

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)



Podstawy fizyczne

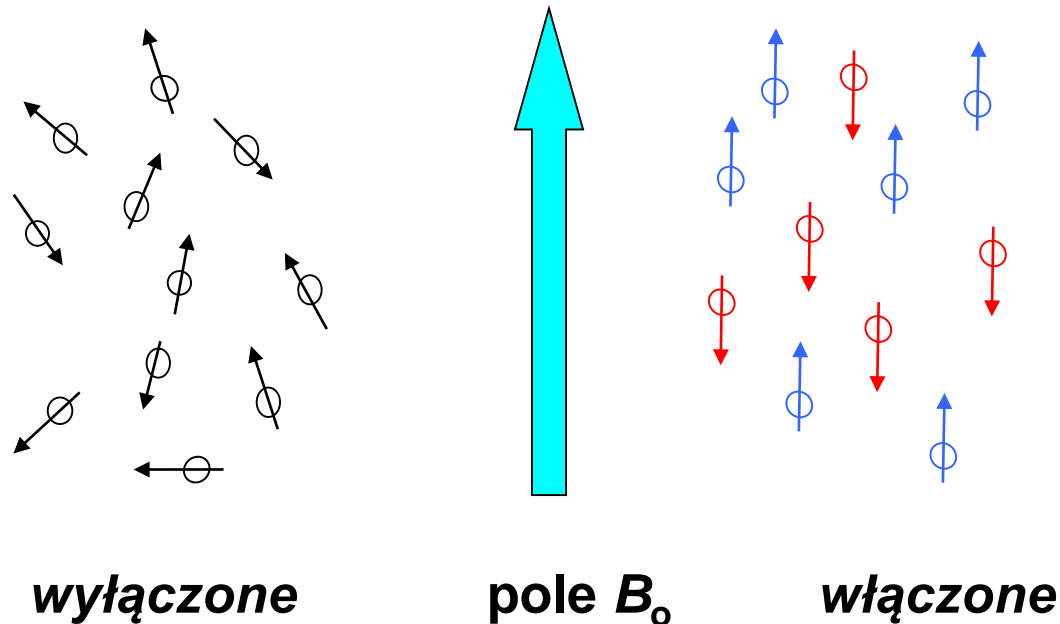
- Jądra atomowe zawierające nieparzystą liczbę protonów lub neutronów mają niezerowy własny moment pędu (spin).
- Zgodnie z regułami opisu wielkości wektorowych w mechanice kwantowej, jednocześnie może być obserwowalna tylko długość wektora oraz wartość jednej z jego składowych (tzw. rzut tego wektora na wyróżnioną oś, nazywaną osią kwantowania).
- Długość wektora własnego momentu pędu jądra atomowego wynosi

$$|\vec{I}| = \hbar \sqrt{I(I + 1)}$$

I = spinowa liczba kwantowa, może przyjmować wartości 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, ...

Podstawy fizyczne

Spiny jądrowe w polu magnetycznym



B_0 - indukcja magnetyczna, jednostka: T (tesla)

- wartości B_0 stosowane obecnie w spektroskopii NMR są rzędu 5-20 T
- jądra ^1H absorbują promieniowanie z zakresu fal radiowych (300-800 MHz)

Podstawy fizyczne

- Składowa **z** momentu pędu wyraża się następującym wzorem:

$$I_z = m_I \hbar \quad m_I = \{I, I - 1, \dots, -I\}$$

- Zatem możliwych jest **2I + 1** orientacji spinu jądra względem wyróżnionego kierunku, odpowiadających możliwym wartościom jądrowej magnetycznej liczby kwantowej **m_I**
- W przypadku m.in. protonu (jądra atomu wodoru ¹H) **I = 1/2**

$$|\vec{I}| = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad I_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

- Moment magnetyczny związany jest ze spinem następującą zależnością:

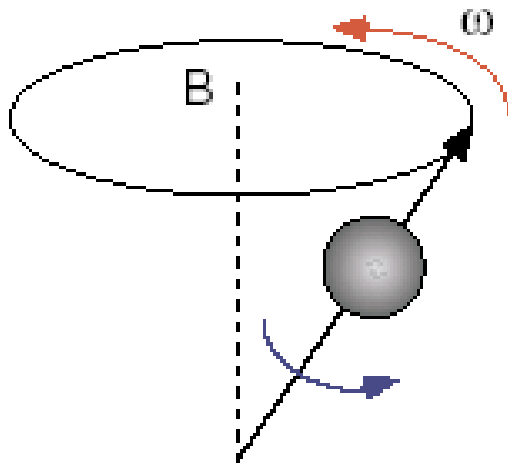
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

Podstawy fizyczne

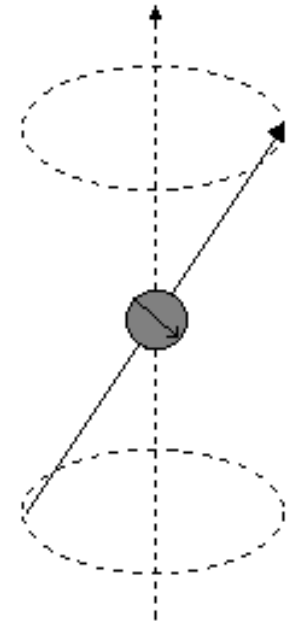
- Jądro magnetyczne zachowuje się jak dipol magnetyczny; pole magnetyczne „usiłuje” ustawić go zgodnie z kierunkiem B_0 , ale własny moment pędu jądra wywołuje ruch precesyjny (kołowy) wektora μ , **precesję Larmoura**.
- Odpowiednikiem 2 stanów spinowych są - równoległa i antyrównoległa orientacja składowej z momentu magnetycznego μ względem zewnętrznego pola B_0 .



Felix Bloch



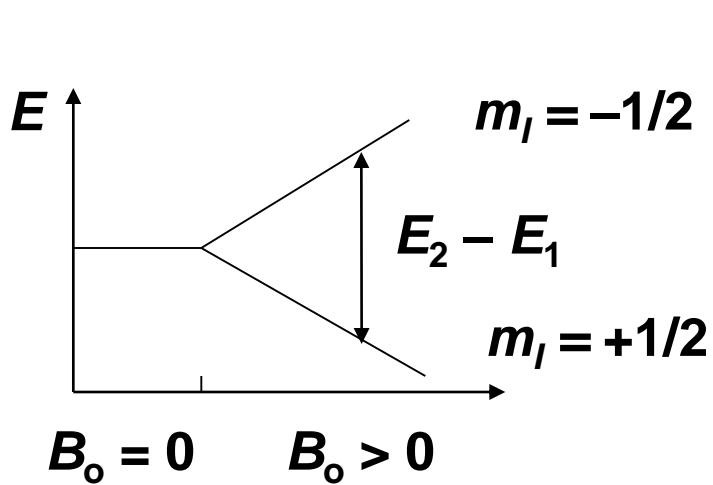
$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0$$



- **częstotliwość Larmoura** ω_0 jest proporcjonalna do indukcji magnetycznej B_0
- współczynnik magnetogiryczny (żyromagnetyczny) γ - charakterystyczny dla danego jądra
znak γ oznacza kierunek precesji

Podstawy fizyczne

- Ustawienie korzystniejsze energetycznie odpowiada sytuacji, kiedy składowa **z** spinu ustawiona jest w równoległe do kierunku pola



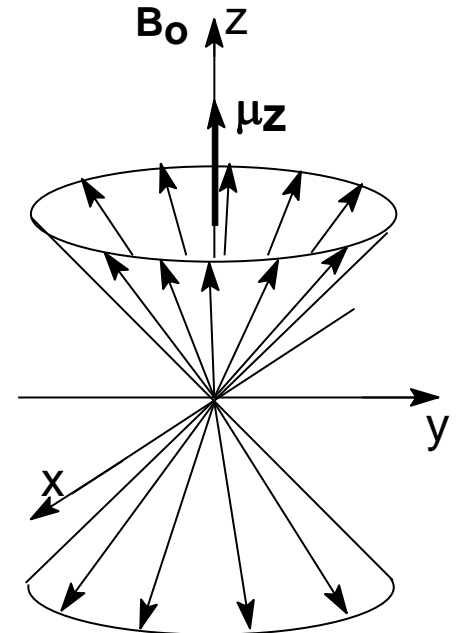
$$m_I = +\frac{1}{2}$$

- Absorpcja energii, $h\nu$, prowadzi do inwersji wektora μ (zmiana stanu spinowego).

- Warunek rezonansu:

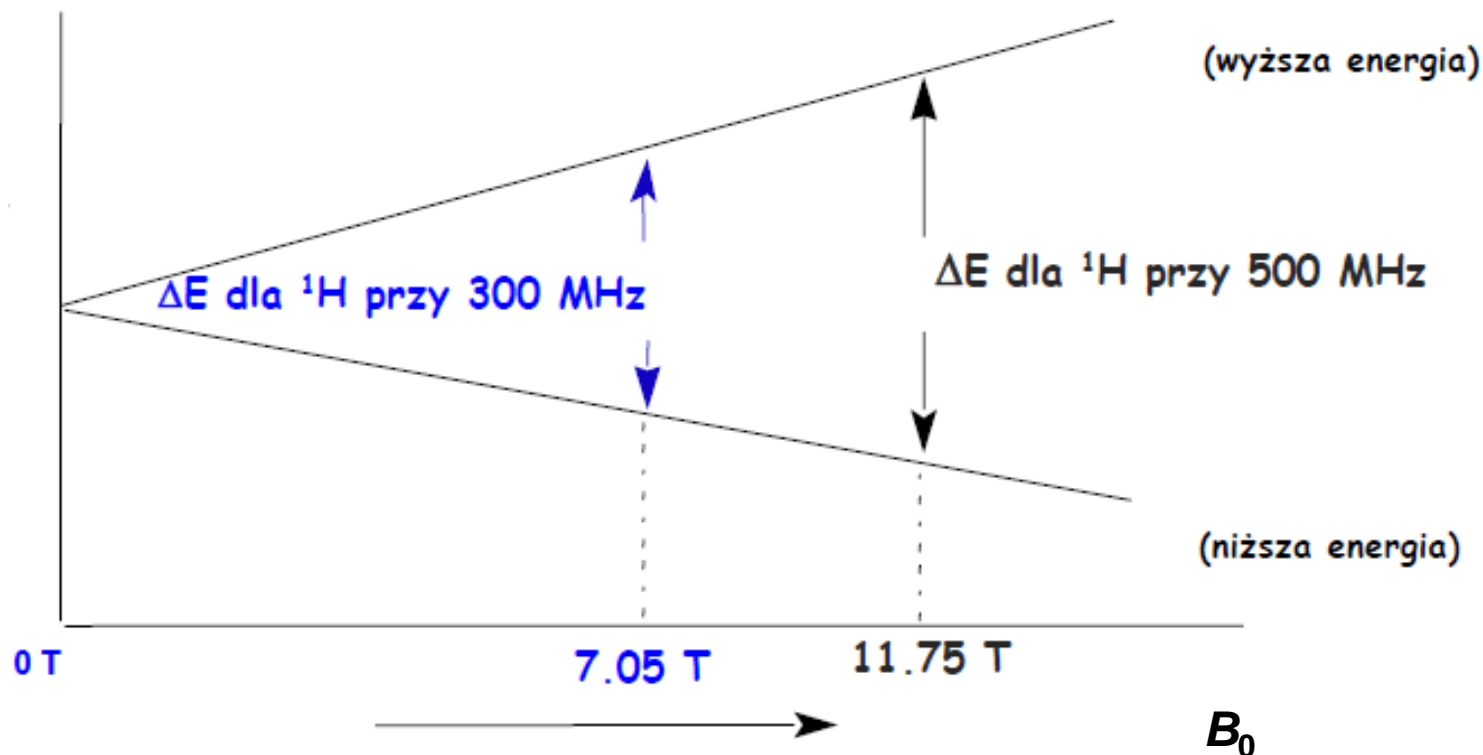
$$\nu_0 = \omega_0/2\pi = (1/2\pi) \cdot \gamma \cdot B_0$$

$$\Delta E = h/2\pi \cdot \gamma \cdot B_0$$



Podstawy fizyczne

Zależność pomiędzy indukcją magnetyczną a częstotliwością promieniowania absorbowaną przez jądra ^1H



Obsadzenie stanów spinowych

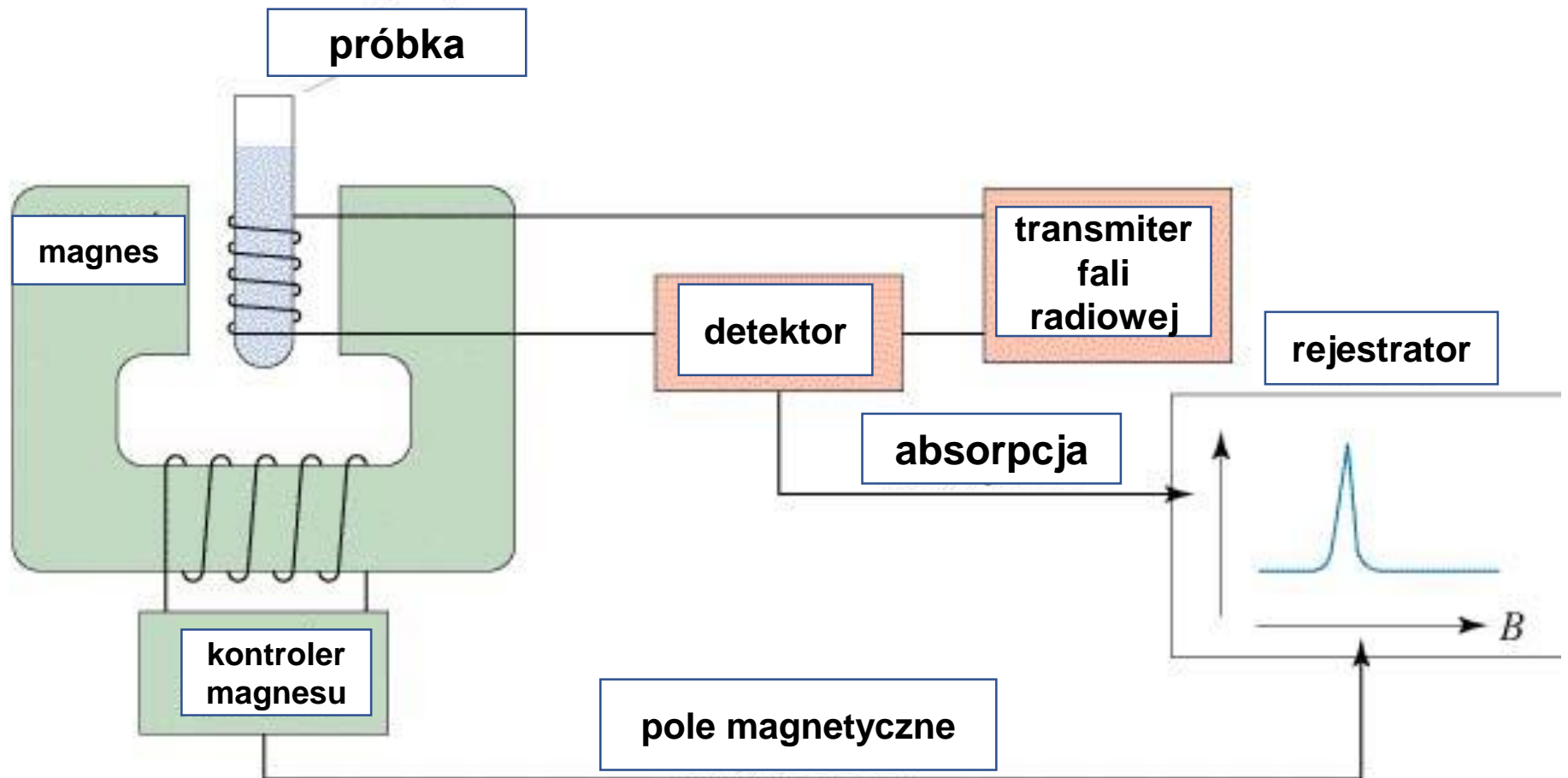


- Obsadzenie poziomów: rozkład Boltzmanna
- Przykładowo dla próbki zaw. jądra ^1H w polu $B_0 = 1.41 \text{ T}$ w temperaturze 298 K , stosunek populacji spinów β i α wynosi 0.9999382 , czyli występuje tylko bardzo mały nadmiar stanów spinowych o niższej energii.
- Jeśli $N_\alpha = 10^6$ to $N_\beta = 999\,938$
- $N_\alpha - N_\beta = 1\,000\,000 - 999\,938 = 62$
- Nadmiar jąder ^1H w stanie podstawowym 62 ppm

WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE WYBRANYCH JĄDER

Jądro	Spin I	Zawartość naturalna [%]	Częstotliwość rezonansowa [MHz] ($B_0=2.3488$ T)	Współczynnik żyromagnetyczny [10^7 rad T ⁻¹ s ⁻¹]
¹H	1/2	99.98	100.000	26.7519
²H	1	0.016	15.351	4.1066
¹²C	0	98.90	-	-
¹³C	1/2	1.108	24.144	6.7283
¹⁴N	1	99.63	7.224	1.9338
¹⁵N	1/2	0.37	10.133	-2.712
¹⁶O	0	99.96	-	-
¹⁹F	1/2	100.00	94.077	25.181
²⁹Si	1/2	4.70	19.865	-5.3188
³¹P	1/2	100.00	40.481	10.841

Spektrometr NMR



Aparatura NMR



Magnes nadprzewodzący ($B_0 = 10-20$ T)

- Ciekły N_2
- Ciekły He

Wykonanie pomiaru NMR

- przygotowanie próbki
 - przygotowanie wzorca
 - wybór sondy
 - strojenie
 - lokowanie i szimowanie.
-
- próbki do analiz NMR są przygotowywane w specjalnych próbkówkach szklanych (zwykle o średnicy 5 mm)
 - próbkę należy rozpuścić w rozpuszczalniku deuterowanym
 - sygnał deuteronu (jądra ^2D) służy do stabilizacji pola magnetycznego spektrometru.

Typowe rozpuszczalniki

- **Chloroform- d₁**
- **Aceton-d₆**
- **Dimetylosulfotlenek-d₆**
- **Tlenek deuteru D₂O**

Acetonitryl-d₃

Benzen-d₆

Dichlorometan- d₂

Dimetyloformamid- d₇

Metanol-d₄

Tetrahydrofuran-d₈

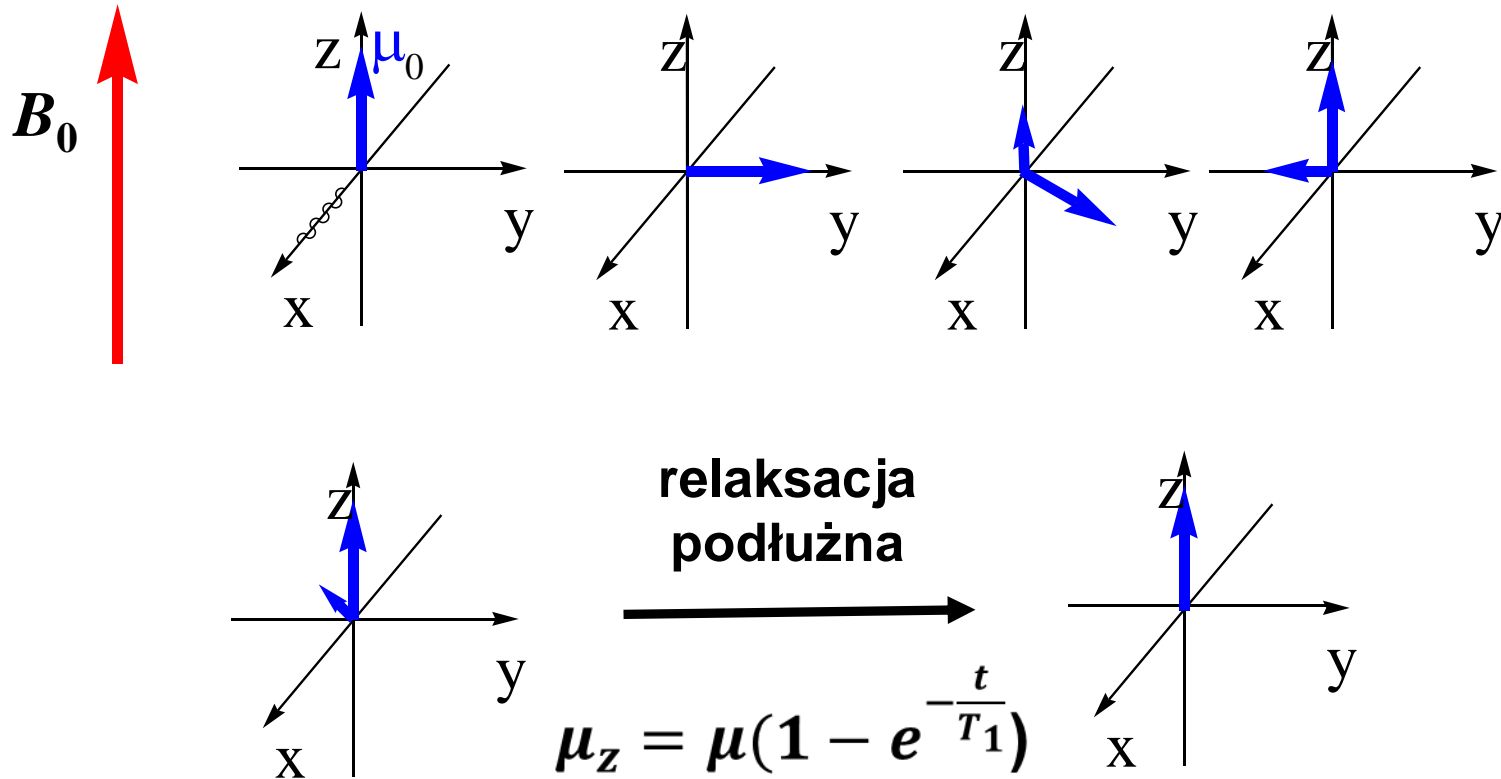
Toluen-d₈

Sondy NMR

Sondy NMR generują sygnały radiowe o różnej częstotliwości w celu obserwacji rezonansu wybranych jąder magnetycznych:

- sondy wysokiej częstotliwości do pomiaru rezonansu ^1H i ^{19}F
- sondy niskiej częstotliwości do pomiaru rezonansu ^{13}C
- tzw. sondy szerokopasmowe – możliwość dostrojenia częstotliwości w szerokim zakresie

Powstawanie i zanik sygnału NMR



Oscylujące pole B_1 w płaszczyźnie XY może powodować odwrócenie wektora μ .

Pomiar widma NMR

Historyczna **metoda fali ciągłej** pomiaru widma NMR:

- **przemiatanie częstością**

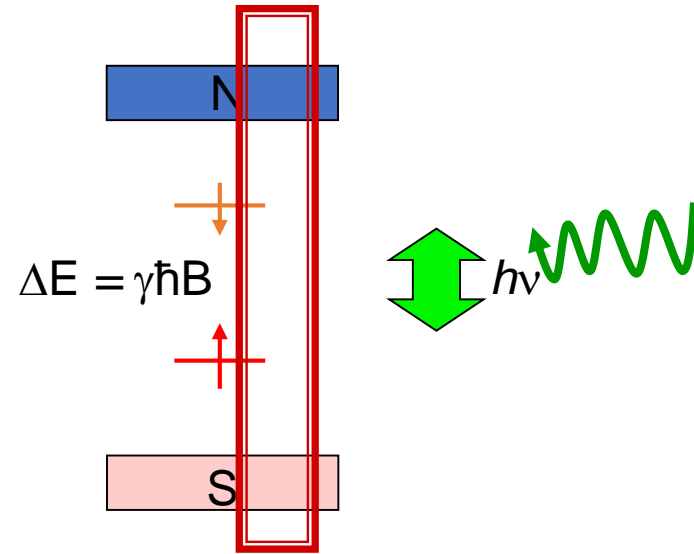
pomiar absorpcji promieniowania radiowego przy zmianie jego częstości

Jądra znajdujące się w różnych otoczeniach chemicznych po kolei spełniają warunek rezonansu.

- **przemiatanie polem** przy stałej częstości

Metoda bardzo powolna.

Współcześnie tej metody się nie stosuje.



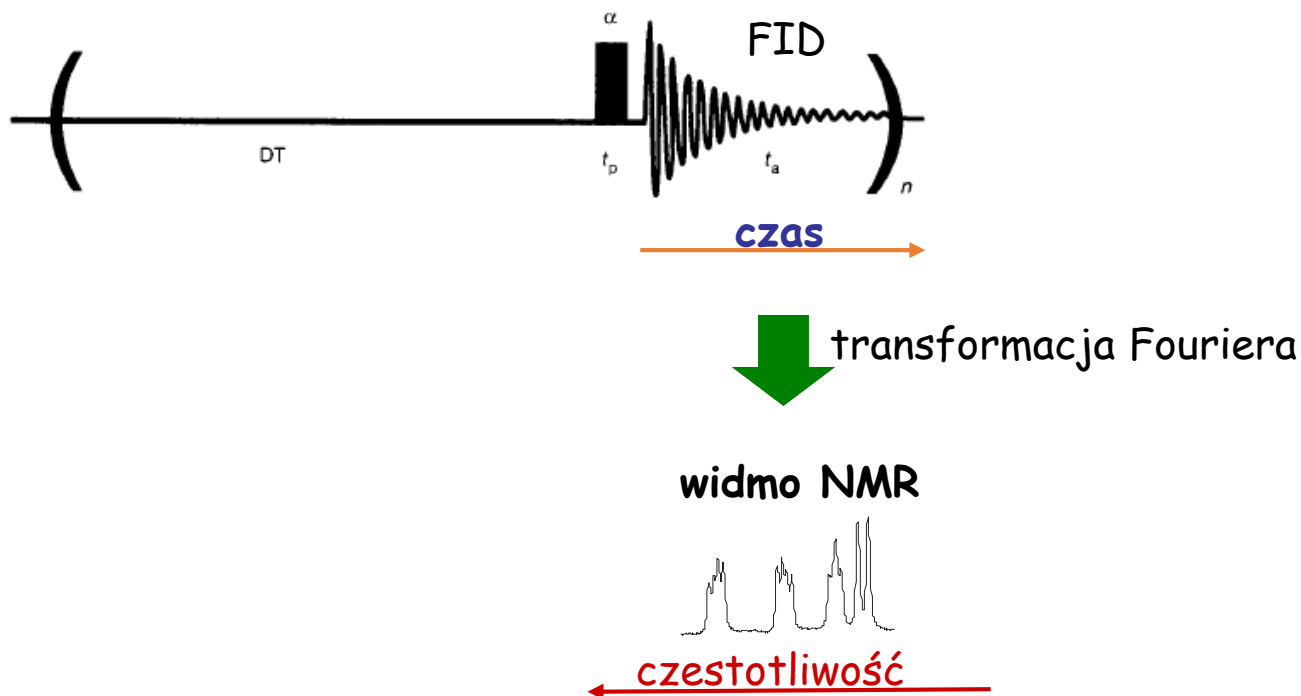
próbka umieszczona w polu magnetycznym

warunek rezonansu:

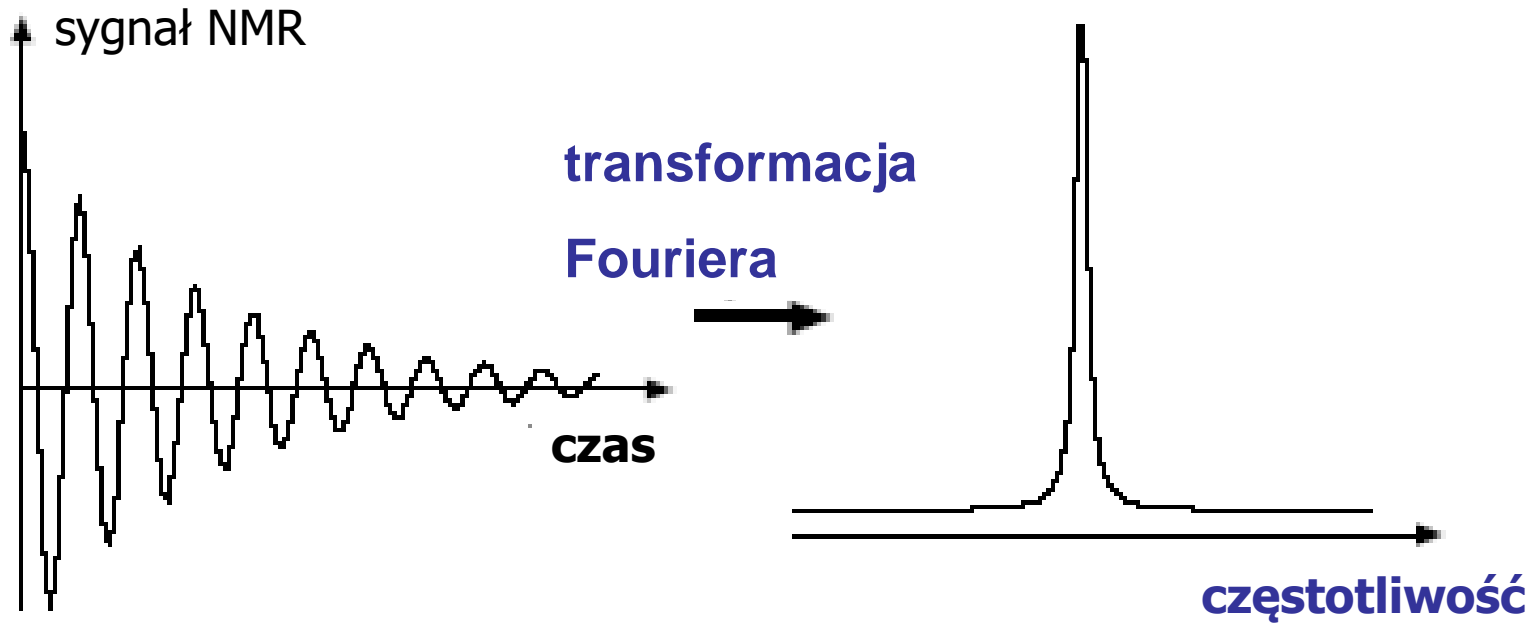
$$\nu = \gamma B / 2\pi$$

Metoda impulsowa w spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego

Polega na **wzbudzeniu jednocześnie wszystkich częstości** jednym impulsem o częstości radiowej, **zbieraniu odpowiedzi w domenie czasu** (jednocześnie całego zakresu) a następnie konwertowanie jej do pożądanego widma — zależności od częstości w procesie transformacji Fouriera (FT).



Rejestracja i przekształcenie sygnału NMR

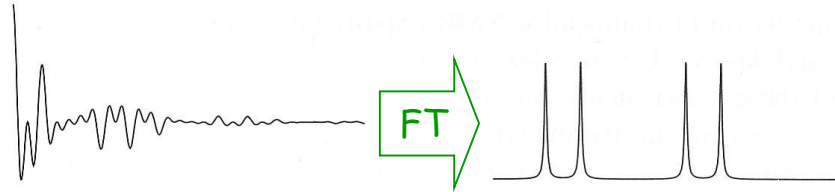


$$F(\nu) \propto \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt$$

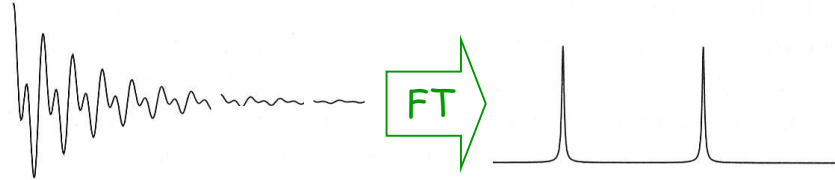
Transformacja Fouriera - procedura matematyczna, przekształcająca funkcję zależną od **czasu** w funkcję **częstotliwości**

domena czasu $\xrightarrow{\text{FT}}$ domena częstotliwości

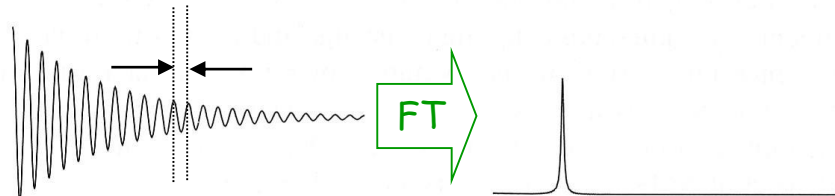
- złożenie wielu częstotliwości



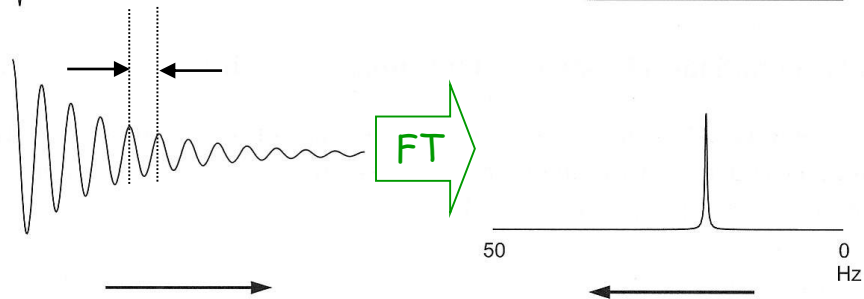
- dwie częstotliwości



- większa częstotliwość

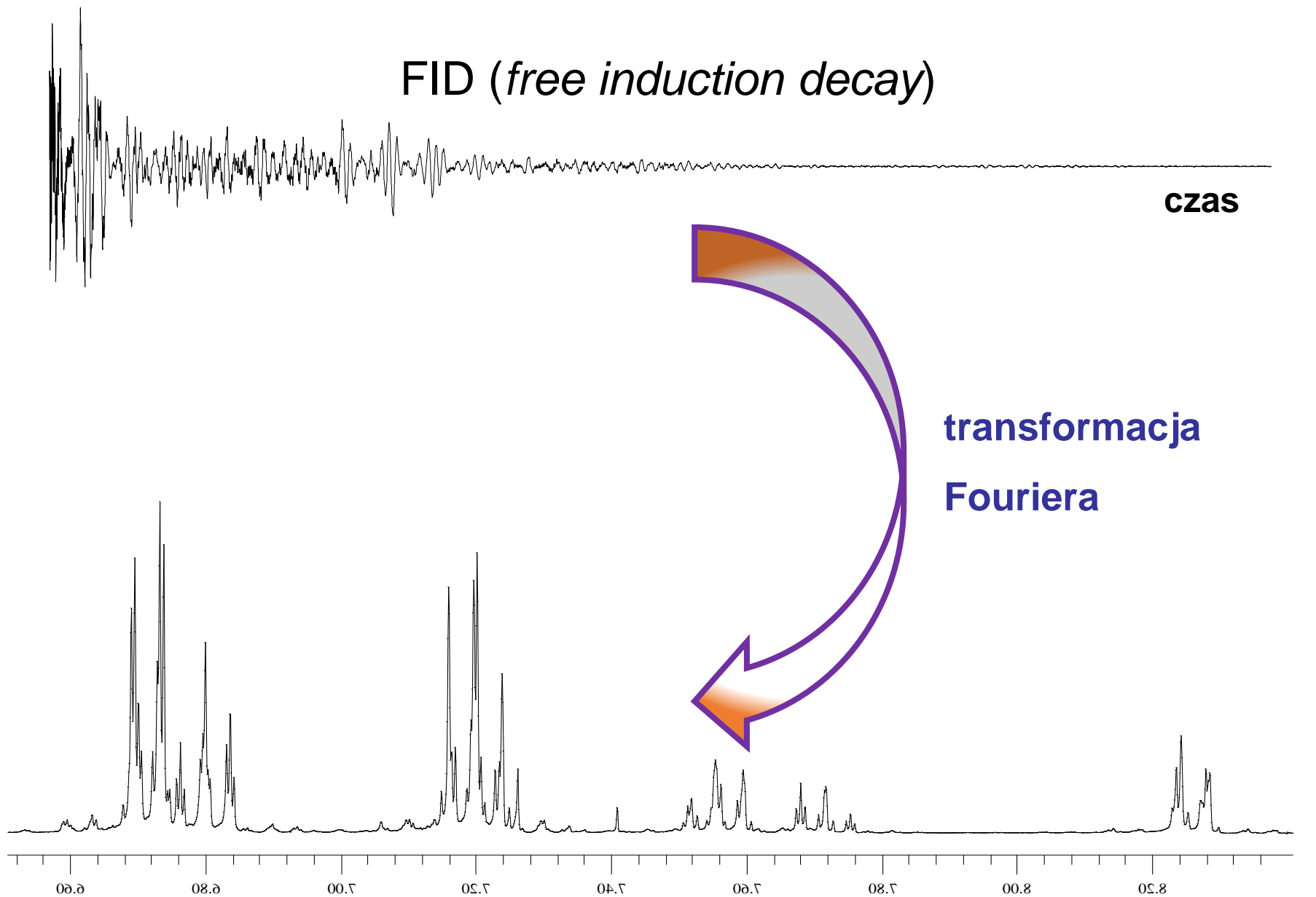


- mniejsza częstotliwość



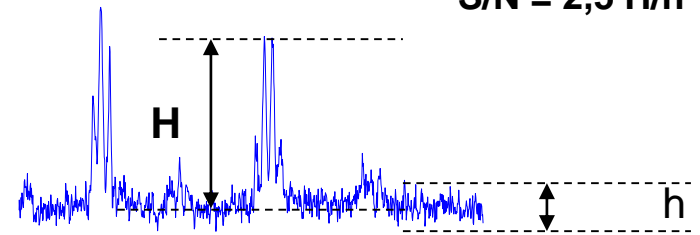
Rejestracja i przekształcenie sygnału NMR

FID (*free induction decay*)



Wymagania stawiane widmu NMR:

S/N = 2,5 H/h



•dobra czułość

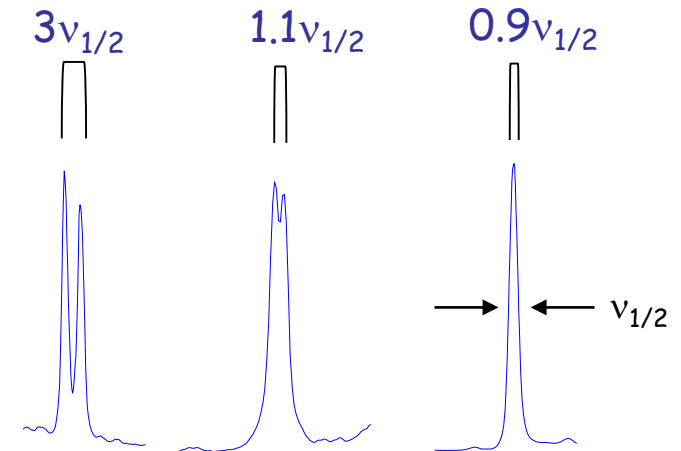
$\sim B_0^2, \gamma^3$; zawartość izotopu, stężenie

Akumulacja n widm \rightarrow sygnał rośnie n razy, szum – $n^{1/2}$ razy; poprawa S/N: $n^{1/2}$

Warunki pomiaru muszą być takie same. **Niezbędne jest wykonanie wielu widm.**

•dobra rozdzielczość

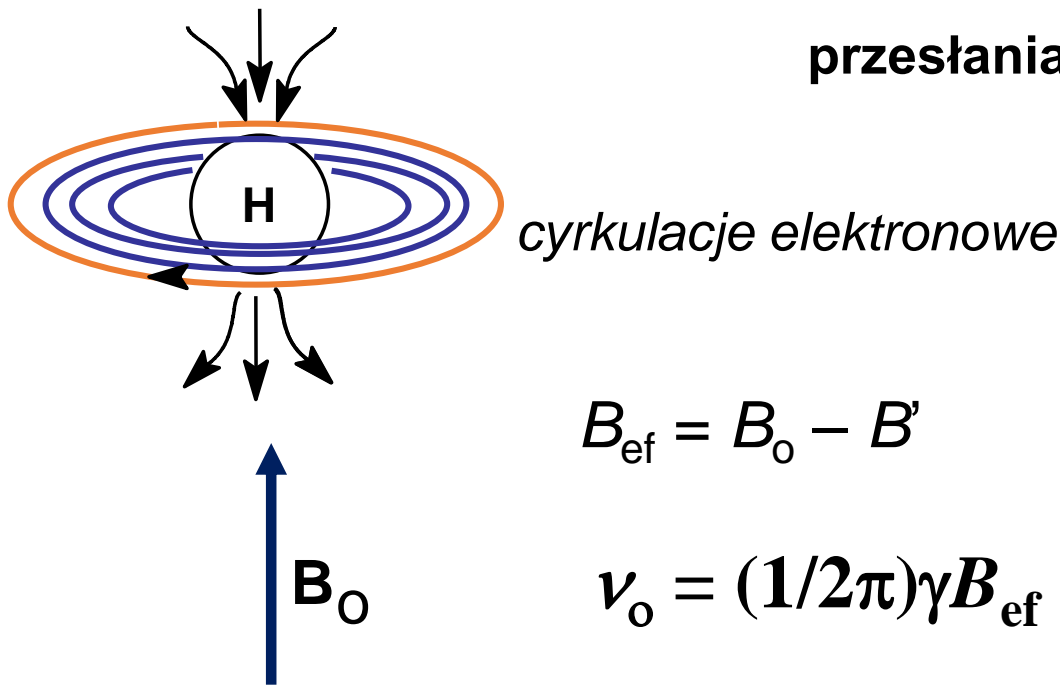
rozdzielczość - zdolność spektrometru do rozdzielenia blisko leżących sygnałów; minimalna różnica częstości dla jakiej można obserwować oddzielne sygnały. Jeśli 2 linie są w odległości mniejszej niż ich szerokości połówkowe, następuje całkowite zlanie. Wysoka rozdzielczość $< 0,5$ Hz.



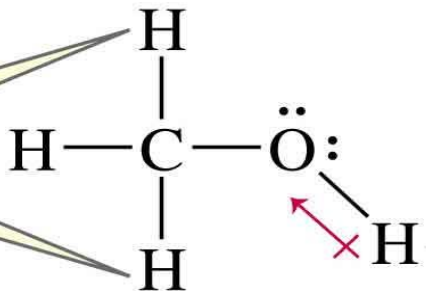
Przesunięcie chemiczne w widmach NMR

Przesłanianie jąder przez elektrony

lokalne pole magnetyczne B'



silniej przesłanianiane



słabiej przesłanianiane

Przesłanianie i odsłanianie jąder magnetycznych

- Pole magnetyczne działające na jądro B_{ef} , (pole efektywne) jest mniejsze niż B_0 :

$$B_{\text{ef}} = B_0 \cdot (1 - \sigma)$$

σ – stała przesłaniania

- **przesłanianie** – silniejsze ekranowanie, sygnały przesuwają się w prawo
- **odsłanianie** - słabsze ekranowanie, sygnały przesuwają się w lewo

Przykład:

Jądra wodoru „odczuwają” silniejsze pole B_{ef} (są bardziej odsłaniane) w chlorku metylu niż w metanie.

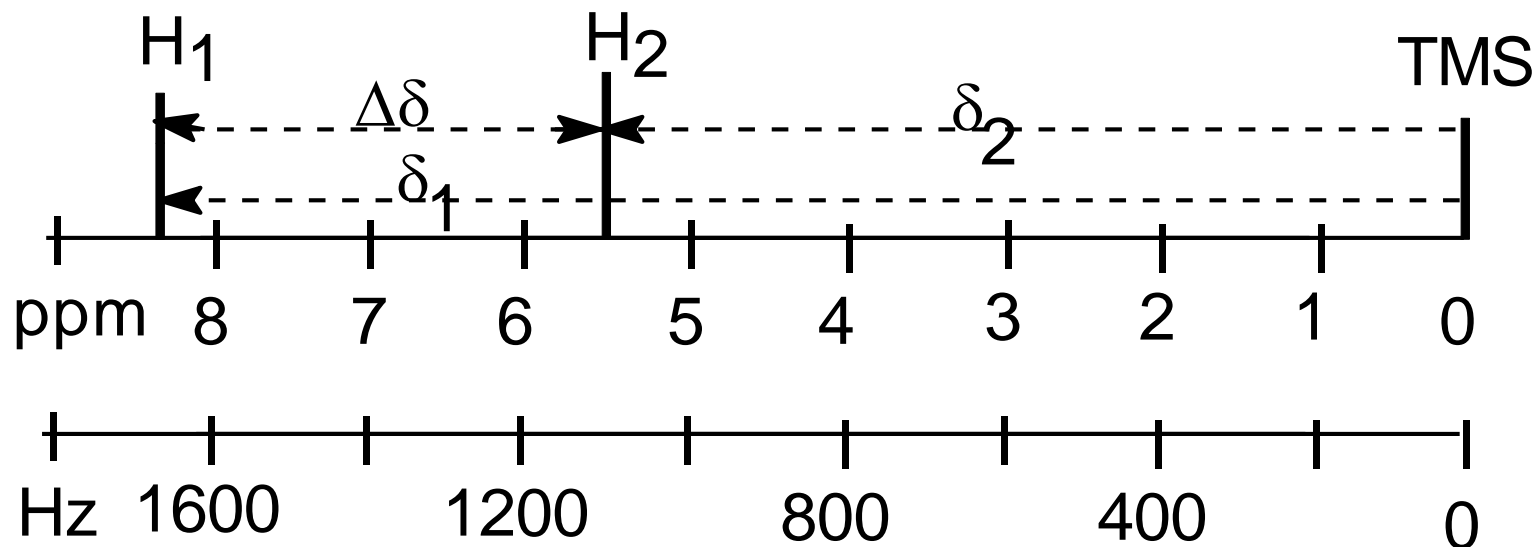
Przesunięcie chemiczne

- Definicja: różnica częstotliwości rezonansowych danego jądra w badanym związku i wzorcu podzielona przez częstotliwość rezonansową wzorca

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{wzorca}}{\nu_{wzorca}} \cdot 10^6$$

- **przesunięcie chemiczne** oznaczamy symbolem δ i wyrażamy w ppm (part per milion)

Definicja przesunięcia chemicznego ^1H NMR



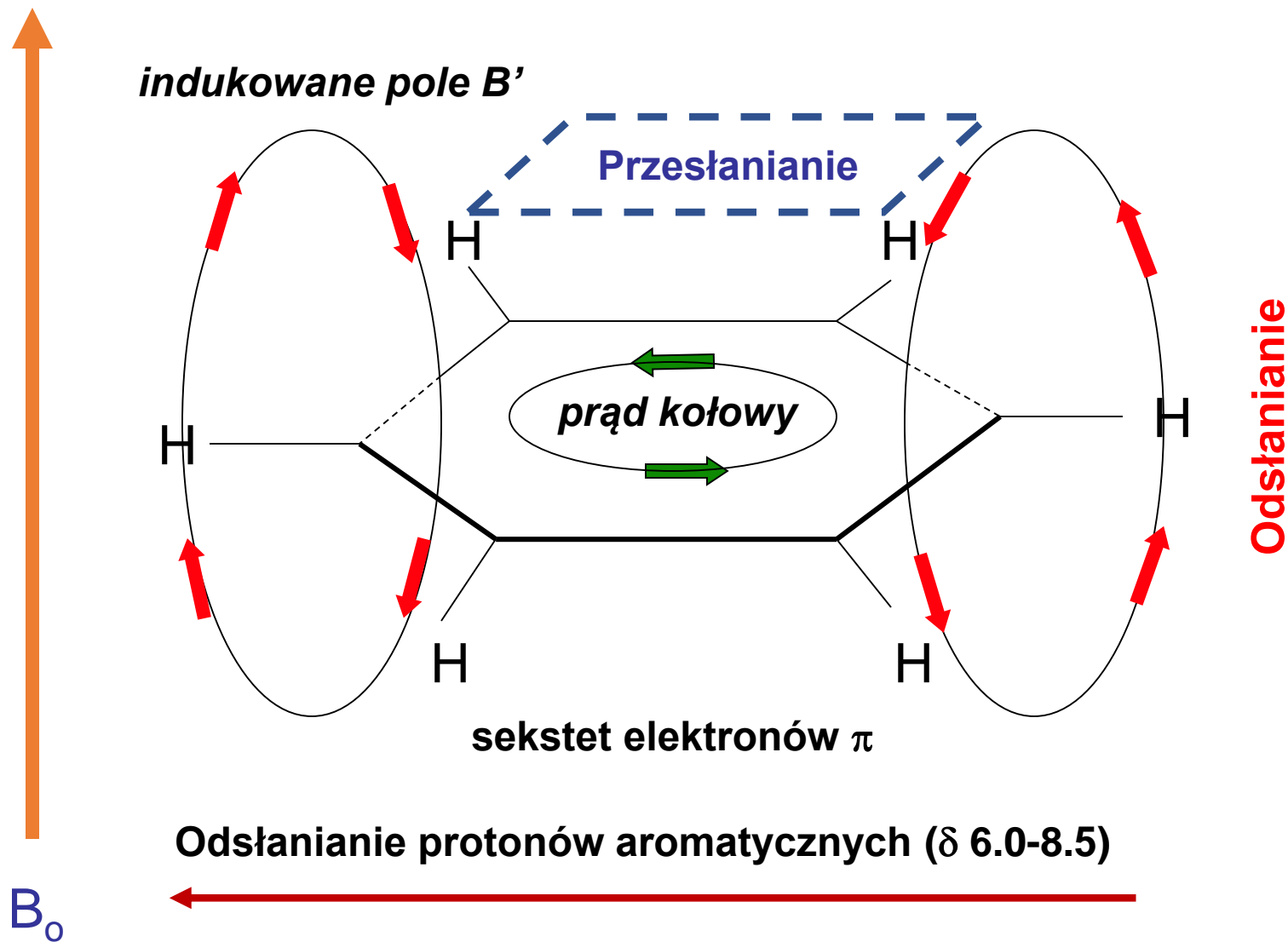
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}} \cdot 10^6$$



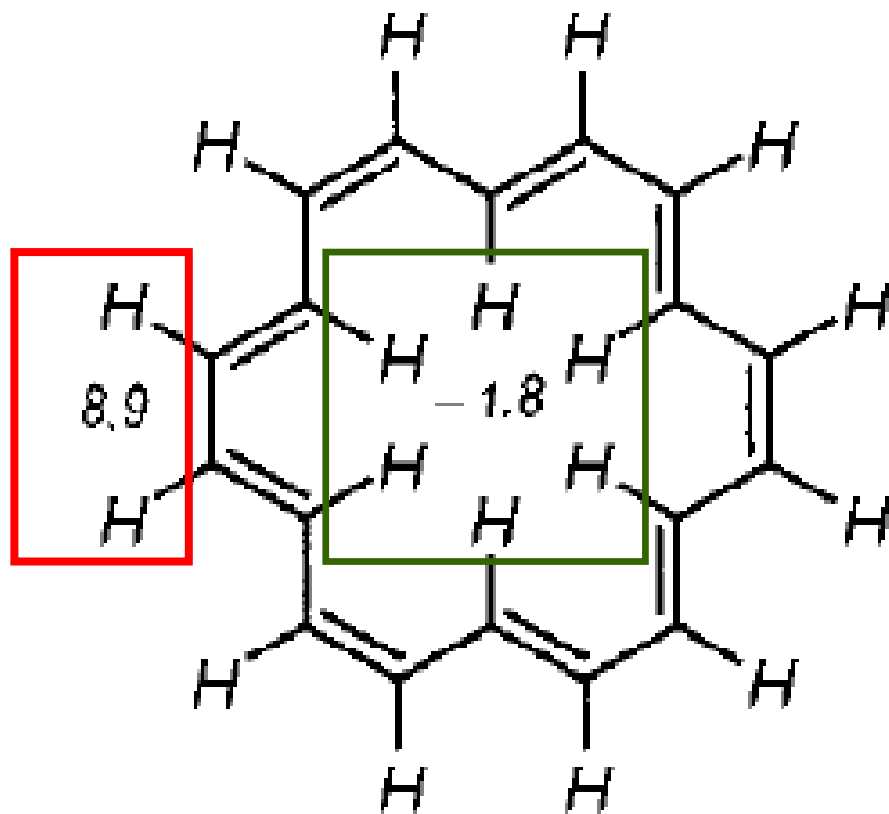
Przesunięcia chemiczne reszkowych sygnałów rozpuszczalników deuterowanych

Rozpuszczalnik	Wzór	δ_H związku monoprotowanego [ppm]
Chloroform-d	CDCl_3	7.26
Sulfotlenek dimetylowy-d ₆	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	2.49
Acetonitryl-d ₃	CD_3CN	1.95
Aceton-d ₆	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2.05
Benzen-d ₆	C_6D_6	7.28
Ciężka woda	D_2O	4.72
Kwas trifluorooctowy-d	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$	11.6

Anizotropia magnetyczna pierścienia aromatycznego



Anizotropia magnetyczna ekranowania jąder ^1H



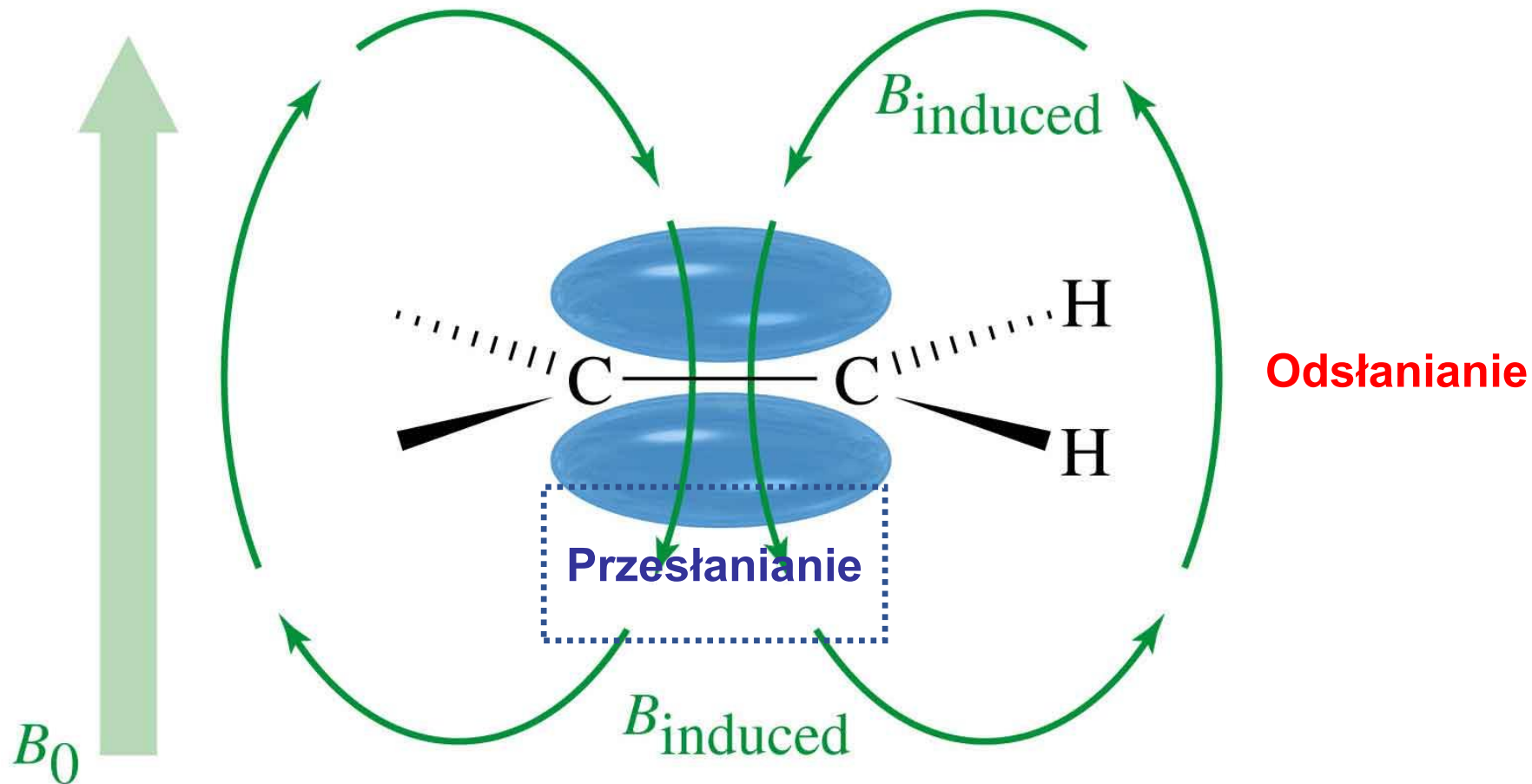
[18]-anulen



[10]-paracyklofan

Anizotropia magnetyczna ekranowania jąder ^1H

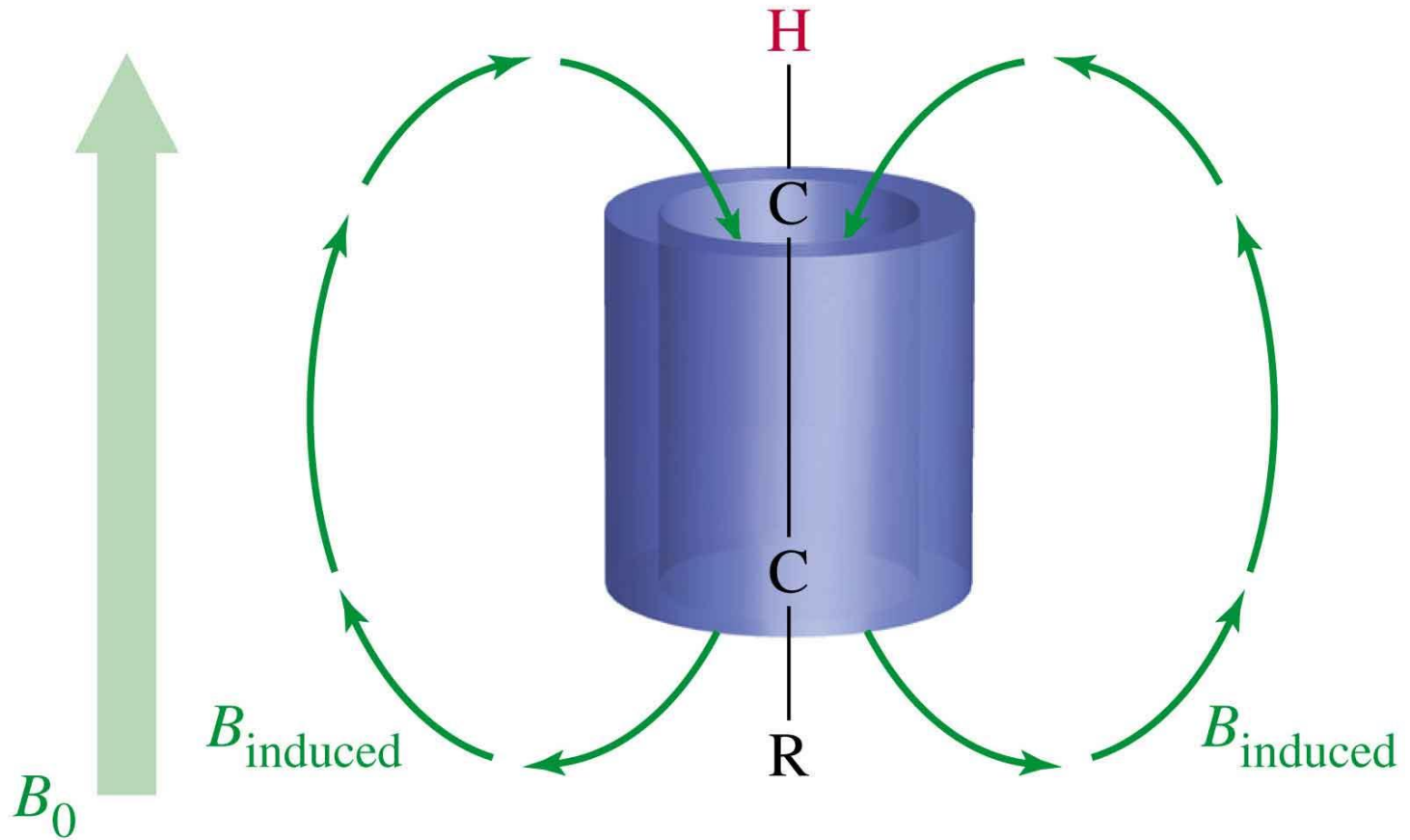
Wiązanie podwójne C=C



Anizotropia magnetyczna ekranowania jąder ^1H

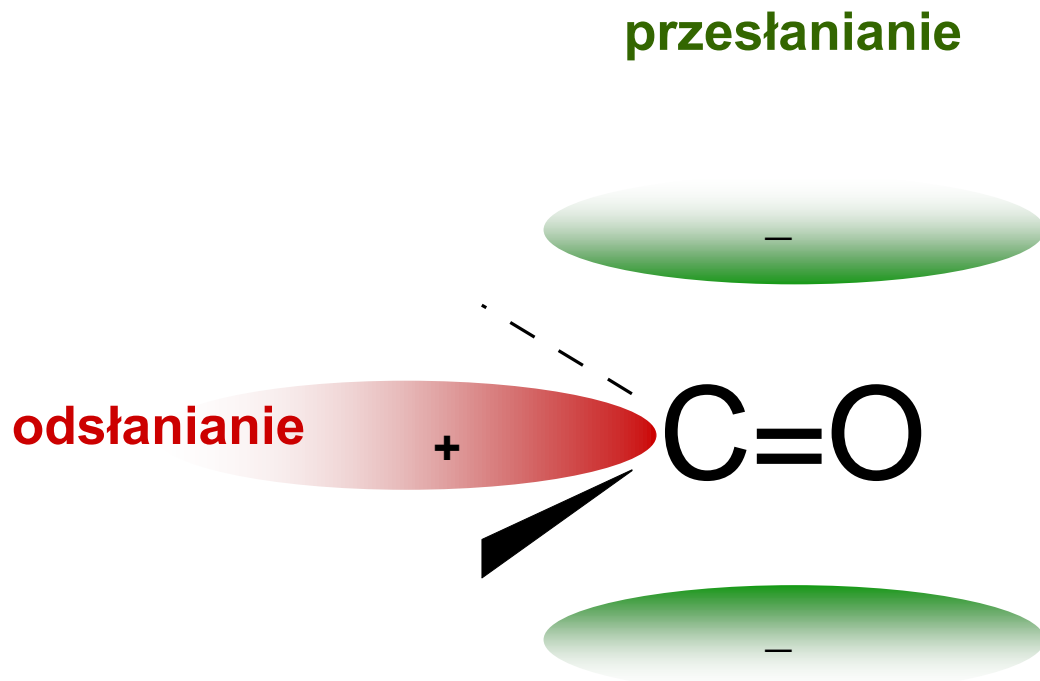
Wiązanie potrójne $\text{C}\equiv\text{C}$

Przesłanianie



Anizotropia magnetyczna ekranowania jąder ^1H

- grupa karbonylowa - silny efekt indukcyjny
- anizotropia magnetyczna grupy karbonylowej



- analogiczny efekt – grupa NO_2

Elektroujemność podstawnika a przesunięcie chemiczne protonów grup metylowych

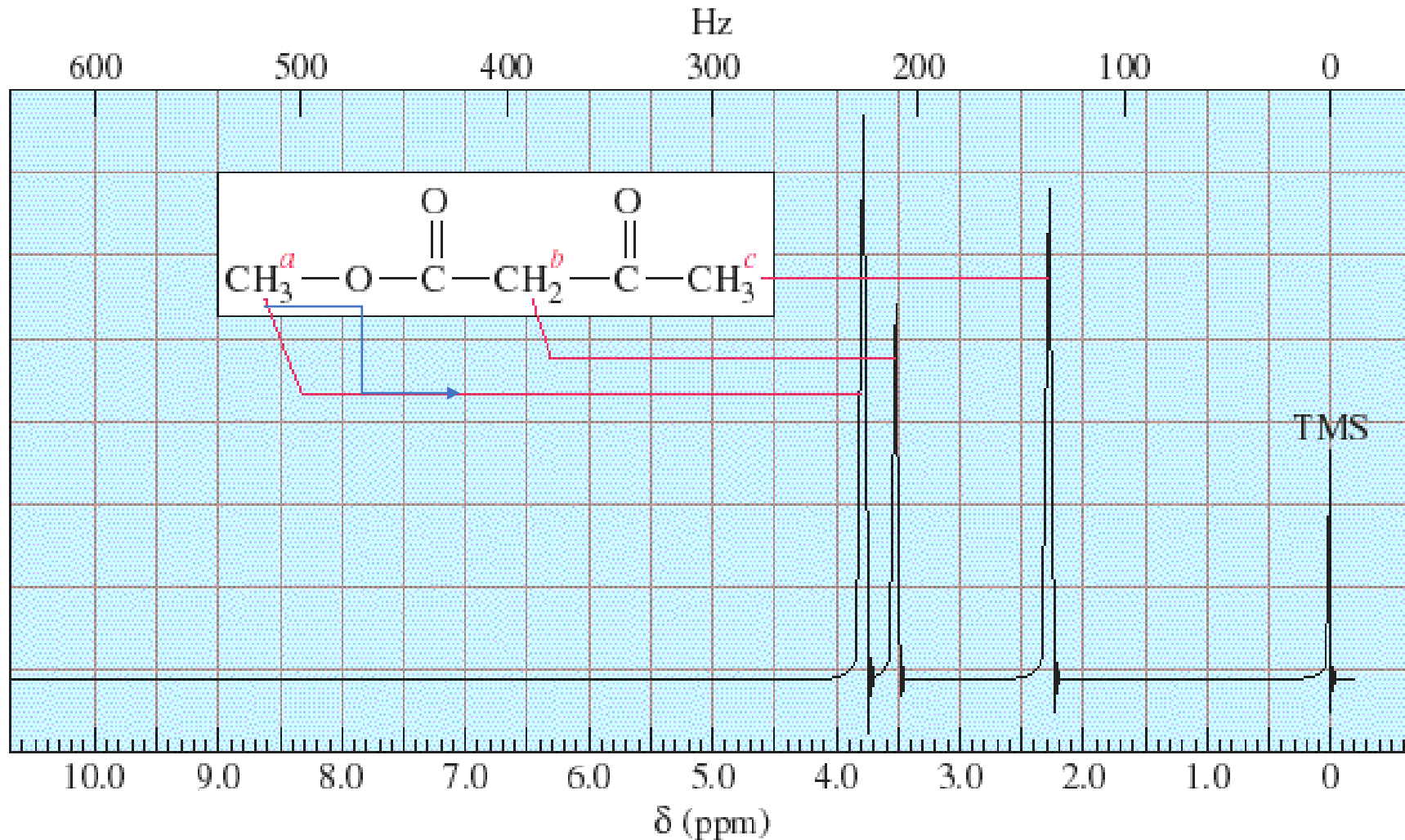
Typ związku	δ [ppm]
CH ₃ -Al	-0.30
CH ₃ -Si	0.00
CH ₃ -C	0.90
CH ₃ -N	2.25
CH ₃ -O	3.35
CH ₃ -F	4.26

Związki organiczne - typowe zakresy przesunięć chemicznych ^1H NMR

Typ związku	δ [ppm]	Typ związku	δ [ppm]
Alkil-Metal	< 0	O-CH ₃	3.00 – 4.50
Alkil-CH ₃	0.90	C=C-H	4.50 – 7.00
Alkil-CH ₂ -Alkil	1.25	aromatyczne	6.50 – 8.50
(Alkil) ₃ CH	1.50	aldehydowe	9.30 – 10.50
N-CH ₃ C=C-CH ₃	1.70 – 3.00	OH (kwasowe, enolowe)	> 10

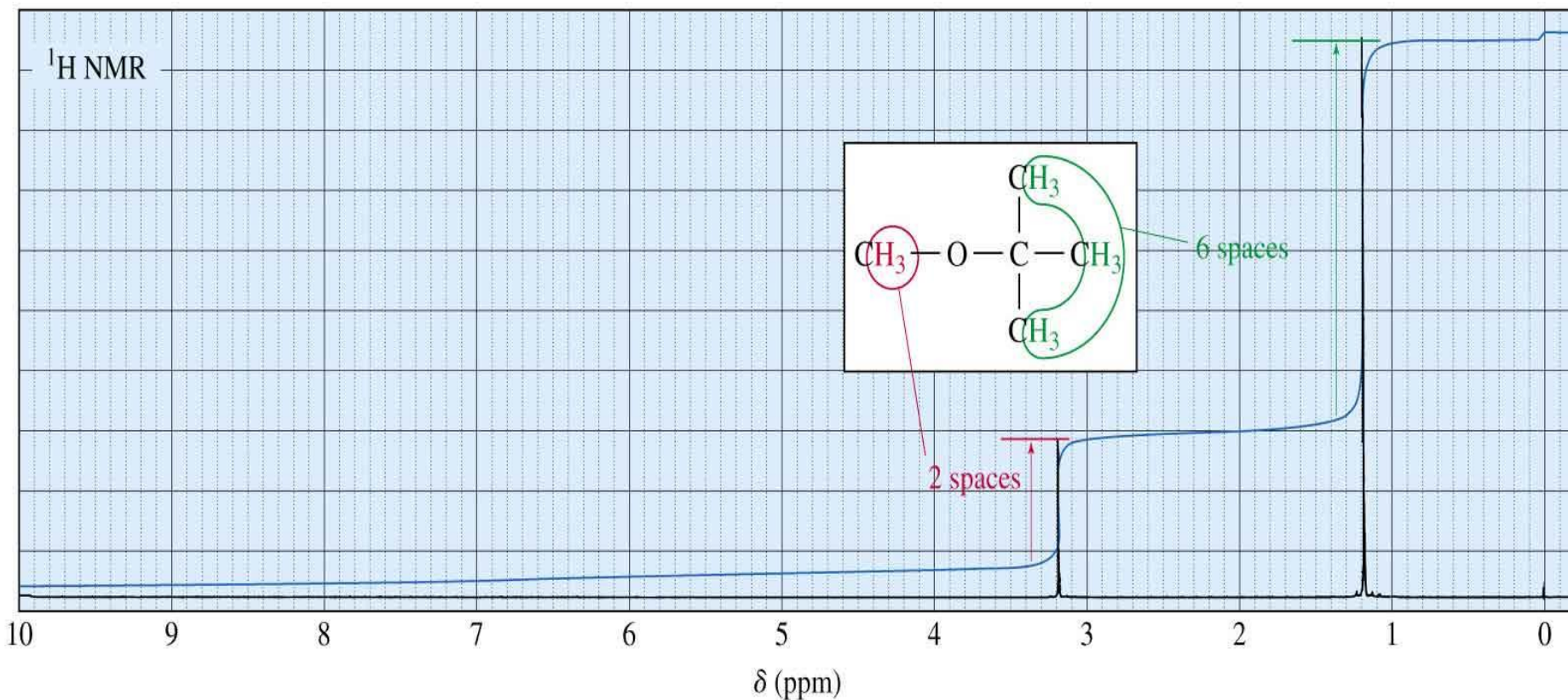
Liczba sygnałów w widmie NMR

- Równocenne protony mają to samo przesunięcie chemiczne



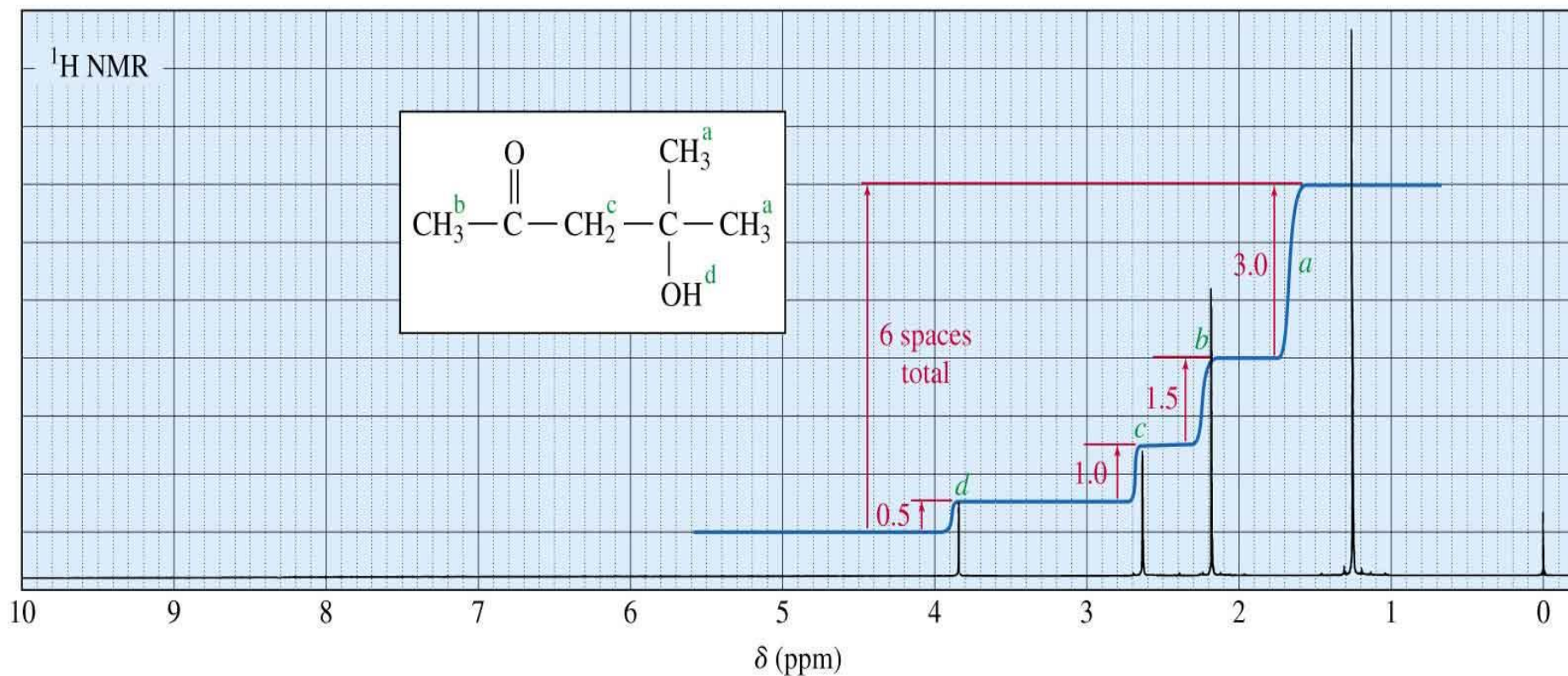
Intensywność sygnałów

- Powierzchnia pod sygnałem (całka) jest proporcjonalna do liczby protonów.
- Obrazowanie przez ślad całkowania.



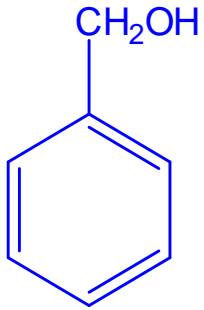
Liczba atomów wodoru

- Jeśli wzór cząsteczki jest znany, to każda całka może być przypisana do określonej liczby protonów

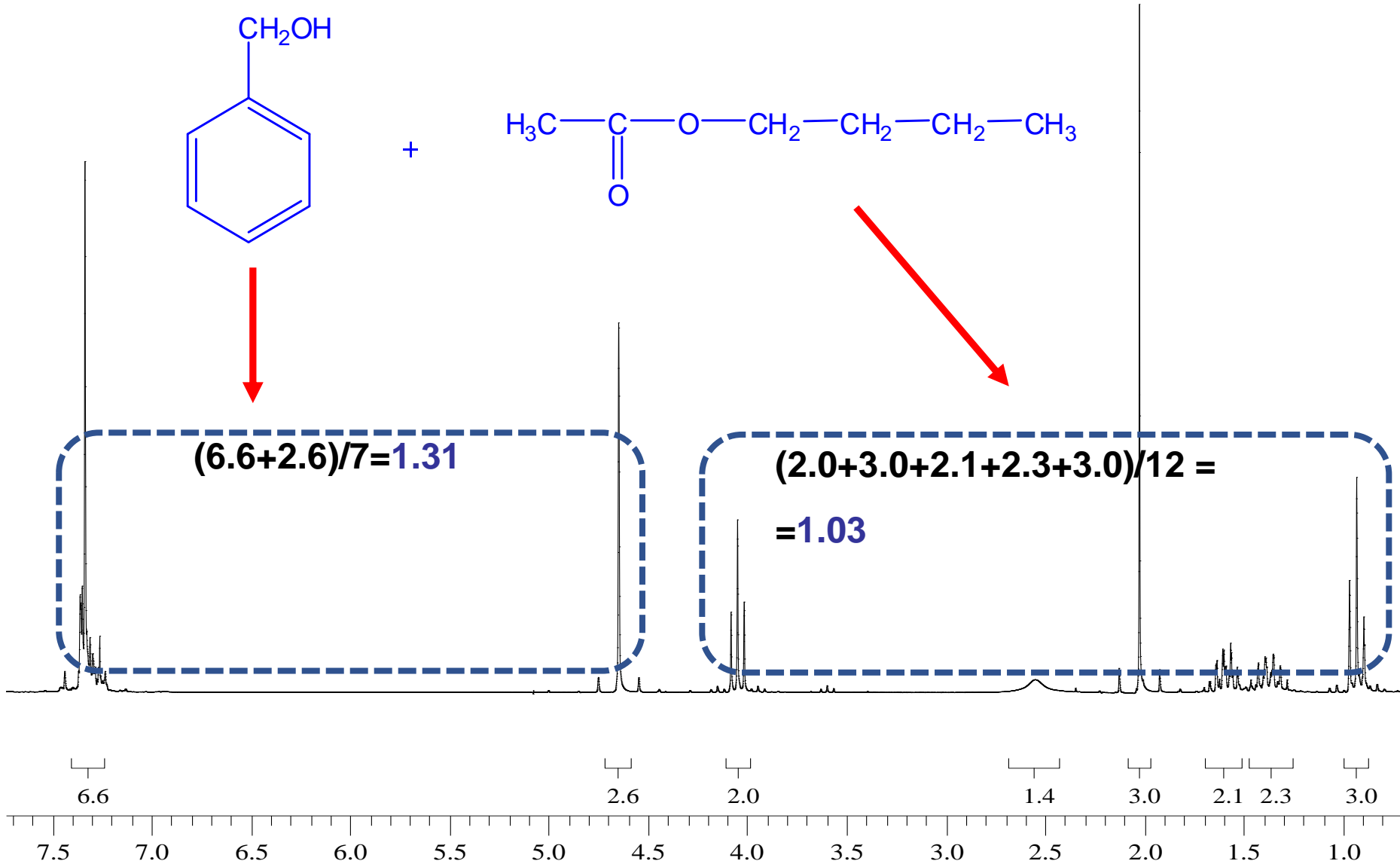
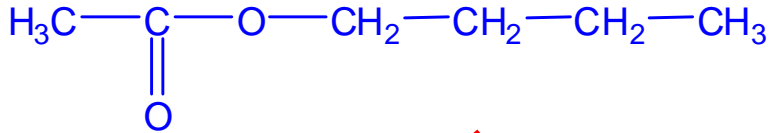


Określanie składu mieszaniny

Stosunek molowy = 1.31:1.03 = 1.3:1



+



Przesunięcie chemiczne: wzór Shoolery'ego

$$\delta(\text{CH}_2) = 0.23 + \Sigma \delta_{\text{eff}}$$

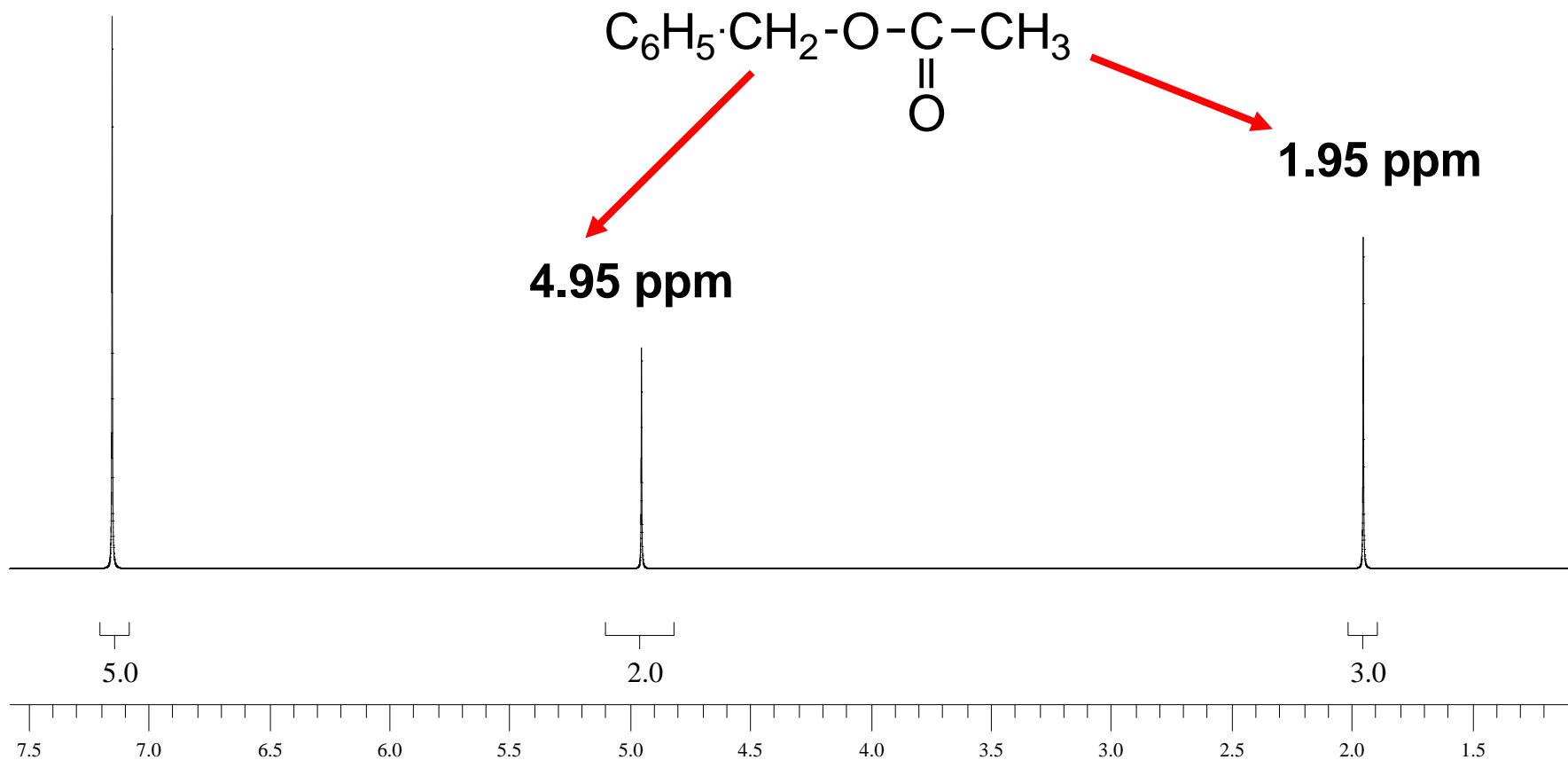
podstawnik	δ_{eff} [ppm]	podstawnik	δ_{eff} [ppm]
-CH ₃	0.47	Cl	2.53
-CR=CR'R''	1.32	Br	2.33
-C(R)=O	1.70	I	1.83
-C ₆ H ₅	1.83	-OH	2.56
-COOR	1.55	-OR	2.36
-C≡N	1.70	-OCOR	3.13
-NR'R''	1.57		

Przesunięcie chemiczne: wzór Shoolery'ego

$$\delta_{\text{CH}_2} = 0.23 + 1.83 + 3.13 = \underline{5.19 \text{ ppm}}$$

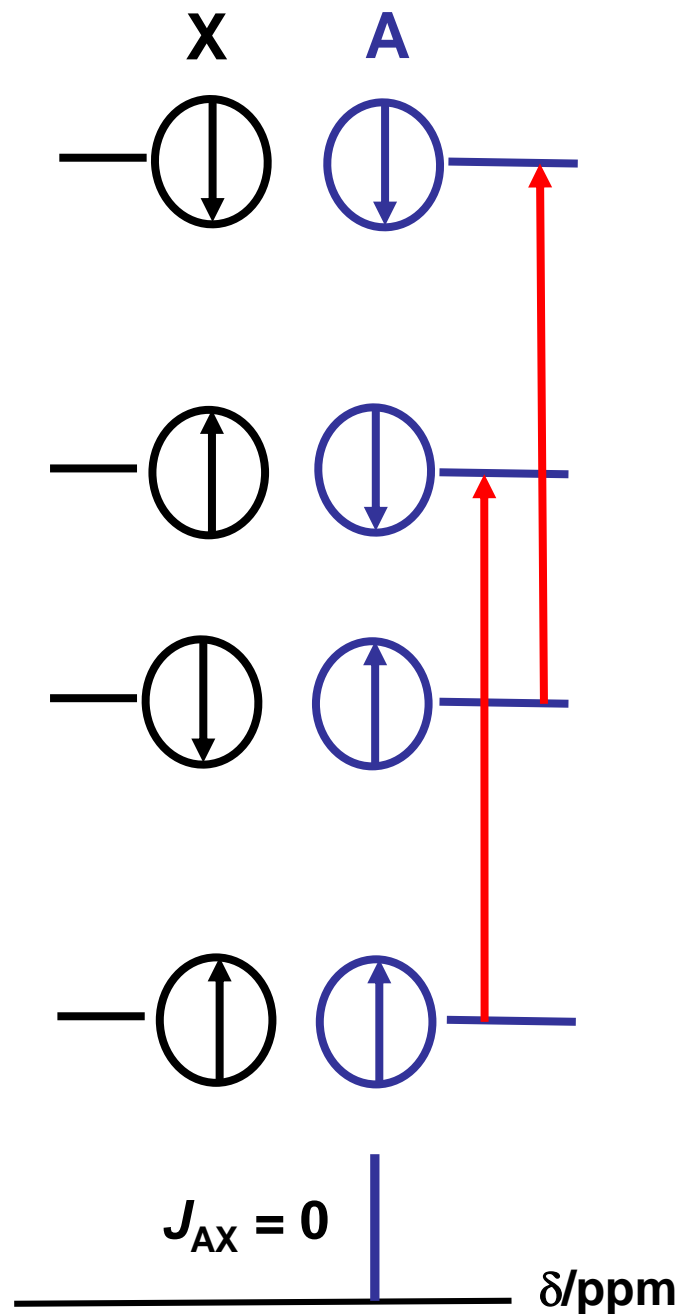
$$\delta_{\text{CH}_3} = 0.23 + 1.55 = \underline{1.78 \text{ ppm}}$$

Widmo ^1H NMR

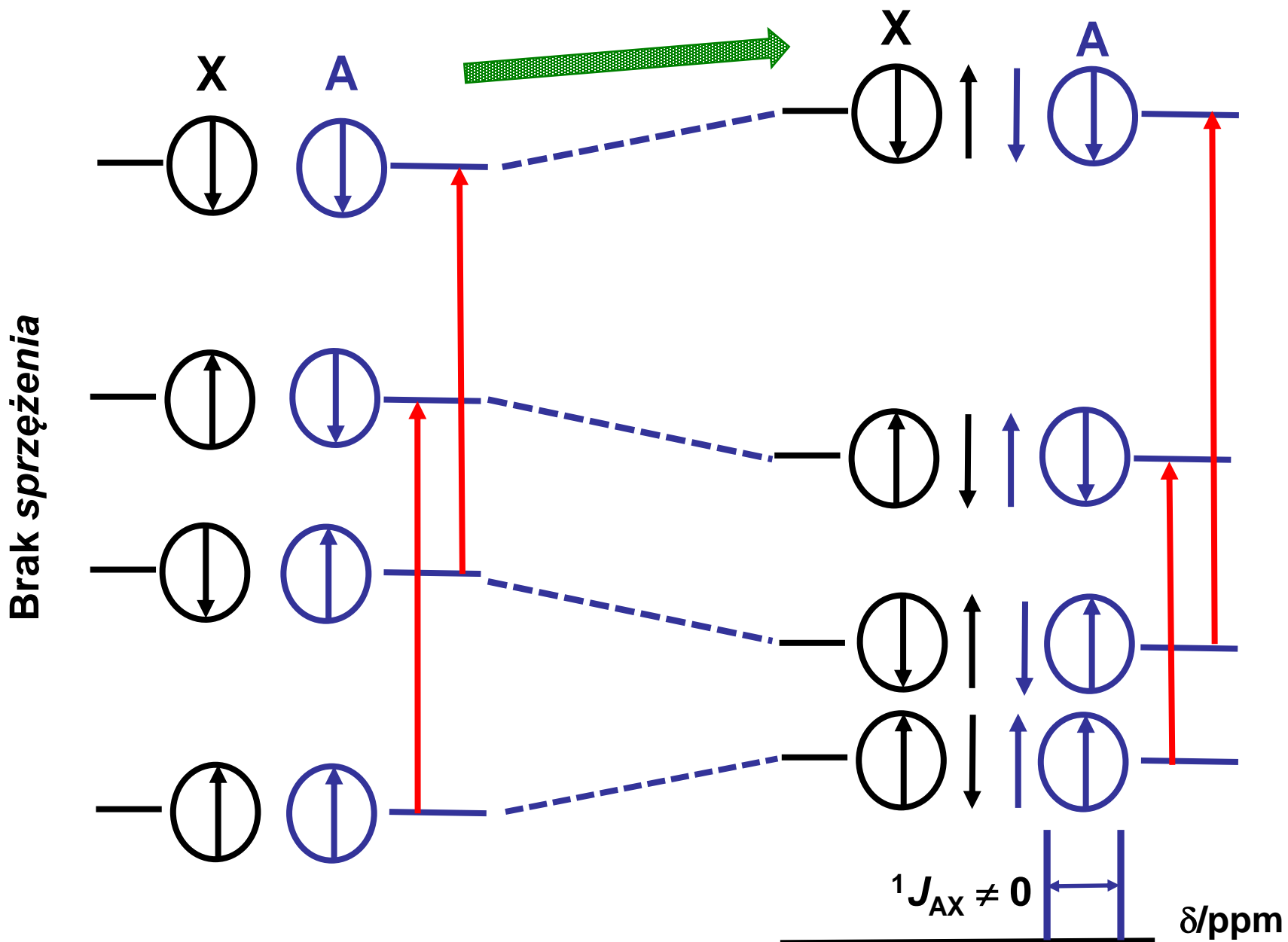


Sprężenie spinowo-spinowe w spektroskopii ^1H NMR

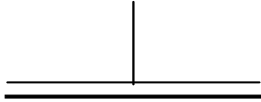
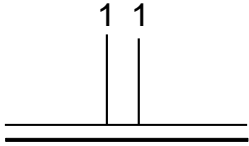
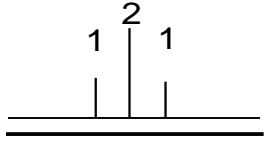
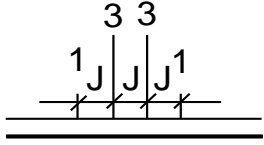
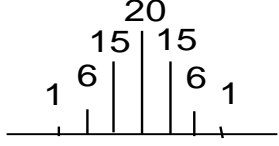
1. **Brak sprzężenia:** energia przejścia między poziomami spinowymi jądra **A** nie ulega zmianie pod wpływem jądra **X**



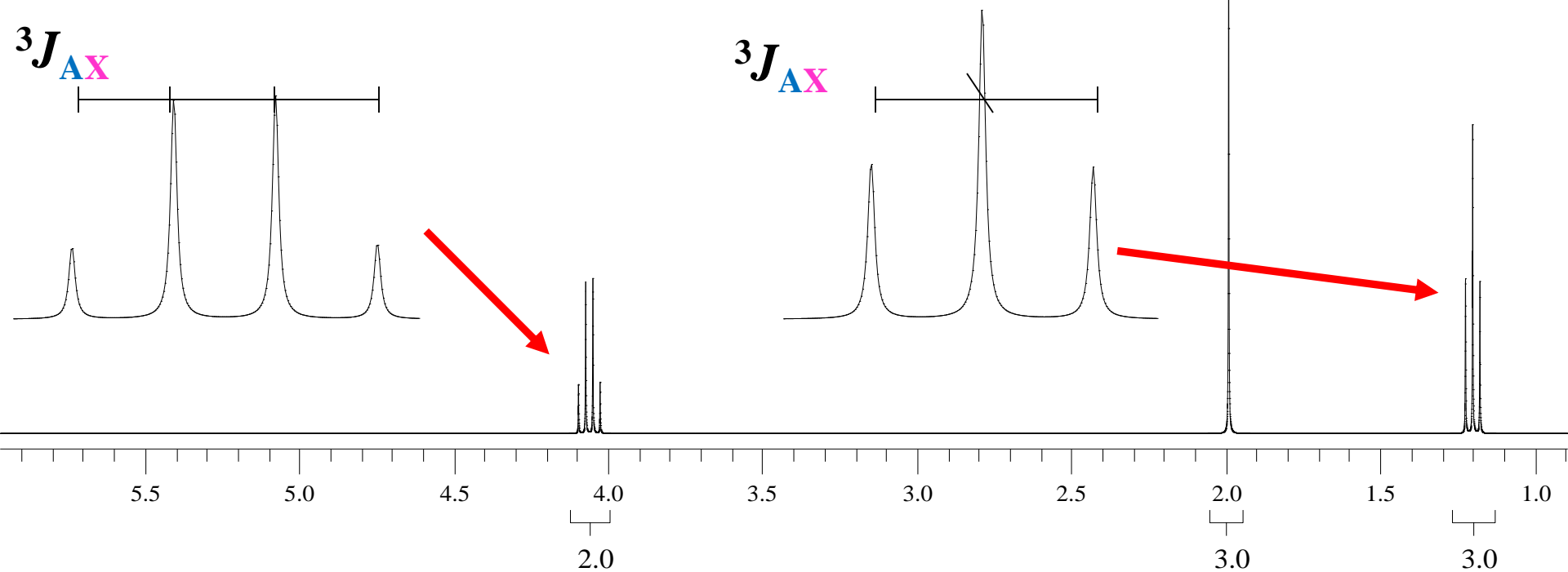
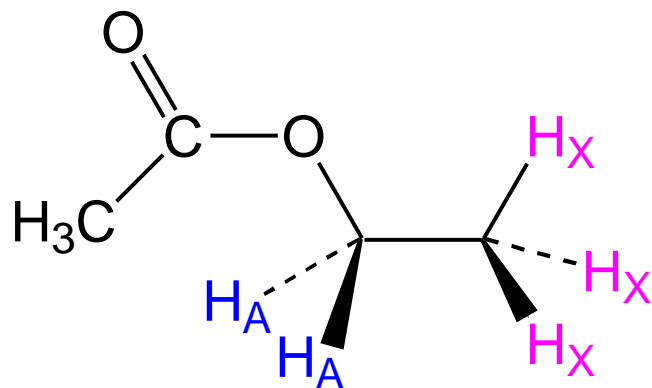
2. Sprzężenie przez 1 wiązanie: energia przejścia między poziomami spinowymi jądra **A** ulega zmianie pod wpływem jądra **X** (o spinie $I = \frac{1}{2}$)



Multipletowość sygnałów

typ układu spinowego	ustawienie spinów X	wygląd sygnału A_p	nazwa	przykład
A_p			singlet	CH_3I
A_pX	$\downarrow \quad \uparrow$		dublet	CH_3CHO
A_pX_2	$\uparrow\uparrow \quad \uparrow\downarrow \quad \downarrow\downarrow$		tryplet	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OR}$
A_pX_3	$\uparrow\uparrow\uparrow \quad \uparrow\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow\downarrow \quad \downarrow\downarrow\downarrow$		kwartet	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
A_pX_6			septet	$\text{CH}_3\text{CHICH}_3$

Widmo ^1H NMR octanu etylu



Geminalna stała sprzężenia ${}^2J_{H,H}$

- zwykle przyjmuje wartości ujemne
- zależy od:
 - kąta Θ H-C-H
 - hybrydyzacji atomu węgla
 - podstawników

Związek	2J [Hz]
CH₄	-12.4
CH₃Cl	-10.8
CH₂Cl₂	-7.5
H₂C=O	+41

${}^2J_{H,H}$ [Hz]

Θ

przykład

-11 do -14

109° 120°

metan

-12.4

-2 do -5

120°

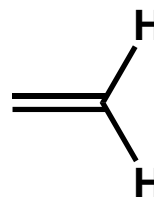
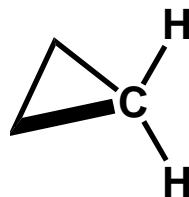
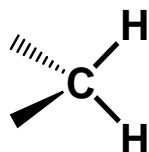
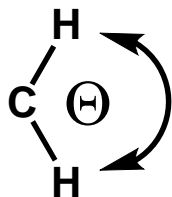
cyklopropan

-4.5

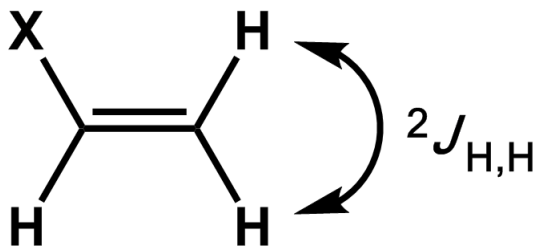
+3 do -3

eten

+2.5



Geminalna stała sprzężenia ${}^2J_{\text{H,H}}$



X	2J [Hz]	Elektroujemność wg Paulinga
Li	+7.1	1.0
H	+2.5	2.2
Cl	-1.4	3.0
OCH ₃	-2.0	3.5
F	-3.2	4.0

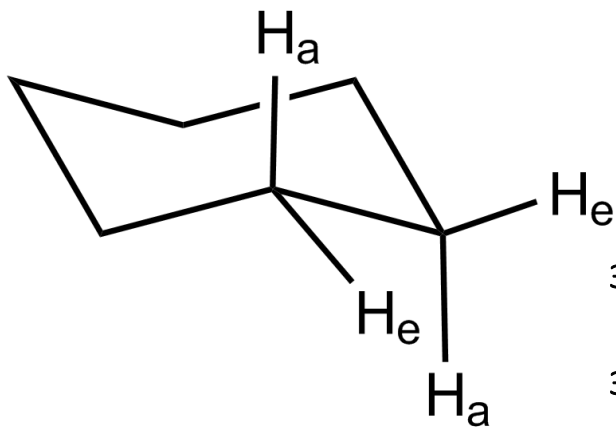
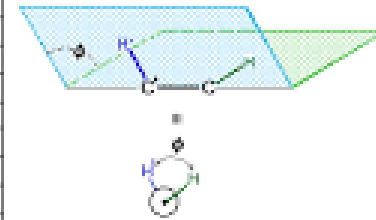
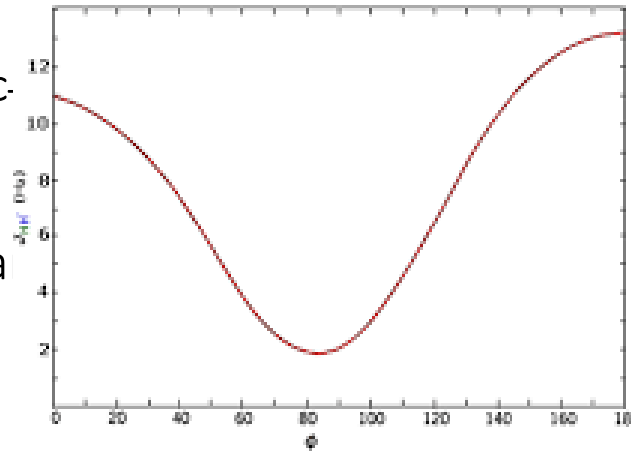
Wicynalna stała sprzężenia ${}^3J_{H,H}$

- zawsze ${}^3J_{H,H} > 0$

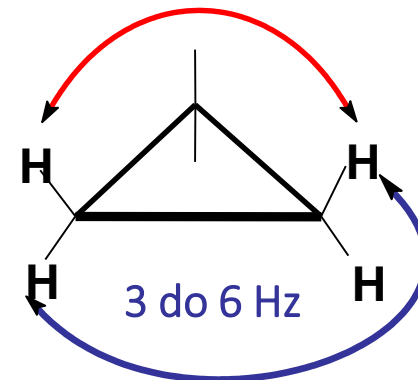
- zależy od:

- kąta dwuściennego ϕ_{H-C-C}
- podstawników
- odległości między atomami
- kąta H-C-C

Krzywa Karplusa

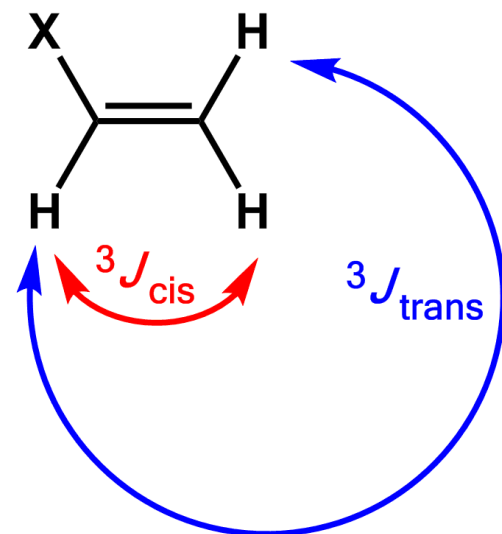
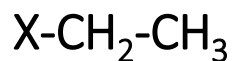


6 do 10 Hz



Wicynalna stała sprzężenia ${}^3J_{H,H}$

- grupa etylowa:
mały wpływ podstawnika na ${}^3J_{H,H}$



X	${}^3J_{H,H}$
Li	8.4
H	8.0
CH ₃	7.3
Cl	7.2
OR	7.0

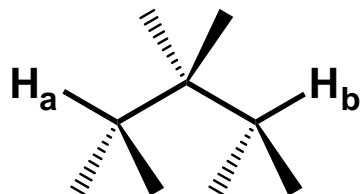
X	${}^3J_{cis}$	${}^3J_{trans}$
Li	19.3	23.9
H	11.6	19.1
Cl	7.3	14.6
OCH ₃	7.1	15.2
F	4.7	12.8

$${}^3J_{cis} = 10 \text{ Hz}$$

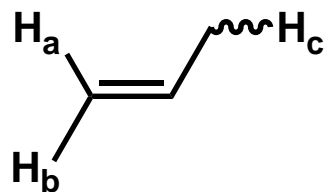
$${}^3J_{trans} = 16 \text{ Hz}$$

Stałe sprzężenia dalekiego zasięgu

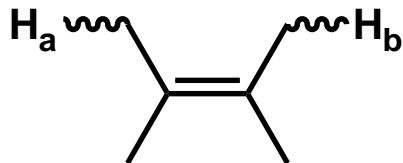
1. Układy alifatyczne – konformacja W (0.1 – 3 Hz)



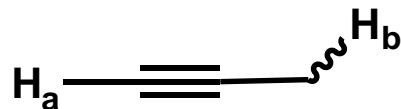
2. Układy allilowe (0 – 3 Hz)



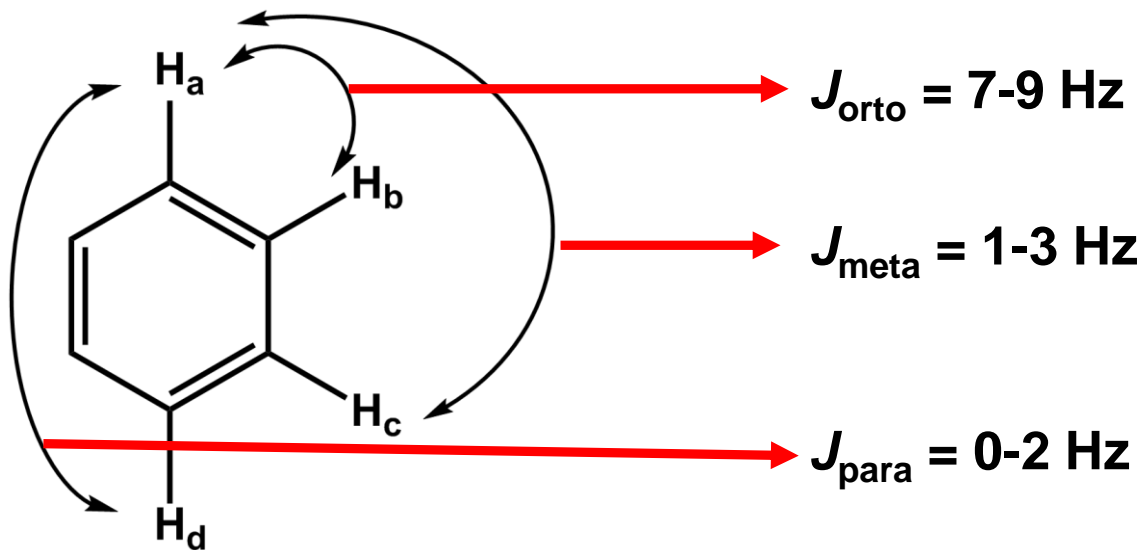
3. Układy homoallilowe (1 – 1.5 Hz)



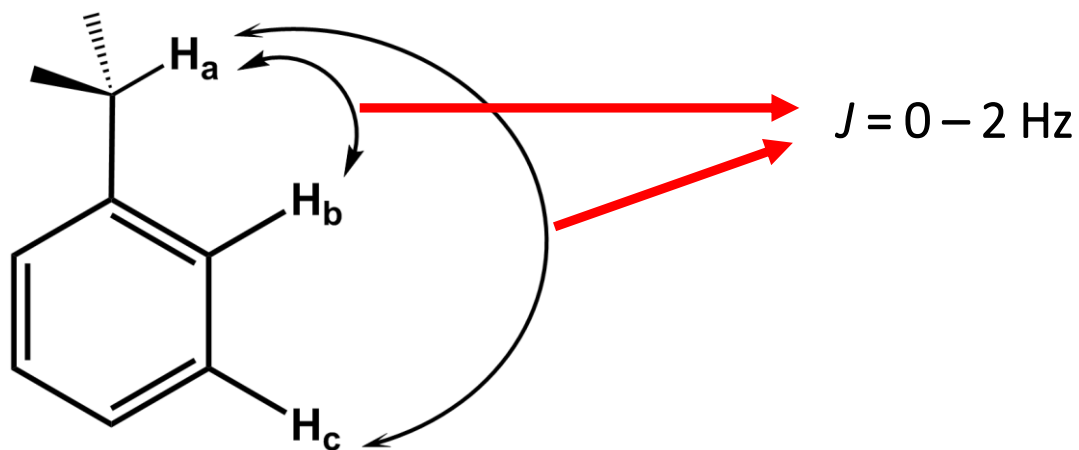
4. Układy propargilowe (2.5 – 3 Hz)



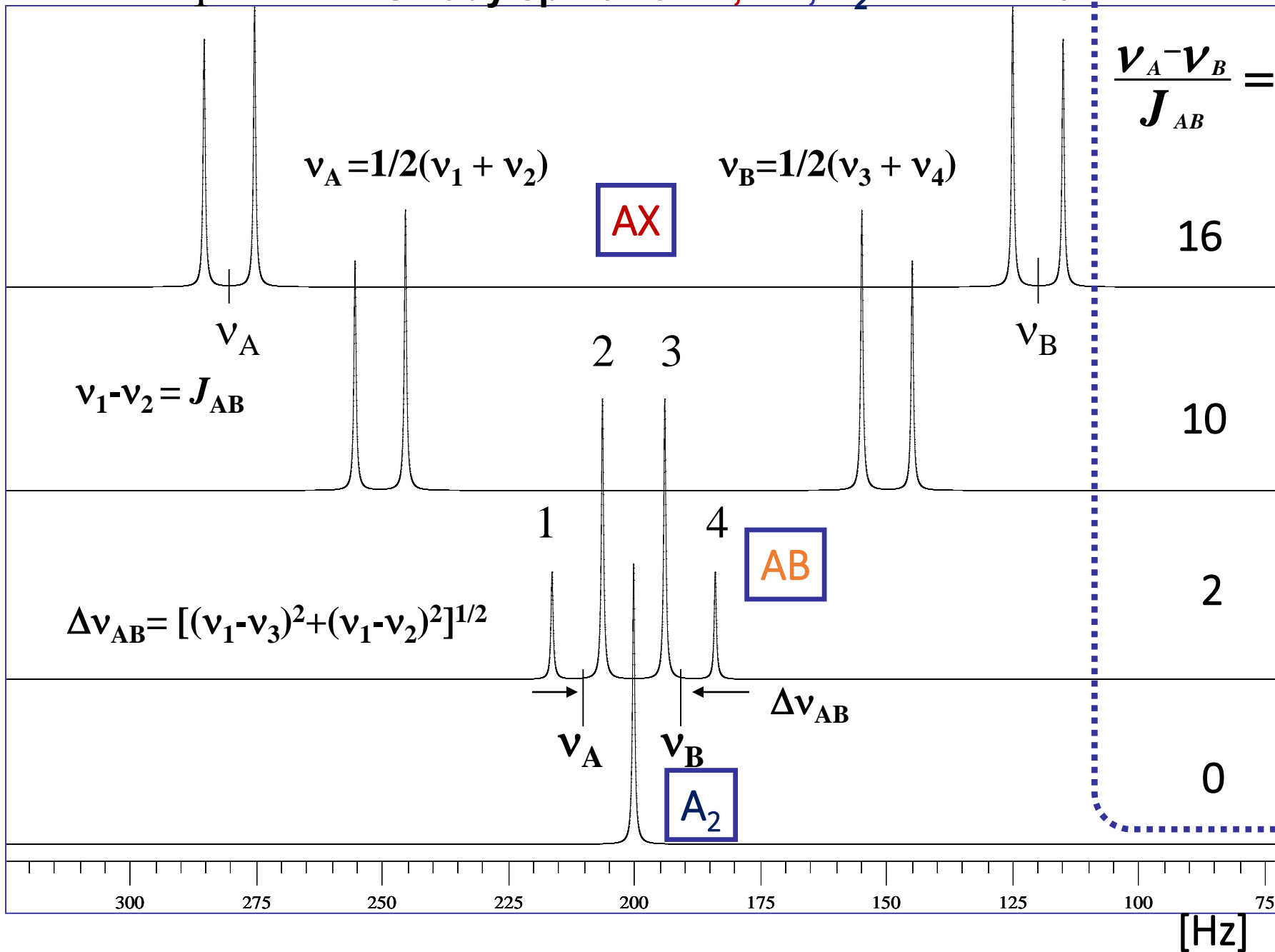
Stałe sprzężenia w związkach aromatycznych



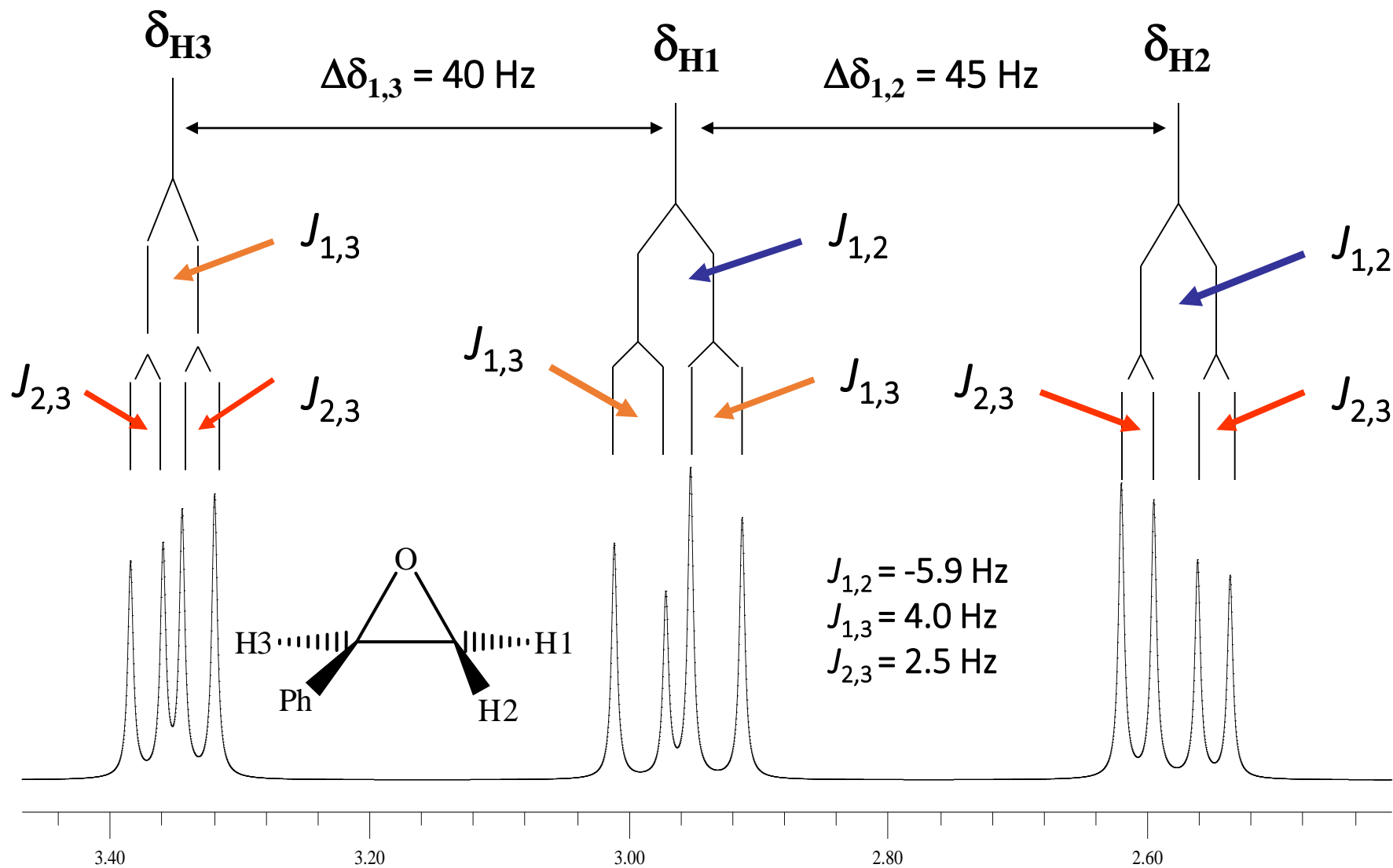
układy benzytowe



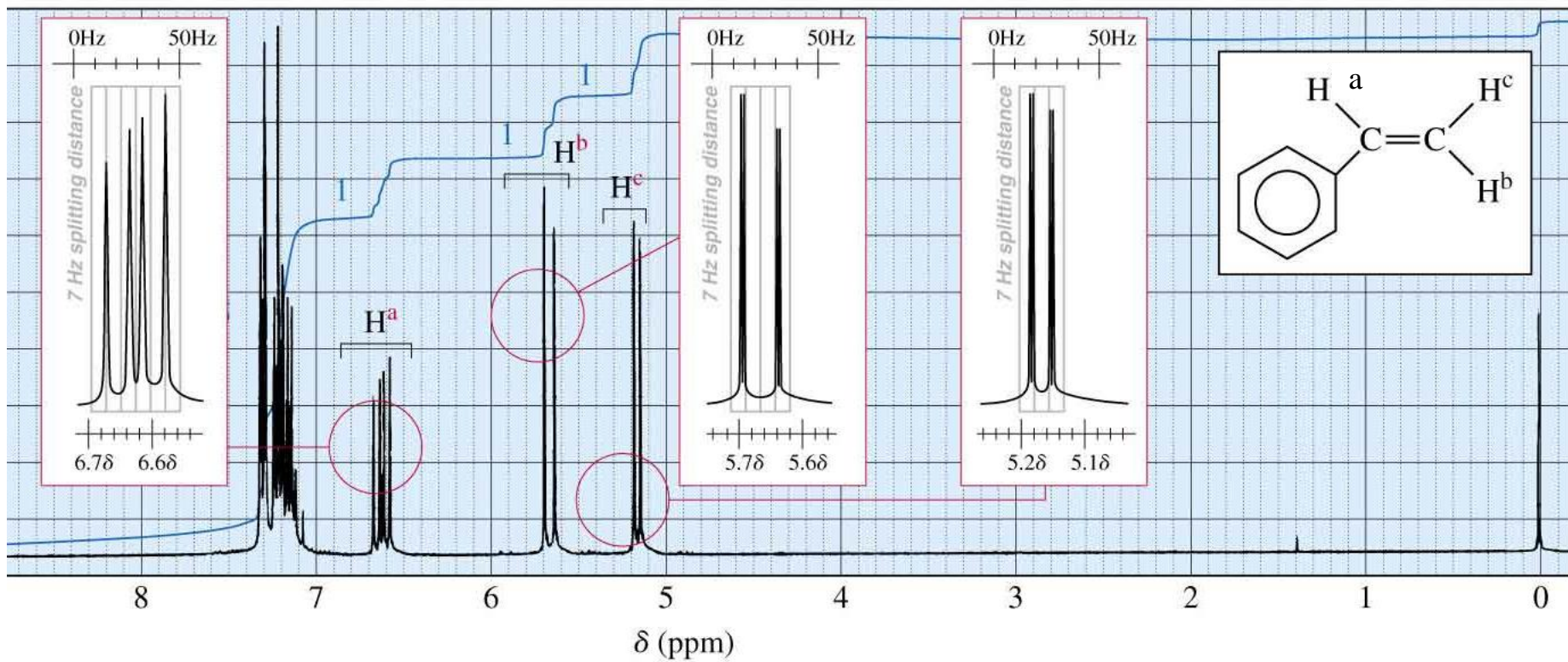
Układy spinowe **AX**, **AB**, **A₂**



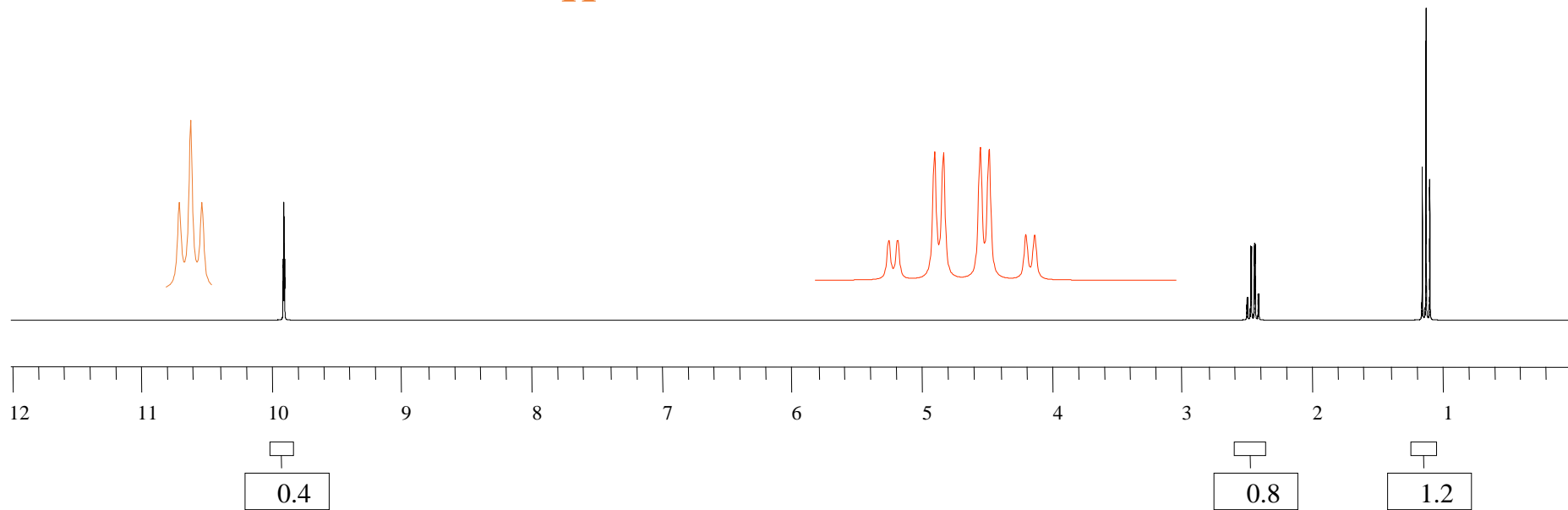
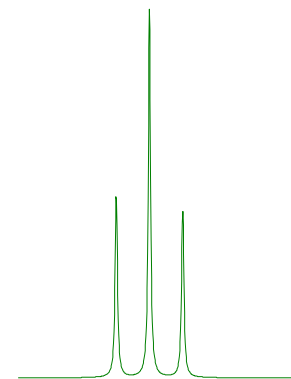
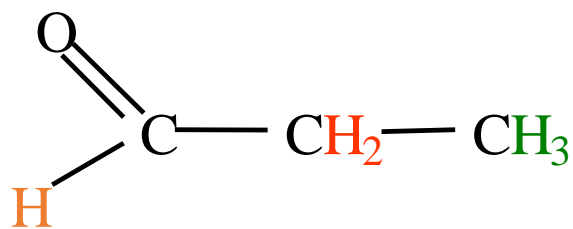
Układ spinowy AMX



Widmo ^1H NMR styrenu



Układ spinowy AM_2X_3



Układy spinowe $AB_2 \rightarrow AX_2$

$$\nu_B = \nu_6$$

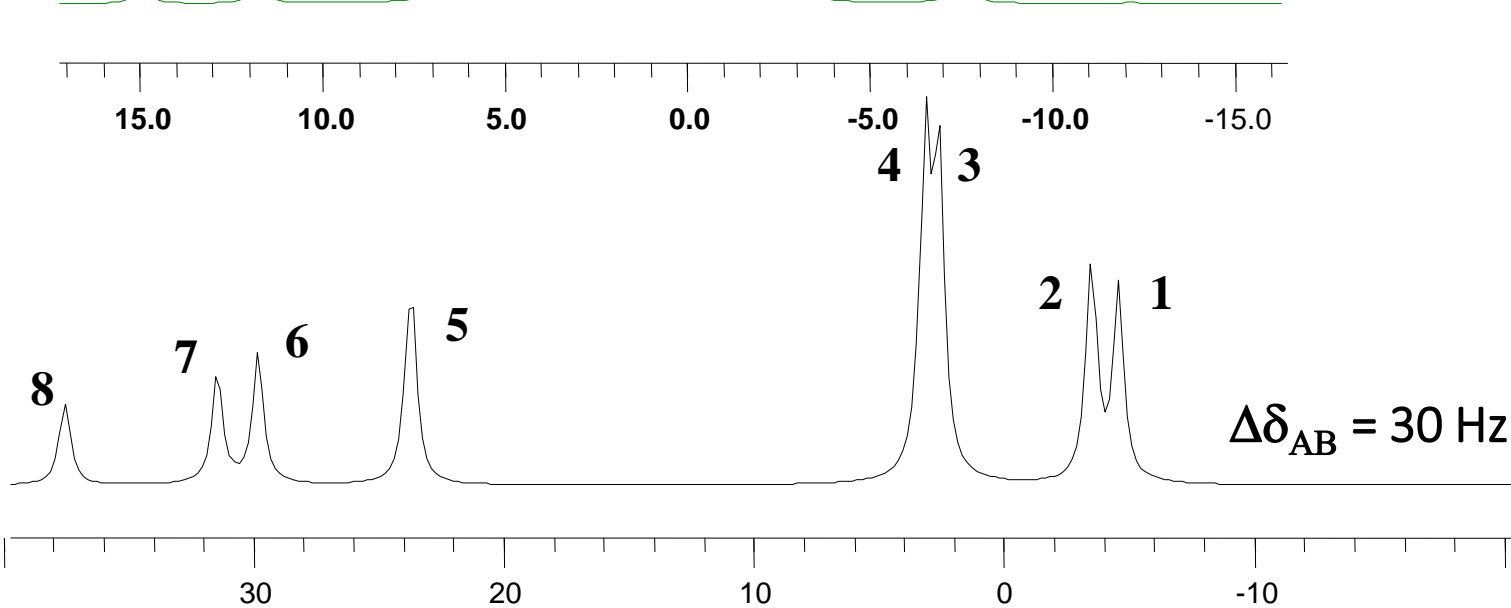
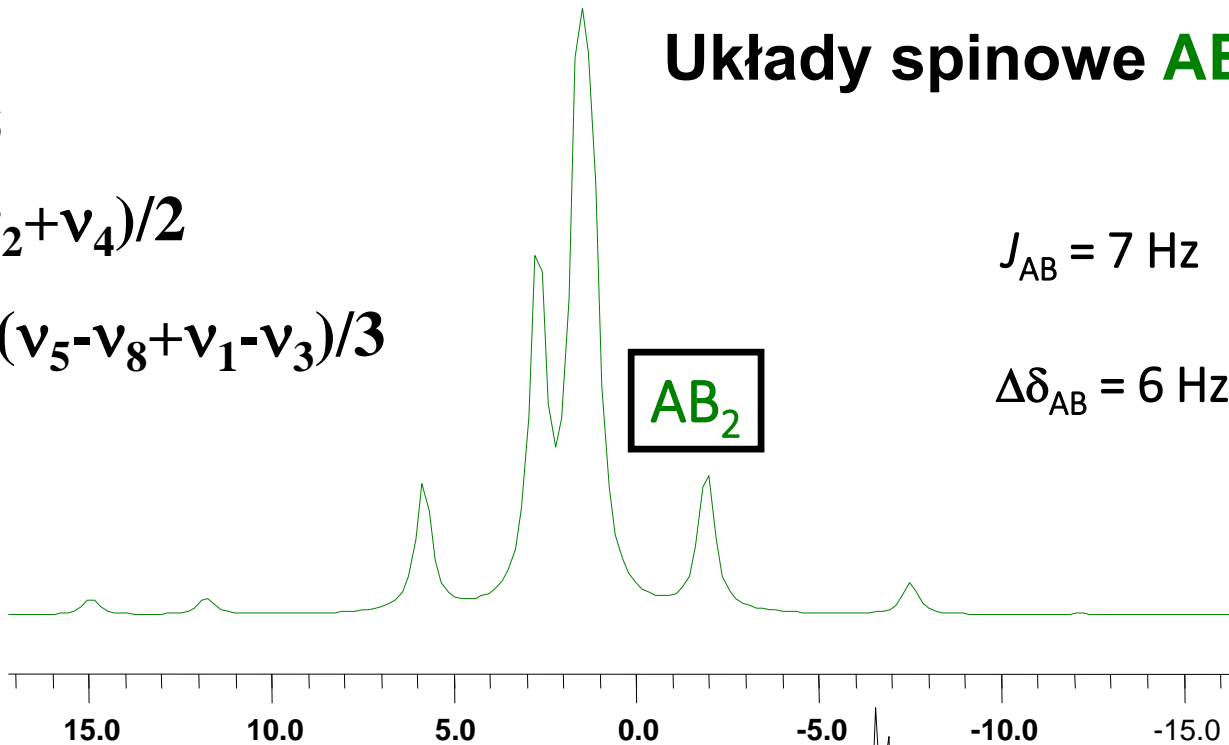
$$\nu_A = (\nu_2 + \nu_4) / 2$$

$$|J| = (\nu_5 - \nu_8 + \nu_1 - \nu_3) / 3$$

$$J_{AB} = 7 \text{ Hz}$$

$$\Delta\delta_{AB} = 6 \text{ Hz}$$

AB_2



$$\Delta\delta_{AB} = 30 \text{ Hz}$$

AX_2

$$\Delta\delta_{AB} = 500 \text{ Hz}$$

500

Hz

400

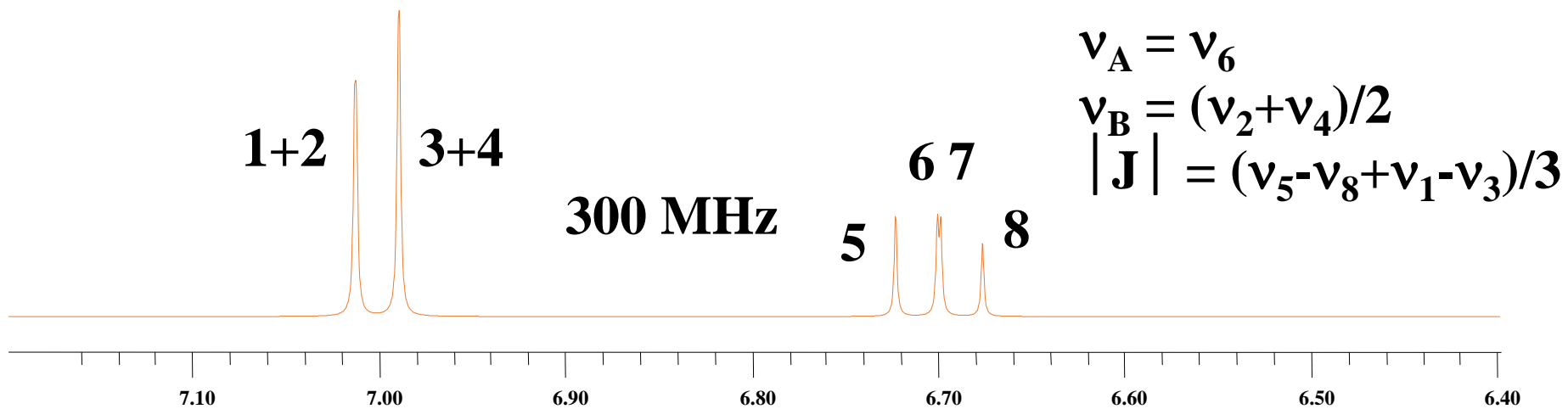
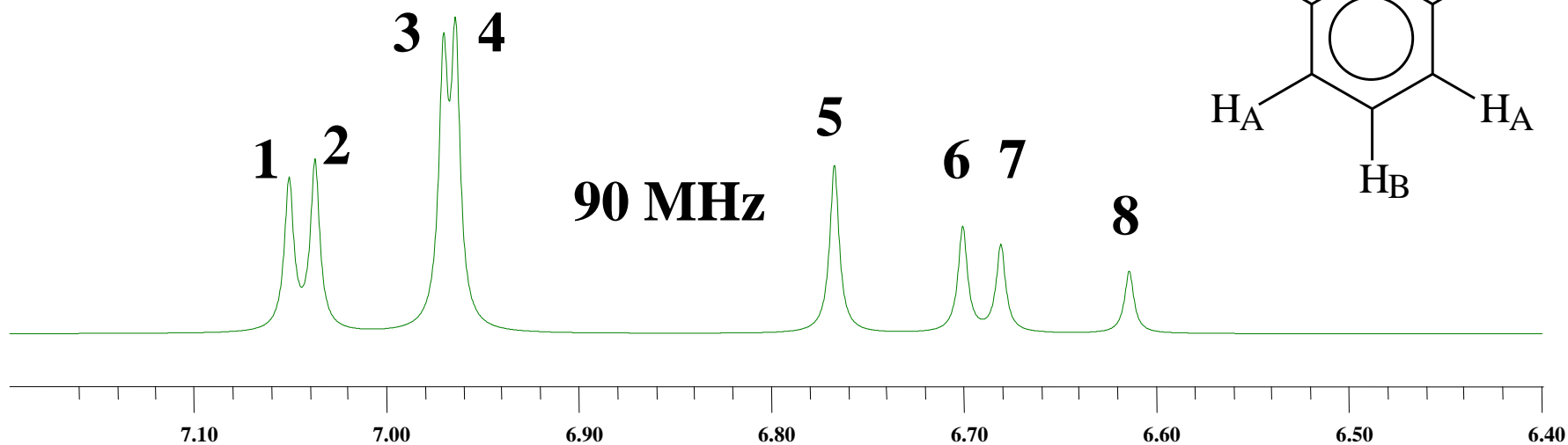
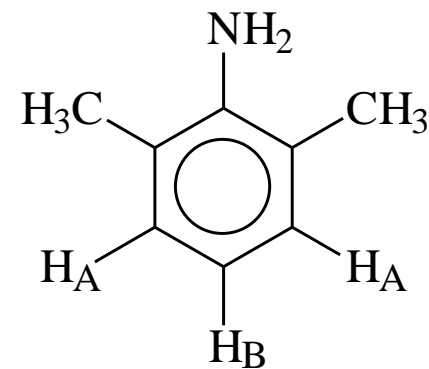
300

200

100

0

Układy spinowe $A_2B \rightarrow A_2X$



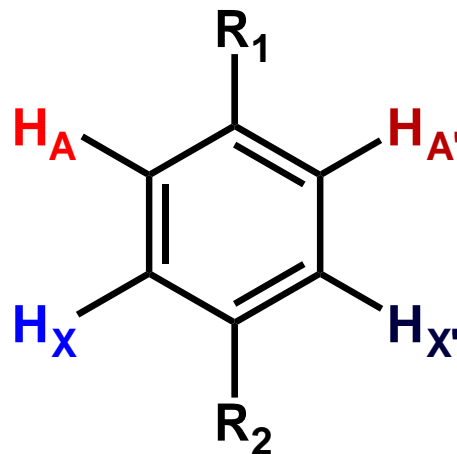
Nierównocенność magnetyczna jąder ^1H

Równocенność / nierównocенność magnetyczna: dotyczy atomów równocennych chemicznie

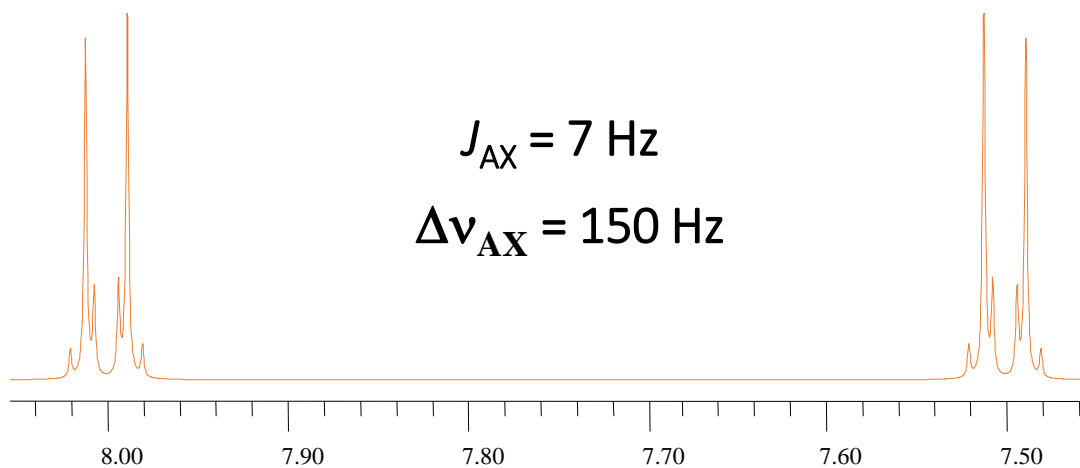
Dwa atomy są równocenne magnetycznie, gdy:

- są równocenne chemicznie
- stałe sprzężenia tych atomów z dowolnym innym atomem w cząsteczce są identyczne

Układ spinowy AA' XX'



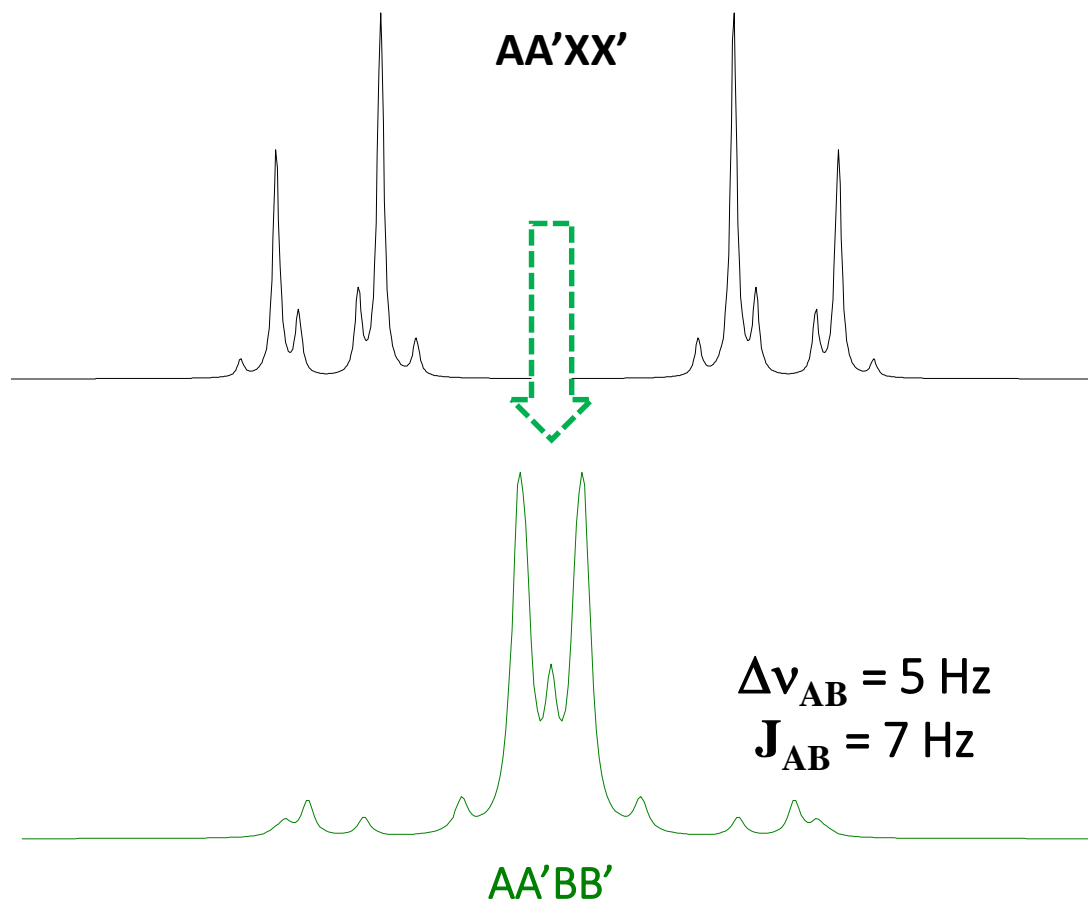
H_A i $H_{A'}$ – równocenne chemicznie,
ale nierównocenne magnetycznie,
bo chociaż $\delta_A = \delta_{A'}$,
to np. $J_{A,X} \neq J_{A',X}$



AA'XX'

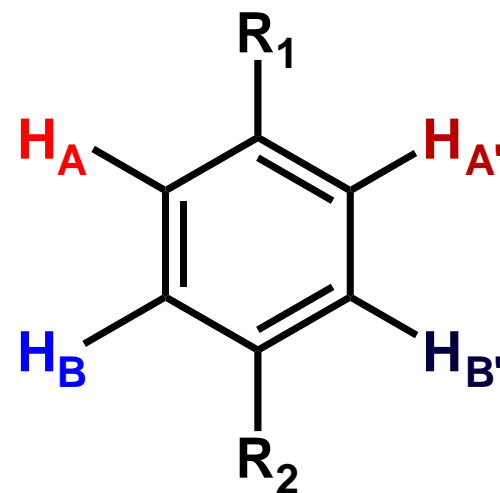
20 linii spektralnych

Układ spinowy AA'BB'

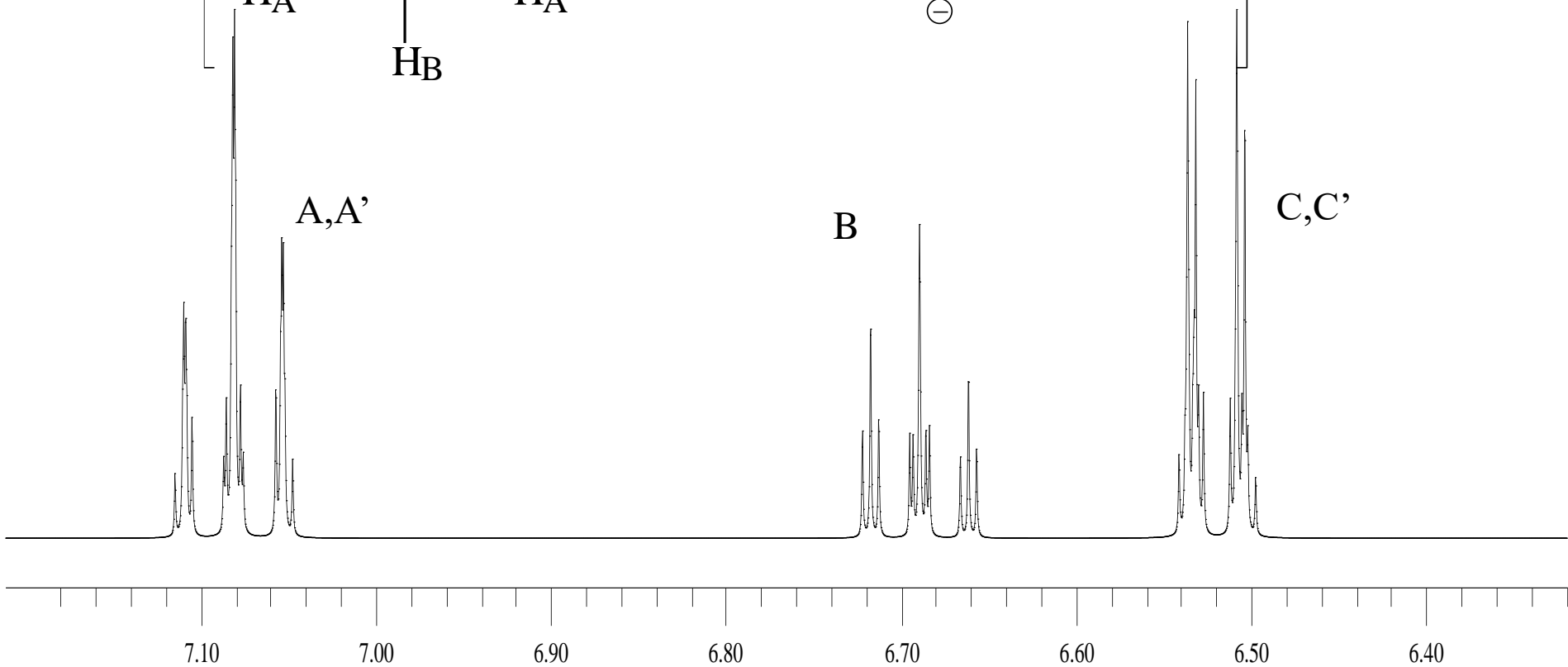
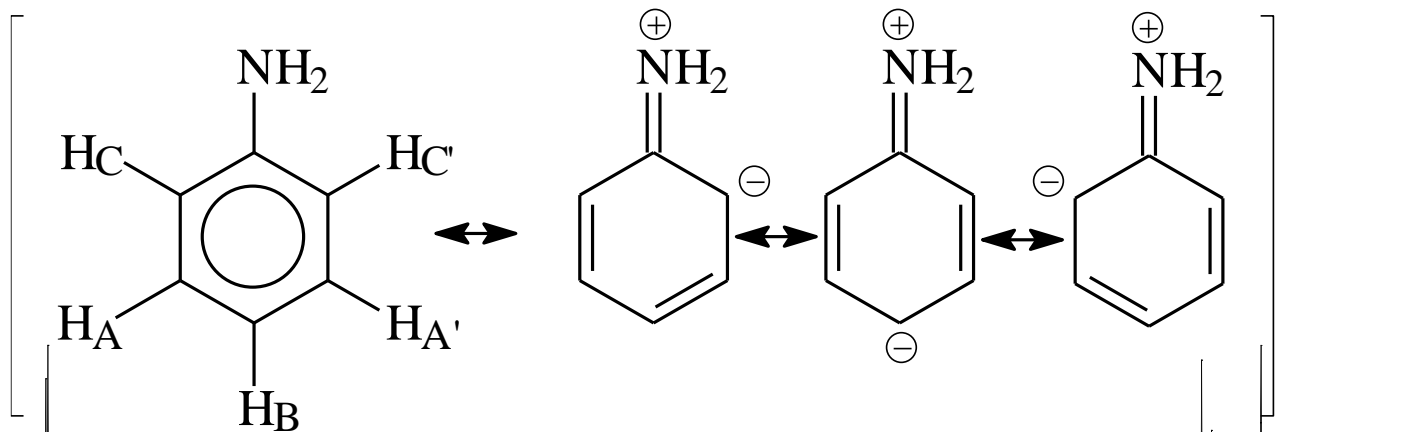


24 linie spektralne

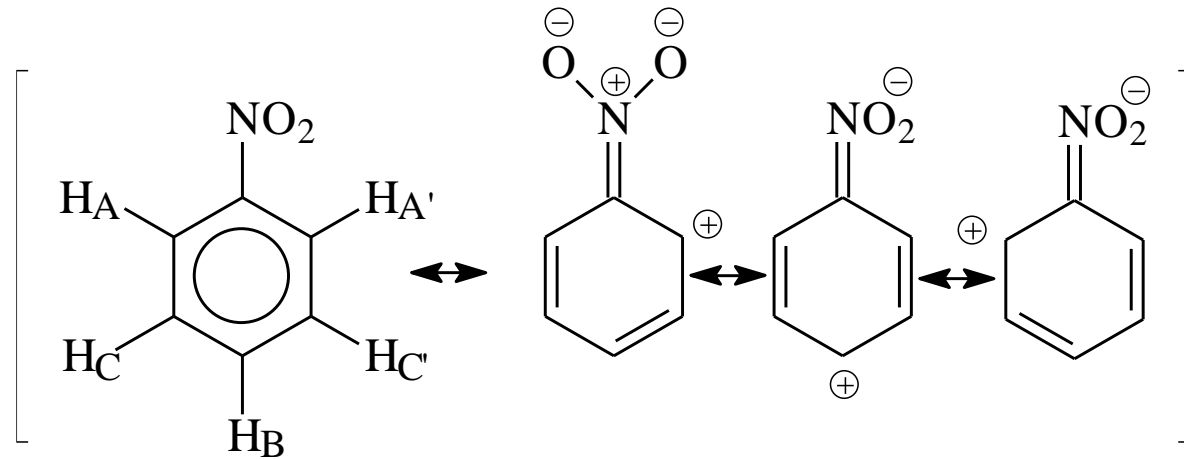
H_A i $H_{A'}$ – równocenne chemicznie,
ale nierównocenne magnetycznie,
bo chociaż $\delta_A = \delta_{A'}$, to np. $J_{A,B} \neq J_{A',B}$



Układ spinowy AA'MXX'



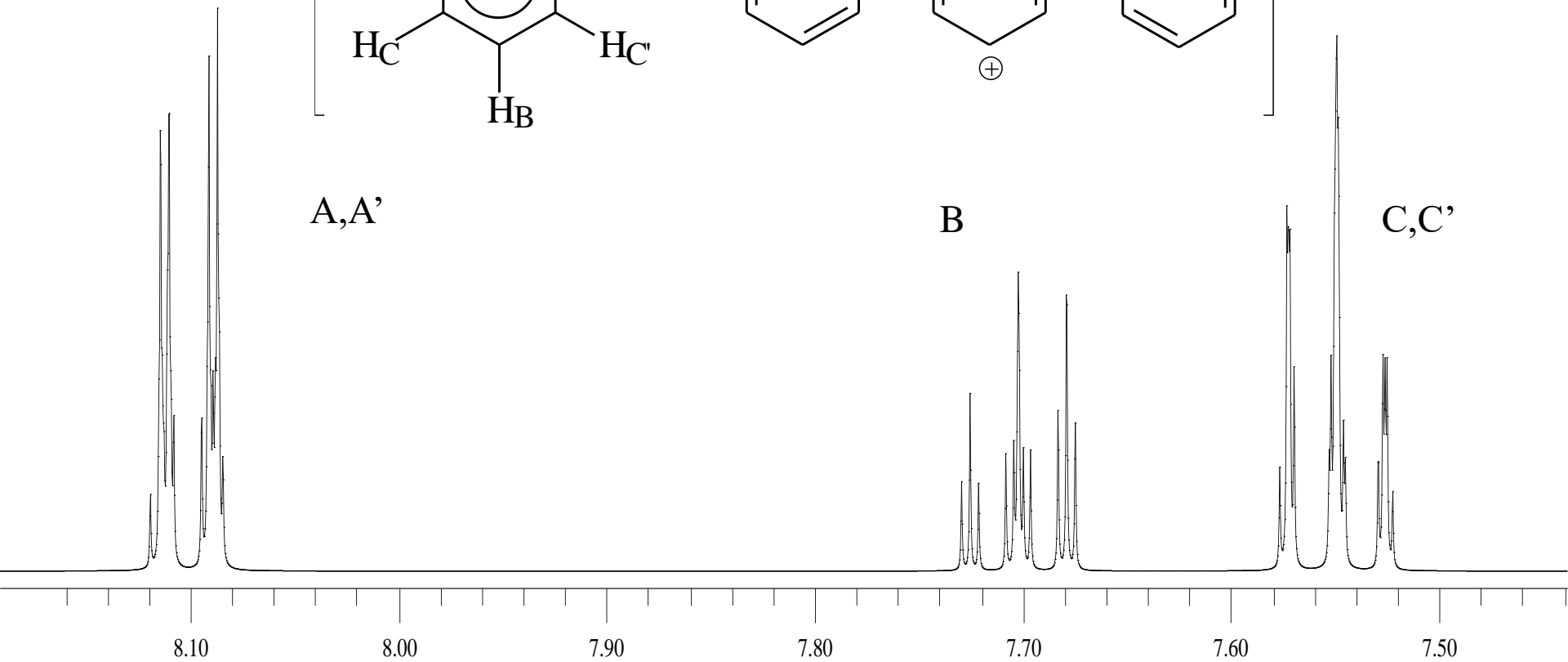
Układ spinowy AA'MXX'



A,A'

B

C,C'

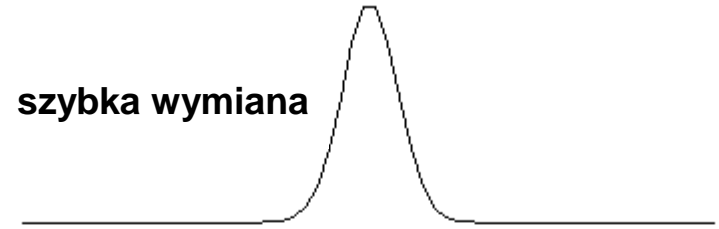


Zjawiska dynamiczne w widmach NMR

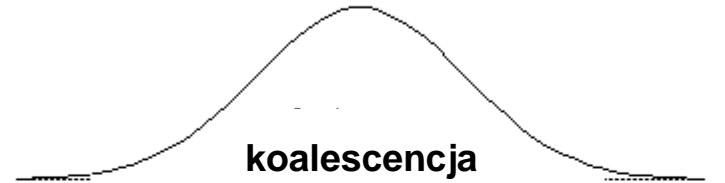
Zjawiska dynamiczne w widmach NMR

Szybkość wymiany a wygląd widma

$$k = \pi \Delta\nu_o^2 / 2[(w_{1/2})_e - (w_{1/2})_o]$$



$$k = \pi \Delta\nu_o / 2^{1/2}$$



$$k = \pi [\Delta\nu_o^2 - \Delta\nu_e^2]^{1/2} / 2^{1/2}$$



$$k = \pi [(w_{1/2})_e - (w_{1/2})_o]$$



k – stała szybkości wymiany, s^{-1}
 $w_{1/2}$ – szerokość połówkowa, Hz
 ν – częstotliwość sygnału
e – z wymianą
o – brak wymiany



Zjawiska dynamiczne w widmach NMRc

Równa populacja sygnałów podlegających wymianie

Brak wymiany

$$W_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2}$$

Wymiana

$$W_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} + \frac{1}{\pi \tau_{ex}}$$

$$k = \frac{1}{\tau_{ex}}$$

powoli

szybkość wymiany

szybko

$k = 0.1 \text{ s}^{-1}$

$k = 5 \text{ s}^{-1}$

$k = 10 \text{ s}^{-1}$

$k = 20 \text{ s}^{-1}$

$k = 40 \text{ s}^{-1}$

koalescencja

$k = 88.8 \text{ s}^{-1}$

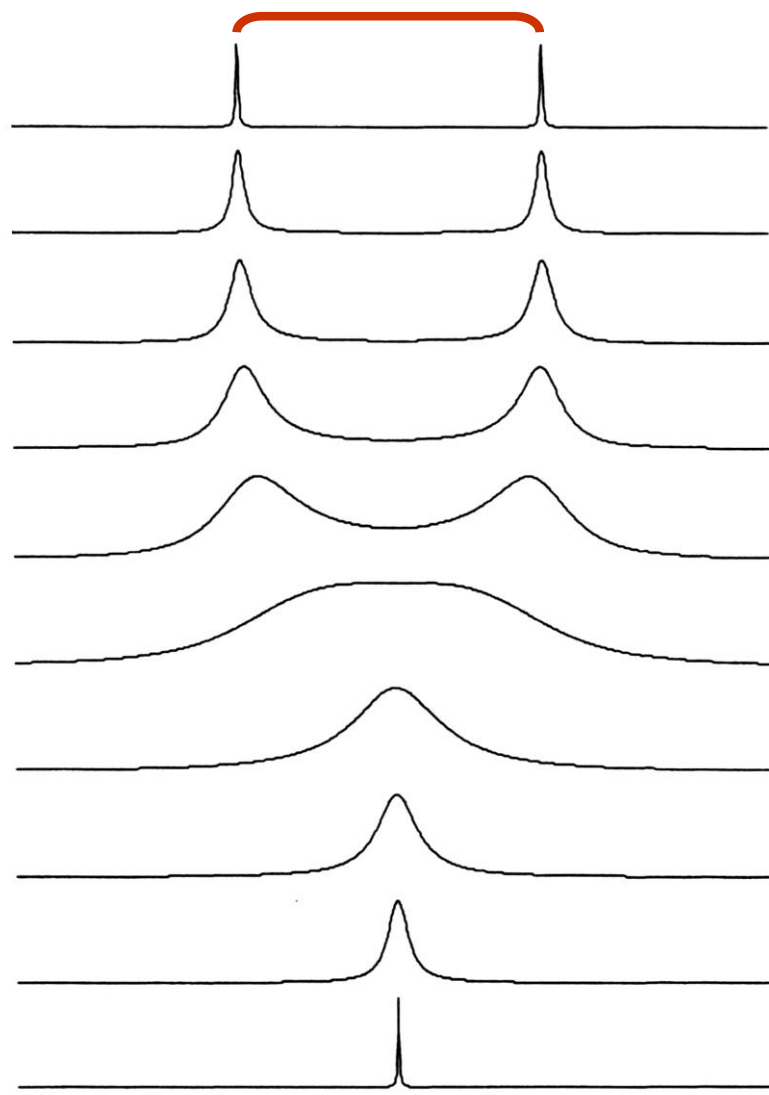
$k = 200 \text{ s}^{-1}$

$k = 400 \text{ s}^{-1}$

$k = 800 \text{ s}^{-1}$

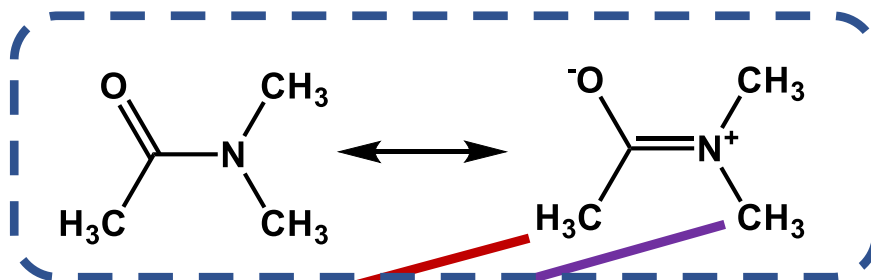
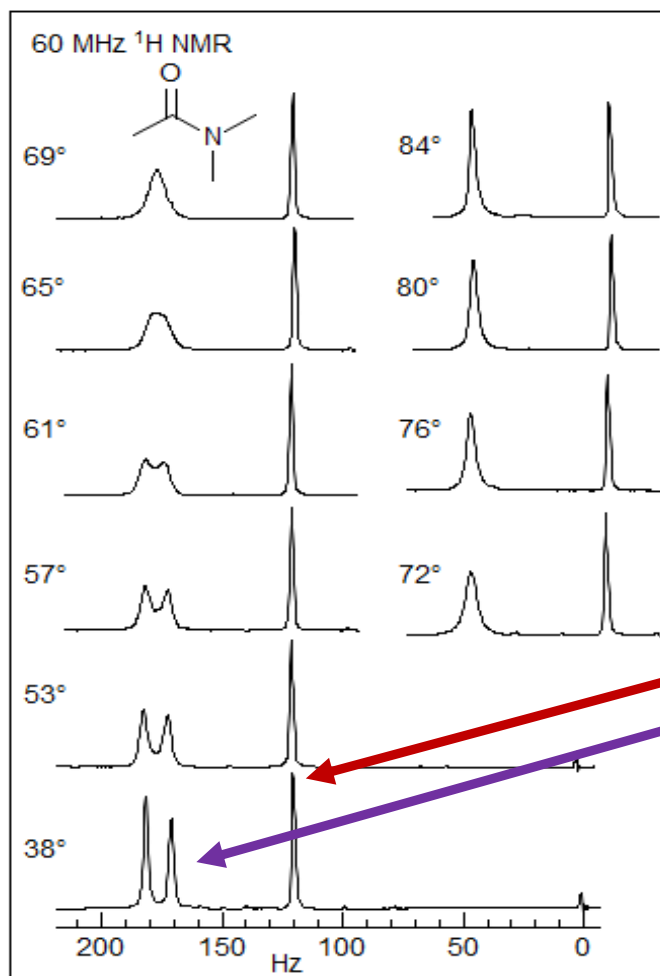
$k = 10,000 \text{ s}^{-1}$

40 Hz



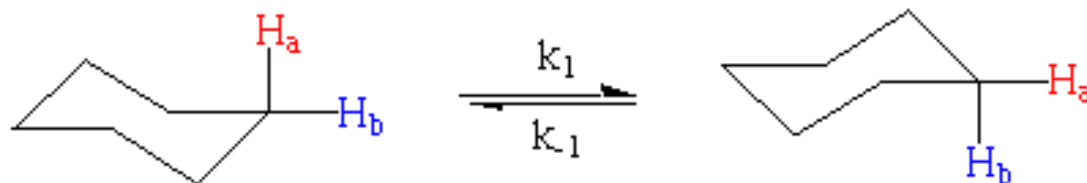
Zjawiska dynamiczne w widmach NMR

Zahamowanie rotacji wokół wiązania C-N w amidach:

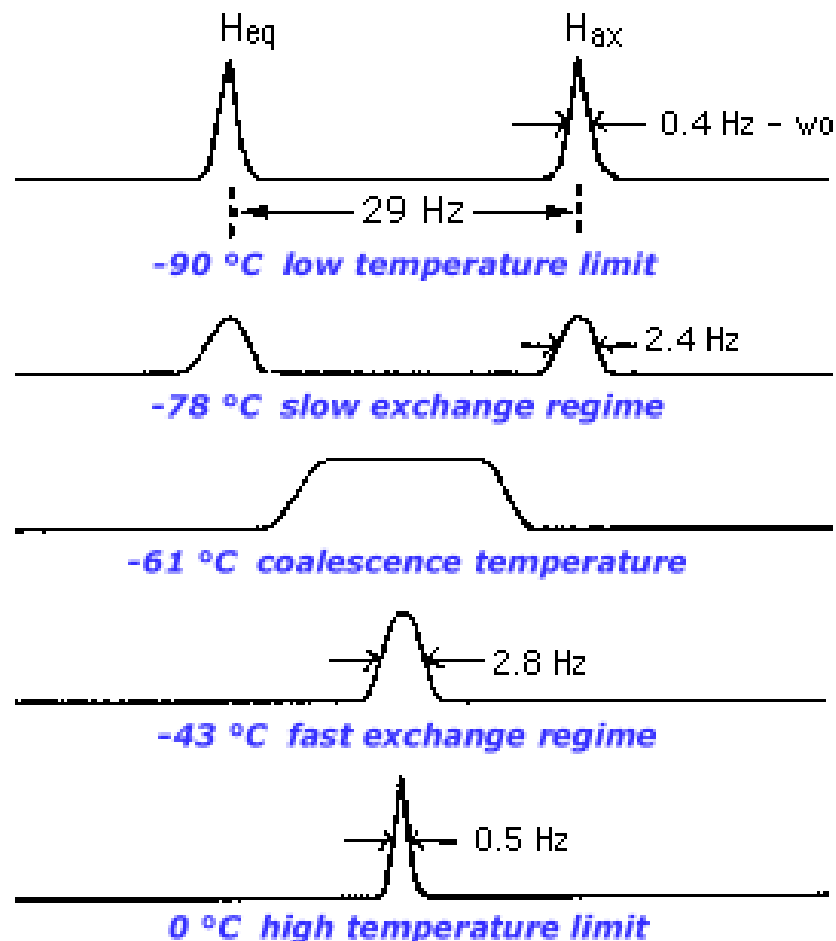


Zjawiska dynamiczne w widmach NMR

inwersja pierścienia



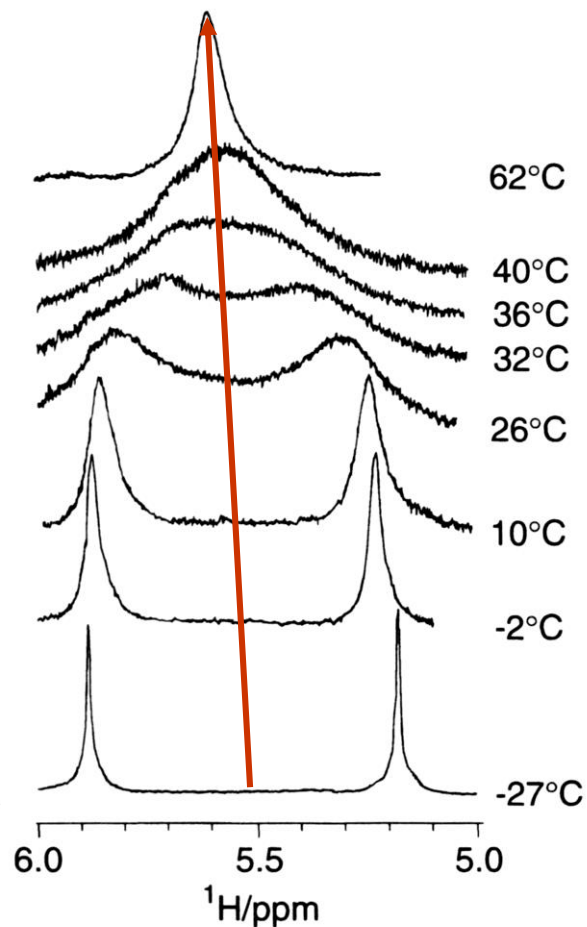
- Widmo VT-NMR cykloheksanu- d_{11} (11 z 12 protonów podstawiono deuterem).
- Sygnały są singletami ponieważ J_{H-D} jest mała.



Zjawiska dynamiczne w widmach NMR

Przykład: 2 różne grupy cyklopentadienylowe w kompleksie $[\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$

- Szybkość wymiany zależy od temperatury
- Przesunięcie chemiczne też jest wyraźną funkcją temperatury

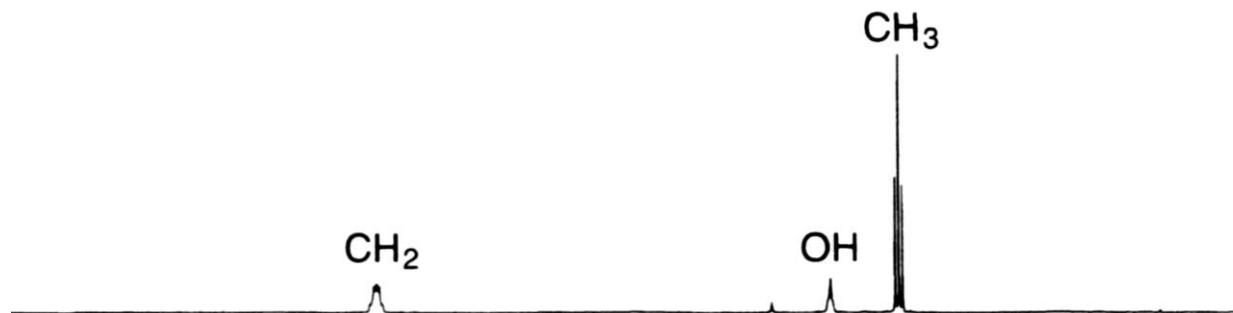


Zjawiska dynamiczne w widmach NMR

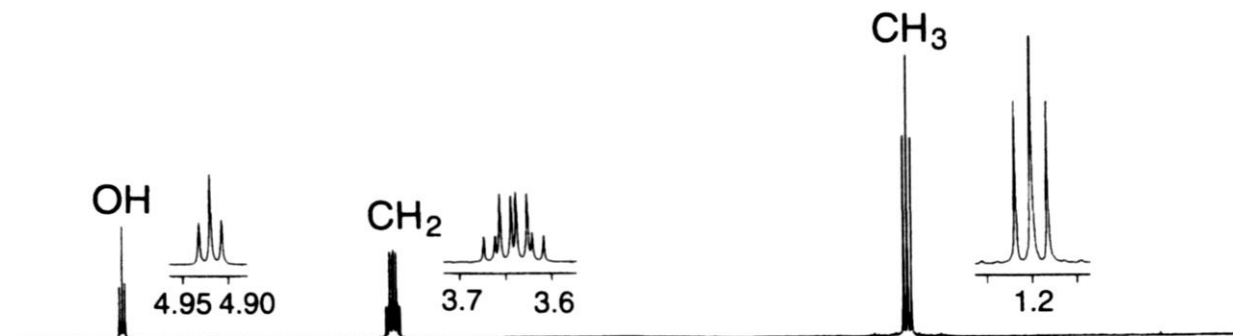
Alkohole: wymiana protonu grupy OH

Widma ^1H NMR etanolu

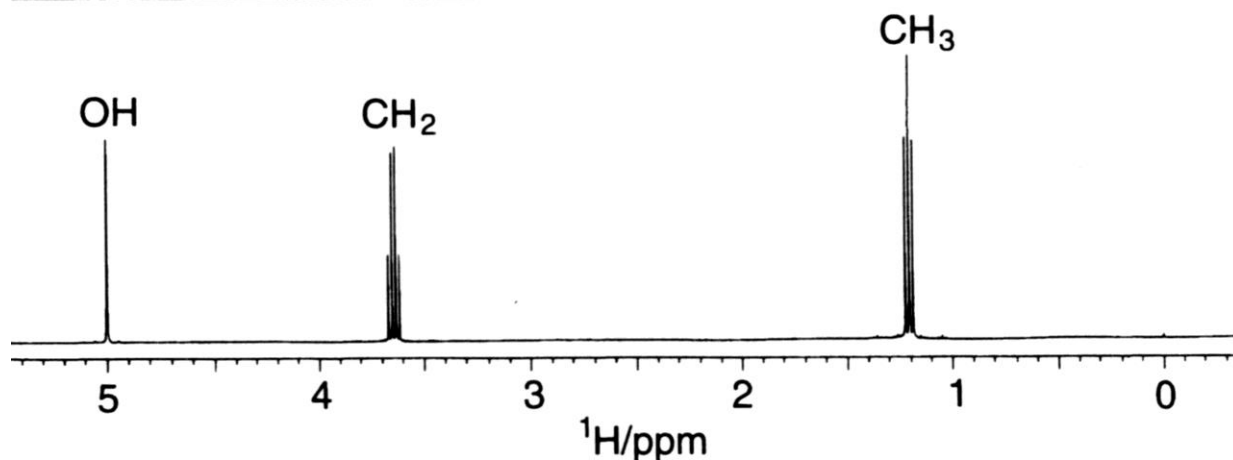
Średnia szybkość wymiany:
poszerzone sygnały OH i CH_2



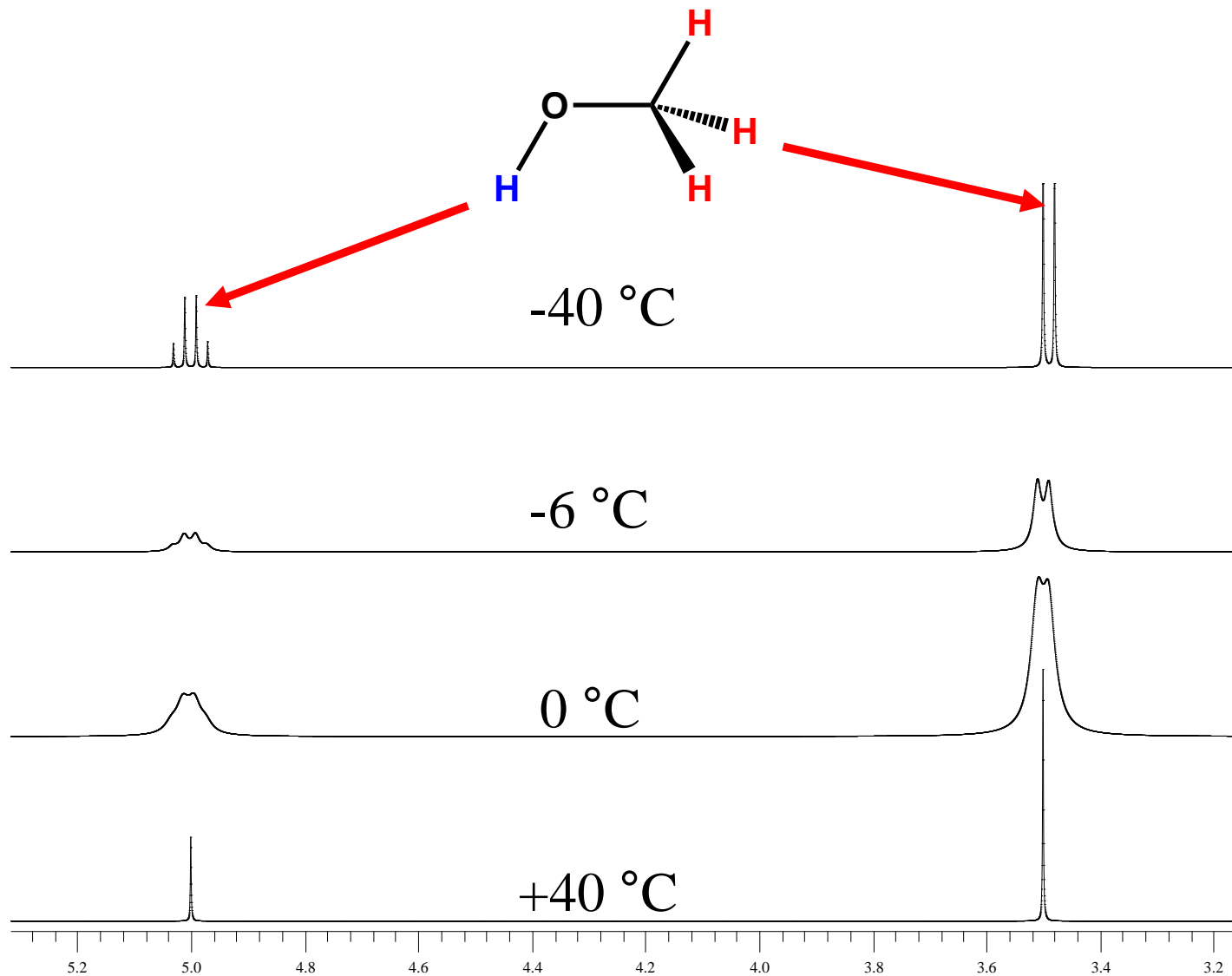
Brak wymiany:
sprężenie CH_2 -OH



Szybka wymiana:
brak sprzężenia CH_2 -OH



Widmo ^1H NMR metanolu



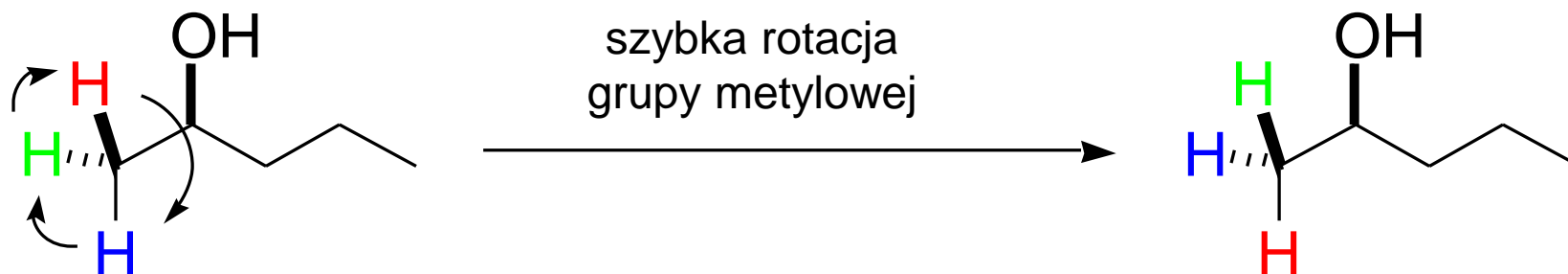
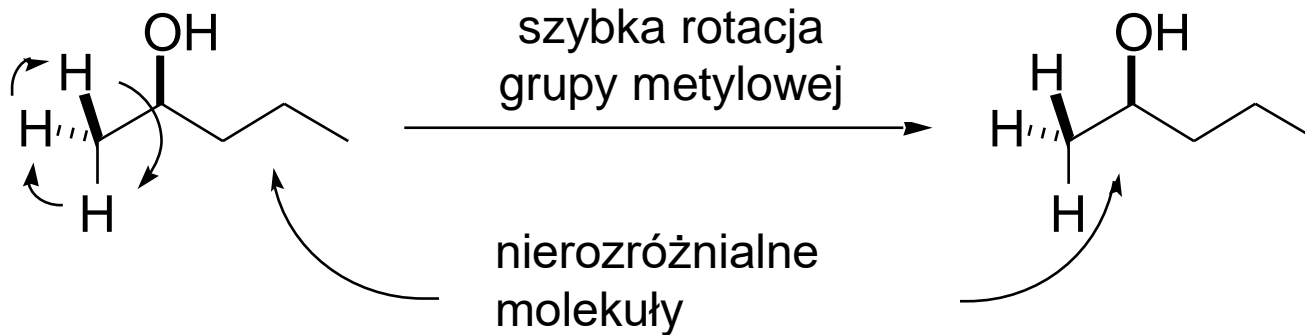
Symetria cząsteczki a równocенność chemiczna protonów

Symetria cząsteczki a równocенność chemiczna protonów

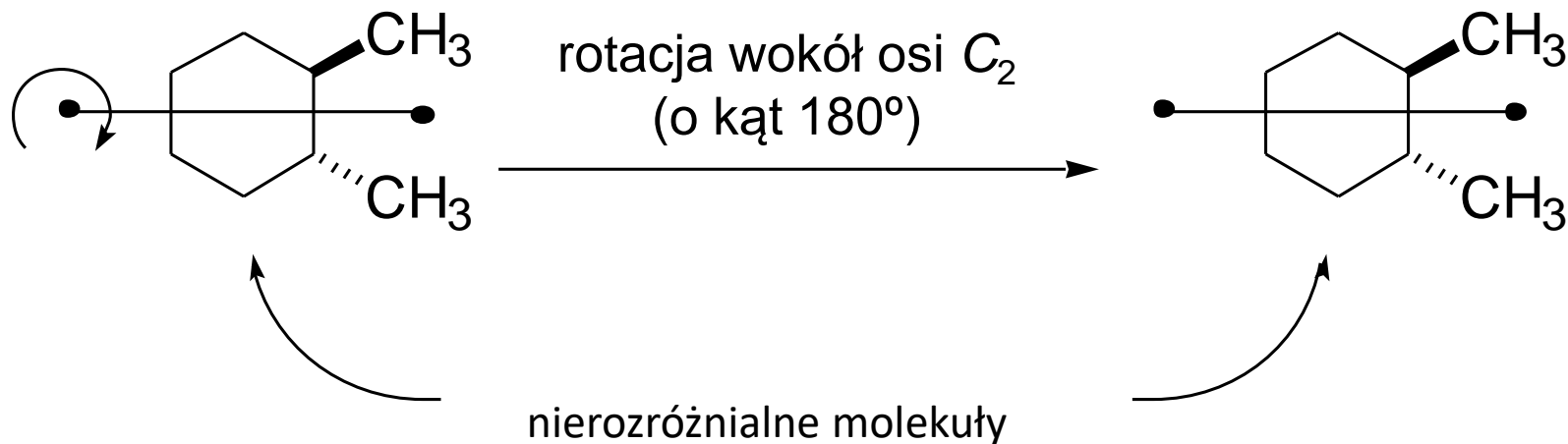
- **Protony homotopowe**: mają identyczne otoczenie chemiczne; mogą zostać przekształcone w siebie wzajemnie poprzez rotację wokół wiązania lub oś symetrii cząsteczki.
- **Protony enancjotopowe**: są położone względem siebie w relacji odbicia lustrzanego; mogą zostać przekształcone w siebie wzajemnie poprzez odbicie w płaszczyźnie symetrii cząsteczki.
- **Protony diastereotopowe**: mają różne otoczenie chemiczne; nie mogą zostać przekształcone w siebie poprzez rotację wokół wiązania lub wybraną operację symetrii.

- Protony **homotopowe** i **enancjotopowe** zawsze mają to samo przesunięcie chemiczne δ , natomiast **diastereotopowe** mogą różnić się wartością δ .

Protony homotopowe

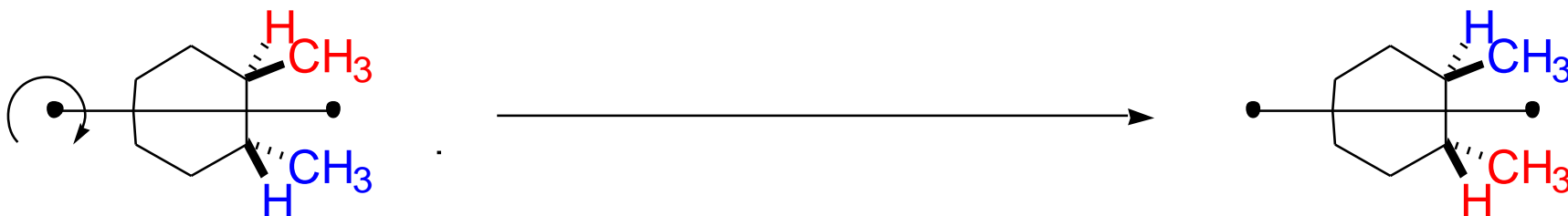


Protony homotopowe



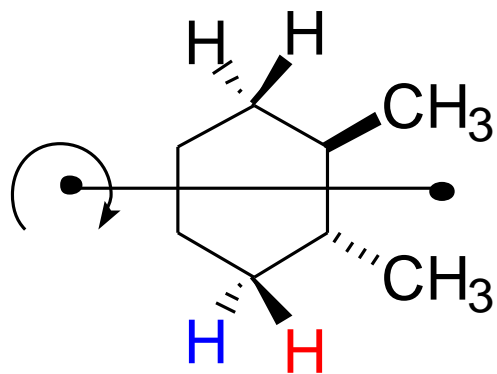
Uwaga: Możemy narysować tę cząsteczkę w konformacji płaskiej a nie krzesłowej ponieważ zmiana konformacji (inwersja pierścienia) jest szybka w temperaturze pokojowej w skali czasu NMR, a interesują nas właściwości uśrednione.

- Rotacja wokół osi C_2 - grupy, który zamieniają się miejscami są homotopowe

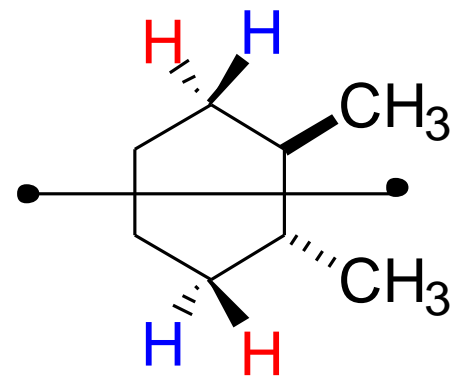
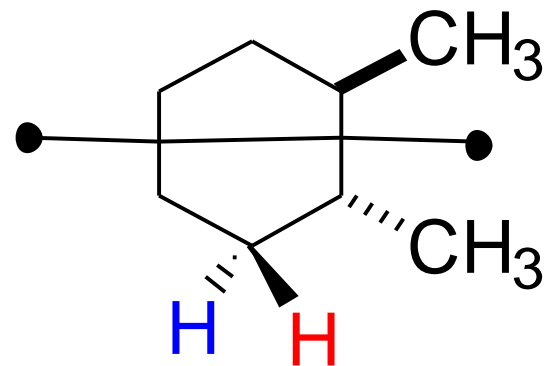
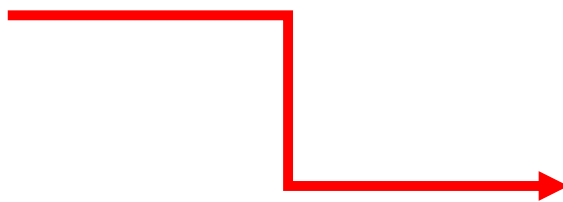


Protony homotopowe

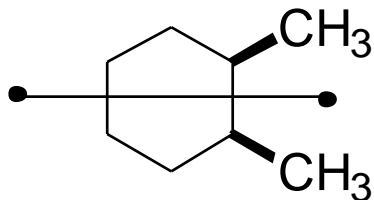
Czy zaznaczone protony są homotopowe?



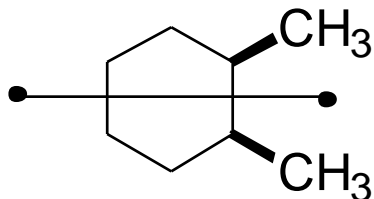
homotopowe są względem siebie pary protonów zaznaczonych na czerwono i niebiesko



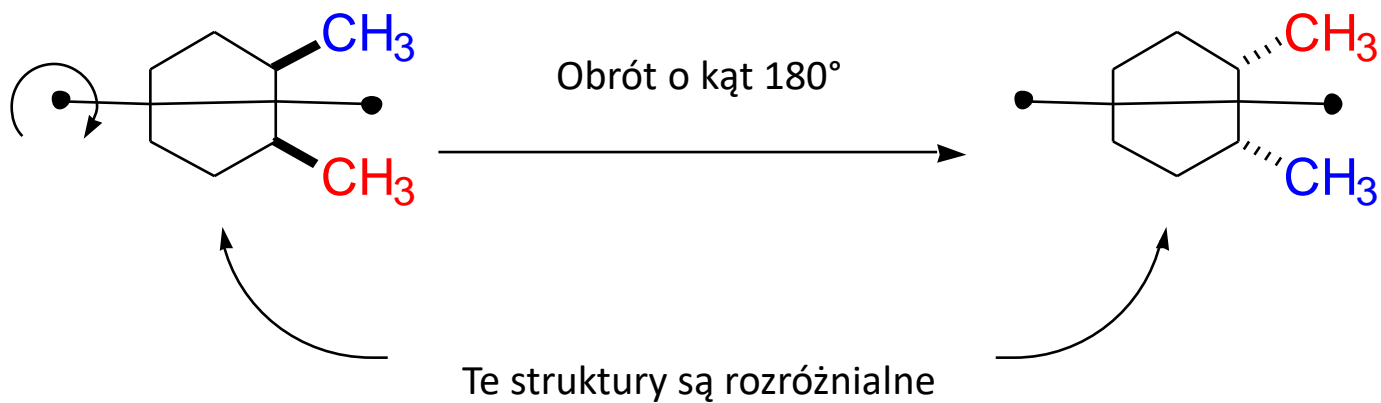
Czy grupy metylowe w tym związku są homotopowe?



Czy grupy metylowe w tym związku są homotopowe?

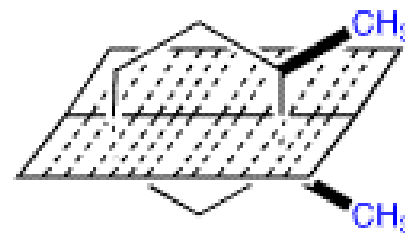
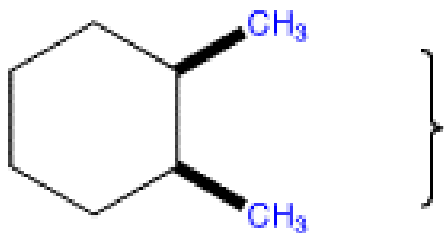


Nie, ponieważ cząsteczka nie posiada dwukrotnej osi symetrii C_2 .

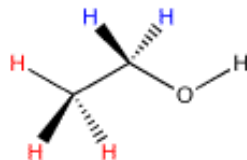


Grupy (protony) enancjotopowe

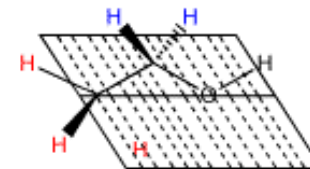
Grupy są enancjotopowe względem siebie, jeśli nakładają się ze sobą w wyniku odbicia w płaszczyźnie symetrii cząsteczki (σ).



Protony **homotopowe** (wymiana protonów grupy metylowej w wyniku ich szybkiej rotacji)

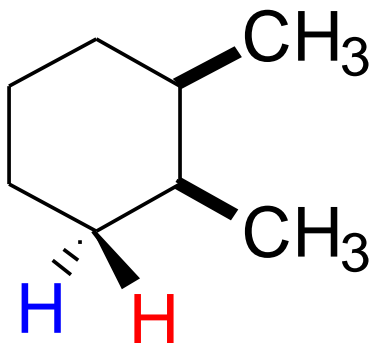


Protony **enancjotopowe**

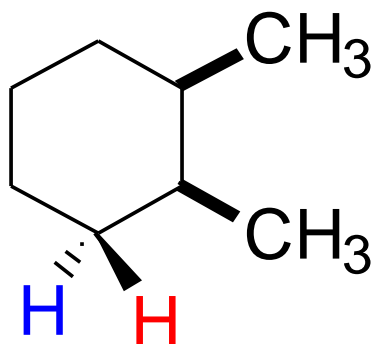


Jeśli grupy mogą być określone zarówno jako homotopowe i enancjotopowe, to należy je zdefiniować jako **homotopowe**.

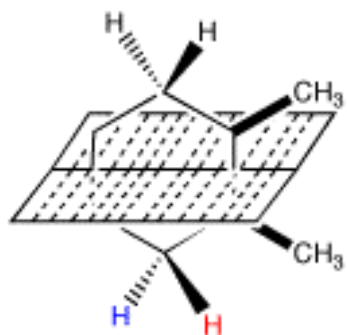
W poniższej cząsteczce występuje płaszczyzna symetrii.
Czy zaznaczone atomy wodoru są enancjotopowe?



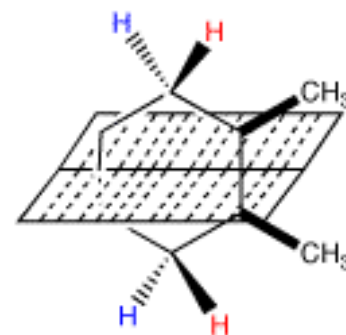
W poniższej cząsteczce występuje płaszczyzna symetrii.
Czy zaznaczone atomy wodoru są enancjotopowe?



nie są enancjotopowe!



odbicie względem
płaszczyzny σ

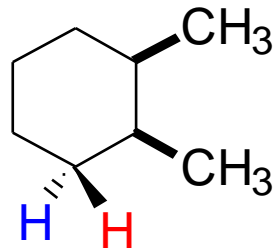


Dwa atomy wodoru zaznaczone na niebiesko są enancjotopowe względem siebie
(to samo dotyczy atomów wodoru w kolorze czerwonym).

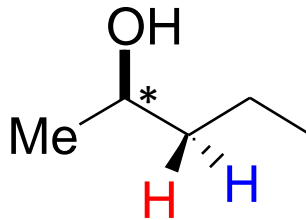
Grupy diastereotopowe

- mają różne otoczenie chemiczne; nie mogą zostać przekształcone w siebie poprzez rotację wokół wiązania lub wybraną operację symetrii.

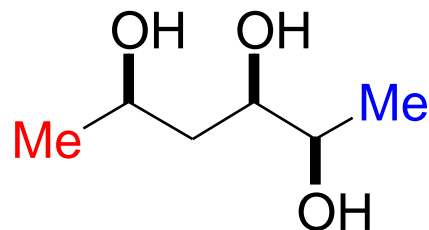
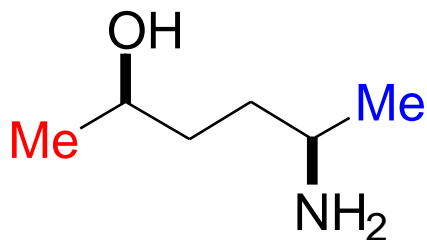
Przykład 1: atom wodoru zaznaczony na czerwono jest w pozycji *syn* względem grupy metylowej, a niebieski w pozycji *anti*



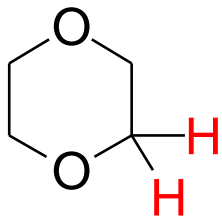
Przykład 2: brak elementów symetrii – zaznaczone atomy wodoru są diastereotopowe



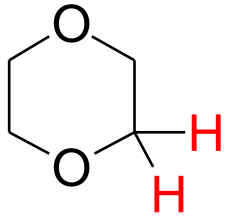
- Nie stosujemy określenia „grupy diastereotopowe” w przypadku ich różnego otoczenia chemicznego, wynikającego z obecności różnych grup funkcyjnych



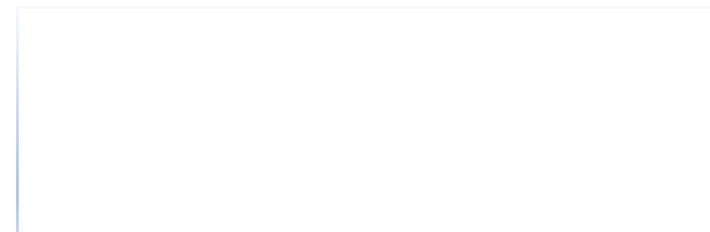
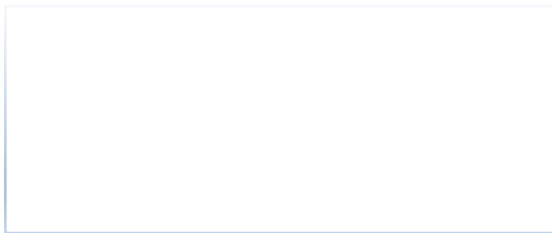
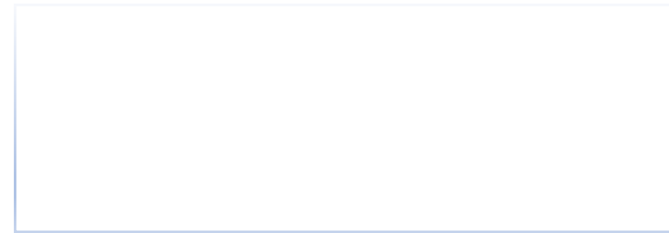
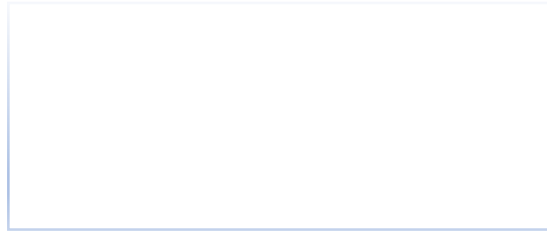
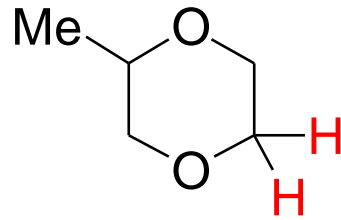
Protony homo-, enancjo-, diastereotopowe - przykłady



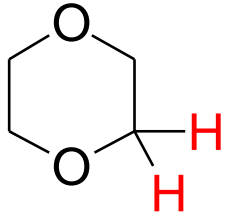
Protony homo-, enancjo-, diastereotopowe - przykłady



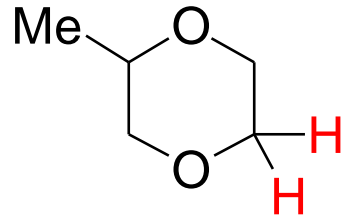
enancjotopowe



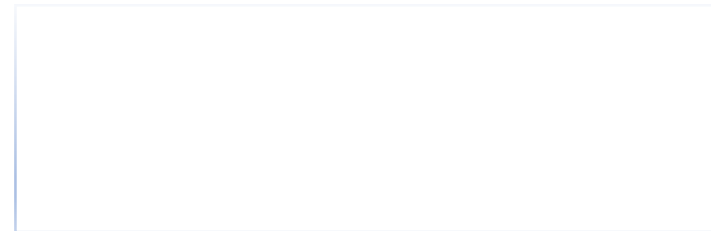
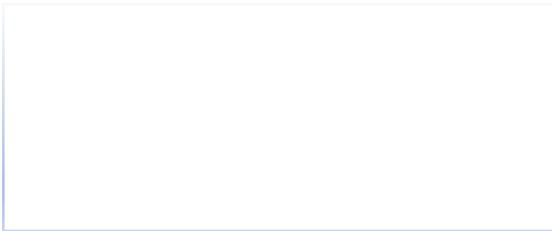
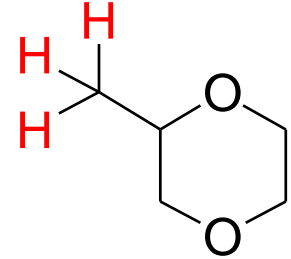
Protony homo-, enancjo-, diastereotopowe - przykłady



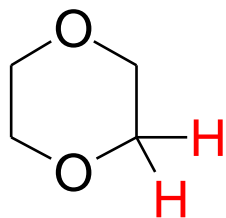
enancjotopowe



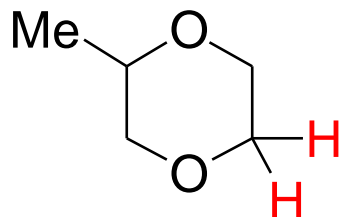
diastereotopowe



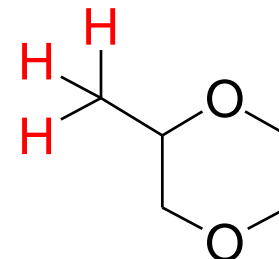
Protony homo-, enancjo-, diastereotopowe - przykłady



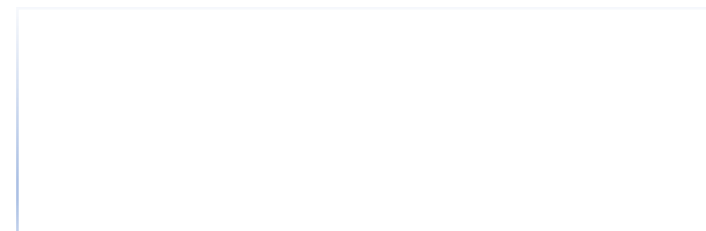
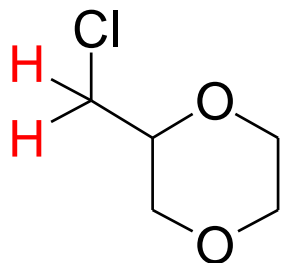
enancjotopowe



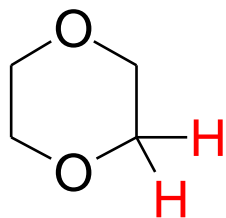
diastereotopowe



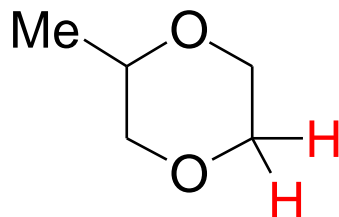
homotopowe



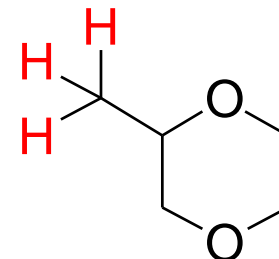
Protony homo-, enancjo-, diastereotopowe - przykłady



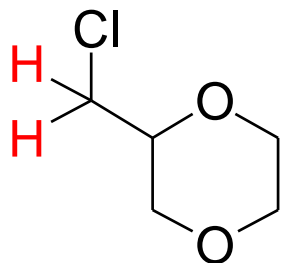
enancjotopowe



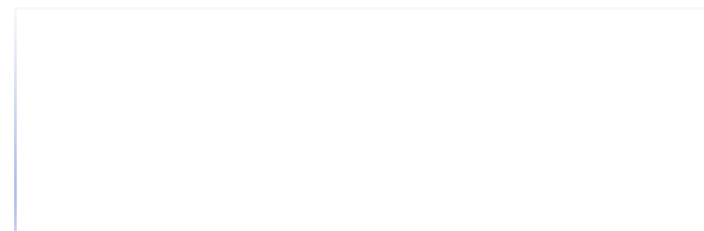
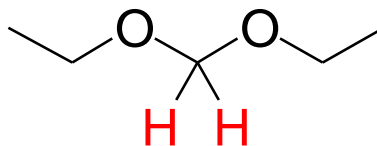
diastereotopowe



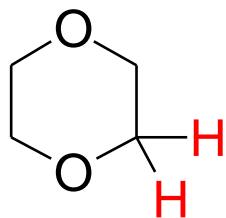
homotopowe



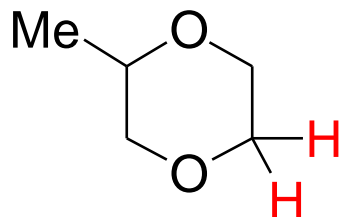
diastereotopowe



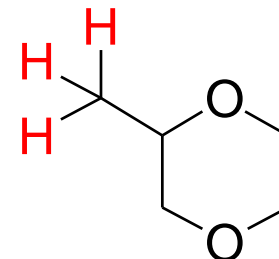
Protony homo-, enancjo-, diastereotopowe - przykłady



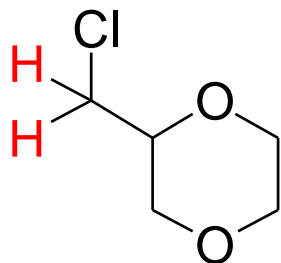
enancjotopowe



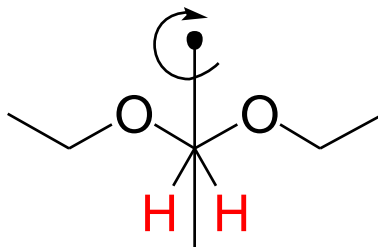
diastereotopowe



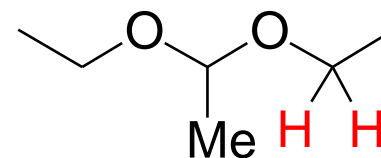
homotopowe



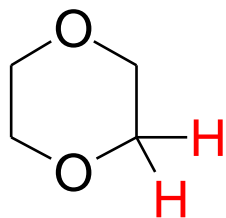
diastereotopowe



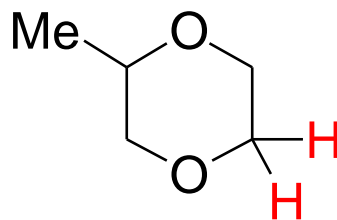
homotopowe



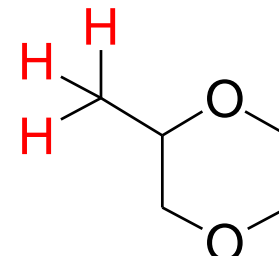
Protony homo-, enancjo-, diastereotopowe - przykłady



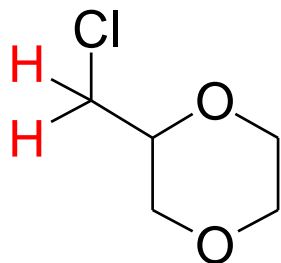
enancjotopowe



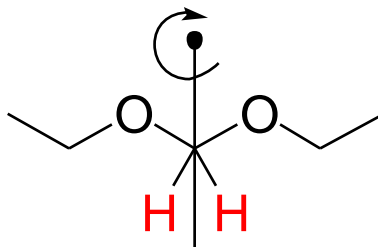
diastereotopowe



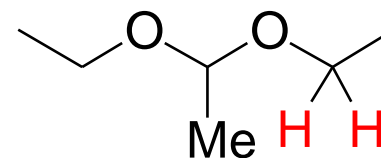
homotopowe



diastereotopowe



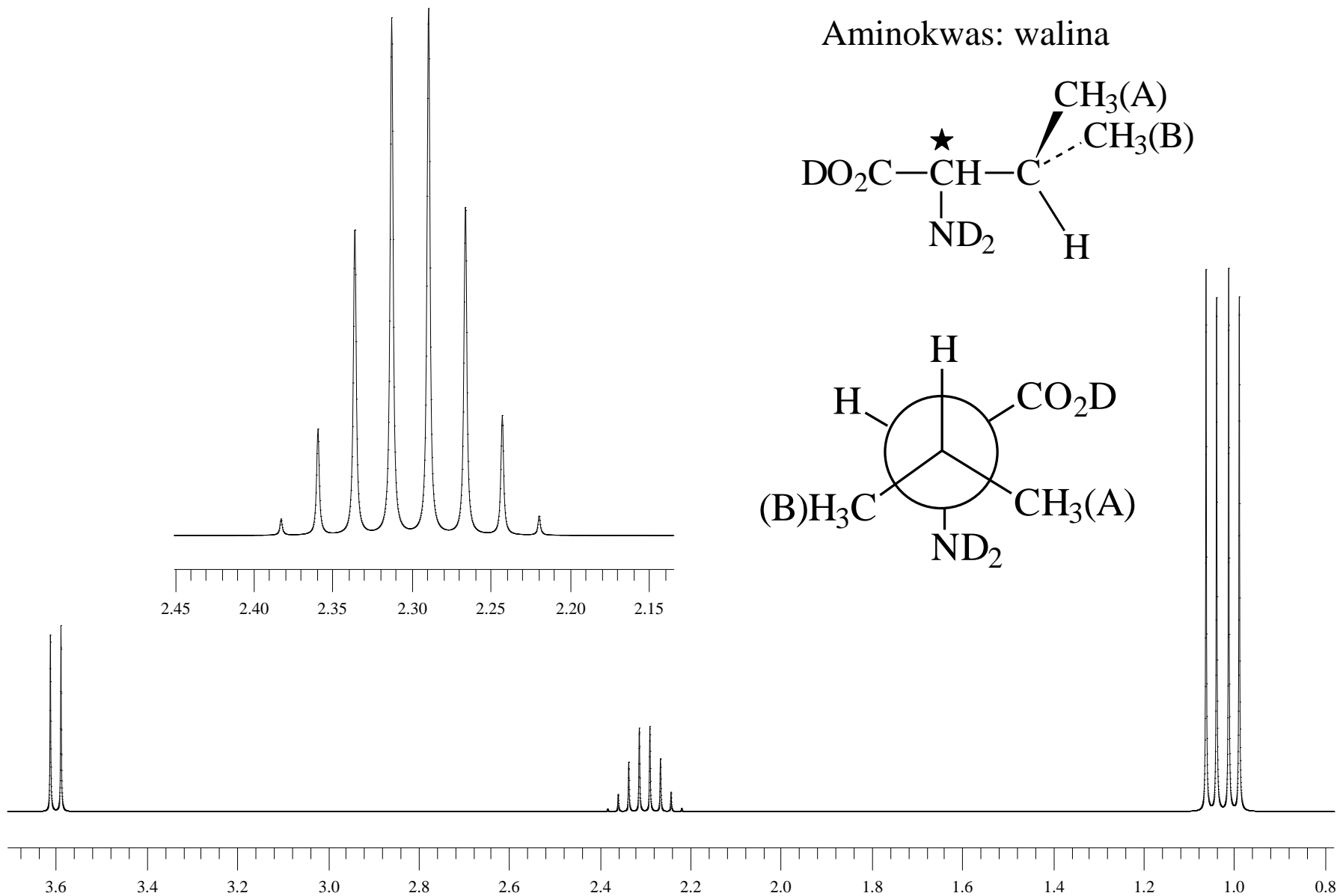
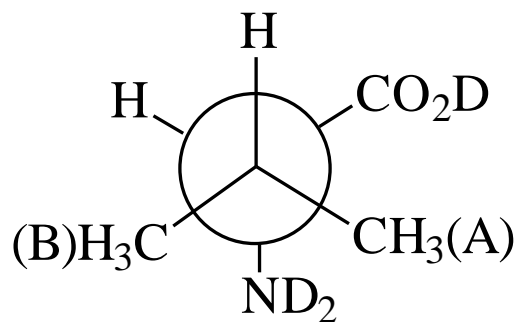
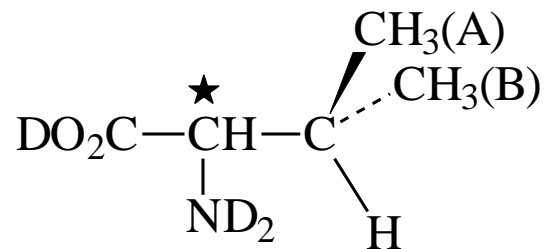
homotopowe



diastereotopowe

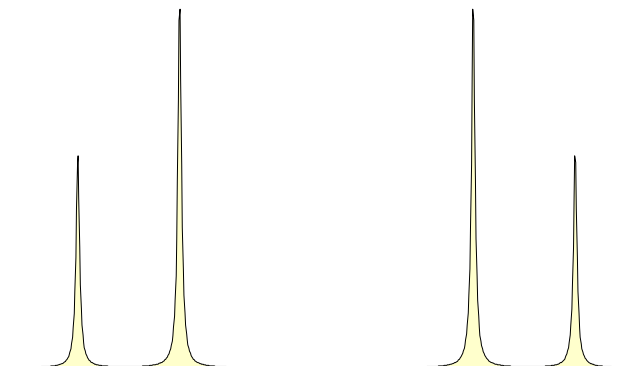
Protony homo-, enancjo-, diastereotopowe - przykłady

Aminokwas: walina



Protony homo-, enancjo-, diastereotopowe - przykłady

dublet (d)



dublet kwartetów (dq)

