

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ



«Ballet Rehearsal», Degas Edgar (1834–1917)

Ερωτήσεις ανοικτού τύπου

1) Γιατί ο πυρηνικός εφesusχασμός είναι σημαντικός στον NMR ενώ δεν συμβαίνει αυτό με άλλες φασματοσκοπίες όπως της υπερύθρου ή Raman;

2) Εκφράζεται η άποψη ότι η Φασματοσκοπία NMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μικροσκόπιο. Συγκεκριμένα, εκφράζεται η άποψη ότι είναι δυνατό να εντοπιστούν σε τρεις διαστάσεις οι μαγνητικοί πυρήνες (συνήθως πρωτόνια) και έτσι να παρασταθούν σε απεικονίσεις (images) με μεγάλη διακριτικότητα (χιλιοστό του μέτρου). Να αποφανθείτε αν αυτό είναι δυνατό.

3) Όταν στην Αμερική πρωτοεμφανίστηκε η Πυρηνική Μαγνητική Τομογραφία η οποία βασίζεται στο συντονισμό των πυρήνων πολλές εκατοντάδες πολίτες διαμαρτυρήθηκαν για τα επιβλαβή αποτελέσματα τα οποία μπορεί να φέρει στην υγεία η τεχνική αυτή. Δικαιολογείτε τις διαμαρτυρίες αυτές;

4) Ποια επίδραση θα έχει η διεύρυνση των πρωτονιακών σημάτων (^1H NMR) όταν:

i) Προστίθεται άλας Fe(III) στο διάλυμα.

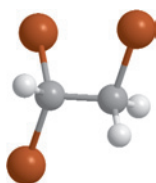
ii) Από το διάλυμα αφαιρείται το οξυγόνο.

iii) Το διάλυμα ψύχεται κοντά στο σημείο ψύξης.

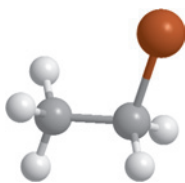
iv) Το δείγμα διαλύεται σε διαλύτες με μεγαλύτερο ιξώδες.

5) Δίνεται το διπλανό μόριο. Να γράψετε τις δυνατές μακράς εμβέλειας συζεύξεις και να εκτιμηθούν οι τιμές τους.

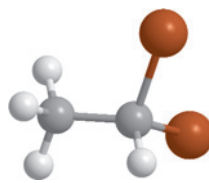
6) Ποια αναλογία στα παρατηρούμενα σήματα περιμένετε για τα επόμενα μόρια; Να θεωρήσετε ότι οι κορυφές ακολουθούν τους κανόνες πρώτης τάξης.



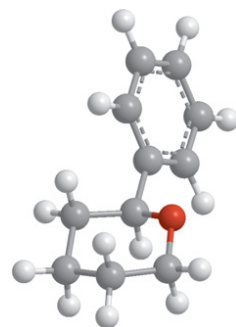
(i)



(ii)



(iii)



7) Γιατί ο NMR δεν βρίσκει εφαρμογές στις αέριες ενώσεις;

8) Να βρεθεί το κλάσμα των πρωτονίων σε υψηλότερη κατάσταση/πρωτονίων σε χαμηλότερη κατάσταση σε μαγνητικό πεδίο έντασης 5,87 T και θερμοκρασία 25°C .

9) Σε ποια ένταση μαγνητικού πεδίου τα πρωτόνια συντονίζονται με συχνότητα 300 MHz;

10) Να συγκρίνετε το μέγεθος των δομικών πληροφοριών το οποίο λαμβάνεται από τη φασματοσκοπία NMR σε σχέση με αυτό από τη φασματοσκοπία υπερύθρου.

11) Να αναφέρετε με συντομία τα στάδια λήψης ελεύθερης επαγόμενης ταλάντωσης (FID: Free Induction Decay) και την επεξεργασία της ώστε να ληφθεί φάσμα ^1H NMR κατάλληλο για ολοκλήρωση.

12) Ποια είναι η σημασία της ολοκλήρωσης;

13) Ποια σφάλματα κατά τη πειραματική διεργασία λήψης φάσματος NMR μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στα τμήματα του φασματογράφου τα οποία να απαιτούν μεγάλο κόστος επιδιόρθωσης;

14) Τι καλείται ομογενοποίηση του μαγνητικού πεδίου και πώς επιτυγχάνεται;

15) Γιατί κατά τη λήψη φάσματος NMR χρησιμοποιείται δευτεριωμένος διαλύτης;

16) Σε ποιες ειδικές περιπτώσεις δεν χρησιμοποιείται δευτεριωμένος διαλύτης κατά τη λήψη

φάσματος; Πώς λαμβάνονται σε αυτές τις περιπτώσεις τα φάσματα;

17) Γιατί η κλίμακα του ^{13}C είναι μεγαλύτερη από αυτή του ^1H ;

18) Ποιοί παράγοντες επηρεάζουν τη σταθερά σύζευξης J ;

19) Ποια είναι η χρησιμότητα του μετασχηματισμού κατά Fourier στα φάσματα NMR;

Απαντήσεις

1) Στις φασματοσκοπίες υπερύθρου και Raman μελετώνται οι δονητικές απορροφήσεις.

2) Είναι δυνατό να επιτευχθεί με τη φασματοσκοπία απεικονίσεων στην οποία εφαρμόζονται οι αρχές του NMR.

3) Ο άνθρωπος έχει έμφυτη τάση φόβου στην πρωτοεμφάνιση μιας νέας τεχνολογίας. Επισημονικά δεν δικαιολογείται γιατί το μαγνητικό πεδίο το οποίο χρησιμοποιείται κατά τη μεθοδολογία είναι στατικό.

4i) Η προσθήκη παραμαγνητικής ουσίας προκαλεί ελάττωση του χρόνου T_2 εφησυχασμού και κατά συνέπεια αύξηση πλάτους των κορυφών.

ii) Η αφαίρεση του παραμαγνητικού οξυγόνου θα έχει ως συνέπεια την ελάττωση του πλάτους των κορυφών λόγω αύξησης του χρόνου εφησυχασμού.

iii) Η ελάττωση της θερμοκρασίας κοντά στο σημείο ψύξης θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του διαλύματος, δηλαδή ελάττωση της κινητικότητας του και θα παρατηρηθεί ελάττωση του χρόνου T_2 εφησυχασμού. Επομένως θα προκληθεί διαπλάτυνση των κορυφών.

iv) Αύξηση του ιξώδους του διαλύματος θα έχει ως συνέπεια την ελάττωση κινητικότητας του και αύξηση του χρόνου T_2 εφησυχασμού. Επομένως θα προκληθεί διαπλάτυνση των κορυφών.

5) W συζεύξεις: $\text{H}_\text{h}-\text{H}_\text{c}$, $\text{H}_\text{b}-\text{H}_\text{e}$ (0–2 Hz), 1,3 διαξονικές $\text{H}_\text{d}-\text{H}_\text{g}$ (1–3 Hz)

6) (i) 1:2, (ii) 3:2, (iii) 3:1

7) Γιατί η συγκέντρωση της ουσίας είναι μικρή και η φασματοσκοπία NMR δεν είναι τόσο ευαίσθητη ώστε να ανιχνεύσει σήματα σε τέτοιες μικρές συγκεντρώσεις.

8) Για τον υπολογισμό του ΔE χρησιμοποιείται ο παρακάτω τύπος:

$$\Delta E = \frac{\gamma \cdot \hbar \cdot B_0}{2\pi} = \frac{(267,512 \cdot 10^6 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (5,87 \text{ T})}{2 \cdot 3,14 \text{ rad}} = 1,66 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

Αφού υπολογισθεί το ΔE εφαρμόζεται η εξίσωση Boltzmann.

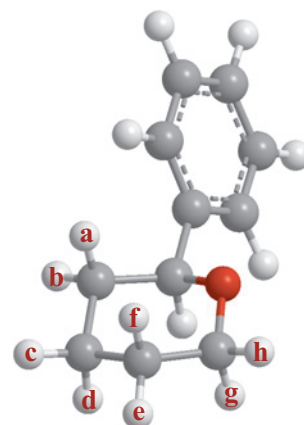
$$\frac{P_\beta}{P_\alpha} = e^{\frac{-\Delta E}{k \cdot T}} = e^{\frac{-1,66 \cdot 10^{-25} \text{ J}}{(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}) \cdot (298 \text{ K})}} = 0,99996$$

9) Εφαρμόζεται ο παρακάτω τύπος:

$$B_0 = \frac{2 \cdot \pi \cdot \nu}{\gamma} = \frac{(2 \cdot 3,14 \text{ rad}) \cdot (300 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1})}{(267,512 \cdot 10^6 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})} = 7,04 \text{ T}$$

10) Η φασματοσκοπία IR σπάνια χρησιμοποιείται για την επίλυση δομών αλλά μόνο για τον χαρακτηρισμό λειτουργικών ομάδων. Η φασματοσκοπία NMR πλεονεκτεί και είναι η καταλληλότερη για επίλυση δομών, ιδιαίτερα πολύπλοκων.

Οι απαντήσεις των ερωτήσεων 11–19 βρίσκονται στα αντίστοιχα κεφάλαια.



Ερωτήσεις κλειστού τύπου (πολλαπλής επιλογής)

Να επιλέξετε την ορθή απάντηση.

1) Μία αρωματική ένωση δίνει τρία σήματα για τα αρωματικά της πρωτόνια με χημικές μετατοπίσεις στα 6,70, 6,80 και 7,10 ppm. Ποια από τις ακόλουθες ενώσεις μπορεί να είναι;

- i) νιτροβενζόλιο ii) φαινόλη iii) 1,4-δινιτροβενζόλιο iv) 1,3-δινιτροβενζόλιο

2) Οι παρακάτω πυρήνες μπορούν να μελετηθούν με την τεχνική του NMR.

- i) ^{31}P , ^{15}N , ^{57}Fe , ^{27}Al iii) ^{31}P , ^{15}N , ^{16}O , ^{27}Al
iii) ^{31}P , ^{15}N , ^{56}Fe , ^{27}Al iv) ^{15}N , ^{31}P , ^{12}C , ^{27}Al

3) Η εξίσωση Karplus εφαρμόζεται:

- i) σε αρωματικά άκαμπτα συστήματα
ii) σε αρωματικά άκαμπτα συμπυκνωμένα συστήματα
iii) σε παράγωγα κυκλοεξανίου με διαμορφωτική ευελιξία
iv) σε όλα τα παραπάνω συστήματα

4) Οι προσομοιώσεις επικαλυπτόμενων κορυφών φασμάτων ^1H NMR στοχεύουν να προσδιορίσουν τις ακριβείς:

- i) χημικές μετατοπίσεις
ii) σταθερές σύζευξης
iii) χημικές μετατοπίσεις και τις ακριβείς σταθερές σύζευξης
iv) κανένα από τα παραπάνω

5) Οι πίνακες προσθετικότητας είναι χρήσιμοι γιατί παρέχουν πληροφορίες χημικών μετατοπίσεων πρωτονίων:

- i) γνωστών ενώσεων ii) άγνωστων ενώσεων
iii) γνωστών και άγνωστων ενώσεων iv) κανένα από αυτά

6) Οι χημικές μετατοπίσεις των υπογεγραμμένων πρωτονίων κατά σειρά αυξανόμενης χημικής μετατόπισης είναι:

- i) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, C_6H_6
ii) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, C_6H_6 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
iii) $\text{CH}\equiv\text{CH}$, C_6H_6 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$
iv) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_6

7) Σε ποιο μόριο οι χημικές μετατοπίσεις του άνθρακα είναι ορθές;

- i) στο μόριο του βενζολίου οι άνθρακες συντονίζονται γύρω στα 120–140 ppm
ii) το μεθύλιο της ακετόνης συντονίζεται γύρω στα 130 ppm
iii) το καρβονύλιο μιας αλδεΐδης, με μικρή μοριακή μάζα, συντονίζεται γύρω στα 140 ppm
iv) στον μεθανικό μεθυλεστέρα ο άνθρακας του μεθυλίου συντονίζεται γύρω στα 120 ppm

i) από τη θερμοκρασία ii) από την καθαρότητά της
iii) από τις όξινες ή βασικές προσμίξεις iv) όλα τα παραπάνω

i) Η πρόταση είναι λανθασμένη
ii) Η πρόταση είναι ορθή
iii) Η πρόταση είναι μερικώς ορθή
iv) Η πρόταση είναι μερικώς λανθασμένη

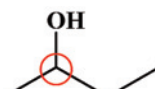
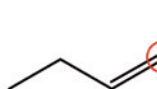
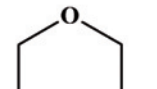
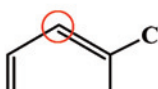
- i) μπορούν να προσδιορισθούν θερμοδυναμικοί παράμετροι
- ii) μπορεί να προσδιορισθεί ο ρυθμός ανταλλαγής
- iii) τα (i) και (ii) είναι ορθά
- iv) τα (i) και (ii) είναι λανθασμένα

- i) η πρόταση είναι ορθή
- ii) η πρόταση είναι λανθασμένη
- iii) αυτό σπάνια συμβαίνει
- iv) καμία πρόταση δεν είναι ορθή

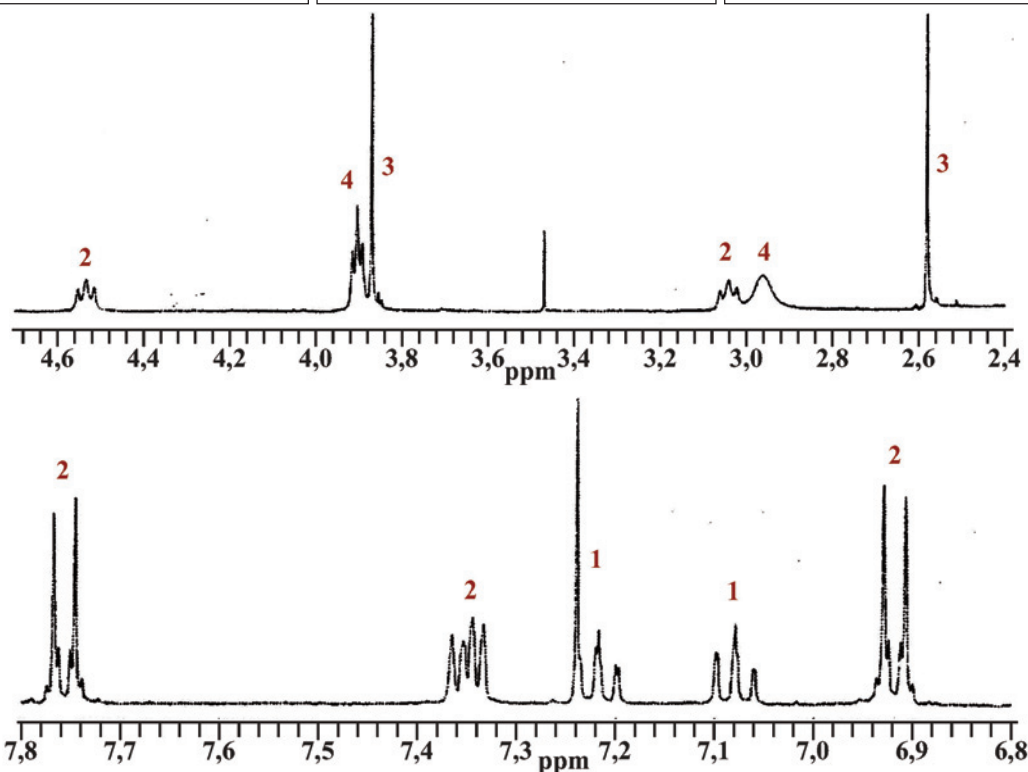
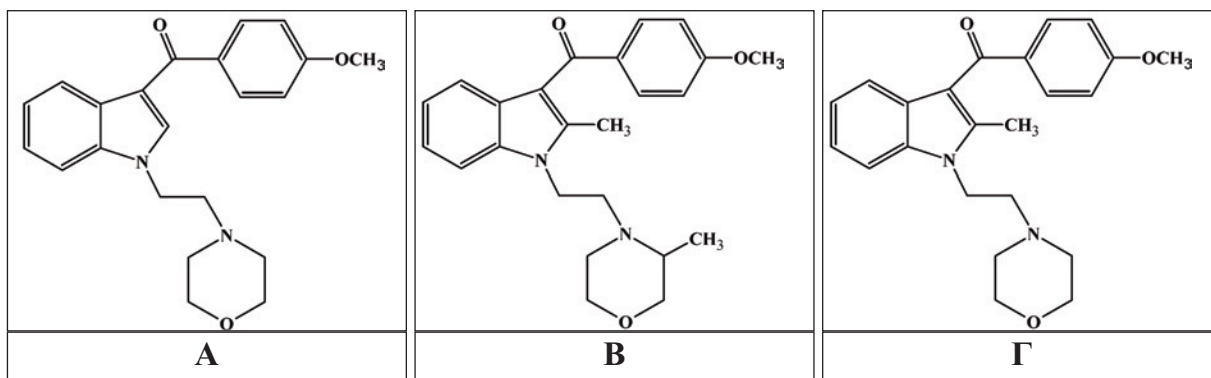
- i) την ένταση του μαγνητικού πεδίου
- ii) τον αριθμό των δεσμών οι οποίοι μεσολαβούν μεταξύ δύο πρωτονίων
- iii) την ηλεκτρarνητικότητα των γειτονικών ομάδων
- iv) τη διαμόρφωση του μορίου

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ii	i	iii	iii	ii	iv	i	iv	i	iii	i	i

1) Να αντιστοιχίσετε τις χημικές μετατοπίσεις των ανθράκων οι οποίοι βρίσκονται περιγεγραμμένοι από κυκλάκια.

			
(α)	(β)	(γ)	(δ)
129,2	32,9	88,7	116,3
(1)	(2)	(3)	(4)

—329—



Απάντηση

1)

(α)	(β)	(γ)	(δ)
88,7	116,3	32,9	129,2
(1)	(2)	(3)	(4)

2) Η ένωση περιέχει δύο μεθυλομάδες γιατί μόνο δύο κορυφές δίνουν με ολοκλήρωση τρία πρωτόνια ($\approx 2,8$ και $\approx 3,7$ ppm). Μόνο η ένωση Γ περιέχει στην δομή της δύο μεθύλια. Αυτό επιβεβαιώνεται και με τη μέτρηση των αρωματικών πρωτονίων. Οκτώ αρωματικά πρωτόνια υπάρχουν μόνο στην ένωση Γ.

Ερωτήσεις κλειστού τύπου (Σωστού – Λάθους)

Να εξετάσετε την ορθότητα (Σ) ή μη (Λ) των προτάσεων οι οποίες ακολουθούν.

- 1) Η χημική μετατόπιση είναι μία παράμετρος της οποίας η χρήση βοηθά κυρίως στην ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων.
- 2) Ο πυρήνας ^{56}Fe δεν είναι ενεργός στη φασματοσκοπία NMR.
- 3) Το πρότυπο TMS χρησιμοποιείται για υδατοδιαλυτές ενώσεις.
- 4) Η λήψη πειραμάτων NMR γίνεται σε μαγνητικό πεδίο.
- 5) Η τοπική διαμαγνητική θωράκιση εκφράζει τη χημική μετατόπιση.
- 6) Η μεγάλη τιμή της χημικής μετατόπισης την οποία παρουσιάζουν τα πρωτόνια του βενζολίου οφείλεται στη διαμαγνητική θωράκιση και όχι τη μαγνητική ανισοτροπία.
- 7) Στη φασματοσκοπία ^{13}C NMR οι τελικές μεθυλομάδες οι οποίες βρίσκονται σε αλκυλικές αλυσίδες χωρίς διακλάδωση υφίστανται προάσπιση λόγω των γ -*gauche* στερητικών αλληλεπιδράσεων.
- 8) Η χημική μετατόπιση η οποία παρατηρείται στο φαινολικό υδροξύλιο είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του διαλύματος της φαινόλης.
- 9) Το φάσμα του διμεθυλοφορμαμίδιου στους 25°C δίνει μία κορυφή η οποία αντιστοιχεί στις δύο μεθυλομάδες του. Ο λόγος είναι ότι αυτές είναι μαγνητικά ισοδύναμες.
- 10) Η τεχνική του NMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παρατηρηθεί ο λόγος κετονική/ενολική μορφή και επομένως να βρεθεί η σταθερά ισορροπίας.

Απαντήσεις

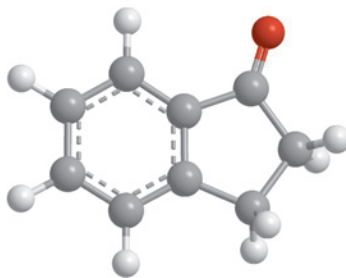
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Σ	Σ	Λ	Σ	Σ	Σ	Σ	Λ	Σ	Σ

Ασκήσεις

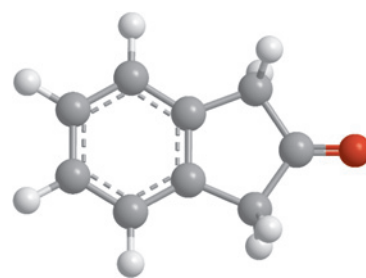
1) Ποιες διαφορές θα παρουσιάζουν τα φάσματα πρωτονίων των ισομερών ενώσεων Α και Β;

Απάντηση

Στην ένωση Α υπάρχουν δύο μη ισοδύναμες μεθυλενομάδες. Στην ένωση Β λόγω συμμετρίας υπάρχει μόνο ένα είδος μεθυλενομάδας. Επίσης θα πρέπει να παρατηρηθεί ότι στην ένωση Α υπάρχει συζυγία μεταξύ των διπλών δεσμών του αρωματικού συστήματος και του καρβονυλίου. Στην ένωση Β τέτοια συζυγία δεν υφίσταται.



A



B

2) Δίνεται η ένωση με Μ.Τ. C_9H_8 .

Το φάσμα ^1H NMR αποτελείται από τις κορυφές: ^1H : $\delta=1,99$ (s, 3H), $\delta=7,30$ (m, 5H). (s: singlet, απλή κορυφή, m: multiplet, πολλαπλή κορυφή)

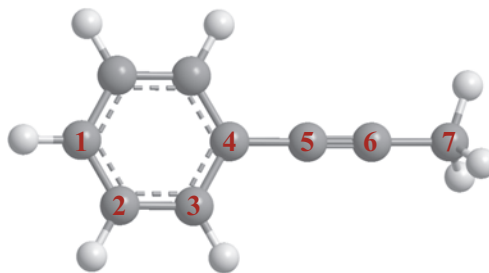
Το αποσυζευγμένο φάσμα ^{13}C NMR αποτελείται από κορυφές οι οποίες συντονίζονται στα 4,1, 80,1, 85,9, 124,4, 127,6, 128,3 και 131,7 ppm.

Να ταυτοποιήσετε την ένωση από τα πειραματικά δεδομένα και να συγκρίνετε τις πειραματικές χημικές μετατοπίσεις ^{13}C με αυτές οι οποίες μπορούν να προσδιορισθούν με χρήση

των Πινάκων. Δίνεται ότι η χημική μετατόπιση ^{13}C για το βενζόλιο είναι 128,5 ppm.

Απάντηση

Σύμφωνα με τα δεδομένα ^1H NMR περιέχει μεθυλομάδα. Το φάσμα ^1H NMR δηλώνει επίσης ότι η ένωση είναι μονοϋποκατεστημένη αρωματική ένωση αφού περιέχει πέντε αρωματικά πρωτόνια. Οι απορροφήσεις ^{13}C NMR στα 80,1 και 85,9 ppm δηλώνουν την ύπαρξη τριπλού δεσμού. Επομένως η μονοϋποκατεστημένη αρωματική ένωση η οποία περιέχει τριπλό δεσμό έχει την παραπλεύρως δομή.



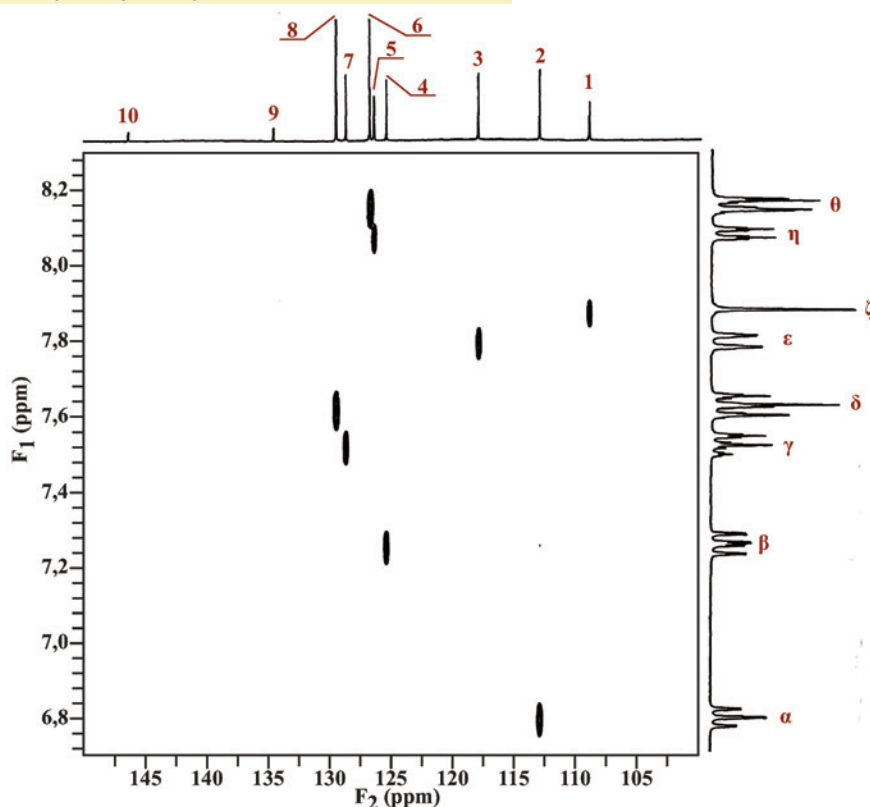
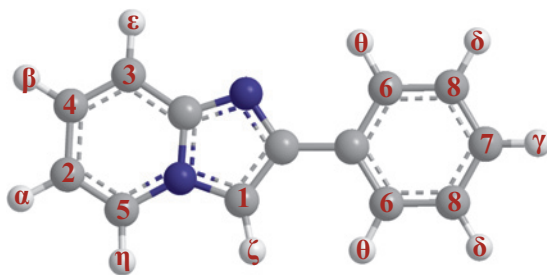
Η σύγκριση των πειραματικών τιμών και των υπολογισθέντων με βάση τους πίνακες (Να τους χρησιμοποιήσετε και να τις υπολογίσετε) δίνεται παρακάτω.

πυρήνας	H1,2,3	H7	C1	C2	C3	C4	C5,6	C7
$\delta_{\text{παρ.}}$	7,3	1,99	127,6	128,3	131,7	124,4	80,1&85,9	4,1
$\delta_{\text{υπολ.}}$	7,2–7,4	1,73	128,9	128,6	135,4	122,7	70–90	2,1

3) Δίνεται το φάσμα δύο διαστάσεων $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ της παραπλεύρως οργανικής ένωσης.

i) Να εξηγήσετε γιατί στο φάσμα ^1H NMR υπάρχουν 8 σήματα και στο φάσμα ^{13}C NMR δέκα σήματα.

ii) Να καταρτίσετε τον πίνακα συσχετισμού για τα πρωτόνια και τους άνθρακες.



Απάντηση

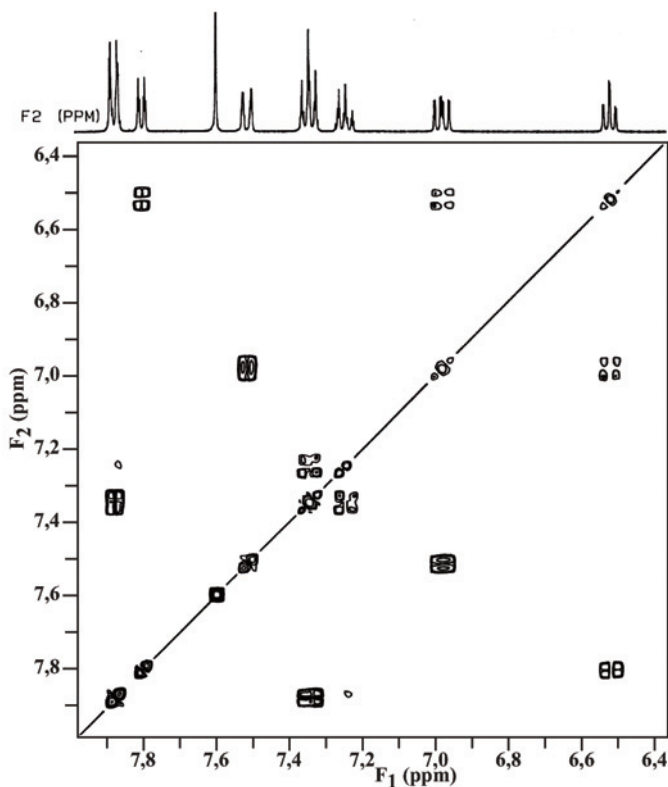
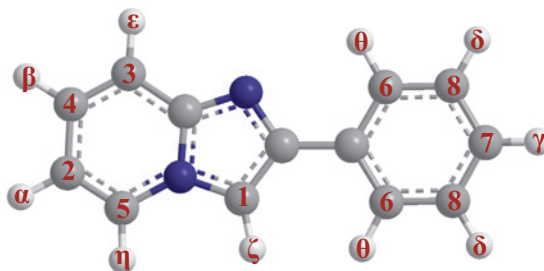
i) Υπάρχουν οκτώ είδη πρωτονίων και 11 είδη ανθράκων. Προφανώς υπάρχουν δύο είδη ανθράκων οι οποίοι συμπίπτουν σε χημική μετατόπιση με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μόνο 10 είδη ανθράκων.

ii) Ο πίνακας συσχετισμού είναι:

^{13}C	1	2	3	4	5	6	7	8
^1H	ζ	α	ε	β	η	θ	γ	δ

4) Δίνεται το φάσμα δύο διαστάσεων COSY του αρωματικού τμήματος της παραπλεύρως οργανικής ένωσης.

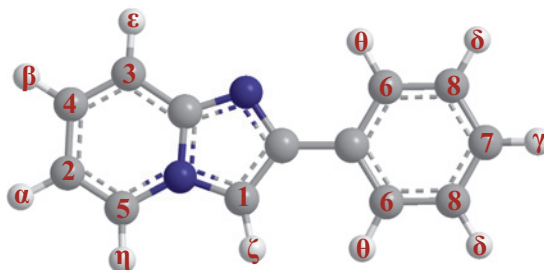
Να καθορίσετε τους συσχετισμούς οι οποίοι παρατηρούνται και να τους τοποθετήσετε σε πίνακα.

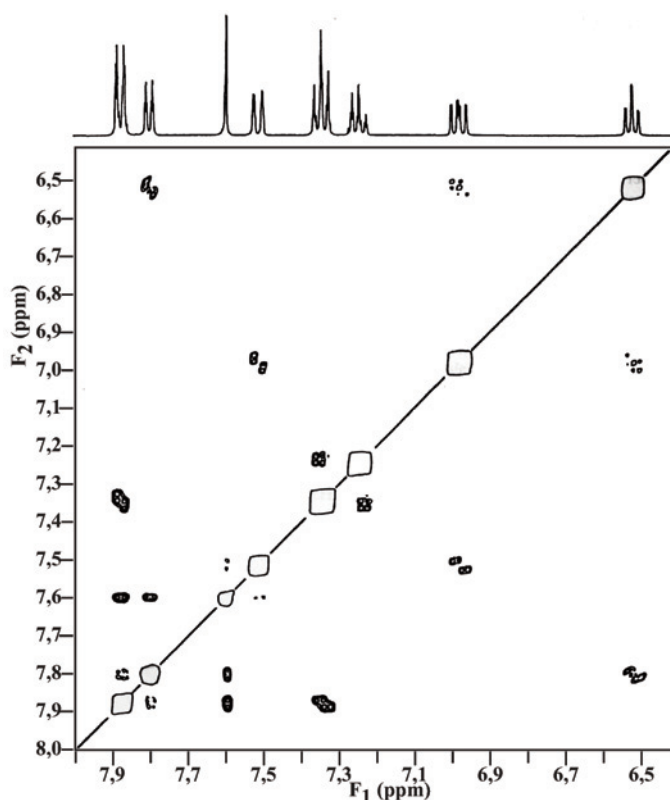


Απάντηση

^1H	Συσχετιζόμενα πρωτόνια
1	2 & 7
2	1 & 5
3	4
4	3 & 8
5	2
6	—
7	1
8	4

5) Δίνεται το φάσμα 2D NOESY της παραπλεύρως οργανικής ένωσης. Να καταρτίσετε πίνακα με τους NOE συσχετισμούς. Το συσχετισμό αυτό να τον καταγράψετε στο φάσμα ως 1,2,7 στις εκτός διαγωνίου ισοϋψείς καμπύλες. Το ίδιο να κάνετε και με τους άλλους συσχετισμούς.





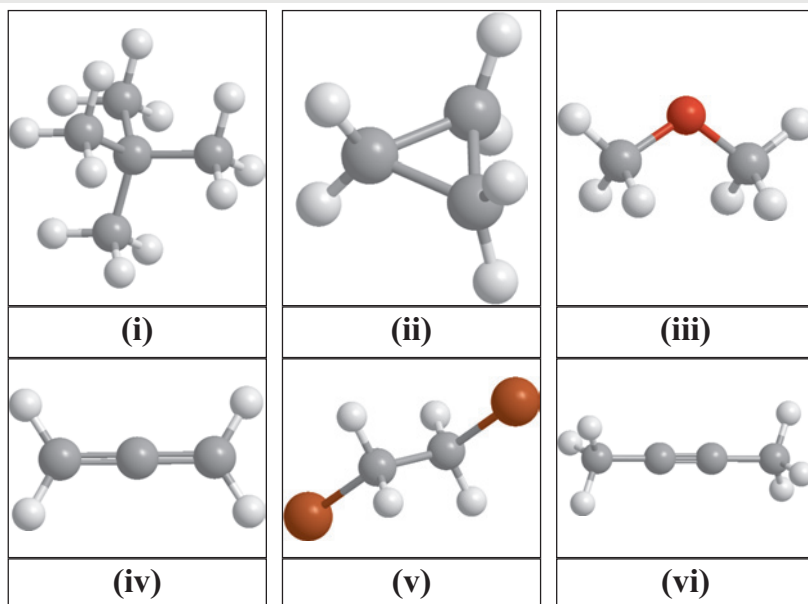
Απάντηση

^1H	NOE με πρωτόνιο
1	2 & 7
2	1 & 5
3	4
4	3 & 8
5	6
6	7 & 8
7	1 & 6

6) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων με τους παρακάτω μοριακούς τύπους οι οποίοι παρουσιάζουν μόνο ένα σήμα στα φάσματα ^1H NMR.

- (i) C_5H_{12} (ii) C_3H_6 (iii) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
 (iv) C_3H_4 (v) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ (vi) C_4H_6

Απάντηση



7) Στο φάσμα 2D NOESY του συμπολυμερούς του στυρενίου (S) και μεθακρυλικού (MM) εστέρα παρατηρήθηκαν οι τέσσερις συσχετισμοί μέσω χώρου: α) Να αποφανθείτε αν αυτοί οι συσχετισμοί δηλώνουν την ύπαρξη του συμπολυμερούς το οποίο εικονίζεται.

β) Να γράψετε τέσσερα άλλα NOE τα οποία αναμένετε να παρατηρήσετε στην ένωση.

γ) Ποια επίδραση θα έχει η ένταση των πρωτονιακών σημάτων (^1H NMR) όταν:

i) Αυξηθεί η ισχύς του μαγνητικού πεδίου.

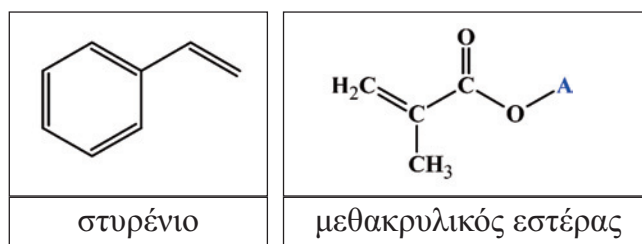
ii) Αυξηθεί η θερμοκρασία του πειράματος.

iii) Παρατηρείται ο πυρήνας δευτέριο αντί του πρωτονίου.

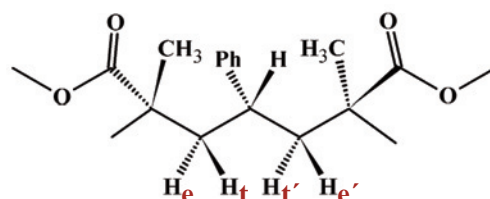
iv) Ίδια ποσότητα δείγματος τοποθετηθεί σε σωληνίσκο 10 mm αντί 5 mm.

v) Η συγκέντρωση του δείγματος αυξάνεται.

Να δικαιολογήσετε την κάθε σας απάντηση.



	H_e-H_t	$\text{H}_e-\text{H}_{e'}$	$\text{H}_t-\text{H}_{t'}$	$\text{H}_e-\text{H}_{t'}$
NOE	ισχυρό	μετρίου μεγέθους	μετρίου μεγέθους	ασθενές



Απάντηση

α) Οι συσχετισμοί λόγω χώρου δηλώνουν την ύπαρξη του συμπολυμερούς.

β) $\text{H}-\text{H}_e$, $\text{H}-\text{H}_t$, $\text{H}-\text{H}_{t'}$, $\text{H}-\text{H}_{e'}$.

γ)

i) Αύξηση του ισχύος του μαγνητικού πεδίου συνεπάγεται αντίστοιχη αύξηση της μεταβολής ΔΕ (ποσά ανάλογα) και κατά συνέπεια της έντασης των κορυφών.

ii) Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί ελάττωση στη μεταβολή ΔΕ και κατά συνέπεια και στην ένταση των κορυφών.

iii) Ο πυρήνας δευτερίου έχει μικρότερη αφθονία και μικρότερο γυρομαγνητικό λόγο συγκριτικά με αυτό του πρωτονίου. Η μεταβολή ΔΕ θα είναι λοιπόν μικρότερη συγκριτικά με αυτή του πρωτονίου και κατά συνέπεια και η ένταση των παρατηρούμενων κορυφών.

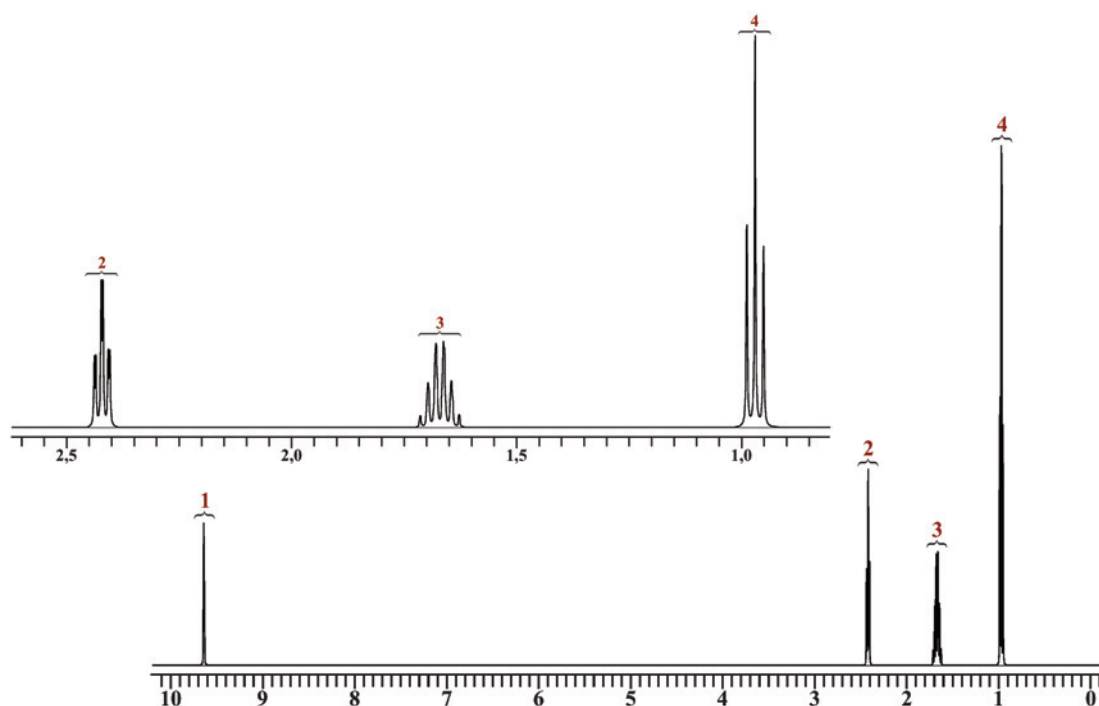
iv) Αύξηση της διαμέτρου του σωληνίσκου συνεπάγεται ελάττωση της συγκέντρωσης του δείγματος η οποία θα παρατηρηθεί στον αισθητήρα (αυτό συμβαίνει γιατί μόνο τμήμα του διαλύματος γίνεται αισθητό από το πηνίο του αισθητήρα). Η μεταβολή ΔΕ η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης θα ελαττωθεί και κατά συνέπεια και η ένταση των παρατηρούμενων κορυφών.

v) Αύξηση της συγκέντρωσης συνεπάγεται ελάττωση της μεταβολής ΔΕ και κατά συνέπεια της έντασης των κορυφών.

8) Να σχεδιάσετε τα φάσματα δύο διαστάσεων COSY και NOESY της βουτανάλης. Να συμβουλευτείτε τους πίνακες σας για να δώσετε προσεγγιστικές τιμές στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων.

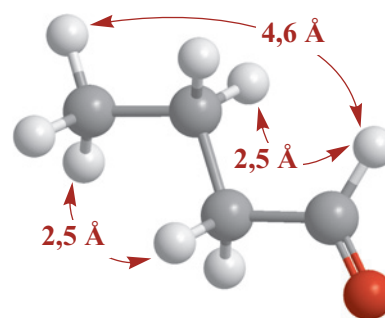
Απάντηση

Παρακάτω δίνεται το φάσμα ^1H NMR και η ταυτοποίηση του με χρήση του λογισμικού gNMR. Μεγεθυμένο τμήμα του φάσματος εικονίζεται άνω του κανονικού φάσματος ώστε να είναι ορατή η πολλαπλότητα των κορυφών της αλκυλικής αλυσίδας.

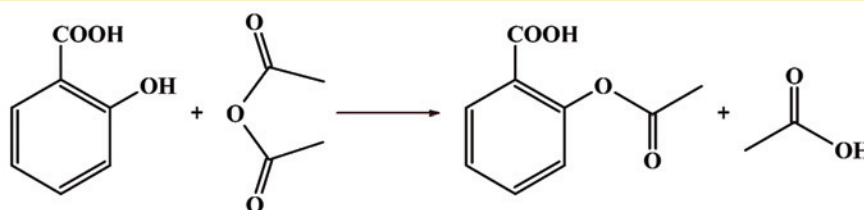


Να ελέγξετε τις χημικές μετατοπίσεις σύμφωνα με τους πίνακες του διδακτικού βιβλίου και να δικαιολογήσετε την πολυπλοκότητα των κορυφών.

Γνωρίζοντας το φάσμα πρωτονίου να προβείτε στην κατασκευή του φάσματος 2D COSY. Για να βοηθηθείτε στην κατασκευή του φάσματος 2D NOESY δίνεται μία δομή χαμηλής ενέργειας της βουτανάλης και οι ενδομοριακές αποστάσεις οι οποίες μικρότερες από 5 Å. Οι αποστάσεις αυτές καθορίζουν τους συσχετισμούς μέσω χώρου στο φάσμα 2D NOESY.



9) Θέλετε να διδάξετε την αντίδραση παρασκευής ασπιρίνης από το σαλικυλικό οξύ και τον οξικό ανυδρίτη παρουσία φωσφορικού οξέος ως καταλύτη.



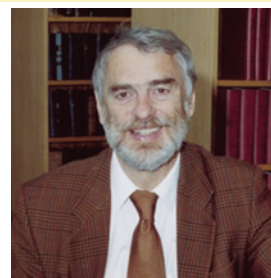
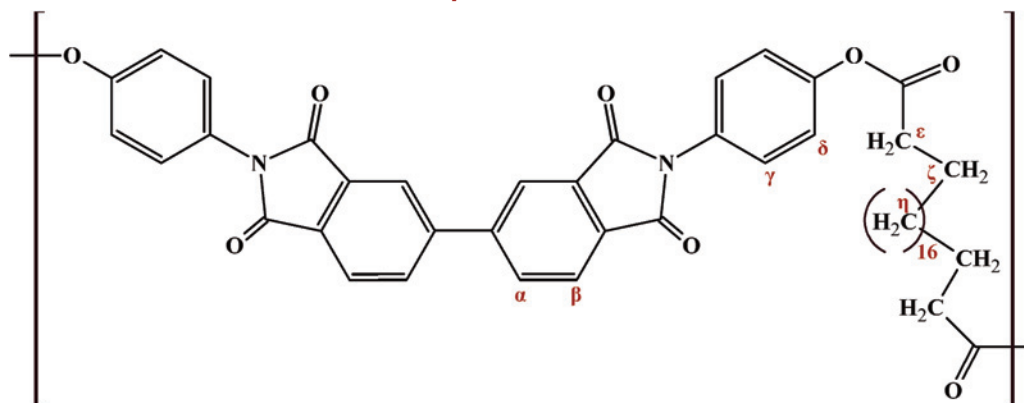
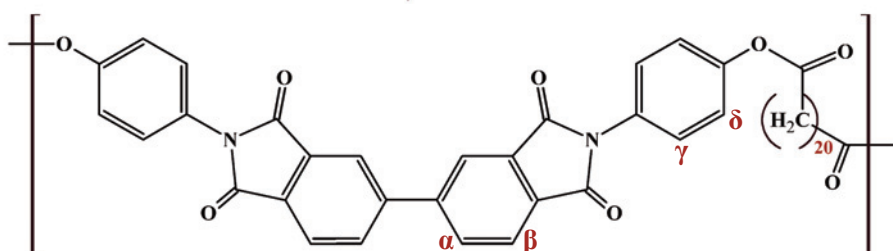
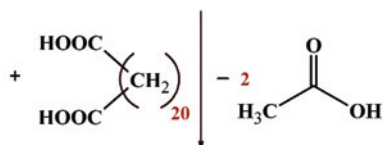
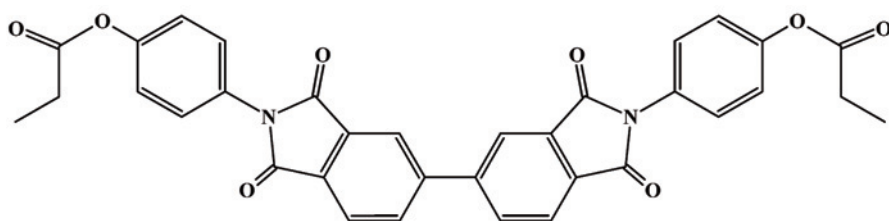
Διδάσκετε επίσης για τις χημικές μετατοπίσεις και θέλετε να λάβετε φάσματα ^1H NMR ενώσεων ώστε να ταυτοποιήσουν τα μεθυλικά πρωτόνια, το καρβοξυλικό και τα αρωματικά (όχι να διακρίνουν τα αρωματικά). Έχετε στη διάθεση σας οποιες ενώσεις θέλετε για να τις χρησιμοποιήσετε ως ενώσεις αναφοράς. Ποιες συγκεκριμένες ενώσεις θα προτείνατε για την ταυτοποίηση των πρωτονίων αυτών;

Απάντηση

Το σαλικυλικό οξύ θα είναι χρήσιμο για την ταυτοποίηση της καρβοξυλομάδας και των αρωματικών πρωτονίων. Λήψη φάσματος του οξικού ανυδρίτη θα βοηθήσει στην ταυτοποίηση του μεθυλίου.

10) Δίνεται η αντίδραση συμπολυμερισμού και το φάσμα του προϊόντος της.

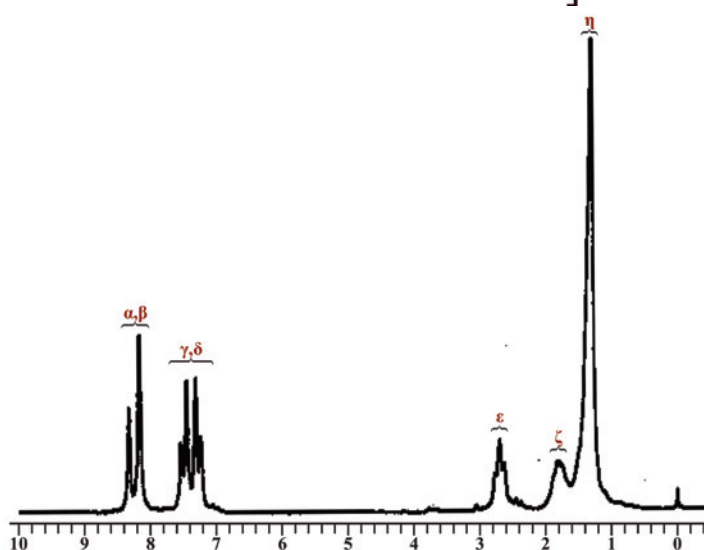
Ο ερευνητής Kricheldorf και οι συνεργάτες του ισχυρίζονται ότι αποτίμησαν το προϊόν. Το προϊόν και η αποτίμηση του αναγράφεται άνω του φάσματος. Συμφωνείτε ότι οι ερευνητές συνέθεσαν το προσδοκώμενο προϊόν; Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.



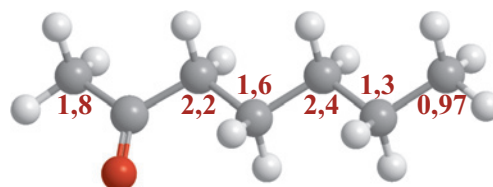
Kricheldorf Hans Rytger
(1942–)

Απάντηση

Η συντιθέμενη ένωση αποτελεί το προσδοκώμενο προϊόν. Τα πρωτόνια (ε) του μεθυλενίου θα πρέπει να εμφανίζονται ως τριπλή κορυφή. Τα πρωτόνια (η) των μεθυλενίων θα είναι υψηλής έντασης αφού αντιπροσωπεύουν 16 μεθυλενομάδες. Τα πρωτόνια (ζ) του μεθυλενίου θα έχουν χημική μετατόπιση παραπλήσια αυτής η οποία παρατηρείται για τα πρωτόνια (η). Ο παρατηρούμενος λόγος έντασης των κορυφών είναι ως αναμένεται α/β=2/1. Τα πρωτόνια (γ) και (δ) θα εμφανίζονται ως δύο διπλές κορυφές γιατί ο αρωματικός δακτύλιος είναι διϋποκατεστημένος.



11) α) Οι αριθμοί στη δομή της 2-επτανόνης παρέχουν τις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων τα οποία την αποτελούν.

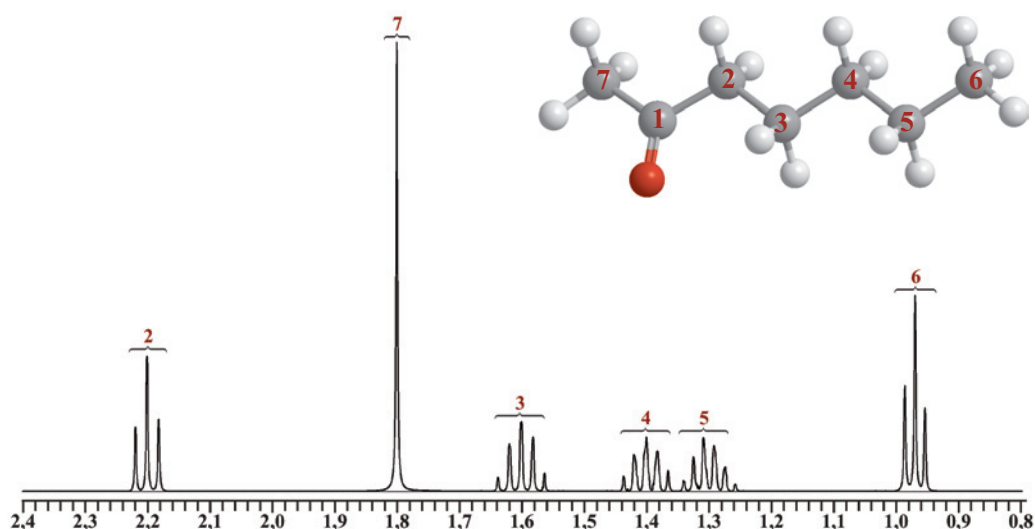


Να σχεδιάσετε το φάσμα 2D COSY της ένωσης. Στους δύο άξονες να σχεδιασθούν τα φάσματα ^1H NMR της ένωσης με την πολλαπλότητα των κορυφών. Να θεωρήσετε ότι η ένωση δίνει φάσμα πρώτης τάξης.

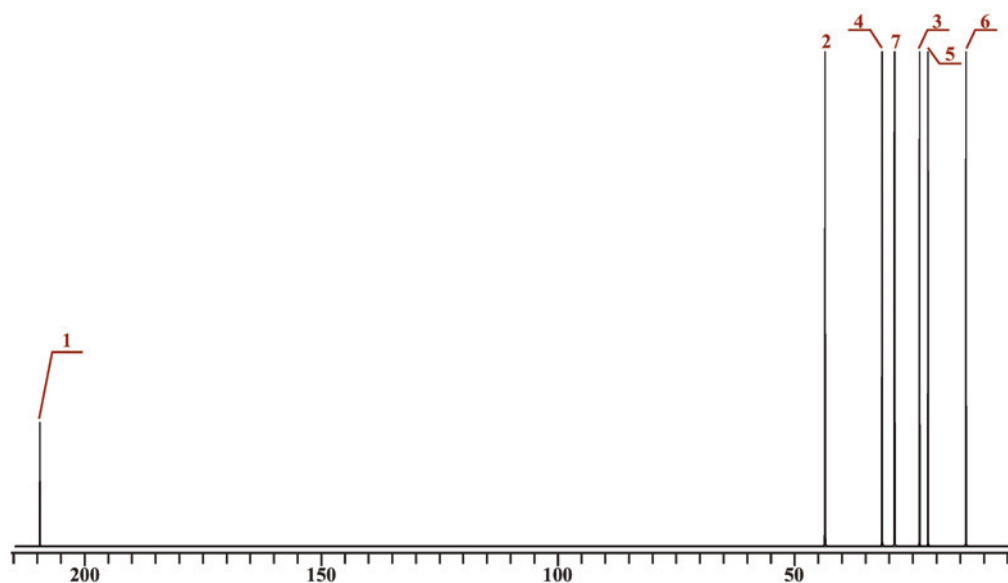
β) Να σχεδιάσετε το φάσμα NOESY της ένωσης καθώς και το 2D HSQC.

Απάντηση

Δίνεται παρακάτω το φάσμα ^1H NMR της 2-επτανόνης. Να ελέγξετε αν η πολλαπλότητα των κορυφών είναι η αναμενόμενη σύμφωνα με τους κανόνες πρώτης τάξης όπως και η ένταση των κορυφών. Με βάση το φάσμα ^1H NMR της 2-επτανόνης να κατασκευάσετε το φάσμα 2D COSY.



Παρακάτω δίνεται το φάσμα ^{13}C NMR της 2-επτανόνης.

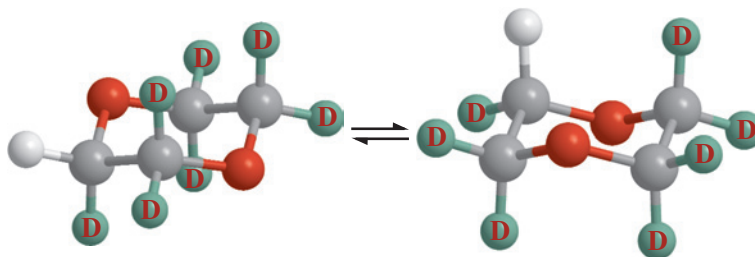


Με βάση τα φάσματα ^1H και ^{13}C NMR της 2-επτανόνης να κατασκευάσετε το ετεροπυρηνικό φάσμα 2D HSQC.

12) Το φάσμα πρωτονίου του 1,4-διοξανίου- d_7 σε θερμοκρασία 25°C αποτελείται από μία απλή κορυφή ενώ στους -150°C από δύο απλές κορυφές ίσης έντασης. Να δικαιολογήσετε την παρατήρηση αυτή.

Απάντηση

Στους 25°C η παρακάτω ισορροπία είναι ταχεία και στις δύο διαμορφώσεις κατά τις οποίες το πρωτόνιο λαμβάνει αξονική και ισημερινή θέση δεν είναι ανιχνεύσιμες. Με την ελάττωση της θερμοκρασίας οι μη ισοδύναμες θέσεις του πρωτονίου ανιχνεύονται λόγω ελάττωσης της ταχύτητας αλληλομετατροπής.



13) Να προβλέψετε το φάσμα δευτερίου του D_2CH_2 .

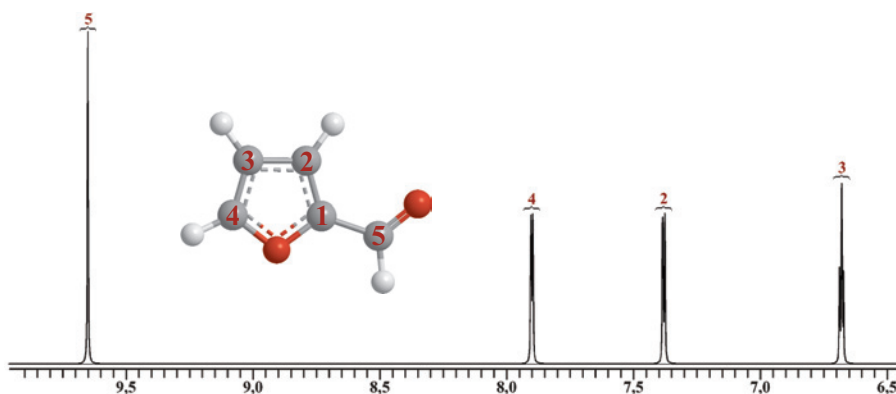
Απάντηση

Το φάσμα του δευτερίου ($I=1$) της ένωσης D_2CH_2 θα αποτελείται, λόγω σχάσης με το υδρογόνο, από μία πενταπλή κορυφή ($2 \cdot n_i \cdot I_i + 1 = 2 \cdot 2 \cdot 1 + 1 = 5$).

14) Να σχεδιάσετε το φάσμα 1H NMR της φουρφουράλης αν γνωρίζετε ότι ακολουθεί τους κανόνες πρώτης τάξης.

Απάντηση

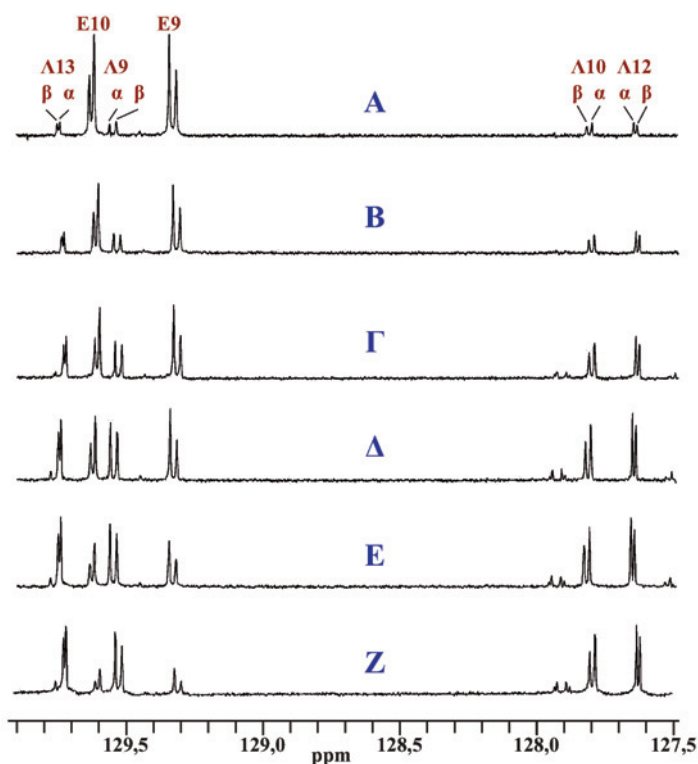
Το φάσμα 1H NMR της φουρφουράλης και η ταυτοποίηση των παρατηρούμενων κορυφών όπως έχουν προσομοιωθεί από το λογισμικό gNMR δίνεται παρακάτω. Να τις δικαιολογήσετε.



15) Να μελετήσετε τις ομοιότητες και τις διαφορές στα πιο κάτω φάσματα ^{13}C . Συμφωνείτε με την άποψη ότι ο NMR είναι μία υποσχόμενη μέθοδος για τη μελέτη νοθείας αγνού παρθένου ελαιόλαδου με σογιέλαια; Ποια νομίζετε ότι είναι τα μειονεκτήματα του NMR σχετικά με τις άλλες μεθοδολογίες (π.χ. φασματοσκοπία Raman, φασματοσκοπία υπερύθρου, χρωματογραφίες). Το αγνό παρθένο ελαιόλαδο περιέχει σε μεγαλύτερη αφθονία ελαϊκό οξύ (E) και σε μικρότερη λινολεϊκό οξύ (Λ).



Raman Chandrasekhara Venkata (1888–1970)



A	Αγνό παρθένο ελαιόλαδο εξαιρετικής ποιότητας από τα Χανιά Κρήτης
B	Προσθήκη 20% w/w σογιέλαιο
Γ	Προσθήκη 40% w/w σογιέλαιο
Δ	Προσθήκη 60% w/w σογιέλαιο
E	Προσθήκη 80% w/w σογιέλαιο
Z	Σογιέλαιο

Απάντηση

Αύξηση νοθείας με σογιέλαιο έχει ως συνέπεια την αντίστοιχη αύξηση των εντάσεων των κορυφών οι οποίες οφείλονται στο λινολεϊκό οξύ (Δ) και την ελάττωση των εντάσεων οι οποίες οφείλονται στο ελαϊκό οξύ (E). Περισσότερες πληροφορίες για τη νοθεία αγνού παρθένου ελαιόλαδου με σπορέλαια μπορείτε να βρείτε στην εργασία των:

Mavromoustakos T., Zervou M., Bonas

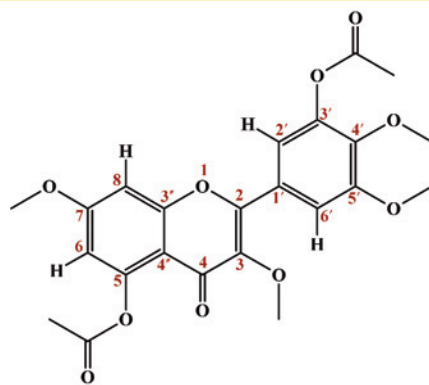
G., Kolocouris A., Petrakis P. (2000). A Novel Analytical Method to Detect Adulteration of Virgin Olive Oil by Other Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77(4) 405–411.

Τα μειονεκτήματα του είναι:

- α) Η χρήση φασματογράφου NMR απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό και
- β) Οι φασματογράφοι NMR έχουν υψηλό κόστος.

16) Δίνεται ο παρακάτω πίνακας χημικών μετατοπίσεων άγνωστου φλαβονοειδούς. Να αποφανθείτε αν τα δεδομένα αυτά προσαρμόζουν στη δομή η οποία σας δίνεται.

Ταυτοποίηση			7	4'	5'	3	8	6
Χημικές μετατοπίσεις	20,9	21,3	56,2	56,4	60,3	61,0	98,7	108,4
Ταυτοποίηση	6'	4''	2'	3	2	4'	3'	5'
Χημικές μετατοπίσεις	110,7	111,5	115,6	125,8	141,6	143,3	144,0	150,6
Ταυτοποίηση	1'	3''	5	7	C=O			
Χημικές μετατοπίσεις	153,0	153,5	157,9	163,6	169,1	169,8	173,2	

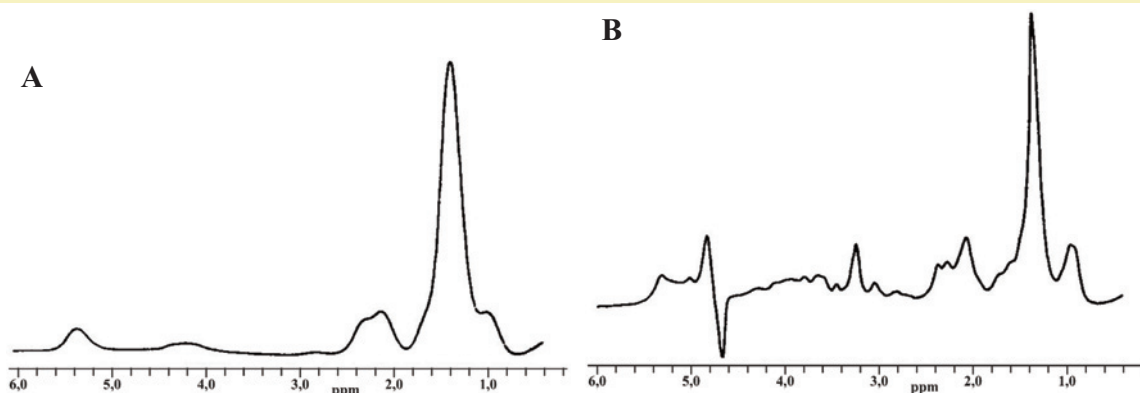


Απάντηση

Τα δεδομένα προσαρμόζουν στην δομή. Περισσότερες πληροφορίες μπορείτε να βρείτε στην εργασία των:

Angelopoulou D., Demetzos C., Kolocouris A., Daliani I., Mavromoustakos T. (2001). Structure Elucidation, Conformational Analysis and Thermal Effects of Antimicrobial Myricetin Derivatives on Membrane Bilayers. *J. Heter. Chem.*, 38, 703–710.

17) Η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιείται όπως έχει ήδη αναπτυχθεί για τη διαφοροποίηση όγκων. Στα σχήματα Α και Β παριστάνονται ^1H NMR φάσματα κυτταρικών γραμμών (*in vitro* τύποι κυττάρων) ανθρώπινου πρωκτικού κόλου. Το φάσμα Α αντιστοιχεί σε καλόηθες αδένωμα ενώ το Β σε κακόηθες. Υπάρχουν διαφορές στα φάσματα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαγνωστικοί παράγοντες στο διαχωρισμό τους;



Απάντηση

Υπάρχει μία σημαντική διαφορά. Στα 3,2 ppm το Β φάσμα περιέχει επιπρόσθετη κορυφή λόγω $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Οι υπόλοιπες υψηλής έντασης κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στο λιπιδικό τμήμα είναι εμφανείς και στα δύο φάσματα.

18) Ισχυρίζεται κάποιος ότι το χημικό προφίλ ενός ατόμου επηρεάζεται από την ηλικία και τη διαιτητική αγωγή. Να διατυπώσετε την άποψή σας ως προς το αν ο NMR μπορεί να βοηθήσει να διαπιστωθεί η αλήθεια του ισχυρισμού.

Απάντηση

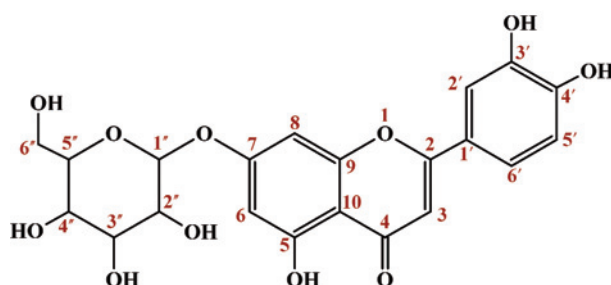
Είναι ορθή η παρατήρηση αυτή. Το χημικό προφίλ θα εξαρτάται από την ηλικία και τη διαιτητική αγωγή του ατόμου. Για παράδειγμα οι εντάσεις των κορυφών του λιπαρού μεταβολικού τμήματος θα ποικίλει αν γίνει σύγκριση μεταξύ παχύσαρκου και υγιούς ανθρώπου.

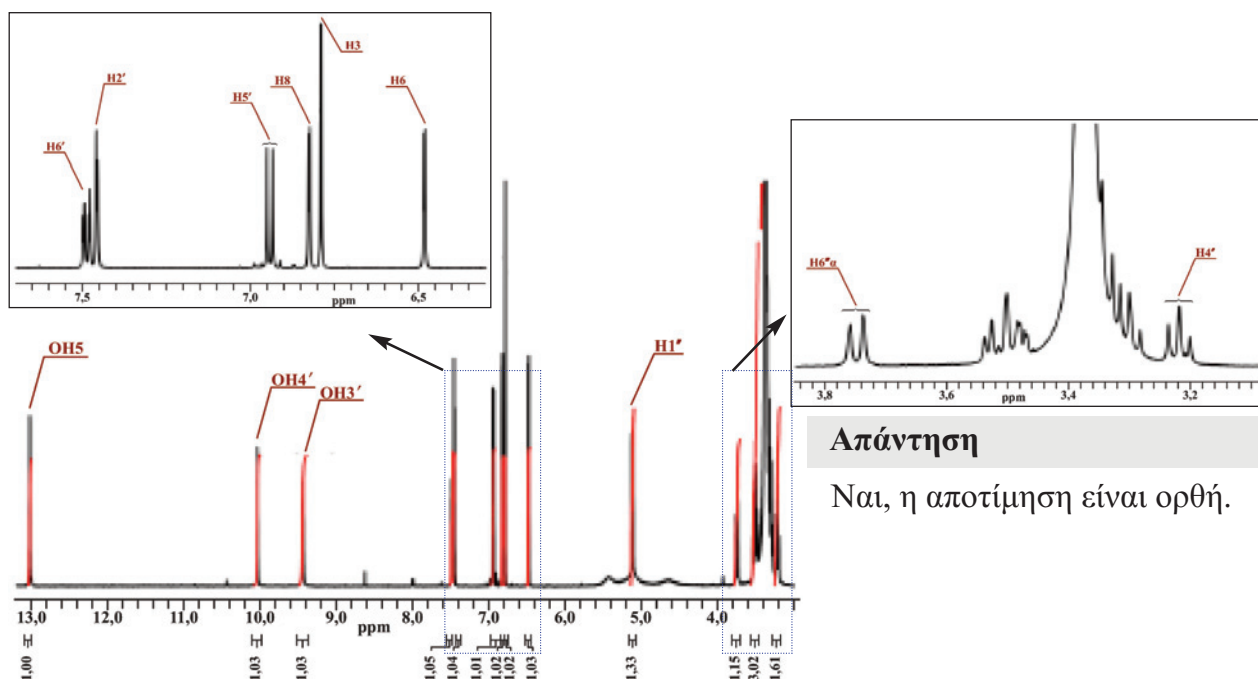
19) Έχει λεχθεί ότι κάθε μεταβολική διαταραχή έχει το χαρακτηριστικό της αποτύπωμα στο φάσμα του NMR και επομένως η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάγνωση της. Να διατυπώσετε τεκμηριωμένα την άποψή σας.

Απάντηση

Είναι ορθή η παρατήρηση αυτή. Η φασματοσκοπία NMR είναι ικανή να ανιχνεύσει τις μεταβολές οι οποίες υφίστανται στο κύτταρο. Ανωμαλίες στις μεταβολές αυτές θα αποτυπωθούν στο φάσμα με την εμφάνιση απρόσμενων μεταβολιτών ή εξαφάνιση αναμενόμενων κορυφών.

20) Παριστάνονται περιοχές φάσματος του ^1H NMR του μορίου του 7-Ο-γλυκοζίτης της λουτεολίνης. Το φάσμα έχει ληφθεί σε διαλύτη $\text{DMSO}-d_6$ στη θερμοκρασία των 25°C . Να αποφανθείτε αν οι αποτιμήσεις είναι λογικές.





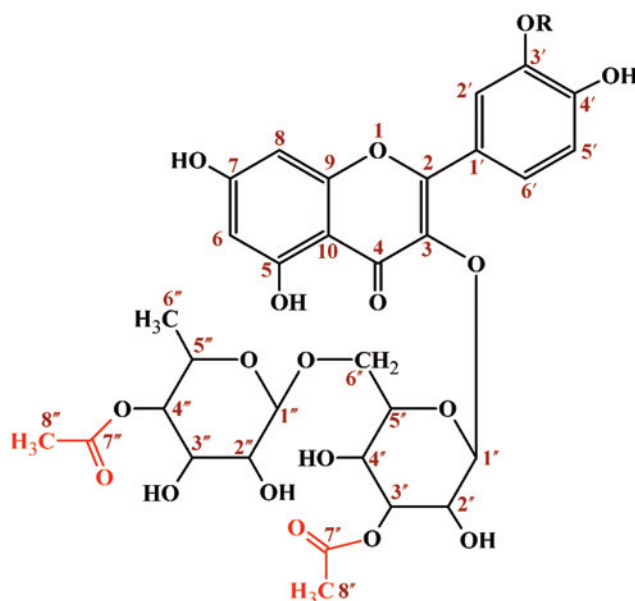
Απάντηση

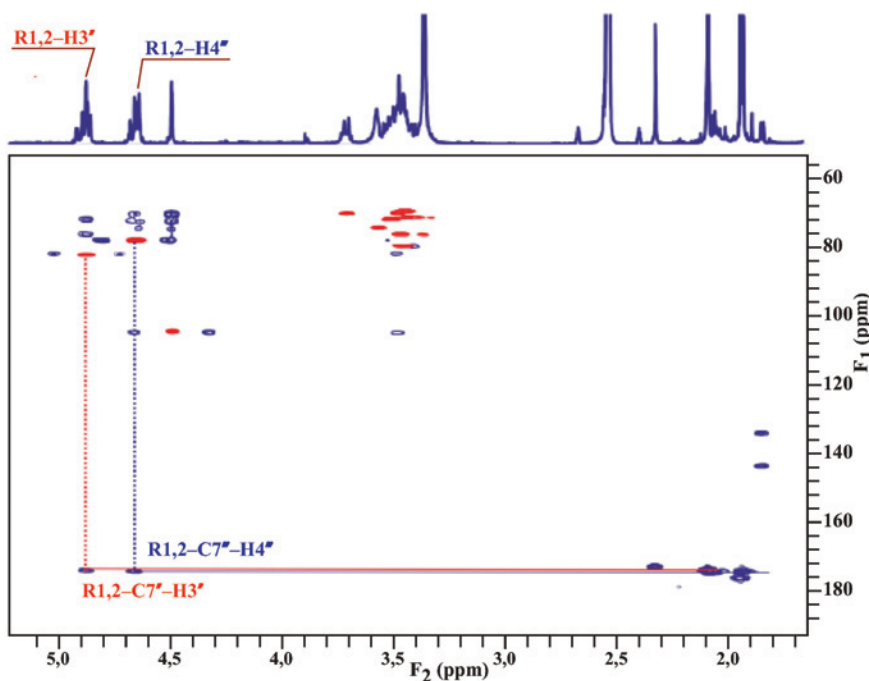
Ναι, η αποτίμηση είναι ορθή.



Η λουτεολίνη, είναι ένα флаβονοειδές το οποίο υπάρχει στο «ταπεινό» χαμομήλι (*anthemis leucanthemifolia*). Διαθέτει αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη και αντιαλλεργική δράση και χρησιμοποιείται πρόσφατα σε ερευνητικές προσπάθειες σε ασθένειες του φάσματος του αυτισμού και της πολλαπλής σκλήρυνσης.

21) Έχει λεχθεί ότι το φάσμα το οποίο σας δίνεται αποτελεί επιλεγμένη περιοχή της υπέρθεσης των 2D φασμάτων ^1H – ^{13}C HSQC με κόκκινο και HMBC με μπλε, του μίγματος της ακετυλίωσης της ρουτίνης, σε $\text{DMSO}-d_6$. Οι κορυφές συσχετισμού μεταξύ $\text{C}7''$ – $\text{H}3''$ και $\text{C}7''$ – $\text{H}4''$ δηλώνουν ότι η ακετυλίωση λαμβάνει χώρα στις θέσεις $3''$ και $4''$. Είναι ορθό αυτό το οποίο έχει λεχθεί;





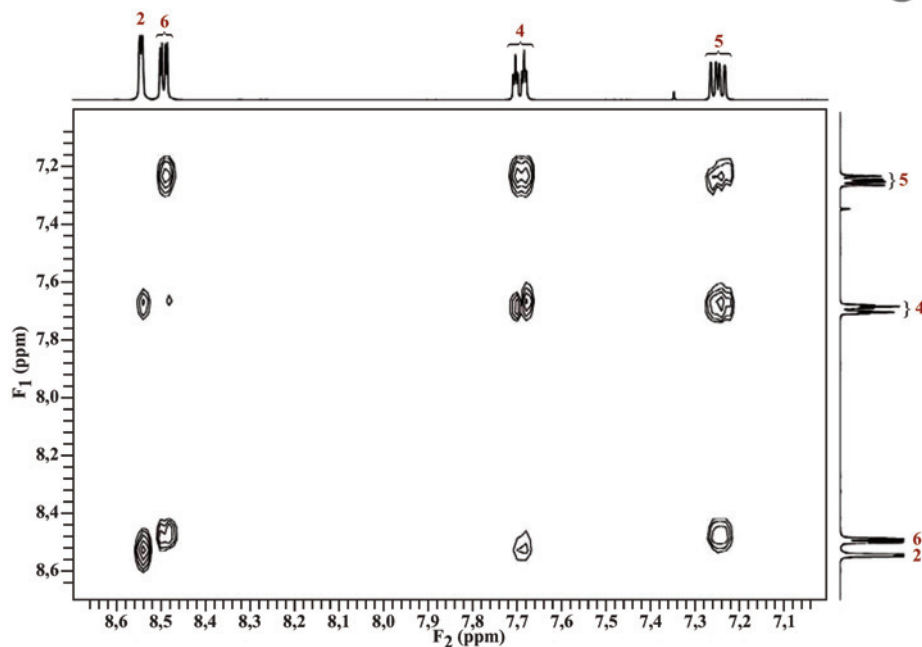
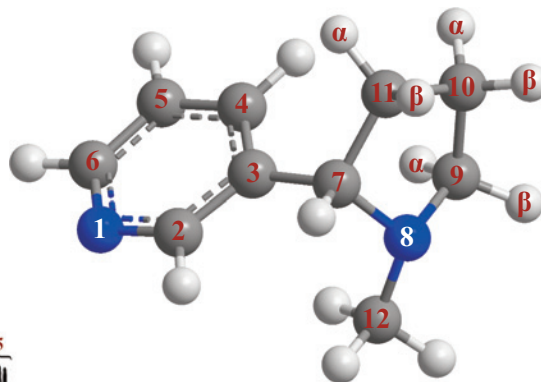
Απάντηση

Ναι, η πρόταση είναι ορθή.

22) Δίνεται το μόριο της νικοτίνης και ένα πιθανό φάσμα δύο διαστάσεων COSY αυτής.

α) Πιστεύετε ότι οι υποδεικνυόμενες κορυφές με αριθμούς ανήκουν στο δακτύλιο της πυριδίνης και επομένως οι συσχετισμοί είναι λογικοί;

β) Να δικαιολογήσετε τις χημικές μετατοπίσεις των κορυφών και τις πολλαπλότητες τους.

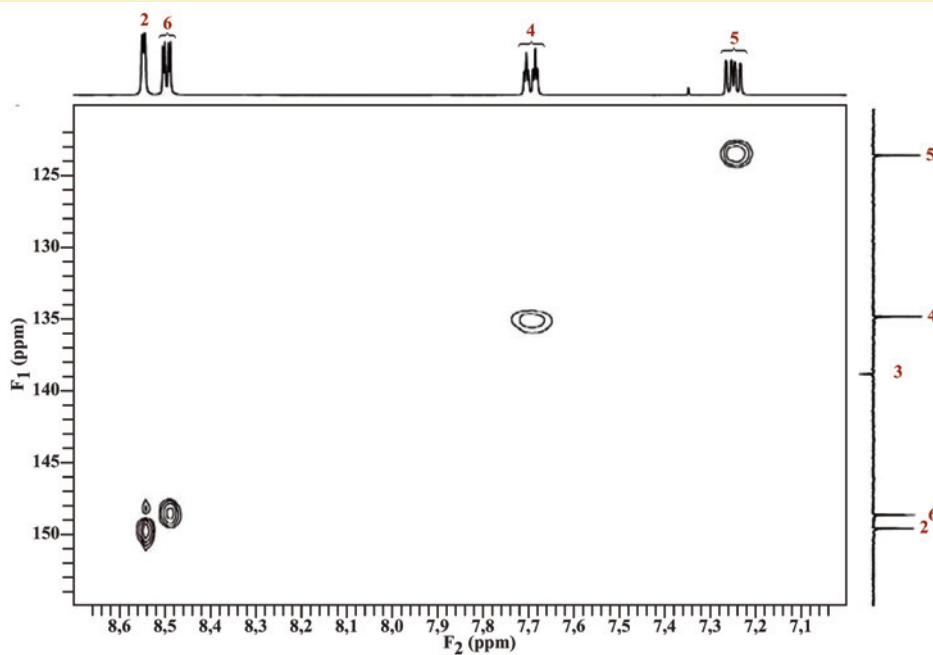


Απάντηση

Λόγω συντονισμού η θέση 5 λαμβάνει αρνητικό φορτίο και θα είναι η περισσότερο προασπισμένη εμφανιζόμενη ως *dd*. Το H2 θα είναι το περισσότερο αποπροστατευμένο επειδή είναι πλησιέστερα στα δύο ηλεκτραρνητικά άζωτα N1 και N8. Εμφανίζεται ως διπλή κορυφή με μικρή

σύζευξη γιατί συζευγνύεται με το H4. Το H6 θα ακολουθεί ως προς τον συντονισμό σε χαμηλό πεδίο μετά το H2 γιατί είναι σε εγγύτητα με το N1 και θα παρουσιάζει ισχυρότερη σύζευξη με το H5. Το εναπομένον θα είναι προφανώς το H4. Οι συσχετισμοί 2→4, 4→5 και 5→6 επιβεβαιώνουν την ορθότητα της λογικής ταυτοποίησης.

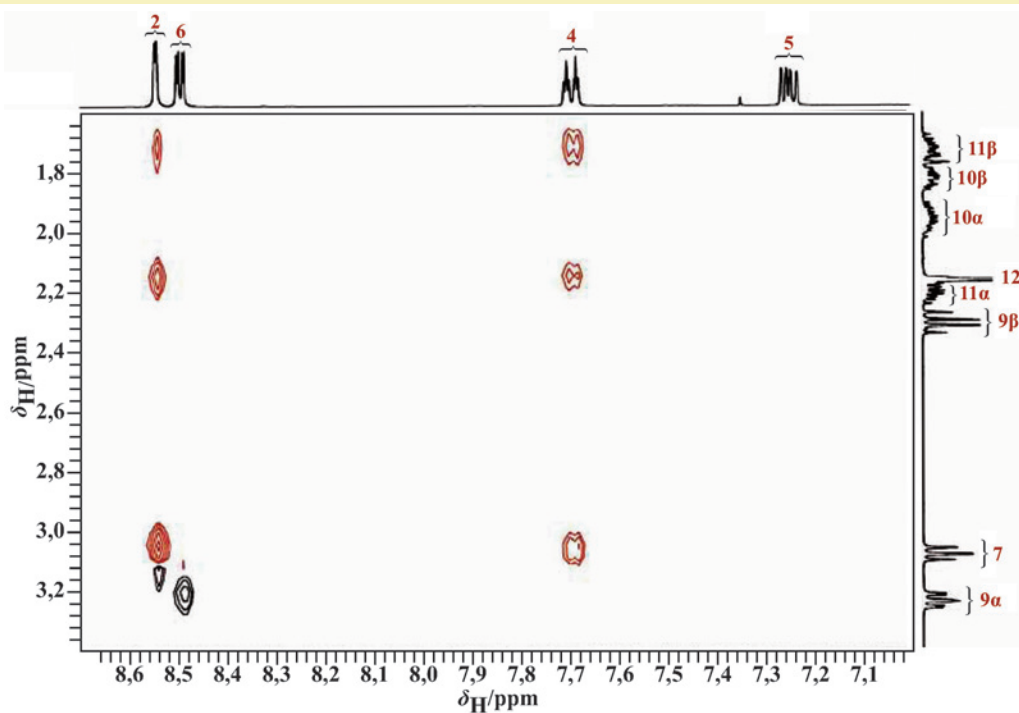
23) Να ονομάσετε το φάσμα της νικοτίνης το οποίο παριστάνεται πιο κάτω.



Απάντηση

2D $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HSQC

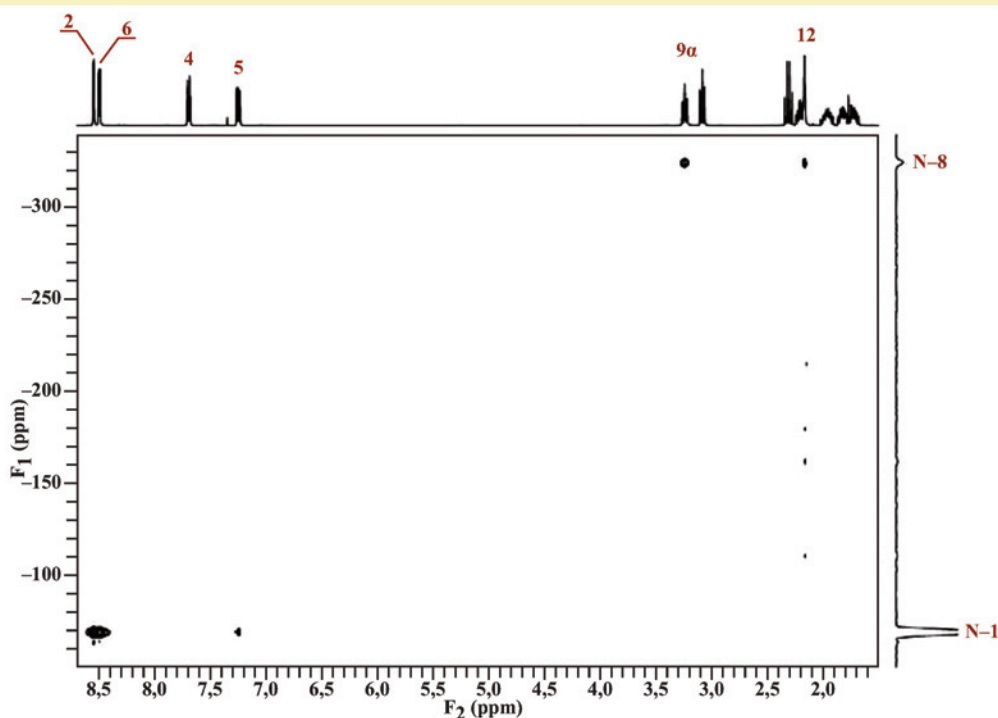
24) Δίνεται το 2D NOESY της νικοτίνης. Με βάση τα αποτελέσματα του 2D NOESY να αποφανθείτε αν το μοντέλο που προτάθηκε γι' αυτή είναι ορθό.



Απάντηση

Οι συσχετισμοί 2→7, 2→11β, 2→12 και 4→11β, 4→12, 4→7 επιβεβαιώνουν το μοντέλο.

25) Να ονομάσετε το φάσμα της νικοτίνης το οποίο παριστάνεται πιο κάτω.



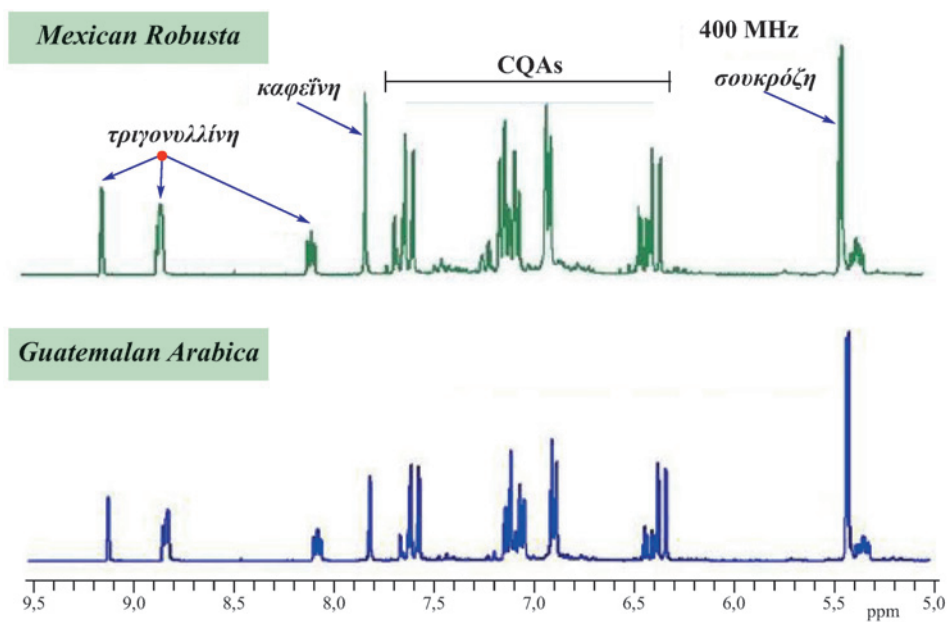
Απάντηση

2D $^1\text{H}^{15}\text{N}$ HSQC

26) Στο Σχ. 14.Ασκ.29 εμφανίζονται τα φάσματα ^1H NMR εκχυλισμάτων δύο ειδών καφέ. Ο πρώτος είναι Μεξικάνικος καφές και ο δεύτερος από τη Γουατεμάλα. Οι δομές των μορίων των οποίων τα ονόματα εμφανίζονται στο φάσμα (Σχ. 14.Ασκ.26) είναι καθοριστικά στη διαφοροποίηση της γεωγραφικής τους προέλευσης μετά από ανάλυση πολλών φασμάτων και χρήση πολυπαραγοντικής στατιστικής ανάλυσης. Η κορυφή η οποία αντιστοιχεί στα 5,4 ppm της σουκρόζης έχει κανονικοποιηθεί και στα δύο φάσματα ώστε να έχουν την ίδια ένταση. Ποιες κορυφές νομίζετε ότι είναι καθοριστικές για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής τους προέλευσης;



<chem>CN1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem>	<chem>O=C(O)[C@H]1O[C@@H](OC(=O)/C=C/c2ccc(O)c(O)c2)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O</chem>	<chem>CN1C=CC=C[N+]1C(=O)O</chem>	<chem>OC[C@H]1O[C@H](OC[C@H]2O[C@H](CO)[C@H](O)[C@@H]2O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O</chem>
καφεΐνη	χλωρογενικό οξύ (CQAs)	τριγονυλλίνη	σουκρόζη



Σχήμα 14.Ασκ.26. Φάσματα ^1H NMR εκχυλισμάτων δύο ειδών καφέ.

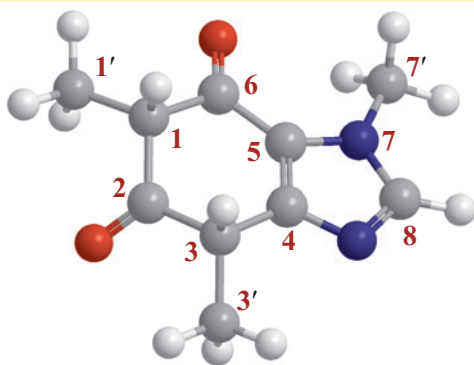
Απάντηση

Οι κορυφές της τριγωνυλλίνης και καφεΐνης.

Ενδεικτική βιβλιογραφία

♦ Sanducky P.O. (2017). Introducing Undergraduate Students to Metabolomics Using a NMR Based Analysis of Coffee Beans. *J. Chem. Educ.*, 94, 1324–1328

27) Να αναπτύξετε στρατηγική επίλυσης του μορίου της καφεΐνης.



Χειροκίνητος μπουτζί-
νος μύλος άλεσης καφέ.

Απάντηση

Με ^1H NMR ταυτοποιείται το H8 και με 2D HSQC ο C8. Με 2D NOESY τα H7' και με 2D HMBC όλοι οι υπόλοιποι άνθρακες και υδρογόνα (πώς;). Με πειράματα ^{15}N – ^1H ταυτοποιούνται και τα δύο άζωτα.