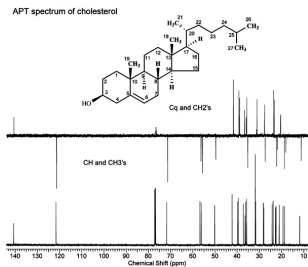
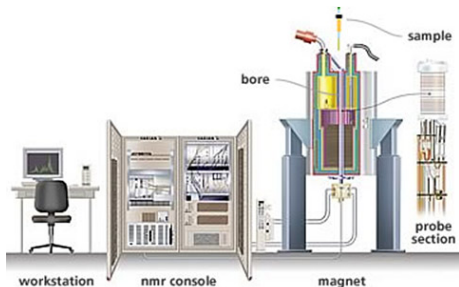


NMR – Nukleární Magnetická Rezonance

Chemický posun a intenzita, počet signálů



- Cílem prezentace není výklad principů NMR, ale pouze pokrýt rozsah učiva probíraného na semináři C1605.
- Principy NMR můžete najít např. v prezentacích na následujících odkazech:
 - C5965 Vybrané analytické metody v chemii konzervování-restaurování
 - C7998 Základy experimentální NMR spektroskopie



- NMR studuje interakci atomových jader s radiofrekvenčním zářením v magnetickém poli.
- Aby bylo jádro NMR aktivní, musí mít nenulový jaderný spin.
- Jaderný spin získáme jako součet spinů nukleonů v jádře.
- Jádra s nulovým spinem, např. ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S jsou pro NMR nepoužitelná.
- Nejvhodnější jsou jádra se spinem $\frac{1}{2}$, např. ^1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{31}P .
- Jádra s větším spinem lze také měřit, ale zpravidla poskytují výrazně širší signály, jde např. o ^{14}N , ^{27}Al nebo ^{35}Cl .

Chemický posun a intenzita

- Izolovaná jádra stejného izotopu budou v magnetickém poli rezonovat při stejné frekvenci.
- Pokud uvažujeme molekuly, je každé jádro ovlivněno také lokálními magnetickými poli, které jsou generovány vazebnými elektrony. Tím dochází ke změně rezonanční frekvence daného jádra.
- Změna je dána tzv. *chemickým okolím* pozorovaného jádra a nazývá se *chemický posun*. Označuje se δ a je dán vztahem:

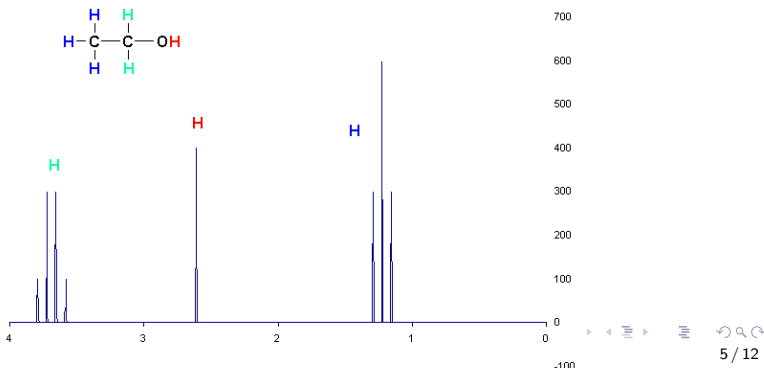
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu}$$

- ν_{TMS} je rezonanční frekvence standardu, ν je rezonanční frekvence signálu.
- Chemický posun je bezrozměrný, jelikož se jedná o velmi malé hodnoty, udává se v ppm.
- Chemický posun je, na rozdíl od rezonanční frekvence, nezávislý na hodnotě vnějšího magnetického pole.

Chemický posun a intenzita

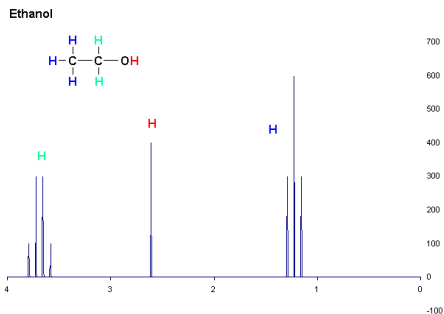
- Intenzita (přesněji integrální intenzita) je přímo úměrná zastoupení jader ve vzorku.
- Např. spektrum ethanolu ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) bude obsahovat tři signály v poměru intenzit 3:2:1.
- Na obrázku vidíme tři skupiny signálů, štěpení je způsobeno tzv. spin-spinovou interakcí, kterou ale v tomto kurzu nebudeme řešit.

Ethanol



Počet signálů

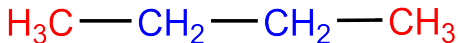
- Během NMR experimentu měříme signály zvoleného jádra.
- Počet signálů odpovídá počtu chemicky neekvivalentních jader ve studovaném vzorku.
- Pro ^1H NMR spektrum ethanolu to tedy budou tři signály:
 - CH_3
 - CH_2
 - OH



Počet signálů

Butan

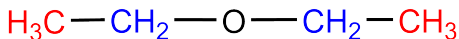
- Chemicky neekvivalentní jsou jádra, jejichž chemické okolí se liší.
- To znamená, že uspořádání chemických vazeb a okolních atomů/skupin je různé.
- Pokud je možné jádra zaměnit některou z operací symetrie, jde o jádra chemicky ekvivalentní.
- Např. v molekule butanu máme dva typy vodíků: CH_3 a CH_2 .
- Vazbu mezi CH_2 skupinami půlí zrcadlová rovina a dvojčetná rotační osa, díky kterým jsou obě CH_3 a CH_2 skupiny ekvivalentní.
- Butan tedy poskytne v ^1H i ^{13}C NMR dvojici signálů.



Počet signálů

Diethylether

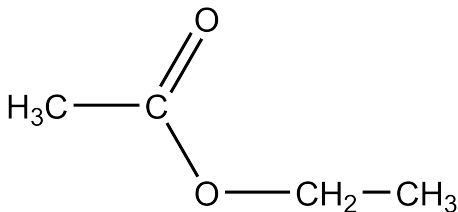
- V případě diethyletheru je situace prakticky stejná.
- Molekula má zrcadlovou rovinu i rotační osu, která nám opět ztotožňuje CH_3 a CH_2 skupiny.
- Diethylether tedy poskytne v ^1H i ^{13}C NMR dvojici signálů.
- V případě ^1H NMR bude poměr integrálních intenzit 6:4 neboli 3:2.



Počet signálů

Ethylester kyseliny octové

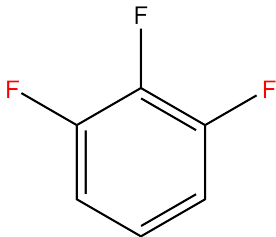
- V případě ethylesteru kyseliny octové je situace odlišná.
- V molekule máme tři typy protonů: dvě CH_3 skupiny a jednu CH_2 a čtyři typy uhlíků, kromě dříve zmíněných ještě uhlík esterové skupiny.
- Jelikož molekula nemá žádnou operaci symetrie, která by skupiny ztotožňovala bude obsahovat ^1H NMR spektrum tři signály a ^{13}C NMR čtyři signály.
- Poměr intenzit signálů v ^1H NMR spektru bude 3:2:3.



Počet signálů

1,2,3-trifluorbenzen

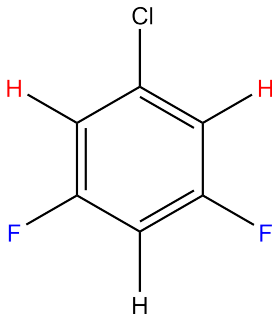
- Molekula má zrcadlovou rovinu, která zaměňuje červené fluory a vodíky v poloze meta.
- ^1H NMR spektrum bude tedy obsahovat dva signály v poměru intenzit 2:1.
- ^{19}F NMR spektrum bude obsahovat také dva signály v poměru intenzit 2:1.
- ^{13}C NMR spektrum bude obsahovat čtyři signály, jeden od CF skupiny (černé), jeden od červených CF skupin, třetí od CH skupin v poloze meta a čtvrtý od CH skupiny v poloze para.



Počet signálů

1-chlor-3,5-difluorbenzen

- ^1H NMR spektrum bude obsahovat dva signály v poměru 2:1, intenzivnější signál od protonů v *ortho* poloze vůči chloru a druhý od protonu v *para* poloze.
- ^{13}C NMR spektrum bude obsahovat celkem čtyři signály, první od uhlíku nesoucího Cl atom, a další od uhlíků v polohách *ortho*, *meta* a *para*.
- ^{19}F NMR spektrum bude obsahovat jeden signál.



Počet signálů

K procvičení

Vaše řešení mi můžete zaslat na mail ke kontrole – hugo@chemi.muni.cz.
Určete počet a intenzity signálů v ^1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{31}P NMR spektrech.

