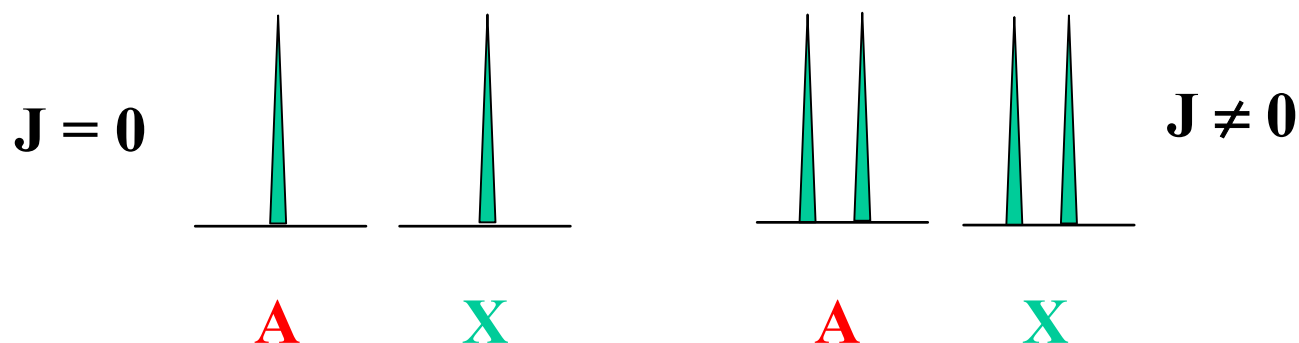


## Σύζευξη σπιν-σπιν

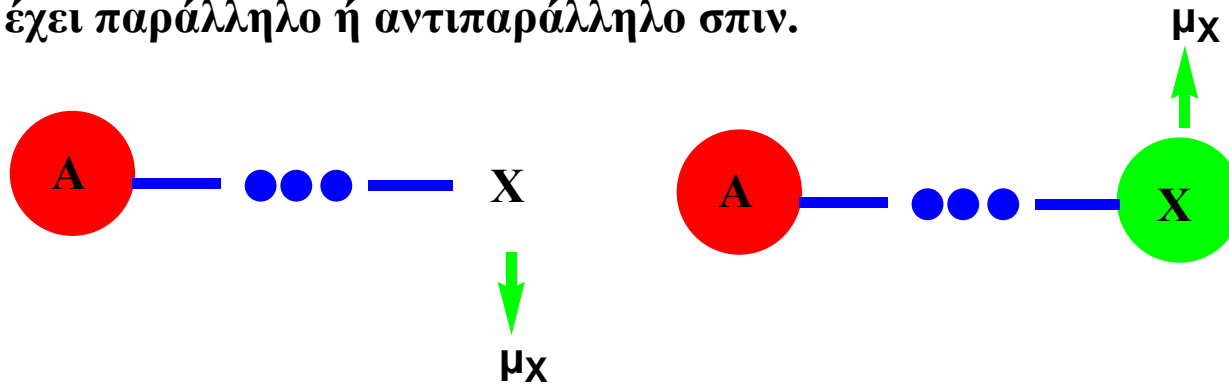
Ας υποθέσουμε ότι έχουμε δύο πυρήνες **A** και **X**, οι οποίοι είτε συνδέονται απ' ευθείας με έναν δεσμό είτε η σύνδεσή γίνεται με περισσότερους δεσμούς.



Το σπάσιμο των κορυφών σε δύο συνιστώσες σημαίνει ότι υπάρχουν περισσότερες ενεργειακές στάθμες μεταξύ των οποίων μπορούν να συμβούν μεταπτώσεις των πυρήνων μετά τη διέγερσή τους. Γιατί όμως έχουμε περισσότερες ενεργειακές στάθμες;

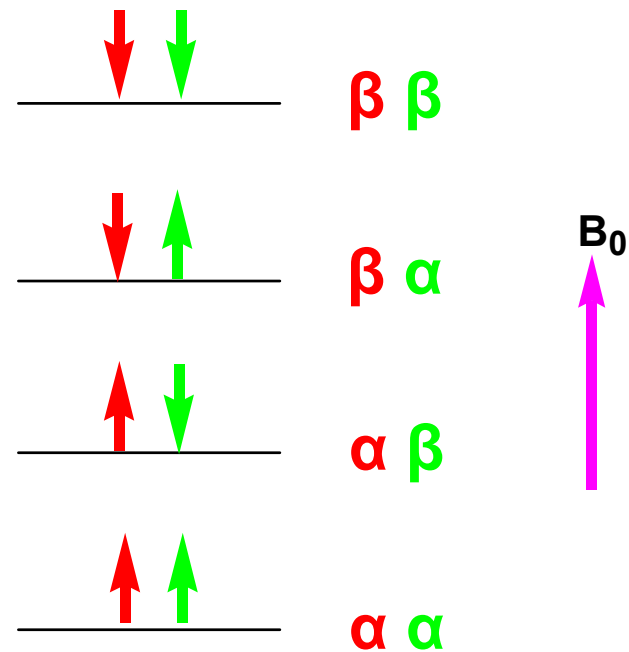
## Σύζευξη σπιν-σπιν (συνέχεια)

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα σύστημα δύο πυρήνων  $A-X$  και ότι υπάρχει η ίδια πιθανότητα ο πυρήνας  $X$  να έχει παράλληλο ή αντιπαράλληλο σπιν.

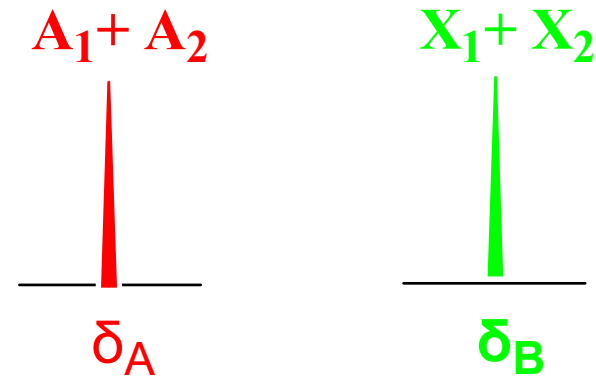
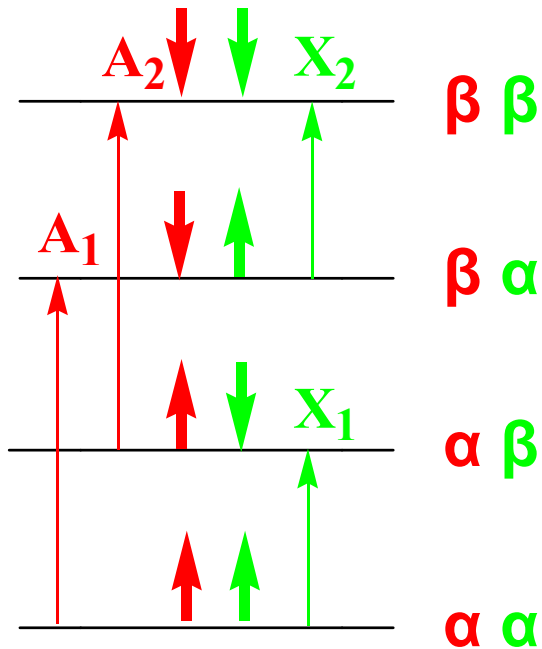


Υπάρχουν 4 ενεργειακές στάθμες, οι οποίες ορίζονται από τον προσανατολισμό των δύο σπιν.

Μεταξύ των σταθμών συμβαίνουν μεταπτώσεις, τις οποίες βλέπουμε στο φάσμα NMR



## Σύζευξη σπιν-σπιν (...)



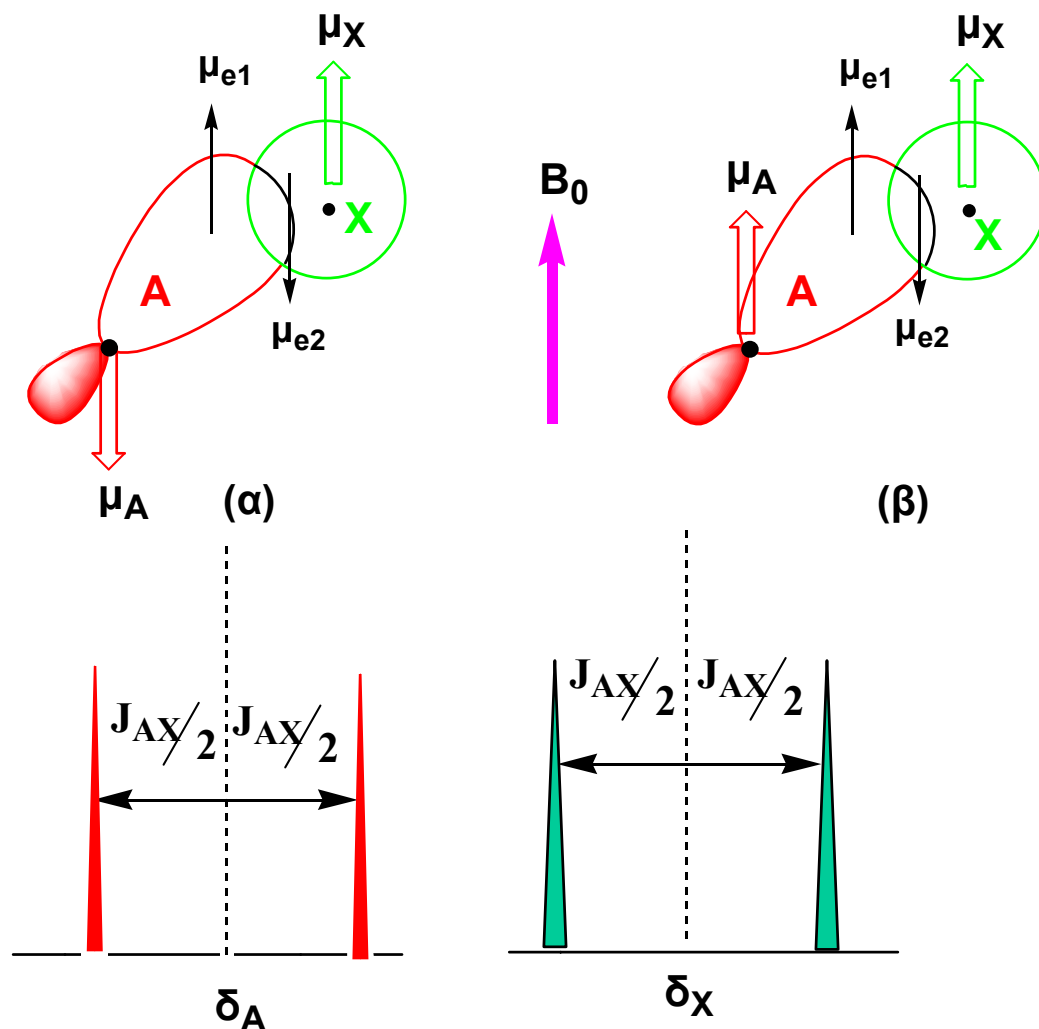
Η μετάπτωση  $A_1$  του σπιν  $A$  συμβαίνει όταν ο προσανατολισμός του σπιν  $X$  είναι  $\alpha$  και για τις δύο στάθμες.

Η μετάπτωση  $A_2$  του σπιν  $A$  συμβαίνει όταν ο προσανατολισμός του σπιν  $X$  είναι  $\beta$  και για τις δύο στάθμες.

Όταν δεν υπάρχει αλληλεπίδραση των σπιν (σύζευξη)  $A$  και  $X$ , οι δύο μεταπτώσεις  $A_1$  και  $A_2$  έχουν την ίδια συχνότητα, εφόσον η  $\Delta E$  είναι ίδια και για τις δύο μεταπτώσεις. Στο φάσμα NMR παρατηρούμε μία και μόνο κορυφή. Το ίδιο συμβαίνει και για το σπιν  $X$ .

## Σύζευξη σπιν-σπιν ενός δεσμού

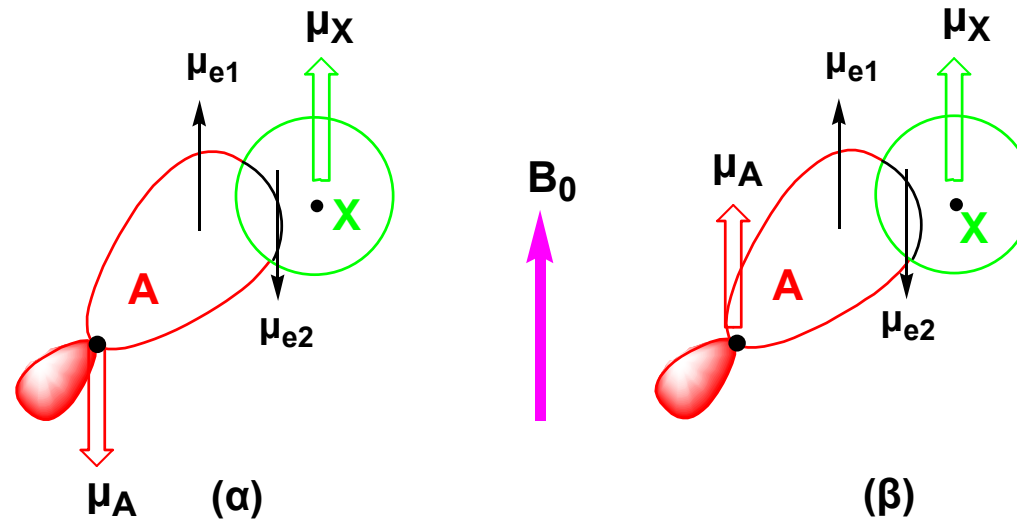
Υποθέτουμε τώρα ότι υπάρχει σύζευξη των σπιν **A** και **X**, οι οποίοι συνδέονται με ένα απλό δεσμό (π.χ.  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ )



Η σύζευξη των πυρήνων **A** και **X**, δηλαδή η πληροφορία για τον προσανατολισμό των αντίστοιχων μαγνητικών ροπών,  $\mu_A$  και  $\mu_X$ , μεταδίδεται μέσω των δεσμικών ηλεκτρονίων.

Επειδή έχουμε διαφορετικές καταστάσεις για τον πυρήνα **X**, λόγω των διαφορετικών προσανατολισμών των μαγνητικών ροπών του **A**, θα έχουμε ελαφρώς διαφορετικές ενέργειες για τον πυρήνα **X**. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και στον πυρήνα **A**.

## Σύζευξη σπιν-σπιν ενός δεσμού (συνέχεια)

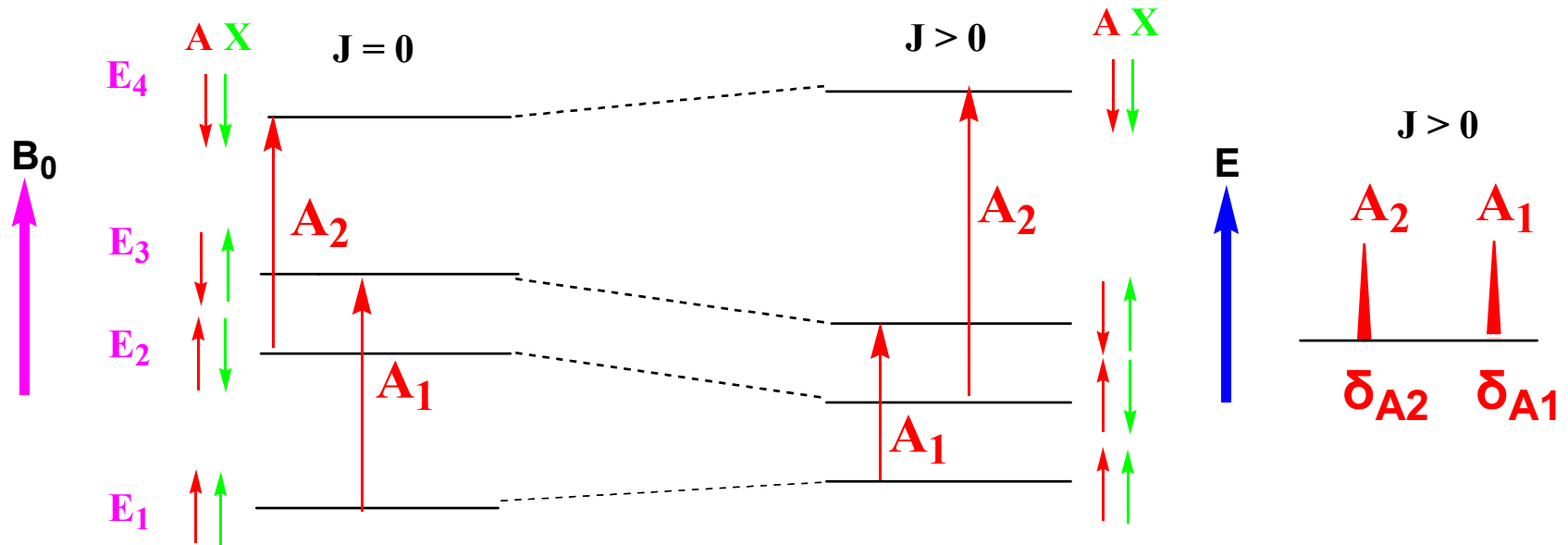


$$E_{\text{αντιπαράλληλα σπιν}} < E_{\text{παράλληλα σπιν}}$$

Ο παράλληλος προσανατολισμός των σπιν αποσταθεροποιεί τις αντίστοιχες στάθμες ( $\alpha\alpha$ ,  $\beta\beta$ ), οι οποίες έχουν υψηλότερη ενέργεια.

Ο αντιπαράλληλος προσανατολισμός των σπιν σταθεροποιεί τις αντίστοιχες στάθμες ( $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$ ), οι οποίες έχουν χαμηλότερη ενέργεια.

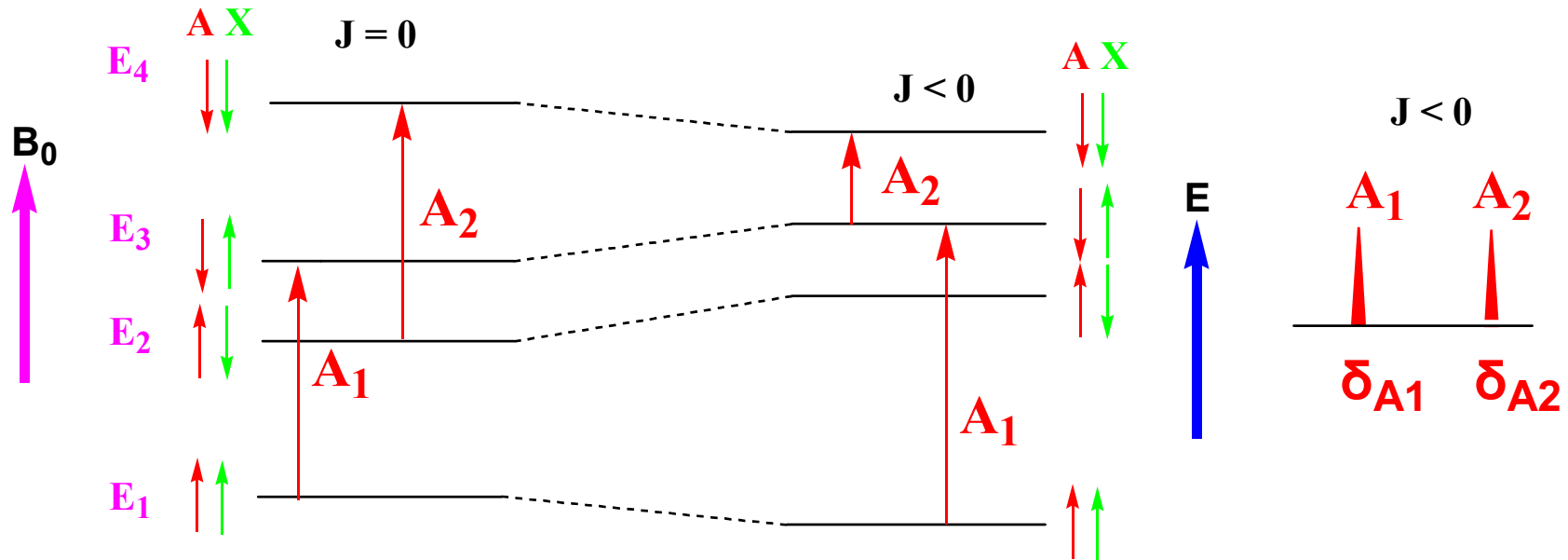
## Σύζευξη σπιν-σπιν ενός δεσμού (...)



Στο διάγραμμα, η σταθεροποίηση των σταθμών με αντιπαράλληλα σπιν και η αποσταθεροποίηση των σταθμών με παράλληλα σπιν οδηγεί σε θετική τιμή της σταθεράς σύζευξης  $J$ . Οι ενέργειες  $\Delta E$  των δύο μεταπτώσεων  $A_1$  και  $A_2$  είναι διαφορετικές και αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές συχνότητες (δύο κορυφές για το  $A$ ).

Η  $J$  ονομάζεται σταθερά σύζευξης και εκφράζει την ενέργεια της αλληλεπίδρασης των πυρήνων  $A$  και  $X$ . Είναι ανεξάρτητη του πεδίου  $B_0$ .

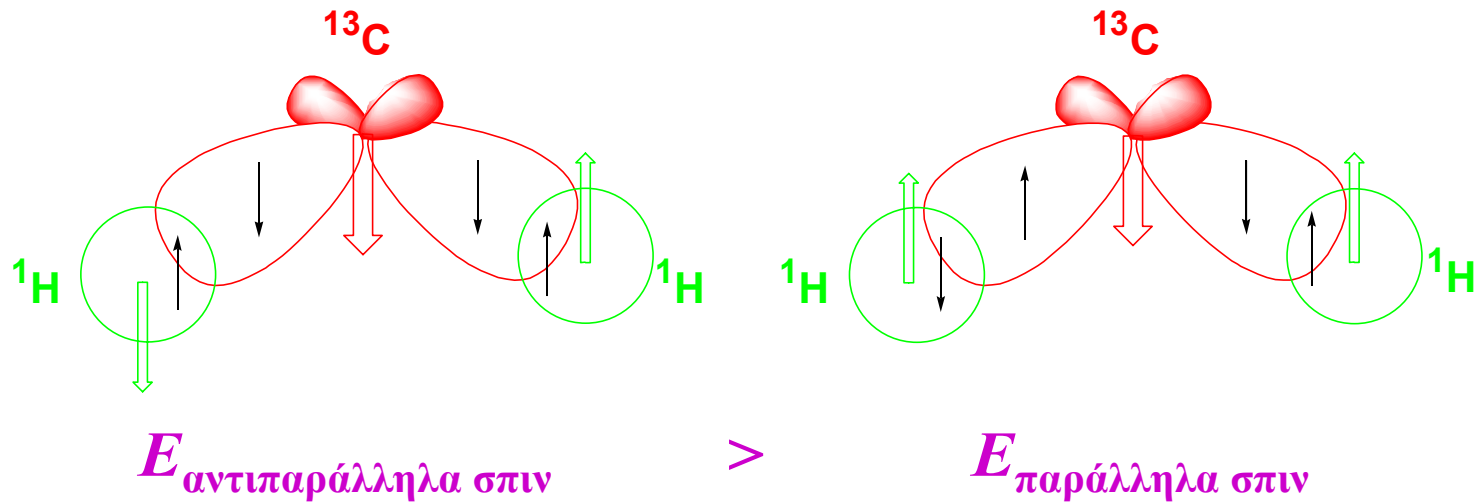
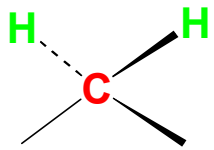
## Σύζευξη σπιν-σπιν ενός δεσμού (...)



Στο διάγραμμα, η αποσταθεροποίηση των σταθμών με αντιπαράλληλα σπιν και η σταθεροποίηση των σταθμών με παράλληλα σπιν οδηγεί σε αρνητική τιμή της σταθεράς σύζευξης  $J$ . Οι ενέργειες  $\Delta E$  των δύο μεταπτώσεων  $A_1$  και  $A_2$  είναι διαφορετικές και αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές συχνότητες (δύο κορυφές για το  $A$ ).

Δεν είμαστε σε θέση να καθορίσουμε το πρόσημο της σταθεράς σύζευξης, επειδή οι κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε διαφορετικές μεταπτώσεις αλλάζουν απλώς θέση.

## Δίδυμη σύζευξη (σύζευξη δύο δεσμών)



Και στην περίπτωση της σύζευξης πυρήνων που απέχουν δύο δεσμούς, ο προσανατολισμός του σπιν του ενός μεταδίδεται στο σπιν του άλλου μέσω των δεσμικών ηλεκτρονίων πρωτονίου. Η παράλληλη διάταξη των σπιν ( $\alpha\alpha$ ,  $\beta\beta$ ) των δύο πρωτονίων έχει χαμηλότερη ενέργεια (σταθεροποιείται) από την αντιπαράλληλη διάταξη ( $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$ ), η οποία αποσταθεροποιείται. Αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση μιας διπλής κορυφής στο φάσμα NMR του πρωτονίου. Η σταθερά της δίδυμης σύζευξης  ${}^2J_{\text{HH}}$  είναι θετική ή αρνητική ανάλογα με το εάν τα σπιν των πρωτονίων είναι παράλληλα ή αντιπαράλληλα.

Η ενέργεια της σύζευξης των δύο πρωτονίων, ή γενικότερα δύο πυρήνων  $\text{A}$  και  $\text{X}$  δίνεται από τη σχέση:

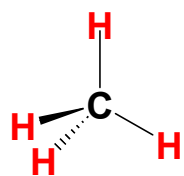
$$E = J_{AX} * I_A * I_X$$



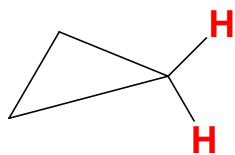
# Δίδυμη σύζευξη (συνέχεια)

Η τιμή της δίδυμης σύζευξης εξαρτάται από τέσσερις παράγοντες:

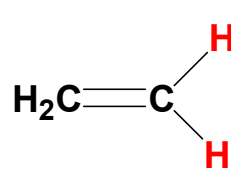
➤ Από τον υβριδισμό του άνθρακα (γωνία δεσμού H-C-H)



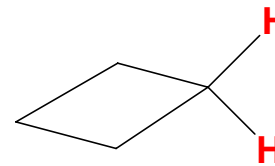
- 12.4 Hz



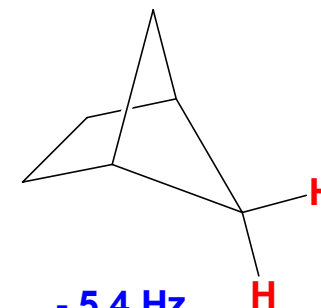
- 4.3 Hz



+ 2.5 Hz

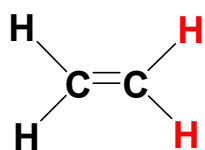
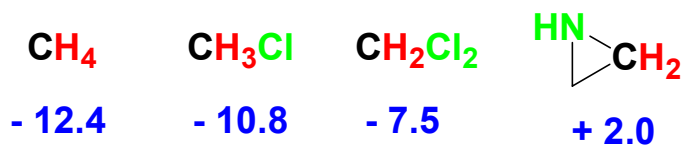


-11... - 15 Hz

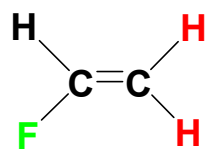


- 5.4 Hz

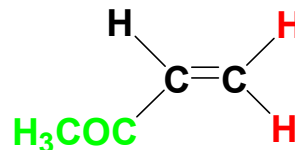
➤ Από την ηλεκτραρνητικότητα του υποκαταστάτη σε α- ή β-θέση.



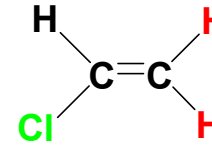
+ 2.5



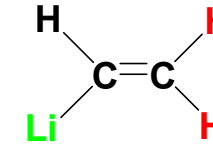
- 3.2



- 2.0



- 1.4



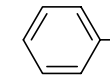
+ 7.1

## Δίδυμη σύζευξη (....)

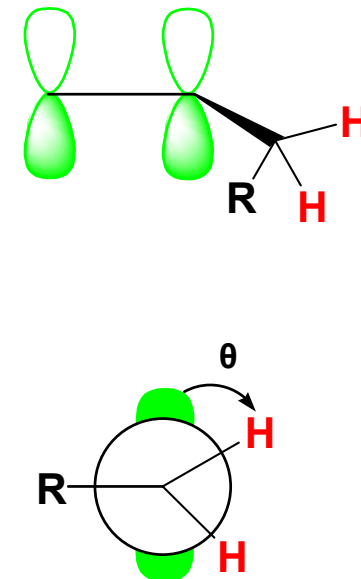
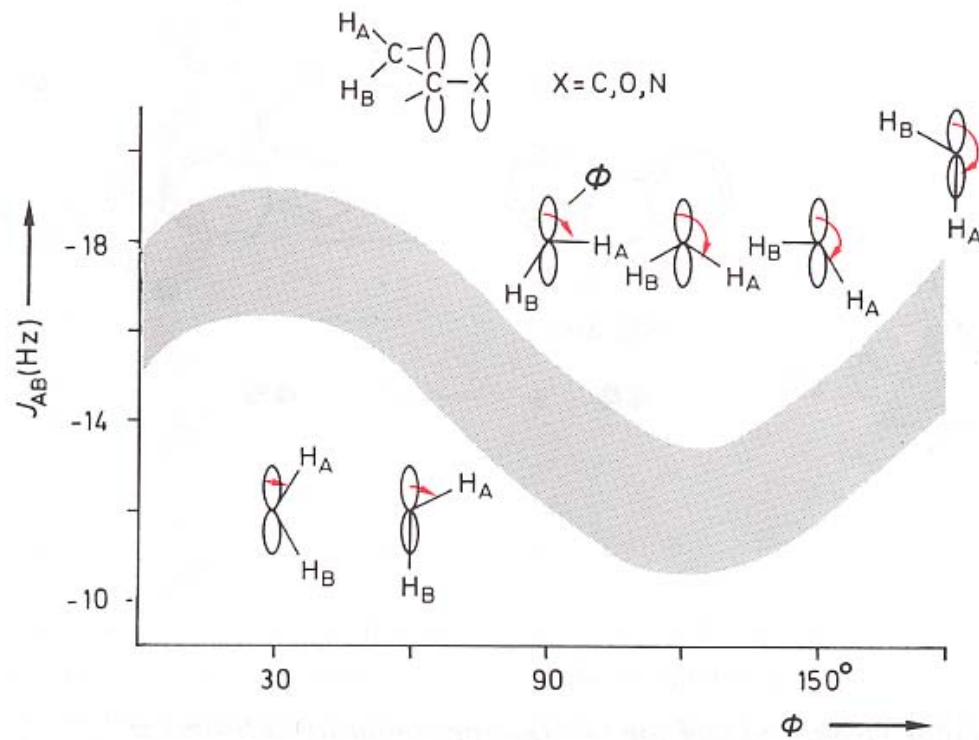
➤ Από γειτονικούς δεσμούς π

**CH<sub>3</sub>CN**  
- 16.9

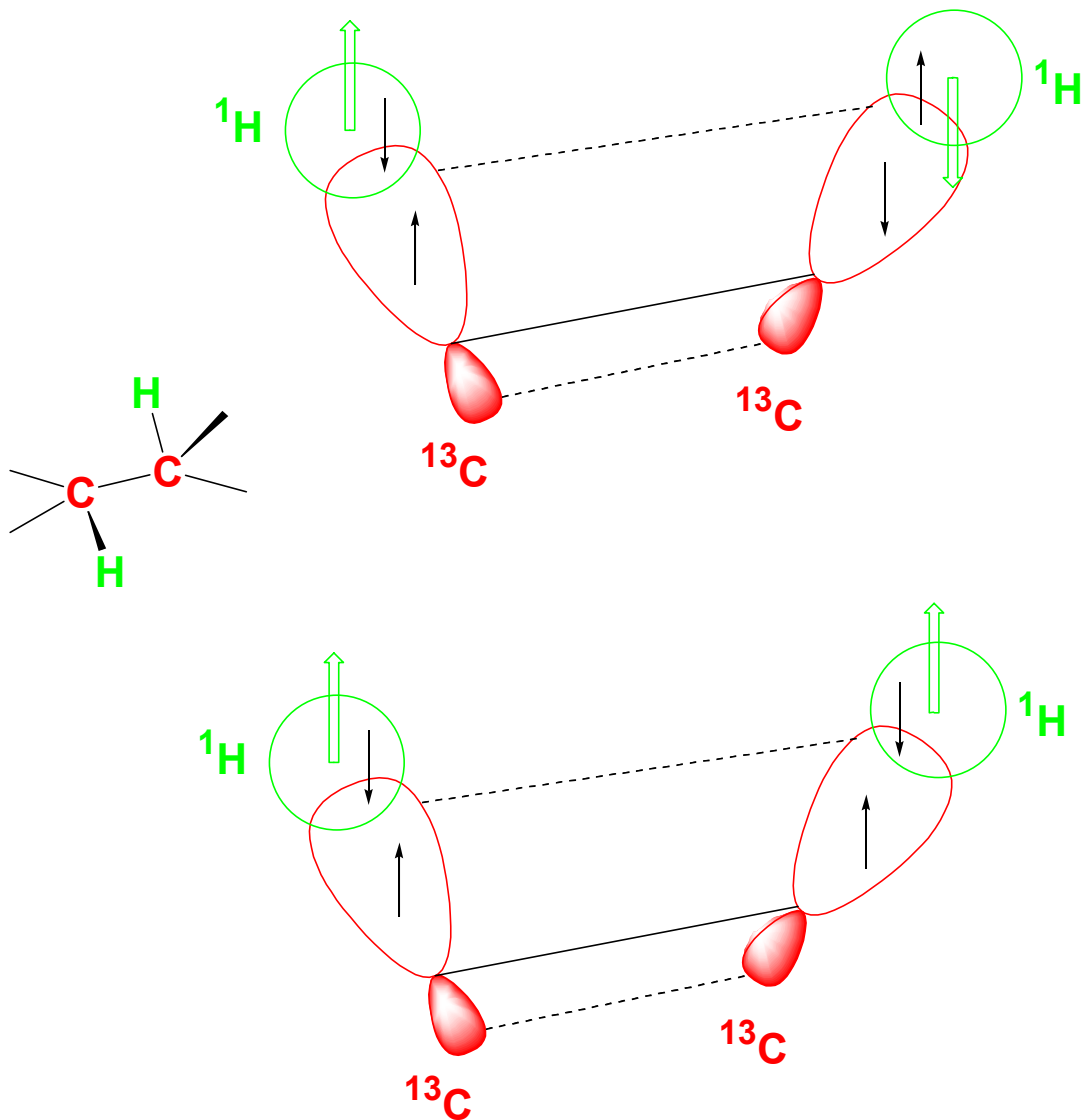
**CN-CH<sub>3</sub>-CN**  
- 20.4

 **CH<sub>3</sub>**  
- 14.5

➤ Από τη γωνία  $\phi$  που σχηματίζει ο δεσμός C-H και το γειτονικό τροχιακό π.



## Γειτονική σύζευξη (σύζευξη τριών δεσμών)

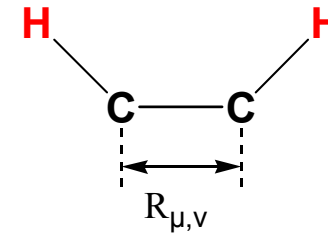


Στη γειτονική σύζευξη, εκτός από την αλληλεπίδραση των σπιν μέσω των ηλεκτρονίων  $\sigma$ , αυτή γίνεται και μέσω της επικάλυψης των γειτονικών τροχιακών  $sp^3$  των δύο ατόμων άνθρακα. Η τελευταία συνεισφορά εξαρτάται από τον βαθμό επικάλυψης των τροχιακών. Με άλλα λόγια, από τη γωνία που σχηματίζουν τα δύο  $sp^3$  τροχιακά.

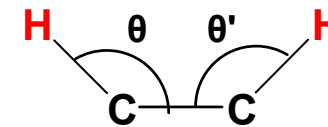
## Γειτονική σύζευξη (συνέχεια)

Η τιμή της γειτονικής σύζευξης εξαρτάται από τέσσερις παράγοντες:

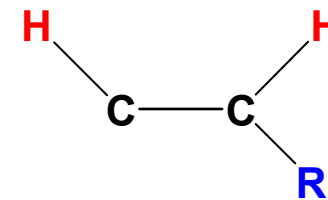
- ✓ Από το μήκος του δεσμού C-C,  $R_{\mu,\nu}$



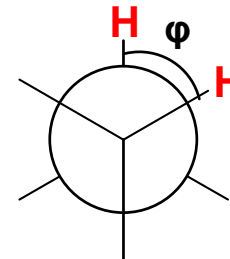
- ✓ Από τις γωνίες  $\theta$  και  $\theta'$  των δεσμών H-C-C



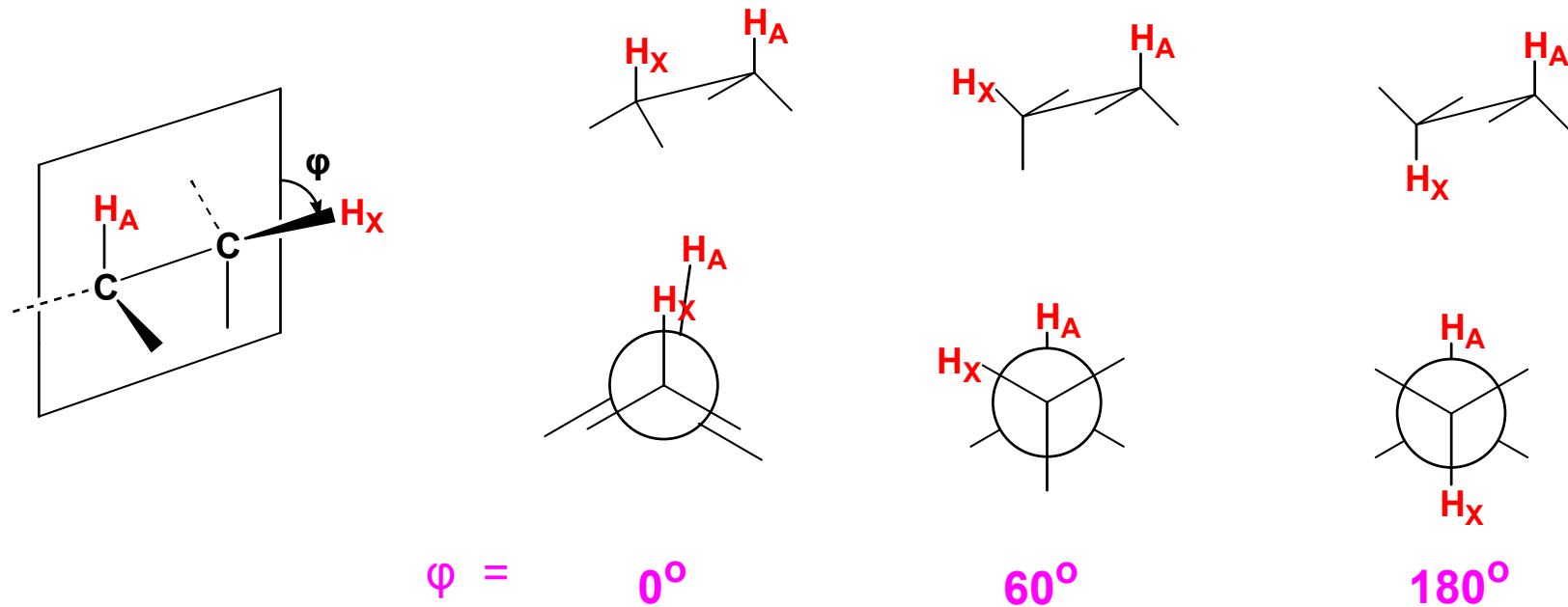
- ✓ Από την ηλεκτραρνητικότητα υποκαταστάτη R



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



## Εξάρτηση της γειτονικής σύζευξης από τη δίεδρο γωνία $\varphi$



Η δίεδρος γωνία  $\varphi$  μεταβάλλεται από  $0^\circ$  μέχρι  $360^\circ$  με την περιστροφή γύρω από το δεσμό **C-C**. Ορισμένες όμως διαμορφώσεις είναι περισσότερο σταθερές από τις άλλες, όπως φαίνεται παραπάνω.

## Καμπύλη και εξίσωση Karplus

$$J_{\text{HH}} = 7 - \cos\varphi + 5*\cos 2\varphi \text{ (Hz)}$$

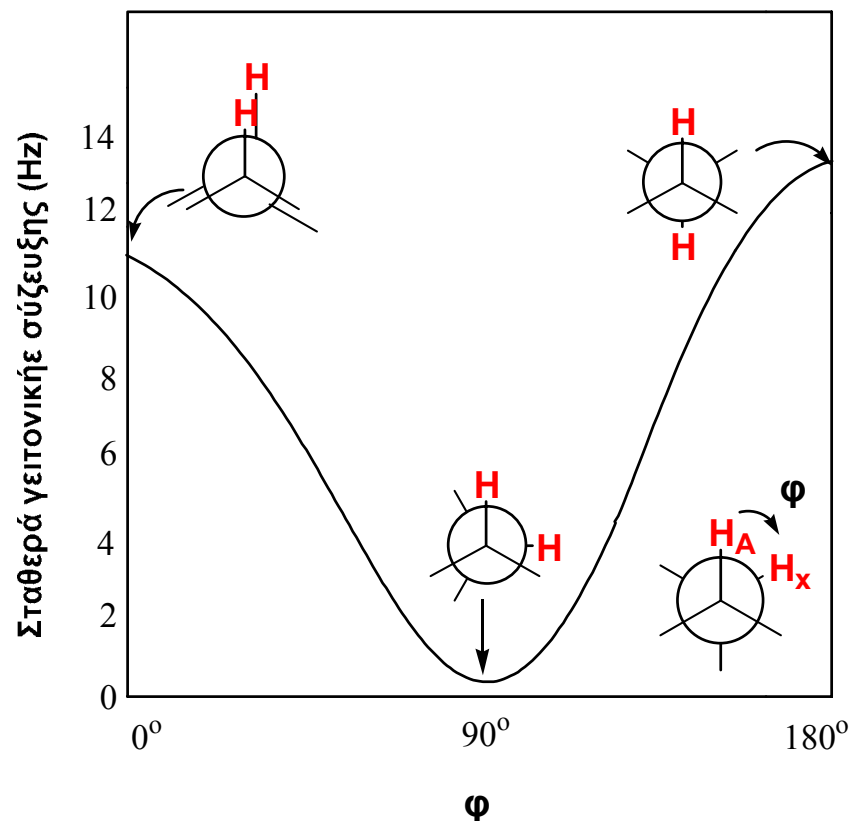
$$\varphi = 0^\circ \rightarrow J_{\text{HH}} = 11 \text{ Hz}$$

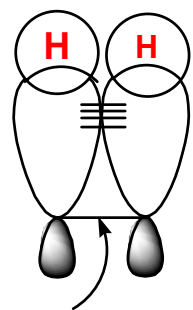
$$\varphi = 60^\circ \rightarrow J_{\text{HH}} = 4 \text{ Hz}$$

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

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

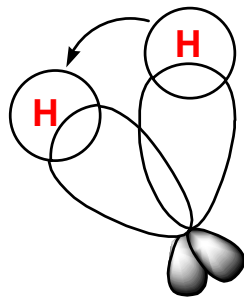
Παρατηρούμε ότι η γειτονική σύζευξη έχει τη μεγαλύτερη τιμή για γωνίες  $\varphi = 0^\circ$  και  $180^\circ$ , τη μικρότερη για  $\varphi = 90^\circ$  και ενδιάμεσες τιμές για γωνίες  $60^\circ$  και  $120^\circ$ .



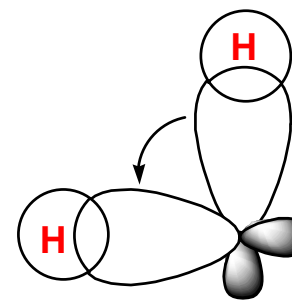


δεσμός C-C

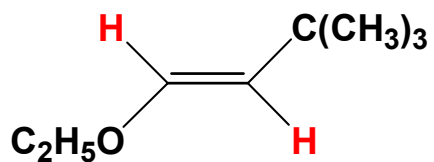
$$\varphi = 0^\circ$$



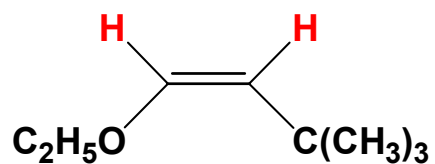
$$\varphi = 60^\circ$$



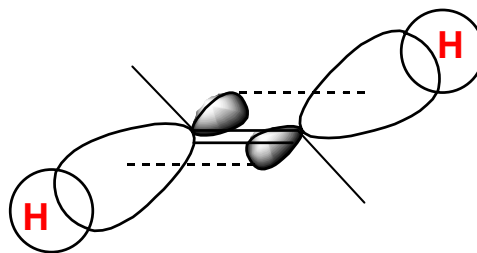
$$\varphi = 90^\circ$$



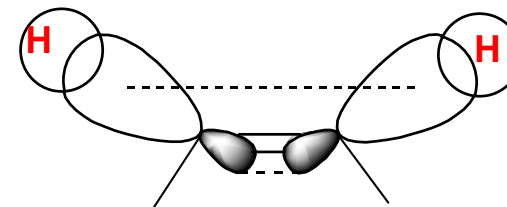
15.8 Hz



12.3 Hz



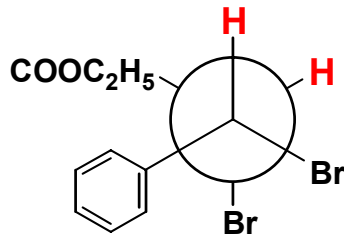
*trans*



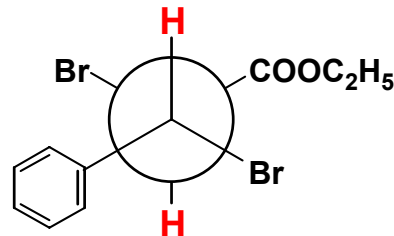
*cis*

$${}^3J_{trans} > {}^3J_{cis}$$

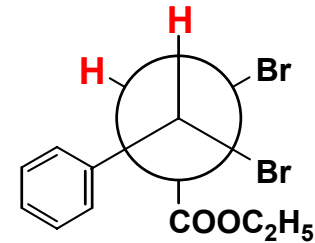
## Ανάλυση διαμορφώσεων



I



II



III

Karplus

4 Hz

13 Hz

4 Hz

12 Hz

Η πειραματική τιμή της σταθεράς σύζευξης προκύπτει από το μέσο όρο των σταθερών σύζευξης για όλες τις γωνίες  $\varphi$  από  $0^\circ$  έως  $360^\circ$ , λαμβάνοντας υπόψη τους πληθυσμούς των μορίων σε κάθε διαμόρφωση. Έτσι, αν θεωρήσουμε ότι οι πληθυσμοί των μορίων στις διαμορφώσεις I, II και III είναι  $p_I$ ,  $p_{II}$  και  $p_{III}$ , αντίστοιχα, τότε η σταθερά σύζευξης υπολογίζεται από την εξίσωση:

$${}^3J_{\text{HH}} = p_I * (4 \text{ Hz}) + p_{II} * (13 \text{ Hz}) + p_{III} * (4 \text{ Hz})$$

$$p_I + p_{II} + p_{III} = 1$$