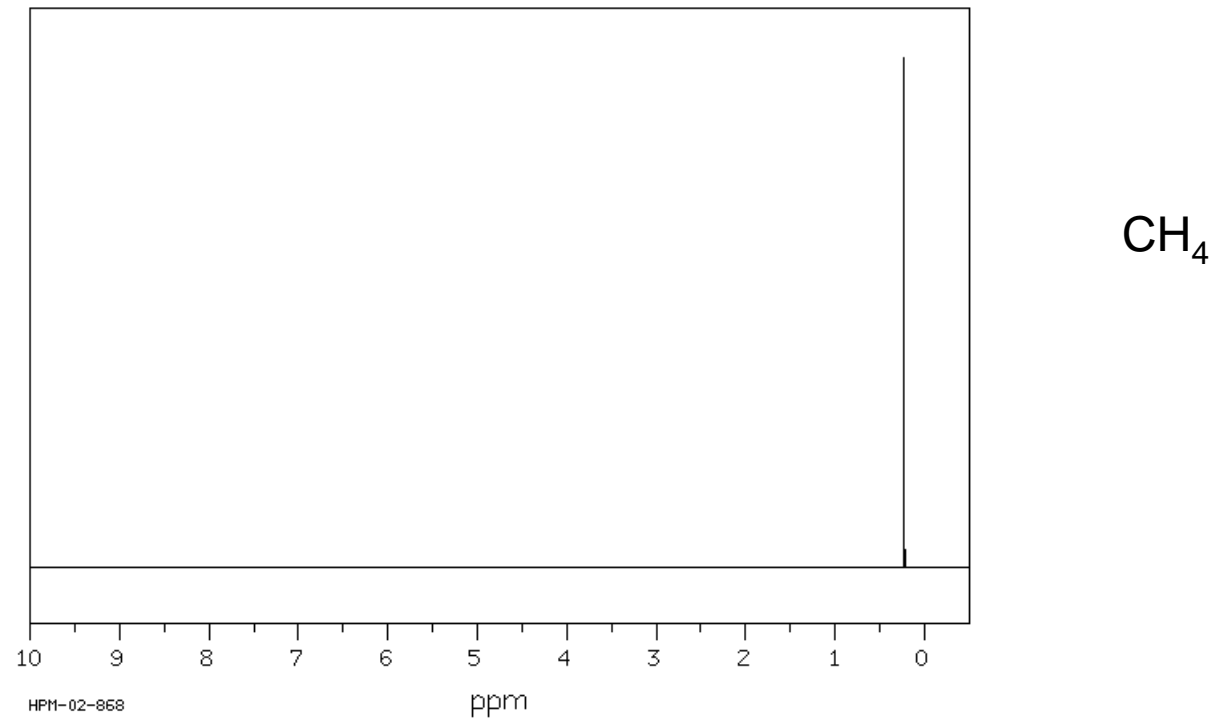
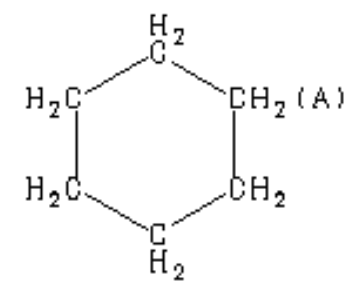
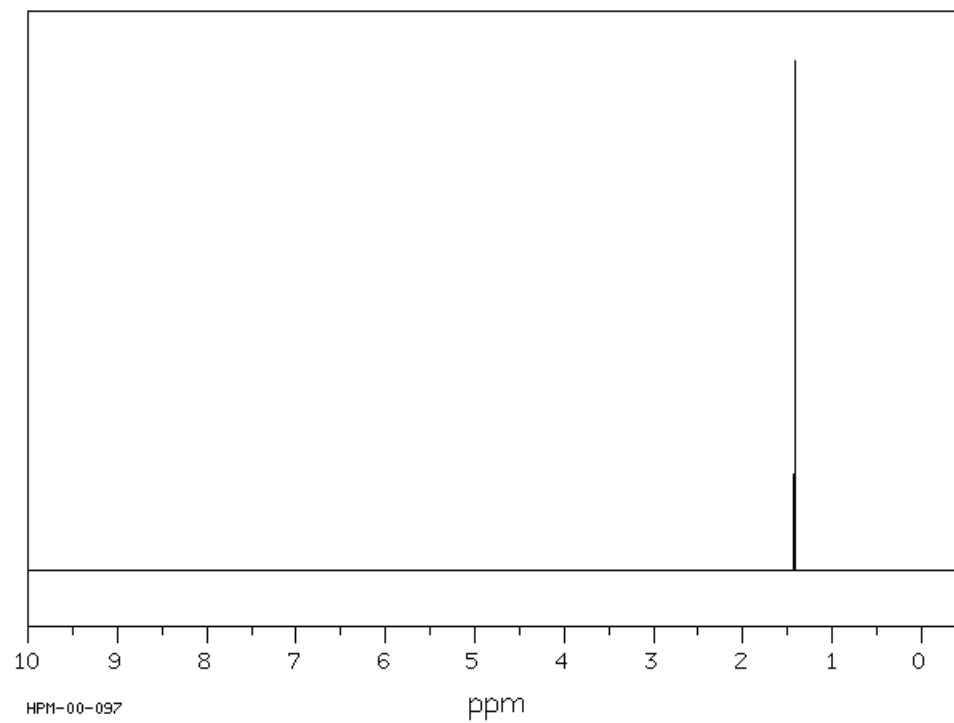
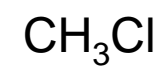
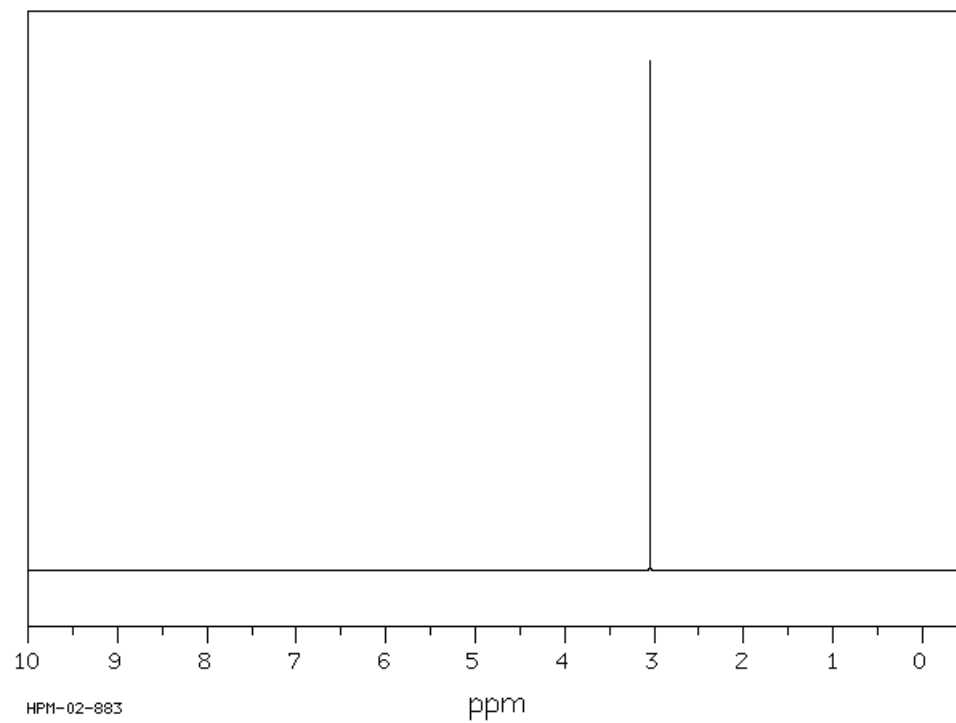


^1H NMR spectroscopy

Χημική μετατόπιση

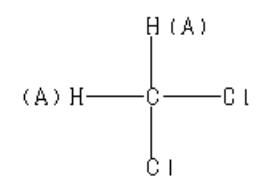
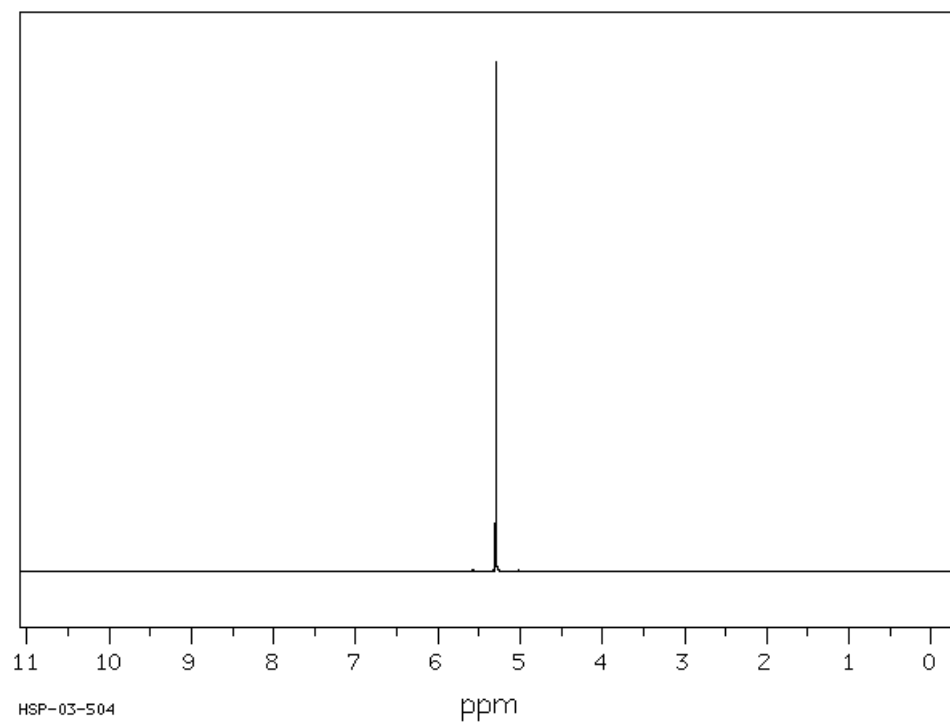


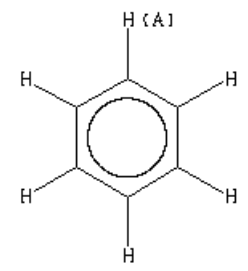
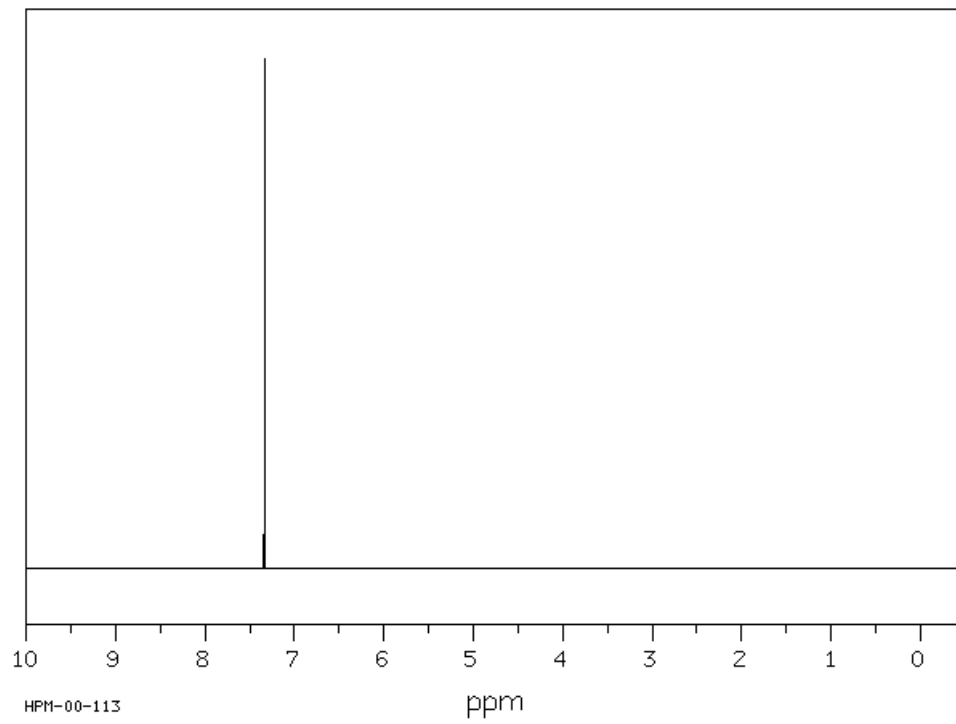




HPM-02-883

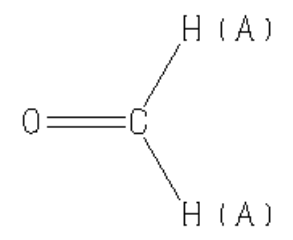
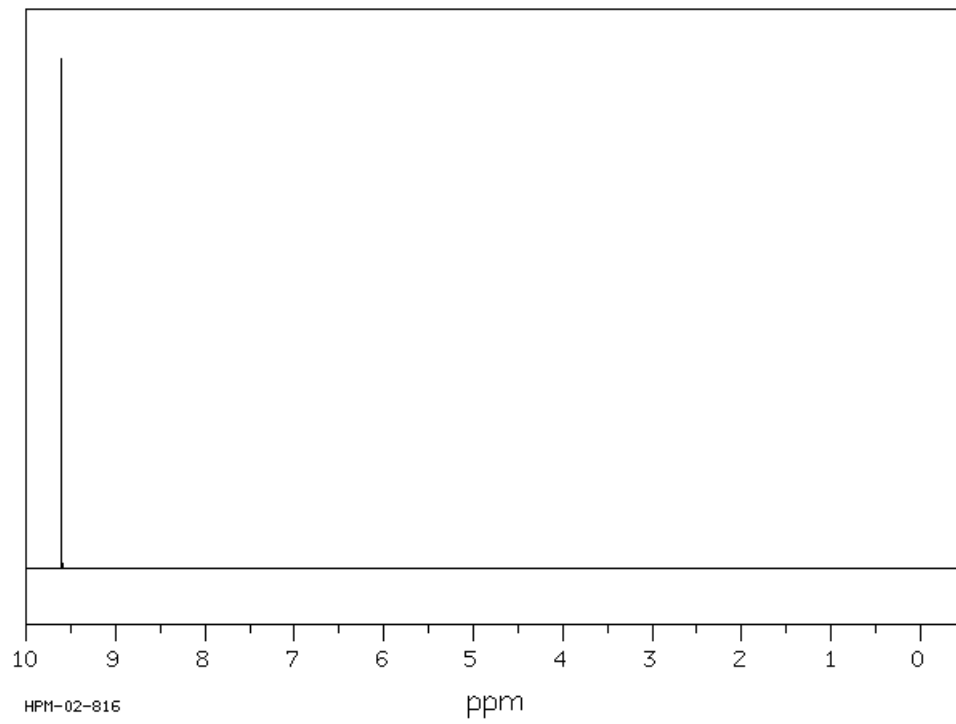
ppm





HPM-00-113

ppm



Χημική μετατόπιση

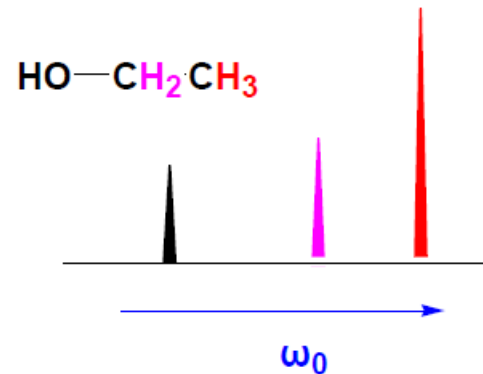
Εάν όλοι οι πυρήνες σ' ένα μόριο είχαν την ίδια συχνότητα συντονισμού, ω_0 , τότε το NMR δεν θα ήταν χρήσιμο. Ευτυχώς όμως, η συχνότητα συντονισμού των πυρήνων στο μόριο επηρεάζεται από το χημικό περιβάλλον, το οποίο τροποποιεί το μαγνητικό πεδίο που αισθάνονται οι πυρήνες, ακόμα και του ίδιου τύπου (π.χ. πρωτόνια).

Το αποτελεσματικό μαγνητικό πεδίο, B_{eff} , που αισθάνονται οι πυρήνες λόγω του τοπικού πεδίου, $B_{\text{τοπ}}$, που δημιουργεί το χημικό περιβάλλον είναι

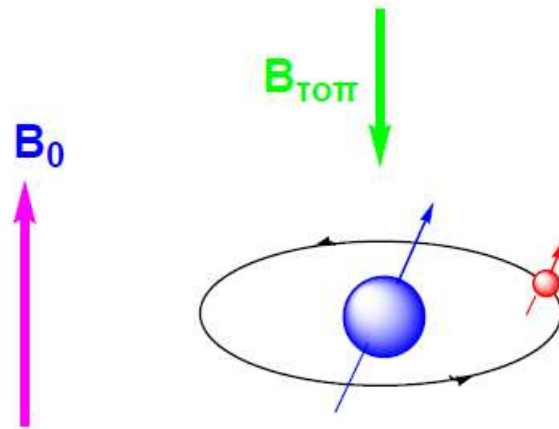
$$B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{τοπ}} \quad \dots \quad B_{\text{eff}} = B_0 (1 - \sigma)$$

$$\omega_{\text{eff}} = \gamma (1 - \sigma) B_0 \quad \dots \quad \omega_{\text{eff}} = \omega_0 (1 - \sigma)$$

Η σταθερά αναλογίας σ ονομάζεται **σταθερά προστασίας ή θωράκισης** του πυρήνα και τιμή της εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων, τους οποίους θα εξετάσουμε στη συνέχεια.



Χημική μετατόπιση (συνέχεια)

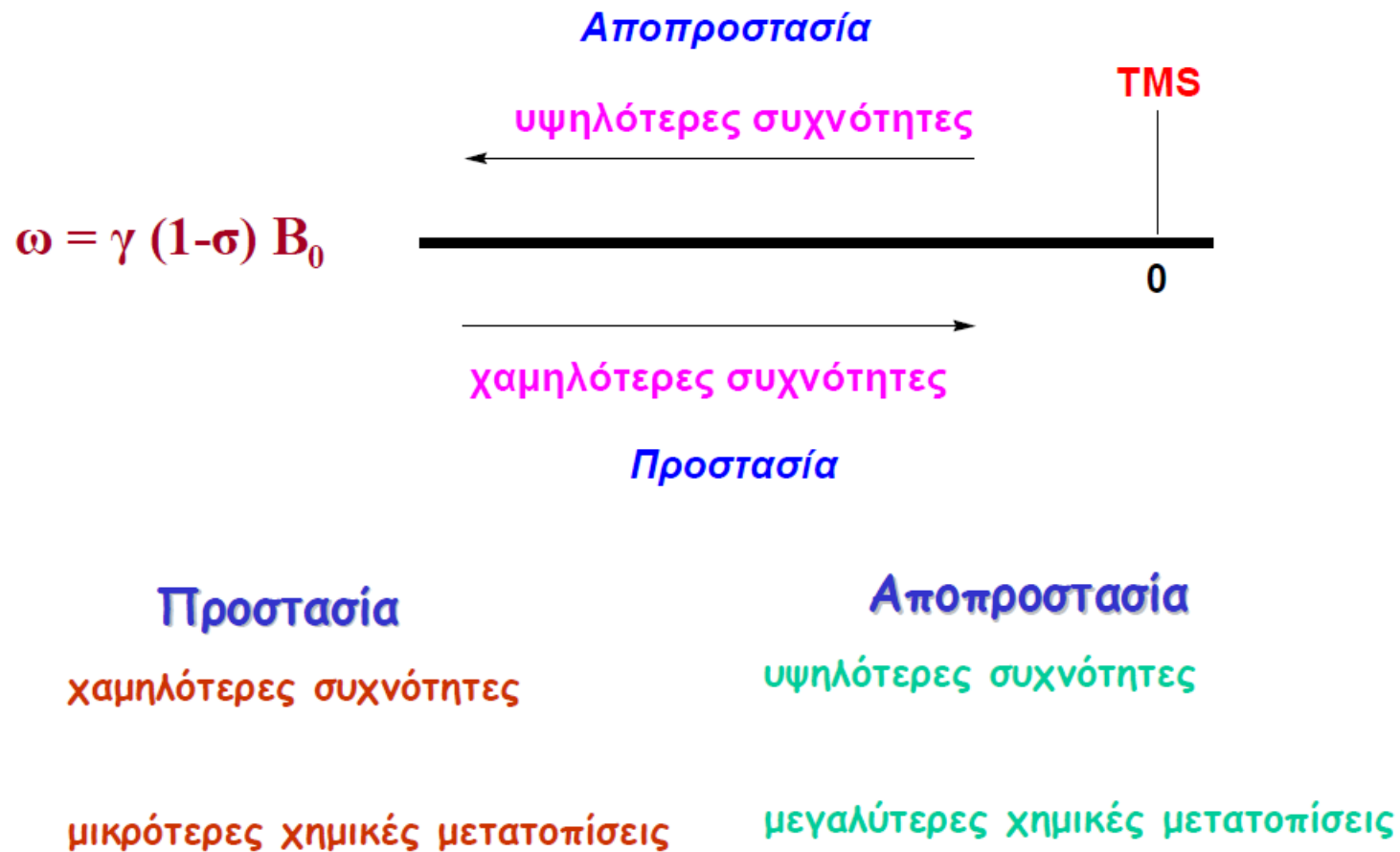


Κανόνας του Lenz

$$B_{\text{τοπ}} = \sigma B_0$$

$$B_{\text{eff}} = (1 - \sigma) B_0$$

Προστασία, αποπροστασία και χημική μετατόπιση



Κλίμακα δ

Για να ορίσουμε τη θέση των κορυφών στο φάσμα, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη συχνότητα ω_0 (Hz). Επειδή όμως το $B_{\text{τοπ}}$ είναι πάρα πολύ μικρό σε σχέση με το B_0 , η περιοχή των συχνοτήτων, όπου εμφανίζονται οι κορυφές θα είναι πολύ μικρή (της τάξης των kHz) σε σχέση με την απόλυτη συχνότητα (της τάξης των MHz). Έτσι, χρησιμοποιούμε μια σχετική κλίμακα, δ , της οποίας η αρχή ορίζεται από μία ουσία αναφοράς.

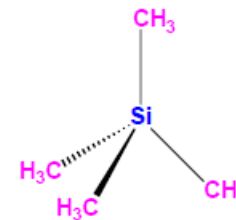
$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}} \text{ ppm (parts per million)}$$

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_0} \times 10^6$$

Επειδή η δ είναι σχετική κλίμακα, έχει την ίδια τιμή σε οποιοδήποτε μαγνητικό πεδίο.

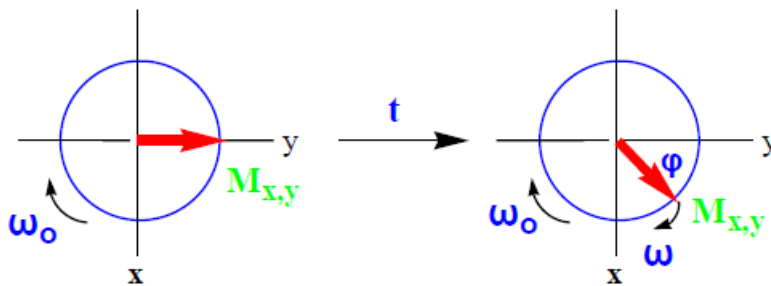
τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS)

$\delta = 0$ ppm



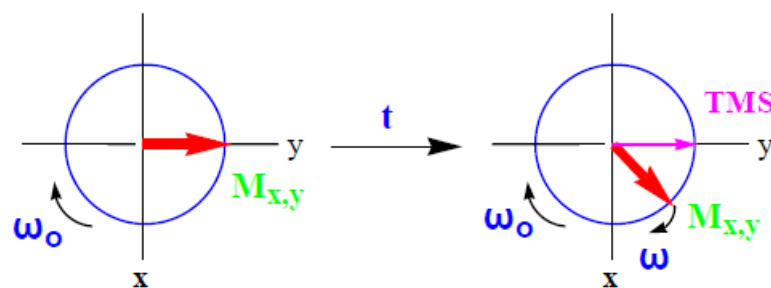
Χημική μετατόπιση στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς

Όταν η $M_{x,y}$ κινείται με συχνότητα ω μεγαλύτερη (ή και μικρότερη) από την συχνότητα περιστροφής του Π.Σ.Α., ω_0 , δηλαδή εκτός συντονισμού $[(\omega - \omega_0) \neq 0]$, τότε θα σχηματίζει γωνία φ με τον άξονα y .



$$\omega - \omega_0 \neq 0$$

$$\varphi = (\omega - \omega_0) * t$$

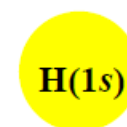


Η χημική μετατόπιση ως προς το TMS, το οποίο θεωρούμε ότι έχει την ίδια συχνότητα περιστροφής με το Π.Σ.Α.

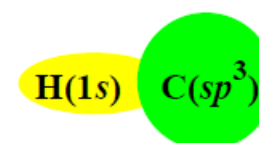
$$\omega_{\text{TMS}} = \omega_0$$

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. $-\text{CH}_3$, 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 |

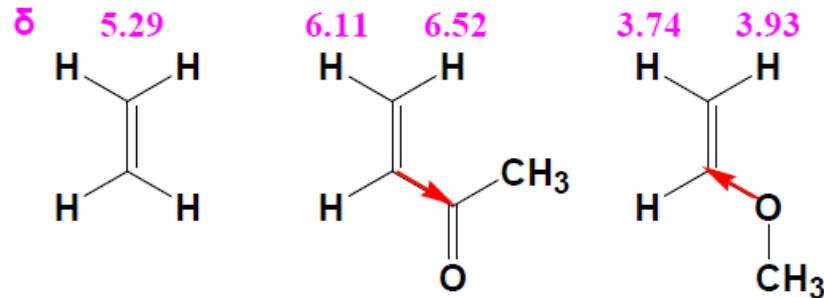
Εκτός από τα αλογόνα και άλλα άτομα, ή ομάδες ατόμων δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων, όπως οι ομάδες $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, κ.ά.

Ορισμένα άτομα ή ομάδες ατόμων, π.χ. $-\text{O}^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{OCH}_3$, 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.

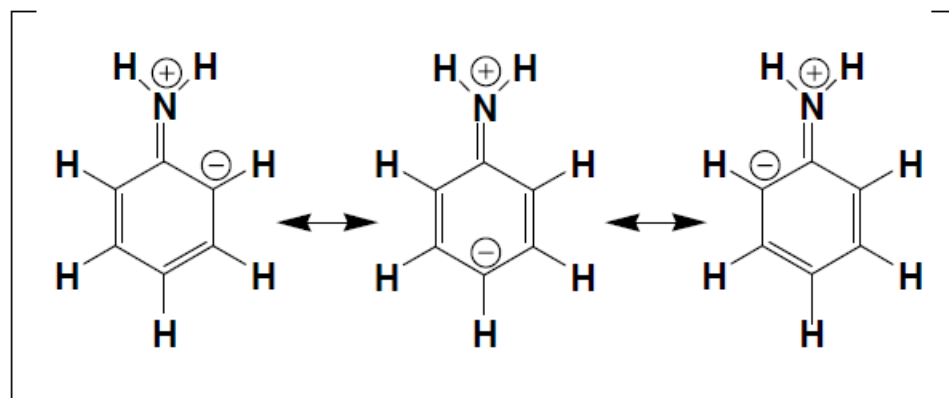
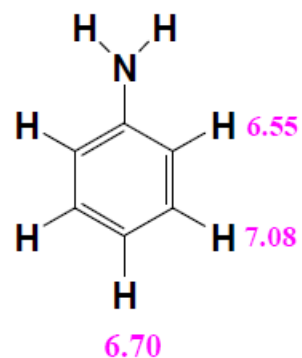
Για παράδειγμα, θεωρούμε το αιθέριο με τους υποκαταστάτες **-COCH₃** (μέθυλοβινυλοκετόνη) και **-OCH₃** (μέθυλοβινυλαιθέρας) οι οποίοι δρουν ως δέκτης και δότης ηλεκτρονίων, αντίστοιχα.



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.

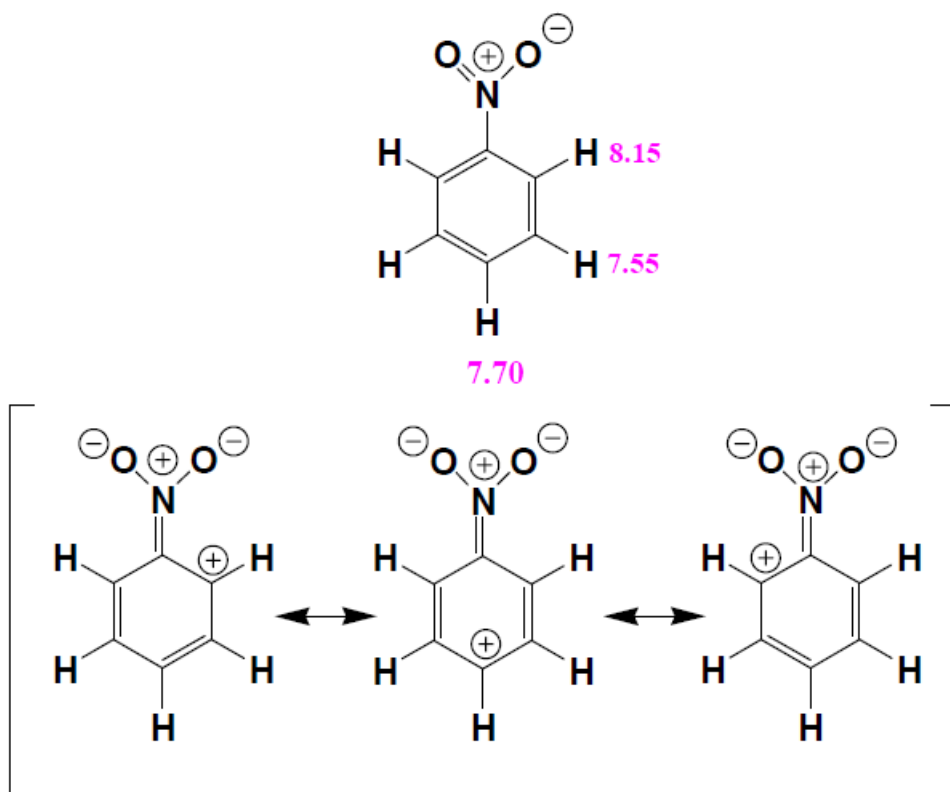
Επίδραση του φαινομένου της μεσομέρειας στη σ_{Δ} (συνέχεια)

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**.



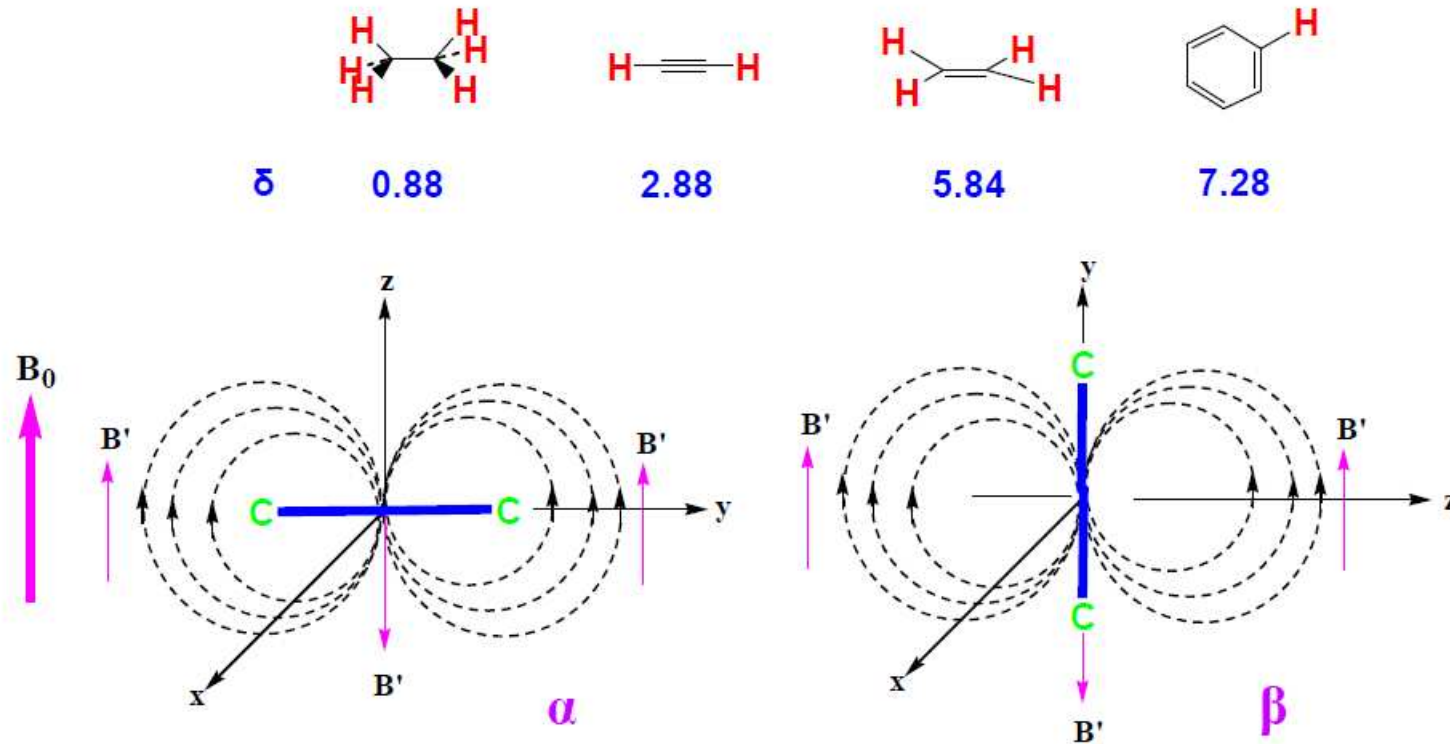
Στην **ανιλίνη**, ο υποκαταστάτης **-NH₂** δρα ως δότης ηλεκτρονίων (**+M**) και αυξάνει την ηλεκτρονική πυκνότητα στον δακτύλιο, ιδιαίτερα στην **όρθο** και **πάρα** θέση (όπως φαίνεται από τις δομές συντονισμού). Έτσι, τα πρωτόνια τα συνδεδεμένα σε αυτές τις θέσεις είναι περισσότερο προστατευμένα και εμφανίζουν μικρότερες χημικές μετατοπίσεις από τα πρωτόνια του **βενζολίου** (δ 7.27).

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



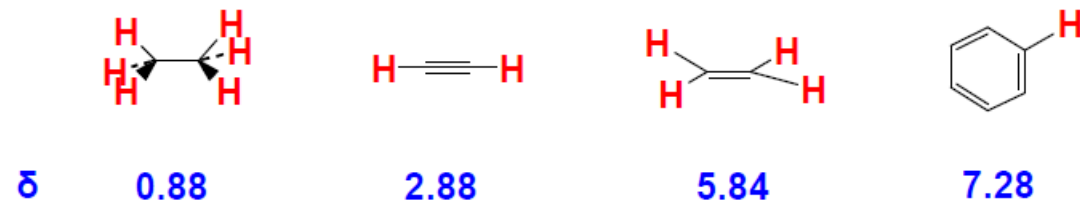
Στο **νιτροβενζόλιο**, ο υποκαταστάτης **-NO₂** δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων (**-M**) και ελαττώνει την ηλεκτρονική πυκνότητα στον δακτύλιο, ιδιαίτερα στην **όρθο** και **πάρα** θέση (όπως φαίνεται από τις δομές συντονισμού). Έτσι, τα πρωτόνια τα συνδεδεμένα σε αυτές τις θέσεις είναι λιγότερο προστατευμένα και εμφανίζουν μεγαλύτερες χημικές μετατοπίσεις από τα πρωτόνια του **βενζολίου** (δ 7.27).

Μαγνητική ανισοτροπία

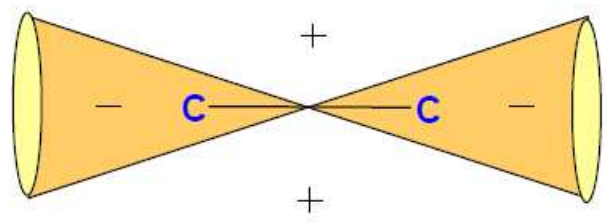


Ανάλογα με τον προσανατολισμό του δεσμού $C-C$ ως προς το πεδίο B_0 , έχουμε μεταβολή της διαμαγνητικής προστασίας των πρωτονίων, λόγω του επαγόμενου πεδίου B' . π.χ. στην περίπτωση α , τα H που βρίσκονται επάνω και κάτω από το δεσμό προστατεύονται, ενώ όταν βρίσκονται κατά μήκος του δεσμού αποπροστατεύονται.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

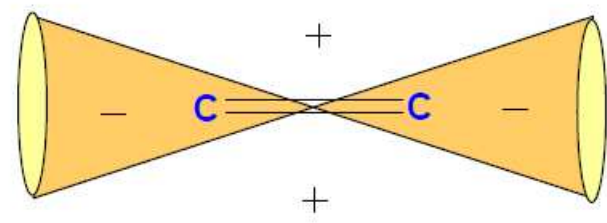
Μαγνητική ανισοτροπία (συνέχεια)



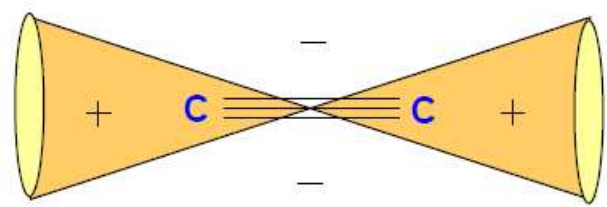
Για απλούς δεσμούς ($\Delta\chi = +140$)



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



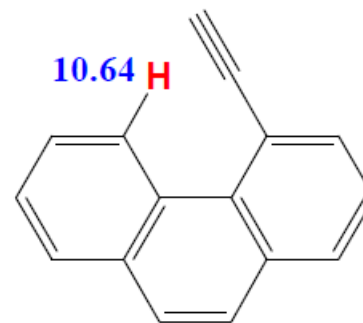
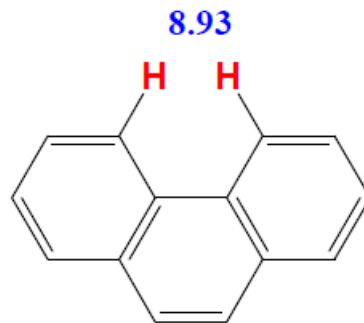
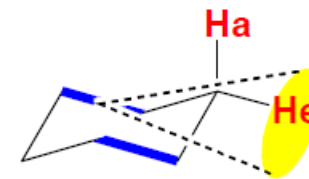
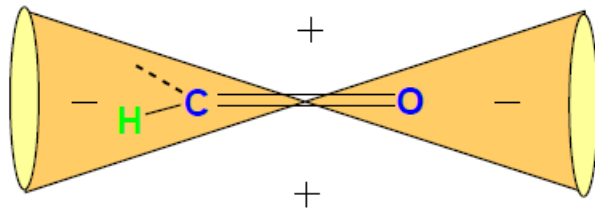
Για τριπλούς δεσμούς ($\Delta\chi = -340$)



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:

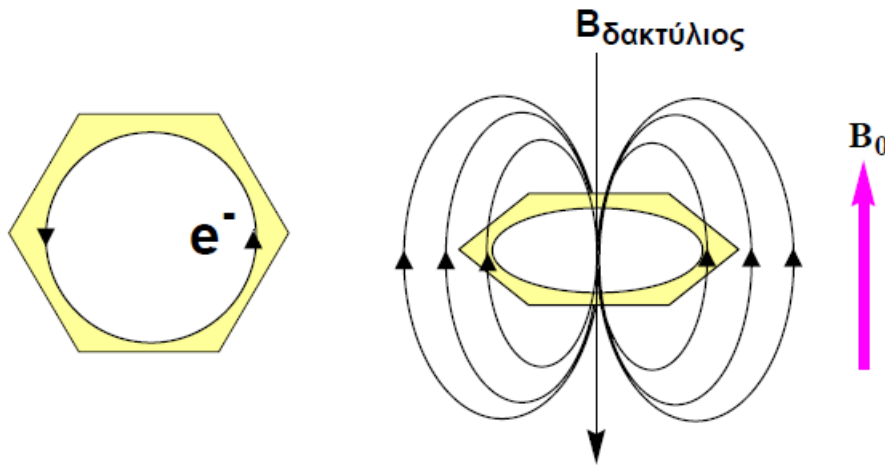
- ✓ Συνδέεται με ένα άτομο άνθρακα, το οποίο με τη σειρά του συνδέεται με διπλό δεσμό με ένα ηλεκτραρνητικό οξυγόνο.
- ✓ Βρίσκεται εντός του κώνου αποπροστασίας της καρβονυλικής ομάδας.



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

Ρεύμα δακτυλίου

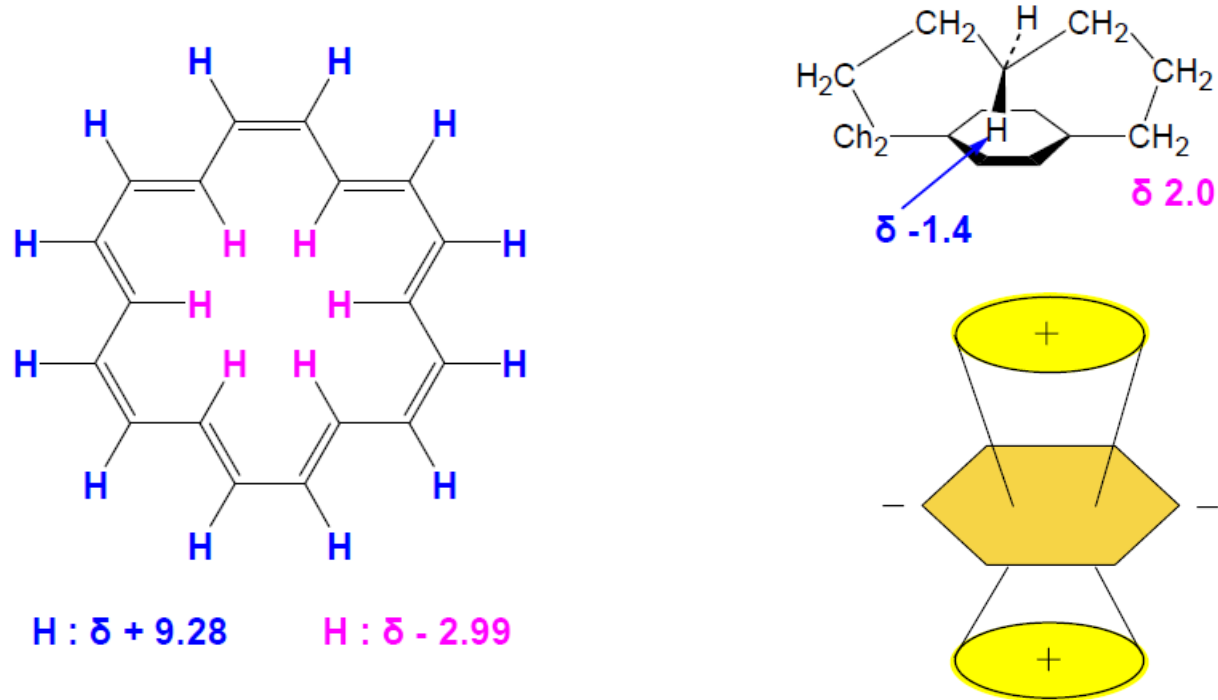
Ας θεωρήσουμε το επίπεδο του βενζολικού δακτυλίου κάθετα τοποθετημένο ως προς το πεδίο B_0 . Τα ηλεκτρόνια π αρχίζουν να κυκλοφορούν κυκλικά επάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου. Αυτή η κυκλοφορία, η οποία ονομάζεται **ρεύμα δακτυλίου**, δημιουργεί ένα επαγόμενο μαγνητικό πεδίο, κάθετο προς το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



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.

