

Metody spektroskopowe w analizie związków organicznych

Dr Monika Tarsa

Dr Elżbieta Kępczyńska

Spektroskopia

Co to jest ???

Nazwa technik analitycznych, które polegają na generowaniu widm powstających w wyniku oddziaływań różnych rodzajów promieniowania elektromagnetycznego z materia, będącą zbiorowiskiem atomów i cząstek.

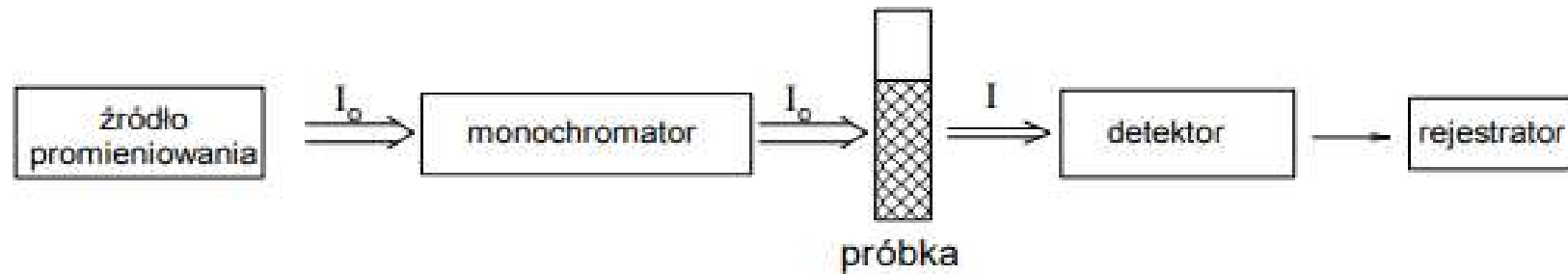
Podział metod spektroskopowych:

- metody emisyjne (analiza promieniowania emitowanego przez próbkę)
- metody absorpcyjne (analiza promieniowania przechodzącego przez próbkę)

Analiza struktury związków organicznych – głównie metody absorpcyjne.

Metody spektroskopowe ze względu na rodzaj użytego promieniowania dzieli się na spektroskopię UV, VIS (UV/VIS), IR i NMR (^1H NMR, ^{13}C NMR).

Schemat ideowy spektrometru.



Schemat ideowy spektrometru

I_0 – natężenie promieniowania użytej w spektroskopie fali elektromagnetycznej

I – natężenie promieniowania zmniejszone na skutek absorpcji w badanej próbce

Energia cząsteczki jest kwantowana, czyli może przybierać tylko pewne określone wartości.

Cząsteczka może zaabsorbować kwant promieniowania elektromagnetycznego tylko wtedy, gdy jego energia jest równa różnicy pomiędzy dozwolonymi dla danej cząsteczki poziomami energetycznymi.

Pochłonięte promieniowanie elektromagnetyczne powoduje przejście cząsteczki ze stanu podstawowego (E_0) do stanu wzbudzonego (E_1).

Zależność Planca:

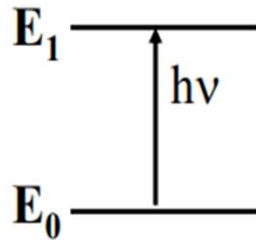
$$E = h \cdot \nu \quad (\text{lub} \quad E = h \cdot c / \lambda)$$

c - prędkość światła

h - stała Planca

λ - długość fali

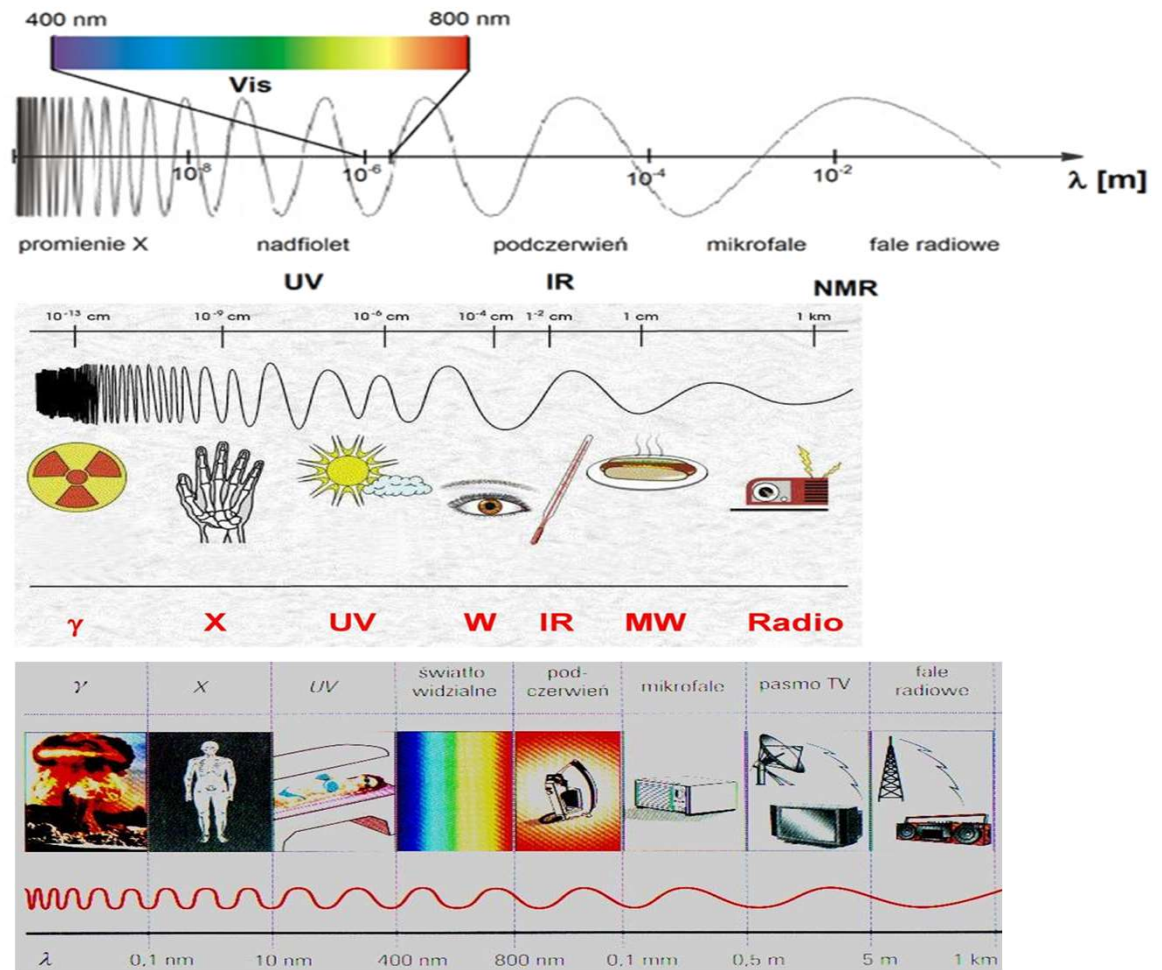
ν - częstotliwość



$$\Delta E = h \nu$$

kwant promieniowania „pasujący” do różnicy poziomów energetycznych

Widmo elektromagnetyczne a spektroskopia

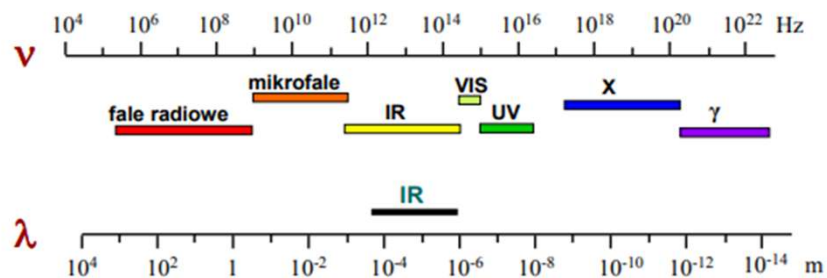


5

Widmo elektromagnetyczne a spektroskopia

Rodzaje spektrometrii i parametry użytego w nich promieniowania elektromagnetycznego.

Rodzaj spektroskopii	Promieniowanie elektromagnetyczne	Obowiązująca skala stosowana na widmach	Zakres długość fali [m]
NMR	radiowe, mikrofałe	$\delta = 0 - 12 \text{ ppm}$ (^1H NMR) $\delta = 0 - 250 \text{ ppm}$ (^{13}C NMR)	$> 5 \cdot 10^{-4}$
IR	podczerwone	$1/\lambda = 4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$	$0.25 - 1.7 \cdot 10^{-5}$
VIS	widzialne	$\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$	$4 - 8 \cdot 10^{-7}$
UV	nadfioletowe	$\lambda = 200 - 400 \text{ nm}$	$2 - 4 \cdot 10^{-7}$



ZAPAMIĘTAĆ !!!

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Zależność Planca:
 $E = h\nu$ (lub $E = hc / \lambda$)

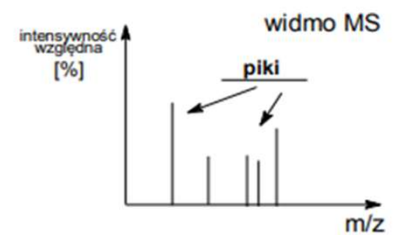
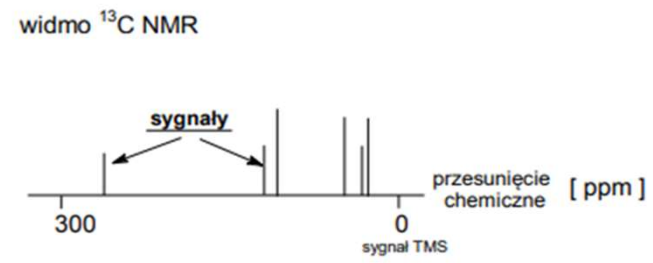
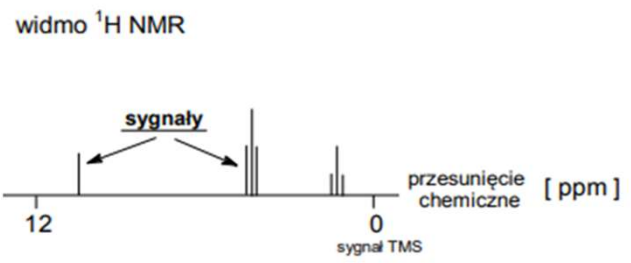
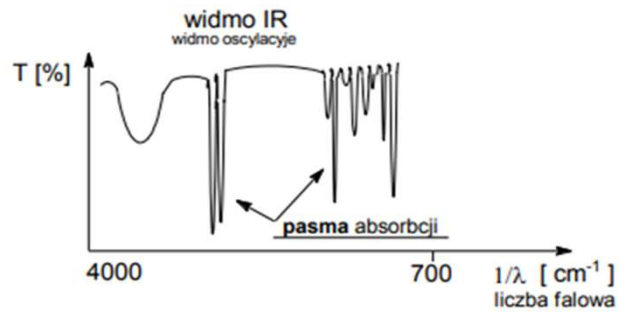
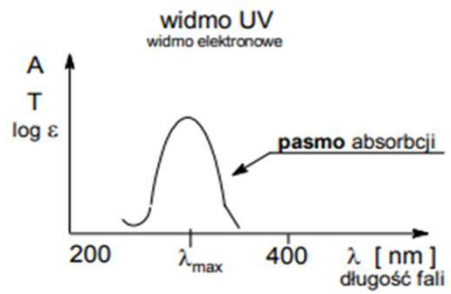
Porównanie technik spektroskopowych i spektrometrii masowej

ZAPAMIĘTAĆ !!!

Spektroskopia	Zakres promieniowania	Skutki wywołane absorpcją promieniowania	Rodzaj dostarczanych informacji o budowie badanej cząsteczki
UV	200 – 400 nm	przejścia elektronów walencyjnych na wyższe poziomy energetyczne $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$	obecność sprzężonych układów wiązań podwójnych i układów aromatycznych
VIS	400 – 800 nm		
IR	4000 – 600 cm^{-1}	zmiany energii oscylacyjnej cząsteczek związane ze skręcaniem i rozciąganiem wiązań	identyfikacja grup funkcyjnych i rodzaju wiązań między atomami węgla
^1H NMR	mikrofale fale radiowe większe od $5 \cdot 10^{-4}$ m	zmiana własności jąder w polu magnetycznym (odwrócenie spinów)	budowa szkieletu węglowego identyfikacja grup funkcyjnych zawierających wodór
^{13}C NMR			
MS	MS nie jest metodą spektroskopową		określenie masy cząsteczkowej, stwierdzenie obecności chloru i bromu

7

Przykładowe widma uzyskane różnymi metodami z opisem podstawowych parametrów.



ZAPAMIĘTAĆ !!!

Spektroskopia UV-VIS

- Zakres promieniowania elektromagnetycznego: 200 – 800 nm.
- Absorpcja promieniowania UV/VIS powoduje przejścia elektronów walencyjnych na wyższe poziomy energetyczne.

Jakie przejścia elektronowe w związkach organicznych obserwujemy w spektroskopii UV/VIS ?

Przejścia elektronowe z poziomu podstawowego o najniższej energii (orbitale π i n) na poziomy o wyższej energii (orbitale antywiążące π^*)



Czy każdy związek wykazuje absorpcję w zakresie UV/VIS ?

Tylko taki, który zawiera w swojej budowie chromofory – w ich obrębie dochodzi do przejścia elektronowego ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego.

Spektroskopia UV-VIS

Chromofor ?

Są nimi najczęściej:

- układy aromatyczne
- grupy z wiązaniami wielokrotnymi,
np.

$>C=C<$ (musi być układ sprzężonych przynajmniej dwóch wiązań),

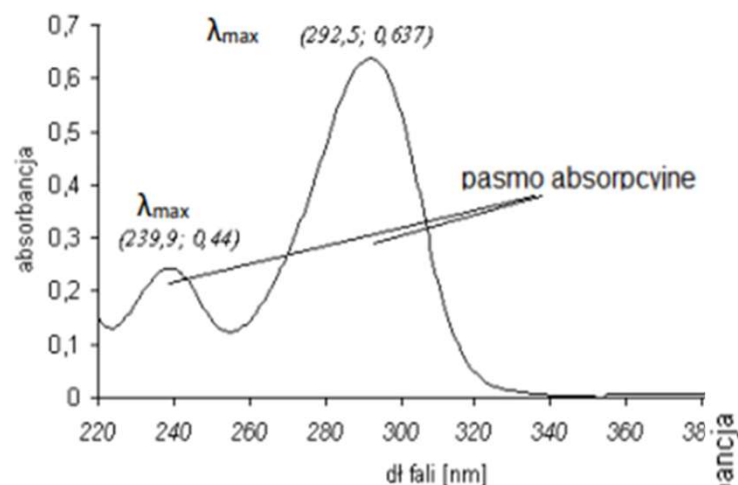
$>C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$.

W cząsteczkach związków organicznych mogą występować również grupy funkcyjne zwane **auksochromami**, które nie absorbują promieniowania z zakresu UV, ale wpływają na energię chromoforu.

Należą do nich np. grupa aminowa, hydroksylowa.

Obecność auksochromów powoduje przesunięcie (batochromowe lub hipsochromowe) pasma absorpcji związku zawierającego określony chromofor.

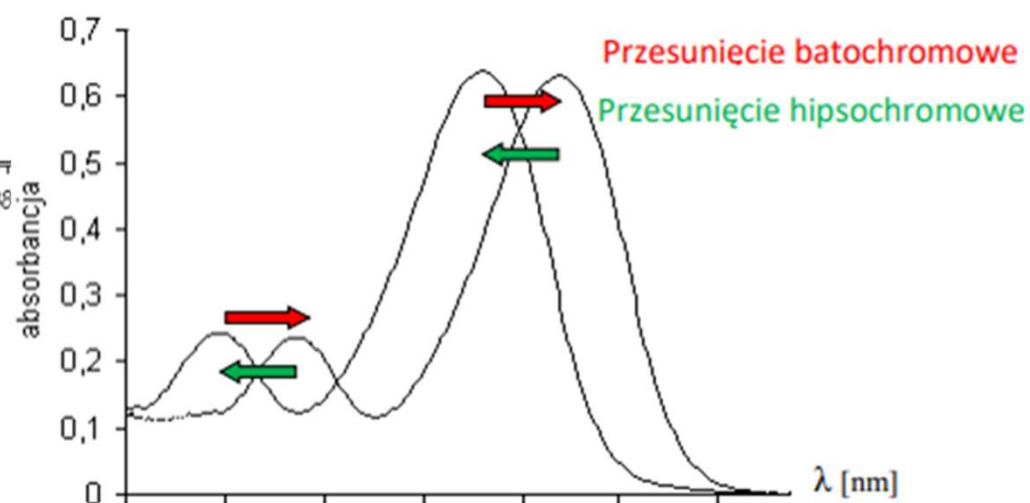
Spektroskopia UV-VIS



Przykładowe widmo UV

Rodzaj dostarczanych informacji:
stwierdzenie obecności i rodzaju sprzężonych układów elektronów w cząsteczce (układy π i n elektronowe).

Widma UV-VIS są zależnością absorbancji A od długości fali λ [nm].



Zmiany w parametrach widma:

przesunięcie batochromowe – przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal dłuższych,
przesunięcie hipsochromowe – przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal krótszych.

Spektroskopia UV-VIS

Ilość energii zaabsorbowanej zależy od ilości napotkanych na drodze fali elektromagnetycznej, natężenia promieniowania i podatności cząsteczki na wzbudzenie.

Związek między tymi wielkościami opisuje prawo Lamberta-Beera:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

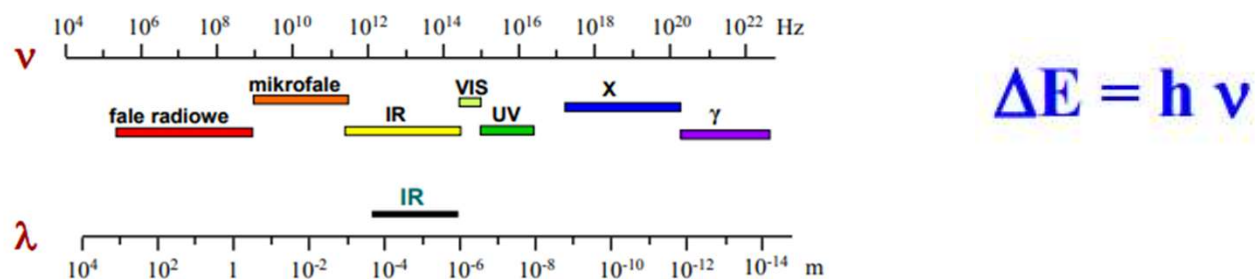
gdzie:

ε – molowy współczynnik absorpcji

c – stężenie substancji absorbującej

l – grubość warstwy substancji absorbującej

Spektroskopia IR



- Zakres promieniowania: $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ (zakres liczb falowych), co odpowiada zakresowi energii $8 - 50 \text{ kJ/mol}$.

(liczba falowa to odwrotność długości fali)

- Taka ilość energii jest dostatecznie duża, aby zmienić oscylację wiązań (drżania takie, jak rozciąganie i zginanie wiązań), ale zbyt mała, aby powodować ich zrywanie.

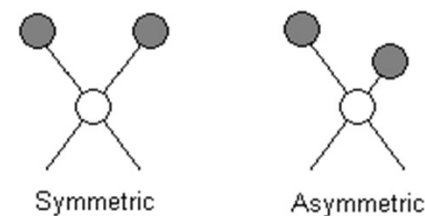
Spektroskopia IR

W widmie IR obserwuje się pasma wynikające z:

- rozciągania wiązań (odległości między atomami zwiększają się i zmniejszają)

drżania rozciągające
(walencyjne – oznaczone symbolem ν)

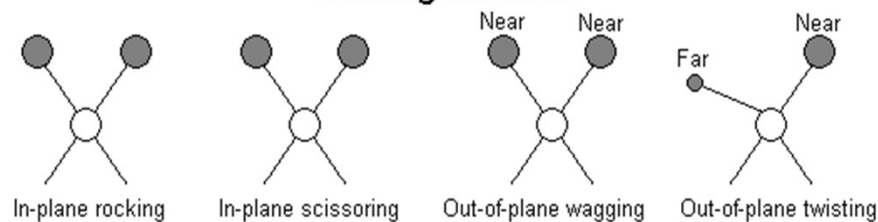
Stretching vibrations



- deformacji kątów między wiązaniami (zmianie ulega kąt między wiązaniami atomów)

drżania deformacyjne
(oznaczone symbolem δ)

Bending vibrations



Spektroskopia IR

Rodzaj dostarczanych informacji:

1. Informacje o badanym materiale w postaci widma, czyli wykresu zależności wielkości absorpcji od energii promieniowania wyrażonej najczęściej za pomocą liczby falowej ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$ [cm⁻¹])
2. Stwierdzenie/potwierdzenie obecności określonych grup funkcyjnych i innych elementów struktury cząsteczki:
 - grupy –OH, –NH₂, –NHR
 - grupa karbonylowa C=O
 - wiązania podwójne C=C
 - wiązania potrójne C≡C
 - wiązania C–H

W celach identyfikacyjnych obszar zakresu liczb falowych 4000 - 600 cm^{-1} można podzielić na cztery części.

Obszar 1 ok. 4000 –2500 cm^{-1}	Obszar 2 ok. 2500 –2000 cm^{-1}	Obszar 3 ok. 2000 –1500 cm^{-1}	Obszar 4 poniżej 1500 cm^{-1}
obszar grup funkcyjnych			zakres daktyloskopowy (fingerprint) trudny w interpretacji
drgania rozciągające wiązań:	drgania rozciągające wiązań:	drgania rozciągające wiązań:	
N–H, N–HR O–H C–H	C≡C	C=O C=C	
		drgania deformacyjne wiązań: N–H	

- Obszar 4000-2500 cm^{-1}** ; odpowiada absorpcji wynikającej najczęściej z obecności w cząsteczce grup N-H, C- H, O-H. Pasma w tym zakresie odpowiadają drganiom rozciągającym.
- Obszar 2500-2000 cm^{-1}** ; pasma absorpcji w tym zakresie wskazują na obecność w związku grup zawierających wiązania potrójne np. alkiny C≡C.
- Obszar 2000-1500 cm^{-1}** ; pasma w tym zakresie pochodzą głównie od różnego rodzaju drgań rozciągających wiązań podwójnych (C=O, C=C).
- Zakres poniżej 1500 cm^{-1}** nazwany „zakresem daktyloskopowym” (fingerprint region); posiada układ pasm charakterystycznych dla danej cząsteczki. Zakres ten wykorzystywany jest do identyfikacji badanej substancji na podstawie porównania jej widma IR z widmem związku wzorcowego, i tak jak w daktyloskopii identyczność zakresu „odcisku palca” stanowi potwierdzenie identyczności badanego związku z wzorcem.

Spektroskopia IR

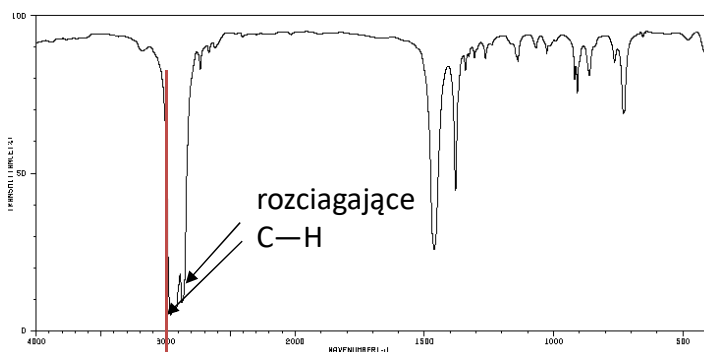
Wybrane charakterystyczne liczby falowe pasm pochodzących od drgań często spotykanych wiązań w związkach organicznych.

- Widma IR są bardzo złożone, nie zdarza się, aby dwa różne związki chemiczne miały w całym zakresie identyczne widma.
- Te same grupy funkcyjne, np. C=O, w różnych związkach dają charakterystyczne pasma absorpcyjne, które znajdują się w porównywalnym zakresie liczb falowych.

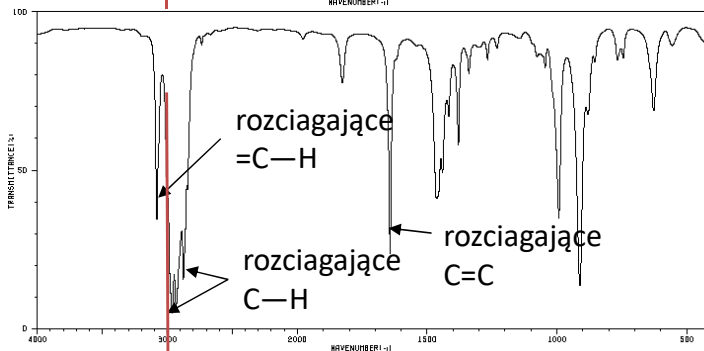
Wiązanie	Typ drgania	Położenie [cm ⁻¹]
O-H <i>alkohole, fenole</i> (OH <i>niezasocjowana</i>)	rozciągające	3550-3700
O-H <i>alkoholi i fenoli</i> (OH <i>tworząca wiązanie wodorowe</i>)	rozciągające	3000-3500
O-H <i>kwasy karboksylowe</i> (OH <i>niezasocjowana</i>)	rozciągające	3500-3550
O-H <i>kwasy karboksylowe</i> (OH <i>tworząca wiązanie wodorowe</i>)	rozciągające	szerokie pasmo 3500-3550
N-H <i>aminy</i>	rozciągające	3200-3600
C-H <i>alkiny</i>	rozciągające	3300
C-H <i>aromat. i olefin.</i>	rozciągające	3010-3100
C-H <i>alifat.</i>	rozciągające	2970-2850
C≡C <i>alkiny</i>	rozciągające	2100-2270
C=O <i>aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry</i>	rozciągające	1650-1780
C=C <i>alkeny</i>	rozciągające	1600-1680
C=C <i>aromat.</i>	rozciągające	1450-1610
N-H	deformacyjne	1500-1650

17

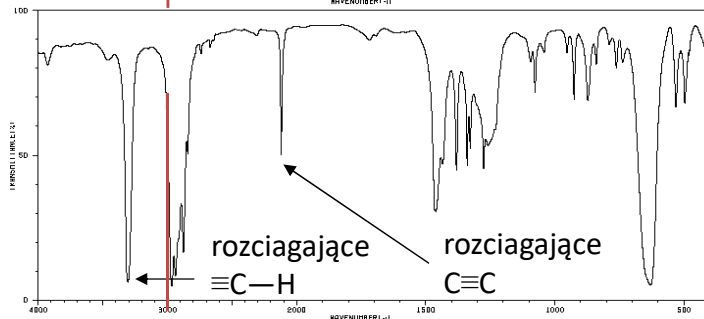
alkan



alken



alkin



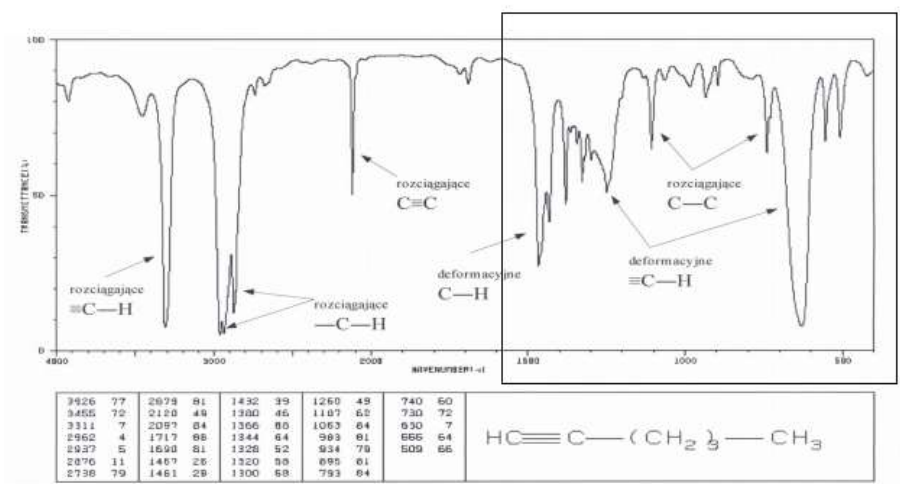
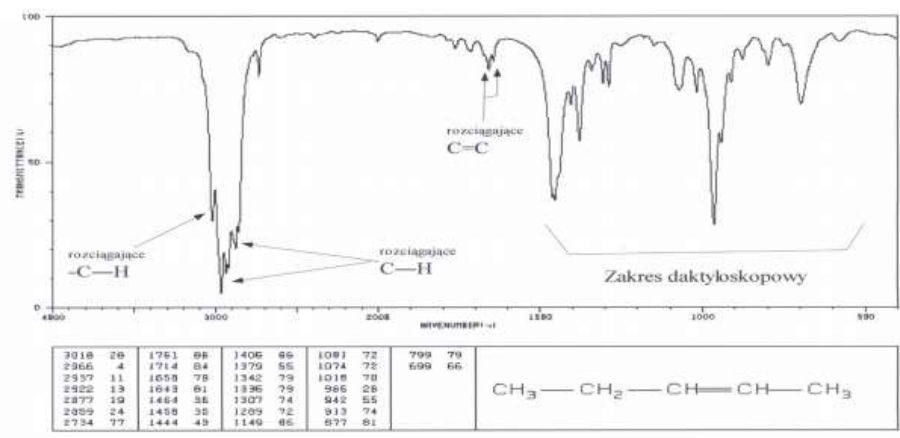
Alkany i cykloalkany wykazują pasma absorpcji w zakresie 2850-3000 cm^{-1} .

Odpowiadają one drganiom rozciągającym wiązań C-H.

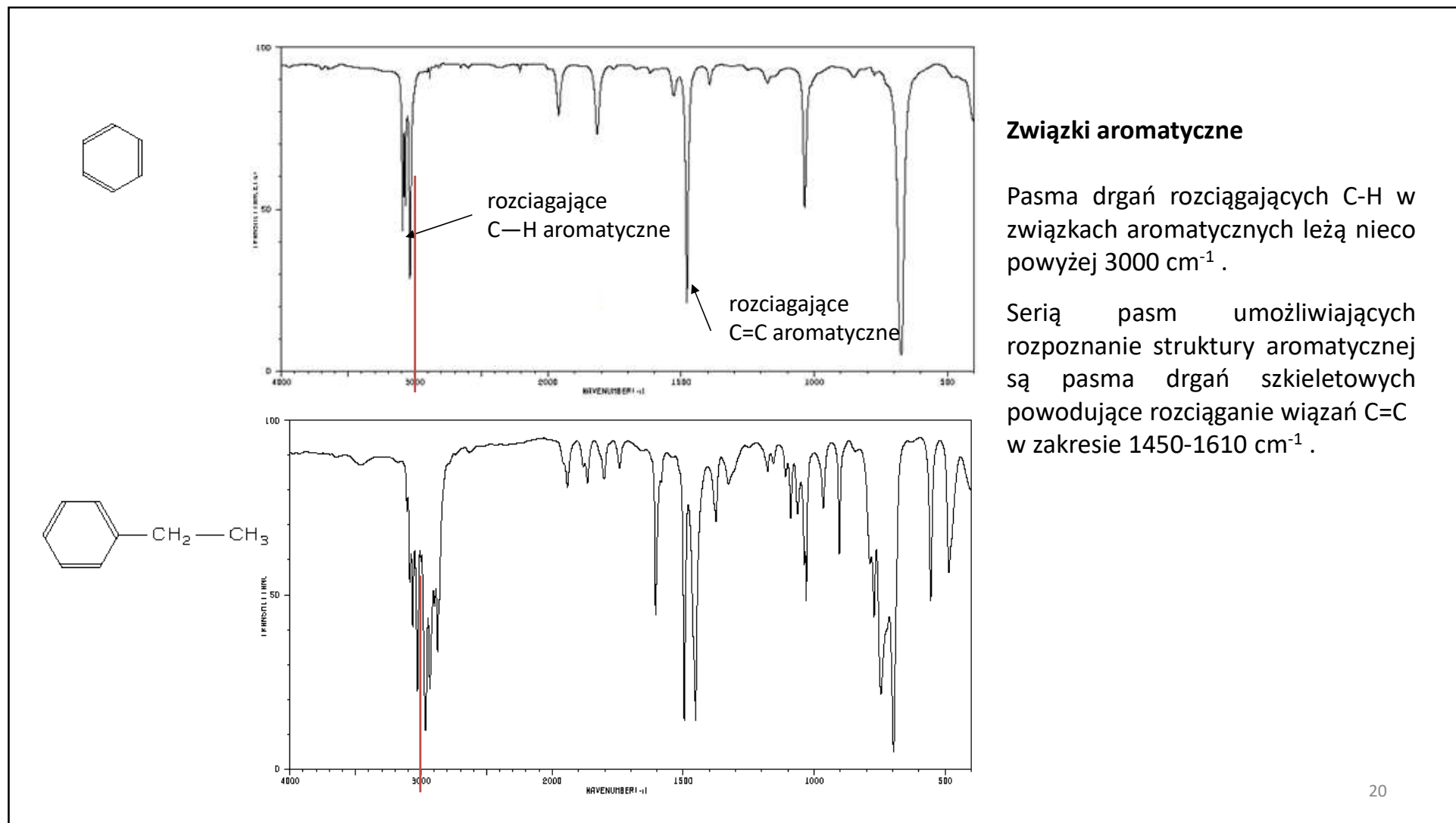
W alkenach występują dodatkowo (w porównaniu z alkanami) pasma drgań rozciągających C=C w obszarze 1600-1680 cm^{-1} oraz pasma drgań rozciągających =C-H 3010-3100 cm^{-1} .

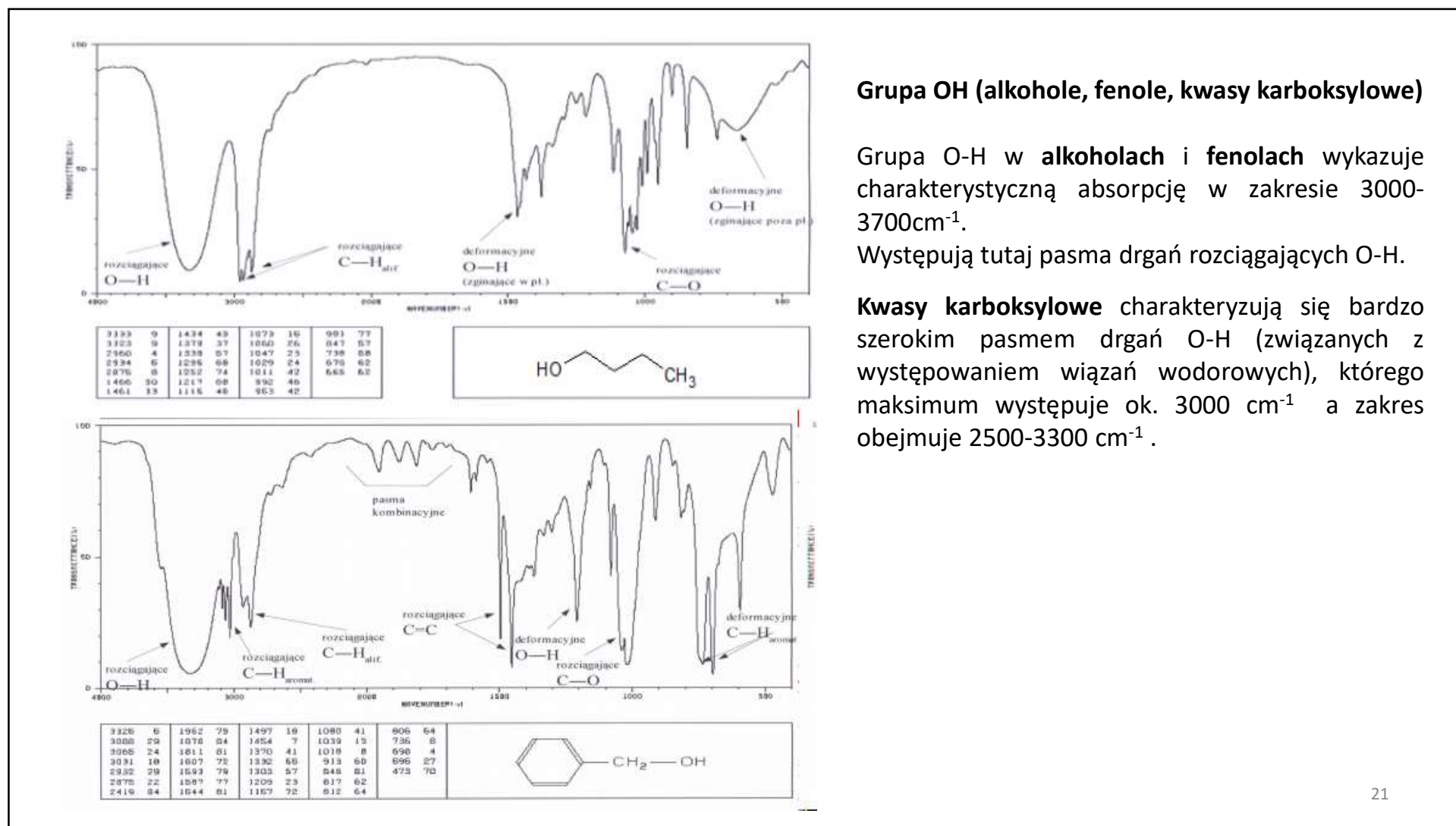
Charakterystyczne pasma absorpcyjne **alkinów** odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C≡C występują w obszarze 2100-2270 cm^{-1} . Pasma drgań rozciągających ≡C-H leży przy ok. 3300 cm^{-1} (jest silne i ostre).

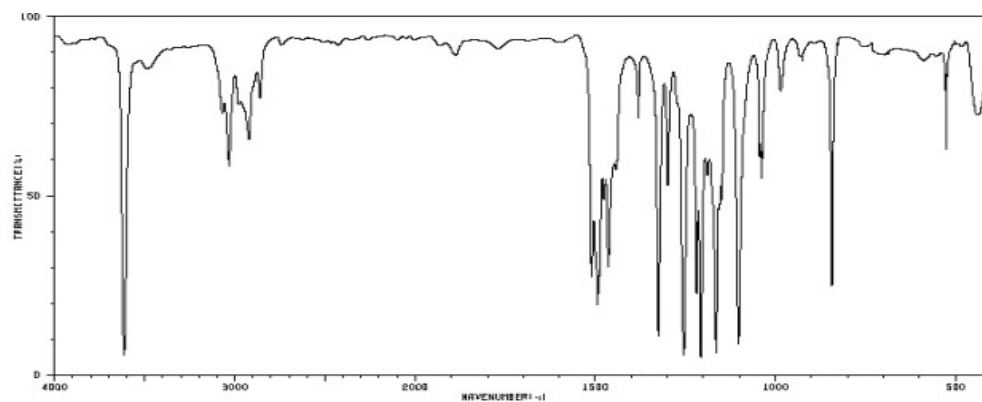
18



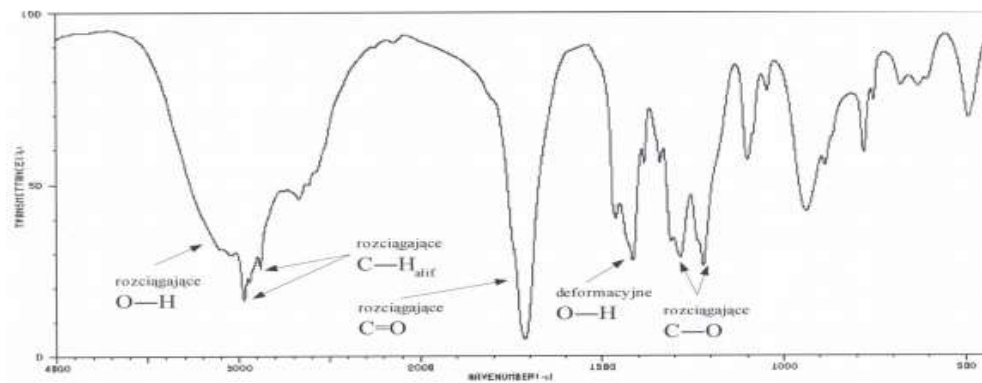
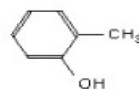
zakres daktyloskopowy



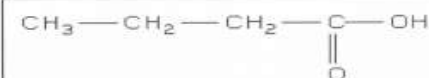


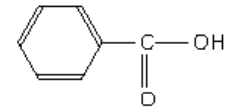
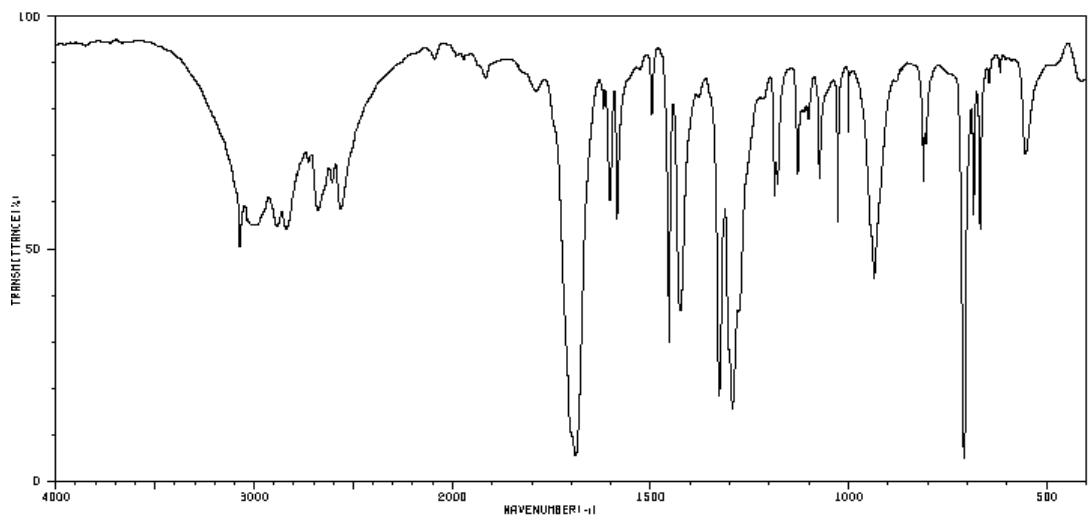
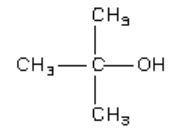
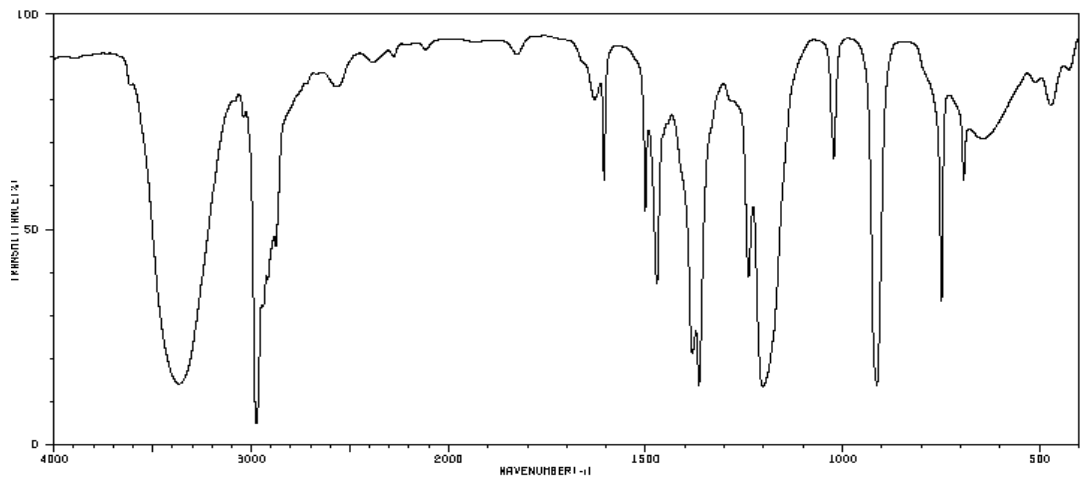


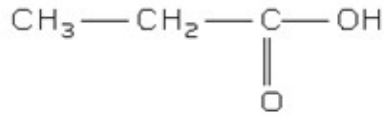
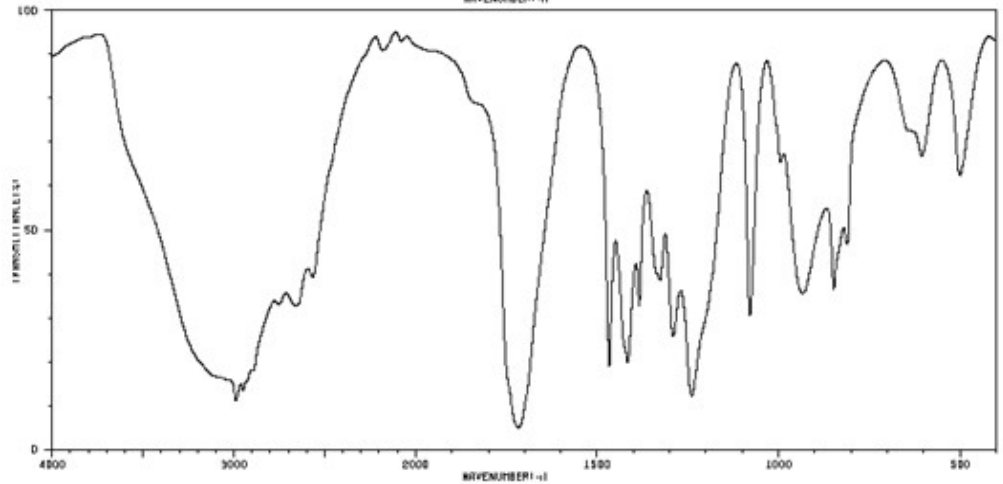
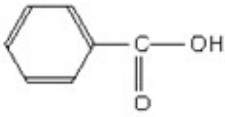
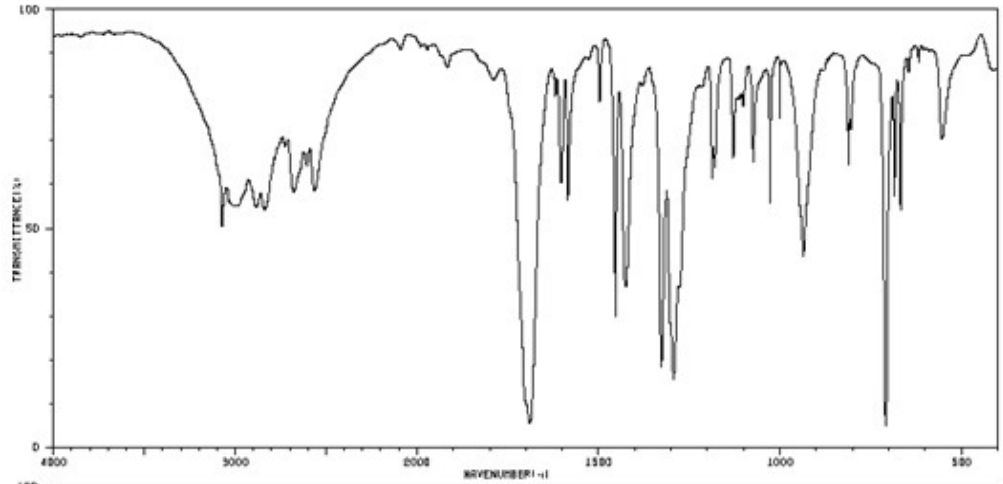
3614	6	1611	26	1300	60	1149	47	643	23
3484	81	1494	18	1255	5	1103	8	588	84
3069	70	1477	47	1213	21	1044	58	527	90
3032	55	1464	29	1208	4	1039	52	436	70
2922	64	1443	55	1189	53	988	77		
2860	74	1381	68	1165	6	930	64		
1887	86	1326	10	1156	44	925	84		



2971	16	1461	38	1098	58	679	77
2940	20	1415	25	1050	77	629	77
2880	24	1384	53	1044	74	492	66
2881	44	1341	66	837	41		
2668	44	1265	27	886	53		
1712	4	1235	32	760	87		
1467	39	1222	26	752	72		







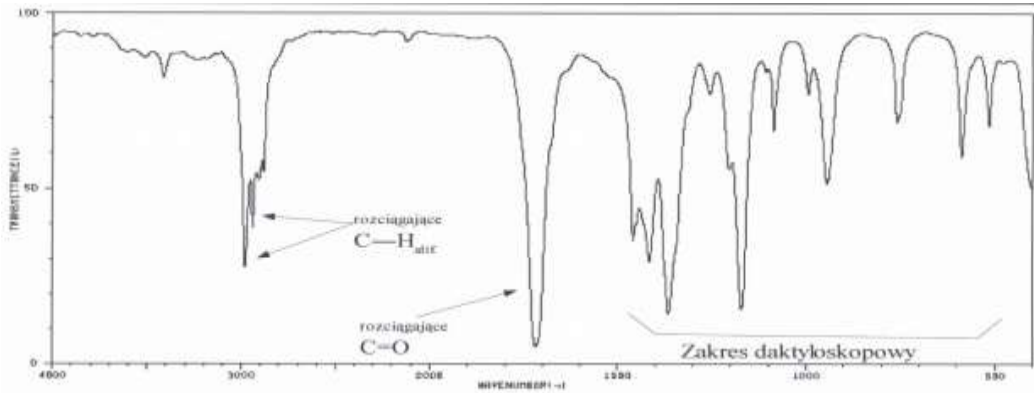
Związki zawierające grupę C=O

Charakterystyczne zakresy absorpcji w podczerwieni związków z grupą C=O

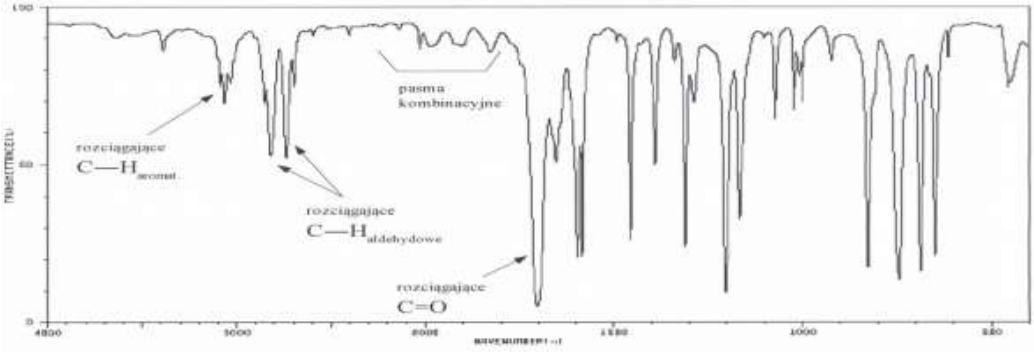
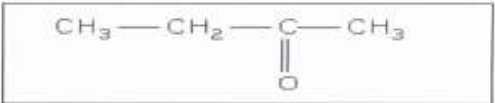
Typ związku	Zakres [cm ⁻¹]
Aldehydy alifatyczne nasycone	1740 – 1720
Aldehydy aromatyczne	1720 – 1690
Ketony nasycone	1680 – 1660
Estry nasycone	1750 – 1735
Kwasy alifatyczne nasycone	1725 – 1700
Kwasy aromatyczne	1700 – 1680
Bezwodniki kwasowe (nasycone)	1870 – 1820
Bezwodniki kwasowe (pierścieniowe, pięciocłonowe)	1800 – 1750
Chlorki kwasowe	~1790
Amidy	1630 – 1700
Ureidy	~1600

Pasmo drgań rozciągających C=O jest bardzo charakterystyczne ze względu na dużą intensywność.

Dla **aldehydów** oprócz pasm grupy karbonylowej charakterystyczne są pasma drgań rozciągających wiązania C-H grupy funkcyjnej CHO w zakresie 2700-2830 cm⁻¹, najczęściej w postaci dwóch ostrych pasm 2720 i 2820 cm⁻¹ (pasmo to odróżnia aldehydy i ketony).

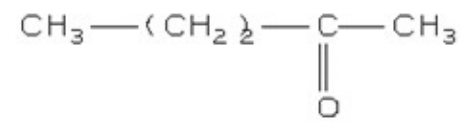
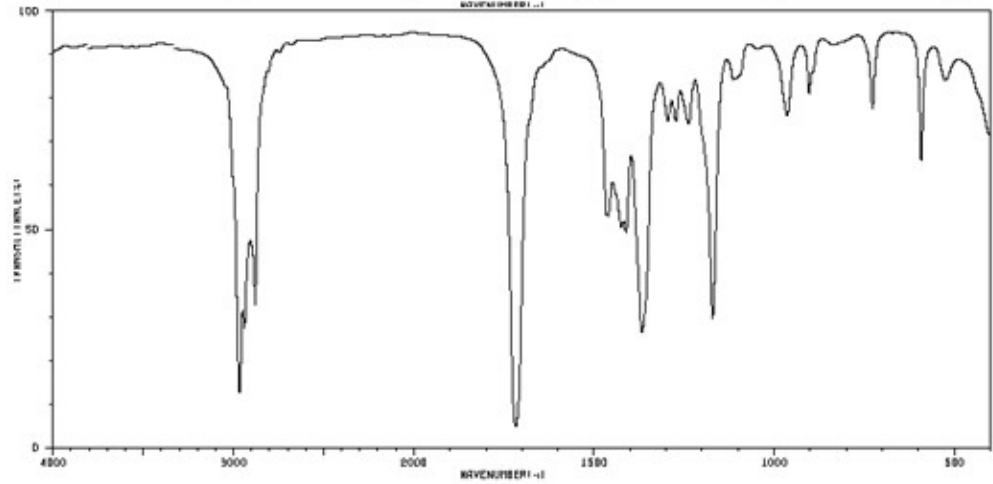
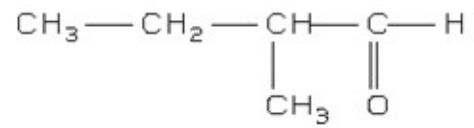
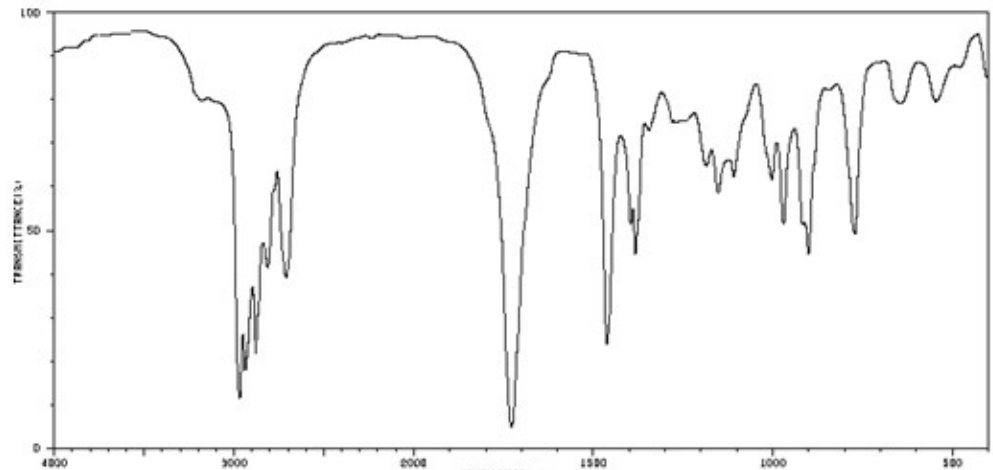


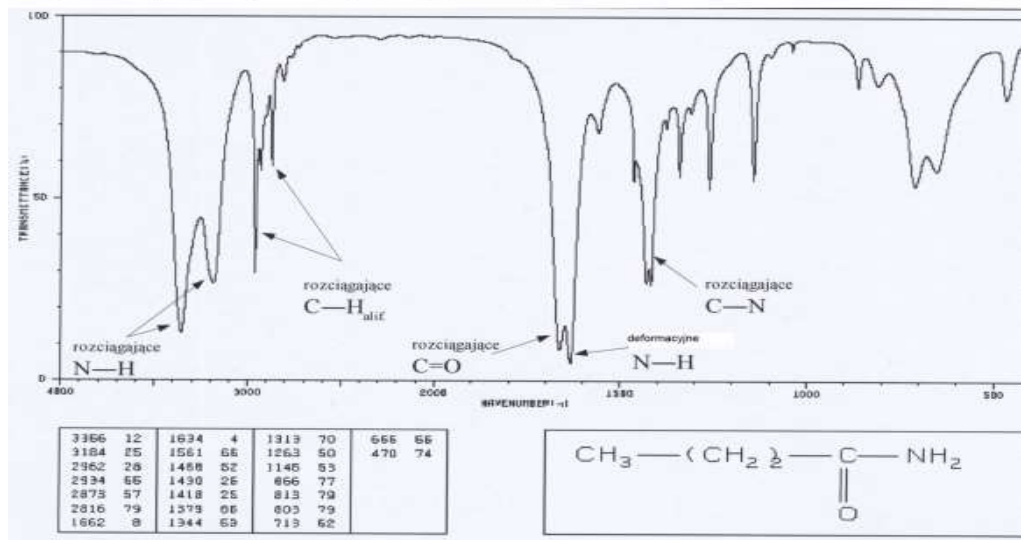
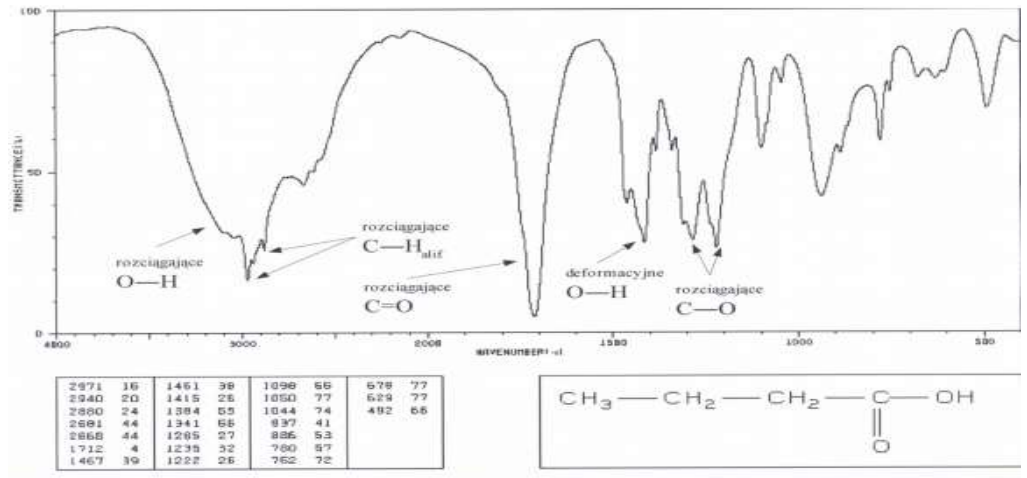
3611	84	1714	4	1173	14
3416	79	1481	34	1027	84
2964	44	1417	27	946	49
2940	37	1368	13	761	66
2809	50	1257	74	590	57
2883	62	1208	63	617	66

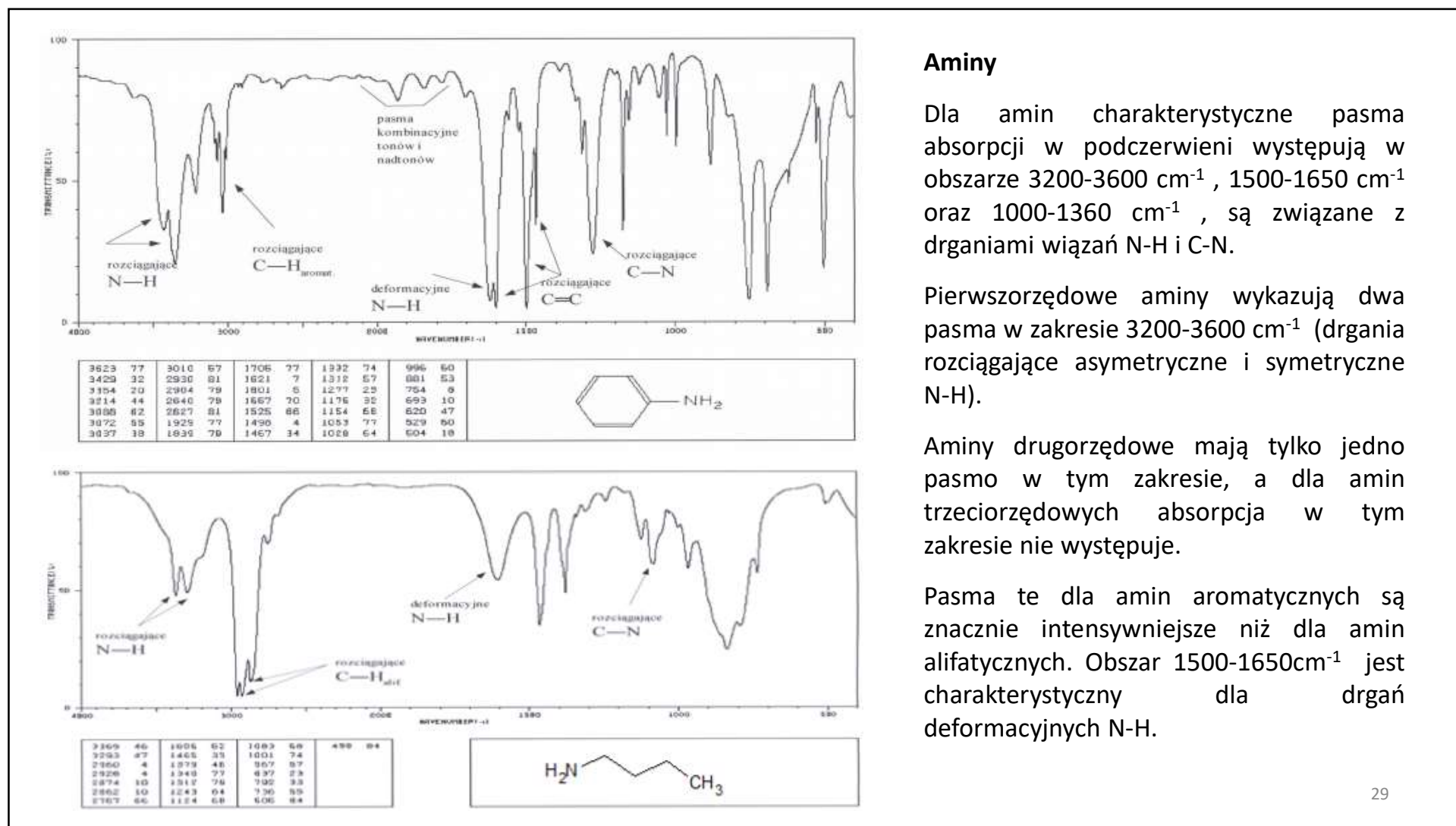


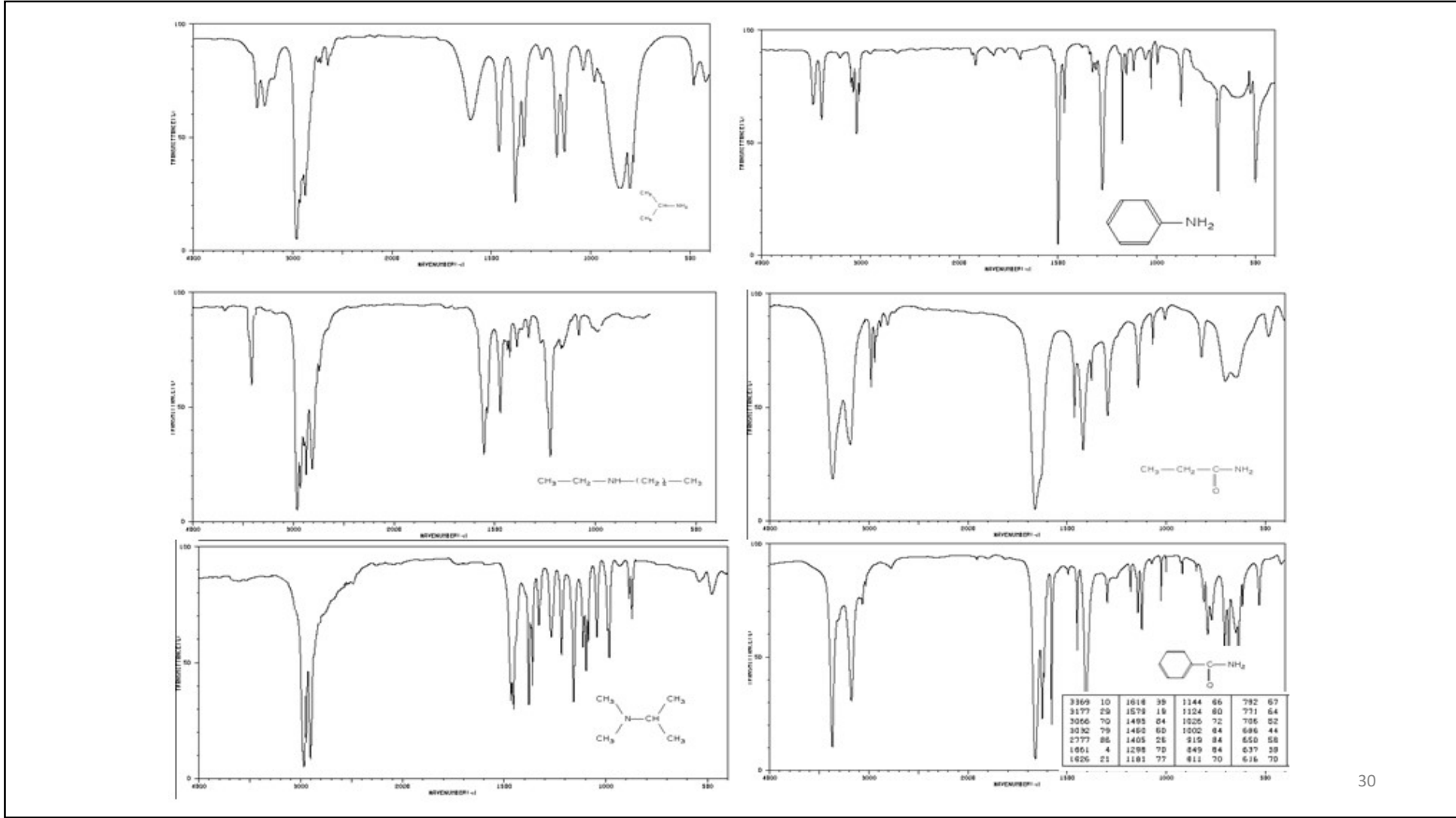
3066	72	1991	84	1697	20	1294	8	828	16
3055	85	1918	84	1684	20	1188	31	746	13
3031	72	1879	84	1456	25	1073	62	668	18
2850	66	1901	84	1391	47	1023	64	667	74
2822	50	1828	81	1339	79	1008	74	650	20
2738	50	1703	4	1311	23	1001	66	615	61
2696	72	1664	48	1286	68	924	79	467	72

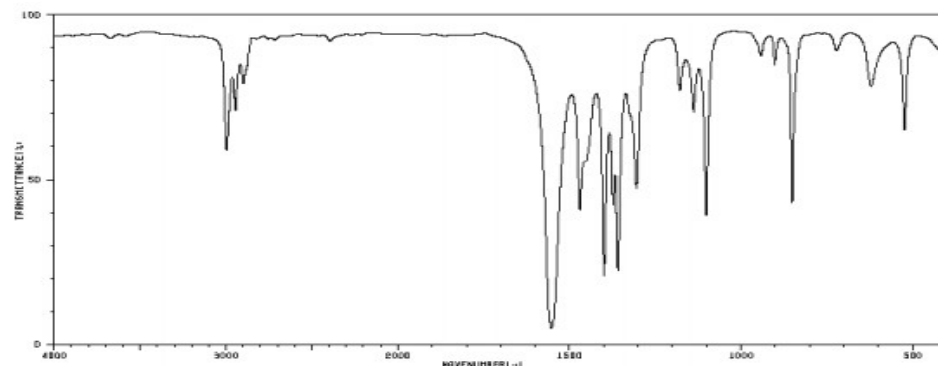




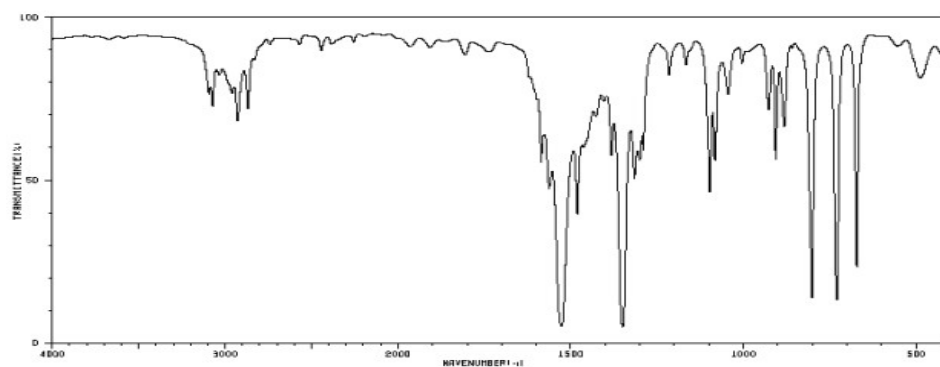
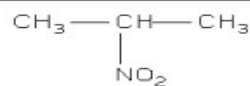




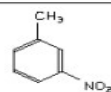




2996	57	1373	41	802	81
2945	68	1359	21	851	41
2899	77	1308	46	722	86
1662	4	1178	74	692	74
1470	39	1139	68	524	62
1453	53	1101	37		
1400	20	942	64		



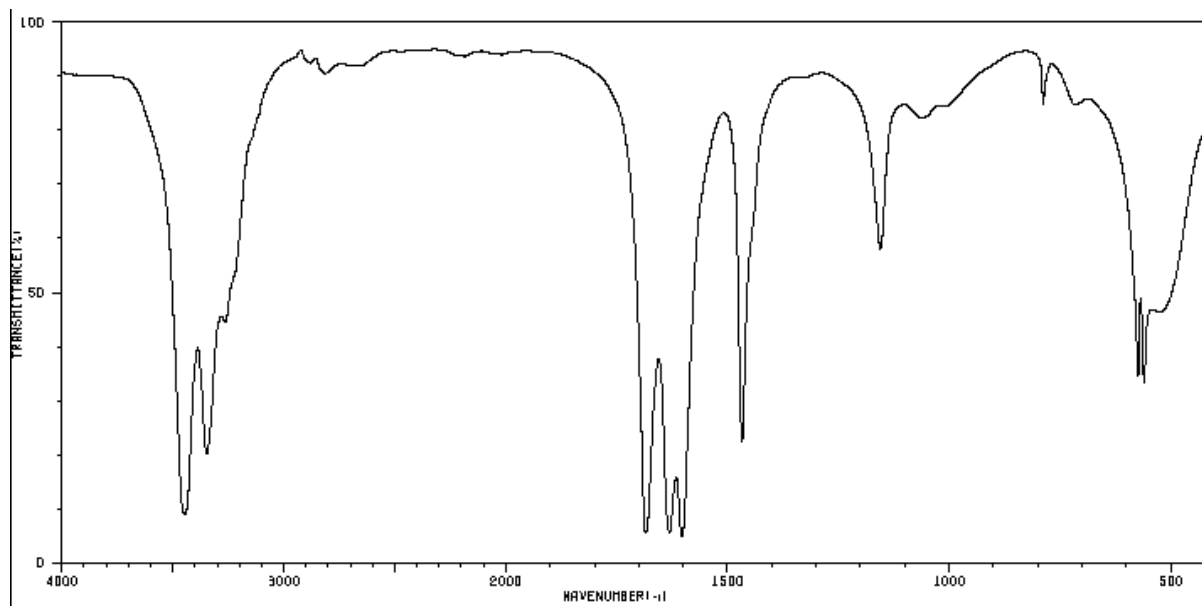
3084	74	1740	86	1403	72	1167	61	927	68
3072	70	1735	86	1382	56	1097	44	906	53
3032	79	1600	55	1350	4	1082	53	862	64
2960	74	1602	48	1316	49	1044	74	802	13
2927	66	1527	4	1301	53	1004	81	729	12
2867	70	1482	38	1290	57	993	66	672	22
1806	84	1427	68	1216	79	988	66	498	79



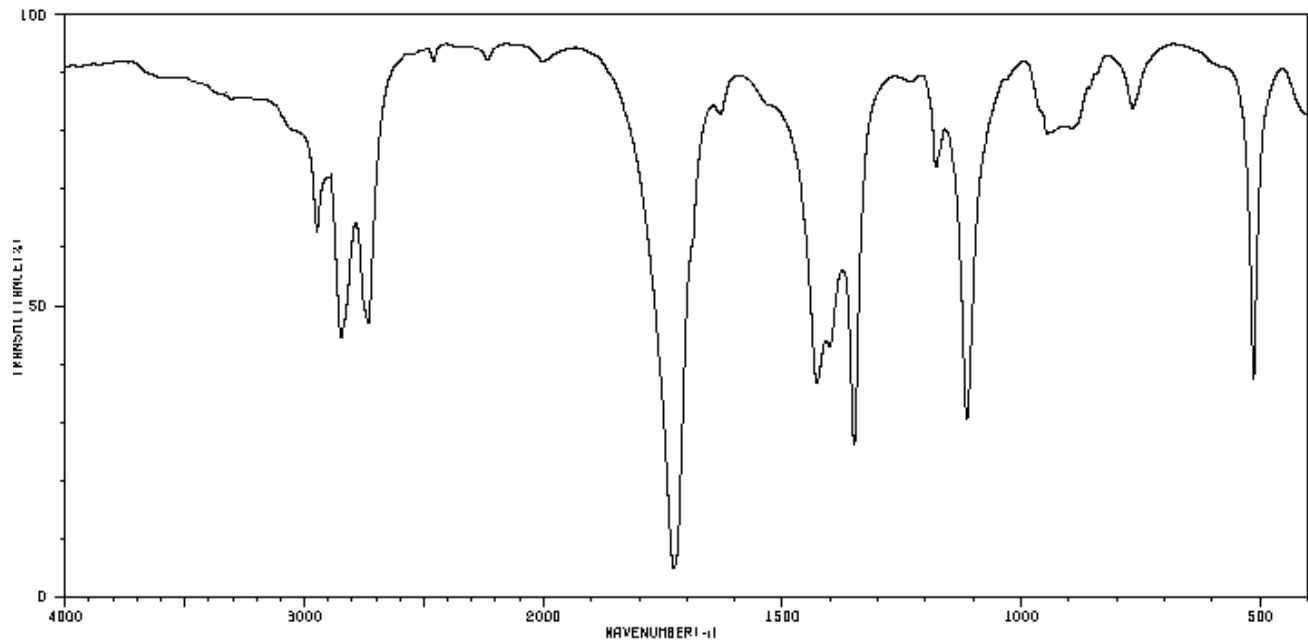
Związki nitrowe

Dla związków nitrowych występują dwa charakterystyczne pasma absorpcji w obszarze $1660\text{-}1490\text{cm}^{-1}$ oraz $1390\text{-}1260\text{cm}^{-1}$. Są to pasma drgań rozciągających N-O.

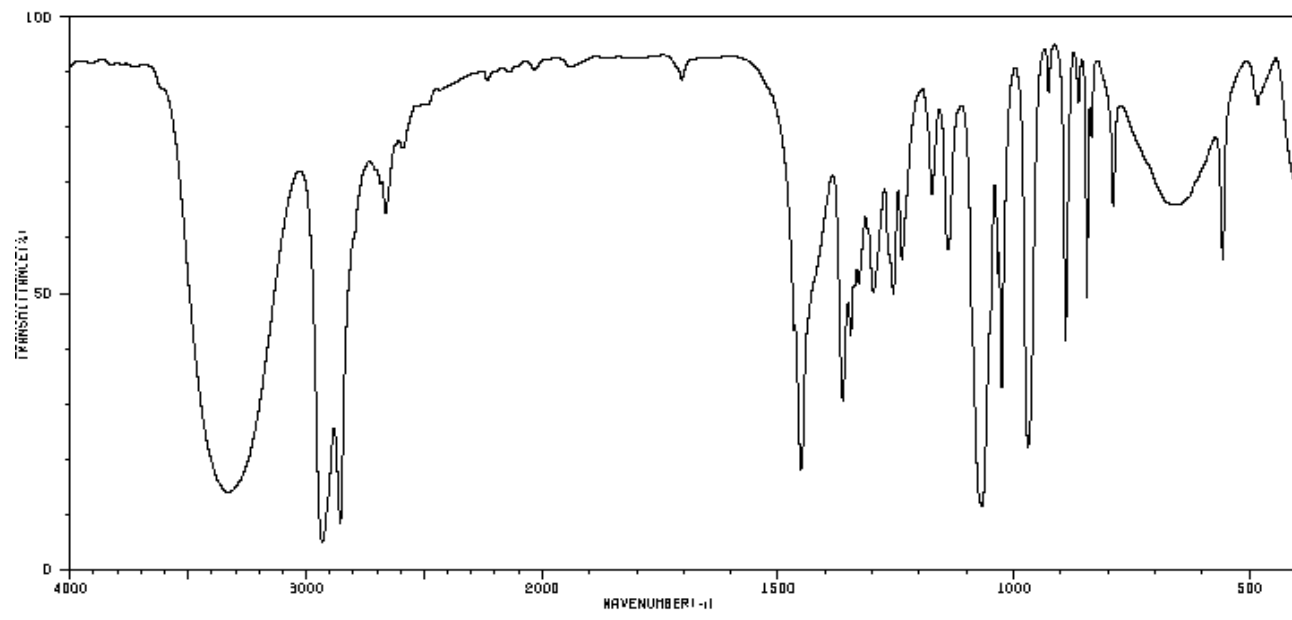
Podaj klasę związków, których widma w podczerwieni przedstawiono poniżej.



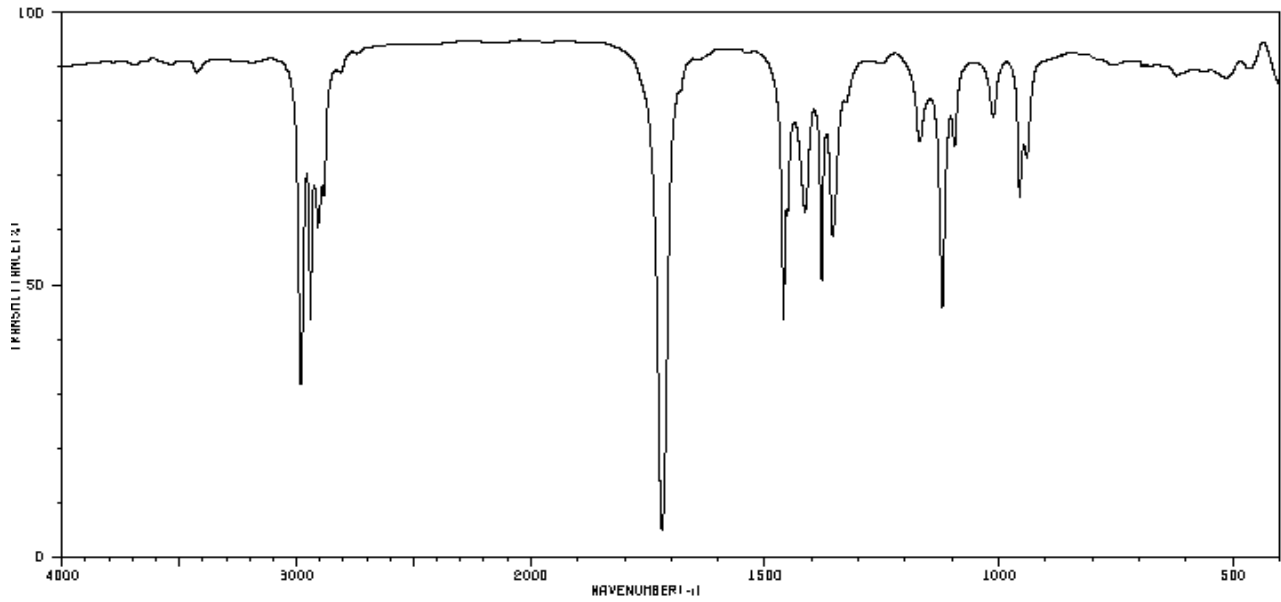
3447	8	1166	66
3347	19	1061	79
3262	43	788	81
1683	6	716	81
1631	5	574	33
1603	4	561	52
1468	21		



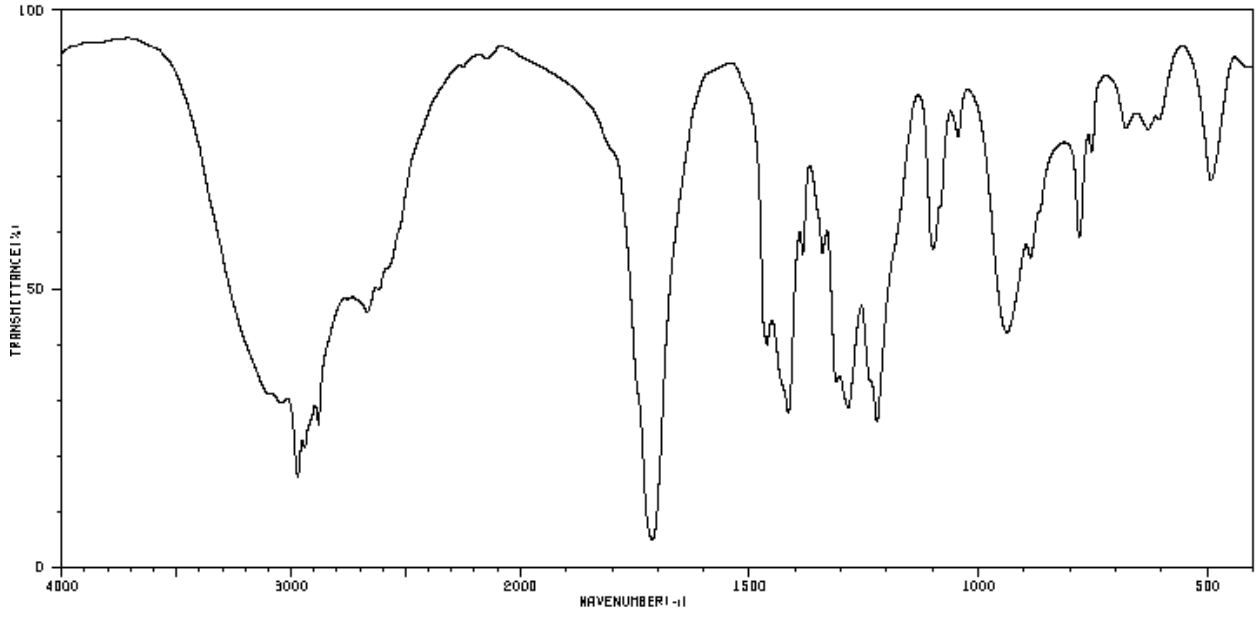
3432	72	1401	41
3001	66	1350	25
2846	42	1179	70
2733	44	1114	29
1727	4	945	77
1629	79	767	81
1429	35	614	35



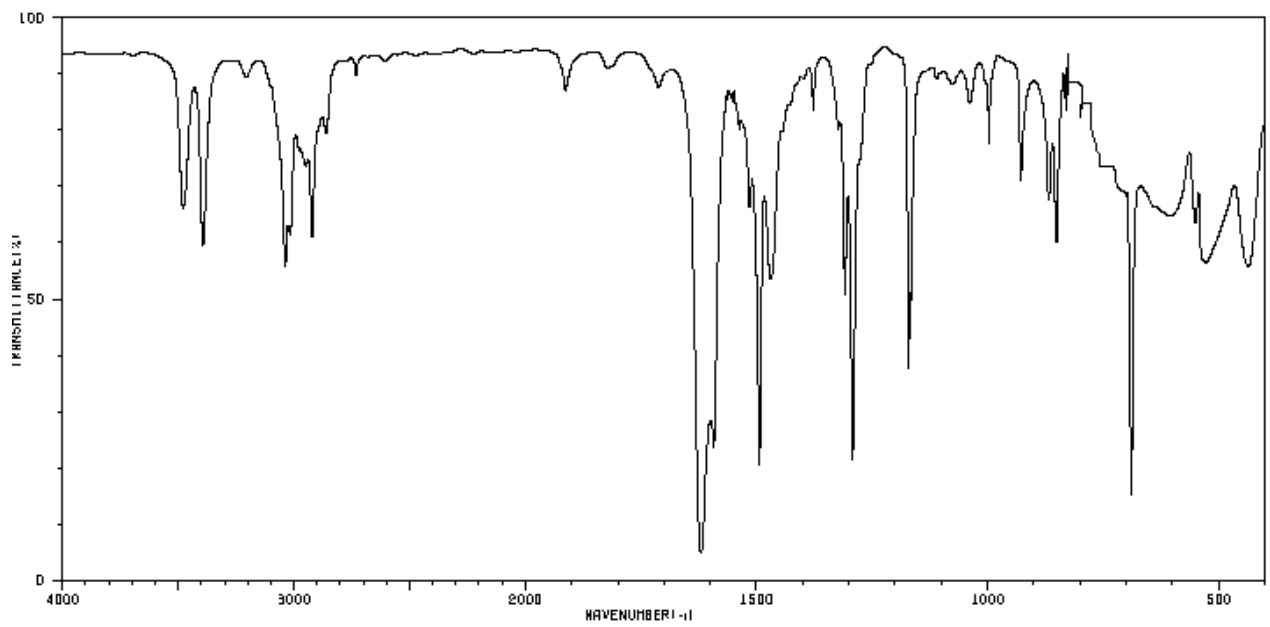
3331	13	1704	86	1266	47	970	21
2932	4	1467	42	1238	53	926	84
2855	8	1452	17	1174	86	890	39
2686	68	1363	29	1140	65	863	81
2666	62	1346	41	1068	11	845	47
2588	74	1329	50	1034	52	835	74
2233	84	1298	48	1026	32	789	64



3426	86	1462	60	1012	77
2981	30	1414	60	956	64
2940	42	1379	49	940	70
2908	68	1366	57	820	84
2883	64	1170	72	520	84
1720	4	1121	49	514	84
1460	42	1096	72	466	86

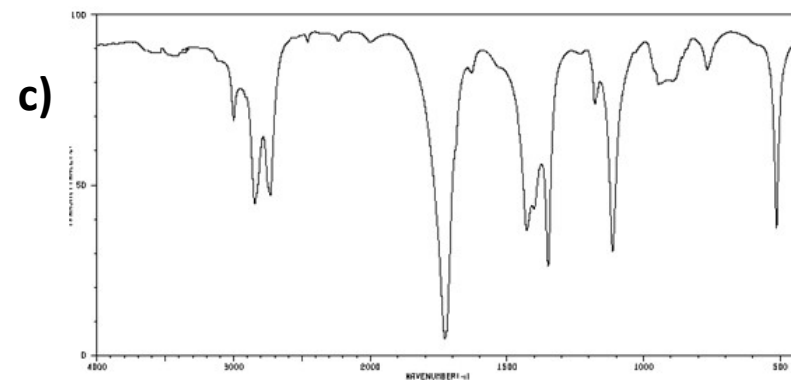
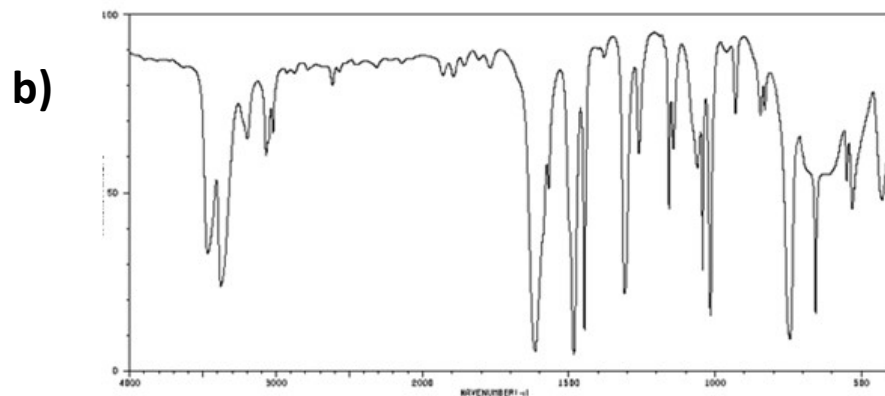
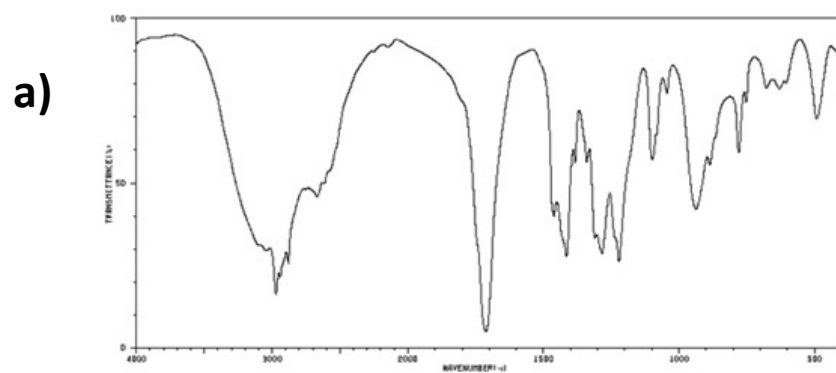


2971	15	1451	38	1098	55	678	77
2940	20	1415	26	1050	77	629	77
2880	24	1384	53	1044	74	492	65
2881	44	1341	55	937	41		
2668	44	1285	27	886	53		
1712	4	1235	32	780	57		
1467	39	1222	25	752	72		



3479	64	1913	84	1470	62	1076	84	829	81
3393	57	1620	4	1378	81	1038	81	690	14
3058	53	1592	23	1323	77	997	74	610	62
3016	68	1551	81	1309	49	928	68	605	62
2949	70	1536	77	1292	20	868	64	551	60
2922	58	1515	64	1171	36	851	57	529	53
2860	77	1494	18	1156	81	834	81	436	63

Poniższe rysunki przedstawiają widmo IR związków, które mogą przynależeć do: węglowodorów alifatycznych, węglowodorów aromatycznych, alkoholi, fenoli, aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych, amin. Przyporządkuj odpowiednie widmo do odpowiedniego związku. Wymień dwa charakterystyczne pasma, które występują w widmach IR (w zakresie $1400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) i jednoznacznie potwierdzą budowę związków.

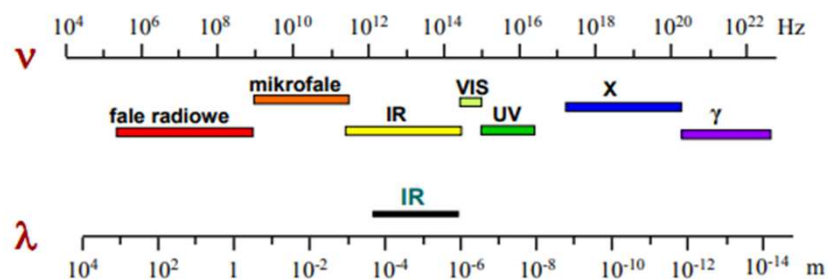


Uzupełnij tabelkę

Rodzaj spektroskopii.....		Rodzaj sygnału	Wartość i jednostka parametru określającego
Rodzaj sygnału	Wartość i jednostka parametru określającego	Pasmo drgań rozc.C-H _{alif}	
Pasmo drgań rozc. C=O		Pasmo drgań rozc.C-H _{aromat}	
Pasmo drgań rozc. O-H		Pasmo drgań rozc.N-H	
Pasmo drgań rozc. C-H w grupie CHO		Pasmo drgań deformac. N-H	

SPEKTROSKOPIA NMR

Magnetyczny Rezonans Jądrowy



$$\Delta E = h \nu$$

Rodzaj spektroskopii	Promieniowanie elektromagnetyczne	Obowiązująca skala stosowana na widmach	Zakres długość fali [m]
NMR	radiowe, mikrofałe	$\delta = 0 - 12$ ppm (^1H NMR) $\delta = 0 - 250$ ppm (^{13}C NMR)	$> 5 \cdot 10^{-4}$

Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (ang. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) umożliwia określenie struktury badanego związku poprzez identyfikację położenia atomów.

Rejestrowana absorpcja jest zależna od właściwości jąder atomowych wchodzących w skład cząsteczki.

Jakie jądra atomowe można obserwować w spektroskopii NMR?

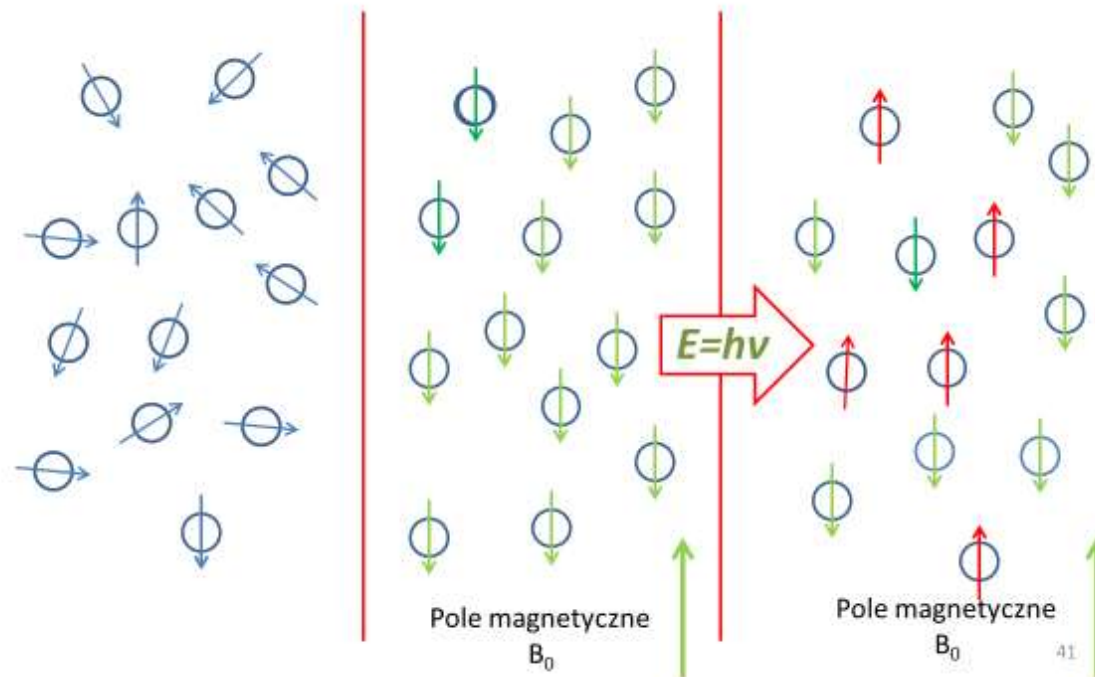
1. Warunkiem zastosowania danego jądra w spektroskopii NMR jest niezerowa wartość spinu.
2. Spin równy zero posiadają jądra parzysto-parzyste (parzysta liczba protonów i parzysta liczba neutronów np. ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O).
3. **Spin** –właściwość cząstek elementarnych.
 l – spinowa liczba kwantowa, dla pojedynczego nukleonu (protonu i neutronu) wynosi $\frac{1}{2}$
4. Spin = $1/2$ posiadają jądra parzysto-nieparzyste: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P stosowane w NMR.

^1H NMR - magnetyczny rezonans protonowy

^{13}C NMR - magnetyczny rezonans węglowy

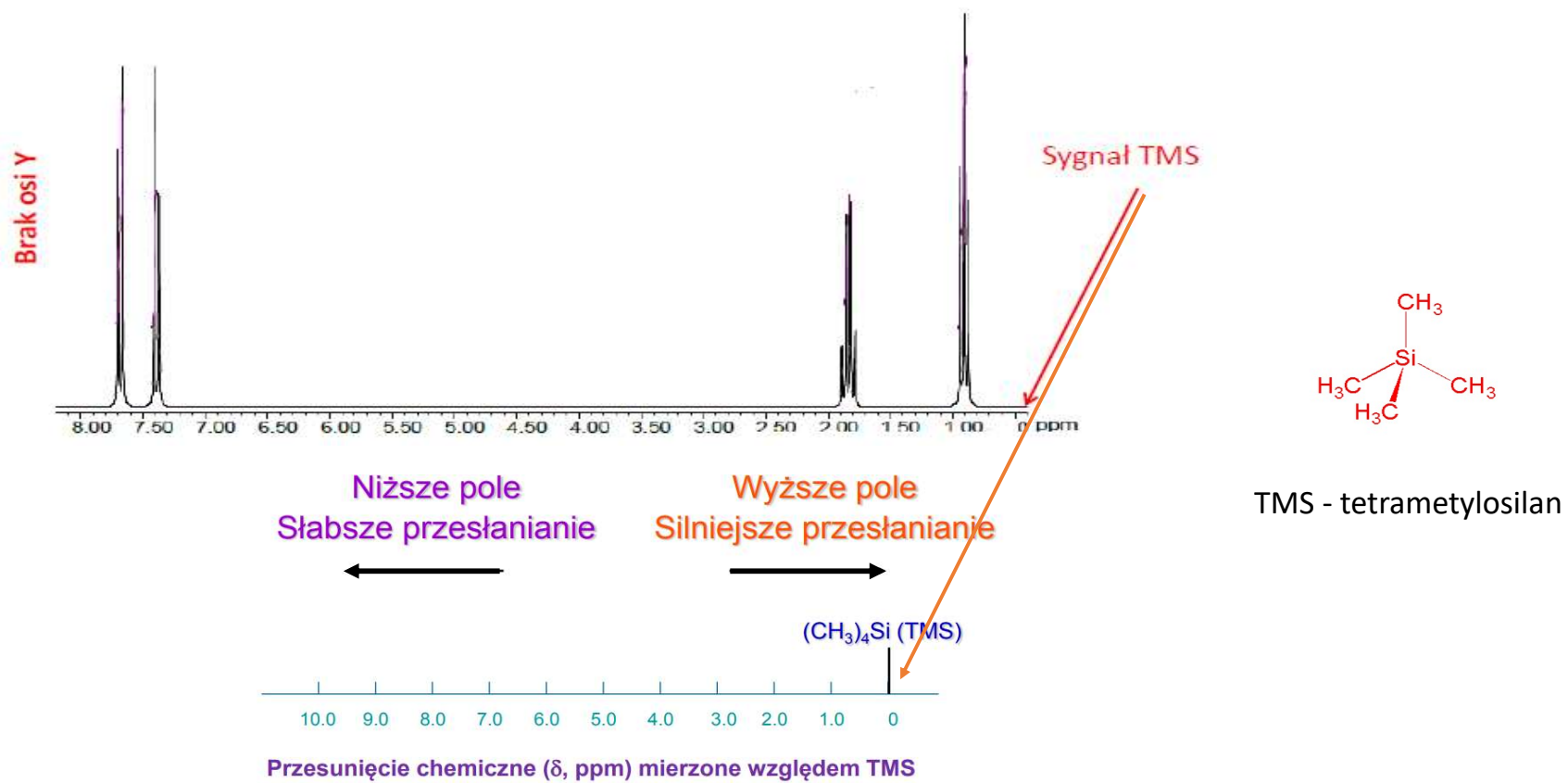
^1H NMR - magnetyczny rezonans protonowy

Protony w polu magnetycznym-
naświetlane falami radiowymi



42

Widmo ^1H NMR



43

Widmo ^1H NMR

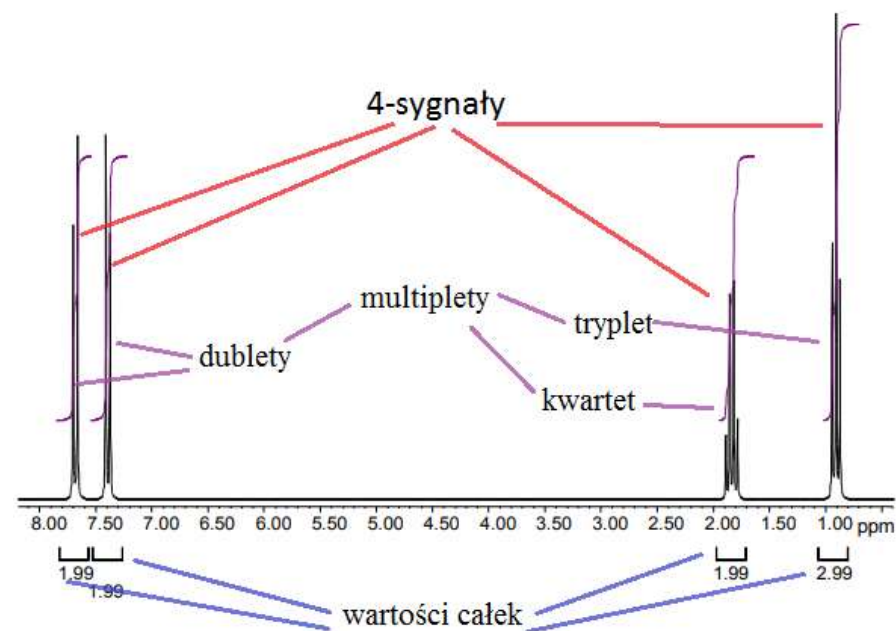
Ilość sygnałów – ilość grup protonów równocennych (przypadkowe nakładanie sygnałów, które jest dość częste w widmach ^1H NMR, może zmniejszyć ich ilość)

Całka – pole powierzchni pod sygnałem; ilość równocennych protonów odpowiedzialnych za sygnał

Położenie sygnału – otoczenie chemiczne danego protonu, np. proton w grupie COOH

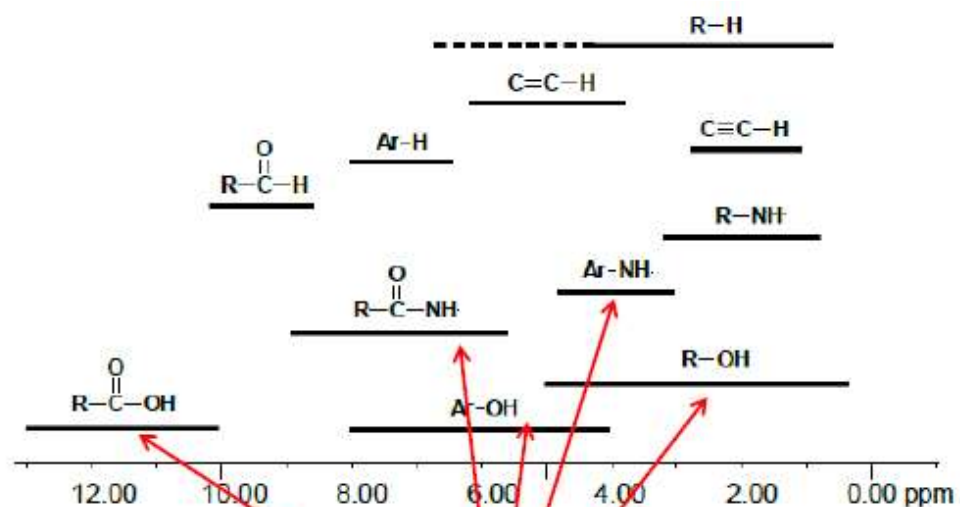
Multipletowość sygnału – krotność linii w sygnale

- Rozszczepienie sygnału na kilka linii jest wynikiem tzw. sprzężenia spinowo-spinowego.
- Sprzężeniu ulegają tylko protony nierównocenne.
- Reguła $n+1$



Widmo ^1H NMR

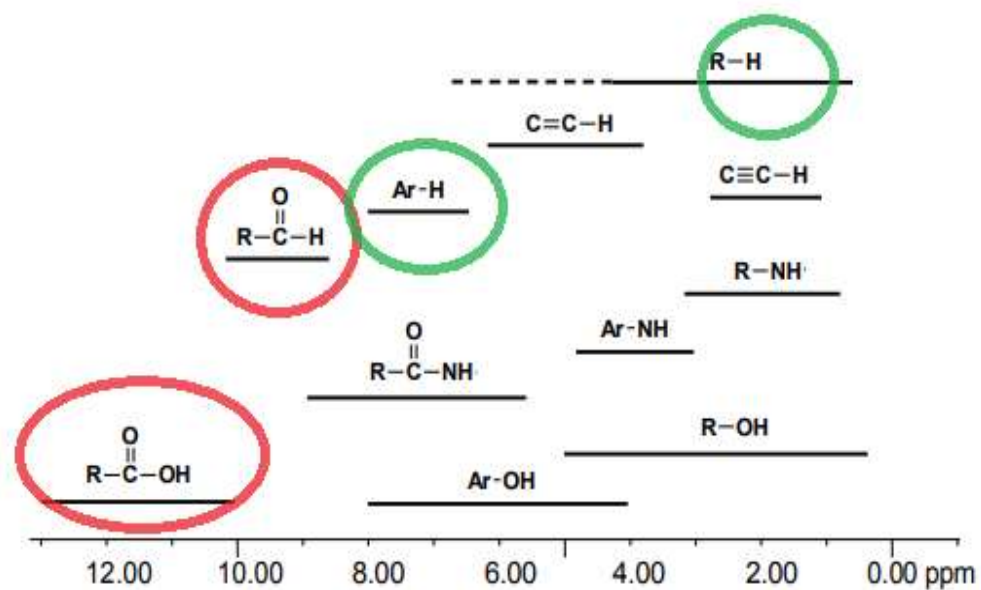
Brak sprzężenia spinowo-spinowego poprzez heteroatom.



Sygnal protonów grup: karboksylowych, hydroksylowych, aminowych i amidowych będzie zawsze singletem

Widmo ^1H NMR

Przesunięcia chemiczne atomów wodoru występujących w cząsteczkach związków organicznych



Wpływ podstawników na położenie sygnałów w benzenie

Podstawniki dezaktywujące
(elektronoakceptorowe)

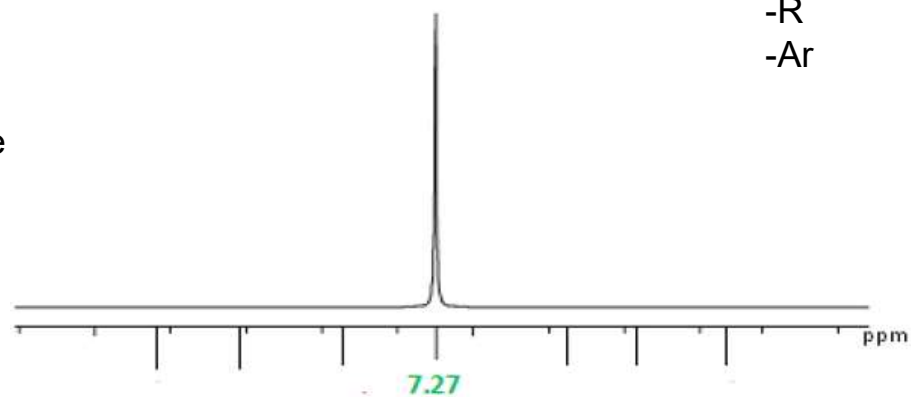
słabsze przesłanianie

-NO₂
-COR
-COOH
-COOR
-CHO
-chlorowce

Podstawniki aktywujące
(elektronodonorowe)

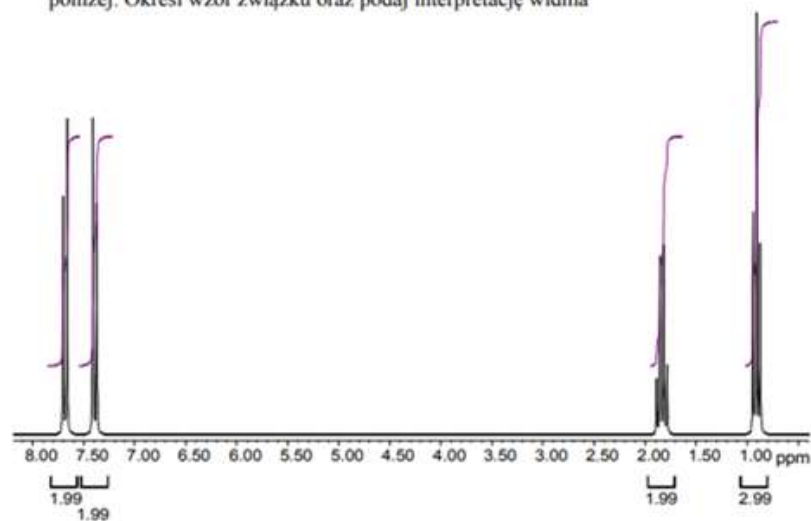
silniejsze przesłanianie

-NH₂
-OH
-R
-Ar

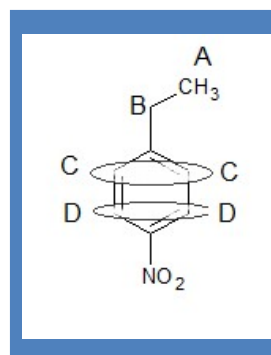


• Interpretacja widm:

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



Zapis interpretacji widma



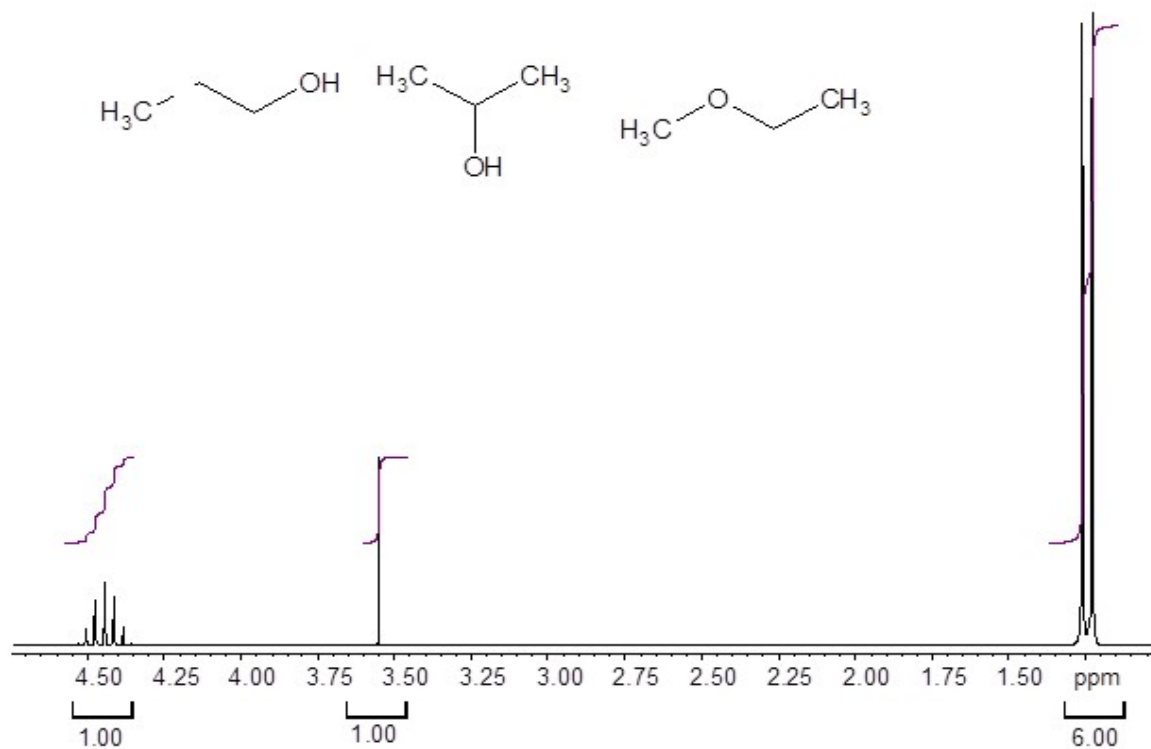
proton	Wartość δ odczytana z widma [ppm]	multipletow ość	Liczba protonów
A	0,9	triplet	3
B	1,8	kwartet	2
C	7,4	dublet	2
D	7,7	dublet	2

48

Widmo ^1H NMR - podsumowanie

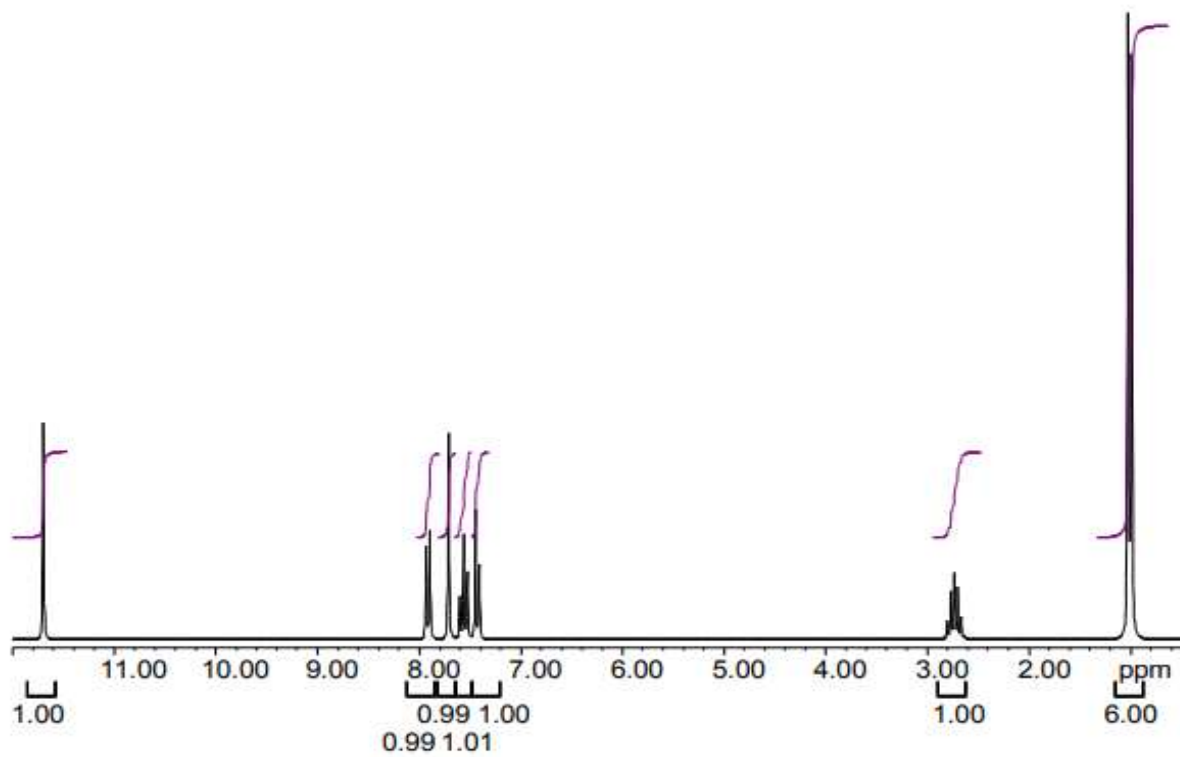
wielkość fizyczna na osi X, jej symbol, [jednostka]	
wielkość fizyczna na osi Y, jej symbol, [jednostka]	
zakres skali przesunięcia chemicznego	
zero na skali przesunięcia chemicznego	
sygnał protonów grupy karboksylowej	
sygnał protonów grupy aldehydowej	
sygnał protonów pierścienia aromatycznego	
sygnał protonów alifatycznych	
przesłanianie	
odsłanianie	

Poniżej przedstawiono widmo ^1H NMR związku. Związek posiada wzór sumaryczny $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Wybierz wzór izomeru związku któremu odpowiada to widmo

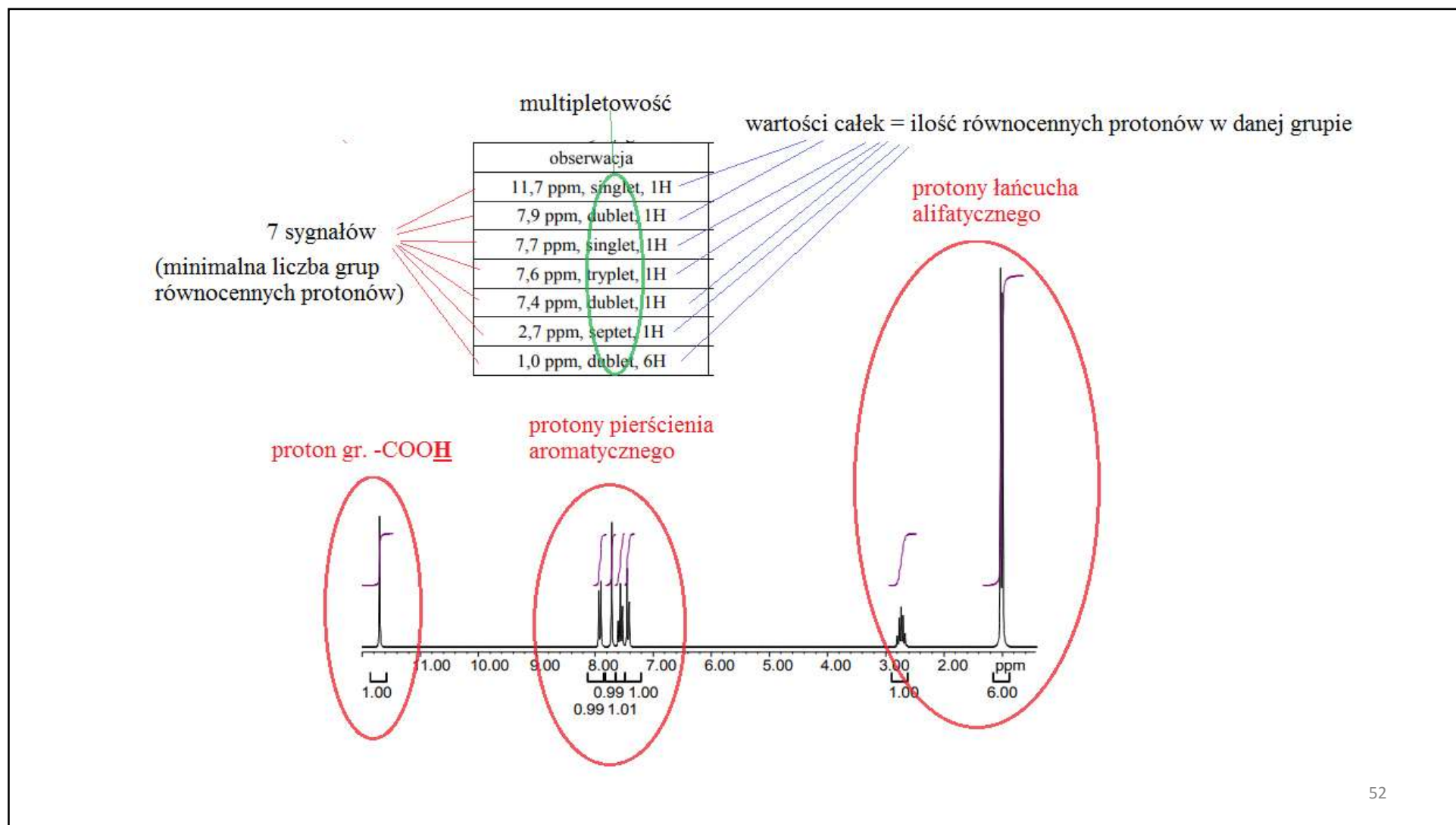


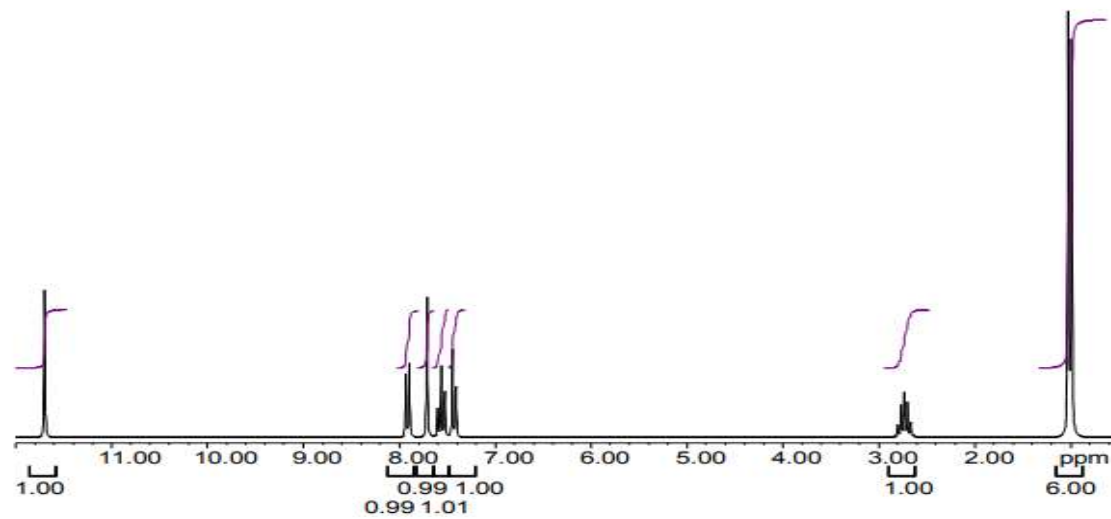
50

Pewien związek posiada widmo ^1H NMR podane poniżej.
Określ strukturę związku i podaj interpretację widma:

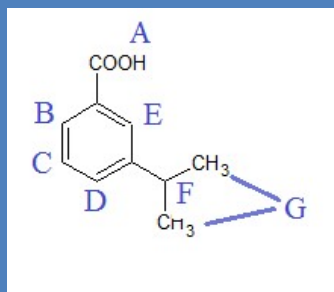


51



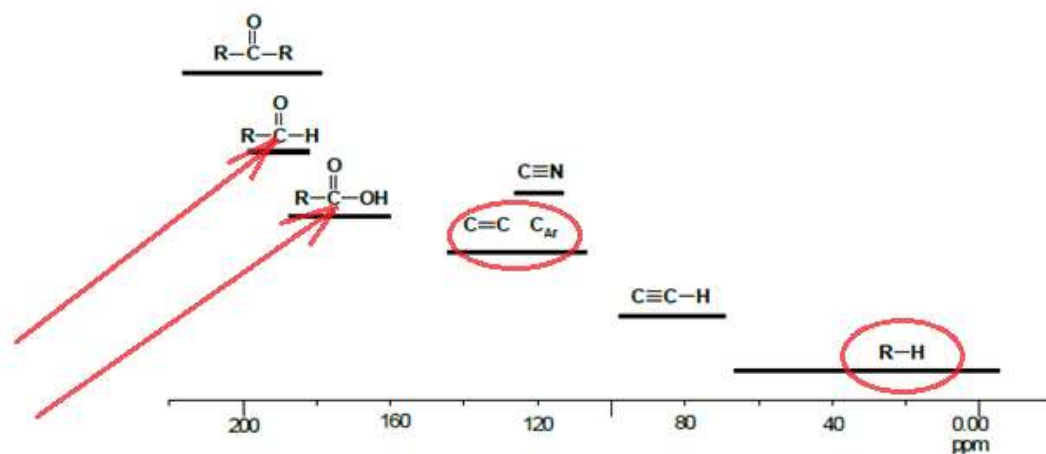


proton	Wartość δ odczytana z widma [ppm]	multipletowość	Liczba protonów
A	11,7	singlet	1
B	7,9	dublet	1
C	7,7	triplet	1
D	7,6	dublet	1
E	7,4	singlet	1
F	2,7	multiplet	1
G	1,0	dublet	6



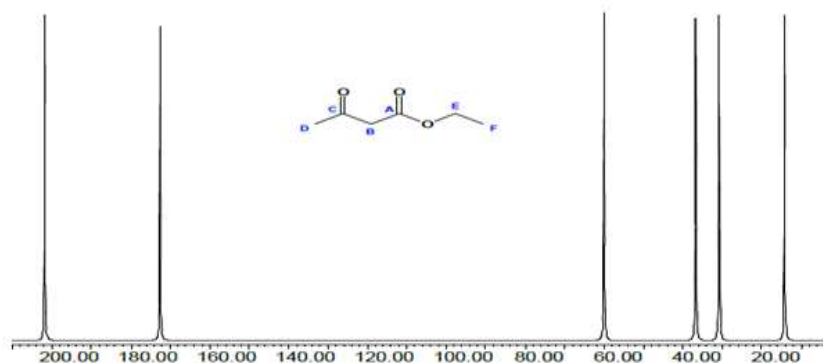
^{13}C NMR - magnetyczny rezonans węglowy

Przesunięcia chemiczne w widmach ^{13}C NMR
(węglowe)



54

Widmo ^{13}C NMR



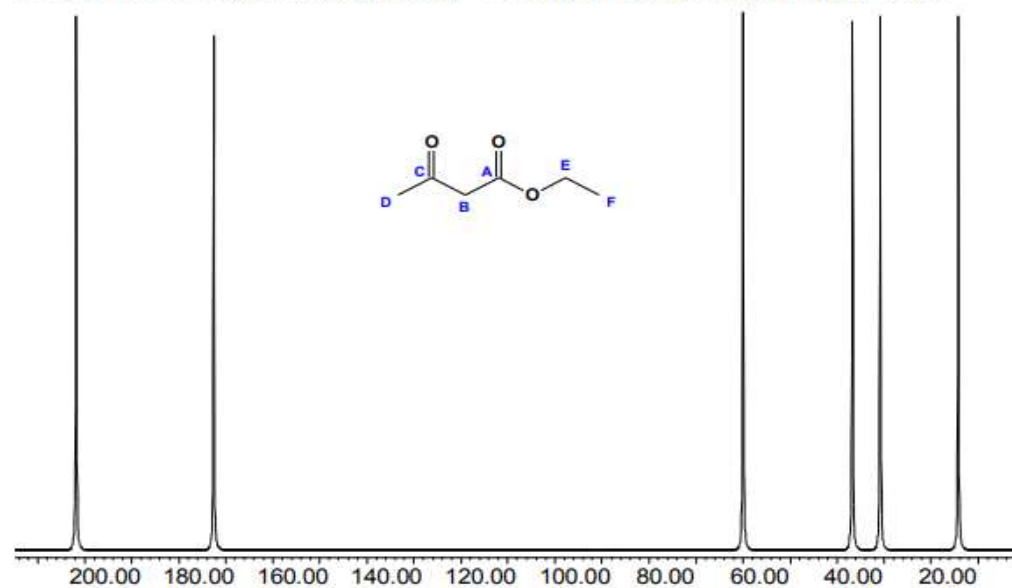
Ilość sygnałów – ilość różnocennych atomów węgla

~~Całka – nie przeprowadza się integracji czyli sumowania pola powierzchni pod sygnałem~~

Położenie sygnału – otoczenie chemiczne atomów węgla

~~Multipletowość sygnału – ilość protonów, przy sąsiednich atomach węgla~~

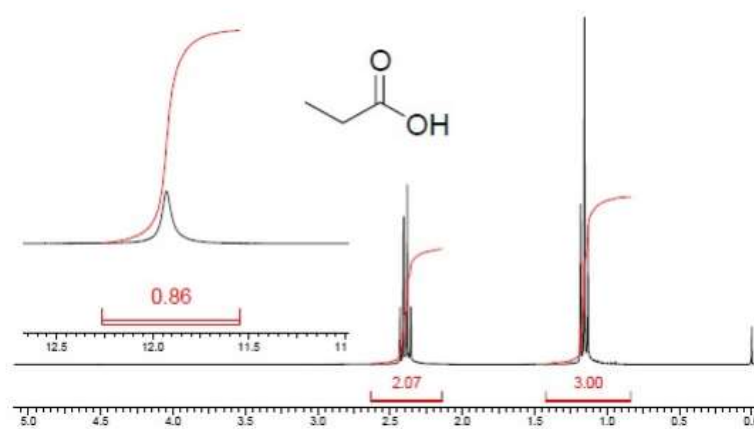
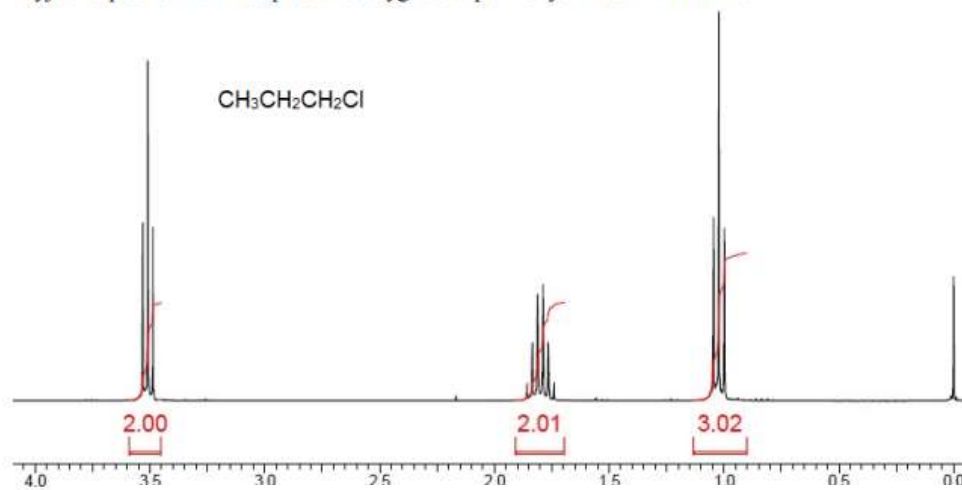
o Przykład 1: Przypisz sygnały widma ^{13}C NMR do odpowiednich atomów węgla:

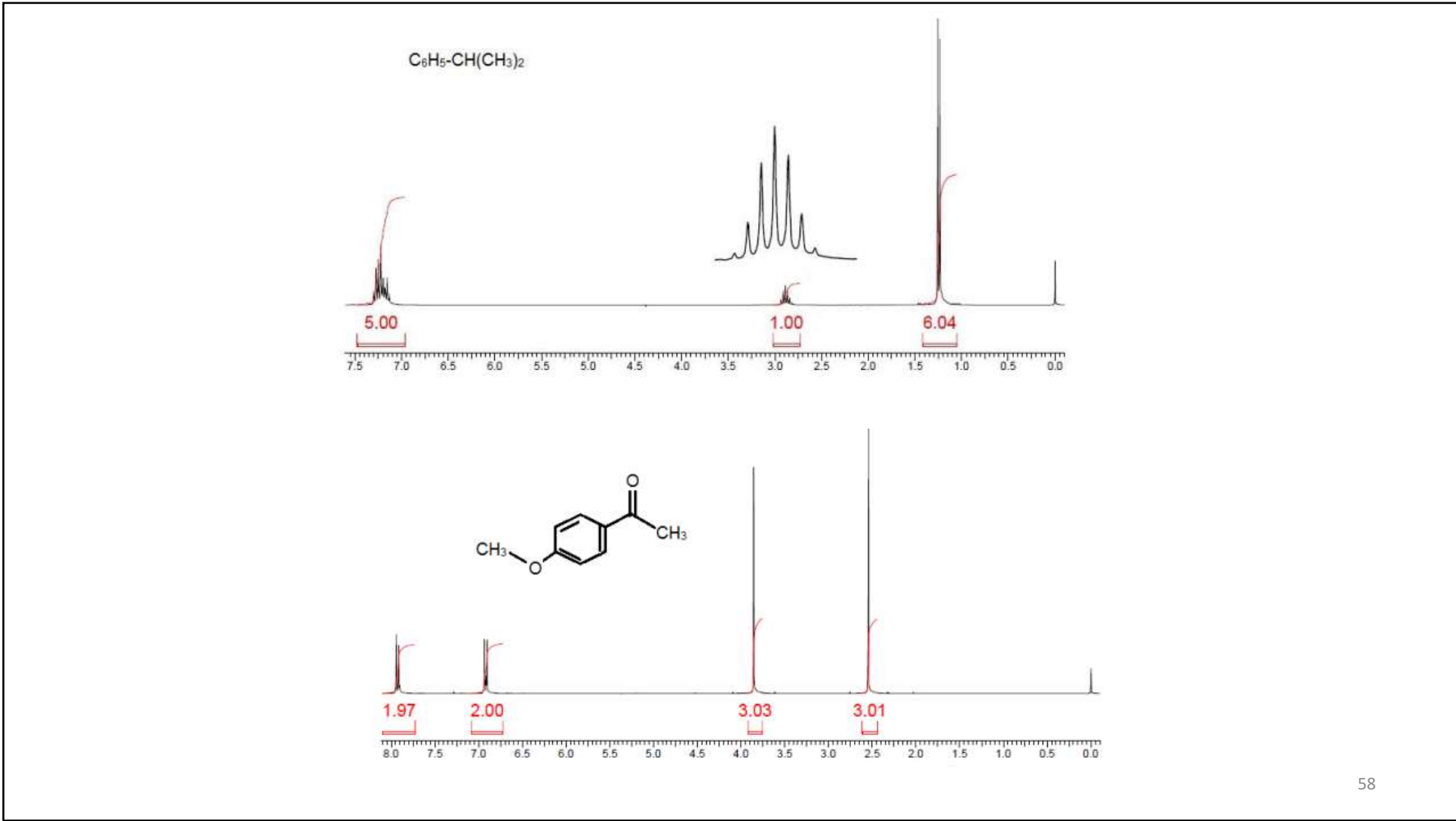


Węgiel	Wartość δ [ppm]
A	173
B	37
C	202
D	35
E	60
F	14

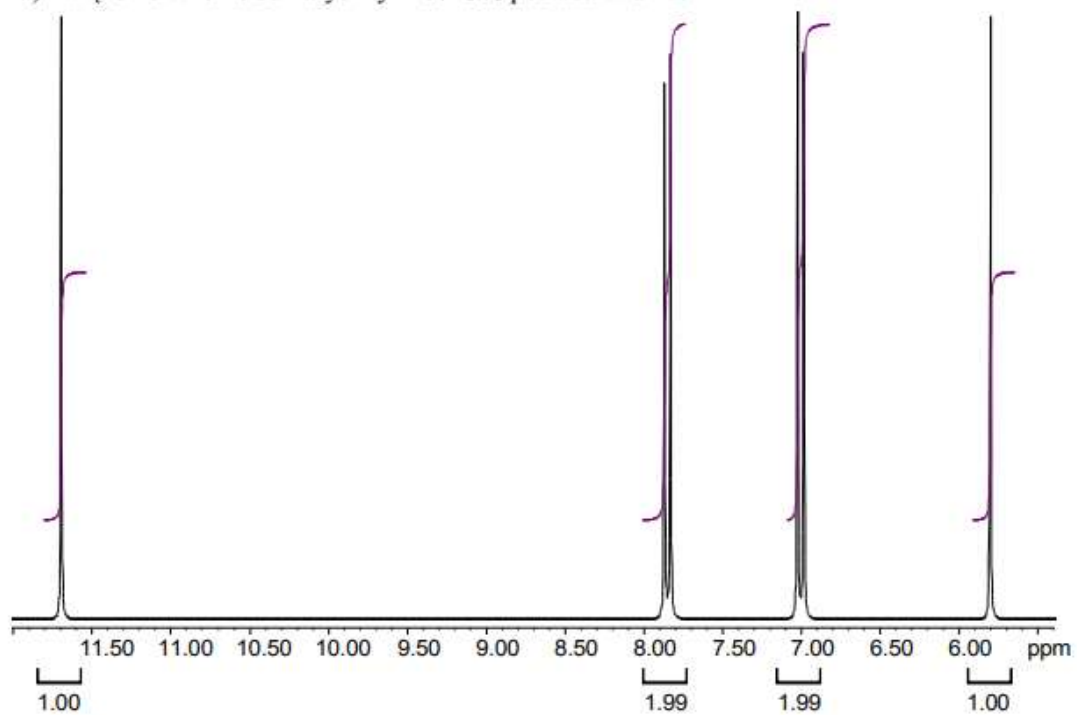
56

Wyjaśnić położenie i multipletowość sygnałów poniższych widm ^1H NMR:





Rozwiąż struktury chemiczne związków i podaj interpretację widm:
a) związek o wzorze sumarycznym $C_7H_6O_3$ posiada widma: 1H NMR:

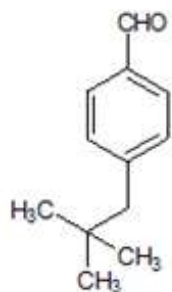


natomiast w widmie ^{13}C NMR obserwuje się sygnały [ppm]: 167, 159, 129, 123 i 117

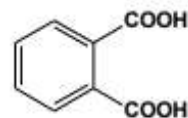
Pytania

Zad.1 Narysuj wzór półstrukturalny związku o wzorze sumarycznym C_5H_{12} , który daje tylko jeden sygnał w widmie 1H NMR. Jaka będzie przybliżona wartość przesunięcia chemicznego dla tego sygnału? Ile sygnałów pojawi się w widmie ^{13}C NMR tego związku?

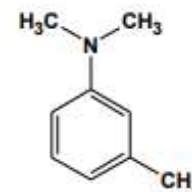
Zad. 2 Dla podanych związków oznacz kolejnymi literami alfabetu grupy protonów oraz podaj spodziewaną multipletowość sygnałów. Ile sygnałów pojawi się w widmie ^{13}C NMR tych związków?



a)



b)



c)

Spektrometria mas

Spektrometrię masową (MS) zalicza się do metod spektroskopowych tylko dlatego, że jej wyniki przedstawiane są w postaci widm (spektrum).

W spektroskopii tej nie wykorzystuje się zjawiska absorpcji ani emisji promieniowania elektromagnetycznego.

Widmo masowe obrazuje rozpad cząstek analizowanej substancji na mniejsze, naładowane fragmenty.

Związki organiczne poddane działaniu strumienia elektronów ulegają rozpadom, z których najprostszy polega na utracie przez cząsteczkę jednego elektronu i utworzeniu jonu molekularnego (cząsteczkowego, masowego, macierzystego), oznaczanego M^+ odpowiadającemu masie cząsteczki złożonej z najlżejszych izotopów.

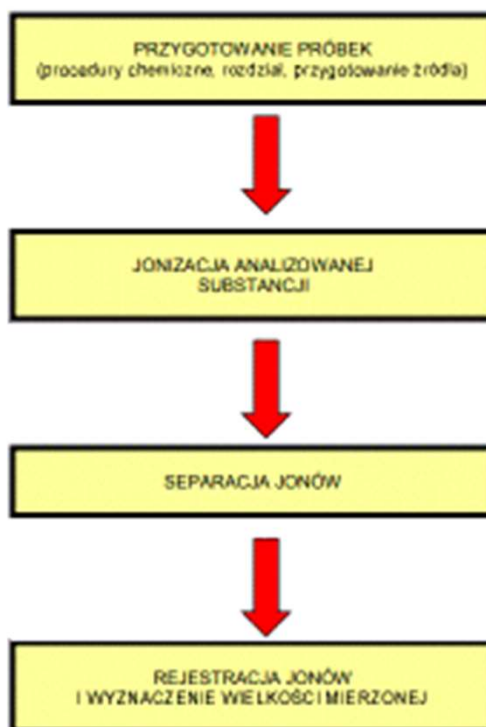
Określanie masy cząsteczek

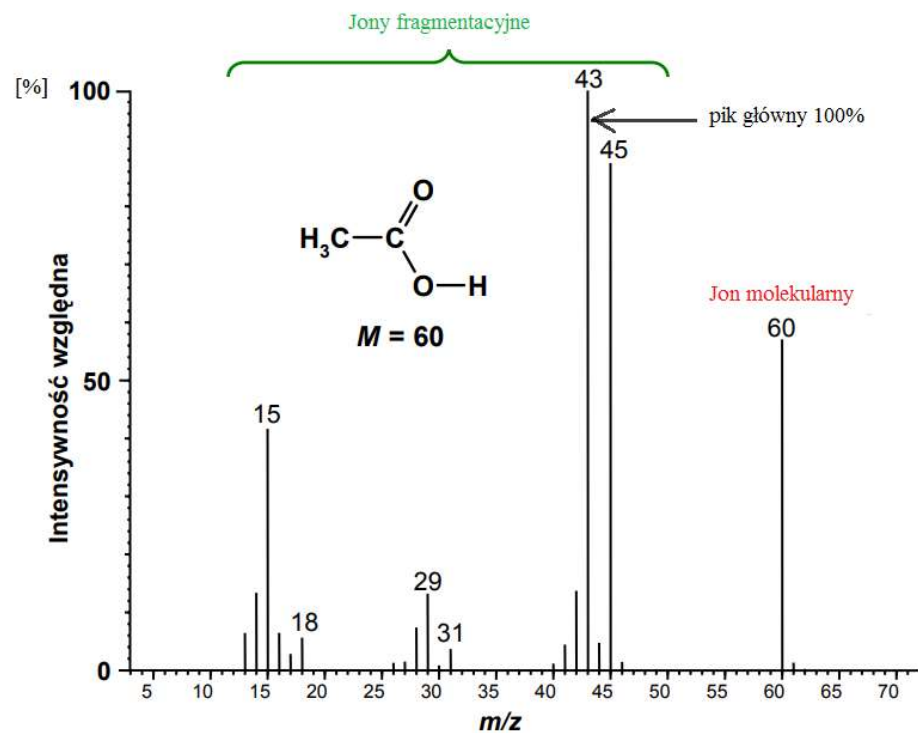
Ze stosunku masy do ładunku jonu można zwykle wywnioskować, jaka była masa cząsteczkowa analizowanego związku chemicznego.

Większość pierwiastków chemicznych występujących w przyrodzie ma kilka izotopów.

Różnice w masie cząsteczek powodowane przez występowanie izotopów są widoczne na widmach masowych.

SCHEMAT IDEOWY SPEKTROMETRU MASOWEGO





Jon molekularny – jon o masie równej masie cząsteczkowej badanego związku (z dokładnością) do masy elektronu)

„REGUŁA AZOTOWA”

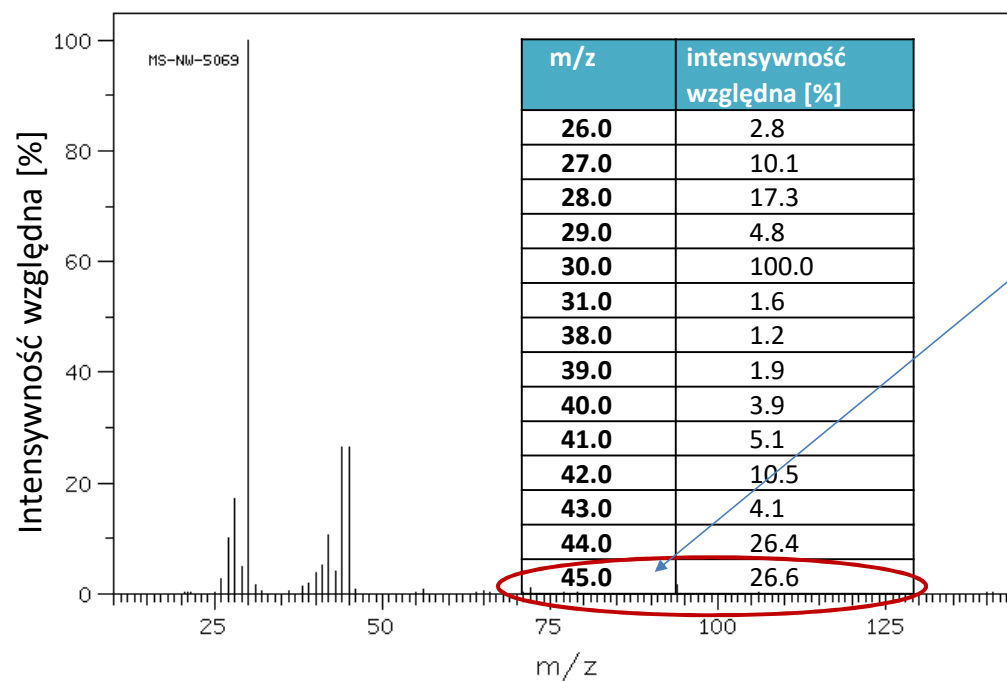
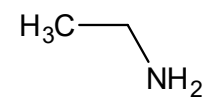
Parzysta liczba atomów azotu =

= **parzysta** masa cząsteczkowa (nominalna)

Nieparzysta liczba atomów azotu =

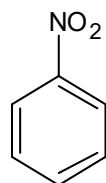
= **nieparzysta** masa cząsteczkowa (nominalna)

Etanamina, masa cząsteczkowa 45 u



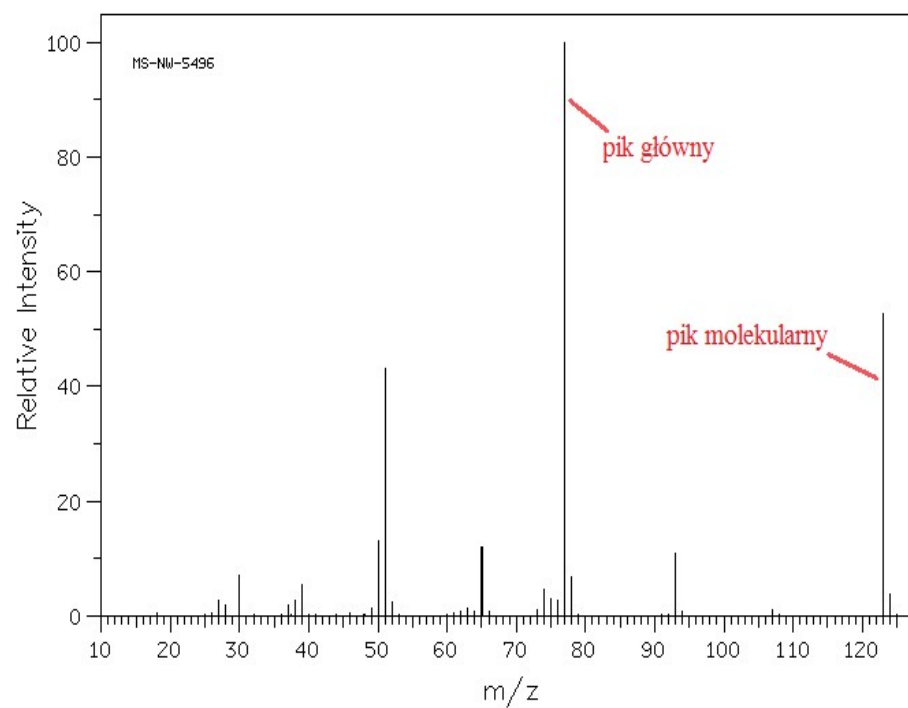
masa jonu molekularnego

64



nitrobenzene
C6H5NO2

(Mass of molecular ion: 123)



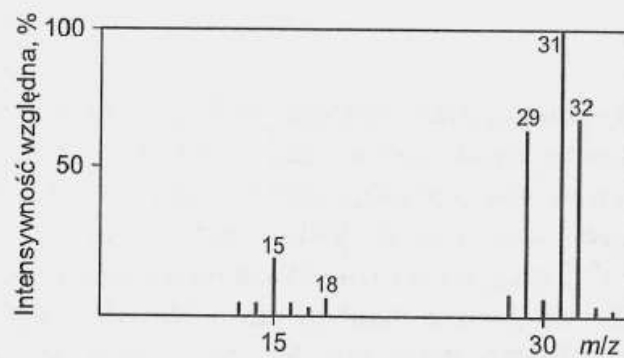
m/z wzgl. Int. [%]

27.0	2.7
28.0	2.0
30.0	7.2
37.0	1.9
38.0	2.6
39.0	5.3
49.0	1.2
50.0	13.2
51.0	43.2
52.0	2.3
63.0	1.4
65.0	11.9
73.0	1.0
74.0	4.7
75.0	3.0
76.0	2.7
77.0	100.0
78.0	6.7
93.0	10.9
107.0	1.1
123.0	52.7

pik główny

pik molekularny

pik główny

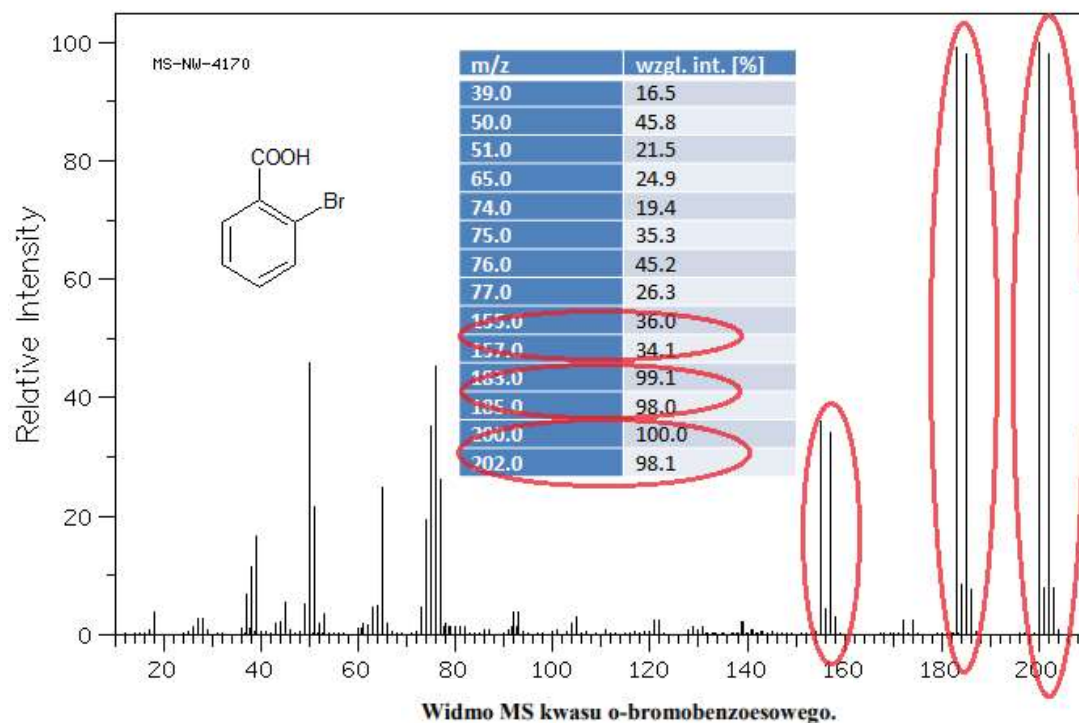
Widmo masowe metanolu (CH₄O)

<i>m/z</i>	Intensywność względna	<i>m/z</i>	Intensywność względna
12	0,33	28	6,3
13	0,72	29	64
14	2,4	30	3,8
15	13,0	31	100
16	0,21	32	66
17	1,0	33	0,93
18	0,9	34	~ 0,1

Piki izotopowe – obecność bromu

Liczba atomowa	symbol	Masa izotopowa	Rozpowszechnienie w przyrodzie [%]	Udział względem najczęściej występującego izotopu danego pierwiastka	Średnia masa atomowa [u]
35	⁷⁹ Br	78.9183≈79	50.690	100	79.904
	⁸¹ Br	80.9163≈81	49.310	97.28	

o-bromobenzoic acid
C7H5BrO2 (Mass of molecular ion: 200)



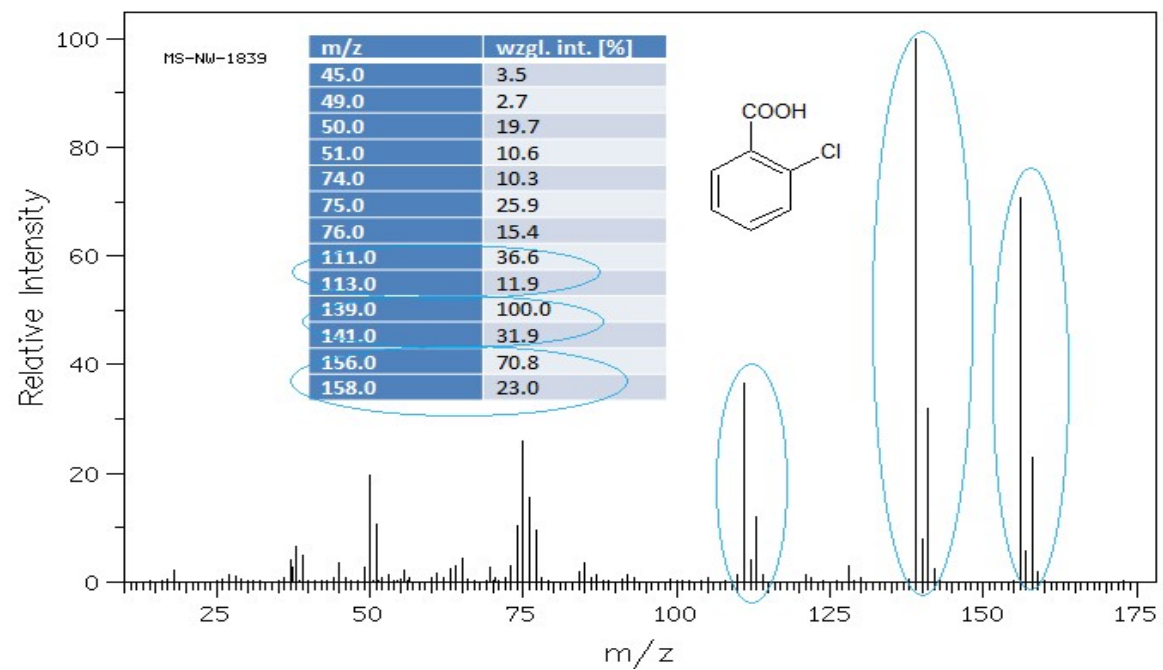
jon	M ⁺	M ⁺ + 2
RBr ⁺	100%	97,7%

67

Piki izotopowe – obecność chloru

Liczba atomowa	symbol	Masa izotopowa	Rozpowszechnienie w przyrodzie [%]	Udział względem najczęściej występującego izotopu danego pierwiastka	Średnia masa atomowa [u]
17	³⁵ Cl	34.9688≈35	75.770	100	35.453
	³⁷ Cl	36.9659≈37	24.230	31.98	

o-chlorobenzoic acid
C7H5ClO2 (Mass of molecular ion: 156)

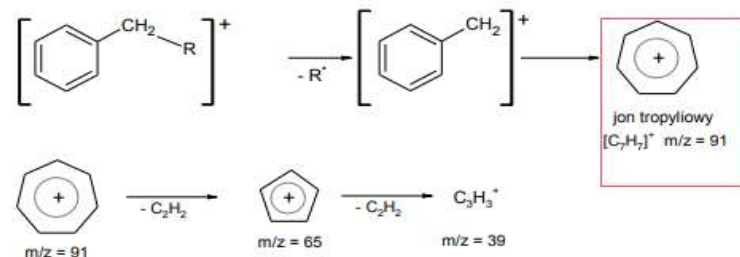


jon	M ⁺	M ⁺ + 2
RCI ⁺	100%	32,0%

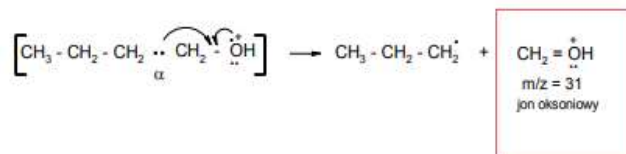
68

Ważne jony i odpowiadające im piki

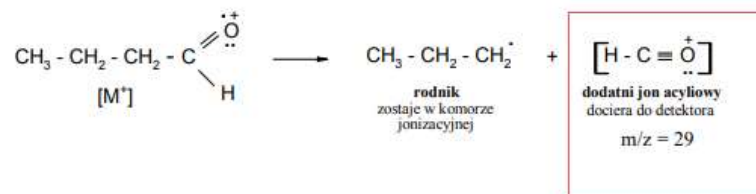
Dla alkilowych pochodnych benzenu najbardziej charakterystyczny pik pochodzi od jonu o $m/z = 91$, będącego rezultatem rozszczepienia, w wyniku, którego powstaje bardzo trwały jon tropyliowy.

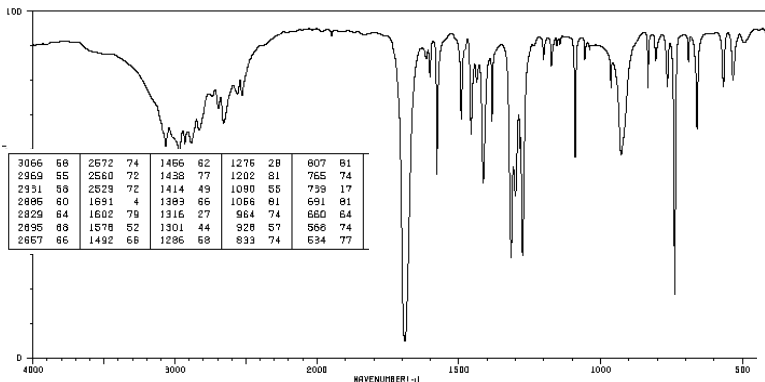


Charakterystyczny rozpad alkoholi jest rezultatem rozszczepienia α względem grupy hydroksylowej w wyniku, którego powstaje jon oksaniowy, będący często pikiem głównym. Dla alkoholi pierwszorzędowych jest to pik o $m/z = 31$ ($\text{CH}_2 = \text{OH}^+$).

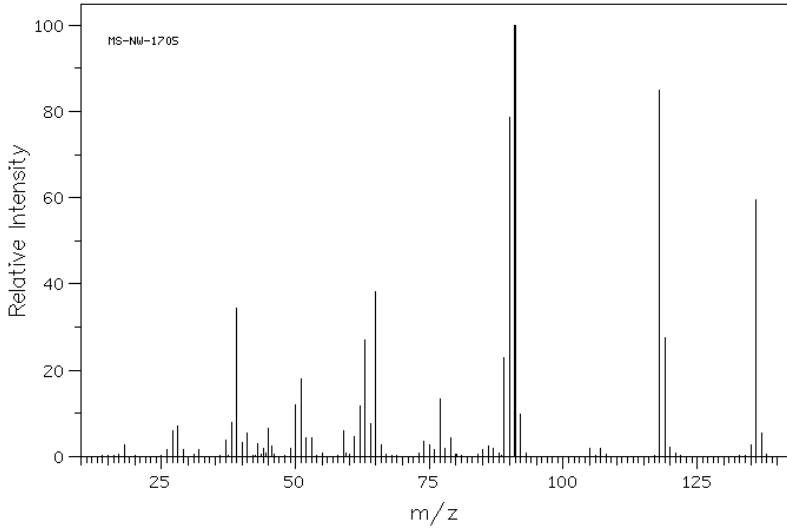
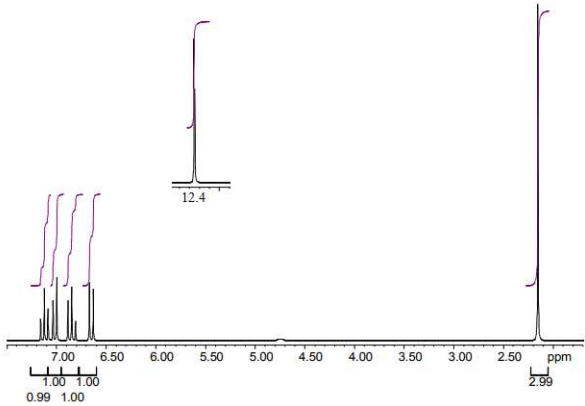


Charakterystycznym typem rozpadu dla aldehydów jest rozszczepienie α względem grupy $\text{C}=\text{O}$

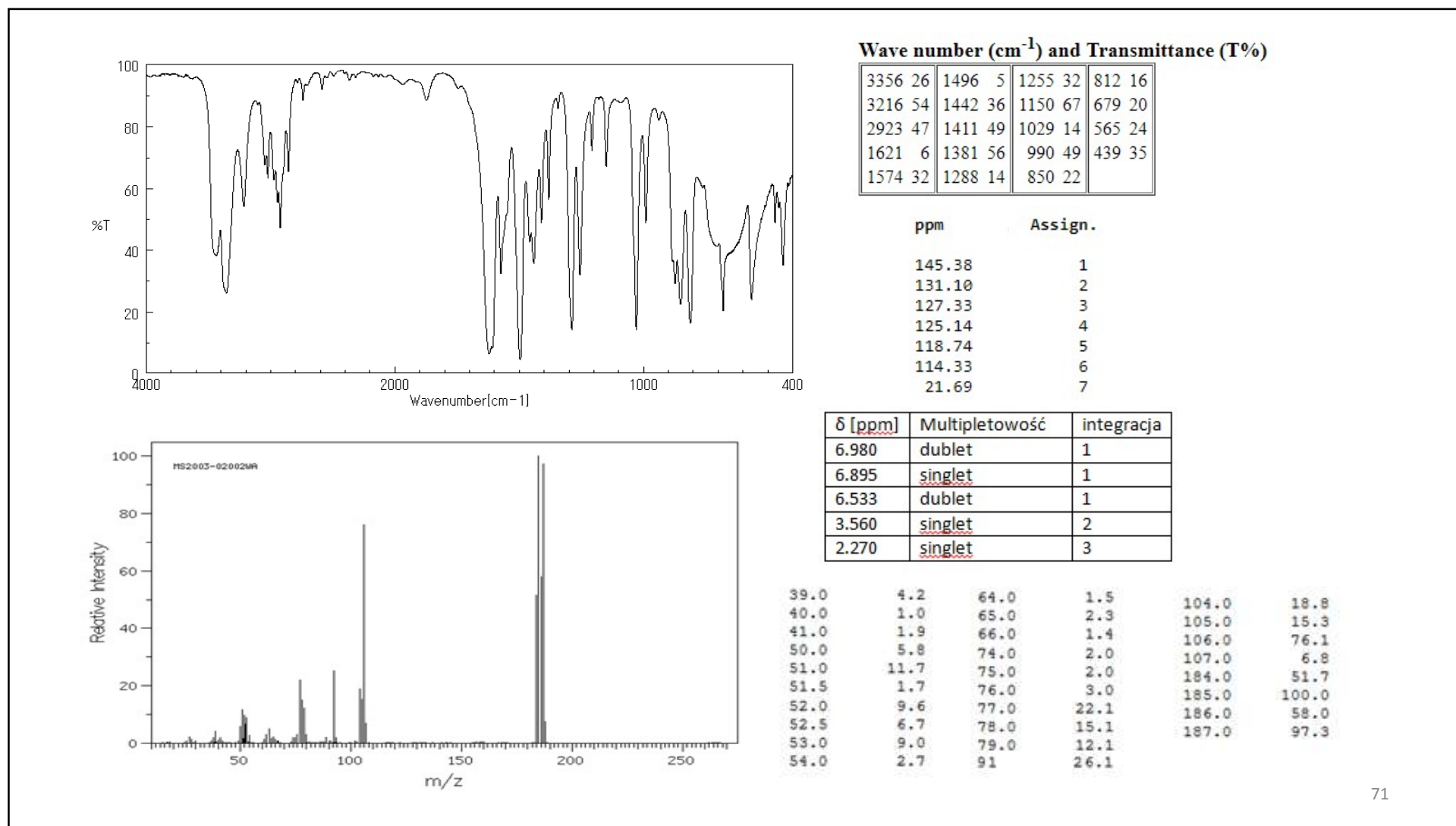




ppm	Assign.
173.75	1
141.35	2
132.93	3
131.93	4
131.61	5
128.46	6
125.85	7



m/z	wzgl. int. [%]	m/z	wzgl. int. [%]	m/z	wzgl. int. [%]
38.0	7.8	62.0	11.6	90.0	78.7
39.0	34.3	63.0	27.0	91.0	100.0
40.0	3.2	64.0	7.5	92.0	9.9
41.0	5.3	65.0	38.1	105.0	1.8
43.0	3.1	66.0	2.6	107.0	1.8
44.0	1.8	74.0	3.6	118.0	85.0
45.0	6.6	75.0	2.6	119.0	27.5
45.5	2.5	76.0	1.5	120.0	2.2
49.0	1.8	77.0	13.3	135.0	2.7
50.0	12.0	78.0	2.0	136.0	59.5
51.0	18.1	79.0	4.3		
52.0	4.2	85.0	1.5		
53.0	4.2	86.0	2.5		
59.0	6.0	87.0	1.8		
61.0	4.7	89.0	23.0		



Literatura

1. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle-Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, PWN (2007)
2. W. Zieliński, A Rajcy (praca zbiorowa)-Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych, WNT (1995)
3. J. Bojarski (praca zbiorowa)- Ćwiczenia z preparatyki i analizy organicznej CMUJ (1996)
4. J. McMurry- Chemia Organiczna PWN (2000)
5. H. Hart, L.E Craine, D.J. Hart, C.M. Hadad- Chemia Organiczna PZWL (2008)
6. Internetowa baza SDBSWeb:<http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, data of access 2007-2009).
7. <https://www.icho.edu.pl/w-danikiewicz-wyklady/>
8. Materiały do zajęć ze spektroskopii- <http://www.farmacja.cm.uj.edu.pl/ogloszenia-farmacja1> (archiwalna)