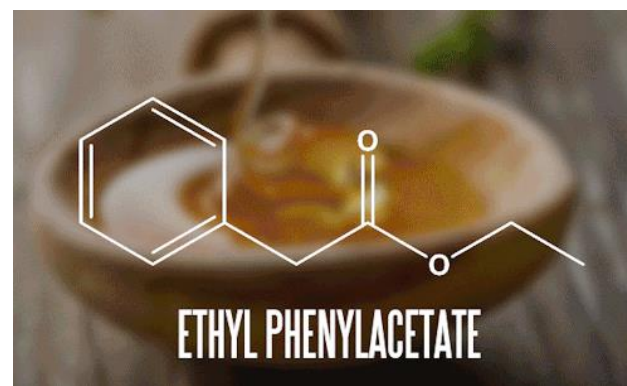
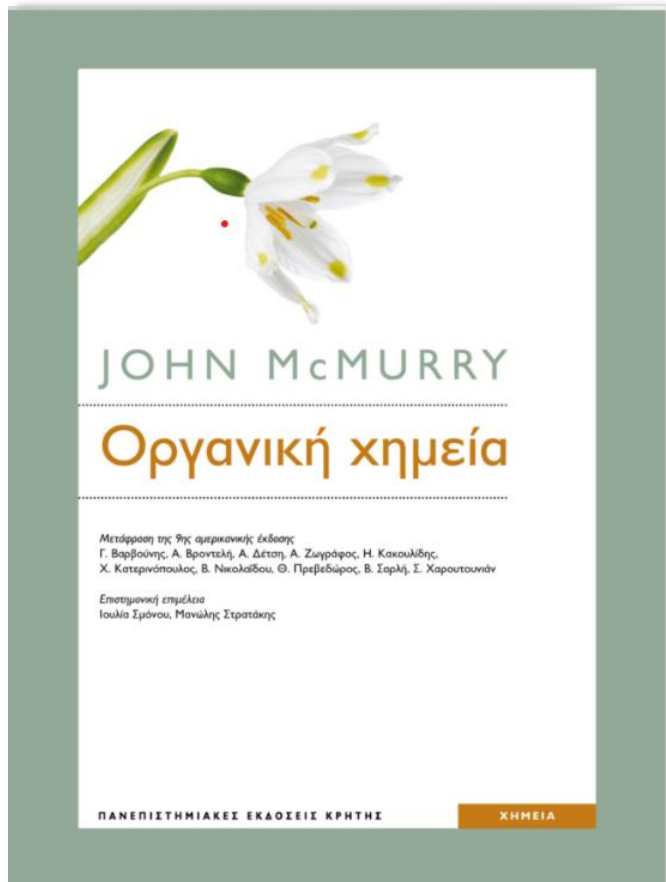




# ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ II



ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΕΟΧΩΡΙΤΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2024

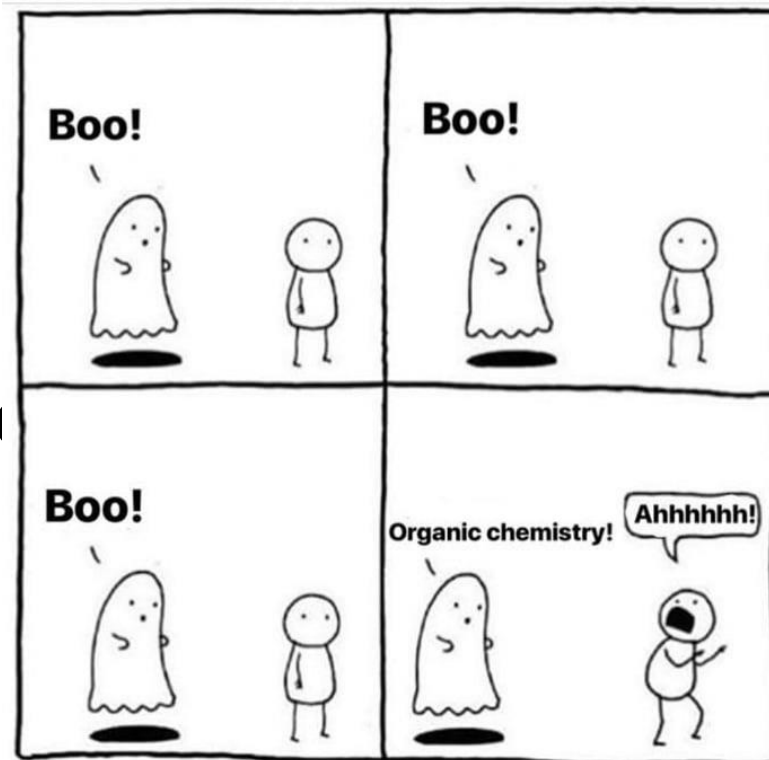
---

<https://forms.gle/6iQ29UrkJPtCieC57A>



## Οι στόχοι μας...

- ❖ Αναγνωρίζετε συνθετικά μοτίβα
- ❖ Πραγματοποιείτε αλληλομετατροπές (συνί
- ❖ Να μην απομνημονεύετε «ξερά»
- ❖ (Να περάσετε το μάθημα)
- ❖ Να αγαπήσετε (λίγο) την Οργανική Χημεία
- ❖ Να καταλάβετε ότι είναι η βάση πολλών πεδίων



---

➤ Γιατί χρειαζόμαστε την Οργανική Χημεία



## Γενικές πληροφορίες...

- ❖ Κεφάλαια: 13,15-23
- ❖ <https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/courses/CHEM-UNDER154/>
- ❖ Διαθέσιμος σε email και γραφείο
- ❖ Απορίες σε όλη την έκταση της Οργανικής
- ❖ **Α' πρόοδος:** κεφάλαια **13, 15-18** (απαλλακτική, μη υποχρεωτική, 50% το τελικού σας βαθμού με την προϋπόθεση να περάσετε ( $\geq 50\%$ ) και την Β' πρόοδο)

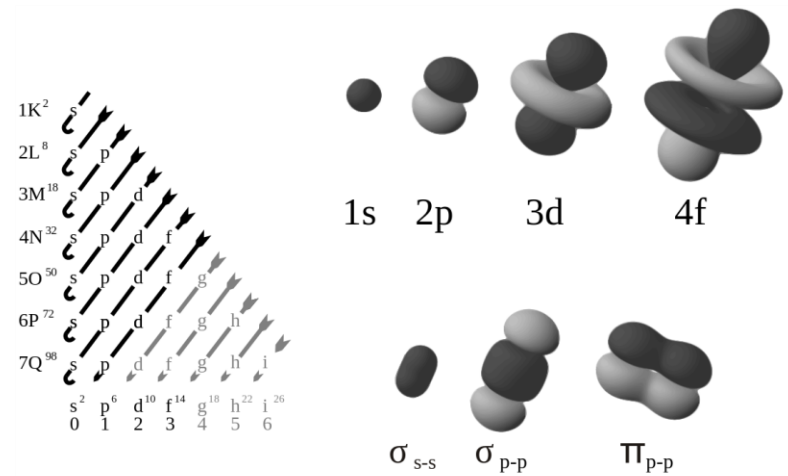
# ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ Ι (ανασκόπηση)

**Carbon**

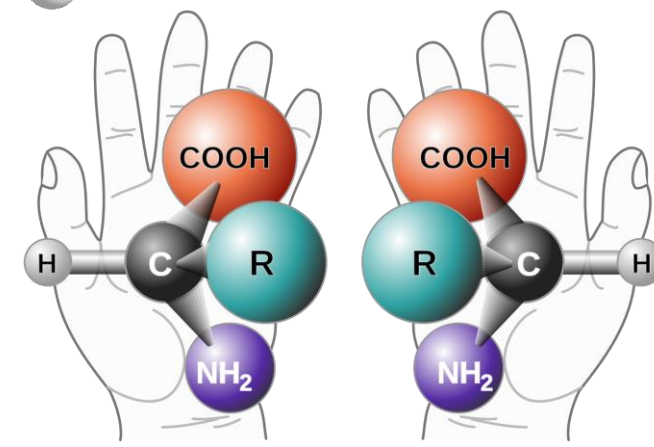
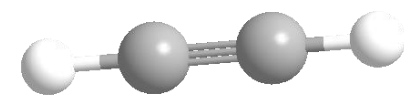
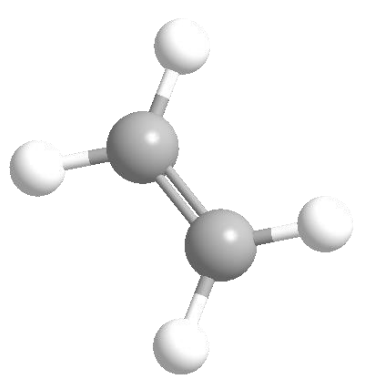
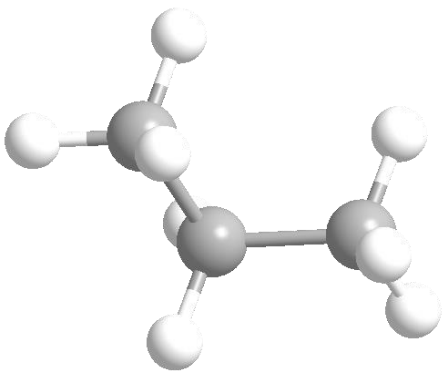
atomic number	<b>6</b> [12.0096, 12.0116]	atomic weight
symbol	<b>C</b>	acid-base properties of higher-valence oxides
electron configuration	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	crystal structure
name	carbon	physical state at 20 °C (68 °F)

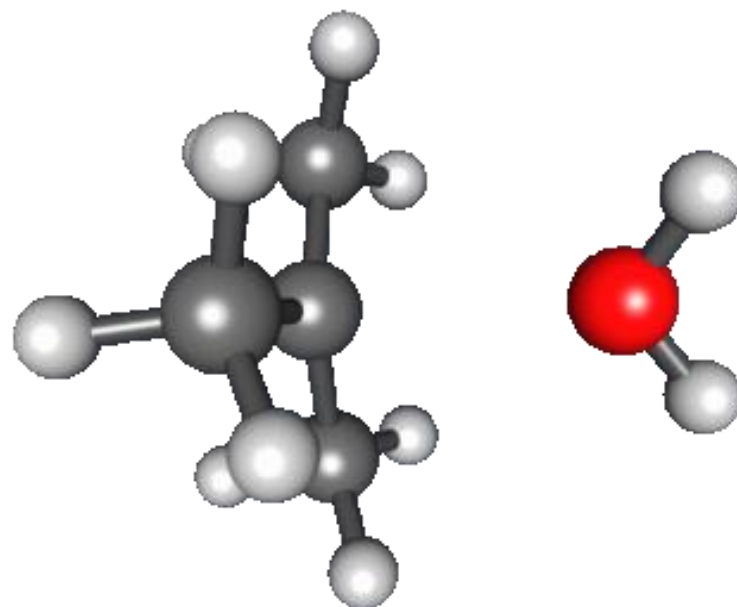
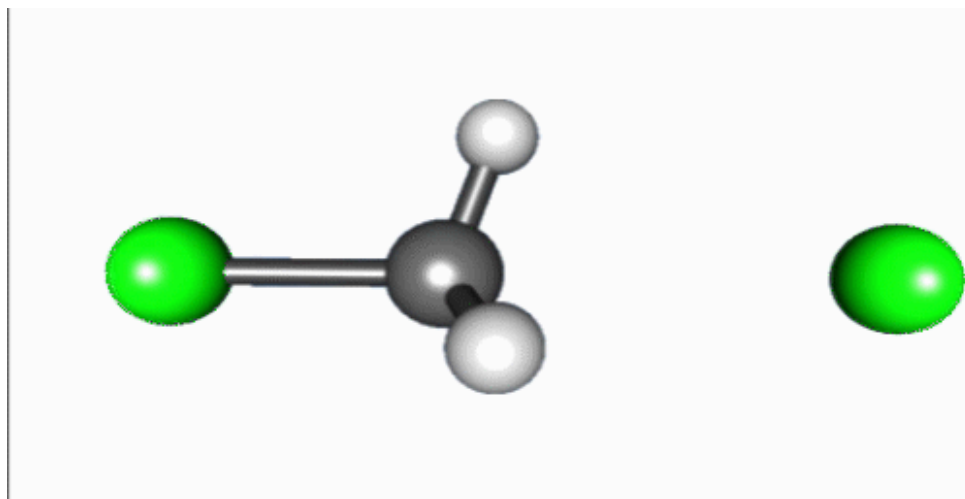
Other nonmetals	Solid
Hexagonal	Weakly acidic

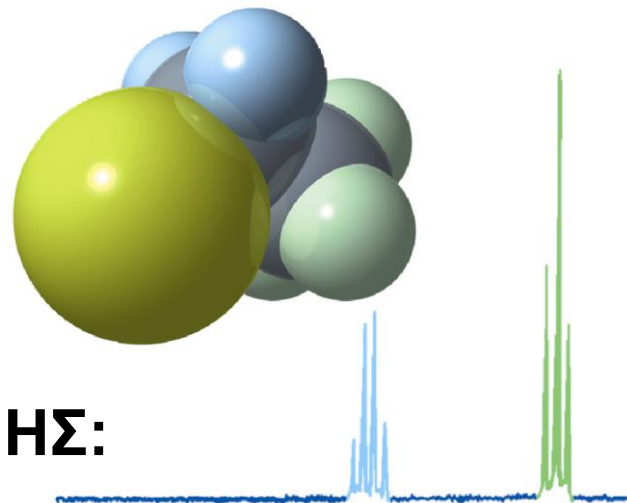


$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$$



# ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ Ι (ανασκόπηση)





**ΚΕΦ.13. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ:**

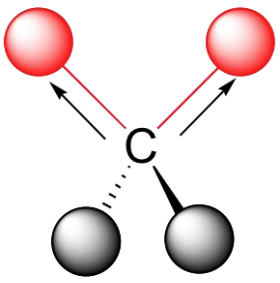
**ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2024**

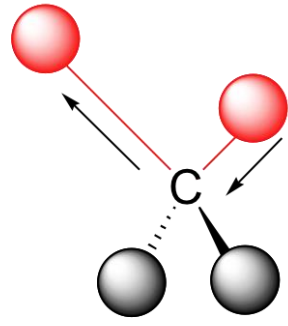


# Τι ξέρουμε μέχρι τώρα;

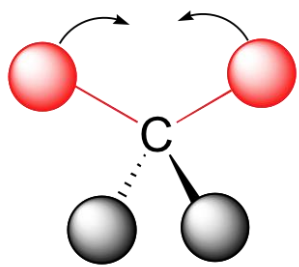
## ➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)



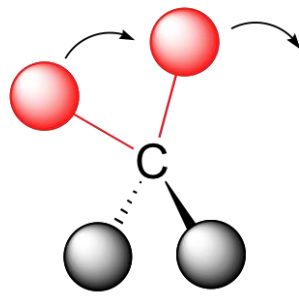
symmetric stretching



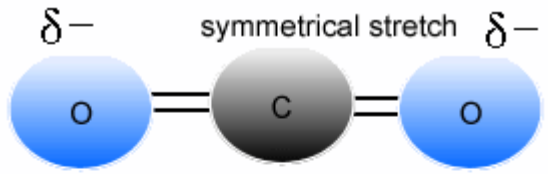
asymmetric stretching



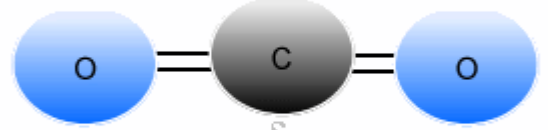
scissoring



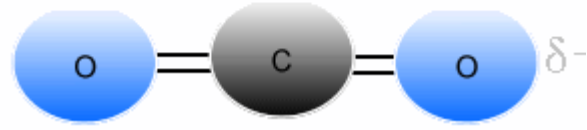
rocking



symmetrical stretch

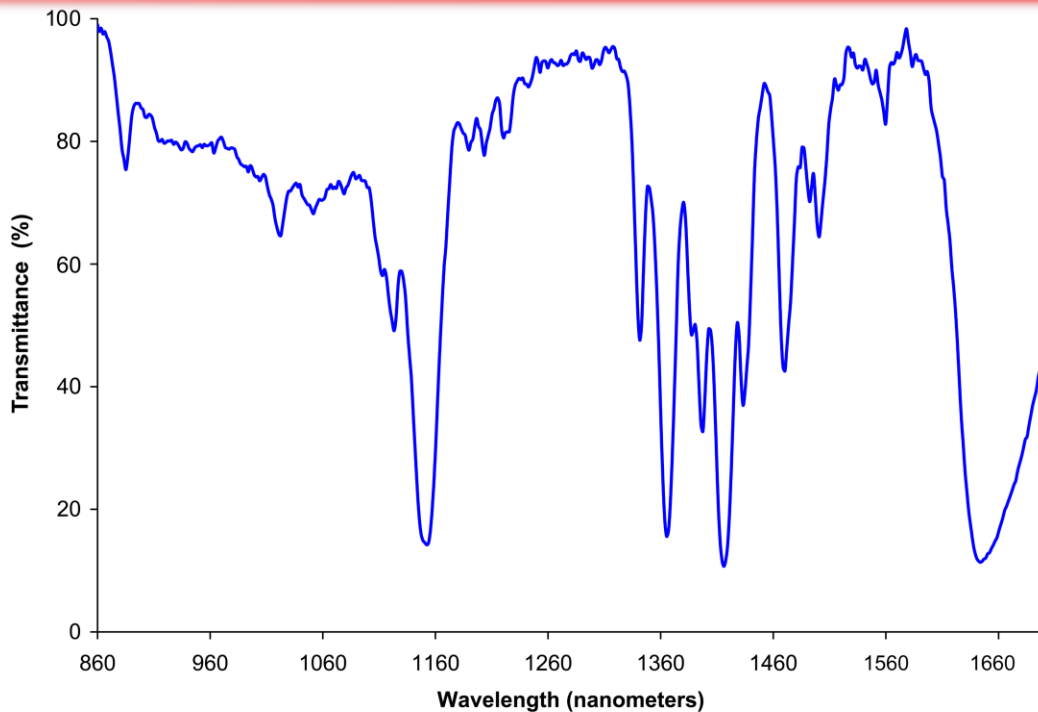


bending

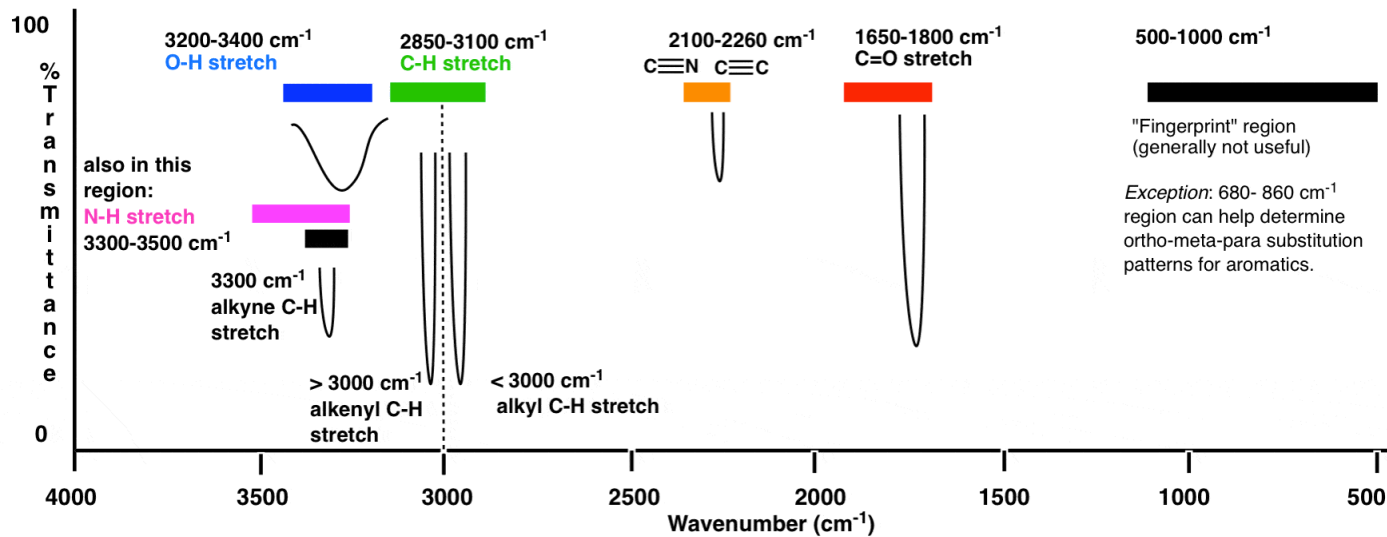


asymmetrical stretch

Πληροφορίες  
για  
Λειτουργικές  
ομάδες

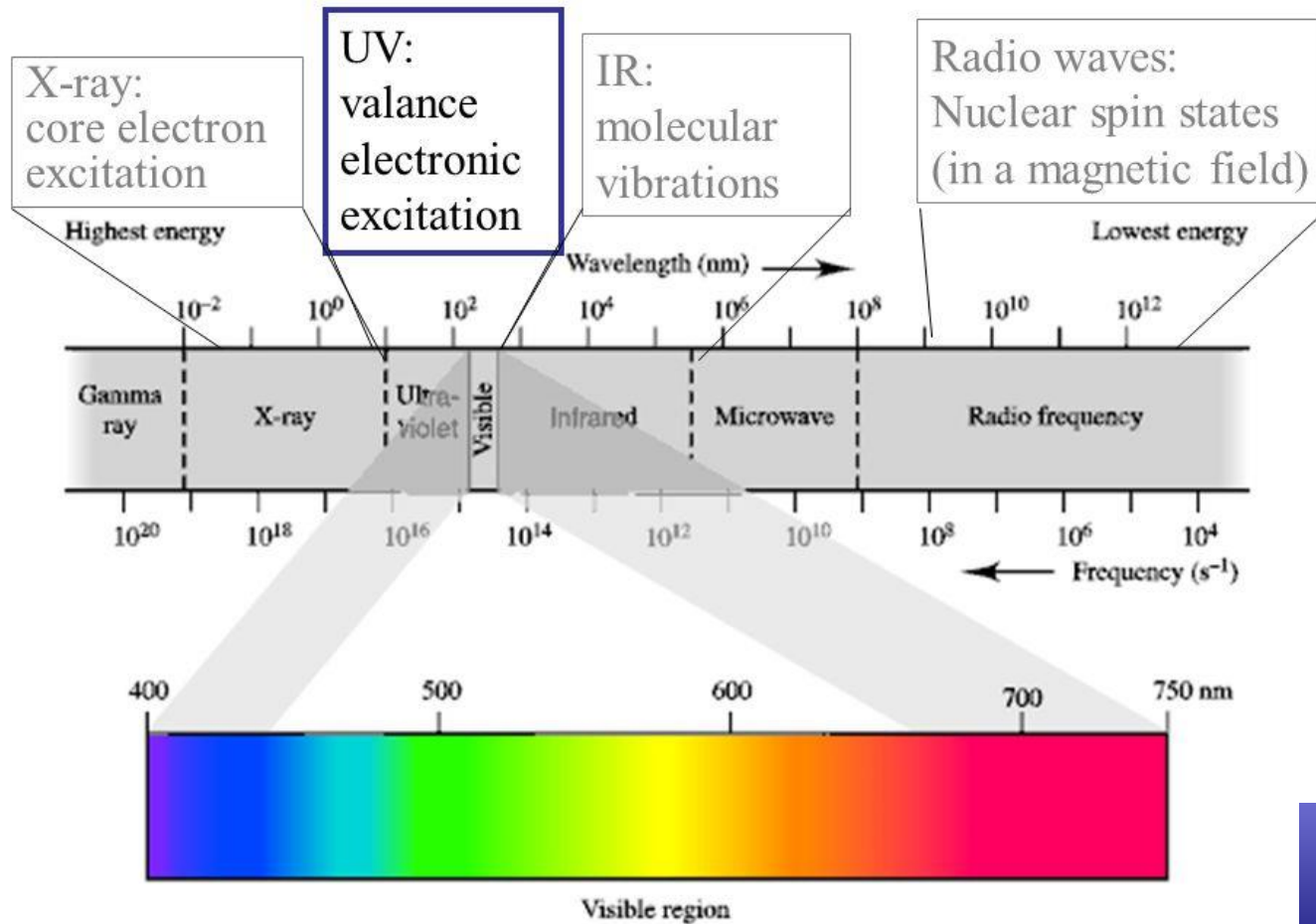


Typical Infrared Absorption Values For Various Types of Bonds

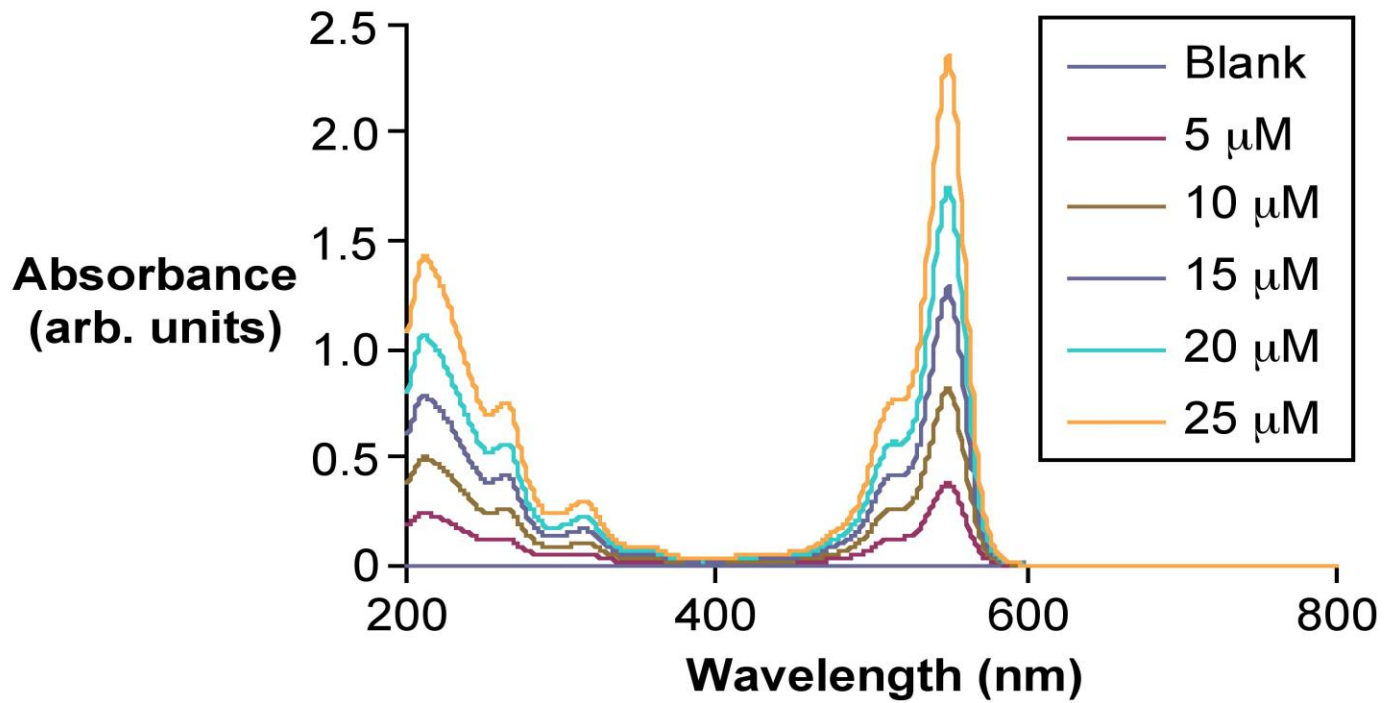


➤ Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-VIS)

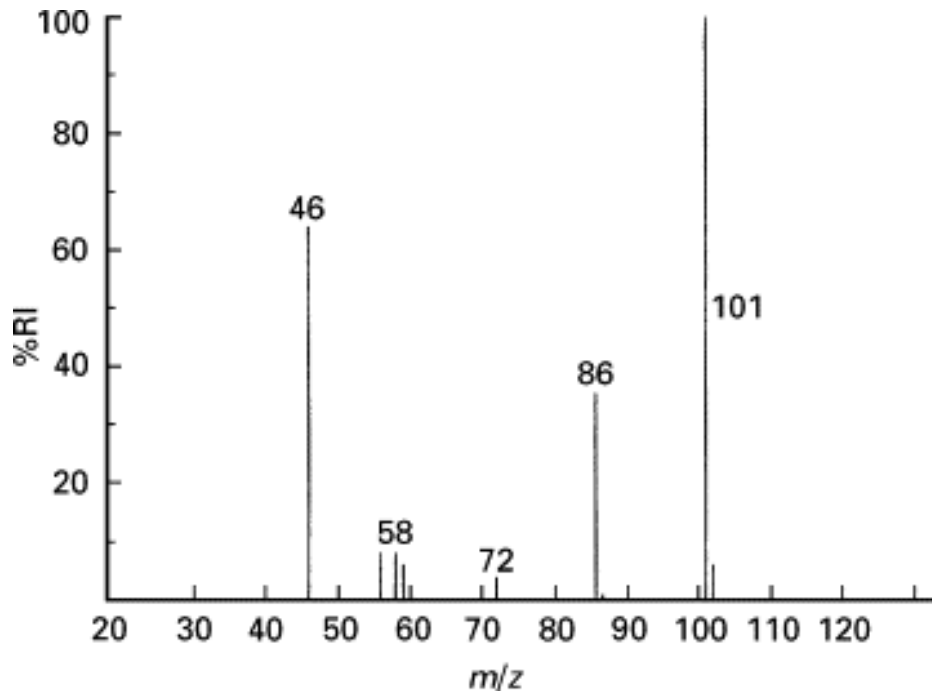
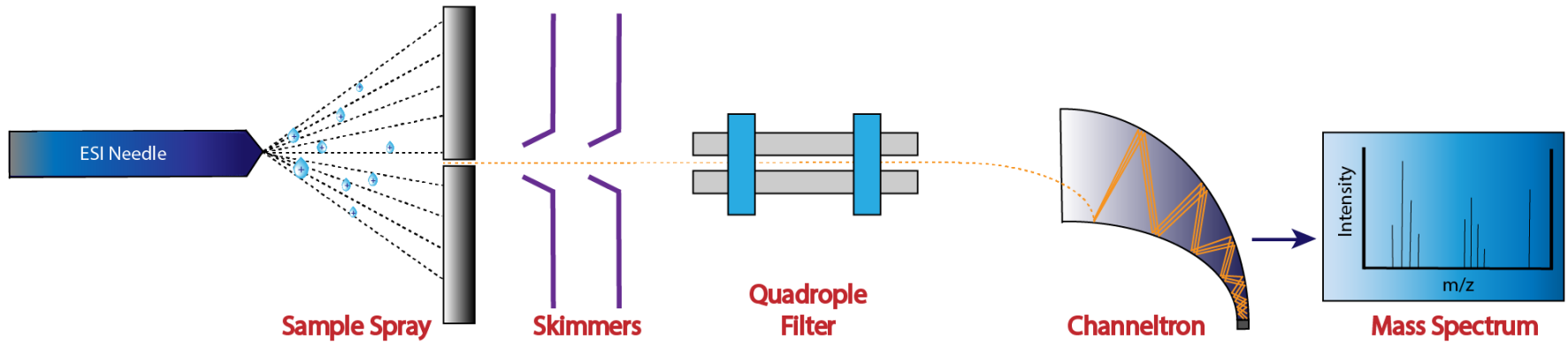
## Electronic Excitation by UV/Vis Spectroscopy :



Πληροφορίες  
για  
Λειτουργικές  
ομάδες



# ➤ Φασματομετρία μαζών

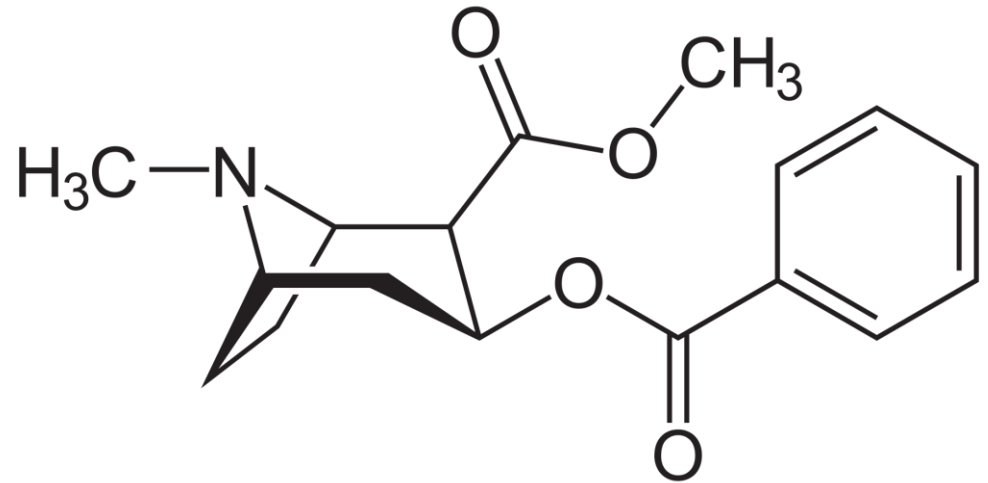


Πληροφορίες  
για μοριακό  
μέγεθος και  
ΤΥΠΟ

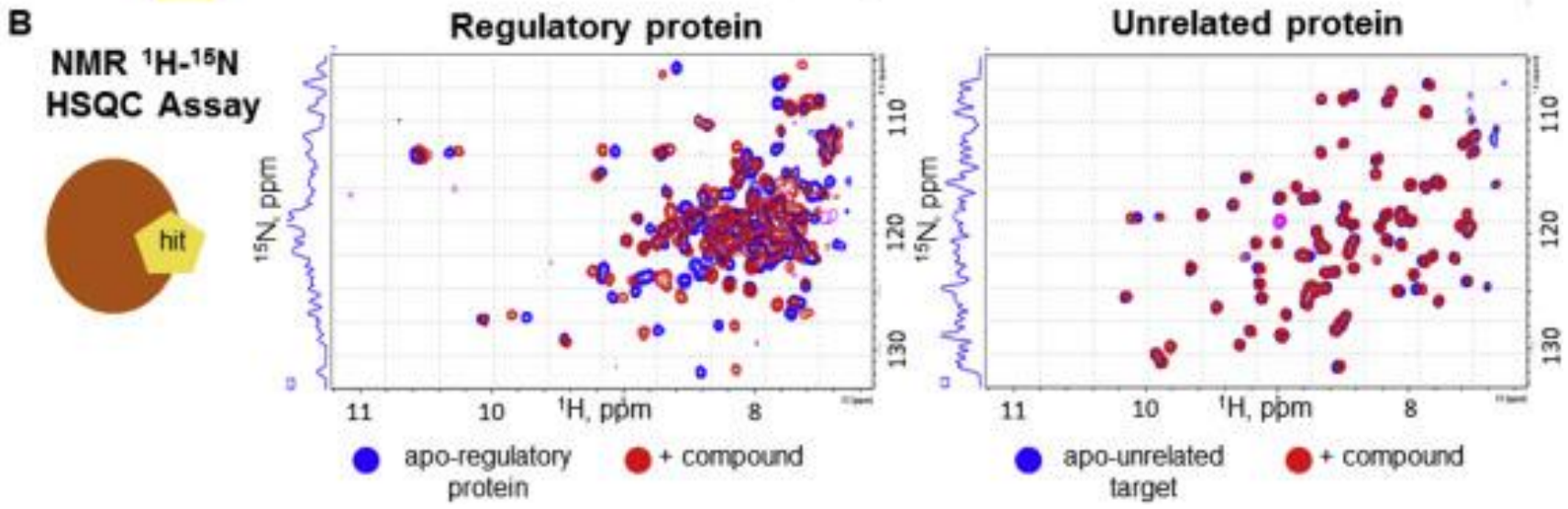
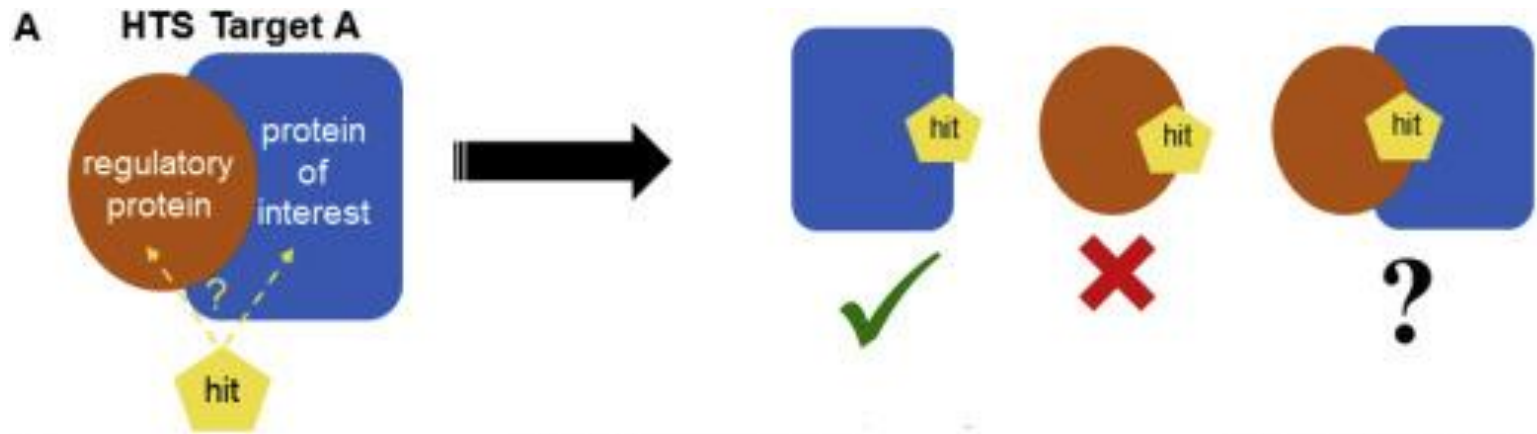
Ποια η χρησιμότητά του;



# Εύρεση δομής μικρών μορίων!

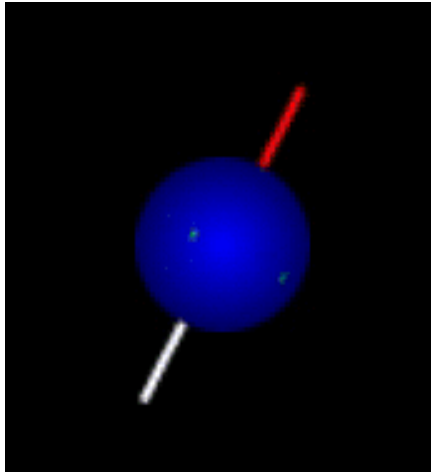


# Εύρεση δομής μακρομορίων

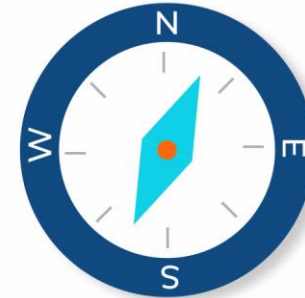




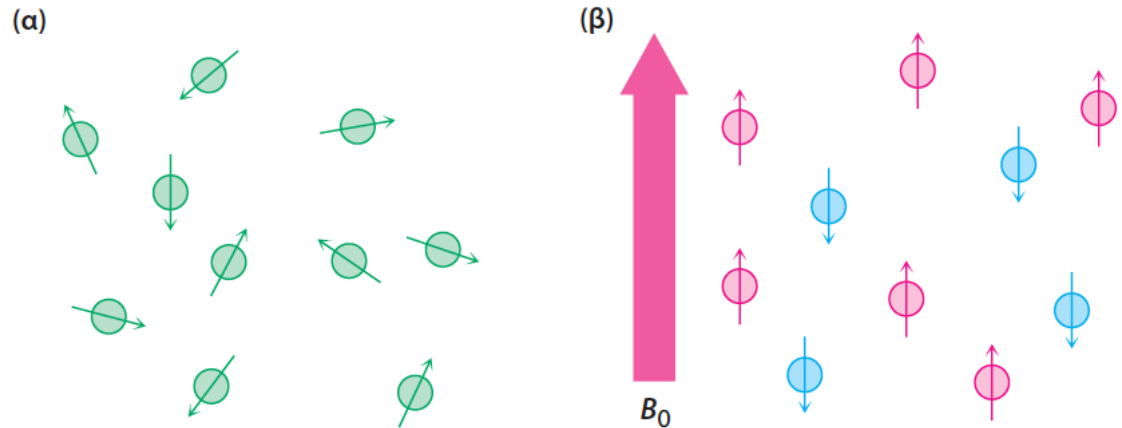
# 13.1

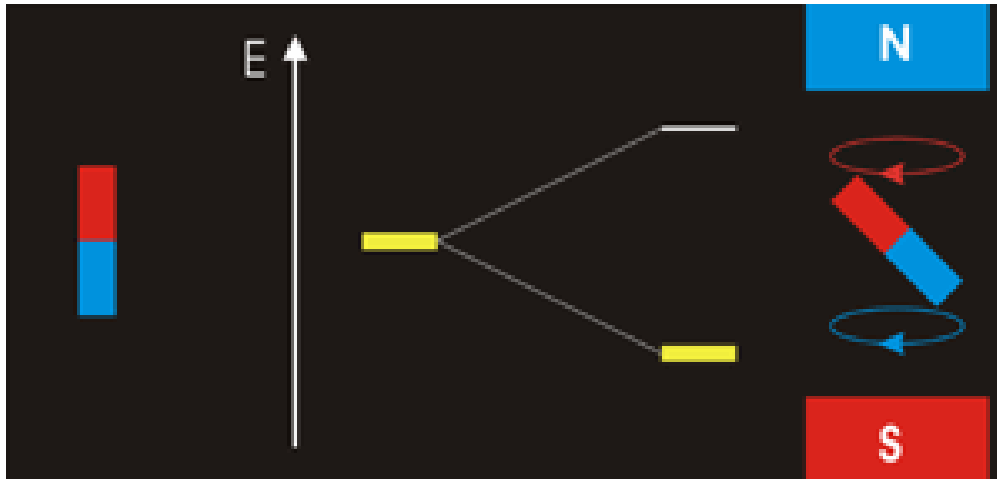


✓ Ευτυχώς: spin  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$



**ΕΙΚΟΝΑ 13-1** (α) Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τα πυρηνικά σπιν προσανατολίζονται τυχαία, ενώ (β) παρουσία ενός εξωτερικού πεδίου,  $B_0$ , αποκτούν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Μερικά σπιν (κόκκινα) διατάσσονται παράλληλα προς το εξωτερικό πεδίο, ενώ κάποια άλλα (γαλάζια) αντιπαράλληλα. Η παράλληλη διάταξη των σπιν είναι ελαφρώς χαμηλότερης ενέργειας, και άρα ευνοείται.





Παράλληλος προσανατολισμός ελαφρώς χαμηλότερης ενέργειας



Ευνοεί ελάχιστα το παράλληλο spin

**ΠΙΝΑΚΑΣ 13-1 Η**  
 συμπεριφορά στη  
 φασματοσκοπία NMR  
 ορισμένων συνηθισμένων  
 πυρήνων

Μαγνητικοί πυρήνες	Μη μαγνητικοί πυρήνες
-----------------------	-----------------------------

$^1\text{H}$

$^{12}\text{C}$

$^{13}\text{C}$

$^{16}\text{O}$

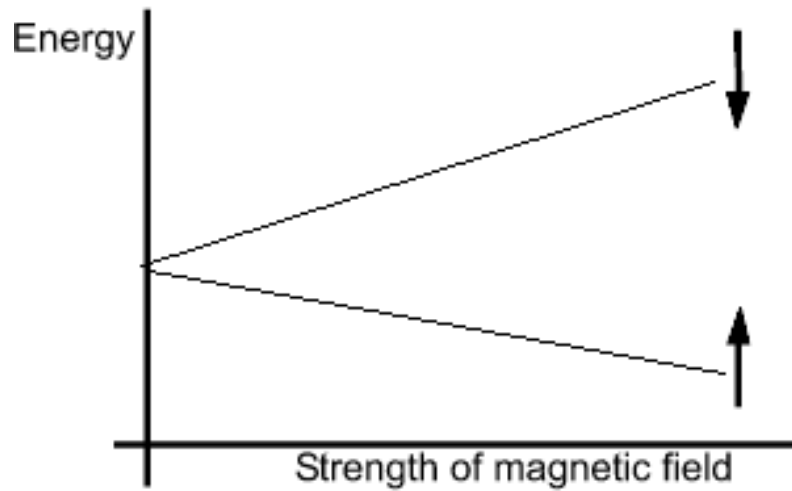
$^2\text{H}$

$^{32}\text{S}$

$^{14}\text{N}$

$^{19}\text{F}$

$^{31}\text{P}$



Αναστροφή spin



Πυρηνικός μαγνητικός  
συντονισμός

Ακριβής συχνότητα συντονισμού εξαρτάται:

- Ένταση του εξωτερικού πεδίου
- Είδος του πυρήνα
- Ηλεκτρονιακό περιβάλλον

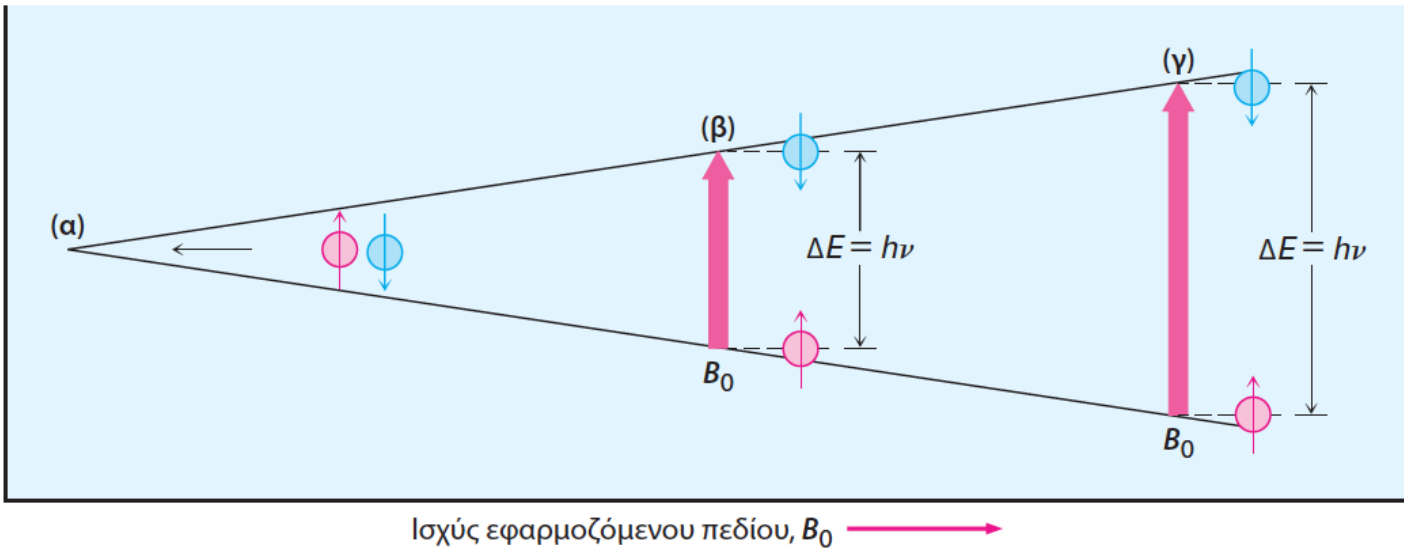
**ΕΙΚΟΝΑ 13-2** Η ενεργειακή διαφορά  $\Delta E$  μεταξύ των καταστάσεων πυρηνικού σπιν εξαρτάται από την ισχύ του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Με απορρόφηση ενέργειας συχνότητας  $\nu$ , ένας πυρήνας μεταβαίνει από μια χαμηλότερης ενέργειας κατάσταση σπιν σε μια υψηλότερη. **(α)** Οι καταστάσεις σπιν έχουν την ίδια ενέργεια απουσία μαγνητικού πεδίου, αλλά **(β)** αποκτούν διαφορετική ενέργεια παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου. Για  $\nu = 200 \text{ MHz}$ ,  $\Delta E = 8 \times 10^{-5} \text{ kJ/mol}$  ( $1,9 \times 10^{-5} \text{ kcal/mol}$ ). **(γ)** Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των καταστάσεων σπιν αυξάνεται όσο ισχυρότερο είναι το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Για  $\nu = 500 \text{ MHz}$ ,  $\Delta E = 2,0 \times 10^{-4} \text{ kJ/mol}$ .

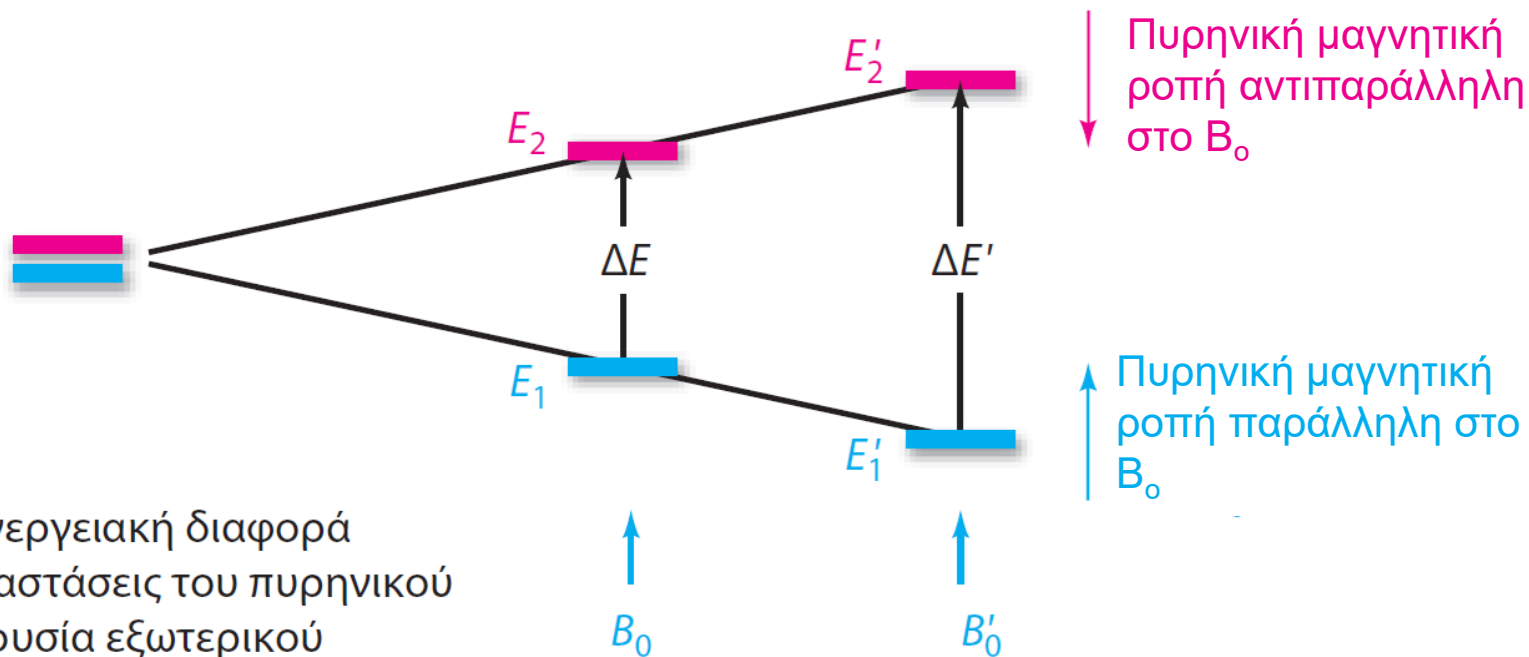
Γυρομαγνητικός λόγος

$$\nu = \left( \frac{\gamma}{2\pi} \right) B_0$$

Συχνότητα συντονισμού

Ισχύς εφαρμοσμένου πεδίου





Καμία ενεργειακή διαφορά στις καταστάσεις του πυρηνικού σπιν απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου

Αύξηση έντασης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου →

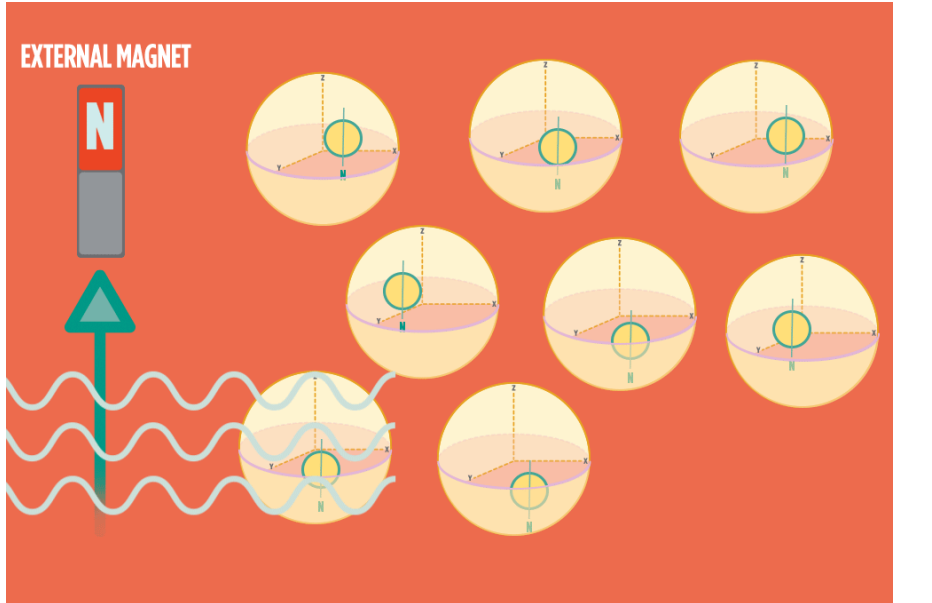
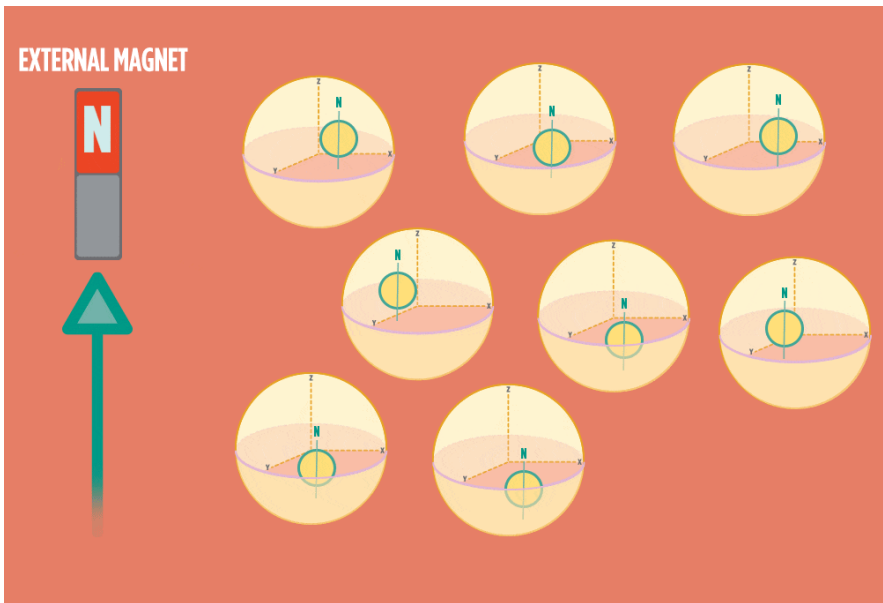
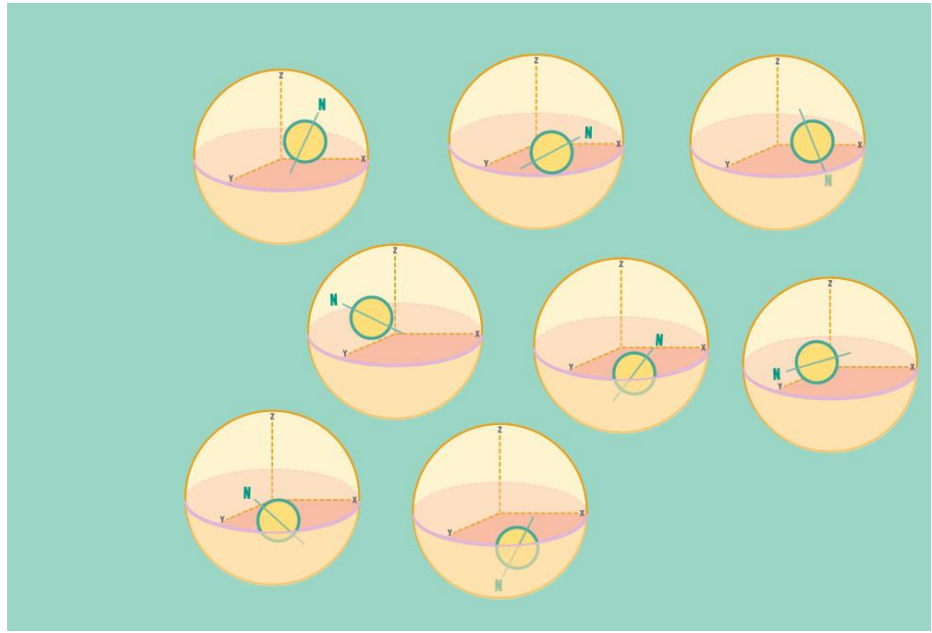
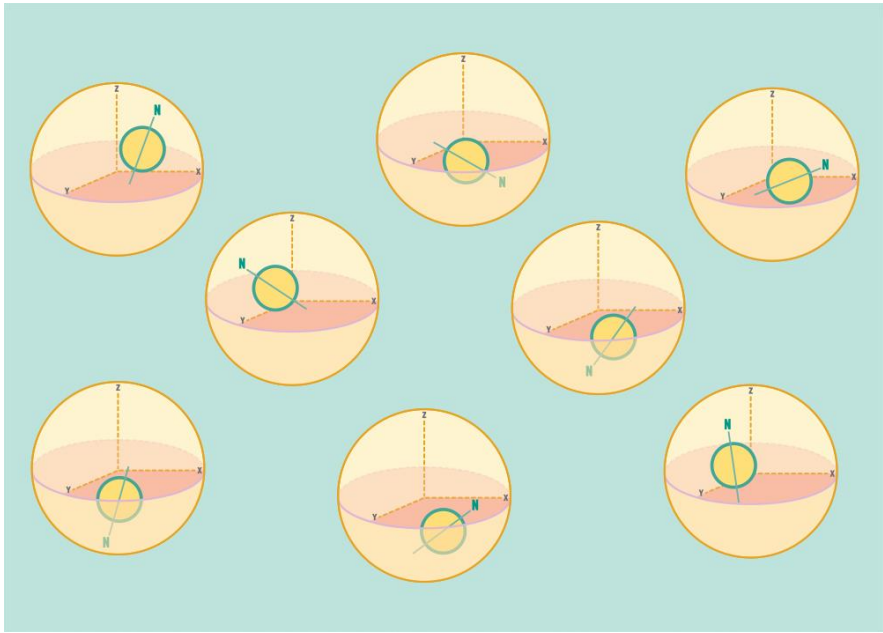
Η συχνότητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ( $s^{-1}$  ή Hz)

είναι ανάλογη της

Ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των πυρηνικών καταστάσεων του σπιν (kJ/mol ή kcal/mol)

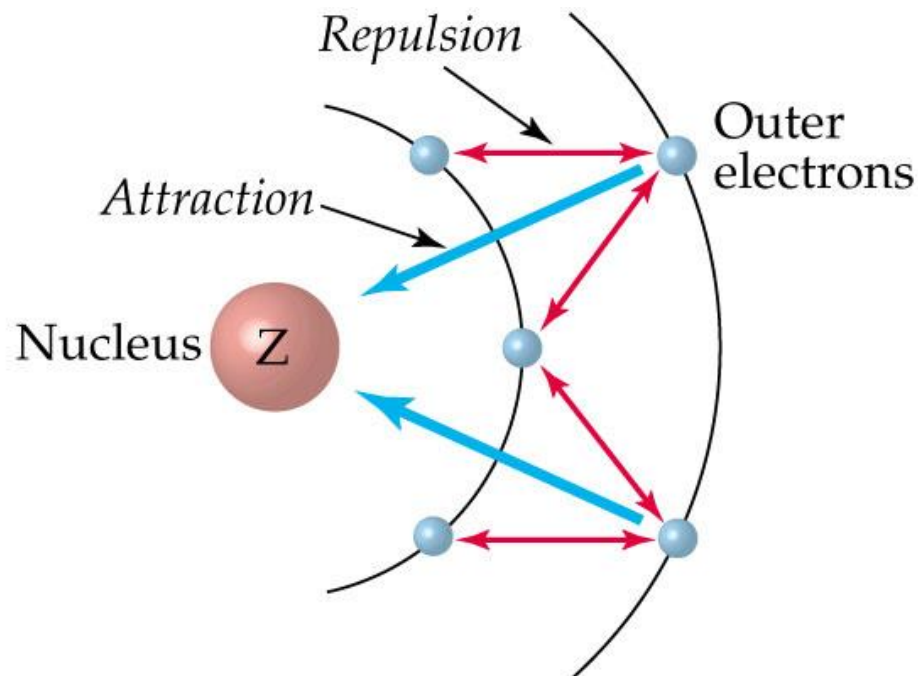
είναι ανάλογη του

Μαγνητικού πεδίου (T)



## 13.2

- ✓ Η συχνότητα συντονισμού δεν είναι ίδια για όλους τους  $^1\text{H}$  ή  $^{13}\text{C}$
- ✓ “Προστασία των ηλεκτρονίων”

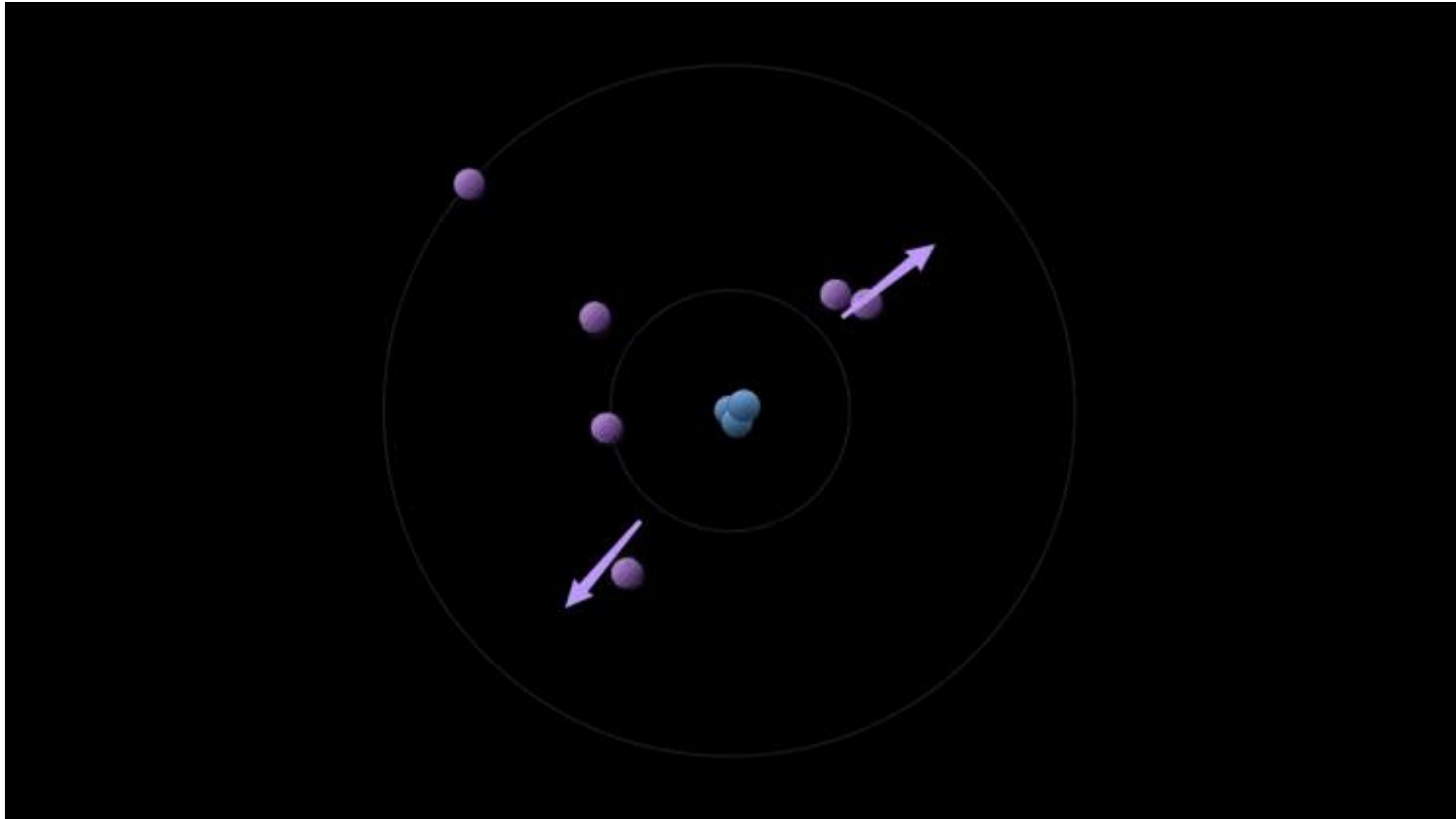


Αυτό που πραγματικά αισθάνεται  
ο πυρήνας μας

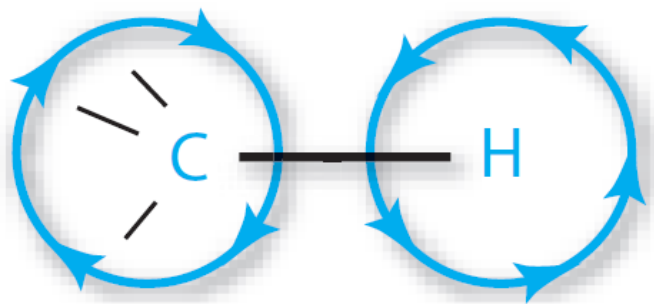
Αυτό που προσφέρουν  
τα ηλεκτρόνια τριγύρω

$$B_{\text{πραγματικό}} = B_{\text{εφαρμοζόμενο}} - B_{\text{τοπικό}}$$

$$B_{\text{πραγματικό}} = B_{\text{εφαρμοζόμενο}} - B_{\text{τοπικό}}$$

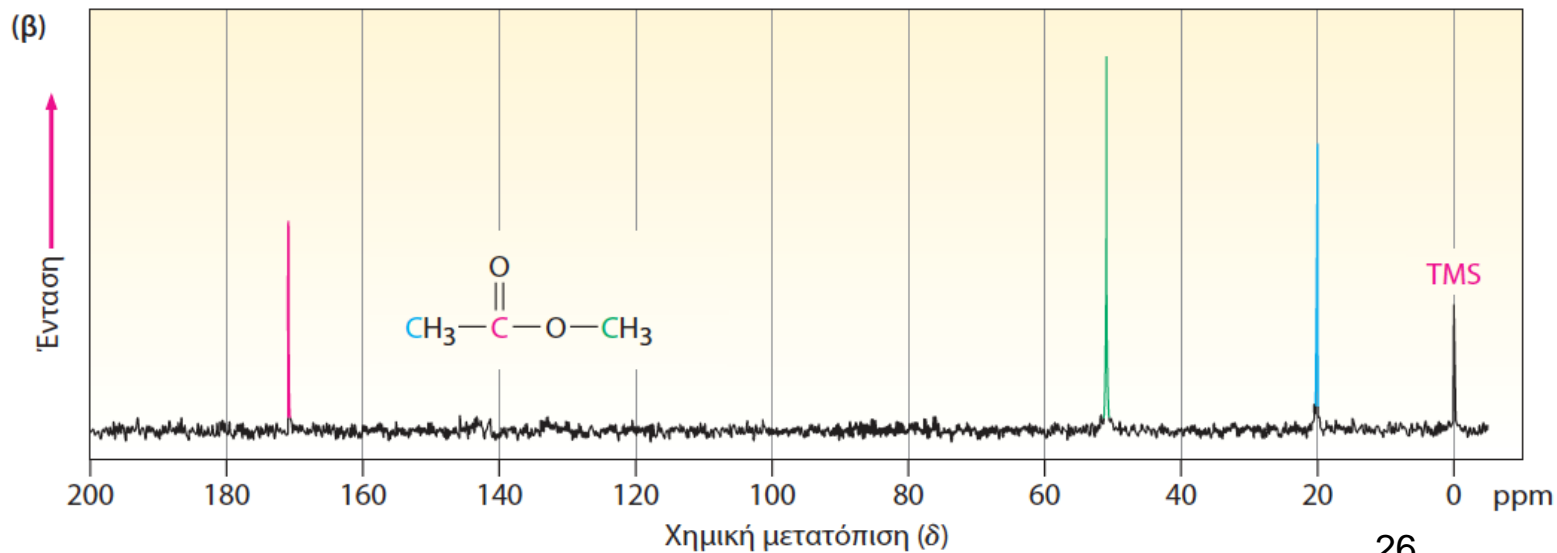
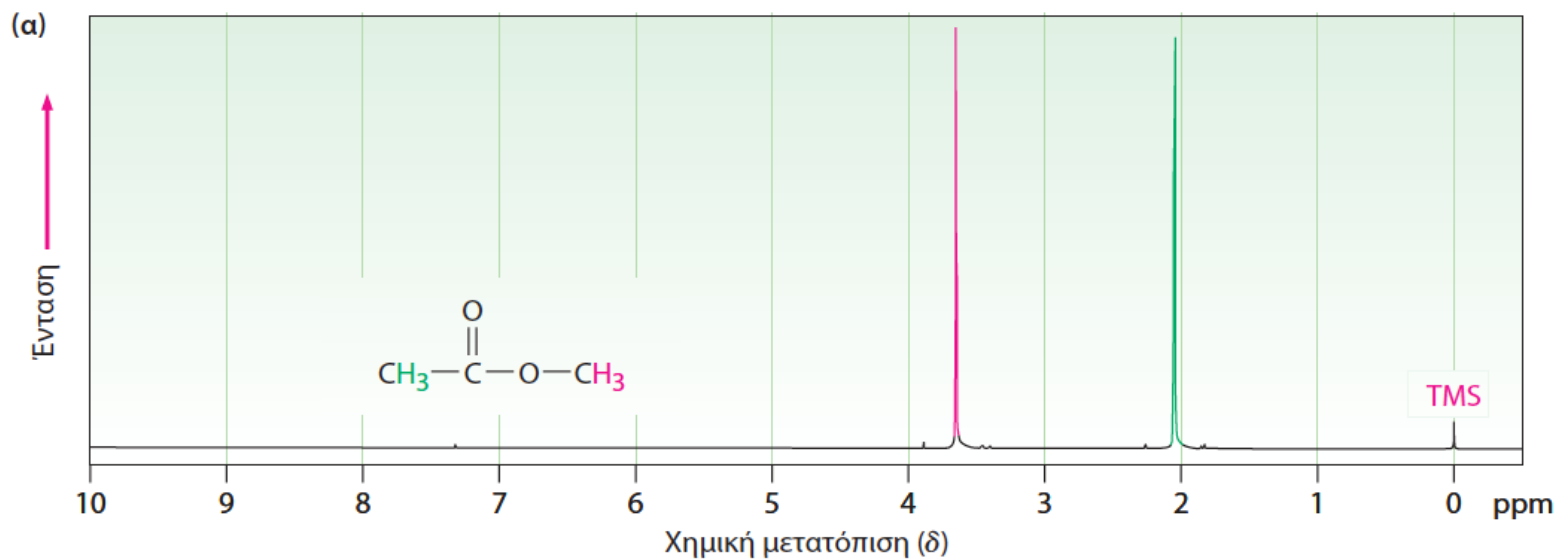


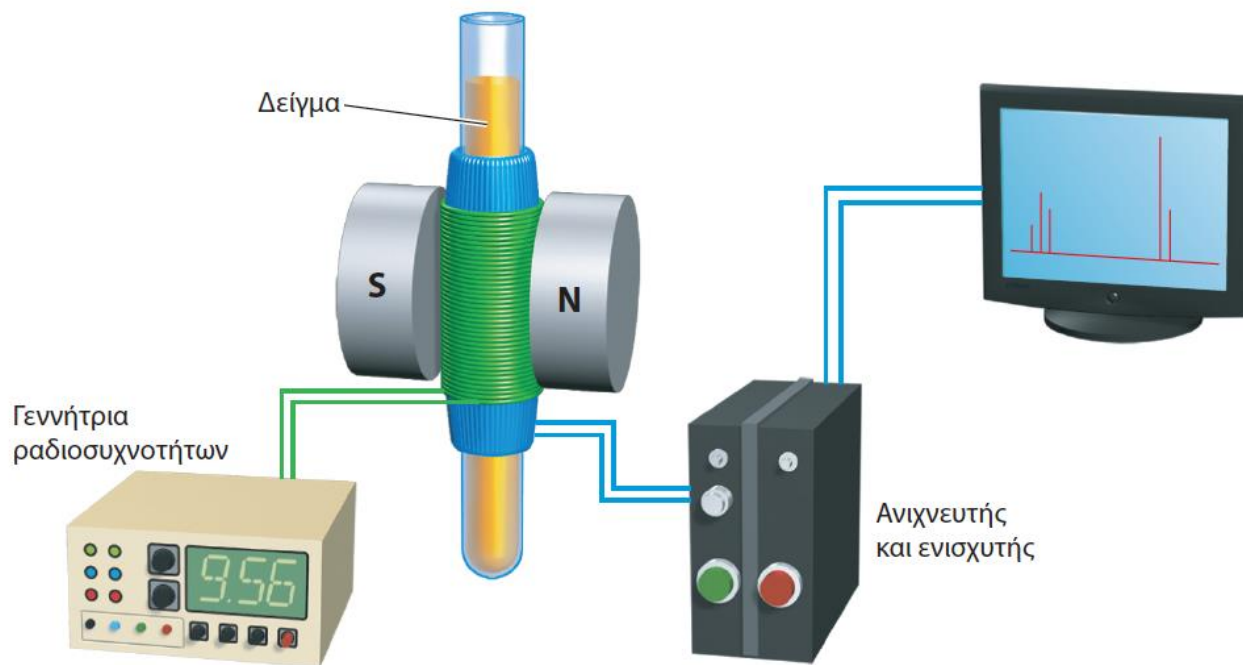




# 13.2

**ΕΙΚΟΝΑ 13-3** (α) Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR και (β) το αποσυζευγμένο από πρωτόνια φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του οξικού μεθυλεστέρα. Η μικρή κορυφή με την ένδειξη "TMS" στο δεξί άκρο κάθε φάσματος είναι μια κορυφή βαθμονόμησης, όπως εξηγείται στην επόμενη ενότητα.

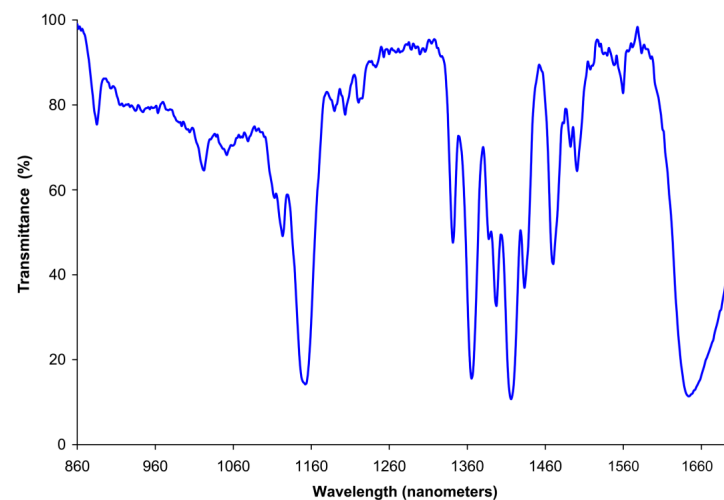




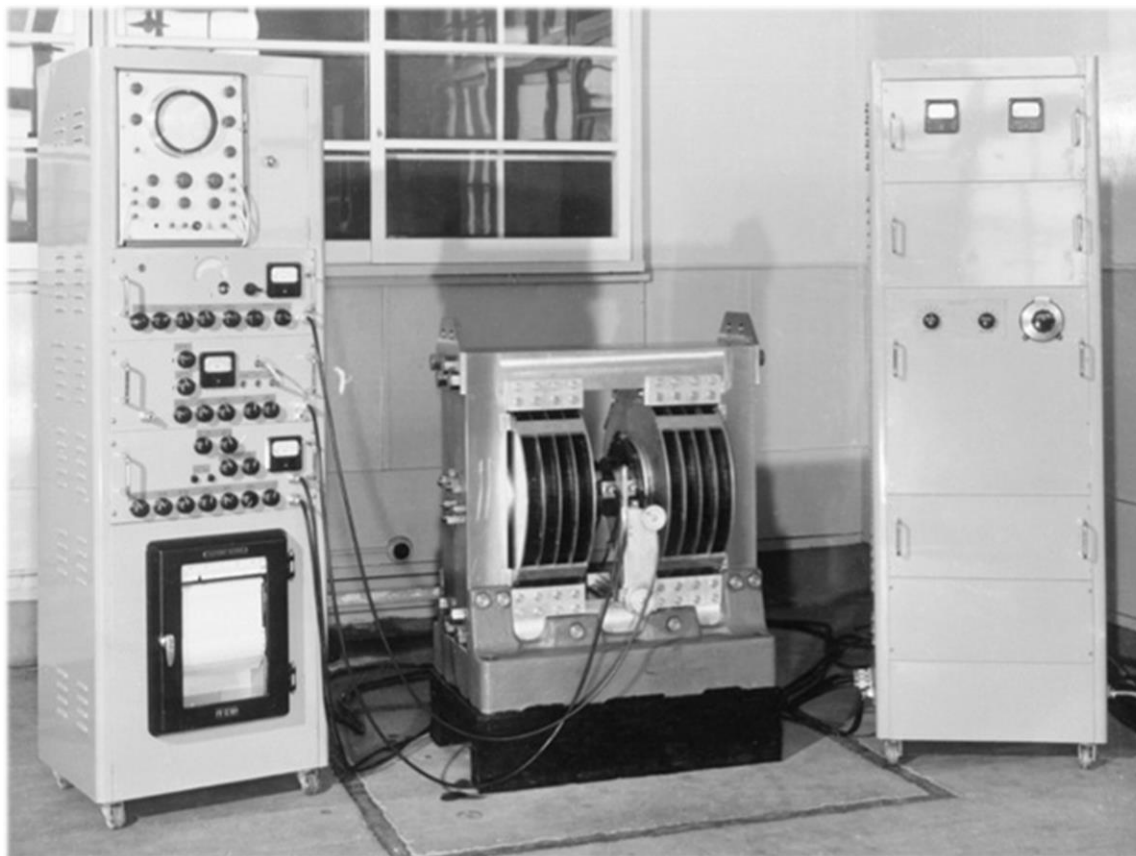
**ΕΙΚΟΝΑ 13-4** Σχηματική λειτουργία ενός φασματομέτρου NMR. Ένας λεπτός γυάλινος σωλήνας που περιέχει διάλυμα του δείγματος τοποθετείται ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη και αντιβολείται με ενέργεια rf.

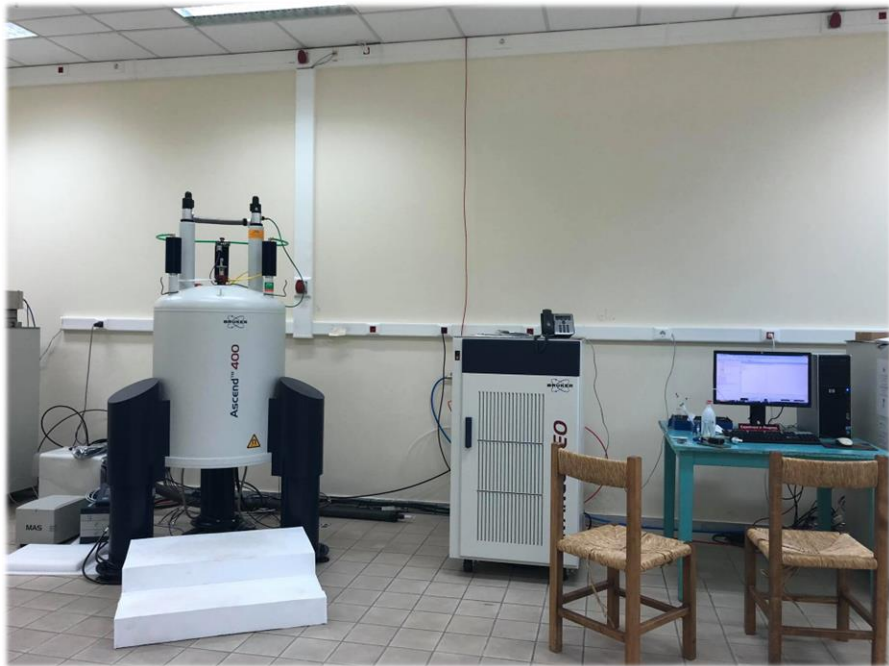
✓ Κλίμακα χρόνου: Το NMR διαφέρει από το IR

- IR: «φωτογραφία» υψηλής ανάλυσης
- NMR: θολή «φωτογραφία»



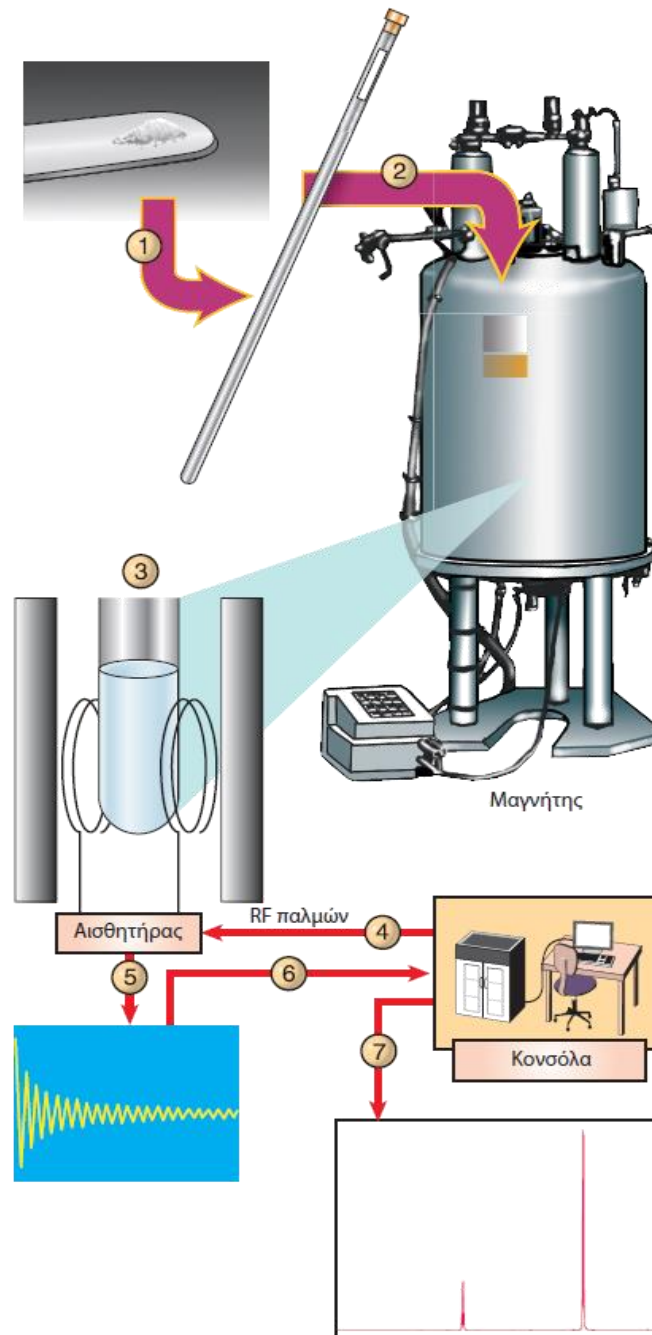
✓ JEOL RESONANCE NMR instrument No. 1, 1956, 32 MHz

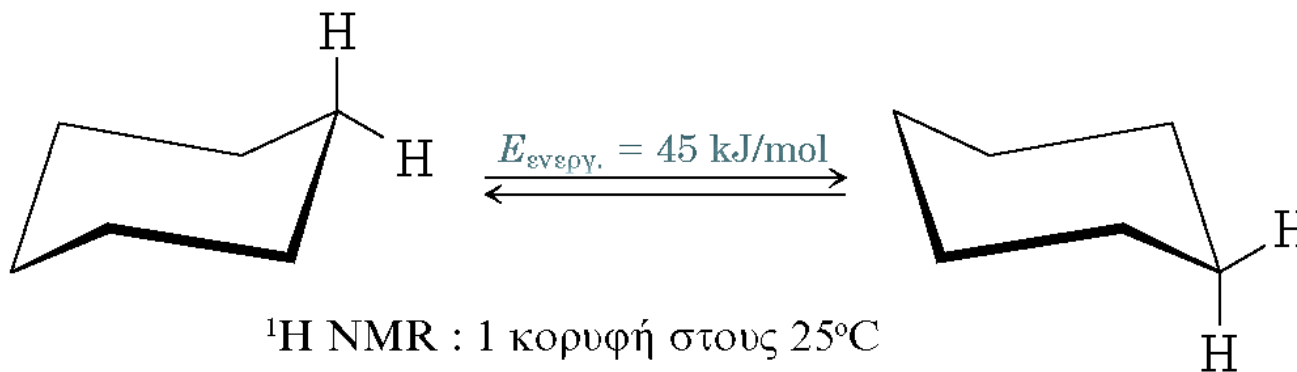
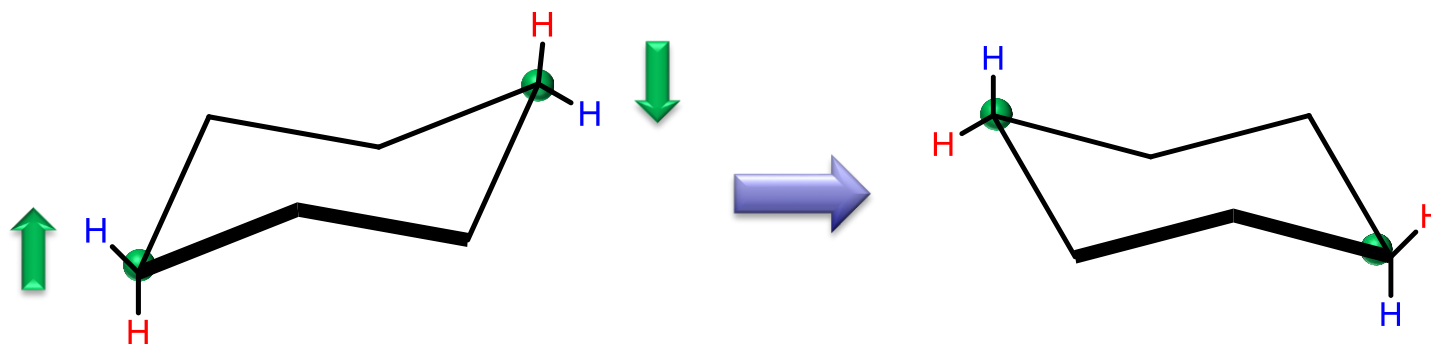
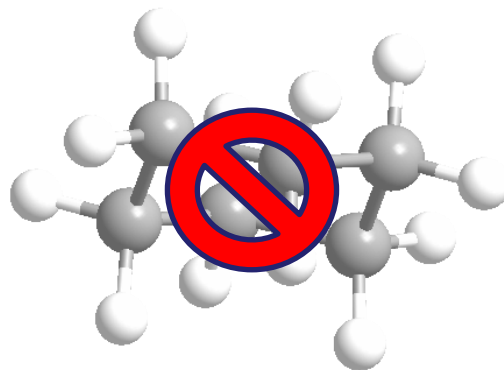
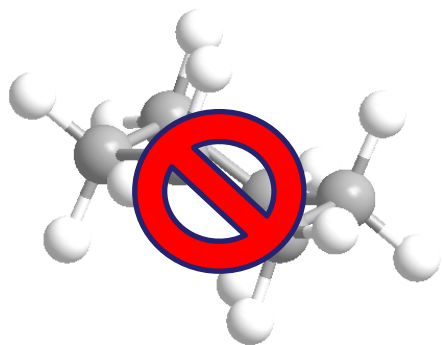






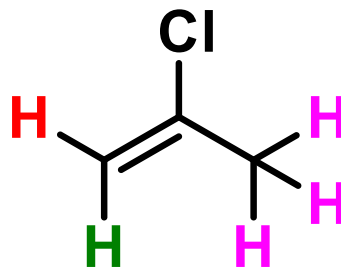
1. Διάλυση δείγματος σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ) και τοποθέτησή του σε σωλήνα NMR.
2. Εισαγωγή του σωλήνα NMR σε κατακόρυφη κοιλότητα (οπή, άνοιγμα) του μαγνήτη.
3. Το άνοιγμα του μαγνήτη περιέχει έναν αισθητήρα που λειτουργεί ως πομπός παλμών ραδιοσυχνότητας (rf) και δέκτης σημάτων από το δείγμα. Ο πομπός είναι τοποθετημένος σε κονσόλα μαζί με άλλον ηλεκτρονικό εξοπλισμό.
4. Ένας σύντομος ( $5\mu\text{s}$ ), έντονος παλμός rf αποστέλλεται από τον πομπό rf της κονσόλας στον αισθητήρα. Η απορρόφηση της ενεργείας rf διεγείρει τη μαγνητική συνιστώσα των πυρήνων του δείγματος.
5. Το μαγνητικό πεδίο που σχετίζεται με τον νέο προσανατολισμό των πυρήνων επιστρέφει (αποκαθίσταται) στην αρχική κατάσταση. Οι πυρήνες χαλαρώνουν γρήγορα, αλλά με διαφορετικούς ρυθμούς που εξαρτώνται από το χημικό τους περιβάλλον. Καθώς αλλάζει το μαγνητικό πεδίο, παράγει ηλεκτρική ώθηση που μεταδίδεται από τον ανιχνευτή στον δέκτη της κονσόλας ως «ελεύθερη επαγόμενη απόσβεση».
6. Η αλληλουχία παλμού-αποκατάστασης επαναλαμβάνεται πολλές φορές και τα δεδομένα ελεύθερης επαγόμενης απόσβεσης αποθηκεύονται σε υπολογιστή στην κονσόλα.
7. Μια μαθηματική διεργασία που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier που εκτελείται από τον υπολογιστή μετατρέπει τα δεδομένα έντασης συναρτήσε χρόνου της ελεύθερης επαγόμενης απόσβεσης σε ένταση συναρτήσε συχνότητας και εμφανίζει το φάσμα που προκύπτει στην οθόνη ή το εκτυπώνει.





$^1\text{H}$  NMR : 1 κορυφή στους  $25^\circ\text{C}$   
 2 κορυφές στους  $-90^\circ\text{C}$

**13-3** Εξηγήστε γιατί το 2-χλωροπροπένιο εμφανίζει απορροφήσεις για τρία είδη πρωτονίων στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR.

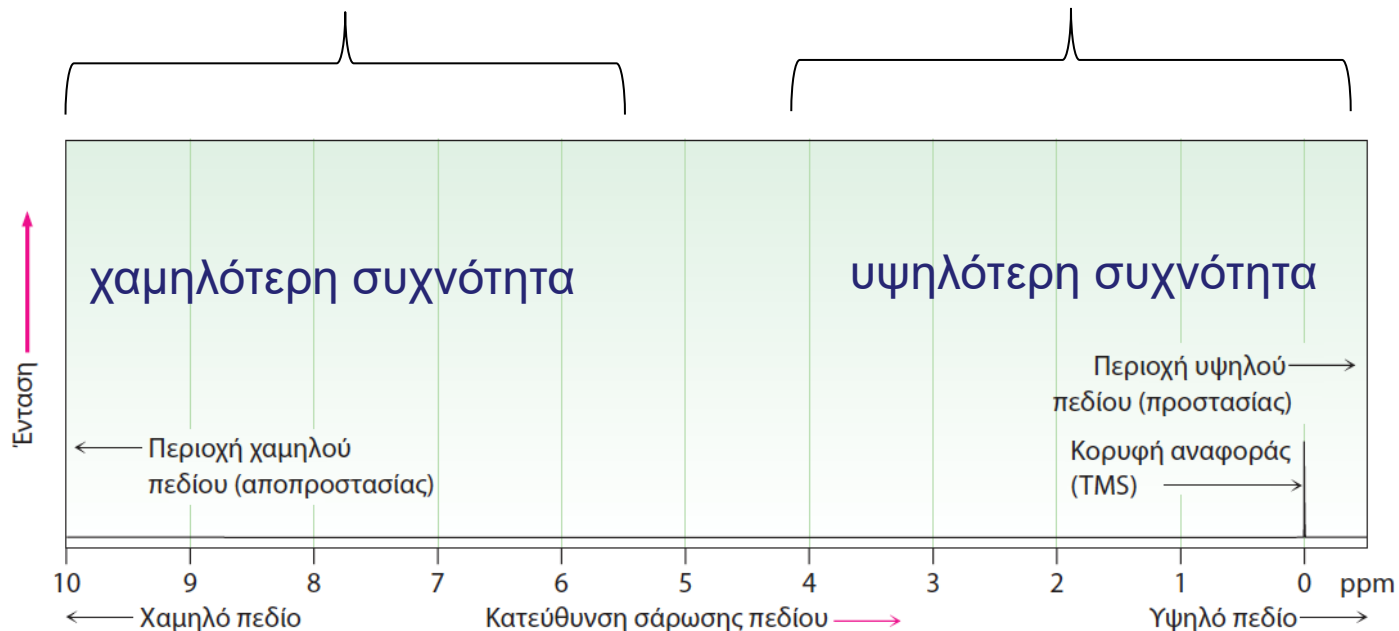




χαμηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

υψηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

**ΕΙΚΟΝΑ 13-5** Το γράφημα  $^1\text{H}$  NMR. Η περιοχή χαμηλού πεδίου (αποπροστασίας) βρίσκεται στα αριστερά και η περιοχή υψηλού πεδίου (προστασίας) στα δεξιά. Η απορρόφηση του τετραμεθυλοσιλανίου (TMS) χρησιμοποιείται ως κορυφή αναφοράς.



$$\delta = \frac{\text{παρατηρούμενη χημική μετατατόπιση (απόσταση από TMS σε Hz)}}{\text{Συχνότητα φασματοφωτομετρου σε MHz}}$$

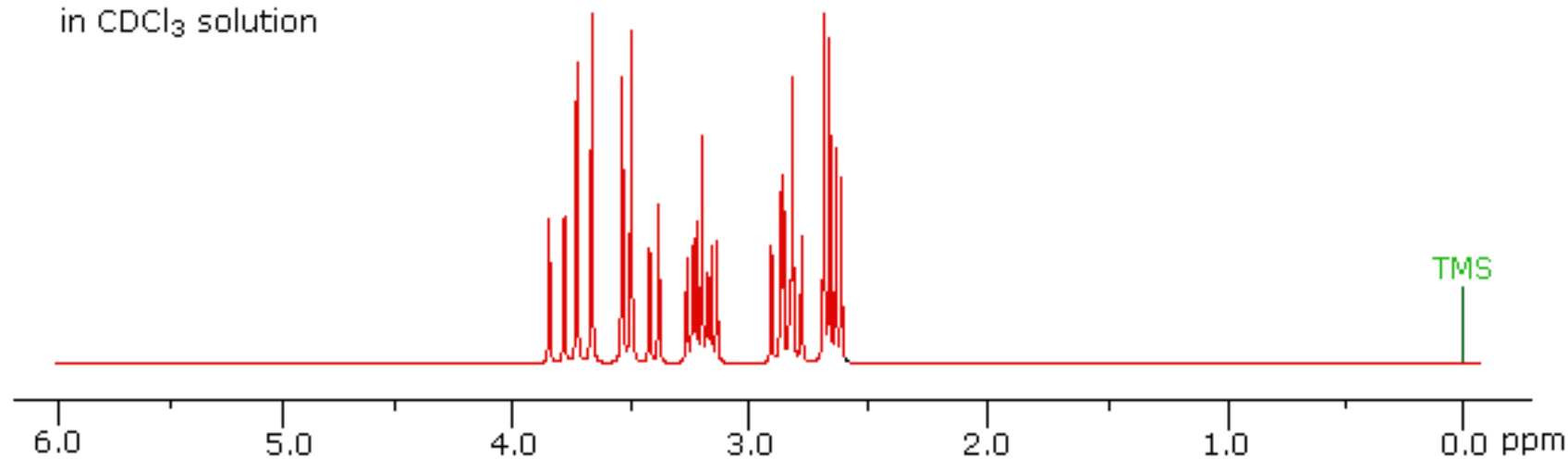
$$\delta = \frac{\text{παρατηρούμενη χημική μετατόπιση (απόσταση από TMS σε Hz)}}{\text{Συχνότητα φασματοφωτομετρου σε MHz}}$$

- ✓ Το  $\delta$  είναι ανεξάρτητο από τα MHz του μηχανήματος
- ✓ Περισσότερα MHz του μηχανήματος, καλύτερη ευκρίνεια

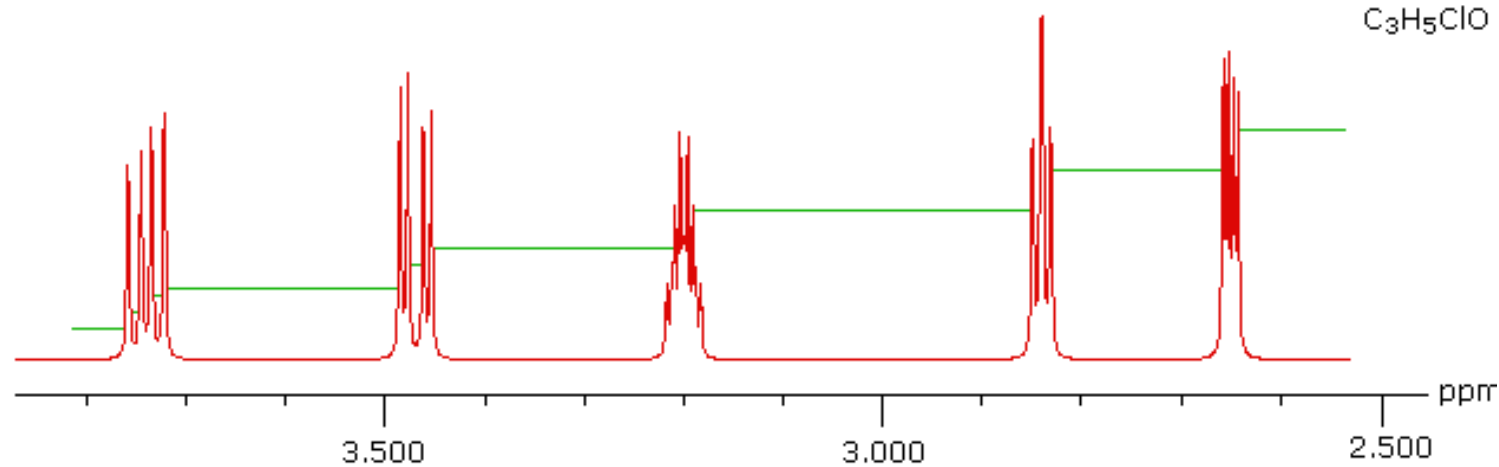
$$\nu = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) B_0$$

$C_3H_5ClO$   
in  $CDCl_3$  solution

100 MHz

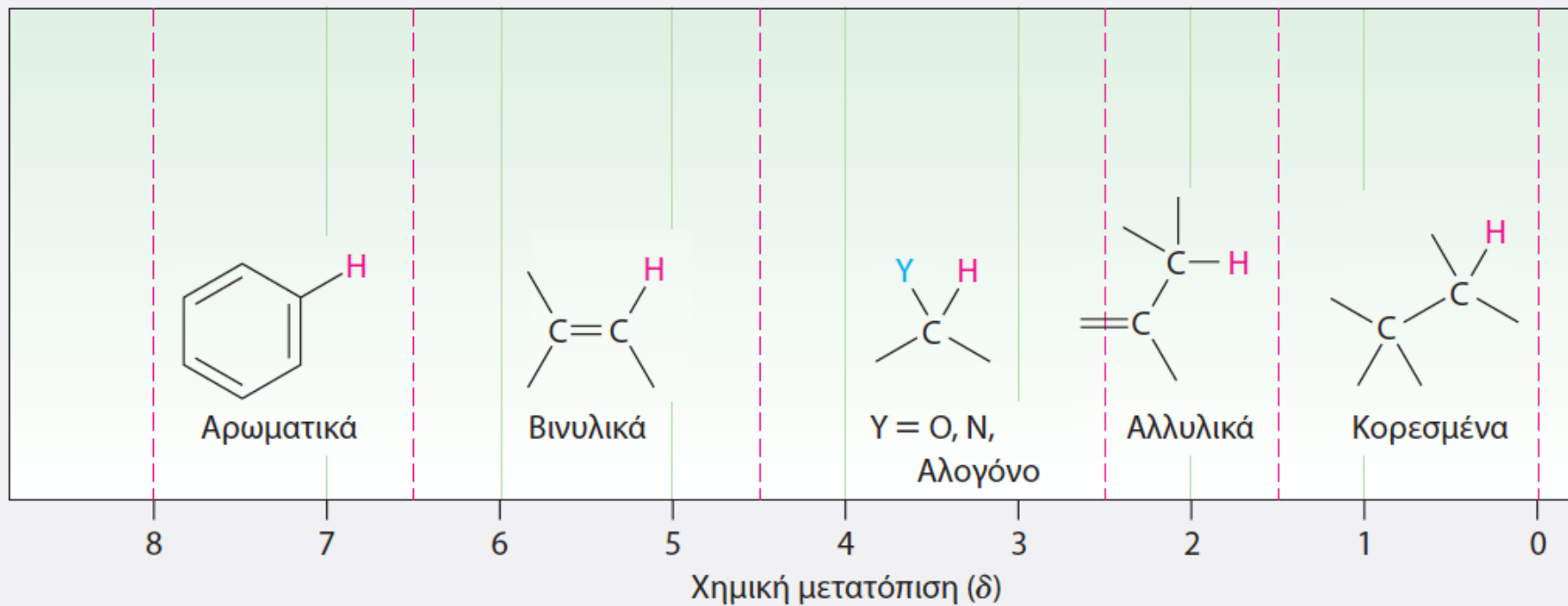


500 MHz  
 $C_3H_5ClO$



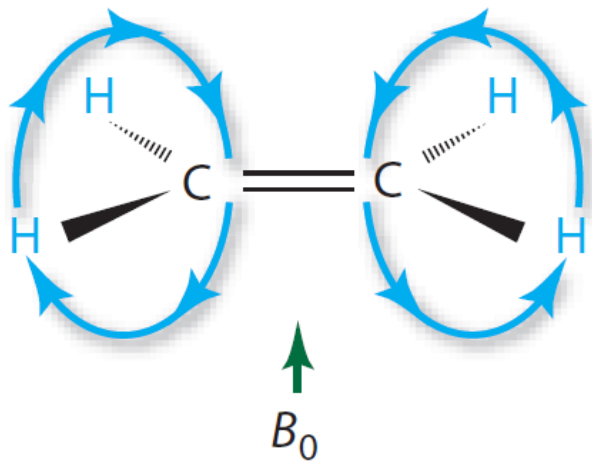
# 13.4

## ΠΙΝΑΚΑΣ 13-2 Περιοχές του φάσματος $^1\text{H}$ NMR

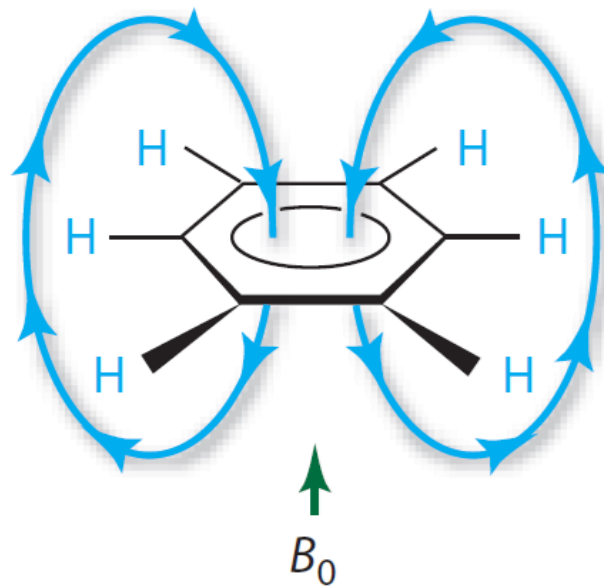


ΠΙΝΑΚΑΣ 13-3 Συσχετισμός των χημικών μετατοπίσεων πυρήνων  $^1\text{H}$  ανάλογα με το περιβάλλον τους

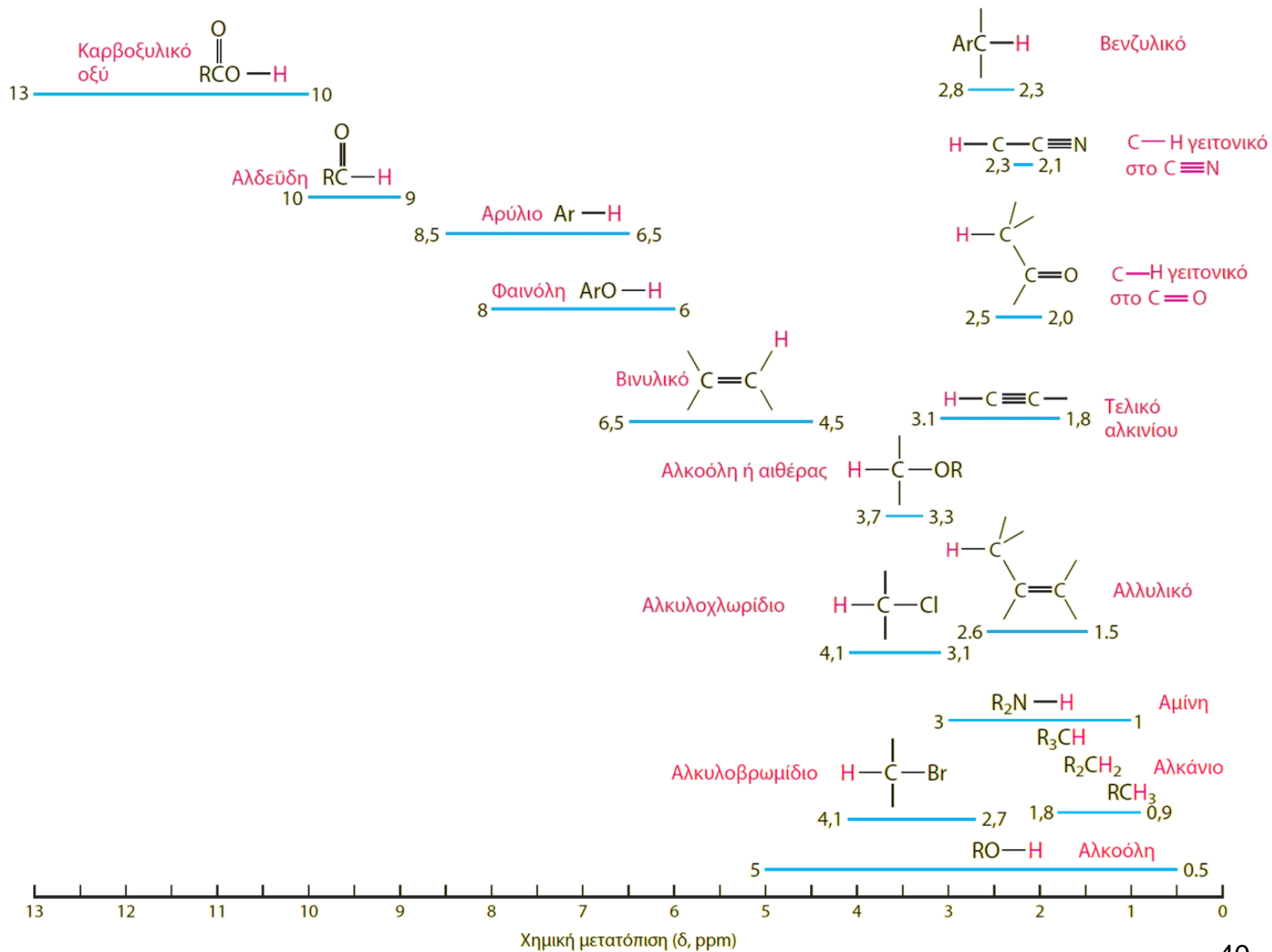
Είδος υδρογόνου	Χημική μετατόπιση ( $\delta$ )	Είδος υδρογόνου	Χημική μετατόπιση ( $\delta$ )
Ένωση αναφοράς	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 0	Αλκοόλη	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \end{array}$ 2,5-5,0
Αλκυλο (πρωτοταγές)	$-\text{CH}_3$ 0,7-1,3	Αλκοόλες, αιθέρες	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{O}- \\   \end{array}$ 3,3-4,5
Αλκυλο (δευτεροταγές)	$-\text{CH}_2-$ 1,2-1,6	Βινυλικό	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$ 4,5-6,5
Αλκυλο (τριτοταγές)	$\begin{array}{c}   \\ -\text{CH}- \\   \end{array}$ 1,4-1,8	Αρωματικό	$\text{Ar}-\text{H}$ 6,5-8,0
Αλλυλικό	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}- \\   \end{array}$ 1,6-2,2	Αλδεϋδικό	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ 9,7-10,0
Μεθυλοκετονικό	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ 2,0-2,4	Καρβοξυλικό οξύ	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$ 11,0-12,0
Αρωματικό μεθύλιο	$\text{Ar}-\text{CH}_3$ 2,4-2,7		
Αλκυνυλο	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 2,5-3,0		
Αλκυλαλογονίδιο	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{Αλογόνο} \\   \end{array}$ 2,5-4,0		



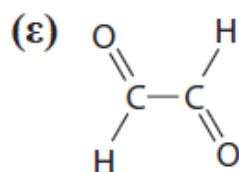
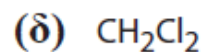
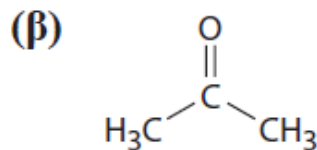
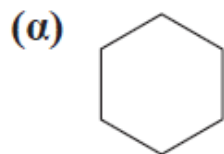
(a)



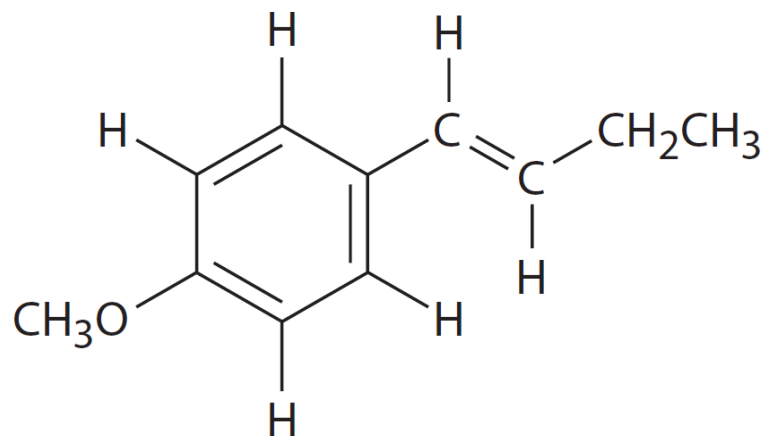
(b)



**13-6** Κάθε μία από τις ακόλουθες ενώσεις εμφανίζει μία μόνο κορυφή στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR. Πού περίπου θα αναμένετε να απορροφούν;



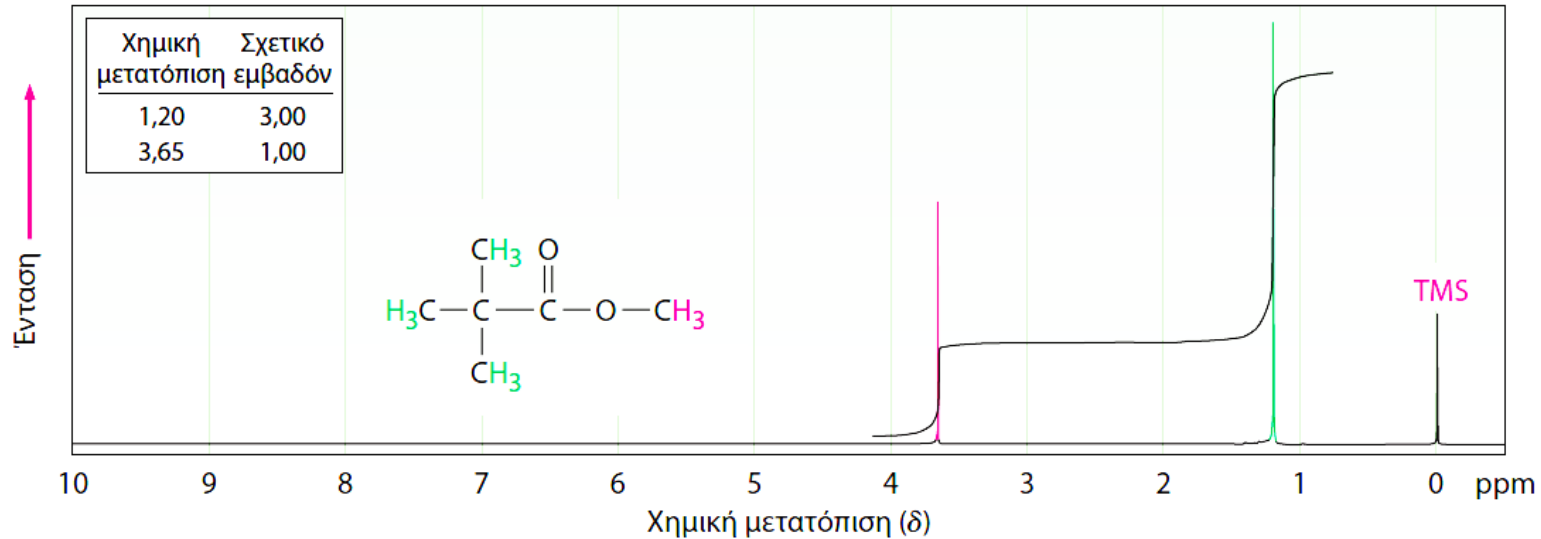
**13-7** Προσδιορίστε τα διαφορετικά είδη πρωτονίων στο παρακάτω μόριο και υποδείξτε πού θα αναμένετε να απορροφά το κάθε ένα.





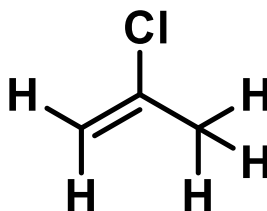
## 13.5

- ✓ Το εμβαδό που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων στα οποία οφείλεται

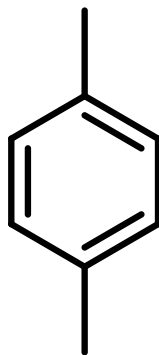


**ΕΙΚΟΝΑ 13-6** Το φάσμα <sup>1</sup>H NMR του 2,2-διμεθυλοπροπανοϊκού μεθυλεστέρα. Ολοκληρώνοντας τις κορυφές, παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν αναλογία 1:3, η οποία αντιστοιχεί στον λόγο του αριθμού των πρωτονίων (3:9) που είναι υπεύθυνα για κάθε κορυφή. Τα σύγχρονα όργανα παρέχουν απευθείας μια ψηφιακή ένδειξη των σχετικών εμβαδών των κορυφών.

✓ NMR-prediction 1



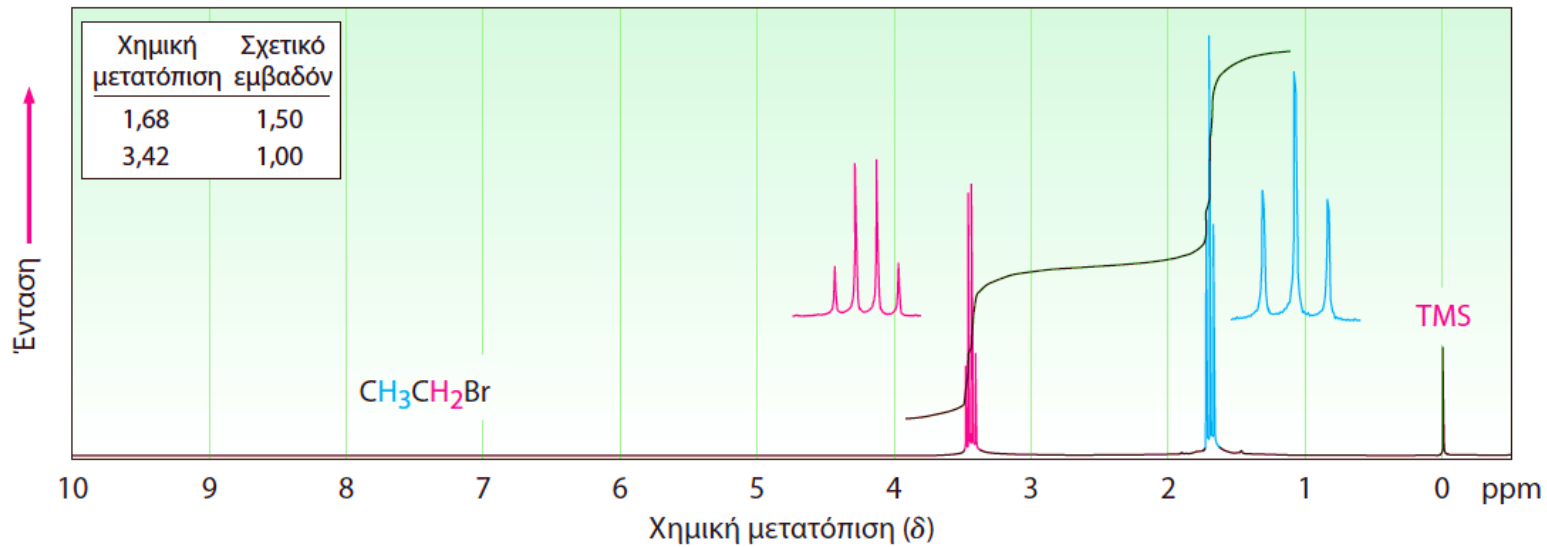
**13-8** Πόσες κορυφές θα αναμένετε στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του 1,4-διμεθυλοβενζολίου (*p*-ξυλολίου); Ποιον λόγο εμβαδών κορυφών θα αναμένετε κατά την ολοκλήρωση του φάσματος; Χρησιμοποιήστε τον Πίνακα 13-3 για τις κατά προσέγγιση τιμές των χημικών μετατοπίσεων και σχεδιάστε το φάσμα. (Θυμηθείτε από την Ενότητα 2-4 ότι οι αρωματικοί δακτύλιοι έχουν δύο δομές συντονισμού). {prediction 2}

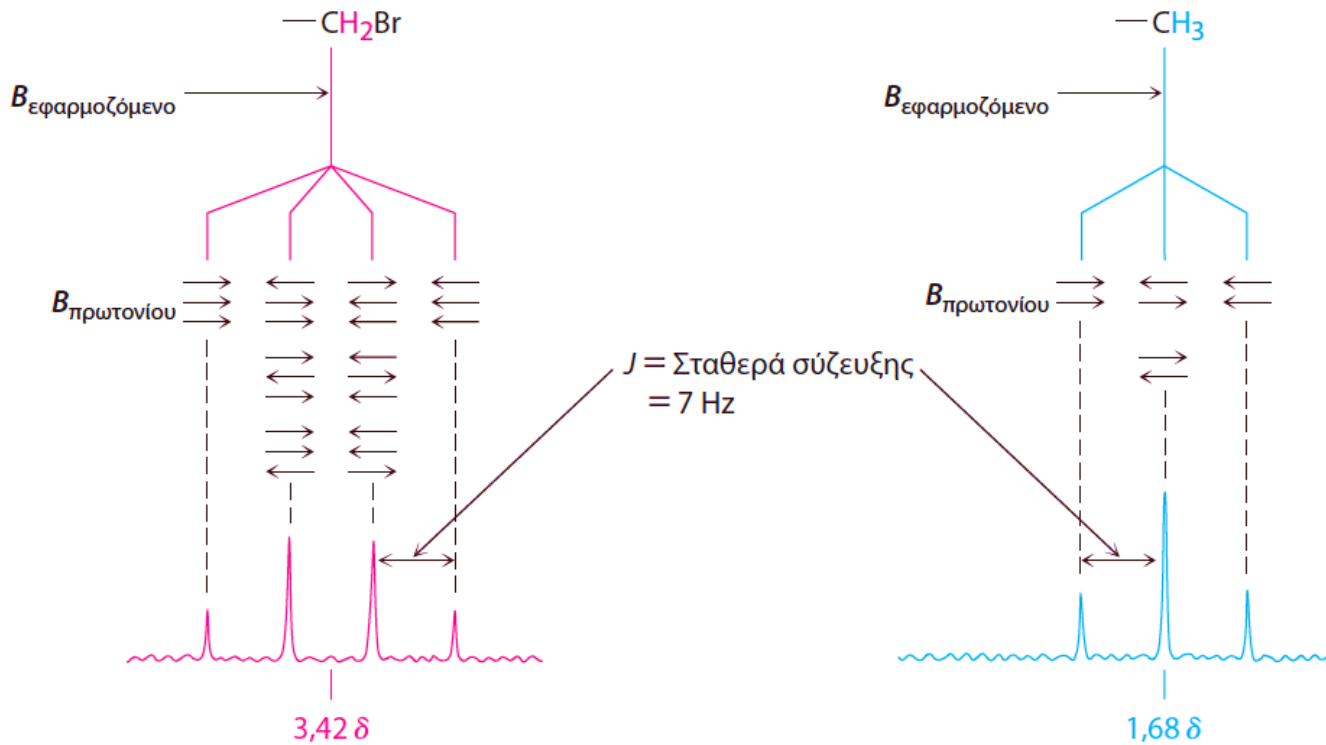


## 13.6

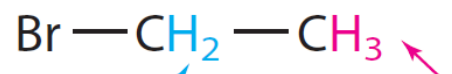
- ✓ Σχάση spin-spin
- ✓ Κανόνας  $n + 1$
- ✓ Σταθερά σύζευξης

**ΕΙΚΟΝΑ 13-7** Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του βρωμοαιθανίου,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ . Τα πρωτόνια της ομάδας  $-\text{CH}_2\text{Br}$  εμφανίζονται ως τετραπλή κορυφή στα 3,42  $\delta$  και τα πρωτόνια του  $-\text{CH}_3$  ως τριπλή κορυφή στα 1,68  $\delta$ .





**ΕΙΚΟΝΑ 13-8** Η προέλευση της σχάσης σπιν-σπιν στο βρωμοαιθάνιο. Τα πυρηνικά σπιν των γειτονικών πρωτονίων, που υποδεικνύονται με μικρά οριζόντια βέλη, διευθετούνται είτε ομόρροπα είτε αντίρροπα προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, προκαλώντας τη σχάση των απορροφήσεων σε πολλαπλές κορυφές.

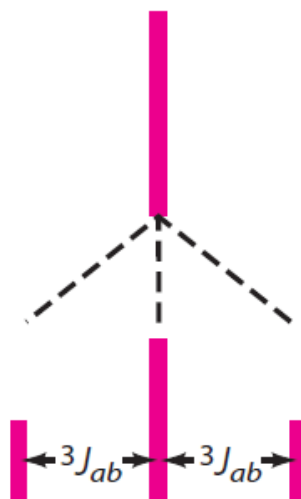


Αυτά τα δύο πρωτόνια σχάζουν το σήμα του μεθυλίου σε μία τριπλή κορυφή.

Αυτά τα τρία πρωτόνια σχάζουν το σήμα του μεθυλενίου σε μία τετραπλή κορυφή.

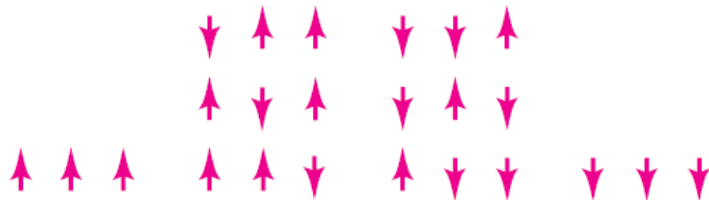
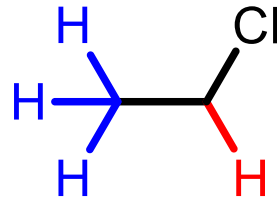


Υπάρχουν τέσσερις πιθανοί συνδυασμοί των πυρηνικών σπιν των δύο πρωτονίων μεθυλενίου στο  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ .

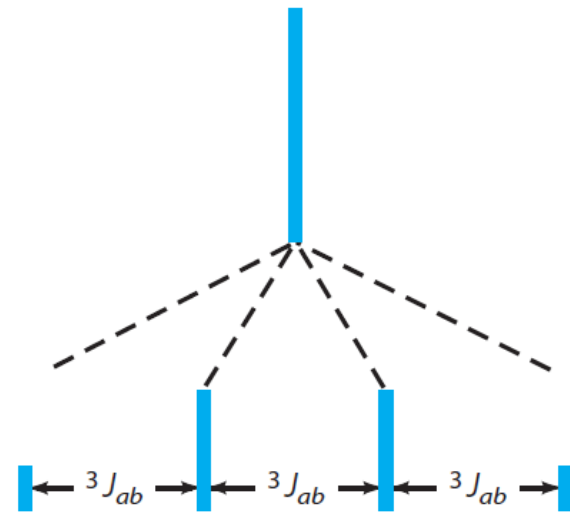


Αυτοί οι τέσσερις συνδυασμοί προκαλούν το σήμα των  $\text{CH}_3$  πρωτονίων να χωριστεί σε μία τριπλή, στην οποία οι εντάσεις των κορυφών είναι σε αναλογία 1:2:1.

✓ Τι πολλαπλότητα θα εμφανίζει το CH?

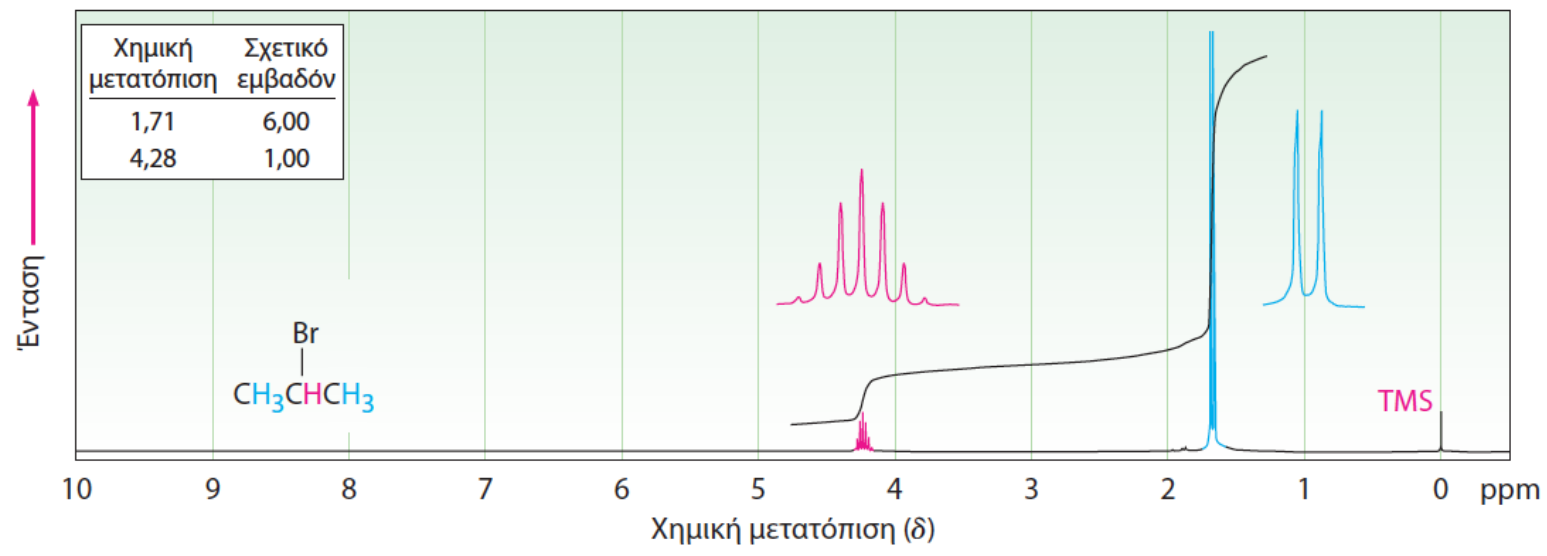


Υπάρχουν οκτώ δυνατοί συνδυασμοί των πυρηνικών σπιν των τριών πρωτονίων μεθυλίου στο  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ .



Αυτοί οι οκτώ συνδυασμοί προκαλούν τη σχάση του σήματος του  $\text{CHCl}_2$  πρωτονίου σε τετραπλή, στην οποία οι εντάσεις των κορυφών είναι σε αναλογία 1:3:3:1.

**ΕΙΚΟΝΑ 13-9** Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του 2-βρωμοπροπανίου. Το σήμα των πρωτονίων  $-\text{CH}_3$  στα 1,71  $\delta$  σχάζεται σε μια διπλή κορυφή και το σήμα του πρωτονίου  $-\text{CHBr}-$  στα 4,28  $\delta$  σε μια επταπλή. Σημειώστε ότι η απόσταση μεταξύ των κορυφών *-η σταθερά σύζευξης-* είναι η ίδια και στις δύο πολλαπλές. Σημειώστε επίσης ότι οι δύο ακραίες κορυφές της επταπλής ( $1^{\text{η}}$  και  $7^{\text{η}}$ ) είναι τόσο μικρές που μπορεί να περάσουν απαρατήρητες.



### ΠΙΝΑΚΑΣ 13-4 Μερικές συνηθισμένες πολλαπλότητες σπιν

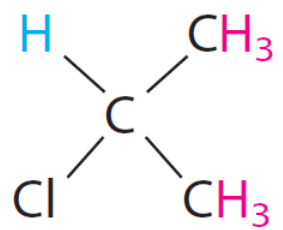
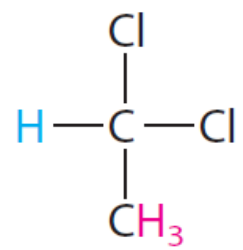
Αριθμός ισοδύναμων γειτονικών πρωτονίων	Πολλαπλή κορυφή	Αναλογία εντάσεων
0	Απλή	1
1	Διπλή	1 : 1
2	Τριπλή	1 : 2 : 1
3	Τετραπλή	1 : 3 : 3 : 1
4	Πενταπλή	1 : 4 : 6 : 4 : 1
6	Επταπλή	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1



## Summary of Signal Splitting Patterns in $^1\text{H}$ NMR Spectroscopy

The pattern is that  $n$  protons split the signal into  $n+1$  peaks, which is known as the  **$n+1$  rule**.

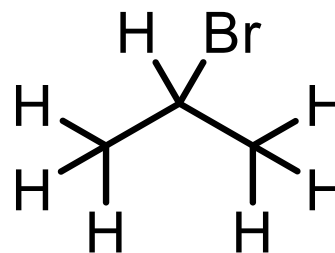
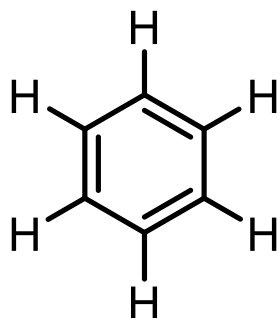
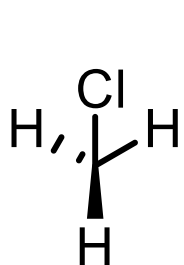
<u>Multiplicity</u>	<u><math>N+1</math></u>	$\text{H}_a$	Signal	$\text{H}_b$	<u><math>N+1</math></u>	<u>Multiplicity</u>
Doublet	$1+1 = 2$		$\begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H}_a \quad \text{H}_b \end{array}$		$1+1 = 2$	Doublet
Triplet	$2+1 = 3$		$\begin{array}{c} \quad \quad \text{H}_b \\ \quad \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H}_a \quad \text{H}_b \end{array}$		$1+1 = 2$	Doublet
Triplet	$2+1 = 3$		$\begin{array}{c} \text{H}_a \quad \quad \quad \text{H}_b \\   \quad \quad \quad   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{H}_b \\   \quad   \\ \text{H}_a \quad \text{H}_b \end{array}$		$2+1 = 3$	Triplet
Quartet	$3+1 = 4$		$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{H}_b \\ \quad \quad \quad   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{H}_b \\   \quad   \\ \text{H}_a \quad \text{H}_b \end{array}$		$1+1 = 2$	Doublet

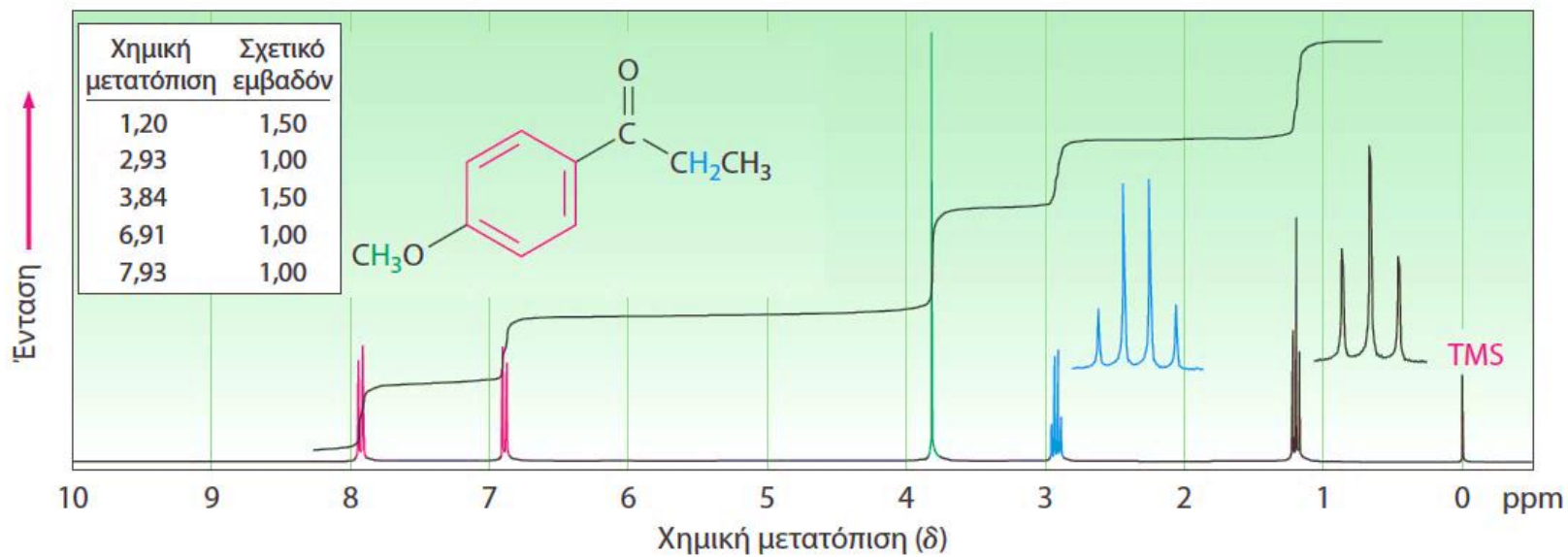


## □ Κανόνες

- Τα χημικώς ισοδύναμα πρωτόνια δεν εμφανίζουν σχέση spin – spin
- Η απορρόφηση ενός πρωτονίου που συζεύγνυται με  $n$  ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια σχάζεται με πολλαπλότητα  $n + 1$  και σταθερά σύζευξης  $J$
- Δύο ομάδες πρωτονίων που συζεύγνυνται έχουν την ίδια σταθερά σύζευξης  $J$

*Χημικώς ισοδύναμα, δεν σχάζονται*

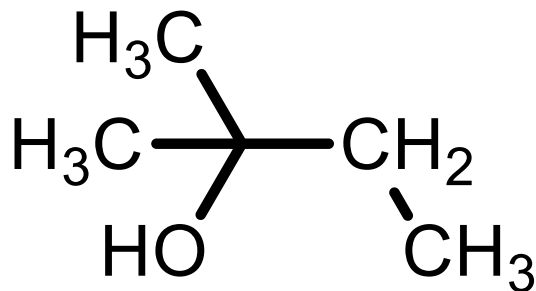




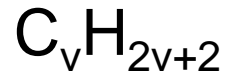
**ΕΙΚΟΝΑ 13-10**  
 Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της *para*-μεθοξυπροποφαινόνης.

□ Λυμένο παράδειγμα (prediction-3)

- ✓  $C_5H_{12}O$  → Κορεσμένο, μη κυκλικό μόριο
- ✓  $^1H$  NMR: 0,92  $\delta$  (3  $H$ , τριπλή,  $J = 7$  Hz), 1,20  $\delta$  (6  $H$ , απλή), 1,50  $\delta$  (2  $H$ , τετραπλή,  $J = 7$  Hz), 1,64  $\delta$  ( 1  $H$ , ευρεία απλή)



## Σελ 201, 7-2, υπολογισμός βαθμού ακορεστότητας



✓ Αφαίρεση 2H: βαθμός ακορεστότητας 1

- ✓ Δακτύλιος: αφαίρεση 2H (H<sub>2</sub>)
- ✓ Διπλός δεσμός: αφαίρεση 2H (H<sub>2</sub>)
- ✓ Αλογόνα: τα προσθέτουμε στα H της ένωσης μας
- ✓ O: αγνοείται
- ✓ N: τα αφαιρούμε από τα H της ένωσης μας

**13-10** Σχεδιάστε δομές μορίων που ανταποκρίνονται στα παρακάτω δεδομένα:

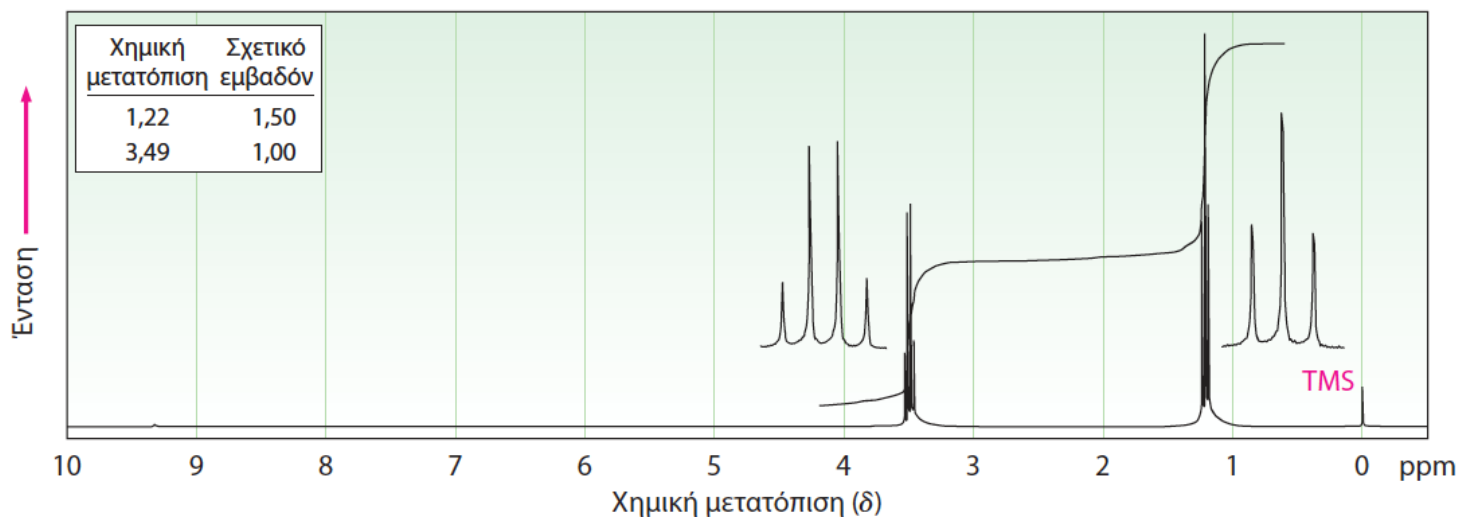
(α)\*  $C_2H_6O$ , με μια απλή κορυφή

(β)\*  $C_3H_7Cl$ , με μια διπλή και μια επταπλή

(γ)  $C_4H_8Cl_2O$ , με δύο τριπλές

(δ)\*  $C_4H_8O_2$ , με μια απλή, μια τριπλή και μια τετραπλή

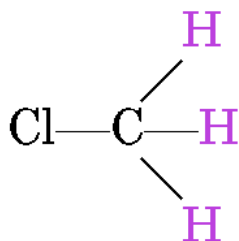
**13-11** Το ολοκληρωμένο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR μιας ένωσης με μοριακό τύπο  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  απεικονίζεται παρακάτω. Προτείνετε μια δομή που να συμφωνεί με τα δεδομένα



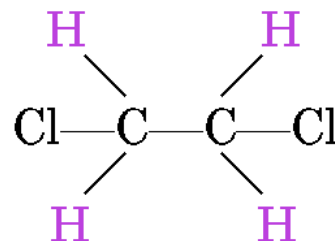
**ΕΙΚΟΝΑ 13-11** Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του Προβλήματος 13-11.



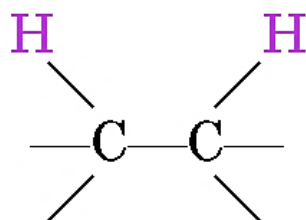
## 13.7



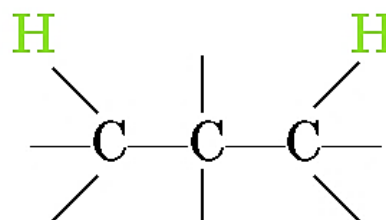
Τρία πρωτόνια C–H είναι χημικώς ισοδύναμα. Δεν παρατηρείται σχάση.



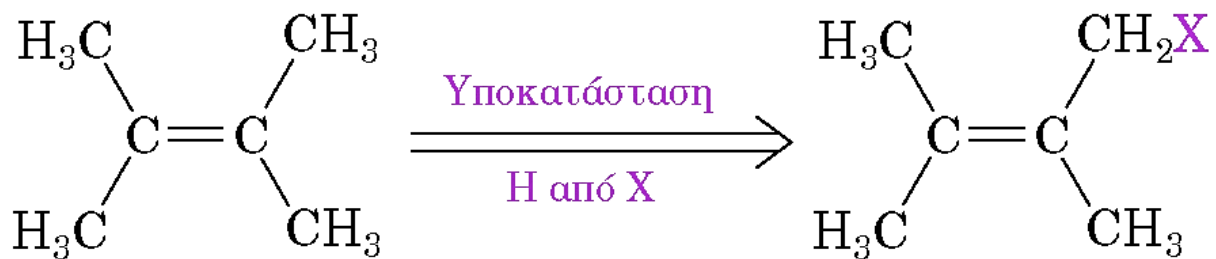
Τέσσερα πρωτόνια C–H είναι χημικώς ισοδύναμα. Δεν παρατηρείται σχάση.



Παρατηρείται σχάση



Συνήθως δεν παρατηρείται σχάση

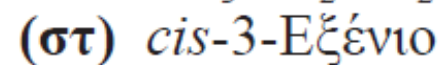
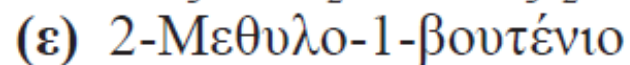
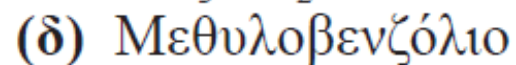
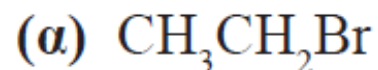


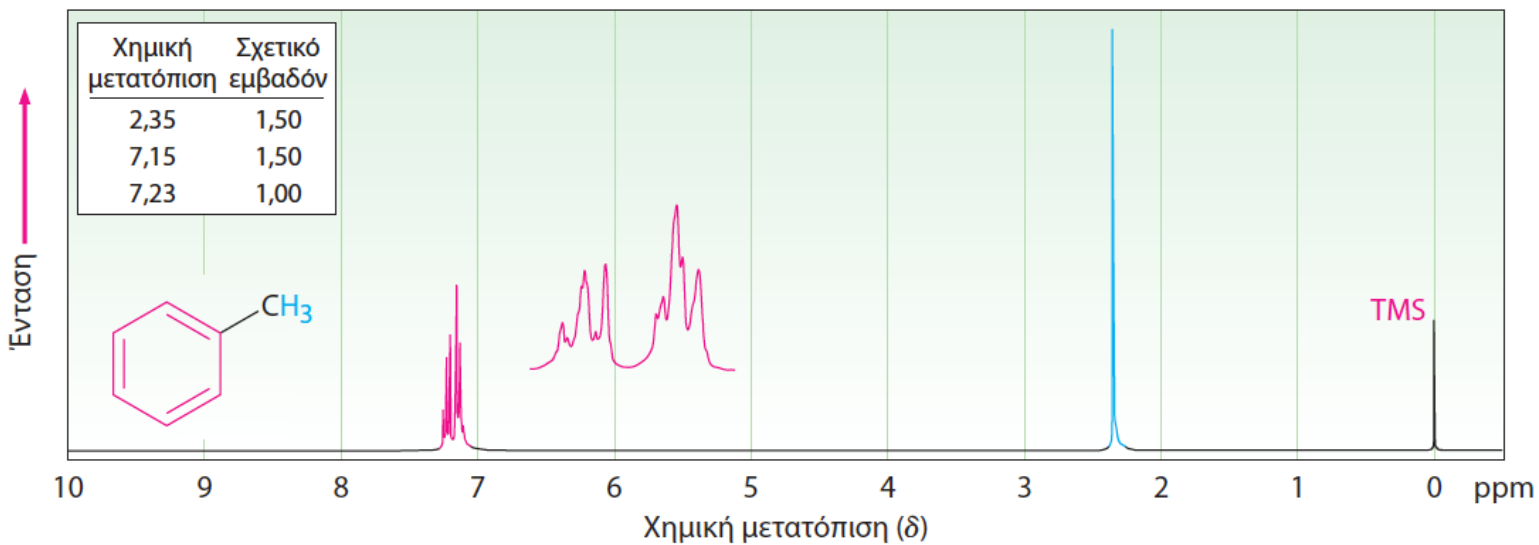
Και οι τέσσερις μεθυλομάδες  
είναι ισοδύναμες

Μόνον ένα προϊόν μονοϋποκατάστασης  
είναι δυνατό



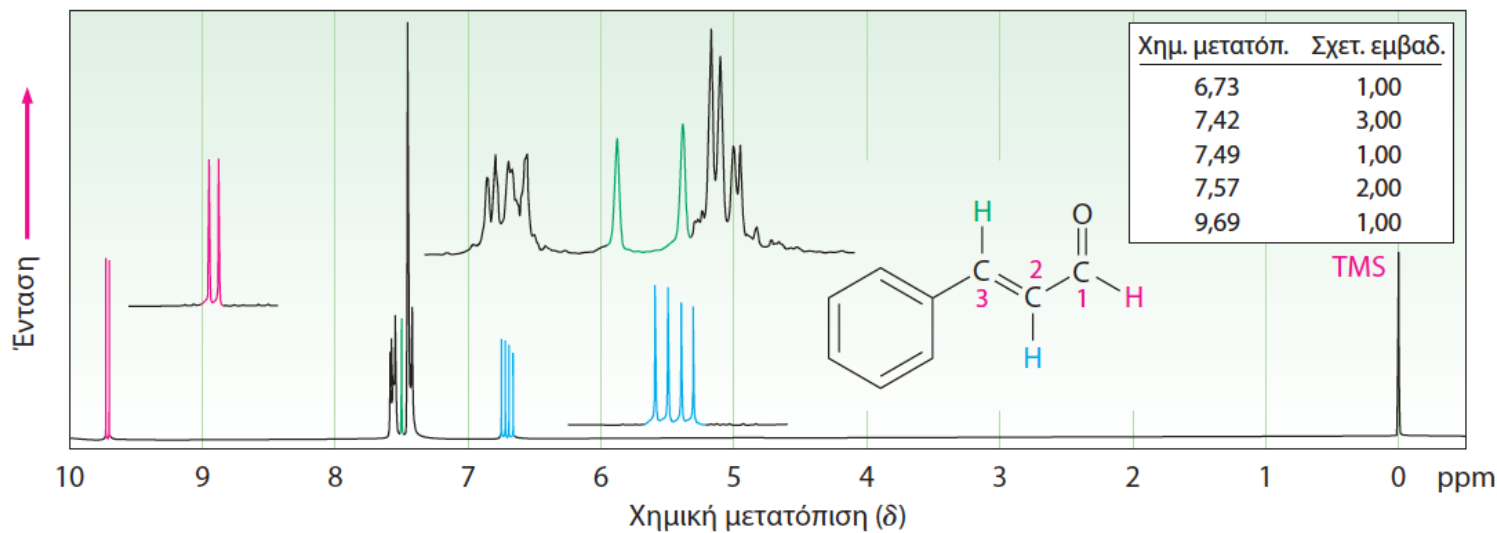
**13-13** Πόσα είδη ηλεκτρονικώς μη ισοδύναμων πρωτονίων υπάρχουν στις ακόλουθες ενώσεις, και κατά συνέπεια πόσες απορροφήσεις NMR θα αναμένετε για κάθε μία;



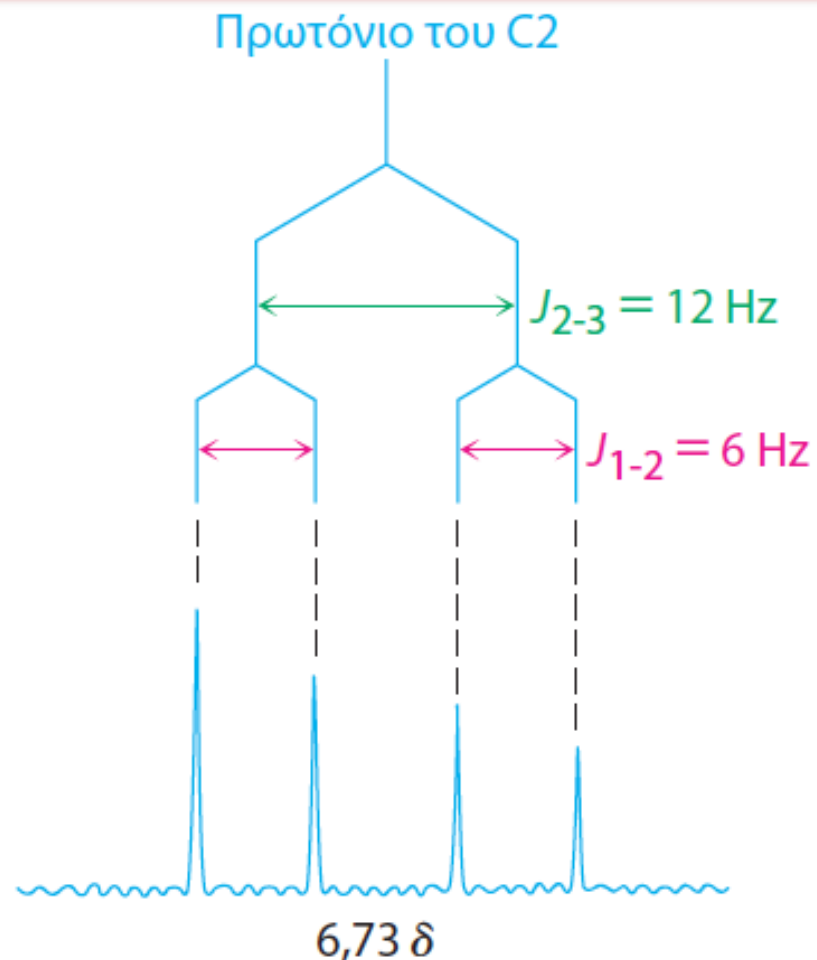
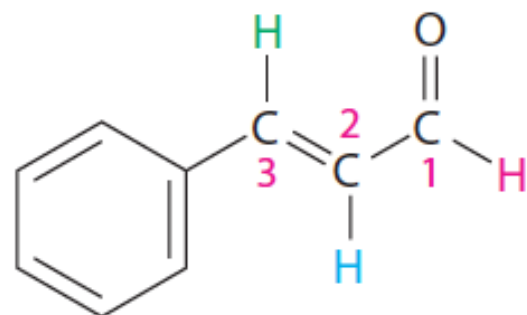


**ΕΙΚΟΝΑ 13-12** Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του τολουολίου, όπου φαίνεται η συμπτωματική αλληλεπικάλυψη των πέντε μη ισοδύναμων πρωτονίων του αρωματικού δακτυλίου.

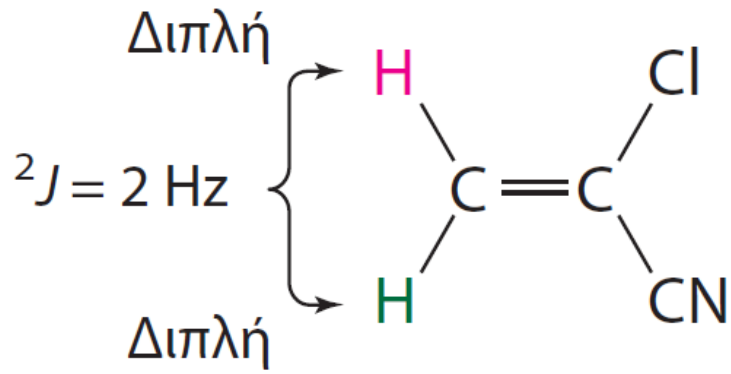
# 13.8



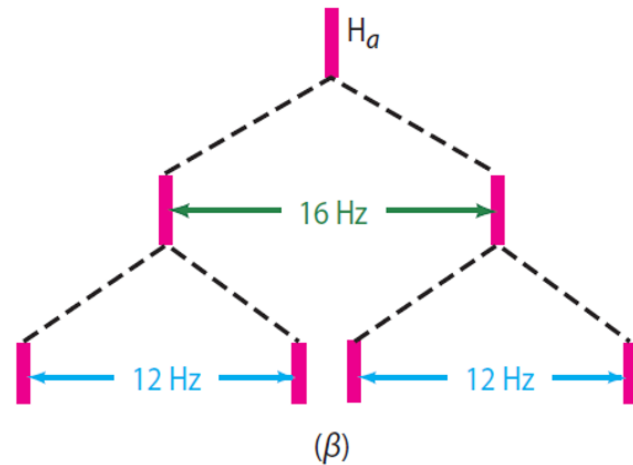
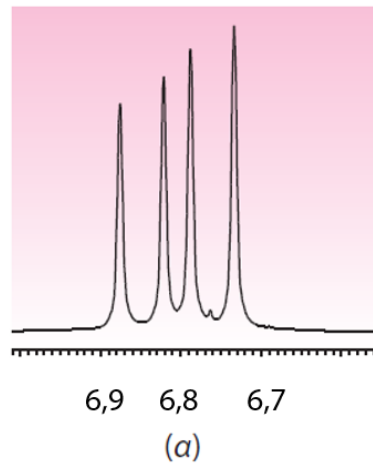
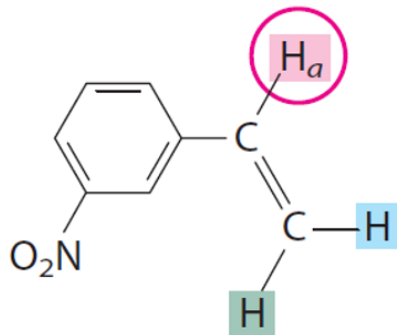
**ΕΙΚΟΝΑ 13-13** Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της *trans*-κινναμάλδευδης. Το σήμα του πρωτονίου του C2 (γαλάζιο) διασπάται σε τέσσερις κορυφές – μια διπλή της διπλής – από τα δύο μη ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια.



**ΕΙΚΟΝΑ 13-14** Το δενδρόγραμμα για το πρωτόνιο C2 της *trans*-κινναμαλδεΐδης δείχνει τον τρόπο σύζευξης με τα πρωτόνια των C1 και C3, με διαφορετικές σταθερές σύζευξης.



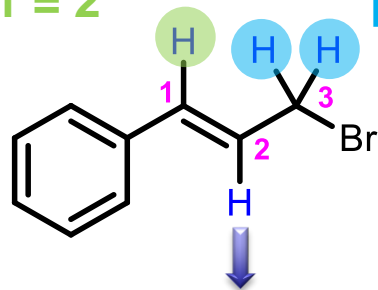
1-Κυανο-1-χλωροαιθάνιο





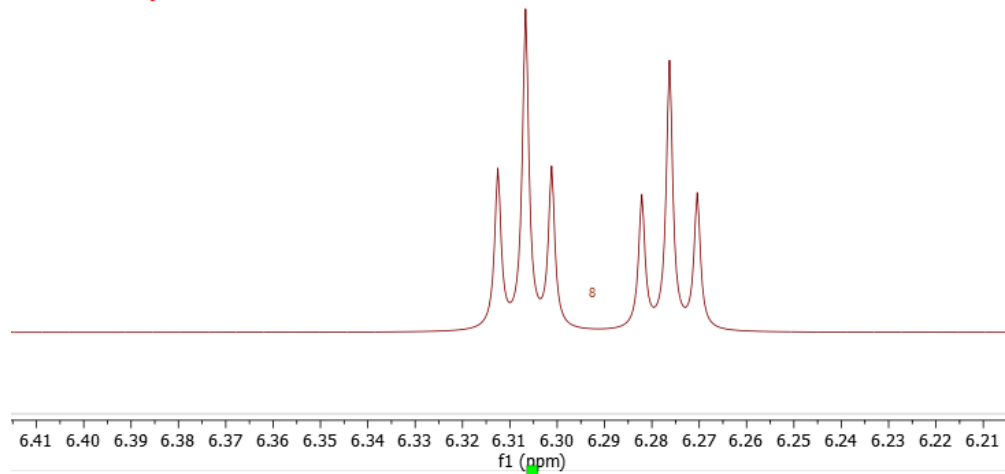
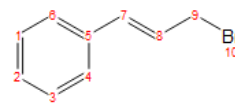
**13-15** Το 3-βρωμο-1-φαινυλο-1-προπένιο εμφανίζει ένα πολύπλοκο φάσμα NMR, στο οποίο το βινυλικό πρωτόνιο του C2 υφίσταται σύζευξη τόσο με το βινυλικό πρωτόνιο του C1 ( $J = 16$  Hz) όσο και με τα μεθυλενικά πρωτόνια του C3 ( $J = 8$  Hz). Σχεδιάστε ένα δενδρόγραμμα για το σήμα του πρωτονίου του C2 και εξηγήστε γιατί παρατηρείται μια πολλαπλή απορρόφηση με πέντε κορυφές.

$V + 1 = 2$        $\mu + 1 = 3$

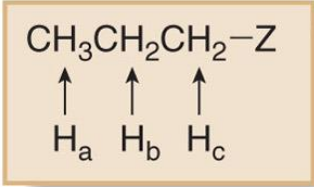


Εξαπλή,  
(πρακτικά πενταπλή)

$(v+1)(\mu+1) = 6$

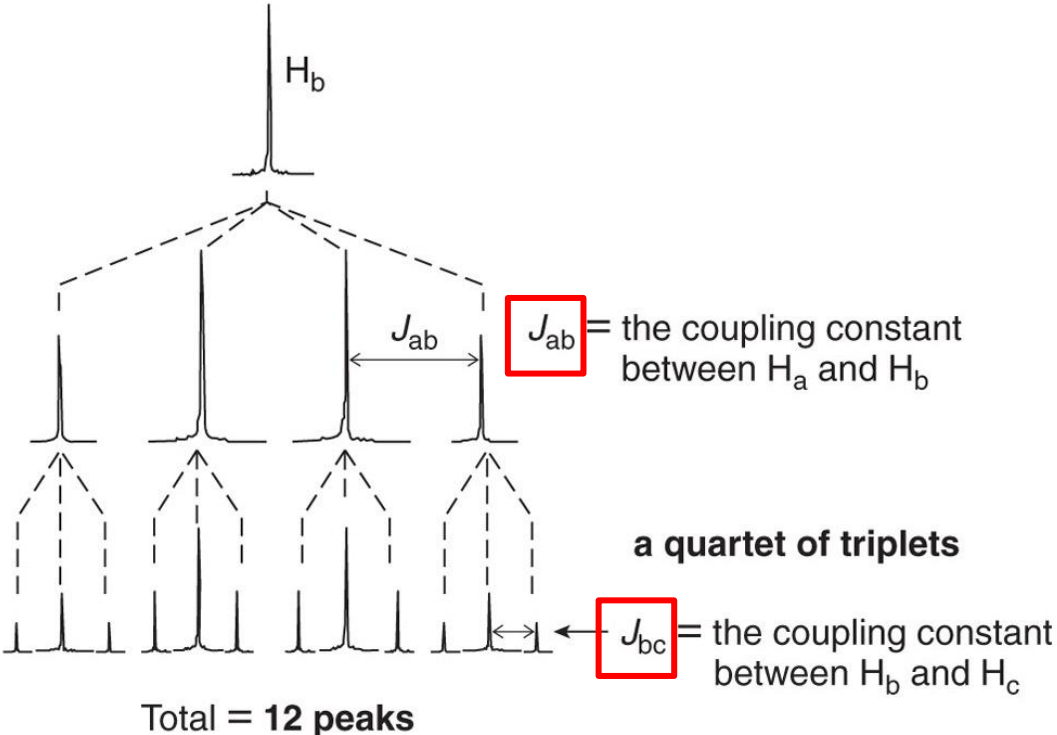


7  
H<sub>b</sub>  
1/2Z

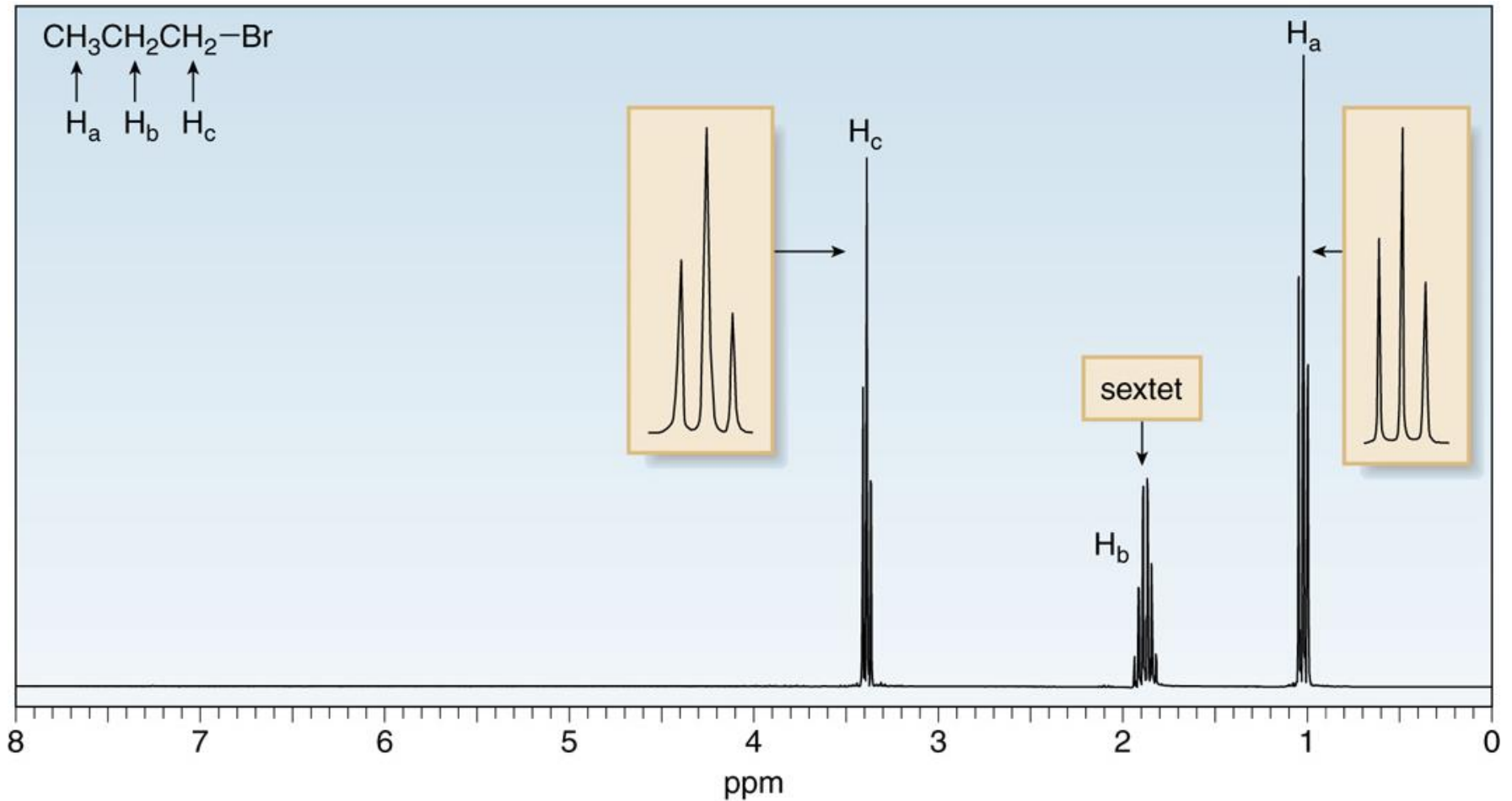


Three H<sub>a</sub> protons split the H<sub>b</sub> signal into 3 + 1 = 4 peaks.

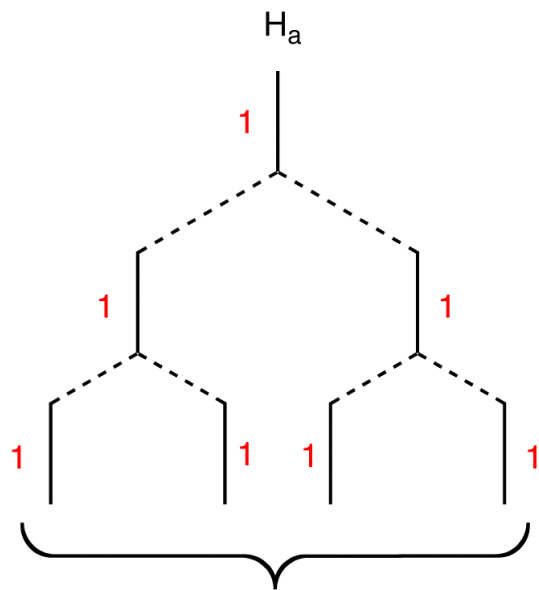
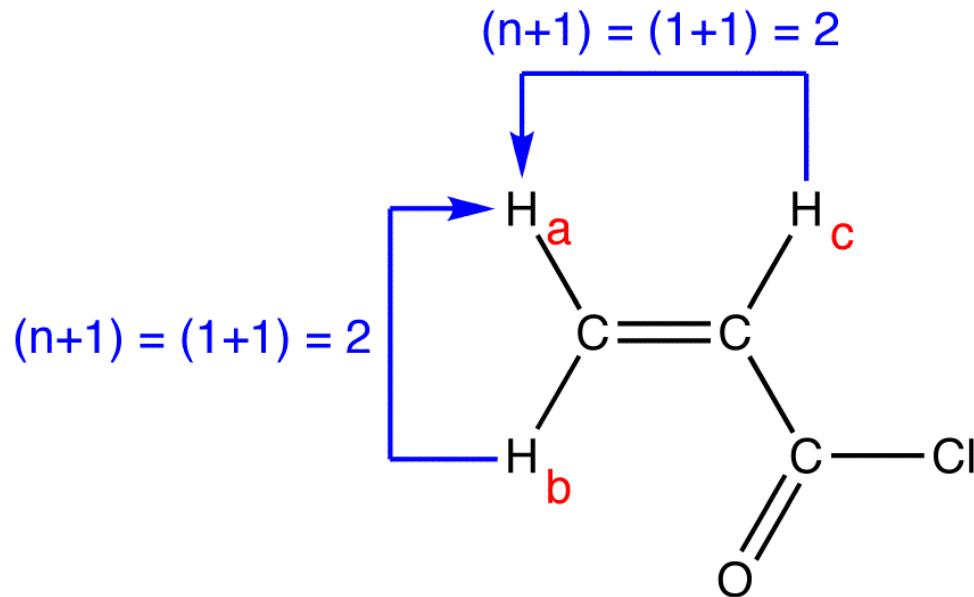
Two H<sub>c</sub> protons further split the H<sub>b</sub> signal into 2 + 1 = 3 peaks.



- The H<sub>b</sub> signal is split into 12 peaks, a quartet of triplets. The number of peaks actually seen for the signal depends on the relative size of the coupling constants,  $J_{ab}$  and  $J_{bc}$ . When  $J_{ab} \gg J_{bc}$ , as drawn in this diagram, all 12 lines of the pattern are visible. When  $J_{ab}$  and  $J_{bc}$  are similar in magnitude, peaks overlap and fewer lines are observed.



- ✓  $J_{ab}$  and  $J_{bc}$ , είναι παρόμοια, πρακτικά φαίνεται ως εξαπλή ( $n+1$ ).
- ✓ Δεν είναι όμως σωστό (θεωρητικά)



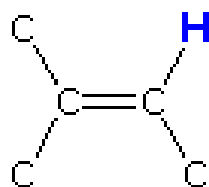
doublet of a doublet

← peak of  $H_a$  if coupled to no hydrogen nuclei

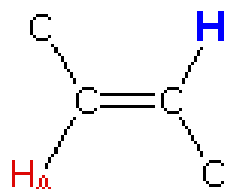
← peak of  $H_a$  if coupled only to  $H_c$

← peak of  $H_a$  when coupled to both  $H_b$  and  $H_c$

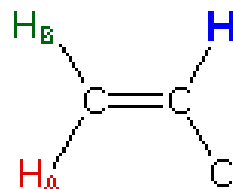
No Coupled  
Hydrogens



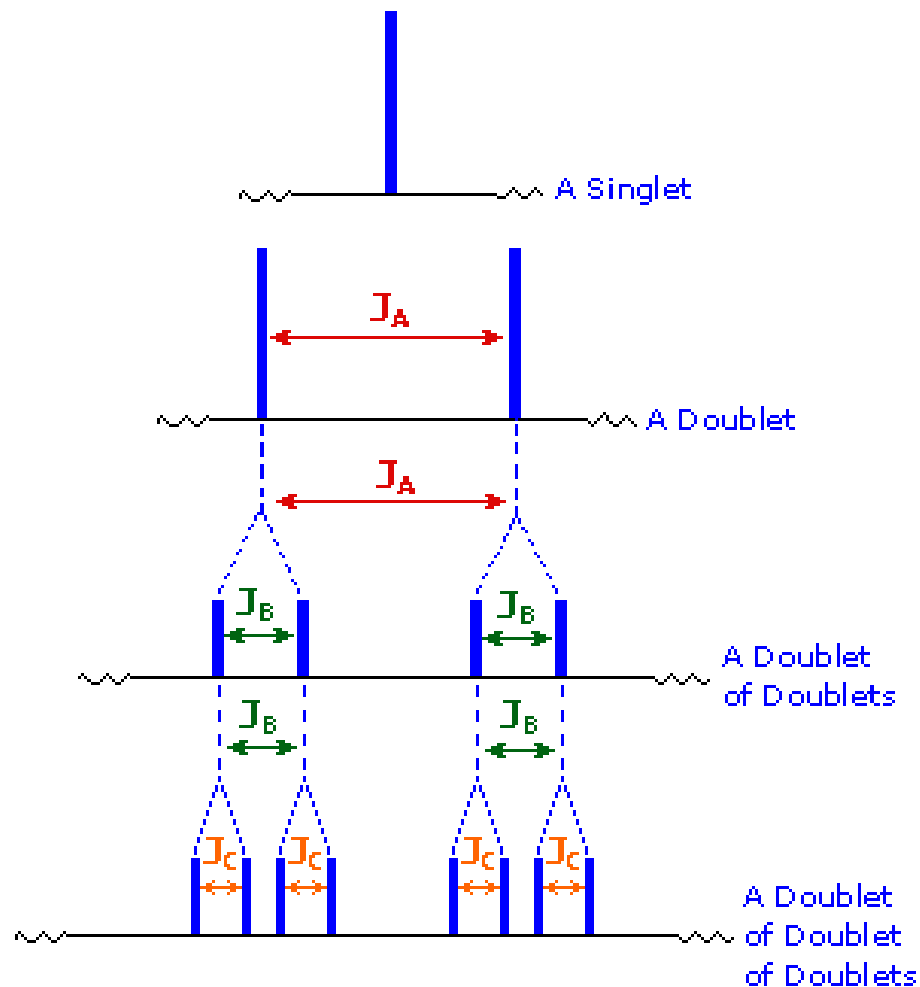
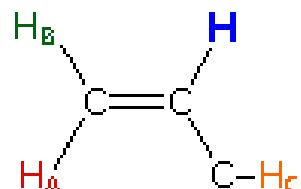
One Coupled  
Hydrogen

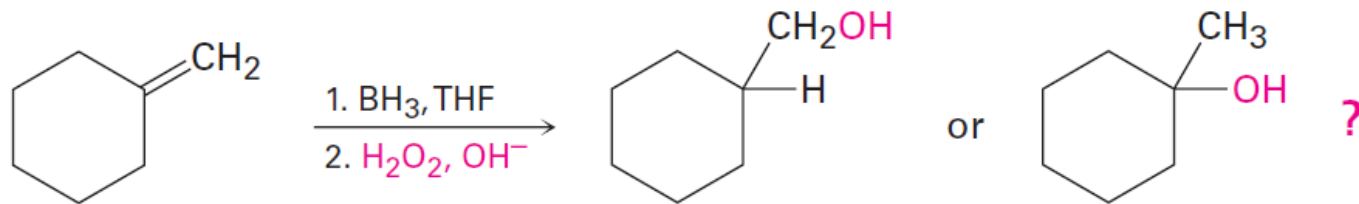


Two Coupled  
Hydrogens



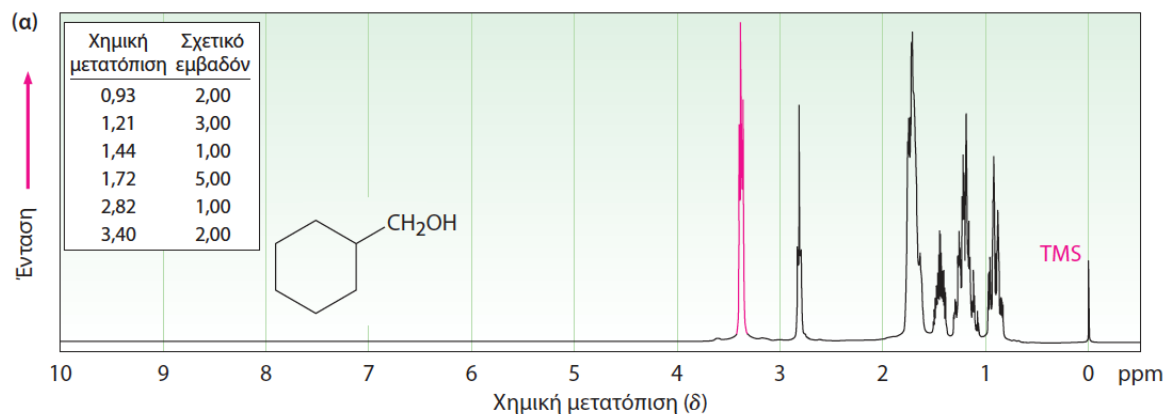
Three Coupled  
Hydrogens



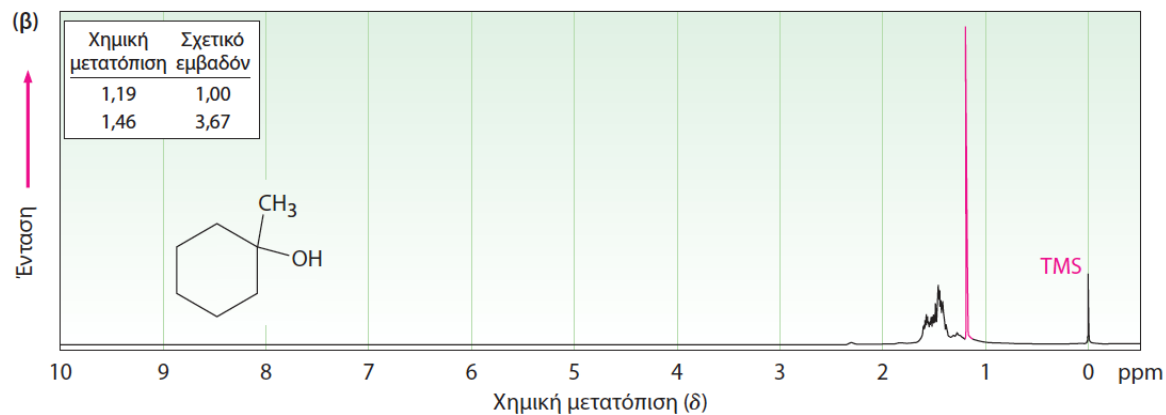


Methylenecyclohexane

Cyclohexylmethanol 1-Methylcyclohexanol

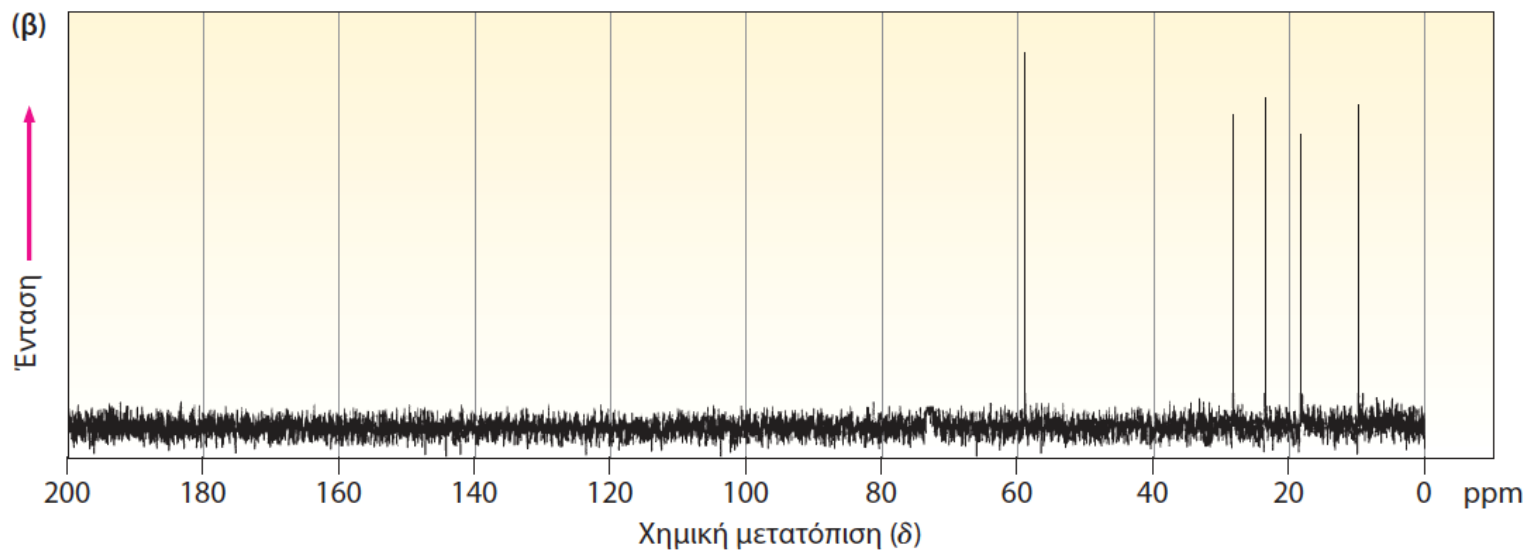
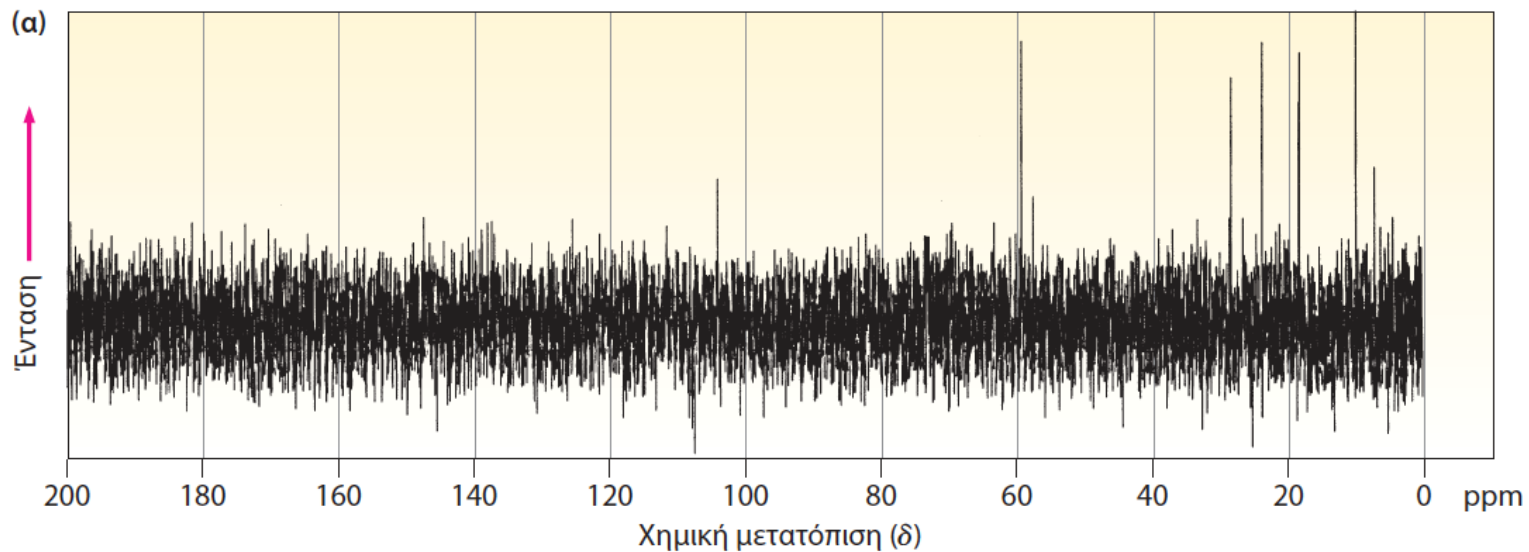


**ΕΙΚΟΝΑ 13-15**  
(α) Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της κυκλοεξυλομεθανόλης, που είναι το προϊόν υδροβορίωσης/οξειδωσης του μεθυλενοκυκλοεξανίου, και (β) το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της 1-μεθυλοκυκλοεξανόλης, πιθανού εναλλακτικού προϊόντος της αντίδρασης.

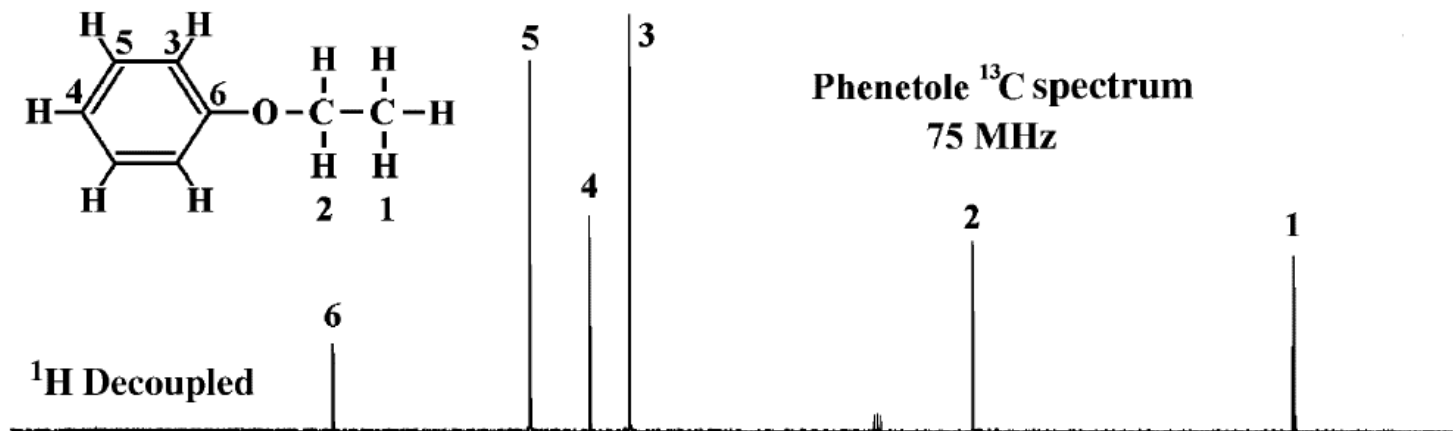


## 13.10

**ΕΙΚΟΝΑ 13-16** Φάσματα  $^{13}\text{C}$  NMR της 1-πεντανόλης,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Το φάσμα (α) καταγράφηκε μετά από μία μόνο σάρωση και φαίνεται ο μεγάλος ηλεκτρονικός θόρυβος. Το φάσμα (β) είναι ο μέσος όρος 200 σαρώσεων.



- ✓ Όχι σύζευξη με γειτονικούς  $^{13}\text{C}$  (1,1%)
- ✓ Σύζευξη με τα πρωτόνια του
- ✓ Αποσύζευξη ευρείας ζώνης





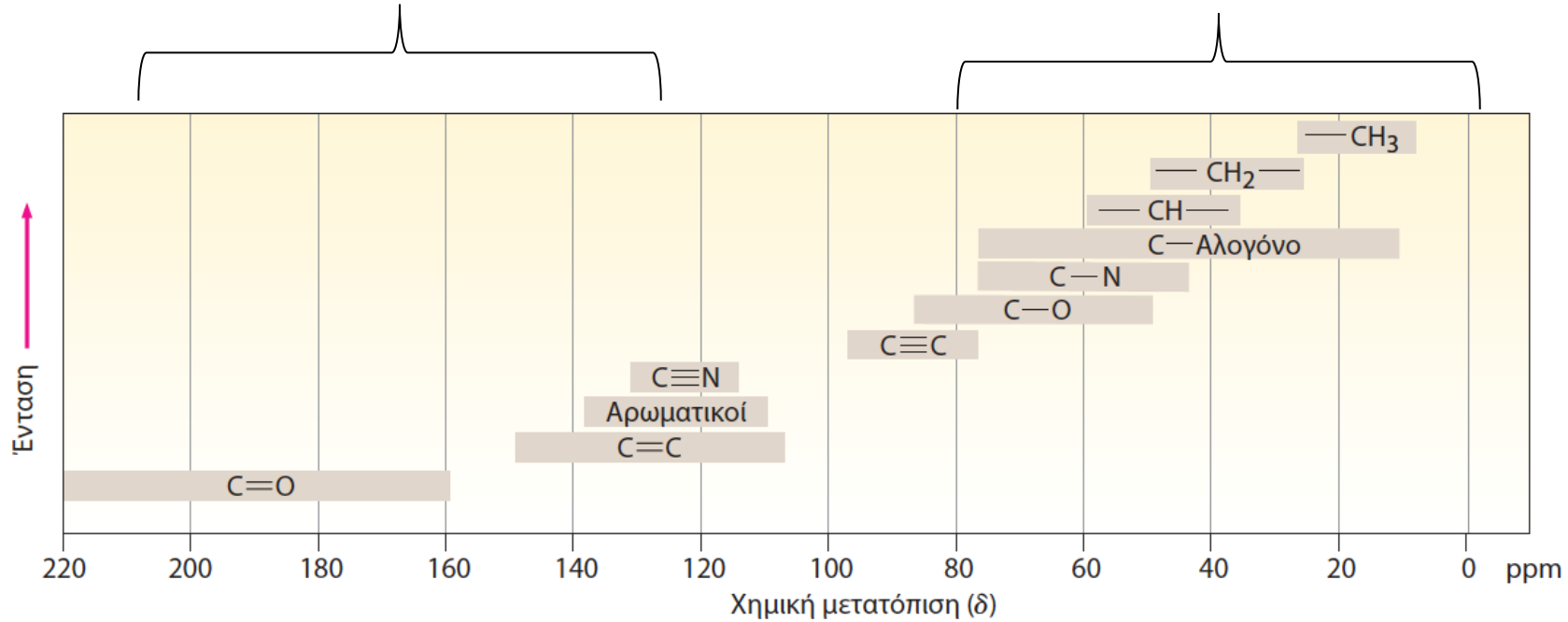
# 13.11

χαμηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

υψηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

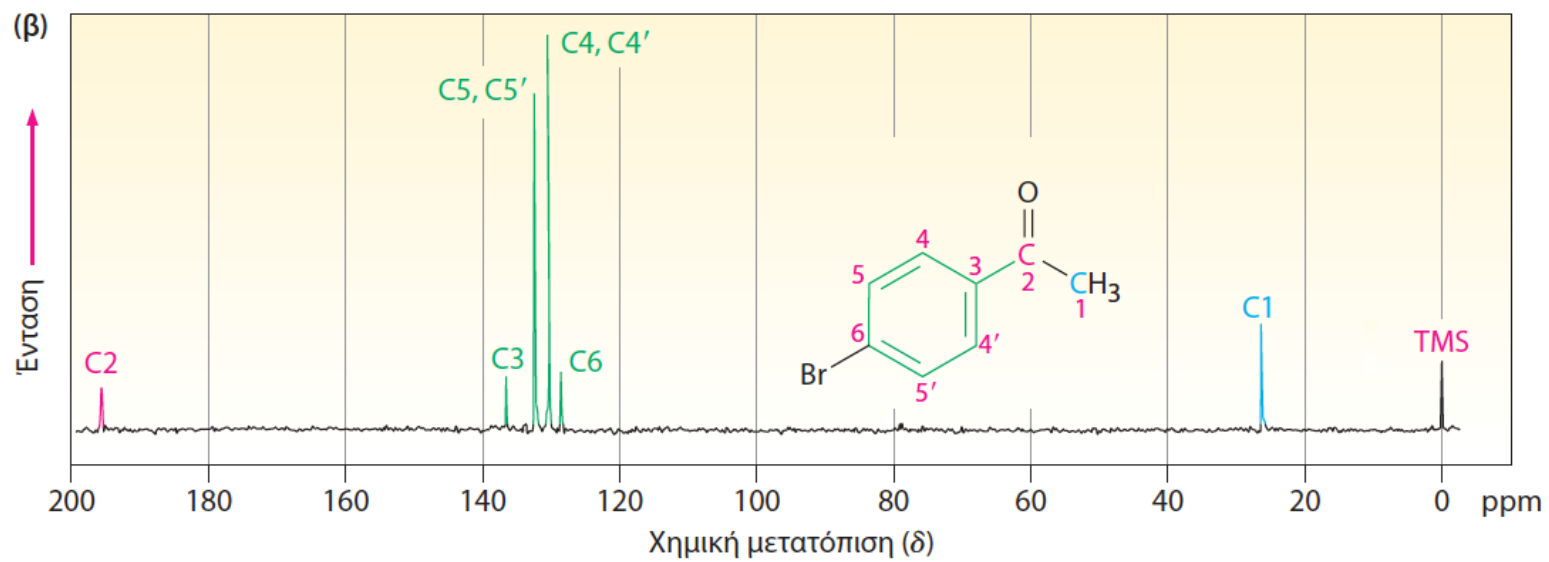
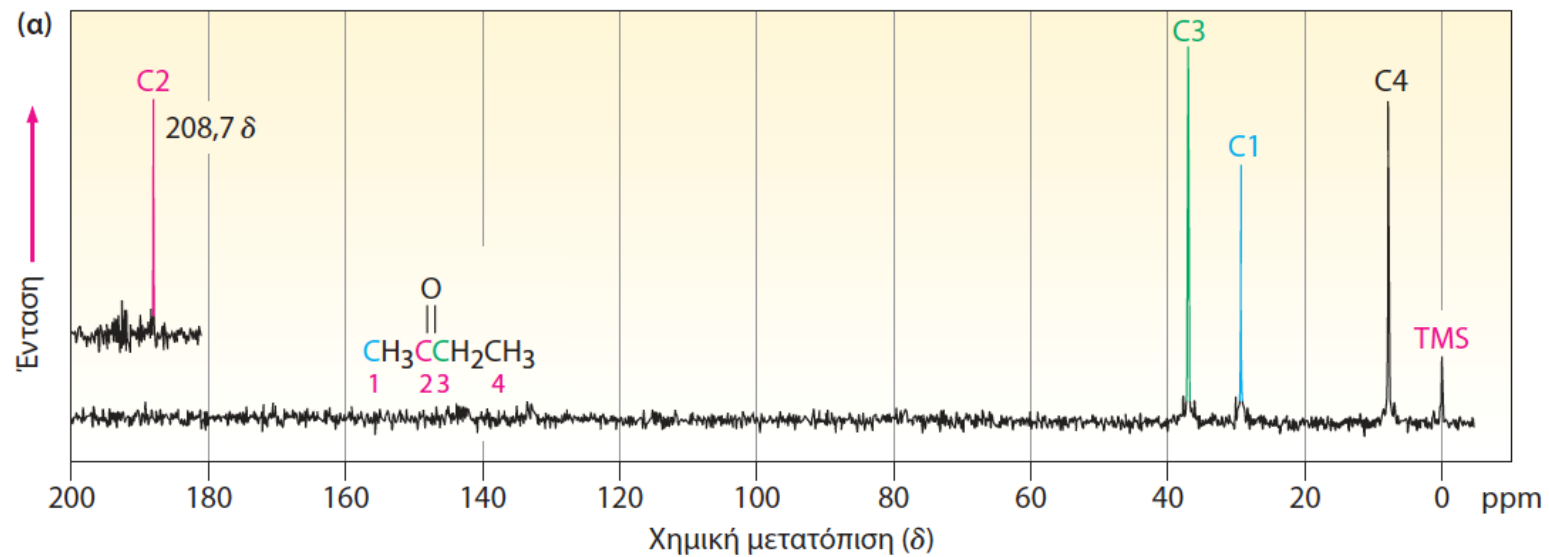
**ΕΙΚΟΝΑ 13-17**

Συσχετισμοί  
χημικής  
μετατόπισης στη  
φασματοσκοπία  
 $^{13}\text{C}$  NMR.



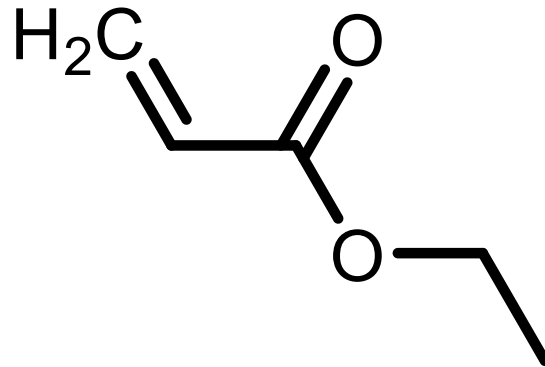
- ✓ Επαγωγικό ( $\pm I$ ): ηλεκτραρνητικότητα
- ✓ Συζυγιακό ( $\pm R$ ):  $\pi$ -σύστημα

**ΕΙΚΟΝΑ 13-18** Τα φάσματα  $^{13}\text{C}$  NMR των (α) 2-βουτανόνης και (β) *para*-βρωμοακετοφαινόνης.



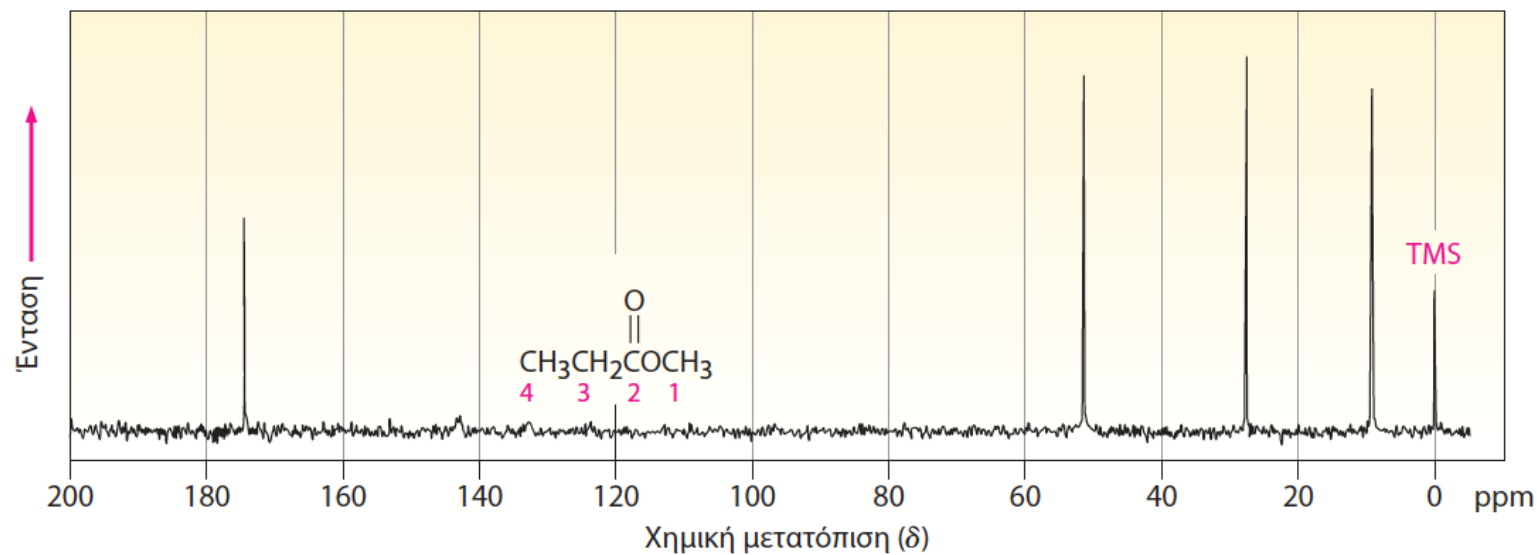
□ Λυμένο παράδειγμα (prediction-4)

- ✓ Που περίπου θα αναμένετε να εμφανίσει απορροφήσεις  $^{13}\text{C}$  NMR ο ακρυλικός αιθυλεστέρας;

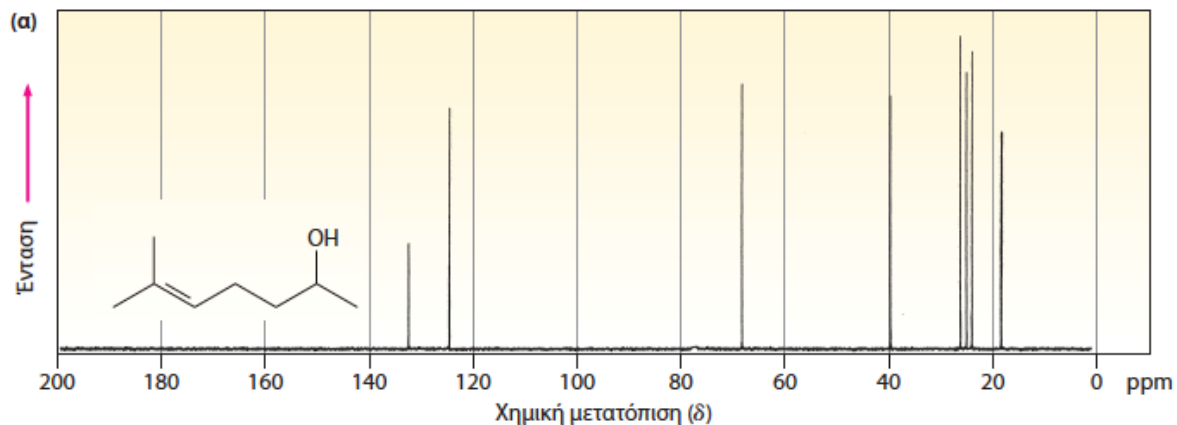


**13-19** Προσδιορίστε τις απορροφήσεις των ανθράκων στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του προπανοϊκού μεθυλεστέρα,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$

**ΕΙΚΟΝΑ 13-19** Το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του προπανοϊκού μεθυλεστέρα (Πρόβλημα 13-19).



# 13.12



**ΕΙΚΟΝΑ 13-20** Φάσματα DEPT-NMR της 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όλης. Στο τμήμα (α) παρατίθεται το τυπικό φάσμα που έχει ληφθεί με την τεχνική αποσύζευξης ευρείας ζώνης, και καταγράφει τα σήματα και των οκτώ ανθράκων. Στο τμήμα (β) παρατίθεται ένα φάσμα DEPT-90, που καταγράφει μόνον σήματα για τους δύο άνθρακες CH. Στο τμήμα (γ) παρατίθεται ένα φάσμα DEPT-135 που καταγράφει θετικά σήματα για τους δύο άνθρακες CH και τους τρεις άνθρακες CH<sub>3</sub>, και αρνητικά σήματα για τους δύο άνθρακες CH<sub>2</sub>.

μόνο C-H

(DEPT-90)

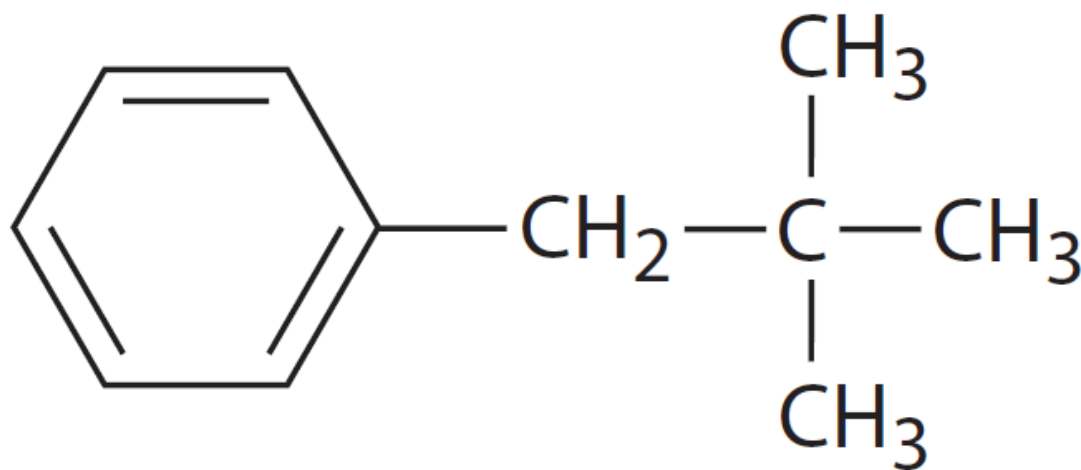
↑ CH, CH<sub>3</sub>

↓ CH<sub>2</sub>

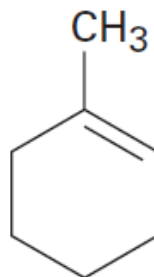
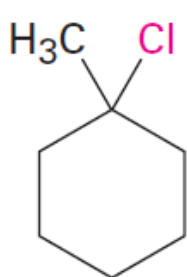
(DEPT-135)

**13-22** Προτείνετε μια δομή για έναν αρωματικό υδρογονάνθρακα,  $C_{11}H_{16}$ , που έχει τα ακόλουθα φασματοσκοπικά δεδομένα  $^{13}C$  NMR:

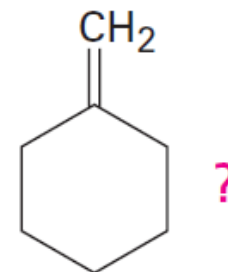
- Φάσμα αποσύζευξης ευρείας ζώνης  $^{13}C$  NMR: 29,5 - 31,8 - 50,2 - 125,5 - 127,5 - 130,3 - 139,8  $\delta$
- DEPT-90: 125,5 - 127,5 - 130,3  $\delta$
- DEPT-135: θετικές κορυφές στα 29,5 - 125,5 - 127,5 - 130,3  $\delta$  και αρνητική κορυφή στα 50,2  $\delta$



# 13.13



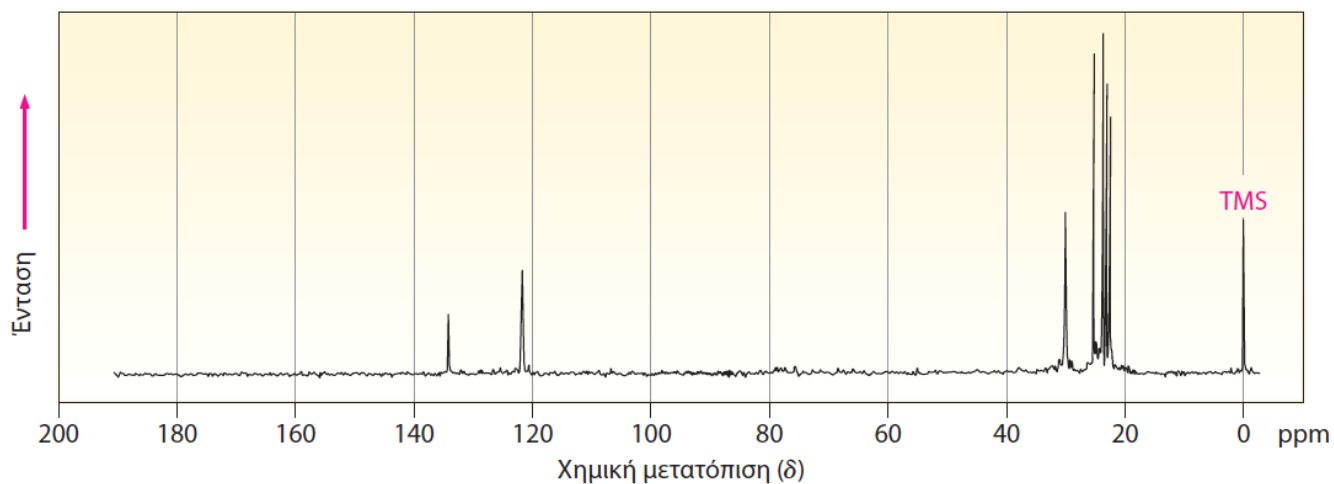
or



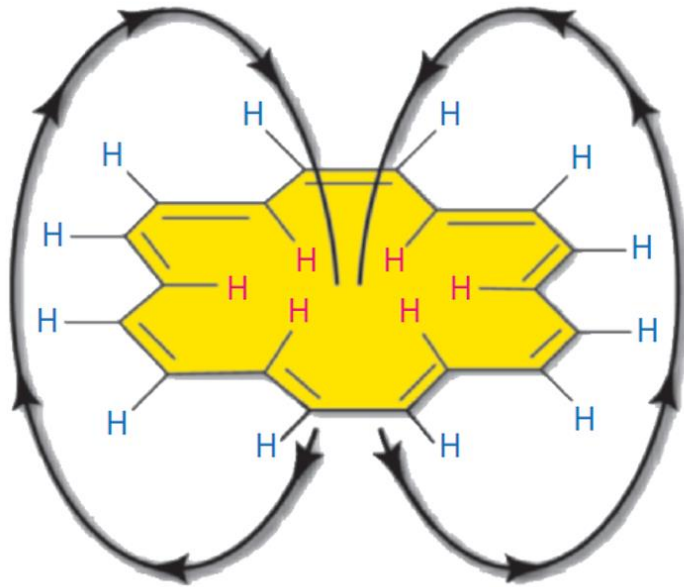
**1-Chloro-1-methylcyclohexane**

**1-Methylcyclohexene**

**Methylenecyclohexane**



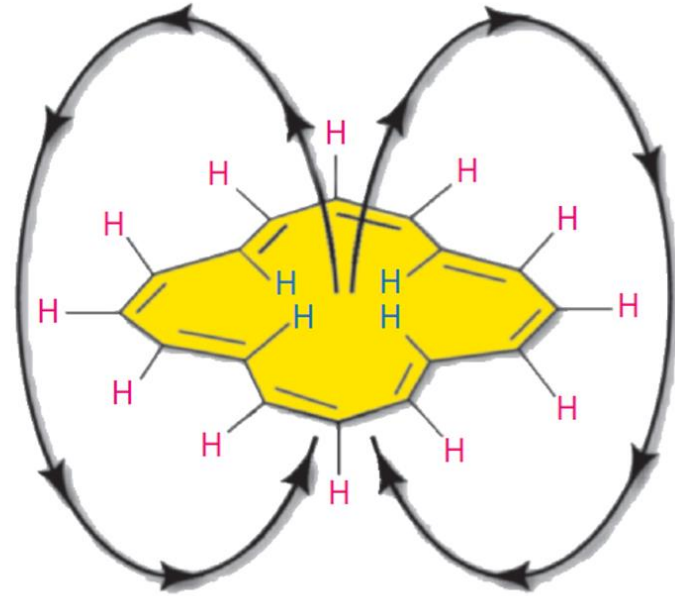
**ΕΙΚΟΝΑ 13-21** Το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του 1-μεθυλοκυκλοεξενίου.



$B_0$

12 «εξωτερικά» υδρογόνα:  $\delta$  9,3  
 6 «εσωτερικά» υδρογόνα:  $\delta$  -3,0  
 [18]αννουλένιο

(α)



$B_0$

12 «εξωτερικά» υδρογόνα:  $\delta$  5,3  
 4 «εσωτερικά» υδρογόνα:  $\delta$  10,6  
 [16]αννουλένιο

(β)





## Για περισσότερη μελέτη

[https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi)

<https://www2.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/>

[https://www.youtube.com/watch?v=ywR6aLpfjI0&ab\\_channel=Dr.PuspendraClasses](https://www.youtube.com/watch?v=ywR6aLpfjI0&ab_channel=Dr.PuspendraClasses)

[https://www.youtube.com/watch?v=SBir5wUS3Bo&ab\\_channel=ProfessorDaveExplains](https://www.youtube.com/watch?v=SBir5wUS3Bo&ab_channel=ProfessorDaveExplains)

<https://www.chemguide.co.uk/analysis/nmr/background.html>

<https://app.jove.com/science-education/v/12269/nuclear-magnetic-resonance-nmr-overview>

---

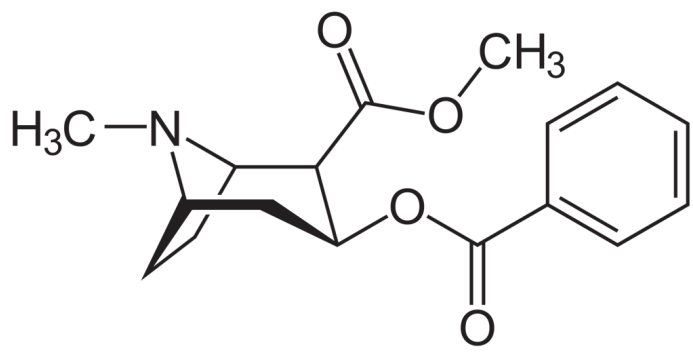
**ΚΕΦ.13. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ:**

**ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ**

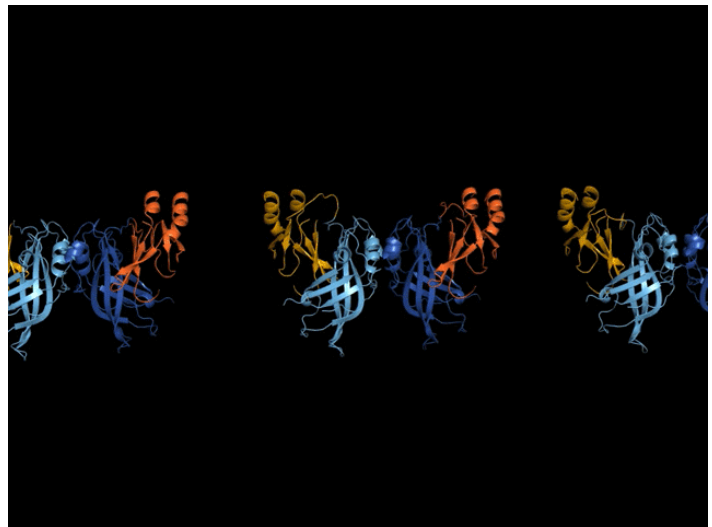
*επανάληψη*

---

Εύρεση δομής μικρών μορίων!



Εύρεση δομής μακρομορίων

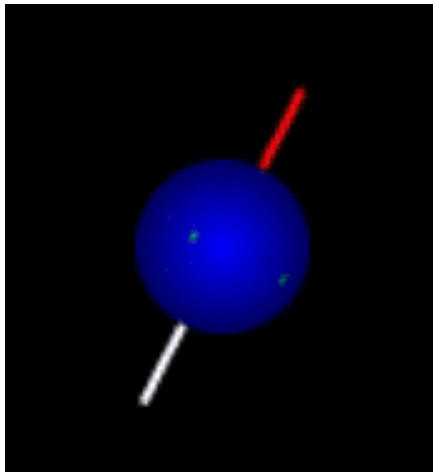


MRI



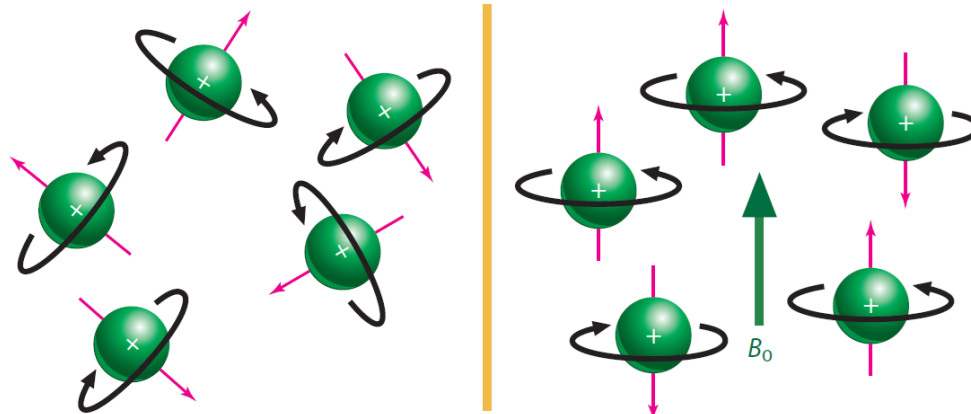
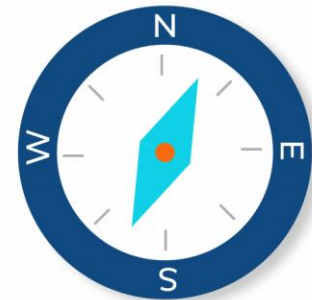
# 13.1

✓ Ευτυχώς: spin  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$



**ΠΙΝΑΚΑΣ 13-1 Η συμπεριφορά στη φασματοσκοπία NMR ορισμένων συνηθισμένων πυρήνων**

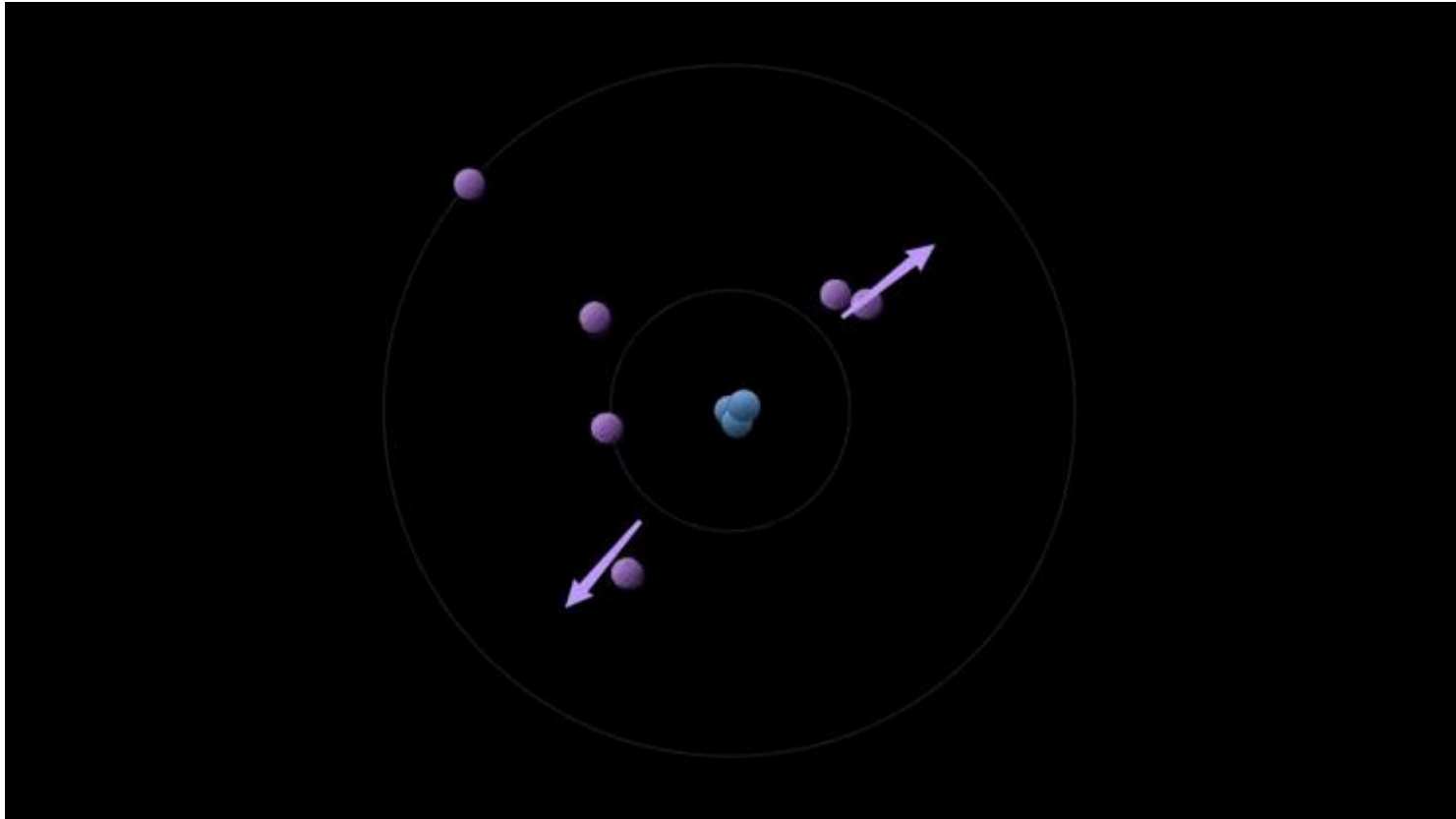
Μαγνητικοί πυρήνες	Μη μαγνητικοί πυρήνες
$^1\text{H}$	$^{12}\text{C}$
$^{13}\text{C}$	$^{16}\text{O}$
$^2\text{H}$	$^{32}\text{S}$
$^{14}\text{N}$	
$^{19}\text{F}$	
$^{31}\text{P}$	

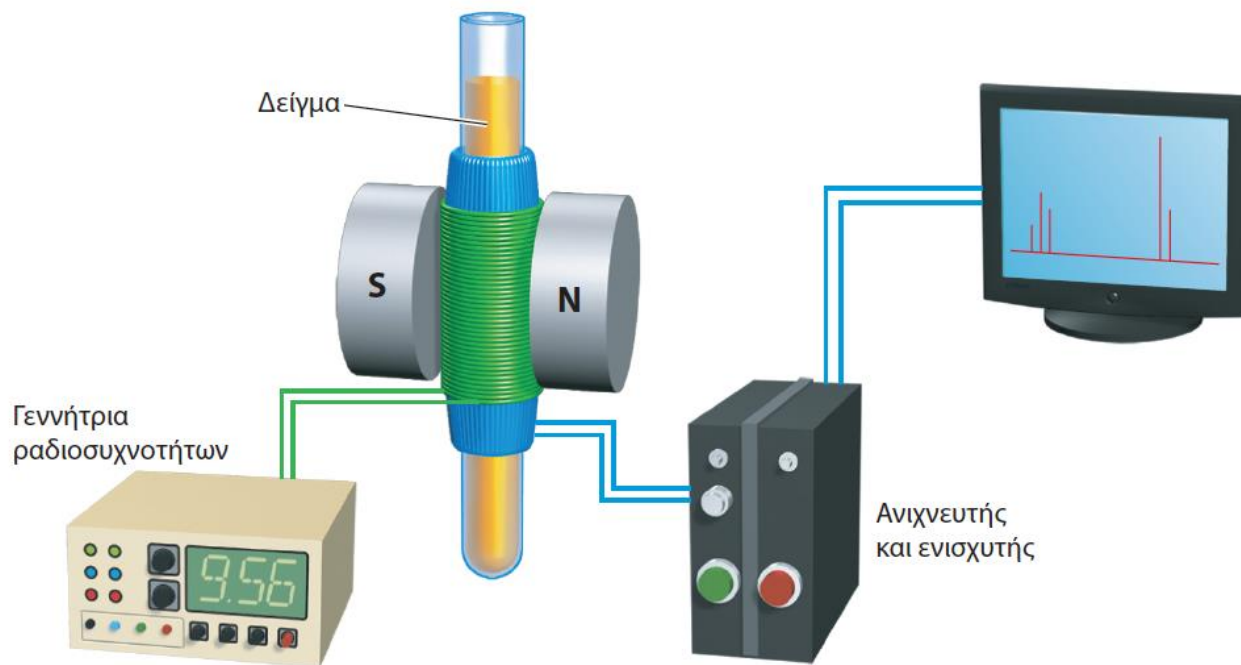


(α) Χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο

(β) Με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  $B_0$

$$B_{\text{πραγματικό}} = B_{\text{εφαρμοζόμενο}} - B_{\text{τοπικό}}$$

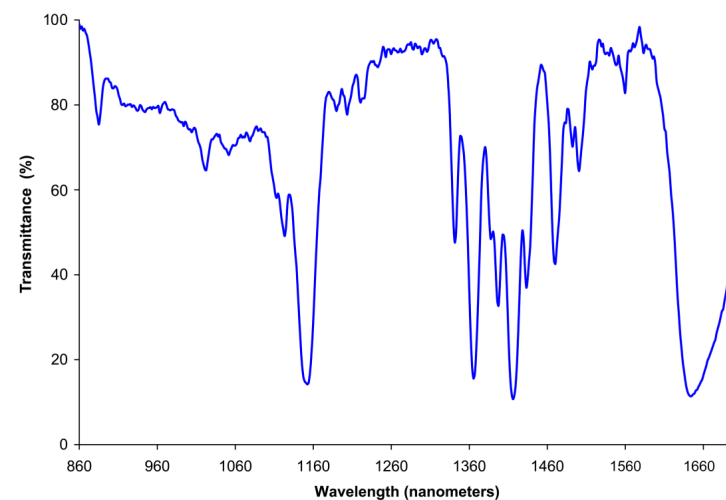




**ΕΙΚΟΝΑ 13-4** Σχηματική λειτουργία ενός φασματομέτρου NMR. Ένας λεπτός γυάλινος σωλήνας που περιέχει διάλυμα του δείγματος τοποθετείται ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη και αντιβολείται με ενέργεια rf.

✓ Κλίμακα χρόνου: Το NMR διαφέρει από το IR

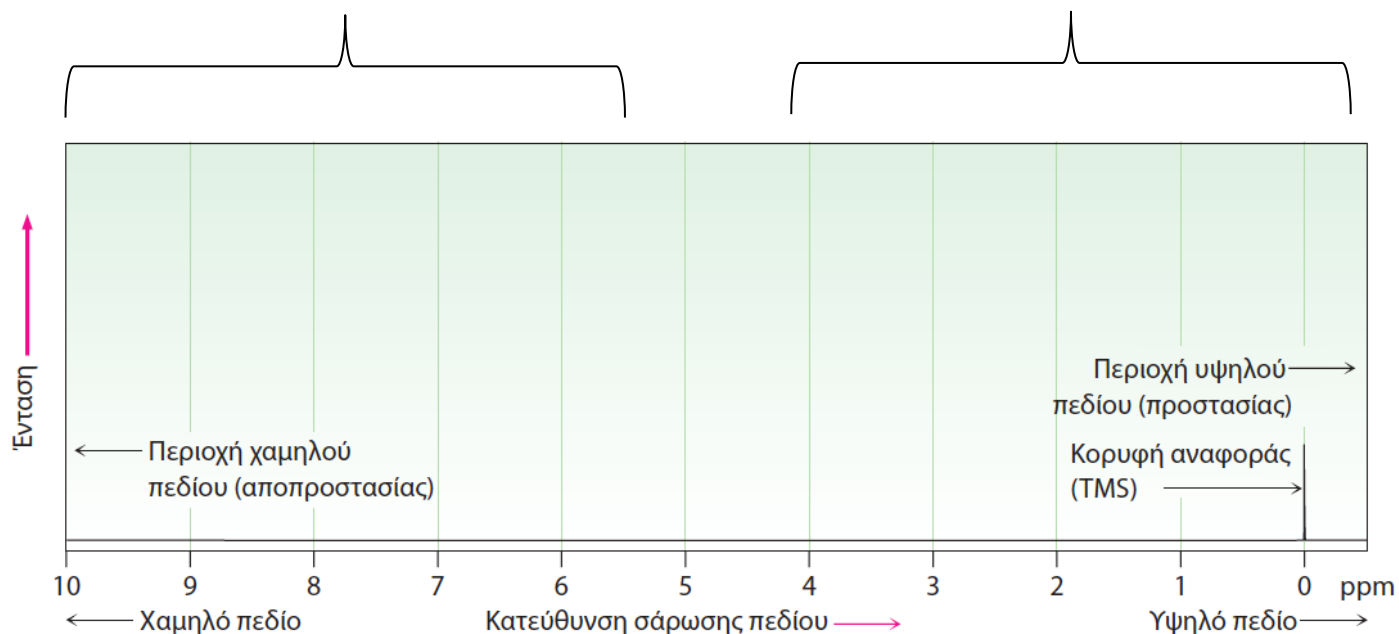
- IR: «φωτογραφία» υψηλής ανάλυσης
- NMR: θολή «φωτογραφία»



χαμηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

υψηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

**ΕΙΚΟΝΑ 13-5** Το γράφημα  $^1\text{H}$  NMR. Η περιοχή χαμηλού πεδίου (αποπροστασίας) βρίσκεται στα αριστερά και η περιοχή υψηλού πεδίου (προστασίας) στα δεξιά. Η απορρόφηση του τετραμεθυλοσιλανίου (TMS) χρησιμοποιείται ως κορυφή αναφοράς.

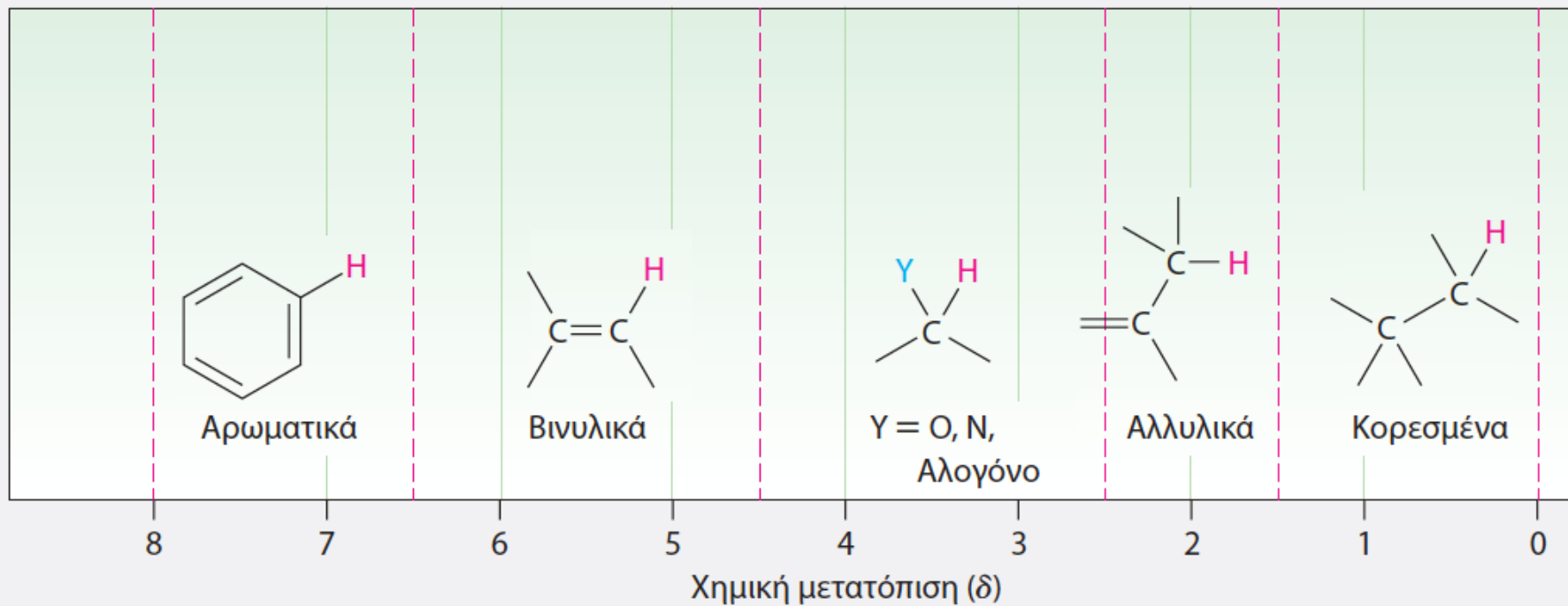


$$\delta = \frac{\text{παρατηρούμενη χημική μετατατόπιση (απόσταση από TMS σε Hz)}}{\text{Συχνότητα φασματοφωτομετρου σε MHz}}$$



## 13.4

### ΠΙΝΑΚΑΣ 13-2 Περιοχές του φάσματος $^1\text{H}$ NMR

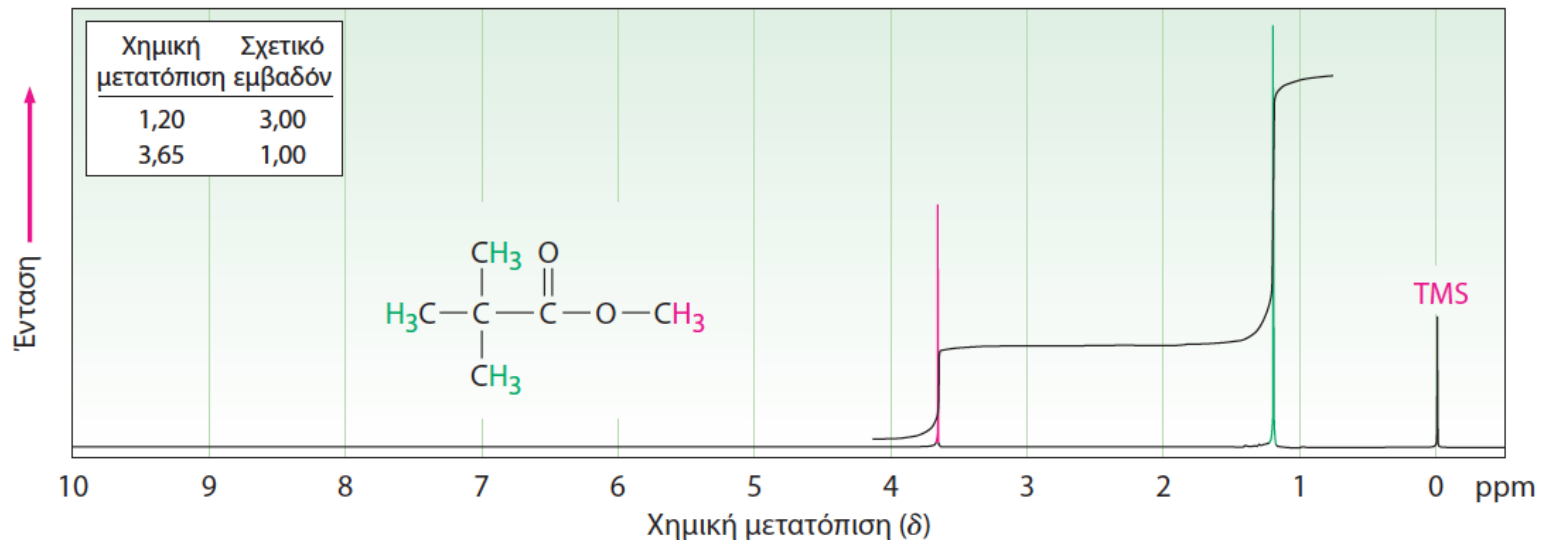


ΠΙΝΑΚΑΣ 13-3 Συσχετισμός των χημικών μετατοπίσεων πυρήνων  $^1\text{H}$  ανάλογα με το περιβάλλον τους

Είδος υδρογόνου	Χημική μετατόπιση ( $\delta$ )	Είδος υδρογόνου	Χημική μετατόπιση ( $\delta$ )
Ένωση αναφοράς	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 0	Αλκοόλη	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \end{array}$ 2,5-5,0
Αλκυλο (πρωτοταγές)	$-\text{CH}_3$ 0,7-1,3	Αλκοόλες, αιθέρες	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{O}- \\   \end{array}$ 3,3-4,5
Αλκυλο (δευτεροταγές)	$-\text{CH}_2-$ 1,2-1,6	Βινυλικό	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$ 4,5-6,5
Αλκυλο (τριτοταγές)	$\begin{array}{c}   \\ -\text{CH}- \\   \end{array}$ 1,4-1,8	Αρωματικό	$\text{Ar}-\text{H}$ 6,5-8,0
Αλλυλικό	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}- \\   \end{array}$ 1,6-2,2	Αλδεϋδικό	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ 9,7-10,0
Μεθυλοκετονικό	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ 2,0-2,4	Καρβοξυλικό οξύ	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$ 11,0-12,0
Αρωματικό μεθύλιο	$\text{Ar}-\text{CH}_3$ 2,4-2,7		
Αλκυνολο	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 2,5-3,0		
Αλκυλαλογονίδιο	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{Αλογόνο} \\   \end{array}$ 2,5-4,0		

## 13.5

- ✓ Το εμβαδό που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων στα οποία οφείλεται

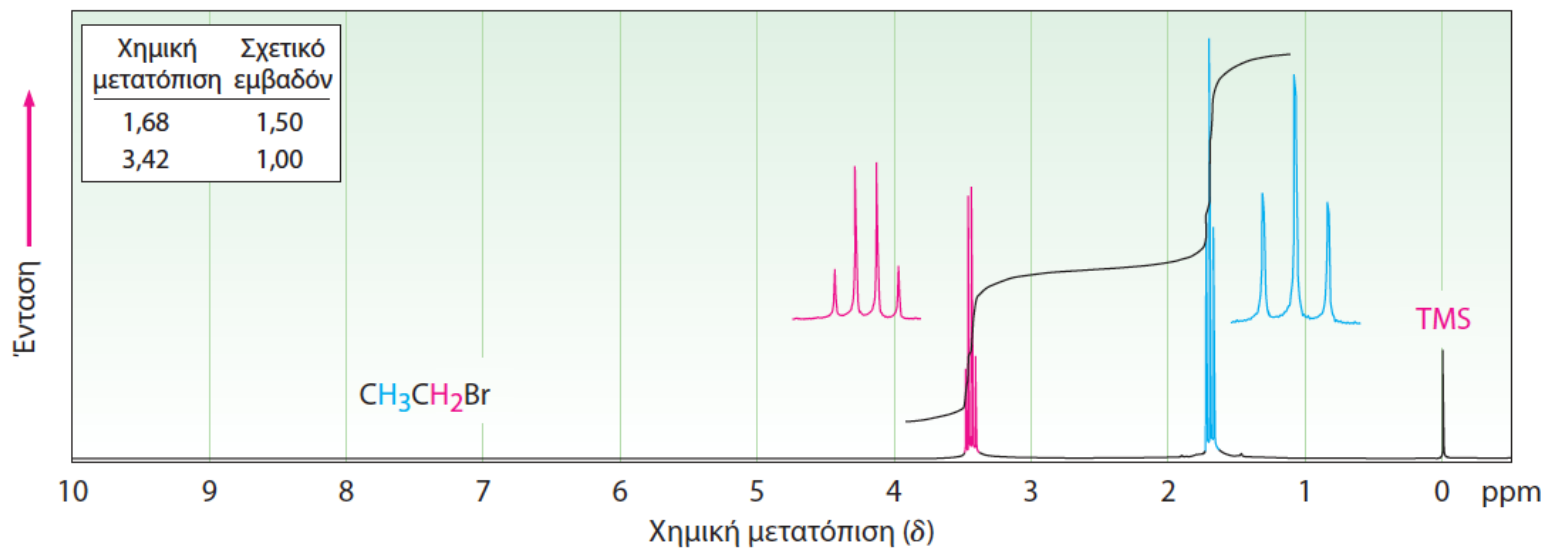


**ΕΙΚΟΝΑ 13-6** Το φάσμα <sup>1</sup>H NMR του 2,2-διμεθυλοπροπανοϊκού μεθυλεστέρα. Ολοκληρώνοντας τις κορυφές, παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν αναλογία 1:3, η οποία αντιστοιχεί στον λόγο του αριθμού των πρωτονίων (3:9) που είναι υπεύθυνα για κάθε κορυφή. Τα σύγχρονα όργανα παρέχουν απευθείας μια ψηφιακή ένδειξη των σχετικών εμβαδών των κορυφών.

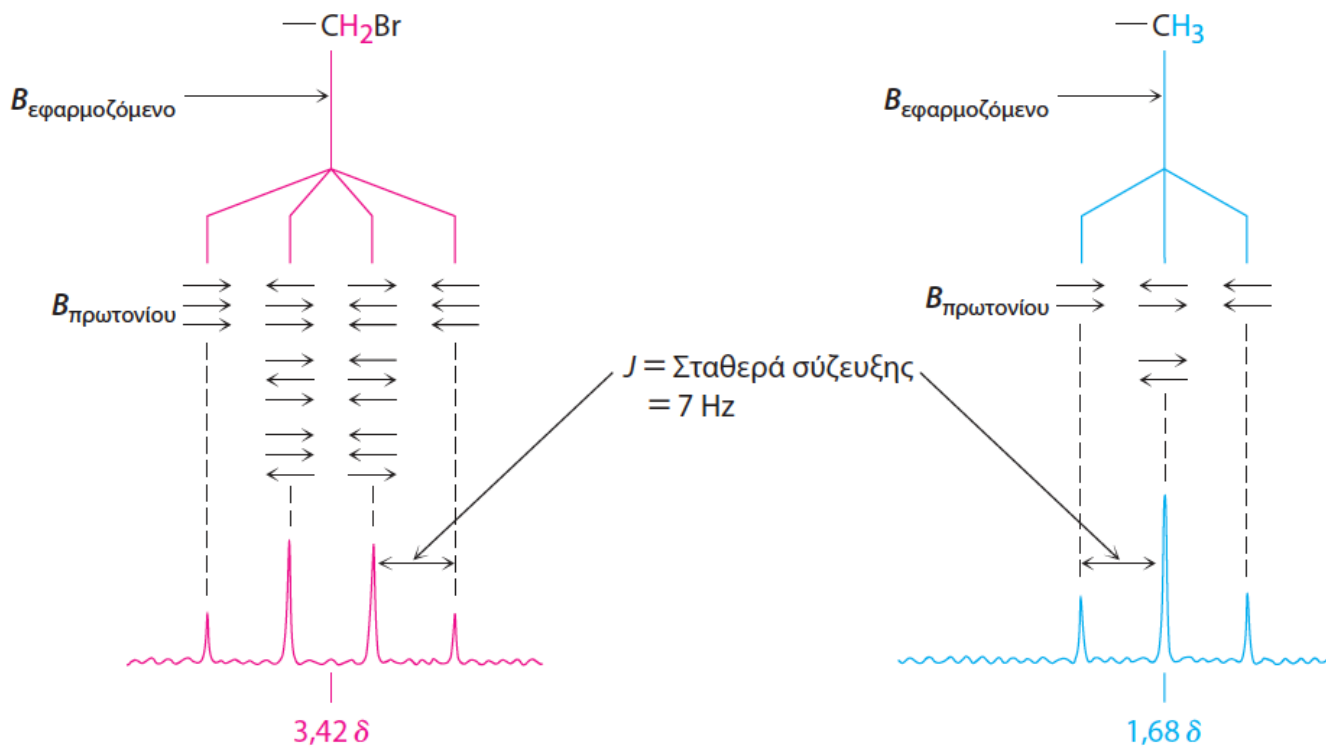
## 13.6

- ✓ Σχάση spin-spin
- ✓ Κανόνας  $n + 1$
- ✓ Σταθερά σύζευξης

**ΕΙΚΟΝΑ 13-7** Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του βρωμοαιθανίου,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ . Τα πρωτόνια της ομάδας  $-\text{CH}_2\text{Br}$  εμφανίζονται ως τετραπλή κορυφή στα 3,42  $\delta$  και τα πρωτόνια του  $-\text{CH}_3$  ως τριπλή κορυφή στα 1,68  $\delta$ .

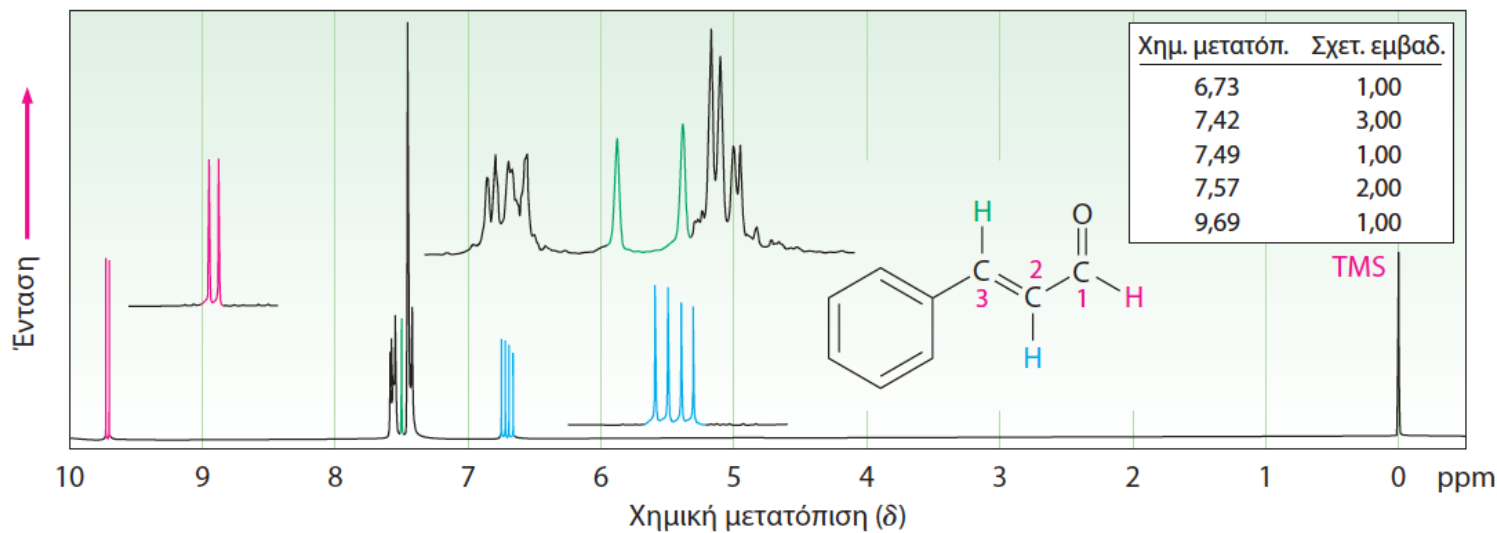


<https://app.jove.com/embed/player?id=13004&access=008dac81e7&t=1&s=1&fpv=1>

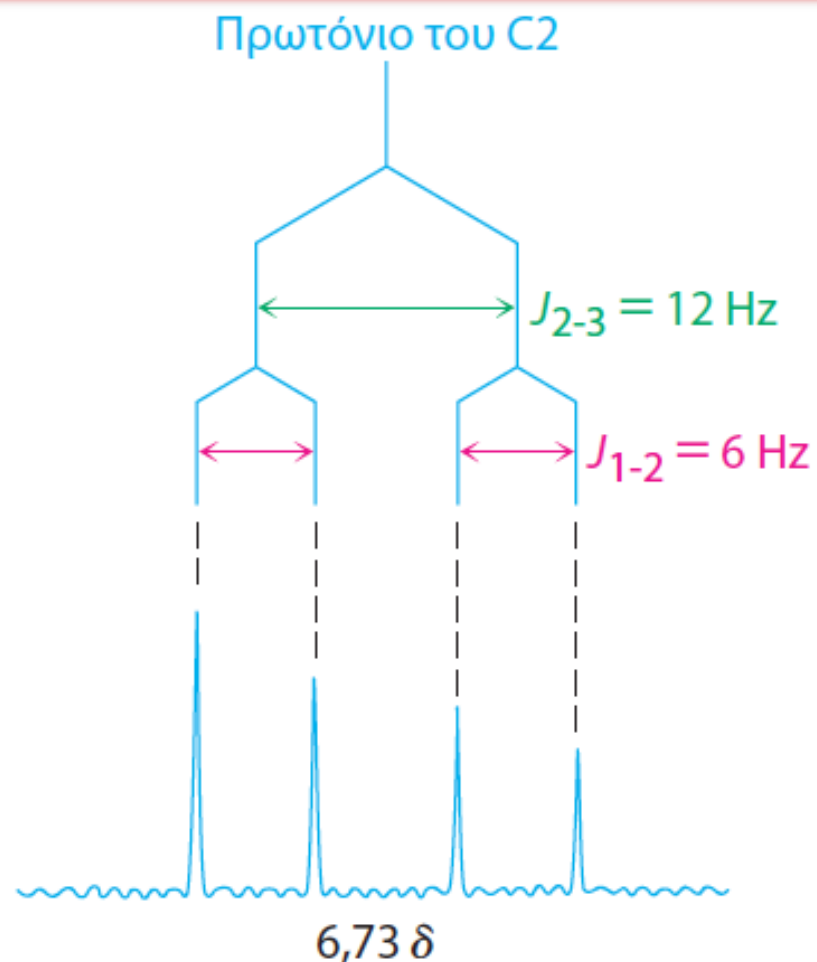
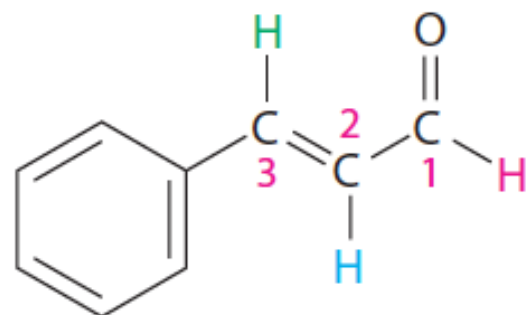


**ΕΙΚΟΝΑ 13-8** Η προέλευση της σχάσης σπιν-σπιν στο βρωμοαιθάνιο. Τα πυρηνικά σπιν των γειτονικών πρωτονίων, που υποδεικνύονται με μικρά οριζόντια βέλη, διευθετούνται είτε ομόρροπα είτε αντίρροπα προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, προκαλώντας τη σχάση των απορροφήσεων σε πολλαπλές κορυφές.

# 13.8

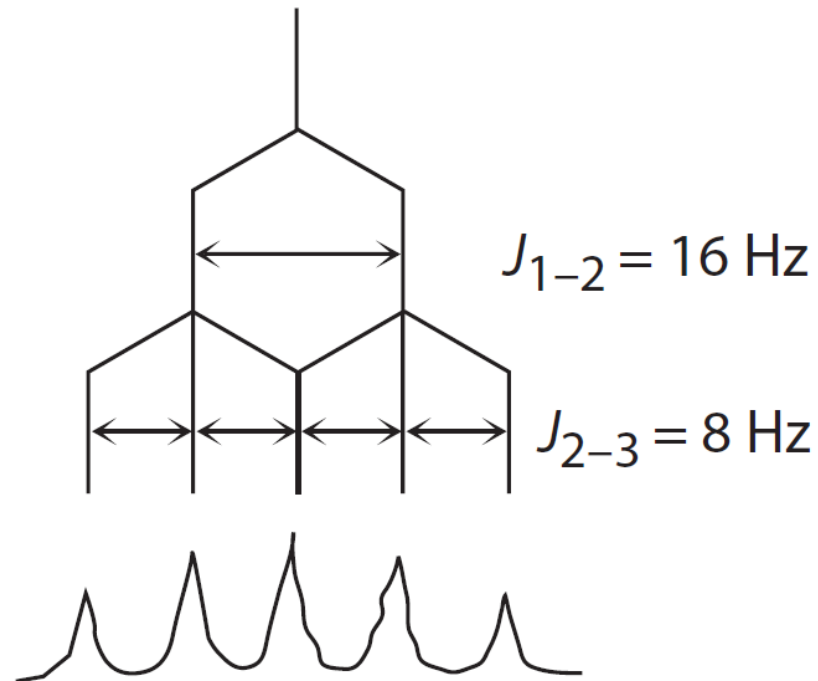
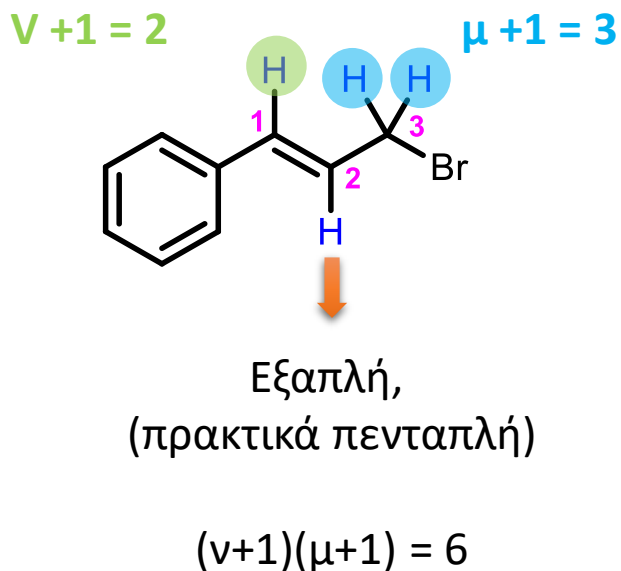


**ΕΙΚΟΝΑ 13-13** Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της *trans*-κινναμάλδευδης. Το σήμα του πρωτονίου του C2 (γαλάζιο) διασπάται σε τέσσερις κορυφές – μια διπλή της διπλής – από τα δύο μη ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια.



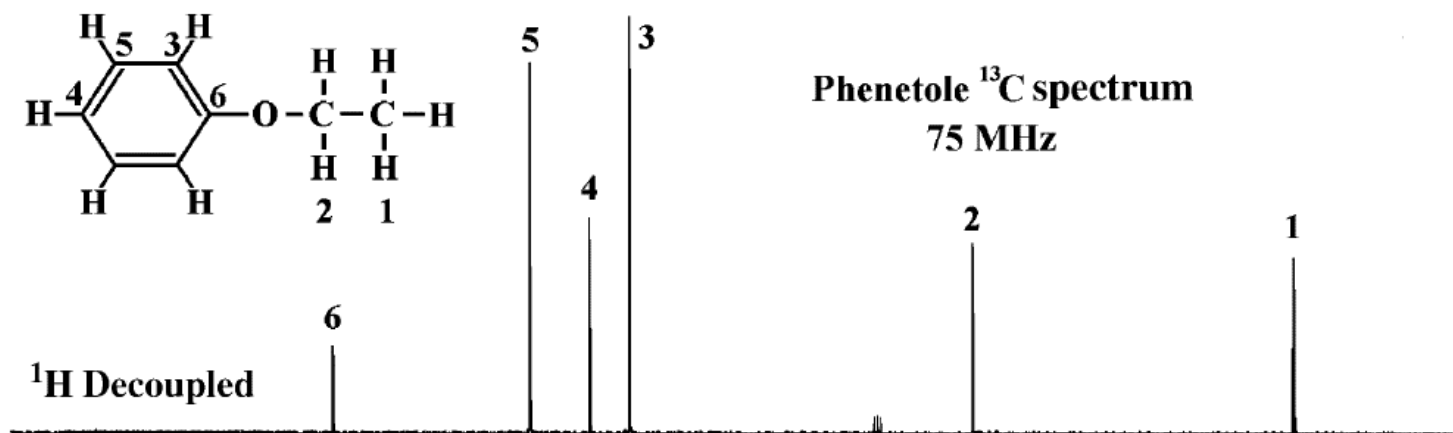
**ΕΙΚΟΝΑ 13-14** Το δενδρόγραμμα για το πρωτόνιο C2 της *trans*-κινναμαλδεΐδης δείχνει τον τρόπο σύζευξης με τα πρωτόνια των C1 και C3, με διαφορετικές σταθερές σύζευξης.

**13-15** Το 3-βρωμο-1-φαινυλο-1-προπένιο εμφανίζει ένα πολύπλοκο φάσμα NMR, στο οποίο το βινυλικό πρωτόνιο του C2 υφίσταται σύζευξη τόσο με το βινυλικό πρωτόνιο του C1 ( $J = 16 \text{ Hz}$ ) όσο και με τα μεθυλενικά πρωτόνια του C3 ( $J = 8 \text{ Hz}$ ). Σχεδιάστε ένα δενδρόγραμμα για το σήμα του πρωτονίου του C2 και εξηγήστε γιατί παρατηρείται μια πολλαπλή απορρόφηση με πέντε κορυφές.





- ✓ Όχι σύζευξη με γειτονικούς  $^{13}\text{C}$  (1,1%)
- ✓ Σύζευξη με γειτονικά πρωτόνια
- ✓ Αποσύζευξη ευρείας ζώνης



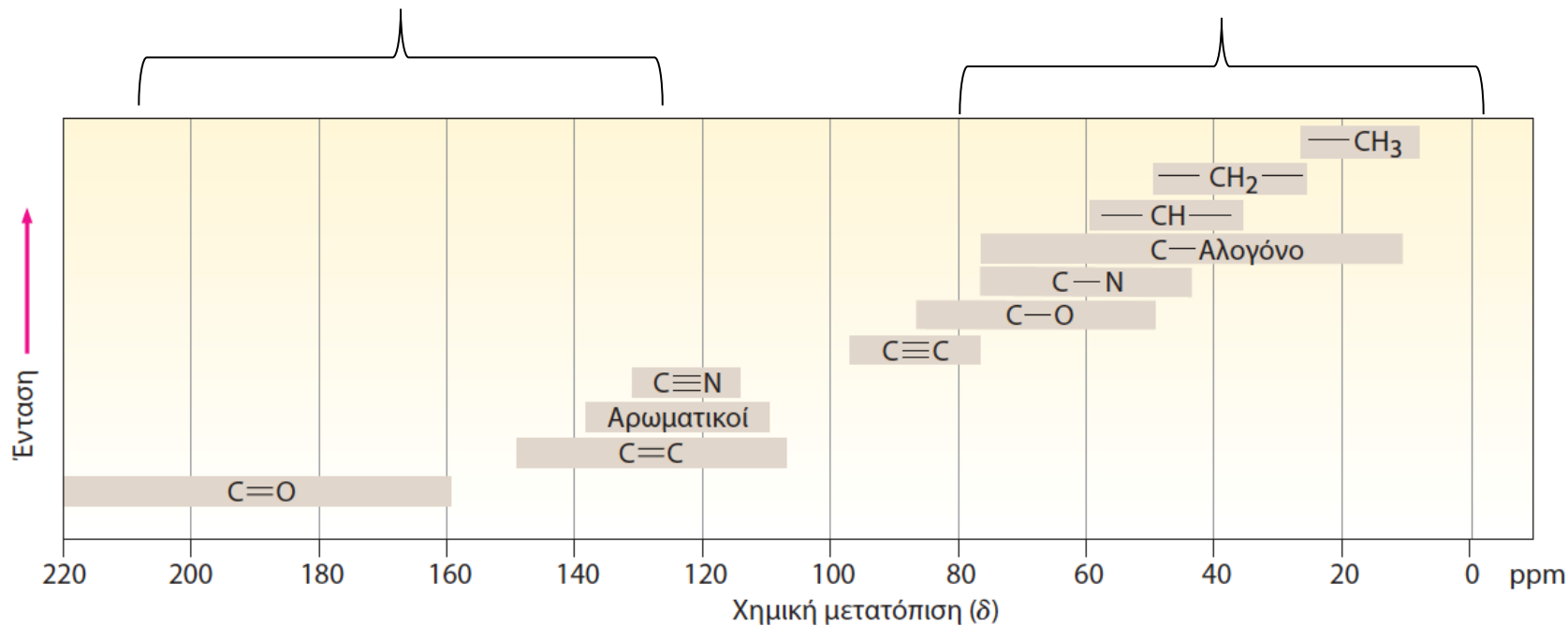
# 13.11

χαμηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

υψηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

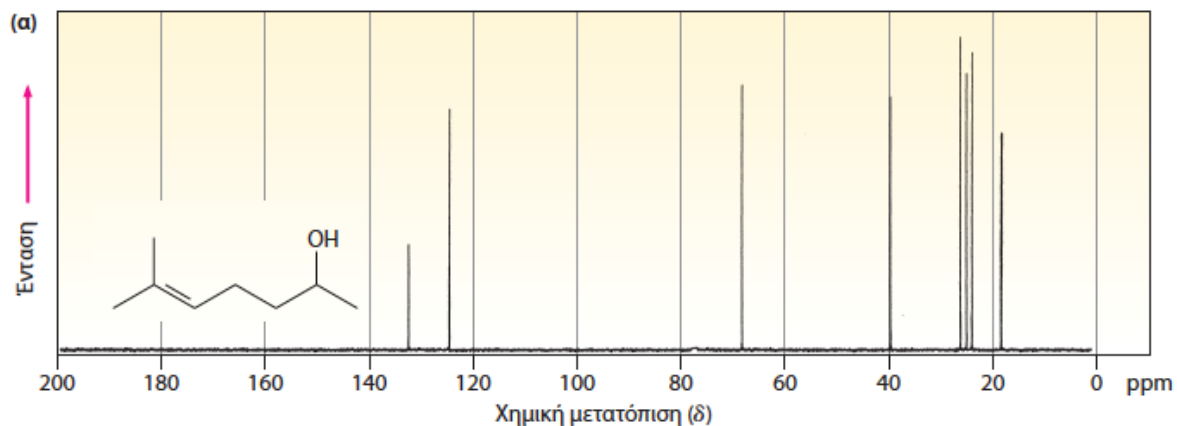
## ΕΙΚΟΝΑ 13-17

Συσχετισμοί  
χημικής  
μετατόπισης στη  
φασματοσκοπία  
 $^{13}\text{C}$  NMR.

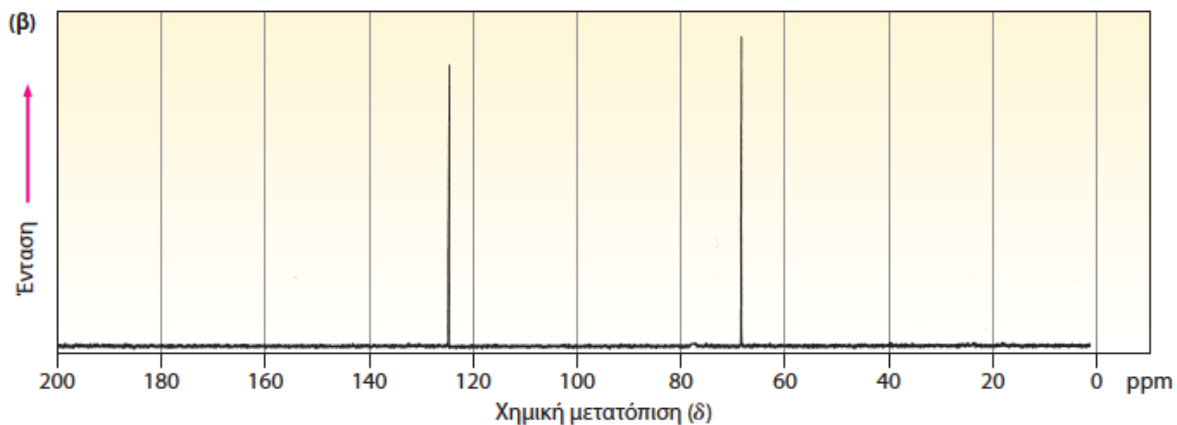


- ✓ Επαγωγικό ( $\pm I$ ): ηλεκτραρνητικότητα
- ✓ Συζυγιακό ( $\pm R$ ): π-σύστημα

# 13.12

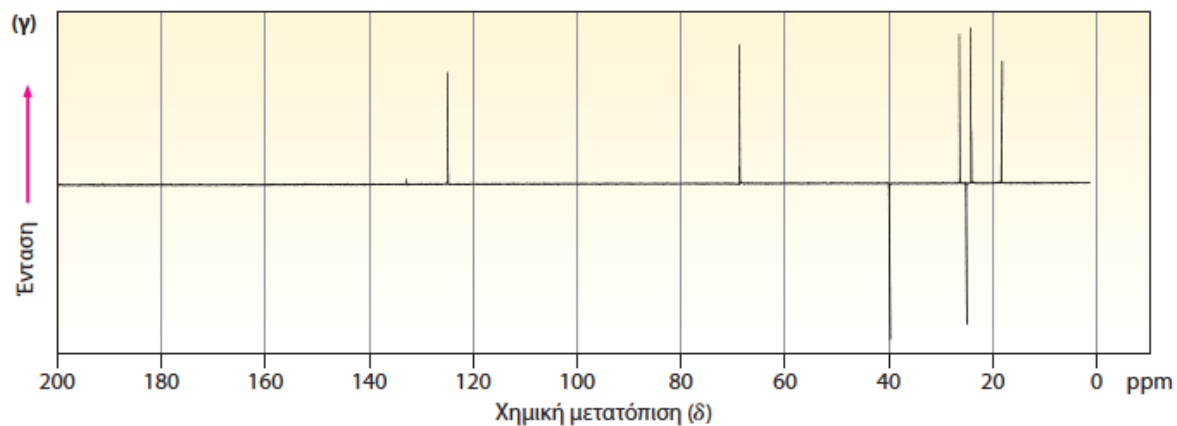


**ΕΙΚΟΝΑ 13-20** Φάσματα DEPT-NMR της 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όλης. Στο τμήμα (α) παρατίθεται το τυπικό φάσμα που έχει ληφθεί με την τεχνική αποσύζευξης ευρείας ζώνης, και καταγράφει τα σήματα και των οκτώ ανθράκων. Στο τμήμα (β) παρατίθεται ένα φάσμα DEPT-90, που καταγράφει μόνον σήματα για τους δύο άνθρακες CH. Στο τμήμα (γ) παρατίθεται ένα φάσμα DEPT-135 που καταγράφει θετικά σήματα για τους δύο άνθρακες CH και τους τρεις άνθρακες CH<sub>3</sub>, και αρνητικά σήματα για τους δύο άνθρακες CH<sub>2</sub>.



μόνο C-H

(DEPT-90)



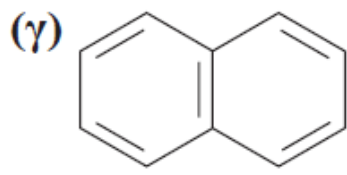
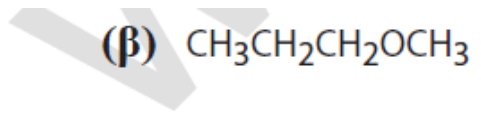
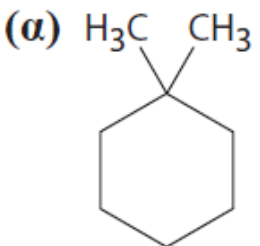
↑ CH, CH<sub>3</sub>

↓ CH<sub>2</sub>

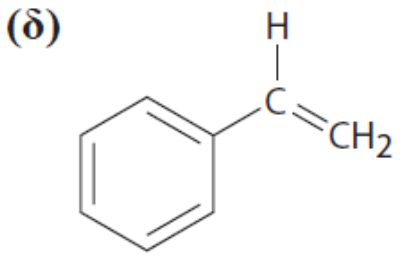
(DEPT-135)

**ΕΞΑΣΚΗΣΗ**

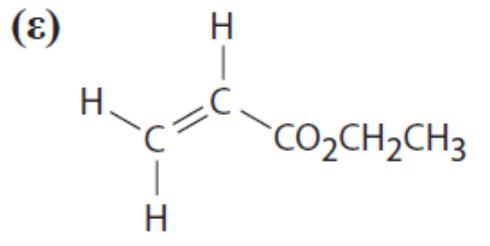
**13-34\*** Πόσα είδη μη ισοδύναμων πρωτονίων υπάρχουν σε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια;



Ναφθαλένιο

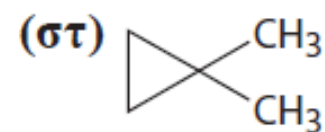
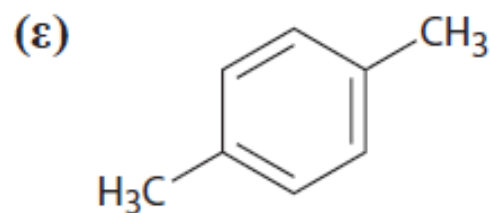
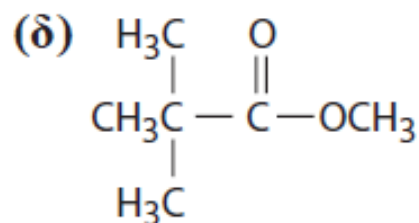
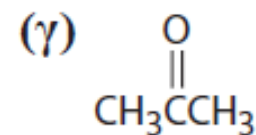
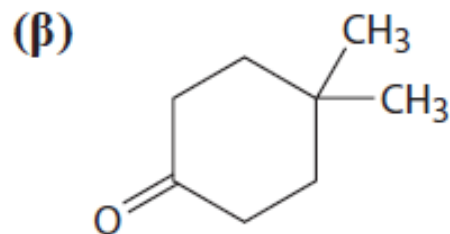
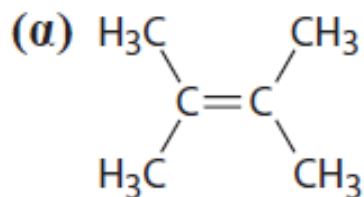


Στυρένιο



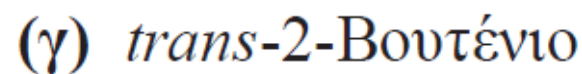
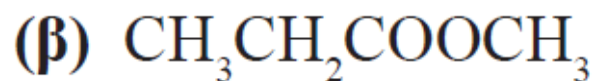
Ακρυλικός αιθυλεστέρας

**13-36** Πόσα σήματα θα αναμένετε να παρουσιάζει κάθε ένα από τα ακόλουθα μόρια στα φάσματα  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$ ;



---

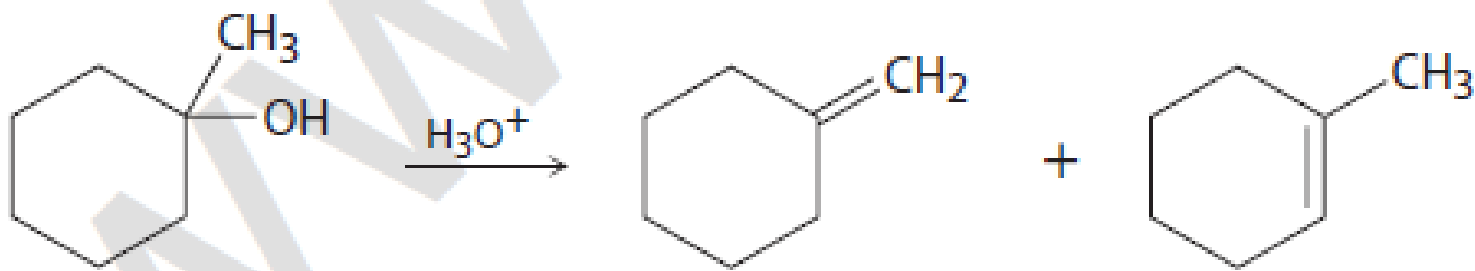
**13-38\*** Προβλέψτε τον τύπο σχάσης (πολλαπλότητα) για κάθε είδος υδρογόνου στα ακόλουθα μόρια



---

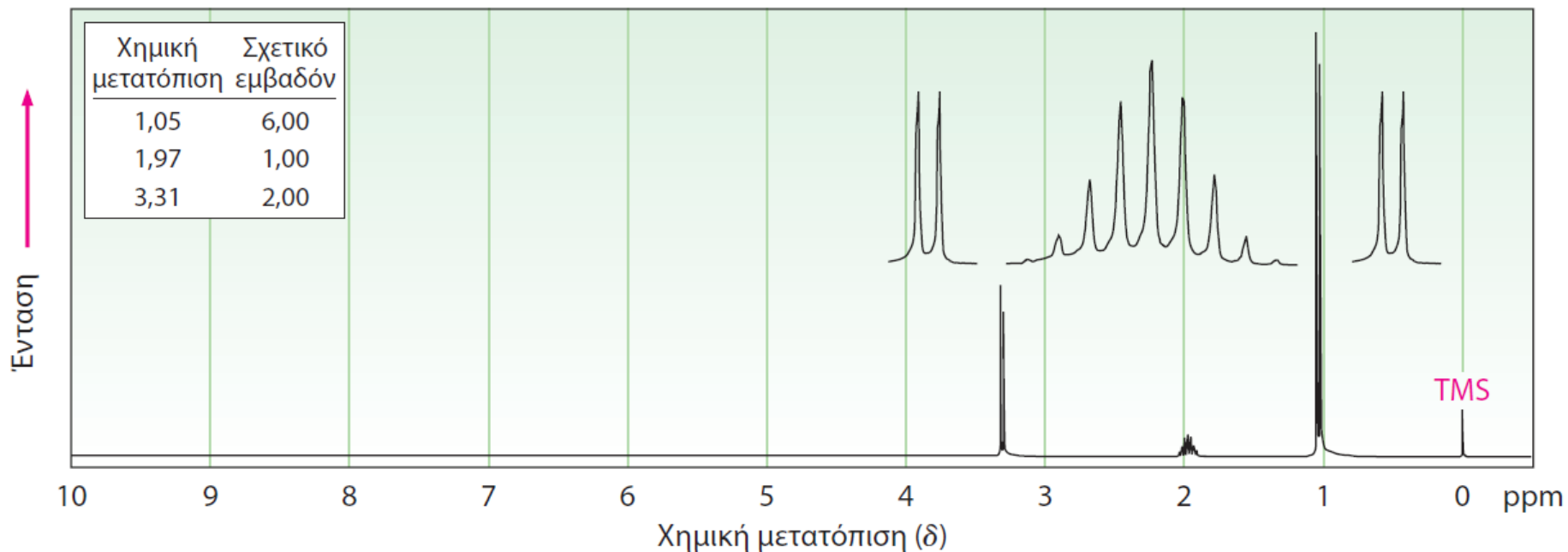
**13-39** Προβλέψτε τον τύπο σχάσης (πολλαπλότητα) για κάθε είδος υδρογόνου στον προπανοϊκό ισοπροπυλεστέρα,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$

**13-42\*** Στην καταλυόμενη από οξέα αφυδάτωση της 1-μεθυλοκυκλοεξανόλης σχηματίζεται ένα μείγμα δύο αλκενίων. Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, προκειμένου να αποφασίσετε ποιο είναι ποιο;

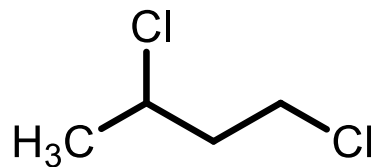
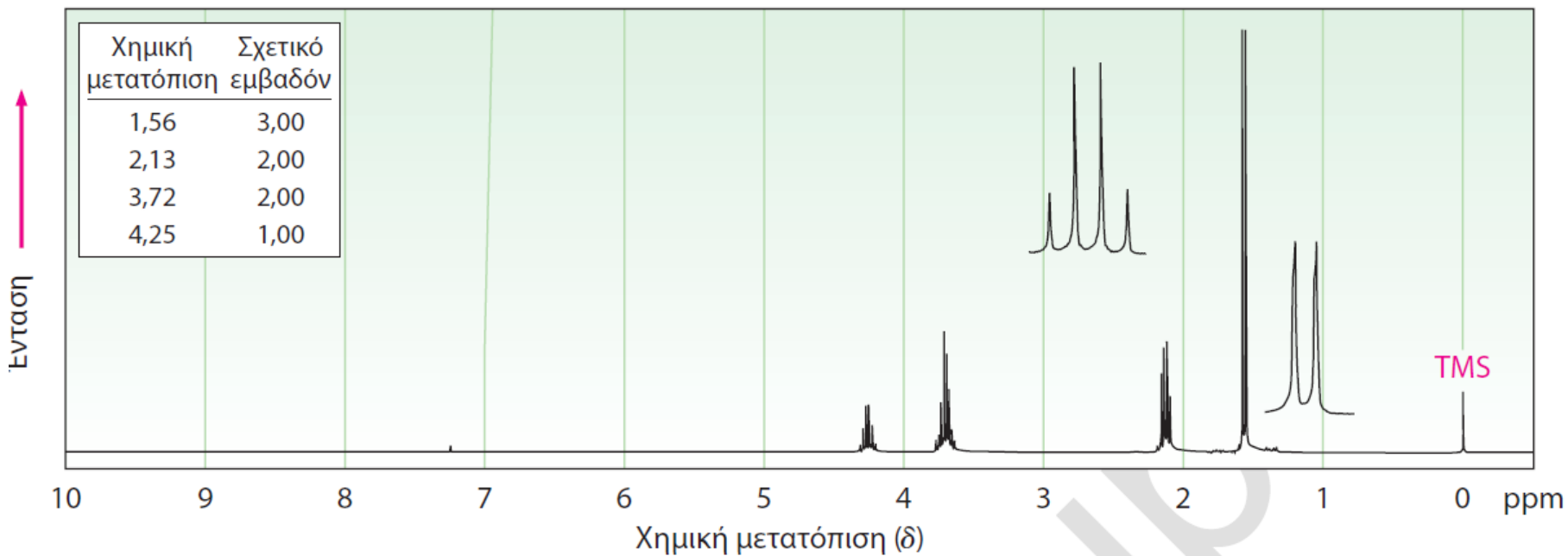




**13-45\*** Προτείνετε δομές για τις δύο ενώσεις, των οποίων τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR απεικονίζονται παρακάτω: (α)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$



**13-45\*** Προτείνετε δομές για τις δύο ενώσεις, των οποίων τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR απεικονίζονται παρακάτω: (β)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$



---

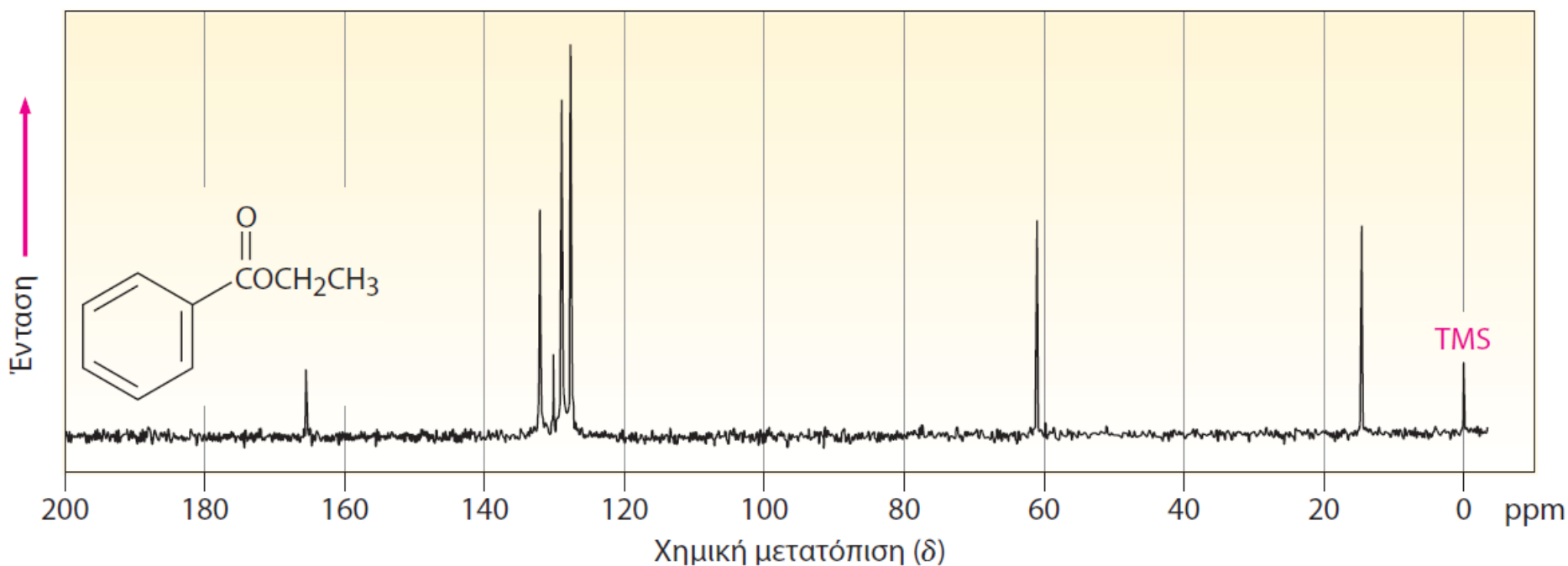
**13-47** Πόσες απορροφήσεις θα αναμένετε να παρατηρήσετε στα φάσματα  $^{13}\text{C}$  NMR των παρακάτω ενώσεων;

(α) 1,1-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

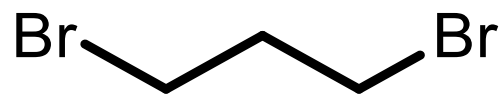
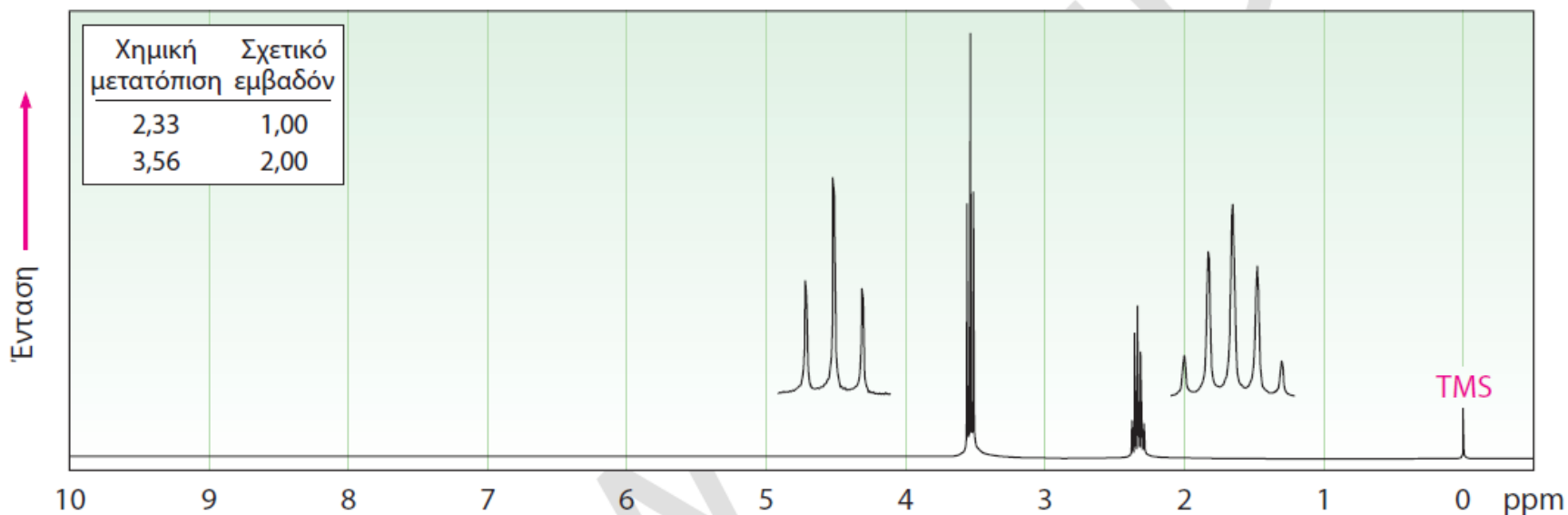
(γ) *tert*-Βουτυλοκυκλοεξάνιο

(ε) *cis*-1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

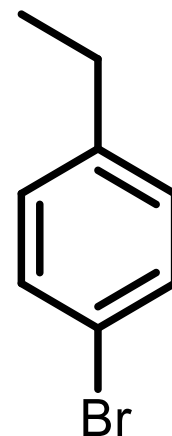
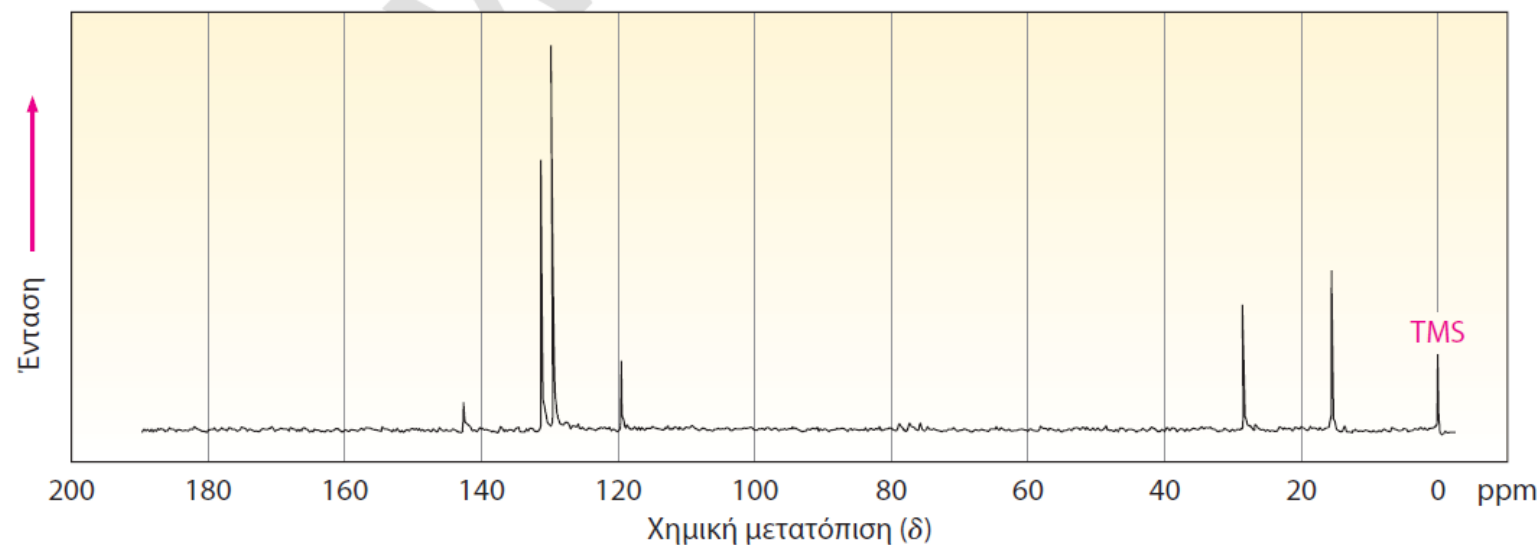
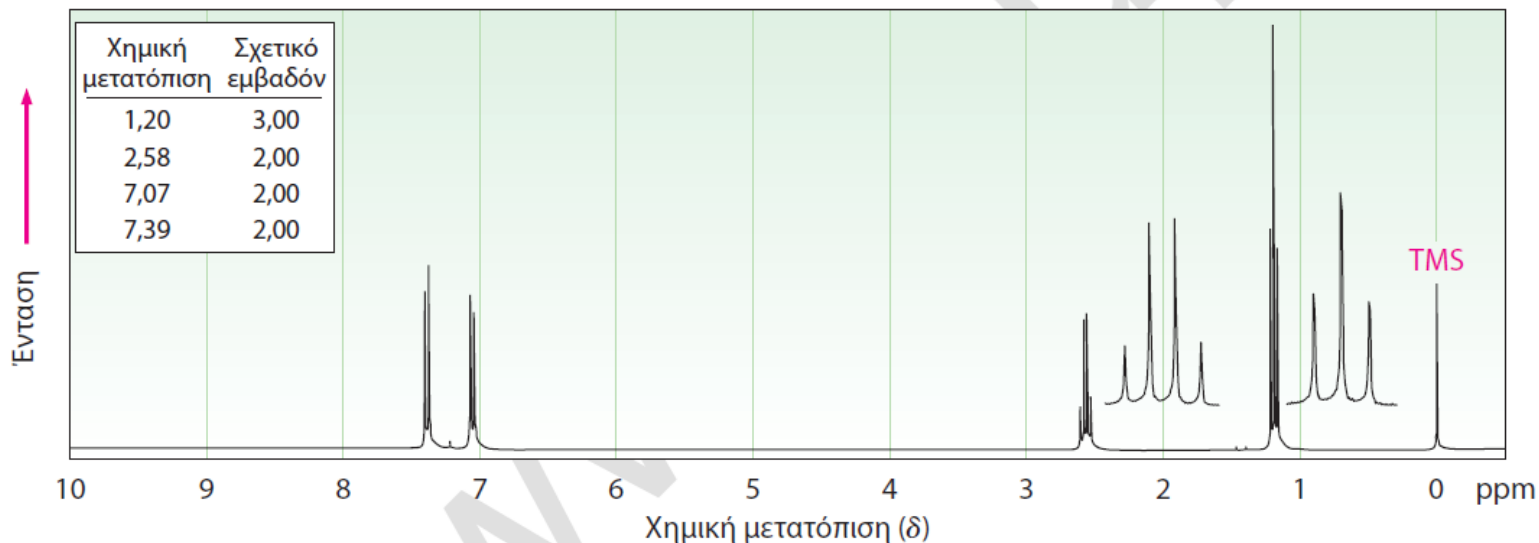
**13-51** Αποδώστε όσο το δυνατόν περισσότερες απορροφήσεις σε συγκεκριμένα άτομα άνθρακα στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του βενζοϊκού αιθυλεστέρα;



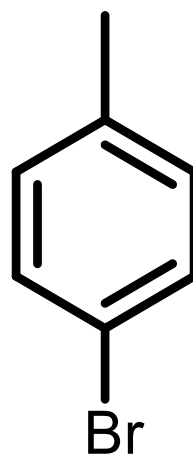
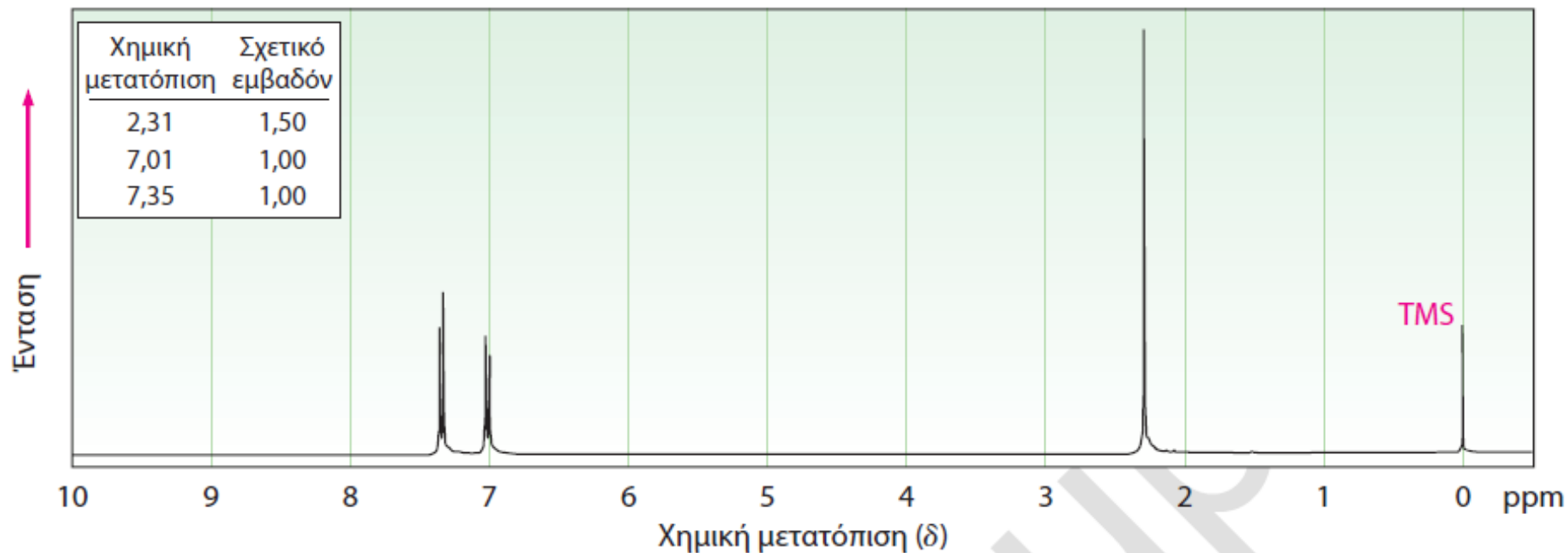
**13-53\*** Η ένωση, της οποίας το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR απεικονίζεται παρακάτω, έχει μοριακό τύπο  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ . Προτείνετε μια δομή.

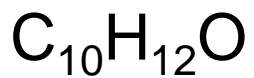


**13-57\*** Δίνονται τα φάσματα  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR της ένωσης A,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$ . Προτείνετε μια δομή για την A και αποδώστε τις κορυφές των φασμάτων στη δομή αυτή



**13-58\*** Δίνεται το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της ένωσης Α,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ . Προτείνετε μια δομή και αποδώστε τις κορυφές στη δομή αυτή



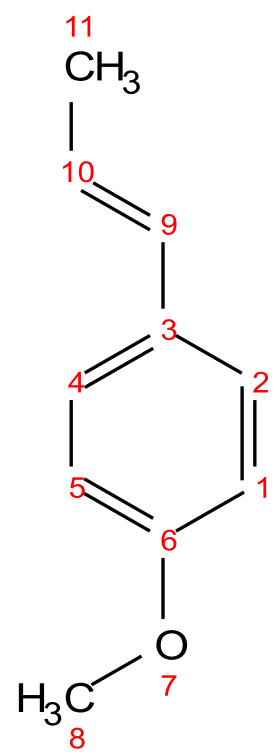
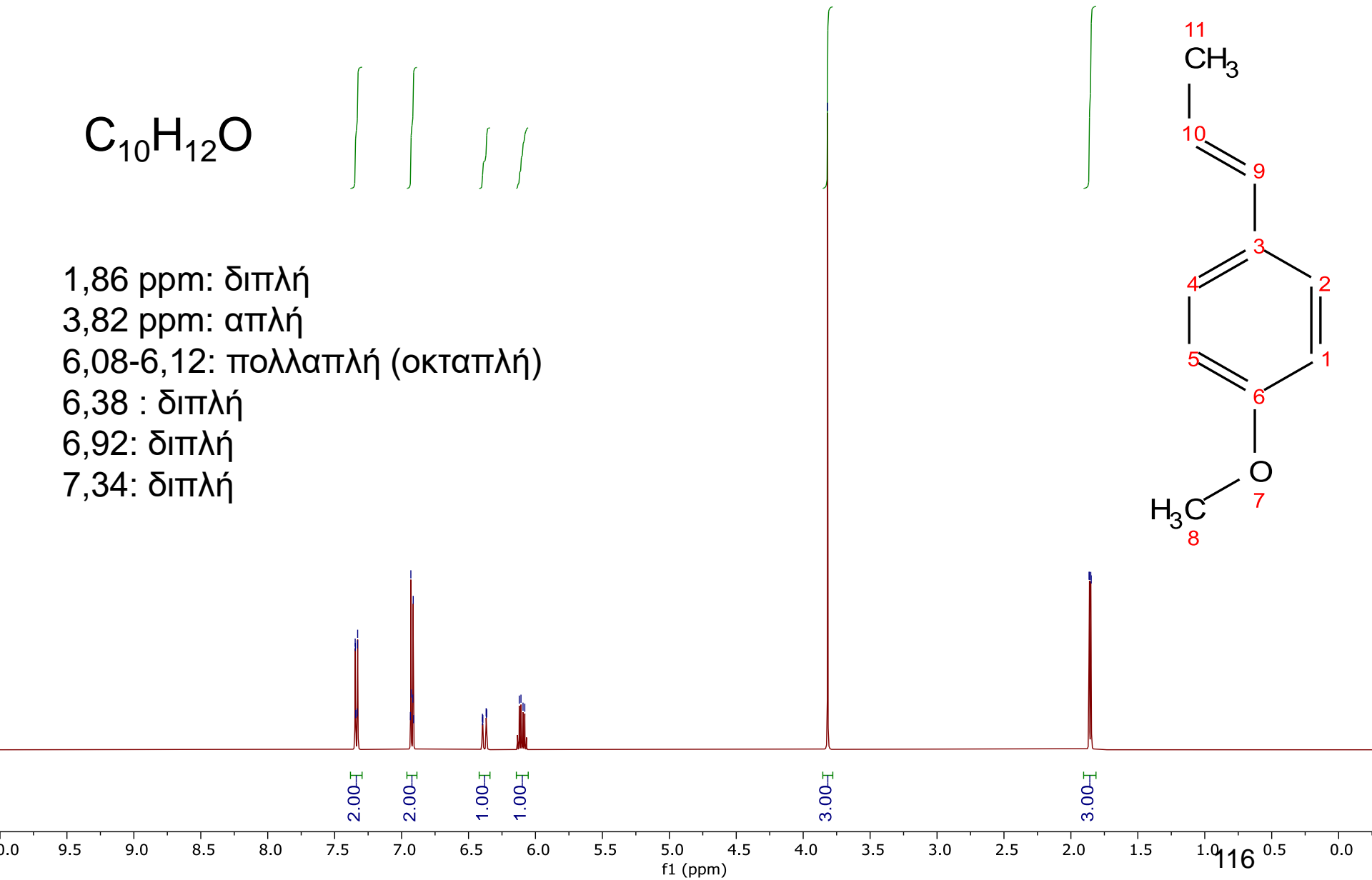


- 1,86 ppm: διπλή
- 3,82 ppm: απλή
- 6,08-6,12: πολλαπλή (οκταπλή)
- 6,38 : διπλή
- 6,92: διπλή
- 7,34: διπλή

7.35  
7.35  
7.34  
7.33  
7.33  
7.33  
6.93  
6.93  
6.92  
6.91  
6.91  
6.40  
6.39  
6.39  
6.37  
6.37  
6.36  
6.12  
6.11  
6.09  
6.08

3.82

1.86  
1.86  
1.85  
1.85





**13-60** Η ένωση A, ένας υδρογονάνθρακας με  $M^+ = 96$  στο φάσμα μαζών του, διαθέτει τα φασματοσκοπικά δεδομένα  $^{13}\text{C}$  NMR που δίνονται παρακάτω. Κατά την αντίδρασή της με  $\text{BH}_3$  ακολουθούμενη από κατεργασία με βασικό διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$ , η A μετατρέπεται στην ένωση B, της οποίας τα φασματοσκοπικά δεδομένα του  $^{13}\text{C}$  επίσης δίνονται. Προτείνετε δομές για τις ενώσεις A και B.

### Ένωση A

Αποσυζευγμένο φάσμα ευρείας ζώνης  $^{13}\text{C}$  NMR: 26,8 - 28,7 - 35,7 - 106,9 - 149,7  $\delta$

DEPT-90: δεν εμφανίζονται κορυφές

DEPT-135: καμία θετική κορυφή και αρνητικές κορυφές στα 26,8 - 28,7 - 35,7 - 106,9  $\delta$

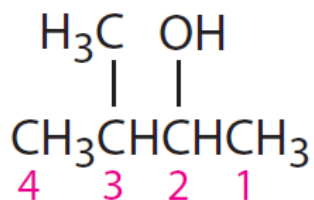
### Ένωση B

Αποσυζευγμένο φάσμα ευρείας ζώνης  $^{13}\text{C}$  NMR: 26,1 - 26,9 - 29,9 - 40,5 - 68,2  $\delta$

DEPT-90: 40,5  $\delta$

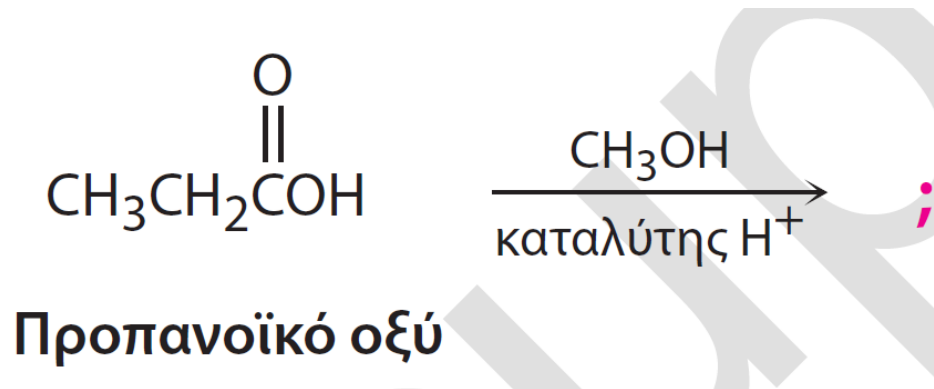
DEPT-135: θετική κορυφή στα 40,5  $\delta$  και αρνητικές κορυφές στα 26,1 - 26,9 - 29,9 - 68,2  $\delta$

**13-65** Η 3-μεθυλο-2-βουτανόλη εμφανίζει πέντε κορυφές στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR, στα 17,9 - 18,15 - 20,0 - 35,05 και 72,75 δ. Γιατί τα δύο μεθύλια που συνδέονται στον C3 δεν είναι ισοδύναμα;



3-Μεθυλο-2-βουτανόλη

**13-67** Τα καρβοξυλικά οξέα ( $\text{RCO}_2\text{H}$ ) αντιδρούν με αλκοόλες ( $\text{ROH}$ ) παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Το προϊόν της αντίδρασης του προπανοϊκού οξέος με τη μεθανόλη εμφανίζει τα παρακάτω φασματοσκοπικά δεδομένα. Προτείνετε μια δομή.



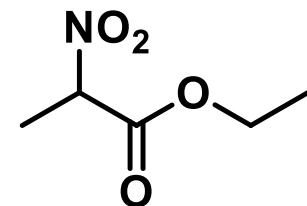
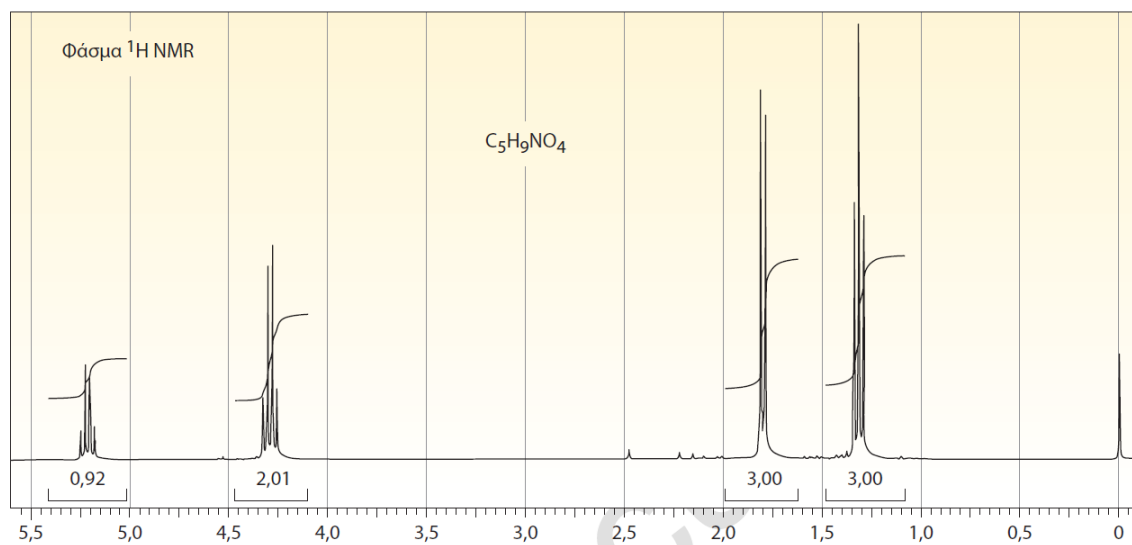
MS:  $\text{M}^+ = 88$

IR:  $1.735 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR: 1,11  $\delta$  (3 H, τριπλή,  $J = 7 \text{ Hz}$ ) - 2,32  $\delta$  (2 H, τετραπλή,  $J = 7 \text{ Hz}$ ) - 3,65  $\delta$  (3 H, απλή)

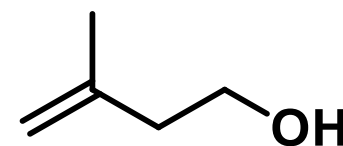
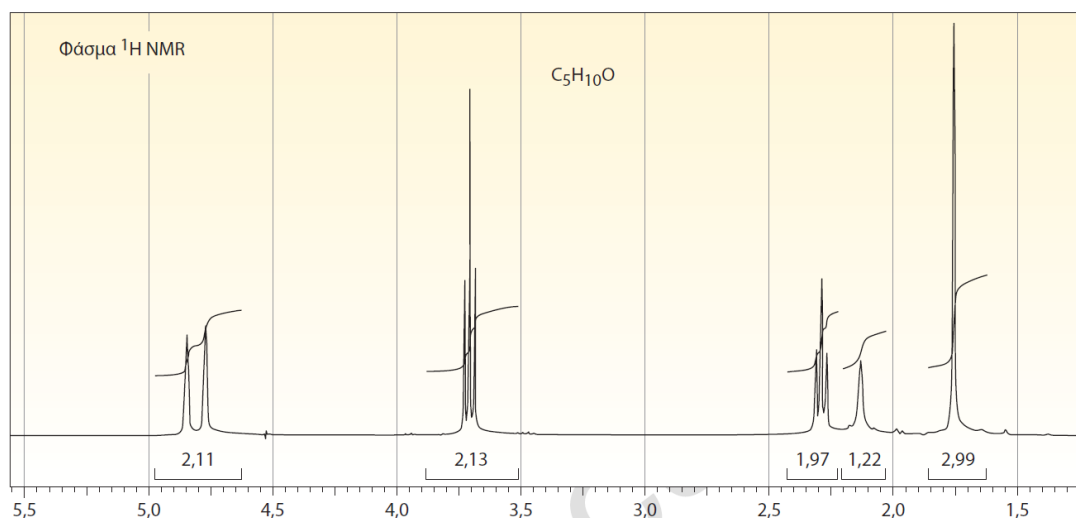
$^{13}\text{C}$  NMR: 9,3 - 27,6 - 51,4 - 174,6  $\delta$

**13-69\*** Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR για μια ένωση με μοριακό τύπο  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ . Στο φάσμα υπερύθρου υπάρχουν ισχυρές ταινίες απορρόφησης στα  $1750$  και  $1562\text{ cm}^{-1}$  και μία μέσης έντασης στα  $1320\text{ cm}^{-1}$ . Τα δεδομένα του φάσματος  $^{13}\text{C}$  NMR και των πειραμάτων DEPT παρατίθενται στον πίνακα. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης.



Απορροφήσεις $^{13}\text{C}$ NMR	DEPT-135	DEPT-90
14 ppm	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
16	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
63	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
83	Θετική κορυφή	Θετική κορυφή
165	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή

**13-70\*** Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR για μια ένωση με μοριακό τύπο  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ . Τα δεδομένα του φάσματος  $^{13}\text{C}$  NMR και των πειραμάτων DEPT παρατίθενται στον πίνακα. Στο φάσμα υπέρυθρου υπάρχει μία ευρεία ταινία απορρόφησης περίπου στα  $3.340\text{ cm}^{-1}$  και μία κορυφή μέσης έντασης στα  $1.651\text{ cm}^{-1}$ . Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης



Απορροφήσεις $^{13}\text{C}$ NMR	DEPT-135	DEPT-90
22,2 ppm	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
40,9	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
60,2	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
112,5	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
142,3	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή