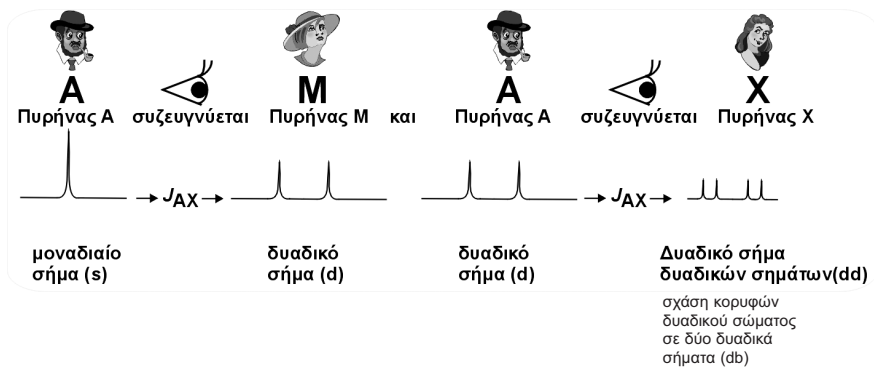
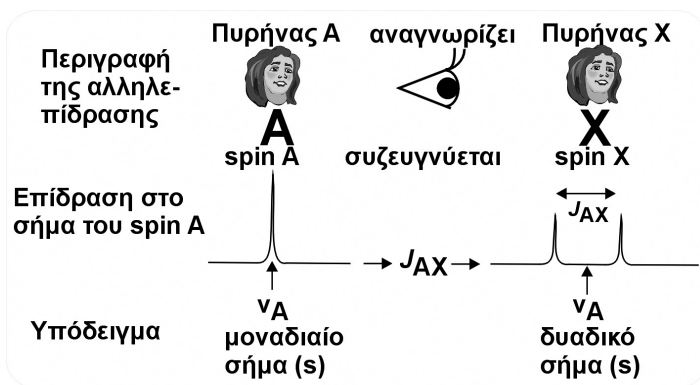


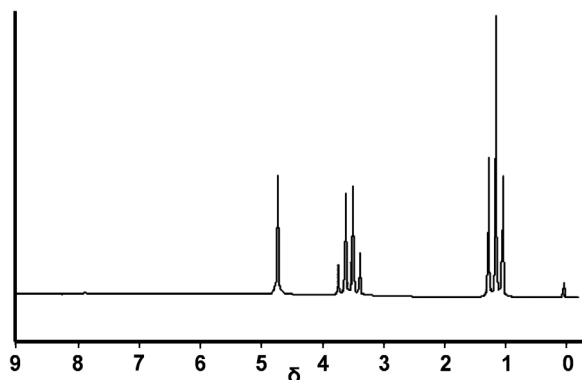
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΥΖΕΥΞΗ ΤΩΝ ΠΥΡΗΝΙΚΩΝ ΣΠΙΝ



3.1 Σταθερά σύζευξης

Στο κεφάλαιο για τη «χημική μετατόπιση» αγνοήσαμε ένα σπουδαίο χαρακτηριστικό της φασματοσκοπίας NMR, το οποίο ονομάζεται σύζευξη των σπιν (spin-spin coupling). Έτσι, στο παράδειγμα του φάσματος NMR της αιθανόλης τονίσθηκε η ύπαρξη τριών απορροφήσεων και αποδόθηκαν στα τρία είδη πρωτονίων του μορίου (CH_3 , CH_2 , OH). Το φάσμα NMR της αιθανόλης δεν είναι όμως τόσο απλό. Σε ένα NMR φασματογράφο, που διαθέτει ισχυρό υπεραγώγιμο μαγνητικό πεδίο, το φάσμα εμφανίζει τις δύο (ή και τις τρεις όπως θα αναπτυχθεί πιο κάτω) απορροφήσεις υπό μορφή πολλαπλών κορυφών (Σχ.3.1.1). Ειδικά η μία κορυφή εμφανίζεται ως τετραπλή και η άλλη ως τριπλή. Η πολλαπλότητα των δύο απορροφήσεων είναι αποτέλεσμα της σύζευξης των σπιν των γειτονικών πρωτονίων και χαρακτηρίζεται από τη σταθερά σύζευξης J . Ως σταθερά σύζευξης J , ορίζεται η απόσταση μεταξύ των υποκορυφών οι οποίες συνιστούν μία πολλαπλή κορυφή και όπως θα επεξηγηθεί στη συνέχεια, εξαρτάται από τη στερεοχημεία του μορίου. Η σταθερά σύζευξης J μετριέται σε μονάδες συχνότητας Hz. Η υποδιαίρεση μιας πολλαπλής απορρόφησης δίνει επί πλέον πληροφορίες για τη δομή του οργανικού μορίου.



Σχήμα 3.1.1. ^1H NMR φάσμα της αιθανόλης.

Από την πολλαπλότητα μιας απορρόφησης πρωτονίου ή ομάδας πρωτονίων, είναι δυνατό να διαπιστωθεί το πλήθος των υδρογόνων

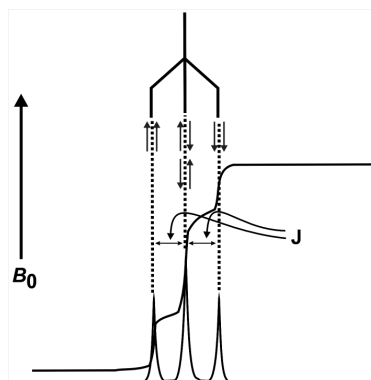
που συνδέονται στο γειτονικό ή στα γειτονικά άτομα άνθρακα. Αυτό γίνεται κατανοητό στο ακόλουθο παράδειγμα.

Έστω η ένωση $X_2CH_\alpha\psi_2CH_\beta$ με τα δύο υδρογόνα H_α και H_β να συνδέονται με δύο γειτονικά άτομα άνθρακα. Οι διαφορετικοί υποκαταστάτες X και ψ δημιουργούν διαφορετικό χημικό και μαγνητικό περιβάλλον για τα πρωτόνια H_α και H_β . Οι απορροφήσεις τους, επομένως, θα βρίσκονται σε διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις στο NMR φάσμα. Το πρωτόνιο H_α , όπως είναι γνωστό, θα βρίσκεται υπό την επίδραση ενός πεδίου έντασης $B=B_0-\sigma\cdot B_0$, όπου B_0 το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, που εξαρτάται από το ηλεκτρονιακό περιβάλλον του H_α . Όμως, το πρωτόνιο H_α θα βρίσκεται και υπό την επίδραση ενός μικρότερου μαγνητικού πεδίου λόγω γειννίασης με το πρωτόνιο H_β . Το αναφερόμενο πεδίο προστίθεται ή αφαιρείται στο αρχικό πεδίο, δεδομένου ότι οι πυρήνες H_β , λόγω της επίδρασης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_0 , καταλαμβάνουν δύο προσανατολισμούς, είτε παράλληλα ή αντιπαράλληλα του B_0 . Κατά συνέπεια το πρωτόνιο H_α θα συντονισθεί σε δύο διαφορετικές συχνότητες και θα δώσει διπλή κορυφή απορρόφησης. Για τον ίδιο λόγο το πρωτόνιο H_β θα δώσει διπλή κορυφή απορρόφησης.

Ας μελετήσουμε τώρα ένα σύστημα, όπου το πρωτόνιο H_β γειννιάζει με δύο πρωτόνια H_α . Έστω το σύστημα $X_2CH_\beta\psi C(H_\alpha)_2\psi$ ή $X_2CH_\beta XC(H_\alpha)_2$: Το πρωτόνιο H_β και στις δύο περιπτώσεις βρίσκεται σε διαφορετικό χημικό και μαγνητικό περιβάλλον από τα δύο H_α πρωτόνια. Τα δύο H_α υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου B_0 είναι δυνατό να πάρουν τους εξής προσανατολισμούς:

- α) και τα δύο H_α παράλληλα προς την ένταση B_0 ,
- β) το ένα H_α παράλληλο και το δεύτερο H_α αντιπαράλληλο,
- γ) το ένα H_α αντιπαράλληλο και το άλλο παράλληλο προς το H_α ,
- δ) και τα δύο H_α αντιπαράλληλα προς την ένταση B_0 .

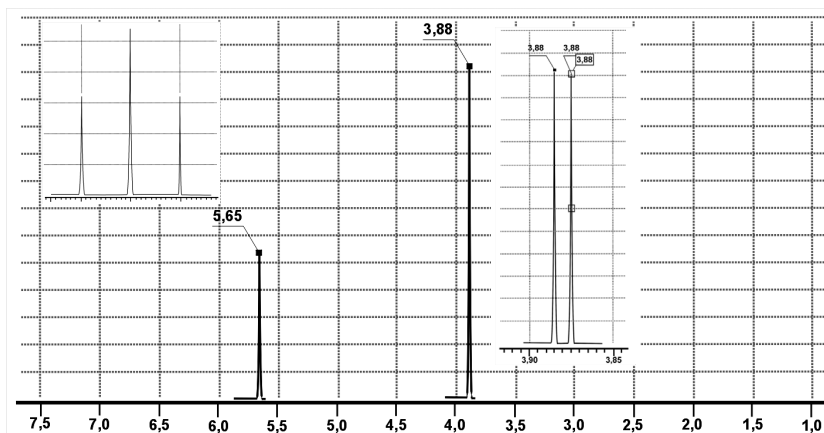
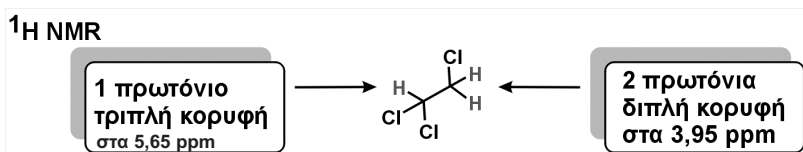
Από τους 4 πιθανούς προσανατολισμούς οι μεσαίοι β και γ είναι ισοδύναμοι. Επομένως, υπάρχουν τρεις πιθανοί προσανατολισμοί για το πρωτόνιο H_β και θα εμφανισθεί ως τριπλή κορυφή. Η ένταση της μεσαίας κορυφής της τριπλής είναι διπλάσια, γιατί προκύπτει από την συγχώνευση των δύο μεσαίων ισοδυνάμων προσανατολισμών (Σχ. 3.1.3). Για τον ίδιο λόγο τα δύο πρωτόνια H_α θα εμφανισθούν με την μορφή μιας διπλής κορυφής, γιατί μόνο δύο είναι οι πιθανοί προσανατολισμοί του πρωτονίου H_β σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_0 .



Σχήμα 3.1.2. Σχάση του πρωτονίου H_β λόγω των γειτονικών δύο H_α .

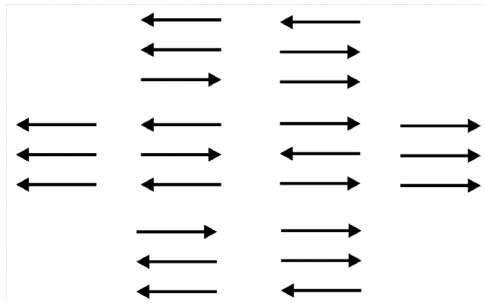
Παράδειγμα 3.1.2.

Το NMR φάσμα του 1,1,2-τριχλωροαιθανίου (Σχ. 3.1.3) αποτελεί σύστημα $X_2CH - CH_2X$.



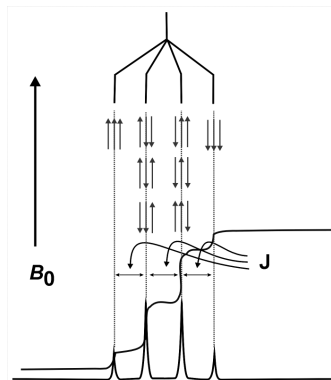
Σχήμα 3.1.3. 1H NMR φάσμα του 1,1,2-τριχλωροαιθανίου.

Αν πλησίον του H_β υπάρχουν τρία γειτονικά πρωτόνια H_α , τότε δημιουργείται το σύστημα $C(H_\alpha)_3C H_\beta X Y$. Το πρωτόνιο H_β τη στιγμή του συντονισμού θα επηρεάζεται από τους εξής 8 προσανατολισμούς των τριών H_α πρωτονίων (Σχ. 3.1.4):



Σχήμα 3.1.4. Πιθανοί προσανατολισμοί των τριών πρωτονίων H_α .

Από αυτούς ο δεύτερος, τρίτος και τέταρτος είναι ίδιοι όπως επίσης ο πέμπτος, έκτος και έβδομος. Από τη συγχώνευση των ομοίων προσανατολισμών, οδηγούμαστε τελικά μόνο σε τέσσερις διαφορετικούς. Επομένως, το πρωτόνιο H_β θα εμφανισθεί ως τετραπλή κορυφή με αναλογία έντασης κορυφών 1:3:3:1, δεδομένου ότι οι δύο μεσαίες κορυφές έχουν προέλθει από τη συγχώνευση τριών προσανατολισμών (Σχ. 3.1.5).



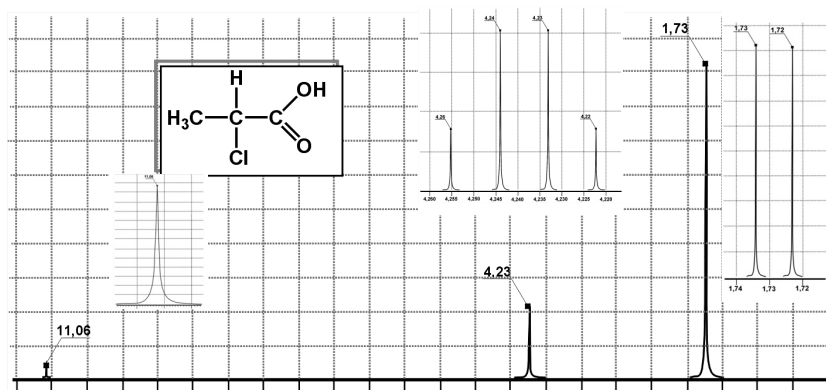
Σχήμα 3.1.5. Σχάση του πρωτονίου H_β λόγω των γειτονικών τριών πρωτονίων H_α .

Κατά τον ίδιο τρόπο τα τρία H_α πρωτόνια θα εμφανισθούν με τη μορφή μιας διπλής κορυφής, δεδομένου ότι μόνο δύο είναι οι πιθανοί

προσανατολισμοί του πρωτονίου H_α σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο B_0 .

Παράδειγμα 3.1.2.

Το NMR φάσμα του 2-χλωροπροπionικού οξέος αποτελεί συστήμα $C(H_\alpha)_3C H_\beta X\psi$ το οποίο είναι αντιπροσωπευτικό της περίπτωσης που εξετάστηκε και παρουσιάζει μία τετραπλή κορυφή για το μεθενικό πρωτόνιο (-CH) και μία διπλή κορυφή για τα πρωτόνια της μεθυλομάδας (Σχ 3.1.6). Η απορρόφηση στα $\delta=11,2$ ppm οφείλεται στο καρβοξυλικό υδρογόνο.



Σχήμα 3.1.6. 1H NMR φάσμα του 2-χλωροπροπionικού οξέος.

Η μέχρι εδώ μελέτη του φαινομένου της σύζευξης των σπιν των πρωτονίων οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα (κανόνες):

(α) Εάν ένας πυρήνας με σπιν $1/2$ συζευγνύεται με n ισοδύναμους (η έννοια της ισοδυναμίας θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο) συζευγμένους γειτονικούς πυρήνες με σπιν $1/2$, ο συντονισμός του σχάζεται σε $n+1$, κορυφές που αντιστοιχούν σε $n+1$ καταστάσεις σπιν των γειτονικών ομάδων των σπιν.

(β) Οι εντάσεις των κορυφών προσδιορίζονται με απλές στατιστικές θεωρήσεις και είναι ανάλογες με τους συντελεστές διωνυμικής εξίσωσης (Τρίγωνο Pascal-Σχ. 3.1.7).

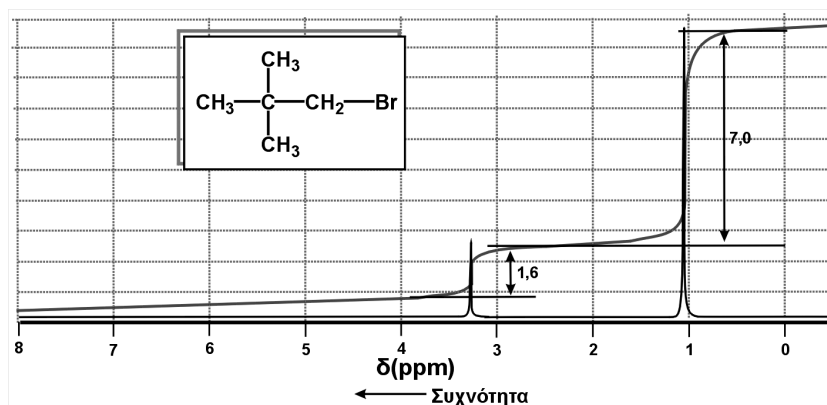
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι κανόνες, που έχουν αναφερθεί εφαρμόζονται στις περιπτώσεις εκείνες, στις οποίες τα υδρογόνα του ίδιου ατόμου άνθρακα είναι ισοδύναμα και η απόσταση μεταξύ δύο απορροφήσεων είναι αρκετά μεγάλη ώστε να μην υπάρχει αλληλοεπικάλυψη αυτών (Πρώτης Τάξεως Φάσματα). Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε με



Σχήμα 3.1.7. Οι εντάσεις των κορυφών είναι ανάλογες με τους συντελεστές διωνυμικής εξίσωσης. Με χρήση του Τριγώνου του Pascal μπορεί να βρεθεί η ένταση των αναμενόμενων υποκορυφών, που συνιστούν την πολλαπλότητα μιας κορυφής.

πιο πολύπλοκα φάσματα όπου ο $n+1$ κανόνας δεν ισχύει, γιατί τα υδρογόνα του ίδιου ατόμου άνθρακα δεν είναι ισοδύναμα. Αυτό, μπορεί να συμβαίνει, είτε λόγω περιορισμένης περιστροφής της ομάδας, η οποία φέρει τα αναφερόμενα πρωτόνια είτε λόγω υπάρχοντος ασύμμετρου ατόμου άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή εφαρμόζεται η μέθοδος διακλάδωσης.

Ολοκλήρωση των απορροφήσεων. Το εμβαδόν μιας απορρόφησης είναι ευθέως ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων, τα οποία είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση αυτής. Επομένως, με υπολογισμό του εμ-



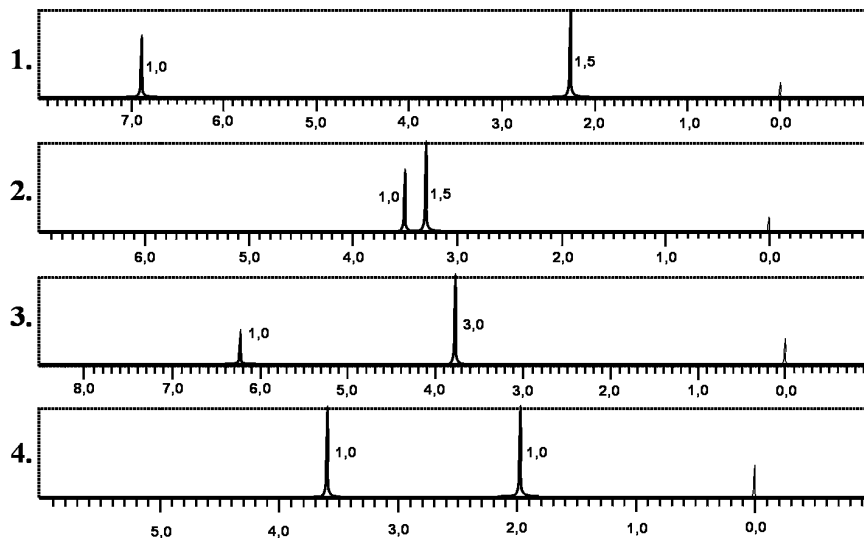
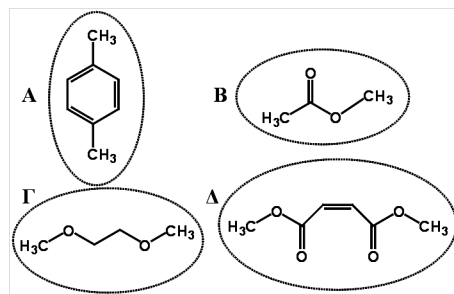
Σχήμα 3.1.8. Ολοκλήρωση των απορροφήσεων, οι οποίες παρατηρούνται σε φάσμα ^1H NMR του 2,2-διμεθυλο προπανοβρωμιδίου.

βαδού των απορροφήσεων ενός φάσματος NMR, μπορούμε να γνωρίζουμε την αναλογία των υδρογόνων, τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε μία από αυτές. Η ολοκλήρωση γίνεται αυτόματα από λογισμικά, που υπάρχουν ενσωματωμένα στους φασματογράφους. Κυκλοφορούν επίσης στο εμπόριο λογισμικά για την ολοκλήρωση των δεδομένων με σκοπό την επεξεργασία των δεδομένων εκτός φασματογράφου.

Η ολοκλήρωση των δύο απορροφήσεων στο NMR φάσμα του 1,1-διβρωμοαιθανίου δίνει την αναλογία 1:3, γεγονός σύμφωνο προς τη χημική του δομή $\text{HCBBr}_2\text{CH}_3$. Στο φάσμα του 2,2-διμεθυλοπροπανοβρωμιδίου η ολοκλήρωση των κορυφών δίνει λόγο 1,6:7 ή 2:9 όπως επίσης αναμενόταν (Σχ. 3.1.8).

Παράδειγμα 3.1.2.

Να γίνει η συσχέτιση των φασμάτων με τις αντίστοιχες δομές.



Λύση: Σε αυτό το παράδειγμα δίνονται τέσσερις οργανικές ενώσεις και ζητείται να αντιστοιχηθούν με τα τέσσερα λαμβανόμενα φάσματα πρωτονίου. Ο αριθμός των πρωτονίων για την κάθε κορυφή μπορεί να υπολογισθεί από τους λόγους των κορυφών. Τα φάσματα 1 και 2 διακρίνονται από δύο κορυφές (η κορυφή στα 0,0 ppm αντιστοιχεί στο TMS) με λόγο εμβαδών 1.0/1.5 ή 2.0/3.0. Από τις ενώσεις που δίνονται, μόνο οι Α και Γ ενώσεις περιέχουν στη δομή τους πρωτόνια, που να μπορούν να δώσουν αυτό το λόγο. Συγκεκριμένα, η ένωση Α περιέχει τέσσερα αρωματικά πρωτόνια, που συντονίζονται στα ≈ 7 ppm και έξι πρωτόνια που αντιστοιχούν στα δύο μεθύλια. Επομένως η ένωση Α αντιστοιχεί στο φάσμα 1. Η Γ περιέχει δύο μεθύλια που αποθωρακίζονται λόγω του οξυγόνου και δίνουν κορυφή στα $\sim 3,3$ ppm. Τα τέσσερα ισοδύναμα μεθυλένια δίνουν κορυφή συντονισμού στα 3,5 ppm. Το φάσμα 3 αντιστοιχεί στην ένωση Δ που περιέχει δύο ισοδύναμα πρωτόνια διπλού δεσμού, που συντονίζονται στα ≈ 6.2 ppm και δύο μεθύλια που συντονίζονται στα ≈ 2.0 ppm. Το φάσμα 4 αντιστοιχεί στην ένωση Β. Περιέχει δύο είδη πρωτονίων που αντιστοιχούν στα δύο μη ισοδύναμα μεθύλια.

Λύση: 1-A, 2-Γ, 3-Δ, 4-B.

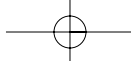
Ας συνοψίσουμε ότι έχουμε μάθει μέχρι στιγμής για τη σταθερά σύζευξης.

Οι σπιν συζεύξεις υφίστανται μεταξύ μη μαγνητικών ισοδυνάμων πυρήνων, οι οποίοι χωρίζονται από τρεις ή λιγότερους δεσμούς.

Εάν ένας πυρήνας συζευγνύεται με n άλλους πυρήνες οι οποίοι έχουν $I=1/2$ και ισοδύναμες σταθερές σύζευξης, τότε σχάζονται σε $n+1$ γραμμές των οποίων οι εντάσεις μπορούν να προβλεφθούν από το τρίγωνο Pascal.

Εάν ο πυρήνας συζευγνύεται με άλλους πυρήνες (n_a, n_b, \dots) οι οποίοι έχουν $I=1/2$ αλλά όχι ίδιες σταθερές σύζευξης, τότε η ολική πολλαπλότητα (L) του σήματος (υποθέτουμε ότι δεν υπάρχει αλληλεπικάλυψη των κορυφών) δίνεται από τον τύπο:

$$L = (n_a + 1) \cdot (n_b + 1) \cdot \dots = \prod (n_i + 1) \quad (3.1)$$

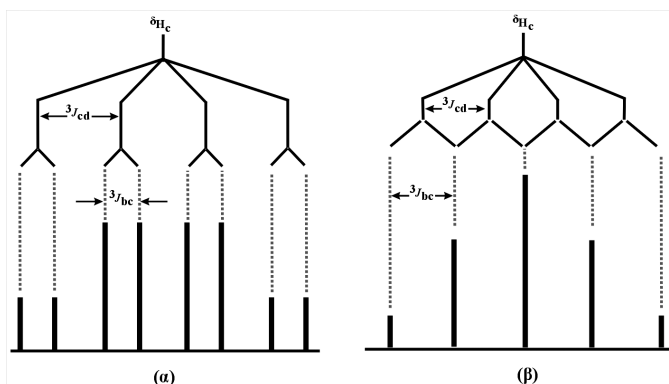


Όπου Π παριστάνει το γινόμενο των i παραγόντων. Ο πυρήνας υφίσταται διαφορετικές σχάσεις ανάλογα με τη σταθερά σύζευξης των πρωτονίων με τα οποία συζευγνύεται. Η «μέθοδος διακλάδωσης» χρησιμοποιείται, για να εξηγηθούν τμήματα του μορίου στα οποία ισχύουν οι κανόνες πρώτης τάξεως.

Παράδειγμα 3.1.3.

Για το υπογραμμισμένο πρωτόνιο του μορίου $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHI}-\underline{\text{CH}}\text{Cl}-\text{CH}_3$ θα παρατηρηθούν $(1+1)(3+1)=8$ φασματικές κορυφές.

Ο λόγος της έντασης των φασματικών γραμμών θα εξαρτάται από τα μεγέθη των σταθερών συζεύξεων, όπως φαίνεται και στο παρακάτω παράδειγμα.



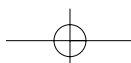
Σχήμα 3.1.9. Το H_c της $\text{CH}_2(\text{a})\text{BrCHI}(\text{b})\underline{\text{CH}}\text{Cl}(\text{c})\text{CH}_3(\text{d})$ θα σχασθεί σε τετραπλή επί διπλή κορυφή, εάν $J_{bc} < J_{cd}$ και σε πενταπλή, εάν $J_{bc} = J_{cd}$.

Για πυρήνες με $I \neq 1/2$ ισχύει ότι:

$$L = (2n_a \cdot I_a + 1) \cdot (2n_b \cdot I_b + 1) \dots = \prod (2n_i \cdot I_i + 1) \quad (3.2)$$

Ο παρακάτω πίνακας δίνει τις τιμές n_i , I_i και $2n_i I_i + 1$ για το CHDF_2 .

Πίνακας 3.1.1. Τιμές n_i , I_i και $2n_i I_i + 1$ για το CHDF_2 .

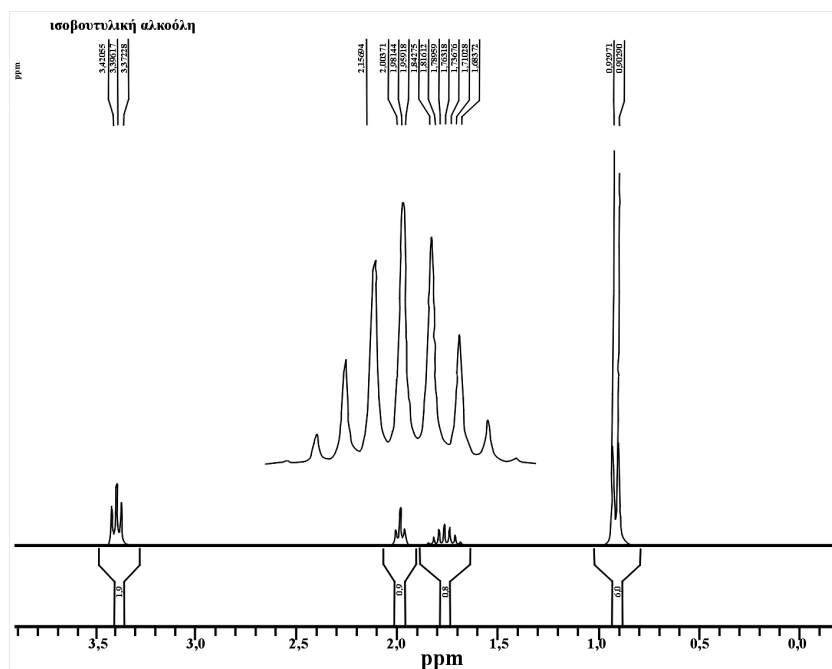


	n_i	I_i	$2n_i I_i + 1$
H	1	1/2	2
D	1	1	3
F	2	1/2	3

Στο φάσμα ^1H του CHDF_2 παρατηρούνται 9 φασματικές γραμμές, στο φάσμα ^{19}F , 6 φασματικές γραμμές. Γιατί; Πόσες φασματικές γραμμές παρατηρούνται στο φάσμα δευτερίου;

3.2 Χημική Ανταλλαγή

Το ^1H NMR φάσμα της αιθανόλης με χρήση φασματογράφου 60 MHz



Σχήμα 3.2.1. ^1H NMR φάσμα ισοβουτυλικής αλκοόλης απαλλαγμένης από όξινες ή βασικές προσμίξεις.

δείχνει μια απλή κορυφή για το πρωτόνιο του υδροξυλίου, γεγονός που υποδηλώνει την έλλειψη σύζευξης μεταξύ του πρωτονίου και των γειτονικών μεθυλενικών υδρογόνων. Αν όμως ληφθεί το φάσμα ^1H NMR πολύ καθαρού δείγματος αιθανόλης ή γενικά άλλης αλκοόλης, απαλλαγμένο εντελώς από όξινες ή βασικές προσμίξεις, τότε αντί της απλής κορυφής εμφανίζεται μία τριπλή κορυφή.

Παράδειγμα 3.2.1.

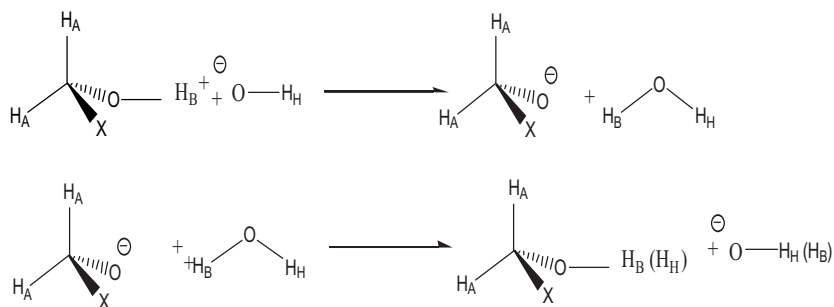
Στο Σχ. 3.2.1. παριστάνεται το φάσμα ^1H NMR καθαρής ισοβουτυλικής αλκοόλης και η τριπλή κορυφή εμφανίζεται στα $\delta=3,42$ ppm για το υδροξυλικό πρωτόνιο, λόγω σύζευξης αυτού με τα μεθυλενικά υδρογόνα (Σχ. 3.2.1).

Εάν θεωρήσετε ότι ισχύουν οι κανόνες πρώτης τάξεως για το μόριο της ισοβουτυλικής αλκοόλης, μπορείτε να δικαιολογήσετε την πολλαπλότητα των κορυφών που παρατηρείται στο ^1H NMR φάσμα της ισοβουτυλικής αλκοόλης απαλλαγμένης από όξινες ή βασικές προσμίξεις;

Η μορφή της απορρόφησης ενός υδροξυλικού πρωτονίου, εξαρτάται από τον βαθμό διάστασης ή αλλιώς τον χρόνο τον οποίο διαθέτει αυτό, όταν συνδέεται με το οξυγόνο στο μόριο της αιθανόλης. Έχει επικρατήσει ο όρος χημική ανταλλαγή (chemical exchange) ο οποίος περιγράφει τη δυναμική, όπου ένα συγκεκριμένο υδροξυλικό πρωτόνιο μπορεί να συνδέεται με διάφορα μόρια αλκοόλης. Η ταχύτητα της χημικής ανταλλαγής ή της μετάθεσης του από μόριο σε μόριο στη καθαρή αιθανόλη είναι σχετικά πολύ μικρή, ενώ είναι αυξημένη στις περιπτώσεις εκείνες, όπου υπάρχουν όξινες ή βασικές προσμίξεις με την αιθανόλη. Η παρουσία αυτών των προσμίξεων καταλύει την ταχύτερη μετακίνηση των υδροξυλικών πρωτονίων. Στην περίπτωση αυτή, το υδροξυλικό πρωτόνιο, λόγω της βραχύτατης παραμονής του στο μόριο της αιθανόλης, αδυνατεί να διακρίνει τους προσανατολισμούς σπιν των μεθυλενικών υδρογόνων, με αποτέλεσμα η απορρόφηση αυτού να είναι μία απλή κορυφή. Τα μεθυλενικά υδρογόνα δεν επηρεάζονται από την παρουσία του υδρογόνου αυτού. Αντίθετα, στην περίπτωση της καθαρής αιθανόλης, το υδροξυλικό πρωτόνιο, λόγω της μεγάλης διάρκειας παραμονής του στο ίδιο μόριο αιθανόλης, μπορεί να συζευγνύεται με τα γειτονικά μεθυλενικά υδρογόνα και να δίνει απορρόφηση τριπλής κορυφής. Διαφορετικά θα ήταν δυνατόν να λεχθεί ότι η ταχύτερη χημική ανταλλαγή προξενεί αποσύζευξη των σπιν, ενώ η βραδεία χημική ανταλλαγή δεν επηρεάζει τη σύζευξη των σπιν.

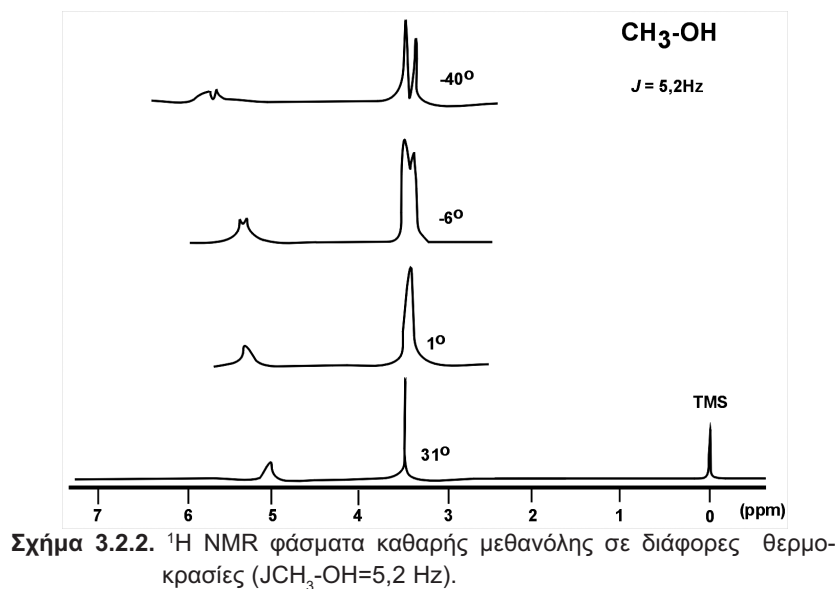
Παράδειγμα 3.2.2.

Ας εξηγήσουμε αναλυτικά γιατί το υδροξύλιο των αλκοολών δεν συζευγνύεται με αλειφατικά πρωτόνια σε βασικό περιβάλλον. Στη βασική κατάλυση λαμβάνουν μέρος οι εξής ταχείες αντιδράσεις:



Το υδροξυλικό πρωτόνιο επανέρχεται στην προηγούμενη του κατάσταση με το σπιν του παράλληλο ή αντιπαράλληλο με το μαγνητικό πεδίο. Το αποτέλεσμα αυτής της ταχείας εναλλαγής του σπιν η οποία συμβαίνει στο υδροξυλικό υδρογόνο, είναι να μην έχει σύζευξη με τα γειτονικά του πρωτόνια.

Η ταχύτητα της χημικής ανταλλαγής επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Έτσι όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του δείγματος, παρατηρείται αύξηση της ταχύτητας ανταλλαγής, δηλ. αποσύζευξη των σπιν, ενώ μειούμενης της θερμοκρασίας, παρατηρείται μείωση της ταχύτητας ανταλλαγής, δηλ. σύζευξη των σπιν. Το ^1H NMR φάσμα της μεθυλικής αλκοόλης CH_3OH , το οποίο έχει ληφθεί σε περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ του -40°C και $+31^\circ\text{C}$, δείχνει την αναφερόμενη εξάρτηση. Στους -40°C εμφανίζεται μια διπλή κορυφή για τα μεθυλικά υδρογόνα και μια τετραπλή για το υδροξυλικό πρωτόνιο. Αυτό, οφείλεται στη βραδεία χημική ανταλλαγή αυτού, η οποία επιτρέπει τη σύζευξη των σπιν. Στη θερμοκρασία των 31°C οι κορυφές αυτές εμφανίζονται απλές. Ανταλλαγή μπορεί να συμβεί επίσης και σε ενώσεις οι οποίες διαθέτουν $-\text{NH}$ πρωτόνια. Αυτά, ανταλλάσσονται γρήγορα στην περίπτωση των αλειφατικών αμινών (RCH_2NH_2) και δίνουν μια απλή κορυφή, ενώ ανταλλάσ-



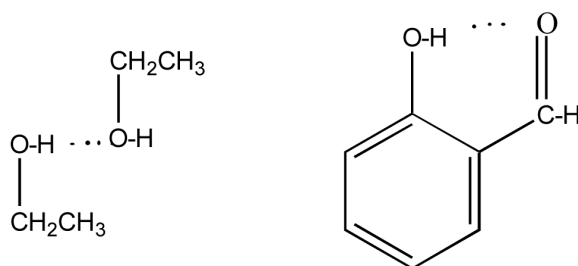
σονται αργά στην περίπτωση των αμιδίων (-CONHR) και μπορούν να δίνουν πολλαπλή κορυφή, λόγω σύζευξης με τα γειτονικά υδρογόνα της ομάδας R.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα -NH πρωτόνια δίνουν γενικά ευρείες καμπύλες απορρόφησης, σε αντίθεση με τα -CH πρωτόνια τα οποία δίνουν οξείες κορυφές. Αυτό, οφείλεται στις μαγνητικές και ηλεκτροστατικές ιδιότητες του ¹⁴N, το οποίο έχει μικρό χρόνο αποδιέγερσης, λόγω της μη σφαιρικής κατανομής του φορτίου του (τετραπολική ροπή).

Δεσμός Υδρογόνου: Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι η θέση της απορρόφησης ενός πρωτονίου συνδεδεμένου με ετεροάτομο (-OH, -NH-, -SH)

δεν είναι καθορισμένη στην περιοχή συχνοτήτων του NMR φάσματος, αλλά εξαρτάται από τη δυνατότητα συμμετοχής του σε δεσμό υδρογόνου. Γενικά, η συμμετοχή ενός τέτοιου πρωτονίου σε δεσμό υδρογόνου επιφέρει σημαντική αποθωράκιση σ' αυτό. Το αποτέλεσμα είναι να απορροφάει σε πιο ασθενές πεδίο, συγκριτικά με όμοιο πρωτόνιο το οποίο δε συμμετέχει σε δεσμό υδρογόνου. Έτσι, οι αλκοόλες ή τα καρ-

βοξυλικά οξέα, των οποίων τα μόρια μέσα σε διάλυμα συνδέονται με διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου, δίνουν καμπύλη απορρόφησης για το υδροξυλικό πρωτόνιο, του οποίου η θέση χημικής μετατόπισης εξαρτάται από την συγκέντρωση του διαλύματος. Αυτό, οφείλεται στο ότι η ισχύς του διαμοριακού δεσμού υδρογόνου εξαρτάται από τον βαθμό συγκέντρωσης του αναφερόμενου διαλύματος. Μεγάλες συγκεντρώσεις αυξάνουν την ισχύ του αναφερόμενου δεσμού ενώ μικρές τον εξασθενούν. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε μετακίνηση της απορρόφησης σε ασθενέστερο πεδίο (μεγάλες τιμές δ), ενώ στη δεύτερη περίπτωση η μετακίνηση γίνεται προς ισχυρότερο πεδίο (μικρές τιμές δ).



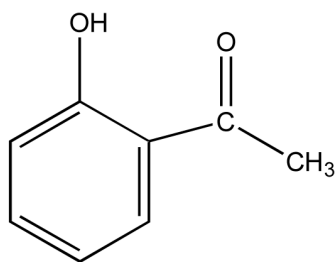
Σχήμα 3.2.3. Οι διαμοριακοί δεσμοί (π.χ. αιθανόλη) εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του διαλύματος ενώ οι ενδομοριακοί (π.χ. σαλικυλική αλδεΐδη) δεν επηρεάζονται.

Αν το υδροξυλικό πρωτόνιο συμμετέχει σε ενδομοριακό δεσμό υδρογόνου, όπως συμβαίνει στο μόριο της σαλικυλικής αλδεΐδης, τότε η απορρόφηση του πρωτονίου αυτού έχει αυστηρά καθορισμένη θέση στην περιοχή συχνοτήτων του NMR φάσματος ($\delta=18,1$ ppm). Μεταβολές της συγκέντρωσης ή της θερμοκρασίας ελάχιστα επηρεάζουν τη θέση της χημικής μετατόπισης του αναφερόμενου πρωτονίου. Αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι οι ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου είναι πολύ ισχυρότεροι έναντι των διαμοριακών, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζονται ουσιαστικά από μεταβολές θερμοκρασίας ή συγκέντρωσης.

Παράδειγμα 3.2.2.

Η χημική μετατόπιση του φαινολικού υδροξυλίου στη φαινόλη εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος σε CCl_4 . Για παράδειγμα, σε

διάλυμα 1% w/v συνήθως συντονίζεται στα 4,37 ppm, ενώ σε διάλυμα 100% w/v συντονίζεται στα 7,45 ppm. Το ίδιο δε συμβαίνει για την παρακάτω ένωση η οποία δείχνει σταθερή χημική μετατόπιση στα 12,05 ppm. Μπορείτε να εξηγήσετε την παρατήρηση αυτή;

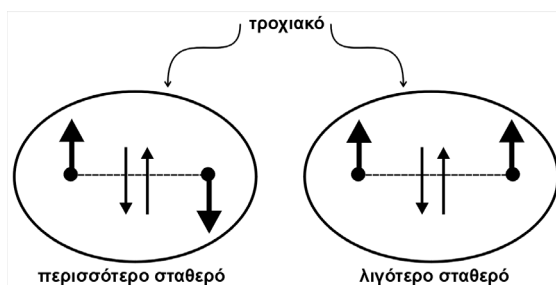


Λύση: Η φαινόλη δίνει διαμοριακούς δεσμούς οι οποίοι αυξάνονται με τη συγκέντρωση του διαλύματος. Έτσι, η αποθωράκιση του φαινολικού διαλύματος αυξάνεται με τη συγκέντρωση. Στην περίπτωση της δοθείσας οργανικής ένωσης υφίσταται η δυνατότητα σχηματισμού ενδομοριακού υδρογονικού δεσμού ο οποίος είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης.

3.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερά συζεύξης (J)

Η σταθερά σύζευξης, που συμβολίζεται με J, είναι το μέτρο της αλληλεπίδρασης δύο πυρήνων πρωτονίου η γενικότερα δύο ενεργών πυρήνων. Το μέγεθος της σταθεράς σύζευξης είναι ανεξάρτητο από την ένταση του μαγνητικού πεδίου, αλλά εξαρτάται από τον αριθμό των δεσμών, οι οποίοι μεσολαβούν μεταξύ των δύο πρωτονίων (ενεργός πυρήνας, που θα μεταλητηθεί), την ηλεκτροαρνητικότητα των γειτονικών ομάδων και τη διαμόρφωση του μορίου. Χωρίς να αναλυθούν εκτενώς οι παράγοντες αυτοί υπάρχουν οι ακόλουθες περιπτώσεις σύζευξης.

Η σταθερά σύζευξης έχει μέγεθος, το οποίο σχετίζεται με τους δε-

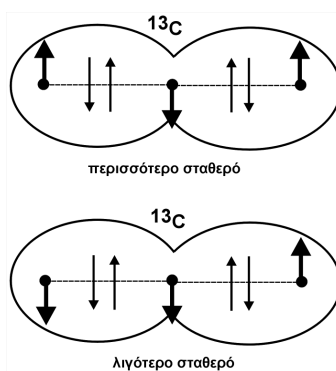


Σχήμα 3.3.1. Τα πυρηνικά σπιν στο H_2 είναι αντιπαράλληλα και αυτό εξηγεί γιατί το ${}^2J_{HH}$ είναι θετικό.

σμούς, που βρίσκονται μεταξύ των πυρήνων που συζευγνύονται. Επιπρόσθετα, η σταθερά σύζευξης είναι θετική ή αρνητική ανάλογα με το εάν υφίσταται μεταξύ αντιπαράλληλων ή παράλληλων σπιν.

Για παράδειγμα στο μοριακό H_2 όπου τα πυρηνικά σπιν (παριστάνονται με έντονα βέλη) είναι αντιπαράλληλα υπάρχει η σταθερότερη ενεργειακή κατάσταση. Αυτή ορίζει και τη θετική σταθερά σύζευξης. Επομένως το ${}^2J_{HH}$ θα είναι θετικό.

Στην περίπτωση του $H-{}^{13}C-H$, από τις δύο περιπτώσεις περισσότερο σταθερή θα είναι αυτή, όπου τα πυρηνικά σπιν του θα είναι παράλληλα. Η σταθερά σύζευξης θα είναι στην περίπτωση αυτή αρνητική.



Σχήμα 3.3.2. Τα πυρηνικά σπιν των δύο πρωτονίων στο σύστημα $H-{}^{13}C-H$ είναι παράλληλα και αυτό εξηγεί γιατί η σταθερά σύζευξης στην περίπτωση αυτή είναι αρνητική.

Γενικά, η σταθερά σύζευξης J_{ab} είναι ανάλογη του γινομένου των γυρομαγνητικών λόγων (γ_a και γ_b) του γινομένου των f_a και f_b τα οποία χαρακτηρίζουν το κλάσμα s χαρακτήρα του ατομικού τροχιακού, που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του μοριακού τροχιακού και της γωνίας F μεταξύ των αλληλεπιδρώντων τροχιακών.

$$J_{ab} \propto \gamma_a \cdot \gamma_b \cdot f_a \cdot f_b \cdot F \quad (3.3)$$

Παράδειγμα 3.3.1.

Εάν ${}^1J_{\text{HH}} = +280 \text{ Hz}$, και

$$\gamma_{\text{D}}/\gamma_{\text{H}} = 0,153$$

ποιο είναι το πρόσημο και το μέγεθος στην ${}^1J_{\text{HD}}$; Να θεωρηθεί ότι οι f και F στις δύο συζεύξεις είναι ταυτόσημες.

Θα ισχύει ότι:

$${}^1J_{\text{HD}}/{}^1J_{\text{HH}} = \gamma_{\text{D}}/\gamma_{\text{H}}$$

άρα

$${}^1J_{\text{HD}} = {}^1J_{\text{HH}} \cdot \gamma_{\text{D}}/\gamma_{\text{H}} = 280 \cdot 0,153 = 43 \text{ Hz}$$

Το πρόσημο θα είναι αρνητικό; Μπορείτε να το εξηγήσετε;

Δίδυμη σύζευξη (geminal)

Είναι εκείνη στην οποία τα δύο πρωτόνια βρίσκονται στο ίδιο άτομο άνθρακα ($\text{H}_{\alpha}'\text{-C-H}_{\alpha}$) και επομένως απέχουν μόνο με δύο δεσμούς. Έτσι συμβολίζεται ως 2J . Το μέγεθος της δίδυμης σύζευξης εξαρτάται από την τιμή της γωνίας H-C-H. Αυτό κυμαίνεται μεταξύ 0-20 Hz για γωνίες μεταξύ 105-125°.

Προϋπόθεση για την ύπαρξη δίδυμης σύζευξης είναι η μαγνητική ανισοδυναμία των δύο πρωτονίων. Αυτό μπορεί να συμβαίνει, όταν υπάρχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα κοντά στην -CH₂- ομάδα ή σε περίπτωση περιορισμένης περιστροφής της.

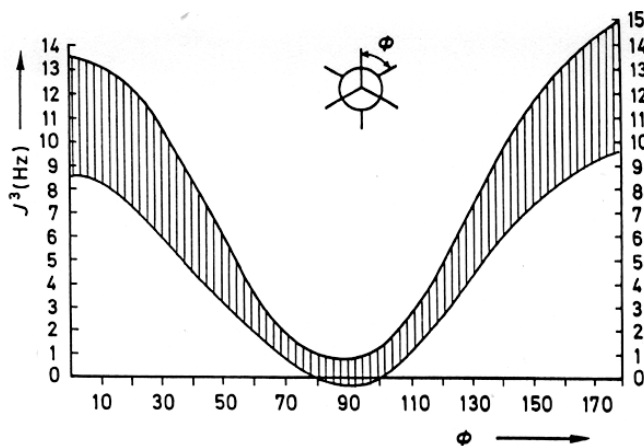
Παράδειγμα 3.3.2.

Τα ακόλουθα δεδομένα επιβεβαιώνουν τον ισχυρισμό, ότι η δίδυμη σύζευξη εκτός των άλλων παραγόντων εξαρτάται από τον αριθμό π-δεσμών που είναι συνδεδεμένοι προς τη μεθυλο- ή μεθυλενομάδα.

CH ₃ -H	J=-12,4
CH ₃ -Φ	J=-14,5
CH ₃ -C≡N	J=16,2
CH ₂ (C≡N) ₂	J=-20,3

Γειτονική σύζευξη (vicinal=vic)

Είναι η σύζευξη εκείνη στην οποία τα δύο πρωτόνια βρίσκονται σε δύο γειτονικά άτομα άνθρακα, επομένως απέχουν 3 δεσμούς. Συμβολίζεται ως 3J . Έχει δειχθεί ότι η σταθερά σύζευξης μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων υδρογόνου H' και H εξαρτάται από τη δίεδρη γωνία ϕ , η οποία σχηματίζεται από τα επίπεδα H'C'C και C'C H (Σχ. 3.3.3).



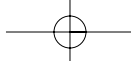
Σχήμα 3.3.3 Διάγραμμα που δείχνει τη μεταβολή της 3J σε συνάρτηση με τη μεταβολή της διεδρης γωνίας ϕ (Καμπύλη Karplus).

Γνωρίζοντας από το NMR φάσμα τη σταθερά σύζευξης J δύο γειτονικών πρωτονίων, μπορεί να υπολογισθεί η δίεδρη γωνία ϕ σύμφωνα με την εξίσωση Karplus-Bystrov.

$$J_{HH'} = 8,5 \quad (3,4)$$

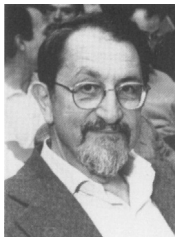
Η παραπάνω σχέση η οποία συνδέει τη σταθερά σύζευξης J με τη δίεδρη γωνία ϕ , αποδίδεται γραφικά από καμπύλη Karplus (Σχ. 3.3.3).

Η αναφερόμενη καμπύλη είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε ορισμένα κυ-



κλικά συστήματα, στα οποία διάφοροι στερεοχημικοί περιορισμοί επιτρέπουν συγκεκριμένες μόνο τιμές διέδρων γωνιών φ .

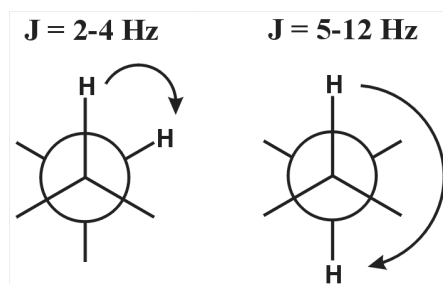
Συνήθως, μεγάλες τιμές σταθεράς σύζευξης αντιστοιχούν σε τιμές της διέδρης γωνίας κοντά στις 0° και 180° , ενώ μικρότερες τιμές σταθεράς σύζευξης αντιστοιχούν σε τιμές σταθεράς σύζευξης κοντά στις 90° .



Martin Karplus
(1930 -)



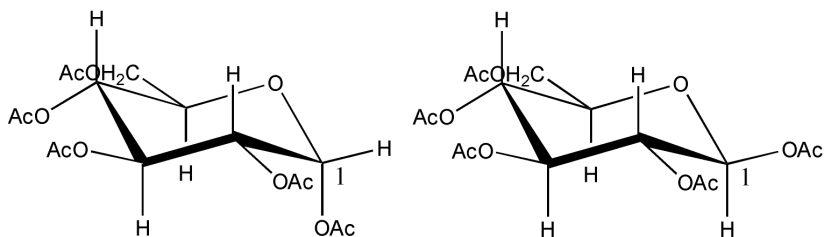
Bystrov Vladimir
Fiodorovich
(1935 - 1990)



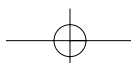
Σχήμα 3.3.4. Το gauche διαμορφωμερές έχει μικρότερη J στην -σπιν σύζευξη, συγκριτικά με το anti διαμορφωμερές.

Παράδειγμα 3.3.3.

Η αναφερόμενη σχέση 3.4 έχει ιδιαίτερη σημασία για την μελέτη της στερεοχημείας των οργανικών μορίων. Έτσι, η διαμόρφωση του υδρο-



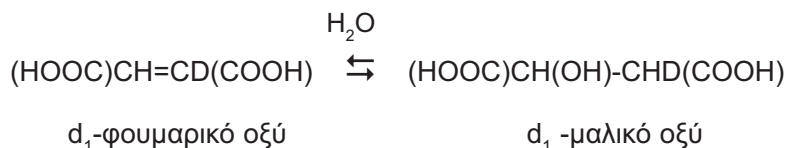
Σχήμα 3.3.5. Μελέτη διαμόρφωσης της α - (αριστερά) και β - πεντακετυλο-γλυκόζης (δεξιά) βάσει των J συζεύξεων του υδρογόνου της θέσης 1.



γόνου της θέσης 1 στην α και β-πεντακετυλογλυκόζη, μπορεί να καθορισθεί από τις τιμές σταθεράς σύζευξης στα δύο μόρια. Η τιμή $J = 3,2$ Hz είναι αποτέλεσμα της *gauche* θέσης του αξονικού ($H_{\alpha\epsilon}$) ως προς το ισημερινό υδρογόνο ($H_{\beta\sigma}$) στη θέση 1. Η τιμή $J = 8$ Hz είναι χαρακτηριστική της *anti* θέσης των δυο αξονικών $H_{\alpha\epsilon}$ υδρογόνων.

Παράδειγμα 3.3.4.

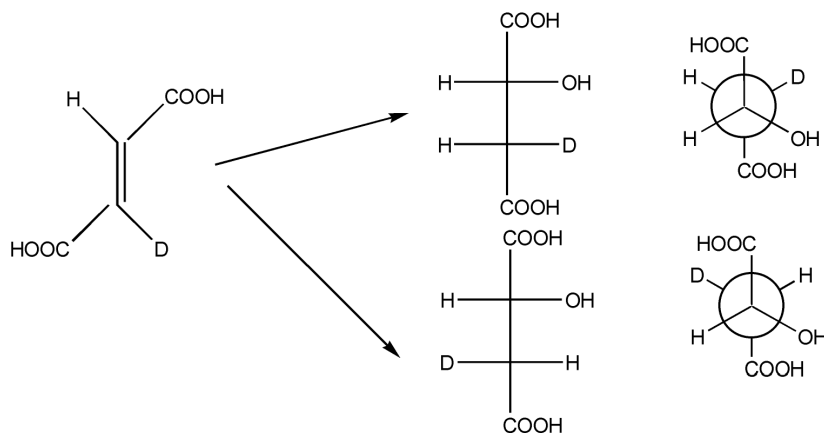
Με ανάλογο τρόπο μελετάται η στερεοχημεία του προϊόντος, το οποίο προκύπτει από την εφυδάτωση του D_1 -φουμαρικού οξέος, όπως και ο μηχανισμός μέσω του οποίου σχηματίζεται. Η εφυδάτωση μπορεί να γίνει είτε με προσθήκη νερού σε όξινο περιβάλλον είτε ενζυματικά.



Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης λαμβάνονται δύο διαφορετικά προϊόντα. Έτσι, κατά την εφυδάτωση με νερό, προκύπτει προϊόν του οποίου το NMR φάσμα δείχνει για το πρωτόνιο της CHD ομάδας, απορρόφηση διπλής κορυφής, σταθεράς σύζευξης, $J = 4,3$ Hz. Αν η εφυδάτωση γίνει ενζυματικά, η διπλή κορυφή του αναφερόμενου πρωτονίου έχει τιμή σταθεράς σύζευξης $J = 7,2$ Hz.

Αν ληφθεί υπόψη η εξάρτηση της σταθεράς σύζευξης J από τη δίεδρη γωνία ϕ των πρωτονίων, που συζευγνύονται, προκύπτει ότι η τιμή $J = 4,3$ Hz αντιστοιχεί σε *cis* θέση των ενδιάμεσων γειτονικών πρωτονίων. Αντίθετα, η τιμή $J = 7,2$ Hz αντιστοιχεί σε *trans* θέση των δύο πρωτονίων.

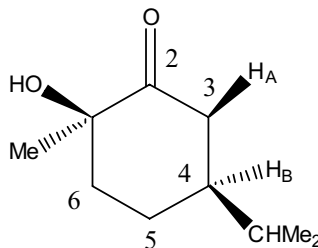
Το προϊόν της εφυδάτωσης του d_1 - φουμαρικού οξέος έχει τα δύο ενδιάμεσα γειτονικά πρωτόνια σε *gauche* θέση και η προσθήκη στο διπλό δεσμό πρέπει να είναι *trans*, μέσω καρβονίου ή πρωτονίου ιόντος. Αντίθετα, στο προϊόν της ενζυματικής εφυδάτωσης του d_1 -φουμαρικού οξέος, στο οποίο τα δύο ενδιάμεσα γειτονικά πρωτόνια βρίσκονται σε *anti* θέση, η προσθήκη στο διπλό δεσμό πρέπει να έγινε *cis*. Δηλαδή, η σταθερά σύζευξης στη συγκεκριμένη περίπτωση δίνει πληροφορίες όχι μόνο για την στερεοχημική διαμόρφωση του προϊόντος αλλά και για τον μηχανισμό μέσω του οποίου έλαβε χώρα η εφυδάτωση.



Σχήμα 3.3.6. Μηχανισμός εφουδάτωσης του d_1 - φουμαρικού οξέος.

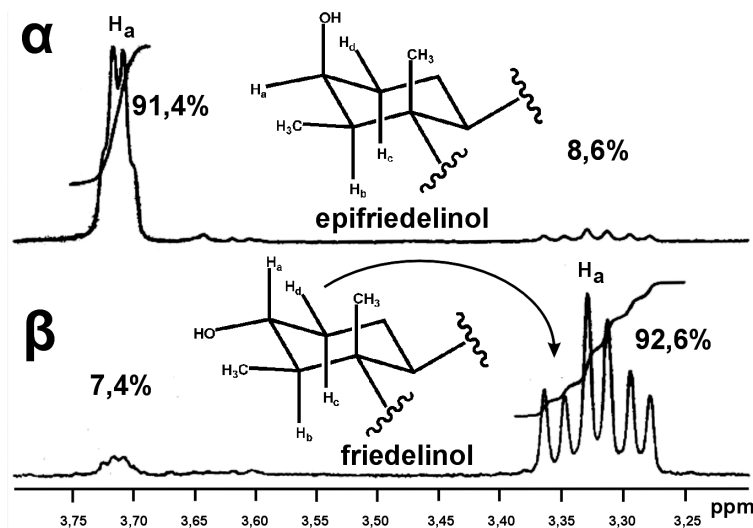
Παράδειγμα 3.3.5.

Όταν η παράπλευρη ένωση διαλύεται στο βενζόλιο τότε $J_{AB} = 3$ KHz αλλά όταν διαλύεται στην μεθανόλη $J_{AB} = 11$ KHz. Ποιες διαμορφώσεις λαμβάνει το μόριο στους δύο διαλύτες; Μπορείτε να εξηγήσετε τη διαφορά στη σταθερά σύζευξης μεταξύ των δύο διαμορφώσεων του μορίου;

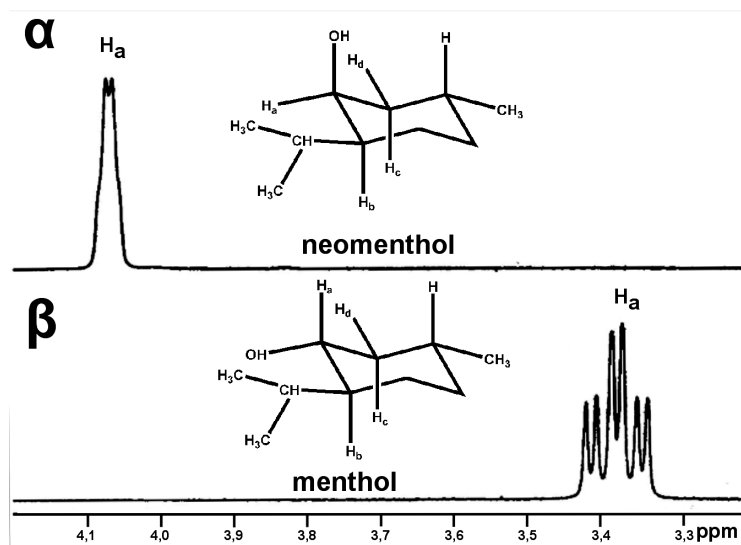


Λύση: Η μεγάλη σταθερά σύζευξης J_{AB} σε μεθανολικό διάλυμα δείχνει ότι τα δύο πρωτόνια είναι αξονικά. Εάν υποθέσουμε ότι ο δακτύλιος είναι ανάκλιντρο, τότε η δομή είναι αυτή που δείχνεται στην (1). Αυτή η δομή είναι αναμενόμενη, γιατί η ισοπροπυλομάδα πρέπει να είναι σε ισημερινή θέση. Η μικρή σταθερά σύζευξης στο βενζολικό διάλυμα δείχνει ότι τα πρωτόνια είναι ισημερινά μεταξύ τους και ο δακτύλιος μεταβαίνει σε μορφή ανάκλιντρο (2). Σε αυτή, η υδροξυλομάδα σταθεροποιείται με ενδομοριακό υδρογονικό δεσμό. Το ενεργειακό κόστος της δομής αυτής, επειδή η ισοπροπυλομάδα βρίσκεται στην αξονική θέση,

Στα φάσματα ^1H NMR της περιοχής 3,25-3,75 ppm μπορεί να διαπιστωθεί η ύπαρξη των προϊόντων 1 και 2. Το H_a της επιφριντελινόλης αποτελείται από μία πλατειά κορυφή ($\sim 8\text{Hz}$) γιατί το ισημερινό H_a σχάζεται από τα αξονικά πρωτόνια H_b και H_c και το ισημερινό πρωτόνιο H_d (Σχ. 3.3.7α). Επειδή όλες οι τρεις διέδρες γωνίες είναι περίπου 60° , οι τιμές J είναι μικρές της τάξεως των 2-3 Hz. Όμως, το H_b της φριντελινόλης σχάζεται από τα *trans*-διαξονικά πρωτόνια H_a και H_c σε τριπλή κορυφή ($J=10,3\text{ Hz}$). Το ισημερινό πρωτόνιο H_d με διέδρη γωνία 57° σε σχέση με το H_a , σχάζει κάθε γραμμή της τριπλής κορυφής σε μία διπλή ($J=4,8\text{ Hz}$), παράγοντας μία διπλή επί τριπλή κορυφή. Το πλάτος του σήματος αυτού είναι της τάξεως του 25 Hz. Το ίδιο παρατηρείται και στα αντίστοιχα H_a των ενώσεων της νεομενθόλης και μενθόλης (Σχ. 3.3.7β). Επομένως, τα φασματοσκοπικά δεδομένα της νεομενθόλης και μενθόλης επιβεβαιώνουν την ταυτοποίηση των κορυφών της φριντελίνης και της επιφριντελινόλης.



Σχήμα 3.3.7α. Φάσματα ^1H NMR: της φριντελίνης μετά από αναγωγή (α) με NaBH_4 και (β) με μεταλλικό Na.



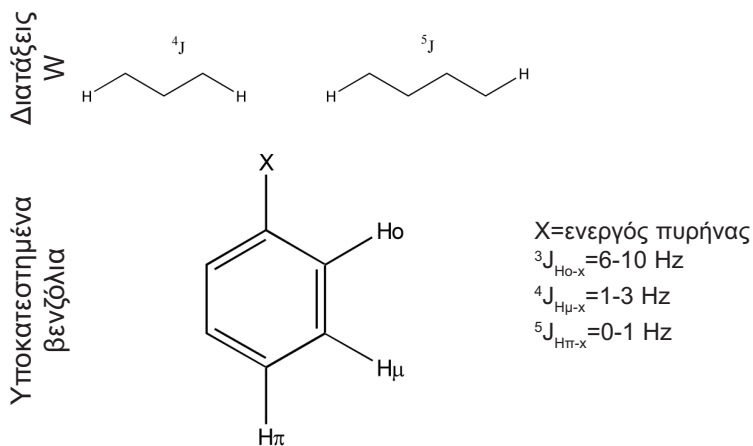
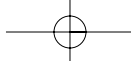
Σχήμα 3.3.7β. Φάσματα ¹H NMR: (α) της νεομενθόλης και (β) της μενθόλης.

Παρατηρείστε ότι το ισημερινό πρωτόνιο συντονίζεται σε υψηλότερη τιμή ppm συγκριτικά με το αξονικό πρωτόνιο, γεγονός το οποίο αποτελεί και γενικό κανόνα. Τροποποιημένες εξισώσεις Karplus μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξεύρεση των δίεδρων γωνιών H_a-C-C-H_b, H_a-C-C-H_c, H_a-C-C-H_d και να συγκριθούν με τη Θεωρητική Υπολογιστική Χημεία (π.χ. χρήση Ημειμπειρικών Μεθόδων ή Μοριακής Μηχανικής).

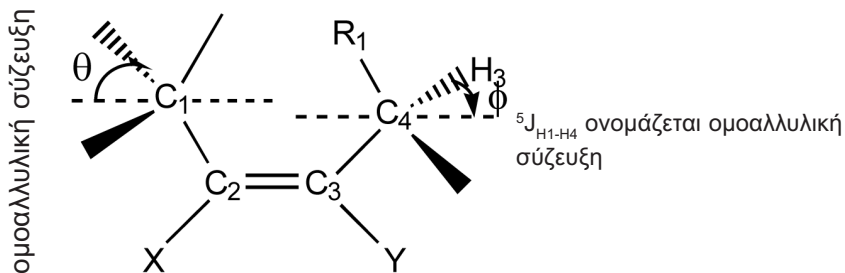
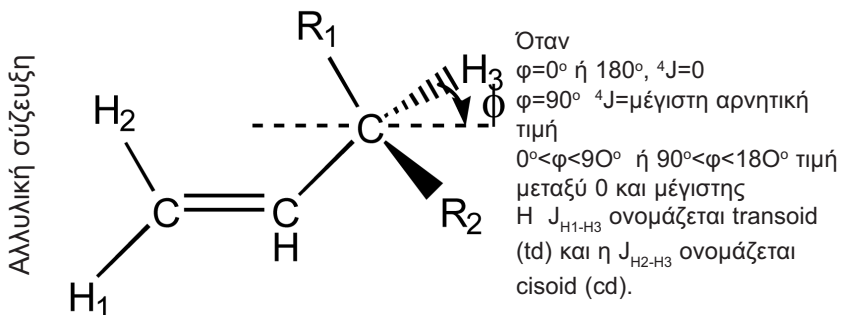
Συζητήσαμε τη ³J_{HH}, η οποία είναι η πιο κοινή και η πιο χρήσιμη. Ο αναγνώστης μπορεί να προστρέξει σε άλλες πηγές για περισσότερες λεπτομέρειες καθώς και για να λάβει γνώσεις για τις άλλες συζεύξεις. Χάρην αρτιότητας του περιεχομένου παρατίθενται συνοπτικές πληροφορίες για τις συζεύξεις μεγάλης εμβέλειας.

Συζεύξεις μεγάλης εμβέλειας (long range couplings)

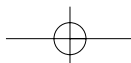
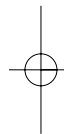
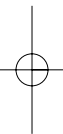
Συχνά απαντώνται συζεύξεις μακράς εμβέλειας (long range couplings), που οφείλονται στην αλληλεπίδραση πρωτονίων διαμέσου τεσσάρων ή πέντε δεσμών και είναι της κλίμακας 0,1-3 Hz. Αυτές είναι συχνές σε π-συστήματα, και βρίσκονται σε μικρότερη συχνότητα στα κορεσμένα συστήματα, όπου οι δεσμοί C-H και C-C έχουν καθορισμένη



διάταξη. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές βοηθούν πολύ στην ερμηνεία των NMR φασμάτων.



Τιμές για διάφορες συζεύξεις παρέχονται στους πίνακες προσαρτήματος στο τέλος του βιβλίου.



3.3. Λυμένες ασκήσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται οι γνώσεις των τριών πρώτων κεφαλαίων.

Παράδειγμα 3.3.1.

Οργανική ένωση από τη στοιχειακή ανάλυση προκύπτει ότι έχει Μ.Τ. C_2H_4O . Το φάσμα 1H NMR αποτελείται από μία διπλή κορυφή στα 2,1 ppm και μια τετραπλή κορυφή στα 9,7 ppm. Μπορείτε να ταυτοποιήσετε την οργανική ένωση;

Λύση: Γενικά, οι διπλοί δεσμοί ή βαθμοί ακορεστότητας (F) σε μια χημική ένωση $C_mH_nO_qN_rX_s$ δίνεται από τον τύπο:

$$F = \sum \{\text{διπλοί δεσμοί} + \text{δακτύλιο}\} \quad (3.5)$$

$$F = \frac{2m + 2 - (n - r + s)}{2}$$

Στην περίπτωση της δομής C_2H_4O το

$$F = \frac{2 \cdot 2 + 2 - (4 - 0 - 0)}{2} = 1$$

δείχνει ότι η ένωση πρέπει να έχει ένα ακόρεστο διπλό δεσμό. Η χημική μετατόπιση στα 9.7 ppm δηλώνει ότι πρόκειται περί καρβονυλικής ενώσεως. Αφού η κορυφή είναι τετραπλή σημαίνει ότι έχει σύζευξη με μεθυλομάδα. Αντίστοιχα, αφού η μεθυλομάδα παρουσιάζεται ως διπλή κορυφή, σημαίνει ότι έχει σύζευξη με αλδεϋδομάδα. Η ένωση είναι η αιθανάλη (CH_3CHO).

Παράδειγμα 3.3.2.

Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι η αρωματική παρα-υποκατεστημένη ένωση με Μ.Τ. C_8H_8O δίνει φάσμα 1H NMR, το οποίο αποτελείται από δύο απλές κορυφές στα $\delta=2,2$ (3H) ppm και $\delta=10$ (1H) ppm και από δύο

διπλές κορυφές, που έχουν κέντρο στα 7,6 ppm. Να προβείτε στην ταυτοποίηση της ένωσης με τα δεδομένα αυτά.

Λύση: Ο Μ.Τ δηλώνει ότι η προς ταυτοποίηση ένωση έχει 5 βαθμούς ακορεστότητας. Οι δύο διπλές κορυφές στα 7,6 ppm δηλώνουν την ύπαρξη αρωματικού δακτύλιου. Η απλή κορυφή στα 10 ppm δηλώνει την ύπαρξη καρβονυλομάδας. Η απλή κορυφή στα 2,2 ppm δηλώνει την ύπαρξη μεθυλομάδας η οποία είναι προσαρτημένη στον αρωματικό δακτύλιο. Η ένωση επομένως είναι η 4-μεθυλο-βενζαλδεύδη.

Παράδειγμα 3.3.3.

Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι η οργανική ένωση προς ανάλυση έχει Μ.Τ. C_3H_6O . Το φάσμα 1H NMR έδειξε ότι αποτελείται από τέσσερις ομάδες κορυφών. Μια απλή κορυφή στα $\delta=3,6$ ppm (3H) και δύο ομάδες από κορυφές στις περιοχές 6,2-6,5 ppm (1H) και 3,8-4,2 ppm (2H). Μπορείτε με τα δεδομένα αυτά να ταυτοποιήσετε την ένωση;

Λύση: Από το Μ.Τ. η ένωση έχει ένα βαθμό ακορεστότητας (ένα διπλό δεσμό ή ένα δακτύλιο). Η κορυφή στα 3,6 ppm δείχνει ότι στη δομή του μορίου υπάρχει απομονωμένο μεθύλιο, το οποίο συνδέεται με οξυγόνο. Το επόμενο τμήμα είναι $H_2C=C$ και επομένως η ένωση είναι ο μεθυλικός βινυλαιθέρας $H_2C=CH-O-CH_3$.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ-ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Ερωτήσεις

1. Τι είναι η σταθερά σύζευξης; Ποιες τιμές παίρνει;
2. Γιατί η σταθερά σύζευξης μπορεί να πάρει αρνητικές τιμές; Να εξηγήσετε.
3. Τι καλείται σύζευξη αυτοστροφορμών;
4. Γιατί η γνώση συζεύξεων αυτοστροφορμών μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη διαμόρφωση του μορίου;
5. Ποιοι κανόνες ισχύουν για τις συζεύξεις αυτοστροφορμών στα πρώτης τάξεως φάσματα;
6. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τη σταθερά συζεύξεως J;
7. Ποια είναι η σημασία της καμπύλης Karplus; Να δώσετε παραδείγματα χρήσης της 3J στη σύνθεση φυσικών προϊόντων.
8. Να αναφέρετε παραδείγματα μικρής και μεγάλης εμβέλειας συζεύξεων.
9. Γιατί η γνώση της σταθεράς συζεύξεως μπορεί να βοηθήσει μερικές φορές στην κατανόηση του μηχανισμού μιας αντιδράσεως;
10. Θεωρείστε ότι οι παρακάτω ενώσεις δίνουν φάσματα πρώτης τάξεως. Να προσδιορίσετε την πολλαπλότητα των πρωτονίων που τα απαρτίζουν.
 (α) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (β) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (γ) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$
 (δ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ε) CH_3OCH_3 (στ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (απόλυτη)
 (ζ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (σε όξινο περιβάλλον)

Ερωτήσεις Πολλαπλής Επιλογής

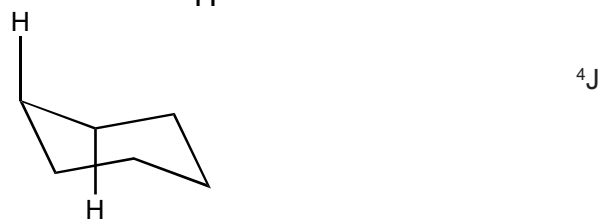
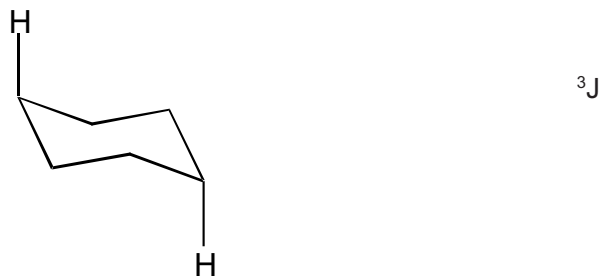
Να επιλέξετε την ορθή απάντηση.

11. Οι σταθερές σύζευξης δύο πρωτονίων κατά σειρά αυξανόμενης τιμής είναι:
 (α) ορθο-, μετα-, παρα-
 (β) ορθο-, παρα-, μετα-
 (γ) παρα-, μετα-, ορθο-
 (δ) μετα-, παρα-, ορθο-
 2. Η ταχύτητα της χημικής ανταλλαγής στην μεθανόλη εξαρτάται από:
 (α) τη θερμοκρασία

- (β) την καθαρότητά της
 (γ) τις όξινες ή βασικές προσμίξεις
 (δ) όλα τα παραπάνω
3. Η σταθερά σύζευξης δεν εξαρτάται από
 (α) την ένταση του μαγνητικού πεδίου
 (β) τον αριθμό των δεσμών που μεσολαβούν μεταξύ δύο πρωτονίων
 (γ) την ηλεκτραρνητικότητα των γειτονικών ομάδων
 (δ) διαμόρφωση του μορίου

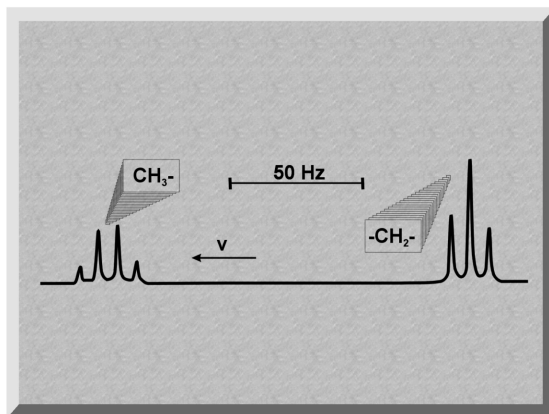
Αντιστοιχίσεις

1. Να αντιστοιχίσετε τις συζεύξεις μεταξύ των πρωτονίων που παριστάνονται.



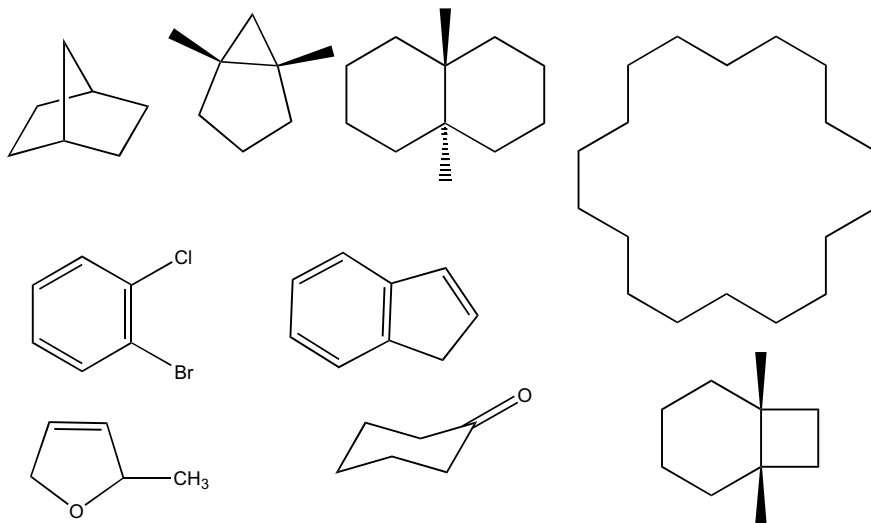
Ασκήσεις

1. Αν εφαρμόζονται οι δύο κανόνες πρώτης τάξεως στο μόριο του οξικού αιθυλεστέρα μπορείτε να δικαιολογήσετε την πολλαπλότητα των κορυφών που παρατηρούνται στο φάσμα του;

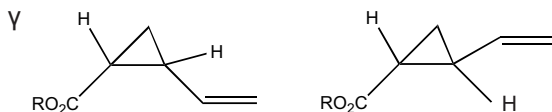
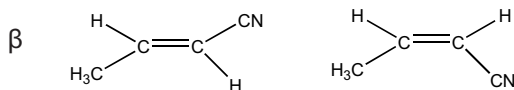
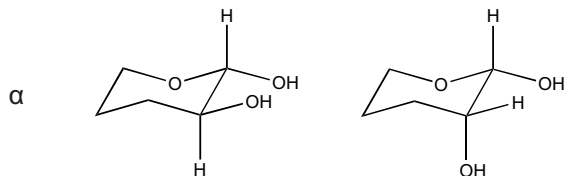


Σχήμα ΑΣ3.1. ^1H NMR φάσμα του οξικού αιθυλεστέρα.

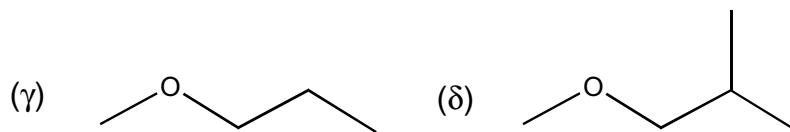
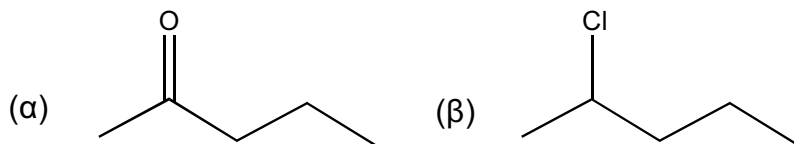
2. Δίνονται οι παρακάτω ενώσεις. Να ανιχνεύσετε τις δυνατές συζεύξεις μεγάλης εμβέλειας.



3. Να συγκρίνετε τα 3J στα πιο κάτω ζεύγη ενώσεων.



4. Να θεωρήσετε ότι οι παρακάτω ενώσεις δίνουν φάσματα πρώτης τάξης και να παραστήσετε το ^1H NMR φάσμα που εμφανίζουν.



5 Μια αρωματική ένωση $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ είναι τετραυποκατεστημένη με δύο υποκαταστάτες που είναι ορθο- μεταξύ τους. Στην μη αρωματική περιοχή δείχνει μια τριπλή και μια τετραπλή κορυφή. Μπορείτε να την ταυτοποιήσετε με μόνο αυτά τα δεδομένα;

6. Οργανική ένωση έχει Μ.Τ. $C_4H_8O_2$ όπως προκύπτει από τη στοιχειακή ανάλυση. Η πολλαπλότητα των κορυφών που παρατηρούνται είναι πρώτου βαθμού και δίνονται στον πιο κάτω πίνακα. Να ταυτοποιήσετε την ένωση.

Χημική Μετατόπιση (σε ppm)	Πολλαπλότητα
1,2	τριπλή
1,97	απλή
4,1	τετραπλή

7. Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι η προς ταυτοποίηση οργανική ένωση έχει Μ.Τ. C_7H_8 . Το φάσμα 1H NMR αποτελείται από δύο απλές κορυφές. Η ολοκλήρωση των δύο κορυφών έδειξε ότι αυτή που συντονίζεται στα 7,1 ppm αποτελείται από 5 πρωτόνια (5H) και αυτή που συντονίζεται στα 2,3 ppm αποτελείται από 3 πρωτόνια (3H). Να ταυτοποιήσετε την οργανική ένωση.

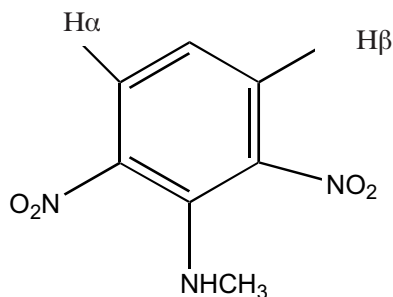
8. Να γραφούν οι χημικές δομές των οργανικών ενώσεων:

(α) με Μ.Τ. $C_4H_{10}O_2$ που παρουσιάζει χημικές μετατοπίσεις στα 3,2 ppm (2H) και 3,4 ppm (3H).

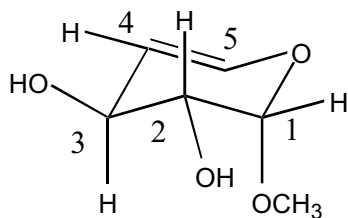
(β) με Μ.Τ. $C_3H_6O_2$ που παρουσιάζει χημικές μετατοπίσεις στα 1.95 ppm (1H) και 3,85 ppm (1H).

(γ) με Μ.Τ. $C_5H_{10}O$ που παρουσιάζει μία τετραπλή κορυφή με χημική μετατόπιση στα 1.2 ppm (3H) και μια τριπλή κορυφή στα 2.5 ppm (2H).

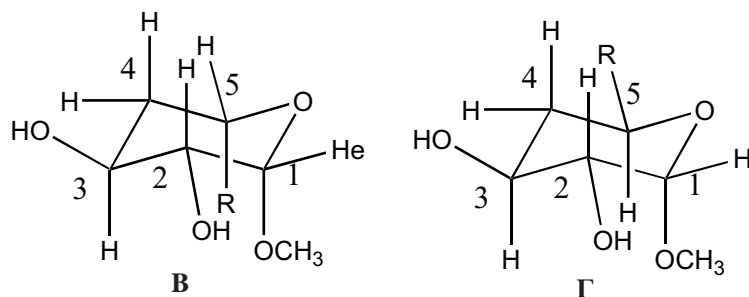
9. Δίνεται η παρακάτω χημική ένωση: Μπορείτε να δικαιολογήσετε γιατί η χημική μετατόπιση των H_a και H_b δεν είναι η ίδια;



10. Δίνεται η ένωση X



Η καταλυτική υδρογόνωση της μπορεί να δώσει τα προϊόντα Β και Γ.



Το πρωτόνιο στην θέση 5 μπορεί να καταλάβει αξονική ή ισημερινή θέση. Το φάσμα ^1H NMR έδειξε ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στο H5 αποτελείται από μία τριπλή κορυφή πρώτου βαθμού. Μπορείτε από την πληροφορία αυτή να αποφανθείτε αν το πρωτόνιο είναι αξονικό ή ισημερινό; Δίνεται ότι για το μόριο αυτό $J_{4a-5_e} = J_{4_e-5_e} = 5,0$ Hz. Υπενθυμίζεται επίσης ότι $J_{4a-5a} > J_{4e-5a}$.