

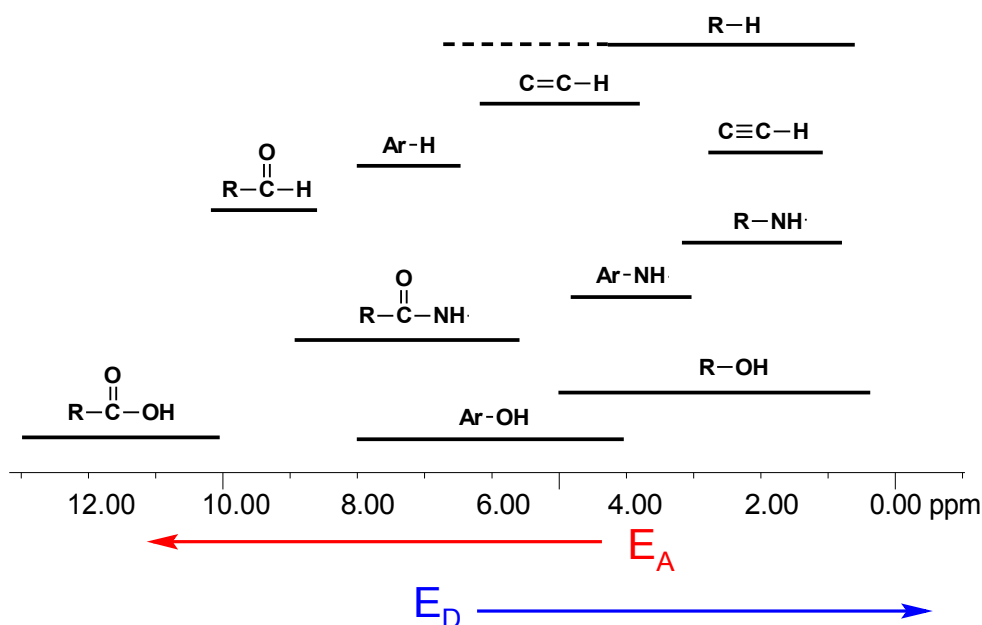


Materiały do seminariów ze spektroskopii

Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (NMR)

(NMR Spectroscopy)

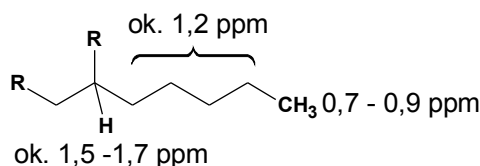
- Spektroskopia ^1H NMR
 - ilość sygnałów wskazuje na liczbę grup protonów równocennych
 - **uwaga: przypadkowe nakładanie sygnałów, które jest dość częste w widmach ^1H NMR, może zmniejszyć ich ilość**
 - substancja wzorcowa do wyznaczania skali przesunięć chemicznych – tetrametylosilan (TMS) – $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
 - przesunięcia chemiczne atomów wodoru występujących w cząsteczkach związków organicznych:



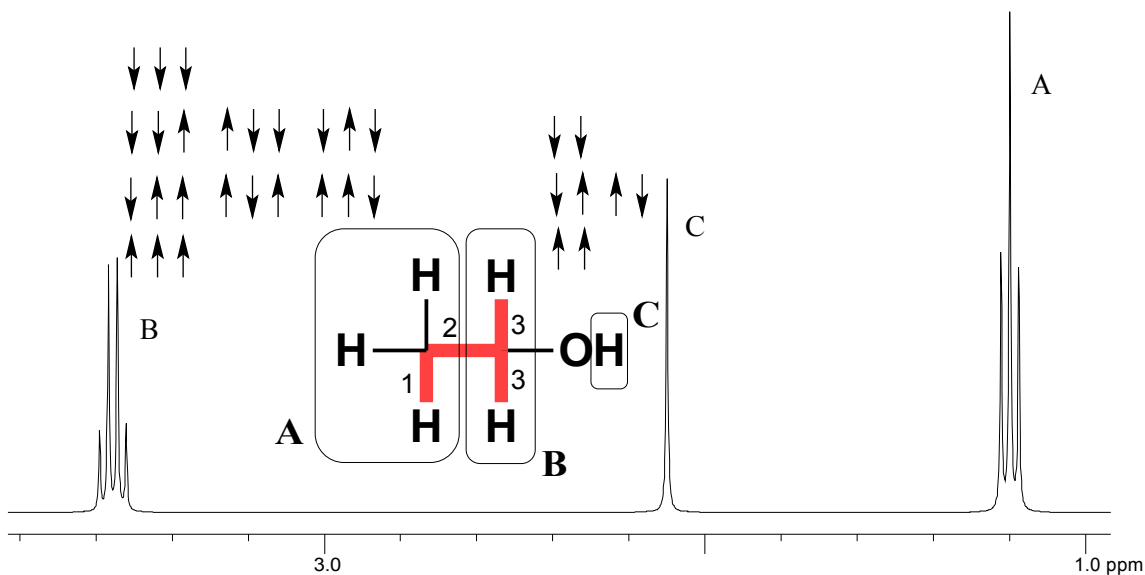
podstawniki **elektronoakceptorowe** znajdujące się w sąsiedztwie rozpatrywanego atomu (E_A) powodują przesunięcie sygnału w kierunku **większych** wartości skali przesunięć (**odslanianie**), natomiast podstawniki **elektronodonorowe** (E_D) wywołują efekt przeciwny (**przesłanianie**)



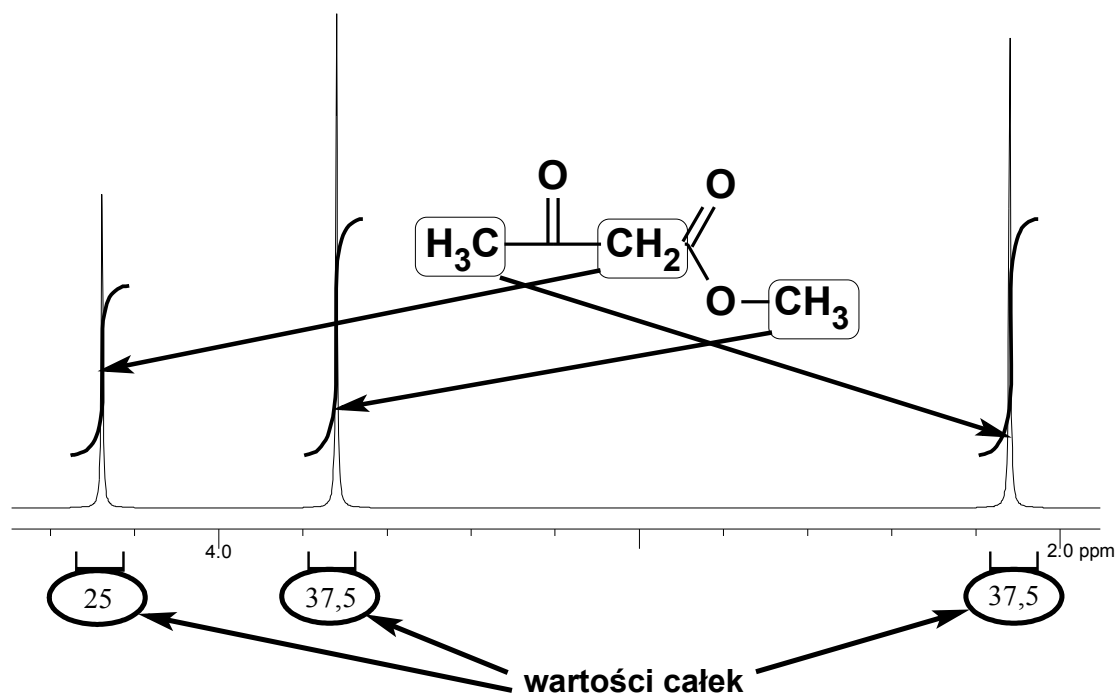
- **w układzie aromatycznym** podstawniki wywołują wpływ na położenie sygnałów protonów związanych z pierścieniem aromatycznym głównie poprzez efekt mezomeryczny:
 - zdecydowana większość podstawników (niezależnie od kierunku ich działania) najsilniej wpływa na pozycję *orto*, słabiej na pozycję *para* a na pozycję *meta* wpływ jest znikomy
 - wszystkie podstawniki **aktywujące** pierścień w reakcjach substytucji elektrofilowej są podstawnikami **elektronodonorowymi**
 - wszystkie podstawniki **dezaktywujące** pierścień w reakcjach substytucji elektrofilowej są podstawnikami **elektronoakceptorowymi**
- **w układzie alifatycznym** podstawniki wywierają wpływ na drodze efektu indukcyjnego, związanego z elektroujemnością pierwiastków i gasnącego szybko wraz z odległością
 - protony końcowych grup metylowych łańcucha węglowodorowego mają z reguły najmniejszą wartość przesunięcia chemicznego (w stosunku do pozostałych protonów łańcucha) – sygnał tych protonów, dla łańcuchów posiadających więcej niż 3 atomy węgla od podstawnika czy grupy funkcyjnej, widoczny jest zazwyczaj przy δ 0,7-0,9 ppm
 - rozgałęzienie łańcucha węglowodorowego powoduje wzrost przesunięcia chemicznego protonu związanego z atomem węgla w miejscu rozgałęzienia, w stosunku do protonów stojących przy atomach węgla w łańcuchu prostym



- sąsiedztwo układu aromatycznego powoduje wzrost przesunięcia chemicznego sygnału protonów w pozycji benzylowej do 2,1 – 2,5 ppm (układ typu: $\underline{\text{H}}\text{-C-Ar}$)
 - bezpośrednie sąsiedztwo silnie elektronoakceptorowych podstawników takich jak atom tlenu grupy OH czy OR, grupa nitrowa, grupa sulfonowa powoduje wzrost przesunięcia chemicznego sygnału protonów do 3 – 4,5 ppm (układ typu $\underline{\text{H}}\text{-C-X}$; gdzie X = np. OR)
 - sygnał protonów w sąsiedztwie grupy karbonylowej (układ typu $\underline{\text{H}}\text{-C-CO-R}$) pojawia się najczęściej przy ok. 2,5 ppm
- sprzężenie spinowo-spinowe: rozszczepienie sygnału danego jądra wskutek obecności w sąsiedztwie innych jąder, posiadających niezerową wartość spinu jądrowego – najczęściej dotyczy sąsiadujących ze sobą atomów wodoru
 - efekt jest przenoszony poprzez elektrony tworzące wiązania chemiczne – najczęściej jest obserwowany dla jąder oddalonych od siebie o 3 wiązania chemiczne
 - sprzęgające się jądra **muszą być nierównocenne** – nie obserwuje się sprzężenia spinowo-spinowego pomiędzy atomami równocennymi



- sygnał ulega rozszczepieniu zawsze na $n+1$ linii, gdzie n określa ilość atomów wodoru odległych o 3 wiązania od atomu którego sygnał się rozpatruje np.:
 - dla protonów grupy A należy wziąć dowolny atom należący do tej grupy (bo wszystkie są równocenne)
 - odliczyć 3 wiązania chemiczne w każdym, możliwym kierunku
 - policzyć ilość napotkanych atomów wodoru – w rozpatrywanym przypadku napotyka się na dwa atomy należące do grupy B (droga do nich została oznaczona kolorem czerwonym i pogrubiona)
 - ilość linii dla sygnału protonów grupy a wynosi zatem $n+1 = 2+1 = 3$
- tak powstały sygnał nosi ogólną nazwę: **multiplet**, sygnały o odpowiedniej ilości linii posiadają nazwy: 1 linia – **singlet**, 2 – **dublet**, 3 – **tryplet**, 4 – **kwartet**, 5 – **kwintet**, 6 – **sekstet** itd.
- sygnały nieregularne bądź takie, w których trudno jest określić ilość linii określane są mianem multipletu
- zazwyczaj **nie obserwuje się** sprzężenia z protonami związanymi z heteroatomem, dlatego też w powyższym przykładzie protony grupy B nie sprzęgają się z protonem C i na odwrót, pomimo iż są to protony nierównocenne i pomiędzy nimi występują 3 wiązania chemiczne
- odległość pomiędzy sąsiednimi liniami multipletu nosi nazwę **stałej sprzężenia**, która to wielkość nie zależy od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego a jedynie od geometrii układu i rodzaju sprzęgających się jąder, podawana jest w [Hz]
 - miarą intensywności sygnału w widmach ^1H NMR jest powierzchnia pod tym sygnałem – całka (z matematycznego punktu widzenia operacja obliczania pola powierzchni pod krzywą określana jest mianem całkowania, stąd określenie)
 - wartość całki danego sygnału jest **proporcjonalna** do ilości protonów, które ten sygnał wywołały i określa wzajemny stosunek ilości protonów w różnych grupach

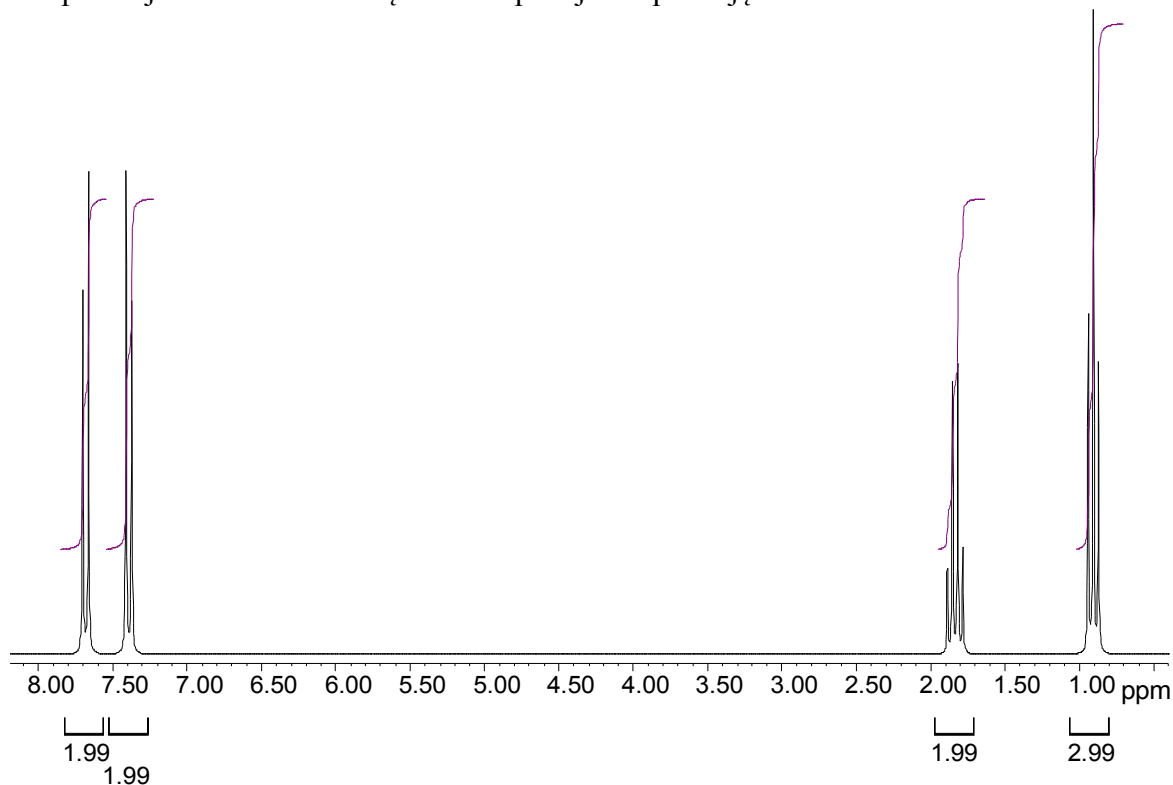


w powyższym przykładzie stosunek ten wynosi: 37,5 : 37,5 : 25 co po uproszczeniu odpowiada 3 : 3 : 2

- o **uwaga: wartość liczbowa całki, jako taka, nie ma znaczenia** – ważny jest **wzajemny stosunek** wartości całek do siebie, bo ta wielkość określa wzajemny stosunek ilości protonów w grupach, które wywołały odpowiednie sygnały

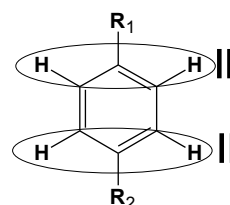
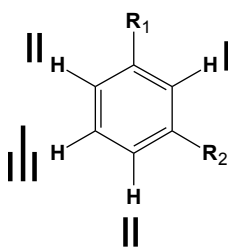
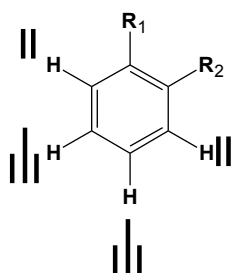


- Interpretacja widm:
 - Przykład 1. Związek o wzorze sumarycznym $C_8H_9NO_2$ posiada widmo 1H NMR podane poniżej. Określ wzór związku oraz podaj interpretację widma



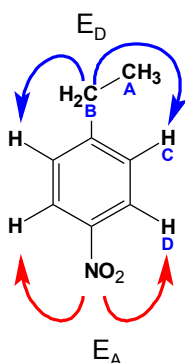
Odpowiedź:

- związek posiada 4 sygnały, zatem występują w nim 4 grupy równocennych protonów
- zgodnie z zakresami przesunięć chemicznych, w związku znajduje się układ aromatyczny (sygnały protonów w zakresie 7-8 ppm) oraz łańcuch alifatyczny (sygnały protonów w zakresie 0.8-2 ppm)
- suma całek wynosi ~9, co odpowiada ilości protonów w związku, zatem wartości całek dla poszczególnych sygnałów odpowiadają wprost ilości protonów, które wywołały dany sygnał
- zgodnie z wartościami całek, w związku występują 4 protony aromatyczne (dwa sygnały o całkach ~2) – świadczy to o układzie dipodstawionym
- sposób podstawienia najłatwiej rozwiązać w oparciu o odwrotną analizę (czyli określenie co powinniśmy dostać na widmie dla konkretnego przypadku)



jak wynika z powyższego rysunku, dla układu *orto* i *meta* wszystkie protony układu aromatycznego są nierównocenne, w związku z czym na widmie powinno się obserwować dla tych izomerów po cztery sygnały, o wzajemnym stosunku całek 1 : 1 : 1 : 1 (przy odpowiednich protonach na rysunku wzorów poszczególnych izomerów symbolicznie zaznaczono również spodziewaną krotność sygnałów, wynikającą z zjawiska sprzężenia spinowo-spinowego), natomiast dla układu *para* protony aromatyczne są parami równocenne – dlatego też dla takiego układu obserwować można jedynie dwa sygnały o krotności również zaznaczonej na rysunku

- o poprzez porównanie możliwych wariantów przewidywanego układu sygnałów z widmem stwierdzić można, iż w badanej strukturze występuje układ *para*-dipodstawionego benzenu (dwa dublety obserwowane na widmie mogą pojawić się, zgodnie z wyżej przedstawioną analizą, jedynie dla takiego układu)
- o porównując wartości całek dla pozostałych sygnałów można założyć, iż w związku znajdują się jeszcze dwie grupy protonów alifatycznych o stosunku ilości protonów 2 : 3 – najprostsze rozwiązanie sugeruje obecność grup: CH₂ i CH₃
- o sygnał potencjalnej grupy CH₂ jest kwartetem, czyli protony tej grupy sąsiadują z 3 protonami, natomiast sygnał grupy CH₃ jest trypletem, więc w sąsiedztwie protonów tej grupy znajdują się dwa atomy wodoru – sugeruje to następującą strukturę łańcucha: -CH₂-CH₃
- o biorąc pod uwagę znany wzór sumaryczny i powyższe przesłanki, można zapisać następującą strukturę, jako wynik analizy:

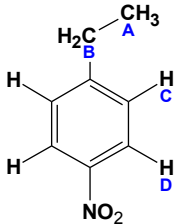


- o pełna interpretacja zakłada poprawne przypisanie wszystkich sygnałów do odpowiednich protonów w związku, więc o ile nie nastęcza to żadnych trudności w przypadku protonów alifatycznych, należy dokonać przypisania protonów aromatycznych
 - przesłanki ogólne (podane wyżej) wskazują, że podstawnik alifatyczny wpływa głównie na protony H_C, natomiast grupa nitrowa na protony H_D. Porównując te podstawniki, należy stwierdzić, iż reszta alkilowa jest podstawnikiem słabo aktywującym, więc jest słabym podstawnikiem elektronodonorowym (E_D), natomiast grupa nitrowa jest jednym z najsilniej działających podstawników dezaktywujących, czyli jest jednocześnie bardzo silnie działającym podstawnikiem elektroakceptorowym (E_A), zatem, protony H_C będą przesłaniane i ich sygnał powinien być przesunięty w kierunku niższych wartości przesunięcia chemicznego,



natomiast protony H_D będą silnie odslaniane i ich sygnał pojawi się przy wyższych wartościach przesunięcia chemicznego.

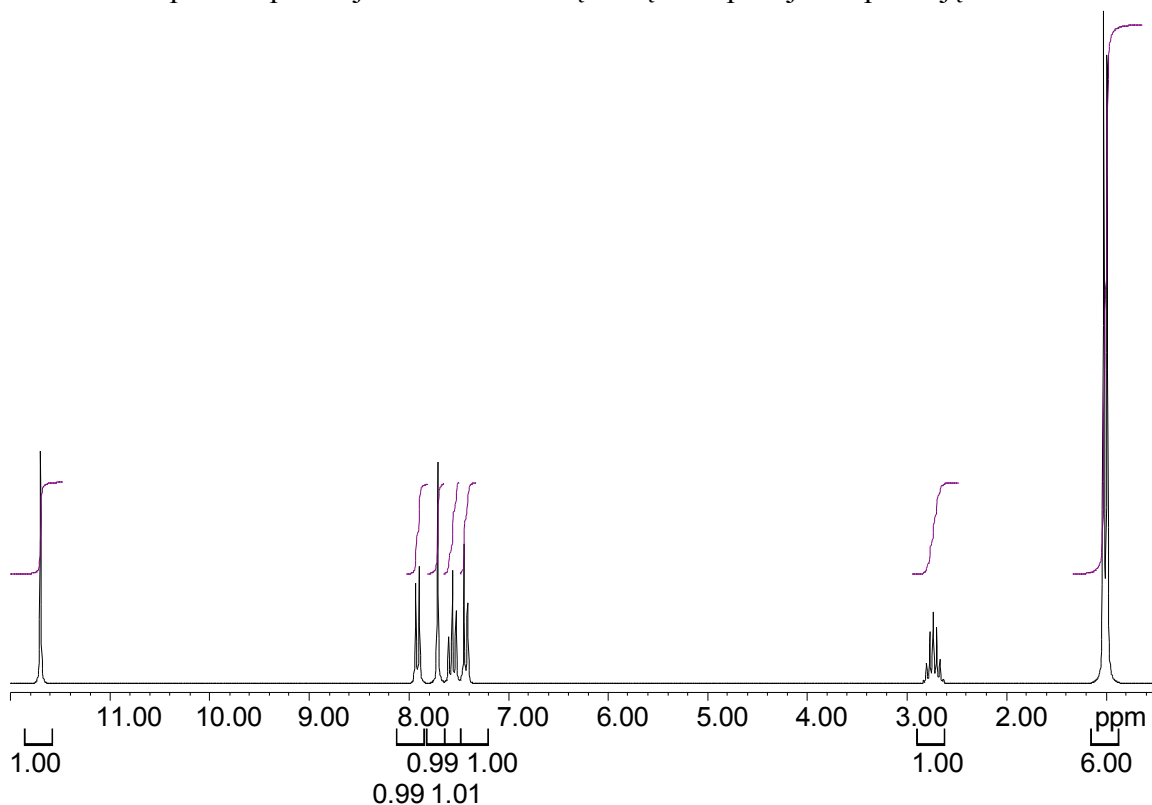
- o zapis interpretacji widma najkorzystniej należy przedstawić w tabeli, podając wzór strukturalny z oznaczonymi kolejnymi literami alfabetu grupami protonów:

obserwacja	interpretacja	
7,7 ppm, dublet, 2H	H_D	
7,4 ppm, dublet, 2H	H_C	
1,8 ppm, kwartet, 2H	H_B	
0,9 ppm, tryplet, 3H	H_A	

- opisując analizę widma, należy podawać sygnały w kolejności od najwyższych przesunięć chemicznych,
- wartość przesunięcia chemicznego multipletu podaje się, odczytując położenie jego środka, dla bardzo szerokich, nieregularnych sygnałów można podać zakres
- następnie należy podać multipletowość sygnału – określa się ją **wyłącznie** dla sygnałów regularnych, o równo oddalonych od siebie liniach, w pozostałych przypadkach stosuje się określenie multiplet
- w dalszej kolejności podaje się ilość protonów, od której pochodzi dany sygnał
- w kolumnie interpretacja należy podać symbol grupy protonów, które sygnał wywołały, odnosząc się do uprzednio zamieszczonego wzoru strukturalnego



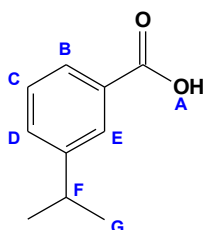
- *Przykład 2:* Pewien związek o masie cząsteczkowej równej 164 g/mol posiada widmo ^1H NMR podane poniżej. Określ strukturę związku i podaj interpretację widma:



Odpowiedź:

- zgodnie z zakresami przesunięć chemicznych w związku występują: proton gr. karboksylowej, układ aromatyczny oraz łańcuch alifatyczny
- na widmie obserwujemy 7 sygnałów więc taka jest minimalna liczba grup równocennych protonów
- ponieważ nie znany jest wzór sumaryczny związku – jedynie jego masa, nie można przyrównać wartości całek do konkretnej liczby protonów, w związku z czym należy na podstawie ich wartości założyć spodziewaną liczbę protonów w związku:
 - wartość całki dla sygnału pochodzącego od atomu wodoru grupy karboksylowej wynosi 1 – wstępnie zatem można założyć, iż taka jest ilość protonów karboksylowych
 - suma całek dla protonów aromatycznych wynosi 4, więc porównując tą wielkość z wartością całki dla protonu grupy karboksylowej można założyć obecność 4 nierównocennych atomów wodoru w układzie aromatycznym, co świadczyłoby o układzie dipodstawionym
 - dwie grupy równocennych protonów alifatycznych o stosunku całek 1 : 6 sugerują obecność pojedynczego protonu związanego z atomem węgla (sygnał jest multipletem, natomiast dla protonów związanych z heteroatomami zazwyczaj nie obserwuje się sprzężenia spinowo-spinowego – takie protony dają na widmie singlety) oraz dwóch równocennych grup CH_3

- podsumowując, spodziewamy się znaleźć w związku następujące elementy struktury: COOH, C₆H₄, CH, 2 x CH₃. Masa takiego układu wynosi 164 u, co jest zgodne z danymi w zadaniu, więc założenie co do ilości protonów w grupach jest słuszne
- dla układu aromatycznego obserwuje się 4 sygnały o krotności: dublet, singlet, tryplet, dublet – dokonując analizy analogicznie do poprzedniego przykładu (zob. *Przykład 1*) można stwierdzić, iż podstawniki układu aromatycznego zajmują pozycję *meta* względem siebie
- sygnał pochodzący od 6 protonów alifatycznych jest dubletem, czyli protony te mają w sąsiedztwie tylko jeden proton, natomiast sygnał od pojedynczego protonu alifatycznego jest multipletem o siedmiu liniach, czyli w sąsiedztwie tegoż protonu znajduje się 6 innych protonów – taki układ sugeruje obecność grupy izopropylowej -CH(CH₃)₂
- interpretacja widma:

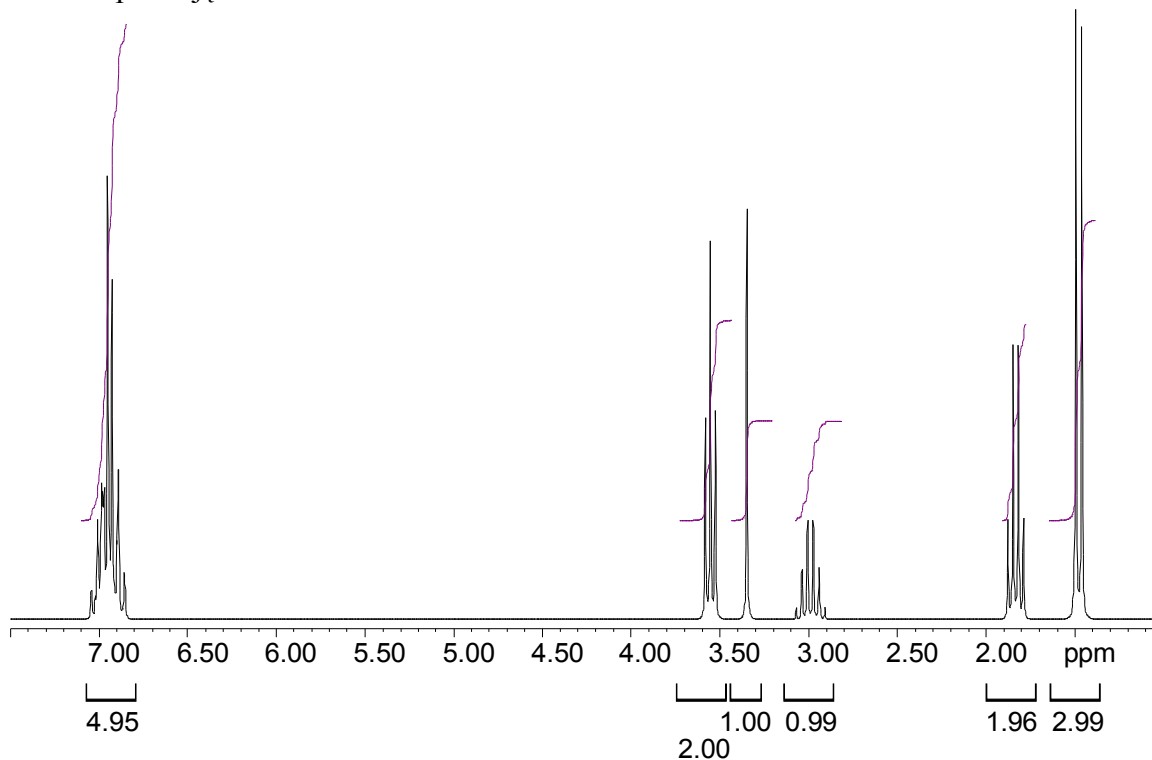


przypisanie protonów: alifatycznych i karboksylowego jest już dokonane, podobnie protony C i E układu aromatycznego – dla nich przypisanie jest oczywiste ze względu na multipletowość sygnałów (proton C ma dwóch sąsiadów, stąd jego sygnał jest trypletem, natomiast proton E nie ma żadnego, więc jego sygnał musi być singletem). Problem pojawia się przy przypisywaniu sygnałów protonom B i D – oba dają na widmie dublety. Rozwiązaniem jest określenie wpływu podstawników na położenie sygnałów na widmie – proton B leży w pozycji *ortho* do gr. COOH i *para* do grupy alkilowej, natomiast proton D – odwrotnie – *para* do gr. COOH i *ortho* do reszty alkilowej. Grupa COOH wywiera silny wpływ dezaktywujący, więc jest podstawnikiem elektroakceptorowym, natomiast podstawnik alkilowy jest, zgodnie ze swoją aktywnością, podstawnikiem słabo elektronodonorowym, zatem proton B będzie silniej odsłaniany i jego sygnał będzie miał większe przesunięcie chemicznym.

obserwacja	interpretacja	
11,7 ppm, singlet, 1H	H _A	
7,9 ppm, dublet, 1H	H _B	
7,7 ppm, singlet, 1H	H _E	
7,6 ppm, tryplet, 1H	H _C	
7,4 ppm, dublet, 1H	H _D	
2,7 ppm, septet, 1H	H _F	
1,0 ppm, dublet, 6H	H _G	



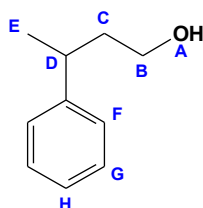
- *Przykład 3:* Poniżej podano widmo pewnego alkoholu. Podaj wzór związku i interpretację widma



Odpowiedź:

- na widmie związku obserwuje się tylko jeden sygnał będący singletem, zatem można założyć, iż pochodzi on od protonu grupy OH, ponieważ protony związane z heteroatomami zazwyczaj nie ulegają zjawisku sprzężenia spinowo-spinowego.
- obserwuje się również sygnał pochodzący od protonów aromatycznych, zatem takie ugrupowanie znajduje się w badanym związku. Stosunek wartości całek sygnału protonów aromatycznych i sygnału protonu OH równy 5 : 1 sugeruje obecność monopodstawionego pierścienia aromatycznego, przy założeniu obecności jednej grupy OH w związku (ponieważ nie jest znany wzór sumaryczny związku, na początku analizy widma należy czynić założenia jak najbardziej upraszczające tę analizę i starać się na takiej podstawie dokonać rozwiązania struktury chemicznej – dopiero, jeżeli taka procedura się nie uda, np. nie będzie się zgadzać ilość protonów, czy multipletowość sygnałów z zakładanym wzorem, należy podnieść stopień komplikacji układu, zmieniając wyjściowe założenie)
- przy założeniu obecności jednej grupy OH, w układzie alifatycznym znajdą się grupy (zgodnie z wartościami całek): CH, 2 x CH₂ i CH₃
- spośród protonów alifatycznych sygnał o najwyższej wartości przesunięcia chemicznego powinny mieć te, które są bezpośrednio związane z atomem węgla, połączonym z grupą OH – ze względu na dużą wartość elektroujemności atomu tlenu i silny efekt indukcyjny – na widmie obserwuje się taki sygnał przy δ 3,6 ppm (tryplet, 2H). Multipletowość tego sygnału sugeruje obecność dwóch protonów sąsiadujących. Stąd struktura tego fragmentu : -CH₂-CH₂-OH (podkreślono protony, które wywołały omawiany sygnał)

- o zgodnie z poczynionymi założeniami, w związku powinna występować tylko jeszcze jedna grupa CH_2 (oprócz wyżej wymienionej, stojącej przy grupie OH) – sygnał jej odpowiadający występuje przy δ 1,8 ppm (kwartet, 2H) – jego multipletowość sugeruje obecność 3 atomów wodoru w sąsiedztwie, z czego 2 stanowią protony grupy $-\text{CH}_2-\text{OH}$. W związku z tym omawiany fragment zyskuje postać: $\text{CH}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (podkreśleniem wyróżniono omawianą grupę protonów)
- o sygnał odpowiadający jednemu protonowi alifatycznemu: δ 3,0 ppm (sekstet, 1H) – multipletowość sugeruje obecność 5 protonów w sąsiedztwie z czego 2 należą do sąsiadującej grupy CH_2 , stąd grupa CH musi sąsiadować również z grupą CH_3 , której sygnał jest z kolei dubletem, potwierdzając wzajemne sąsiedztwo – stąd struktura związku:



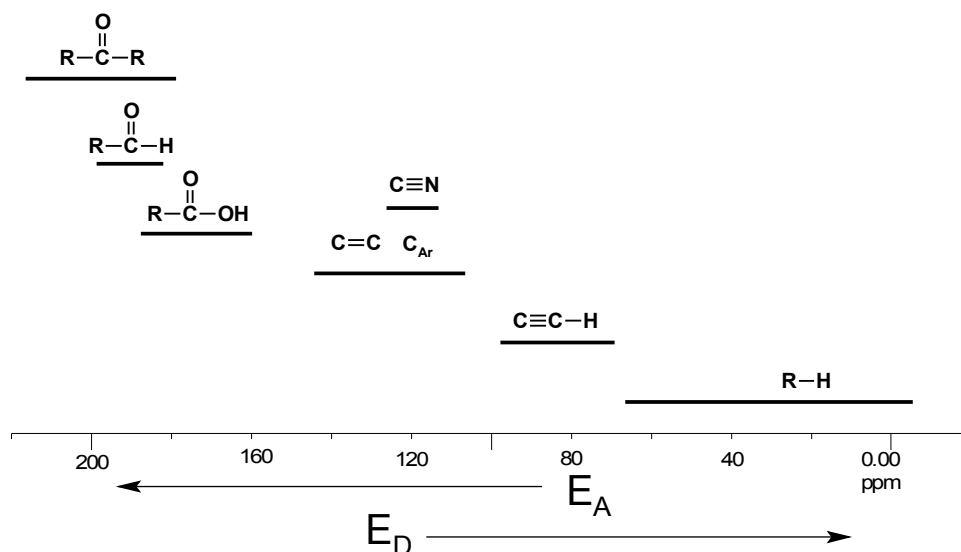
obserwacja	interpretacja
6,9 ppm, multiplet, 5H	$\text{H}_F, \text{H}_G, \text{H}_H$
3,5 ppm, tryplet, 2H	H_B
3,3 ppm, singlet, 1H	H_A
3,0 ppm, sekstet, 1H	H_D
1,8 ppm, kwartet, 2H	H_C
1,5 ppm, dublet, 3H	H_E

W monopodstawionym układzie aromatycznym występują trzy grupy równocennych protonów, jednakże na widmie dały one jeden sygnał ze względu na słaby wpływ podstawnika alkilowego na protony pierścienia aromatycznego, który nie zdołał ich wystarczająco zróżnicować



• Spektroskopia ^{13}C

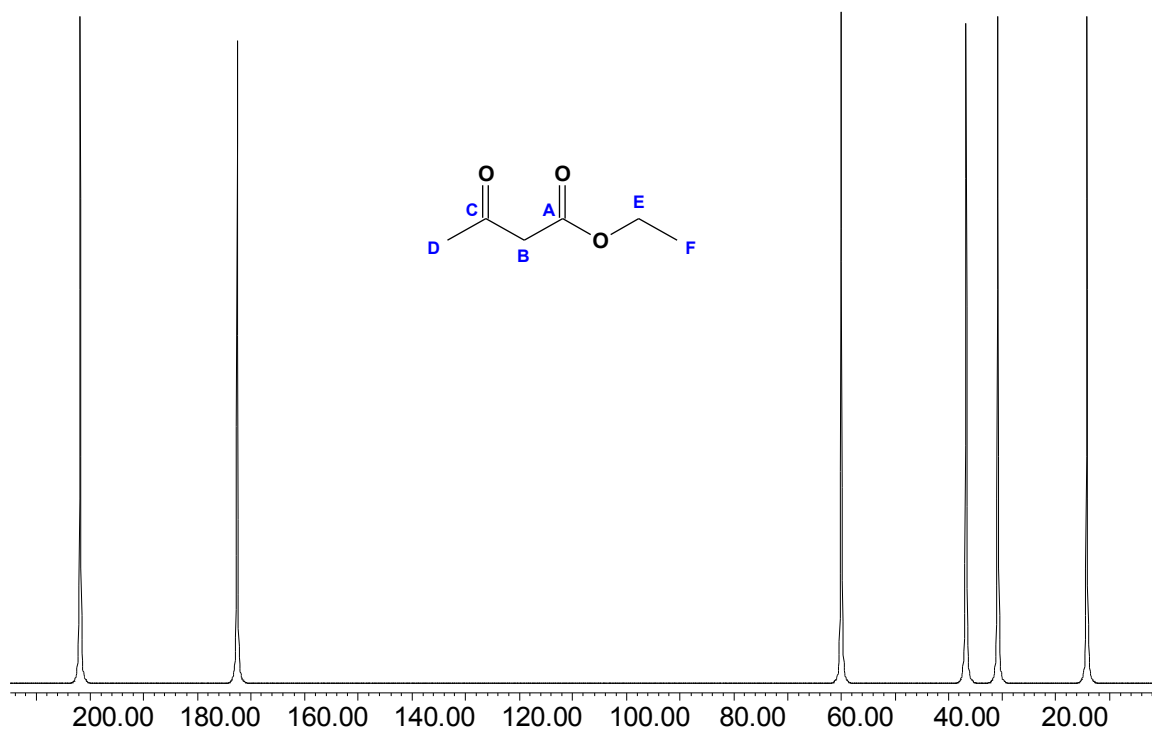
- o ilość sygnałów wskazuje na liczbę grup równocennych atomów węgla
 - ze względu na szeroki zakres skali przesunięć chemicznych przypadkowe nakładanie sygnałów w spektroskopii ^{13}C NMR występuje rzadko (szczególnie dla niewielkich cząsteczek)
- o substancja wzorcowa do wyznaczania skali przesunięć chemicznych – tetrametylosilan (TMS) – $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
- o przesunięcia chemiczne atomów węgla występujących w cząsteczkach związków organicznych:



- o w układach alifatycznych najsilniejszy wpływ podstawnik wywiera na atom węgla, z którym jest bezpośrednio powiązany i powoduje (dla podstawników E_A , najczęściej spotykanych w układzie alifatycznym, ze względu na niską elektroujemność atomu węgla) zwiększenie jego przesunięcia chemicznego o kilkanaście do kilkudziesięciu ppm
 - wpływ podstawnika na węgiel β jest niewielki i zbliżony do wpływu, jaki ma wprowadzenie kolejnego atomu węgla – następuje zwiększenie przesunięcia chemicznego o 8-12 ppm
 - wpływ podstawnika na węgiel w pozycji γ jest odwrotny – następuje **zmniejszenie** przesunięcia chemicznego o około 5-6 ppm
 - wpływ indukcyjny podstawnika na dalsze pozycje jest znikomy i ustępuje ewentualnemu wpływowi sterycznemu
- o w układach aromatycznych przesunięcia chemiczne atomów węgla jest wypadkową efektu mezomerycznego i indukcyjnego, w związku z czym szacowanie tego wpływu jest bardzo utrudnione. Reguły omówione dla interpretacji widm ^1H NMR nie znajdują w tym przypadku zastosowania
- o w widmach ^{13}C NMR nie obserwuje się sprzężenia spinowo-spinowego pomiędzy sąsiadującymi atomami węgla – ze względu na niewielkie naturalne rozpowszechnienie



- izotopu ^{13}C (patrz spektroskopia MS) jest bardzo mało prawdopodobnym, aby w cząsteczce obok siebie wystąpiły dwa atomy tego izotopu
- o występuje natomiast konieczność usunięcia sprzężenia z atomami wodoru na drodze naświetlania próbki promieniowaniem radiowym o częstości odpowiadającej częstości rezonansowej atomów wodoru (odsprężanie szerokopasmowe), ze względu na znaczne skomplikowanie obrazu widma, jakie wprowadziłoby sprzężenie ^{13}C - ^1H
 - o efektem wyżej wymienionych zjawisk jest:
 - występowanie sygnałów na widmie ^{13}C NMR wyłącznie w postaci singletów
 - brak możliwości obliczenia całek – na skutek zastosowania odsprężania wartości całek są nonsensowne
 - o interpretacja widma ^{13}C NMR jest zatem ograniczona do określenia liczby grup równocennych atomów węgla i określenia, na bazie ich przesunięcia chemicznego, do jakiego typu elementów struktury cząsteczki należą. Ze względu na mniejszą ilość informacji, jakie można uzyskać z widma ^{13}C NMR, najkorzystniej jest łączyć interpretację tego widma z interpretacją widma ^1H NMR
 - o *Przykład 1:* Przypisz sygnały widma ^{13}C NMR do odpowiednich atomów węgla:



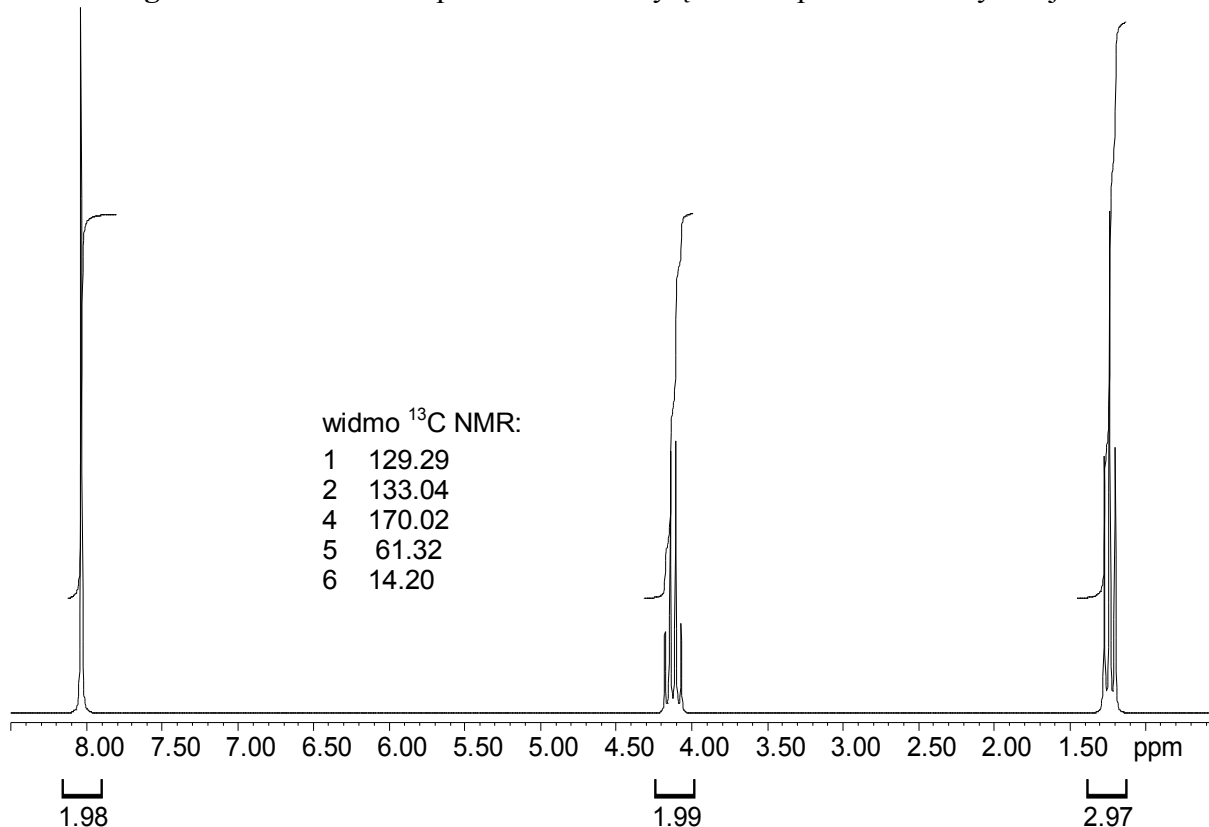
Odpowiedź:

- o na widmie związku obserwuje się 6 sygnałów, co odpowiada ilości atomów węgla w związku
- o największą wartość przesunięcia chemicznego posiadają sygnały pochodzące od karbonylowych atomów węgla, wśród nich wyższą wartość posiada zawsze sygnał atomu ketonowej grupy karbonylowej stąd: δ 202 ppm – atom C, δ 173 ppm – atom A
- o pozostałe atomy są atomami należącymi do układu alifatycznego. Ich przesunięcie chemiczne modyfikowane jest obecnością podstawników. Najbardziej elektroujemnym podstawnikiem jest estrowy atom tlenu stojący przy węglu E, zatem to sygnał tego



atomu węgla będzie posiadał najwyższe, w tej grupie, przesunięcie chemiczne (δ 60 ppm). Atomy B i D stoją przy grupach karbonylowych, przy czym atom B ma dwa takie podstawniki (stoi pomiędzy grupami C=O), więc jego sygnał będzie posiadał większą wartość przesunięcia chemicznego (δ 37 ppm), z kolei atom węgla F nie stoi bezpośrednio przy żadnym z podstawników, zatem jego sygnał pojawia się przy najmniejszej wartości przesunięcia chemicznego (δ 14 ppm)

- o przedstawienie wyników interpretacji widma ^{13}C należy wykonać analogicznie do sposobu przedstawionego dla widm ^1H NMR
- o *Przykład 2 – łączne zastosowanie widm ^1H i ^{13}C NMR:* Poniżej przedstawiono widma NMR związku o masie cząsteczkowej 222 g/mol. Podaj wzór związku i interpretację widm
- o **uwaga:** widmo ^{13}C zostało przedstawione wyłącznie w postaci numerycznej

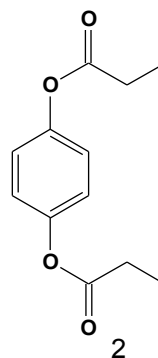
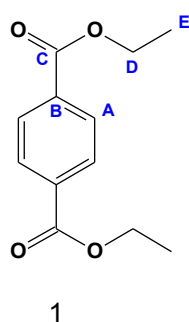


Odpowiedź:

- o interpretację należy rozpocząć od określenia elementów szkieletu węglowego cząsteczki, posługując się widmem ^{13}C – wynika z niego obecność dwóch grup aromatycznych lub olefinowych atomów węgla (sygnały przy δ 133 i 129 ppm), dwóch grup alifatycznych atomów węgla (sygnały przy δ 61 i 14 ppm) i jednej grupy karbonylowych atomów węgla (sygnał przy δ 170 ppm)
- o potwierdzenie znalezionych elementów struktury znajdujemy w widmie ^1H NMR – obecne są trzy sygnały protonów: singlet przy ok. 8 ppm – zakres charakterystyczny dla protonów aromatycznych oraz kwartet i tryplet w zakresie charakterystycznym dla

protonów alifatycznych. Nie obserwuje się żadnych sygnałów powyżej 9 ppm więc wykluczyć można obecność grupy aldehydowej czy karboksylowej.

- o niewielka liczba sygnałów pochodzących od aromatycznych protonów i aromatycznych atomów węgla świadczy o dużej symetrii badanej struktury
- o stosunek wartości całek sygnałów zaokrąglony do liczb całkowitych wynosi 2:2:3. Ponieważ najprostszym układem aromatycznym jest benzen posiadający 6 atomów wodoru, przyjęcie założenia, iż wartość całki wprost odpowiada ilości atomów wodoru, wydaje się błędne, ponieważ pierścień aromatyczny musiałby mieć 4 podstawniki oraz w związku występowałyby tylko jedna grupa CH_2 i jedna grupa CH_3 . Ze względu na fakt występowania sygnału protonów aromatycznych w postaci pojedynczego singletu oraz obecność jedynie dwóch sygnałów aromatycznych atomów węgla, w takim układzie wszystkie podstawniki musiałyby być identyczne, co jest nie do zrealizowania
- o założenie wzajemnego stosunku ilości atomów wodoru w poszczególnych grupach 4:4:6 określa układ aromatyczny jako dipodstawiony. Podstawniki muszą być identyczne, ponieważ tylko w takim wypadku wszystkie 4 protony aromatyczne mogą być równocenne (i to jedynie w przypadku podstawienia *para*)
- o dotychczas zebrane informacje wskazują na obecność następujących elementów struktury związku: C_6H_4 , 2 x CH_2 , 2 x CH_3 i 2 x $\text{C}=\text{O}$ (obecność dwóch grup karbonylowych wynika z postulatu aby podstawniki były identyczne). Masa takiego układu grup wynosi 190 u. Do znanej masy związku brakuje 32 u, co może odpowiadać dwóm atomom tlenu. Sygnały protonów grup CH_2 i CH_3 występują w postaci kwartetu i trypletu, co wskazuje na bezpośrednie ich połączenie. Dodatkowe atomy tlenu muszą zatem być przyłączone bezpośrednio do grup karbonylowych, tworząc ugrupowanie estrowe. Potwierdzenie tego znaleźć można w widmie ^{13}C dokładnie analizując położenie sygnału atomu węgla grupy $\text{C}=\text{O}$ – atom węgla grupy ketonowej daje taki sygnał zazwyczaj powyżej 200 ppm, pozostałe pochodne grupy karbonylowej (grupa karboksylowa, aldehydowa, amidowa...) zawierają atomy wodoru, które powinny dawać sygnał na widmie ^1H , czego nie zaobserwowano. Stąd możliwe struktury związku to:



- o rozróżnienia między strukturami 1 i 2 można dokonać na podstawie analizy przesunięcia chemicznego protonów grupy CH_2 (H_D) – sygnał tych protonów występuje przy δ 4,1 ppm co sugeruje sąsiedztwo atomu tlenu, zatem struktura 1 jest poprawna (w przypadku struktury 2 protony te dawałyby sygnał przy δ ~2,5 ppm). Ostateczną interpretację widm zestawiono w tabeli poniżej:

obserwacja	interpretacja	
Widmo ¹ H NMR		
8,1 ppm, s, 4H	H _A	
4,1 ppm, q, 4H	H _D	
1,2 ppm, t, 6H	H _E	
Widmo ¹³ C NMR δ [ppm]		
170	C _C	
133, 129	C _{Ar}	
61	C _D	
14	C _E	

Suplement

Przypisanie sygnałów do odpowiednich protonów czy atomów węgla w układzie aromatycznym można również przeprowadzić na podstawie obliczenia teoretycznego przesunięcia chemicznego dla danego atomu. Służą do tego, przedstawione w tabelach poniżej, wartości wkładów, jakie do przesunięcia chemicznego atomu w danej pozycji układu aromatycznego wnoszą podstawniki znajdujące się w tym układzie. Tabele te zostały przygotowane na podstawie analiz statystycznych, zatem wyniki teoretycznego przesunięcia chemicznego sygnałów otrzymane przy ich użyciu należy traktować jako wartości przybliżone, które nie muszą pokrywać się dokładnie z wartościami przesunięcia sygnałów rezonansowych odczytanych z widma. Mogą one być pomocne w poprawnym przypisaniu kolejności występowania sygnałów odpowiednich atomów na widmie natomiast nie można ich używać jako wyłącznego kryterium poprawności przeprowadzonej analizy widma. Zastosowanie systemu inkrementów najlepiej objaśnić na podstawie interpretacji widma z Przykładu 2. Poniżej przedstawiono tabelę z interpretacją widma wraz z obliczonymi wartościami przesunięć chemicznych:

obserwacja	wartości obliczone	interpretacja	
11,7 ppm, singlet, 1H	-	H _A	
7,9 ppm, dublet, 1H	$7,27 + 0,8 + (-0,18) = 7,89$	H _B	
7,7 ppm, singlet, 1H	$7,27 + 0,8 + (-0,15) = 7,92$	H _E	
7,6 ppm, tryplet, 1H	$7,27 + 0,14 + (-0,06) = 7,35$	H _C	
7,4 ppm, dublet, 1H	$7,27 + 0,2 + (-0,15) = 7,32$	H _D	
2,7 ppm, septet, 1H	-	H _F	
1,0 ppm, dublet, 6H	-	H _G	

Wartości przesunięcia chemicznego zostały obliczone w następujący sposób: proton H_B ma względem swojego położenia grupę karboksylową w pozycji *orto* (z tabeli inkrementów odczytujemy wartość +0,8 dla grupy COOH, kolumna *a_{orto}*) oraz resztę alifatyczną w pozycji



para (z tabli inkrementów odczytujemy wartość $-0,18$ dla grupy R, kolumna a_{para}). Odczytane wartości dodajemy do wyjściowej wartości $7,27$ ppm, odpowiadającej przesunięciu chemicznemu protonów w niepodstawionym benzenie i otrzymujemy teoretyczną wartość przesunięcia chemicznego dla danego atomu. Analogicznie postępujemy dla pozostałych atomów. Taką samą procedurę zastosować również można w odniesieniu do atomów węgla układu aromatycznego. Należy jednak zwrócić uwagę na różnice w obliczonych przesunięciach chemicznych i tych odczytanych bezpośrednio z widma i jeszcze raz podkreślić, że otrzymane wartości teoretycznego przesunięcia chemicznego mają jedynie charakter orientacyjny.

Tabela 1. Wartości inkrementów do obliczenia przesunięcia chemicznego protonów w układzie benzenu: $\delta = 7,27 + \sum a_i$

Podstawnik	a_{orto}	a_{meta}	a_{para}
-R	-0,15	-0,06	-0,18
-CH=CH ₂	0,05	-0,04	-0,11
-Ar	0,18	0,0	-0,08
-CN	0,27	0,11	0,3
-CHO	0,58	0,21	0,27
-COR	0,5	0,2	0,2
-COOH	0,8	0,14	0,2
-COOR	0,74	0,07	0,2
-CONH ₂	0,5	0,15	0,2
-NO ₂	0,95	0,17	0,33
-NHCOR	0,11	-0,08	-0,29
-NH ₂	-0,75	-0,24	-0,63
-OH	-0,5	-0,14	-0,4
-OR	-0,43	-0,09	-0,37
-OCOR	-0,26	-0,02	-0,14
-Cl	0,02	-0,06	-0,04
-Br	0,22	-0,13	-0,03
-I	0,4	-0,26	-0,03



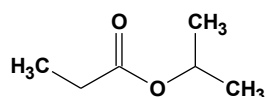
Tabela 2. Wartości inkrementów do obliczenia przesunięcia chemicznego atomów węgla w układzie benzenu: $\delta = 128,5 + \sum a_i$

Podstawnik	C-1	a_{orto}	a_{meta}	a_{para}
-R	17,5	-0,6	0,0	-2,8
-CH=CH ₂	9,5	-2,0	0,2	-0,5
-Ar	13,0	-1,1	0,5	-1,0
-CN	-15,4	3,6	0,6	3,9
-CHO	8,6	1,3	0,6	5,5
-COR	9,1	0,1	0,0	4,2
-COOH	2,1	1,5	0,0	5,1
-COOR	1,3	-0,5	-0,5	3,5
-NO ₂	20,0	-4,8	0,9	5,8
-NHCOR	11,3	-9,9	0,2	-5,6
-NH ₂	18,0	-13,3	0,9	-9,8
-OH	26,9	-12,7	1,4	-7,3
-OR	30,2	-14,7	0,9	-8,1
-OCOR	23,0	-6,0	1,0	-2
-Cl	6,2	0,4	1,3	-1,9
-Br	-5,4	3,3	2,2	-1,0
-I	-32,3	9,9	2,6	-0,4

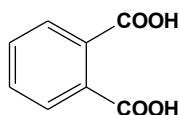


Zadania

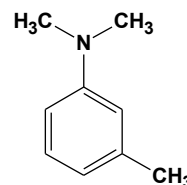
Zadanie 1. Oznacz kolejnymi literami alfabetu grupy protonów oraz atomów węgla w przedstawionych poniżej wzorach. Dla protonów podaj spodziewaną multipletowość sygnałów:



a)



b)



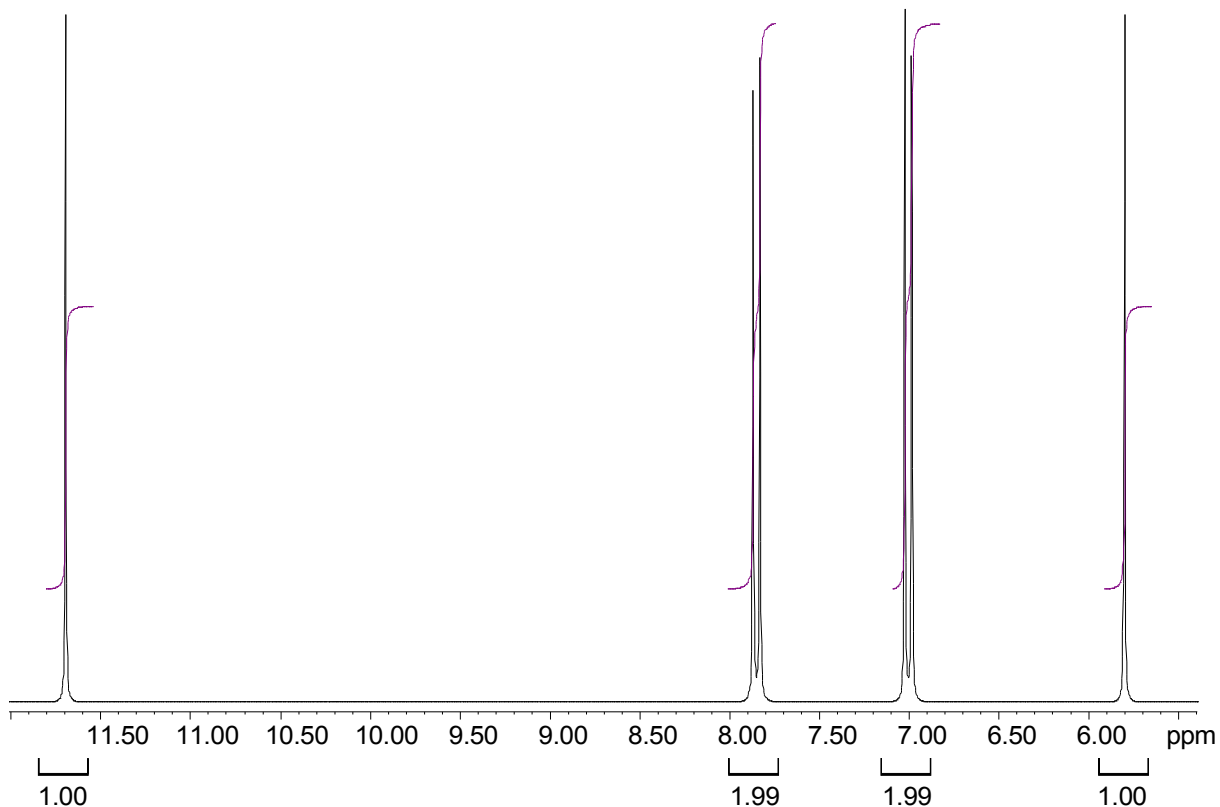
c)

Zadanie 2. W jakiej kolejności (począwszy od największych wartości) pojawiają się na widmie sygnały pochodzące od protonów na widmie ^1H NMR dla:

a) aniliny, b) nitrobenzenu

Zadanie 3. Rozwiąż struktury chemiczne związków i podaj interpretację widm:

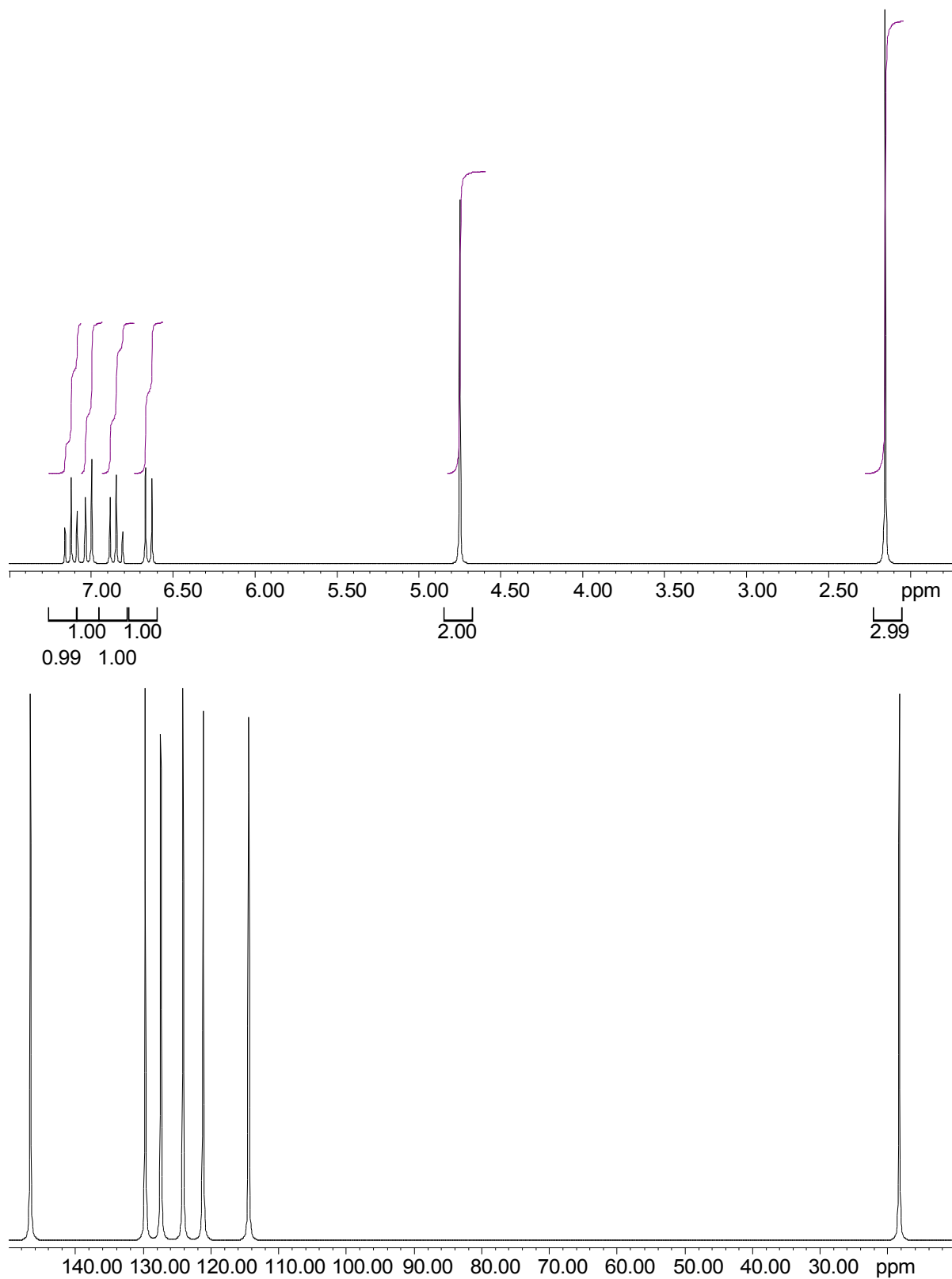
a) związek o wzorze sumarycznym $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ posiada widma: ^1H NMR:



natomiast w widmie ^{13}C NMR obserwuje się sygnały [ppm]: 167, 159, 129, 123 i 117

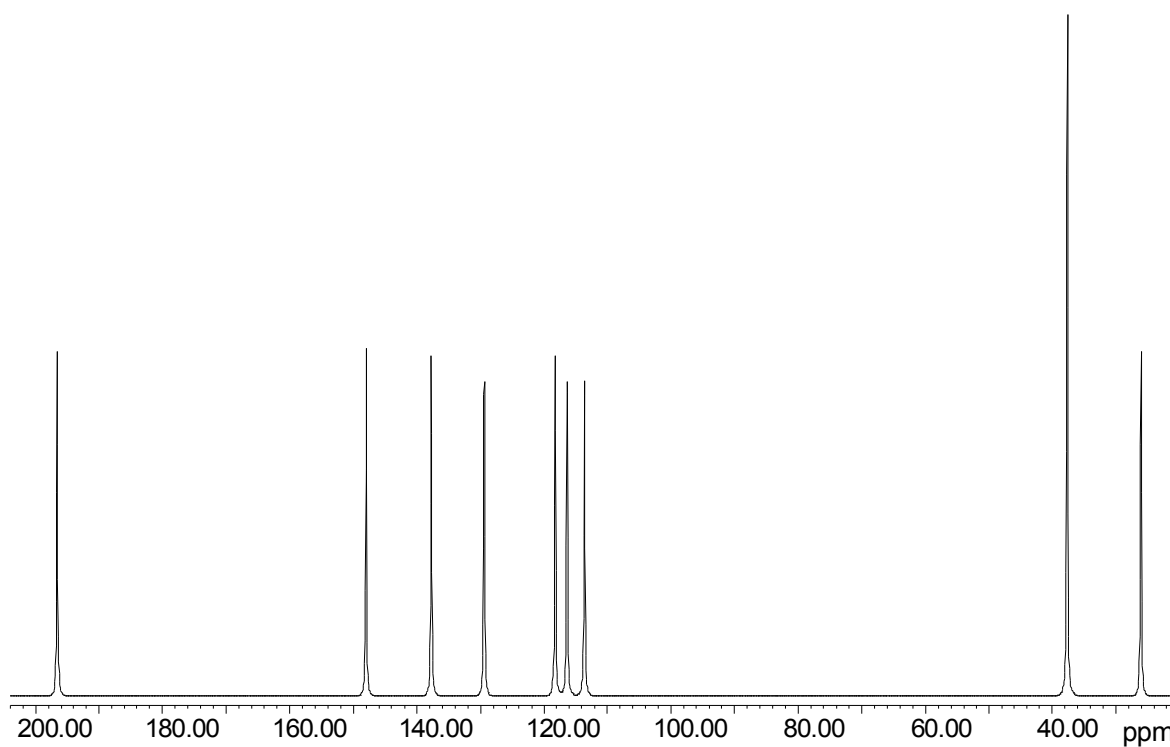
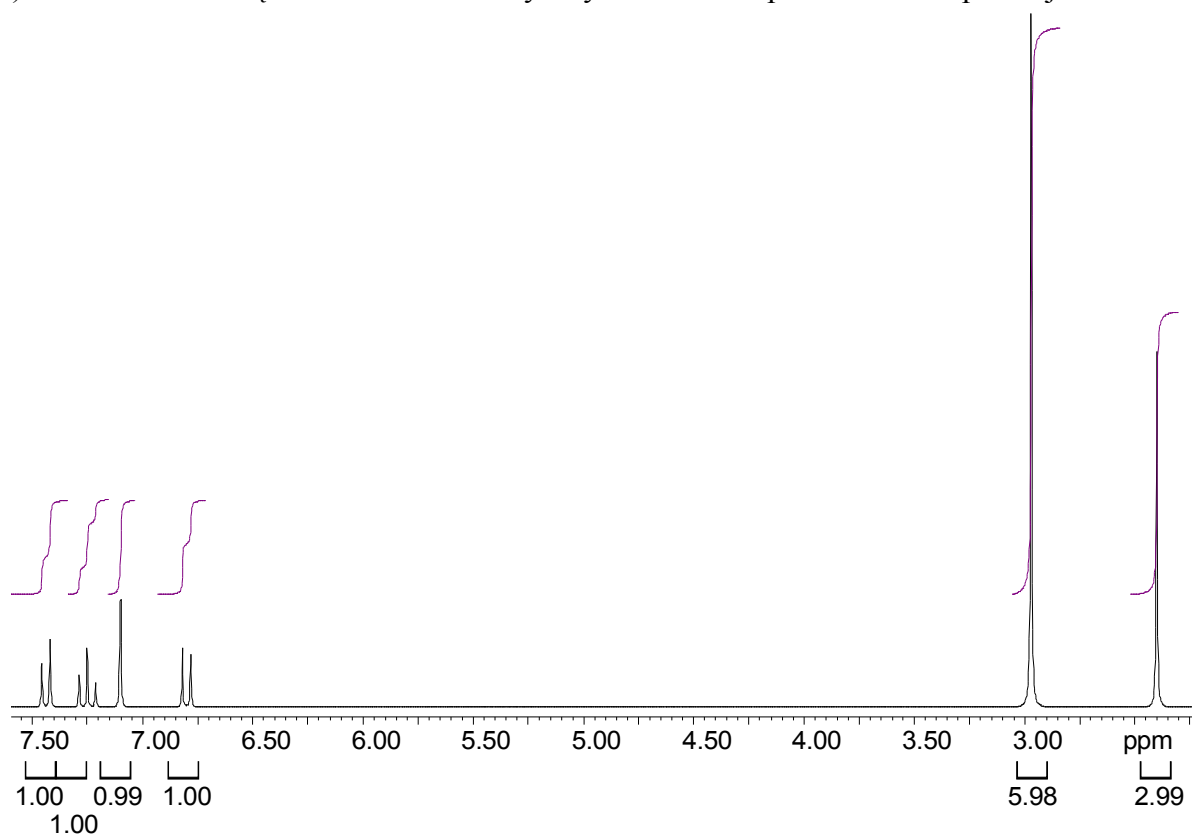


b) widma NMR związku zawierającego atom azotu przedstawiono poniżej:





c) widma NMR związku o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{13}NO$ przedstawiono poniżej:





Zadanie 4. Zdefiniuj pojęcia:

- a) przesunięcie chemiczne
- b) stała sprzężenia
- c) multiplet
- d) sprzężenie spinowo-spinowe

Zadanie 5. Podaj opis osi w spektroskopii NMR.

Zadanie 6. Odpowiedz na pytania:

- a) Widm jakich jąder atomowych nie można zarejestrować przy użyciu spektroskopii NMR?
- b) Dlaczego w widmach ^{13}C nie oblicza się całek sygnałów?
- c) Promieniowania o jakiej częstotliwości używa się w spektroskopii NMR?
- d) Czy w spektroskopii ^{13}C obserwuje się rozszczepienie sygnałów na skutek sprzężenia spinowo-spinowego?
- e) Dlaczego widma NMR nie posiadają osi y?
- f) Czy wymiar skali przesunięć chemicznych jest jednostką fizyczną? Odpowiedź uzasadnij.
- g) Co jest substancją wzorcową w spektroskopii ^1H NMR a co w spektroskopii ^{13}C NMR?