

INTERPRETACJA WIDM

Na ćwiczeniach obowiązuje materiał:
zawarty w podręczniku -

R. Kocjan „Chemia analityczna. Podręcznik dla studentów. Analiza instrumentalna. Tom 2” –

rozdziały 6.1- 6.6 (str. 111 – 126); 7.1 – 7.5 (str.127 – 138);

oraz przedstawionym na wykładzie. Tekst – „Interpretacja widm ^1H NMR – podstawy i przykłady”, który zamieszczono poniżej stanowi uzupełnienie obejmujące zagadnienia omawiane na ćwiczeniu oraz zbiór praktycznych wskazówek i przykładów ułatwiających interpretację widm.

Interpretacja widm ^1H NMR – podstawy i przykłady

I. Informacje wstępne

Spektroskopia ^1H NMR opiera się na obserwacji przejść między magnetycznymi poziomami energetycznymi najbardziej rozpowszechnionego w przyrodzie izotopu wodoru ^1H , którego liczba spinowa $I=1/2$.

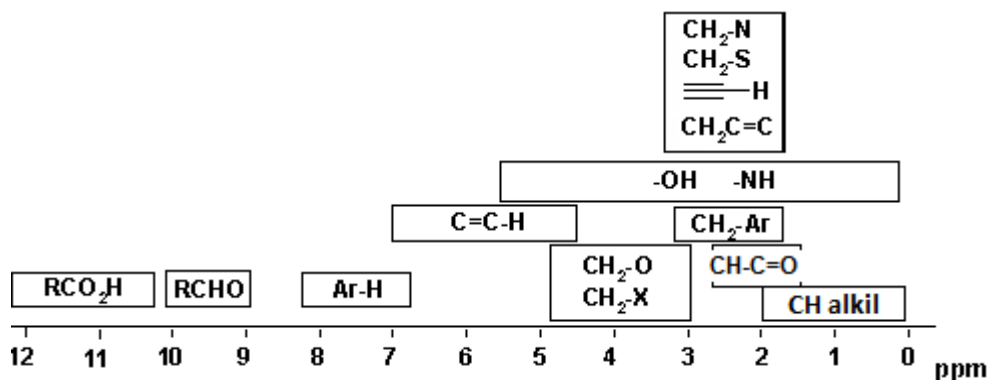
Z widma ^1H NMR uzyskać można liczne informacje, dotyczące struktury badanej cząsteczki. W szczególności w trakcie analizy widma ^1H NMR należy zwrócić uwagę na jego następujące cechy:

1. Liczba sygnałów - dostarcza informacji o liczbie protonów lub grup protonów równocennych chemicznie, czyli leżących w takim samym otoczeniu chemicznym. Uwaga – liczba sygnałów może być mniejsza od spodziewanej ze względu na ich przypadkowe nakładanie się. Zjawisko nakładania się sygnałów pochodzących od zupełnie różnych protonów jest w spektroskopii ^1H NMR dość częste, ponieważ absorpcja promieniowania przez większość protonów zachodzi w stosunkowo wąskim zakresie (0-10 ppm).

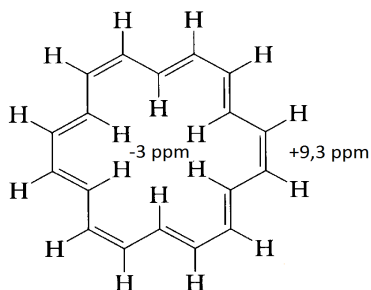
Na liczbę nierównocennych protonów (lub grup protonów) w cząsteczce ma wpływ występowanie w niej (lub brak) elementów symetrii.

2. Intensywność sygnałów – ponieważ w spektroskopii ^1H NMR pole powierzchni pod sygnałem jest proporcjonalne do liczby związanych z tym sygnałem protonów, stosunek integracji (całki) dla poszczególnych grup protonów pozwala wnioskować o stosunku liczby protonów w każdej z grup.
3. Wartości przesunięć chemicznych sygnałów w widmie ^1H NMR zależą od otoczenia chemicznego odpowiadających tym sygnałom protonów – Tabela 1

Tabela 1



Większość protonów w cząsteczkach związków organicznych wykazuje przesunięcie chemiczne w zakresie 1-10ppm, istnieje jednak wiele wyjątków. Na przykład wewnętrzne protony w pierścieniu annulenowym (Rys. 1) są tak silnie ekranowane, że dają sygnał o ujemnej wartości przesunięcia chemicznego, tzn. są bardziej ekranowane niż protony wzorca, dla którego przesunięcie chemiczne przyjęto za równe 0 (tetrametylosilanu - TMS).



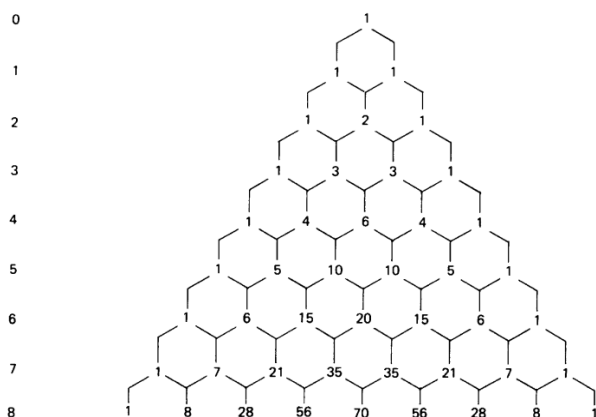
Rysunek 1

Z drugiej strony np. sygnały protonów grup COOH występują znacznie powyżej 10 ppm nawet około 12 lub więcej ppm.

4. Multipletowość sygnałów w spektroskopii ^1H NMR – spowodowana sprzężeniem spinowo-spinowym, czyli rozszczepieniem sygnału danego protonu wskutek obecności w sąsiedztwie innych, nierównocennych mu protonów. W przypadku, gdy dany sygnał protonu ulega rozszczepieniu wskutek sprzężenia z grupą n jednakowych protonów, uzyskujemy multiplet o krotności $M = 2n + 1$ (gdzie n – liczba spinowa, w przypadku ^1H równa $\frac{1}{2}$):

$n=1$	$M=2$	dublet, d
$n=2$	$M=3$	tryplet, t
$n=3$	$M=4$	kwartet, q
$n=4$	$M=5$	kwintet
$n=5$	$M=5$	sextet
$n=6$	$M=6$	septet itd.

Liczbę pików, na które rozszczepia się sygnał protonu wskutek sprzężenia z n jednakowych protonów oraz względną intensywność pików w powstałych multipletach można także przedstawić przy pomocy tzw. trójkąta Pascala (Rys. 2)



Rysunek 2

Zdolność protonów do wzajemnego sprzężenia się zależy głównie od liczby i rodzaju dzielących je w cząsteczce wiązań i pewnych uwarunkowań geometrycznych, o których mowa będzie nieco później. Ogólnie mówiąc, najbardziej widoczne w widmie ^1H NMR sprzężenia proton-proton występują między protonami, związanymi z tym samym atomem węgla (sprzężenia geminalne, przez 2 wiązania) lub z sąsiadującymi atomami węgla (sprzężenia wicynalne, przez 3 wiązania).

5. Stała sprzężenia J – odległość, wyrażana w hercach, między liniami powstającymi w sygnale w wyniku sprzężenia spinowo-spinowego. Stała sprzężenia $J_{\text{H-H}}$ zależy od liczby wiązań, oddzielających sprzęgające się protony oraz od geometrii cząsteczki (kątów między wiązaniami, łączącymi te protony). Może przyjmować wartości od 0 do nawet 20 Hz. Jej wartość, możliwa do znalezienia w odpowiednich tablicach korelacyjnych, stanowi niejednokrotnie ważną (a czasem nawet jedyną) informację, pozwalającą zinterpretować widmo ^1H NMR (przypisać mu odpowiednią strukturę związku oraz poszczególnym sygnałom odpowiadające im protony lub grupy protonów). W przypadku widm pierwszego rzędu stałe sprzężenia odczytuje się następująco:

- Jeżeli mamy częstotliwości dla dwóch odpowiednich pików w multiplemie podane w hercach – po prostu obliczamy różnicę
- Jeżeli mamy tylko przesunięcia chemiczne dla odpowiednich dwóch pików podane w ppm – obliczmy różnicę i mnożymy przez częstotliwość pola aparatu, np. (1,21 ppm - 1,19 ppm) * 300 MHz = 6,0 Hz

II. Analiza widm ^1H NMR

1. Układy spinowe

Poszukując związku między budową cząsteczki a wyglądem jej widma ^1H NMR można, w celu ułatwienia sobie zadania, myślowo podzielić cząsteczkę na układy spinowe.

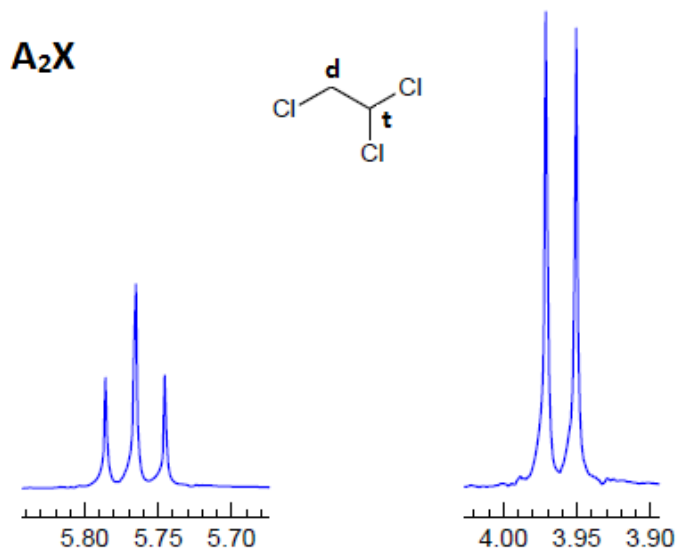
Układ spinowy to zbiór multipletów, powstały wskutek sprzężeń jąder występujących w odizolowanym fragmencie cząsteczki (tzn. w takim fragmencie cząsteczki, którego protony nie sprzęgają się z resztą cząsteczki). W niewielkim uproszczeniu można przyjąć, że układy spinowe to fragmenty cząsteczki oddzielone od siebie oddzielone heteroatomem (np. tlen) lub IV-rzędowym atomem węgla. Na przykład w przypadku etoksybenzenu grupa etylowa i pierścień benzenowy stanowią osobne układy spinowe, ponieważ protony grupy etylowej nie sprzęgają się z protonami aromatycznymi i odwrotnie.

W spektroskopii ^1H NMR przyjęła się do klasyfikowania układów spinowych tzw. notacja Pople'a. Wygląda ona następująco: protony o wyraźnie różniących się przesunięciach chemicznych oznacza się odległymi literami alfabetu, natomiast protony o zbliżonych przesunięciach – literami bliższymi. Np. proste układy spinowe pokazane na rys. 3-6 – protony różnią się wyraźnie, co do przesunięcia, więc stosujemy zwyczajowo litery A i X; 1-nitropropan (rys. 10) – trzy grupy protonów, z których dwie (przy C-1 i C-3) różnią się znacznie (A i X), a trzecia (przy C-2) jest gdzieś pomiędzy – oznaczamy ją np. M, w sumie otrzymujemy $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_2$. W przypadku protonów o przesunięciach jeszcze bardziej zbliżonych można zastosować litery A i B etc.

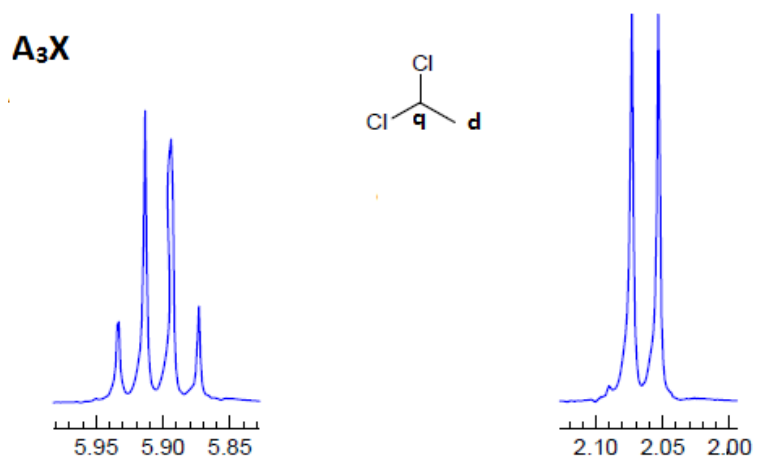
Układy spinowe można podzielić na układy pierwszego i wyższych rzędów. Jak można się intuicyjnie spodziewać, analiza sprzężeń pierwszego rzędu jest łatwiejsza, niż wyższych rzędów. Z uwagi na małą liczbę godzin do takich właśnie układów prawie wyłącznie się tu ograniczymy.

2. Układy spinowe pierwszego rzędu

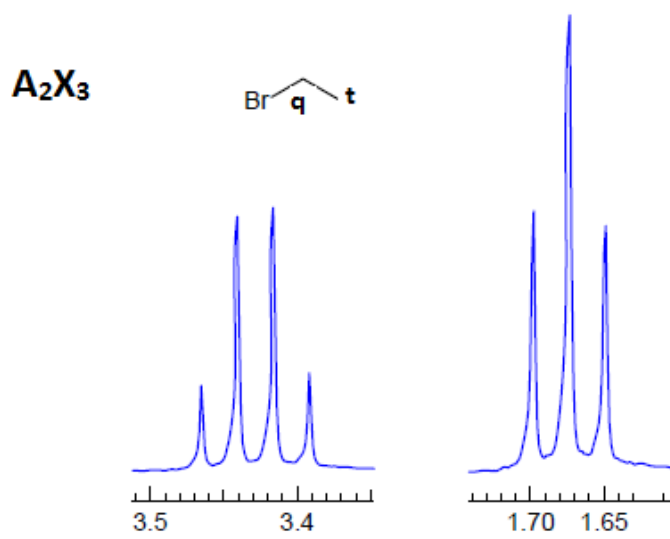
Najłatwiejsze do interpretacji są tzw. układy spinowe pierwszego rzędu, czyli takie, w których różnica przesunięć chemicznych poszczególnych protonów $\Delta\nu$ jest znacznie większa od stałej sprzężenia (arbitralnie przyjmuje się, że układy spinowe pierwszego rzędu to takie, dla których $\Delta\nu/J > 6$ lub 8 lub 10, w zależności od opracowania). Dla takich układów spinowych można bezpośrednio z widma wyznaczyć stałą sprzężenia, a charakterystyczny wygląd widma takiego układu pozwala na pierwszy rzut oka z dużym prawdopodobieństwem przewidzieć występowanie w cząsteczce pewnych fragmentów. Poniżej pokazano kilka najbardziej charakterystycznych układów spinowych pierwszego rzędu, składających się z dwóch rodzajów protonów o znacznie różniących się przesunięciach chemicznych, oznaczanych symbolicznie literami A i X:



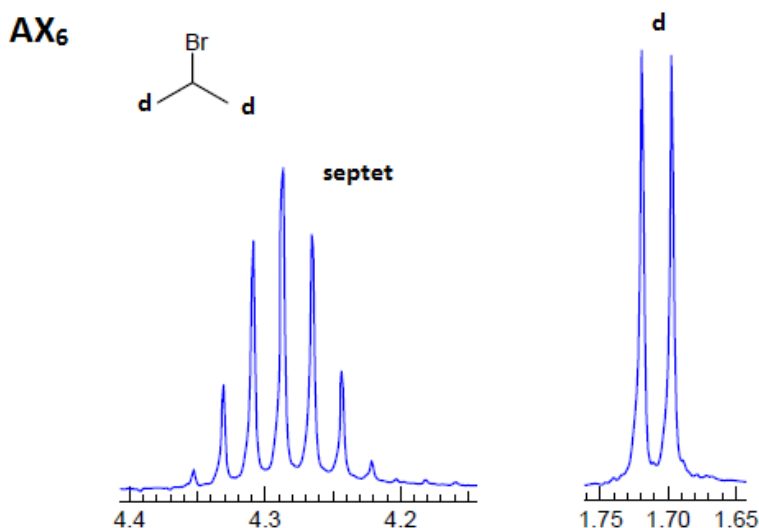
Rysunek 3



Rysunek 4



Rysunek 5



Rysunek 6

3. Prosty przykład interpretacji widma pierwszego rzędu nieznanej substancji

Proces analizy widma protonowego nieznanej substancji można zilustrować na prostym przykładzie widma związku o wzorze sumarycznym $C_4H_8O_2$ (Rys. 7). Zaproponowana poniżej kolejność analizy poszczególnych cech widma nie stanowi jedynej możliwej strategii jego analizy – jest to propozycja.

Obliczanie stopnia nienasycenia

Stopień nienasycenia S to liczba, która mówi nam o „deficycie wodoru” w cząsteczce w przeliczeniu na cząsteczki H_2 – ile wodoru brakuje w cząsteczce, aby stanowiła układ w pełni nienasycony i pozbawiony pierścieni. Na przykład $S=1$ oznacza, że cząsteczka zawiera albo jedno wiązanie podwójne, albo pojedynczy pierścień alifatyczny; $S=2$ – dwa wiązania podwójne lub jedno potrójne lub jedno podwójne i jeden pierścień alifatyczny lub dwa pierścienie alifatyczne.

Jeżeli znamy wzór sumaryczny cząsteczki (np. mamy do dyspozycji wyniki analizy elementarnej), obliczamy jej stopień nienasycenia wg prostej zależności:

$$S_{C_xH_yN_zO} = x - 0,5 \cdot y + 0,5 \cdot z + 1$$

Dla badanego związku o wzorze sumarycznym $C_4H_8O_2$ mamy $S=4-0,5 \cdot 8+1=1$. Związek ten zawiera więc albo jedno wiązanie nienasycone, albo jeden pierścień.

Liczba oraz integracja sygnałów

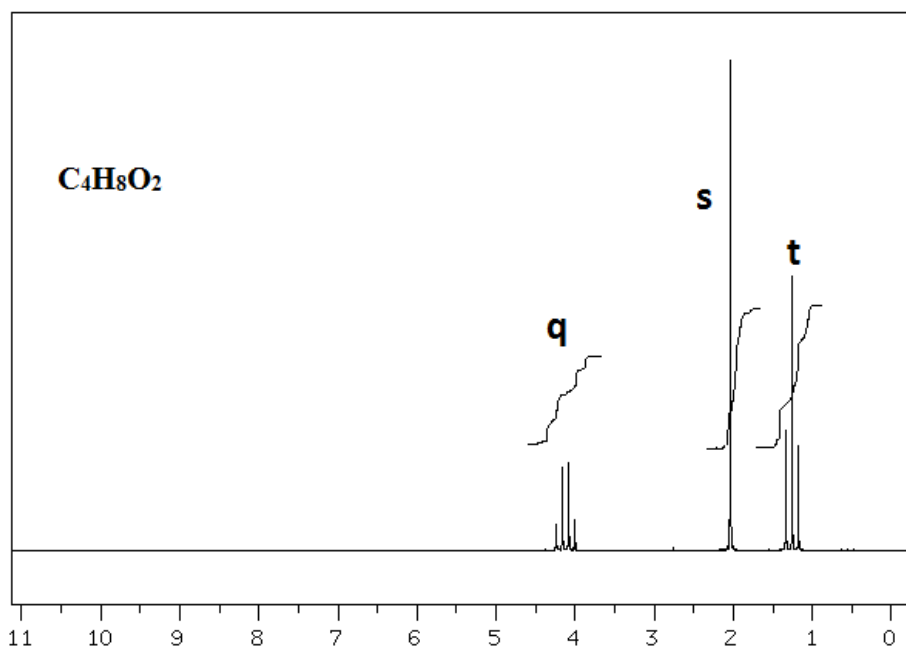
Analizując widmo 1H NMR, należy w pierwszym rzędzie stwierdzić na podstawie wyglądu widma oraz integracji, ile nierównocennych protonów lub grup protonów zawiera

cząsteczka, oraz jaka liczba protonów przypada na poszczególne grupy. W widmie na Rys. 14 występują wyraźnie trzy sygnały (multiplety lub singlety), co sugeruje (skądinąd słusznie) występowanie trzech grup protonów. Stosunek wysokości integracji, wykreślonych w postaci linii nad poszczególnymi sygnałami wynosi (odczytujemy przy pomocy linijki z wydruku lub, jeśli jest dołączona, z listy pików) 15 mm:22 mm:23 mm, czyli 2:3:3, co może być wynikiem obecności w cząsteczce grupy CH_2 i dwóch grup CH_3 . Podchodząc do rzeczy w inny sposób, ponieważ wiemy, że nasza cząsteczka zawiera 8 protonów, możemy powiedzieć, że widoczny w widmie sygnał przy ok. 4 ppm odpowiada $8 \cdot 15 / (15 + 22 + 23) = 2$ protonom, sygnał przy ok. 2 ppm, $8 \cdot 22 / (15 + 22 + 23)$ czyli 3 protonom a ten przy 1.2 ppm - $8 \cdot 23 / (15 + 22 + 23) = 3$ protonom.

Wstępne typowanie możliwych struktur

Następny etap analizy to zbadanie możliwych struktur, odpowiadających dotychczasowym ustaleniom, tzn. stopniowi nienasycenia równemu 1 oraz prawdopodobnej obecności dwóch grup CH_3 i jednej grupy CH_2 .

W omawianym przypadku występują w zasadzie tylko 2 takie możliwości – octan etylu $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ lub propionian metylu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$. Inne propozycje odpowiadające wzorowi sumarycznemu $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ jak np. 1,4-dioksan, metylotetrahydrofurany etc. nie zawierają stosownej liczby grup CH_2 i CH_3 , więc należy je odrzucić.



Rysunek 7

Analiza multipletowości i przesunięcia chemicznego sygnałów

Aby zdecydować, z którą strukturą mamy do czynienia należy zanalizować multipletowości i przesunięcia chemiczne sygnałów, widocznych w widmie. W tym

konkretnym przypadku możliwe struktury są bardzo proste, obydwie zawierają odizolowaną grupę CH_3 oraz grupę C_2H_5 - która, składa się z grup CH_2 i CH_3 . Protony grup CH_2 i CH_3 w grupie etylowej sprzęgają się ze sobą, dając (jak wynika z trójkąta Pascala) tryplet CH_3 i kwartet CH_2 (układ spinowy A_2X_3). Cała różnica między obydwiema strukturami polega na tym, czy grupa CH_3 jest połączona z grupą karbonylową a C_2H_5 z atomem tlenu (octan etylu), czy też grupa CH_3 jest połączona z atomem tlenu a grupa C_2H_5 z węglem karbonylowym (propionian metylu). Stwierdzić, która odpowiedź jest poprawna można na podstawie przesunięć chemicznych obu różniących się multipletowością sygnałów grup CH_2 .

Z Tablicy 1 widać wyraźnie, że protony alkilowe przy atomach węgla połączonych z tlenem mają przesunięcie 3-5 ppm, natomiast protony alkilowe połączone z atomem węgla aromatycznym lub z wiązaniem podwójnym dają przesunięcie 2-3 ppm. Można zatem przypuszczać, że widoczny w widmie kwartet o integracji 2 i przesunięciu chemicznym ok. 4,05 ppm to grupa metylenowa, połączona z atomem tlenu, natomiast singlet ok. 2 ppm o integracji 3 odpowiada grupie metylowej, połączonej z karbonylowym atomem węgla.

Z powyższych ustaleń wynika, że poszukiwana struktura to octan etylu.

4. Widma bardziej skomplikowane, ale wciąż (najczęściej) pierwszego rzędu

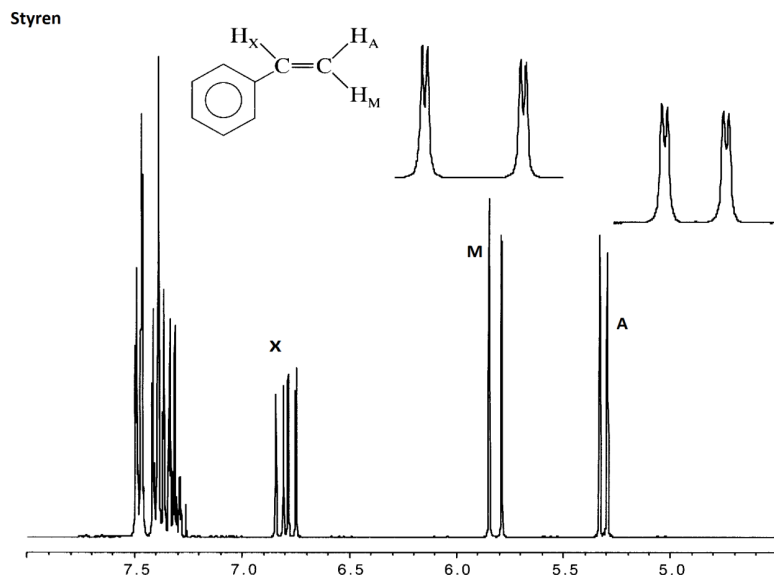
Przedstawiony powyżej przykład analizy bardzo prostego widma nieznannej substancji – octanu etylu jest trywialny. Częsteczka jest wyjątkowo mało skomplikowana, liczba sygnałów w widmie odpowiada dokładnie liczbie grup protonów, jakie intuicyjnie i bez zbytniego doświadczenia można zaobserwować w strukturze cząsteczki. Wszystkie widoczne w widmie sygnały są dobrze odseparowane, integracje odpowiadają liczbie protonów w poszczególnych grupach. Sytuacja w zakresie sprzężeń spinowo-spinowych jest tu także oczywista, multipletowość otrzymanych sygnałów wynika wprost z reguł, opisanych przy pomocy trójkąta Pascala.

Niestety w przypadku wielu widm pierwszego rzędu otrzymane sprzężenia są dużo bardziej skomplikowane a znajomość przedstawionych powyżej prostych układów spinowych jest niewystarczająca. W szczególności należy zwrócić uwagę na następujące sytuacje, mogące znacznie spowodować powstanie o wiele bardziej skomplikowanych widm (ale nadal pierwszego rzędu!):

4.1. Sprzężenia z więcej, niż jednym nierównocennym protonem (lub grupą protonów)

W przypadku sprzężenia z k grup protonów równocennych o liczbach protonów w poszczególnych grupach $n_1, n_2 \dots n_k$, uzyskujemy multiplety bardziej złożone, o maksymalnej sumarycznej liczbie linii $M=(n_1+1)(n_2+1)\dots(n_k+1)$

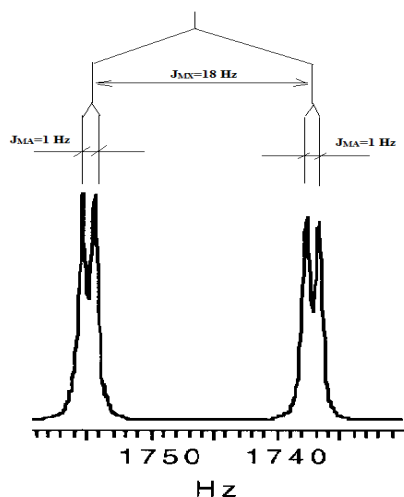
Np. sprzężenie z $n=2$ jednakowymi protonami – $M=n+1=3$ (tryplet), natomiast z dwoma niejednakowymi protonami ($n_1=1$ i $n_2=1$) – $M=(1+1)(1+1)=4$ (dublet dubletów). Przykładem wzajemnego sprzężenia trzech niejednakowych protonów jest grupa winylowa w styrenie (Rys. 8).



Rysunek 8

Widmo styrenu zawiera sygnały 5 protonów aromatycznych (multiplet 7,3-7,5 ppm) oraz trzy różne sygnały protonów H_A, H_M i H_X przy wiązaniu C=C. Ponieważ każdy z tych trzech protonów sprzęga się z pozostałymi dwoma z dwoma różnymi stałymi sprzężenia, otrzymujemy dla każdego z nich multiplet o liczbie pików $M=(1+1)(1+1)=4$, klasyfikowany jako dublet dubletów, natomiast sam układ spinowy grupy winylowej można oznaczyć jako AMX.

W prostych przypadkach można dokładnie przewidzieć kształt multipletu na podstawie znajomości stałych sprzężenia lub odwrotnie – odczytać z widma stałe sprzężenia w oparciu o diagram patyczkowy taki, jak na rys. 9. Przedstawiony na nim multiplet odpowiada jednemu z protonów grupy winylowej styrenu z rys. 8. Jest to sygnał protonu H_M, ulegający dwóm sprzężeniom: z protonem H_X, $J_{MX}=18\text{Hz}$, (otrzymujemy dublet) oraz sprzężeniem z H_A (stała $J_{MA}=1\text{ Hz}$) – każdy pik otrzymanego w wyniku sprzężenia z H_X dubletu rozszczepia się na dalsze dwa (czyli otrzymujemy dublet dubletów). Widoczny nad multipletem diagram patyczkowy ilustruje, jak w prostych przypadkach sprzężeń odczytać stałe bezpośrednio z widma.

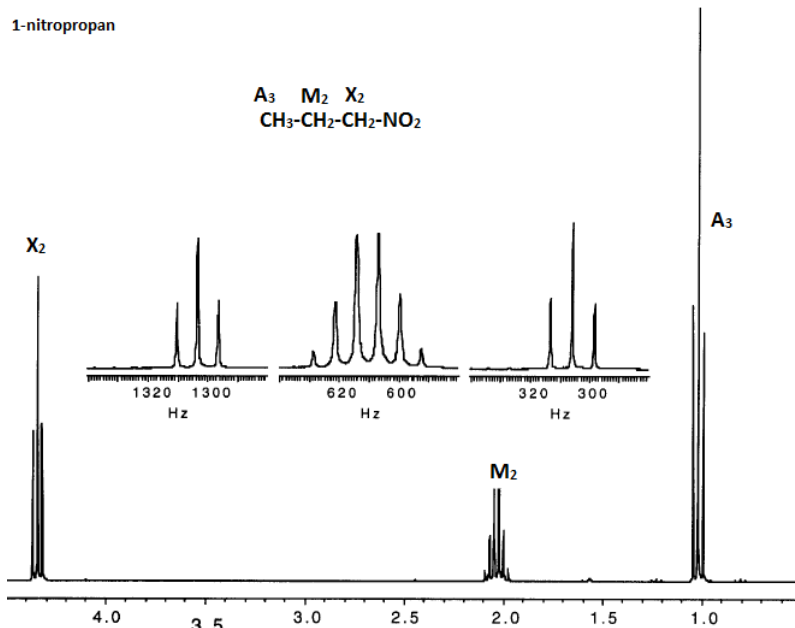


Rysunek 9

4.2. Multiplety o liczbie pików mniejszej od spodziewanej

W wielu przypadkach maksymalna obliczona wg powyższego wzoru liczba pików w multiplemie nie zostaje osiągnięta – otrzymuje się mniej pików, niż można się było spodziewać, ponieważ część z nich nakłada się. Czy i w jaki sposób ulegną one nałożeniu, zależy od wzajemnej relacji stałych sprzężenia w danym multiplemie oraz od jakości samego widma.

Sytuację, w której liczba otrzymanych pików multipletu jest mniejsza, niż spodziewana, ilustruje np. widmo 1-nitropropanu (Rys. 10). Grupa metylenowa, oznaczona jako M2 sprzęga się z grupą metylową A3, dając kwartet, którego każdy pik wskutek sprzężenia z grupą metylenową X2 rozszczepia się na trzy piki. Otrzymany multiplet typu kwartet trypletów powinien składać się z 12 pików, ale wskutek słabej jakości widma i jednocześnie podobieństwa obu stałych sprzężenia multiplet ten przybiera postać sekstetu (co nawiasem mówiąc zgadza się z przewidywaniami na podstawie trójkąta Pascala – sprzężenie z pięcioma protonami powinno dać $5+1=6$ pików).



Rysunek 10

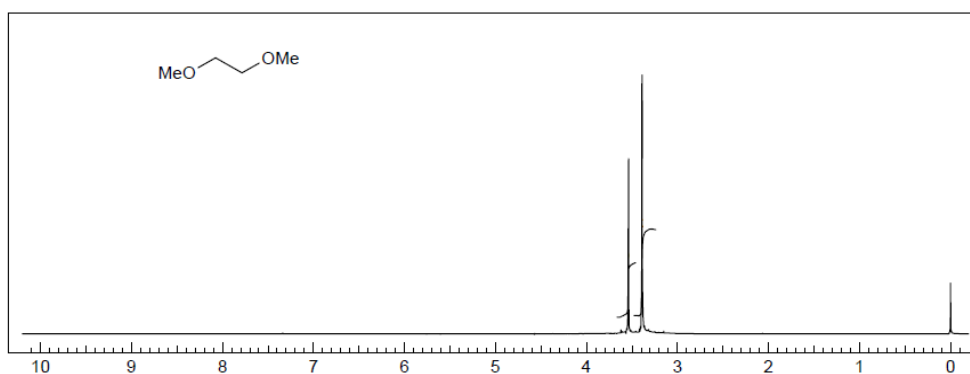
4.3. Sytuacje, gdy spodziewamy się sprzężenia, a w widmie go nie widać

W widmie ¹H NMR nie widać sprzężenia między protonami, gdy:

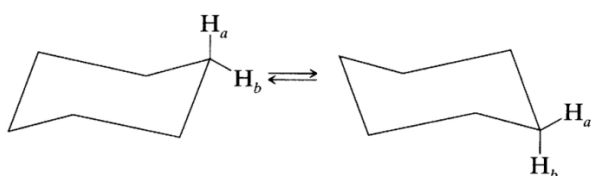
1. Stała sprzężenia jest równa 0 lub mniejsza od szerokości linii – sprzężenie w zasadzie jest, ale go nie widać
2. Protony są równocenne chemicznie np. ze względu na symetrię cząsteczki – wtedy nie sprzęgają się (np. protony w 1,4-dichlorobenzenie, 1,2-dibromoetanie, 1,2-dimetoksyetanie etc.) – Rys. 11
3. W cząsteczce występują procesy dynamiczne – protony stają się równocenne chemicznie, chociaż teoretycznie nie muszą (punkty a i b) lub nie wchodzą w sprzężenie, ponieważ ich związek z resztą cząsteczki jest zbyt luźny (punkt c), np.:
 - a. Szybka rotacja wokół wiązania pojedynczego (np. grupa -CH₃ w grupie etylowej daje uśredniony sygnał i wykazuje uśrednioną stałą sprzężenia z protonami metylenowymi, ponieważ zmiana położenia poszczególnych atomów H w CH₃ jest bardzo szybka – mimo, że chwilowe położenie poszczególnych atomów wodoru w CH₃ jest różne);
 - b. Inwersja pierścienia np. cykloheksanu – w temperaturze pokojowej następuje bardzo szybka inwersja pierścienia cykloheksanu (Rys. 12). Proton aksjalny staje się ekwatorialny i odwrotnie, w związku z czym obserwujemy pojedynczy, uśredniony sygnał grupy CH₂ a

geminalne protony grupy CH_2 nie sprzęgają się ze sobą. W niskiej temperaturze lub w przypadku substancji, których budowa uniemożliwia inwersję pierścienia cykloheksanowego można rozróżnić sygnały protonów aksjalnych i ekwatorialnych grupy CH_2 .

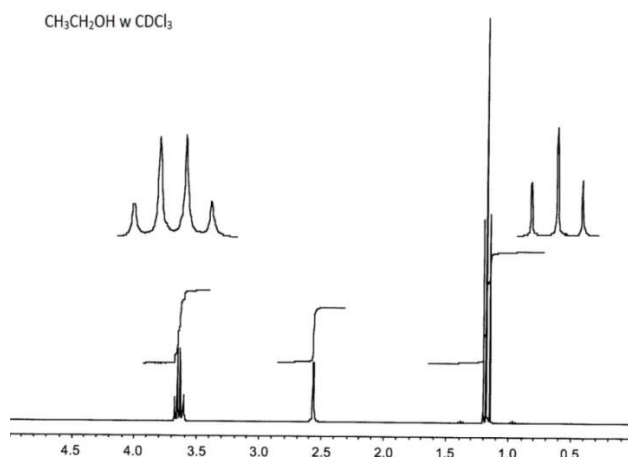
- c. Wymiana protonu kwasowego np. grupy OH, NH, SH. Protony, związane bezpośrednio z atomem tlenu, azotu lub siarki różnią się od protonów, związanych z atomami węgla, ponieważ mogą ulegać procesom wymiany. W związku z tym nie zawsze ulegają sprzężeniu przez 3 wiązania z protonami, znajdującymi się przy atomach węgla, związanych z grupą OH, NH czy CH (zależy to m.in. od rozpuszczalnika- patrz Rys. 13 i 14).



Rysunek 11

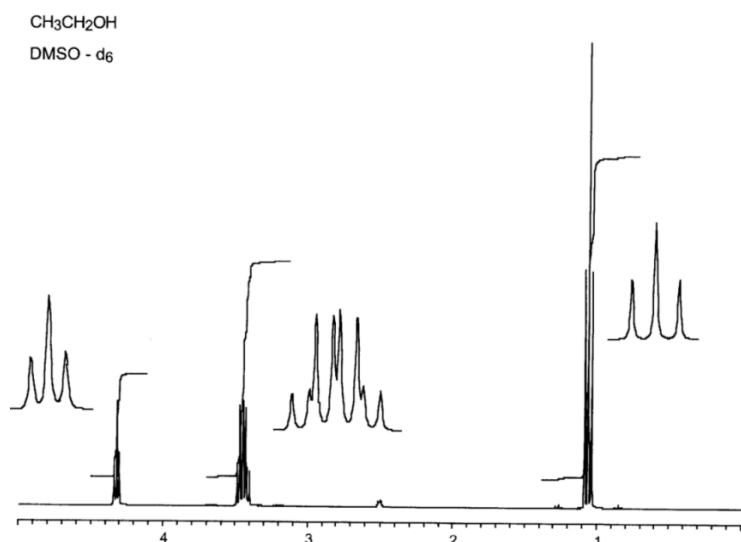


Rysunek 12



Rysunek 13

Widmo etanolu w deuterowanym chloroformie – brak sprzężenia protonu OH. Grupa etylowa występuje w postaci klasycznego układu tryplet CH₃ + kwartet CH₂



Rysunek 14

Widmo etanolu w deuterowanym DMSO. Proton OH sprzęga się z przez 3 wiązania z protonami CH₂, dając tryplet przy 4,3 ppm. Protony CH₂ sprzęgają się z protonami CH₃ oraz z OH, co powoduje postanie dubletu kwartetów przy 3,4 ppm.

Warto zauważyć, że położenia sygnałów CH₂ i CH₃ nie różnią się zbyt wiele w zależności od rozpuszczalnika, natomiast sygnał grupy OH znajduje się w zupełnie innym miejscu w widmie w CDCl₃ i w d₆-DMSO.

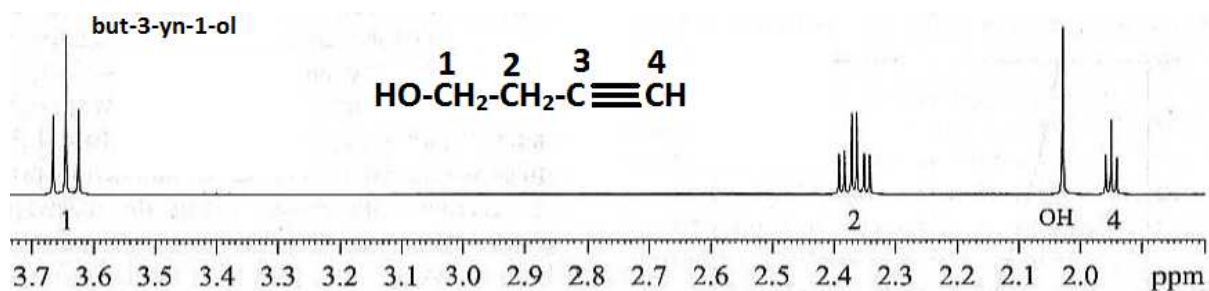
4.4. Sytuacje, gdy nie spodziewamy się sprzężenia, a jednak ono występuje

4.4.1. Sprzężenia dalekiego zasięgu

Jak wspomniano wcześniej, w widmie ^1H NMR widać najwyraźniej sprzężenia przez:

- 2 wiązania (geminalne, jak w przypadku nierównocennych protonów, znajdujących się przy tym samym atomie węgla, np. protonów CH_2 w związkach typu $\text{CH}_2=\text{CXY}$), oznaczenie stałej sprzężenia 2J
- 3 wiązania (wicynalne, dotyczy nierównocennych protonów, znajdujących się przy sąsiednich atomach węgla), oznaczenie stałej sprzężenia 3J – np. protony grupy etylowej - CH_2CH_3

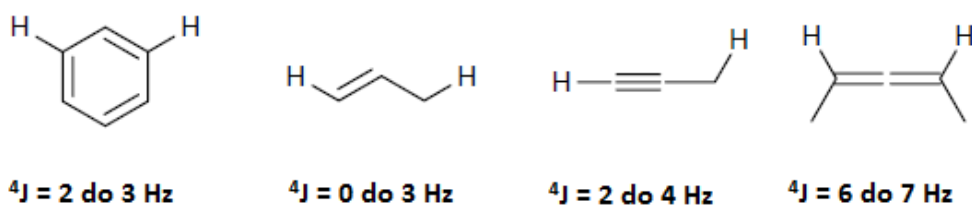
W przypadku protonów, oddzielonych czterema lub więcej wiązaniami, stałe sprzężenia są często zerowe lub tak małe, że można je pominąć i założyć, że brak sprzężenia (np. w układzie takim, jak $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{X}$ protony grup CH_3 i CH_2 rozdzielone czterema wiązaniami traktujemy jako odizolowane od siebie, niezależne układy spinowe). Wyjątek stanowią sytuacje, gdy protony rozdzielone są naprężonym układem pierścieniowym (np. mały pierścień), wiązaniem wielokrotnym, układem wiązań wielokrotnych lub pierścieniem aromatycznym, wtedy sprzężenia obserwuje się dla protonów oddalonych o znacznie więcej, niż dwa czy trzy wiązania (nawet do 9 wiązań!) – Rys. 15.



Rysunek 15

But-3-yn-1-ol – proton przy atomie węgla C-4 sprzęga się poprzez potrójne wiązanie z dwoma protonami przy C-2, dając tryplet. Proton OH nie sprzęga się (singlet). Dwa jednakowe protony przy C-1 sprzęgają się z dwoma protonami przy C-2, dając tryplet. Protony przy C-2 sprzęgają się z dwoma protonami C-1 oraz z protonem C-4, dając dublet trypletów.

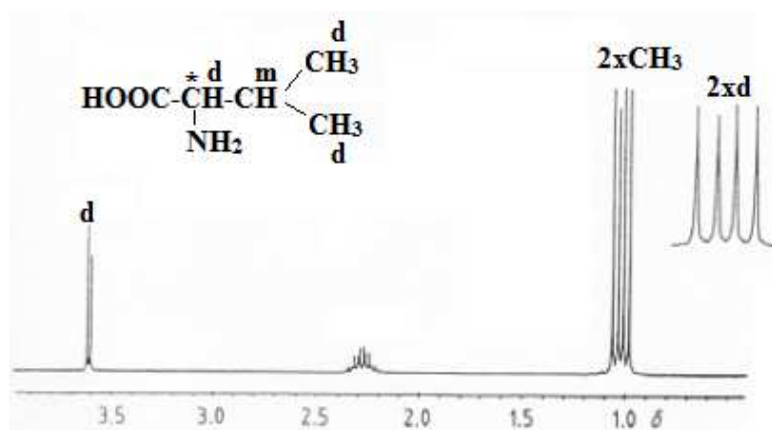
Poniżej (Rys. 16) podane są najbardziej typowe, choć nie jedyne, przykłady sprzężeń dalszego zasięgu, niż przez 2 lub 3 wiązania oraz obserwowane dla takich sprzężeń stałe.



Rysunek 16

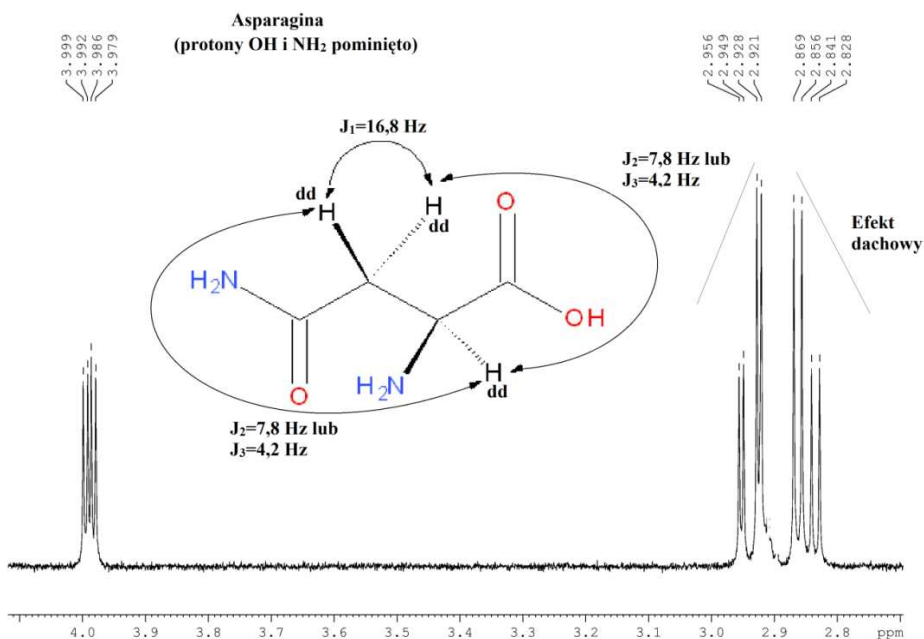
4.4.2. Chiralność w cząsteczce – protony na pierwszy rzut oka równocenne, które jednak równocenne nie są

W przypadku występowania w cząsteczce centrum chiralnego widmo ${}^1\text{H}$ NMR może się dodatkowo skomplikować. Znajdujące się w chiralnej cząsteczce pozornie jednakowe grupy, jak np. grupy metylowe w walinie (Rys. 17) dają osobne sygnały o różnych przesunięciach chemicznych. W tym przypadku są to dwa dublety ok. 1ppm; każdy z nich powstał w wyniku rozszczepienia sygnału grupy metylowej przez sprzężenie z protonem $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (nie mylić z dubletem dubletów powstającym przez sprzężenie protonu z dwoma różnymi protonami, jak np. w przypadku grupy winylowej w styrenie!). Wprawdzie grupa izopropylowa może ulegać rotacji, ale w danym momencie zawsze któraś grupa CH_3 jest w innym położeniu względem centrum chiralnego, niż druga, stąd różnica ich przesunięć chemicznych.



Rysunek 17

W przypadku cząsteczek, zawierających centrum chiralne, nawet dwa protony tej samej grupy CH_2 mogą wykazywać różne przesunięcia chemiczne i sprzęgać się między sobą. Przykładem takiej sytuacji jest widmo asparaginy (Rys. 18). Grupa CH_2 występuje w nim jako dwa osobne dublety dubletów ok. 2,85 i 2,95 ppm – każdy z protonów CH_2 sprzęga się z protonem CHNH_2 a otrzymane dublety ulegają dalszemu rozszczepieniu, ponieważ protony te sprzęgają się także ze sobą nawzajem. Natomiast proton CHNH_2 daje dublet dubletów ok. 4 ppm, ponieważ sprzęga się każdym z protonów CH_2 z osobna.

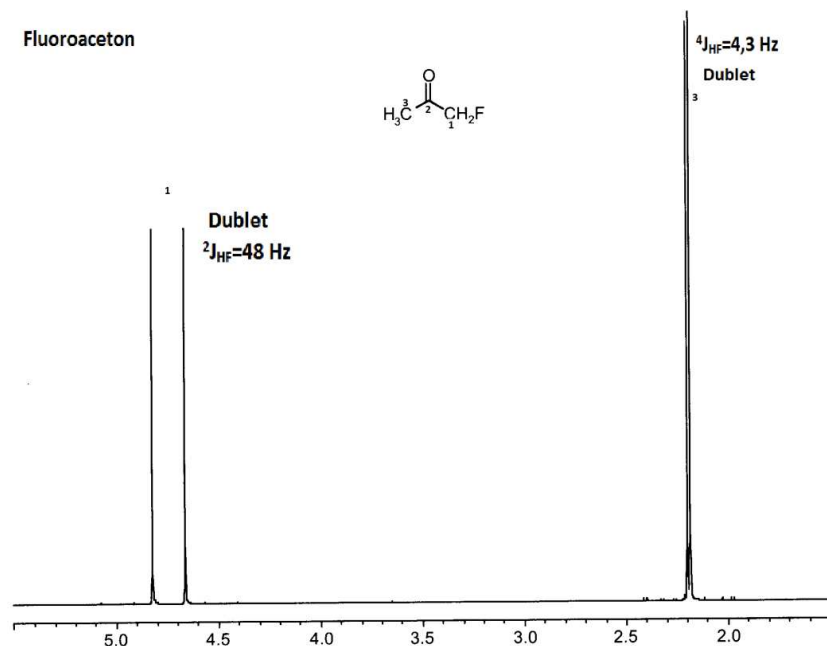


Rysunek 18

4.4.3. Sprężenia ¹H z innymi jądrami

W ramach niniejszej instrukcji, ze względu na bardzo niewielką liczbę godzin, poświęconych spektroskopii NMR, nie zajmujemy się szczegółowo sprężeniami między protonami a innymi jądrami o niezerowej liczbie spinowej, takimi, jak np. ¹⁹F, ³¹P czy ¹³C (I=1/2) czy też ¹⁴N (I=1). Przytoczymy jedynie dwie ciekawostki:

- W przypadku cząsteczek, w których proton połączony jest z atomem azotu (np. 1- lub 2-rzędowe aminy) obserwuje się poszerzenie i zmniejszenie wysokości sygnału takiego protonu, który może w pewnych przypadkach być niewidoczny.
- Interesująca jest także sytuacja w cząsteczkach związków fluoroorganicznych. Fluor ¹⁹F ma liczbę spinową ½, tak jak ¹H i może się sprzęgać z protonem wg tych samych reguł, jakie obowiązują w przypadku sprzężeń H-H.



Rysunek 19

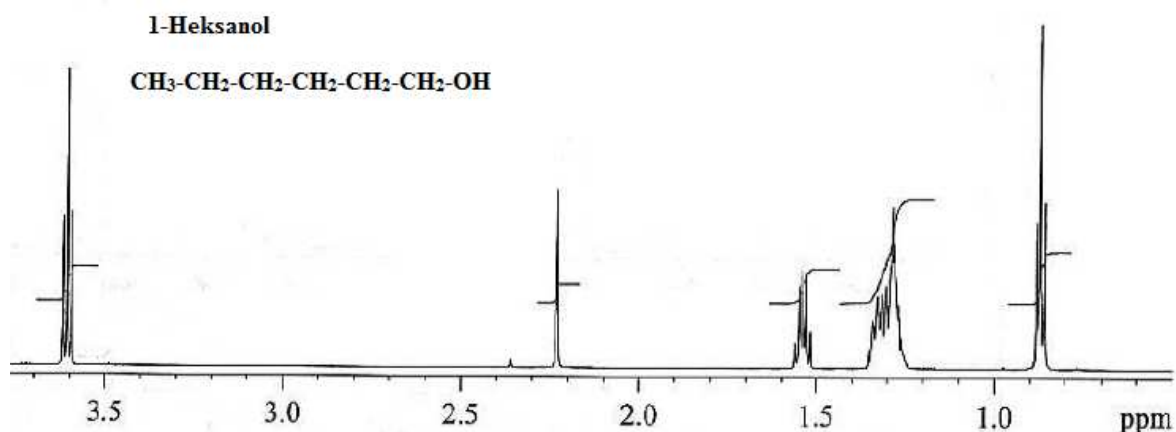
Widmo protonowe fluoroacetonu (Rys. 19) – widać dublet grupy CH_2F , powstający w wyniku sprzężenia geminalnego H-F oraz dublet grupy CH_3 , powstający wskutek sprzężenia dalekiego zasięgu H-F. Należy zachować ostrożność podczas interpretacji – nie pomylić tych dubletów z dwoma singletami.

4.5. Liczba sygnałów mniejsza od spodziewanej na skutek przypadkowego podobieństwa przesunięć chemicznych

Jak wspomniano wyżej, spektroskopia ^1H NMR obejmuje stosunkowo wąski zakres, w związku z czym nie można wykluczyć sytuacji, gdy widoczna w widmie liczba sygnałów (singletów lub multipletów) jest mniejsza, niż przewidywana teoretycznie na podstawie liczby obecnych w cząsteczce nierównocennych protonów lub grup protonów. Ze zjawiskiem takim mamy do czynienia szczególnie w przypadku widm cząsteczek, które zawierają wiele nieznacznie się różniących elementów strukturalnych, np.:

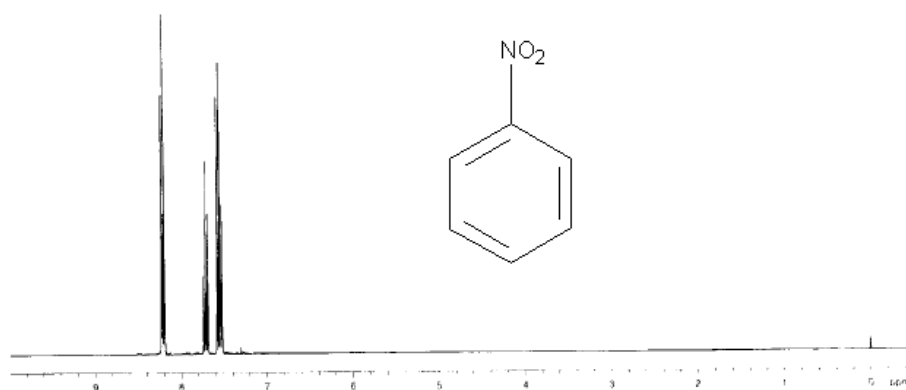
- Proste łańcuchy alkilowe o długości większej, niż 3 atomy węgla – sygnały protonów alifatycznych występują w bardzo ograniczonym zakresie przesunięcia chemicznego, występują między nimi sprzężenia i zamiast ładnie odseparowanych sygnałów dla poszczególnych grup CH_2 możemy otrzymać jeden szeroki, trudny do interpretacji multiplet, składający się z mnóstwa pików (otrzymane widma raczej nie są pierwszego rzędu) – rys. 20
- Pierścienie aromatyczne (to w zasadzie nie są układy spinowe pierwszego rzędu, ale wygodniej jest je pokrótce omówić w tym miejscu) - w zależności od rodzaju

podstawienia. Niektóre podstawniki mają tak silny wpływ na przesunięcie chemiczne protonów aromatycznych, że protony te wyraźnie się różnicują i występują w postaci osobnych sygnałów (rys. 21), inne mają wpływ słaby i wszystkie protony występują praktycznie w jednym miejscu (rys. 22). Sytuację dodatkowo komplikują sprzężenia dalekiego zasięgu między protonami aromatycznymi i związane z tym zjawisko nierównocенności magnetycznej protonów równocennych chemicznie (patrz Dodatek). W efekcie widma układów aromatycznych najczęściej nie są pierwszego rzędu.

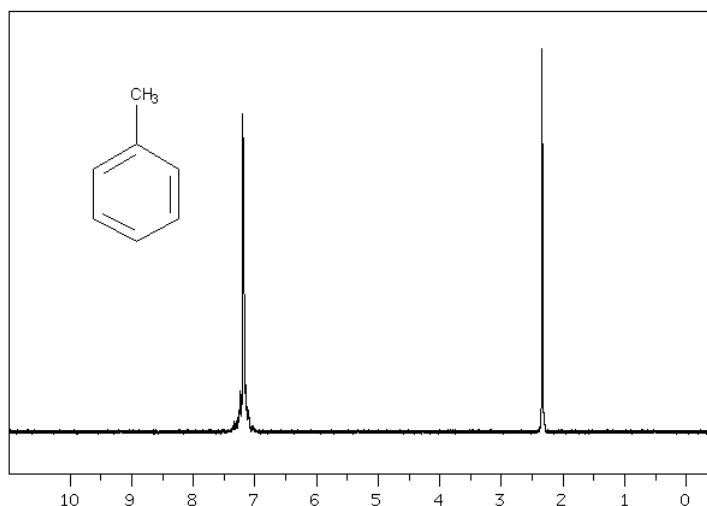


Rysunek 20

W widmie 1-heksanolu wykonanym na bardzo dobrym aparacie widać singlet grupy OH (2,22 ppm) oraz dwa tryplety: 3,6 ppm (2H, CH_2OH) i 0,85 ppm (3H, CH_3). Pozostałe cztery grupy CH_2 występują w postaci dwóch multipletów (1,2-1,37 ppm oraz 1,5-1,6 ppm).



Rysunek 21



Rysunek 22

Porównując widma nitrobenzenu (Rys. 21) i toluenu (Rys. 22) widzimy wyraźnie, jak duży jest wpływ rodzaju podstawnika przy pierścieniu i jego pozycji na przesunięcie chemiczne protonów aromatycznych. Oba związki powinny dawać teoretycznie po trzy sygnały protonów aromatycznych, w zależności od tego, czy rozpatrujemy protony orto, meta czy para w stosunku do podstawnika. W przypadku toluenu wszystkie 5 protonów aromatycznych ma takie samo przesunięcie, w związku z tym otrzymujemy wąski multiplet, przypominający singlet. Natomiast grupa nitrowa ma znaczny wpływ na przesunięcie chemiczne protonów, różny w zależności od ich położenia (orto, meta czy para) – otrzymujemy trzy odseparowane multiplety. Ogólnie mówiąc, wpływ podstawnika na przesunięcia chemiczne protonów w poszczególnych pozycjach zależy od tego, czy jest on elektronodonorowy czy elektroakceptorowy (Tabela 4).

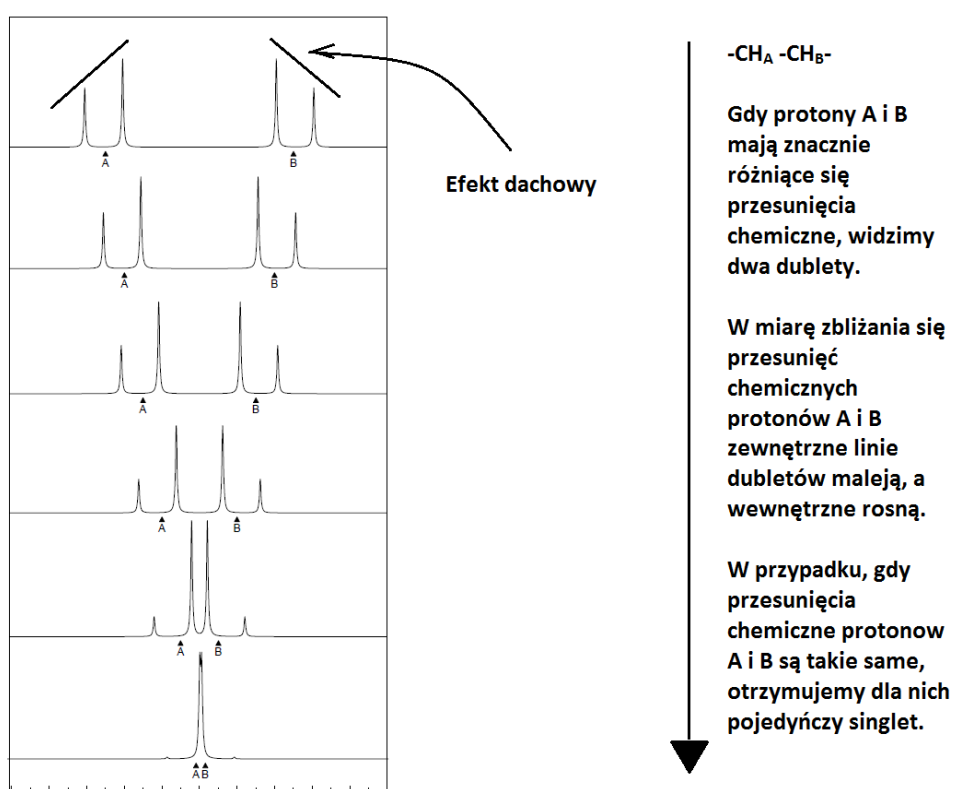
5. Układy spinowe wyższego rzędu

Układy spinowe wyższego rzędu dają widma, w których multiplety mają postać nie wynikającą z trójkąta Pascala:

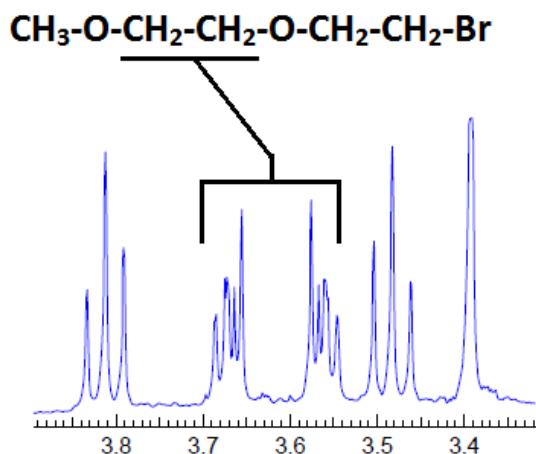
- Pojawiają się dodatkowe linie
- Intensywność pików jest zmieniona
- Odległości między liniami są niejednakowe

5.1. Protony sprzęgające się o zbliżonych przesunięciach chemicznych

Gdy dwie grupy sprzężonych ze sobą protonów mają zbliżone przesunięcie chemiczne (różnica przesunięć chemicznych między nimi jest niewiele większa od stałej sprzężenia, $\Delta\nu \approx J$), otrzymane multiplety przestają być tak proste, jak pokazane powyżej. Pojawia się „efekt dachowy”, a w skrajnych przypadkach, między protonami równocennymi, występuje brak sprzężenia (Rys. 23). Z drugiej strony, w pewnych przypadkach mogą pojawiać się dodatkowe piki, nie wynikające z omawianych wcześniej reguł, dotyczących krotności multipletów (Rys. 24). W takiej sytuacji odczytanie stałych sprzężenia bezpośrednio z widma jest utrudnione lub wręcz niemożliwe.



Rysunek 23



Rysunek 24

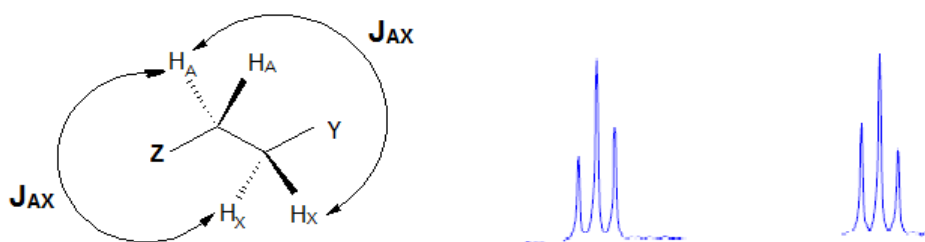
Widmo ukazane powyżej (Rys. 24) zawiera dwie grupy CH₂-CH₂. Grupa O-CH₂-CH₂-Br składa się z dwóch sprzężonych ze sobą grup metylenowych o stosunkowo różnych przesunięciach chemicznych (3,48 oraz 3,82 ppm), które dają dwa regularne tryplety, wykazujące co prawda nieznaczny efekt dachowy. Natomiast grupa O-CH₂-CH₂-O składa się z dwóch grup metylenowych o dużo bardziej zbliżonych przesunięciach chemicznych, co skutkuje znacznym zniekształceniem spodziewanych w tym przypadku dwóch trypletów (3,57 i 3,67 ppm) i powstaniem zamiast nich dwóch multipletów o znacznie większej liczbie pików, niż można by się spodziewać dla rozważanego fragmentu cząsteczki.

5.2. Protyny równocenne chemicznie – czy zawsze są równocenne magnetycznie?

Dwa równocenne chemicznie protony, należące do tego samego multipletu w ramach pewnego układu spinowego mogą sprzęgać się z innymi protonami należącymi do tego samego układu spinowego albo z taką samą, albo z różnymi stałymi sprzężenia. Jeżeli sprzęgają się z taką samą stałą sprzężenia, znaczy to, że oprócz równocенności chemicznej są one także równocenne magnetycznie. Wówczas protony te oznaczamy tą samą literą, np. A₂, B₂, X₂ etc., w zależności od tego, czy ich przesunięcia chemiczne różnią się nieznacznie, czy bardziej.

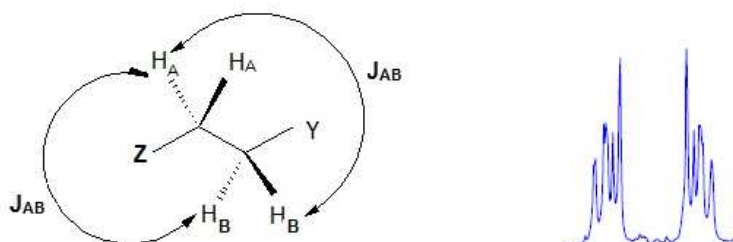
Układy spinowe, w których dwie pary protonów są równocenne chemicznie i jednocześnie równocenne magnetycznie występują m.in. w cząsteczkach achiralnych, zawierających dwie wzajemnie sprzężone, mobilne (swobodna rotacja) grupy CH₂. Przykładem takiej struktury jest eter CH₃-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-Br, którego całe widmo pokazano na rys. 24. Cząsteczka ta zawiera dwa osobne łańcuchy -CH₂CH₂-. W temperaturze pokojowej, gdy istnieje możliwość swobodnej rotacji, w ramach każdego z tych łańcuchów oba protony jednej z grup CH₂ sprzęgają się z obydwojema protonami drugiej grupy CH₂ z takimi samymi stałymi J_{AX} lub J_{AB}. Widmo, pokazane na rysunku 24 zawiera dwa układy

spinowe, z których jeden jest pierwszego (rys. 25), a drugi wyższego rzędu (rys. 26). W obu tych układach mamy po dwie pary protonów równocennych chemicznie i jednocześnie równocennych magnetycznie. To, czy widmo omawianych układów spinowych będzie pierwszego, czy wyższego rzędu wynika tylko i wyłącznie z różnych różnic przesunięć chemicznych między sygnałami grup CH_2 w obu tych układach.



Podstawniki Y i Z nie sprzęgają się z protonami H_A i H_X - grupa CH_2CH_2 stanowi odizolowany układ spinowy. Jeżeli protony obu grup metylenowych mają znacznie różniące się przesunięcia chemiczne, mamy układ spinowy pierwszego rzędu A_2X_2 , występujący w postaci dwóch trypletów

Rysunek 25



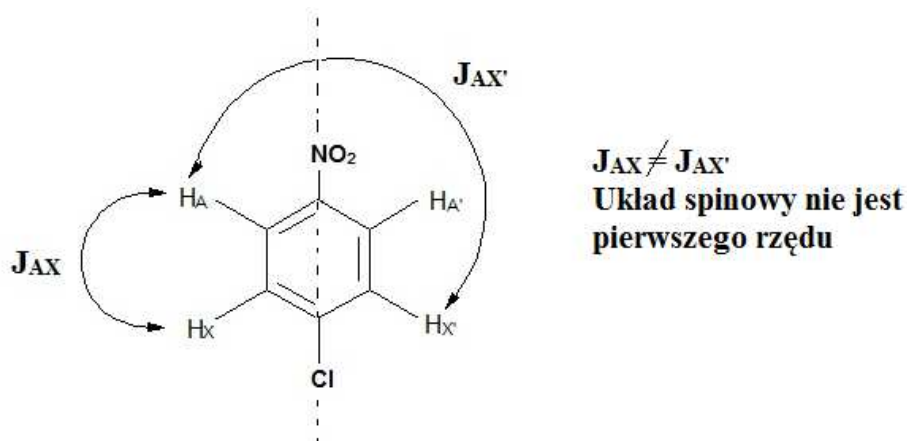
Podstawniki Y i Z nie sprzęgają się z protonami H_A i H_B - grupa CH_2CH_2 stanowi odizolowany układ spinowy. Jeżeli protony obu grup metylenowych mają tylko nieznacznie różne przesunięcia chemiczne, otrzymujemy układ spinowy wyższego rzędu A_2B_2 , występujący w postaci dwóch złożonych multipletów.

Rysunek 26

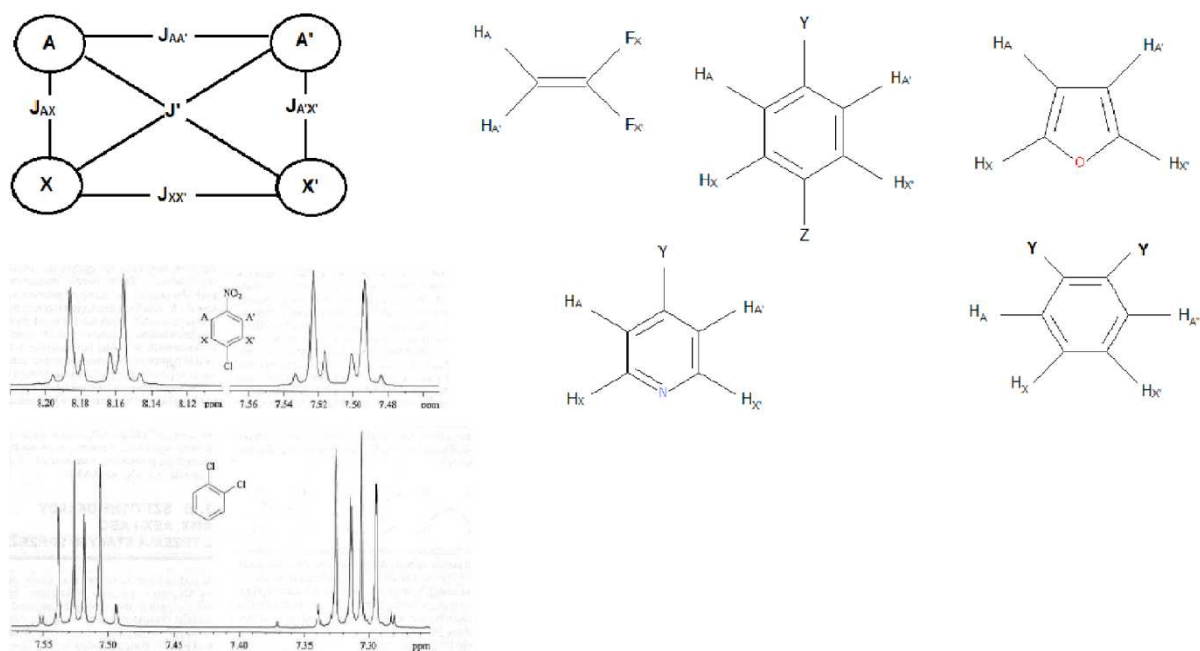
Z protonami równocennymi chemicznie, ale mimo to nierównocennymi magnetycznie mamy do czynienia zwłaszcza w przypadku sztywnych struktur pierścieniowych, np. w przypadku 1,4-dwupodstawionych pochodnych benzenu. Rozpatrując jako przykład cząsteczkę p-chloronitrobenzenu (rys. 27) widzimy, że jest ona symetryczna i zawiera układ dwóch par protonów równocennych chemicznie (A i A' oraz X i X'), które jednakże nie są równocenne magnetycznie. Oprócz sprzężeń przez trzy wiązania (H_A z H_X) występują sprzężenia dalszego zasięgu przez pierścień. Proton H_A sprzęga się z H_X z inną stałą, niż z $\text{H}_{X'}$ itd. Para protonów H_A i $\text{H}_{A'}$ ma przesunięcie chemiczne dość znacznie różniące się od przesunięcia pary H_X i $\text{H}_{X'}$, ale mimo to widmo nie jest pierwszego rzędu – zamiast spodziewanych na pierwszy rzut oka dwóch dubletów H_A i H_X , powstałych w wyniku

wzajemnego sprzężenia tych protonów, mamy dwa dubletopodobne multiplety o charakterystycznym kształcie, zawierające szereg dodatkowych linii o mniejszej intensywności.

Podobnie wyglądają sprzężenia w wielu innych cząsteczkach, w których występuje układ spinowy AA'XX', np. w 4-podstawionych pochodnych pirydyny, furanie, symetrycznych o-dwupodstawionych pochodnych benzenu etc. (Rys. 28)



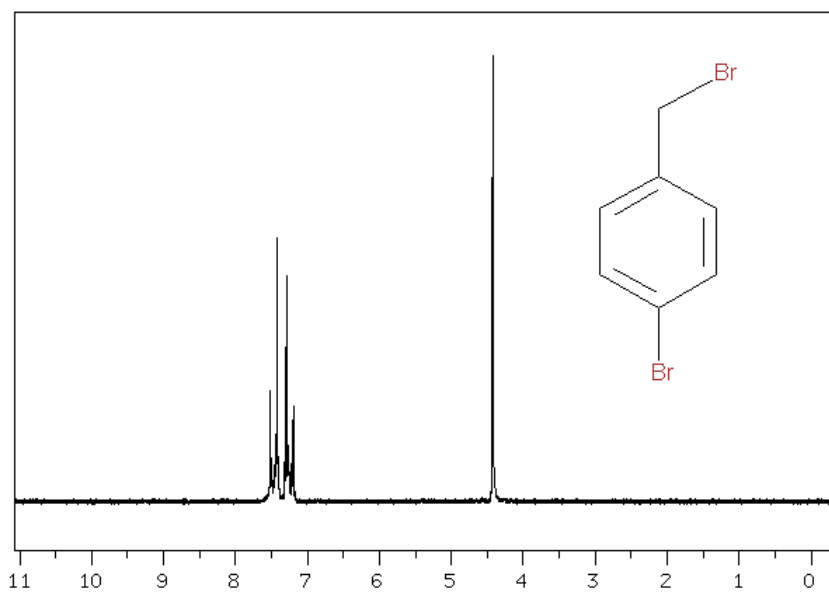
Rysunek 27



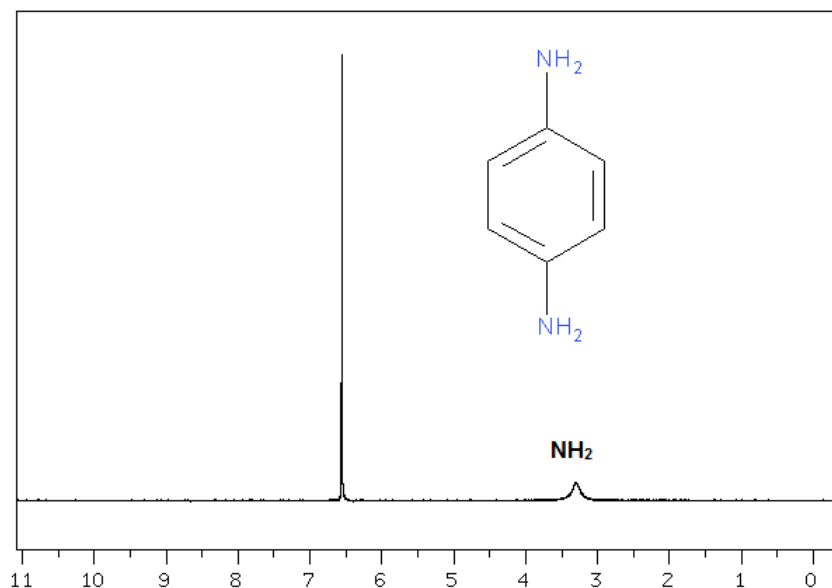
Rysunek 28

Uwaga – Powyżej omówiona sytuacja (układ spinowy AA'XX') dotyczy 1,4-dipodstawionych pochodnych benzenu o różnych podstawnikach Y i Z takich, że przesunięcia chemiczne protonów H_A i H_X różnią się dość znacznie. Wówczas w widmie widać wyraźnie dwa odseparowane multiplety AA' i XX' (jak np. w 4-chloronitrobenzenie lub 1,2-

dichlorobenzene na rys. 28 powyżej). Jeżeli podstawniki są dobrane w taki sposób, że otrzymujemy dla protonów AA' i XX' podobne przesunięcia, charakterystyczna para multipletów zbliża się do siebie, dając strukturę podobną na pierwszy rzut oka do kwartetu (oczywiście nie jest to kwartet). Tak przedstawia się sytuacja np. w bromku 4-bromobenzylowym (rys. 29). W pewnych sytuacjach (gdy podstawniki Y i Z są identyczne, jak np. w 1,4-chlorobenzene czy p-fenylenodiaminie rys. 30. lub bardzo podobne, np. dwie grupy alkilowe), wszystkie cztery protony aromatyczne mogą wystąpić w postaci singletu.



Rysunek 29



Rysunek 30

6. Przesunięcie chemiczne

Jak wielokrotnie wspomniano powyżej, przesunięcie chemiczne protonów jest ściśle związane z ich otoczeniem chemicznym i pozwala skutecznie stwierdzić, w sąsiedztwie jakich innych atomów dany proton się znajduje (Tabela 1). Oprócz mniej lub bardziej szczegółowych tabel, które pomagają w identyfikacji protonów takiego czy innego typu (alkilowych, przy wiązaniu wielokrotnym, aromatycznych, etc.), w analizie widm ^1H NMR pomocne są teoretyczne obliczenia przesunięć chemicznych protonów przy pomocy wzorów i poprawek, zgromadzonych w specjalnych tablicach. Obliczenia takie wykonuje się dla wielu typów protonów, w ramach niniejszego opracowania ograniczymy się jednakże do kilku najbardziej podstawowych sytuacji.

6.1. Protony CH_2 w związkach typu $\text{X-CH}_2\text{-Y}$

Tabela 2

$$\delta(\text{Y-CH}_2\text{-Z}) = 0.23 + \sigma_{\text{Y}} + \sigma_{\text{Z}}$$

Y lub Z	(σ)	Y lub Z	(σ)
—H	0.34	—OC(=O)R	3.01
—CH ₃	0.68	—OC(=O)Ph	3.27
—C=C	1.32	—C(=O)R	1.50
—C≡C	1.44	—C(=O)Ph	1.90
—Ph	1.83	—C(=O)OR	1.46
—CF ₂	1.12	—C(=O)NR ₂ (H ₂)	1.47
—CF ₃	1.14	—C≡N	1.59
—F	3.30	—NR ₂ (H ₂)	1.57
—Cl	2.53	—NHPh	2.04
—Br	2.33	—NHC(=O)R	2.27
—I	2.19	—N ₃	1.97
—OH	2.56	—NO ₂	3.36
—OR	2.36	—SR(H)	1.64
—OPh	2.94	—OSO ₂ R	3.13

Np. dla bromku benzylu $\text{Ph-CH}_2\text{-Br}$ przewidywane przesunięcie chemiczne wynosi

$0,23+2,33+1,83=4,39$ (wartość wyznaczona eksperymentalnie wynosi 4,43)

6.2. Protony przy wiązaniu podwójnym (podstawione etyleny)

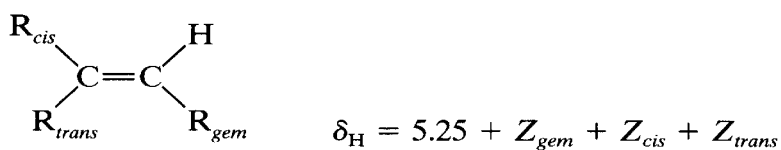
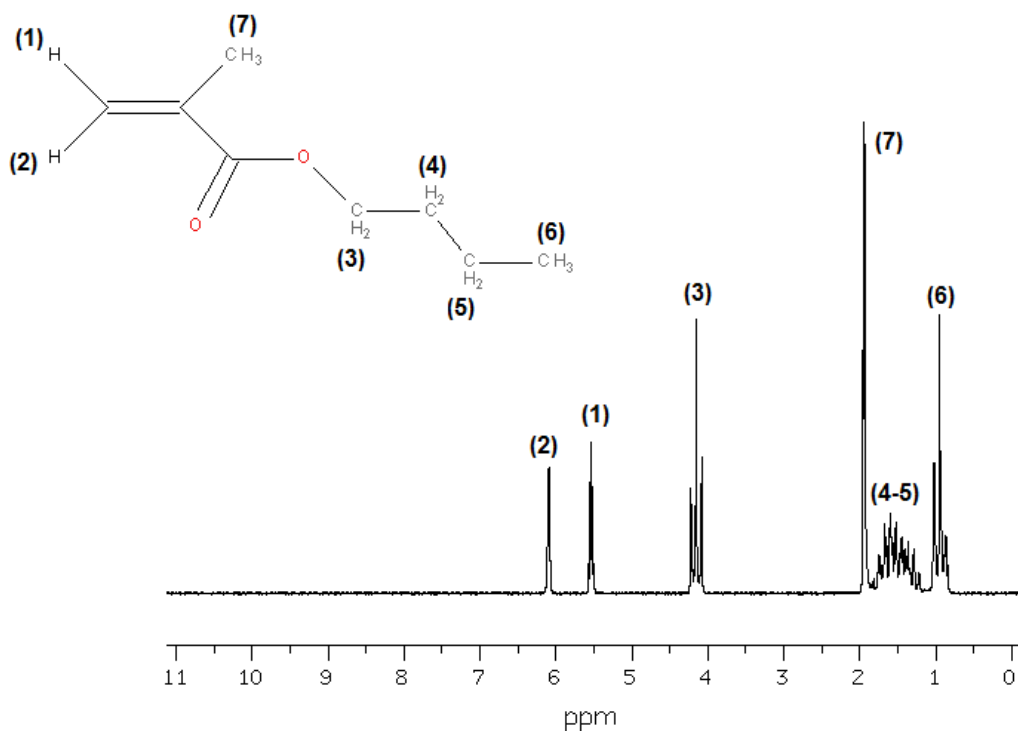


Tabela 3

Podstawnik	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
H	0.0	0.0	0.0
Alkyl	0.44	-0.26	-0.29
CH ₂ O, CH ₂ I	0.67	-0.02	-0.07
CH ₂ S	0.53	-0.15	-0.15
CH ₂ Cl, CH ₂ Br	0.72	0.12	0.07
CH ₂ N	0.66	-0.05	-0.23
C=C	0.50	0.35	0.10
C≡N	0.23	0.78	0.58
C=C (izolowany)	0.98	-0.04	-0.21
C=C (sprzężony)	1.26	0.08	-0.01
C=O (izolowany)	1.10	1.13	0.81
C=O (sprzężony)	1.06	1.01	0.95
CO ₂ H (izolowany)	1.00	1.35	0.74
CO ₂ R (izolowany)	0.84	1.15	0.56
CHO	1.03	0.97	1.21
OR (R alifatyczny)	1.18	-1.06	-1.28
OCOR	2.09	-0.40	-0.67
Aromat	1.35	0.37	-0.10
Cl	1.00	0.19	0.03
Br	1.04	0.40	0.55
NR ₂ (R alifatyczny)	0.69	-1.19	-1.31
SR	1.00	-0.24	-0.04

W przypadku protonów etylenowych obliczenia mogą okazać się niezastąpioną pomocą w poprawnej analizie widma. Np. dla metakrylanu butylu (rys. 31) mamy w widmie następujące sygnały (niestety brak integracji, ale to nie problem w tym przypadku):

$$\delta=0,95 \text{ (t)}; \delta=1,10\text{-}1,90 \text{ (m)}; \delta=1,94 \text{ (m)}; \delta=4,14 \text{ (t)}; \delta=5,53 \text{ (m)}; \delta=6,09 \text{ (m)}$$



Rysunek 31

Postępując się Tabelą 1 możemy od razu stwierdzić, że sygnały od 0,95 do 2 ppm pochodzą od obecnych w cząsteczce grup CH₂ i CH₃, oprócz CH₂ połączonego bezpośrednio z tlenem (ten powinien mieć przesunięcie powyżej 3 ppm). Rozpatrując ten zakres bardziej szczegółowo możemy jeszcze powiedzieć, że tryplet przy 0,95 ppm pochodzi od protonów terminalnej grupy CH₃(6) z łańcucha butylowego (sprzężenie z sąsiednią grupą CH₂(5) – stąd tryplet) a wąski, przypominający singlet multiplet przy 1,94 ppm to CH₃(7) przy wiązaniu podwójnym (występuje tu sprzężenie dalekiego zasięgu z protonami przy wiązaniu podwójnym(1) i (2), czyli powinniśmy otrzymać dublet dubletów, ale stałe sprzężenia nie są duże, więc przy tej jakości widma słabo to widać). Reszta tego zakresu (multiplet od 1,10 do 1,90 ppm) pochodzi od protonów dwóch grup CH₂, oznaczonych na rysunku (4) i (5). Protony te dają tak skomplikowany multiplet, ponieważ ich przesunięcia są bardzo podobne, sprzęgają się ze sobą ((4) z (5)), oraz dodatkowo z protonami innych fragmentów łańcucha butylowego ((5) z (6) a (4) z (3)). Dla protonów grupy CH₂(3)połączonej z tlenem przesunięcie chemiczne wynosi od 3 do 5 - mamy w tym zakresie odpowiedni sygnał (4,14 ppm – tryplet w wyniku sprzężenia z grupą CH₂(4)).

Pewien problem może sprawić zakres powyżej 5 -7 ppm. Z tabeli 1 wynika, że tu występują sygnały protonów alkenowych i aromatycznych (tych ostatnich akurat nie mamy). Tu występują dwa wyraźne sygnały (wąskie multiplety, powstałe wskutek sprzężenia geminalnego(1) z (2) oraz ich obu dodatkowo z (7)), odpowiadające protonom (1) i (2), ale który jest który? I tu z pomocą przychodzą obliczenia, które pozwalają na jednoznaczną interpretację:

$$\delta_{(1)}=5,25-0,26+0,56=5,55\text{ppm}$$

$$\delta_{(2)}=5,25-0,29+1,15=6,11 \text{ ppm}$$

Można także obliczyć przewidywane przesunięcie chemiczne dla grupy CH₂-O (w tablicy brak wprawdzie poprawki dla podstawnika -OC(O)-C=C, ale można wziąć -OC(O)-Ph jako chyba najbliższy).

$$\delta_{(\text{CH}_2\text{O})}=0,23+0,68+3,27=4,18 \text{ ppm}$$

6.3. Protony aromatyczne (benzenowe)

Dzięki obliczeniom możliwe jest przewidywanie przesunięć chemicznych dla protonów pierścienia aromatycznego w pochodnych benzenu o różnych typach podstawienia wg wzoru: $\delta = 7,27 + \sum S_i$ przy pomocy poprawek z Tabeli 4.

Tabela 4

Podstawnik	S_{orto}	S_{meta}	S_{para}
CH ₃	-0.17	-0.09	-0.18
CH ₂ CH ₃	-0.15	-0.06	-0.18
NO ₂	0.95	0.17	0.33
Cl	0.02	-0.06	-0.04
Br	0.22	-0.13	-0.03
I	0.40	-0.26	-0.03
CHO	0.58	0.21	0.27
OH	-0.50	-0.14	-0.40
NH ₂	-0.75	-0.24	-0.63
CN	0.27	0.11	0.30
CO ₂ H	0.80	0.14	0.20
CO ₂ CH ₃	0.74	0.07	0.20
COCH ₃	0.64	0.09	0.30
OCH ₃	-0.43	-0.09	-0.37
OCOCH ₃	-0.21	-0.02	-0.13
N(CH ₃) ₂	-0.60	-0.10	-0.62
SCH ₃	0.37	0.20	0.10

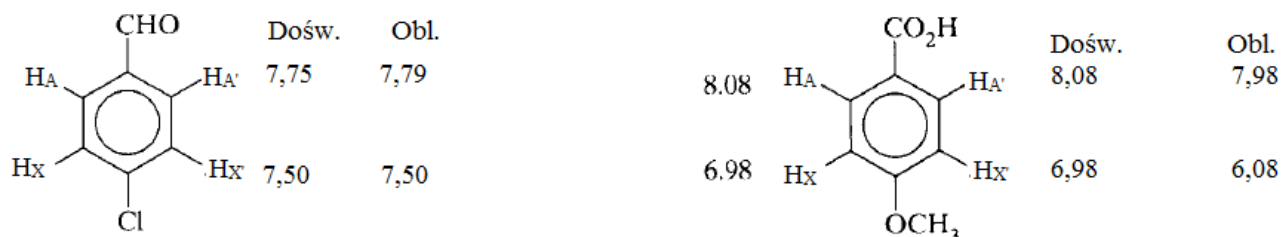
Na przykład (rys. 32):

Aldehyd 4-chlorobenzoesowy – $\delta_A = 7,27 + 0,58 - 0,06 = 7,79$

$$\delta_X = 7,27 + 0,21 + 0,02 = 7,50$$

Kwas 4-metoksybenzoesowy - $\delta_A = 7,27 + 0,80 - 0,09 = 7,98$

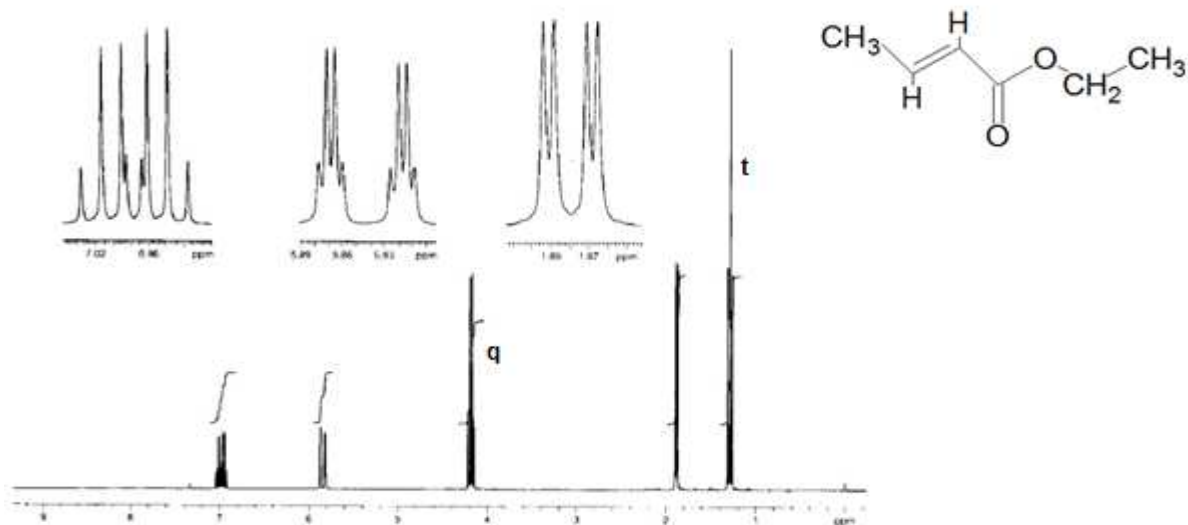
$$\delta_X = 7,27 + 0,14 - 0,43 = 6,98$$



Rysunek 32

III. Zadania

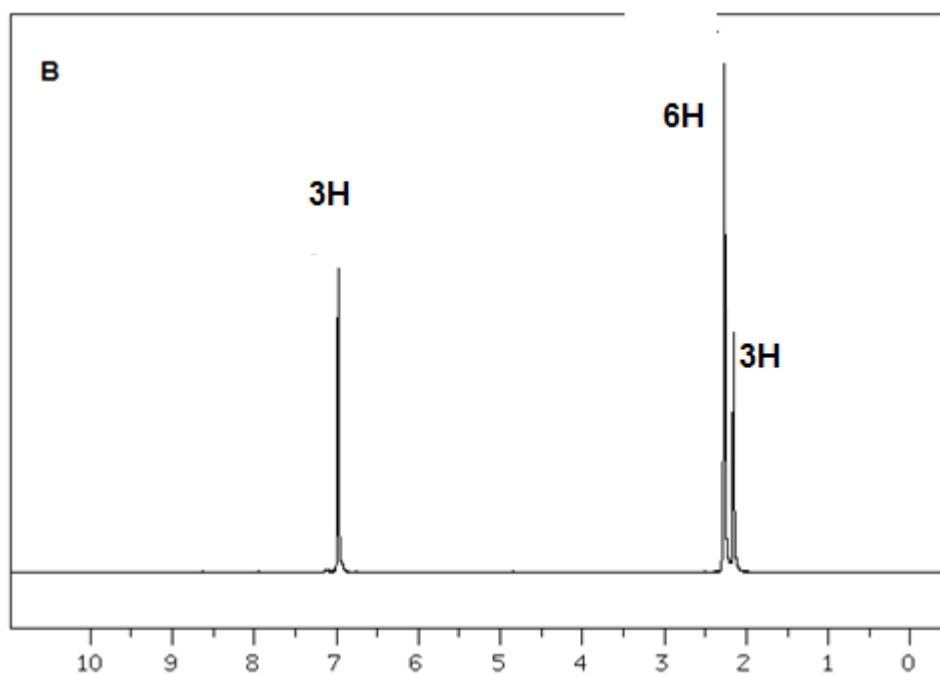
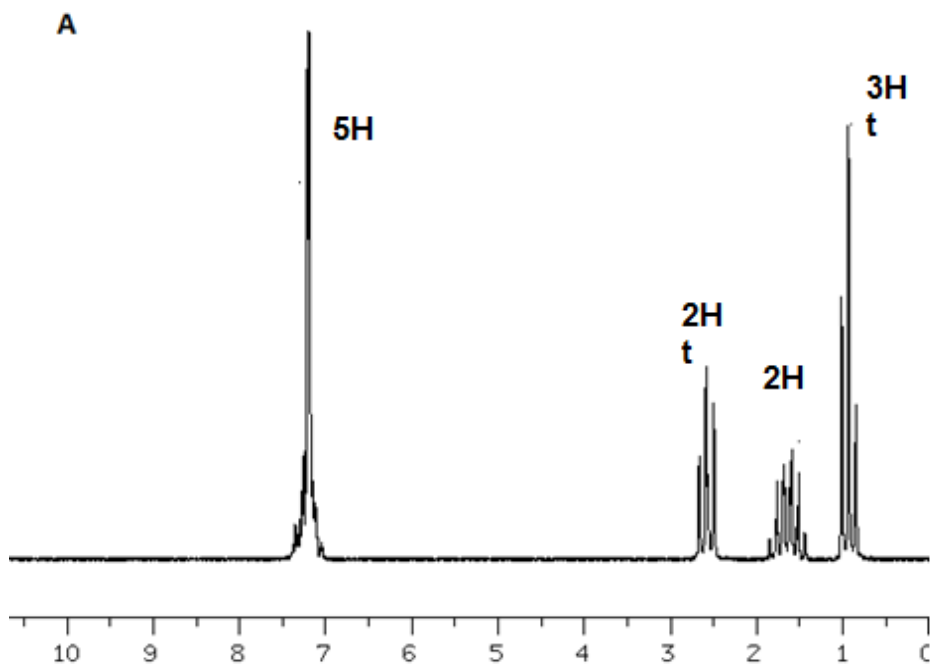
- Zinterpretować widmo ^1H NMR (300 MHz) trans-krotonianu etylu (wyjaśnić liczbę i położenie sygnałów, oraz ich multipletowość; wartości liczbowe stałych sprzężenia dla chętnych, ale który proton sprzęga się, z którym i co z tego wynika jest obowiązkową częścią interpretacji). Tam, gdzie to możliwe uzasadnić interpretację przy pomocy obliczeń.

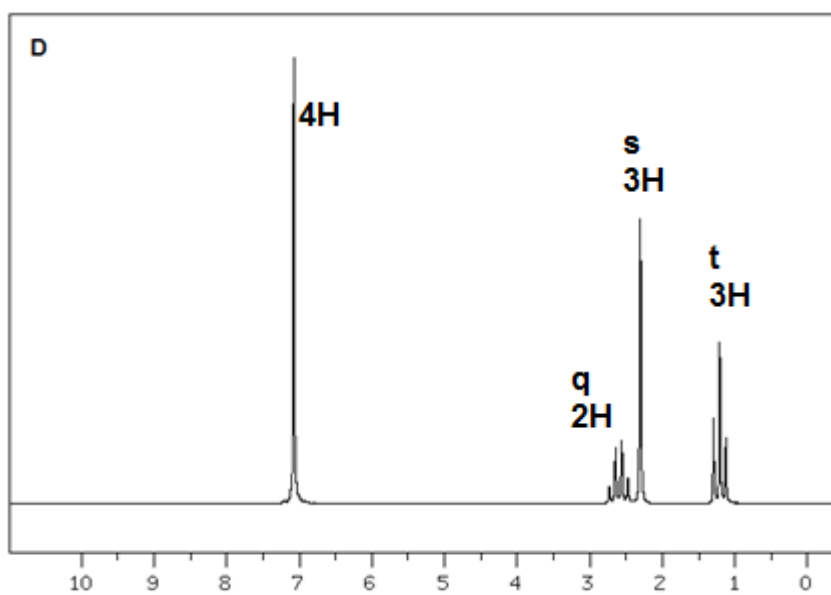
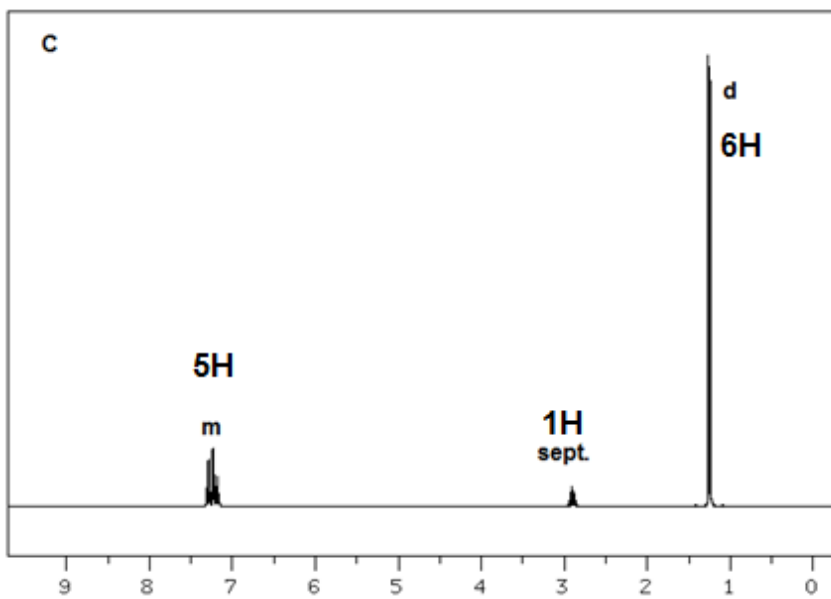


- Pewien dimetoksybromobenzen ma sygnały o przesunięciach chemicznych $\delta = 6,40$; $6,46$ i $7,41$ ppm. Jak jest podstawiony?
- Zaproponować sposób odróżnienia przy pomocy spektroskopii ^1H NMR następujących związków:
 - Cis-1,2-dibromoeten
 - 4-hydroksybenzoian izopropylu i 4-hydroksybenzoian propylu
 - Octanbenzylu I fenylloctan metylu
 - 2-bromo-2-metylopropan i 1-bromo-2-metylopropan

e. Ftalany dimetylu $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$ i tereftalan dimetylu $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$

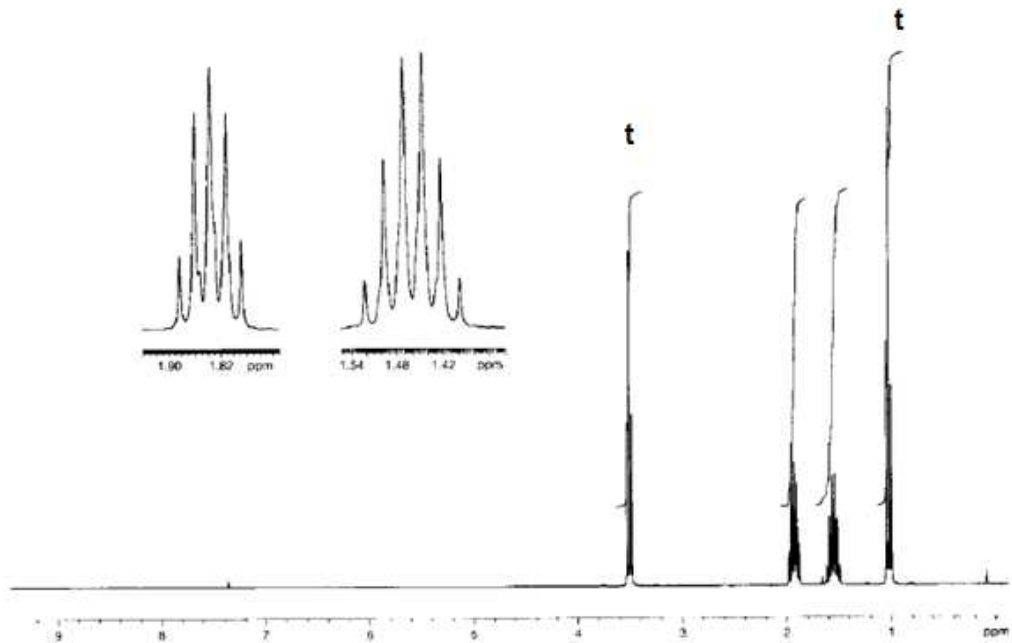
4. Poniżej podano widma kilku związków o wzorze sumarycznym C_9H_{12} . Zidentyfikować je. Odpowiedź uzasadnić.



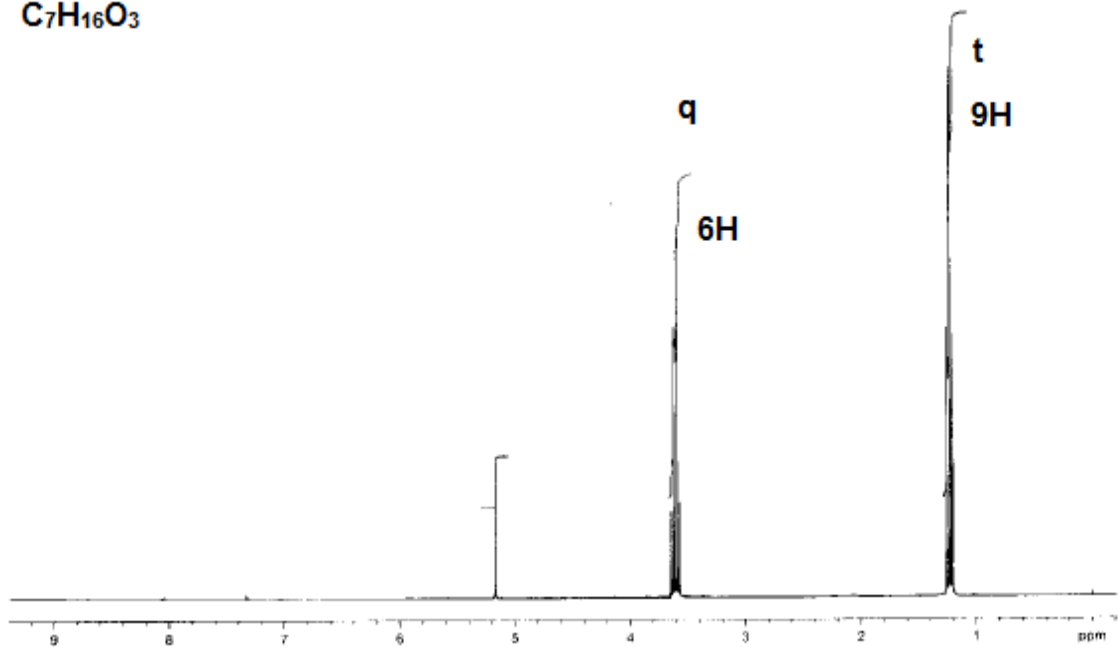


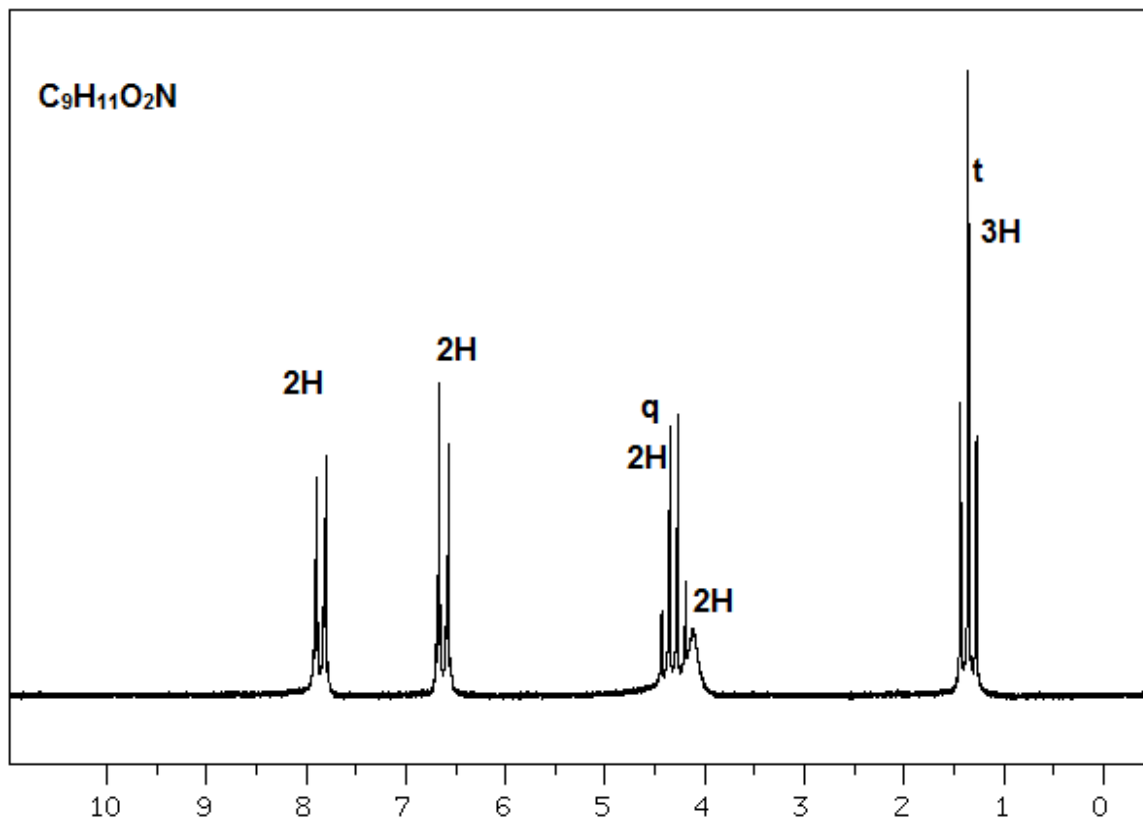
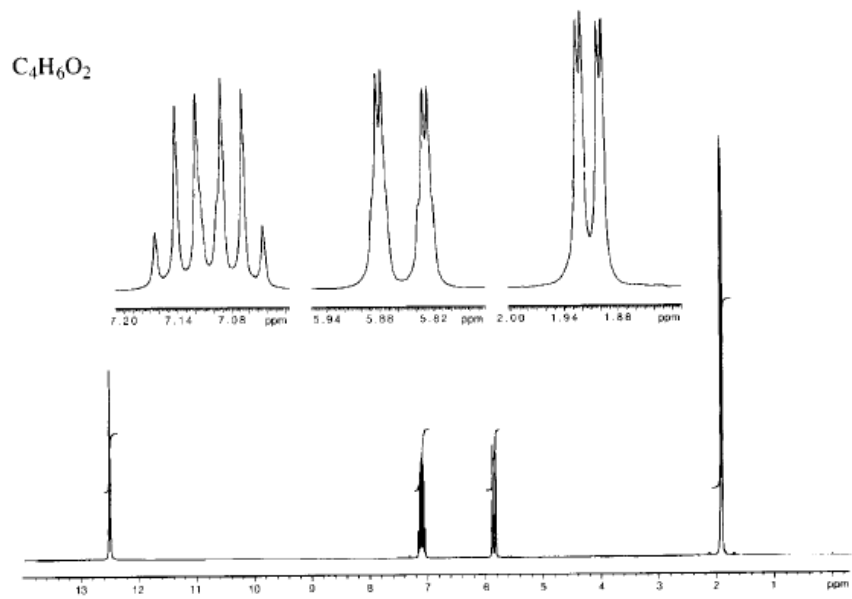
5. Na podstawie podanych poniżej widm ^1H NMR dokonać identyfikacji związków. Odpowiedź uzasadnić.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$



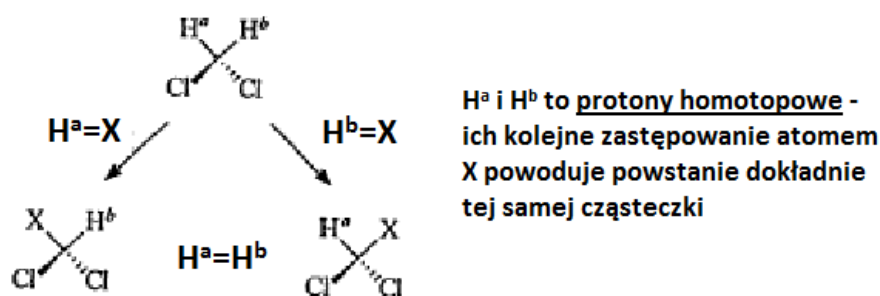
$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$



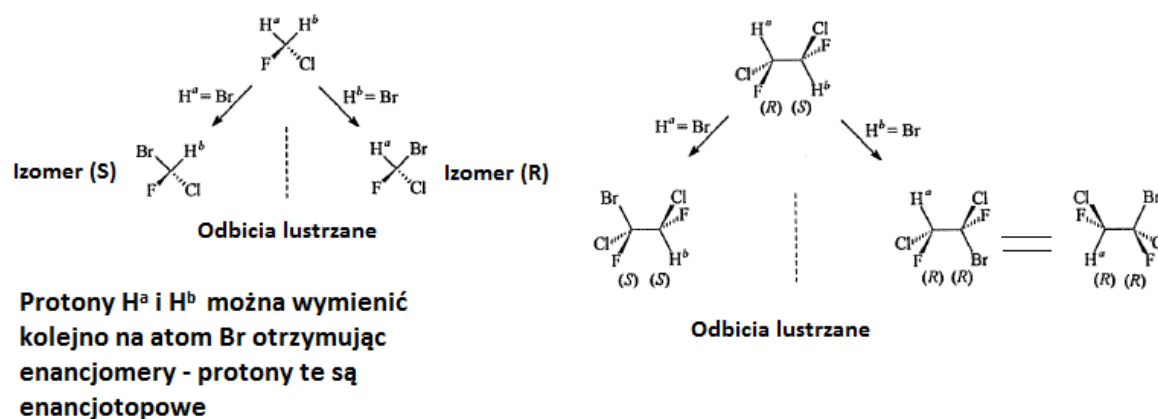


IV. Dodatek – kryteria równocności chemicznej

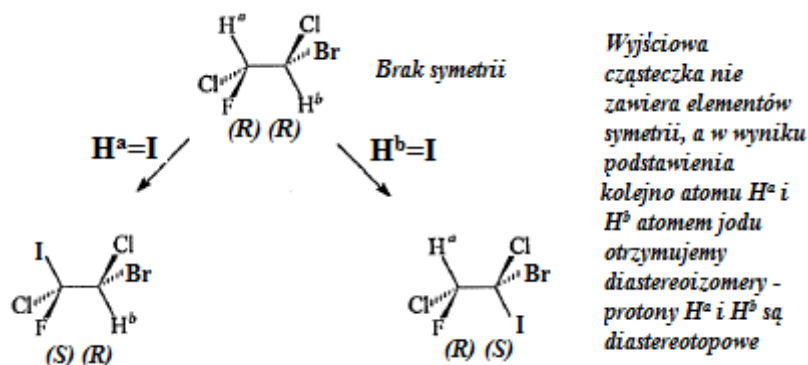
Równocność chemiczna protonów występuje wtedy, gdy są one wymienne w wyniku operacji symetrii lub ulegają szybkim procesom dynamicznym. Kryterium symetrii omawiano w pewnym zakresie na zajęciach, jednak w wielu przypadkach jest ono nieco kłopotliwe. Wówczas można przy rozpoznawaniu protonów chemicznie równocennych posłużyć się bardziej intuicyjnym kryterium podstawienia. Stosuje się je w sposób następujący: Zastępujemy (wirtualnie) każdy z rozpatrywanych protonów po kolei innym atomem bądź grupą, np. atomem chloru, bromu lub jodu i sprawdzamy, czy powstanie za każdym razem ta sama cząsteczka, para enancjomerów czy diastereoizomery. Jeżeli otrzymamy za każdym razem tę samą cząsteczkę, to protony te są homotopowe (rys. 33); jeżeli uzyskamy enancjomery – protony są enancjotopowe (rys. 34) a jeżeli diastereoizomery – są to protony diastereotopowe (rys. 35).



Rysunek 33



Rysunek 34



Rysunek 35

Gdy widma ^1H NMR wykonywane są w rozpuszczalnikach achiralnych (a tak jest najczęściej), otrzymujemy:

- Dla protonów homotopowych – takie same przesunięcia chemiczne
- Dla protonów enancjotopowych – takie same przesunięcia chemiczne
- Dla protonów diastereotopowych – różne przesunięcia chemiczne (teoretycznie – nie uwzględniając możliwości przypadkowego nałożenia się sygnałów).

Do pozostałych przyczyn równocześnieści chemicznej protonów należą m.in. zjawiska dynamiczne, zachodzące w cząsteczce, takie, jak swobodna rotacja wokół pojedynczych wiązań lub szybka inwersja pierścienia – zjawiska te omówiono bardziej szczegółowo wcześniej.

Niektóre z zamieszczonych powyżej widm i tabel zaczerpnięto z następujących podręczników:

1. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle "Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych" PWN 2007
2. Joseph B. Lambert, Eugene P. Mazzola "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods"
3. Wojciech Zieliński, Andrzej Rajca (red.) „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych” WNT 1995