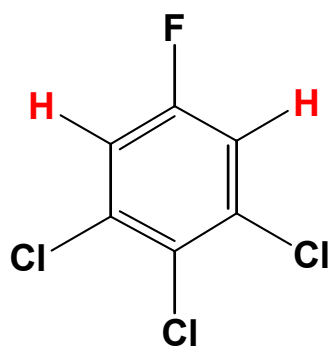


Χημική ισοδυναμία πυρήνων και μοριακή συμμετρία

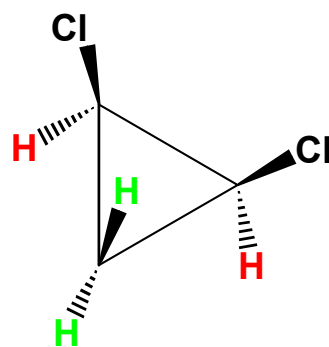
Οι **χημικά μη ισοδύναμοι** πυρήνες βρίσκονται σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον και όπως ήδη γνωρίζουμε, συντονίζονται σε διαφορετική συχνότητα (παρουσιάζουν διαφορετική χημική μετατόπιση).

Οι **χημικά ισοδύναμοι πυρήνες**, λόγω μοριακής συμμετρίας βρίσκονται σε ταυτόσημο χημικό περιβάλλον και συντονίζονται στην ίδια συχνότητα. Οι χημικά ισοδύναμοι πυρήνες ονομάζονται **ισόχρονοι**. Δεν μπορούν να διαφοροποιηθούν με τη φασματοσκοπία NMR.

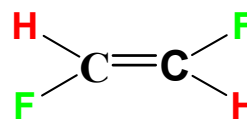
Επομένως, η χημική ισοδυναμία πυρήνων εξαρτάται από το εάν ένα μόριο έχει ή ένα τουλάχιστον **στοιχείο συμμετρίας**. Η διεργασία συμμετρίας καθιστά τους πυρήνες **συμμετρικά ισοδύναμους**.



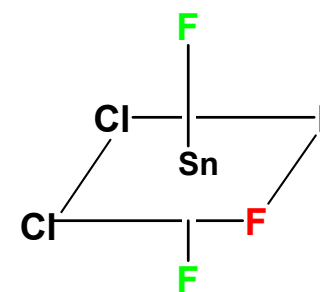
σ_v



σ_v

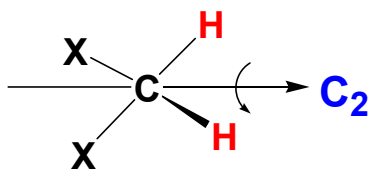


i

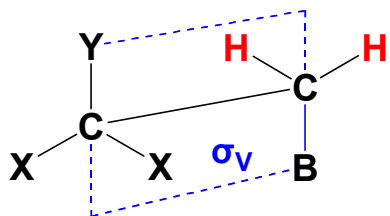


σ_v, σ_h

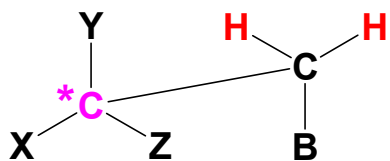
Χημική ισοδυναμία μεθυλενικών πρωτονίων



Όταν ο μεθυλενικός άνθρακας έχει δύο όμοιους υποκαταστάτες, τότε υπάρχει άξονας συμμετρίας C_2 . (ή γενικά C_n , $n > 1$). Τα πρωτόνια είναι χημικά ισοδύναμα και ονομάζονται **ομοτοπικά**. Δίνουν φάσμα A_2 .

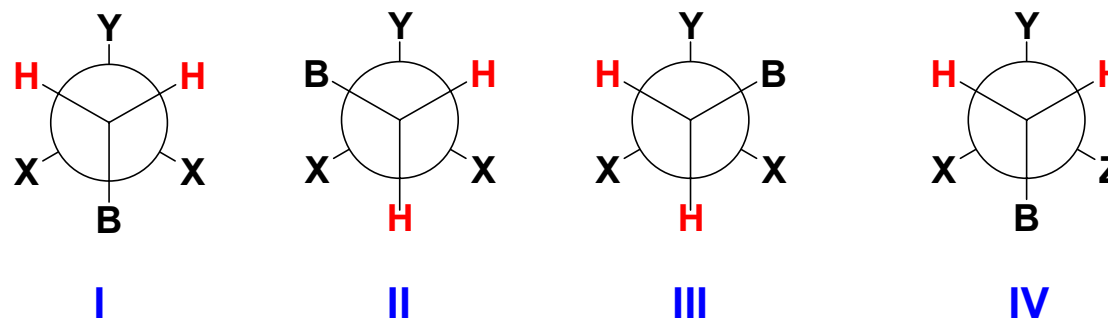


Όταν ο μεθυλενικός άνθρακας έχει δύο ανόμοιους υποκαταστάτες, τότε υπάρχει επίπεδο συμμετρίας σ_v . Τα πρωτόνια είναι χημικά ισοδύναμα και ονομάζονται **εναντιοτοπικά**. Δίνουν φάσμα A_2 .



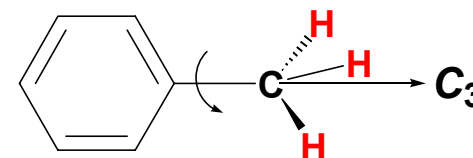
Όταν η μεθυλενική ομάδα βρίσκεται δίπλα σε ασύμμετρο κέντρο (*), τότε τα πρωτόνια είναι χημικά μη ισοδύναμα και ονομάζονται **διαστερεοτοπικά**. Δίνουν φάσμα AX ή AB .

Χημική ισοδυναμία μεθυλενικών και μεθυλικών πρωτονίων (συνέχεια)



Τα πρωτόνια στη διαμόρφωση **I** (συμμετρική) βρίσκονται στο ίδιο χημικό περιβάλλον και είναι ισόχρονα. Στις διαμορφώσεις **II** και **III**, τα δύο πρωτόνια βρίσκονται σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον και είναι χημικά μη ισοδύναμα. Λόγω όμως της γρήγορης περιστροφής (στην κλίμακα NMR) γύρω από τον δεσμό **C-C**, τα δύο πρωτόνια αισθάνονται ένα μέσο χημικό περιβάλλον, στο οποίο υπερισχύει η πλέον συμμετρική διαμόρφωση. Έτσι, τα πρωτόνια εμφανίζονται κατά μέσον όρο ισόχρονα. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει όταν υπάρχει ασύμμετρο κέντρο όπως στην **IV**. Σε όλες τις διαμορφώσεις τα δύο πρωτόνια είναι χημικά μη ισοδύναμα.

Το ίδιο ισχύει και για τα τρία μεθυλικά πρωτόνια στο τολουόλιο για τα οποία δεν υπάρχει άξονας C_2 ή επίπεδο συμμετρίας. Λόγω της γρήγορης περιστροφής γύρω από το δεσμό **Ar-CH₃**, εμφανίζονται σαν να έχουν ένα "τοπικό" άξονα C_3 που τα καθιστά ισόχρονα



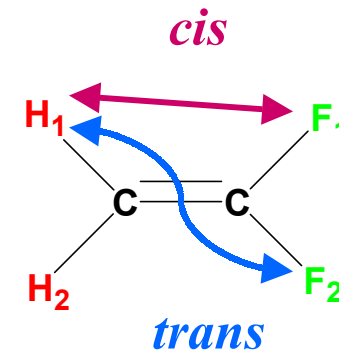
Μαγνητική ισοδυναμία πυρήνων

Μαγνητικά ισοδύναμοι είναι οι πυρήνες, οι οποίοι πρέπει να είναι χημικά ισοδύναμοι και επί πλέον να παρουσιάζουν τις ίδιες σταθερές σύζευξης με όλους τους άλλους μαγνητικούς πυρήνες στο μόριο, εκτός από εκείνους με τους οποίους συγκρίνονται.

Στο μόριο $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$, τα δύο πρωτόνια και τα δύο φθόρια είναι χημικά ισοδύναμα λόγω μοριακής συμμετρίας και απουσίας περιστροφής γύρω από το διπλό δεσμό. Επομένως, οι πυρήνες **H** και **F** ανά ζεύγη είναι ισόχρονοι, δηλαδή έχουν την ίδια χημική μετατόπιση. Λόγω, όμως της γεωμετρίας του μορίου (π.χ. το H_1 είναι *cis* με το F_1 και *trans* με το F_2), οι σταθερές σύζευξης θα είναι διαφορετικές. Επομένως, τα πρωτόνια H_1 και H_2 (και τα F_1, F_2) είναι μαγνητικά μη ισοδύναμα

$$J_{\text{H}_1\text{F}_1} \neq J_{\text{H}_1\text{F}_2} \quad J_{\text{H}_2\text{F}_1} \neq J_{\text{H}_2\text{F}_2}$$

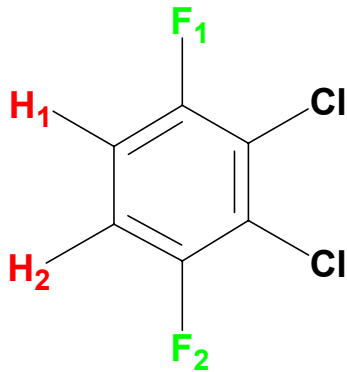
Επειδή οι συζεύξεις είναι διαφορετικές, οι ενέργειες των ενεργειακών σταθμών των H_1 και H_2 δεν είναι πια ίδιες και έτσι έχουμε $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} \neq 0$. Συνολικά, κάθε πρωτόνιο θα έχει τρεις διαφορετικές σταθερές σύζευξης.



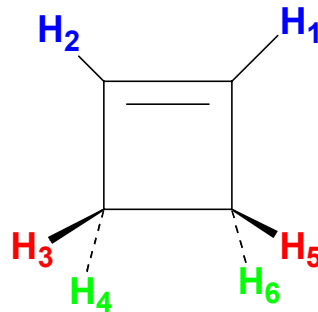
Μαγνητική ισοδυναμία πυρήνων (συνέχεια)

Οι μαγνητικά ισοδύναμοι πυρήνες ονομάζονται **μαγνητικά ισότιμοι**, ενώ οι μαγνητικά μη ισοδύναμοι ονομάζονται **μαγνητικά ανισότιμοι**.

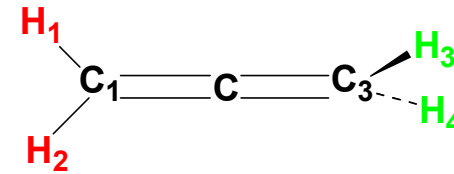
Μερικά παραδείγματα μαγνητικά μη ισοδύναμων πυρήνων.



Τα **H₁** και **H₂** και είναι χημικά ισοδύναμα λόγω συμμετρίας, αλλά μαγνητικά μη ισοδύναμα



Τα **H₃**, **H₄**, **H₅** και **H₆** είναι όλα χημικά ισοδύναμα λόγω συμμετρίας. Τα ζεύγη **H₃**, **H₄** και **H₅**, **H₆** είναι μαγνητικά μη ισοδύναμα



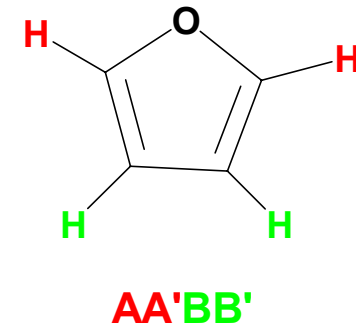
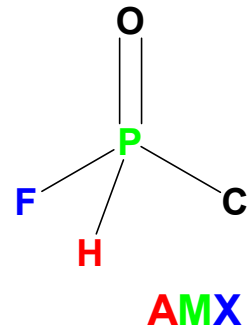
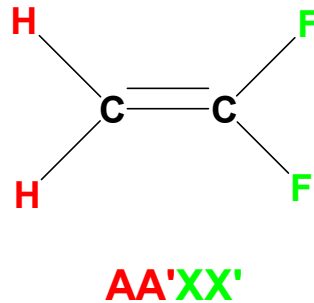
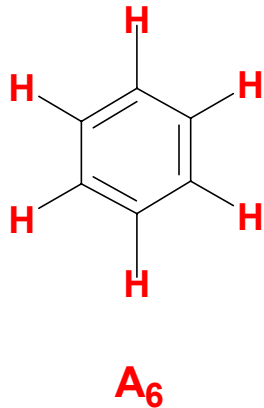
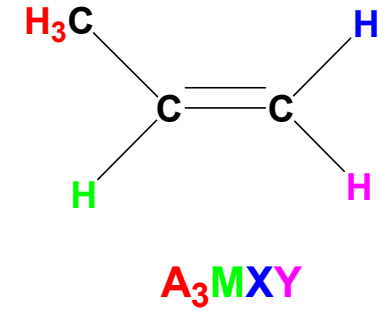
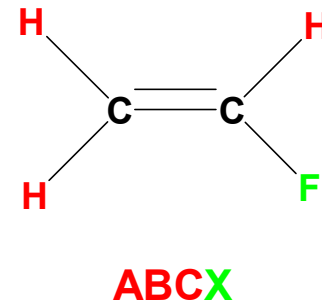
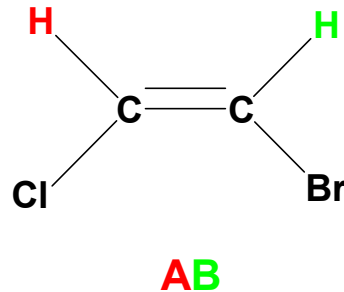
Και τα τέσσερα πρωτόνια είναι χημικά ισοδύναμα λόγω συμμετρίας. Τα πρωτόνια **H₁** και **H₂**, είναι μαγνητικά μη ισοδύναμα με τα **H₃** και **H₄** επειδή υπάρχει διαφορετική σύζευξη με τον άνθρακα **C₁**.

Σημειογραφία πυρήνων (τύποι φασμάτων)

Για τη σημειογραφία των πυρήνων ακολουθούνται ορισμένοι κανόνες:

1. Η σημειογραφία αναφέρεται σε πυρήνες με $I = \frac{1}{2}$.
2. Κάθε πυρήνας καθορίζεται με ένα κεφαλαίο γράμμα του αγγλικού αλφαβήτου, π.χ. **A, B, C, ..., X, Y, Z**.
3. Όταν η σύζευξη μεταξύ ζευγών πυρήνων είναι ασθενής (η χημική μετατόπιση είναι πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά σύζευξης), οι πυρήνες καθορίζονται με μακρινά γράμματα του αλφαβήτου, π.χ. **AX, AMX**.
4. Όταν η σύζευξη μεταξύ ζευγών πυρήνων είναι ισχυρή (η χημική μετατόπιση είναι συγκρίσιμη με τη σταθερά σύζευξης), οι πυρήνες καθορίζονται με κοντινά γράμματα του αλφαβήτου, π.χ. **AB, ABC**.
5. Όταν οι πυρήνες είναι ισότιμοι, αυτοί παριστάνονται σαν ομάδες με τα γράμματα του αλφαβήτου και δείκτη που υποδηλώνει το πλήθος τους, π.χ. **A₂, A₂X₂**.
6. Όταν δύο πυρήνες έχουν χημική ισοδυναμία (**ισόχρονοι**), αλλά όχι μαγνητική ισοδυναμία (**ανισότιμοι**) παριστάνονται με το ίδιο γράμμα, από τα οποία το ένα τονισμένο, π.χ. **AA'XX', AA'BB'**.

Σημειογραφία πυρήνων (παραδείγματα)

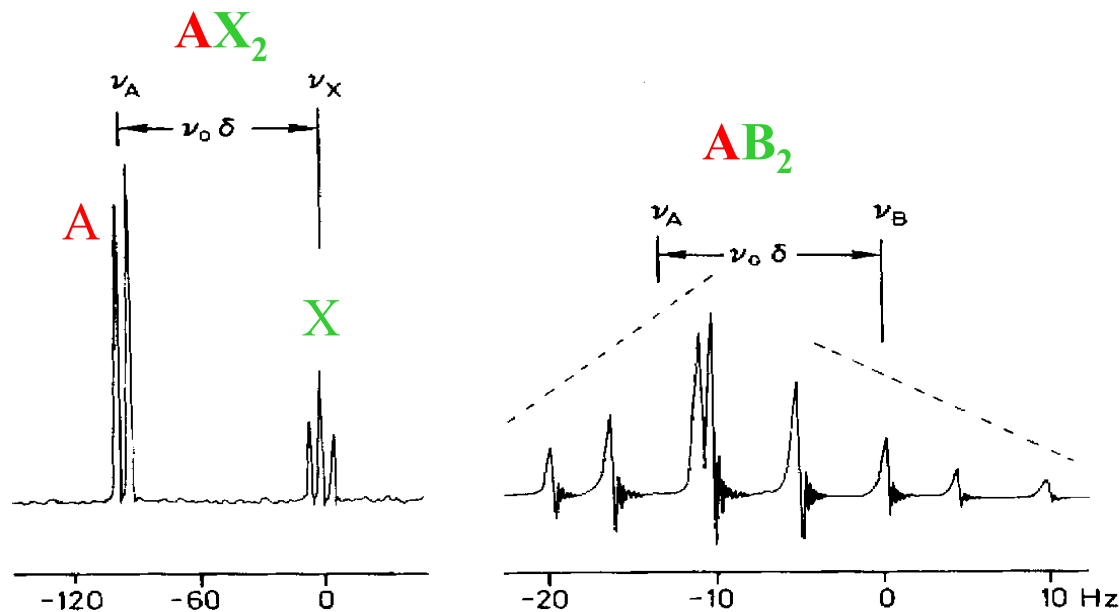


Οι τύποι φασμάτων, οι οποίοι περιέχουν πυρήνες που παριστάνονται με κοντινά γράμματα του αλφάβητου, υποδηλώνουν φάσματα δεύτερης τάξης, π.χ. AB , ABC , $ABCX$, $AA'BB'$.

Η σημειογραφία των πυρήνων και οι προκύπτοντες τύποι φασμάτων είναι χρήσιμοι, επειδή διαφορετικές ενώσεις, αλλά με ταυτόσημη τη σημειογραφία των πυρήνων τους, δίνουν φάσματα, τα οποία είναι παρόμοια στην εμφάνιση.

Ανάλυση φασμάτων δεύτερης τάξης (συνέχεια)

Αναφέραμε προηγουμένως, ότι τα φάσματα δεύτερης τάξης είναι πολύπλοκα και η ανάλυσή τους απαιτεί μαθηματικά και τη κβαντομηχανική. Μια γεύση αυτής της μεθοδολογίας πήραμε στην ανάλυση των φασμάτων τύπου AB. Το σχήμα δείχνει δύο φάσματα τριών πυρήνων του τύπου AX_2 (πρώτης τάξης) και AB_2 (δεύτερης τάξης).

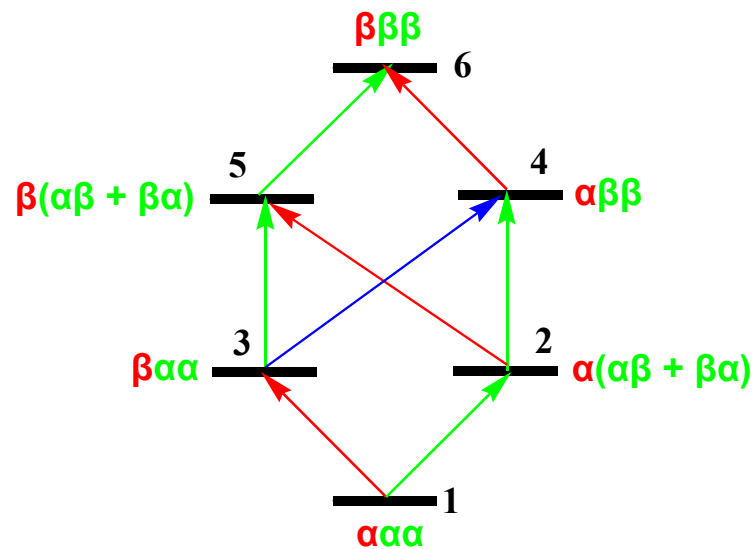


Ο εκφυλισμός των μεταπτώσεων αίρεται στο σύστημα AB_2 , το οποίο εμφανίζει 9 συνολικά μεταπτώσεις (δηλαδή 9 κορυφές στο φάσμα) με διαφορετική ενέργεια

Η ανάλυση του φάσματος AX_2 αποκαλύπτει 5 συνολικά κορυφές, μία τριπλή για τον πυρήνα A και μία διπλή για τον πυρήνα X. Στο διάγραμμα των ενεργειακών σταθμών, οι επιτρεπτές μεταπτώσεις είναι 12. Από αυτές, οι περισσότερες έχουν την ίδια ενέργεια, είναι δηλαδή εκφυλισμένες

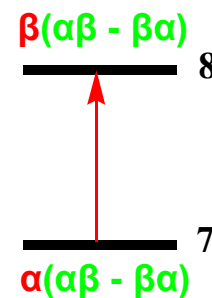
Μεταπτώσεις στα συστήματα AX_2 και AB_2

Σύστημα AB_2

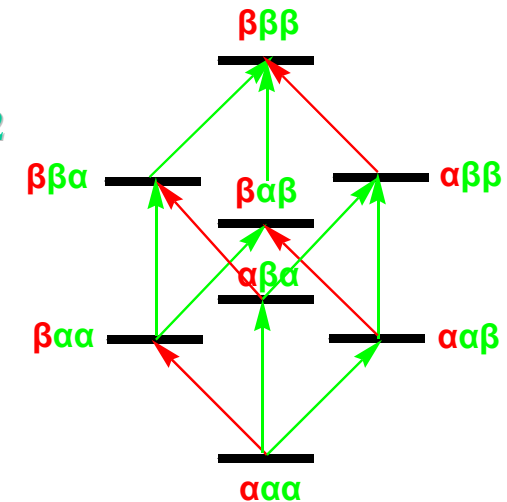


Συμμετρικές

Σύστημα AX_2



Αντισυμμετρικές

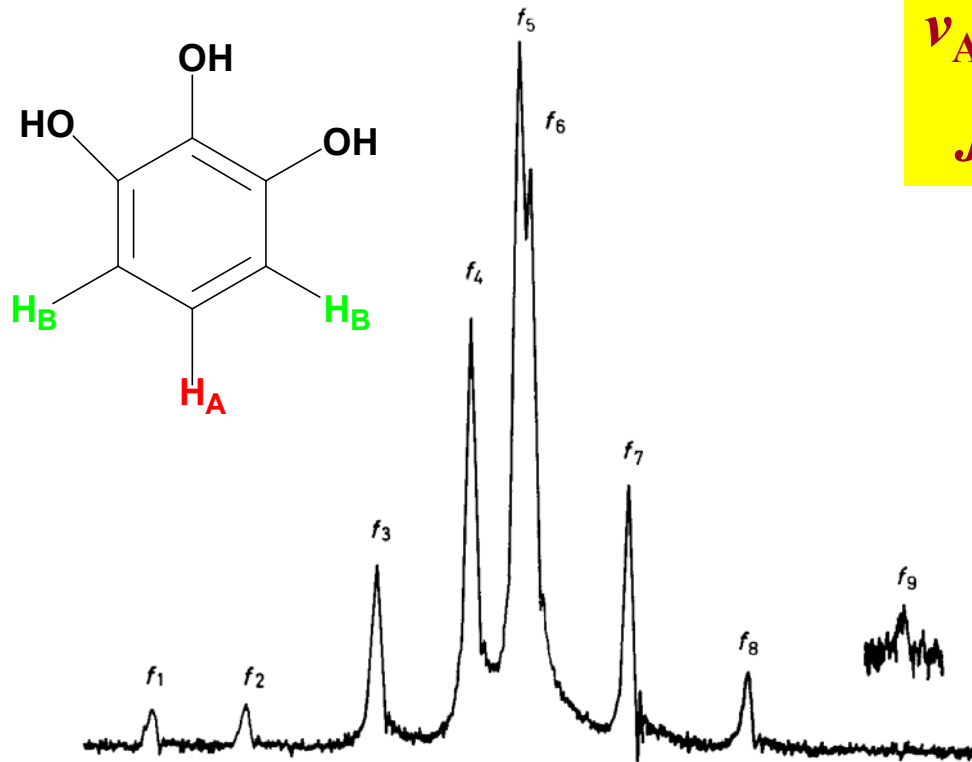


Στο σύστημα AB_2 οι ενεργειακές στάθμες χαρακτηρίζονται από κυματοσυναρτήσεις, οι οποίες είναι συμμετρικές ή αντισυμμετρικές ως προς μια διεργασία συμμετρίας.

Οι μεταπτώσεις μεταξύ σταθμών με διαφορετική συμμετρία είναι απαγορευμένες.

Ανάλυση φάσματος AB₂

Παράμετροι: ν_A, ν_B, J_{AB}

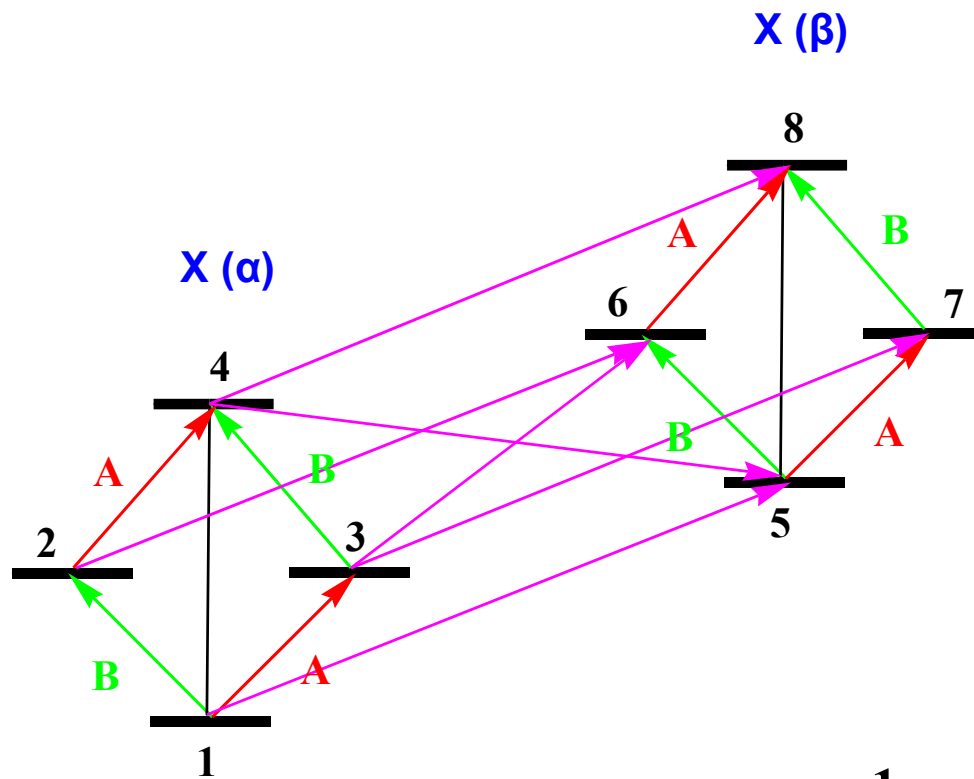


$$\nu_A = f_3 \quad \nu_B = (f_5 + f_7)/2$$

$$J_{AB} = (1/3) [f_1 - f_4 + f_6 - f_8]$$

Οι εντάσεις των κορυφών εξαρτώνται από τις σχετικές τιμές των ν_A, ν_B, J_{AB} , αλλά δεν υπάρχουν απλοί κανόνες όπως στην περίπτωση AB.

Ανάλυση φασμάτων ABX



Στο σύστημα **ABX** υπάρχει ισχυρή σύζευξη **AB** και ασθενείς συζεύξεις **AX** και **BX**. Για την ανάλυση του φάσματος χρησιμοποιούμε την προσέγγιση **X**.

Κυματοσυναρτήσεις

A & B

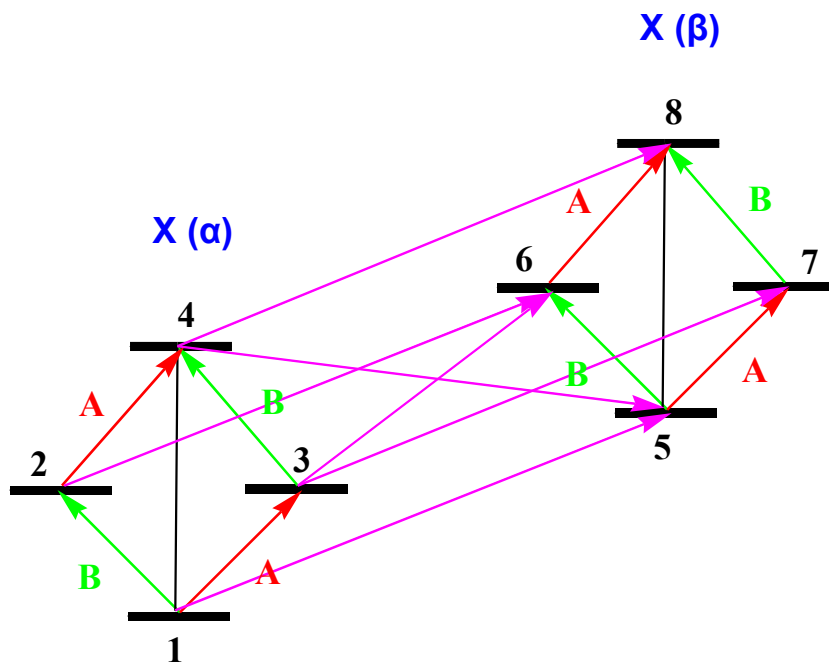
X

Παράμετροι:

$\nu_A, \nu_B, \nu_X, J_{AB}, J_{AX}, J_{BX}$

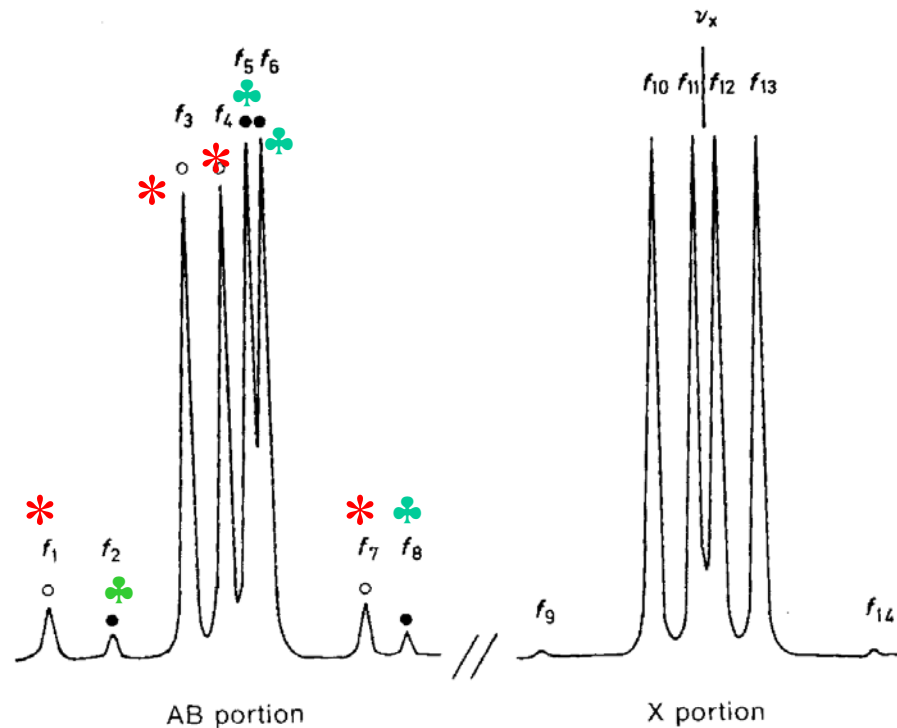
- | | |
|--|----------|
| 1. $\alpha\alpha$ | α |
| 2. $\text{συν}\theta(\alpha\beta) + \eta\mu\theta(\beta\alpha)$ | α |
| 3. $-\eta\mu\theta(\alpha\beta) + \text{συν}\theta(\beta\alpha)$ | α |
| 4. $\beta\beta$ | α |

Ανάλυση φασμάτων ABX (συνέχεια)



Το φάσμα **ABX** αποτελείται συνολικά από 14 κορυφές. Οι 8 αποτελούν τις κορυφές των πυρήνων **A** και **B**, ενώ οι υπόλοιπες 6 αποτελούν το μέρος **X** του φάσματος. Στην πραγματικότητα το τμήμα **AB** του φάσματος **ABX** αποτελείται από δύο AB υποφάσματα.

Μπορεί κανείς να υπολογίσει από το φάσμα αμέσως όλες τις φασματικές παραμέτρους. Η διαδικασία όμως είναι αρκετά χρονοβόρος.



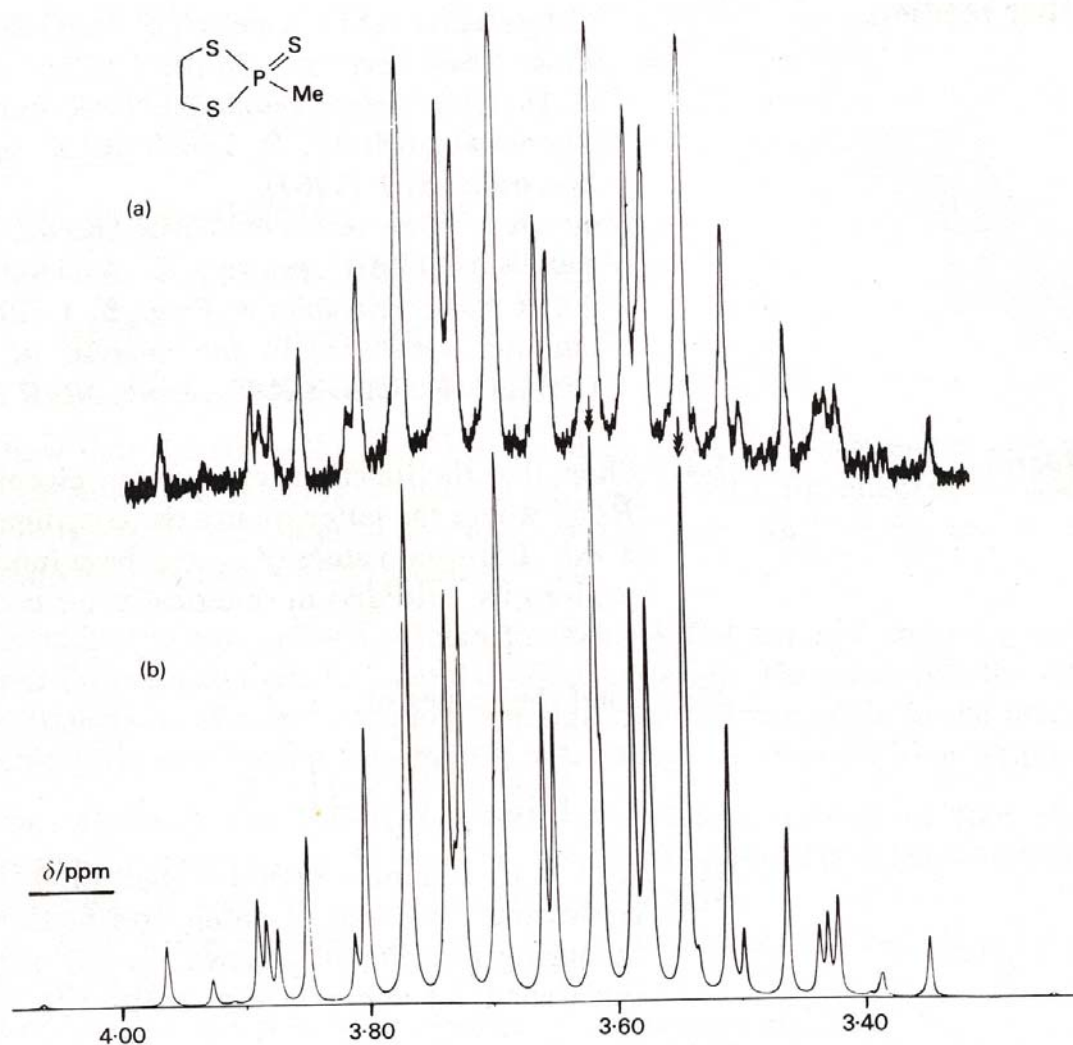
Ανάλυση πολύπλοκων φασμάτων

Η ανάλυση φασμάτων τριών ή περισσότερων πυρήνων (π.χ. στα συστήματα **ABC**, **ABXX'**, **AA'BB'**, **ABCD**, κ. ά.), όπου υπάρχει ισχυρή σύζευξη μεταξύ των πυρήνων δεν είναι εύκολη υπόθεση. Απαιτεί τη χρήση υπολογιστών και κατάλληλων προγραμμάτων.

Τα προγράμματα αυτά δέχονται αρχικές τιμές (**guesses**) των χημικών μετατοπίσεων και σταθερών σύζευξης, με τις οποίες υπολογίζουν την ενέργεια των σταθμών του συστήματος και κατόπιν τις εντάσεις, τις συχνότητες όλων των κορυφών στο φάσμα, τις χημικές μετατοπίσεις και σταθερές σύζευξης. Το θεωρητικό φάσμα που προκύπτει από τους υπολογισμούς συγκρίνεται με το πειραματικό και στην περίπτωση που υπάρχει αρκετή ή μεγάλη διαφορά οι υπολογισμοί επαναλαμβάνονται με νέες αρχικές τιμές των φασματικών παραμέτρων.

Αυτή η διαδικασία ονομάζεται προσομοίωση (**simulation**) και η επιτυχία της εξαρτάται σημαντικά από τις αρχικές τιμές των φασματικών παραμέτρων. Συνήθως τα προγράμματα προχωρούν σε συνεχείς επαναλήψεις υπολογισμών (**iterations**) μέχρι την καλύτερη δυνατή προσέγγιση των θεωρητικών με τις πειραματικές παραμέτρους.

Τέτοια προγράμματα προσομοίωσης είναι γνωστά τα **LAOCOON**, **NMRIT**, κ.ά., ενώ οι πιο εξελιγμένοι φασματογράφοι NMR περιέχουν ενσωματωμένα στο λογισμικό τους τέτοια προγράμματα, π.χ. το **WIN-DAISY** της Bruker.



(a) Πειραματικό φάσμα πρωτονίου στα 100 MHz της ένωσης **2-μέθυλο-2-θειόξο-1,2,3-διθειο-φωσφολάνιο** στην περιοχή του υποφάσματος **AB**. Το συνολικό φάσμα είναι του τύπου **[AB]₂X**, όπου **A** και **B** είναι τα μεθυλενικά πρωτόνια και **X** είναι ο πυρήνας του φωσφόρου-31. (b) θεωρητικό φάσμα προσομοίωσης.

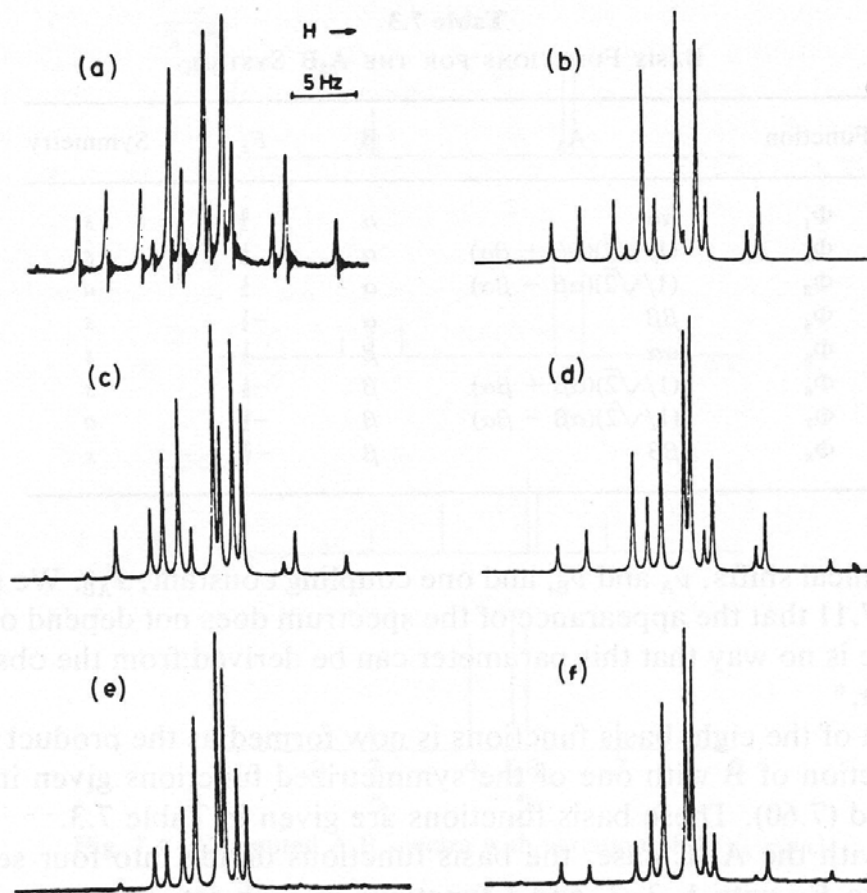


Fig. 7.3 Comparison of experimental and computed ABC spectra. (a) Experimental spectrum of 2-chlorothiophene; (b)–(f) Five of the eight different spectra that agree in all frequencies with the experimental spectrum but are computed from entirely different sets of parameters. Note that the intensities of the lines in (b) agree with those of the experimental spectrum, while the other computed spectra have very different intensity distributions (Diehl *et al.*¹¹⁴).

Πειραματικό **(a)** και θεωρητικά φάσματα **(b-f)** συστήματος πυρήνων **ABC** με ισχυρή σύζευξη. Τα θεωρητικά φάσματα ελήφθησαν με διαφορετικές αρχικές τιμές των παραμέτρων ν_A , ν_B , ν_C , J_{AB} , J_{AC} , J_{BC} . Το θεωρητικό φάσμα **(b)** προσεγγίζει περισσότερο το πειραματικό φάσμα **(a)**.

Ποια χημικά συστήματα παρουσιάζουν συνήθως φάσματα 2ης τάξης;

Τα αρωματικά συστήματα είναι εκείνα που τις περισσότερες φορές παρουσιάζουν φάσματα δεύτερης τάξης. Αυτό συμβαίνει επειδή οι χημικές μετατοπίσεις αρκετών αρωματικών πρωτονίων βρίσκονται πολύ κοντά, ενώ οι σταθερές σύζευξης είναι σχετικά μεγάλες (9 Hz για 3J , 3 Hz για 4J , και 0.5 Hz για 5J).

Επίσης, φάσματα δεύτερης τάξης παρουσιάζουν συνήθως τα διαστερεοτοπικά μεθυλενικά πρωτόνια.

