

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

12-1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

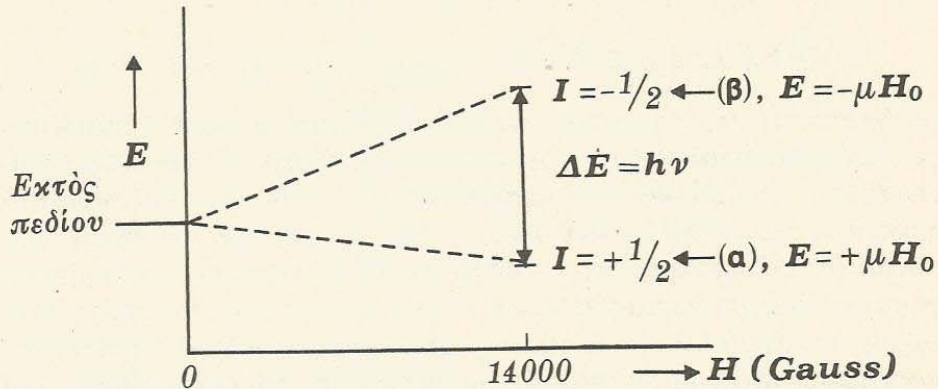
Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)) βασίζεται σε διεγέρσεις μαγνητικών πυρήνων, οι οποίοι βρίσκονται σε ισχυρό ομογενές μαγνητικό πεδίο. Η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που προκαλεί αυτές τις διεγέρσεις, βρίσκεται στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων ($3 \times 10^8 - 3 \times 10^6$ Hz ή 1-100 m).

Επειδή οι ατομικοί πυρήνες έχουν φορτίο και αυτοπεριστρέφονται γύρω από τον πυρηνικό τους άξονα, δημιουργούν ένα μαγνητικό δίπολο, που έχει μαγνητική ροπή μ , κατά μήκος αυτού του άξονα. Η γωνιακή στροφορμή του αυτοστρεφόμενου πυρήνα χαρακτηρίζεται από ένα κβαντικό αριθμό αυτοστροφής (spin) I , που παίρνει τιμές 0, 1/2, 2/2, 3/2, 4/2, 5/2 κλπ., σε μονάδες $h/2\pi$, ανάλογα με το είδος του πυρήνα.

Υπάρχουν τρεις βασικές ομάδες πυρήνων. 1) Πυρήνες που έχουν άρτιο τον ατομικό και μαζικό αριθμό, (όπως $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$ και $^{32}_{16}\text{S}$), δεν παρουσιάζουν γωνιακή στροφορμή ($I=0$), δεν εκδηλώνουν μαγνητικές ιδιότητες και δε δίνουν φάσματα NMR. 2) Πυρήνες που έχουν περιττό μαζικό αριθμό και περιττό ή άρτιο ατομικό αριθμό, όπως ^1_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{19}_9\text{F}$, $^{31}_{15}\text{P}$ και $^{11}_5\text{B}$, παρουσιάζουν αριθμούς spin που είναι περιττά ακέραια πολλαπλάσια του 1/2, δηλαδή $I=n(1/2)$, όπου $n=1,3,5,7,9$. 3) Πυρήνες που έχουν άρτιο μαζικό αριθμό και περιττό ατομικό αριθμό, όπως ^2_1H , $^{14}_7\text{N}$, παρουσιάζουν ακέραιους αριθμούς spin. Οι πυρήνες με $I=1/2$ παρουσιάζουν συμμετρική σφαιρική κατανομή του φορτίου τους και είναι οι πλέον ενδιαφέροντες στη φασματοσκοπία NMR (95% της φασματοσκοπίας NMR αφορά το ^1H και τον ^{13}C), σε αντίθεση με τους πυρήνες με $I \geq 1$, που παρουσιάζουν ελλειψοειδή κατανομή φορτίου και επομένως διαθέτουν τετραπολική ροπή.

Πυρήνες με $I > 0$, όταν βρεθούν σε εξωτερικό, ομογενές και στατικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως H_0 , συμπεριφέρονται όπως μία μαγνητική ράβδος και το άνυσμα της στροφικής ορμής τους παίρνει $(2I+1)$ προσα-

νατολισμούς ως προς τη διεύθυνση του πεδίου. Σε κάθε προσανατολισμό αντιστοιχεί μία ορισμένη τιμή ενέργειας E . Η διαφορά ενέργειας ΔE μεταξύ δύο προσανατολισμών (ενέργεια διεγέρσεως) είναι πολύ μικρή, της τάξεως 10^{-2} cal/mol. Για τον πυρήνα του ^1H (πρωτόνιο) με $I=1/2$, είναι δυνατοί $2(1/2)+1=2$ προσανατολισμοί, παράλληλα ($I=+1/2$) και αντιπαράλληλα ($I=-1/2$) προς τη διεύθυνση του πεδίου H_0 (σχήμα 12-1, α και β, αντίστοιχα).



Σχήμα 12-1. Ενεργειακές στάθμες ^1H εκτός και εντός μαγνητικού πεδίου εντάσεως H_0 .

Ο παράλληλος προσανατολισμός αποτελεί τη βασική κατάσταση χαμηλής ενέργειας, ενώ ο αντιπαράλληλος τη διεγερμένη κατάσταση αυξημένης ενέργειας. Στην τάση για προσανατολισμό των πυρήνων αντιτίθεται η θερμική κίνηση. Τα φάσματα NMR προκύπτουν από διεγέρσεις από τη βασική κατάσταση στη διεγερμένη κατάσταση κατά την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ικανής να προκαλέσει συντονισμό. Η διαφορά ενέργειας ΔE δίνεται από τη σχέση

$$\Delta E = h\nu_0 = \mu H_0 / I = \gamma h H_0 / 2\pi \quad (12-1)$$

απ' όπου

$$\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi \text{ (εξίσωση Larmor)} = \kappa H_0 \quad (12-2)$$

όπου ν_0 είναι η συχνότητα της μεταπρωτικής κινήσεως του πυρήνα (συχνότητα Larmor), μ η πυρηνική μαγνητική ροπή, γ ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα, ίσος με $\mu_2\pi/Ih$ και $\kappa =$ σταθερά.

Για να είναι δυνατή η εμφάνιση απορροφήσεως στο φάσμα NMR, πρέπει να εξασφαλίζεται μία έστω μικρή περίσσεια πυρήνων στη στάθμη χαμηλότερης ενέργειας, γιατί εάν οι πληθυσμοί των πυρήνων στις δύο στάθμες είναι ακριβώς οι ίδιοι, η απορρόφηση ακτινοβολίας από πυρήνες της χαμηλότερης στάθμης εξισορροπείται επακριβώς από την επαγόμενη εκπομπή από πυρήνες της υψηλότερης στάθμης. Η περίσσεια αυτή εξασφαλίζεται με διαφόρους μηχανισμούς επαναφοράς ή αποδιεγέρσεως των διεγερμένων πυρήνων, που χαρακτηρίζονται από το χρόνο επαναφοράς T (relaxation time), ο οποίος είναι ίσος με το ήμισυ του χρόνου, που απαιτείται για την αποκατάσταση της ισορροπίας, δηλαδή την εξίσωση των πληθυσμών στις δύο στάθμες. Κατά την επαναφορά *spin-πλέγματος*, οι διεγερμένοι πυρήνες αποδιεγείρονται (ψύχονται) με μεταφορά ενέργειας σε άλλους πυρήνες του μοριακού πλέγματος που τους περιβάλλει, η οποία μετατρέπεται σε κινητική ή περιστροφική ενέργεια (θερμική ενέργεια). Ο μηχανισμός αυτός χαρακτηρίζεται από ένα χρόνο επαναφοράς T_1 . Κατά την επαναφορά *spin-spin*, η ενέργεια από το διεγερμένο πυρήνα μεταφέρεται σε ένα γειτονικό πυρήνα με ανταλλαγή της αυτοστροφής (*spin*). Ο μηχανισμός αυτός, που συμβαίνει κυρίως στα στερεά και υγρά υψηλού ιξώδους, χαρακτηρίζεται από

ένα χρόνο επαναφοράς T_2 και επηρεάζει το εύρος των κορυφών απορροφήσεως. Σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας, σε κάθε φασματοσκοπική τεχνική το εύρος μιάς φασματικής κορυφής (γραμμής) είναι αντιστρόφως ανάλογο του χρόνου, που καταναλίσκεται στην υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Ως εκ τούτου, μεγάλες τιμές T_2 , που χαρακτηρίζουν τα αέρια και τα υγρά, οδηγούν σε στενές κορυφές, σε αντίθεση με μικρές τιμές T_2 , όπως παρατηρούνται στα στερεά, που προκαλούν αύξηση του εύρους των κορυφών.

12-3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣ NMR

Χημική μετατόπιση. Η φασματοσκοπία NMR άρχισε να ενδιαφέρει τη Χημεία όταν διαπιστώθηκε 1) η ύπαρξη της χημικής μετατοπίσεως (chemical shift), που συνίσταται στην εξάρτηση της συχνότητας συντονισμού των μαγνητικών πυρήνων από το χημικό τους περιβάλλον, και 2) του φαινομένου της *spin-spin* συζεύξεως (spin-spin coupling), δηλαδή του διαχωρισμού μιάς κορυφής συντονισμού σε ομάδα πολλαπλών συμμετρικών κορυφών, που οφείλεται στην αλληλεπίδραση των spin των γειτονικών πυρήνων.

Τα πρωτόνια, στα οποία θα περιοριστούμε στη συνέχεια, συντονίζονται σε διαφορετικές συχνότητες, ανάλογα με το είδος του δεσμού H-X και την ύπαρξη στο μόριο ομάδων, που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των πρωτονίων. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο ότι τα ηλεκτρόνια "προστατεύουν" ή "θωρακίζουν" τον πυρήνα (διαμαγνητική θωράκιση), δημιουργώντας με την επίδραση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (H_0) ένα μικρό τοπικό μαγνητικό πεδίο αντίθετης κατευθύνσεως από το εφαρμοζόμενο. Εάν H_π είναι η ένταση πεδίου που *πραγματικά* εφαρμόζεται στον πυρήνα μέσα στο άτομο, ισχύει η σχέση

$$H_\pi = H_0(1-\sigma) \quad (12-3)$$

όπου σ είναι η σταθερά θωρακίσεως ή προστασίας του ατόμου, που είναι καθαρός αριθμός και εξαρτάται από την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από το πρωτόνιο, η οποία είναι συνάρτηση της δομής της ενώσεως. Ως αποτέλεσμα αυτού, η συχνότητα συντονισμού μετατοπίζεται σε διαφορετική τιμή πεδίου και δίνεται από τη σχέση

$$\nu = \gamma H_0(1-\sigma)/2\pi \quad (12-4)$$

Μετατόπιση της συχνότητας συντονισμού σε μεγαλύτερες τιμές πεδίου καλείται *διαμαγνητική μετατόπιση* (σ θετικό) ή *διαμαγνητική προστασία* (diamagnetic shielding), ενώ μετατόπιση σε μικρότερες τιμές πεδίου καλείται *παραμαγνητική μετατόπιση* (σ αρνητικό) ή *παραμαγνητική αποπροστασία* (paramagnetic deshielding). Σημειώνεται ότι οι όροι διαμαγνητική και παραμαγνητική μετατόπιση είναι σχετικοί και αναφέρονται σε μετατόπιση με βάση μία ορισμένη συχνότητα συ-

ντονισμού. Εξάλλου σ με θετική τιμή σημαίνει $H_{\pi} < H_0$ και για να φθάσουμε σε κατάσταση συντονισμού, θα πρέπει να αυξηθεί το πεδίο κατά $H_0 \sigma$, ώστε να έχουμε $H_{\pi} = H_0$.

Σε δεσμούς $H \rightarrow X$, όπου X είναι δέκτης ηλεκτρονίων, η ηλεκτρονική πυκνότητα στον πυρήνα υδρογόνου είναι ελαττωμένη, με επακόλουθο τη μειωμένη ηλεκτρονική προστασία και τη μετατόπιση του σήματος συντονισμού σε μικρότερες τιμές πεδίου. Αντίθετα, σε δεσμούς $H \leftarrow Y$, όπου Y είναι δότης ηλεκτρονίων, η ηλεκτρονική πυκνότητα στον πυρήνα υδρογόνου θα είναι αυξημένη και η συχνότητα συντονισμού μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες τιμές πεδίου.

Εκτός από την ηλεκτρονική πυκνότητα, τη θωράκιση του πρωτονίου επηρεάζει και η ύπαρξη πολλαπλών δεσμών (π -ηλεκτρόνια), λόγω της εμφανίσεως *διαμαγνητικής ανισοτροπίας*, δηλαδή λόγω της δυνατότητας περιστροφής των π -ηλεκτρονίων μόνο σε ορισμένες κατευθύνσεις. Διαμαγνητική ανισοτροπία παρατηρείται στο αιθυλένιο, το ακετυλένιο και το βενζόλιο.

Η θέση συντονισμού ενός πρωτονίου εκφράζεται σε σχέση με μία πρότυπη ένωση, το τετραμεθυλοσιλάνιο, $(CH_3)_4Si$ (TMS). Το TMS είναι ένα ιδανικό εσωτερικό πρότυπο για τη βαθμονόμηση του φάσματος NMR, επειδή είναι χημικώς αδρανές, μαγνητικώς ισότροπο, δίνει μόνο μία απλή και οξεία κορυφή σε υψηλότερες τιμές πεδίου από όλα σχεδόν τα πρωτόνια, που αναγνωρίζεται εύκολα, είναι διαλυτό σε πολλούς διαλύτες και οργανικές υγρές ουσίες και είναι πτητικό (σημείο ζέσεως: 27 °C), ώστε να είναι δυνατή η απομάκρυνσή του και, ως εκ τούτου, εύκολη η ανάκτηση πολύτιμων ή σπάνιων δειγμάτων. Προστίθεται στα διαλύματα σε συγκεντρώσεις 0,5-1%. Επειδή το TMS είναι αδιάλυτο σε H_2O ή D_2O , δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υδατικά διαλύματα. Στα διαλύματα αυτά χρησιμοποιείται το 2,2-διμεθυλο-2-σιλαπεντανο-5-σουλφονικό νάτριο, $(CH_3)_3Si(CH_2)_3SO_3Na$ (DSS), ή τετραδευτεριοδιμεθυλοσιλαπεντανοϊκό νάτριο, $(CH_3)_3Si(CD_2)_2COONa$ (TSP).

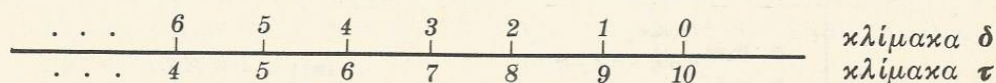
Εάν ν_{δ} και ν_{α} είναι οι συχνότητες συντονισμού του εξεταζόμενου πρωτονίου (ή ομάδας πρωτονίων) του δείγματος και της ουσίας αναφοράς, αντίστοιχα, και ν_0 η βασική συχνότητα λειτουργίας του φασματομέτρου (σε Hz) (π.χ. 60×10^6 Hz για πεδίο $H_0 = 14.092$ G), τότε η χημική μετατόπιση εκφράζεται με την κλίμακα δ , όπου

$$\delta = \frac{\nu_{\delta} - \nu_{\alpha}}{\nu_0} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (12-5)$$

Η παράμετρος δ είναι αριθμός χωρίς διαστάσεις και εκφράζεται σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm). Το πρόσημο του δ είναι κατά κανόνα αρνητικό, στην πράξη όμως η τιμή του δ αναγράφεται συνήθως χωρίς

12-3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣ NMR

πρόσημο. Χάριν ομοιομορφίας, ο καταγραφικός χάρτης στα φασματομέτρα σχεδιάζεται και βαθμονομείται για σάρωση φάσματος σε μονάδες συχνότητας ν σε Hz και μονάδες δ , σε σχέση με το TMS, για το οποίο τίθεται $\delta=0$ και $\nu_a=0$. Παλαιότερα αντί της κλίμακας δ χρησιμοποιόταν η κλίμακα τ , όπου $\tau=10-\delta$, οπότε το TMS έχει τιμή $\tau=10$, σήμερα όμως χρησιμοποιείται κατεξοχήν η κλίμακα δ (σχήμα 12-3).



Χαμηλό πεδίο \longrightarrow H_0 υψηλό πεδίο
 Αποθωράκιση \longleftarrow \longrightarrow θωράκιση

Σχήμα 12-3. Πίνακας τιμών δ .

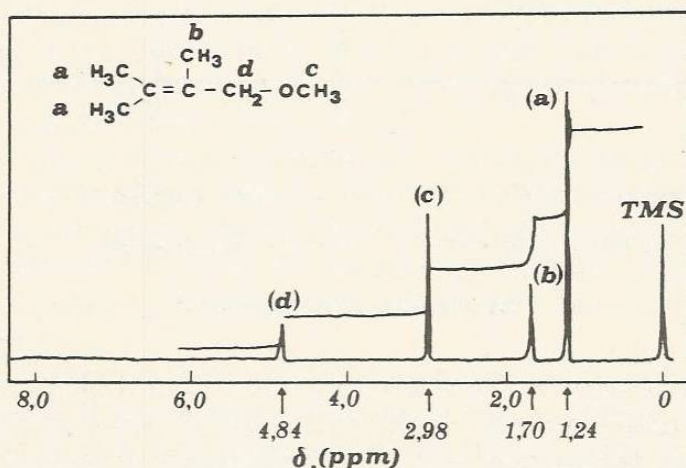
Η χημική μετατόπιση είναι ένα από τα σπουδαιότερα μετρούμενα μεγέθη στη φασματοσκοπία NMR, κάτι ανάλογο με τη μέτρηση της συχνότητας στη φασματοφωτομετρία υπεριώδους ή υπερύθρου.

Η συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων μερικών ομάδων ακολουθεί την παρακάτω σειρά:

δ	COOH	CHO	C_6H_6	$CH_2=C$	CH_3-O	$CH\equiv C$	CH_3-N	CH_3-C	TMS
←	10	9,7	7,3	5,2	3,3	2,5	2,3	0,8	0
	μικρές τιμές πεδίου (αποπροστασία)				μεγάλες τιμές πεδίου (προστασία) →				

Πρωτόνια που έχουν το ίδιο χημικό περιβάλλον και είναι χημικώς ισότιμα (ισοδύναμα), έχουν δηλαδή την ίδια σταθερά θωρακίσεως σ (σελ. 319), είναι συνήθως και μαγνητικώς ισότιμα (σελ. 324). Τέτοια πρωτόνια χαρακτηρίζονται ως τοπολογικώς ισότιμα. Έτσι, το βενζόλιο ή το αιθάνιο ή το TMS θα δώσει φάσμα NMR με μία μόνο κορυφή. Όταν τα πρωτόνια είναι μεν χημικώς ισότιμα αλλά όχι μαγνητικώς, όπως π.χ. στο 2,3-διμεθυλο-2-βουτενυλο μεθυλαιθέρα (σχήμα 12-4), παρατηρούνται διαφορετικά σήματα συντονισμού για τα τρία είδη πρωτονίων των μεθυλικών ομάδων και των πρωτονίων της μεθυλενικής ομάδας. Τα μεθυλικά πρωτόνια (a) έχουν τη μεγαλύτερη θωράκιση (ηλεκτρονική πυκνότητα) και εμφανίζουν μικρή τιμή χημικής μετατόπισης $\delta=1,24$. Αντίθετα, τα μεθυλικά πρωτόνια (b), λόγω της διαμαγνητικής ανισοτροπίας του διπλού δεσμού υφίστανται μερική αποθωράκιση και εμφανίζουν $\delta=1,70$, ενώ τα πρωτόνια της μεθοξομάδας (c),

λόγω του ηλεκτρονιόφιλου οξυγόνου, υφίστανται μεγαλύτερη αποθωράκιση και έχουν $\delta=2,98$. Τέλος, τα μεθυλενικά πρωτόνια (d), λόγω και της γειτνιασεως του οξυγόνου και του διπλού δεσμού, υφίστανται τη μεγαλύτερη αποθωράκιση και έχουν $\delta=4,84$.



Σχήμα 12-4. Φάσμα NMR του 2,3-διμεθυλο-2-βουτένυλο μεθυλαιθέρα (15% σε CCl_4) με τέσσερις μη ισοδύναμους και ασύζευκτους τύπους πρωτονίων. Η κορυφή του προτύπου TMS φαίνεται στα 0 ppm.

Στο σχήμα 12-4 φαίνονται επίσης οι εντάσεις των σημάτων, που πάρθηκαν με ηλεκτρονικό ολοκληρωτή, υπό μορφή ευθειών, με ύψη ανάλογα των εμβαδών των κορυφών, που δείχνουν ότι τα σχετικά εμβαδά των τεσσάρων κορυφών έχουν σχέση 2:3:3:6, όπως είναι η σχέση πρωτονίων d:c:b:a.

Παράδειγμα 12-1. α) Να υπολογισθεί η χημική μετατόπιση δ για ένα υδρογόνο H_x με κορυφή συντονισμού σε συχνότητα μικρότερη κατά 360 Hz από την κορυφή συντονισμού του TMS με φασματόμετρο 60 MHz. β) Ποιά θα ήταν η θέση της κορυφής συντονισμού του H_x (ως προς TMS) σε φασματόμετρο 100 MHz; γ) Ποιά είναι η διαφορά των χημικών μετατοπίσεων του υδρογόνου H_x και ενός διαφορετικού υδρογόνου H_z , με κορυφές συντονισμού σε συχνότητες μικρότερες κατά 650 και 375 Hz από την κορυφή συντονισμού του TMS, αντίστοιχα, με φασματόμετρο 250 MHz;

Λύση. α) Αντικαθιστώντας τα δεδομένα στην εξίσωση (12-5) έχουμε

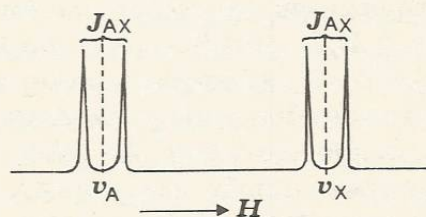
$$\delta = \frac{(360-0)\text{Hz}}{60 \times 10^6\text{Hz}} \times 10^6 = 6,00 \text{ ppm}$$

$$\beta) 6,00 \text{ ppm} \times (100 \text{ Hz/ppm}) = 600 \text{ Hz}$$

γ) Η διαφορά των συχνοτήτων συντονισμού για τα υδρογόνα H_x και H_z ισούται με $650-375 = 275 \text{ Hz}$. Άρα η διαφορά των χημικών μετατοπίσεων ισούται με

$$\Delta\delta = \frac{275 \text{ Hz}}{250 \text{ Hz/ppm}} = 1,10 \text{ ppm}$$

Σύζευξη spin-spin. Σε πολλά φάσματα $^1\text{H-NMR}$ οι κορυφές συντονισμού διαχωρίζονται σε συμμετρικές πολλαπλές ομάδες κορυφών (διπλές, τριπλές, τετραπλές κλπ.), λόγω της αλληλεπίδρασης των spin γειτονικών πρωτονίων. Η πολλαπλότητα αυτή των σημάτων συντονισμού (λεπτή υφή) καλείται *spin-spin* σύζευξη (coupling) και οφείλεται στην αλληλεπίδραση των spin γειτονικών μαγνητικών πυρήνων, η οποία διαδίδεται όχι μέσω του χώρου, αλλά μέσω των δεσμών του μορίου. Η σύζευξη μεταξύ δύο πυρήνων (ή δύο ομάδων ισότιμων πυρήνων) χαρακτηρίζεται από τη σταθερά συζεύξεως J_{AX} , που είναι η απόσταση, σε Hz, των επιμέρους κορυφών των σύνθετων (πολλαπλών) κορυφών των δύο ομάδων. Η σταθερά συζεύξεως εξαρτάται μόνο από την ηλεκτρονική και στερεοσκοπική σχέση μεταξύ των αλληλεπιδρώντων πρωτονίων και, ως εκ τούτου, είναι η ίδια στις δύο ομάδες (σχήμα 12-5) και, σε αντίθεση με τη σταθερά θωρακίσεως σ , ανεξάρτητη από την έ-



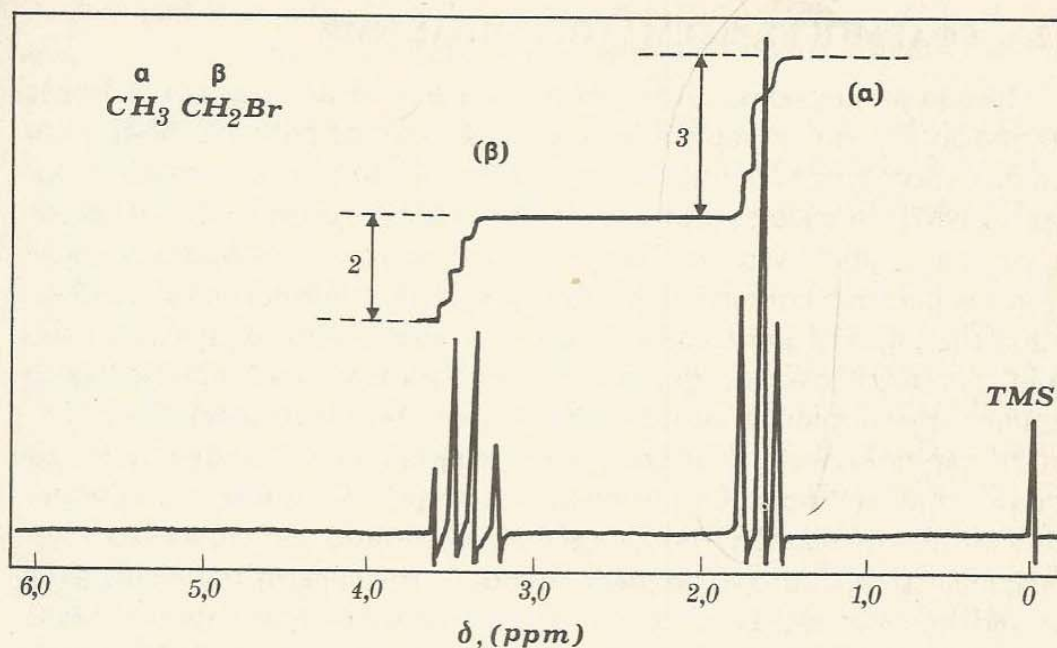
Σχήμα 12-5. Σύζευξη πρωτονίων με μεγάλη διαφορά ($\Delta\nu$) χημικών μετατοπίσεων.

νταση του μαγνητικού πεδίου, γι' αυτό και δε δίνεται σε ppm, αλλά πάντοτε σε Hz. Κατά συνέπεια, παίρνοντας το φάσμα NMR μιάς ενώσεως σε δύο συχνότητες μπορούμε να διακρίνουμε τις πολλαπλές κορυφές που οφείλονται σε πρωτόνια με διαφορετική χημική μετατόπιση από εκείνες που οφείλονται σε spin-spin σύζευξη.

Όταν μία ομάδα μαγνητικώς ισότιμων ^1H , δηλαδή πρωτονίων με ίδιο J , έχει n ισότιμα γειτονικά ^1H , τα ^1H της ομάδας δίνουν μία σύνθετη κορυφή στο φάσμα NMR με πολλαπλότητα $(n+1)$. Π.χ. η πολλαπλότητα των ^1H της ομάδας $-\text{CH}_3$, που έχει δύο γειτονικά ^1H , είναι $2+1=3$, ενώ η πολλαπλότητα των ^1H της ομάδας CH_2 , που έχει τρία γειτονικά ^1H , είναι $3+1=4$. Εάν υπάρχουν περισσότερα είδη ανόμοιων πυρήνων, όπως π.χ. στην ένωση $\text{X}_a\text{CH}_n-\text{CH}_2-\text{CH}_m\text{Y}_b$, η πολλαπλότητα για τη μεθυλενική ομάδα είναι ίση με $(2nI_n+1)(2mI_m+1)$, ή για $I_n=I_m=1/2$ και $n=m=1$ είναι ίση με $(n+1)(m+1)=(1+1)(1+1)=4$. Στο φάσμα του σχήματος 12-4 δεν εμφανίζεται σύζευξη, γιατί δεν υπάρχουν γειτονικά ^1H .

Ένα φάσμα NMR στο οποίο εμφανίζεται σύζευξη, χαρακτηρίζεται ως *πρώτης τάξεως*, όταν η διαφορά των χημικών μετατοπίσεων των δύο πυρήνων ή δύο ισοδύναμων πυρήνων, $\Delta\nu$, είναι πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά συζεύξεως, J ($\Delta\nu/J \gg 1$). Φάσματα πρώτης τάξεως ερμηνεύονται ευκολότερα από ό,τι τα φάσματα δεύτερης τάξεως, που είναι πολύπλοκότερα. Αναφορικά με τις επιμέρους σχετικές εντάσεις των σημάτων μίας ομάδας πολλαπλών κορυφών στα φάσματα πρώτης τάξεως, διακρίνουμε μία συμμετρία και οι εντάσεις τους είναι κατά προσέγγιση ίσες με τους αριθμητικούς συντελεστές των όρων του διωνύμου $(a+b)^n$. Οι συντελεστές αυτοί υπολογίζονται εύκολα χρησιμοποιώντας το τρίγωνο του Pascal, που δίνει τις παρακάτω σχετικές εντάσεις: $n=1$ (διπλή) 1:1, $n=2$ (τριπλή) 1:2:1, $n=3$ (τετραπλή) 1:3:3:1, $n=4$ (πενταπλή) 1:4:6:4:1, $n=5$ (εξαπλή) 1:5:10:10:5:1 και $n=6$ (επταπλή) 1:6:15:20:15:6:1. Όταν $\Delta\nu \rightarrow J$, οι εσωτερικές κορυφές των δύο ομάδων αυξάνονται και οι εξωτερικές μειώνονται (παραμόρφωση). Σε μη παραμορφωμένες πολλαπλές κορυφές, η αληθινή χημική μετατόπιση μετρείται στο κέντρο του συστήματος των κορυφών, ενώ σε παραμορφωμένες στο "κέντρο βαρύτητας". Τα συστήματα spin-spin συζεύξεως σημειώνονται με γράμματα του αλφαβήτου A,B,C,...,M,N,...,X,Y για τα διαφορετικά είδη ^1H που περιέχουν. Εάν $\Delta\nu \leq J$, χρησιμοποιούνται τα γράμματα A,B,C. Όταν οι πυρήνες αποτελούν δύο ομάδες, που είναι όμοιες χημικά αλλά ανόμοιες μαγνητικά, συμβολίζονται ως AA'. Εάν $\Delta\nu \gg J$, επιλέγουμε γράμματα που απέχουν πολύ μεταξύ τους, π.χ. AX, για να δειχθεί η εμφάνιση διαχωρισμού πρώτης τάξεως. Ο αριθμός των ισότιμων ^1H γράφεται ως δείκτης σε κάθε γράμμα. Π.χ. η ένωση $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ παριστάνεται ως $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_2$. Το σύστημα A_mX_n θα δώσει φάσμα πρώτης τάξεως, με όλες τις αποστάσεις σε Hz μεταξύ των κορυφών κάθε διπλής κορυφής ίσες με J_{AX} , ενώ το σύστημα A_mB_n θα δώσει ένα πολύπλοκο φάσμα δεύτερης τάξεως.

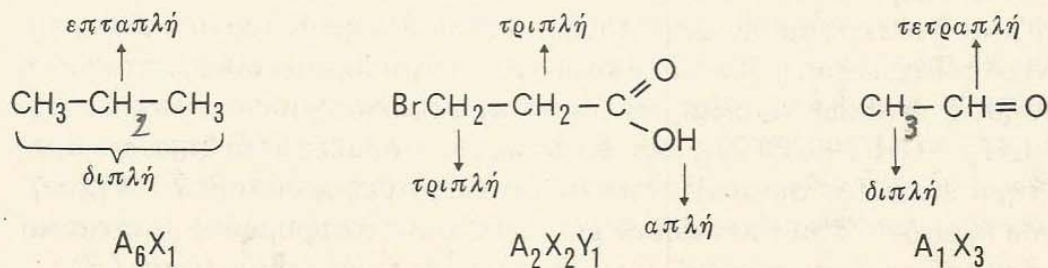
Στο σχήμα 12-6 φαίνεται το φάσμα NMR του βρωμοαιθανίου $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$.



Σχήμα 12-6. Φάσμα NMR του βρωμοαιθανίου σε $CDCl_3$.

Παρατηρούνται δύο ομάδες πολλαπλών κορυφών από τα ισότιμα μεθυλικά και μεθυλικά 1H και τα σχετικά εμβαδά των δύο ομάδων κορυφών έχουν σχέση 3:2, όπως είναι η σχέση των πρωτονίων μεθυλικής και μεθυλениκής ομάδας. Τα μεθυλениκά πρωτόνια, λόγω της παρουσίας του ηλεκτραρνητικού βρωμίου, συντονίζονται σε μικρότερη τιμή πεδίου ($\delta=3,4$ ppm) από τα μεθυλικά, τα οποία επίσης επηρεάζονται από το βρώμιο, σε μικρότερο βαθμό, και συντονίζονται σε μικρότερη τιμή πεδίου ($\delta=1,65$) από τα πρωτόνια του αιθανίου ($\delta\sim 0,9$). Λόγω της γειτνιάσεως των δύο ομάδων ισοδύναμων 1H , εμφανίζεται το φαινόμενο spin-spin συζεύξεως και τα μεθυλικά 1H , υπό την επίδραση των δύο μεθυλениκών 1H , δίνουν μία τριπλή συμμετρική ομάδα κορυφών (2+1), με σχετικές εντάσεις 1:2:1, ενώ τα μεθυλениκά 1H , υπό την επίδραση των τριών μεθυλικών 1H , δίνουν μία τετραπλή ομάδα (3+1), με σχετικές εντάσεις 1:3:3:1 (εμφανίζεται μία ασθενής παραμόρφωση των κορυφών).

Ακολουθούν μερικά παραδείγματα ενώσεων, όπου σημειώνεται η πολλαπλότητα των κορυφών για τα διάφορα είδη 1H :



Χειρισμός δείγματος. Για τη λήψη φάσματος NMR χρησιμοποιούνται διαλύματα συγκεντρώσεως 5-20% (w/v) και ο απαιτούμενος όγκος είναι ~0,5 mL. Καθαρές υγρές ουσίες παρέχουν εξαιρετικά φάσματα, όταν όμως έχουν υψηλό ιξώδες, είναι προτιμότερο να αραιώνονται με ευκίνητο διαλύτη (σελ. 314). Στερεές ουσίες δεν μπορούν να μελετηθούν με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$, γιατί δίνουν πλατειές ταινίες απορροφήσεως (μέχρι και 20 KHz), που στερούνται ιδιαίτερων χαρακτηριστικών. Πρόσφατα όμως αναπτύχθηκαν ειδικές τεχνικές, που επιτρέπουν τη λήψη χρήσιμων φασμάτων στερεών ουσιών. Τα αέρια μπορούν να μελετηθούν σπάνια υπό πίεση.

Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες πρέπει να είναι χημικά αδρανείς, μαγνητικά ισότροποι, να στερούνται υδρογόνων (αυτό δεν είναι πάντοτε εφικτό) και να είναι πτητικοί, για πιθανή ανάκτηση του δείγματος. Συνήθως χρησιμοποιούνται CCl_4 , CS_2 , υγρό SO_2 και άλλοι, όπως CHCl_3 , κυρίως με δευτεριωμένη μορφή, για να μην έχουμε κάλυψη των σημάτων συντονισμού από τα σήματα των πρωτονίων του διαλύτη (το D με $I=1$ δεν παρουσιάζει συντονισμό στις συνθήκες του ^1H), όπως CDCl_3 , CD_3COCD_3 , C_6D_6 , CD_3OD , CD_3COOD , CF_3COOD κ.ά. Για δείγματα που διαλύονται μόνο στο ύδωρ, χρησιμοποιείται D_2O . Όταν η ένωση περιέχει $-\text{OH}$, που συχνά δίνει πλατεία κορυφή, το φάσμα λαμβάνεται με διαλύτη $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, οπότε λαμβάνονται οξείες κορυφές, γιατί το πρωτόνιο του υδροξυλίου επιδιαλυτώνεται και δεν υπάρχει δυνατότητα ανταλλαγής.

Πολλά φασματομέτρα NMR διαθέτουν σύστημα ρυθμίσεως της θερμοκρασίας του δείγματος από -100 σε $+200^\circ\text{C}$, οπότε διευκολύνονται κινητικές μελέτες και διερευνήσεις ισοροπιών διαμορφώσεως και δεσμών υδρογόνου.

Η ύπαρξη παραμαγνητικών προσμείξεων στο δείγμα ή στο διαλύτη προκαλεί διαπλάτυνση των κορυφών συντονισμού, γι' αυτό και πρέπει να γίνεται προσπάθεια απομακρύνσεως των προσμείξεων. Μικρά ποσά διαλυμένου οξυγόνου, που προκαλούν σοβαρή διαπλάτυνση κορυφών και μείωση της διαχωριστικής ικανότητας του φάσματος, μπορούν να

απομακρυνθούν με τη βοήθεια διαλύματος διθειονικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$) 10% ή αποστάξεως υπό κενό ή με επανειλημμένες πήξεις ή με διαβίβαση αργού ή αζώτου στο δείγμα, αμέσως πριν από τη λήψη του φάσματος.

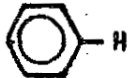
Σημειώσεις από τα μαθήματα Φαρμακευτικής Ανάλυσης του καθηγητή κ. Ιωάννη Κουντουρέλλη

ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Η χημική μετατόπιση ενός πρωτονίου συνδέεται ακόμα και με ανισοτροπικά φαινόμενα : Π.χ. η χημική μετατόπιση (η τιμή δ) για τα αλκινικά πρωτόνια είναι ακόμη μεγαλύτερη από εκείνη που εξηγείται με την παρουσία κάποιου ηλεκτραρνητικού ατόμου. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και για το αλδεϋδικό πρωτόνιο και για τα αρωματικά πρωτόνια. Αντίθετα τα αλκινικά πρωτόνια παρουσιάζουν μικρές τιμές της κλίμακας δ . Στο παρακάτω πίνακα αυτό φαίνεται καθαρά. Βλέπε και πίνακα σελ. 80

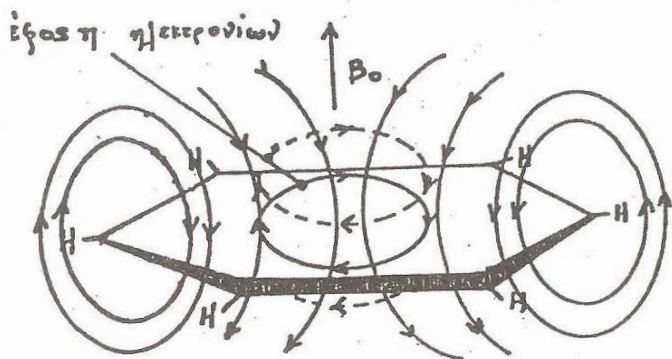
Π ί ν α κ α ς

Η διαφορετικές τιμές στη κλίμακα δ για τὰ διάφορα πρωτόνια οφείλονται σε ανισοτροπικά φαινόμενα

Χημική δομή	Χημική μετατόπιση με βάση την τιμή δ
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1.5-3.5
$\text{>C}=\text{C}-\text{H}$	5-6
$-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	9.5-10.0
	7-8

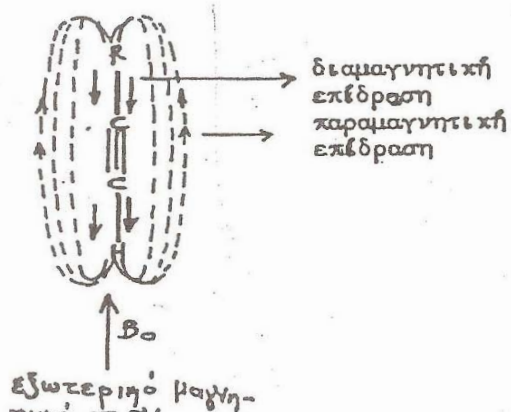
Η εξήγηση που δίνεται για τα ανισοτροπικά φαινόμενα έχει άμεση σχέση με την παρουσία π ηλεκτρονίων. Γιατί, τα τοπικά μαγνητικά πεδία δημιουργούνται από τα ηλεκτρόνια και εξαιτίας της επίδρασης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_0 επάνω στα ίδια τα ηλεκτρόνια, έχουν ^{$\delta\epsilon$} κατεύθυνση που καθορίζεται από τη γεωμετρία του μοριακού τροχιακού. Το εξωτερικό πεδίο B_0 ^{ακόμα} προκαλεί τη κυκλοτερή κίνηση των ηλεκτρονίων σε απολύτως καθορισμένες κατευθύνσεις.

Στην περίπτωση του βενζολίου η κίνηση των 6π ηλεκτρονίων γίνεται σε δύο παράλληλες δακτύλιους, πάνω και κάτω από το επίπεδο του μορίου και κατά το σχήμα σύμφωνα με τη φορά των δεικτών του ωρολογίου.



Σχηματική παράσταση του δευτεροδοντος μαγνητικού πεδίου που επάγεται εξαιτίας της κυκλοτερής κίνησης των π ηλεκτρονίων.

Η κίνηση των ηλεκτρονίων δημιουργεί ένα τοπικό μαγνητικό πεδίο που οι μαγνητικές γραμμές του στην περιφέρεια του αρωματικού δακτύλου -όπου βρίσκονται τα αρωματικά πρωτόνια - ενισχύουν το εξωτερικό B_0 ενώ στο κέντρο του και κατά μήκος του άξονα συμμετρίας αντιτίθενται στο B_0 . Έτσι τα πρωτόνια του βενζολίου που βρίσκονται στην περιφέρεια εμφανίζονται χαμηλότερα από τα ολεφινικά πρωτόνια στην κλίμακα δ. Δηλαδή τα αρωματικά πρωτόνια υφίστανται μια παραμαγνητική επίδραση. Στην περίπτωση του τριπλού δεσμού πάλι οι μαγνητικές γραμμές στο εσωτερικό αντιτίθενται στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_0 ενώ στην περιφέρεια οι μαγνητικές γραμμές ενισχύουν το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Τα πρωτόνια όμως βρίσκονται κατά μήκος του δεσμού. Δηλαδή τα πρωτόνια του ακετυλενικού δεσμού υφίστανται μία διαμαγνητική επίδραση.



Σχηματική παράσταση του δευτεροδοντος μαγνητικού πεδίου που επάγεται εξαιτίας της κυκλοτερής κίνησης των ηλεκτρονίων του ακετυλενικού δεσμού.

Και στις δύο περιπτώσεις δημιουργούνται κώνοι θετικής θωράκισης - διαμαγνητική προστασία ή αρνητικής θωράκισης - παραμαγνητικής προστασίας (κατ' άλλους παραμαγνητική απο-προστασίας) οπότε ανάλογα με τη θέση των πρωτονίων έχουμε παραμαγνητικές και διαμαγνητικές επιδράσεις που αντικατοπτρίζουν μεγάλες ή μικρές τιμές στη κλίμακα δ .

Σχηματική παράσταση που φαίνεται ότι τα πρωτόνια του αιθυλενικού δεσμού, το αλδεϋδικό πρωτόνιο, τα αρωματικά πρωτόνια και το ισημερινό πρωτόνιο υφίστανται την επίδραση της αρνητικής θωράκισης και δίνουν σχετικά μεγάλες τιμές στην κλίμακα δ. Αντίθετα τα πρωτόνια του ακετυλενικού δεσμού υφίστανται ^{εγν επίδραση} θετικής θωράκισης και δίνουν μικρές τιμές στην κλίμακα δ.

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

*Nuclear Magnetic Resonance
Spectroscopy (NMR)*