



Ústav analytické chemie
VŠCHT PRAHA

SPEKTROSKOPIE NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÉ REZONANCE

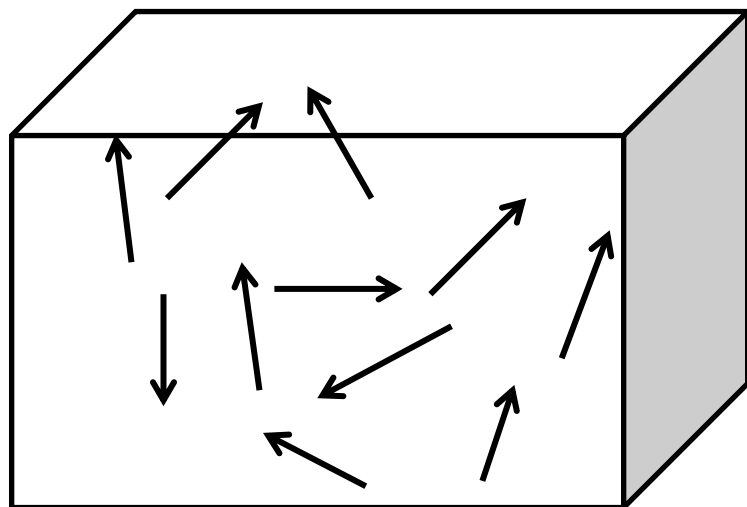


Obecné základy NMR

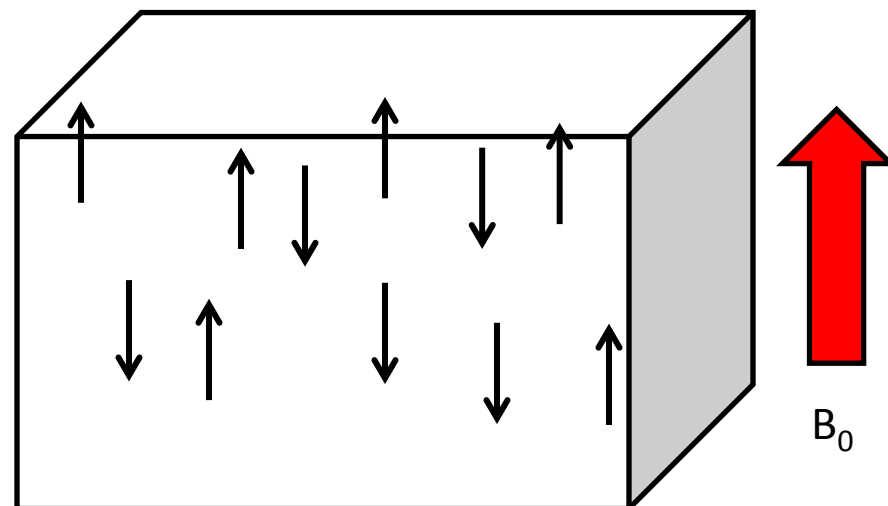
- nedestruktivní metoda strukturní analýzy
- zabývá se **rezonancí atomových jader**
- nutná podmínka pro měření NMR spekter:
 - **nenulový spin** atomového jádra (spinové kvantové číslo I)
 - sudý počet protonů a zároveň neutronů $\rightarrow I = 0$ (např. ^{12}C , ^{16}O)
 - lichý počet protonů/neutronů $\rightarrow I > 0$ (např. ^1H , ^{13}C , ^{15}N)
- počet vzniklých energetických hladin = $2I+1$
- $I = \frac{1}{2} \rightarrow 2$ orientace
- $I = 1 \rightarrow 3$ orientace (složitá spektra)
- oblast radiových vln (10^8 Hz)

Obecné základy NMR

V základním stavu jsou spiny orientovány náhodně, není mezi nimi energetický rozdíl (= jsou degenerované).

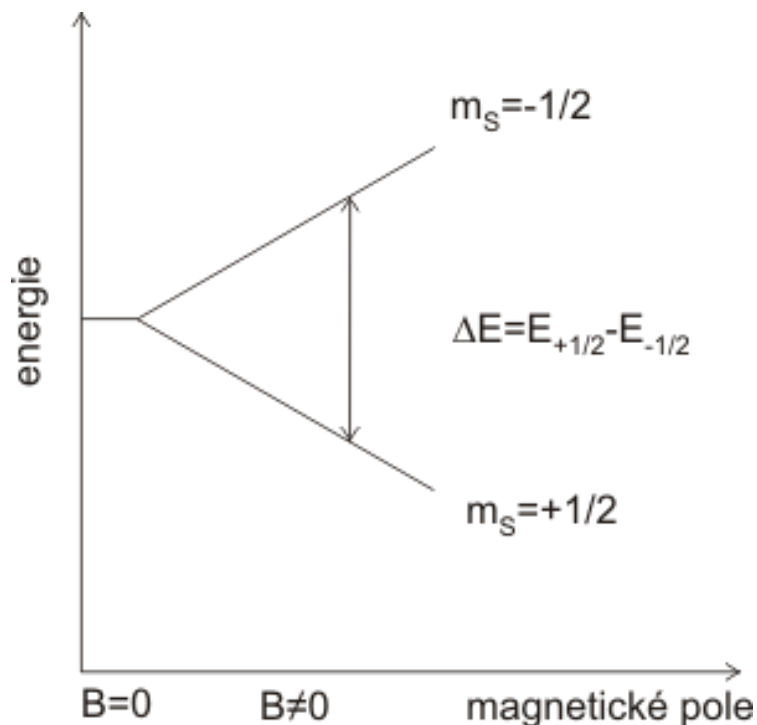


Vlivem silného magnetického pole se spiny uspořádají v souhlasném nebo opačném směru.



Vždy existuje malý přebytek jader uspořádaných souhlasně se směrem externího magnetického pole než nesouhlasně.

Obecné základy NMR



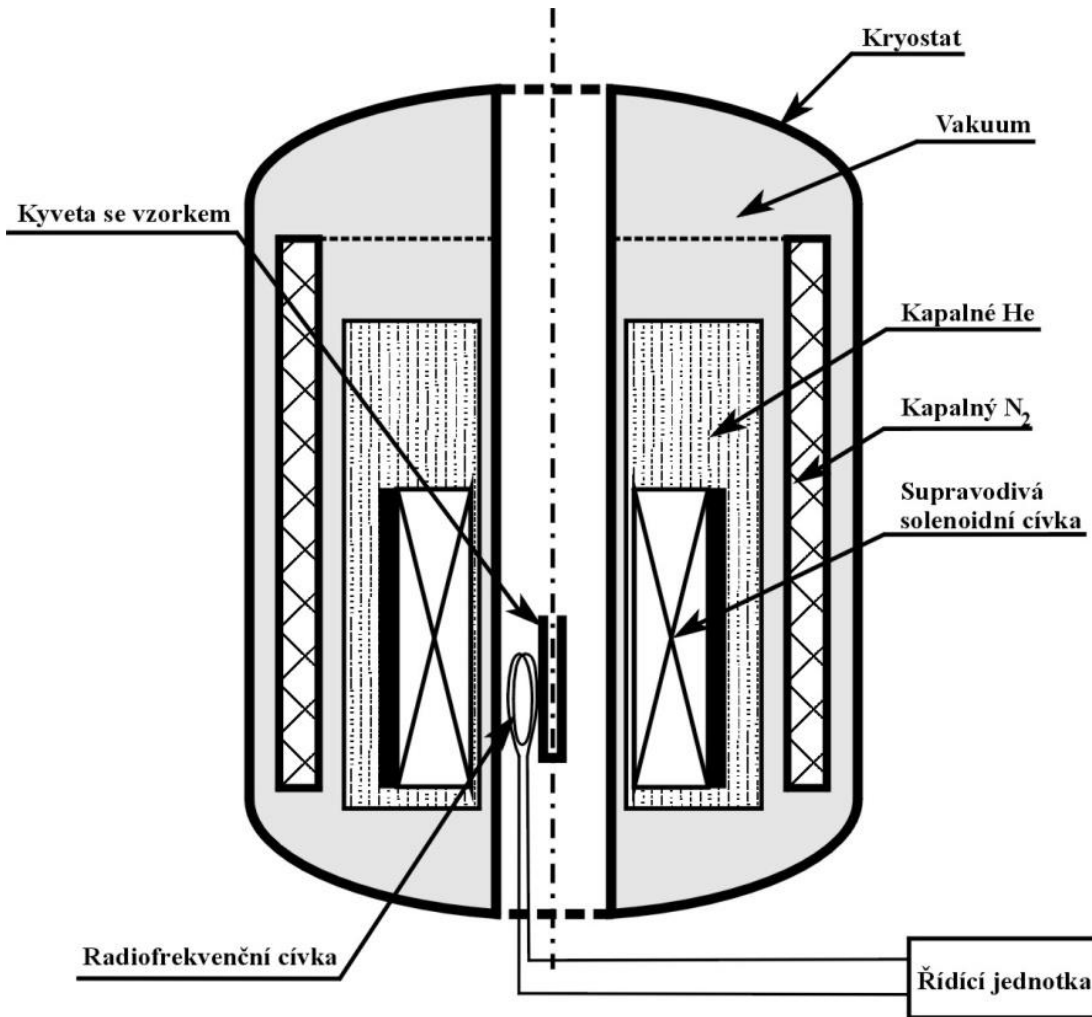
populace energetických hladin:
Boltzmanův zákon

$$\frac{N_{(-1/2)}}{N_{(+1/2)}} = e^{\frac{-\Delta E}{k \cdot T}}$$

pro ^1H při $B = 1 \text{ T}$ a $T = 300 \text{ K}$ je $\frac{N_{(-1/2)}}{N_{(+1/2)}} = 0,999993$

→ 7 jader z 1 000 000 umožňuje měření NMR

Instrumentace v NMR



- zdroj magnetického pole:
silný supravodivý magnet
(chlazení kapalným He)
- vzorek:
kyveta v ose magnetu
(rotace s frekvencí 20 – 50 Hz;
odstranění nehomogenity
magnetického pole)
- zdroj/detektor záření:
radiofrekvenční cívka

Instrumentace v NMR



Vzorek:

- nejčastěji **kapalina (roztok)**
- existuje i solid state NMR
- NMR plynů je málo frekventované

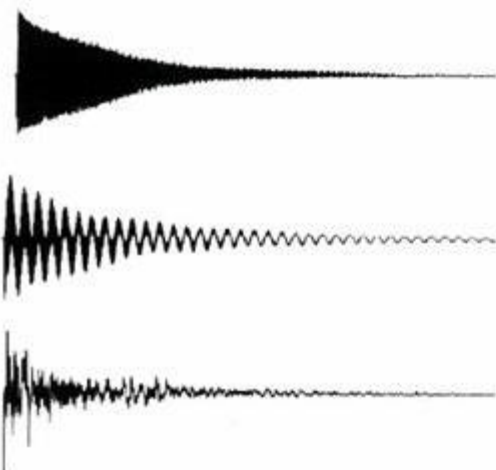
Použití **deuterovaných** rozpouštědel:

- minimalizace signálu ^1H rozpouštědla
- rozpouštědlo by nemělo obsahovat měřená jádra
- těžká voda D_2O , deuterovaný chloroform CDCl_3 , ...

kyveta pro NMR

https://en.wikipedia.org/wiki/NMR_tube#/media/File:NMR_sample.JPG

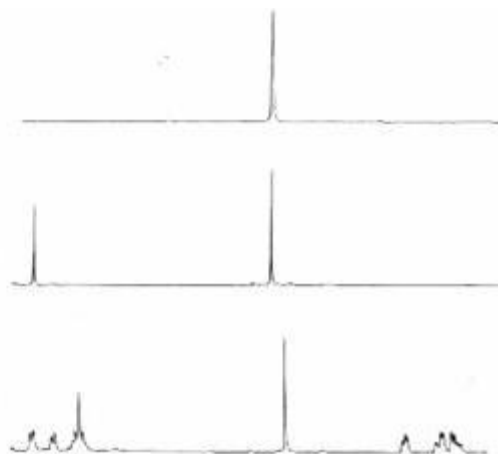
staženo 27.11.2017



FID

<http://www.process-nmr.com/nmr1.htm>

staženo 27.11.2017



Záznam:

Časová závislost elektrického proudu v detekčním systému (**FID** = free induction decay), který byl indukován po excitaci při obnově rovnovážného stavu.

Obnovení rovnovážného stavu =
relaxace jader

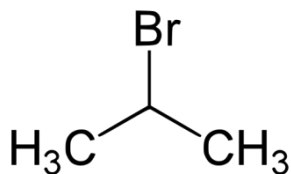
spin-mřížková, pak spin-spinová

Převod na spektrum pomocí **Fourierovy transformace**.

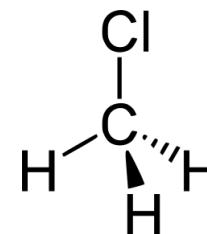
Parametry (^1H) NMR spektra

- Počet signálů**

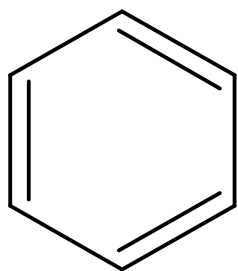
- počet neekvivalentních skupin (vodíků)
- informace o symetrii molekuly
- ekvivalentní jádra jsou nerozlišitelná:



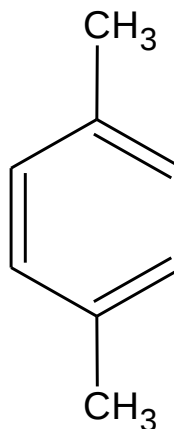
- ze symetrie
- v důsledku rychlé rotace



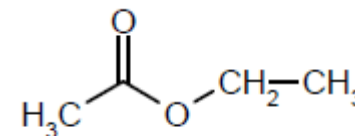
Určete počet signálů u následujících látek:



1 signál



2 signály



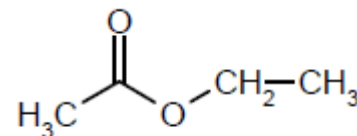
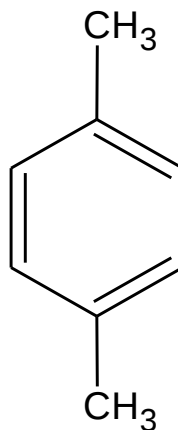
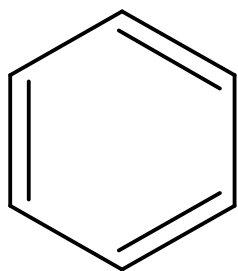
3 signály

Parametry (^1H) NMR spektra

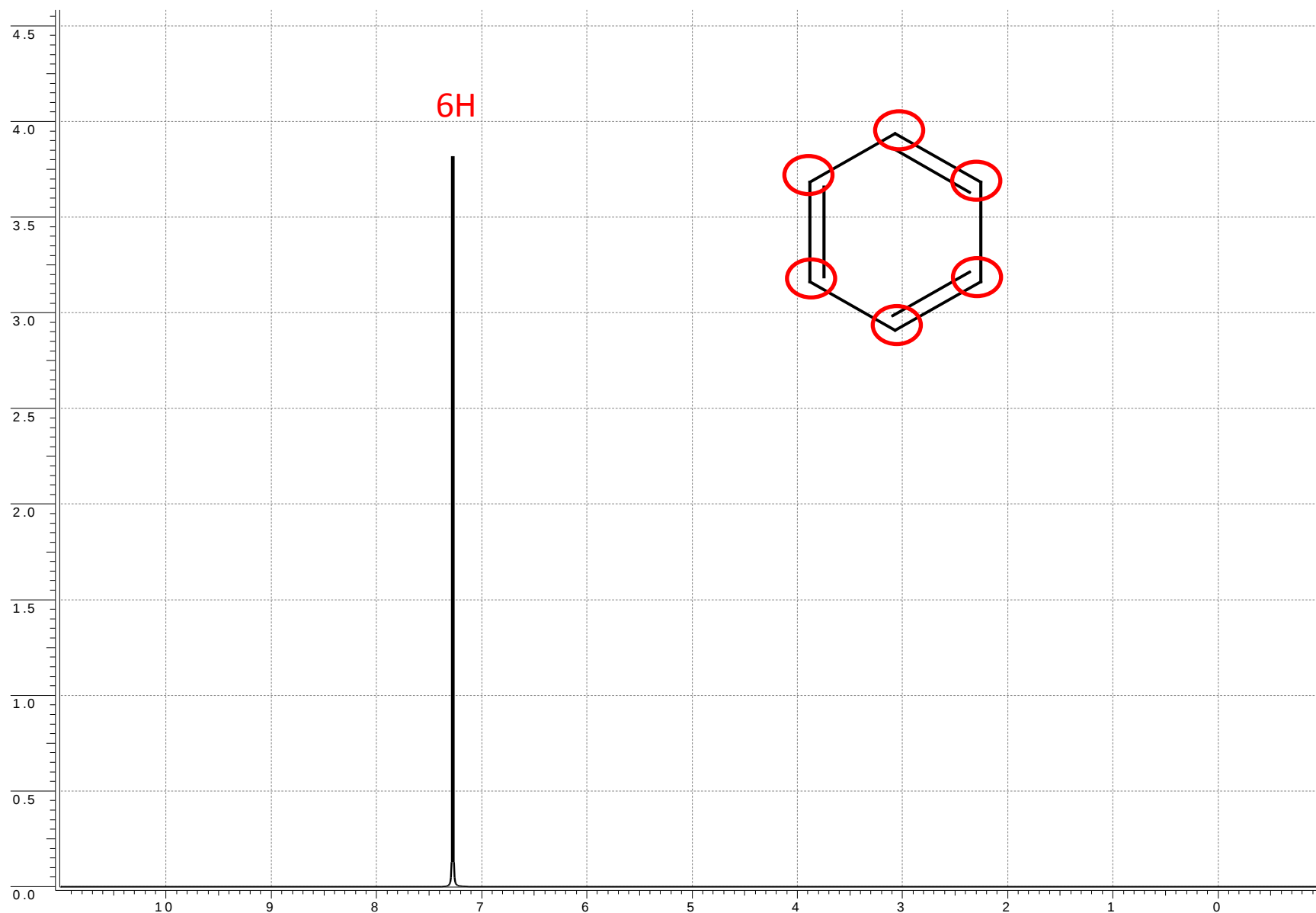
- **Relativní integrální intenzita**

- počet vodíků ve skupinách (jejich relativní poměr)
- informace o symetrii molekuly
- např. relativní integrální intenzita methylu (CH_3 -): celistvý násobek 3
relativní integrální intenzita methylenu ($-\text{CH}_2-$): celistvý násobek 2
- poměr relativních integrálních intenzit $\text{CH}_3:\text{CH}_2 = 3:2$

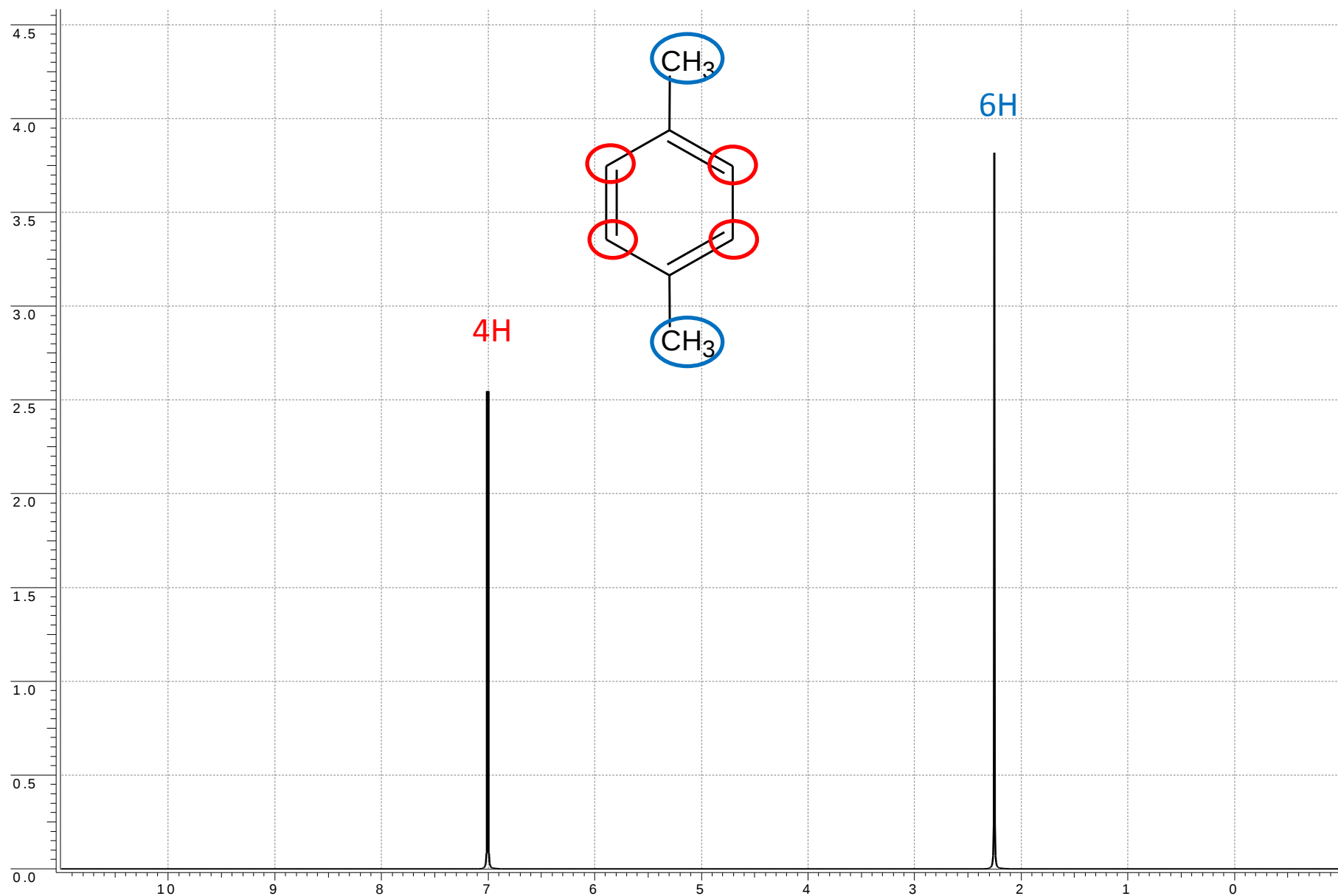
Určete u všech signálů těchto látek jejich relativní integrální intenzity:



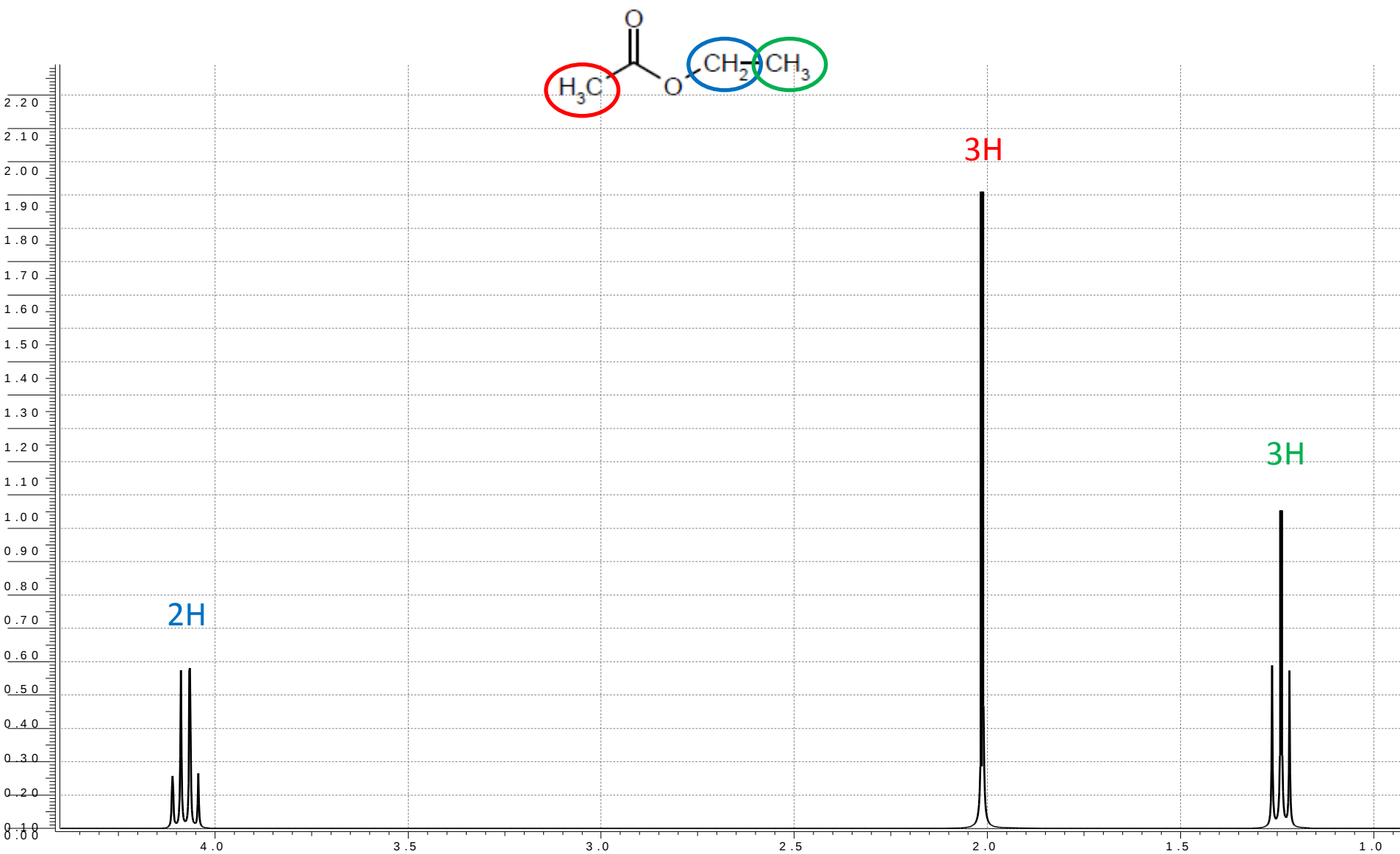
Počet signálů + jejich relativní intenzita



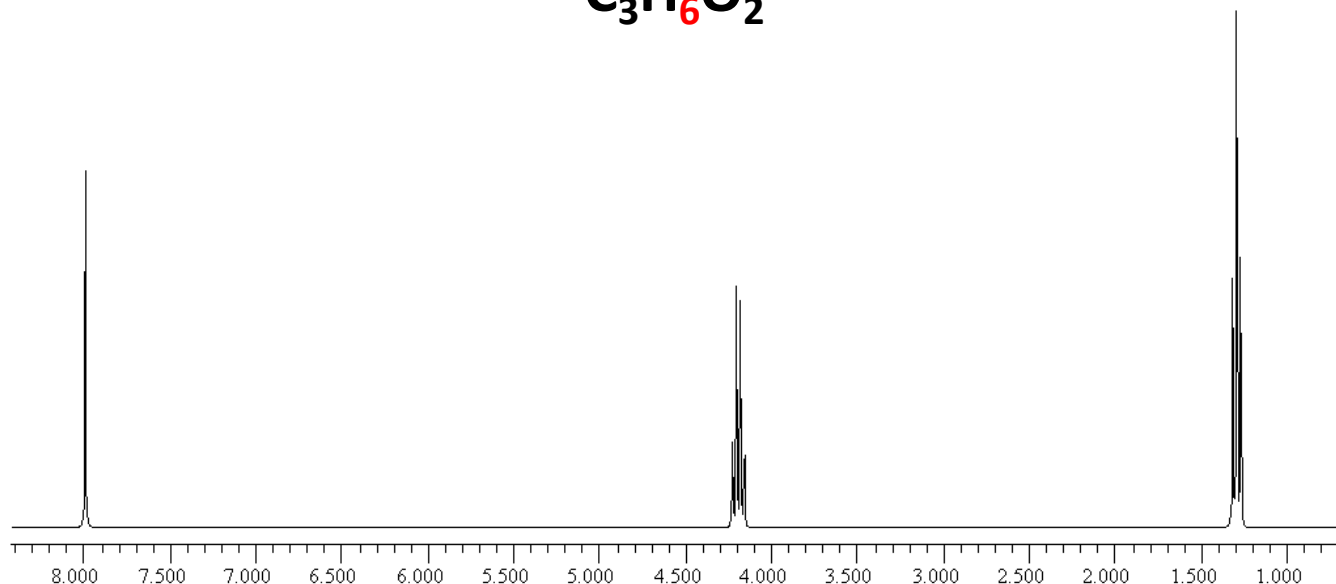
Počet signálů + jejich relativní intenzita



Počet signálů + jejich relativní intenzita



Relativní integrální intenzita



1

2

3

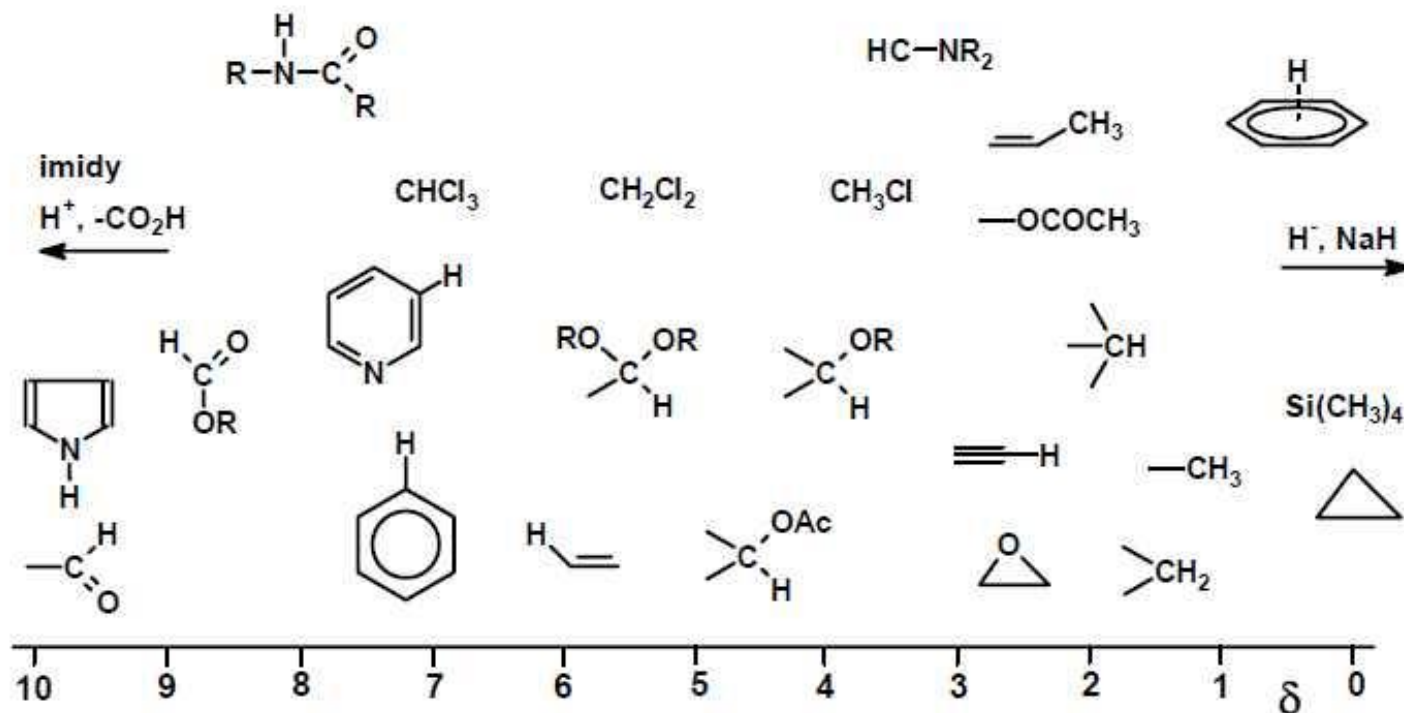
$$1 + 2 + 3 = 6$$

celková intenzita odpovídá 6 vodíkům

Parametry (^1H) NMR spektra

- **Chemický posun signálu**

- odráží vliv tzv. stínění okolních vazeb na dané jádro
- relativní veličina (nezávisí na magnetické indukci)
- relativní změna rezonanční frekvence oproti rezonanční frekvenci standardu
- standard: tetramethylsilan $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS)



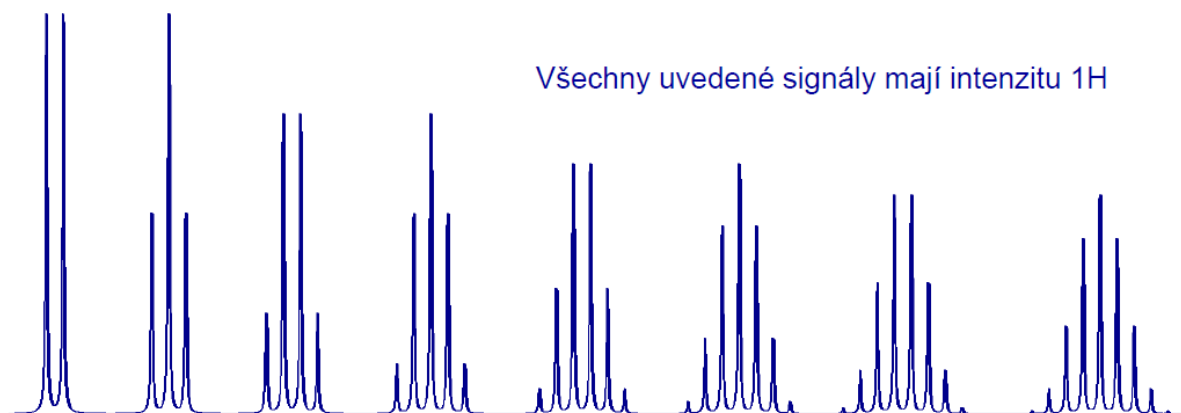
$$\delta = \frac{v - v_{ref}}{v_{ref}} \cdot 10^6$$

δ – chemický posun
 ν – frekvence signálu (Hz)
 ν_{ref} – frekvence standardu

Parametry (^1H) NMR spektra

- **Multiplicita signálu**

- jemná interakce v molekule
- počet linií signálu
- informace o počtu a typu (nejčastěji) vodíků v sousedních skupinách
- pravidlo $n+1$ (n je počet sousedních vodíků)



0	1	Singlet (s)
1	1 1	Dublet (d)
2	1 2 1	Triplet (t)
3	1 3 3 1	Kvartet (q)
4	1 4 6 4 1	Kvintet (kv)
5	1 5 10 10 5 1	Sextet (sex)
6	1 6 15 20 15 6 1	Septet (sep)
7	1 7 21 35 35 21 7 1	Oktet (o)
8	1 8 28 56 70 56 28 8 1	Nonet (n)

!!! Všechny NMR signály !!!
!!! jsou symetrické !!!

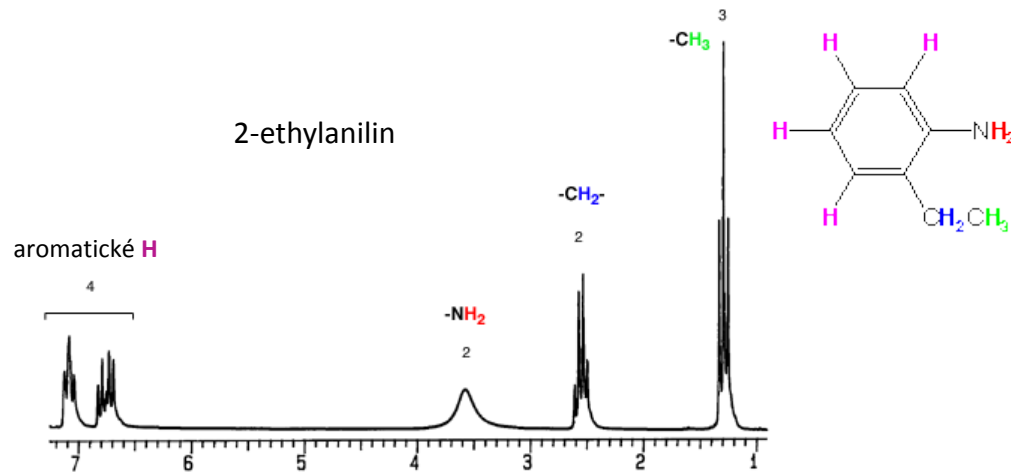
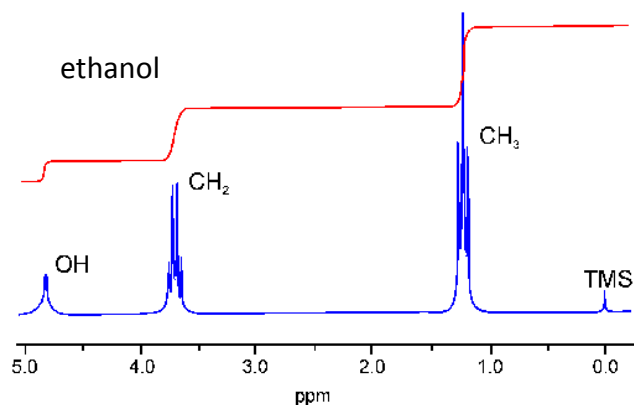
Intenzita jednotlivých linií může být v důsledku „střechového efektu“ různá, avšak pozice linií je symetrická.

Parametry (^1H) NMR spektra

- **Multiplicita signálu – výjimky z pravidel**

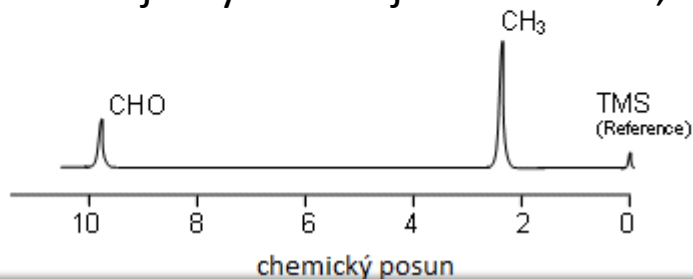
1. **Atomy vodíků vázané na heteroatomy (OH, NH_2 , také COOH)**

- podléhají disociaci $\rightarrow$ nereagují se sousedními vodíky
- signál: singlet, často širší v porovnání s ostatními signály; nepřipočítává se do multiplicity sousedních vodíků



2. **Vodík aldehydové skupiny**

- singlet, úzký
- chemický posun: 9 – 10 ppm
- interakce se sousedními jádry vodíků je velice malá, většinou nepozorovatelná



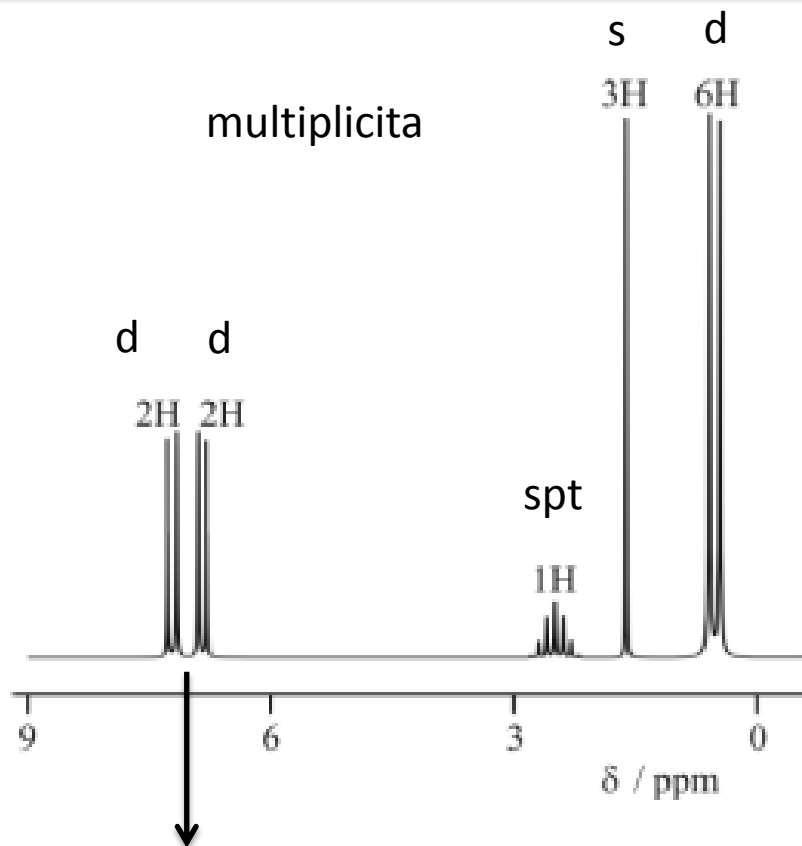
Číslo nenasycenosti (DBE = double bond equivalent)

- pokud je k dispozici sumární vzorec
$$\text{DBE} = n(\text{C}) - \frac{1}{2} n(\text{H}) + \frac{1}{2} n(\text{N}) + 1$$
$$n(\text{C}) = \text{počet čtyřvazných atomů}$$
$$n(\text{H}) = \text{počet jednovazných atomů}$$
$$n(\text{N}) = \text{počet trojvazných atomů}$$
- udává počet násobných vazeb a kruhů:
$$\text{DBE} = 1 \rightarrow 1 \text{ dvojná vazba nebo } 1 \text{ kruh}$$
$$\text{DBE} = 2 \rightarrow \begin{array}{l} \text{a) } 2 \text{ dvojně vazby} \\ \text{b) } 1 \text{ trojná vazba} \\ \text{c) } 2 \text{ kruhy} \\ \text{d) } 1 \text{ dvojná vazba} + 1 \text{ kruh} \end{array}$$

obecně:
$$\text{DBE} = 1 + \frac{1}{2} \sum n_i (v_i - 2)$$

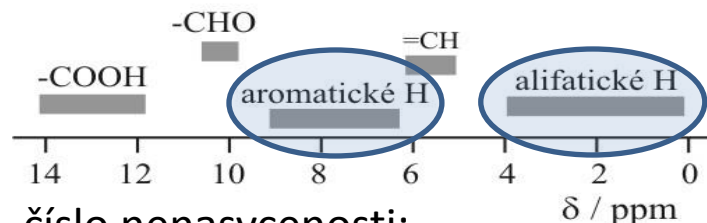
n_i = počet atomů s valencí v_i

Příklad: neznámá látka $C_{10}H_{14}$



počet signálů: 5

typy vodíků dle chemického posunu:



číslo nenasycenosti:

$$DBE = 10 - \frac{1}{2} \cdot 14 + 1 = 4$$

aromatické jádro (1 kruh + 3 dvojné vazby)

potvrzení z chemického posunu

benzen + 2 substituenty

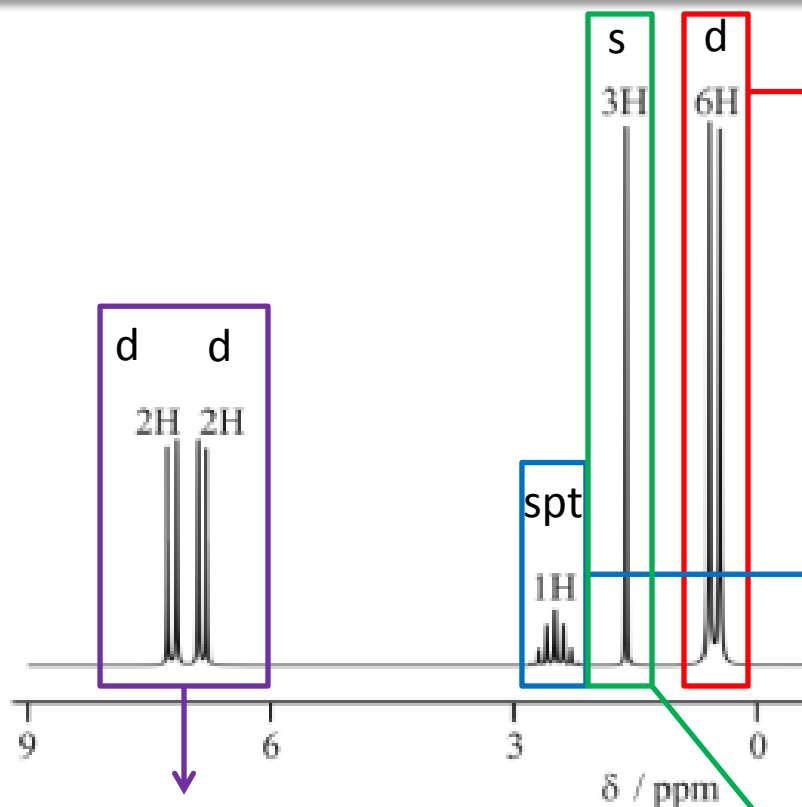
2 signály aromatických vodíků s intenzitou $2 + 2 = 4$, tj.

benzen se 4 vodíky, na dvou pozicích jsou substituenty

multiplicita (d + d) → každý z vodíků na benzenovém jádře má v sousedství 1 vodík

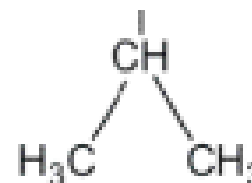
jediným řešením je substituce v polohách 1,4- (*para*)

Příklad: neznámá látka $C_{10}H_{14}$



skupina 6 ekvivalentních vodíků
v sousedství 1 vodík (dublet)

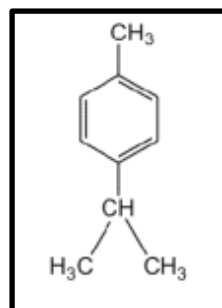
2x CH_3 skupina navázaná symetricky



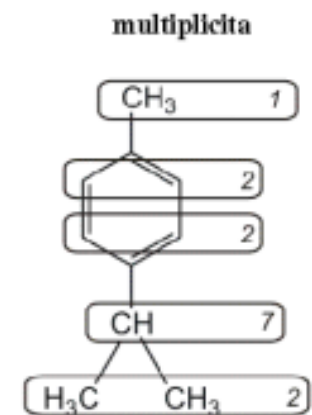
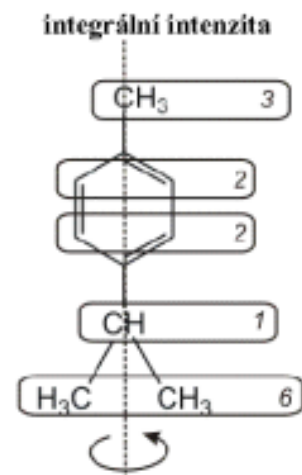
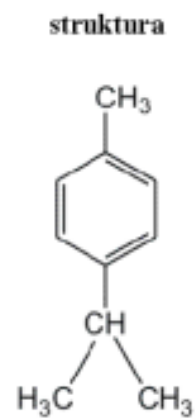
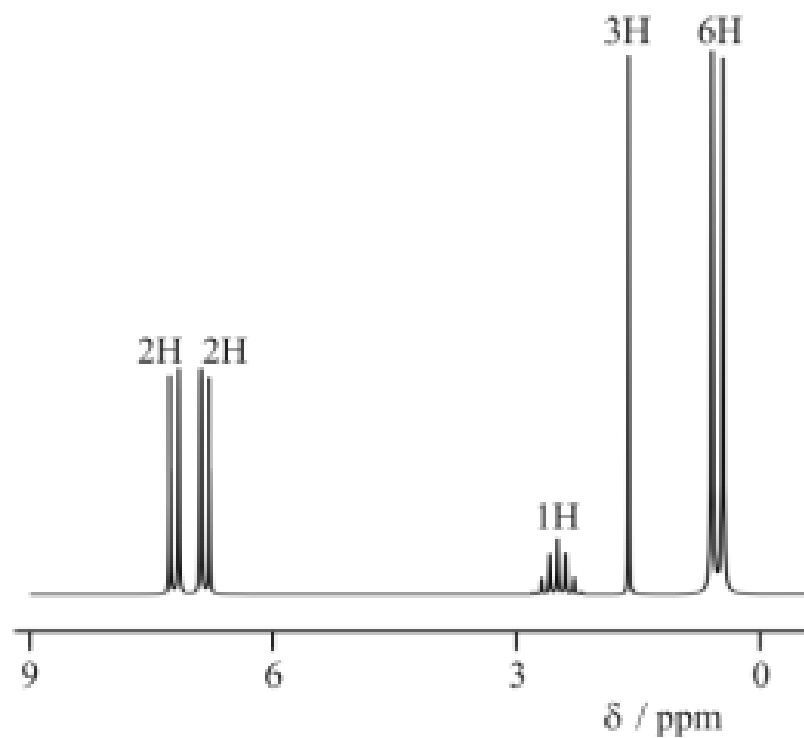
1 vodík
v sousedství 6 vodíků (spt)

benzen + 2 substituenty
2 signály aromatických vodíků s
intenzitou $2 + 2 = 4$, tj.
benzen se 4 vodíky, na dvou pozicích
jsou substituenty (z multiplicity plyne
para substitute)

3 vodíky
v sousedství 0 vodíků (s)



Příklad: neznámá látka $C_{10}H_{14}$



<http://old.vscht.cz/anl/cach2/NMR/spektroskopieNMR.html>

<http://webspectra.chem.ucla.edu//>