

CZEŚĆ I

SPEKTROSKOPIA MOLEKULARNA

5. widma rezonansowe cz.I

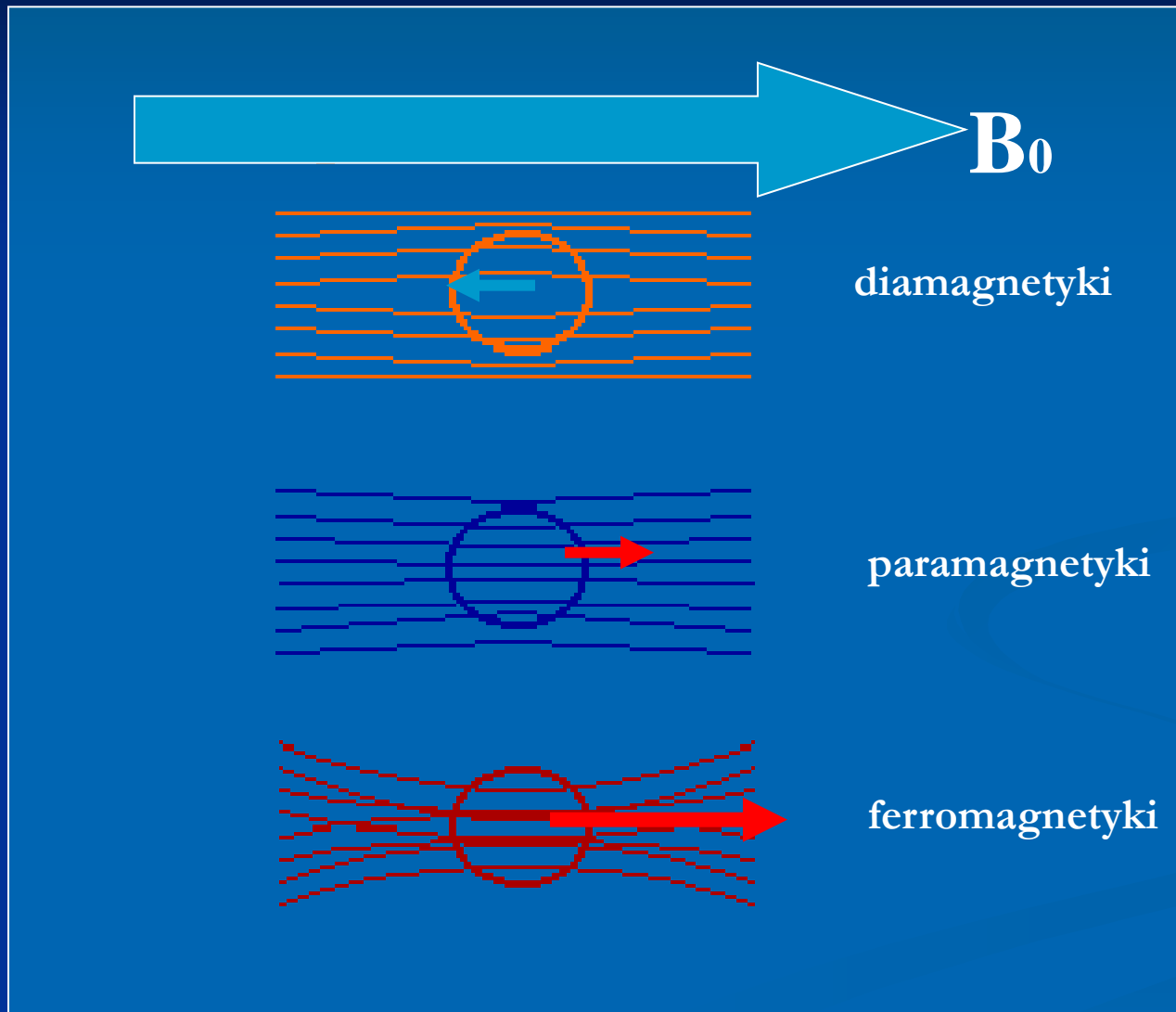
metody absorpcyjno-emisyjne

NMR – nuclear magnetic resonance
jądrowy rezonans paramagnetyczny

Wprowadzenie

- Rozwój spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego NMR (ang. Nuclear Magnetic Resonance) został zapoczątkowany w 1946r. pracami Purcella i Blocha.
- Magnetyczny rezonans jądrowy służy do badania przejść między poziomami energetycznymi, których rozmieszczenie zależy od przyłożonego do próbki zewnętrznego pola magnetycznego. Promieniowanie elektromagnetyczne w obszarze częstości fal radiowych może być pochłaniane przez jądra posiadające moment magnetyczny.
- Widmo NMR przedstawia wykres zależności wielkości absorpcji promieniowania od częstotliwości, przy której ta absorpcja zachodzi. Położenie sygnałów widmie NMR jest ściśle zależne od budowy cząsteczkowej substancji.
- Metodą NMR można wykonywać analizy jakościowe i ilościowe. Przydatność metody NMR jest tym większa, że w trakcie analizy substancja analizowana nie ulega zniszczeniu.

Zachowanie się ciał w polu magnetycznym

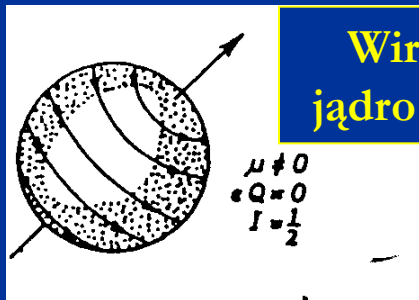


Podstawy fizykochemiczne

Zależność wartości jądrowej liczby spinowej od liczny atomowej i masowej

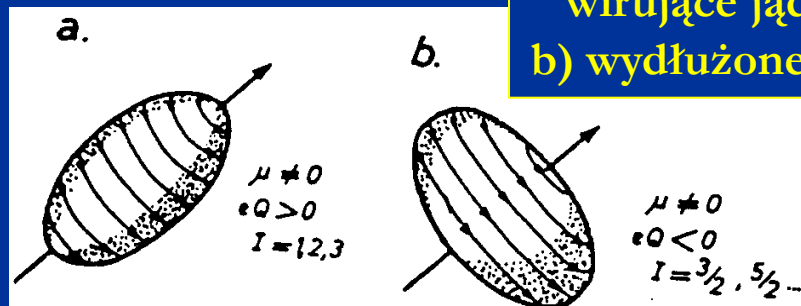
| Liczba masowa | Liczba atomowa | Jądrowa liczba spinowa | Elektr. moment kwadrupolowy | Przykład |
|---------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|--|
| parzysta | parzysta | 0 | 0 | ^{12}C ^{16}O ^4He ^{32}S |
| nieparzysta | parzysta lub nieparzysta | $1/2$ | 0 | ^1H ^{13}C ^{15}N ^{19}F ^{31}P |
| nieparzysta | parzysta lub nieparzysta | $3/2, 5/2$ | <0 | ^{17}O ^{30}S ^{31}Cl ^{37}Cl ^{79}Br |
| parzysta | nieparzysta | $1, 2, 3, \dots$ | >0 | ^2H ^{14}N |

Zachowanie się jąder w zewnętrznym polu magnetycznym



Wirujące jądro kuliste

$$\begin{aligned} \mu &\neq 0 \\ eQ &= 0 \\ I &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$



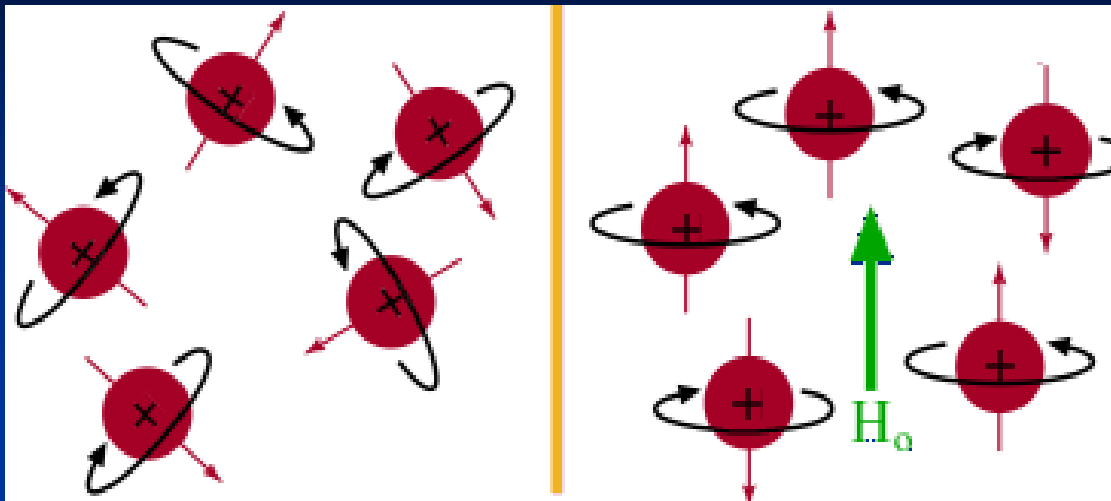
wirujące jądro elipsoidalne
b) wydłużone, b) spłaszczone

$$\begin{aligned} \mu &\neq 0 \\ eQ &> 0 \\ I &= 1, 2, 3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu &\neq 0 \\ eQ &< 0 \\ I &= 3/2, 5/2, \dots \end{aligned}$$

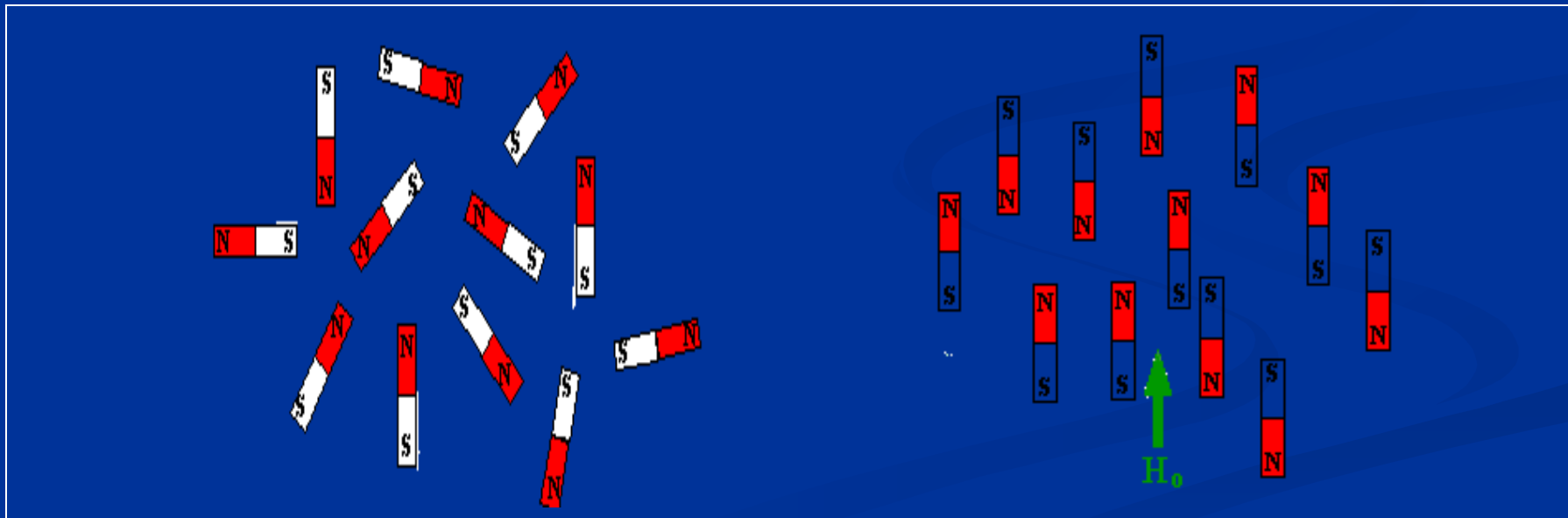
Jeżeli jądro atomu posiadające moment magnetyczny umieścimy w polu magnetycznym o natężeniu H_0 , to wektor dipola magnetycznego ma wymuszona precesję – jego stan jest skwantowany.

Źródło skwantowanych poziomów wektora momentu magnetycznego



Populacje stanów zdefiniowane są przez rozkład Boltzmann

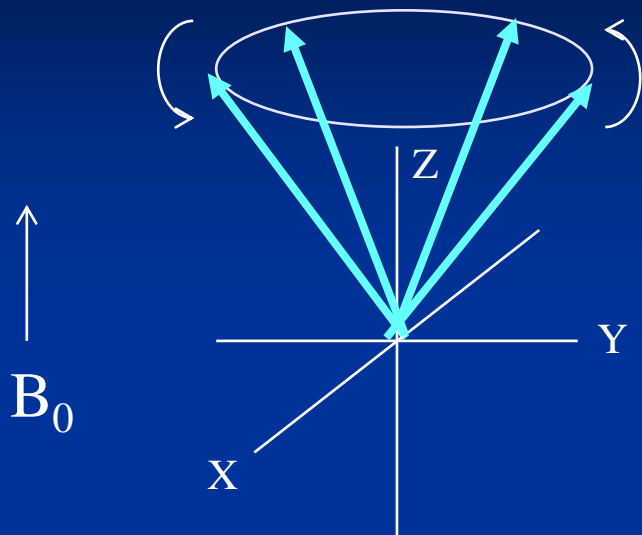
$$\frac{n\left(+\frac{1}{2}\right)}{n\left(-\frac{1}{2}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$



brak pola magnetycznego

pole magnetyczne

Rozszczepienie zerowego poziomu energetycznego protonu w zewnętrznym polu magnetycznym

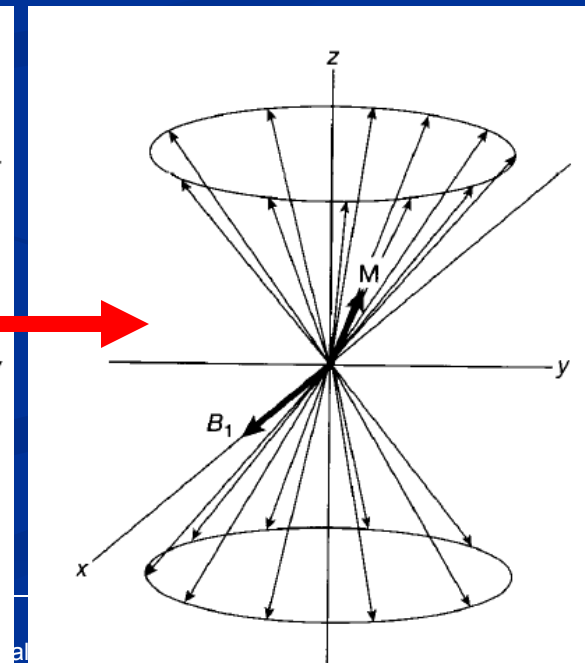
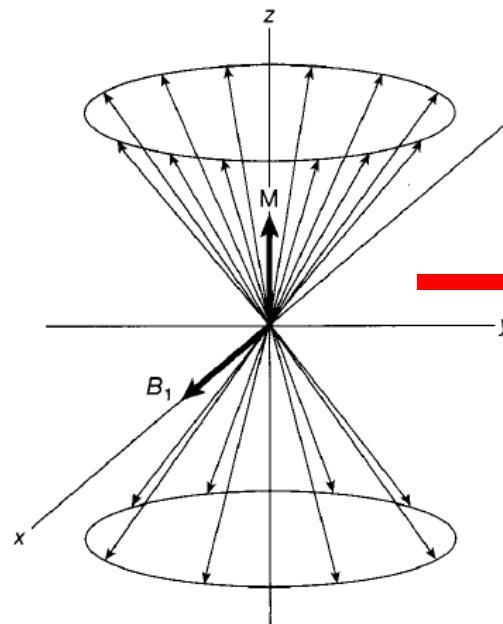
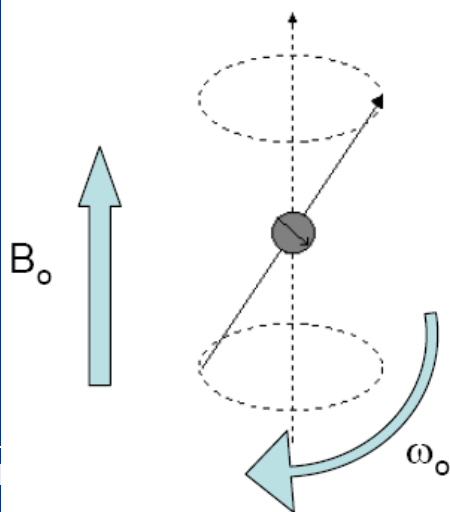


Proton, o spinowej liczbie kwantowej $I=1/2$ przybiera w zewnętrznym polu magnetycznym jedną z dwóch orientacji:

- zgodną z kierunkiem pola, o niższej energii ($m_I = -1/2$), stan trwały;
- przeciwną do kierunku pola, o wyższej energii ($m_I = +1/2$), stan nietrwały.

$$E = m_I \gamma \hbar H_0$$

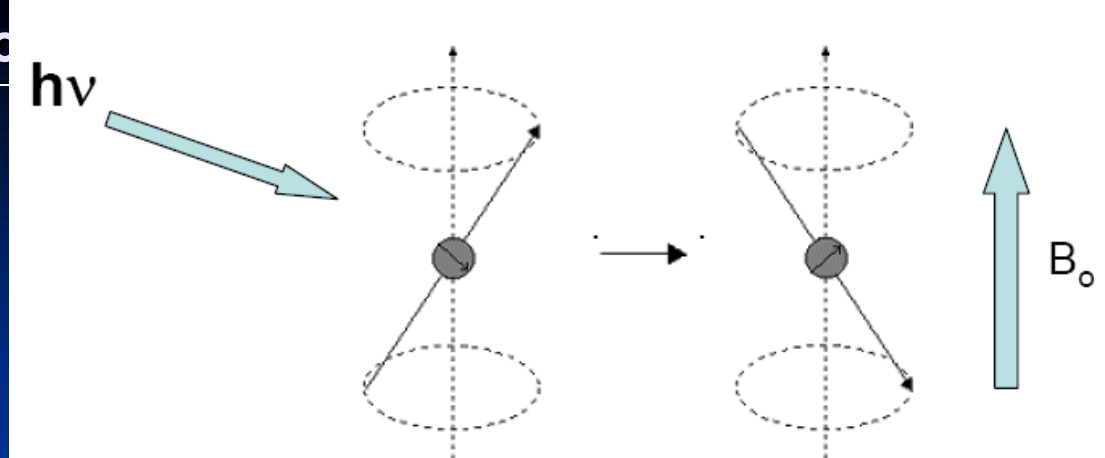
$$\omega = 2\pi\nu \Rightarrow \omega_0 = \gamma B_0$$



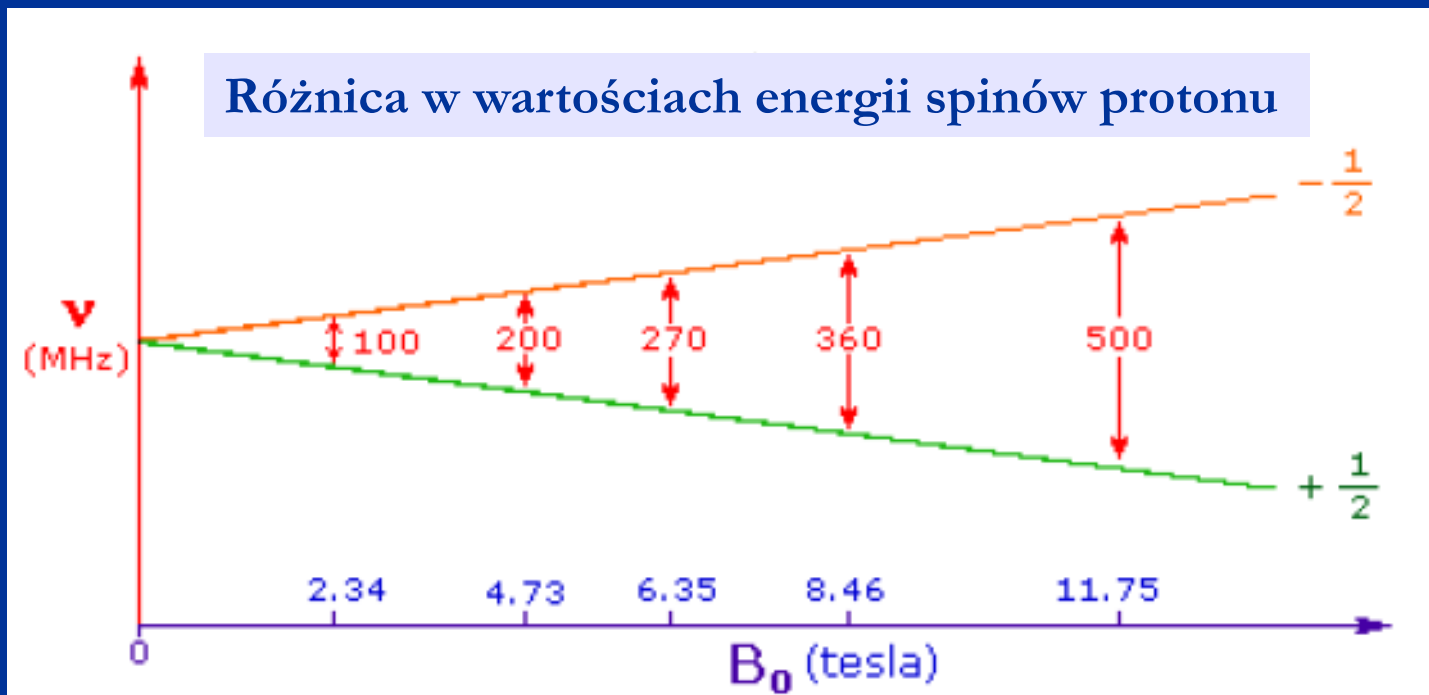
Podstawowe równanie NMR

$$h\nu = m_I \gamma \hbar H_0$$

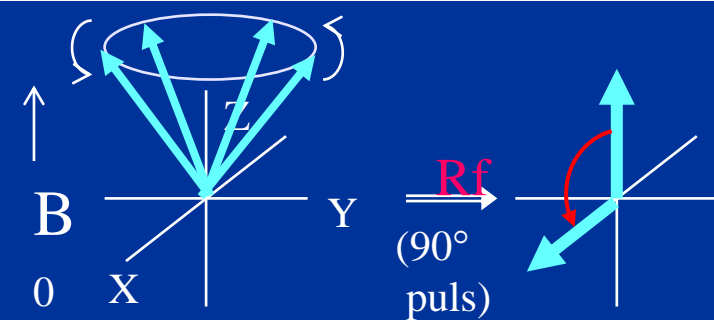
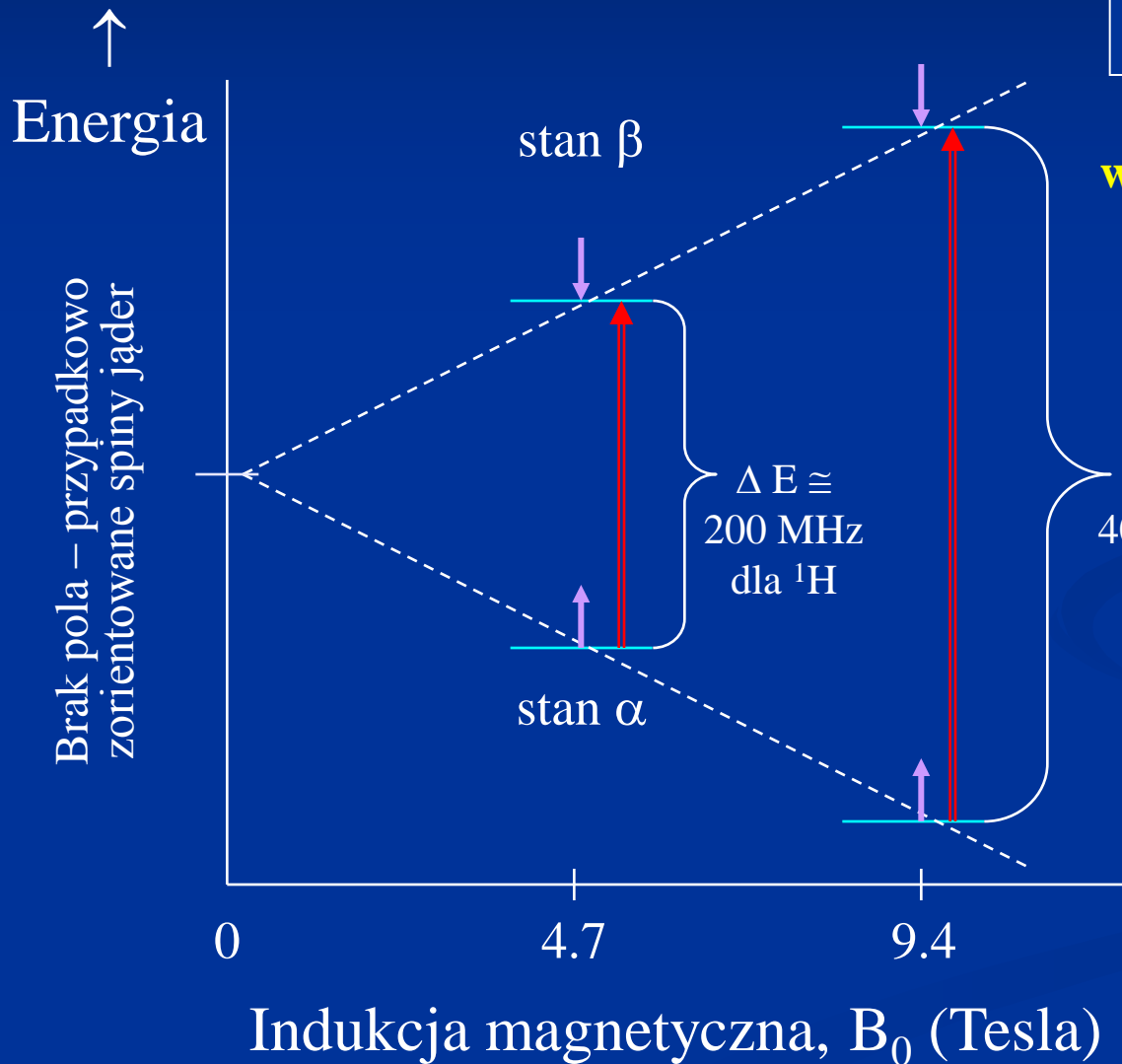
Warunek rezonansu



Częstotliwość rezonansowa oraz wielkość rozszczepienia są zależne od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego i odpowiadają zakresowi fal radiowych



Pochłanianie fal radiowych dla pól o różnym natężeniu

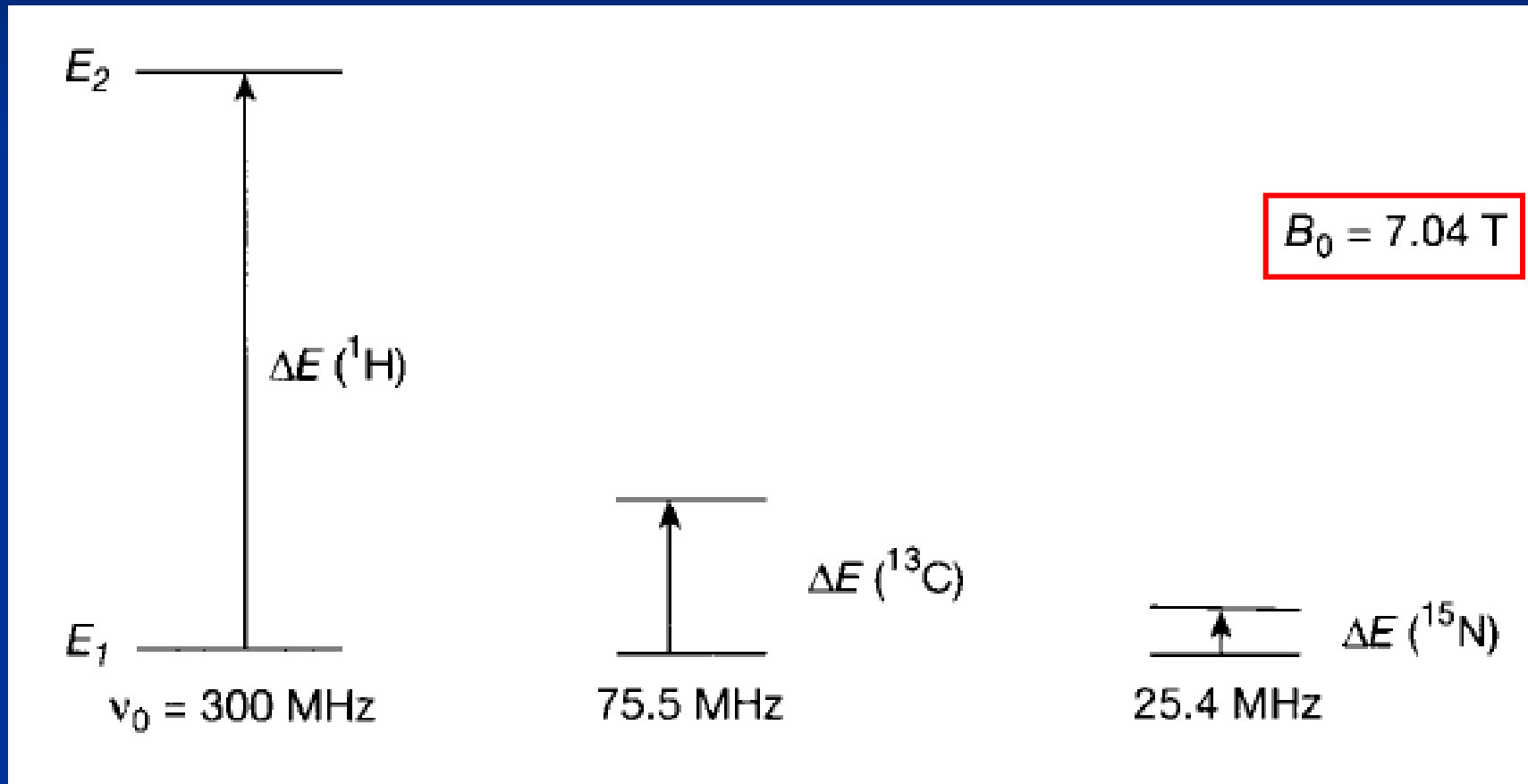


Skutkiem pochłonięcia jest zmiana wypadkowego wektora magnetyzacji

NMR wysokich pól

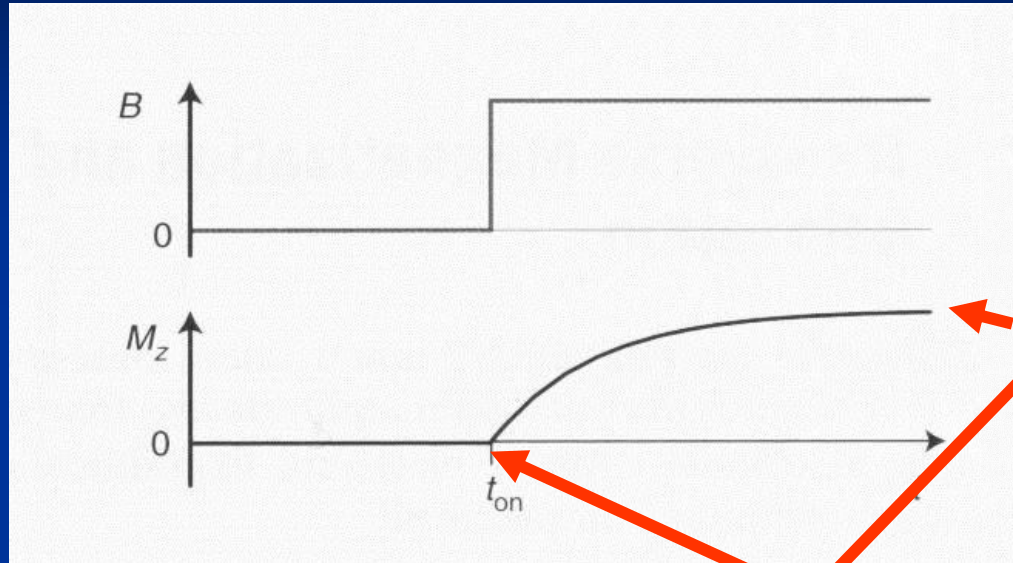
- zwiększona czułość
- zwiększona rozdzielczość

Wpływ pola magnetycznego na rozszczepienie poziomów spinowych różnych jąder

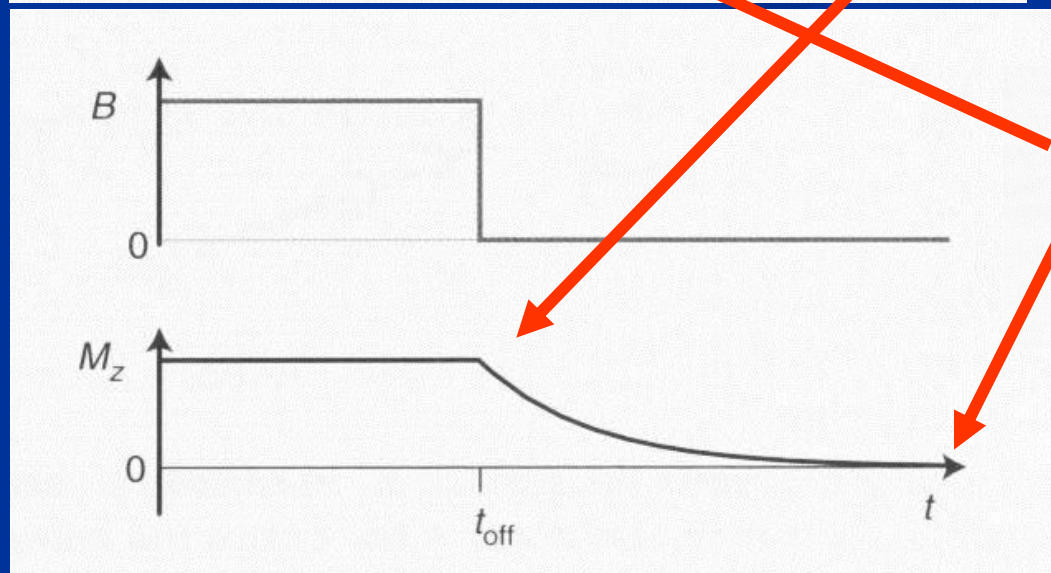


Relaksacja spinowo sieciowa

namagnesowanie (wzbudzenie)



relaksacja



Praktyczne warunki rezonansu

Stałe pole magnetyczne, a zmienna częstotliwość promieniowania radiowego

Warunki dodatkowe

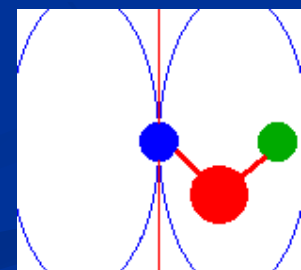
absorpcji jest istnienie jąder na niższym stanie energetycznym

Zjawisko nasycenia

Relaksacja

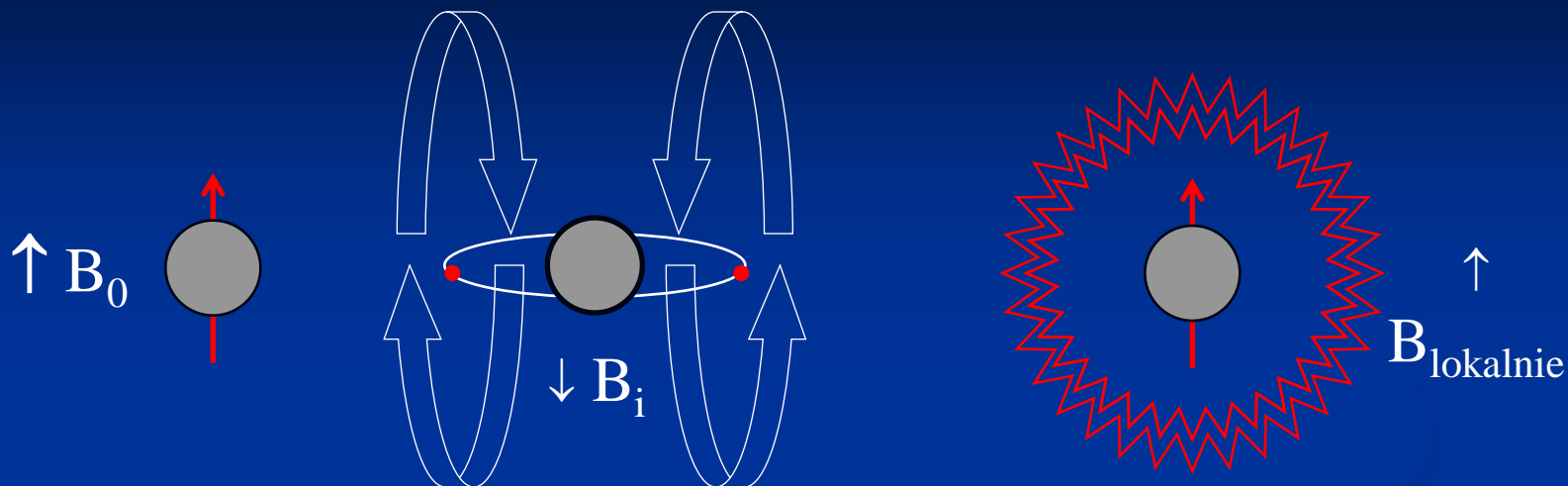
Spinowo-sieciowa – podłużna - Bezpromieniste przejście jądra z wyższego poziomu energetycznego na niższy z przekazaniem wydzielającej się energii otoczeniu (sieci) w postaci energii termicznej (translacyjnej, rotacyjnej, oscylacyjnej)

Spinowo-spinowa - poprzeczna - Bezpromieniste przejście jądra z wyższego poziomu energetycznego na niższy z przekazaniem energii sąsiadującym jądrom będącym w niższym stanie energetycznym wywołując wzbudzenie sąsiadującego jądra.



Uwaga: Energia cieplna rzędu 600 cal/mol w temperaturze pokojowej.
Energia przejść spinów jąder protonu jest rzędu 0,006 cal/mol w polu magnetycznym 10 kGaussów

Efekt ekranowania pola magnetycznego



Jądro protonu (H^+)
W zewnętrznym polu
magnetycznym (B_0)

Pole ekranujące
generowane przez chmury
elektronowe (B_i)

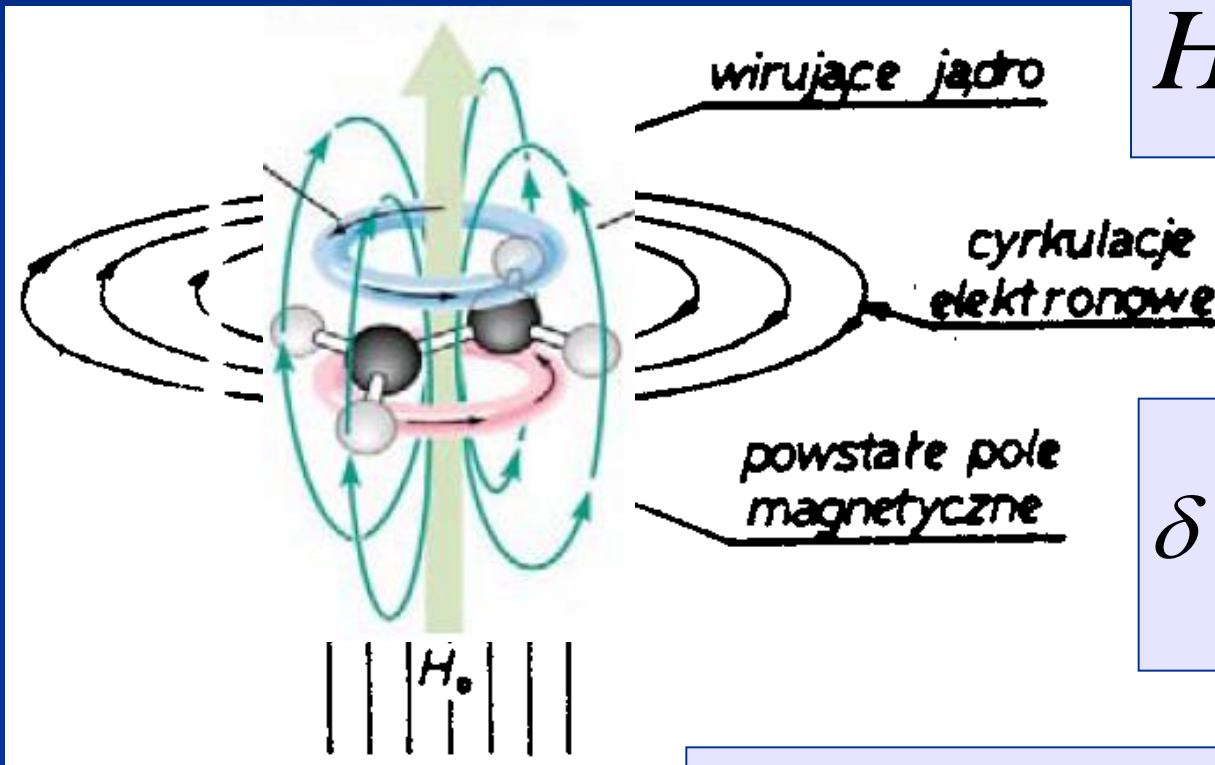
Lokalna (efektywna)
wartość pola

Rozkład gęstości elektronowych dla grup C-H oraz O-H



Przesunięcie chemiczne

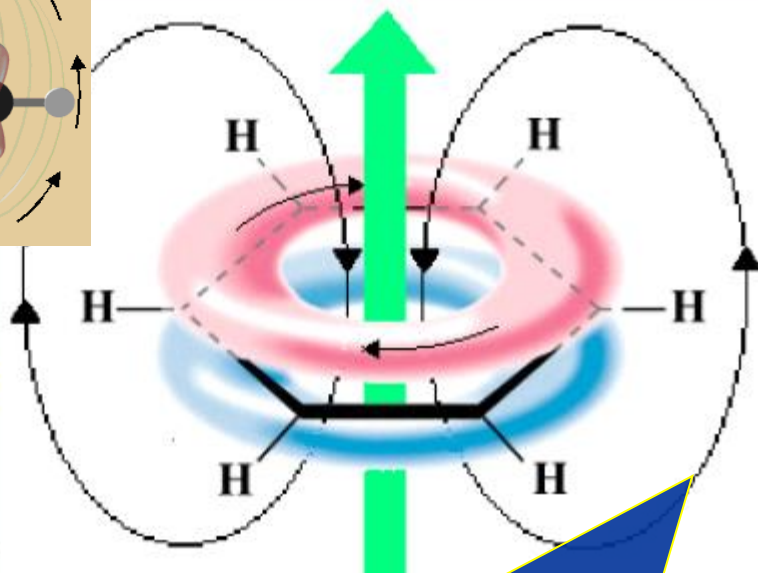
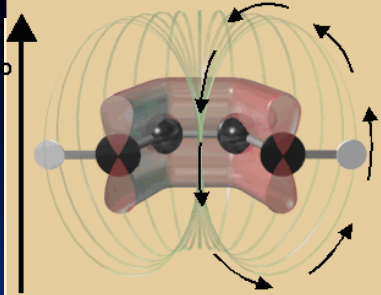
Rozszczepienie jest zależne zarówno od zewnętrznego pola magnetycznego jak i wpływu ekranujących jąder. Różne chemicznie protony dają różne sygnały – znajdują się w różnych polach magnetycznych



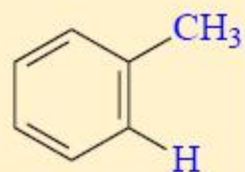
$$H_{ef} = H_0 - H'$$

$$\delta = \frac{H_{pr} - H_{wz}}{H_{wz}} \cdot 10^6$$

przesunięcie chemiczne jest miarą lokalnego efektu diamagnetycznego

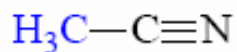
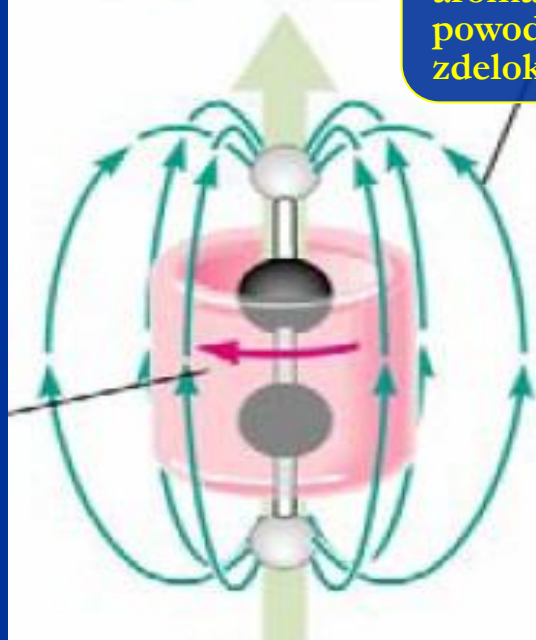


Pole efektywne działające na protony związane z pierścieniem aromatycznym jest większe z powodu sprzężenia z polem zdelokalizowanych elektronów.



$^{13}\text{C } \delta = 21.4 \text{ ppm}$

$^1\text{H } \delta = 7.1 \text{ ppm}$



$^{13}\text{C } \delta = 2.0 \text{ ppm}$

| Grupa | $\delta \text{ } ^1\text{H}$ [ppm] | $\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ [ppm] |
|--|------------------------------------|---------------------------------------|
| CH_3 | 0,9 | 0-30 |
| CH_2 | 1,25 | 10-70 |
| CH | 1,5 | |
| $\text{HC}=\text{C}$ | 4,6-5,9 | 80-160 |
| $\text{HC}\equiv\text{C}$ | 2-3 | 20-100 |
| $\text{HC}-\text{C}=\text{C}$ | 1,7 | |
| $\text{HC}-\text{C}\equiv\text{C}$ | 1,8 | |
| ArH | 6-8,5 | 80-140 |
| $\text{HC}-\text{Ar}$ | 2,3-2,9 | |
| $\text{HC}-\text{Hal}$ | 2-4 | 35-55 |
| $\text{HC}-\text{O}-\text{R}$ | 3,3-4 | 50-100 |
| $\text{HC}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ | 3,7-4,1 | |
| $\text{HC}-\text{C}=\text{O}$ | 2-2,7 | 20-60 |
| $\text{HC}=\text{O}$ | 9-10 | 165-220 |
| $\text{HO}-\text{R}$ | 1-5,5 | |
| $\text{HO}-\text{Ar}$ | 4-12 | |
| $\text{HO}-\text{C}=\text{O}$ | 10,5-12 | |
| $\text{HN}-\text{R}$ | 1-5 | |
| $\text{HC}-\text{NR}_2$ | 2,1-2,9 | 30-50 |
| $\text{HC}-\text{NO}_2$ | 4,3-4,6 | |

Miary przesunięcia chemicznego

a/ przesunięcie chemiczne wyrażone w hercach

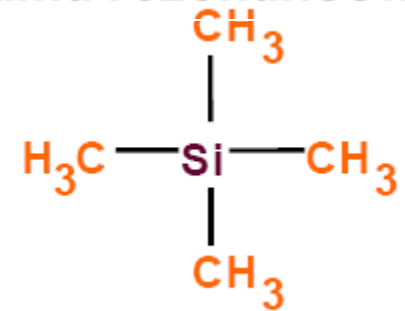
$$\Delta\nu = \nu_{pr} - \nu_{wz}$$

b/ przesunięcie chemiczne wyrażone w skali δ (delta) – wartość w ppm

$$\delta = \frac{\nu_{pr} - \nu_{wz}}{\nu_{wz}} \cdot 10^6$$

c/ przesunięcie chemiczne wyrażone w skali τ (tau) – wartość w ppm

$$\tau = 10 - \delta$$



tetrametylosilan

Elektro-
ujemność

| | δ ppm | | δ ppm | δ ppm |
|-----------------------|--------------|------------------------------------|--------------|--------------|
| | | CH ₃ F | 4.0 | 4.26 |
| R-CH ₂ -H | 0.8-1.0 | CH ₃ OH | 3.5 | 3.47 |
| R ₂ CH-H | 1.2-1.4 | CH ₃ Cl | 3.1 | 3.05 |
| R ₃ C-H | 1.4-1.7 | CH ₃ Br | 2.8 | 2.68 |
| RC _≡ C-H | 2.0-3.0 | CH ₃ I | 2.5 | 2.16 |
| R ₂ C=CR-H | 4.5-6.0 | (CH ₃) ₄ C | 2.1 | 0.86 |
| Ar-H | 6.5-8.0 | (CH ₃) ₄ Si | 1.8 | 0.00 |



Przykład 1 Przykłady przeliczania jednostek

Pasma 120 Hz przy 60 MHz.

w skali δ ma wartość

$$\delta = \frac{120 \text{ Hz}}{60 \cdot 10^6 \text{ Hz}} \cdot 10^6 = 2,00 \text{ ppm}$$

w Hz

$$\nu_{pr} - \nu_{TMS} = 120 - 0 = 120 \text{ Hz}$$

$$\nu_{TMS} = 0 \text{ (z założenia)}$$

$$\text{w } \tau \text{ skali} = 10 - \delta = 8 \text{ ppm}$$



Przykład 2

Pasma 200 Hz przy 100 MHz

w Hz

$$\Delta \nu = \nu_{pr} - \nu_{wz} = \nu_{pr} - \nu_{TMS}$$

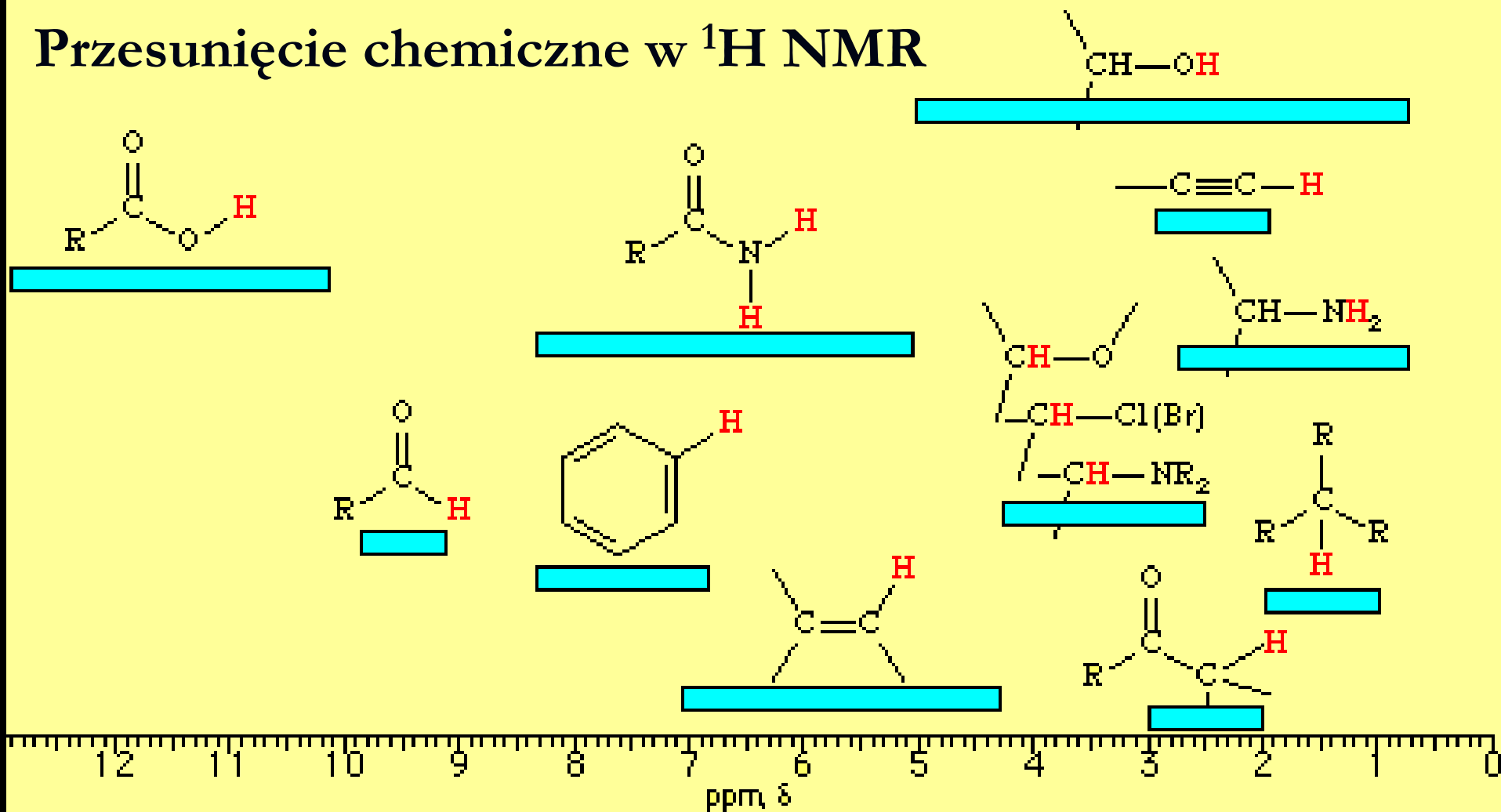
w skali δ ma wartość

$$\delta = \frac{200 \text{ Hz}}{100 \cdot 10^6 \text{ Hz}} \cdot 10^6 = 2,00 \text{ ppm}$$

$$200 - 0 = 200 \text{ Hz}, \nu_{TMS} = 0 \text{ (z założenia)}$$

$$\text{w } \tau \text{ skali} = 10 - \delta = 8 \text{ ppm}$$

Przesunięcie chemiczne w ^1H NMR



Czynniki wpływające na wartość przesunięcia chemicznego:

Czynniki zewnętrzne

Temperatura, rozpuszczalniki, stężenie roztworu, asocjacja, reakcje chemiczne

Czynniki wewnętrzne

Przesłanianie -diamagnetyczne

Odślanianie – paramagnetyczne

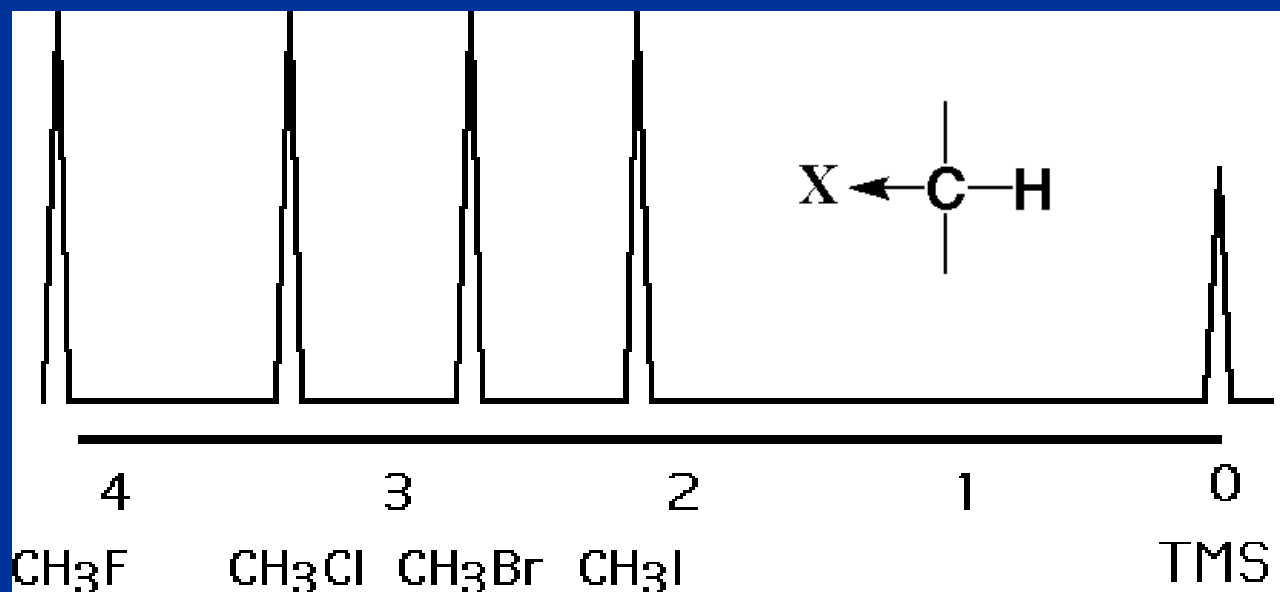
Anizotropowy – jeden z powyższych w zależności od orientacji przestrzennej

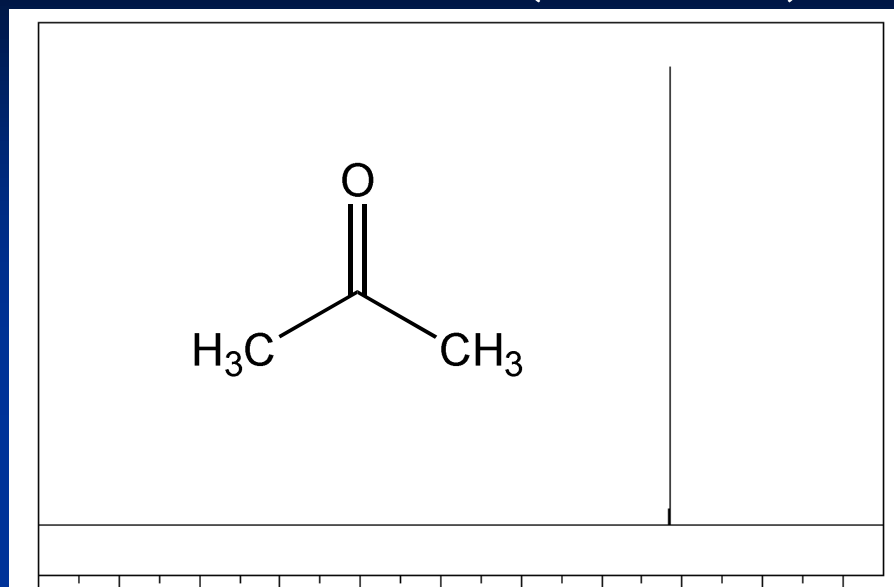
Efekt ekranowania

Jak oceniasz wartości przesunięcia chemicznego dla serii chlorowcopochodnych? Jak jest kolejność sygnałów $^1\text{H-NMR}$?

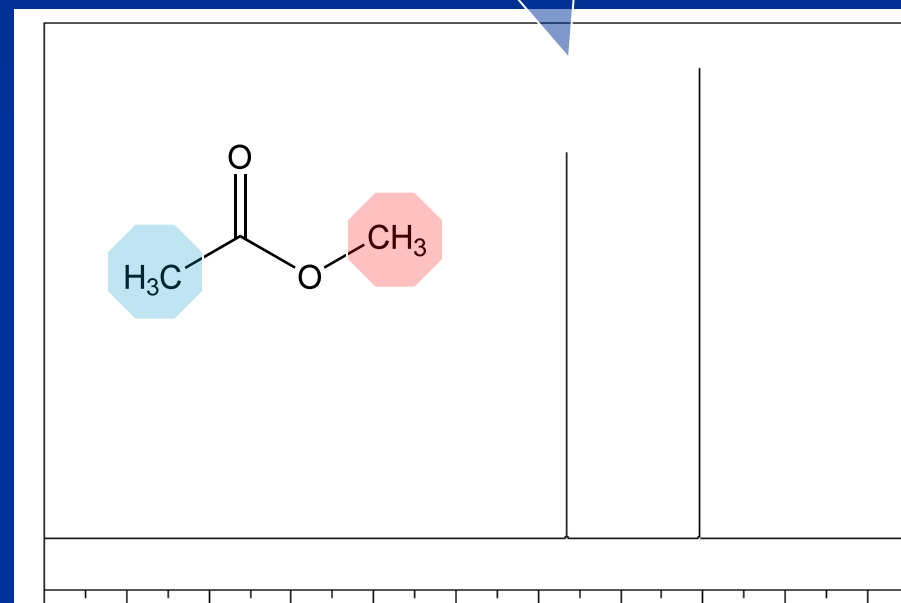
Elektroujemność w skali Paulinga

| | |
|-------|-----|
| Fluor | 4.0 |
| Chlor | 3.0 |
| Brom | 2.8 |
| Jod | 2.5 |



Widmo acetonu (^1H NMR)

Dlaczego są dwa
sygnały ?

Widmo octanu etylu (^1H NMR)



Ile sygnałów ^1H NMR uzyskamy analizując poniższy związek?

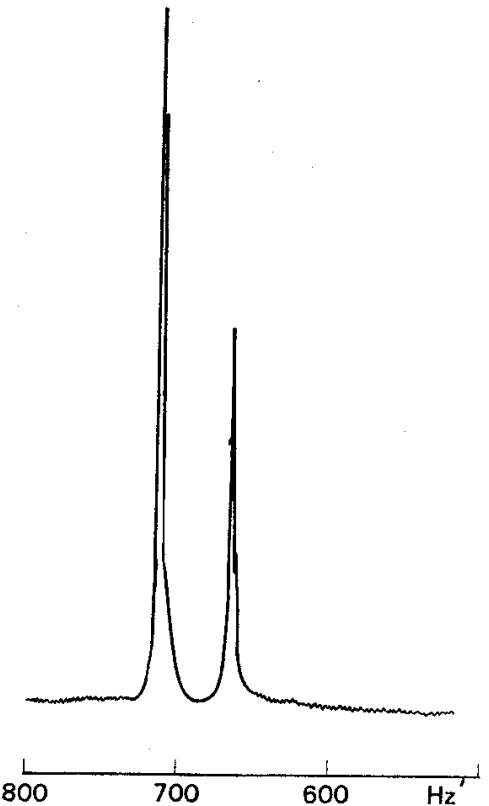
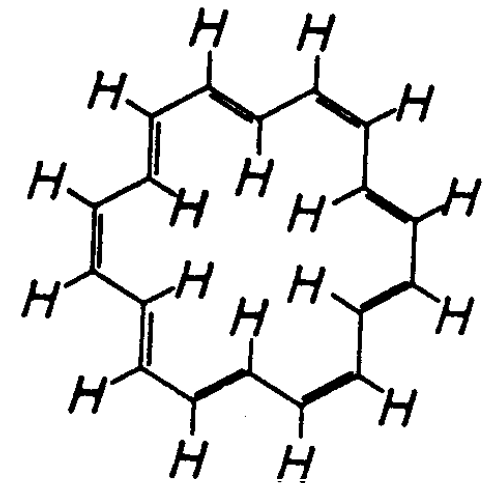
Odpowiedź:

Wewnętrzne. Mocno ekranowane atomy wodoru dają sygnał przy 8.9 ppm. Protony zewnętrzne są silnie odsłonięte i absorbują przy 1.8 ppm



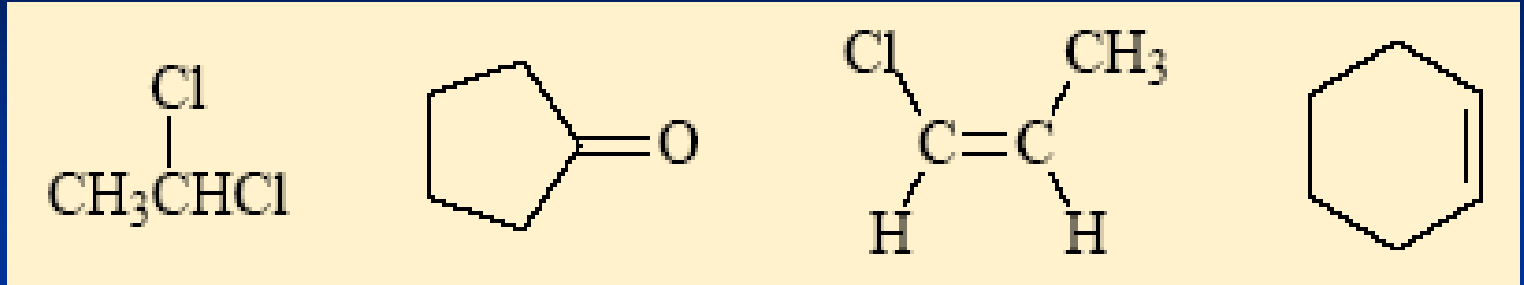
Który z poniższych związków może dawać widmo o poniższym przebiegu

- A. etanol,
- B. dibromopirydyna
- C. benzen,
- D. adenina





Określ liczbę sygnałów w ^1H NMR oraz ^{13}C NMR dla poniższych związków:

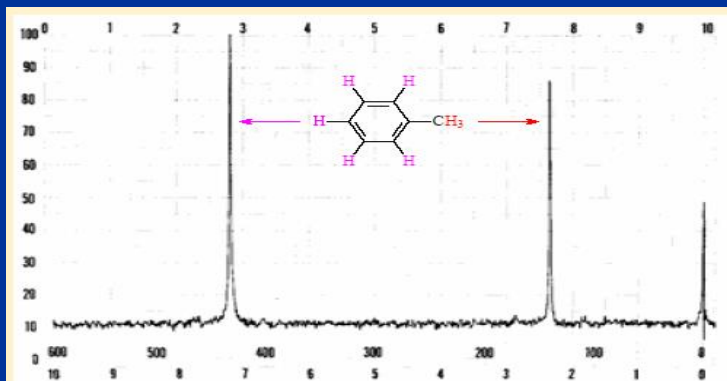


| | | | | |
|---------------------|---|---|---|---|
| ^1H NMR | 2 | 2 | 3 | 3 |
| ^{13}C NMR | 2 | 3 | 3 | 3 |

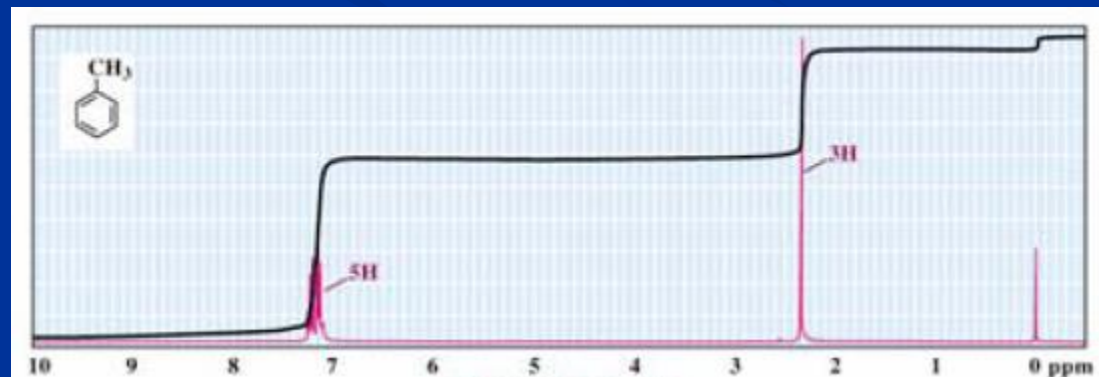


Określ liczbę sygnałów w widmie toluenu

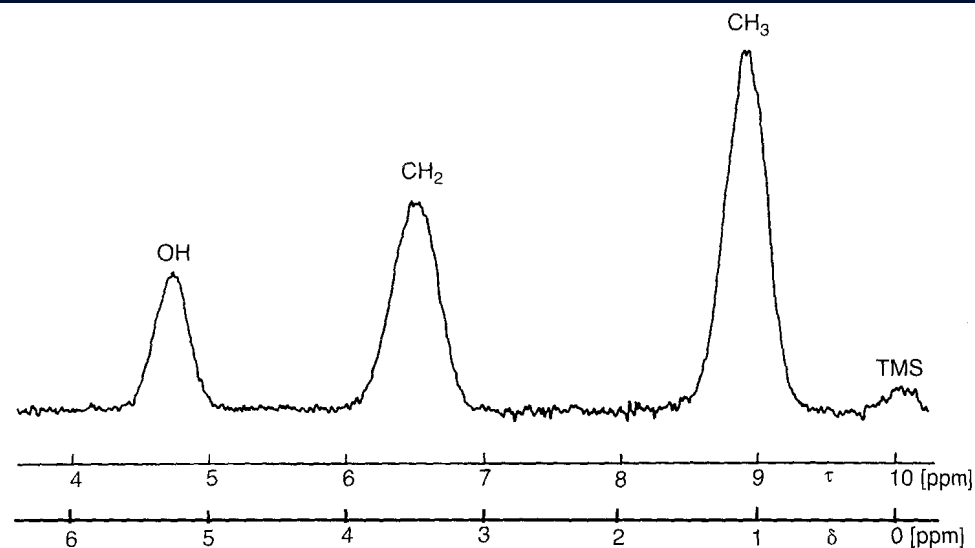
60-MHz ^1H -NMR



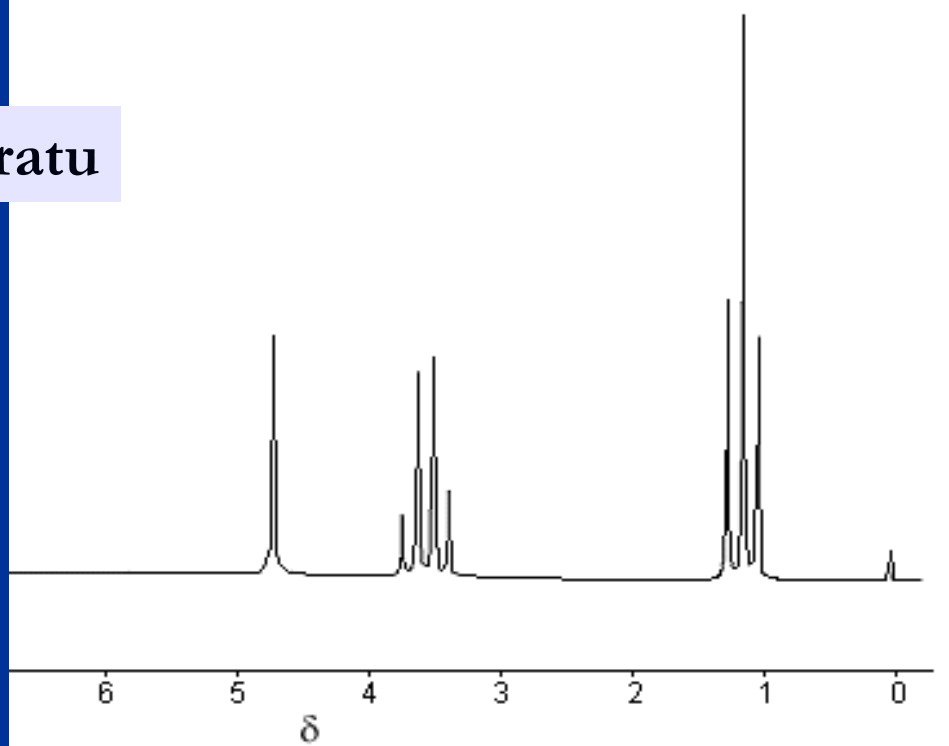
300-MHz ^1H -NMR



Niska rozdzielczość aparatu



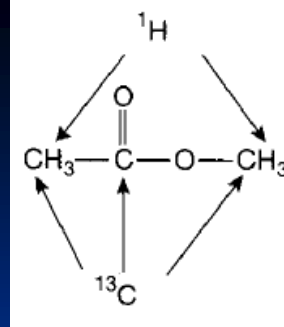
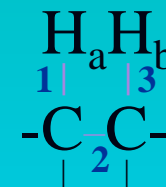
Wysoka rozdzielczość aparatu



Struktura subtelna

Sprzężenie spinowo-spinowe (rozszczerzenie sygnału)

$${}^3J_{HH}(\text{Hz})$$



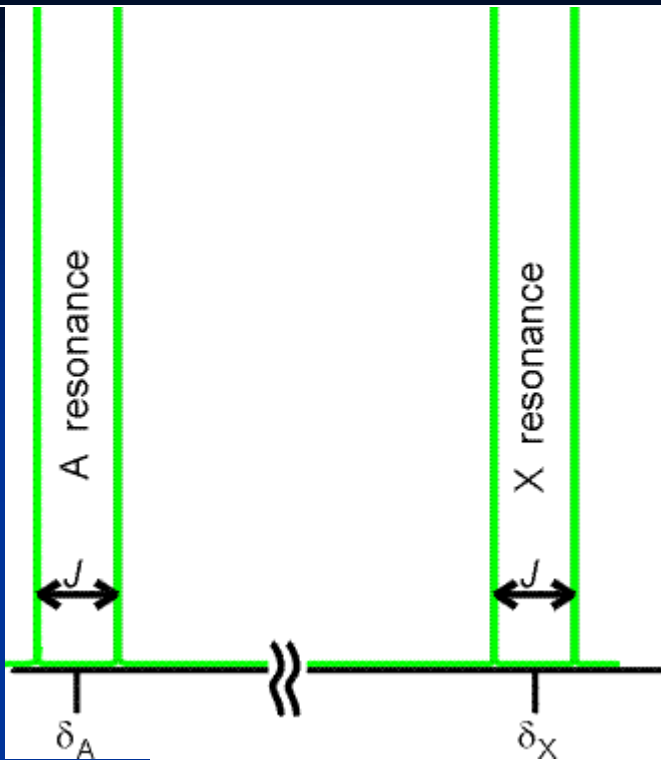
➤ Spinowo-spinowe rozszczerzenie sygnału (sprzężenie) ma miejsce w obecności innych jąder aktywnych magnetycznie odległych nie większej niż 3 wiązania

➤ wyjątki: układy sprzężonych wiązań podwójnych większa liczba wiązań układy alifatyczno-aromatyczne – brak sprzężenia pomiędzy częścią alifatyczną i aromatyczną

➤ Krotność rozszczerzenia sygnału: $2nI+1$ dla n równocennych jąder sąsiadujących o spinie I , tzn. dla ${}^1\text{H}$ i ${}^{13}\text{C}$ singlet przy braku jąder sąsiadujących, dublet dla 1, tryplet dla 2, kwartet dla 3, etc. Obecność różnocennych jąder sąsiednich powoduje wzajemne rozszczerzenie sygnału przez poszczególne jądra sąsiednie

➤ Stałe sprzężenia (odległości między komponentami multipletu wynikającego ze sprzężenia z równocennymi jądrami wyrażone w Hz) są tym wyższe, im jądra silniej oddziałują. Zależą od kątów torsyjnych wiązań (tzw. zależności Karplusa)

➤ Intensywność komponentów rozszczerzonego sygnału jest opisywana kolejnymi rzędami trójkąta Pascala, tzn. dublet 1:1, tryplet 1:2:1, kwartet 1:3:3:1.

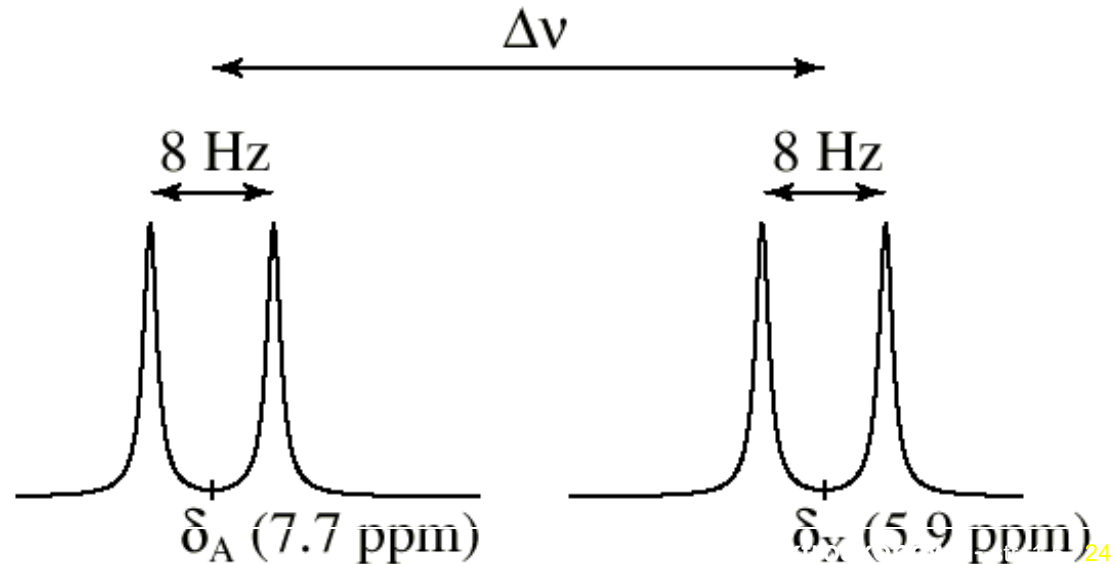
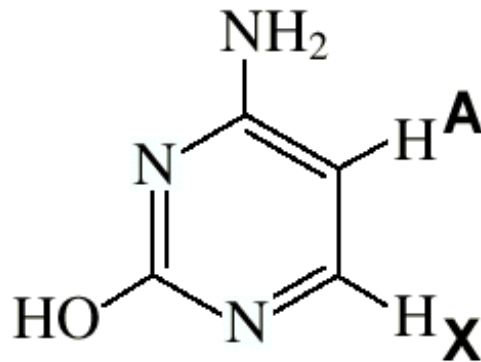


Cząsteczka typu AX

Wyjaśnienie powstawania trypletu w wyniku rezonansu jąder A w cząsteczce AX.

Każda linia rezonansowa ulega rozszczepieniu na dwa odległe o J (stała sprzężenia). Środek par linii odpowiada przesunięciom chemicznym protonów przy braku sprzężenia.

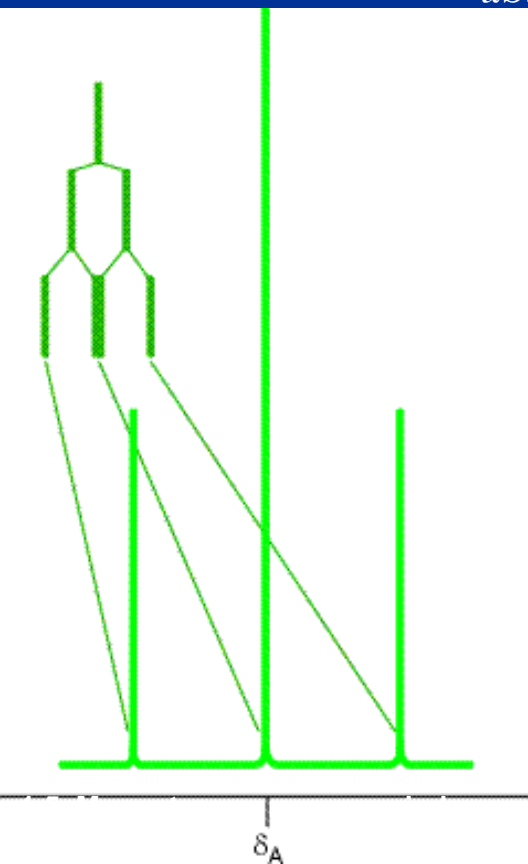
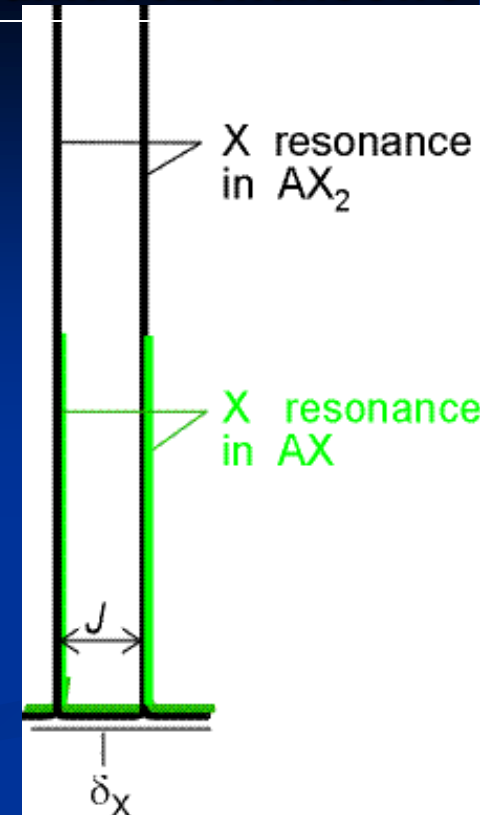
W $^1\text{H-NMR}$ protony A oraz X dają dwie pary sygnałów.



Cząsteczka typu AX_2

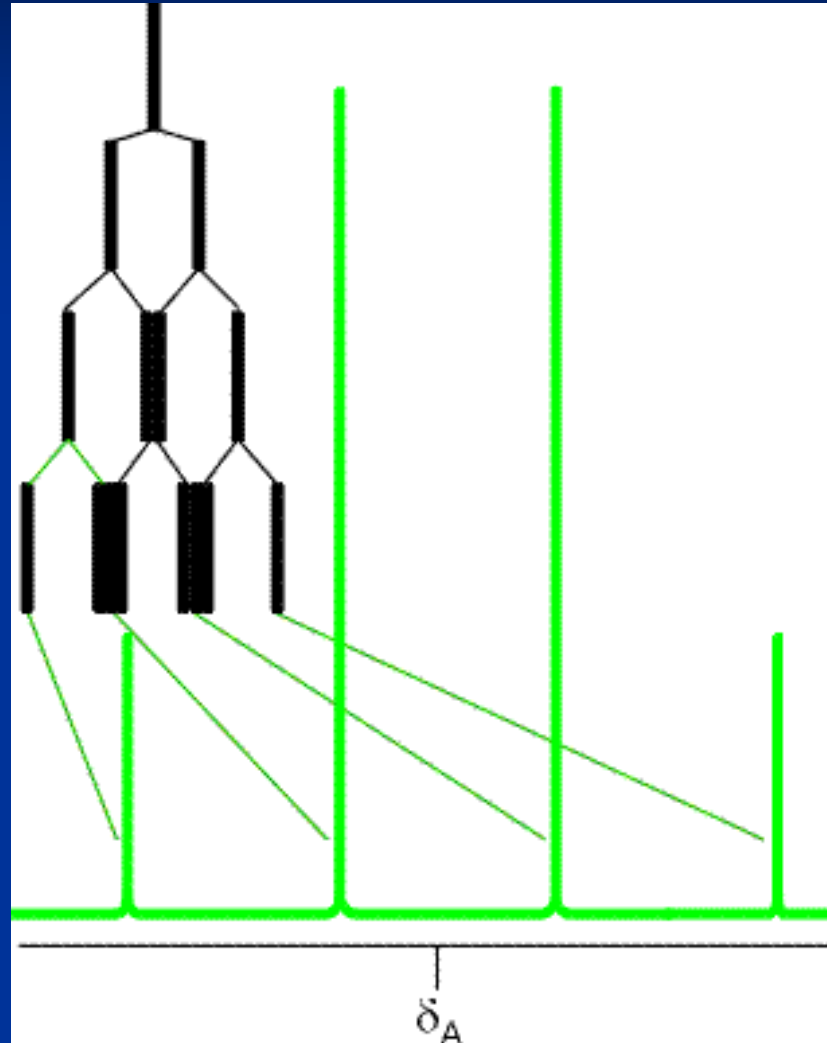
Wyjaśnienie powstawania trypletu w wyniku rezonansu jąder X w cząsteczce AX_2 .

Sygnal jądra X w tym wypadku jest również dubletem, ponieważ dwa równocenne jądra X zachowują się jak jądro pojedyncze. Całkowita absorpcja jest jednak dwukrotnie większa.



Wyjaśnienie powstawania trypletu w wyniku rezonansu jąder A w cząsteczce AX_2 .

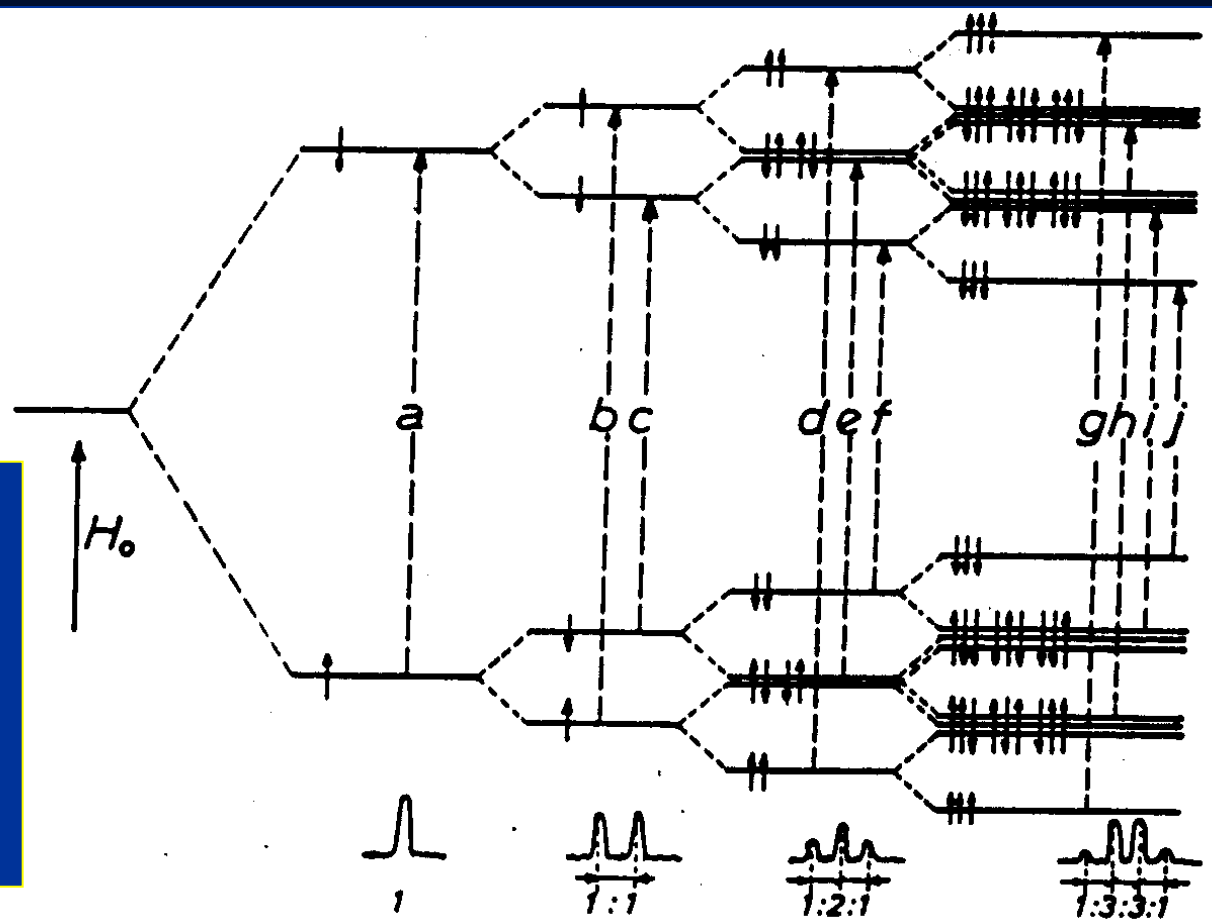
Rezonans jąder A w tym wypadku prowadzi do trypletu 1:2:1. Linia rezonansowa A w wyniku sprzężenia z pierwszym jądrem X ulega rozszczepieniu na dwie składowe, a następnie w wyniku sprzężenia z drugim jądrem X każda z nich ulega ponownemu rozszczepieniu na kolejne dwie składowe. Ponieważ każde jądro X wywołują taki sam efekt sprzężenia, środkowe pasma pokrywają się co przejawia się jako dwukrotny wzrost sprzężenia.

Cząsteczka typu AX_3 

Sprężenie spinowo-spinowe (rozszczenie sygnału)

Rozkład rezonansu w jąder A w cząsteczce AX_n .

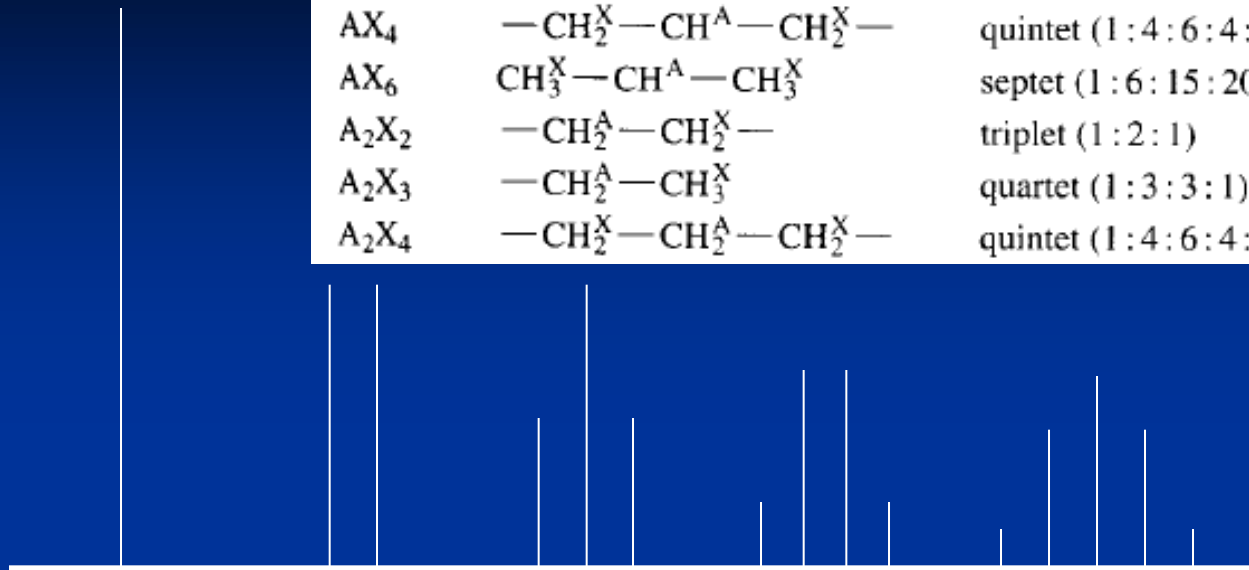
Rozkład natężeń składowych multipletu opisują współczynniki rozwinięcia dwumianu n-tego stopnia, które można przedstawić w postaci trójkąta Pascala (n-liczba jąder rozszczepiających)



| | | | | | | | | | | |
|-------|---|---|---|---|----|---|----|---|---|---|
| n = 0 | | | | | 1 | | | | | |
| n = 1 | | | | | | 1 | | 1 | | |
| n = 2 | | | | 1 | | 2 | | 1 | | |
| n = 3 | | | 1 | | 3 | | 3 | | 1 | |
| n = 4 | | 1 | | 4 | | 6 | | 4 | 1 | |
| n = 5 | 1 | | 5 | | 10 | | 10 | | 5 | 1 |

trójkąta Pascala

| | | | |
|-------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------|
| AX | $-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}^{\text{X}}-$ | doublet (1 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₂ | $-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | triplet (1 : 2 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₃ | $-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_3^{\text{X}}$ | quartet (1 : 3 : 3 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₄ | $-\text{CH}_2^{\text{X}}-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | quintet (1 : 4 : 6 : 4 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₆ | $\text{CH}_3^{\text{X}}-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_3^{\text{X}}$ | septet (1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1) | doublet (1 : 1) |
| A ₂ X ₂ | $-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | triplet (1 : 2 : 1) | triplet (1 : 2 : 1) |
| A ₂ X ₃ | $-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_3^{\text{X}}$ | quartet (1 : 3 : 3 : 1) | triplet (1 : 2 : 1) |
| A ₂ X ₄ | $-\text{CH}_2^{\text{X}}-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | quintet (1 : 4 : 6 : 4 : 1) | triplet (1 : 2 : 1) |



singlet

dublet

tryplet

kwartet

pentet

1:1

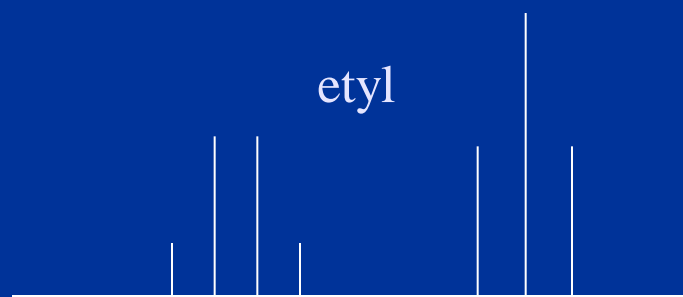
1:2:1

1:3:3:1

1:4:6:4:1

etyl

izopropyl



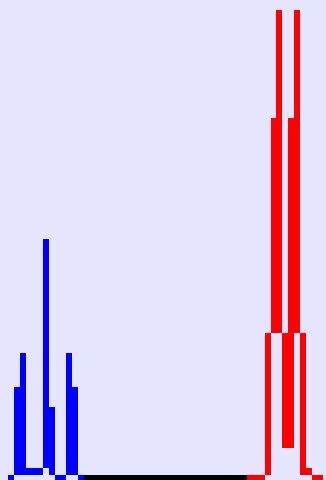
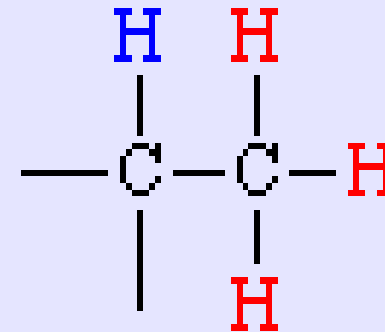
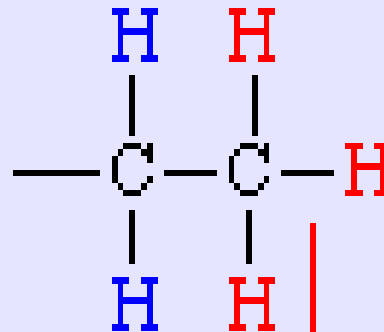
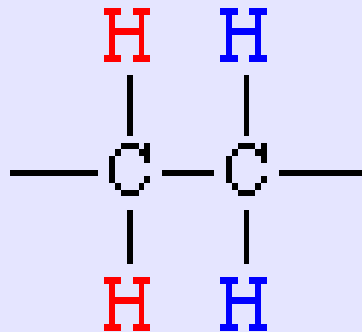
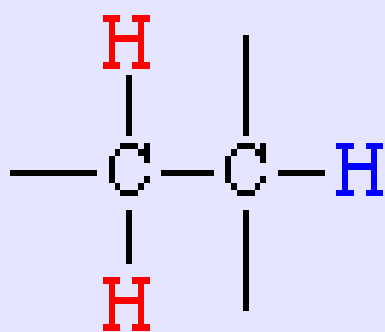
sygnatura grupy etylowej:

kwartet + tryplet (2/3)

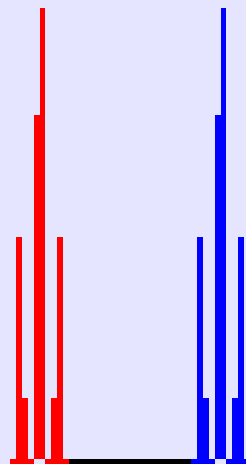


sygnatura grupy etylowej:

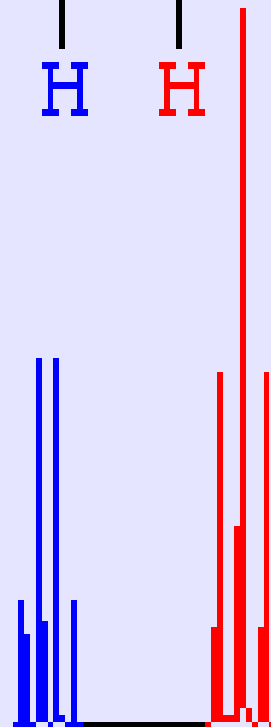
septet / dublet (1/6)



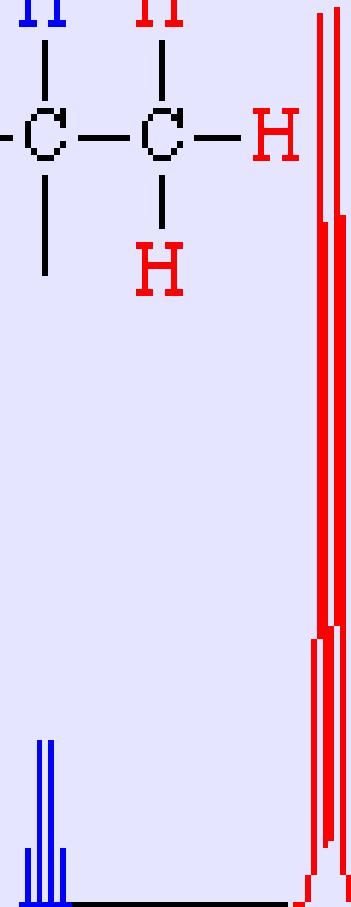
A



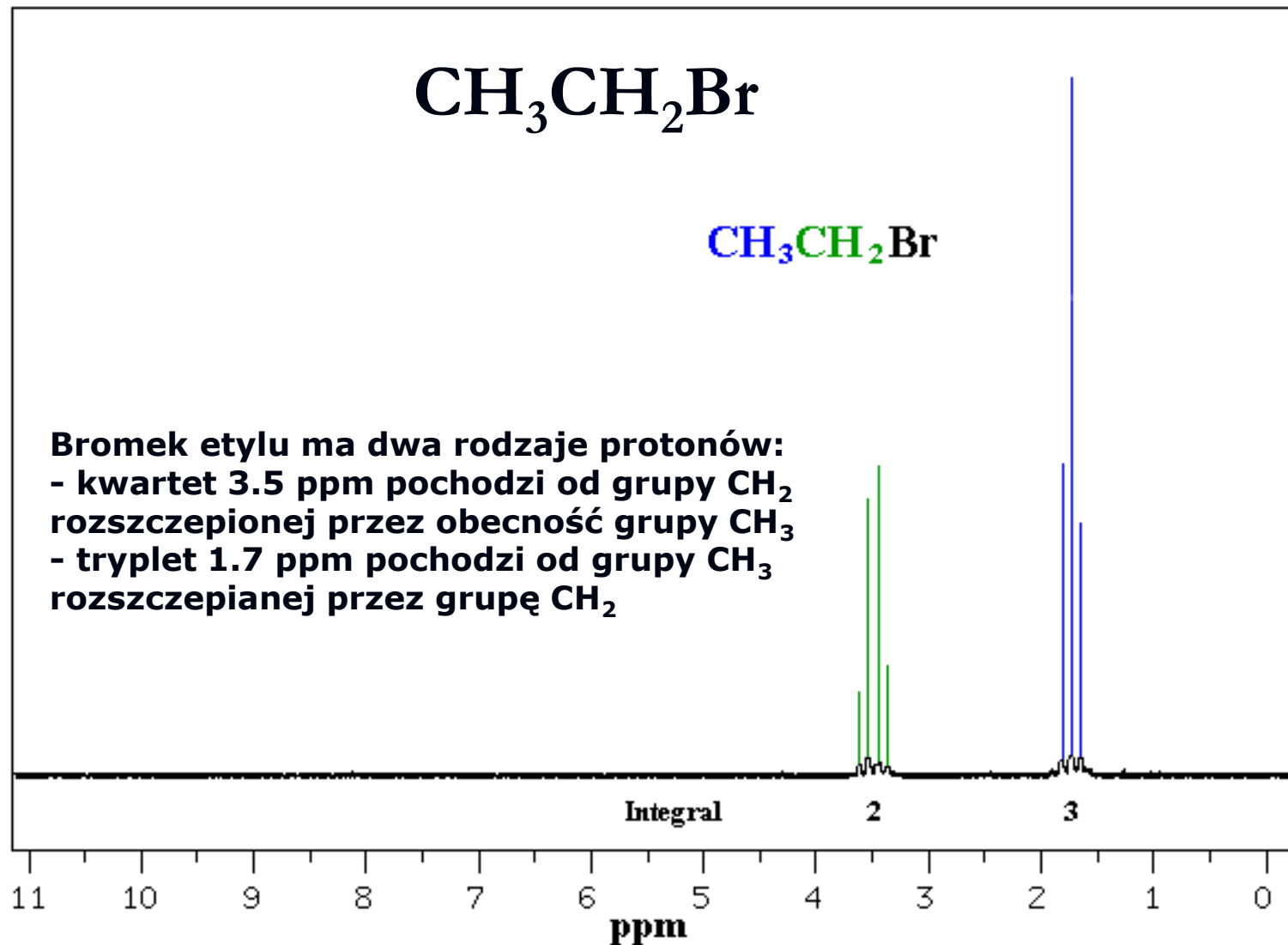
B



C

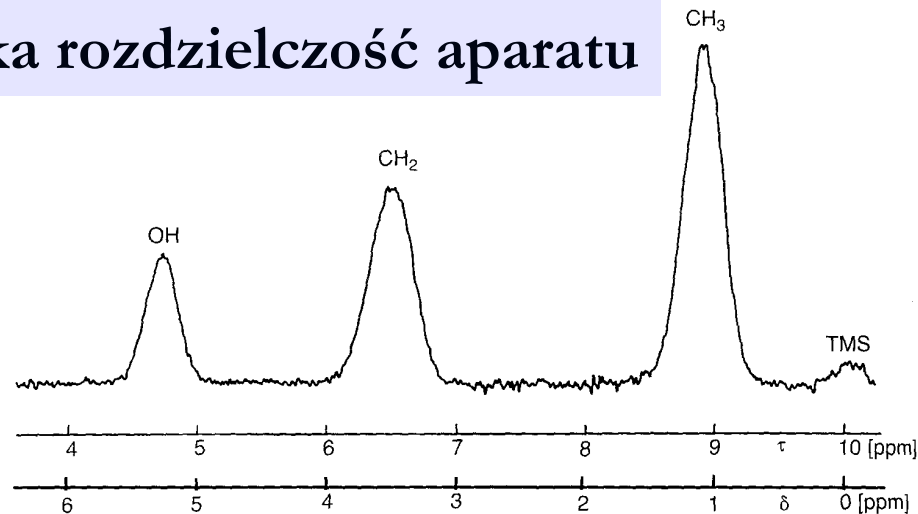


D

Przykładowe widmo ^1H NMR

Niska rozdzielczość aparatu

Analiza jakościowa

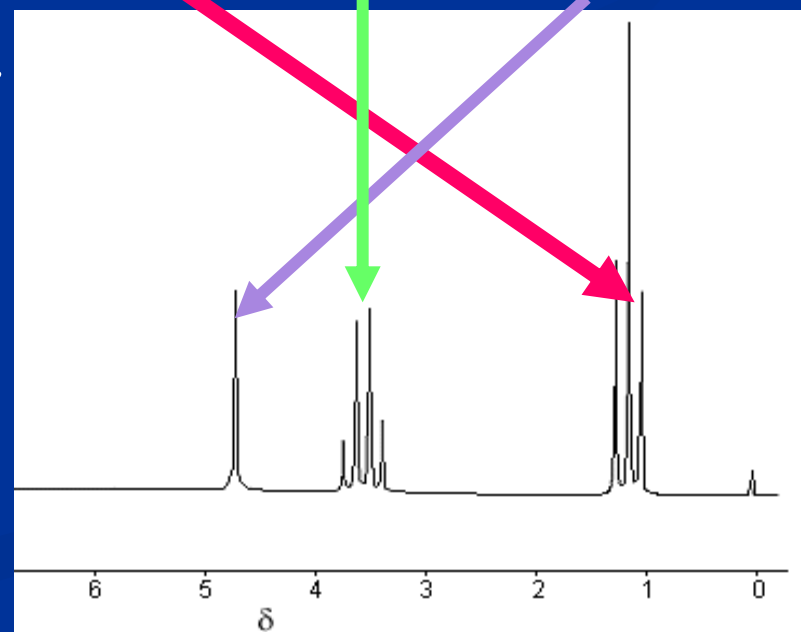


liczba sąsiadów rozszczepienie

CH₃ 2 3

CH₂ 3/1 4/2

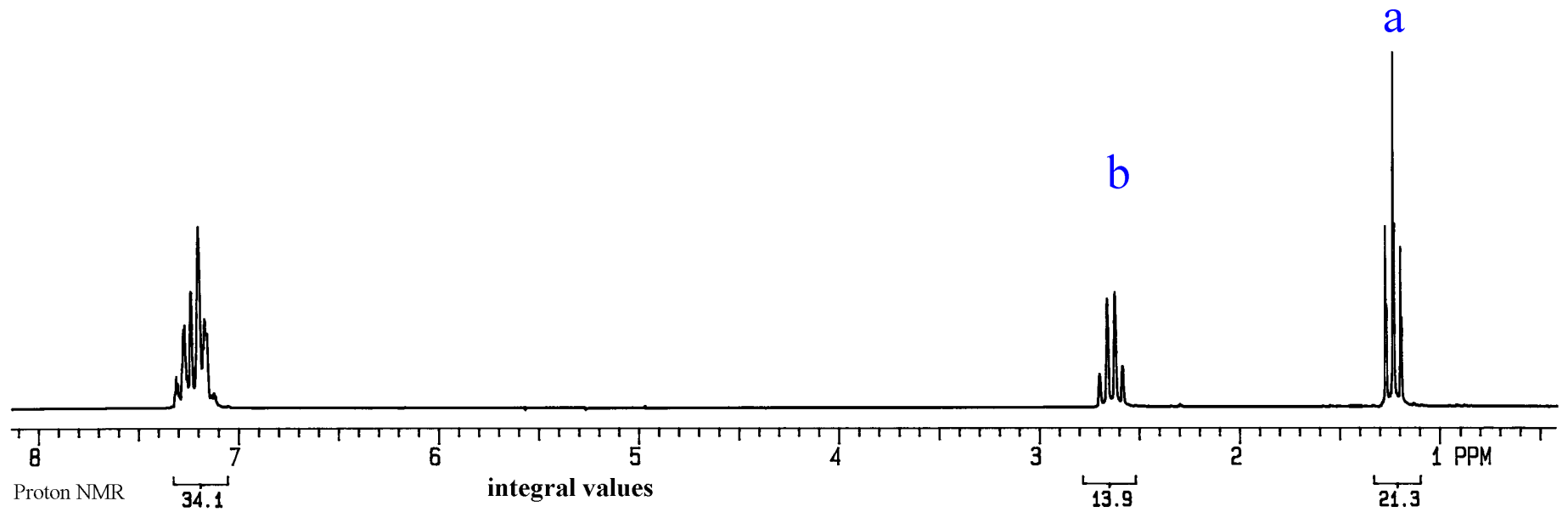
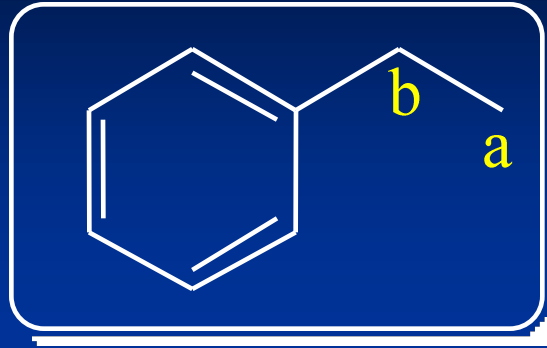
OH 2 3



Wysoka rozdzielczość aparatu

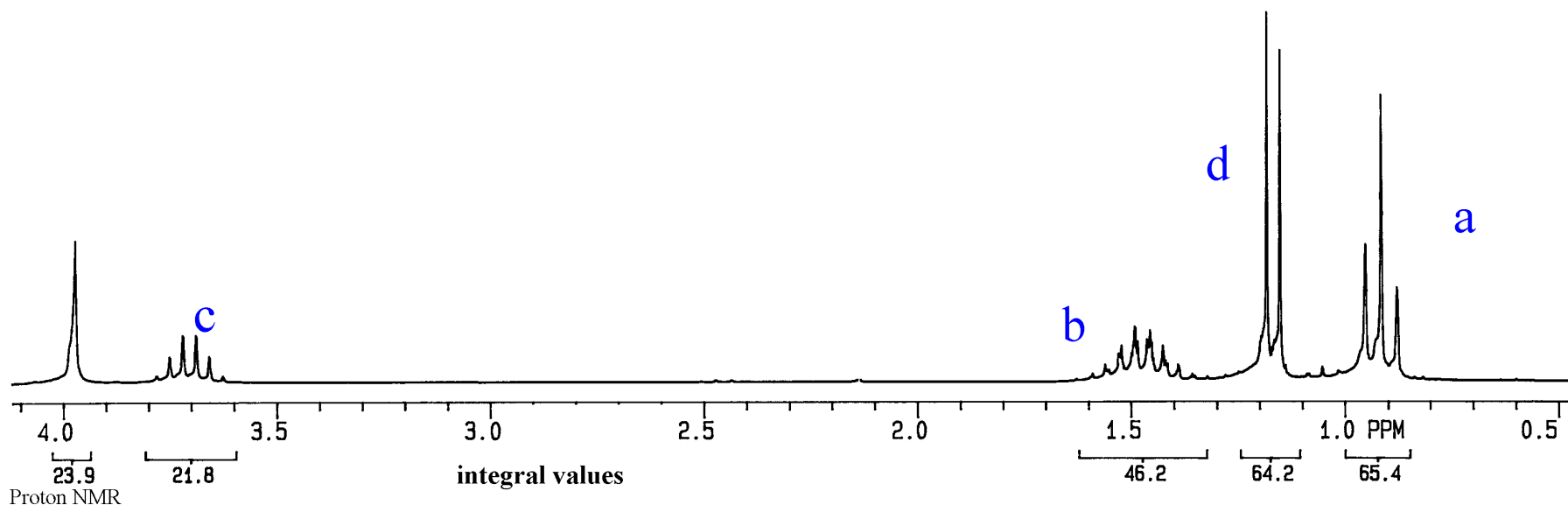
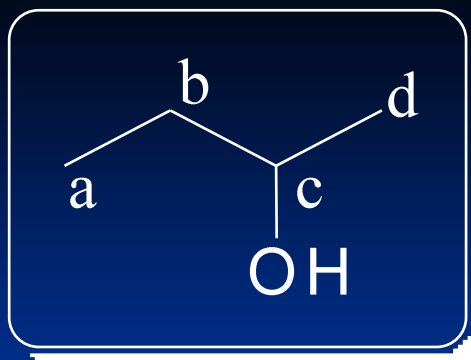


Analiza jakościowa





Analiza jakościowa



Proton NMR

a – dlaczego tryplet?

d – dlaczego dublet?

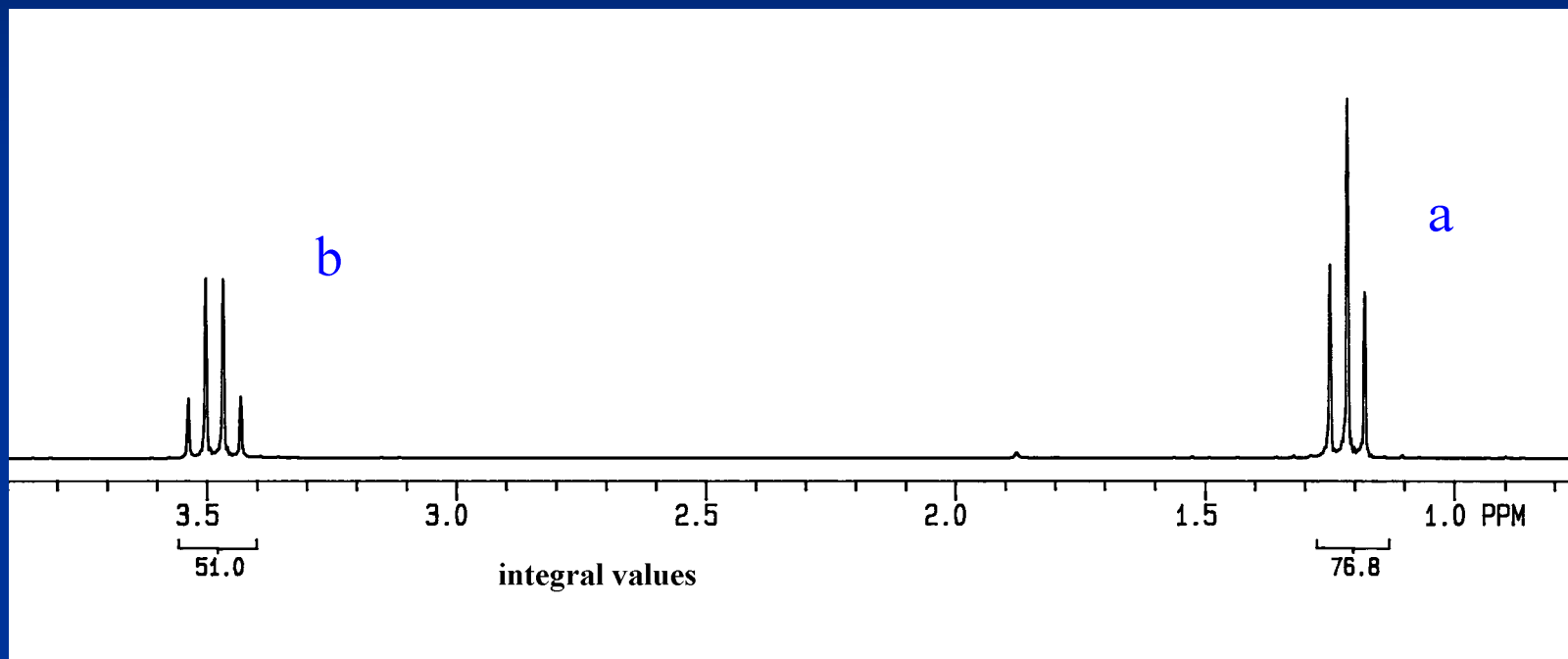
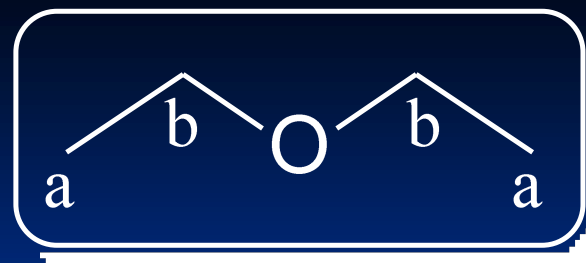
b – jaka multipletowość

Gdzie jest sygnał od grupy hydroksylowej ?

| | | | |
|-------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------|
| AX | $-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}^{\text{X}}-$ | doublet (1 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₂ | $-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | triplet (1 : 2 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₃ | $-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_3^{\text{X}}$ | quartet (1 : 3 : 3 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₄ | $-\text{CH}_2^{\text{X}}-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | quintet (1 : 4 : 6 : 4 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₆ | $\text{CH}_3^{\text{X}}-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_3^{\text{X}}$ | septet (1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1) | doublet (1 : 1) |
| A ₂ X ₂ | $-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | triplet (1 : 2 : 1) | triplet (1 : 2 : 1) |
| A ₂ X ₃ | $-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_3^{\text{X}}$ | quartet (1 : 3 : 3 : 1) | triplet (1 : 2 : 1) |
| A ₂ X ₄ | $-\text{CH}_2^{\text{X}}-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | quintet (1 : 4 : 6 : 4 : 1) | triplet (1 : 2 : 1) |



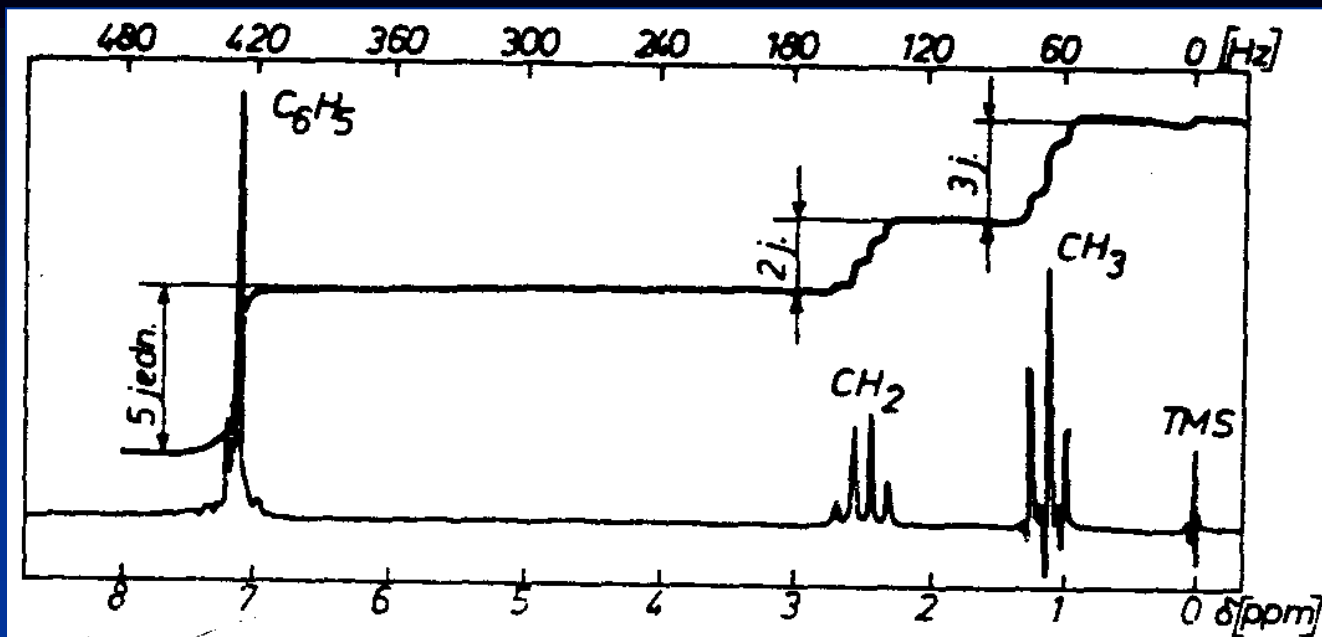
Analiza jakościowa



a – dlaczego tryplet?
b – jaka multipletowość

| | | | |
|-------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------|
| AX | $-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}^{\text{X}}-$ | doublet (1 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₂ | $-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | triplet (1 : 2 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₃ | $-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_3^{\text{X}}$ | quartet (1 : 3 : 3 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₄ | $-\text{CH}_2^{\text{X}}-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | quintet (1 : 4 : 6 : 4 : 1) | doublet (1 : 1) |
| AX ₆ | $\text{CH}_3^{\text{X}}-\text{CH}^{\text{A}}-\text{CH}_3^{\text{X}}$ | septet (1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1) | doublet (1 : 1) |
| A ₂ X ₂ | $-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | triplet (1 : 2 : 1) | triplet (1 : 2 : 1) |
| A ₂ X ₃ | $-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_3^{\text{X}}$ | quartet (1 : 3 : 3 : 1) | triplet (1 : 2 : 1) |
| A ₂ X ₄ | $-\text{CH}_2^{\text{X}}-\text{CH}_2^{\text{A}}-\text{CH}_2^{\text{X}}-$ | quintet (1 : 4 : 6 : 4 : 1) | triplet (1 : 2 : 1) |

Analiza ilościowa



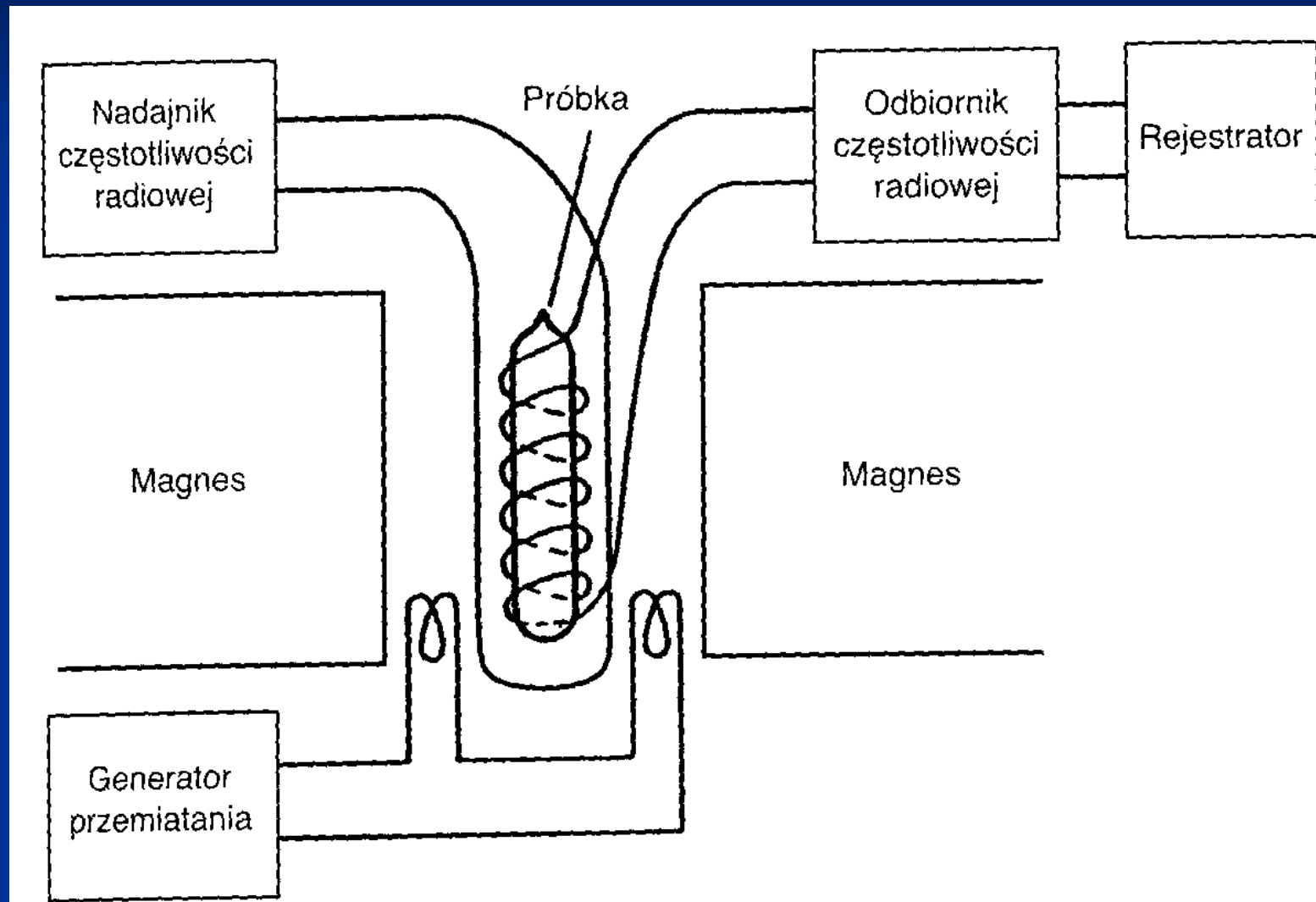
1. trzy grupy sygnałów – poszukiwany związek ma trzy grupy nierównocenne grupy protonów
2. multipletowość sygnałów - liczba sprzęgających się sąsiednich protonów: dla trypletu - dwa sąsiednie sprzęgające się protony z protonami, odpowiedzialnymi za ten sygnał, dla kwartetu - trzy sąsiednie protony równocenne sprzęgają się z protonami obserwowanymi, dla singletu żaden proton sąsiedni nie jest sprzężony z protonami absorbującymi w tym miejscu na widmie,
3. przesunięcia chemiczne wyznaczamy środki ciężkości multipletów i tak: tryplet $\delta = 1,25$ ppm, kwartet $\delta = 2,68$ ppm, singlet $\delta = 7,23$ ppm. Na podstawie tak wyznaczonych wartości przesunięć chemicznych interpretujemy protony odpowiadające te trzy grupy sygnałów: sygnał przy $\delta = 7,23$ ppm pochodzi od protonów aromatycznych sygnał przy $\delta = 2,68$ ppm od protonów grupy metylenowej przyłączonej do pierścienia benzenowego, sygnał przy $\delta = 1,25$ ppm od protonów alifatycznych,
4. stosunki integracyjne sygnałów, z których określamy stosunek liczby protonów w grupach i w konsekwencji wykorzystując sumę integracji oraz wzór sumaryczny - liczbę protonów w poszczególnych grupach. stosunek trypletu : kwartet : singletu = 3 : 2 : 5 suma integracji: 3 + 2 + 5 = 10 jednostek miar długości ze wzoru sumarycznego (C_8H_{10}) wynika, że badany związek posiada 10 protonów zatem **10 jednostek długości / 1 jednostka długości = 1 jednostka długości / 1 proton** Poszczególne sygnały pochodzą od następującej liczby protonów równocennych: tryplet 3 x 1 = 3 protony kwartet 2 x 1 = 2 protony singlet 5 x 1 = 5 protonów

Wniosek:

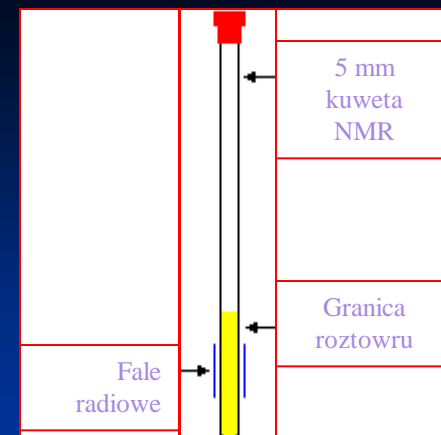
tryplet - sygnał od grupy alifatycznej CH_3 sprzężonej z dwoma protonami grupy CH_2
kwartet - sygnał od grupy alkenowej CH_2 sprzężonej z trzema protonami grupy CH_3
singlet - sygnał od: C_6H_{10} minus CH_3 minus $CH_2 = C_6H_5$ tzn protonów aromatycznych nie sprzężonych z żadnym protonem

Szukany związek. to: $C_6H_5CH_2CH_3$ - czyli etylobenzen.

Schemat aparatu NMR



Analiza NMR

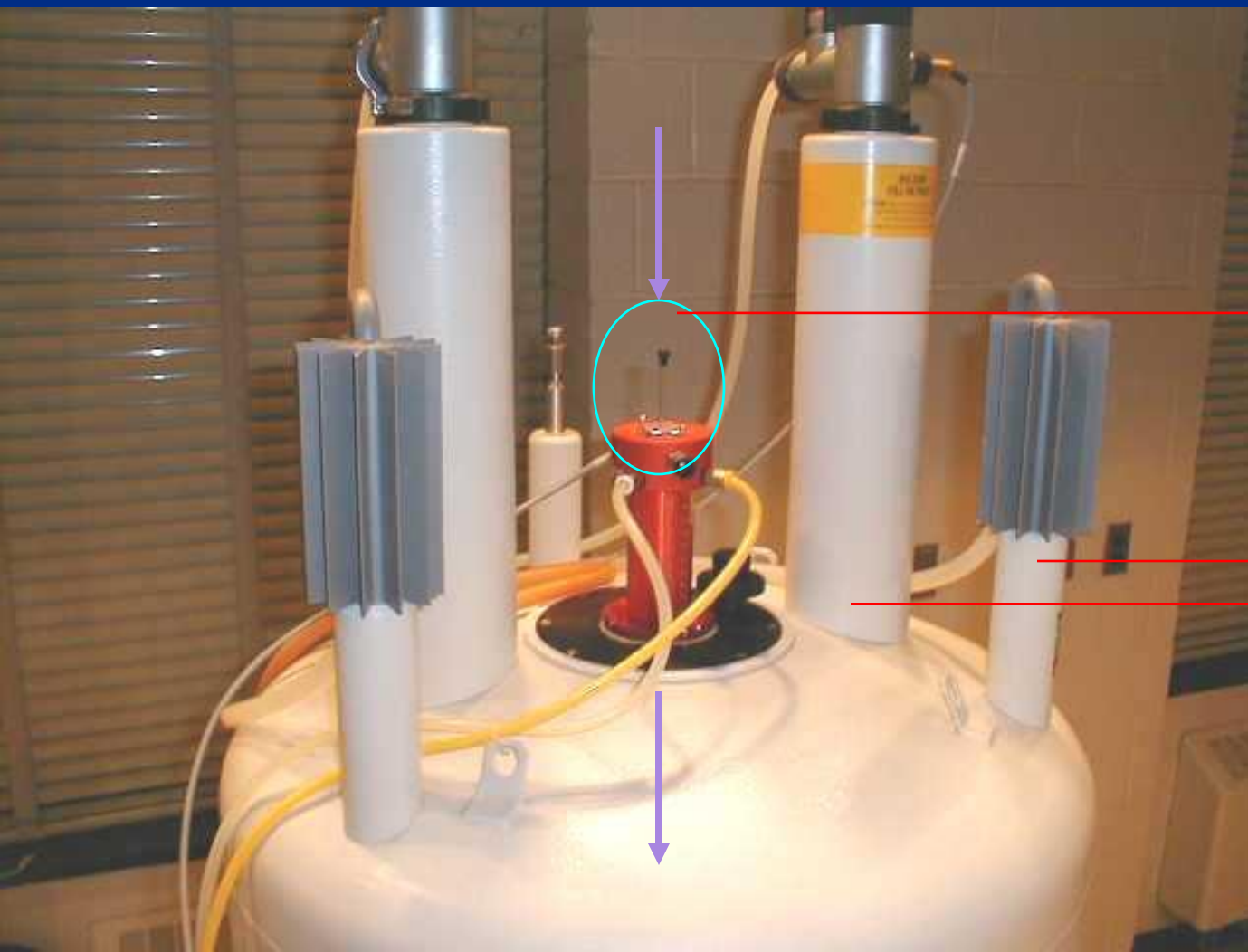


Próbka do badań NMR

Ciekły azot
 -196°C (77.4 K)

Ciekły hel
 -269°C (4.2 K)

Nadprzewodzący magnes wymaga chłodzenia





**Pacific Northwest National
Laboratory's high magnetic field
(800 MHz, 18.8 T) NMR
spectrometer being loaded with a
sample.**



**900MHz, 21.2 T NMR Magnet at
HWB-NMR, Birmingham, UK
being loaded with a sample**