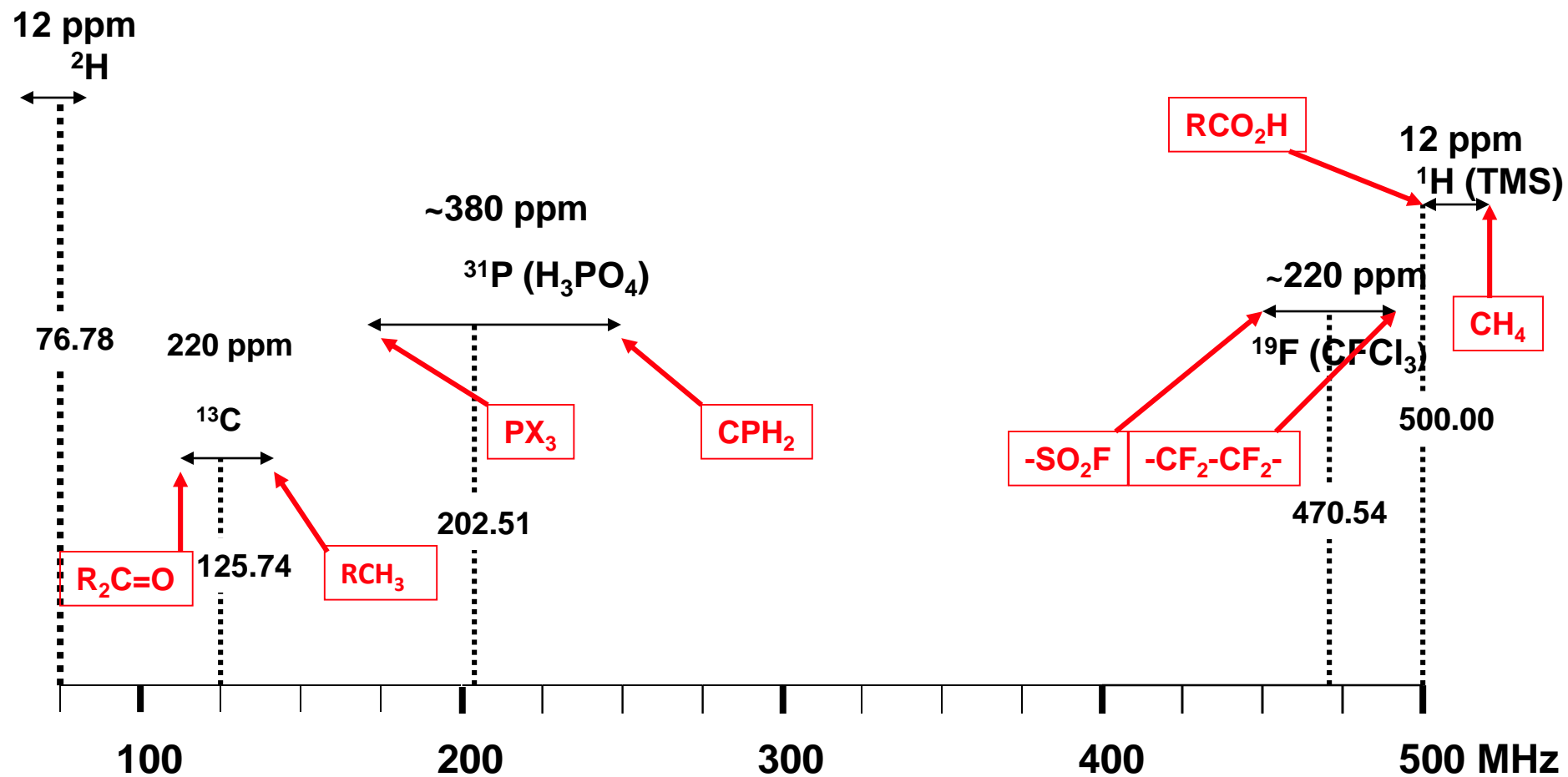


Heterojądrowa spektroskopia NMR

Częstotliwości rezonansowe jąder ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P w polu $B = 11.74 \text{ T}$



Spektroskopia ^{13}C NMR

- $I(^{13}\text{C}) = 1/2$ (niestety $I(^{12}\text{C}) = 0$)
- Niska zawartość izotopu ^{13}C - tylko 1.08%. Dłuższy czas rejestracji widma w porównaniu z ^1H NMR (lepiej stosować bardziej stężone roztwory).
- Współczynnik magnetogiryczny $\gamma(^{13}\text{C}) = 6.73$, co stanowi 1/4 wartości $\gamma(^1\text{H}) = 25.75$.
Częstość rezonansowa ^{13}C NMR jest odpowiednio mniejsza niż dla ^1H NMR. (75 MHz dla ^{13}C wobec 300 MHz dla ^1H w polu o indukcji 7.04 T).
- Przy niższych częstościach, różnica populacji jąder w dwóch stanów spinowych jest mniejsza, co oznacza dużo mniejszą czułość detekcji sygnału
CZUŁOŚĆ $^1\text{H} = 5600 \times$ CZUŁOŚĆ ^{13}C
- Standardowo stosuje się tzw. szerokopasmowe odsprężanie protonów: **sygnały atomów węgla stają się singletami** (ale nie zawsze!).
- Inaczej niż ^1H NMR, w standardowych widmach ^{13}C **całka sygnału nie jest proporcjonalna do liczby atomów węgla** (heterojądrowy efekt Overhausera może wzmocnić sygnał ^{13}C nawet trzykrotnie).
- Każdy atom węgla w cząsteczce daje sygnał ^{13}C NMR. Jeżeli jest ich mniej, to (zwykle) oznacza to występowanie symetrii.
- Obserwacja grup, których nie widać w ^1H NMR : 4-rzędowe atomy węgla, nityle $-\text{CN}$, karbonylowe $\text{C}=\text{O}$, iminy $\text{C}=\text{NR}$, karbeny, itd.

Jądrowy efekt Overhausera, NOE (ang. *Nuclear Overhauser Effect*)

- oddziaływanie spinów jąder atomowych przez przestrzeń.
- występuje transfer polaryzacji spinowej z jednej populacji spinów jądrowych na drugą poprzez proces relaksacji.
- efekt NOE szybko zanika wraz ze wzrostem odległości pomiędzy oddziałującymi jądrami: jest odwrotnie proporcjonalny do szóstej potęgi odległości pomiędzy nimi. NOE obserwuje się dla atomów oddalonych od siebie o nie więcej niż 5 Å.
- Podczas rejestracji standardowych (odsprzęganych od protonów) widm ^{13}C NMR zjawisko NOE objawia się jako zmiana intensywności sygnału jądra ^{13}C położonego w małej odległości od atomu ^1H naświetlanego jego częstotliwością rezonansową.

Przesunięcie chemiczne ^{13}C NMR

- Zakres przesunięć w ^{13}C NMR: 0-200 ppm, ok. 20 razy większy niż w ^1H NMR. Wynika on z dużego tzw. **wkładu paramagnetycznego** (związanego z udziałem elektronowych stanów wzbudzonych) w stałą przesłaniania.

$$\sigma = \sigma_{\text{diamagn}} + \sigma_{\text{paramagn.}} + \sigma' \text{ (ef. grup sąsiednich)}$$

Wzorzec: tetrametylosilan (Me_4Si) – tak jak w ^1H NMR

Przesunięcie chemiczne ^{13}C NMR

- Hybrydyzacja a ekranowanie: $\sigma(\text{sp}^3) > \sigma(\text{sp}) > \sigma(\text{sp}^2)$
- Efekt indukcyjny podstawnika
- Efekt mezomeryczny w układach π -elektronowych (efekt delokalizacji)
- Ekranowanie diamagnetyczne przez duże podstawniki (efekt ciężkiego atomu)
- Podstawniki o dużej elektroujemności zmniejszają ekranowanie ^{13}C (ciężkie fluorowce zachowują się inaczej – dla Cl_4 $\delta = -293$ ppm).
- Efekty izotopowe
- Efekty steryczne i oddziaływania dyspersyjne pomiędzy przestrzennie zbliżonymi atomami

Rząd wiązania

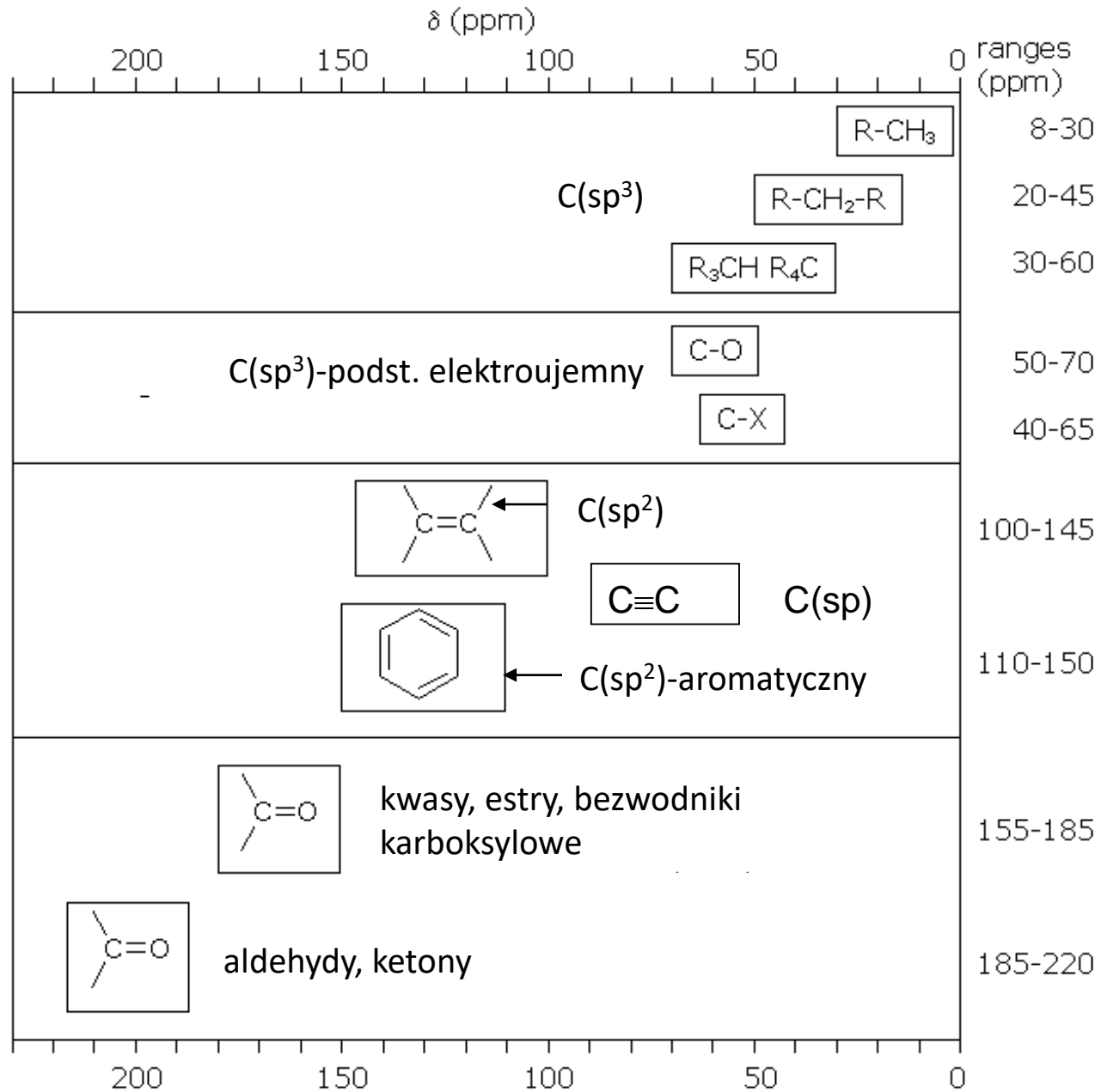
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\text{H}_3$: 6

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}\text{H}_2$: 123

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$: 75; 214

$\text{HC}\equiv\text{CH}$: 72

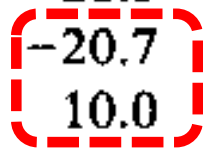
Przesunięcia chemiczne ^{13}C NMR



Przesunięcia chemiczne ^{13}C NMR związków typu CH_3X

CH_3X	δ_{H}	δ_{C}	E_{X}
$\text{X} =$			
SiMe_3	0.0	0.0	1.90
H	0.13	-2.3	2.20
Me	0.88	5.7	2.60
CN	1.97	1.3	
$\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	2.08	29.2	
NH_2	2.36	28.3	3.05
I	2.16	-20.7	2.65
Br	2.68	10.0	2.95
Cl	3.05	25.1	3.15
OH	3.38	49.3	3.50
F	4.26	75.4	3.90

efekt ciężkiego atomu



Przesunięcie chemiczne ^{13}C NMR

Efekt ciężkiego atomu

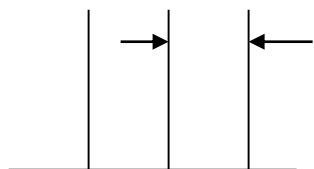
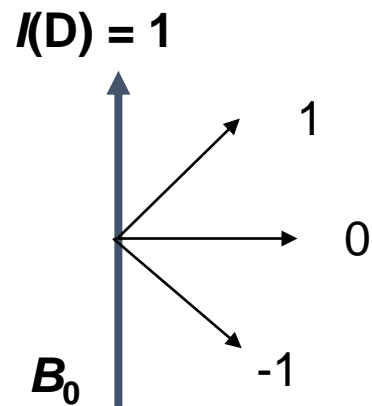
$\text{CF}_4 / \text{CHF}_3 / \text{CH}_2\text{F}_2 / \text{CH}_3\text{F}$ 120 - 75 ppm

$\text{CCl}_4 / \text{CHCl}_3 / \text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{Cl}$ 100 - 20 ppm

$\text{CBr}_4 / \text{CH}_2\text{Br}_2 / \text{CHBr}_3 / \text{CH}_3\text{Br}$ 30 - 7 ppm

$\text{CHI}_3 / \text{CH}_2\text{I}_2 / \text{CHI}_3 / \text{CI}_4$ (- 20) - (-295) ppm

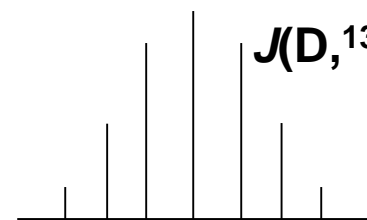
Sygnaly rozpuszczalników w widmach ^{13}C NMR



$J(\text{D}, ^{13}\text{C}) = 31.5 \text{ Hz}$

$n = 1$

$2nI + 1 = 3 \text{ linie}$



$J(\text{D}, ^{13}\text{C}) = 19.5 \text{ Hz}$

$n = 3$

$2nI + 1 = 7 \text{ linii}$

Stała sprzężenia $^1J_{\text{HC}}$

- Zależność od **hybrydyzacji** węgla (większy udział s \rightarrow wzrost J)



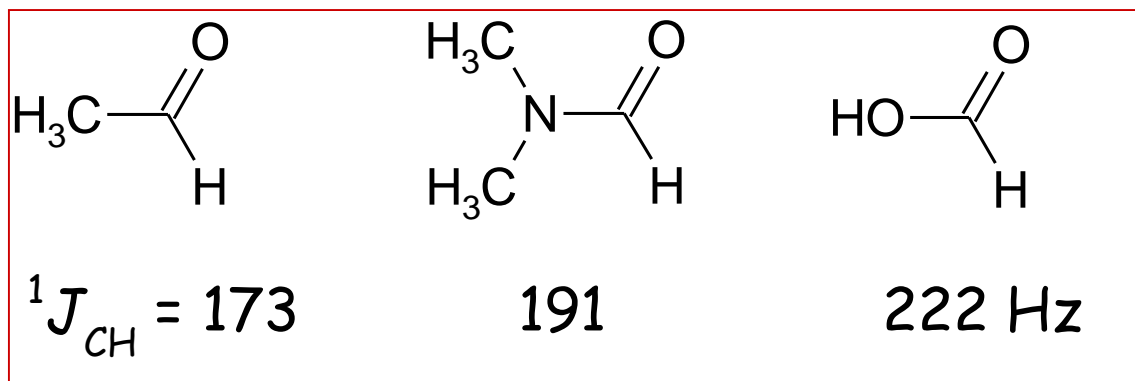
$$^1J_{\text{CH}} = 125 \text{ Hz}$$

$$167 \text{ Hz}$$

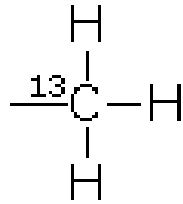
$$250 \text{ Hz}$$

$$^1J_{\text{CH}} = 162 \text{ Hz} \text{ w cyklopropanie}$$

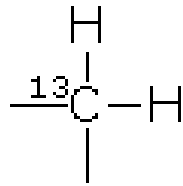
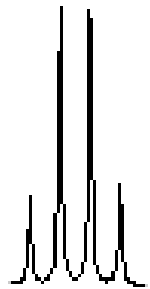
- **efekty podstawników** – addytywność; podstawnik elektroujemny \rightarrow wzrost 1J .



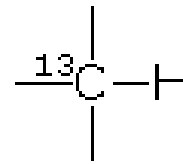
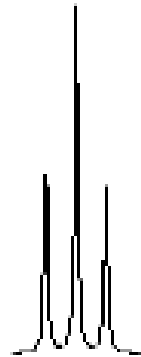
Stała sprzężenia $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$



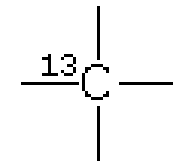
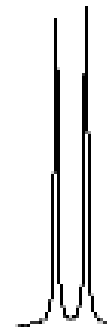
$$n + 1 = 4$$



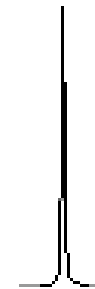
$$n + 1 = 3$$



$$n + 1 = 2$$



$$n + 1 = 1$$



multiplet w widmie ^{13}C

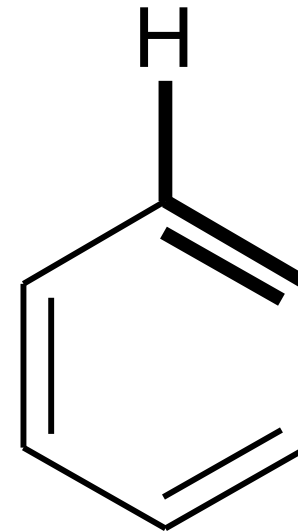
Stała sprzężenia ^1H - ^{13}C

- Nie zawsze stała sprzężenia J_{CH} maleje wraz ze wzrostem odległości (liczonej jako ilość wiązań).
- Na 2J działają przeciwstawne efekty i może ona mieć różne znaki lub być bliska 0.

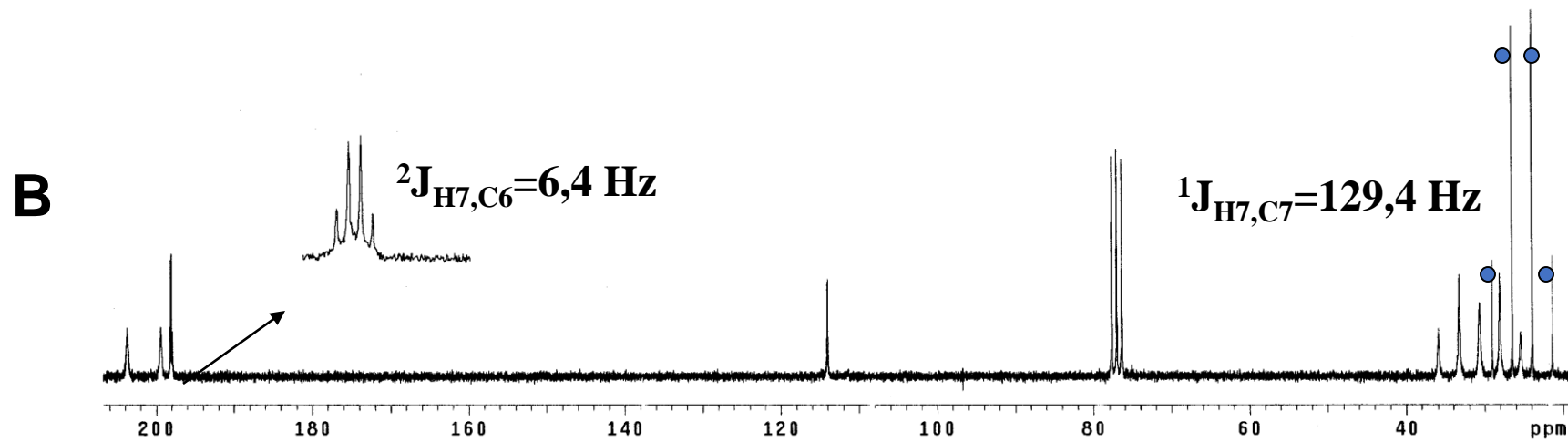
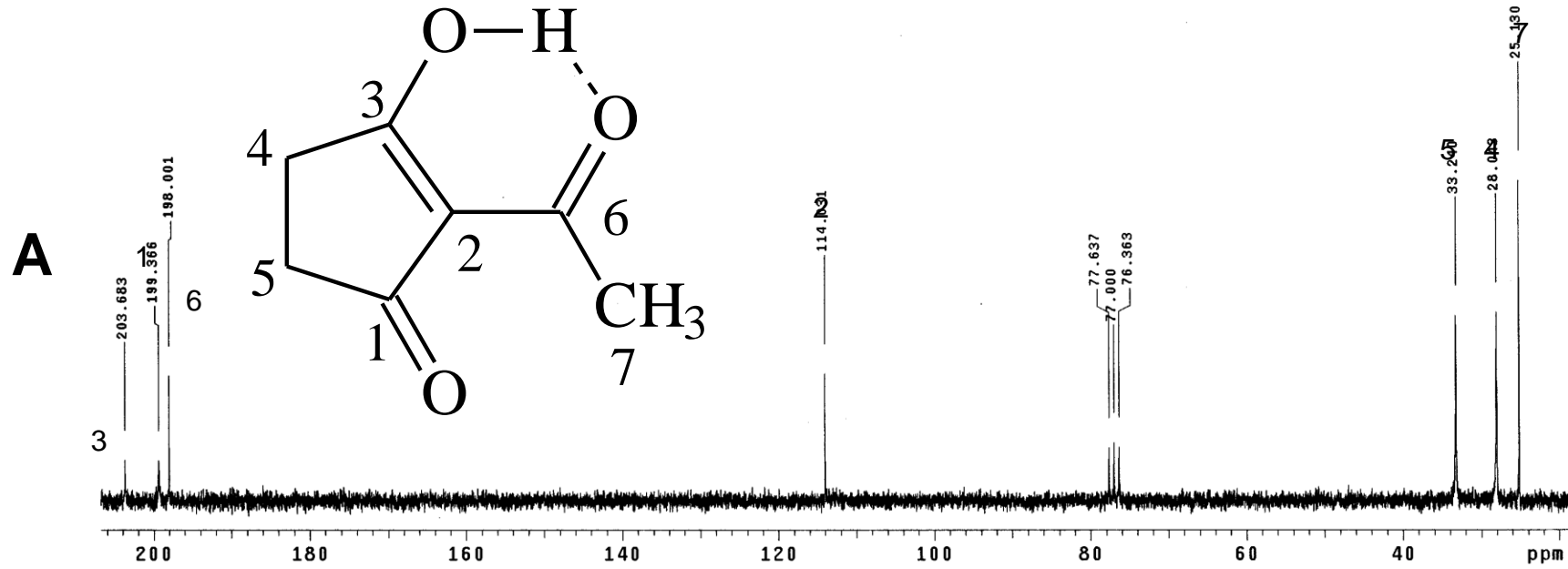
Związki aromatyczne:

zazwyczaj $^2J_{\text{CH}} < ^3J_{\text{CH}}$

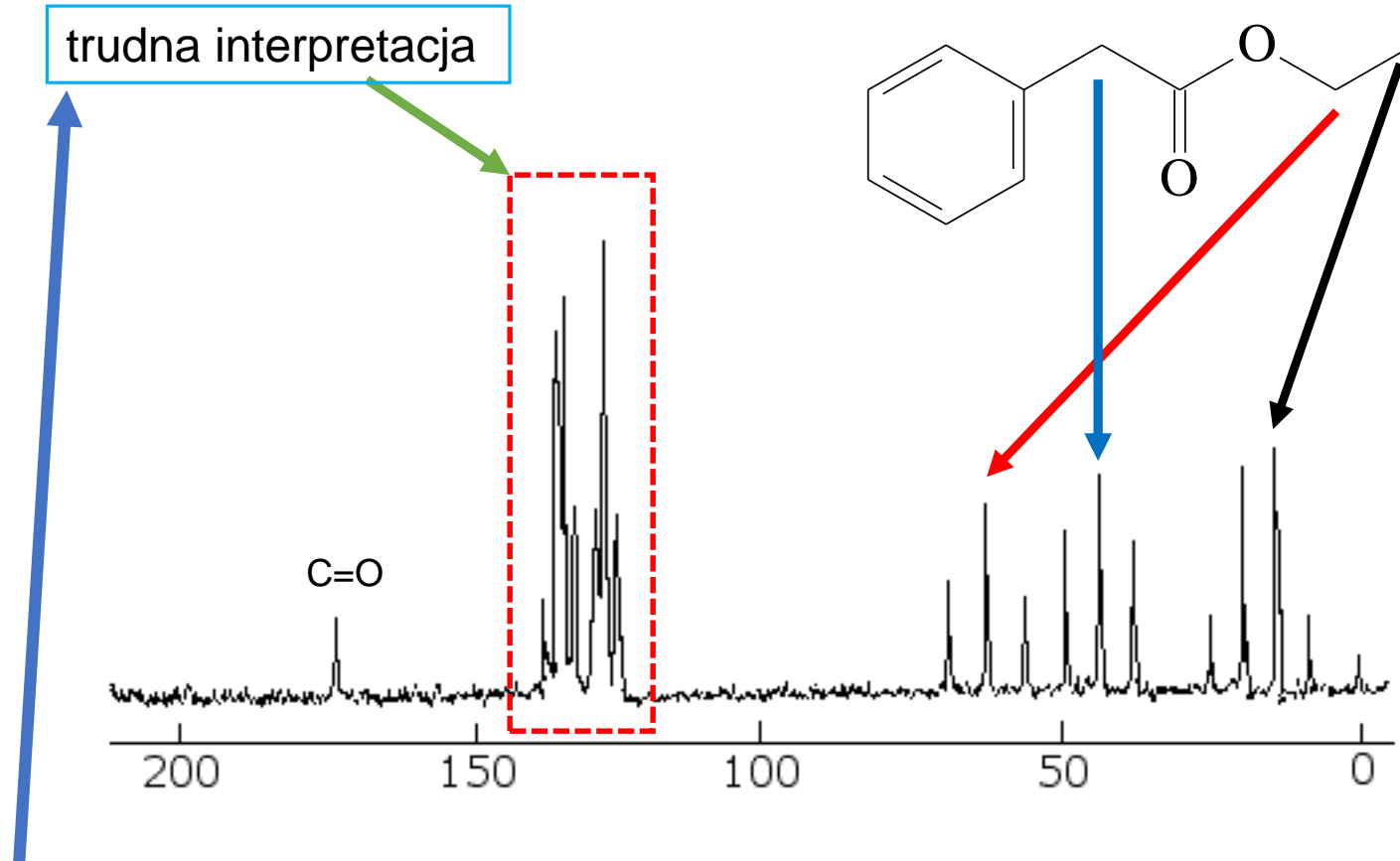
benzen: 1 Hz 7.4 Hz



Widmo ^{13}C NMR odsprężone i sprzężone z protonami



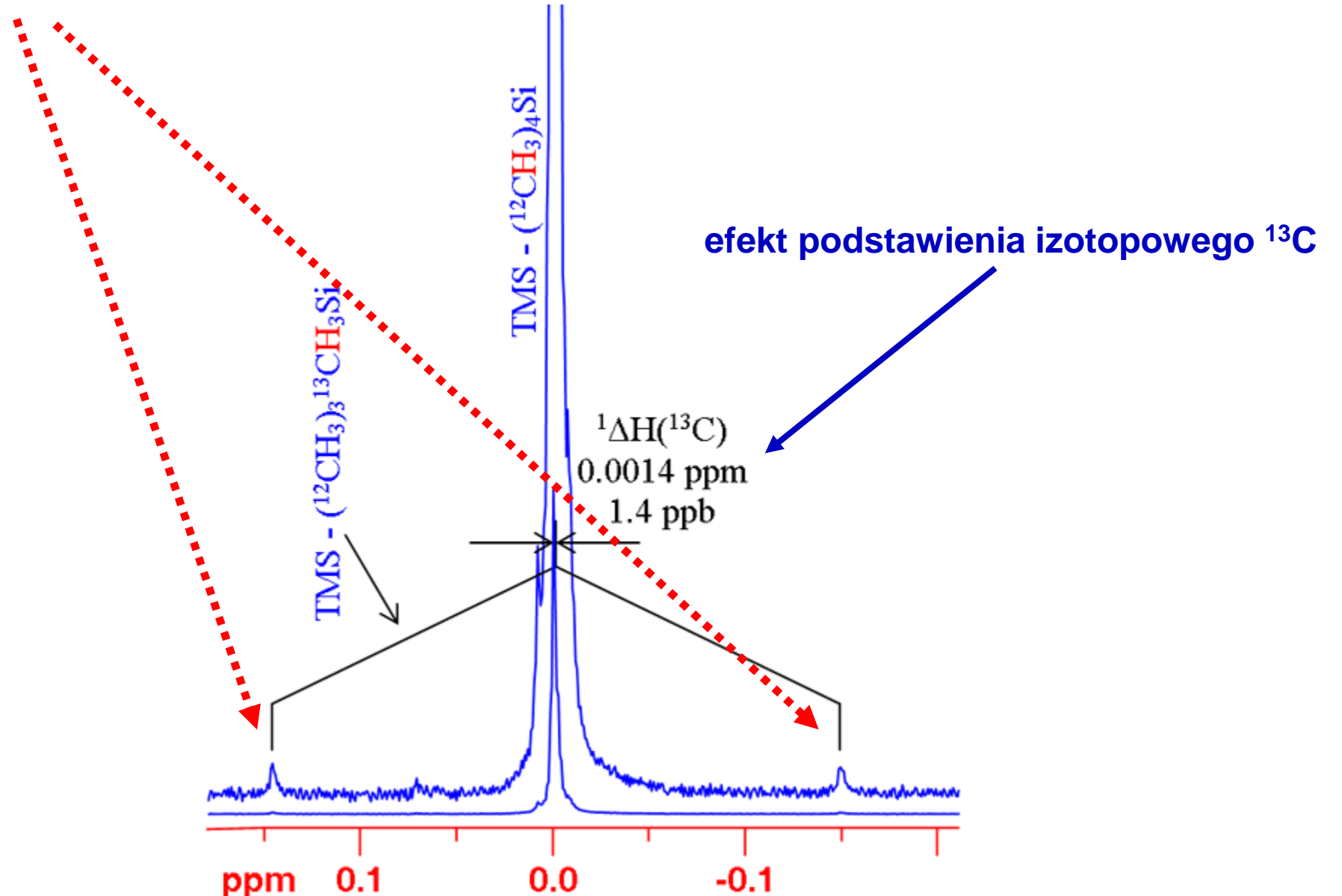
Widmo ^{13}C NMR bez odsprężania protonów



duże wartości stałych sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ – są rzędu 100-250 Hz.

Widmo ^1H NMR tetrametylosilanu

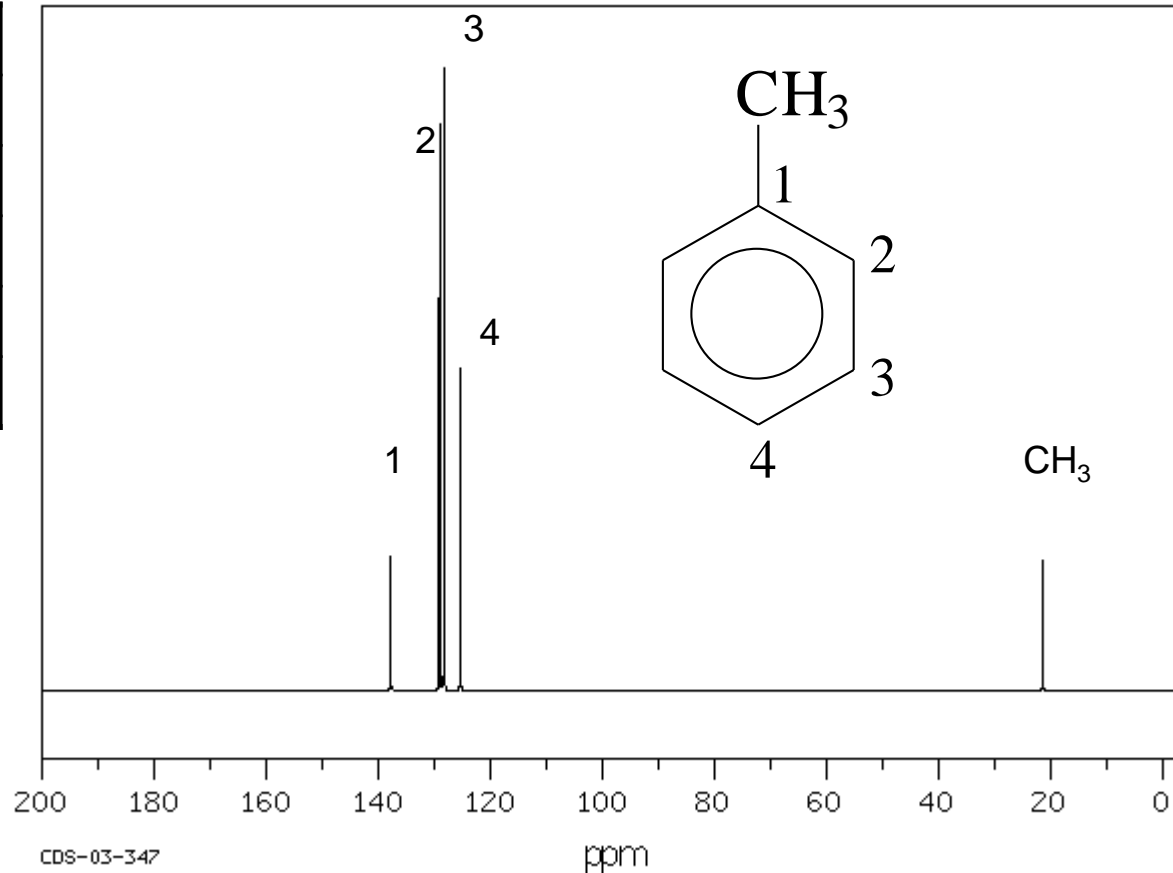
sygnały satelitarne - efekt sprzężenia $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$



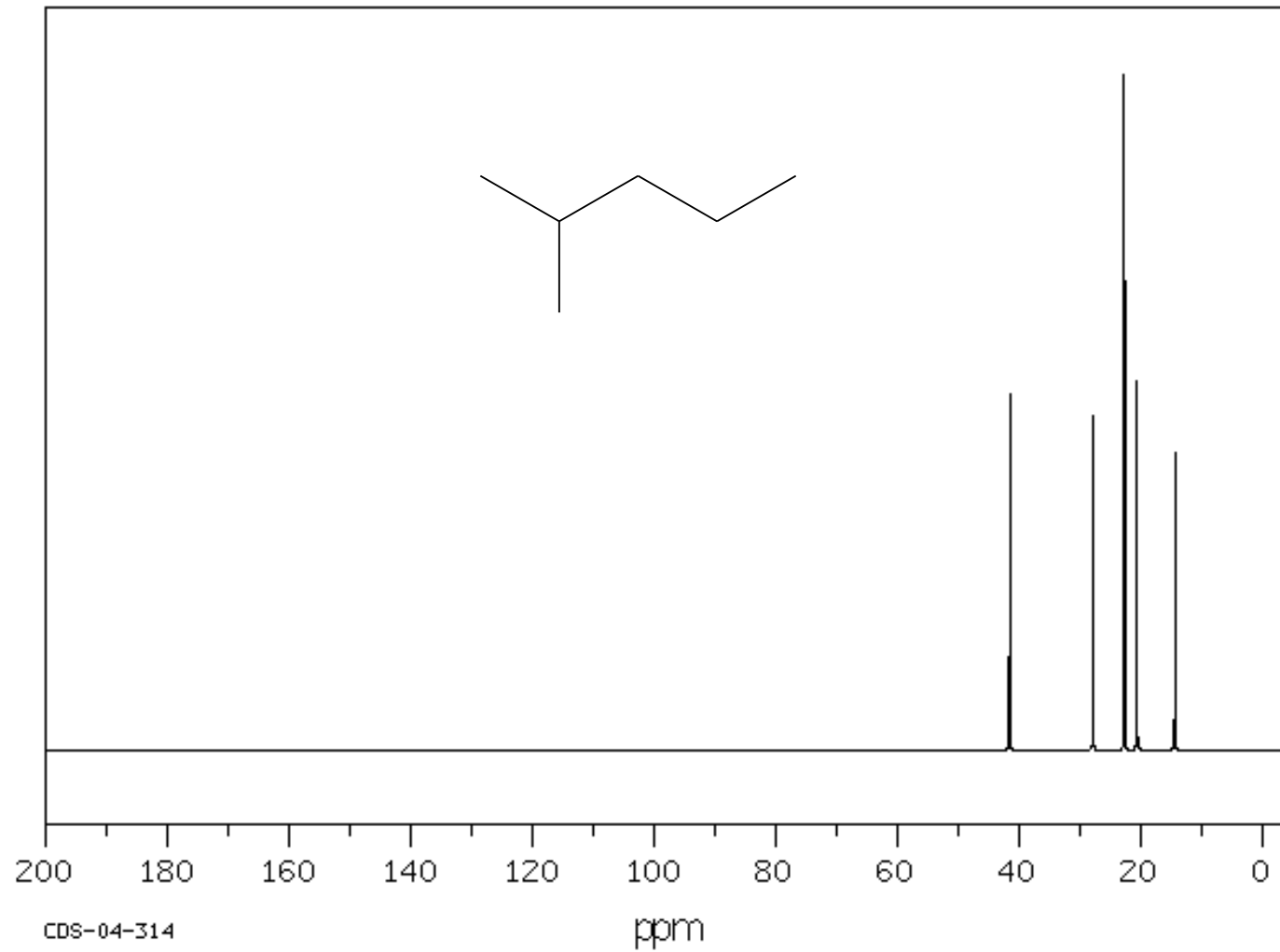
Czas relaksacji podłużnej T_1 i efekt NOE w widmach ^{13}C NMR

- Ze względu na różne czasy relaksacji podłużnej (spinowo-sieciowej) T_1 i zmienny efekt wzmocnienia NOE, intensywności sygnałów zmieniają się w szerokim zakresie – stąd zwykle nie wykonuje się procedury całkowania.

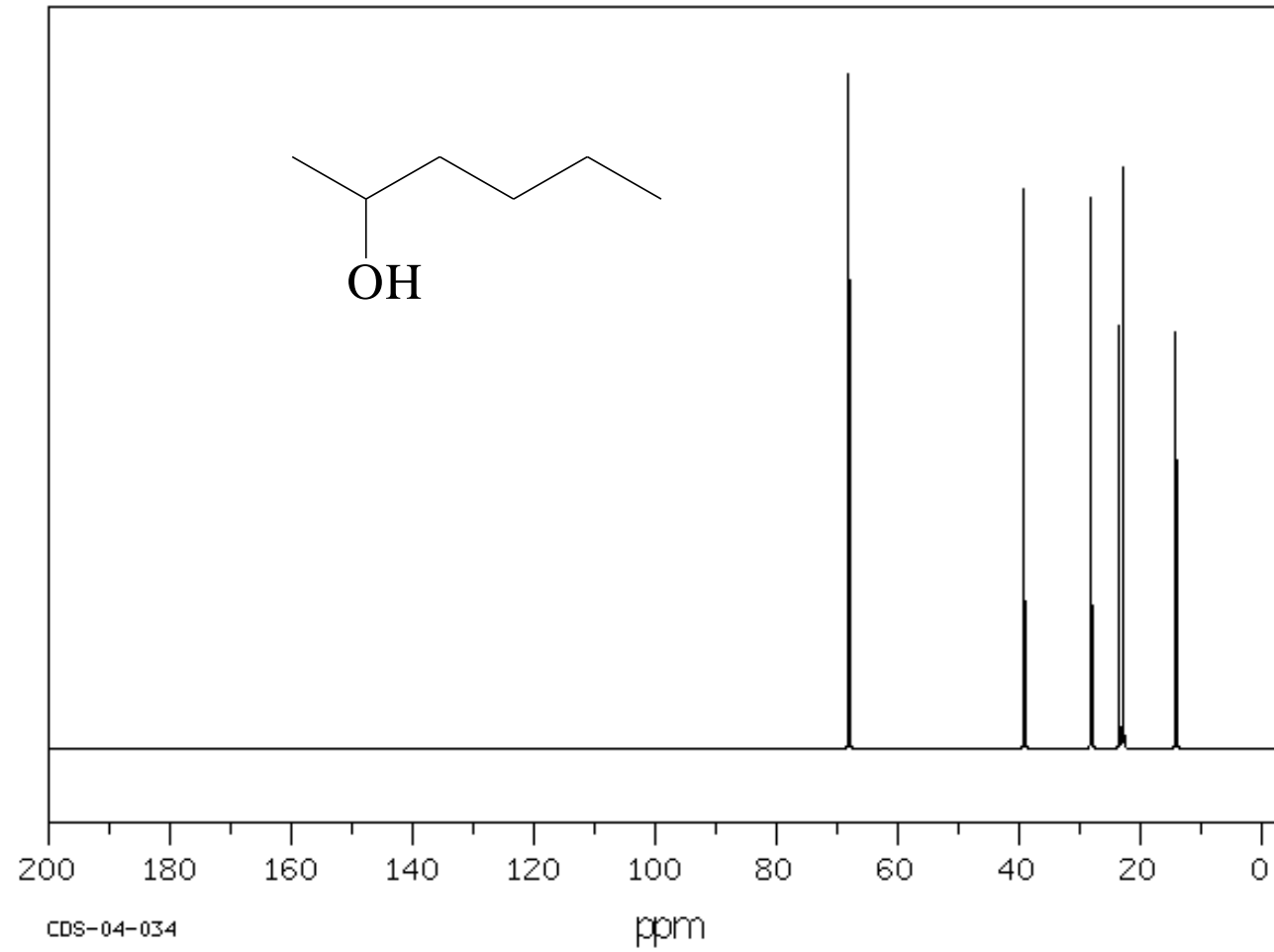
węgiel	T_1 / s	NOE
CH_3	16	0.61
1	89	0.56
2	24	1.6
3	24	1.7
4	17	1.6



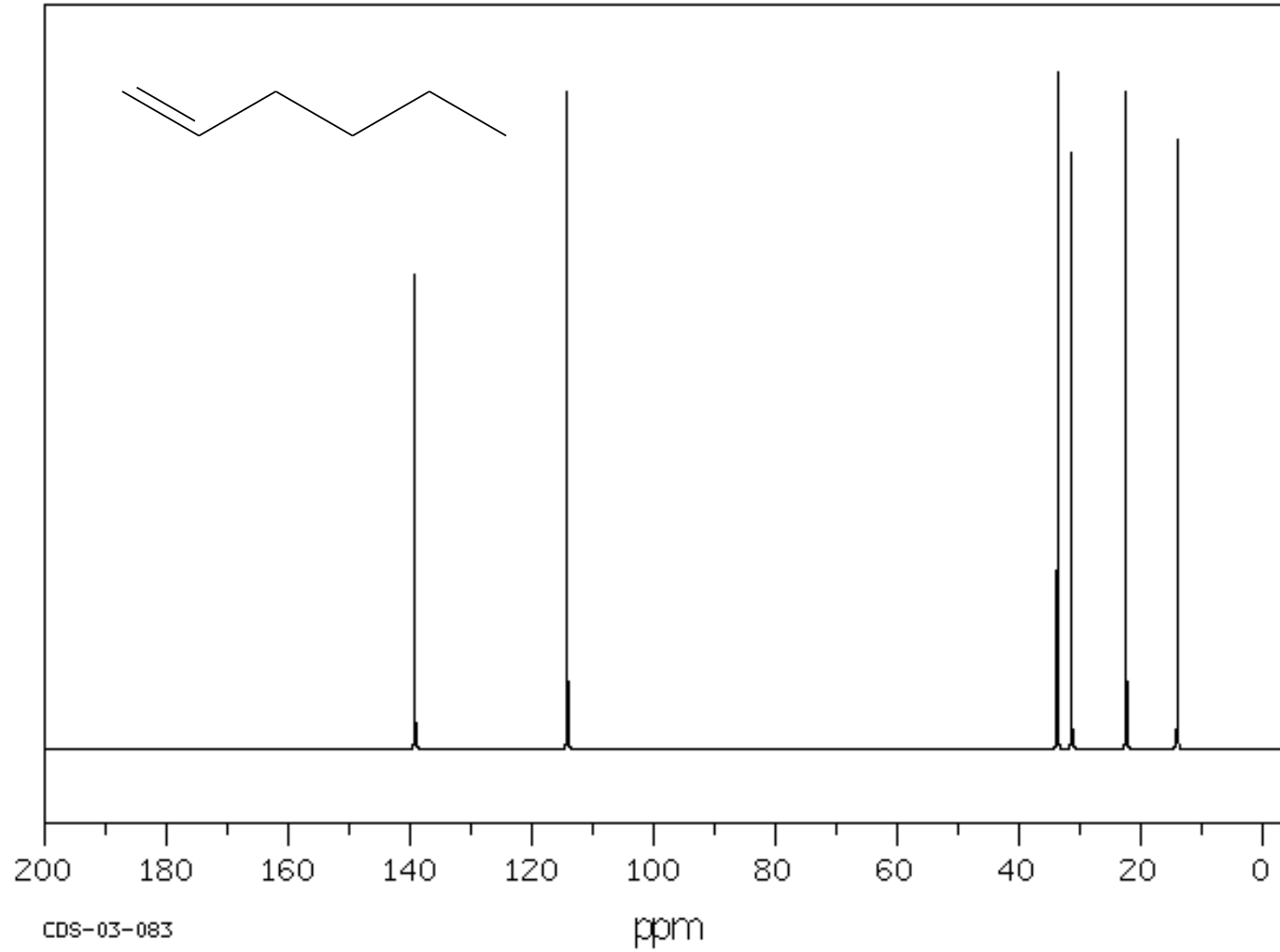
Alkany: 2-metylopentan



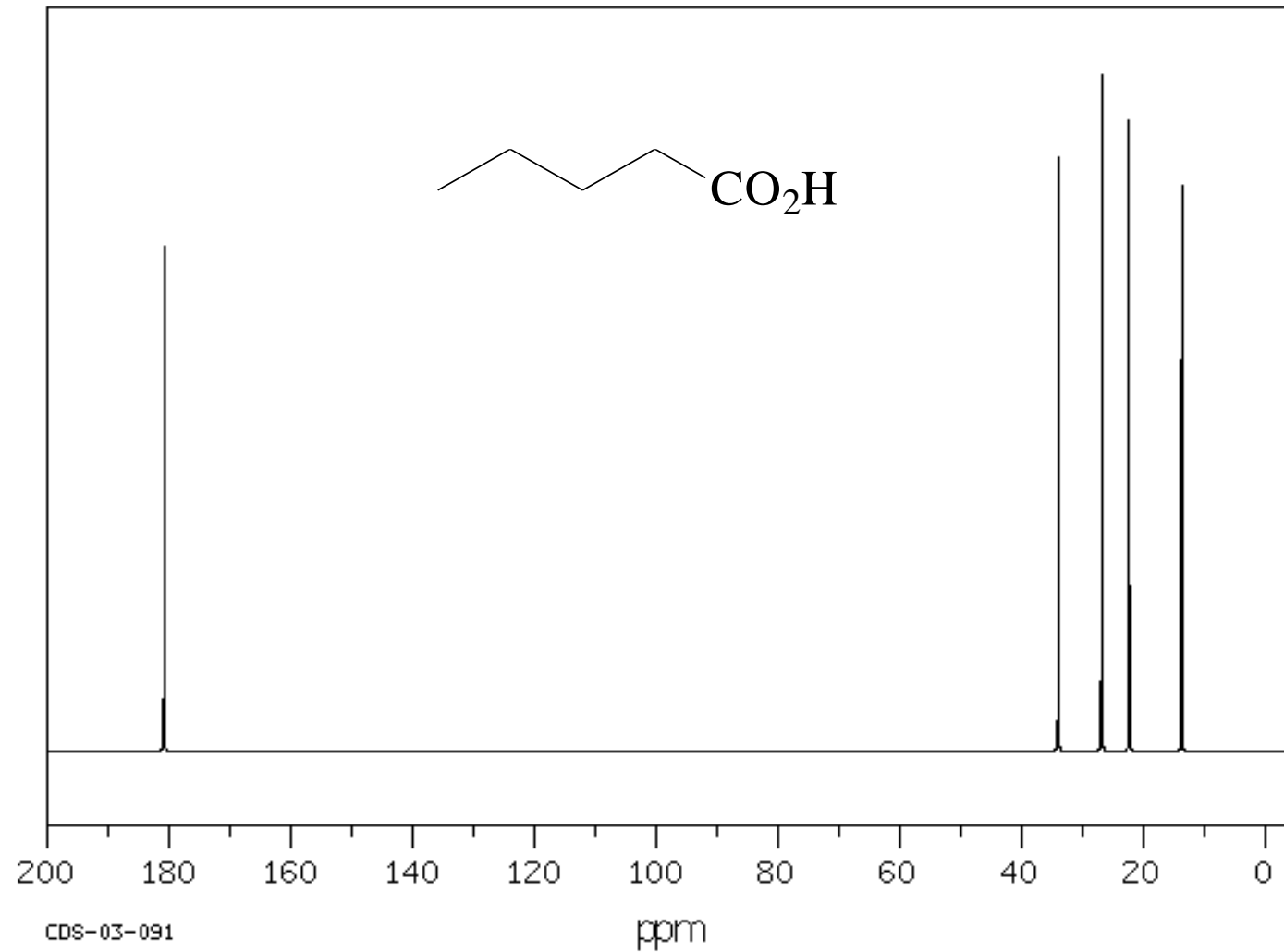
Alkohole: 2-heksanol



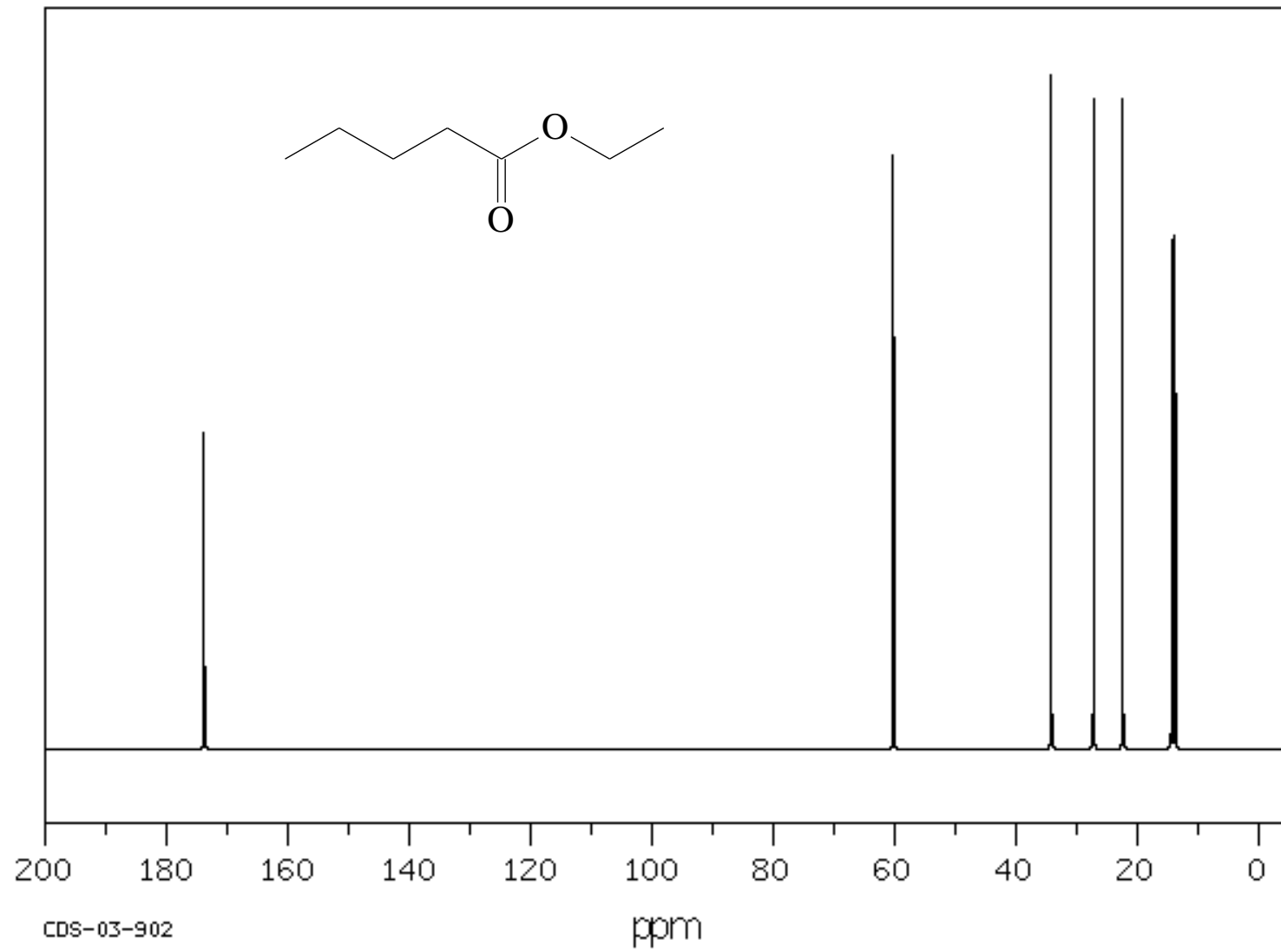
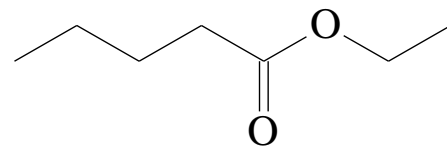
Alkeny: 1-heksen



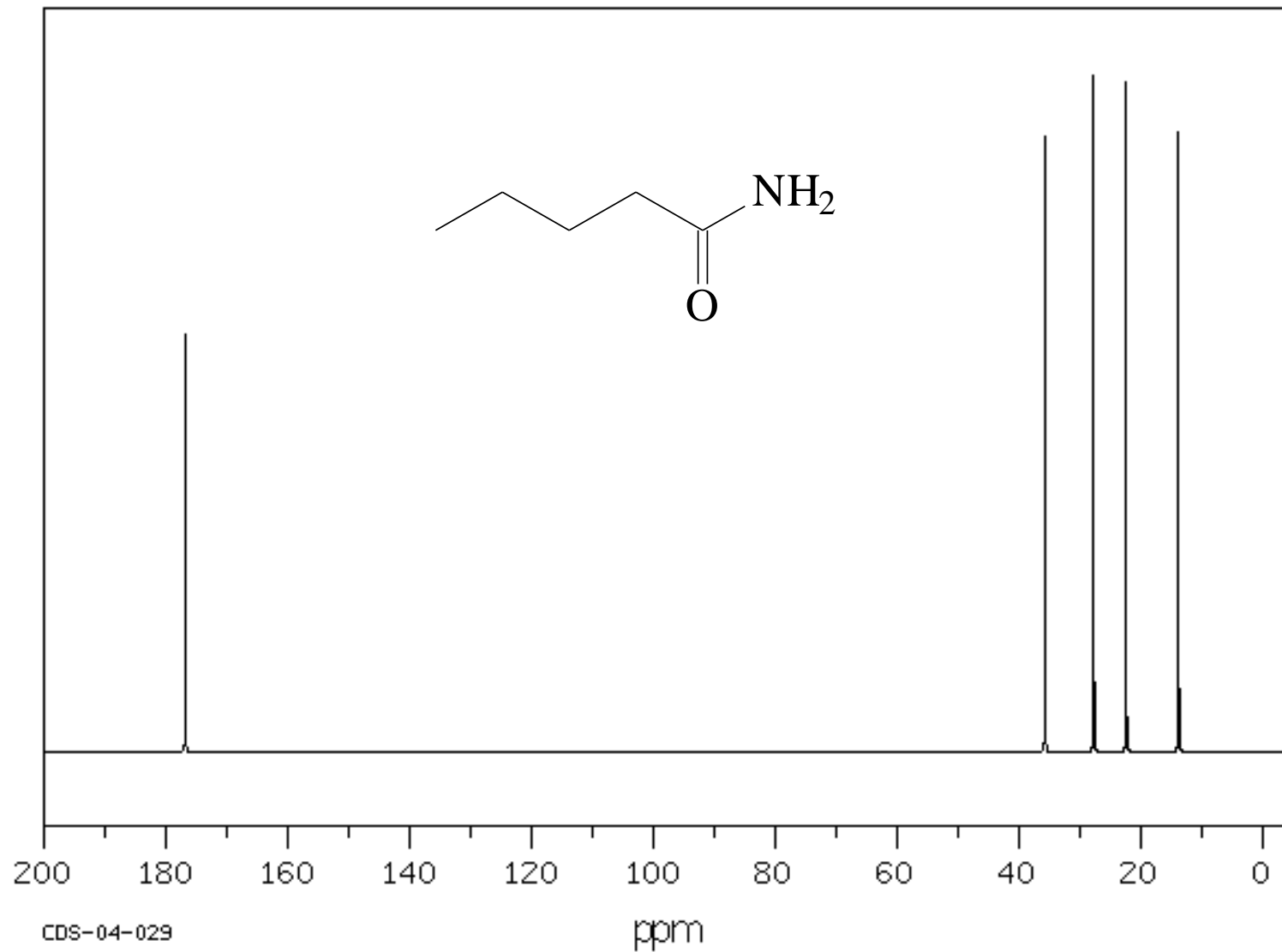
Kwas karboksylowy: kwas pentanowy (walerianowy)



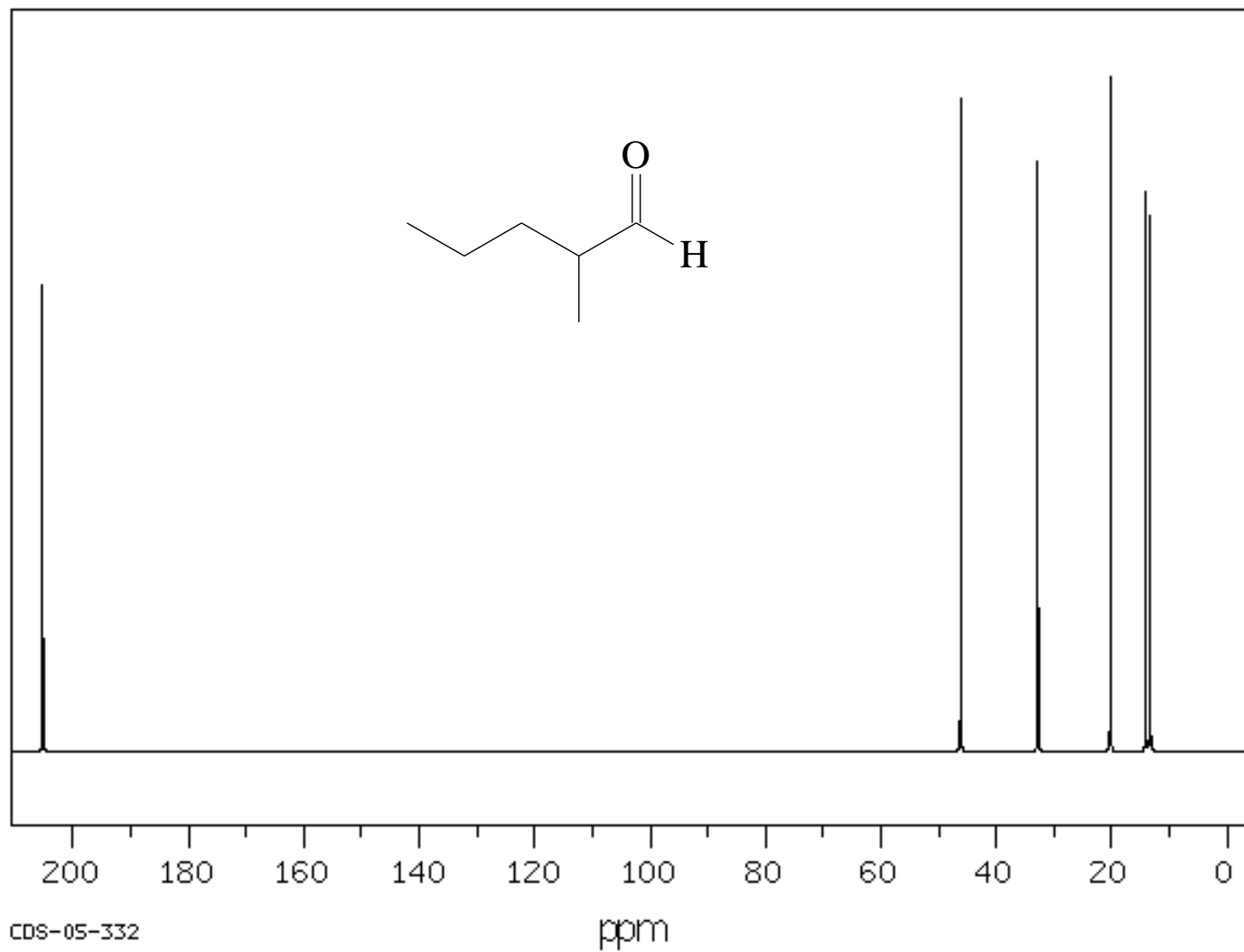
Ester: walerianian etylu



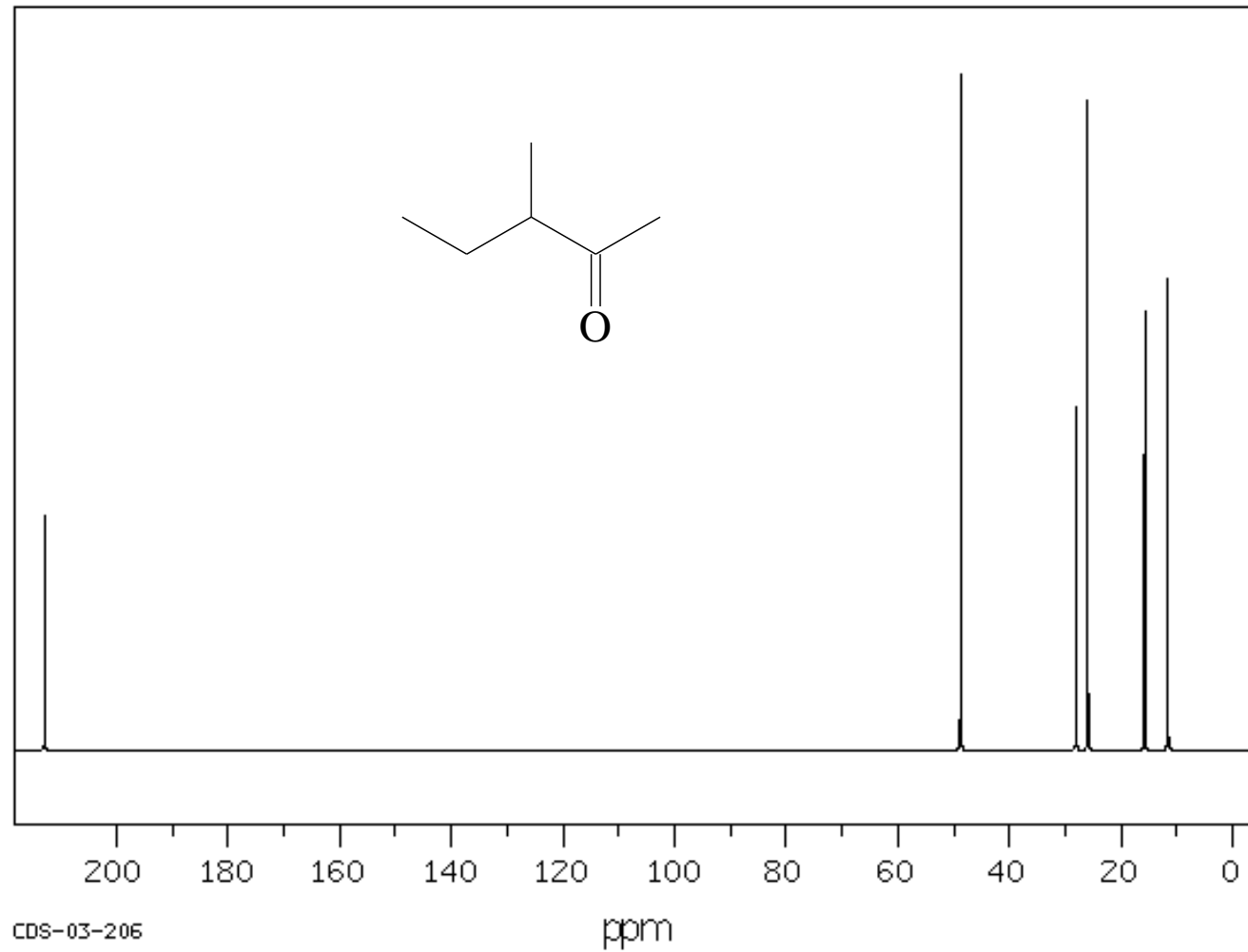
Amid kwasu walerianowego



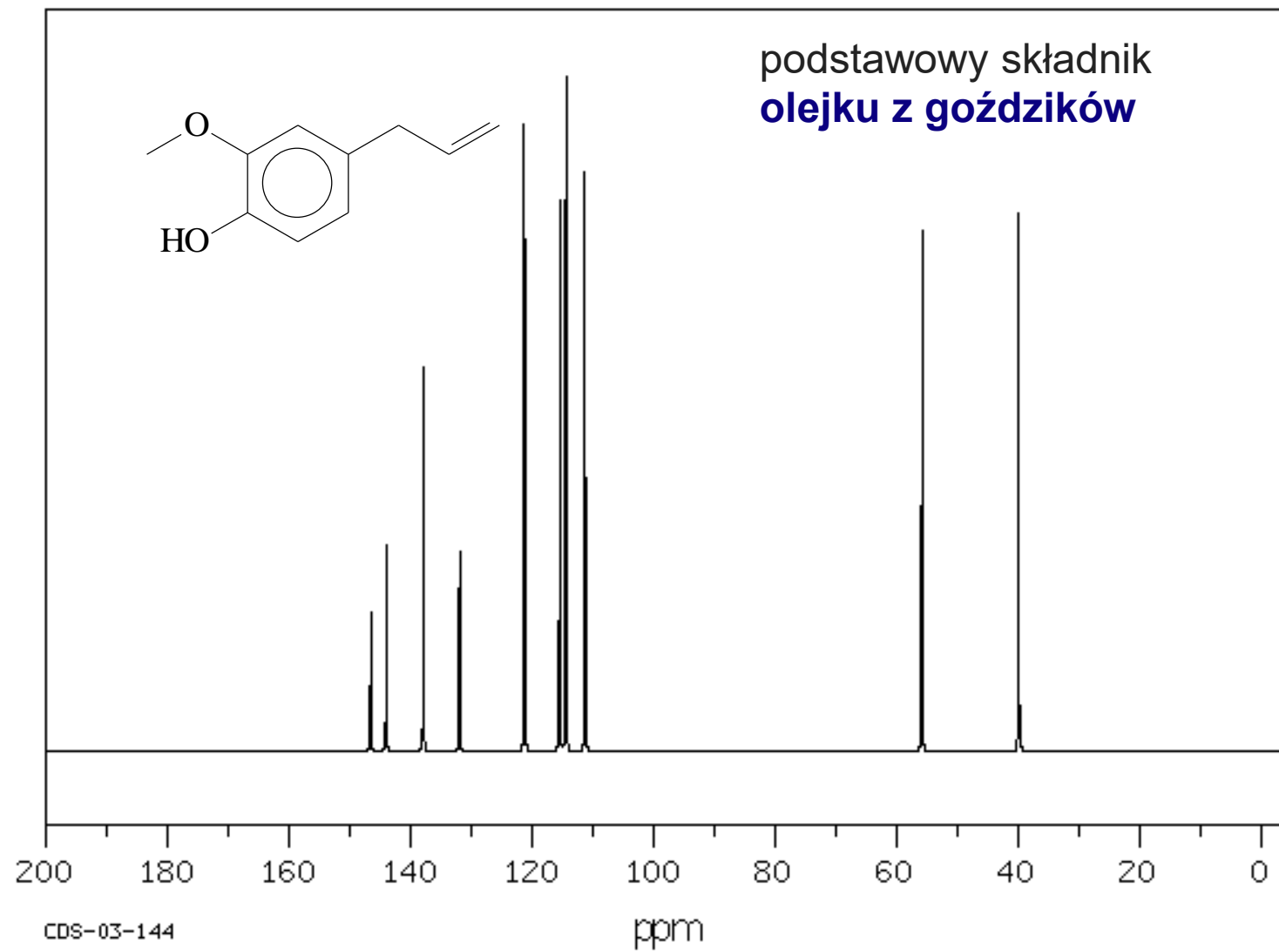
Aldehyd: 2-metylopentanal

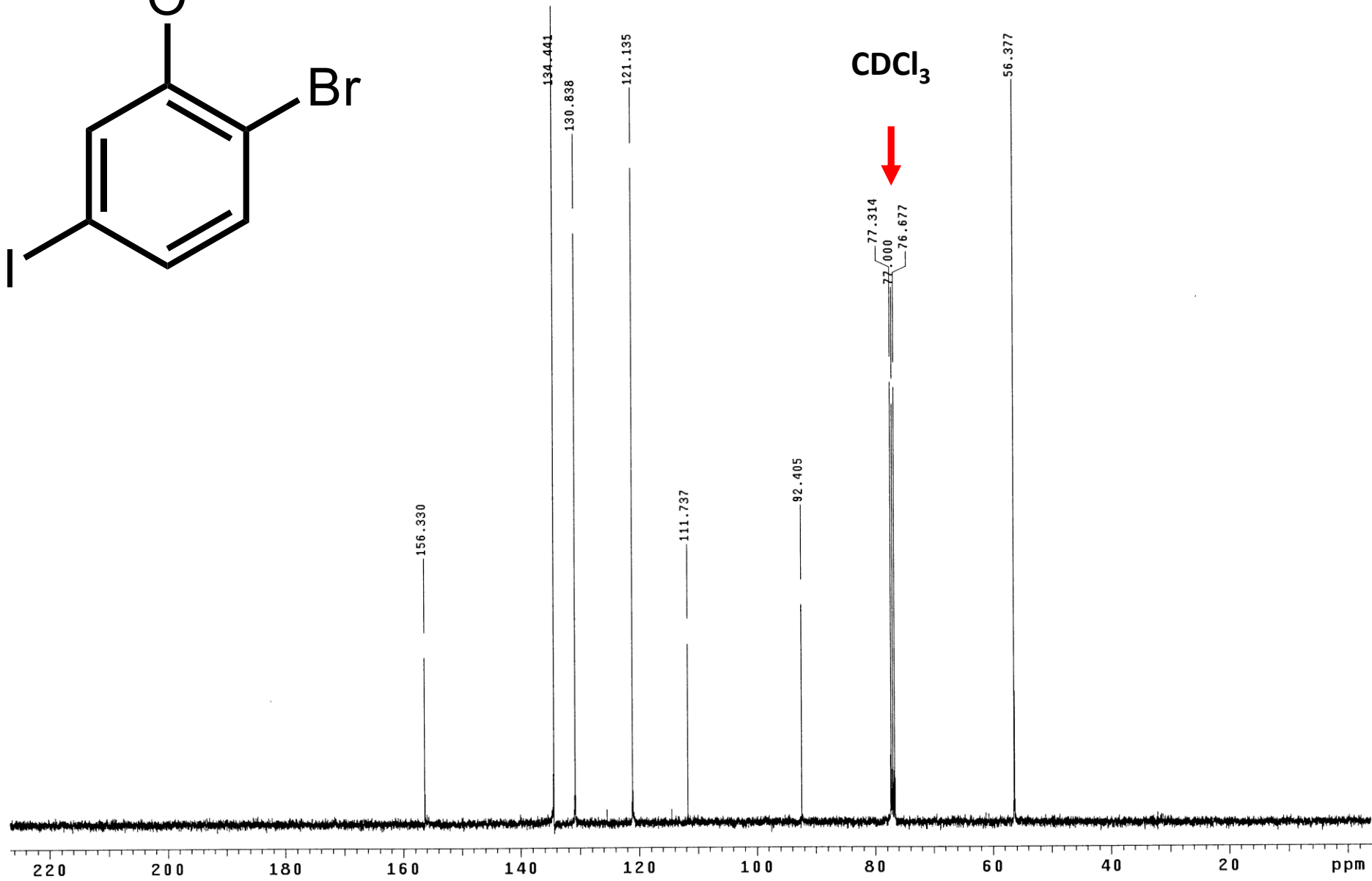
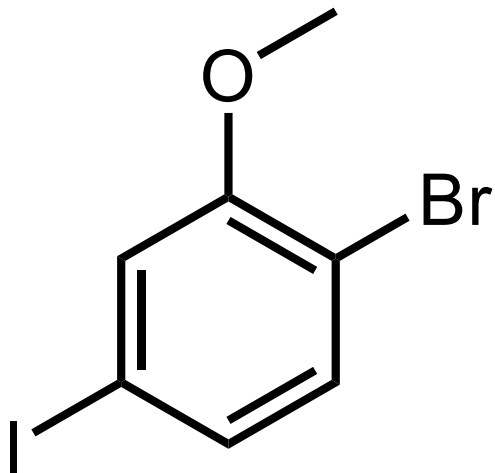


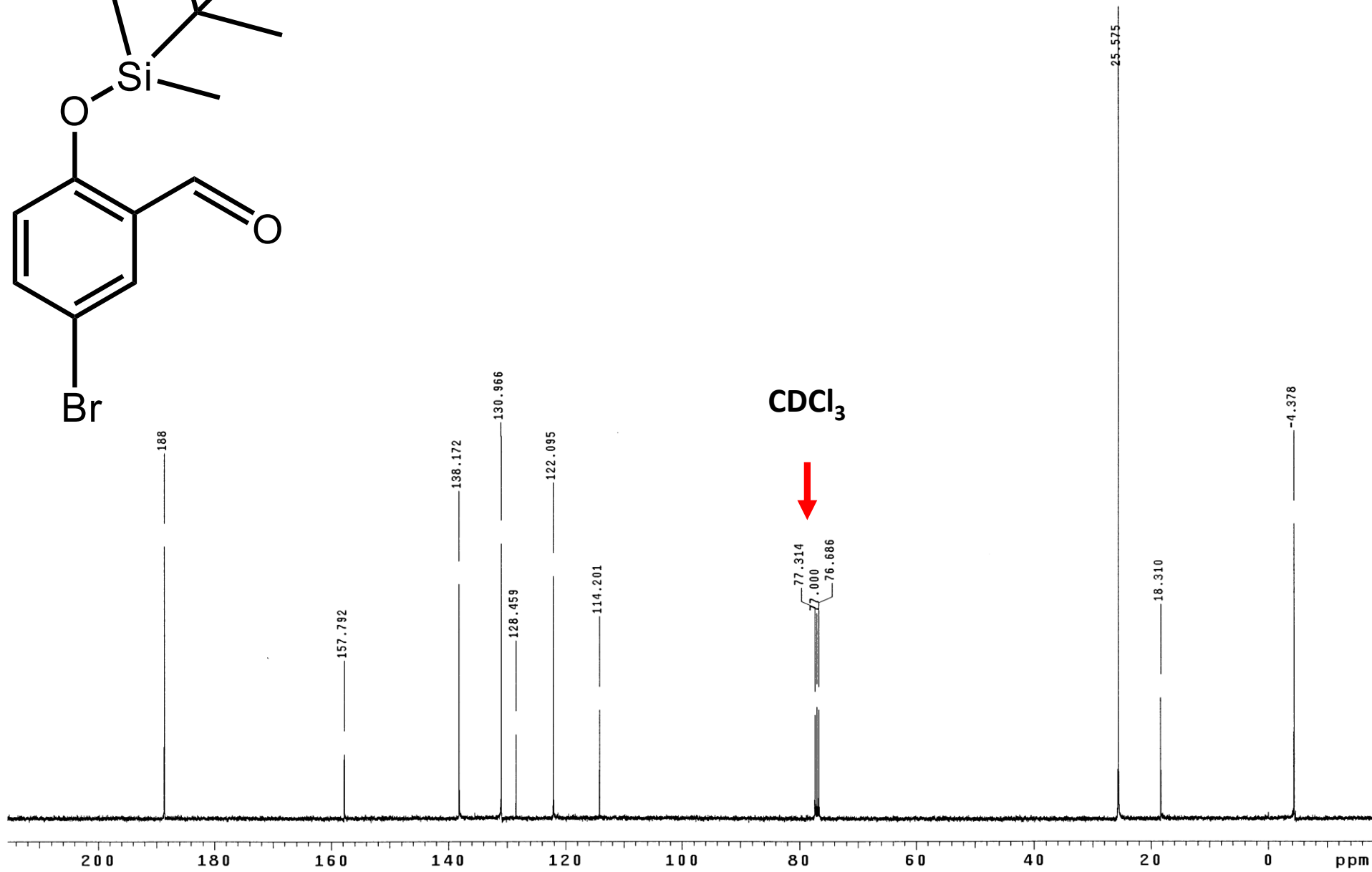
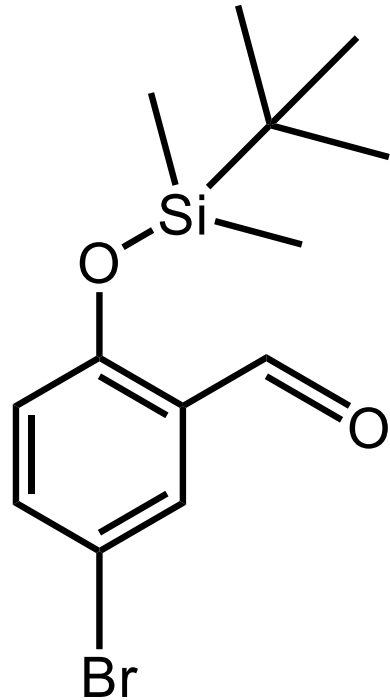
Keton: 3-metylo-2-pentanon



Związek aromatyczny: eugenol

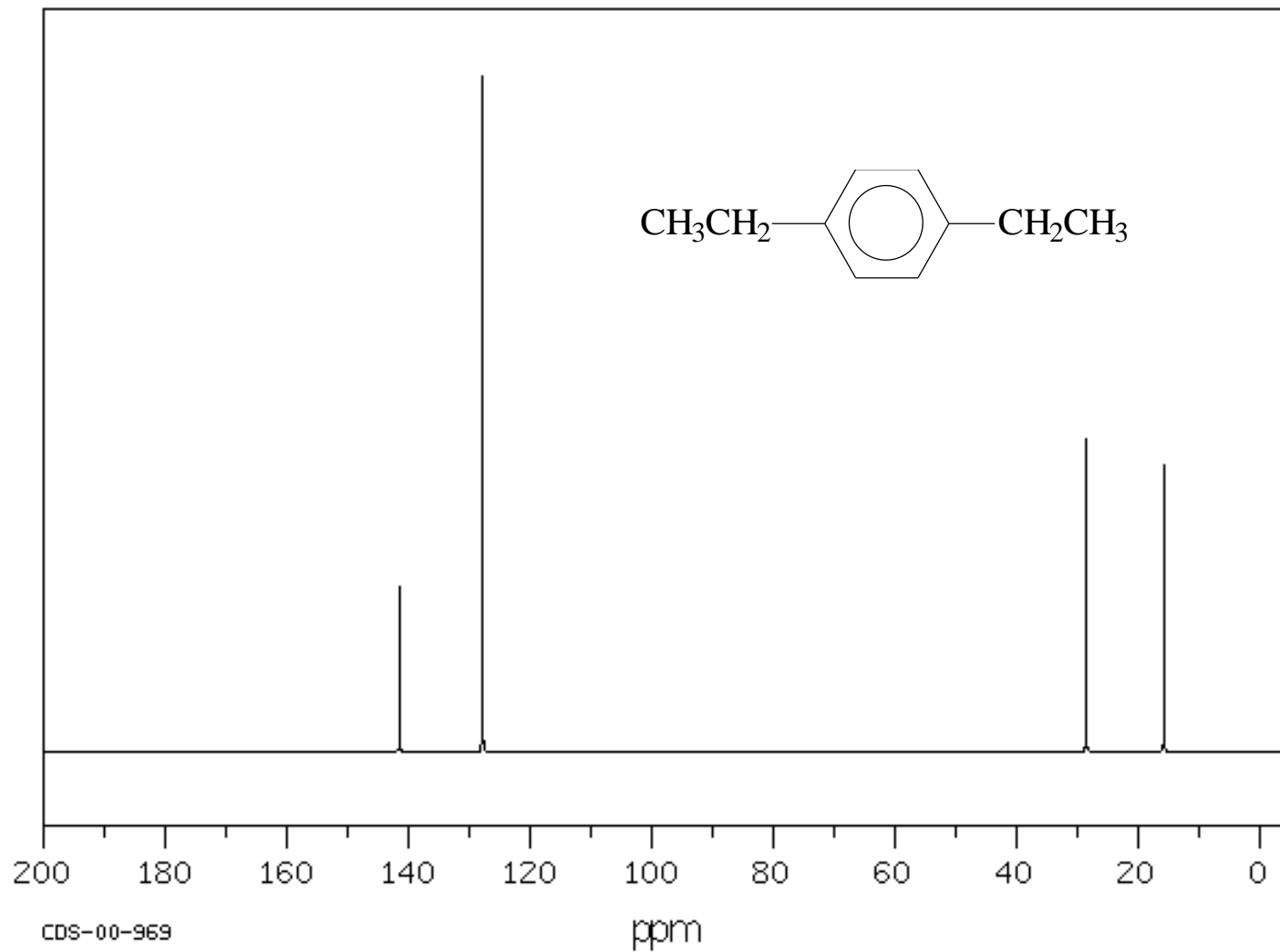




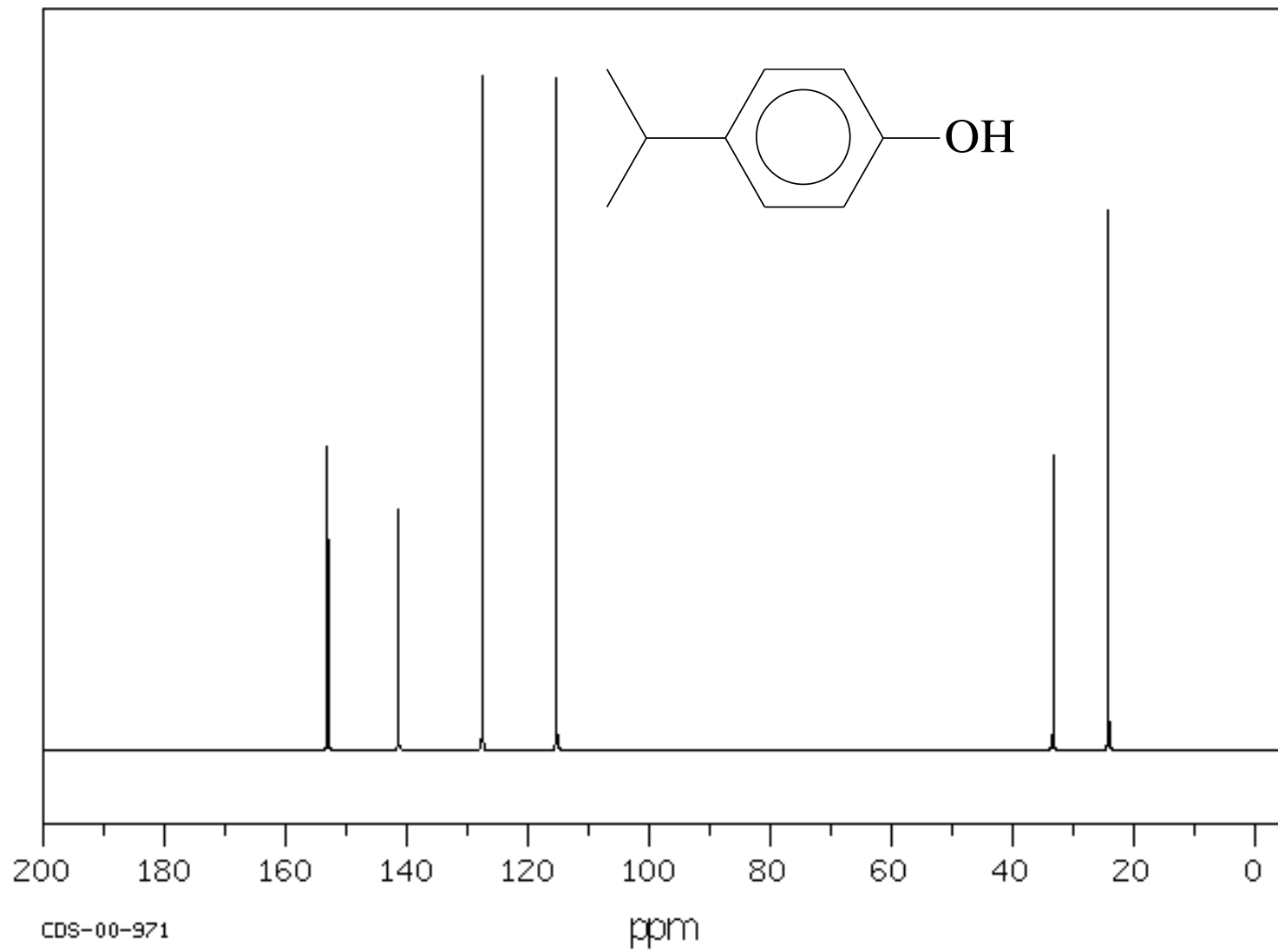


Symetria w widmie ^{13}C NMR

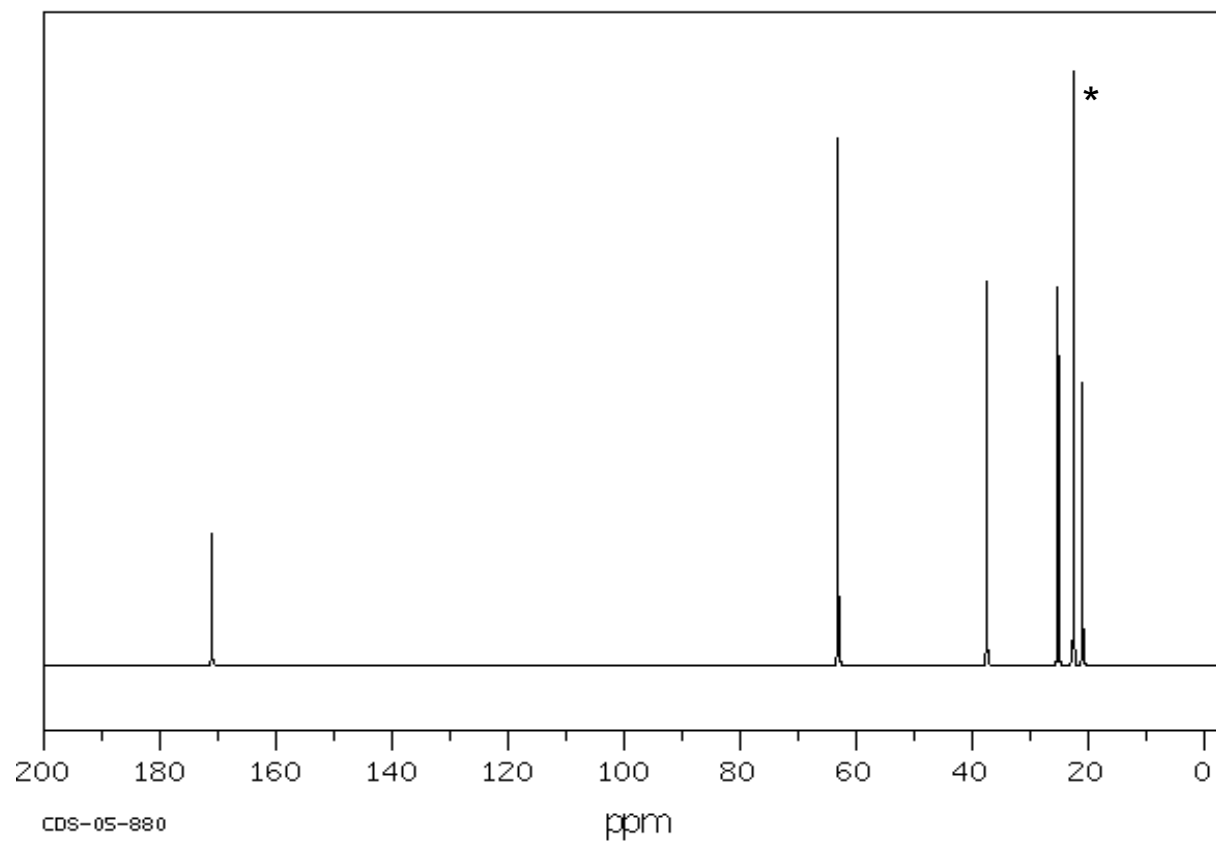
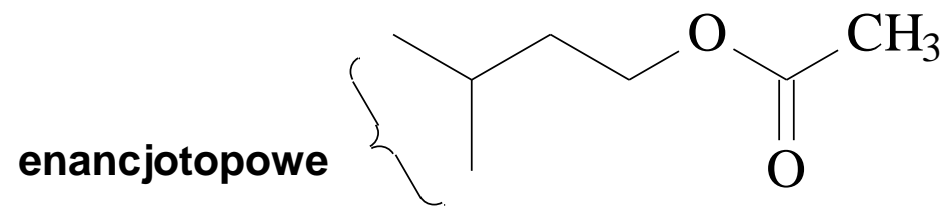
- Występowanie symetrii powoduje zmniejszenie liczby sygnałów



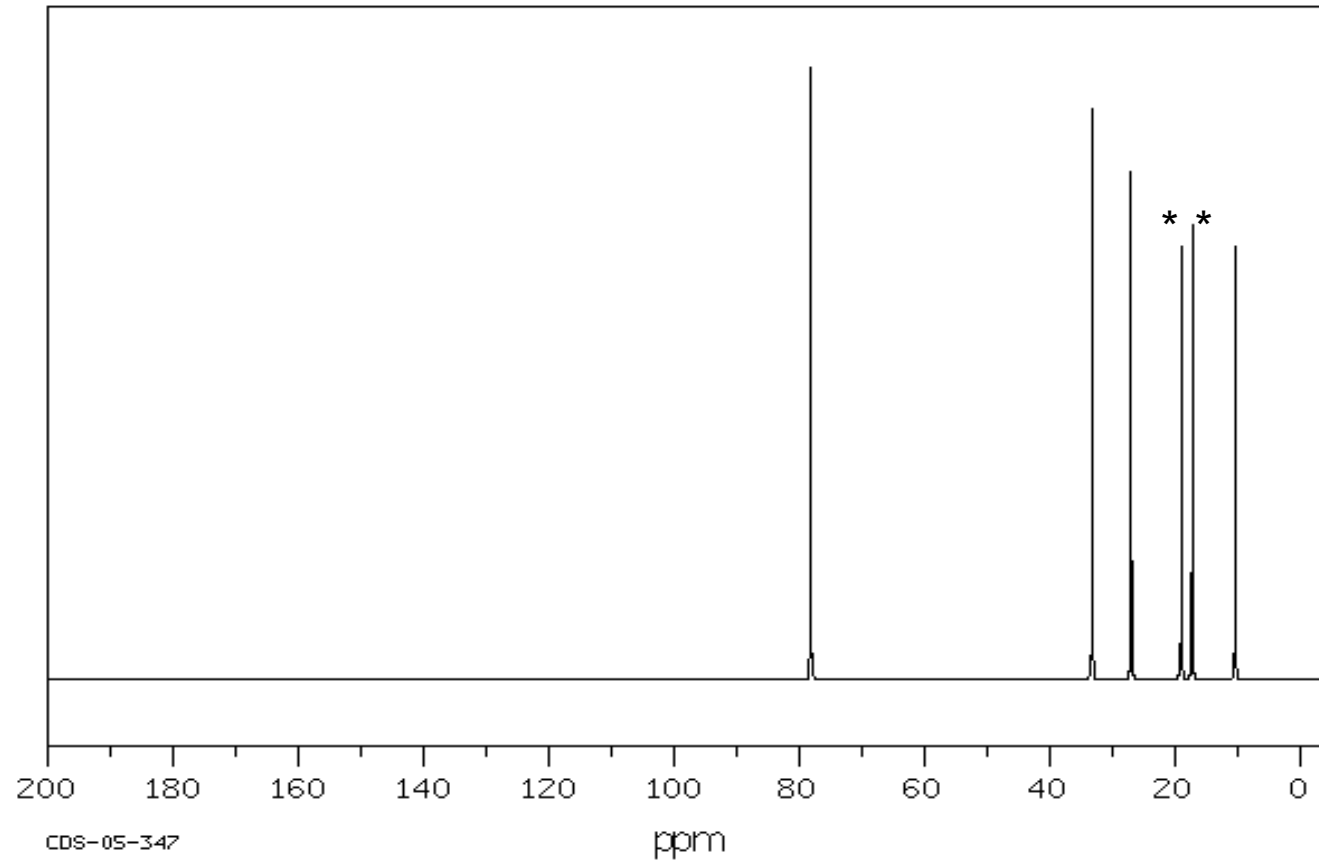
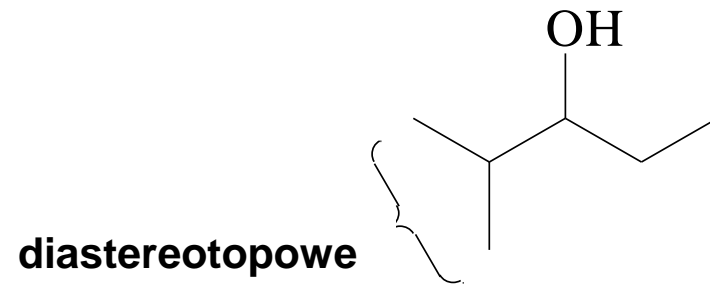
Symetria w widmie ^{13}C NMR



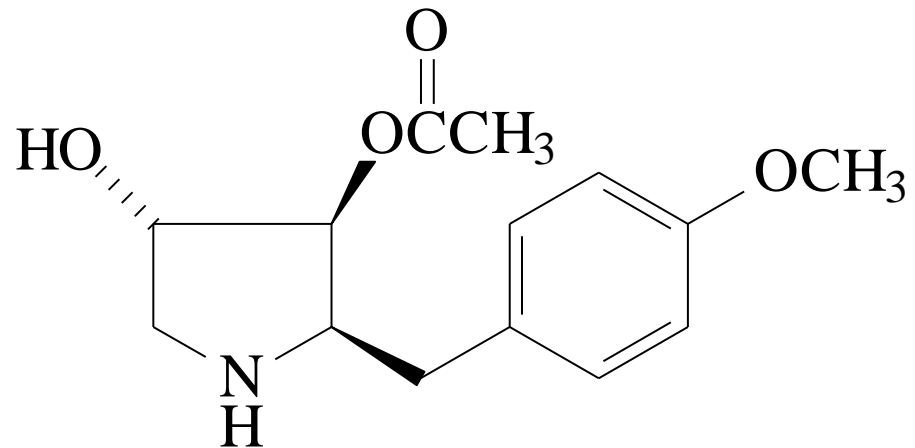
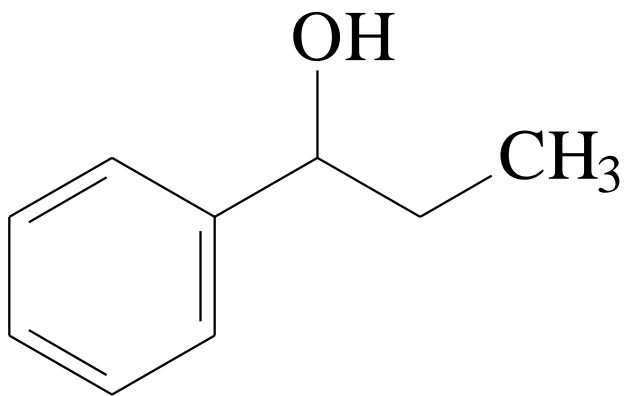
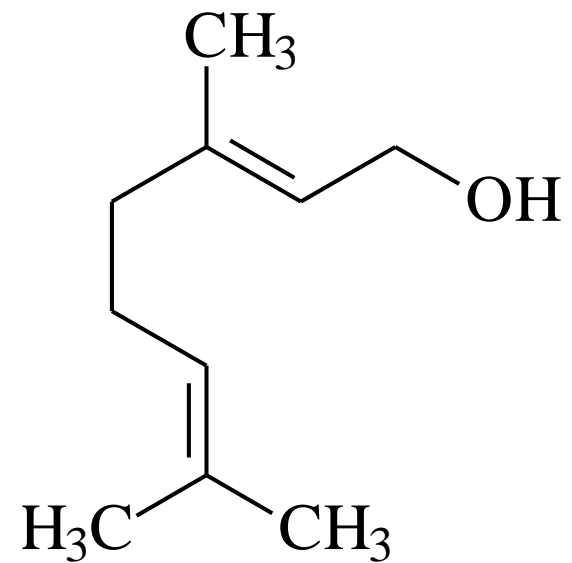
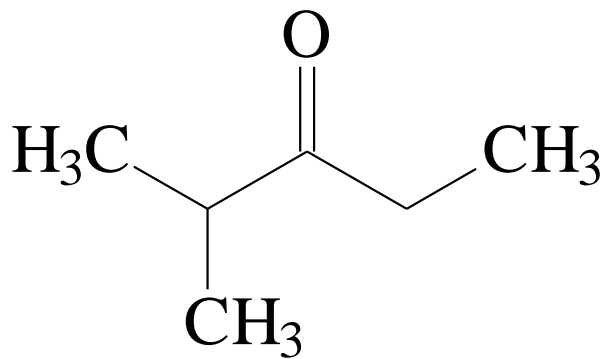
Enancjotopowe i diastereotopowe grupy CH₃



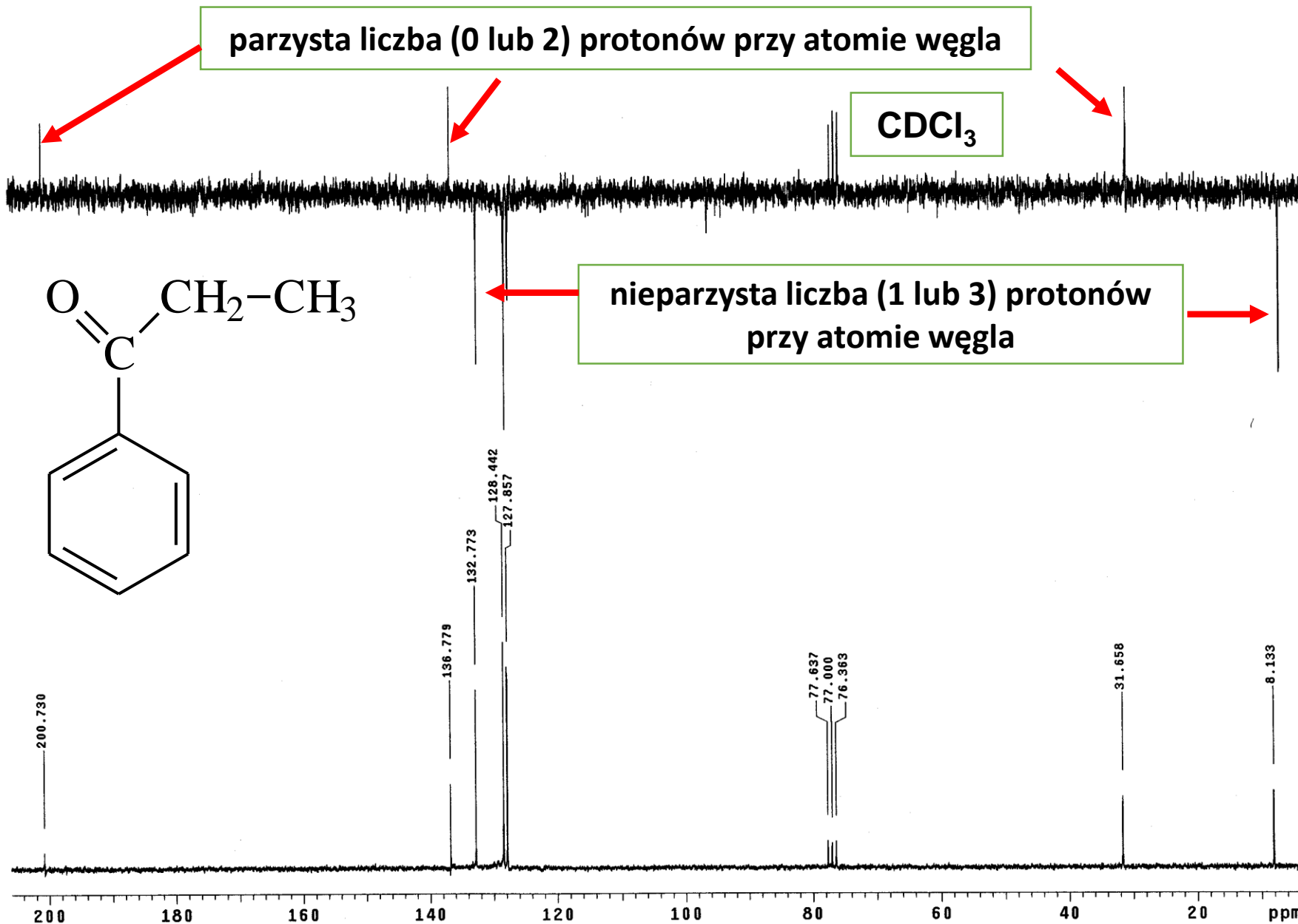
Enancjotopowe i diastereotopowe grupy CH₃



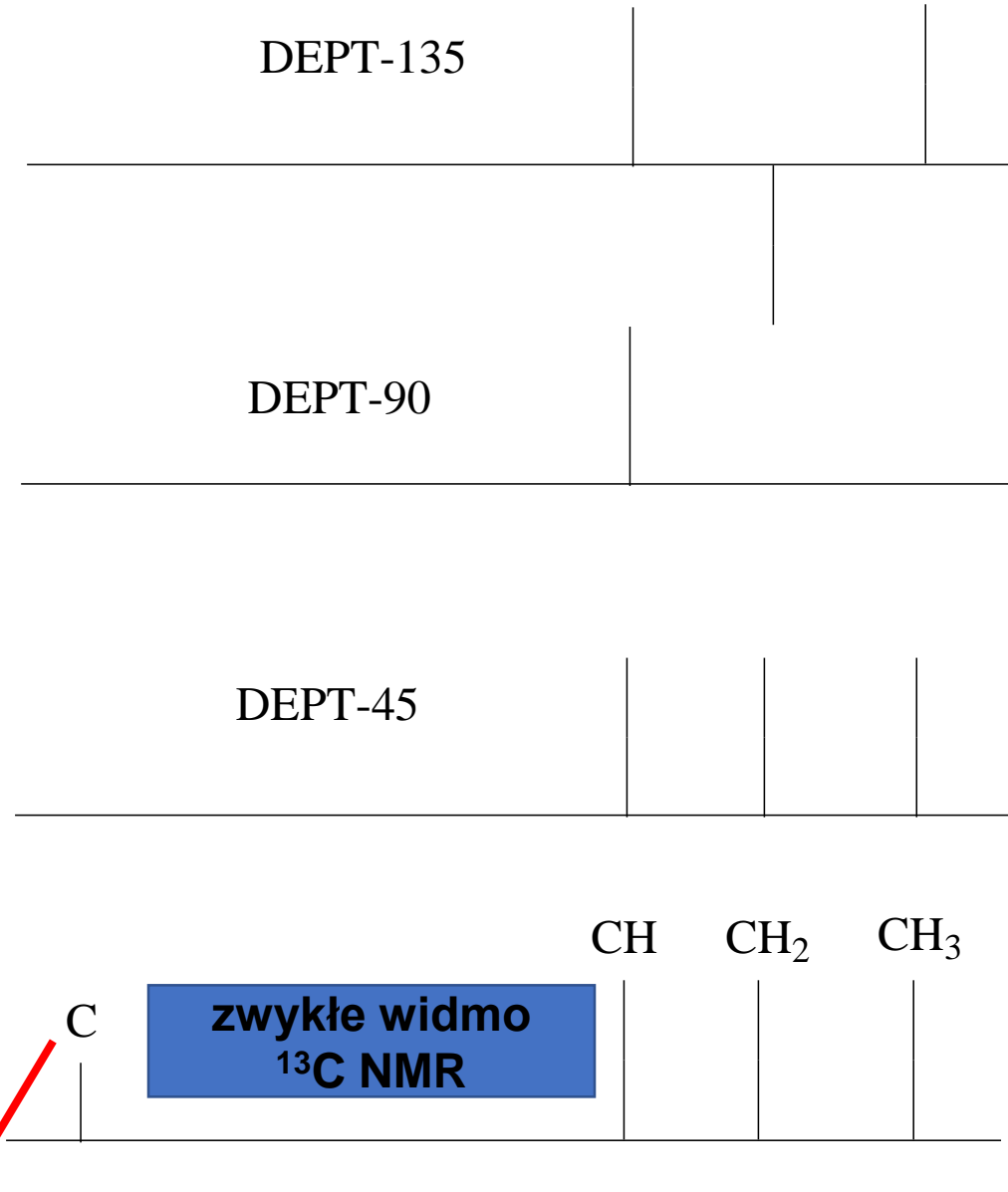
Podaj liczbę sygnałów w widmach ^{13}C NMR:



Widmo ^{13}C NMR – technika APT (Attached Proton Test)

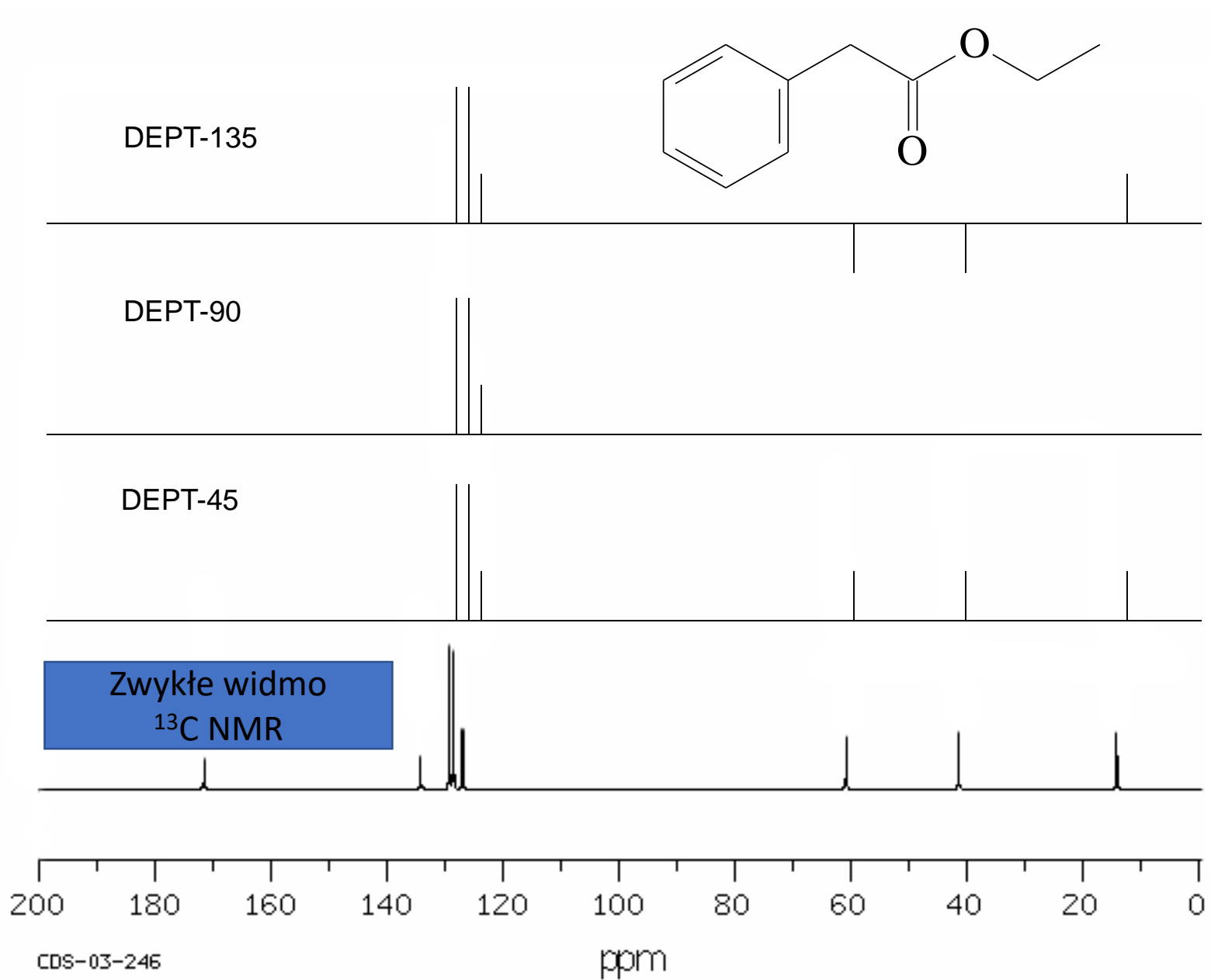


Widma ^{13}C NMR - technika DEPT (ang. *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*)

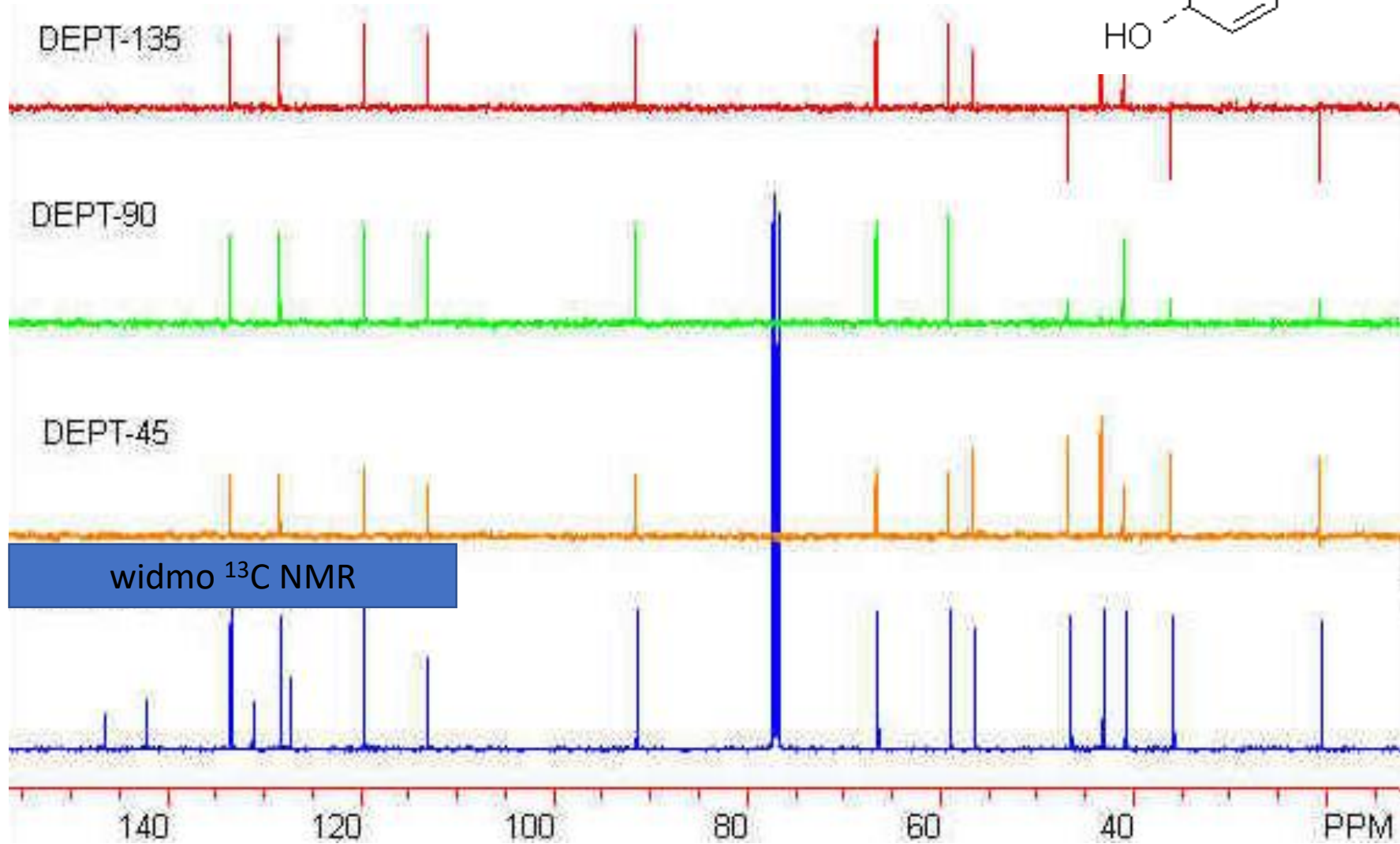
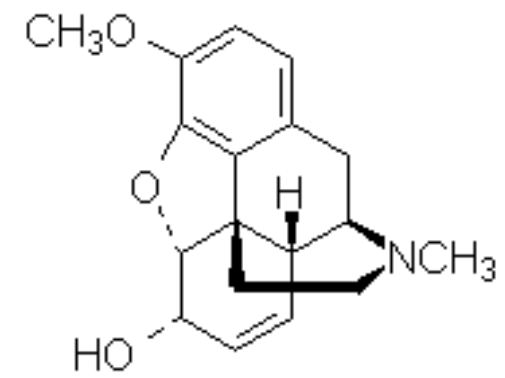


- czwartorzędowe atomy węgla nie są widoczne w widmie DEPT.

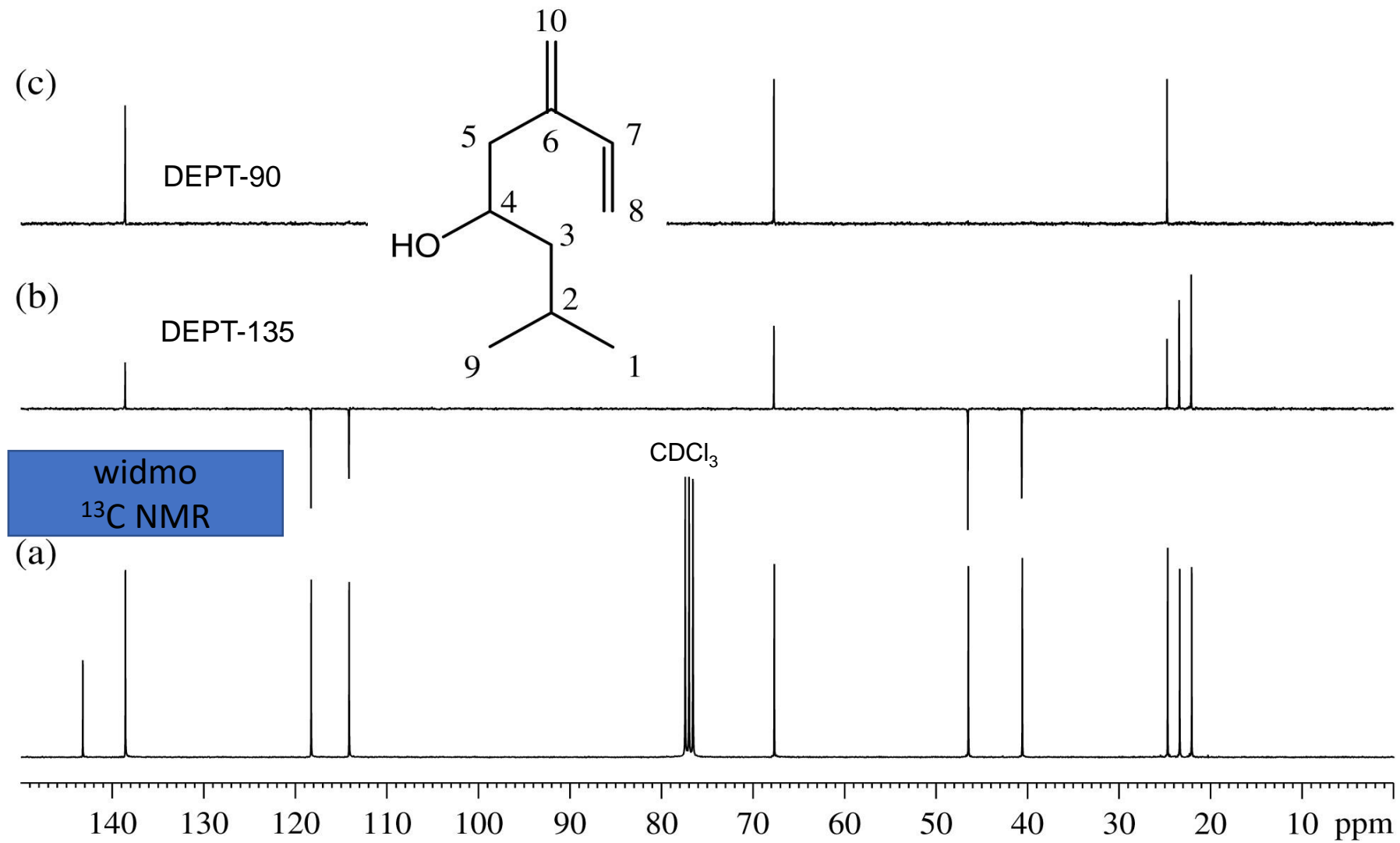
Symulowane widma ^{13}C NMR DEPT



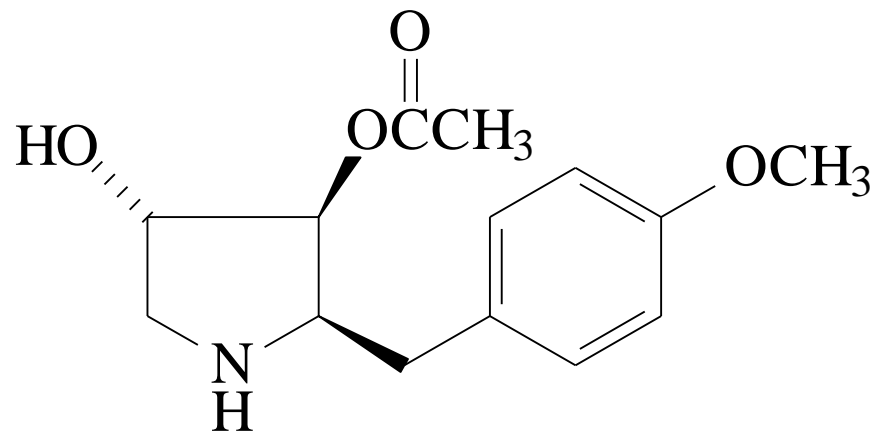
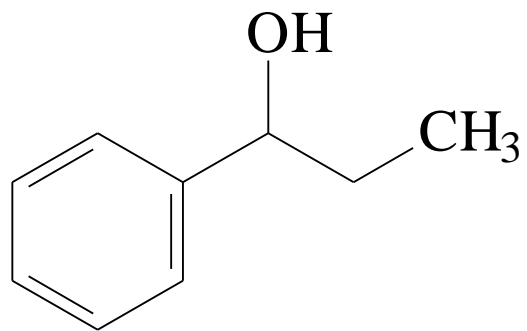
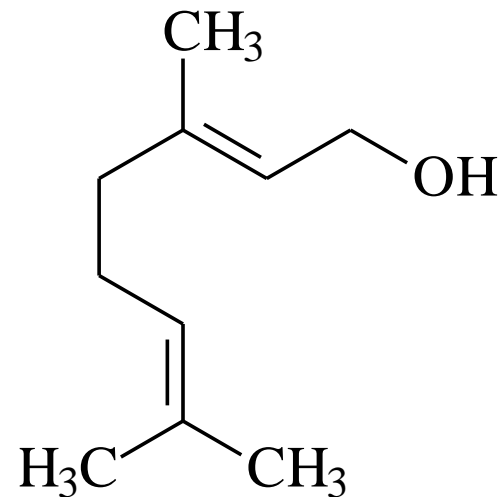
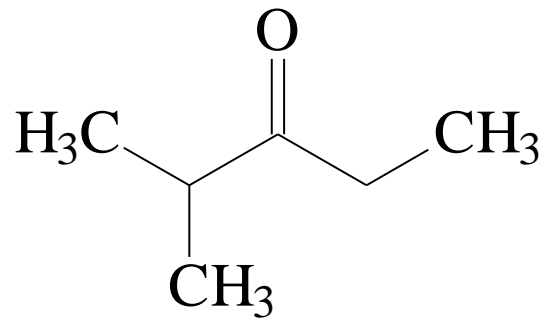
Widma ^{13}C NMR DEPT : Kodeina



Widmo ^{13}C NMR DEPT : Ipsenol



Określ liczbę i wygląd sygnałów w widmach ^{13}C NMR
DEPT-45, DEPT-90 i DEPT-135:



Spektroskopia ^{19}F NMR

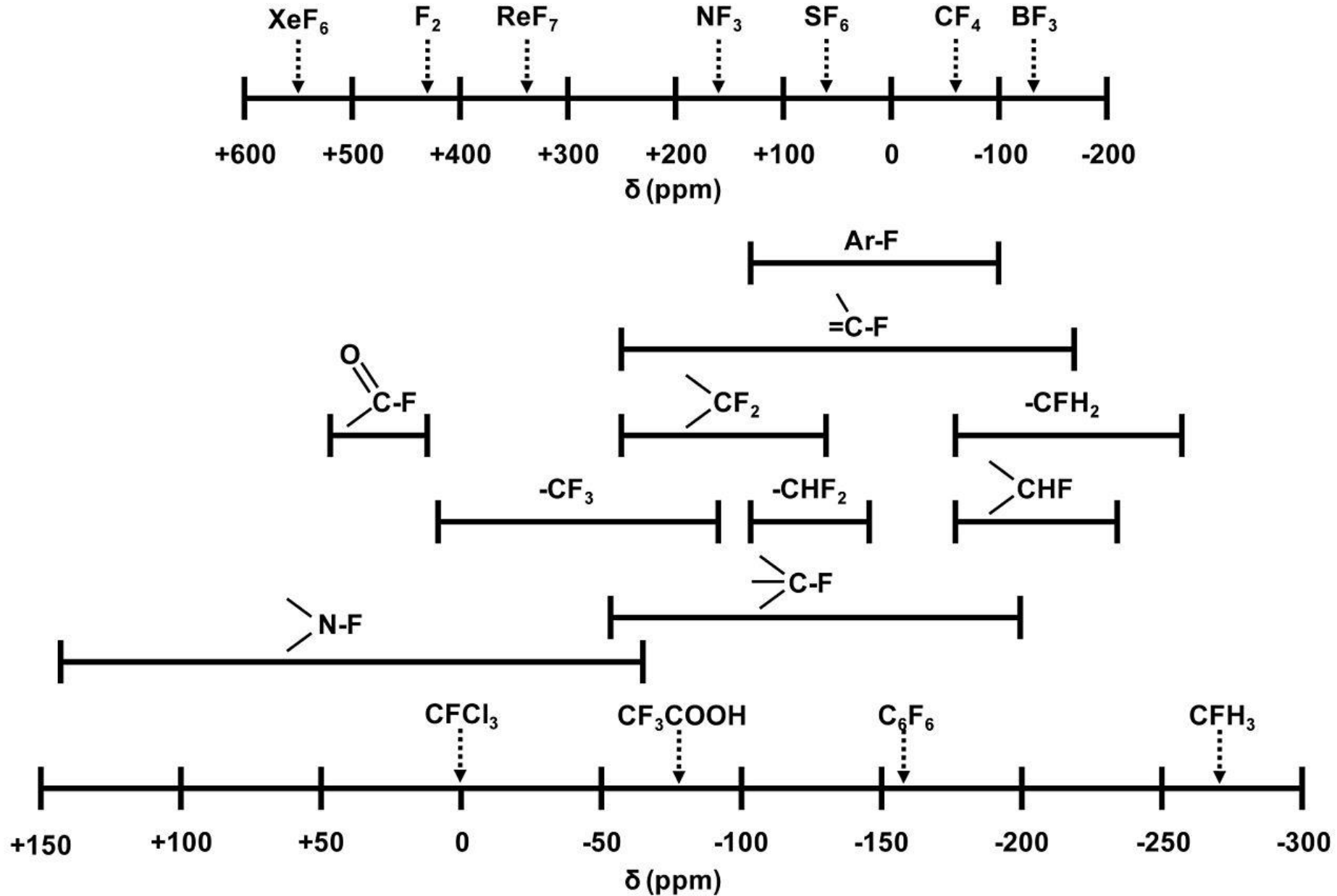
$$^{19}\text{F}: a = 100\% \quad I = 1/2$$

- Szeroki zakres przesunięć chemicznych: 900 ppm (w związkach fluoroorganicznych 250 ppm).
- Wzorzec: CCl_3F .

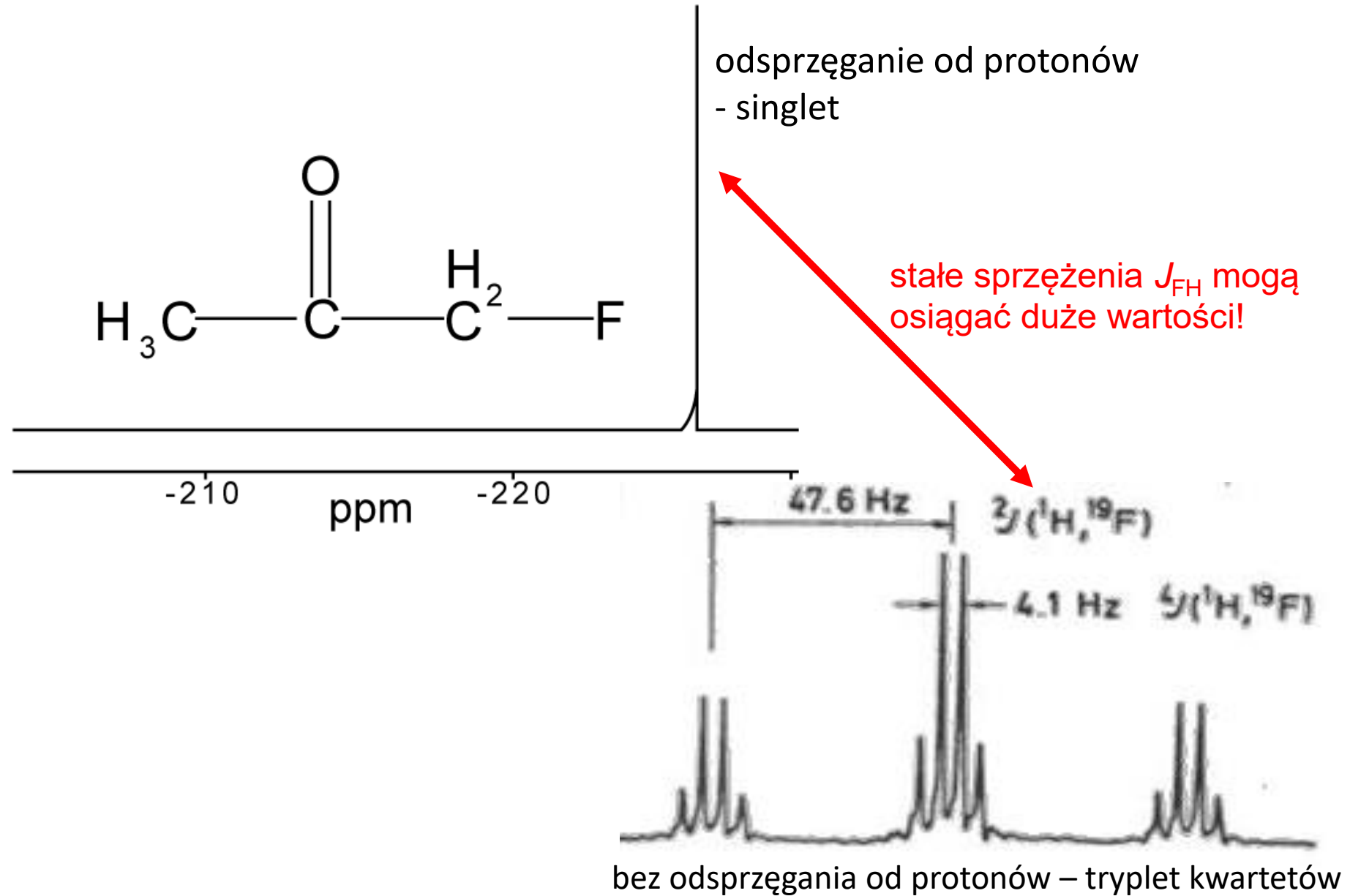
Przesunięcie chemiczne ^{19}F NMR zależy od:

- elektroujemności sąsiedniego atomu
- stopnia utlenienia sąsiedniego atomu
- otoczenia sterycznego
- wpływu podstawników
- podstawienia izotopowego

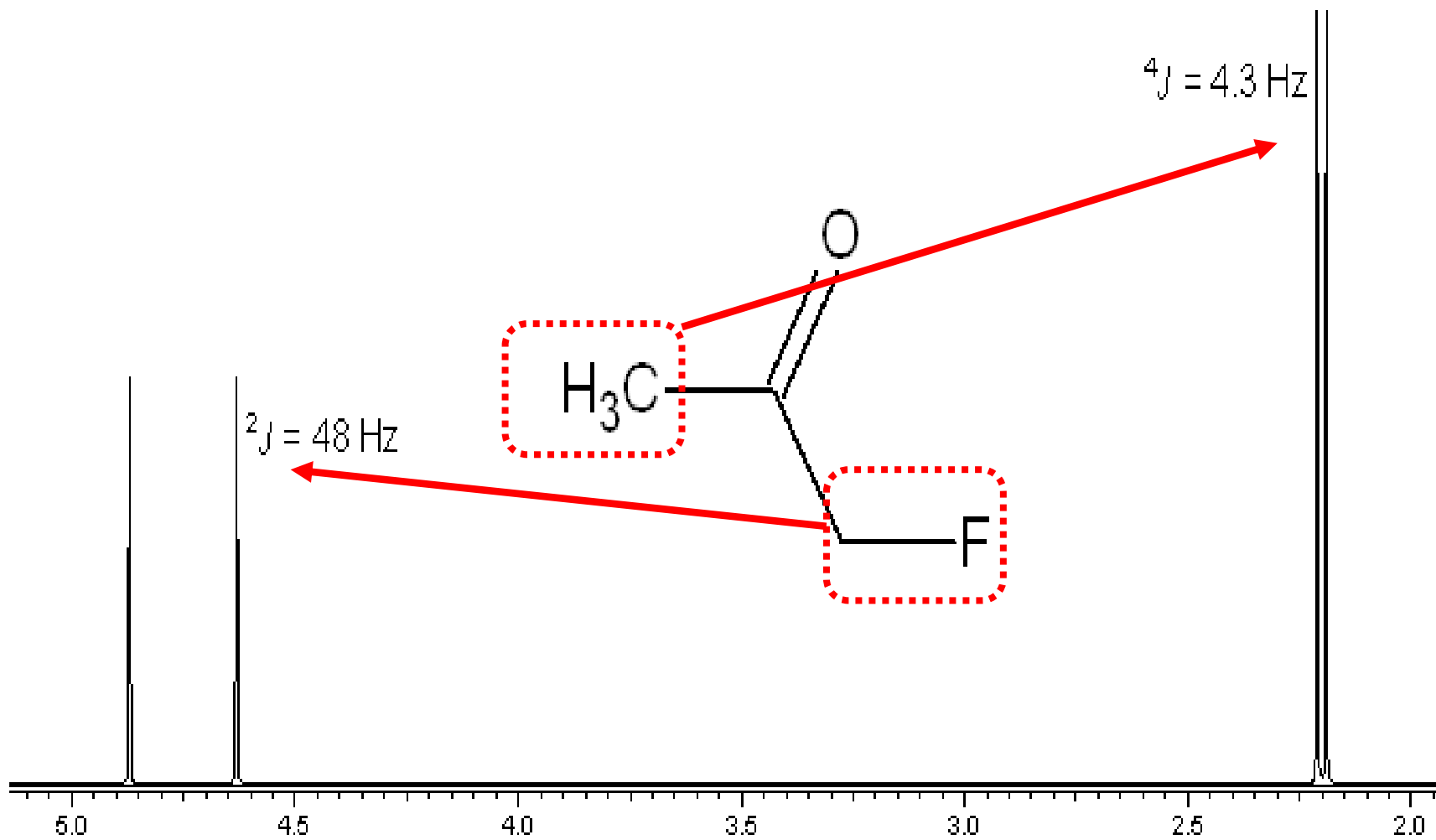
Spektroskopia ^{19}F NMR



Spektroskopia ^{19}F NMR

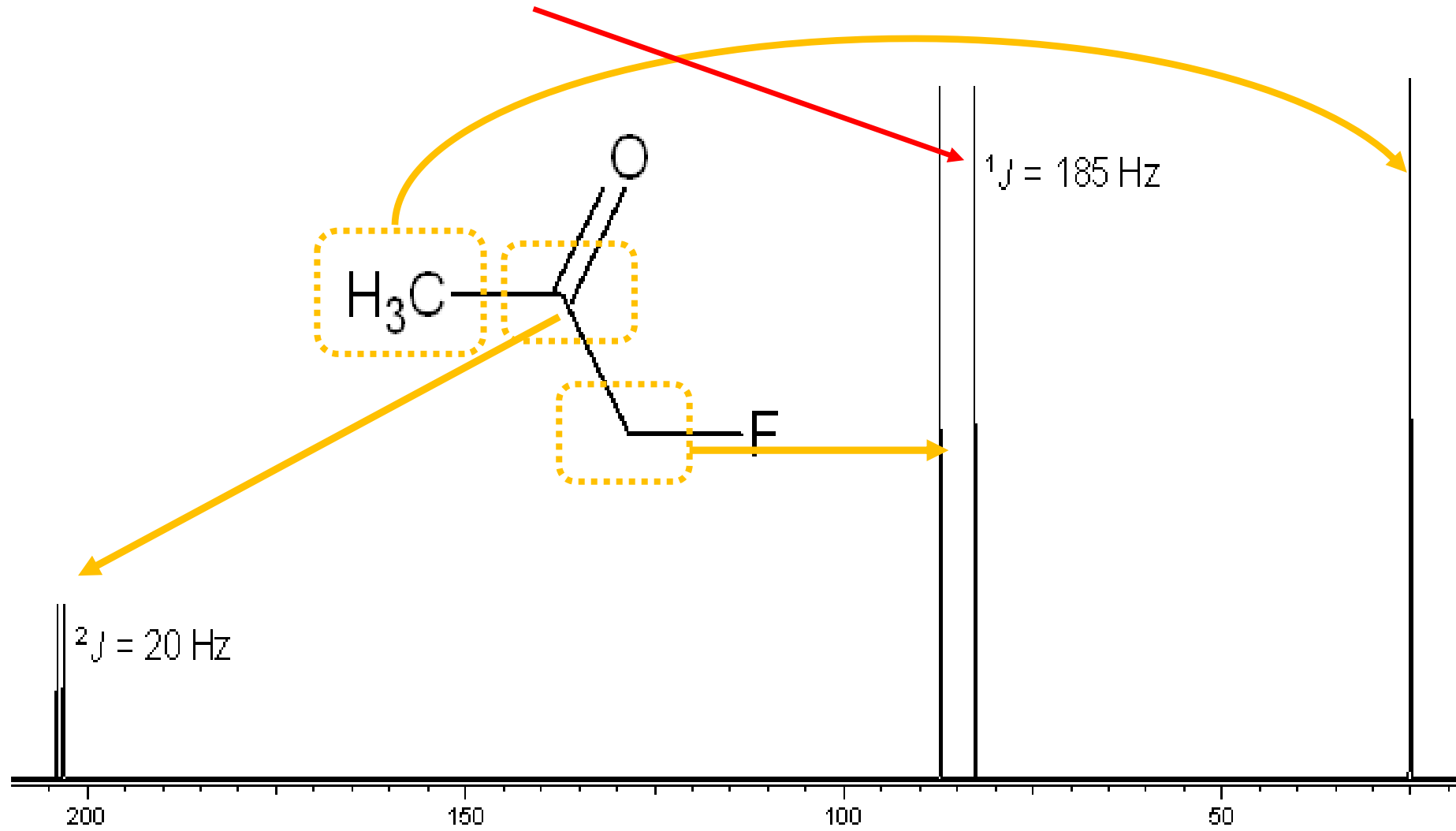


Widmo ^1H NMR – sprzężenie heterojądrowe ^1H - ^{19}F

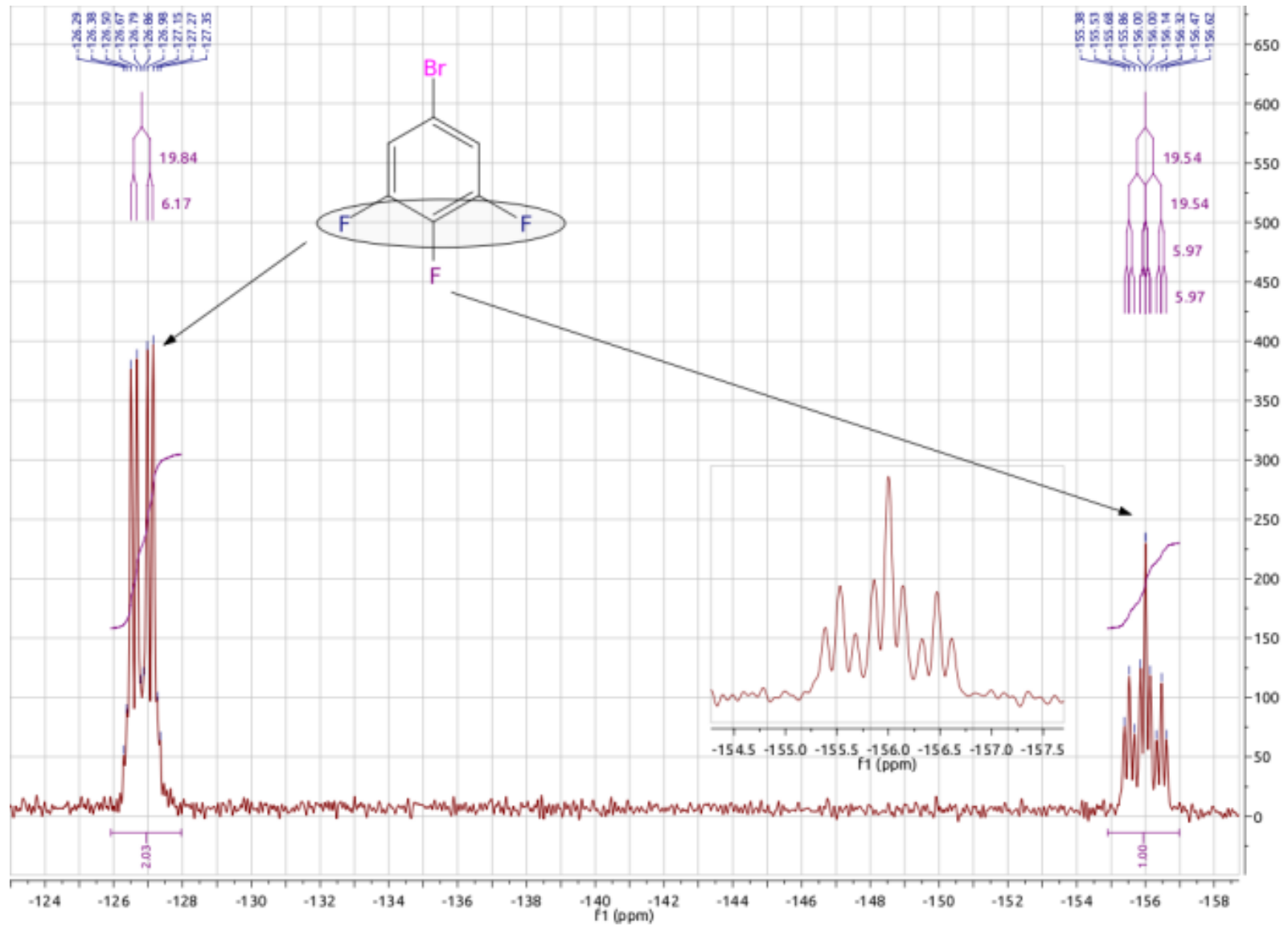


Widmo ^{13}C NMR – sprzężenie heterojądrowe ^{13}C - ^{19}F

- stałe sprzężenia $^1J_{\text{FC}}$ mogą osiągać **bardzo duże** wartości (≈ 200 Hz)

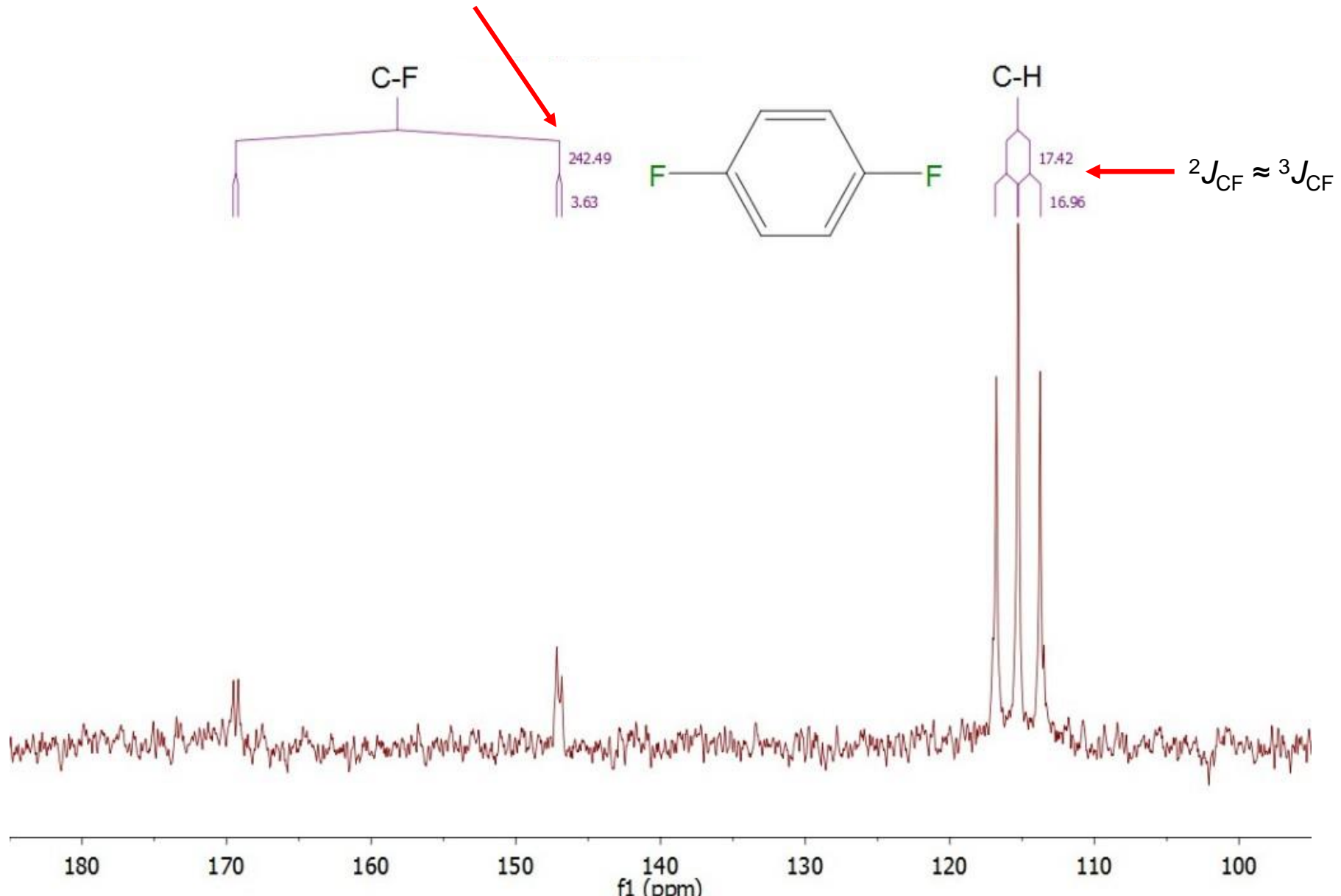


Spektroskopia ^{19}F NMR



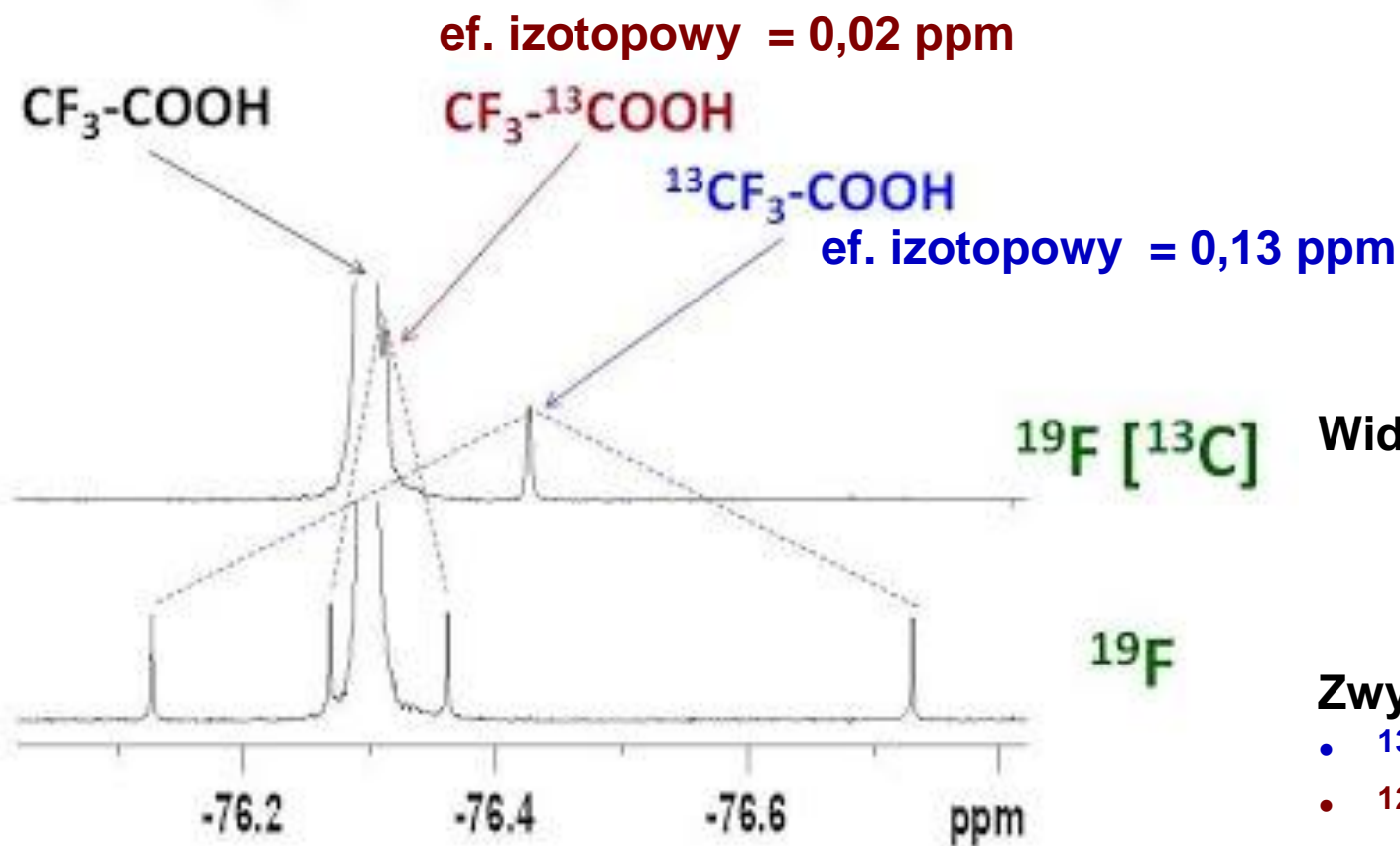
Widmo ^{13}C NMR – sprzężenie heterojądrowe ^{13}C - ^{19}F

- stałe sprzężenia $^1J_{\text{FC}}$ mogą osiągać **bardzo duże** wartości (> 200 Hz)



Spektroskopia ^{19}F NMR

Kwas trifluorooctowy - wpływ podstawienia izotopowego na przesunięcie chemiczne ^{19}F NMR



Widmo ^{19}F NMR odsprężane od ^{13}C

Zwykle widmo ^{19}F NMR - 2 dublety:

- $^{13}\text{CF}_3\text{-}^{12}\text{COOH}$: $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 284 \text{ Hz}$
- $^{12}\text{CF}_3\text{-}^{13}\text{COOH}$: $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 44 \text{ Hz}$

Spektroskopia ^{31}P NMR

$$^{31}\text{P}: a = 100\% \quad I = 1/2$$

- szeroki zakres przesunięć chemicznych: 900 ppm.
- wzorzec: H_3PO_4

Przesunięcie chemiczne ^{31}P NMR zależy od:

- elektroujemności sąsiedniego atomu
- stopnia utlenienia sąsiedniego atomu
- otoczenia sterycznego
- wpływu podstawników

Spektroskopia ^{31}P NMR

