



Zależność przesunięcia chemicznego od struktury cząsteczki

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para}$$

1. lokalny diamagnetyczny wkład powłoki elektronowej rozważanego jądra (protonu)
2. wpływ sąsiednich atomów i grup w cząsteczce

Przesunięcie chemiczne a elektroujemność

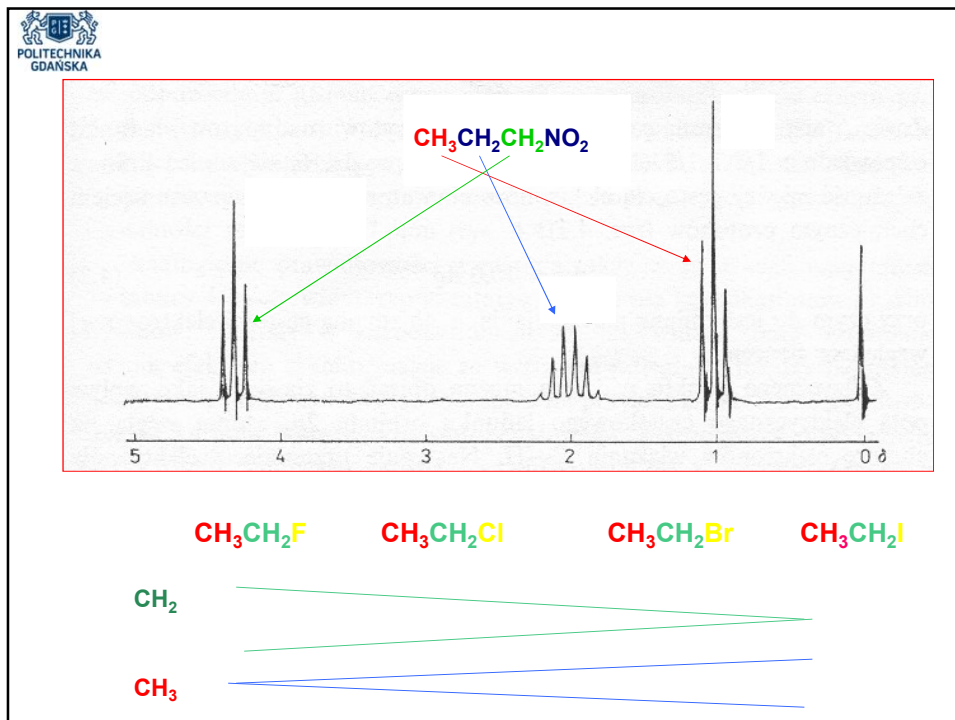
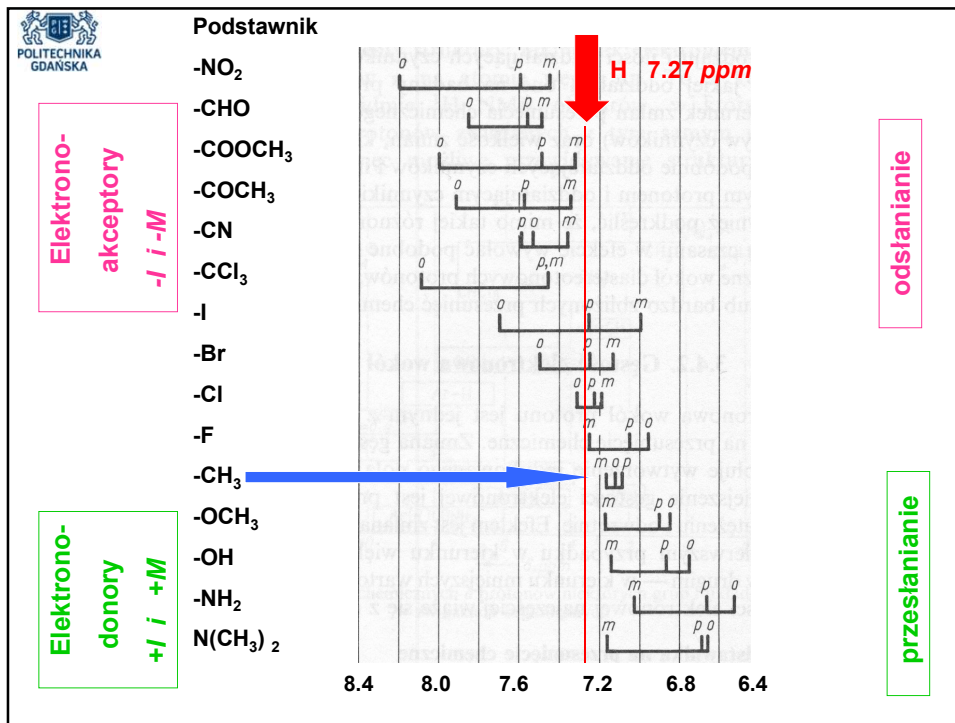
σ	HF CH ₃ F	<	HCl CH ₃ Cl	<	HBr CH ₃ Br	<	HI CH ₃ I	CH ₃ -H
$\delta(\text{CH}_3)$ [ppm]	4.13		2.84		2.45		1.98	0.13
E (Pauling)	4.0		3.0		2.8		2.5	2.1

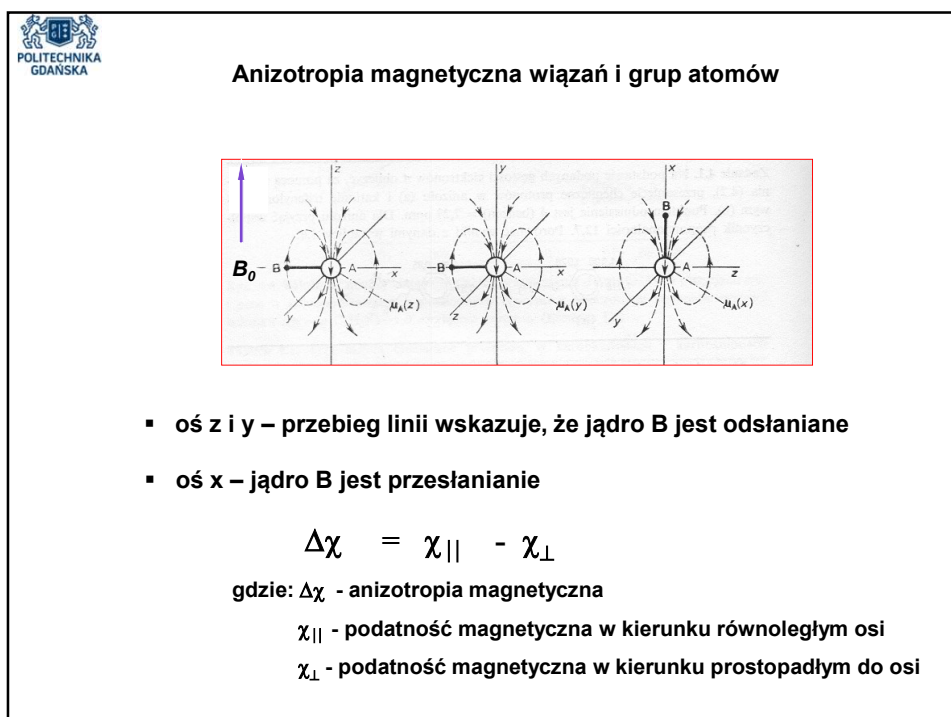
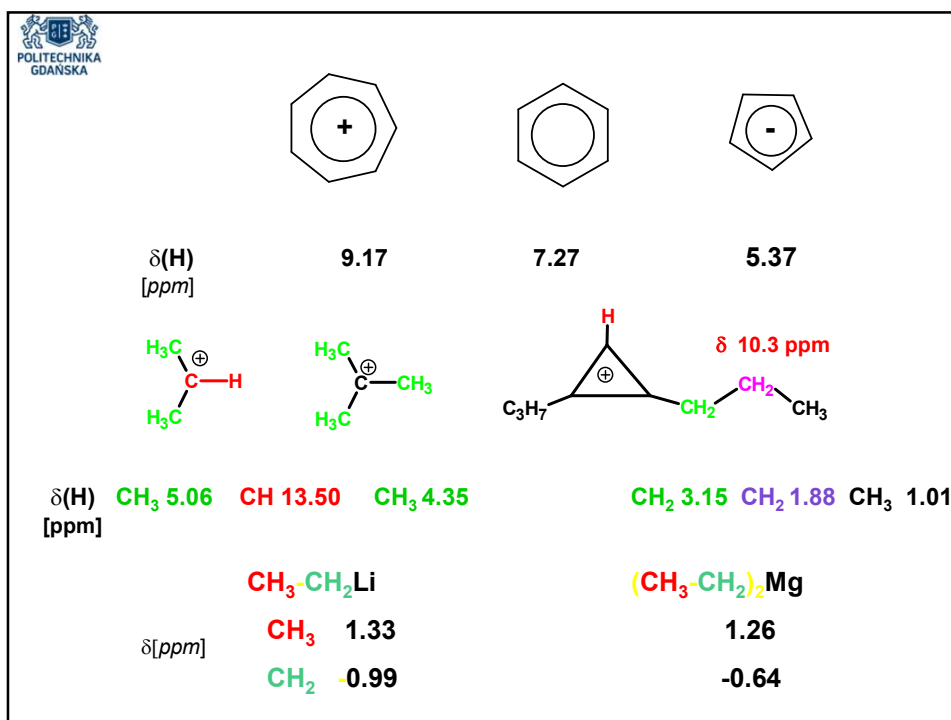


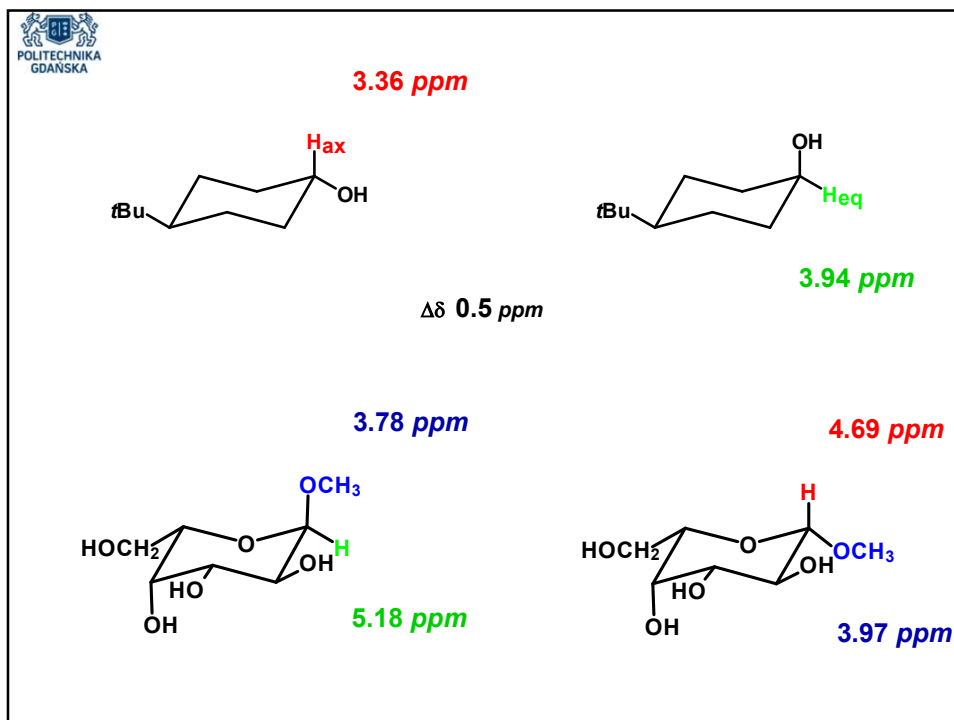
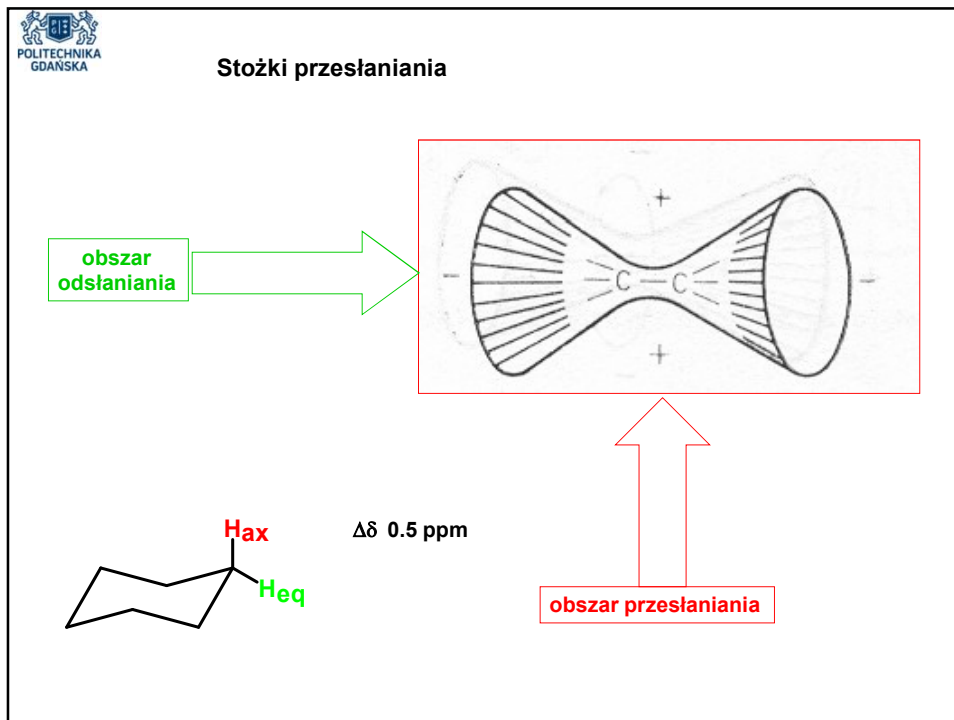
Przesunięcie chemiczne a elektroujemność

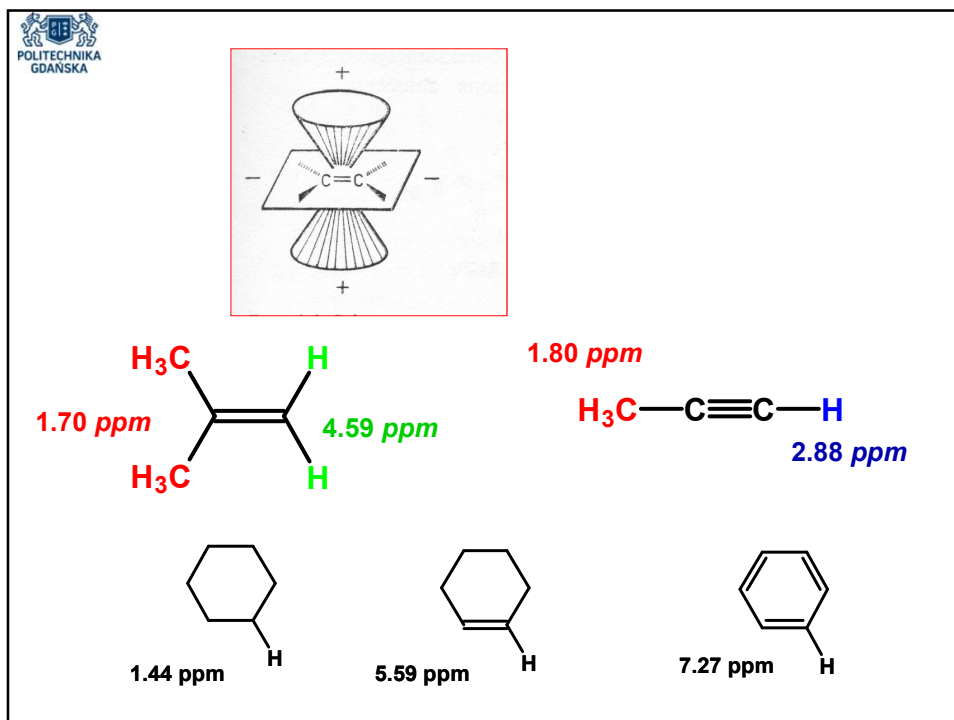
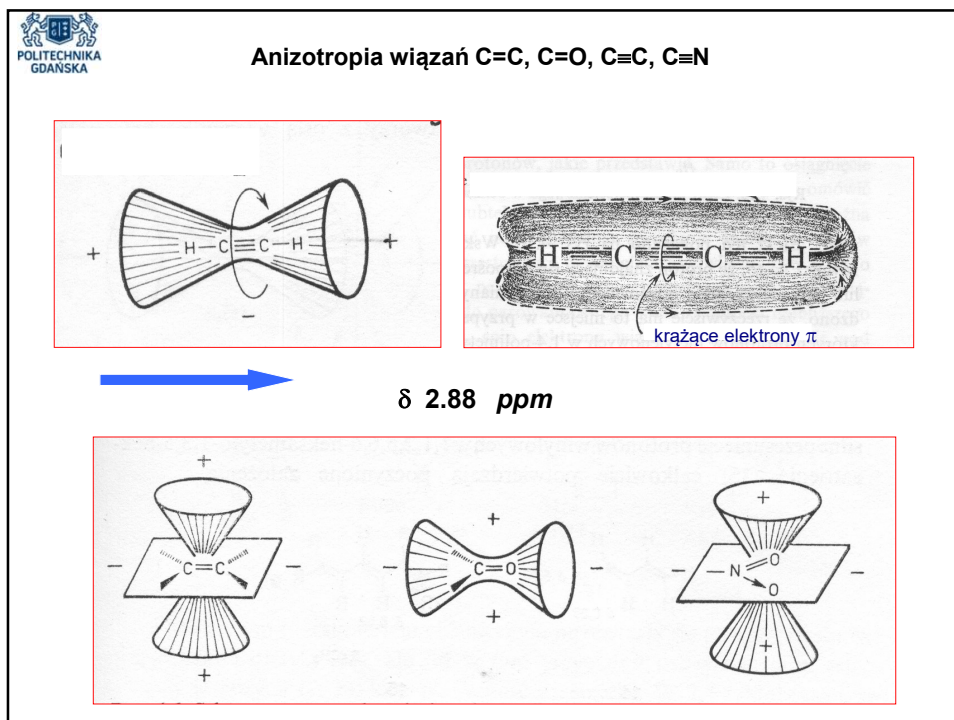
Przesunięcie chemiczne w CH₃X

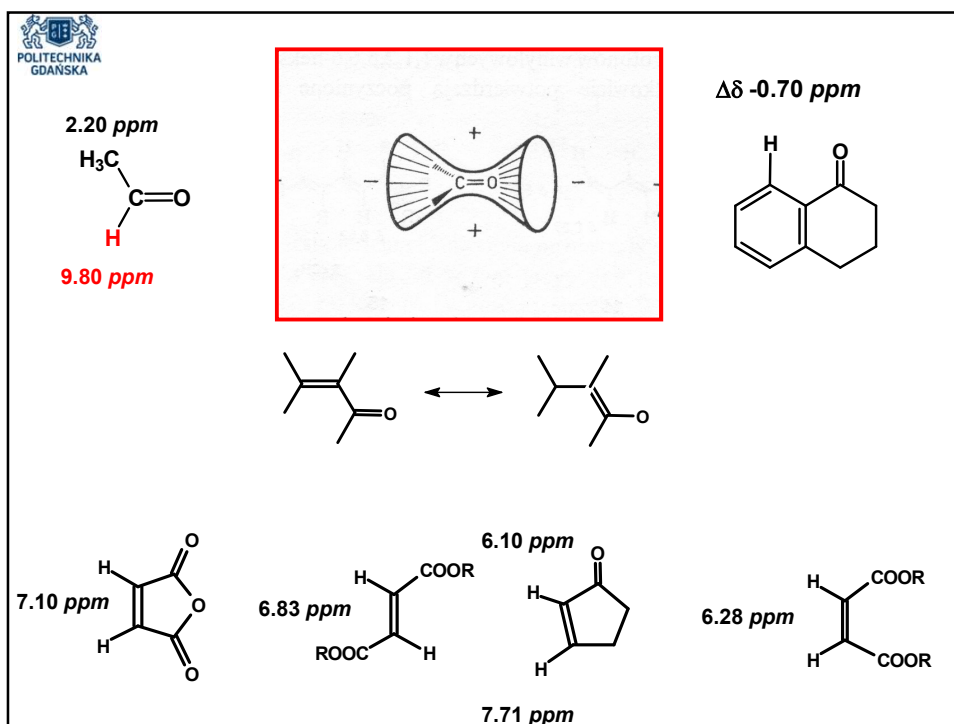
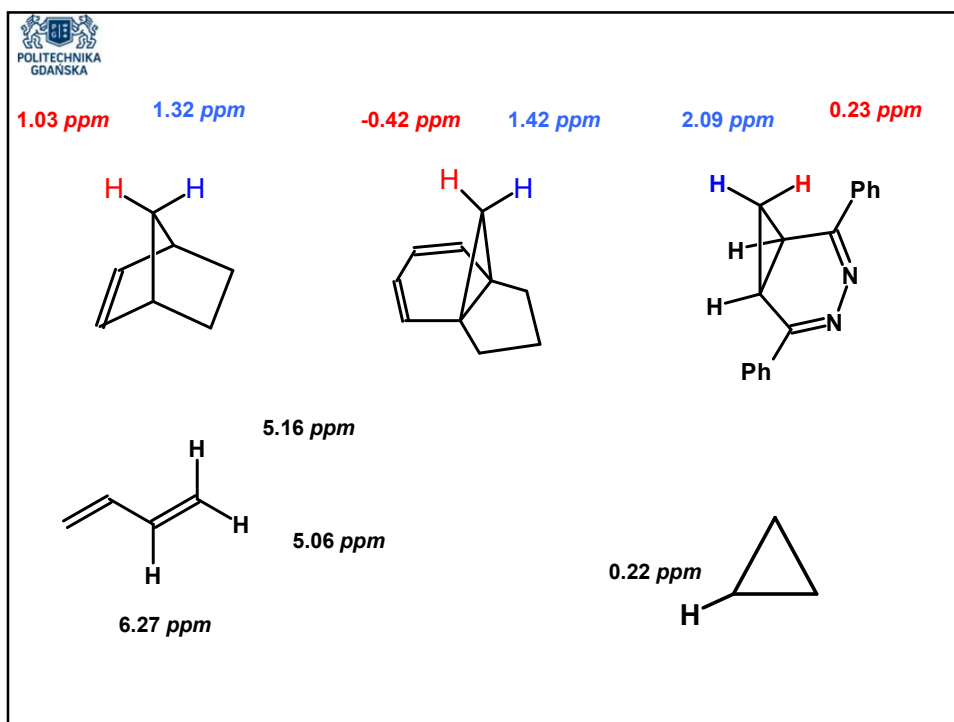
ELEKTROUJEMNOŚĆ	X	Elektroujemność wg Paulinga	δ_{CH_3} [ppm]	
	-F	4.0	4.26	
-O-	3.5	3.24		
-Cl	3.0	3.05		
-Br	2.8	2.68		
-I	2.5	2.16	przesłanianie	
-S-	2.5	2.08		
-H	2.1	0.23		
-Li	1.0	-1.30		

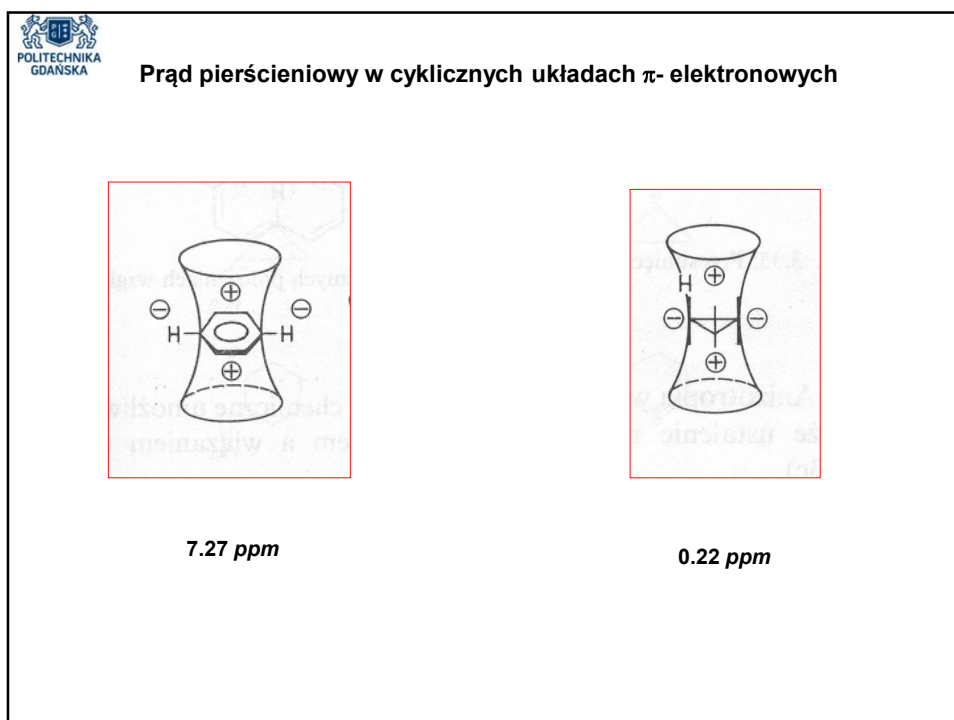
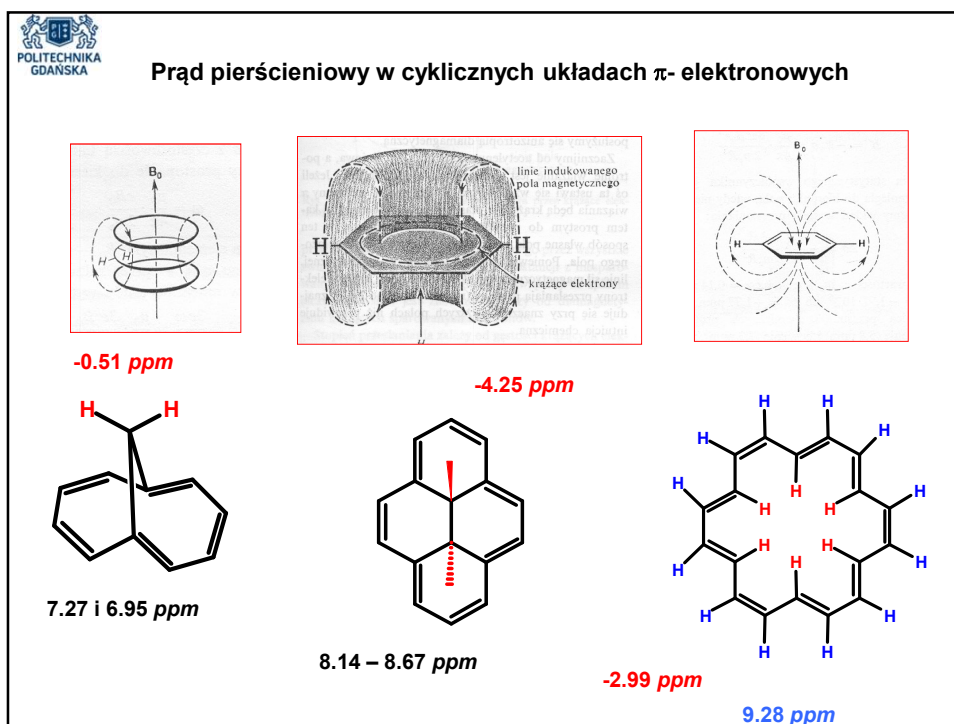














Obliczanie liczb miejsc nienasyceń dla związku o podanym wzorze ogólnym

$$\frac{(2a + 2) - b + c}{2} = a + 1 + \frac{c - b}{2}$$

Gdzie :

a – liczba atomów IV wiązalnych

b – liczba atomów I wiązalnych

c – liczba atomów III wiązalnych

C_6H_6 $S = 4 \Rightarrow 3$ wiązania podwójne oraz pierścień

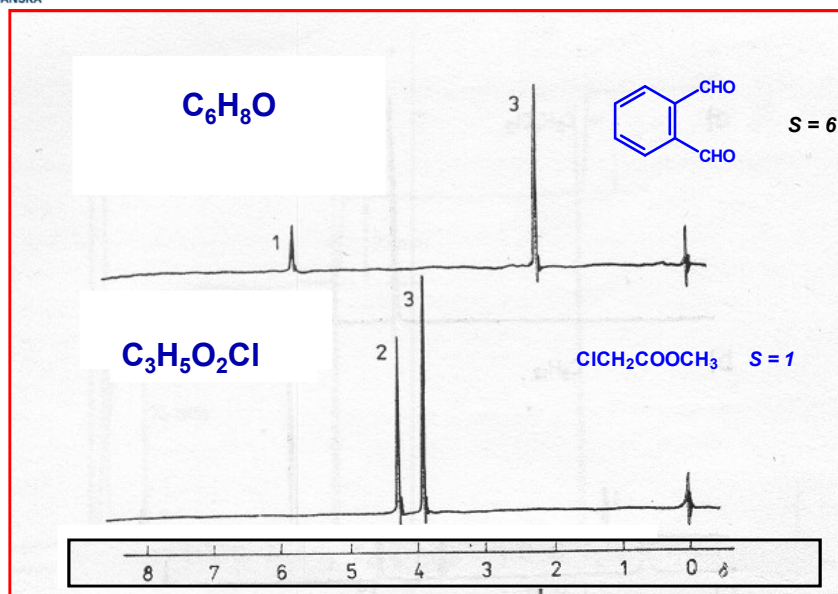
C_6H_{12} $S = 1 \Rightarrow 1$ wiązanie podwójne lub pierścień

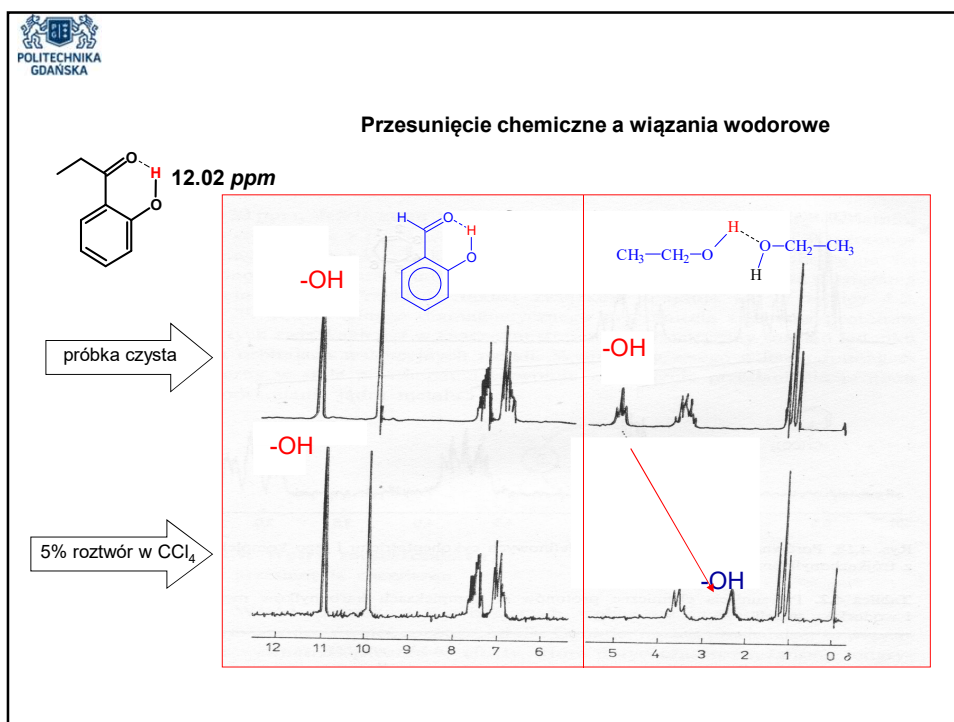
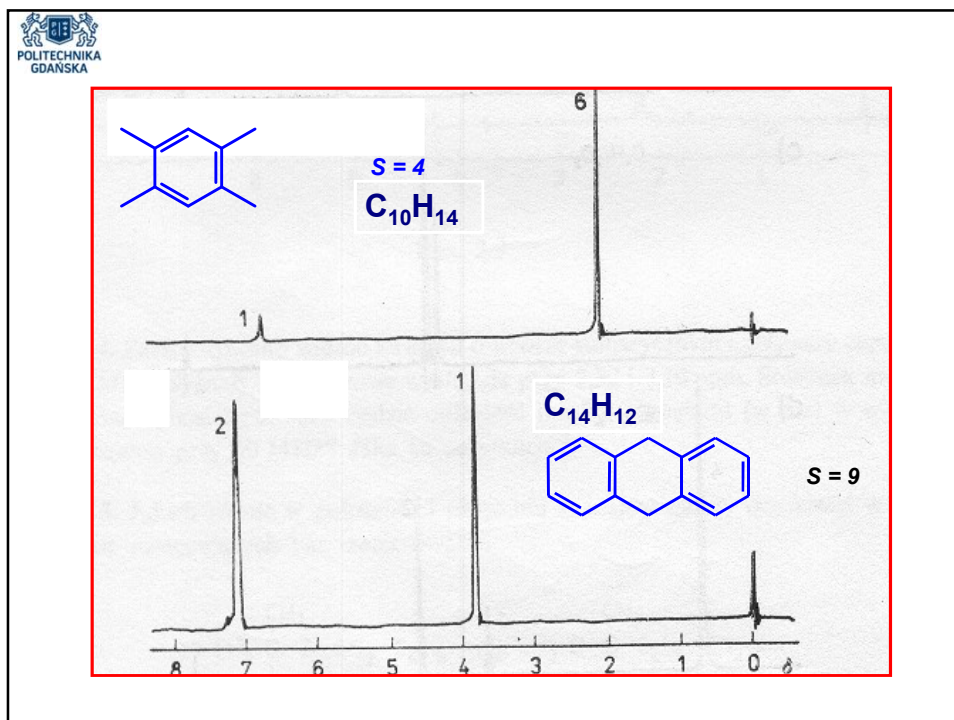
C_2H_2 $S = 2 \Rightarrow 2$ wiązania podwójne lub 1 potrójne

C_2H_4O $S = 1 \Rightarrow 1$ wiązanie podwójne lub pierścień

C_2H_3N $S = 2 \Rightarrow 2$ wiązania podwójne lub 1 potrójne

C_2H_5Cl $S = 0 \Rightarrow$ brak wiązań wielokrotnych i pierścienia







Czynniki wpływające na przesunięcie chemiczne:

wewnętrzne

- zmiana gęstości elektronowej wokół badanego protonu wywołane obecnością w cząsteczce grup elektronoakceptorowych i elektronodonorowych, obecnością ładunku lub silnie spolaryzowanych wiązań
- pole magnetyczne indukowane przez wiązania
- wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe

zewnętrzne

- wartość indukcji B_0 zewnętrznego pola magnetycznego
- temperatura analizowanej próbki
- stężenie analizowanego roztworu
- rodzaj użytego rozpuszczalnika
- obecność substancji paramagnetycznej



Sprężenie spinowo-spinowe a struktura cząsteczki

$$\frac{\Delta\nu_{ij}}{J_{ij}} > 6$$

widma pierwszego rodzaju (I – rzędu)

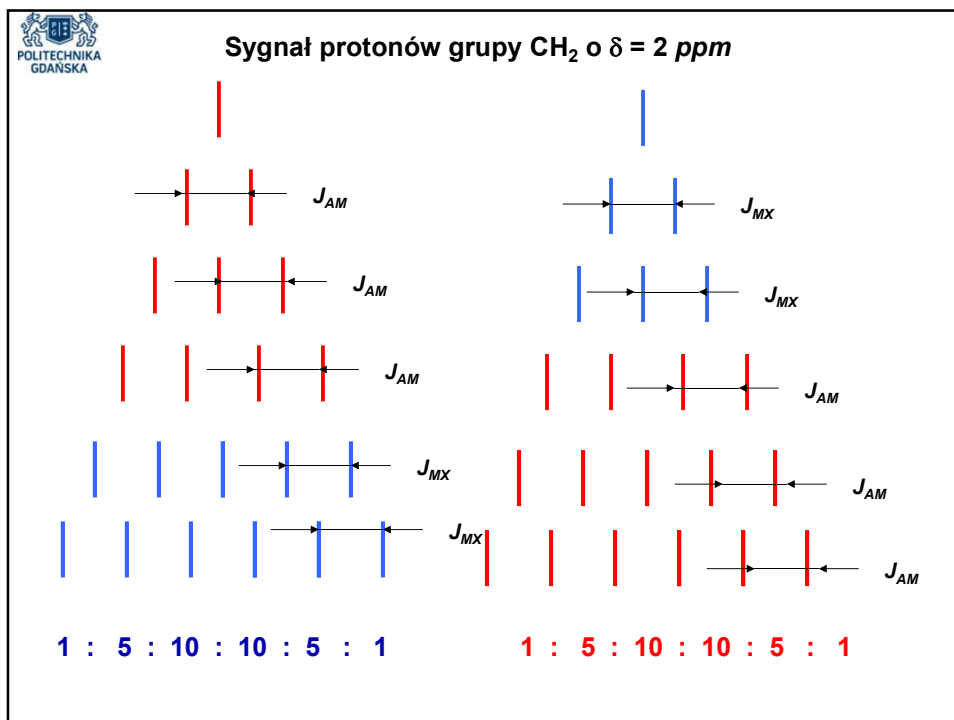
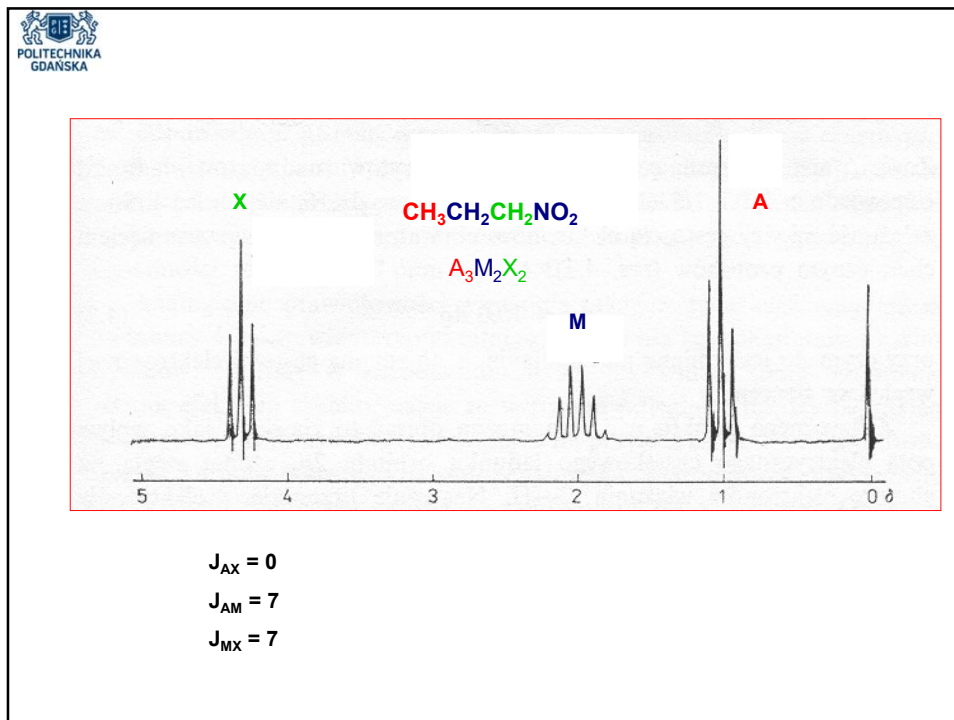
dla jąder o spinowej liczbie kwantowej $I = 1/2$ multipletowość wynosi $n + 1$, gdzie n – liczba jąder w sąsiedniej grupie

odległość między liniami odpowiada stałej sprężenia w [Hz]

względne natężenia linii w multiplecie są zgodne z wartościami trójkąta Pascala

wartość stałej sprężenia maleje wraz ze wzrostem odległości między jądrami

jeżeli w sąsiedztwie jest kilka grup, to należy je rozpatrywać oddzielnie – kolejność rozpatrywania nie wpływa na wynik końcowy



Politechnika Gdańska

Protony na heteroatomach

Różnią się od protonów przy atomach węgla tym, że:

- ulegają wymianie
- biorą udział w oddziaływaniach typu wiązań wodorowych
- często ulegają częściowemu lub całkowitemu rozprzęgnięciu przez elektryczny moment kwadrupolowy niektórych heteroatomów

$$\text{H}_A-\square-\text{H}_B + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_A-\square-\text{H} + \text{H}_B^+$$

Szybkość wymiany

$$\text{H}_A-\square-\text{H}_B + \text{D}^+ \rightleftharpoons \text{H}_A-\square-\text{D} + \text{H}_B^+$$

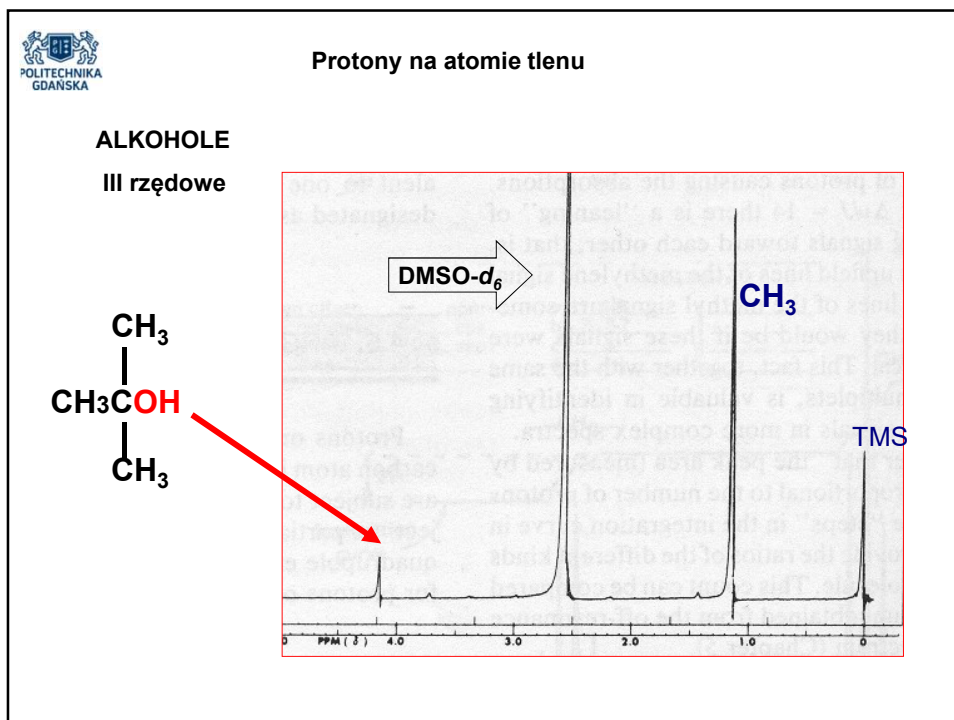
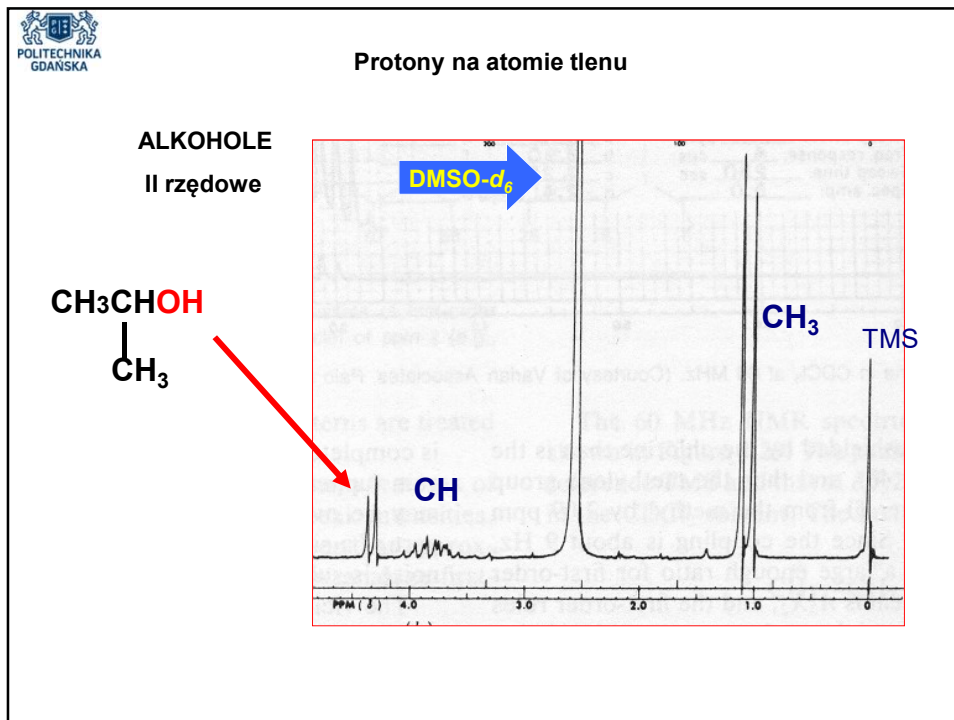
Politechnika Gdańska

Protony na atomie tlenu

ALKOHOLE I rzędowe

CH₃CH₂OH

DMSO-d₆

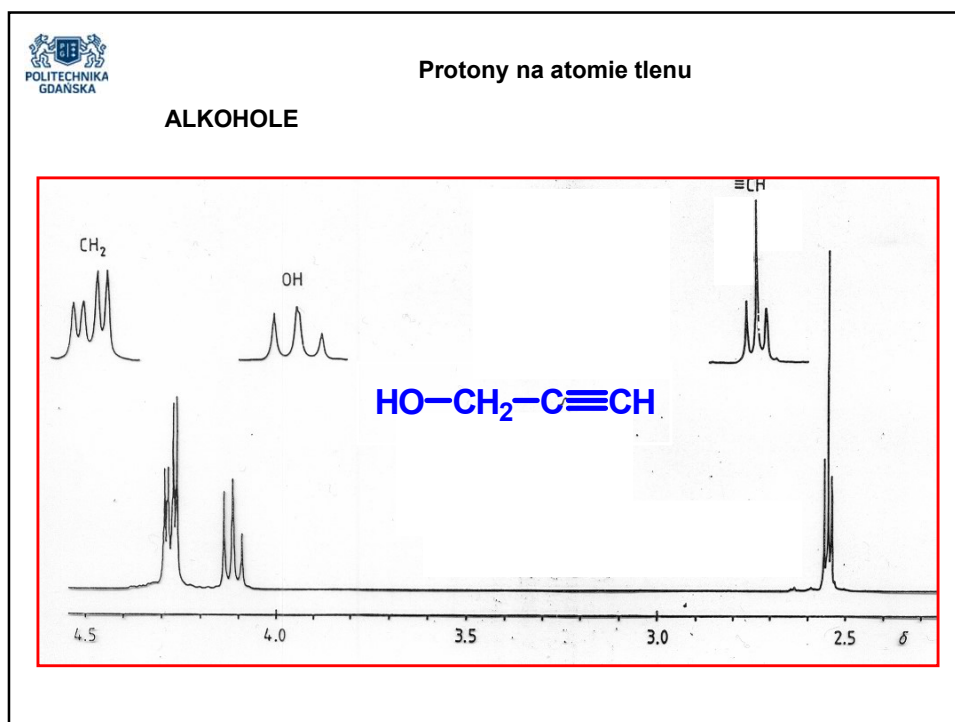


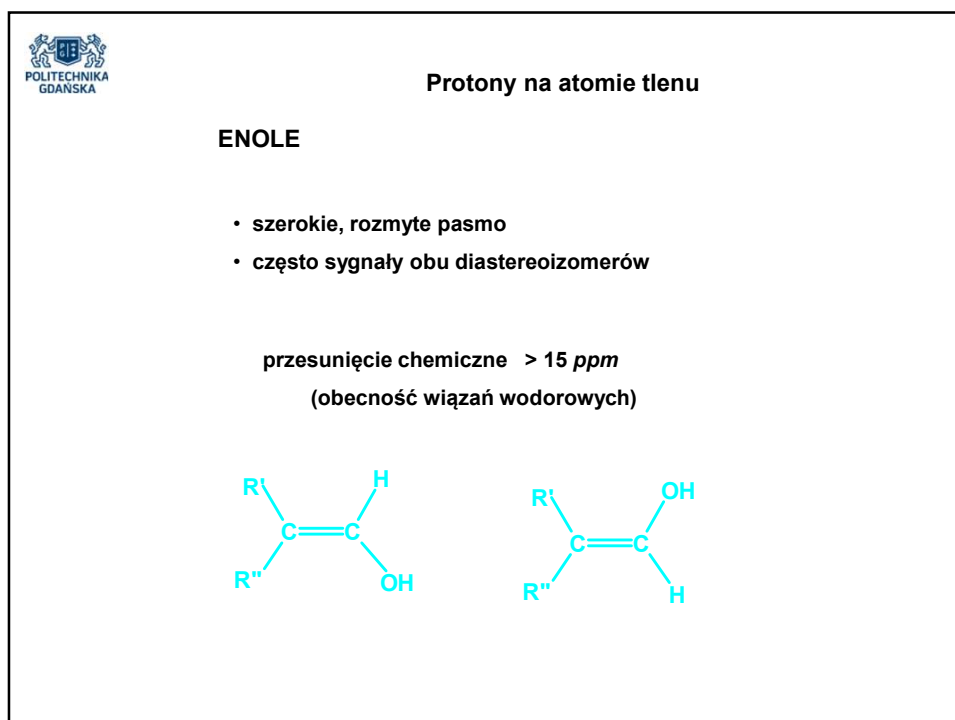
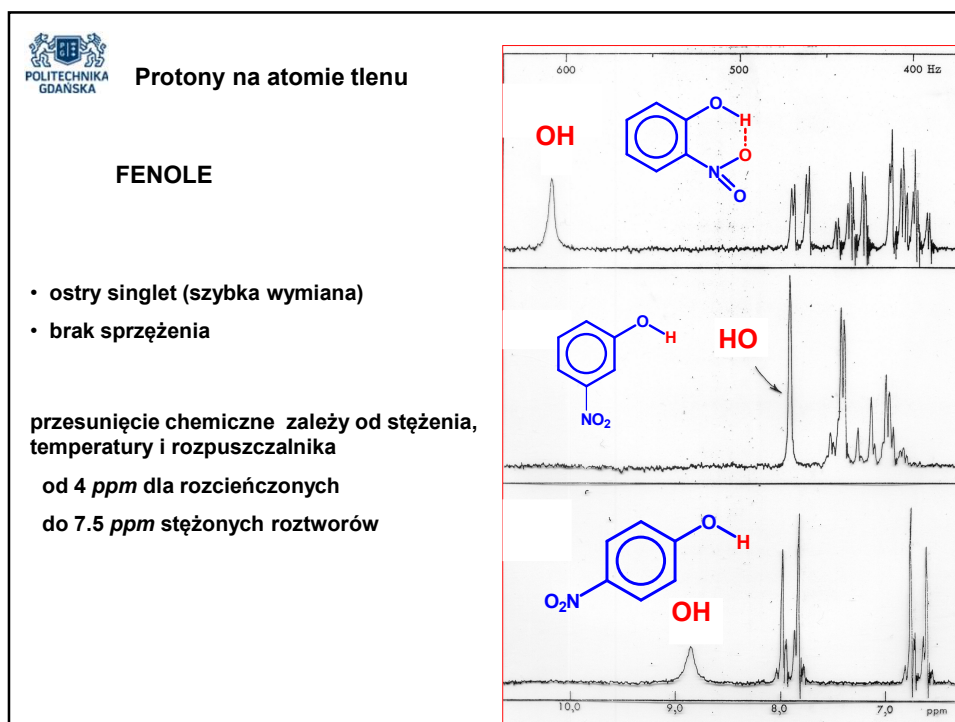
POLITECHNIKA
GDAŃSKA

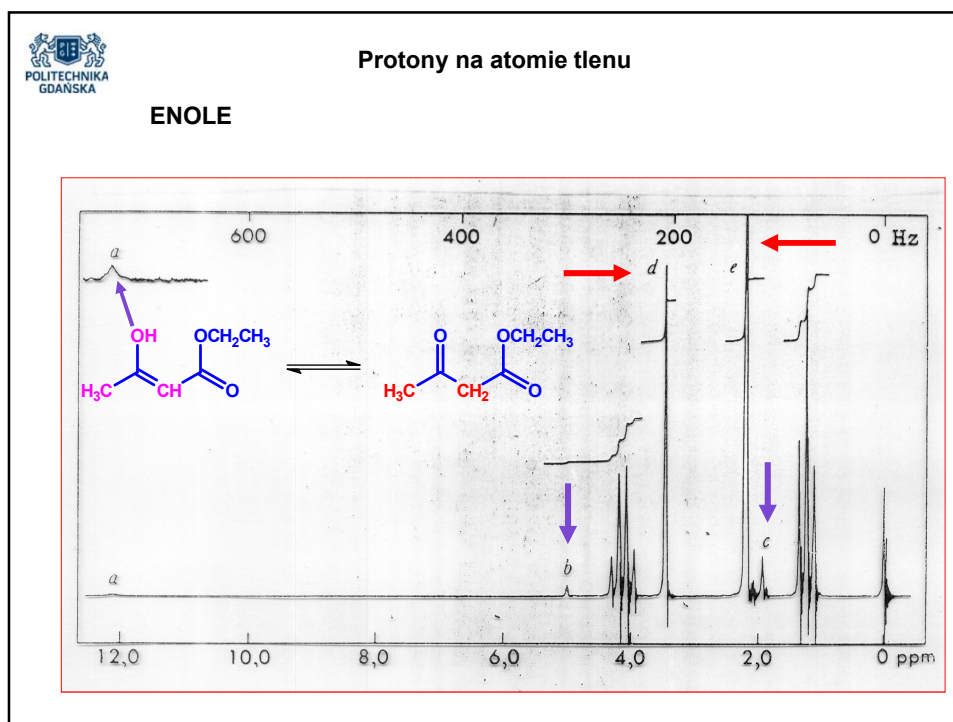
Protyny na atomie tlenu

ALKOHOLE

związek	δ [ppm]	multiplietowość
metanol	4.08	<i>q</i>
etanol	4.35	<i>t</i>
2-propanol	4.35	<i>d</i>
2-metylo-2-propanol	4.16	<i>s</i>
1,2-propanodiol	4.45	<i>t</i>
	4.38	<i>d</i>
cykloheksanol	4.38	<i>d</i>
4- <i>tert</i> -butyloheksanol		
<i>cis</i> -	4.11	<i>d</i>
<i>trans</i> -	4.45	<i>d</i>
alkohol benzylowy	5.16	<i>t</i>







Protony na atomie tlenu

KWASY KARBOKSYLOWE

- kształt pasma zależy od szybkości wymiany protonu

przesunięcie chemiczne 13.2 – 10 ppm

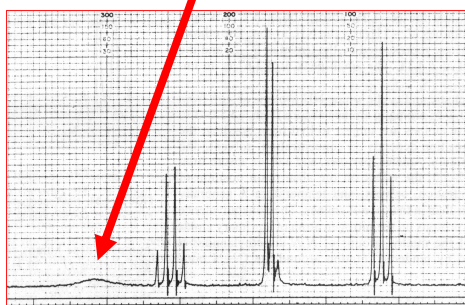
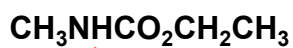
The diagram illustrates the cyclic dimer structure of a carboxylic acid, showing the hydrogen bonding interactions between the carbonyl oxygen of one molecule and the hydroxyl hydrogen of another, forming a six-membered ring structure.



Protony na atomie azotu

Szybkość wymiany protonu

- szybka – ostry singlet (większość amin alifatycznych)
- średnia – pasmo NH poszerzone (pochodne aniliny)
- wolna – pasmo NH szerokie i rozmyte, np. pochodne pirolu, karbaminiany



Protony na atomie azotu

przesunięcie chemiczne:

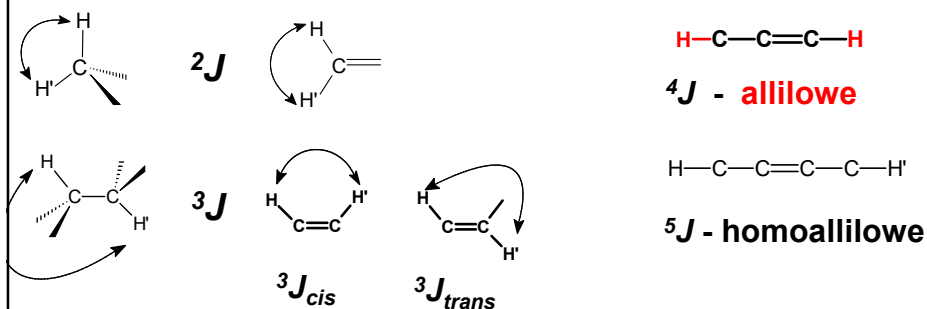
aminy alifatyczne	0.5 – 3.0 ppm
aminy aromatyczne	3.0 – 5.0 ppm
amidy, pirole	5.0 – 8.5 ppm
sole ammoniowe	6.0 – 8.5 ppm
(szerokie pasmo sprzęgnięte z sąsiednimi protonami)	



Wartość stałej sprzężenia zależy od:

- rodzaju jąder (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P czy ^{14}N) biorących udział w sprzężeniu
- odległości między sprzęgającymi się jądrami
- geometrii cząsteczki, m. in. rodzaju podstawników, hybrydyzacji atomów węgla, obecności wiązań wielokrotnych, ułożenia przestrzennego atomów, itp.

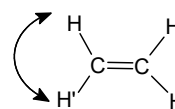
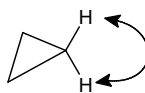
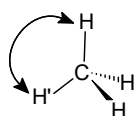
Rodzaje sprzężeń: przez 2 wiązania – 2J stała sprzężenia geminalnego
 przez 3 wiązania – 3J stała sprzężenia vicynalnego
 przez 4 wiązania – 4J stała sprzężenia dalekiego zasięgu



2J – stała sprzężenia geminalnego

-23 – +42 Hz

- hybrydyzacja atomu węgla

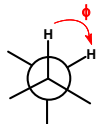


- podstawniki w pozycji α , β


3J – stała sprzężenia vicynalnego

Wartość 3J zależy od:

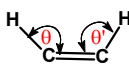
- ✓ kąta dwuściennego, ϕ między wiązaniami C-H




- ✓ długości wiązania, R



- ✓ kąta między wiązaniami H-C-C-H, θ i θ'

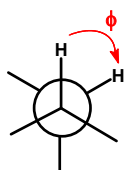
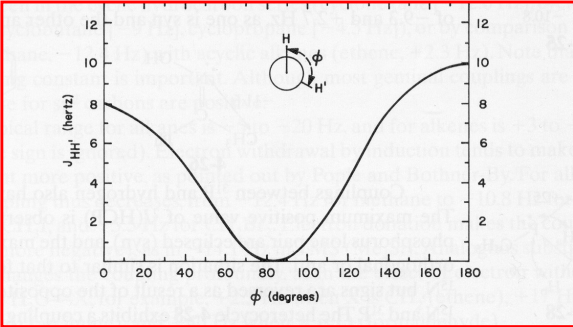


- ✓ elektroujemności podstawnika w układzie H-C-C-H



Zależność 3J od kąta dwuściennego ϕ

Krzywa Karplusa

$$^3J = A + B\cos\phi + C\cos 2\phi$$

gdzie: A, B, C – stałe empiryczne

