

Θεοδ. Μαυρομούστακος  
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 5<sup>ο</sup> Αρχές φασματοσκοπίας $^{13}\text{C}$

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

27/03/2023

# Αρχές φασματοσκοπίας $^{13}\text{C}$

Η φασματοσκοπία του πυρήνα  $^{13}\text{C}$  παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα έναντι αυτής του πρωτονίου.

**Μειονεκτήματα είναι ότι:**

- (α) οι πυρήνες  $^{13}\text{C}$  απαντούν στη φύση σε ποσοστό **1,1%** σε σχέση με τους πυρήνες  $^{12}\text{C}$
- (β) η δε **ευαισθησία τους είναι σημαντικά μειωμένη** σε σχέση με την ευαισθησία, που παρουσιάζουν οι πυρήνες του πρωτονίου (1/5700).
- (γ) η φασματοσκοπία πρωτονίου είναι ποσοτική και με ολοκλήρωση των κορυφών λαμβάνουμε δεδομένα για τον αριθμό των ατόμων πρωτονίων που περιέχονται στην εξεταζόμενη ένωση

Η δυνατότητα της **πλήρους ετεροπυρηνικής αποσύζευξης** αποτέλεσε μεγάλο βήμα στη διάδοση της φασματοσκοπίας  $^{13}\text{C}$ .

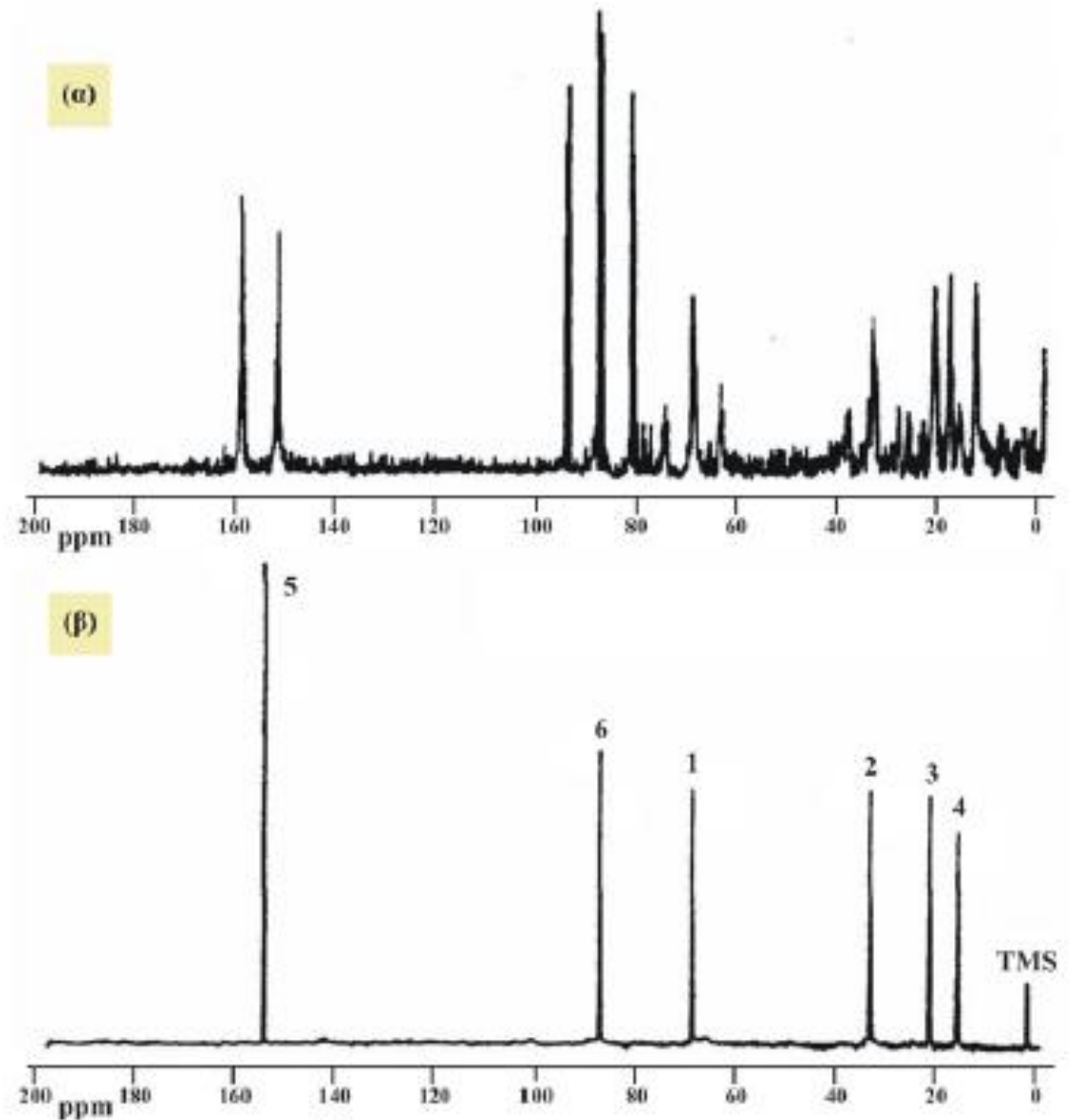
Τα συζευγμένα φάσματα  $^{13}\text{C}$  (δηλαδή φάσματα στα οποία παρατηρείται σύζευξη πυρήνων  $^{13}\text{C}$  και πρωτονίων) παρουσιάζουν **πολύπλοκη εικόνα με επικάλυψη** διαφόρων πολλαπλών κορυφών.

**$J = 110\text{-}320 \text{ Hz}$  μεταξύ των πυρήνων  $^{13}\text{C}$  και πρωτονίου της ομάδας  $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ .**

## Αποσύζευξη σε φάσματα $^{13}\text{C}$



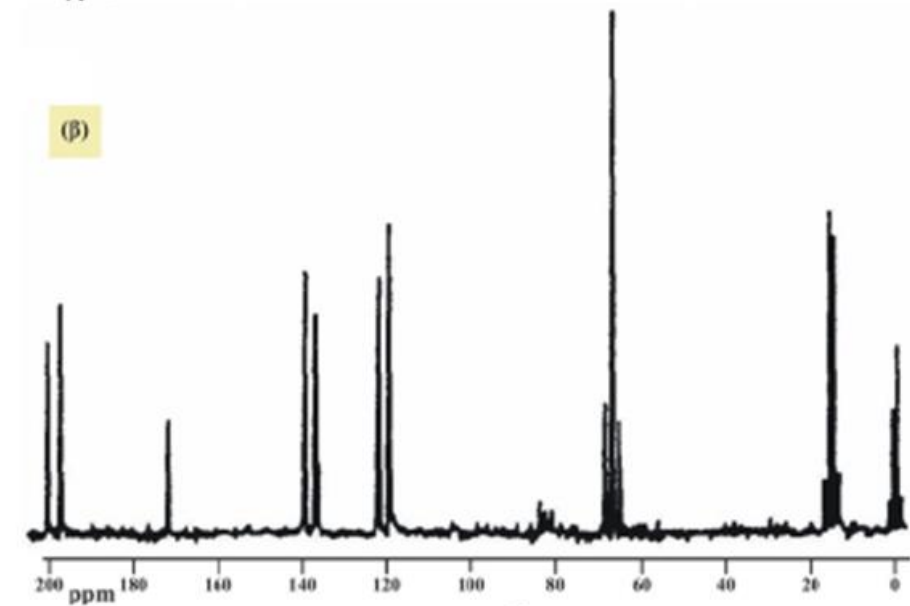
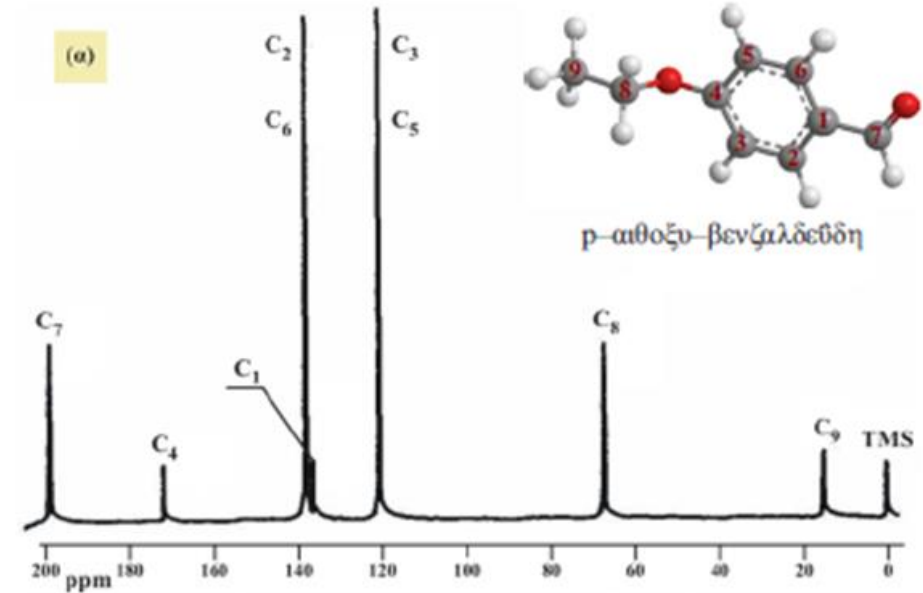
n-βουτυλικός βινυλαιθέρας



Σχήμα 5.1.1. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  του n-βουτυλικού βινυλαιθέρα: (άνω) συζευγμένο, (κάτω) αποσυζευγμένο.

## Μερική αποσύζευξη σε φάσματα $^{13}\text{C}$

Μερική αποσύζευξη επιτυγχάνεται με τη τεχνική αποσύζευξης εκτός συντονισμού (**Off-Resonance Decoupling**).

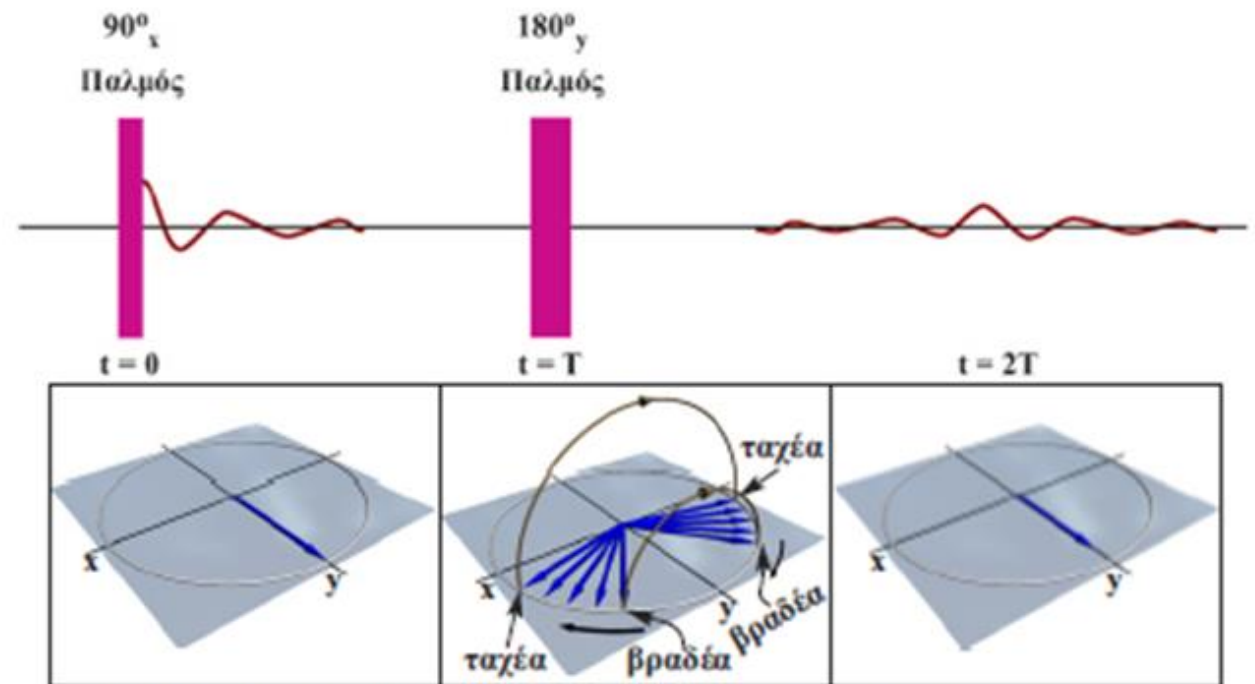


Ένα αντιπροσωπευτικό πείραμα, που κάνει χρήση πολλαπλών παλμών, είναι το DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) το οποίο επιτρέπει διάκριση και ταυτοποίηση διαφόρων ειδών ανθράκων (πρωτοταγών, δευτεροταγών, τριτοταγών και τεταρτοταγών). Το πείραμα αυτό χρησιμοποιεί μια ακολουθία παλμών, που βελτιώνει το λαμβανόμενο σήμα.

Αυτή η ακολουθία των παλμών προκαλεί ηχώ (spin echo sequence) και είναι η ακόλουθη:

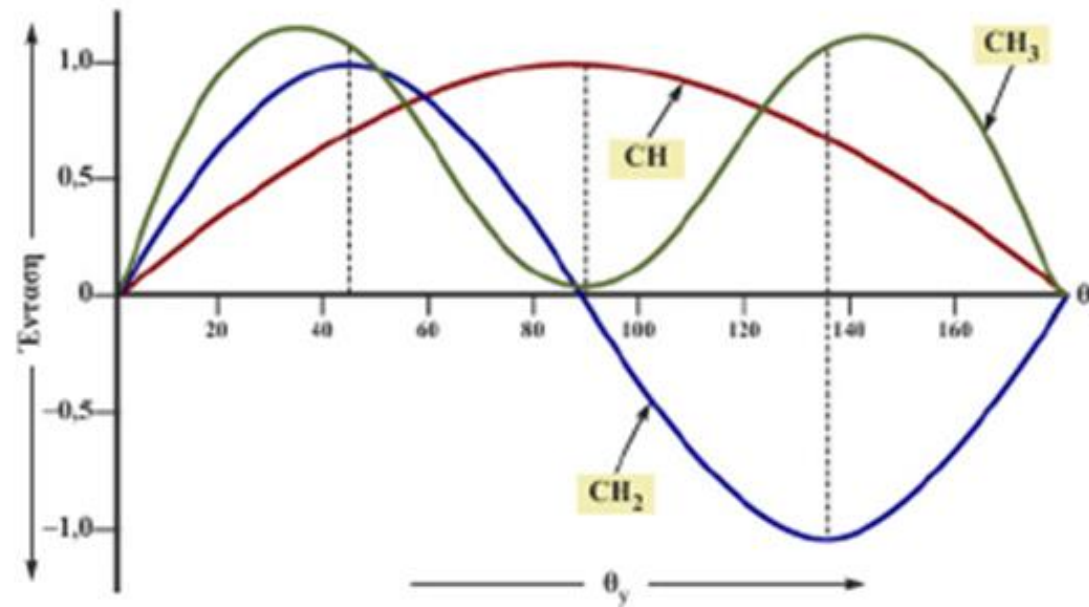
$$\frac{\pi}{2} - \tau_D - \pi - \tau_D - \text{ηχώ}$$

[ μέθοδος «ηχώ των spin»



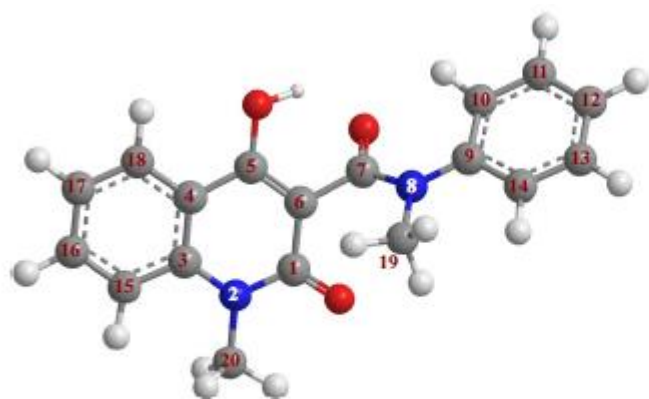
Σχήμα 5.2.1. Η ακολουθία παλμών στο πείραμα «ηχώ των αυτοστροφομένων».

- Καταγραφή ενός συνηθισμένου φάσματος αποσύζευξης ευρείας ζώνης
- Καταγραφή ενός φάσματος **DEPT-90**, όπου εμφανίζονται σήματα οφειλόμενα σε τριτοταγείς άνθρακες **CH**
- Καταγραφή ενός φάσματος **DEPT-135**, όπου **CH<sub>3</sub>** και **CH** εμφανίζονται ως θετικά σήματα και οι άνθρακες **CH<sub>2</sub>** ως αρνητικά



Σχήμα 5.3.1. Συνοπτικό σχεδιάγραμμα έντασης κορυφών σε πείραμα DEPT σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη γωνία  $\theta_y$ .

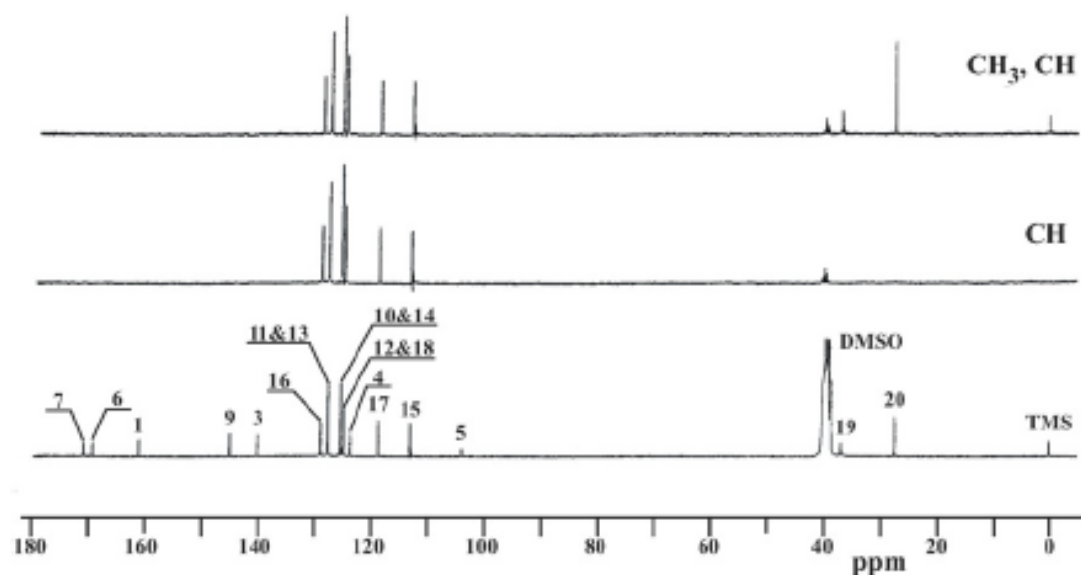




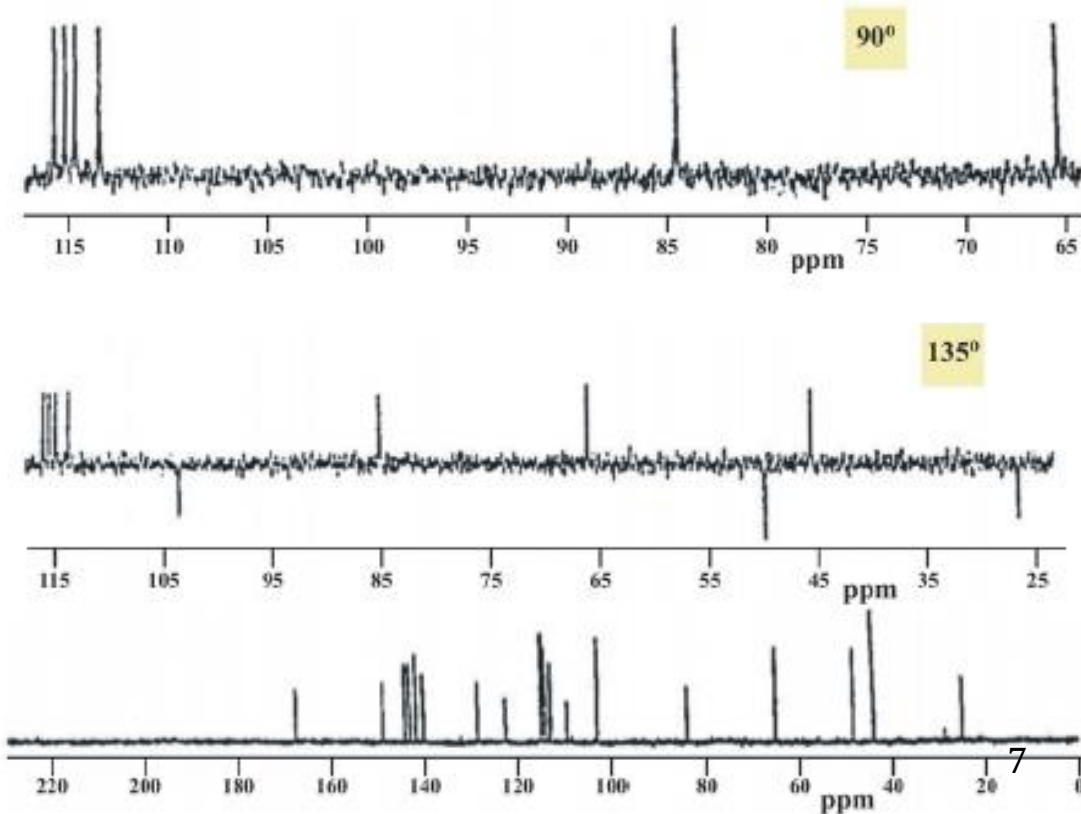
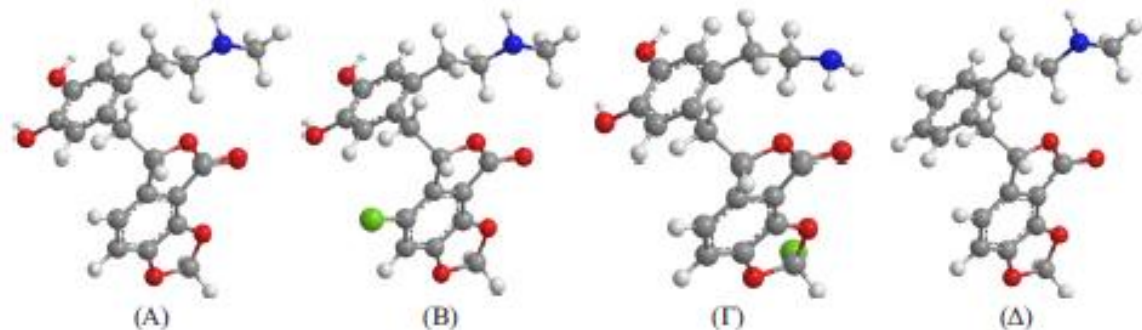
Λινομίδη

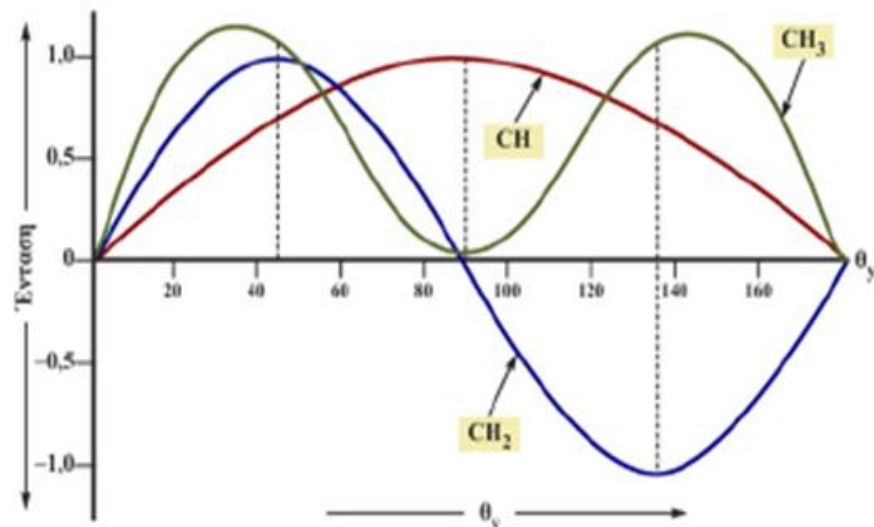


Η λινομίδη είναι δραστικό φάρμακο που χρησιμοποιούνταν στην δεκαετία του 1990 για την επιβράδυνση της σκλήρυνσης κατά πλάκαας.



**Σχήμα 5.3.2.** Φάσμα DEPT της λινομίδης. Το άνω φάσμα περιέχει  $-CH$  και  $-CH_3$  άνθρακες, ενώ το μεσαίο φάσμα περιέχει μόνο  $-CH$  άνθρακες. Το κάτω φάσμα περιέχει και τεταρτοταγή άτομα άνθρακα. Αυτά μπορούν να ταυτοποιηθούν με αφαίρεση των δύο άνω φασμάτων από το κάτω (ολικό) φάσμα.



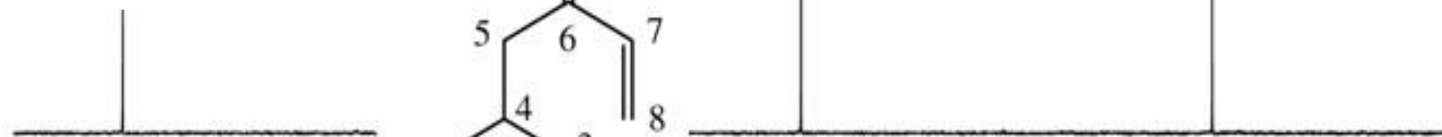


## DEPT C-13 NMR Spectra

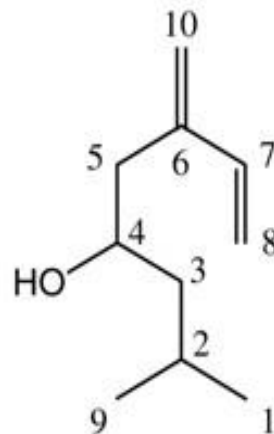
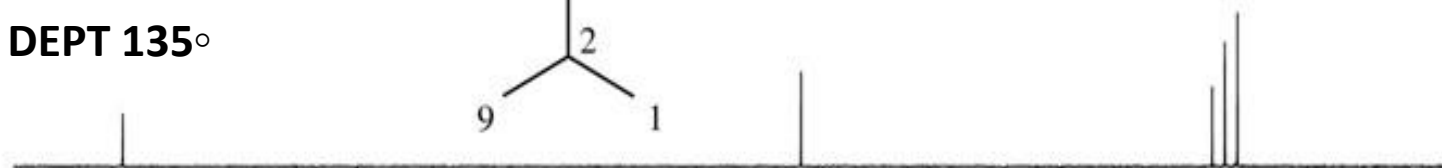
Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT Spectroscopy)

Type	C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
135°	0	+	-	+
90°	0	+	0	0
45°	0	+	+	+
Normal	+	+	+	+

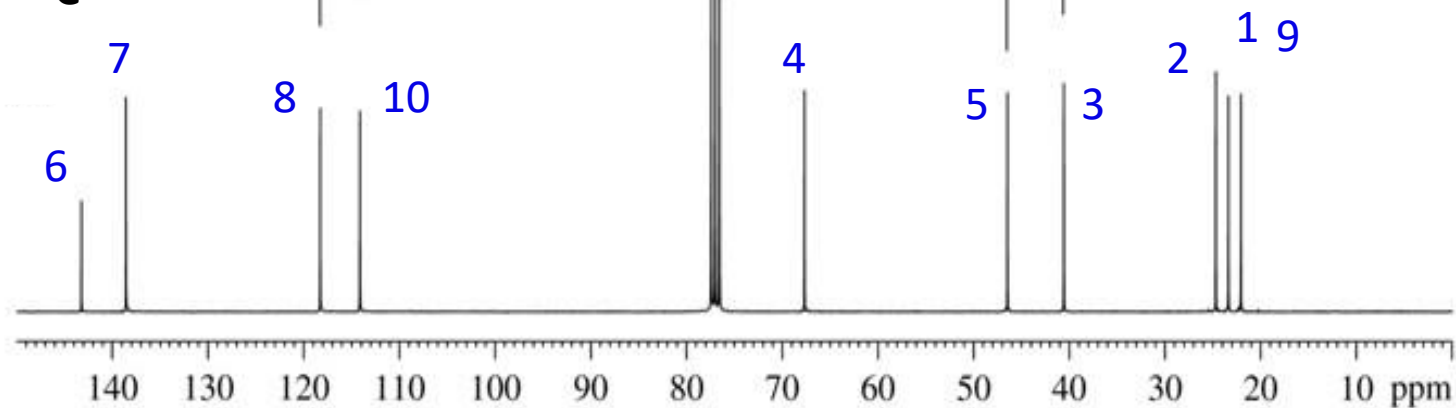
DEPT 90°



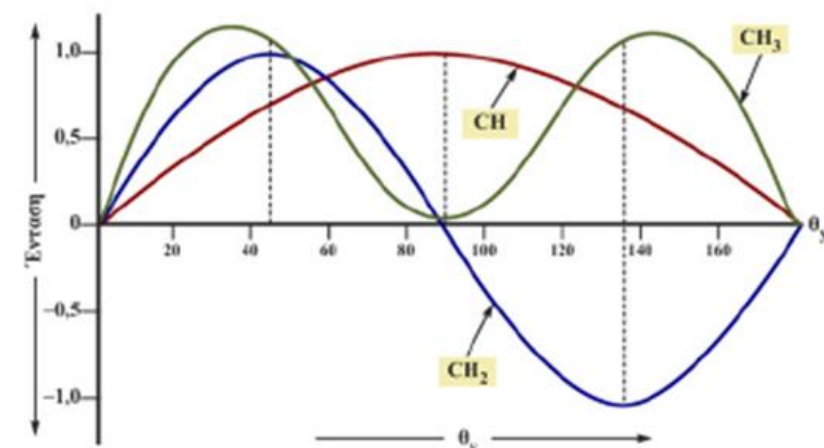
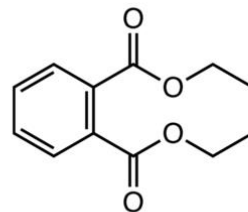
DEPT 135°



<sup>13</sup>C



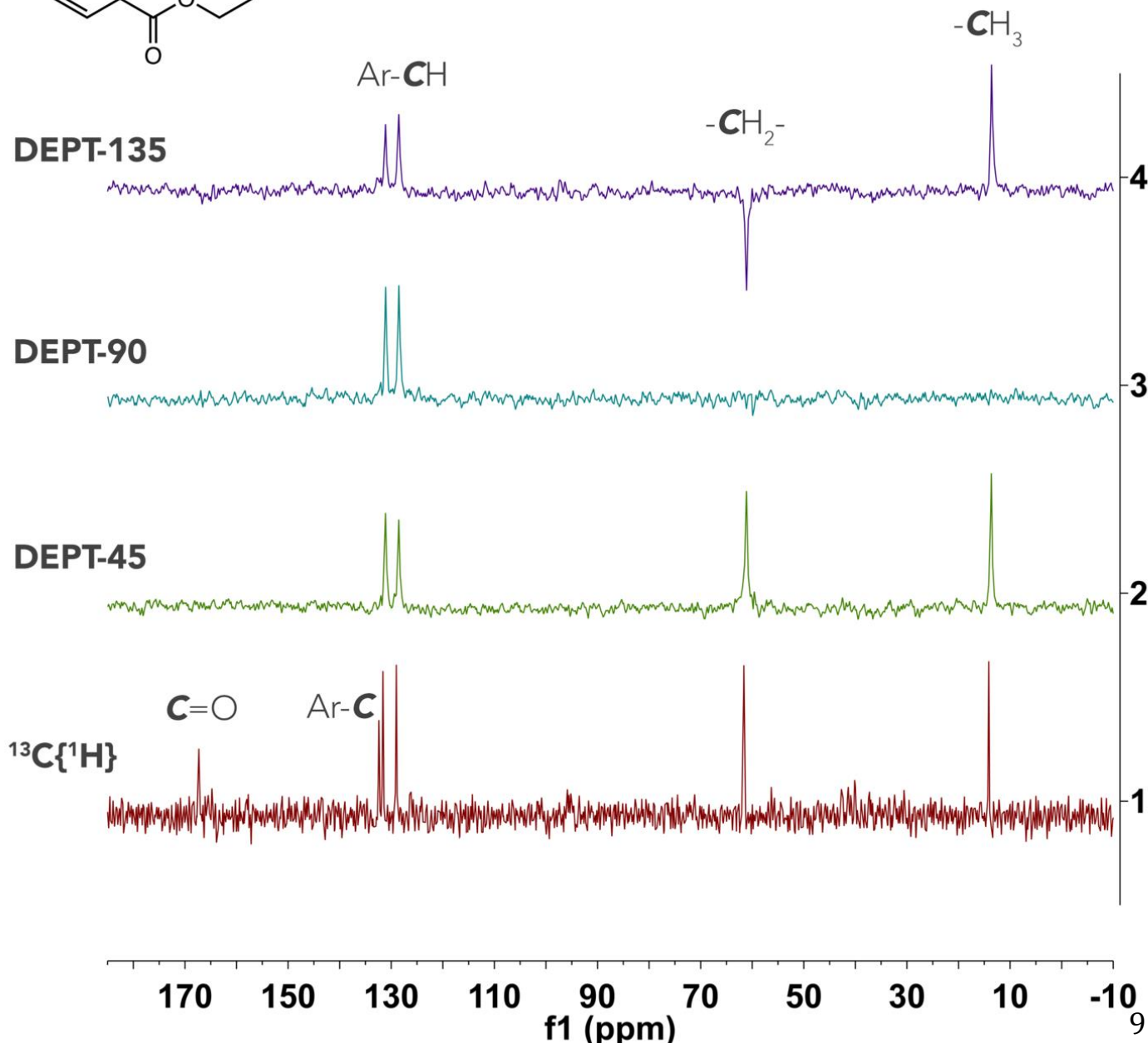




## DEPT C-13 NMR Spectra

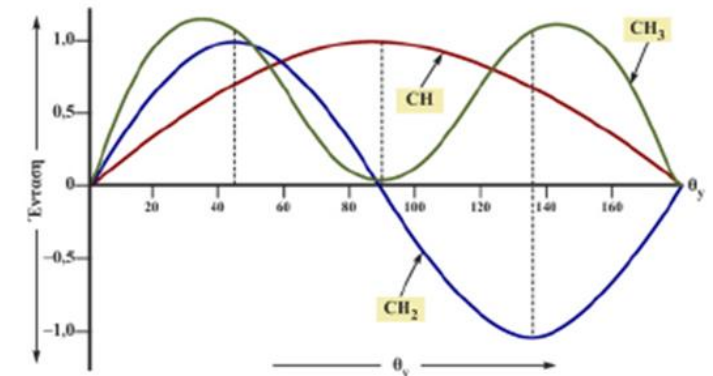
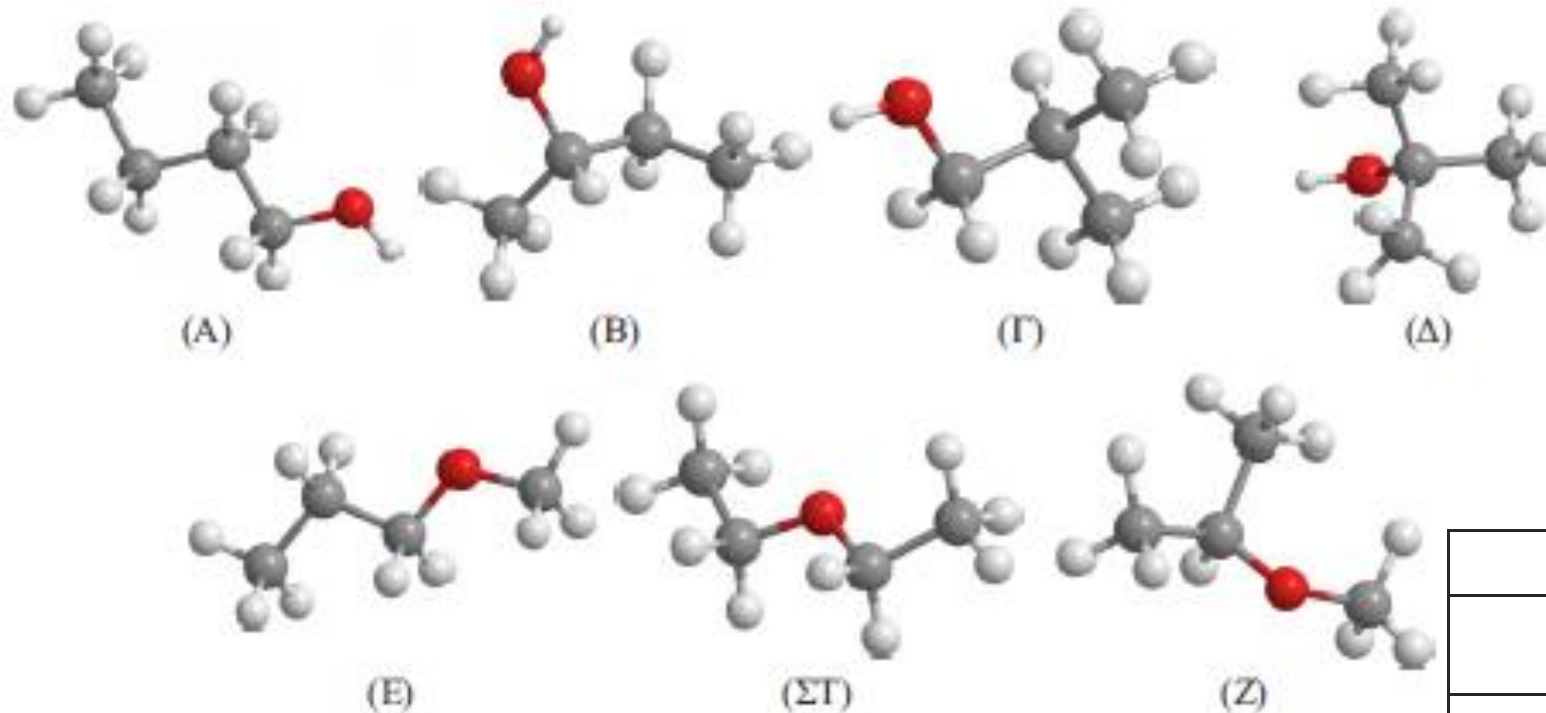
Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT Spectroscopy)

Type	C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
135°	0	+	-	+
90°	0	+	0	0
45°	0	+	+	+
Normal	+	+	+	+



# Άσκηση 3

Να γράψετε τα ισομερή της ένωσης με τύπο  $C_4H_{10}O$  και εξηγήστε πως μπορεί να βοηθήσει το πείραμα DEPT στην ταυτοποίησή τους.



	(A)	(B)	(Γ)	(Δ)	(Ε)	(ΣΤ)	(Ζ)
45° (-CH <sub>2</sub> )	3	1	1	0	2	1	—
90° (επιπρόσθετα -CH)	—	1	1	—	—	—	1
135° (επιπρόσθετα -CH <sub>3</sub> )	1	2	1	1	2	1	2

# 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.**