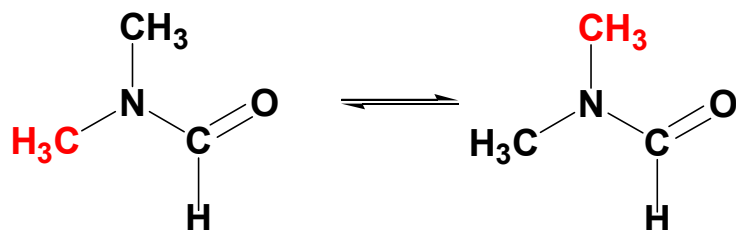


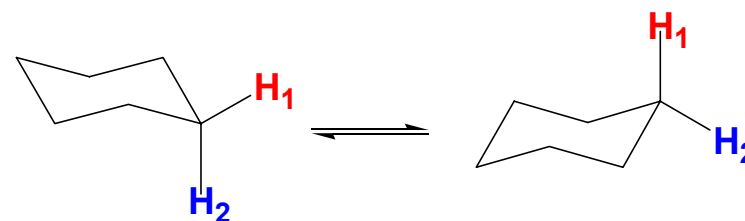
Δυναμική ισορροπία

Η φασματοσκοπία NMR μπορεί να μελετήσει φυσικές και χημικές διεργασίες, οι οποίες μεταβάλλονται με το χρόνο. Μπορεί, για παράδειγμα, να μελετήσει την αλληλομετατροπή δύο ή περισσότερων διαφορετικών δομών ενός μορίου (π.χ. διαμορφώσεις, στερεοϊσομερή), οι οποίες βρίσκονται σε **δυναμική ισορροπία**.

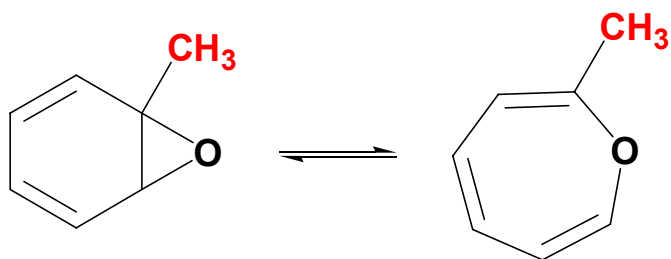
Περιορισμένη περιστροφή



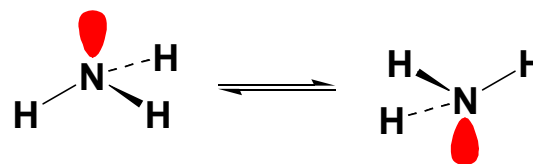
Αναστροφή δακτυλίου



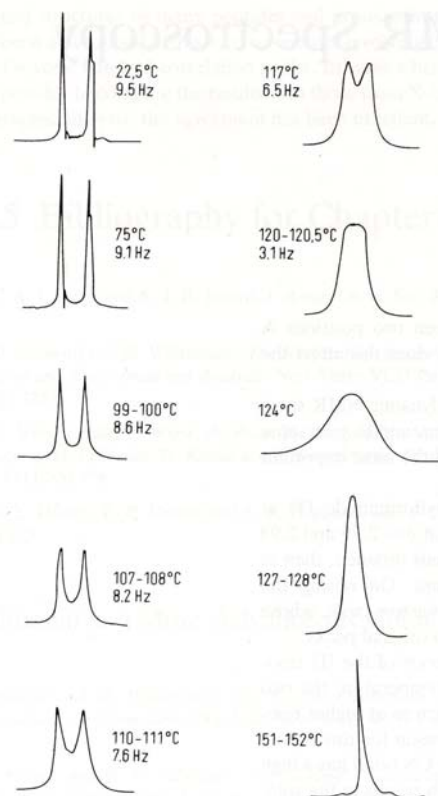
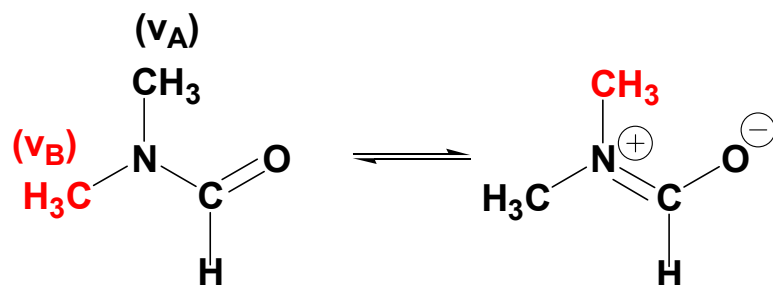
Ταυτομέρεια



Αναστροφή διάταξης



Δυναμική ισορροπία (συνέχεια)



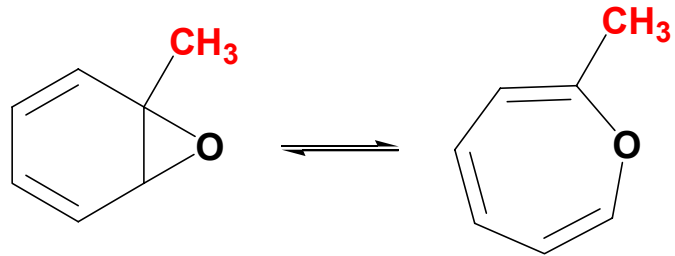
$$E_a = 88 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{\nu_A + \nu_B}{2}$$

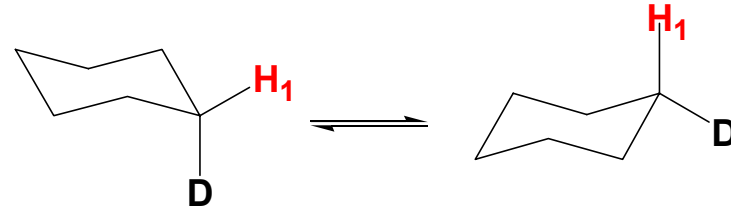
Λόγω του φαινομένου του συντονισμού μεταξύ του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου και του διπλού δεσμού C=O, ο δεσμός C-N έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού. Στη θερμοκρασία δωματίου δεν υπάρχει αρκετή θερμική ενέργεια για να γίνει η περιστροφή γύρω από το διπλό δεσμό (**αργό όριο αλληλομετατροπής**). Έτσι, οι δύο μαγνητικά μη ισοδύναμες μεθυλικές ομάδες (*cis* και *trans*) δίνουν δύο διαφορετικά σήματα στα φάσματα ^1H και ^{13}C NMR.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η θερμική ενέργεια αυξάνεται και υπερνικά το ενεργειακό φράγμα της περιστροφής. Η ταχύτητα περιστροφής γίνεται σημαντική και οι δύο μεθυλικές ομάδες αλλάζουν συνεχώς θέση (**γρήγορο όριο αλληλομετατροπής**). Στους $\sim 150^\circ\text{C}$, η ταχύτητα περιστροφής είναι τόσο γρήγορη, ώστε τα δύο σήματα των μεθυλικών ομάδων να καταρρεύσουν σε μία οξεία κορυφή, στη μέση των δύο κορυφών στο αργό όριο αλληλομετατροπής.

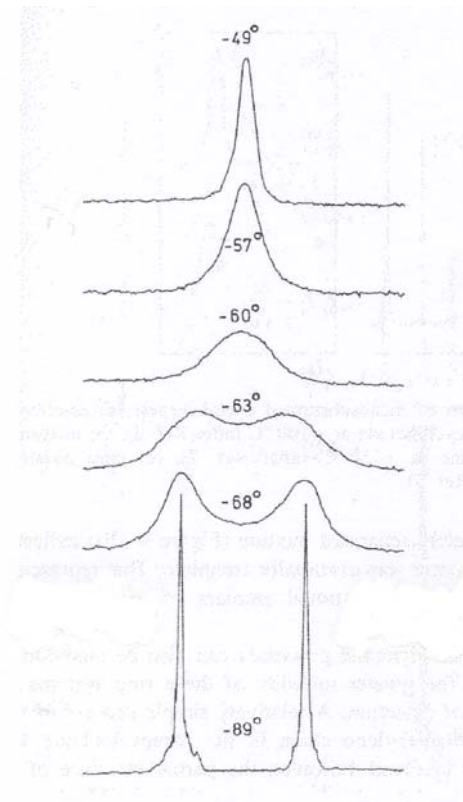
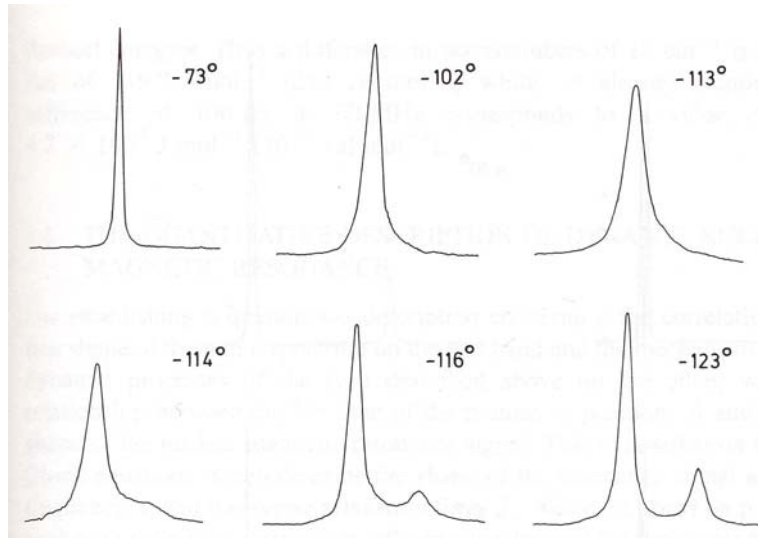
Δυναμική ισορροπία (...)



$E_a = 30 \text{ kJ/mol}$

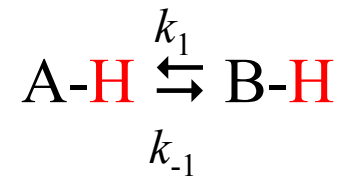


$E_a = 42 \text{ kJ/mol}$



Κινητική δυναμικής ισορροπίας σε αλληλομετατροπές

Η μελέτη της δυναμικής ισορροπίας της αλληλομετατροπής στηρίζεται στην **ανάλυση του σχήματος της κορυφής** (lineshape analysis). Έστω, ότι έχουμε ένα σύστημα ταυτομερείωσης, όπου ένα πρωτόνιο βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία στις δύο καταστάσεις **A-H** και **B-H**. Στις δύο αυτές θέσεις, το πρωτόνιο έχει:



Συχνότητες στις καταστάσεις A και B	ν_A και ν_B
Χρόνοι ζωής	τ_A και τ_B
Πληθυσμοί	ρ_A και ρ_B
Ταχύτητες αντίδρασης	k_1 και k_{-1}

Κινητική δυναμικής ισορροπίας σε αλληλομετατροπές (συνέχεια)

Εξίσωση σχήματος κορυφής

$$g(v) = \frac{1 + \tau\pi\Delta v_{1/2} + QR}{4\pi^2 P^2 + R^2}$$

$$Q = f(p_A, p_B, \Delta v, v)$$

$$P = f(\Delta v_{1/2}, \tau, v)$$

$$R = f(p_A, p_B, \tau, \Delta v, v)$$

$$\text{Για } p_A = p_B = 0.5$$

$$\Rightarrow \tau_A = \tau_B = 2\tau$$

$$\Rightarrow k = k_1 = k_{-1}$$

$\Delta v_{1/2}$ = εύρος κορυφής στο μέσο ύψος

$$\Delta v = (v_A - v_B)$$

$$\tau^{-1} = \tau_A^{-1} + \tau_B^{-1}$$

$$\tau_A = \tau/p_A = 1/k_1$$

$$\tau_B = \tau/p_B = 1/k_{-1}$$

$$k = k_1 + k_{-1}$$

$$v = (v_A + v_B)/2$$

Κινητική δυναμικής ισορροπίας σε αλληλομετατροπές (...)

Για να μελετήσουμε τη δυναμική ισορροπία μιας αλληλομετατροπής, θα πρέπει η ταχύτητα αυτής να είναι αρκετά αργή σε σχέση με την κλίμακα NMR. Ας δούμε τι σημαίνει αυτό. Ορίζουμε μια αδιάστατη παράμετρο, το λόγο αλληλομετατροπής, R :

$$R = \frac{k}{\Delta\nu}$$

$$k = k_1 + k_{-1}$$

$$\Delta\nu = (\nu_A - \nu_B)$$

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 \sqrt{1 - \frac{L^2}{2\pi^2}} = \sqrt{\Delta\nu_0^2 - \frac{k^2}{2\pi^2}}$$

και

$$k = \pi \sqrt{2(\Delta\nu_0^2 - \Delta\nu^2)}$$

Προϋπόθεση: $p_A = p_B = 0.5$

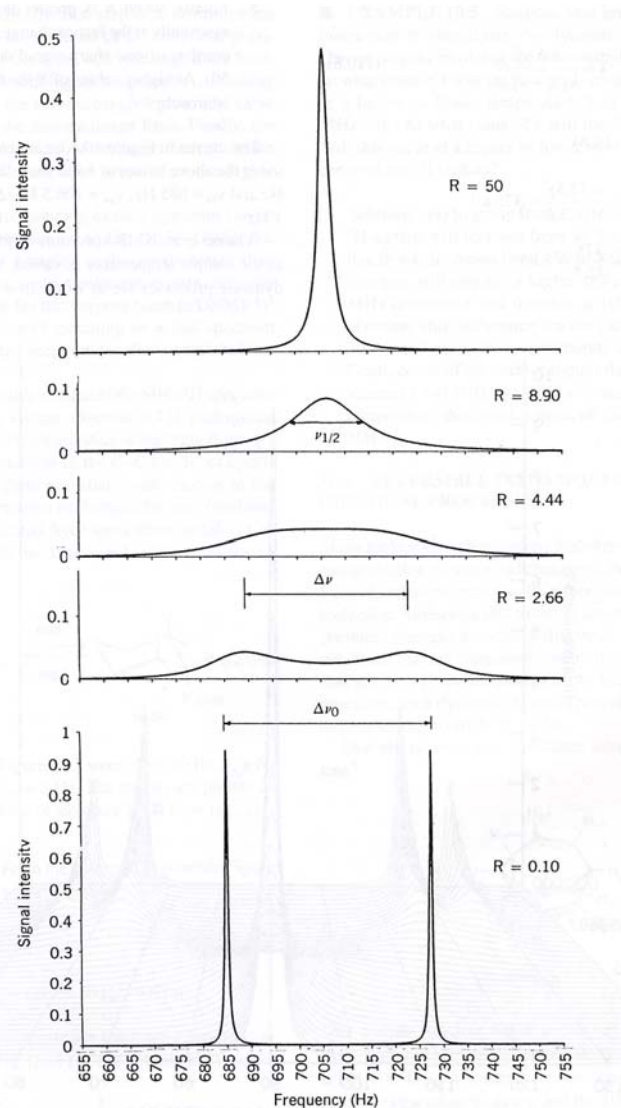
1. Όταν R μεγάλο $\Rightarrow k \gg \Delta\nu \Rightarrow$ γρήγορη

2. Όταν R μικρό $\Rightarrow k \ll \Delta\nu \Rightarrow$ αργή

3. Όταν $R \leq 0.1$, τότε το σύστημα είναι ουσιαστικά "παγωμένο" στο αργό όριο της αλληλομετατροπής. Η εξίσωση του σχήματος της κορυφής προβλέπει δύο οξείες κορυφές σε συχνότητες ν_A, ν_B και $\Delta\nu = \Delta\nu_0 = (\nu_A - \nu_B)$.

4. Καθώς R αυξάνει (π.χ. καθώς αυξάνει η θερμοκρασία ή μεταβάλλεται το pH), αυξάνει η k , οι κορυφές γίνονται φαρδύτερες και πλησιάζουν η μία κοντά στην άλλη. Στο γρήγορο όριο αλληλομετατροπής, ο διαχωρισμός των κορυφών δίνεται από τη σχέση:

Κινητική δυναμικής ισορροπίας σε αλληλομετατροπές (...)



Σε υψηλές τιμές του λόγου R , οι δύο κορυφές καταρρέουν (συνενώνονται) σε μία, η οποία εμφανίζεται σε συχνότητα $\nu = (\nu_A + \nu_B)/2$

Η θερμοκρασία, κατά την οποία $\Delta\nu = 0$, ονομάζεται **θερμοκρασία κατάρρευσης** ή **συνένωσης** (T_C). Τότε η εξίσωση

$$k = \pi \sqrt{2(\Delta\nu_0^2 - \Delta\nu^2)}$$

Δίνει τη σταθερά ταχύτητας k_C στη T_C :

$$k_C = \pi \sqrt{2\Delta\nu_0^2} = \pi \Delta\nu_0 \sqrt{2} = 4.44 \Delta\nu_0$$

Το εύρος της κορυφής, $\Delta\nu_{1/2}$, δίνεται από τη σχέση;

$$\Delta\nu_{1/2} = \Delta\nu_{1/2}^0 + \frac{\pi \Delta\nu_0^2}{k}$$

Πειραματική μεθοδολογία κινητικής αντιδράσεων αλληλομετατροπής

Μια προσεγγιστική μέθοδος προσδιορισμού της σταθεράς ταχύτητας είναι η εξίσωση στη θερμοκρασία συνένωσης. Για μια πιο αυστηρή προσέγγιση του θέματος πρέπει να ακολουθείται η παρακάτω πειραματική μεθοδολογία.

- Λήψη φασμάτων (συνήθως 5-10) σε μια περιοχή θερμοκρασιών, η οποία να περιλαμβάνει τη θερμοκρασία συνένωσης.
- Ανάλυση του φάσματος στη θερμοκρασία, όπου το σύστημα είναι "παγωμένο", δηλαδή δεν υπάρχει αλληλομετατροπή. Προσδιορισμός σταθερών σύζευξης, χημικών μετατοπίσεων, εύρος κορυφών στο μέσο ύψος.
- Υπολογισμός του θεωρητικού φάσματος (**lineshape analysis**) σε κάθε θερμοκρασία εισάγοντας τα πειραματικά δεδομένα και μεταβάλλοντας τις παραμέτρους της $g(\nu)$. Οι υπολογισμοί γίνονται με πακέτα προγραμμάτων (π.χ. **DNMR5**), ιδιαίτερα σε πολύπλοκες περιπτώσεις (αλληλομετατροπή μεταξύ τριών ή περισσότερων καταστάσεων).
- Σύγκριση των θεωρητικών και πειραματικών φασμάτων. Η μεταξύ τους καλή συμφωνία επιτρέπει την εξαγωγή των τιμών των k για κάθε θερμοκρασία.

Θερμοδυναμική δυναμικής ισορροπίας σε αλληλομετατροπές

Από την **εξίσωση του Arrhenius** μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , της αντίδρασης.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

A = παράγων συχνότητας

Από την k και την **εξίσωση του Eyring** μπορούμε να υπολογίσουμε την ελεύθερη ενέργεια, ΔG^\ddagger , την ενθαλπία, ΔH^\ddagger και την εντροπία, ΔS^\ddagger , της αντίδρασης

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad \Delta G^\ddagger = RT \ln\left(\frac{k_B T}{hk}\right)$$

$$A = \kappa \frac{kT}{h} \quad \kappa = 1$$

$$E_a = RT + \Delta H^\ddagger$$

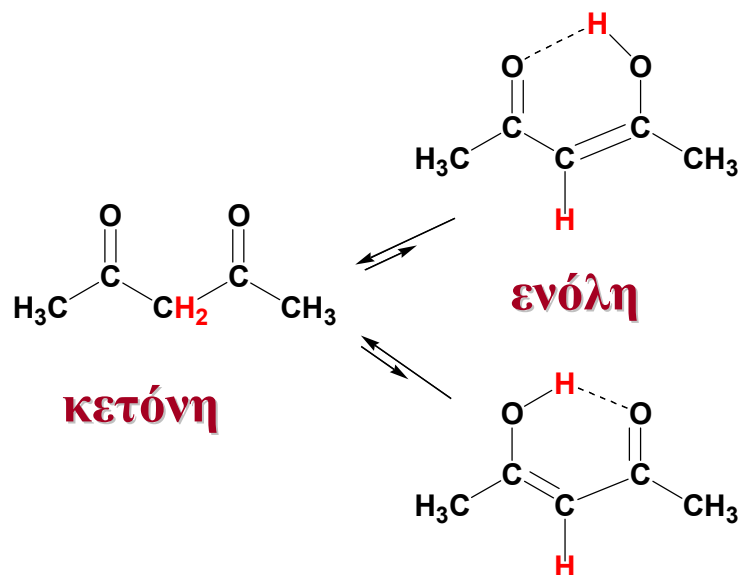
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

k_B = σταθερά Boltzmann

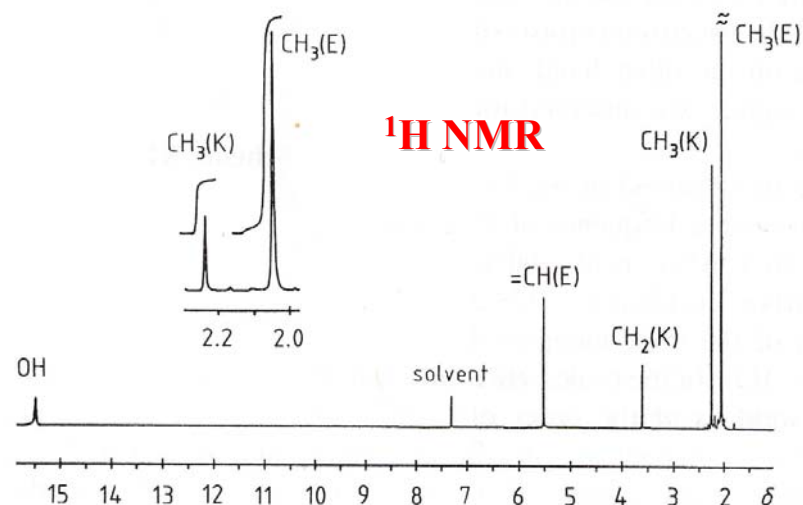
κ = συντελεστής διείσδυσης

Ταυτομέρεια ενόλης-κετόνης

Είναι γνωστό ότι οι **β-δικετόνες** σχηματίζουν σταθερές **ενόλες**. Οι δύο μορφές, κετόνη-ενόλη συνυπάρχουν στο διάλυμα και βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Επομένως, η **ταυτομέρεια κετόνης-ενόλης** μπορεί να μελετηθεί με το NMR. Η ταυτομέρεια της ακετυλακετόνης αποτελεί ένα καλό παράδειγμα.



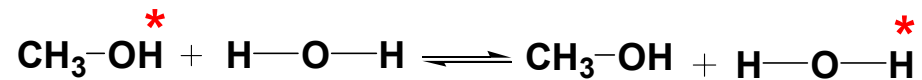
$$[\text{κετόνη}] / [\text{ενόλη}] = 80 / 20$$



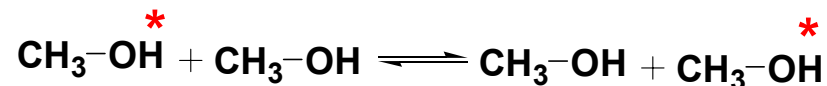
Με την προσθήκη οξέος ή βάσης, η αλληλομετατροπή των δύο ταυτομερών γίνεται πολύ γρήγορα και το φάσμα NMR παρουσιάζει μια μέση κορυφή για κάθε είδος πρωτονίου.

Διαμοριακή ανταλλαγή πρωτονίου

Έχει παρατηρηθεί ότι τα πρωτόνια τα συνδεδεμένα με οξυγόνο στις αλκοόλες ή με άζωτο στις αμίνες υφίστανται πολύ γρήγορη **διαμοριακή ανταλλαγή** του τύπου:



Ανταλλαγή μεταξύ των μορίων της μεθανόλης και του νερού



Ανταλλαγή μεταξύ των μορίων της μεθανόλης

Σε καθαρή μεθανόλη ή σε διαλύματα με διμεθυλοσουλφοξείδιο ή ακετόνη και σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ταχύτητα ανταλλαγής του πρωτονίου της μεθανόλης γίνεται αρκετά αργή και το φάσμα **^1H NMR** εμφανίζει τη σύζευξη μεταξύ των μεθυλικών και υδροξυλικών πρωτονίων.

$$k = 3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

