

Θεοδότ Μουρομούστακος  
Ανδρέας Τζάνης  
Γεωργίου Σπυρούλια  
Εμμανουήλ Μικρός

Αντωνίου Κολοκούρη  
Κωνσταντίνου Παπακωνσταντίνου  
Ιωάννη Γεροθανάση  
Ιωάννη Ματσούκας

# Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός



Θ. Μαυρομούστακος, Α. Τζάνης, Γ. Σπυρούλιας, Ε. Μικρός, Α. Κολοκούρης, Κ. Παπακωνσταντίνου, Ι. Γεροθανάσης, Ι. Ματσούκας.  
Εκδόσεις Συμμετρία 2019.  
ISBN 978-960-266-504-6.



## ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

(**N**UCLEAR **M**MAGNETIC **R**ESONANCE SPECTROSCOPY)

### Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

NMR φάσματα πρώτης και δεύτερης τάξεως

Δρ. Ανδρομάχη Τζάνη  
[atzan@chem.uoa.gr](mailto:atzan@chem.uoa.gr)

27/03/2023

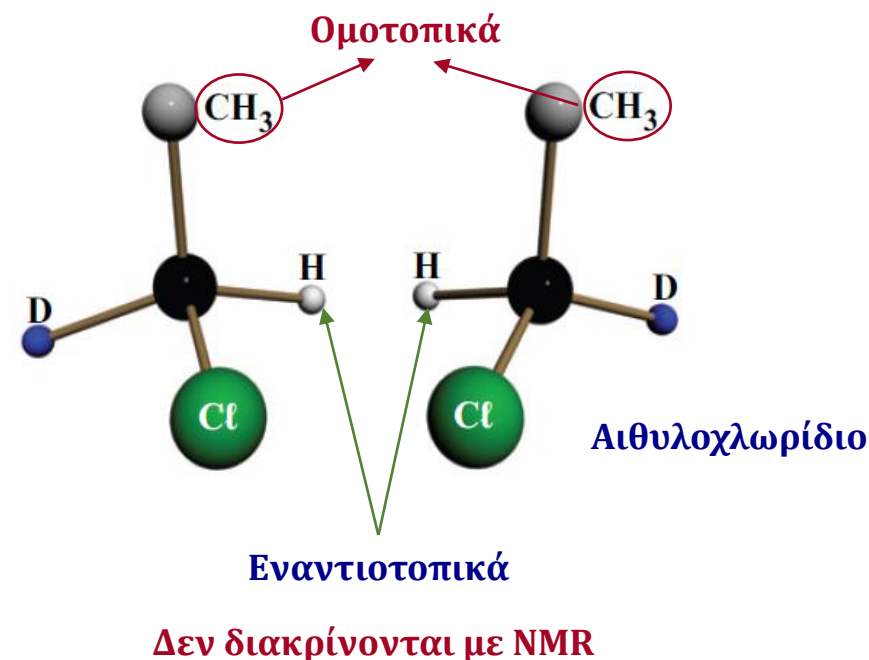
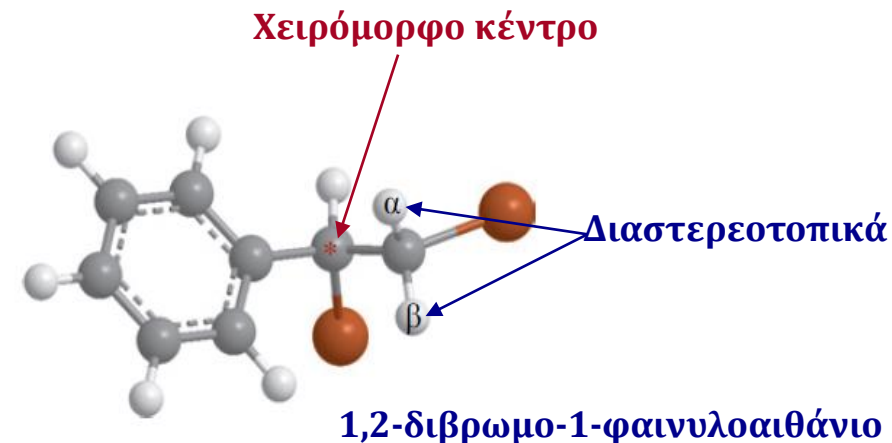
## Ας θυμηθούμε...

Όταν δυο πρωτόνια σχετίζονται με **περιστροφική συμμετρία** και είναι **ισόχρονα** ονομάζονται **ομοτοπικά** (αν αντικατασταθεί το ένα H με D δεν προκύπτει χειρικό κέντρο).

Όταν δυο πρωτόνια σχετίζονται με **ανακλαστική συμμετρία** και είναι **ισόχρονα** ονομάζονται **εναντιοτοπικά** (αν αντικατασταθεί το ένα H με D προκύπτει ζεύγος εναντιομερών).

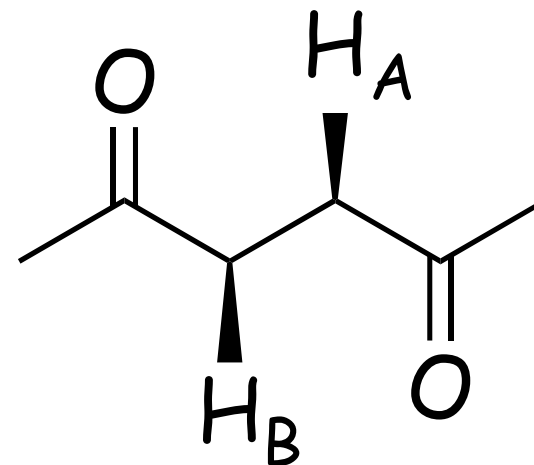
Όταν δυο πρωτόνια δεν είναι ομοτοπικά ή εναντιοτοπικά και είναι **ανισόχρονα** τότε τα πρωτόνια είναι και ονομάζονται **διαστερεοτοπικά**

[Π.χ πρωτόνια μεθυλενικής ομάδας δίπλα σε ασύμμετρο κέντρο (\*)]

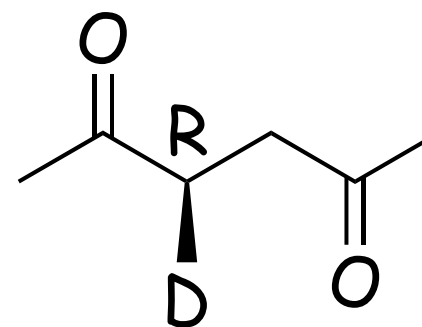
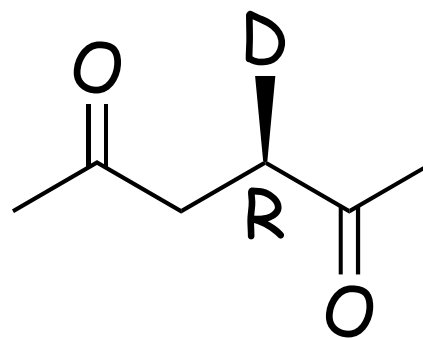


## Άσκηση

Ποια είναι η σχέση μεταξύ  $H_A$  και  $H_B$ ;

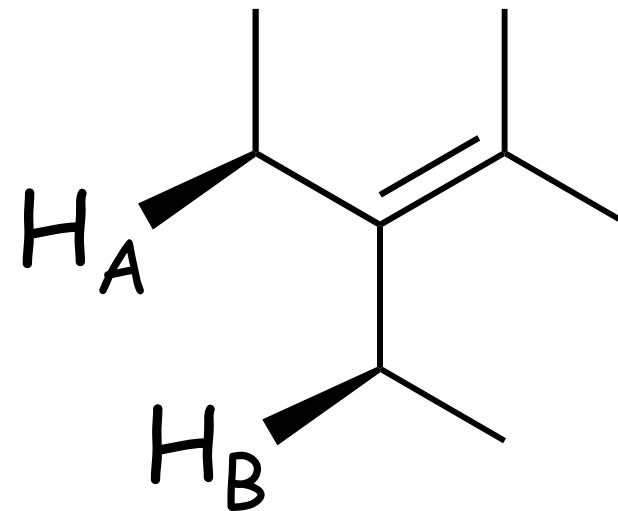


- A. Ομοτοπικά
- B. Διαστερεοτοπικά
- C. Εναντιοτοπικά



## Άσκηση

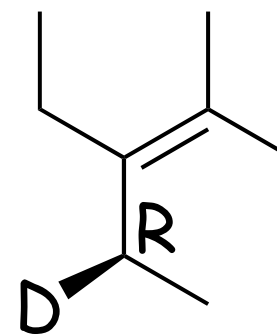
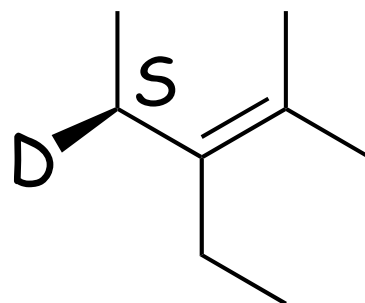
Ποια είναι η σχέση μεταξύ  $H_A$  και  $H_B$ ;



A. Ομοτοπικά

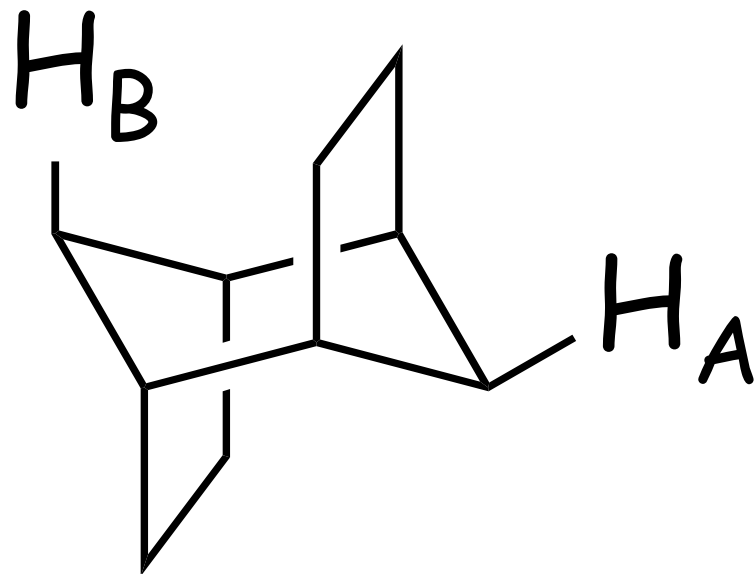
B. Διαστερεοτοπικά

C. Εναντιοτοπικά

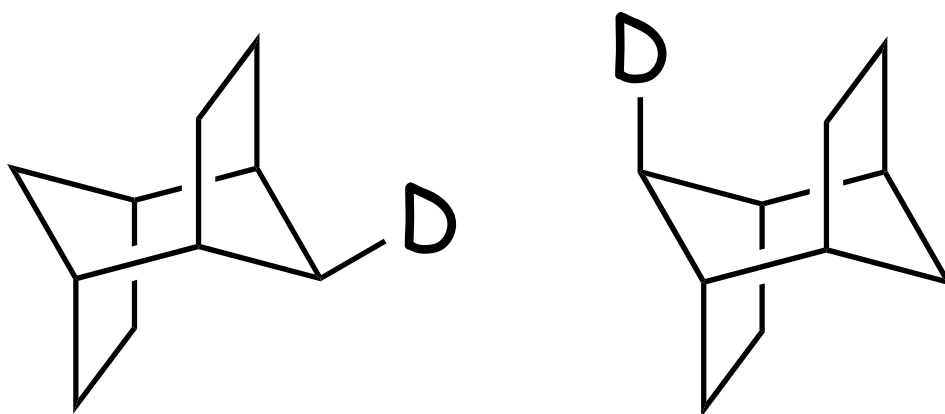


## Άσκηση

Ποια είναι η σχέση μεταξύ  $H_A$  και  $H_B$ ;

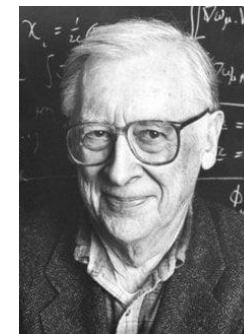


- A. Ομοτοπικά
- B. Διαστερεοτοπικά
- C. Εναντιοτοπικά



# Συστήματα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης

Για την περιγραφή διαφόρων φασμάτων NMR σύμφωνα με την πολυπλοκότητά τους, έχει προταθεί μια ονοματολογία που εισήγαγε ο Pople.



(1925 - 2004)

[John A. Pople](#)

[Nobel Prize in Chemistry 1998](#) "for his development of computational methods in quantum chemistry"

Πυρήνες υδρογόνου, των οποίων οι αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις απέχουν τόσο, ώστε να είναι ευδιάκριτοι μεταξύ τους, αναφέρονται με τα γράμματα A, M, X.

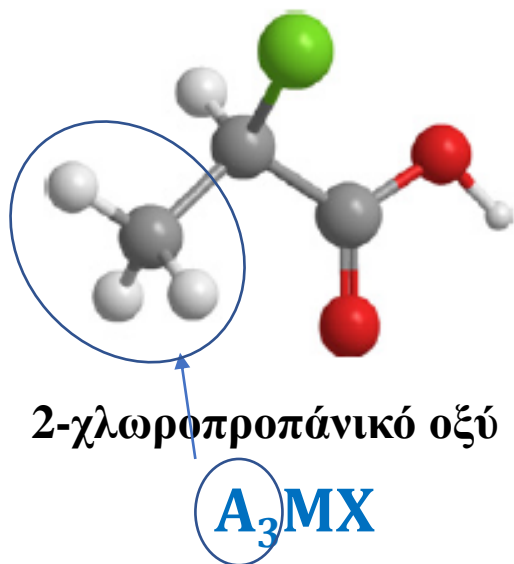
Αν οι απορροφήσεις των πρωτονιών που συζεύγουν είναι αρκετά κοντά και η πολλαπλότητα δεν ερμηνεύεται από τον κανόνα n+1, τότε τα συστήματα αυτά ονομάζονται AB ή ABΓ και εκφράζουν φάσματα 2<sup>ης</sup> τάξης.



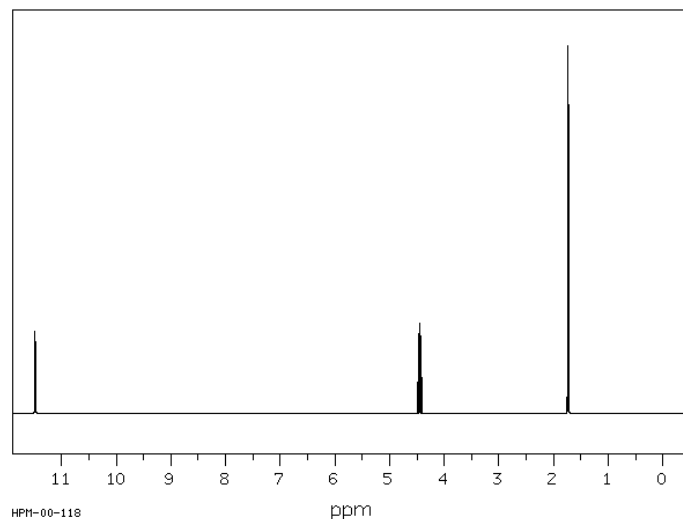
# Συστήματα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης

Πυρήνες υδρογόνου, των οποίων οι αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις απέχουν τόσο, ώστε να είναι ευδιάκριτοι μεταξύ τους, αναφέρονται με τα γράμματα A, M, X.

Όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση  $\Delta\nu$  μεταξύ των δύο κορυφών απορρόφησης συγκριτικά με αυτή της σταθεράς σύζευξης  $J$  τα φάσματα που λαμβάνονται είναι περισσότερο **ευκρινή**.



A<sub>α</sub>X<sub>χ</sub> ή A<sub>α</sub>M<sub>μ</sub>X<sub>χ</sub> συστήματα, όπου οι δείκτες **α, μ, χ** δηλώνουν τον αριθμό των ομοειδών πυρήνων.



$$\frac{\Delta\nu}{J} > 6$$

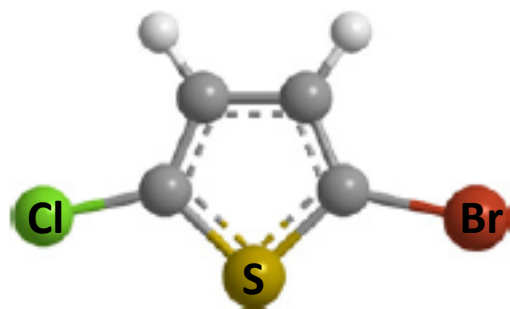
# Συστήματα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης

Συστήματα τέτοιων πυρήνων ονομάζονται  $A_\alpha B_\beta$  ή  $A_\alpha B_\beta \Gamma_\gamma$  και δίνουν φάσματα 2<sup>ης</sup> τάξης.

Τα **αρωματικά συστήματα** είναι εκείνα που τις περισσότερες φορές παρουσιάζουν **φάσματα 2<sup>ης</sup> τάξης**

διότι

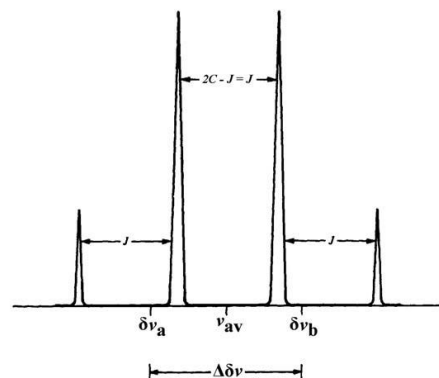
οι χημικές μετατοπίσεις αρκετών αρωματικών πρωτονίων βρίσκονται πολύ κοντά, ενώ οι σταθερές σύζευξης είναι σχετικά μεγάλες



2-βρωμο-5-χλωροθειοφαίνιο

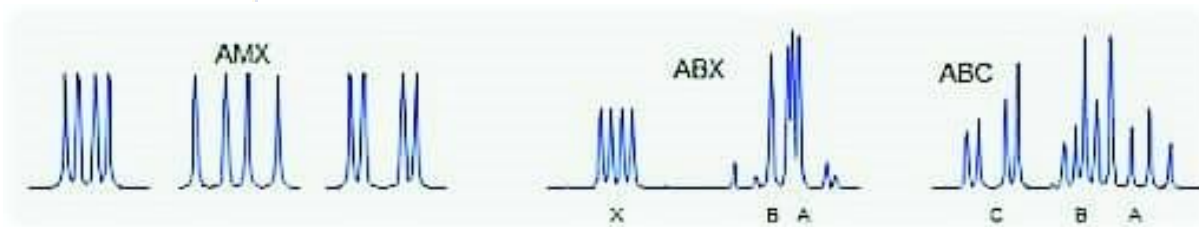
**AB**

$$0 < \frac{\Delta\nu}{J} < 6$$



**AB τετραπλή**

$$\frac{\Delta\nu}{J} = \frac{4,7 \text{ Hz}}{3,9 \text{ Hz}} = 1,2$$

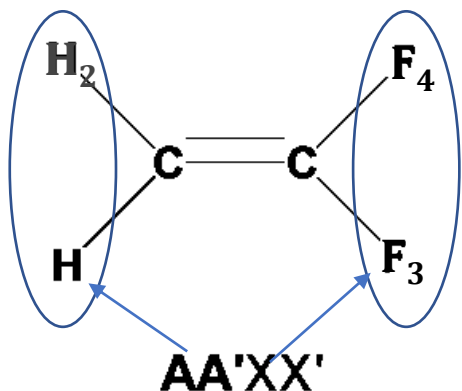




# Συστήματα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης

Όταν δύο πυρήνες έχουν χημική ισοδυναμία (ισόχρονοι), αλλά όχι μαγνητική ισοδυναμία (ανισότιμοι) παριστάνονται με το ίδιο γράμμα (με το ένα να είναι τονισμένο)

π.χ. AA'XX', AA'BB



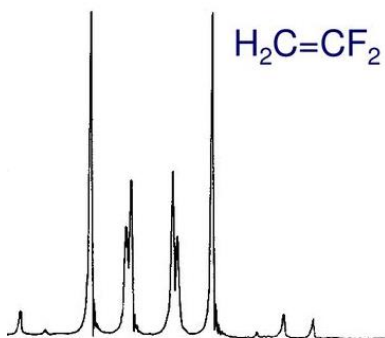
$\text{H}_1$  &  $\text{H}_2 \Rightarrow$  ίδια χημική μετατόπιση: Χημικά ισοδύναμα Ομοτοπικά

$^3\text{J H}_1\text{F}_4 \Rightarrow \text{CIS}$

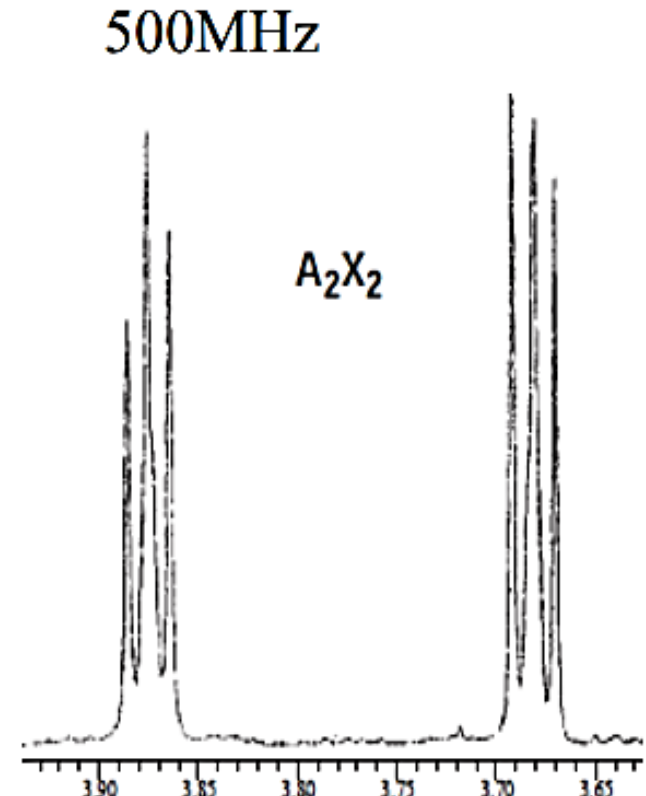
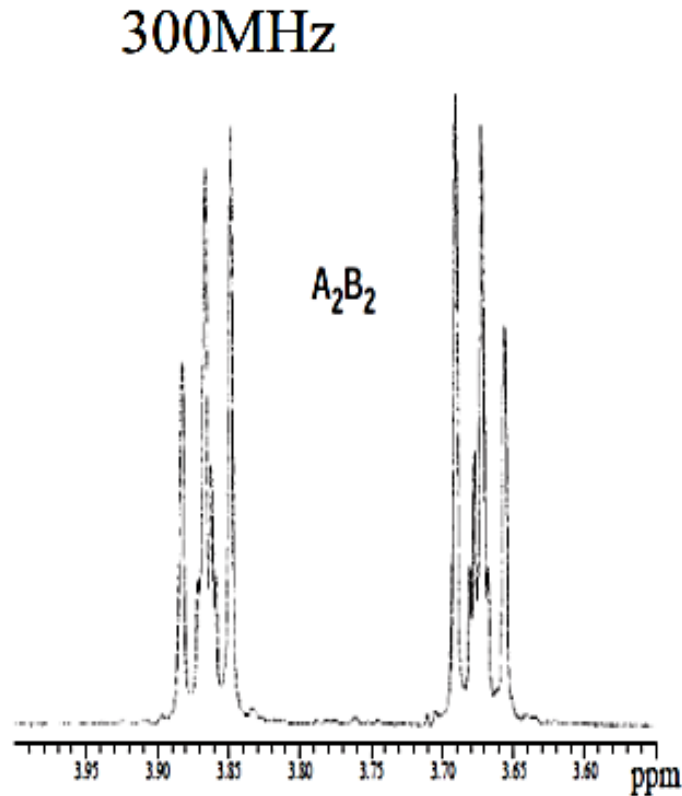
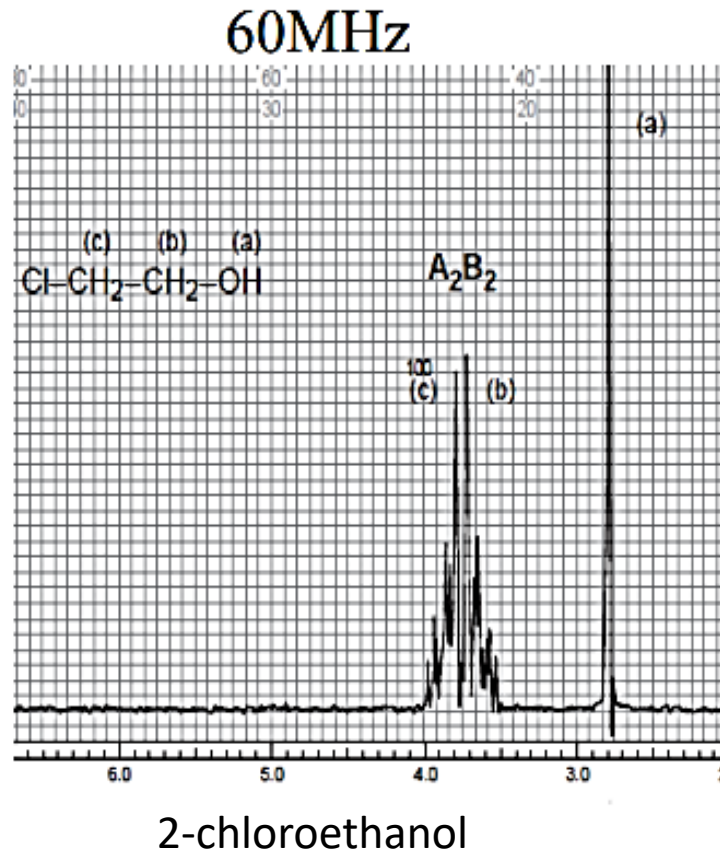
$^3\text{J H}_2\text{F}_4 \Rightarrow \text{TRANS}$

Τα δύο πρωτόνια συνδέονται με τους ίδιους πυρήνες με διαφορετική σύζευξη!

Μαγνητικά μη ισοδύναμα

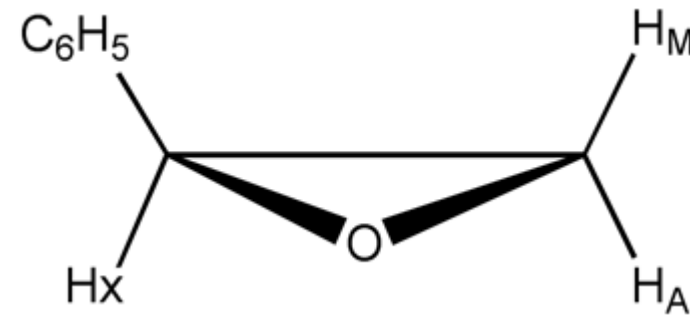
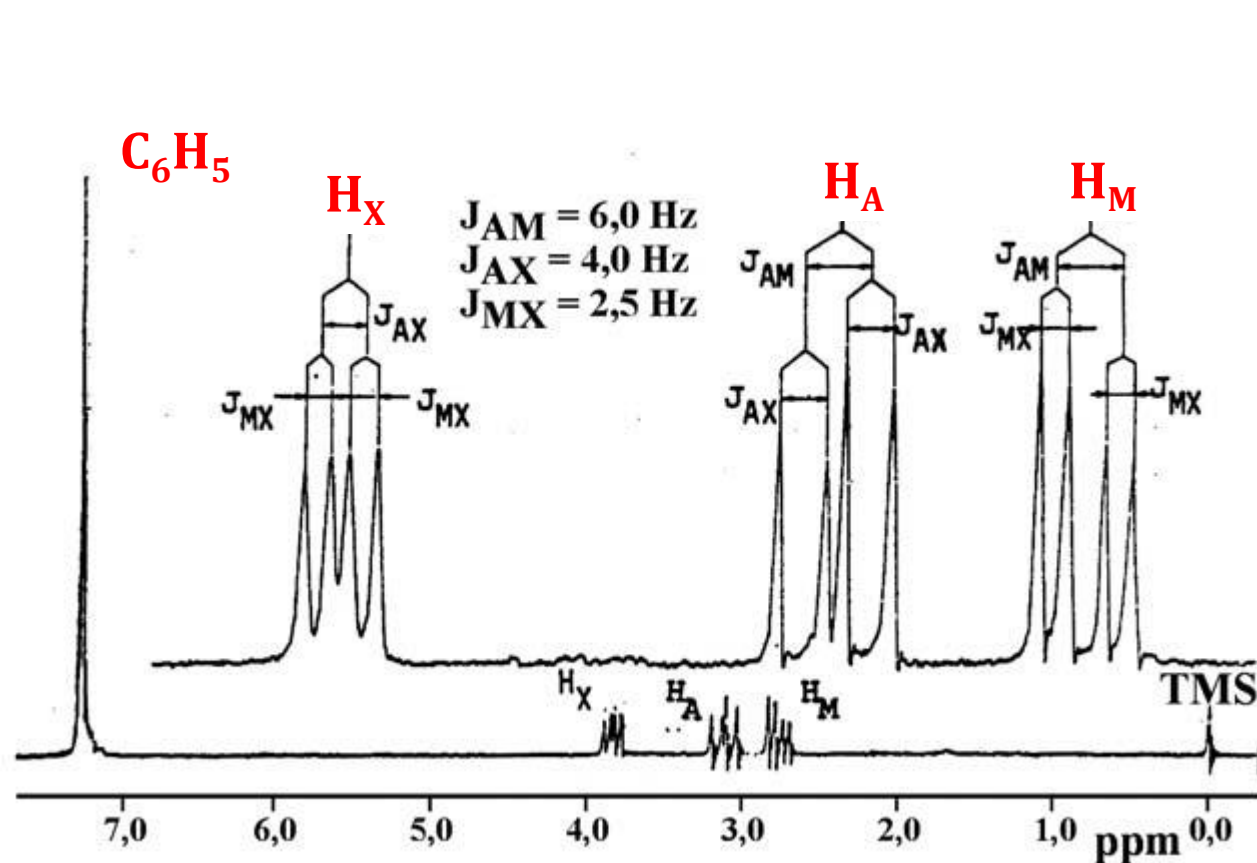


# Επίδραση του μαγνητικού πεδίου στα συστήματα spin



# Παράδειγμα 1

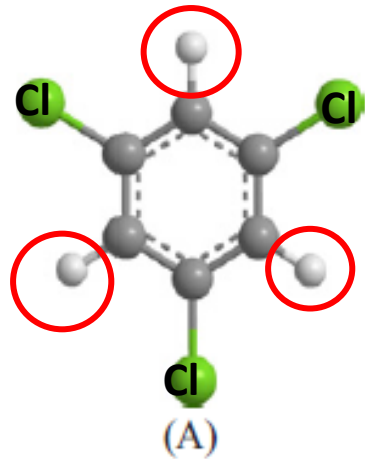
Το NMR φάσμα του εποξειδίου του στυρενίου αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός AMX συστήματος.



Ο  $n+1$  κανόνας δεν μπορεί να εφαρμοσθεί, γιατί τα πρωτόνια  $H_A$  και  $H_M$  του ίδιου ατόμου άνθρακα είναι **μαγνητικά μη ισοδύναμα**.

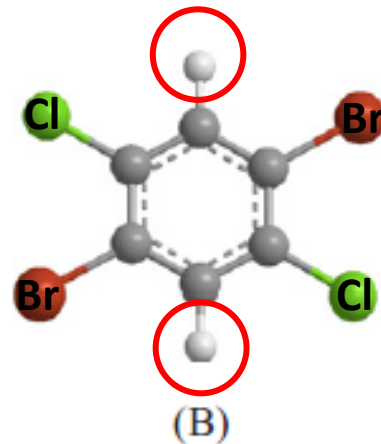
# Άσκηση 1

Σε ποια συστήματα spin αντιστοιχούν οι παρακάτω ενώσεις;



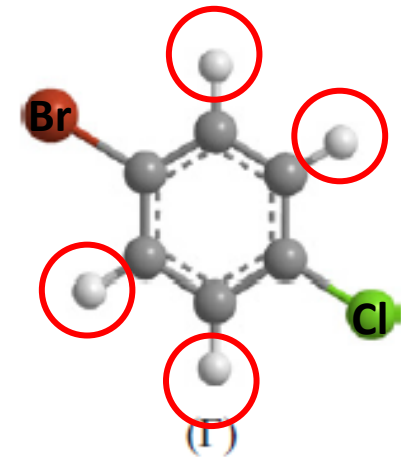
Χημική και  
Μαγνητική  
ισοδυναμία

$A_3$



Χημική και  
Μαγνητική  
ισοδυναμία

$A_2$

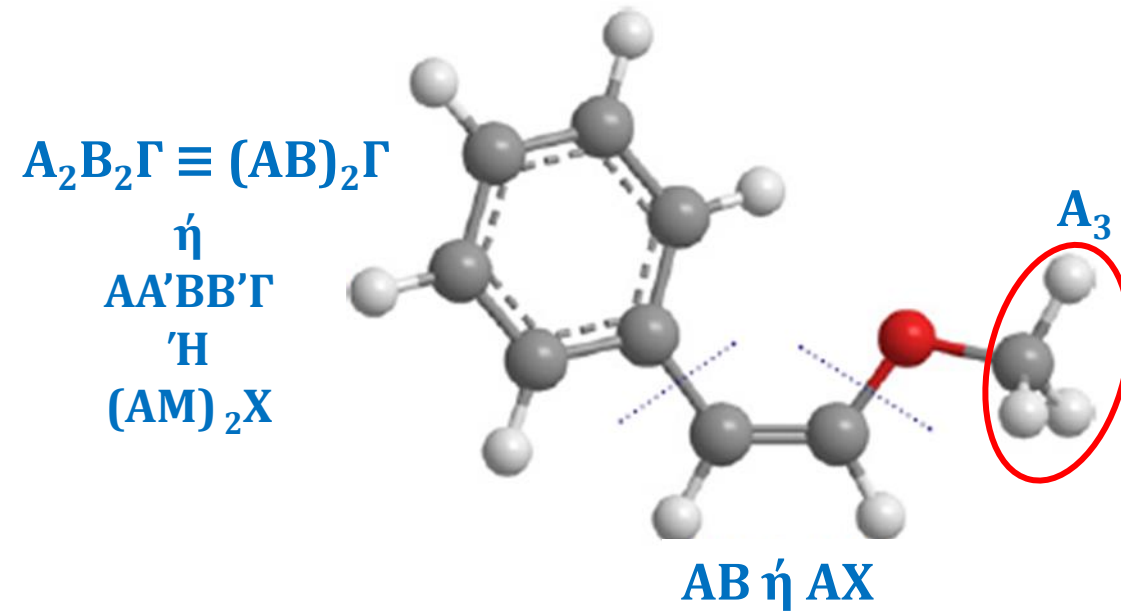


Μαγνητική μη  
ισοδυναμία

$AA'BB'$

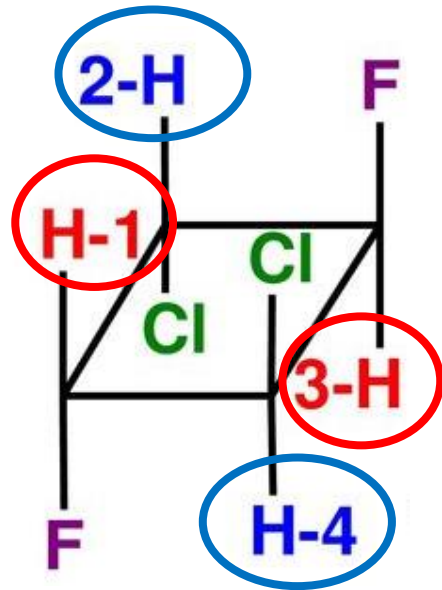
## Παράδειγμα 2

Ένωση με διαφορετικά συστήματα spin σύζευξης.



## Άσκηση 2

Σε ποιο συστήματα spin αντιστοιχεί η παρακάτω ένωση;



Όταν δυο πρωτόνια σχετίζονται με ανακλαστική συμμετρία και είναι ισόχρονα ονομάζονται εναντιοτοπικά (αν αντικατασταθεί το ένα H με D προκύπτει ζεύγος εναντιομερών).



$$J_{H1-H2} \neq J_{H1-H4}$$

**$AA'MM'XX$  spin system**

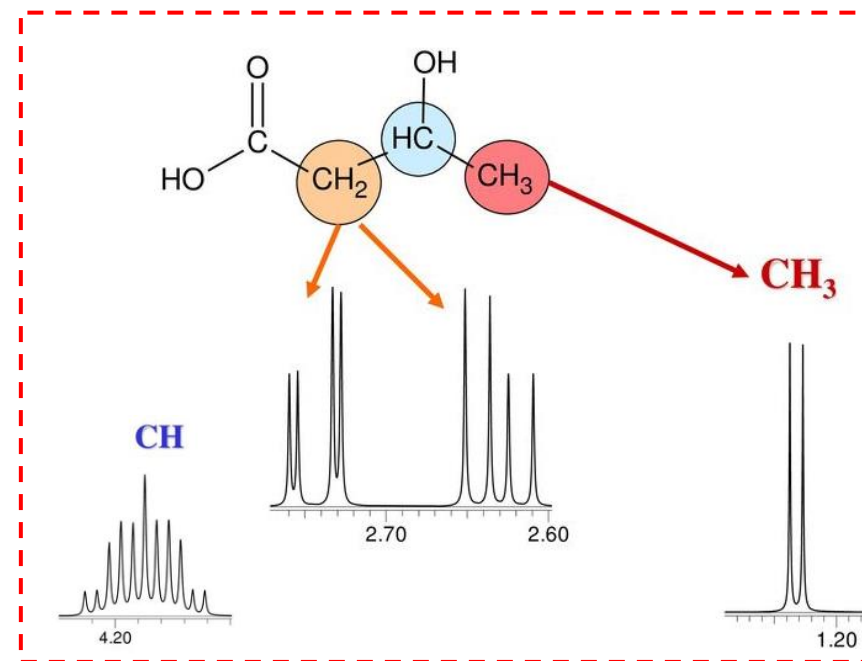
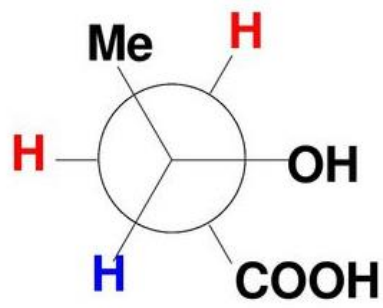
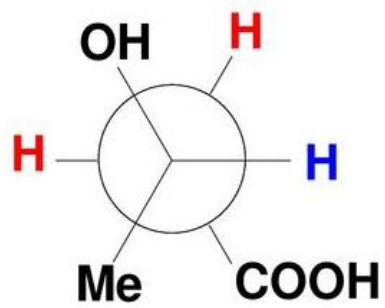
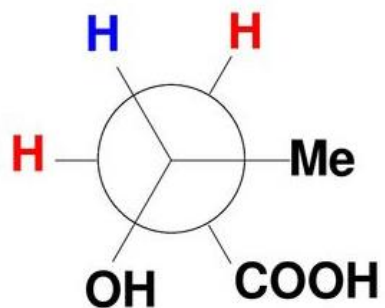
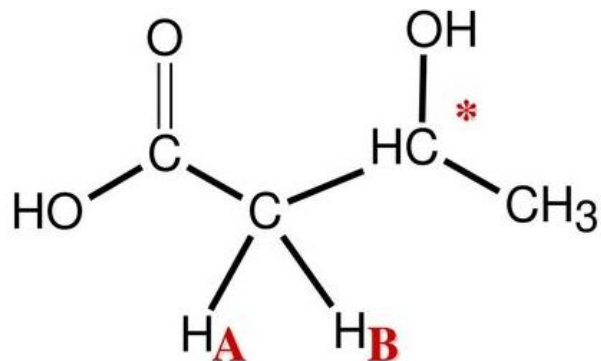
## Άσκηση 2

Σε ποιο συστήματα spin αντιστοιχεί η παρακάτω ένωση;

**ABX**

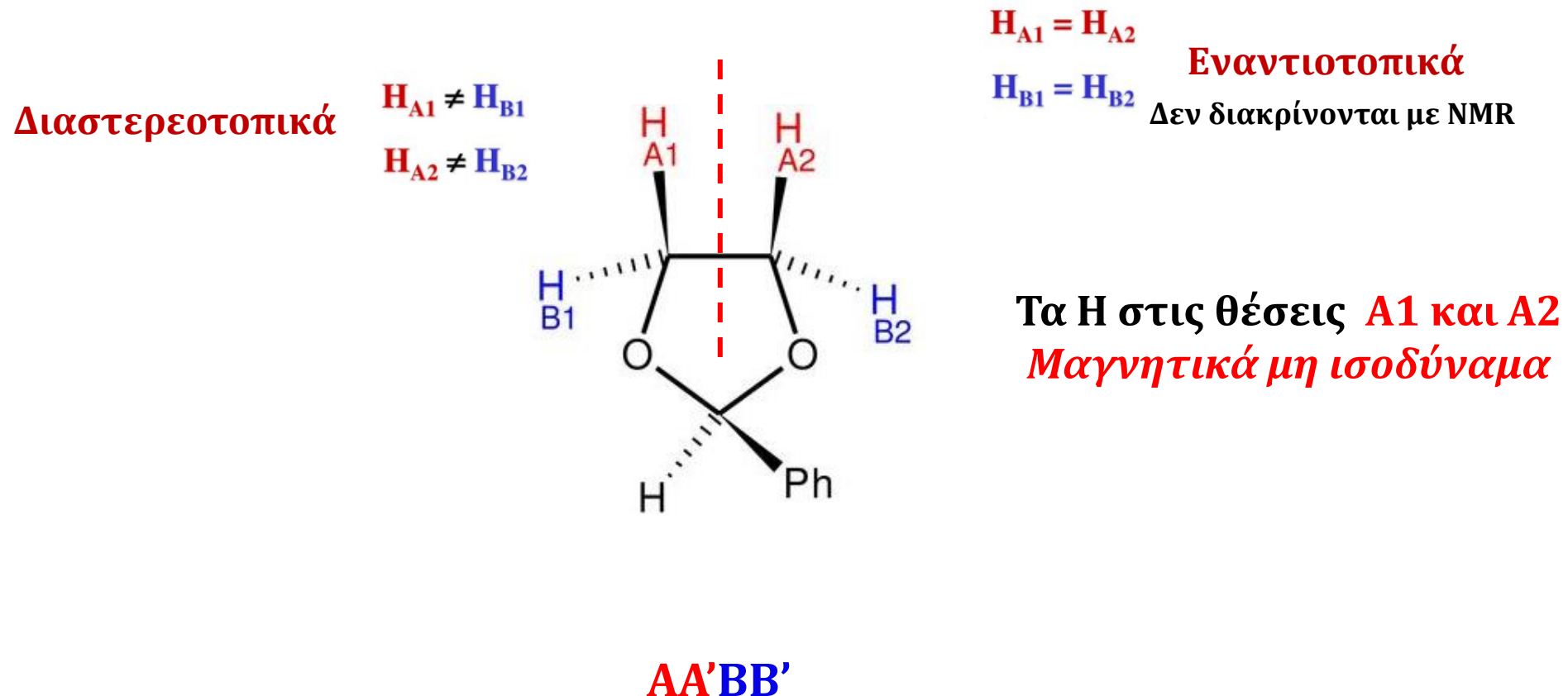
Όταν δυο πρωτόνια δεν είναι ομοτοπικά ή εναντιοτοπικά και είναι ανισόχρονα τότε τα πρωτόνια είναι και ονομάζονται διαστερεοτοπικά

[Π.χ πρωτόνια μεθυλενικής ομάδας δίπλα σε ασύμμετρο κέντρο (\*)]



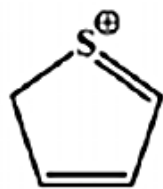
# Άσκηση 3

Σε ποιο συστήματα spin αντιστοιχεί η παρακάτω ένωση;

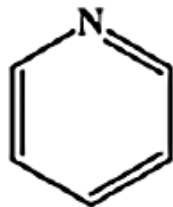




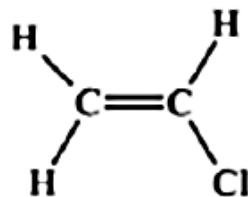
Σε ποια συστήματα spin αντιστοιχούν οι παρακάτω ενώσεις;  
 [Θεωρήστε ότι τα αρωματικά συστήματα ακολουθούν κανόνες ανωτέρας τάξης]



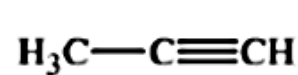
AA'BB'



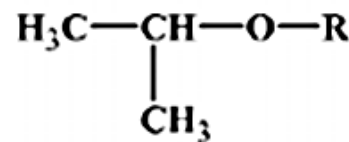
AA'BB'Γ



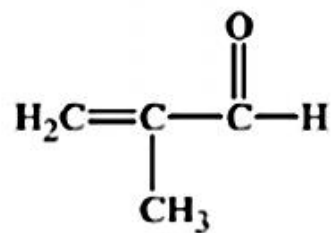
A<sub>2</sub>M



A<sub>3</sub>M



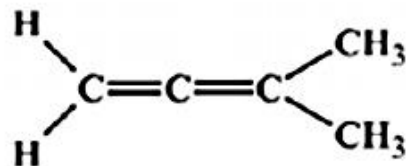
A<sub>3</sub>MX<sub>3</sub>



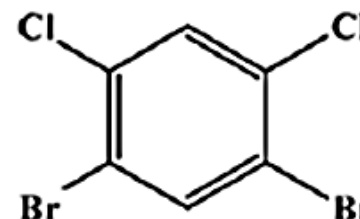
A<sub>2</sub>M<sub>3</sub>X



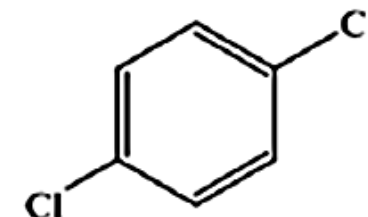
A<sub>3</sub>M<sub>2</sub>X



A<sub>2</sub>M<sub>6</sub>



AA'



AA'BB'

# Βιβλιογραφία

**«Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός» Θ. Μαυρομούστακος, Α. Τζάκος, Γ. Σπυρούλιας, Ε. Μικρός, Α. Κολοκούρης, Κ. Παπακωνσταντίνου, Ι. Γεροθανάσης, Ι. Ματσούκας. Εκδόσεις Συμμετρία 2019. ISBN 978-960-266-504-6.**