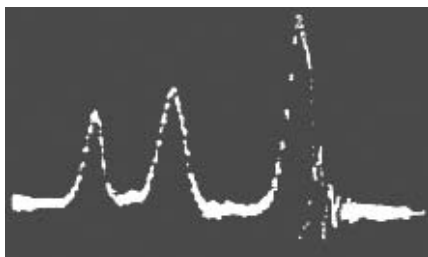


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

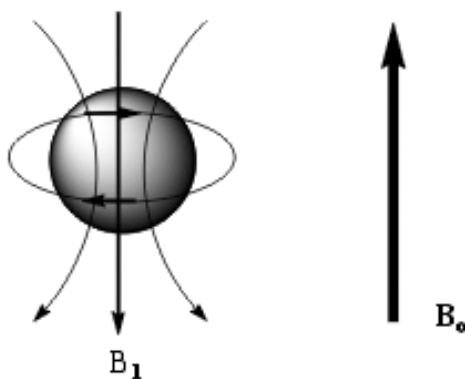
ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ



Το πρώτο φάσμα σε παλμογράφο οργανικής χημικής ένωσης στο οποίο παριστάνεται η χημική μετατόπιση των πρωτονίων που την απαρτίζουν. Συγκεκριμένα το φάσμα αναφέρεται στην αιθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) και οι τρεις κορυφές αντιστοιχούν στα τρία υπογραμμισμένα είδη πρωτονίων της.

2.1 Ορισμός Χημικής Μετατόπισης

Ας εξετάσουμε αναλυτικότερα τη χημική μετατόπιση και τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται. Μέσα σ' ένα μαγνητικό πεδίο έντασης B_0 , όλοι οι πυρήνες πρωτονίου (ή γενικά ενεργοί πυρήνες στον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό) ενός οργανικού μορίου θα έπρεπε να συντονίζονται στην ίδια συχνότητα. Στην πραγματικότητα όμως τούτο δεν συμβαίνει, γιατί η επίδραση και επομένως η τιμή της έντασης του μαγνητικού πεδίου, φθάνει σε κάθε πυρήνα διαφοροποιημένη, λόγω του διαφορετικού χημικού περιβάλλοντος στο οποίο ο κάθε πυρήνας βρίσκεται όπως ήδη επεξηγήσαμε. Αυτό γίνεται κατανοητό αν λάβουμε υπ' όψη ότι στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_0 αντιτίθεται ένα μικρότερου μεγέθους μαγνητικό πεδίο έντασης B_1 που οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων σθένους (Σχ. 1.4.1).



Σχήμα 2.1.1. Σχηματική παράσταση δυναμικών μαγνητικών γραμμών ηλεκτρονίων σθένους τα οποία κινούνται κάθετα προς την ένταση του μαγνητικού πεδίου B_0 .

Η ένταση του πεδίου B_1 σχετίζεται με την ένταση του πεδίου B_0 και δίνεται από τη σχέση:

$$B_1 = \sigma \cdot B_0 \quad (2.1.1)$$

όπου σ είναι η σταθερά θωράκισης (ή προάσπισης) του πυρήνα. Η σταθερά σ εξαρτάται από το ηλεκτρονιακό περιβάλλον του πυρήνα.

Έτσι κάθε ενεργός πυρήνας, που μελετάται με τη τεχνική του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού στο οργανικό μόριο δέχεται διαφορετική συνολική ένταση πεδίου (B), η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$B = B_0 - B_1 \quad (2.1.2)$$

Με χρήση της εξίσωσης 2.1.1 προκύπτει ότι

$$B = B_0 \cdot (1 - \sigma) \quad (2.1.3)$$

Η χημική μετατόπιση είναι ανεξάρτητη του οργάνου που χρησιμοποιείται, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Αν αντίθετα ως μονάδα μέτρησης της χημικής μετατόπισης χρησιμοποιούνταν το Hz, τότε η χημική μετατόπιση ενός συγκεκριμένου πρωτονίου θα ήταν διαφορετική στα διάφορα NMR όργανα επειδή η συχνότητα απορρόφησης ν είναι συνάρτηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου B_0 .

Παράδειγμα 2.1.1.

Σε ένα φασματογράφο 60 MHz ένα συγκεκριμένο πρωτόνιο οργανικού μορίου, το οποίο συντονίζεται σε συχνότητα $\nu_i = 120$ Hz από το μόριο αναφοράς θα έχει τιμή χημικής μετατόπισης:

$$\delta = \nu_i / \nu_0 = 120 \text{ Hz} / 60 \text{ MHz} \times 10^6 = 2 \text{ ppm}$$

Το ίδιο πρωτόνιο του μορίου σε φασματογράφο 100 MHz θα συντονίζεται σε συχνότητα $\nu_i = 200$ Hz από την κορυφή απορρόφησης του μορίου αναφοράς και θα έχει τιμή χημικής μετατόπισης:

$$\delta = \nu_i / \nu_0 = 200 \text{ Hz} / 100 \text{ MHz} \times 10^6 = 2 \text{ ppm}$$

Ο πολλαπλασιασμός του πηλίκου επί 10^6 γίνεται για την απλοποίηση της κλίμακας των τιμών δ .

Πρότυπα Αναφοράς: Το TMS χρησιμοποιείται ως πρότυπο αναφοράς, λόγω του πολύ ισχυρού επαγωγικού +I φαινομένου του Si. Τα

πρωτόνια του TMS έχουν θωρακιστεί ισχυρά από τα ηλεκτρόνια σθένους και επομένως συντονίζονται σε ισχυρότατο μαγνητικό πεδίο. Αντίθετα, τα πρωτόνια όλων σχεδόν των άλλων οργανικών μορίων –εκτός από σπάνιες εξαιρέσεις– συντονίζονται σε μικρότερη ένταση μαγνητικού πεδίου, λόγω μικρότερης θωράκισης. Επομένως τοποθετούνται αριστερότερα από την κορυφή απορρόφησης των πρωτονίων του TMS.

Στις περιπτώσεις εκείνες, στις οποίες χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα, δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί το TMS ως πρότυπο αναφοράς, επειδή είναι αδιάλυτο στο νερό. Ένα κατάλληλο μέσο αναφοράς για υδατικά διαλύματα είναι το αλάτι νατρίου του 2,2-διμεθυλο-2-σιλοπεντάνιο-5-σουλφονικό οξέος (DSS).



Τα μεθυλικά πρωτόνια της παραπάνω ένωσης δίνουν μια ισχυρή κορυφή απορρόφησης, η οποία αποτελεί την κορυφή αναφοράς. Μειονέκτημα της παραπάνω ένωσης είναι ότι δίνει απορροφήσεις για τα $-\text{CH}_2$ πρωτόνια, τα οποία όμως συνήθως, δεν παρεμποδίζουν την ερμηνεία του φάσματος της ουσίας που μελετάται.

2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη Χημική Μετατόπιση

Θα αναφερθούμε συνοπτικά στους παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική μετατόπιση· δηλαδή την τοπική διαμαγνητική θωράκιση και τη μαγνητική ανισοτροπία.

Διαμαγνητική Θωράκιση: Όπως αναφέραμε, αν ένα πρωτόνιο είναι συνδεδεμένο με το υπόλοιπο μόριο μέσω ενός ομοιοπολικού δεσμού δύο ηλεκτρονίων, τότε, μέσα σε μαγνητικό πεδίο έντασης B_0 , αυτά θα περιστρέφονται κάθετα προς τη φορά του ανύσματος B_0 και θα δημιουργήσουν ένα μικρό τοπικό μαγνητικό πεδίο B_1 . Αυτό είναι αντιπαράλληλης φοράς και αντιτίθεται προς το πεδίο B_0 στη διεύθυνση του άξονα που διέρχεται μέσω του πυρήνα. Επομένως, ο συντονισμός του πρωτονίου θα γίνει σ' ένα πεδίο $B=B_0+B_1$ μεγαλύτερο κατά B_1 από το B_0 που απαιτείται για το συντονισμό του απομονωμένου πρωτονίου. Η

εφαρμογή μεγαλύτερου πεδίου γίνεται για να εξουδετερωθεί το πεδίο B_1 το οποίο αντιτίθεται στο B_0 . Στην εξεταζόμενη περίπτωση θεωρούμε ότι τα δύο ηλεκτρόνια θωρακίζουν το πρωτόνιο από το εξωτερικό πεδίο B_0 . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται τοπική *διαμαγνητική θωράκιση*. Η έκταση του αναφερόμενου φαινομένου εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του αναφερόμενου πρωτονίου. Στην περιοχή, όπου οι δυναμικές γραμμές είναι αντιπαράλληλες προς το άνωσμα της έντασης B_0 , το πεδίο ονομάζεται *διαμαγνητικό*. Αντίθετα, το πεδίο είναι *παραμαγνητικό* στην περιοχή, όπου οι δυναμικές γραμμές είναι παράλληλες προς το άνωσμα B_0 .

Παράδειγμα 2.2.1.

Αναφέρεται ένα παράδειγμα στο οποίο εξετάζεται η μεταβολή της χημικής μετατόπισης μεθυλικών πρωτονίων, όταν αυτά συνδέονται μέσω του ατόμου του άνθρακα με στοιχεία ποικίλης ηλεκτραρνητικότητας.

Πίνακας 2.2.2. Τιμές χημικών μετατοπίσεων διαφόρων μεθυλικών πρωτονίων των οποίων οι άνθρακες τους είναι συνδεδεμένοι μέσω δεσμού με στοιχεία, που έχουν διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα.

| Ένωση | Χημική μετατόπιση (δ) ppm |
|-----------------------------|------------------------------------|
| $(\text{CH}_3)_4\text{-Si}$ | 0,0 |
| $\text{CH}_3\text{-J}$ | 2,16 |
| $\text{CH}_3\text{-Br}$ | 2,65 |
| $\text{CH}_3\text{-Cl}$ | 3,10 |
| $\text{CH}_3\text{-F}$ | 4,26 |

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, όταν αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα από το πυρίτιο στο φθόριο, αυξάνεται και η τιμή δ . Έχουμε δηλαδή συντονισμό σε ολοένα ασθενέστερο πεδίο. Αυτό δικαιολογείται αν λάβουμε υπόψη την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου που συνδέεται με τη μεθυλομάδα. Έτσι τα αλογόνα, κατά σειρά ηλεκτραρνητικότητας ($J < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$) έλκουν ηλεκτρόνια από τις μεθυλομάδες βάσει του -I επαγωγικού φαινομένου. Όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτραρνητικότητα του αλογόνου, τόσο μικρότερη είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των πρωτονίων της

μεθυλομάδας. Στην περίπτωση του $\text{CH}_3\text{-F}$ υπάρχει η μεγαλύτερη αποθωράκιση, γεγονός που έχει ως συνέπεια το συντονισμό αυτού σε ασθενέστερο μαγνητικό πεδίο έναντι των υπολοίπων αλογονοενώσεων. Αντίθετα, το πυρίτιο το οποίο είναι ηλεκτροθετικό στοιχείο, απωθεί ηλεκτρόνια προς τις μεθυλομάδες του TMS μέσω του +I επαγωγικού φαινομένου, γεγονός το οποίο προκαλεί ισχυρή προάσπιση των πρωτονίων των μεθυλομάδων. Έτσι μπορεί να εξηγηθεί η μεγάλη ένταση μαγνητικού πεδίου ($\delta=0,0$ ppm) η οποία απαιτείται, για να συντονιστούν τα πρωτόνια του TMS.

2.2 Μαγνητική ανισοτροπία

Αν το φαινόμενο της διαμαγνητικής θωράκισης, που προαναφέρθηκε, ήταν ο μόνος μηχανισμός, ο οποίος θα προκαλούσε θωράκιση ή αποθωράκιση ενός πρωτονίου, θα αναμενόταν ότι οι τιμές δ για το αιθάνιο, αιθυλένιο και ακετυλένιο θα αυξάνονταν με βάση την ηλεκτροαρνητικότητα των ομάδων με τις οποίες είναι συνδεδεμένα τα πρωτόνια.

Ο παρακάτω όμως πίνακας δείχνει ότι στο ακετυλένιο παρατηρείται μια αυξημένη θωράκιση η οποία δεν μπορεί να προβλεφθεί με βάση την ηλεκτροαρνητικότητα.

Πίνακας 2.2.1. Χημικές μετατοπίσεις στο αιθάνιο, αιθένιο και ακετυλένιο.

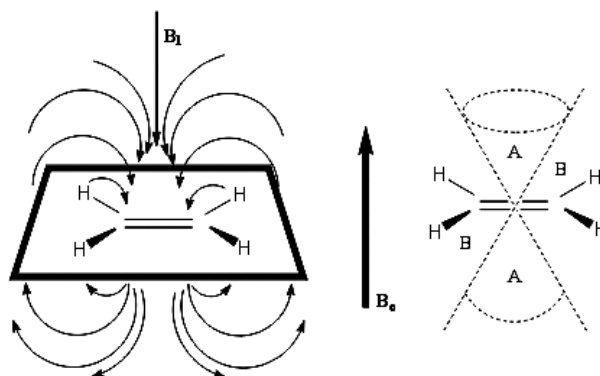
| Οργανική ένωση | Χημική μετατόπιση (δ) ppm |
|---------------------------|------------------------------------|
| CH_3CH_3 | 0,96 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | 5,84 |
| $\text{CH}=\text{CH}$ | 2,88 |

Όμοια, η χημική μετατόπιση του αλδεϋδικού πρωτονίου της ακεταλδεϋδης CH_3CHO σε πολύ ασθενές πεδίο ($\delta = 9,97$ ppm) στο NMR φάσμα δεν δικαιολογείται με βάση τις ηλεκτροαρνητικότητες των ομάδων του μεθυλίου και της αλδεϋδομάδας.

Η μη αναμενόμενη επίσης μεγάλη αποθωράκιση των αρωματικών υδρο-

γόνων του βενζολικού πυρήνα ($\delta = 7,27$ ppm), όπως και άλλες ανωμαλίες στις χημικές μετατοπίσεις, εξηγούνται με τη μαγνητική ανισοτροπία των χημικών δεσμών, η οποία δημιουργεί επαγωγικά και προς ορισμένες διευθύνσεις ορισμένα ρεύματα παραμαγνητικά ή διαμαγνητικά. Ένα διαμαγνητικό ρεύμα θωρακίζει γενικά ένα πρωτόνιο, ενώ ένα παραμαγνητικό ρεύμα το αποθωρακίζει. Τα παραδείγματα, τα οποία θα μελετήσουμε για την εξήγηση της θωράκισης ενός πρωτονίου, όταν αυτό είναι συνδεδεμένο με διπλό δεσμό, τριπλό δεσμό, καρβονύλιο και βενζολικό πυρήνα, θα βοηθήσουν στην κατανόηση του φαινομένου της ανισοτροπίας το οποίο εμφανίζεται κυρίως από ομάδες, οι οποίες διαθέτουν π ηλεκτρόνια.

Αλκένια. Όταν ένα οργανικό μόριο, που περιέχει ένα διπλό δεσμό μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα ($C=C$), βρεθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο έντασης B_0 , ένας από τους πιθανότερους προσανατολισμούς του μορίου είναι εκείνος στον οποίο το επίπεδο του διπλού δεσμού σχηματίζει γωνία 90° με την κατεύθυνση της έντασης B_0 .



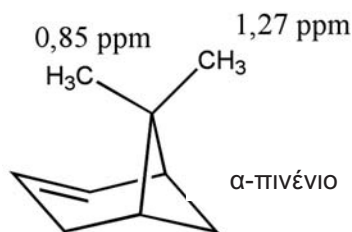
Σχήμα 2.2.1. Σχηματική παράσταση μαγνητικών γραμμών του πεδίου B_1 , του δημιουργούμενου από τα π ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού. (A = περιοχή θωράκισης και B = περιοχή αποθωράκισης).

Από την επίδραση του μαγνητικού πεδίου, τα π ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού περιστρέφονται και αποτέλεσμα της περιστροφής είναι η δημιουργία ενός δευτερογενούς μαγνητικού πεδίου B_1 του οποίου η φο-

ρά είναι αντιπαράλληλη προς το B_0 , ακριβώς πάνω από το διπλό δεσμό, ενώ είναι παράλληλη προς το B_0 στην περιοχή των πρωτονίων. Κατά συνέπεια, για το συντονισμό των πρωτονίων που βρίσκονται πάνω από το διπλό δεσμό, απαιτείται ισχυρότερο πεδίο για υπερνίκηση του αντιτιθέμενου πεδίου B_1 , ενώ αντίθετα απαιτείται ασθενέστερο πεδίο για τα πρωτόνια του διπλού δεσμού. Ο χώρος, ο οποίος περιβάλλει το διπλό δεσμό, διαιρείται σε δύο περιοχές. Την περιοχή θωράκισης (δύο συμμετρικοί κώνοι) μέσα στην οποία τα πρωτόνια συντονίζονται σε σχετικά ισχυρό πεδίο (μικρό δ) και την περιοχή αποθωράκισης μέσα στην οποία τα πρωτόνια συντονίζονται σε ασθενέστερο πεδίο (μεγάλο δ). Δεδομένου ότι τα πρωτόνια του διπλού δεσμού βρίσκονται στην περιοχή αποθωράκισης, γίνεται κατανοητό γιατί αυτά συντονίζονται σε σχετικά ασθενές πεδίο ($\delta=5-6$ ppm).

Παράδειγμα 2.2.2.

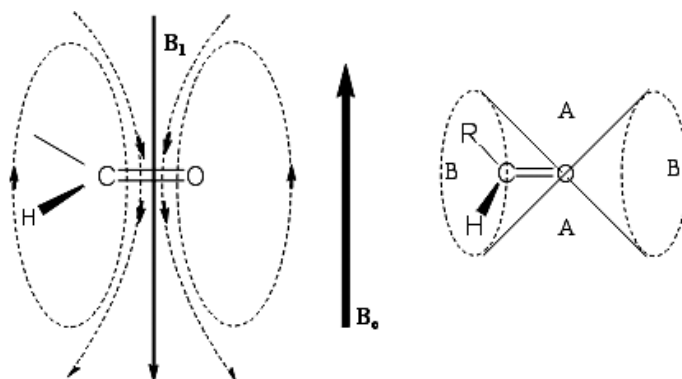
Ας δούμε ένα παράδειγμα όπου ο κώνος θωράκισης ή αποθωράκισης μπορεί να εξηγήσει τις διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις πρωτονίων τα οποία βρίσκονται σε όμοιο χημικό περιβάλλον. Στο μόριο α -πινένιο, η μία από τις δύο μεθυλομάδες συντονίζεται σε μικρότερη τιμή, $\delta=0,85$ ppm (η δεύτερη συντονίζεται σε μεγαλύτερη τιμή, $\delta=1,27$ ppm). Η εξήγηση ανάγεται στο γεγονός ότι η πρώτη μεθυλομάδα βρίσκεται κάτω από το επίπεδο του διπλού δεσμού και στην περιοχή του κώνου θωράκισης, ενώ η δεύτερη βρίσκεται μέσα στην περιοχή αποθωράκισης.



Καρβονυλικές ενώσεις

Στην περίπτωση των καρβονυλικών ενώσεων επικρατεί μία ανάλογη κατάσταση. Το επίπεδο του καρβονυλικού δεσμού C=O προσανατολίζεται κάθετα προς την διεύθυνση της έντασης B_0 του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (Σχ.2.2.2). Η περιστροφή των π ηλεκτρονίων του καρβονυλίου δημιουργεί ένα δευτερογενές μαγνητικό πεδίο B_1 και συνεπώς ο χώρος γύρω από την καρβονυλική ομάδα, όπως και στα αλκένια, διαιρείται σε δύο χώρους. Οι δύο κωνοειδείς όγκοι, οι οποίοι

σχηματίζονται με κέντρο το άτομο του οξυγόνου, βρίσκονται παράλληλα προς τον άξονα του καρβονυλικού δεσμού. Πρωτόνια μέσα σ' αυτούς τους κώνους υφίστανται τέτοια αποθωράκιση, έτσι ώστε το αλδεϋδικό πρωτόνιο ($\text{H}-\text{C}=\text{O}$) να συντονίζεται σε πολύ μεγάλη τιμή, $\delta \sim 8,00$ ppm (ασθενές πεδίο). Το αλδεϋδικό πρωτόνιο της ακεταλδεϋδης συντονίζεται στα $\delta = 9,75$ ppm. Η μεγάλη τιμή δ αυτού του πρωτονίου, σε σύγκριση με την τιμή δ των αλκενικών πρωτονίων ($\delta = 5,85$ ppm για τα πρωτόνια του αιθυλενίου), σημαίνει ότι στη μεγάλη αποθωράκιση του υδρογόνου, εκτός από το φαινόμενο της ανισοτροπίας συμβάλλει και το -I επαγωγικό φαινόμενο της καρβonyλομάδας $\text{C}=\text{O}$, το οποίο προκαλεί επί πλέον αποθωράκιση του πρωτονίου.

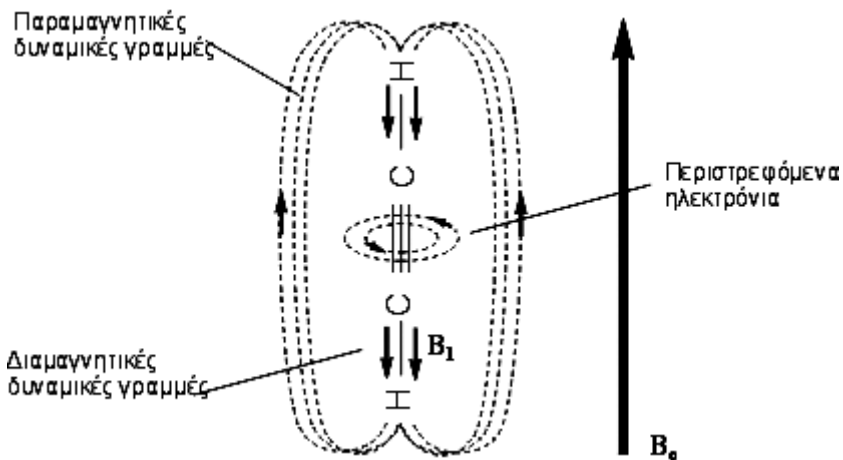


Σχήμα 2.2.2. Σχηματική παράσταση μαγνητικών γραμμών του δευτερογενούς μαγνητικού πεδίου των π-ηλεκτρονίων του καρβονυλίου (A = περιοχή θωράκισης και B = περιοχή αποθωράκισης).

Αλκίνια

Ενώ τα αλκενικά και αλδεϋδικά πρωτόνια συντονίζονται σε μεγάλες τιμές δ , τα πρωτόνια του τριπλού δεσμού συντονίζονται μεταξύ $\delta \sim 1,5 - 3,5$ ppm. Αυτό οφείλεται στο ότι τα πρωτόνια του τριπλού δεσμού βρίσκονται στην περιοχή θωράκισης. Το μόριο του ακετυλενίου $\text{HC}=\text{C}-\text{H}$ είναι γραμμικό και ο άξονας του μορίου συμπίπτει με τον άξονα της διεύθυνσης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_0 . Το δευτερογενές μαγνητικό πεδίο B_1 , το οποίο δημιουργείται από την περιστροφή των π-ηλεκτρονίων του τριπλού δεσμού, έχει διεύθυνση αντιπαράλληλη προς τη

διεύθυνση της έντασης B_0 του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου κατά μήκος του άξονα του μορίου και συνεπώς αντιτίθεται προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Το πρωτόνιο του τριπλού δεσμού, το οποίο βρίσκεται πάνω στον άξονα του μορίου, βρίσκεται μέσα σε μαγνητικές γραμμές οι οποίες προκύπτουν από τα ηλεκτρόνια που περιστρέφονται και ενεργούν για να το θωρακίσουν (Σχ. 2. 2.3).



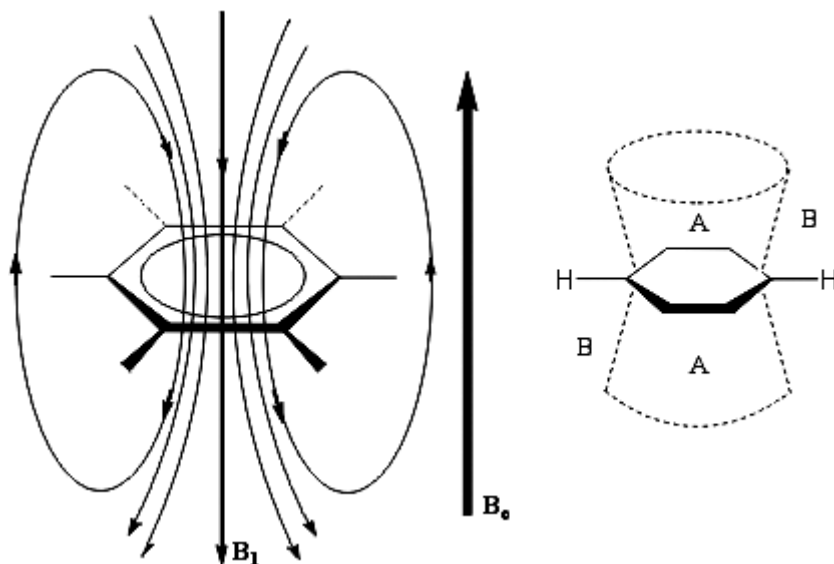
Σχήμα 2.2.3. Το ακετυλένιο μέσα σε στατικό μαγνητικό πεδίο έντασης B_0 .

Αρωματικές ενώσεις

Στο μόριο του βενζολίου και γενικά στις αρωματικές ενώσεις, τα π ηλεκτρόνια δεν είναι εντοπισμένα (delocalized) και κινούνται κυκλικά κατά μήκος της περιφέρειας του δακτυλίου, με αποτέλεσμα να παράγεται ένα ηλεκτρονιακό ρεύμα, που καλείται ρεύμα δακτυλίου (ring current). Το δευτερογενές μαγνητικό πεδίο B_1 , το οποίο προκύπτει από την περιστροφή των π ηλεκτρονίων, είναι αντίθετης φοράς προς την ένταση B_0 του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στο κέντρο του δακτυλίου και της ίδιας φοράς στην περιφέρεια του δακτυλίου (Σχ. 2.2.4).

Όπως και στην περίπτωση του αλκενικού δεσμού, ο χώρος ο οποίος περιβάλλει το βενζολικό πυρήνα διαιρείται στην περιοχή θωράκισης A και στην περιοχή αποθωράκισης B. Πρωτόνια τα οποία βρίσκονται στο

χώρο έξω από τον αρωματικό δακτύλιο, βρίσκονται στο χώρο αποθωράκισης και συντονίζονται σε ασθενές πεδίο. Για το λόγο αυτό, τα πρω-

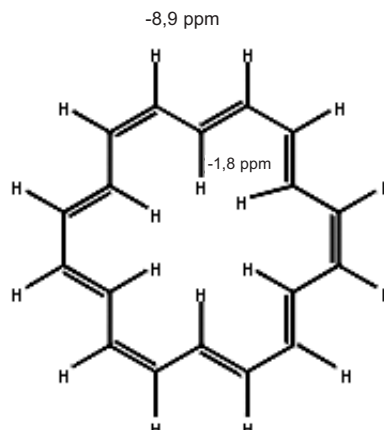


Σχήμα 2.2.4 Σχηματική παράσταση μαγνητικών γραμμών των π-ηλεκτρονίων του βενζολικού πυρήνα (A = περιοχή θωράκισης, B = περιοχή αποθωράκισης).

τόνια του βενζολίου συντονίζονται στα $\delta = 7,20$ ppm. Αντίθετα, πρωτόνια τα οποία βρίσκονται στο χώρο μέσα στον αρωματικό δακτύλιο, βρίσκονται στο χώρο θωράκισης και συντονίζονται σε ισχυρό πεδίο.

Παράδειγμα 2.2.3.

Στο μόριο της ανουλίνης υπάρχουν 9 διπλοί δεσμοί σε συζυγία μεταξύ τους. Τα π-ηλεκτρόνια των διπλών δεσμών περιστρέφονται και δημιουργούν ένα ισχυρότατο ρεύμα δακτυλίου όπως στο βενζολικό πυρήνα. Η στερεοχημική διάταξη των 18 πρωτονίων της ανουλίνης είναι τέτοια, ώστε τα 12 εξωτερικά πρωτόνια να βρίσκονται έξω από το δακτύλιο (περιοχή αποθωράκισης) και να συντονίζονται σε πολύ ισχυρό πεδίο ($\delta=8,9$ ppm), ενώ τα 6 εσωτερικά πρωτόνια να βρίσκονται σε πολύ ισχυρό πεδίο ($\delta=-1,8$ ppm), ισχυρότερο από το απαιτούμενο για το συντονισμό των πρωτονίων του TMS (Σχ. 2.2.5).



Σχήμα 2.2.5. Δομή του ανουλενίου και τα δύο είδη των χημικών μετατοπίσεων που παρουσιάζονται στο φάσμα ^1H

Η περίπτωση του ανουλενίου, όπως και ορισμένων άλλων συστημάτων με ισχυρό ρεύμα δακτυλίου, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί διαθέτουν πρωτόνια με ισχυρή θωράκιση ώστε να συντονίζονται σε πολύ ισχυρό πεδίο (αρνητικές τιμές δ).

Στο τέλος του βιβλίου παρατίθενται πίνακες, στους οποίους περιέχονται οι χημικές μετατοπίσεις των κυριότερων οργανικών ενώσεων.

Παρακάτω θα αναπτύξουμε τη χρησιμότητα των Πινάκων στους οποίους αναγράφονται δεδομένα για τον υπολογισμό χημικών μετατοπίσεων διαφόρων τάξεων οργανικών ενώσεων. Ο υπολογισμός των χημικών μετατοπίσεων βασίζεται σε κανόνες προσθετικότητας. Σε τέτοιους κανόνες βασίζονται επίσης και τα διάφορα υπάρχοντα λογισμικά, όπου μπορούν να ληφθούν προσεγγιστικά φάσματα ενώσεων.

Συγκεκριμένα, ο Shoortley, όπως και πολλοί μεταγενέστεροι επιστήμονες, προσπάθησαν να δημιουργήσουν πίνακες χημικών μετατοπίσεων, χρήσιμους για τους χημικούς (ιδιαίτερα οργανικούς και φαρμακοχημικούς), οι οποίοι συνθέτουν άγνωστες ενώσεις προς ταυτοποίηση. Οι πίνακες αυτοί στηρίζονται σε απλούς τύπους οι οποίοι είναι απόρροια μελέτης πληθώρας χημικών παρεμφερών ενώσεων. Για παράδειγμα, στις ενώσεις του τύπου $\text{Y-CH}_2\text{-Z}$ οι χημικές μετατοπίσεις για το μεθυλένιο ($-\text{CH}_2$) μπορούν να υπολογισθούν με χρήση των σταθερών προάσπισης (ΣΠ) για τις ομάδες Y ή Z, που δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.2.2. Χημικές μετατοπίσεις για τις ενώσεις του τύπου Y-CH₂-Z.

| Υποκαταστάτες Y ή Z | Σταθερά Προάσπισης (ΣΠ) | Υποκαταστάτες Y ή Z | Σταθερά Προάσπισης (ΣΠ) |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| CH ₃ | 0,47 | -OC(=O)R | 3,13 |
| C=C | 1,32 | -C(=O)R | 1,70 |
| C ₃ C | 1,44 | -C(=O)Ph | 1,84 |
| -Ph | 1,85 | -C(=O)OR | 1,55 |
| -CF ₂ | 1,21 | -C(=O)NR ₂ | 1,59 |
| -CF ₃ | 1,14 | -CoN | 1,70 |
| -Cl | 2,53 | -NR ₂ | 1,57 |
| -Br | 2,33 | -NHC(=O)R | 2,27 |
| -I | 1,82 | N ₃ | 1,97 |
| -OH | 2,56 | -SR | 1,64 |
| -OR | 2,36 | -OSO ₂ R | 3,13 |
| -OPh | 3,23 | | |

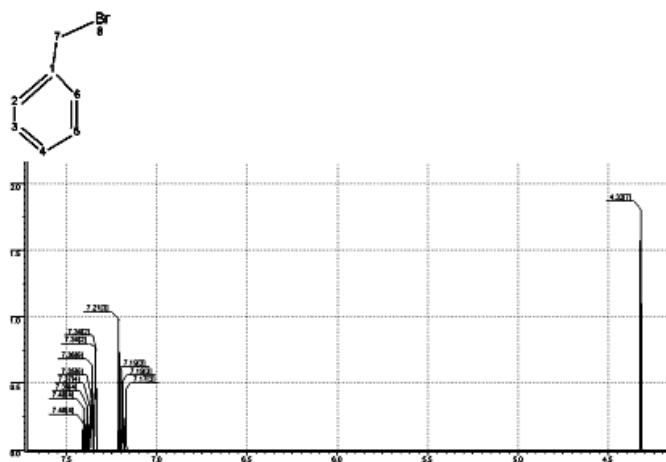
Ο τύπος που δίνει τις χημικές μετατοπίσεις σε ppm για το -CH₂ είναι:

$$\delta\text{CH}_2 = 0,23 + \sum \Sigma\text{Π}_i \quad (2.1.4)$$

Έτσι για το C₆H₅CH₂Br η χημική μετατόπιση του -CH₂ σύμφωνα με τον πίνακα θα είναι:

$$\delta\text{CH}_2 = 0,23 + 2,33 + 1,85 = 4,41\text{ppm}$$

Το πειραματικό φάσμα ¹H NMR του μορίου C₆H₅CH₂Br δίνει για το μεθυλένιο χημική μετατόπιση 4,41 ppm. Το φάσμα προσομοίωσης (Σχ. 2.26) δίνει για το -CH₂ χημική μετατόπιση στα 4,32 ppm, πολύ προσεγγιστική στην πραγματική. Παρατηρείται ότι η τιμή, η οποία λαμβάνεται



Σχήμα 2.2.6. Το φάσμα προσομοίωσης ¹H NMR του μορίου C₆H₅CH₂Br.

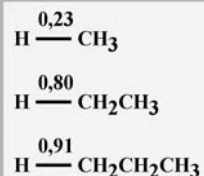
με χρήση πινάκων είναι προσεγγιστική με την πραγματική. Η διαφορά μεταξύ τιμών προσομοίωσης και χρήσης πινάκων οφείλεται στη διαφορετική χρήση βάσης δεδομένων.

Πρέπει να αναφερθεί ότι ο κάθε πίνακας επιτρέπει τον υπολογισμό χημικών μετατοπίσεων για συγκεκριμένη τάξη ενώσεων. Για παράδειγμα, ένας πίνακας μπορεί να επιτρέπει τον υπολογισμό χημικών μετατοπίσεων πρωτονίων συνδεδεμένων σε διπλούς δεσμούς, άλλος να επιτρέπει τον υπολογισμό χημικών μετατοπίσεων ανθράκων σε διακλαδισμένη αλυσίδα αλκυλικών αλειφατικών ενώσεων κ.λπ. Οι πίνακες αυτοί αποτελούν ένα ανεκτίμητο εργαλείο για τον Οργανικό Χημικό και το Φαρμακοχημικό και ενδείκνυται να τους έχουν στη διάθεσή τους παρόλο που η ανάπτυξη λογισμικών, τα οποία μπορούν να δώσουν προτεινόμενα φάσματα άγνωστων ενώσεων, ολοένα και ελαττώνει τη χρησιμότητά τους.

Η χρησιμότητά τους με διάφορα παραδείγματα θα αναπτυχθεί στο τέλος της ενότητας.

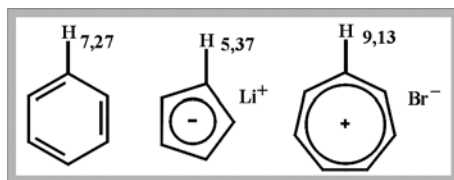
2.2.6. Παραδείγματα από τη φασματοσκοπία ^1H NMR στα οποία αποδεικνύεται ότι η ηλεκτραρνητικότητα, το επαγωγικό φαινόμενο και η μεσομέρεια επηρεάζουν τη χημική μετατόπιση

α) **Ηλεκτραρνητικότητα.** Η αύξηση των ηλεκτραρνητικών ανθράκων επιφέρει αποπροστασία στα δεικνυόμενα υδρογόνα.

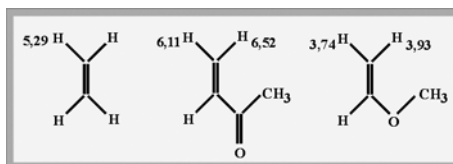


β) **Επαγωγικά και φαινόμενα μεσομέρειας.**

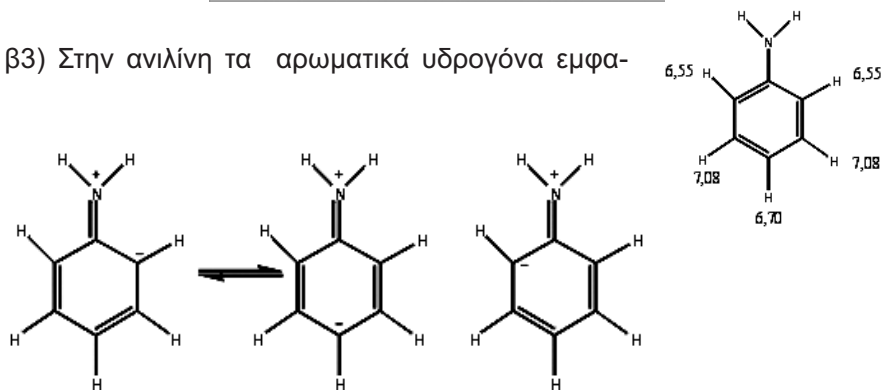
β1) Η σταθεροποίηση του ανιόντος επιφέρει προάσπιση ενώ του κατιόντος αποπροστασία.



β2) Η κετόνη αποπροστατεύει τα ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού λόγω -I επαγωγικού φαινομένου. Η μεθύξυ ομάδα, λόγω +I επαγωγικού φαινομένου, προστατίζει τα ολεφινικά πρωτόνια.

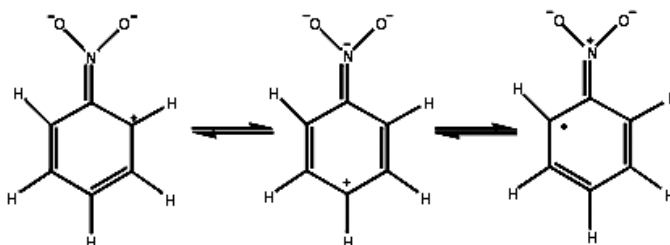
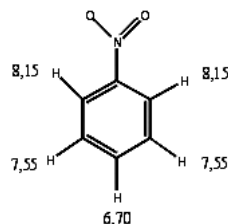


β3) Στην ανιλίνη τα αρωματικά υδρογόνα εμφα-



νίζονται προασπισμένα, λόγω των παρατηρούμενων δομών συντονισμού.

Το αντίθετο συμβαίνει με το νιτροβενζόλο, όπου τα αρωματικά υδρογόνα εμφανίζονται αποπροστατευμένα λόγω των παρατηρούμενων δομών συντονισμού.

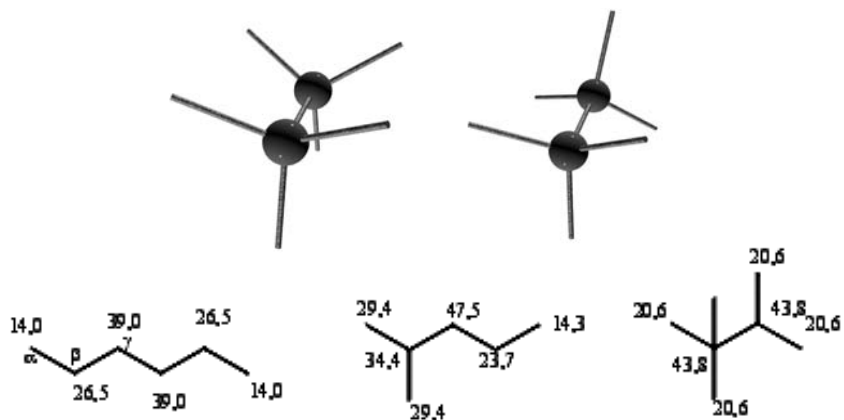


2.3. Χημική μετατόπιση ^{13}C

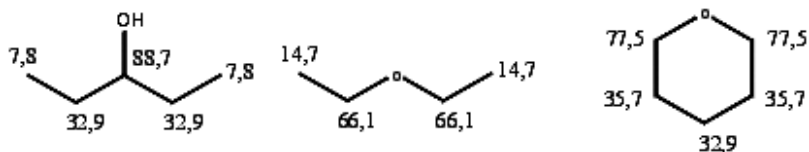
Όπως και στην περίπτωση των πυρήνων ^1H , οι χημικές μετατοπίσεις των πυρήνων ^{13}C εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η παρουσία ηλεκτραρνητικών ομάδων, το χημικό περιβάλλον το οποίο προκαλεί στερεοχημικές παρεμποδίσεις ή επιδράσεις, η δυνατότητα δεσμών υδρογόνου, το είδος του διαλύτη και η συγκέντρωση, καθώς και το είδος υβριδοποίησης του άνθρακα. Χωρίς να επεκταθούμε σε βάθος στις χημικές μετατοπίσεις του άνθρακα θα δώσουμε μερικά παραδείγματα, που να δείχνουν την επίδραση αυτών των παραγόντων.

Παράδειγμα 2.3.1.

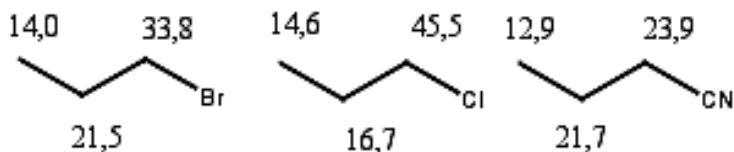
Ισομερή εξανίου. Στα πιο κάτω ισομερή του εξανίου δίνονται οι χημικές μετατοπίσεις των ανθράκων, που τα απαρτίζουν. Οι εσωτερικοί πρωτοταγείς και δευτεροταγείς άνθρακες συντονίζονται μεταξύ 25-45 ppm. Τελικές μεθυλομάδες οι οποίες βρίσκονται σε μη διακλαδισμένες αλυσίδες, προασπίζονται πάρα πολύ και συντονίζονται σε χαμηλότερες τιμές. Ο λόγος αυτής της προάσπισης οφείλεται στις γ -gauche στερητικές αλληλεπιδράσεις.

**Παράδειγμα 2.3.2.**

Η παρουσία ηλεκτραρνητικού ατόμου όπως του οξυγόνου, τείνει να μεταβάλει τη χημική μετατόπιση του α-C στην περιοχή δ~65-90 ppm, όπως αποδεικνύεται στο παρακάτω παράδειγμα.

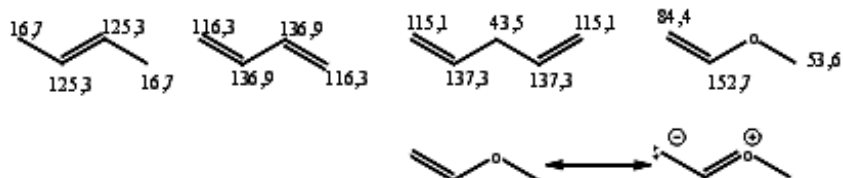
**Παράδειγμα 2.3.3.**

Τα αλογόνα εμφανίζουν αλληλεπιδράσεις οι οποίες δύσκολα μπορούν να προβλεφθούν. Οι άνθρακες, που είναι συνδεδεμένοι με χημικό δεσμό με τα αλογόνα τείνουν να έχουν χημικές μετατοπίσεις μεταξύ 30-50 ppm. Οι αλληλεπιδράσεις του αλογόνου δεν είναι προσθετικές. Για παράδειγμα, πολλαπλή υποκατάσταση με αλογόνα οδηγεί συχνά σε προάσπιση. Η νίτριλο ομάδα οδηγεί σε προάσπιση και οι άνθρακες που συνδέονται μέσω χημικού δεσμού με αυτή, συντονίζονται μεταξύ 20-25 ppm.

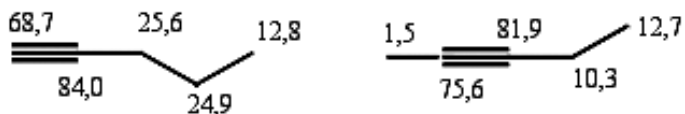


Παράδειγμα 2.3.4.

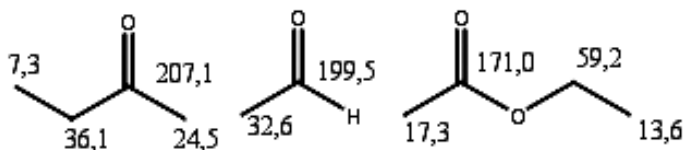
Τα αλκένια έχουν χημικές μετατοπίσεις μεταξύ 110-140 ppm. Η συζυγία στα αλκένια δεν επηρεάζει σημαντικά τις χημικές μετατοπίσεις. Η συζυγία όμως με το οξυγόνο έχει ισχυρή αλληλεπίδραση προάσπισης που οφείλεται στις συνεισφορές από τις δομές συντονισμού.

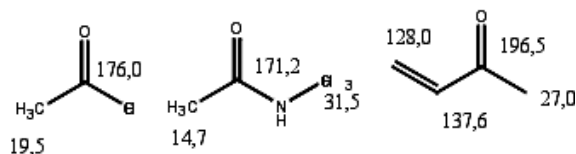
**Παράδειγμα 2.3.5.**

Τα αλκίνια συντονίζονται στην περιοχή 65-85 ppm και προκαλούν ισχυρή προάσπιση στους άνθρακες, που συνδέονται άμεσα με χημικούς δεσμούς.

**Παράδειγμα 2.3.6.**

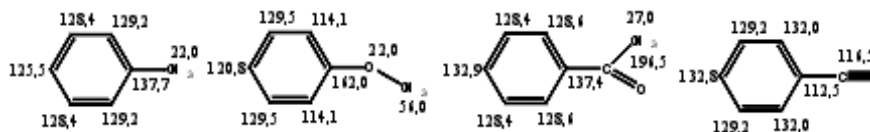
Οι άνθρακες των καρβονυλίων είναι οι περισσότερο αποπροστατευμένοι. Η ένταση των κορυφών τους είναι η πιο ασθενής επειδή δεν υπάρχουν υδρογόνα άμεσα συνδεδεμένα σ' αυτά, ώστε να συνεισφέρουν στο φαινόμενο NOE (Nuclear Overhauser Effect), το οποίο θα διαπραγματευτούμε σε επόμενο κεφάλαιο. Εξάιρεση αποτελούν οι αλδεΐδες. Οι χημικές μετατοπίσεις τους κυμαίνονται μεταξύ 170-210 ppm με τους εστέρες, τα καρβοξυλικά οξέα και τα αμίδια να έχουν τις μικρότερες τιμές, και τις κετόνες και τις αλδεΐδες να έχουν τις μεγαλύτερες.





Παράδειγμα 2.3.7.

Οι αρωματικοί άνθρακες συντονίζονται μεταξύ 120-140 ppm. Η χημική μετατόπιση τους εξαρτάται από τη φύση του υποκαταστάτη. Τα υποκατεστημένα αρωματικά άτομα άνθρακα αναγνωρίζονται από τα μη υποκατεστημένα λόγω της μειωμένης έντασης τους. Η μειωμένη ένταση των κορυφών οφείλεται, όπως θα εξηγήσουμε σε επόμενο κεφάλαιο, στους μεγάλους χρόνους T_1 και στη μειωμένη επίδραση του φαινομένου NOE.

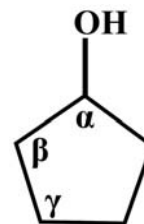


2.4. Παραδείγματα Χρήσης Πινάκων

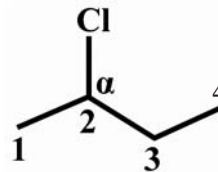
1. Με χρήση των πινάκων 2.4.1 και 2.4.2 να προβλέψετε τη χημική μετατόπιση των ανθράκων της κυκλοπεντανόλης και του 2-χλωροβουτανίου.

Λύση:

| Σύμφωνα με τους πίνακες | Παρατηρούμενες |
|--------------------------------------|----------------|
| $\delta_\alpha = 25,6 + 41 = 66,6$ | 73,3 |
| $\delta_\beta = 25,6 + 8 = 33,6$ | 33,6 |
| $\delta_\gamma = 25,6 + (-5) = 20,6$ | 20,6 |



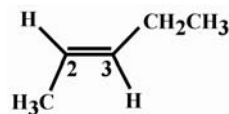
| Σύμφωνα με τους πίνακες | Παρατηρούμενες |
|--------------------------------|----------------|
| $\delta_1 = 13,4 + 10 = 23,4$ | 24,85 |
| $\delta_2 = 25,2 + 32 = 57,2$ | 33,6 |
| $\delta_3 = 25,2 + 10 = 35,2$ | 60,38 |
| $\delta_4 = 13,4 + (-4) = 9,4$ | 11,01 |



2. (i) Με χρήση του Πίνακα 2.4.3 να προβλέψετε τις χημικές μετατοπίσεις των δύο βινυλικών πρωτονίων του *trans*-2-πεντενίου.

$$\delta_2 = \delta(C_2H_4) + \Delta\delta(R,\alpha) + \Delta\delta(R,\alpha) + \Delta\delta(R,b) = 123,3 + 10,6 + (-7,9) + (-1,8) = 124,2 \text{ ppm.}$$

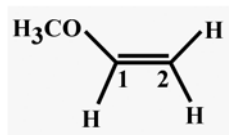
$$\delta_3 = \delta(C_2H_4) + \Delta\delta(R,\alpha) + \Delta\delta(R,\alpha) + \Delta\delta(R,\beta) = 123,3 + 10,6 + (-1,8) + 7,2 = 133,2 \text{ ppm.}$$



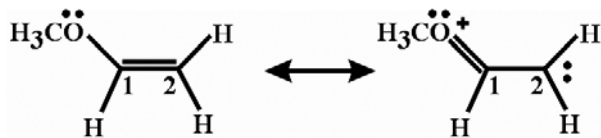
(ii) Επίσης της ακόλουθης ένωσης:

$$\delta_1 = \delta(C_2H_4) + \Delta\delta(OR,\alpha) = 123,3 + 29 = 152,3 \text{ ppm.}$$

$$\delta_2 = \delta(C_2H_4) + \Delta\delta(OR,\alpha) = 123,3 + (-39) = 84,3 \text{ ppm.}$$



Το 1 συντονίζεται σε πολύ χαμηλότερο πεδίο από το 2 λόγω συντονισμού.



3. Με χρήση του πίνακα 2.4.4 να βρείτε τις χημικές μετατοπίσεις των C1-C4 της παρα-νιτροανιλίνης.

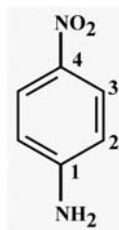
Λύση:

$$\delta_1 = \delta(\text{βενζολίου}) + \Delta\delta(NH_2,\alpha) + \Delta\delta(NO_2,p) = 128,5 + 19,2 + 6,0 = 153,7 \text{ ppm.}$$

$$\delta_2 = \delta(\text{βενζολίου}) + \Delta\delta(NH_2,o) + \Delta\delta(NO_2,m) = 128,5 + (-12,4) + 0,9 = 117,0 \text{ ppm.}$$

$$\delta_3 = \delta(\text{βενζολίου}) + \Delta\delta(NH_2,m) + \Delta\delta(NO_2,o) = 128,5 + 1,3 + (-5,3) = 124,5 \text{ ppm.}$$

$$\delta_4 = \delta(\text{βενζολίου}) + \Delta\delta(NH_2,p) + \Delta\delta(NO_2,o) = 128,5 + (-9,5) + 19,6 = 138,6 \text{ ppm.}$$



Πίνακες πρόβλεψης χημικών μετατοπίσεων οργανικών ενώσεων.

Πίνακας 2.4.1.

^{13}C Χημικές μετατοπίσεις ορισμένων αλκανίων και κυκλοαλκανίων.

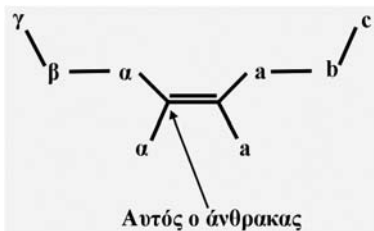
| Όνομα | C1 | C2 | C3 |
|---------------|------|------|------|
| μεθάνιο | -2,3 | | |
| αιθάνιο | 5,7 | | |
| προπάνιο | 15,8 | 16,3 | |
| βουτάνιο | 13,4 | 25,2 | |
| πεντάνιο | 13,9 | 22,8 | 34,7 |
| εξάνιο | 14,1 | 23,1 | 32,2 |
| κυκλοπροπάνιο | -3,5 | | |
| κυκλοβουτάνιο | 22,4 | | |
| κυκλοπεντάνιο | 25,6 | | |
| κυκλοεξάνιο | 26,9 | | |
| κυκλοεπτάνιο | 28,4 | | |
| κυκλοοκτάνιο | 26,9 | | |

Πίνακας 2.4.2.¹³C Χημικές μετατοπίσεις σε συνάρτηση με τον υποκαταστάτη.

| X | Τελικός X X-Cα-Cβ-Cγ | | | Εσωτερικός X Cα-Cβ-Cα(X)-Cβ-Cγ | | |
|-------------------------------|-------------------------|-----|------|-----------------------------------|----|------|
| | α | β | γ | α | β | γ |
| -F | 68 | 9 | -4 | 63 | 6 | -1 |
| -NO ₂ | 63 | 4 | | 57 | 4 | |
| -OR | 58 | 8 | -4 | 51 | 5 | -4 |
| -OC(=O)R | 51 | 6 | -3 | 45 | 5 | -3 |
| -OH | 48 | 10 | -5 | 41 | 8 | -5 |
| -NR ₂ | 42 | 6 | -3 | | | |
| -NHR | 37 | 8 | -4 | 31 | 6 | -4 |
| -C(=O)Cl | 33 | | | 28 | 2 | |
| -Cl | 31 | 11 | -4 | 32 | 10 | -4 |
| -C(=O)H | | 31 | -2 | 0 | | -2 |
| -C(=O)R | 30 | 1 | -2 | 24 | 1 | -2 |
| -NH ₂ | 29 | 11 | -5 | 24 | 10 | -5 |
| -NH ₃ ⁺ | 26 | 8 | -5 | 24 | 6 | -5 |
| -C(=O)O- | 25 | 5 | -2 | 20 | 3 | -2 |
| -φαινυλ | 23 | 9 | -2 | 17 | 7 | -2 |
| -C(=O)NH ₂ | 22 | | -0,5 | 2,5 | | -0,5 |
| -C(=O)OH | 21 | 3 | -2 | 16 | 2 | -2 |
| --CH=CH ₂ | 20 | 6 | -0,5 | | | |
| -C(=O)OR | 20 | 3 | -2 | 17 | 2 | -2 |
| -Br | 20 | 11 | -3 | 25 | 10 | -3 |
| -SR | 20 | 7 | -3 | | | |
| -SH | 11 | 12 | -4 | 11 | 11 | -4 |
| -CH ₃ | 9 | 10 | -2 | 6 | 8 | -2 |
| -CoCH | 4,5 | 5,5 | -3,5 | | | |
| -C=N | 4 | 3 | -3 | 1 | 3 | -3 |
| -I | -6 | 11 | -1 | 4 | 12 | -1 |

Πίνακας 2.4.3.

Παράμετροι υποκαταστάτη στον βινυλικό Άνθρακα (Δδ, ppm).

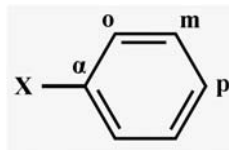


| X | α | β | γ | a | b | c |
|----------|------|-----|------|------|------|------|
| -R | 10,6 | 7,2 | -1,5 | -7,9 | -1,8 | -1,5 |
| -OR | 29 | 2 | | -39 | -1 | |
| -OC(=O)R | 18 | | | -27 | | |
| -OH | | 6 | | | -1 | |
| -Cl | 3 | -1 | | -6 | 2 | |
| -φαινυλ | 12 | | | -11 | | |
| -C(=O)R | 15 | | | 6 | | |
| -C(=O)OH | 4 | | | 9 | | |
| -C(=O)OR | 6 | | | 7 | | |
| -Br | -8 | | | -1 | | |
| -C≡N | -16 | | | 15 | | |
| -I | -38 | | | 7 | | |

$$\delta (\text{C}_2\text{H}_4) = 123,3 \text{ ppm}$$

Πίνακας 2.4.4.

Παράμετροι υποκαταστάτη στον αρωματικό δακτύλιο ($\Delta\delta$, ppm).



| X | α | ο (ορθο) | m (μετα) | p (παρα) |
|--|----------|----------|----------|----------|
| -F | 35,1 | -14,3 | 0,9 | -4,5 |
| -OCH ₃ | 31,4 | -14,4 | 1,0 | -7,7 |
| -OPh | 29,0 | -9,4 | 1,6 | -5,3 |
| -OH | 26,6 | -12,7 | 1,6 | -7,3 |
| -OC(=O)CH ₃ | 22,4 | -7,1 | -0,4 | -3,2 |
| -N(CH ₃) ₂ | 22,4 | -15,7 | 0,8 | -11,8 |
| -C(CH ₃) ₃ | 22,2 | -3,4 | -0,4 | -3,1 |
| -CH(CH ₃) ₂ | 20,1 | -2,0 | 0 | -2,5 |
| -NO ₂ | 19,6 | -5,3 | 0,9 | 6,0 |
| -NH ₂ | 19,2 | -12,4 | 1,3 | -9,5 |
| -CH ₂ CH ₃ | 15,6 | -0,5 | 0,0 | -2,6 |
| -S(O) ₂ NH ₂ | 15,3 | -2,9 | 0,4 | 3,3 |
| -Si(CH ₃) ₃ | 13,4 | 4,4 | -1,1 | -1,1 |
| -CH ₂ OH | 13,3 | -0,8 | -0,6 | -0,4 |
| -Ph | 12,1 | -1,8 | -0,1 | -1,6 |
| -NHC(=O)CH ₃ | 11,1 | -9,9 | 0,2 | -5,6 |
| -SCH ₃ | 10,2 | -1,8 | 0,4 | -3,6 |
| -CH ₃ | 9,3 | 0,7 | -0,1 | -2,9 |
| -CH=CH ₂ | 9,1 | -2,4 | 0,2 | -0,5 |
| -C(=O)Ph | 9,1 | 1,5 | -0,2 | 3,8 |
| -C(=O)H | 8,2 | 1,2 | 0,6 | 5,8 |
| -C(=O)CH ₃ | 7,8 | -0,4 | -0,4 | 2,8 |
| -CH ₂ OC(=O)CH ₃ | 7,7 | 0 | 0 | 0 |

$$\delta_{\text{βενζολίου}} = 128,5 \text{ ppm}$$

| X | α | ο (ορθο) | η (μετα) | ρ (παρα) |
|------------------------|-------|----------|----------|----------|
| -Cl | 6,4 | 0,2 | 1,0 | -2,0 |
| -N=C=O | 5,7 | -3,6 | 1,2 | -2,8 |
| -C(=O)Cl | 4,6 | 2,9 | 0,6 | 7,0 |
| -C(=O)OH | 2,9 | 1,3 | 0,4 | 4,3 |
| -CF ₃ | 2,6 | -3,1 | 0,4 | 3,4 |
| -SH | 2,3 | 0,6 | 0,2 | -3,3 |
| -C(=O)OCH ₃ | 2,0 | 1,2 | -0,1 | 4,8 |
| -Br | -5,4 | 3,4 | 2,2 | -1,0 |
| -C(=O)CF ₃ | -5,6 | 1,8 | 0,7 | 6,7 |
| -C=CH | -5,8 | 6,9 | 0,1 | 0,4 |
| -C≡N | -16,0 | 3,6 | 0,6 | 4,3 |
| -I | -32,2 | 9,9 | 2,6 | -7,3 |

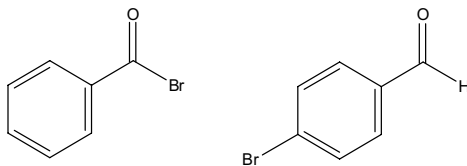
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ-ΑΣΚΗΣΕΙΣ

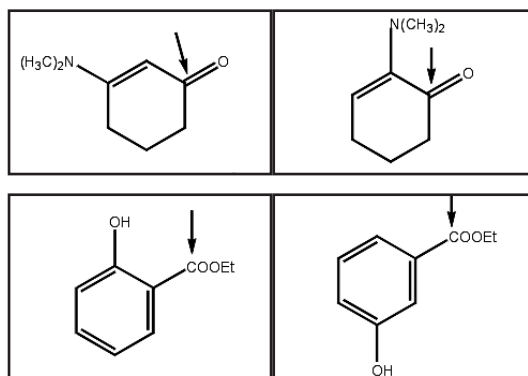
Ερωτήσεις

1. Τι καλούμε χημική μετατόπιση;
2. Πότε χρησιμοποιείται το DSS ως εσωτερικό πρότυπο;
3. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τη χημική μετατόπιση;
4. Να εξηγήσετε τις διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις που παρουσιάζουν τα δύο μεθύλια του α-πινενίου.
5. Να εξηγήσετε τα δύο είδη χημικών μετατοπίσεων που παρουσιάζονται στο φάσμα ^1H NMR του ανουλενίου.
6. Να ταξινομηθούν κατά σειρά αυξανόμενης χημικής μετατόπισης τα υπογεγραμμένα πρωτόνια στις ενώσεις:
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CH_3CHO .
7. Ποια είναι η σημασία του γ-gauche φαινομένου στις χημικές μετατοπίσεις;
8. Πώς επηρεάζουν τα -I και +I επαγωγικά φαινόμενα τις χημικές μετατοπίσεις; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα.
9. Αναφέρατε μερικές ομάδες οι οποίες προκαλούν προάσπιση και μερικές που προκαλούν αποπροστασία.
10. Τι καλούμε μαγνητική ανισοτροπία; Δώστε ένα παράδειγμα στο οποίο εφαρμόζεται.
11. Να εξηγήσετε γιατί το πρωτόνιο της αλδεΐδης εμφανίζεται να συντονίζεται στα 9-10 ppm αλλά το πρωτόνιο του αλκενίου στα 5-6 ppm.
12. Να εξηγήσετε γιατί τα αλκίνια συντονίζονται σε μικρότερη κλίμακα συγκριτικά με τα αλκένια.

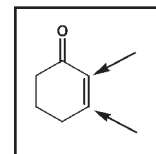
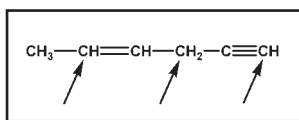
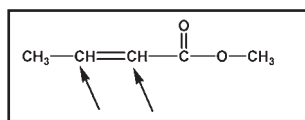
ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να συγκριθούν οι χημικές μετατοπίσεις των ανθράκων στα ζεύγη των μορίων που υποδεικνύονται με βέλη.





2. Να συγκριθούν οι χημικές μετατοπίσεις των ανθράκων που υποδεικνύονται με βέλη στην ίδια χημική ένωση (Φάσματα ^{13}C).



3. Δίνεται η συχνότητα του φασματογράφου $\nu_0 = 360 \text{ MHz}$. Να συμπληρώσετε τον παρακάτω πίνακα.

| πρωτόνια | $\delta\nu$ | $\delta(\text{ppm})$ |
|---------------------------------|-------------|----------------------|
| $\text{R-CH}_2\text{-R}$ | 468 | |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}$ | | 7,3 |

4. Το εύρος της χημικής μετατόπισης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Το μικρό εύρος των χημικών μετατοπίσεων που παρατηρούνται στα φάσματα του πρωτονίου ($\sim 20 \text{ ppm}$), που είναι και ο σπουδαιότερος πυρήνας στη φασματοσκοπία του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, οφείλονται σε τρεις λόγους.

(α) Στον μικρό αριθμό ηλεκτρονίων που γειτνιάζουν στον πυρήνα ^1H συγκριτικά με άλλους πυρήνες.

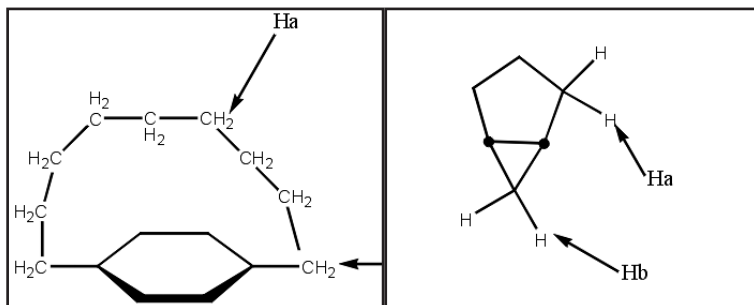
(β) Η ενέργεια για να διεγερθούν οι πυρήνες από την $1s$ στην $2p$

υποστιβάδα είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με άλλους πυρήνες που περιέχουν αυξημένο αριθμό πρωτονίων.

(γ) Τα άτομα υδρογόνου δεν περιέχουν ρ ηλεκτρόνια σθένους.

Από αυτή τη σύντομη ανάλυση είναι σαφές ότι ο ^{13}C θα παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος χημικών μετατοπίσεων (~300 ppm). Με βάση αυτούς τους τρεις παράγοντες μπορείτε να συγκρίνετε τις κλίμακες ^1H , ^{13}C με αυτές των ^{15}N , ^{17}O και ^{19}F ;

5. Για τις παρακάτω χημικές ενώσεις να κατασκευάσετε μοντέλα και να προβλέψετε ποια από τα δύο είδη πρωτονίων θα απορροφούν σε ισχυρότερο μαγνητικό πεδίο.

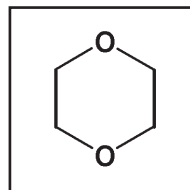


6. Να αντιστοιχήσετε τις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων που υποδεικνύονται με βέλη.

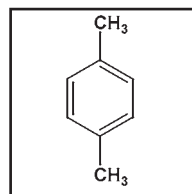
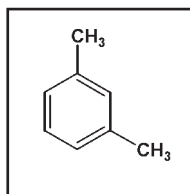
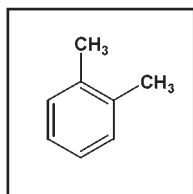
| | | | |
|--|---|------|--|
| <p>α</p> <chem>CC=CC</chem> <p>↑</p> | <p>β</p> <chem>CC(=C)C(=O)OC</chem> <p>↑</p> | 1,20 | |
| <p>γ</p> <chem>CC(=O)c1ccccc1</chem> <p>↑</p> | <p>δ</p> <chem>Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem> <p>↑</p> | 2,40 | |
| <p>ε</p> <chem>CCOC</chem> <p>↑</p> | <p>στ</p> <chem>CC(=O)Oc1ccccc1</chem> <p>↑</p> | 5,30 | |
| | | 8,21 | |
| | | 5,00 | |
| | | 6,73 | |

7. Να επιβεβαιώσετε με χρήση πινάκων την ταυτότητα της άγνωστης ένωσης $C_5H_{11}N$, η οποία δίνει φάσμα ^{13}C NMR με κορυφές που συντονίζονται στα $\delta=10,4$, $30,4$ και $54,4$ ppm.

8. Να προβλέψετε με χρήση πινάκων τις χημικές μετατοπίσεις ^{13}C NMR της ένωσης.



9. Ποιο από τα ακόλουθα τρία ισομερή του ξυλενίου (ξυλολίου) δίνει φάσμα ^{13}C με σήματα τα οποία έχουν χημικές μετατοπίσεις στα $\delta=137,7$ ppm, $\delta=130,0$ ppm, $\delta=128,2$ ppm, $\delta=126,2$ και $\delta=21,3$ ppm. Να γίνει χρήση πινάκων για την επιβεβαίωση της απάντησής σας.



10. Να προταθεί δομή με Μ.Τ. C_8H_6 η οποία δίνει φάσμα ^{13}C με χημικές μετατοπίσεις στα $77,4$, $83,8$ (20% ένταση ως προς αυτή στα $77,4$ ppm), $122,4$, $128,7$ και $132,2$ ppm. Με χρήση πινάκων να δώσετε τις προβλεπόμενες τιμές για τους παρατηρούμενους άνθρακες.

11. Ποια από τις παρακάτω ισομερείς ενώσεις δίνει φάσμα με σήματα στα $\delta=190,6$, $135,2$, $132,3$, $130,8$ και $129,4$ ppm.

Να χρησιμοποιήσετε πίνακες για να επιβεβαιώσετε την απάντησή σας.

