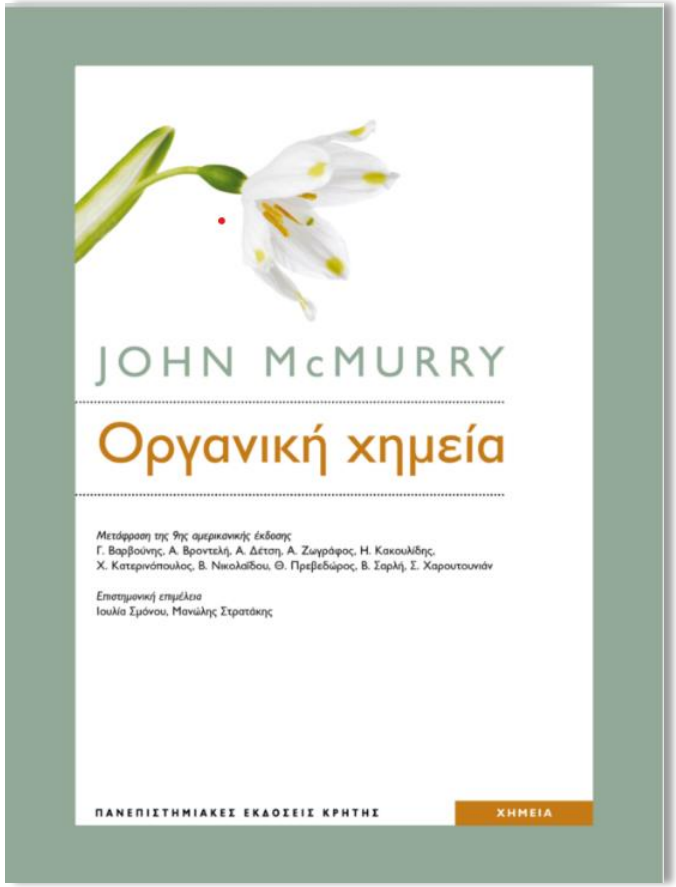
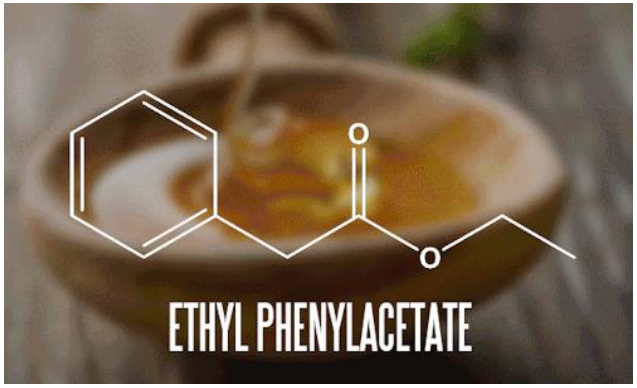
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙ



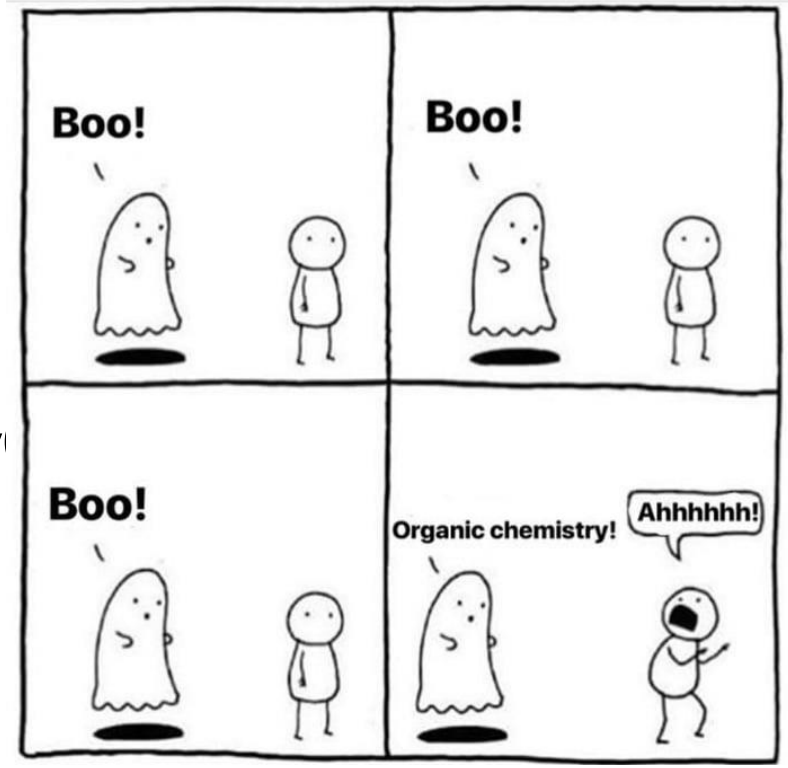


ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΕΟΧΩΡΙΤΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2023

https://forms.gle/FFE6JgyWvRtvXawt8

Οι στόχοι μας...



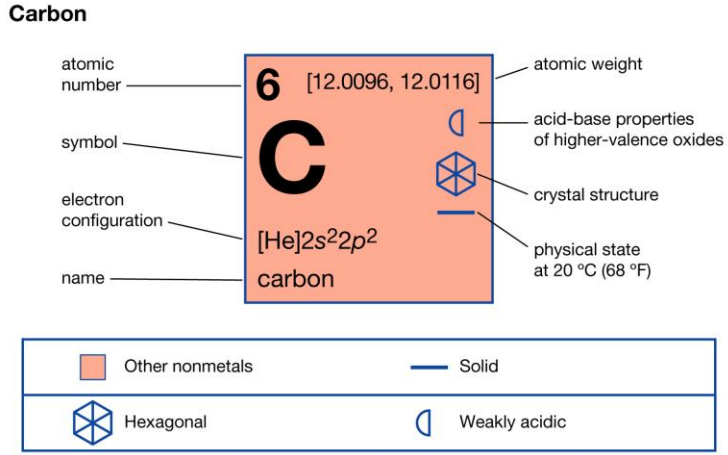
- Αναγνωρίζετε συνθετικά μοτίβα
- Πραγματοποιείτε αλληλομετατροπές (συν
- Να μην απομνημονεύετε «ξερά»
- (Να περάσετε το μάθημα)
- Να αγαπήσετε (λίγο) την Οργανική Χημεία
- Να καταλάβετε οτι είναι η βάση πολλών πεδίων

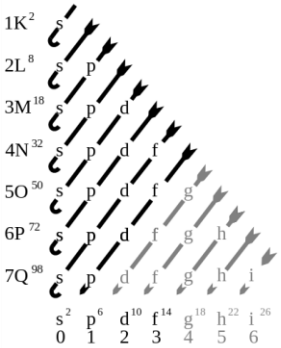
- Γιατί χρειαζόμαστε την Οργανική Χημεία

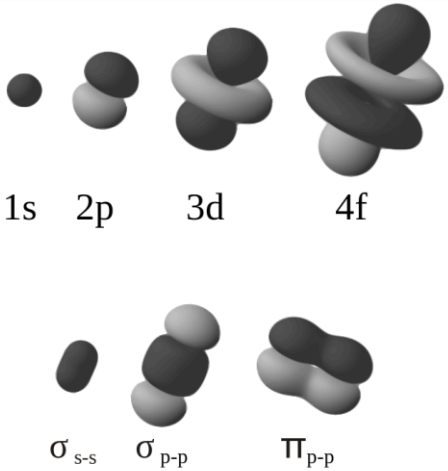
Γενικές πληροφορίες...

- 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 (≥ 50%) και την Β΄ πρόοδο)

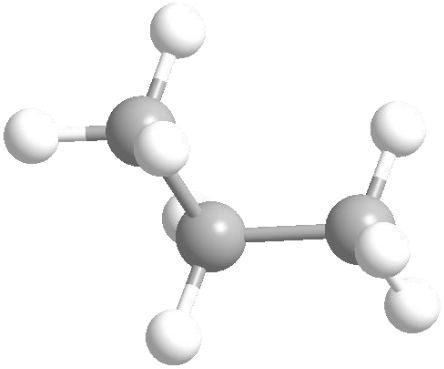
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ Ι (*ανασκόπηση*)

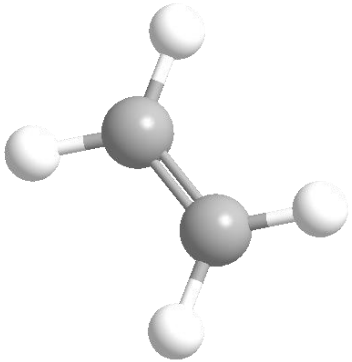


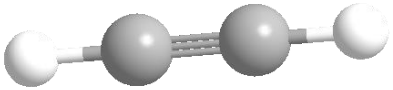


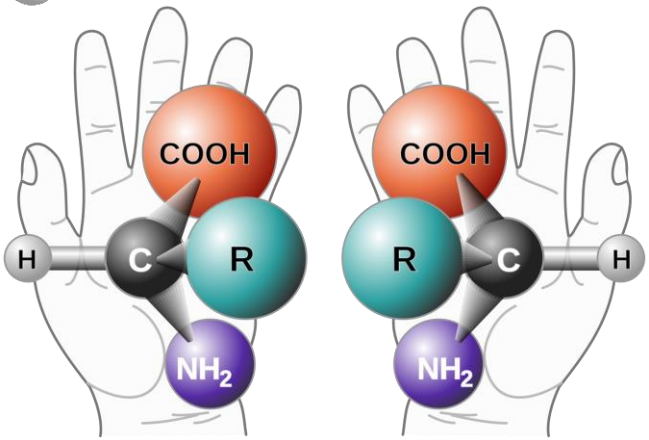


$1s^{2}_{2}\,2s^{2}_{4}\,2p^{6}_{10}\,3s^{2}_{12}\,3p^{6}_{18}\,4s^{2}_{20}\,3d^{10}_{30}\,4p^{6}_{36}\,5s^{2}_{38}\,4d^{10}_{48}\,5p^{6}_{54}\,6s^{2}_{56}\,4f^{14}_{70}\,5d^{10}_{80}\,6p^{6}_{86}\,7s^{2}_{88}\,5f^{14}_{102}\,6d^{10}_{112}\,7p^{6}_{118}$

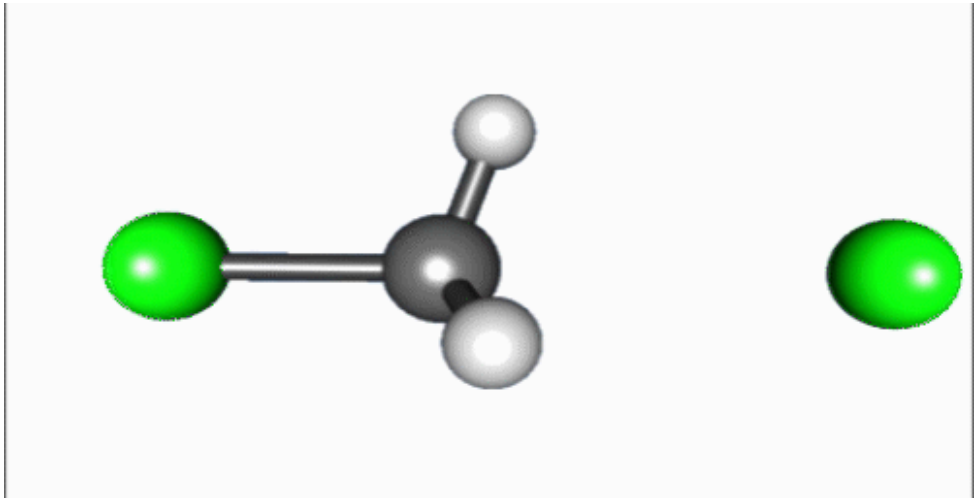


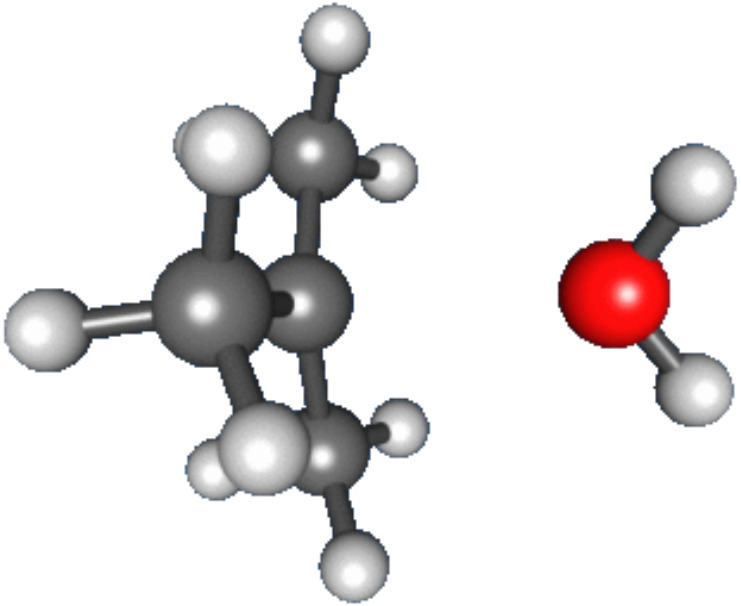






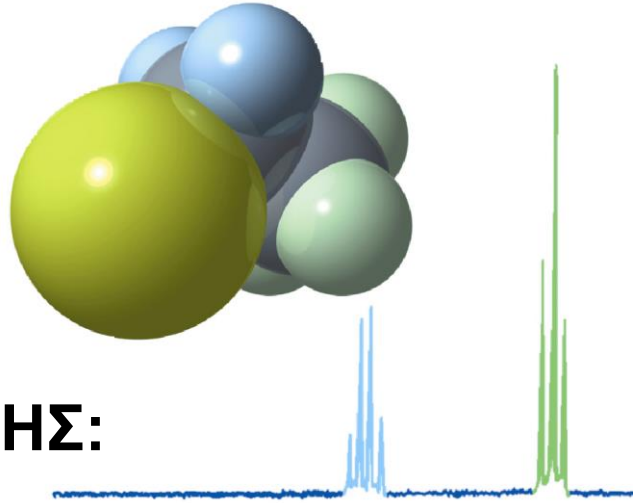
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ Ι (*ανασκόπηση*)





ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΙΙ

Κ. ΝΕΟΧΩΡΙΤΗΣ



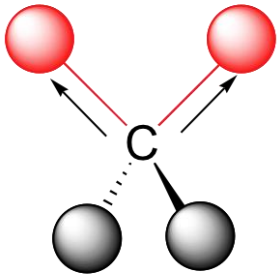
ΚΕΦ.13. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2023

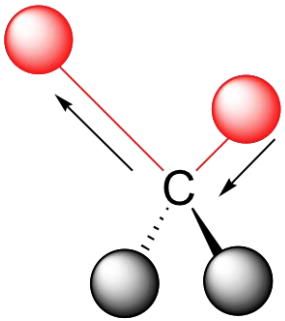
John McMurry (9th edition), *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016, www.cup.gr

Τι ξέρουμε μέχρι τώρα;

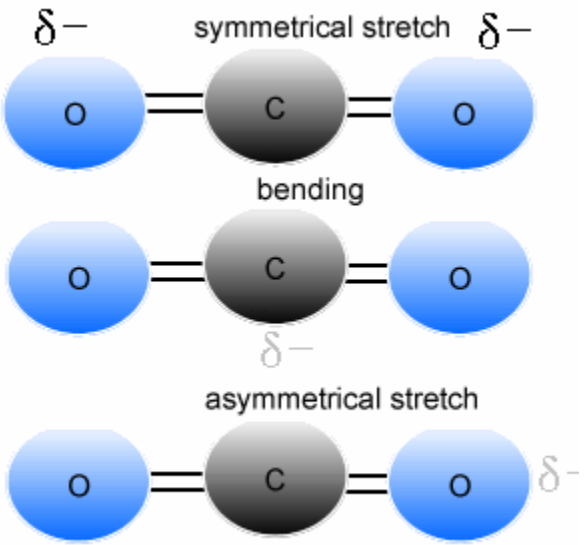
- Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

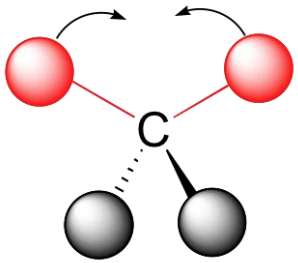


symmetric stretching

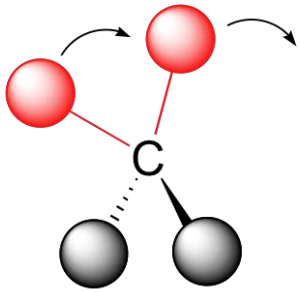


asymmetric stretching



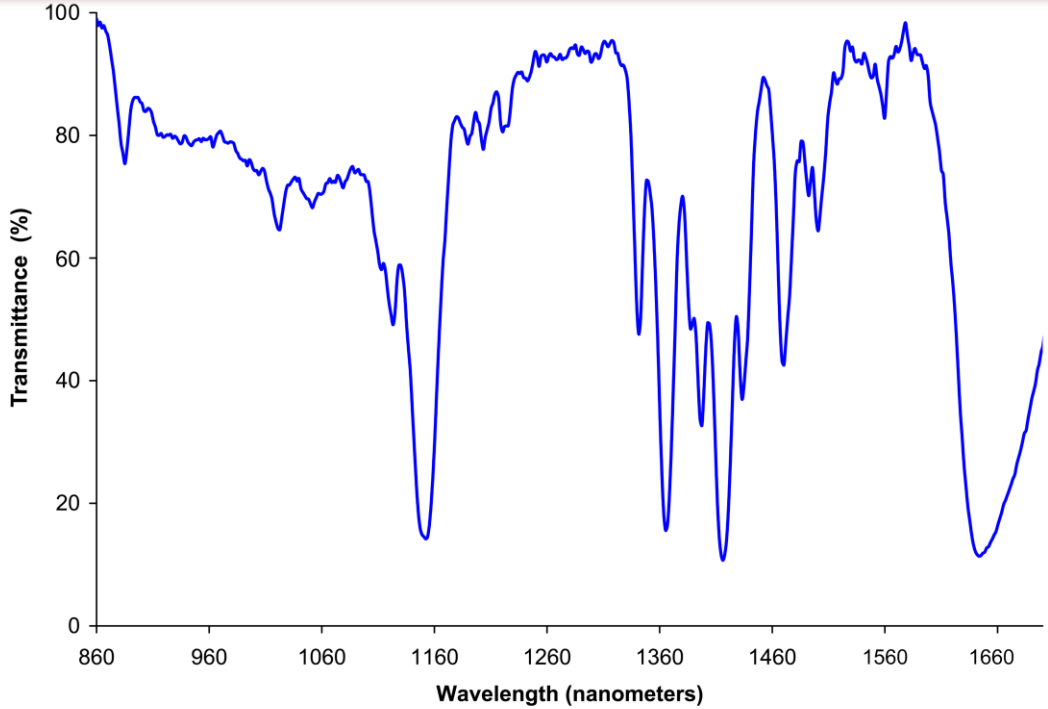


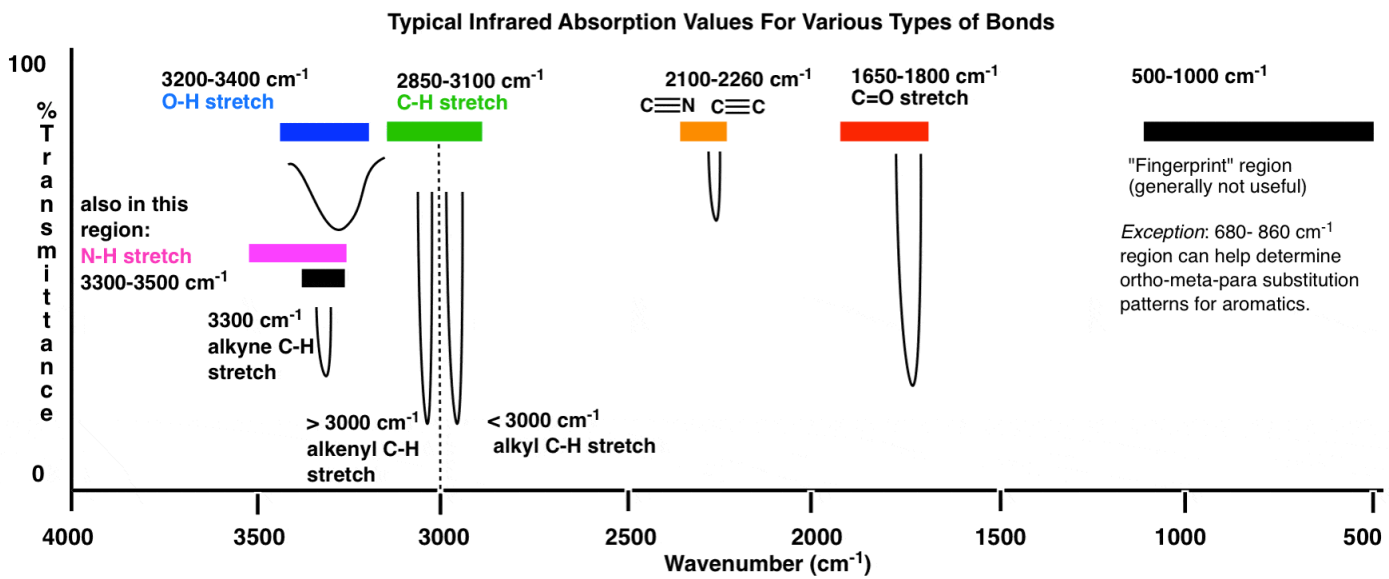
scissoring



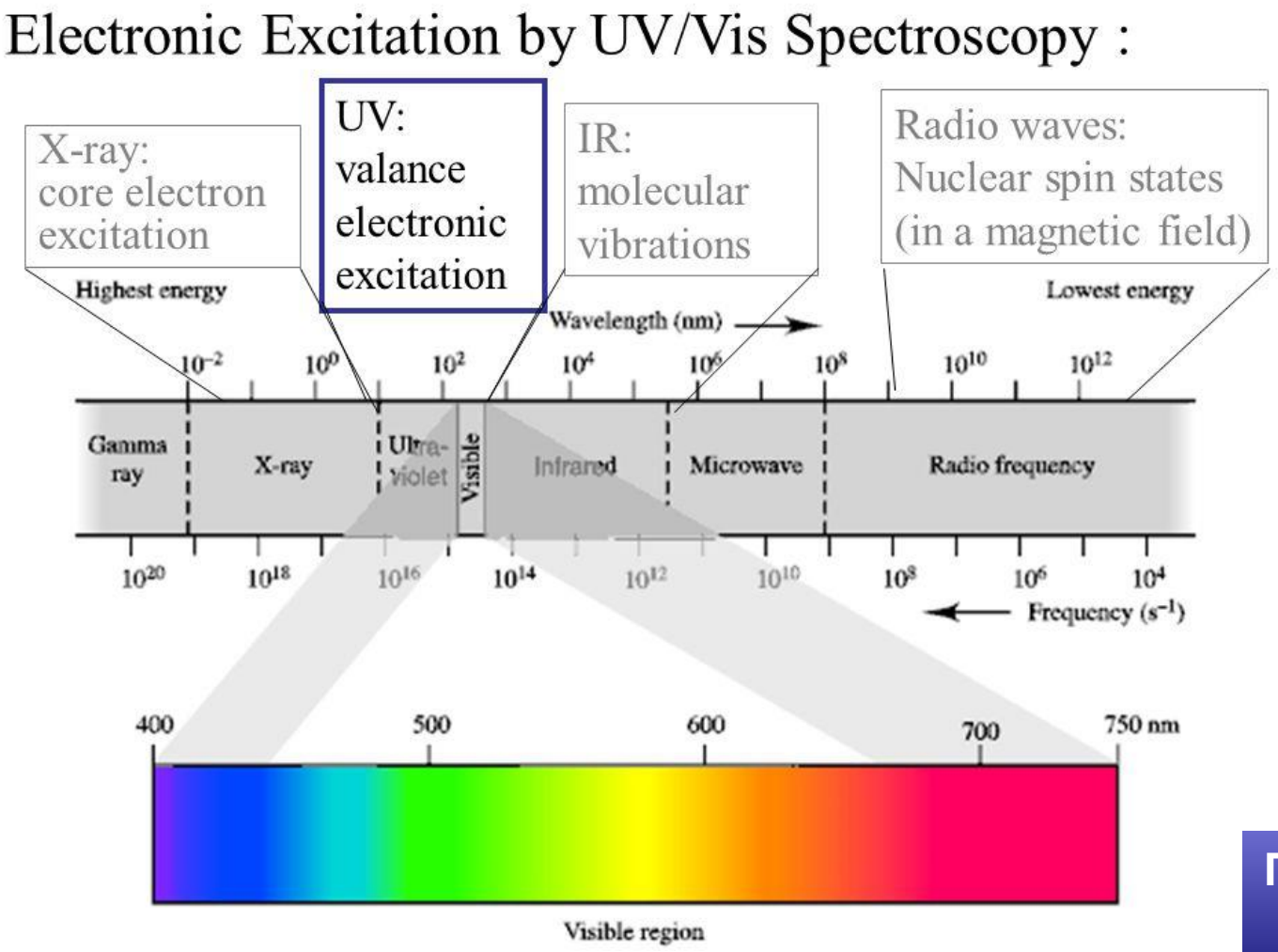
rocking

Πληροφορίες για λειτουργικές ομάδες

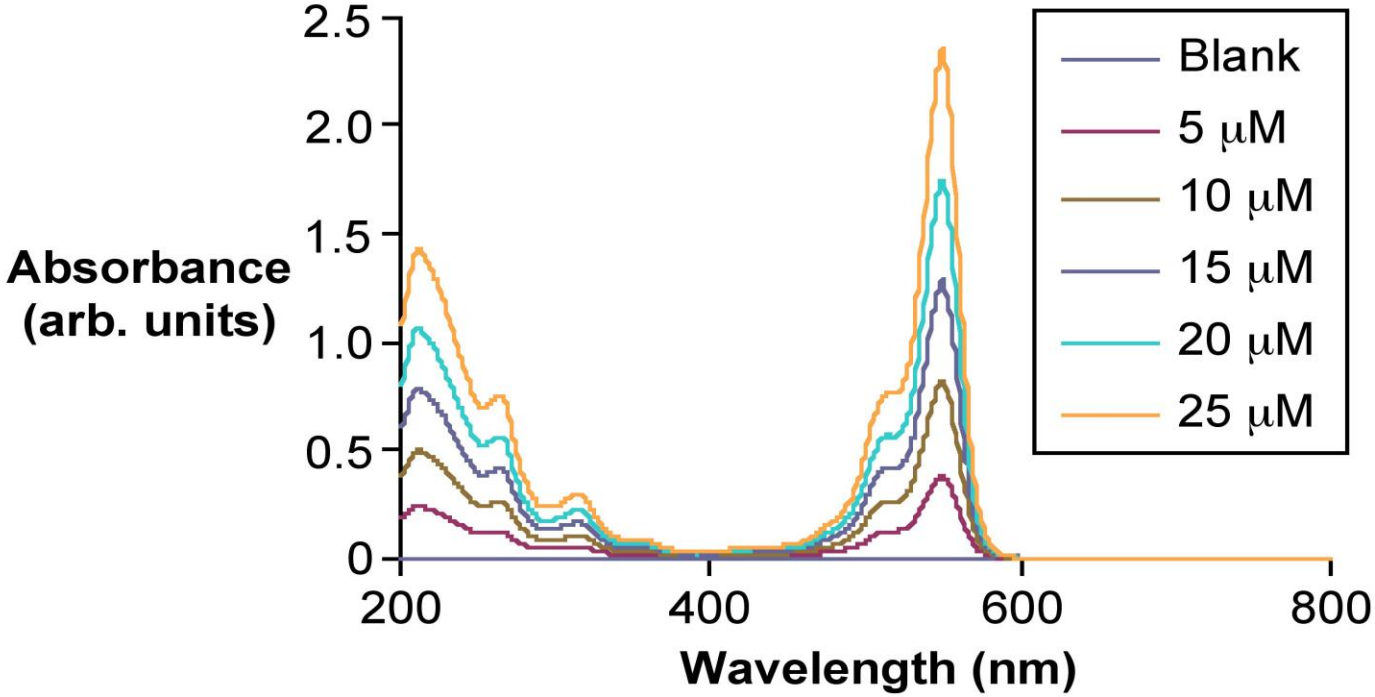

Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
860
960
1060
1160
1260
1360
1460
1560
1660
Wavelength (nanometers)


Typical Infrared Absorption Values For Various Types of Bonds
100
% Transmittance
0
3200-3400 cm-1
O-H stretch
2850-3100 cm-1
C-H stretch
2100-2260 cm-1
C≡N C≡C
1650-1800 cm-1
C=O stretch
500-1000 cm-1
"Fingerprint" region
(generally not useful)
Exception: 680- 860 cm-1
region can help determine
ortho-meta-para substitution
patterns for aromatics.
also in this
region:
N-H stretch
3300-3500 cm-1
3300 cm-1
alkyne C-H
stretch
> 3000 cm-1
alkenyl C-H
stretch
< 3000 cm-1
alkyl C-H stretch
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)

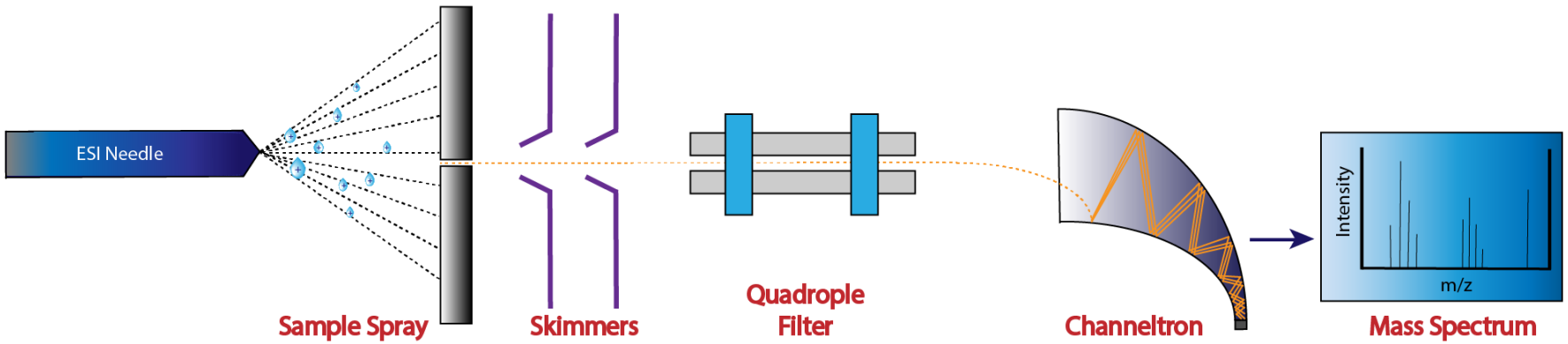
➢ Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-VIS)

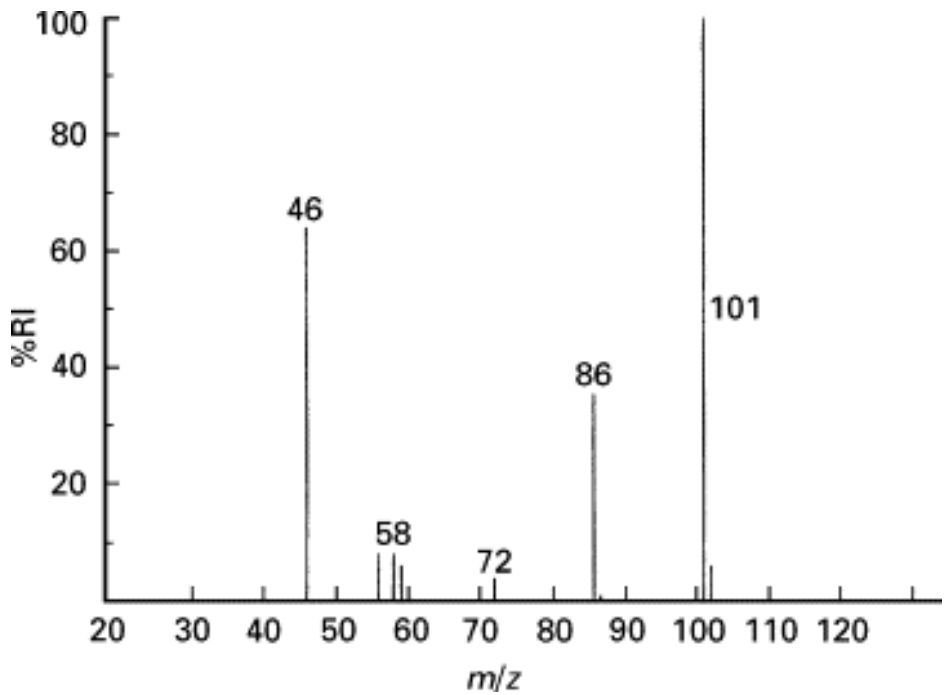


Πληροφορίες για λειτουργικές ομάδες


Absorbance
(arb. units)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
200
400
600
800
Wavelength (nm)
Blank
5 μM
10 μM
15 μM
20 μM
25 μM

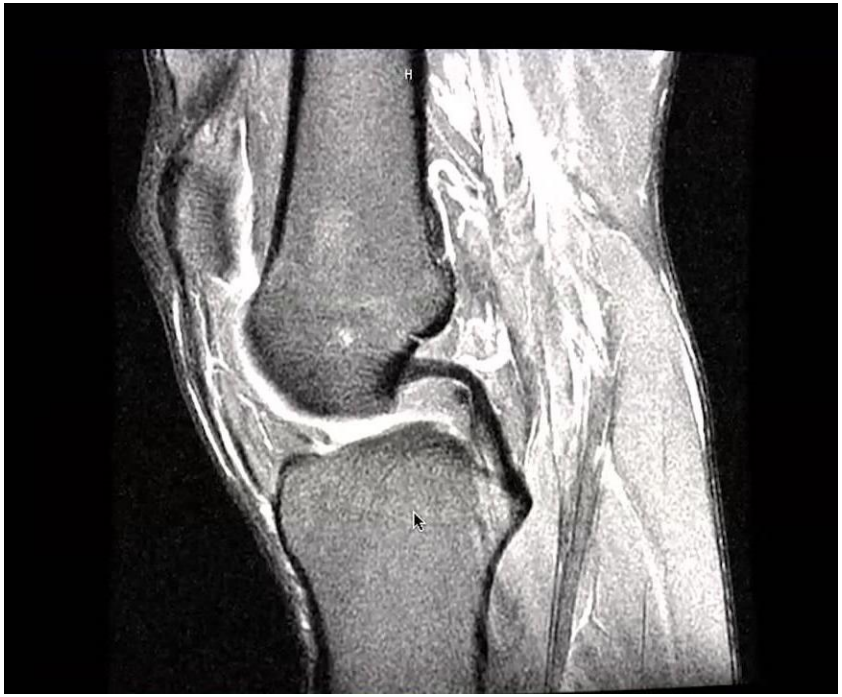
➢ Φασματομετρία μαζών



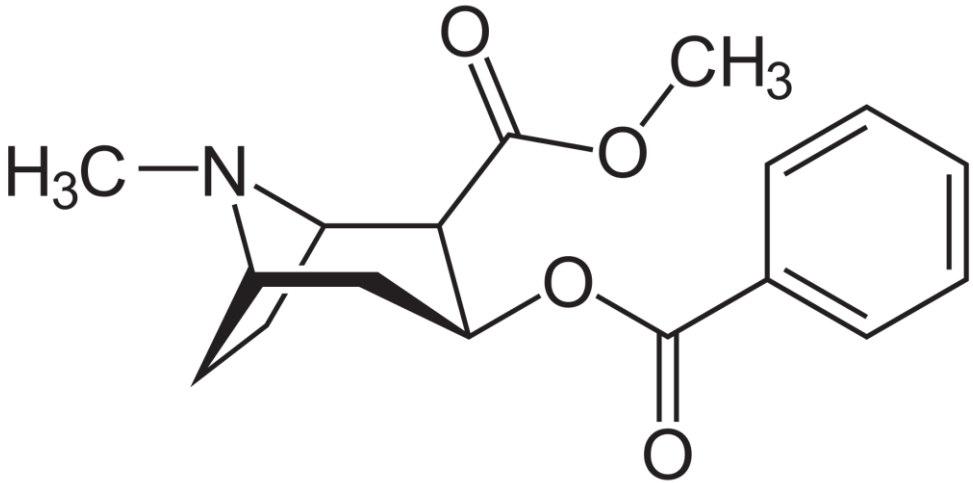


Πληροφορίες για μοριακό μέγεθος και τύπο

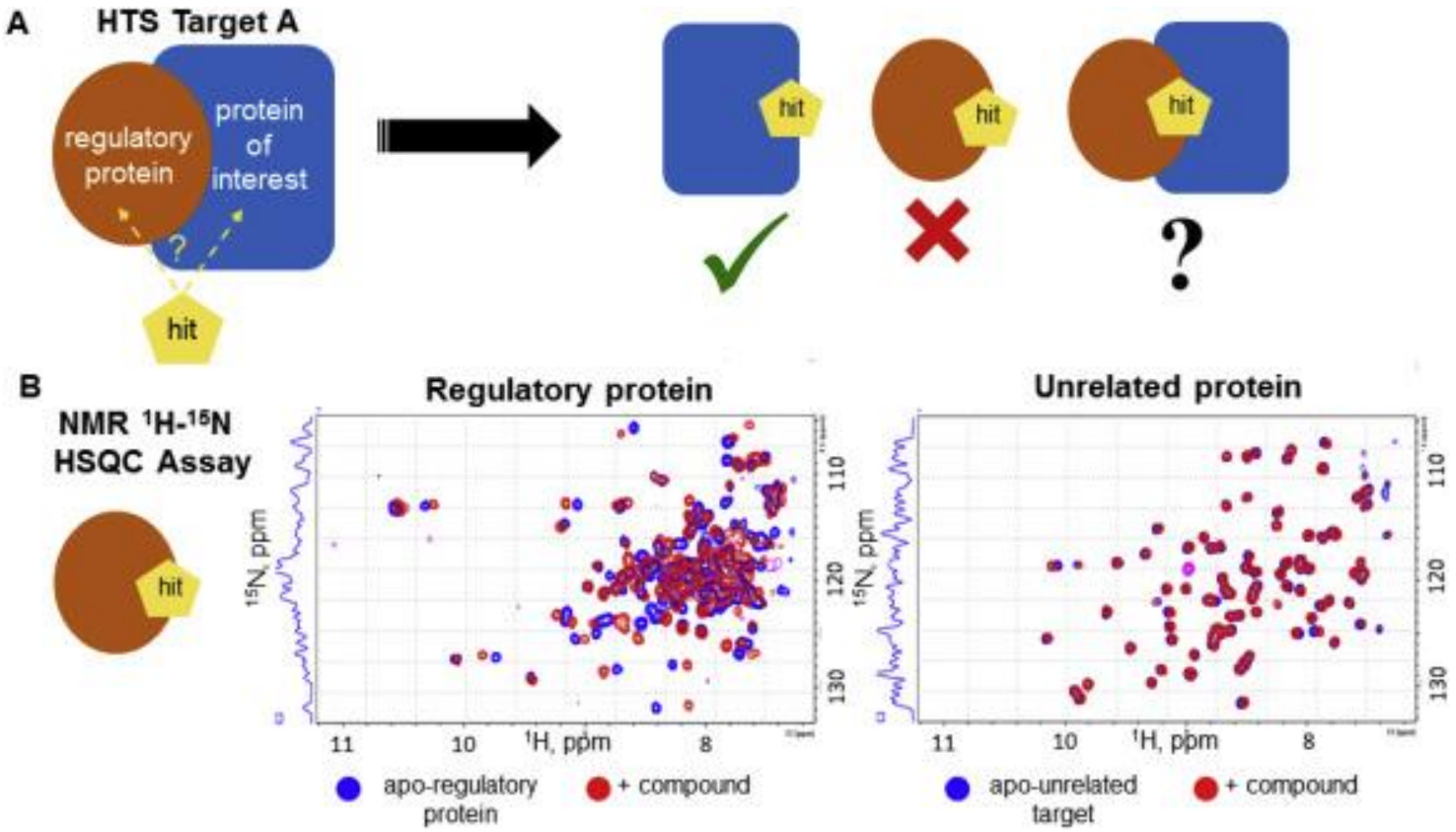
Ποια η χρησιμότητά του;



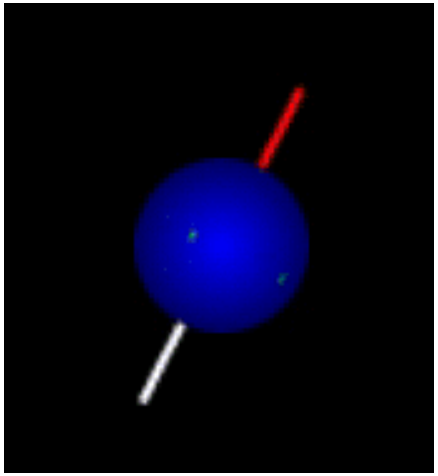
Εύρεση δομής μικρών μορίων!



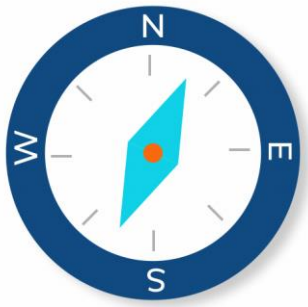
Εύρεση δομής μακρομορίων



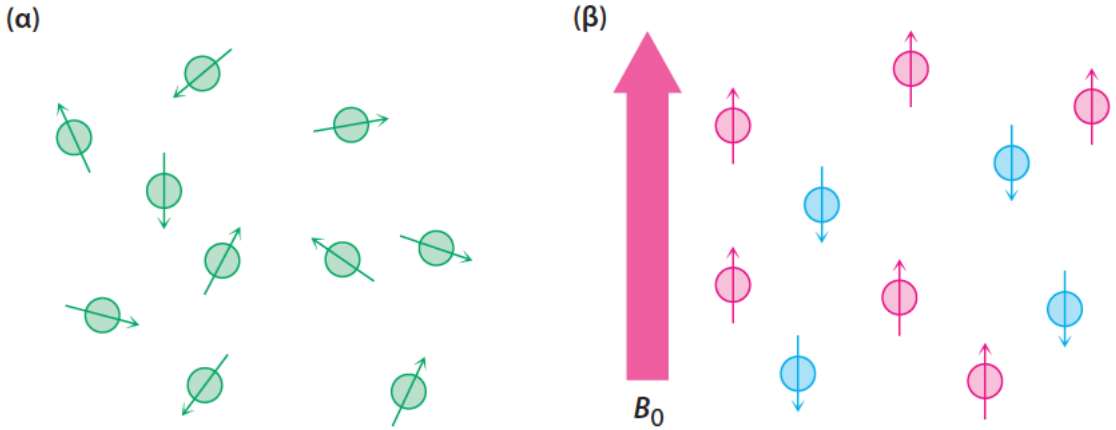
13.1

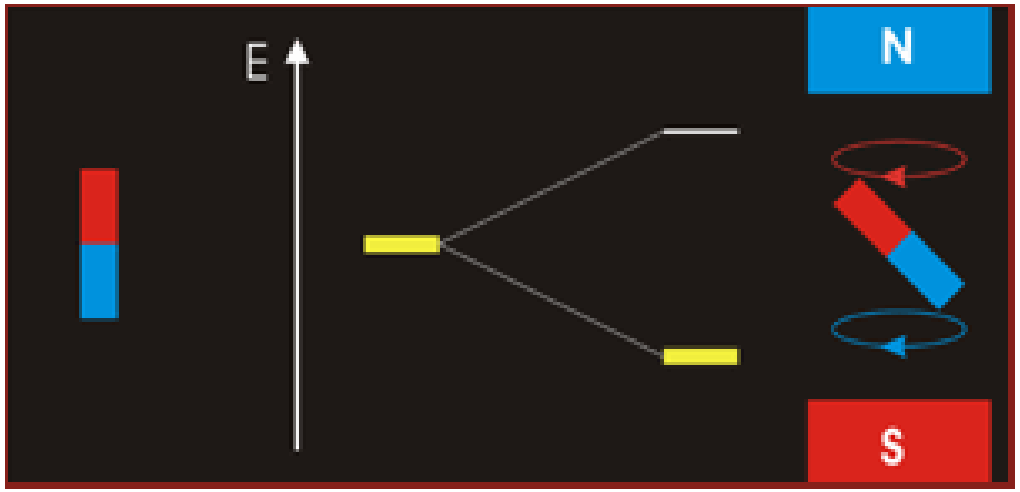


✓ Ευτυχώς: spin ^{1}H και ^{13}C



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.



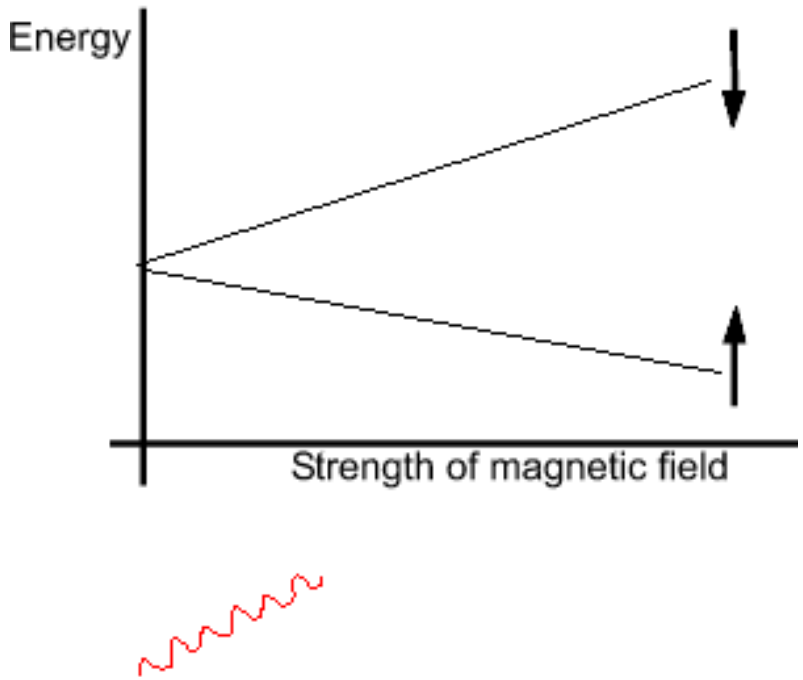


Παράλληλος προσανατολισμός ελαφρώς χαμηλότερης ενέργειας

Ευνοεί ελάχιστα το παράλληλο spin

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

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



Αναστροφή spin

Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός

Ακριβής συχνότητα συντονισμού εξαρτάται:

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

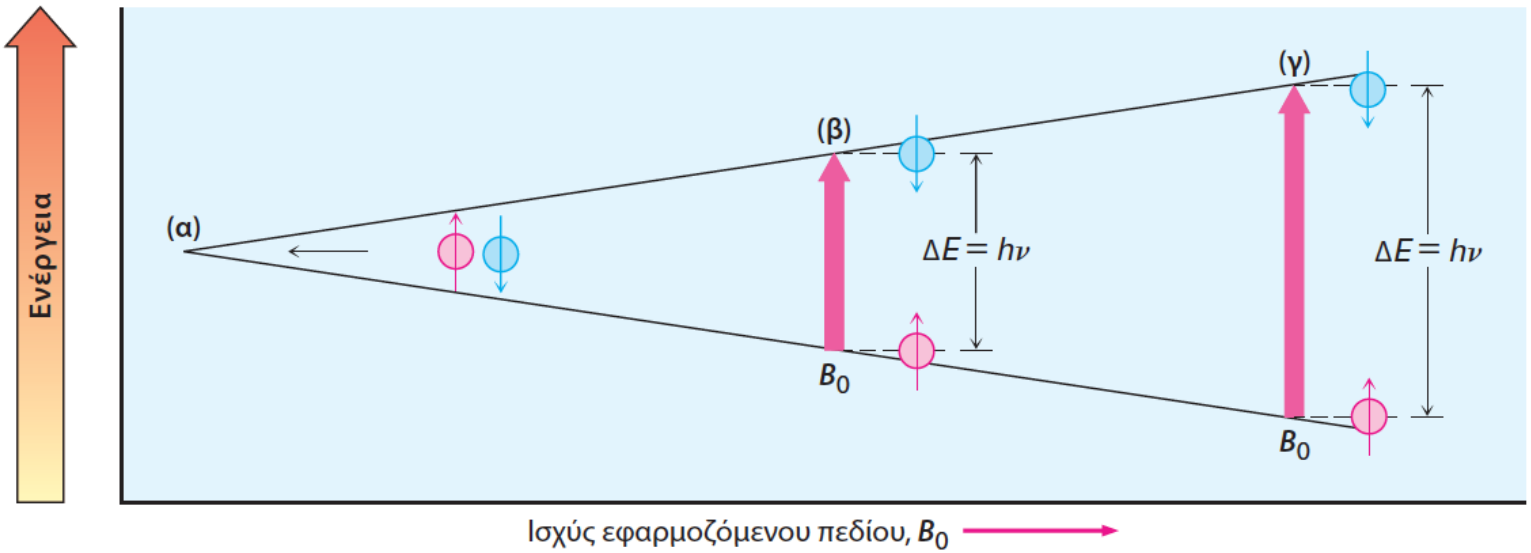
Γυρομαγνητικός λόγος

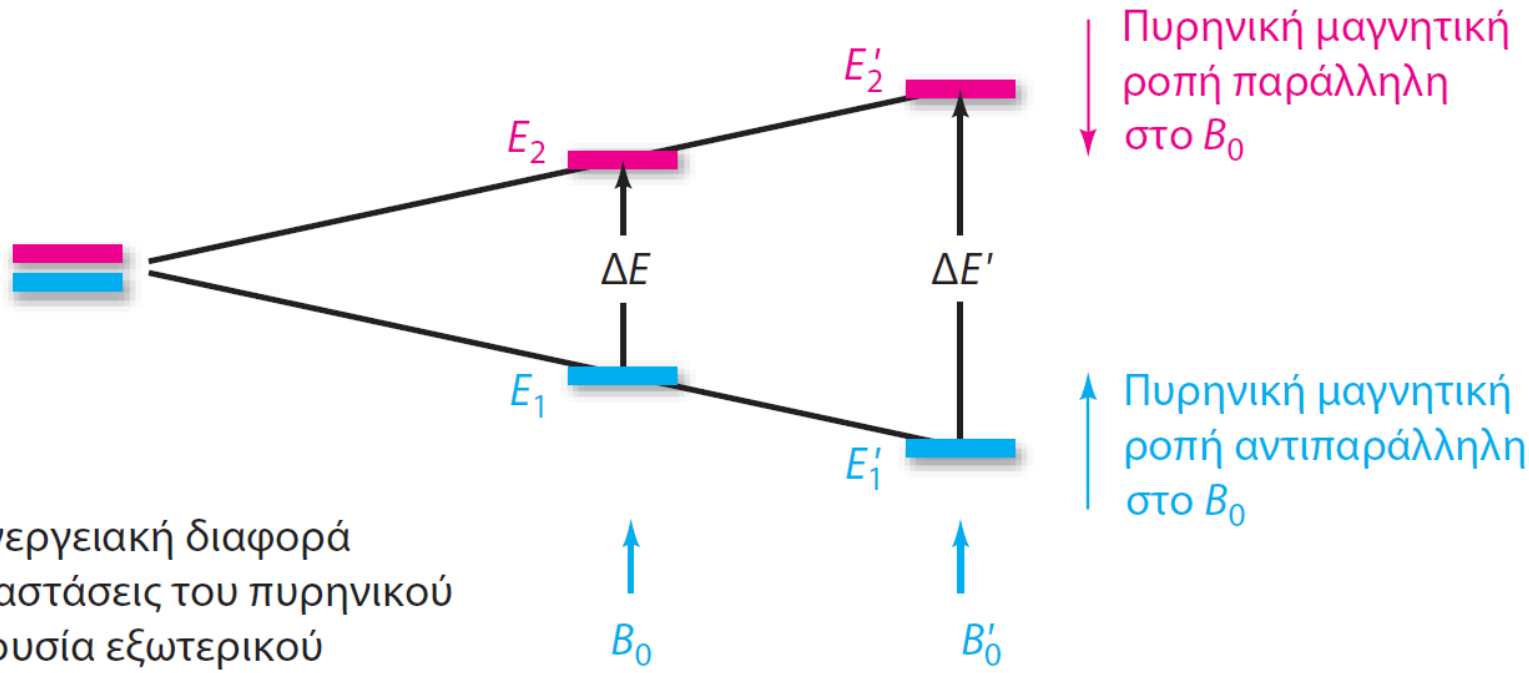
$$\nu = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) \mathrm{Bo}$$

Συχνότητα συντονισμού

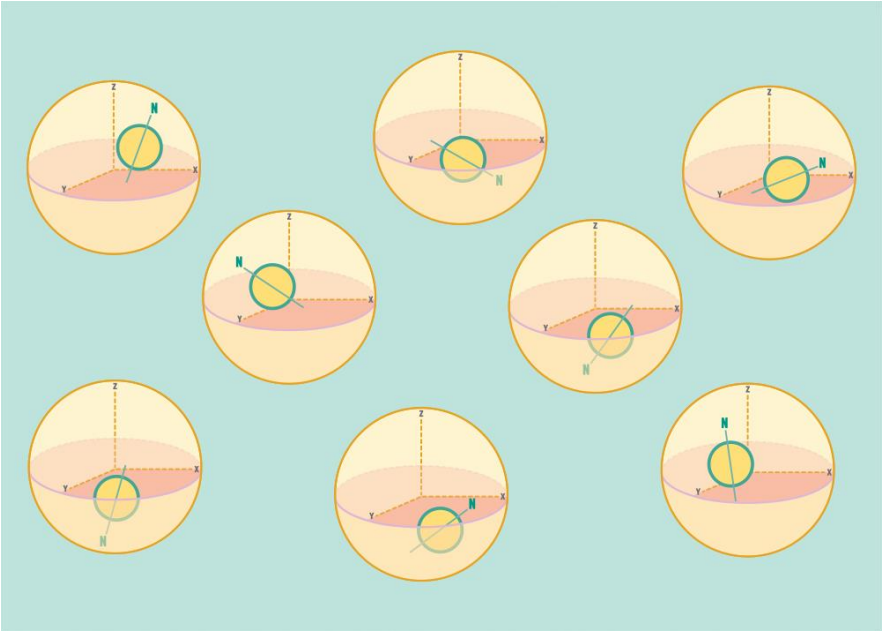
Ισχύς εφαρμοσμένου πεδίου

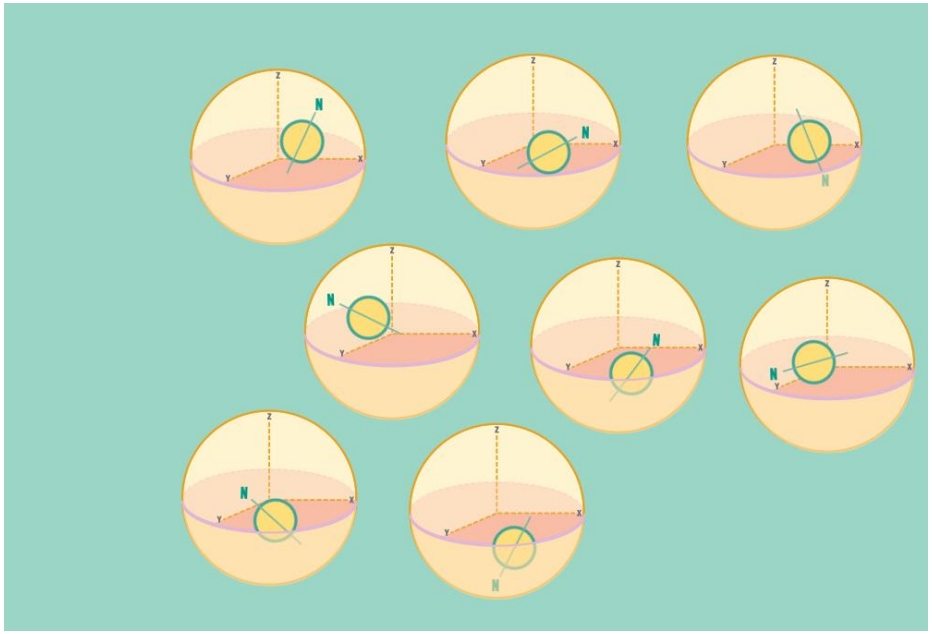
ΕΙΚΟΝΑ 13-2 Η ενεργειακή διαφορά ΔE μεταξύ των καταστάσεων πυρηνικού σπιν εξαρτάται από την ισχύ του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Με απορρόφηση ενέργειας συχνότητας ν, ένας πυρήνας μεταβαίνει από μια χαμηλότερης ενέργειας κατάσταση σπιν σε μια υψηλότερη. **(α)** Οι καταστάσεις σπιν έχουν την ίδια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

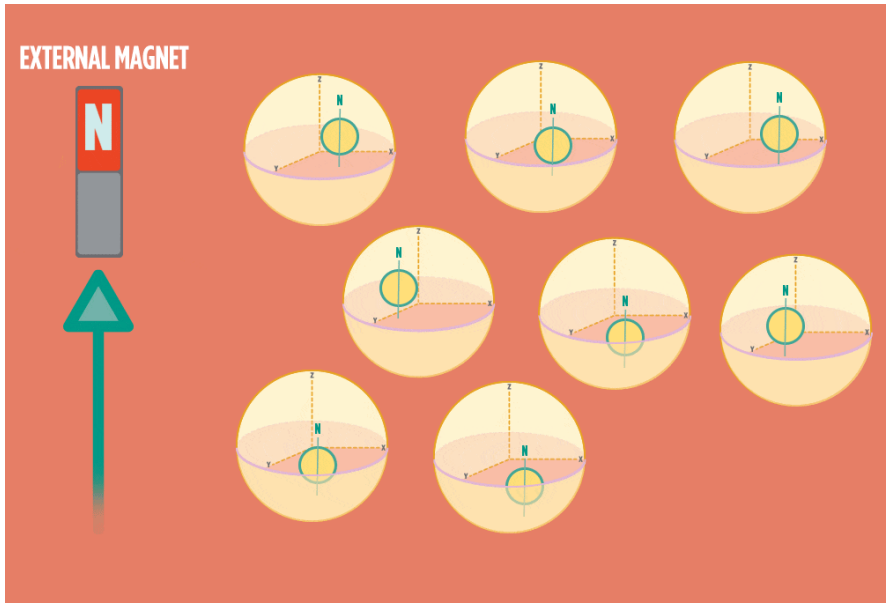


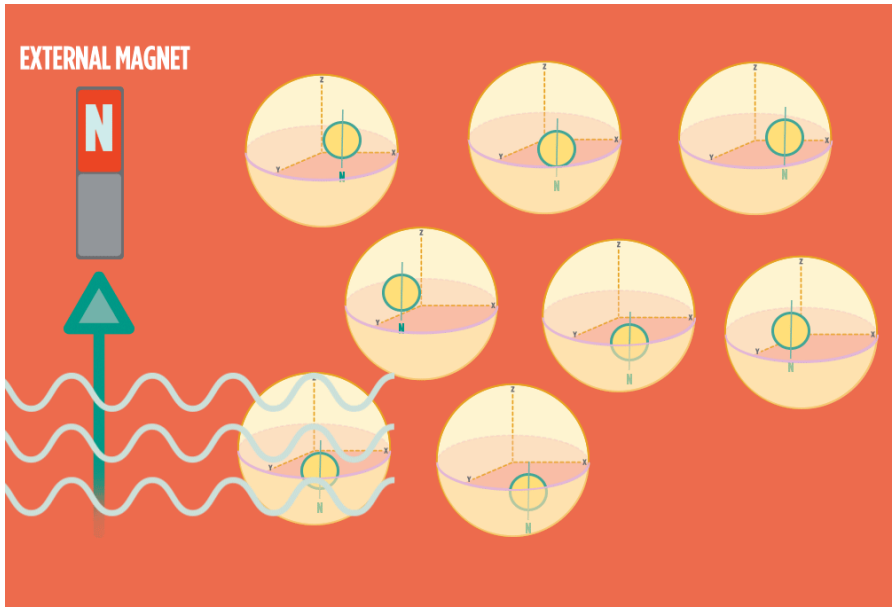


Η συχνότητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (s^{-1} ή Hz) $\xrightarrow{\text{είναι ανάλογη της}}$ Ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των πυρηνικών καταστάσεων του σπιν (kJ/mol ή kcal/mol) $\xrightarrow{\text{είναι ανάλογη του}}$ Μαγνητικού πεδίου (T)



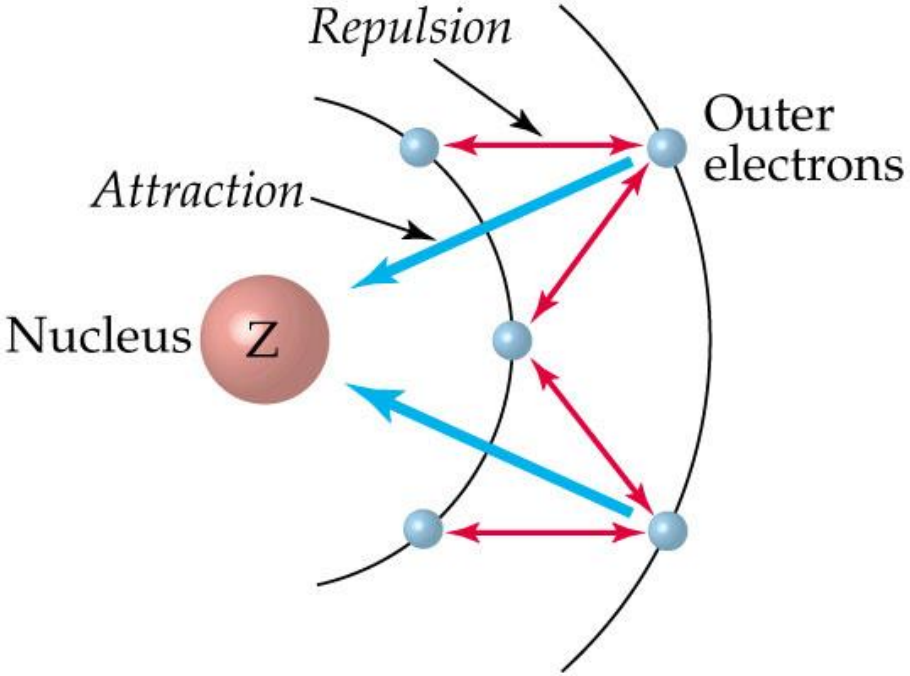



EXTERNAL MAGNET
N


EXTERNAL MAGNET
N

13.2

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

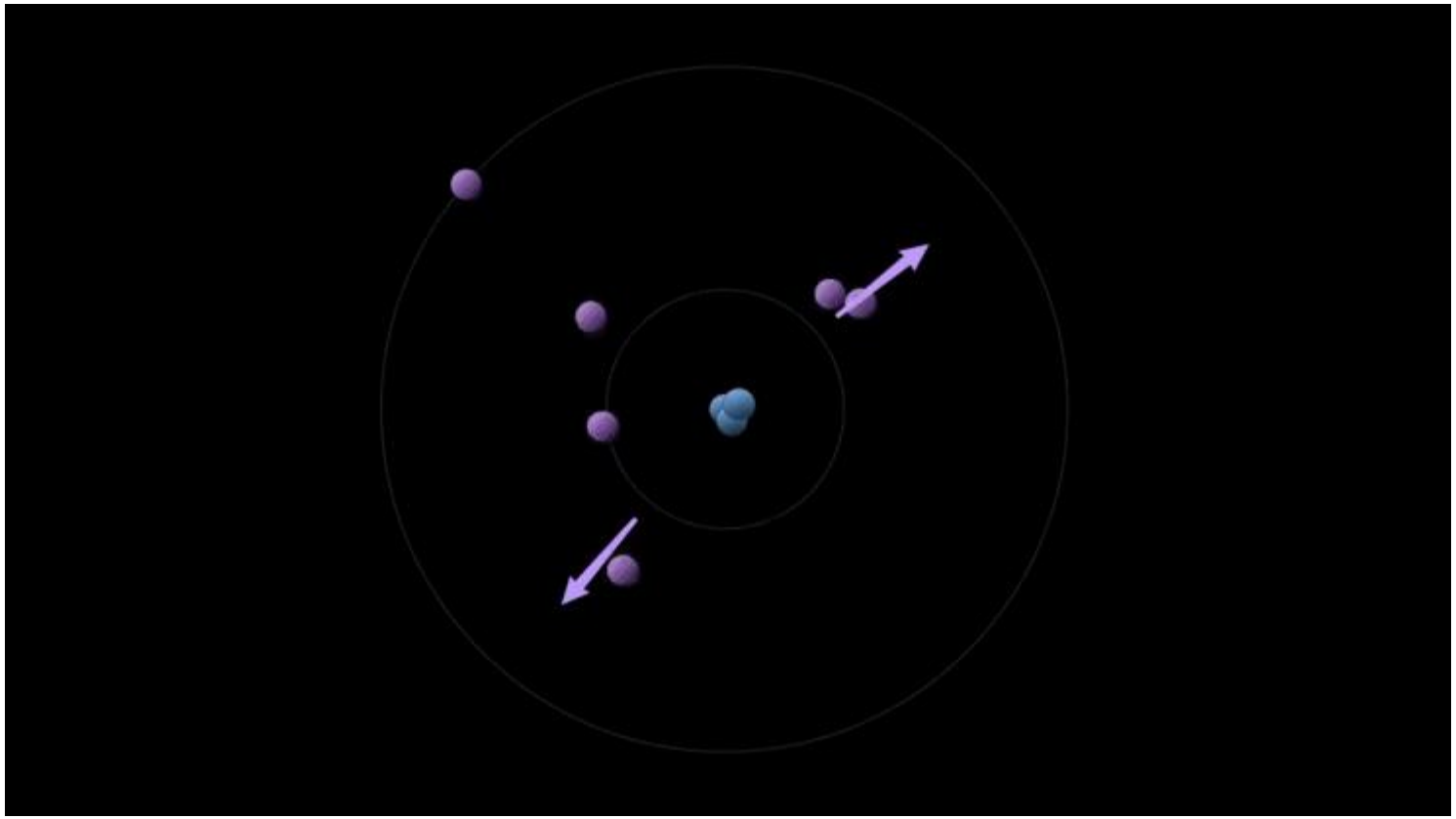


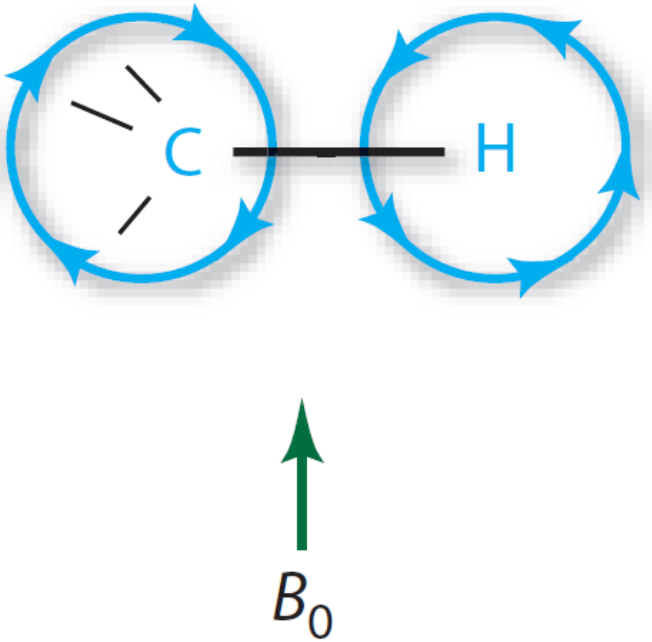
Αυτό που πραγματικά αισθάνεται ο πυρήνας μας

Αυτό που προσφέρουν τα ηλεκτρόνια τριγύρω

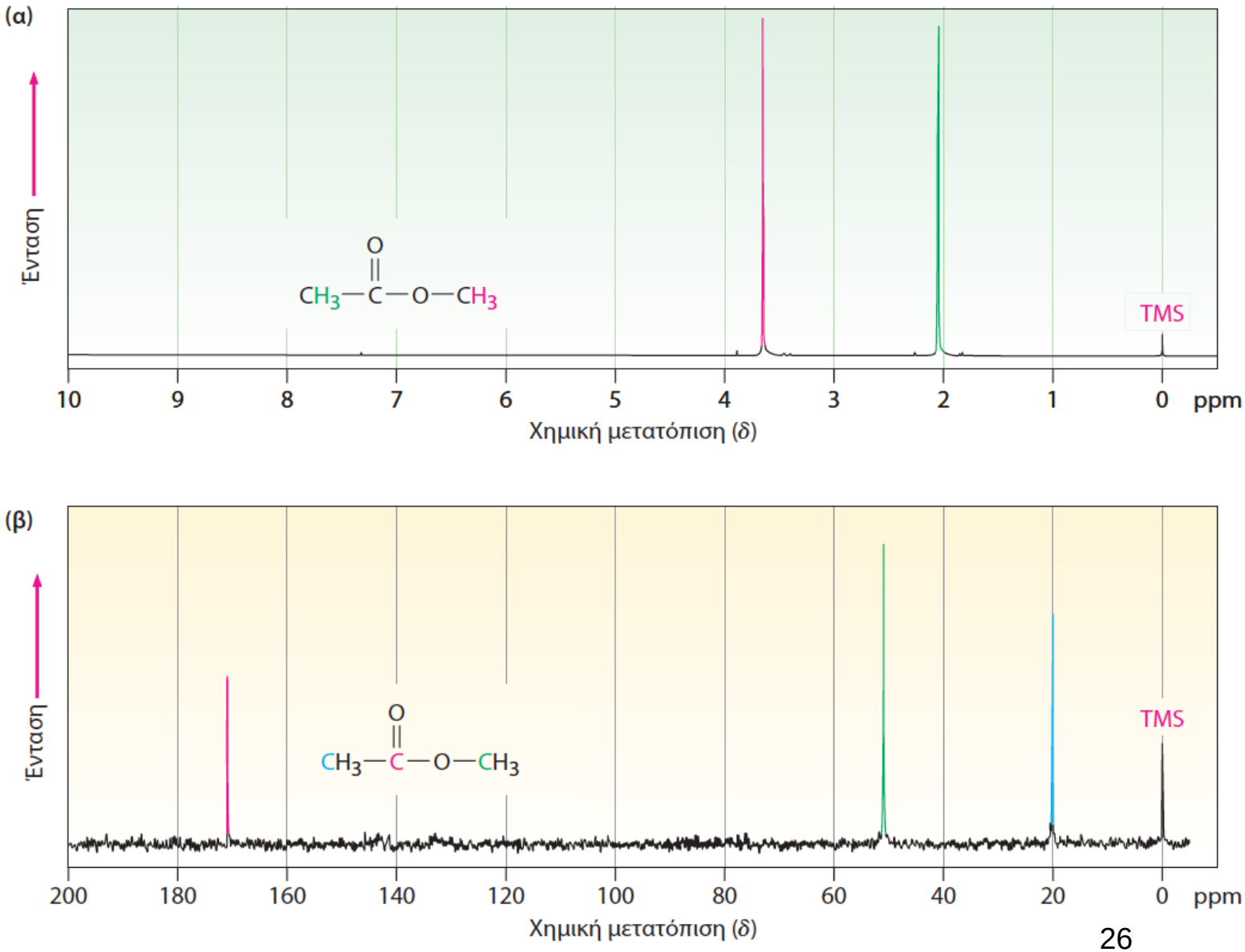
$$B_{\textit{πραγματικό}} = B_{\textit{εφαρμοζόμενο}} - B_{\textit{τοπικό}}$$

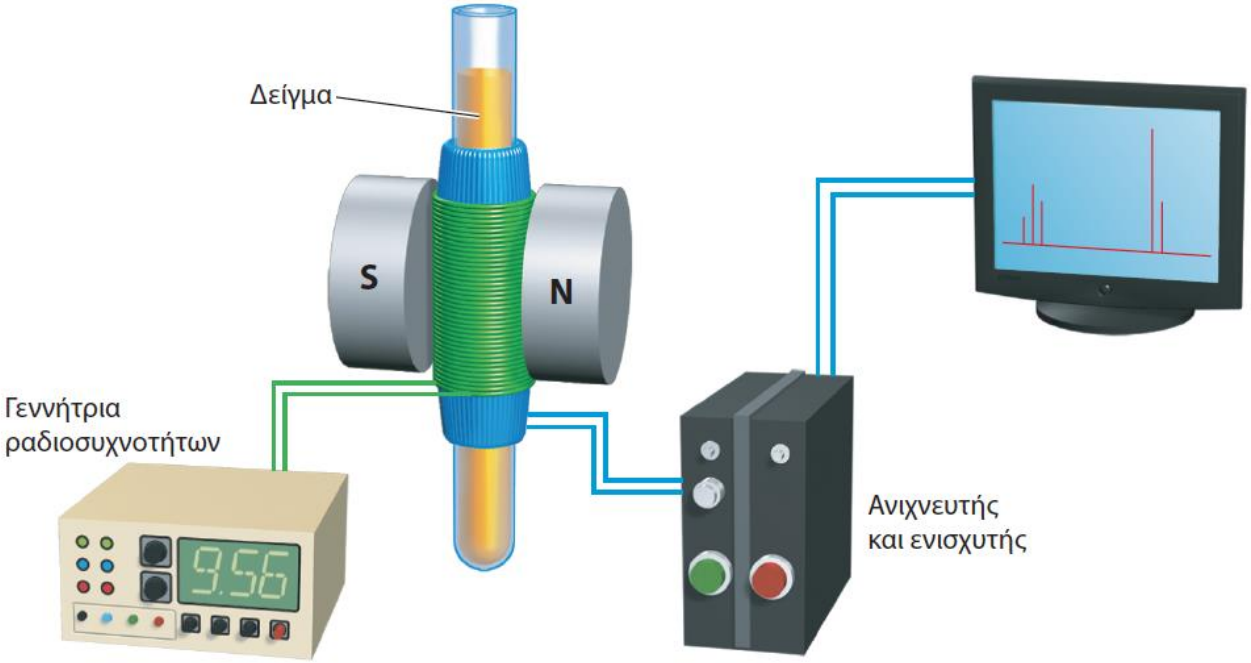
$$B_{\textit{πραγματικό}} = B_{\textit{εφαρμοζόμενο}} - B_{\textit{τοπικό}}$$



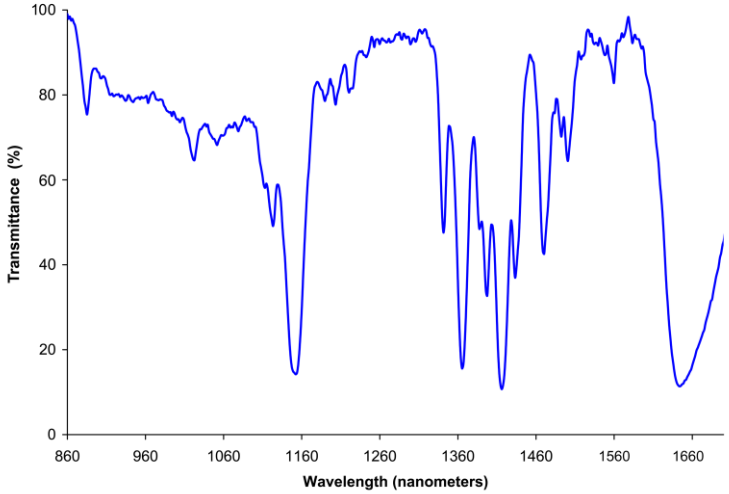

C
H
B_0

ΕΙΚΟΝΑ 13-3 **(α)** Το φάσμα ^{1}H NMR και **(β)** το αποσυζευγμένο από πρωτόνια φάσμα ^{13}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.





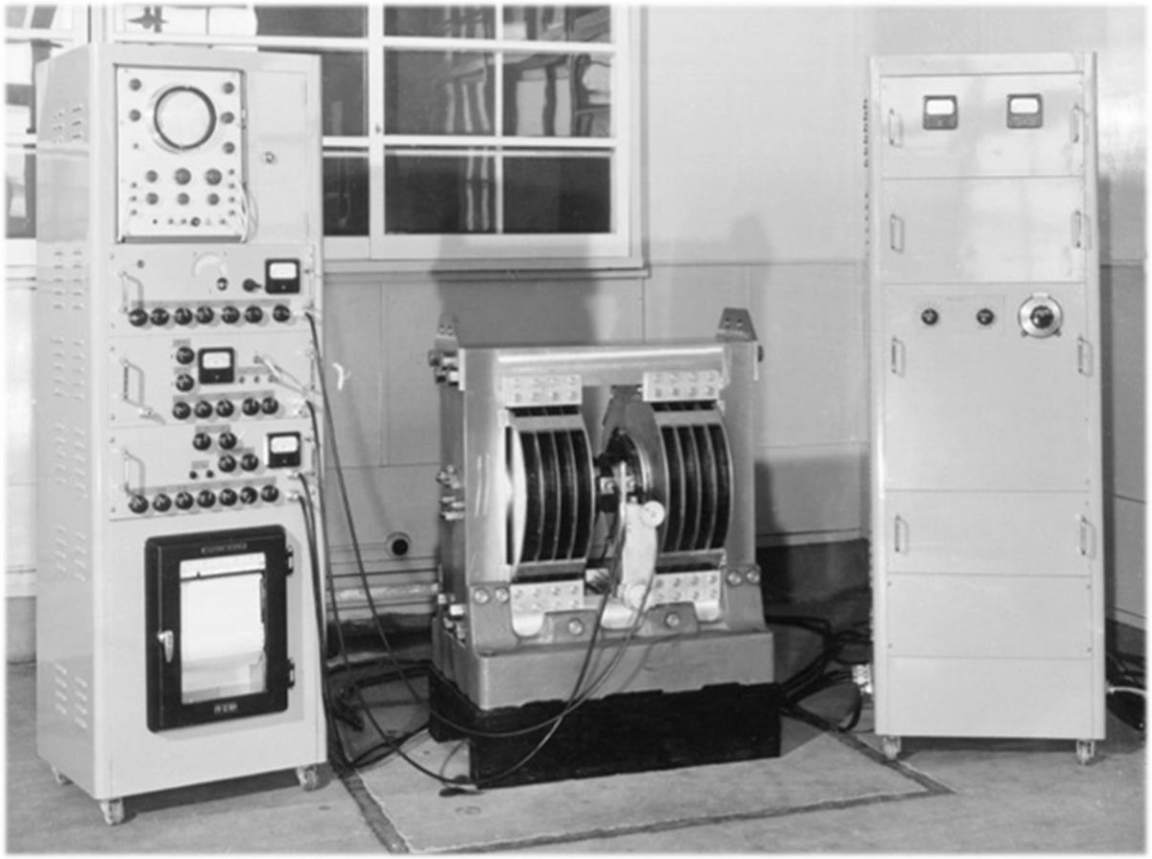
ΕΙΚΟΝΑ 13-4 Σχηματική λειτουργία ενός φασματομέτρου NMR. Ένας λεπτός γυάλινος σωλήνας που περιέχει διάλυμα του δείγματος τοποθετείται ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη και αντινοβολείται με ενέργεια rf.

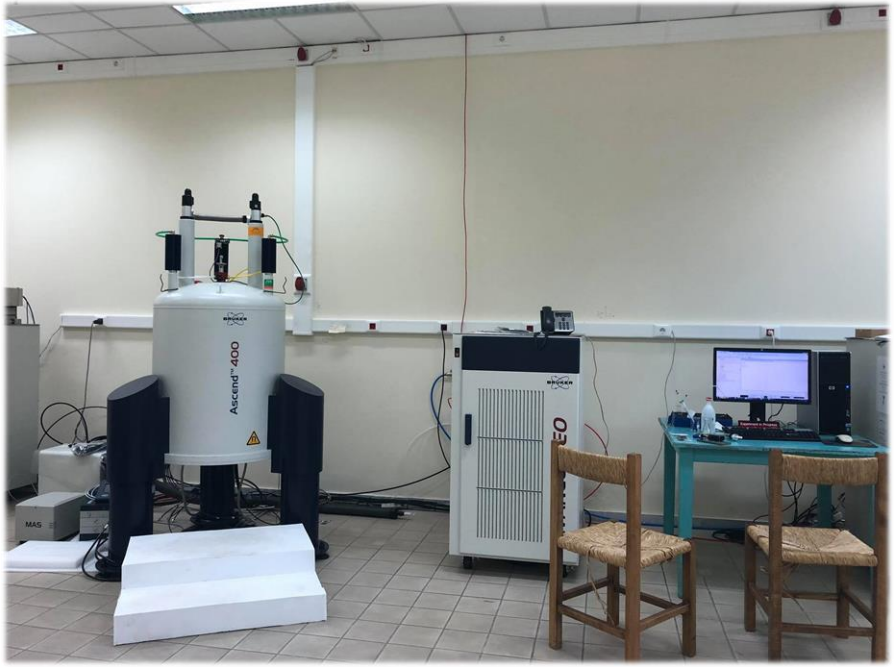


✓ Κλίμακα χρόνου: Το NMR διαφέρει από το IR

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

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




Ascend™ 400

CRYOMAGNET
FOR NMR SPECTROSCOPY
300MHZ/89 MM

1. Διάλυση δείγματος σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ($CDCl_3$) και τοποθέτησή του σε σωλήνα NMR.

2. Εισαγωγή του σωλήνα NMR σε κατακόρυφη κοιλότητα (οπή, άνοιγμα) του μαγνήτη.

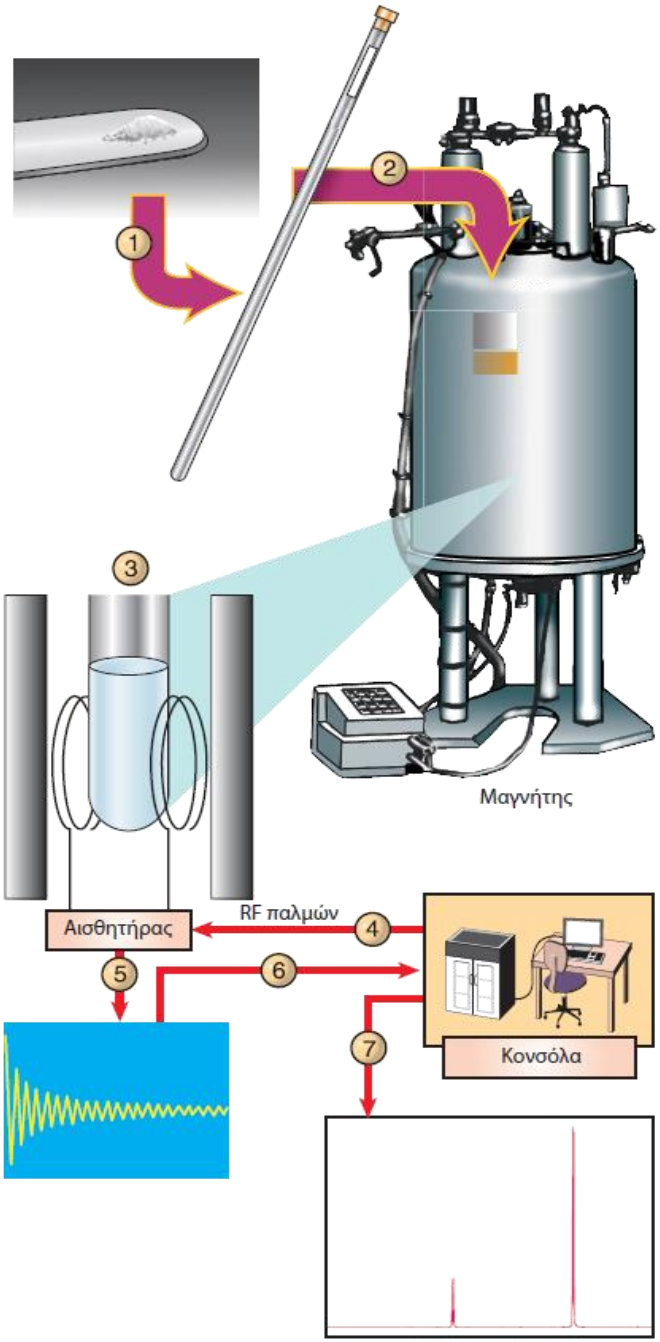
3. Το άνοιγμα του μαγνήτη περιέχει έναν αισθητήρα που λειτουργεί ως πομπός παλμών ραδιοσυχνότητας (rf) και δέκτης σημάτων από το δείγμα. Ο πομπός είναι τοποθετημένος σε κονσόλα μαζί με άλλον ηλεκτρονικό εξοπλισμό.

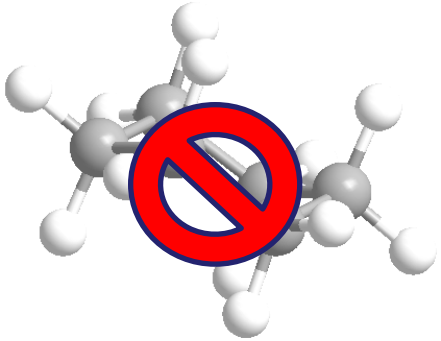
4. Ένας σύντομος (5μs), έντονος παλμός rf αποστέλλεται από τον πομπό rf της κονσόλας στον αισθητήρα. Η απορρόφηση της ενεργείας rf διεγείρει τη μαγνητική συνιστώσα των πυρήνων του δείγματος.

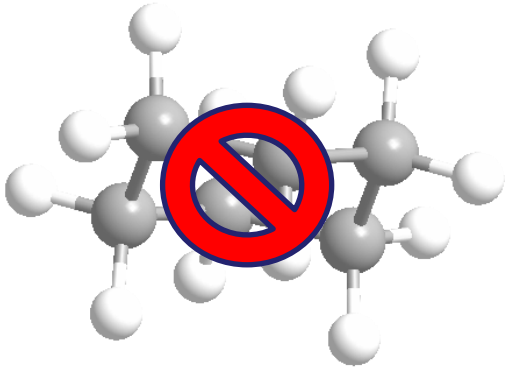
5. Το μαγνητικό πεδίο που σχετίζεται με τον νέο προσανατολισμό των πυρήνων επιστρέφει (αποκαθίσταται) στην αρχική κατάσταση. Οι πυρήνες χαλαρώνουν γρήγορα, αλλά με διαφορετικούς ρυθμούς που εξαρτώνται από το χημικό τους περιβάλλον. Καθώς αλλάζει το μαγνητικό πεδίο, παράγει ηλεκτρική ώθηση που μεταδίδεται από τον ανιχνευτή στον δέκτη της κονσόλας ως «ελεύθερη επαγόμενη απόσβεση».

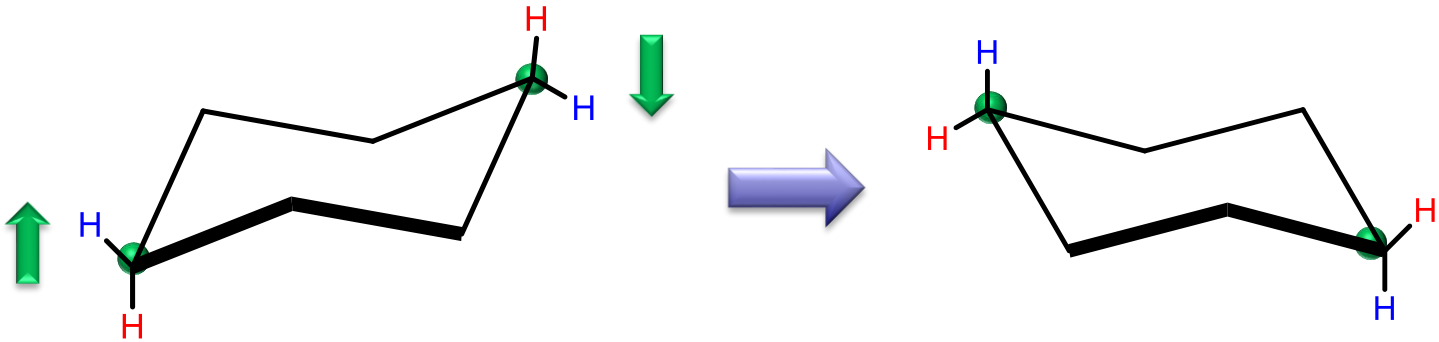
6. Η αλληλουχία παλμού-αποκατάστασης επαναλαμβάνεται πολλές φορές και τα δεδομένα ελεύθερης επαγόμενης απόσβεσης αποθηκεύονται σε υπολογιστή στην κονσόλα.

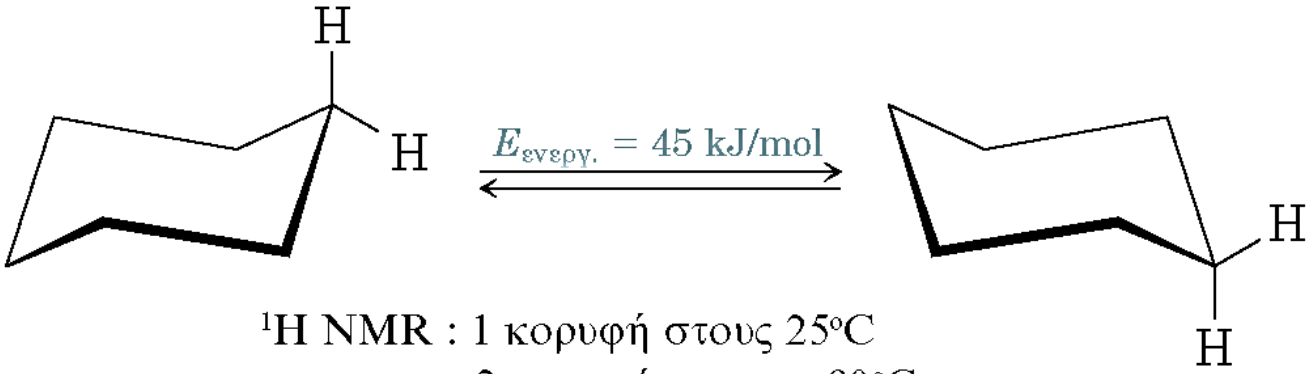
7. Μια μαθηματική διεργασία που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier που εκτελείται από τον υπολογιστή μετατρέπει τα δεδομένα έντασης συναρτήσει χρόνου της ελεύθερης επαγόμενης απόσβεσης σε έντασης συναρτήσει συχνότητας και εμφανίζει το φάσμα που προκύπτει στην οθόνη ή το εκτυπώνει.





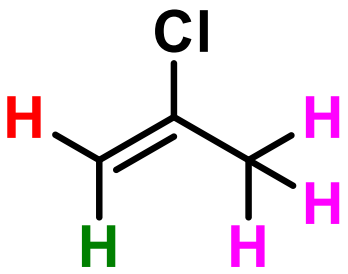






^{1}H NMR : 1 κορυφή στους 25°C
2 κορυφές στους –90°C

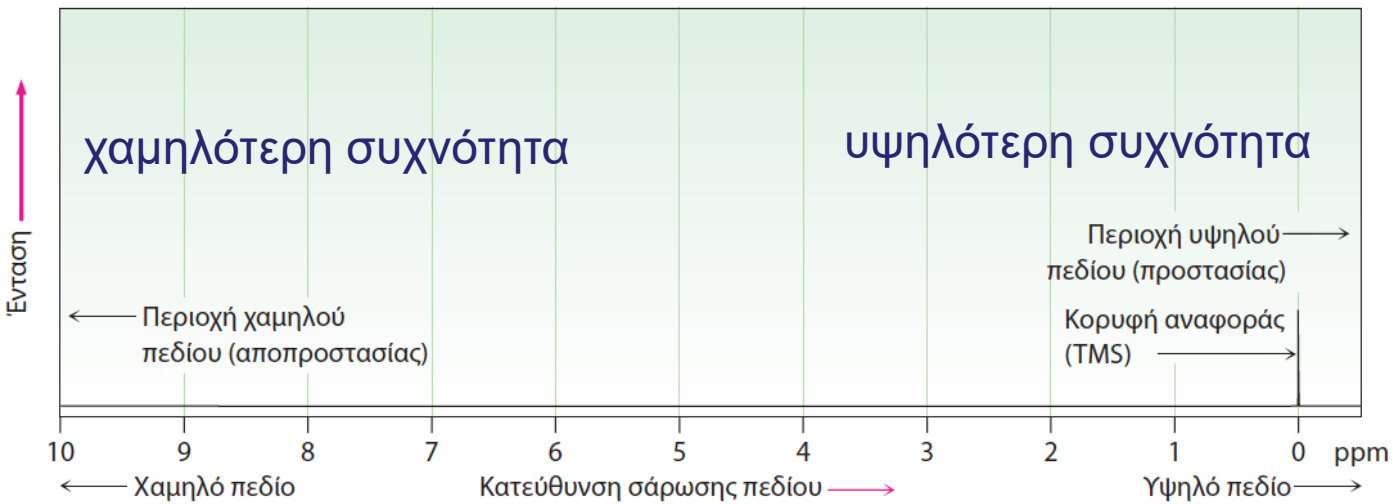
13-3 Εξηγήστε γιατί το 2-χλωροπροπένιο εμφανίζει απορροφήσεις για τρία είδη πρωτονίων στο φάσμα ^{1}H NMR.



χαμηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

υψηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

ΕΙΚΟΝΑ 13-5 Το γράφημα ^{1}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.

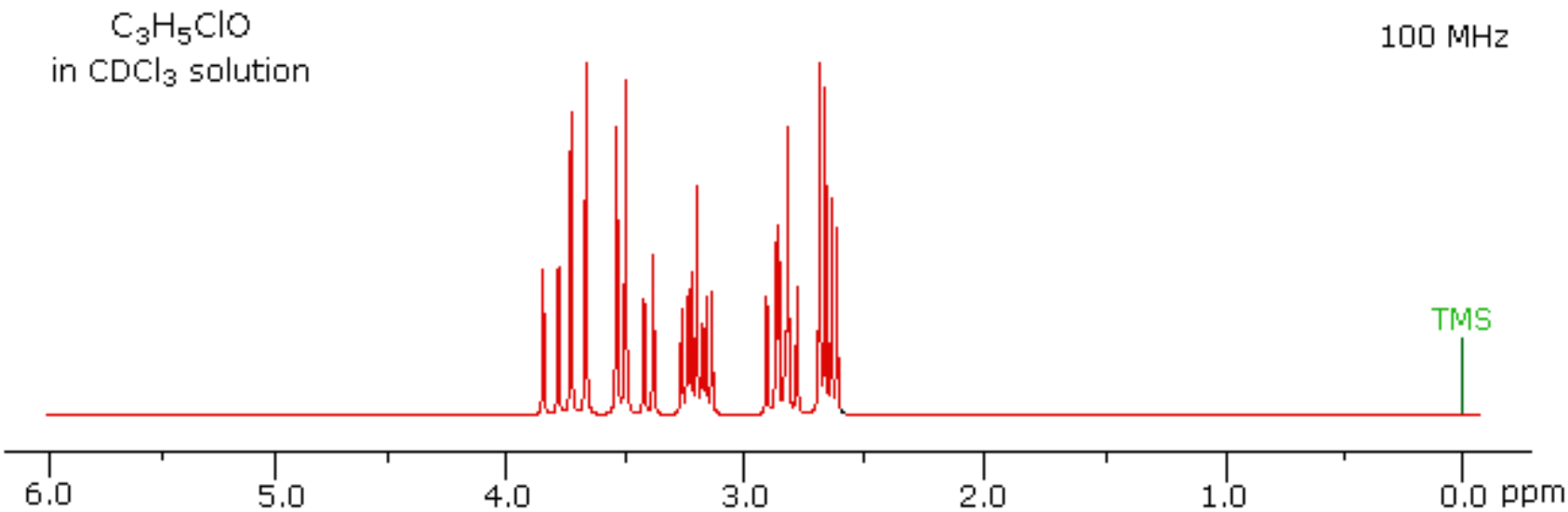


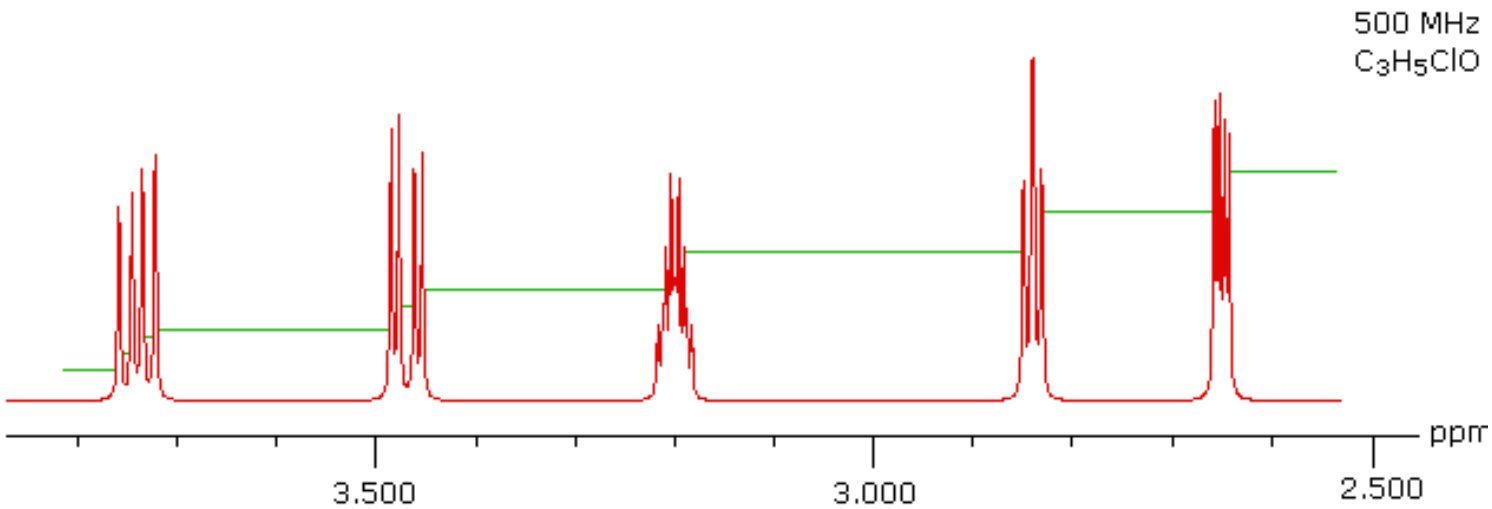
$$\delta = \frac{\text{παρατηρούμενη χημικη μετατατόπιση (απόσταση από TMS σε Hz)}}{\text{Συχνότητα φασματοφωτομετρου σε MHz}}$$

$$\delta = \frac{\pi\alpha\rho\alpha\tau\eta\rho o\acute{\upsilon}\mu\varepsilon\nu\eta\ \chi\eta\mu\iota\kappa\eta\ \mu\varepsilon\tau\alpha\tau\alpha\tau\acute{o}\pi\iota\sigma\eta\ (\alpha\pi\acute{o}\sigma\tau\alpha\sigma\eta\ \alpha\pi\acute{o}\ TMS\ \sigma\varepsilon\ Hz)}{\Sigma\upsilon\chi\nu\acute{o}\tau\eta\tau\alpha\ \varphi\alpha\sigma\mu\alpha\tau o\varphi\omega\tau o\mu\varepsilon\tau\rho o\upsilon\ \sigma\varepsilon\ MHz}$$

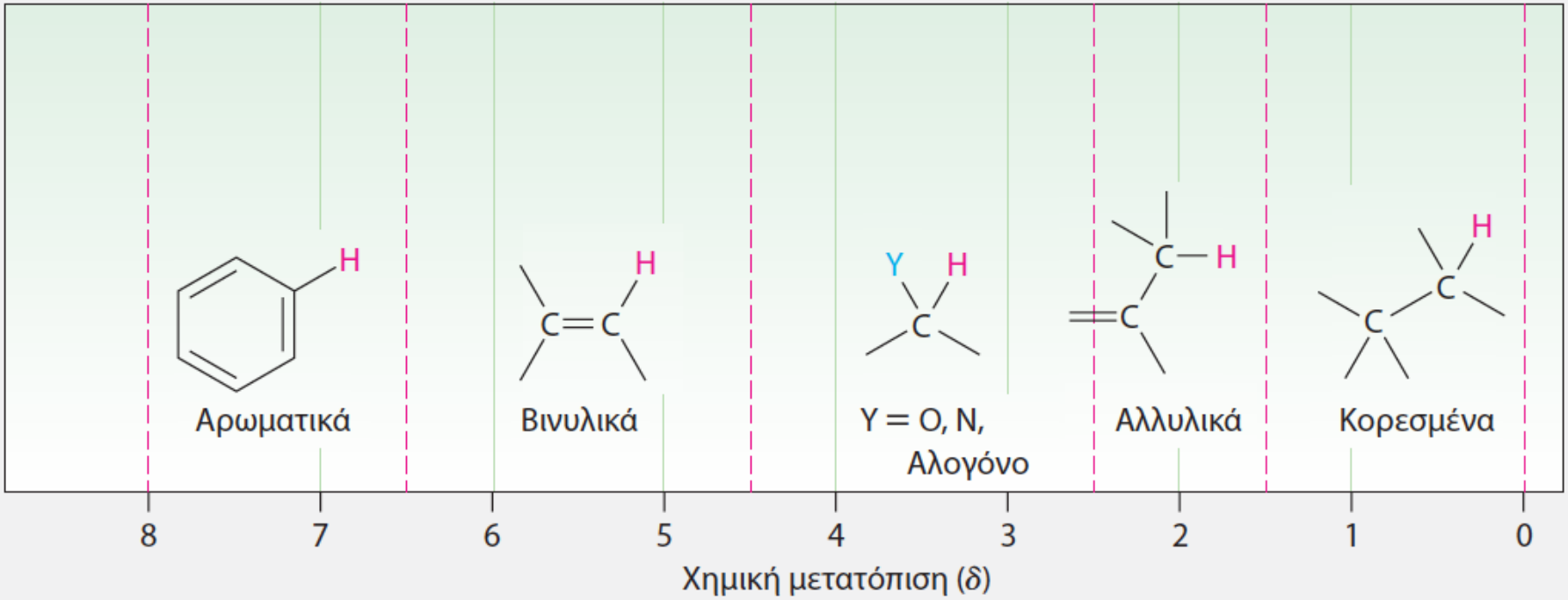
- ✓ Το δ είναι ανεξάρτητο από τα MHz του μηχανήματος
- ✓ Περισσότερα MHz του μηχανήματος, καλύτερη ευκρίνεια

$$v = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) \mathrm{Bo}$$


C_3H_5ClO
in $CDCl_3$ solution
100 MHz
TMS
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0 ppm

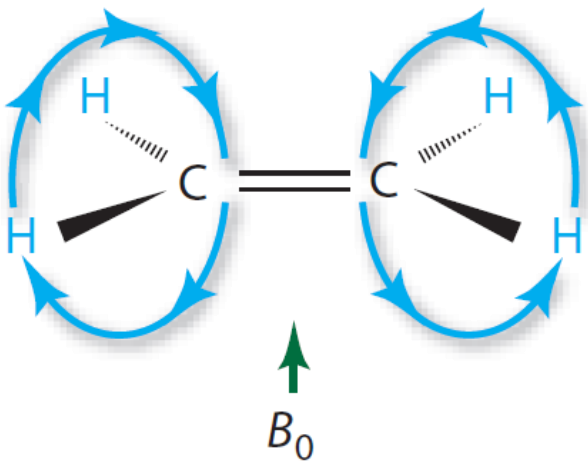

500 MHz
C_3H_5ClO
ppm
3.500
3.000
2.500

ΠΙΝΑΚΑΣ 13-2 Περιοχές του φάσματος ^{1}H NMR

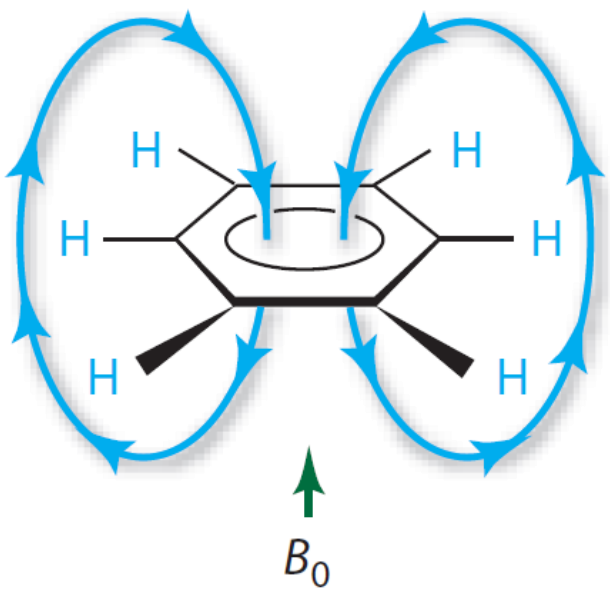


ΠΙΝΑΚΑΣ 13-3 Συσχετισμός των χημικών μετατοπίσεων πυρήνων ^1H ανάλογα με το περιβάλλον τους

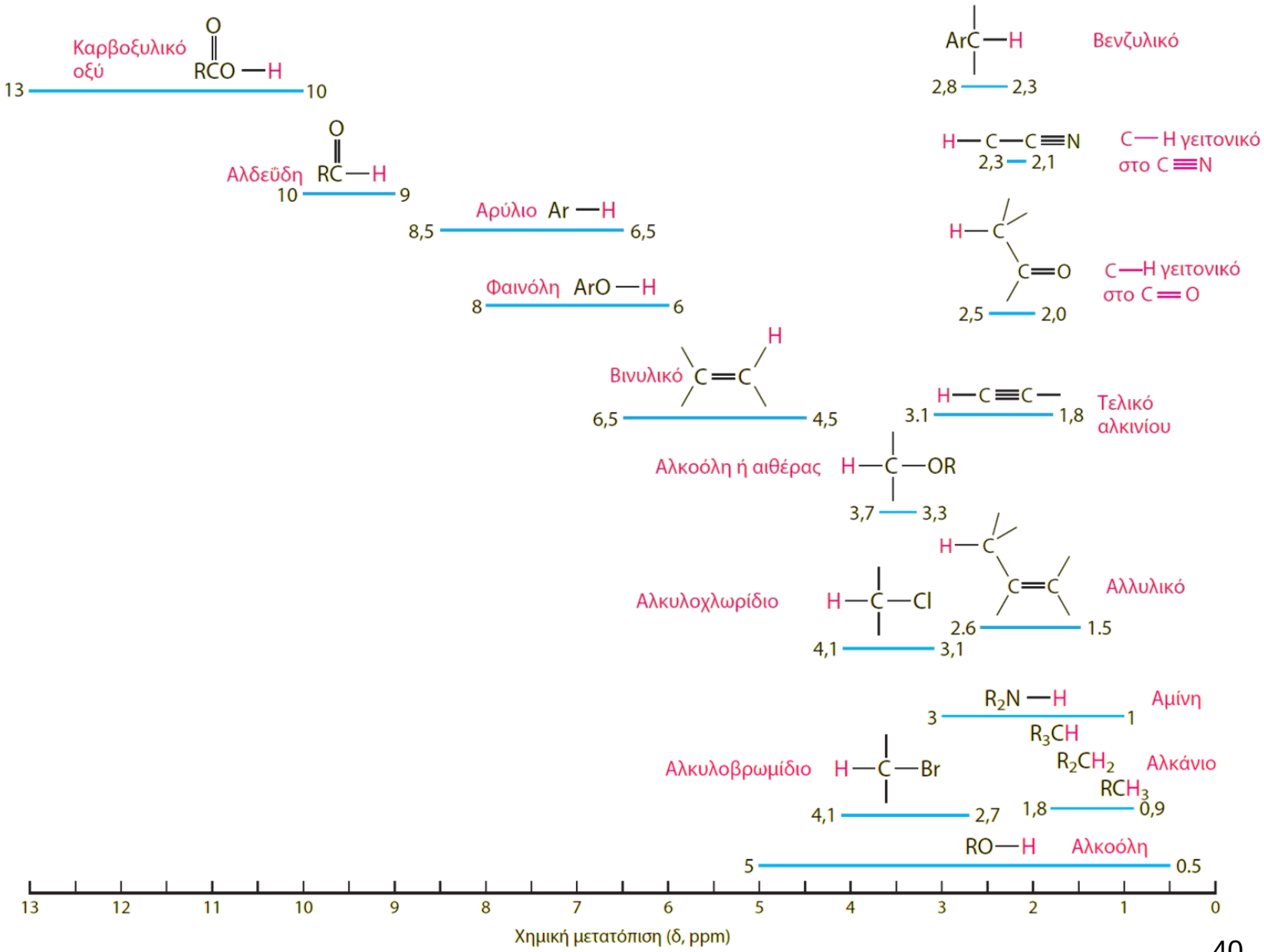
Είδος υδρογόνου		Χημική μετατόπιση (δ)	Είδος υδρογόνου		Χημική μετατόπιση (δ)
Ένωση αναφοράς	$Si(CH_3)_4$	0	Αλκοόλη	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-O-H$	2,5-5,0
Αλκυλο (πρωτοταγές)	$-CH_3$	0,7-1,3			
Αλκυλο (δευτεροταγές)	$-CH_2-$	1,2-1,6			
Αλκυλο (τριτοταγές)	$-\overset{\vert}{CH}-$	1,4-1,8	Αλκοόλες, αιθέρες	$-\overset{H}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}-O-$	3,3-4,5
Αλλυλικό	$C=C-\overset{H}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}-$	1,6-2,2	Βινυλικό	$>C=\overset{H}{C}<$	4,5-6,5
Μεθυλοκετονικό	$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3$	2,0-2,4	Αρωματικό	$Ar-H$	6,5-8,0
Αρωματικό μεθύλιο	$Ar-CH_3$	2,4-2,7	Αλδεϋδικό	$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-H$	9,7-10,0
Αλκυνυλο	$-C\equiv C-H$	2,5-3,0			
Αλκυλαλογονίδιο	$-\overset{H}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}-$Αλογόνο	2,5-4,0	Καρβοξυλικό οξύ	$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-O-H$	11,0-12,0



(α)

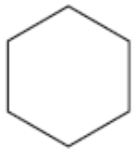


(β)

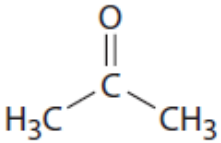

Καρβοξυλικό οξύ
RCO—H
13
10
Αλδεΰδη
RC—H
10
9
Αρύλιο Ar—H
8,5
6,5
Φαινόλη ArO—H
8
6
Βινυλικό
6,5
4,5
Αλκοόλη ή αιθέρας
H—C—OR
3,7
3,3
Αλκυλοχλωρίδιο
H—C—Cl
4,1
3,1
Αλκυλοβρωμίδιο
H—C—Br
4,1
2,7
ArC—H
Βενζυλικό
2,8
2,3
H—C—C≡N
2,3
2,1
C—H γειτονικό στο C≡N
C=O
C—H γειτονικό στο C=O
2,5
2,0
H—C≡C—
3.1
1,8
Τελικό αλκινίου
Αλλυλικό
2.6
1.5
R2N—H
Αμίνη
3
1
R3CH
R2CH2
Αλκάνιο
RCH3
1,8
0,9
RO—H
Αλκοόλη
5
0.5
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Χημική μετατόπιση (δ, ppm)

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

(α)

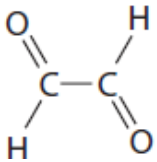


(β)

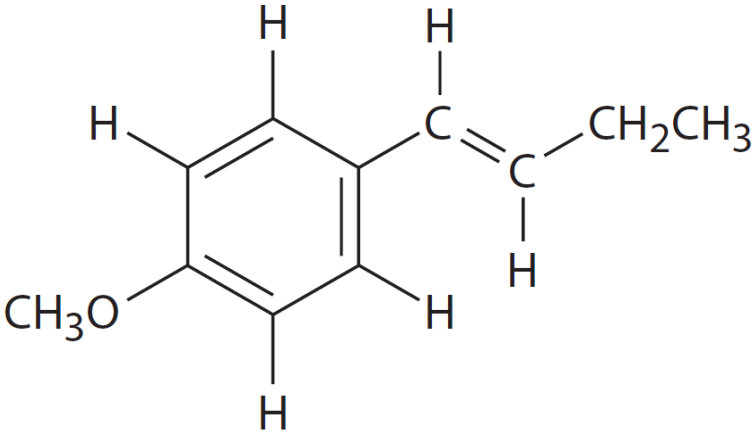


(δ) CH_2Cl_2

(ε)

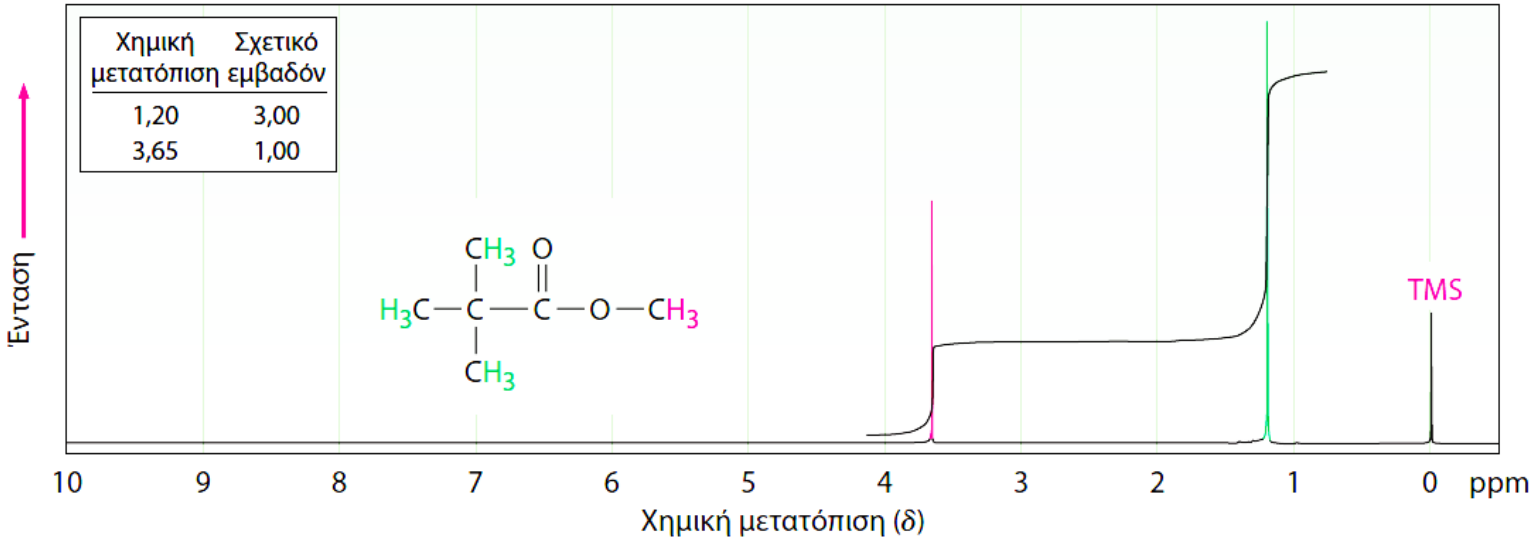


13-7 Προσδιορίστε τα διαφορετικά είδη πρωτονίων στο παρακάτω μόριο και υποδείξτε πού θα αναμένατε να απορροφά το κάθε ένα.



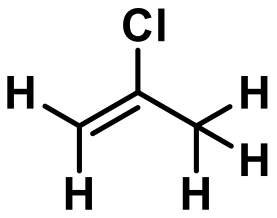
13.5

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

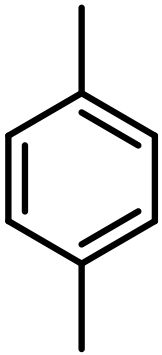


ΕΙΚΟΝΑ 13-6 Το φάσμα ^{1}H NMR του 2,2-διμεθυλοπροπανοϊκού μεθυλεστέρα. Ολοκληρώνοντας τις κορυφές, παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν αναλογία 1:3, η οποία αντιστοιχεί στον λόγο του αριθμού των πρωτονίων (3:9) που είναι υπεύθυνα για κάθε κορυφή. Τα σύγχρονα όργανα παρέχουν απευθείας μια ψηφιακή ένδειξη των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

✓ NMR-prediction 1



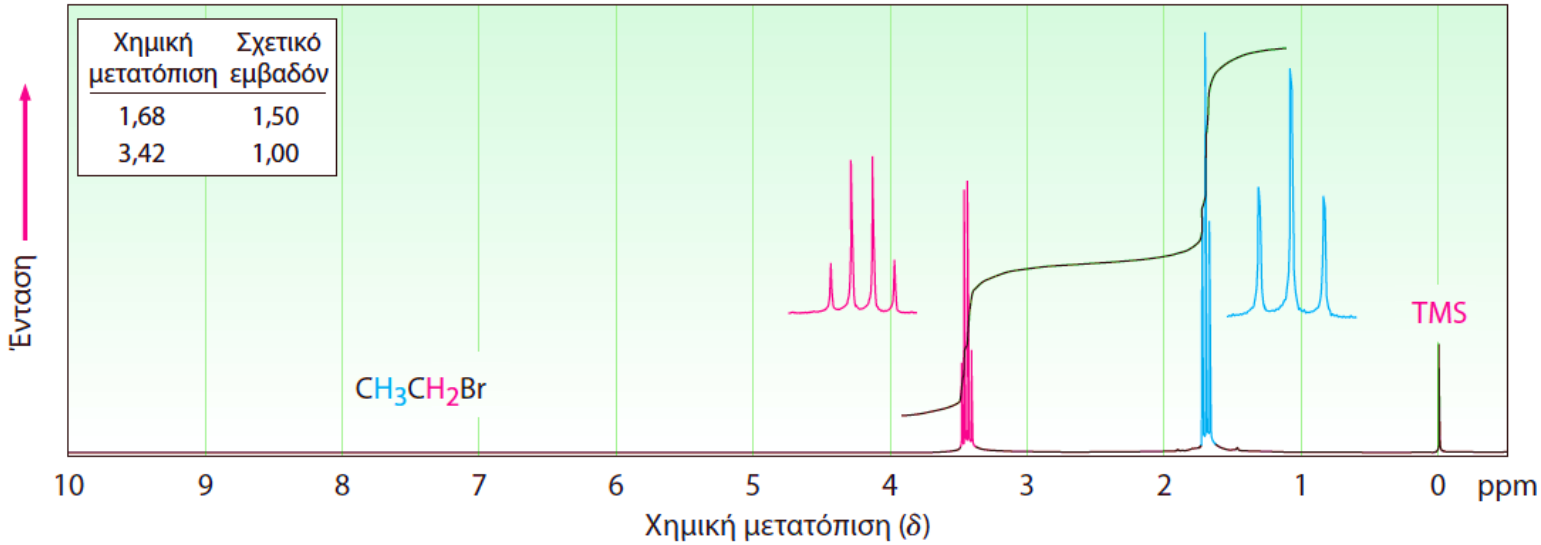
13-8 Πόσες κορυφές θα αναμένατε στο φάσμα ^{1}H NMR του 1,4-διμεθυλοβενζολίου (*p*-ξυλολίου); Ποιον λόγο εμβαδών κορυφών θα αναμένατε κατά την ολοκλήρωση του φάσματος; Χρησιμοποιήστε τον Πίνακα 13-3 για τις κατά προσέγγιση τιμές των χημικών μετατοπίσεων και σχεδιάστε το φάσμα. (*Θυμηθείτε από την Ενότητα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

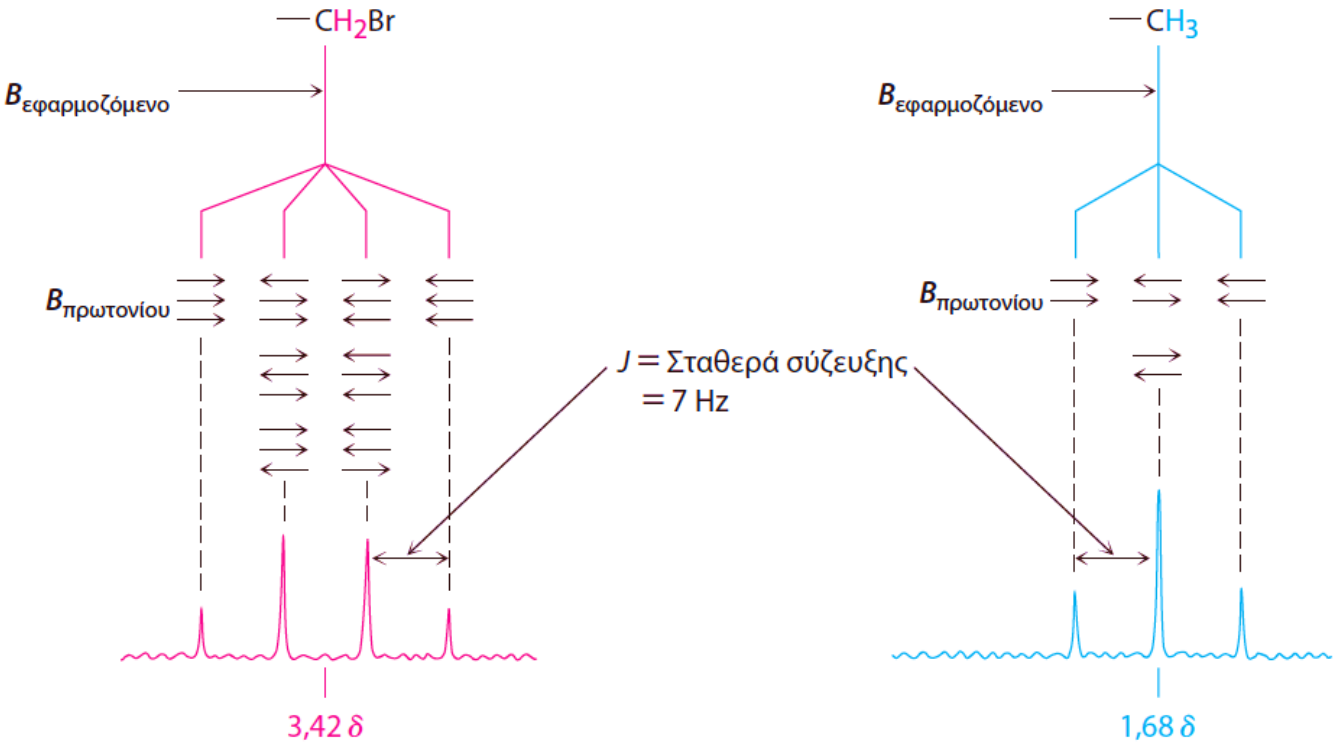


13.6

- ✓ Σχάση spin-spin
- ✓ Κανόνας ν + 1
- ✓ Σταθερά σύζευξης

ΕΙΚΟΝΑ 13-7 Το φάσμα ^{1}H NMR του βρωμοαιθανίου, CH_3CH_2Br. Τα πρωτόνια της ομάδας —CH_2Br εμφανίζονται ως τετραπλή κορυφή στα 3,42 δ και τα πρωτόνια του —CH_3 ως τριπλή κορυφή στα 1,68 δ.





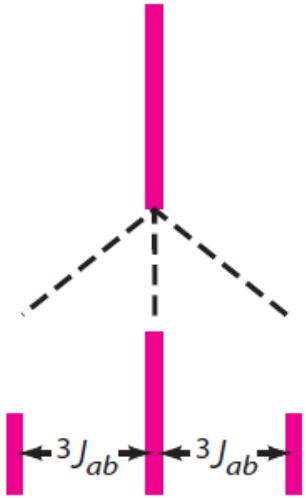
ΕΙΚΟΝΑ 13-8 Η προέλευση της σχάσης σπιν-σπιν στο βρωμοαιθάνιο. Τα πυρηνικά σπιν των γειτονικών πρωτονίων, που υποδεικνύονται με μικρά οριζόντια βέλη, διευθετούνται είτε ομόρροπα είτε αντίρροπα προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, προκαλώντας τη σχάση των απορροφήσεων σε πολλαπλές κορυφές.

$$Br-CH_2-CH_3$$

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

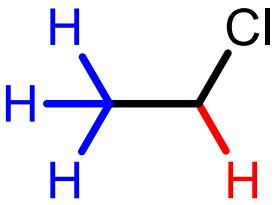
Αυτά τα τρία πρωτόνια σχάζουν το σήμα του μεθυλενίου σε μία τετραπλή κορυφή.

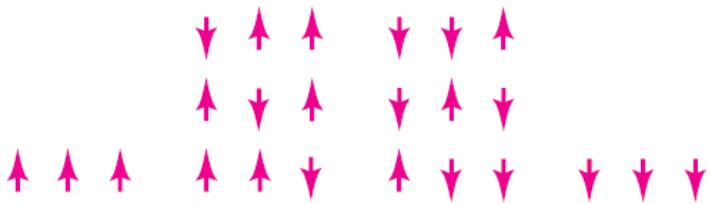
Υπάρχουν τέσσερις πιθανοί συνδυασμοί των πυρηνικών σπιν των δύο πρωτονίων μεθυλενίου στο CH_3CH_2Br.



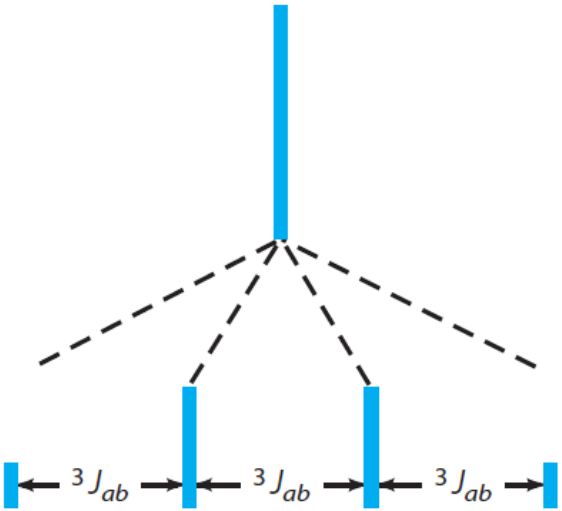
Αυτοί οι τέσσερις συνδυασμοί προκαλούν το σήμα των CH_3 πρωτονίων να χωριστεί σε μία τριπλή, στην οποία οι εντάσεις των κορυφών είναι σε αναλογία 1:2:1.

✓ Τι πολλαπλότητα θα εμφανίζει το CH?



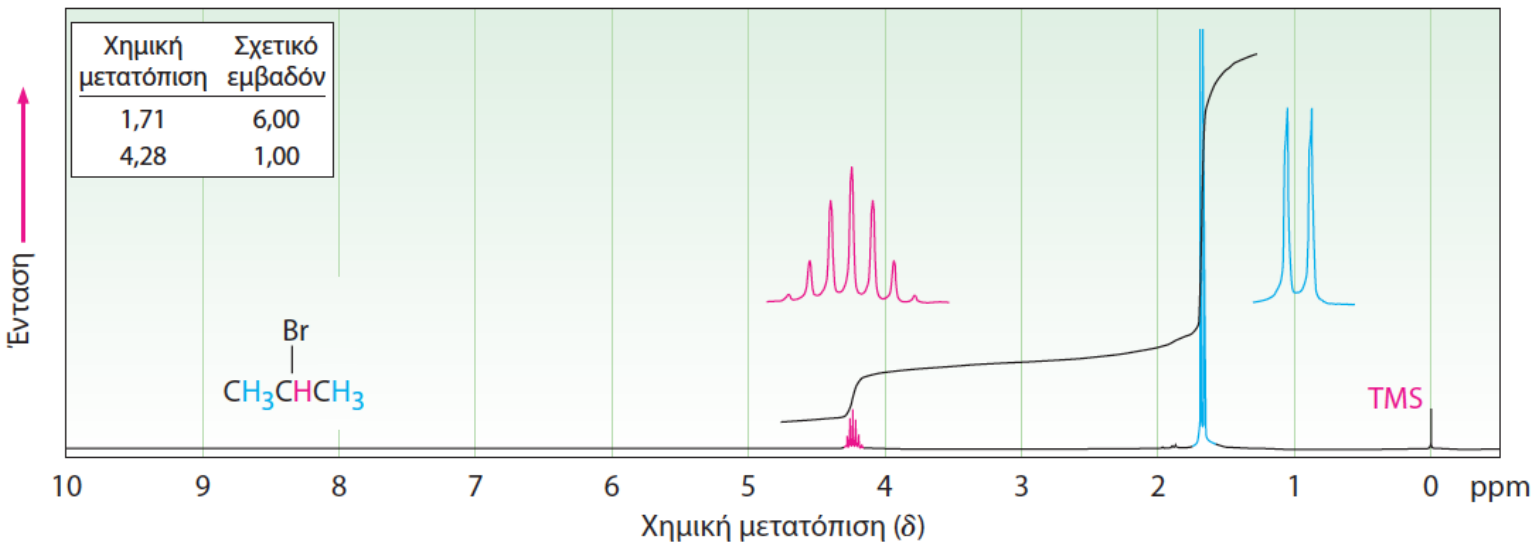


Υπάρχουν οκτώ δυνατοί συνδυασμοί των πυρηνικών σπιν των τριών πρωτονίων μεθυλίου στο CH_3CHCl_2.



Αυτοί οι οκτώ συνδυασμοί προκαλούν τη σχάση του σήματος του $CHCl_2$ πρωτονίου σε τετραπλή, στην οποία οι εντάσεις των κορυφών είναι σε αναλογία 1:3:3:1.

ΕΙΚΟΝΑ 13-9 Το φάσμα ^1H NMR του 2-βρωμοπροπανίου. Το σήμα των πρωτονίων —CH_3 στα 1,71 δ σχάζεται σε μια διπλή κορυφή και το σήμα του πρωτονίου —CHBr— στα 4,28 δ 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 (1η και 7η) είναι τόσο μικρές που μπορεί να περάσουν απαρατήρητες.

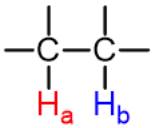
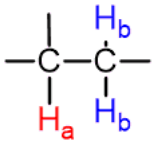
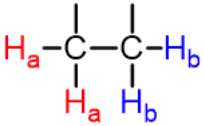
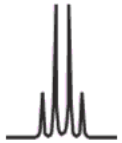
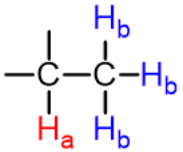


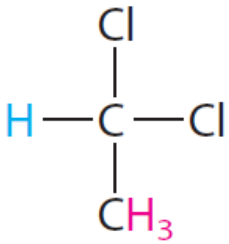
ΠΙΝΑΚΑΣ 13-4 Μερικές συνηθισμένες πολλαπλότητες σπιν

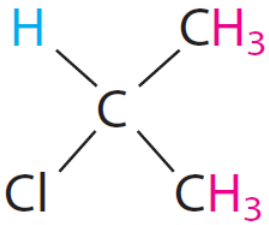
Αριθμός ισοδύναμων γειτονικών πρωτονίων	Πολλαπλή κορυφή	Αναλογία εντάσεων
0	Απλή	1
1	Διπλή	1 : 1
2	Τριπλή	1 : 2 : 1
3	Τετραπλή	1 : 3 : 3 : 1
4	Πενταπλή	1 : 4 : 6 : 4 : 1
6	Επταπλή	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

Summary of Signal Splitting Patterns in ^{1}H NMR Spectroscopy

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

Multiplicity	N +1	H_a	Signal	H_b	N +1	Multiplicity
Doublet	1+1 = 2				1+1 = 2	Doublet
Triplet	2+1 = 3				1+1 = 2	Doublet
Triplet	2+1 = 3				2+1 = 3	Triplet
Quartet	3+1 = 4				1+1 = 2	Doublet

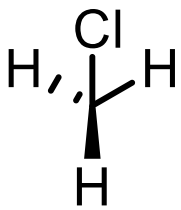

Cl
H
C
Cl
CH3

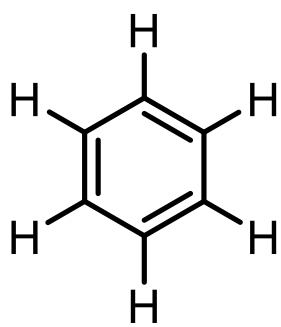

H
CH3
C
Cl
CH3

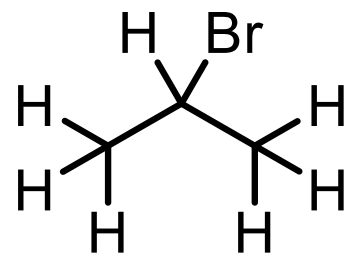
❑ Κανόνες

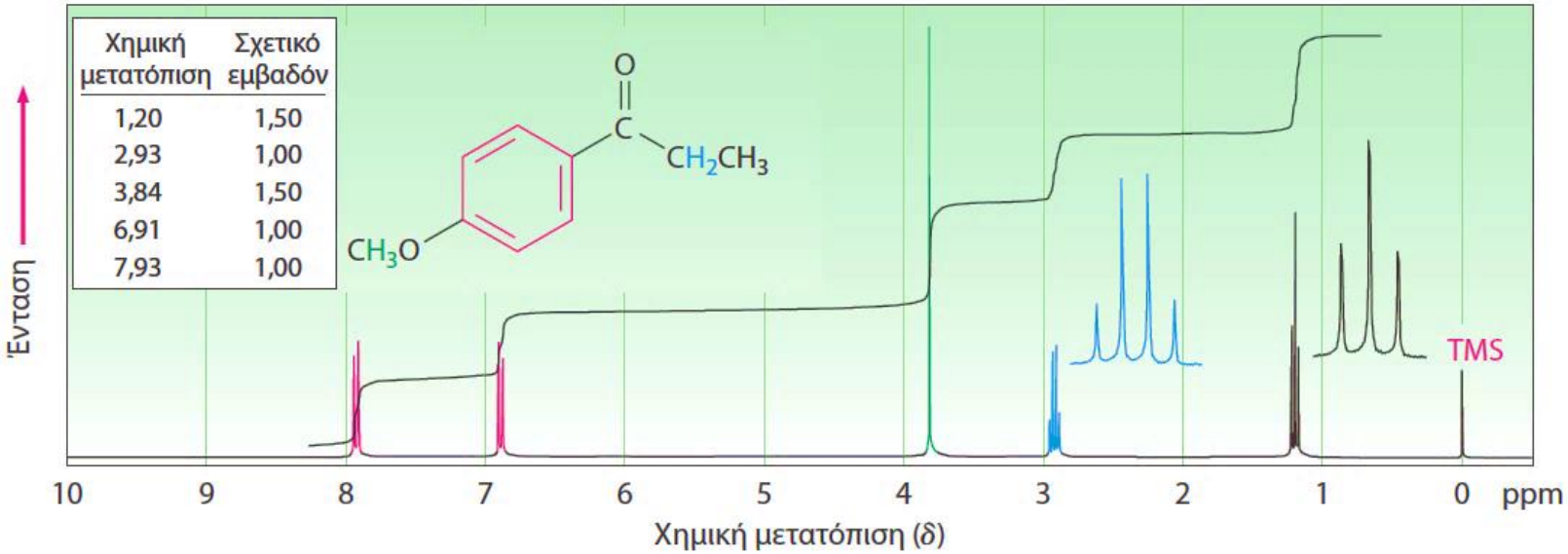
- Τα χημικώς ισοδύναμα πρωτόνια δεν εμφανίζουν σχάση spin – spin
- Η απορρόφηση ενός πρωτονίου που συζεύγνυται με ν ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια σχάζεται με πολλαπλότητα ν + 1 και σταθερά σύζευξης *J*
- Δύο ομάδες πρωτονίων που συζεύγνυνται έχουν την ίδια σταθερά σύζευξης *J*

Χημικώς ισοδύναμα, δεν σχάζονται





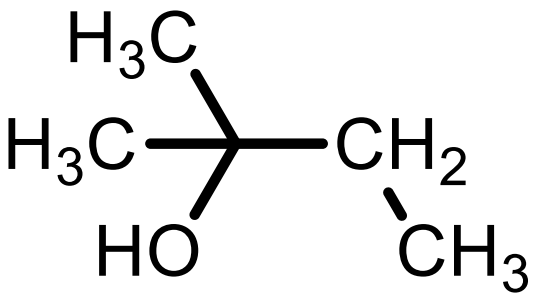




ΕΙΚΟΝΑ 13-10
Το φάσμα ^{1}H NMR της *para*-μεθοξυπροπιοφαινόνης.

❑ Λυμένο παράδειγμα (prediction-3)

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



Σελ 201, 7-2, υπολογισμός βαθμού ακορεστότητας

C_vH_{2v+2}

- ✓ Αφαίρεση 2H: βαθμός ακορεστότητας 1

- ✓ Δακτύλιος: αφαίρεση 2H (H_2)
- ✓ Διπλός δεσμός: αφαίρεση 2H (H_2)
- ✓ 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:

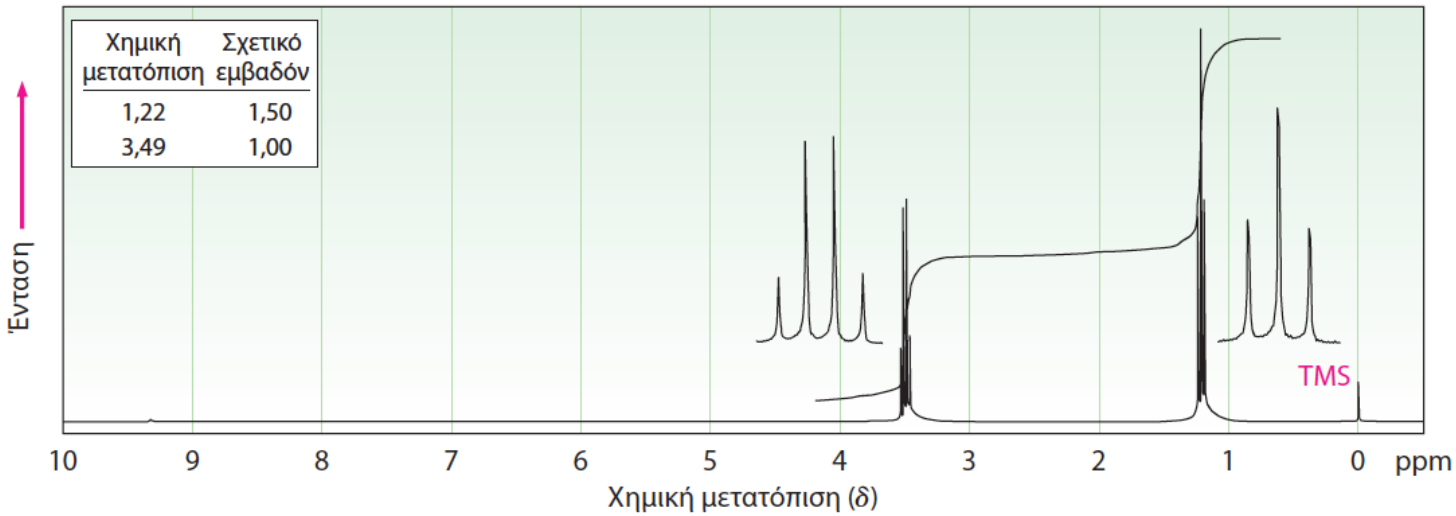
(α)* C_2H_6O, με μια απλή κορυφή

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

(γ) $C_4H_8Cl_2O$, με δύο τριπλές

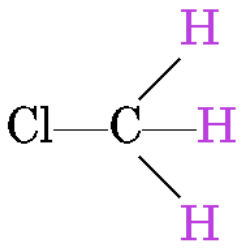
(δ)* $C_4H_8O_2$, με μια απλή, μια τριπλή και μια τετραπλή

13-11 Το ολοκληρωμένο φάσμα ^{1}H NMR μιας ένωσης με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ απεικονίζεται παρακάτω. Προτείνετε μια δομή που να συμφωνεί με τα δεδομένα

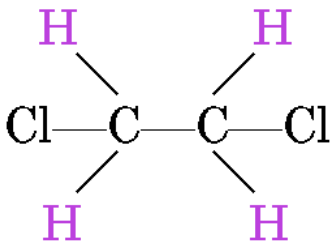


ΕΙΚΟΝΑ 13-11 Το φάσμα ^{1}H NMR του Προβλήματος 13-11.

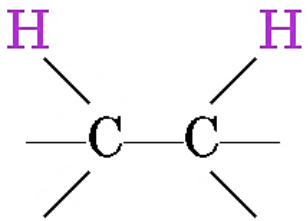
13.7



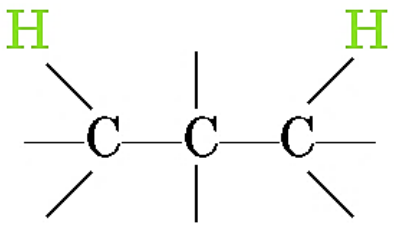
Τρία πρωτόνια C – H είναι χημικώς ισοδύναμα. Δεν παρατηρείται σχάση.



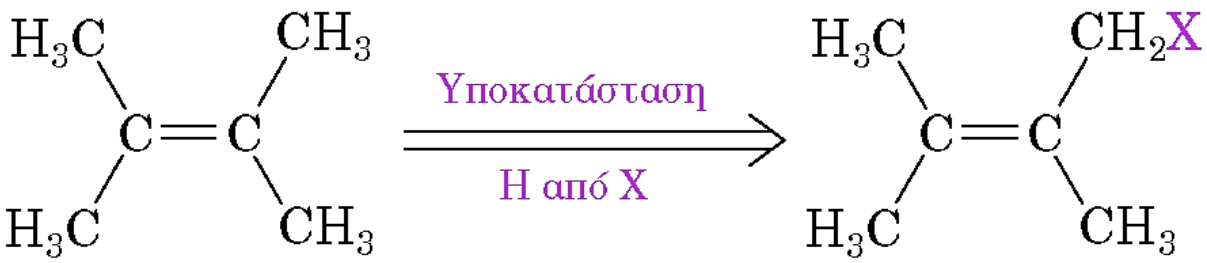
Τέσσερα πρωτόνια C – H είναι χημικώς ισοδύναμα. Δεν παρατηρείται σχάση.



Παρατηρείται σχάση

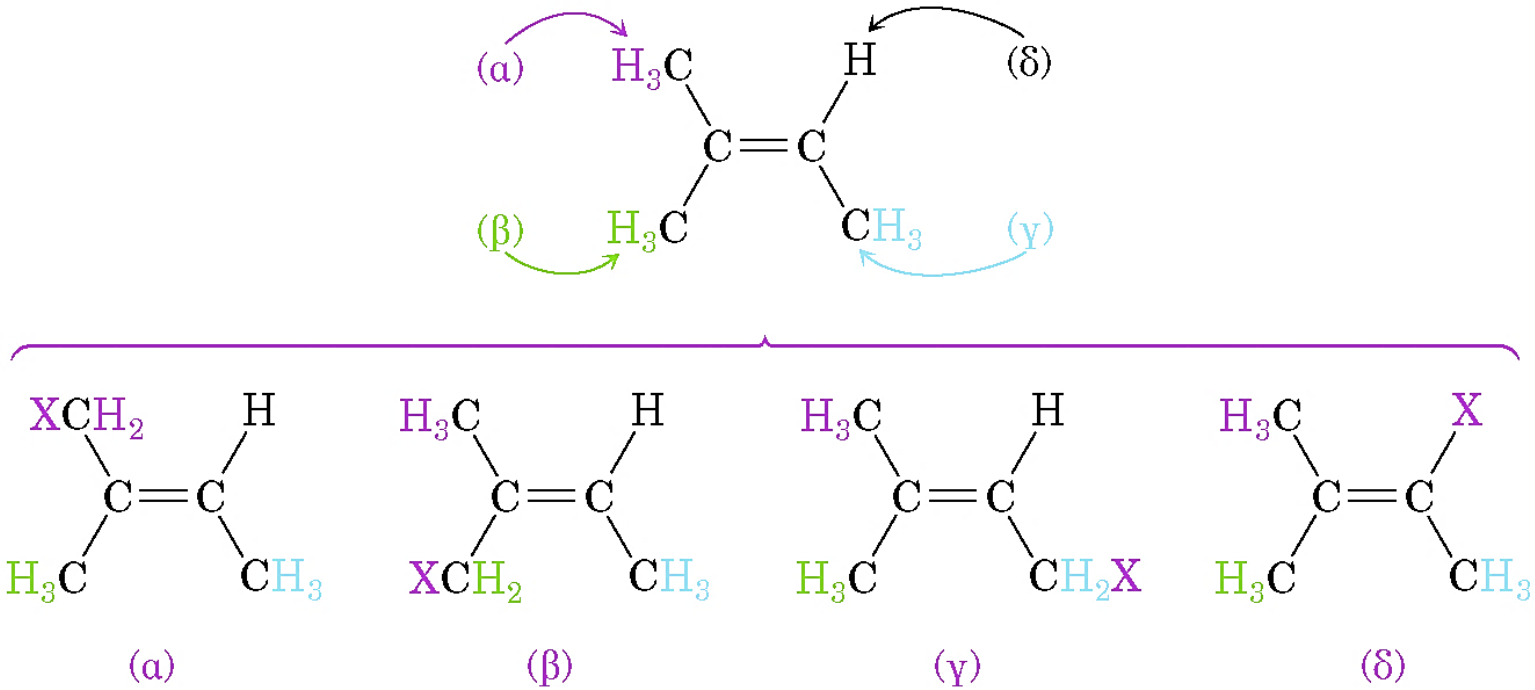


Συνήθως δεν παρατηρείται σχάση



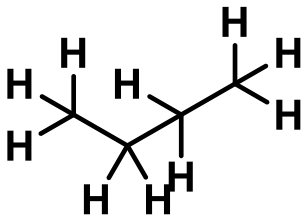
Και οι τέσσερις μεθυλομάδες είναι ισοδύναμες

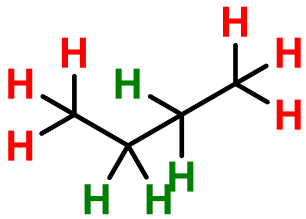
Μόνον ένα προϊόν μονοϋποκατάστασης είναι δυνατό



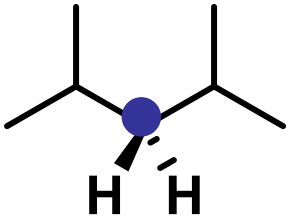
Τέσσερα διαφορετικά προϊόντα μονοϋποκατάστασης

- Χημικώς μη ταυτόσημα πρωτόνια, άρα και μη ισοδύναμα
- Χημικώς ταυτόσημα πρωτόνια, δηλ ισοδύναμα (ομοτοπικά)



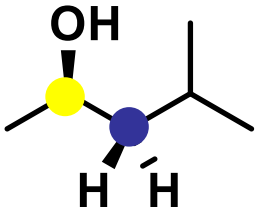


- Εναντιοτοπικά



Δεν εμφανίζουν σχάση στο NMR, εναντιομερή

- Διαστερεοτοπικά

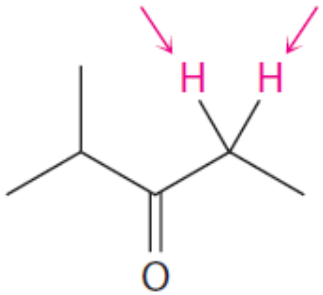


Εμφανίζονται σαν διαφορετικές ενώσεις στο NMR, διαστερεομερή

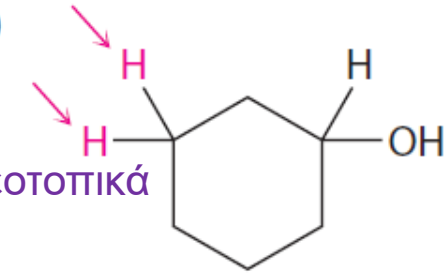
13-12 Αναγνωρίστε σε κάθε μόριο τα υποδεικνυόμενα πρωτόνια ως μη σχετιζόμενα, ομοτοπικά, εναντιοτοπικά ή διαστερεοτοπικά

(α)

εναντιοτοπικά



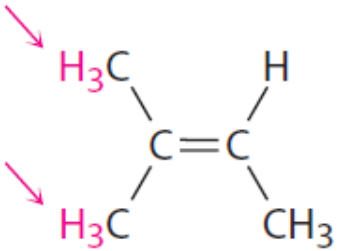
(β)



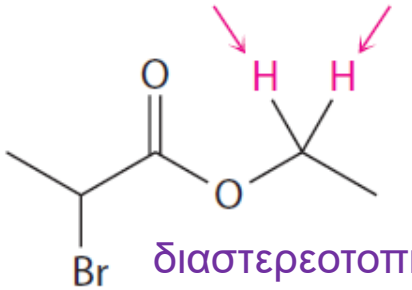
διαστερεοτοπικά

(γ)

διαστερεοτοπικά

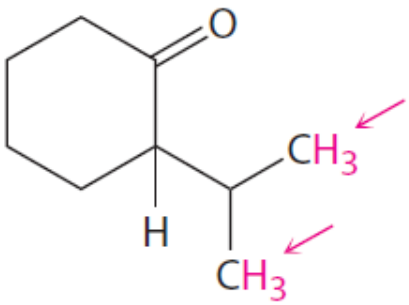


(δ)



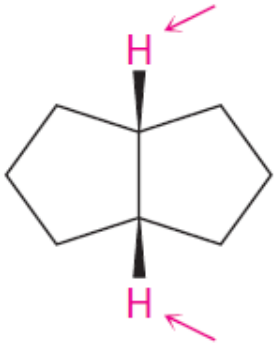
διαστερεοτοπικά

(ε)



διαστερεοτοπικά

(στ)

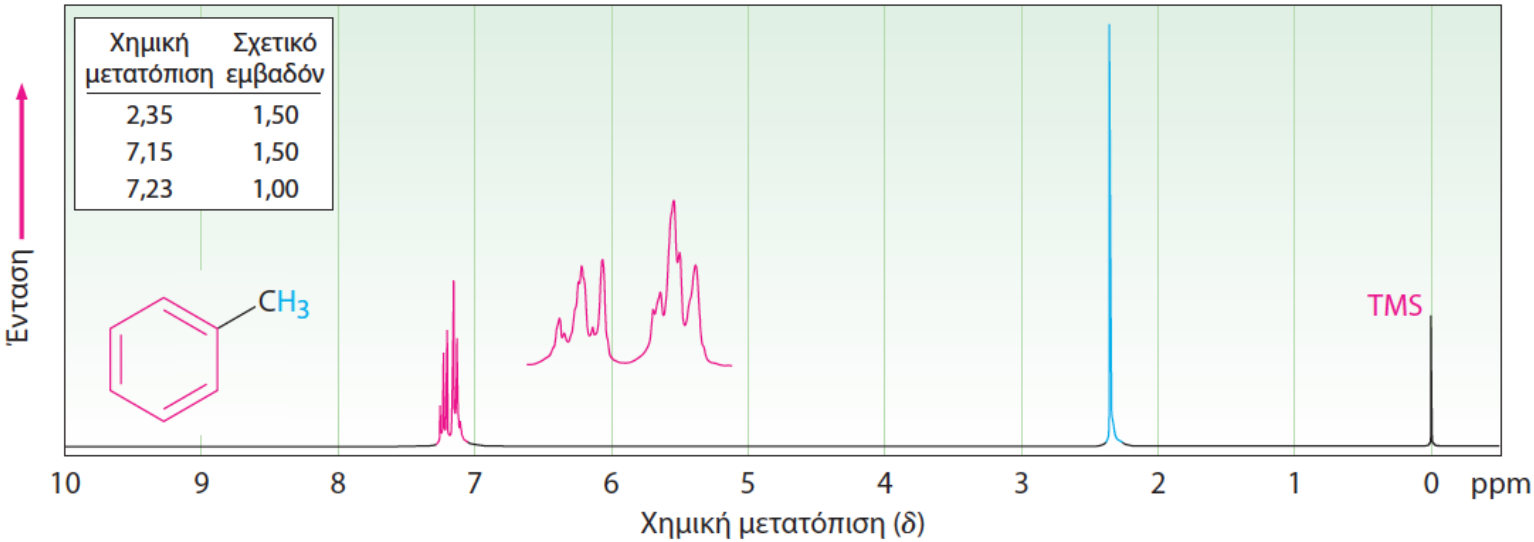


ομοτοπικά

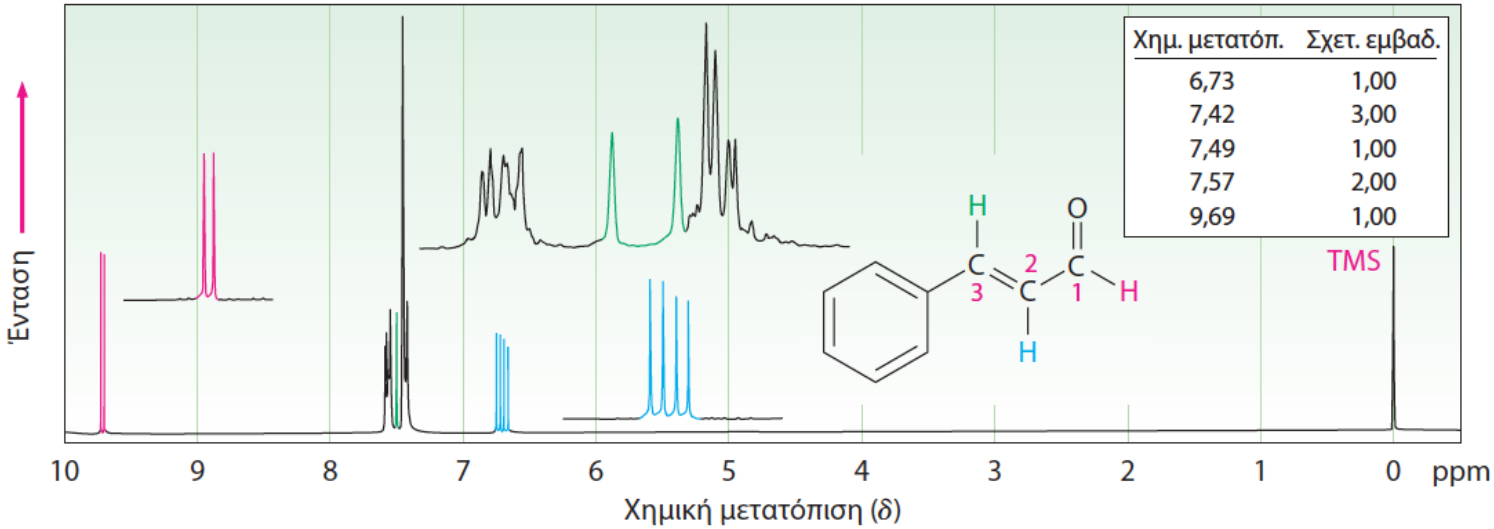
13-13 Πόσα είδη ηλεκτρονιακώς μη ισοδύναμων πρωτονίων υπάρχουν στις ακόλουθες ενώσεις, και κατά συνέπεια πόσες απορροφήσεις NMR θα αναμένατε για κάθε μία;

(α) CH_3CH_2Br **(β)** $CH_3OCH_2CH(CH_3)_2$ **(γ)** $CH_3CH_2CH_2NO_2$

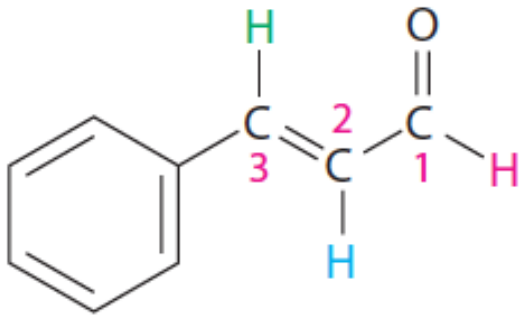
(δ) Μεθυλοβενζόλιο **(ε)** 2-Μεθυλο-1-βουτένιο **(στ)** *cis*-3-Εξένιο

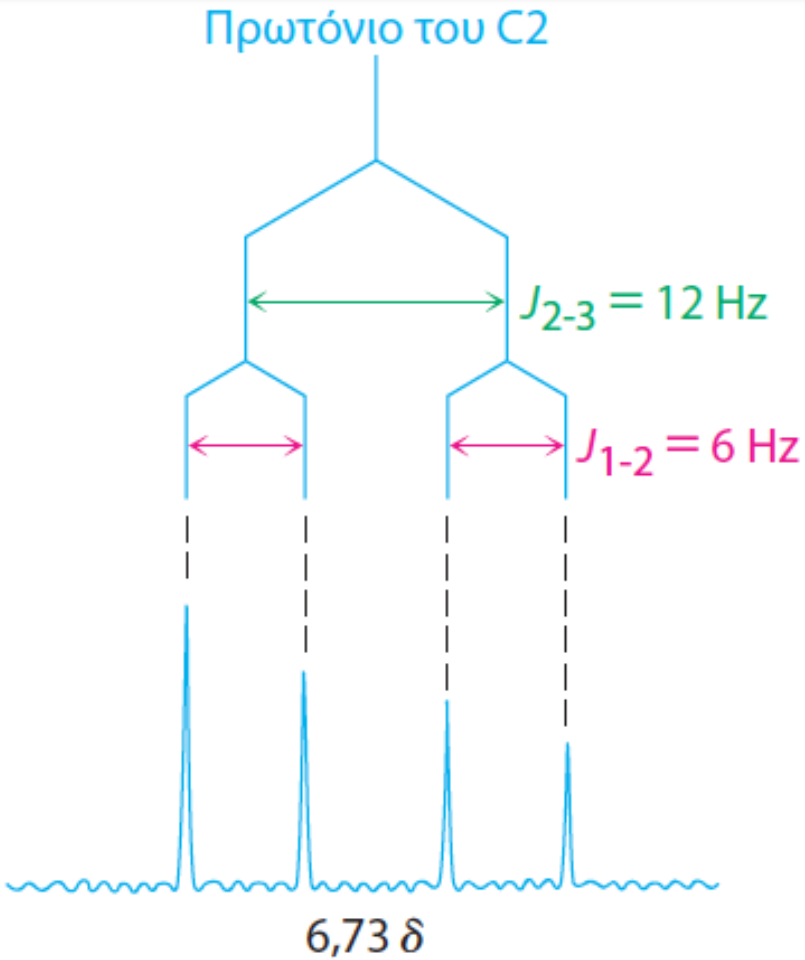


ΕΙΚΟΝΑ 13-12 Το φάσμα ^{1}H NMR του τολουολίου, όπου φαίνεται η συμπτωματική αλληλεπικάλυψη των πέντε μη ισοδύναμων πρωτονίων του αρωματικού δακτυλίου.

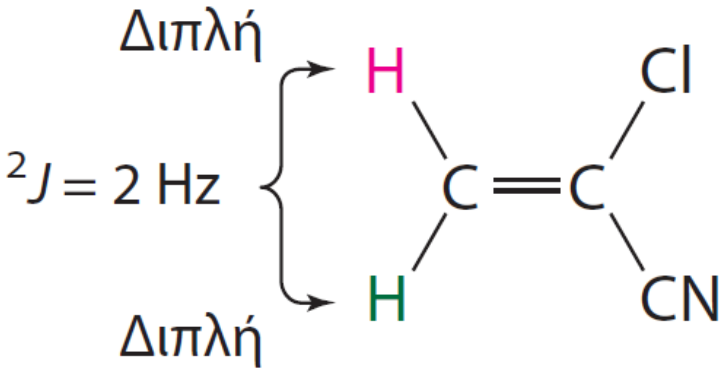


ΕΙΚΟΝΑ 13-13 Το φάσμα ^{1}H NMR της *trans*-κινναμαλδεΰδης. Το σήμα του πρωτονίου του C2 (γαλάζιο) διασπάται σε τέσσερις κορυφές –μια διπλή της διπλής– από τα δύο μη ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια.

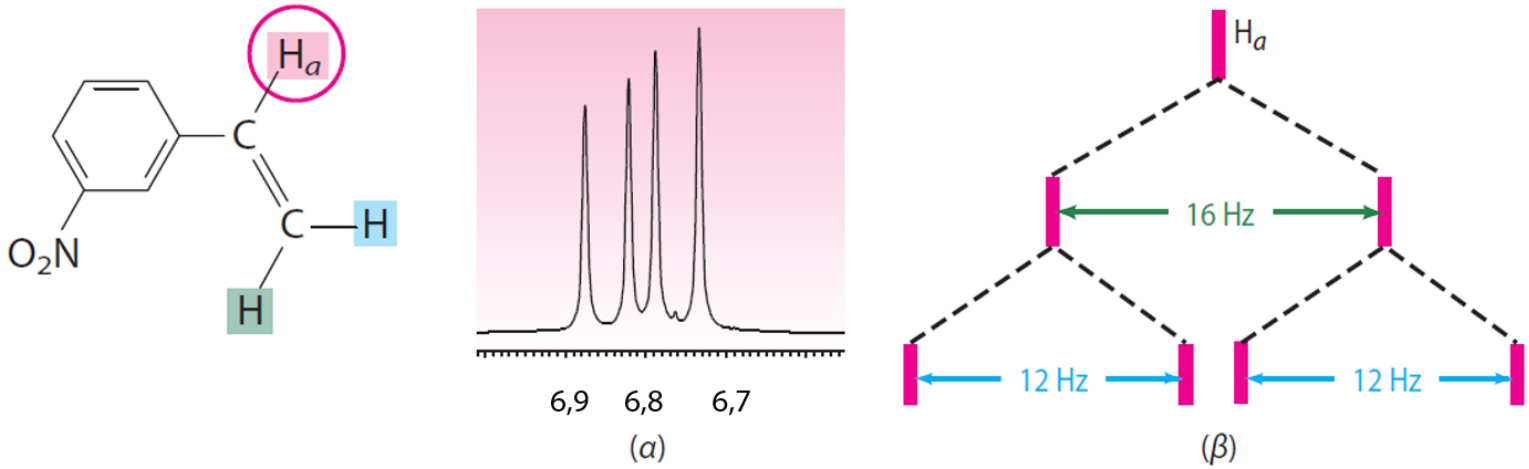




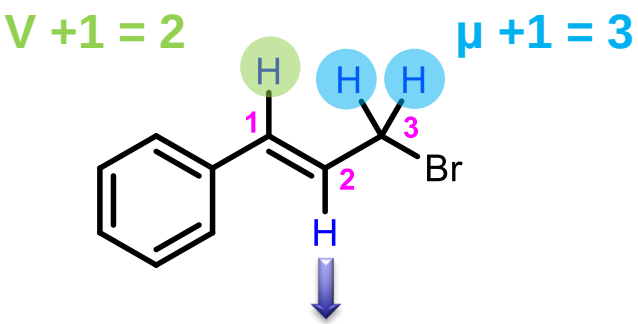
ΕΙΚΟΝΑ 13-14 Το δενδρόγραμμα για το πρωτόνιο C2 της *trans*-κινναμαλδεΰδης δείχνει τον τρόπο σύζευξης με τα πρωτόνια των C1 και C3, με διαφορετικές σταθερές σύζευξης.



1-Κυανο-1-χλωροαιθάνιο

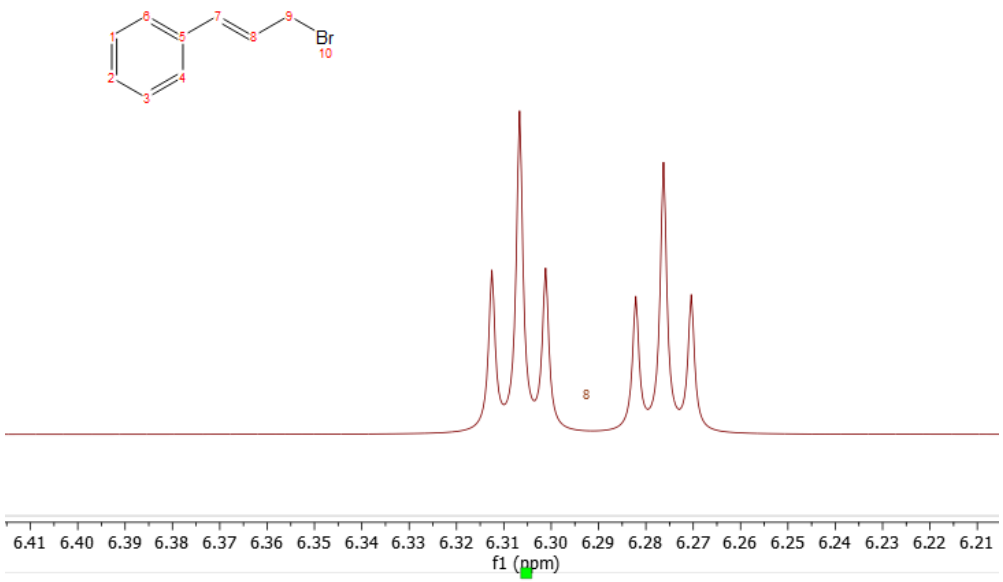


13-15 Το 3-βρωμο-1-φαινυλο-1-προπένιο εμφανίζει ένα πολύπλοκο φάσμα NMR, στο οποίο το βινυλικό πρωτόνιο του C2 υφίσταται σύζευξη τόσο με το βινυλικό πρωτόνιο του C1 (J = 16 Hz) όσο και με τα μεθυλενικά πρωτόνια του C3 (J = 8 Hz). Σχεδιάστε ένα δενδρόγραμμα για το σήμα του πρωτονίου του C2 και εξηγήστε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



Εξαπλή,
(πρακτικά πενταπλή)

(v+1)(μ+1) = 6

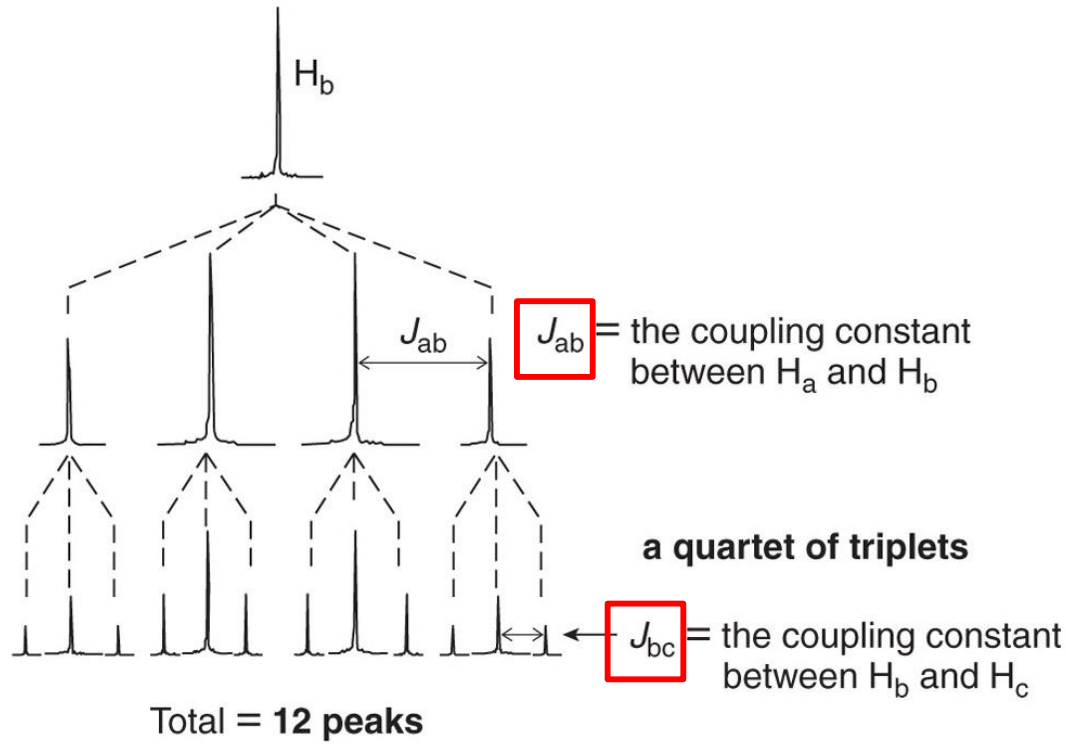


$CH_3CH_2CH_2{-}Z$

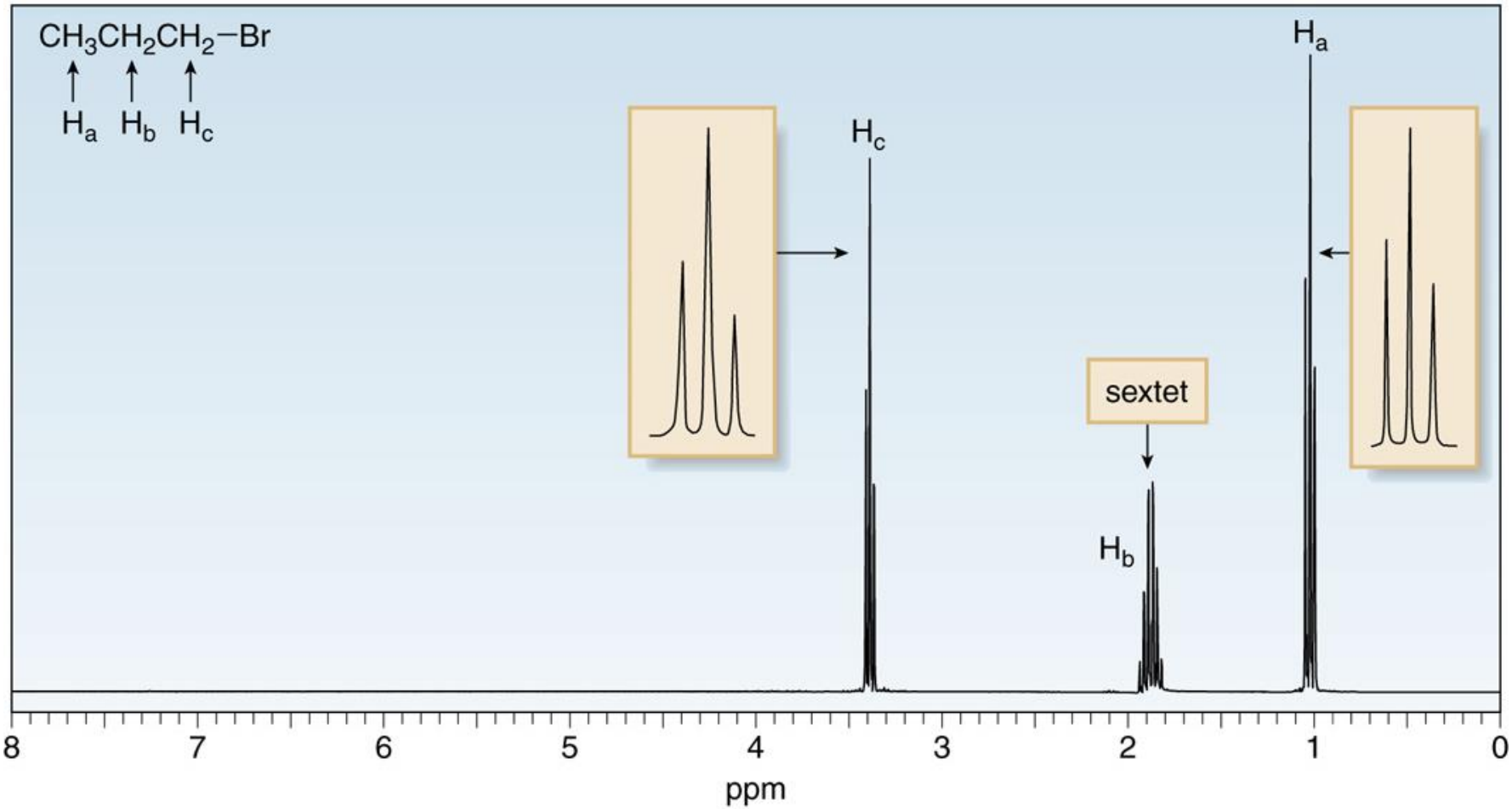
H_a H_b H_c

Three H_a protons split the H_b signal into **3 + 1 = 4 peaks.**

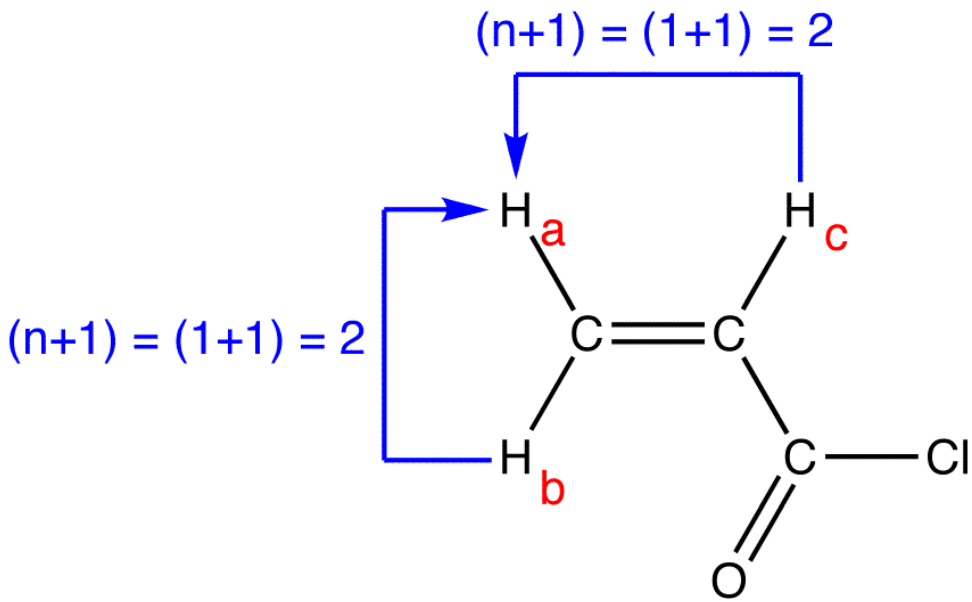
Two H_c protons further split the H_b signal into **2 + 1 = 3 peaks.**

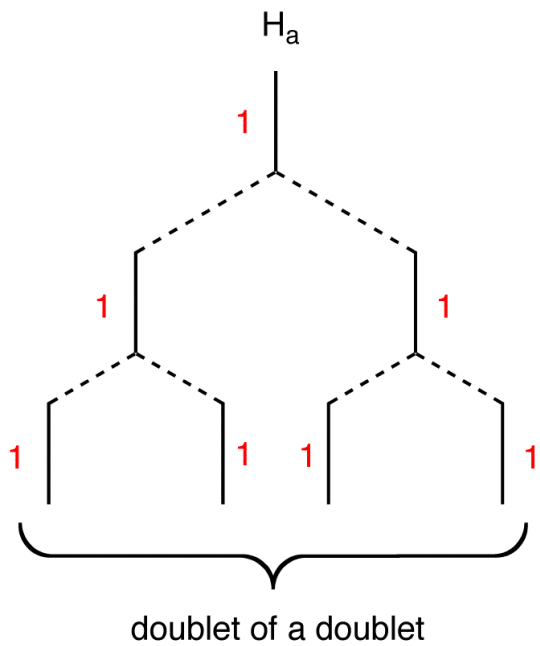


- The H_b signal is split into 12 peaks, a quartet of triplets. The number of peaks actually seen for the signal depends on the relative size of the coupling constants, J_{ab} and J_{bc}. When $J_{ab} >> J_{bc}$, as drawn in this diagram, all 12 lines of the pattern are visible. When J_{ab} and J_{bc}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



- ✓ *J*ab and *J*bc, είναι παρόμοια, πρακτικά φαίνεται ως εξαπλή (v+1).
- ✓ Δεν είναι όμως σωστό (θεωρητικά)



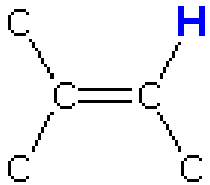


peak of H_a if coupled to no hydrogen nuclei

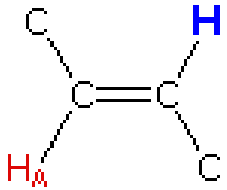
peak of H_a if coupled only to H_c

peak of H_a when coupled to both H_b and H_c

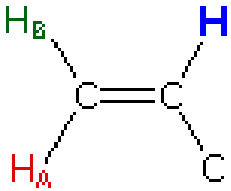
No Coupled Hydrogens



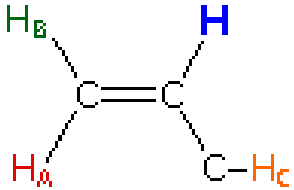
One Coupled Hydrogen

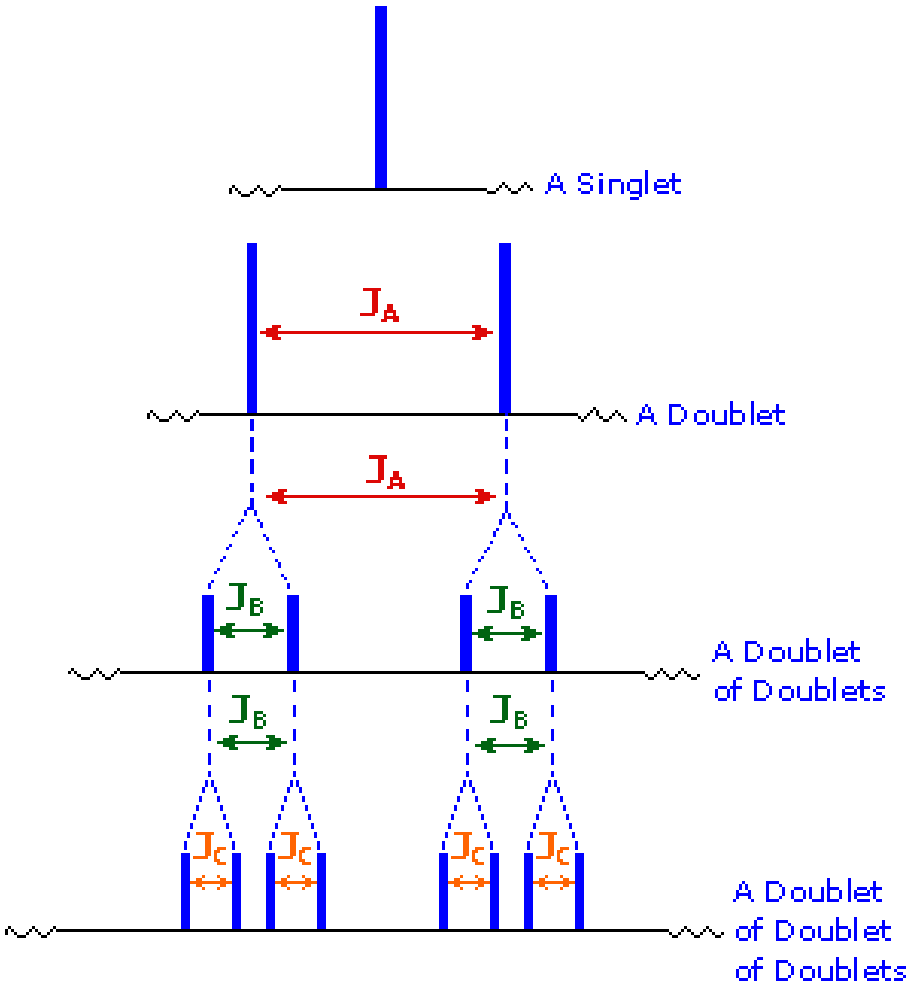


Two Coupled Hydrogens

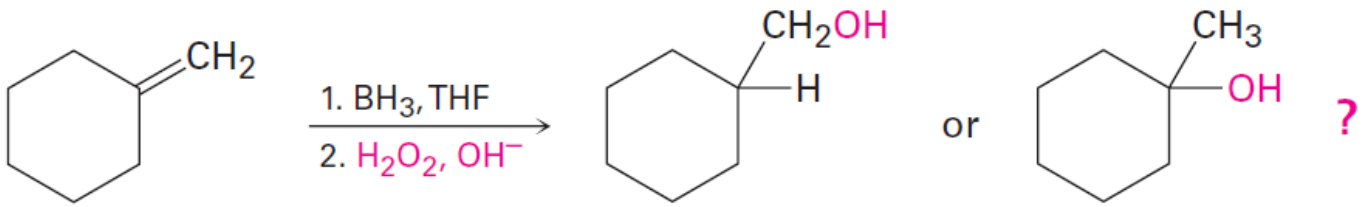


Three Coupled Hydrogens

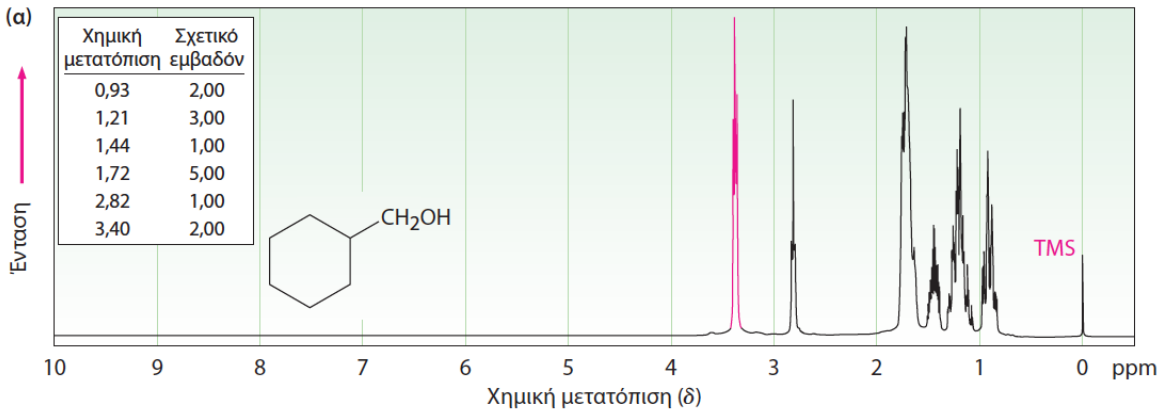


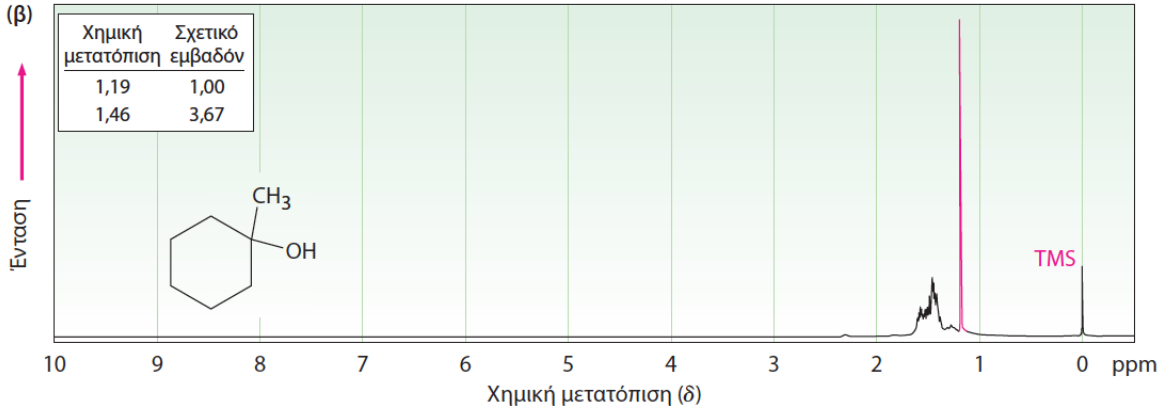


13.9



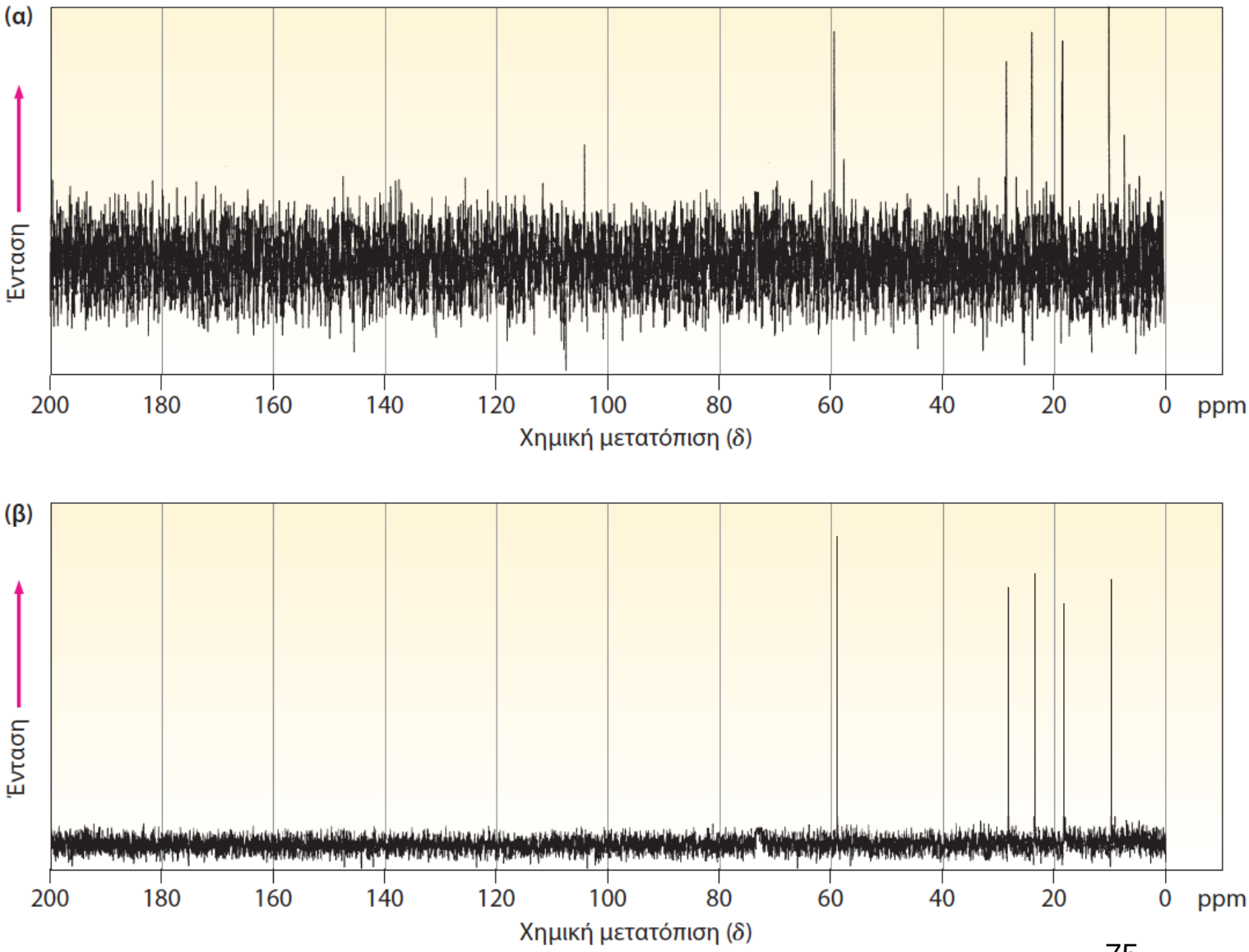
Methylenecyclohexane **Cyclohexylmethanol** **1-Methylcyclohexanol**



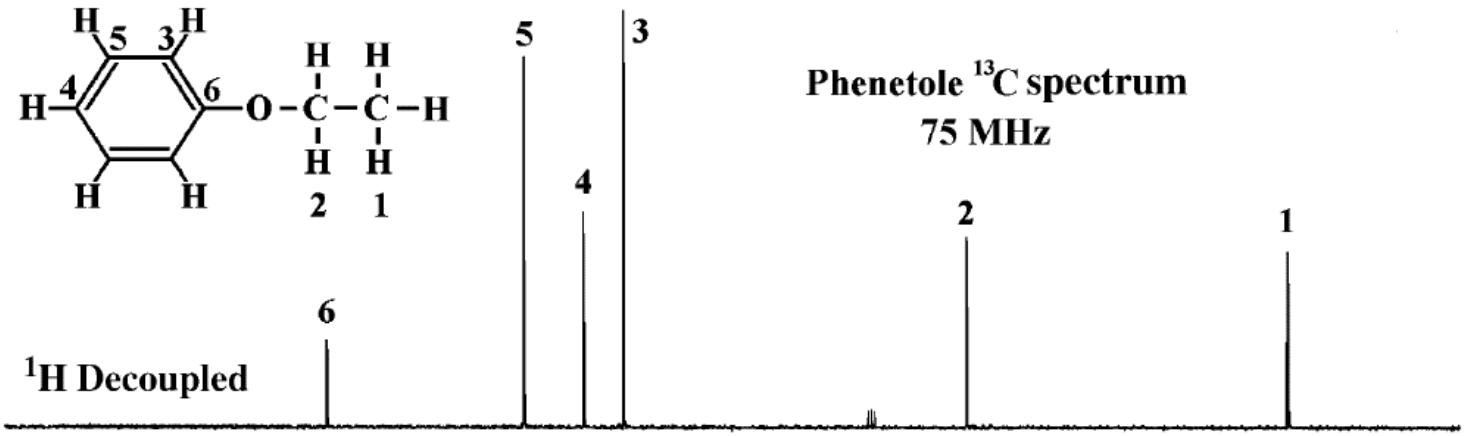


ΕΙΚΟΝΑ 13-15
(α) Το φάσμα ^{1}H NMR της κυκλοεξυλομεθανόλης, που είναι το προϊόν υδροβορίωσης/οξείδωσης του μεθυλενοκυκλοεξανίου, και **(β)** το φάσμα ^{1}H NMR της 1-μεθυλοκυκλοεξανόλης, πιθανού εναλλακτικού προϊόντος της αντίδρασης.

ΕΙΚΟΝΑ 13-16 Φάσματα ^{13}C NMR της 1-πεντανόλης, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$. 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}C (1,1%)
- ✓ Σύζευξη με τα πρωτόνια του
- ✓ Αποσύζευξη ευρείας ζώνης

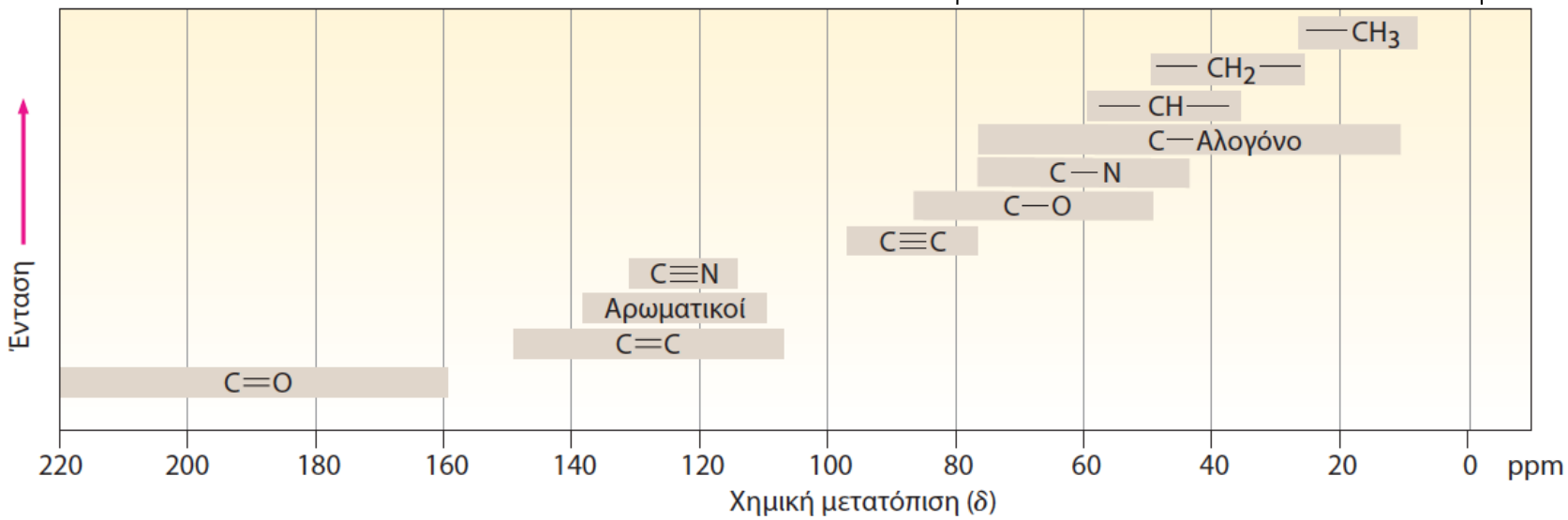


13.11

χαμηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

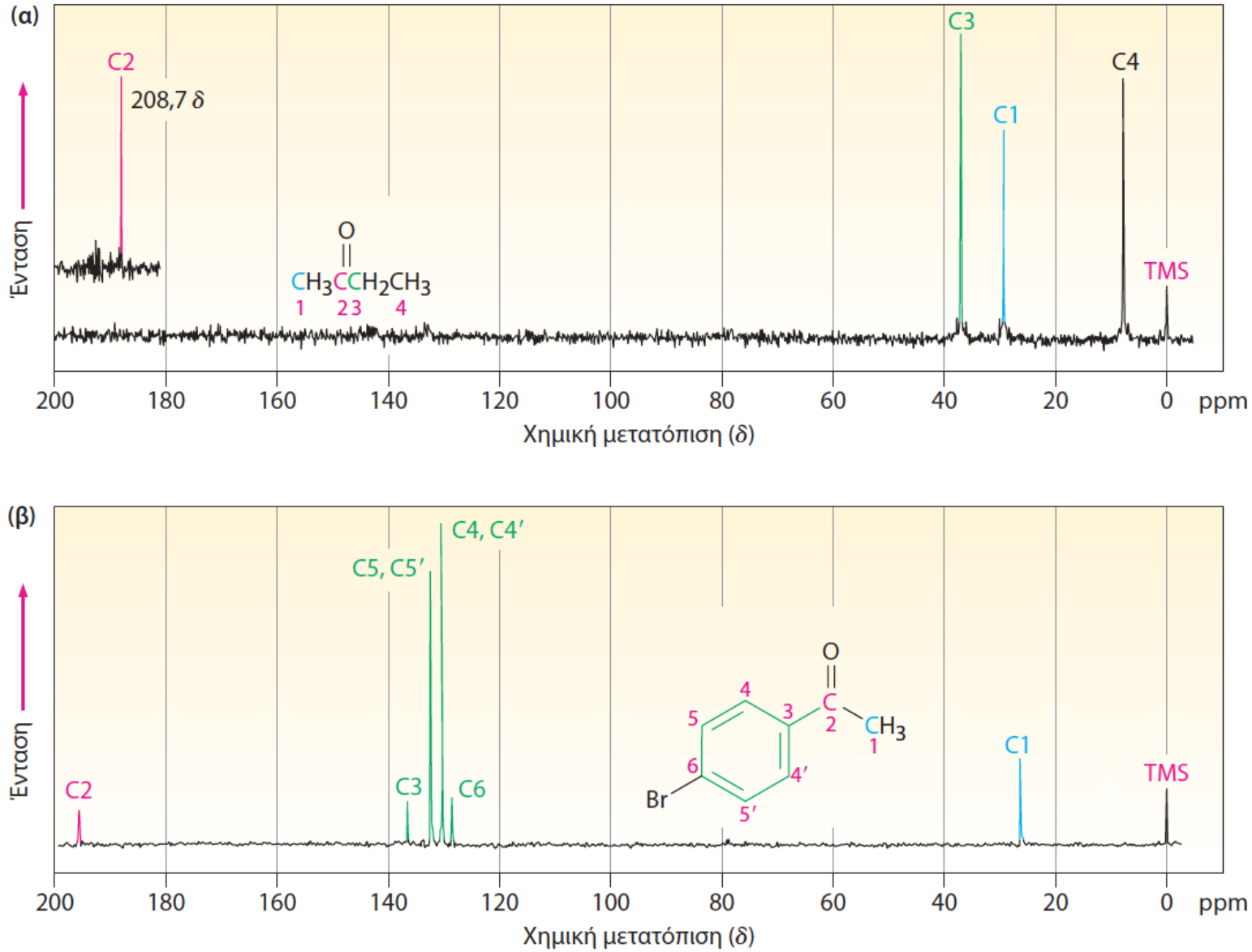
υψηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

ΕΙΚΟΝΑ 13-17
Συσχετισμοί χημικής μετατόπισης στη φασματοσκοπία ^{13}C NMR.



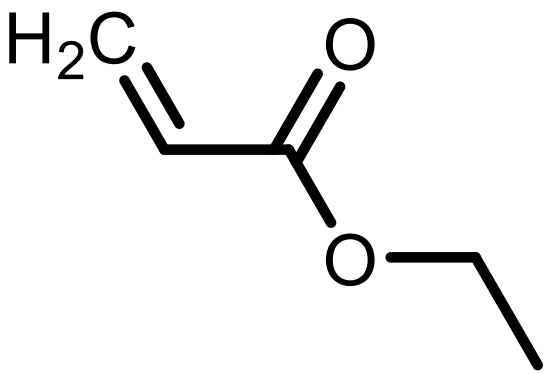
- ✓ Επαγωγικό (±I): ηλεκτραρνητικότητα
- ✓ Συζυγιακό (±R): π-σύστημα

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



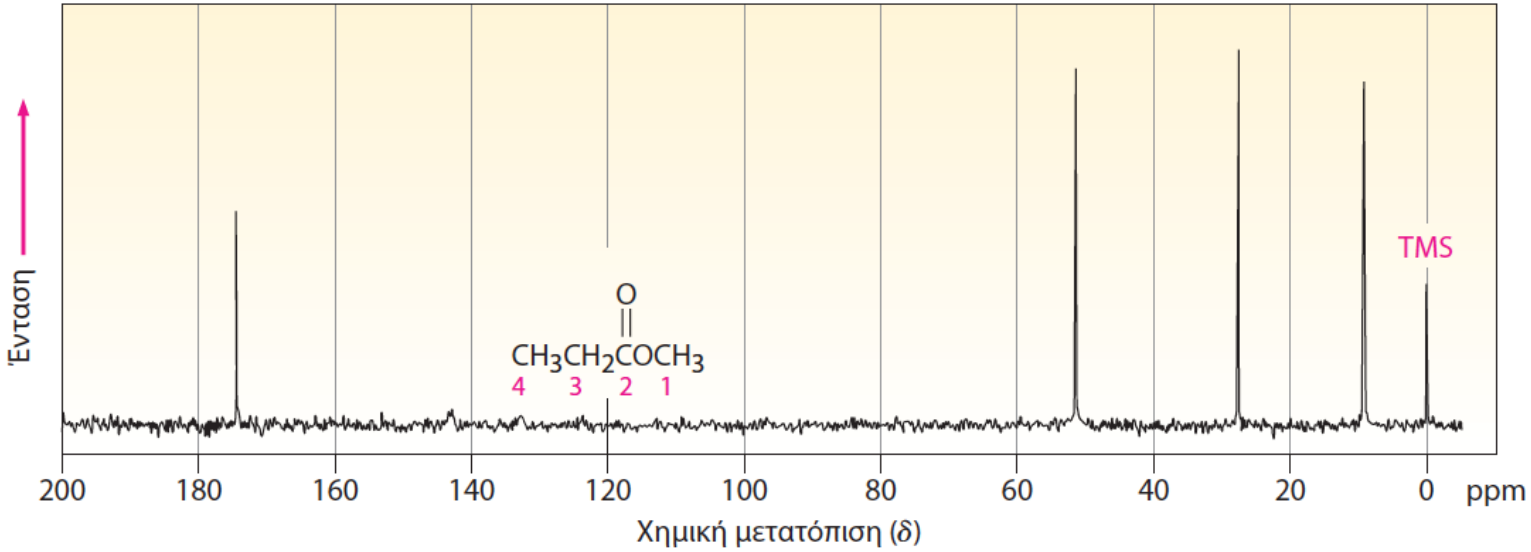
❑ Λυμένο παράδειγμα (prediction-4)

✓ Που περίπου θα αναμένατε να εμφανίσει απορροφήσεις ^{13}C NMR ο ακρυλικός αιθυλεστέρας;

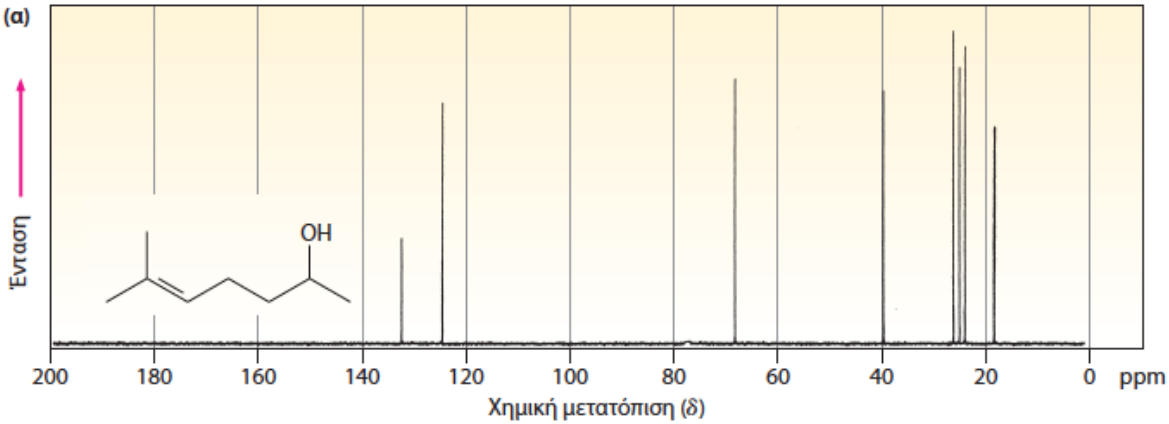


13-19 Προσδιορίστε τις απορροφήσεις των ανθράκων στο φάσμα ^{13}C NMR του προπανοϊκού μεθυλεστέρα, $CH_3CH_2CO_2CH_3$

ΕΙΚΟΝΑ 13-19 Το φάσμα ^{13}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_3, και αρνητικά σήματα για τους δύο άνθρακες CH_2.

μόνο C-H

(DEPT-90)

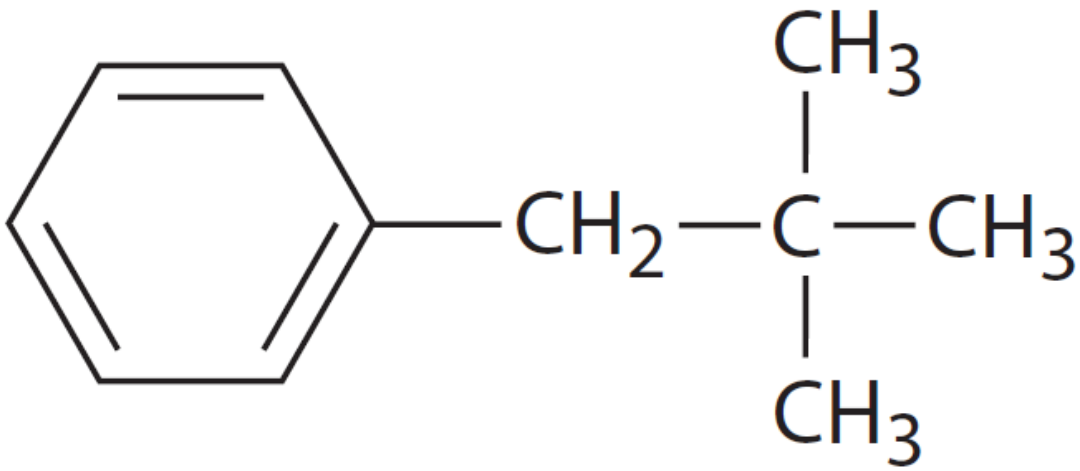
↑ CH, CH_3

↓ CH_2

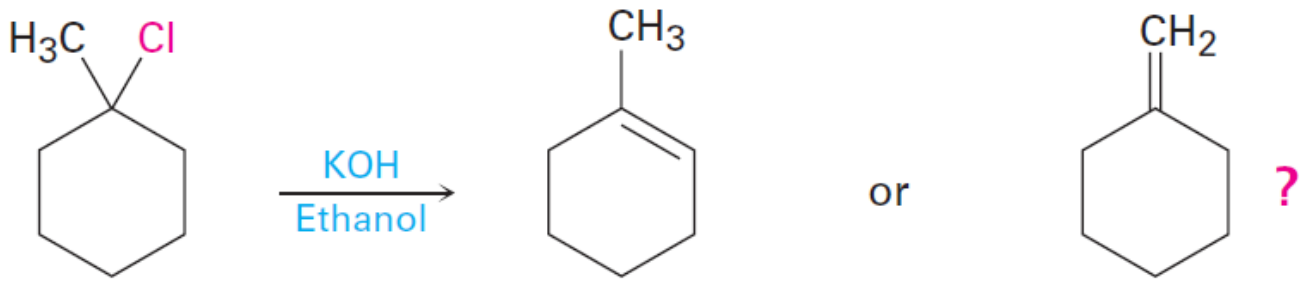
(DEPT-135)

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

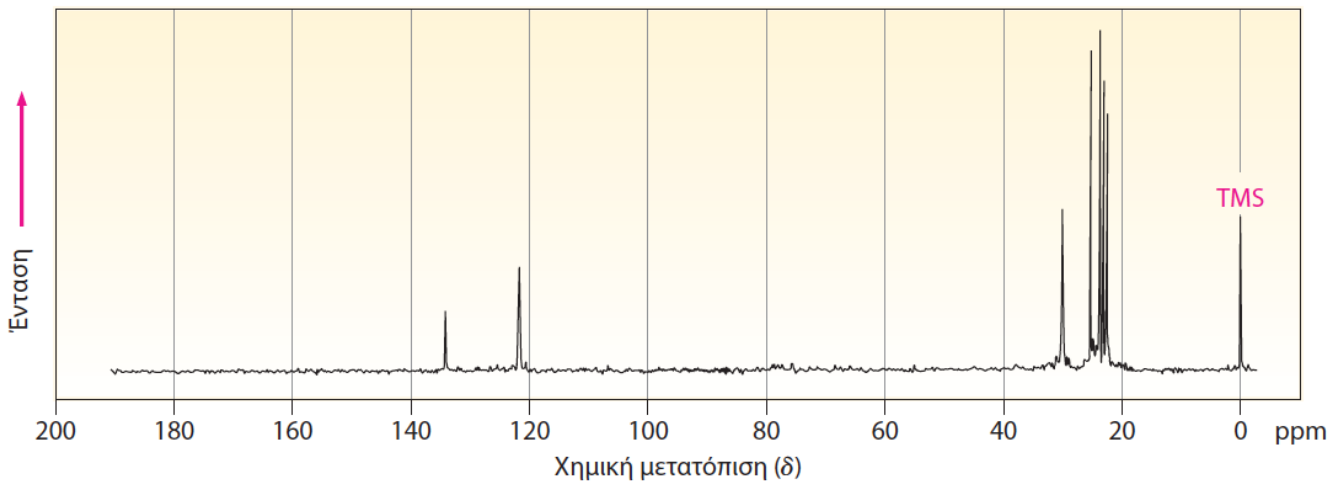
- Φάσμα αποσύζευξης ευρείας ζώνης ^{13}C NMR: 29,5 - 31,8 - 50,2 - 125,5 - 127,5 - 130,3 - 139,8 δ
- DEPT-90: 125,5 - 127,5 - 130,3 δ
- DEPT-135: θετικές κορυφές στα 29,5 - 125,5 - 127,5 - 130,3 δ και αρνητική κορυφή στα 50,2 δ



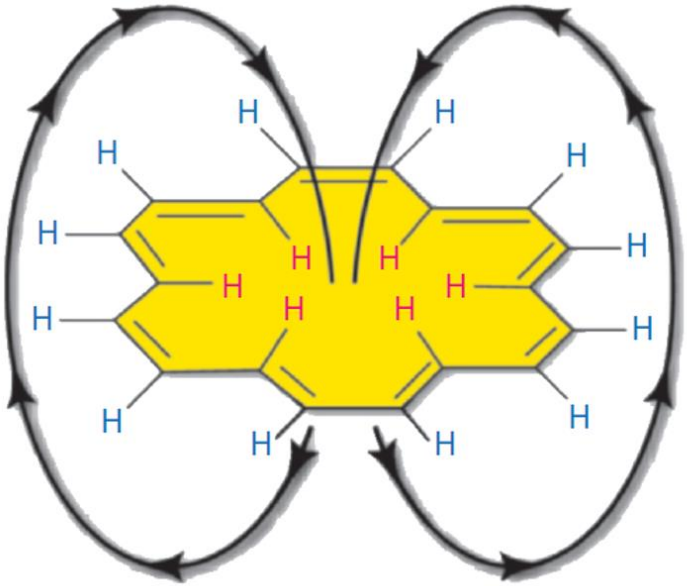
13.13



1-Chloro-1-methylcyclohexane **1-Methylcyclohexene** **Methylenecyclohexane**



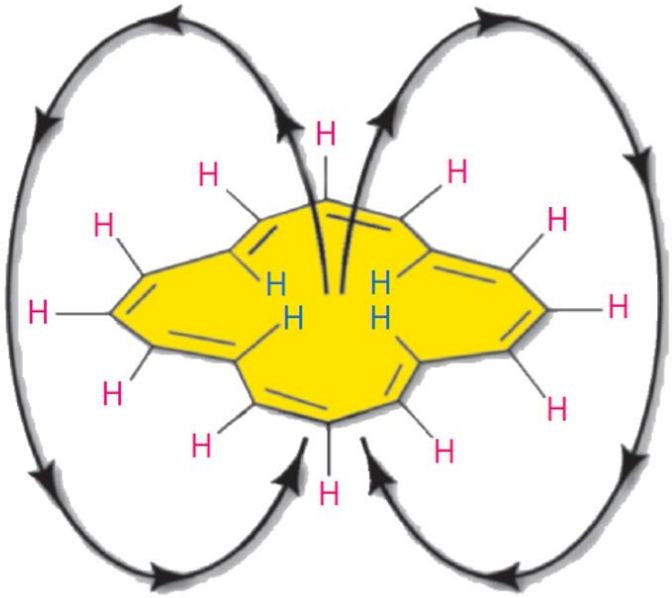
ΕΙΚΟΝΑ 13-21 Το φάσμα ^{13}C NMR του 1-μεθυλοκυκλοεξενίου.



B_0

12 «εξωτερικά» υδρογόνα: δ 9,3
6 «εσωτερικά» υδρογόνα: δ –3,0
[18]αννουλένιο

(*α*)



B_0

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

(*β*)

NIBIB

Για περισσότερη μελέτη

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=ywR6aLpfjl0&ab_channel=Dr.PuspendraClasses

https://www.youtube.com/watch?v=SBir5wUS3Bo&ab_channel=ProfessorDaveExplains

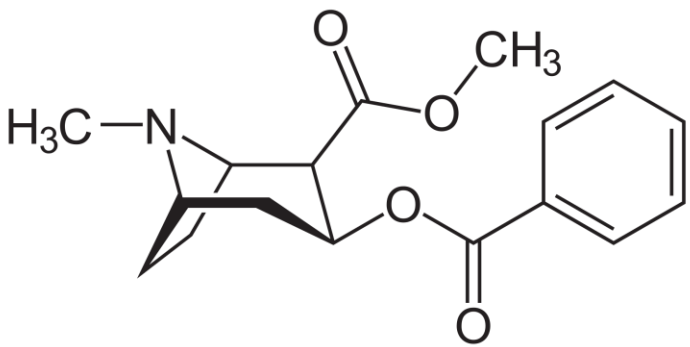
https://www.chemguide.co.uk/analysis/nmr/background.html

ΚΕΦ.13. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ:

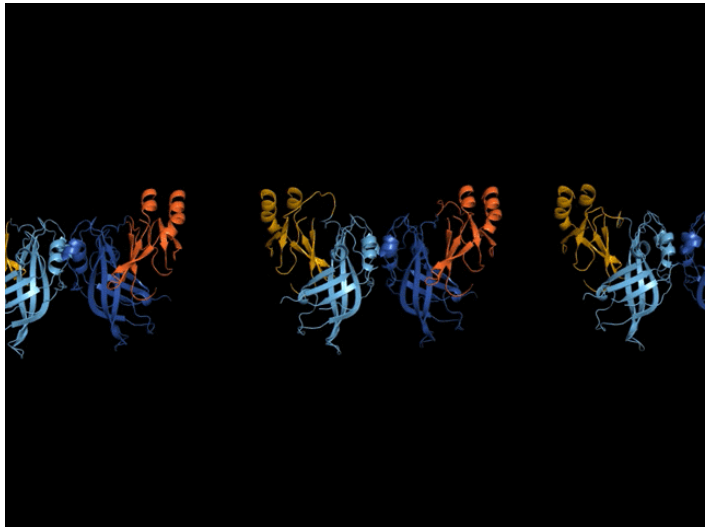
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

επανάληψη

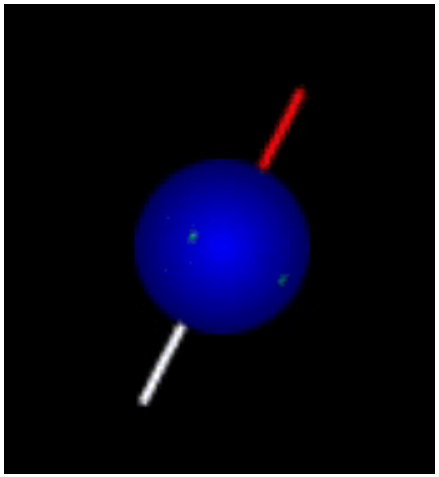
Εύρεση δομής μικρών μορίων!



Εύρεση δομής μακρομορίων



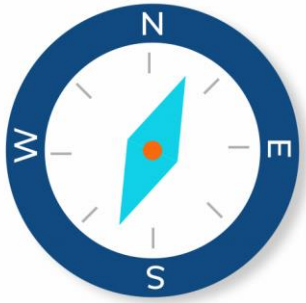
MRI

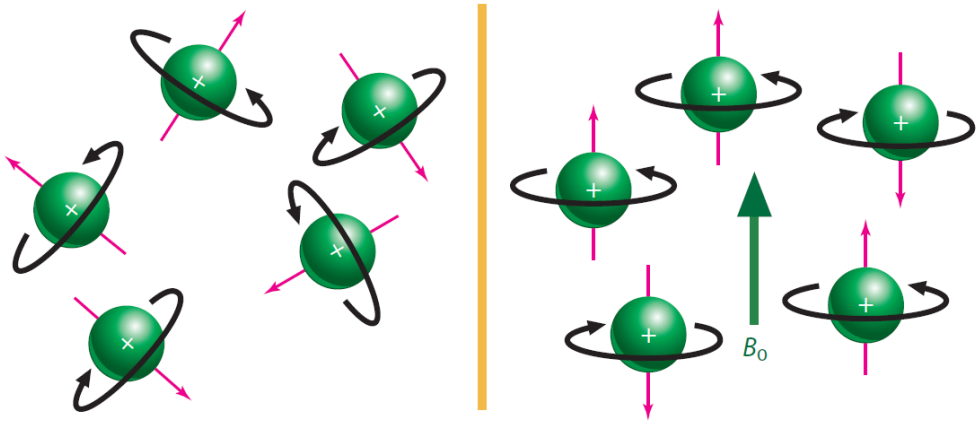


✓ Ευτυχώς: spin ^{1}H και ^{13}C

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

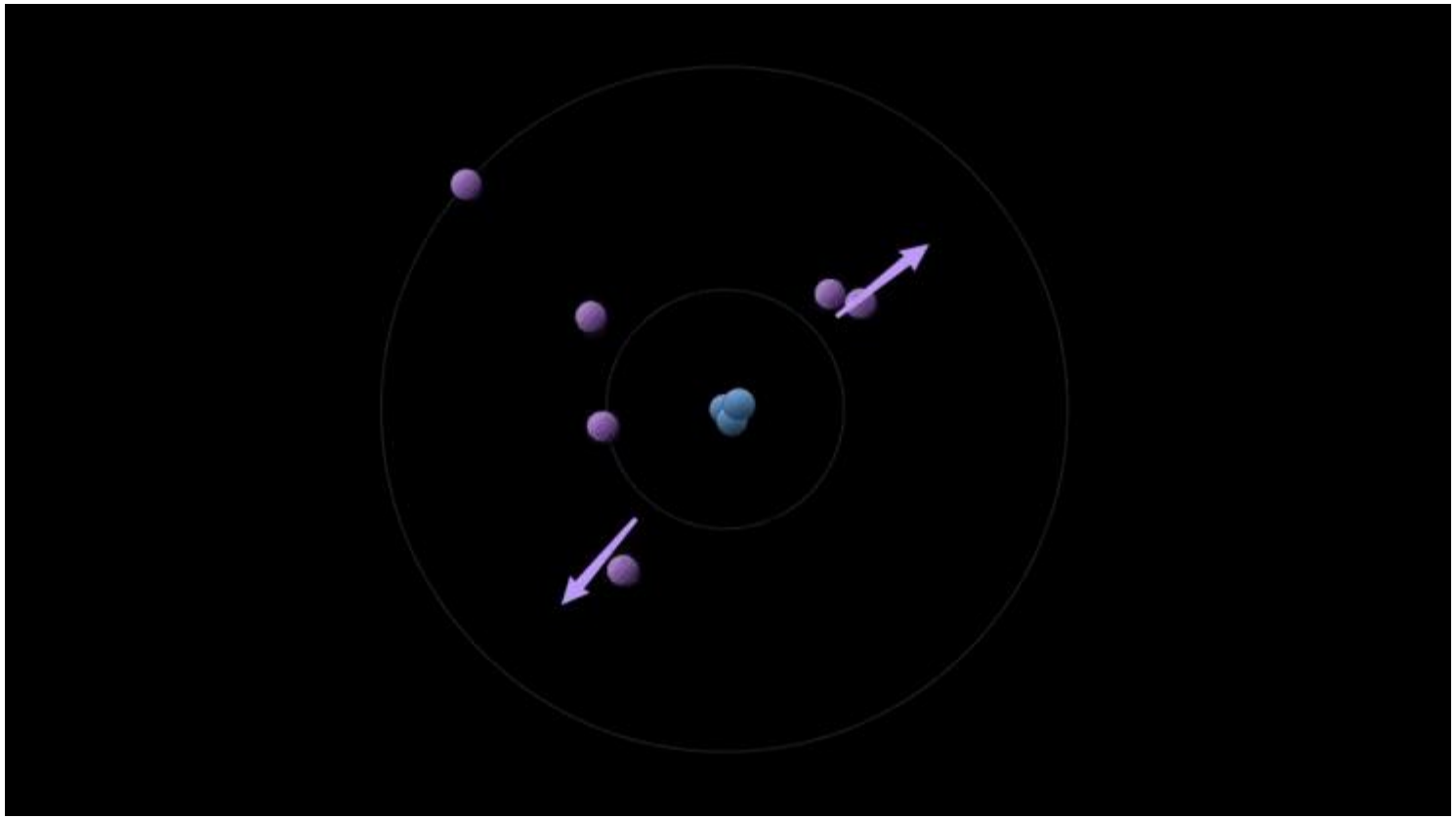
Μαγνητικοί πυρήνες	Μη μαγνητικοί πυρήνες
^{1}H	^{12}C
^{13}C	^{16}O
^{2}H	^{32}S
^{14}N	
^{19}F	
^{31}P	

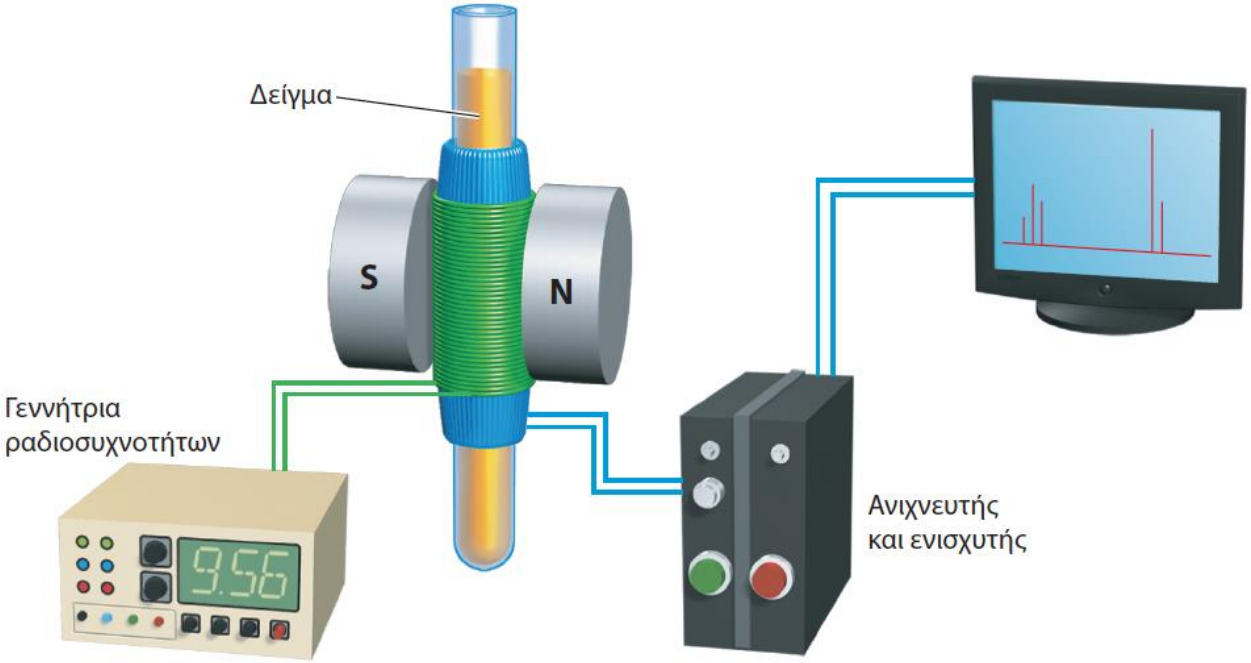




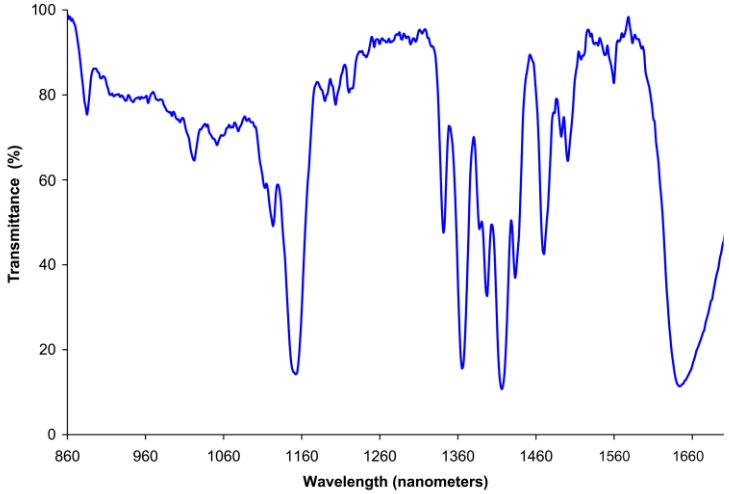
(α) Χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (β) Με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_0

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





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 αντινοβολείται με ενέργεια rf.

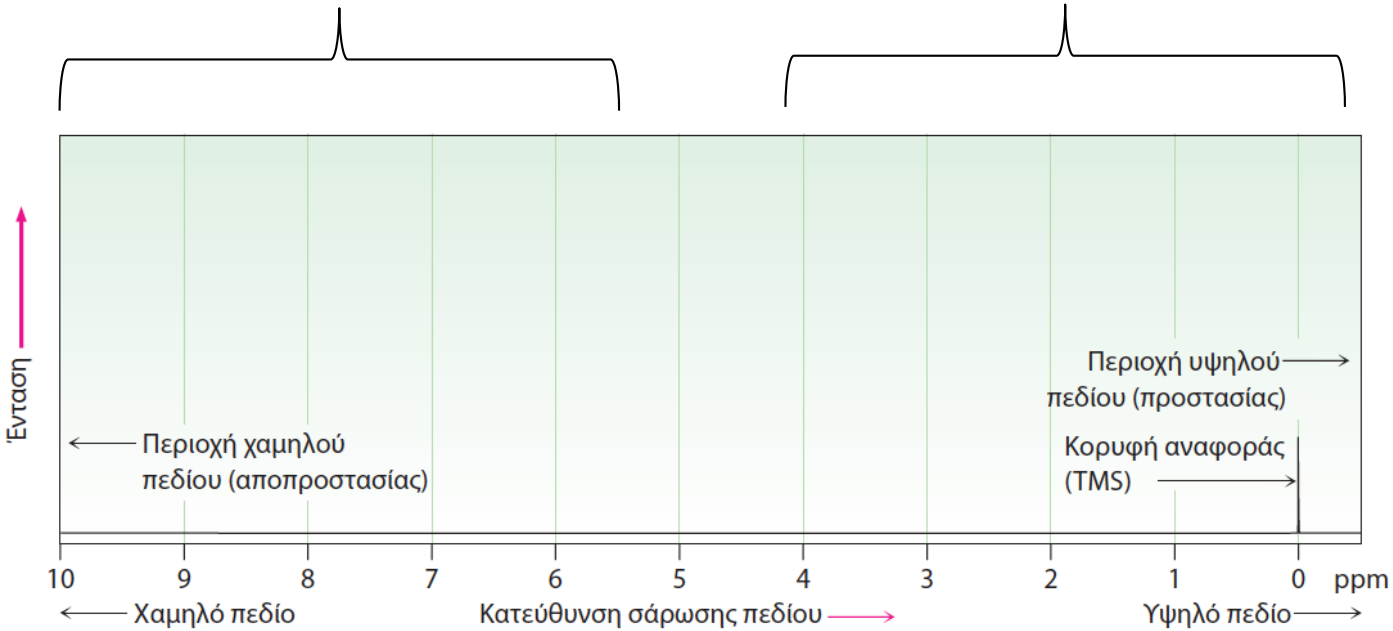


✓ Κλίμακα χρόνου: Το NMR διαφέρει από το IR

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

χαμηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

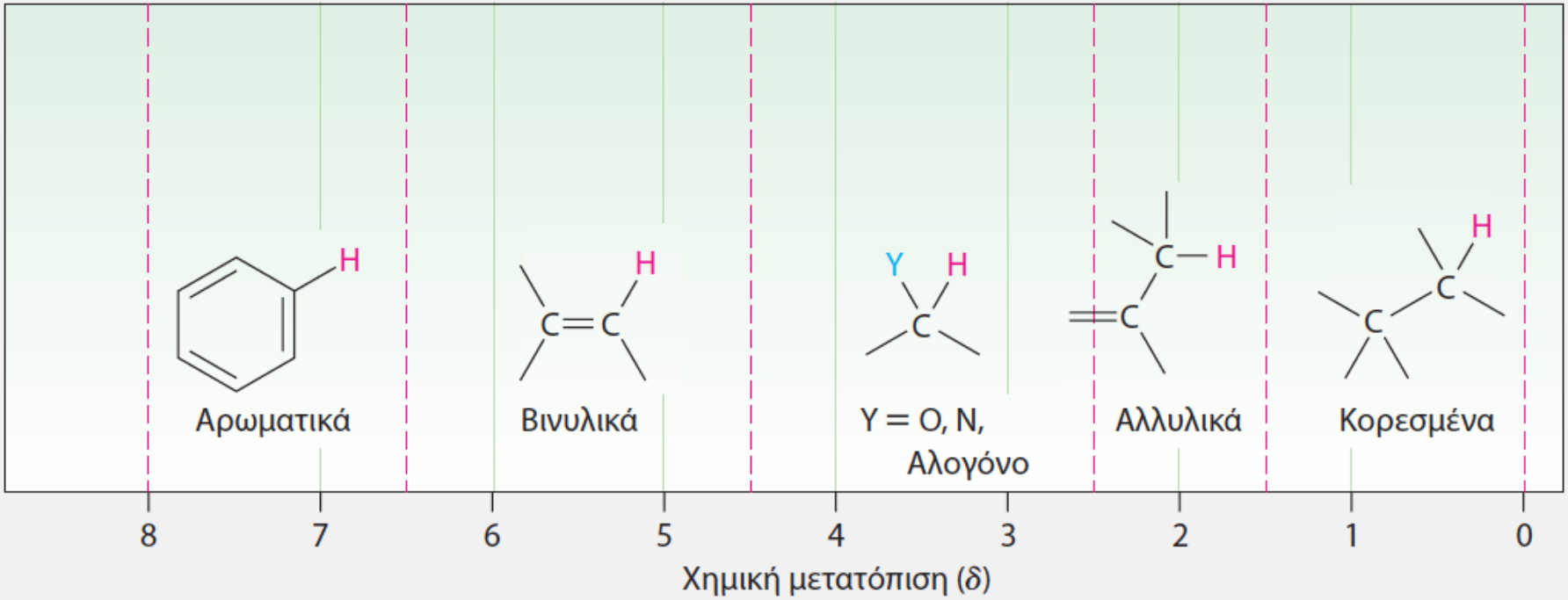
υψηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου



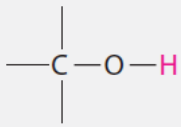
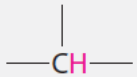
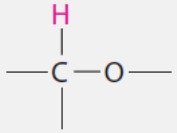
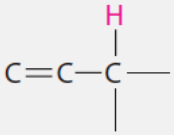
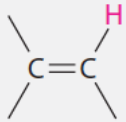
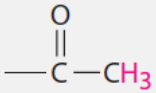
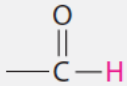
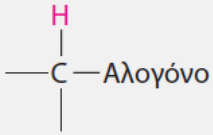
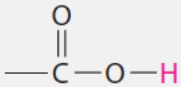
ΕΙΚΟΝΑ 13-5 Το γράφημα ^{1}H NMR. Η περιοχή χαμηλού πεδίου (αποπροστασίας) βρίσκεται στα αριστερά και η περιοχή υψηλού πεδίου (προστασίας) στα δεξιά. Η απορρόφηση του τετραμεθυλοσιλανίου (TMS) χρησιμοποιείται ως κορυφή αναφοράς.

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

ΠΙΝΑΚΑΣ 13-2 Περιοχές του φάσματος ^{1}H NMR

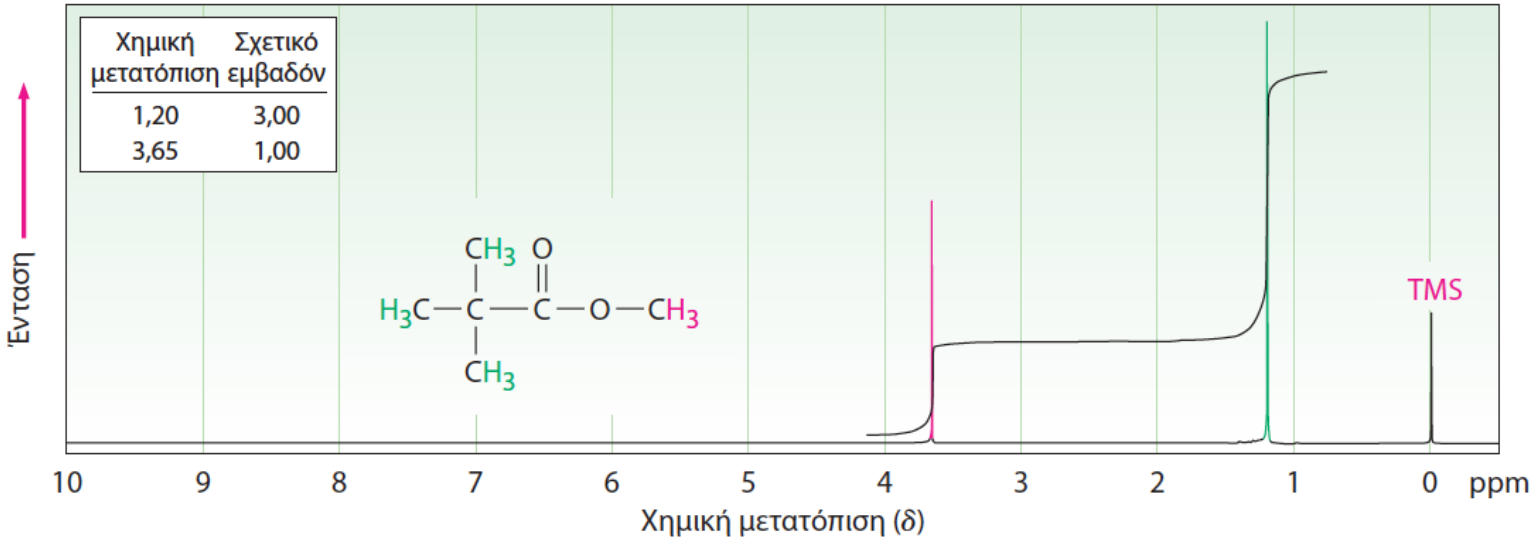


ΠΙΝΑΚΑΣ 13-3 Συσχετισμός των χημικών μετατοπίσεων πυρήνων ^1H ανάλογα με το περιβάλλον τους

Είδος υδρογόνου		Χημική μετατόπιση (δ)	Είδος υδρογόνου		Χημική μετατόπιση (δ)
Ένωση αναφοράς	$Si(CH_3)_4$	0	Αλκοόλη		2,5-5,0
Αλκυλο (πρωτοταγές)	$-CH_3$	0,7-1,3			
Αλκυλο (δευτεροταγές)	$-CH_2-$	1,2-1,6			
Αλκυλο (τριτοταγές)		1,4-1,8	Αλκοόλες, αιθέρες		3,3-4,5
Αλλυλικό		1,6-2,2	Βινυλικό		4,5-6,5
Μεθυλοκετονικό		2,0-2,4	Αρωματικό	$Ar-H$	6,5-8,0
Αρωματικό μεθύλιο	$Ar-CH_3$	2,4-2,7	Αλδεϋδικό		9,7-10,0
Αλκυνυλο	$-C\equiv C-H$	2,5-3,0			
Αλκυλαλογονίδιο		2,5-4,0	Καρβοξυλικό οξύ		11,0-12,0

13.5

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

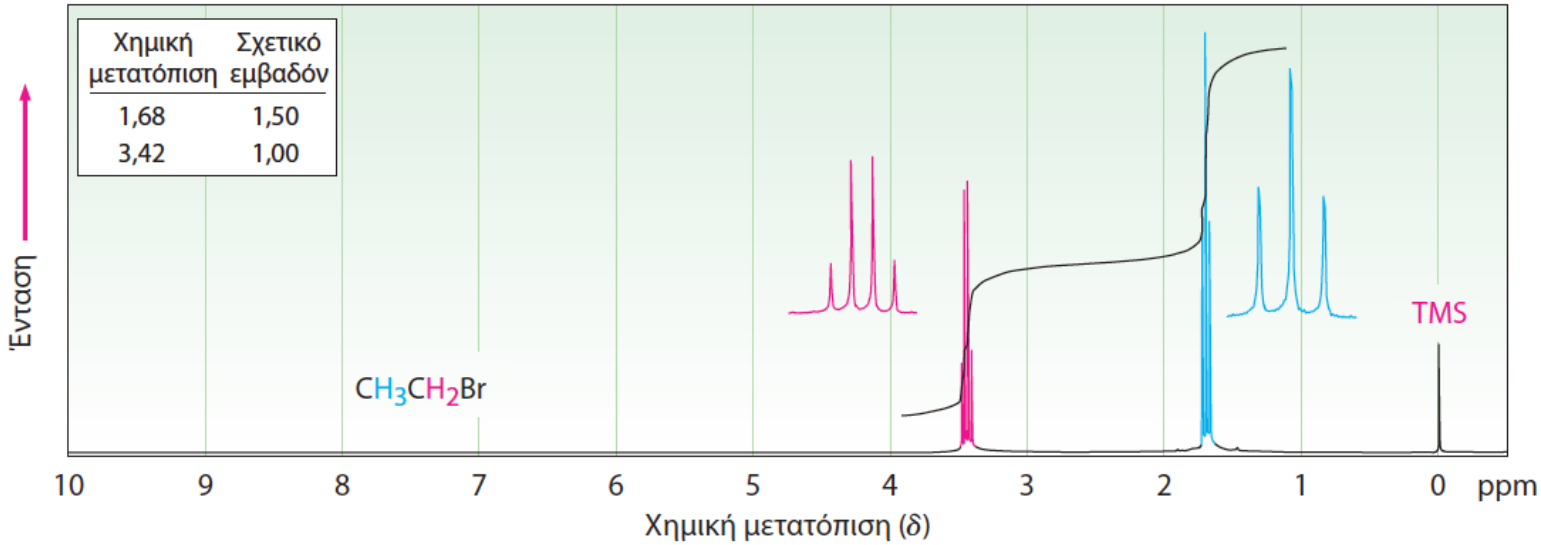


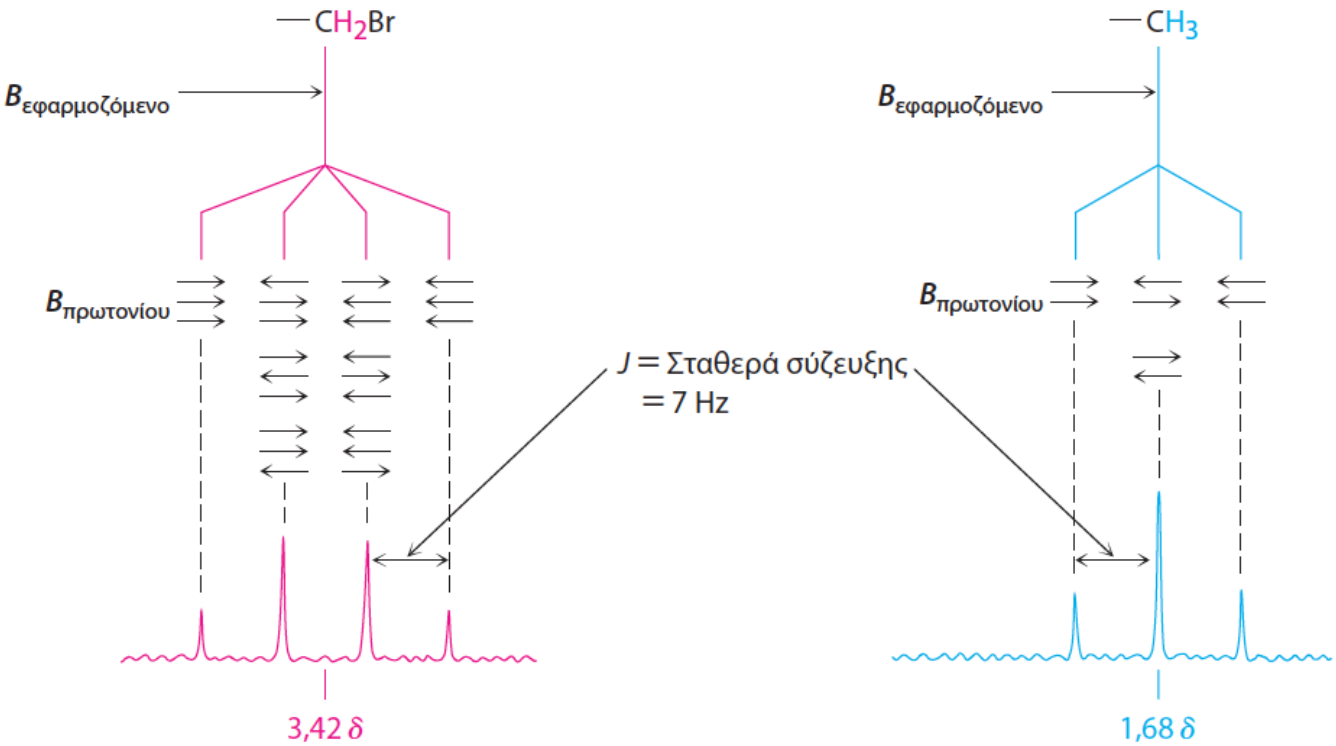
ΕΙΚΟΝΑ 13-6 Το φάσμα ^{1}H NMR του 2,2-διμεθυλοπροπανοϊκού μεθυλεστέρα. Ολοκληρώνοντας τις κορυφές, παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν αναλογία 1:3, η οποία αντιστοιχεί στον λόγο του αριθμού των πρωτονίων (3:9) που είναι υπεύθυνα για κάθε κορυφή. Τα σύγχρονα όργανα παρέχουν απευθείας μια ψηφιακή ένδειξη των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

13.6

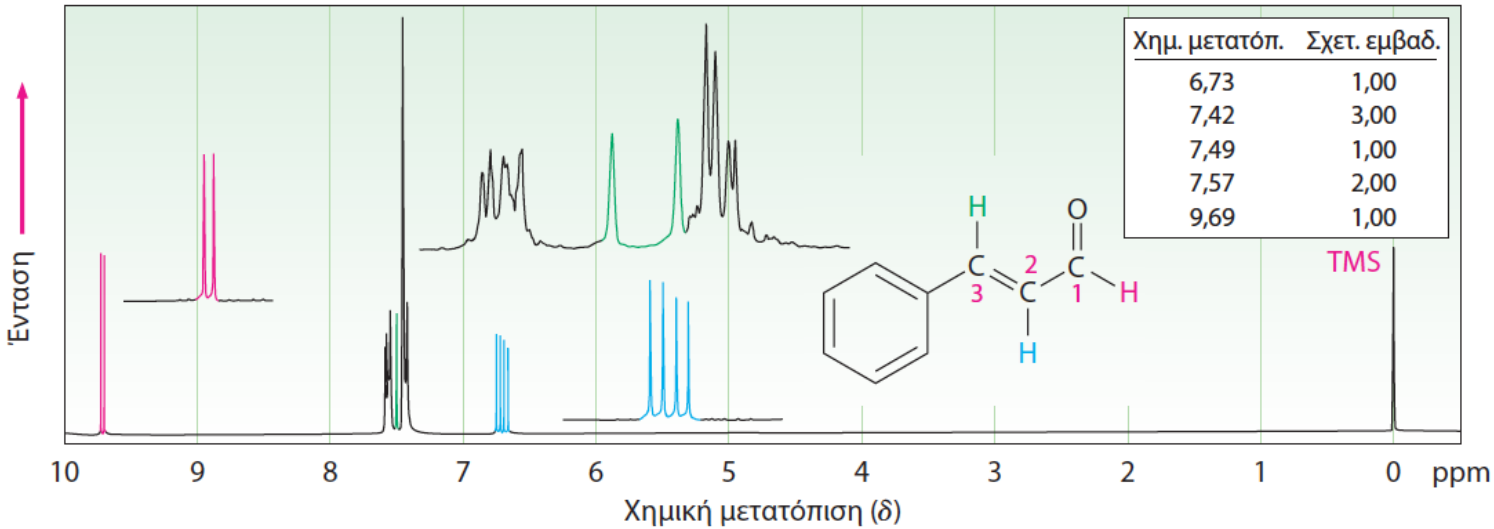
- ✓ Σχάση spin-spin
- ✓ Κανόνας ν + 1
- ✓ Σταθερά σύζευξης

ΕΙΚΟΝΑ 13-7 Το φάσμα ^{1}H NMR του βρωμοαιθανίου, CH_3CH_2Br. Τα πρωτόνια της ομάδας —CH_2Br εμφανίζονται ως τετραπλή κορυφή στα 3,42 δ και τα πρωτόνια του —CH_3 ως τριπλή κορυφή στα 1,68 δ.

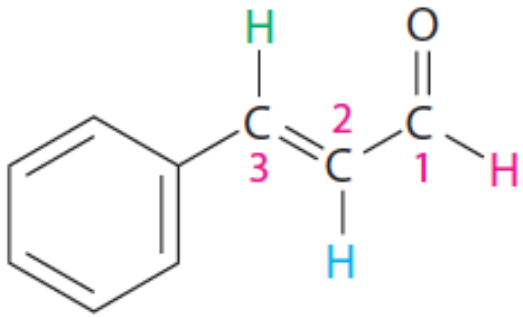


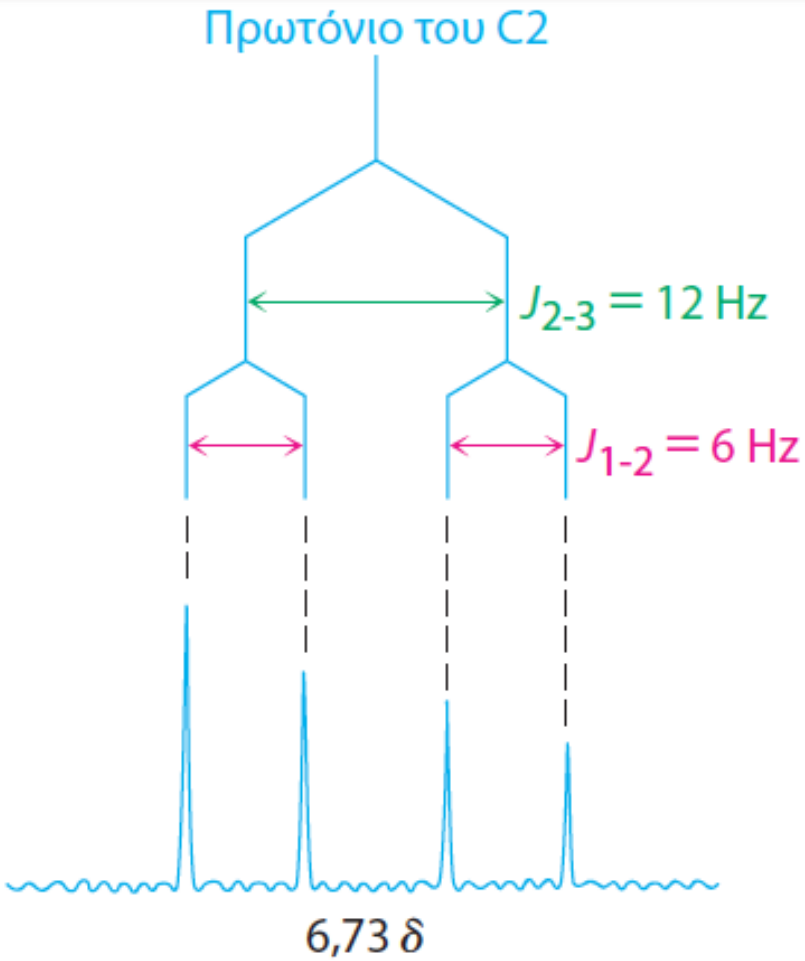


ΕΙΚΟΝΑ 13-8 Η προέλευση της σχάσης σπιν-σπιν στο βρωμοαιθάνιο. Τα πυρηνικά σπιν των γειτονικών πρωτονίων, που υποδεικνύονται με μικρά οριζόντια βέλη, διευθετούνται είτε ομόρροπα είτε αντίρροπα προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, προκαλώντας τη σχάση των απορροφήσεων σε πολλαπλές κορυφές.



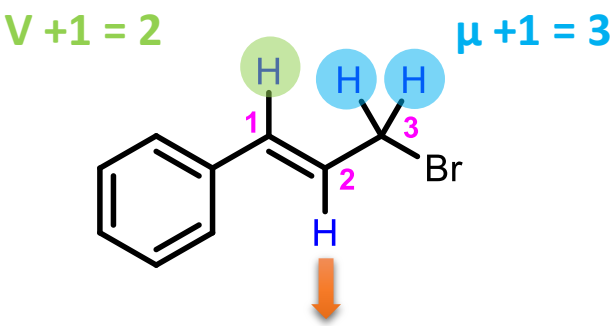
ΕΙΚΟΝΑ 13-13 Το φάσμα ^{1}H NMR της *trans*-κινναμαλδεΰδης. Το σήμα του πρωτονίου του C2 (γαλάζιο) διασπάται σε τέσσερις κορυφές –μια διπλή της διπλής– από τα δύο μη ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια.





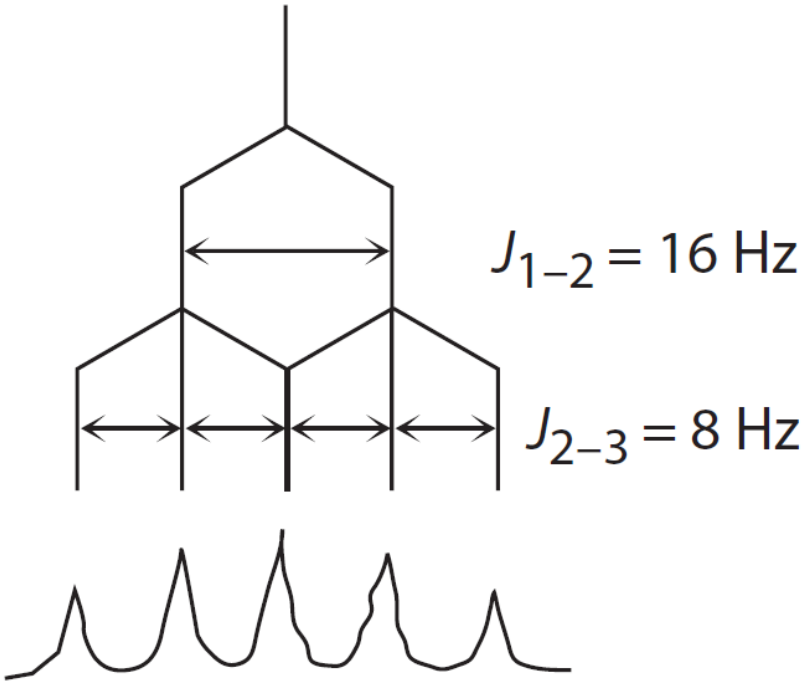
ΕΙΚΟΝΑ 13-14 Το δενδρόγραμμα για το πρωτόνιο C2 της *trans*-κινναμαλδεΰδης δείχνει τον τρόπο σύζευξης με τα πρωτόνια των C1 και C3, με διαφορετικές σταθερές σύζευξης.

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 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.

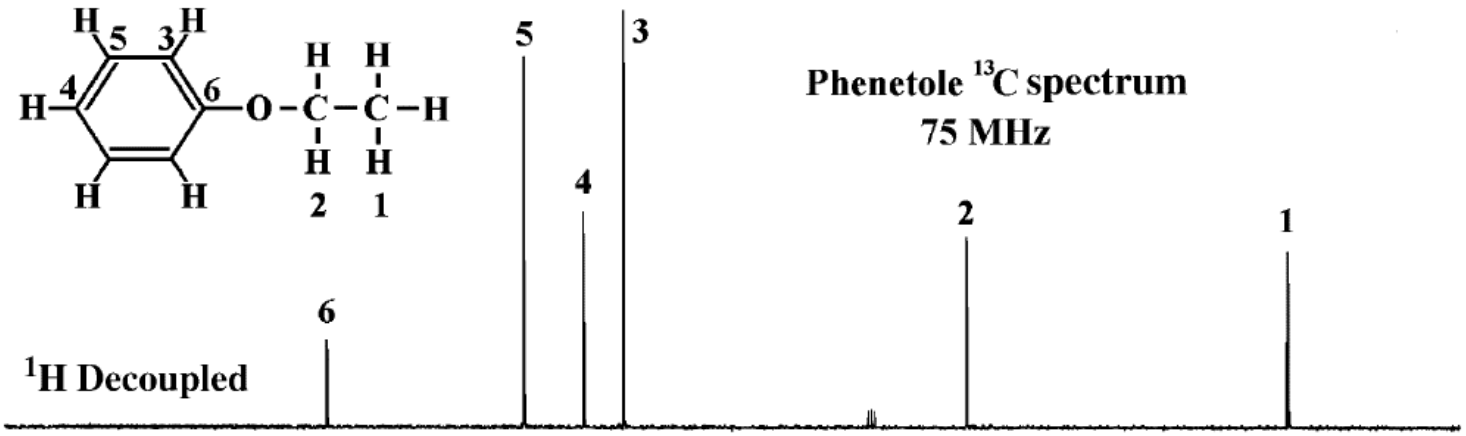


Εξαπλή,
(πρακτικά πενταπλή)

(ν+1)(μ+1) = 6



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

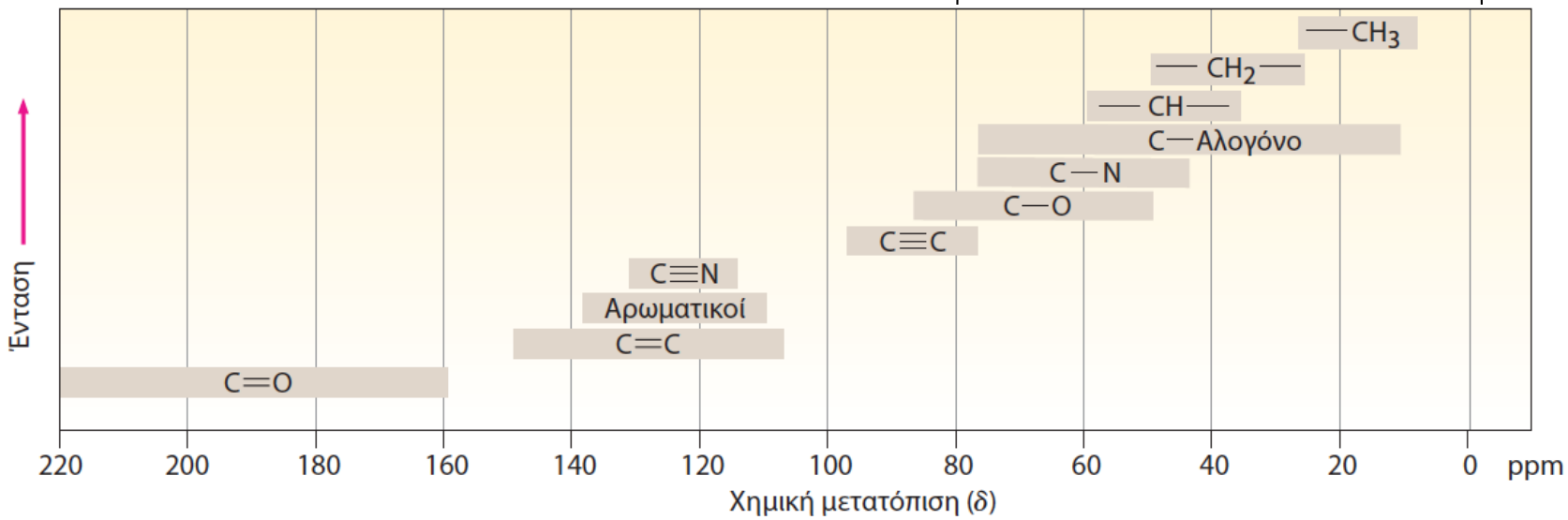


13.11

χαμηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

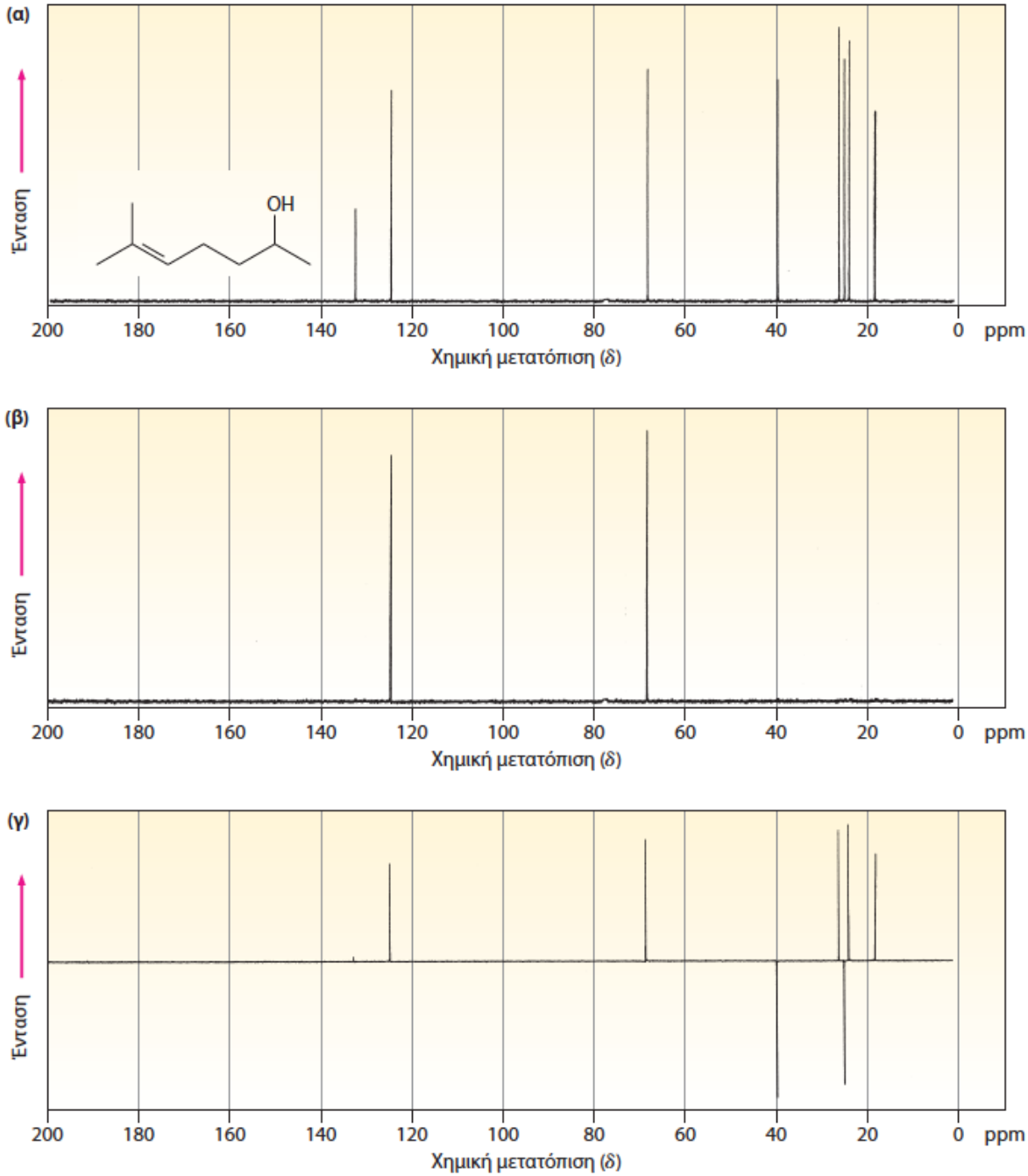
υψηλότερη ισχύ μαγνητικού πεδίου

ΕΙΚΟΝΑ 13-17
Συσχετισμοί χημικής μετατόπισης στη φασματοσκοπία ^{13}C NMR.



- ✓ Επαγωγικό (±I): ηλεκτραρνητικότητα
- ✓ Συζυγιακό (±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_3, και αρνητικά σήματα για τους δύο άνθρακες CH_2.

μόνο C-H

(DEPT-90)

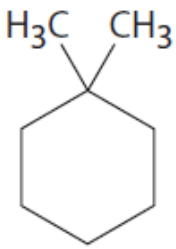
CH, CH3

CH2

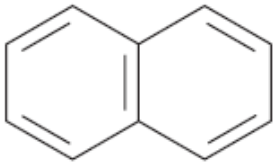
(DEPT-135)

ΕΞΑΣΚΗΣΗ

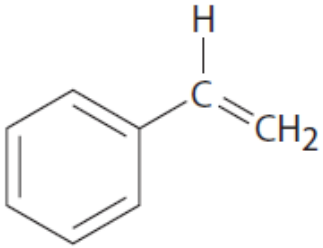
13-34* Πόσα είδη μη ισοδύναμων πρωτονίων υπάρχουν σε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια;

(α) 

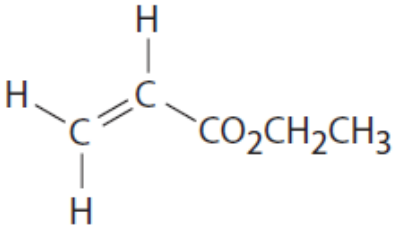
(β) $CH_3CH_2CH_2OCH_3$

(γ) 

Ναφθαλένιο

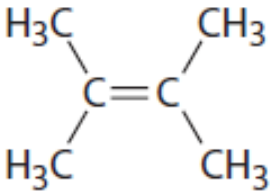
(δ) 

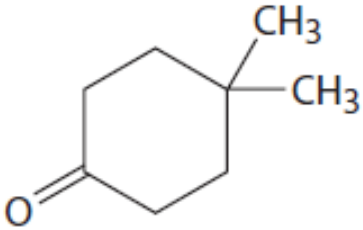
Στυρένιο

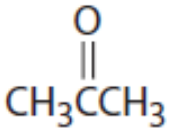
(ε) 

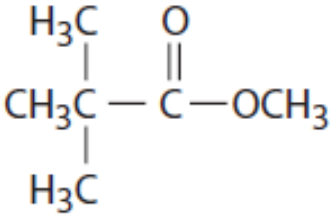
Ακρυλικός αιθυλεστέρας

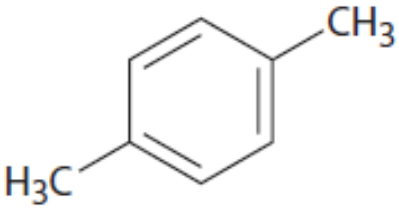
13-36 Πόσα σήματα θα αναμένατε να παρουσιάζει κάθε ένα από τα ακόλουθα μόρια στα φάσματα ^{1}H και ^{13}C;

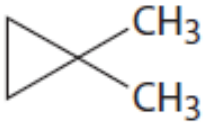
(α) 

(β) 

(γ) 

(δ) 

(ε) 

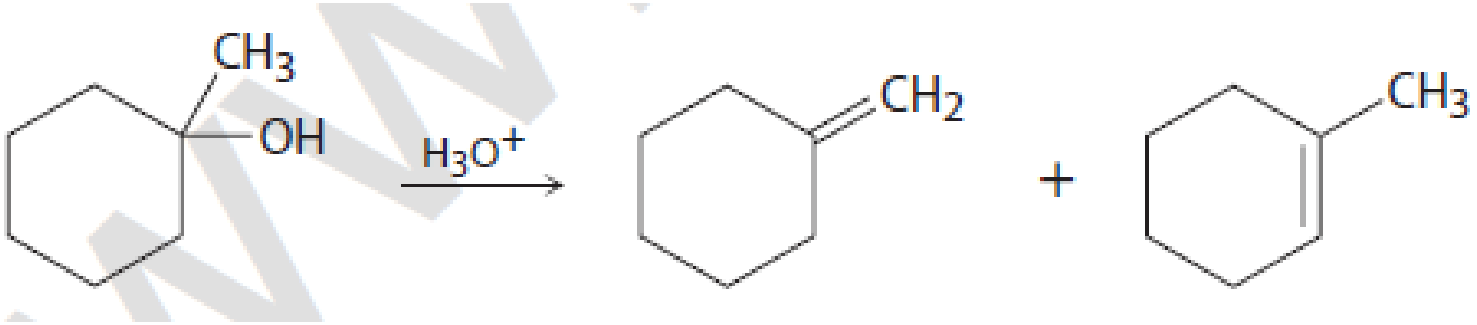
(στ) 

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

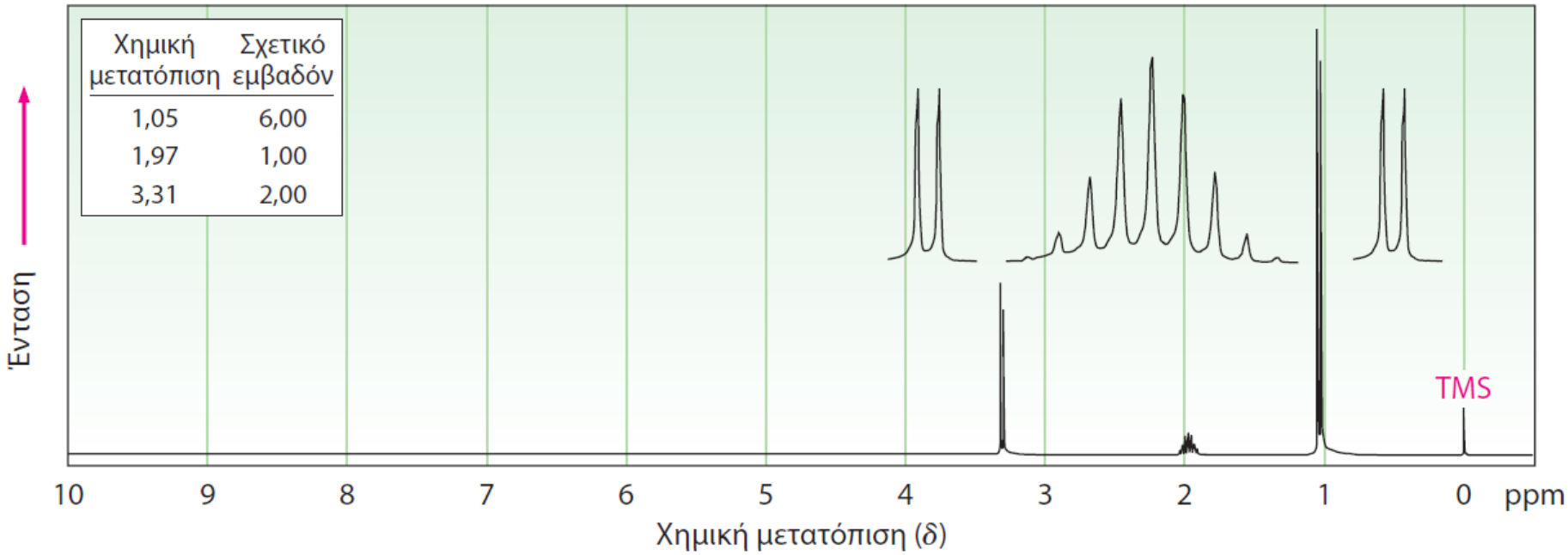
(α) $(CH_3)_3CH$ **(β)** $CH_3CH_2COOCH_3$ **(γ)** *trans*-2-Βουτένιο

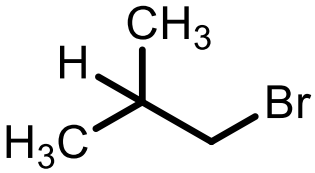
13-39 Προβλέψτε τον τύπο σχάσης (πολλαπλότητα) για κάθε είδος υδρογόνου στον προπανοϊκό ισοπροπυλεστέρα, $CH_3CH_2COOCH(CH_3)_2$

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

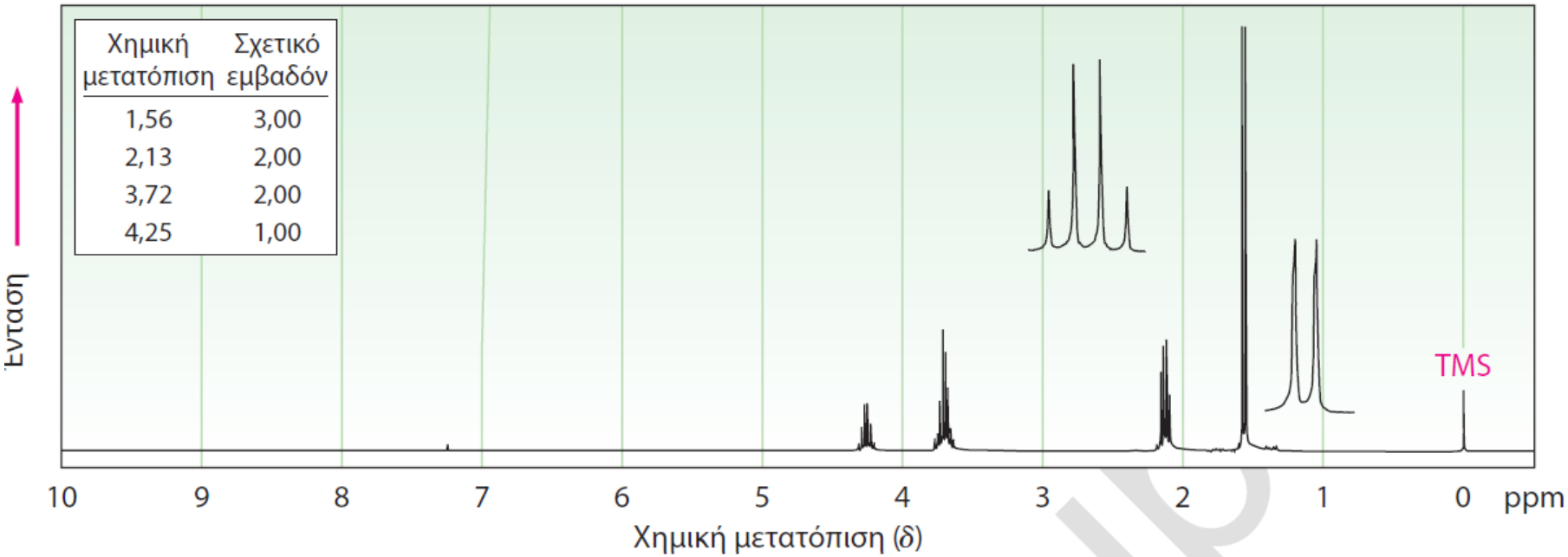


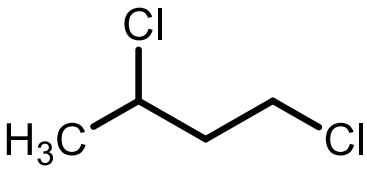
13-45* Προτείνετε δομές για τις δύο ενώσεις, των οποίων τα φάσματα ^{1}H NMR απεικονίζονται παρακάτω: (α) C_4H_9Br





13-45* Προτείνετε δομές για τις δύο ενώσεις, των οποίων τα φάσματα ^{1}H NMR απεικονίζονται παρακάτω: (β) $C_4H_8Cl_2$





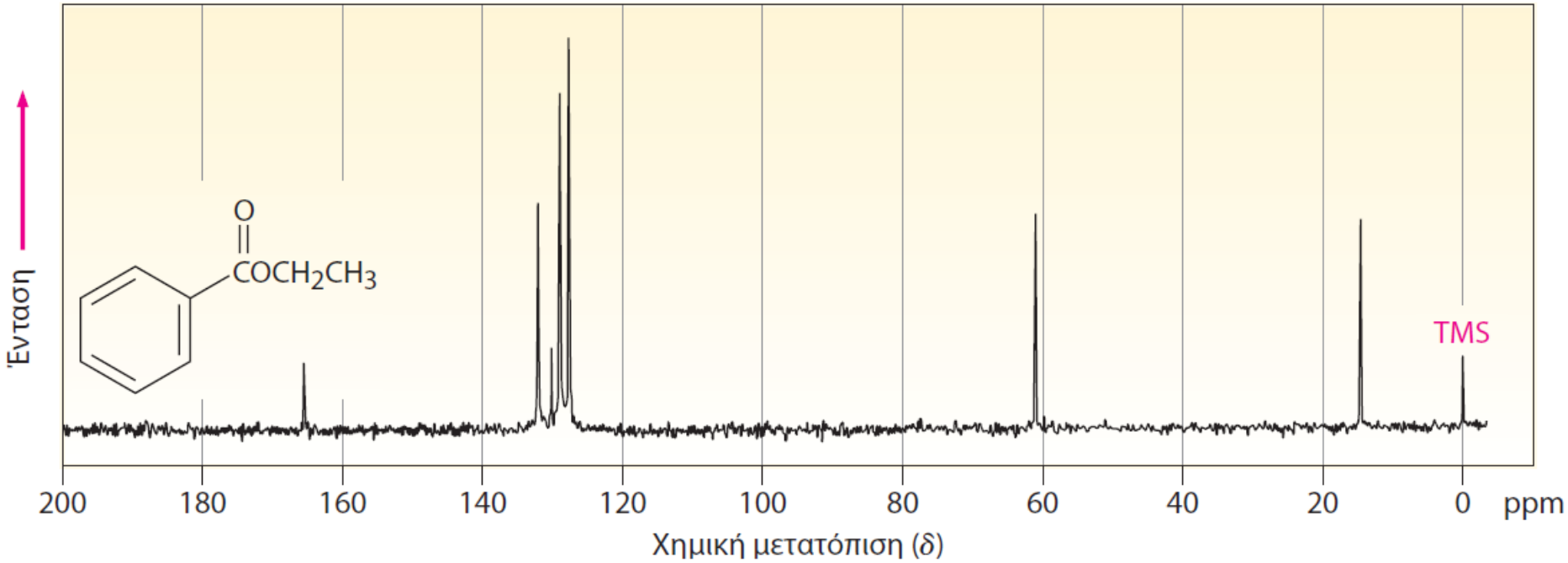
13-47 Πόσες απορροφήσεις θα αναμένατε να παρατηρήσετε στα φάσματα ^{13}C NMR των παρακάτω ενώσεων;

(α) 1,1-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

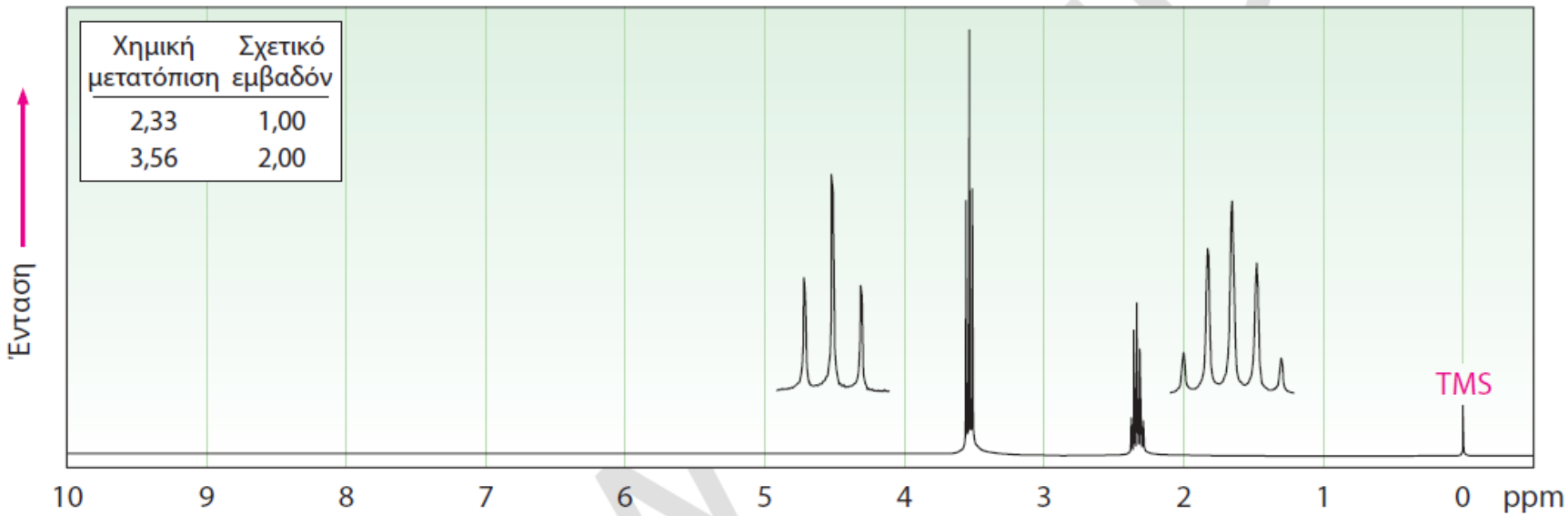
(γ) *tert*-Βουτυλοκυκλοεξάνιο

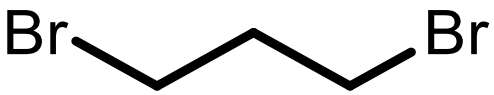
(ε) *cis*-1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

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

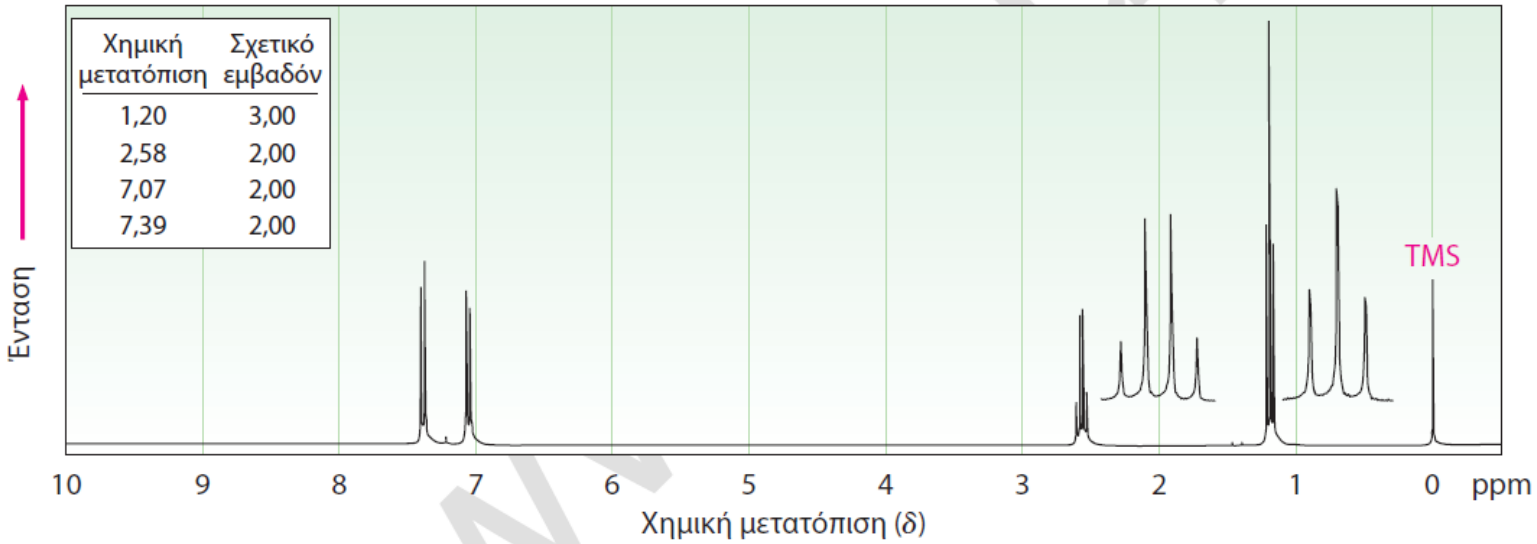


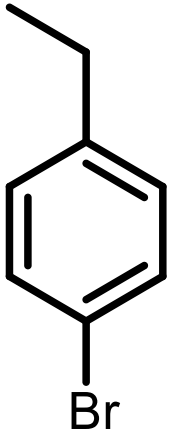
13-53* Η ένωση, της οποίας το φάσμα ^1H NMR απεικονίζεται παρακάτω, έχει μοριακό τύπο $C_3H_6Br_2$. Προτείνετε μια δομή.

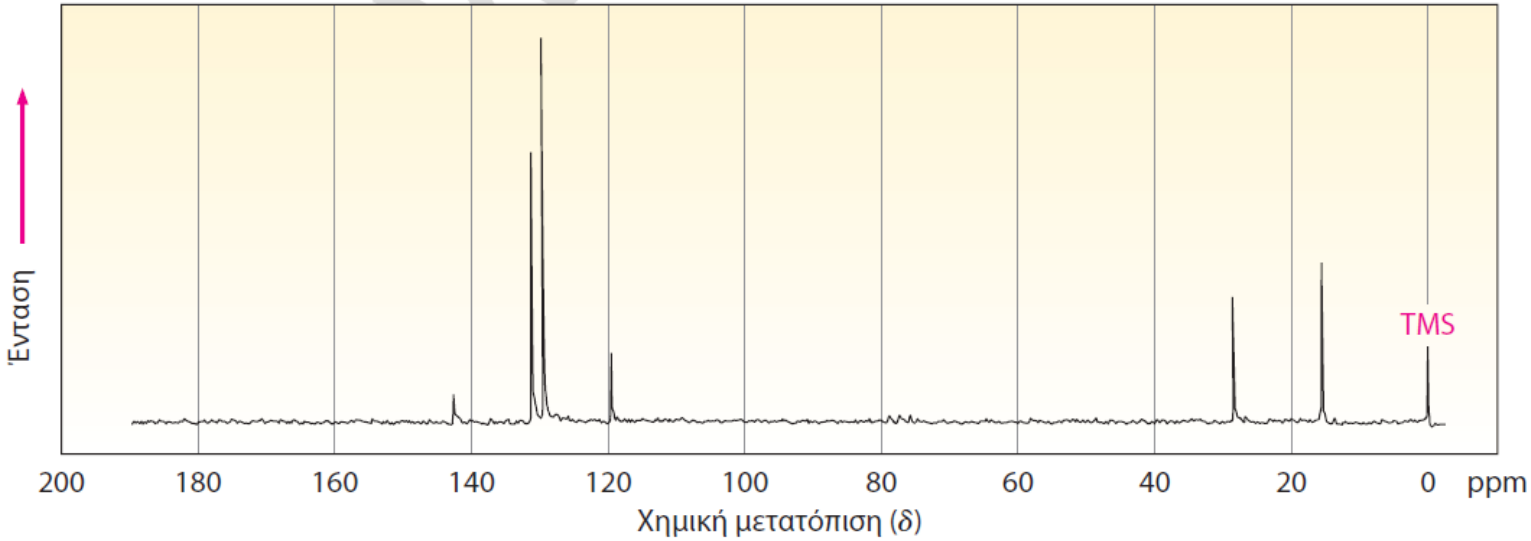




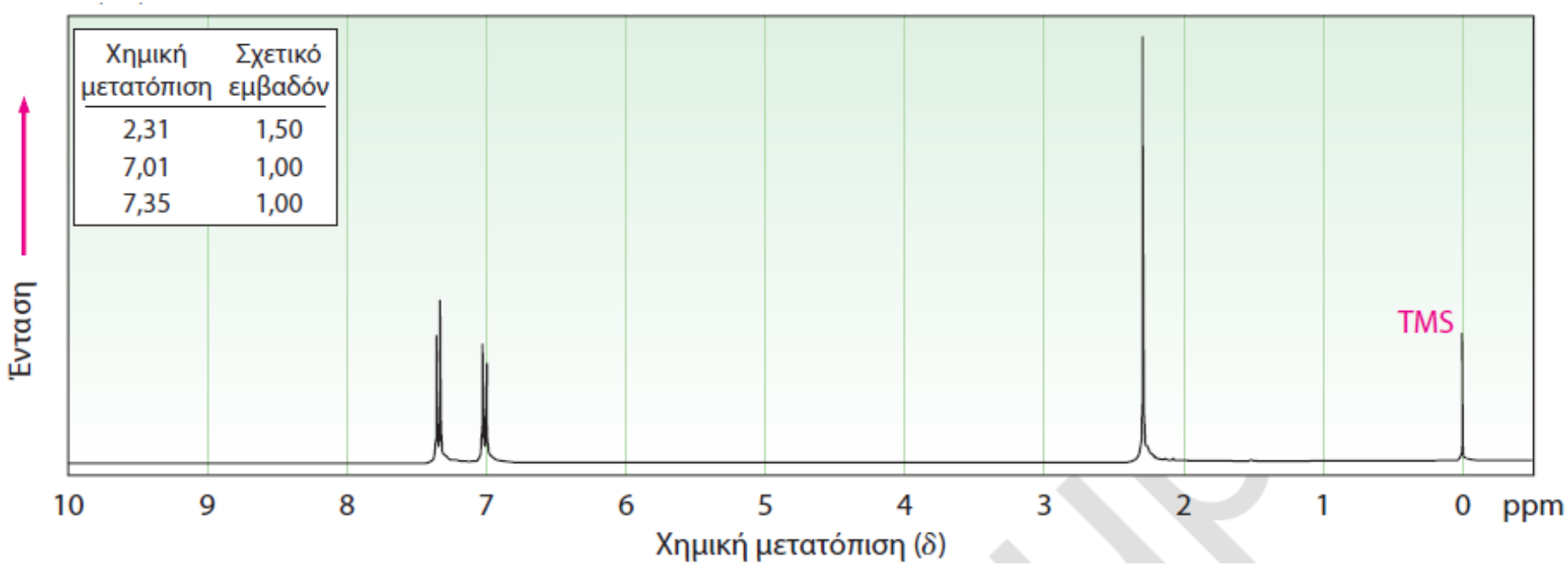
13-57* Δίνονται τα φάσματα ^{1}H και ^{13}C NMR της ένωσης A, C_8H_9Br. Προτείνετε μια δομή για την A και αποδώστε τις κορυφές των φασμάτων στη δομή αυτή

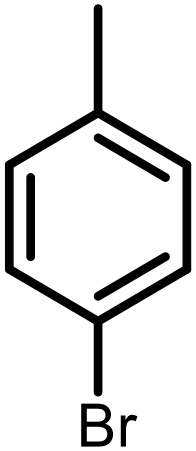






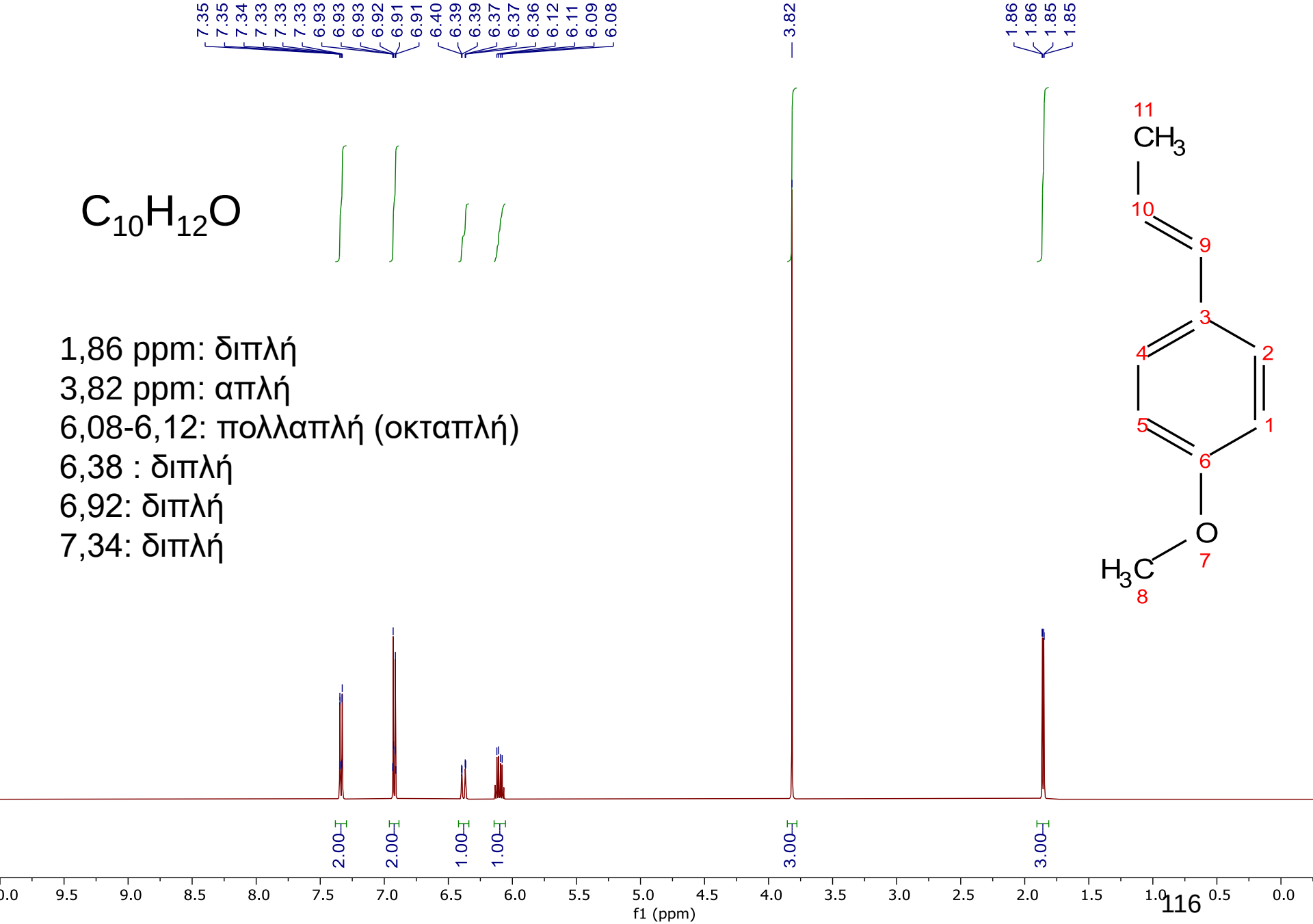
13-58* Δίνεται το φάσμα ^1H NMR της ένωσης A, C_7H_7Br. Προτείνετε μια δομή και αποδώστε τις κορυφές στη δομή αυτή





$C_{10}H_{12}O$

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



13-60 Η ένωση Α, ένας υδρογονάνθρακας με M^+ = 96 στο φάσμα μαζών του, διαθέτει τα φασματοσκοπικά δεδομένα ^{13}C NMR που δίνονται παρακάτω. Κατά την αντίδρασή της με BH_3 ακολουθούμενη από κατεργασία με βασικό διάλυμα H_2O_2, η Α μετατρέπεται στην ένωση Β, της οποίας τα φασματοσκοπικά δεδομένα του ^{13}C επίσης δίνονται. Προτείνετε δομές για τις ενώσεις Α και Β.

Ένωση Α

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

DEPT-90: δεν εμφανίζονται κορυφές

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

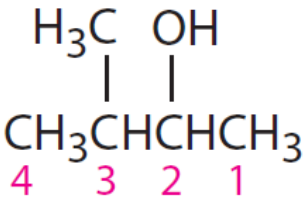
Ένωση Β

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

DEPT-90: 40,5 δ

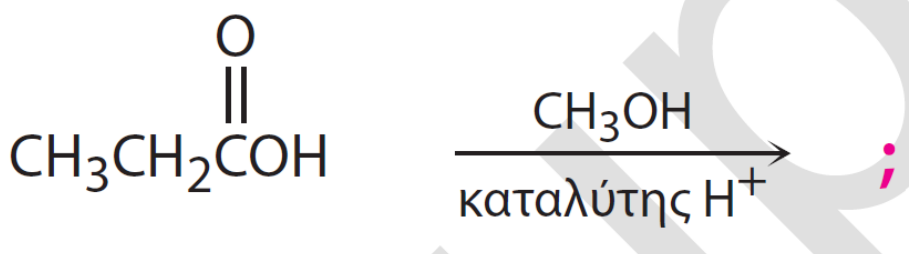
DEPT-135: θετική κορυφή στα 40,5 δ και αρνητικές κορυφές στα 26,1 - 26,9 - 29,9 - 68,2 δ

13-65 Η 3-μεθυλο-2-βουτανόλη εμφανίζει πέντε κορυφές στο φάσμα ^{13}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 (RCO_2H) αντιδρούν με αλκοόλες (ROH) παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Το προϊόν της αντίδρασης του προπανοϊκού οξέος με τη μεθανόλη εμφανίζει τα παρακάτω φασματοσκοπικά δεδομένα. Προτείνετε μια δομή.



Προπανοϊκό οξύ

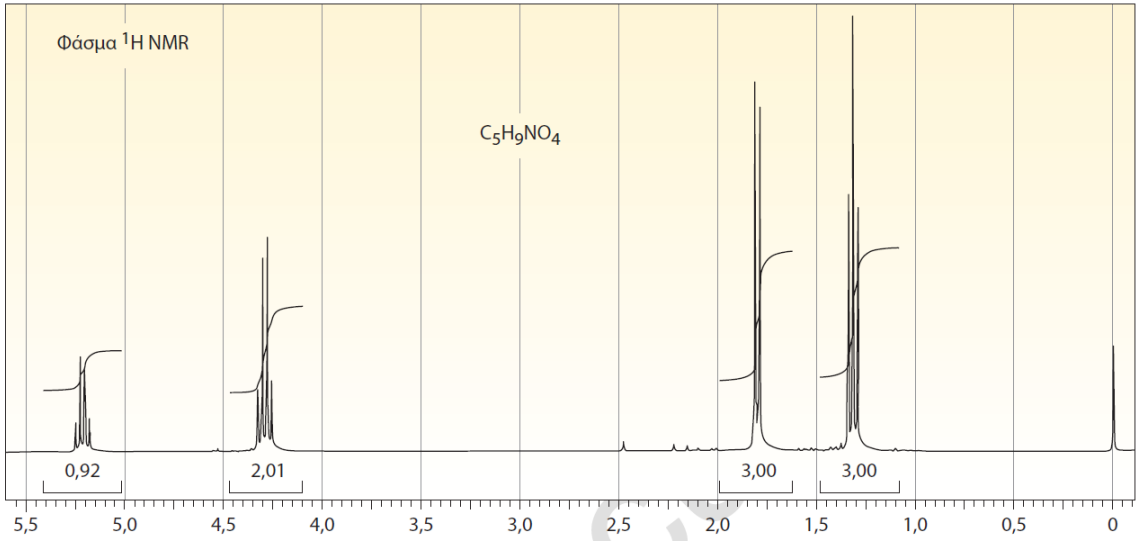
MS: $M^+ = 88$

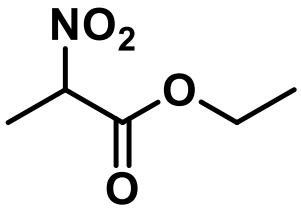
IR: 1.735 cm^{-1}

^1H NMR: 1,11 δ (3 H, τριπλή, *J* = 7 Hz) - 2,32 δ (2 H, τετραπλή, J = *7* Hz) - 3,65 δ (3 H, απλή)

^{13}C NMR: 9,3 - 27,6 - 51,4 - 174,6 δ

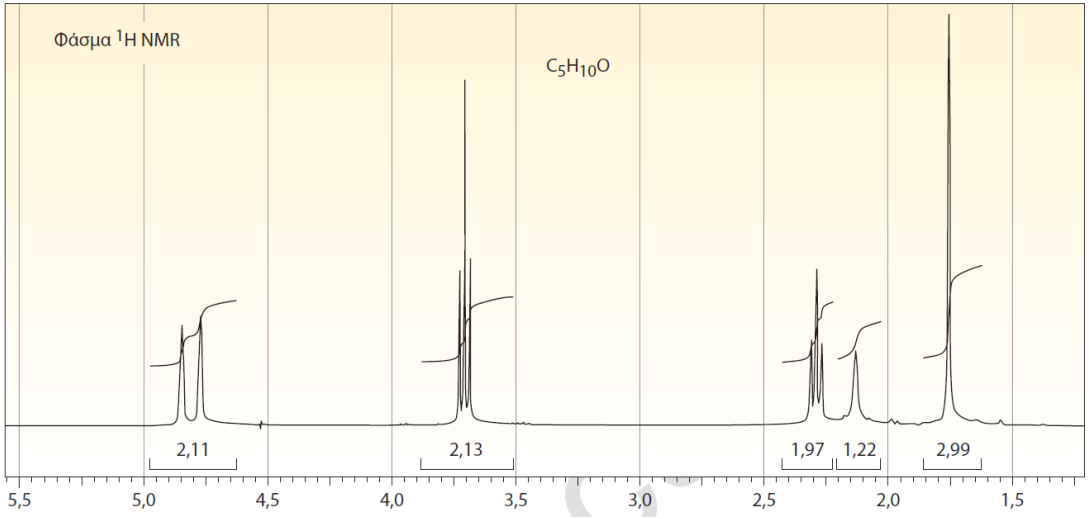
13-69* Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα ^{1}H NMR για μια ένωση με μοριακό τύπο $C_5H_9NO_4$. Στο φάσμα υπερύθρου υπάρχουν ισχυρές ταινίες απορρόφησης στα 1750 και 1562 cm^{-1} και μία μέσης έντασης στα 1320 cm^{-1}. Τα δεδομένα του φάσματος ^{13}C NMR και των πειραμάτων DEPT παρατίθενται στον πίνακα. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης.

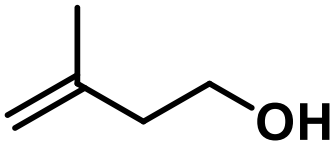




Απορροφήσεις ^{13}C NMR	DEPT-135	DEPT-90
14 ppm	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
16	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
63	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
83	Θετική κορυφή	Θετική κορυφή
165	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή

13-70* Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα ^{1}H NMR για μια ένωση με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$. Τα δεδομένα του φάσματος ^{13}C NMR και των πειραμάτων DEPT παρατίθενται στον πίνακα. Στο φάσμα υπερύθρου υπάρχει μία ευρεία ταινία απορρόφησης περίπου στα 3.340 cm^{-1} και μία κορυφή μέσης έντασης στα 1.651 cm^{-1}. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης





Απορροφήσεις ^{13}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