολυμερή, πρωτεΐνες, τα οποία περιστρέφονται αργά σε ένα διάλυμα, ευνοούν τον μηχανισμό W_0 και παρουσιάζουν αρνητικό NOE.

Μόρια με μικρή μοριακή μάζα, τα οποία περιστρέφονται γρήγορα σε ένα διάλυμα, ευνοούν τον μηχανισμό W_2 και παρουσιάζουν θετικό NOE.

$$\tau_C = M_r \times 10^{-12} \text{ s}$$

NOE και μοριακή κίνηση (συνέχεια)

Η κβαντομηχανική μπορεί να αποδείξει ότι οι πιθανότητες μετάπτωσης W συνδέονται με το μοριακό χρόνο συσχέτισης με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$W_{II} \propto \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2}{r_{IS}^6} \left[\frac{3\tau_C}{(1 + \omega_I^2 \tau_C^2)} \right]$$

$$W_0 \propto \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2}{r_{IS}^6} \left[\frac{2\tau_C}{(1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2)} \right]$$

$$W_2 \propto \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2}{r_{IS}^6} \left[\frac{12\tau_C}{(1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2)} \right]$$

Όταν το μόριο περιστρέφεται πολύ γρήγορα, δηλαδή όταν

$$\omega \cdot \tau_C \ll 1$$

$$W_{II} \propto \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2}{r_{IS}^6} \tau_C$$

$$W_0 \propto \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2}{r_{IS}^6} 2\tau_C$$

$$W_2 \propto \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2}{r_{IS}^6} 12\tau_C$$

r_{IS} = απόσταση μεταξύ των πυρήνων I και S

ω_I = συχνότητα συντονισμού του πυρήνα I

ω_S = συχνότητα συντονισμού του πυρήνα S

Συνθήκη υπέρτατου ορίου στένωσης

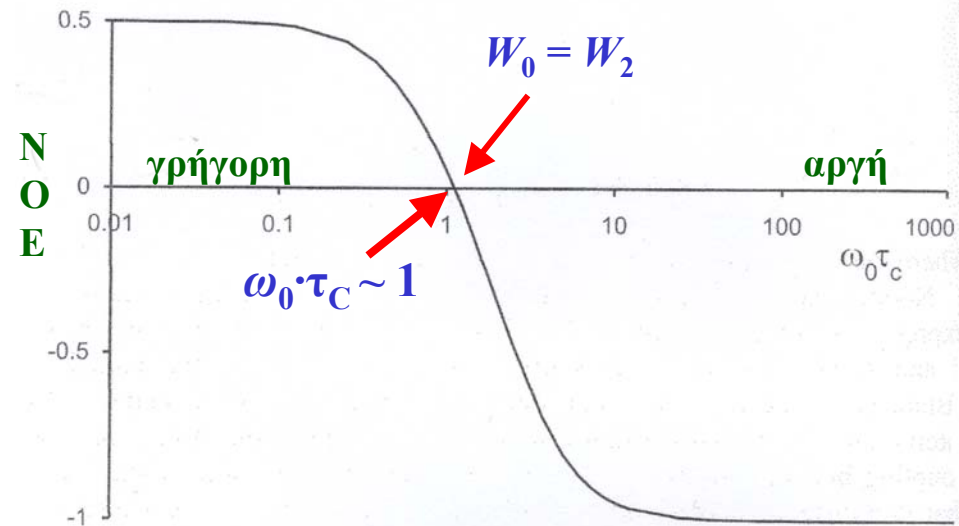
NOE και μοριακή κίνηση (...)

Το διάγραμμα απεικονίζει τη μεταβολή του **NOE** ενός συστήματος δύο πυρήνων με την ταχύτητα περιστροφής ($\omega_0 \cdot \tau_C$) σε συχνότητα $\omega_0 \approx \omega_I \approx \omega_S$.

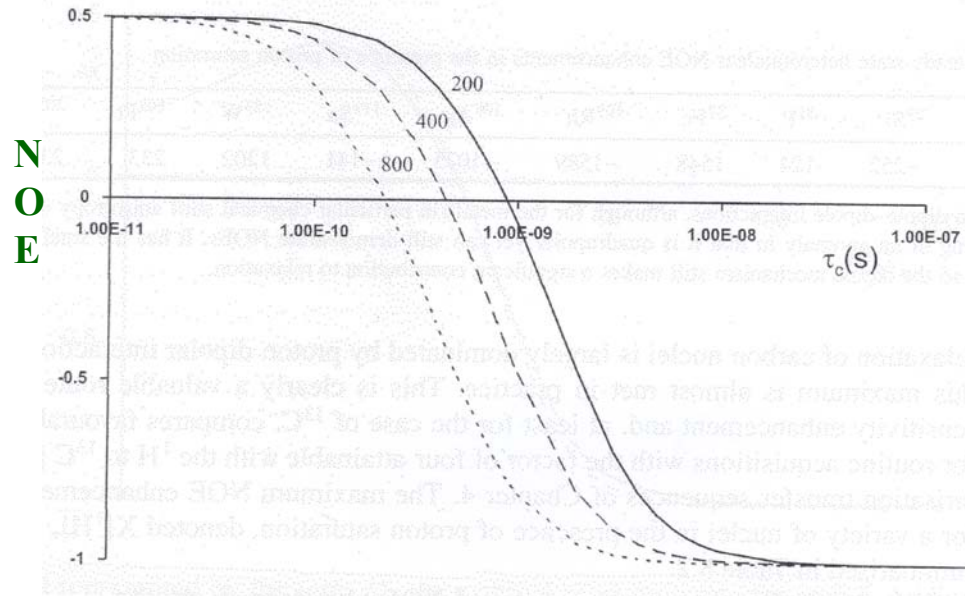
Διακρίνουμε τρεις περιοχές:

1. Γρήγορη ταχύτητα περιστροφής ($\omega_0 \cdot \tau_C \ll 1$) \longrightarrow NOE (max) = 0.5
2. Πολύ αργή ταχύτητα περιστροφής ($\omega_0 \cdot \tau_C > 1$) \longrightarrow NOE = -1
3. Ενδιάμεση ταχύτητα περιστροφής ($\omega_0 \cdot \tau_C \sim 1$) \longrightarrow NOE αλλάζει πρόσημο, ενώ σε κάποιο σημείο γίνεται ίσο με μηδέν.

Η ενδιάμεση περιοχή εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μέγεθος του μορίου, το ιξώδες του διαλύματος, τη θερμοκρασία, την ένταση του πεδίου B_0 ή τη συχνότητα ω_0 και μερικές φορές από το pH του διαλύματος.



NOE και μοριακή κίνηση (...)



Το **NOE** ενός μικρού ή μεσαίου μεγέθους μορίου με ταχύτητα περιστροφής $10^{-10} - 10^{-9}$ s ελαττώνεται και μπορεί να έχει αρνητική τιμή καθώς αυξάνεται η συχνότητα. Επομένως, πειράματα μέτρησης **NOE** δεν συνίσταται σε υψηλές συχνότητες, παρ' όλο ότι αυξάνεται η ευαισθησία και βελτιώνεται η διακριτική ικανότητα λήψης φασμάτων.

Το διάγραμμα απεικονίζει τη μεταβολή του NOE ενός συστήματος δύο πυρήνων ως συνάρτηση της ταχύτητας περιστροφής του μορίου σε διαφορετικές συχνότητες ω_0 .

Παρατηρούμε ότι όταν ελαττώνεται η συχνότητα ω_0 , το "μηδενικό" **NOE** συμβαίνει σε πιο αργές ταχύτητες περιστροφής και αντίστροφα.

NOE και ενδοπυρηνική απόσταση

A. Περίπτωση ομοπυρηνικών σπιν ($\gamma_I = \gamma_S$)

Εάν υποθέσουμε ότι βρισκόμαστε στην περιοχή του υπέρτατου ορίου στένωσης και αντικαταστήσουμε τις εκφράσεις των W_{II} , W_0 και W_2 στην εξίσωση

$$f_I(S) = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{W_2 - W_0}{2W_{II} + W_2 + W_0} \longrightarrow f_I(S) = \frac{12 - 2}{2 + 6 + 12} = \frac{1}{2}$$

Για δύο απομονωμένους πυρήνες προβλέπεται το μέγιστο **NOE** και ακόμα ότι το **NOE** είναι ανεξάρτητο της απόστασης των δύο πυρήνων!!

B. Περίπτωση ετεροπυρηνικών σπιν ($\gamma_I \neq \gamma_S$)

$$\text{NOE}(\max) = \frac{\gamma_S}{2\gamma_I}$$

NOE σε σύστημα πολλών πυρήνων

Η προηγούμενη συζήτηση σχετικά με το NOE αφορούσε το σύστημα δύο σπιν. Πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνηθισμένη περίπτωση ενός συστήματος ή δικτύου πολλών σπιν. Σε αυτήν την περίπτωση θα πρέπει να απαντήσουμε στα ερωτήματα:

- Πώς η αλληλεπίδραση δίπολο-δίπολο μεταξύ πολλών σπιν επηρεάζει το NOE;
- Πώς υπεισέρχεται η εξάρτηση του NOE από την απόσταση;

Διαδρομές αποδιέγερσης:

- Μόνο ο μηχανισμός δίπολο-δίπολο δημιουργεί NOE.
- Οι υπόλοιπες διαδρομές αποδιέγερσης (παραμαγνητικές ουσίες, διαλύτης, άλλοι μηχανισμοί αποδιέγερσης) ανταγωνίζονται την αλληλεπίδραση δίπολο-δίπολο και ελαττώνουν την τιμή του NOE.

$$f_I(S) = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{\sigma_{IS}}{\rho_{IS} + \rho_I^*}$$

σ_{IS} = σταυροειδής αποδιέγερση

ρ_{IS} = διαμήκης αποδιέγερση

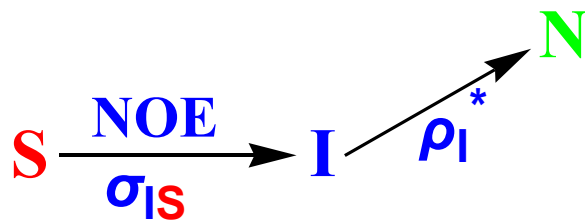
ρ_I^* = διαρροή ή απώλεια NOE

Εξάρτηση του NOE από την απόσταση

Ας υποθέσουμε ότι τα δύο σπιν **S** και **I** αλληλεπιδρούν και το **I** εμφανίζει NOE όταν ακτινοβολείται το **S**. Η παρουσία ενός τρίτου γειτονικού προς το **I** σπιν **N** στο ίδιο μόριο επιδρά στην αποδιέγερση του **I**. Το **N** μπορεί να θεωρηθεί ως ένας άλλος διάδρομος αποδιέγερσης, ή **απώλεια αποδιέγερσης** (ρ_I^*), ο οποίος ανταγωνίζεται τη **σταυροειδή αποδιέγερση** σ_{IS} μεταξύ των **S** και **I**. Αυτός ο ανταγωνισμός καθορίζει το μέγεθος του NOE.

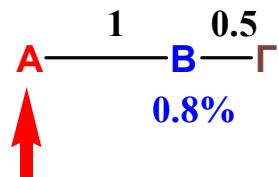
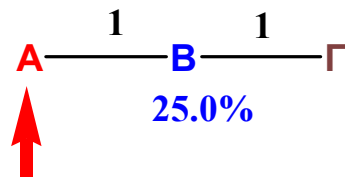
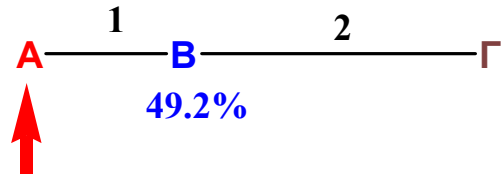
Η εξίσωση δείχνει την εξάρτηση του NOE του **I**, τόσο από την απόσταση r_{IS} , όσο και από την απόσταση r_{IN} . ελάττωση της απόστασης r_{IS} σε σχέση με την απόσταση r_{IN} προκαλεί αύξηση του NOE και αντίστροφα.

Αυτή η διαπίστωση ενισχύει την άποψη ότι όσο μικρότερη είναι η απόσταση μεταξύ δύο πυρήνων **S** και **I**, τόσο μεγαλύτερο είναι το NOE. Παρ' όλα αυτά, όπως θα διαπιστώσουμε παρακάτω, χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή όταν ερμηνεύουμε το NOE σε σχέση με τη γεωμετρία του μορίου



$$f_I(S) = \frac{W_2 - W_0}{2W_{11} + W_2 + W_0} = \frac{\left(\frac{12\tau_c}{r^{-6}}\right) - \left(\frac{2\tau_c}{r^{-6}}\right)}{2\left(\frac{3\tau_c}{r^{-6}}\right) + \left(\frac{12\tau_c}{r^{-6}}\right) + \left(\frac{2\tau_c}{r^{-6}}\right)}$$

NOE συστήματος τριών σπιν (three spin effect)



Ανεξάρτητα από το "πόσο κοντά" βρίσκονται δύο σπιν σε ένα μόριο, τα οποία αλληλεπιδρούν με το μηχανισμό δίπολο-δίπολο, μπορεί να μην εμφανίζουν μέγιστο NOE, εάν υπάρχει στο ίδιο μόριο τρίτο γειτονικό σπιν

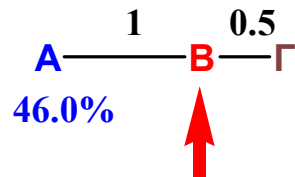
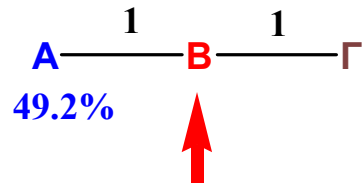
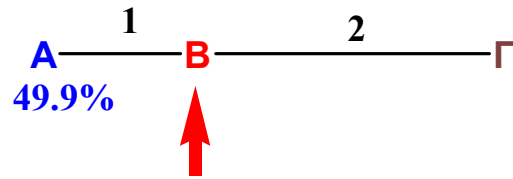
Στο σύστημα τριών σπιν **A**, **B**, **Γ**, το NOE του μεσαίου σπιν **B**, όταν ακτινοβολείται το **A**, εξαρτάται από την απόσταση **B-Γ** του τρίτου σπιν **Γ** (three spin effect).

Όταν το **Γ** είναι σχετικά μακριά ($A-B < B-Γ$), τότε έχει πολύ μικρή επίδραση στην αποδιέγερση του **B**, επιτρέποντας έτσι στη σταυροειδή αποδιέγερση σ_{AB} να κυριαρχεί. Το NOE έχει τιμή πλησίον της μέγιστης τιμής 0.5 (50%).

Καθώς το **Γ** πλησιάζει το **B** και η απόσταση **B-Γ** γίνεται ίση με την **A-B**, τότε τα **A** και **Γ** αποδιεγείρουν στον ίδιο βαθμό το **B**. Το NOE του **B** είναι το ήμισυ του μέγιστου NOE (25%).

Όταν το **Γ** έχει πλησιάσει περισσότερο το **B** ($A-B > B-Γ$), τότε η αποδιέγερση του **B** κυριαρχείται από το **Γ** (η ταχύτητα της σταυροειδούς αποδιέγερσης σ_{AB} είναι μικρότερη από την απώλεια αποδιέγερσης $\rho_{BΓ}^*$). Το NOE είναι πολύ μικρότερο από τη μέγιστη τιμή (0.8%).

NOE συστήματος τριών σπιν (συνέχεια)



$$f_A(B) \neq f_B(A)$$

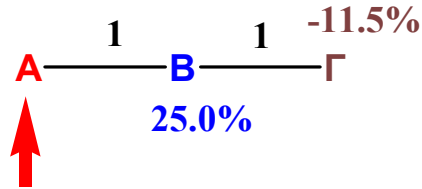
Τα αποτελέσματα είναι αρκετά διαφορετικά όταν ακτινοβολήσουμε το μεσαίο σπιν **B** και παρατηρούμε το NOE του σπιν **A**.

Όταν το **Γ** είναι σχετικά μακριά ($A-B < B-\Gamma$), τότε έχει πολύ μικρή επίδραση στην αποδιέγερση του **A**, επιτρέποντας έτσι στη σταυροειδή αποδιέγερση σ_{AB} να κυριαρχεί πλήρως. Το NOE έχει τιμή σχεδόν ίση με τη μέγιστη τιμή (49.9%).

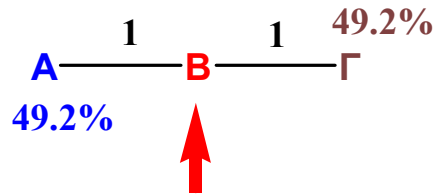
Ακόμα και στην περίπτωση όπου $A-B = B-\Gamma$, ή $A-B > B-\Gamma$ το **Γ** εξακολουθεί να βρίσκεται μακριά από το **A**, η αποδιέγερση του οποίου συνεχίζει να κυριαρχείται από τη σταυροειδή αποδιέγερση σ_{AB} . Το NOE του **A** ελαττώνεται πολύ λίγο σε σχέση με τη μέγιστη τιμή (49.2% και 46.0%).

Συγκρίνοντας τα δύο πειράματα, παρατηρούμε ότι τα NOE δεν είναι συμμετρικά. Αυτό οφείλεται στο ότι τα σπιν **A** και **B** έχουν διαφορετικά γειτονικά σπιν και σε διαφορετικές αποστάσεις.

Άμεσο και έμμεσο NOE



Στα προηγούμενα παραδείγματα συζητήσαμε για το **άμεσο NOE**, δηλαδή το NOE μεταξύ των σπιν A και B, αγνοώντας το **έμμεσο NOE** που μπορεί να εμφανίσει το Γ, όταν ακτινοβολούμε το A ή το B.



Άμεσο NOE

$$f_{\Gamma}(A) \quad \text{ή} \quad f_A(\Gamma)$$

Έμμεσο NOE

$$f_{\Gamma}(A) = -f_B(A) \times f_{\Gamma}(B)$$

$$f_A(\Gamma) = -f_B(\Gamma) \times f_A(B)$$

Άμεσο NOE: $f_B(A) = 25\%$ $f_{\Gamma}(B) = 49.2\%$ $f_{\Gamma}(A) = 0.8\%$

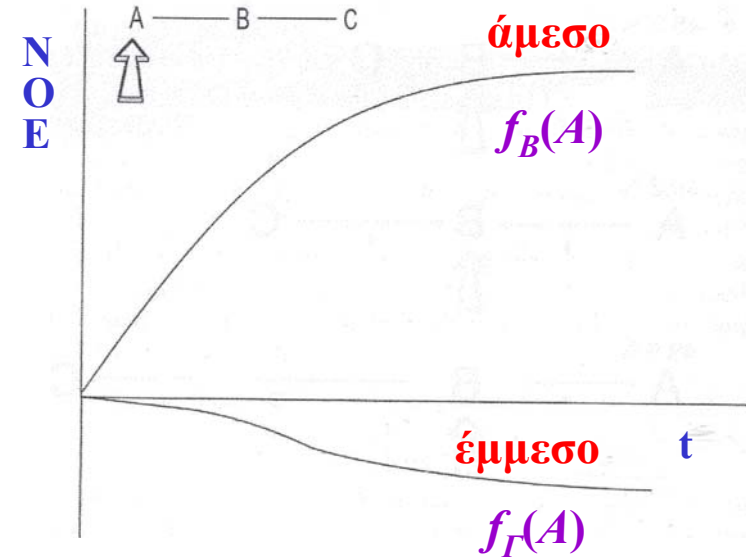
Έμμεσο NOE: $f_{\Gamma}(A) = -25\% \times 49.2\% = -12.3\%$

Ολικό NOE: $f_{\Gamma}(A) = \text{άμεσο} + \text{έμμεσο} = 0.8\% - 12.3\% = -11.5\%$

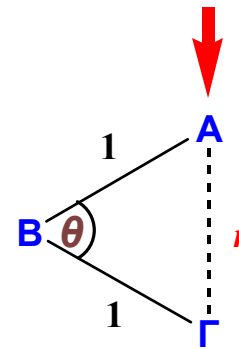
Άμεσο και έμμεσο NOE (συνέχεια)

Το έμμεσο NOE αναπτύσσεται πολύ πιο αργά από το άμεσο NOE και εμφανίζεται μετά από σχετικά μακρά περίοδο ακτινοβολήσης (κορεσμού), κατά την οποία το άμεσο NOE έχει αναπτυχθεί σε σημαντικό ποσοστό.

Για ένα μη ευθύγραμμο σύστημα τριών σπιν, το NOE εξαρτάται από τη γωνία θ .



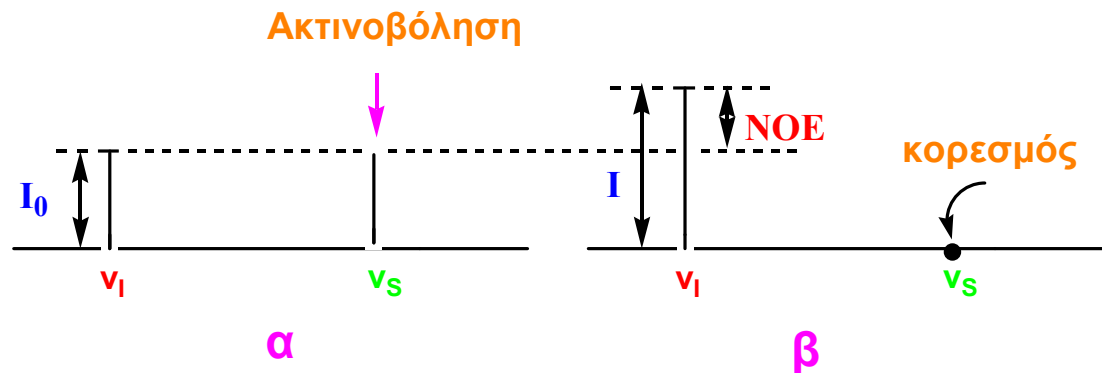
Όταν $\theta = 180^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> άμεσο NOE ↓ έμμεσο NOE ↑
Όταν $\theta < 180^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> άμεσο NOE ↑ έμμεσο NOE ↓



Η απουσία NOE μεταξύ δύο σπιν δεν αποδεικνύει πάντα ότι αυτά είναι πολύ απομακρυσμένα το ένα από το άλλο.

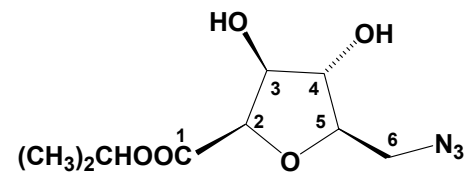
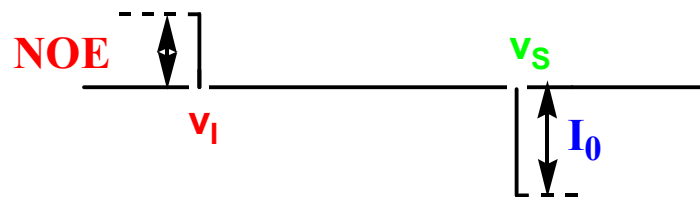
- Όταν $\theta = 78^\circ$, $r = 1.26 \text{ \AA}$ $\longrightarrow f_B(A) \sim f_I(A)$ και ολικό $f_I(A) \sim 0$
- Όταν $\theta = 60^\circ$, $r = 1 \text{ \AA}$ $\longrightarrow f_I(A) = 20\%$ του NOE όταν $\theta = 180^\circ$

Μέτρηση του NOE

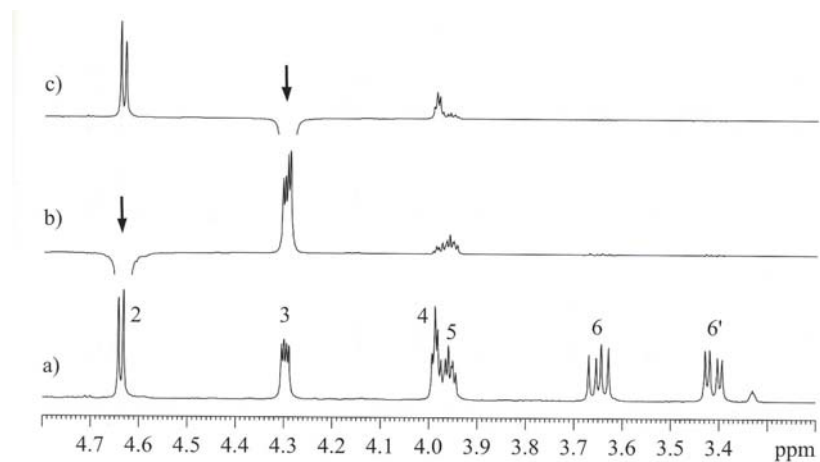


$$NOE = f_I(S) = \frac{I - I_0}{I_0}$$

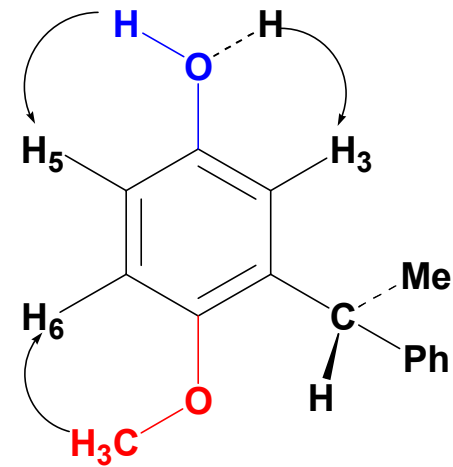
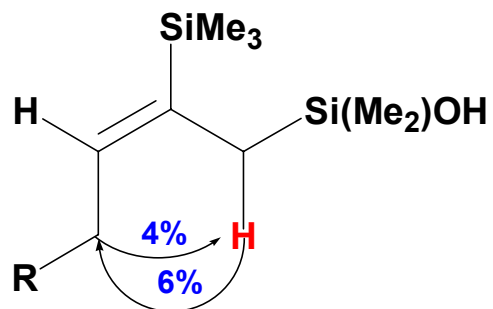
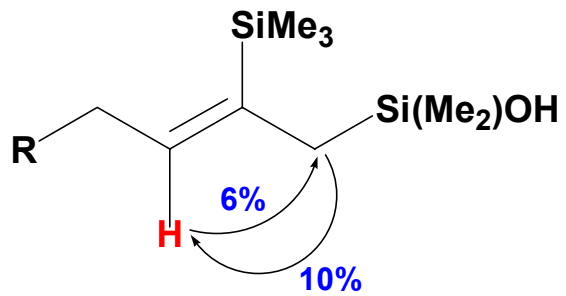
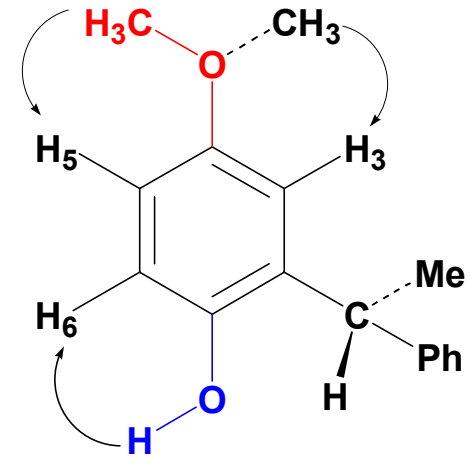
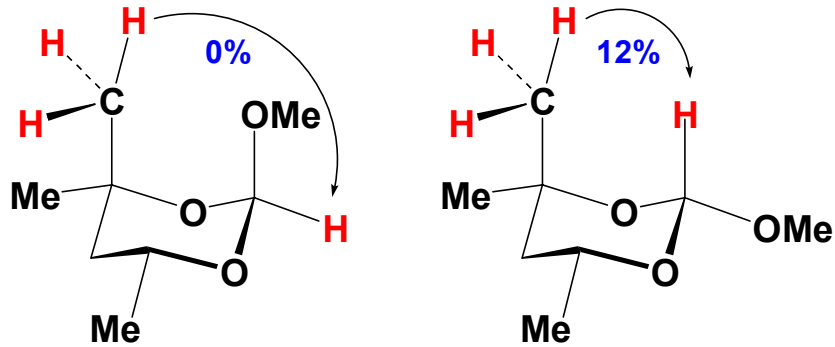
Φάσμα (β) – Φάσμα (α) = Φάσμα διαφοράς



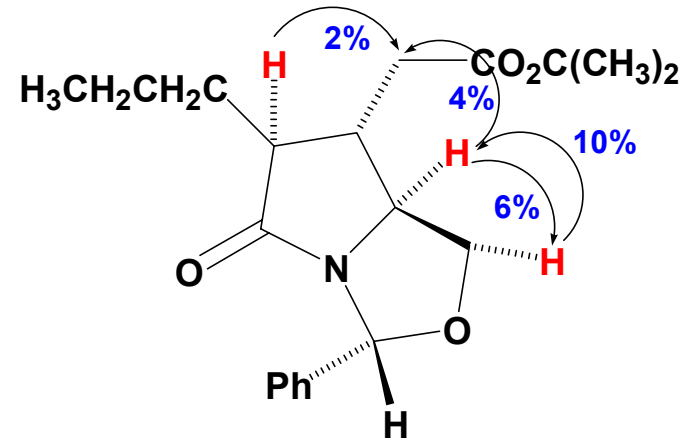
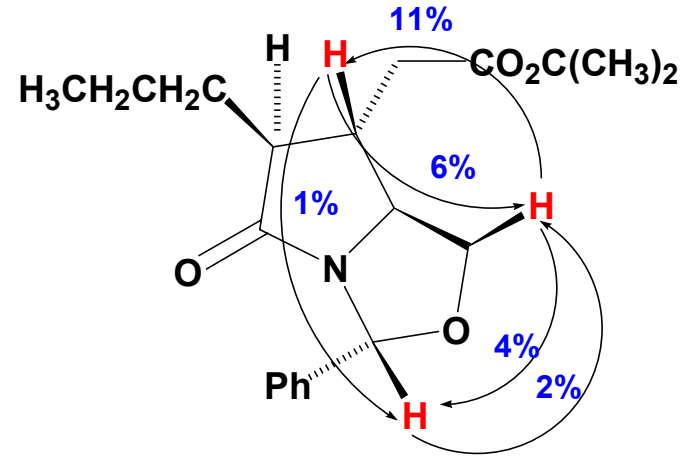
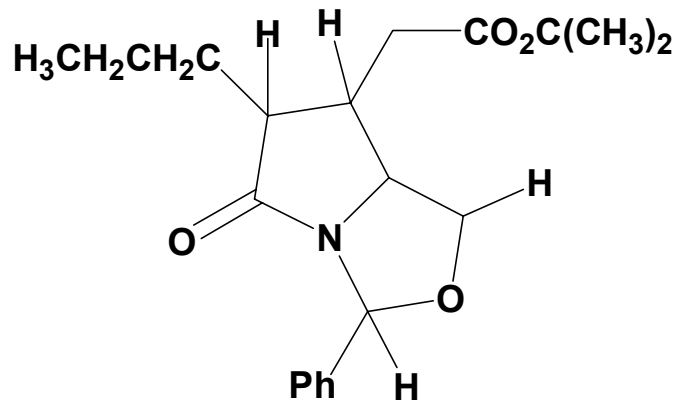
Η τεχνική λήψης φασμάτων διαφοράς NOE χρησιμοποιείται στην περίπτωση που το NOE είναι πολύ μικρό (< 1%).

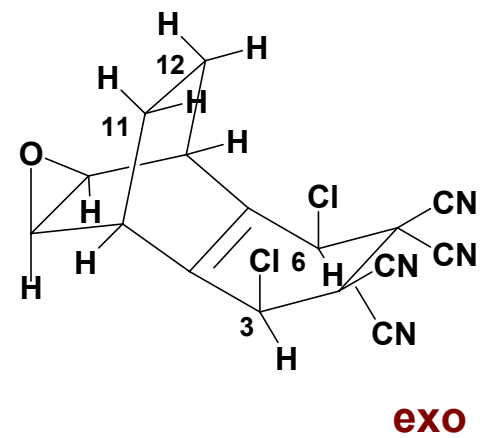
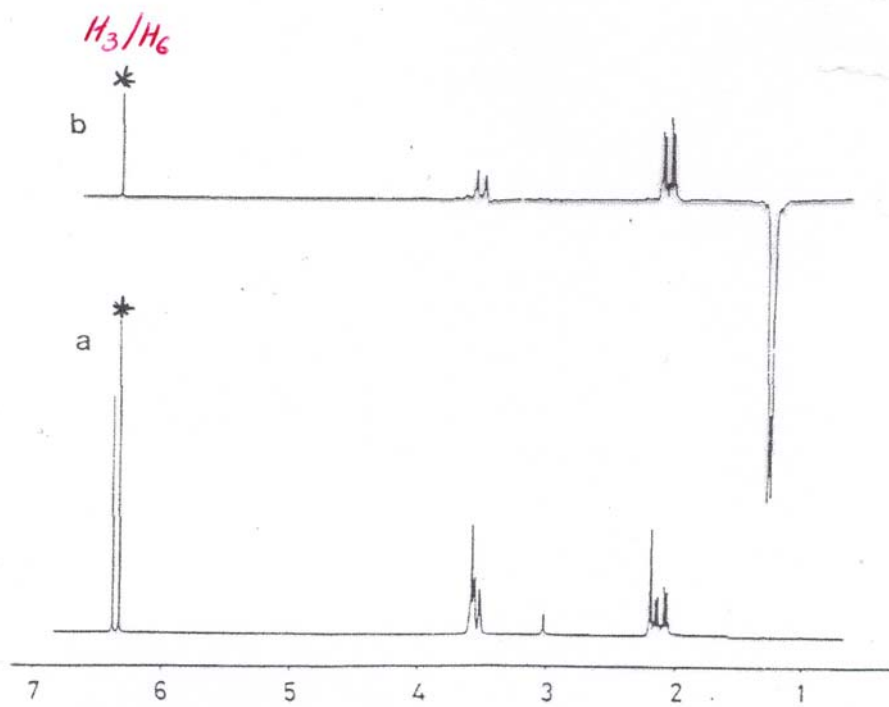
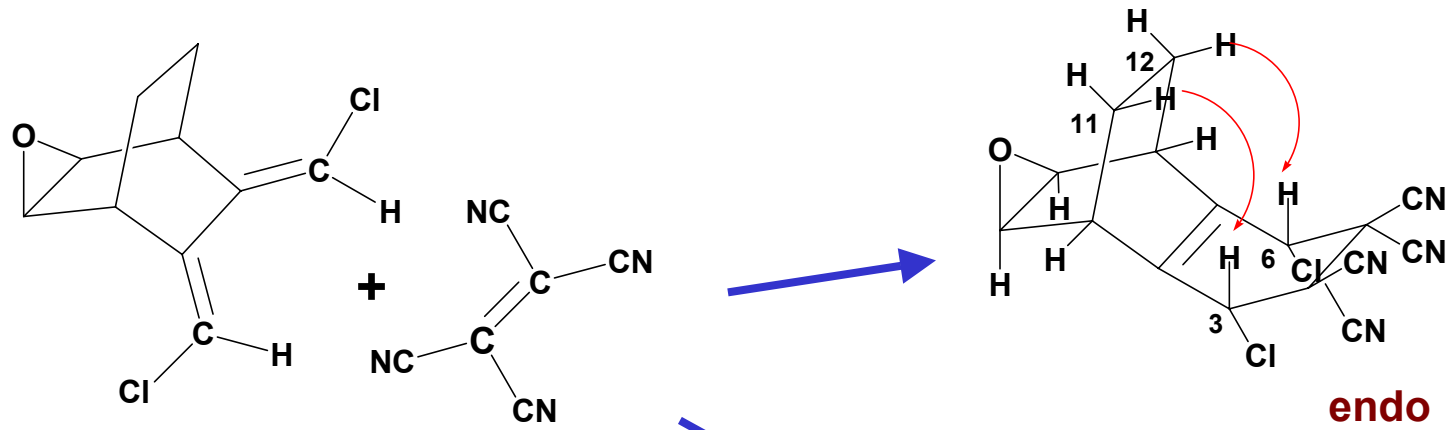


Εφαρμογές του NOE



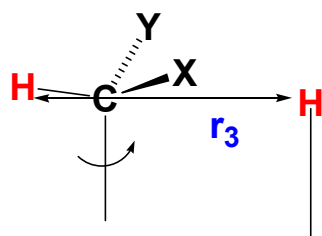
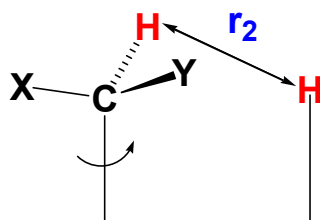
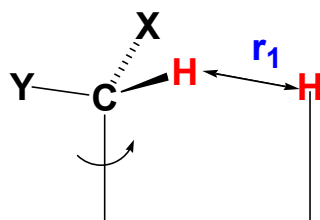
Εφαρμογές του NOE (συνέχεια)





Ανάλυση διαμορφώσεων με το NOE

Εκτός από τη σταθερά σύζευξης, το φαινόμενο NOE μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση διαμορφώσεων σε ένα ευέλικτο μόριο. Όπως και στην περίπτωση της σταθεράς σύζευξης, ο χρόνος ζωής μιας διαμόρφωσης πρέπει να είναι μεγαλύτερος από την κλίμακα NMR για να την παρατηρήσουμε στο φάσμα.

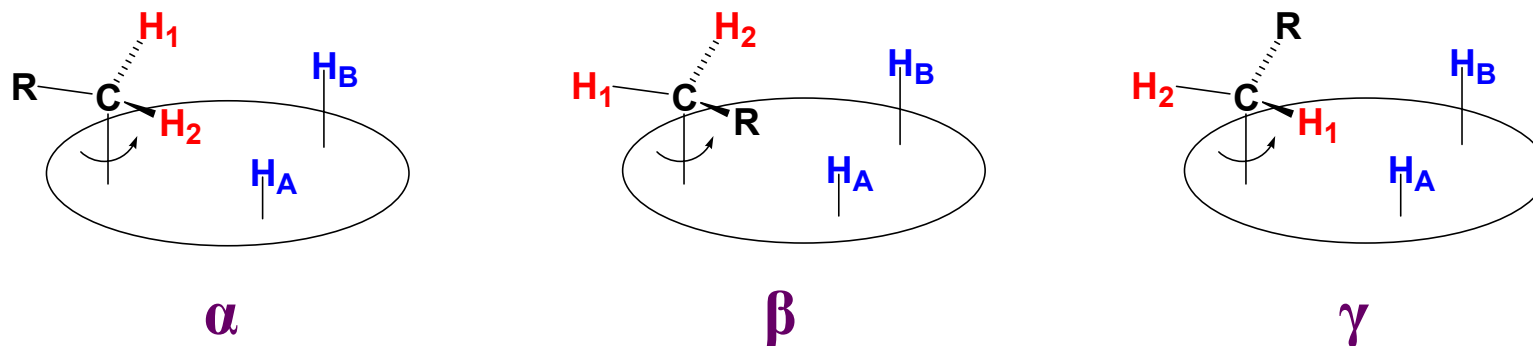


1. Γρήγορη περιστροφή. Ένα μέσο σήμα στο φάσμα NMR. Το NOE αντανακλά το μέσον όρο όλων των διαμορφώσεων.

2. Αργή περιστροφή. Τρία διαφορετικά σήματα στο φάσμα NMR. Το NOE έχει διαφορετική τιμή για κάθε διαμόρφωση.

3. Γρήγορη περιστροφή (λόγω όμως στερεοχημικής παρεμπόδισης προτιμάται μία από τις τρεις διαμορφώσεις). Ένα σήμα στο φάσμα NMR. Το NOE αντανακλά την κατά προτίμηση διαμόρφωση, χωρίς όμως να μηδενίζεται η συνεισφορά των άλλων διαμορφώσεων στην πειραματική τιμή του.

Ανάλυση διαμορφώσεων με το NOE (συνέχεια)



Ας υποθέσουμε ότι η διαμόρφωση (α) είναι η πιο σταθερή. Αν ακτινοβολήσουμε το H_A , το πλησιέστερο προς αυτό πρωτόνιο H_2 θα εμφανίσει σημαντικό NOE. Εάν τα δύο διαστερεοτοπικά πρωτόνια H_1 και H_2 δεν έχουν προσδιορισθεί στο φάσμα, τότε η διαμόρφωση (α) δεν μπορεί να διαφοροποιηθεί από την (γ), επειδή και στις δύο διαμορφώσεις τα H_A και H_2 (H_1) έχουν την ίδια μεταξύ τους απόσταση. Η αμφιβολία λύνεται, αν σε ένα δεύτερο πείραμα ακτινοβολήσουμε το H_B οπότε το πρωτόνιο H_1 στη διαμόρφωση (α) θα δείξει σημαντικό NOE.

