

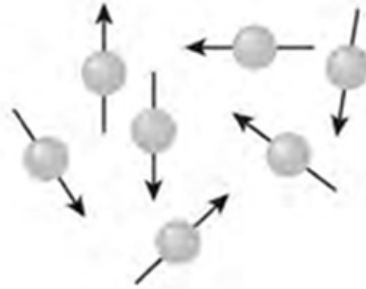
# **SPEKTROSKOPIA**

## **$^1\text{H}$ NMR**

**Wirujący proton  
wytwarza pole  
magnetyczne**

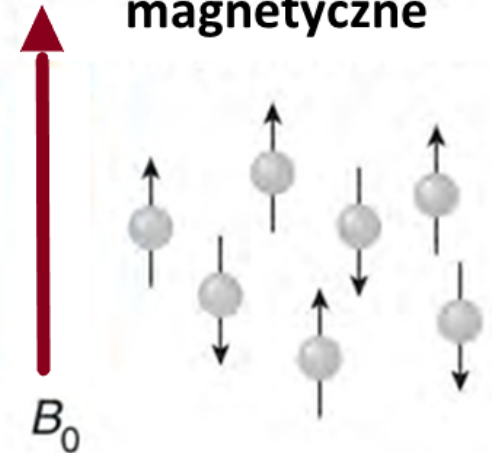


**Brak pola  
magnetycznego**



**Przypadkowa orientacja  
jąder - „magnesów”**

**Zewnętrzne pole  
magnetyczne**



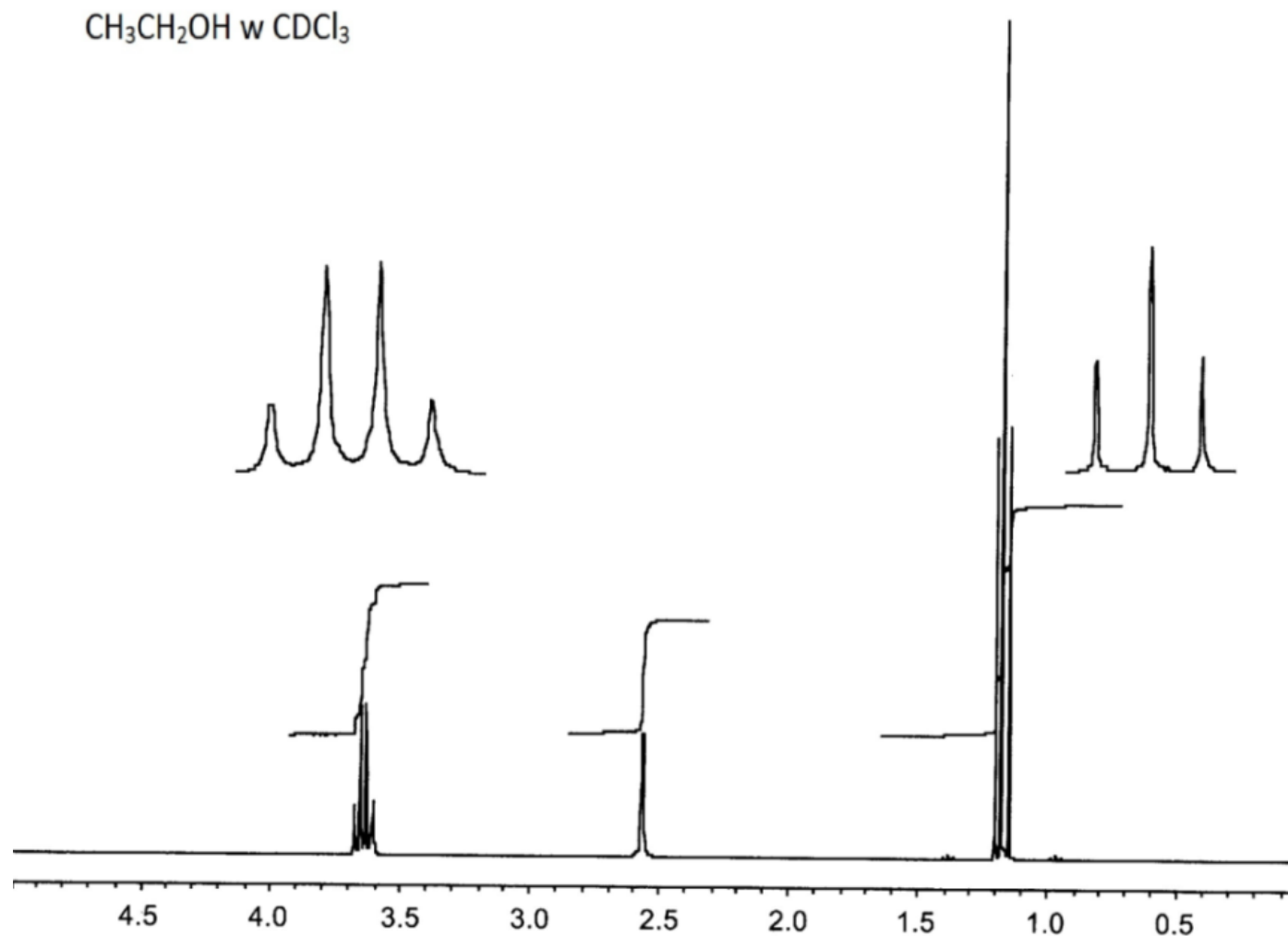
**Jądra (np.  $^1\text{H}$ )  
ustawiają się jak  
magnesy w kierunku  
linii zewnętrznego  
pola magnetycznego  
ze zwrotem zgodnym  
lub przeciwnym**

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

**Inne aktywne w NMR jądra to np.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  i  $^{19}\text{F}$**

# Widma $^1\text{H}$ NMR

- Wykres intensywności pików w zależności od przesunięcia chemicznego mierzonego w ppm

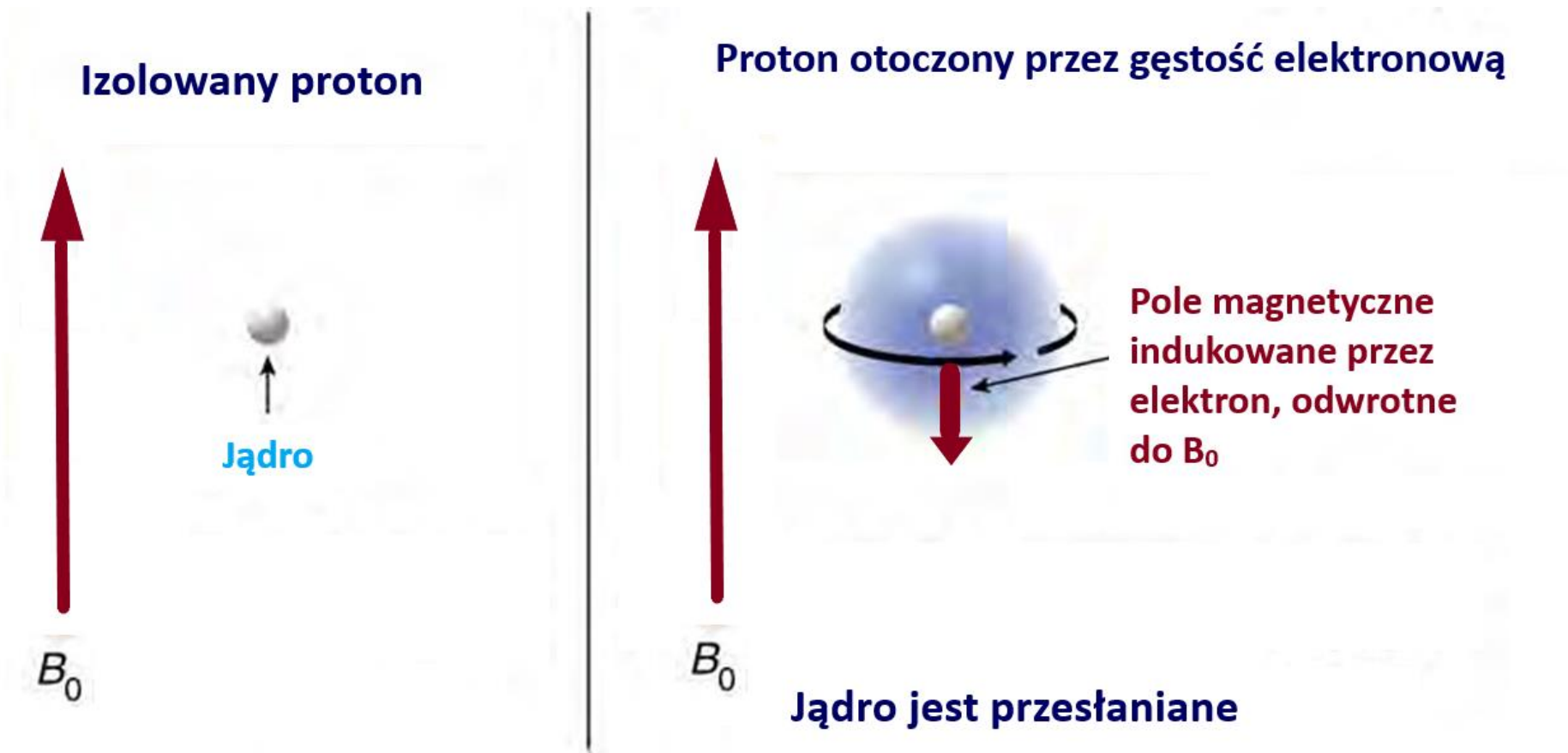


# Istotne informacje w widmie $^1\text{H}$ NMR

- Położenie sygnałów – jakie typy atomów wodoru znajdują się w cząsteczce?
- Liczba sygnałów - ile różnych typów atomów wodoru znajduje się w cząsteczce?
- Intensywność sygnałów – względny stosunek liczby atomów wodoru każdego typu.
- Sprzężenie spinowo-spinowe – dalsze informacje na temat wodorów znajdujących się w swoim sąsiedztwie

# Przesłanianie i przesunięcie chemiczne

- Protony w danym otoczeniu absorbują w podobnym, dającym się przewidzieć miejscu
- Na położenie sygnału protonu wpływa elektroujemność atomów w otoczeniu



# Przesunięcie chemiczne $\delta$

**Częstotliwość rezonansowa w Hz jest niedogodna – ulega zmianie wraz ze zmianą zewnętrznego pola magnetycznego  
Dla aparatury podaje się zazwyczaj częstotliwość rezonansową wzorca**

**Jako wzorzec wykorzystuje się TMS –  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$**

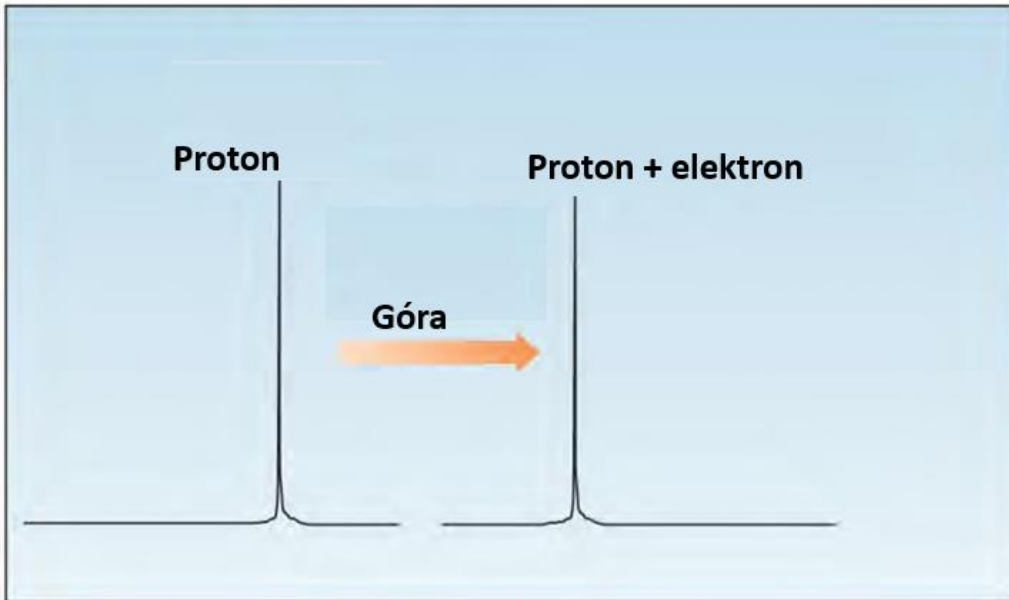
$$\delta = \frac{\text{Częstotliwość [Hz]} - \text{Częstotliwość TMS [Hz]}}{\text{Częstotliwość TMS [MHz]}}$$

**Skala  $\delta$  biegnie w lewo – w stronę słabego pola (w dół pola),  
wysokich częstotliwości rezonansowych, odsłaniania**

# Przesłanianie i przesunięcie chemiczne

## Przesłanianie

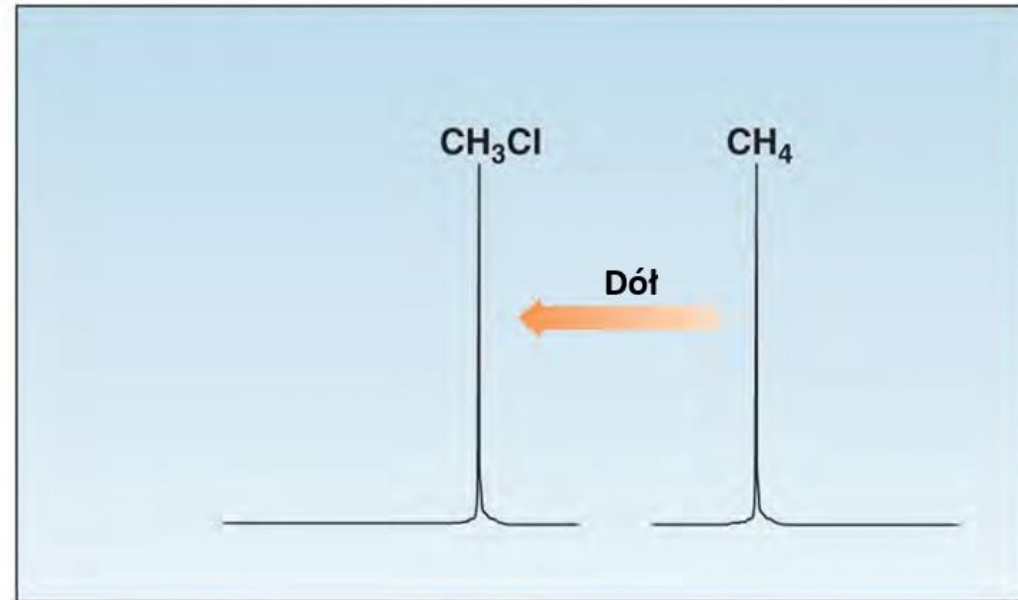
Elektrony przesłaniają jądro  
Sygnał przesunięty w górę pola



Wzrost przesunięcia chemicznego  
Wzrost  $\nu$

## Odślanianie

Malejąca gęstość elektronowa odślania jądro  
Sygnał przesunięty w dół pola



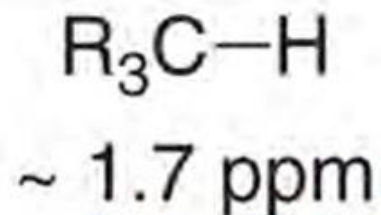
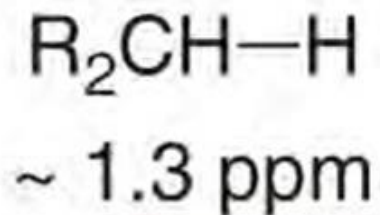
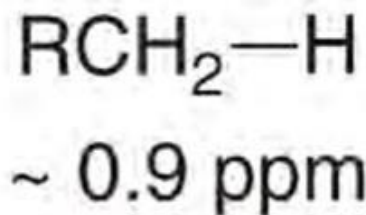
Wzrost przesunięcia chemicznego  
Wzrost  $\nu$

Dodanie elektronów zwiększa przesłanianie  
Usunięcie elektronów powoduje odślanianie

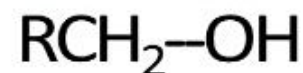
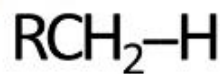


# Elektroujemność i przesunięcie chemiczne

Przesunięcie chemiczne  $^1\text{H}$  wzrasta wraz ze wzrostem liczby podstawników alkilowych lub atomów elektroujemnych



Wzrost przesunięcia



# Wpływ elektroujemności podstawnika na przesunięcie chemiczne $^1\text{H}$

$\text{CH}_3\text{X}$	Elektroujemność X	Przesunięcie chemiczne $\text{CH}_3$ w ppm
$\text{CH}_3\text{F}$	4.0	4.26
$\text{CH}_3\text{OH}$	3.4	3.40
$\text{CH}_3\text{Cl}$	3.2	3.05
$\text{CH}_3\text{Br}$	3.0	2.68
$\text{CH}_3\text{I}$	2.7	2.16
$\text{CH}_3\text{H}$	2.2	0.23

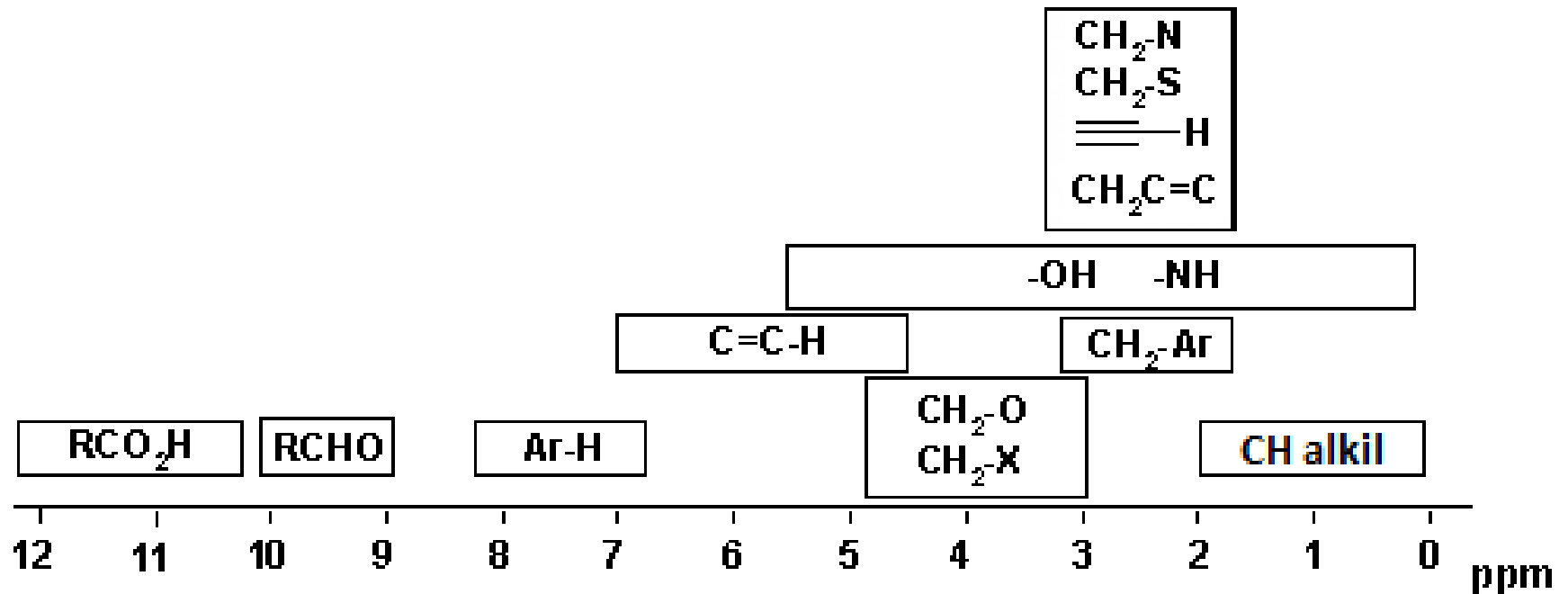
Efekt kilku podstawników jest addytywny:

$\text{CH}_3\text{Cl}$             3.05 ppm

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$             5.30 ppm

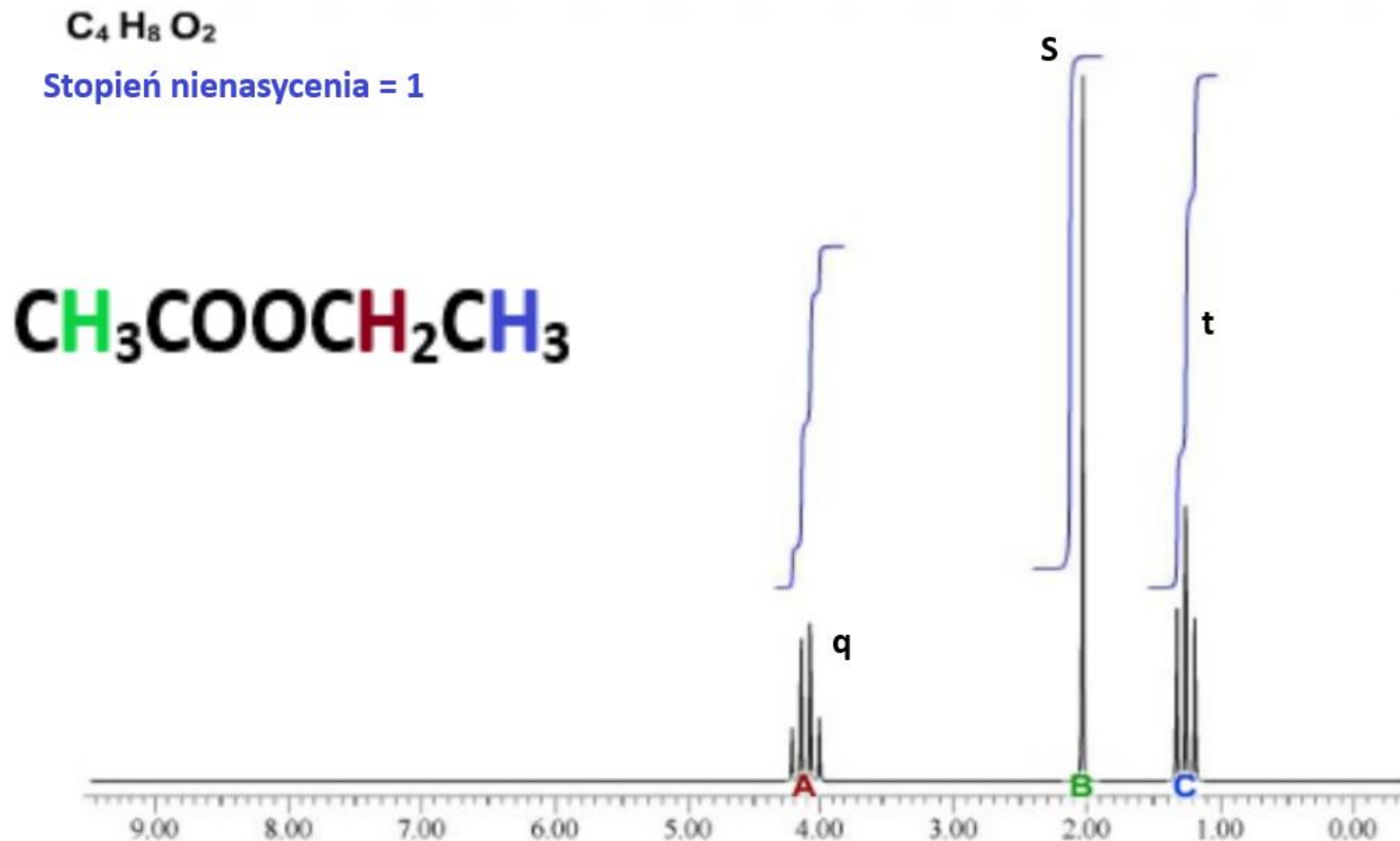
$\text{CHCl}_3$              7.27 ppm

# Zakresy w widmie $^1\text{H}$ NMR



# $^1\text{H}$ NMR—Sprężenie spinowo-spinowe

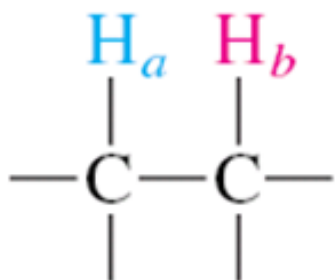
- Widma izolowanych protonów są singletami
- Widma nierównocennych protonów ulegają wzajemnemu sprzężeniu i tworzą multiplety
- $S_{\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}} = x - 0,5 \cdot y + 0,5 \cdot z + 1$





$J_{ab}$  geminalna,  
0-18Hz

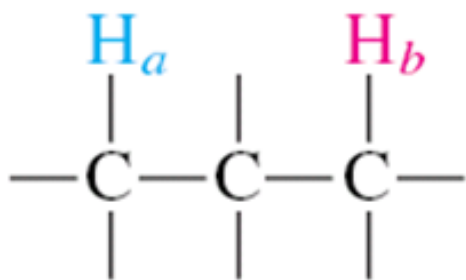
Jądra równocenne  
nie ulegają  
sprężeniu – etan  
daje pojedynczy  
sygnał przy  $\delta = 0.85$   
ppm.



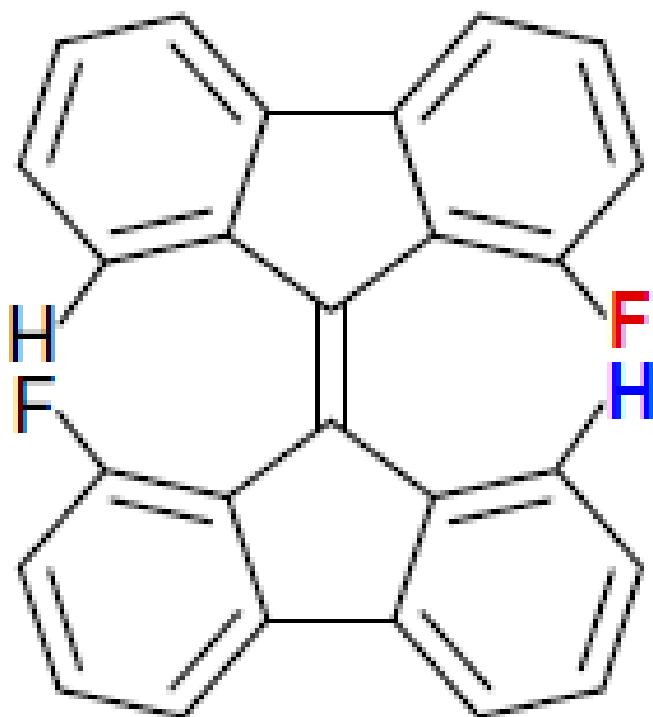
$J_{ab}$  wicynalna,  
6-8 Hz

Rozszczepienie  
obserwuje się tylko  
między jądrami o  
różnych przesunięciach  
chemicznych

Sprężenie ma charakter  
wzajemny



**Sprężenie 1,3-  
zazwyczaj  
zaniedbywalne**



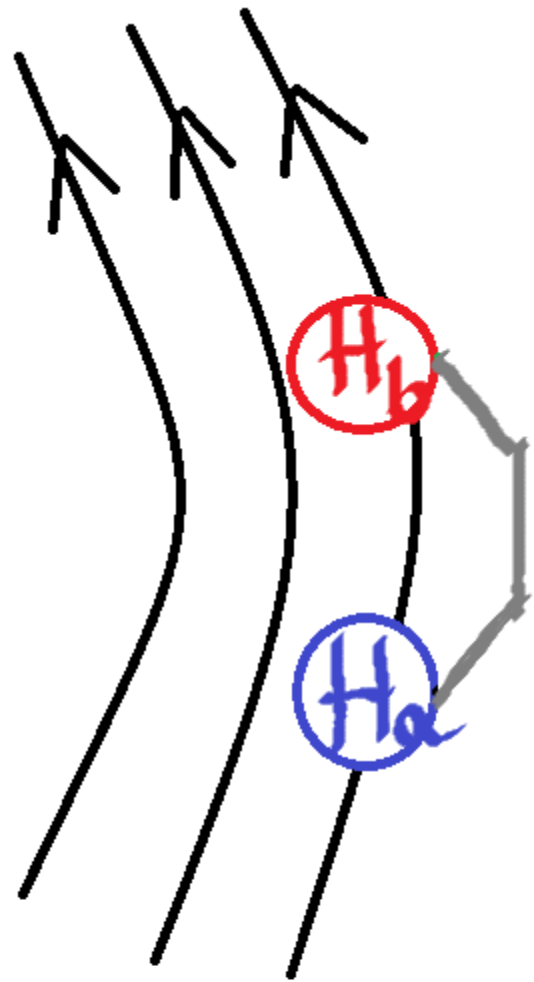
$${}^7J_{\text{H-F}} = 7 \text{ Hz}$$

*JACS* 1972, 94, 2889

# Krotność multiplietów

Multiplietowość sygnałów w spektroskopii  $^1\text{H}$  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 multipliet o krotności  $M = 2nI + 1$  (gdzie  $I$  – liczba spinowa, w przypadku  $^1\text{H}$  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.



$H_b: \uparrow$  lub  $\downarrow$

$H_a: \mathcal{M}^d$

---

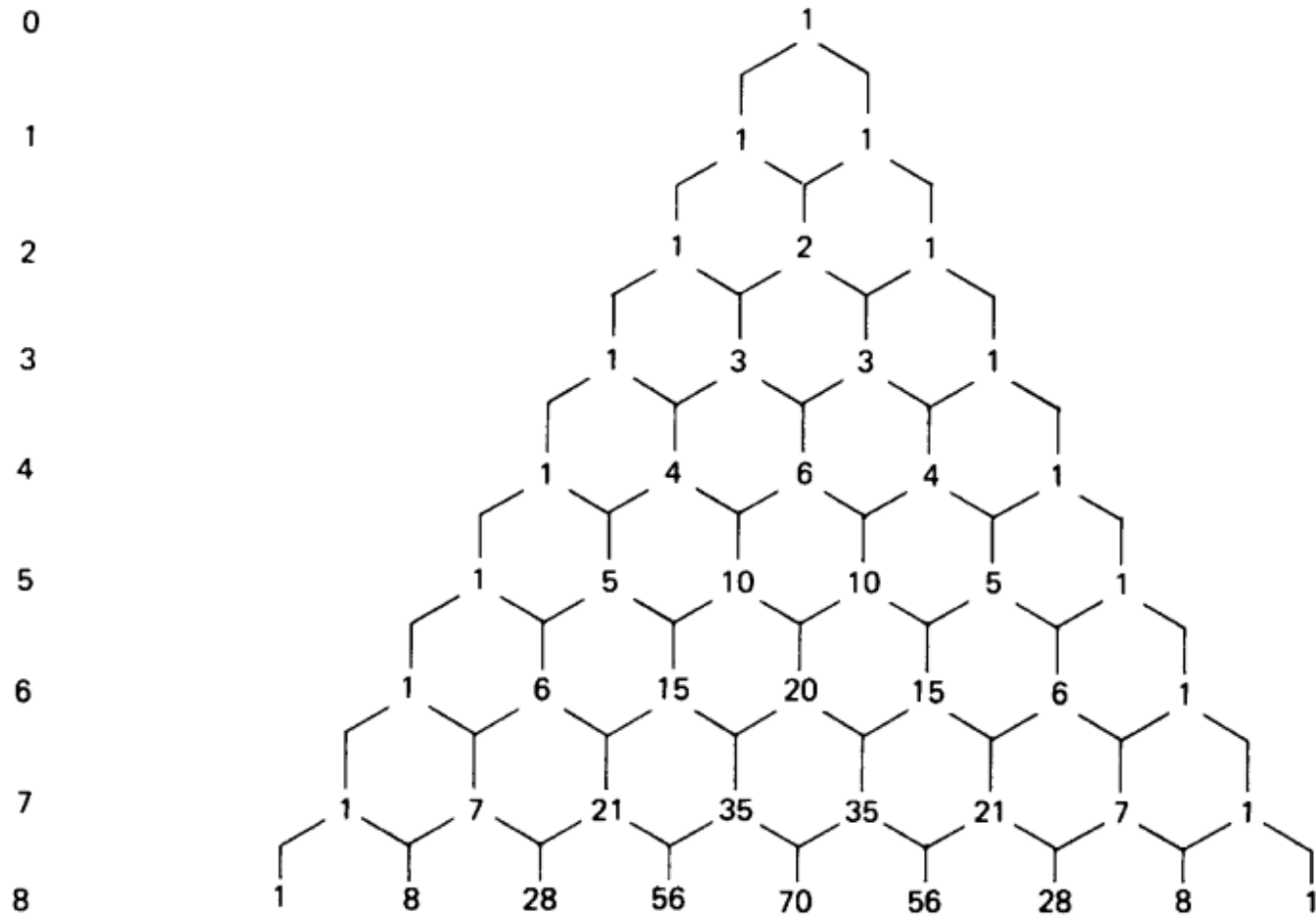
$H_a: \uparrow$  lub  $\downarrow$

$H_b: \mathcal{M}^d$

$$\gamma_{ab} = \gamma_{ba}$$

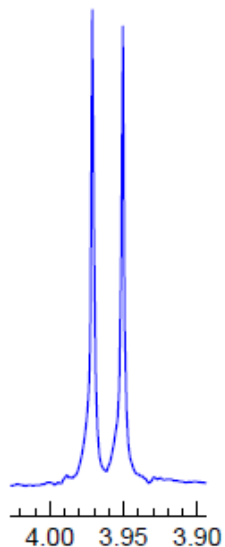
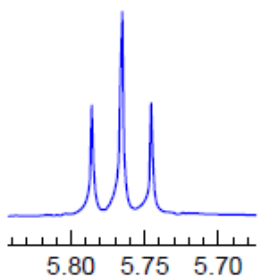
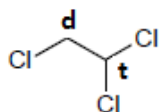


# Trójkąt Pascala

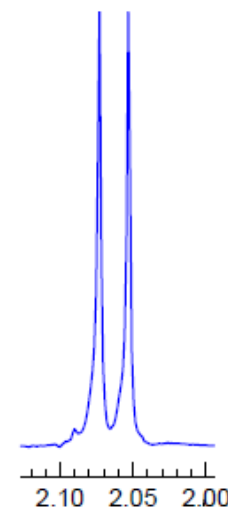
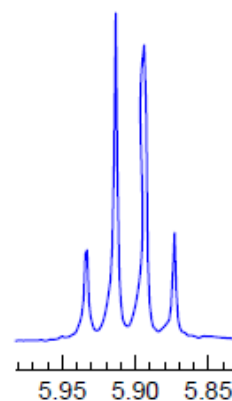
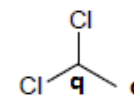


# Proste układy spinowe I rzędu

$A_2X$

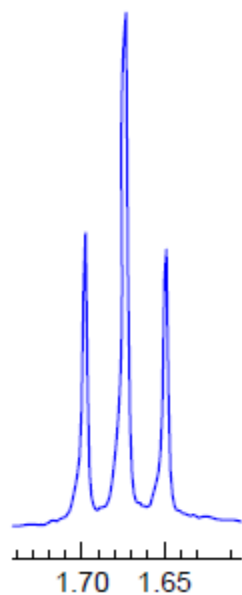
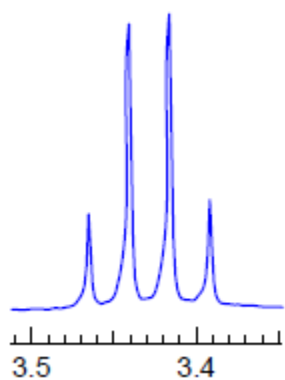
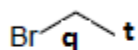


$A_3X$

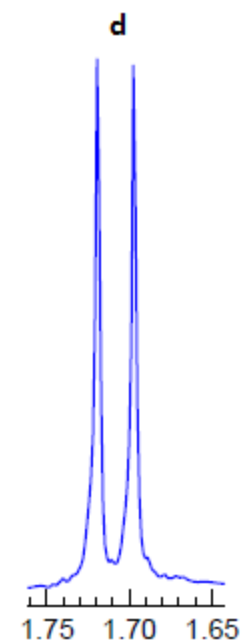
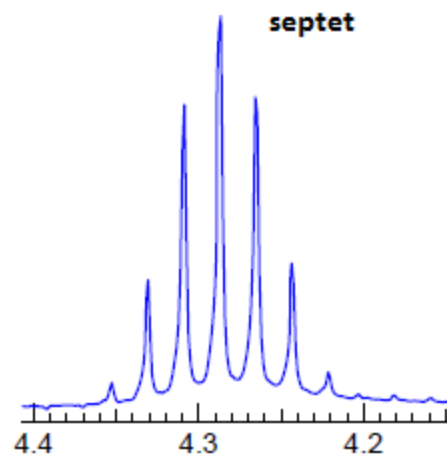
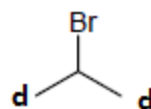


# Proste układy spinowe I rzędu

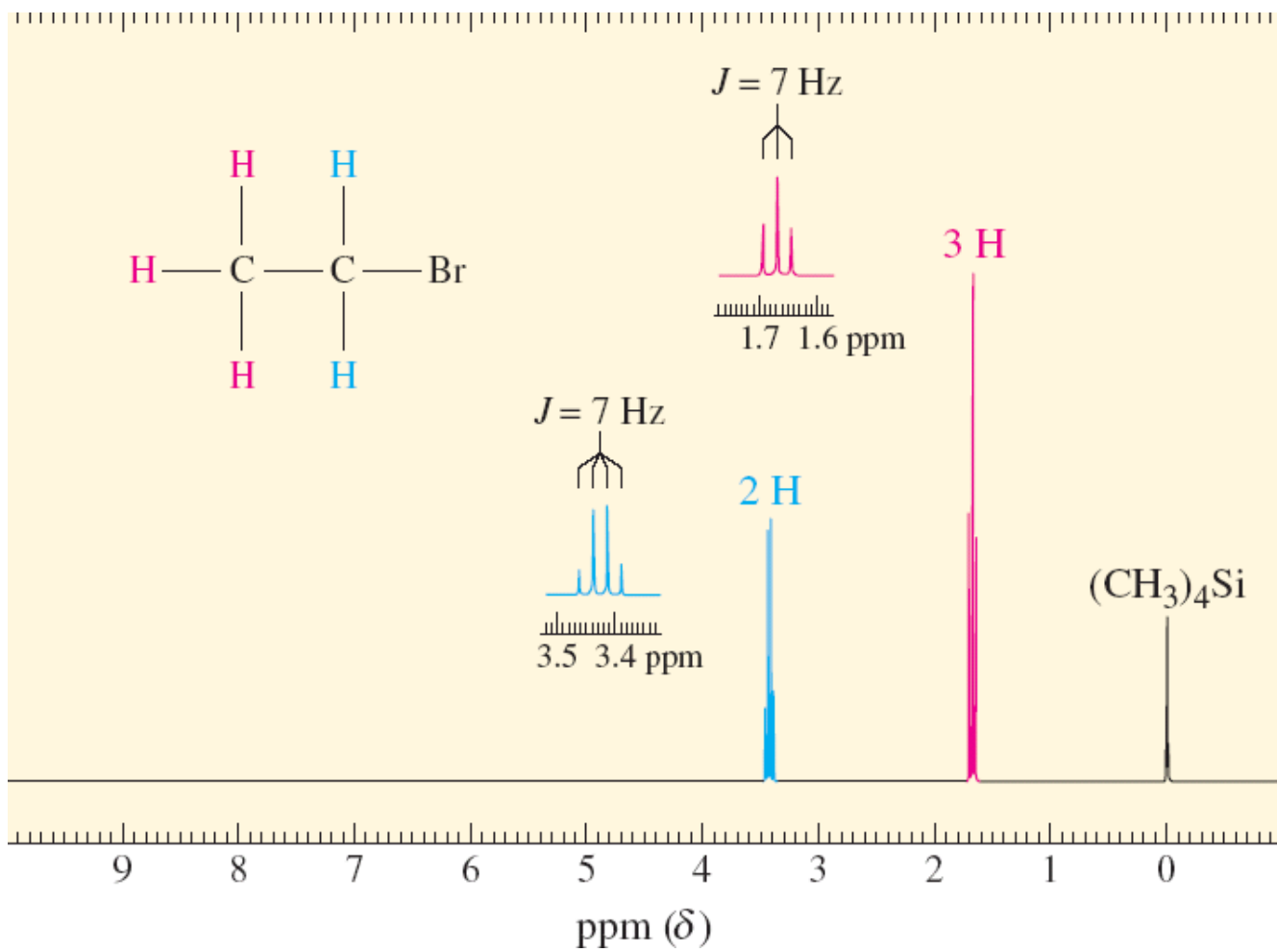
$A_2X_3$

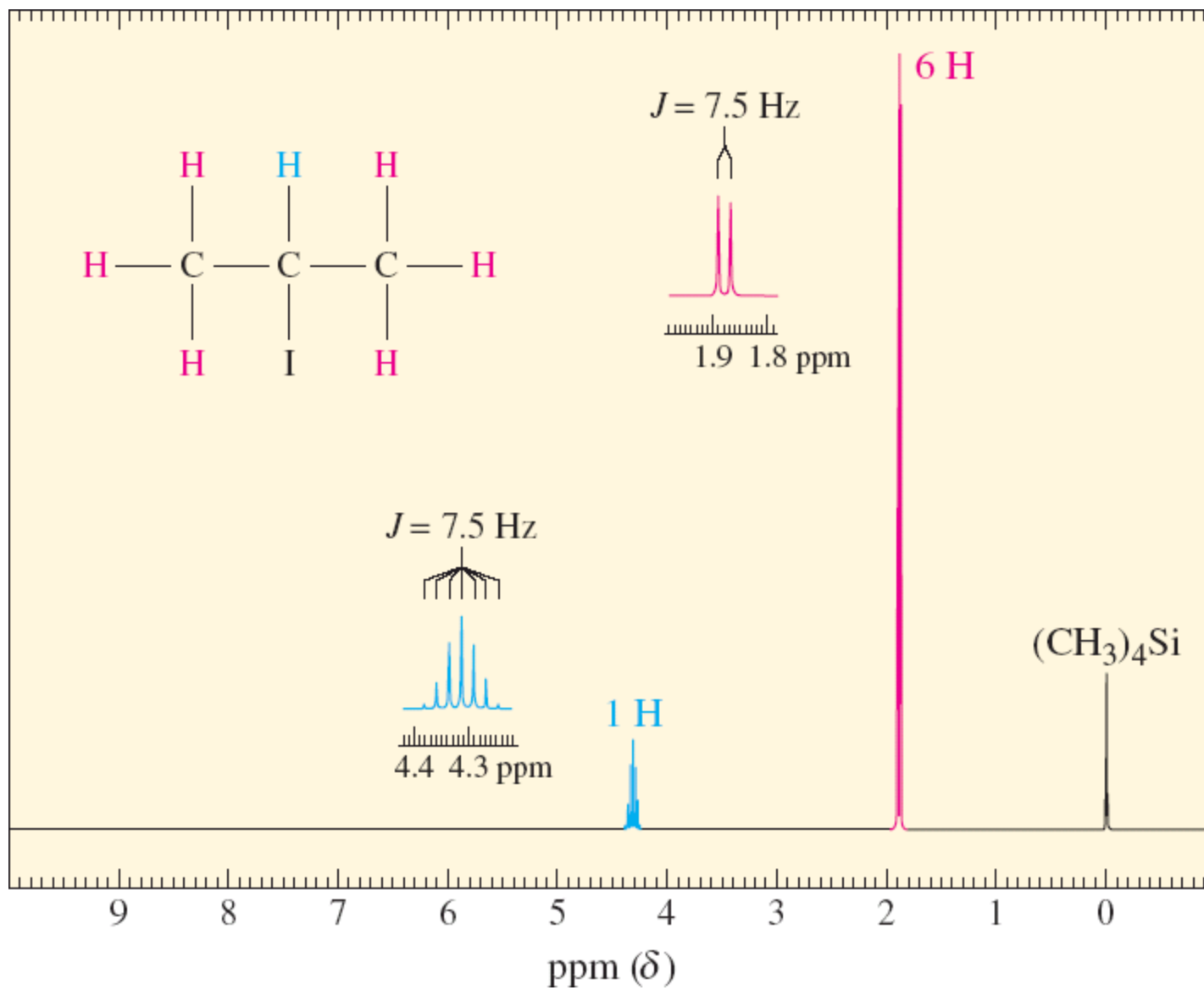


$AX_6$





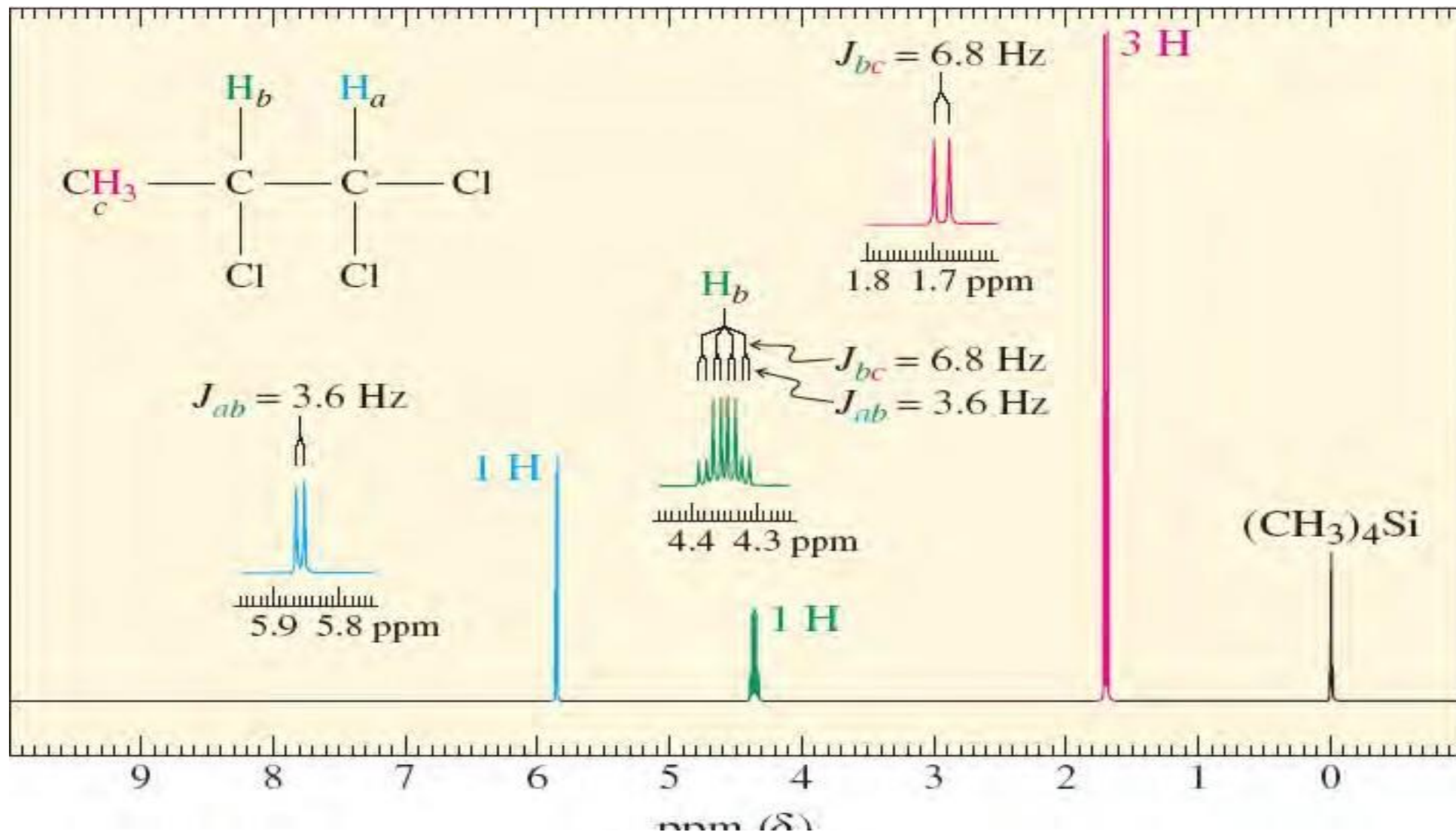




## Nieco bardziej złożone przypadki sprzężeń

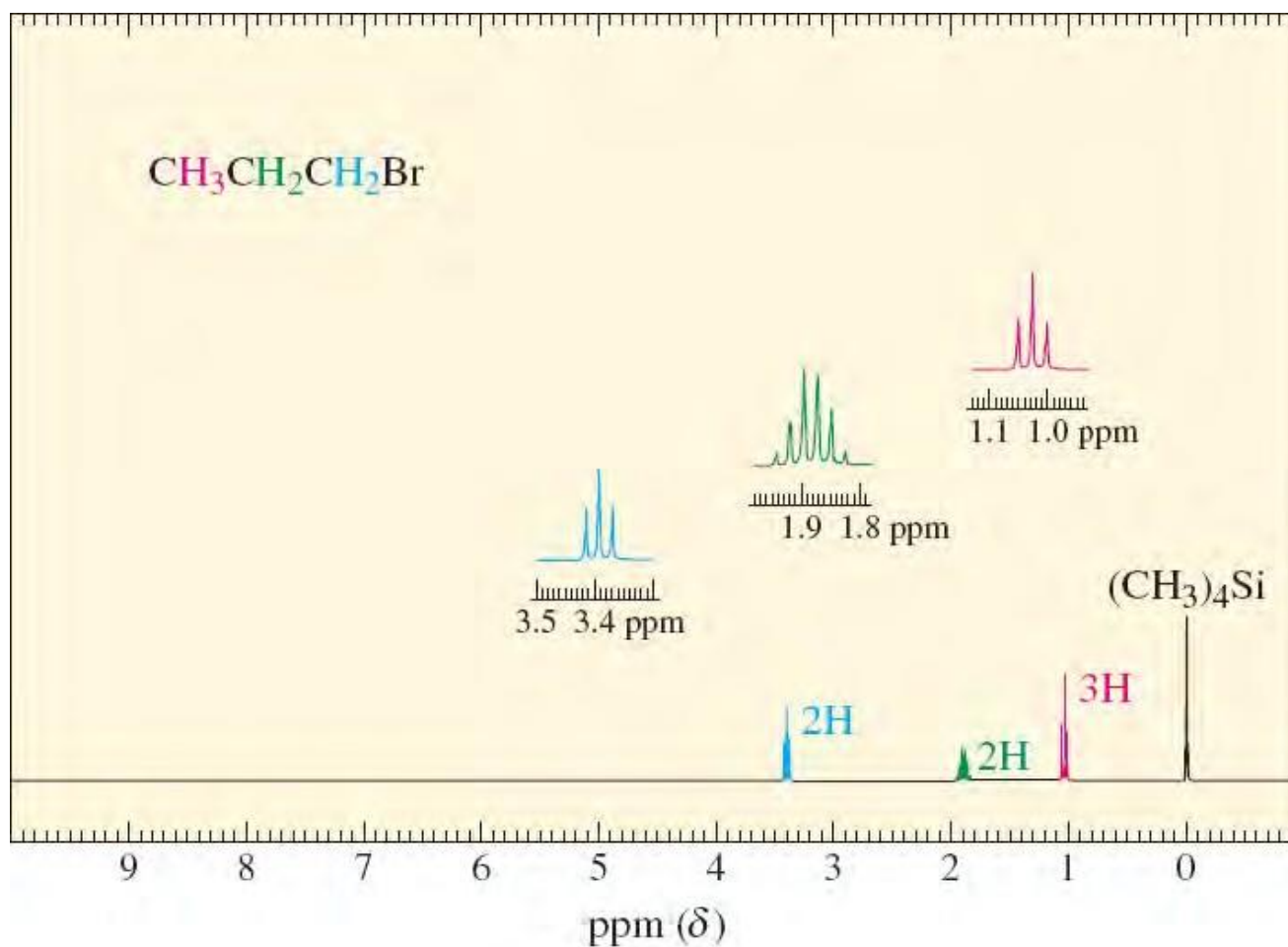
Reguła n+1 nie sprawdza się, jeśli sąsiadujące protony o **różniących się** stałych sprzężenia sprzęgają się z badanym jądrem

W tym przypadku reguła przybiera postać  $(n_1+1) * (n_2 + 1)$ .



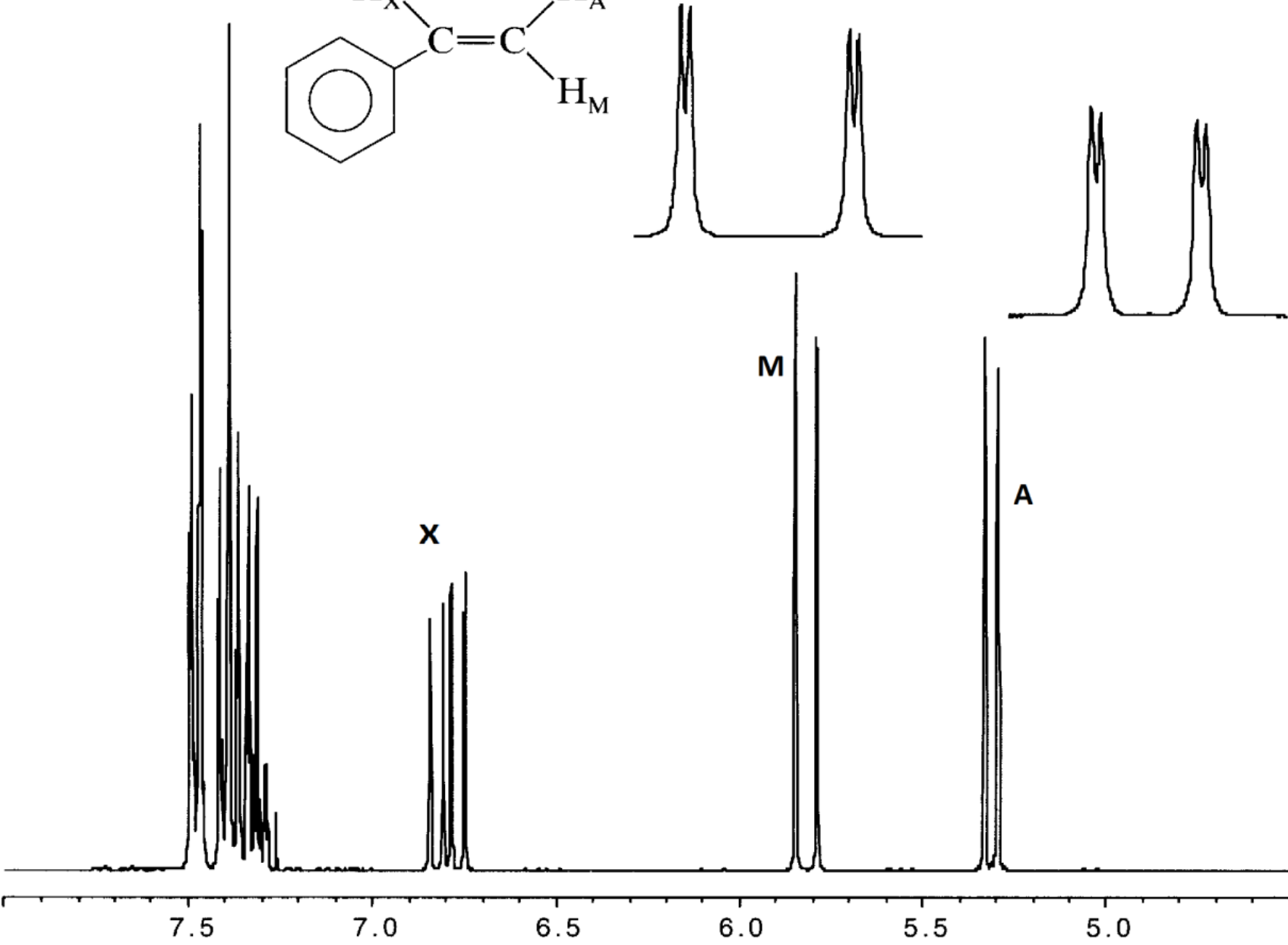
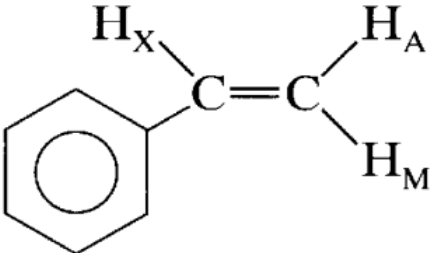
1-bromopropan – protony na węglu C2 są sprzężone z dwoma NIERÓWNOCENNYMI grupami protonów sąsiadujących- teoretycznie powinniśmy otrzymać tryplet kwartetów.

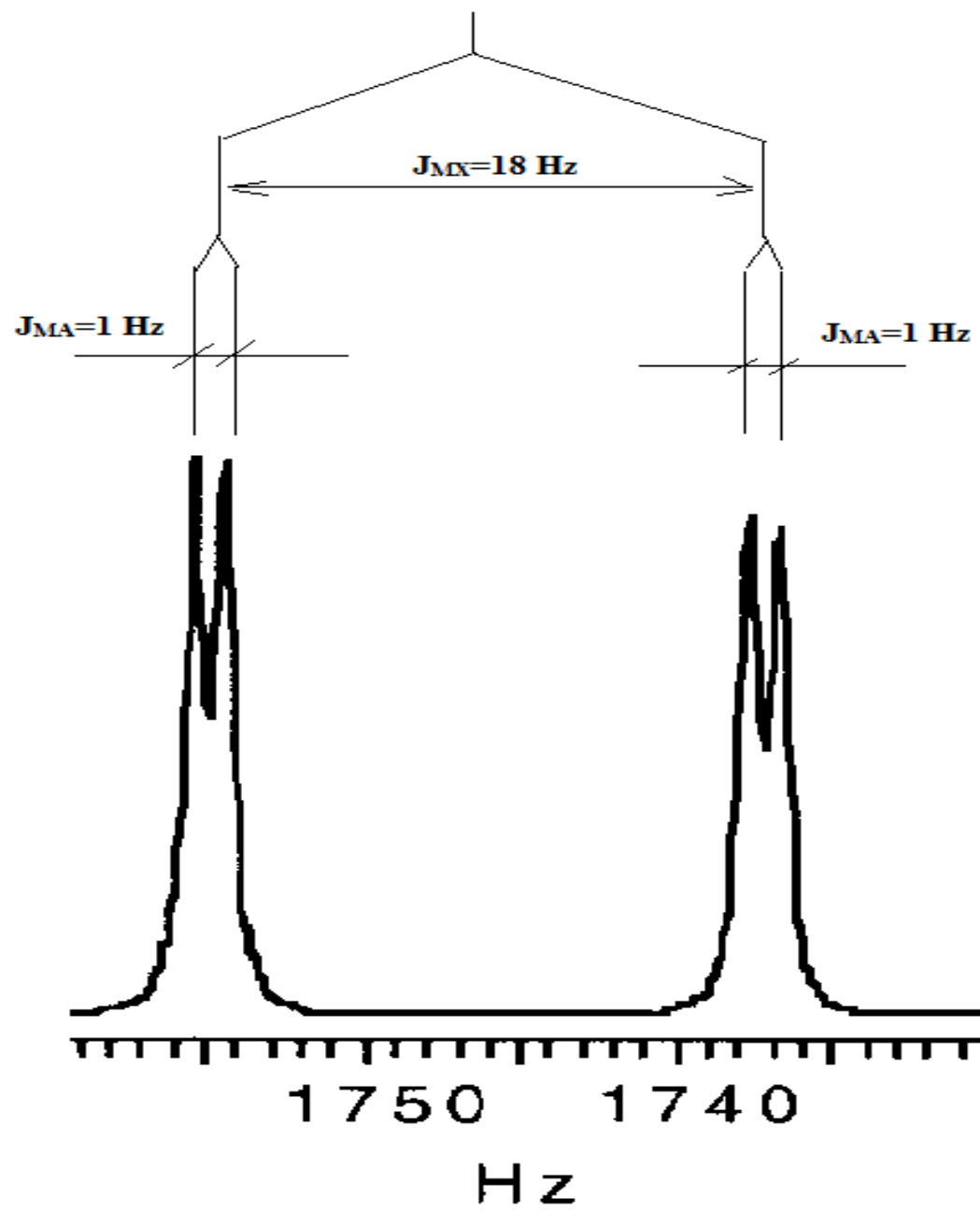
Obie stałe sprzężenia są bardzo podobne, dlatego multiplet jest uproszczony.



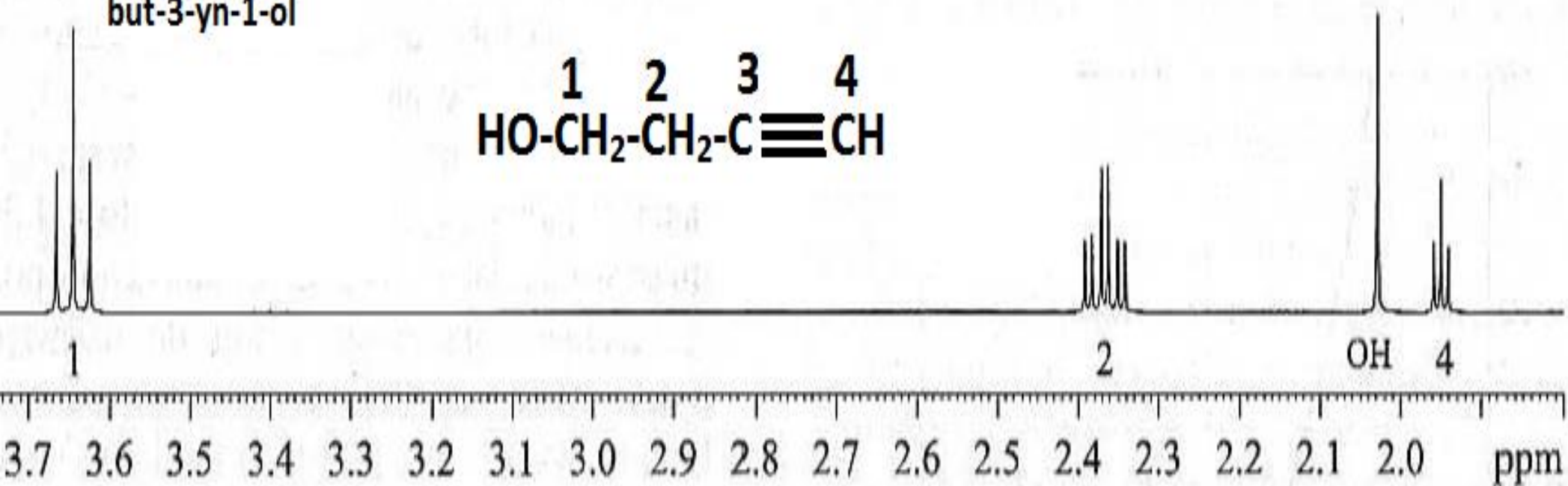
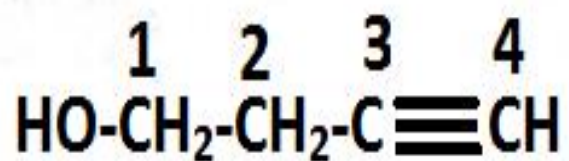


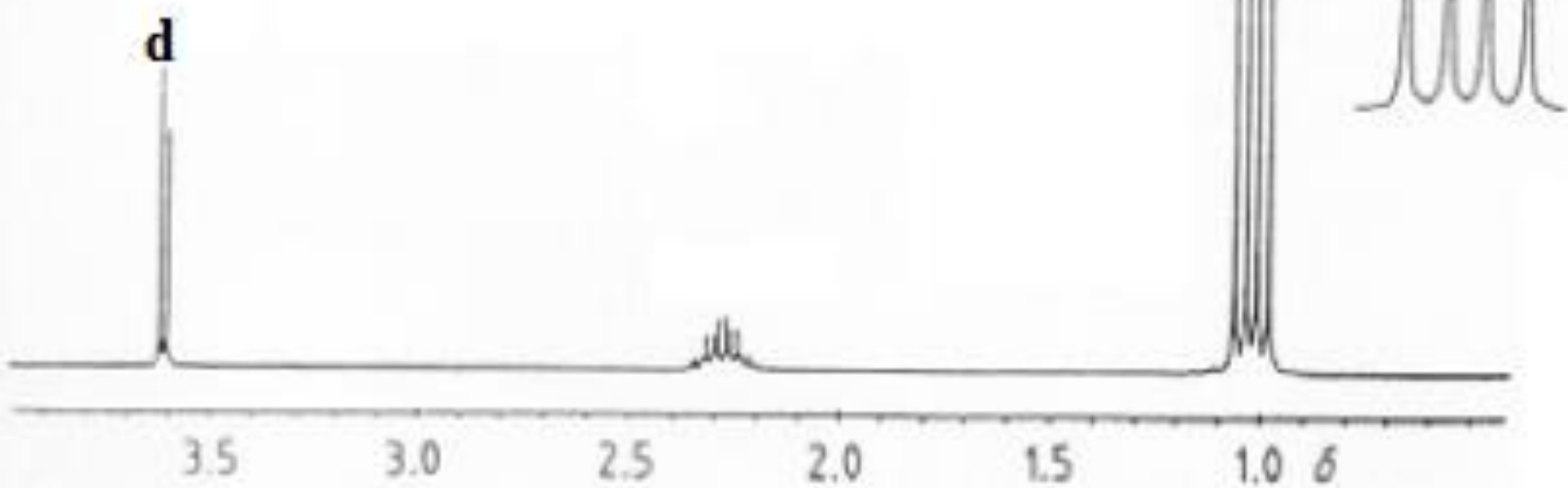
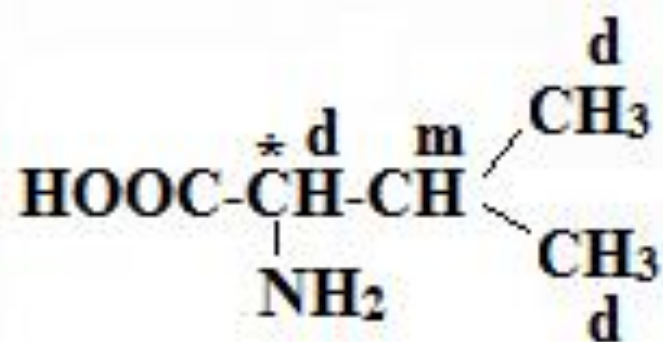
Styren



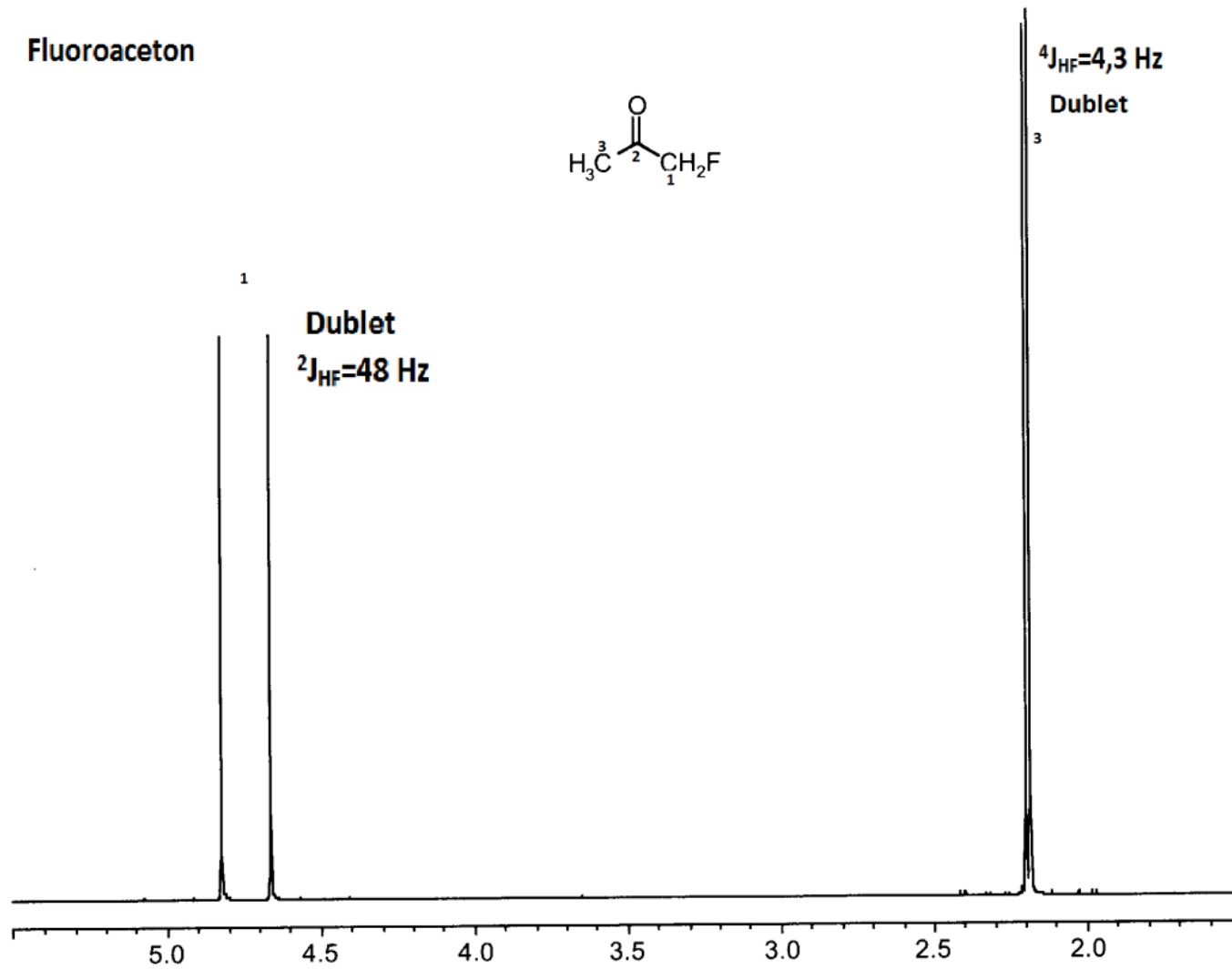
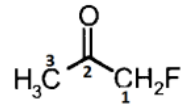


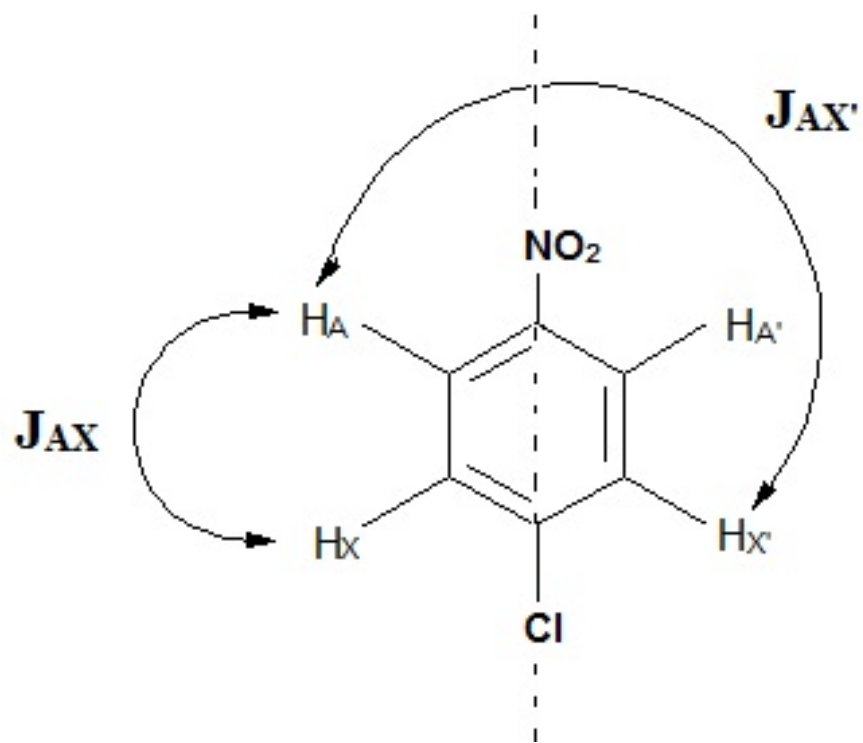
but-3-yn-1-ol





Fluoroacetone





$J_{AX} \neq J_{AX'}$   
 Układ spinowy nie jest  
 pierwszego rzędu

