

Spektra nukleární magnetické rezonance NMR

Spektra NMR se měří v silném magnetickém poli, které je podmínkou vzniku spektra. Navíc ne všechny atomy poskytují tato spektra. Budou to jen takové atomy v molekulách, které mají tzv. nenulový magnetický moment, tedy jádra atomů s lichým počtem protonů a neutronů v jádře. Tam na štěstí patří ^1H a z jiných známých a potřebných atomů ^{19}F , ^{31}P a ^{13}C .

Jádra vykonávají rotační pohyb kolem osy procházející středem jádra a vytvářejí otáčením nabitě částice kolem sebe magnetické pole. Bez vnějšího magnetického pole je orientace v prostoru náhodná. Jakmile však jádro umístíme do magnetického pole, dojde k orientaci ve vnějším poli a to buď ve směru nebo proti směru vnějšího magnetického pole. Tyto orientace se liší svou energií. Pochopitelně rozdíl v energiích je jen nepatrný a pohybuje se kolem hodnoty $0,023 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. To odpovídá podle Planckovy rovnice frekvenci kolem 60 MHz a tedy vlnové délce $\lambda=500 \text{ cm}$.

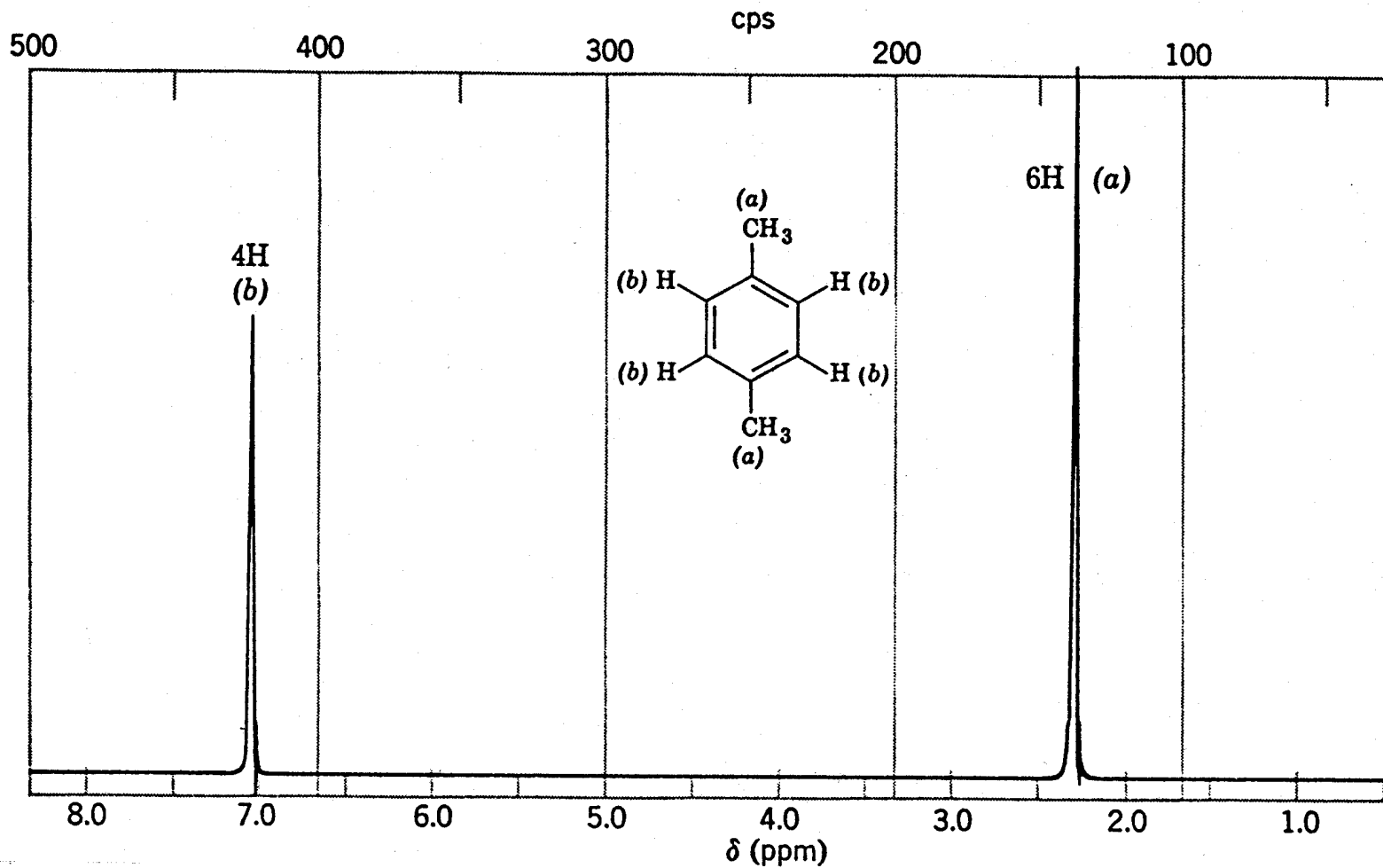
Přechod z jednoho stavu do druhého budeme nazývat rezonancí.

Resonance docílíme tak, že při stejné hodnotě vnějšího magnetického pole ozáříme radiofrekvenčním zářením nebo při stejné frekvenci záření měníme magnetické pole.

Dojde-li k rezonanci, absorbuje se energie a to se zaznamená ve spektru

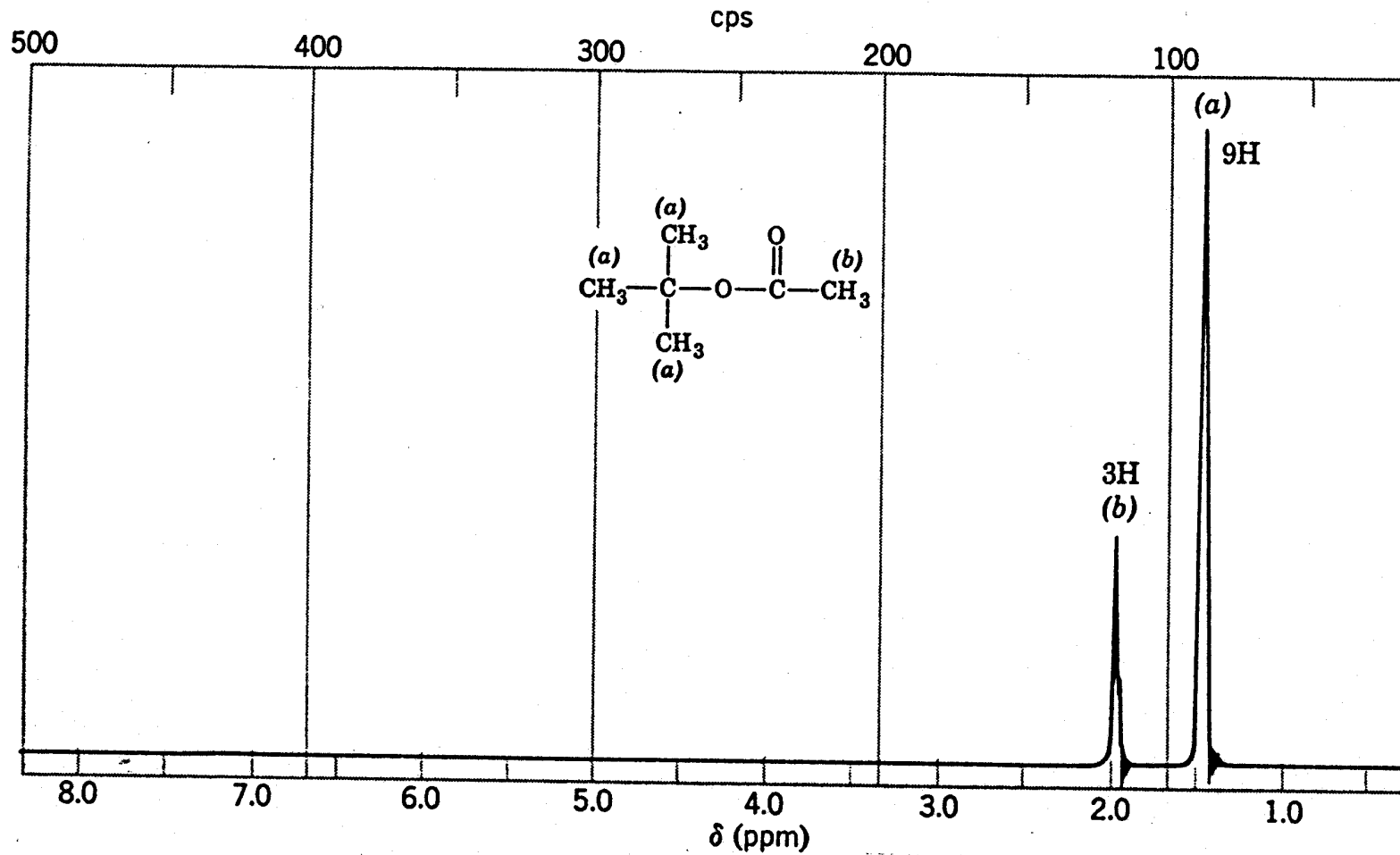
Spektrum je záznam absorpce záření na frekvenci.

Spektra nukleární magnetické rezonance NMR

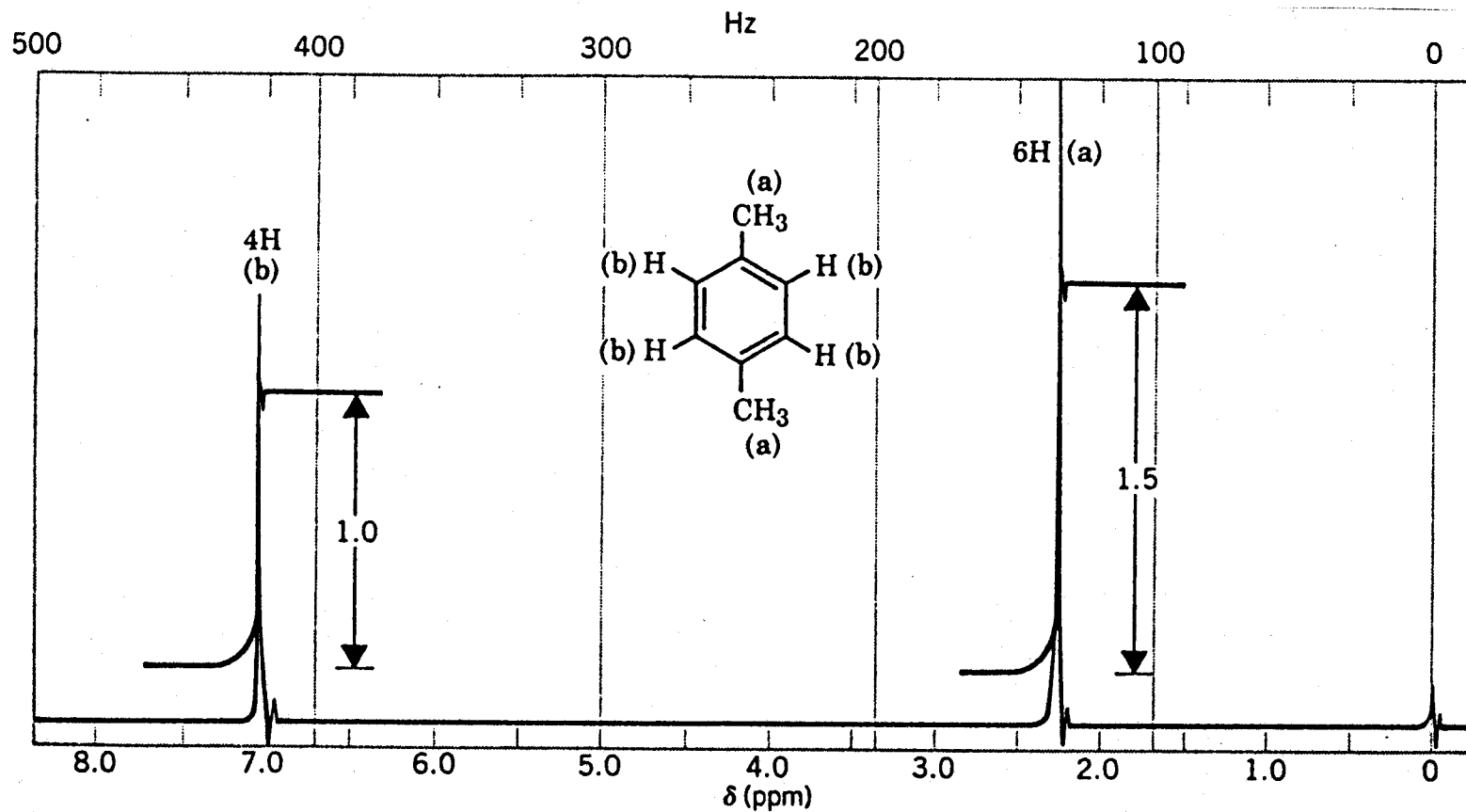


V molekule p-xylynu jsou dva typy rozdílných vodíkových atomů

Spektra nukleární magnetické rezonance NMR



Spektra nukleární magnetické rezonance NMR

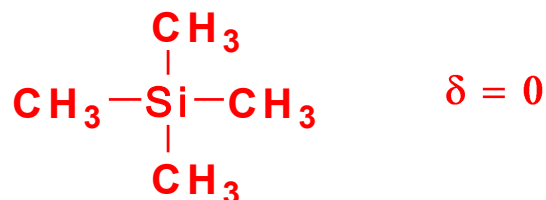


Integrace umožňuje zjišťovat poměr počtu jednotlivých typů vodíkových atomů

Spektra nukleární magnetické rezonance NMR

Pro polohu signálu atomu platí, že čím menší je elektronová hustota kolem měřeného atomu, tím je signál daného atomu posunut do nižšího pole.

Za standard byl zvolen signál methylů v molekule tetramethylsilanu (TMS), který byl položen ve stupnici $\delta=0$



Posun signálu určitého vodíkového atomu vůči standardu se nazývá chemický posun a měří se v jednotkách Hz. Existují však přístroje s různou pracovní frekvencí a potom by chemicky stejné atomy měly chemické posuny při různých hodnotách frekvencí.

$$\delta [\text{ppm}] = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} =$$

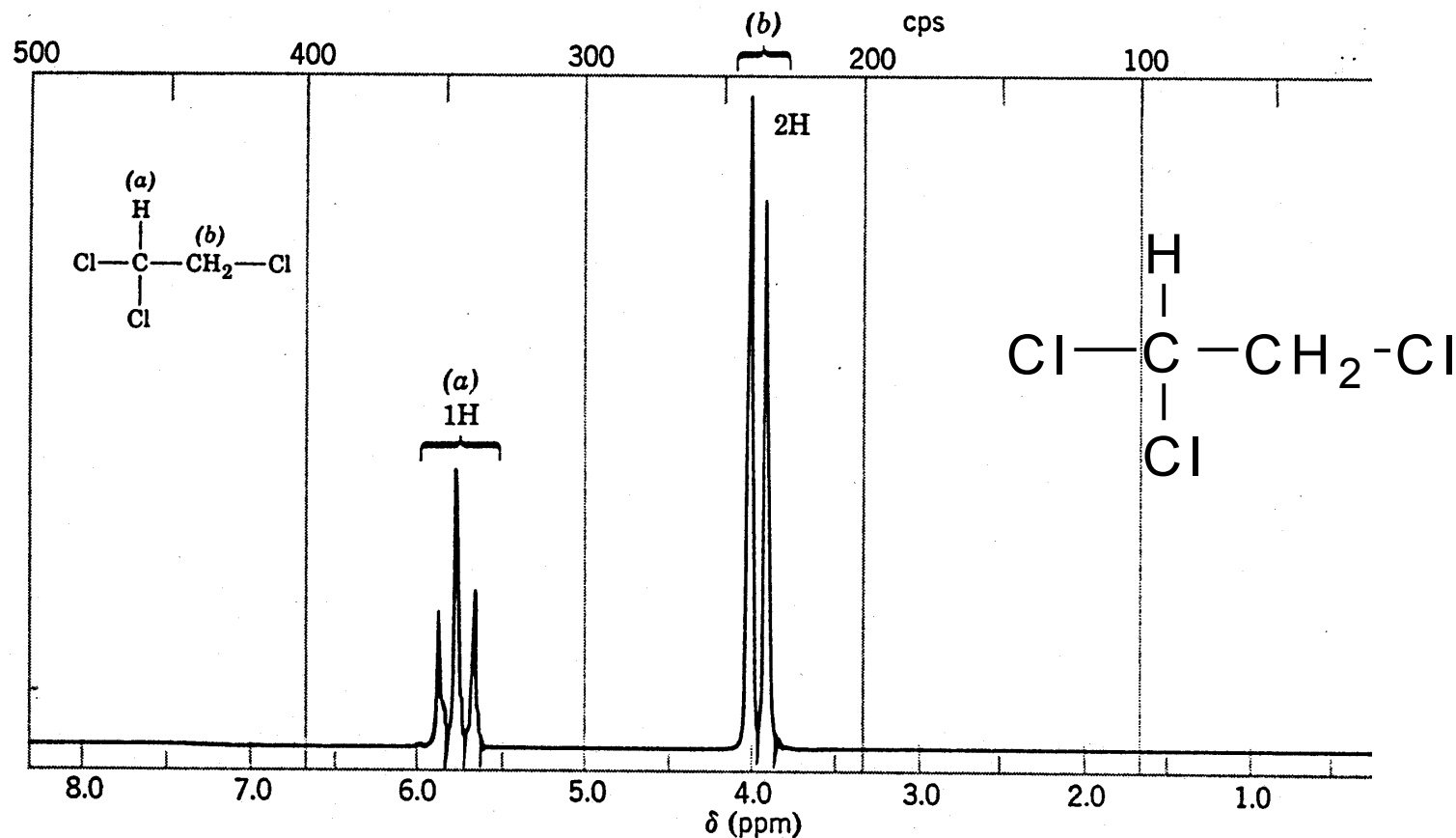
δ = chemický posun od standardu [Hz] / prac. frekvencí [MHz]

Jednotky δ jsou na použité pracovní frekvenci přístrojů nezávislé.

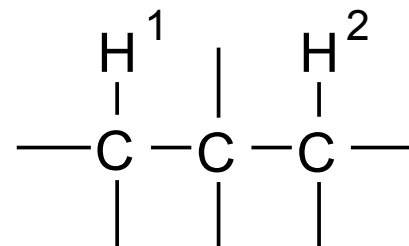
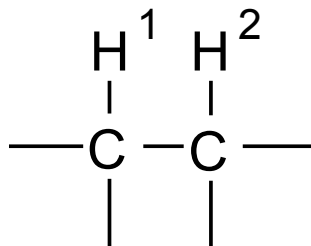
Spektra nukleární magnetické rezonance NMR

Spin – spinová interakce

Neekvivalentní sousední vodíkové atomy podléhají spin-spinové interakci (ovlivňují se svými magnetickými poli), což se projeví vzájemným štěpením jejich signálů



Spektra nukleární magnetické rezonance NMR



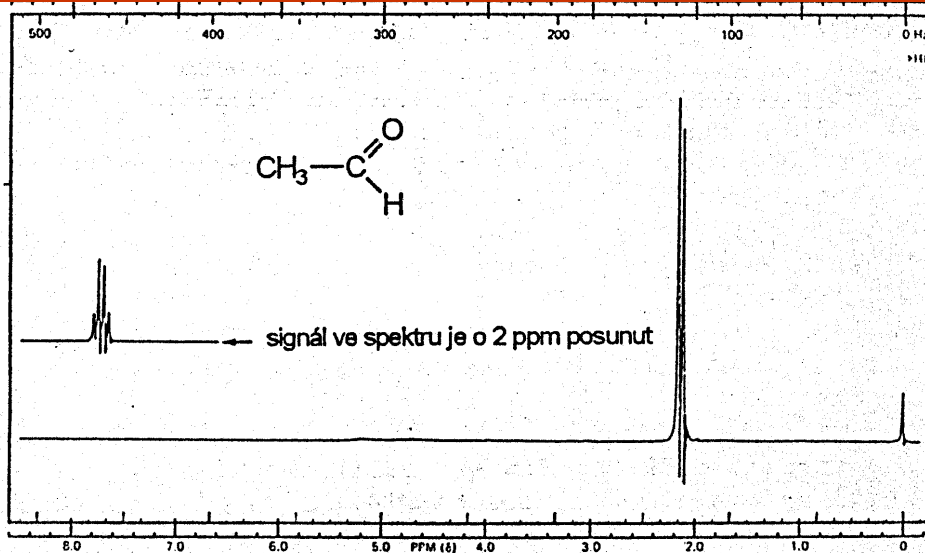
Interakci lze pozorovat mezi vodíkovými atomy přes 3 vazby

Pro štěpení platí, že n sousedních navzájem ekvivalentních atomů rozštěpí měřený signál s nimi neekvivalentního atomu na $n+1$ píků

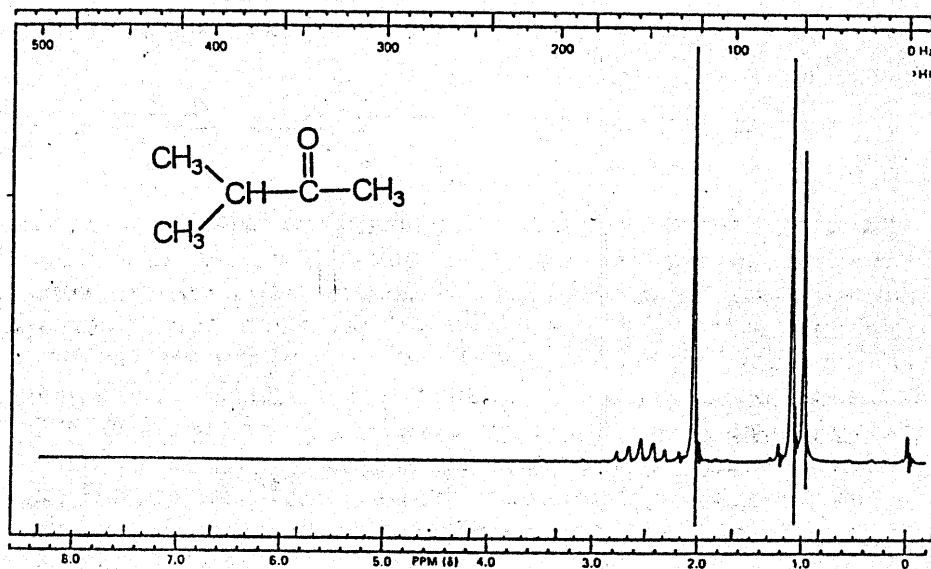
Velikost ploch štěpů jednotlivých signálů je dána koeficienty binomického rozvoje

1 : 1	dublet
1 : 2 : 1	triplet
1 : 3 : 3 : 1	kvartet
1 : 4 : 6 : 4 : 1	kvintet

Spektra nukleární magnetické rezonance NMR



acetaldehyd



3-methylbutan-2-on

Spektra nukleární magnetické rezonance NMR

Chemické posuny protonů δ [ppm] v C-H vazbách

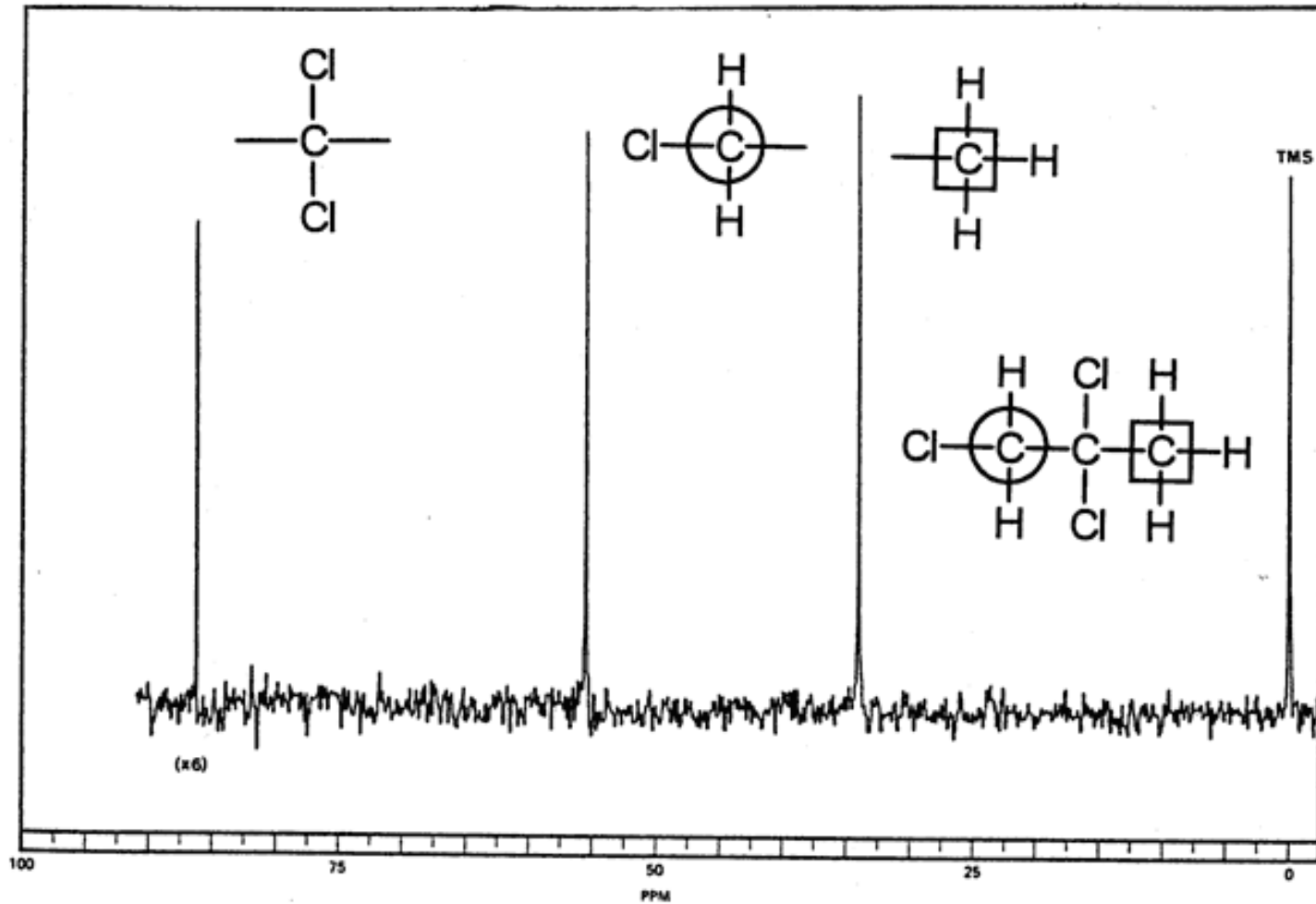
Y	CH ₃ -Y	CH ₃ -C-Y	CH ₃ -C-C-Y	R-CH ₂ -Y	RCH ₂ -C-Y	R ₂ CH-Y
H	0,23	0,9	0,9	0,9	1,3	1,3
CH=CH ₂	1,71	1,0		2,0		1,7
C≡CH	1,80	1,2	1,0	2,1	1,5	2,6
C ₆ H ₅	2,35	1,3	1,0	2,6	1,7	2,9
F	4,27	1,2		4,4		
Cl	3,06	1,5	1,1	3,5	1,8	4,1
Br	2,69	1,7	1,1	3,4	1,9	4,2
I	2,16	1,9	1,0	3,2	1,9	4,2
OH	3,39	1,2	0,9	3,5	1,5	3,9
OR	3,24	1,2	1,1	3,3	1,6	3,6
OAc	3,67	1,3	1,1	4,0	1,6	4,9
CHO	2,18	1,1	1,0	2,4	1,7	2,4
COCH ₃	2,09	1,1	0,9	2,4	1,6	2,5
COOH	2,08	1,2	1,0	2,3	1,7	2,6
NH ₂	2,47	1,1	0,9	2,7	1,4	3,1
NHCOCH ₃	2,71	1,1	1,0	3,2	1,6	4,0
SH	2,0	1,3	1,0	2,5	1,6	3,2
C≡N	1,98	1,4	1,1	2,3	1,7	2,7
NO ₂	4,29	1,6	1,0	4,3	2,0	4,4

Spektra nukleární magnetické rezonance NMR

Chemické posuny protonů δ [ppm] ve sloučeninách Y-H

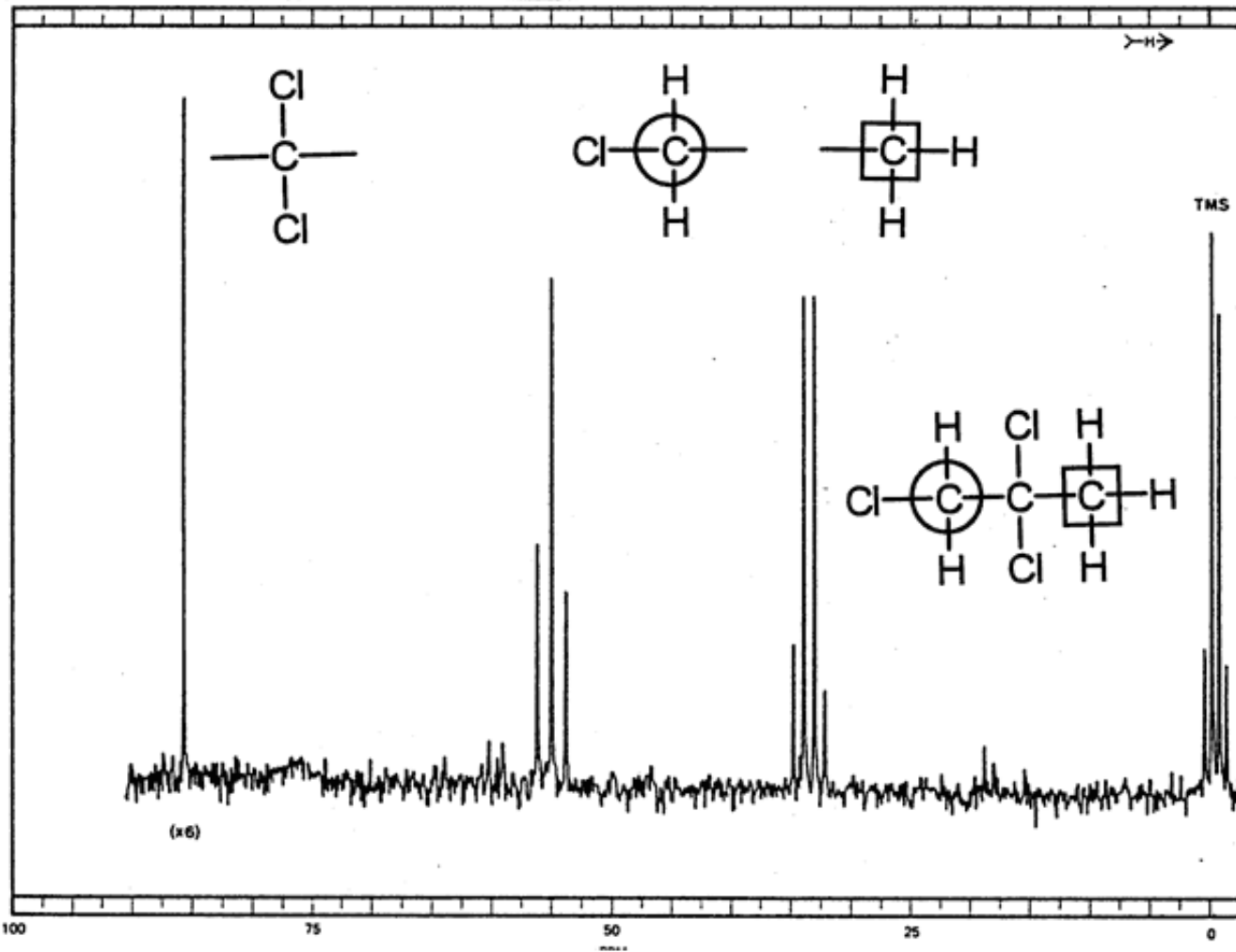
Sloučenina Y-H	δ	sloučenina Y-H	δ
ROH	0,5 - 5,5	Ar-OH	4 - 8
RCOOH	10 - 13	R ₂ C=NOH	7,4 - 10,2
RSH	0,9 - 2,5	ArSH	3 - 4
RSO ₃ H	11 - 12	RNH ₂ , R ₂ NH	0,4 - 3,5
ArNH ₂ , ArRNH	2,9 - 4,8	RCONH ₂	5,0 - 6,5
RCONHR	6,0 - 8,2	RCONHAr	7,8 - 9,4
ArH	6,0 - 8,5		

Spektra nukleární magnetické rezonance NMR



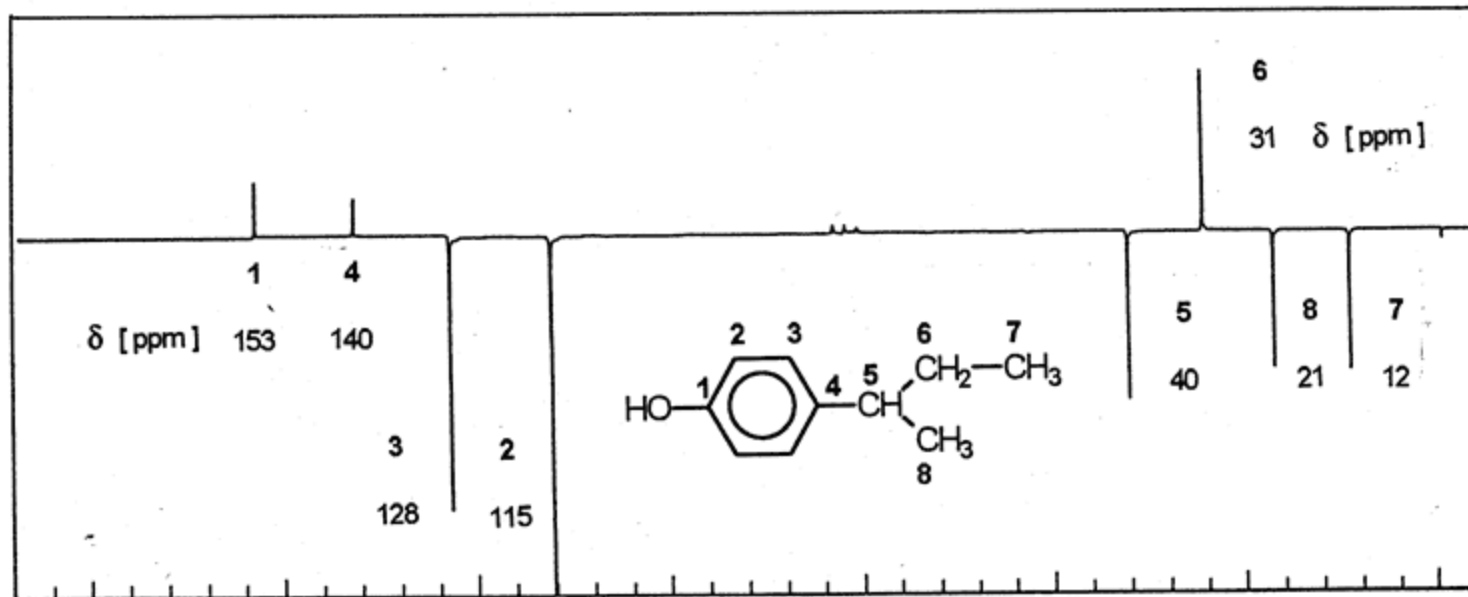
^{13}C spektrum zaznamenané tak, aby nebyly viditelné interakce atomů C s H atomy

Spektra nukleární magnetické rezonance NMR



ponechány interakce C atomů s H atomy na nich vázanými

Spektra nukleární magnetické rezonance NMR



Urychlení změřených spekter k posouzení vazby H atomů na jednotlivé C atomy umožňuje např. metoda APT.

Signály uhlíkových atomů s lichým počtem H atomů směřují na jednu stranu spektra a se sudým počtem a bez vodíkových atomů opačným směrem. Počet C atomů nelze hodnotit integrálem signálů.