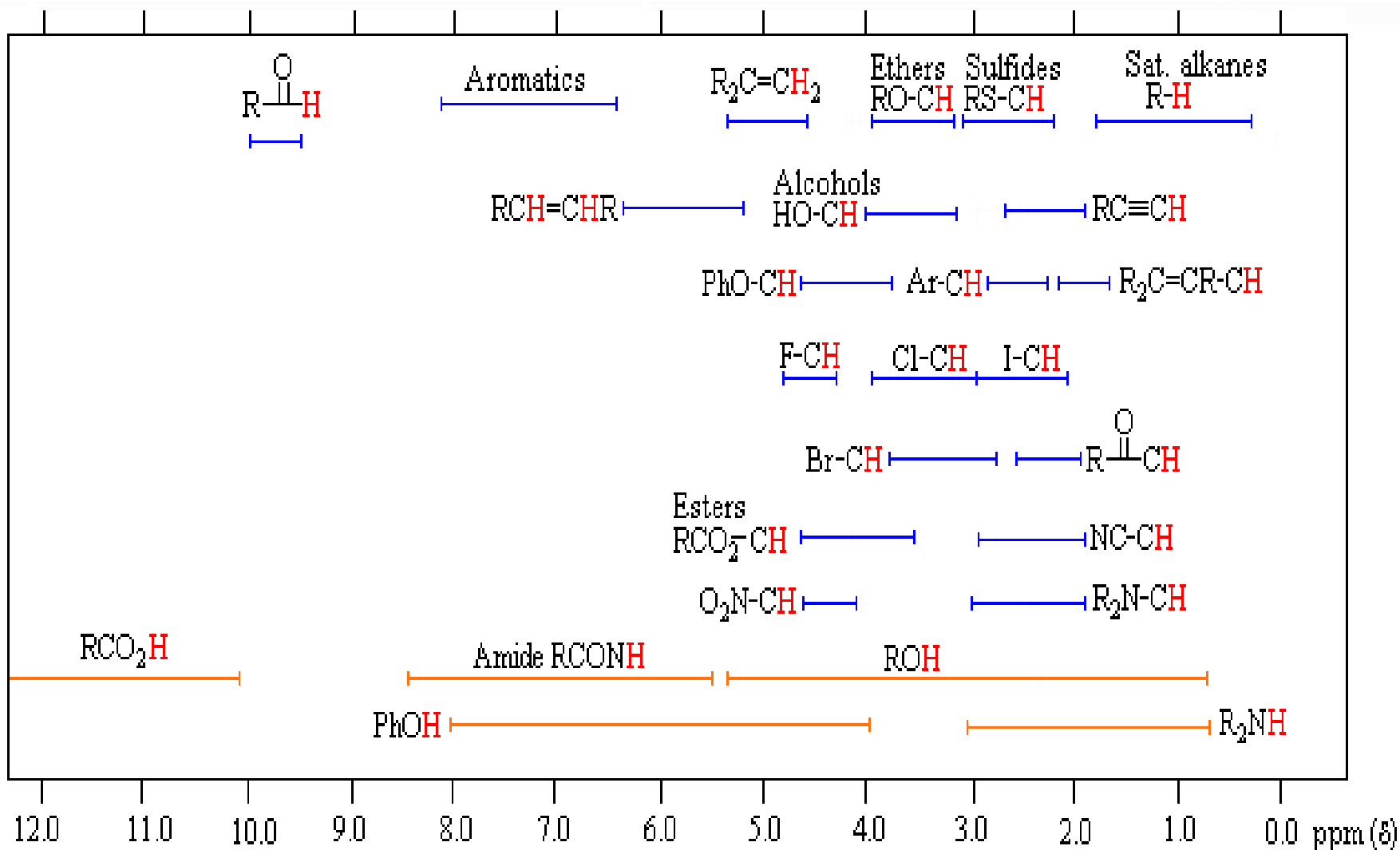


# Περιοχές χημικών μετατοπίσεων πρωτονίων



# Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική μετατόπιση στα $^1\text{H}$ NMR

- Είδος υβριδισμού
- Ηλεκτρονικά φαινομένων των υποκαταστατών
- Ανισοτροπία γειτονικών ομάδων
- Ηλεκτρικά πεδία υποκαταστατών
- Δυνάμεις Van der Waals
- Δεσμός υδρογόνου

## Είδος υβριδισμού

Η χημική μετατόπιση προκύπτει από την κίνηση των ηλεκτρονίων λόγω της οποίας δημιουργείται πεδίο αντίθετο προς το εφαρμοζόμενο (διαμαγνητική μετατόπιση,  $\sigma\Delta > 0$ ). Η επίδραση αυτή είναι μέγιστη, όταν η κίνηση των ηλεκτρονίων είναι ελεύθερη, όπως συμβαίνει όταν υπάρχει σφαιρική συμμετρία. Επειδή το υδρογόνο έχει μόνο s ηλεκτρόνια με σφαιρική συμμετρία, οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων διέπονται κυρίως από τον παράγοντα  $\sigma\Delta$ .

Η ηλεκτρονική πυκνότητα εξαρτάται αρχικά από τον υβριδισμό του ατόμου του άνθρακα με τον οποίο είναι ενωμένο το πρωτόνιο. Αυξανόμενου του s χαρακτήρα από 25% ( $sp^3$ ) σε 33% ( $sp^2$ ) και 50% (sp) το ηλεκτρονικό νέφος είναι πλησιέστερα προς τον άνθρακα και τα αντίστοιχα πρωτόνια αναμένεται να αποπροστατεύονται.

## Επίδραση του επαγωγικού φαινομένου

Υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων μειώνουν την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από το πρωτόνιο, ο πυρήνας  $^1\text{H}$  αποπροστατεύεται και επομένως η συχνότητα συντονισμού μετατοπίζεται προς χαμηλότερα πεδία (μεγαλύτερη χημική μετατόπιση).



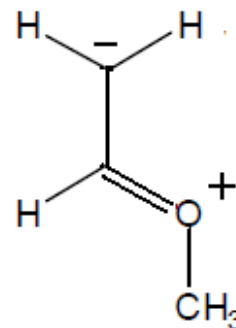
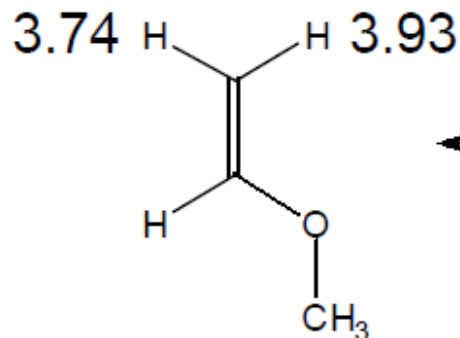
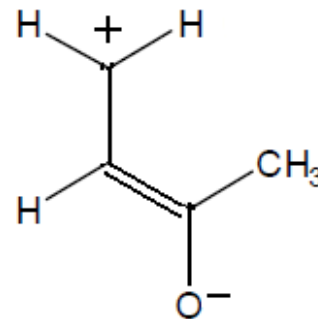
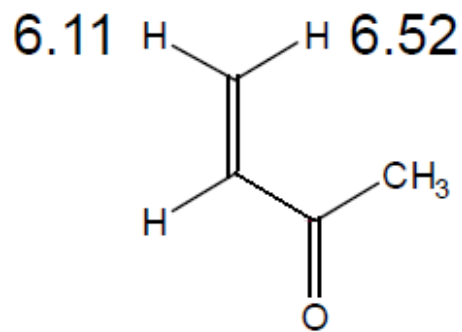
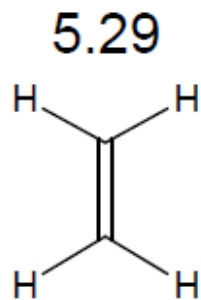
ΗΛΕΚΤΡΑΡΝΗΤΙ  
ΚΟΤΗΤΑ  
ΧΗΜΙΚΗ  
ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ

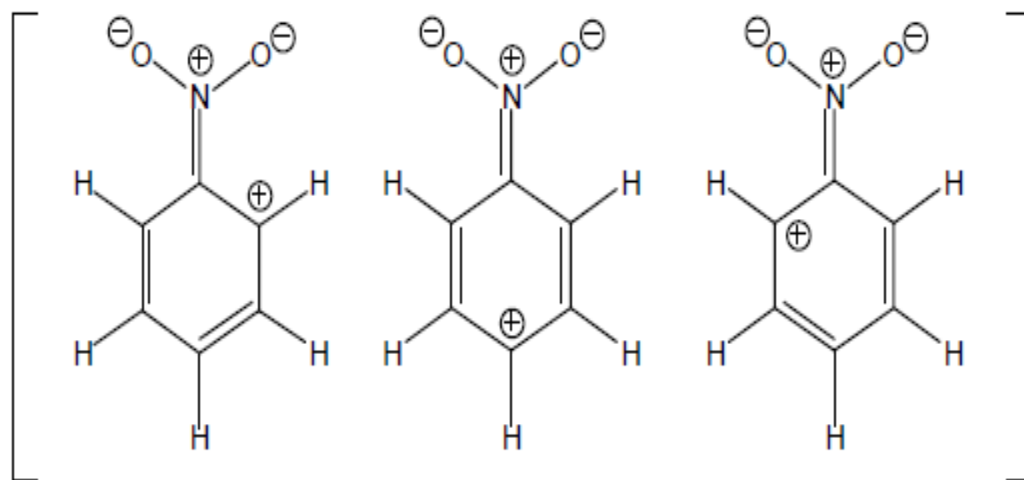
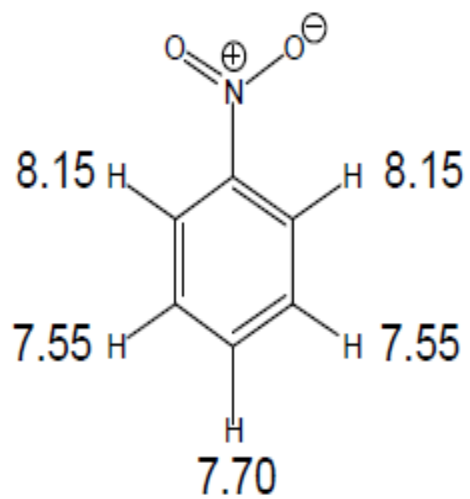
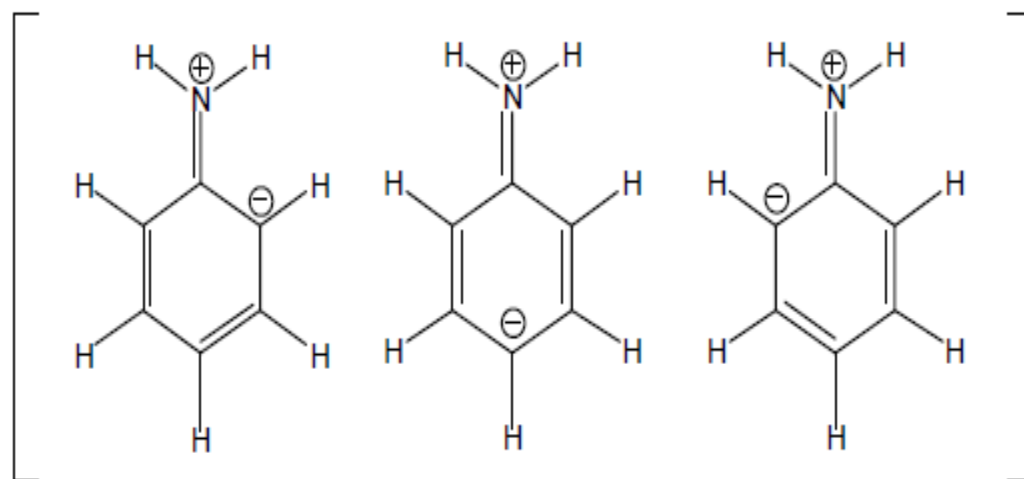
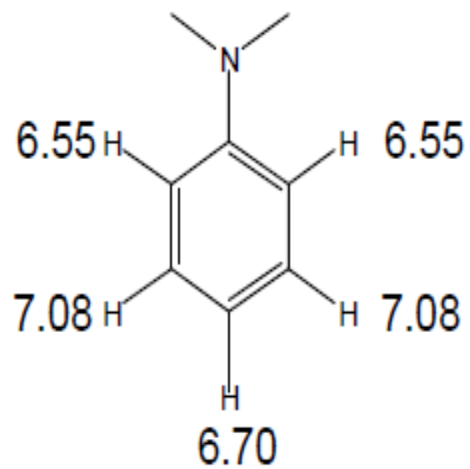
	H- <u>CH<sub>3</sub></u>	H- <u>CH<sub>2</sub>I</u>	H- <u>CH<sub>2</sub>Br</u>	H- <u>CH<sub>2</sub>Cl</u>	H- <u>CH<sub>2</sub>F</u>
<i>E</i>	2.1	2.5	2.8	3.0	4.0
$\delta$	0.23	1.98	2.45	2.84	4.13

Ανάλογα δρουν και άλλες ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων, όπως οι ομάδες **-OH, -NO<sub>2</sub>, -SH, -NH<sub>2</sub>, -CN, κ.ά.** Άτομα ή ομάδες ατόμων, π.χ. **-O<sup>-</sup>, -COO<sup>-</sup>, κ.ά.**, που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων προκαλούν προστάσια των πρωτονίων (μικρότερη χημική μετατόπιση).

# Επίδραση του συζυγιακού φαινομένου

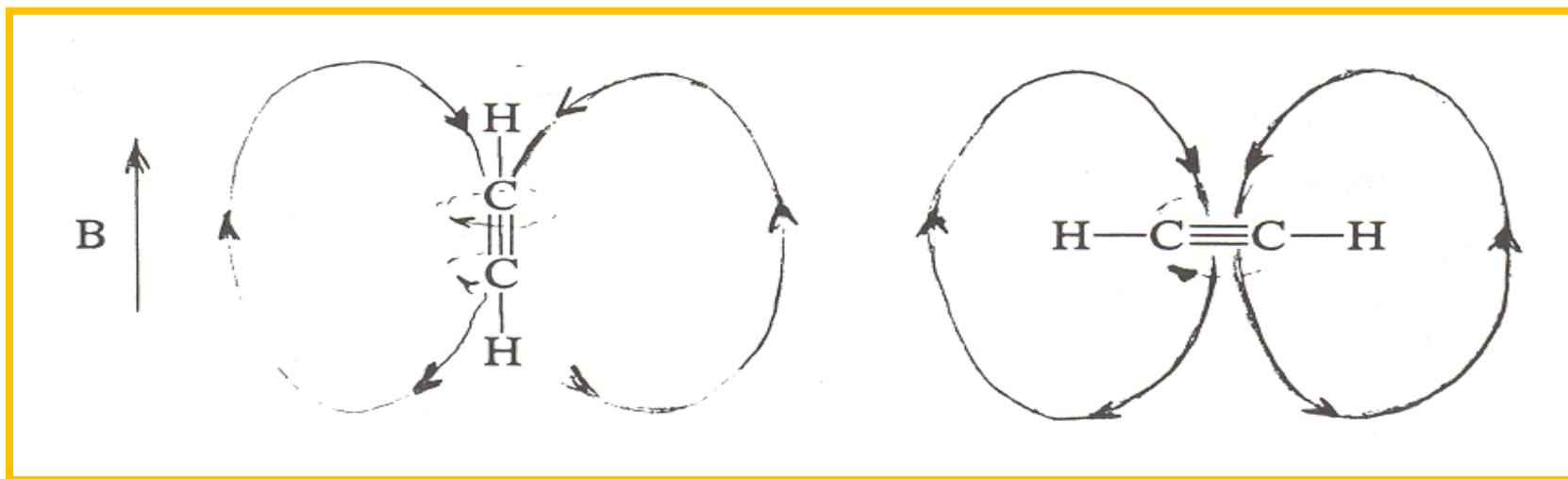
Στα συζυγιακά συστήματα στις θέσεις στις οποίες εμφανίζονται μέσω δομών συντονισμού θετικά φορτία έχουμε αποπροστασία, ενώ στις θέσεις που εμφανίζονται αρνητικά φορτία προστασία.



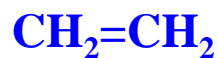


# Μαγνητική ανισοτροπία

Καθοριστικής σημασίας για τις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων είναι η επίδραση ανισότροπων γειτονικών ομάδων. Μια ομάδα χαρακτηρίζεται ανισότροπη, όταν παρουσιάζει διαφορετική μαγνητική επιδεκτικότητα για τις διάφορες διευθύνσεις ως προς το εξωτερικό πεδίο.

 $\delta$ 

0,8

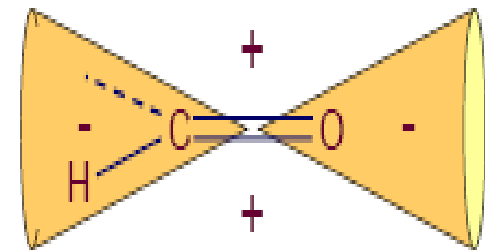
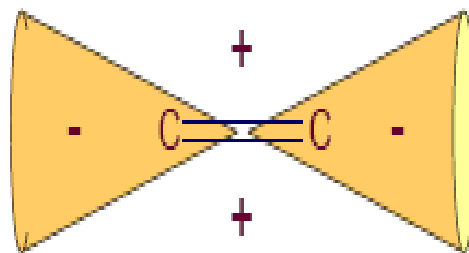
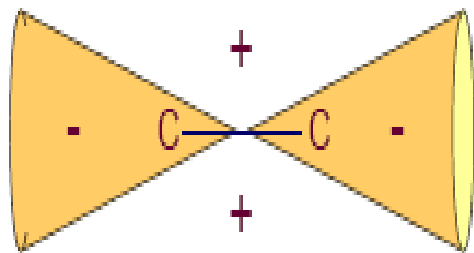
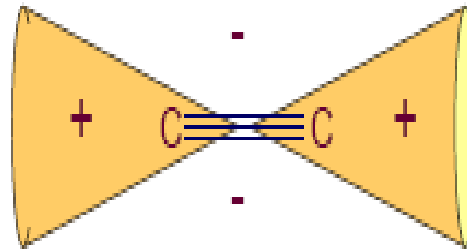


5,3



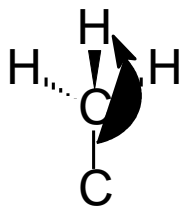
2,7

# Κώνοι προστασίας και αποπροστασίας ανισότροπων δεσμών

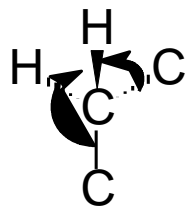




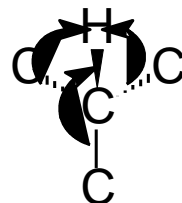
# Παραδείγματα μαγνητικής ανισοτροπίας



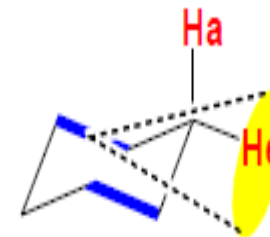
Αποπροστασία από  
1 δεσμό C-C



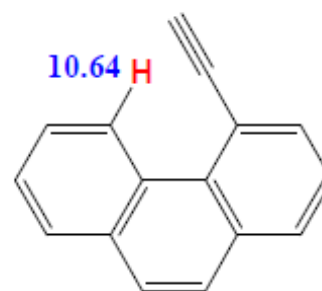
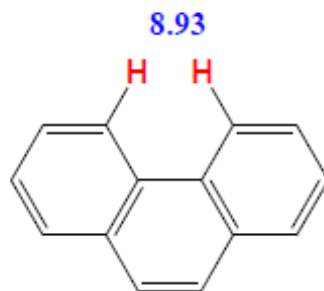
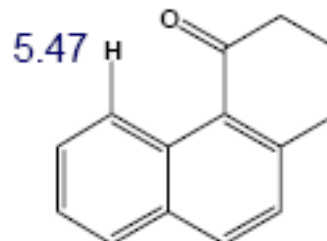
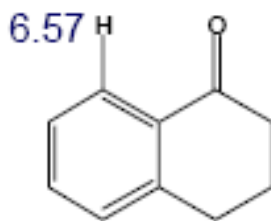
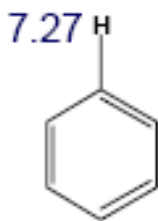
Αποπροστασία από  
2 δεσμούς C-C



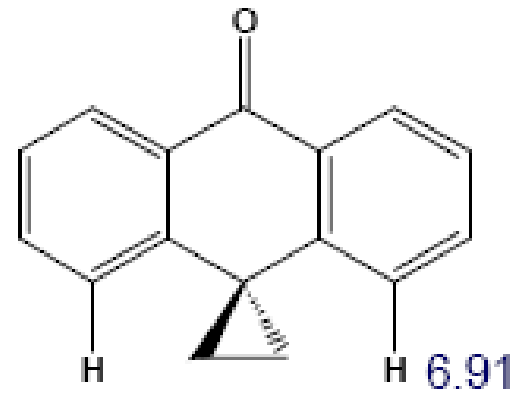
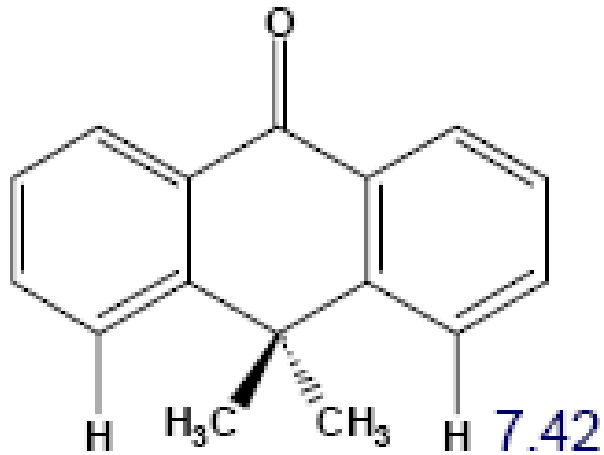
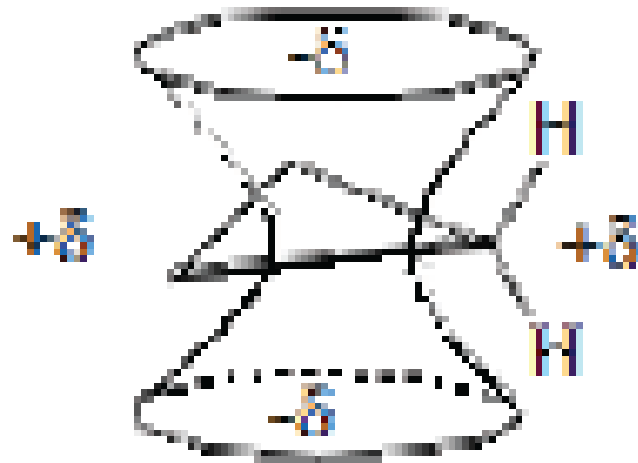
Αποπροστασία από 3  
δεσμούς C-C



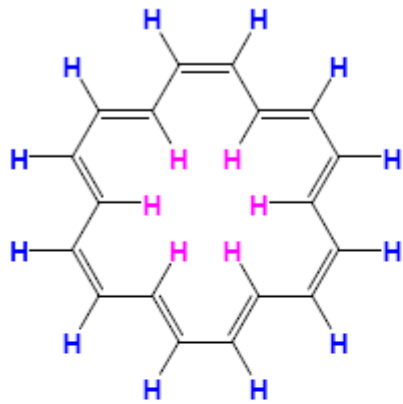
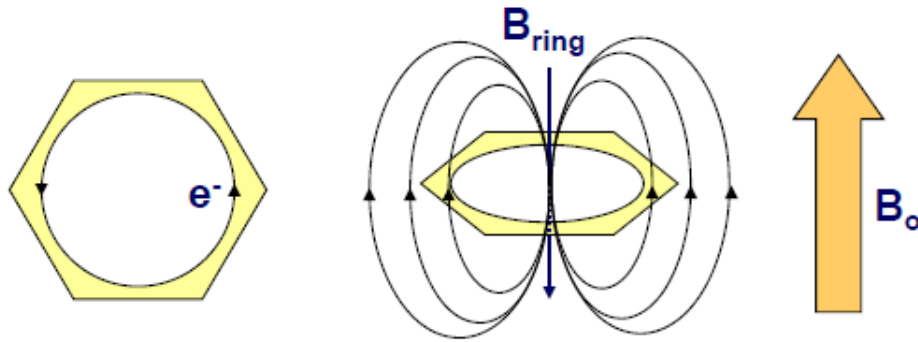
$$\Delta\delta = \delta(H_e) - \delta(H_a) = +0.5$$



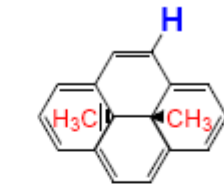
# Μαγνητική ανισοτροπία κυκλοπροπανικού δακτυλίου



# Επίδραση ρεύματος δακτυλίου



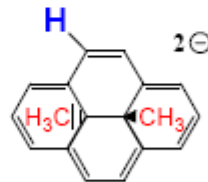
H :  $\delta + 9.28$       H :  $\delta - 2.99$



$\delta (\text{CH}_3) \sim -4$   
 $\delta (\text{Ar-H}) \sim 8$

$3 + 2 = 14 \pi e^-$

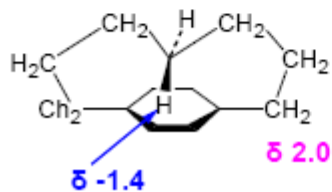
αρωματικός δακτύλιος



$\delta (\text{CH}_3) \sim 21$   
 $\delta (\text{Ar-H}) \sim -4$

$4 * 4 = 16 \pi e^-$

αντιαρωματικός δακτύλιος

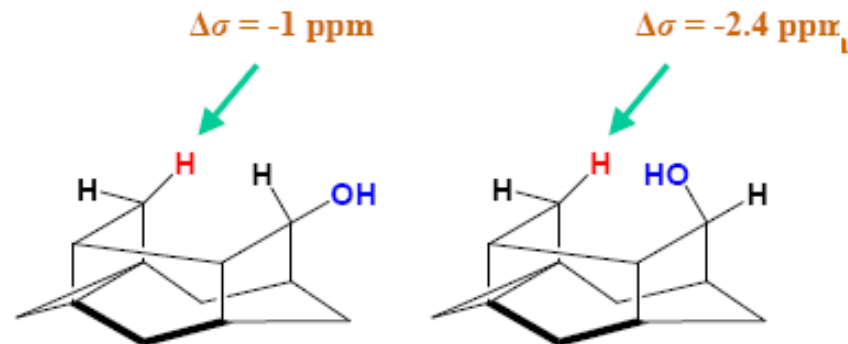
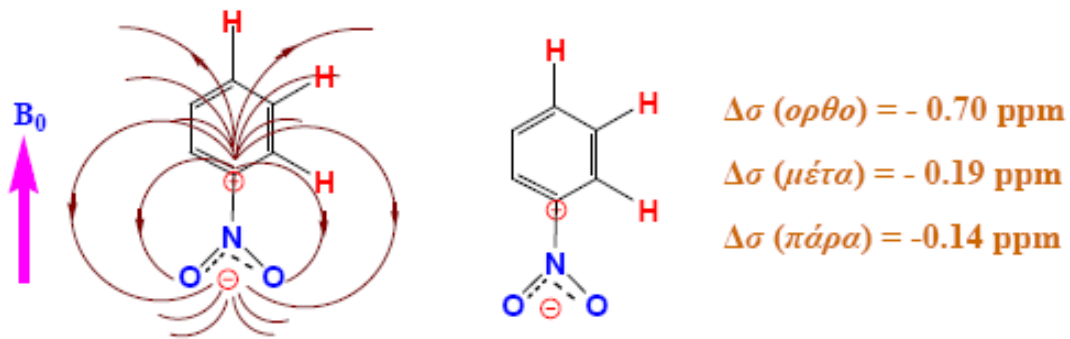


$\delta -1.4$        $\delta 2.0$

Το π ρεύμα δακτυλίου, δημιουργεί ένα επαγόμενο μαγνητικό πεδίο του οποίου οι δυναμικές γραμμές έχουν την ίδια κατεύθυνση προς το  $B_0$  στα άκρα του δακτυλίου, ενώ έχουν αντίθετη κατεύθυνση και αντιτίθενται προς το  $B_0$  στο χώρο επάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου και επομένως πρωτόνια που βρίσκονται επάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου προστατεύονται, ενώ πρωτόνια τα οποία βρίσκονται στα άκρα του επιπέδου του δακτυλίου αποπροστατεύονται. Στους αντιαρωματικούς δακτυλίους που είναι παραμαγνητικοί, τα φαινόμενα αντιστρέφονται.

# Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου πολικών ομάδων και δυνάμεων Van der Waals

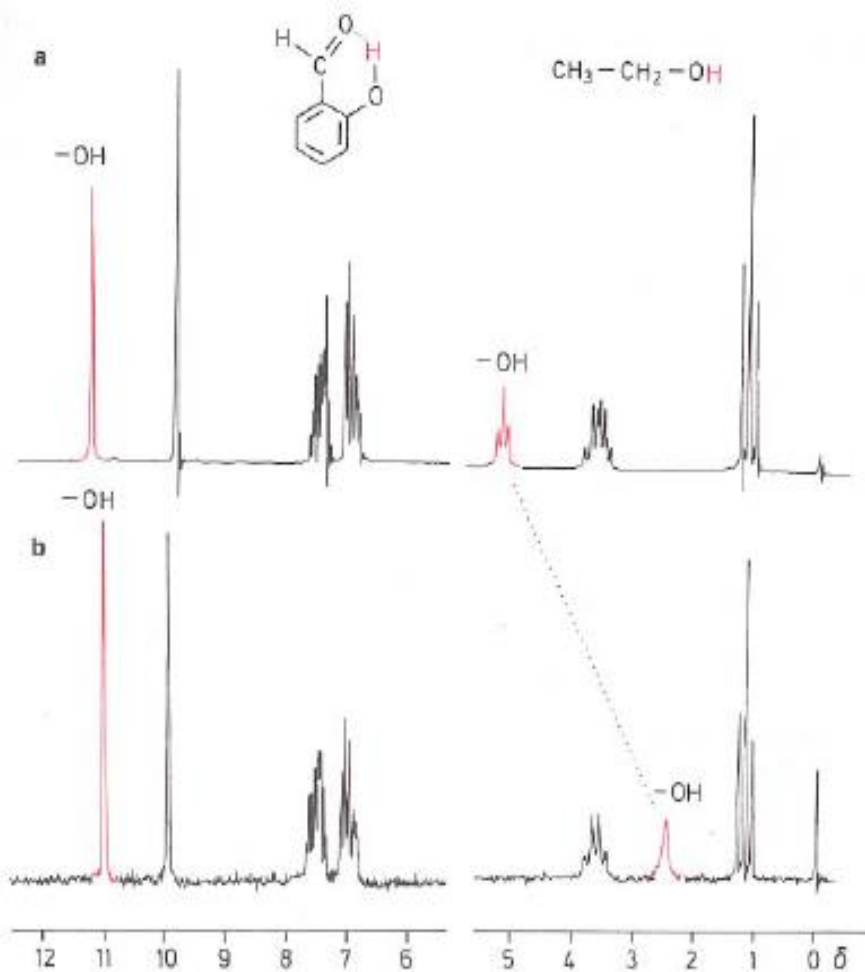
Το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο δημιουργούν πολικές ομάδες, π.χ. NO, NO<sub>2</sub>, που βρίσκονται πλησίον ενός πρωτονίου μπορεί να παραμορφώσει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από αυτό και επομένως να επηρεάσει τη σταθερά προστασίας. Η παραμόρφωση του ηλεκτρονικού νέφους εξαρτάται από το φορτίο της πολικής ομάδας. Επίσης μια ογκώδης μη φορτισμένη ομάδα, πλησίον ενός πρωτονίου μπορεί να εξασκήσει μη δεσμικές δυνάμεις Van der Waals και να παραμορφώσει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από αυτό.



## Επίδραση δεσμού υδρογόνου

Γενικά, ο σχηματισμός δεσμού υδρογόνου προκαλεί αποπροστασία των πρωτονίων που συμμετέχουν και μετατόπιση σε μικρότερα πεδία.

Με το NMR μπορούμε να, διακρίνουμε με ασφάλεια τον σχηματισμό ενδομοριακού και διαμοριακού δεσμού υδρογόνου, Στο παράδειγμα με την αραίωση, μεταβάλλεται η χημική μετατόπιση μόνο του πρωτονίου του υδροξυλίου που συμμετέχει σε διαμοριακό δεσμό υδρογόνου (στο μόριο της αιθανόλης), λόγω μείωσης των δεσμών υδρογόνου.



Concentration dependence of the proton resonance frequency of the hydroxyl protons of salicylaldehyde and ethanol: (a) neat; (b) 5% by volume in CCl<sub>4</sub>

# Αλκάνια. Υποκατεστημένα Αλκάνια

	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$
$\delta$	0,86	1,33	1,56

Στα υποκατεστημένα αλκάνια τα πρωτόνια συντονίζονται σε ένα αρκετά μεγάλο εύρος συχνοτήτων ανάλογα με την ηλεκτραρνητικότητα, την θέση και τον αριθμό των υποκαταστατών

$\delta$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{F}$
	2,15	2,69	3,05	4,27
$\delta$	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_3$
	0,23	3,05	5,33	7,27
$\delta$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	
	↗ 3,05	↗ 1,42	↗ 1,04	

# Κανόνας του Shoolery πρόβλεψης χημικών μετατοπίσεων

Η επίδραση των υποκαταστατών είναι κατά προσέγγιση προσθετική και για μεθυλενικές ομάδες με δύο υποκαταστάτες X, Ψ η χημική μετατόπιση μπορεί να προβλεφθεί με καλή προσέγγιση με τον εμπειρικό κανόνα του Shoolery και τις προσαυξήσεις των υποκαταστατών S που έχουν προσδιοριστεί πειραματικά

$$\delta = 0,23 + S_X + S_\Psi$$

Προσαυξήσεις υποκαταστατών για τον υπολογισμό των χημικών μετατοπίσεων παραγώγων του τύπου CH<sub>2</sub>XΨ

Υποκαταστάτης	S	Υποκαταστάτης	S
-CH <sub>3</sub>	0,47	-NRR'	1,57
-CF <sub>3</sub>	1,14	-SR	1,64
-CR=CR'R''	1,32	-I	1,82
-C≡CH	1,44	-Br	2,33
-COOR	1,55	-OR	2,36
-CONH <sub>2</sub>	1,59	-Cl	2,53
-COR	1,70	-OH	2,56
-C≡N	1,70	-OCOR	3,13
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,83	-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,23

Π. χ. η χημική μετατόπιση για τα μεθυλενικά πρωτόνια της N-βενζυλομεθυλαμίνης (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>) υπολογίζεται:

$$\delta (\text{CH}_2) = 0,23 + S (\text{C}_6\text{H}_5) + S (\text{NHCH}_3)$$

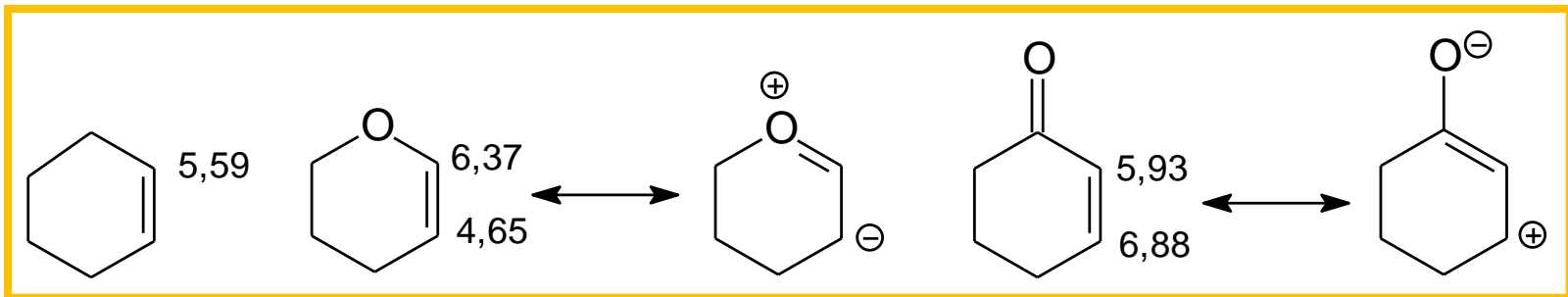
$$\delta = 0,23 + 1,83 + 1,57 = 3,63$$

Η υπολογιζόμενη αυτή τιμή βρίσκεται σε καλή συμφωνία με την πειραματική δ 3,60.

## Αλκένια. Υποκατεστημένα αλκένια

Χημική μετατόπιση αιθυλενίου είναι  $\delta$  5,28.

Επίδραση επαγωγικού και το συζυγιακού φαινομένου

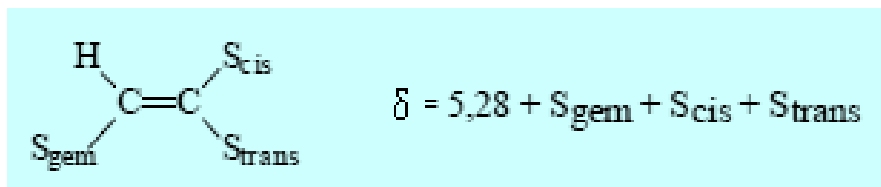


## Αλκύνια

	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	$\underline{\text{H}}\text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	$\underline{\text{H}}\text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$
$\delta$	2,36	1,8	3,0



# Κανόνας πρόβλεψης χημικών μετατοπίσεων αιθυλενίων



Προσαυξήσεις υποκαταστατών για τον υπολογισμό των χημικών μετατοπίσεων υποκατεστημένων αλκενίων.

Υποκαταστάτης	$S_{gem}$	$S_{cis}$	$S_{trans}$
-H	0	0	0
-CH <sub>3</sub>	0,44	-0,26	-0,29
-F	1,51	-0,43	-1,05
-Cl	1,00	0,19	0,03
-Br	1,04	0,40	0,55
-I	1,11	0,78	0,85
-NR'R''	0,69	-1,19	-1,31
-OCH <sub>3</sub>	1,18	-1,06	-1,28
-OCOCH <sub>3</sub>	2,09	-0,40	-0,67
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,35	0,37	-0,10
-CH=CH <sub>2</sub>	1,26	0,08	-0,01
-COOH	0,69	0,97	0,39
-NO <sub>2</sub>	1,84	1,29	0,59

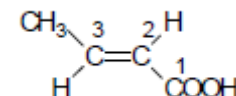
Π.χ. οι χημικές μετατοπίσεις των δύο αιθυλενικών πρωτονίων του trans- κροτονικού οξέος υπολογίζονται ως εξής:

$$\delta(\text{H-2}) = 5,28 + S_{gem}(\text{COOH}) + S_{cis}(\text{CH}_3)$$

$$5,28 + 0,69 + (-0,26) = 5,71 \quad \text{Πειραματική τιμή } 5,82$$

$$\delta(\text{H-3}) = 5,28 + S_{gem}(\text{CH}_3) + S_{cis}(\text{COOH})$$

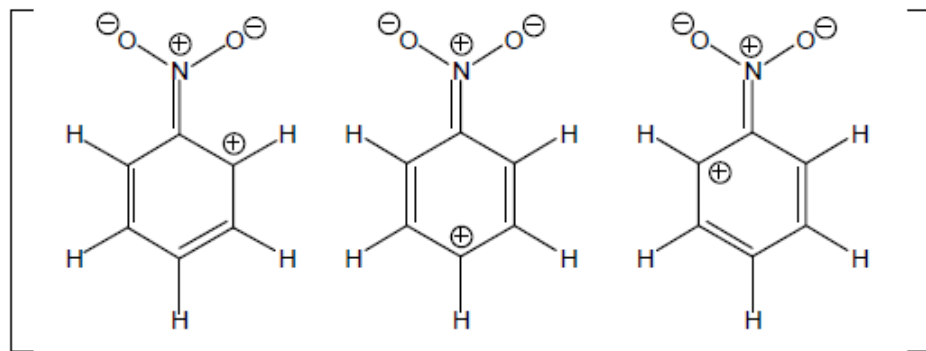
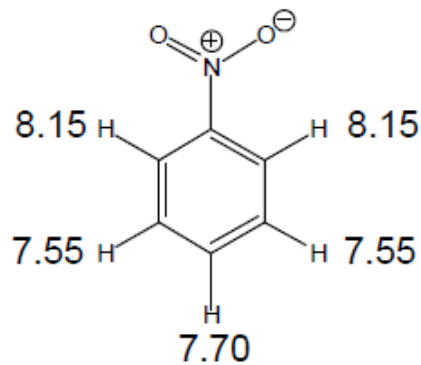
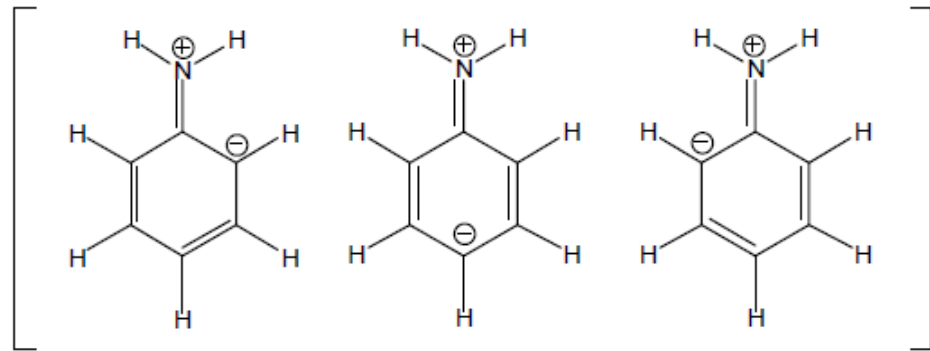
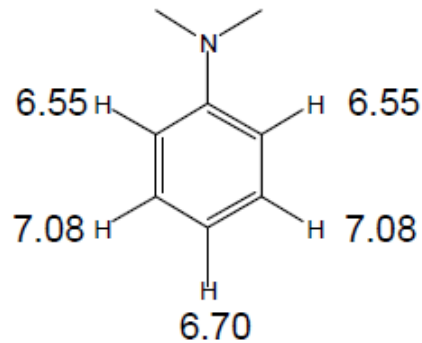
$$5,28 + 0,44 + 0,97 = 6,69 \quad \text{Πειραματική τιμή } 7,04$$



# Αρωματικές ενώσεις

Αποπροστασία λόγω του π ρεύματος του δακτυλίου.

Επίδραση επαγωγικού και συζυγιακού φαινομένου των υποκαταστατών



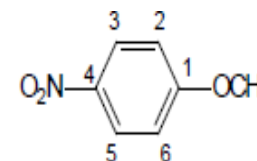
# Κάνοντας πρόβλεψη χημικών μετατοπίσεων υποκατεστημένων βενζολίων

$$\delta = 7.27 + \Sigma S$$

Προσαυξήσεις υποκαταστατών για τον υπολογισμό των χημικών μετατοπίσεων υποκατεστημένων βενζολίων

Υποκαταστάτης	$S_o$	$S_\mu$	$S_\pi$
-CH <sub>3</sub>	-0,17	-0,09	-0,18
-F	-0,30	-0,02	-0,22
-Cl	0,02	-0,06	-0,04
-Br	0,22	-0,13	-0,03
-I	0,40	-0,26	-0,03
-OH	-0,50	-0,14	-0,40
-OCH <sub>3</sub>	-0,43	-0,09	-0,37
-OCOCH <sub>3</sub>	-0,21	-0,02	0,00
-NH <sub>2</sub>	-0,75	-0,24	-0,63
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,60	-0,10	-0,62
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,18	0,00	0,08
-CHO	0,58	0,21	0,27
-COCH <sub>3</sub>	0,64	0,09	0,30
-COOCH <sub>3</sub>	0,74	0,07	0,20
-NO <sub>2</sub>	0,95	0,17	0,33

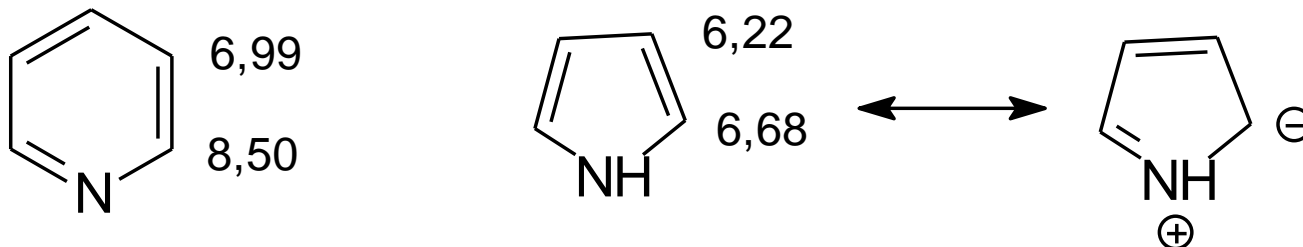
Π.χ. οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της π-νιτροανισόλης υπολογίζονται ως εξής:



$$\begin{aligned}\delta(\text{H-2,6}) &= 7,27 + S_o(\text{OCH}_3) + S_\mu(\text{NO}_2) \\ &= 7,27 + (-0,43) + 0,17 = 7,01 \text{ Πειραματική τιμή } 6,88\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta(\text{H-3,5}) &= 7,27 + S_\mu(\text{OCH}_3) + S_o(\text{NO}_2) \\ &= 7,27 + (-0,09) + 0,95 = 8,13 \text{ Πειραματικά τιμή } 8,15\end{aligned}$$

## Ετεροκυκλικές αρωματικές ενώσεις



## Αλδεΐδες

Αποπροστασία λόγω ανισοτροπίας του καρβonyλίου:

Εύρος χημικών μετατοπίσεων  $\delta$  9,5-10.

# Πρωτόνια ενωμένα με ετεροάτομα

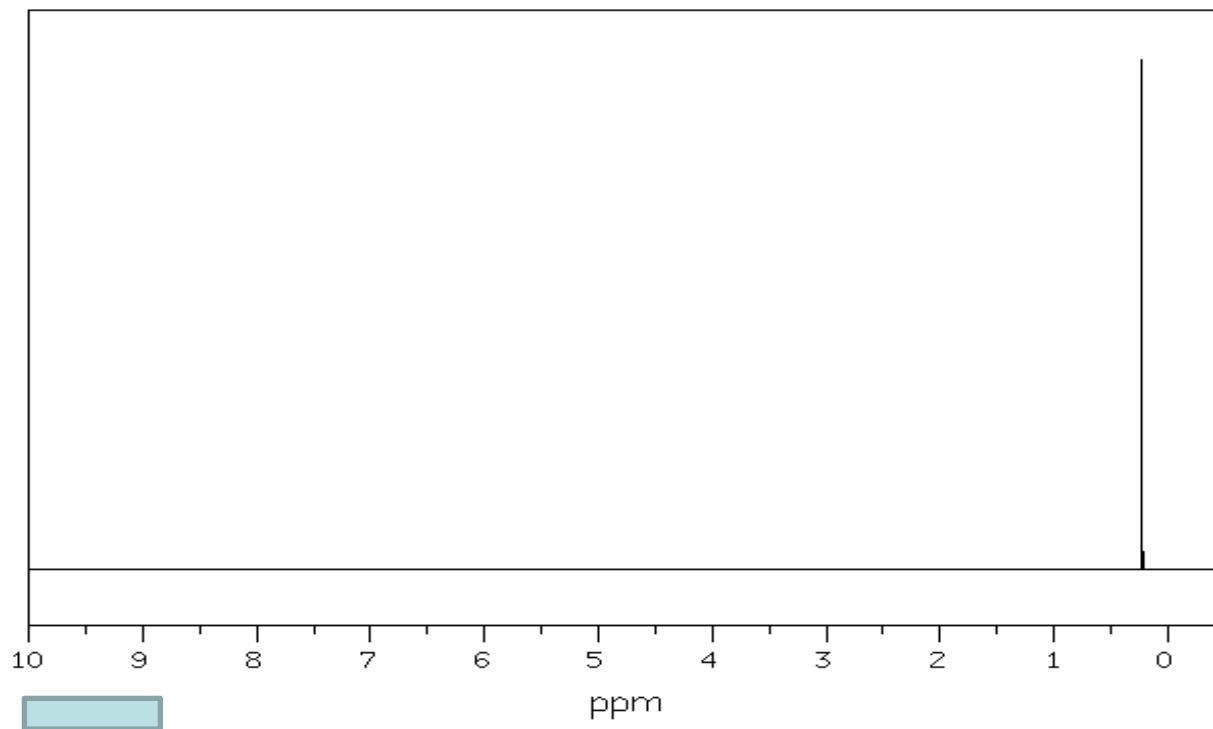
OH, NH, SH, ευκίνητα υδρογόνα

Οι χημικές μετατοπίσεις εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες (συγκέντρωση, θερμοκρασία, διαλύτη διάφορες προσμίξεις )

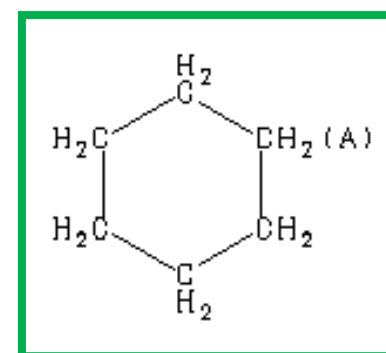
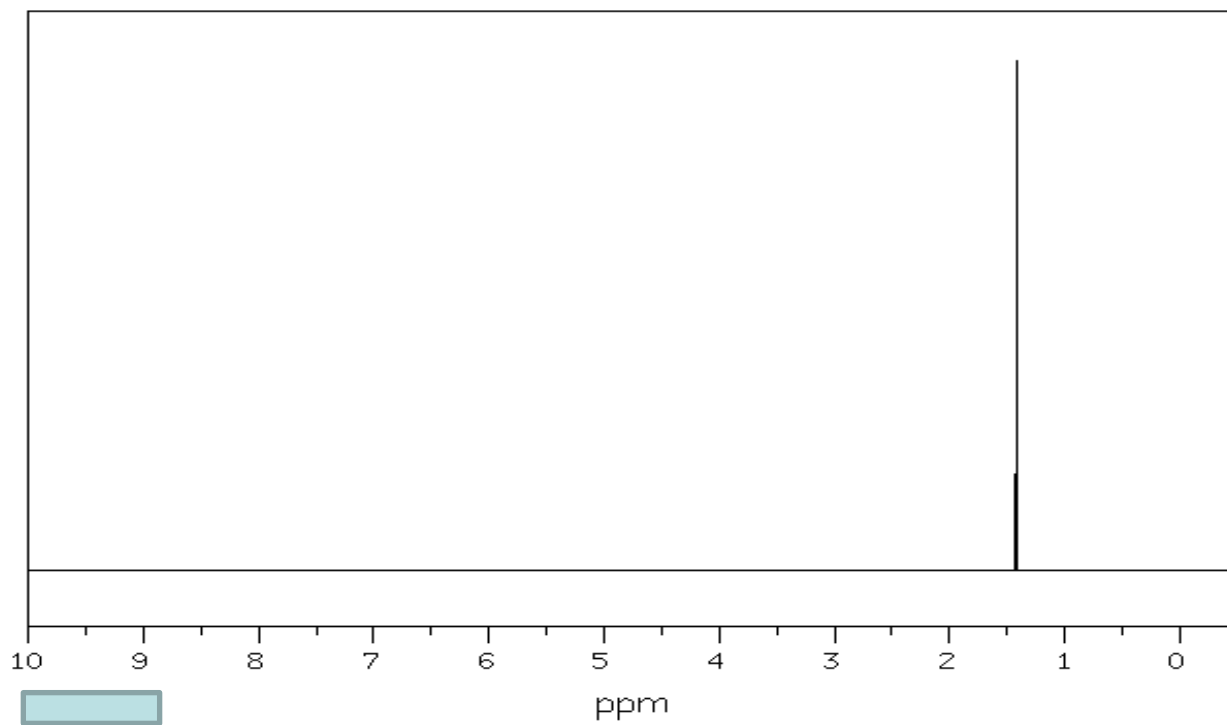
Κατά την προσθήκη D<sub>2</sub>O ανταλλάσσονται με δευτέριο και τα αντίστοιχα σήματα μειώνονται ή και εξαφανίζονται.

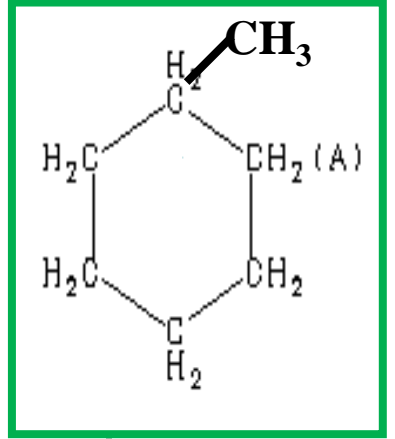
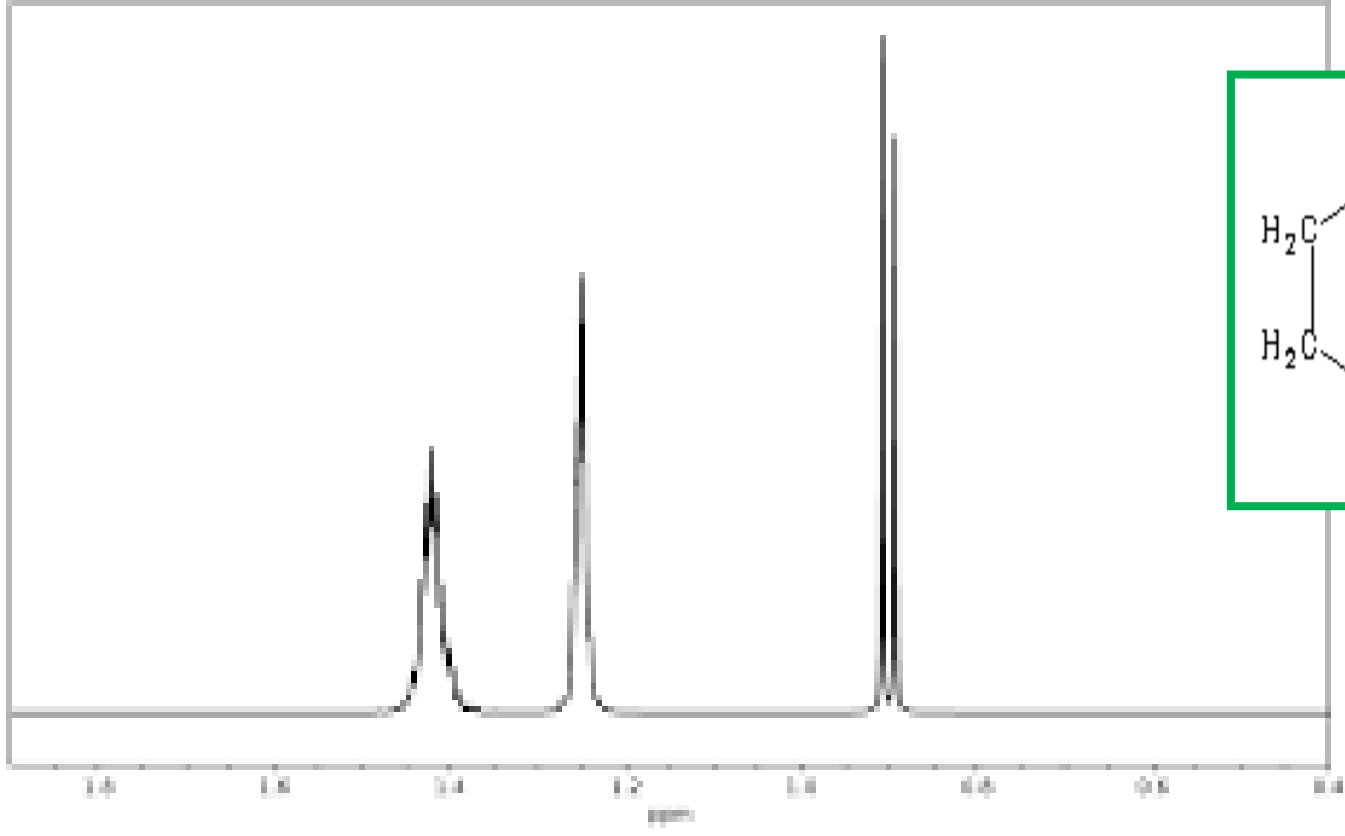
Τύπος ένωσης	δ (H)
-OH Αλκοόλες	1 - 5
Φαινόλες	4 - 10
Οξέα	9 - 13
Ενόλες	10 - 17
-NH Αμίνες	1 - 5
Αμίδια	5 - 6,5
Αμιδο ομάδες πεπτιδίων	7 - 10
-SH Θειόλες αλειφατικές	1 - 2,5
Θειόλες αρωματικές	3 - 4

# $^1\text{H}$ NMR spectroscopy

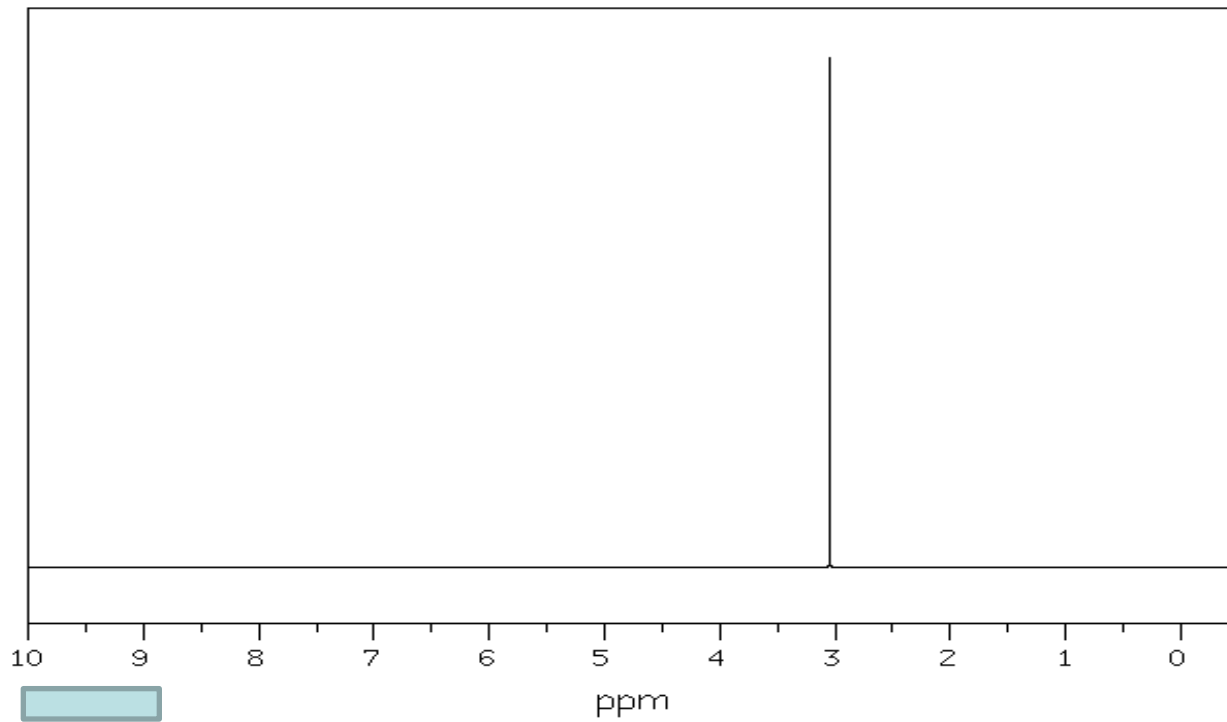


$\text{CH}_4$

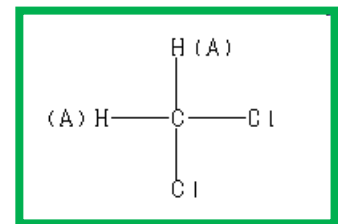
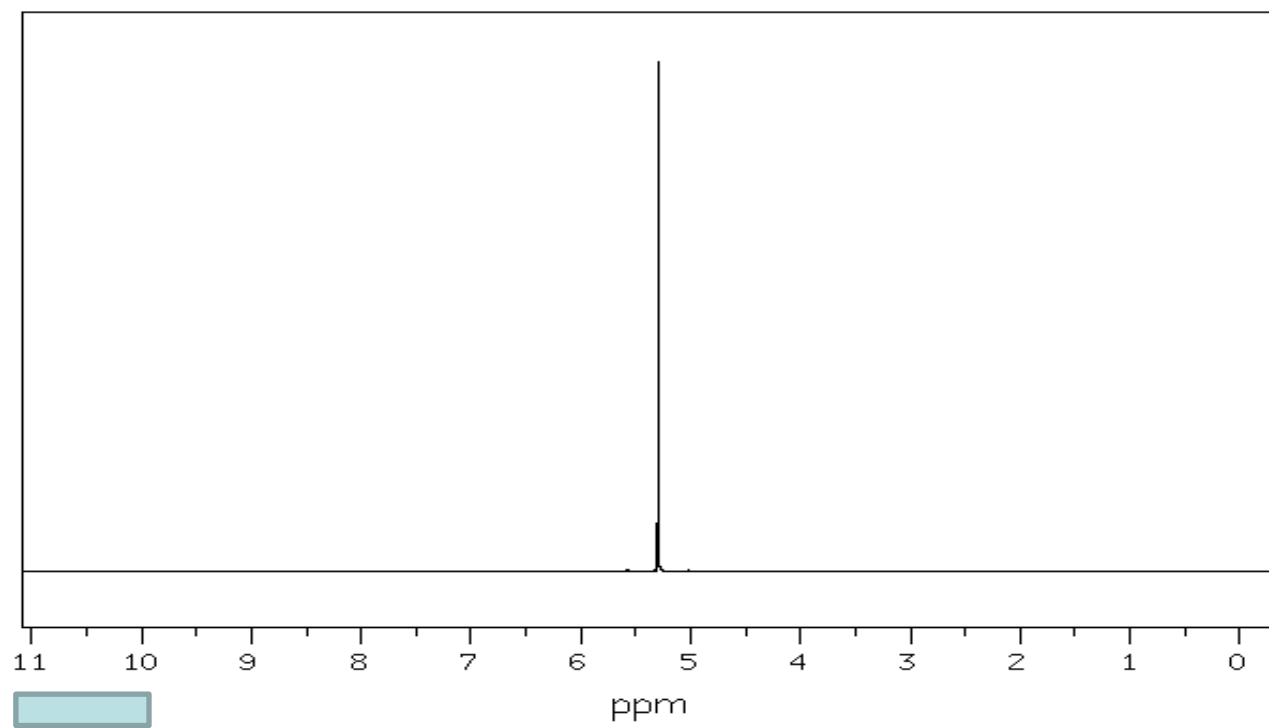


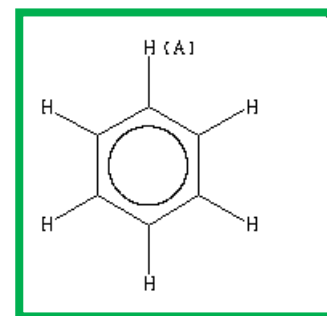
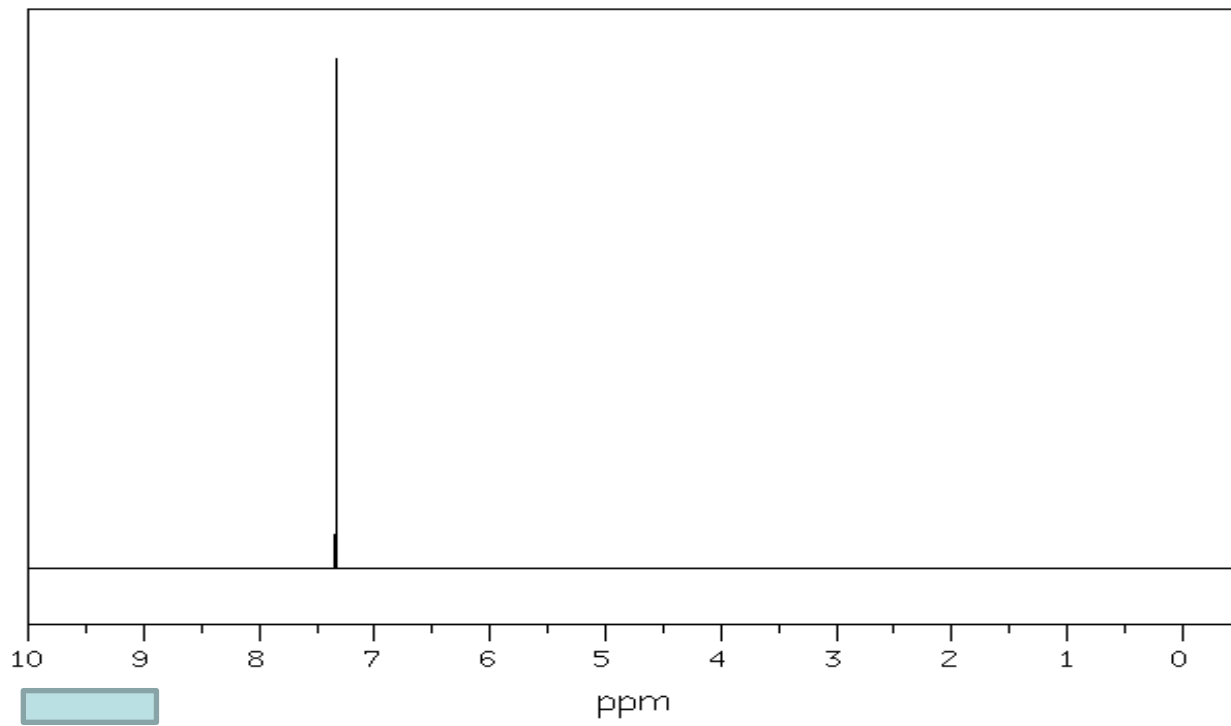


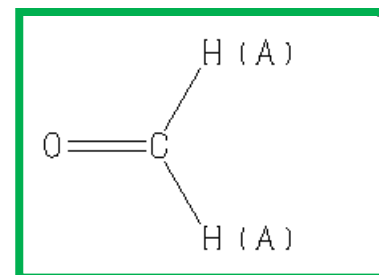
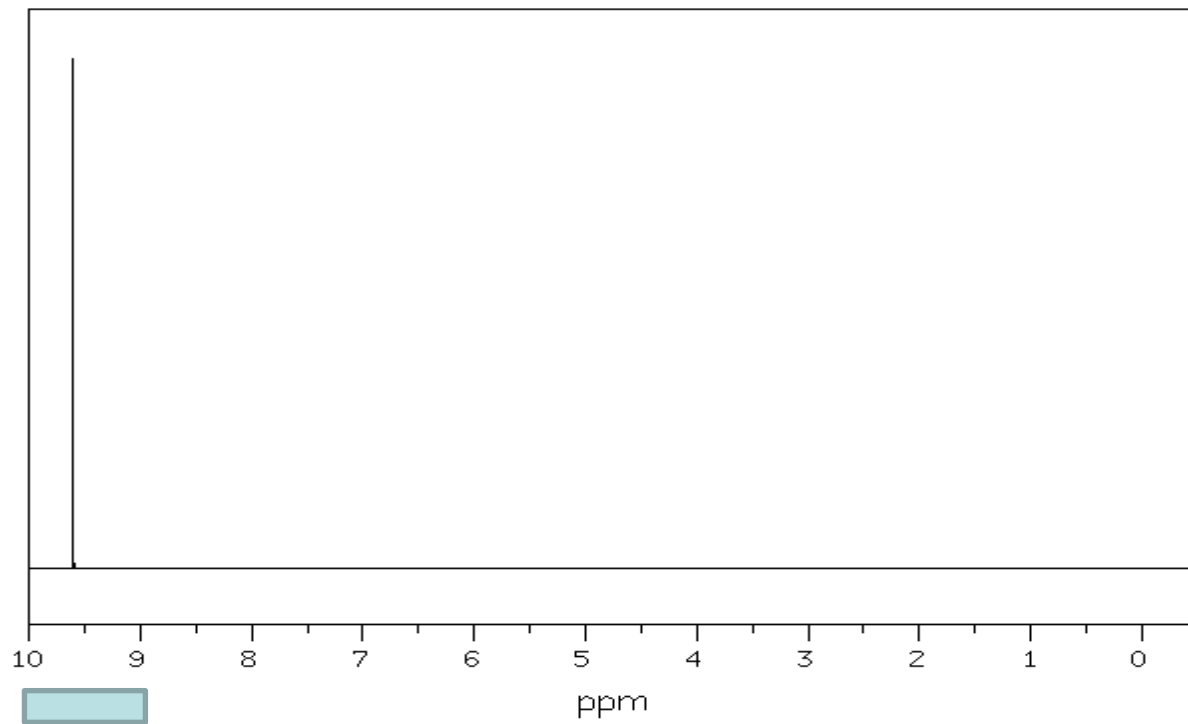


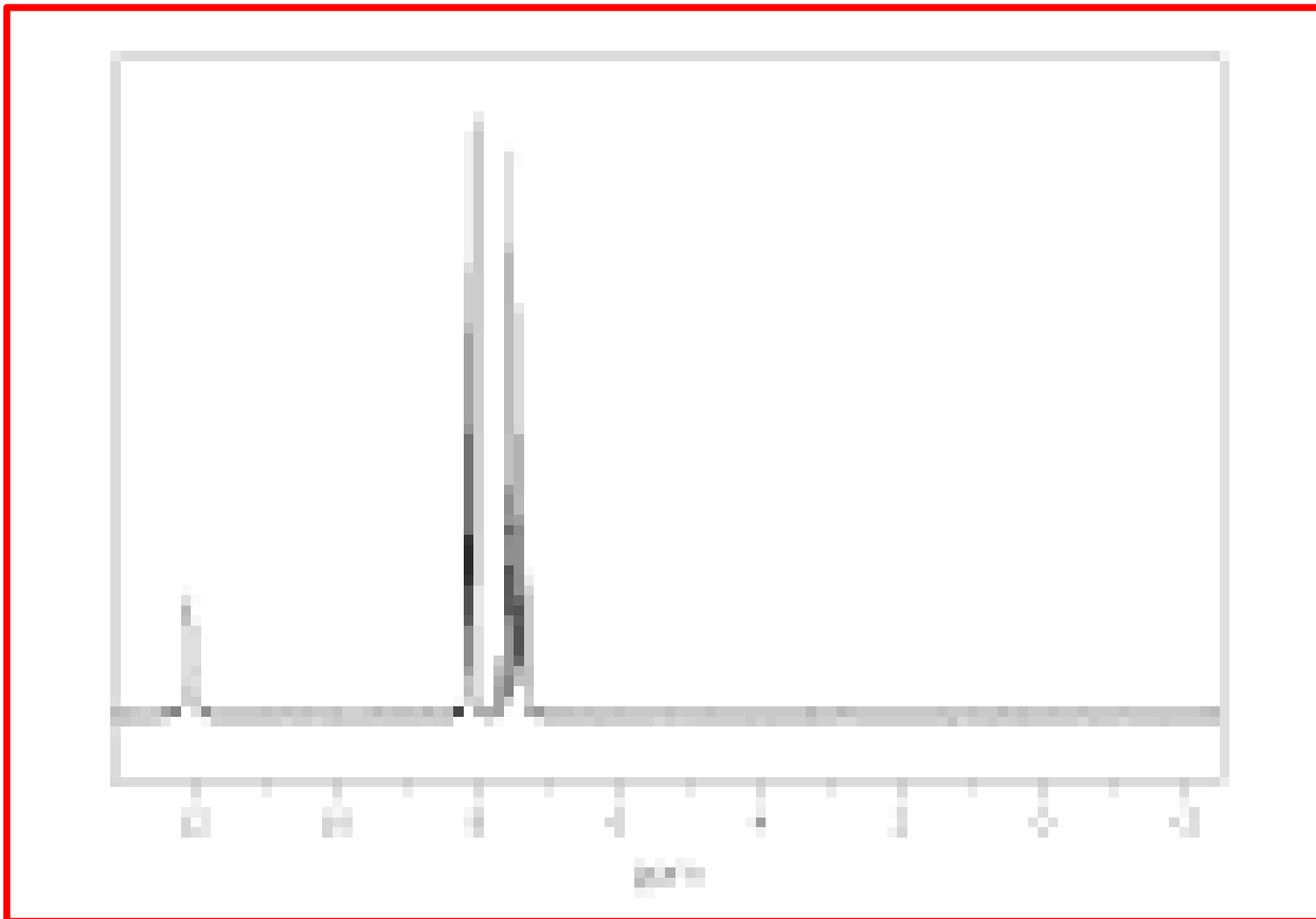


CH<sub>3</sub>Cl









**PhCOOH**