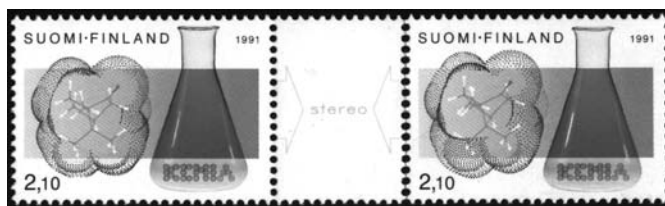


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΟΝ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟ

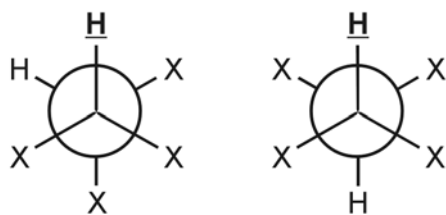


4.1 Περιστροφή γύρω από απλό δεσμό

Παλαιότερα γινόταν δεκτό ότι μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα, που συνδέονται με απλό δεσμό, υπάρχει πλήρως ελεύθερη περιστροφή. Δεδομένα από διάφορες μετρήσεις έδειξαν ότι πράγματι υπάρχει δυνατότητα περιστροφής, αλλά για να είναι ελεύθερη, πρέπει να υπερπηδηθεί ένα ορισμένο ενεργειακό φράγμα (energy barrier).

Η περιστροφή γύρω από το δεσμό C-C έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων διαμορφωμένων. Η ταχύτητα περιστροφής γύρω από το δεσμό C-C, εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία, όσο και από την φύση του μορίου. Σε μη άκαμπτα κυκλικά συστήματα, όπως είναι οι ελεύθερες αλειφατικές αλυσίδες, η ταχύτητα περιστροφής σε θερμοκρασία δωματίου είναι γενικά μεγάλη, έτσι ώστε η παρουσία διαμορφωμένων από περιστροφή (rotational isomers) δεν μπορεί να διαπιστωθεί με τη χρήση NMR. Κατά τη μετάβαση όμως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η ταχύτητα περιστροφής μειώνεται σημαντικά, έτσι ώστε στο φάσμα NMR να εμφανισθούν απορροφήσεις, που προέρχονται από κάθε ένα από τα υπάρχοντα διαμορφωμερή. Αυτό γίνεται κατανοητό με το ακόλουθο παράδειγμα.

Μία ένωση του τύπου X_2CHCHX_2 ($X=Cl, Br, I, \dots$) μπορεί να υφίσταται κατά κύριο λόγο με τις εξής διαβαθμισμένες μορφές:



Σχήμα 4.1.1. Τα ενεργειακά χαμηλότερα διαμορφωμερή της ένωσης X_2CHCHX_2 .

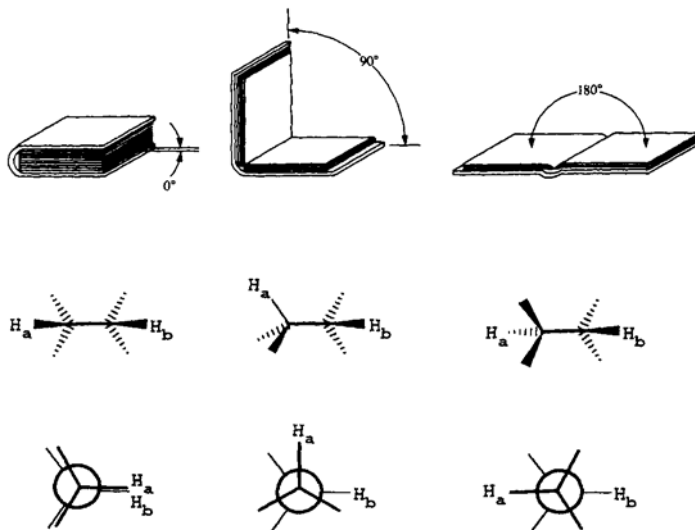


Newman Melvin Spencer
(1908 - 1993)

Η ύπαρξη των διαμορφωμένων αυτών ευνοείται ενεργειακά, λόγω μη ύπαρξης απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ατόμων. Η απεικόνιση κατά Newman δείχνει σαφώς ότι για κάθε ένα διαμορφωμερές δημιουργείται ένα διαφορετικό μαγνητικό περιβάλλον, στο οποίο βρί-

σκονται τα πρωτόνια τους. Το εστιγμένο και υπογραμμισμένο υδρογόνο στο μεν πρώτο διαμορφωμένες βρίσκεται μεταξύ δύο ατόμων Χ, στο δε δεύτερο μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου και ενός ατόμου Χ.

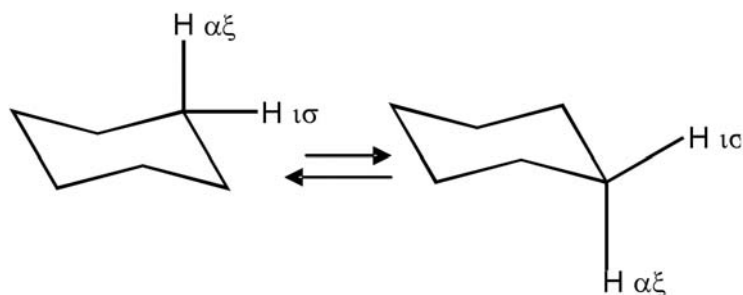
Υπενθυμίζουμε με το παρακάτω σχήμα τον τρόπο με τον οποίο γενικά απεικονίζονται οι διέδρες γωνίες:



Σχήμα 4.1.2. Τρόπος απεικόνισης των διέδρων γωνιών.

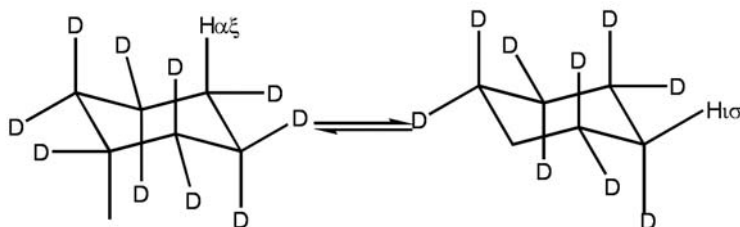
Το ^1H φάσμα NMR της αναφερόμενης ένωσης, σε θερμοκρασία δωματίου, δίνει μία απλή κορυφή για τα δύο πρωτόνια. Αυτό οφείλεται στη πολύ γρήγορη περιστροφή γύρω από τον απλό δεσμό -C-C- , έτσι ώστε το πρωτόνιο αυτό κάθε χρονική στιγμή να βρίσκεται στο ίδιο περιβάλλον. Αντίθετα, αν το ^1H NMR φάσμα της αναφερόμενης ένωσης ληφθεί σε χαμηλή θερμοκρασία, τότε η ταχύτητα περιστροφής γύρω από τον απλό δεσμό C-C μειώνεται, γεγονός το οποίο αυξάνει τους πληθυσμούς όπως και το χρόνο ζωής των δύο διαμορφωμένων. Επομένως, εμφανίζονται δύο κορυφές απορρόφησης από τις οποίες κάθε μία αντιπροσωπεύει τα πρωτόνια των δύο ισομερών.

Παρόμοιο φαινόμενο μετάβασης από ένα ισομερές σε ένα άλλο παρατηρείται στο κυκλοεξάνιο, το οποίο μπορεί να βρίσκεται σε ισορροπία μεταξύ των ακολούθων δύο διαμορφωμένων. Η ταχύτητα μετάβασης από τη μία μορφή στην άλλη εξαρτάται από τη θερμοκρασία.



Σχήμα 4.1.3. Διαμορφωμερή του κυκλοεξανίου.

Σε θερμοκρασία δωματίου η παραπάνω ταχύτητα μετάβασης είναι μεγάλη και όλα τα πρωτόνια εμφανίζονται ως μία απλή κορυφή. Σε χαμηλές θερμοκρασίες όμως ο χρόνος ζωής κάθε διαμορφωμερούς αυξάνει, η ταχύτητα περιστροφής στον δεσμό C-C μειώνεται και έτσι τα $-CH_2$ καθίστανται μαγνητικά μη ισοδύναμα. Κατά συνέπεια προκύπτει NMR φάσμα αρκετά πολύπλοκο. Η μελέτη της ισορροπίας των δύο διαμορφωμερών του κυκλοεξανίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες γίνεται καλύτερα στο NMR φάσμα του d_{11} -κυκλοεξανίου το οποίο προέρχεται από το κυκλοεξάνιο, όπου 11 από τα 12 πρωτόνια έχουν αντικατασταθεί από δευτέριο (D). Το μοναδικό πρωτόνιο, στο ένα διαμορφωμερές είναι αξονικό και στο άλλο ισημερινό. Σε θερμοκρασία δωματίου η ταχύτητα μετάβασης από το ένα διαμορφωμερές στο άλλο είναι τόσο γρήγορη, ώστε το NMR φάσμα δίνει μόνο μία κορυφή απορρόφησης για το μοναδικό πρωτόνιο της ένωσης. Αν η θερμοκρασία μειωθεί στους -89°C , τότε το NMR φάσμα δίνει δύο οξείες κορυφές. Η μία αντιπροσωπεύει το αξο-



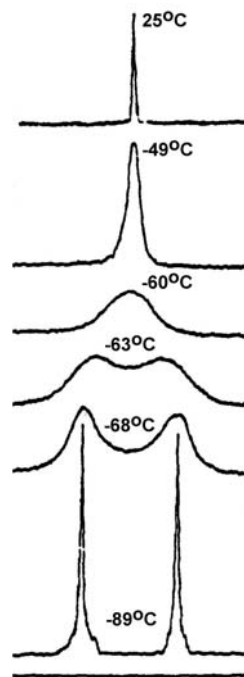
νικό πρωτόνιο της μιας μορφής και η άλλη το ισημερινό της άλλης.

Η περιστροφή γύρω από τον δεσμό C-C σε μη κυκλικές αλειφατικές

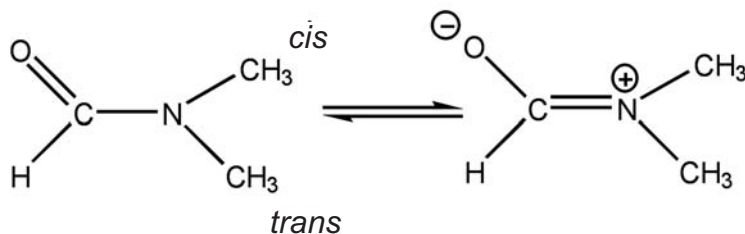
αλυσίδες στη θερμοκρασία δωματίου είναι γενικά πολύ γρήγορη. Αντίθετα η περιστροφή γύρω από τον δεσμό C-N στα αμιδία είναι παρεμποδισμένη. Έτσι, στους 25°C το NMR φάσμα του διμεθυλοφορμαμιδίου $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ δείχνει δύο ξεχωριστές κορυφές για τις δύο μεθυλομάδες. Αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι ο αμιδικός δεσμός, λόγω φαινομένου μεσομέρειας, λαμβάνει μία επίπεδη διάταξη, όπου ο δεσμός C-N έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού.

Η επίπεδη διάταξη παρεμποδίζει την περιστροφή, των αναφερόμενων, μεθυλομάδων με αποτέλεσμα τη τοποθέτησή τους σε διαφορετικό μαγνητικό περιβάλλον. Μία μεθυλομάδα είναι *cis* και η άλλη *trans* προς την C=O ομάδα.

Η μελέτη του αναφερόμενου μορίου με NMR σε διαφορετικές θερμοκρασίες δείχνει ότι όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, η απόσταση μεταξύ των δύο κορυφών των μεθυλομάδων ελαττώνεται και συγκεκριμένα στους 57°C οι δύο κορυφές συμπίπτουν σε μία οξεία κορυφή. Το γεγονός αυτό σημαίνει



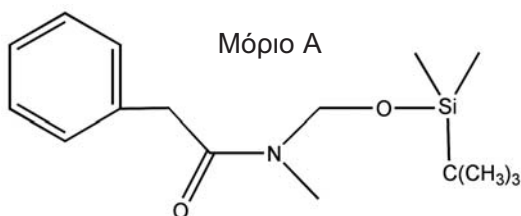
Σχήμα 4.1.4. ^1H NMR του d11-κυκλοεξανίου σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.1.5. Μεσομέρεια του αμιδικού δεσμού.

ότι τα υδρογόνα των δύο μεθυλομάδων είναι πλέον μαγνητικά ισοδύναμα λόγω της πολύ γρήγορης περιστροφής γύρω από τον δεσμό C - N.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στο πολυπλοκότερο χημικά μόριο A, το οποίο περιέχει επίσης αμιδικό δεσμό.

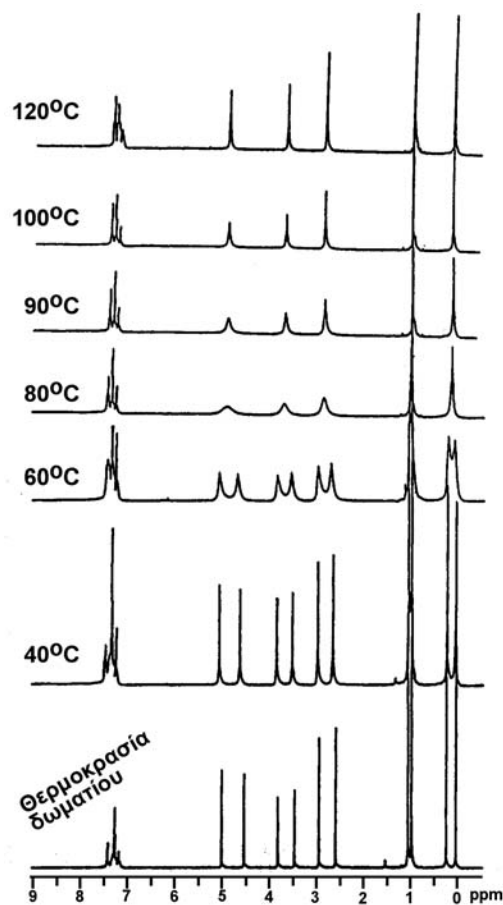


Όπως παρατηρείται, μέχρι τους 40°C οι διαμορφώσεις του σχήματος 4.1.7 έχουν ίδιους πληθυσμούς. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, εμφανίζεται ο ρυθμός αλληλομετατροπής των δύο διαμορφώσεων να αυξάνεται.

Τα ζεύγη των απλών κορυφών συγχωνεύονται περίπου στους 80°C (coalescence temperature).

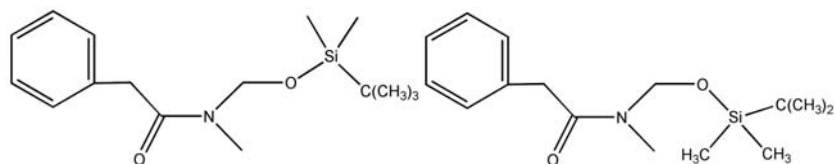
Παρατηρήστε ότι οι απλές κορυφές οι οποίες συντονίζονται με μεγαλύτερα ppm (N-Me, -CH₂) απαιτούν σύγκριτικά με το Si-Me και t-Bu ομάδες υψηλότερη θερμοκρασία, για να επιτευχθεί η συγχώνευση.

Μπορείτε να ταυτοποιήσετε τις κορυφές του φάσματος, χρησιμοποιώντας τις γνώσεις, που έχετε αποκτήσει μέχρι τώρα;



Σχήμα 4.1.6. ¹H NMR φάσμα του μορίου A σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

4.2. NMR και Δυναμική Ανταλλαγής



Σχήμα 4.1.7. Διαμορφώσεις μορίου Α.

Τα πειράματα, που μελετήσαμε, αναπτύχθηκαν στη δεκαετία του 1950 και ονομάστηκαν πειράματα δυναμικής ανταλλαγής (Dynamic Exchange). Σε αυτά μπορεί να υπολογισθεί η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας και ο ρυθμός ανταλλαγής σε ένα μόριο. Σε ένα άλλο τόμο θα ασχοληθούμε εκτενέστερα με τη σημασία των πειραμάτων αυτών.

Παράδειγμα 4.2.1.

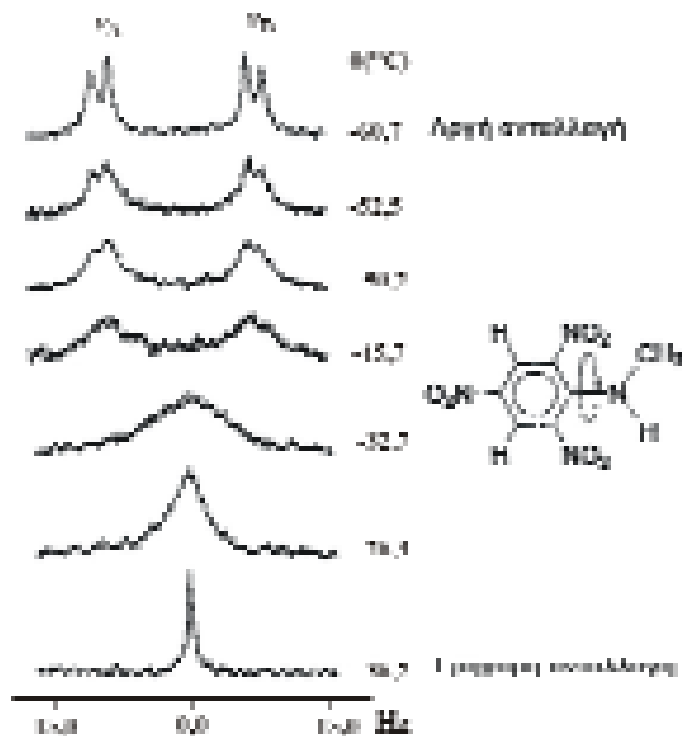
Στο παράδειγμα αυτό αναφέρεται πώς υπολογίζεται ο ρυθμός ανταλλαγής σε ένα μόριο. Η αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H της Ν-μεθυλο-2,4,6-τρινιτροανιλίνης φαίνεται στο Σχ. 4.2.1 για τις διάφορες θερμοκρασίες που αναγράφονται. Να αιτιολογήσετε την εμφάνιση των φασματικών γραμμών σε σχέση με το ρυθμό ανταλλαγής στο μόριο. Στους $-32,7^\circ\text{C}$ ο ρυθμός ανταλλαγής δίνεται από τη σχέση:

$$\kappa = \pi \cdot \Delta\nu$$

$\Delta\nu$ είναι η διαφορά στη χημική μετατόπιση να-νβ. Μπορείτε να την υπολογίσετε; Αφού υπολογίσετε τη $\Delta\nu$, να προβείτε στον υπολογισμό του κ .

4.3. NMR και ταυτομέρεια

Η ταυτομέρεια μιας ένωσης μπορεί να ανιχνευθεί με τον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό. Συγκεκριμένα, σε ένα φάσμα NMR θα παρατηρηθούν και οι δύο ταυτομερείς μορφές (κετονική και ενολική). Ο λόγος της εντάσεως των κορυφών κετονική ($-\text{CH}_2$) /ενολική ($-\text{CH}=\text{}$) που οφείλονται στις δύο ταυτομερείς μορφές παρέχει τη σταθερά ισορροπίας.



Σχήμα 4.2.1. Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H της Ν-μεθυλο-2,4,6-τρινιτροανιλίνης σε διάφορες θερμοκρασίες.

Παράδειγμα 4.3.1.

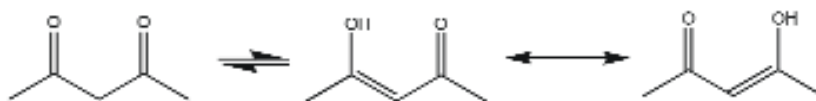
Το φάσμα ¹H NMR της 2,4 πεντανοδιόνης (CH₃COCH₂COCH₃) στους 27°C περιέχει 5 κορυφές. Δύο από τις κορυφές του συντονίζονται στην περιοχή 3-4 ppm (κορυφή Χ) και 5-6 ppm (κορυφή Ψ). Η ακριβής τιμή συντονισμού, εξαρτάται από το δευτεριωμένο διαλύτη που χρησιμοποιείται. Οι εντάσεις των δύο κορυφών Χ και Ψ στους δευτεριωμένους διαλύτες C₆D₁₂ (δευτεριωμένο εξένιο) και DMSO-d₆ (δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο) δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Διαλύτης	Εμβαδό κορυφής Χ	Εμβαδό κορυφής Ψ
C ₆ D ₁₂	1,3	12
DMSO-d ₆	10	8,5

- α) Μπορείτε να εξηγήσετε που οφείλονται οι δύο αυτές κορυφές;
 β) Γιατί η ένταση των δύο κορυφών X και Ψ εξαρτάται από το είδος του διαλύτη;
 γ) Ποια πληροφορία μας δίνει ο λόγος της έντασης της κορυφής Ψ προς την κορυφή X;
 δ) Ποιο συμπέρασμα προκύπτει από τους λόγους των εντάσεων των κορυφών X και Ψ που παρατηρούνται;
 ε) Πόσες κορυφές αναμένετε να παρατηρήσετε στα φάσματα μίας διάστασης ^{16}O και ^{17}O της 2,4-πεντανοδίωνης στους ίδιους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη του φάσματος ^1H NMR; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

Λύση

- α) Οι δύο κορυφές οφείλονται στα μεθυλενικά πρωτόνια και το βινυλικό πρωτόνιο, που σχηματίζεται, λόγω ταυτομέρειας.
 β) Οι δύο ταυτομερείς μορφές δεν έχουν την ίδια πολικότητα και επομένως θα επηρεάζονται διαφορετικά από το είδος του διαλύτη.
 γ) Ο λόγος των δύο κορυφών X και Ψ δίνει τη σταθερά ισορροπίας (Ke)



$$K_e = \frac{\% \text{ενολική}}{\% \text{κετονική}}$$

(στη διαίρεση πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα μεθυλενικά πρωτόνια είναι δύο, ενώ υπάρχει μόνο ένα βινυλικό πρωτόνιο).

δ) Η σταθερά ισορροπίας αυξάνεται, όσο ελαττώνεται η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη.

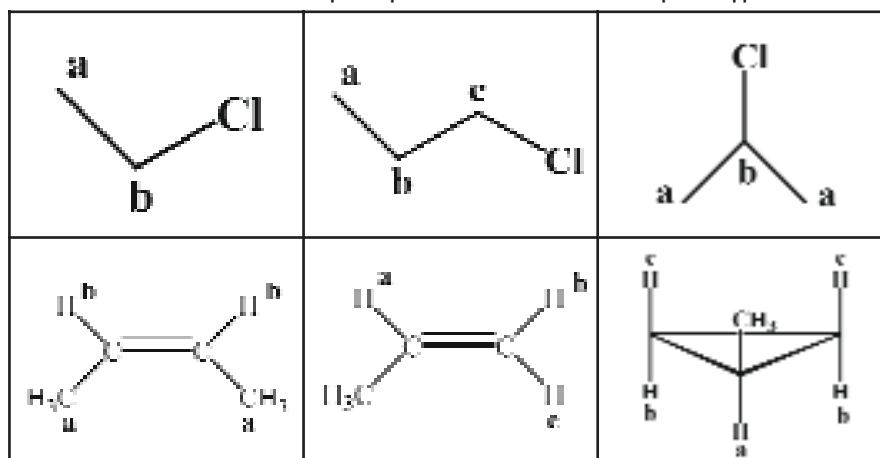
ε) Στα φάσματα ^{16}O δεν αναμένεται να παρατηρηθεί κορυφή συντονισμού. Το ^{16}O δεν είναι ενεργός πυρήνας στον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό. Το φάσμα ^{17}O αναμένεται να δώσει τρεις κορυφές. Οι δύο θα προέρχονται από το μόριο και η άλλη από το διαλύτη (DMSO-d_6). Στην περίπτωση που θα χρησιμοποιηθεί ο διαλύτης C_6D_{12} θα παρατηρηθούν μόνο δύο κορυφές.

4.4. Χημική και Μαγνητική Ισοδυναμία

Ισοδυναμία: Λόγω της μοριακής συμμετρίας δύο ή περισσότεροι πυρήνες μπορεί να είναι ισοδύναμοι και να έχουν ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης είναι η ίδια σε ισοδύναμους πυρήνες. Συμμετρικά, ισοδύναμοι πυρήνες έχουν την ίδια χημική μετατόπιση (επειδή αυτή εξαρτάται μόνο από το χημικό περιβάλλον) και καλούνται **ισόχρονοι**. Τα παρακάτω παραδείγματα αναλύουν την έννοια της ισοδυναμίας:

Παράδειγμα 4.4.1.

Ισοδυναμία σε οργανικά μόρια. Στο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ισοδύναμα είναι τα πρωτόνια του CH_3 (a) και του CH_2 (b). Με το ίδιο αλφαβητικό γράμμα παριστάνονται όλα τα ισοδύναμα πρωτόνια σε όλα τα παραδείγματα.



Διαστερεοτοπικά πρωτόνια. Τα διαστερεοτοπικά πρωτόνια στη φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, δείχνουν διαφορετικά σήματα.

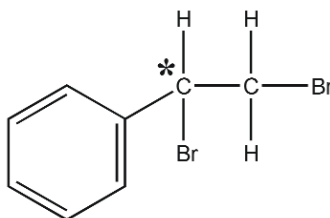
Παράδειγμα 4.4.2.

Στο 1,2-διχλωροπροπάνιο τα δύο πρωτόνια του C-1 είναι διαστερεοτοπικά (προσέξτε ότι ο C-2 είναι χειρόμορφος). Επομένως, τα περιβάλλοντα των δύο πρωτονίων στον C-1 δεν είναι ισοδύναμα και τα δύο πρωτόνια θα συντονιστούν σε διαφορετικές συχνότητες.

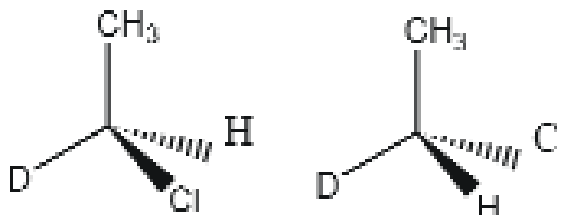
Παράδειγμα 4.4.3.

Το 1,2-διβρωμο-1-φαινυλοαιθάνιο διαθέτει ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

Επομένως, τα δύο πρωτόνια, τα οποία είναι συνδεδεμένα με δεσμό με το βρώμιο δεν είναι ισοδύναμα και αναμένεται να σχάζονται σε δύο διπλές κορυφές. Το ασύμμετρο άτομο άνθρακα, το οποίο συνδέεται με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες δηλώνεται με αστερίσκο.



Εναντιοτοπικά πρωτόνια: Τα δύο πρωτόνια του αιθυλοχλωριδίου είναι εναντιοτοπικά. Τα περιβάλλοντα των δύο πρωτονίων είναι εναντιόμορφα είδωλα, το ένα συγκριτικά με το άλλο. Αυτό, μπορείτε να το κατανοήσετε αν φανταστείτε ισοτοπική αντικατάσταση του καθενός πρωτονίου ξεχωριστά με δευτέριο. Θα προκύπτουν δύο εναντιομερή CH_3CHDCI . Στην περίπτωση αυτή, τα πρωτόνια συμπεριφέρονται σαν



Σχήμα 4.4.2. Στα δύο οπτικά ισομερή, που προκύπτουν από την αντικατάσταση δευτερίου, τα πρωτόνια συμπεριφέρονται, σαν να ήταν ισοδύναμα.

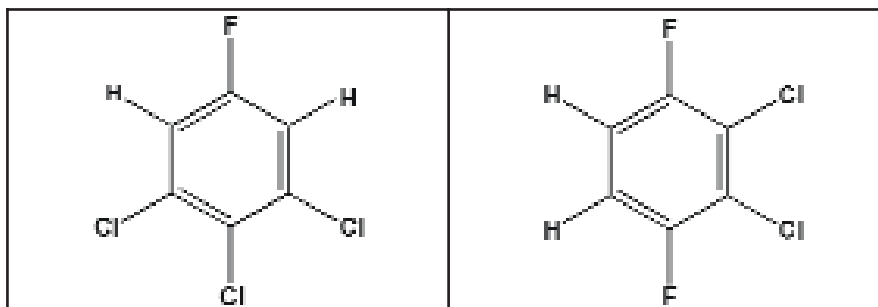
να ήταν ισοδύναμα. Τονίζεται ότι τα δύο εναντιομερή, γενικά, μιας χημικής ένωσης δεν μπορούν να διακριθούν με τη χρήση Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού. Μόνο αν μετατραπούν σε διαστερομερή καθίσταται αυτό δυνατό.

Μαγνητική Ισοδυναμία: Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες οι πυρήνες είναι ισόχρονοι αλλά συζευγνύονται με διαφορετική σταθερά σύζευξης με άλλους ενεργούς πυρήνες στη Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού. Στην περίπτωση αυτή, δεν λέμε ότι οι πυρήνες είναι χημικά ισοδύναμοι, αλλά μαγνητικά ανισοδύναμοι. Διαφορετικά, αν έχουν όλες τις συζεύξεις ισοδύναμες, τότε οι πυρήνες είναι χημικά και μαγνητικά ισοδύναμοι.

Ας δούμε ένα παράδειγμα, για να κατανοηθεί η διαφορά μεταξύ χημικής και μαγνητικής ισοδυναμίας.

Παράδειγμα 4.4.4

Η πρώτη από αριστερά αρωματική ένωση (1-φθορο-3,4,5-τριχλωροβενζόλιο) έχει τα δύο πρωτόνια χημικά ισοδύναμα, λόγω συμμετρίας, αλλά και μαγνητικά ισοδύναμα γιατί συζευγνύονται με τον ίδιο τρόπο με το φθόριο (φθόριο ενεργός πυρήνας με σπιν 1/2). Αντίθετα, στην από δεξιά αρωματική ένωση (1,4-διφθορο-2,3-διχλωροβενζόλιο) τα δύο πρωτόνια, λόγω συμμετρίας, είναι ισόχρονα, αλλά έχουν διαφορετικές συ-



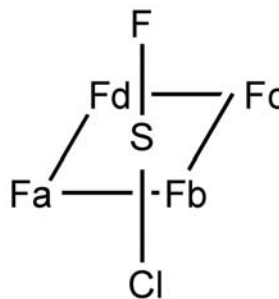
ζεύξεις με όποιο από τα δύο φθόρια κι' αν επιλεγεί. Το ένα πρωτόνιο θα έχει όρθο-σύζευξη με το φθόριο και το άλλο μετα-σύζευξη. Επομένως, στην περίπτωση αυτή τα δύο πρωτόνια θα είναι μαγνητικά ανισοδύναμα.

Δύο περιπτώσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον:

(α) Εάν όλοι οι μαγνητικοί πυρήνες σε ένα μόριο είναι ισόχρονοι αναγκαστικά θα είναι και μαγνητικά ισοδύναμοι επειδή δεν υπάρχουν άλλοι

πυρήνες, που να επιτρέπουν διάκριση μεταξύ χημικής και μαγνητικής ισοδυναμίας. Παραδείγματα αποτελούν το βενζόλιο, το μεθυλοιωδίδιο και το τετραμεθυλοσιλάνιο.

(β) Δεν είναι αναγκαίο όλοι οι πυρήνες σε μια ομάδα να συζευγνούνται ισοδύναμα μεταξύ τους για να είναι μαγνητικά ισοδύναμοι. Το σύμπλοκο του πενταφθοροθειοχλωριδίου περιέχει τέσσερις ισόχρονους πυρήνες φθορίου στις ισημερινές θέσεις a,b,c και d και ένα μονήρη πυρήνα φθορίου σε αξονική θέση. Οι τέσσερις ισημερινοί πυρήνες δεν είναι ισοδύναμα συζευγμένοι ο ένας με τον άλλο επειδή



$$J_{ac} = J_{bd} \text{ (trans σύζευξη)} \quad J_{ab} = J_{bc} = J_{cd} = J_{da} \text{ (cis σύζευξη)}.$$

Παρόλα αυτά τα τέσσερα φθόρια F_a - F_d είναι μαγνητικά ισοδύναμα γιατί αυτά συζευγνούνται με το F με την ίδια σταθερά σύζευξης.

4.5. NMR φάσματα πρώτης και δεύτερης τάξεως

Για την περιγραφή των διαφόρων NMR φασμάτων, ανάλογα με την πολυπλοκότητα τους, έχει προταθεί μία πολύ χρήσιμη και απλή ονοματολογία (κατά Pople). Πυρήνες υδρογόνου, των οποίων οι αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις απέχουν τόσο, ώστε να είναι ευδιάκριτοι μεταξύ τους, αναφέρονται με τα γράμματα A, M, X.

Η επιλογή των αναφερόμενων γραμμάτων αντανακλά τη σχετικά μεγάλη απόσταση των χημικών μετατοπίσεων μεταξύ τους. Τα αναφερόμενα φάσματα είναι απλά στην ερμηνεία τους και ονομάζονται πρώτης τάξης.

Στα φάσματα πρώτης τάξης, η πολλαπλότητα μιας απορρόφησης είναι δυνατόν να προβλεφθεί με εφαρμογή του $n+1$ κανόνα, αν πρόκειται για μαγνητικά ισοδύναμα υδρογόνα ή με τη μέθοδο της διακλάδωσης για μη ισοδύναμα. Χαρακτηριστικό των αναφερόμενων φασμάτων, είναι ότι ο λόγος της απόστασης $\Delta\nu$ δύο κορυφών απορ-

ρόφησης προς την σταθερά σύζευξης J των πρωτονίων που συζευγνύονται συνήθως είναι μεγαλύτερος του 6, δηλαδή:

$$\Delta\nu/J > 6$$

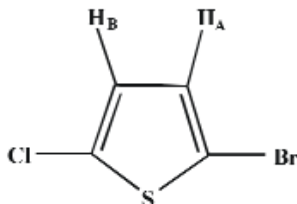
Όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση $\Delta\nu$ μεταξύ των δύο κορυφών απορρόφησης συγκριτικά με αυτή της σταθεράς σύζευξης J τα φάσματα που λαμβάνονται είναι περισσότερο ευκρινή. Πυρήνες υδρογόνου οργανικών μορίων, για τους οποίους ισχύουν οι παραπάνω περιορισμοί, αναφέρονται ως συστήματα πρώτης τάξης και συμβολίζονται ως $A_\alpha X_\chi$ ή $A_\alpha M_m X_\chi$ σύστημα, όπου οι δείκτες α, m, χ δηλώνουν τον αριθμό των ομοειδών πυρήνων. Τα πρωτόνια του 2-χλωροπροπανοϊκού οξέος $\text{CH}_3\text{-CHCl-COOH}$ αποτελούν ένα A_3MX σύστημα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αποστάσεις μεταξύ των τριών απορροφήσεων, που αντιστοιχούν στα μεθυλικά υδρογόνα, το μεθενικό και καρβοξυλικό πρωτόνιο, είναι τέτοιες ώστε να πληρούται η σχέση $\Delta\nu/J > 6$.

Αντίθετα αν οι απορροφήσεις των πρωτονίων, που συζευγνύονται βρίσκονται αρκετά κοντά, έτσι ώστε ο λόγος της απόστασης $\Delta\nu$ αυτών προς τη σταθερά σύζευξης J να τείνει προς το 0 ($0 < \Delta\nu/J < 6$), τότε η πολλαπλότητα των αναφερόμενων πρωτονίων δεν μπορεί να προβλεφθεί με βάση το $n+1$ κανόνα. Η απόσταση $\Delta\nu$ μειώνεται συνεχώς, καθώς ο λόγος $\Delta\nu/J$ τείνει προς το μηδέν, με συνέπεια την εμφάνιση αλληλοεπικαλυπτόμενων κορυφών απορρόφησης. Συστήματα τέτοιων πυρήνων ονομάζονται $A\alpha B\beta$ ή $A\alpha B\beta C\gamma$ και δίνουν φάσματα δεύτερης τάξης. Η επιλογή γραμμάτων, που βρίσκονται κοντά μεταξύ τους, όπως τα A, B, C , αντανakλά την μικρή απόσταση $\Delta\nu$ μεταξύ των αντιστοιχών απορροφήσεων. Τα φάσματα δεύτερης τάξης είναι αρκετά δύσκολο να ερμηνευθούν, λόγω της αλληλοεπικάλυψης των κορυφών. Όσο μικρότερη γίνεται η απόσταση $\Delta\nu$, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση από τα φάσματα πρώτης τάξης.

Ακολουθεί συνοπτική επεξήγηση αντιπροσωπευτικών συστημάτων. Ας αρχίσουμε από το απλό AB σύστημα.

Παράδειγμα 4.5.1.

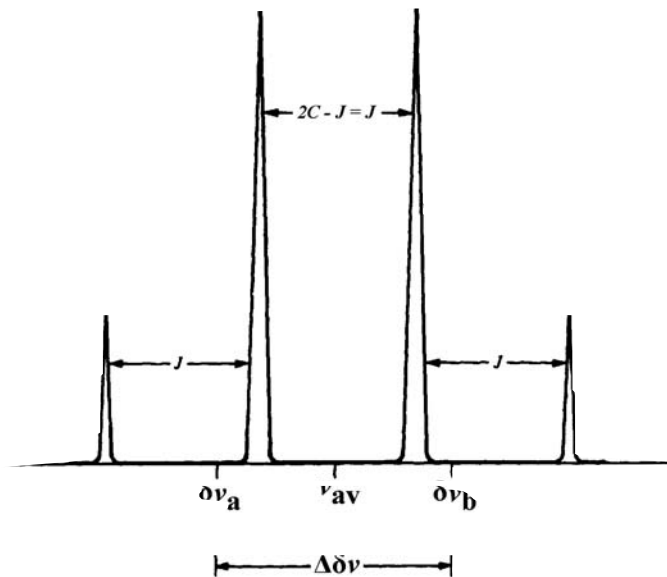
Παράδειγμα AB συστήματος αποτελεί το μόριο του 2-βρωμο-5-χλωροθειοφαινίου.



Η απόσταση $\Delta\nu$ μεταξύ των δύο απορροφήσεων των δύο πρωτονίων του μορίου είναι μικρή, ώστε να ισχύει ό,τι ο λόγος:

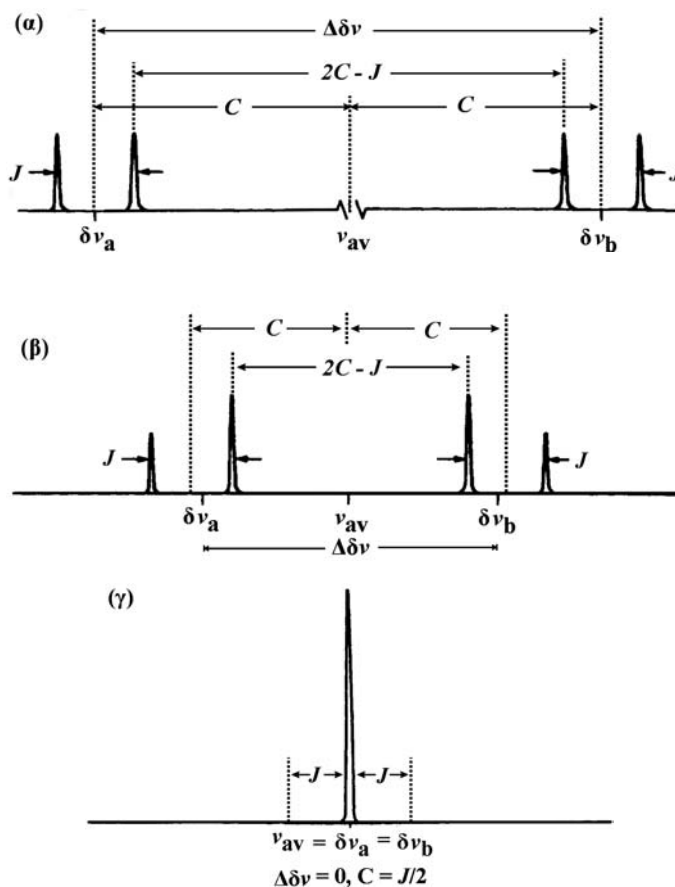
$$\Delta\nu/J \approx 1,2 \quad (\Delta\nu = 4,7\text{Hz}, J=3,9\text{Hz})$$

Αυτό έχει ως συνέπεια την εμφάνιση μιας απορρόφησης που μοιάζει με τετραπλή κορυφή και όχι την εμφάνιση δύο διπλών κορυφών, όπως θα περιμέναμε, αν η απόσταση $\Delta\nu$ ήταν μεγάλη, ώστε $\Delta\nu/J > 6$, οπότε και θα ίσχυε ο $n+1$ κανόνας. Η αναφερόμενη απορρόφηση καλείται, AB τετραπλή.



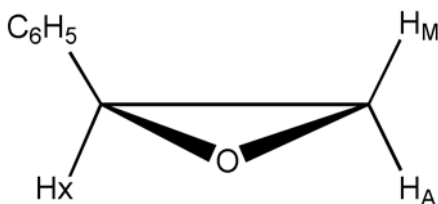
Σχήμα 4.5.1. Η AB τετραπλή κορυφή η οποία παρατηρείται σε AB συστήματα. Το $\frac{\Delta\nu}{3} = \sqrt{3}$. Το $C = \frac{1}{2}[(\Delta\nu)^2 + J^2]^{\frac{1}{2}}$ είναι ίσο με J .

Η μικρή απόσταση $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$, οφείλεται στο γεγονός ότι τα δύο πρωτόνια βρίσκονται σε παραπλήσιο χημικό και μαγνητικό περιβάλλον. Αν αντίθετα η απόσταση $\Delta\nu$ ήταν μεγάλη, έτσι ώστε $\Delta\nu/J > 6$, τότε θα παρατηρούσαν, όπως ήδη αναφέραμε, δύο ζεύγη διπλών κορυφών του ίδιου ύψους. Αυτή είναι και η απλούστερη περίπτωση και το σύστημα ονομάζεται AX. Στο Σχ. 4.5.2. φαίνεται η μεταβολή της μορφής των απορροφήσεων δύο γειτονικών πρωτονίων με την απόσταση $\Delta\nu$.



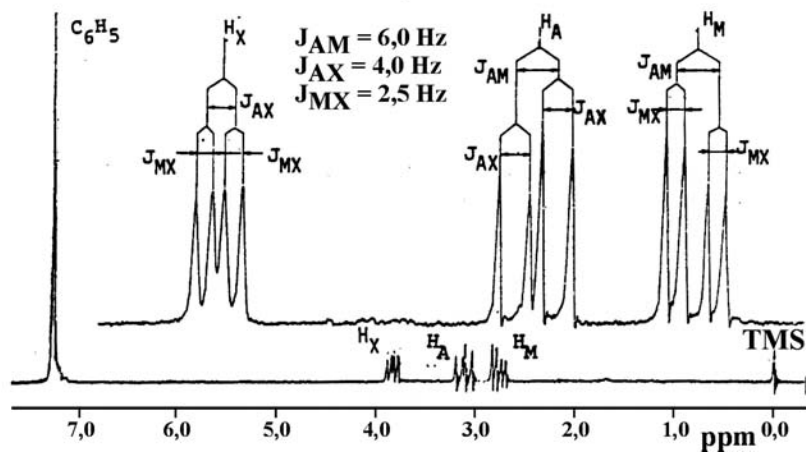
Σχήμα 4.5.2. Συμπεριφορά των απορροφήσεων δύο συζευγμένων πρωτονίων σε ένα AB σύστημα (γειτονικών ή διδύμων) σε συνάρτηση με την απόσταση $\delta\nu/J$ αυτών. (α) $\delta\nu/J > 10$ (AX σύστημα), (β) $0 < \delta\nu/J < 10$ (AB φάσμα), (γ) $\delta\nu/J = 0$ (A_2 φάσμα).

AMX σύστημα: Το NMR φάσμα του εποξειδίου του στυρενίου αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός AMX συστήματος. Σ' αυτό, οι απορροφήσεις των τριών πρωτονίων H_A , H_M και H_X απέχουν τόσο,



έτσι ώστε η πολλαπλότητα τους να είναι σαφής. Ο $n+1$ κανόνας δεν μπορεί να εφαρμοσθεί, γιατί τα πρωτόνια H_A και H_M του ίδιου ατόμου άνθρακα είναι μαγνητικά μη ισοδύναμα. Η ερμηνεία του αναφερόμενου φάσματος είναι όμως απλή γιατί η πολλαπλότητα των απορροφήσεων μπορεί να προβλεφθεί με τη μέθοδο της διακλάδωσης.

Στο φάσμα NMR του αναφερόμενου μορίου φαίνονται τέσσερις



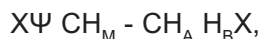
Σχήμα 4.5.3. ^1H NMR φάσμα του εποξειδίου του στυρενίου (60 MHz). Οι απορροφήσεις του φάσματος φαίνονται και σε μεγεθυντική κλίμακα. Οι $J_{AM}=6,0$ Hz, $J_{AX}=4,0$ Hz και $J_{MX}=2,5$ Hz.

ομάδες απορροφήσεων. Η μία αντιστοιχεί στα αρωματικά πρωτόνια του βενζολικού πυρήνα ($\delta=7,3$ ppm) και οι άλλες τρεις στα πρωτόνια H_X ($\delta=3,85$ ppm), H_A ($\delta=3,12$ ppm) και H_M ($\delta=2,75$ ppm) (Σχ. 4.5.3).

Κάθε μία από τις απορροφήσεις των πρωτονίων H_X , H_M και H_A αποτελείται από ζεύγος διπλών κορυφών. Αυτό προκύπτει από τον κανόνα διακλάδωσης και γίνεται κατανοητό αν λάβουμε υπόψη ότι κάθε ένα από τα τρία πρωτόνια συζευγνύονται με το H_M (δίδυμη σύζευξη) και δίνει μία διπλή κορυφή ($J_{AM} = 6$ Hz). Το πρωτόνιο H_A συζευγνύονται επίσης και με το πρωτόνιο H_X του γειτονικού ατόμου άνθρακα ($J_{AX} = 4$ Hz) (γειτονική σύζευξη). Επομένως, κάθε γραμμή της διπλής κορυφής υποδιαιρείται περαιτέρω σε δύο επί μέρους γραμμές, έτσι ώστε η τελική εμφάνιση της απορρόφησης του πρωτονίου H_A στο φάσμα NMR να είναι ζεύγος διπλών κορυφών στα $\delta=2,75$ ppm. Με τον ίδιο τρόπο δικαιολογείται και η ύπαρξη δύο διπλών κορυφών για τις απορροφήσεις των πρωτονίων H_M και H_X , στα $\delta=3,12$ ppm και $\delta=3,85$ ppm αντίστοιχα.

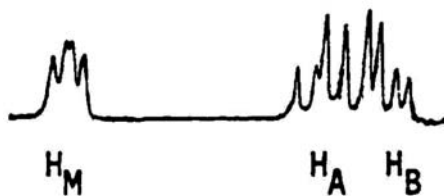
Η απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων πρωτονίων H_A και H_M στο εποξειδίο του στυρενίου έχει βρεθεί ότι είναι $\Delta\nu_{AM}=23,1$ Hz. Ο λόγος της απόστασης $\Delta\nu$ προς την σταθερά σύζευξης $J=6$ Hz αυτών είναι $\Delta\nu/J=23.1/6 = 3,8$ Hz.

ABM σύστημα: Ας εξετάσουμε τώρα την περίπτωση εκείνη κατά την οποία η απόσταση $\Delta\nu$ των χημικών μετατοπίσεων δύο δίδυμων πρωτονίων H_A και H_B ενός σχετικού συστήματος γίνεται μικρότερη, ενώ η σταθερά σύζευξης J αυτών παραμένει η ίδια. Έστω το σύστημα



στο οποίο $\Delta\nu = 12,3$ Hz και $J = 6$ Hz, ώστε ο λόγος $\Delta\nu/J = 12,3/6 \approx 2$ Hz.

Το αναφερόμενο σύστημα χαρακτηρίζεται ως ένα ABM σύστημα. Στο φάσμα NMR, οι απορροφήσεις AB βρίσκονται κοντά η μία στην άλλη, οι δε τέσσερις ακραίες κορυφές τους είναι μειωμένης έντασης έναντι των τεσσάρων μεσαίων.



Σχήμα 4.5.4. 1H NMR φάσμα ABM συστήματος. Το $\Delta\nu_{AB}=12,3$ Hz.

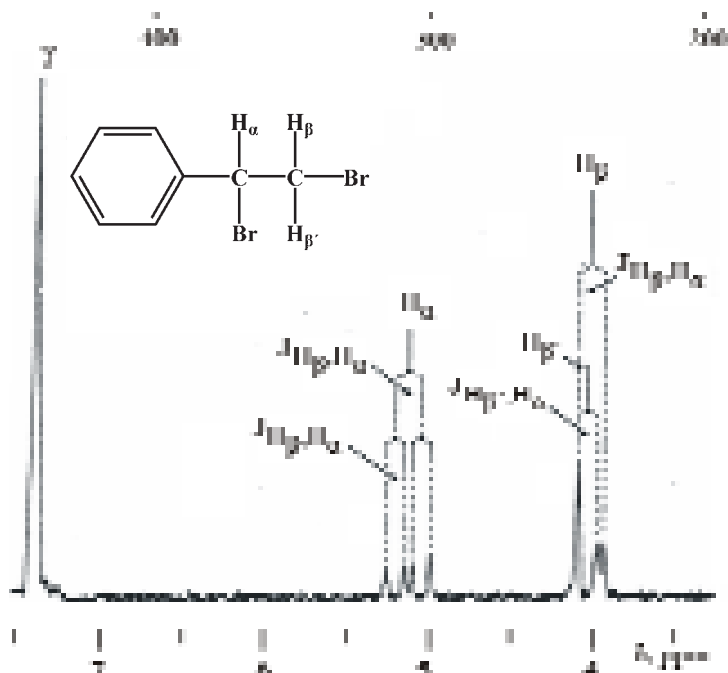
Όμοια οι δύο ακραίες κορυφές του H_M είναι μειωμένης έντασης έναντι των δύο μεσαίων (Σχ. 4.5.4).

Η σμίκρυνση της απόστασης $\Delta\nu$ δύο απορροφήσεων, κατά την μετάβαση από ένα AMX σύστημα σε ένα ABM σύστημα συνοδεύεται από σμίκρυνση της έντασης των ακραίων κορυφών, το γεγονός αυτό ερμηνεύεται από την κβαντομηχανική, όπως θα δούμε στη συνέχεια (βλ., αποκλίσεις στα φάσματα πρώτης και δεύτερης τάξης).

Παράδειγμα 4.5.2.

Παράδειγμα ABM συστήματος παρατηρείται στο NMR φάσμα του 1,2-διβρωμο-1-φαινυλοαιθάνιου (Σχ. 4.5.5).

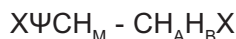
Σ' αυτό είναι εμφανής μία απορρόφηση από τέσσερις γραμμές (δύο διπλές κορυφές) στα $\delta=5,12$ ppm για το πρωτόνιο του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα, ενώ η αναμενόμενη απορρόφηση από οκτώ γραμμές για τα δίδυμα υδρογόνα έχει την μορφή απορρόφησης από τρεις γραμμές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δύο από αυτές συμπίπτουν, ενώ οι άλ-



Σχήμα 4.5.5. ^1H NMR φάσμα του 1,2-διβρωμο-1-φαινυλοαιθάνιου.

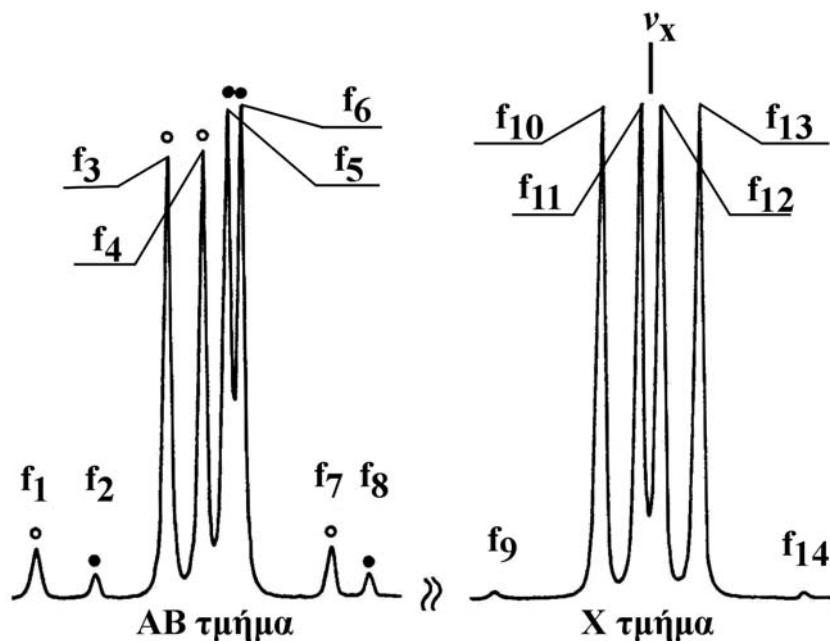
-λες τέσσερις ακραίες γραμμές δεν φαίνονται μέσα στην βασική γραμμή λόγω της μικρής τους έντασης.

A₂M σύστημα: Στην περίπτωση στην οποία η απόσταση των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων H_A και H_B γίνεται Δν=0, το σύστημα μετατρέπεται σε A₂M σύστημα πρώτης τάξης. Στο αναφερόμενο σύστημα τα δίδυμα πρωτόνια H_A, και H_B του μορίου

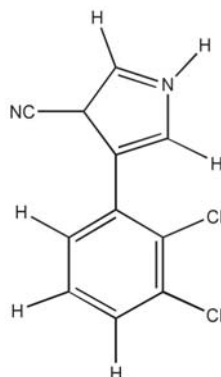


είναι πλέον ισοδύναμα και έτσι μπορεί να εφαρμοσθεί ο κανόνας n+1. Το ¹H NMR φάσμα του 1,1,2-χλωροαιθανίου, Cl₂CH - CH₂Cl όπως και της χλωροακεταλδεΐδης, ClCH₂ -CHO ανήκουν στο A₂M σύστημα.

ABX σύστημα: Οι συχνότητες που παρατηρούνται σε ένα ABX σύστημα παριστάνονται στο Σχ. 4.5.6.

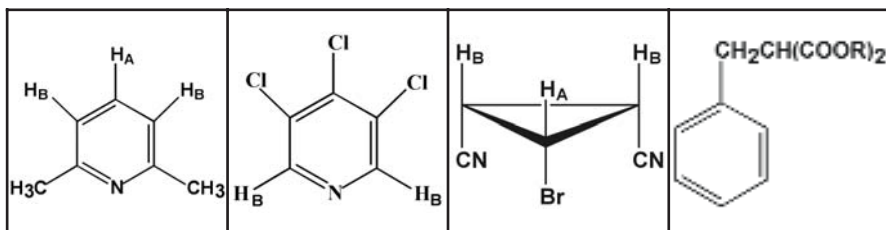


Σχήμα 4.5.6. Το ABX σύστημα με παράμετρους Δν_{AB}=5,0 Hz, J_{AB}=8 Hz, J_{AX}=4,2 Hz και J_{BX}=1,8 Hz. Τα AB υποφάσματα στο AB τμήμα ταυτοποιούνται από ανοικτούς και κλειστούς κύκλους.



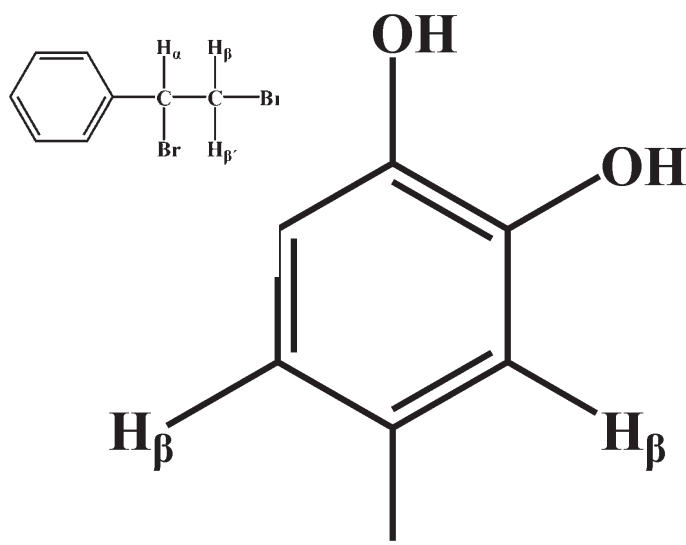
Παράδειγμα τέτοιου συστήματος αποτελεί το 4-(2,3-δichλωροφαινυλ)-¹H-πυρρολο καρβονιτρίλιο.

AB₂ σύστημα: Τα φάσματα AB₂ παρατηρούνται σε ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν C₂ άξονα συμμετρίας όπως η 2,6-διμεθυλο-πυριδίνη και 1,2,3 τριχλωροβενζόλιο. Επίσης σε τριϋποκατεστημένα κυκλοπροπάνια με C_s συμμετρία και βενζυλομαλανικούς εστέρες (Σχ. 4.5.7).



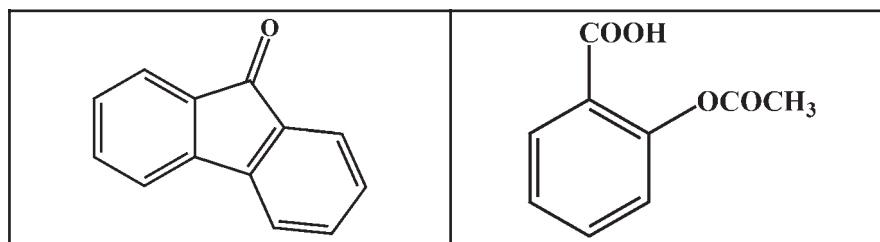
Σχήμα 4.5.7. Μόρια τα οποία ανήκουν στο AB₂ σύστημα.

Ένα τυπικό φάσμα AB₂ δείχνεται στο Σχ. 4.5.8. Γενικά αποτελείται από 7-9 φασματικές κορυφές. Οι f₁ και f₄ ανήκουν στο A. Στο B₂ ανήκουν οι φασματικές κορυφές f₇ και f₈ οι οποίες είναι διακριτές. Αντίθετα, οι f₅ και f₆ πολλές φορές δεν έχουν επαρκή διακριτικότητα.



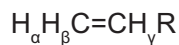
Σχήμα.4.5.8. Το AB₂ σύστημα των αρωματικών πρωτονίων.

Εκτεταμένα Συστήματα AA'XX' και AMRX: Παραδείγματα τέτοιων συστημάτων αποτελούν η 9-φθορενόνη και η ασπιρίνη.



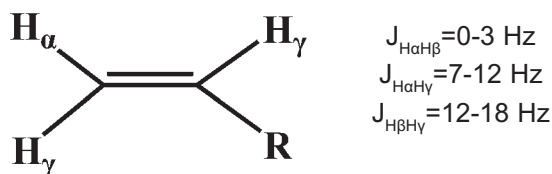
Σύζευξη Ολεφινικών Πρωτονίων

Σε συστήματα του τύπου



υπάρχει τόσο γειτονική, όσο και δίδυμη σύζευξη. Έτσι η σταθερά σύζευξης πρωτονίων σε *cis* διαμόρφωση, όπως είναι τα H_α και H_{γ'}, είναι της τάξης J ≈ 7-12 Hz, ενώ η σταθερά σύζευξης πρωτονίων σε *trans* θέση, όπως είναι τα H_β και H_γ είναι της τάξης J ≈ 10-18 Hz. Γενικά η

trans σύζευξη είναι μεγαλύτερη της *cis*. Η σύζευξη δίδυμων υδρογόνων, όπως είναι τα H_A και H_B είναι της τάξης $J \approx 0-3$ Hz.



Αν ο υποκαταστάτης R είναι ισχυρός ηλεκτραρνητικός υποκατάστατης, όπως η $-\text{COCH}_3$ ομάδα, τότε τα πρωτόνια H_a , H_b , H_c συντονίζονται σε πολύ διαφορετικό μαγνητικό περιβάλλον, έτσι ώστε να παρατηρείται ένα φάσμα απλό στην ερμηνεία του. Το φάσμα του αναφερόμενου μορίου θεωρείται «πρώτης τάξης», το δε τμήμα του μορίου που περιέχει τα παραπάνω τρία πρωτόνια, χαρακτηρίζεται ως AMX σύστημα. Κάθε ένα από τα πρωτόνια αυτά δίνει ζεύγος διπλών κορυφών (Μέθοδος διακλάδωσης) (Σχ. 4.5.9). Τα φαινόμενα θωράκισης και αποθωράκισης των H_a , H_b , H_c προέρχονται τόσο από την ανισοτροπία των διπλών δεσμών του μορίου, όσο και από το $-I$ επαγωγικό φαινόμενο της OCOCH_3 ομάδας.



Σχήμα 4.5.9. Απορροφήσεις των βινυλικών πρωτονίων AMX ($\text{CH}_2\text{CHOCOMe}$) συστήματος. Το κάθε βινυλικό πρωτόνιο θα δώσει με τη μέθοδο διακλάδωσης δύο διπλές κορυφές, αφού συζευγνύονται με δύο διαφορετικά πρωτόνια.

Αν, αντίθετα, ο υποκαταστάτης R δεν είναι ισχυρή ηλεκτραρνητική ομάδα, για να επηρεάζει το μαγνητικό περιβάλλον των αναφερόμενων πρωτονίων, τότε αυτά συντονίζονται σε παραπλήσιο περιβάλλον, με αποτέλεσμα να παρατηρείται ένα ABC σύστημα δεύτερης τάξης. Αυτό μπορεί να συμβαίνει, όταν η ομάδα R είναι μία αλειφατική, μη ηλεκτραρ-

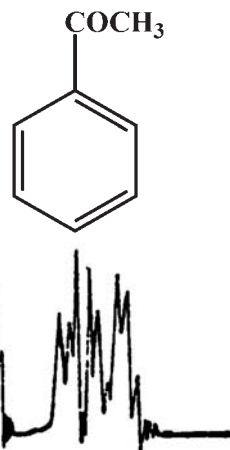
νητική ομάδα, όπως η $-C(CH_3)_3$. Στο αναφερόμενο σύστημα, οι απορροφήσεις των πρωτονίων H_a , H_b , H_c δίνουν μια πολύπλοκη μορφή φάσματος. Τα φαινόμενα θωράκισης και αποθωράκισης προέρχονται κατά κύριο λόγο από την ανισοτροπία του διπλού δεσμού.

Σύζευξη αρωματικών πρωτονίων: Η πλειονότητα των αρωματικών ενώσεων δίνει φάσματα NMR δεύτερης τάξης. Φάσματα μιας μόνο πολλαπλής κορυφής απορρόφησης για τα αρωματικά υδρογόνα του βενζολικού πυρήνα, προέρχονται από τα μονοϋποκαταστημένα παράγωγά του, με την προϋπόθεση ότι ο υποκατάστατης δεν προκαλεί ισχυρή θωράκιση ή αποθωράκιση στα γειτονικά υδρογόνα, όπως συμβαίνει στο τολουόλιο και το αιθυλοβενζόλιο.

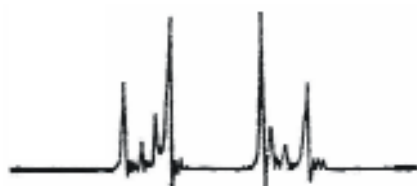
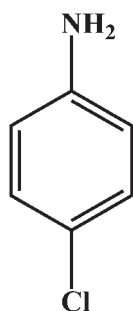
Στις αρωματικές ενώσεις που φέρουν ίδιους υποκαταστάτες στην παρα θέση, παρατηρείται μία απλή κορυφή για τα τέσσερα αρωματικά πρωτόνια, ανεξάρτητα από την ηλεκτραρνητικότητα του υποκαταστάτη (π.χ. π-δινιτρο-βενζόλιο). Αν ο υποκαταστάτης ενός μονοϋποκαταστημένου παραγωγού είναι ισχυρά θωρακίζουσα ή αποθωρακίζουσα ομάδα, τότε παρατηρείται πολύπλοκο NMR φάσμα δεύτερης τάξης, λόγω διαφορετικής θωράκισης των αρωματικών πρωτονίων. Στην ακετοφαινόνη (Σχ. 4.5.10), η $-COCH_3$ ομάδα θωρακίζει ισχυρότερα τα ορθο-πρωτόνια έναντι των μετα- και τουπαρα-

Έτσι, παρατηρείται μία πολλαπλή κορυφή για τα δύο ορθο-πρωτόνια σε ασθενέστερο πεδίο, έναντι μιας πολλαπλής επίσης κορυφής για τα 2 μετα- και 1 παρα-πρωτόνια τα οποία συντονίζονται σε ισχυρότερο πεδίο.

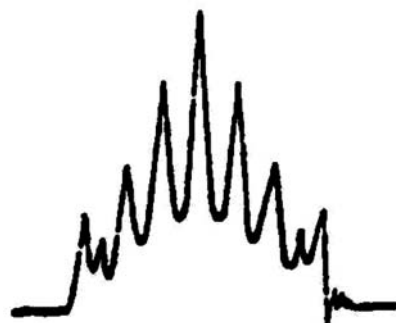
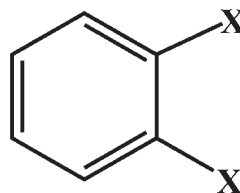
Υποκαταστημένες αρωματικές ενώσεις με διαφορετικούς υποκατάστατες σε παρα θέση δίνουν συνήθως συμμετρικά πολύπλοκα φάσματα δεύτερης τάξης, όπου κάθε πρωτόνιο συζευγνύεται τόσο με το γειτονικό του όσο και με αυτά που βρίσκονται σε μετα- και παρα- θέση (π.χ. π-χλωροανιλίνη). Οι αναφερόμενες ενώσεις χαρακτηρίζονται ως AA'BB' συστήματα (Σχ. 4.5.11). Υποκατεστημένες αρωματικές ενώσεις με ίδιους υποκαταστάτες στην



Σχήμα 4.5.10. Απορροφήσεις αρωματικών πρωτονίων ακετοφαινόνης.



Σχήμα 4.5.11. Φάσμα χλωροανιλίνης.



Σχήμα 4.5.12. Φάσμα αρωματικών ενώσεων με δύο υποκαταστάτες σε ορθο-θέση (π.χ. ορθο-διχλωροβενζόλιο).

ορθο- θέση δίνουν συνήθως επίσης πολύπλοκα φάσματα (Σχ. 4.5.12).

4.6. Αποκλίσεις στα φάσματα πρώτης και δεύτερης τάξης

Στα φάσματα πρώτης τάξης, η πολλαπλότητα μιας απορρόφησης, όπως και το σχετικό ύψος των υποκορυφών της, ερμηνεύεται με βάση το πλήθος των προσανατολισμών σπιν των γειτονικών πυρήνων υδρογόνου, όπως και την παραδοχή ότι υπάρχει ακέραια αναλογία των αναφερόμενων προσανατολισμών (1:1, 1:2:1, κ.λ.π.). Επομένως, με εφαρμογή του $n+1$ κανόνα και των συντελεστών διωνύμου ή της μεθόδου της διακλάδωσης, προβλέπεται ότι η απορρόφηση ενός πρωτονίου, που γειτονεύει με τρία ισοδύναμα πρωτόνια, θα έχει την μορφή τετραπλής κορυφής με ακέραια αναλογία εντάσεων των υποκορυφών 1:3:3:1.

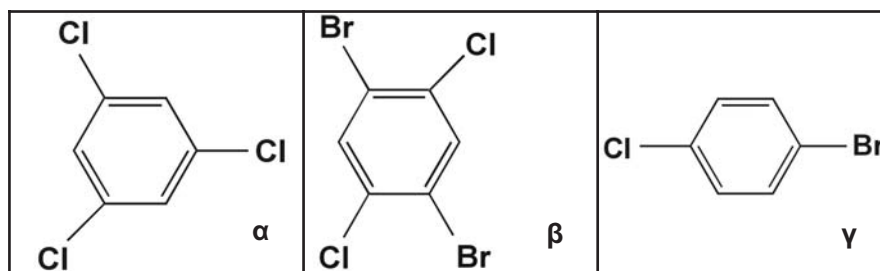
Αυτό δικαιολογείται, να δεχτούμε ότι οι όμοιοι από τους οκτώ πιθανούς προσανατολισμούς των τριών πρωτονίων της μεθυλομάδας, συγ-

χωνεύονται κάτω από την επίδραση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, έτσι ώστε να καταλήγουν σε μόνο τέσσερις. Όμως, σε πολλά φάσματα πρώτης τάξης παρατηρούνται αποκλίσεις όσον αφορά την ακέραια αναλογία των υποκορυφών μιας απορρόφησης, με χαρακτηριστικό γνώρισμα ότι οι εσωτερικές ακραίες κορυφές δύο απορροφήσεων είναι μεγαλύτερης έντασης από τις αντίστοιχες εξωτερικές ακραίες κορυφές.

Στα φάσματα δεύτερης τάξης, οι αποκλίσεις μεταξύ της προβλεπόμενης και της εμφανιζόμενης μορφής μιας απορρόφησης είναι ακόμη εντονότερες. Οι αποκλίσεις γίνονται εμφανέστερες, καθώς η απόσταση $\Delta\nu$ μεταξύ των απορροφήσεων δύο συζευγνομένων πρωτονίων γίνεται μικρότερη. Οι παραπάνω αναφερθείσες αποκλίσεις εξηγούνται μόνο κβαντομηχανικά και με χρήση της έννοιας της «πιθανότητας διέγερσης» μιας ορισμένης ενεργειακής κατάστασης. Μεγαλύτερη πιθανότητα διέγερσης σημαίνει κορυφή υψηλότερης έντασης. Παραπλήσιες ενεργειακές καταστάσεις μπορούν να «αναμιχθούν». Αυτό συμβαίνει με τις ενδιάμεσες ενεργειακά καταστάσεις συγκριτικά με τις ακραίες. Για αυτό εμφανίζονται με μεγαλύτερη ένταση.

Παράδειγμα 4.6.1.

Σε ποιο σύστημα σύζευξης ανήκουν οι ακόλουθες ενώσεις;



Η ένωση **α** έχει τρία πρωτόνια, τα οποία είναι χημικά και μαγνητικά ισοδύναμα. Επομένως, το σύστημα της είναι A_3 . Το φάσμα της θα αποτελείται από μία κορυφή. Εάν θεωρήσουμε ότι το ένα πρωτόνιο με ολοκλήρωση της κορυφής του έχει εμβαδό 1 η παρατηρούμενη κορυφή θα έχει εμβαδόν 3.

Η ένωση **β** έχει δύο πρωτόνια, τα οποία είναι χημικά και μαγνητικά ισοδύναμα. Επομένως, το σύστημα της είναι A_2 . Το φάσμα θα αποτελείται από μία κορυφή με εμβαδόν 2.

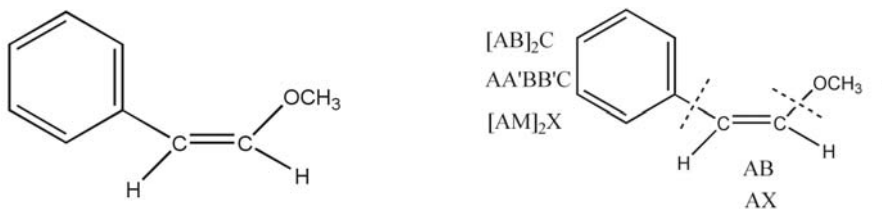
Η ένωση **γ** έχει τέσσερα πρωτόνια. Τα δύο όρθο- στο χλώριο θα είναι

A και A' (δεν είναι μαγνητικά ισοδύναμα γιατί έχουν διαφορετική σύζευξη με ένα όρθο-πρωτόνιο στο βρώμιο). Όμοια τα δύο όρθο-πρωτόνια στο βρώμιο θα είναι B και B' για τον ίδιο λόγο. Δεν έχουν όμοια σπιν-σπιν σύζευξη με ένα όρθο-πρωτόνιο στο χλώριο. Επομένως, το σύστημα είναι AA'BB'.

Παράδειγμα 4.6.2.

Μια ένωση μπορεί να περιέχει τμήματα με διάφορα συστήματα σπιν σύζευξης. Στην περίπτωση αυτή τη χωρίζουμε σε τμήματα και διακρίνουμε το σύστημα για κάθε τμήμα. Ποια είναι τα συστήματα που υπάρχουν στην ένωση που ακολουθεί;

Τα τμήματα και η πιθανή ονοματολογία των συστημάτων που χαρακτηρίζουν την ένωση παριστάνονται στην ένωση.



Σχήμα 4.7.1. Ο Λαοκόοντας με τα δύο παιδιά του παλεύουν με τα φίδια. Έργο του El Greco γύρω στα 1610. Το ακρωνύμιο LAOCOON θυμίζει τον Τρώα ιερέα Λαοκόοντα και τους γιούς του Θυμβρέα και Αντίφα κατά την πάλη τους με τα φίδια.



Salvatore Castellano και Aksel A. Bothner-By (φωτ.), καθηγητές του Πανεπιστημίου Carnegie-Mellon στο Pittsburgh.

Τα πρωτόνια της μεθόξυ ομάδας είναι ισοδύναμα γι' αυτό χαρακτηρίζεται ως A_3 . Ανάλογα με τη σύζευξη που θα παρατηρηθεί στα δύο ολεφινικά πρωτόνια χαρακτηρίζονται ως AB ή AX. Όμοια στο βενζολικό δακτύλιο η σύζευξη θα καθορίσει εάν το σύστημα θα είναι A_2B_2C (ή ένας άλλος τρόπος γραφής $[AB]_2C$) ή $AA'BB'C$ ή $[AM]_2X$.

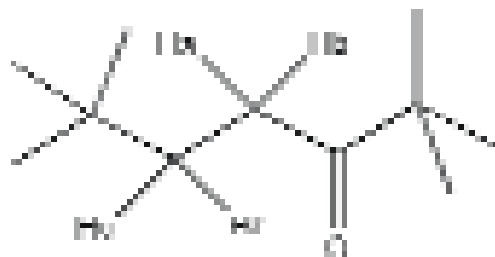
4.7. Αναλύσεις Ισχυρά Συζευγμένων Πυρήνων

Το πιο χρησιμοποιημένο πρόγραμμα για ανάλυση συζευγμένων συστημάτων υπήρξε το LAOCOON (Least-squares Aadjustment of Calculated on Observed NMR spectra), το οποίο αναπτύχθηκε από τους Castellano και Bothner-By (S. M. Castellano και A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 41, 3863 (1964)).

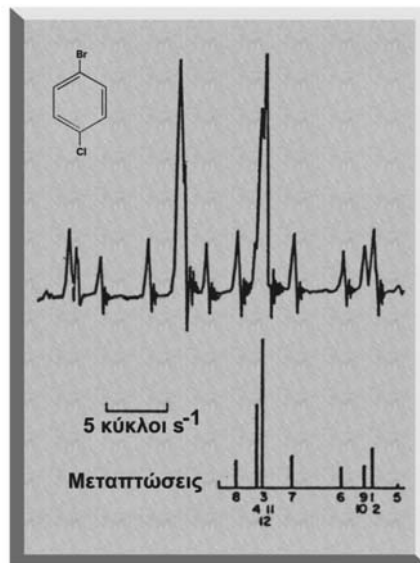
Σήμερα υπάρχουν και άλλα εμπορικά προγράμματα τα οποία μπορούν να προσομοιάσουν πειραματικά φάσματα NMR μορίων, που διαθέτουν ισχυρά συζευγμένους πυρήνες. Σε ένα μεταγενέστερο τόμο θα ασχοληθούμε εκτενώς με το θέμα αυτό, γιατί αποτελεί ένα σημαντικό κεφάλαιο στον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό. Το πειραματικό φάσμα και η ανάλυση ενός συστήματος $AA'BB'$ φαίνεται στο Σχ. 4.7.2.

Παράδειγμα .4.7.1.

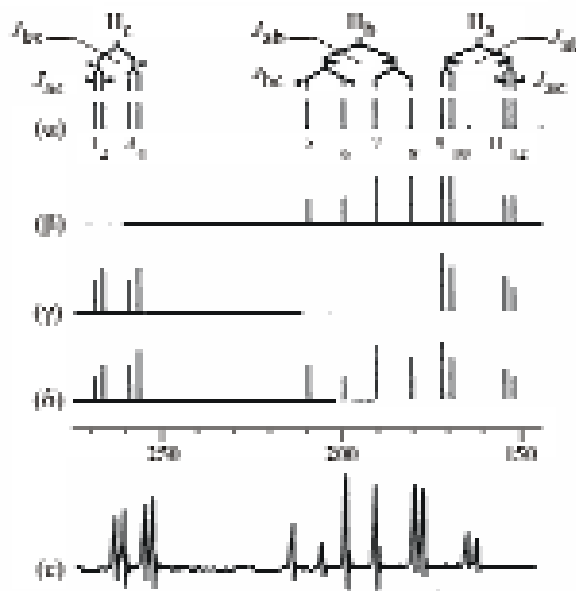
Δίνεται η μοριακή δομή της πιο κάτω ένωσης:



Το φάσμα 1H NMR στα 60 MHz της ένωσης περιέχει, επιπρόσθετα από τις δύο απλές κορυφές (οι οποίες οφείλονται στις δύο $C(CH_3)_3$ και οι οποίες φέρουν εννέα ισοδύναμα πρωτόνια), και σήματα λόγω των H_a , H_b και H_c . Η χημική μετατόπιση τους και οι σταθερές σύζευξης τους είναι: $\delta_{H_a}=1,63$, $\delta_{H_b}=1,95$, $\delta_{H_c}=2,63$, $2J_{ab}=-18$ Hz, $3J_{ac}=2$ και $3J_{bc}=10$ Hz.



Σχήμα 4.7.2. Ανάλυση συστήματος AA'BB'.



Σχήμα 4.7.3. Φάσμα μορίου 1ης τάξεως (α). Στα φάσμα-
τα (β-δ) φαίνονται τα αποτελέσματα της
ανωτέρας τάξεως. Πειραματικό φάσμα (ε).

- α) Να υπολογίσετε το $\Delta\delta\nu/J$ για κάθε σταθερά σύζευξης.
 β) Σε τι σύστημα προβλέπεται να ανήκουν;
 γ) Να παραστήσετε το φάσμα 1ης τάξεως που οφείλεται στα τρία υδρογό-να.
 δ) Αφού θεωρήσετε 2ης τάξεως αλληλεπιδράσεις, λόγω ισχυρών συζεύ-ξεων a-b, a-c και b-c, να προβλέψετε την τελική εμφάνιση του φάσματος (ABC συστήματος).
 ε) Ποιες προτιμητέες διαμορφώσεις δείχνει το μόριο, λόγω των ${}^3J_{ac}$ και ${}^3J_{bc}$;
 στ) Πώς θα περιμένατε να μοιάζει το φάσμα στους 250 MHz;

Λύση

α) $\Delta\delta\nu/J_{ab} = 195 - 163 / 18 = 1,8 \text{ Hz}$

(ισχυρή σύζευξη),

$\Delta\delta\nu/J_{ac} = 263 - 163 / 2 = 50 \text{ Hz}$

(ασθενής σύζευξη),

$\Delta\delta\nu/J_{bc} = 263 - 195 / 10 = 6,8 \text{ Hz}$.

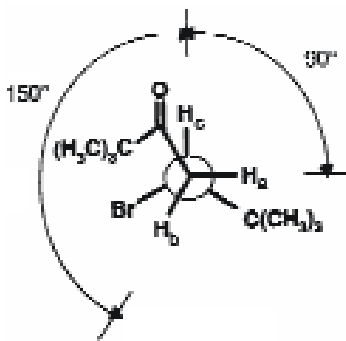
β) Επομένως το σύστημα είναι ABM ή ABX.

γ) Το φάσμα πρώτης τάξεως παρι-στάνεται στο φάσμα α του Σχ. 4.7.3.

δ) Στα φάσματα β-δ είναι εμφανή τα αποτελέσματα αλληλεπιδράσεων ανωτέ-ρων τάξεων. Η ισχυρή σύζευξη H_a-H_b (Σχ. 4.7.3β) επιφέρει αύξηση της έντασης των εσωτερικών γραμμών (φασματικές κορυφές 7 και 10) σε σχέση με τις εξωτερικές φασματικές γραμμές 5,6,11 και 12. Στο σχήμα 4.7.3γ παρατίθενται και οι αλληλεπιδράσεις H_a-H_c . Οι εσωτερικές φα-σματικές κορυφές 2,4,9 και 11 αυξάνονται σε ένταση σε σχέση με τις ε-ξωτερικές φασματικές κορυφές 1,3,10 και 12.

Τελικά, στο σχήμα 4.7.3δ προστίθενται και οι αλληλεπιδράσεις H_b-H_c . Οι εσωτερικές φασματικές κορυφές 3-5 και 7 αυξάνουν σε ένταση ενώ οι εξωτερικές φασματικές κορυφές 1,2,6 και 8 ελαττώνονται σε ένταση. Το πειραματικό φάσμα δείχνεται στο σχήμα 4.7.1ε.

ε) Σύγκριση των 3J τιμών με την εξίσωση Karplus, παρατηρείται ότι η ${}^3J_{ab}$ (2 Hz) αντιστοιχεί σε δίεδρη γωνία 90° ενώ η ${}^3J_{bc}$ (10 Hz) αντι-στοιχεί σε γωνίες 20° ή 150° . Από τις δύο γωνίες το μόριο μπορεί να λάβει μόνο την τιμή των 150° .



στ) Στα 250 MHz $(\Delta\delta\nu/J)_{ab}=7,5$ Hz (μέτρια σύζευξη), $(\Delta\delta\nu/J)_{bc}=208$ Hz (ασθενής σύζευξη) και $(\Delta\delta\nu/J)_{ac}=28$ Hz (ασθενής σύζευξη). Το αποτέλεσμα είναι η μετατροπή σε σύστημα AMX και επομένως, αναμένεται να παρατηρούνται τρεις διπλές επί διπλές κορυφές.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Ερωτήσεις

1. Να δείξετε δύο τρόπους απεικόνισης διέδρης γωνίας 90° μεταξύ των H_α και H_β .
2. Γιατί παρατηρείται περιορισμένη περιστροφή στο διμεθυλοφορμαμίδιο;
3. Τι καλούμε: (α) εναντιοτοπικά και (β) διαστερεοτοπικά πρωτόνια; Ποια πρωτόνια μπορούν να δώσουν διαφορετικά σήματα στη φασματοσκοπία NMR;
4. Να αναφέρετε παραδείγματα των εξής σπιν συστημάτων: (α) A_3 (β) A_2M (γ) ABX (δ) $AA'BB'$ (ε) ABM .
5. Πώς ονομάζονται τα συστήματα, τα οποία περιλαμβάνουν περισσότερα από τρία σπιν; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα.
6. Τι καλούμε διαμορφωμερή και πότε μπορούν να παρατηρηθούν;
7. Μπορεί να μελετηθεί η ταυτομέρεια με τη φασματοσκοπία NMR;
8. Αναφέρετε θερμοδυναμικούς παραμέτρους, οι οποίοι μπορούν να υπολογισθούν με τα πειράματα Δυναμικής Ανταλλαγής.
9. Γιατί τα φάσματα 1H και ^{13}C NMR του βενζολίου δίνουν μία κορυφή;
10. Ποιο κριτήριο υπάρχει, για να παρατηρούνται φάσματα πρώτης τάξεως; Ποιοι κανόνες ισχύουν σε αυτά;
11. Γιατί το φάσμα της ακετοφαινόνης είναι πολύπλοκο;
12. Ποια είναι η διαφορά μεταξύ της χημικής και μαγνητικής ισοδυναμίας; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα με το οποίο να δείξετε τη διαφοροποίηση των δύο ισοδυναμιών.
13. Πότε παρατηρείται απόκλιση από τα φάσματα πρώτης τάξεως;
14. Ποιες ενώσεις δίνουν συνήθως φάσματα δευτέρας ή ανωτέρας τάξεως;
15. Πώς εξηγείται η διαφοροποίηση στις αναμενόμενες εντάσεις των κορυφών σε συστήματα, που αποκλίνουν από αυτά της πρώτης τάξεως;

Ερωτήσεις Πολλαπλής Επιλογής

1. Οι προσομοιώσεις επικαλυπτόμενων κορυφών φασμάτων 1H NMR στοχεύουν:

- α) να προσδιορίσουν τις ακριβείς χημικές μετατοπίσεις
β) να προσδιορίσουν τις ακριβείς σταθερές συζεύξεως
γ) να προσδιορίσουν τις ακριβείς χημικές μετατοπίσεις και τις ακριβείς σταθερές συζεύξεως
δ) κανένα από τα παραπάνω

2. Το μόριο του βενζολίου περιέχει στη δομή του:

- α) έξι χημικά ισοδύναμα πρωτόνια
β) έξι μαγνητικά ισοδύναμα πρωτόνια
γ) έξι χημικά και μαγνητικά ισοδύναμα πρωτόνια
δ) κανένα από τα παραπάνω

3. Στο μόριο του φουλλαρενίου όσον αφορά τη συμμετρία:

- α) υπάρχουν τριών ειδών πρωτόνια
β) υπάρχουν τριών ειδών άνθρακες
γ) όλα τα πρωτόνια και οι άνθρακες είναι ισοδύναμοι
δ) κανένα από τα παραπάνω

4. Το σύστημα συμμετρίας του μορίου 1,2,3,4 τετραχλωροβενζόλιο είναι:

- α) A_2 β) AB γ) AA' (δ) κανένα από τα παραπάνω

5. Δύο εναντιοτοπικά πρωτόνια:

- α) είναι χημικά ισοδύναμα
β) είναι χημικά και μαγνητικά ισοδύναμα
γ) είναι μόνο μαγνητικά ισοδύναμα
δ) κανένα από τα πιο πάνω

6. Τα πρωτόνια της μεθυλομάδας δεν μπορούν να διακριθούν με την τεχνική του NMR:

- α) γιατί είναι μόνο χημικά ισοδύναμα
β) γιατί δεν είναι μαγνητικά ισοδύναμα
γ) γιατί λόγω της ταχείας τους περιστροφής είναι χημικά και μαγνητικά ισοδύναμα
δ) κανένα από τα παραπάνω

7. Ενεργειακά διαμορφωμερή της ένωσης του εξανίου δεν είναι δυνατό να μελετηθούν με την τεχνική του NMR.

- α) Η πρόταση είναι λανθασμένη

- β) Η πρόταση είναι ορθή
- γ) Η πρόταση είναι μερικώς ορθή
- δ) Η πρόταση είναι μερικώς λανθασμένη

8. Με τη δυναμική ανταλλαγής:

- α) μπορούν να προσδιορισθούν θερμοδυναμικοί παράμετροι
- β) μπορεί να προσδιορισθεί ο ρυθμός ανταλλαγής
- γ) α και β είναι ορθά
- δ) α και β είναι λανθασμένα

9. Η ταυτομέρεια μελετάται με τη τεχνική NMR:

- α) η πρόταση είναι ορθή
- β) η πρόταση είναι λανθασμένη
- γ) σπάνια συμβαίνει αυτό
- δ) καμμιά από τις πιο πάνω προτάσεις δεν είναι ορθή

Ερωτήσεις Σωστού ή Λάθους

Να απαντήσετε με Σ στις ορθές προτάσεις και με Λ στις λανθασμένες.

1. Η χημική μετατόπιση, που παρατηρείται στο φαινολικό υδροξύλιο είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του διαλύματος της φαινόλης.

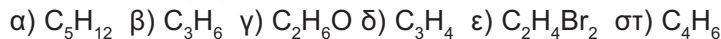
2. Το φάσμα του διμεθυλοφορμαμιδίου στους 25°C δίνει μία κορυφή που αντιστοιχεί στις δύο μεθυλομάδες του. Ο λόγος είναι ότι αυτές είναι μαγνητικά ισοδύναμες.

3. Η τεχνική του NMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παρατηρηθεί ο λόγος κετονική/ενολική μορφή και επομένως να ευρεθεί η σταθερά ισορροπίας.

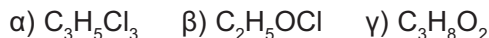
Ασκήσεις

1. Να γράψετε δύο ισομερή του 1,2,3,4,5,6-εξαχλωρο-κυκλοεξανίου τα οποία θα δώσουν μόνο μία κορυφή στα φάσματα ^1H και ^{13}C και δύο ισομερή, τα οποία θα δώσουν δύο κορυφές.

2. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων με τους παρακάτω μοριακούς τύπους οι οποίοι παρουσιάζουν μόνο ένα σήμα στα φάσματα ^1H NMR.



3. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι για τις ενώσεις με τους παρακάτω μοριακούς τύπους, που παρουσιάζουν δύο απλές κορυφές στο φάσμα ^1H NMR.



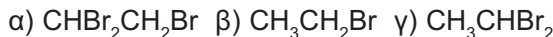
4. Η ένωση C_6H_8 δίνει φάσμα ^{13}C το οποίο αποτελείται από δύο κορυφές. Η μία κορυφή είναι τριπλή (t) και η άλλη διπλή (d). Μπορείτε να ταυτοποιήσετε τη δομή της με μόνο τα δεδομένα αυτά;

5. Να δοθεί ο συντακτικός τύπος για την ένωση $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$, που δίνει ένα σήμα δ μεταξύ $\delta=10,5$ ppm και 12 ppm, μία διπλή κορυφή γύρω στα $\delta=1,5$ ppm και μία τετραπλή γύρω στα 4,2 ppm.

6. Πόσα είδη μη μαγνητικών ισοδύναμων πρωτονίων υπάρχουν στις παρακάτω ενώσεις;

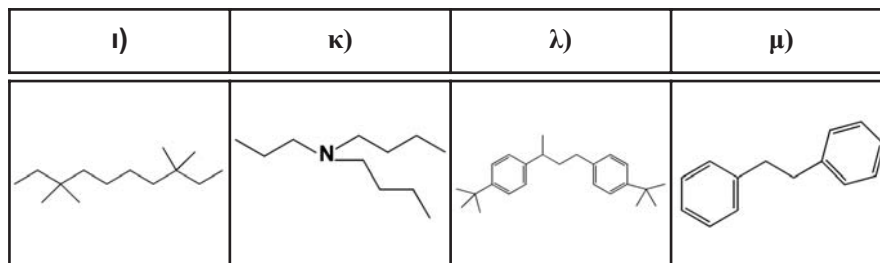
α) αιθάνιο β) προπάνιο γ) αιθένιο δ) προπένιο ε) νιτροβενζόλιο
στ) 1,1-διμεθυλοκυκλοπροπάνιο ζ) προπανόλη η) βουτανάλη
θ) διμεθυλαιθέρας

7. Ποια αναλογία στα παρατηρούμενα σήματα περιμένετε για τα επόμενα μόρια; Να θεωρήσετε ότι οι κορυφές ακολουθούν τους κανόνες πρώτης τάξης. Σε ποιο σύστημα σπιν ανήκουν οι παραπάνω ενώσεις;

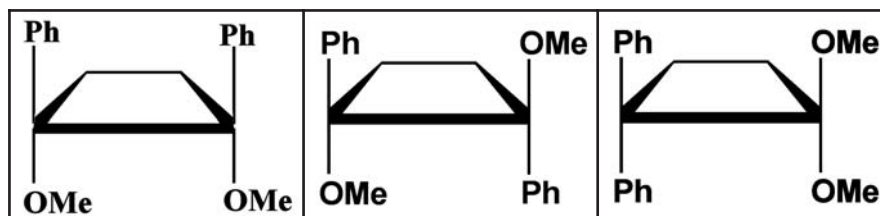


8. Σε ποιο σύστημα σπιν ανήκουν οι παρακάτω ενώσεις:

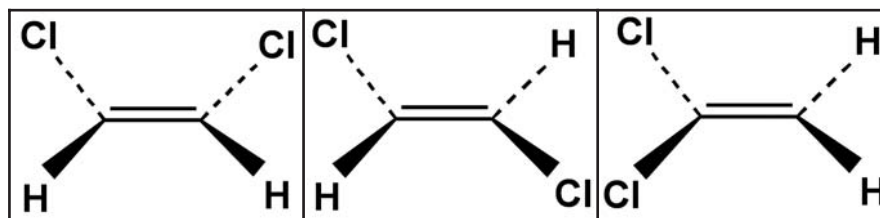
α) θειοφαίνιο β) αιθόξυμεθάνιο γ) αιθένιο δ) 1,3 διβρωμοβενζόλιο
ε) 1,2 διβρωμοβενζόλιο στ) 1,4 διβρωμοβενζόλιο ζ) 4 βρωμοτολουόλιο η) ο-ξυλόλιο θ) *cis* 1,2 χλωρο κυκλοπροπάνιο ι) *trans* 1,2 χλωροκυκλοπροπάνιο.



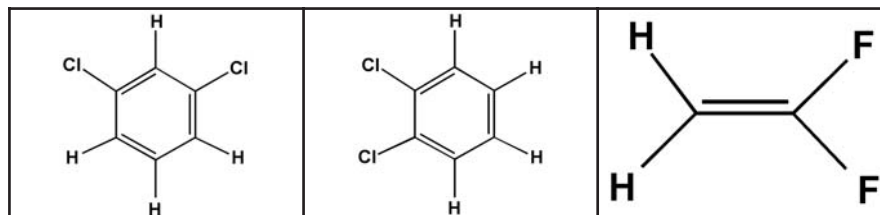
9. Να χρησιμοποιήσετε τα φάσματα ^{13}C και ^1H για να διακρίνετε τα πιο κάτω ισομερή.



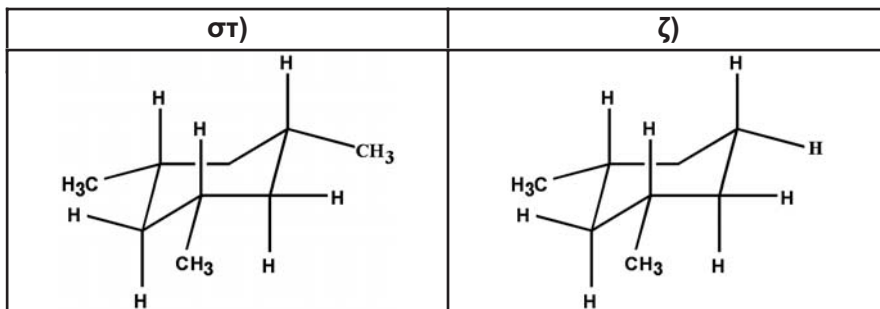
10. Πόσα σήματα ^1H και ^{13}C αναμένετε σε κάθε ένα από τα ακόλουθα ισομερή στα φάσματα ^1H και ^{13}C ; Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.



11. Να ταυτοποιήσετε τα συστήματα σπιν στις ακόλουθες ενώσεις (π.χ. το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ανήκει στο σύστημα A_3M_2 γιατί δίνει φάσμα πρώτης τάξεως). Θεωρείστε ότι οι ακόλουθες ενώσεις δίνουν φάσμα ανωτέρας τάξεως.

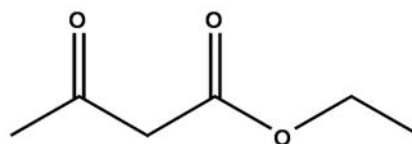


12. Πόσοι διαφορετικοί άνθρακες υπάρχουν στα πιο κάτω μόρια; (α) τολουόλιο (β) m-νιτροτολουόλιο (γ) ναφθαλένιο (δ) καμφορά (ε) trans-4-βουτυλ-κυκλοεξανόλη



13. Να προβλέψετε το φάσμα πρωτονίου της ένωσης.

Να λάβετε υπόψιν ότι και οι δύο μορφές παρουσιάζονται στο φάσμα ^1H NMR και ότι η κετονική μορφή βρίσκεται σε αυξημένη αναλογία;



14. Να χαρακτηρίσετε τα πιθανά συστήματα σπιν τα οποία μπορεί να βρίσκονται στα ακόλουθα μόρια, ως επίσης και τα χημικά παρεμφερή αρωματικά μόρια.

