

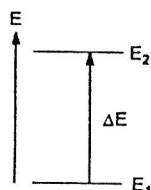
MATERIAŁY DO WYKŁADU NA TEMAT ZASTOSOWANIA METOD SPEKTRALNYCH W JAKOŚCIOWEJ ANALIZIE ORGANICZNEJ

W niniejszych materiałach zestawiono zasób wiadomości, które powinien posiadać każdy student przystępujący do wykonywania zadań z jakościowej analizy organicznej. Konspekt ten ma na celu zapoznanie studentów ze stawianymi im wymaganiami i może stanowić jedynie pomoc w nauce i powtarzaniu materiału. Dla zrozumienia poruszanych poniżej zagadnień i umiejętności uzasadnienia przytaczanych wniosków konieczne jest zapoznanie się z odpowiednimi rozdziałami polecanych podręczników.

1. WSTĘP

Energia cząsteczki jest kwantowana, czyli może przybierać tylko pewne określone wartości. Cząsteczka może zaabsorbować kwant promieniowania elektromagnetycznego tylko wtedy, gdy jego energia jest równa różnicy pomiędzy dozwolonymi dla danej cząsteczki poziomami energetycznymi. A więc:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$$



$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

gdzie: c - prędkość światła, h - stała Plancka, λ - długość fali, ν - częstotliwość, $\bar{\nu}$ - liczba falowa (częstość) promieniowania elektromagnetycznego.

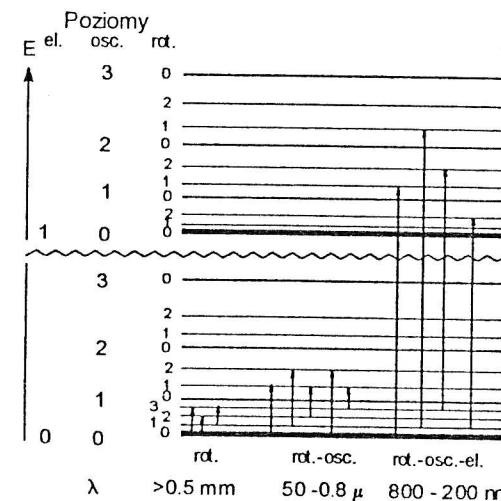
W skład energii cząsteczki wchodzi między innymi energie: rotacji, oscylacji i stanów elektronowych. Poziomy wszystkich rodzajów energii są kwantowane. Najdalej od siebie (w skali energii oddalone są poziomy elektronowe. Każdy poziom energii elektronowej posiada kilka podpoziomów oscylacyjnych, z których każdy z kolei, zawiera wiele podpoziomów rotacyjnych. Absorpcja kwantu promieniowania elektromagnetycznego, zależnie od jego wielkości powoduje zmianę poziomu jednego, dwóch lub wszystkich trzech rodzajów energii. Mówimy wtedy o przejściach: rotacyjnych, rotacyjno-oscylacyjnych lub rotacyjno-oscylacyjno-elektronowych.

W temperaturze pokojowej praktycznie wszystkie cząsteczki znajdują się w podstawowym stanie elektronowym i oscylacyjnym, ale na różnych poziomach rotacyjnych. Strzałki na rysunku (str.2) symbolizują przejścia między niektórymi termami (poziomami). Pod rysunkiem podano zakresy długości fal promieniowania potrzebnego do wywołania przejść danego rodzaju.

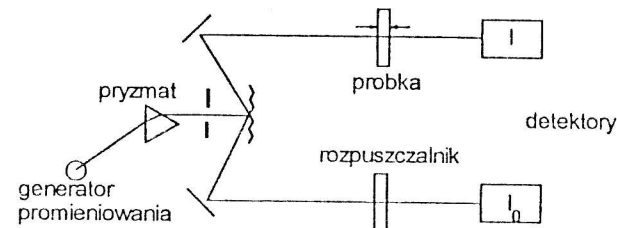
Ilość energii zaabsorbowanej zależy od ilości cząsteczek napotkanych na drodze fali elektromagnetycznej, natężenia promieniowania i podatności cząsteczki na wzbudzenie. Związek między tymi wielkościami podaje prawo Lambert-Beera:

$$A = I_0(1/I) = \epsilon lc$$

gdzie: A - absorpcja, I_0 - energie światła padającego i przechodzącego przez próbkę, I (cm) - grubość, c ($\text{mol} \times \text{l}^{-1}$) - stężenie próbki, ϵ - molowy współczynnik ekstynkcji. Widma absorpcyjne, czyli wykresy funkcji $A = f(\lambda)$ lub $A = f(\bar{\nu})$, otrzymuje się w postaci uproszczonej z powodu wielkiej ilości możliwych przejść o bliskiej energii, ograniczonej rozdzielczości aparatury pomiarowej, oddziaływań międzycząsteczkowych itp.



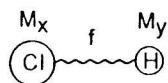
Spektrofotometr składa się ze źródła światła, monochromatyzatora (układu pryzmatów lub siatek dyfrakcyjnych + szczelina) dającego monochromatyczną i równoległą wiązkę światła oraz pozwalającego mierzyć długość jej fali λ , dzielnika wiązki, dwóch identycznych naczyń pomiarowych (kjuwet) i dwóch detektorów promieniowania. Jedna kjuweta służy jako odnośnik umożliwiający wyeliminowanie absorpcji użytego rozpuszczalnika i kjuwety.



2. SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI

Cząsteczki wszystkich związków organicznych absorbują promieniowanie o długości fali od 2.5 μ do 15 μ ($\bar{\nu} = 4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) dając widmo składające się z wielu ostrych pasm. Jest zupełnie nieprawdopodobne, aby różne cząsteczki dały identyczne widma w tym zakresie. Ponadto stwierdzono, że pewne grupy w cząsteczce (chromofory) powodują powstanie charakterystycznych pasm absorpcyjnych w określonych zakresach widma. Te dwa fakty decydują o roli jaką widma IR spełniają przy identyfikacji związków organicznych.

Absorpcja kwantu promieniowania elektromagnetycznego, może nastąpić, gdy jej częstotliwość jest równa częstotliwości drgań własnych oscylatora cząsteczkowego i jeśli podczas oscylacji następuje zmiana momentu dipolowego cząsteczki. Jeśli podczas oscylacji moment dipolowy cząsteczki nie ulega zmianie (np. w H_2 lub $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) to odpowiednie pasmo w widmie IR nie pojawia się - drganie jest w podczerwieni nieaktywne. Wzór na częstotliwość drgań cząsteczki dwuatomowej ma postać taką jak dla makroskopowego oscylatora harmonicznego:



$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{M_x \times M_y}{M_x + M_y}$$

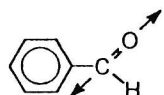
M_x , M_y - masy atomów, f - stała siłowa wiązania, c - prędkość światła. Dla cząsteczek wieloatomowych istnieje $n = 3N - 6$ (a dla liniowych $n = 3N - 5$) drgań własnych, gdzie N oznacza liczbę atomów. Sytuacja jest zatem analogiczna jak dla kulek połączonych sprężynkami. W obu również przypadkach częstotliwości drgań własnych zależą od rozkładu mas i sztywności układu. Zasadnicza różnica między cząsteczką a układem kulek połączonych sprężynkami polega na tym, że makroskopowy układ może drgać z dowolną amplitudą, tzn. może mieć dowolną energię ruchu drgającego zaś oscylator cząsteczkowy ma energię skwantowaną. Dlatego cząsteczka może absorbować kwanty tylko o określonych wartościach, równych różnicom między dozwolonymi poziomami energetycznymi drgań własnych.

Z rozważań kwantowo-mechanicznych wynika, że dla oscylatora harmonicznego liczba różnych, dozwolonych przejść a zatem i liczba obserwowanych w widmie IR pasm powinna wynosić n . Jednak z przyczyn wymienionych niżej obserwowana liczba pasm jest inna.

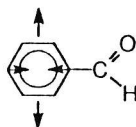
Zwiększenie liczby pasm	Zmniejszenie liczby pasm
Nadtęgni 2 $\bar{\nu}$, 3 $\bar{\nu}$...	$\bar{\nu} < 600 \text{ cm}^{-1}$
Pasma kombinacyjne $\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2$, $\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$	$\epsilon \sim 0$
Konformery	$\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_3$
Oddziaływanie międzycząsteczkowe	

Na ogół im cząsteczka jest większa, mniej symetryczna i ma bardziej różnorodną budowę, tym więcej pasm daje się zaobserwować w widmie IR.

Podczas każdej oscylacji zasadniczo wszystkie atomy cząsteczki zmieniają swoje położenie względem określonego położenia równowagowego. Jednak istnieją drgania, podczas których następuje zmiana położenia atomów tworzących daną grupę a reszta cząsteczki ulega tylko niewielkim deformacjom. Takie drgania określa się jako zlokalizowane na tej grupie a położenia odpowiadających im pasm w widmie są charakterystyczne dla danych grup. Pozostałe pasma tzw. szkieletowe lub niecharakterystyczne, są związane z drganiami dużych fragmentów cząsteczki.

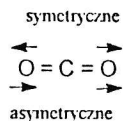


Drganie zlokalizowane

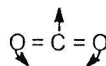


Drganie nielokalne (szkieletowe, deformacyjne)

Ze względu na rodzaj ruchu wykonywanego przez atomy tworzące wiązanie, pasma możemy podzielić na rozciągające (walencyjne) i zginające (deformacyjne).



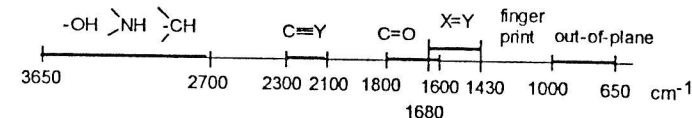
Drgania rozciągające (walencyjne)



Drganie zginające (deformacyjne)

Jeśli w tej samej cząsteczce dwa identyczne lub bardzo podobne oscylatory posiadają jeden wspólny atom to następuje ich mechaniczne sprzężenie. Układ taki posiada dwa drgania charakterystyczne: symetryczne i asymetryczne.

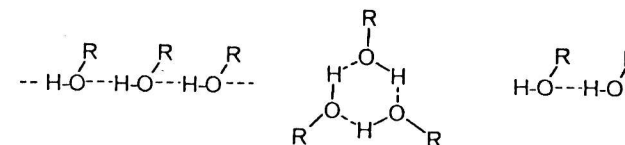
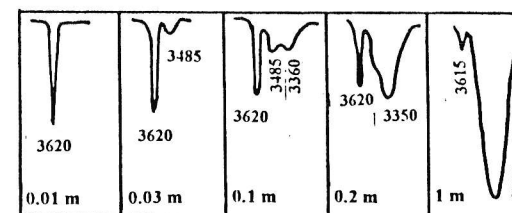
Najważniejsze zakresy w widmie IR



finger print - odcisk palca

out-of-plane - zakres drgań zginających wiązanie H-C_{sp^2} polegające na ruchu atomu wodoru w kierunku prostopadłym do płaszczyzny utworzonej przez wiązania σ atomu węgla

Ze względu na oddziaływania międzycząsteczkowe i zmiany równowag konformacyjnych widmo IR danego związku może zależeć od stanu skupienia próbki a także od rozpuszczalnika. Jednym z najsilniejszych oddziaływań tego typu jest wiązanie wodorowe i dlatego takie czynniki jak rodzaj rozpuszczalnika, stan skupienia próbki, stężenie i temperatura wywierają największy wpływ na pasma walencyjne grup -OH i -NH . Tworzenie wiązania wodorowego ułatwia rozciąganie wiązania O-H i powoduje przesuwanie odpowiedniego pasma ku niższym częstotliwościom. Różnice między widmami rozcieńczeń cykloheksanolu o różnych stężeniach można wytłumaczyć wpływem stężenia na asocjacje.

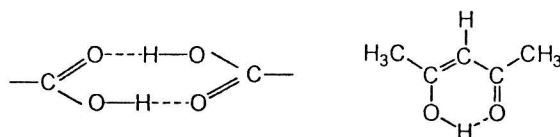
Pasma O-H cykloheksanolu. Roztwory o różnym stężeniu w CCl_4 .[cm^{-1}]

- pasma 3620 i 3615 - monomery i końcowe grupy OH w asocjatach liniowych
- pasma 3360, 3350 i 3320 - wewnętrzne grupy OH w poliasocjatach liniowych i cyklicznych
- pasmo 3485 - grupy OH tworzące wiązanie wodorowe w dimerach

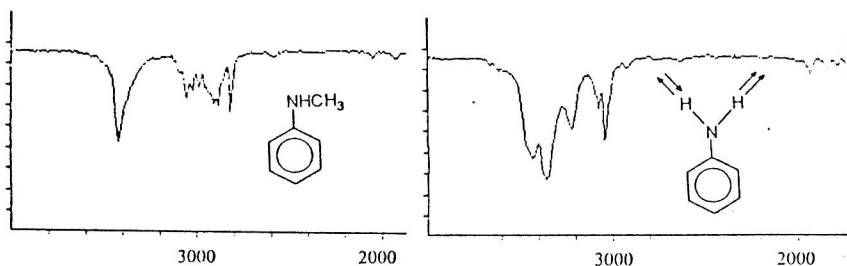
Stężenie nie ma wpływu na położenie pasma walencyjnego grupy OH w o-nitrofenolu , ponieważ w tym przypadku tworzy się silne wiązanie wodorowe wewnątrzcząsteczkowe (stężenie nie ma wpływu na położenie równowagi reakcji wewnątrzcząsteczkowej). Położenie pasma OH w alkoholach i fenolach nie tworzących wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego zależy również od zasadowości rozpuszczalnika. Im jest ona większa, tym silniejsze wiązanie tworzy substancja rozpuszczona z rozpuszczalnikiem i przy tym niższych częstotliwościach położone jest pasmo grupy OH . Widma związków zawierających wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe nie wykazują tej regularności i są mało wrażliwe na zmianę rozpuszczalnika.

Rozpuszczalnik	Fenol	o-Nitrofenol
Heksan	3603	3238
CCl ₄	3611	3248
Benzen	3523	3240
Acetonitryl	3478	3304
Dioksan	3315	3286
Et ₃ N	3200	3240, 3360

Pasma walencyjne grup OH związków hydroksylowych (alkoholi, fenoli, kwasów, oksymów) w formie monomerycznej w rozpuszczalnikach obojętnych leżą powyżej 3600 cm⁻¹. Analogicznie, pasma związków tworzących szczególnie silne wiązania wodorowe (dimery kwasów karboksylowych, enole związków β-dikarbonylowych) mają szerokość kilkuset cm⁻¹ i leżą w zakresie 3000 - 2500 cm⁻¹.

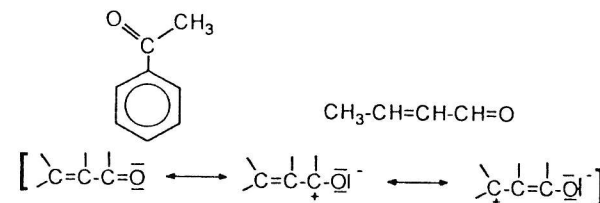


Protony N-H dają słabsze wiązania wodorowe niż protony grupy hydroksylowej. Dlatego położenie pasma walencyjnego N-H jest mniej wrażliwe na wpływ warunków pomiaru. Różnice w położeniu pasma N-H w widmie ciała stałego i rozcieńczonego roztworu w rozpuszczalniku obojętnym mają wartość 100 - 200 cm⁻¹. Na podstawie ilości pasm walencyjnych NH można określić rzędowość azotu w amidach i aminach. Związki zawierające grupę R₂N-H dają jedno pasmo (~ 3400 cm⁻¹, roztwór rozcieńczony); związki z grupą RNH₂ dają dwa pasma (~3500 i 3400 cm⁻¹, symetryczne i asymetryczne drganie rozciągające wiązań N-H); związki z grupą R₃N nie wykazują absorpcji w tym zakresie. Należy jednak pamiętać, że w omawianym zakresie częstości mogą pojawić się również pasma walencyjne wiązań H-C_{sp} i nadtony silnych pasm z zakresu 1800 - 1600 cm⁻¹ (np. w przypadku amin pirwoszczędowych nadton drgań nożycowych grupy NH₂).

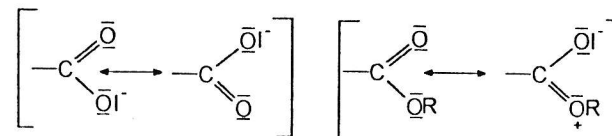


Pasma walencyjne C-H są niewrażliwe na na środowisko, gdyż protony związane z atomami węgla nie tworzą wiązań wodorowych. Na podstawie położenia tego pasma można stwierdzić, czy atom wodoru jest związany z węglem sp, sp² (olefiny, areny), sp³, czy też wchodzi w skład grupy aldehydowej. Warto zapamiętać, że grupa CH₃ daje pasmo deformacyjne leżące w pobliżu 1380 cm⁻¹.

W zakresie 1800 - 1600 cm⁻¹ występują silne pasma walencyjne grup karbonylowych. W pobliżu 1600 cm⁻¹ mogą występować pasma wiązań C=C związków olefinowych i aromatycznych. Na podstawie położenia pasma C=O i pozostałej części widma można wydedukować z jakiego rodzaju związkiem karbonylowym mamy do czynienia. Zwiększenie polaryzacji grupy karbonylowej nadaje wiązaniu CO w większym stopniu charakter wiązania pojedynczego, co powoduje przesunięcie pasma tej grupy ku niższym częstościom. Na tym polega wpływ wiązania wodorowego oraz sprzężenia grupy karbonylowej z elektronami p lub π podstawników, na położenie pasma C=O.



Efekt indukcyjny heteroatomu związanego z węglem grupy karbonylowej zmniejsza polaryzację wiązania C=O. Przeciwnie działanie wywiera efekt sprzężenia wolnej pary elektronowej heteroatomu z elektronami π grupy CO. W przypadku chlorków kwasowych i estrów przeważa efekt indukcyjny a w przypadku jonów karboksylanowych i amidów efekt mezomeryczny. Tym tłumaczy się kolejność zakresów położenia pasm walencyjnych C=O dla różnych typów związków.



Chlorki kwasowe	Bezwodniki kwasowe	Estry	Kwasy (dimery)	Ketony, aldehydy	Amidy
1800					1600 cm ⁻¹

Obecność wiązań C=C i pierścieni aromatycznych w cząsteczce stwierdza się na podstawie pasm walencyjnych wiązań H-C_{sp²} i C=C oraz pasm out-of-plane wodorów związanych z tymi układami. Stwierdzenia, czy cząsteczka zawiera wiązania C=C olefinowe czy pierścień aromatyczny dokonuje się na podstawie pasm z zakresu drgań rozciągających C=C.

Pasma charakterystyczne dla olefin i związków aromatycznych [cm⁻¹]

- rozciągające	
C-H	3100 - 3300
C=C (olefinowe)	1650 ± 30
benzen (cztery pasma)	~ 1580, 1600, 1500, 1450
- out-of-plane	
cis-H-C=C-H	730 - 665
trans-H-C=C-H	980 - 960
pochodne benzeny:	
monopodstawione	750 ± 15, (700 ± 10)
1,2-dipodstawione	750 ± 7
1,3-dipodstawione	780 ± 10, (690 ± 15)
1,4-dipodstawione	815 ± 15

Jednak rozróżnienie to nie zawsze jest możliwe, ponieważ w zakresie tym mogą występować pasma pochodzące od innych drgań. Zagadnienie to można rozstrzygnąć korzystając z widm UV i NMR. Na podstawie zakresu drgań out-of-plane można często ustalić izomerię podstawienia pierścienia lub wiązania podwójnego. Wiązania potrójne C≡C i C≡N dają przeważnie słabe pasmo w okolicy 2200

cm^{-1} . Szereg grup i wiązań silnie polarnych daje intensywne pasma charakterystyczne w zakresie finger-print. Na podstawie pasm z tego zakresu nie należy jednak wyciągać ostatecznych wniosków na temat budowy cząsteczki, ponieważ występują tu liczne, trudne do interpretacji pasma drgań szkieletowych.

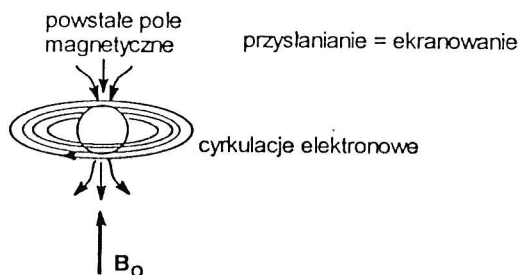
Wybrane pasma z zakresu finger-print [cm^{-1}]

C-NO ₂ aromatyczne	1570 - 1500, 1370 - 1300
S=O kw. sulfonowe	1200 - 1150, 1060 - 1030
C-O	1300 - 1000
C-N aromatyczne	~ 1300

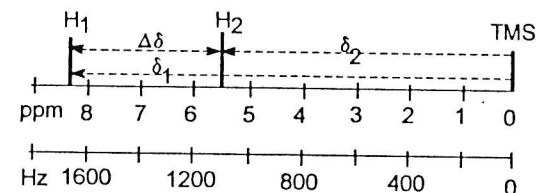
Widma w podczerwieni dostarczają wielu informacji na temat struktury cząsteczki, jednak nie pozwalają na jej jednoznaczne określenie. Przy ustalaniu budowy związku należy wykorzystać informacje dostarczane zarówno przez widma IR jak i przez widma UV, NMR i MS (widma masowe).

3. SPEKTROSKOPIA MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

Próbka związku organicznego, zawierającego atomy wodoru umieszczona w stałym polu magnetycznym o natężeniu 14000 Gs absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu ultrakrótkich fal radiowych (60 MHz). Częstotliwość absorbowanego promieniowania jest wprost proporcjonalna do stosowanego pola magnetycznego. Jest to zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Tak niskoenergetyczne kwanty nie są w stanie zmienić stanu rotacji a tym bardziej stanu oscylacji czy elektronowego cząsteczki, mogą natomiast zmienić usytuowanie spinu jądra względem zewnętrznego pola magnetycznego B_0 . Proton, jądro atomu wodoru, może w zewnętrznym polu magnetycznym zajmować jedno z dwóch dozwolonych położań. Różnica energii pomiędzy tymi położeniami jest proporcjonalna do natężenia pola magnetycznego działającego na jądro. Zewnętrzne pole magnetyczne B_0 indukuje ruchy elektronów wiążących proton, co powoduje powstanie słabego pola magnetycznego skierowanego przeciwie do B_0 . W wyniku nierównomiernego rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce lokalne, efektywne pola magnetyczne B_{lok} działające na różne protony są różne.



Mówimy, że protony są w różnym stopniu przysłaniane czyli ekranowane. Jeśli umieścimy próbkę w polu o natężeniu B_0 , to im silniej ekranowane będzie dane jądro, to tym mniejsza powinna być częstotliwość promieniowania zastosowanego dla uzyskania rezonansu. Położenie sygnału w widmie określa się względem sygnału wzorcowego (p. rys. str. 8). Tak określona wielkość fizyczna nazywa się przesunięciem chemicznym. W przypadku próbek ciekłych jako wzorec stosuje się najczęściej tetrametylokrzem (Me_4Si , tzw. TMS). Przesunięcie chemiczne mierzone w cyklach na sekundę (Hz) jest wprost proporcjonalne do B_0 (lub ν_0), a więc zależy od stosowanego aparatu. Przesunięcie chemiczne wyrażone w skali bezwymiarowej δ (ppm - części na milion) jest wielkością fizyczną charakterystyczną dla danej substancji, a ściślej dla badanej próbki.



$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} \times 10^6$$

Poniżej zestawiono typowe zakresy przesunięć chemicznych dla kilku rodzajów protonów.

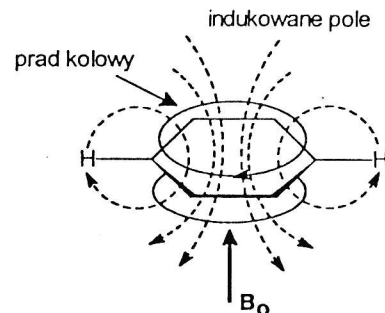
Typ związku	δ [ppm]	Typ związku	δ [ppm]
R-CH ₃	0.90	C=C-H	4.50 - 7.00
R-CH ₂ -R	1.25	aromatyczne	6.50 - 8.50
R ₃ CH	1.50	aldehadowe	9.30 - 10.00
N-CH ₃ , C=C-CH ₃	1.70 - 3.00	kwasowe, enolowe	> 10

Protony rozmieszczone symetrycznie w cząsteczce wykazują jednakowe przesunięcia chemiczne (np. protony orto lub meta w toluenie, protony grup metylowych w bromku izopropylu). Także wszystkie trzy protony grupy metylowej dają w widmie NMR wspólny sygnał. Tylko protony stereochemicznie różne mogą mieć różne przesunięcia chemiczne.

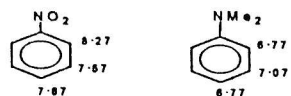
W miarę zwiększania elektroujemności atomu, z którym związana jest grupa metylowa, zmniejsza się gęstość elektronowa w okolicy protonów, a przez to osłabia się ich ekranowanie; zwiększa się zatem przesunięcie chemiczne wyrażone w skali δ . Poniższa tabelka ilustruje ogólną prawidłowość: obniżenie gęstości elektronowej wokół protonu powoduje zwiększenie δ .

Typ związku	δ [ppm]
Me-Al	-0.30
Me-Si	0.00
Me-C	0.90
Me-N	2.25
Me-O	3.35
Me-F	4.26

Nie we wszystkich kierunkach, pod wpływem pola B_0 , elektrony mogą się poruszać z jednakową łatwością. Np. w przypadku związków aromatycznych szczególnie łatwo będzie wzbudzany tzw. prąd pierścieniowy - ruch elektronów po obwodzie pierścienia aromatycznego.



Prąd ten powoduje stosunkowo silne odsłanianie, czyli ujemne ekranowanie protonów aromatycznych. W podobny sposób oddziałują inne układy elektronów. Efekt ten zwany anizotropią diamagnetyczną podstawników, maleje szybko wraz z odległością. Powoduje on przesuwanie sygnałów protonów umieszczonych w pobliżu płaszczyzny węzłowej orbitali π ku słabszemu polu.

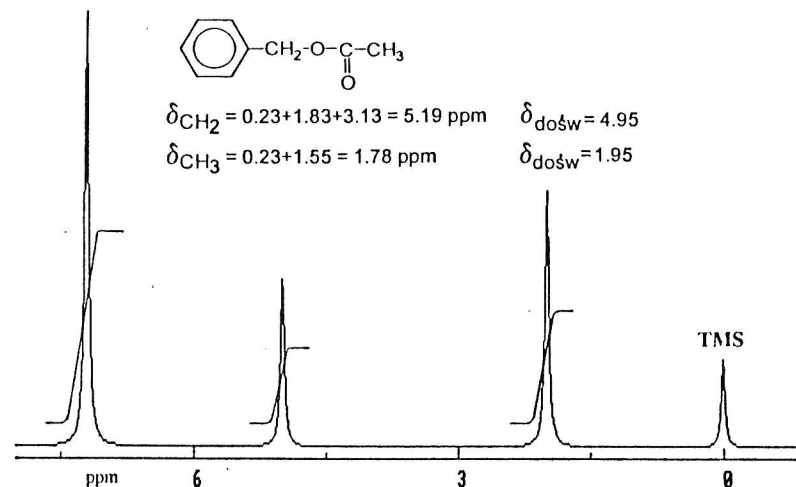
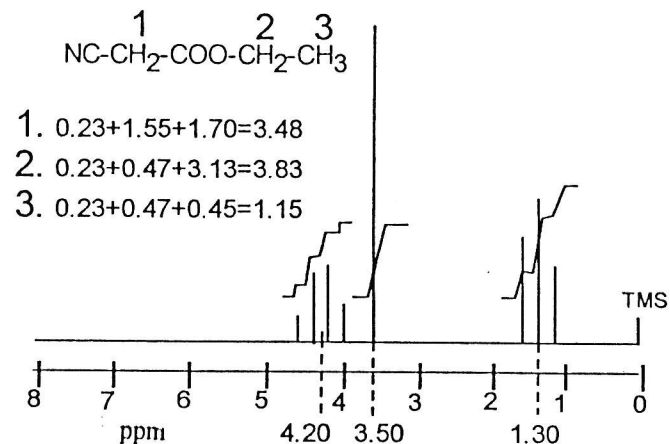


Wzór Shoollery'ego: $\delta = 0.23 + \Sigma \delta_{\text{eff}}$

Podstawnik	δ_{eff}
CH_3	0.47
$\text{CR}=\text{CR}'\text{R}''$	1.32
C_6H_5	1.83
$\text{CR}=\text{O}$	1.70
COOR	1.55
$\text{C}\equiv\text{N}$	1.70
Cl	2.53
Br	2.33
I	1.82
OH	2.56
OR	2.36
OCOR	3.13
$\text{NR}'\text{R}''$	1.57

Zmiany położenia sygnałów protonów aromatycznych w porównaniu z sygnałem benzenu można na ogół wytłumaczyć zmianą rozkładu gęstości elektronowej w pierścieniu pod wpływem podstawników i ich anizotropią diamagnetyczną.

Reguła Shoollery'ego pozwala przewidzieć położenie sygnałów protonów związanych z węglem sp^3 . Najlepszą zgodność z doświadczeniem uzyskuje się dla łańcuchowych grup CH_2 zwłaszcza, jeśli uwzględni się dodatkowo wpływ podstawników przy sąsiednich atomach węgla (p. literatura). Wartości otrzymywane według tego wzoru dla grup metylowych są zwykle za małe a dla grup metinowych za duże. Wzór Shoollery'ego zastosowano do interpretacji sygnałów w widmie octanu benzylu i cyjanooctanu etylu. Na widmach tych można zauważyć, że intensywność sygnału mierzona powierzchnią pod krzywą jest proporcjonalna do liczby protonów dających dany sygnał.



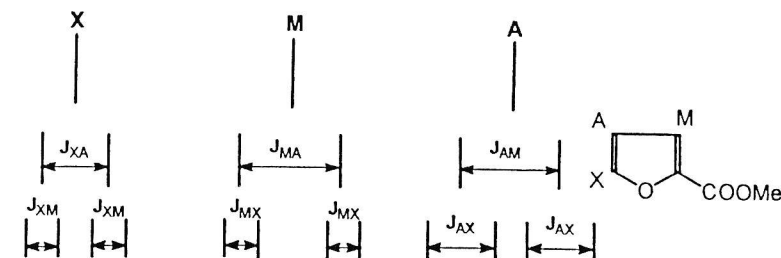
Sygnaly grupy etylowej w cyjanooctanie etylu mają postać multipletów. Przyczyną tego są oddziaływania spinowo-spinowe. Sprzężenie między spinami powoduje rozszczepienie sygnałów na multiplety spinowe. Magnetyczny dipol jądrowy wytwarza wokół siebie słabe pole magnetyczne, które za pośrednictwem elektronów (poprzez wiązania lub/i przez przestrzeń) przenosi się w okolice sąsiednich jąder powodując tam zmiany lokalnego pola magnetycznego.

Typ układu	Ustawienie spinów X	Wygląd widma protonów A _p	Nazwa	Przykład
A _p			singlet	CH ₃ I
A _p X	↑↓		dublet	CH ₃ CHO
A _p X ₂	↑↑ ↑↓ ↑↓ ↓↓		tryplet	CH ₃ CH ₂ OR
A _p X ₃	↑↑↑ ↑↓↑ ↑↓↑↓ ↑↓↑↓ ↓↓		kwartet	CH ₃ CH ₂ OH
A _p X ₆			septet	CH ₃ CHICH ₃

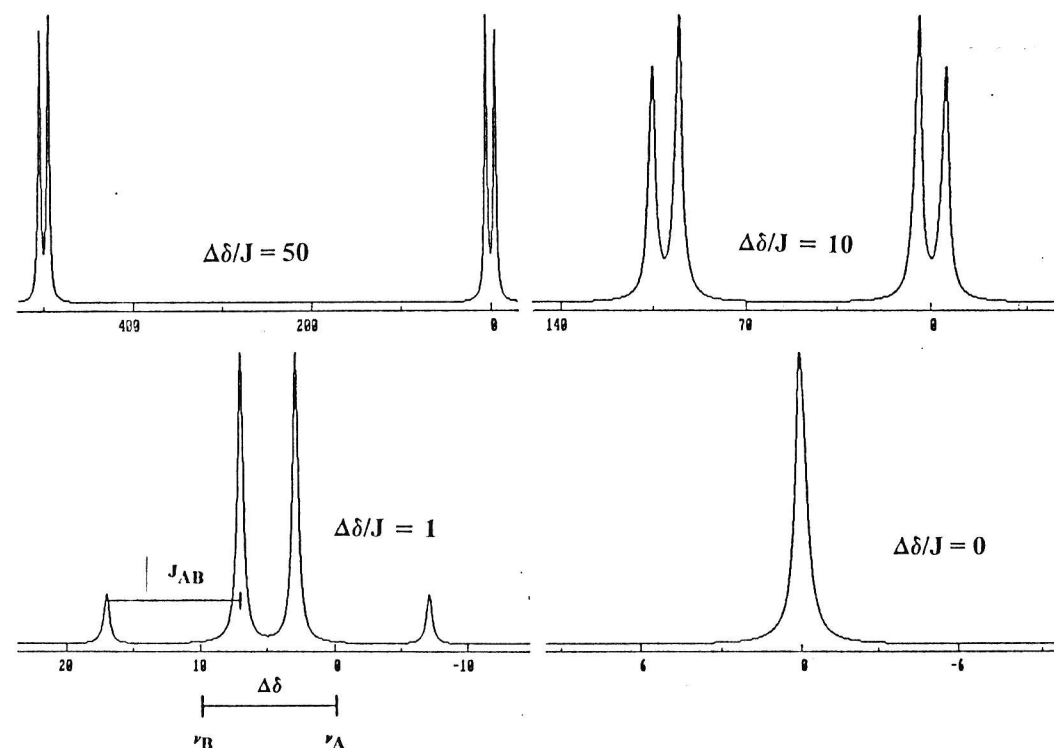
Powyżej zobrazowano tzw. rozszczepienia pierwszego rodzaju, które powstają wtedy, gdy $\Delta\delta_{AX} > 10 \times J_{AX}$. Jeśli p protonów A o jednakowych przesunięciach chemicznych sąsiaduje z protonem X (układ A_pX), to zależnie od ustawienia spinu protonu X pole magnetyczne działające na protony A może być osłabione lub wzmocnione. Zatem protony A będą dawały sygnał w postaci dubletu stosownie do dwóch sytuacji w jakich mogą się znajdować. Ponieważ populacje obu stanów protonu X są równe, więc obie składowe dubletu też powinny być równe. Postać multipletu protonów A nie zależy od ich ilości (p). Jeśli protony A mają n jednakowych sąsiadów X, to sygnał A rozszczepia się na n+1 składowych. Intensywności względne składowych są proporcjonalne do współczynników rozwinięcia dwumianu (a+b)ⁿ. Przesunięcie chemiczne protonów A jest wyznaczone przez środek ciężkości multipletu. Odległość między składowymi multipletu jest miarą oddziaływania między sąsiednimi protonami i określa się ją jako stałą sprzężenia J_{AX} [Hz]. Sprzężenie jest zawsze wzajemne, tzn. $J_{AX} = J_{XA}$. Wielkość stałych sprzężenia nie zależy od stosowanego pola B₀ w przeciwieństwie od

Stałe sprzężenia [Hz]	
H-C-H	~12
CH ₃ -CH ₂	~7
H ₂ C=CH	gem ~3
	cis ~11
	trans ~18
benzen	orto ~7
	meta ~3
	para ~1

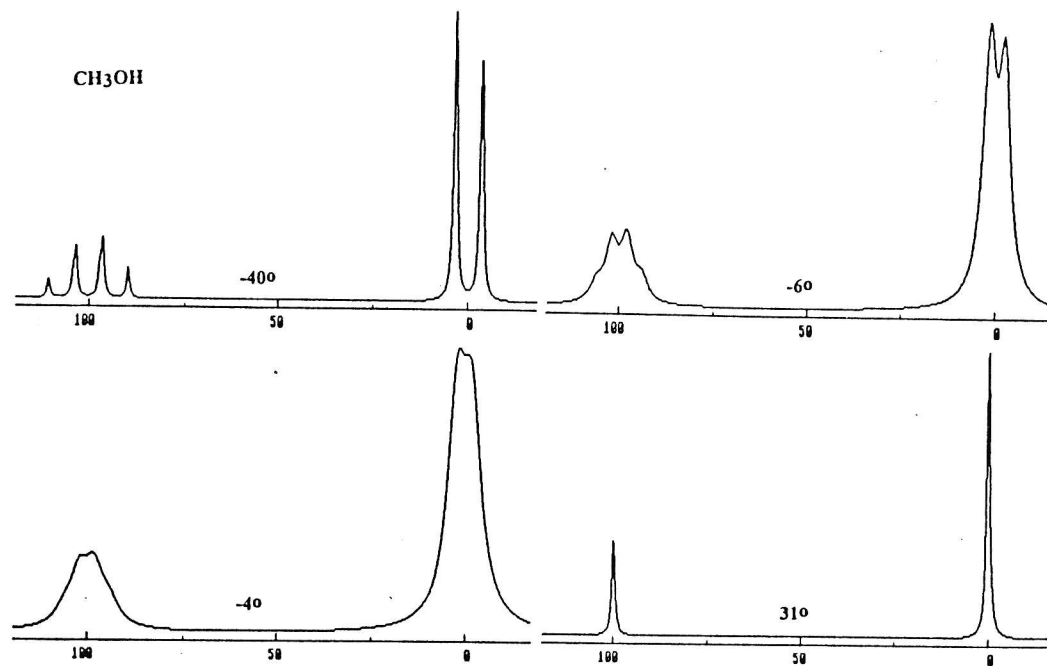
wyrażonego w Hz przesunięcia chemicznego. Protony oddalone o więcej niż trzy wiązania σ można uznać za izolowane ($J \approx 0$). Obok przytoczono stałe sprzężenia dla najczęściej spotykanych przypadków. Poniżej przedstawiono widmo układu trzech protonów o trzech różnych przesunięciach chemicznych sprzężonych każdy z każdym z różnymi stałymi sprzężenia (układ AMX). Widmo takie dają np. protony pierścienia estru kwasu 2-furanokarboksylowego.



Wtedy, gdy $\Delta\delta_{AX} = \delta_A - \delta_X > 10 \times J_{AX}$, mamy do czynienia z tzw. rozszczepieniem pierwszego rzędu. W drugim przypadku granicznym, kiedy $\Delta\delta = 0$, rozszczepienie nie występuje (np. izolowana grupa metylowa daje singlet). W praktyce najczęściej spotykamy się z przypadkami pośrednimi ($\Delta\delta/J = 10 - 0$). Poniżej przedstawiono widma dwóch sprzężonych protonów dla różnych wartości $\Delta\delta/J$.



Gdy $\Delta\delta/J$ maleje następuje wzrost intensywności wewnętrznych składowych dubletów kosztem intensywności składowych zewnętrznych (tzw. efekt daszka). W przypadku bardziej złożonych układów spinowych mogą ulegać także odległości składowych multipletu a nawet krotność multipletów. Zawsze jednak występuje efekt daszka. Nie zawsze jest możliwe przyporządkowanie poszczególnych pików odpowiednim protonom, jednak jeśli odległość między dwoma pikami jest większa niż 20 Hz można założyć, że pochodzą one od różnych protonów.



Przesunięcie chemiczne protonów grup OH i NH zależy w znacznym stopniu od środowiska i temperatury pomiaru. Ponadto sygnały tych protonów przeważnie nie wykazują rozszczepień spinowo-spinowych. Brak rozszczepień spowodowany jest bardzo szybką, międzycząsteczkową wymianą protonów grup OH czy NH, która prowadzi do uśrednienia oddziaływań spinowo-spinowych. Np. protony grupy CH₃ metanolu sąsiadują w czasie pomiaru z różnymi protonami w grupie OH o przypadkowo ustawionych spinach i dlatego ich sygnał nie ulega rozszczepieniu. W widmach wykonanych w niskiej temperaturze rozszczepienie występuje, gdyż w tych warunkach szybkość wymiany jest dostatecznie mała. Wskutek wymiany międzycząsteczkowej protony wszystkich grup OH związków znajdujących się w danej próbce (np. CH₃OH+H₂O+CH₃COOH) dają zazwyczaj jeden wspólny sygnał zwłaszcza w obecności, nawet śladowych ilości, kwasu, który dobrze katalizuje wymianę.

4. POLECANA LITERATURA

1. J. Woliński i J. Terpiński, *Organiczna analiza jakościowa*, WPW, Warszawa 1970.
2. R.M. Silverstein i G.C. Bassler, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, PWN, Warszawa 1970.
3. J.R. Dyer, *Spektroskopia absorpcyjna w chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1967.
4. H. Günther, *Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego*, PWN, Warszawa 1983.
5. W. Zieliński, A. Rajca i inni, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, WNT, Warszawa, 1995.