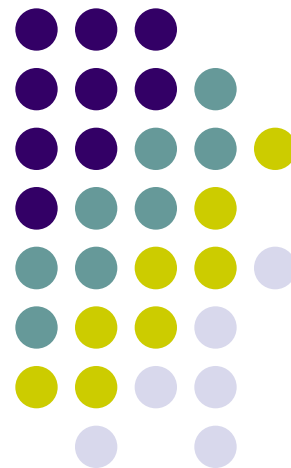
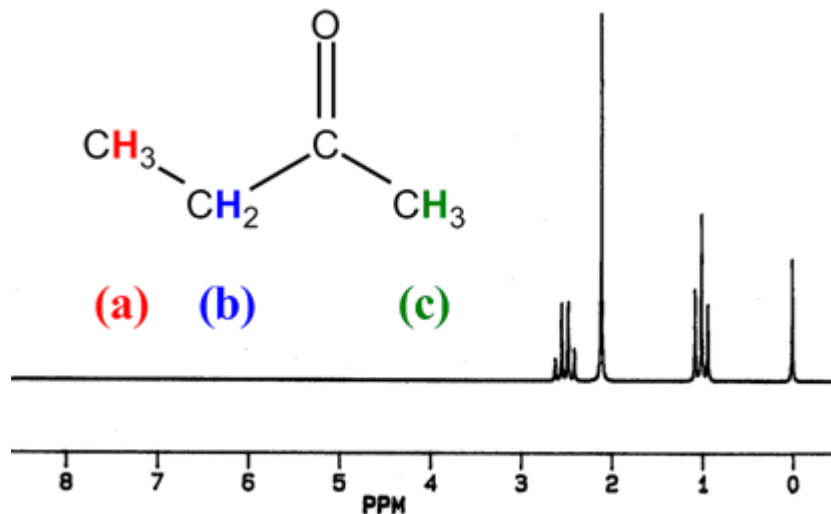


ИНТЕРПРЕТАЦИЈА на NMR спектри



Асс. д-р Јасмина Петреска Станоева



Нуклеарно магнетна резонанца

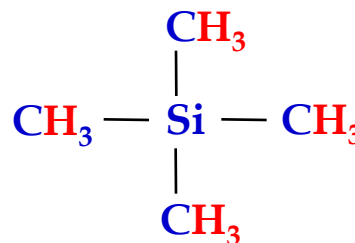
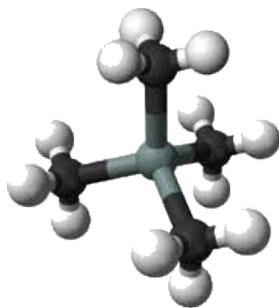


- ◎ Нуклеарно магнетна резонанца техника на молекулска спектроскопија
 - ◎ дава информација **за бројот и видот на атомите** во една молекула.
- ◎ И тоа бројот и видот на:
 - **водородни атоми** со употреба на **$^1\text{H-NMR}$**
 - **јаглеродни атоми** со употреба на **$^{13}\text{C-NMR}$**
 - **атоми на фосфор** со употреба на **$^{31}\text{P-NMR}$**

Нуклеарно магнетна резонанца



- Сигналите се мерат во однос на сигналот од референтното соединение **тетраметилсилан** (TMS)



- Хемиско поместување (δ)**: Поместувањето на NMR сигналот на даден протон во однос на сигналот од TMS, изразено во ppm
- Различни типови протони – покажуваат различни вредности за хемиското поместување.

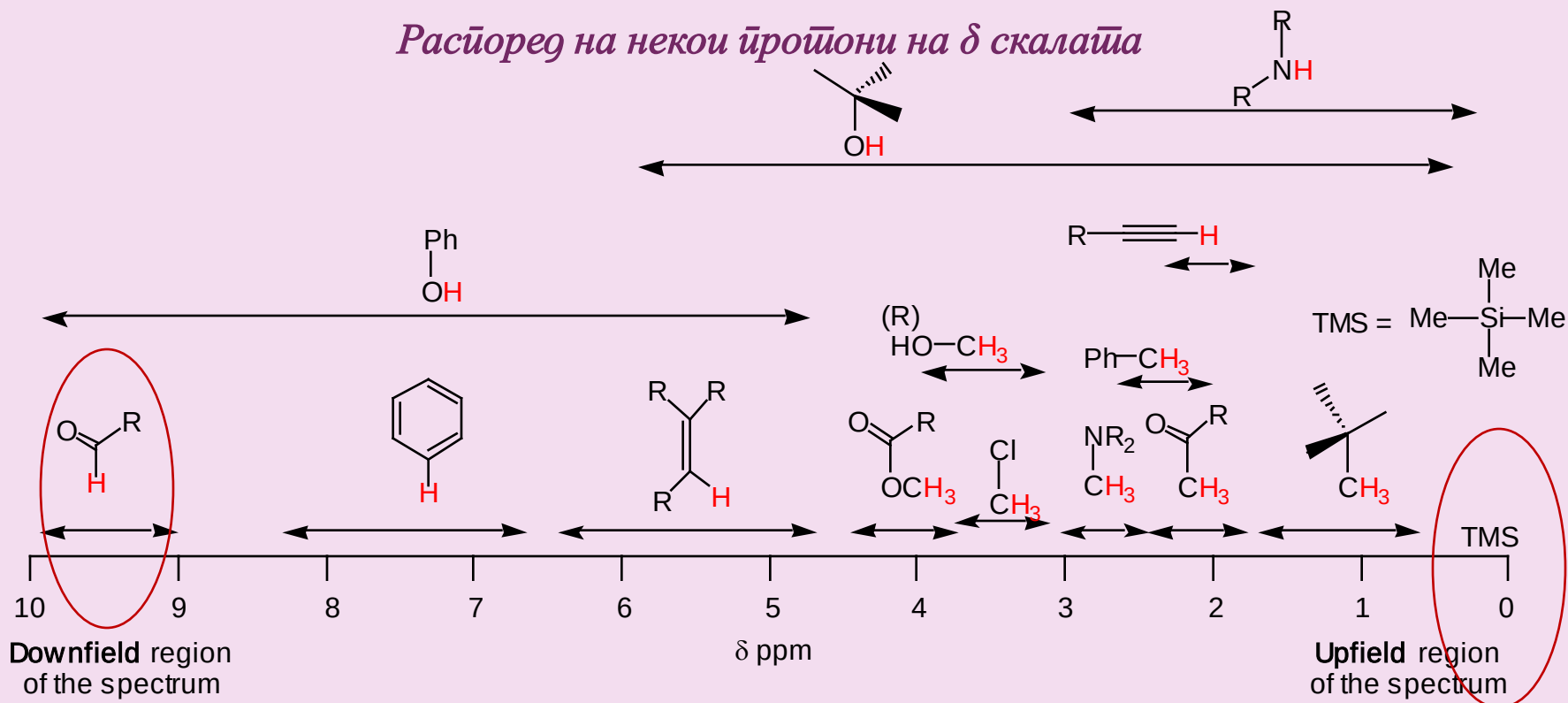
помеѓу 0 и 10 ppm

Хемиско поместување



- ✓ тетраметилсилан има δ вредност 0 ppm, додека
- ✓ алдехидите имаат поместување од речиси 10 ppm.

Распоред на некои примери на δ скалата



Хемиско поместување



- Ако протонот има n соседни протони кои се еквивалентни:

⇒ тогаш сигналот на протонот ќе се расцепи на $n+1$ пикови

*Еквивалентни водороди – водороди кои имаат иста хемиска околина

- Пиковите нема да бидат со ист интензитет, туку тие интензитети се дадени со паскаловиот тријаголник

бр. на соседи	рел. интензитет	опис	пример
0	1	синглет (s)	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$
1	1 1	дублет (d)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$
2	1 2 1	триплет (t)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$
3	1 3 3 1	квартет (q)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$

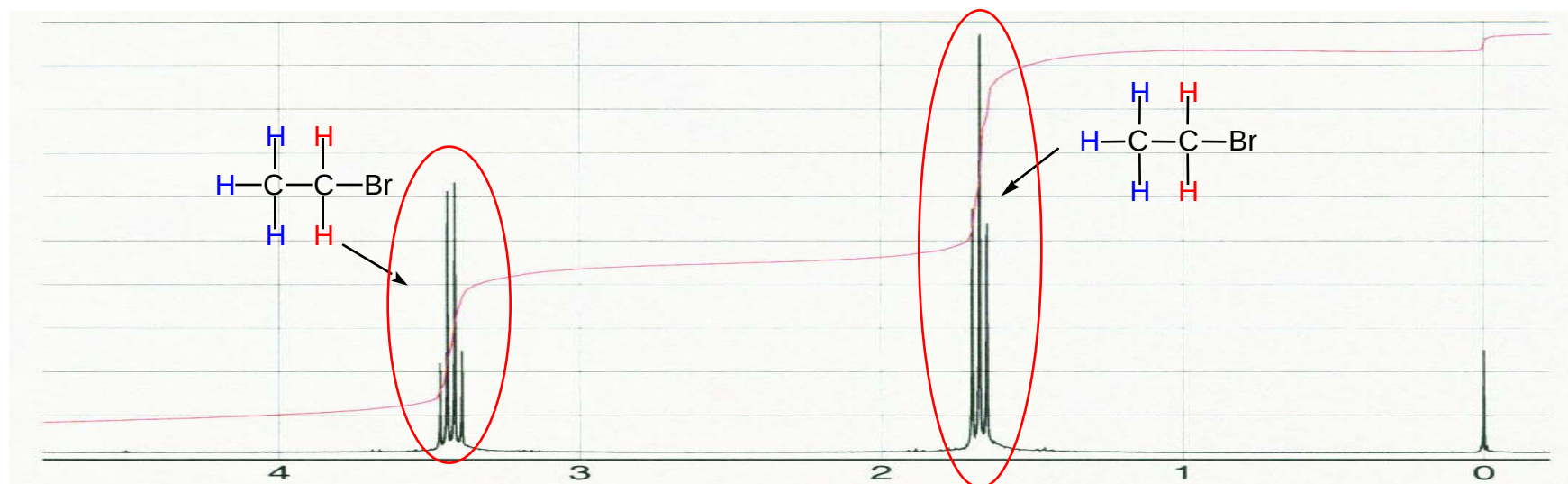
Хемиско поместување



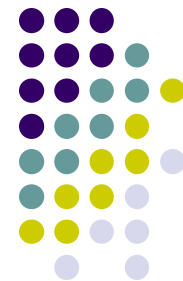
NMR спектар на етилбромид: $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}-\text{Br} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$

- ✓ Два вида протони: од CH_3 група и од CH_2 група
- ✓ протоните од CH_3 групата се наоѓаат под влијание на протоните од CH_2 групата кои предизвикуваат нивниот сигнал да се рацепи на $2+1=3$ (триплет)
- ✓ Протоните кои припаѓаат на самата CH_2 група не си влијаат еден врз друг, бидејќи сите имаат исто хемиско поместување

Аналогно: протоните од CH_2 групата предизвикуваат сигналот којшто се должи заради присуство на CH_3 група да се расцепи на $3+1=4$ (квартет)



Спектроскопски проблеми



- **ПРОБЛЕМ**

Како да се определи структурата на дадена непозната компонента?

- **СПЕКТРОСКОПСКИ МЕТОДИ**

КОИ?

- **ВО ЗАВИСНОСТ ОД ПРИРОДАТА НА АНАЛИЗИРАНАТА КОМПОНЕНТА**

Ако е позната **бруто формулата** на компонентата, нејзините **IR** и **NMR** спектри тогаш **структурата на дадена компонента** може да се определи со **релативно голема веројатност**.

Препорачан начин за решавање на спектроскопските проблеми



- ✓ **ЧЕКОР 1:** Пресметајте го степенот на незаситеност со цел да се ограничи бројот на можни структури.
- ✓ **ЧЕКОР 2:** Погледнете во **IR** спектарот, особено во областа на бранви броеви над **1500**. Побарајте ги можните функционални групи, водејќи при тоа сметка за степенот на незаситеност.
- ✓ **ЧЕКОР 3:** Проучете го **NMR** спектарот и распоредете ги функционалните групи кои сте ги откриле во чекор 2 во согласност со резултатите добиени NMR спектарот.
- ✓ **ЧЕКОР 4:** Врз основа на степенот на незаситеност, како и податоците добиени од IR и NMR спектрите претпоставете структура.

⇒ Ако и понатаму не сте сигурни, снимете и MS спектар

КЕТОНИ: $R-(C=O)-R$

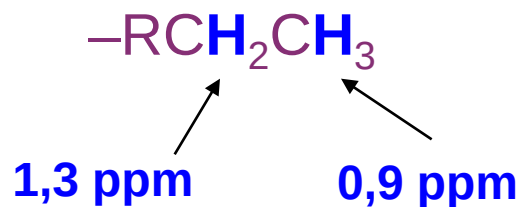
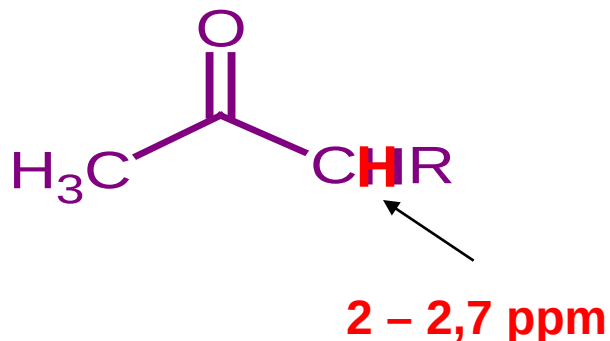


- IR спектроскопија

- Силна лента заради вибрација на карбоксилна група
 - 1715 cm^{-1} лента за $C=O$ вибрација кај алифатични кетони
 - $1710-1665\text{ cm}^{-1}$ лента за $C=O$ вибрација, алфа, бета -незаситени кетони

- NMR Спектроскопија

- Водородниот атом врзан за атомот на јаглерод, кој пак е врзан за карбонилната група, се јавува од $2-2,7\text{ ppm}$
- нормалните „алкил“ протони се од $0-2\text{ ppm}$



КЕТОНИ, пример: C₄H₈O



1. Степен на незаситеност:



A = C, Si; B = H, F, Cl, Br; C = N, P; D = O, S

$$x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$$

Бруто формула: C₄H₈O, x = 4, y = 8, z = 0

$$\text{степенот на незаситеност} = 4 - \frac{1}{2} 8 + \frac{1}{2} 0 + 1 = 1$$

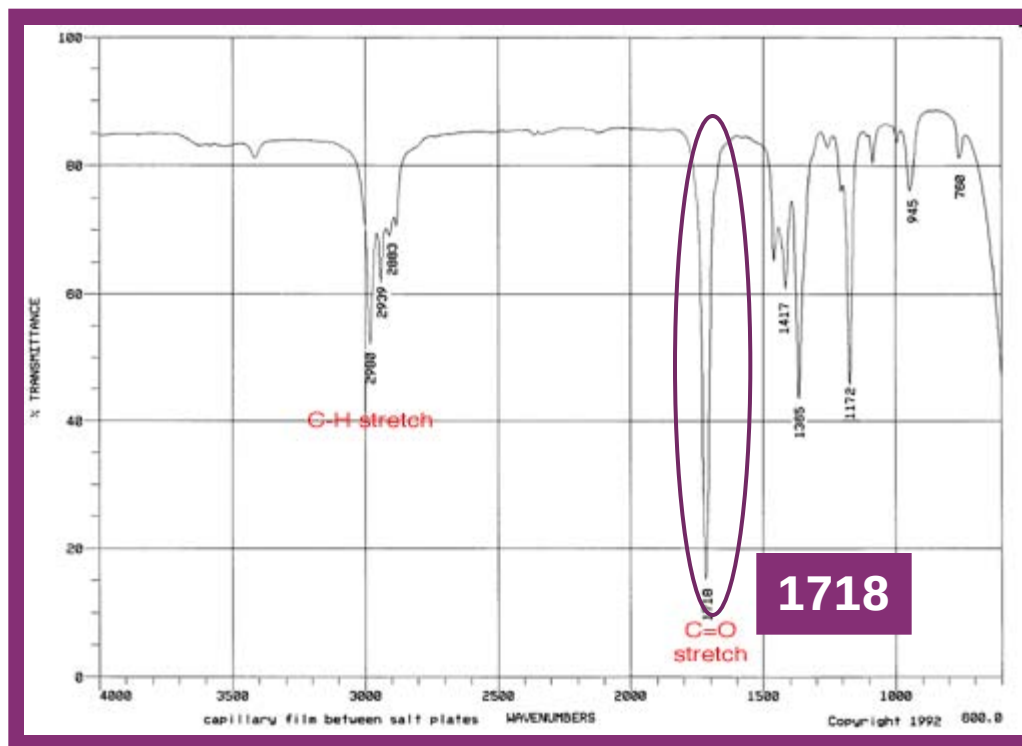
1 → една двојна врска или еден прстен

КЕТОНИ, пример: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$



2. IR спектар:

Дали има присутна лента за $\text{C}=\text{O}$ вибрација?

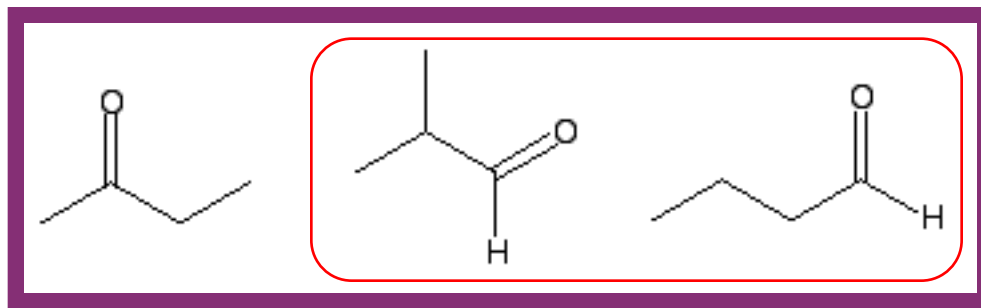


➤ Лента за $\text{C}=\text{O}$ вибрација кај заситен алифатични кетони (1715 cm^{-1})

КЕТОНИ, пример: C_4H_8O

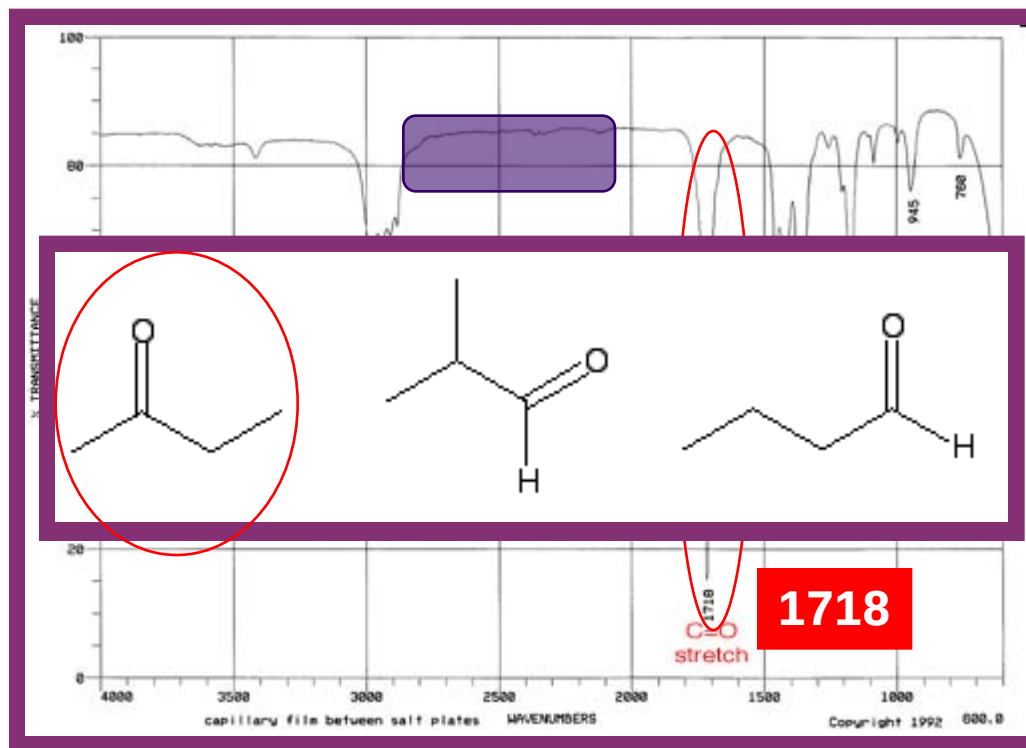


- Од степенот на незаситеност и од IR спектарот знаеме дека:
 - молекулата има една двојна $C=O$ врска
 - постојат неколку начини на кои можат да бидат распределени четирите јаглеродни атоми



- ◎ Втората и третата структура се заситени алифатични алдехиди
 - ☞ лента за присуство на $C=O$ вибрација е околу **$1740-1720\text{ cm}^{-1}$**

КЕТОНИ, пример: C₄H₈O



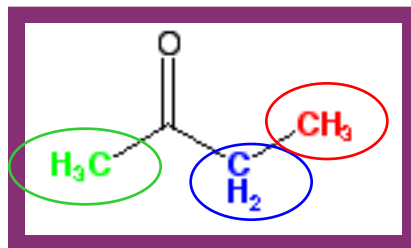
- Во IR спектарот лента на **1718 cm⁻¹**
 - не е далеку од 1720 и може да укажува на заситен алифатичен алдехид
- Но алдехидот треба да поседува и лента за **H-C=O** вибрација во регионот од **2830-2695 cm⁻¹**
 - не би требало да биде алдехид.

IR спектарот најмногу укажува на присуство на првата компонента т.е. **2-бутанон**.

КЕТОНИ, пример: C_4H_8O



- Пред да преминема на анализа на NMR спектарот треба да го имаме предвид следното:
- 2-бутанонот има три различни видови на протони

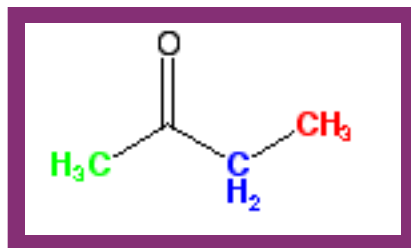
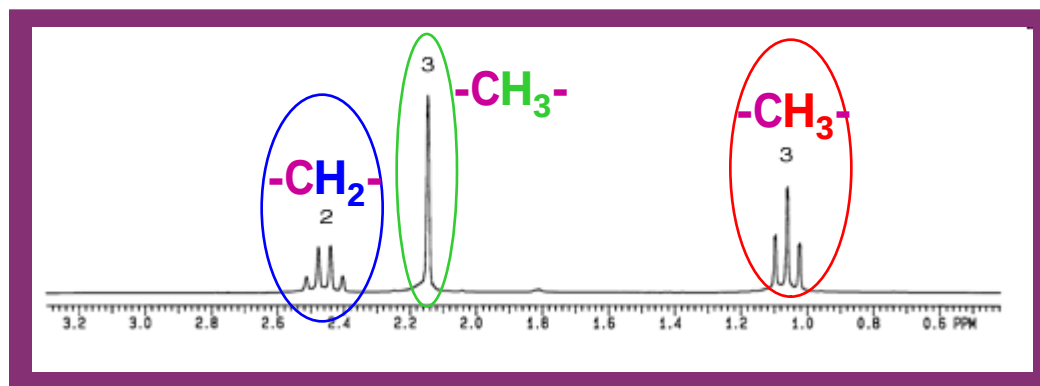


- ◎ Трите протони со **зелено**, немаат влијание од соседни протони, нивниот сигнал не е расцепен и покажуваат поместување од 2-2,7 ppm.
- ◎ Сигналот на **двата** протони во **сино** е расцепен на **квартет**, бидејќи тие се спрегнати со протоните во **црвено** и имаат поместување од 2-2,7 ppm.
- ◎ Трите протони со **црвено** се најдалеку од карбонилната група и нивниот сигнал е расцепен на **триплет** од протоните во **сино**.

КЕТОНИ, пример: C₄H₈O



Анализа на NMR спектарот



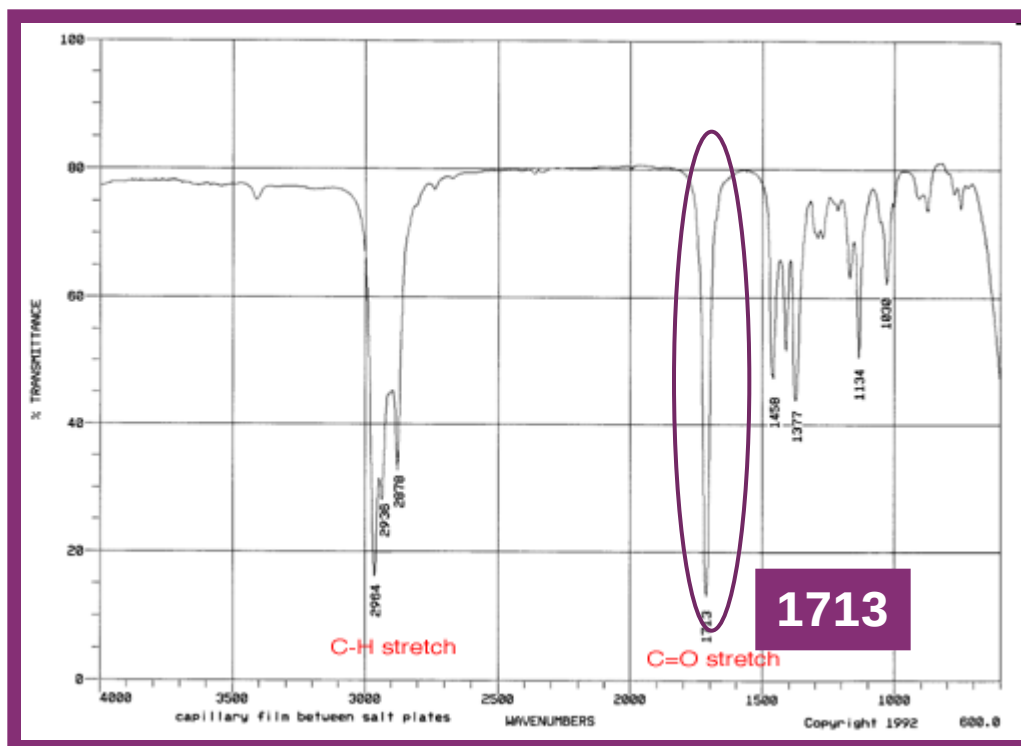
КЕТОНИ, пример: C₇H₁₄O



Бруто формула: C₇H₁₄O, $x = 7$, $y = 14$, $z = 0$

степенот на незаситеност = $7 - \frac{1}{2} 14 + \frac{1}{2} 0 + 1 = 1$

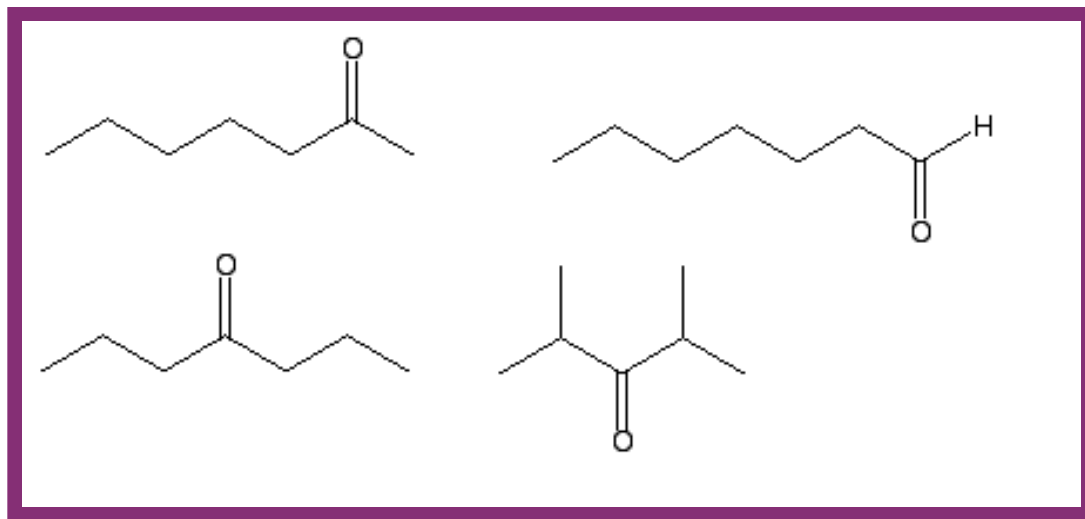
1 → една двојна врска или еден прстен



КЕТОНИ, пример: $C_7H_{14}O$

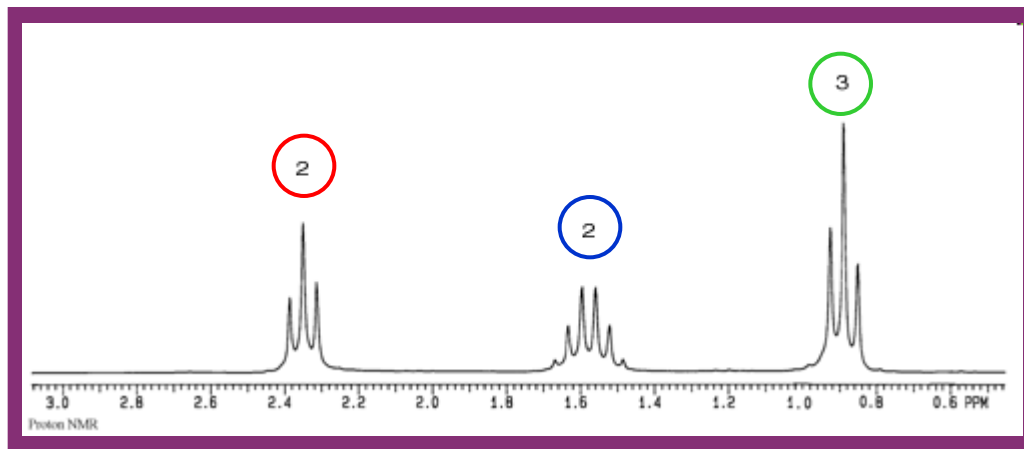


Врз основа на IR спектарот можат да се предложат следните структури:



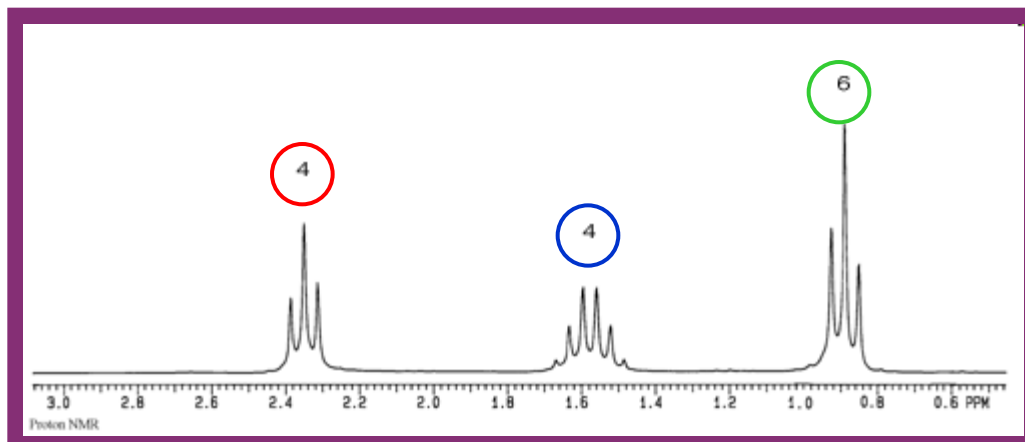
КЕТОНИ, пример: $C_7H_{14}O$

Анализа на NMR спектарот



✓ Интегралните вредности **2**, **2**, **3** опишуваат присуство на 7 протони, а вкупниот број на водороди во молекулската формула е **14**.

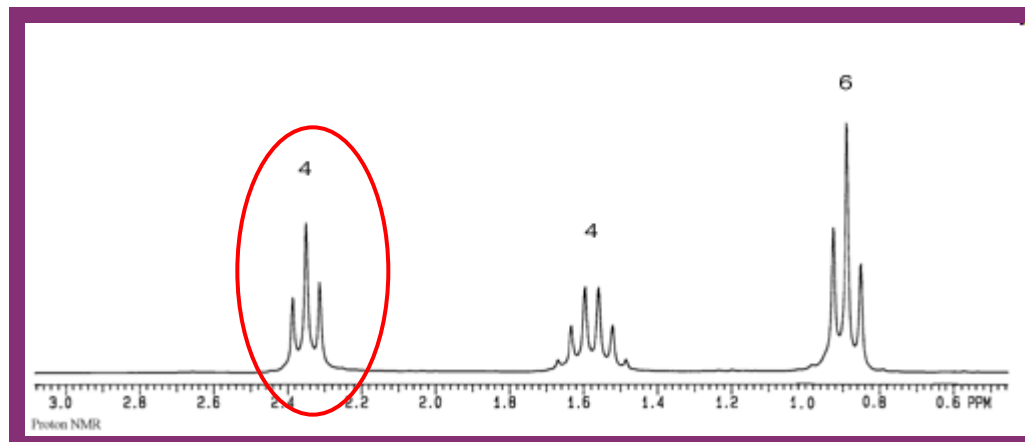
⇒ Според тоа секој од нив може да се удвои – па вистинските интегрални вредности се :



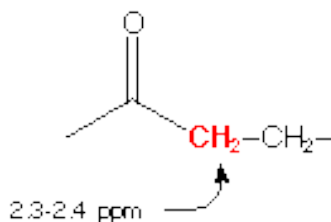
КЕТОНИ, пример: C₇H₁₄O



Анализа на NMR спектарот

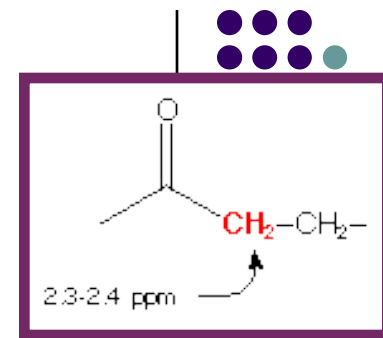
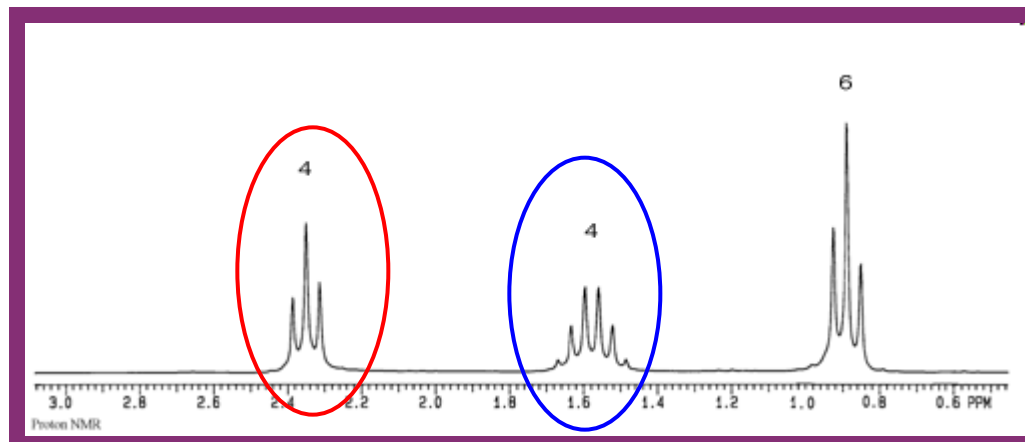


- Од NMR спектарот произлегува дека молекулата мора да е симетрична, па иако постојат **7 различни јаглериоди**, постојат само **три различни протони**.
- Протоните чиј сигнал се јавува при поместување од **2,3-2,4 ppm** се најблиску до карбонилната група, бидејќи тие понатаму се спуштени кон пониско поле и нивниот сигнал е расцепен на триплет, што значи дека се наоѓаат до јаглерод што содржи два протони:

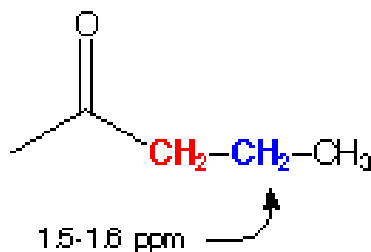


КЕТОНИ, пример: C₇H₁₄O

Анализа на NMR спектарот

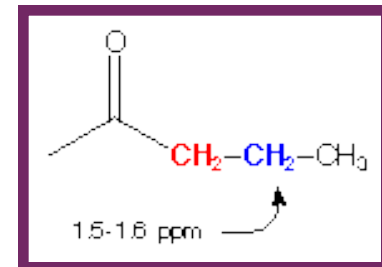
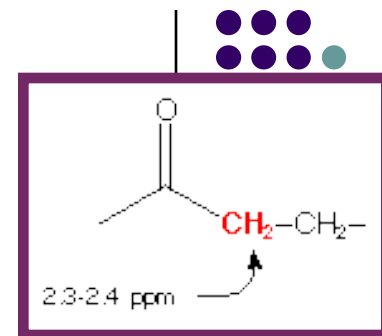
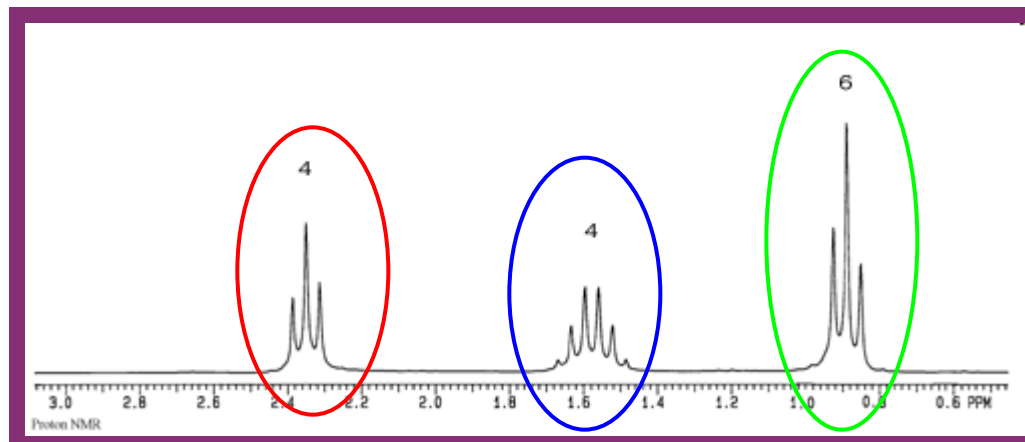


- Протоните чиј сигнал се јавува при поместување од **1,5-1,6 ppm** се подалеку од карбонилната група, бидејќи не се спуштени кон пониско поле, тие се наоѓаат до јаглеродни атоми со вкупно 5 водороди бидејќи нивниот сигнал е расцепен на **секстет**.

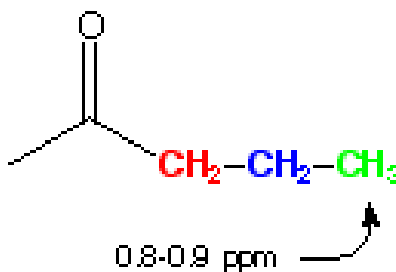


КЕТОНИ, пример: $C_7H_{14}O$

Анализа на NMR спектарот

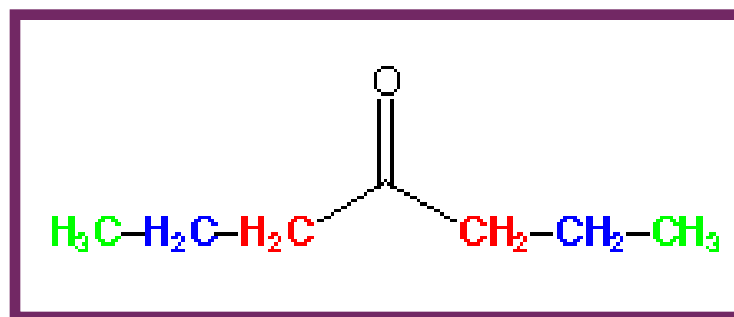
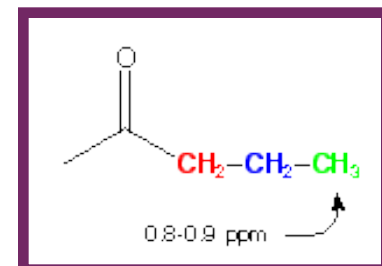
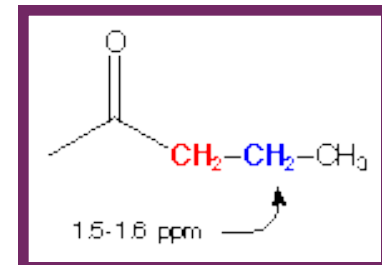
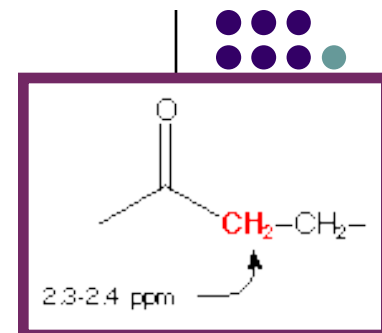
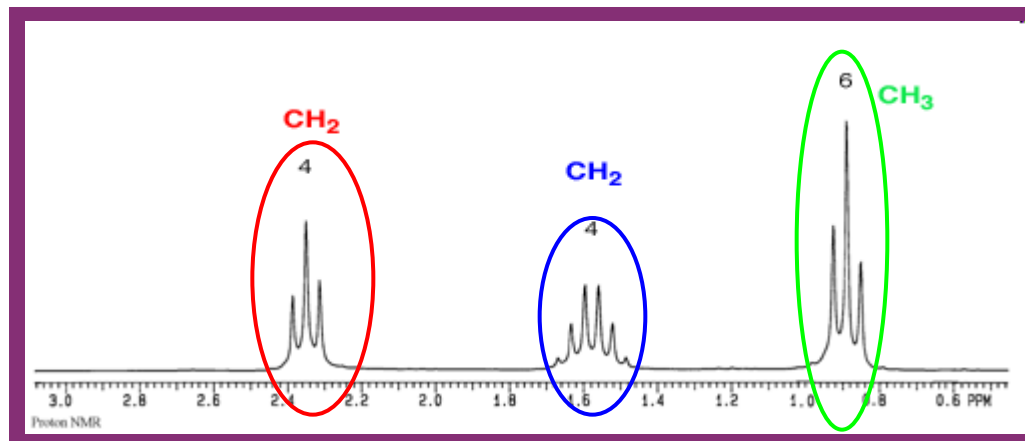


- И конечно од 0,8-0,9 ppm се забележува сигнал расцепен на триплет. Ова значи дека водородните атоми се до јаглероден атом што содржи два водороди.



КЕТОНИ, пример: C₇H₁₄O

Анализа на NMR спектарот



4-хептанон

АЛКОХОЛИ

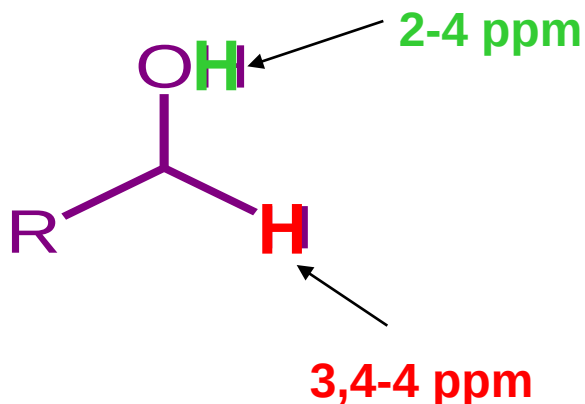


- IR спектроскопија

- Лента за валентна **O-H** вибрација помеѓу **3500-3200 cm⁻¹**
- Лента за валентна **C-O** вибрација помеѓу **1260-1050 cm⁻¹**

- NMR Спектроскопија

- Сигналите за водородните атоми од хидроксилната група кај алкохолите се јавуваат од **2-4 ppm** (во зависност од концентрацијата на примерокот).
 - Сигналот на овој протон ретко е расцепен.
- Сигналите за водородните атоми кои се поврзани со јаглеродот кој е директно врзан за карбоксилната група се јавуваат од **3,4-4 ppm**.
- Сигналите на протоните од алкил групите се од **0-2 ppm**.



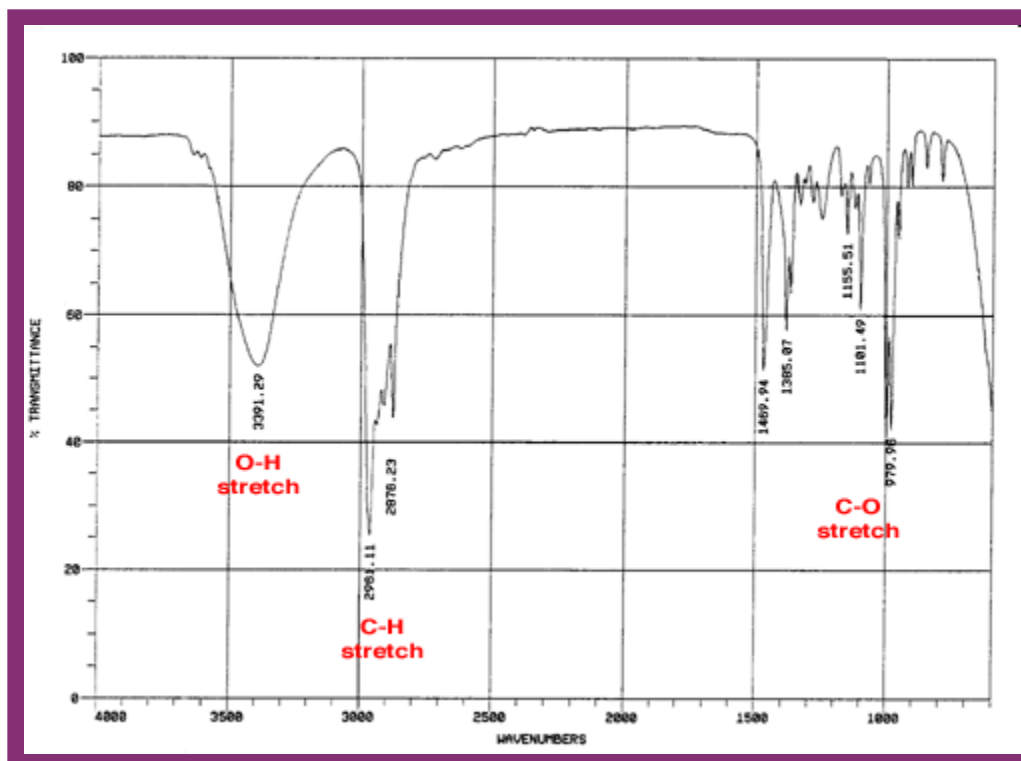
АЛКОХОЛИ, пример: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$



Бруто формула: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$, $x = 7$, $y = 16$, $z = 0$

степенот на незаситеност = $7 - \frac{1}{2} 16 + \frac{1}{2} 0 + 1 = 0$

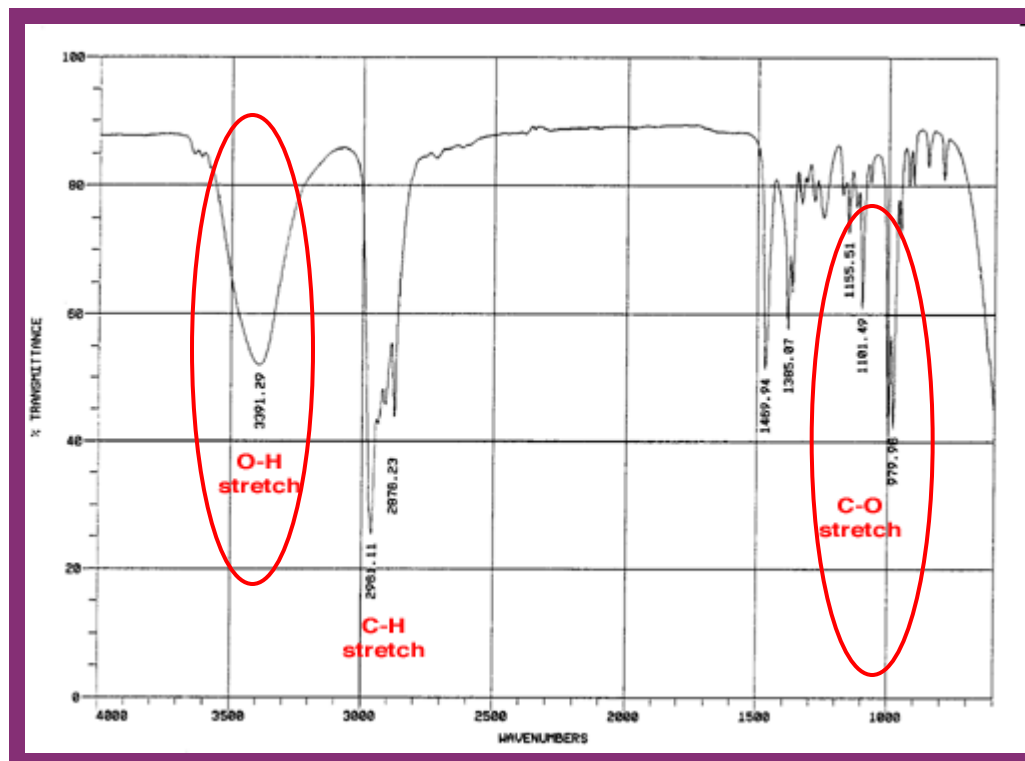
0 → само единечни врски



АЛКОХОЛИ, пример: $C_7H_{16}O$



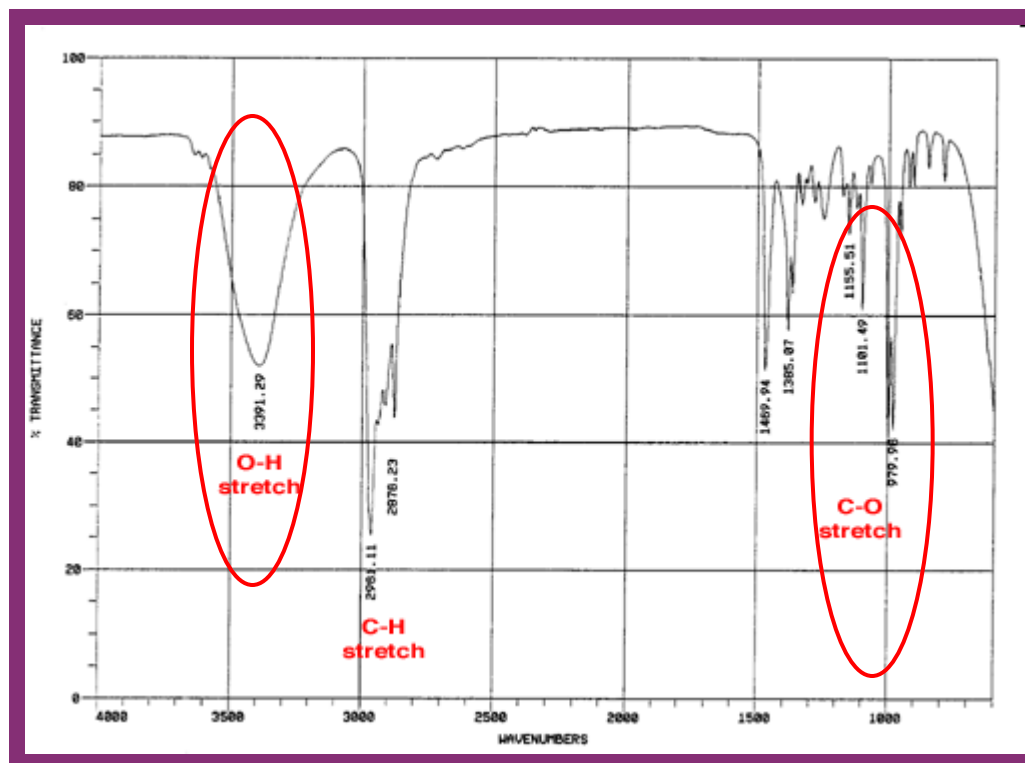
- Компонентата содржи кислород, но нема двојни врски, па мора да биде или **алкохол** или **етер**.
- Присуството на алкохолите полесно се забележува во **IR** спектрите, бидејќи тие покажуваат силни, широки ленти во областа од **3500-3250 cm^{-1}** .
- Во дадениот IR спектар има лента на **3397** што укажува на алкохоли и уште една од **1260-1050** заради присуство на **C-OH** вибрација.



АЛКОХОЛИ, пример: $C_7H_{16}O$



- Врз основа на IR спектарот можат да се предложат голем број структури, бидејќи седумте јаглеродни атоми може да се распределат на најразлични начини.

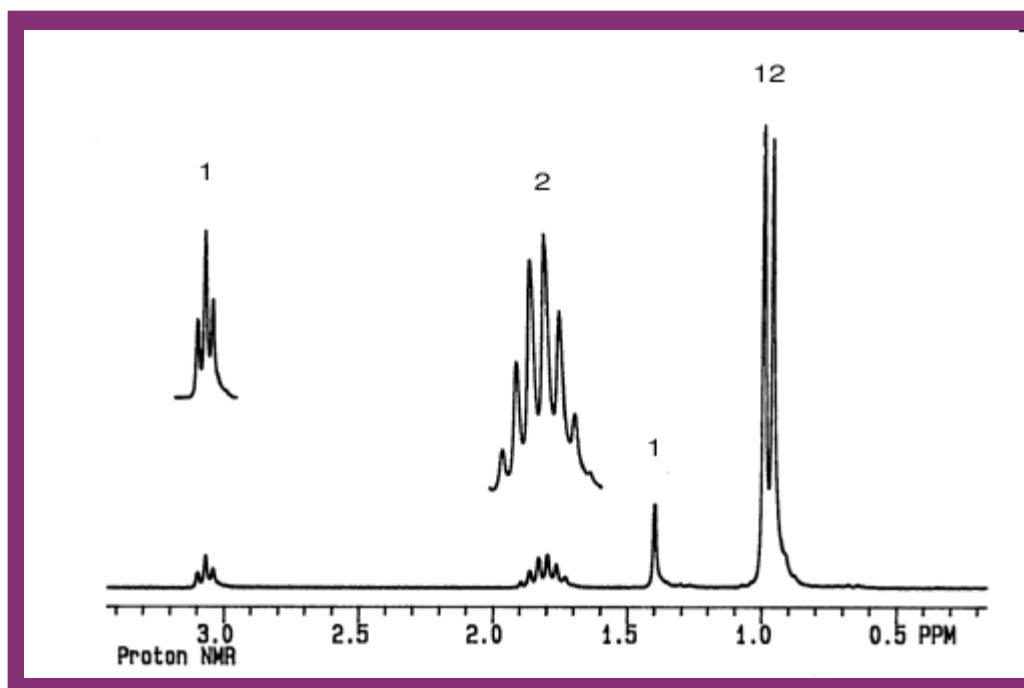


АЛКОХОЛИ, пример: $C_7H_{16}O$

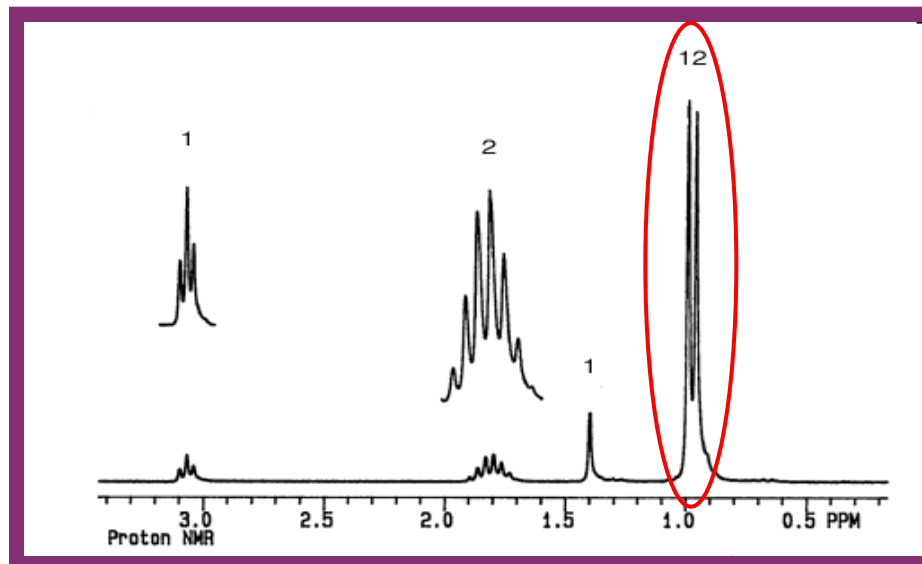


РЕШЕНИЕ?

NMR спектр

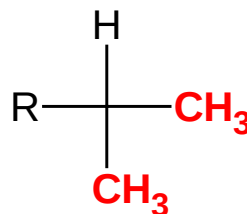
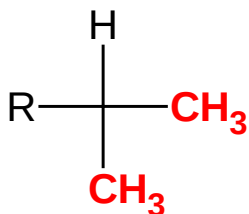


АЛКОХОЛИ, пример: $C_7H_{16}O$

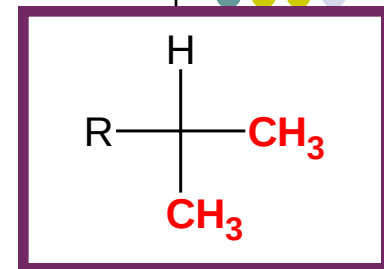
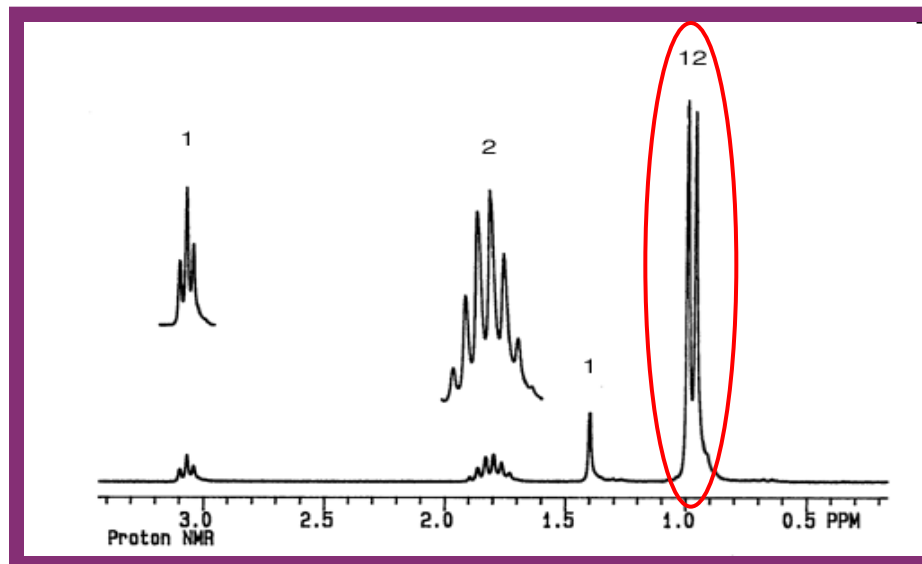


- Од NMR спектарот се гледа дека постојат само **четири различни типови** на протони:
- 12** од нив (при **0,9 ppm**) се наоѓаат до јаглеродот којшто има само еден водород (бидејќи сигналот им е расцепен на **дублет**).

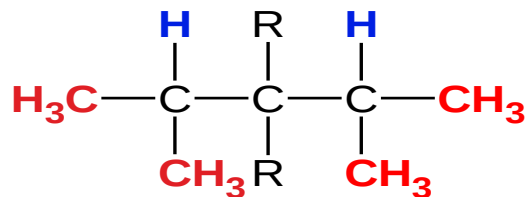
➤ Ова укажува дека молекулата може да има две подструктури од следниот тип:



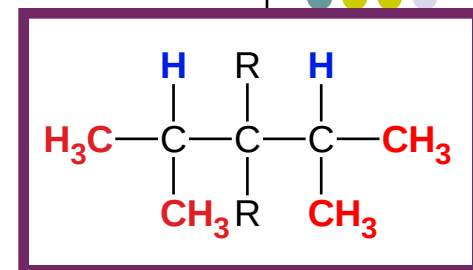
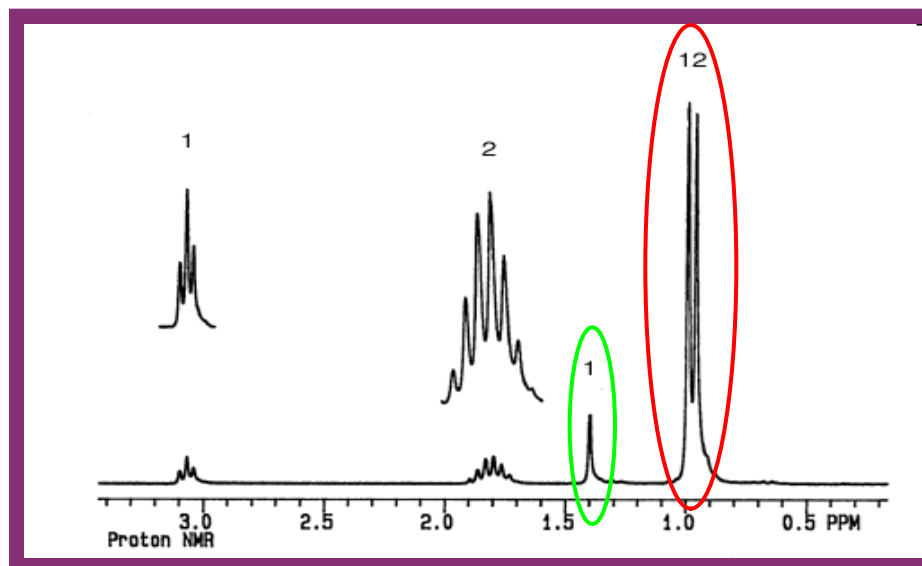
АЛКОХОЛИ, пример: C₇H₁₆O



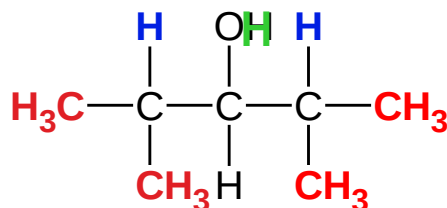
- Овие две суб-структури вклучуваат 6 од вкупно 7 јаглеродни атоми, што значи дека финалната структура мора да ги содржи овие две суб-структури поврзани со уште еден дополнителен C атом.



АЛКОХОЛИ, пример: C₇H₁₆O



- Останува да ја сместиме уште OH групата во молекулата.
- Таа не може да биде поврзана за јаглеродните атоми за кои се поврзани двете метил групи,
 - бидејќи позицијата на секој водород обележан со **сино** е диктирана со фактот дека неговото присуство го расцепува сигналот на 12 водороди на дублет на **0,9 ppm**.
- Затоа таа мора да биде позиционирана на централниот јаглерод.



ЕСТЕРИ

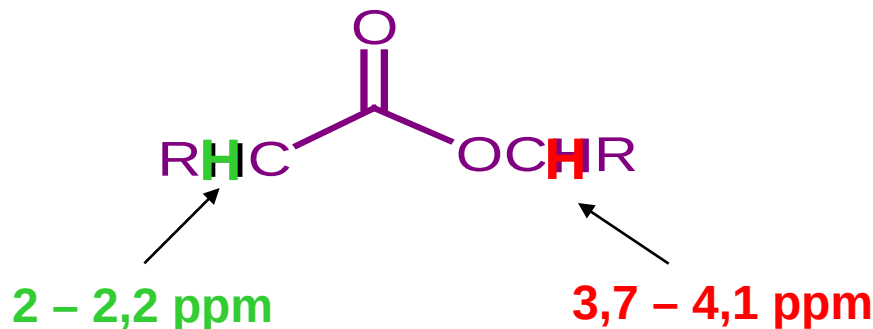


- **IR спектроскопија**

- C=O вибрација, алифатични естери, од **1750-1737 cm⁻¹**
- C=O вибрација, α, β – незаситени естери, од **1730-1715 cm⁻¹**
- C–O вибрација од **1300-1000 cm⁻¹**

- **NMR Спектроскопија**

- Водородниот атом врзан за атомот на јаглерод, кој пак е врзан за карбонилна група, се јавува од **2-2,2 ppm**.
- Протоните од „другата“ страна на естерот, е поместен малку подалеку од **3,7-4,1 ppm**. Ова е важно во определувањето на местоположбата на естерската група во молекулата, –O–C=O– или –O=C–O–.

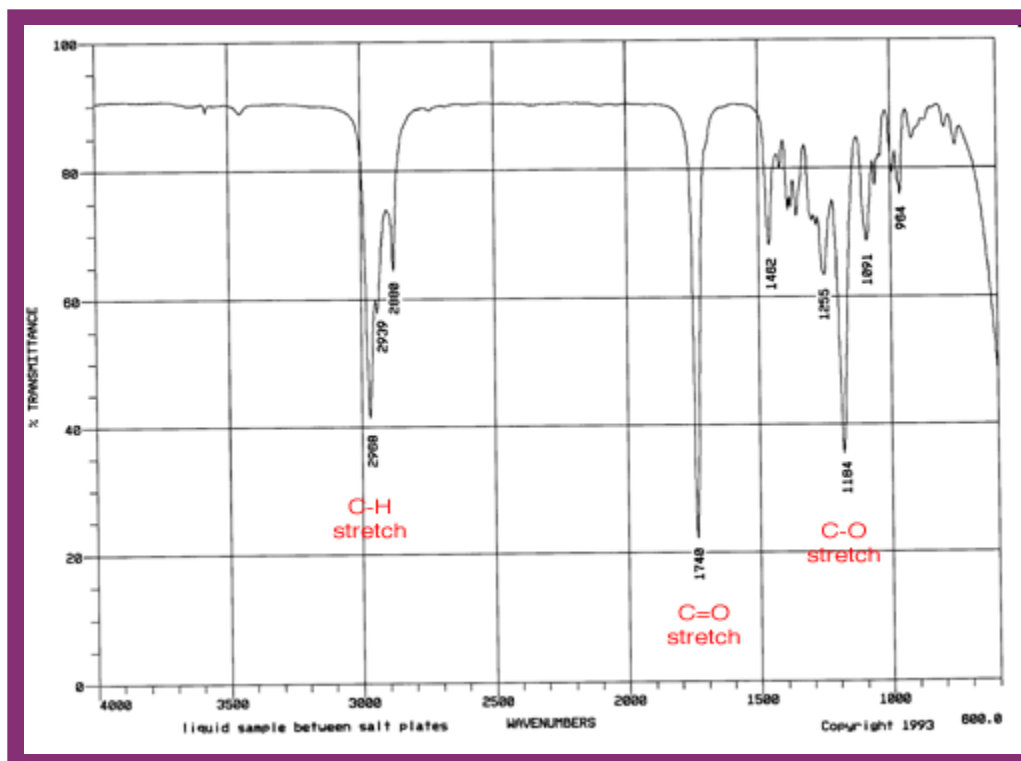


ЕСТЕРИ, пример: $C_7H_{14}O_2$

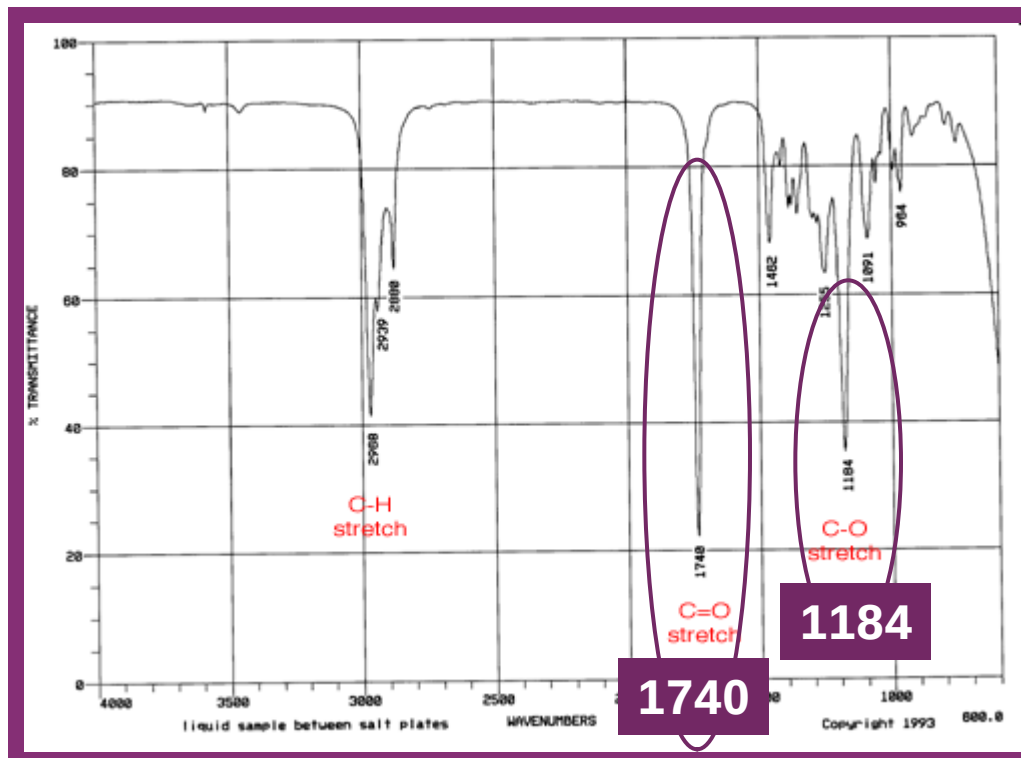
Бруто формула: $C_7H_{14}O_2$, $x = 7$, $y = 14$, $z = 0$

степенот на незаситеност = $7 - \frac{1}{2} 14 + \frac{1}{2} 0 + 1 = 1$

1 → една двојна врска или еден прстен



ЕСТЕРИ, пример: $C_7H_{14}O_2$

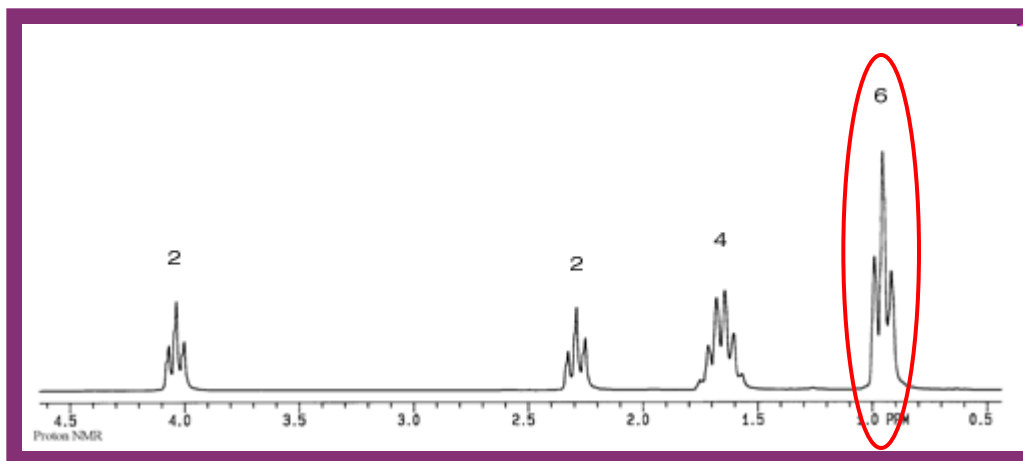


- Присуство на **C=O** група во регионот од $1760-1665\text{ cm}^{-1}$
- Бидејќи молекулата содржи уште еден кислород, соединението може да биде:
 - карбоксилна киселина,
 - кетон и етер и
 - естер-**O-(C=O)-**
- од $1750-1735\text{ cm}^{-1}$ се јавува лента за C=O кај алифатични естери
- Појава на лента во регион од $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ укажува на постоење на лента за C-O вибрација

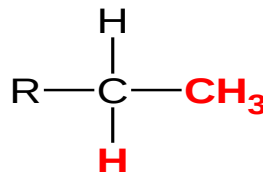
ЕСТЕРИ, пример: $C_7H_{14}O_2$



NMR спектар



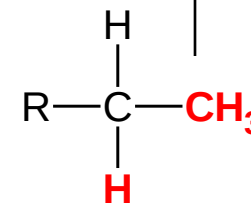
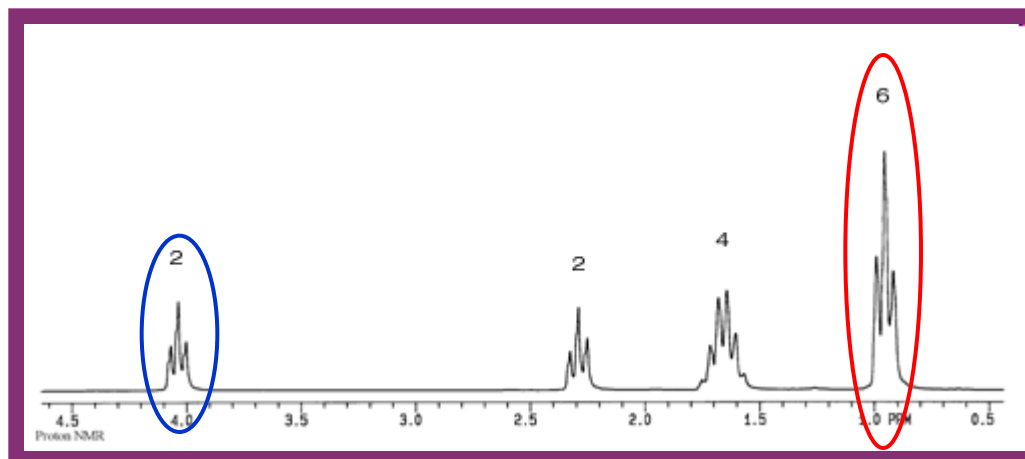
- NMR спектарот укажува дека постојат 4 различни типови на протони во молекулата.
- 6 протони, чиј сигнал се јавува при 0,9-1,0 ppm укажува на присуство на две метил групи ($-CH_3$) поврзани со јаглерод кој има два водородни атоми:



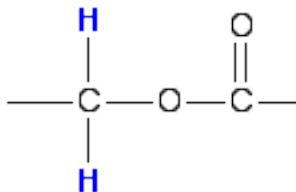
- Овие две метил групи поврзани со метиленска ($-CH_2-$) група не се наоѓаат блиску до атом на кислород.

ЕСТЕРИ, пример: $C_7H_{14}O_2$

NMR спектар

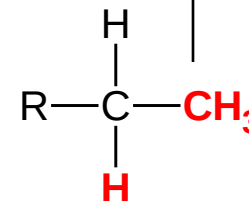
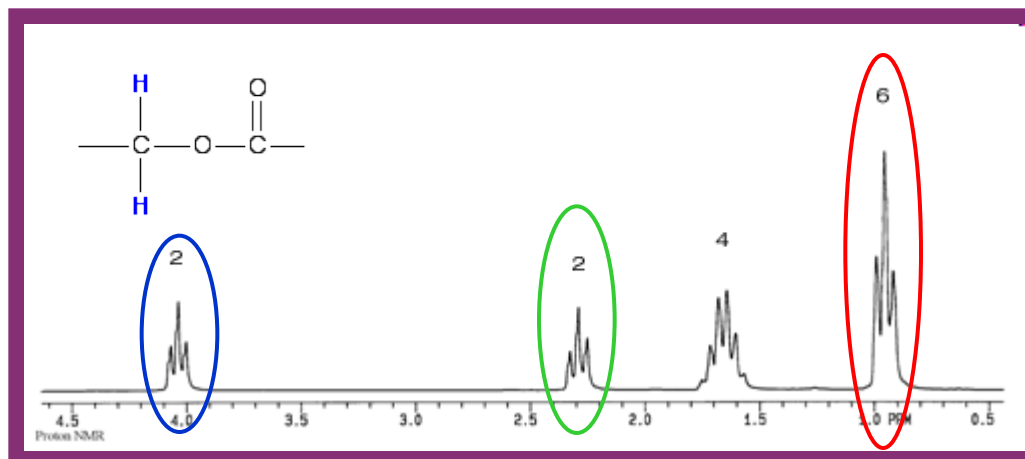


- Сигналот кој се јавува на **4,0-4,1 ppm** е расцепен на триплет од два протони од метиленска група.
- Кај естерите сигналот на водородните атоми врзани за јаглеродот кој е врзан со кислородот се јавуваат **3,7-4,1 ppm**.
- Па ова води до следната структура:

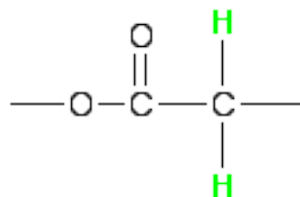


ЕСТЕРИ, пример: $C_7H_{14}O_2$

NMR спектар

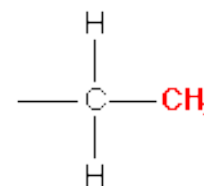
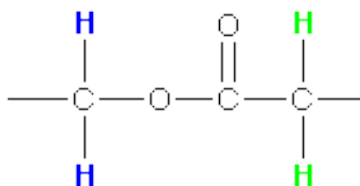
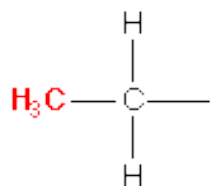
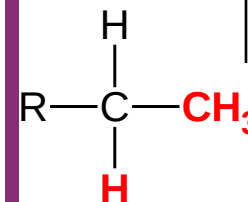
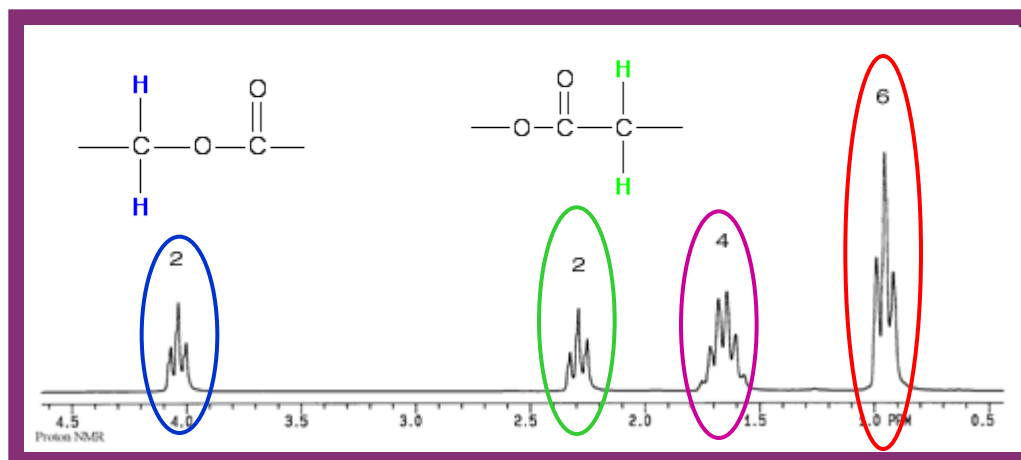


- Сигналот кој се јавува на 2,2-2,4 ppm е расцепен на триплет од два протони од метиленска група.
- Кај естерите сигналот на водородните атоми врзани за јаглеродот кој е врзан со карбонилната група се јавуваат 2,0-2,2 ppm.
- Па ова води до следната структура:



ЕСТЕРИ, пример: $C_7H_{14}O_2$

NMR спектар

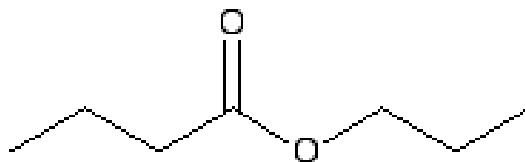
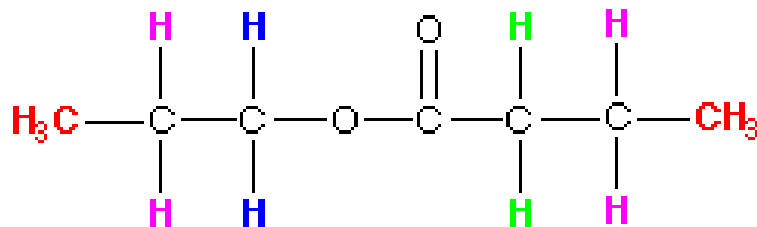
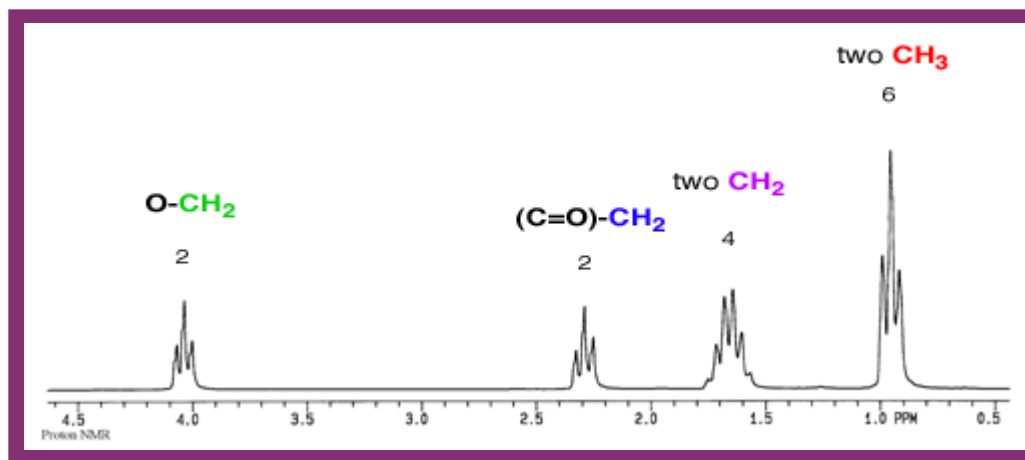


- Ако ги поврземе трите предвидени подструктури ги добиваме сите 7 јаглородни атоми кои влегуваат во состав на структурата.
- Сигналот за четирите необоените водородни атоми е расцепен на секстет и се јавива помеѓу **1,6 – 1,8 ppm**.
- Тој е опкружен со 5 водородни атоми: 3 од CH_3 и 2 од CH_2 групата

ЕСТЕРИ, пример: $C_7H_{14}O_2$



NMR спектр



АЛДЕХИДИ

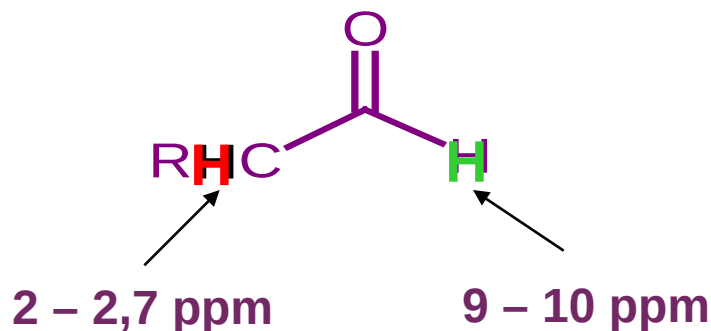


- IR спектроскопија

- C=O вибрација, алифатични алдехиди, од 1740-1720 cm^{-1}
- C=O вибрација, α , β – незаситени алдехиди, од 1710-1685 cm^{-1}
- C-H вибрација на алдехидна група од 2830-2695 cm^{-1}

- NMR Спектроскопија

- Водородниот атом врзан за карбонилната група се јавува од 9-10 ppm. Тој вообичаено е мал синглет.
- Како и кај кетоните и естерите водородниот атом врзан за атомот на јаглерод, кој пак е врзан за карбонилна група, се јавува од 2-2,7 ppm.

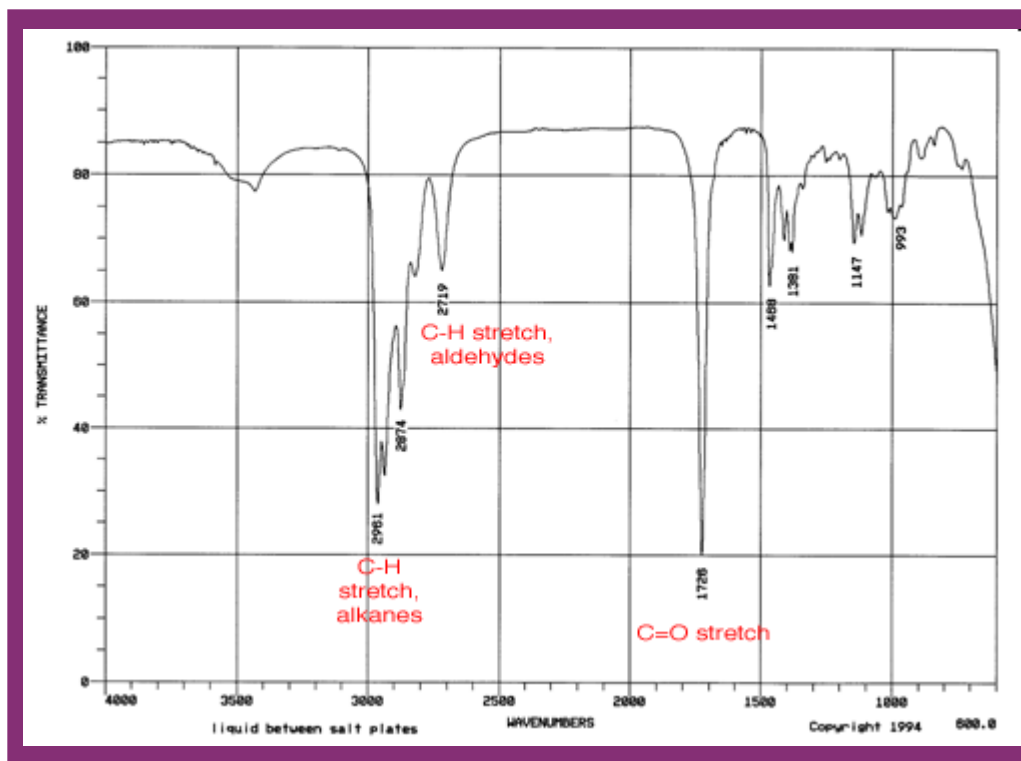


АЛДЕХИДИ, пример: $C_5H_{10}O$

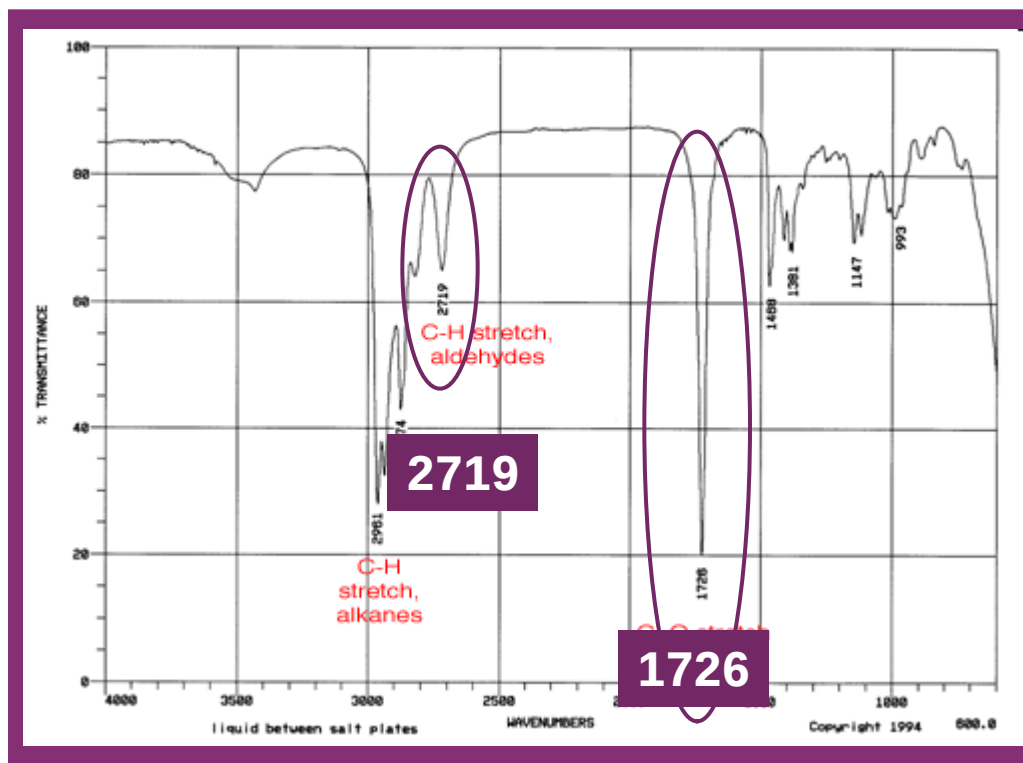
Бруто формула: $C_5H_{10}O$, $x = 5$, $y = 10$, $z = 0$

степенот на незаситеност = $5 - \frac{1}{2} 10 + \frac{1}{2} 0 + 1 = 1$

1 → една двојна врска или еден прстен



АЛДЕХИДИ, пример: $C_5H_{10}O$



○ Присуство на **C=O** група во регионот од 1740-1720 cm^{-1}

☞ незаситен алдехид

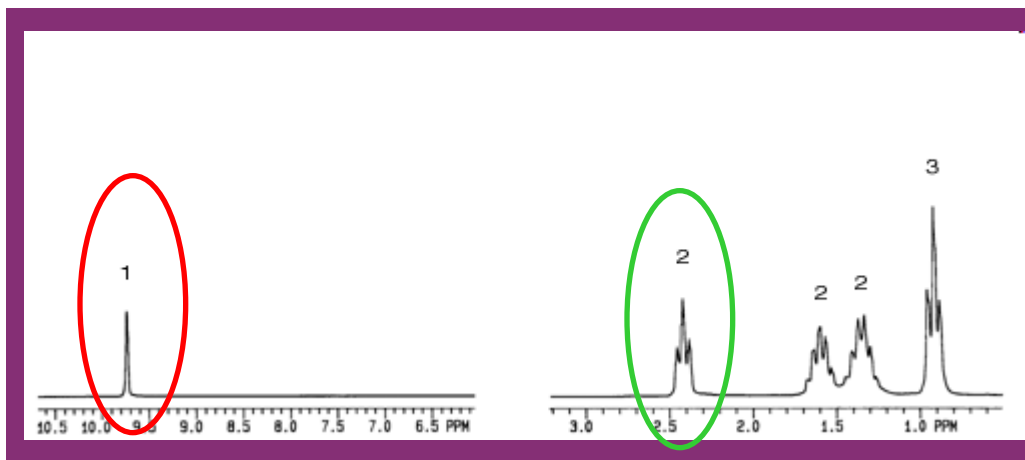
○ Присуство на лента од 2830-2695 cm^{-1} како резултат за C-H вибрација кај алдехиди

АЛДЕХИДИ, пример: $C_5H_{10}O$



- Водородниот атом врзан за карбонилната група се јавува од **9-10 ppm**

☞ Тој вообичаено е мал синглет.

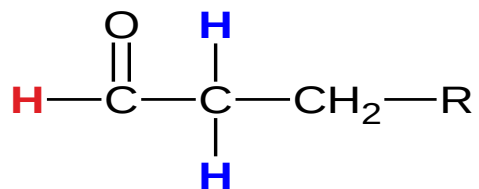
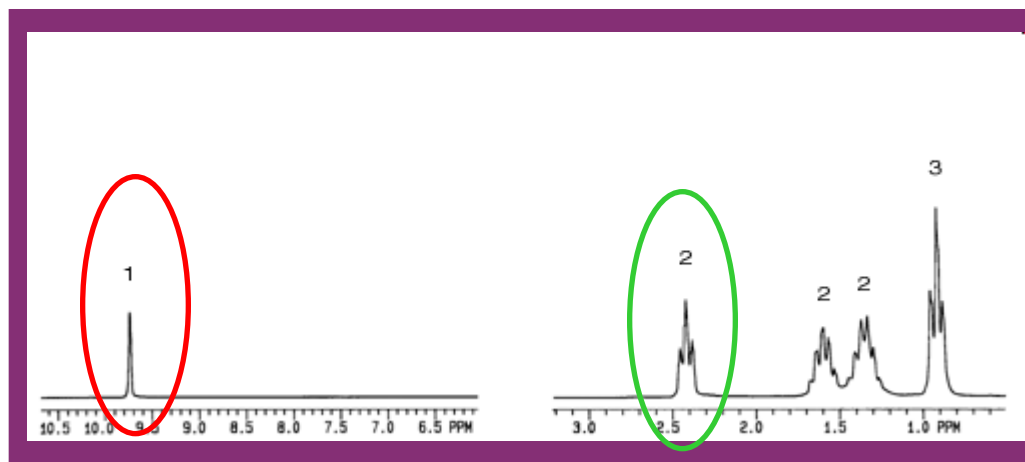


- На спектарот е прикажан мал синглет кој одговара на присуство на еден протон на **9,2 ppm**, што укажува дека оваа компонента е алдехид.
- Протоните кои се врзани за јаглеродот кој пак е сврзан за карбонилната група даваат пикови од **2-2,7 ppm**.
- ☞ во овој спектар тој пик се јавува како триплет на **2,4 ppm**

АЛДЕХИДИ, пример: C₅H₁₀O

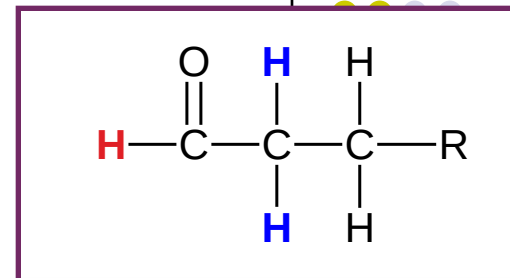
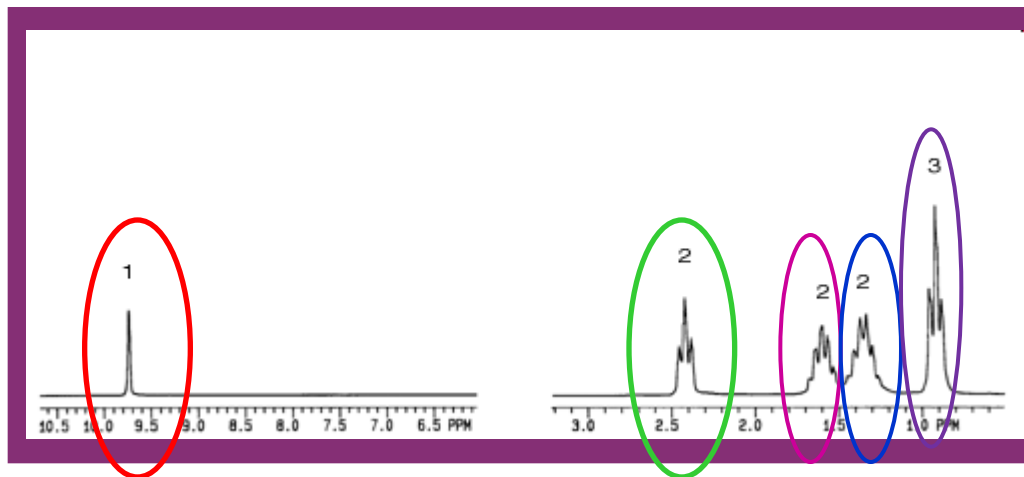


- Според тоа може да се заклучи дека имаме алдехидна група поврзана со метиленска група којашто се наоѓа до јаглерод кој има два водороди:



- ✓ Со тоа се опишани **3** од вкупно **5** јаглеродни атоми во молекулата

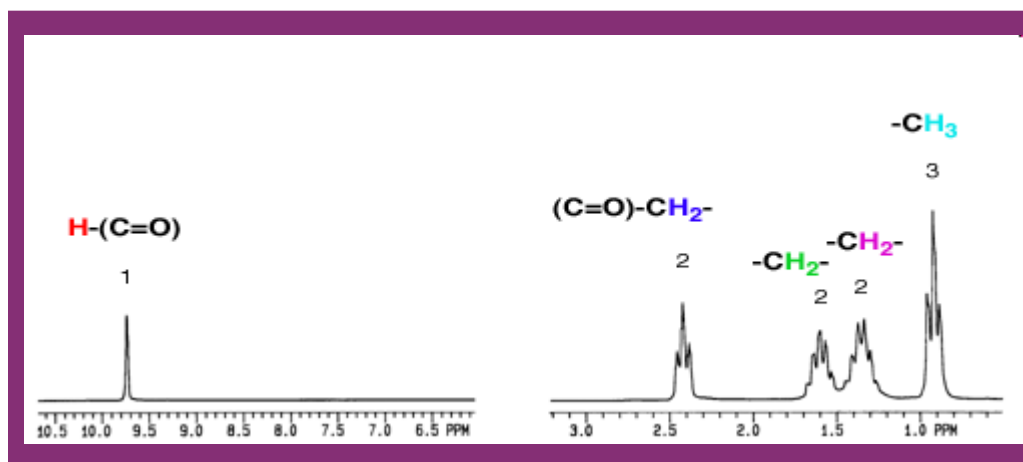
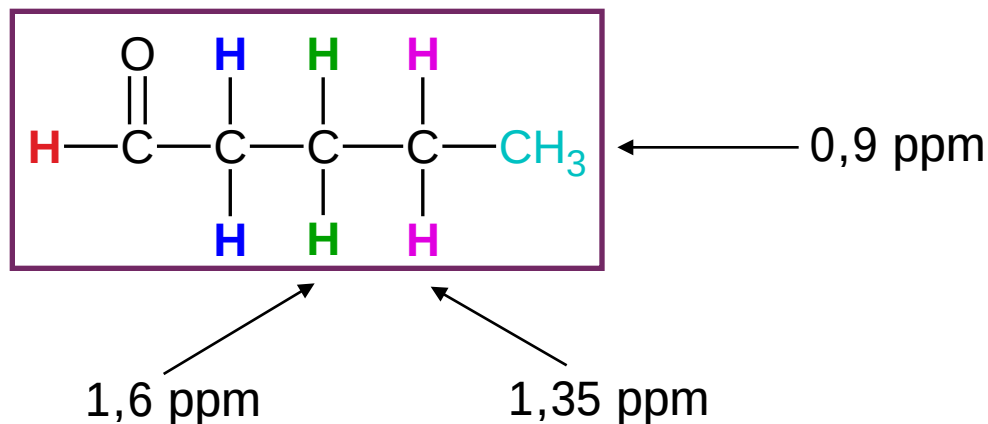
АЛДЕХИДИ, пример: C₅H₁₀O



- Небоените водородни атоми одговараат на сигнали од два водороди кои се јавуваат на **1,6 ppm**
 - ☞ овој пик е пентет што укажува дека овие протони се поврзани со јаглеродни атоми со вкупно 4 водороди
- Пикот кој се јавува на **1,3 ppm** има два водороди и е секстет
 - ☞ укажува дека тој се наоѓа до јаглеродни атоми што имаат вкупно 5 водородни атоми.
- Конечно пикот на **0,9 ppm** има 3 водородни атоми и е триплет
 - ☞ укажувајќи дека тој е метил група врзана за јаглерод кој има два водородни атоми.

Според тоа структурата содржи јаглеродна низа од 5 јаглеродни атоми со алдехидна група на крајот:

АЛДЕХИДИ, пример: $C_5H_{10}O$



АРОМАТИЧНИ СОЕДИНЕНИЈА

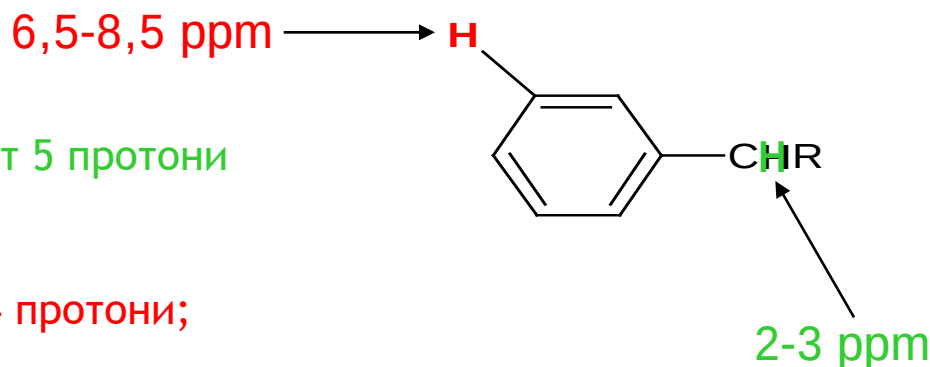


- **IR спектроскопија**

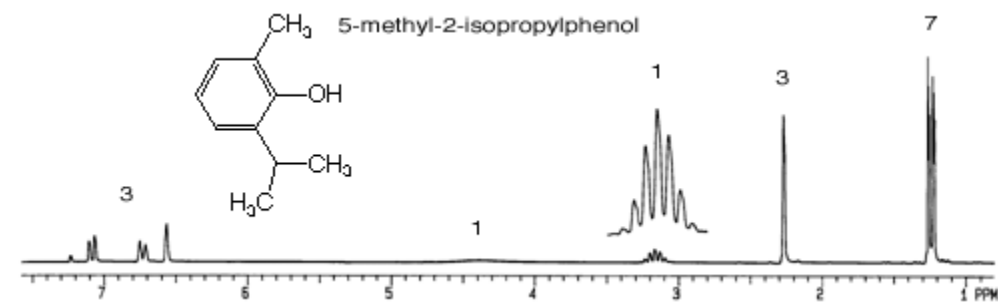
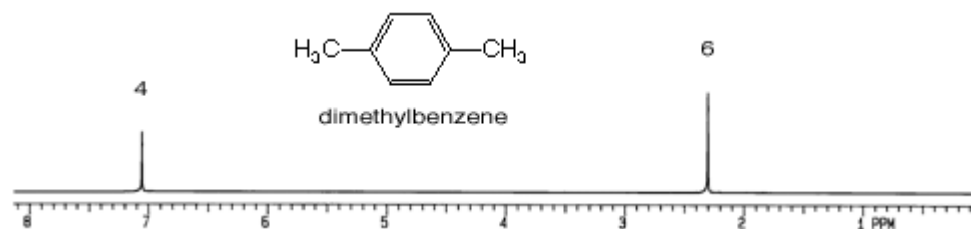
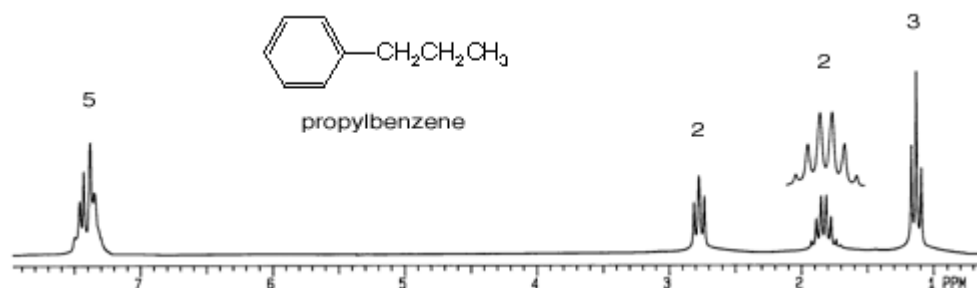
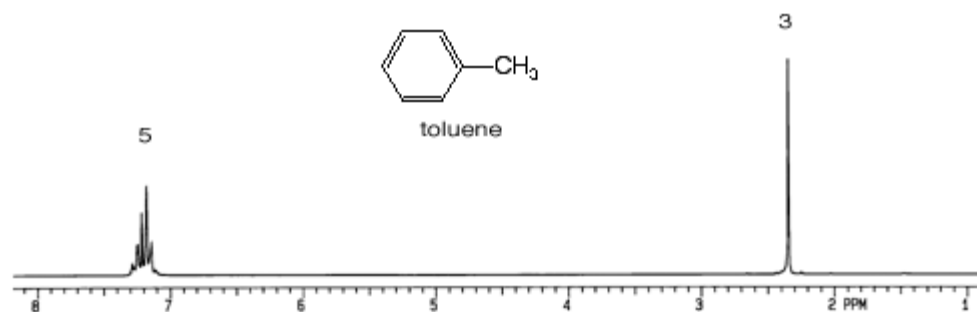
- C-H вибрација од 3100-3000 cm^{-1}
- овертон, слаби ленти, од 2000-1665 cm^{-1}
- C-C вибрации (во прстенот) од 1600-1585 cm^{-1}
- C-C вибрации (во прстенот) од 1500-1400 cm^{-1}
- C-H “оор” од 900-675 cm^{-1}

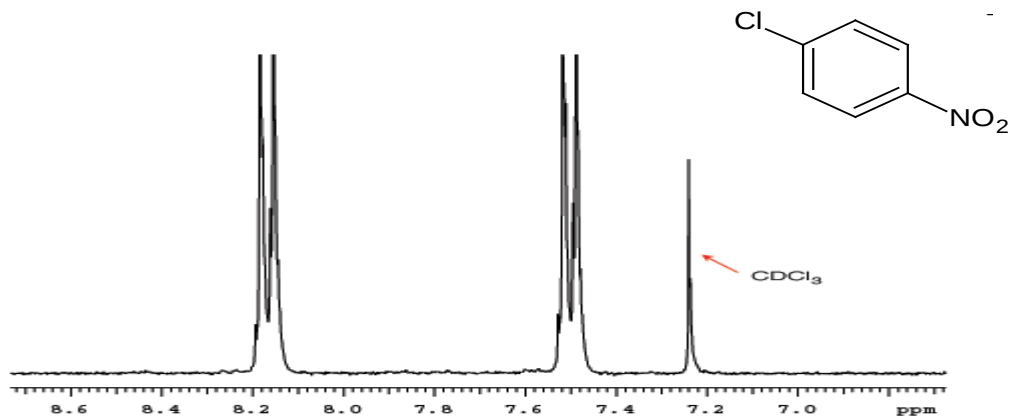
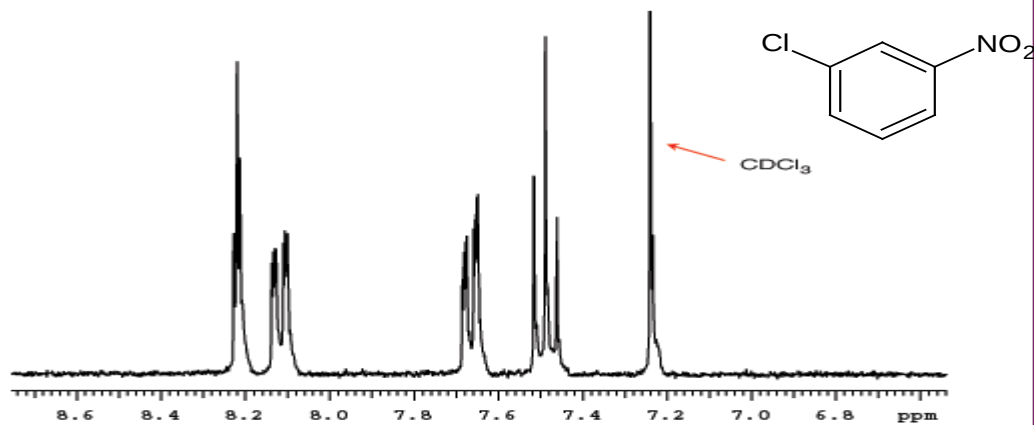
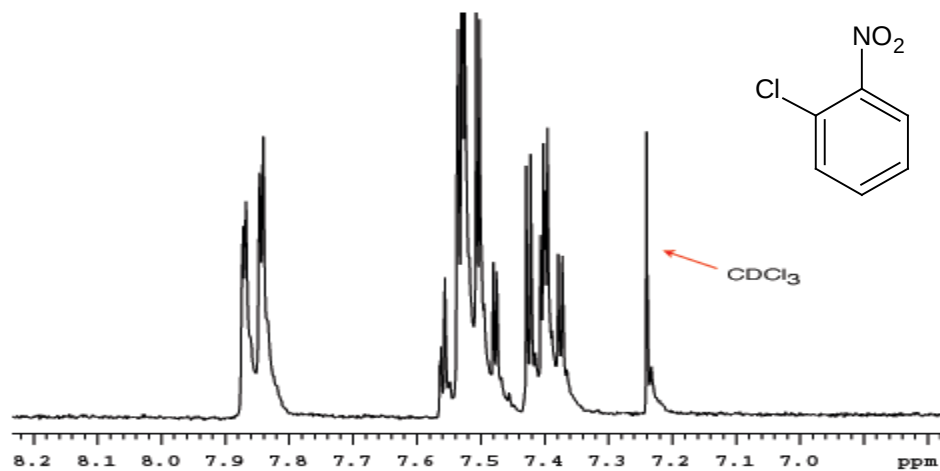
- **NMR Спектроскопија**

- Протоните од ароматичниот прстен имаат пик од 6,5-8,5 ppm.
- Протоните кои се на C атом супституиран за прстенот се јавуваат од 2-3 ppm.



- Моносупституираните прстени имаат 5 протони во областа од 6,5-8,5 ppm;
- дисупституираните прстени имаат 4 протони;
- трисупституираните прстени имаат 3 протони





КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

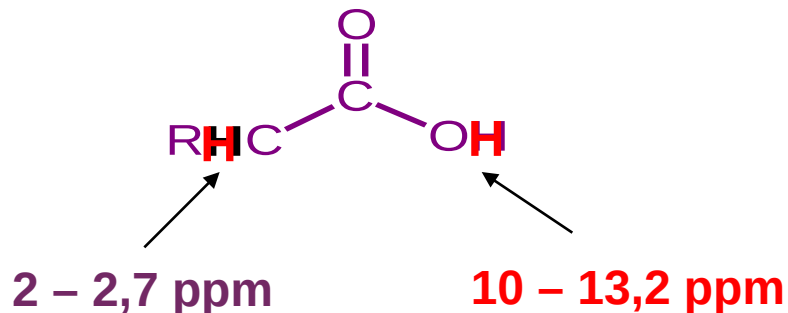


- IR спектроскопија

- O-H вибрации од 3300-2500 cm^{-1}
- C=O вибрации од 1760-1690 cm^{-1}
- C-O вибрации од 1320-1210 cm^{-1}
- O-H вибрации од 950-910 cm^{-1}

- NMR Спектроскопија

- Протонот од карбоксилната киселина дава широк синглет од 10-13,2 ppm
(Понекогаш овој сигнал е толку широк што не може да се види)



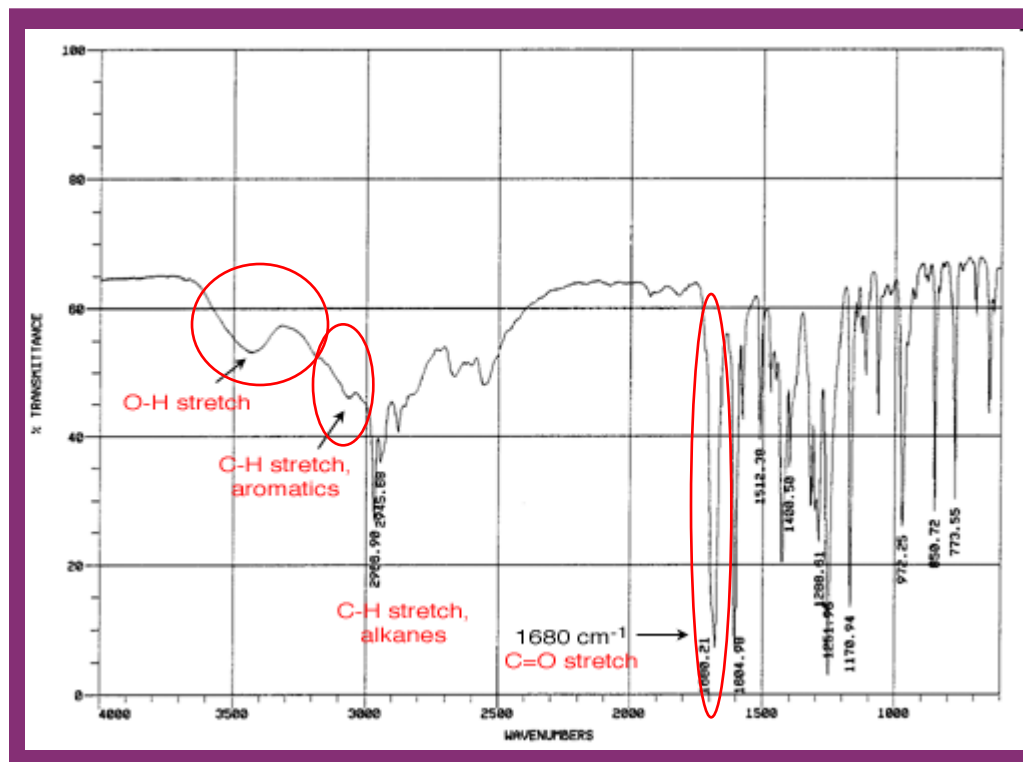
Карбоксилни киселини, пример: $C_{10}H_{12}O_3$



Бруто формула: $C_{10}H_{12}O$, $x = 10$, $y = 12$, $z = 0$

степенот на незаситеност = $10 - \frac{1}{2} 12 + \frac{1}{2} 0 + 1 = 5$

5 → ароматичен прстен, чиј степен на незаситеност е 4,
3 двојни врски + ароматичен прстен, ароматичен прстен + двојна врска

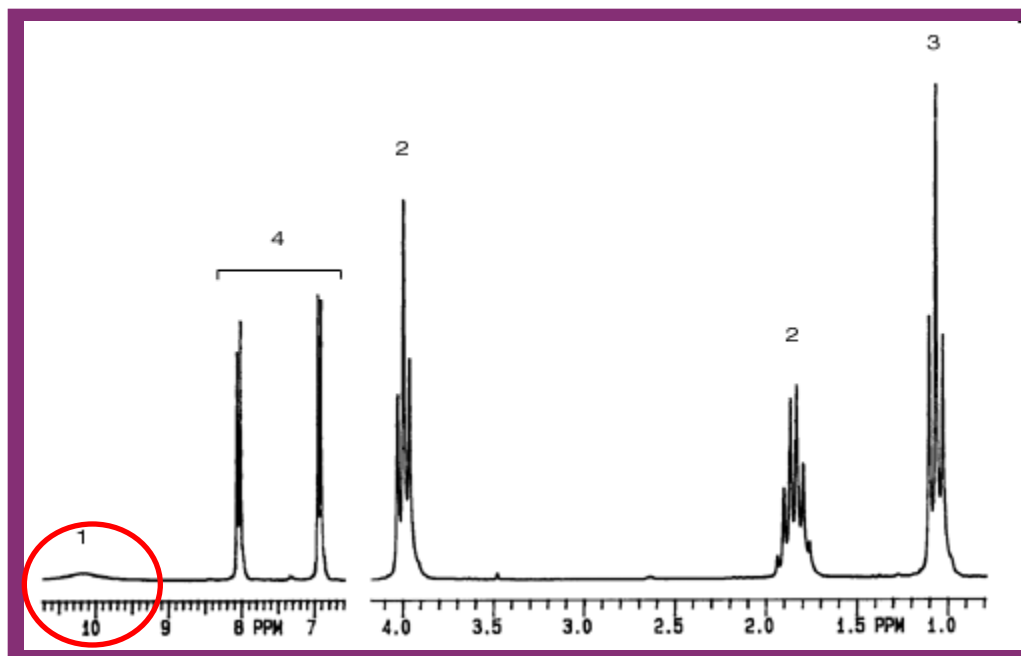


Карбоксилни киселини, пример: $C_{10}H_{12}O_3$



- Во NMR спектарот, ако претпоставуваме присуство на карбоксилна група, треба да побараме **широк синглет** во областа помеѓу **10-13,2 ppm**.

NMR спектар

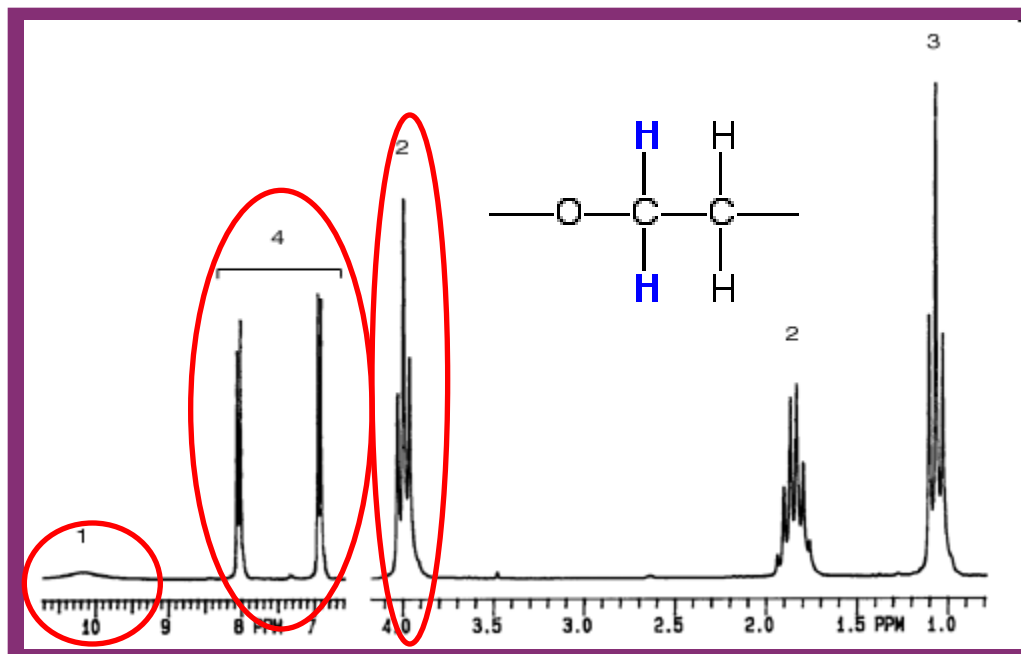


Според тоа, слабо интензивниот синглет кој се јавува на **10,2 ppm** во спектарот укажува на присуство на протон од карбоксилна група: $-COOH$.

Карбоксилни киселини, пример: $C_{10}H_{12}O_3$



NMR спектар



- Во ароматичниот регион се забележува присуство на четири протони, што укажува дека станува збор за дисупституиран ароматичен прстен

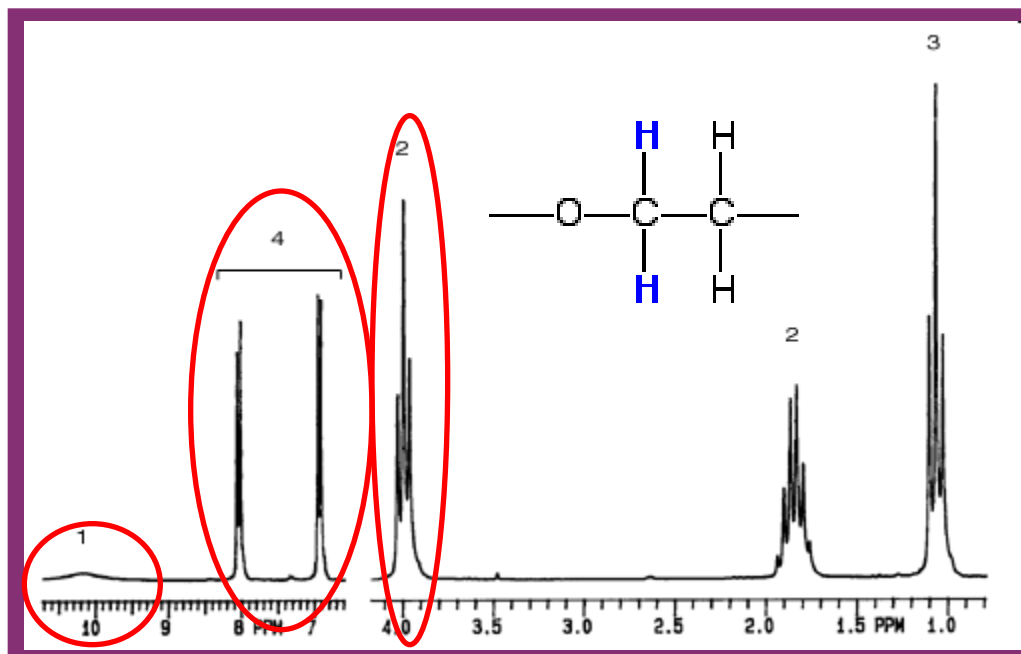
☞ Според симетричноста на сигналите произлегува дека станува збор за *para* супституција.

- Една група супституирана на прстенот би требало да е карбоксилната $-COOH$, додека другата е алкил група.
- Триплетот кој се јавува на **4,0 ppm** укажува на присуство на **2 протони** и е поместен кон повисоки вредности во однос на сигналите кои се јавуваат на 1,8 и 1,1 ppm, што значи дека јаглеродот на кој се наоѓаат двата водороди е поврзан со атом на кислород.

Карбоксилни киселини, пример: $C_{10}H_{12}O_3$

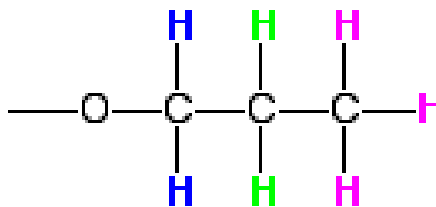


NMR спектар



◎ Значи со ова се вклучени сите **10** јаглеродни атоми:

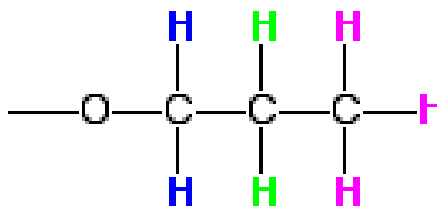
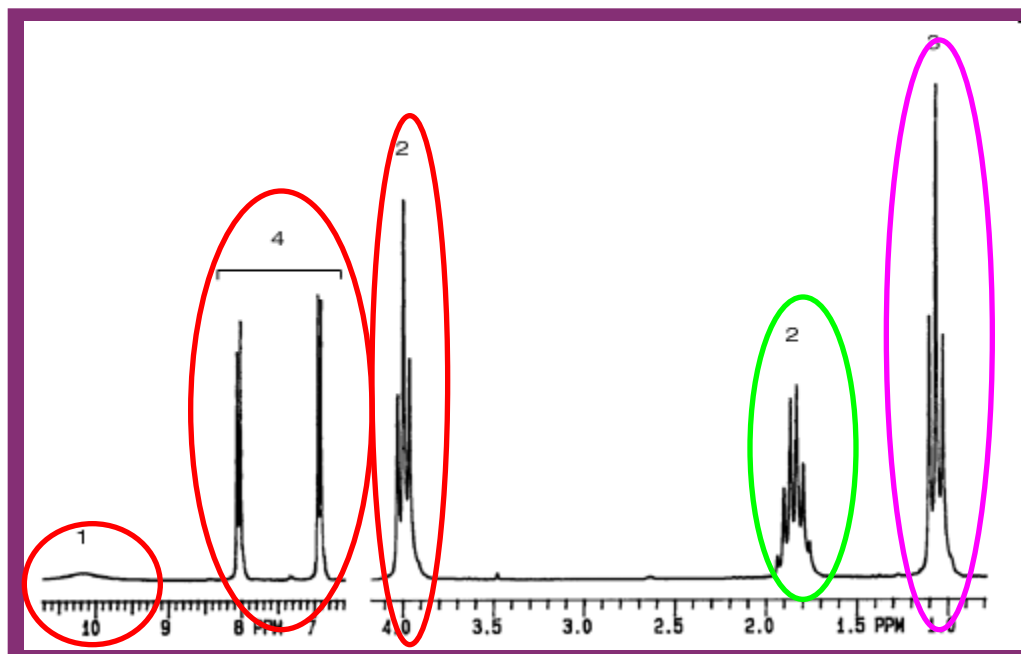
- ☞ 6 во прстенот,
- ☞ 1 од карбоксилната група.
- ☞ 3 јаглеродни атоми од алкил групата коишто се врзани за прстенот



Карбоксилни киселини, пример: $C_{10}H_{12}O_3$



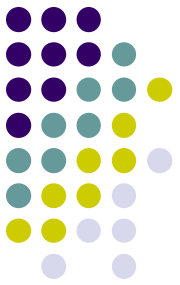
NMR спектар



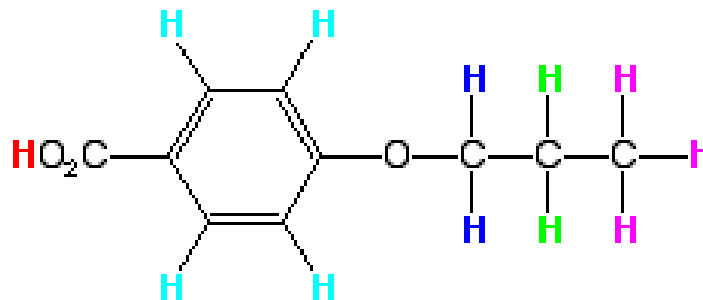
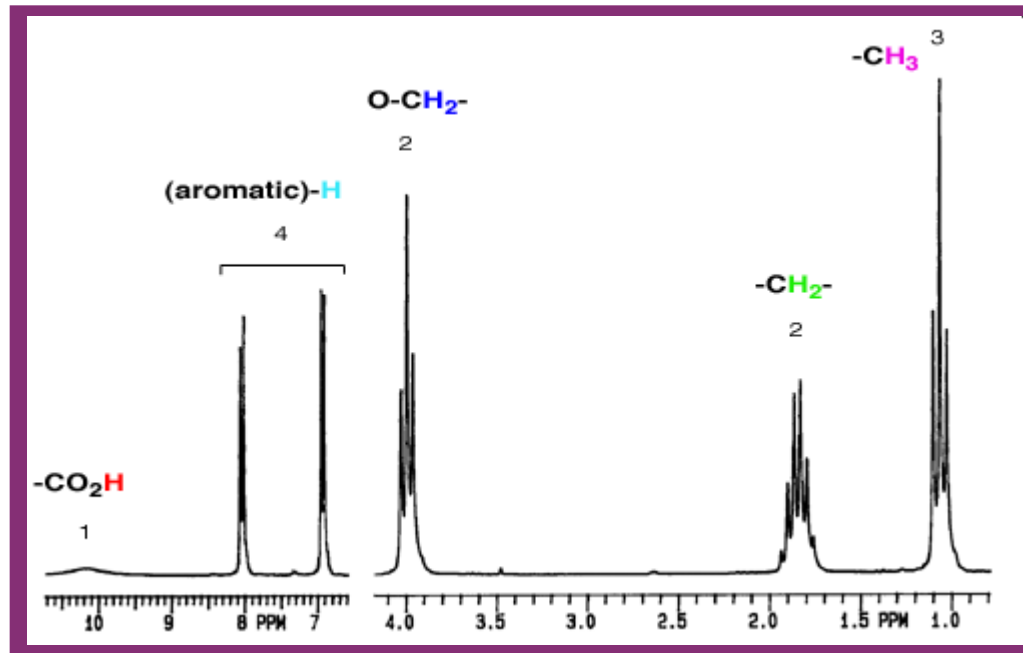
© за присуството на водородите означени со **зелено**, укажува сигналот кој се јавува на **1,8 ppm** и е секстет (тие се врзани за јаглеродни атоми кои имаат 5 водороди), додека

© за водородите означени со **розово** одговара сигналот кој се јавува на **1,1 ppm** и е триплет (тие се наоѓаат до јаглерод кој има два водородни атоми)

Карбоксилни киселини, пример: $C_{10}H_{12}O_3$



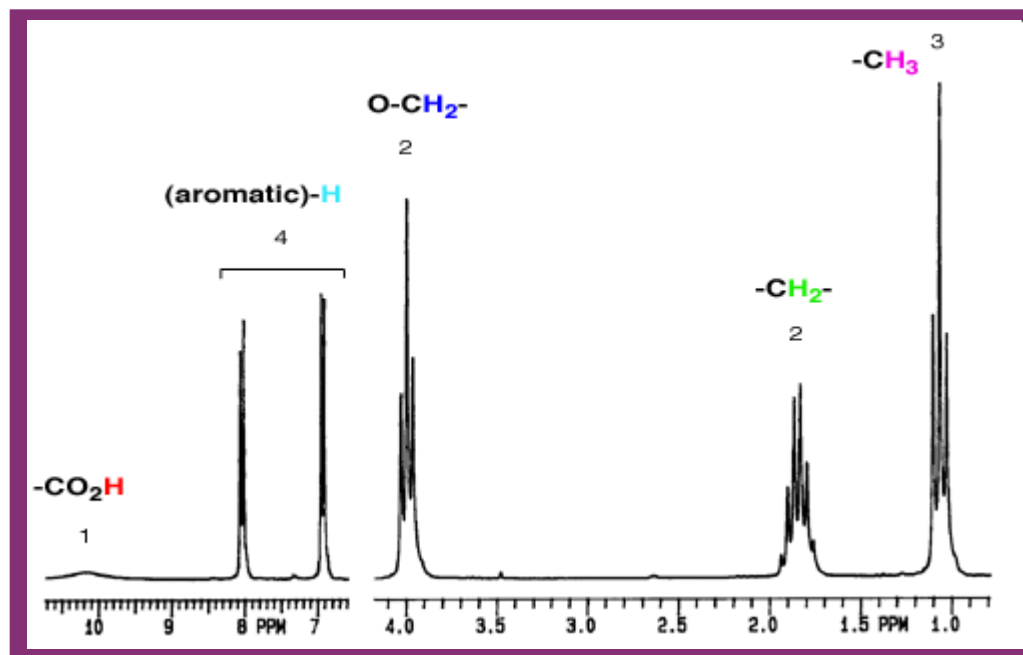
NMR спектар



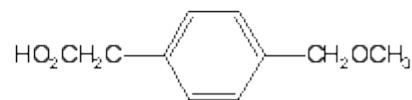
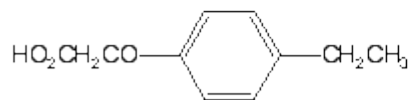
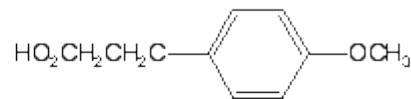
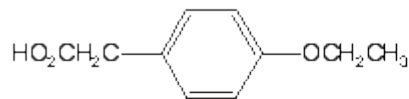
Карбоксилни киселини, пример: $C_{10}H_{12}O_3$



NMR спектар



Зошто не може да биде некоја од следниве структури?



ПРЕДВИДЕТЕ ГИ НИВНИТЕ NMR СПЕКТРИ!

АМИНИ

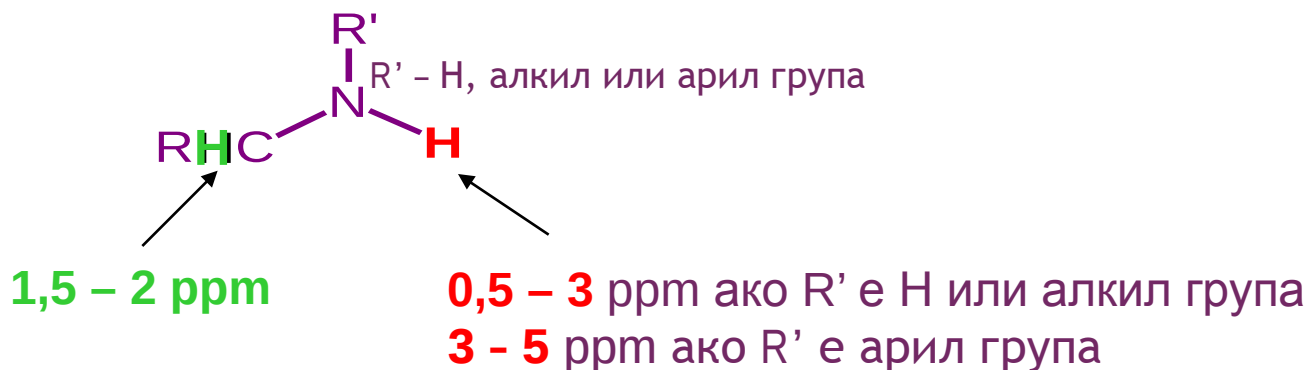


• IR спектроскопија

- N-H вибрација, примарни амини, две ленти помеѓу $3400-3300$ и $3330-3250\text{ cm}^{-1}$
- N-H вибрација, секундарни амини, една лента од $3350-3310\text{ cm}^{-1}$
- N-H вибрација, примарни амини (понекогаш и секундарни амини), $1650-1580\text{ cm}^{-1}$
- C-N вибрација (ароматични амини) од $1335-1250\text{ cm}^{-1}$
- C-N вибрација (алифатични амини) од $1250-1020\text{ cm}^{-1}$
- N-H вибрација, примарни и секундарни амини, од $910-665\text{ cm}^{-1}$

• NMR спектроскопија

- Протоните на амините во NMR спектрите даваат широки пикови (но не толку широки како пиковите кај карбоксилните киселини)
 - помеѓу **0,5-3,0** ppm ако аминот е алифатичен;
 - **3-5** ppm ако аминот е ароматичен.
- Протонот од јаглеродот врзан за амино групата дава сигнал помеѓу 1,5-2 ppm.

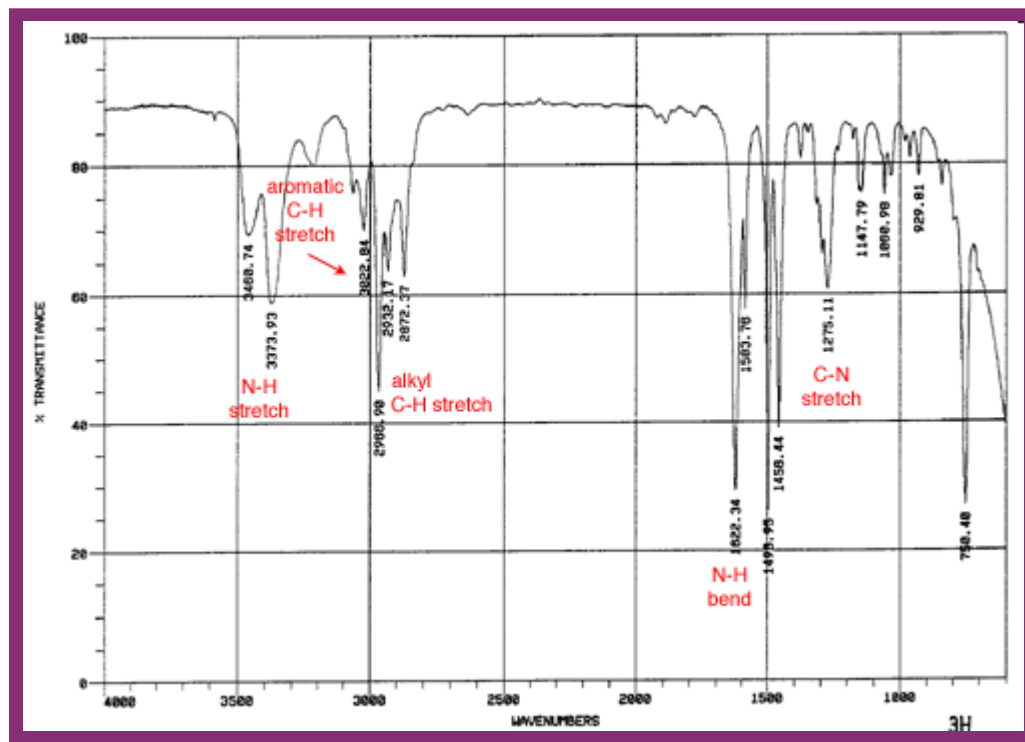


АМИНИ, пример: $C_8H_{11}N$

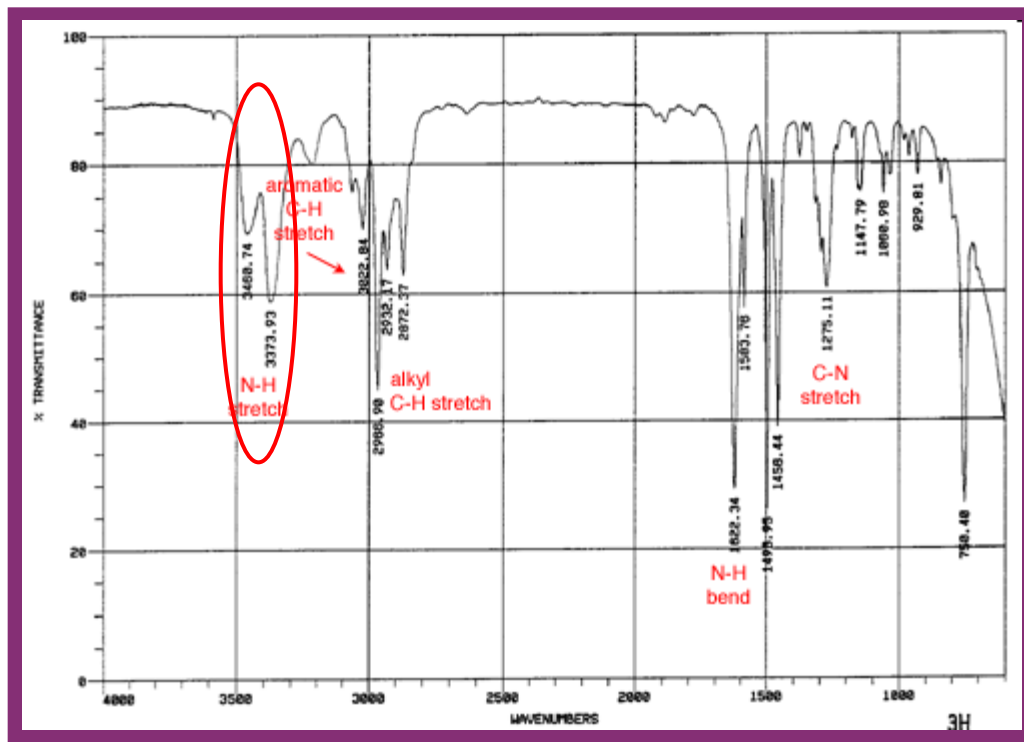
Бруто формула: $C_8H_{11}N$, $x = 8$, $y = 11$, $z = 1$

степенот на незаситеност = $8 - \frac{1}{2} 11 + \frac{1}{2} 1 + 1 = 3$

3 → ароматичен прстен, 3 двојни врски, тројна + двојна врска

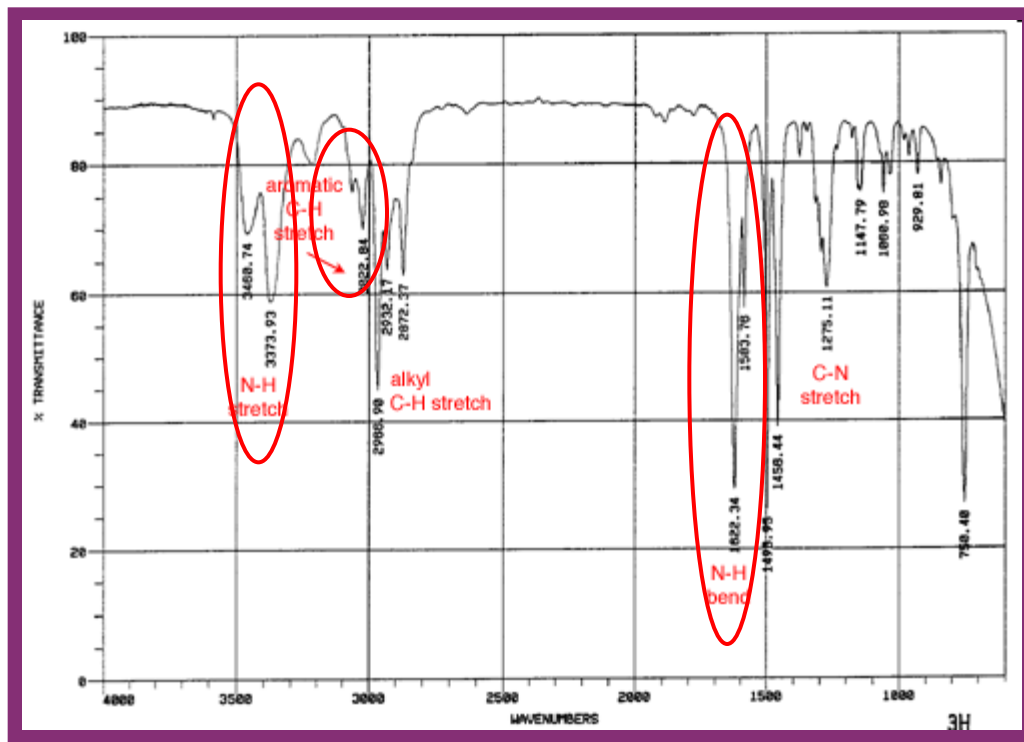


АМИНИ, пример: $C_8H_{11}N$



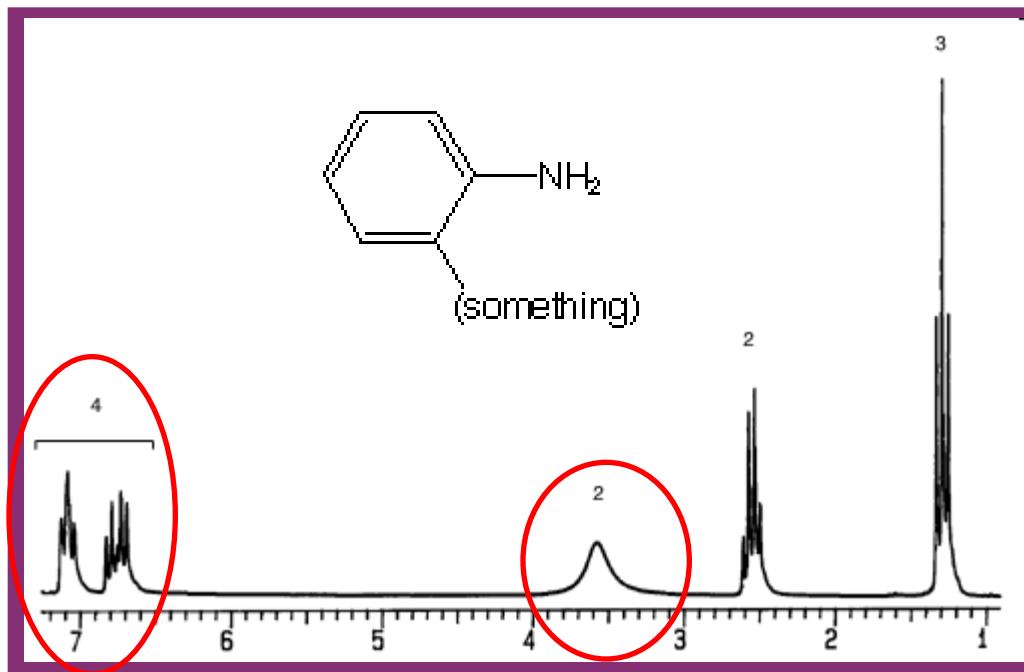
- Молекулата има атом на азот
 - прво се асигнираат ленти што би одговарале на амин, помеѓу $3400-3250\text{ cm}^{-1}$.
- Во спектарот постојат две ленти во оваа облст:
 - една на 3460 cm^{-1} и
 - една на 3373 cm^{-1}
 - АМИНОТ Е ПРИМАРЕН

АМИНИ, пример: $C_8H_{11}N$



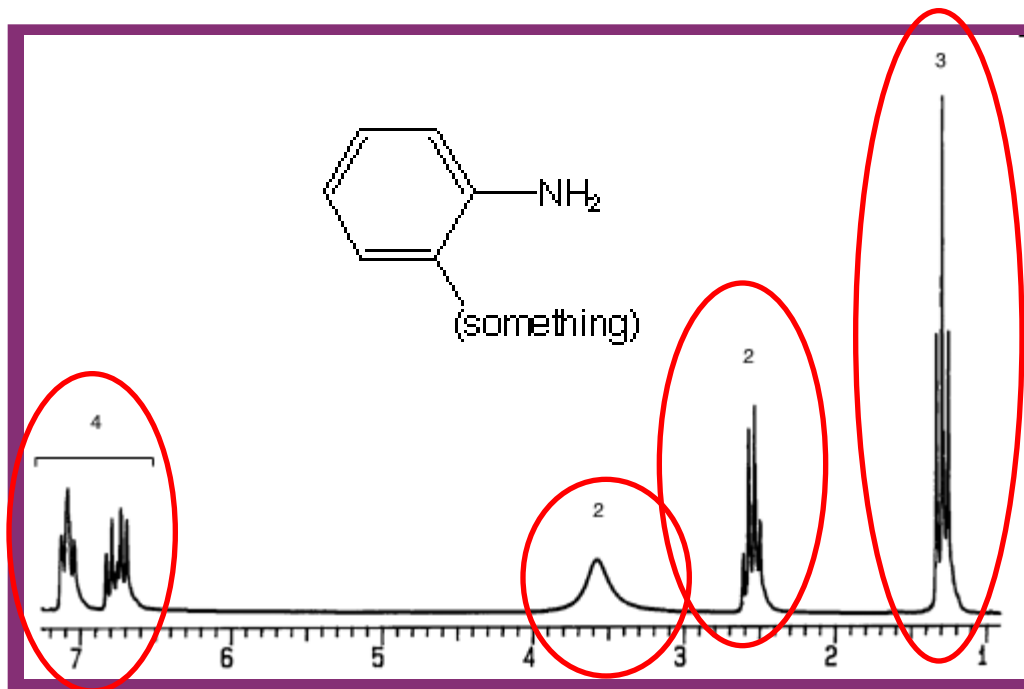
- ⊙ **ПОТВРДА** –присуството на **лента на 1622 cm^{-1}** , која се должи на N-H вибрација кај примарни амини.
- ⊙ **Лентите лево од 3000 cm^{-1}** , укажуваат на ароматични C-H вибрации.
- ⊙ Имајќи го предвид и степенот на незаситеност може да се заклучи дека станува збор за присуство на ароматичен прстен.

АМИНИ, пример: $C_8H_{11}N$



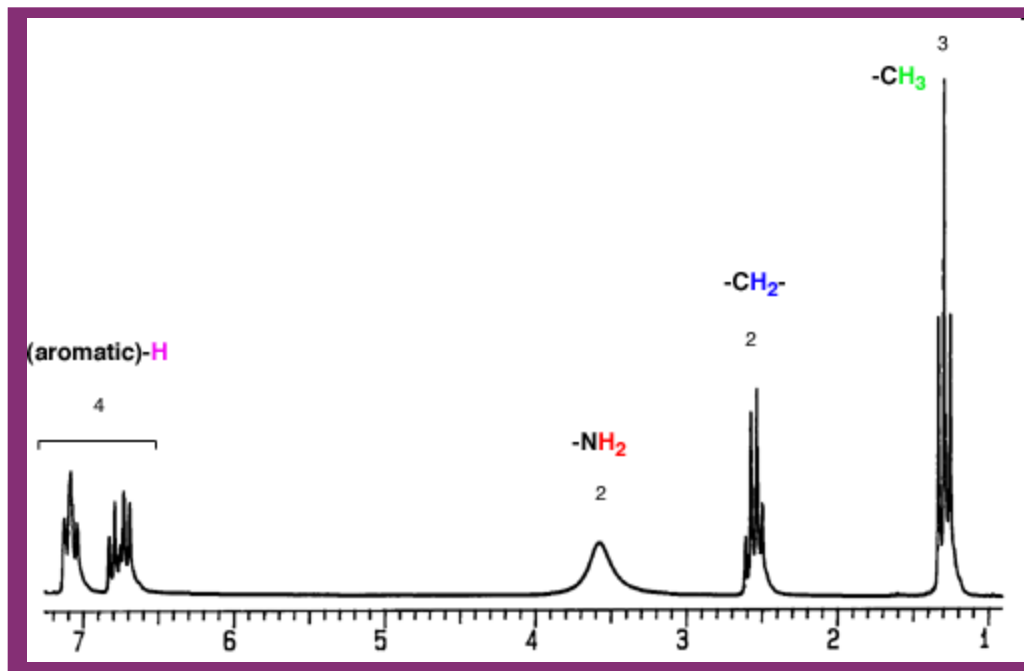
- Според IR спектарот $\hookrightarrow$ станува збор за примарен амин, а сигналот кој се должи на присуство на двата водороди од amino групата се јавува на **3,6 ppm** и е синглет.
- Во ароматичниот регион се забележува присуство на четири протони, што укажува дека станува збор за дисупституиран ароматичен прстен.
- Бидејќи сигналите не се симетрични станува збор за *meta* или *ortho* супституција.

АМИНИ, пример: $C_8H_{11}N$

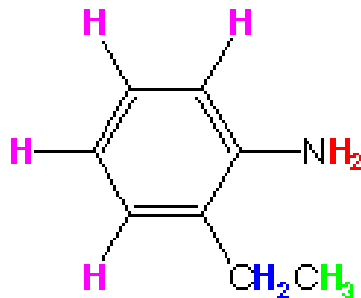


- Присутството на триплет за три протони и квартет за два протони укажува на присуство на етил група **$-CH_2CH_3$**

АМИНИ, пример: $C_8H_{11}N$



© NMR спектарот укажува на следната структура:



АЛКЕНИ

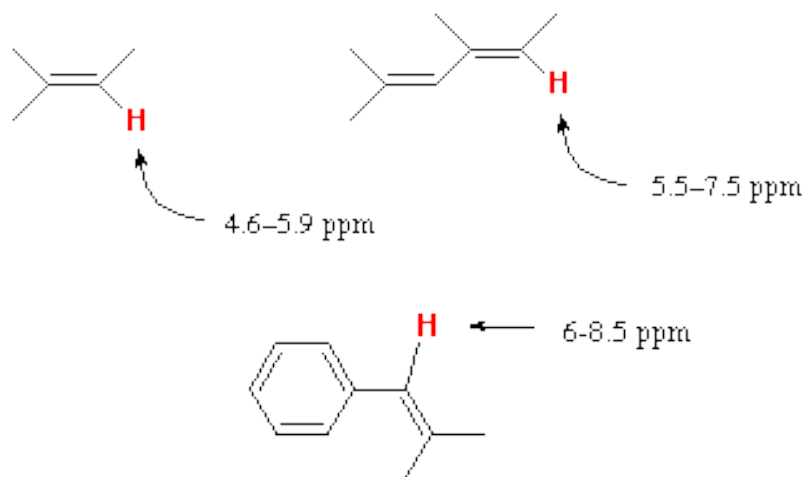


- **IR спектроскопија**

- Кај алкените, лентата која се должи на C-H вибрација е поместена лево од 3000 cm^{-1} .
- Лентата која се должи на C=C вибрација е средноинтензивна и се јавува помеѓу $1680\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$.

- **NMR спектроскопија**

- Протоните на алкените во NMR спектрите даваат сигнали помеѓу **4,6-5,9 ppm**.
- Ако молекулата е супституирана тие се поместуваат кон **5,5-7,5 ppm**.

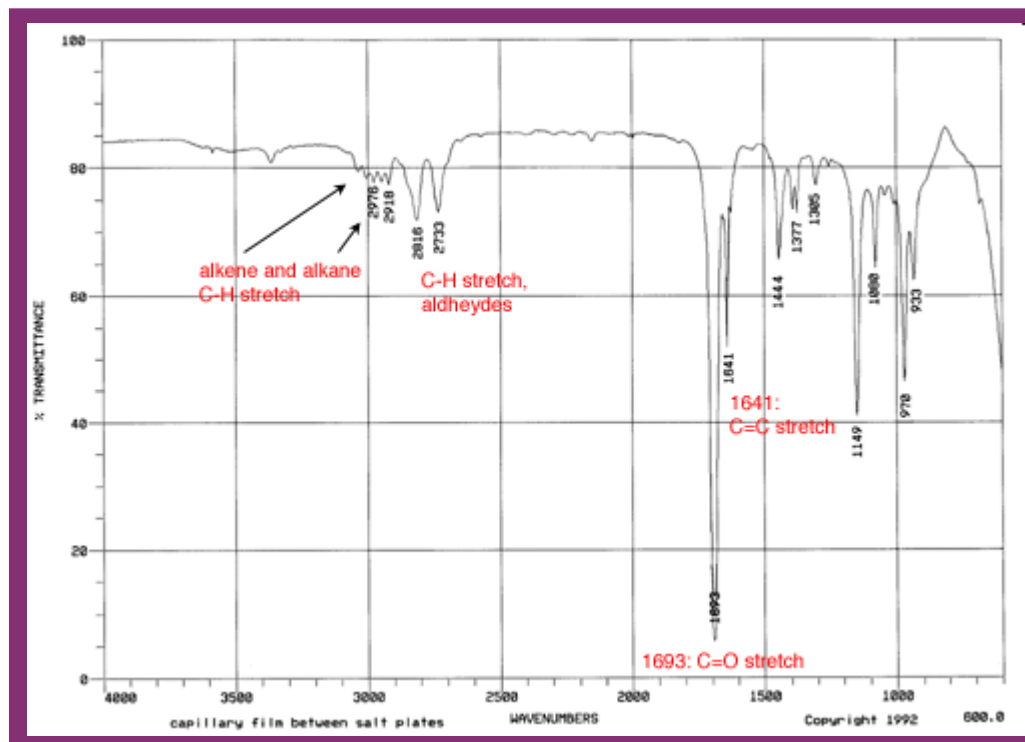


АЛКЕНИ, пример: C₄H₆O

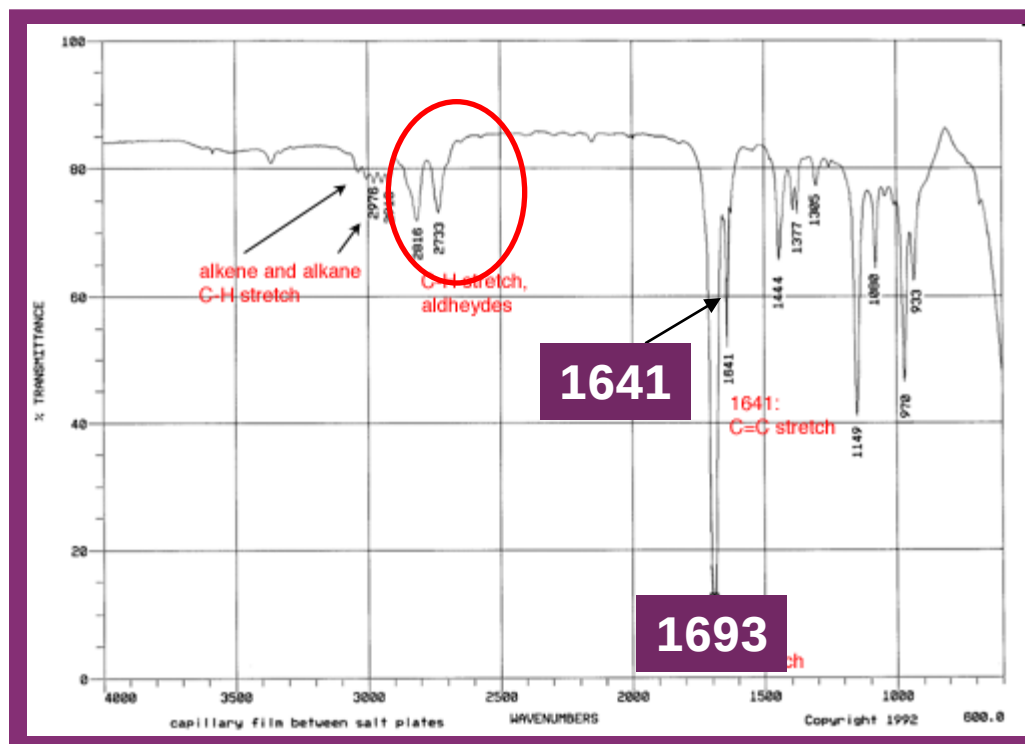
Бруто формула: C₄H₆O, $x = 4$, $y = 6$, $z = 0$

степенот на незаситеност = $4 - \frac{1}{2} \cdot 6 + \frac{1}{2} \cdot 0 + 1 = 2$

2 → тројна врска, ароматичен прстен или две двојни врски



АЛКЕНИ, пример: C_4H_6O

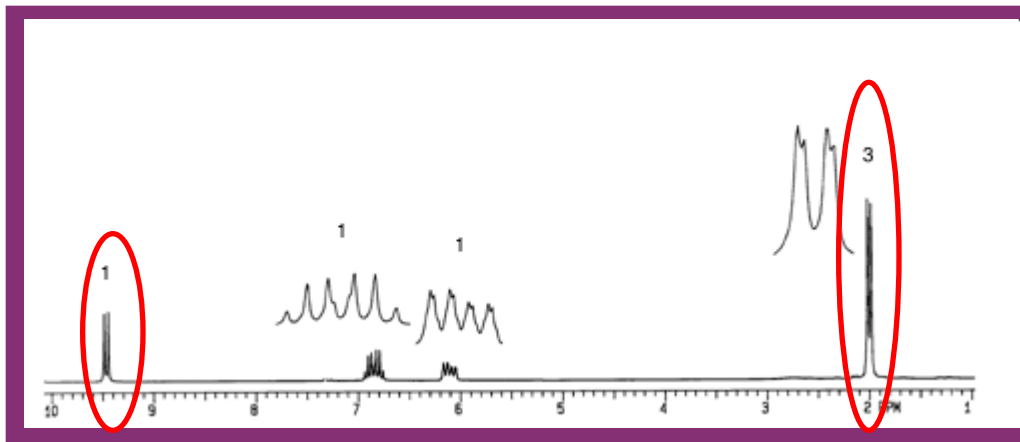


- 1693 cm^{-1} ☞ лента за валентна $C=O$ вибрација
- $2830\text{-}2695\text{ cm}^{-1}$ ☞ ленти за валентни $C-H$ вибрации кај алдехиди
- 1641 cm^{-1} ☞ лента за $C=C$ вибрација

АЛКЕНИ, пример: C_4H_6O

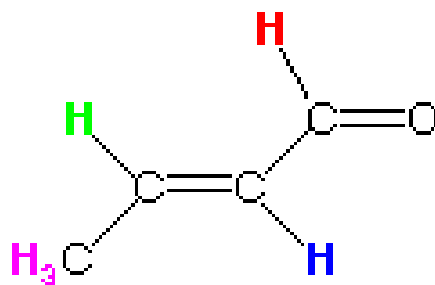
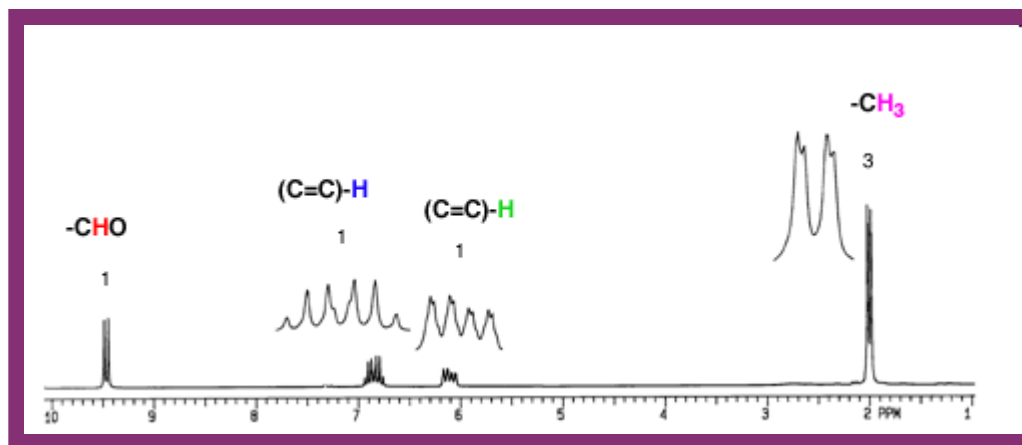


- Од IR спектарот и степенот на незситеност во структурата на непознатата компонента очекувано е присуство на алдехидна група и јаглерод-јаглерод двојна врска.



- ◎ Сигналот кој се јавува на **9,9 ppm**, а се однесува на присуство на еден протон се должи на присуство на **водород од алдехидна група**.
- ◎ Според тоа дека молекулата има само 4 јаглеродни атоми, а три од нив се веќе вклучени во алдехидната група и во $C=C$ групата останува да се вклучи само уште едниот јаглерод.
- ◎ Ако се погледне сигналот кој е дублет и кој се јавува на 2 ppm укажува на присуство на метил група.

АЛКЕНИ, пример: C_4H_6O



Примери за вежбање



<http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/Problems/Problems.html>