

Organická chemie

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod




Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.
Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,
Palackého 1/3, 642 12 Brno

Určování struktury – jak na to ?


Hmotnostní spektrometrie – Jaká je velikost a složení molekuly?
(MS, mass spectrometry)

Infračervená spektroskopie – Jaké jsou v molekule funkční skupiny?
(IČ, IR, infrared spectroscopy)

Ultrafialová spektroskopie – Je v molekule konjugovaný –elektronový systém?
(UF, UV, ultraviolet spectroscopy)

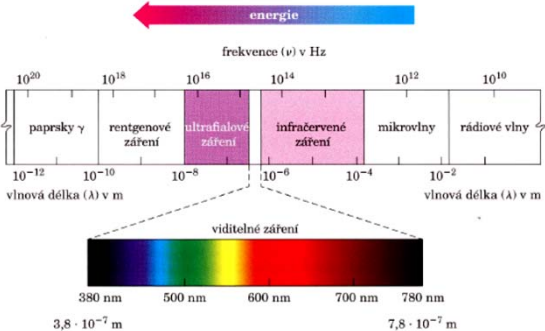
Nukleární magnetická rezonance – Jaký je skelet molekuly a jaké typy atomů uhlíku a vodíku molekula obsahuje?
(NMR, nuclear magnetic resonance)

2 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod
Organická chemie




Infračervená spektroskopie

Elektromagnetické záření – elektromagnetické spektrum
- **absorpční spektrum látky** – ozáření látky zářením různých vlnových délek – část pohlcena (absorbována) část prochází



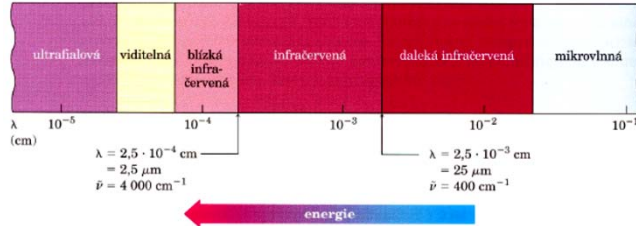
3 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod
Organická chemie




Infračervená spektroskopie

Infračervená oblast

Vlnočet $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ (cm⁻¹)

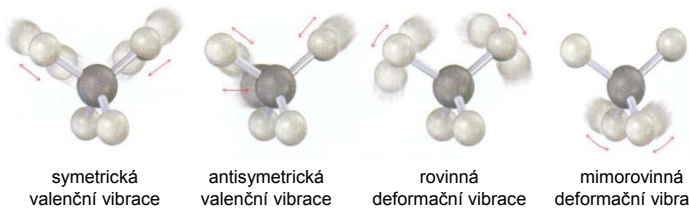


4 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod
Organická chemie



Infračervená spektroskopie

- různé typy vibrací,
- při ozáření elektromagnetickým zářením molekula pohltí energii tehdy, když se frekvence záření shoduje s frekvencí vibrace,
- výsledkem absorpce energie je zvýšená amplituda vibrace,



Infračervené spektrum → molekulové vibrace → funkční skupiny

5

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

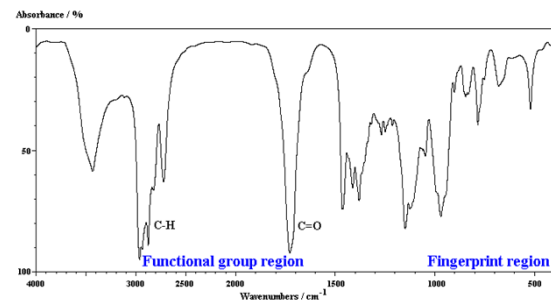
Organická chemie



Infračervená spektroskopie

Infračervené spektrum

- oblast otisku prstu (*fingerprint region*),
- oblast funkčních skupin (*functional group region*)



6

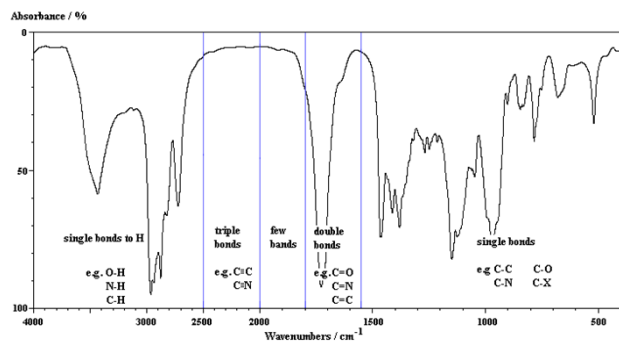
10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie



Infračervená spektroskopie

Infračervené spektrum



7

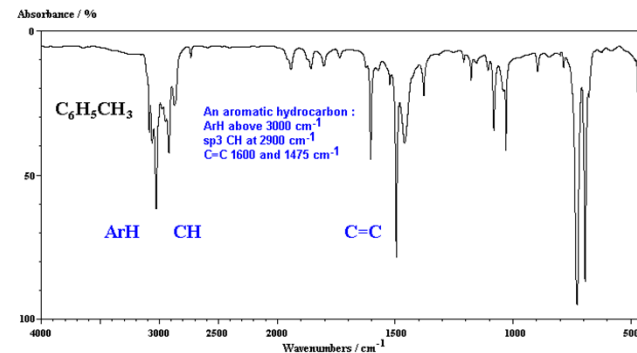
10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie



Infračervená spektroskopie

Infračervené spektrum

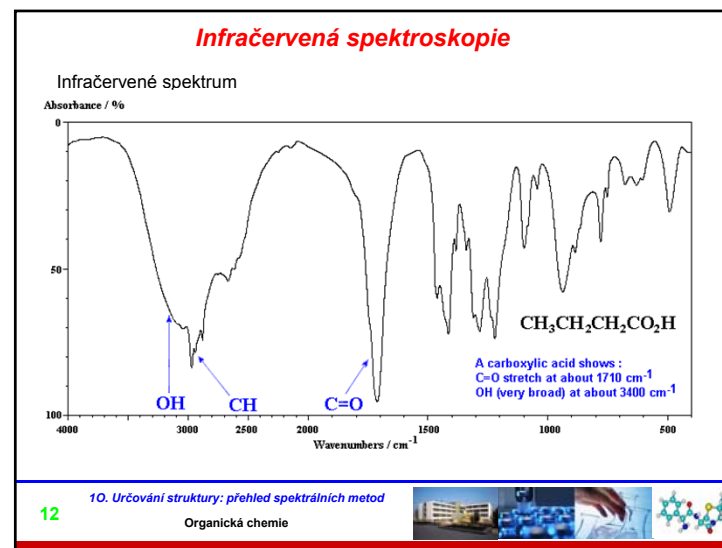
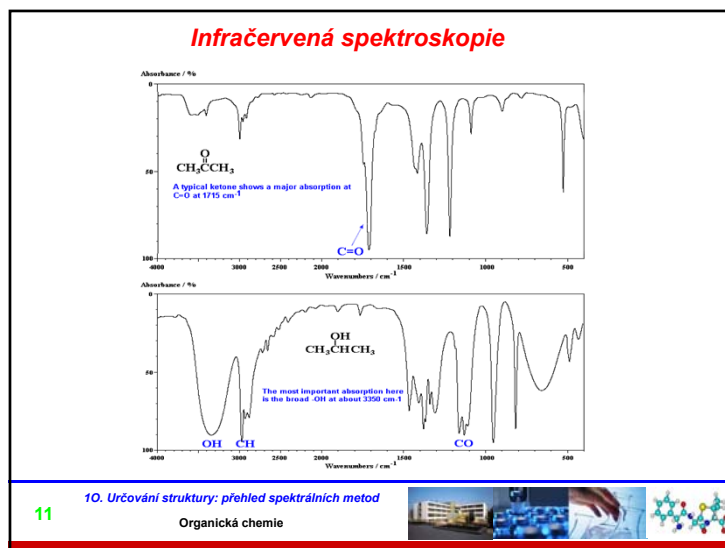
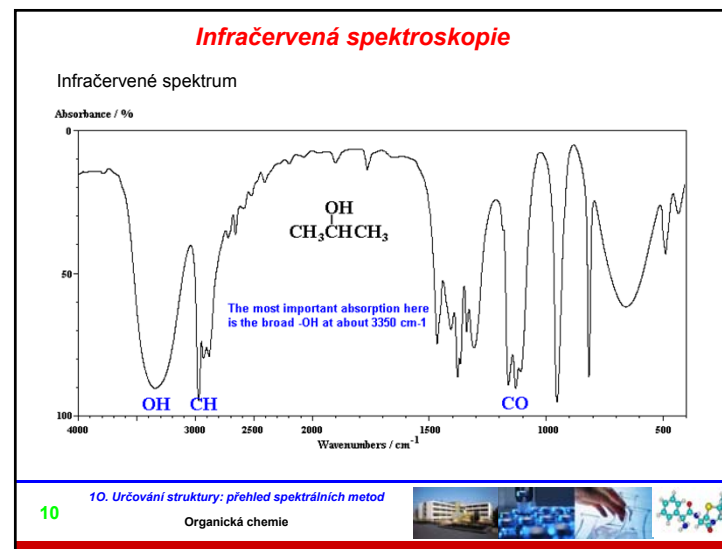
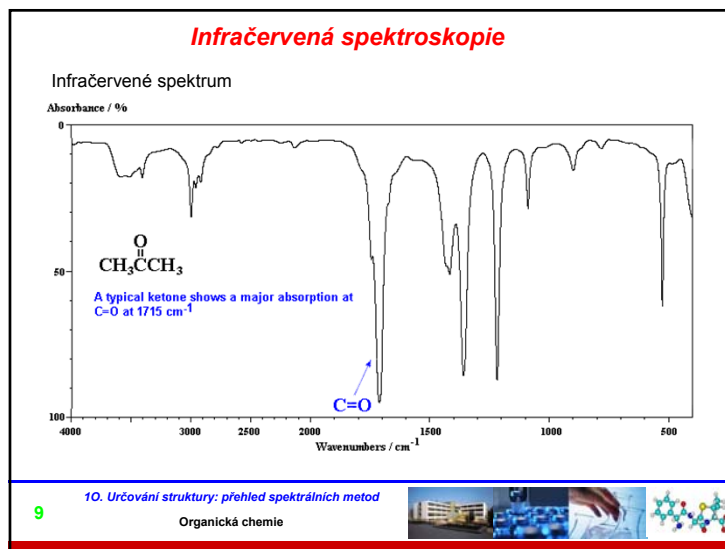


8

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie





Infračervená spektroskopie

Infračervené spektrum

CH₃CO₂CH₃
 An ester, with characteristic absorptions at:
 C=O 1735 cm⁻¹
 C-O 1250 cm⁻¹ and 1050 cm⁻¹

13 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod
 Organická chemie

Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie (MS *mass spectrometry*) je fyzikálně-chemická metoda, která určuje hmotnosti atomů, molekul a molekulových fragmentů po jejich převedení na ionty,

- technika umožňující stanovit **relativní molekulovou hmotnost (M_r)**,
- **hmotnosti fragmentů**, na které se molekula rozpadá

Hmotnostní spektrometrie je nejrychleji se rozvíjející technika analytické chemie

Přístroj se nazývá **hmotnostní spektrometr**

Základní vlastnosti hmotnostní spektrometrie

- citlivá
- specifická
- rychlá
- jednoduchá interpretace dat

14 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod
 Organická chemie

Hmotnostní spektrometrie

EI (*electron impact*) ionizace – nejstarší metoda ionizace – s magnetickým analyzátozem

- vzorek se vypaří,
- páry bombardovány e⁻ s vysokou energií,
- standardně 70 eV (6 700 kJ.mol⁻¹),
- vzniká **kationradikál**,
- **fragmentace**,
- urychlení,
- průlet magnetickým polem (zakřiveným),
- kladně nabitě fragmenty zakřivení drah,
- dopad na detektor

$$RH \xrightarrow{e^-} RH^{+•} + e^-$$

15 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod
 Organická chemie

Hmotnostní spektrometrie

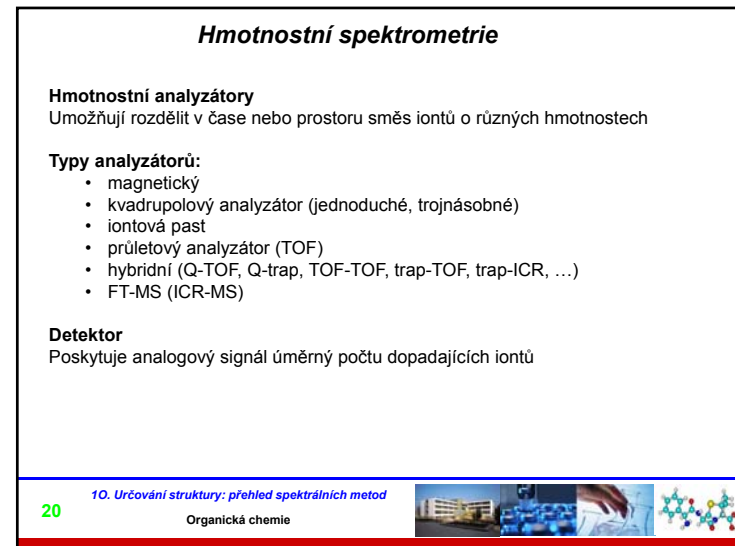
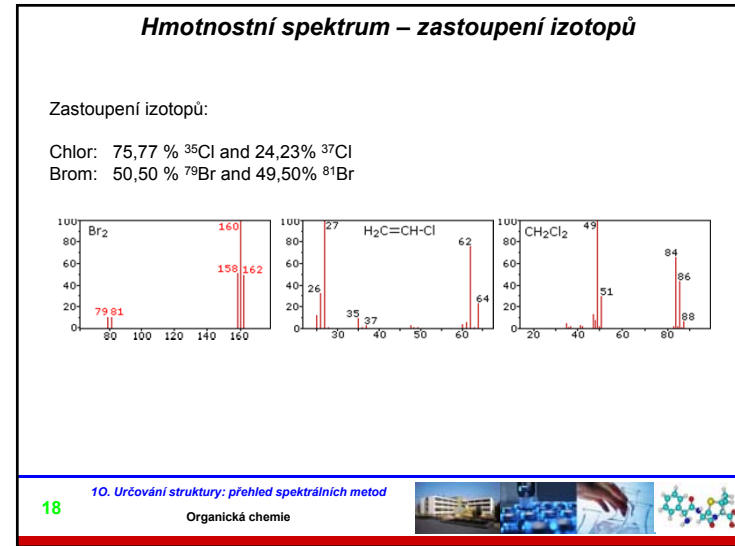
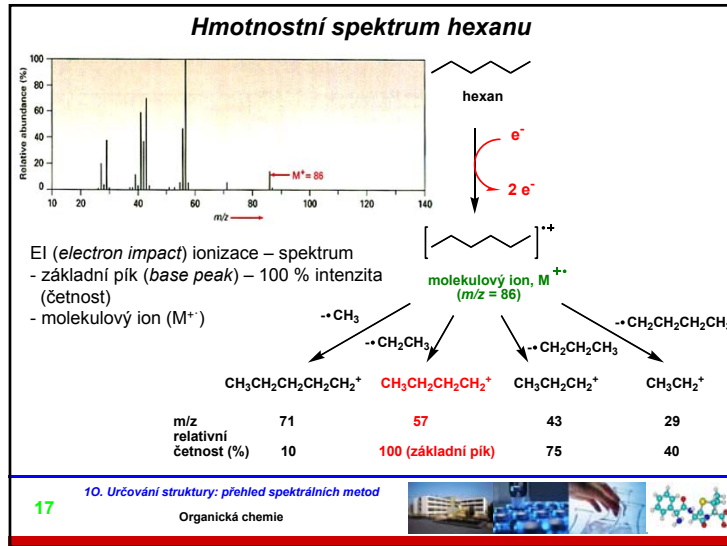
Součásti MS systému:

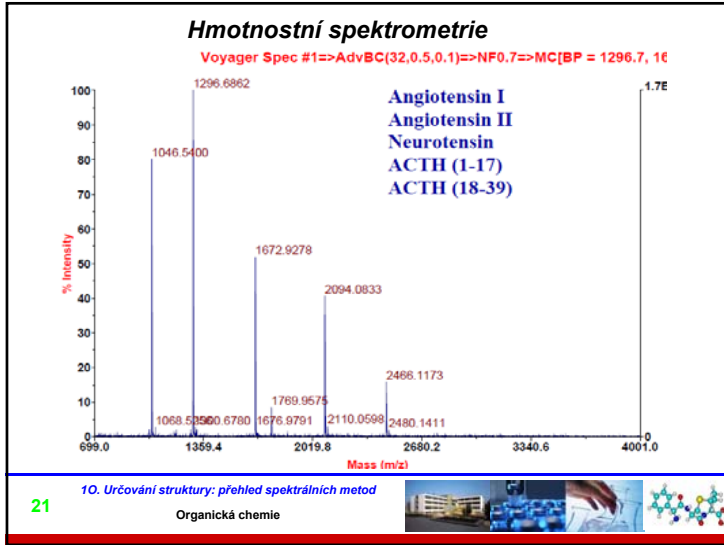
Popis přístroje

1. Iontový zdroj
2. Hmotnostní analyzátoz
3. Detektor
4. Řídící počítač

Hmotnostní spektrum: čárový graf

16 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod
 Organická chemie





Nukleární magnetická rezonance

- atomová jádra mnoha prvků rotují kolem své osy,
- mají vnitřní moment hybnosti – spin,
- nesou kladný náboj – miniaturní magnety – interakce s vnějším magnetickým polem (magnetická indukce B_0),
- jenom některá jádra (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ...),
- magnetické vlastnosti jader – jádra s **lichým** počtem protonů a lichým počtem neutronů,
- v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole – náhodná orientace
- v přítomnosti vnějšího magnetického pole – orientace spinů v určitém směru -
- ve směru (paralelně) nebo proti směru (antiparalelně) vnějšího magnetického pole,
- rozdílná energie jednotlivých orientací,
- paralelní orientace má nepatrně nižší energii než antiparalelní,
- rozdíl energie ΔE závisí na síle vnějšího magnetického pole,
- při ozáření elektromagnetickým zářením vhodné frekvence dojde k absorpci energie a k překlopení spinu, s nižší energií na vyšší – jsou v **rezonanci** s použitým zářením,

22. 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod
Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance

- frekvence elektromagnetického záření – oblast rádiových vln – je úměrná magnetické indukci pole B_0 a závisí na druhu jádra,
- při silném magnetickém poli – energetický rozdíl mezi dvěma spinovými stavy je větší – k překlopení je potřebné záření o vyšší frekvenci,

23. 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod
Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance

- frekvence elektromagnetického záření – oblast rádiových vln – je úměrná magnetické indukci pole B_0 a závisí na druhu jádra,
- při silném magnetickém poli – energetický rozdíl mezi dvěma spinovými stavy je větší – k překlopení je potřebné záření o vyšší frekvenci,

- používány supravodivé magnety – indukce až do 21,6 T, běžně 4,7 – 7,0 T,
- při 4,7 T – dosažení rezonance – frekvence 200 MHz (^1H) nebo 50 MHz (^{13}C),

24. 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod
Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance

$B_0 = 0$

absorpce $\Delta E = h\nu$

relaxace

B_0

- při návratu jader zpět do základního stavu – vyzáření – nepravděpodobné,
- nezářivé, tzv. relaxační přechody

25

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance

Co vlastně měříme?

- pulsní NMR spektrometr,
- excitace jader probíhá pomocí silného a velmi krátkého radiofrekvenčního pulsu (1–10 μ s),
- po jeho odeznění, při návratu jader zpět do základního stavu, se v cívice přijímače spektrometru registruje pokles odezvy indukovaného střídavého napětí v čase, který označujeme jako **volné vyhasínání indukce**, tzv. **FID (free induction decay)**.

26

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance

záznam závislosti indukovaného střídavého napětí na čase

↓
Fourierova transformace

záznam závislosti intenzity signálu na frekvenci

27

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance

TABULKA 13.1 Magnetické vlastnosti některých běžných jader	
Magnetická jádra	Nemagnetická jádra
^1H ^{13}C ^{15}N ^{19}F ^{31}P	^{12}C ^{16}O ^{32}S
} dávají NMR spektrum	} nedávají NMR spektrum

- rezonanční frekvence není stejná pro všechna jádra ^1H a ^{13}C ,
- jádra – obklopeny elektronovými oblaky – cirkulace elektronů vlivem magnetického pole – vytváří se slabé lokální magnetické pole s indukcí $B_{\text{lokální}}$ proti vnějšímu,
- ve skutečnosti na jádro působí pole slabší o indukcí $B_{\text{efektivní}}$:

$$B_{\text{efektivní}} = B_0 - B_{\text{lokální}}$$

- říkáme, že jádra jsou proti vloženému magnetickému poli **stíněna (shielded)** elektrony, které jádro obklopují – rozdílné signály různých skupin (jader),

28

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance

Příklady: methylacetát x – osa: síla efektivního magnetického pole
y – osa: intenzita absorpce radiofrekvenční energie

CH3-C(=O)-O-CH3

TMS

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 ppm

200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0 ppm

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

29 Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance

x – osa: chemický posun (δ)
y – osa: **intenzita**

- chemicky ekvivalentní jádra dávají vždy jediný signál,
- chemický posun – poloha v spektru, kde se objevuje signál určitého jádra

$$\delta = \frac{\text{pozorovaný_chemický_posun_v_Hz}}{\text{frekvence_spektrometru_v_MHz}}$$

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 ppm

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

30 Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance

Schéma NMR - spektrometru

31 10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance

¹³C NMR – ¹²C – nemá jaderný spin – ¹³C – má jaderný spin, ale přirozené zastoupení je jenom 1,1 %

- **akumulace spekter** – sčítání stovek – tisíců naměřených spekter,
- složité matematické zpracování – **Fourierova transformace**,
- základní rysy:
 - počet atomů uhlíku,
 - charakter atomů uhlíku,

CH3-C(=O)-O-CH2-CH3

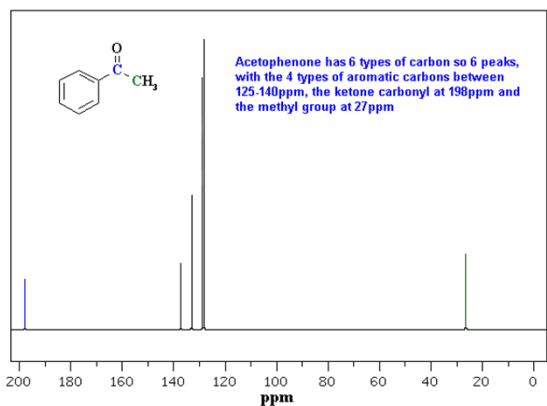
Ethyl ethanoate has 4 types of carbon so 4 peaks.
The most obvious peaks are the ester carbonyl at 170ppm and the deshielded CH_2 attached to O at about 70 ppm.

220 200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 ppm

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

32 Organická chemie

Nukleární magnetická rezonance



33

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

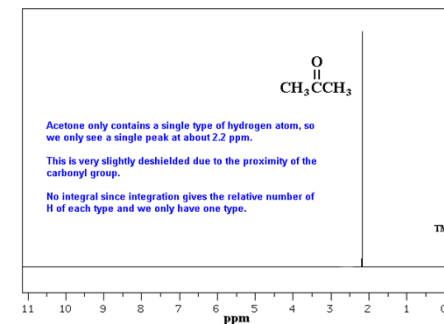
Organická chemie



Nukleární magnetická rezonance

^1H NMR – ^1H – má jaderný spin,

- štěpení signálů na multiplety – spin – spinová interakce (spin – spin coupling) sousedících atomových jader,
- slabé magnetické pole jednoho jádra ovlivňuje vložení magnetické pole na sousedním jádru,



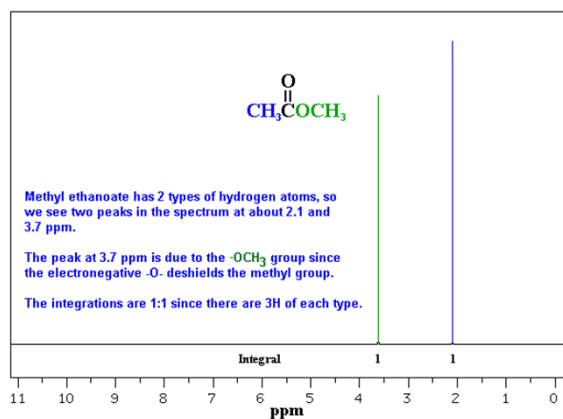
34

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie



Nukleární magnetická rezonance



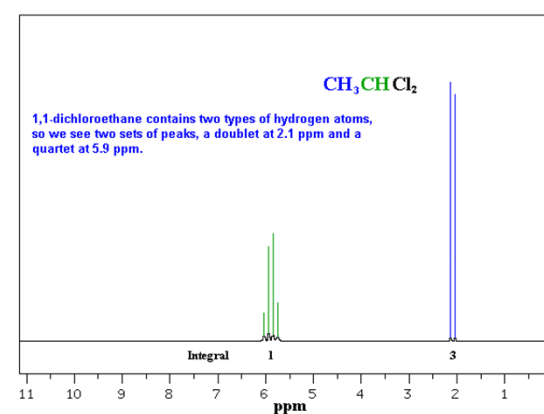
35

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie



Nukleární magnetická rezonance



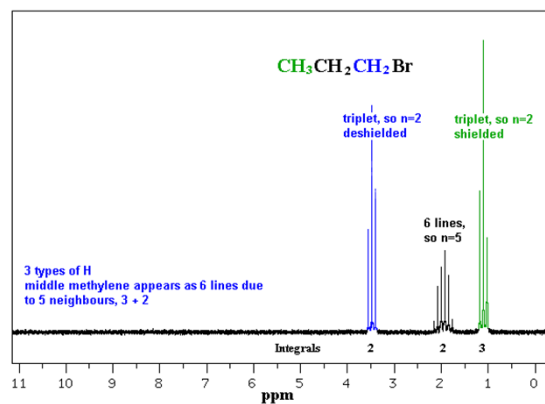
36

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie



Nukleární magnetická rezonance



37

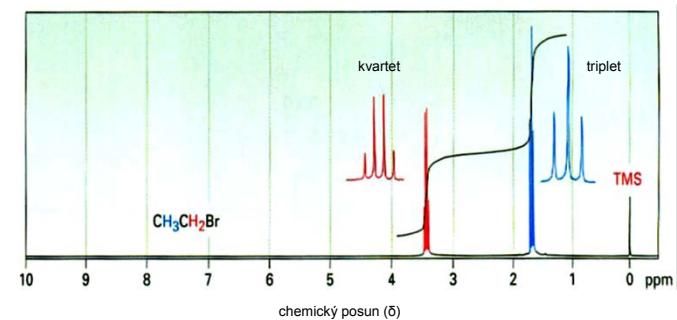
10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie



Nukleární magnetická rezonance

- štěpení signálů na multiplety – spin – spinová interakce – příklad,
- n = počet sousedních atomů vodíku, **štěpení** = $n + 1$ (počet linií)



38

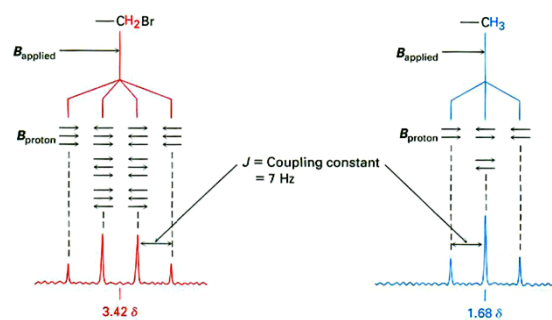
10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie



Nukleární magnetická rezonance

- interakční konstanta (coupling constant) J - příklad



39

10. Určování struktury: přehled spektrálních metod

Organická chemie

