



### SPEKTROSKOPIA $^{19}\text{F}$ NMR

Spin jądrowy <i>I</i>	Względna czułość detekcji	Zawartość w naturalnym pierwiastku, %	$\nu_0$ , MHz	
			1.41 T	2.35 T
$^1\text{H}$ $\frac{1}{2}$	100	99.98	60	100
$^{19}\text{F}$ $\frac{1}{2}$	83.3	100.0	56.4	94.1

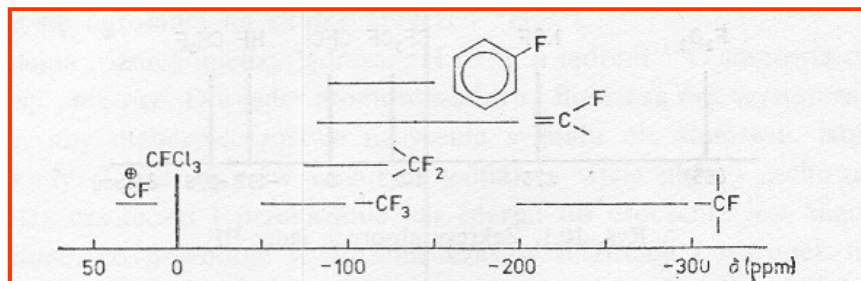


#### Różnice pomiędzy spektroskopiami $^1\text{H}$ oraz $^{19}\text{F}$ NMR

- ❖ zakres występowania częstości rezonansowych – dla jąder  $^{19}\text{F}$  jest on znacznie szerszy niż dla protonów ok. 500 – 1000 ppm
- ❖ mały wpływ diamagnetyczny grup sąsiednich na przesunięcie chemiczne fluoru – efekty prądu pierścieniowego, wpływ anizotropii wiązań nie odgrywa roli w spektroskopii fluoru
- ❖ duże efekty paramagnetyczne wokół jąder fluoru
- ❖ duży wpływ rozpuszczalników na przesunięcie chemiczne sygnałów fluoru (do 5ppm)



### Różnice pomiędzy spektroskopiami $^1\text{H}$ oraz $^{19}\text{F}$ NMR

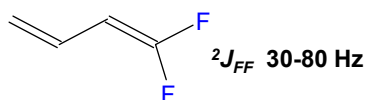
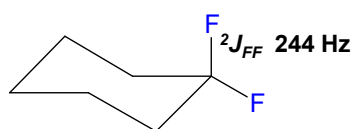


↑  
Wzorzec –  $\text{CFCl}_3$

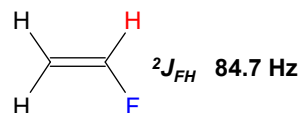
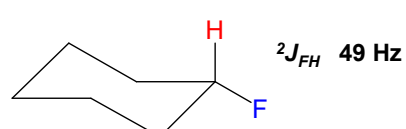


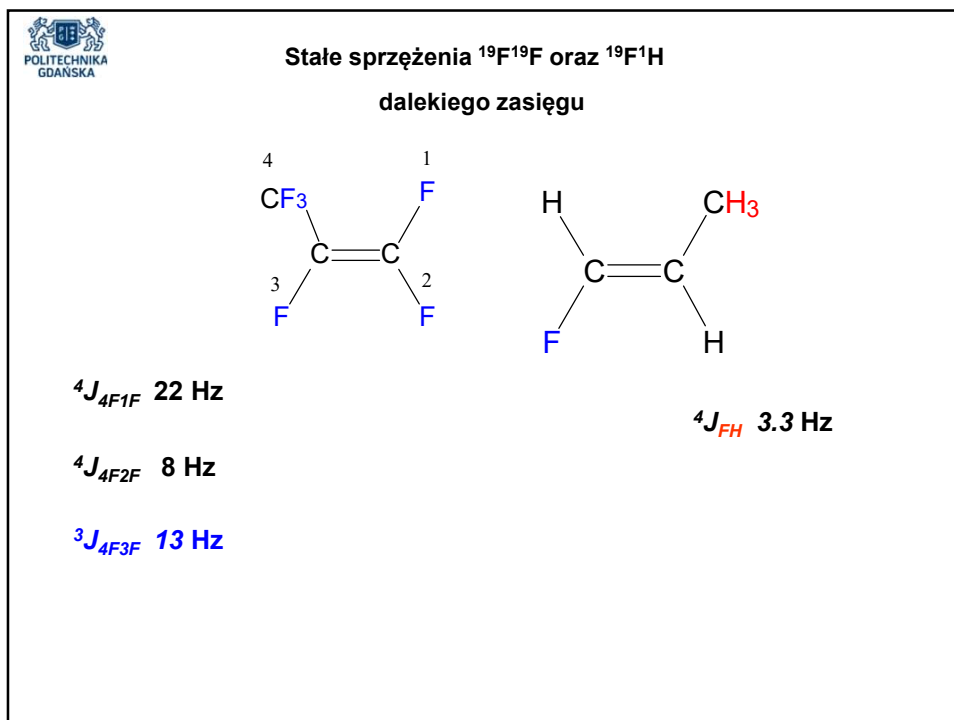
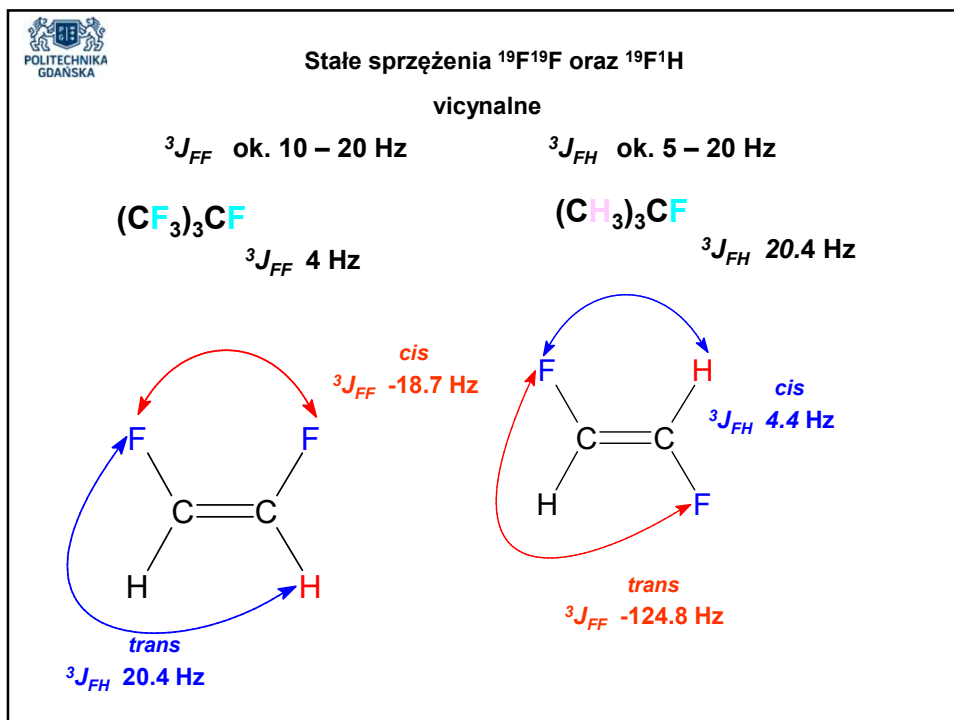
### Stałe sprzężenia $^{19}\text{F}^{19}\text{F}$ oraz $^{19}\text{F}^1\text{H}$ geminalne

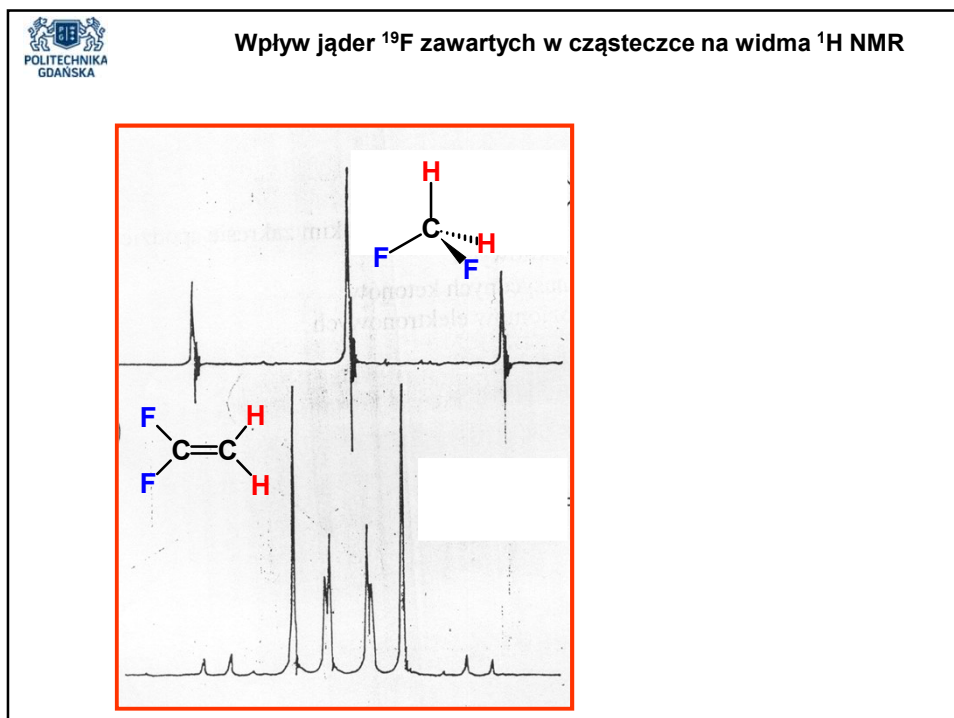
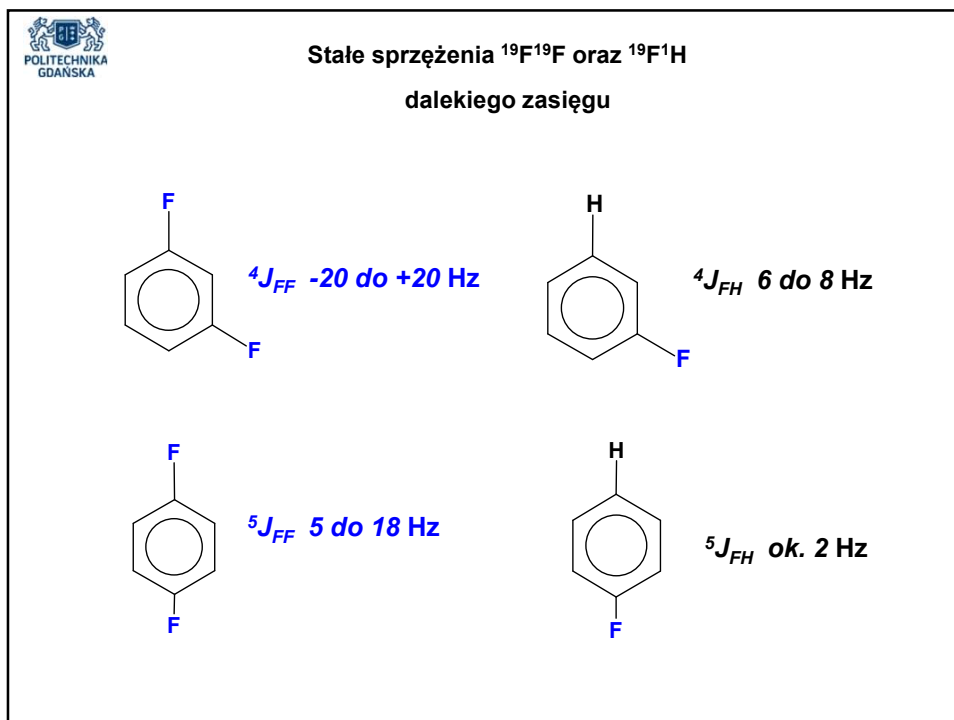
$^2J_{\text{FF}}$  ok. 150 – 300 Hz



$^2J_{\text{FH}}$  ok. 50 – 100 Hz

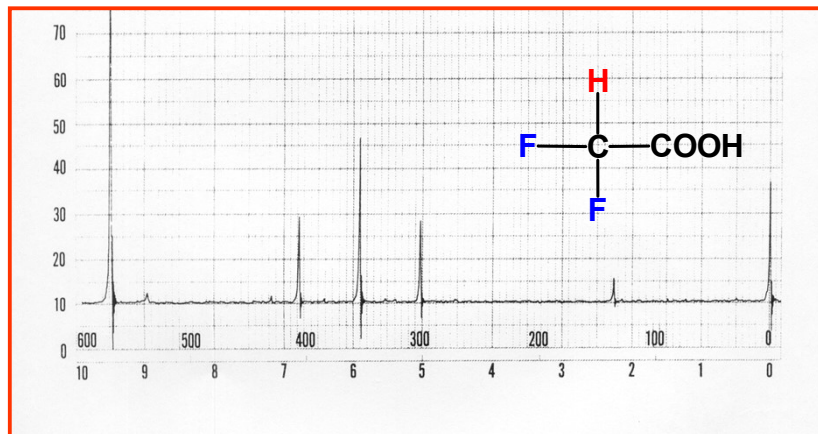








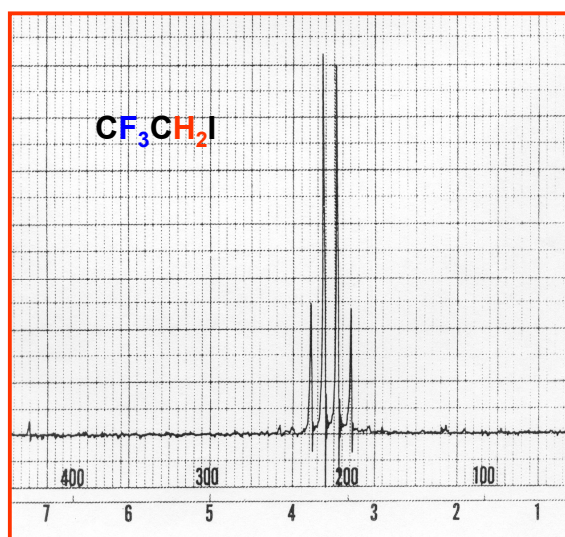
### Wpływ jąder $^{19}\text{F}$ zawartych w cząsteczce na widma $^1\text{H}$ NMR



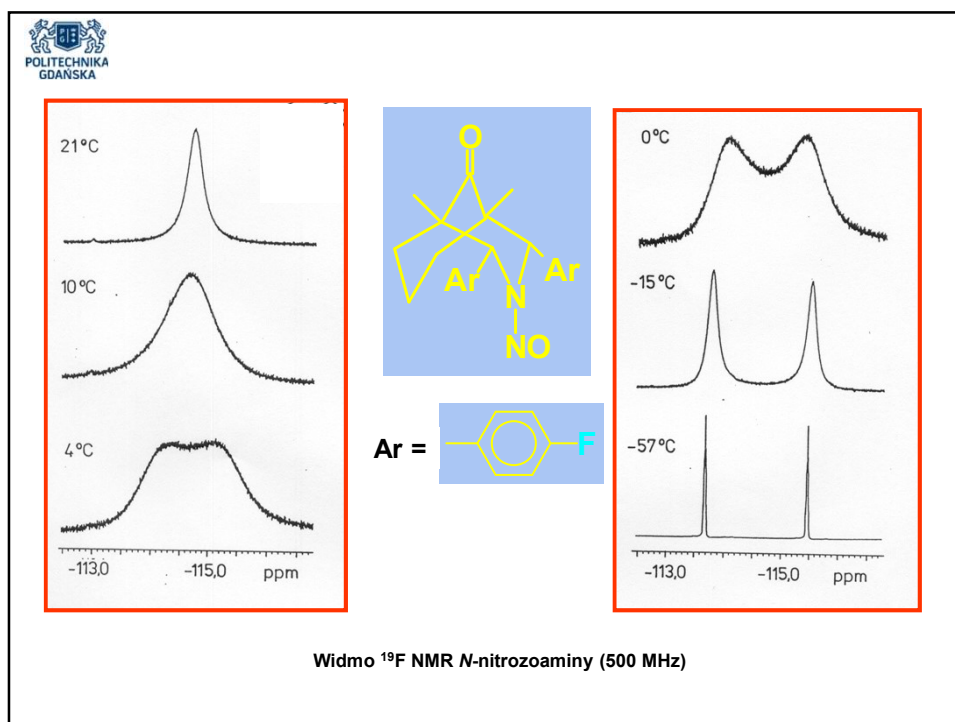
Widmo  $^1\text{H}$  NMR kwasu difluorooctowego (60 MHz)



### Wpływ jąder $^{19}\text{F}$ zawartych w cząsteczce na widma $^1\text{H}$ NMR



Widmo  $^1\text{H}$  NMR 1,1,1-trifluoro-2-jodoetanu (60 MHz)



POLITECHNIKA GDAŃSKA

SPEKTROSKOPIA  $^{13}\text{C}$  NMR

	Spin jądrowy <i>I</i>	Względna czułość detekcji	Zawartość w naturalnym pierwiastku, %	$\nu_0$ , MHz	
				1.41 T	2.35 T
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	100	99.98	60	100
$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	83.3	100.0	56.4	94.1
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	1.59	1.11	15.1	25.1



## SPEKTROSKOPIA $^{13}\text{C}$ NMR

### Czułość:

1. rozpowszechnienie – 1.1% w pierwiastku naturalnym
2. względna czułość ( $^1\text{H}$ ) – 1.59



### Rada:

1. Spektroskopia impulsowa z transformacją Fourier'a
2. Rozprężanie szerokopasmowe od  $\{^1\text{H}\}$  – NOE
3. Akumulacja

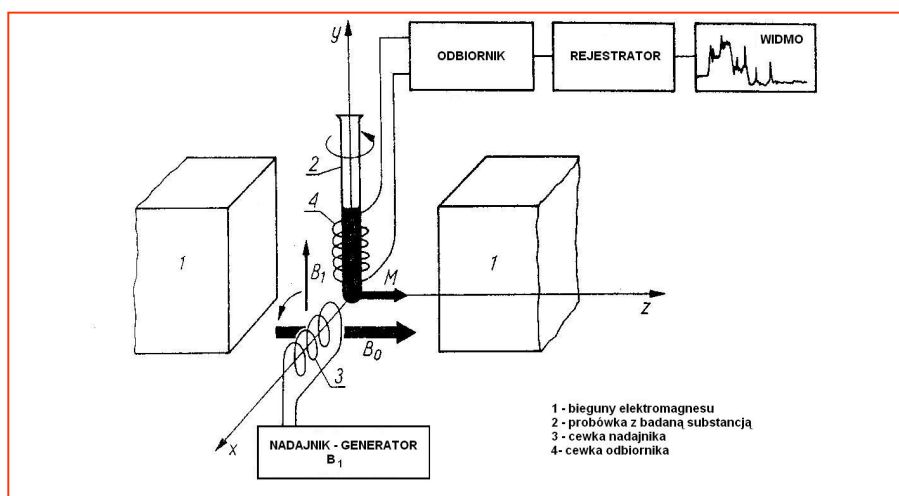
$$\frac{S}{N} = \sqrt{\text{liczba akumulacji}}$$

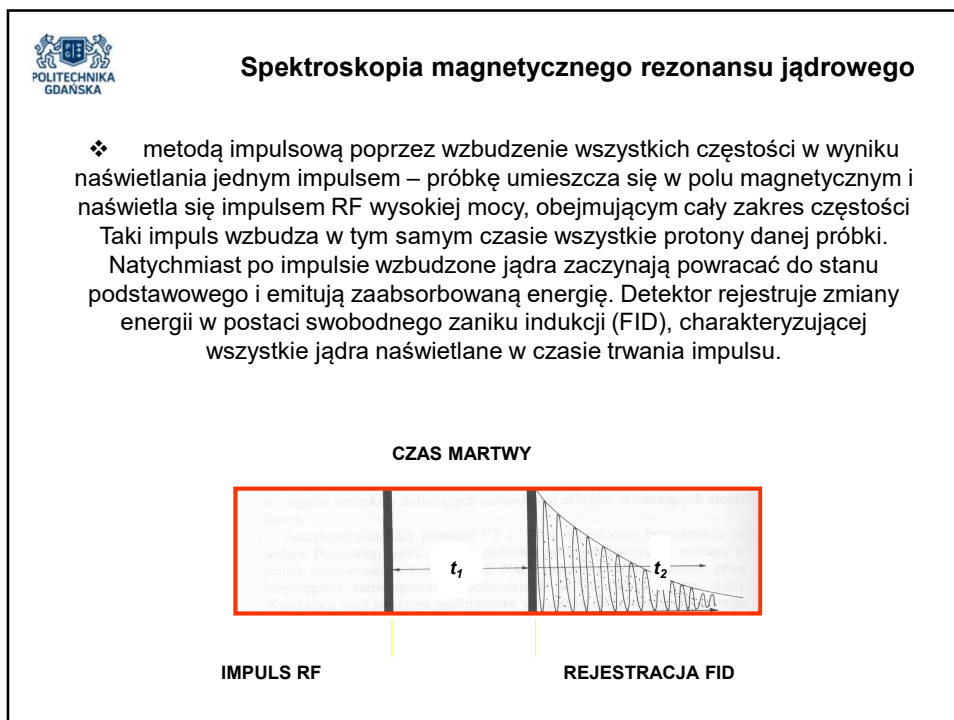
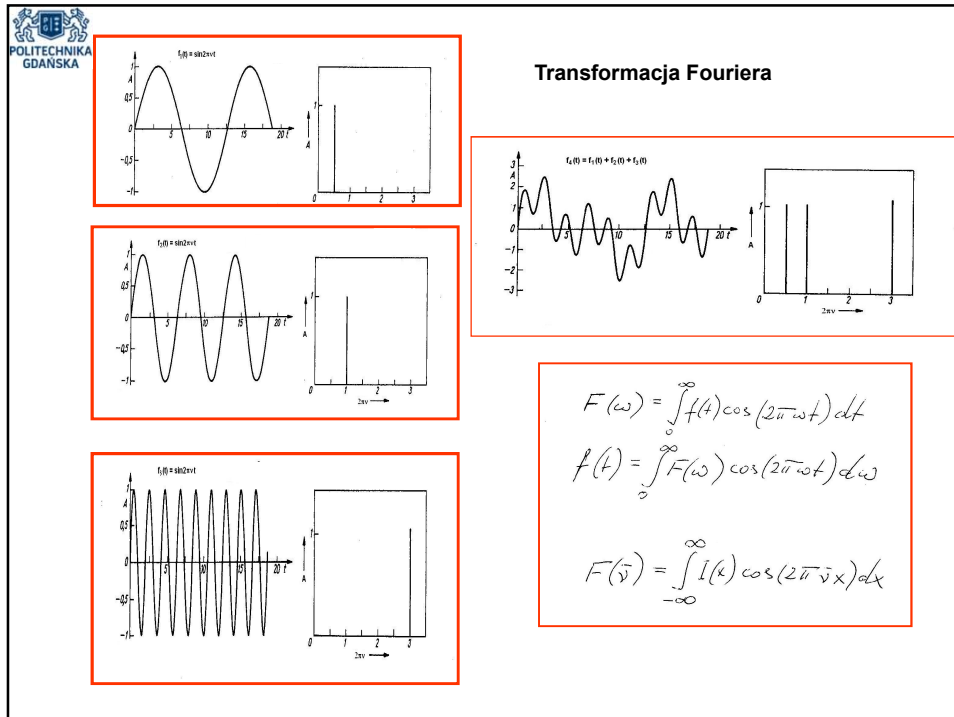
gdzie: N – szum; S - sygnał



## Rejestracja widm NMR metodą fali ciągłej – CW (Continuous Wave)

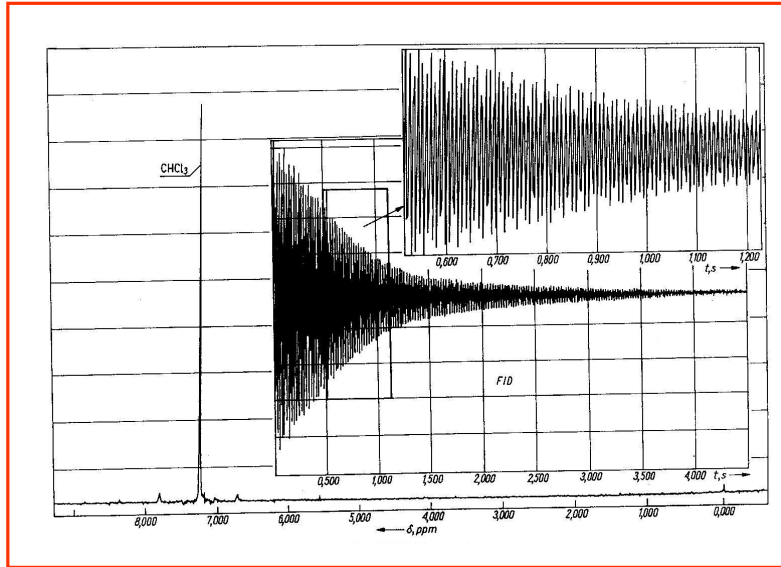
metodą fali ciągłej ze stopniową zmianą zakresu częstości – w spektrometrach CW próbka jest umieszczona w polu magnetycznym i naświetlana przy powolnej zmianie częstości w określonym zakresie



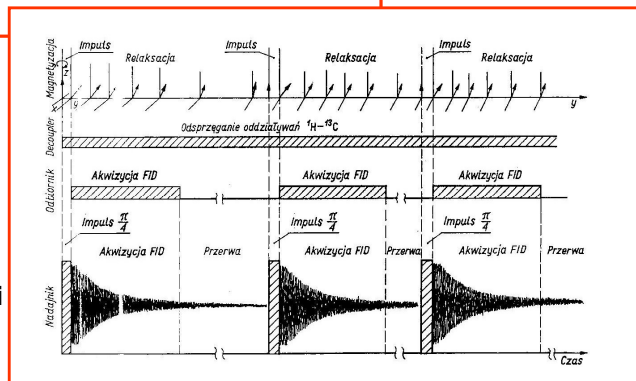
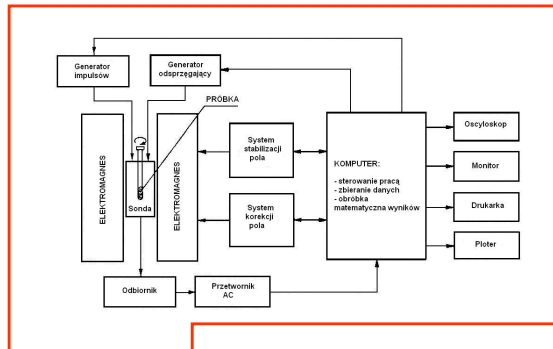




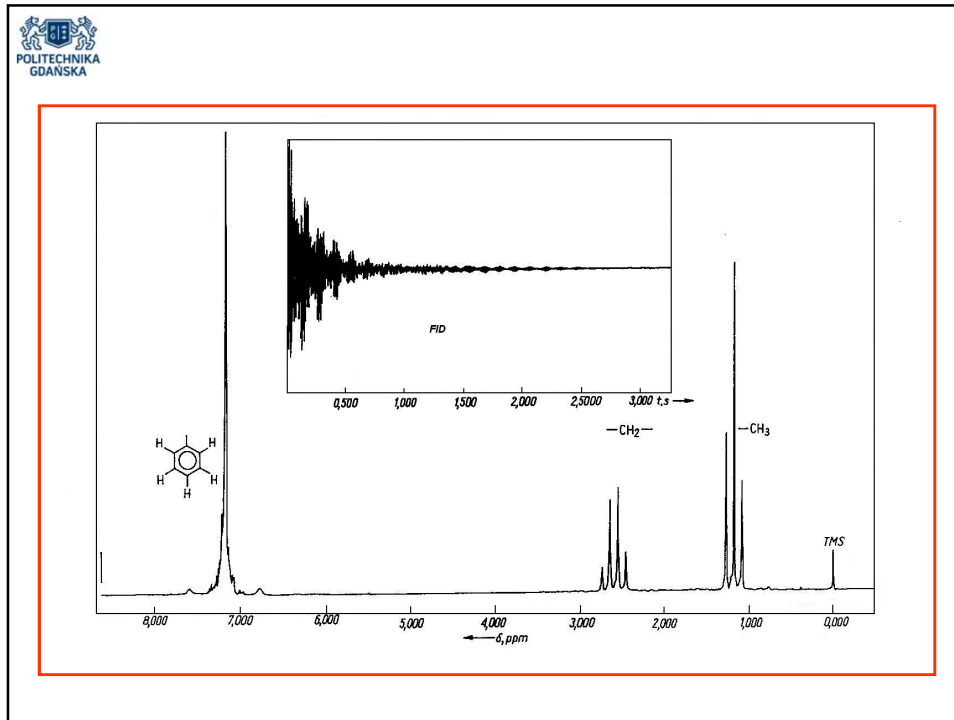
### FID – Free Induction Decay



### FT - NMR



S  
N  $\sim \sqrt{\text{liczba akumulacji}}$



POLITECHNIKA  
GDAŃSKA

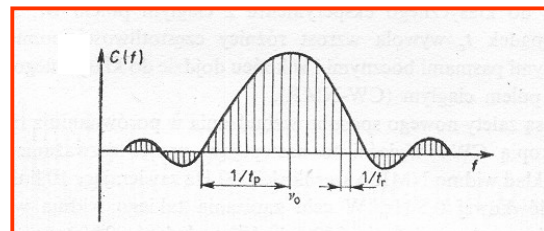
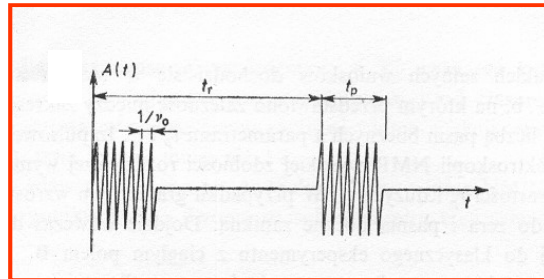
Efektywne pole magnetyczne w wirującym układzie współrzędnych

$$\phi = \gamma_n B_1 t_p$$

Gdzie:

$\gamma_n B_1$  – amplituda/moc impulsu  
 $t_p$  – długość/szerokość impulsu

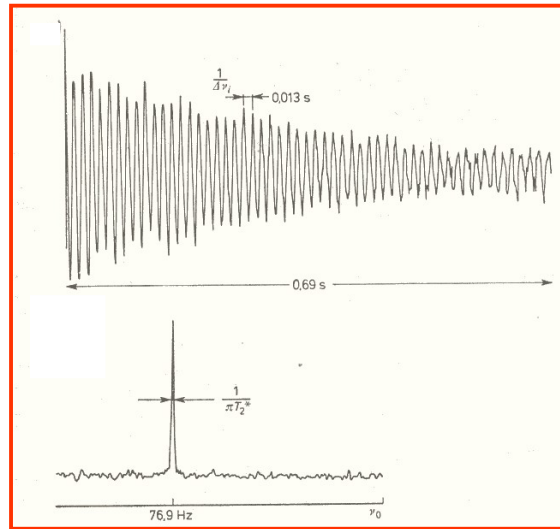
Zależność napięcia indukowanego w cewce odbiornika przez wirującą składową namagnesowania  $M_{x'y'}$  od czasu



Sekwencja impulsów r.f. o częstotliwości  $\nu_0$ , szerokości  $t_p$  oraz czasie repetycji  $t_r$



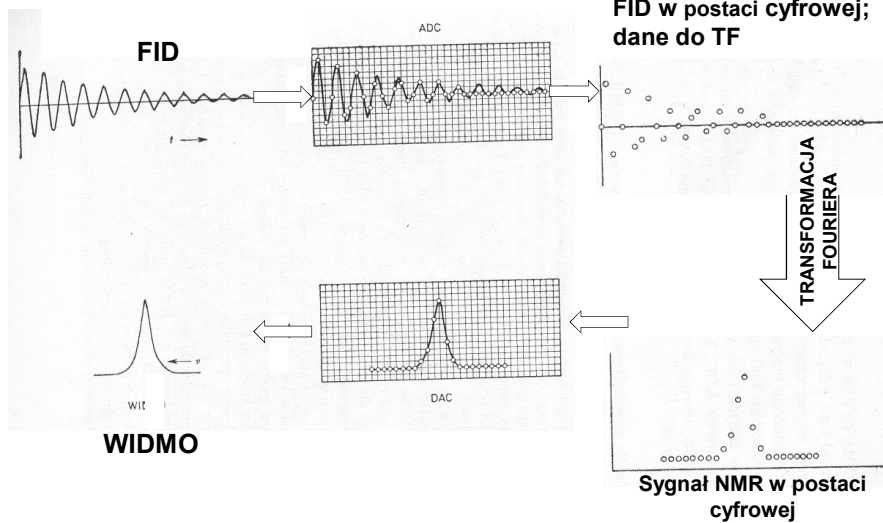
Eksperyment FT-NMR z akumulacją danych

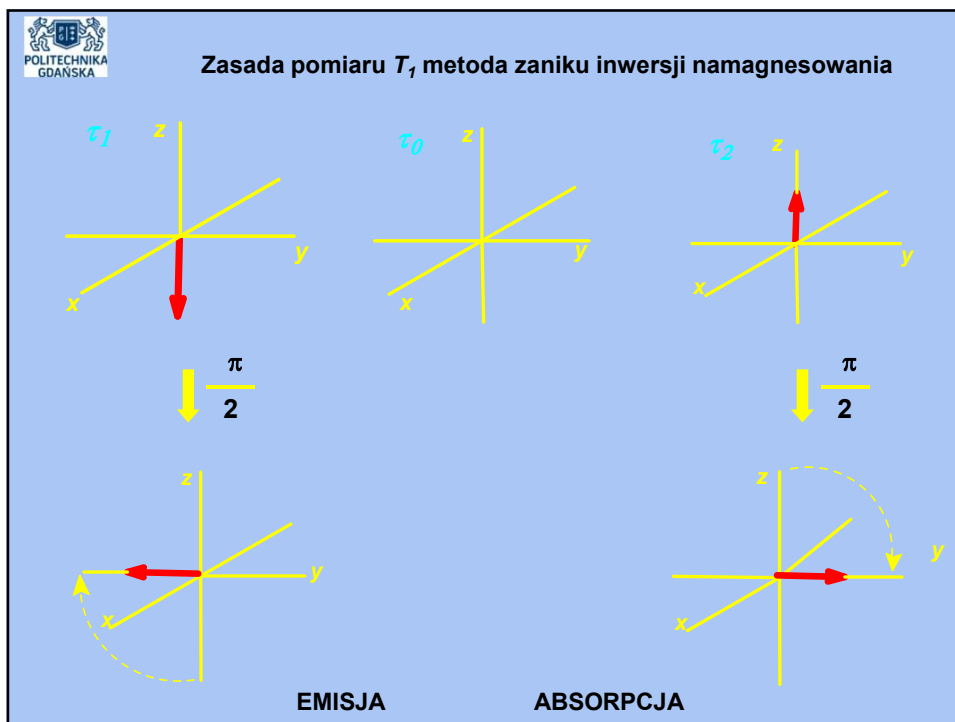
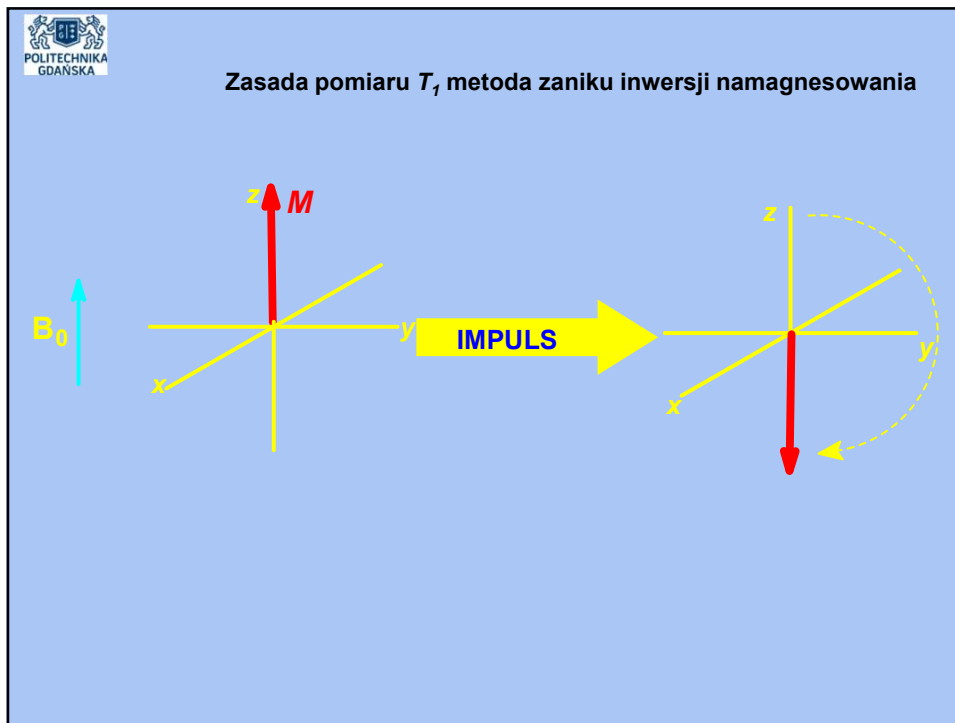


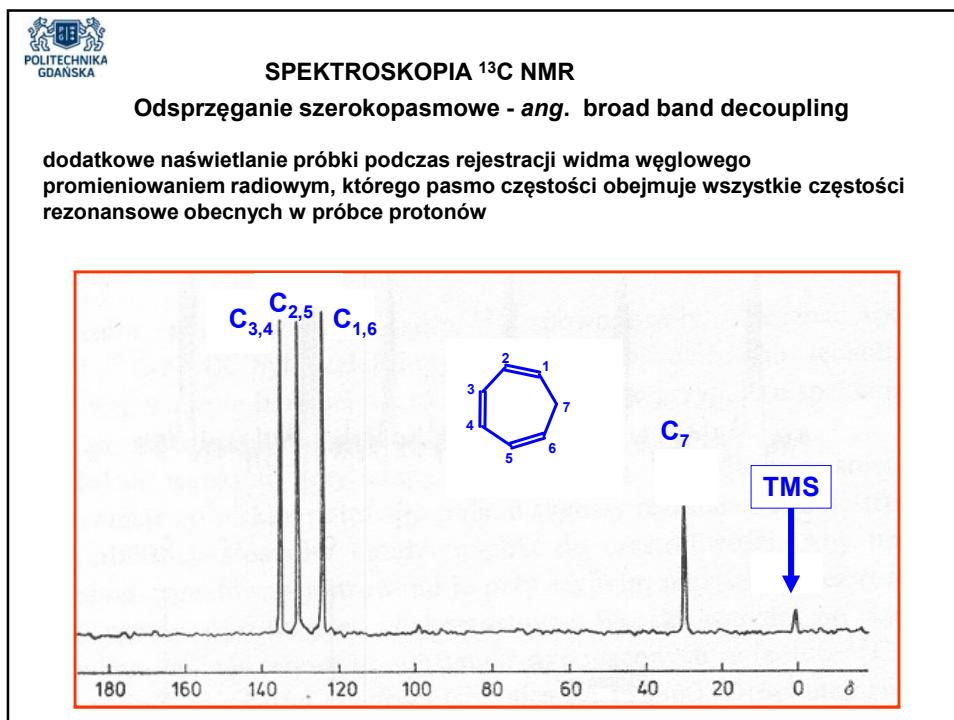
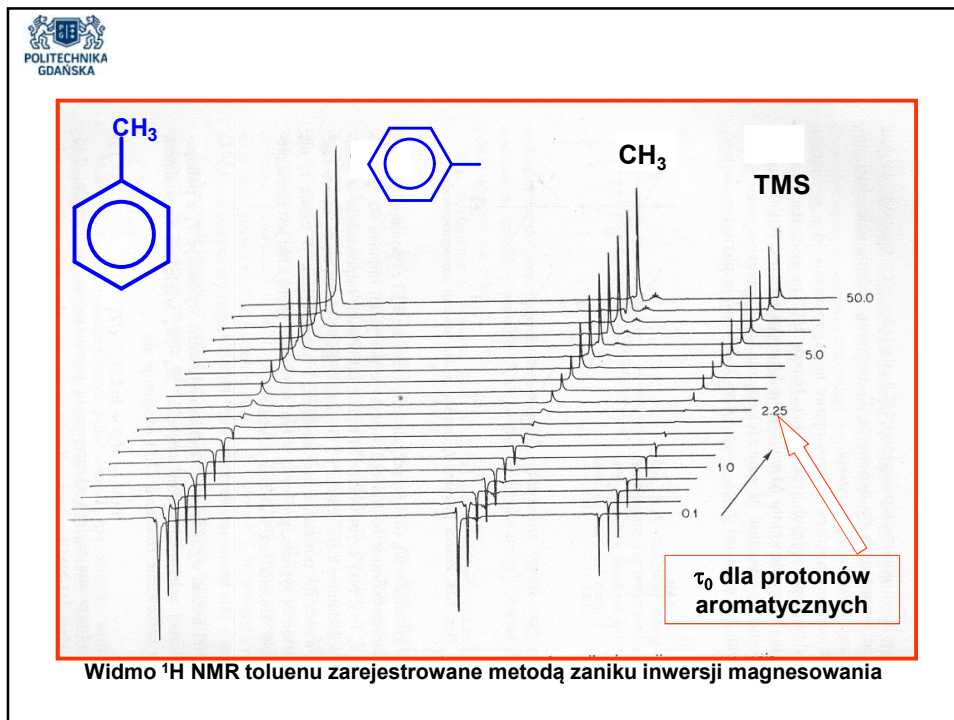
Sygnal pojedynczej linii NMR w domenie czasu  $f(t)$   
w domenie częstotliwości  $f(n)$

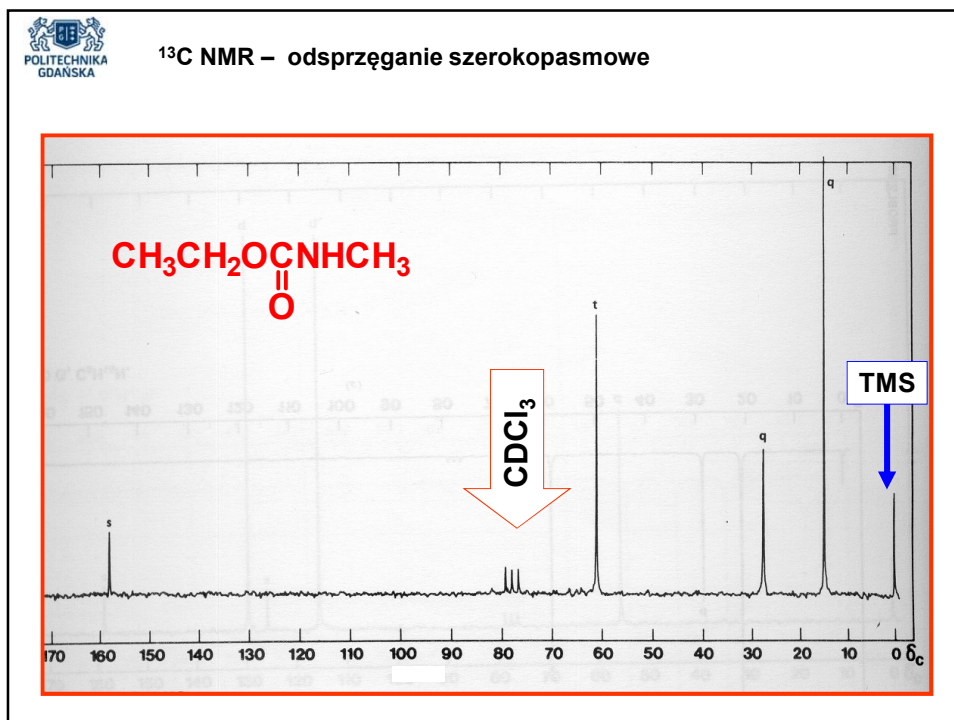
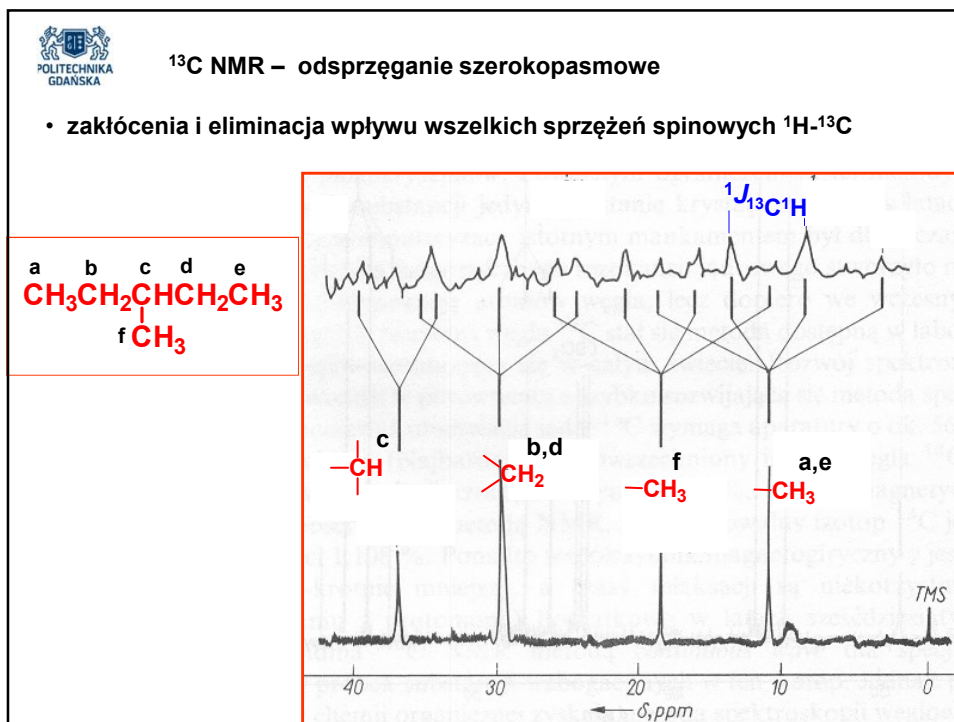
Przepływ danych w FT-NMR

KOMPUTER



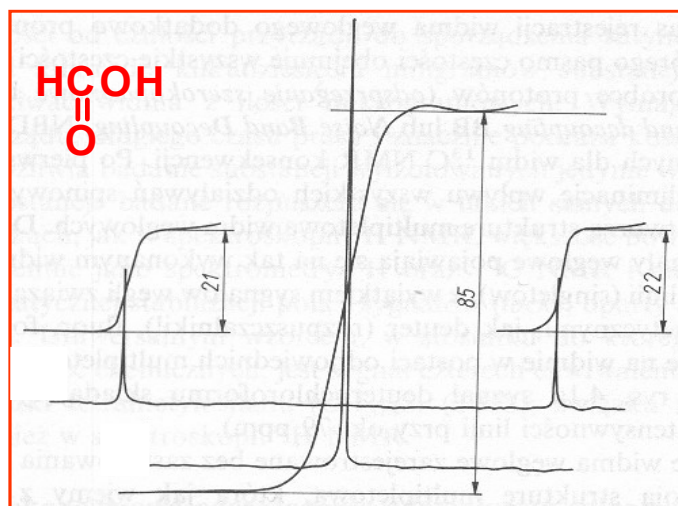








### $^{13}\text{C}$ NMR – odsprężanie szerokopasmowe



### $^{13}\text{C}$ NMR – odsprężanie szerokopasmowe

brak korelacji pomiędzy intensywnością sygnałów a liczbą atomów węgla dających ten sygnał

NOE ( $\eta$ )

$$\eta = 0.5 \frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{C}}} \approx 2$$




brak wzmocnienia intensywności sygnałów atomów węgla IV-rzędowego,  
np. CN, COOH, R<sub>2</sub>CO, R<sub>4</sub>C



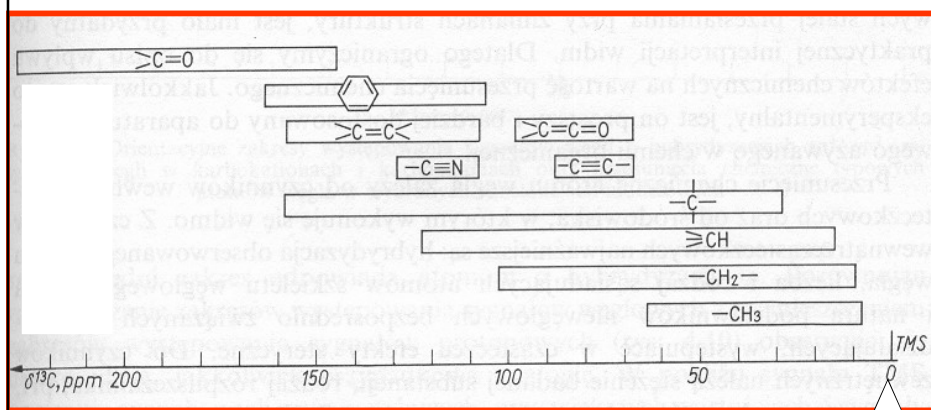


### Wpływ struktury cząsteczki na przesunięcie chemiczne w $^{13}\text{C}$ NMR

Typ atomu węgla	przesunięcie chemiczne, d [ppm]
1° alkil $\text{RCH}_3$	0 – 40
2° alkil $\text{RCH}_2\text{R}$	10 – 50
3° alkil $\text{R}_3\text{CH}$	15 – 50
amina/halogenek alkilowy $\equiv\text{CX}$ (X: Cl, Br, N)	10 – 65
alkohol/eter $\equiv\text{C}-\text{O}-$	50 – 90
alkin $-\text{C}\equiv$	60 – 90
aryl 	100 – 170
nitryle $-\text{C}\equiv\text{N}$	120 – 130
amidy $-\text{CON}=\text{O}$	150 – 180
kwasy karboksylowe $-\text{COOH}$	160 – 185
aldehydy, ketony $-\text{CO}-$	182 – 215



### Przesunięcie chemiczne w $^{13}\text{C}$ NMR



wzorzec TMS



### Wpływ struktury cząsteczki na przesunięcie chemiczne w $^{13}\text{C}$ NMR

$$B_{ef} = B_0 - B_{lok} = B_0 - \sigma B_0$$

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

$\sigma_{NB}$  – wkład pól magnetycznych elektronów znajdujących się przy jądrach sąsiednich

Przesunięcie chemiczne atomów węgla zależy od:

- ❖ hybrydyzacji obserwowanego atomu węgla
- ❖ liczby i rodzaju sąsiadujących atomów szkieletu węglowego
- ❖ liczby i natury podstawników niewęglowych związanych z atomem węgla
- ❖ efektów sterycznych
- ❖ czynników zewnętrznych: *pH*, stężenie roztworu, rozpuszczalnik, substancje paramagnetyczne



### Specjalne techniki pomiaru widm $^{13}\text{C}$ NMR, które umożliwiają uzyskanie dodatkowych informacji o atomach węgla

#### Metoda *off-resonance decoupling*

rejestracja widma węglowego przy równoczesnym odsprężaniu pojedynczą częstotliwością zbliżoną do częstotliwości rezonansowej protonu, lecz celowo nie pokrywającą się z żadną z nich



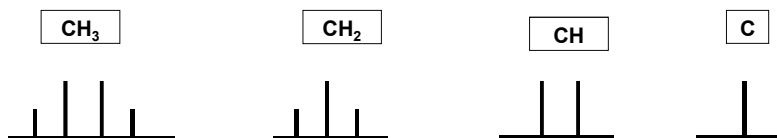
osłabia się sprzężenie spinowe pomiędzy  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$

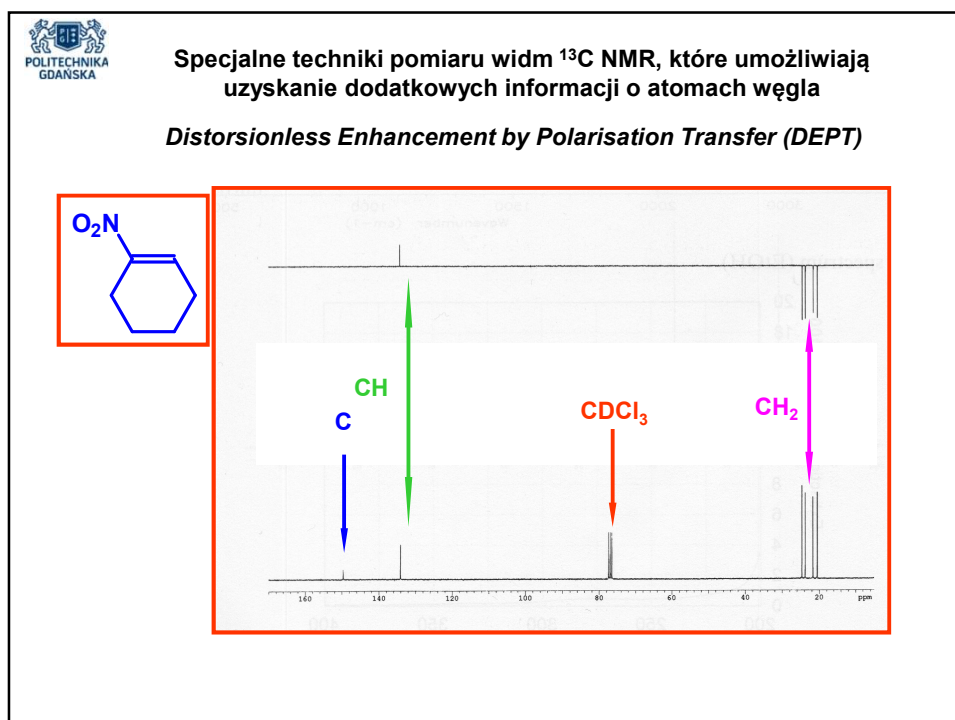
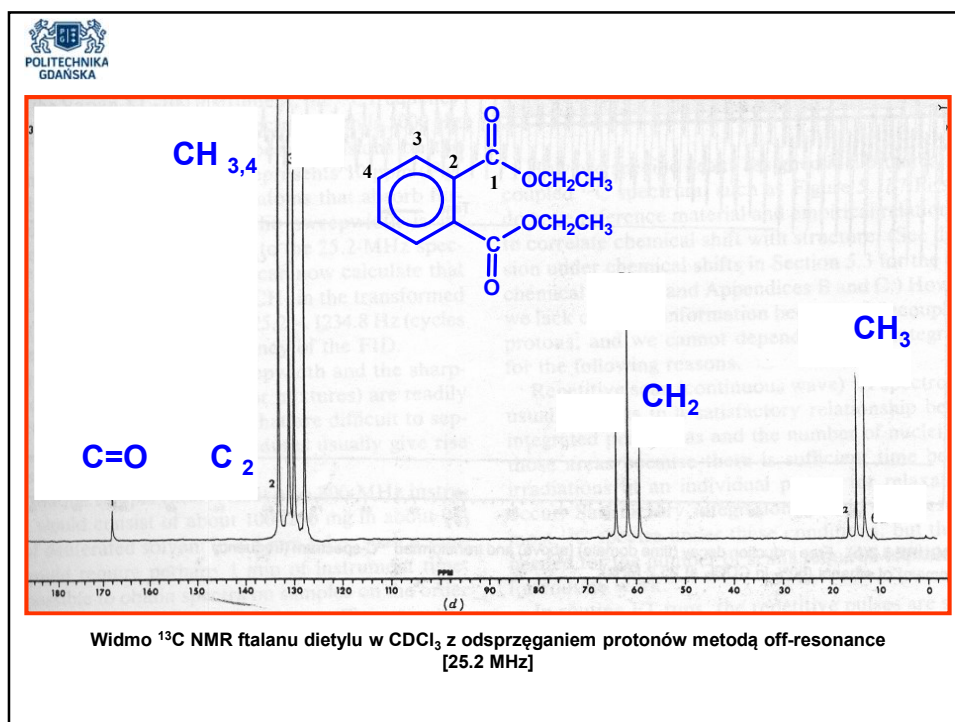


rejestrowane sprzężenie przez jedno wiązanie  $^1J_{CH}$



liczba atomów wodoru powiązanych z badanym jądrem węglowym





 $^{13}\text{C}$  NMR – korelacje empiryczne

## Dla alkanów

$$\delta(\text{C}_i) = B + \sum n_j A_j$$

gdzie:

B – stała, w przybliżeniu równa przesunięciu chemicznemu atomu węgla w  $\text{CH}_4$  $A_j$  – inkrement przesunięcia chemicznego dla podstawnika w pozycji  $\alpha, \beta$  i  $\gamma$ 

Określono, że

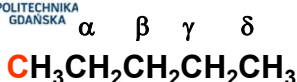
$$B = -2.6$$

$$A_\alpha = +9.1$$

$$A_\beta = +9.4$$

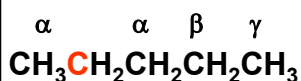
$$A_\gamma = -2.5$$

$$A_\delta = +0.3$$

 $^{13}\text{C}$  NMR – korelacje empiryczne

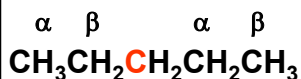
$$\delta = -2.5 + 9.1 + 9.4 - 2.5 + 0.3 = 13.8$$

$$\delta_{\text{obs}} = 13.9 \text{ ppm}$$



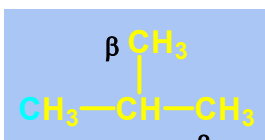
$$\delta = -2.5 + (2 \times 9.1) + 9.4 - 2.5 = 22.6$$

$$\delta_{\text{obs}} = 22.8 \text{ ppm}$$



$$\delta = -2.5 + (2 \times 9.1) + (2 \times 9.4) = 34.5$$

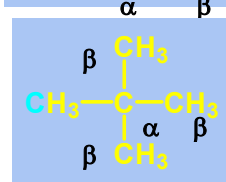
$$\delta_{\text{obs}} = 34.7 \text{ ppm}$$



$$\delta = -2.5 + 9.1 + (2 \times 9.4) - 1.1 = 24.3$$

poprawki dla  
Me/3° i Me/4°

$$\delta_{\text{obs}} = 24.3 \text{ ppm}$$



$$\delta = -2.5 + 9.1 + (3 \times 9.4) - 3.4 = 31.4$$

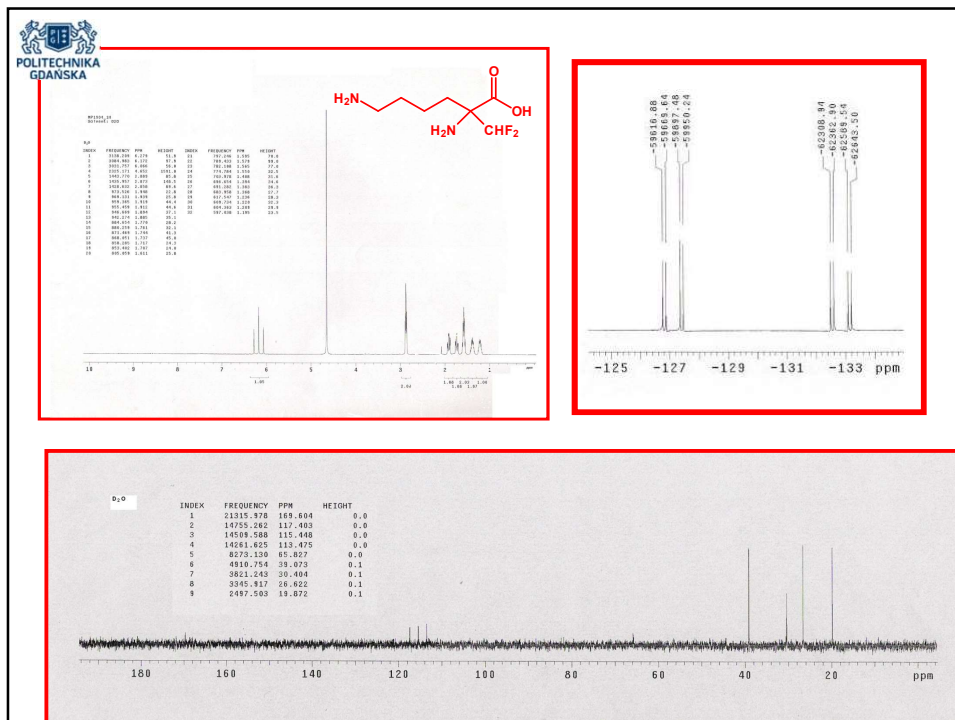
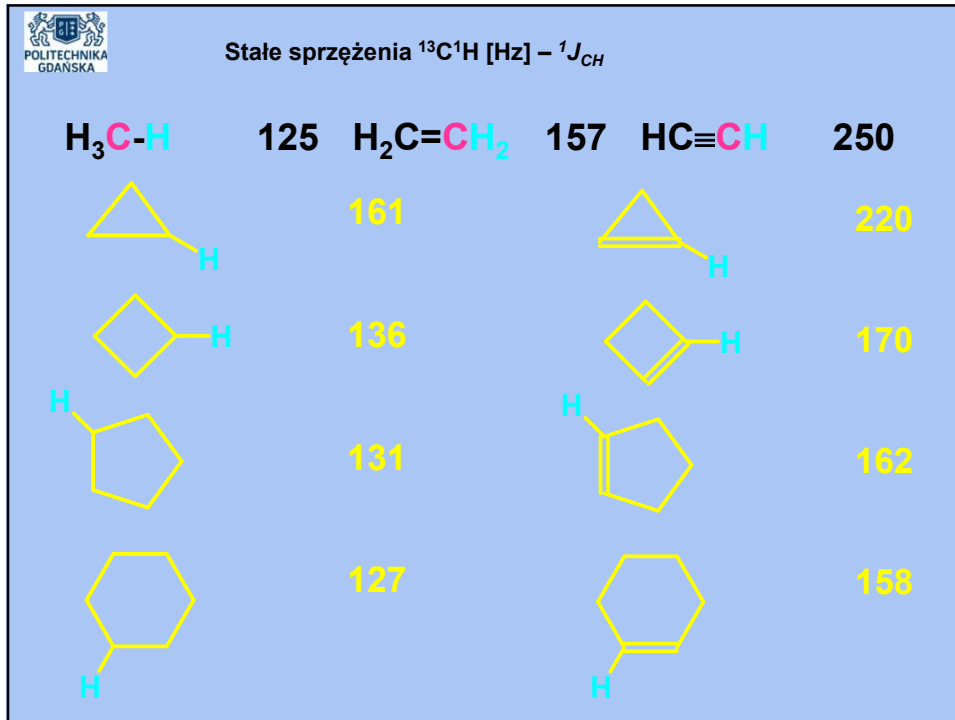
$$\delta_{\text{obs}} = 31.7 \text{ ppm}$$

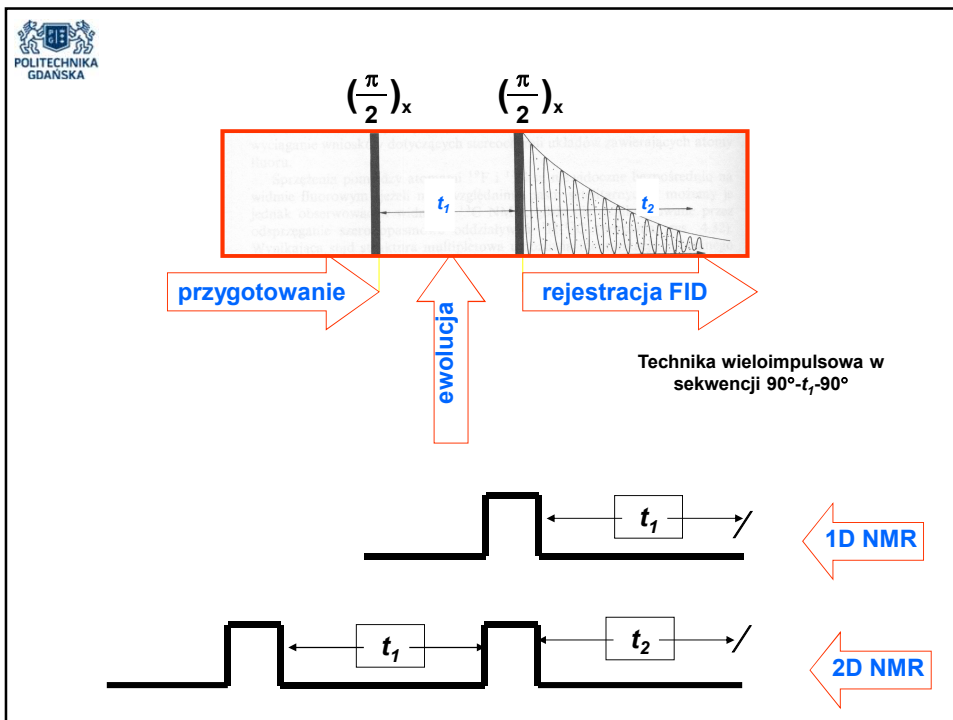
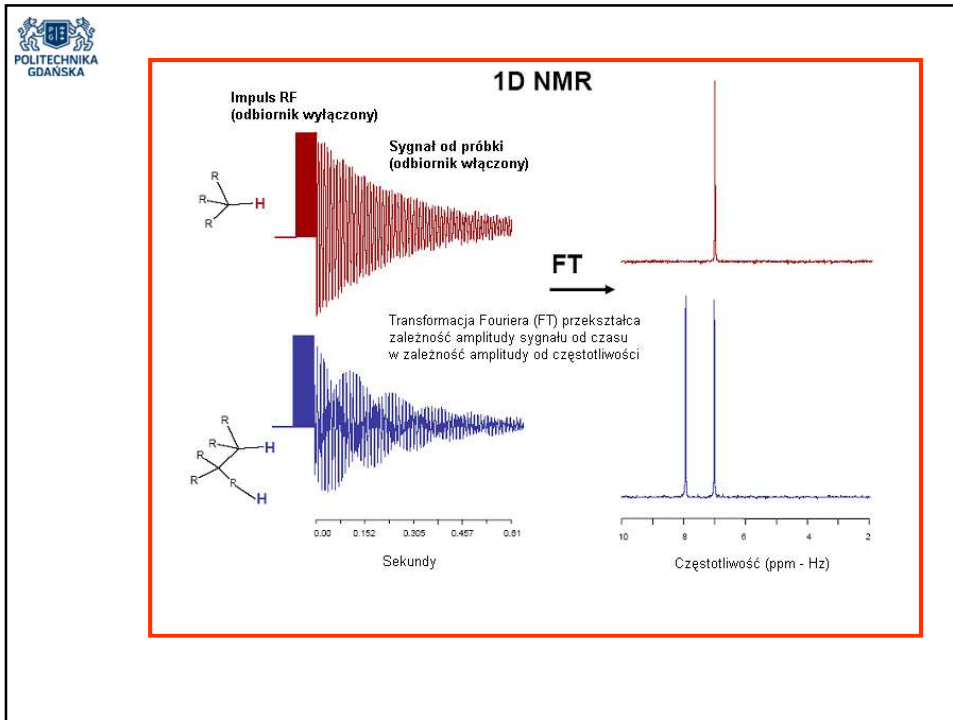
**<sup>13</sup>C NMR – korelacje empiryczne**  
Przesunięcia chemiczne <sup>13</sup>C wywołane obecnością podstawników

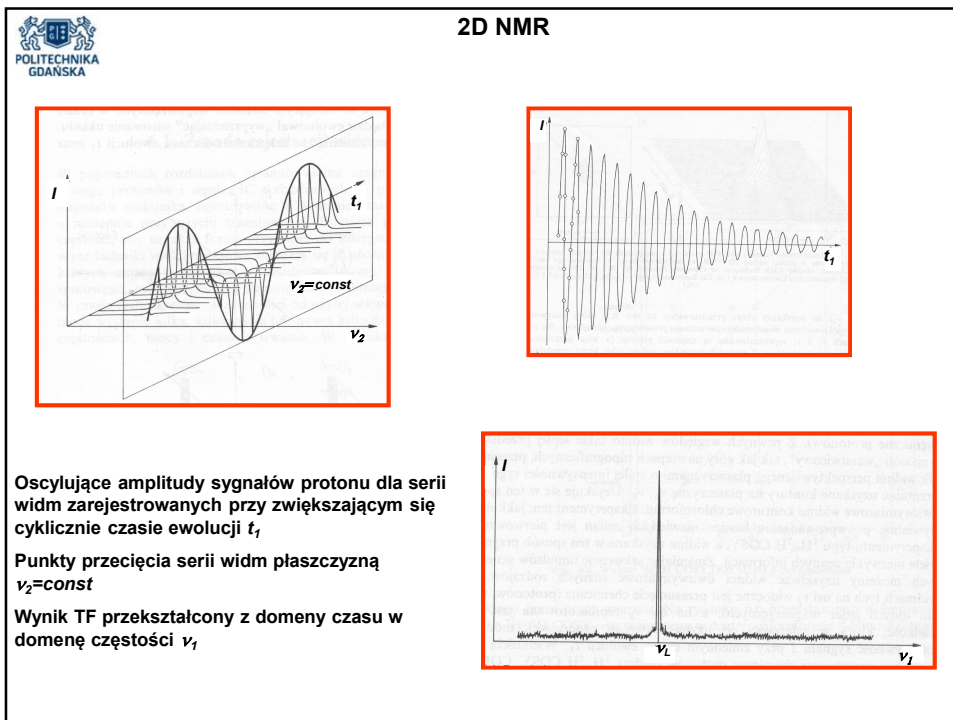
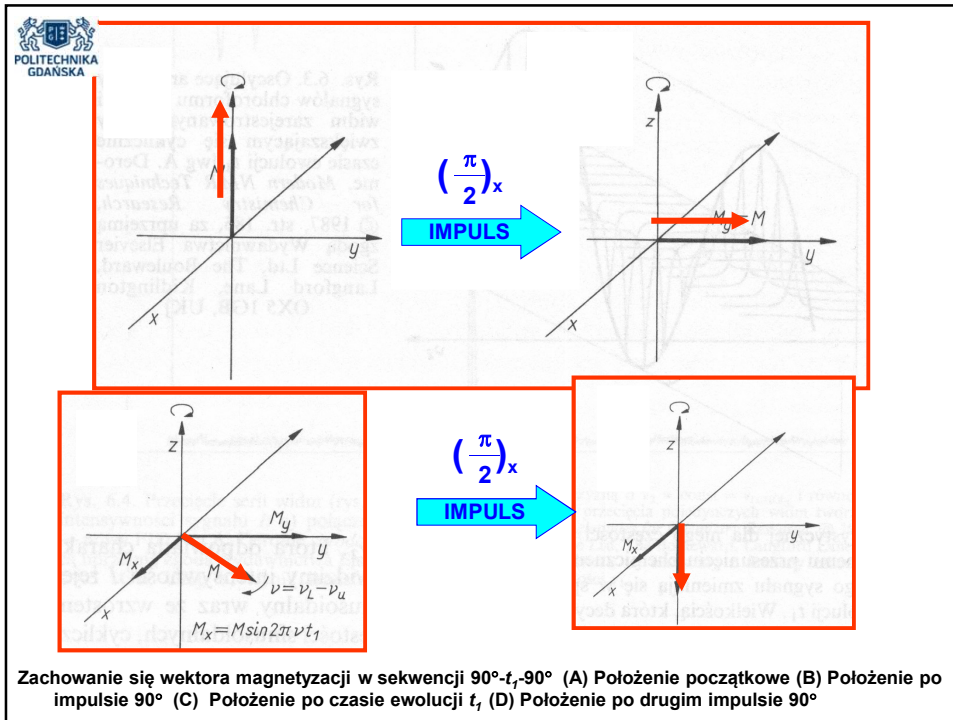
Pod- stawnik	Alkeny			Alkeny		Związki aromatyczne		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
F	70,1	7,8	-6,8	24,9	-34,3	35,1	-14,3	0,9
Cl	31,0	10,0	-5,1	2,6	-6,1	6,4	0,2	1,0
Br	18,9	11,0	-3,8	-7,9	-1,4	-5,4	3,3	2,2
I	-7,2	10,9	-1,5	-38,1	7,0	-32,3	9,9	2,6
OR	49,0	10,1	-6,2	29,4	-38,9	30,2	-14,7	0,9
OCOCH <sub>3</sub>	52,0	6,5	-6,0	-18,2	-27,1	23	-6	1
NR <sub>2</sub>	28,3	11,3	-5,1	—	—	22,4	-15,7	0,8
NO <sub>2</sub>	61,6	3,1	-4,6	22,3	-0,9	19,6	-5,3	0,8
CN	3,1	2,4	-3,3	-15	15	-16	3,5	0,7
COOH	20,1	2,0	-2,8	4,2	8,9	2,4	1,6	-0,1
CHO	29,9	-0,6	-2,7	13,6	13,2	9,0	1,2	1,2
CH=CH <sub>2</sub>	21,5	6,9	-2,1	14,8	-5,8	7,6	-1,8	-1,8
C≡CH	4,4	5,6	-3,4	—	—	-6,1	3,8	0,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	22,1	9,3	-2,6	12,5	-11,0	13,0	-1,1	0,5
CH <sub>3</sub>	9,1	9,4	-2,5	12,9	-7,4	9,3	0,6	0

**Stałe sprzężenia <sup>13</sup>C<sup>13</sup>C [Hz] – <sup>1</sup>J<sub>CC</sub>**

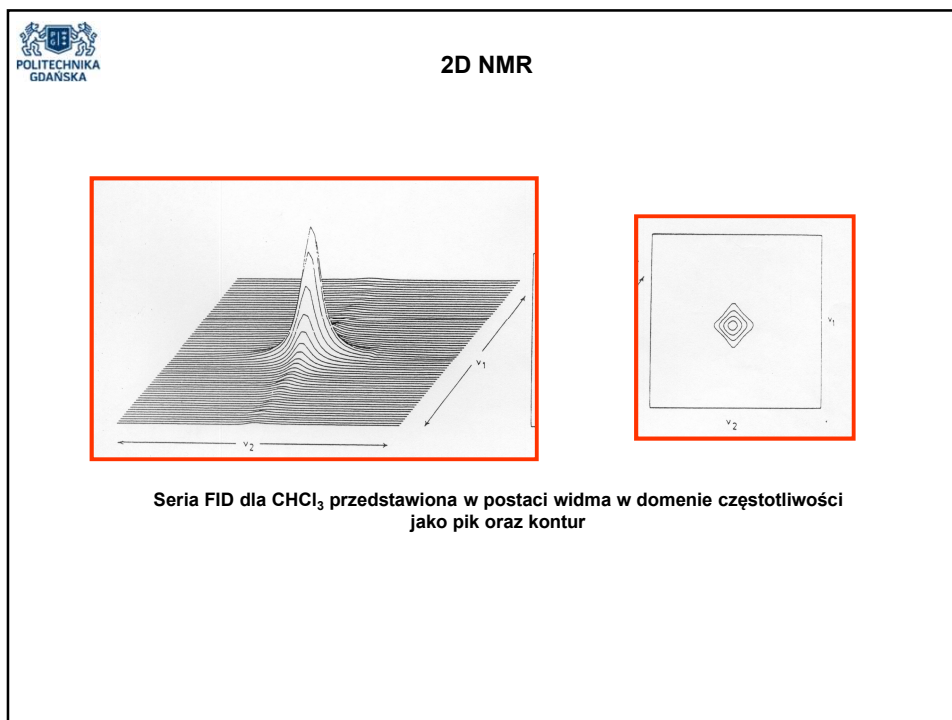
<b>H<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub></b>	<b>34.5</b>		
<b>H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub></b>	<b>67.5</b>		
<b>HC≡CH</b>	<b>171.5</b>		
		<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>X = CH<sub>3</sub> 36.9</b>
		<b>H<sub>3</sub>C-CX</b>	<b>NH<sub>2</sub> 37.1</b>
		<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>OH 39.5</b>
			<b>Cl 40.0</b>
			<b>Br 40.2</b>
<b>Ph-H<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub></b>	<b>34</b>		
<b>Ph-HC=CH<sub>2</sub></b>	<b>70</b>		
<b>Ph-C-CH<sub>3</sub></b>	<b>43</b>		
<b>O</b>			











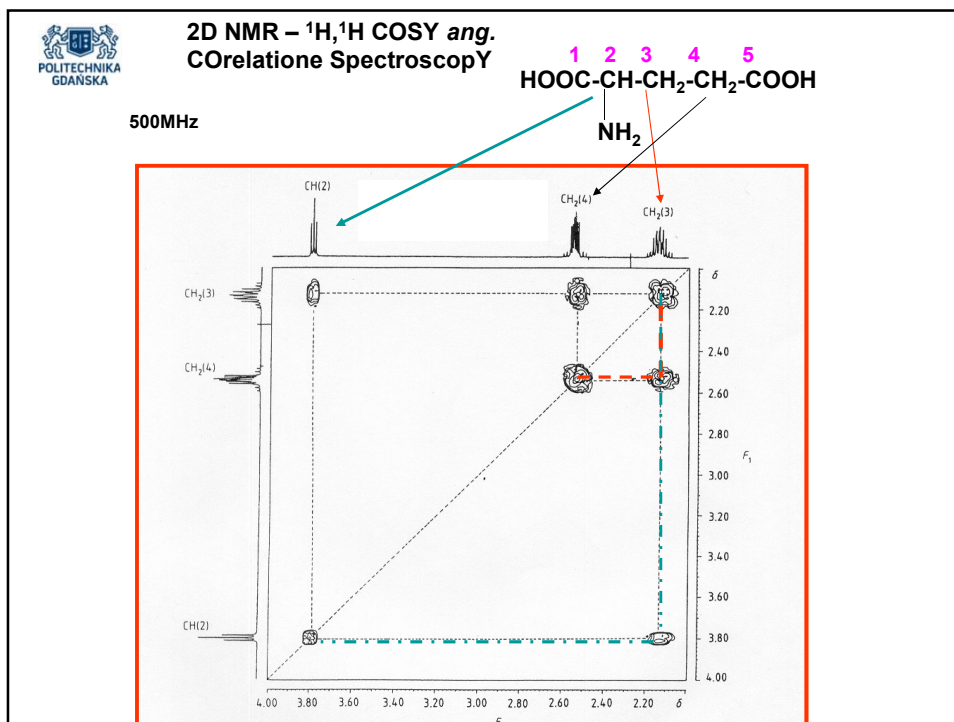
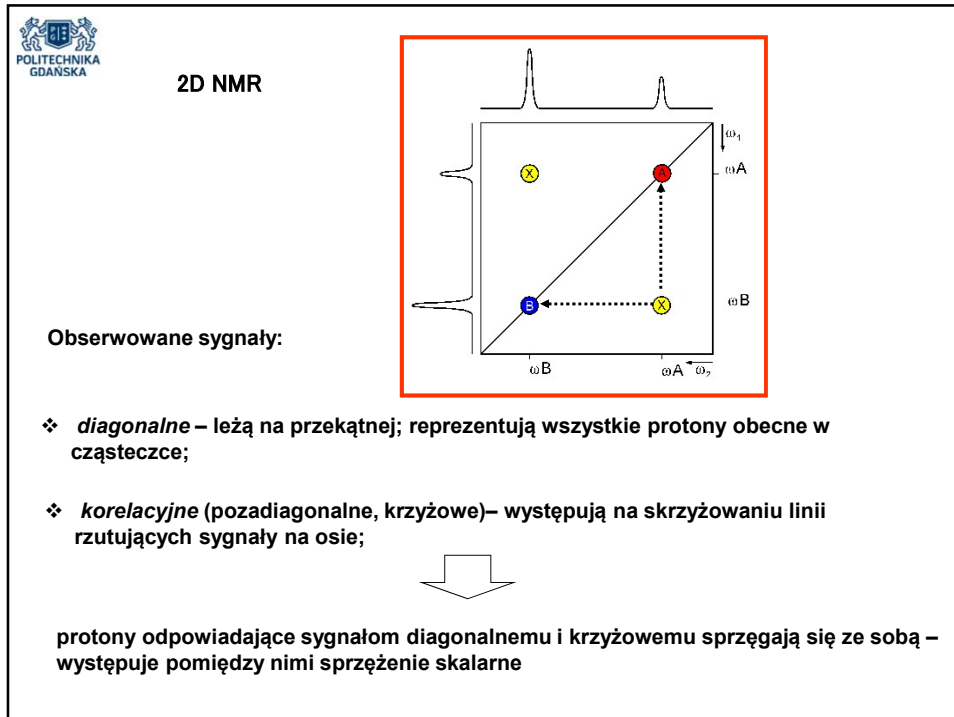
**POLITECHNIKA GDAŃSKA**

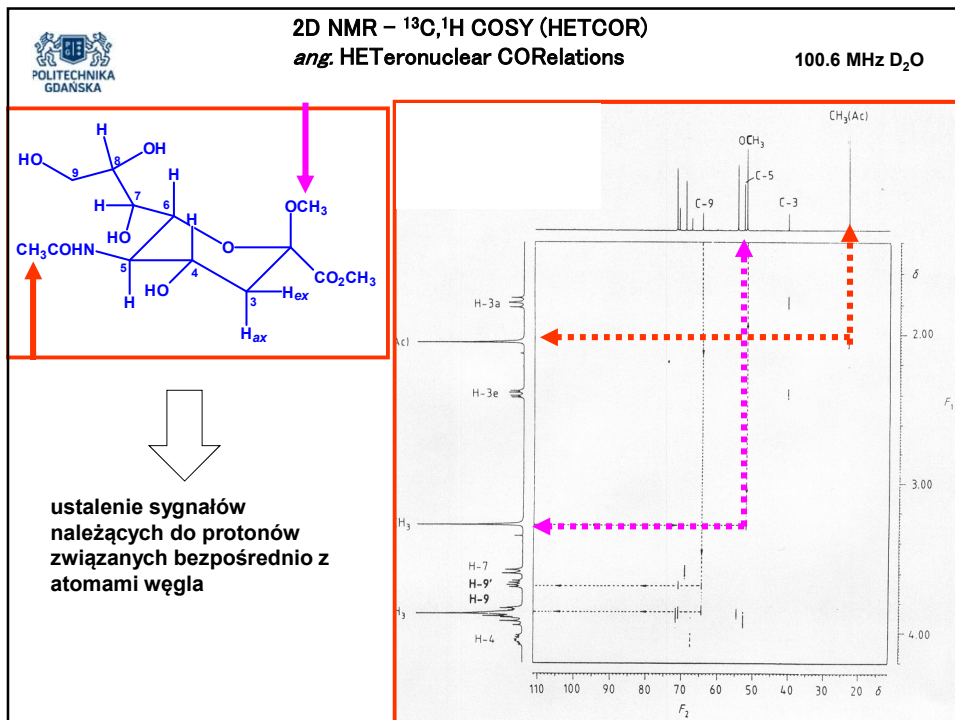
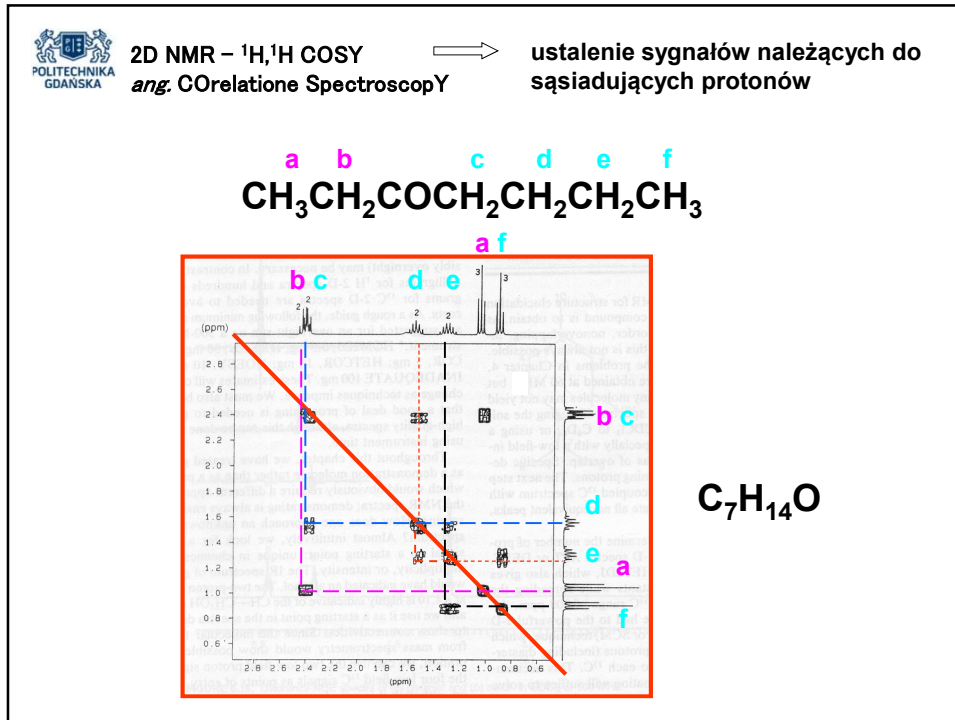
**RÓŻNE SEKWENCJE IMPULSÓW GENERUJĄ RÓŻNE WIDMA 2D NMR:**

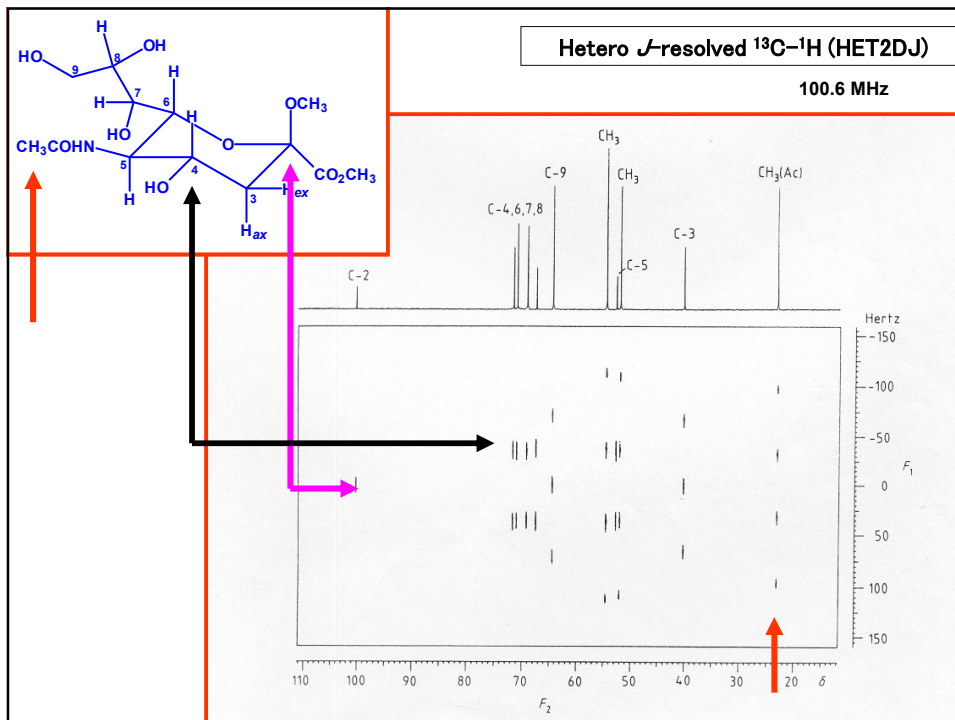
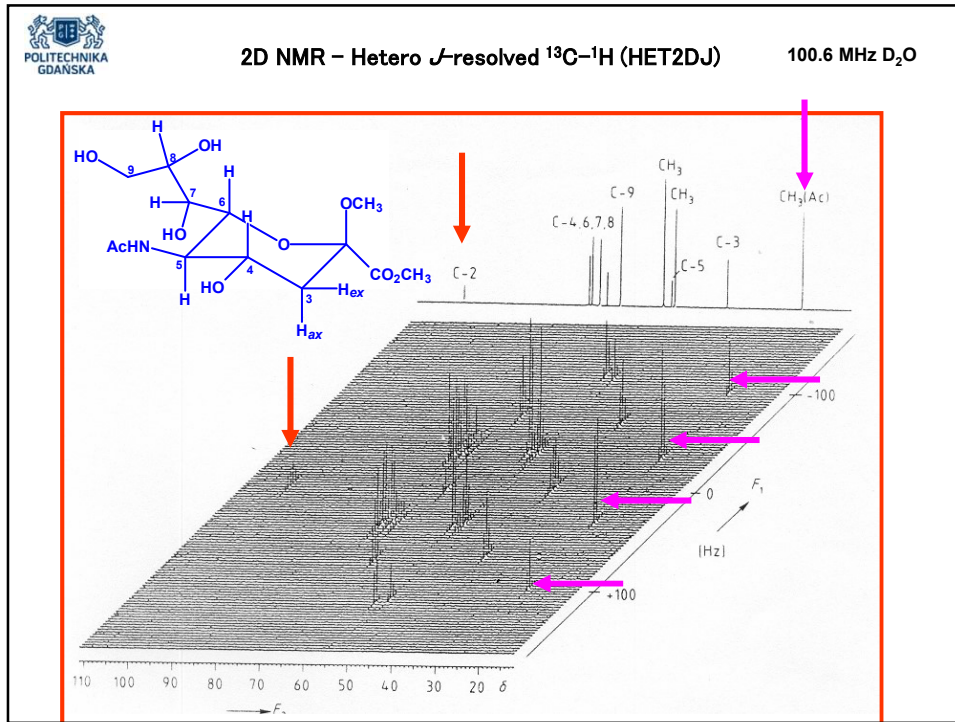
oś  $\nu_2$  – przesunięcie chemiczne danego typu jąder, np.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , itp.

oś  $\nu_1$  – inna wielkość, która moduluje intensywność sygnału przy zmiennym czasie ewolucji  $t_1$ , np..

- ❖ PRZESUNIĘCIE CHEMICZNE PROTONÓW  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY, NOESY
- ❖ PRZESUNIĘCIE CHEMICZNE JĄDER WĘGLOWYCH  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -COSY
- ❖ STAŁE SPRZĘŻENIA SKALARNEGO  $^1\text{H}$ - $J_{\text{HH}}$ ,  $^{13}\text{C}$ - $J_{\text{HC}}$

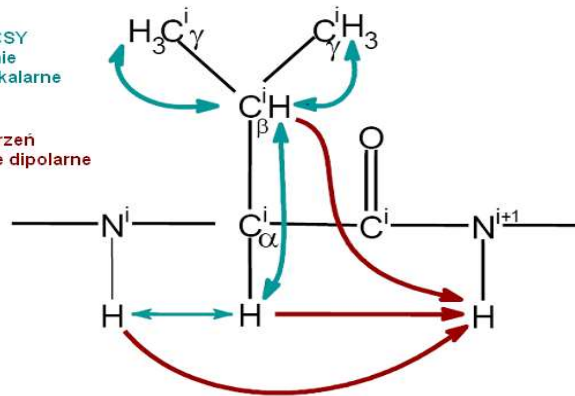




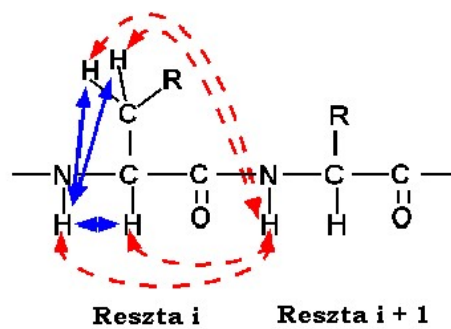


COSY lub TOCSY  
- przez wiązanie  
- sprzężenie skalarne

NOESY  
- przez przestrzeń  
- przeniesienie dipolarne

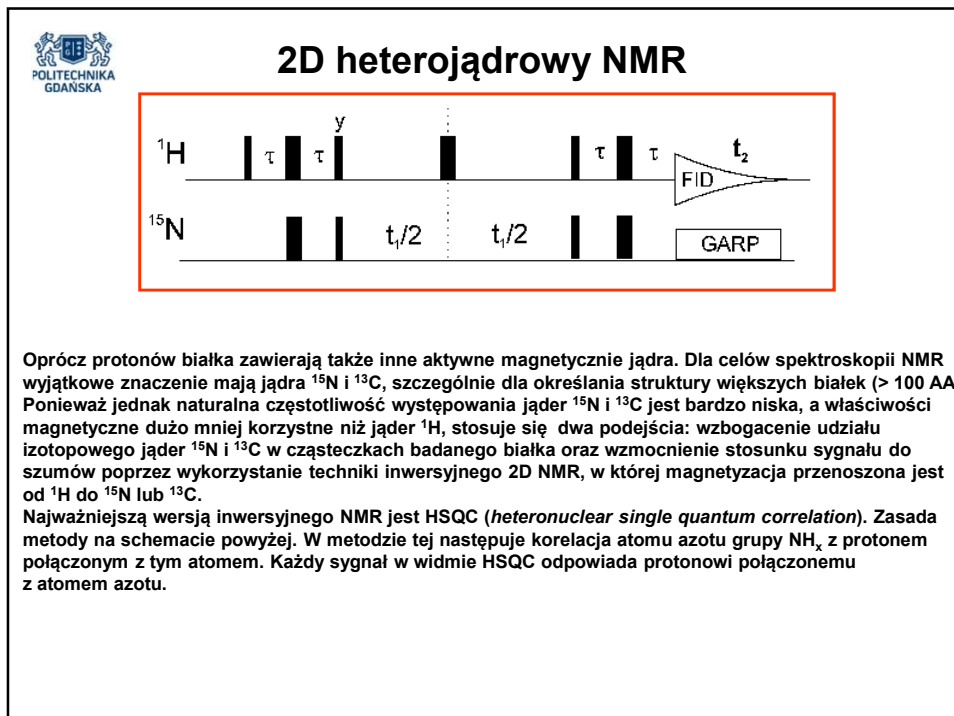
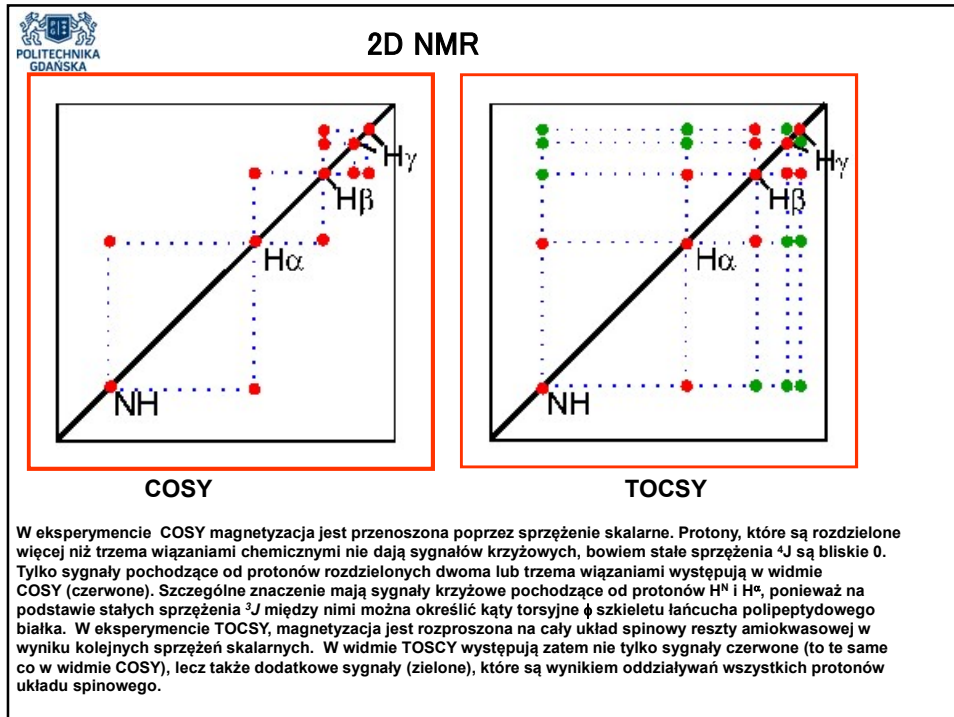


## 2D NMR



←→ sprzężenie wewnątrz reszty (TOCSY i COSY)

←- - - -> sprzężenie między resztami (NOESY)





### Procesy dynamiczne w NMR

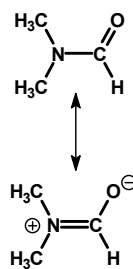
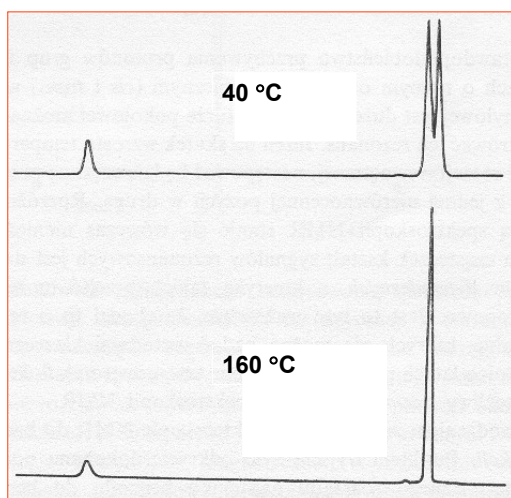
Studia NMR nad zmianą pozycji jąder można m. in. zastosować :

- do badań rotacji wokół wiązań formalnie pojedynczych
- studia nad inwersją pierścienia
- badań nad inwersją na atomie azotu



### Procesy dynamiczne w NMR

rotacja wokół wiązań formalnie pojedynczych



**88 kJmol<sup>-1</sup>**

