

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΤΜΗΜΑ ΔΑΣΟΛΟΓΙΑΣ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR ΚΑΙ NMR

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2019

# ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR

# Εισαγωγή

- Η φασματοσκοπία είναι μια αναλυτική τεχνική που βοηθά στην διευκρίνιση της δομής οργανικών ενώσεων.
- Οφείλεται στο ποσό του φωτός που απορροφάται από το δείγμα.
- Μετράται ως μήκος κύματος και διαφέρει για κάθε ουσία.

## Πλεονεκτήματα

- Αντικατέστησε τη χημική ανάλυση που απαιτεί δεξιοτεχνία, αντιδραστήρια και όργανα και συχνά είναι υποκειμενική (πχ. έκλυση αερίου, εμφάνιση χρώματος ή ιζήματος, έκλυση οσμής).
- Χρησιμοποιεί ελάχιστο δείγμα και συνήθως δεν το καταστρέφει.
- Το δείγμα ανακτάται μετά τη μέτρηση.
- Εφαρμόζει ήπιες συνθήκες.
- Έχει μεγάλη ακρίβεια και αντικειμενικότητα.
- Έχει μεγάλη ευαισθησία.
- Ο χρόνος λήψης του φάσματος είναι μικρός (λίγα min).

# Εισαγωγή

## Μειονεκτήματα

- Τα φασματοσκοπικά όργανα είναι πολύ ακριβά.
- Η ερμηνεία των φασμάτων απαιτεί ειδικές γνώσεις και εμπειρία.
- Δαπανηρή η λειτουργία, συντήρηση και λήψη φασμάτων.
- Σε σπάνιες περιπτώσεις καταστρέφεται το δείγμα, πχ. Φάσμα μάζας, αλλά η ποσότητα που απαιτείται είναι ελάχιστη.

# Φάσματα απορρόφησης

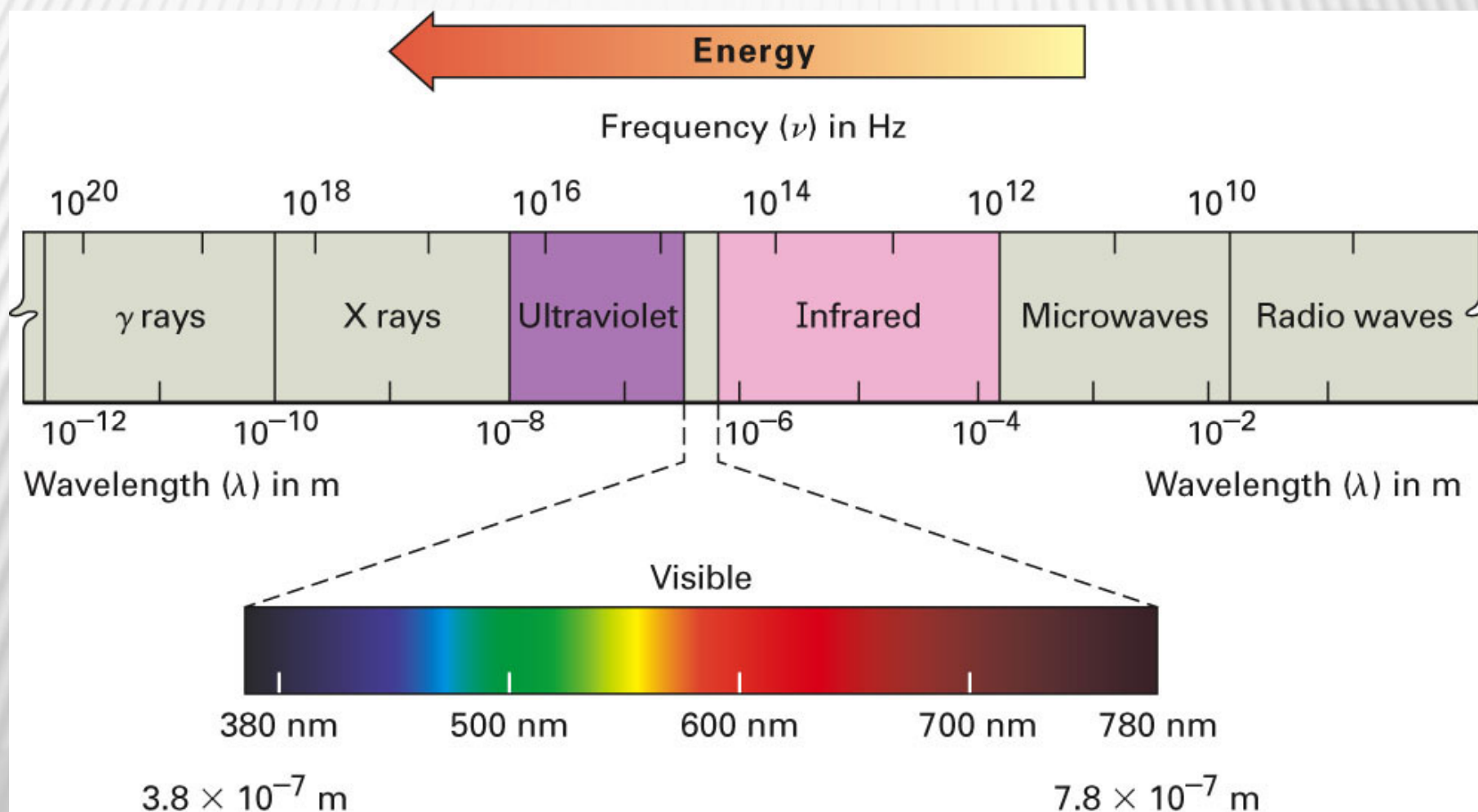
- Οι οργανικές ενώσεις όταν εκτίθενται στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορούν να απορροφήσουν φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας (μήκους κύματος και συχνότητας).
- Η αλλαγή του μήκους κύματος με στόχο την καταγραφή αυτών που απορροφώνται και αυτών που διαχέονται παράγει το φάσμα απορρόφησης.
- Η ενέργεια που απορροφάται κατανέμεται εσωτερικά με τρόπο σαφή και επαναλαμβανόμενο.

# Είδη φασματοσκοπίας

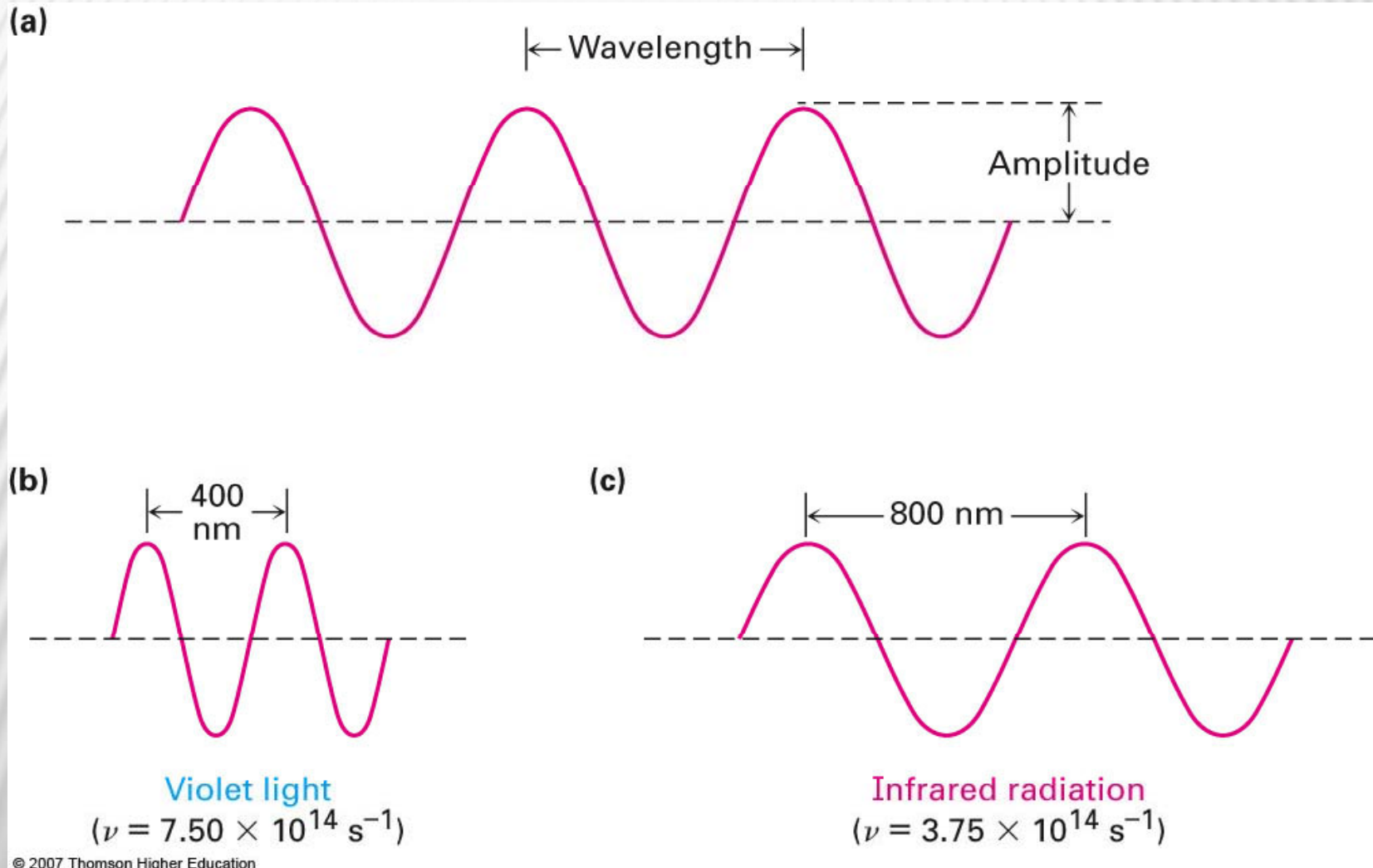
- Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR): μετρά τις συχνότητες δόνησης των δεσμών σε ένα μόριο και χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τις χαρακτηριστικές ομάδες.
- Φασματομετρία μάζας (MS): διασπά το μόριο και μετρά τη μάζα του.
- Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού Nuclear magnetic resonance (NMR): ανιχνεύει σήματα από τα άτομα υδρογόνου και χρησιμοποιείται για να διευκρινίσει δομές και ισομερή.
- Φασματοσκοπία υπεριώδους (UV): χρησιμοποιεί ηλεκτρονικές διεγέρσεις για να καθορίσει δεσμούς στο μόριο.

# Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

$\nu = 10^{22}$  Hz,  $\lambda = 10^{-14}$  m,  $E = 10^9$  Kcal/mol κοσμική ακτινοβολία ως  
 $\nu = 10^6$  Hz,  $\lambda = 10^2$  m,  $E = 10^{-7}$  Kcal/mol ραδιοκύματα

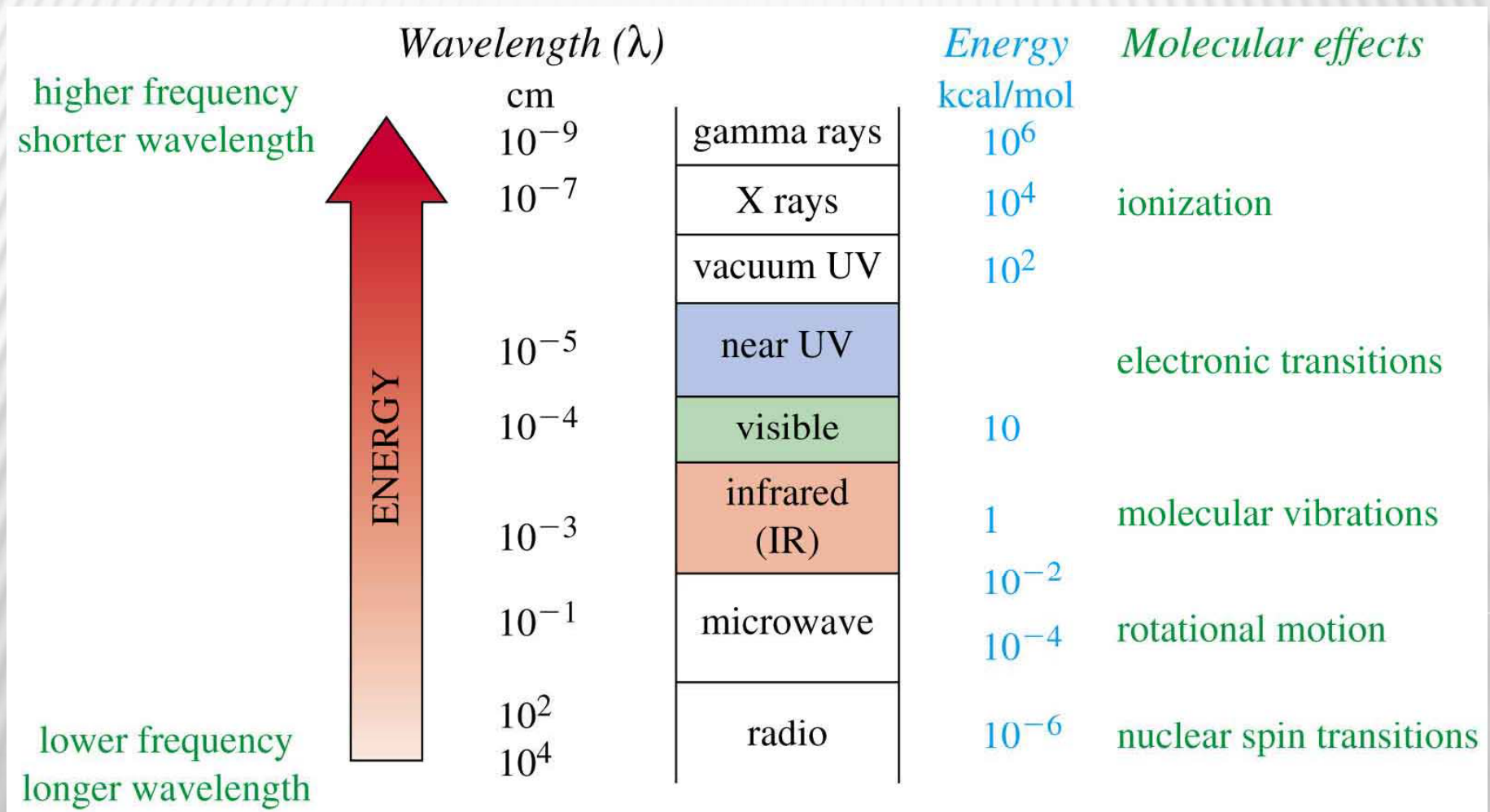


# ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ





# Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και η επίδρασή του στα μόρια



# Φασματοσκοπικές μέθοδοι

Όταν ένα μόριο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, διεγείρεται από μια κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας, σε μια υψηλότερης.

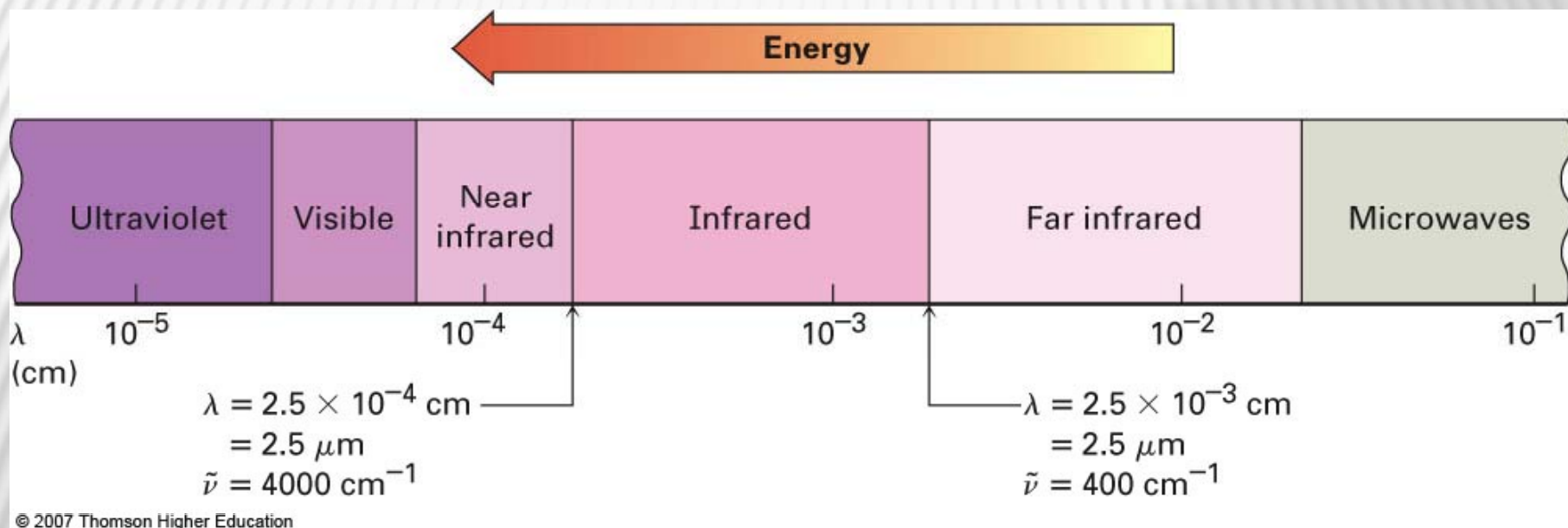
Η ενέργεια της απορροφούμενης ακτινοβολίας που προκαλεί τη διέγερση, σχετίζεται με τη συχνότητα και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, με τις ακόλουθες σχέσεις:

$$E = h\nu \quad (1), \quad \nu = c / \lambda \quad (2), \quad \Rightarrow E = hc / \lambda \quad (3), \quad \tilde{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c \quad \text{cm}^{-1}$$

$E$  = απορροφηθείσα ενέργεια,  $\nu$  = συχνότητα ακτινοβολίας,  $h$  = παγκόσμια σταθερά του Planck, ίση με  $6.24 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$ ,  $\lambda$  = μήκος κύματος ακτινοβολίας,  $c$  = ταχύτητα φωτός, ίση με  $2.998 \times 10^{10} \text{ cm} / \text{sec}$ .

- **Περιοχή υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).** Μήκος κύματος 200-800 nm. Διεγέρσεις ηλεκτρονίων σθένους. Ηλεκτρονικά φάσματα.
- **Περιοχή υπερύθρου (IR).** Μήκος κύματος 2.5-25  $\mu\text{m}$ . Διεγέρσεις δόνησης και κάμψης του μορίου. Φάσματα υπερύθρου.
- **Περιοχή μικροκυμάτων.** Μήκος κύματος 1 mm-10 cm. Διεγέρσεις περιστροφής ολόκληρου του μορίου, και διεγέρσεις μονήρων ηλεκτρονίων με σύγχρονη εφαρμογή και μαγνητικού πεδίου.
- **Περιοχή υπερβραχέων ραδιοκυμάτων.** Μήκος κύματος 1-10 m. Με σύγχρονη εφαρμογή και μαγνητικού πεδίου, οι απορροφήσεις οφείλονται σε διεγέρσεις μαγνητικών πυρήνων. Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

# Η περιοχή του IR και οι γειτονικές του



# Φασματοσκοπία υπερύθρου οργανικών ενώσεων

- Η περιοχή IR είναι χαμηλότερη σε ενέργεια φωτονίων από το ορατό.
- Η περιοχή  $2.5 \times 10^{-6}$  m ως  $2.5 \times 10^{-5}$  m (ή 2.5-25  $\mu$ m) χρησιμοποιείται από τους οργανικούς χημικούς για δομικές αναλύσεις.
- Η διαφορά ενέργειας που αντιστοιχεί στις διεγέρσεις αυτές είναι της τάξης των 1-10 Kcal/mol, δηλαδή 10 φορές μικρότερη από την απαιτούμενη για τα φάσματα UV-Vis.
- Η ενέργεια IR σε ένα φάσμα συνήθως μετράται ως κυματάριθμος ( $\text{cm}^{-1}$ ), το αντίστροφο του μήκους κύματος και ανάλογο της συχνότητας και της ενέργειας:  $\text{Κυματάριθμος} (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda (\text{cm})$ .
- Συγκεκριμένες απορροφήσεις στο IR από οργανικά μόρια σχετίζονται με τη δομή τους.

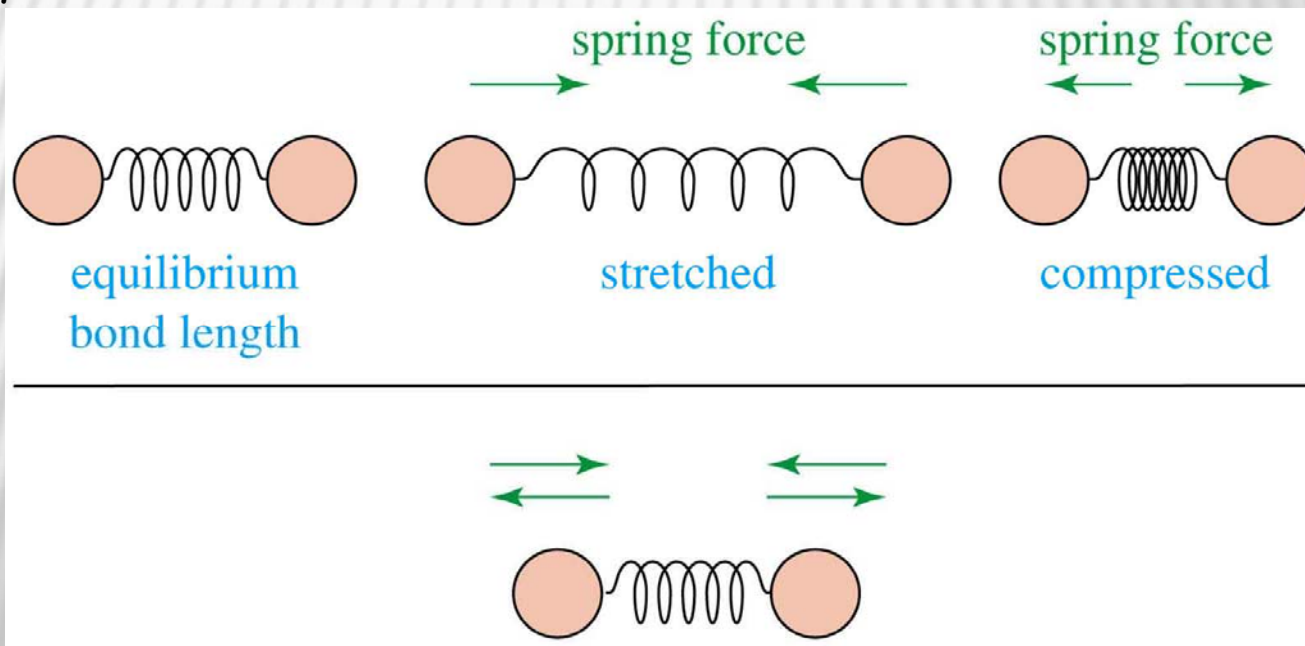
# Τρόποι ανταπόκρισης του μορίου στην υπέρυθρη ακτινοβολία

- Η απορρόφηση ενέργειας στο IR αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο τρόπο ανταπόκρισης, που με τη σειρά της αντιστοιχεί σε συνδυασμένες ατομικές κινήσεις, όπως κάμψη (bending) και τάση (stretching) των δεσμών ανάμεσα στις ομάδες των ατόμων που ονομάζονται "μοριακές δονήσεις".
- Η ενέργεια είναι χαρακτηριστική των ατόμων της ομάδας και του τρόπου δεσμού μεταξύ τους και είναι κβαντισμένη.
- Αντιστοιχούν σε μοριακές δονήσεις.

# Τρόποι ανταπόκρισης στην ενέργεια του υπερύθρου

## Μοριακές δονήσεις

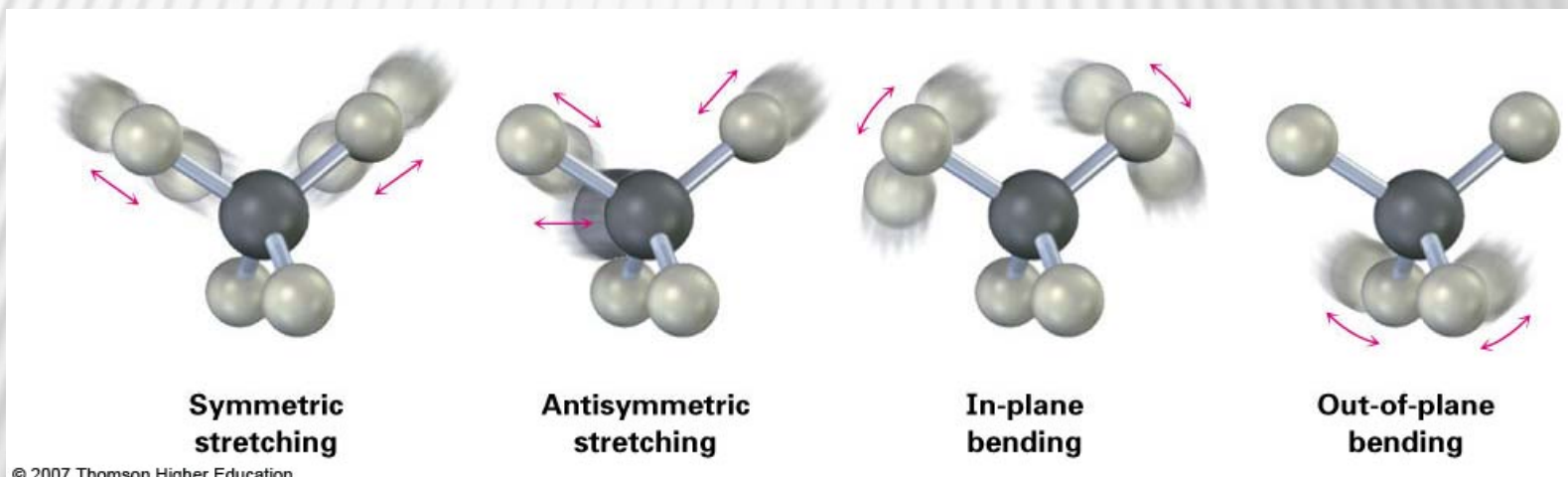
- Οι ομοιοπολικοί δεσμοί δονούνται μόνο σε συγκεκριμένες επιτρεπτές συχνότητες.
- Τα μήκη των δεσμών, μεταξύ των συνδεδεμένων πυρήνων στα διάφορα μόρια είναι ο μέσος όρος της απόστασης μεταξύ των πυρήνων, καθώς αυτή αυξομειώνεται περιοδικά λόγω της ταλαντώσεως του μορίου.
- Σε διατομικά μόρια η ταλάντωση γίνεται κατά μήκος του δεσμού και μπορεί να παρομοιαστεί με την αρμονική κίνηση δυο σφαιρών, που συνδέονται με ελατήριο.



# Τρόποι ανταπόκρισης στην ενέργεια του υπερύθρου

## Μοριακές δονήσεις σε τριατομικά μόρια

Μη γραμμικά μόρια με  $n$  άτομα συνήθως έχουν  $3n - 6$  θεμελιώδεις μοριακές δονήσεις.



Δόνηση τάσης  
συμμετρική

Δόνηση τάσης  
ασύμμετρη

Δόνηση κάμψης  
στο επίπεδο  
(ψαλλιδοειδής)

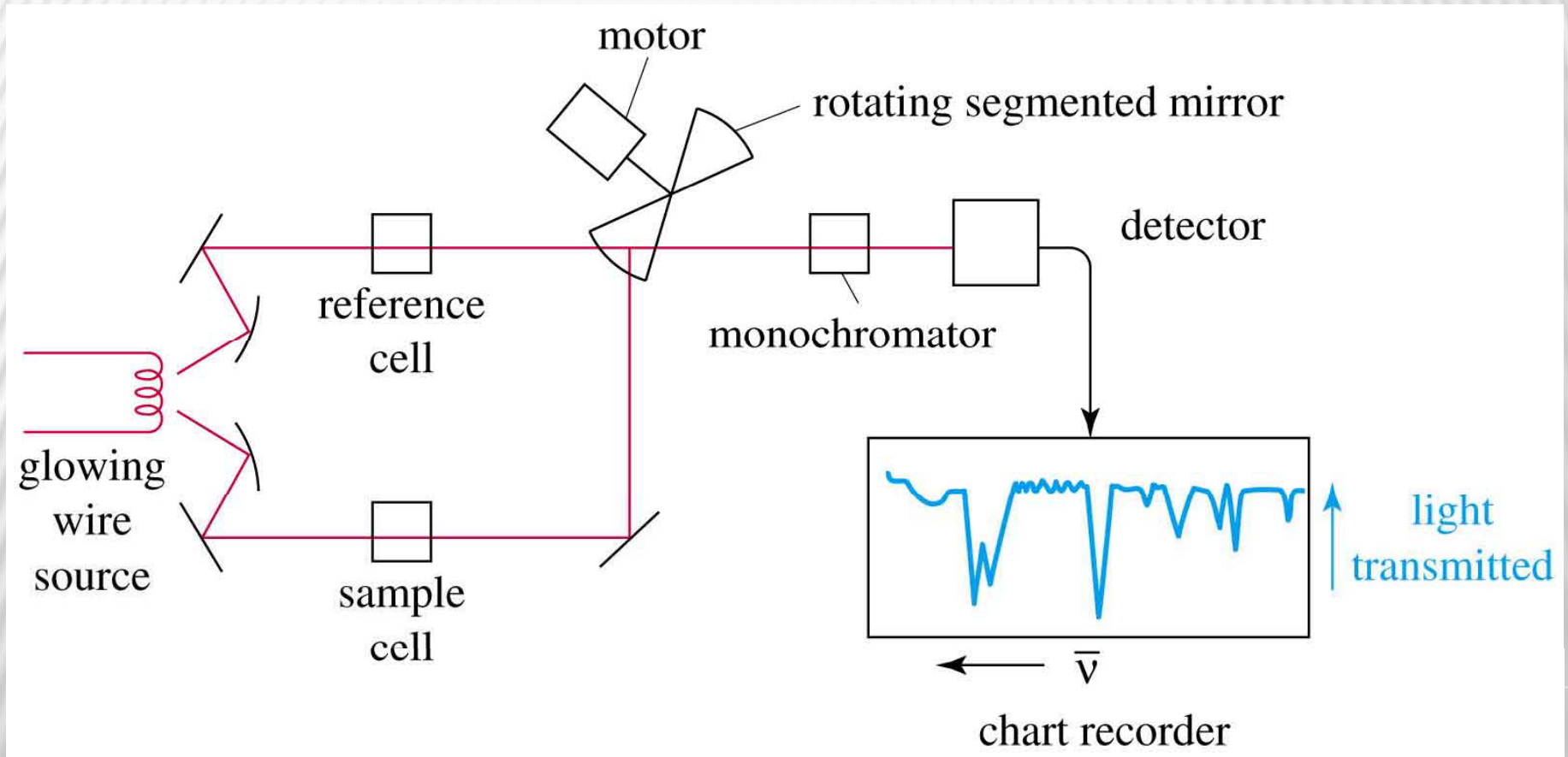
Δόνηση κάμψης  
εκτός του  
επίπεδου

# Μόρια που απορροφούν και δεν απορροφούν στο IR

- Ένας πολικός δεσμός απορροφά συνήθως στο IR.
- Ένα συμμετρικό μόριο δε δίνει φάσμα IR. Ένας μη πολικός δεσμός σε ένα συμμετρικό μόριο απορροφά ελαφρώς ή και καθόλου. Πχ το  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ , κ.α. δε δίνουν φάσμα IR.
- Για να εμφανιστεί απορρόφηση στο IR πρέπει κατά τη διάρκεια της δόνησης να μεταβάλλεται η διπολική ροπή. Διαφορετικά η διέγερση είναι απαγορευμένη. Πχ οι ενώσεις με ομάδες  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{N}$  δίνουν ισχυρές απορροφήσεις στο IR.



# Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου



# Συχνότητες Δονήσεων τάσης

Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]	Stretching Frequency (cm <sup>-1</sup> )
<i>Frequency dependence on atomic masses</i>		
C—H	100 (420)	3000
C—D	100 (420)	2100
C—C	83 (350)	1200
	↓ heavier atoms	↓ $\bar{\nu}$ decreases
<i>Frequency dependence on bond energies</i>		
C—C	83 (350)	1200
C=C	146 (611)	1660
C≡C	200 (840)	2200
	↓ stronger bond	↓ $\bar{\nu}$ increases

- Η συχνότητα ελαττώνεται με την αύξηση του ατομικού βάρους.
- Ελαφρά άτομα συνδεδεμένα με βαρύτερα, δονούνται γρηγορότερα: C-H, N-H, O-H.
- Η συχνότητα αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας του δεσμού, γιατί οι ισχυρότεροι δεσμοί απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια C≡C, C≡N > C=C, C=O, C=N > C-C, C-O, C-N, C-αλογόνο.
- Η συζυγία ελαττώνει τη συχνότητα.
- Δεσμοί με περισσότερο s χαρακτήρα απορροφούν σε μεγαλύτερη συχνότητα.
  - $sp^3$  C-H, λίγο κάτω από 3000 cm<sup>-1</sup> (προς τα δεξιά)
  - $sp^2$  C-H, λίγο πάνω από 3000 cm<sup>-1</sup> (προς τα αριστερά)
  - $sp$  C-H, στα 3300 cm<sup>-1</sup>

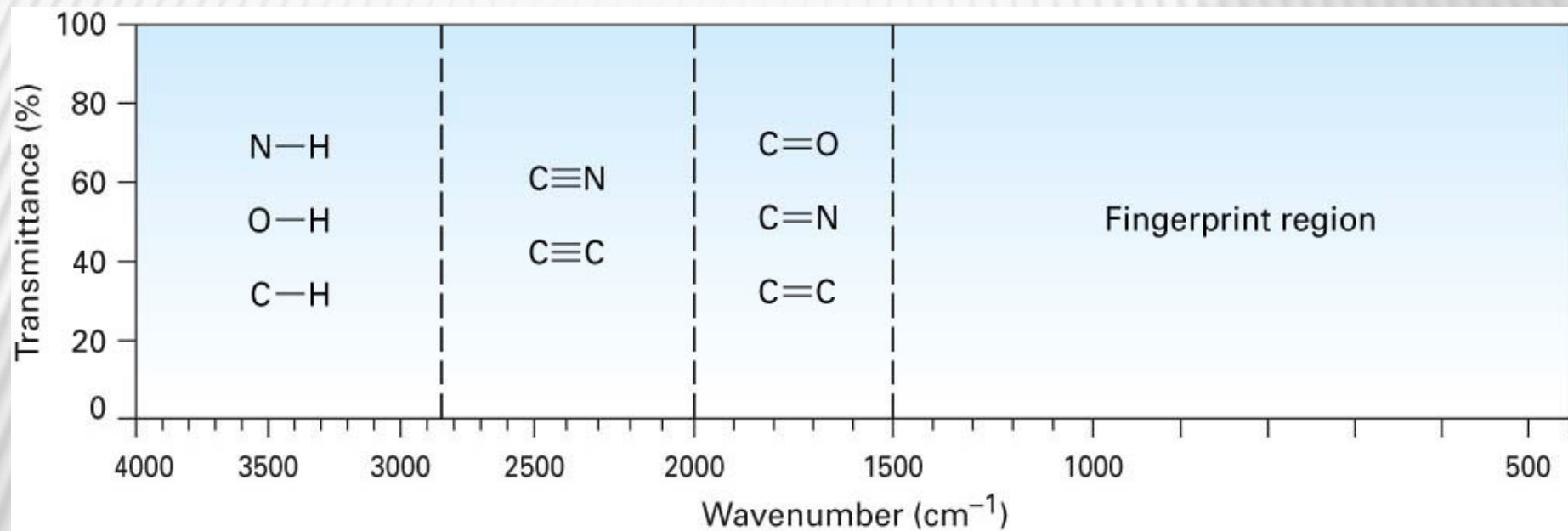
# Ερμηνεύοντας τα φάσματα υπερύθρου

- Οι περισσότερες χαρακτηριστικές ομάδες απορροφούν με την ίδια ενέργεια και ένταση ανεξάρτητα από το μόριο στο οποίο βρίσκονται.
- Χαρακτηριστικές απορροφήσεις IR δίνονται στη συνέχεια και χρησιμοποιούνται στο να επιβεβαιώσουν την ύπαρξη της παρουσίας χαρακτηριστικών ομάδων στο μόριο.
- Όλες οι δονήσεις των μορίων (οι ενέργειές τους δηλαδή) είναι κβαντισμένες.
- Το φάσμα IR έχει μια χαρακτηριστική περιοχή χαμηλής ενέργειας ( $600-1400\text{ cm}^{-1}$ ) που ονομάζεται «δακτυλικό αποτύπωμα».

# Χαρακτηριστικές Περιοχές του Φάσματος IR

- 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  N-H, C-H, O-H (stretching)
  - 3300-3600 N-H, O-H
  - 3000 C-H
- 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}\equiv\text{C}$  και  $\text{C}\equiv\text{N}$  (stretching)
- 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$  διπλοί δεσμοί (stretching)
  - C=O 1680-1750  $\text{cm}^{-1}$
  - C=C 1640-1680  $\text{cm}^{-1}$
- Κάτω από 1500  $\text{cm}^{-1}$  περιοχή "δακτυλικού αποτυπώματος"

# Χαρακτηριστικές Περιοχές του Φάσματος IR

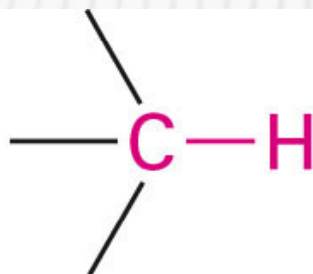


© 2007 Thomson Higher Education

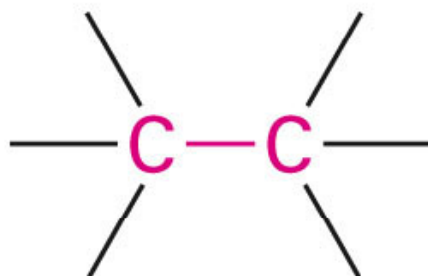
# Φάσματα υπερύθρου υδρογονανθράκων

- C-H, C-C, C=C, C≡C έχουν χαρακτηριστικές κορυφές

**Alkanes**

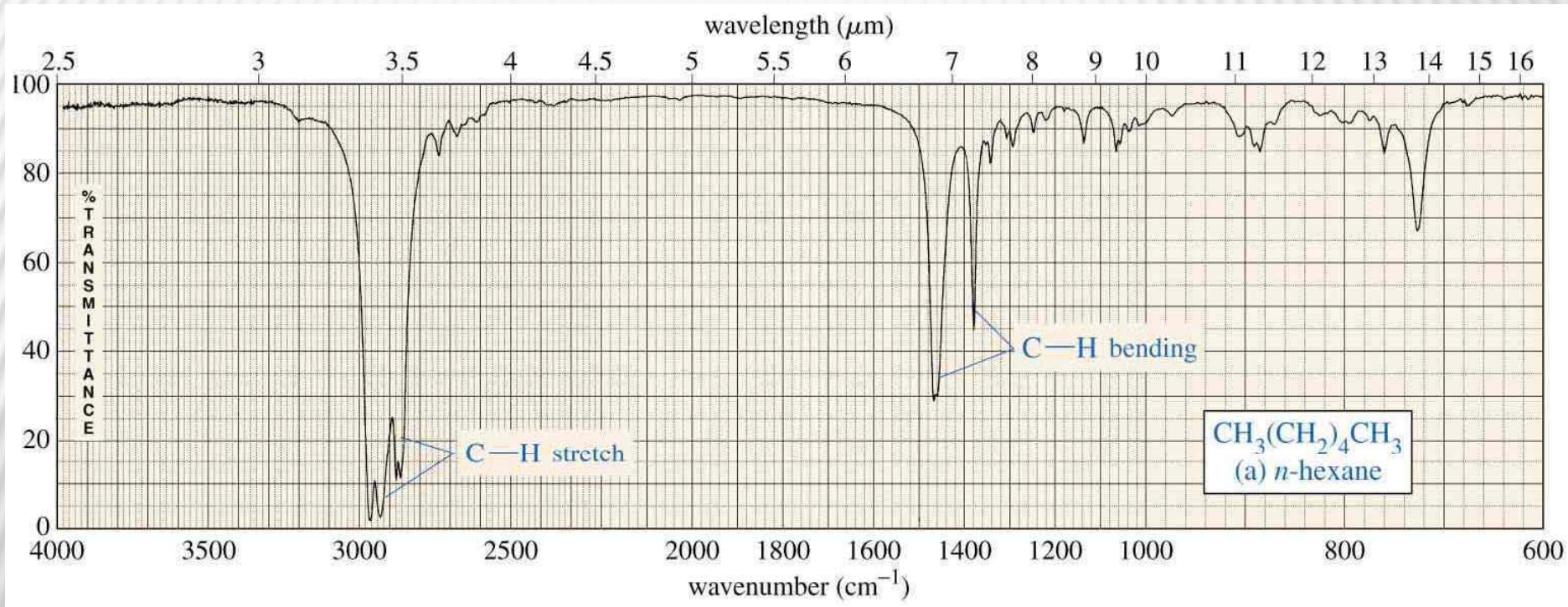


2850–2960  $\text{cm}^{-1}$



800–1300  $\text{cm}^{-1}$

# Εξάνιο



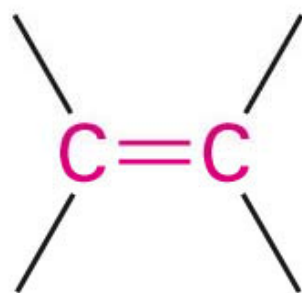
	3187	84	1466	34	←	726	74
	3176	84	1379	49	←		
→	2959	4	1300	84			
→	2928	7	1294	84			
→	2875	13	1138	86			
→	2862	15	891	84			
	2734	81	884	84			

# Αλκένια

**Alkenes**



3020–3100  $\text{cm}^{-1}$



1640–1680  $\text{cm}^{-1}$



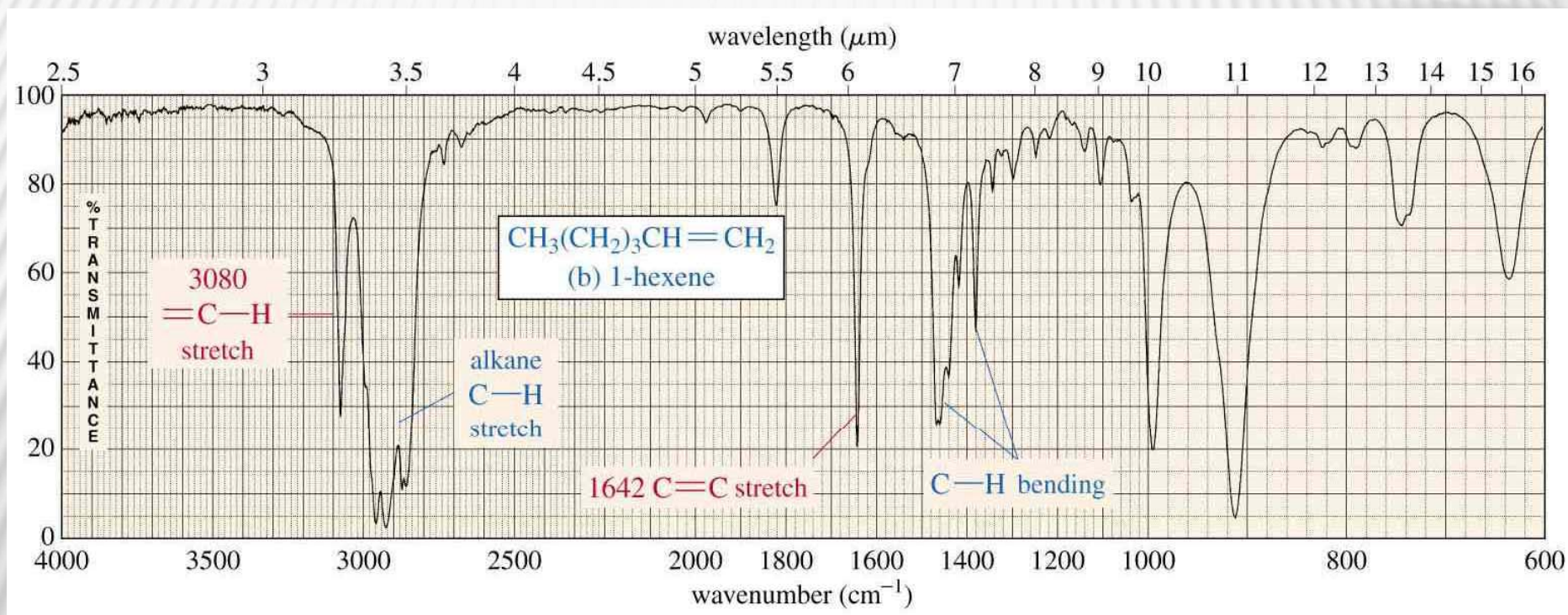
910 and 990  $\text{cm}^{-1}$



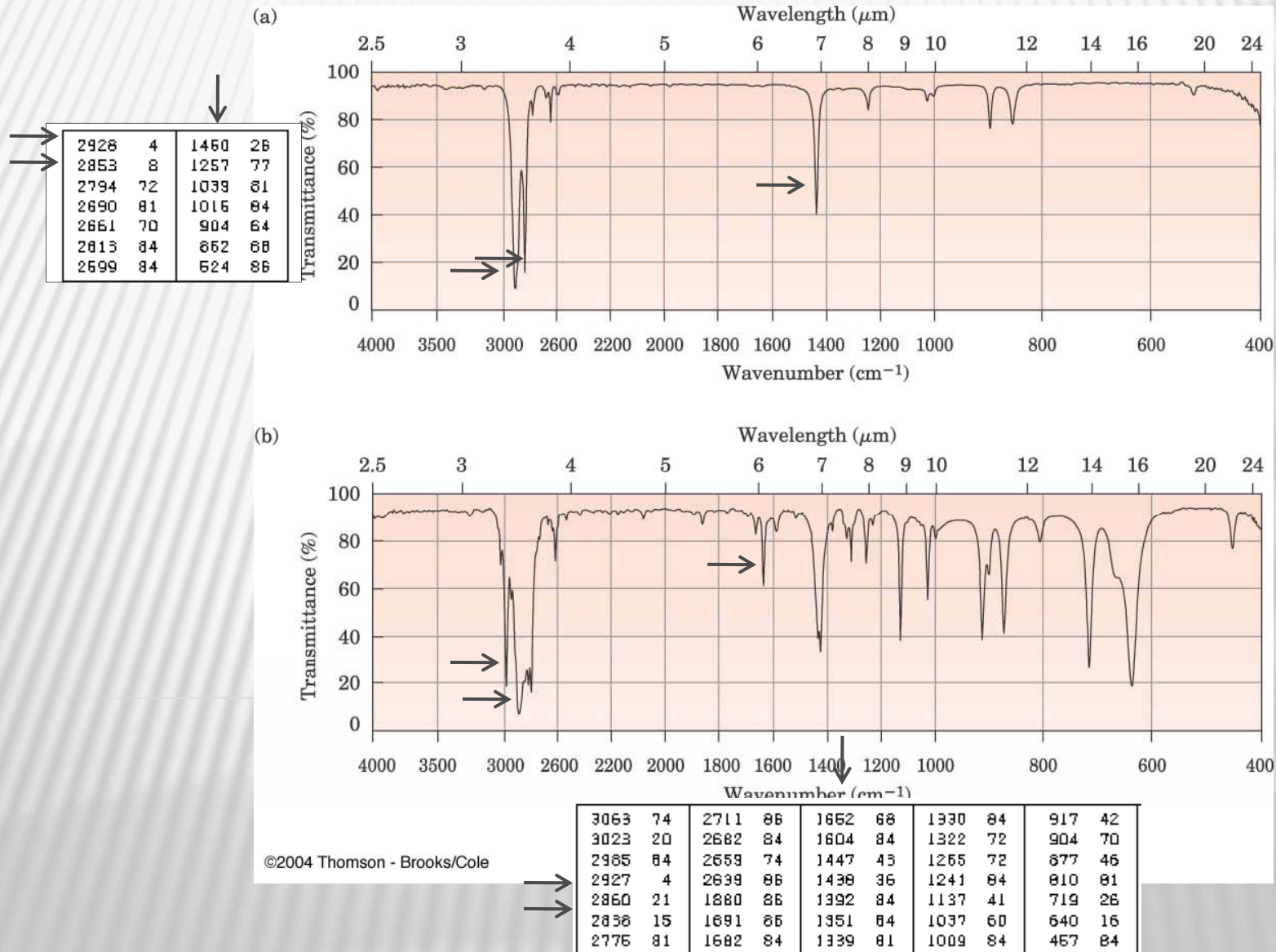
890  $\text{cm}^{-1}$



# Εξένιο-1



# Κυκλοεξάνιο ή κυκλοεξένιο?



# Αλκίνια

## Alkynes

↓

→

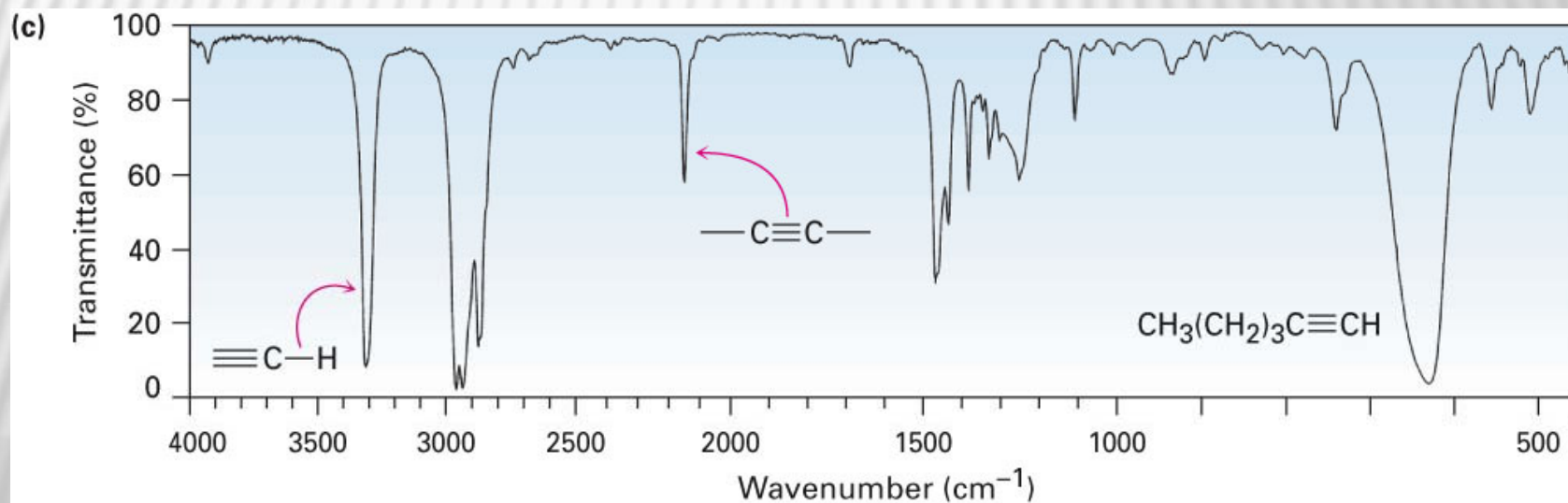
3316	6	2120	74	1327	79
3295	66	1467	53	1319	84
2962	14	1458	60	1248	86
2936	17	1431	68	1108	84
2875	36	1380	72	632	4
2865	43	1345	84	511	86
2841	74	1336	86		



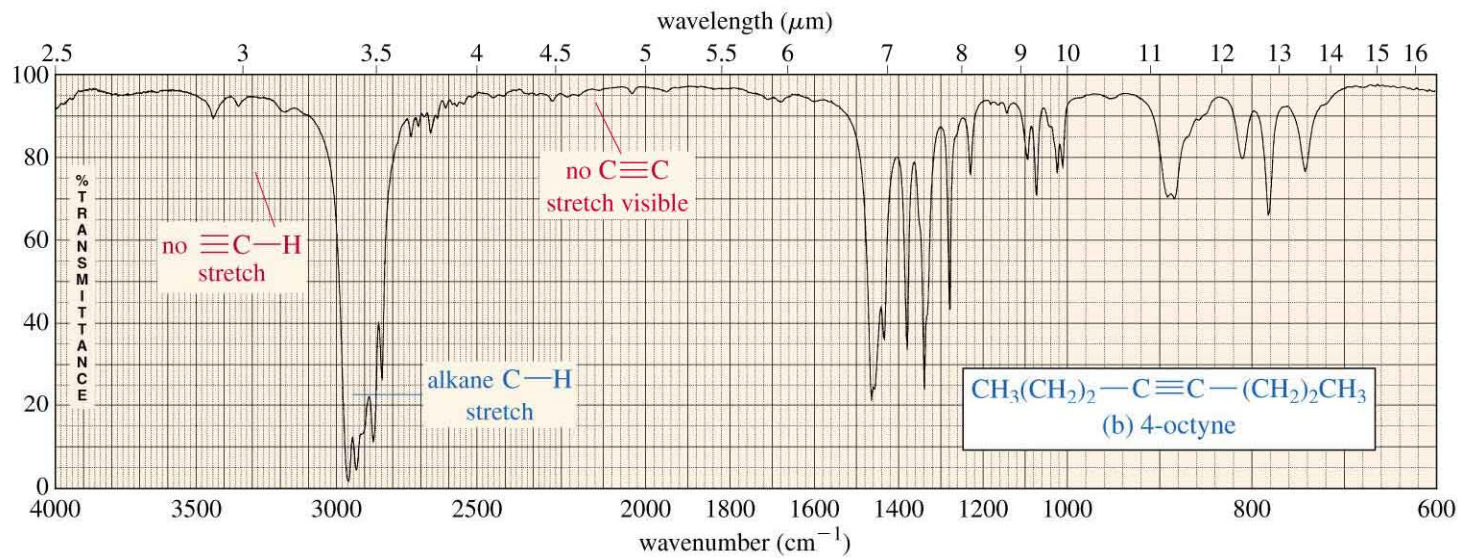
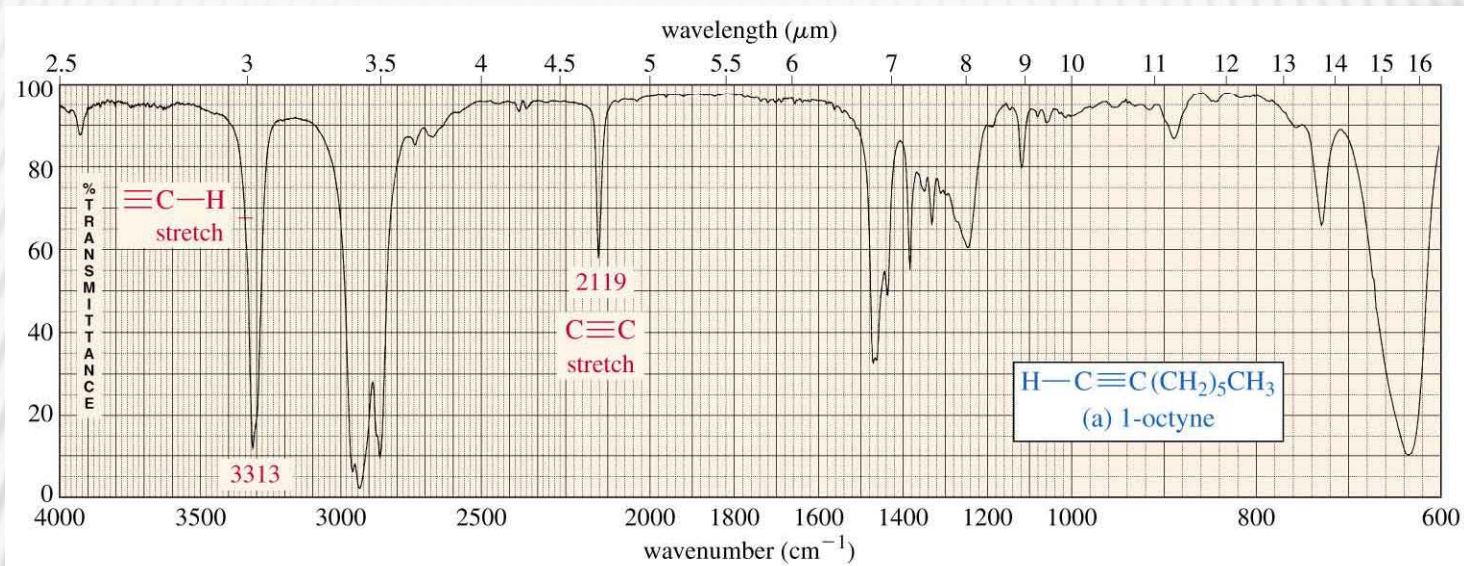
2100–2260  $\text{cm}^{-1}$

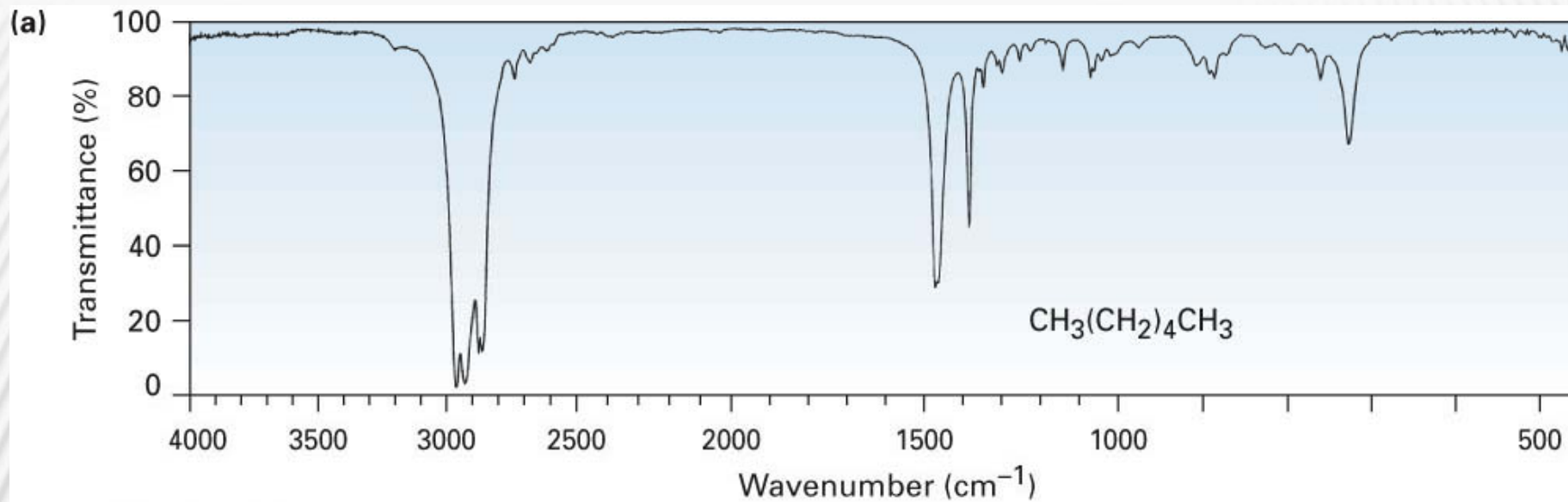


3300  $\text{cm}^{-1}$

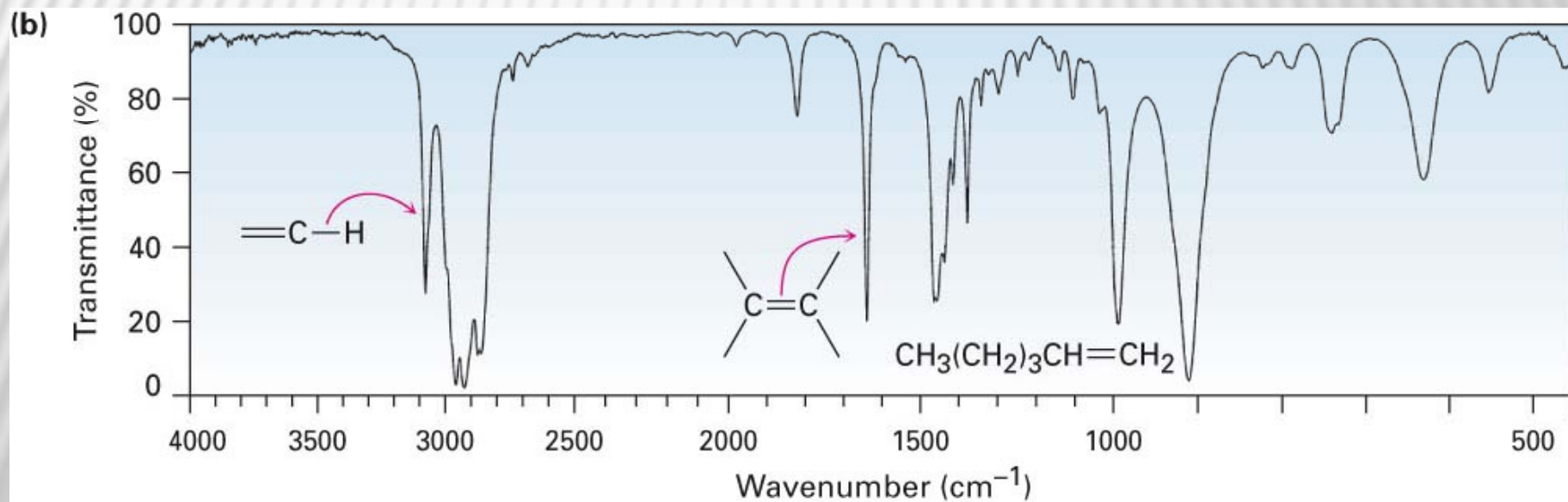


# Αλκίνια

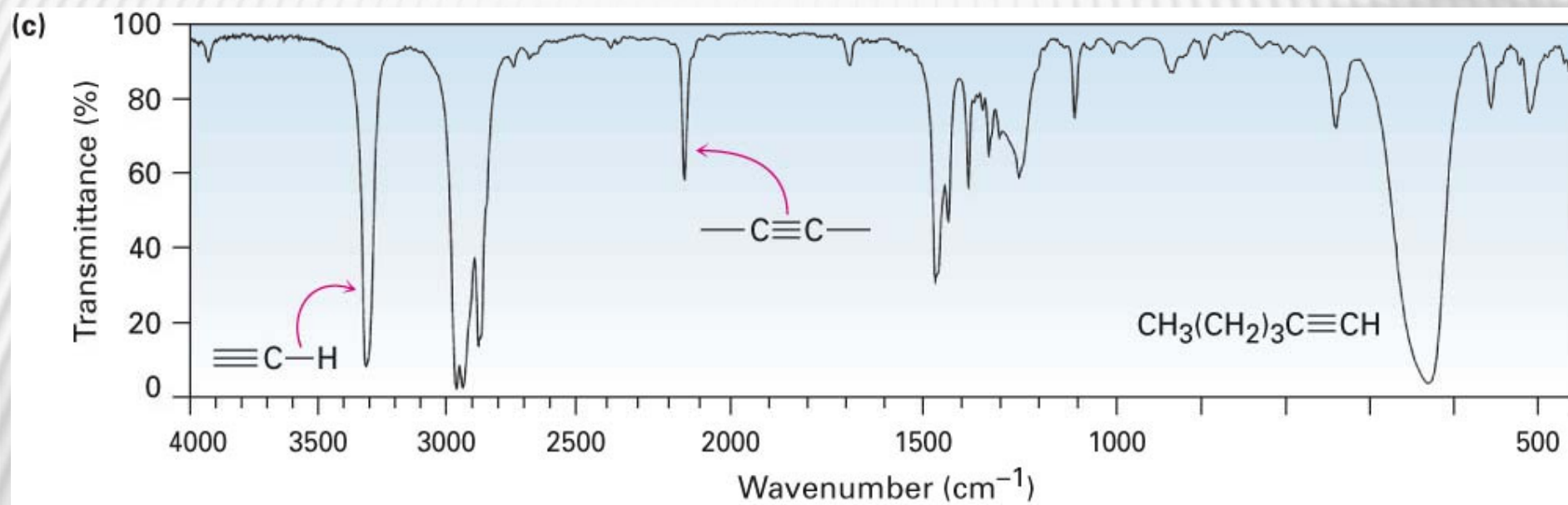




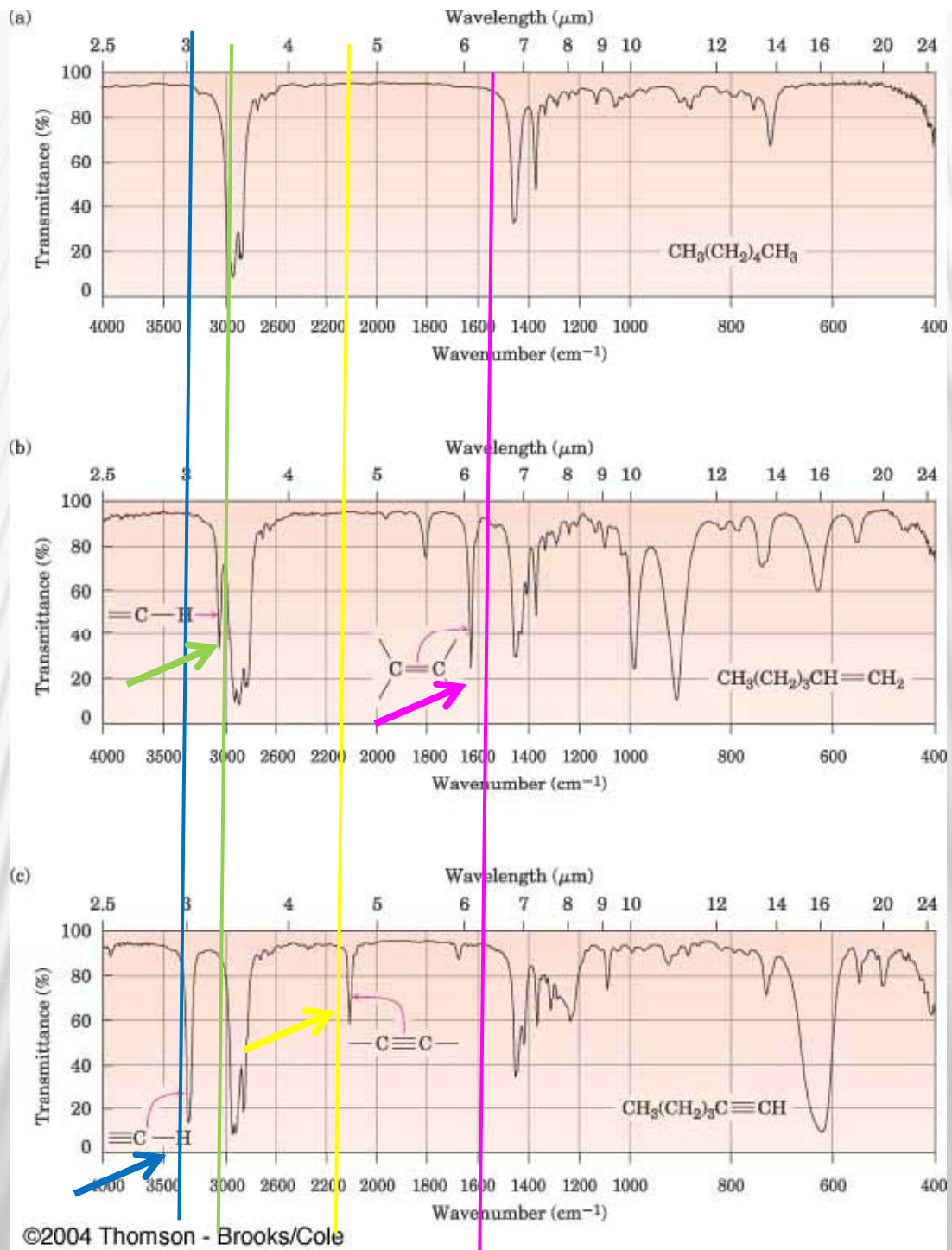
© 2007 Thomson Higher Education



© 2007 Thomson Higher Education

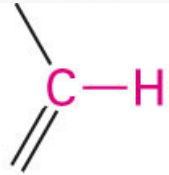


© 2007 Thomson Higher Education



# Αρωματικές ενώσεις

**Aromatic compounds**



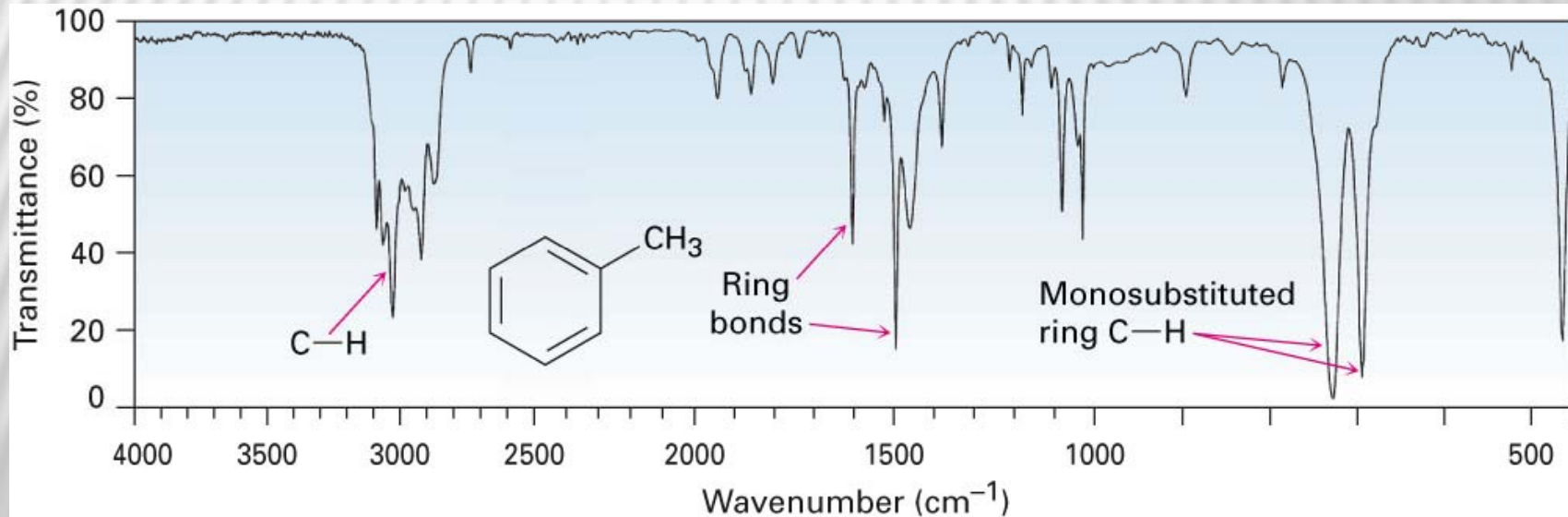
3030  $\text{cm}^{-1}$  (weak)



1660–2000  $\text{cm}^{-1}$  (weak)

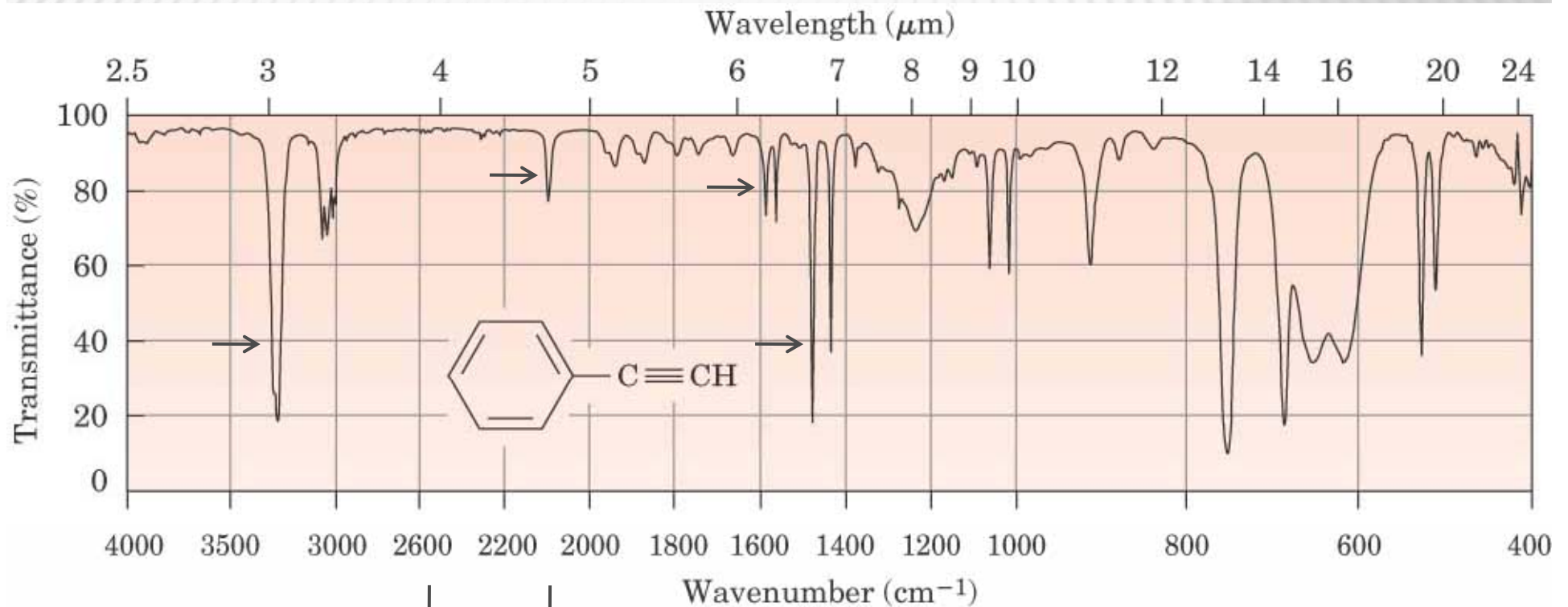
1450–1600  $\text{cm}^{-1}$  (medium)

3087	82	1868	84	1210	86	896	81
3062	58	1803	84	1179	79	786	84
3026	37	1605	53	1156	86	729	4
2948	86	1524	79	1107	84	696	12
2920	55	1496	20	1082	82	678	74
2873	70	1461	58	1042	77	465	23
1942	84	1379	74	1030	67		





# Φαινυλακετυλένιο



© 2004 Thomson/Brooks Cole

3906	86	2110	74	1574	68	1175	81	843	86
3306	16	1954	84	1488	15	1159	81	757	4
3291	12	1900	86	1444	31	1100	84	692	9
3081	62	1886	84	1386	86	1071	57	666	24
3058	62	1808	86	1331	81	1026	53	621	23
3034	88	1757	86	1282	72	918	57	530	30
3022	72	1598	70	1246	66	883	84	614	43

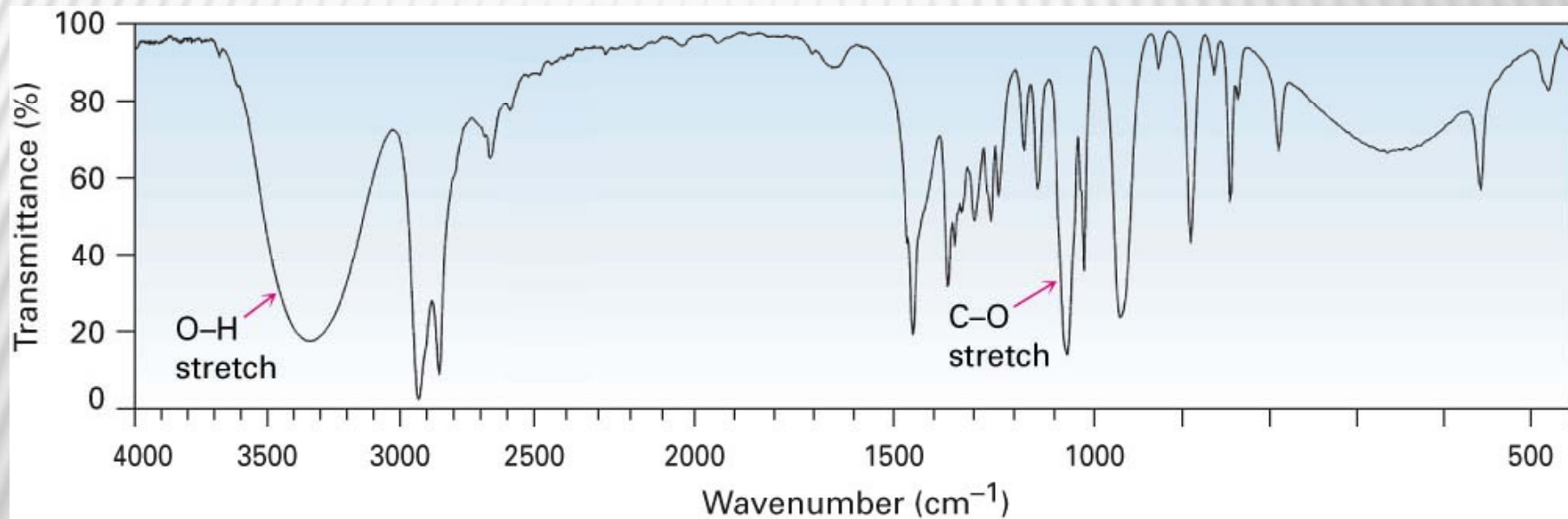
# Αλκοόλες

**Alcohols**



3400–3650  $\text{cm}^{-1}$  (broad, intense)

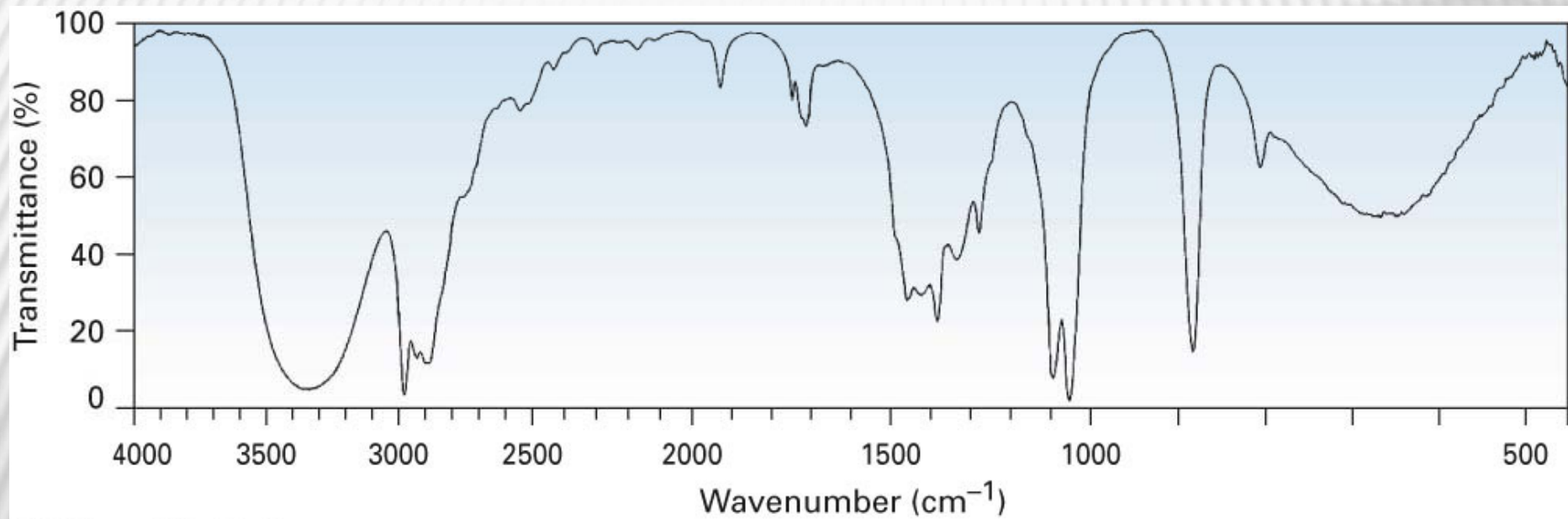
© 2007 Thomson Higher Education



© 2007 Thomson Higher Education

**Κυκλοεξανόλη**

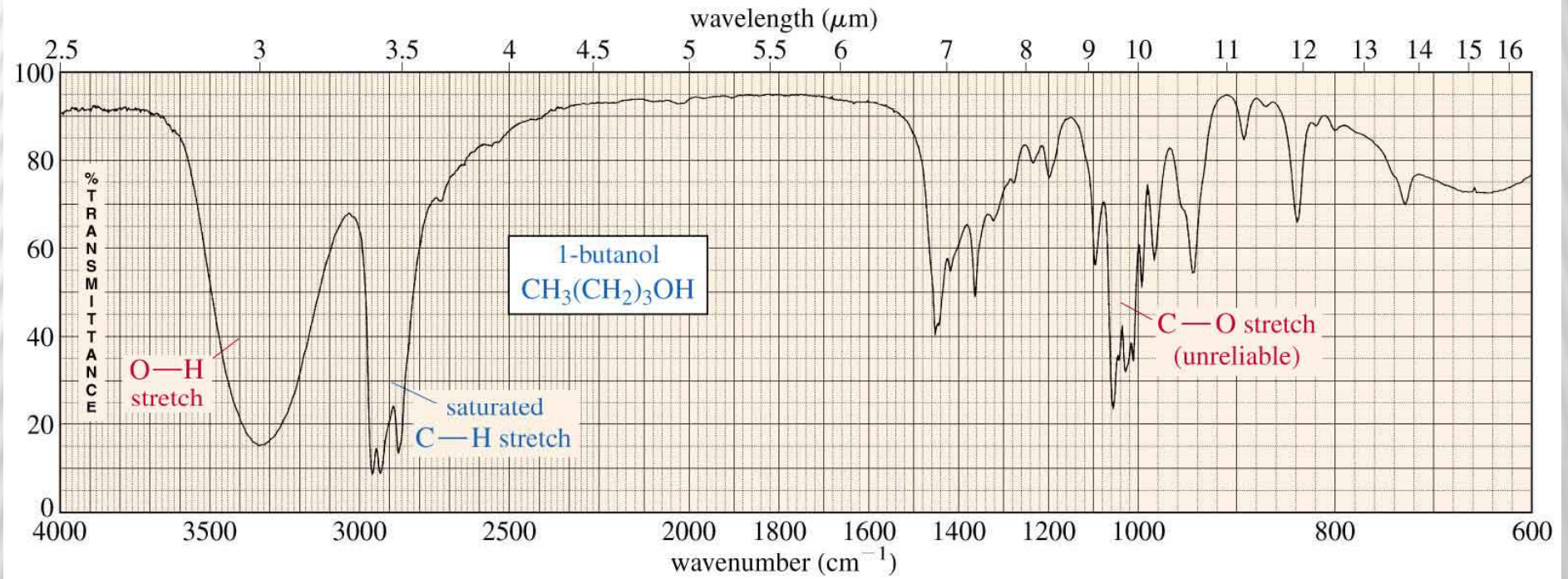
# Αλκοόλες



© 2007 Thomson Higher Education

αιθανόλη

# Αλκοόλες



→	3333	9	1434	49	1073	16	901	77
→	3323	9	1379	37	1060	26	847	57
→	2960	4	1338	57	1047	23	738	58
→	2934	6	1296	68	1029	24	670	62
→	2875	8	1252	74	1011	42	665	62
	1466	30	1217	68	992	46		
	1461	33	1116	46	963	42		

**Βουτανόλη-1**

3356	68	2600	84	1310	84	1037	77	564	77
3278	68	1606	64	1258	79	974	74	466	81
2924	4	1464	64	1239	84	925	58		
2854	10	1460	27	1203	84	896	41		
2750	81	1382	74	1149	84	843	36		
2725	81	1370	62	1105	86	829	39		
2668	77	1347	72	1090	64	777	59		

# Αμίνες

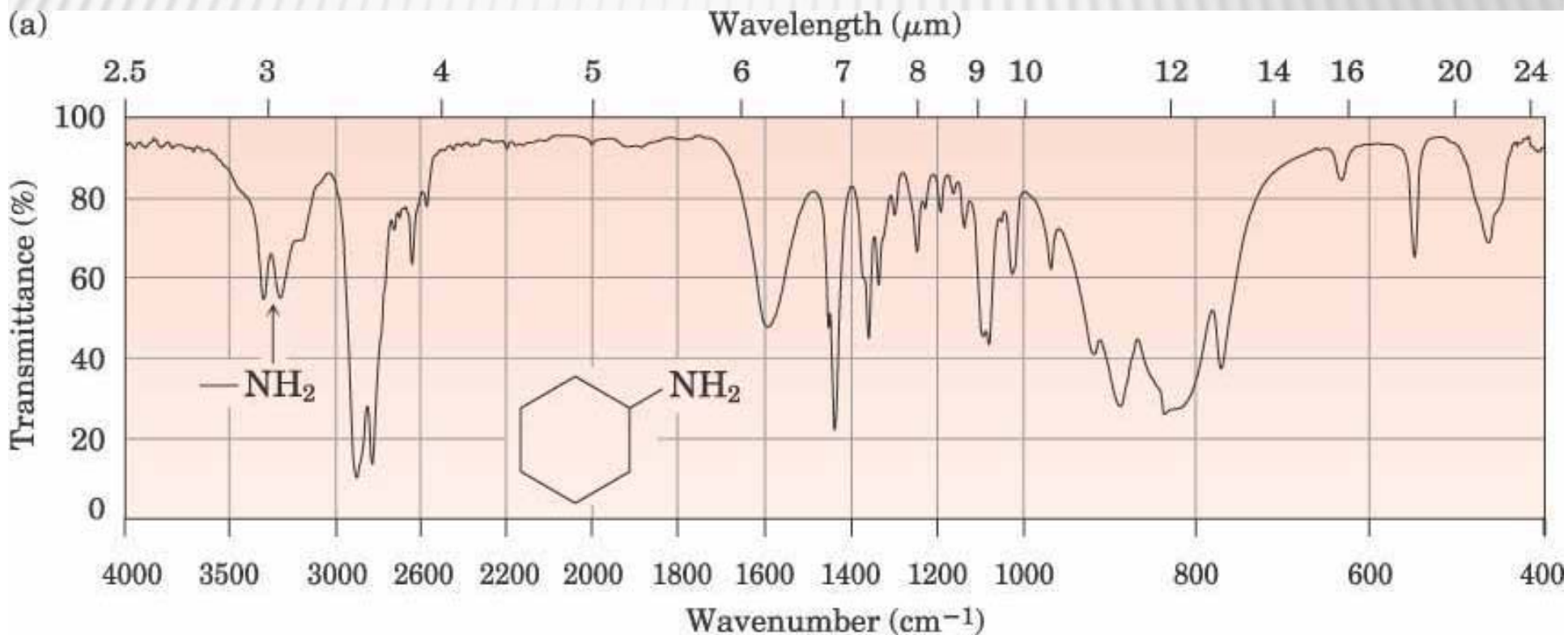
Amines



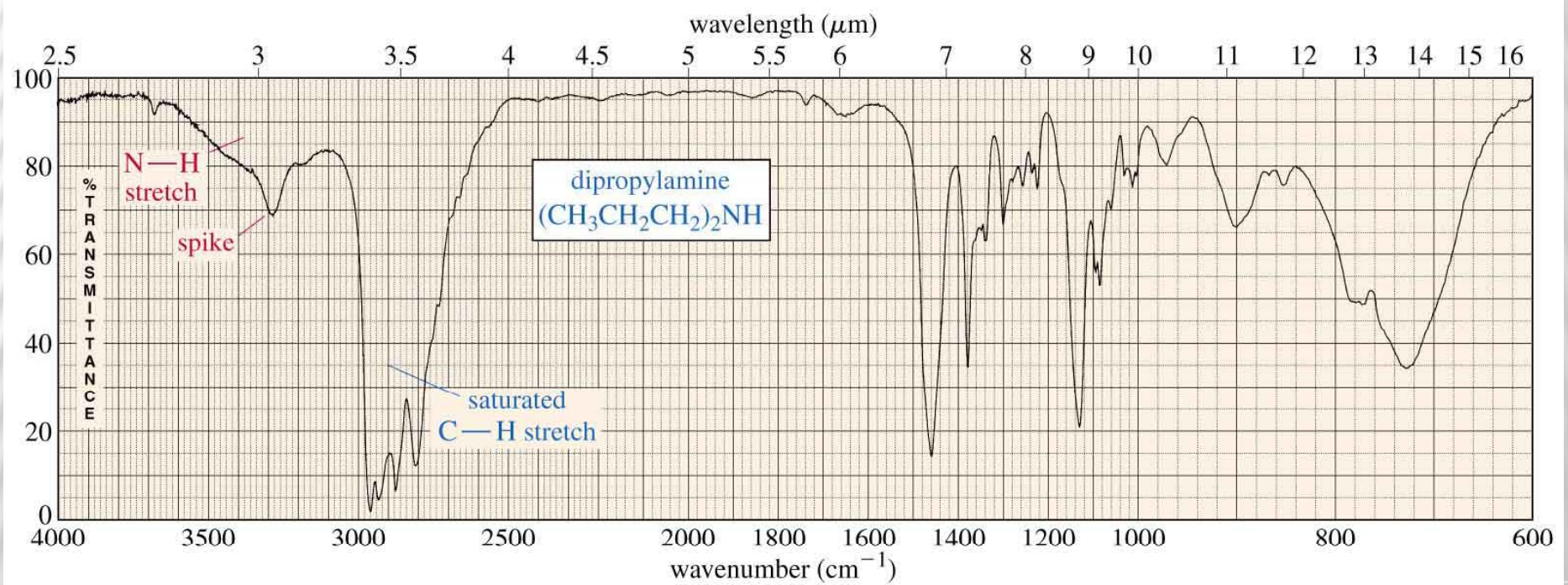
3300–3500  $\text{cm}^{-1}$  (sharp, medium intensity)

© Thomson - Brooks Cole

- Οι πρωτοταγείς αμίνες ( $\text{RNH}_2$ ), δίνουν ευρεία κορυφή με δύο επιμέρους οξείες κορυφές.
- Οι δευτεροταγείς αμίνες ( $\text{R}_2\text{NH}$ ), δίνουν μια οξεία κορυφή.
- Οι τριτοταγείς αμίνες ( $\text{R}_3\text{N}$ ) δε δίνουν σήμα.



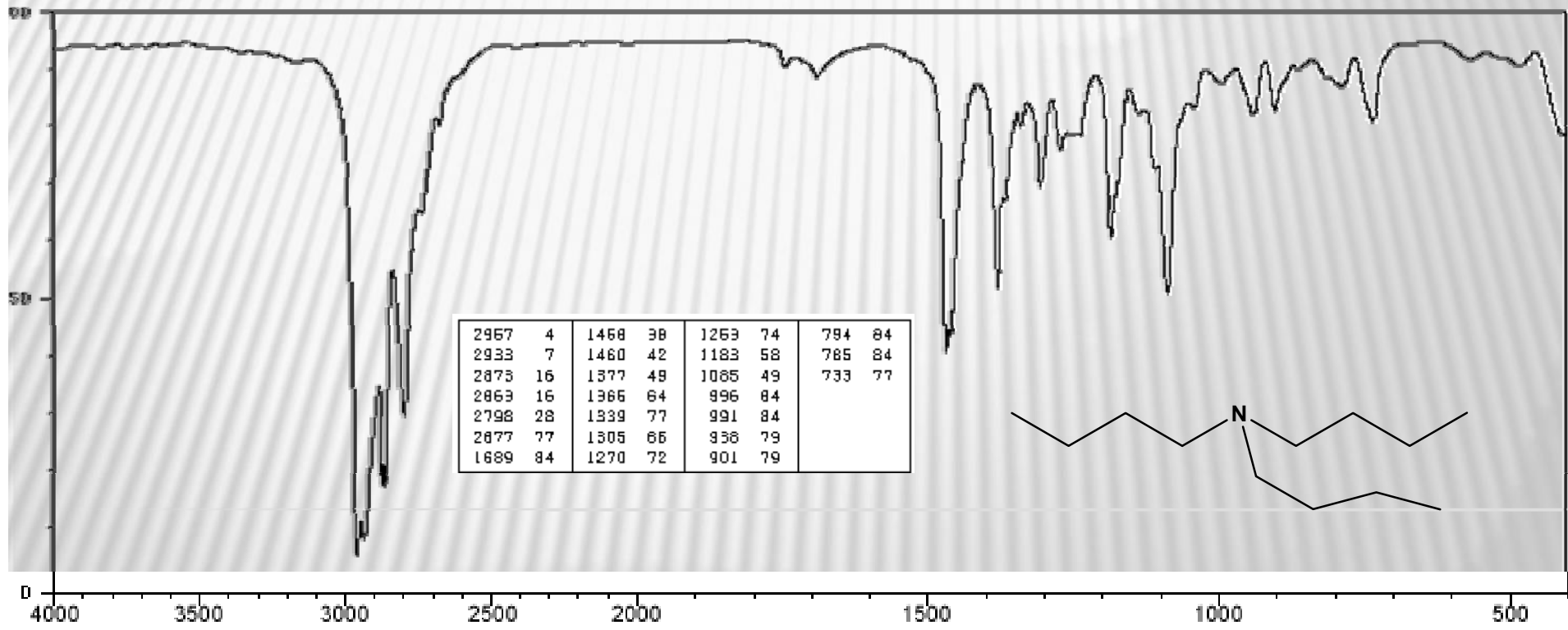
# Αμίνες



→	3682	79	1646	74	1266	64	899	77
→	3292	58	1540	74	1130	43	730	60
	2959	4	1460	25	1086	70	485	84
	2934	7	1411	69	1081	72		
	2876	10	1379	47	1074	72		
	2811	21	1341	70	1019	64		
	1624	74	1301	64	1014	64		

# Αμίνες

- Είναι δύσκολο να το διακρίνουμε από ένα αλκάνιο - είναι απαραίτητος και ο μοριακός τύπος για την ταυτοποίηση της δομής.



# Δόνηση C=O

- Το C=O σε απλές κετόνες, αλδεΐδες και καρβοξυλικά οξέα απορροφά περίπου στα  $1710\text{ cm}^{-1}$ .
- Η ισχυρή, οξεία κορυφή του C=O μπορεί να κυμαίνεται από τα  $1670$  ως τα  $1780\text{ cm}^{-1}$  ανάλογα με το είδος του καρβονυλίου και τη συζυγία.
- Συνήθως είναι το ισχυρότερο σήμα στο IR.
- Τα καρβοξυλικά οξέα δίνουν επίσης απορρόφηση για το O-H.
- Οι αλδεΐδες δίνουν δύο σήματα που αφορούν δόνηση C-H γύρω  $2700$  και  $2800\text{ cm}^{-1}$ .



# Δόνηση C=O

- Βασικές συχνότητες C=O ( $\text{cm}^{-1}$ ):

C=O	1810	Stretch (sym.)	Anhydride band 1
	1800		Acid Chloride
	1760		Anhydride band 2
	1735		Ester
	1725		Aldehyde
	1715		Ketone
	1710		Carboxylic Acid
	1690		Amide

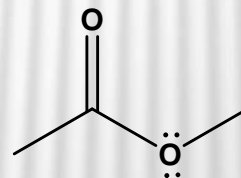
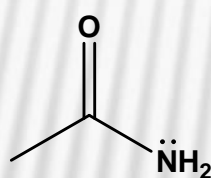
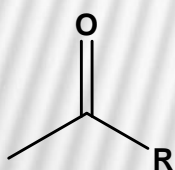


# Δόνηση C=O

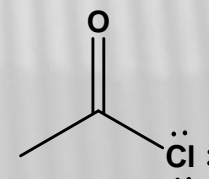
**Γενικά** - Η συχνότητα δόνησης του καρβονυλίου C=O είναι πολύ ευαίσθητη στα ηλεκτρονικά φαινόμενα.

**Ηλεκτρονικά φαινόμενα:** Επαγωγικό vs. Συζυγιακό:

Σε μια πρώτη ανάγνωση, ο εστέρας, το αμίδιο και το ακυλαλογονίδιο / ανυδρίτης, όλα έχουν μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που μπορεί να συντονιστεί με το C=O (και που θα έπρεπε να ελαττώσει τη συχνότητα  $\nu$ )



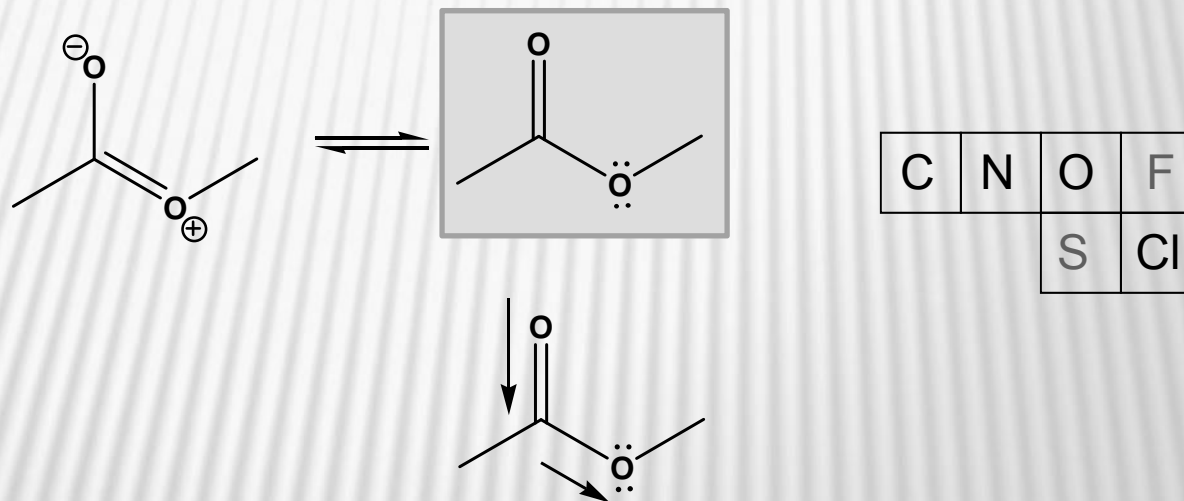
C	N	O	F
		S	Cl



# Δόνηση C=O

**Ηλεκτρονικά φαινόμενα:** Επαγωγικό vs. Συζυγιακό:

Στην περίπτωση του οξυγόνου ή του χλωρίου ενωμένου απευθείας με το καρβονύλιο, το επαγωγικό φαινόμενο είναι πιο ισχυρό από το συζυγιακό.

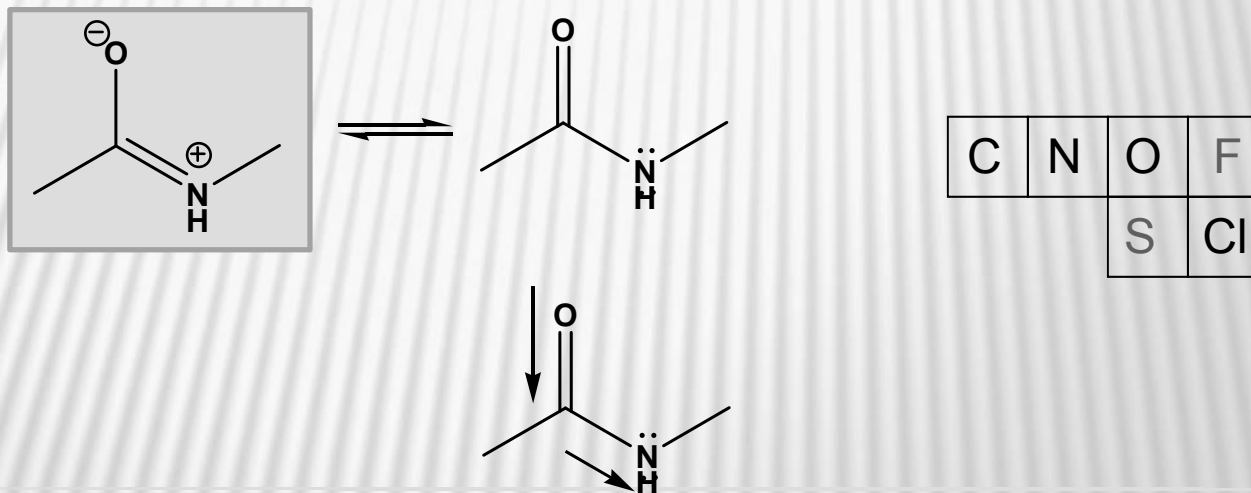


Αυτό το επαγωγικό φαινόμενο που εμφανίζεται στα  $\sigma$  ηλεκτρόνια του C=O, ενισχύει τον  $\pi$  δεσμό, λόγω καλύτερης αλληλεπικάλυψης - και αυτά τα καρβονύλια εμφανίζονται σε υψηλότερη συχνότητα  $\nu$ .

# Δόνηση C=O

**Ηλεκτρονικά φαινόμενα:** Επαγωγικό vs. Συζυγιακό:

Στην περίπτωση του αζώτου ενωμένου απευθείας με το καρβονύλιο (που είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το οξυγόνο), το επαγωγικό φαινόμενο είναι λιγότερο ισχυρό από το συζυγιακό.

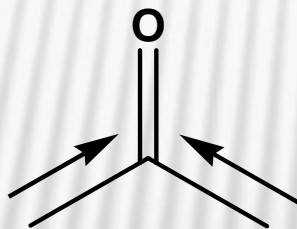


Έτσι, ελαττώνεται το ποσοστό του π-δεσμού - και αυτά τα καρβονύλια εμφανίζονται σε χαμηλότερη συχνότητα ν.

# Δόνηση C=O

**Ηλεκτρονικά φαινόμενα:** Επαγωγικό vs. Συζυγιακό:

Παρομοίως, στις αλδεΐδες και στις κετόνες η θετική επαγωγή των ηλεκτρονίων στο  $\sigma$  δεσμό του καρβονυλίου αδυνατίζει ελαφρώς και ελαττώνει τη συχνότητα  $\nu$  του  $\pi$  δεσμού (και έτσι εξηγείται η μικρή διαφορά μεταξύ των αλδεϋδών και των κετονών).

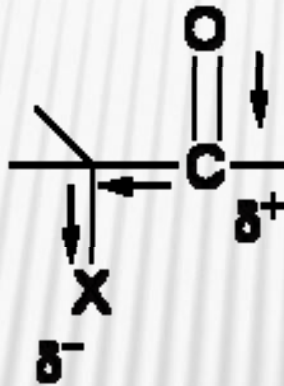


C	N	O	F
		S	Cl

# Δόνηση C=O

**Ηλεκτρονικά φαινόμενα:** Επαγωγικό vs. Συζυγιακό:

Παρομοίως, το αλογόνο στις α-αλογονομένες ενώσεις επηρεάζει τη συχνότητα απορρόφησης  $\nu$ .



C	N	O	F
		S	Cl

Το επαγωγικό φαινόμενο του χλωρίου έλκει τα  $\sigma$  ηλεκτρόνια διαμέσου του α-άνθρακα, αδυνατίζει το  $\sigma$  δεσμό του C=O και ενισχύει τον  $\pi$ .

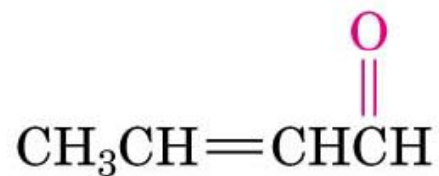
# C=O στις αλδεΐδες

- $1730\text{ cm}^{-1}$  για κορεσμένες αλδεΐδες
- $1705\text{ cm}^{-1}$  για αλδεΐδες δίπλα σε διπλό δεσμό ή αρωματικό δακτύλιο

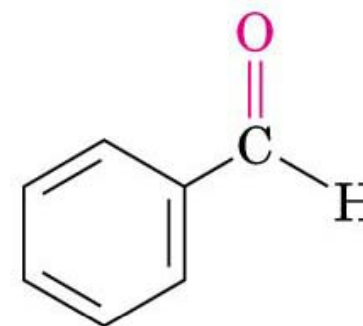
## Aldehydes



$1730\text{ cm}^{-1}$

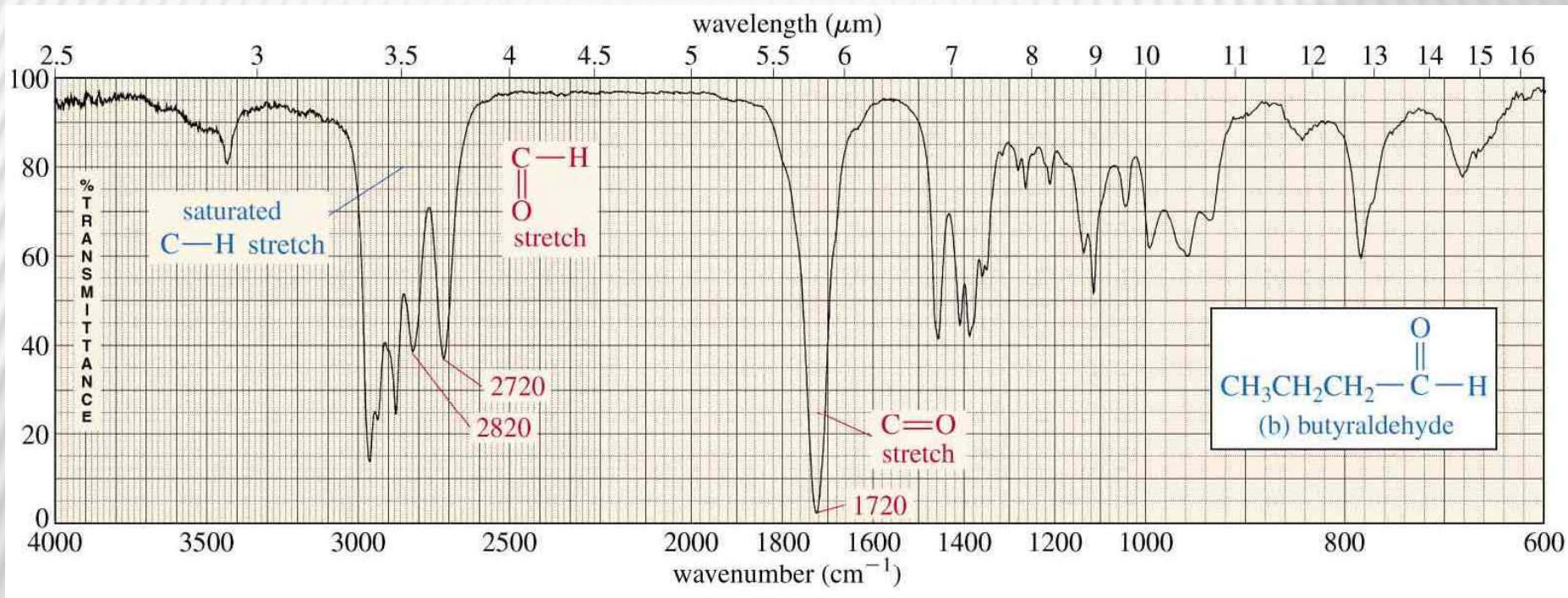


$1705\text{ cm}^{-1}$



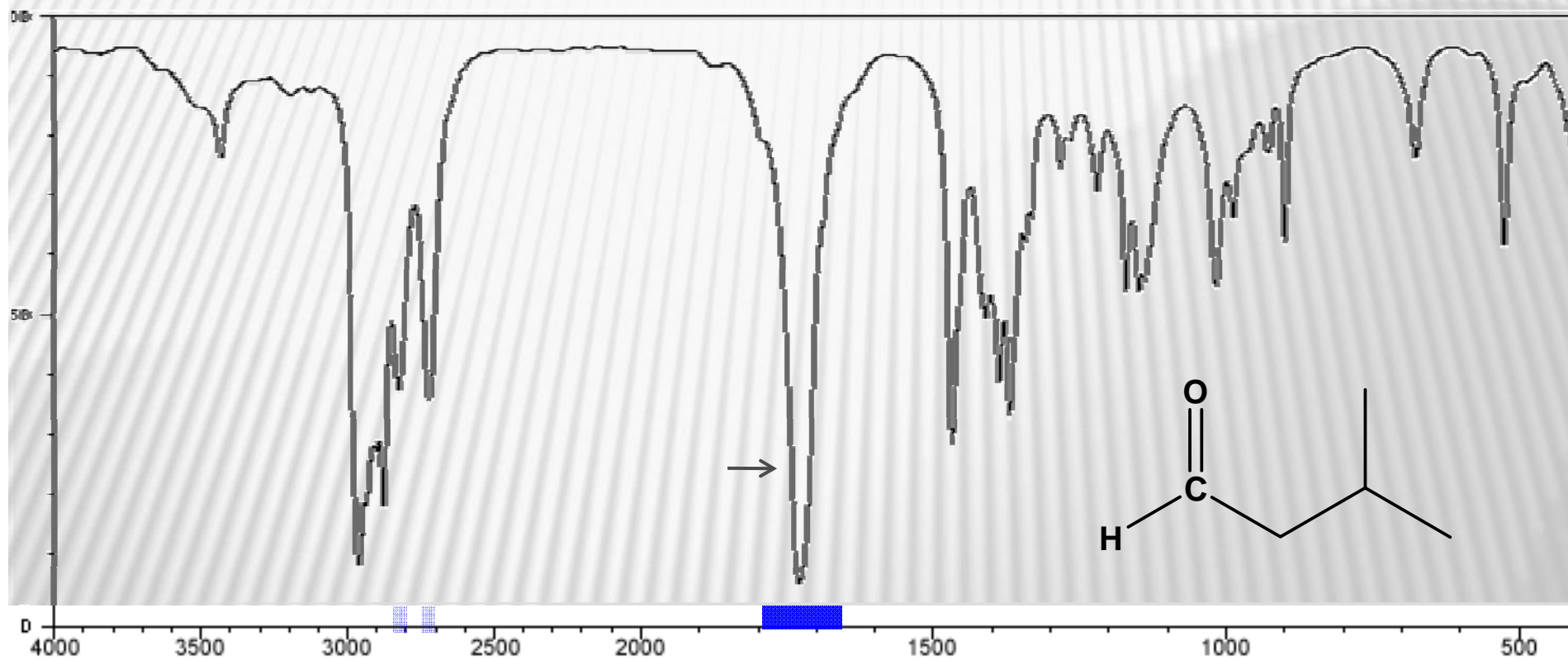
$1705\text{ cm}^{-1}$

# C=O στις αλδεΐδες





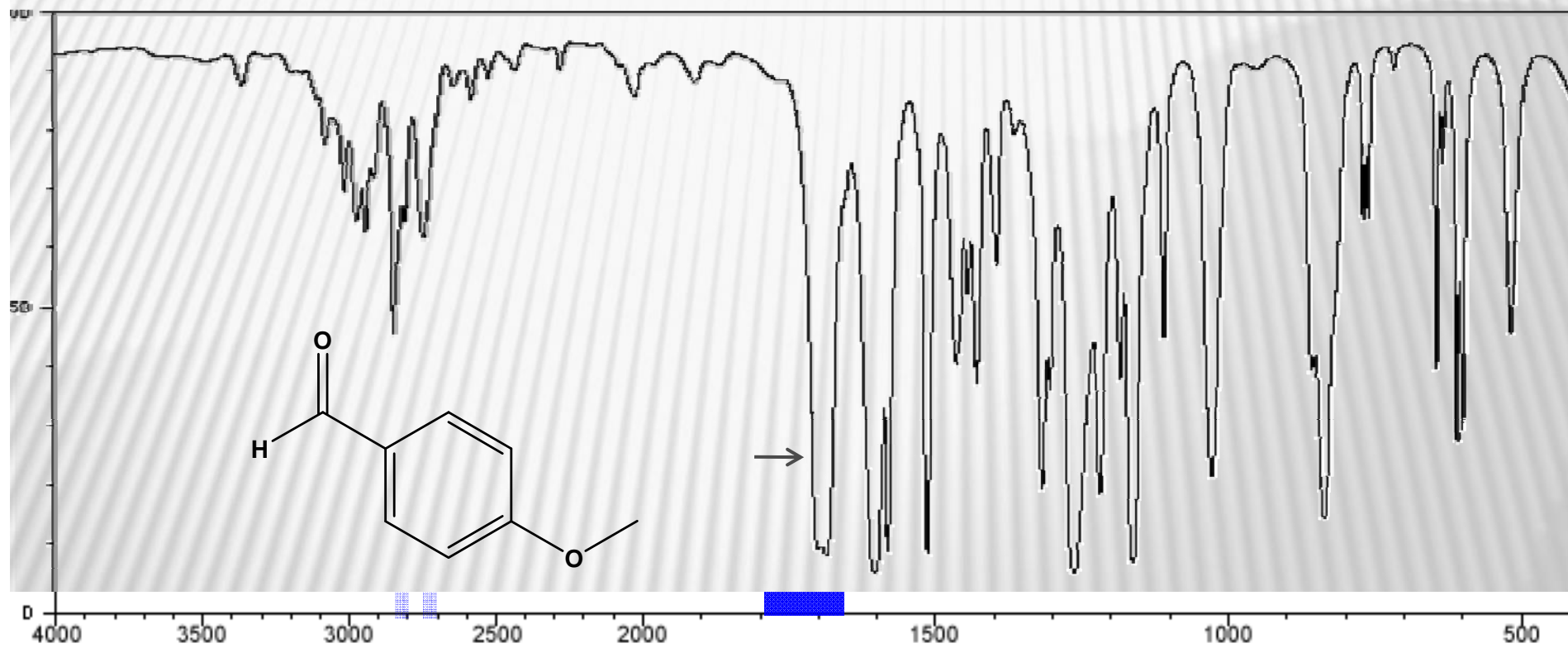
# C=O στις αλδεΐδες



3431	72	2719	34	1332	64	1138	63
3188	84	1728	4	1282	72	1017	52
2960	7	1468	26	1272	77	988	64
2937	17	1410	47	1266	77	927	74
2900	26	1387	37	1219	68	899	60
2875	17	1369	31	1171	52	676	74
2822	36	1343	60	1149	62	624	68

ισοβαλεραλδεΐδη

# C=O στις αλδεΐδες



ανισαλδεΐδη

3077	74	2740	58	1461	38	1216	17	767	52
3010	66	1698	8	1443	50	1182	36	759	62
2969	82	1692	9	1427	35	1161	6	645	38
2938	60	1684	7	1394	65	1109	43	632	72
2911	70	1601	4	1316	18	1025	20	608	26
2841	43	1578	8	1302	34	856	37	596	28
2806	62	1511	8	1261	4	834	13	517	43

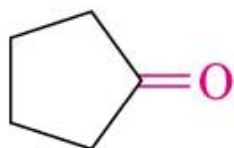
# C=O ΣΤΙΣ ΚΕΤΟΝΕΣ

- $1715\text{ cm}^{-1}$  σε εξαμελείς δακτυλίους και άκυκλες κετόνες.
- $1750\text{ cm}^{-1}$  σε πενταμελείς δακτυλίους.
- $1690\text{ cm}^{-1}$  σε κετόνες δίπλα σε διπλό δεσμό ή αρωματικό δακτύλιο.

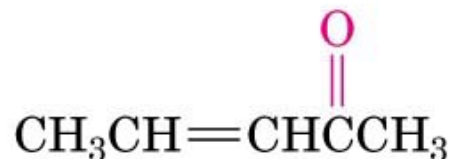
**Ketones**



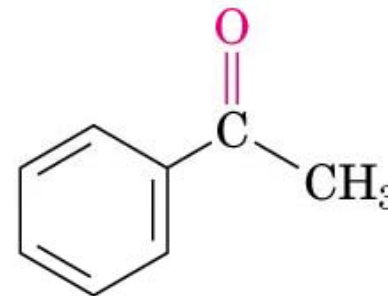
$1715\text{ cm}^{-1}$



$1750\text{ cm}^{-1}$

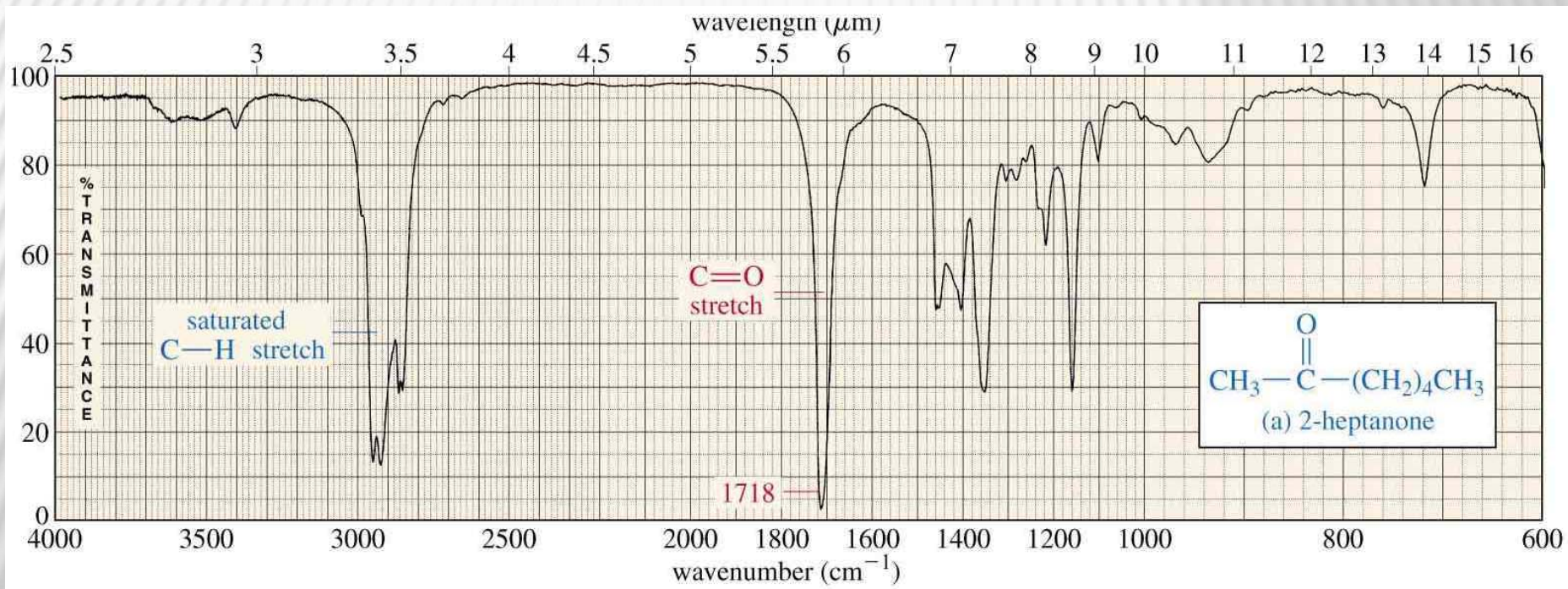


$1690\text{ cm}^{-1}$



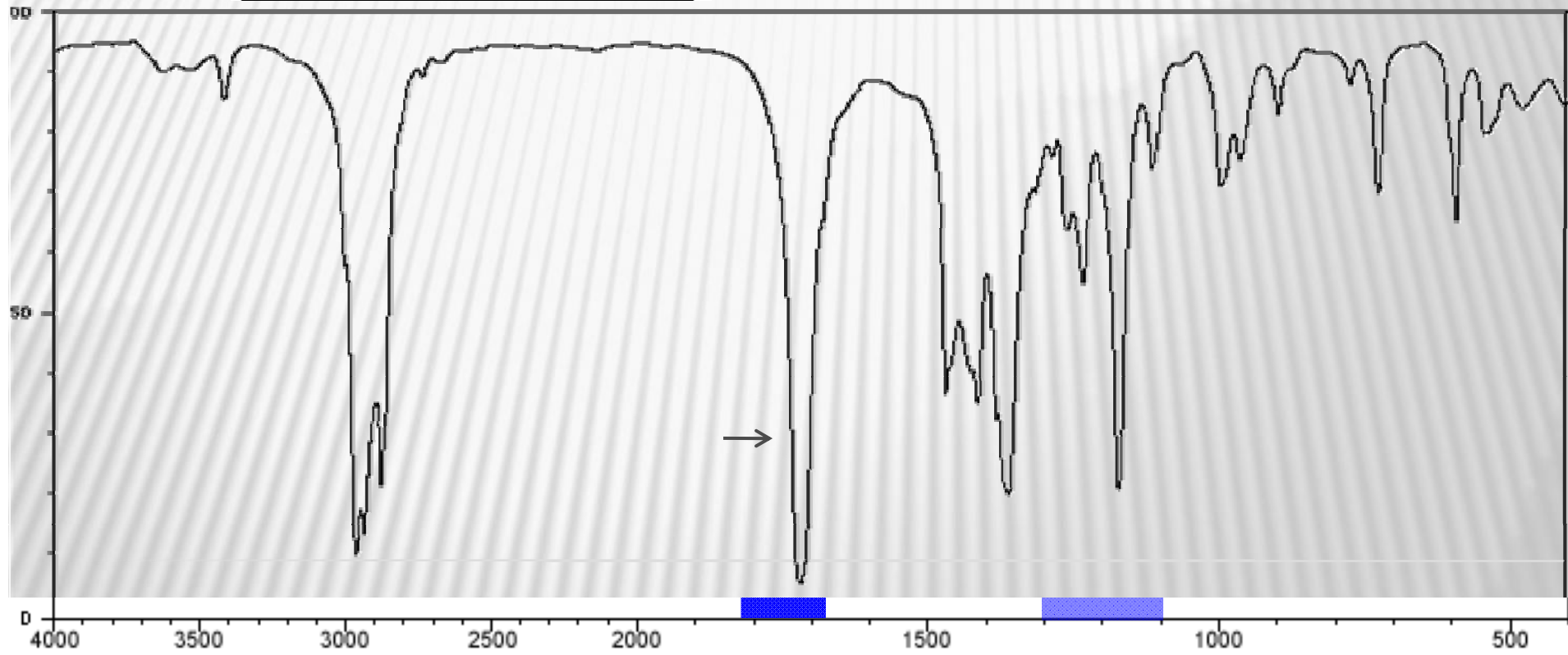
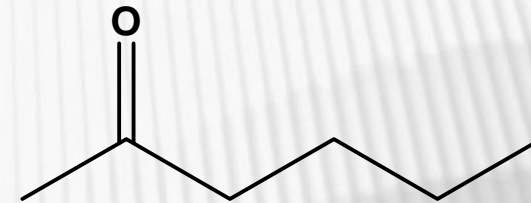
$1690\text{ cm}^{-1}$

# C=O στις αλδεΐδες



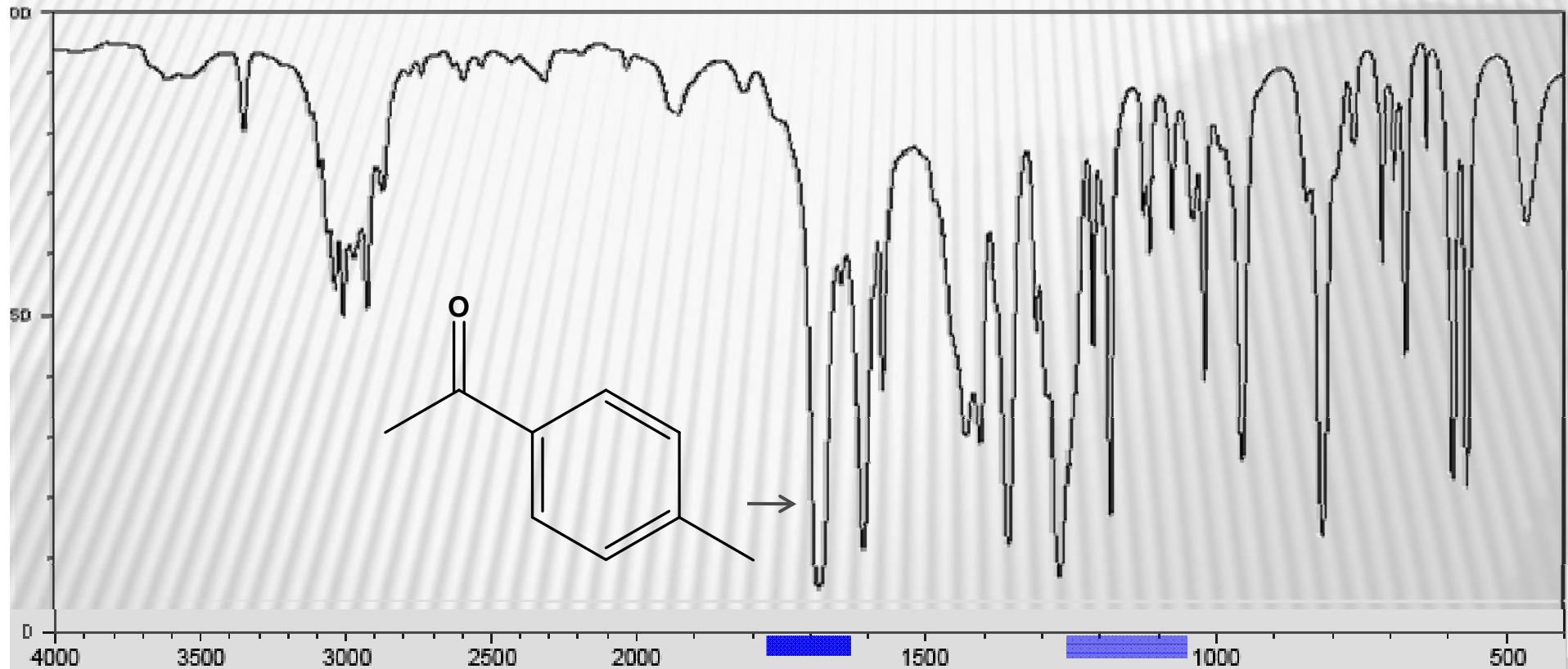
# C=O ΣΤΙΣ ΚΕΤΟΝΕΣ

3622	86	1467	36	1231	62	723	66
3418	81	1461	38	1169	20	589	62
2962	9	1423	38	1112	70	541	77
2936	12	1412	39	996	88	476	81
2875	20	1359	18	961	72		
2735	86	1285	72	896	79		
1718	4	1269	60	772	84		



Εξανόνη-2

# C=O ΣΤΙΣ ΚΕΤΟΝΕΣ



3347	77	1926	79	1368	11	1076	62	713	57
3088	72	1682	4	1309	46	1040	64	693	70
3032	52	1644	55	1269	6	1019	37	673	42
3004	47	1607	10	1212	43	964	26	638	74
2968	57	1574	36	1182	16	843	66	592	22
2923	49	1430	28	1123	84	816	19	568	20
2869	68	1406	27	1113	68	762	74	465	62

4-μεθυλ-ακετοφαινόνη

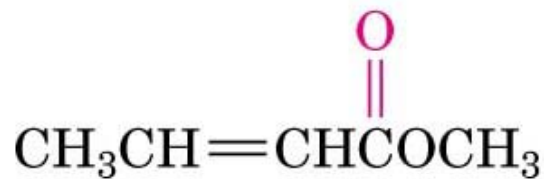
# C=O στους εστέρες

- 1735  $\text{cm}^{-1}$  σε κορεσμένους εστέρες.
- 1715  $\text{cm}^{-1}$  σε εστέρες δίπλα σε αρωματικό δακτύλιο ή σε διπλό δεσμό.

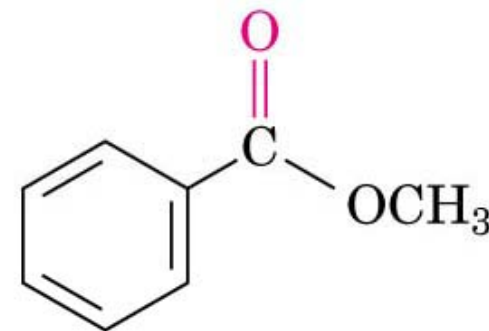
**Esters**



1735  $\text{cm}^{-1}$



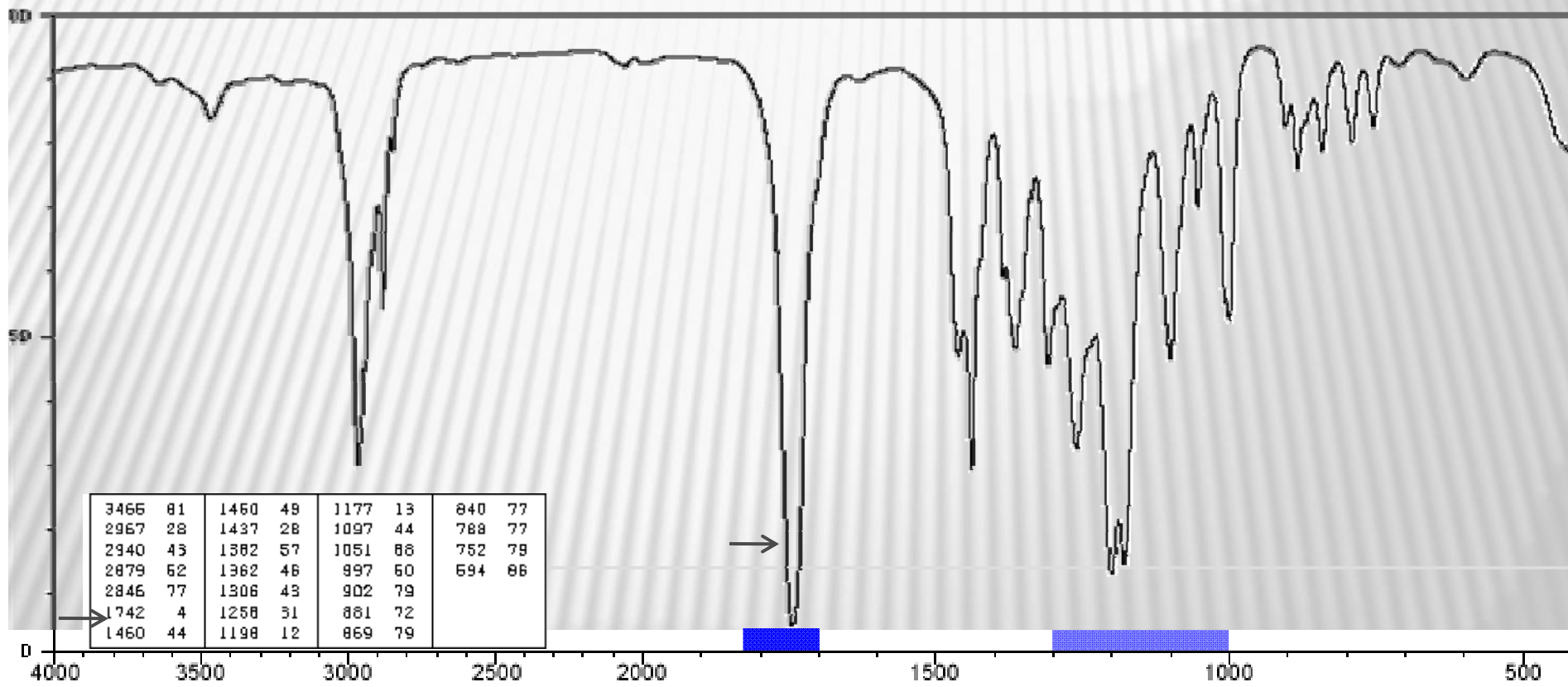
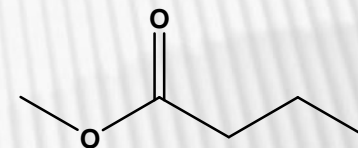
1715  $\text{cm}^{-1}$



1715  $\text{cm}^{-1}$

# C=O στους εστέρες

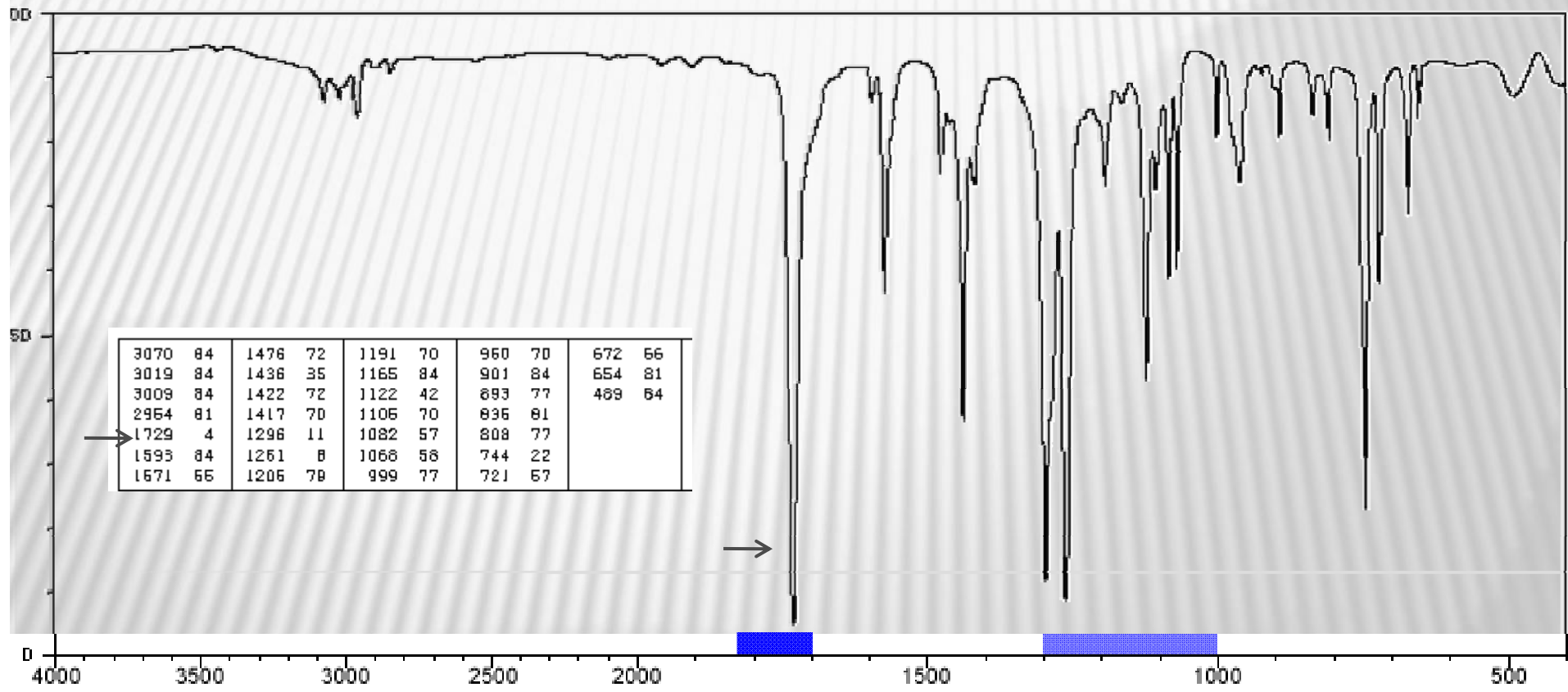
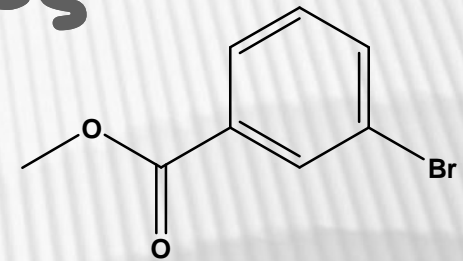
Βουτυρικός μεθυλεστέρας





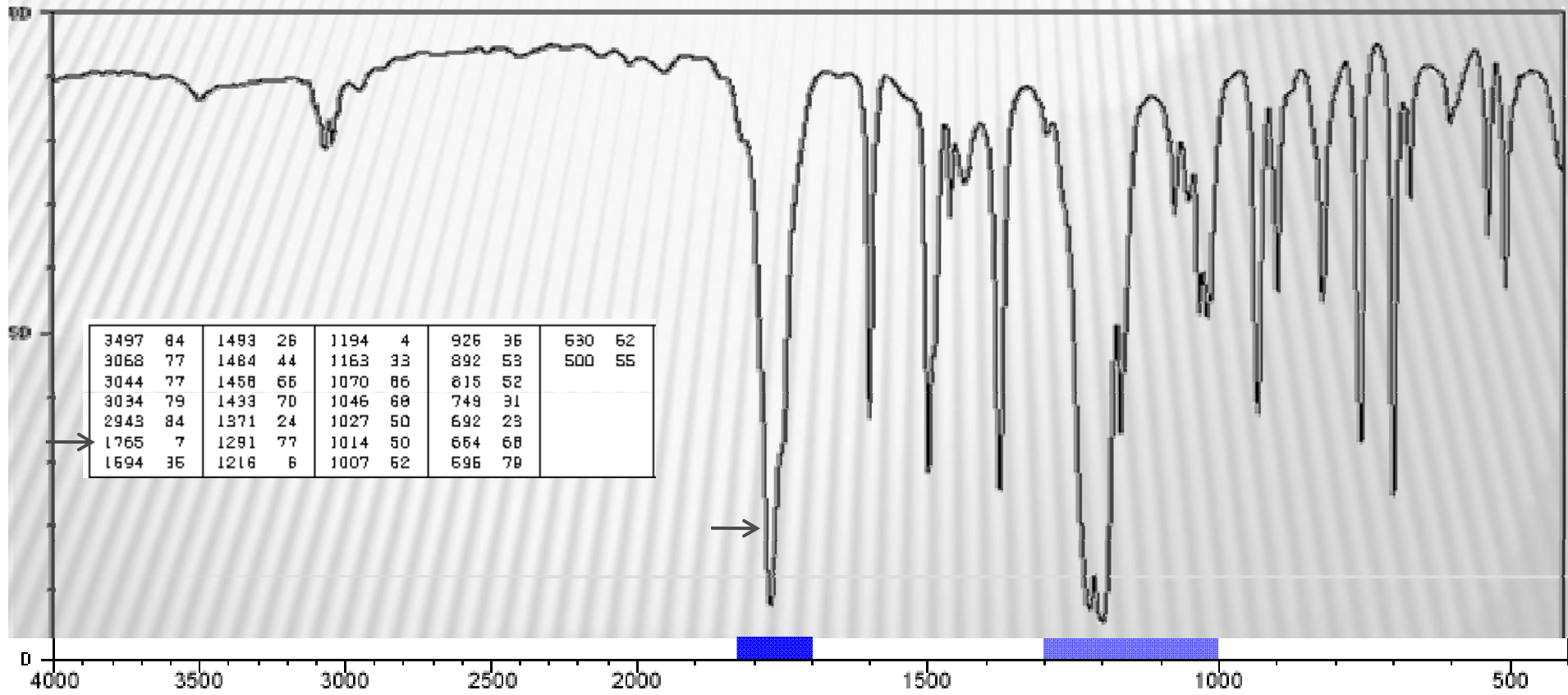
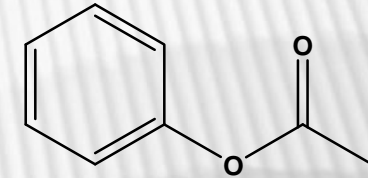
# C=O στους εστέρες

m-βρωμο-βενζοϊκός μεθυλεστέρας



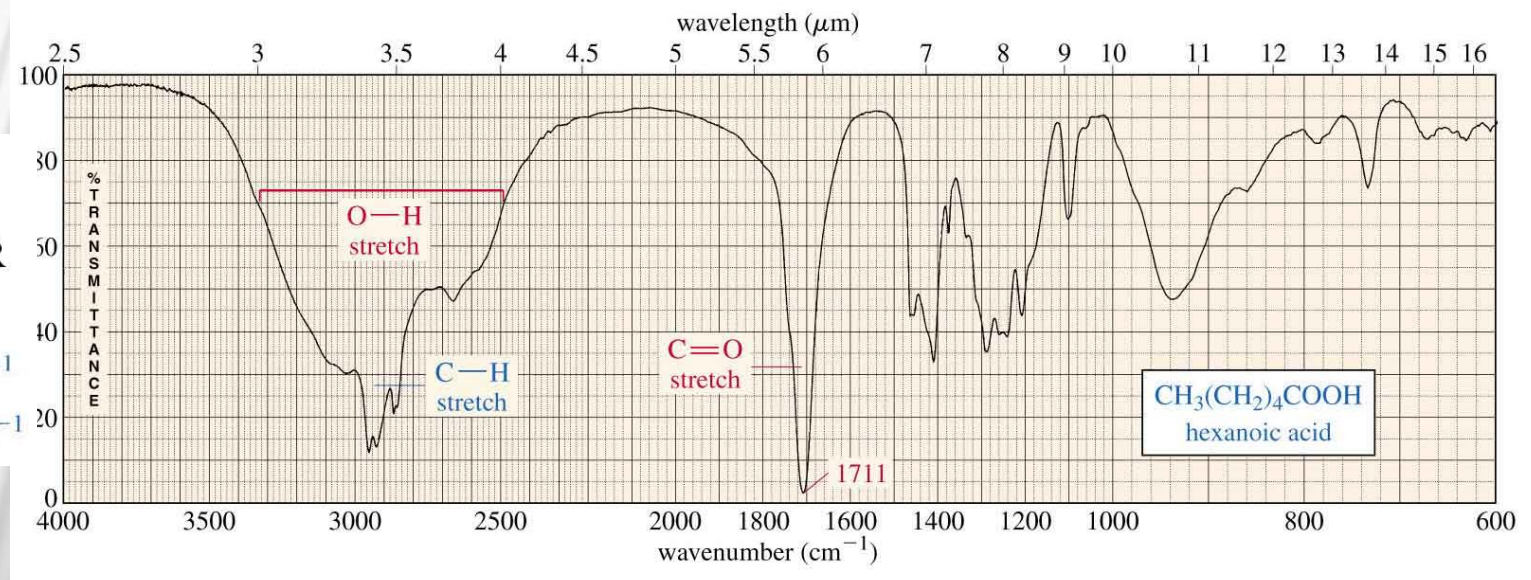
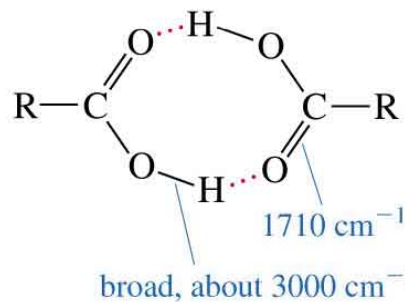
# C=O στους εστέρες

Οξικός φαινυλεστέρας



# C=O στα καρβοξυλικά οξέα

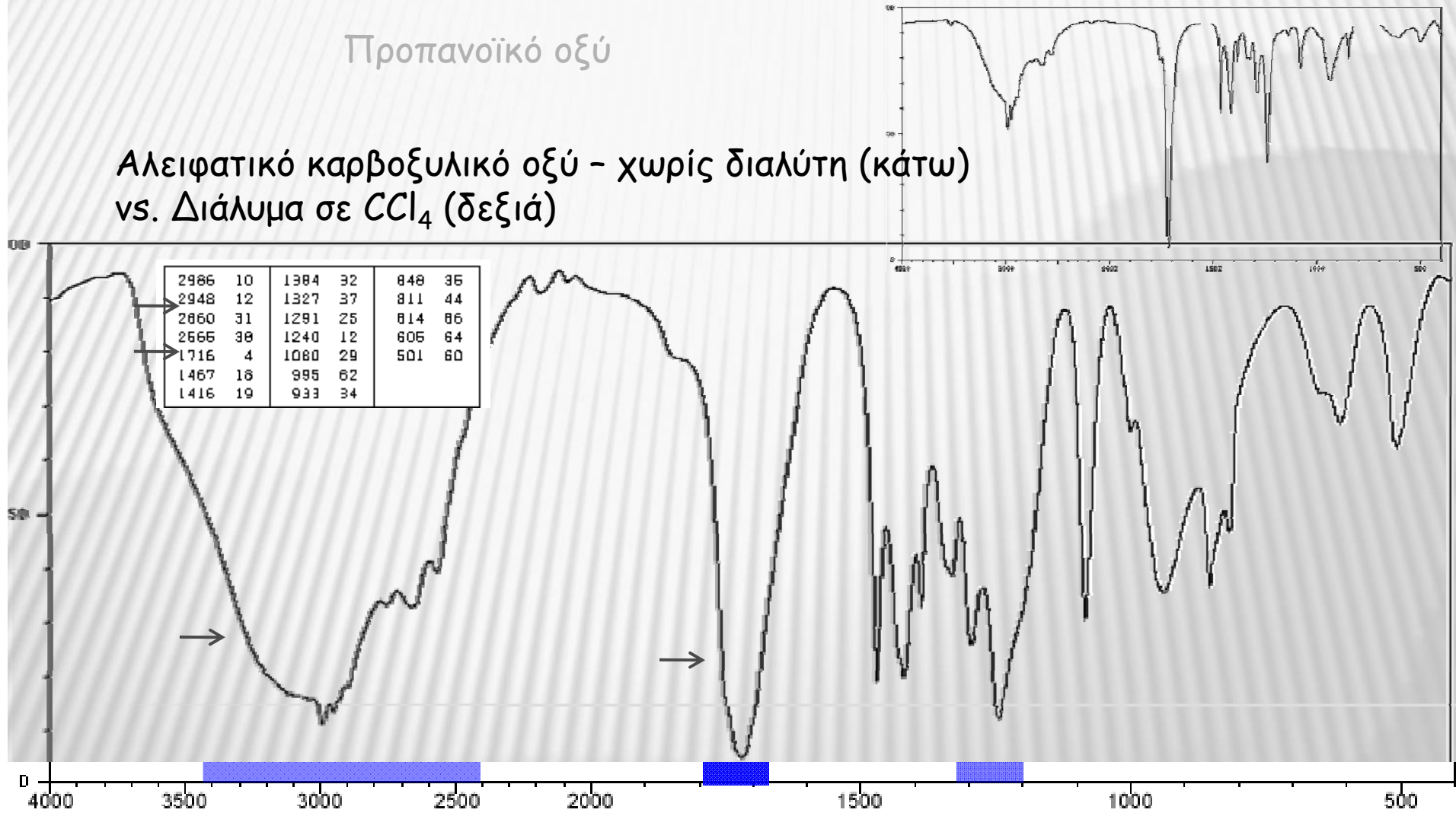
- Το O-H απορροφά από τα  $2500-3500\text{ cm}^{-1}$  εξαιτίας του ισχυρού δεσμού υδρογόνου που παρουσιάζουν.



# C=O στα καρβοξυλικά οξέα

Προπανοϊκό οξύ

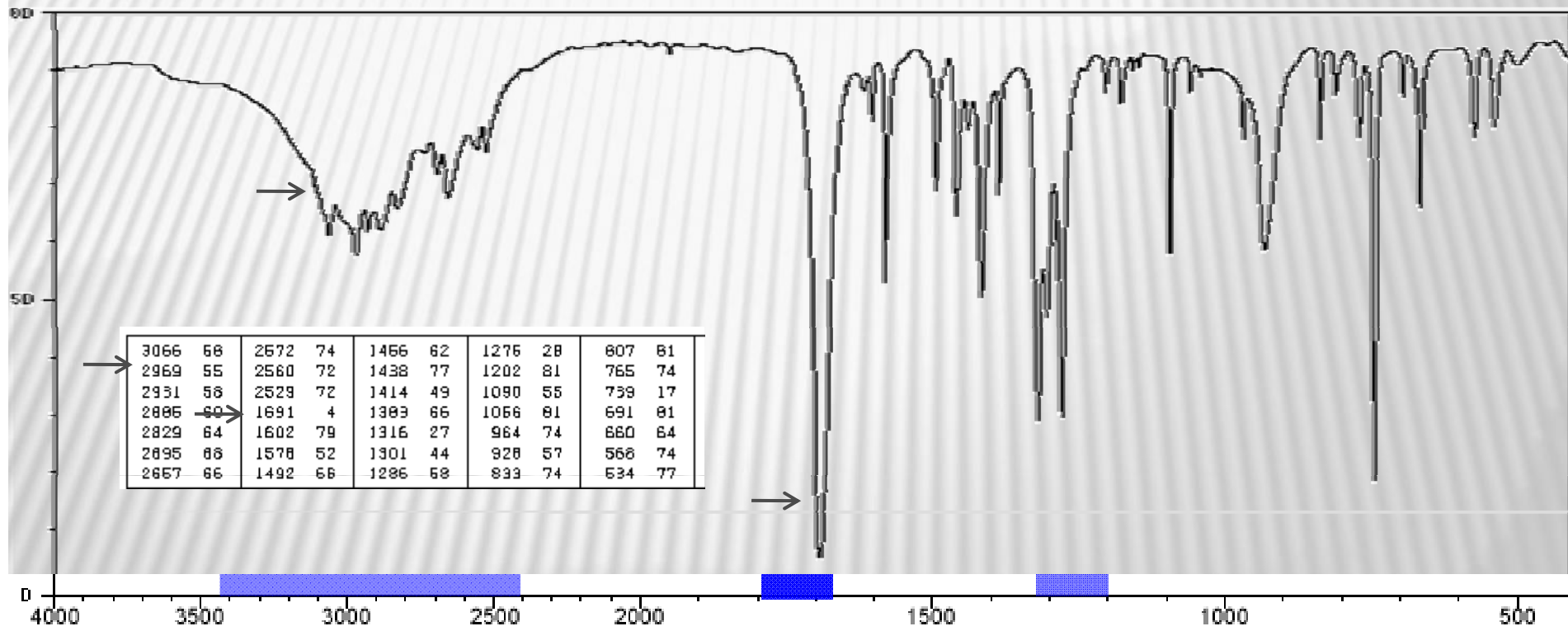
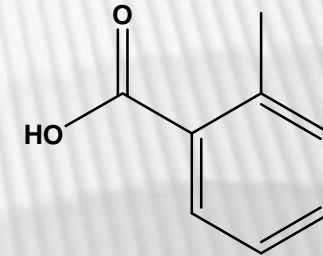
Αλειφατικό καρβοξυλικό οξύ - χωρίς διαλύτη (κάτω)  
vs. Διάλυμα σε CCl<sub>4</sub> (δεξιά)



# C=O στα καρβοξυλικά οξέα

ο-τολουϊκό οξύ

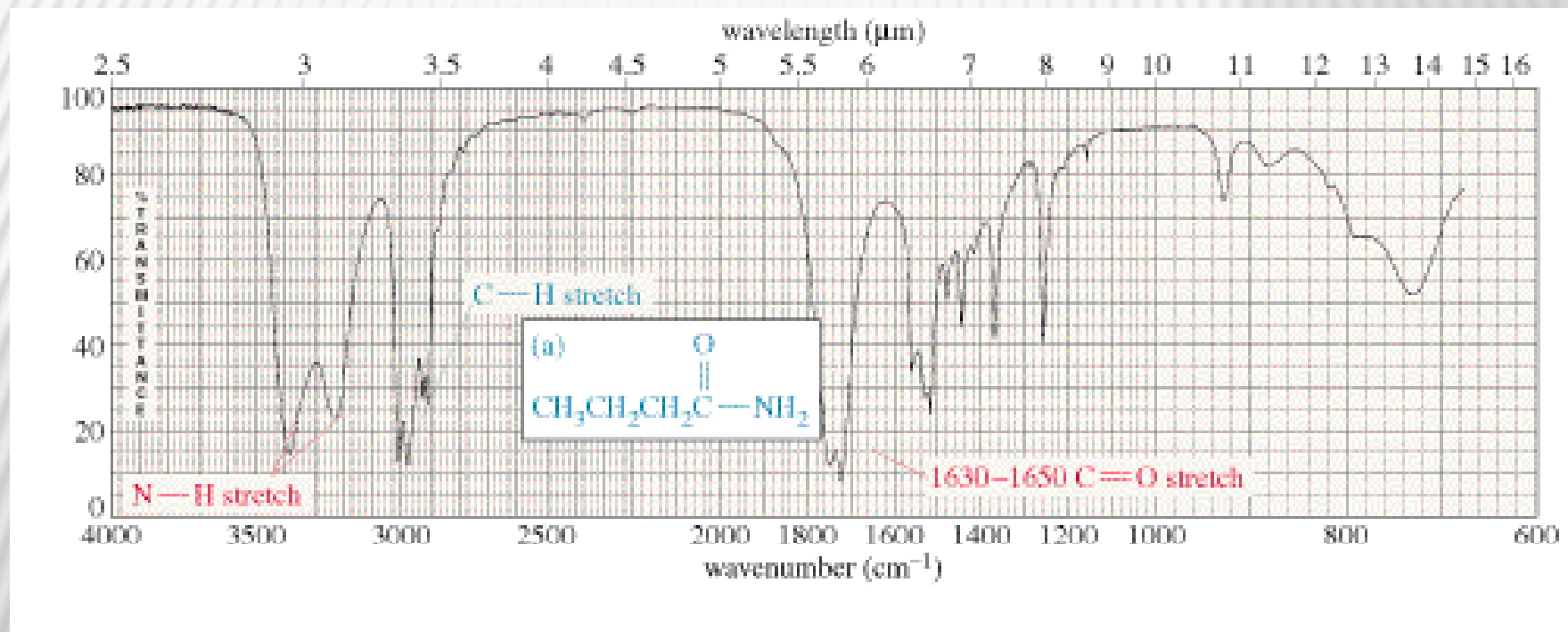
Αρωματικό καρβοξυλικό οξύ



## Διαφοροποιήσεις στις δονήσεις του C=O συγκριτικά

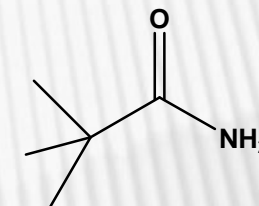
- Η συζυγία του C=O με C=C χαμηλώνει τη συχνότητα stretching στα  $\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ .
- Το C=O του αμιδίου απορροφά σε ακόμη χαμηλότερη τιμή,  $1640\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$ .
- Το C=O του εστέρα απορροφά σε υψηλότερες συχνότητες,  $\sim 1730\text{-}1740 \text{ cm}^{-1}$ .
- Τα καρβονύλια σε μικρούς δακτυλίους (5 C ή και λιγότερο) απορροφούν σε ακόμη μεγαλύτερες συχνότητες.

# Αμίδιο

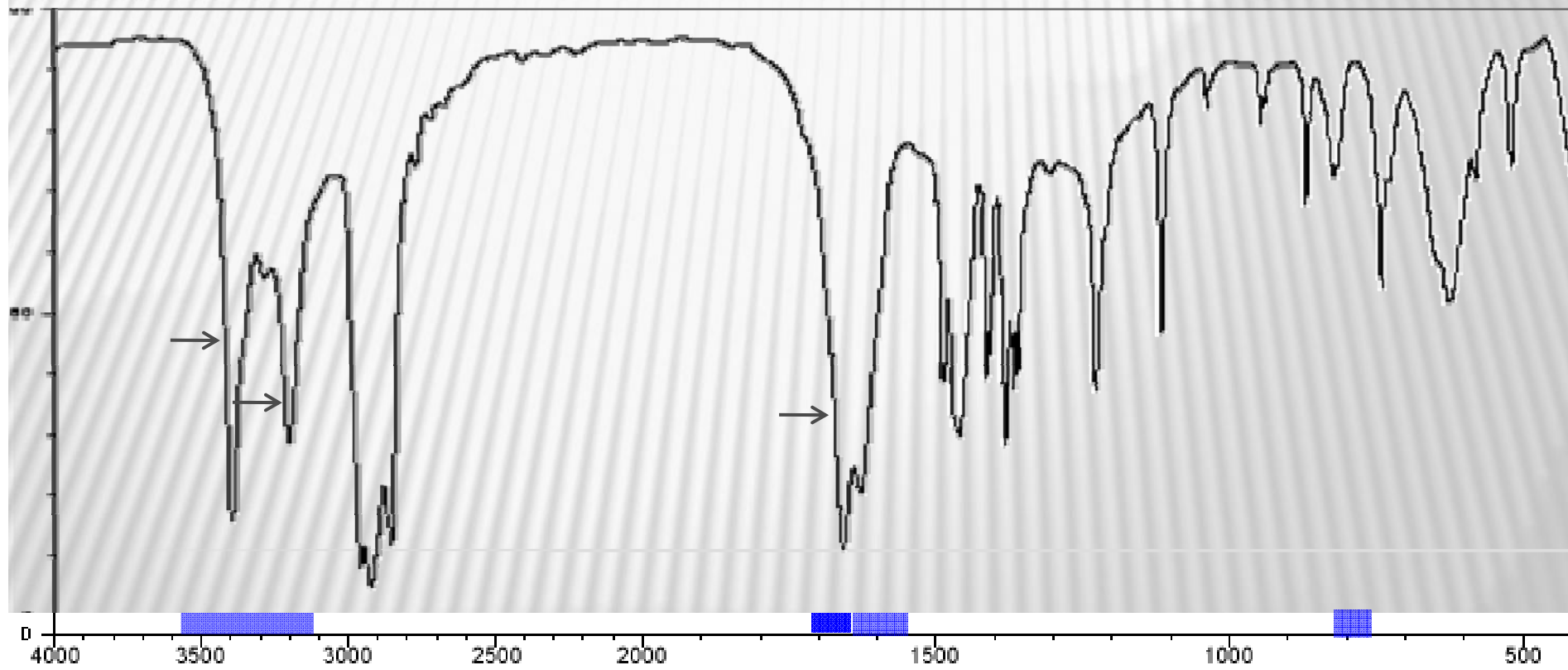


→	3398	9	2866	70	1406	44	943	84	516	70
→	3286	52	2769	79	1380	38	936	86		
	3203	25	1658	4	1365	47	866	68		
	2989	67	1626	16	1360	46	817	72		
	2961	34	1487	37	1224	38	736	57		
	2926	80	1458	66	1113	52	621	50		
	2910	64	1411	38	1034	86	576	68		

# Αμίδιο



πιβαλαμίδιο

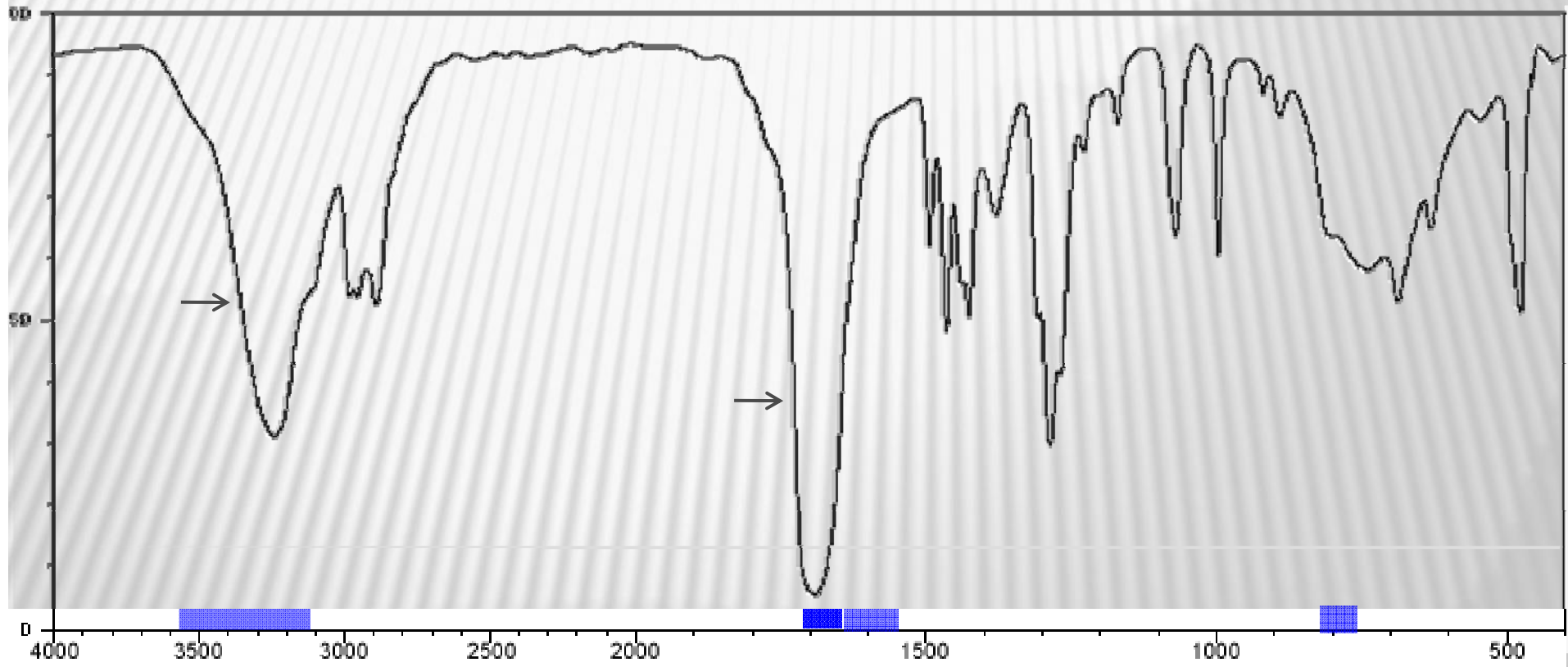
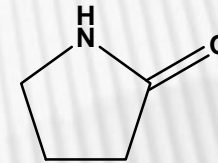




→	3241	29	1438	53	996	68	546	79
	2980	52	1425	49	919	84	476	49
	2952	52	1379	64	890	79	457	64
→	2890	50	1286	28	882	81		
	1690	4	1228	74	738	55		
	1493	80	1159	79	686	50		
	1464	46	1069	60	629	62		

# Αμίδιο

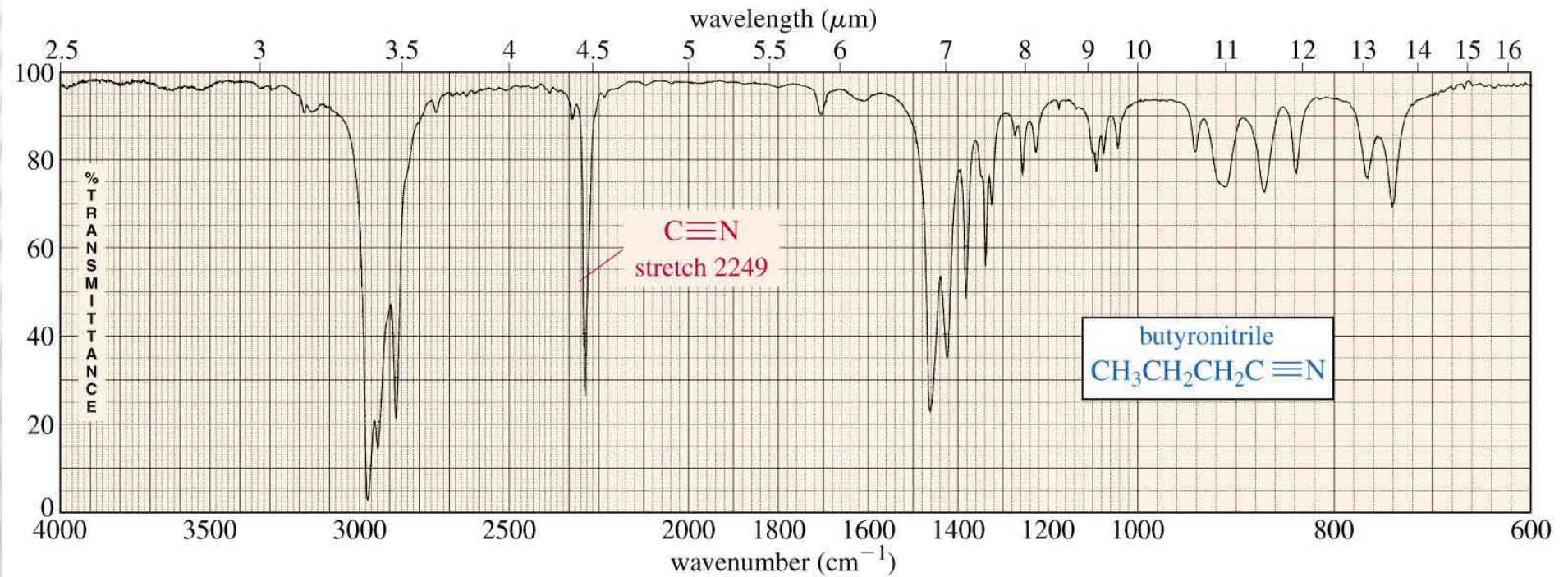
2-πυρρολιδόνη



# Δεσμός C-N

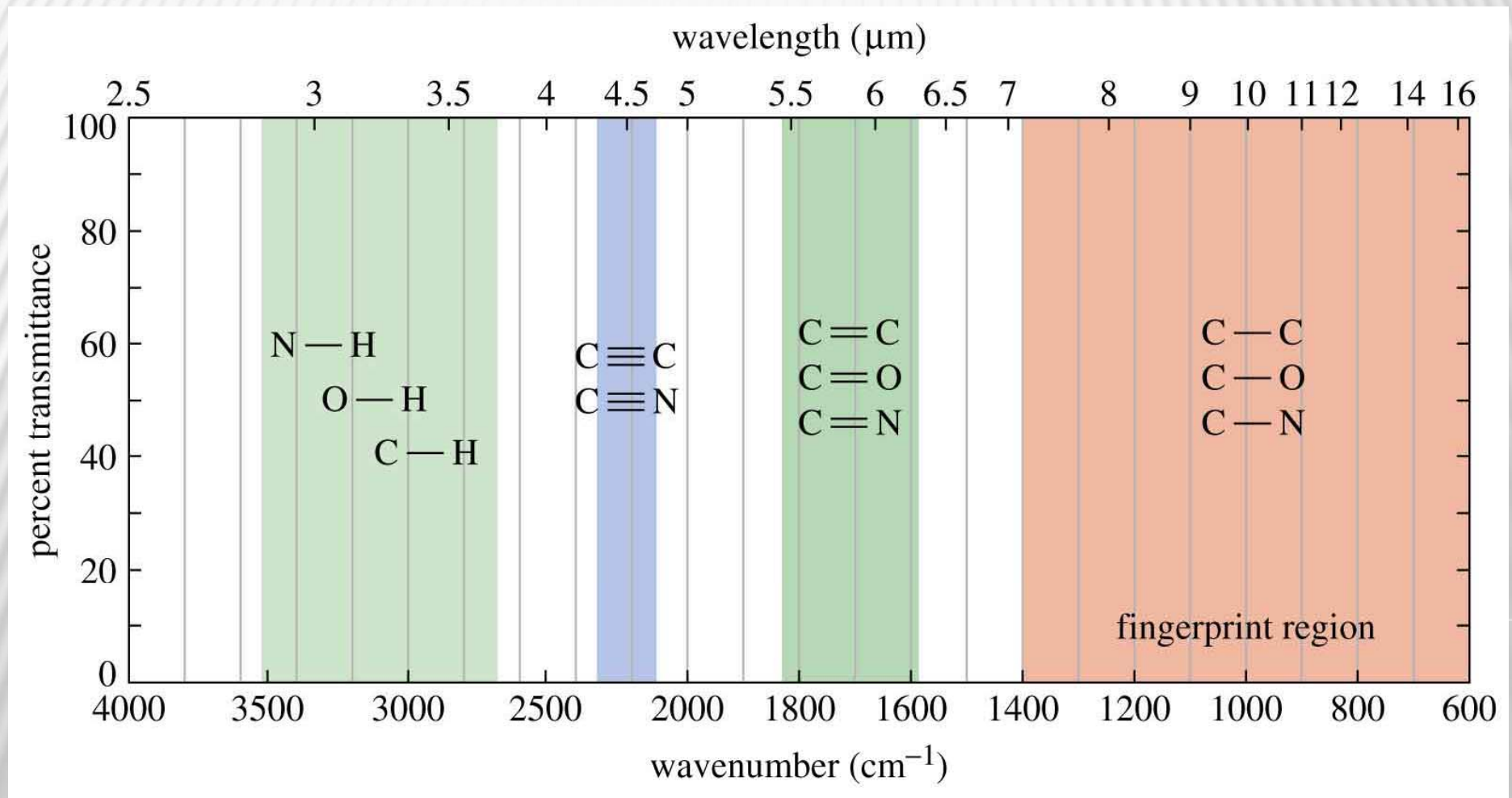
- Ο δεσμός C - N απορροφά περίπου στα  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .
- Ο δεσμός C = N απορροφά περίπου στα  $1660 \text{ cm}^{-1}$  και είναι ισχυρότερη από αυτή του διπλού δεσμού C = C στην ίδια περιοχή.
- Ο δεσμός C  $\equiv$  N απορροφά ισχυρά λίγο πάνω από τα  $2200 \text{ cm}^{-1}$ . Η απορρόφηση του αλκινίου C  $\equiv$  C είναι πολύ πιο ασθενής και λίγο κάτω από τα  $2200 \text{ cm}^{-1}$ .

# Νιτρίλιο



3694	84	2263	60	1277	81	1044	84
3166	84	1464	30	1261	81	944	81
2973	4	1427	46	1230	81	920	74
2940	23	1387	66	1103	84	872	77
2879	33	1353	79	1096	81	839	77
2752	84	1342	60	1081	81	830	79
2296	86	1328	72	1049	81		

# Περίληψη των απορροφήσεων IR



# Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του IR

- Το IR από μόνο του δεν μπορεί να διευκρινίσει τη δομή.
- Μερικά σήματα μπορεί να είναι διφορούμενα.
- Συνήθως η χαρακτηριστική ομάδα ανιχνεύεται.
- Η απουσία ενός σήματος είναι καθοριστική απόδειξη πως λείπει μια χαρακτηριστική ομάδα εκτός αν η ένωση είναι συμμετρική.
- Η αναλογία με το φάσμα IR ενός γνωστού δείγματος επιβεβαιώνει την ταυτότητα της ένωσης.

**Table 12.1** Characteristic IR Absorptions of Some Functional Groups

Functional Group	Absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensity	Functional Group	Absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensity
Alkane			Amine		
C–H	2850–2960	Medium	N–H	3300–3500	Medium
Alkene			C–N	1030–1230	Medium
=C–H	3020–3100	Medium	Carbonyl compound		
C=C	1640–1680	Medium	C=O	1670–1780	Strong
Alkyne			Carboxylic acid		
$\equiv\text{C–H}$	3300	Strong	O–H	2500–3100	Strong, broad
$\text{C}\equiv\text{C}$	2100–2260	Medium	Nitrile		
Alkyl halide			C=N	2210–2260	Medium
C–Cl	600–800	Strong	Nitro		
C–Br	500–600	Strong	$\text{NO}_2$	1540	Strong
Alcohol					
O–H	3400–3650	Strong, broad			
C–O	1050–1150	Strong			
Arene					
C–H	3030	Weak			
Aromatic ring	1660–2000	Weak			
	1450–1600	Medium			

# ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR

# Μοριακή φασματοσκοπία

- Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy Φασματοσκοπία NMR:

Μια φασματοσκοπική τεχνική που δίνει πληροφορίες για τον αριθμό και τα είδη των ατόμων ενός μορίου, για παράδειγμα τον αριθμό και το είδος των:

- ατόμων Η χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία  $^1\text{H}$ -NMR
- ατόμων άνθρακα χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία  $^{13}\text{C}$ -NMR
- ατόμων φωσφόρου χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία  $^{31}\text{P}$ -NMR

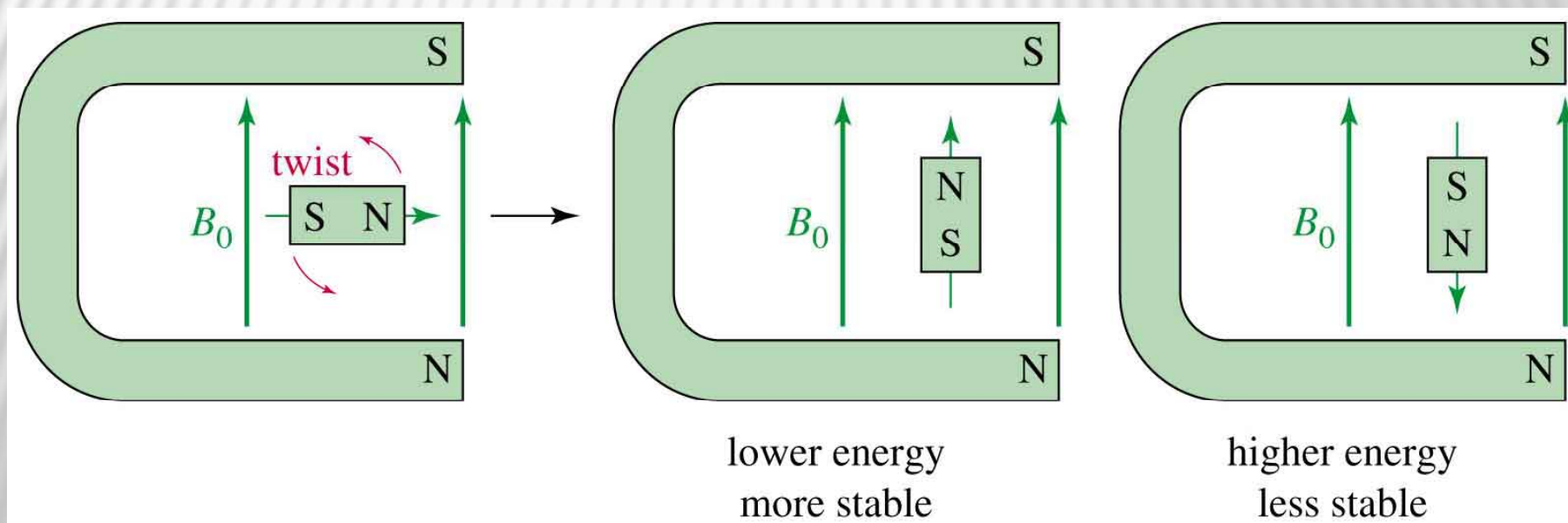


# Η χρήση της φασματοσκοπίας NMR

- Χρησιμοποιείται για να διευκρινίσει τη σχετική θέση των ατόμων μέσα σ' ένα μόριο.
- Είναι η πιο χρήσιμη φασματοσκοπική τεχνική στην οργανική χημεία για τη διευκρίνιση της δομής.
- Χαρτογραφεί τις ομάδες άνθρακα-υδρογόνου στα μόρια.
- Εξαρτάται από πολύ ισχυρά μαγνητικά πεδία.
- Στη βιολογική χημεία χρησιμοποιούνται πιο εξελιγμένες φασματοσκοπικές τεχνικές για τη μελέτη της δομής πρωτεϊνών.

# Αρχές της φασματοσκοπίας NMR

- Οι πυρήνες  $^1\text{H}$  ή  $^{13}\text{C}$  περιστρέφονται και αν τοποθετηθούν μέσα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο συμπεριφέρονται σα μικροί μαγνήτες, και προσανατολίζονται παράλληλα ή αντιπαράλληλα με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.
- Ο παράλληλος προσανατολισμός έχει τη χαμηλότερη ενέργεια και έτσι οι περισσότεροι πυρήνες βρίσκονται σ' αυτή τη φάση της περιστροφής.

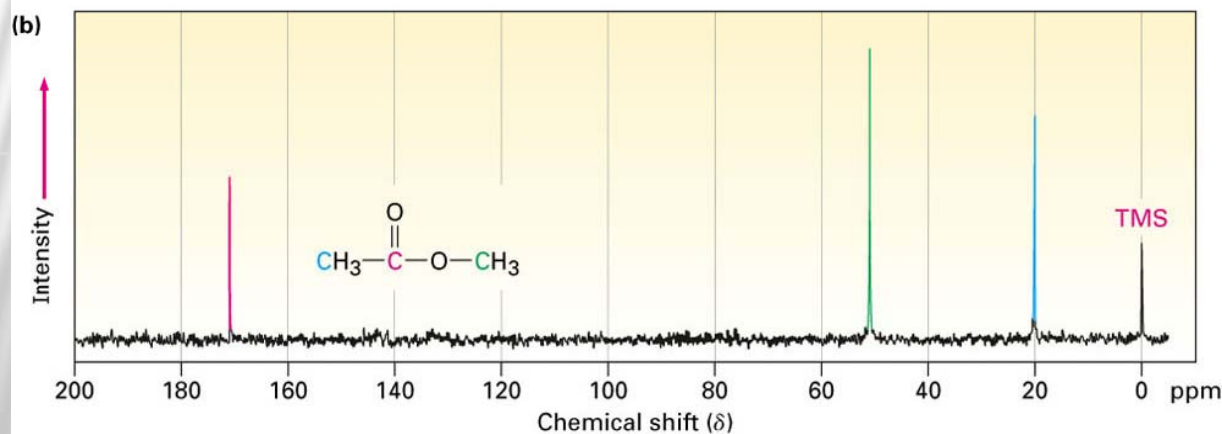
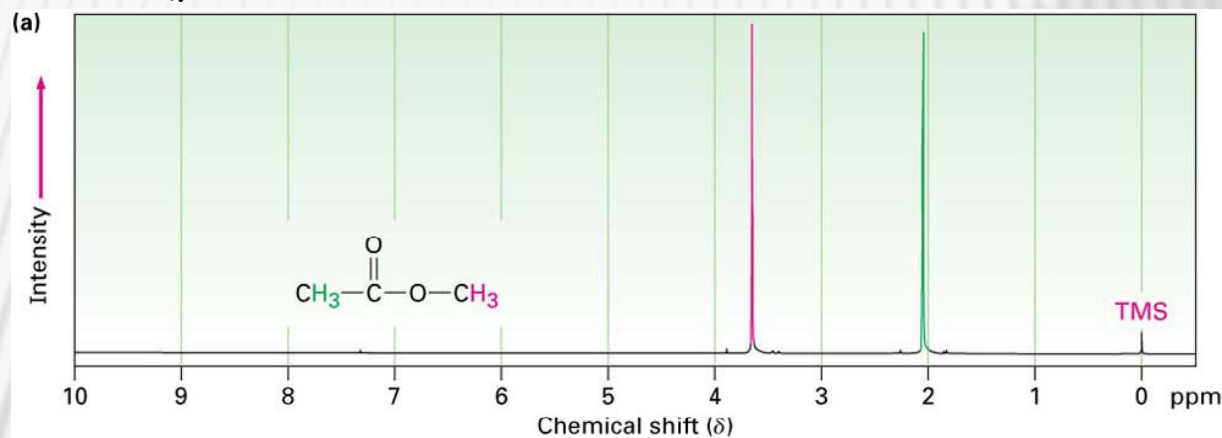


# Αρχές της φασματοσκοπίας NMR

- Η ενέργεια των ραδιοκυμάτων της κατάλληλης συχνότητας (συντονισμός) ωθεί τους πυρήνες να μεταπηδήσουν στην αντι-παράλληλη κατάσταση.
- Η ενέργεια που απαιτείται εξαρτάται από το περιβάλλον των πυρήνων (και είναι ανάλογη της ισχύος του πεδίου,  $B$ ).
- Αν όλα τα πρωτόνια απορροφούσαν την ίδια ποσότητα ενέργειας, σε ένα δεδομένο μαγνητικό πεδίο, τότε δε θα μπορούσαμε να έχουμε πολλές πληροφορίες από την τεχνική αυτή.
- Τα πρωτόνια όμως περιβάλλονται από ηλεκτρόνια που λειτουργούν ως ασπίδα προστασίας και δημιουργούν μαγνητικό πεδίο αντίθετο με το εξωτερικό.

# Αρχές της φασματοσκοπίας NMR

- Τα ηλεκτρόνια στους δεσμούς **προστατεύουν** τους πυρήνες από το μαγνητικό πεδίο.
- Επομένως, σε πυρήνες με διαφορετικά περιβάλλοντα, εμφανίζονται διαφορετικά σήματα.



# Καταστάσεις πυρηνικού spin

- Ένα ηλεκτρόνιο έχει κβαντικό αριθμό spin  $1/2$  με επιτρεπόμενες τιμές  $+1/2$  και  $-1/2$ .
  - Αυτό το φορτίο του spin δημιουργεί ένα σχετικό μαγνητικό πεδίο.
  - Ως αποτέλεσμα, ένα ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται ως μικροσκοπικός μαγνήτης και έχει αυτό που ονομάζεται μαγνητική ροπή (magnetic moment).
- Το ίδιο χαρακτηριστικό έχουν συγκεκριμένοι ατομικοί πυρήνες όπως:
  - κάθε ατομικός πυρήνας που έχει περιττό μαζικό αριθμό, περιττό ατομικό αριθμό ή και τα δύο, έχει ένα spin και ως αποτέλεσμα πυρηνική μαγνητική ροπή.
  - οι επιτρεπτές καταστάσεις πυρηνικού spin καθορίζονται από το πυρηνικό spin,  $I$ .

# Καταστάσεις πυρηνικού spin

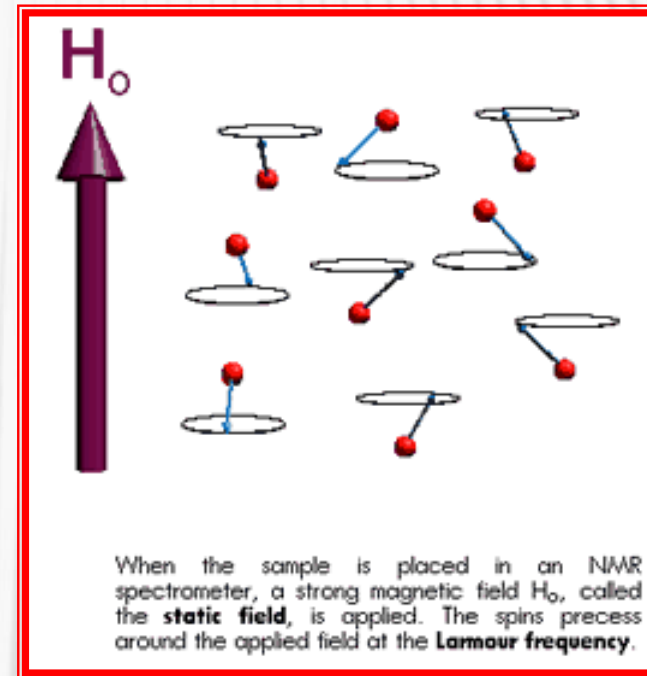
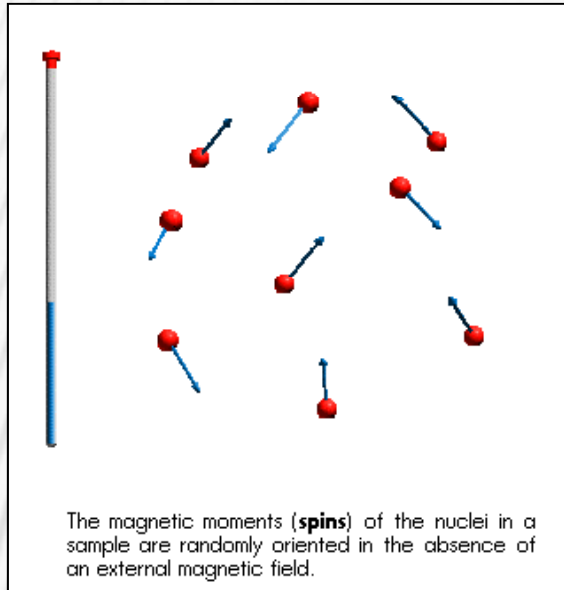
- ένας πυρήνας με κβαντικό αριθμό spin  $I$  έχει  $2I + 1$  πυρηνικές καταστάσεις spin (προσανατολισμούς, spin states); Αν το  $I = 1/2$ , τότε υπάρχουν δυο επιτρεπτοί προσανατολισμοί.
- Ο Πίνακας δείχνει τους κβαντικούς αριθμούς spin και τους επιτρεπτούς πυρηνικούς προσανατολισμούς διάφορων ισοτόπων κοινών στις οργανικές ενώσεις.

Element	$^1\text{H}$	$^2\text{H}$	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$	$^{14}\text{N}$	$^{16}\text{O}$	$^{31}\text{P}$	$^{32}\text{S}$
Nuclear spin quantum number ( $I$ )	1/2	1	0	1/2	1	0	1/2	0
Number of spin states	2	3	1	2	3	1	2	1

# Το πυρηνικό spin σε $B_0$

- Σε ένα πλήθος ατόμων  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$ , τα πυρηνικά spins έχουν τελείως τυχαίο προσανατολισμό.
- Όταν όμως τοποθετηθούν σε ισχυρό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ισχύος  $B_0$ , η αλληλεπίδραση μεταξύ των πυρηνικών spins και του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου γίνεται κβαντισμένη, με αποτέλεσμα μόνο συγκεκριμένοι προσανατολισμοί πυρηνικών μαγνητικών ροπών να είναι επιτρεπτοί.

# Το πυρηνικό spin σε $B_0$



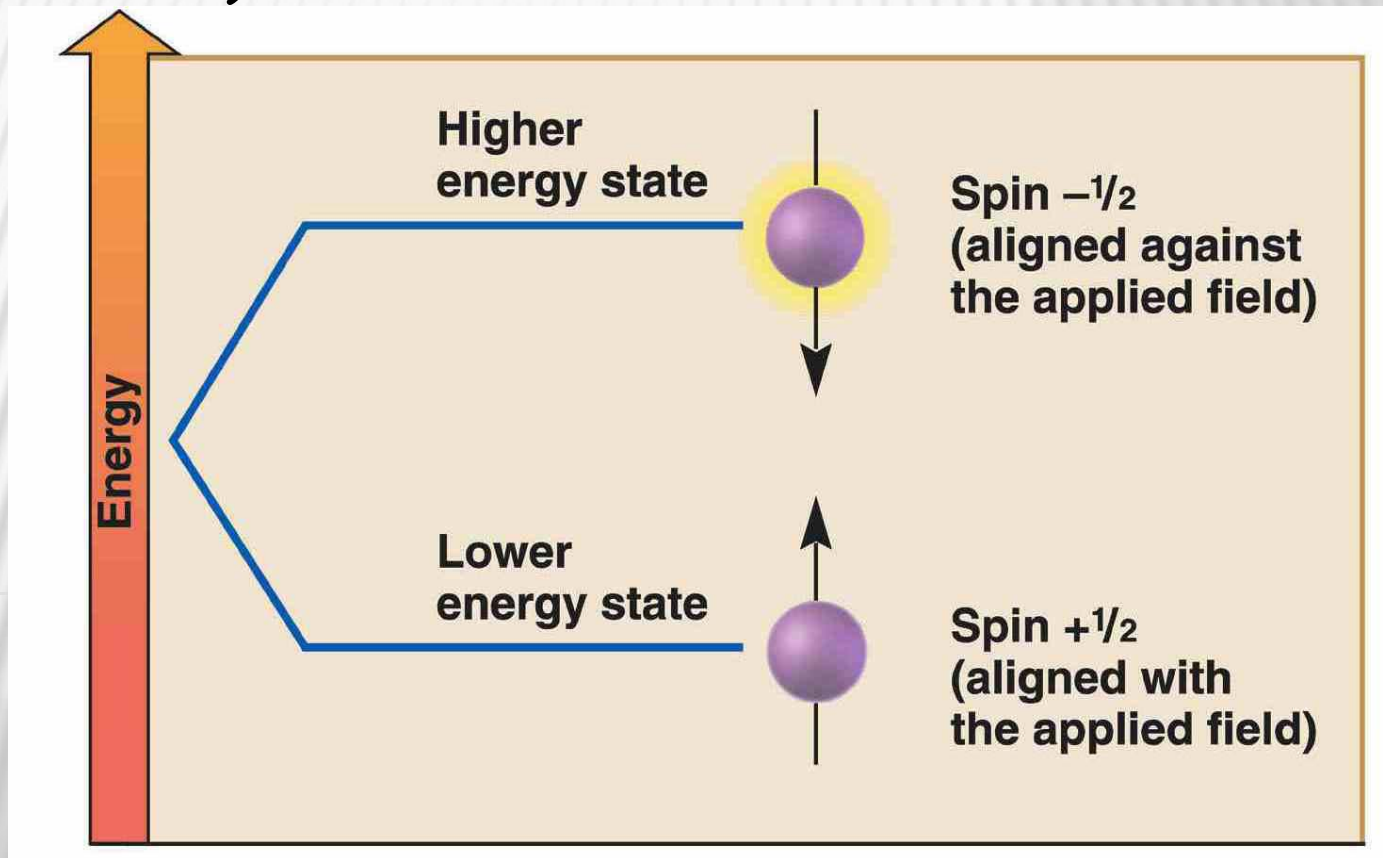
Τυχαίος Προσανατολισμός

Παρουσία μαγνητικού πεδίου  
οι μαγνητικές ροπές παίρνουν ορισμένο  
αριθμό προσανατολισμών (ίσο με  $2I+1$ ).  
Για το  $^1\text{H}$  με φορά παράλληλη και  
αντιπαράλληλη με τη διεύθυνση του  
εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



# Το πυρηνικό spin σε $B_0$

Για το  $^1\text{H}$  και τον  $^{13}\text{C}$ , είναι επιτρεπτοί μόνο δυο προσανατολισμοί (παράλληλοι και αντιπαράλληλοι με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο).



# Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

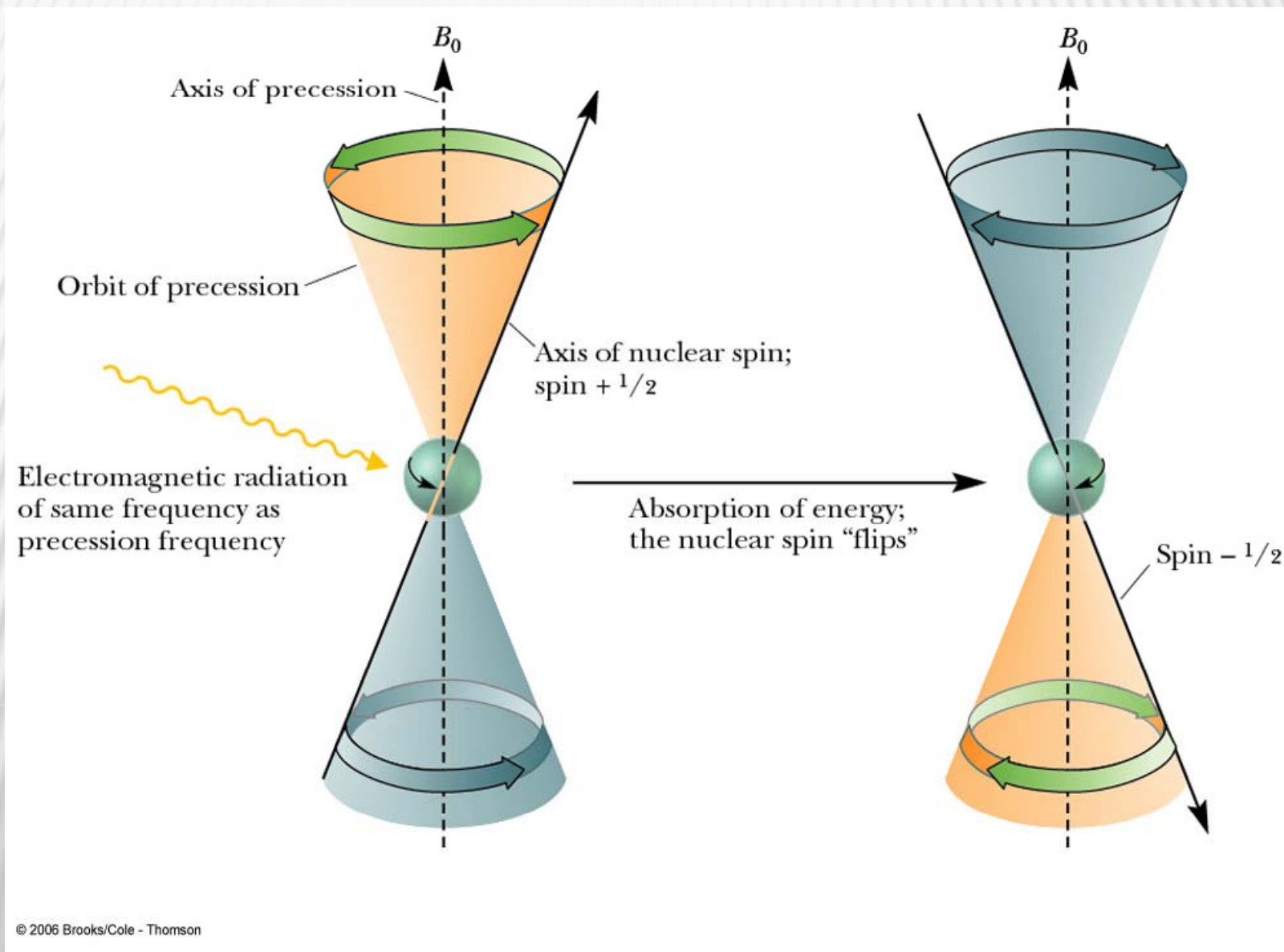
- Όταν πυρήνες με κβαντικό αριθμό spin  $1/2$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), τοποθετούνται μέσα σε ένα εφαρμοσμένο πεδίο μια μικρή πλειοψηφία των πυρηνικών spin ευθυγραμμίζονται με το εφαρμοζόμενο πεδίο στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση.
- Όταν ο πυρήνας βρίσκεται μέσα στο ομογενές μαγνητικό πεδίο (Μ.Π.), συμπεριφέρεται ως προς το πεδίο όπως συμπεριφέρεται μια περιστρεφόμενη σβούρα ως προς το πεδίο της βαρύτητας. Ενώ το Μ.Π. τείνει να καταστήσει το άνυσμα  $\mu$  της μαγνητικής ροπής του πρωτονίου παράλληλο προς τη διεύθυνσή του, το  $\mu$ , λόγω της αυτοπεριστοφής, εκτελεί μεταπτωτική περιστροφική κίνηση περί τη διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου, σχηματίζοντας μ' αυτό σταθερή γωνία  $\theta$ .
- Η γωνιακή ταχύτητα της μετάπτωσης είναι  $\omega$  και η συχνότητα της περιστροφής  $\nu$  εκφράζεται σε Hertz. [ $\omega = 2\pi\nu = \gamma H_0$ ]  $\gamma$ : πυρηνική μαγνητική σταθερά, που χαρακτηρίζεται ως **γυρομαγνητικός λόγος**,  $H_0$ : ένταση μαγνητικού πεδίου.

# Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

- Αν ο μεταπτώτικός πυρήνας ακτινοβοληθεί με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της ίδιας συχνότητας με αυτή της μετάπτωσης, τότε:
  - οι δυο συχνότητες συντονίζονται,
  - απορροφάται ενέργεια και
  - το πυρηνικό spin μεταπηδά από την κατάσταση spin  $+1/2$  (παράλληλο με το εφαρμοζόμενο πεδίο) στην  $-1/2$  (αντιπαράλληλο με το εφαρμοζόμενο πεδίο).
- Η απορρόφηση της ενέργειας της ΗΜΓ ακτινοβολίας καταγράφεται από το όργανο σαν μια καμπύλη και αποτελεί το φάσμα NMR του συγκεκριμένου μαγνητικού πυρήνα.

# Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

Το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού



# Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

- **Resonance-Συντονισμός:** στη φασματοσκοπία NMR, συντονισμός είναι η απορρόφηση της ΗΜΓ ακτινοβολίας από ένα μεταπτώτικο πυρήνα που έχει ως αποτέλεσμα τη μετάβαση του πυρηνικού του spin από μια κατάσταση χαμηλής ενέργειας σε μια υψηλής ενέργειας.
- Το όργανο που χρησιμοποιείται για να ανιχνεύσει το συντονισμό της μεταπτώτικής κίνησης και της ΗΜΓ ακτινοβολίας λέγεται φασματόμετρο NMR.
  - **Signal-σήμα (ή κορυφή):** η καταγραφή στο φάσμα NMR ενός πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

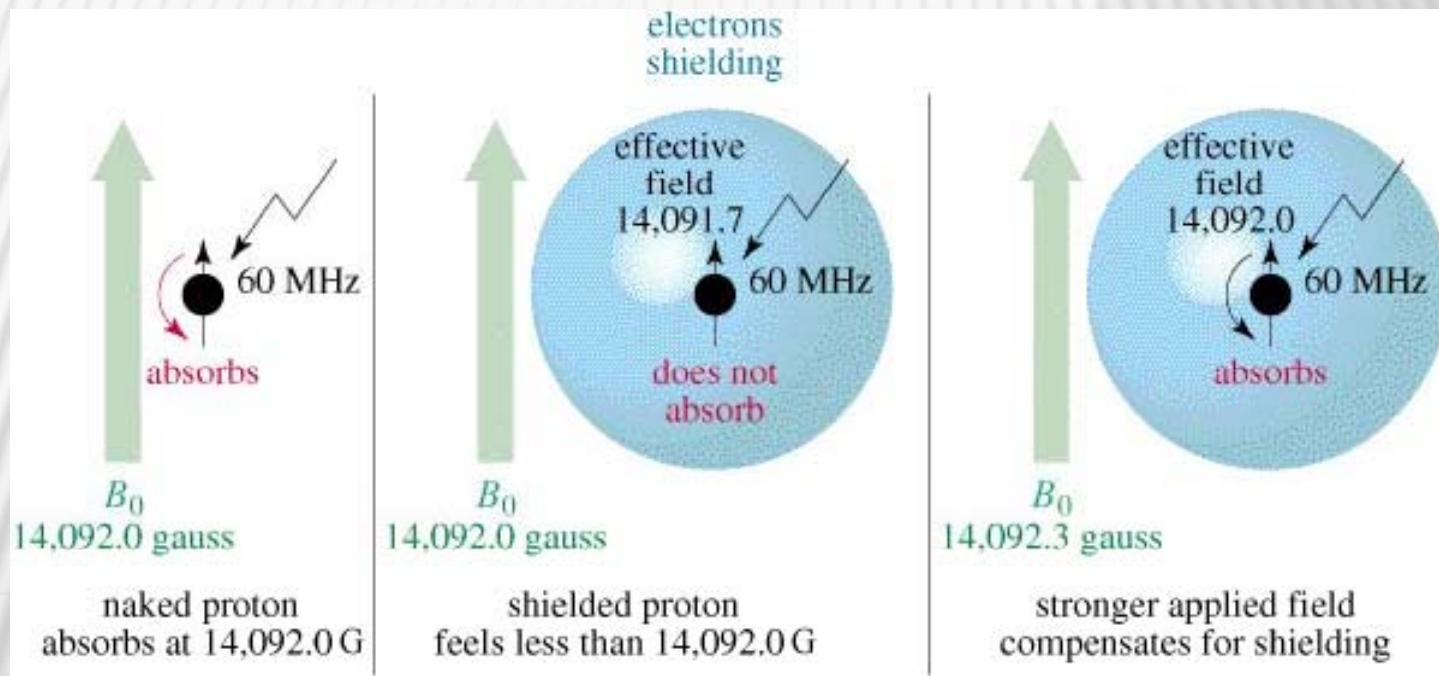
# Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

- Τα υδρογόνα των οργανικών μορίων δεν είναι απομονωμένα από τα άλλα άτομα. Περιβάλλονται από ηλεκτρόνια, τα οποία περιστρέφονται και προκαλούν τοπικά μαγνητικά πεδία, και από άλλους πυρήνες οι οποίοι επίσης περιστρέφονται.
- Η κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από έναν πυρήνα κατά την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου καλείται **διαμαγνητικό ρεύμα (diamagnetic current)** και η προκαλούμενη προστασία στον πυρήνα ονομάζεται **διαμαγνητική προστασία (diamagnetic shielding)**.
- Το Μ.Π. που προκύπτει από την κίνηση των  $e$  είναι αντίθετο προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, επομένως για να επέλθει συντονισμός πρέπει να αυξηθεί η τιμή της έντασης του εξωτερικού Μ.Π. κατά την τιμή της προστασίας των  $e$ .
- Επειδή τα διάφορα άτομα υδρογόνου των οργανικών μορίων διαφέρουν κατά κανόνα ως προς τα τοπικά μαγνητικά πεδία που δρουν σε αυτά, λόγω του διαφορετικού χημικού τους περιβάλλοντος, για τη διέγερσή τους απαιτείται διαφορετική ένταση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

# Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

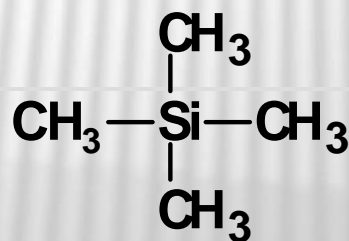
## Προστατευμένα πρωτόνια:

- Η ένταση του μαγνητικού πεδίου πρέπει να αυξηθεί για ένα προστατευμένο πρωτόνιο, έτσι ώστε να συντονιστεί στην ίδια συχνότητα.



# Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

- Η εξάρτηση της διέγερσης των πρωτονίων από το μαγνητικό και ουσιαστικά από το χημικό τους περιβάλλον, χαρακτηρίζεται ως **χημική μετατόπιση [Chemical shift ( $\delta$ )]** και επιτρέπει τη διάκριση μεταξύ των πυρήνων του ίδιου στοιχείου, όταν διαφέρουν στο χημικό τους περιβάλλον.
- Τα σήματα μετρώνται σε σχέση με το σήμα μιας ένωσης αναφοράς του τετραμεθυλοσιλανίου tetramethylsilane (TMS).
- Για ένα φάσμα  $^1\text{H-NMR}$ , τα σήματα αναφέρονται με βάση τη διαφορά τους από το σήμα των 12 H του TMS.
- Για ένα φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$ , τα σήματα αναφέρονται με βάση τη διαφορά τους από το σήμα των 4 C του TMS.



Tetramethylsilane (TMS)

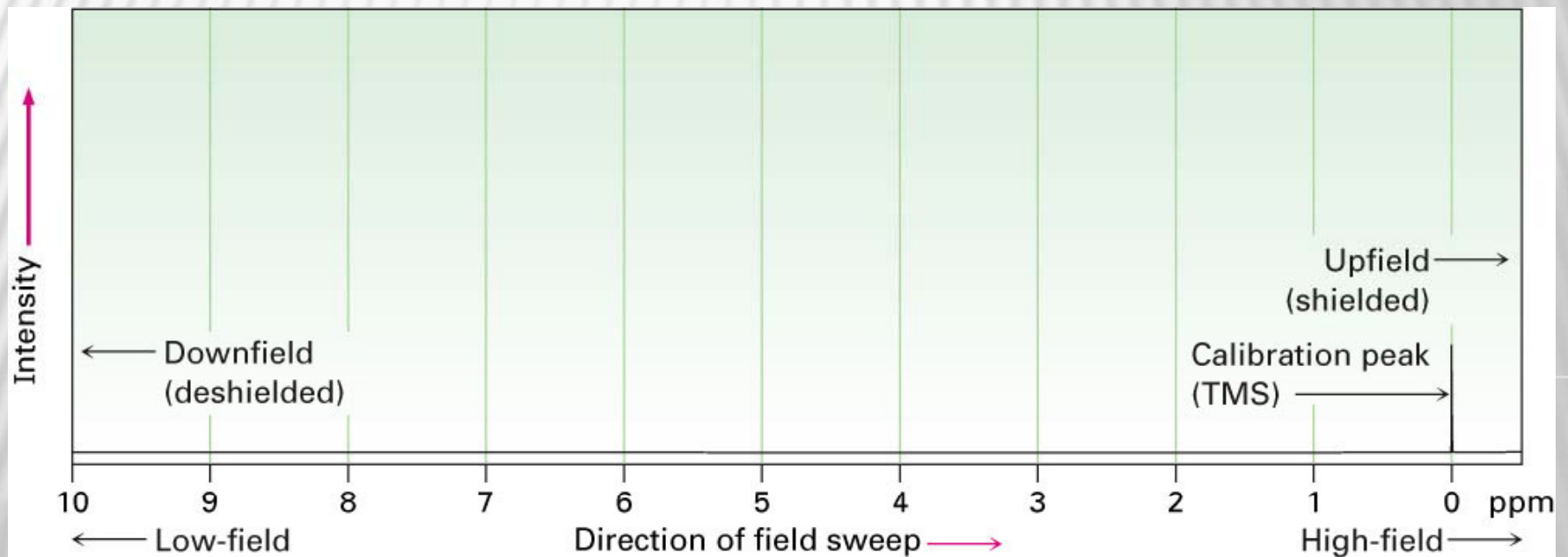


# Χημικές μετατοπίσεις στο NMR

- Τα φάσματα NMR δείχνουν την ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου και αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά.
- Το αριστερό μέρος είναι περιοχή χαμηλού πεδίου, ενώ το δεξί περιοχή υψηλού πεδίου.
- Οι πυρήνες που απορροφούν στην περιοχή υψηλού πεδίου είναι ισχυρά προστατευμένοι (διαμαγνητική προστασία, +I φαινόμενο υποκαταστάτη), ενώ αυτοί που απορροφούν στην περιοχή του χαμηλού πεδίου είναι ισχυρά αποπροστατευμένοι (παραμαγνητική αποπροστασία, -I φαινόμενο υποκαταστάτη).
- Το πρωτόνιο είναι πολύ πιο ευαίσθητο από τον  $^{13}\text{C}$  γιατί το ισότοπο ( $^1\text{H}$ ) είναι σχεδόν το 100 % του φυσικού του πληθυσμού, ενώ το φυσικό ισότοπο  $^{13}\text{C}$  είναι πολύ λιγότερο.

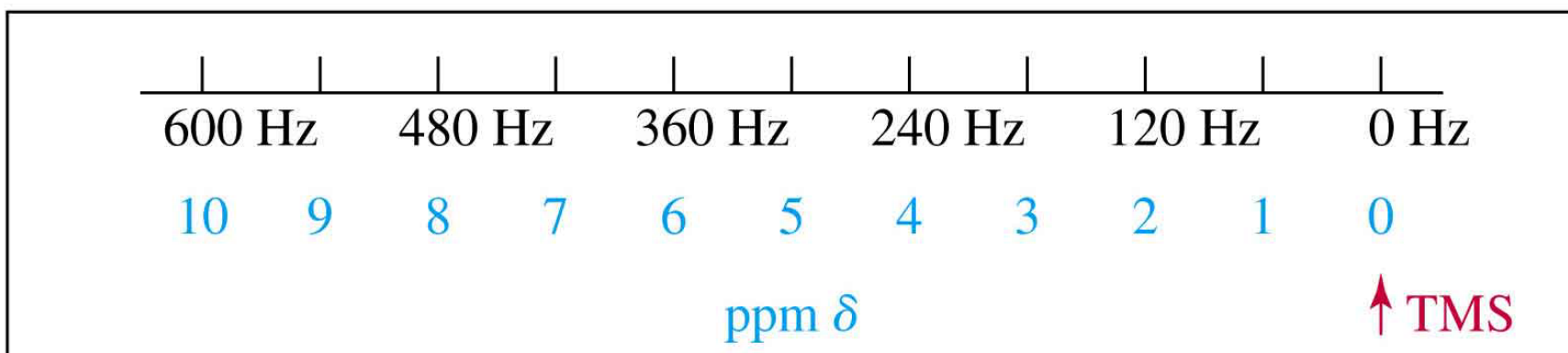
# Η κλίμακα δ

- Μετατόπιση χαμηλού πεδίου (Downfield): η μετατόπιση του σήματος NMR προς την αριστερή πλευρά του αριθμημένου χαρτιού.
- Μετατόπιση υψηλού πεδίου (Upfield): η μετατόπιση του σήματος NMR προς τη δεξιά πλευρά του αριθμημένου χαρτιού.

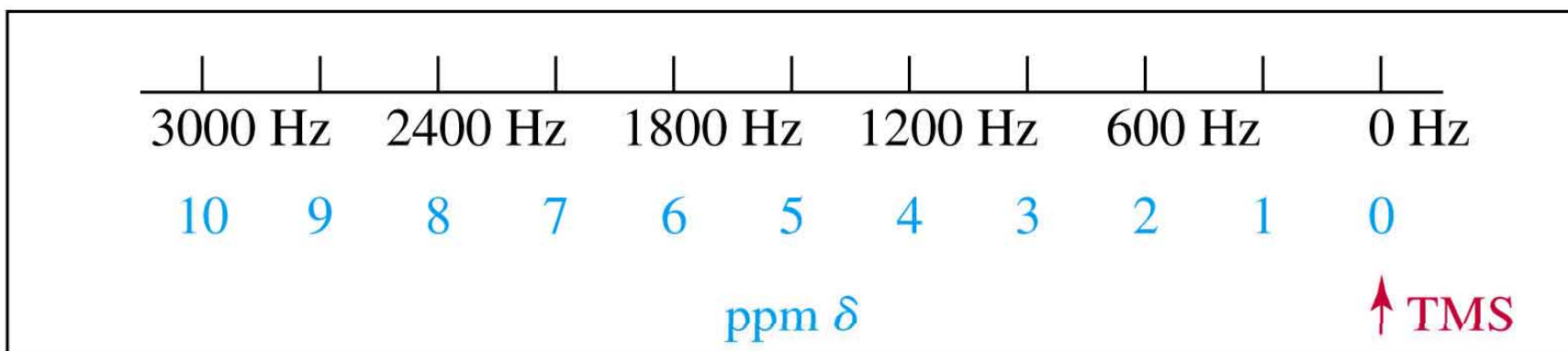


# Η κλίμακα $\delta$

$$\text{chemical shift, ppm } \delta = \frac{\text{shift downfield from TMS (in Hz)}}{\text{spectrometer frequency (in MHz)}}$$



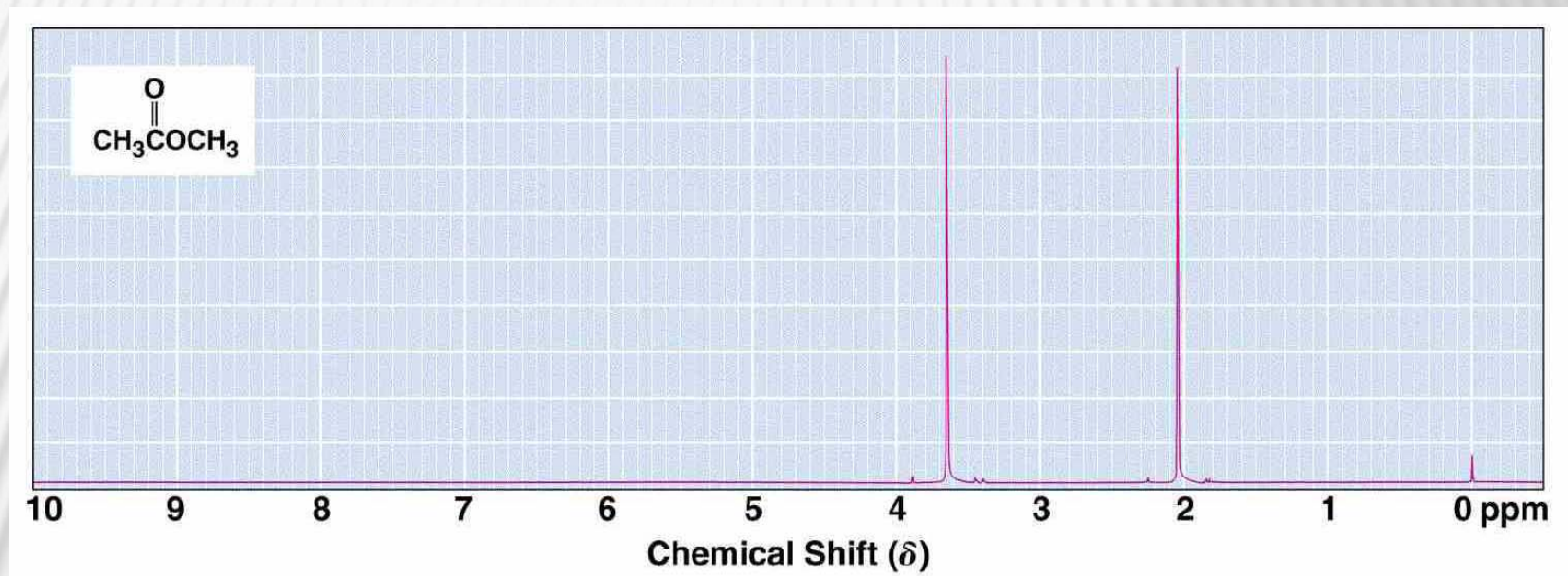
60 MHz



300 MHz

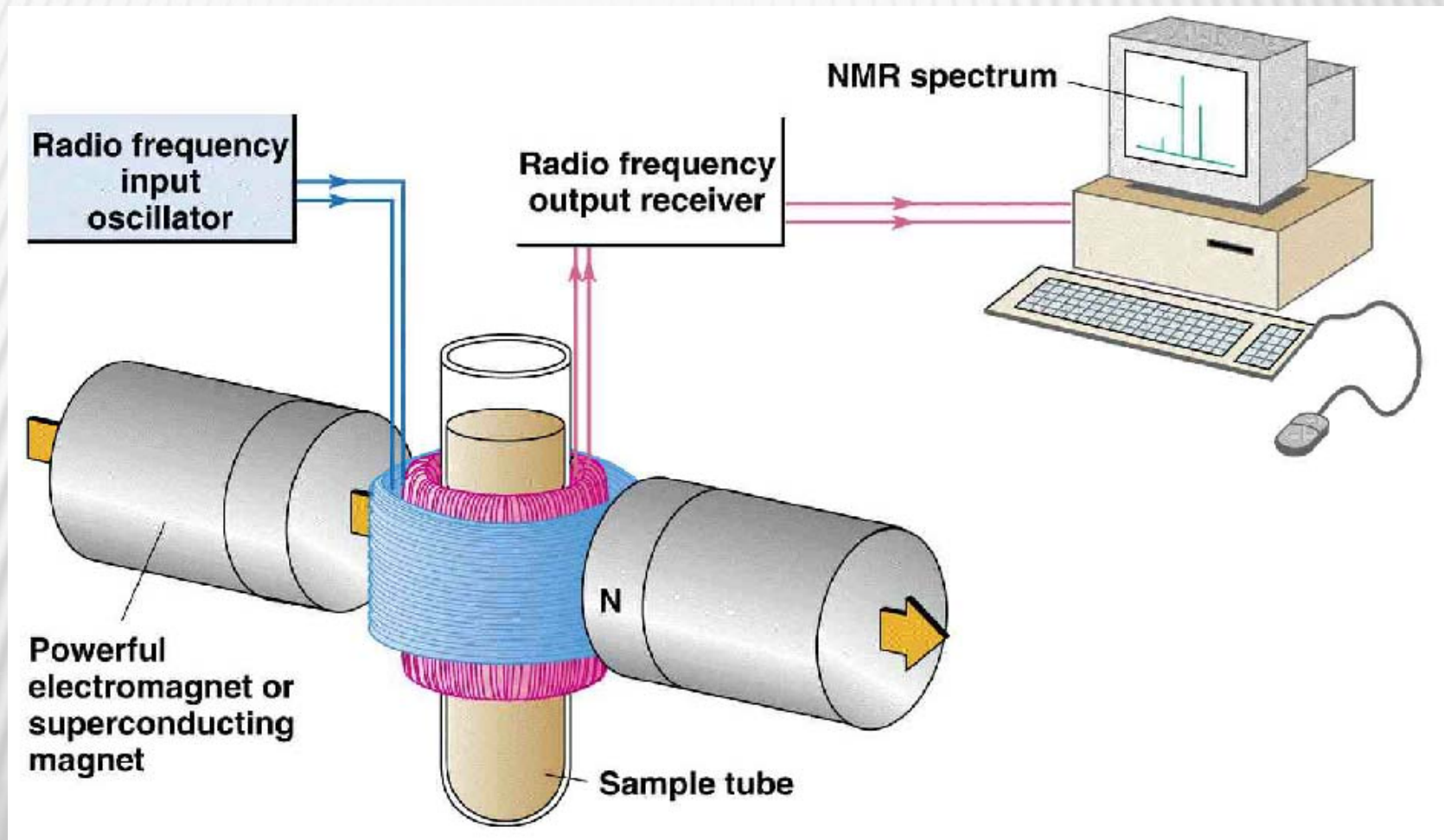
# Φάσμα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του οξικού μεθυλεστέρα



Οι χημικές μετατοπίσεις του πρωτονίου σε όλα τα φάσματα συνήθως κυμαίνονται από  $\delta$  0 ως  $\delta$  10.

# Φασματοφωτόμετρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

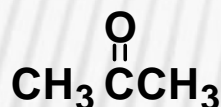


# Φασματοφωτόμετρο NMR

- Ουσιαστικά εξαρτήματα για το φασματομέτρο NMR είναι: ένας ισχυρός μαγνήτης, συσκευή δημιουργίας ραδιοσυχνοτήτων, και ανιχνευτής ραδιοσυχνοτήτων.
- Το δείγμα διαλύεται σε κάποιο διαλύτη, συνήθως  $\text{CDCl}_3$  ή  $\text{D}_2\text{O}$ , και τοποθετείται σε ειδικό σωλήνα μέσα στο μαγνητικό πεδίο και περιστρέφεται.
- Χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο NMR με μετασχηματισμό Fourier (FT-NMR), το φάσμα μπορεί να καταγραφεί σε περίπου 2 seconds.
- Ουσίες στις οποίες υπάρχει αλληλομετατροπή δίνουν ως σήμα το μέσο όρο της κατάστασής τους και μπορεί να αναλυθεί για να βρεθεί το μέγεθος της αλληλομετατροπής.
- Το NMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετρηθούν ταχύτητες και ενέργειες ενεργοποίησης ακόμα και πολύ γρήγορων μετατροπών.

# Ισότιμα Υδρογόνα

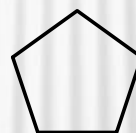
- **Ισότιμα υδρογόνα:** έχουν το ίδιο χημικό περιβάλλον
- Το φάσμα πρωτονίου NMR δείχνει πόσα είδη μη ισοδύναμων (ισότιμων) υδρογόνων υπάρχουν στην ένωση.
- Ισοδύναμα H δίνουν το ίδιο σήμα ενώ τα ανισότιμα διαφορετικό.
- Ένα μόριο με ένα σετ ισότιμων υδρογόνων δίνει ένα σήμα στο NMR.
- Ένα μόριο με 2 ή περισσότερα σετ ισότιμων υδρογόνων δίνει διαφορετικό σήμα στο NMR για κάθε σετ.



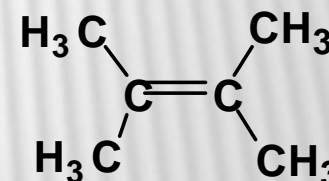
Propanone  
(Acetone)



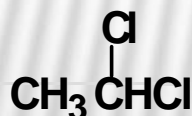
1,2-Dichloro-  
ethane



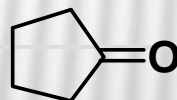
Cyclopentane



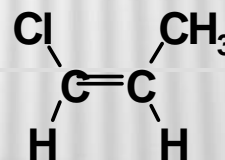
2,3-Dimethyl-  
2-butene



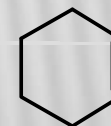
1,1-Dichloro-  
ethane  
(2 signals)



Cyclopent-  
anone  
(2 signals)



(Z)-1-Chloro-  
propene  
(3 signals)



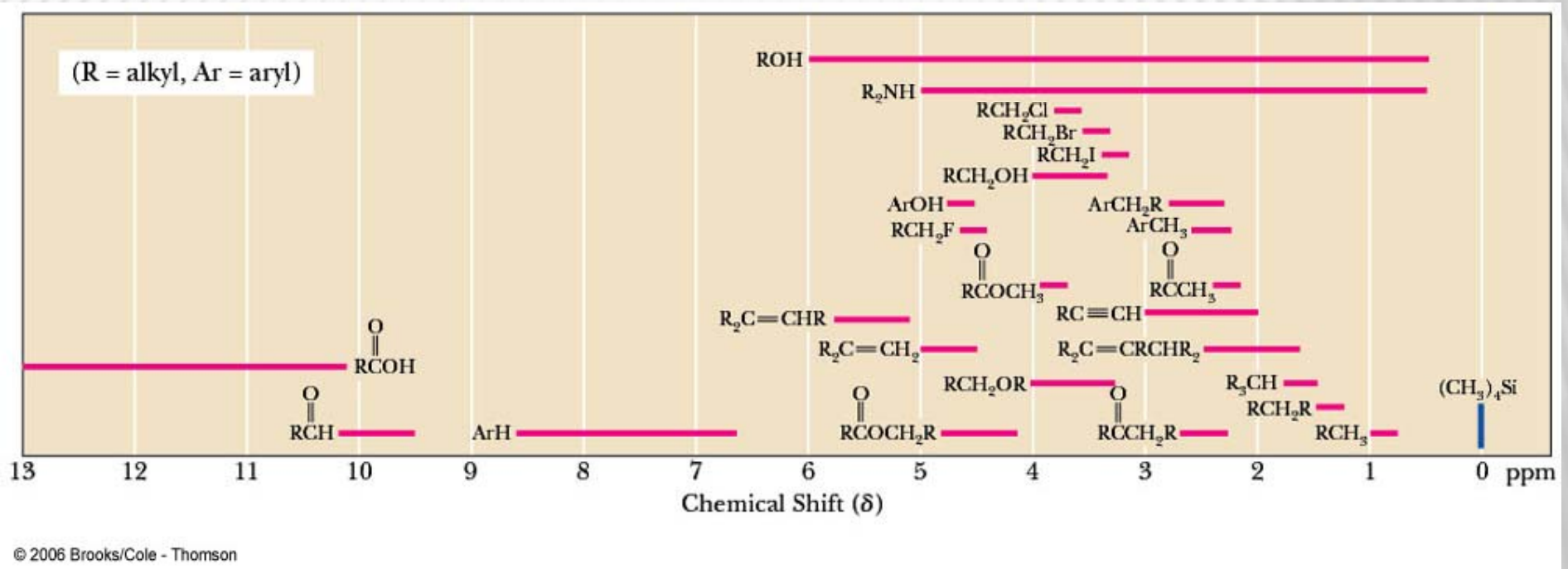
Cyclohexene  
(3 signals)

# Χημικές μετατοπίσεις στο NMR

Type of Hydrogen	Chemical Shift ( $\delta$ )	Type of Hydrogen	Chemical Shift ( $\delta$ )
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0 (by definition)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOCH}_3 \end{array}$	3.7-3.9
$\text{RCH}_3$	0.8-1.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOCH}_2\text{R} \end{array}$	4.1-4.7
$\text{RCH}_2\text{R}$	1.2-1.4	$\text{RCH}_2\text{I}$	3.1-3.3
$\text{R}_3\text{CH}$	1.4-1.7	$\text{RCH}_2\text{Br}$	3.4-3.6
$\text{R}_2\text{C}=\text{CRCH}_2\text{R}_2$	1.6-2.6	$\text{RCH}_2\text{Cl}$	3.6-3.8
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2.0-3.0	$\text{RCH}_2\text{F}$	4.4-4.5
$\text{ArCH}_3$	2.2-2.5	$\text{ArOH}$	4.5-4.7
$\text{ArCH}_2\text{R}$	2.3-2.8	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6-5.0
$\text{ROH}$	0.5-6.0	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	5.0-5.7
$\text{RCH}_2\text{OH}$	3.4-4.0	$\text{ArH}$	6.5-8.5
$\text{RCH}_2\text{OR}$	3.3-4.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCCH}_3 \end{array}$	2.1-2.3
$\text{R}_2\text{NH}$	0.5-5.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCCH}_2\text{R} \end{array}$	2.2-2.6
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCH} \end{array}$	9.5-10.1
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOH} \end{array}$	10-13



# Χημικές μετατοπίσεις στο NMR



# Χημικές μετατοπίσεις στο NMR

- Εξαρτάται από (1) την ηλεκτραρνητικότητα των γειτονικών ατόμων, (2) τον υβριδισμό των γειτονικών ατόμων, και (3) το διαμαγνητικό αποτέλεσμα των γειτονικών π δεσμών.

## 1. Ηλεκτραρνητικότητα

CH <sub>3</sub> -X	Electronegativity of X	Chemical Shift (δ)
CH <sub>3</sub> F	4.0	4.26
CH <sub>3</sub> OH	3.5	3.47
CH <sub>3</sub> Cl	3.1	3.05
CH <sub>3</sub> Br	2.8	2.68
CH <sub>3</sub> I	2.5	2.16
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C	2.1	0.86
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	1.8	0.00

# Χημικές μετατοπίσεις στο NMR

## 2. Υβριδισμός των γειτονικών ατόμων

Type of Hydrogen (R = alkyl)	Name of Hydrogen	Chemical Shift ( $\delta$ )
$\text{RCH}_3$ , $\text{R}_2\text{CH}_2$ , $\text{R}_3\text{CH}$	Alkyl	0.8 - 1.7
$\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{CHR}_2$	Allylic	1.6 - 2.6
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	Acetylenic	2.0 - 3.0
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$ , $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Vinylic	4.6 - 5.7
$\text{RCHO}$	Aldehydic	9.5-10.1

# Χημικές μετατοπίσεις στο NMR

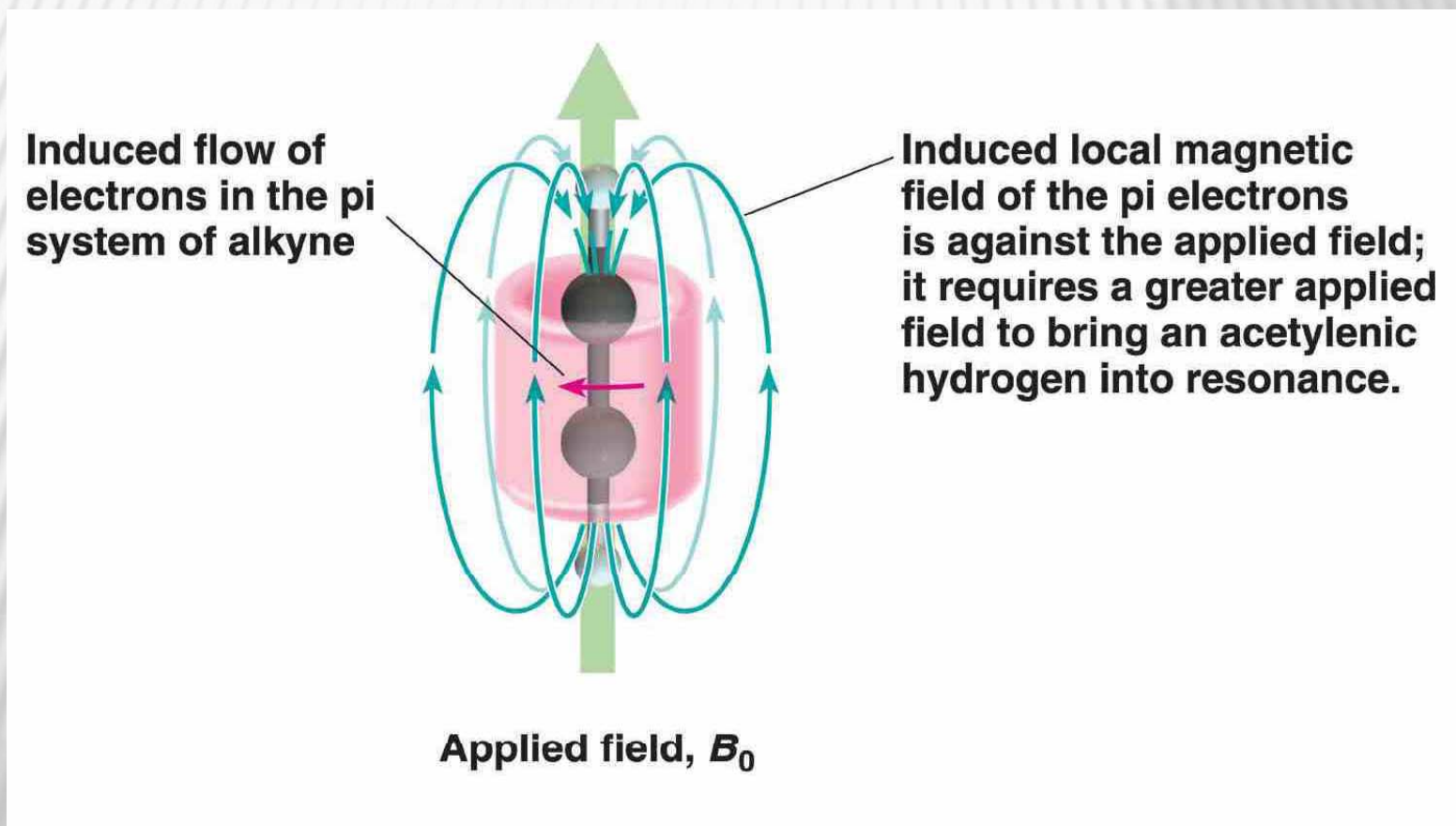
## 3. Διαμαγνητικό αποτέλεσμα των π δεσμών

- ένας τριπλός δεσμός C-C μετατοπίζει την απορρόφηση του ακετυλενικού υδρογόνου σε υψηλότερες τιμές πεδίου (προς τα δεξιά) σε μικρότερη τιμή δ.
- ένας διπλός δεσμός C-C μετατοπίζει την απορρόφηση του βινιλικού υδρογόνου σε χαμηλότερες τιμές πεδίου (προς τα αριστερά) σε μεγαλύτερη τιμή δ.

Type of H	Name	Chemical Shift (δ)
$\text{RCH}_3$	Alkyl	0.8- 1.0
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	Acetylenic	2.0 - 3.0
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Vinylic	4.6 - 5.7

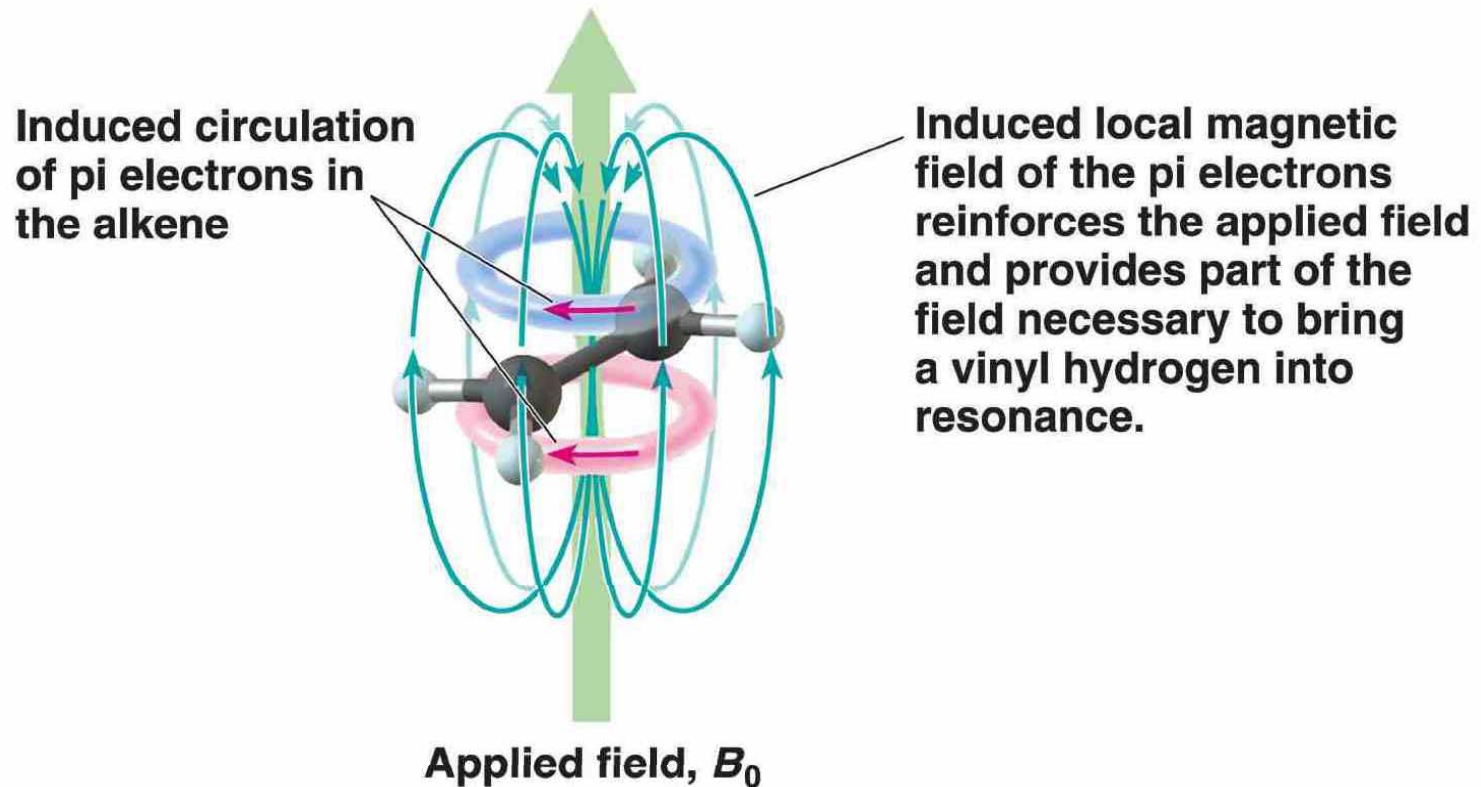
# Χημικές μετατοπίσεις στο NMR

Επαγόμενα μαγνητικά πεδία των π-δεσμών του τριπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα.



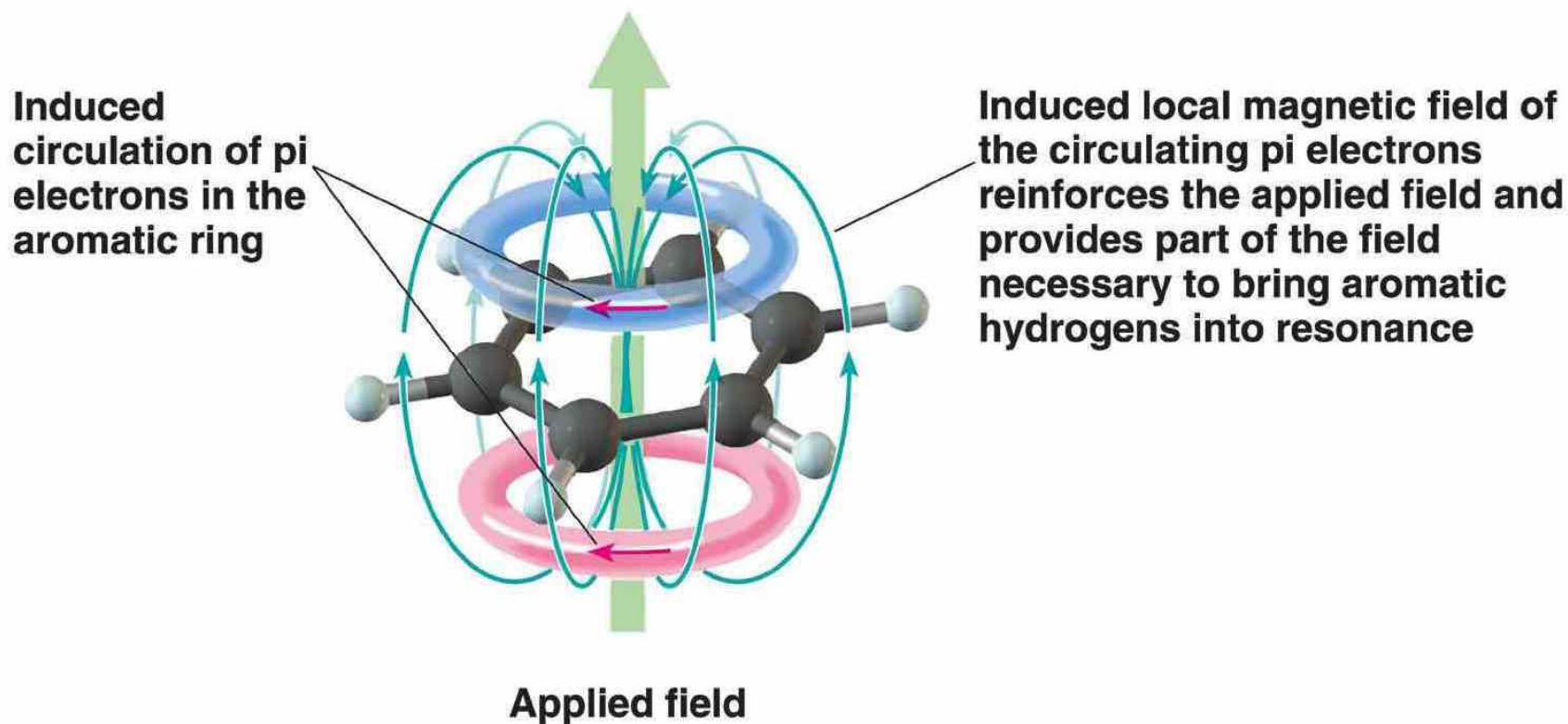
# Χημικές μετατοπίσεις στο NMR

Επαγόμενο μαγνητικό πεδίο του π-δεσμού του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα.



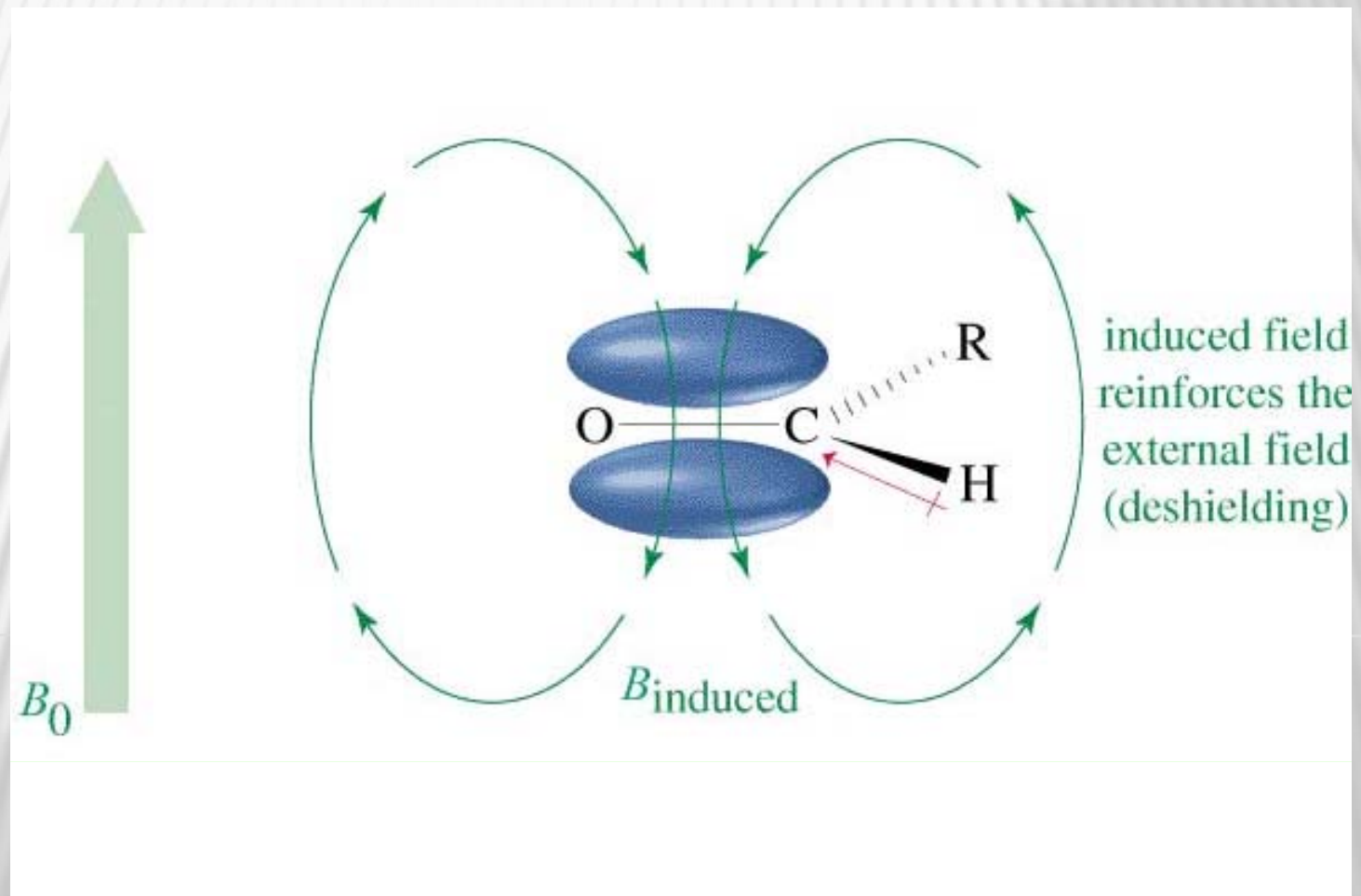
# Χημικές μετατοπίσεις στο NMR

Επαγόμενο μαγνητικό πεδίο των π-ηλεκτρονίων του αρωματικού δακτυλίου.



# Χημικές μετατοπίσεις στο NMR

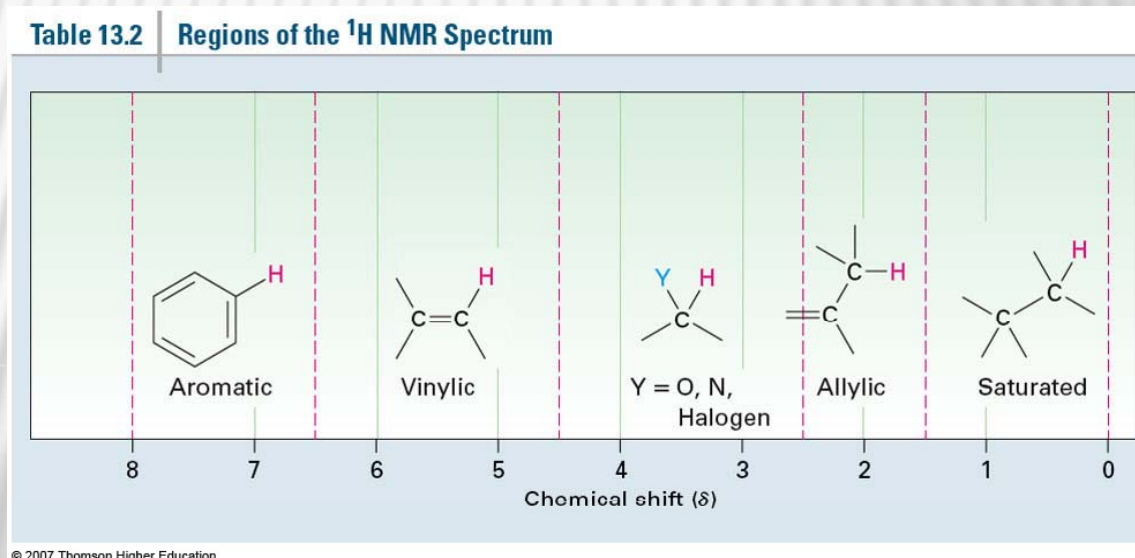
Επαγόμενο μαγνητικό πεδίο των π-ηλεκτρονίων του καρβονυλίου.





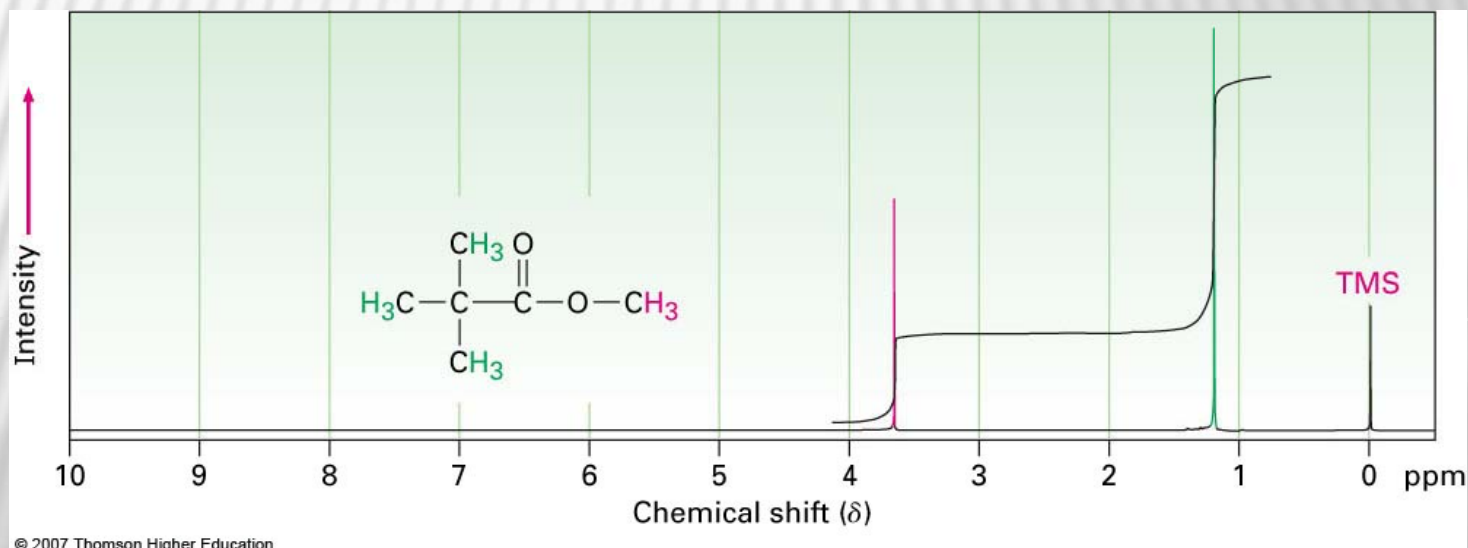
# Χημικές μετατοπίσεις στο φάσμα πρωτονίου $^1\text{H-NMR}$

- Σήμα σε χαμηλό πεδίο (υψηλή τιμή  $\delta$ ) δίνουν υδρογόνα συνδεδεμένα με άνθρακα  $sp^2$  C.
- Σήμα σε υψηλό πεδίο (χαμηλή τιμή  $\delta$ ) δίνουν υδρογόνα συνδεδεμένα με άνθρακα  $sp^3$  C.
- Ηλεκτραρνητικά άτομα ενωμένα σε C προκαλούν μετατόπιση σε χαμηλές τιμές πεδίου (υψηλό  $\delta$ ).



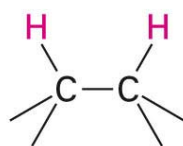
## Ολοκλήρωση των απορροφήσεων στο φάσμα πρωτονίου $^1\text{H-NMR}$ - Υπολογισμός του αριθμού πρωτονίων

- Η σχετική ένταση ενός σήματος (περιοχή ολοκληρώματος) είναι ανάλογη με τον αριθμό των πρωτονίων που δίνουν το σήμα.
- Αυτή η πληροφορία χρησιμοποιείται για την απόδοση της δομής.
- Για παράδειγμα στον *t*-βουτανικό μεθυλεστέρα, τα σήματα έχουν την αναλογία 9:3 ή 3:1 στην ολοκλήρωση.



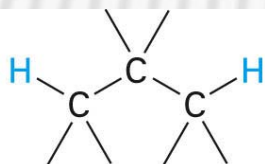
# Κανόνες για το spin-spin splitting στο $^1\text{H-NMR}$

- Οι κορυφές των υδρογόνων συνήθως σχάζονται σε πολλαπλές κορυφές εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων που έχουν με ανισότιμα υδρογόνα του γειτονικού άνθρακα. Το φαινόμενο καλείται **spin-spin σχέση (spin-spin splitting)** και οφείλεται σε σύζευξη μεταξύ των πρωτονίων.
- Η σύζευξη αυτή δίνει μια επιπλέον κορυφή σε σχέση με τον αριθμό των H του γειτονικού άνθρακα (κανόνας του "n+1"), δηλ η κορυφή ενός πρωτονίου με *n* ισότιμα γειτονικά H (ανισότιμα με αυτό) σχάζεται σε *n* + 1 κορυφές.
- Τα ισότιμα πρωτόνια δε σχάζουν το ένα το άλλο.
- Τα πρωτόνια που είναι μακρύτερα από 2 άτομα άνθρακα δε σχάζουν το ένα το άλλο.

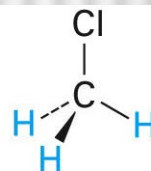


**Splitting observed**

© 2007 Thomson Higher Education

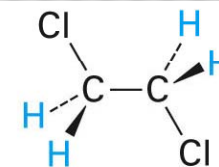


**Splitting not usually observed**



**Three C-H protons are chemically equivalent; no splitting occurs.**

© 2007 Thomson Higher Education



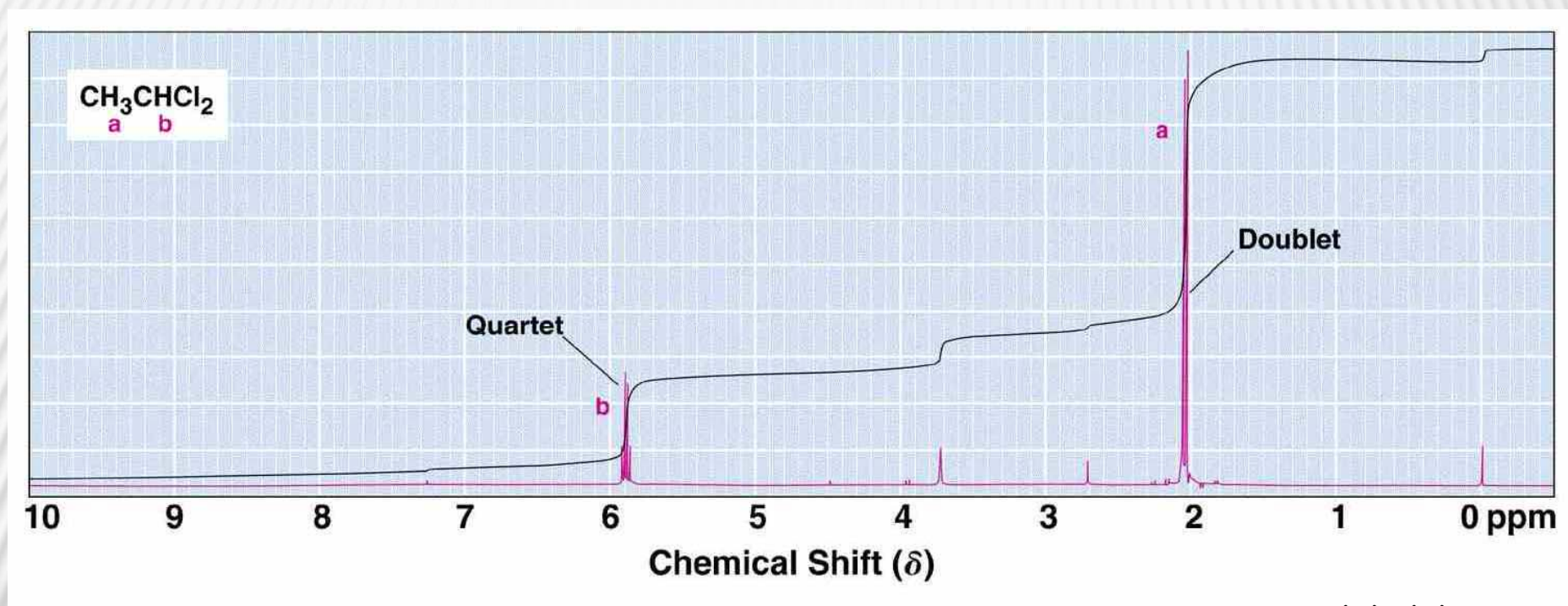
**Four C-H protons are chemically equivalent; no splitting occurs.**

# Το spin-spin splitting στο $^1\text{H-NMR}$

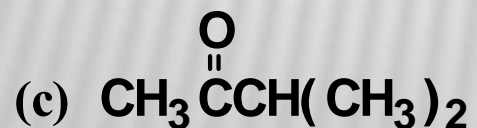
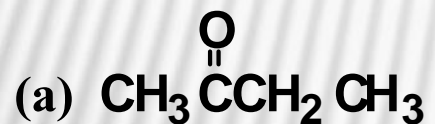
- Η σχετικές εντάσεις των κορυφών προκύπτει από την ανάπτυξη του διωνύμου  $(\alpha+\beta)^n$  όπου  $n$  ο αριθμός των γειτονικών πρωτονίων. Για  $n=2$  η ανάπτυξη του διωνύμου  $(\alpha+\beta)^2$  είναι  $\alpha^2 + 2\alpha\beta + \beta^2$  δίνει δηλαδή τρεις όρους με συντελεστές 1:2:1. Επομένως αν τα υδρογόνα ενός άνθρακα γειτονεύουν με τα ανισότιμα πρωτόνια του  $\text{CH}_2$  θα εμφανίζονται τρεις επιμέρους κορυφές με σχέση εμβαδών 1:2:1. Το διώνυμο  $(\alpha+\beta)^3$  δίνει  $\alpha^3 + 3\alpha^2\beta + 3\alpha\beta^2 + \beta^3$  αναλύεται δηλαδή σε 4 όρους, με συντελεστές 1:3:3:1 και εμφάνιση τετραπλής κορυφής.

- Οι κυριότερες πολλαπλές είναι  
2 = doublet διπλή, αναλ. κορυφ. 1:1,  
3 = triplet τριπλή αναλ. κορυφ. 1:2:1,  
4 = quartet τετραπλή αναλ. κορυφ. 1:3:3:1

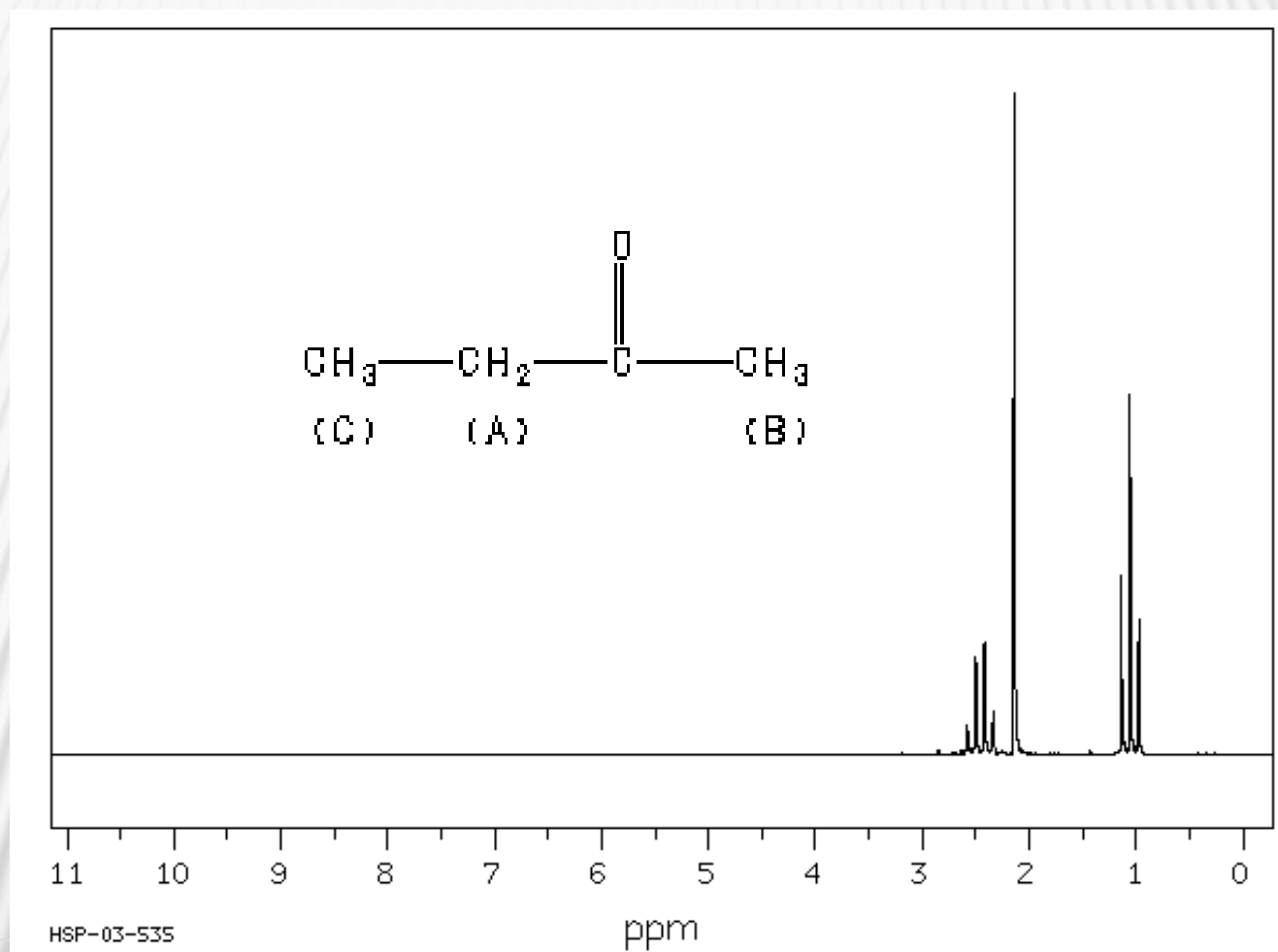
# Το spin-spin splitting στο $^1\text{H-NMR}$



Τι είδους κορυφές αναμένουμε για τα πρωτόνια των ενώσεων (a)-(c)?

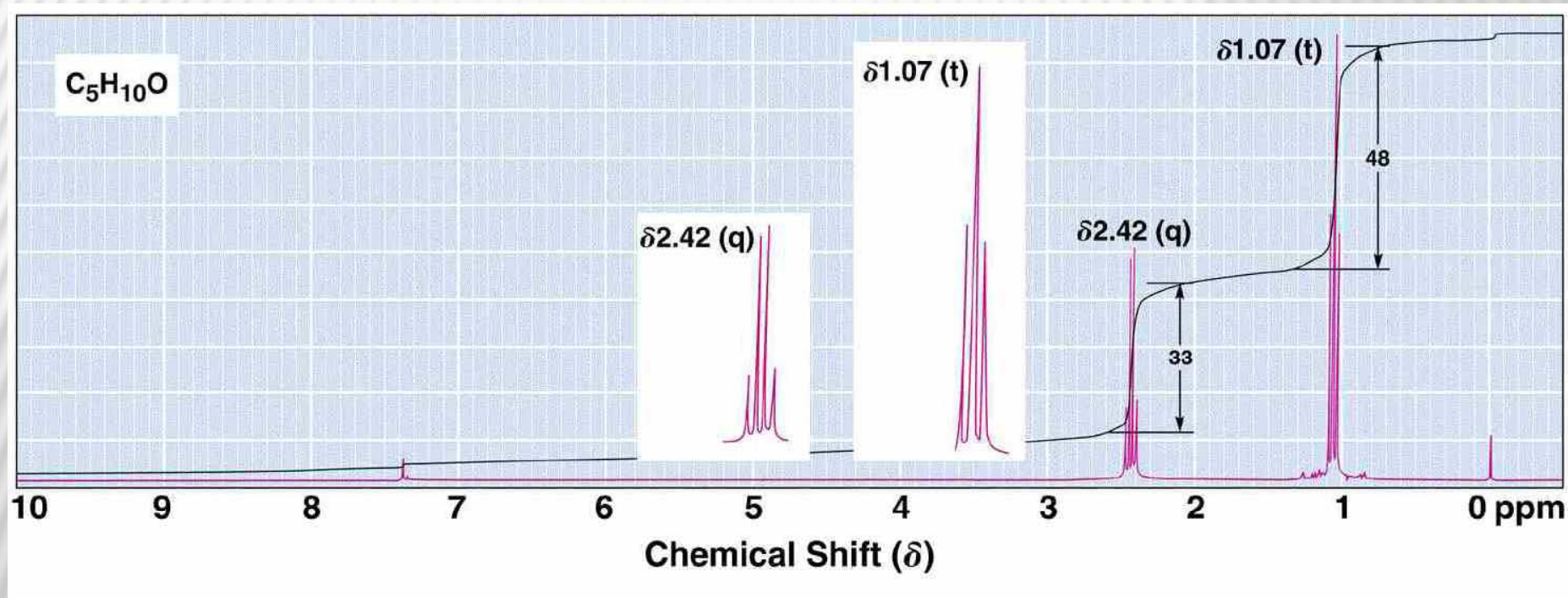
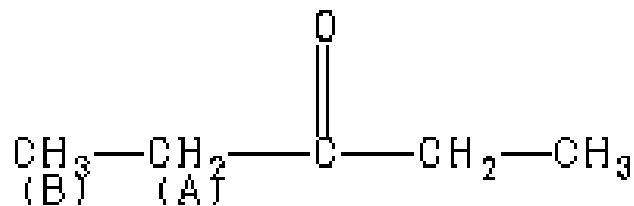


# To spin-spin splitting στο $^1\text{H}$ -NMR



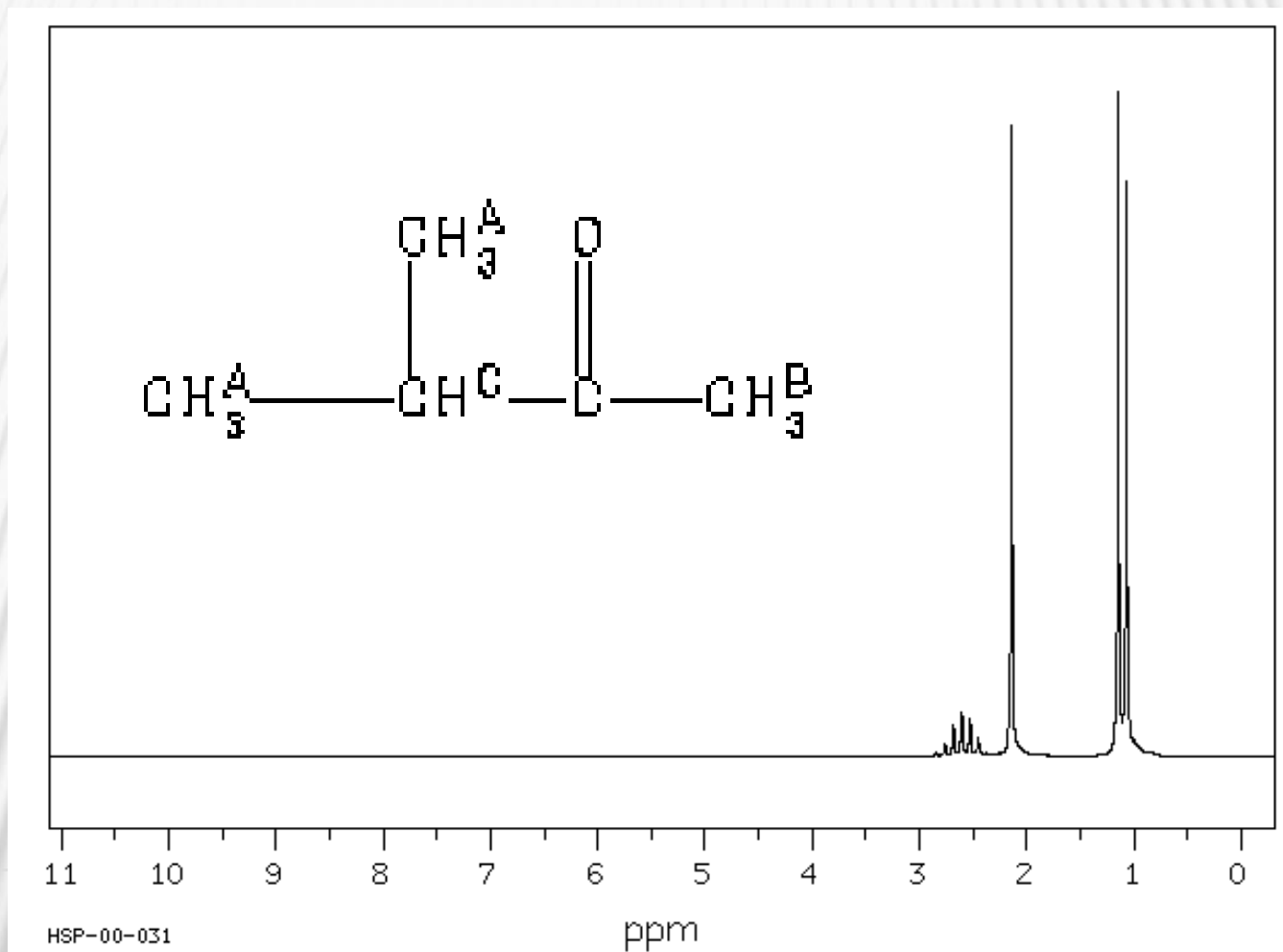
A 2.449  
B 2.139  
C 1.058

# To spin-spin splitting στο $^1\text{H-NMR}$



A 2.42  
B 1.07

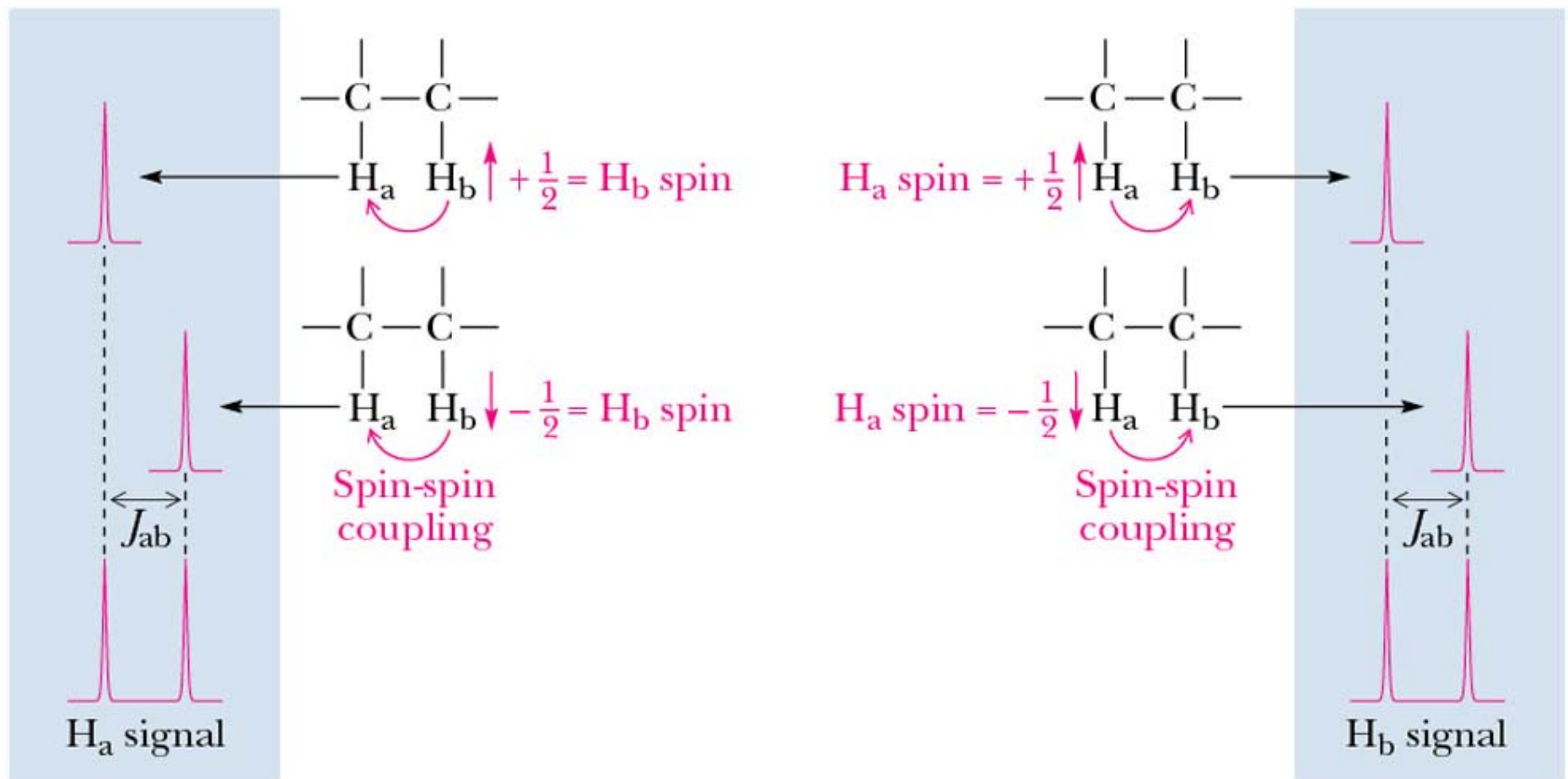
# To spin-spin splitting στο $^1\text{H-NMR}$



A 1.111  
B 2.141  
C 2.584

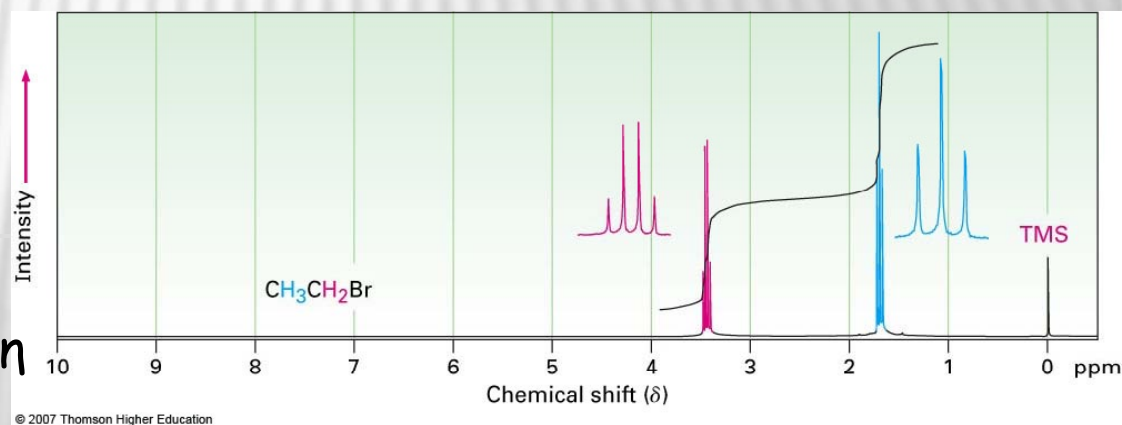
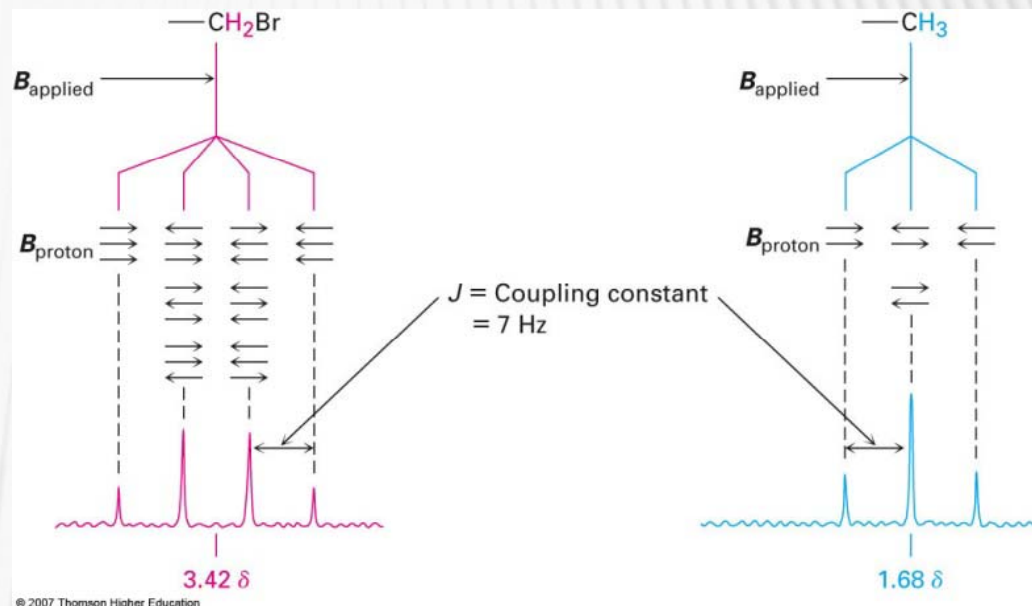


# Spin-spin splitting στο $^1\text{H}$ -NMR



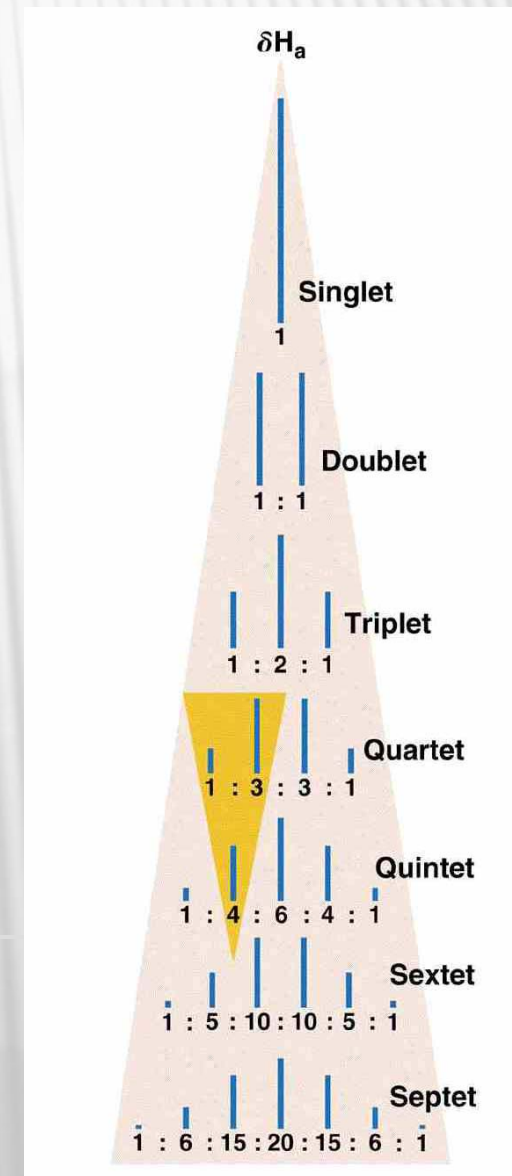
# Απλό spin-spin splitting στο $^1\text{H-NMR}$

- Μια γειτονική ομάδα  $\text{CH}_3$  μπορεί να έχει 4 διαφορετικούς συνδυασμούς spin με αναλογία πιθανοτήτων 1:3:3:1
- Μια γειτονική ομάδα  $\text{CH}_2$  μπορεί να έχει 3 διαφορετικούς συνδυασμούς spin με αναλογία πιθανοτήτων 1:2:1
- Οι αποστάσεις σε Hz των διαδοχικών κορυφών μιας πολλαπλής είναι ίσες. Η απόσταση αυτή χαρακτηρίζεται ως σταθερά σύζευξης και συμβολίζεται με  $J$ .
- Μια τριπλή και τετραπλή κορυφή είναι χαρακτηριστική της αιθυλο-ομάδας.
- Η τριπλή είναι μεγαλύτερη από την τετραπλή γιατί αφορά 3 H ενώ η άλλη 2 (ολοκλήρωση 3:2).

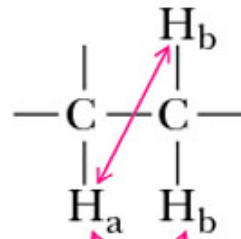


# Spin-spin splitting στο $^1\text{H-NMR}$

- Το τρίγωνο του Pascal
  - όπως φαίνεται και στο επισημασμένο τρίγωνο κάθε καινούρια κορυφή είναι το άθροισμα των δυο προηγούμενων δεξιά και αριστερά κορυφών από πάνω.



# Spin-spin splitting στο $^1\text{H}$ -NMR

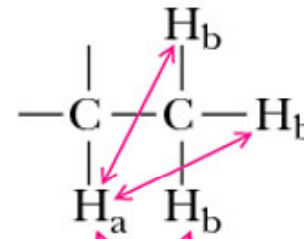
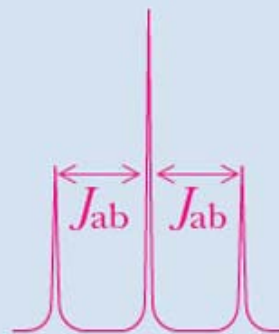


Spin-spin coupling

Two equivalent  $\text{H}_b$  atoms



1 : 2 : 1

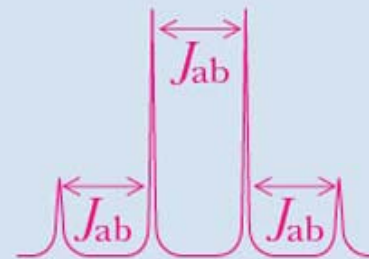


Spin-spin coupling

Three equivalent  $\text{H}_b$  atoms

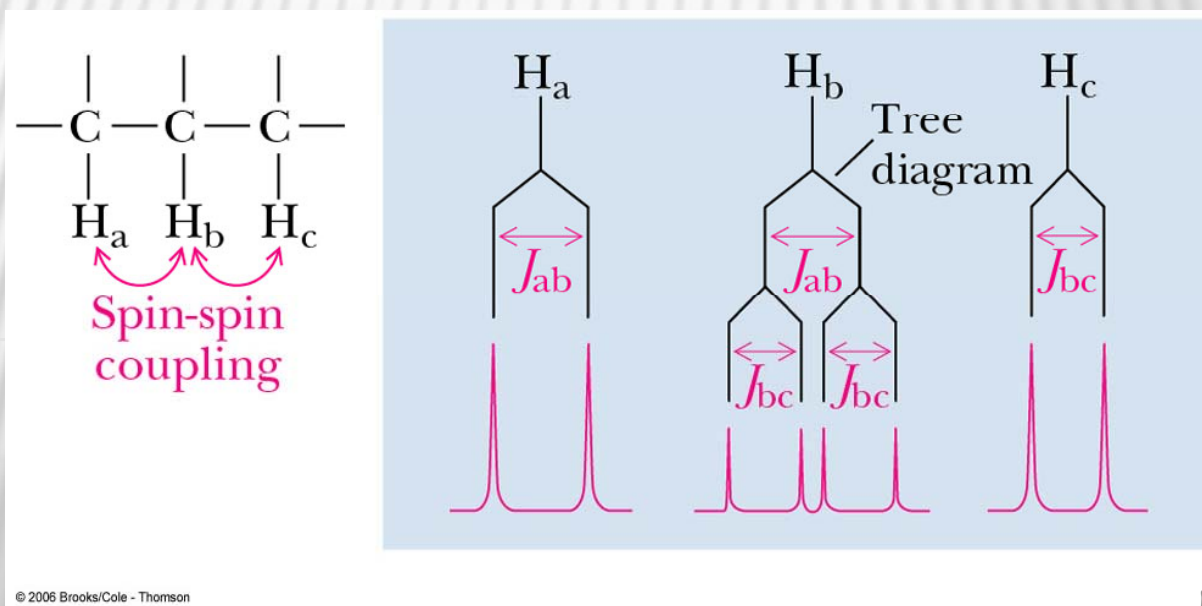


1 : 3 : 3 : 1



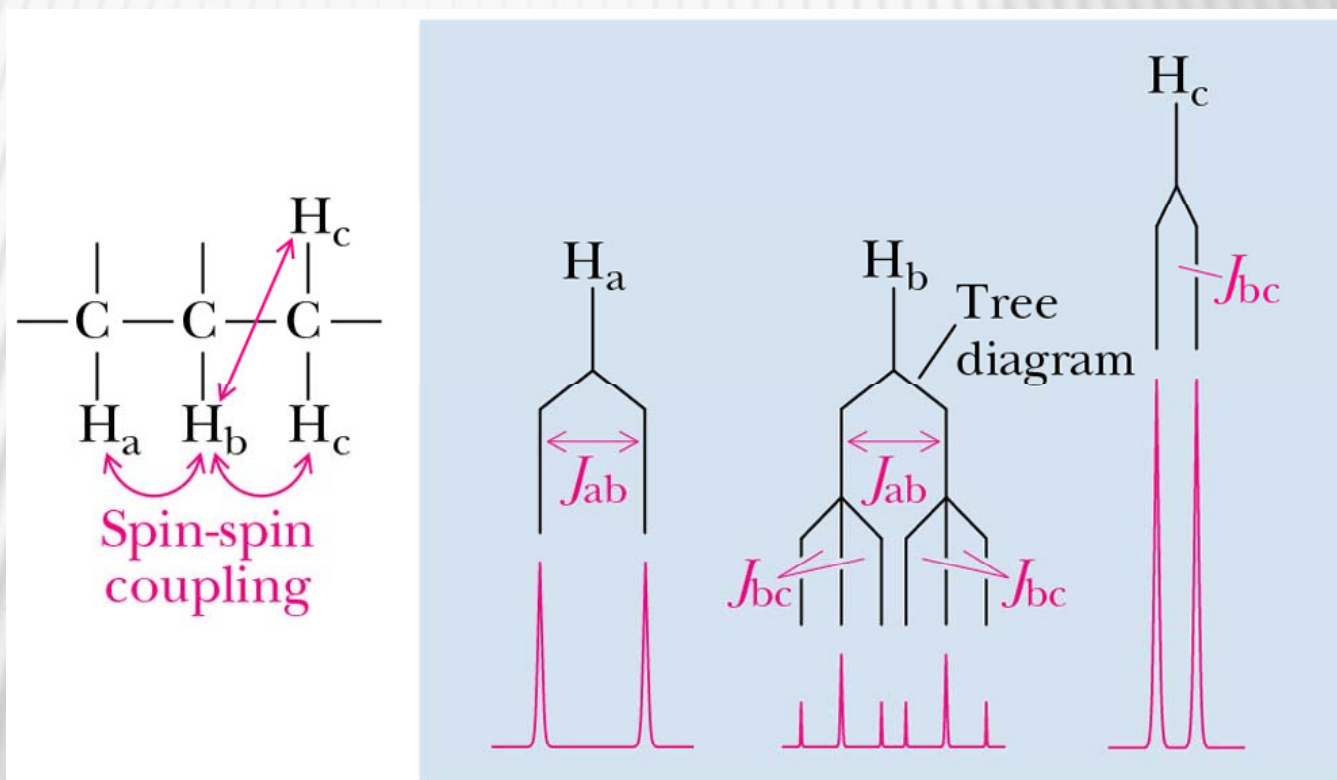
# Πιο πολύπλοκα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

- μέχρι τώρα, επικεντρωθήκαμε σε συζεύξεις spin-spin με ένα μόνο ένα σετ ανισότιμων ατόμων H.
- όταν όμως έχουμε περισσότερα σετ γειτονικών ανισότιμων H τότε ο διαχωρισμός (splittings) των κορυφών είναι πιο πολύπλοκος.
- το δενδροειδές διάγραμμα της κορυφής του  $\text{H}_b$  που γειτονεύει με το ανισότιμο  $\text{H}_a$  από τη μια μεριά και το ανισότιμο  $\text{H}_c$  από την άλλη, δίνει μια διπλή επί διπλή κορυφή.



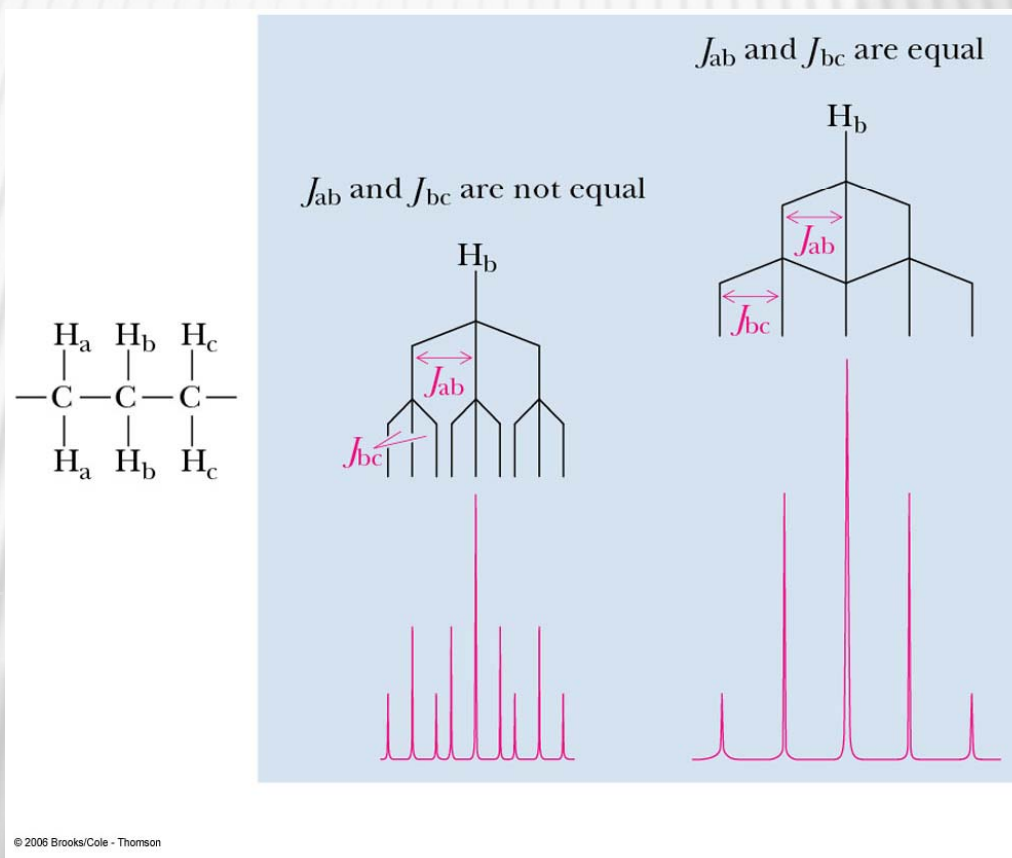
# Πιο πολύπλοκα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

- αν το  $\text{H}_c$  είναι ένα σετ ισότιμων  $\text{H}$ , τότε η παρατηρούμενη κορυφή είναι μια διπλή τριπλών.



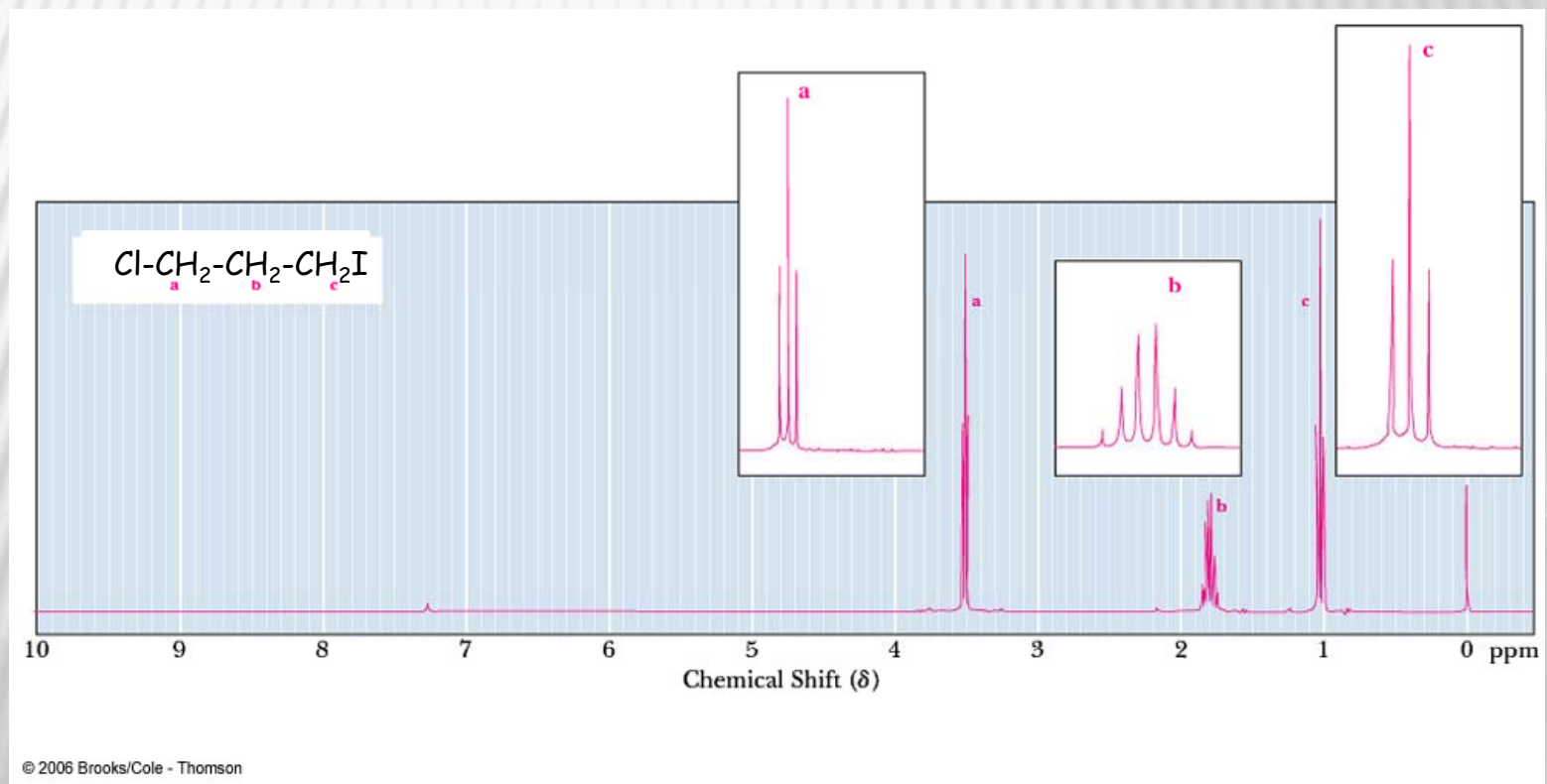
# Πιο πολύπλοκα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Το σύστημα απλοποιείται όταν κάποιες σταθερές σύζευξης είναι ίδιες.



# Πιο πολύπλοκα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

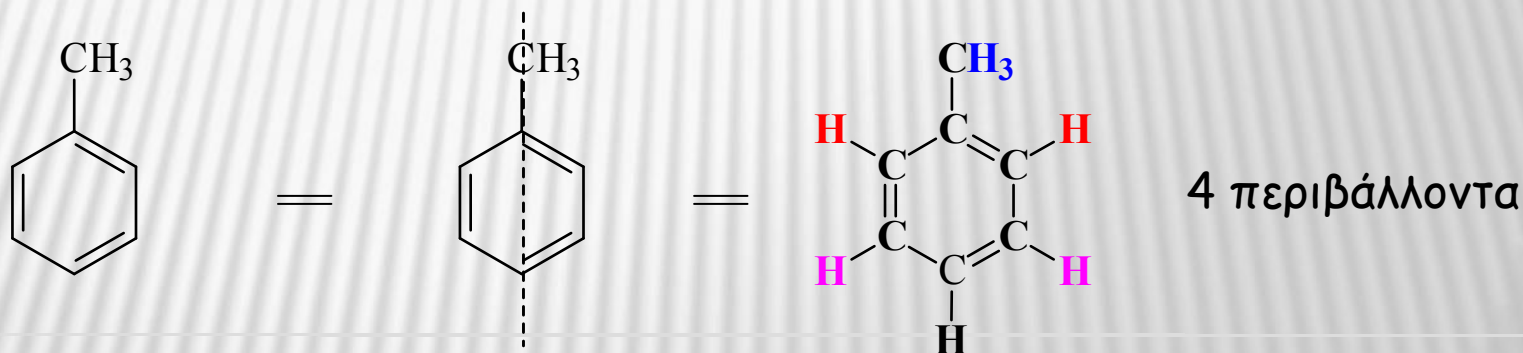
- ένα παράδειγμα της αλληλεπικάλυσης κορυφών δίνεται στο φάσμα του 3-ιωδο-1-χλωρο-προπανίου.
- η κορυφή του κεντρικού  $\text{CH}_2$  έχει πιθανότητα να εμφανίσει 9 κορυφές (μια τριπλή τριπλών) αλλά επειδή το  $J_{ab}$  είναι παρόμοιο με το  $J_{bc}$ , διακρίνονται μόνο  $4 + 1 = 5$  κορυφές.





# Στερεοχημεία και τοπολογία

Πόσα ανισότιμα περιβάλλοντα (H) υπάρχουν στις παρακάτω ενώσεις?

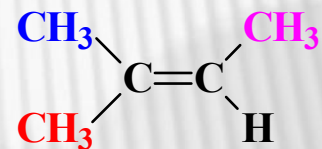
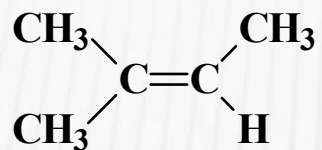


# Στερεοχημεία και τοπολογία

Πόσα ανισότιμα περιβάλλοντα (H) υπάρχουν στις παρακάτω ενώσεις?



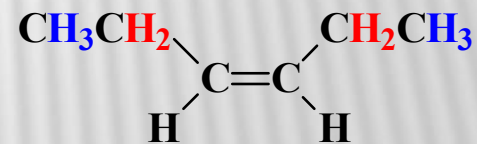
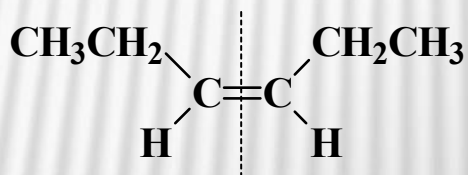
=



4 περιβάλλοντα



=



3 περιβάλλοντα

# Αναλύοντας φάσματα $^1\text{H-NMR}$

## Αλκάνια

Οι κορυφές  $^1\text{H-NMR}$  των αλκανίων εμφανίζονται στην περιοχή  $\delta$  0.8-1.7.

## Αλκένια

Οι κορυφές  $^1\text{H-NMR}$  των αλκενίων εμφανίζονται στην περιοχή  $\delta$  4.6-5.7.

Οι σταθερές σύζευξης των βινιλικών *trans* H στο  $^1\text{H-NMR}$  είναι συνήθως μεγαλύτερες ( $J = 11-18$  Hz) από αυτές των *cis* βινιλικών H ( $J = 5-10$  Hz).

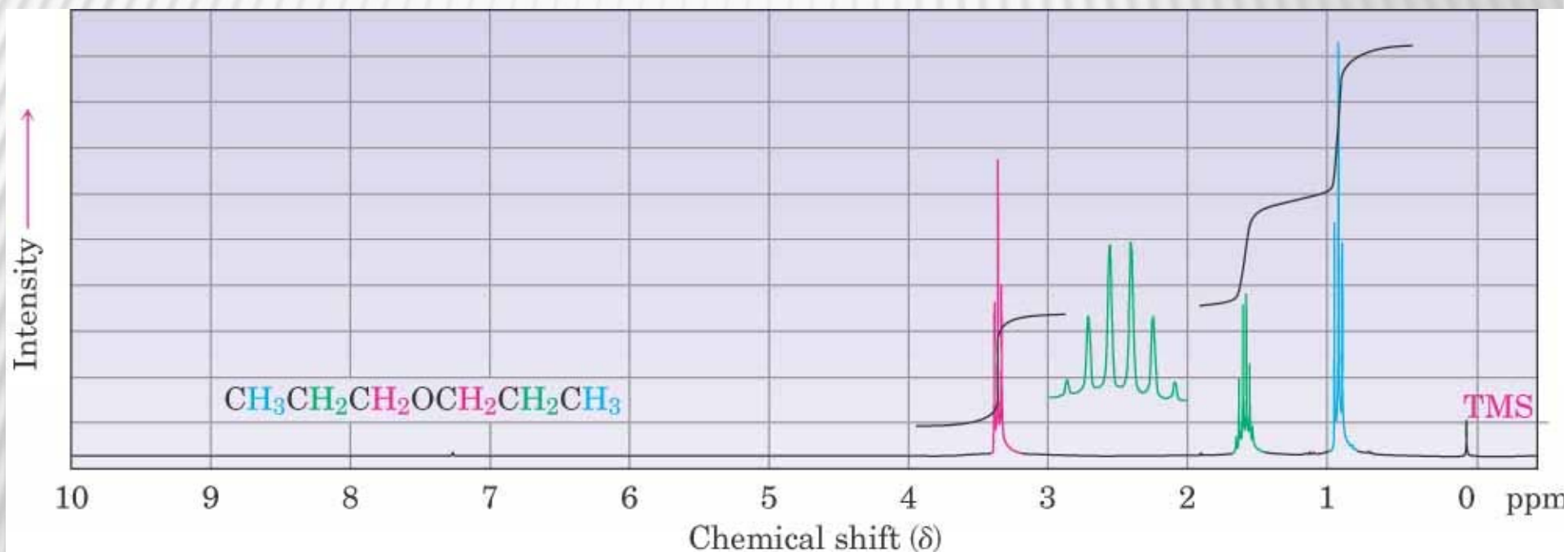
# Αναγνώριση του υδροξυλίου και NH

- Η χημική τους μετατόπιση εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το διαλύτη.
- Για να επιβεβαιώσουμε πως μια συγκεκριμένη κορυφή οφείλεται σε O-H (αλκοόλης ή οξέος) ή N-H, αναμιγνύουμε το δείγμα με D<sub>2</sub>O.
- Το δευτέριο θα ανταλλάξει με τα πρωτόνια του O-H ή του N-H.
- Στο δεύτερο φάσμα NMR η κορυφή θα εξαφανιστεί ή θα έχει πολύ μικρή ένταση.

# Αναλύοντας φάσματα $^1\text{H-NMR}$

## Αιθέρες

Χαρακτηριστική περιοχή στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  των αιθέρων είναι η περιοχή  $\delta$  3.3-4.0: υδρογόνα, σε άνθρακα ενωμένο με οξυγόνο.



# Αναλύοντας φάσματα $^1\text{H-NMR}$

## Αλδεΐδες

$^1\text{H-NMR}$ : τα αλδεϋδικά H εμφανίζονται σε τιμές  $\delta$  9.5-10.1.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\alpha$ -υδρογόνα αλδεϋδών και κετονών εμφανίζονται σε  $\delta$  2.2-2.6.

# Αναλύοντας φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Αλδεΐδες

προπανάλη

Parameter ppm Hz

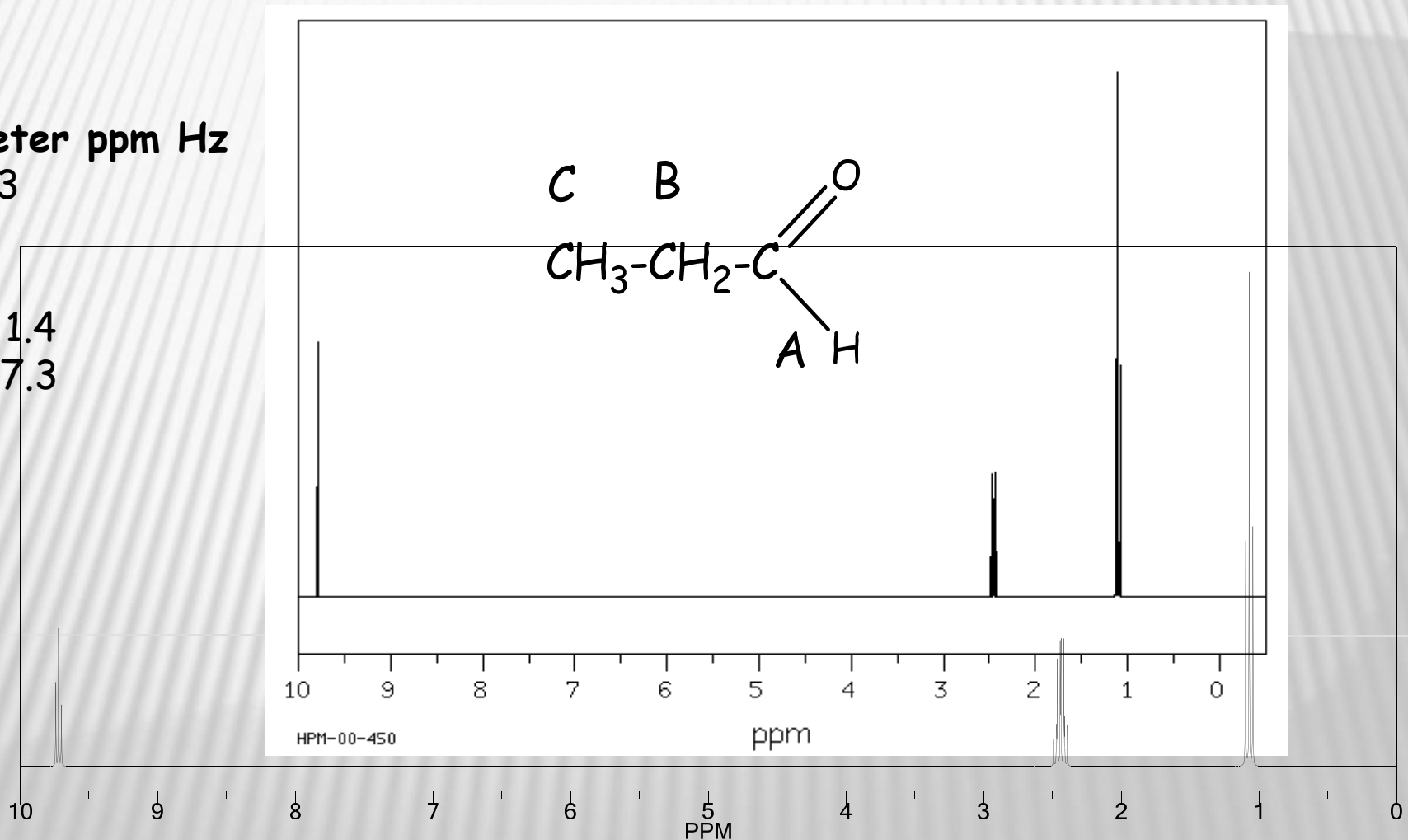
A 9.793

B 2.46

C 1.113

J(A,B) 1.4

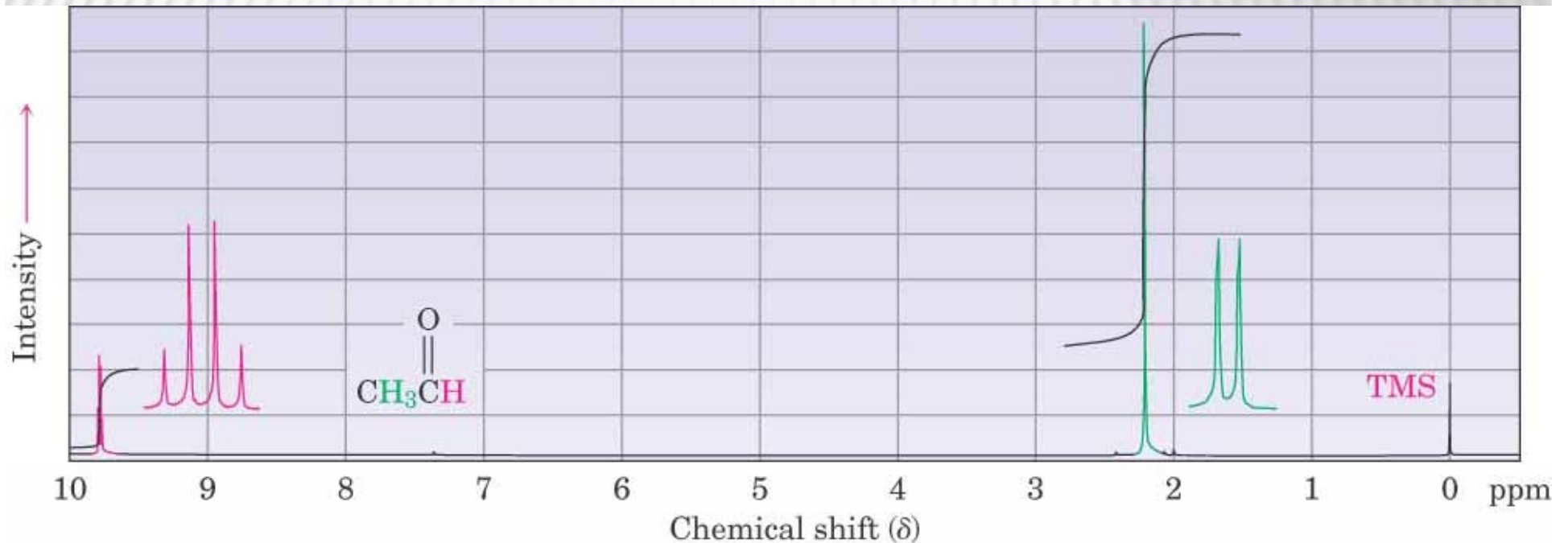
J(B,C) 7.3



# Αναλύοντας φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Αλδεΐδες

αιθανάλη



© 2004 Thomson/Brooks Cole



# Αναλύοντας φάσματα $^1\text{H-NMR}$

## Αμίνες

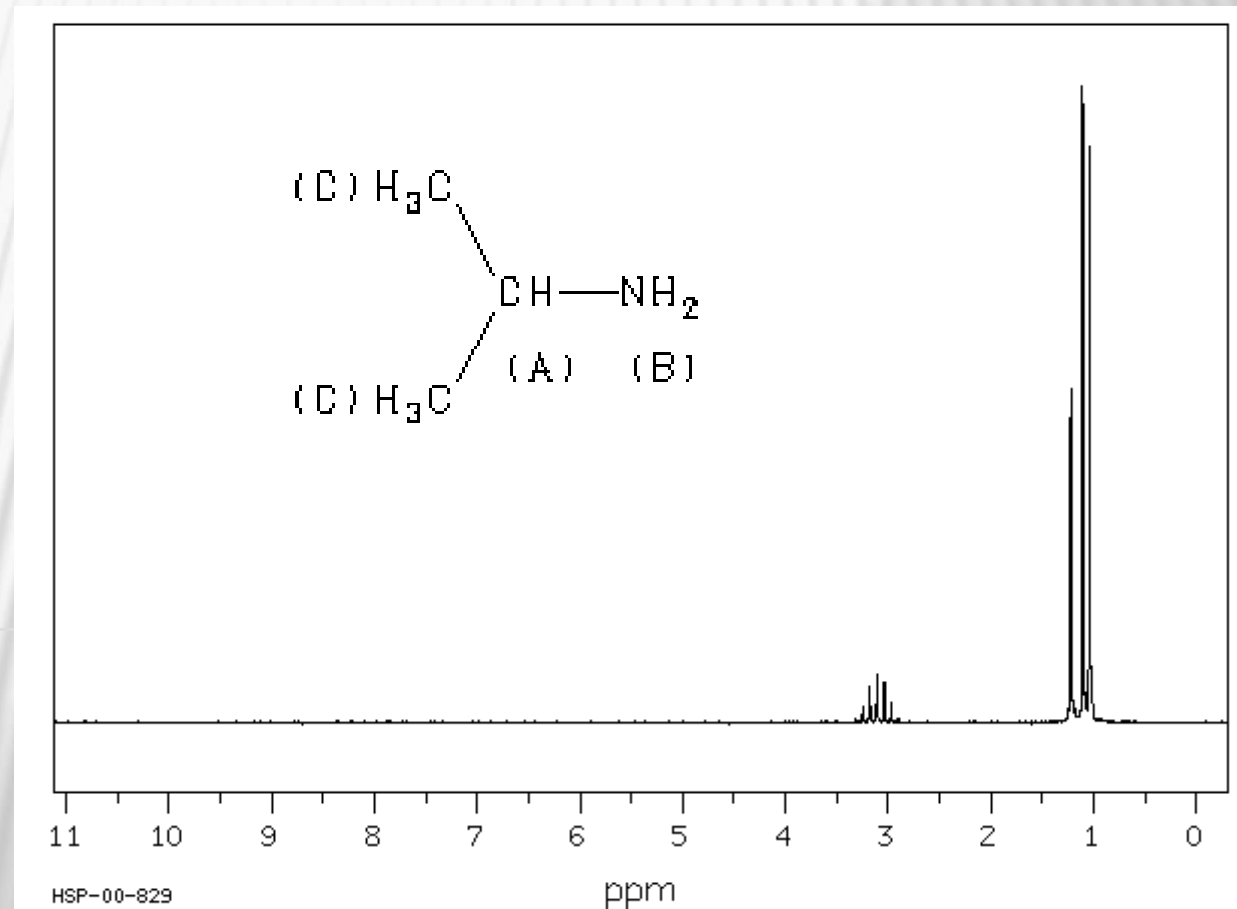
$^1\text{H-NMR}$ : τα υδρογόνα των αμινών εμφανίζονται σε  $\delta$  0.5-5.0 ανάλογα με τις συνθήκες.

**Assign. Shift(ppm)**

A 3.102

B 1.221

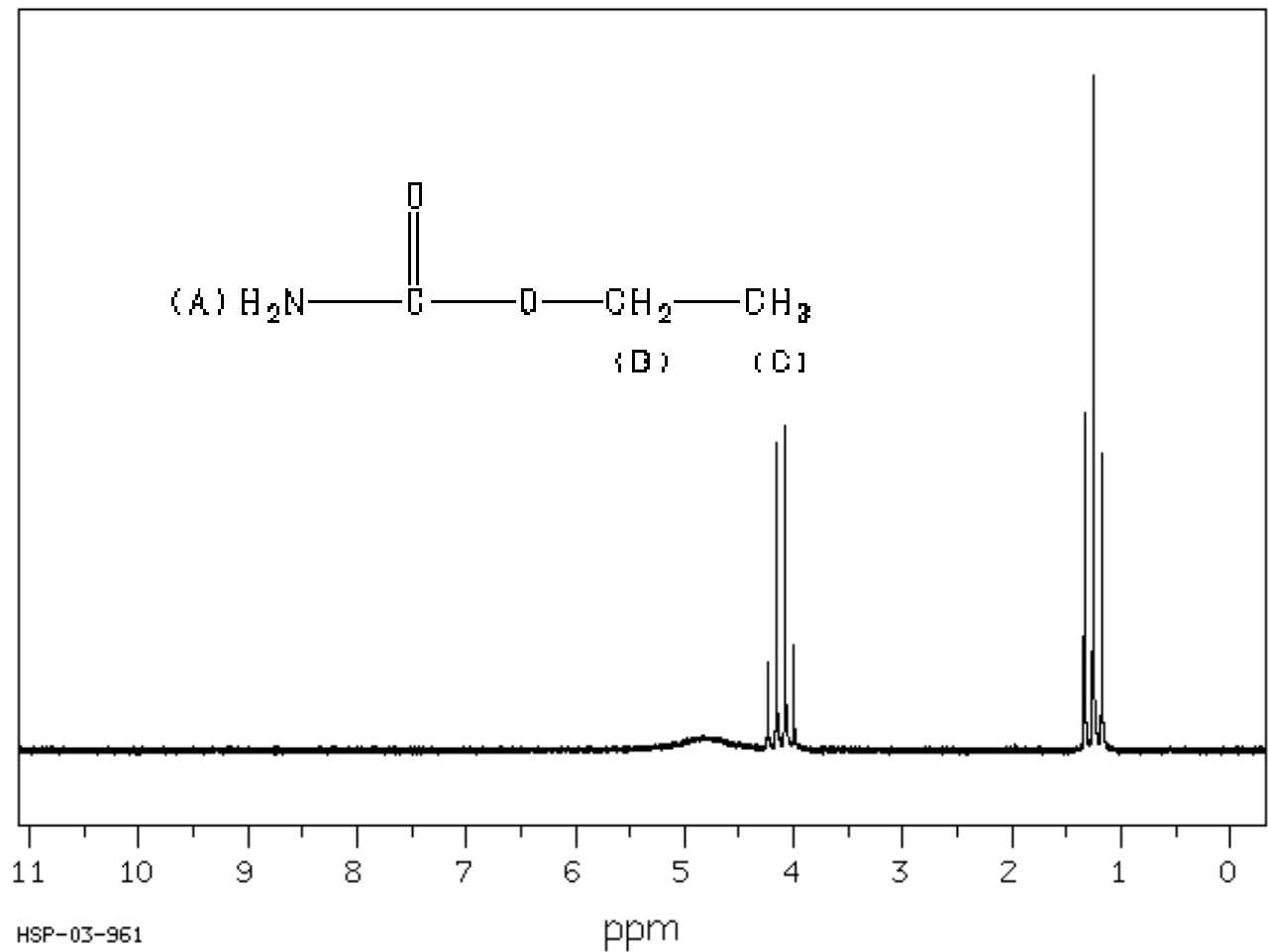
C 1.071



# Αναλύοντας φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Αμίνες

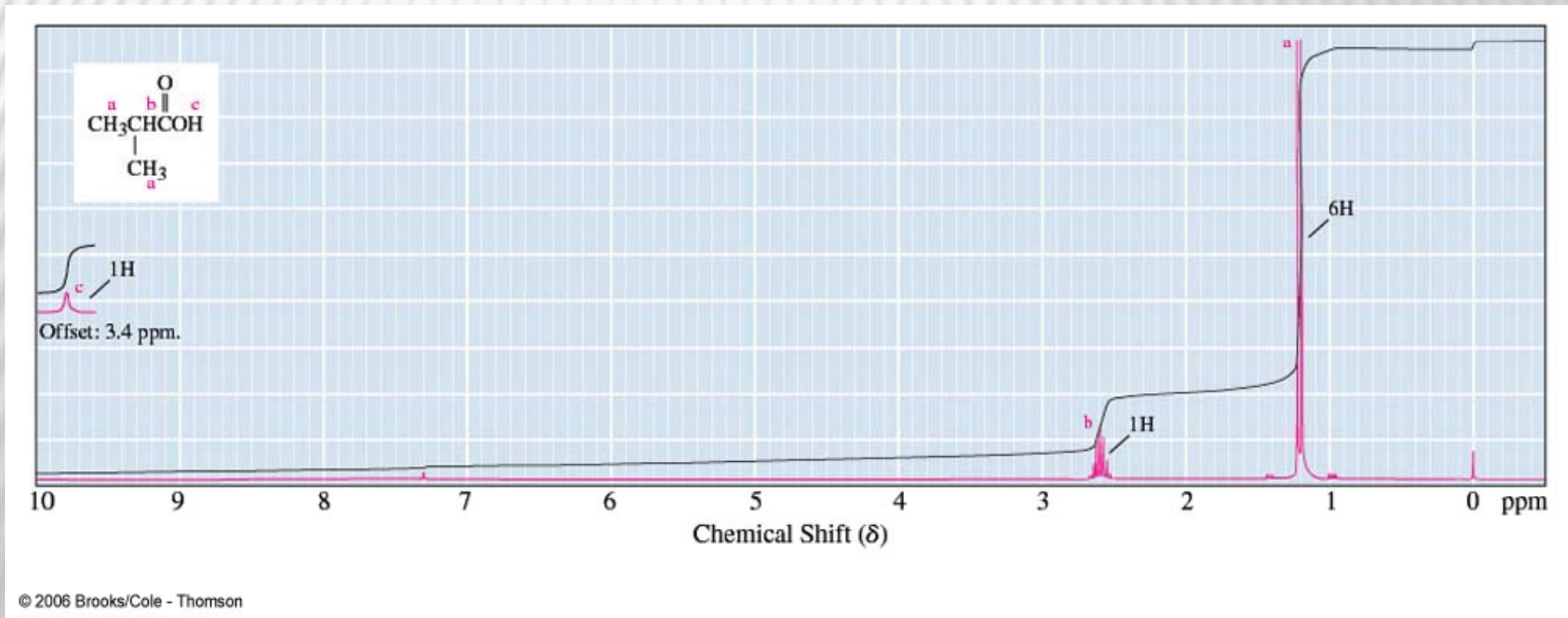
ethyl carbamate



# Αναλύοντας φάσματα $^1\text{H-NMR}$

## Καρβοξυλικά οξέα

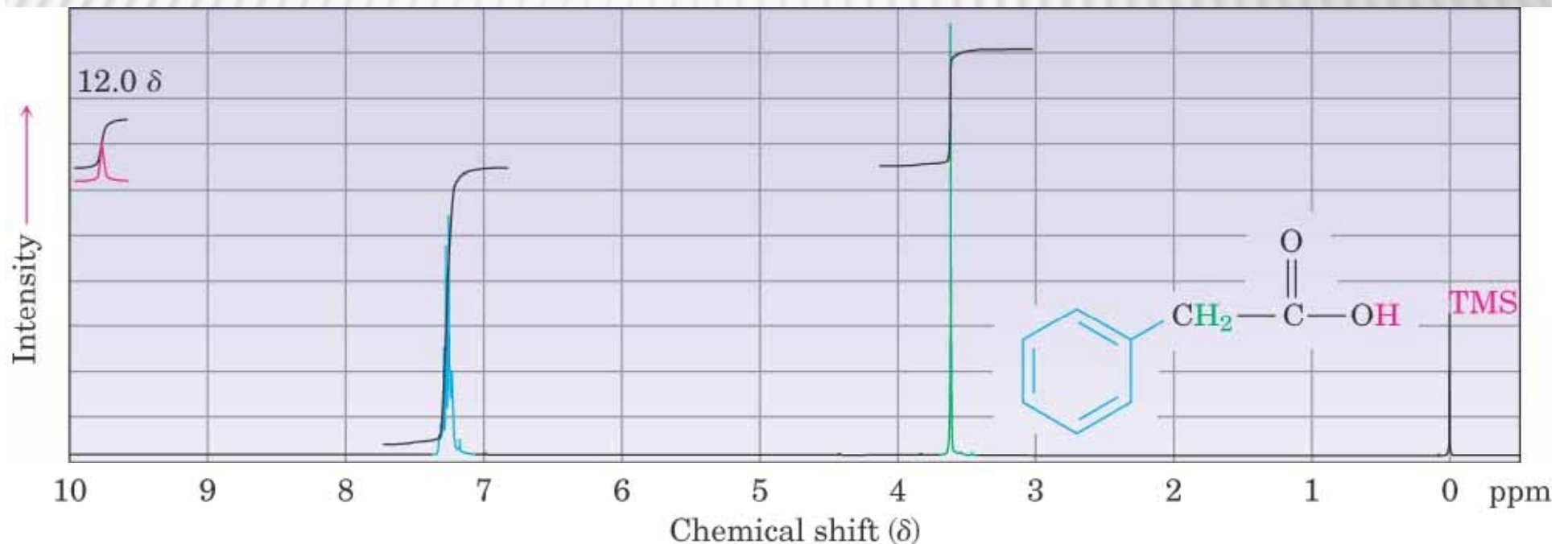
$^1\text{H-NMR}$ : τα καρβοξυλικά υδρογόνα εμφανίζονται σε τιμές  $\delta$  10-13, σε χαμηλότερες τιμές πεδίου από σχεδόν όλα τα άλλα υδρογόνα.



# Αναλύοντας φάσματα $^1\text{H-NMR}$

## Καρβοξυλικά οξέα

$^1\text{H-NMR}$ : τα καρβοξυλικά υδρογόνα εμφανίζονται σε τιμές  $\delta$  10-13, σε χαμηλότερες τιμές πεδίου από σχεδόν όλα τα άλλα υδρογόνα.



# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

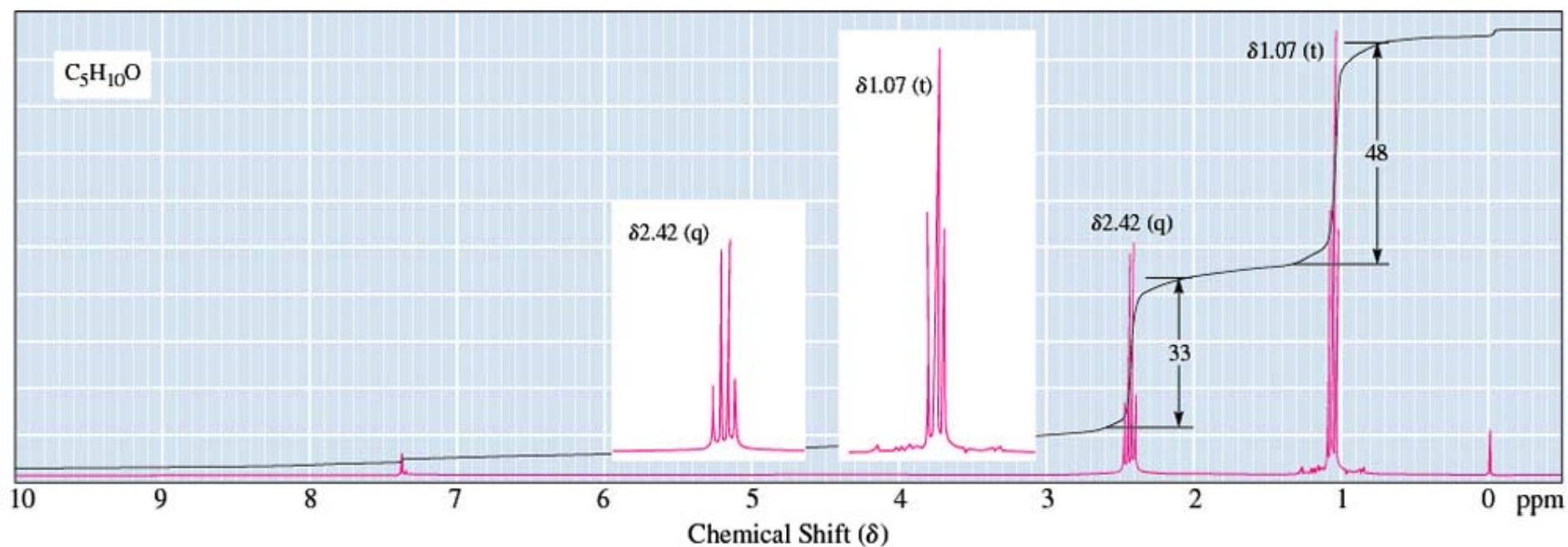
- Προσδιορίζουμε τον αριθμό των σετ ισοδύναμων ατόμων υδρογόνου.
  - Αυτό μας δίνει τον αριθμό των σημάτων στο φάσμα.
- Προσδιορίζουμε τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου σε κάθε σετ.
  - Αυτό μας δίνει την ολοκλήρωση του φάσματος.
- Προσδιορίζουμε τις γενικές πληροφορίες για τις γειτονικές ομάδες.
  - Αυτό μας δίνει τη χημική μετατόπιση ( $\delta$ ).

---

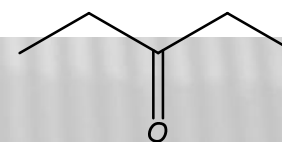
# ✖ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR

# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Πρόβλημα: Να βρεθεί η δομή της ένωσης με το παρακάτω φάσμα NMR.

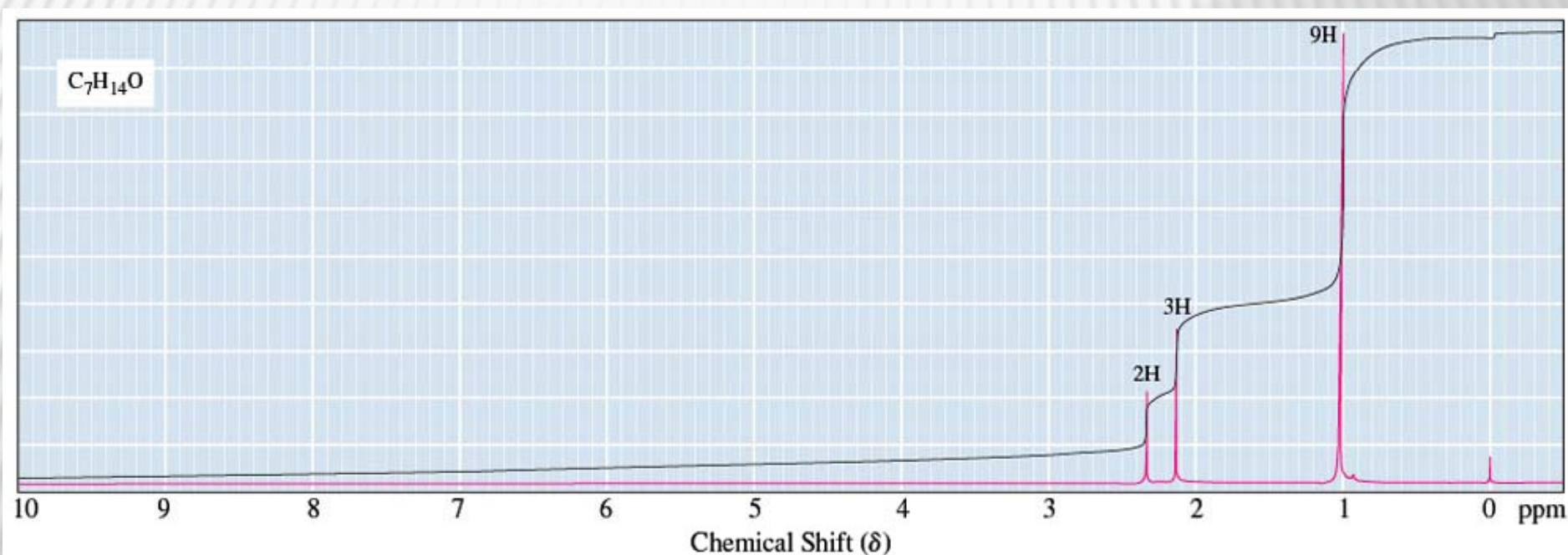


© 2006 Brooks/Cole - Thomson

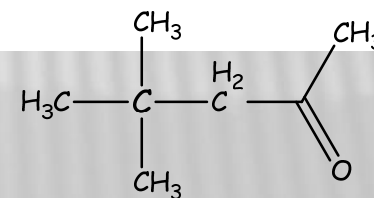


# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Πρόβλημα: Να βρεθεί η δομή της ένωσης με το παρακάτω φάσμα NMR.



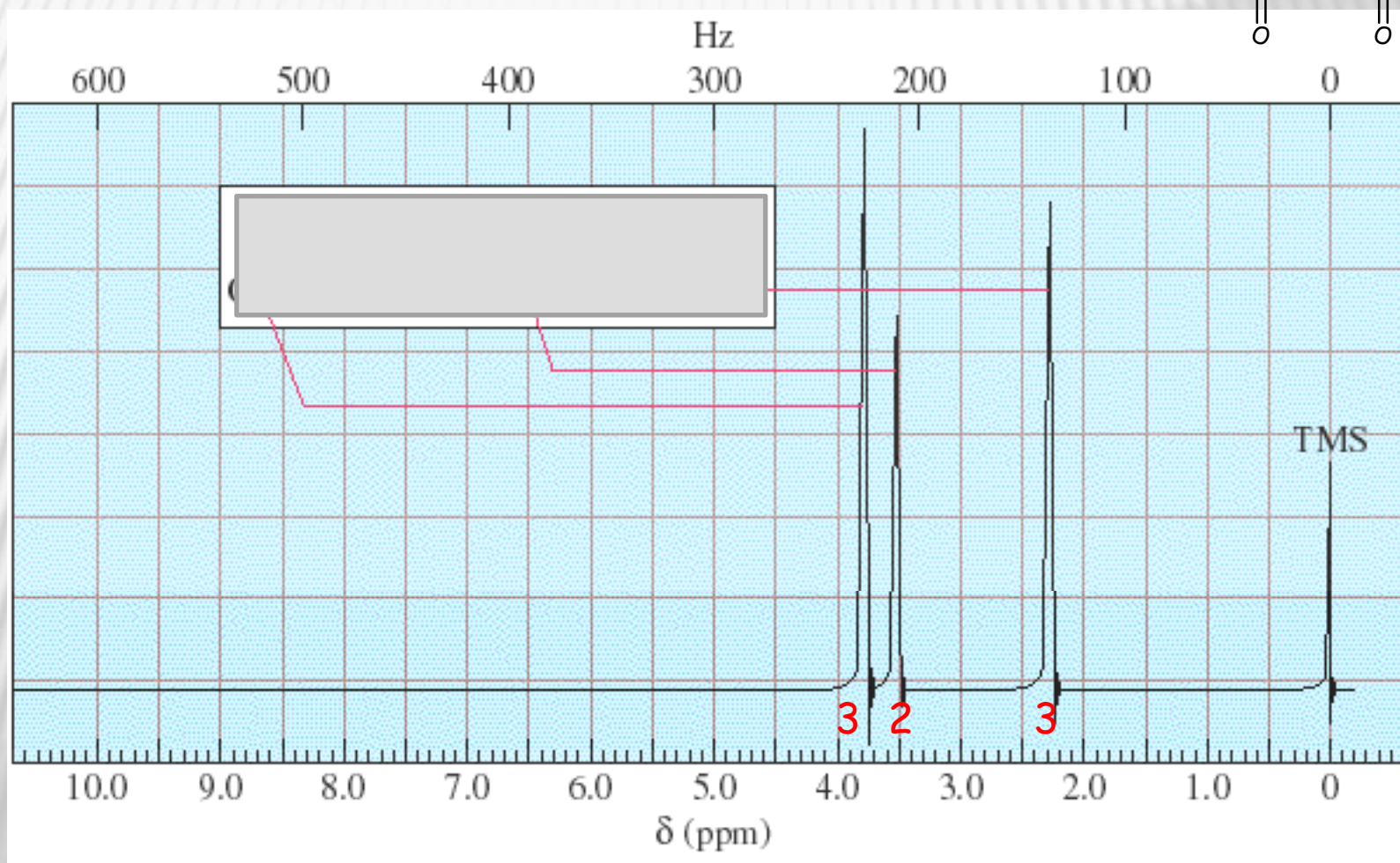
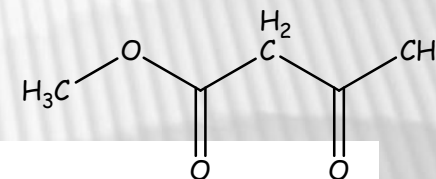
© 2006 Brooks/Cole - Thomson





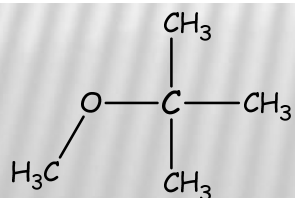
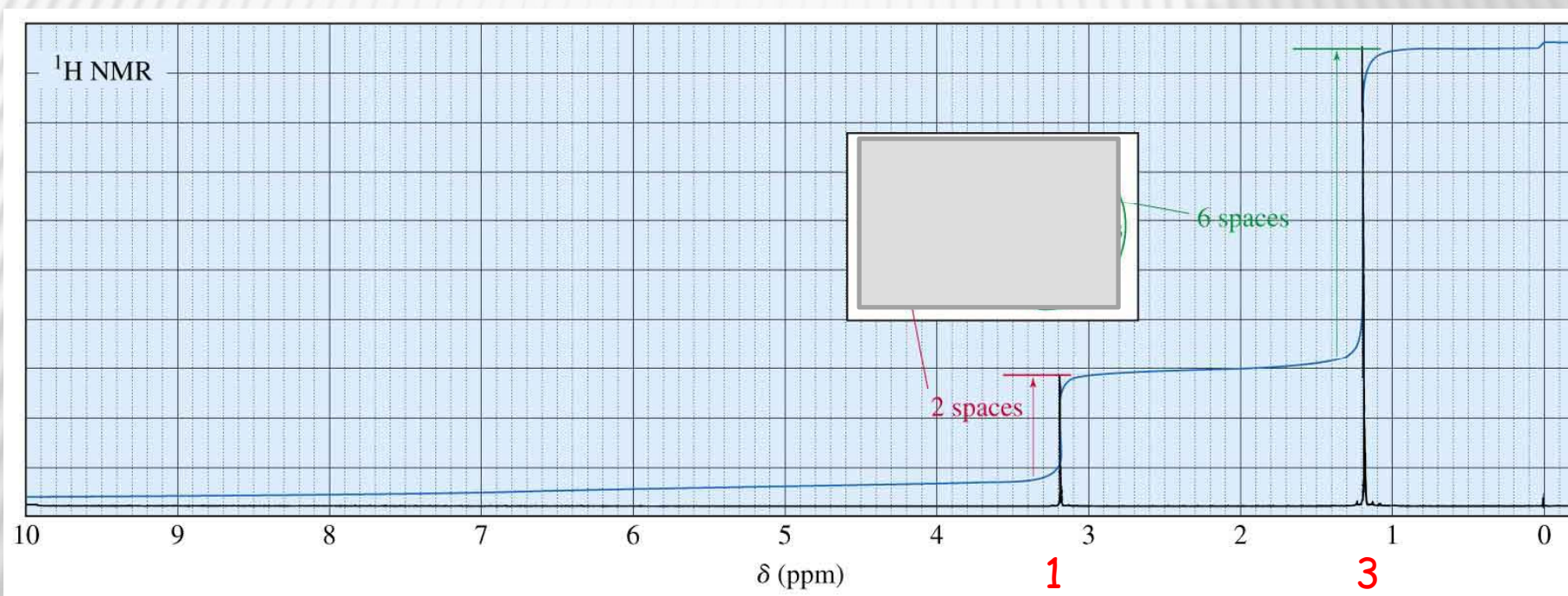
# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Πρόβλημα: Να βρεθεί η δομή της ένωσης με το παρακάτω φάσμα NMR.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$



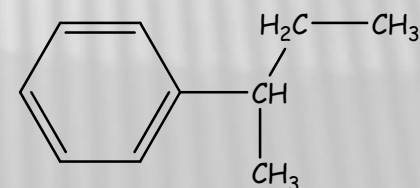
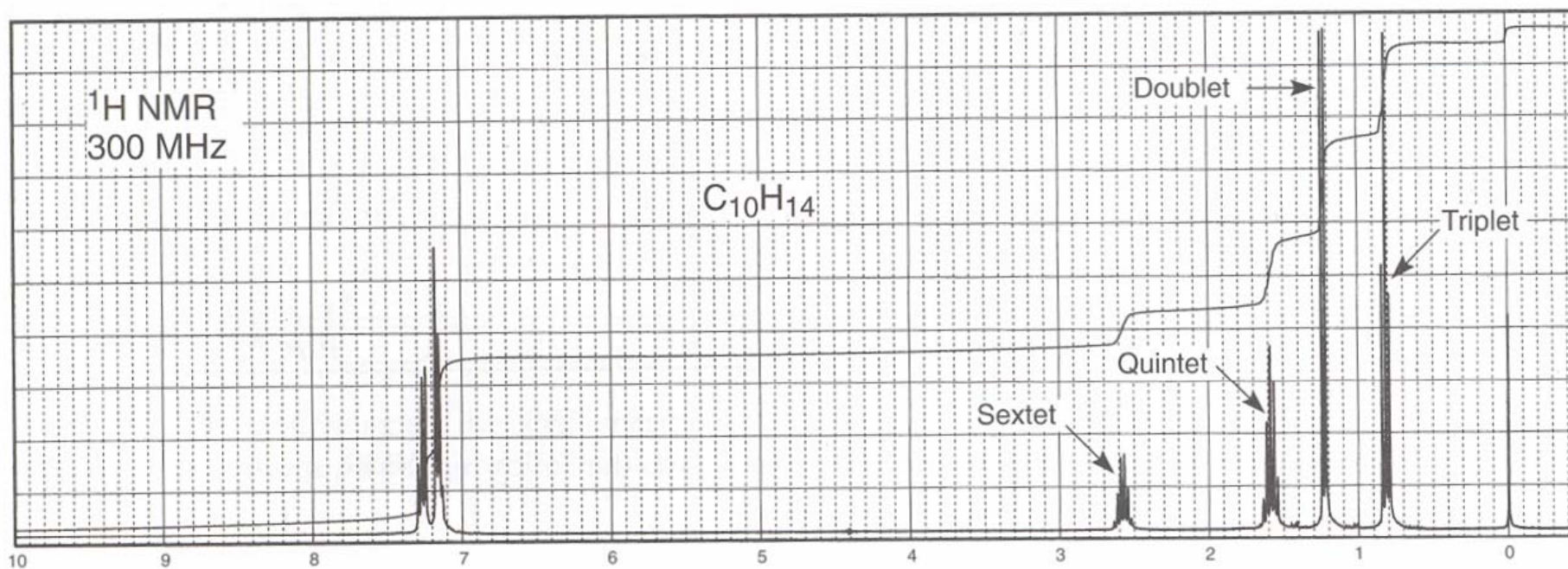
# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H}$ -NMR

Πρόβλημα: Να βρεθεί η δομή της ένωσης με το παρακάτω φάσμα NMR.  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$



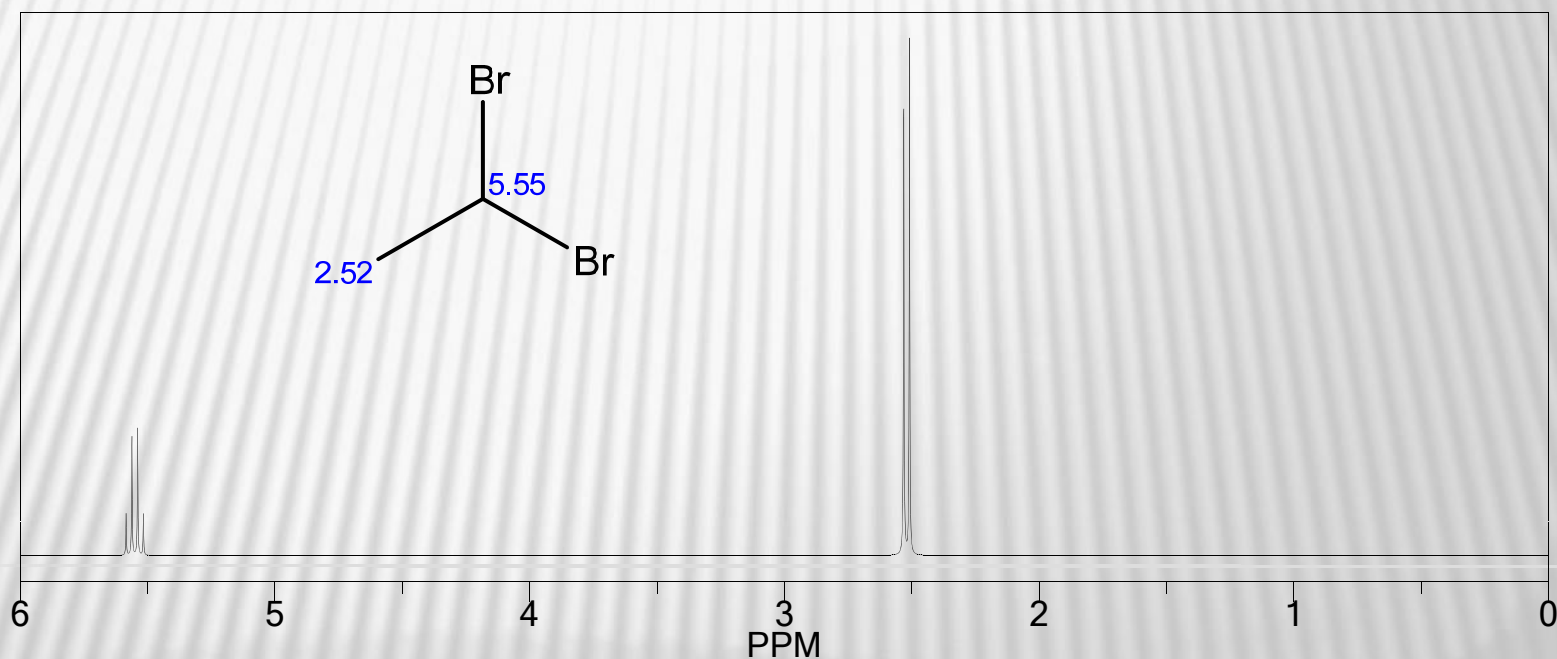
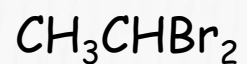
# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Πρόβλημα: Να βρεθεί η δομή της ένωσης με το παρακάτω φάσμα NMR.



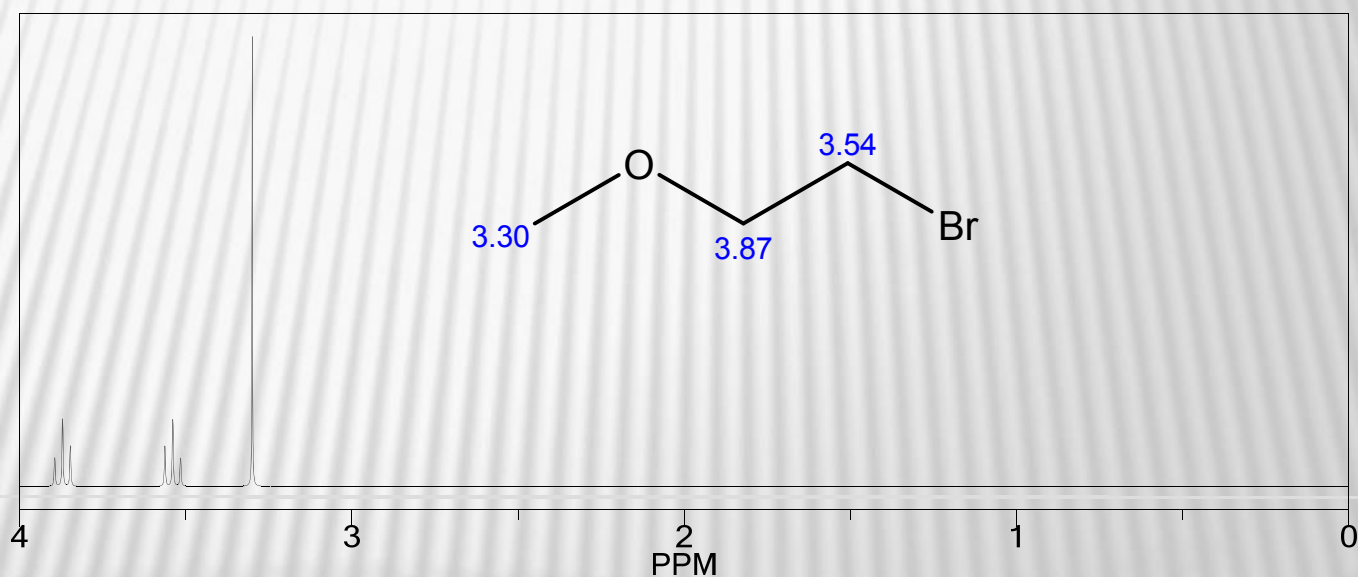
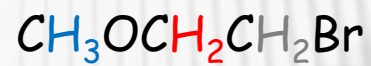
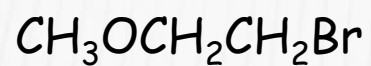
# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Να προβλέψετε το σχήμα των κορυφών της παρακάτω ένωσης στο φάσμα NMR



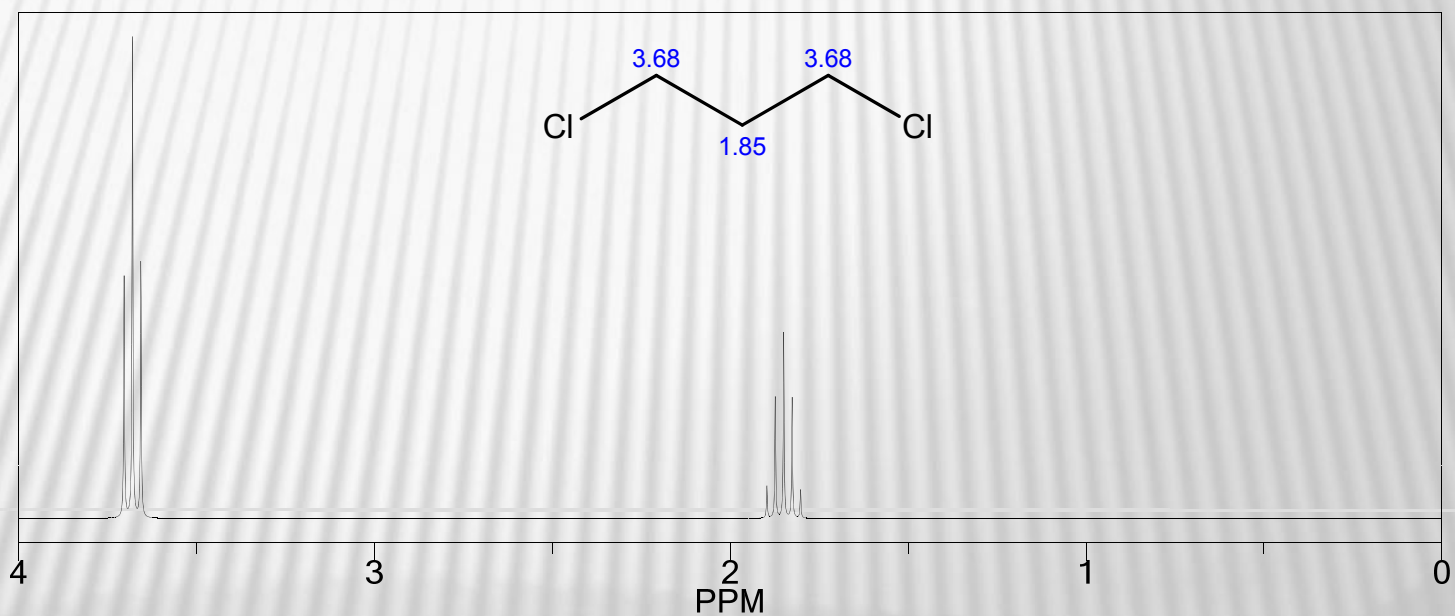
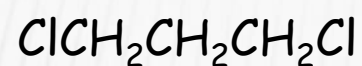
# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Να προβλέψετε το σχήμα των κορυφών της παρακάτω ένωσης στο φάσμα NMR



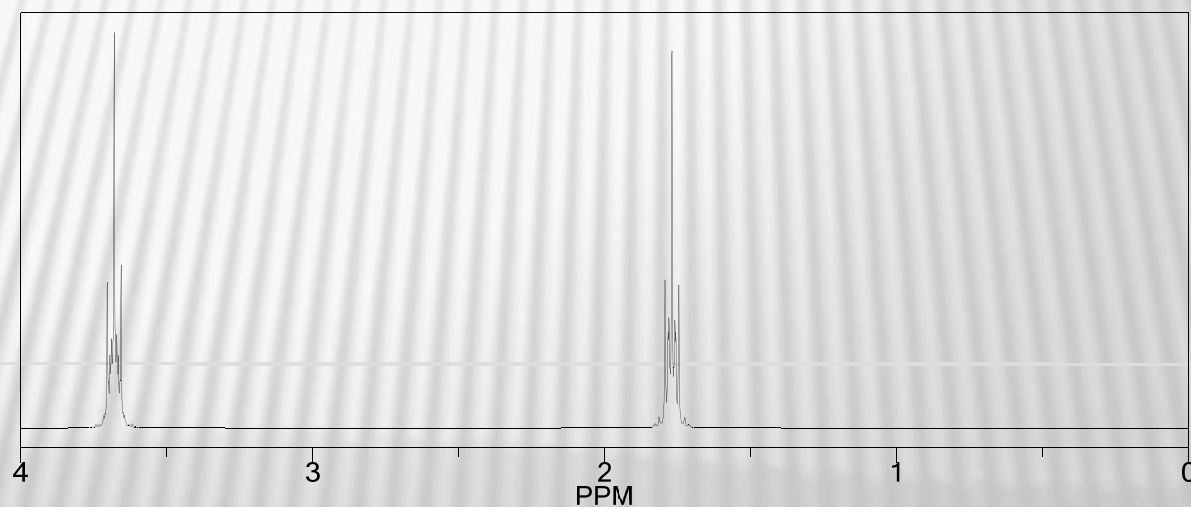
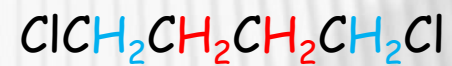
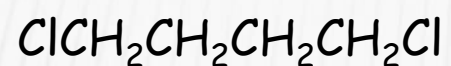
# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Να προβλέψετε το σχήμα των κορυφών της παρακάτω ένωσης στο φάσμα NMR



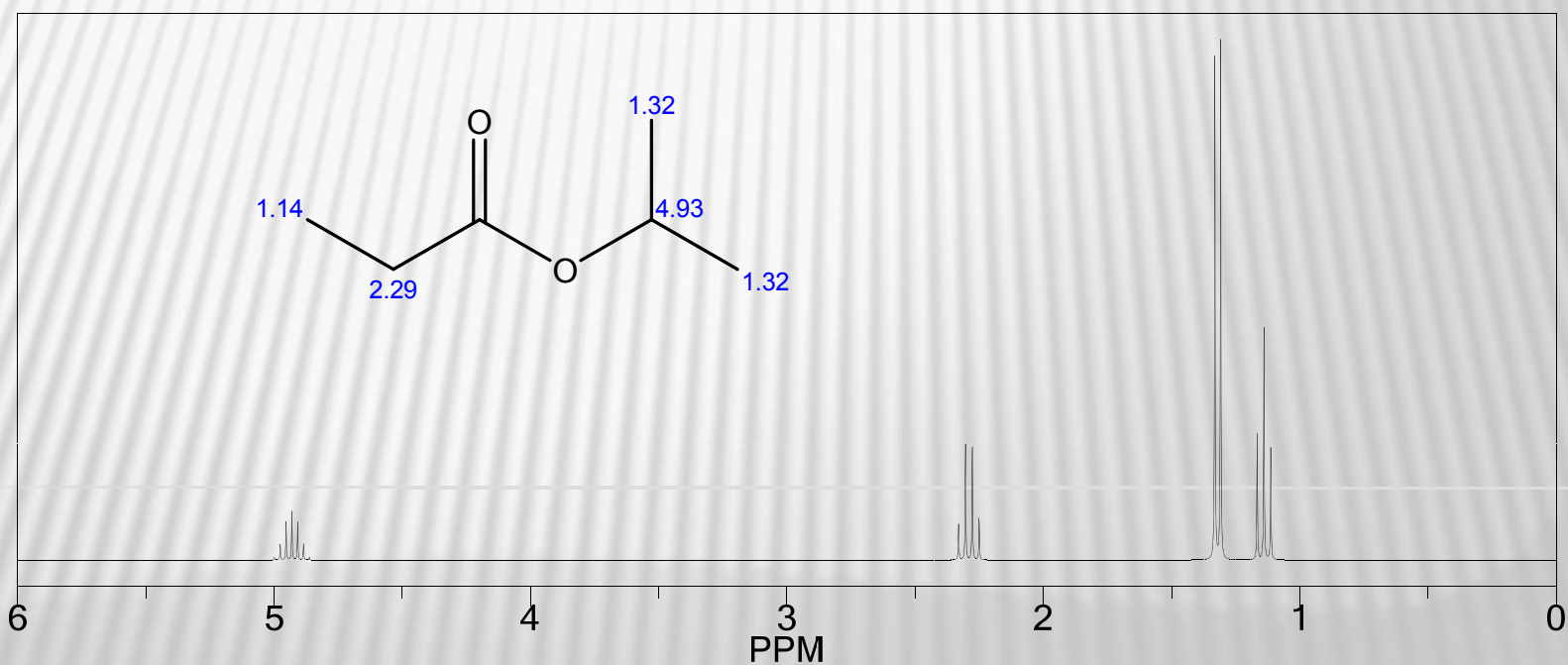
# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Να προβλέψετε το σχήμα των κορυφών της παρακάτω ένωσης στο φάσμα NMR



# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

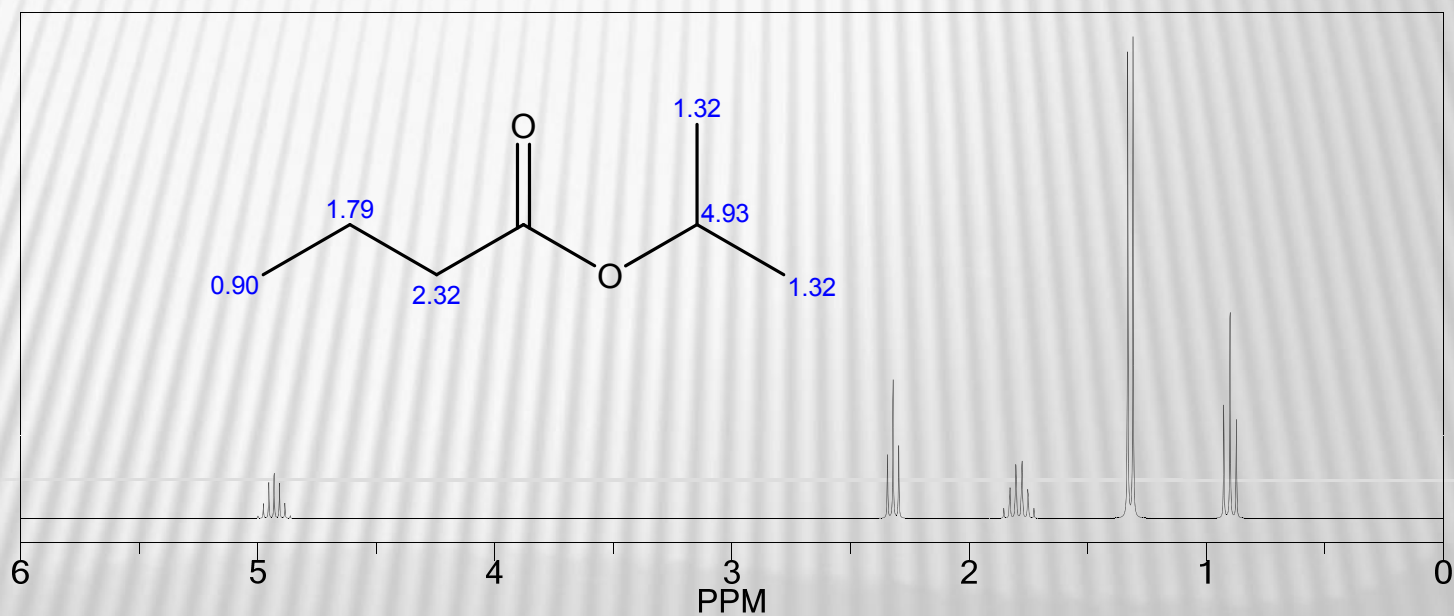
Να προβλέψετε το σχήμα των κορυφών της παρακάτω ένωσης στο φάσμα NMR



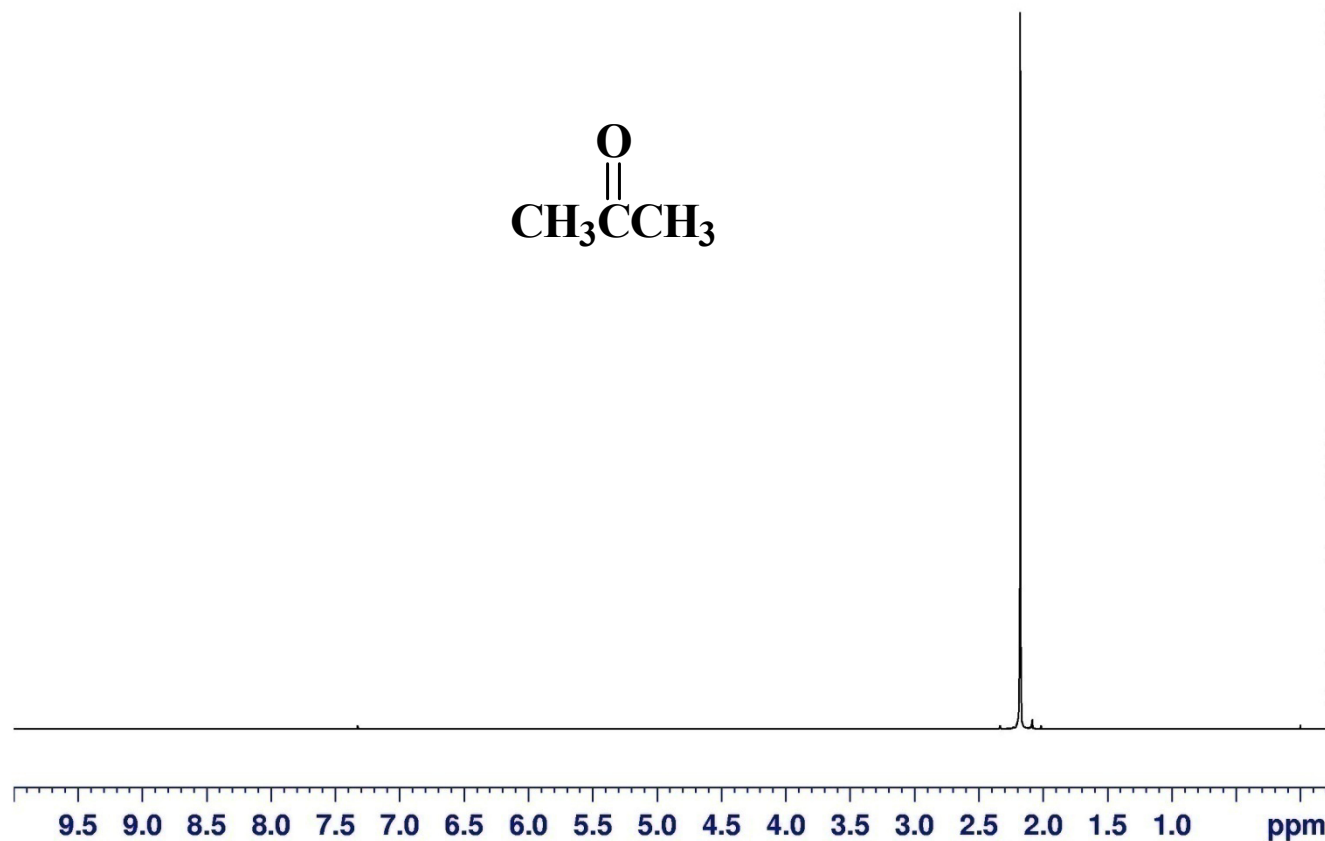
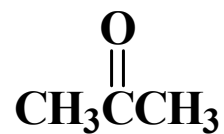


# Προβλήματα στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$

Να προβλέψετε το σχήμα των κορυφών της παρακάτω ένωσης στο φάσμα NMR



acetone



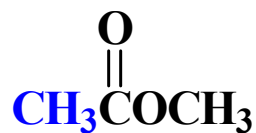
```
Current Data Parameters
NAME          psmnr8
EXPNO         1
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20070616
Time          11.24
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm Multinucl
PULPROG       zg30
TD            65536
SOLVENT       CDCl3
NS            16
DS            2
SWH           5208.333 Hz
FIDRES        0.079473 Hz
AQ            6.2915058 sec
RG            64
DW            96.000 usec
DE            6.00 usec
TE            690.7 K
D1            1.00000000 sec
TD0           1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            7.50 usec
PL1           -6.00 dB
SFO1          400.1324008 MHz

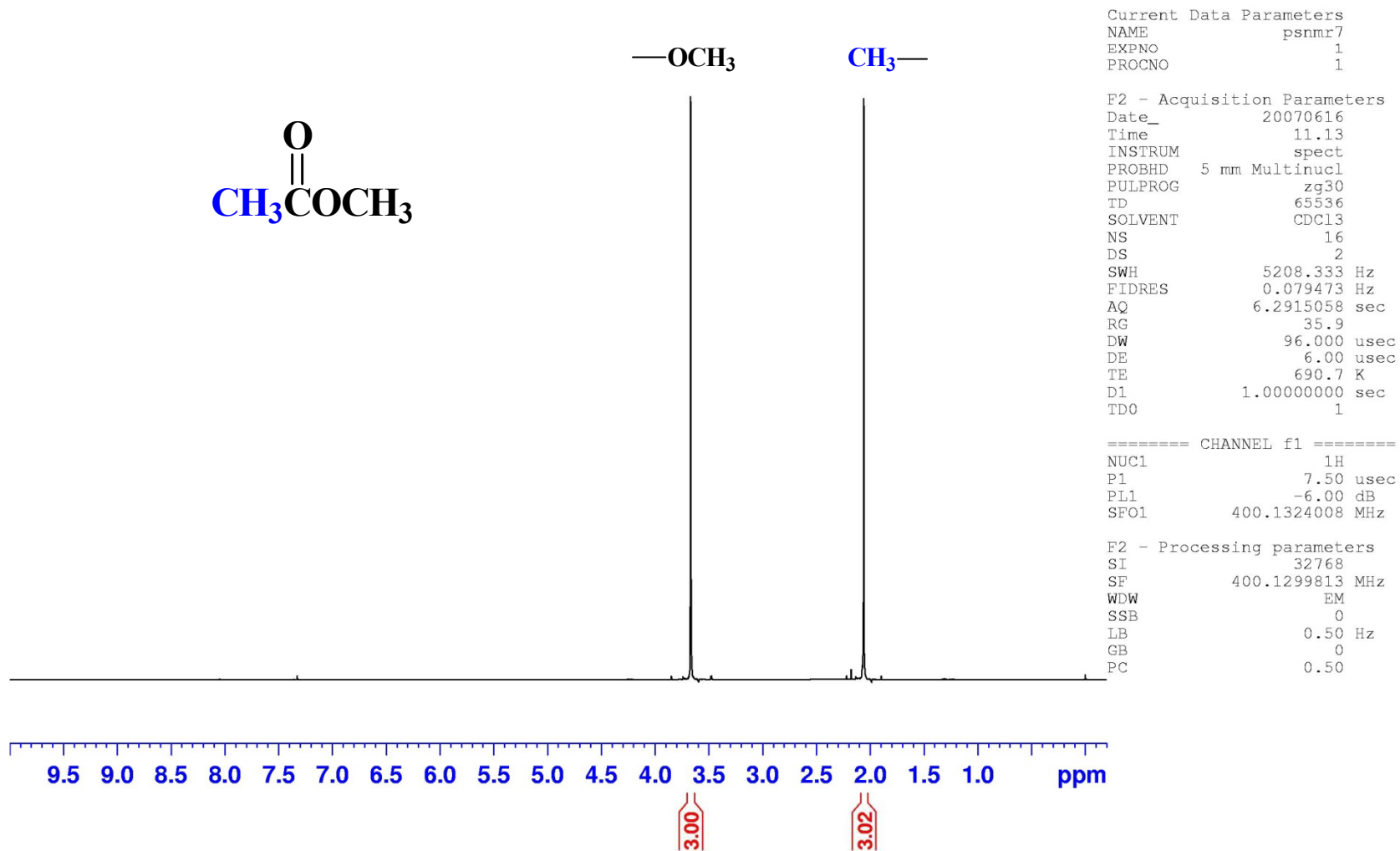
F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            400.1299813 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.50 Hz
GB            0
PC            0.50
```

methyl acetate

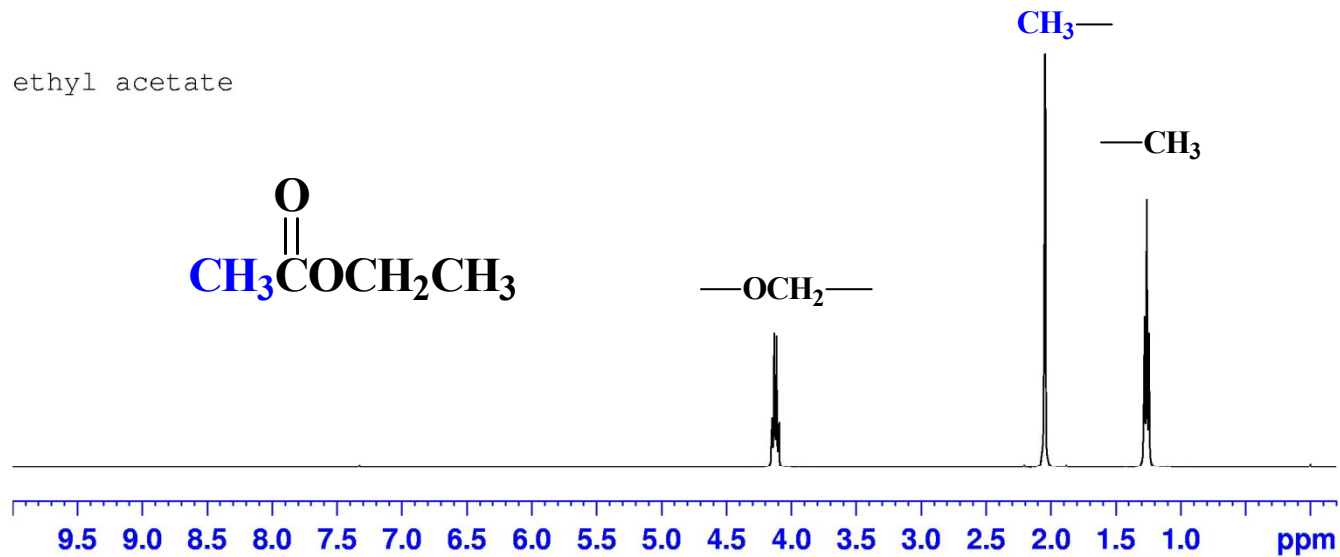


—OCH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>—



ethyl acetate

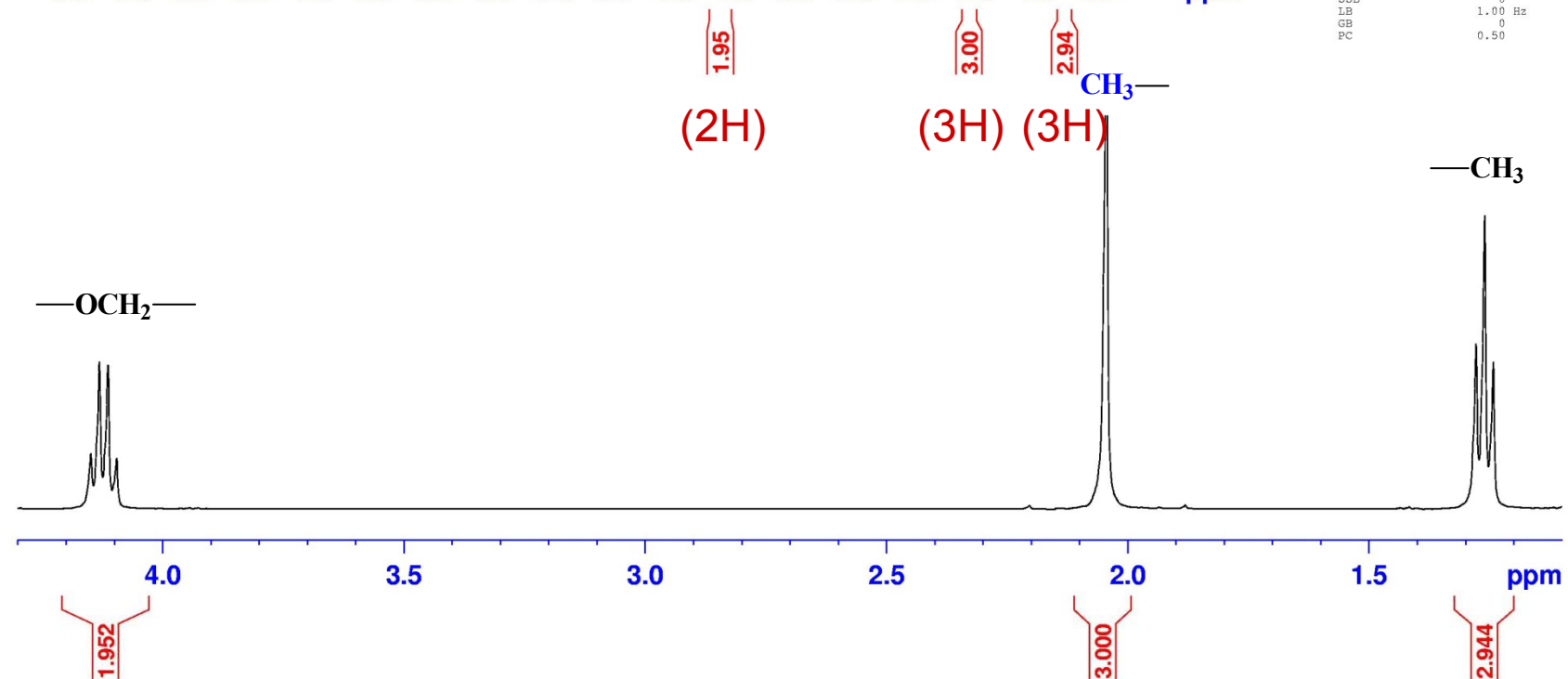


```
Current Data Parameters
Date_      20070614
NAME       ppmr5
EXPNO      1
PROCNO     1

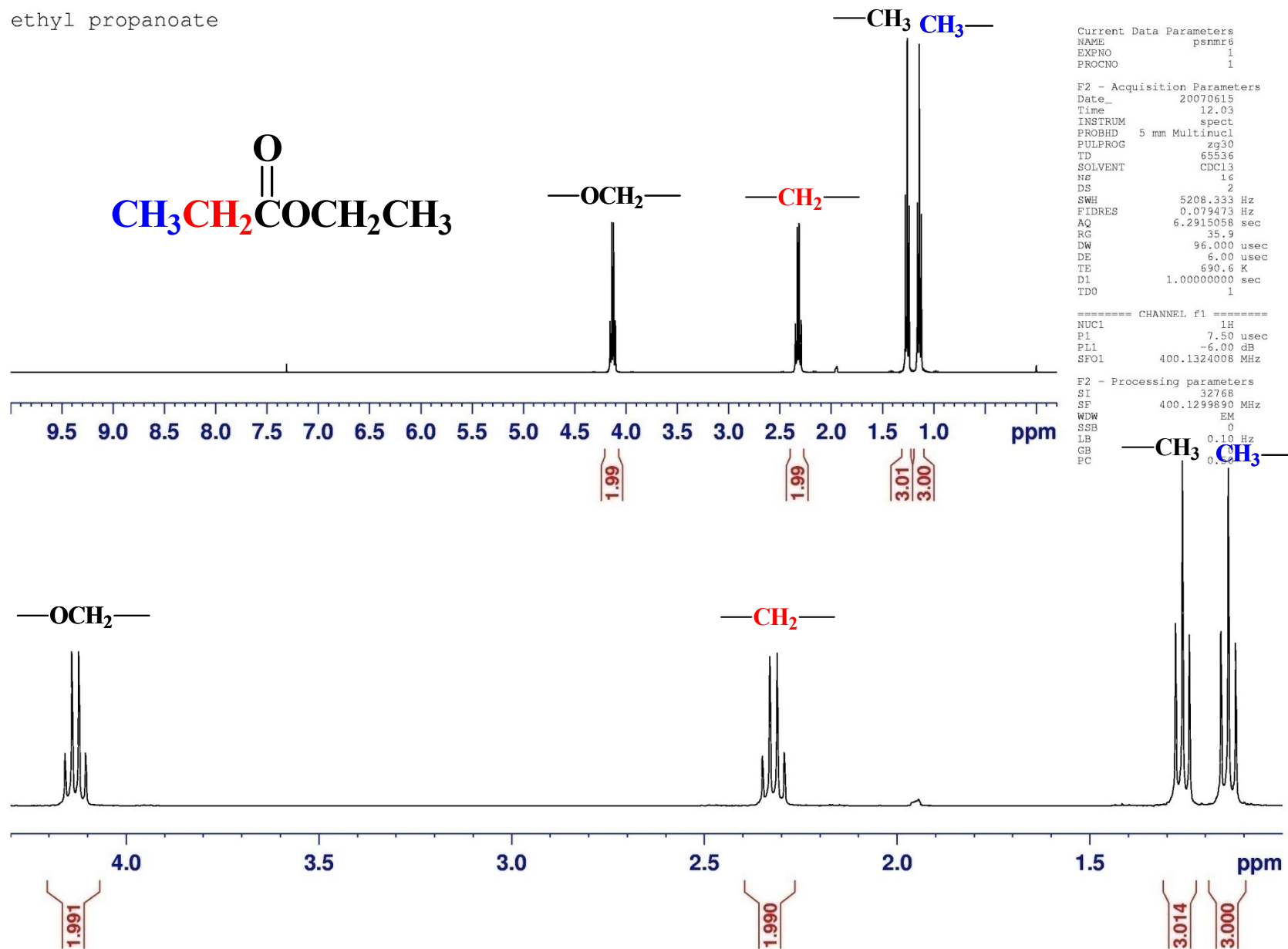
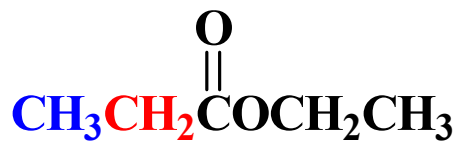
F2 - Acquisition Parameters
Date_      20070614
Time       12.31
INSTRUM    spect
PROBHD     5 mm Multinucl
PULPROG    zg30
TD         65536
SOLVENT    CDCl3
NS         16
DS         2
SWH        5208.333 Hz
FIDRES     0.079473 Hz
AQ         6.2915058 sec
RG         35.9
DW         96.000 usec
DE         6.00 usec
TE         691.2 K
D1         1.00000000 sec
TD0        1
```

```
===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         7.50 usec
PL1        -6.00 dB
SFO1       400.1324008 MHz
```

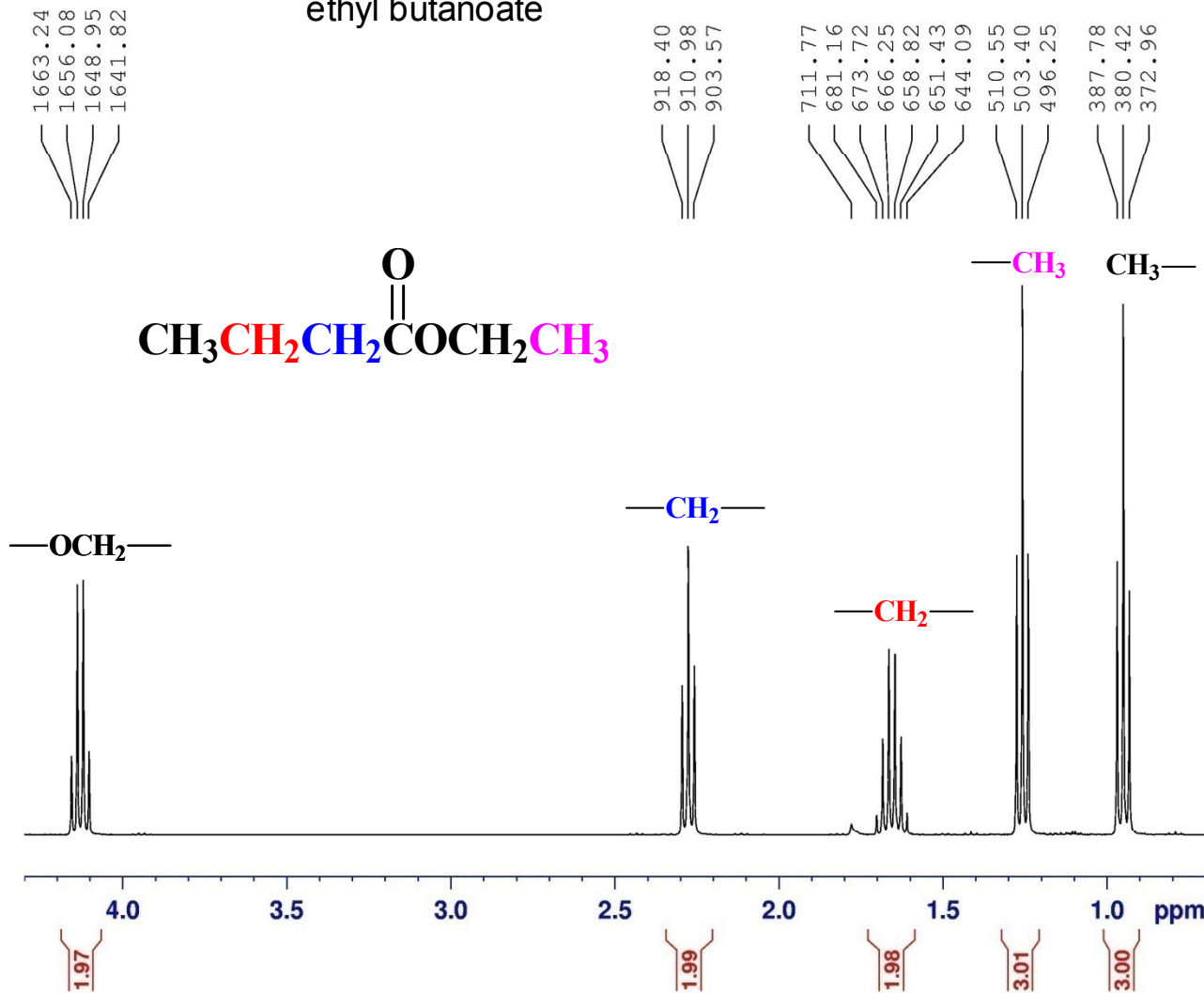
```
F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         400.1299812 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         0.50
```



ethyl propanoate



ethyl butanoate



```

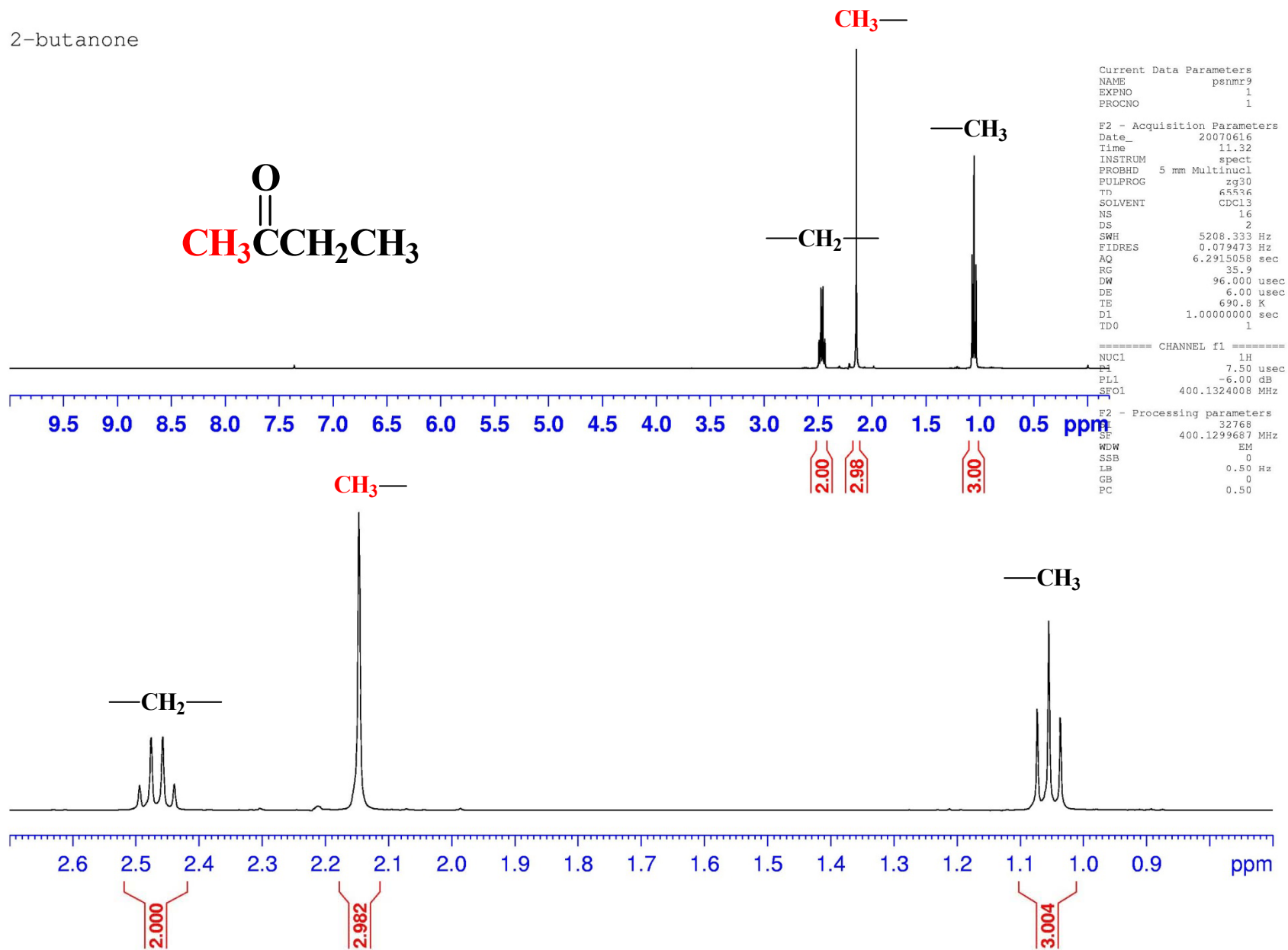
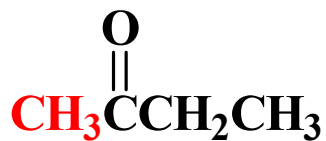
Current Data Parameters
NAME          512unknownJ
EXPNO         1
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parame
Date_         20060222
Time          13.16
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm Multinucl
PULPROG       zg30
TD            65536
SOLVENT       CDCl3
NS            16
DS            2
SWH           8250.825
FIDRES        0.125898
AQ            3.9715316
RG            57
DW            60.600
DE            6.00
TE            690.1
D1            1.00000000
TD0           1

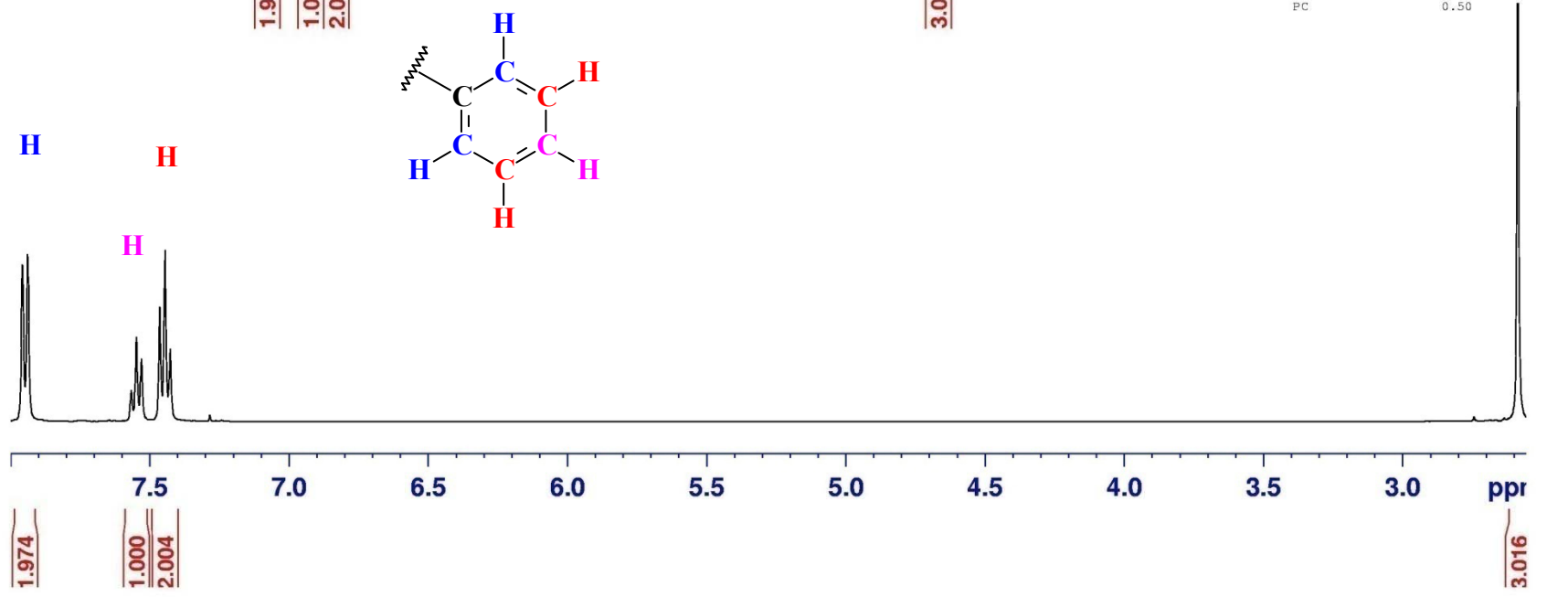
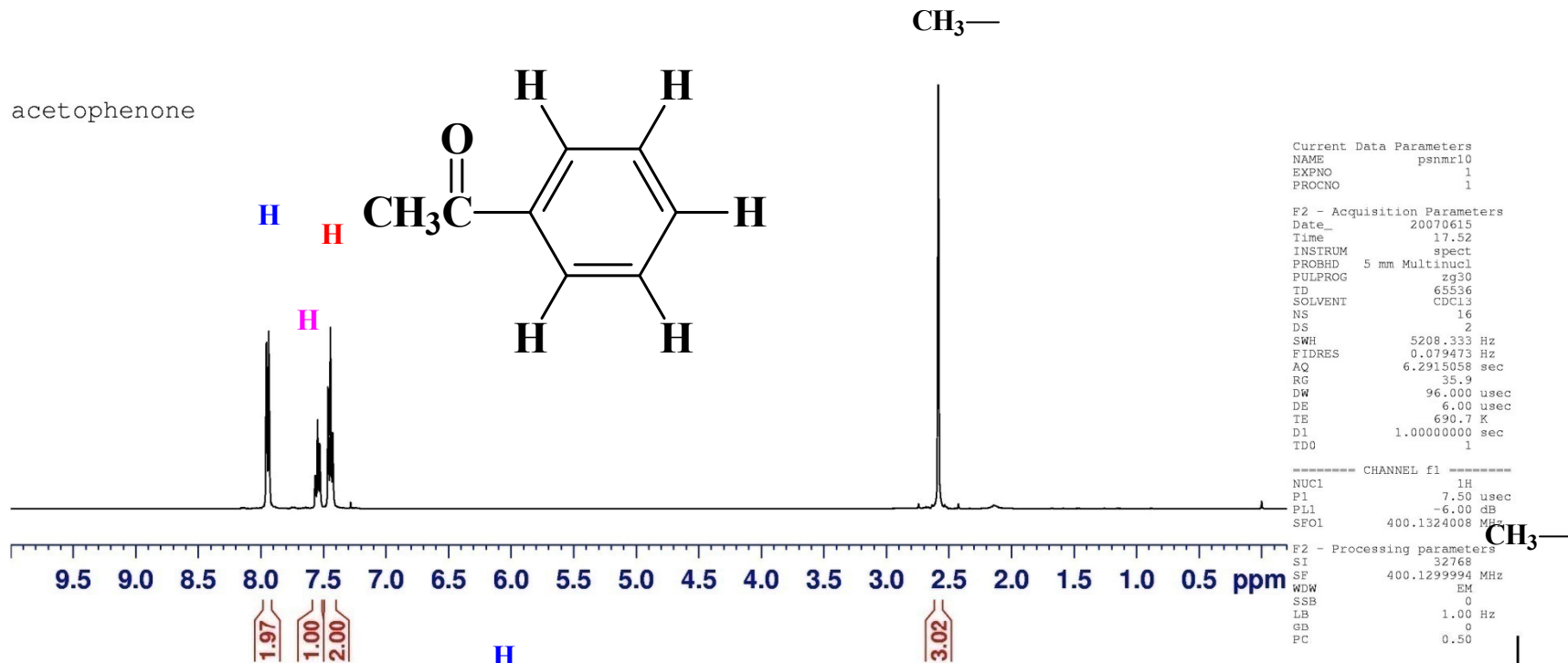
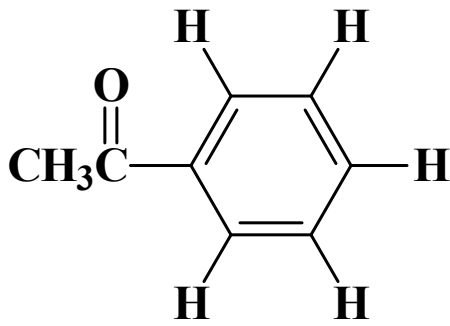
===== CHANNEL f1 =====
NUC1           1H
P1             7.50
PL1           -6.00
SFO1          400.1320563

F2 - Processing paramet
SI            32768
SF           400.1299982
WDW           EM
SSB           0
LB            0.30
GB            0
PC            1.00
    
```

2-butanone

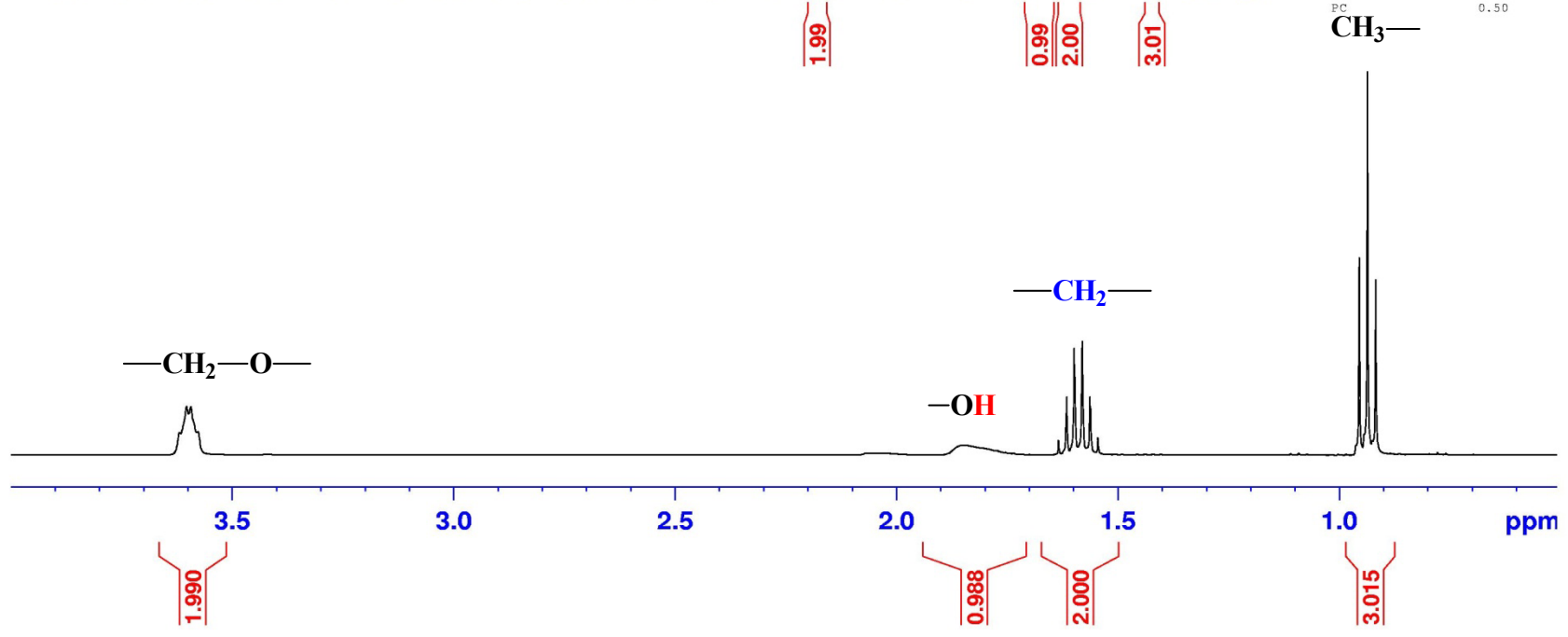
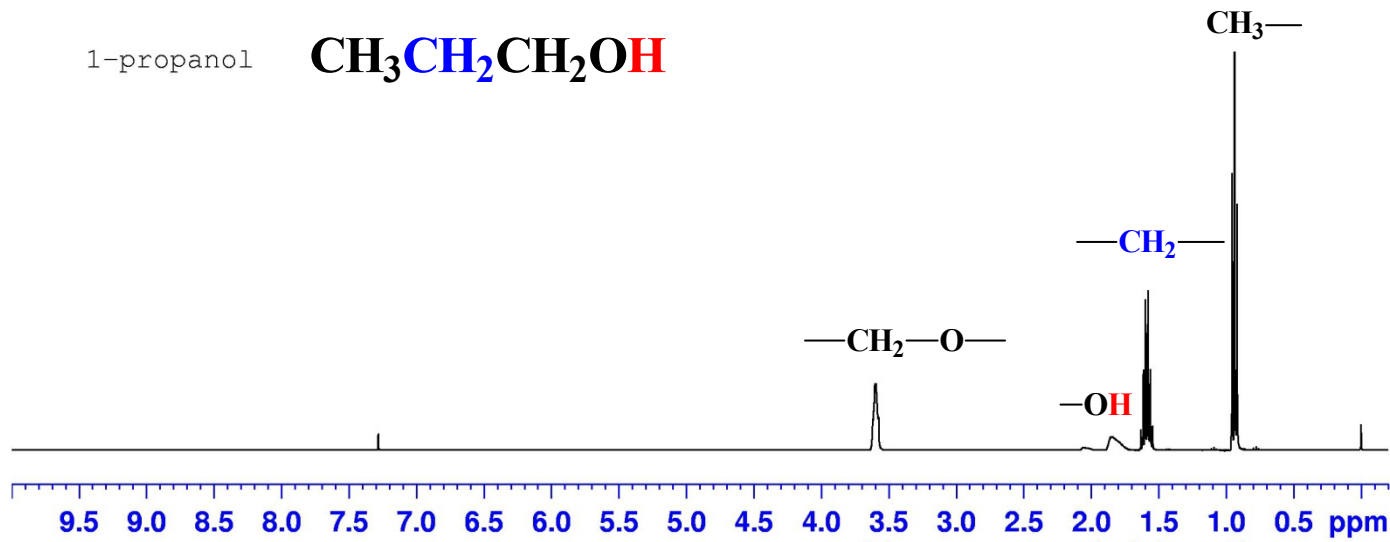


acetophenone

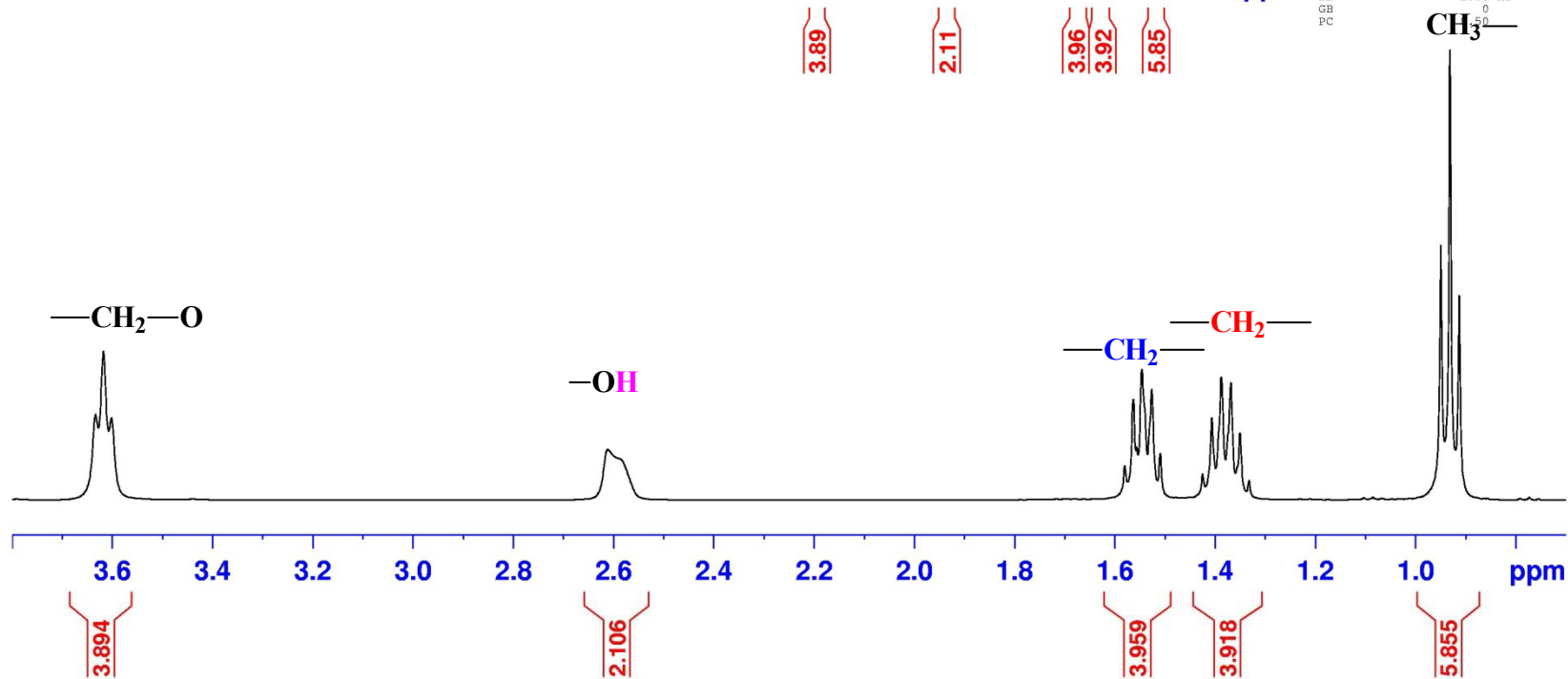
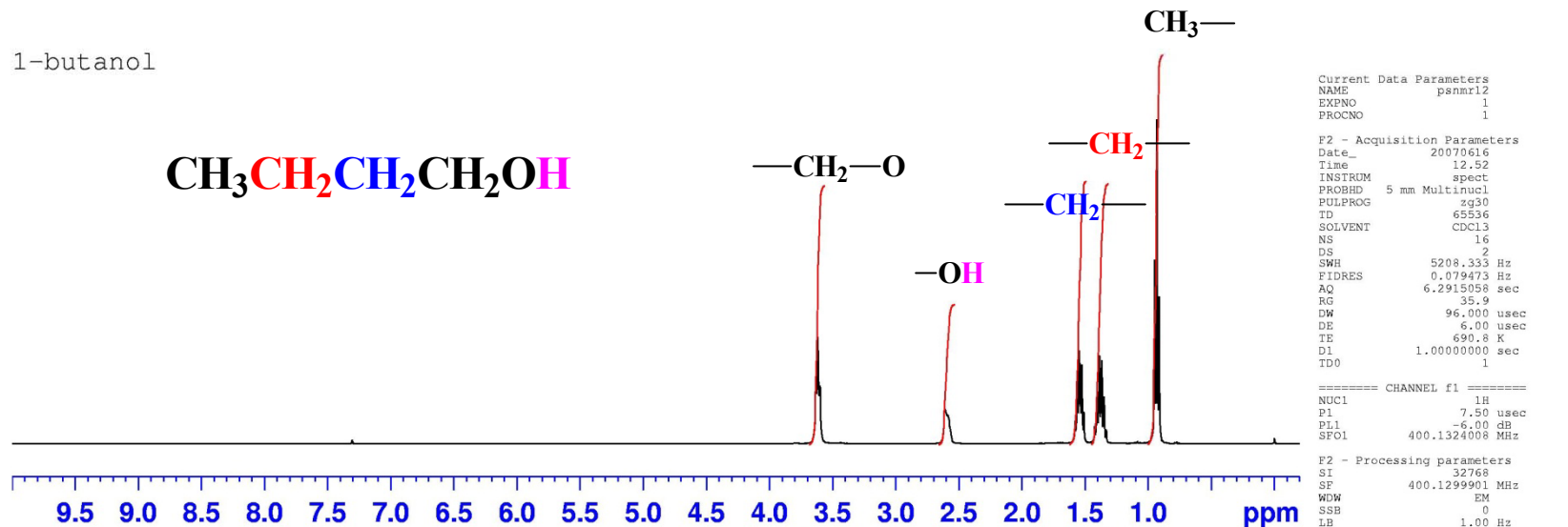




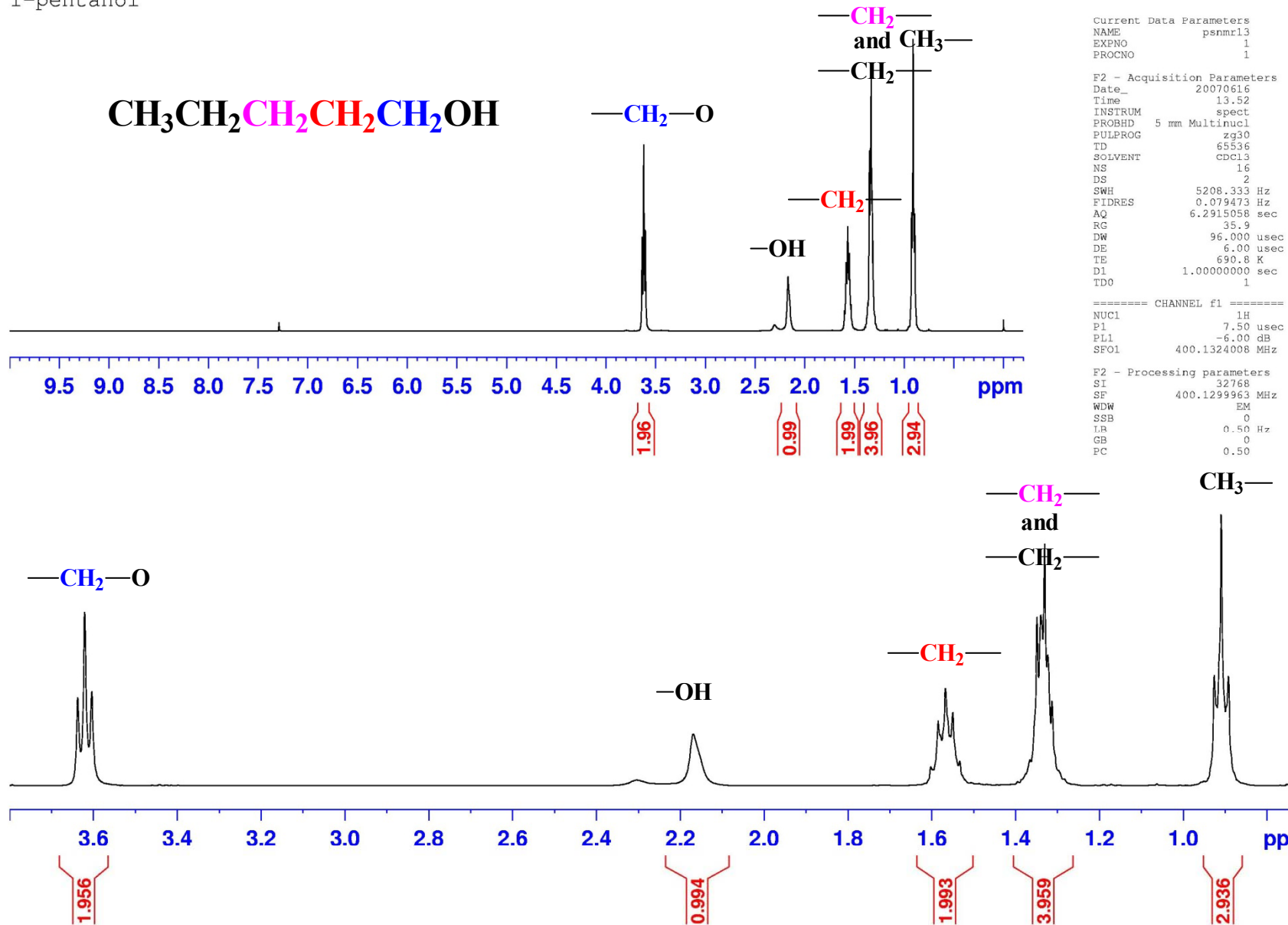
1-propanol



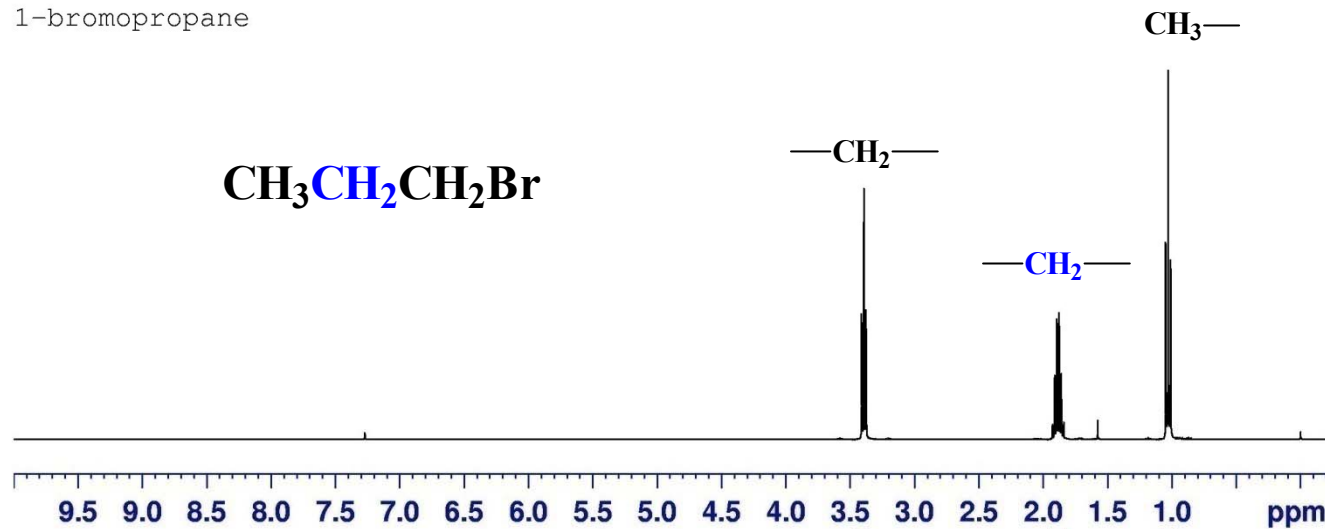
1-butanol



1-pentanol



1-bromopropane

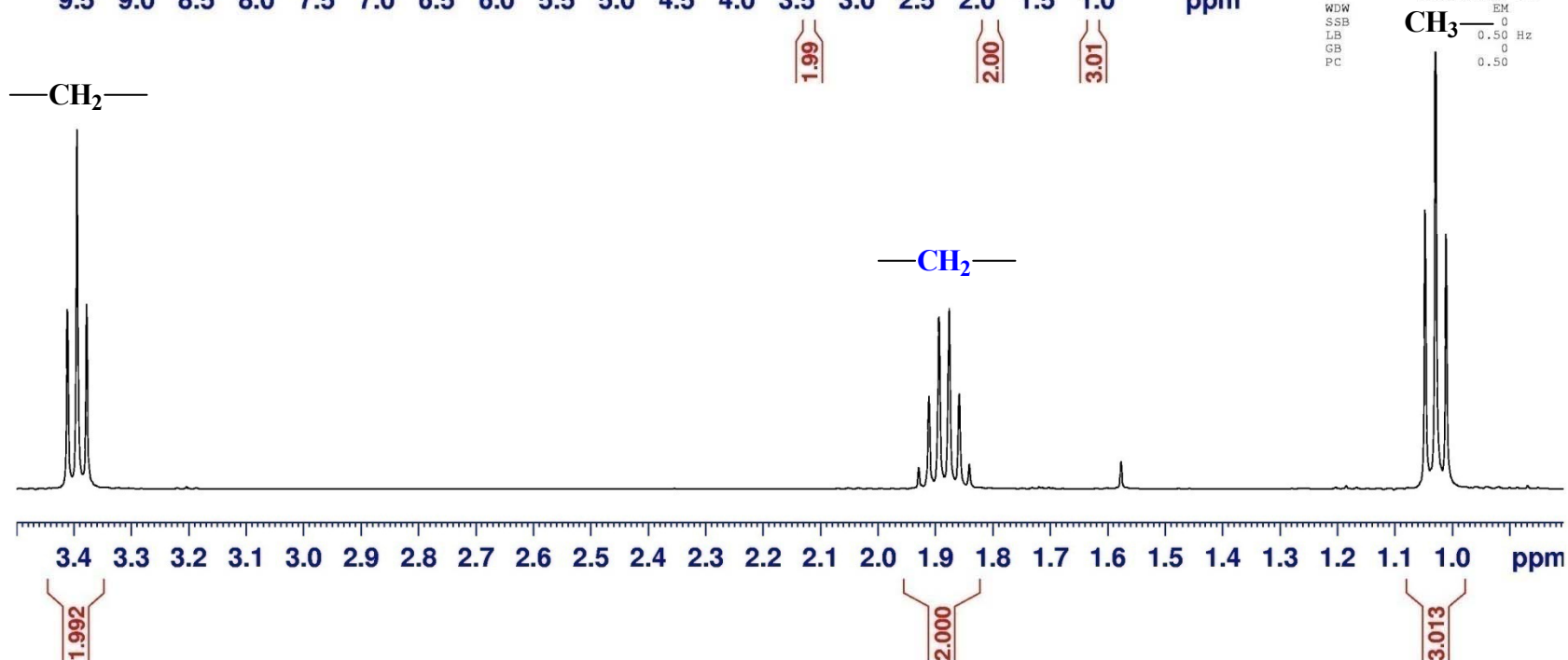


Current Data Parameters  
NAME pnmr19  
EXPNO 1  
PROCNO 1

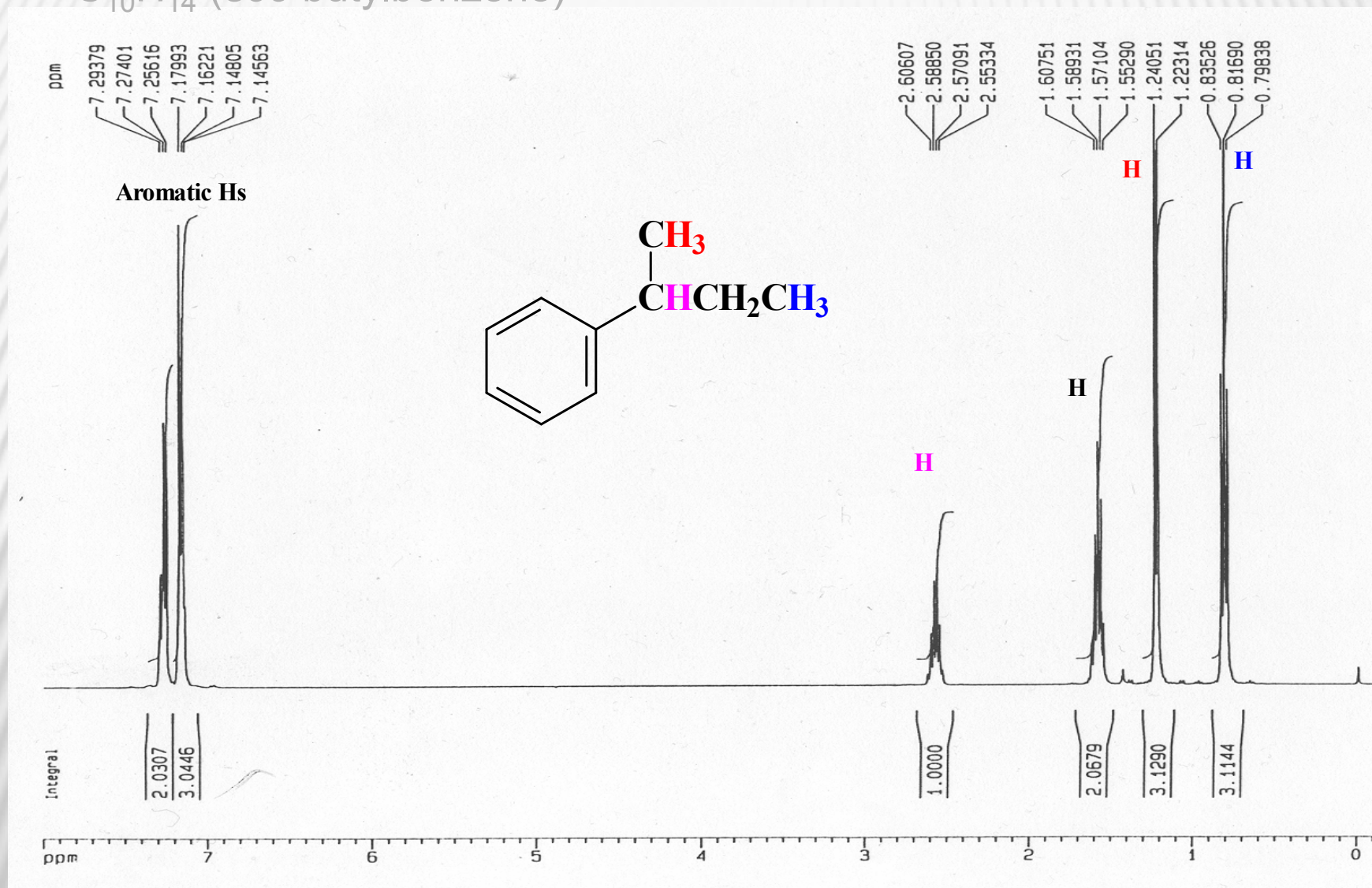
F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20070617  
Time 13.10  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm Multinucl  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDCl3  
NS 16  
DS 2  
SWH 5208.333 Hz  
FIDRES 0.079473 Hz  
AQ 6.2915058 sec  
RG 57  
DW 96.000 usec  
DE 6.00 usec  
TE 691.0 K  
D1 1.00000000 sec  
TD0 1

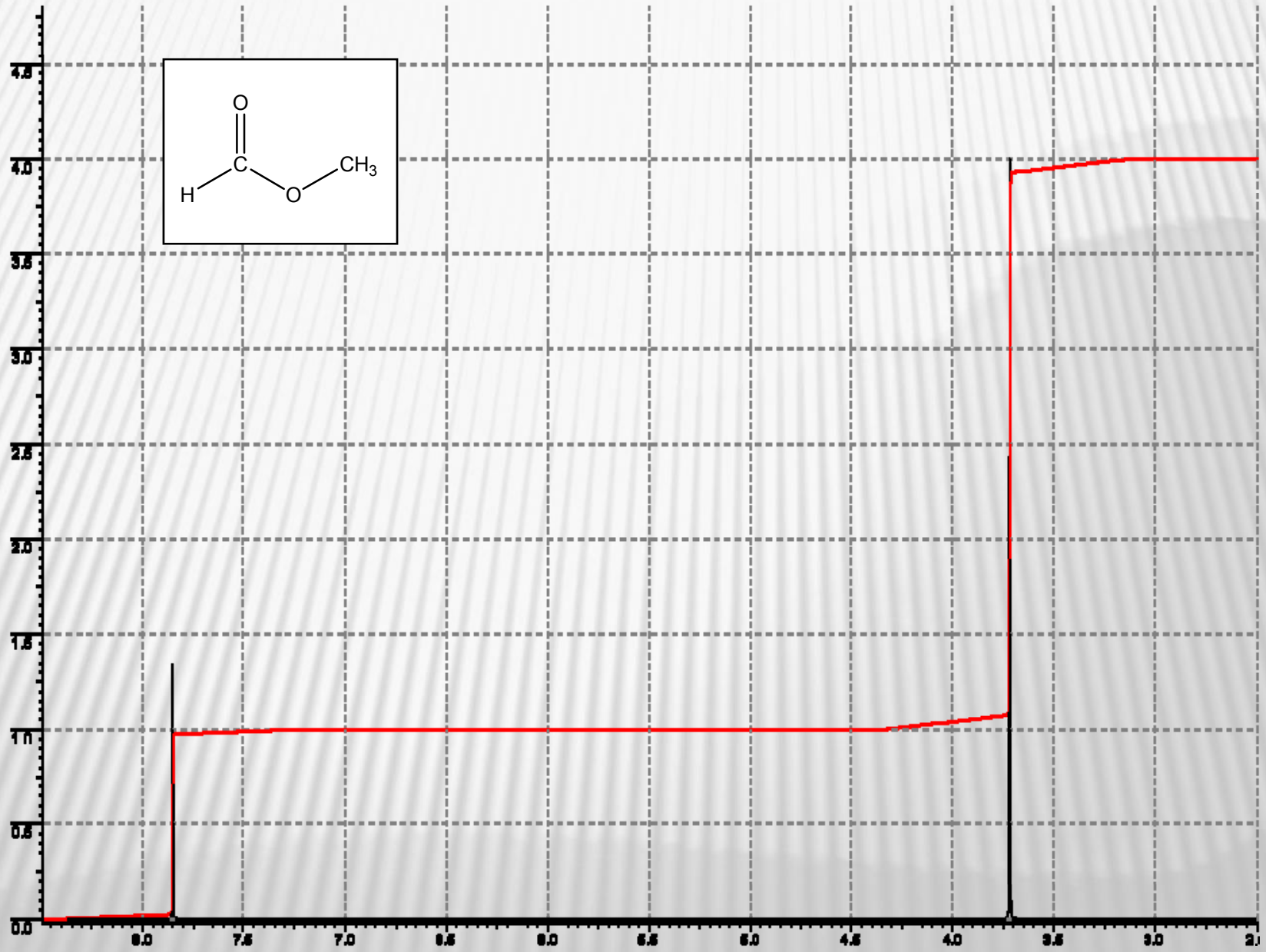
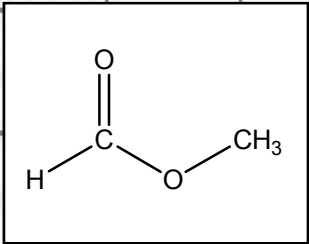
----- CHANNEL f1 -----  
NUC1 1H  
P1 7.50 usec  
PL1 -6.00 dB  
SFO1 400.1324008 MHz

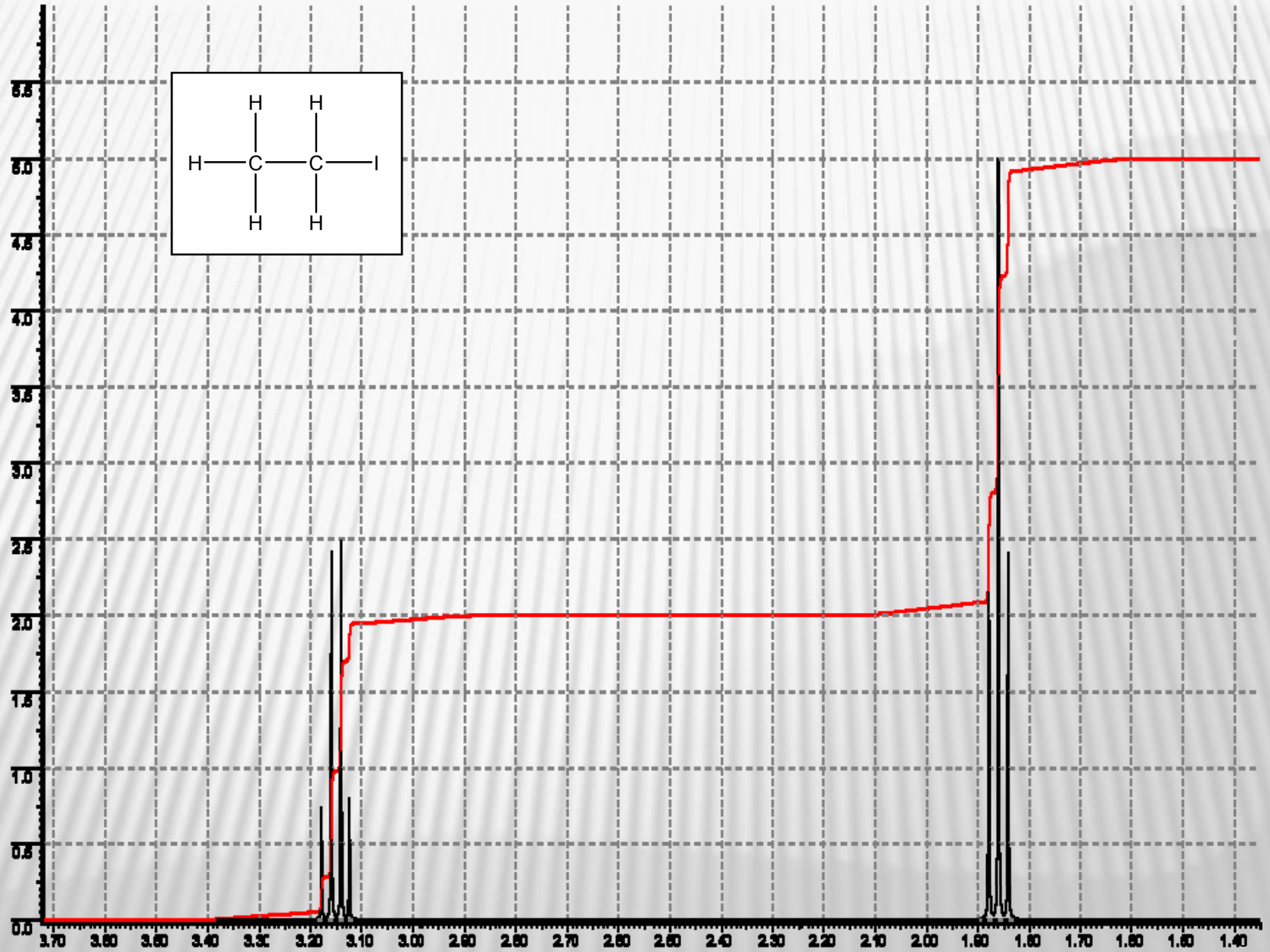
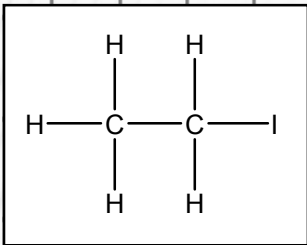
F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 400.1300042 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.50 Hz  
GB 0  
PC 0.50

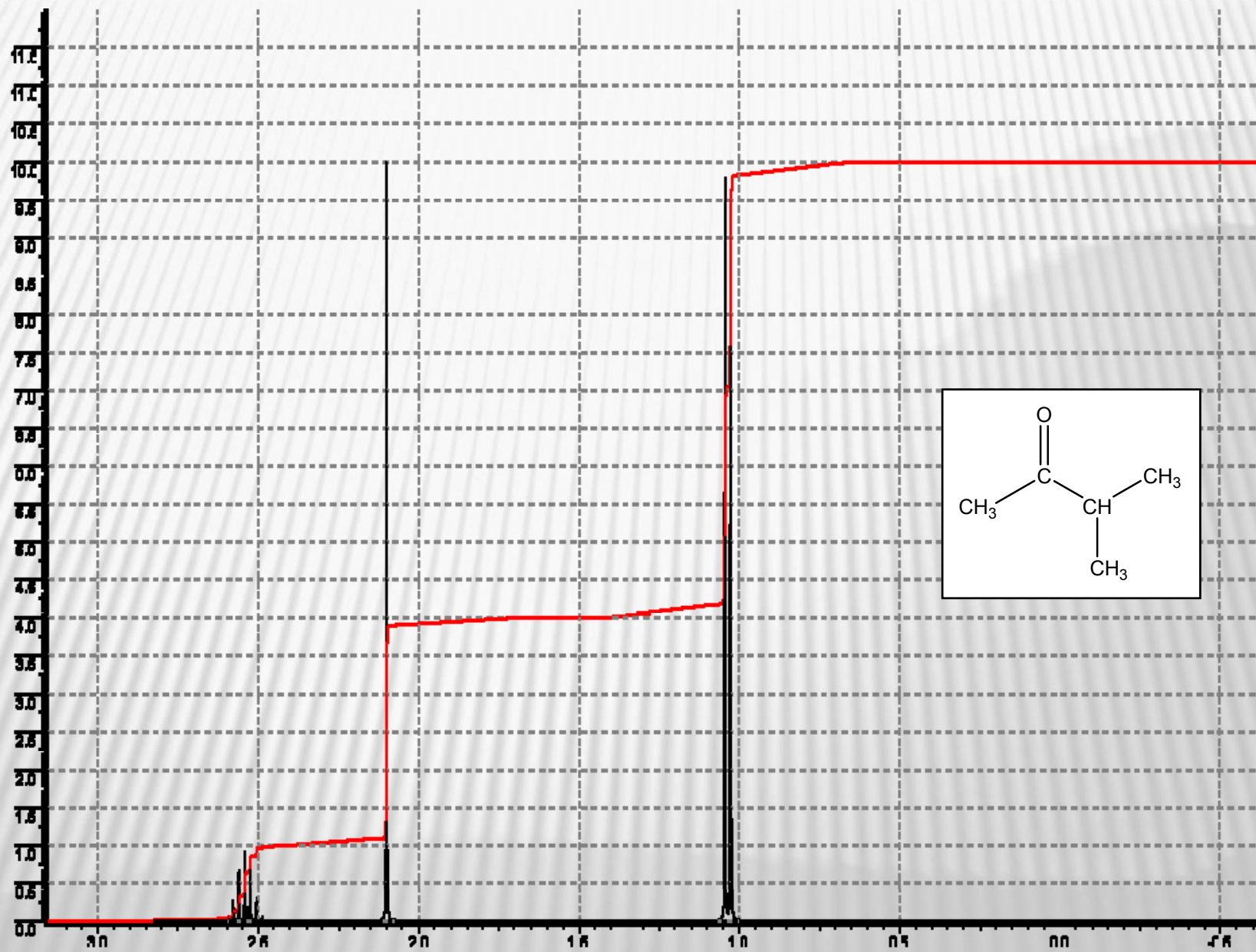


$C_{10}H_{14}$  (sec-butylbenzene)



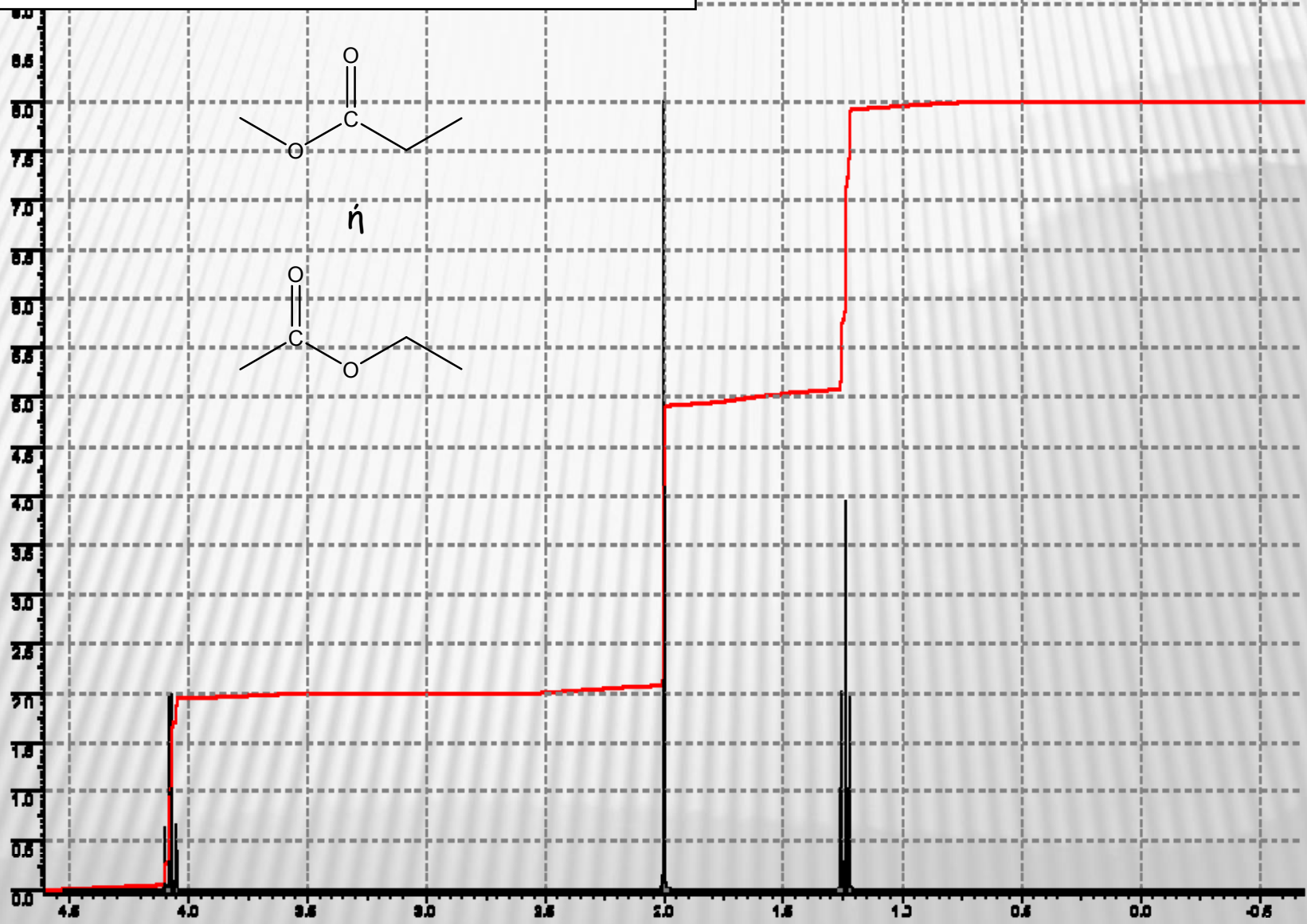








Ποιό ισομερές ταιριάζει καλύτερα στο φάσμα?



Ποιό ισομερές ταιριάζει καλύτερα στο φάσμα?

