

## Spektroskopia w podczerwieni (IR)

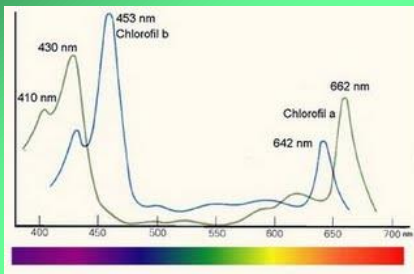
## Jądrowy rezonans magnetyczny (NMR)

Na podstawie  
[http://wch.portal.prz.edu.pl/download/12dmeC93Y2gvcGwvZGVmYXVsdf9ha3R1YWxub3NjaS8xMTkvMTQvMQ/nauczyciele\\_ir\\_hnmr.pdf](http://wch.portal.prz.edu.pl/download/12dmeC93Y2gvcGwvZGVmYXVsdf9ha3R1YWxub3NjaS8xMTkvMTQvMQ/nauczyciele_ir_hnmr.pdf)

### Analiza spektrofotometryczna

- pomiar absorpcji lub emisji przy określonej długości fali (pomiar ilościowy)
- wykonanie widma absorpcji lub emisji światła

Widmo spektroskopowe to zarejestrowany obraz promieniowania rozłożony na częstotliwości (długości fali), które zostało wyemitowane albo weszło w kontakt z analizowaną substancją, przeszło przez nią lub zostało przez nią odbite.



Widmo absorcyjne chlorofilu w zakresie widzialnym

Spektroskopia w podczerwieni pozwala stwierdzić obecność grup funkcyjnych cząsteczek, w których podczas oscylacji zmienia się moment dipolowy.

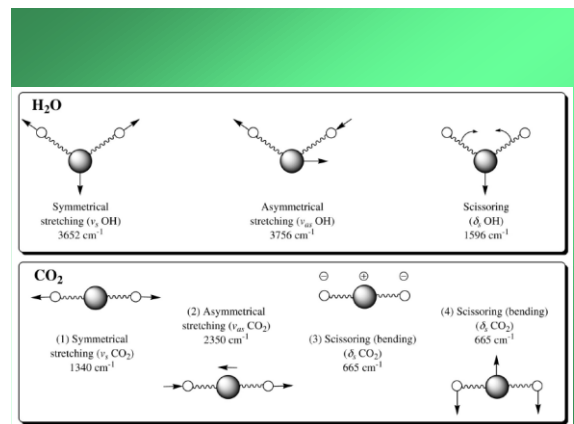
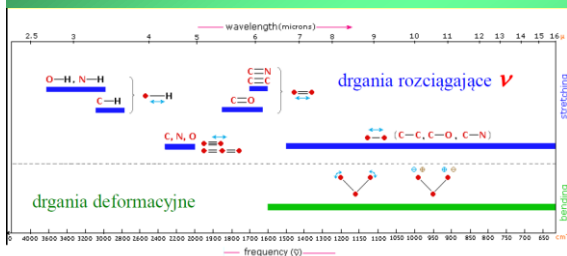
#### Moment dipolowy

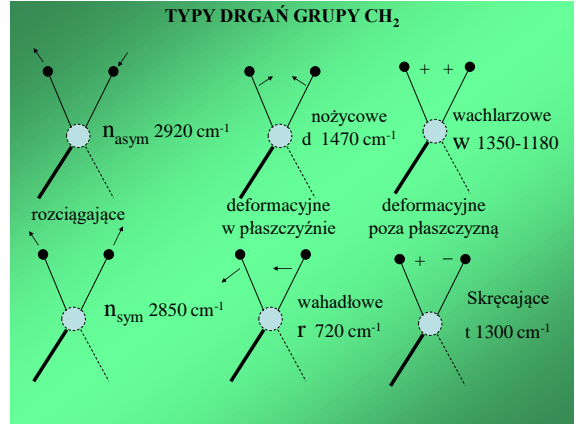
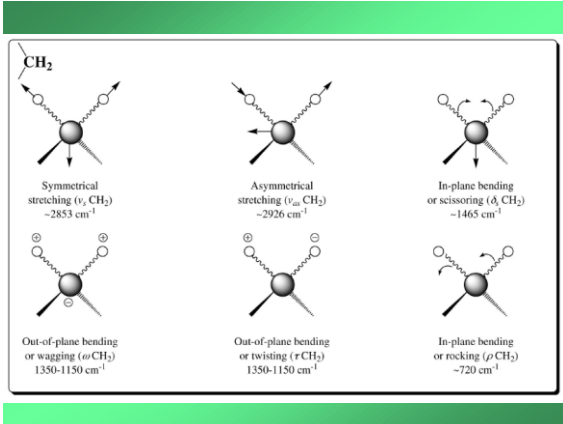
występuje w przypadku nierównomiernego rozmieszczenia ładunku dodatniego i ujemnego w cząsteczkach. Są to tzw. cząsteczki polarne czyli biegunowe. Wielkość momentu dipolowego określa iloczyn ładunku i odległości między biegunami w cząsteczce dwubiegunowej.

Natężenie pasma w widmie zależy od wielkości zmiany momentu dipolowego podczas drgania oraz liczby oscylatorów w cząsteczce

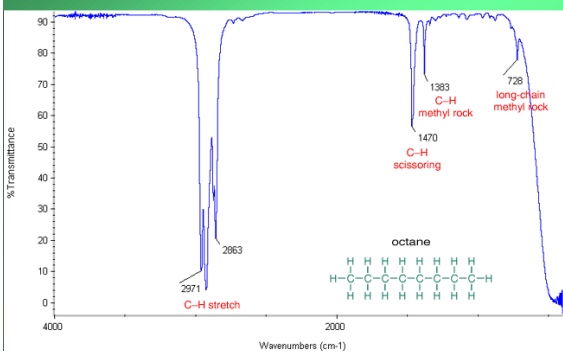
W widmie IR obserwuje się pasma:

- wynikające z rozciągania wiązań – *drżania rozciągające*
- deformacji kątów między wiązaniami – *drżania deformacyjne*

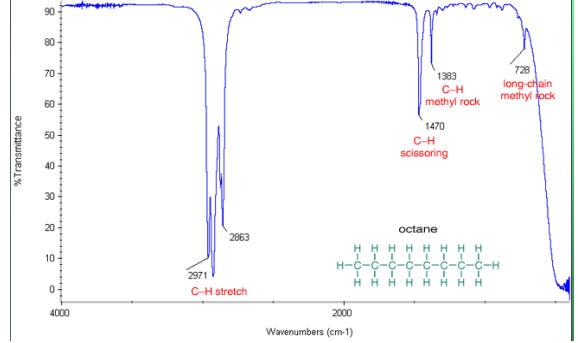




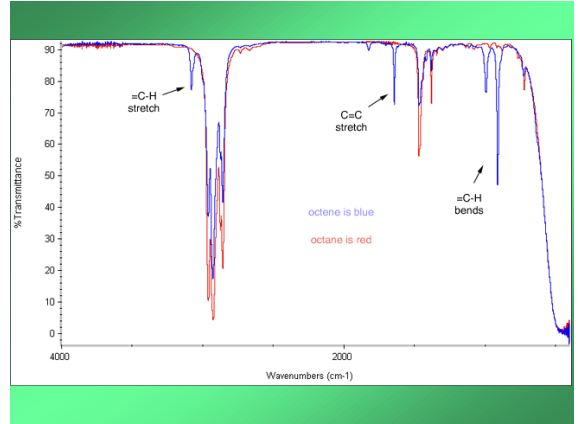
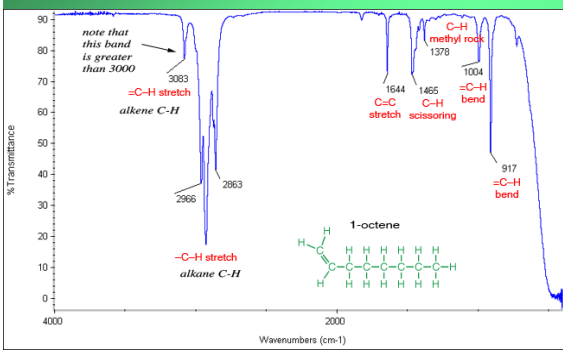
Obecność w cząsteczce danego ugrupowania atomów, wiąże się z występowaniem w widmie IR charakterystycznych dla niego pasm absorpcyjnych

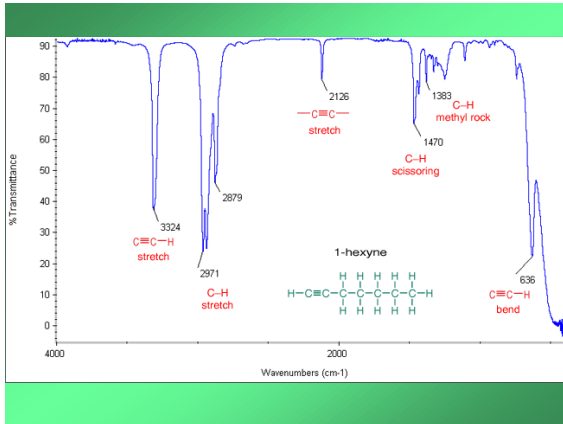


- C-H  $\nu_{C-H}$  rozciągające 3000-2850 cm<sup>-1</sup>
- C-H deformacyjne grup alkilowych 1470-1450 cm<sup>-1</sup>
- C-H deformacyjne (parasolowe) -CH<sub>3</sub> 1370-1350 cm<sup>-1</sup>
- C-H deformacyjne dla -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n ≥ 4 725-720 cm<sup>-1</sup>



- =C-H rozciągające  $\nu_{C-H}$  3100-3000 cm<sup>-1</sup>
- C=C rozciągające  $\nu_{C=C}$  1680-1640 cm<sup>-1</sup>
- C-H deformacyjne  $\delta_{C-H}$  1000-650 cm<sup>-1</sup>





### IR - Tablice korelacji spektralno-strukturalnych

Charakterystyczne częstotliwości drgań w podczerwieni wybranych grup

| Lp | Grupa (fragment cząsteczki) | Charakterystyczna częstota [cm <sup>-1</sup> ]      | Intensywność pasma   | Kształt pasma                                    |
|----|-----------------------------|---|--|--|
| 1  | CH <sub>2</sub>             | 3000-2800<br>-1470<br>-1370                         | silne<br>średnie<br>średnie  |  |
| 2  | -CH <sub>2</sub> -          | 3000-2800<br>-1470<br>-720                          | silne<br>średnie<br>słabe  |  |
| 3  | -OH                         | -3350<br>-1080<br>-1040                             | silne<br>silne<br>silne  | bardzo szerokie                                  |
| 4  | -NH <sub>2</sub>            | 3400-3200<br>-1600<br>-850                          | średnie<br>średnie<br>średnie  | bardzo szerokie<br>2 pasma, szerokie<br>szerokie |
| 5  | -NH-                        | 3400-3200<br>-1120<br>-720                          | słabe<br>silne<br>średnie  | 1 pasmo<br>szerokie                              |
| 6  | -C=O                        | -1715   | bardzo silne   |  |
| 7  | -O-C-O                      | -1740<br>-1240<br>-1040                             | bardzo silne<br>silne<br>silne   |  |
| 8  | Przeciążenie benzenowy      | 3120-3000<br>2000-1700<br>-1600<br>-1500<br>900-450 | silne, średnie<br>słabe, b. słabe<br>średnie, słabe<br>zmałone<br>bardzo silne | kilka pasm<br>szerokie                           |
| 9  | -C≡N                        | ~2000   | silne  | wąskie, ostre                                    |

### Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, NMR

#### Nuclear Magnetic Resonance

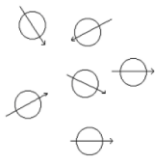
Spektroskopia NMR bada zmiany energetyczne stanów spinowych jąder atomów o spinie  $\neq 0$ , np. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P, <sup>35</sup>Cl

### Model reprezentujący jądro <sup>1</sup>H oraz <sup>13</sup>C

- kulka (masa) naładowana dodatnim ładunkiem elementarnym
- wirująca wokół własnej osi
- opisana przez wektor magnetycznego spinowego momentu pędu – *spin*, którego spinowa liczba kwantowa  $I = \frac{1}{2}$

Spiny protonów beładnie rozłożone w przestrzeni

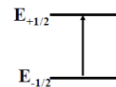
Pole magnetyczne porządkuje ułożenie spinów  
(magnetyczna liczba kwantowa  $-\frac{1}{2}$  i  $+\frac{1}{2}$ )



H natężenie pola magnetycznego

Liczba orientacji wektora w polu magnetycznym:

- ogólnie:  $2I + 1$
- dla protonu i jądra <sup>13</sup>C: 2 dla magnetycznej liczby kwantowej  $-\frac{1}{2}$  i  $+\frac{1}{2}$



$\Delta E = h\nu$   
kwant promieniowania „pasujący”  
do różnicy energii stanów spinowych  $+\frac{1}{2}$  i  $-\frac{1}{2}$

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \gamma H$$

- $\Delta E$  – różnica energii pomiędzy stanami spinowymi  $+\frac{1}{2}$  i  $-\frac{1}{2}$
- $\gamma$  – współczynnik charakteryzujący jądro
- $H$  – natężenie zewnętrznego pola magnetycznego
- $h$  – stała Plancka

$$2 \pi \nu = \gamma H$$

warunek rezonansu magnetycznego

### Rezonans magnetyczny – wzajemne dopasowanie $\nu$ i $H$

Przy **ustalonej** częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego  $\nu$

- **wszystkie protony** (jądra o spinie  $\neq 0$ ) w cząsteczce wpadają w rezonans dla **takiej samej wielkości efektywnego pola magnetycznego  $H_{ef}$** , tzn. faktycznie działającego na proton

$$2 \pi \nu = \gamma H_{ef}$$

ale

- w wyniku niejednakowego działania ekranującego elektronów sąsiadujących podstawników przy **różnych wielkościach przyłożonego pola  $H$** . Podstawniki modyfikują zewnętrzne pole magnetyczne, zwiększając go lub zmniejszając.

**Widmo NMR** - wynik pomiaru energii zaabsorbowanej przez próbkę w funkcji

- **natężenia przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego** przy ustalonej częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego

lub

- **częstości promieniowania elektromagnetycznego** przy ustalonym natężeniu przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego

## Spektroskopia protonowego rezonansu jądrowego

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

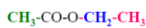
Spektroskopia  $^1\text{H}$  NMR „widzi” tylko te elementy strukturalne cząsteczki, które zawierają atomy wodoru

Widmo  $^1\text{H}$  NMR składa się z sygnałów (pasm) protonów **nierównocennych** chemicznie.

**Liczba pasm w widmie  $^1\text{H}$  NMR = liczbie rodzajów protonów w cząsteczce**

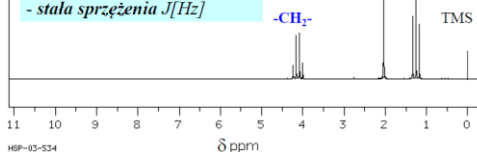
Liczba rodzajów protonów w cząsteczce zależy od gęstości chmury elektronowej, a więc od **sąsiedztwa** protonów.

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



Parametry pasma (sygnału):

- **położenie** ( $\delta$ ppm)
- **natężenie** (liczba atomów H)
- **multipletowość**  $M=n+1$
- **stała sprzężenia**  $J[\text{Hz}]$



Im większa gęstość elektronowa wokół jądra at. H tym jego sygnał leży bliżej sygnału wzorca TMS tj. przy mniejszej wartości  $\delta$ ppm.

#### Parametry pasma (sygnału) w widmie $^1\text{H}$ NMR

**Położenie** - zależy od gęstości elektronowej wokół protonu  
 - określa  $\nu$  lub  $H$  przy której nastąpił rezonans  
 - podaje się w jednostkach przesunięcia chemicznego  $\delta$ ppm  
 wartość 0  $\delta$ ppm przyjmuje się dla wzorca tetrametylosilanu TMS  
 typowy zakres wartości 13-0  $\delta$ ppm

**Natężenie** - pole powierzchni pod krzywą **proporcjonalne do liczby protonów** (intensywność)

**Multipletowość** - wynik sprzężenia z  $n$  sąsiadującymi protonami  
**multipletowość**  $M=n+1$

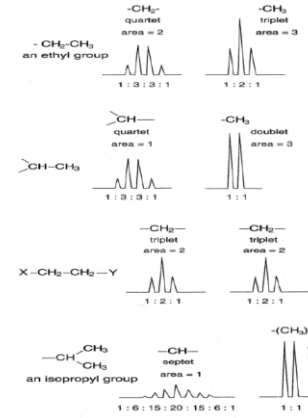
**Stala sprzężenia** – odległość linii w multiplicie mierzona w [Hz]  
 - jest miarą wielkości oddziaływania pomiędzy sprzęgającymi się protonami, dla protonów alkilowych  $J \approx 7$  Hz

**Parametry pasma (sygnału) w widmie <sup>1</sup>H NMR c.d.**

| n | multipletowość<br>n + 1 | względna intensywność linii<br>w multiplicie | nazwa multipletu |
|---|-------------------------|--|------------------|
| 0 | 1                       | 1  | singlet          |
| 1 | 2                       | 1 : 1  | dublet           |
| 2 | 3                       | 1 : 2 : 1                                    | tryplet          |
| 3 | 4                       | 1 : 3 : 3 : 1                                | kwartet          |
| 4 | 5                       | 1 : 4 : 6 : 6 : 4 : 1                        | kwintet          |
| 5 | 6                       | 1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1                      | sekszet          |
| 6 | 7                       | 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1                 | septet           |
| 7 | 8                       | 1 : 7 : 21 : 35 : 35 : 21 : 7 : 1            | oktet            |
| 8 | 9                       | 1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 1           | nonet            |

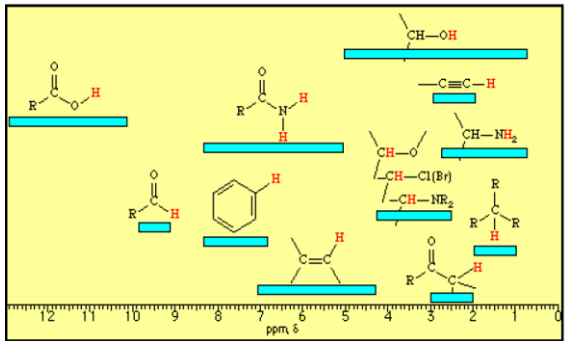
gdzie n – liczba sąsiadujących protonów, sprzęgających się z tą samą stałą sprzężenia

Charakterystyczne obrazy multipletów fragmentów strukturalnych często występujących w cząsteczkach związków organicznych



**M = n + 1**

<sup>1</sup>H NMR - wartości przesunięć chemicznych δppm dla wybranych elementów strukturalnych



**<sup>1</sup>H NMR - Tablice korelacji spektralno-strukturalnych**

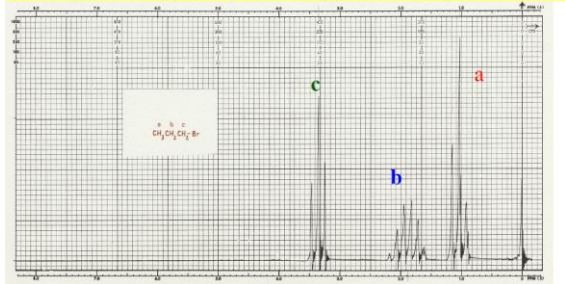
Wartości przesunięć chemicznych wybranych fragmentów strukturalnych

| Lp. | Fragment strukturalny                          | Przesunięcie chemiczne δppm | Intensywność pasma proporcjonalna do liczby protonów, H        |
|-----|--|-----------------------------|--|
| 1   | CH <sub>3</sub> -C-C                           | -0.9                        | 3  |
| 2   | CH <sub>3</sub> -C-Br                          | -1.6                        | 3  |
| 3   | CH <sub>3</sub> -C-CO-R                        | -1.0                        | 3  |
| 4   | CH <sub>3</sub> -C-CO-pierścień arom.          | -1.2                        | 3  |
| 5   | CH <sub>3</sub> -C-O-CO-R                      | -1.2                        | 3  |
| 6   | CH <sub>3</sub> -C-O-CO-pierścień arom.        | -1.6                        | 3  |
| 7   | CH <sub>3</sub> -CO-R, CH <sub>3</sub> -CO-O-R | -2.1                        | 3  |
| 8   | CH <sub>2</sub> -C-Br                          | -1.9                        | 2  |
| 9   | CH <sub>2</sub> -C=C=N                         | -1.7                        | 2  |
| 10  | CH <sub>2</sub> -Br                            | 3.3-4.5                     | 2  |
| 11  | CH <sub>2</sub> -C≡N                           | -2.3                        | 2  |
| 12  | CH <sub>2</sub> -CO-R                          | -2.4                        | 2  |
| 13  | CH <sub>2</sub> -CO-pierścień arom.            | -3.0                        | 2  |
| 14  | CH <sub>2</sub> -O-CO-R                        | -4.1                        | 2  |
| 15  | CH <sub>2</sub> -O-CO-pierścień arom.          | -4.3                        | 2  |
| 16  | -CH(Br) <sub>2</sub>                           | -5.7                        | 1  |
| 17  | Protony pierścienia aromatycznego              | -7                          | natężenie zależy od rodzaju pierścienia i sposobu podstawienia |

Przewidywanie widma <sup>1</sup>H NMR dla cząsteczki CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Br

a:b:c = 3:2:2

- a) -CH<sub>3</sub> ~ 0,85 δppm, natężenie 3H, tryplet, stała sprzężenia J ≈ 7 Hz
- b) -CH<sub>2</sub>- ~ 1,85 δppm, natężenie 2H, sekszet, stała sprzężenia J ≈ 7 Hz
- c) -CH<sub>2</sub>-Br ~ 3,4 δppm, natężenie 2H, tryplet, stała sprzężenia J ≈ 7 Hz



Przewidywanie widma <sup>1</sup>H NMR dla cząsteczki CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH

a:b:c:d = 3:2:2:1

