

## Σύζευξη μακράς εμβέλειας

Ως σύζευξη μακράς εμβέλειας θεωρούμε τη σύζευξη μεταξύ πυρήνων (σπιν), οι οποίοι βρίσκονται σε απόσταση τεσσάρων ή περισσότερων δεσμών.

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

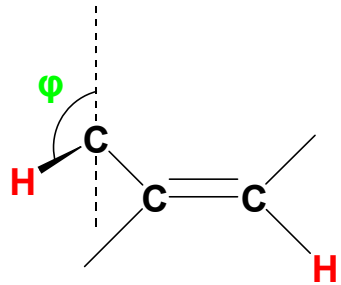
Επειδή η αλληλεπίδραση των σπιν εξασθενεί με την αύξηση του αριθμού των δεσμών, η σταθερά σύζευξης μακράς εμβέλειας αναμένεται να είναι πολύ μικρή σε σχέση με τη δίδυμη και γειτονική σύζευξη (συνήθως **0.1 - 3 Hz**).

### *Ακόρεστα συστήματα*

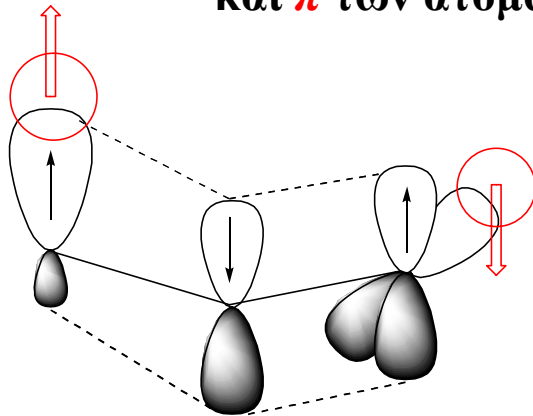
Η ερμηνεία της σταθεράς σύζευξης μακράς εμβέλειας σε ακόρεστα συστήματα απαιτεί δύο μηχανισμούς αλληλεπίδρασης των σπιν. Κατά τον πρώτο μηχανισμό, η αλληλεπίδραση γίνεται μέσω των δεσμικών ηλεκτρονίων  $\sigma$ , και ονομάζεται συνεισφορά  $J(\sigma)$ , η οποία είναι θετική. Κατά το δεύτερο μηχανισμό, η αλληλεπίδραση των σπιν γίνεται μέσω των ηλεκτρονίων  $\pi$ , δηλαδή με την επικάλυψη των τροχιακών  $\pi$ . Αυτός ο μηχανισμός ονομάζεται συνεισφορά  $J(\pi)$ , η οποία είναι αρνητική.

$${}^nJ = {}^nJ(\sigma) + {}^nJ(\pi)$$

# Αλλυλική σύζευξη



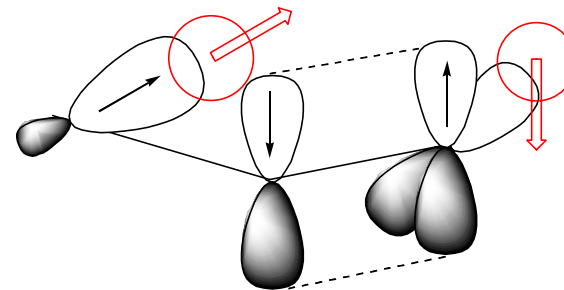
Η αλλυλική σύζευξη οφείλεται στην αλληλεπίδραση πρωτονίων, τα οποία απέχουν μεταξύ τους τέσσερις δεσμούς. Η τιμή της σταθεράς σύζευξης  ${}^4J$  είναι συνήθως **μικρή και αρνητική**, αλλά εξαρτάται σημαντικά από τη σχετική συνεισφορά των  ${}^4J(\sigma)$  και  ${}^4J(\pi)$ . Αυτό σημαίνει ότι εξαρτάται από τον βαθμό επικάλυψης των τροχιακών. Η επικάλυψη εξαρτάται από τη γωνία  $\varphi$  που σχηματίζουν τα τροχιακά  $sp^3$  και  $\pi$  των ατόμων άνθρακα του δεσμού **C-C**.



**Μέγιστη αλληλεπίδραση**

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

$${}^4J = -3 \text{ Hz}$$

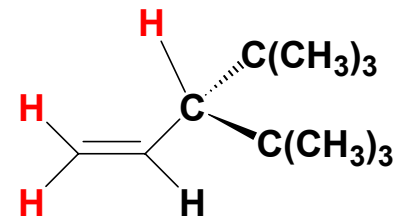
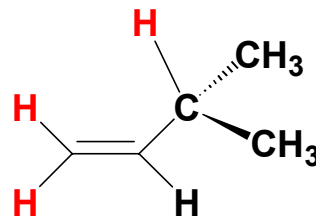
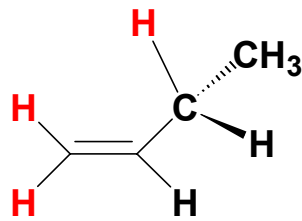
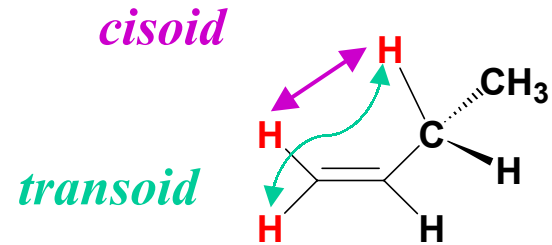


**Ελάχιστη αλληλεπίδραση**

$$\varphi = 90^\circ \text{ ή } 270^\circ$$

$${}^4J = \geq 0 \text{ Hz}$$

# Αλλυλική σύζευξη (συνέχεια)



${}^4J_C$

- 1.33

- 1.17

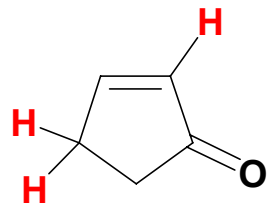
- 0.10

${}^4J_t$

- 1.75

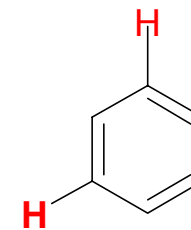
- 1.43

- 0.63



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

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

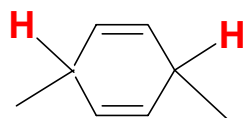
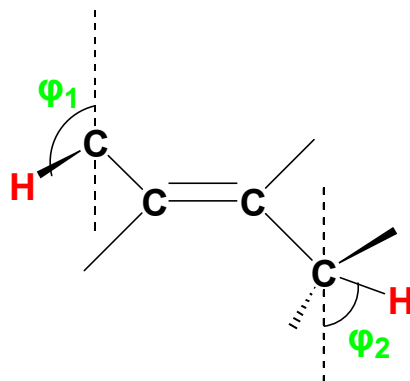


$\varphi = 90^\circ$

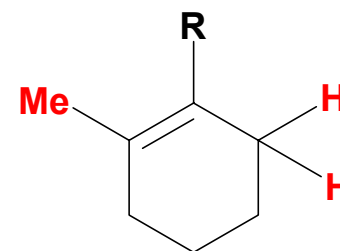
${}^4J = 0.5 - 1.1 \text{ Hz}$

## Ομοαλλυλική σύζευξη

Η ομοαλλυλική σύζευξη οφείλεται στην αλληλεπίδραση πρωτονίων, τα οποία απέχουν μεταξύ τους πέντε δεσμούς. Η τιμή της σταθεράς σύζευξης  ${}^5J$  εξαρτάται από τους ίδιους παράγοντες που συζητήθηκαν για τη  ${}^4J$ . Επειδή όμως, η  ${}^5J$  είναι συνήθως θετική, η συνεισφορά  ${}^5J(\sigma)$  πρέπει να υπερτερεί της  ${}^5J(\pi)$ . Η συνεισφορά  ${}^5J(\pi)$  εξαρτάται από την επικάλυψη των τροχιακών, δηλαδή από τις γωνίες  $\varphi_1$  και  $\varphi_2$ .



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



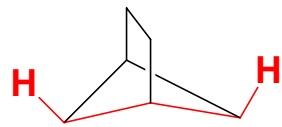
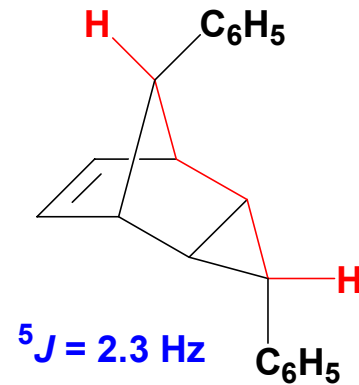
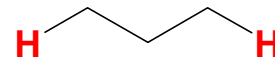
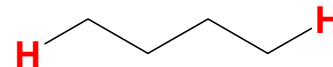
$${}^5J = 1.8 \text{ Hz}$$

# Σύζευξη zig-zag

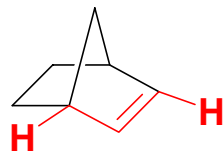
Η σύζευξη **zig-zag** είναι σύζευξη μακράς εμβέλειας (4, 5 ή και 6 δεσμών), η οποία παρατηρείται σε **κορεσμένα συστήματα** με μια ορισμένη διάταξη των πυρήνων που αλληλεπιδρούν.

Η σύζευξη πέντε δεσμών ( $^5J$ ) είναι μικρή, της τάξης των 0.5 - 2 Hz.

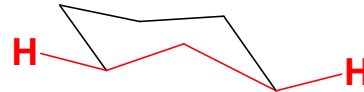
Σύζευξη τεσσάρων δεσμών, ή σύζευξη **M** ή σύζευξη **W** ( $^4J$ ). Κορεσμένα συστήματα.



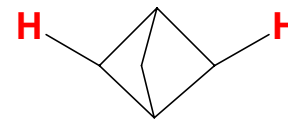
$^4J = 1 \text{ Hz}$



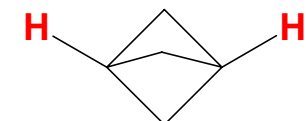
$^4J = 1 \text{ Hz}$



$^4J = 1.8 \text{ Hz}$

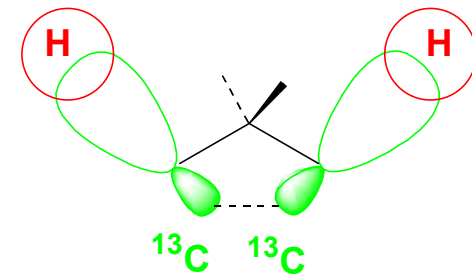


$^4J = 10 \text{ Hz}$



$^4J = 18 \text{ Hz}$

Η σύζευξη **zig-zag** σε κορεσμένα συστήματα οφείλεται στην επικάλυψη των ουρών των τροχιακών  $sp^3$ , η οποία μεταδίδει την πληροφορία του προσανατολισμού των σπιν.



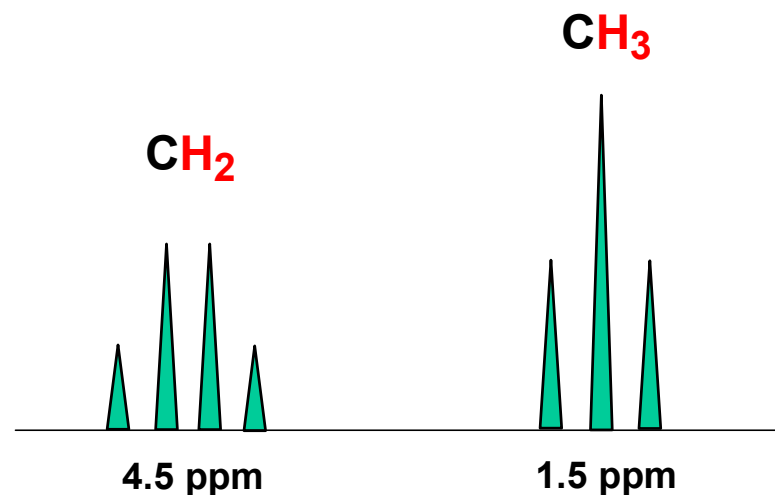
## Σύζευξη πρώτης τάξης μεταξύ χημικά ισοδύναμων πρωτονίων

Στο φάσμα  $^1\text{H NMR}$  της ένωσης  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$  παρατηρούμε:

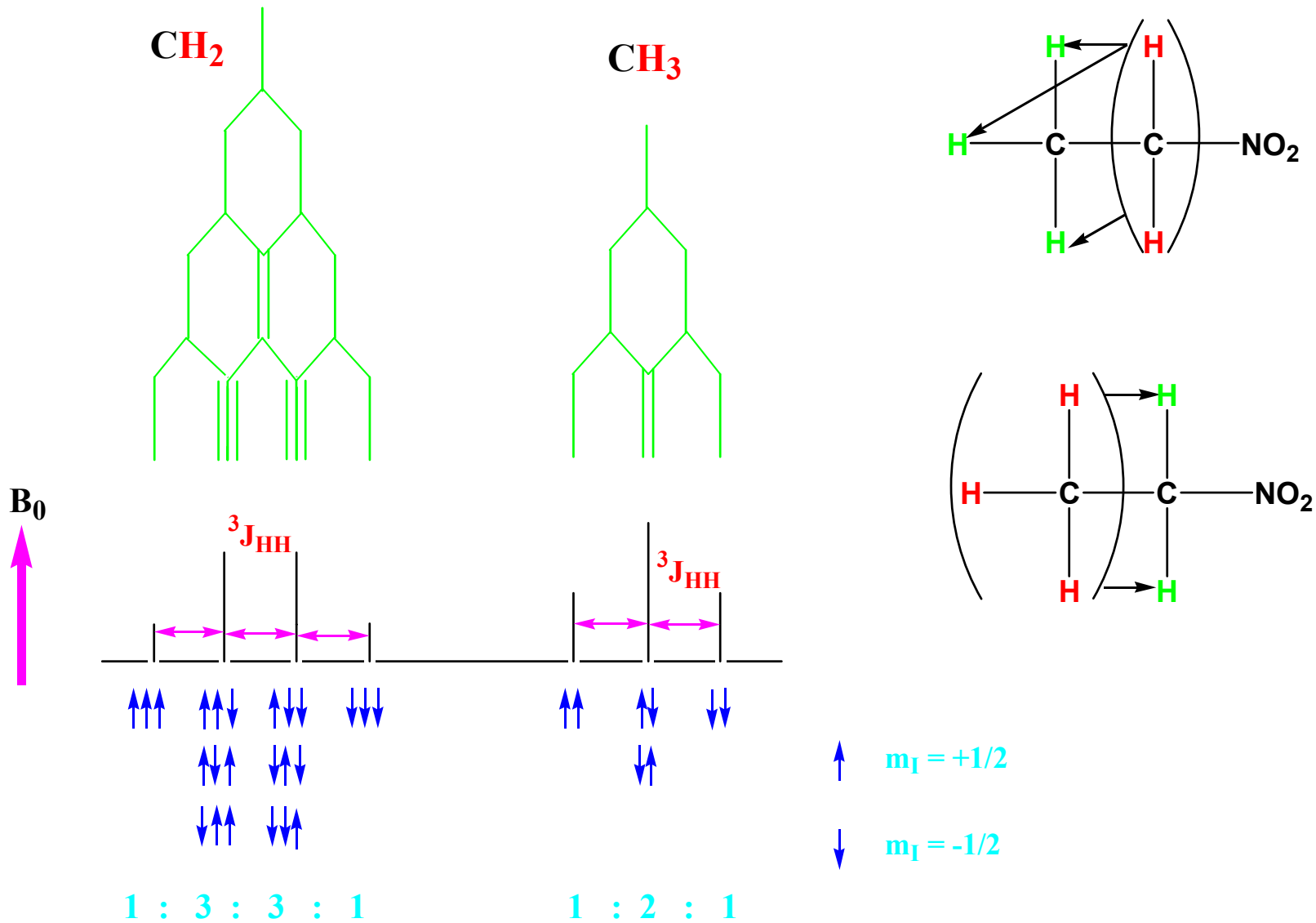
Μια τετραπλή κορυφή, η οποία οφείλεται στα δύο χημικά ισοδύναμα πρωτόνια  $\text{CH}_2$  και μια τριπλή κορυφή, η οποία οφείλεται στα τρία χημικά ισοδύναμα πρωτόνια  $\text{CH}_3$ .

Η σχετική ένταση των κορυφών στα 4.5 ppm είναι **1:3:3:1**, ενώ η σχετική ένταση των κορυφών στα 1.5 ppm είναι **1:2:1**.

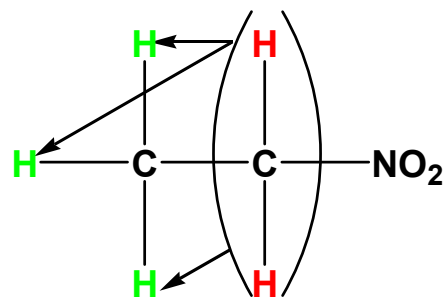
Οι συνιστώσες κορυφές σε κάθε πολλαπλή κορυφή ισαπέχουν. Η απόσταση αυτή είναι ίση με τα σταθερά σύζευξης.



# Σύζευξη πρώτης τάξης

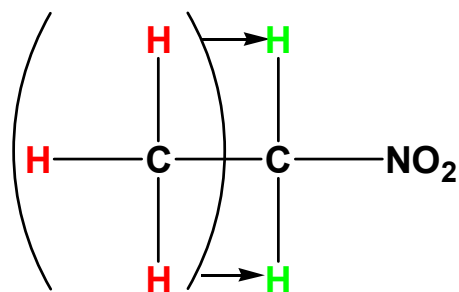


## Σύζευξη πρώτης τάξης (συνέχεια)



Το σχάσιμο της κορυφής ενός πρωτονίου λόγω σύζευξης με  $N$  γειτονικά πρωτόνια, ακολουθεί το γενικό κανόνα

$$N + 1$$



Ο αριθμός των συνιστωσών κορυφών ονομάζεται **πολλαπλότητα**

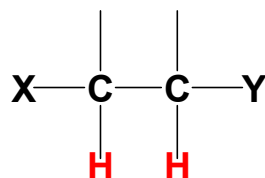
Τα  $\text{CH}_3$  έχουν δύο γειτονικά πρωτόνια, επομένως η πολλαπλότητα είναι  $2 + 1 = 3$  (τριπλή κορυφή).

Τα  $\text{CH}_2$  έχουν τρία γειτονικά πρωτόνια, επομένως η πολλαπλότητα είναι  $3 + 1 = 4$  (τετραπλή κορυφή).



## Σύζευξη πρώτης τάξης (...)

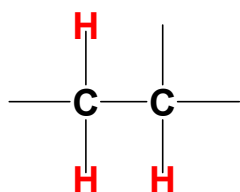
διπλή



διπλή

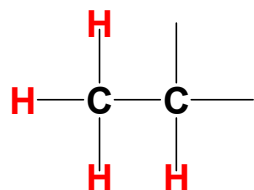
$\text{X} \neq \text{Y}$

διπλή



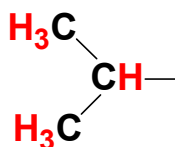
τριπλή

διπλή

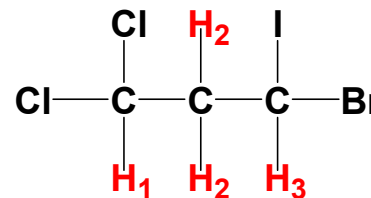


τετραπλή

διπλή



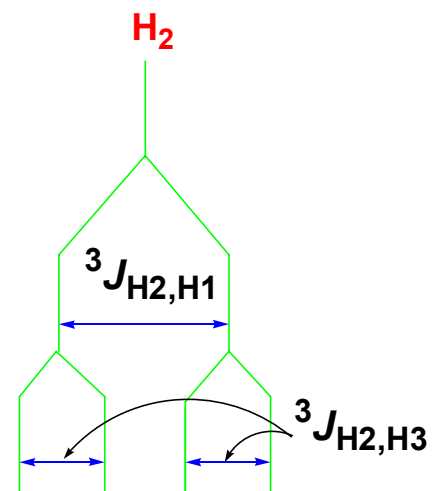
επταπλή



$\text{H}_1 \quad 2 + 1 = 3 \quad (\text{τριπλή κορυφή})$

$\text{H}_3 \quad 2 + 1 = 3 \quad (\text{τριπλή κορυφή})$

$\text{H}_2 \quad (1 + 1) (1 + 1) \quad (\text{διπλή της διπλής})$



Πολλαπλότητα =  $(N_1 + 1) (N_2 + 1) \dots$

## Σύζευξη πρώτης τάξης (...)

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

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

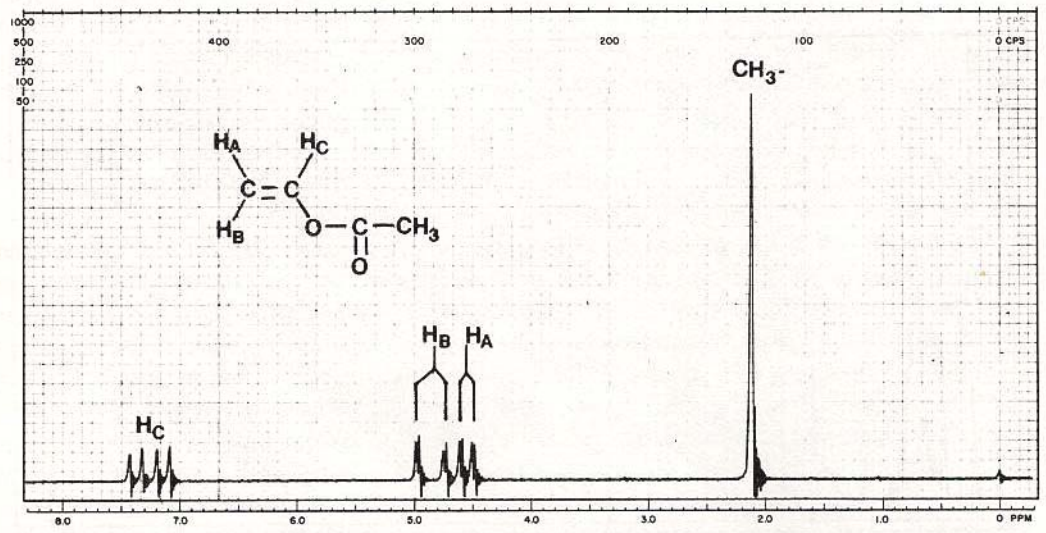


FIGURE 4-12 The NMR Spectrum of Vinyl Acetate

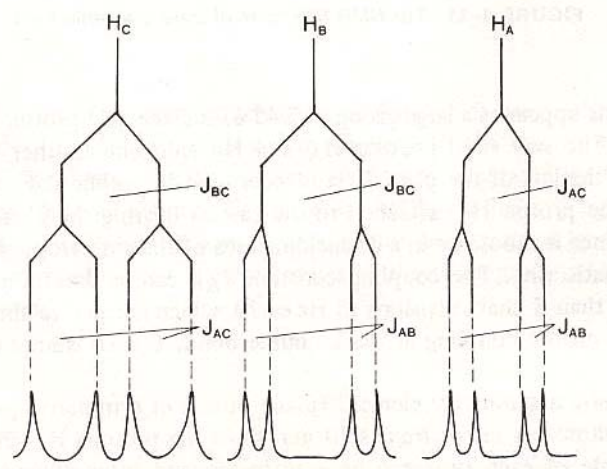
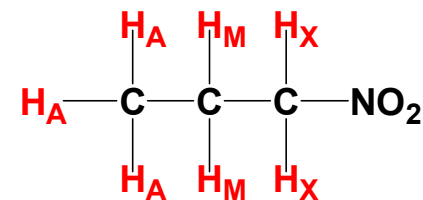
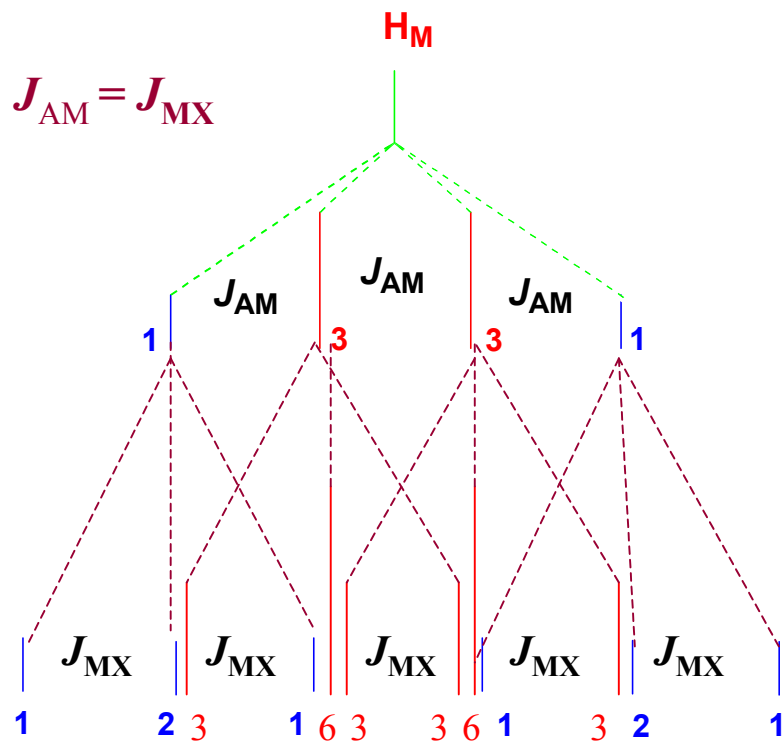
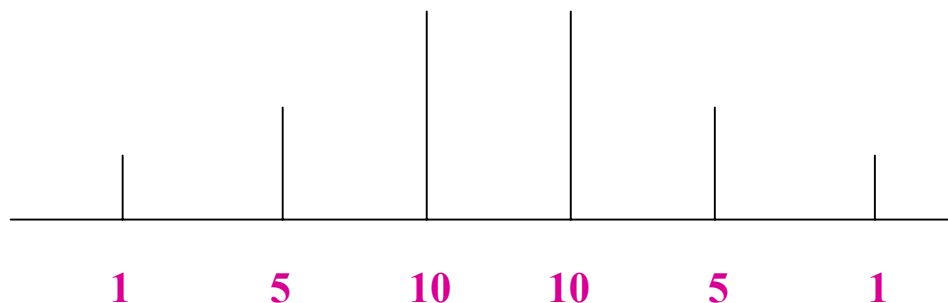


FIGURE 4-13 A Graphical Analysis of the Splittings in Vinyl Acetate

## Σύζευξη πρώτης τάξης (ένα ενδιαφέρον παράδειγμα)



Στο φάσμα  $^1\text{H NMR}$  της ένωσης εμφανίζεται μια τριπλή κορυφή για τα πρωτόνια **A**, μια τριπλή κορυφή για τα πρωτόνια **X**, σχετική έντασης **1:2:1** και οι δύο, ενώ εμφανίζεται μια εξαπλή κορυφή για τα πρωτόνια **M**, σχετικής έντασης κορυφών **1:5:10:10:5:1**, η οποία όμως δεν δικαιολογείται από τον κανόνα **N + 1**.



Σύμφωνα με το κανόνα **N + 1**, για τα πρωτόνια **H<sub>M</sub>** αναμένεται πολλαπλότητα ίση με **(2 + 1) (3 + 1) = 12** (πολλαπλή κορυφή).