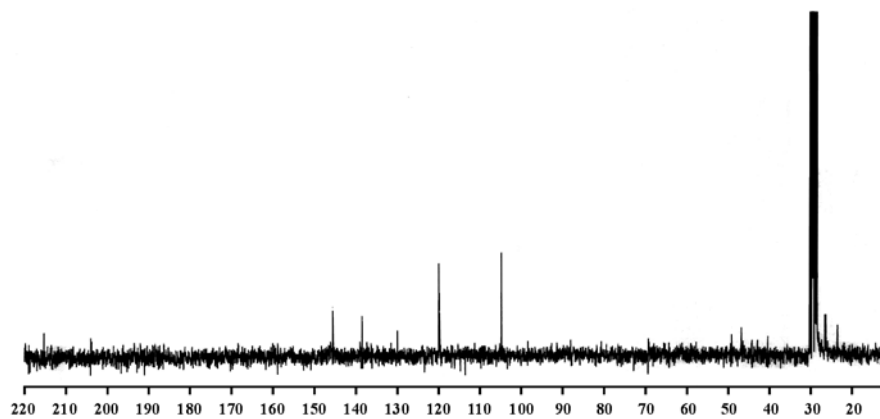


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΡΧΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ^{13}C



5.1 Αρχές Φασματοσκοπίας άνθρακα-13 (^{13}C)

Η ταυτοποίηση ενός μορίου είναι πολλές φορές αδύνατη με τη χρήση μονοδιάστατου φάσματος ^1H NMR. Ένα μονοδιάστατο φάσμα ^{13}C μπορεί να βοηθήσει το πρόβλημα ταυτοποίησης. Το πείραμα ^{13}C με χρήση ενός παλμού ακολουθεί την ίδια λογική με αυτή του πρωτονίου.

Η φασματοσκοπία του πυρήνα ^{13}C παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα έναντι αυτής του πρωτονίου.

Μειονεκτήματα είναι ότι:

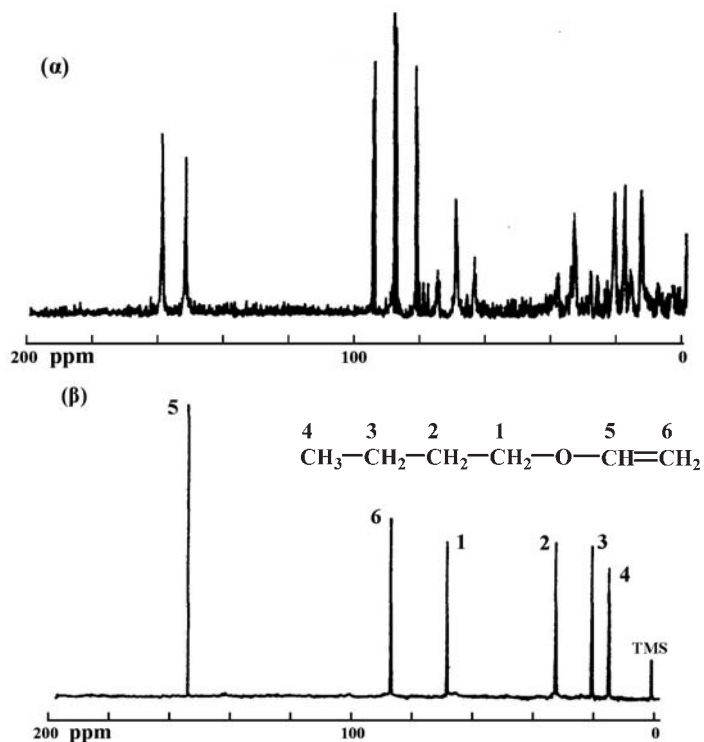
(α) οι πυρήνες ^{13}C απαντούν στη φύση σε ποσοστό 1,1% σε σχέση με τους πυρήνες ^{12}C ,

(β) η δε ευαισθησία τους είναι σημαντικά μειωμένη σε σχέση με την ευαισθησία, που παρουσιάζουν οι πυρήνες του πρωτονίου (1/5700).

Παρ' όλα αυτά η τελειοποίηση των τεχνικών μετασχηματισμού κατά Fourier, η οποία επιτρέπει ταυτόχρονη ακτινοβολήση όλων των πυρήνων ^{13}C ενός μορίου, έχει οδηγήσει σε μία ευρύτερη διάδοση και χρήση της φασματοσκοπίας ^{13}C μετά από το 1970. Η φασματοσκοπία πρωτονίου είναι ποσοτική και με ολοκλήρωση των κορυφών εύκολα μπορεί να ληφθεί ο αριθμός των ατόμων των πρωτονίων, που περιέχονται σε ένα μόριο. Αυτό δεν συμβαίνει με τα άτομα του άνθρακα, που έχουν μεγάλους χρόνους εφησυχασμού όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο, και ένα πείραμα ποσοτικό θα απαιτούσε αρκετό χρονικό διάστημα, για να διεξαχθεί.

Η δυνατότητα της πλήρους ετεροπυρηνικής αποσύζευξης αποτέλεσε ένα μεγάλο βήμα στη διάδοση της φασματοσκοπίας ^{13}C . Αυτό οφείλεται στο ότι τα συζευγμένα φάσματα ^{13}C (δηλαδή φάσματα στα οποία παρατηρείται σύζευξη πυρήνων ^{13}C και πρωτονίων) παρουσιάζουν μία πολύπλοκη εικόνα με επικάλυψη διαφόρων πολλαπλών κορυφών, που καθιστούν δύσκολη και πολλές φορές αδύνατη την ερμηνεία ενός τέτοιου φάσματος. Τούτο, οφείλεται για παράδειγμα στις μεγάλες τιμές σταθεράς σύζευξης J ($\approx 110\text{-}320\text{ Hz}$) μεταξύ των πυρήνων ^{13}C και πρωτονίου της ομάδας $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$. Η δυνατότητα πλήρους αποσύζευξης των πυρήνων ^{13}C και ^1H με κατάλληλες τεχνικές, επιτρέπει την εξάλειψη από το φάσμα κορυφών, που οφείλονται σε τέτοιες συζεύξεις, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται φάσμα πολύ απλούστερης μορφής.

Ένα παράδειγμα φάσματος άνθρακα-13, αποσυζευγμένου και μη, του μορίου n-βουτυλικού βινυλαιθέρα φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Η απλότητα του αποσυζευγμένου φάσματος είναι αισθητή. Οι κορυφές του συζευγμένου φάσματος που αντιστοιχούν στους διάφορους άνθρακες, επικαλύπτονται και αυτό καθιστά την ταυτοποίηση τους εξαιρετικά δύσκολη.

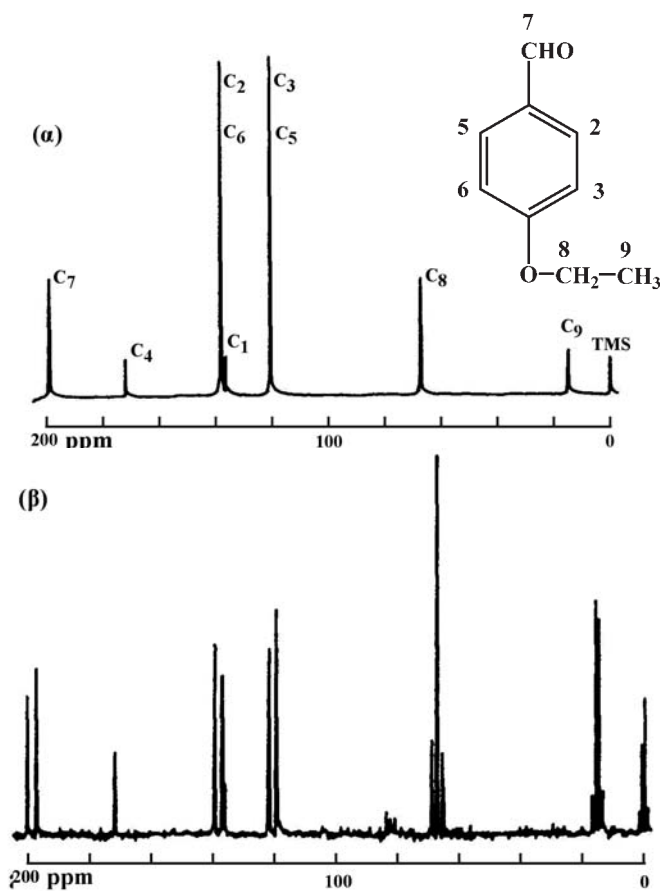


Σχήμα 5.1.1. Φάσμα ^{13}C του n-βουτυλικού βινυλαιθέρα: (άνω) συζευγμένο, (κάτω) αποσυζευγμένο.

Συνοψίζοντας, το τελικό, δηλαδή, αποτέλεσμα μετά την εφαρμογή της τεχνικής της πλήρους ετεροπυρηνικής αποσύζευξης, εφόσον δεν υπάρχουν άλλοι πυρήνες με δυνατότητα σύζευξης, όπως ^{31}P ή ^{19}F είναι η λήψη ενός φάσματος με απλές κορυφές για κάθε χημικά μη ισοδύναμο άτομο ^{13}C . Η χαμηλή «φυσική αφθονία» των πυρήνων ^{13}C , έχει ως συνέπεια την πολύ μικρή πιθανότητα συνύπαρξης δύο πυρήνων ^{13}C . Επομένως, σε ένα φάσμα μιας διάστασης ^{13}C δεν παρατηρείται σύζευ-

ξη ^{13}C - ^{13}C . Αύξηση της αφθονίας των πυρήνων ^{13}C ή χρήση διαφόρων τεχνικών, οδηγεί στην παρατήρηση τους και μπορεί να γίνει εκμεταλλεύσιμη στην ταυτοποίηση πολύπλοκων μορίων (π.χ. φυσικών προϊόντων).

Όπως και στη φασματοσκοπία ^1H -NMR, μπορεί να γίνει επιλεκτικά μερική αποσύζευξη του φάσματος. Η μερική αποσύζευξη επιτυγχάνεται με τη τεχνική αποσύζευξης εκτός συντονισμού (Off-Resonance



Σχήμα 5.1.2. (άνω) Αποσυζευγμένο φάσμα ^{13}C της παρα-αιθοξυβενζαλδεΐδης. (κάτω) Μερικά αποσυζευγμένο φάσμα ^{13}C της παρα-αιθοξυβενζαλδεΐδης με εφαρμογή της τεχνικής αποσύζευξης εκτός συντονισμού.

Decoupling). Στην περίπτωση αυτή, η συχνότητα πρωτονίου αποσύζευξης είναι μεταξύ 1000 -2000 Hz σε αρνητική κλίμακα ppm ως προς το TMS. Ένα παράδειγμα μερικής αποσύζευξης φαίνεται στο Σχ. 5.1.2.

Τα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας ^{13}C είναι:

α) Το μεγαλύτερο εύρος συντονισμού των διαφόρων ανθράκων που απαρτίζουν ένα μόριο. Έτσι, η περιοχή συντονισμού του άνθρακα κατανέμεται σε ένα εύρος συχνοτήτων 200 ppm, ενώ του υδρογόνου μόνο σε 10 ppm. Αυτό κάνει τον άνθρακα πιο πρόσφορο στην ταυτοποίηση γιατί υπάρχει λιγότερη επικάλυψη στις κορυφές του λαμβανόμενου φάσματος συντονισμού.

β) Η αποφυγή σύζευξης μεταξύ των ανθράκων πράγμα που δεν επιτυγχάνεται στο φάσμα πρωτονίου.

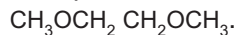
Παρ' όλα τα αναφερθέντα πλεονεκτήματα εντούτοις η χρήση πειραμάτων φασματοσκοπίας ^{13}C με χρήση πολλαπλών παλμών καθίσταται αναγκαία σε πολύπλοκα μόρια.

Παράδειγμα 5.1.1.

Το φάσμα ^{13}C έδειξε ότι η οργανική ένωση με Μ.Τ. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ αποτελείται από δύο κορυφές στα 54 ppm (q) και 80 ppm (t). Μπορείτε να ταυτοποιήσετε την ένωση με μόνο τα δεδομένα αυτά;

Λύση:

Η οργανική ένωση $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ με μηδενικό βαθμό ακορεστότητας χαρακτηρίζεται από μοριακή συμμετρία αφού στη δομή της περιέχει τέσσερις άνθρακες και το φάσμα παρουσιάζει μόνο δύο κορυφές. Οι δύο αυτές κορυφές παρουσιάζονται σε περιοχές, όπου οι άνθρακες συνδέονται με δεσμό με ηλεκτραρνητικά άτομα (στην περίπτωση μας οξυγόνο). Επομένως, η ένωση είναι η



Υπάρχουν διάφορα πειράματα μίας διάστασης ^{13}C τα οποία έχουν χρησιμότητα την ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων. Θα αναφέρουμε στο κεφάλαιο αυτό μόνο ένα είδος πειράματος, γιατί όπως θα δούμε, η φασματοσκοπία δύο διαστάσεων περιόρισε τη χρήση τους.

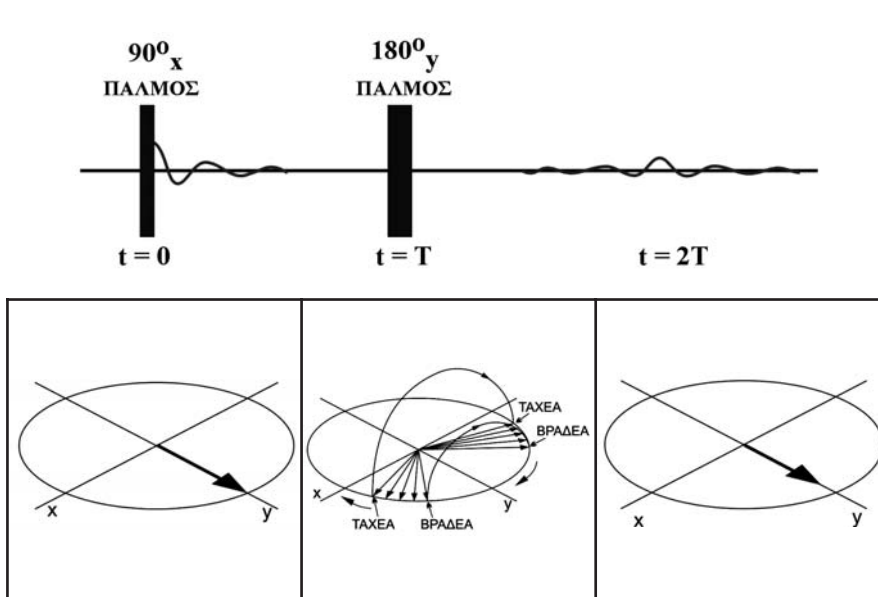
5.2 Η μέθοδος «ηχώ των σπιν»

Ένα αντιπροσωπευτικό πείραμα, που κάνει χρήση πολλαπλών παλμών, είναι το DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) το οποίο επιτρέπει διάκριση και ταυτοποίηση διαφόρων ειδών ανθράκων (πρωτοταγών, δευτεροταγών, τριτοταγών και τεταρτοταγών). Το πείραμα αυτό χρησιμοποιεί μια ακολουθία παλμών, που βελτιώνει το λαμβανόμενο σήμα.

Αυτή η ακολουθία των παλμών προκαλεί ηχώ (spin echo sequence) και είναι η ακόλουθη:

$$\frac{\pi}{2} - T_D - \pi - T_D - \text{ηχώ}$$

Γραφική παράσταση του πειράματος «ηχώ των σπιν (spin-echo)» απεικονίζεται στο Σχ. 5.2.1.



Σχήμα 5.2.1. Η ακολουθία παλμών στο πείραμα «ηχώ των αυτοστροφορμών».

Έστω πυρήνας ¹³C με μαγνήτιση ισορροπίας M₀, που βρίσκεται σε ένα μαγνητικό πεδίο B₀. Μετά από εφαρμογή παλμού π/2, η μαγνήτιση

Μο θα τεθεί στον άξονα ψ , όπως εξηγήσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η μαγνήτιση αυτή θα πρέπει να φθίνει κατά τη διάρκεια του χρόνου εφησυχασμού T_2 , ώστε σε κάποια χρονική στιγμή να γίνεται $M_{\chi\psi}=0$. Η απόσβεση του ανύσματος $M_{\chi\psi}$ σε χρόνο T_2 θεωρητικά, πρέπει να γίνεται στον άξονα ψ και η απόδοση της ενέργειας κατά την αποκατάσταση να μετατραπεί σε μία απορρόφηση. Περισσότερα για τους χρόνους εφησυχασμού αναφέρονται στο κεφάλαιο 8.

Όμως, για διάφορους λόγους (π.χ. ανομοιογένεια του μαγνητικού πεδίου ή ατελής επίδραση 90°), η μαγνήτιση $M_{\chi\psi}$ φθίνει, αλλά συγχρόνως ανοίγει ως βεντάλια στο επίπεδο $\chi\psi$, επειδή αναλύεται σε επί μέρους ανύσματα. Τα ταχέα ανύσματα έχουν μεγαλύτερη απομάκρυνση από τον άξονα ψ (Σχ. 5.2.1). Επομένως, το σήμα, που θα παρατηρηθεί στο φάσμα του NMR, δεν είναι μία απλή απορρόφηση όπως αναμενόταν. Αντίθετα, το σήμα του NMR θα είναι μία ευρεία απορρόφηση, ή πολλές μικρές απορροφήσεις διαφορετικών φάσεων πολύ κοντά η μία στην άλλη, που θα προέρχεται από αυτά τα επί μέρους ανύσματα.

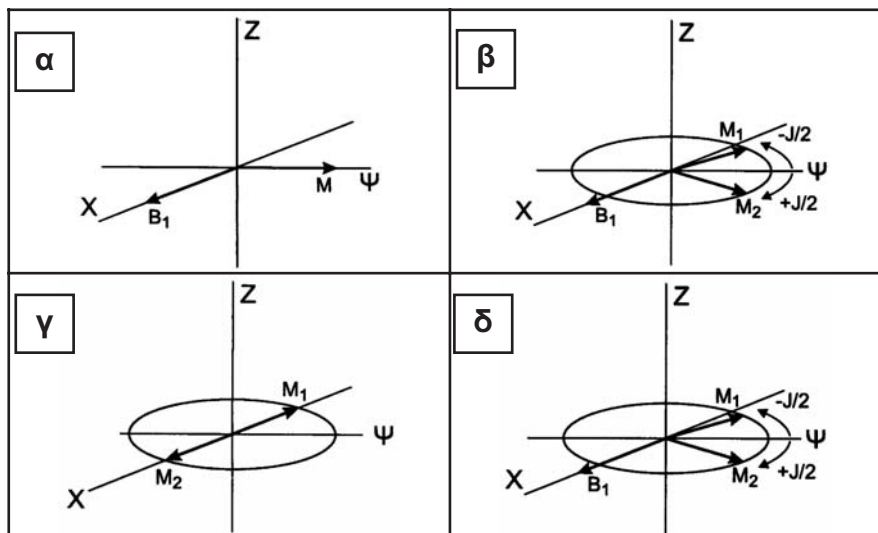
Για να αποφευχθεί αυτό, τα επί μέρους ανύσματα της αρχικής μαγνήτισης $M_{\chi\psi}$ επανεστιάζονται μετά από μία επίδραση 180° και μετά από ένα χρόνο $t=\tau$, ίδιο ακριβώς με εκείνο που ακολούθησε την επίδραση του παλμού $\pi/2$ (Σχ. 5.2.1). Στην επανεστίαση το μέγεθος απορρόφησης είναι μέγιστο στο χρόνο τ . Η όλη ακολουθία φέρει το όνομα «ηχώ των σπιν», γιατί το αποτέλεσμα τους είναι παρόμοιο με αυτό του ηχητικού αντίλαλου. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι τη στιγμή της επανεστίασης η ανομοιογένεια του μαγνητικού πεδίου δεν επηρεάζει την απορρόφηση των πυρήνων.

5.3. Διάκριση ανθράκων. (CH_3 , CH_2 , CH , C) με το πείραμα DEPT Ανυσματική ερμηνεία πειράματος DEPT

Το πείραμα DEPT στηρίζεται στη μεταφορά πόλωσης (PT= polarization transfer) ή στην αντιστροφή πληθυσμών (population inversion), ένα φαινόμενο που θυμίζει την αλλαγή πληθυσμών στο πυρηνικό φαινόμενο Overhauser, όπως θα δούμε παρακάτω.

Σύστημα CH: Ας εξετάσουμε πρώτα τη φάση της απορρόφησης πυρήνα ^{13}C , συνδεδεμένου με ένα άτομο υδρογόνου και με μια σταθερά

σύζευξης J και ας δούμε, αν η απορρόφηση είναι κανονική ή αντεστραμμένη. Ο πυρήνας ^{13}C περιστρέφεται με μία συχνότητα, που συμπίπτει με αυτή της μαγνητικής επίδρασης B_1 . Το Σχ. 5.3.1α δείχνει το άμεσο αποτέλεσμα ενός, παλμού 90° του πεδίου B_1 . Η ένταση B_1 έχει συνήθως τη διεύθυνση της στον άξονα x και ωθεί τη μαγνήτιση προς τον άξονα ψ . Αν δεν υπήρχε πρωτόνιο συνδεδεμένο με τον άνθρακα, τότε το άνυσμα της μαγνήτισης θα παρέμενε στον άξονα ψ του περιστρεφόμενου πλαισίου. Δεδομένου ότι το άτομο άνθρακα είναι συνδεδεμένο με ένα άτομο υδρογόνου, το άνυσμα της μαγνήτισης σχάζεται σε δυο άνυσματα, καθώς το υδρογόνο έχει δυο προσανατολισμούς. Το ένα άνυσμα περιστρέφεται με μια συχνότητα $J/2$ στροφές ανά δευτερόλεπτο. Ενώ άλλο άνυσμα, αντίθετα περιστρέφεται, με μια συχνότητα



Σχήμα 5.3.1. Κίνηση των δύο συνιστωσών μαγνήτισης M_1 και M_2 του πυρήνα ^{13}C της ομάδας ^{13}CH .

- α) Θέση μαγνήτισης των πυρήνων ^{13}C μετά από εφαρμογή παλμού 90° .
- β) Αντίθετη κίνηση των δύο ανυσμάτων με ταχύτητα $J/2$ στροφές ανά δευτερόλεπτο.
- γ) Θέση των ανυσμάτων σε χρόνο $J/2$ (δηλ. στο $1/4$ του χρόνου $2/J$ που απαιτείται για μία πλήρη περιστροφή μετά τη μαγνητική επίδραση 90°).
- δ) Θέση σύμπτωσης των δύο ανυσμάτων στον $-\psi$ άξονα σε χρόνο $1/J$ (δηλαδή στο $1/2$ του χρόνου $2/J$ που απαιτείται για μία πλήρη περιστροφή μετά τη μαγνητική επίδραση 90°).

$-J/2$ ανά δευτερόλεπτο. Το πρώτο άνυσμα αντιστοιχεί στους πυρήνες ^1H με προσανατολισμό παράλληλο προς το πεδίο B_0 , ενώ το δεύτερο άνυσμα αντιστοιχεί στους πυρήνες ^1H με προσανατολισμό αντιπαράλληλο προς το πεδίο B_0 . Το Σχ. 5.3.1β δείχνει τα δυο ανύσματα να κινούνται στο περιστρεφόμενο πλαίσιο απομακρυνόμενα το ένα από το άλλο με μια μέση ταχύτητα $J/2$ στροφές ανά δευτερόλεπτο. Ο χρόνος που απαιτείται για μια περιστροφή είναι επομένως το αντίστροφο της ταχύτητας που αντιστοιχεί σε δευτερόλεπτα $2/J$ ανά περιστροφή.

Στο ένα τέταρτο αυτού του χρόνου, που αντιστοιχεί: $\frac{1}{4}(\frac{2}{J}) = \frac{1}{2}J$ τα δυο ανύσματα θα έχουν κάνει το καθένα από ένα τέταρτο μιας περιστροφής και επομένως θα είναι αντίθετα το ένα προς το άλλο και τοποθετημένα κατά μήκος του άξονα X (Σχ. 5.3.1γ). Σε αυτό το σημείο και σ' αυτό το χρονικό διάστημα, δεν υπάρχει άνυσμα στον άξονα ψ και επομένως δεν ανιχνεύεται κανένα σήμα από το δέκτη (Σχ. 5.3.1γ).

Στο ήμισυ όμως του χρόνου που απαιτείται για μια περιστροφή, δηλαδή: $\frac{1}{2}(\frac{2}{J}) = \frac{1}{J}$

τα δυο ανύσματα θα έχουν κάνει το κάθε ένα από ένα δεύτερο μιας περιστροφής και επομένως θα συμπίπτουν έχοντας την ίδια κατεύθυνση και ευρισκόμενα κατά μήκος του $-$ άξονα ψ (Σχ. 5.3.1δ). Επομένως, σε αυτό το σημείο και σε αυτό το χρονικό διάστημα ($1/J$) συλλογής του σήματος από το δέκτη, θα ανιχνεύεται μια αντεστραμμένη κορυφή, που σημαίνει ότι η απορρόφηση θα ευρίσκεται στο κάτω μέρος του NMR φάσματος (αρνητική).

Στο χρονικό διάστημα, που απαιτείται για μια πλήρη περιστροφή και που ισούται: $\frac{1}{2} = \frac{2}{J}$

τα δυο ανύσματα θα συμπίπτουν μεταξύ τους στον άξονα $+\psi$. Επομένως, σε αυτό το σημείο περιστροφής και σε αυτό το χρονικό διάστημα $2/J$ ανιχνεύεται μια κανονική απορρόφηση (θετική, προς τα πάνω).

Για το απλό σύστημα δυο αυτοστροφορμών της ομάδας $-\text{CH}$, το μέγεθος του σήματος θα είναι μια ημιτονοειδής συνάρτηση της γωνίας ϕ , την οποία διαγράφουν τα δυο ανύσματα, όταν εφαρμοσθούν παλμοί $\pi/2$ και π . Αν ως αναφορά χρησιμοποιήσουμε το κανονικό αποσυζευγμένο φάσμα που παράγεται μετά την εφαρμογή παλμού $\pi/2$, τότε η ένταση του σήματος θα είναι συνάρτηση του $-\cos(n\tau_D J_{\text{CH}})$.

Το σημείο (-) προκύπτει διότι η μαγνήτιση αρχίζει στον άξονα -y και όχι στον άξονα +y, καθ' όσον σε χρόνο $t_D=0$ έχουμε εφαρμόσει μια $3\pi/2$ επίδραση ($\pi/2 + \pi = 3\pi/2$). Κατά συνέπεια, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η μαγνήτιση M και κατ' επέκταση το σήμα της απορρόφησης είναι:

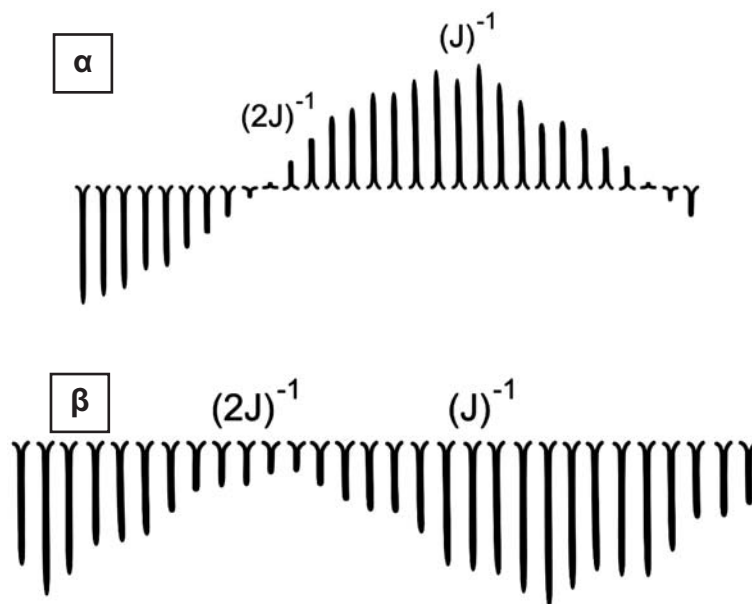
- **μηδέν** στο χρονικό διάστημα $1/2J$ (δηλαδή στο $1/4$ του χρόνου περιστροφής $2/J$),

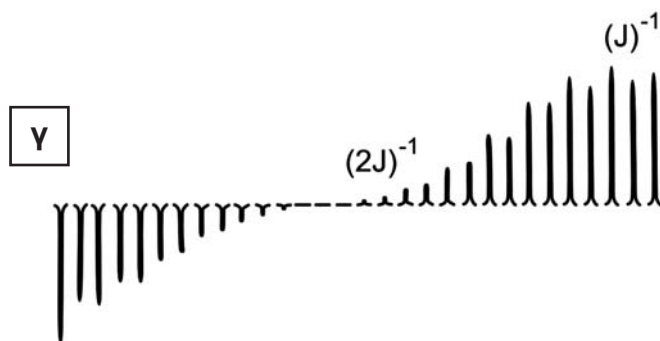
- **θετική** στο διάστημα $1/J$ (δηλαδή στο $1/2$ του χρόνου περιστροφής $2/J$) και

- **αρνητική** στο διάστημα $2/J$ (δηλαδή σε μια πλήρη περιστροφή $2/J$).

Αυτή τη διακύμανση του προσήμου μπορούμε να την παρακολουθήσουμε στο Σχ. 5.3.2α, που δείχνει τα αποτελέσματα της εφαρμογής διαφόρων χρόνων καθυστέρησης t_D στο μέγεθος και το πρόσημο μαγνήτισης και κατ' επέκταση της απορρόφησης. Το σήμα θα γίνεται μηδέν για τιμές t_D που είναι περιττά πολλαπλάσια του $1/2J_{CH}$.

Σε αυτά τα διαστήματα, τα δυο ανύσματα θα ευρίσκονται κατά μήκος του άξονα x και αντίθετα το ένα προς το άλλο, σχηματίζοντας γωνία 180° (Σχ. 5.3.1γ,5.3.2α).





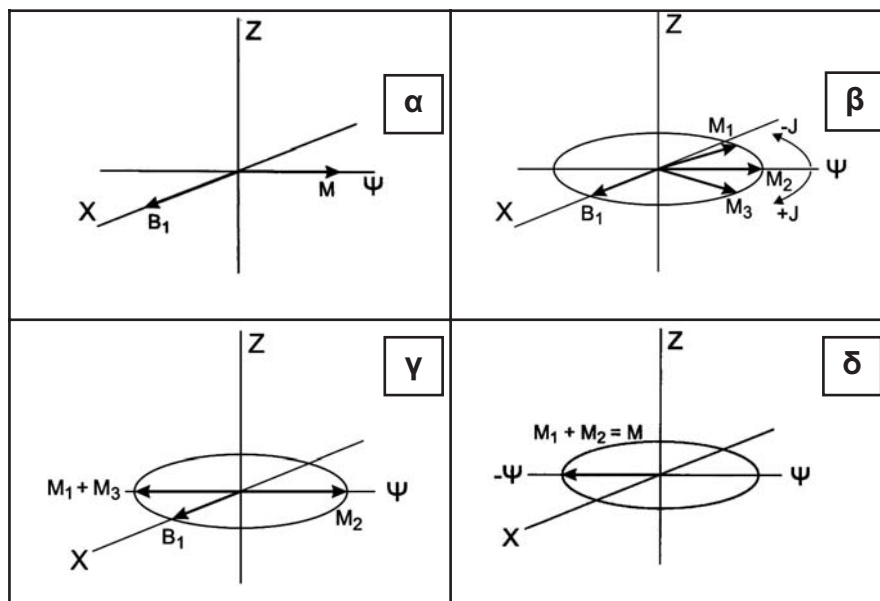
Σχήμα 5.3.2. Αποτελέσματα της παλμικής ακολουθίας «ηχώ των σπιν» σε πυρήνες ^{13}C με αποσύζευξη γειτονικών πυρήνων πρωτονίων μετά την επίδραση παλμού π. Φάσεις και εντάσεις απορροφήσεων (α) CHCl_3 , (β) CH_2Cl_2 και (γ) CH_3OH .

Σύστημα CH_2 : Ας εξετάσουμε τώρα την περίπτωση ενός πυρήνα ^{13}C συνδεδεμένου με δύο άτομα υδρογόνου. Η κίνηση των ανυσμάτων της μαγνήτισης M πυρήνα ^{13}C της ομάδας CH_2 μπορεί να μελετηθεί με παρόμοιο τρόπο. Η σύζευξη άνθρακα-πρωτονίων στην περίπτωση αυτή, οδηγεί σε τρία ανύσματα (M_1 , M_2 , M_3). Το ένα, άνυσμα (M_2) βρίσκεται στον $+\psi$ άξονα του περιστρεφόμενου πλαισίου, επειδή διατηρεί τη συχνότητα της απορρόφησης, ενώ τα άλλα δυο (M_1 , M_3) που έχουν μέγεθος το μισό του πρώτου, θα περιστρέφονται απομακρυνόμενα από το πρώτο άνυσμα με ταχύτητες J και $-J$ (Σχ. 2.3.3β). Ο χρόνος, που απαιτείται για μια περιστροφή, θα είναι $1/J$ δευτερόλεπτα.

$$\text{Στο ένα τέταρτο του χρόνου } \frac{1}{4} \left(\frac{1}{J} \right) = \frac{1}{4}$$

που απαιτείται για μια πλήρη περιστροφή, τα δυο κινούμενα ανύσματα M_1 , M_3 θα αντιτίθενται μεταξύ τους και το ένα θα εξουδετερώνει το άλλο αφήνοντας μόνο το άνυσμα M_2 , στον άξονα $+\psi$, ώστε το μέγεθος του σήματος να είναι θετικό (Σχ. 5.3.3β).

Στο ένα δεύτερο του χρονικού διαστήματος, που απαιτείται για μια πλήρη περιστροφή, δηλαδή σε $1/2$ ($1/J$) = $1/2J$, τα δυο ανύσματα (M_1 , M_3) θα έχουν κάνει το κάθε ένα από ένα δεύτερο μιας περιστροφής και επομένως θα συμπίπτουν μεταξύ τους στον άξονα $-\psi$. Σ' αυτή τη θέση θα εξουδετερώνουν το άνυσμα M_2 ώστε το μέγεθος του σήματος να μηδενίζεται (Σχ. 5.3.3γ).



Σχήμα 5.3.3. Κίνηση των τριών ανυσμάτων M_1 , M_2 , M_3 της μαγνήτισης M του πυρήνα άνθρακα-13 της ομάδας $^{13}\text{CH}_2$ στο περιστρεφόμενο πλαίσιο αναφοράς

α) Θέση μαγνήτισης των πυρήνων ^{13}C της ομάδας $^{13}\text{CH}_2$ μετά από μία μαγνητική επίδραση παλμού 90° .

β) Αντίθετη κίνηση από τα δύο ανύσματα (M_1 , M_3) που κινούνται με ταχύτητα J στροφές ανά δευτερόλεπτο.

γ) Τα δύο ανύσματα ευθυγραμμίζονται σε χρόνο $1/2J$ -δηλαδή, στο $1/2$ του χρόνου $1/J$ που απαιτείται για μία πλήρη περιστροφή- μετά από μαγνητική επίδραση 90° .

δ) Τα τρία ανύσματα ευθυγραμμίζονται στον άξονα $+\Psi$ σε χρόνο $1/J$.

Στο χρονικό διάστημα $1/J$, που απαιτείται για μια πλήρη περιστροφή, τα δυο ανύσματα M_1 , M_2 θα έχουν κάνει το καθένα από μια περιστροφή και επομένως θα συμπίπτουν μεταξύ τους, καθώς και με το τρίτο ακίνητο ανύσμα M_3 στον άξονα $+\Psi$ (Σχ. 5.3.3δ). Επομένως, σ' αυτό το σημείο και σ' αυτό το χρονικό διάστημα ($1/J$) συλλογής του σήματος από τον αποδέκτη, θα ανιχνεύεται μια κανονική κορυφή, δηλαδή η απορρόφηση θα είναι θετική.

Για το σύστημα τριών σπιν της ομάδας CH_2 το μέγεθος της μαγνήτισης και κατ' επέκταση της απορρόφησης είναι συνάρτηση του $-[1-\sin(\pi J_{\text{D}} J_{\text{CH}})]$.

Το αρνητικό πρόσημο προκύπτει διότι η μαγνήτιση αρχίζει στον

άξονα $-\psi$ και όχι στον άξονα $+\psi$, δεδομένου ότι σε χρόνο $t_D = 0$ έχουμε εφαρμόσει μια $3\pi/2$ επίδραση ($\pi/2 + \pi = 3\pi/2$). Επομένως, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η μαγνήτιση M και κατ' επέκταση το σήμα της απορρόφησης είναι αρνητικό σε χρόνο $t_D = 1/4J$, μηδέν σε χρόνο $t_D = 1/2J$ και πάλι αρνητικό σε χρόνο $t_D = 1/J$. Σε κάθε χρονική στιγμή t_D το σήμα του άνθρακα της ομάδας CH_2 θα είναι αρνητικό, εκτός των χρονικών στιγμών $1/2/J$ και ακεραίων πολλαπλασίων, όπου μηδενίζεται.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται συνοπτικά η φάση του σήματος της μαγνήτισης M για τις ομάδες CH και CH_2 στις χρονικές στιγμές:

$$\frac{1}{4J}, \frac{1}{2J}, \frac{1}{J}, \frac{2}{J}$$

Αν κάνουμε μια ανάλογη ανάλυση των ανυσμάτων της μεθυλομάδας CH_3 και του τεταρτοταγούς ατόμου άνθρακα C , θα προκύψει ότι σε χρόνο $1/J$ η CH_3 ομάδα, όπως και η CH ομάδα, θα δώσει θετική απορρόφηση για τον άνθρακα, ενώ ο τεταρτοταγής άνθρακας C όπως και η CH_2 ομάδα θα δώσει αρνητική απορρόφηση για τον άνθρακα. Με σωστή επιλογή του χρόνου t , που μεσολαβεί μεταξύ των 90° και 180° παλμών, είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τις απορροφήσεις των ατόμων άνθρακα με ένα, δυο, τρία ή κανένα άτομα υδρογόνου. Εάν γνωρίζουμε κατά προσέγγιση τη σταθερά σύζευξης J , τότε ένα χρονικό διάστημα $t = 1/J$ θα είναι ικανό, για να ξεχωρίσει πυρήνες άνθρακα με άρτιο ($n = 0,2$) ή περιττό ($n = 1,3$) αριθμό ατόμων υδρογόνου. Η διάκριση θα γίνει από τη διαφορετική φάση, των απορροφήσεών τους. Άλλες τιμές t θα ξεχωρίσουν τεταρτοταγή από δευτεροταγή και πρωτοταγή από τριτοταγή άτομα άνθρακα.

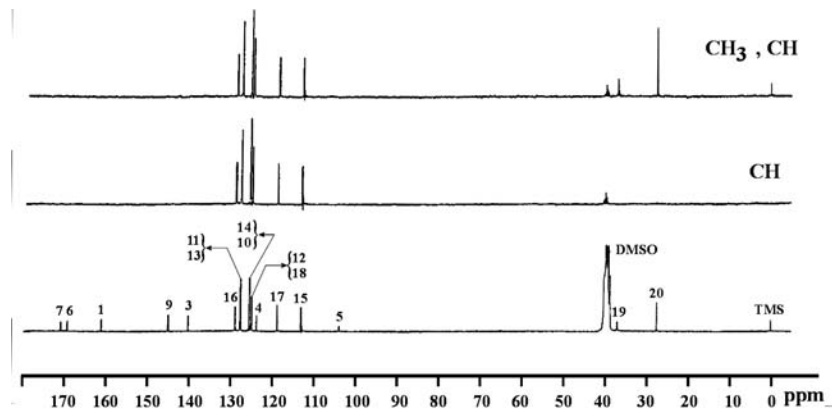
Πίνακας 5.3.1. Διαδρομή ανυσμάτων μαγνήτισης πυρήνων ^{13}C στο περιστρεφόμενο πλαίσιο αναφοράς.

CH		CH ₂	
χρόνος (s)	φάση	χρόνος (s)	φάση
$1/4(2/J) = 1/2J$	0	$1/4(1/J) = 1/4J$	$-\psi$
$1/2(2/J) = 1/J$	ψ	$1/2(1/J) = 1/2J$	0
$1/(2/J) = 2/J$	$-\psi$	$1(1/J) = 1/J$	ψ

Συμπερασματικά, η διάκριση των απορροφήσεων C, CH, CH₂, CH₃ οφείλεται στο γεγονός ότι οι αντίστοιχες συνιστώσες της μαγνήτισης M κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες στο περιστρεφόμενο πλαίσιο. Επομένως, με κατάλληλη επιλογή του χρόνου t, στον οποίο θα τεθεί σε λειτουργία ο δέκτης, τα ανύσματα των πιο πάνω ομάδων θα ευρίσκονται σε διαφορετικούς άξονες στο περιστρεφόμενο πλαίσιο, έτσι ώστε να διακρίνονται από τα ανιχνευόμενα τους σήματα.

Στο Σχ. 5.3.4 απεικονίζεται το πλήρες αποσυζευγμένο φάσμα ^{13}C της λινομίδης, όπου δείχνονται όλα τα είδη ανθράκων και δύο ακόμη φάσματα από τα οποία ξεχωρίζονται τα -CH και -CH₃. Η δομή της λινομίδης δεν περιέχει -CH₂ και έτσι δεν χρειάστηκε επιπρόσθετο πείραμα, για να διακριθούν. Τα τεταρτοταγή άτομα άνθρακα προκύπτουν, εάν αφαιρεθούν από το ολικό φάσμα (κάτω) ^{13}C όλα τα υπόλοιπα είδη ανθράκων.

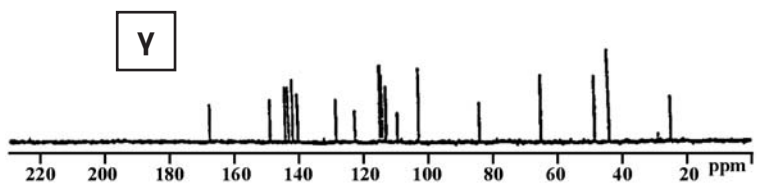
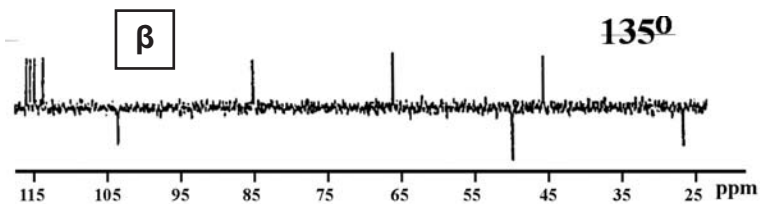
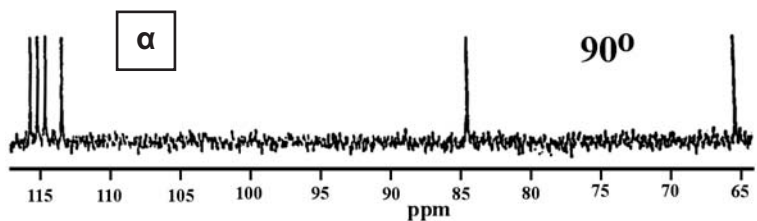
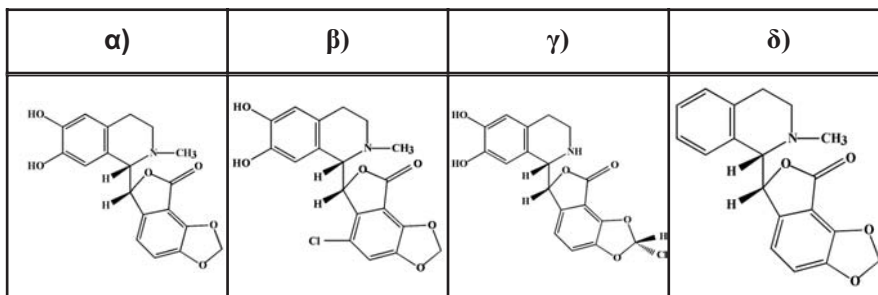
Ας δούμε μια πρακτική εφαρμογή του πειράματος DEPT.



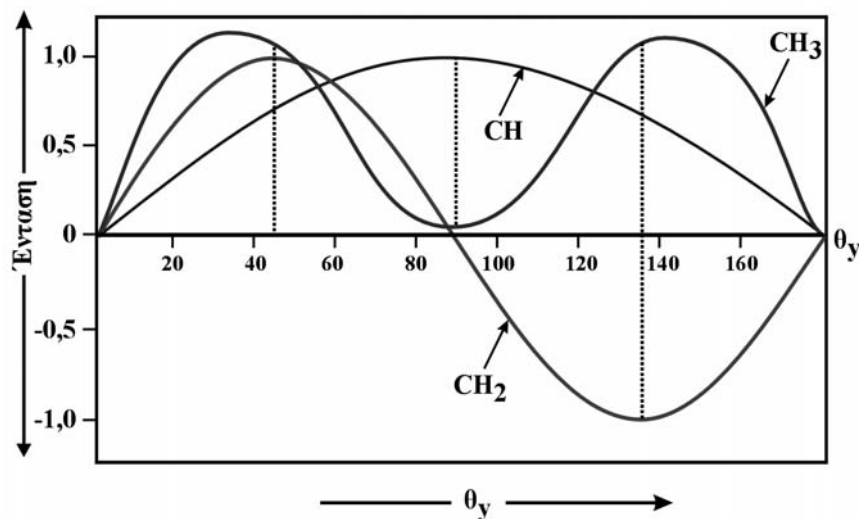
Σχήμα 5.3.4. Φάσμα DEPT της λινομίδης. Το άνω φάσμα περιέχει -CH και -CH₃ άνθρακες, ενώ το μεσαίο φάσμα περιέχει μόνο -CH άνθρακες. Έτσι, διακρίνονται τα -CH₃ πρωτόνια. Το κάτω φάσμα περιέχει και τεταρτοταγή άτομα άνθρακα. Αυτά μπορούν να ταυτοποιηθούν με αφαίρεση των δύο άνω φασμάτων από το κάτω (ολικό) φάσμα.

Παράδειγμα 5.3.1.

Ποια από τις παρακάτω ενώσεις αντιστοιχεί με τα δεδομένα του πειράματος DEPT;



Στις ασκήσεις, οι οποίες αναφέρονται στο πείραμα DEPT, πρέπει να χρησιμοποιείται το συνοπτικό σχεδιάγραμμα (Σχ. 5.3.5), όπου στον άξονα του Ψ παριστάνεται η ένταση των κορυφών σε ένα πείραμα DEPT και στον άξονα του Χ εφαρμόζομενη γωνία θ_γ . Έτσι, στη γωνία



Σχήμα 5.3.5. (Ανω) Φάσματα DEPT άγνωστης ουσίας. (Κάτω) Συνοπτικό σχεδιάγραμμα έντασης κορυφών σε πείραμα DEPT σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη γωνία θ_y .

135° οι μεθυλομάδες μίας ένωσης εμφανίζουν θετική ένταση, ενώ οι μεθυλενομάδες αρνητική ένταση. Αυτό παριστάνει και η αναγραφόμενη γωνία άνω δεξιά των φασμάτων. Στο άνω φάσμα, εφαρμογή 90° παράγει έξι θετικές κορυφές. Από τον πίνακα φαίνεται ότι στις 90° θα εμφανιστούν μόνο τα -CH. Επομένως, στο φάσμα των 90° παρατηρούνται έξι διαφορετικά -CH. Από τις τέσσερις οργανικές ενώσεις μόνο η Α έχει έξι διαφορετικά είδη -CH. Η Β έχει πέντε διαφορετικά είδη -CH, η Γ επτά διαφορετικά είδη -CH και η Δ επτά -CH. Επομένως, το φάσμα 90° είναι ικανό για τη διάκρισή τους. Συμπερασματικά, η ένωση η οποία αποδίδεται στα παρατηρούμενα φάσματα DEPT είναι η Α.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Ερωτήσεις

1. Συγκρίνετε τα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα των φασματοσκοπιών ^1H και ^{13}C .
2. Τι σημαίνει το ακρωνύμιο DEPT;
3. Ποια είναι η χρησιμότητα των πειραμάτων DEPT και ηχώ-σπιν;
4. Συγκρίνετε το πείραμα όπου χρησιμοποιείται ένας παλμός με το πείραμα της ηχώ σπιν.
5. Γιατί χρησιμοποιείται η ετεροπυρηνική αποσύζευξη στη λήψη φασμάτων οργανικών ενώσεων με πολύπλοκη χημική δομή;
6. Σε ποιο άλλο πείραμα, εκτός από το DEPT χρησιμοποιείται παλμική ακολουθία, στην οποία συμβαίνει ανταλλαγή πληθυσμών;

Ερωτήσεις Πολλαπλής Επιλογής

1. Τα συζευγμένα φάσματα ^{13}C παρουσιάζουν μια πολύπλοκη εικόνα με επικάλυψη διαφόρων πολλαπλών κορυφών, που καθιστούν δύσκολη και πολλές φορές αδύνατη την ερμηνεία ενός τέτοιου φάσματος. Αυτό οφείλεται
 - α) μόνο στις μεγάλες σταθερές σύζευξης $^{13}\text{C}-^1\text{H}$
 - β) μόνο στις μεγάλες σταθερές σύζευξης $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$
 - γ) στις μεγάλες σταθερές σύζευξης $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ και $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$
 - δ) σε καμία από τις παραπάνω
2. Η περιοχή συντονισμού των διαφόρων ^{13}C , που απαρτίζουν ένα μόριο, κατανέμεται σε ένα εύρος συχνοτήτων:
 - α) 100 ppm β) 200 ppm γ) 10 ppm δ) 20 ppm
3. Σε ένα πείραμα DEPT όταν εφαρμοστεί ραδιοπαλμός 90°
 - α) μόνο οι κορυφές, που αντιστοιχούν σε CH_3 , είναι θετικές
 - β) μόνο οι κορυφές, που αντιστοιχούν σε CH_2 , έχουν θετική απορρόφηση
 - γ) μόνο οι κορυφές, που αντιστοιχούν σε CH , έχουν θετική απορρόφηση
 - δ) οι κορυφές που αντιστοιχούν σε CH , CH_2 και CH_3 έχουν θετική απορρόφηση

4. Με το πείραμα «ηχώ σπιν»

α) δεν χρησιμοποιείται ακολουθία παλμών
 β) χρησιμοποιείται ακολουθία παλμών, για να καταστεί πιο πολύπλοκο και πιο ευαίσθητο

γ) χρησιμοποιείται ακολουθία παλμών, που βελτιώνει το λαμβανόμενο σήμα

δ) όλα τα παραπάνω είναι ορθά

5. Το πείραμα «spin-echo» στοχεύει:

α) να άρει μόνο τον παράγοντα ανομοιογένεια του μαγνητικού πεδίου

β) να άρει τους παράγοντες ανομοιογένεια του μαγνητικού πεδίου και την ατελή επίδραση του παλμού 90°

γ) κανένα από τα παραπάνω

δ) να υποχρεώσει τη μαγνήτιση M_{xy} να φθίνει, αλλά συγχρόνως να ανοίγει σαν βεντάλια.

Ασκήσεις αντιστοίχισης

Να αντιστοιχήσετε για ένα πείραμα DEPT τα δεδομένα της αριστερής στήλης με αυτά της δεξιάς.

90°	CH
135°	CH_3 , CH
45°	CH_3 , CH_2 , CH

Ερωτήσεις σωστού (Σ) ή λάθους (Λ)

1. Στο πείραμα DEPT για το $-\text{CH}$ σε χρόνο $J/2$ η φάση είναι μηδέν.

2. Στο πείραμα DEPT που εκτελέστηκε για τη λινομίδη, δεν χρειάστηκε να διακριθούν τα CH_2 , γιατί δεν υπάρχουν στο μόριο της.

3. Η φασματοσκοπία ^{13}C είναι χρήσιμη για την ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων.

4. Το πείραμα ενός παλμού ^{13}C μοιάζει με αυτό του πειράματος ενός παλμού πρωτονίου.

Ασκήσεις

1. Το φάσμα ^{13}C έδειξε ότι η οργανική ένωση με Μ.Τ. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ αποτελείται από έξι κορυφές που παρουσιάζουν χημικές μετατοπίσεις και η πολλαπλότητά τους δίνεται στο διπλανό πίνακα.

Μπορείτε να ταυτοποιήσετε την ένωση με μόνο τα δεδομένα αυτά;

Χημική Μετατόπιση (ppm)	Πολλαπλότητα
27,0	q
128,4	d
128,6	d
132,9	d
137,4	s
196,5	s

2. Το φάσμα ^{13}C έδειξε ότι η οργανική ένωση με Μ.Τ. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ αποτελείται από έξι κορυφές που παρουσιάζουν χημικές μετατοπίσεις και την πολλαπλότητά τους που δίνεται στο διπλανό πίνακα.

Μπορείτε να ταυτοποιήσετε την ένωση με μόνο τα δεδομένα αυτά; Ποια πολλαπλότητα θα έχουν οι κορυφές στο φάσμα ^1H NMR;

Χημική Μετατόπιση (ppm)	Πολλαπλότητα
16,7	q
24,9	q
49,4	t
123,9	d
130,6	d
207,1	s

3. Μια αρωματική ένωση του τύπου C_9H_{12} , στην οποία δεν εφαρμόστηκε αποσύζευξη των πρωτονίων στη λήψη φάσματος ^{13}C , αποτελείται από τρεις κορυφές, που συντονίζονταν στα 21,2 ppm (q), 127,2 (d) και 137,5 ppm (s). Μπορείτε να δώσετε μια πιθανή δομή για την ένωση;

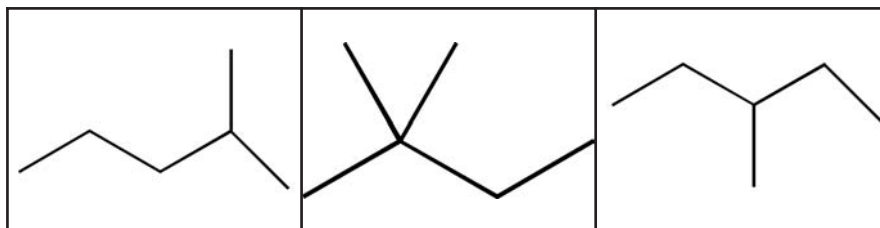
4. Μια καρβονυλική ένωση με Μ.Τ. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ έδωσε τις εξής κορυφές σε ένα αποσυζευγμένο φάσμα ^{13}C .

Ποιος είναι ο Σ.Τ της ενώσεως;

5. Κάποιος συνθετικός χημικός θέλει να εκτελέσει πείραμα DEPT, για να διακρίνει τις παρακάτω τρεις οργανικές ενώσεις. Να αποφανθεί-

Χημική Μετατόπιση (ppm)	Πολλαπλότητα
18,7	q
130,2	d
130,4	d
141,6	d
152,3	d
193,0	d

τε, εάν επέλεξε το κατάλληλο πείραμα και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



6. Να αποφανθείτε εάν έχει σημασία να εκτελεσθεί πείραμα DEPT για να ταυτοποιηθούν οι ενώσεις:

- α) βενζόλιο β) αδαμαντάνιο
 γ) τολουόλιο δ) ασπιρίνη (ακετυλοσαλικυλικό οξύ)

7. Δίνεται η ένωση 2-υδροξυ πεντανόλη. Να σχεδιάσετε ένα προσεγγιστικό αποσυζευγμένο φάσμα ^{13}C της ένωσης.

- α) το φάσμα 90° , που θα προκύψει από το πείραμα DEPT
 β) το φάσμα 135° , που θα προκύψει από το πείραμα DEPT

Ποια άλλα φασματοσκοπικά δεδομένα NMR πρέπει να έχετε για να ταυτοποιήσετε την οργανική ένωση;

8. Να γράψετε τις ισομερείς ενώσεις της βουτανόλης και να δείξετε πώς το πείραμα DEPT μπορεί να βοηθήσει στην ταυτοποίησή τους.

9. Μπορείτε να δώσετε την πολλαπλότητα των κορυφών στα φάσματα ^1H και ^{13}C , καθώς και προσεγγιστικά τις χημικές μετατοπίσεις τους στην οργανική ένωση κυκλοεξαν-2-ένιο;

