

Σταθερά προστασίας

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, η χημική μετατόπιση διαφόρων πυρήνων σ' ένα μόριο οφείλεται στο χημικό περιβάλλον των πυρήνων, το οποίο δημιουργεί **τοπικά μαγνητικά πεδία**. Ανάλογα με τον προσανατολισμό της έντασης των τοπικών μαγνητικών πεδίων ως προς το πεδίο B_0 , αυτά προστατεύουν (αντίθετη κατεύθυνση ως προς το B_0) ή αποπροστατεύουν (ίδια κατεύθυνση με το B_0) τους πυρήνες. Η προστασία ή αποπροστασία των πυρήνων αντανακλάται στο μέγεθος και το πρόσημο της σταθεράς προστασίας σ .

Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν το μέγεθος και το πρόσημο της σ . Αυτοί διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

1. Ενδομοριακοί παράγοντες

- Ηλεκτρονικό περιβάλλον
- Γειτονικά άτομα ή ομάδες ατόμων

2. Διαμοριακοί παράγοντες

- Δεσμός υδρογόνου
- Διαλύτης

Σταθερά προστασίας (συνέχεια)

$$\sigma = \sigma_{\Delta} + \sigma_{\Pi} + \sigma_{\text{M.A.}} + \sigma_{\text{H.Π.}} + \sigma_{\text{W}} + \sigma_{\Delta.Y.} + \sigma_{\Delta.I.}$$

σ_{Δ} = Διαμαγνητική σταθερά προστασίας

σ_{Π} = Παραμαγνητική σταθερά προστασίας

$\sigma_{\text{M.A.}}$ = Προστασία λόγω μαγνητικής ανισοτροπίας.

$\sigma_{\text{H.Π.}}$ = Προστασία λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικών πεδίων

σ_{W} = Προστασία λόγω της ύπαρξης δυνάμεων van der Waals

$\sigma_{\Delta.Y.}$ = Προστασία λόγω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου

$\sigma_{\Delta.I.}$ = Προστασία λόγω επίδρασης του διαλύτη

Διαμαγνητική σταθερά προστασίας (σ_{Δ})

Η σ_{Δ} οφείλεται σε τοπικά μαγνητικά πεδία, τα οποία δημιουργούνται από το ηλεκτρονιακό νέφος, το οποίο περιβάλλει άμεσα τον πυρήνα. Τα τοπικά πεδία αντιτίθενται προς το πεδίο B_0 . Επομένως η σ_{Δ} έχει θετική τιμή και προστατεύει τον πυρήνα.

Για το άτομο του υδρογόνου, η σταθερά προστασίας είναι καθαρά διαμαγνητική.

Η σ_{Δ} αποκτά τη μεγαλύτερη τιμή όταν

- το ηλεκτρονικό νέφος έχει σφαιρική συμμετρία (s ηλεκτρόνια).
- Υπάρχει ελεύθερη κυκλοφορία ηλεκτρονίων.

Εξίσωση Lamb

$$\sigma_{\Delta} = \frac{\mu_B e^2}{3m_e} \int_0^{\infty} r \rho(r) dr$$

μ_B = μαγνητόνη του Bohr

r = μέγεθος ηλεκτρονιακού νέφους

$\rho(r)$ = πυκνότητα ηλεκτρονιακού νέφους

Διαμαγνητική σταθερά προστασίας (συνέχεια)

Εξίσωση Lamb

$$\sigma_{\Delta} = \frac{\mu_B e^2}{3m_e} \int_0^{\infty} r \rho(r) dr$$

Για το άτομο του H που έχει μόνο ηλεκτρόνια $1s$, ο υπολογισμός της σ_{Δ} είναι αρκετά ακριβής.

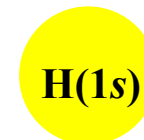
Με την εξίσωση Lamb, θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε τη χημική μετατόπιση για οποιοδήποτε πυρήνα, εάν είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε κβαντομηχανικά τον όρο $\rho(r)$.

Ο υπολογισμός αυτός για βαρύτερα από το υδρογόνο άτομα είναι πολύπλοκος και σχετικά ανακριβής, γιατί πρέπει να θεωρήσουμε όχι μόνο τα ηλεκτρόνια s , αλλά και τα ηλεκτρόνια p , d , f , ή/και τα ηλεκτρόνια στα μοριακά τροχιακά στην περίπτωση μορίων.

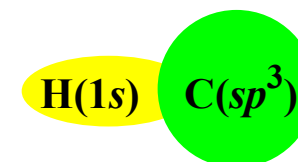
Άτομο	H	Li	C	N	O	F	P
σ_{Δ} (ppm)	17.8	101.5	260.7	325.5	395.1	470.7	961.1

Συνεισφορά του επαγωγικού φαινομένου στη σ_{Δ}

Το απομονωμένο άτομο του H έχει μια τέλεια συμμετρική κατανομή των ηλεκτρονίων $1s$ και επομένως μπορούμε να υπολογίσουμε με ακρίβεια την τιμή της σ_{Δ} .



Εάν τώρα συνδέσουμε το άτομο του υδρογόνου με έναν υποκαταστάτη, π.χ. $-CH_3$, τότε το ηλεκτρονιακό νέφος γύρω από τον πυρήνα του υδρογόνου θα παραμορφωθεί. Ο άνθρακας είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικός από το υδρογόνο και έλκει προς το μέρος του το ηλεκτρόνιο $1s$ του υδρογόνου.



Επειδή μειώνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω από το πρωτόνιο, ο πυρήνας 1H αποπροστατεύεται και επομένως η συχνότητα συντονισμού μετατοπίζεται προς χαμηλότερα πεδία (μεγαλύτερη χημική μετατόπιση).

Για παράδειγμα, στα υδραλογόνα, παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτραρνητικότητα E του αλογόνου, τόσο μικρότερη είναι η σ_{Δ} και επομένως, τόσο περισσότερο αποπροστατευμένο εμφανίζεται το πρωτόνιο.



Επίδραση του επαγωγικού φαινομένου στη σ_{Δ} (συνέχεια)

Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τη σχέση ανάμεσα στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων του μεθανίου και στην ηλεκτραρνητικότητα των συνδεδεμένων με τον άνθρακα αλογόνων. Όπως φαίνεται, η επίδραση του επαγωγικού φαινομένου των αλογόνων στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων μεταδίδεται μέσω των δεσμικών ηλεκτρονίων που συνδέουν τα πρωτόνια με τον άνθρακα.

	H-CH ₂ -F	H-CH ₂ -Cl	H-CH ₂ -Br	H-CH ₂ -I	H-CH ₃
<i>E</i>	4.0	3.0	2.8	2.5	2.1
δ	4.13	2.84	2.45	1.98	0.13

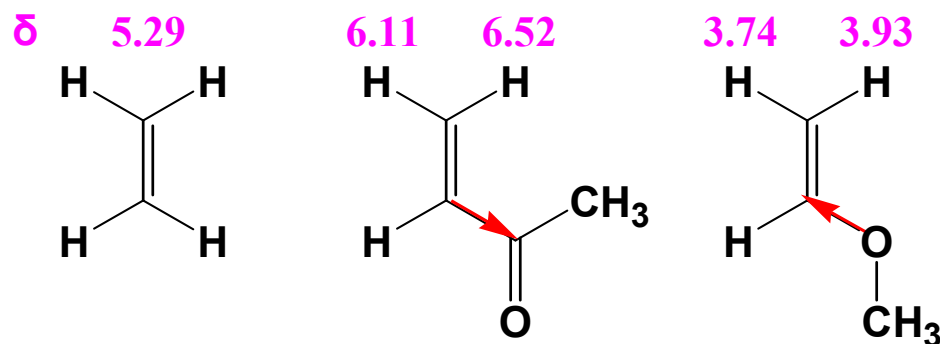
Εκτός από τα αλογόνα και άλλα άτομα, ή ομάδες ατόμων δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων, όπως οι ομάδες -OH, -NO₂, -SH, -NH₂, -CN, κ.ά.

Ορισμένα άτομα ή ομάδες ατόμων, π.χ. -O⁻, -COO⁻, -OCH₃, κ.ά., δρουν ως δότες ηλεκτρονίων και προκαλούν προστασία των πρωτονίων (μικρότερη χημική μετατόπιση).

Επίδραση του φαινομένου της μεσομέρειας στη σ_{Δ}

Όπως είναι γνωστό το φαινόμενο της **μεσομέρειας ή συντονισμού (+M ή -M)** εμφανίζεται σε ακόρεστα συστήματα παρουσία υποκαταστατών, οι οποίοι λειτουργούν ως δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων.

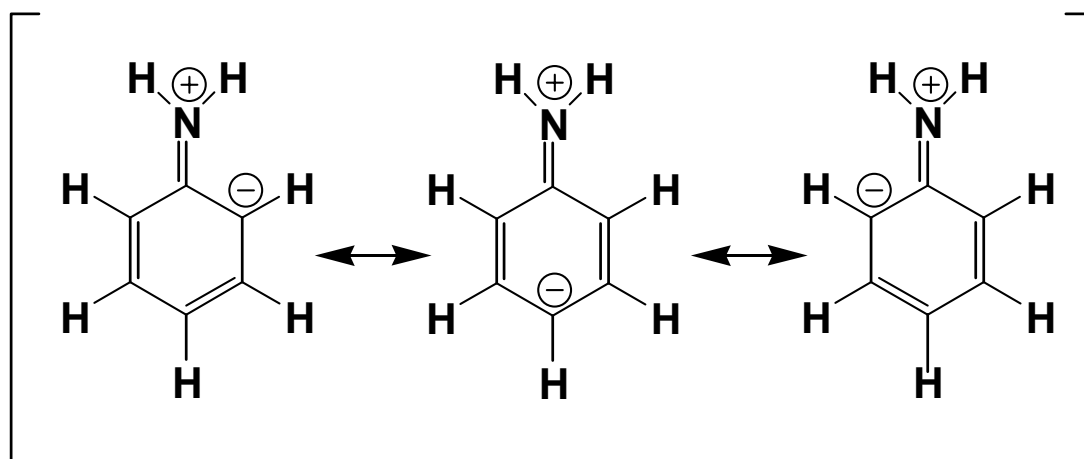
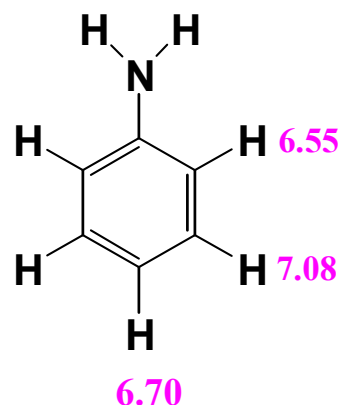
Για παράδειγμα, θεωρούμε το αιθένιο με τους υποκαταστάτες **-COCH₃** (μέθυλοβινυλοκετόνη) και **-OCH₃** (μέθυλοβινυλαιθέρας) οι οποίοι δρουν ως δέκτης και δότης ηλεκτρονίων, αντίστοιχα.



Στην κετόνη, η ομάδα **-COCH₃** έλκει τα δεσμικά ηλεκτρόνια προς το μέρος της και μακριά από το διπλό δεσμό, ελαττώνοντας έτσι την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τα πρωτόνια, με συνέπεια αυτά να εμφανίζουν μεγαλύτερες χημικές μετατοπίσεις σε σύγκριση με αυτές των πρωτονίων του μη υποκατεστημένου αιθενίου. Το ακριβώς αντίθετο φαινόμενο παρατηρείται στον **μέθυλοβινυλαιθέρα**, όπου ο υποκαταστάτης (**-OCH₃**)-δότης ηλεκτρονίων αυξάνει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τα πρωτόνια.

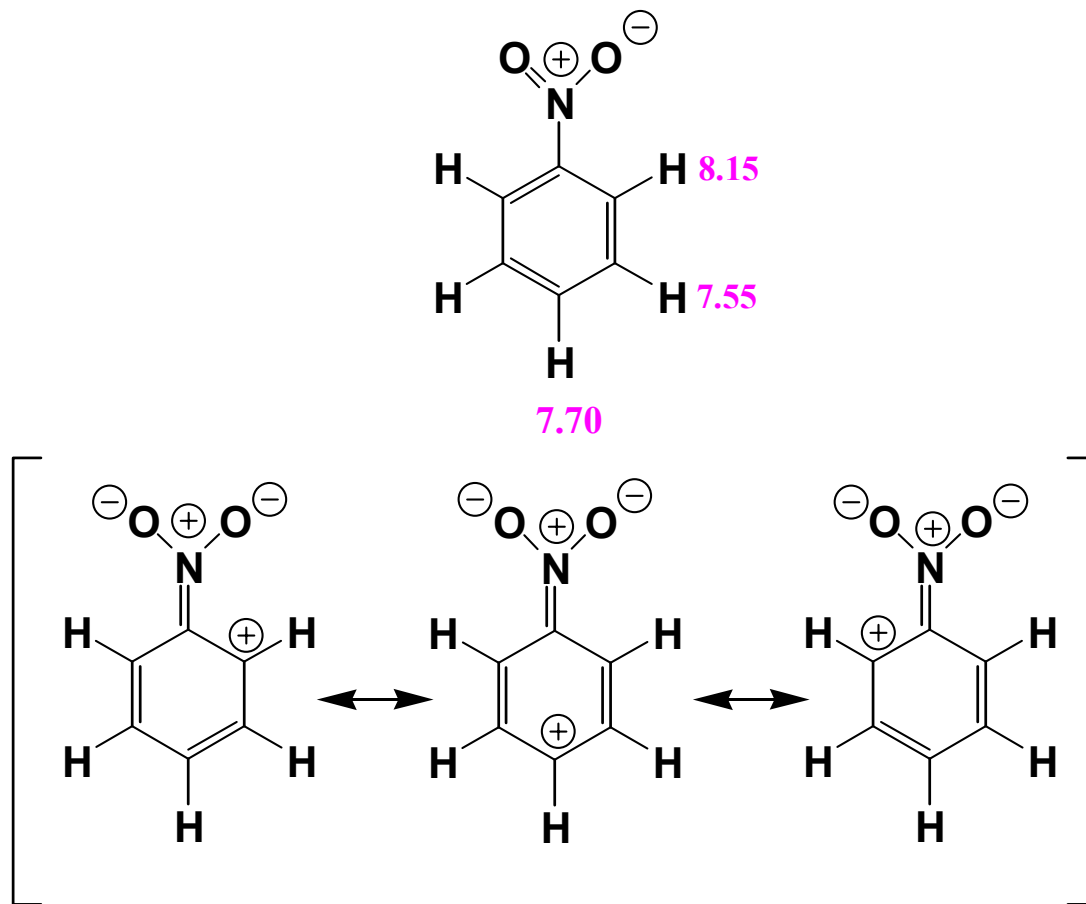
Επίδραση του φαινομένου της μεσομέρειας στη σ_{Δ} (συνέχεια)

Το ίδιο σκεπτικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των χημικών μετατοπίσεων σε υποκατεστημένα αρωματικά συστήματα. Δύο καλά παραδείγματα αποτελούν τα μόρια της **ανιλίνης** και του **νιτροβενζολίου**.



Στην **ανιλίνη**, ο υποκαταστάτης $-\text{NH}_2$ δρα ως δότης ηλεκτρονίων ($+M$) και αυξάνει την ηλεκτρονική πυκνότητα στον δακτύλιο, ιδιαίτερα στην **όρθο** και **πάρα** θέση (όπως φαίνεται από τις δομές συντονισμού). Έτσι, τα πρωτόνια τα συνδεδεμένα σε αυτές τις θέσεις είναι περισσότερο προστατευμένα και εμφανίζουν μικρότερες χημικές μετατοπίσεις από τα πρωτόνια του **βενζολίου** (δ 7.27).

Επίδραση του φαινομένου της μεσομέρειας στη σ_{Δ} (...)



Στο **νιτροβενζόλιο**, ο υποκαταστάτης $-\text{NO}_2$ δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων ($-M$) και ελαττώνει την ηλεκτρονική πυκνότητα στον δακτύλιο, ιδιαίτερα στην **όρθο** και **πάρα** θέση (όπως φαίνεται από τις δομές συντονισμού). Έτσι, τα πρωτόνια τα συνδεδεμένα σε αυτές τις θέσεις είναι λιγότερο προστατευμένα και εμφανίζουν μεγαλύτερες χημικές μετατοπίσεις από τα πρωτόνια του **βενζολίου** (δ 7.27).

Παραμαγνητική σταθερά προστασίας (σ_{Π})

Έχει την ίδια καταγωγή με τη σ_{Δ} .

Η σ_{Δ} αποκτά τη μεγαλύτερη τιμή όταν

- Ασύμμετρη κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους (p, d, \dots ηλεκτρόνια).
- Περιορισμένη η κυκλοφορία ηλεκτρονίων.

Η έχει σ_{Δ} αρνητική τιμή, επομένως αποπροστατεύει τον πυρήνα.

$Q_{NN} = 2$, όταν η ηλεκτρονική πυκνότητα στα ατομικά τροχιακά $2p$ είναι ίση με 1 (ισχύει για άτομα άνθρακα στους υδρογονάνθρακες).

$Q_{NB} \neq 0$, όταν υπάρχει πολλαπλός δεσμός.

$Q_{NB} = 0$, όταν υπάρχουν μόνο απλοί δεσμοί.

$$\sigma_{\Pi} = - \frac{1}{\Delta E} \times \frac{1}{r^3} [Q_{NN} + \sum_{N \neq B} Q_{NB}]$$

ΔE = ενεργειακή διαφορά μεταξύ βασικής και διεγερμένης στάθμης.

r = μέγεθος ηλεκτρονικού νέφους.

Q = στοιχεία μήτρας που εκφράζουν την ηλεκτρονική πυκνότητα και την τάξη δεσμού.

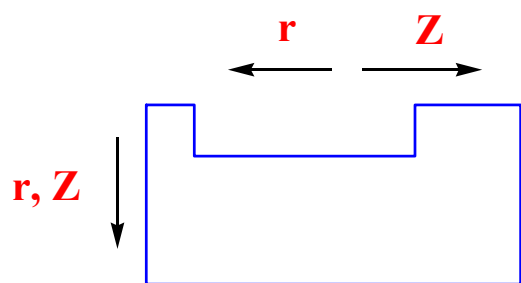
Παραμαγνητική σταθερά προστασίας (συνέχεια)

Ένωση	Υβριδισμό ς	ΣQ_{NB}	ΔE (eV) μετάπτωση	δ_C
Αλκάνια	sp^3	0	~ 10 ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)	0-50
Αλκόνια	sp	0	~ 8 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	50-80
Αλλένια (ακραία)	sp^2	0.4	~ 8 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	70-100
Αλκένια, αρωματικά	sp^2	0.4-0.6	~ 8 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	100-150
Αλλένια (κεντρικά)	sp^2	0.8	~ 8 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	200
Κετόνες	sp^2	0.4	~ 7 ($n \rightarrow \pi^*$)	200

$$\sigma_{\Pi} = -\frac{1}{\Delta E} \times \frac{1}{r^3} [Q_{NN} + \sum_{N \neq B} Q_{NB}]$$

✓ Όταν $\Delta E \uparrow$, τότε $|\sigma_{\Pi}| \downarrow$

✓ Όταν $r \downarrow$, τότε $|\sigma_{\Pi}| \uparrow$



$$\delta (^1\text{H}) = 10 \text{ ppm}$$

$$\delta (^{13}\text{C}) = 400 \text{ ppm}$$

$$\delta (^{15}\text{N}) = 930 \text{ ppm}$$

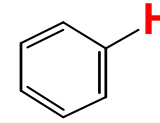
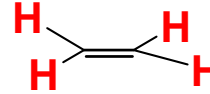
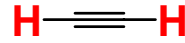
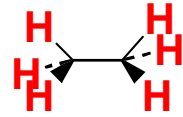
$$\delta (^{19}\text{F}) = 800 \text{ ppm}$$

$$\delta (^{51}\text{V}) = 2400 \text{ ppm}$$

Η συνολική σταθερά προστασίας των πυρήνων από το ηλεκτρονικό νέφος είναι

$$\sigma = \sigma_{\Delta} + \sigma_{\Pi}$$

Μαγνητική ανισοτροπία



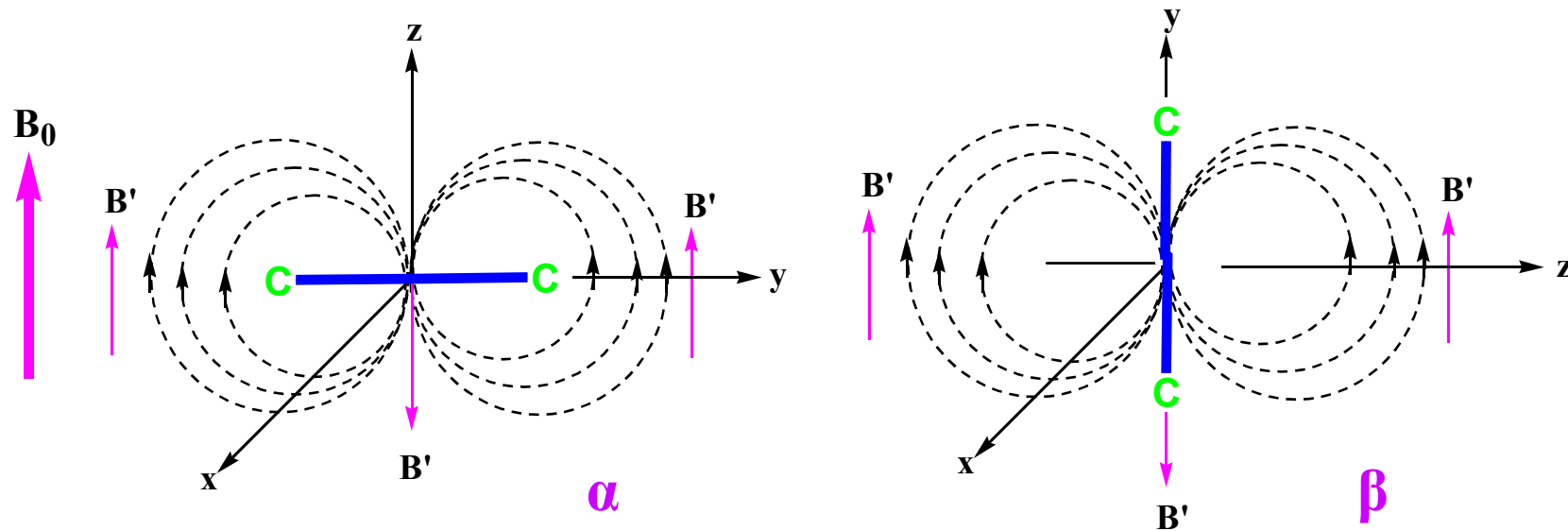
δ

0.88

2.88

5.84

7.28



Ανάλογα με τον προσανατολισμό του δεσμού **C-C** ως προς το πεδίο B_0 , έχουμε μεταβολή της διαμαγνητικής προστασίας των πρωτονίων, λόγω του επαγόμενου πεδίου B' . π.χ. στην περίπτωση α , τα **H** που βρίσκονται επάνω και κάτω από το δεσμό προστατεύονται, ενώ όταν βρίσκονται κατά μήκος του δεσμού αποπροστατεύονται. Το αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση β .

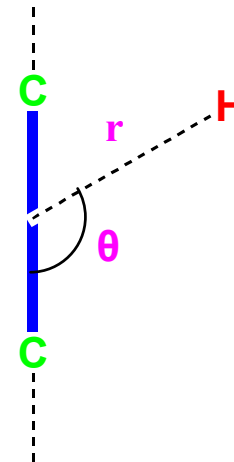
Μαγνητική ανισοτροπία (συνέχεια)

Η επίδραση της μαγνητικής ανισοτροπίας στη χημική μετατόπιση μπορεί να υπολογισθεί θεωρητικά από την **Εξίσωση McConnell**. Αυτή για δεσμούς με κυλινδρική συμμετρία γράφεται:

$$\sigma = \frac{1}{3r^3 4\pi} (\chi_{//} - \chi_{\perp})(1 - 3\cos^2\theta)$$

$$\mu = \chi B_0$$

$$\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp} \quad \text{μαγνητική ανισοτροπία}$$



$\chi_{//}$ και χ_{\perp} είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα του δεσμού C-C, με παράλληλο και κάθετο προσανατολισμός προς το πεδίο B_0 , αντίστοιχα.

r είναι η απόσταση του H από το μέσον του δεσμού C-C.

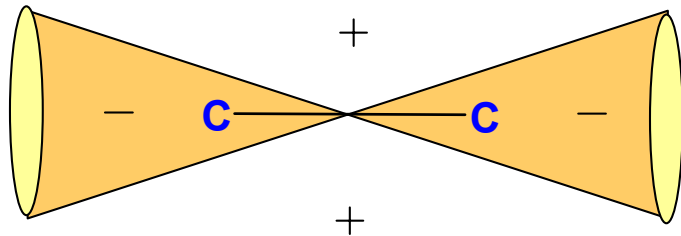
θ είναι η γωνία που σχηματίζει το άνυσμα r με το δεσμό C-C.

Η εξίσωση McConnell είναι αρκετά γενική και μπορεί να εφαρμοσθεί όχι μόνο για τους απλούς δεσμούς, αλλά και για διπλούς, τριπλούς δεσμούς, καρβονυλικές ομάδες και αρωματικά συστήματα.

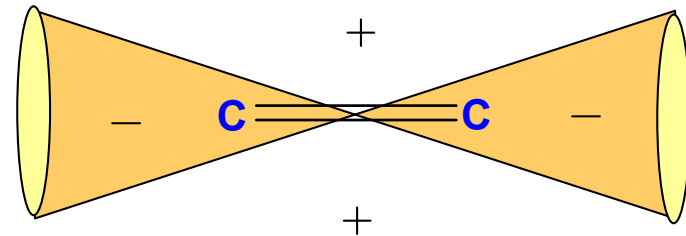
Μαγνητική ανισοτροπία (συνέχεια)

Εάν χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση **McConnell** και σχεδιάσουμε το διάγραμμα της σ ως προς θ για διάφορες τιμές της γωνία θ ($\Delta\chi$ και r έχουν σταθερές τιμές), θα πάρουμε δύο κώνους, οι οποίοι εκτείνονται από το κέντρο του δεσμού. Στην περιοχή εντός του κώνου έχουμε την **περιοχή αποπροστασίας (-)**, ενώ εκτός της περιοχής του κώνου έχουμε την **περιοχή προστασίας (+)**. Για γωνία **54.7°** η επίδραση της μαγνητικής ανισοτροπίας είναι μηδενική.

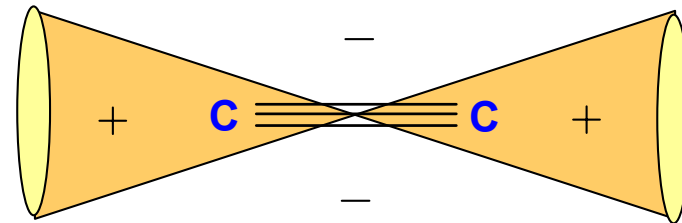
Για απλούς δεσμούς ($\Delta\chi = +140$)



Για διπλούς δεσμούς ($\Delta\chi = +150$)



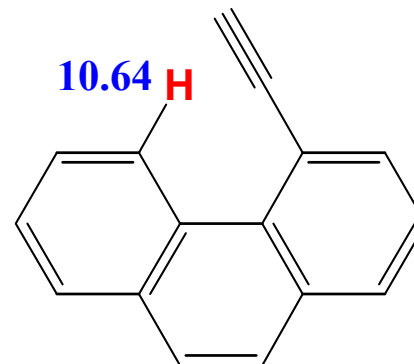
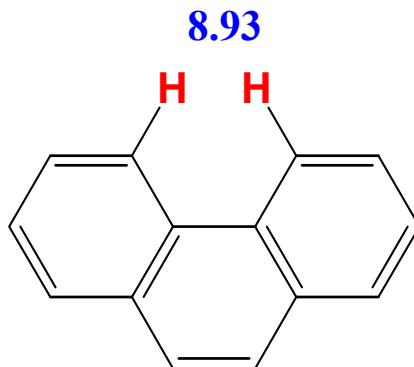
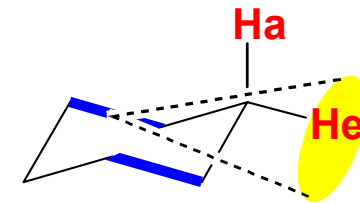
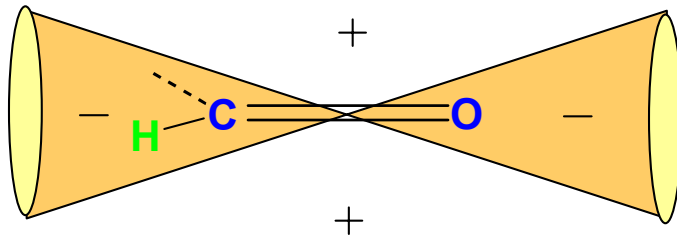
Για τριπλούς δεσμούς ($\Delta\chi = -340$)



Μαγνητική ανισοτροπία (παραδείγματα)

Ένα άλλο παράδειγμα μαγνητικής ανισοτροπίας είναι οι αλδεΐδες. Το αλδεϋδικό πρωτόνιο είναι πολύ αποπροστατευμένο και εμφανίζεται σε πολύ χαμηλά πεδία (δ 9-12). Αυτό συμβαίνει για δύο λόγους:

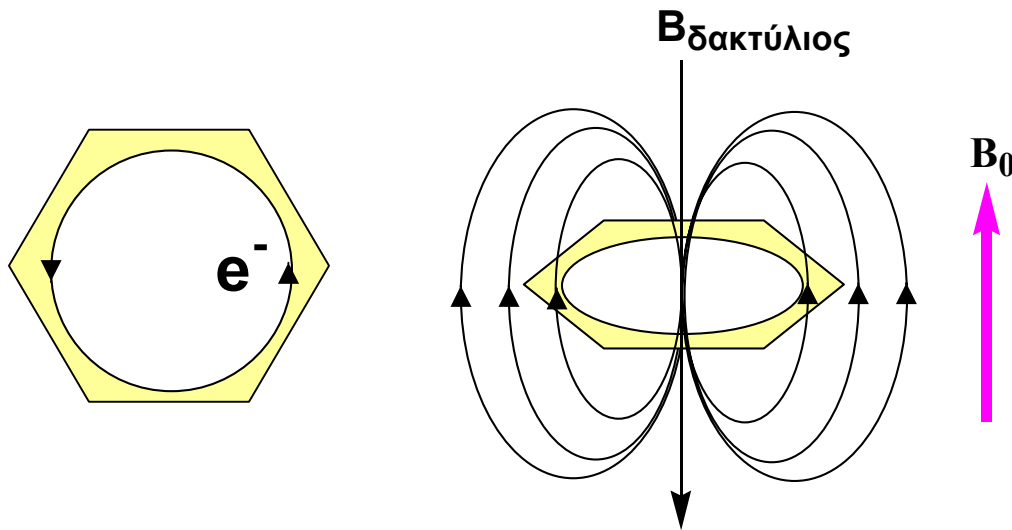
- ✓ Συνδέεται με ένα άτομο άνθρακα, το οποίο με τη σειρά του συνδέεται με διπλό δεσμό με ένα ηλεκτραρνητικό οξυγόνο.
- ✓ Βρίσκεται εντός του κώνου αποπροστασίας της καρβonyλικής ομάδας.



$$\Delta\delta = \delta(H_e) - \delta(H_a) = +0.5$$

Ρεύμα δακτυλίου

Ας θεωρήσουμε το επίπεδο του βενζολικού δακτυλίου κάθετα τοποθετημένο ως προς το πεδίο B_0 . Τα ηλεκτρόνια π αρχίζουν να κυκλοφορούν κυκλικά επάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου. Αυτή η κυκλοφορία, η οποία ονομάζεται **ρεύμα δακτυλίου**, δημιουργεί ένα επαγόμενο μαγνητικό πεδίο, κάθετο προς το επίπεδο του δακτυλίου.

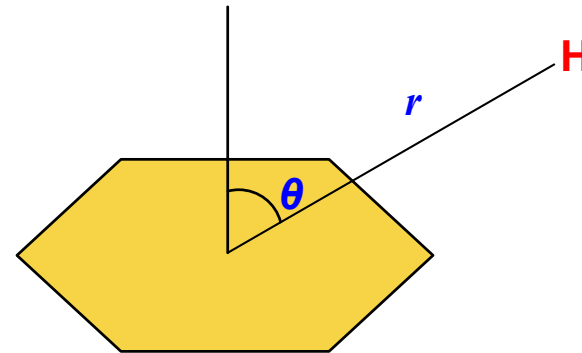


Επομένως, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι πρωτόνια που βρίσκονται επάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου προστατεύονται, ενώ πρωτόνια τα οποία βρίσκονται στα άκρα του επιπέδου του δακτυλίου αποπροστατεύονται.

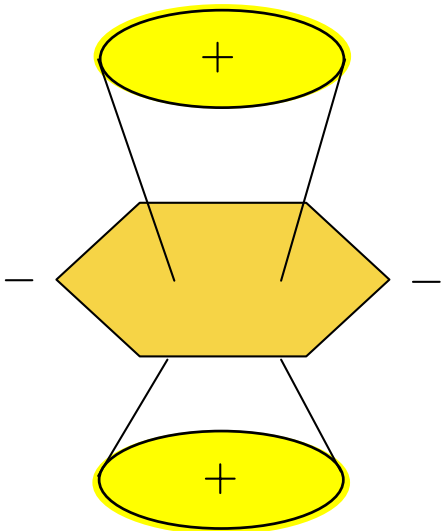
Το επαγόμενο πεδίο $B_{\text{δακτ.}}$ είναι ανισοτροπικό στο χώρο. Οι μαγνητικές γραμμές του πεδίου $B_{\text{δακτ.}}$ έχουν την ίδια κατεύθυνση προς το B_0 (το ενισχύουν) στα άκρα του δακτυλίου, ενώ έχουν αντίθετη κατεύθυνση και αντιτίθενται προς το B_0 στο χώρο επάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου.

Ρεύμα δακτυλίου (συνέχεια)

Υπάρχει δυνατότητα να υπολογίσουμε θεωρητικά τις περιοχές προστασίας και αποπροστασίας που δημιουργεί το ρεύμα δακτυλίου, χρησιμοποιώντας ορισμένα μοντέλα ποικίλης ακρίβειας. Το απλούστερο, αλλά λιγότερο ακριβές μοντέλο είναι το **σημειακό δίπολο του Pople**.



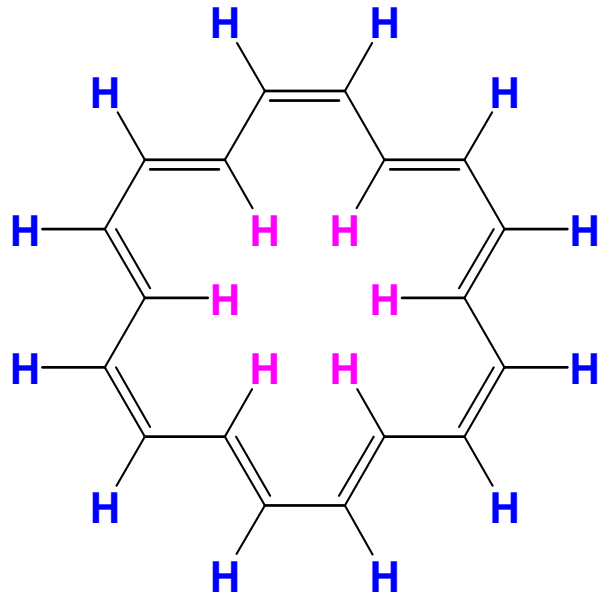
$$\delta_{\text{δακτ.}} = Q_{\text{pople}} * i_{\text{δακτ.}} * r^3 * (1 - 3\cos^2\theta)$$



Q_{pople} = σταθερά αναλογίας

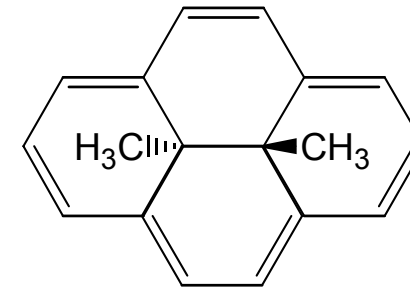
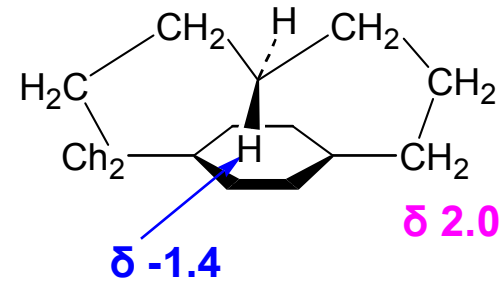
$i_{\text{δακτ.}}$ = ένταση ρεύματος δακτυλίου (εξαρτάται από τον τύπο του αρωματικού δακτυλίου. Είναι ίση με 1 για το βενζόλιο).

Ρεύμα δακτυλίου (παράδειγματα)



H : $\delta + 9.28$

H : $\delta - 2.99$



CH₃ : $\delta - 4.25$

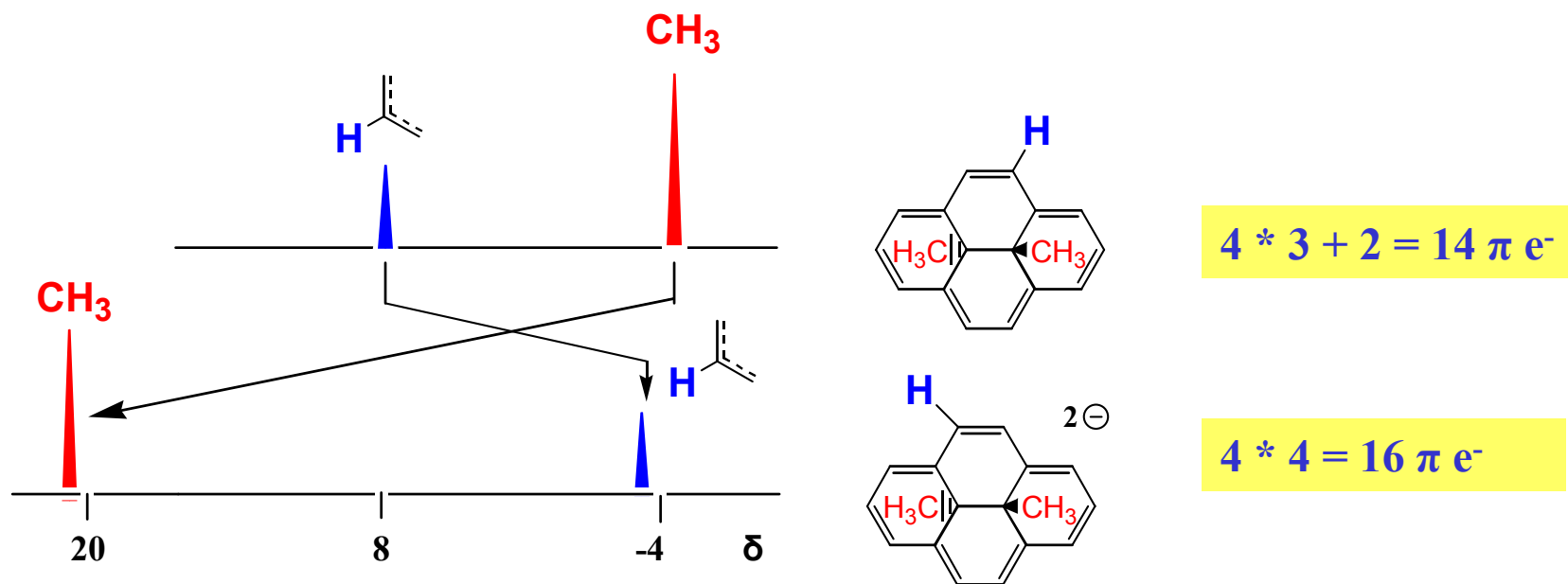
Συστήματα με $4n + 2$ ηλεκτρόνια π , που παρουσιάζουν αρωματικό χαρακτήρα (διατροπικά μόρια), εμφανίζουν την επίδραση του ρεύματος δακτυλίου.

Στην περίπτωση πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων, το ρεύμα δακτυλίου θεωρείται ότι προκύπτει από το άθροισμα των σχετικών συνεισφορών από κάθε δακτύλιο στο σύστημα.

Ρεύμα δακτυλίου σε συστήματα με $4n$ ηλεκτρόνια π

Συστήματα με $4n$ ηλεκτρόνια π , τα οποία δεν παρουσιάζουν αρωματικό χαρακτήρα (παρατροπικά μόρια), εμφανίζουν ρεύμα δακτυλίου, με εντελώς αντίθετη δράση από το κλασσικό ρεύμα δακτυλίου.

Πρωτόνια στο ίδιο επίπεδο και εκτός του δακτυλίου προστατεύονται, ενώ τα πρωτόνια πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου αποπροστατεύονται. Μ' άλλα λόγια οι κώνοι προστασίας στα παρατροπικά μόρια έχουν αντίθετο πρόσημο από τους αντίστοιχους κώνους στα διατροπικά μόρια, όπως φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα.



Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου πολικών ομάδων και δυνάμεων Van der Waals

Το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο δημιουργούν πολικές ομάδες, π.χ. **NO**, **NO₂**, που βρίσκονται πλησίον ενός πρωτονίου μπορεί να παραμορφώσει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από αυτό και επομένως να επηρεάσει τη σταθερά προστασίας. Η παραμόρφωση του ηλεκτρονικού νέφους εξαρτάται από από το φορτίο της πολικής ομάδας.

Κατ' αναλογία, μια ογκώδης μη φορτισμένη ομάδα, που βρίσκεται πλησίον ενός πρωτονίου μπορεί να εξασκήσει μη δεσμικές **δυνάμεις Van der Waals** και να παραμορφώσει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από αυτό.

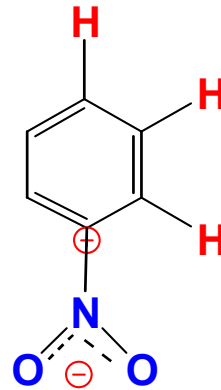
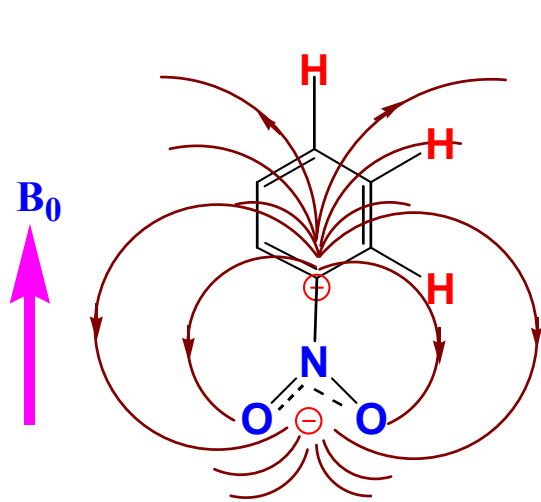
Η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και των δυνάμεων **Van der Waals** περιγράφονται ποσοτικά από την εξίσωση του Buckingham:

$$\Delta\sigma = -AE_{C-H} - BE^2$$

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης περιγράφει την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ ο δεύτερος όρος την επίδραση των δυνάμεων Van der Waals

A και **B** είναι σταθερές. **E_{C-H}** αντιπροσωπεύει το ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του δεσμού **C-H** και **E²** είναι το τετράγωνο του μεγέθους του ηλεκτρικού πεδίου στο πρωτόνιο.

Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου πολικών ομάδων και δυνάμεων Van der Waals (συνέχεια)

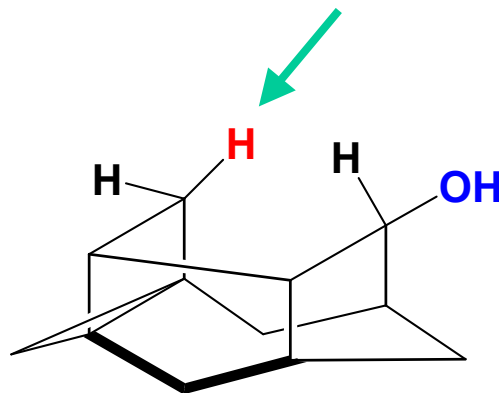


$$\Delta\sigma (\text{ορθο}) = -0.70 \text{ ppm}$$

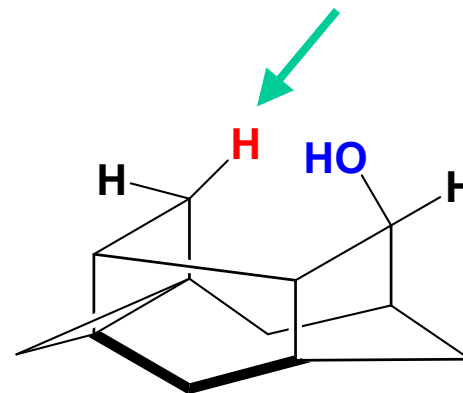
$$\Delta\sigma (\text{μέτα}) = -0.19 \text{ ppm}$$

$$\Delta\sigma (\text{πάρα}) = -0.14 \text{ ppm}$$

$$\Delta\sigma = -1 \text{ ppm}$$



$$\Delta\sigma = -2.4 \text{ ppm}$$



Επίδραση δεσμού υδρογόνου

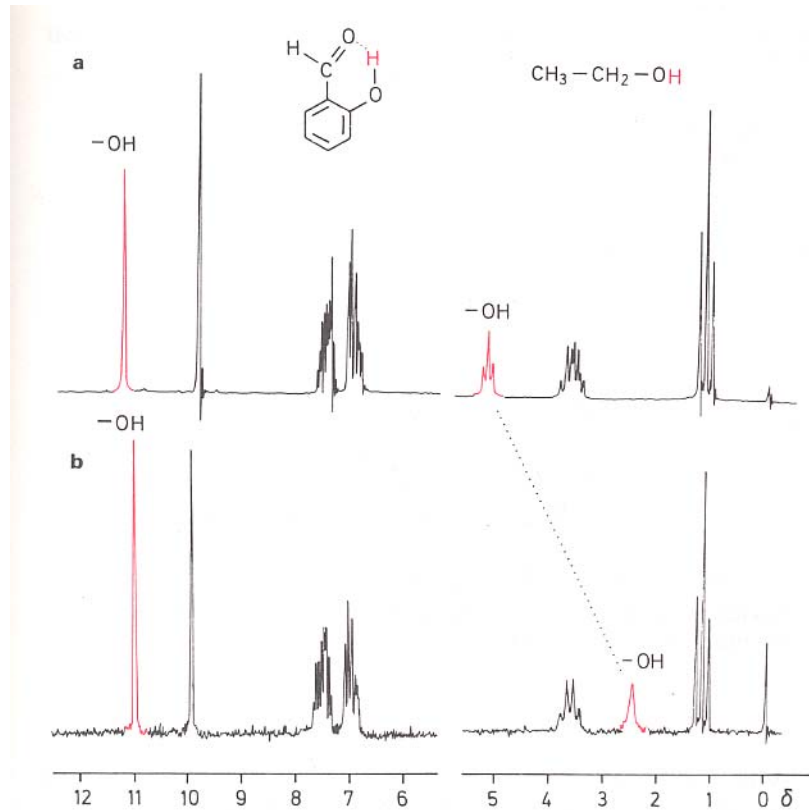


Figure 4.19 Concentration dependence of the proton resonance frequency of the hydroxyl protons of salicylaldehyde and ethanol: (a) neat; (b) 5% by volume in CCl₄

Γενικά, ο σχηματισμός δεσμού υδρογόνου προκαλεί αποπροστασία του πρωτονίου του υδροξυλίου και μετατόπιση σε μικρότερα πεδία.

Με το NMR μπορούμε να διακρίνουμε με ασφάλεια το σχηματισμό ενδομοριακού και διαμοριακού δεσμού υδρογόνου, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

Με την αραιώση, μεταβάλλεται η χημική μετατόπιση μόνο του πρωτονίου του υδροξυλίου που συμμετέχει σε διαμοριακό δεσμό υδρογόνου (στο μόριο της αιθανόλης), λόγω θραύσης των δεσμών υδρογόνου.

Ένταση κορυφών στα φάσματα ^1H NMR

Ορίζουμε ως ένταση κορυφών το εμβαδόν της επιφάνειας που περικλείεται από μια κορυφή. Το εμβαδόν το μετράμε αυτόματα με ηλεκτρονικό ολοκληρωτή, ο οποίος βρίσκεται ενσωματωμένος στον φασματογράφο NMR, υπό τη μορφή ενός βήματος, όπως φαίνεται στο σχήμα. Το ύψος του βήματος μετρούμενο σε αυθαίρετες μονάδες είναι ανάλογο του εμβαδού της κορυφής.

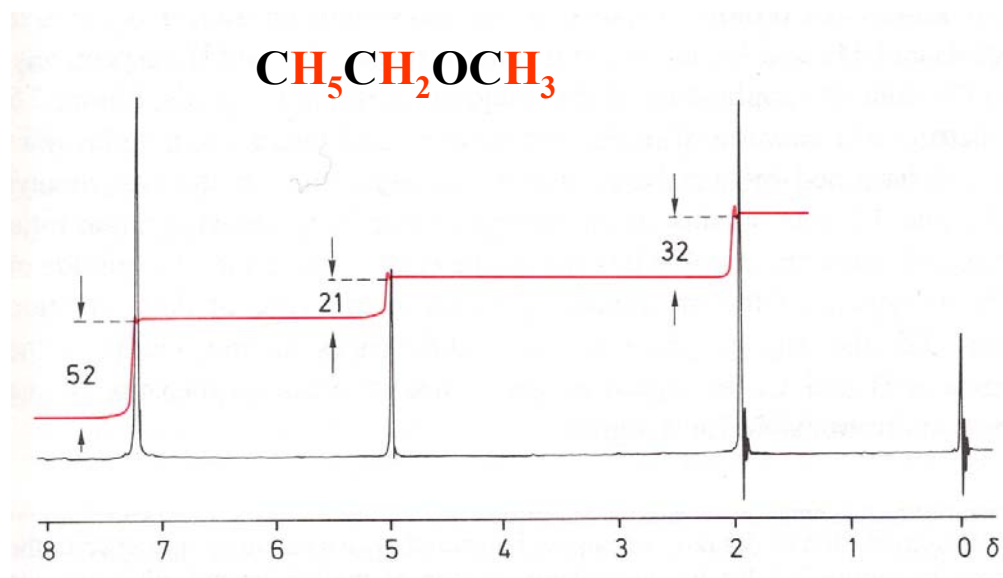
Η λεπτομερής εξέταση του εμβαδού της κορυφής αποκαλύπτει ότι αυτό είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων που δίνουν το συγκεκριμένο σήμα.

Πάντως πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι μόνο ο σχετικός αριθμός των πρωτονίων μπορεί να προσδιορισθεί με την ολοκλήρωση.

$$\frac{52}{21} = 2.5 \quad \frac{32}{21} = 1.5 \quad \frac{21}{21} = 1$$

$$2.5 \times 2 = 5 \quad 1.5 \times 2 = 3 \quad 1 \times 2 = 2$$

Αναλογία πρωτονίων : 5:3:2



Φασματοσκοπία ^1H NMR στην ποσοτική ανάλυση

Η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιείται στην ποσοτική ανάλυση μειγμάτων ή στον προσδιορισμό προσμείξεων.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα μείγμα ουσιών A και B. Μπορούμε να προσδιορίσουμε την % αναλογία του μείγματος με την εξίσωση:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{N_B}{N_A} \frac{I_A}{I_B} \frac{M_A}{M_B}$$

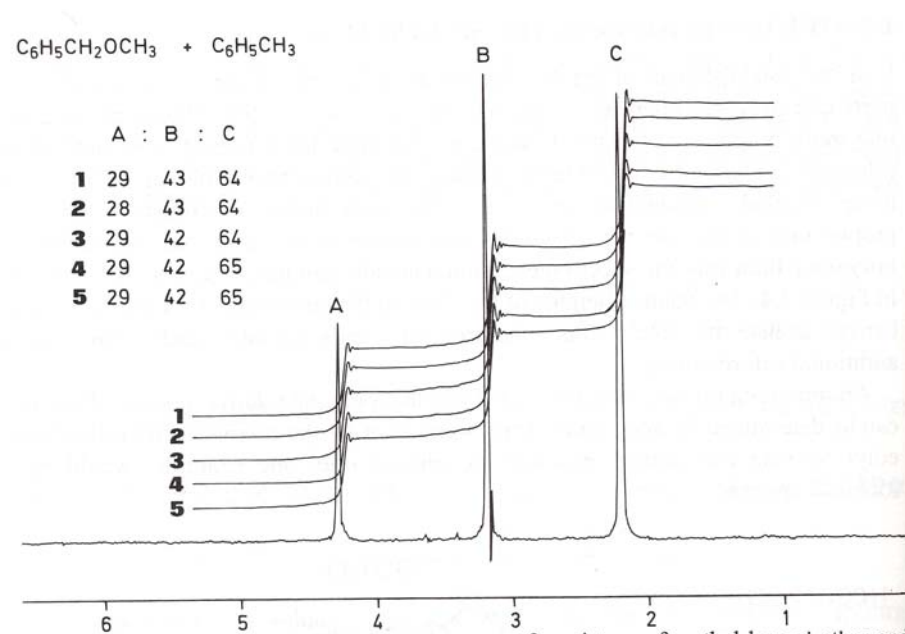
m_A και m_B = οι μάζες των δύο ουσιών

M_A και M_B = οι μοριακές μάζες

N_A και N_B = ο αριθμός πρωτονίων για συγκεκριμένα σήματα των A και B

I_A και I_B = τα εμβαδά των σημάτων

Για τον προσδιορισμό απόλυτων τιμών για την A και B, χρησιμοποιούμε εσωτερικό πρότυπο.



Πειραματική τιμή: $1:1.519 \pm 0.030$

Θεωρητική τιμή: $1:1.491$ σφάλμα $\sim 2\%$