

Irena Škorić

Molekulska spektroskopija
nastavni tekst

Sadržaj

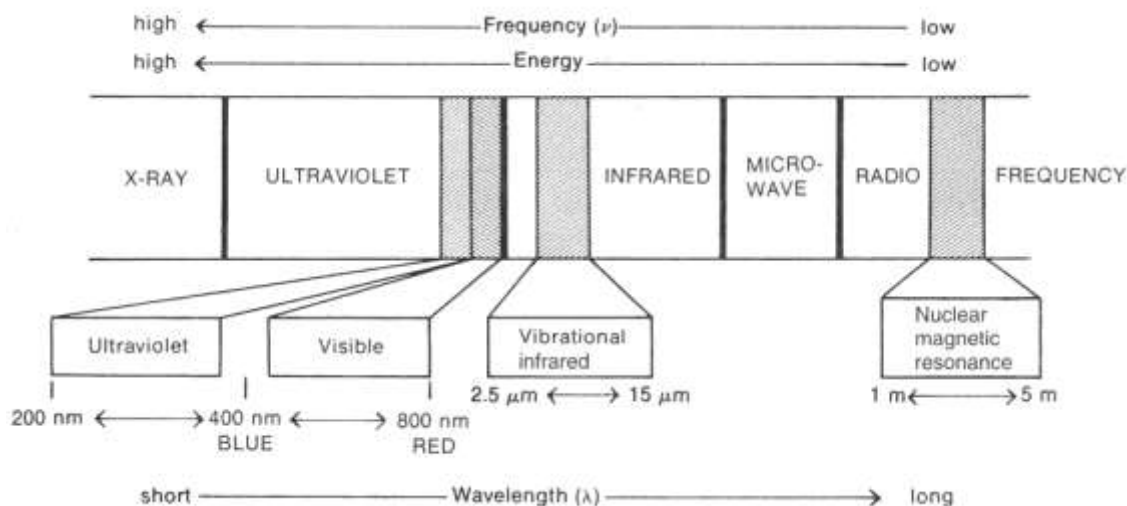
1. Infracrvena (IR) spektroskopija	3
Principi IR spektroskopije	3
Primjena IR spektroskopije u detekciji karakterističnih funkcionalnih skupina u organskoj kemiji	18
2. Ultraljubičasta/vidljiva (UV/Vis) spektrofotometrija	27
Otapala	31
Kromofori	33
Apsorpcijski spektri organskih molekula	36
3. Spektrometrija masa (MS)	46
Spektrometar masa	46
Plinska kromatografija/ spektrometrija masena (GC/MS)	50
Fragmentacija u spektru masa	51
Primjeri za vježbu	57
4. NMR spektroskopija	64
Osnovni principi	65
^1H NMR spektri: kemijski pomak i zaklanjanje, integrali, kemijska okolina i kemijski pomak, magnetska anizotropija, konstanta sprege	70
^{13}C NMR spektri: kemijski pomaci ugljika-13	101

Literatura

1. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "*Introduction to Spectroscopy*", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.
2. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle: "*Spectrometric Identification of Organic Compounds*", Seventh Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2005.
3. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill: "*Spectrometric Identification of Organic Compounds*", Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1991.

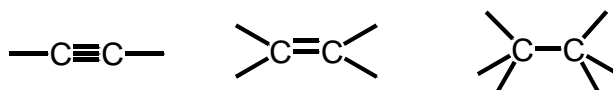
1. Infracrvena (IR) spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija instrumentalna je metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Kada govorimo o IR spektroskopiji, podrazumijevamo područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5-15,0 mm (Slika 1).



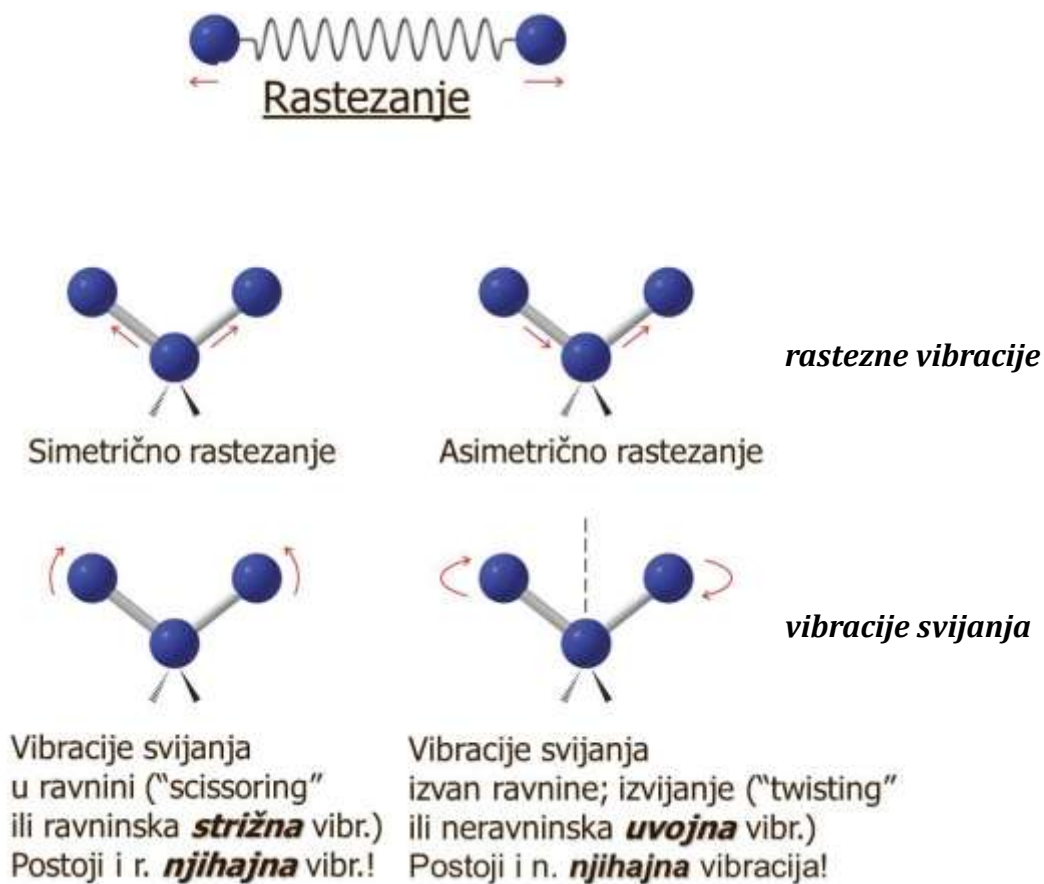
Slika 1. Spektar elektromagnetskog zračenja (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

IR spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije. Faktori koji određuju apsorpcijski položaj su jačina veze, masa atoma u vezi (uz istu jakost veze) i vrsta vibracije, a jačinu veze određujemo iz energija disocijacije molekule promatrane molekule.



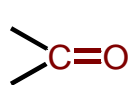
Postoje sljedeće vrste vibracija (Slika 2.):

- RASTEZANJE (*STRETCHING*), kojima odgovaraju veće vrijednosti valnog broja i
- SVIJANJE (*BENDING* ili deformacijske vibracije), kojima odgovaraju niži valni brojevi, a koje mogu biti simetrične i asimetrične.

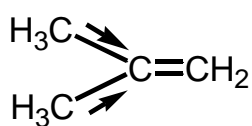


Slika 2. Vrste vibracija.

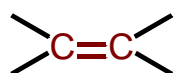
Na slici 3 opisane su karakteristike nekih specifičnih vrpca koje se pojavljuju pri snimanju IR spektara, te su dati njihovi karakteristični odzivi:



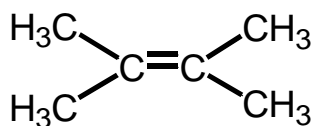
Izrazito jak signal u IR spektru posljedica je promjene dipolnog momenta molekule



Induktivni efekt CH_3 skupina dovodi do polarizacije veze. Rastezanjem dolazi do promjene dipolnog momenta kao funkcije udaljenosti



U IR spektru veza je aktivna na 1640 cm^{-1}



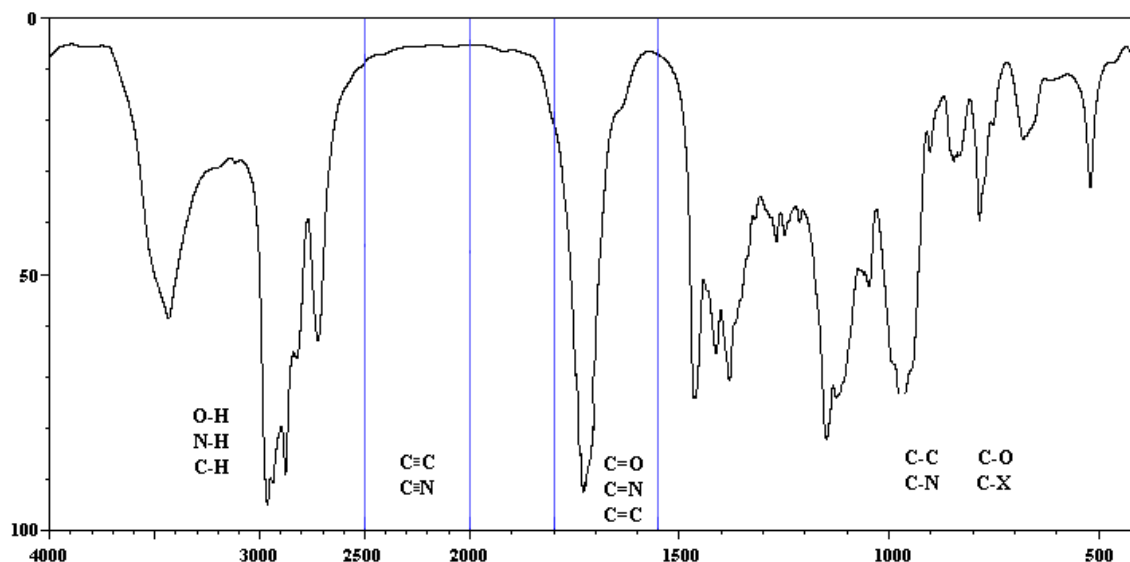
Nema dipolnog momenta niti njegove promjene; IR vrpca je inaktivna; iako vibracije postoje one se ne vide

Slika 3. Prikaz karakterističnih vrpca u IR spektrima.

Kako smo vidjeli, postoje različite vrste vibracija rastezanja i svijanja uzrokovanih apsorpcijom energije infracrvenog spektra. Stvarne relativne frekvencije vibracija mogu se predvidjeti. Veze s "lakšim" atomima vibriraju uvijek brže od onih s "težim" atomima. Trostruke veze (koje su jače) vibriraju pri višim frekvencijama od dvostrukih veza, dok dvostruke veze vibriraju pri višim frekvencijama od jednostrukih veza.

Infracrveni (IR) spektar

Infracrveni spektar (Slika 4.) prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj (cm^{-1}), a na ordinati apsorbancija (%).



Slika 4. Infracrveni (IR) spektar.

Područje od 500-1500 cm^{-1} , naziva se područje “otiska prsta” (*fingerprint region*), prema kojem se sa potpunom sigurnošću može tvrditi radi li se o identičnoj molekuli ili ne uspoređujući dva infracrvena spektra. IR spektar molekule obično sadrži veliki broj pikova, dodatni pikovi rezultat su preklopljenih (*overtone, harmonic*) pikova koji su slabiji i niže frekvencije, a kaže se da je jedan infracrveni spektar zapravo otisak prsta cijele molekule, jer je jedinstven za pojedinu molekulu.

Kada govorimo o interpretaciji IR spektara, treba naglasiti da se općenito samo određeni signali interpretiraju u IR spektrima, te se nikada ne pripisuju sve vrpce nekoj funkcionalnoj skupini. Zapravo se iz podataka o valnom broju na kojima se pojavljuju određene vrpce pri definiranim područjima IR spektra, definira tip molekule, vrsta veze koja u promatranoj molekuli postoji. Na taj način, nepoznata molekula, može se svrstati u određenu skupinu molekula prema posjedovanju karakterističnih veza/skupina, ali se nikako ne može donijeti interpretacijom IR spektra zaključak o kompletnoj strukturi ispitivane molekule. Za tako nešto, potrebno je kombinirati informacije prikupljene analizom rezultata drugih spektroskopskih/spektrometrijskih tehnika.

Kada govorimo o ugljikovodicima, treba istaknuti da se karakteristične vibracije C-H rastezanja nalaze uvijek u području od 2800-3300 cm^{-1} . C-H veze u kojima je veći udio s karaktera veze su kraće, jače i pokazuju vibracije pri višim frekvencijama, pa se tako C-H veze na sp centrima javljaju kod 3000-3100 cm^{-1} , C-H veze na sp^2 centrima javljaju se kod 3080 cm^{-1} , dok se C-H veze na sp^3 centrima nalaze kod ~ 2800 -3000 cm^{-1} . Kada se govori o višestrukim vezama, frekvencije vibracija rastezanja C-C veze su jedine korisne. Tako C-C dvostruke veze pokazuju signale pri 1620-1680 cm^{-1} , dok C-C trostruke veze pokazuju signale pri 2100-2260 cm^{-1} . Svi ovi signali odsutni su u simetričnim dvostrukim i trostrukim vezama.

U Tablici 1. prikazan je pregled svih karakterističnih područja vrpca za pojedine tipove veza, pojedine funkcionalne skupine molekule, prema kojima se dobiva uvid u podatak kojoj skupini spojeva određena/ispitivana molekula pripada. Naglašeni su uz frekvencije i intenziteti vrpca, koji su u pojedinim slučajevima također vrlo karakteristični za pojedinu funkcionalnu skupinu. Prilikom pregleda podataka, posebnu pažnju treba posvetiti podacima koji se odnose na alkene i arome, kod kojih se na osnovi karakterističnih vrpca u području „otiska prsta“ može definirati i tip supstitucije na dvostrukoj vezi ili na aromatskom prstenu.

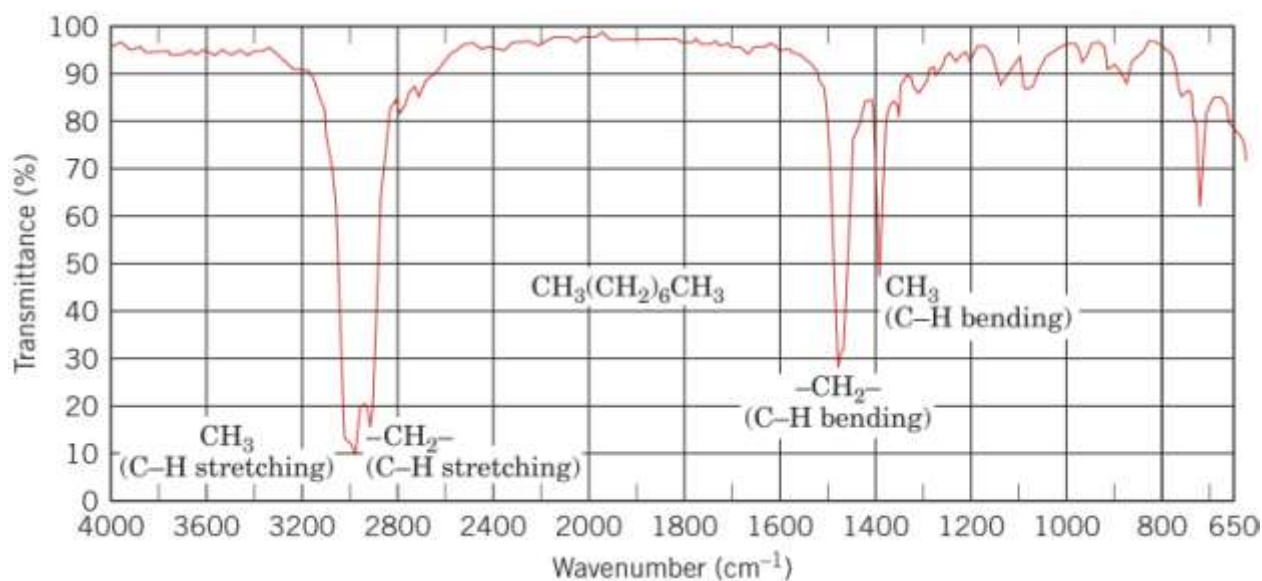
Group	Frequency Range (cm^{-1})	Intensity ^a	
A. Alkyl			
C—H (stretching)	2853–2962	(m–s)	
Isopropyl, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1380–1385	(s)	
	and 1365–1370	(s)	
<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1385–1395	(m)	
	and ~ 1365	(s)	
B. Alkenyl			
C—H (stretching)	3010–3095	(m)	
C=C (stretching)	1620–1680	(v)	
R—CH=CH ₂	985–1000	(s)	
R ₂ C=CH ₂	and (out-of-plane C—H bendings)	905–920	(s)
		880–900	(s)
<i>cis</i> -RCH=CHR	675–730	(s)	
<i>trans</i> -RCH=CHR	960–975	(s)	
C. Alkynyl			
$\equiv\text{C—H}$ (stretching)	~ 3300	(s)	
C \equiv C (stretching)	2100–2260	(v)	

D. Aromatic		
Ar—H (stretching)	~ 3030	(v)
Aromatic substitution type (C—H out-of-plane bendings)		
Monosubstituted	690–710	(very s)
<i>o</i> -Disubstituted	and 730–770	(very s)
<i>m</i> -Disubstituted	735–770	(s)
	680–725	(s)
	and 750–810	(very s)
<i>p</i> -Disubstituted	800–860	(very s)
E. Alcohols, Phenols, and Carboxylic Acids		
O—H (stretching)		
Alcohols, phenols (dilute solutions)	3590–3650	(sharp, v)
Alcohols, phenols (hydrogen bonded)	3200–3550	(broad, s)
Carboxylic acids (hydrogen bonded)	2500–3000	(broad, v)
F. Aldehydes, Ketones, Esters, and Carboxylic Acids		
C=O (stretching)	1630–1780	(s)
Aldehydes	1690–1740	(s)
Ketones	1680–1750	(s)
Esters	1735–1750	(s)
Carboxylic acids	1710–1780	(s)
Amides	1630–1690	(s)
G. Amines		
N—H	3300–3500	(m)
H. Nitriles		
C≡N	2220–2260	(m)

*Abbreviations: s = strong, m = medium, w = weak, v = variable, ~ = approximately.

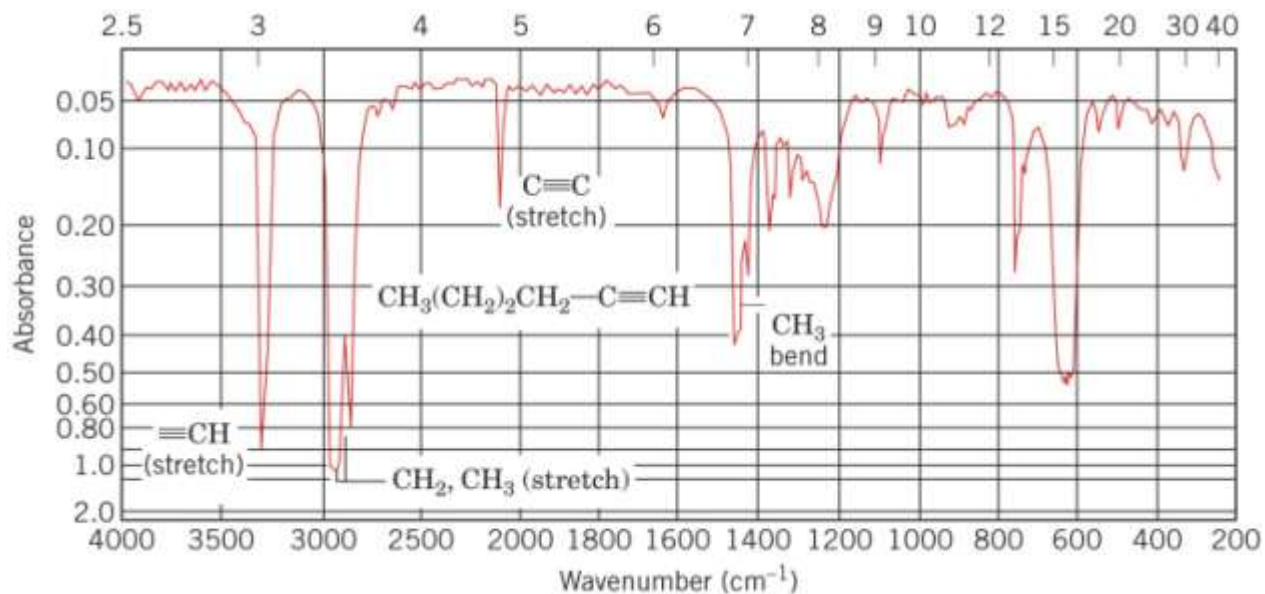
Tablica 1. Područja valnih brojeva vibracijskih vrpca i pripadajući intenziteti za skupine organskih molekula. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

U nastavku su prikazani primjeri IR spektara pojedinih skupina organskih molekula. Kao prvi primjer uzet je primjer predstavnika alkana, pa je na slici 5 prikazan infracrveni spektar oktana. Za alkane su jedino karakteristične vrpce za vibracije rastezanja i svijanja C-H veza u metilnim ili metilenskim skupinama, za koje su karakteristična područja data u tablici 1.



Slika 5. Infracrveni spektar molekule alkana/oktana. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

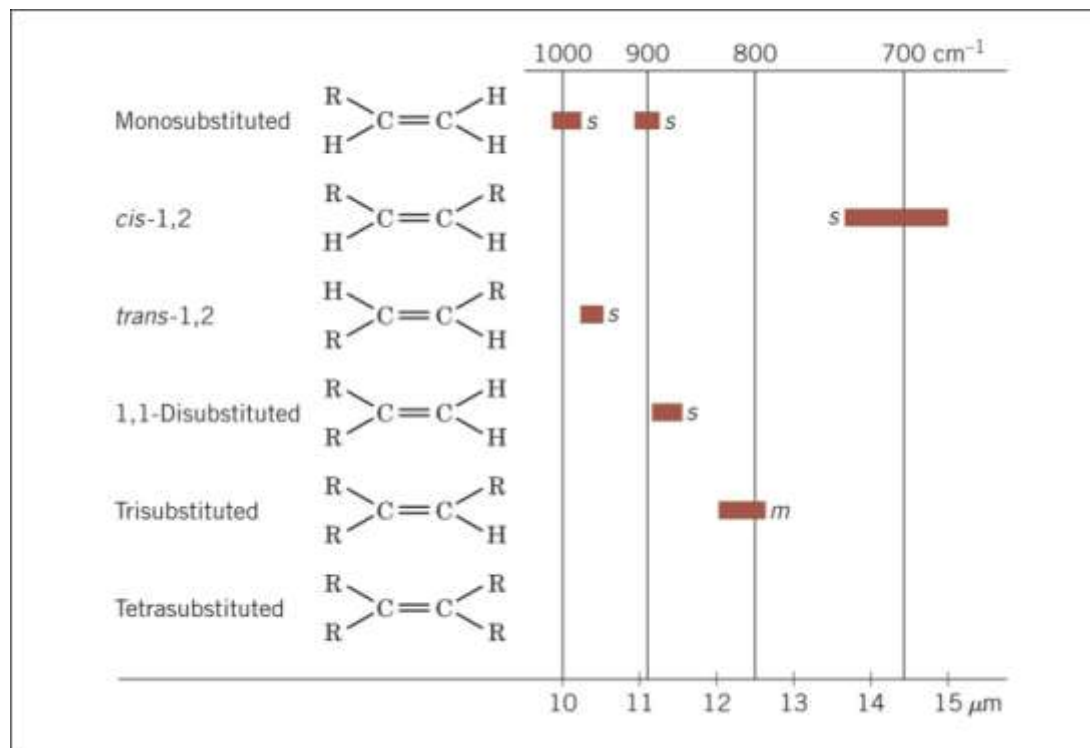
Na slici 6, prikazan je iR spektar 1-heksina, molekule alkina koju karakterizira terminalna trostruka veza. Upravo su novi signali pored onih koji su postojali i za prethodno navedenu molekulu oktana, i vibracije rastezanja C-H veze u kojoj je atom ugljika sp hibridiziran, pri većim valnim brojevima nego što se javljaju vibracije C-H veze s sp^3 hibridizacijom. Ono što je druga karakteristična vrpca je i vibracija rastezanja trostruke C-C veze u području od 2200-2000 cm^{-1} , u kojem drugih signala niti nema, pa je to vrlo jasna potvrda trostruke veze.



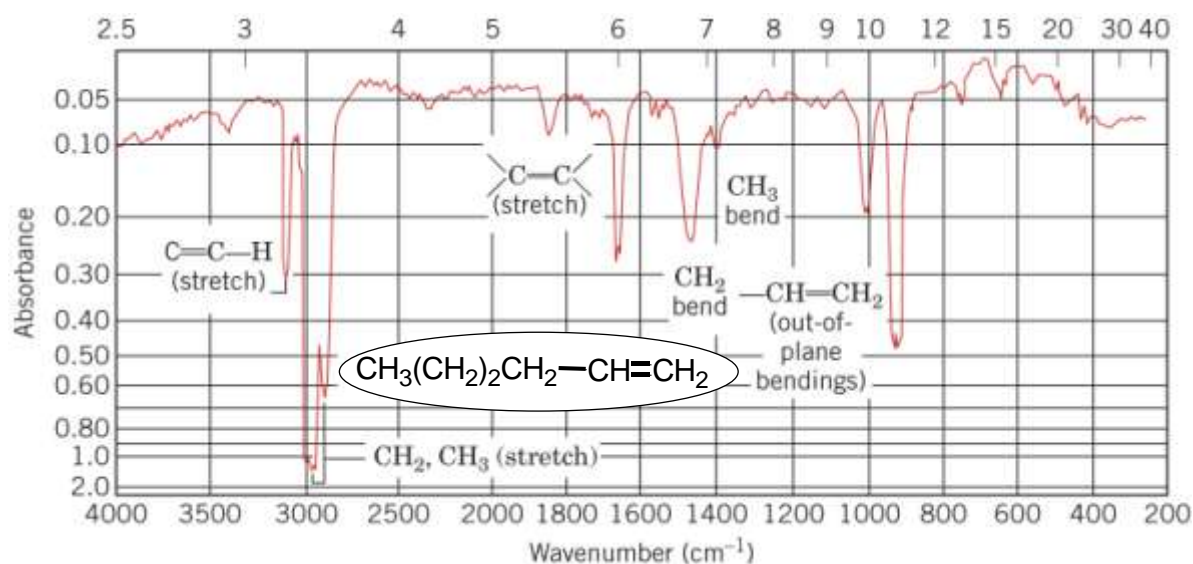
Slika 6. Infracrveni spektar molekule alkina/1-heksina. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Za molekule koje spadaju u skupinu alkena već je ranije navedeno da su vibracije svijanja ili deformacijske vibracije te, koje ukazuju na tip supstitucije na dvostrukoj C-C vezi. Signali za deformacijske vibracije C-H veza smještene su kod 600-1000 cm^{-1} i mogu se koristiti za određivanje supstitucijskog karaktera dvostruke veze. Na slici 7 dat je pregled područja vibracija veza različito supstituiranih dvostrukih veza, prema kojima se jednoznačno može tvrditi radi li se o mono-, di- ili trisupstituiranom alkenu, te o *cis*- ili *trans*-izomeru.

Na slici 8 dat je i infracrveni spektar molekule jednog alkena, gdje se može prema području vibracija rastezanja potvrditi postojanje vibracije C-H veze u kojoj je ugljik sp^2 hibridiziran, te u karakterističnom području 1600-1700 cm^{-1} postojanje vibracije rastezanja C-C dvostruke veze. Uz to, pri malim valnim brojevima, a prema deformacijskoj vibraciji, može se zaključiti da se radi o monosupstituiranom alkenu, iako se iz samog spektra ne može odrediti duljina alifatskog lanca tog supstituenta na dvostrukoj vezi.

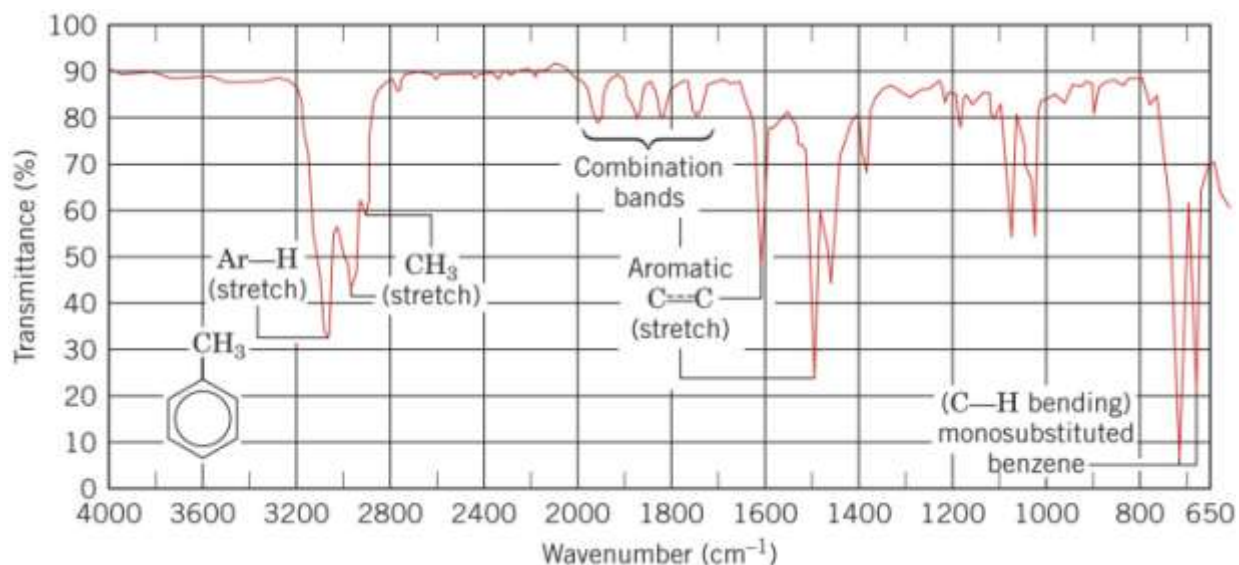


Slika 7. Područje karakterističnih deformacijskih vibracija kojima se određuje supstitucijski karakter dvostruke veze. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

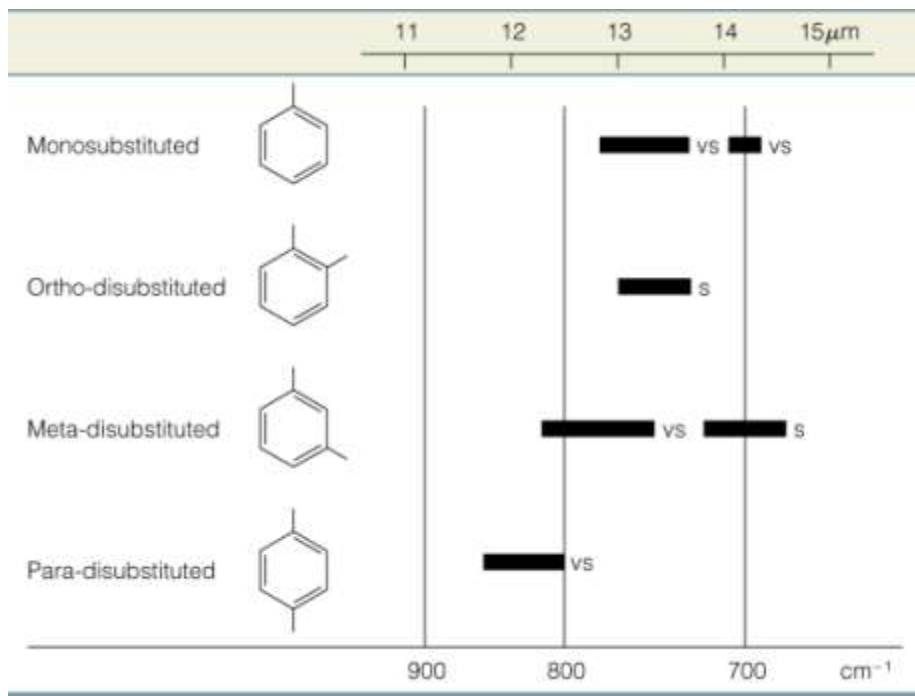


Slika 8. Infracrveni spektar molekule alkena/heks-1-ena. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Kod aromatskih spojeva, vibracije istežanja C-C veze daju set karakterističnih oštih pikova između $1450\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (Slika 9). U IR spektru supstituiranih benzena, vidljivo je nekoliko karakterističnih frekvencija, pa se tako C-H rastezanja detektiraju kod 3030 cm^{-1} , a rezultat rastežanja aromatskog prstena je nekoliko vrpca u području od $1450\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ i dva signala blizu 1500 i 1600 cm^{-1} . Monosupstituirani benzeni pokazuju dvije jake apsorpcijske vrpce kod $690\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ i $730\text{--}770\text{ cm}^{-1}$. Disupstituirani benzeni pokazuju apsorpcijske vrpce prikazane na slici 10, prema kojima se također jednoznačno može utvrditi tip supstitucije.

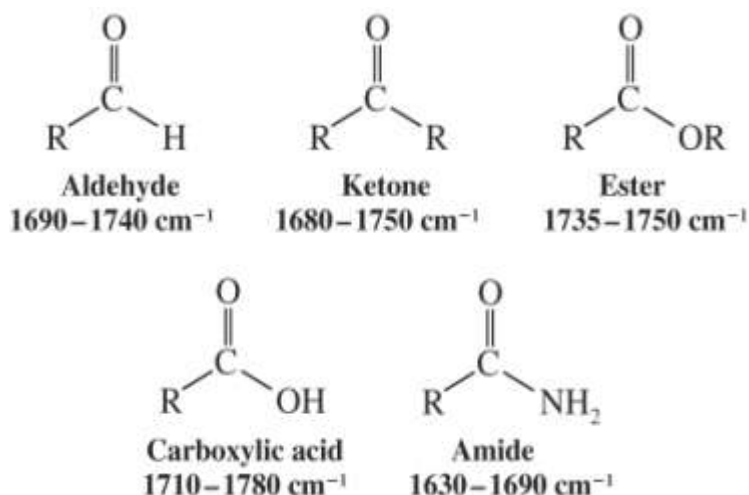


Slika 9. Infracrveni spektar molekule aromatskog spoja toluena. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: *Introduction to Spectroscopy*, Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)



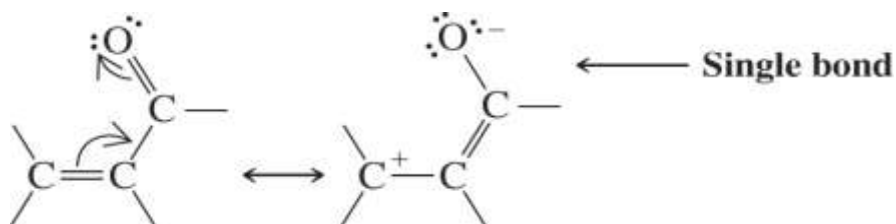
Slika 10. Područje karakterističnih deformacijskih vibracija kojima se određuje supstitucijski karakter aromatskog prstena. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

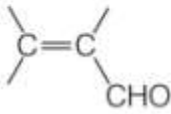
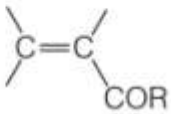
Pogledajmo sada karakteristične podatke za karbonilnu funkcionalnu skupinu. Općenito, karbonilna skupina daje jaki signal rastezanja koji se pojavljuje na 1630-1780 cm⁻¹. Potpuno precizno mjesto signala ovisi o stvarnoj prisutnoj funkcionalnoj skupini, te o tome o kojem tipu karbonilnog spoja je riječ (Slika 11), o aldehidu, ketonu, esteru, karboksilnoj kiselini ili amidu. Sve ove skupine organskih spojeva posjeduju karbonilnu skupinu, no ne daju u potpuno istom području signal za vibraciju rastezanja dvostruke C-O veze, zbog ostatka molekule koji se razlikuje. Bitno je napomenuti, da je kod karboksilnih kiselina uz karbonilnu skupinu bitno identificirati i vrpce za hidroksilnu skupinu, a kod amida i vrpce/vrpce za N-H vibracije.



Slika 11. Područja apsorpcijskih vrpca karbonilne skupine ovisno o skupini karbonilnog spoja. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

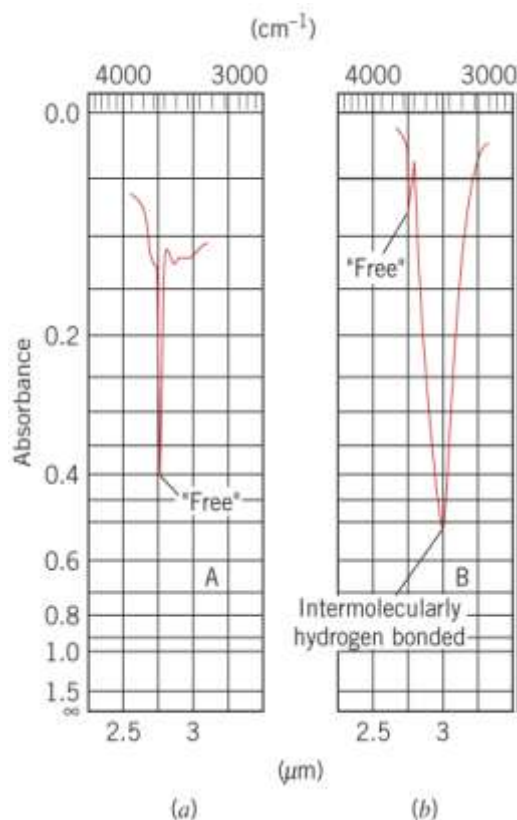
Za karbonilne spojeve vrijedi da konjugacija pomiče frekvenciju u IR spektru za približno 40 cm^{-1} nižim vrijednostima kako u prisutnosti konjugacije u koju je uključena i karbonilna skupina, sama karbonilna skupina ima manji karakter dvostruke veze. Objašnjenje se krije u činjenici da se jednostruke veze istežu puno lakše u odnosu na dvostruke veze. Dodatno, vibracije C-H veze aldehida daju dva slaba ali karakteristična signala kod 2700-2775 i 2820-2900 cm^{-1} , po čemu se aldehidi vrlo jasno mogu razlikovati od ketona, i pored toga što se područje pojave vrpce za karbonilnu skupinu podudara. U tablici 2 prikazane su karakteristične vibracije rastezanja u molekulama aldehida i ketona, ovisno o tipu tih molekula, odnosno radi li se o alifatskim, aromatskim i konjugiranim aldehydima i ketonima.



C=O Stretching Frequencies			
Compound	Range (cm ⁻¹)	Compound	Range (cm ⁻¹)
R—CHO	1720–1740	RCOR	1705–1720
Ar—CHO	1695–1715	ArCOR	1680–1700
	1680–1690		1665–1680
		Cyclohexanone	1715
		Cyclopentanone	1751
		Cyclobutanone	1785

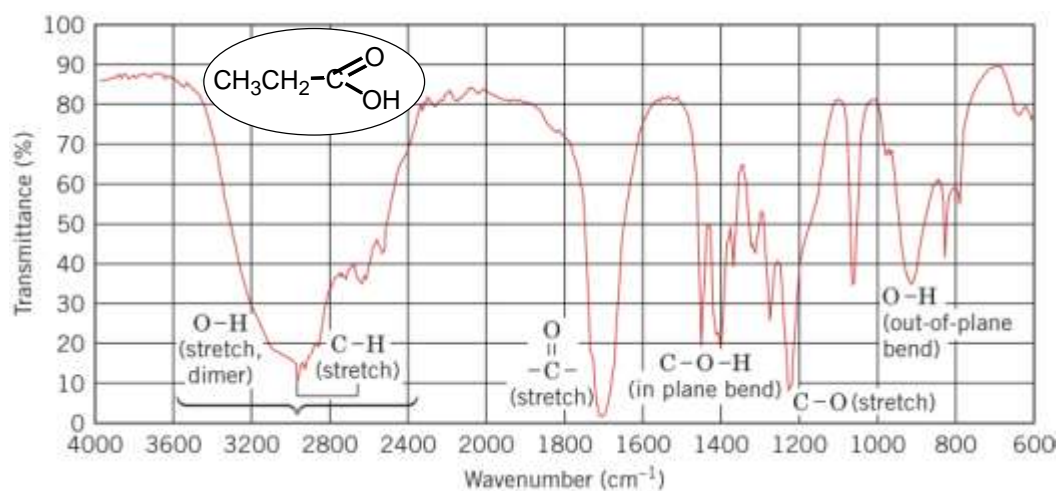
Tablica 2. Karakteristične vibracije rastezanja u molekulama aldehida i ketona, ovisno o tipu tih molekula, odnosno radi li se o alifatskim, aromatskim i konjugiranim aldehydima i ketonima. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Kada je riječ o alkoholima i fenolima, apsorpcija vibracija O-H rastezanja veoma je karakteristična. U vrlo razrijeđenim otopinama, vodikove veze su odsutne te se javlja jako oštar signal kod 3590-3650 cm⁻¹ (Slika 12, (a)). U koncentriranijim otopinama, hidroksilne skupine su vodikovim vezama povezane jedna s drugom, te se javlja veoma širok i velik signal kod 3200-3550 cm⁻¹ (Slika 12, (b)).



Slika 12.

Za karboksilne kiseline, karbonilni pik kod $1710\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$ je vrlo specifičan. Prisutnost signala vibracija dvije skupine, i karbonilne i O-H skupine, dovoljan je dokaz prisutnosti karboksilne kiseline. Na slici 13. Prikazan je primjer infracrvenog spektra propanske kiseline.



Slika 13. Infracrveni spektar propanske kiseline. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Kada se promatraju amini i amidi, najveća pozornost u interpretaciji IR spektra posvećuje se vrpce vibracije N-H veza. Veoma razrijeđena otopina 1° i 2° amina pokazuje oštre signale kod 3300-3500 cm^{-1} za vibracije istezanja N-H veza. Dok 1° amini daju dva signala (simetričnu i asimetričnu vibraciju), 2° amini pokazuju samo jedan pik, zbog postojanja samo jedne N-H veze. Jako je važno voditi računa o činjenici da 3° amini nemaju N-H veze te ne apsorbiraju u ovom području i ne pokazuju nikakvu vrpcu u karakterističnom području. Pri tome, koncentriranije otopine amina pokazuju šire signale zbog postojanja intermolekulskih vodikovih veza. Što se amida tiče, oni imaju signale za vibracije istezanja N-H skupine i uz to i signal za karbonilni pik, I samo potvrda oba ova signala je jednoznačan dokaz postojanja amida u ispitivanom uzorku.

Dodatni primjeri

U nastavku su dati dodatni razrađeni primjeri, na kojima se može još jedanput proći po skupinama organskih spojeva i ponoviti koji su to karakteristični signali koje je potrebno detektirati u IR spektru pojedine skupine organskih molekula, da bismo mogli tvrditi o kojem tipu molekule je riječ.

1) Alkani (oktan)

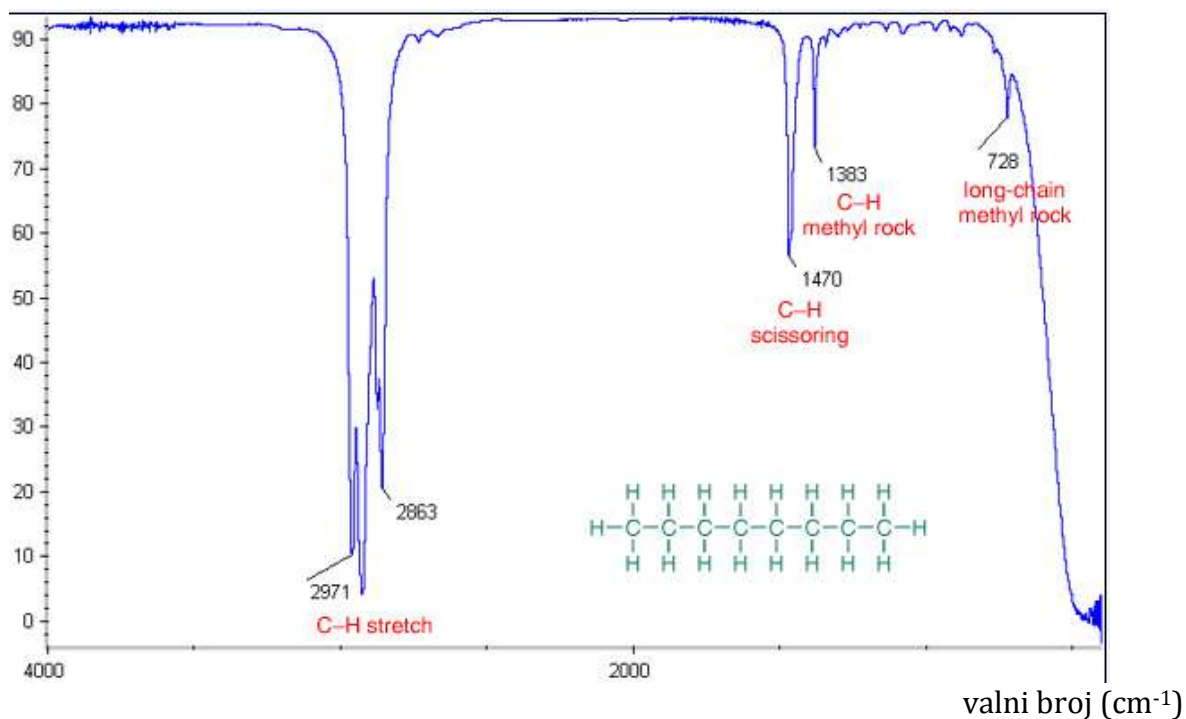
C-H rastezne vibracije: 3000-2850

C-H vibracije svijanja : 1470-1450

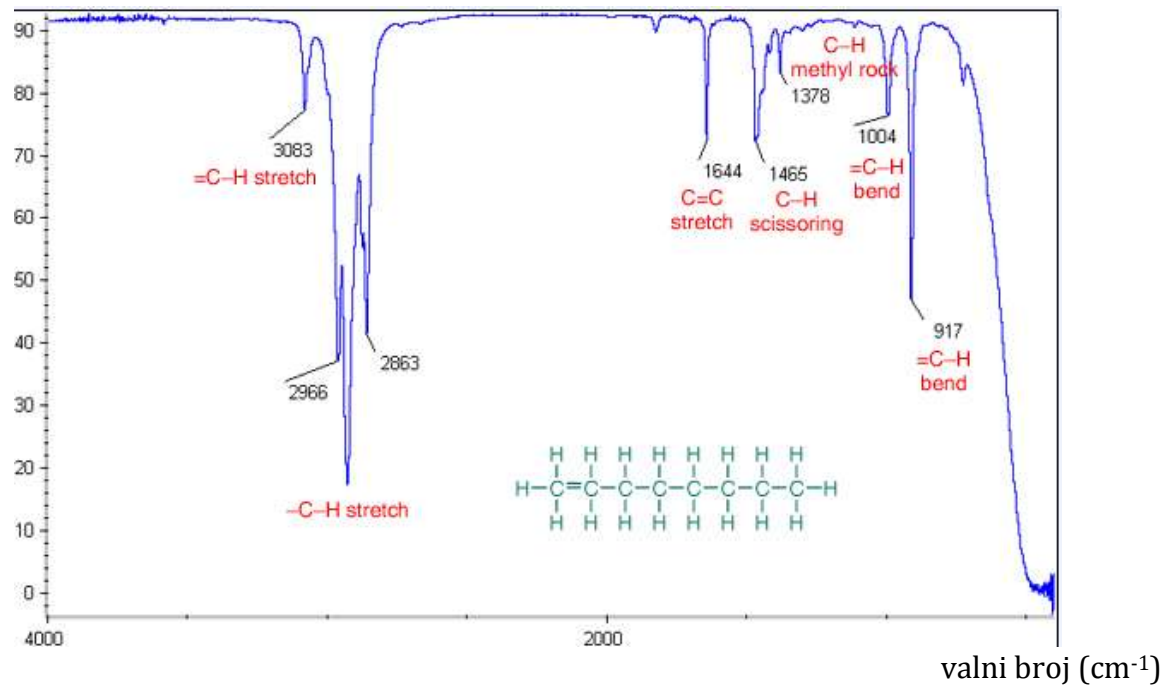
1370-1350

725-720

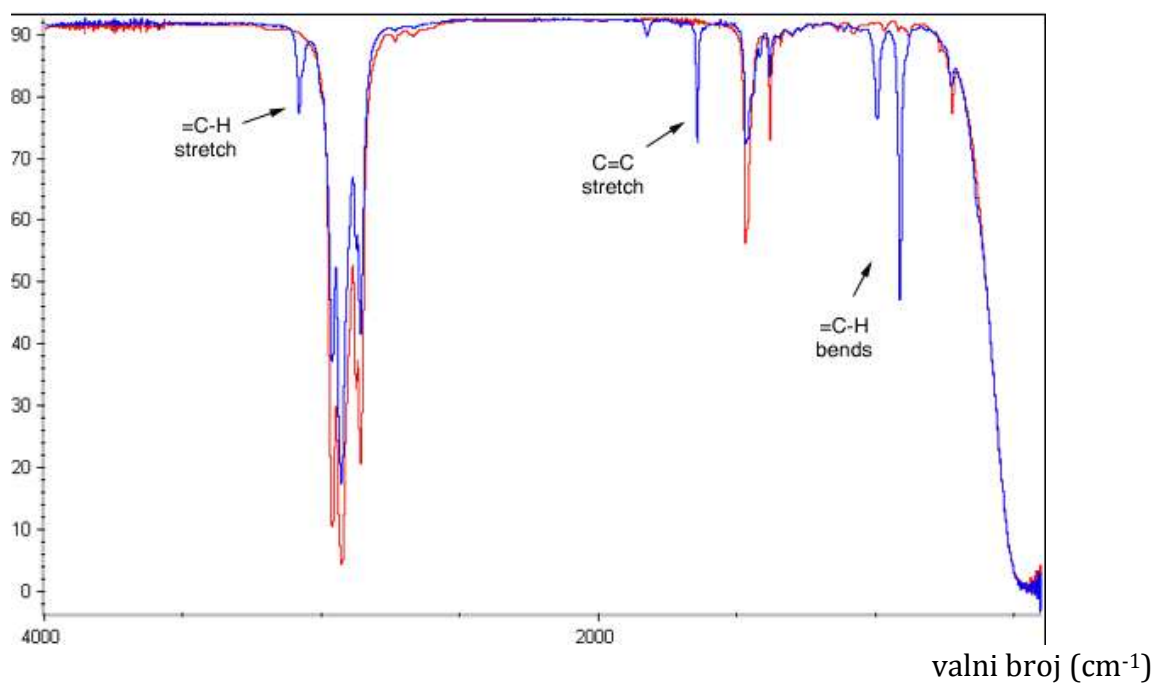
C-C (rast. i svij. se ne vide-slabe ili su izvan mjernog područja)



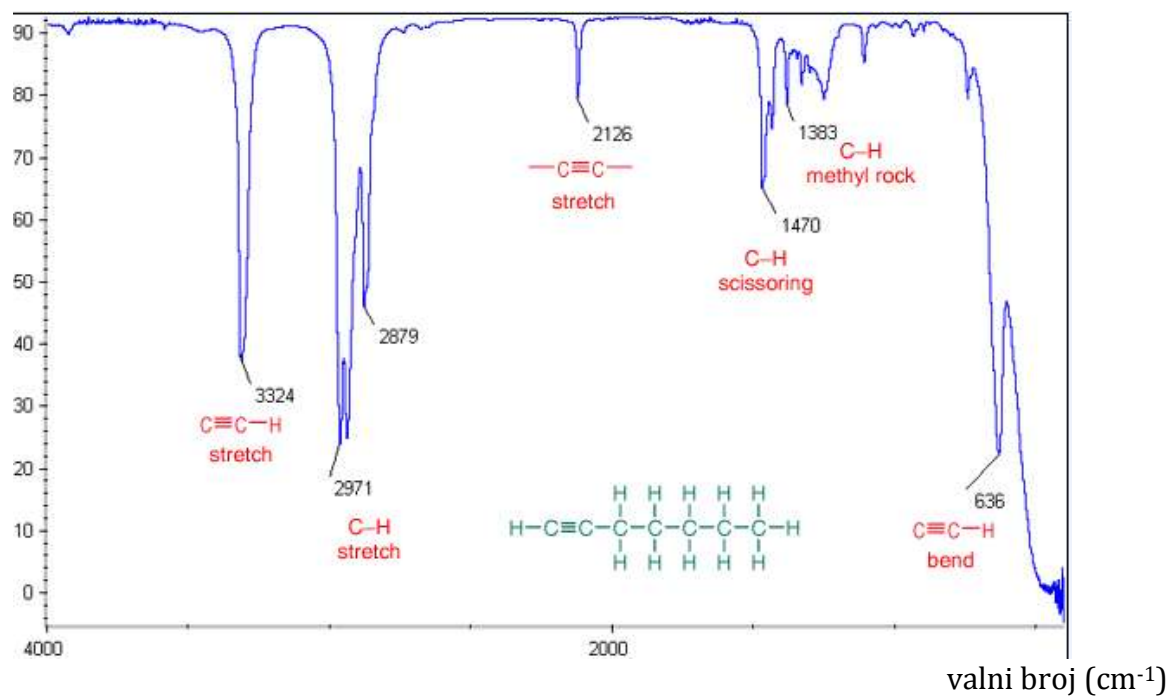
2) Alkeni (okten)



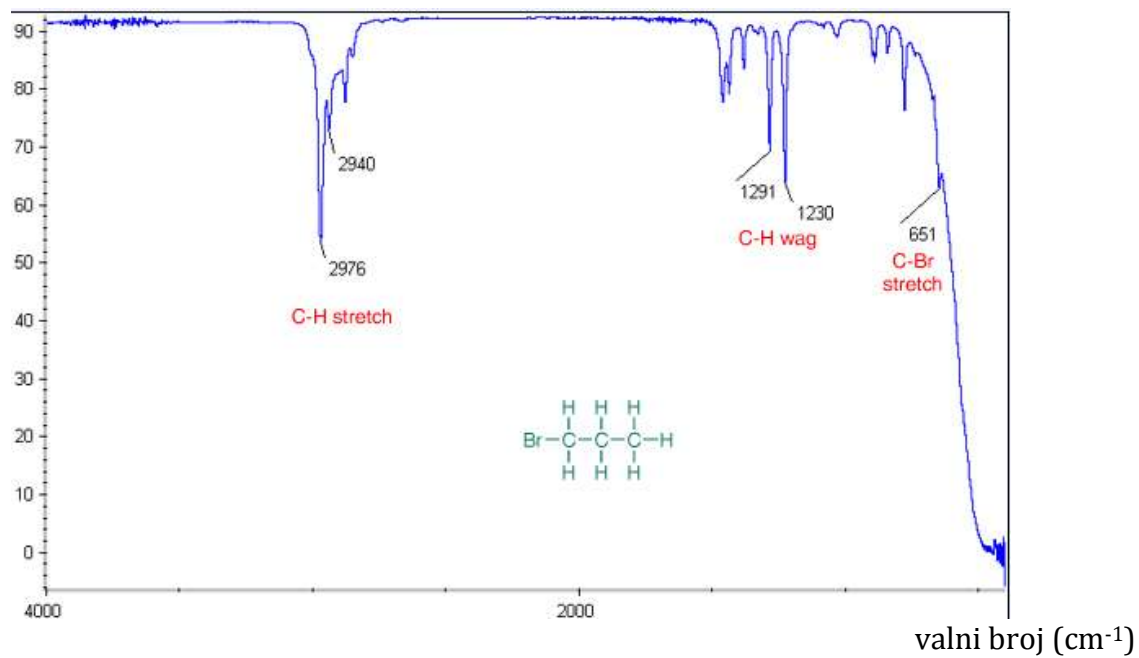
3) Na sljedećem primjeru uspoređeni su i preklapljeni infracrveni spektri oktana (plavi) i oktana (crveni), kako bi se naglasilo koje su dodatne vrpce alkena u odnosu na alkane.



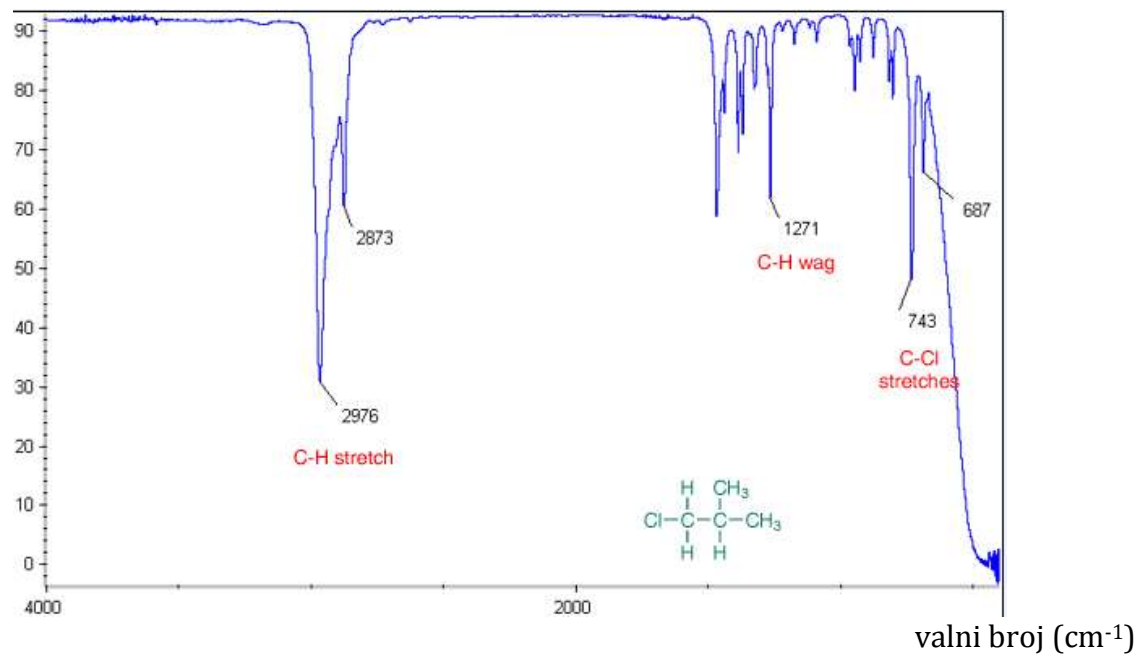
4) Alkini (heptin)



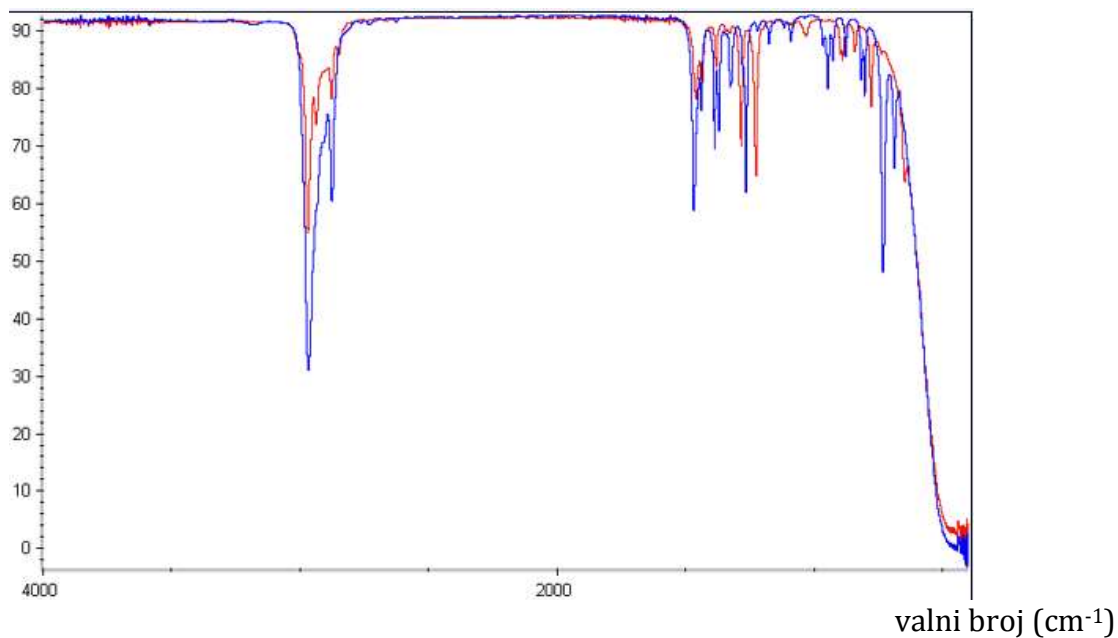
5) Alkil-halogenidi (1-bromopropan)



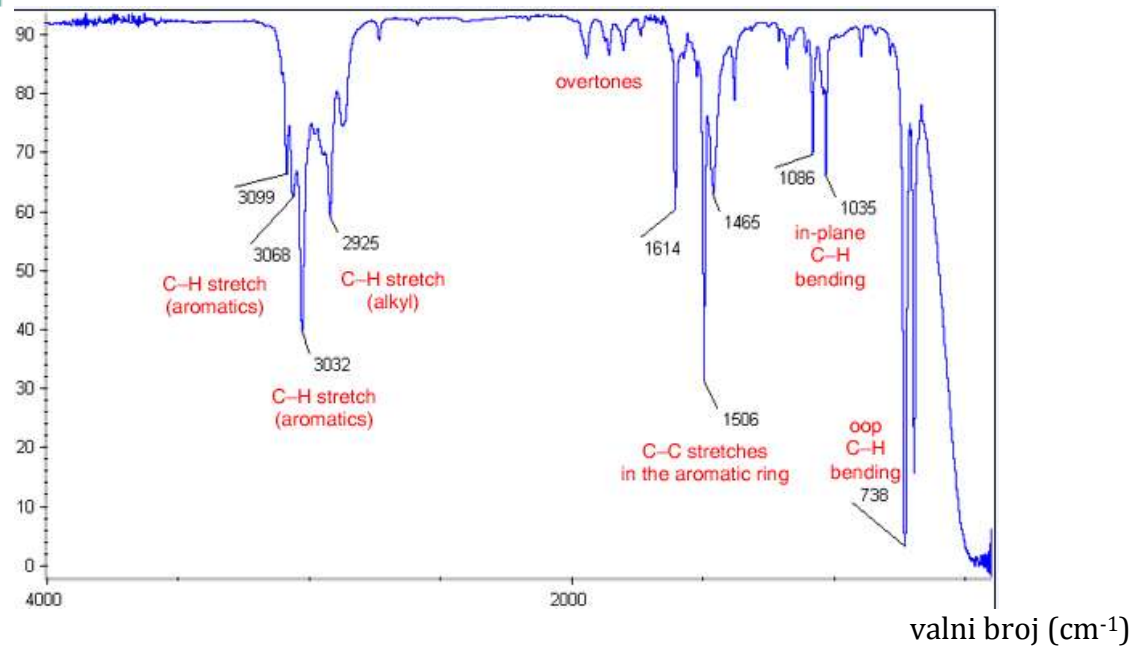
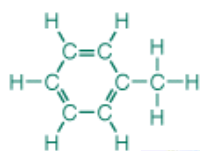
6) Alkil-halogenidi (1-klor-2-metilpropan)



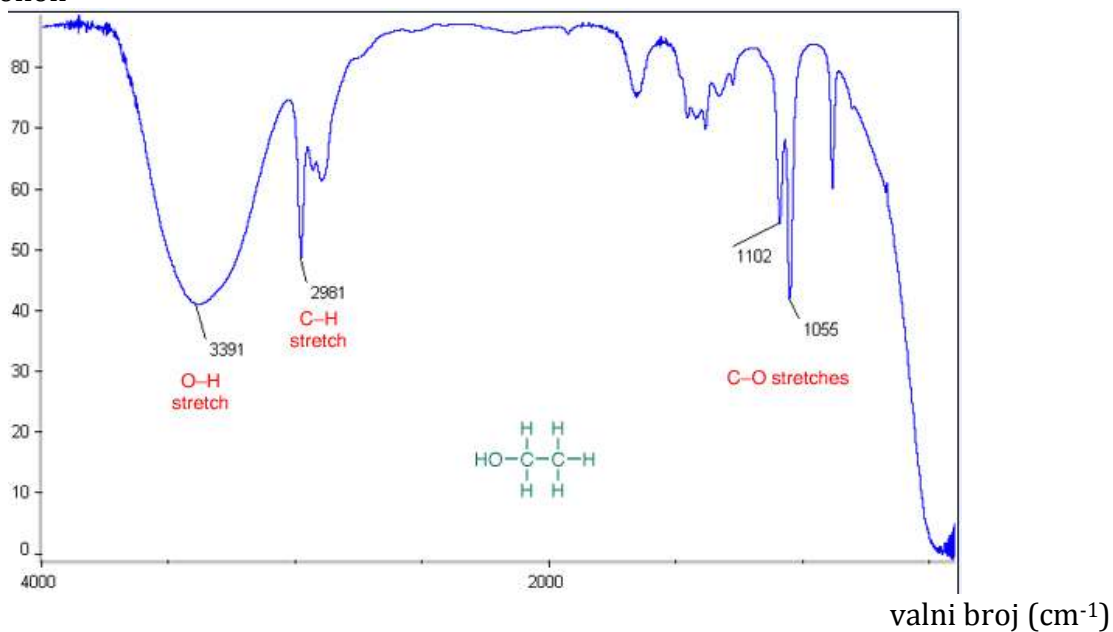
7) Na ovom primjeru uspoređeni su i preklopljeni infracrveni spektri 1-klor-2-metilpropana (plavi) i 1-brompropana (crveni), kako bi se naglasilo da se dva različita alkil-halogenida prema IR spektrima ne mogu razlikovati, a pored toga niti nemaju karakterističnih vrpce te su im IR spektri vrlo slični spektrima alkana.



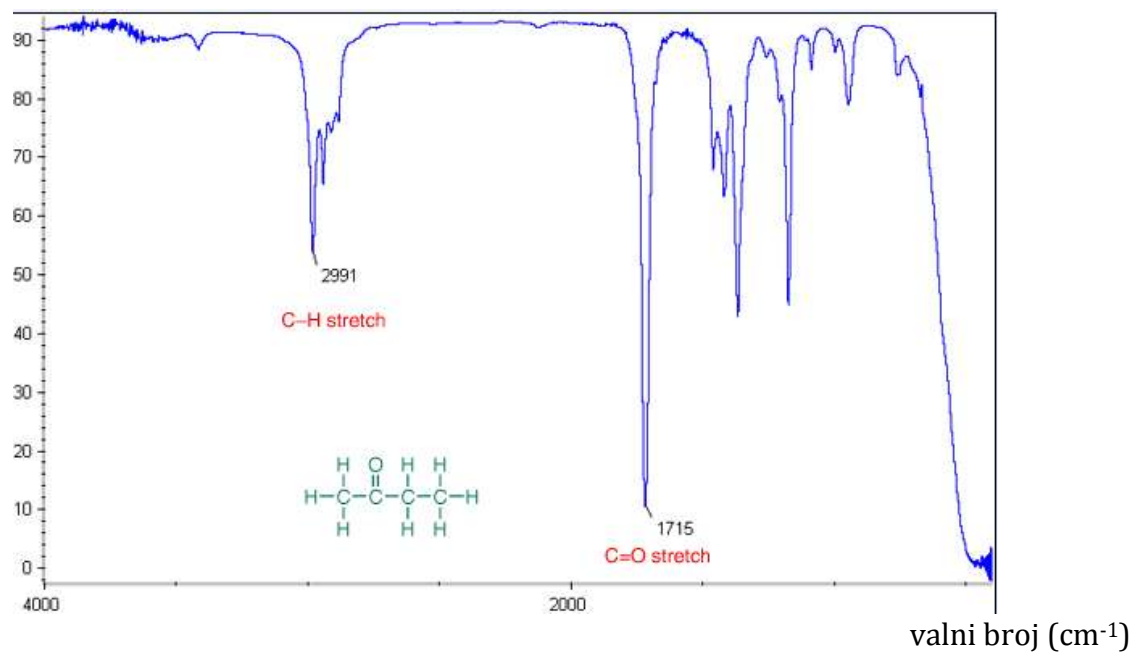
8) Aromati, molekula toluena (aromatske C-H su iznad 3000 cm^{-1} , a alifatske su ispod 3000 cm^{-1})



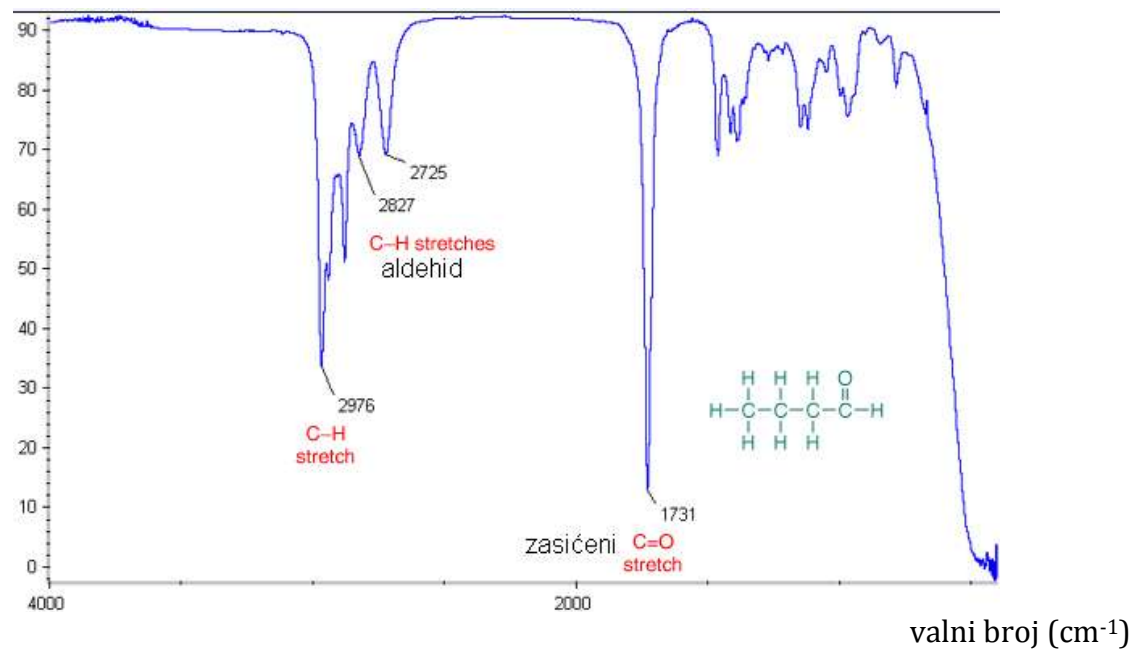
9) Alkoholi



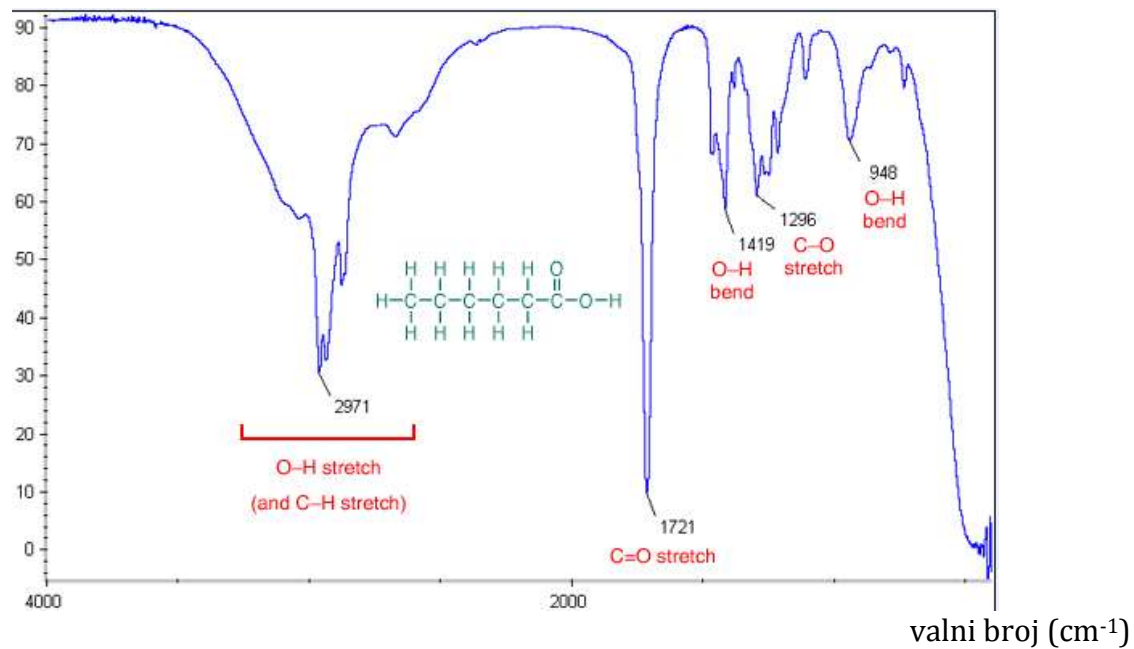
10) Ketoni



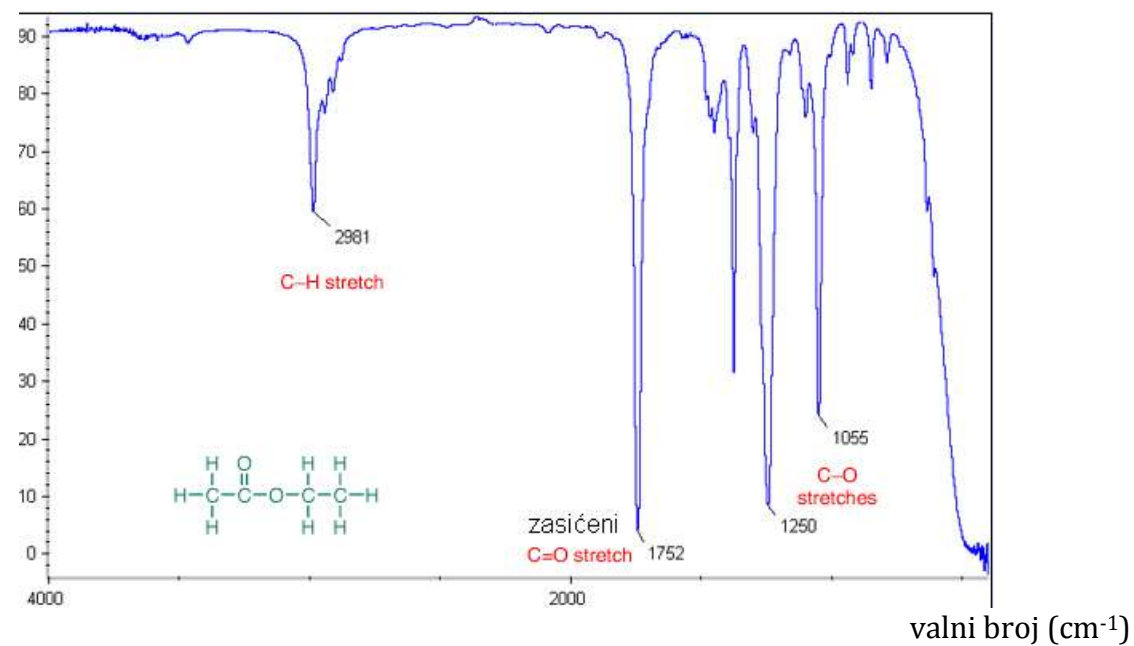
11) Alhidi (butanal)



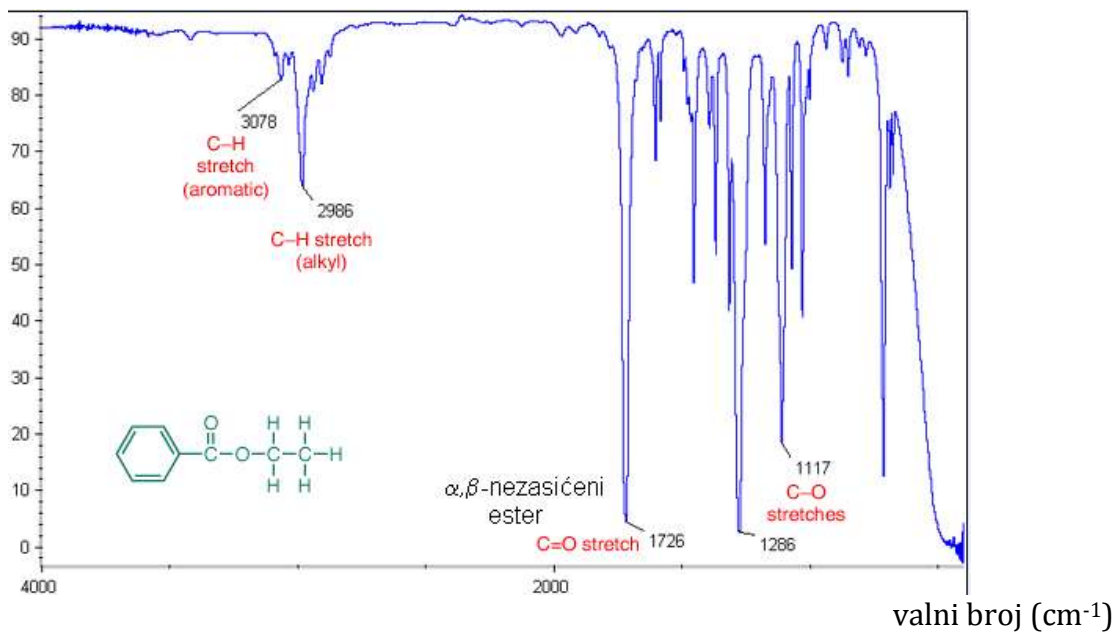
12) Karboksilne kiseline (heksanska kiselina)



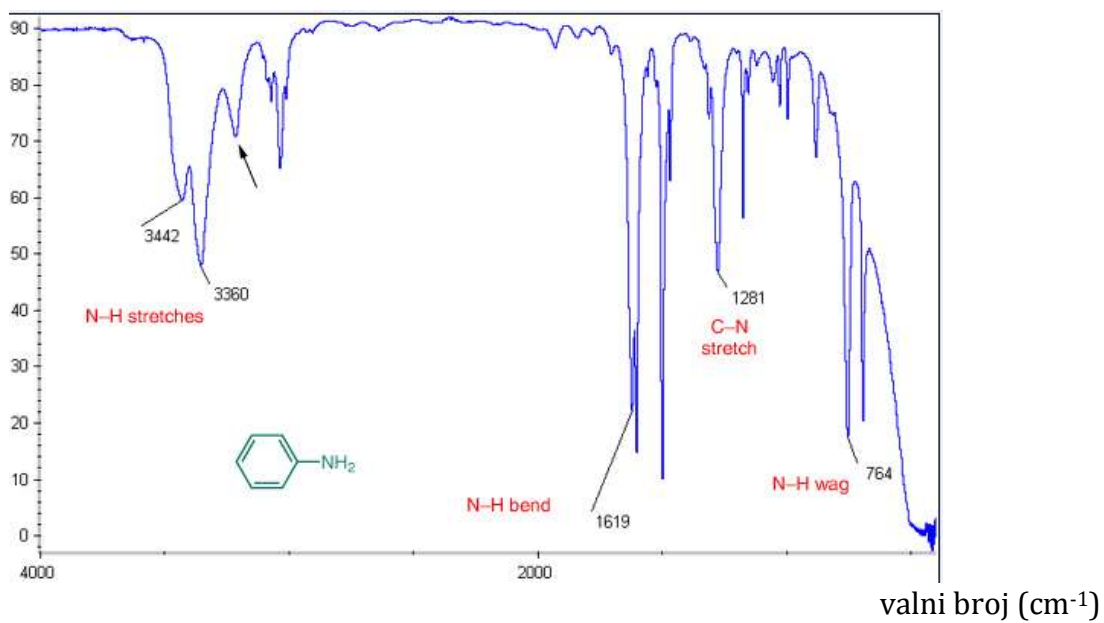
13) Esteri (etilacetat)



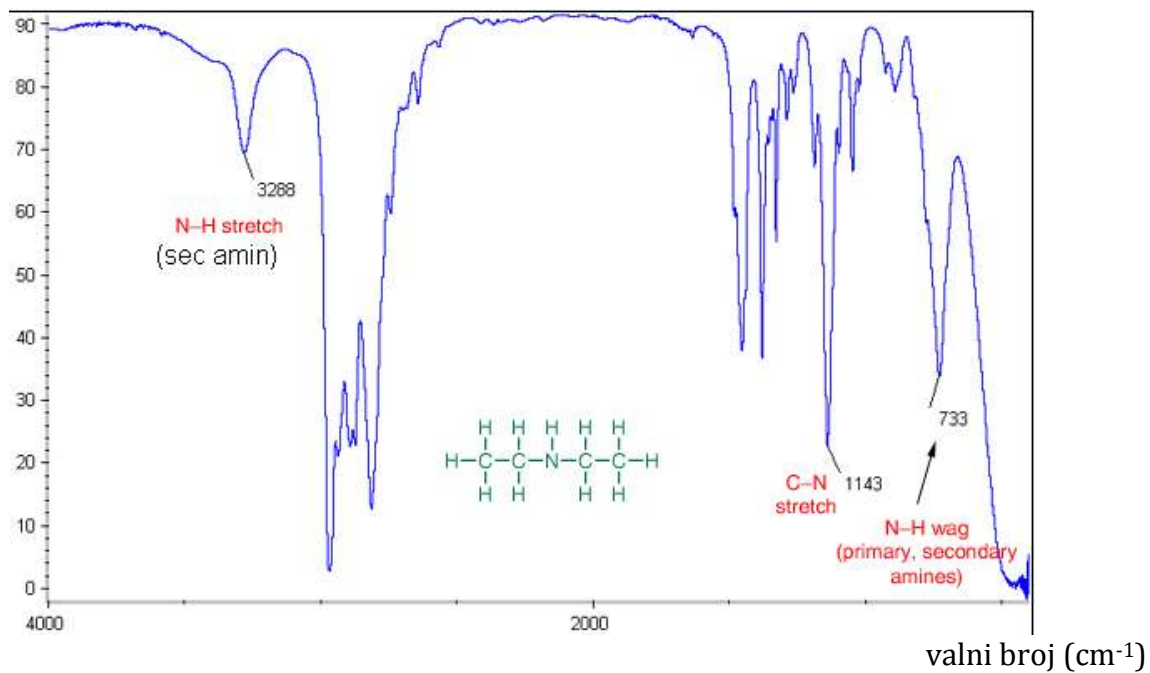
14) Esteri (etilbenzoat)



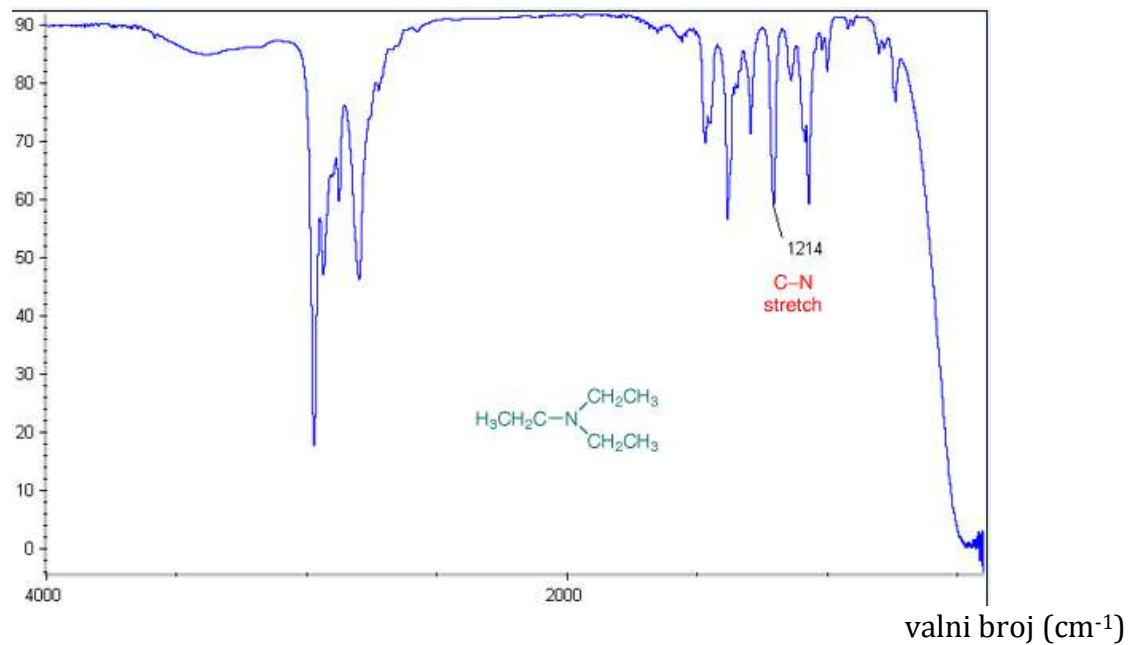
15) Amini - anilin (primarni amin)



16) Amini - dietilamin (sekundarni amin)



17) Amini - trietilamin (tercijarni amin)



2. Ultraljubičasta/vidljiva (UV/Vis) spektrofotometrija

Spektroskopija ili spektrofotometrija predstavlja studij interakcije materije i svjetla odnosno elektromagnetskog zračenja. Kao što je i u poglavlju o infracrvenoj spektroskopiji rečeno, svaka spektroskopska tehnika za identifikaciju strukture pokriva jedno područje spektra elektromagnetskog zračenja.

Kada govorimo o ultraljubičastoj/vidljivoj spektrofotometriji, govorimo o energijama koje pobuđuju molekulu iz osnovnog u pobuđeno stanje, odnosno koje izazivaju elektronske prijelaze. Područja mjerenja UV/Vis spektrofotometara su obično 200-380 nm za ultraljubičasti (UV) i 380-780 nm za vidljivi (Vis) dio spektra. Vidjet ćemo u nastavku da UV/Vis spektar karakteriziraju blage krivulje, za razliku od IR spektra, koje smo vidjeli u prethodnom poglavlju.

Obzirom da kod ultraljubičaste/vidljive spektrofotometrije govorimo o elektronskim prijelazima koje navedene energije pokrivaju, treba komentirati i relativne energije molekularskih orbitala (MO) između kojih dolazi do prijelaza elektrona. Prema rastućim vrijednostima, dakle, prema manjoj stabilnosti, molekulske orbitale možemo poredati na sljedeći način: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ (Slika 14.)

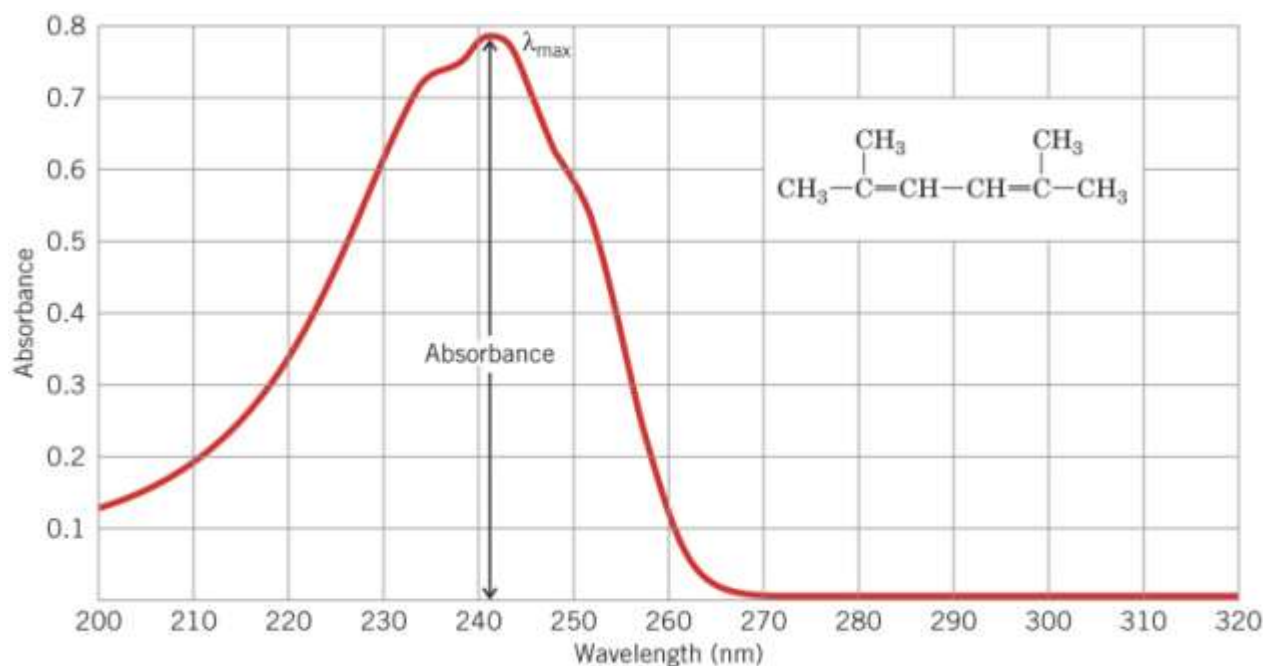


Slika 14.

Kako se može i zaključiti, prijelaz iz molekulske orbitale σ u σ^* je najteži, te se odnosi na niže valno područje. Apsorbirana energija u UV području uzrokuje promjene u

elektronskoj energiji molekule, koje su rezultat prijelaza elektrona. Ovi se prijelazi odnose na pobuđenje elektrona iz veznih u antivezne orbitale.

Da li će molekula apsorbirati UV odnosno vidljivo svjetlo ovisi o energiji fotona i o elektronskoj konfiguraciji molekule, odnosno o energijskim razlikama između elektronskih stanja u molekuli. S obzirom da svaka molekula ima različitu orbitalnu strukturu, različito će i apsorbirati svjetlo. O intezitetu apsorpcije fotona na određenoj valnoj duljini l govori molarni apsorpcijski koeficijent ϵ . Graf koji prikazuje ovisnost ϵ o valnoj duljini zove se apsorpcijski spektar (Slika 15), a njega karakteriziraju dva parametra: λ_{\max} valna duljina na kojoj je intezitet apsorpcije najveći te vrijednost ϵ na toj valnoj duljini.



Slika 15. Apsorpcijski spektar molekule 2,5-dimetil-2,4-heksadiena u metanolu pri koncentraciji $5,95 \times 10^{-5}$ M u ćeliji od 1,0 cm duljine (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Dok svjetlo prolazi kroz otopinu ispitivane molekule dio se apsorbira od strane molekule a spektrofotometar mjeri neapsorbirano ili propušteno zračenje. Količina apsorbiranog zračenja može se izraziti na više načina. Transmittancija je omjer intenziteta transmitiranog svjetla I_T i intenziteta upadnog svjetla I_0 . Što je veći broj molekula koje apsorbiraju zračenje to je veća apsorpcija. Što molekula učinkovitije apsorbira svjetlo na određenoj valnoj duljini, to je veća apsorpcija. Iz ovoga proizlazi Beer-Lambertov zakon koji kaže da je apsorbcija proporcionalna koncentraciji apsorbirajuće vrste dok molarni

apsorpcijski koeficijent ϵ govori o tome kolika je vjerojatnost apsorpcije na određenoj valnoj duljini,

$$A = \epsilon cl$$

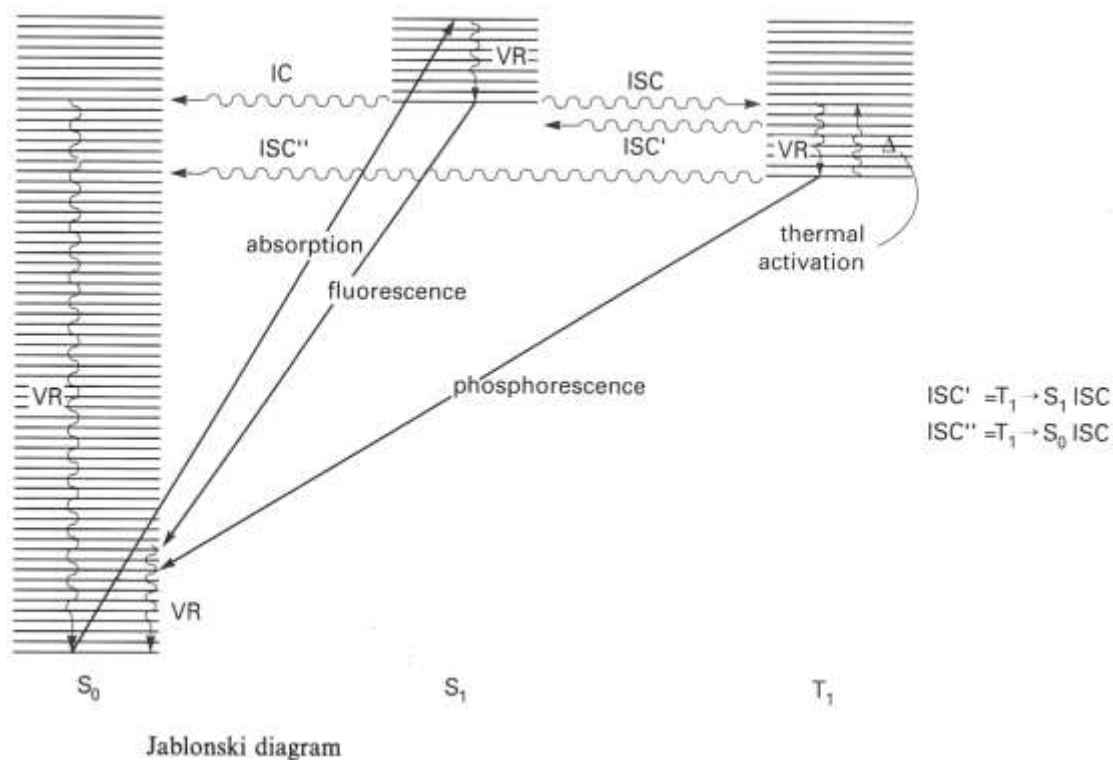
gdje je A apsorbancija na danoj valnoj duljini, c je molarna koncentracija otopine (mol/dm^3), l je duljina ćelije (cm), a ϵ je molarni apsorpcijski koeficijent ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Vrijednosti ϵ kreću se od 0 do 10^6 , gdje vrijednosti iznad 10^4 ukazuju na visoku molarnu apsorptivnost molekule, dok vrijednosti ispod 10^3 ukazuju na nizak intenzitet apsorpcije. Iz snimljenog spektra može se očitati na kojoj valnoj duljini ispitivana molekula najbolje apsorbira, a osim toga uz pomoć Beer-Lambertovog zakona može se analitički odrediti koncentracija otopine ispitivane molekule iz izmjerene apsorbancije. S druge strane, zna se da je apsorpcija svjetla kvantizirani proces. Jedna molekula apsorbira jedan foton. Dio molekule odgovoran za apsorpciju svjetla zove se **kromofor**. Apсорpcija UV ili Vis zračenja uzrokuje prelazak elektrona iz popunjene orbitale niže energije u nepopunjenu orbitalu više energije. Svjetlo se može apsorbirati samo ako se energija pobuđivanja podudara s energijom fotona, $\Delta E = h\nu$. Kažemo da je tada ispunjen uvjet za rezonanciju. Da bi dobili ukupnu energiju molekule elektronskoj energiji moramo dodati i kinetičku energiju jezgara tj. energiju rotacije i vibracije u molekulama:

$$E_{\text{uk}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

Rotacijska energija se odnosi na molekulske rotacije oko centra gravitacije, a vibracijska energija se odnosi na gibanja jezgri koja uzrokuju promjenu duljine kemijskih veza i kuta između njih. Elektronska energija se odnosi na promjene u raspodjeli elektrona. Ove energijske komponente mogu se razmatrati neovisno na osnovi pretpostavke da se puno sporija gibanja jezgri mogu zanemariti dok se lagani elektroni gibaju oko njih, tj. gibanja jezgri i gibanja elektrona razmatramo odvojeno i opisujemo neovisnim valnim funkcijama. Svaka vibracijska razina ima pripadajuću valnu funkciju čiji kvadrat odgovara najvjerojatnijoj udaljenosti između jezgara za dani vibracijski kvantni broj. Iz ovoga proizlazi Franck-Condonov princip koji kaže da su prijelazi elektrona toliko brzi ($\sim 10^{-15}$ s) da za to vrijeme ne može doći do promjene u položaju jezgri koje su puno teže od elektrona. Iz tog razloga, elektronski prijelazi uvijek se crtaju vertikalnim strelicama pa se za elektronske prijelaze još kaže i da su vertikalni prijelazi ili Franck-Condonovi prijelazi. Kako su razlike u rotacijskim energijskim razinama mnogo manje od vibracijskih koje su pak mnogo manje od elektronskih, tijekom elektronskih prijelaza dovoljno je razmatrati kvantizirana elektronska i vibracijska stanja.

Svako elektronsko stanje sadrži niz vibracijskih razina. Na sobnoj temperaturi većina molekula nalazi se u najnižoj vibracijskoj razini osnovnog elektronskog stanja. Apсорpcijom UV i Vis svjetla dolazi do prijelaza elektrona iz $v = 0$ osnovnog elektronskog stanja S_0 u pobuđeno elektronsko stanje koje također sadrži više vibracijskih razina. Tijekom elektronskih prijelaza dolazi i do promjene vibracijskih stanja. Takvi prijelazi koji

istovremeno obuhvaćaju i elektronske i vibracijske prijelaze nazivaju se vibronskim prijelazima. Najmanje energije je potrebno za $0 \rightarrow 0$ prijelaz tj. prijelaz iz nultog vibracijskog stanja S_0 u nulto vibracijsko stanje S_1 njemu odgovara veća valna duljina. Na slici 16 prikazan je dijagram Jablonskog koji prikazuje postojanje velikog broja vibracijskih stanja i u osnovnom i u pobuđenom elektronskom stanju.



Slika 16. Dijagram Jablonskog. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

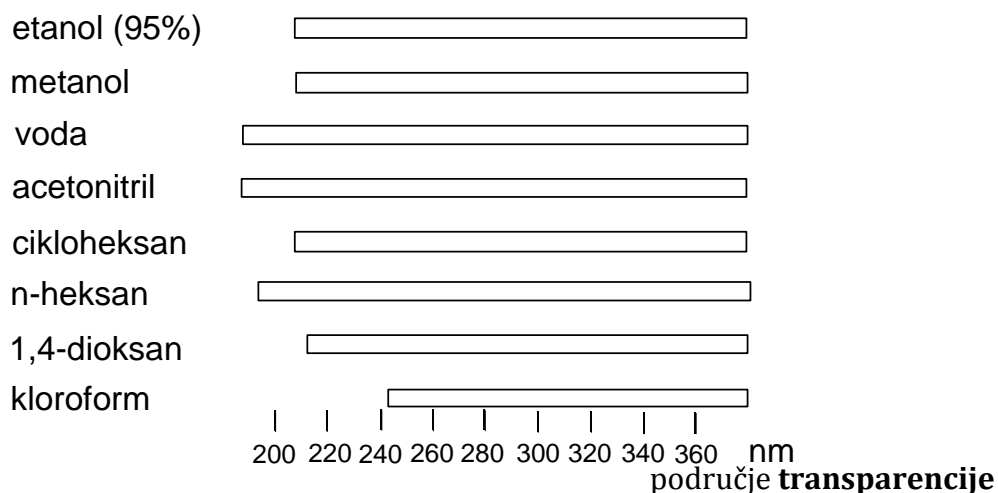
Kako tijekom apsorpcije dolazi do niza prijelaza koji vode do različitih energijskih razina, apsorpcijski spektar će se sastojati od niza blisko postavljenih linija koje su samo djelomično razlučene ili potpuno nerazlučene pa spektar poprima blagi oblik krivulje. Razlučeni spektri s intenzivnim 0-0 i 0-1 prijelazima tipični su za rigidne aromatske ugljikovodike u nepolarnim otapalima. Međutim, apsorpcijski spektri organskih molekula su obično nerazlučeni, tj. nemaju izražene vibronske vrpce zbog međudjelovanja s molekulama otapala. U polarnim otapalima vrpce su obično raširene dok u nepolarnim pokazuju bolju rezoluciju. Utjecaj otapala na apsorpcijski spektar posljedica je intermolekulskih veza između otapala i otopljene tvari. Polarna otapala se mogu vezati za tvar vodikovim vezama ili dipol-dipolnim međudjelovanjima, a nepolarna otapala

Londonovim silama. Ova međudjelovanja utječu na položaj energijskih stanja u molekuli pa prema tome i na frekvenciju apsorbiranog fotona odnosno položaj vrpce u spektru. U plinovitom stanju molekule su dovoljno udaljene jedna od druge da mogu slobodno vibrirati i rotirati, pa će apsorpcijski spektar biti razlučen. Niz vrpce koje nastaju prijelazom iz $v = 0$ na sve više nivoa pobuđenog elektronskog stanja čine vibronsku progresiju.

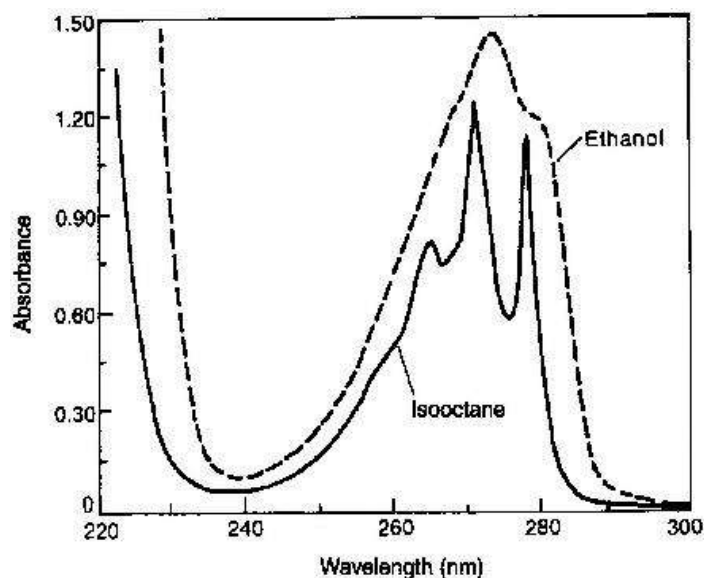
Elektronske prijelaze možemo klasificirati prema tipu orbitala čija se populacija mijenja prilikom apsorpcije zračenja, pa su tako mogući $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \sigma^*$ prijelazi. Oznaka $\pi \rightarrow \pi^*$ znači da je elektron prešao iz vezne π orbitale u protuveznu π orbitalu. U organskim molekulama najviše se bavimo $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ prijelazima budući da upravo tim prijelazima odgovara energija UV i Vis zračenja. Iz slike 14 vidjeli smo da se $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazi javljaju na kraćim valnim duljinama od $n \rightarrow \pi^*$ prijelaza kojima je potrebna manja energija (energija je obrnuto proporcionalna valnoj duljini). Neće svi prijelazi između kvantnih razina biti mogući. Postoje određena ograničenja koja treba uzeti obzir a zovu se selekcijska pravila. Ona nam govore o ograničenjima koja postoje tijekom interakcije elektromagnetskog zračenja i tvari. A kada i dođe do spinski zabranjenih prijelaza, intenzitet apsorpcije takvog prijelaza je uglavnom slabiji (vrijednosti ϵ od 0 do 103) od inozetiteta dozvoljenih prijelaza. Najčešća vrsta zabranjenog prijelaza je $n \rightarrow \pi^*$ prijelaz.

Otapala

Kako smo do sada i zaključili, pobuđenje elektrona praćeno je promjenama u vibracijskim i rotacijskim kvantnim brojevima te apsorpcijske linije postaju široki pikovi koji sadrže vibracijsku i rotacijsku finu strukturu a u interakciji s molekulama otapala vide se glatki maksimumi. Prilikom toga, otapalo ne bi trebalo apsorbirati UV u istom području kao i supstancija čiji se spektar snima.



Na slici 17 prikazana je razlika u izgledu apsorpcijskog svjetla ovisno o korištenom otapalu.



Slika 17. UV spektri fenola u izooktanu i etanolu. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Obratimo pozornost na utjecaj otapala na valnu duljinu apsorpcije – na osnovu stabilizacije osnovnog ili pobuđenog stanja:

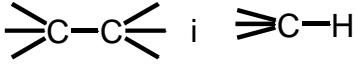
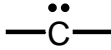
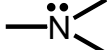
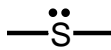
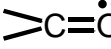
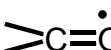
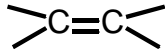
**$n \rightarrow \pi^*$ prijelazi acetona
u raznim otapalima:**

otapalo	λ_{\max} (nm)
H ₂ O	264,5
CH ₃ OH	270
C ₂ H ₅ OH	272
CHCl ₃	277
C ₆ H ₁₄	279

Dakle, polarna otapala koja tvore jače vodikove veze s polarnim molekulama u osnovnom stanju (nego u pobuđenom stanju) povišuju energiju elektronskih prijelaza. Polarna otapala pomiču $n \rightarrow \pi^*$ prijelaze prema kraćim valnim duljinama. U nekim slučajevima pobuđena stanja tvore jače vodikove veze nego odgovarajuća osnovna stanja te u tom slučaju polarna otapala pomiču apsorpciju prema duljim valnim duljinama jer se energija prijelaza smanjila. Polarna otapala pomiču prijelaze $\pi \rightarrow \pi^*$ tipa prema duljim valnim duljinama.

Kromofori

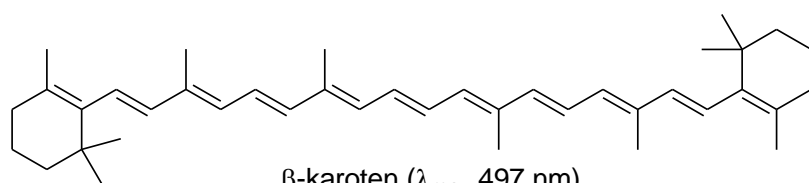
U Tablici 3 prikazane su apsorpcije **jednostavnih nekonjugiranih** kromofora

kromofor	oznaka prijelaza	λ_{\max} (nm)
σ -vezani elektroni		
	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	~ 150
slobodni elektronski parovi		
	$n \rightarrow \sigma^*$	~ 185
	$n \rightarrow \sigma^*$	~ 195
	$n \rightarrow \sigma^*$	~ 195
	$n \rightarrow \sigma^*$	~ 190
	$n \rightarrow \pi^*$	~ 300
π -vezani elektroni		
 (izolirana dvostruka veza)	$\pi \rightarrow \pi^*$	~ 190

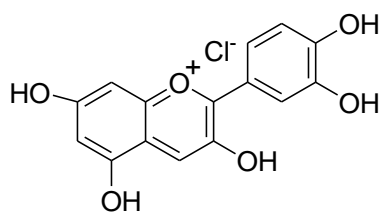
Tablica 3.

Treba navesti, da je najčešće korišteno otapalo polarni etanol (96%), a od nepolarnih otapala cikloheksan. Izbor otapala ovisi i o topivosti spojeva kojima želimo snimiti apsorpcijski spektar. Također, kao što smo i na do sada priloženim slikama vidjeli, uz UV spektar se uvijek mora navesti i otapalo. Utjecaji konjugacije i/ili otapala izazivaju promjene u apsorpcijskim maksimumima, koje se definiraju na sljedeći način: *BATOKROMNI POMAK* je pojava da uslijed supstitucije ili zbog otapala dolazi do većih apsorpcijskih maksimuma, pa se takav pomak naziva i crvenim pomakom (red shift). *HIPSOKROMNI POMAK* je pomak ka manjim valnim duljinama ili plavi pomak (blue shift). Ukoliko nekom promjenom uvjeta dolazi do povećanje intenziteta apsorpcije, govorimo o hiperkromnom efektu, dok je suprotni efekt hipokromni. Prokomentirajmo samo primjer molekule β -karotena koji ima 11 konjugiranih dvostrukih veza i maksimum apsorpcije pri 497 nm što predstavlja plavo-zelenu područje vidljivog spektra, a sam spoj posjeduje komplementarnu crveno-narančastu boju.

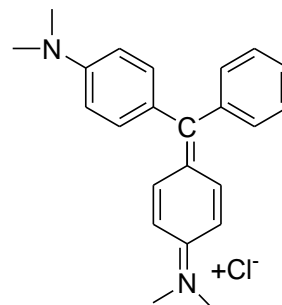
Pogledajmo na sljedećim primjerima podatke o maksimumima apsorbancije u vidljivom području ovisno o strukturi/konjugaciji:



β -karoten (λ_{\max} 497 nm)



cijanidin-klorid (λ_{\max} 545 nm)



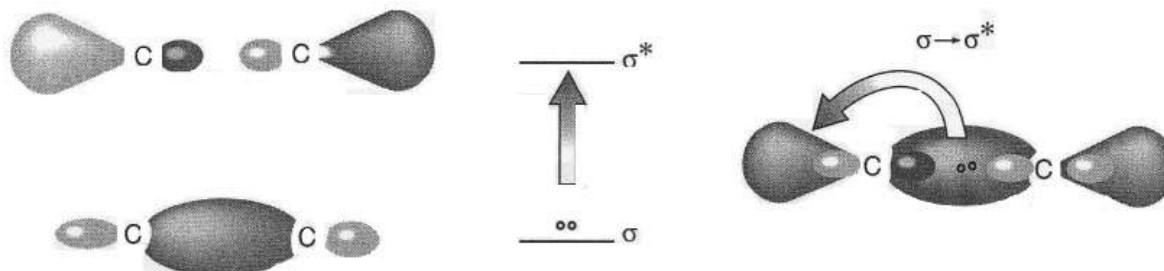
malahitno zelena boja
(λ_{\max} 617 nm)

Također, obratimo u nastavku pozornost i na odnos između *boje apsorbiranog svjetla* i *boje spoja* koju vidimo:

✓ boja i valna duljina apsorbiranog svjetla	✓ boja koja se vidi
ljubičasta (400 nm)	žuta
plava (450 nm)	narandžasta
plavo-zelena (500 nm)	crvena
zeleno-žuta (530 nm)	crveno-ljubičasta
žuta (550 nm)	ljubičasta
narandžasto-crvena (600 nm)	plavo-zelena
crvena (700 nm)	zelena

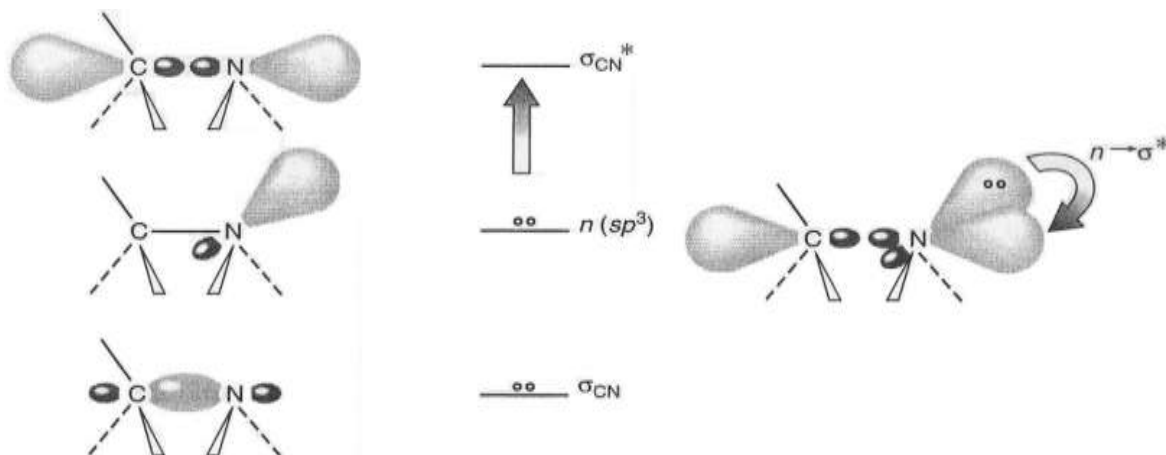
Apsorpcijski spektri organskih molekula

ALKANI sadrže samo jednostruke veze i ne posjeduju nesparene elektrone, pa su ovi prijelazi visoko energijski i zato ovi spojevi apsorbiraju u vrlo kratkom valnom području (izvan područja uobičajenih spektrofotometara).



Slika 18. Ilustracija $\sigma \rightarrow \sigma^*$ prijelaza. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

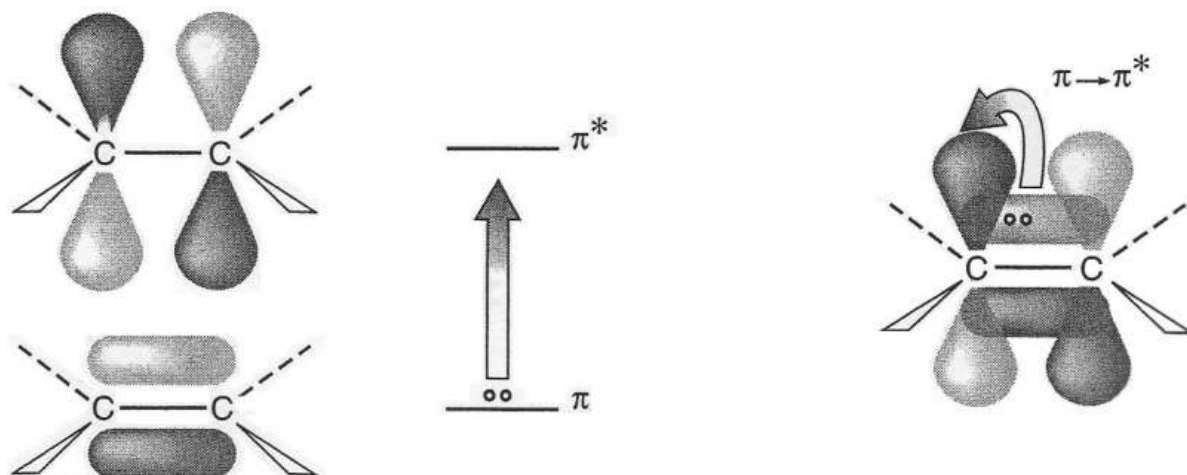
ALKOHOLI, ETERI, AMINI I SUMPORNI SPOJEVI zasićene su molekule koje imaju nevezne elektronske parove, $n \rightarrow \sigma^*$ prijelazi su također visoko energijski prijelazi ali apsorbiraju zračenje unutar mjernog područja instrumenata.



Slika 19. Ilustracija $n \rightarrow \sigma^*$ prijelaza u aminima. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

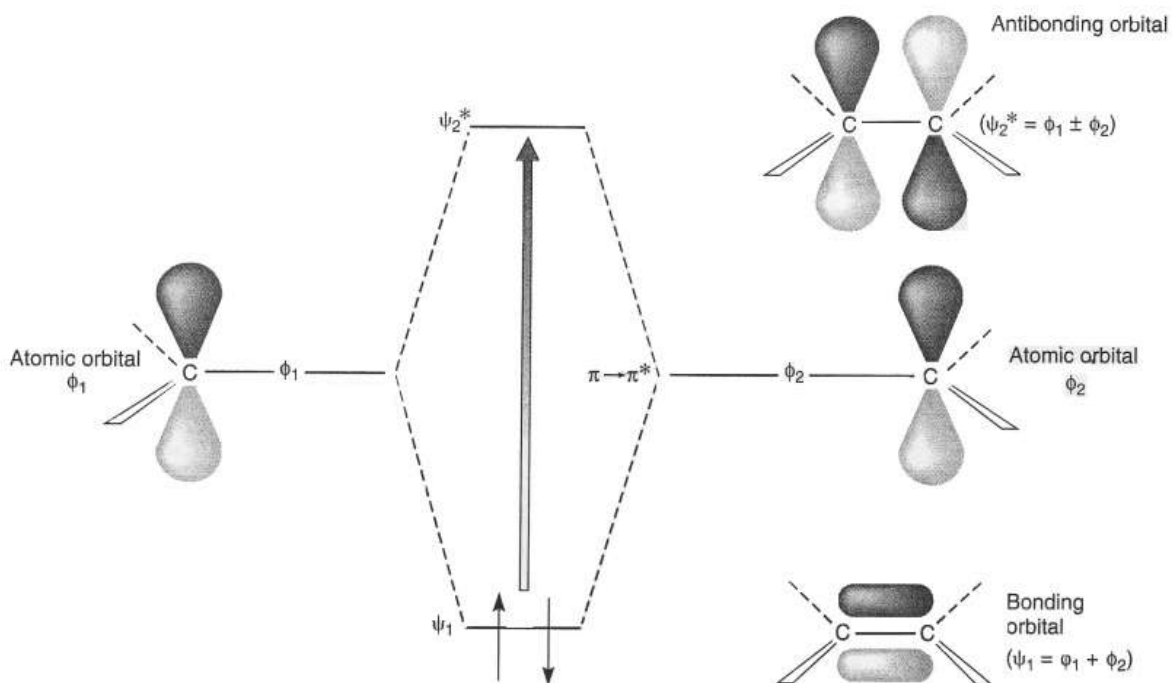
ALKENI I ALKINI su nezasićene molekule, $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazi kod njih su mogući i spadaju u visoko energijske prijelaze, no položaj njihove apsorpcije ovisan je o supstituentima.

Molekula etena sadrži izoliranu dvostruku vezu koja je lokalizirana između dva ugljika, te se $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaz odvija u UV području na oko 170 nm (Slika 20 i 21). Ako se lanac produlji tako da se u molekuli izmjenjuju jednostruke i dvostruke veze, kažemo da je molekula konjugirana a orbitale delokalizirane. Kod takvih molekula, kao što je butadien, p orbitale ugljika koje se bočno preklapaju i daju dvostruku vezu, tvore kontinuiran niz preklapljenih orbitala. U ovom slučaju nastale molekulske π orbitale nisu lokalizirane između dva atoma kao što je kod izoliranih dvostrukih veza, nego su delokalizirane preko cijelog konjugiranog sustava.

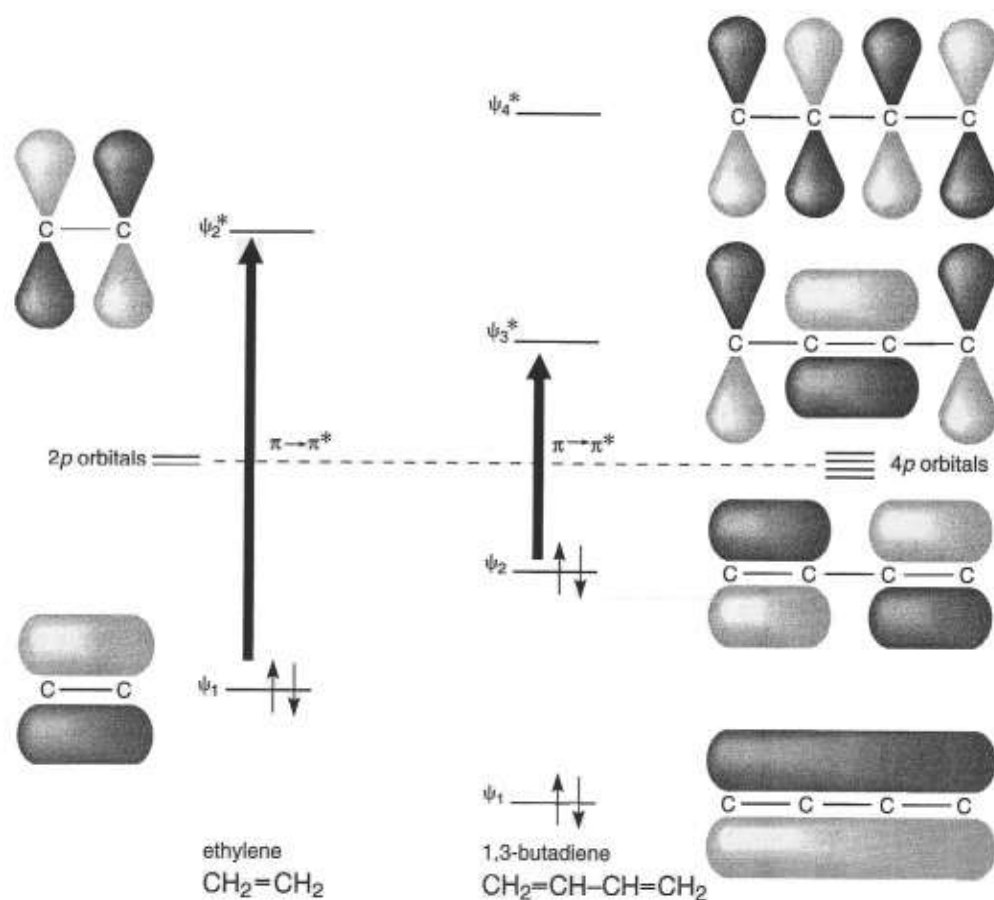


Slika 20. Ilustracija $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaza kod alkena. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

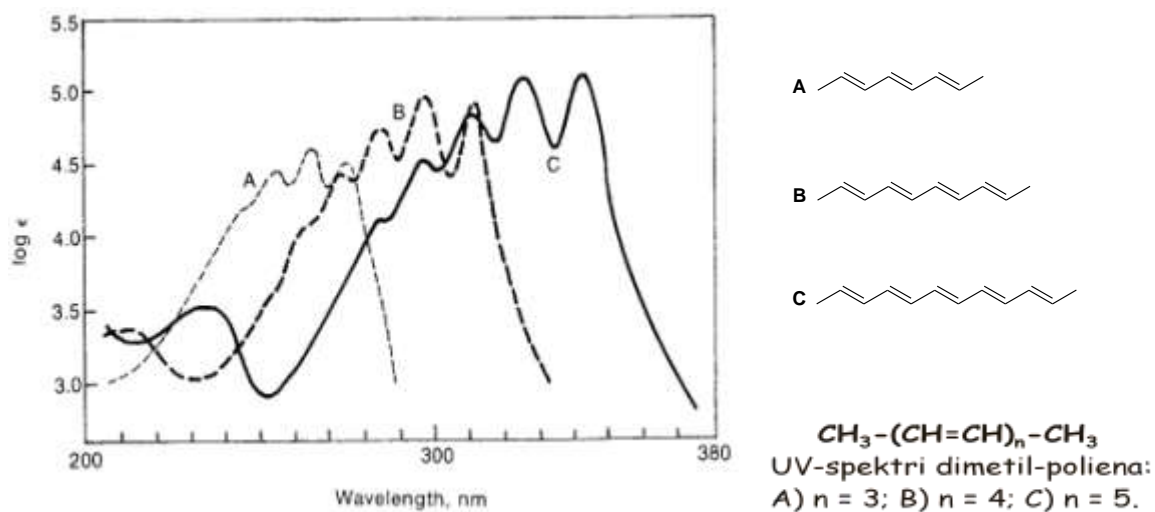
Kod najjednostavnije konjugirane molekule, butadiena, četiri p orbitale ugljikovih atoma tvore četiri molekulske π orbitale, dvije vezne i dvije protuvezne. Elektronski prijelaz koji zahtijeva najmanje energije je kao i kod etena $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ prijelaz, ali je kod ove molekule potrebno manje energije nego kod izolirane dvostruke veze (Slika 22). Ako uvodimo još konjugiranih dvostrukih veza u molekulu, HOMO i LUMO orbitale postaju sve bliže a rezultat je manja energija potrebna za HOMO-LUMO prijelaz tj. apsorpcija molekule pomiče se prema većim valnim duljinama. Kada se dosegne određena duljina lanca s konjugiranim dvostrukim vezama, sustav apsorbira u vidljivom području spektra i zbog toga je molekula obojena (Slika 23-26).



Slika 21. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)



Slika 22. Usporedba energijskih razina molekularnih orbitala i energija $\pi - \pi^*$ prijelaza u etenu i 1,3-butadienu. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)



Slika 23. Posljedica konjugacije. Konjugacija dva kromofora uzrokuje batokromni pomak i povećanje intenziteta apsorpcije.

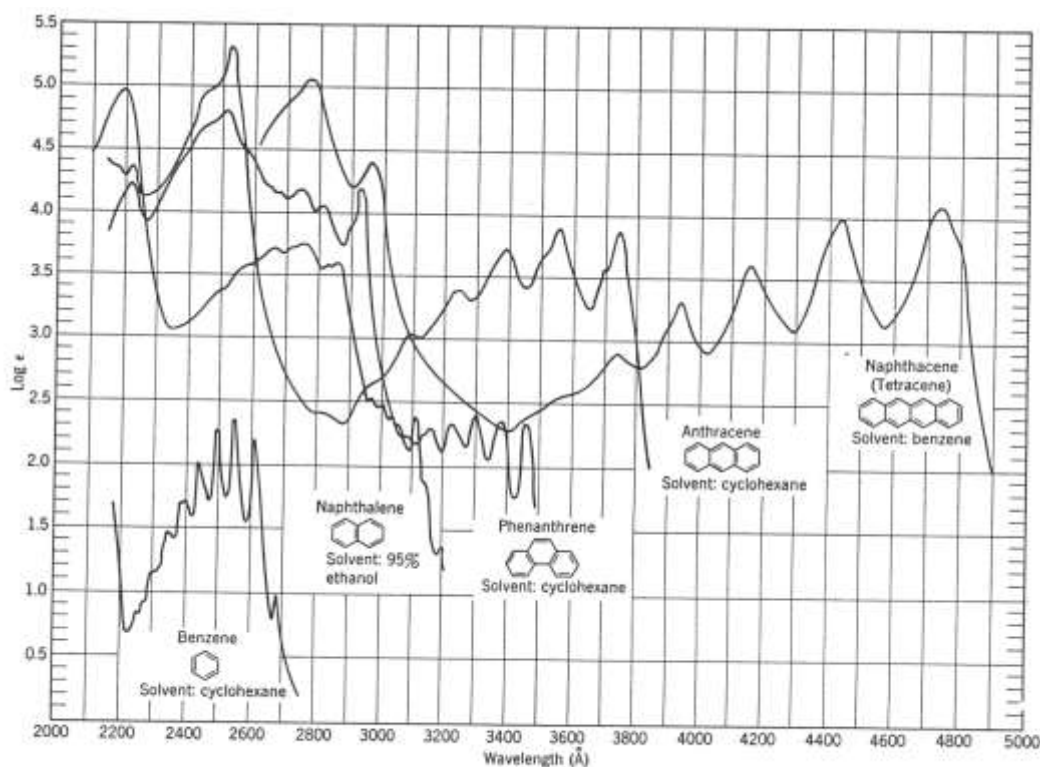


FIGURE 7.7. Electronic absorption spectra of benzene, naphthalene, phenanthrene, anthracene, and naphthacene.

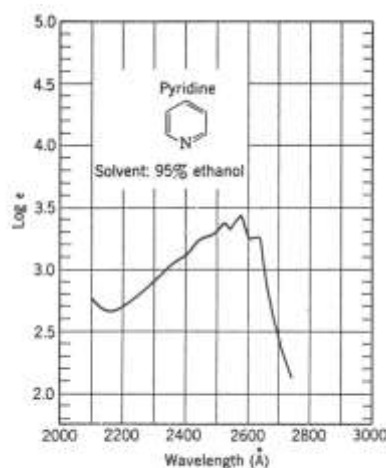
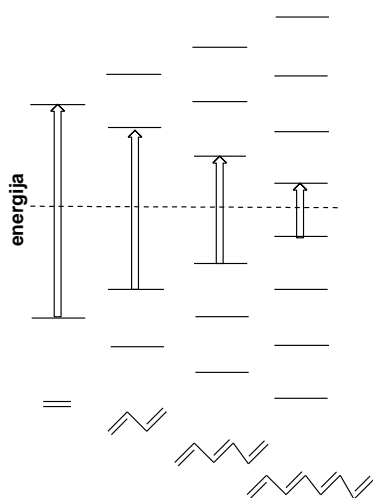


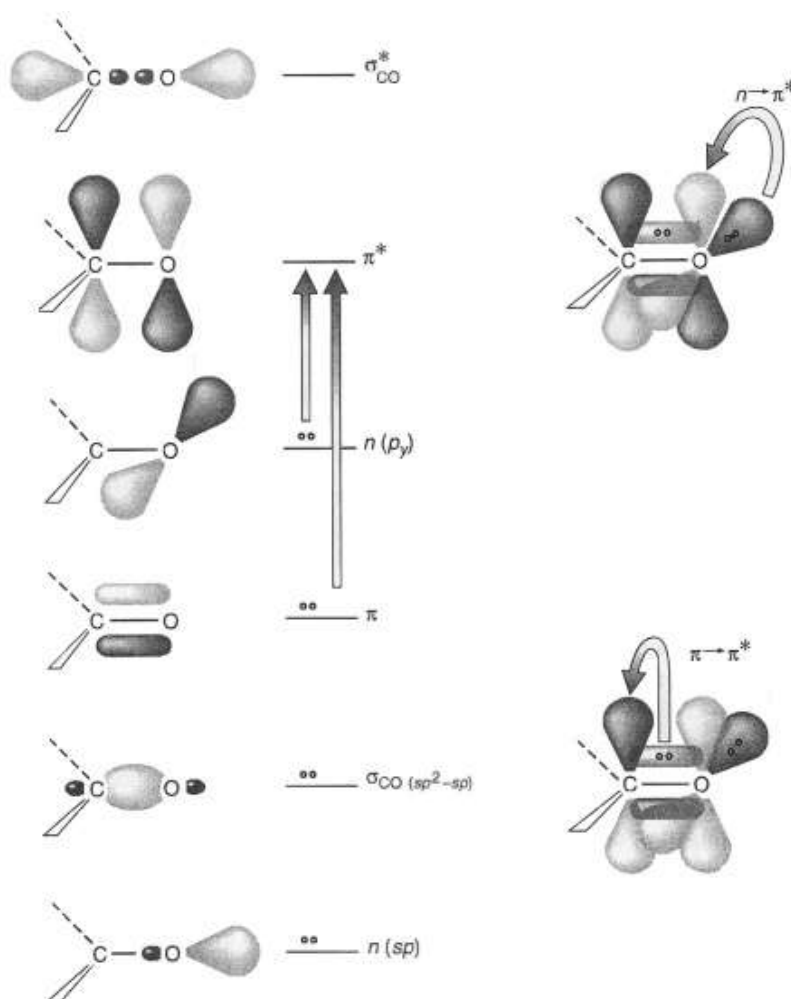
FIGURE 7.8. Ultraviolet spectrum of pyridine.

Slika 24. Posljedica konjugacije. Konjugacija u redu aromatskih spojeva također dovodi do batokromnog pomaka u apsorpcijskom spektru. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

KARBONILNI SPOJEVI

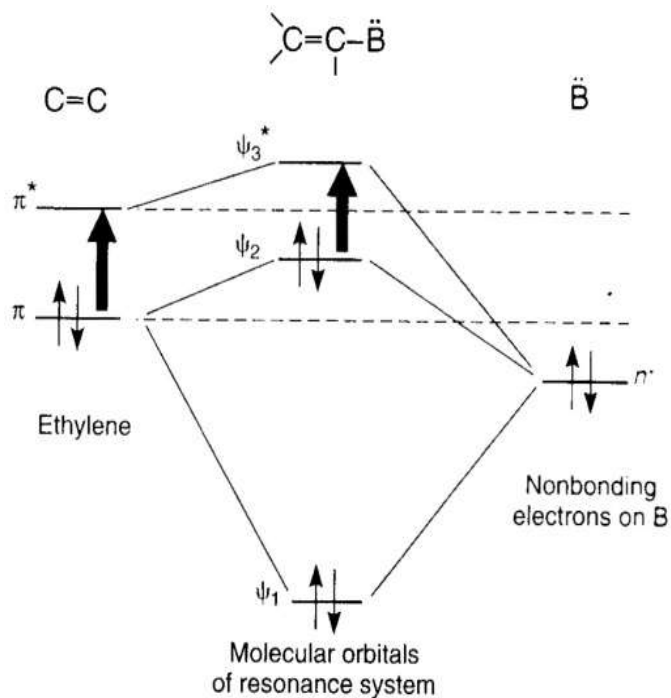
Kod karbonilnih spojeva apsorpcijska vrpca pri većoj valnoj duljini obično odgovara $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu. Kod alifatskih aldehida ova vrpca se nalazi obično na oko 290 nm. Ako je karbonilna skupina u konjugaciji s dvostrukom vezom razmak između n i π^* orbitala se smanjuje te se apsorpcija pomiče prema većim valnim duljinama. Intenzitet $n \rightarrow \pi^*$ prijelaza je relativno slab (ϵ_{\max} obično ima vrijednosti ~ 1 do $\sim 102 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) u usporedbi s jakom $\pi \rightarrow \pi^*$ vrpcom (ϵ_{\max} oko 103 do 105 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Radi se u stvari o nezasićenim spojevima koji imaju atom kisika te su za njih karakteristični $n \rightarrow \pi^*$ prijelazi, koji su najviše studirani prijelazi, osjetljivi na supstituente (Slika 25).

Nasuprot onome što bi se moglo očekivati od jednostavne teorije, kisikov atom karbonilne skupine nije sp^2 hibridiziran. Spektroskopičari su pokazali da iako je ugljikov atom sp^2 hibridiziran, hibridizacija kisikovog atoma se više približava sp hibridizaciji.



Slika 25. Elektronski prijelazi u karbonilnoj skupini. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

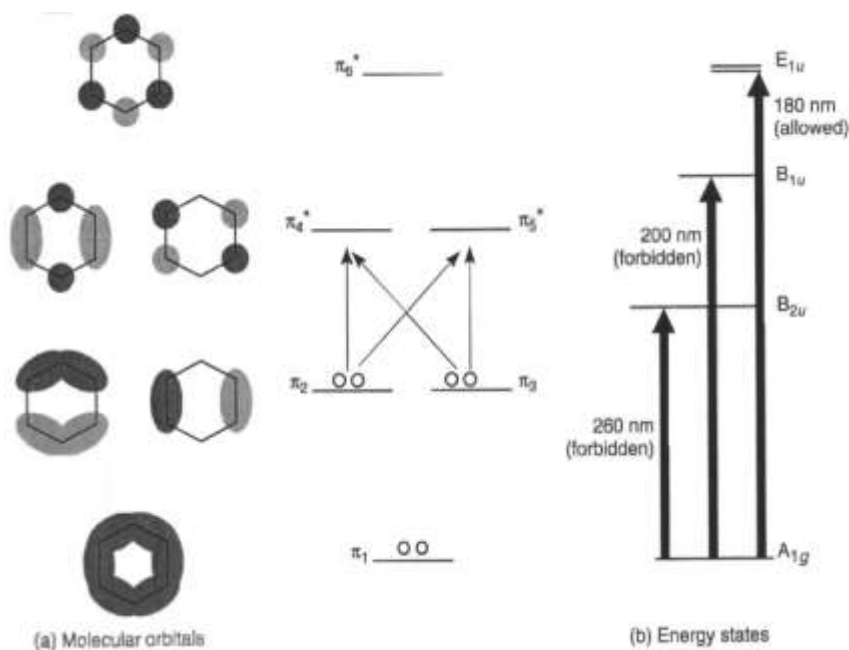
Do batokromnog pomaka može doći i uvođenjem supstituenta (sa slobodnim elektronskim parom) vezanog na dvostruku vezu, pa uslijed rezonancije; slobodni elektroni postaju dio π sustava molekulskih orbitala (Slika 26.).



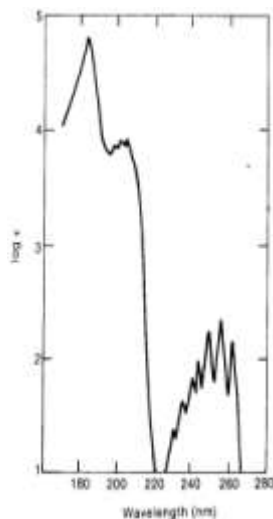
Slika 26. Odnosi energija novih molekulskih orbitala i π sustava koji je u interakciji sa svojim auzokromom. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

AROMATSKI SPOJEVI

Kada govorimo o molekulskim orbitalama i energijskim stanjima benzena, treba naglasiti da su elektronski prijelazi u osnovi $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazi. Na temelju jednostavnih objašnjenja elektronskih prijelaza u benzenu moglo bi se zaključiti da postoje četiri moguća prijelaza istih energija i da se UV spektar sastoji od jednog apsorpcijskog pika, međutim, zbog elektron-elektron repulzija i simetrijskih razmatranja, stvarna energijska stanja benzena su modificirana i ne baš jednostavna (Slika 27. i 28.)

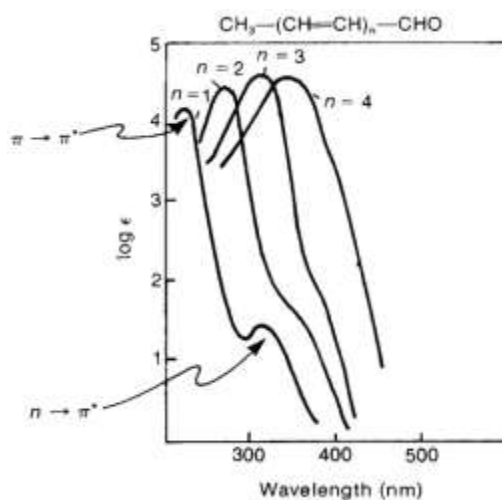


Slika 27. Stvarna energijska stanja benzena. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

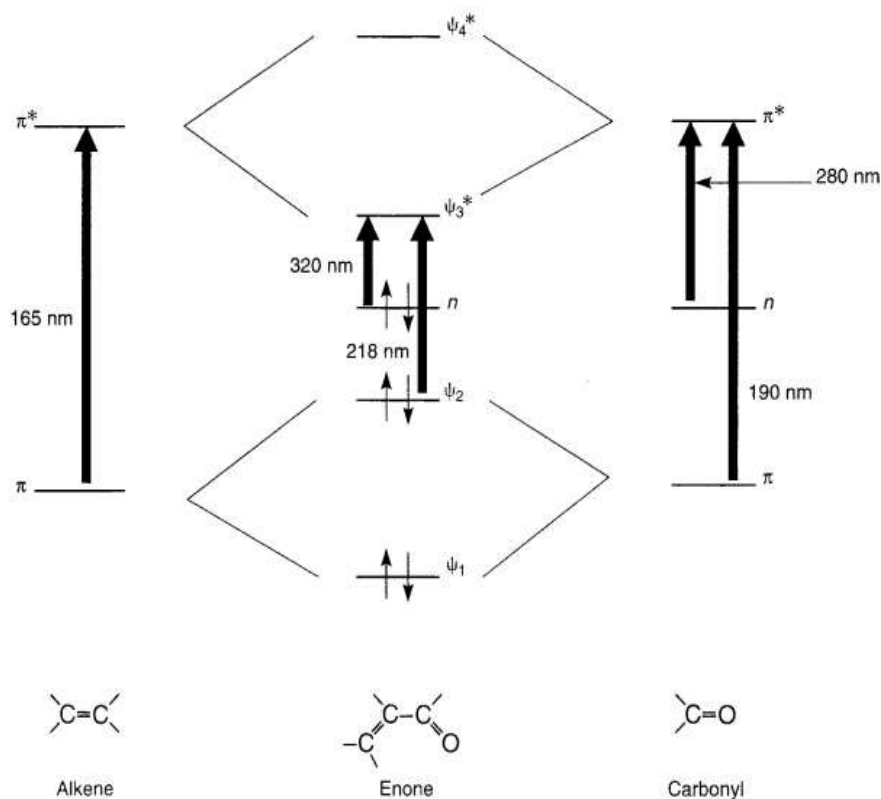


Slika 28. UV spektar benzena. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Na slikama 29 i 30 prikazan je utjecaj produljenja lanca konjugiranih dvostrukih veza u molekulama enona različitih duljina konjugacije π -sustava.

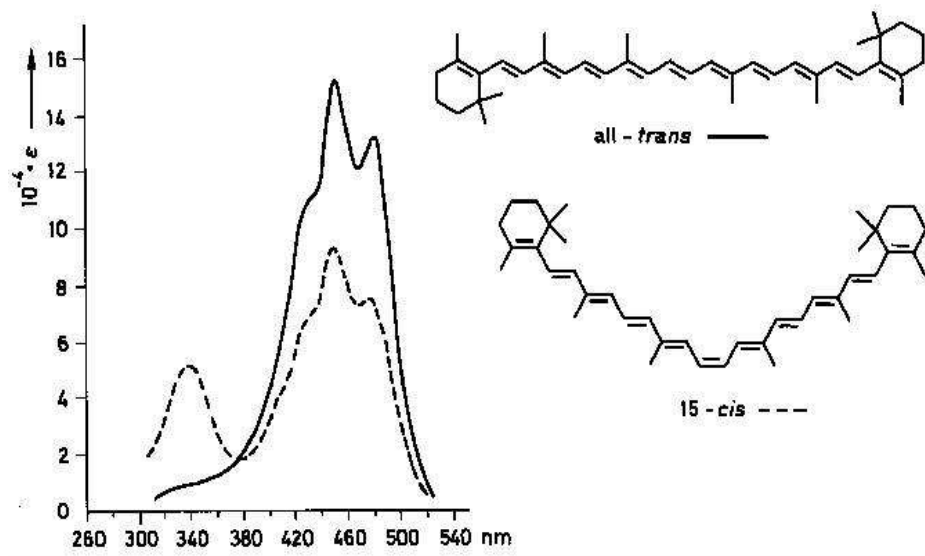


Slika 29. UV spektri nekoliko polien-aldehida. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

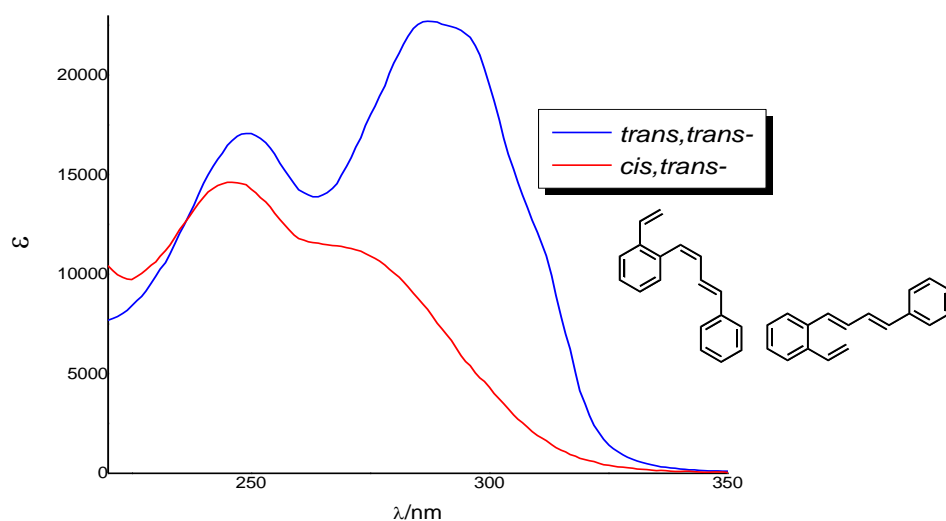


Slika 30. Orbitale enonskog sustava u usporedbi s orbitalama sustava (alkeni i karbonil), koji nisu u interakciji. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Kada analiziramo konjugirane poliene, treba imati na umu da su UV spektri različitih geometrijskih izomera istog spoja različiti kako niti delokalizacija nije identična (Slika 31. i 32.). Kod planarnijeg *trans*-izomera obično je vidljiv i batokromni i hiperkromni efekt.



Slika 31. Razlika u apsorpcijskim spektrima β -karotena uslijed postojanja *trans*- odnosno *cis*-konfiguracije. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

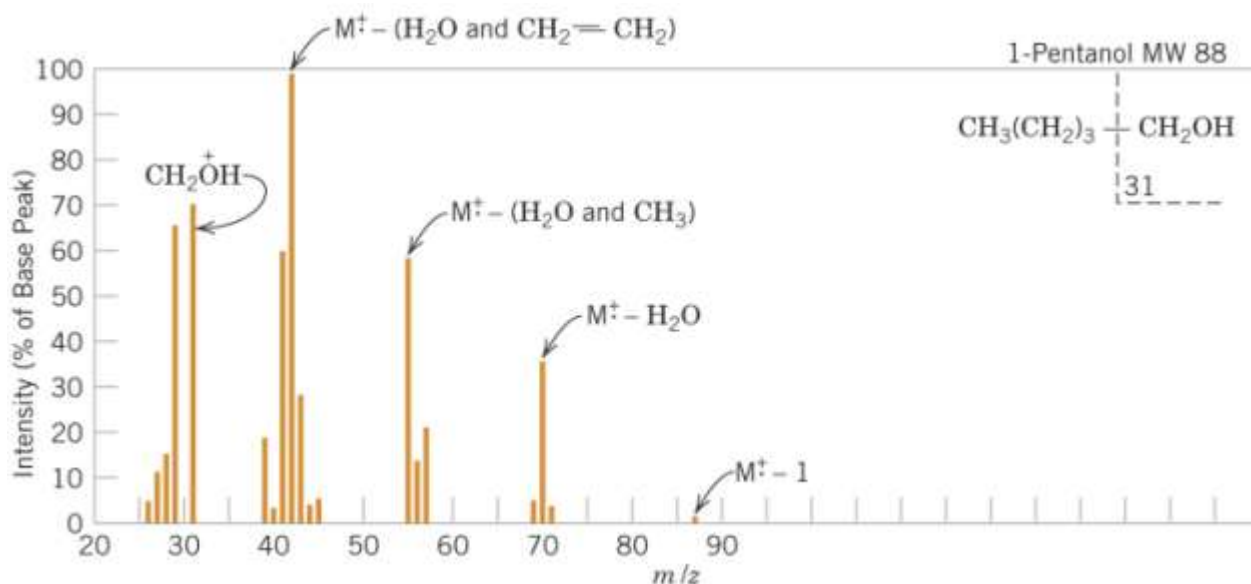


Slika 32. Razlika u valnoj duljini apsorbancije uslijed *trans*-/*cis*-konfiguracije. Valne duljine na kojima se nalazi maksimumi: $\lambda(\textit{trans,trans}) = 287$ nm, a $\lambda(\textit{cis,trans}) = 246$ nm.

3. Spektrometrija (MS) masa

Spektrometar masa

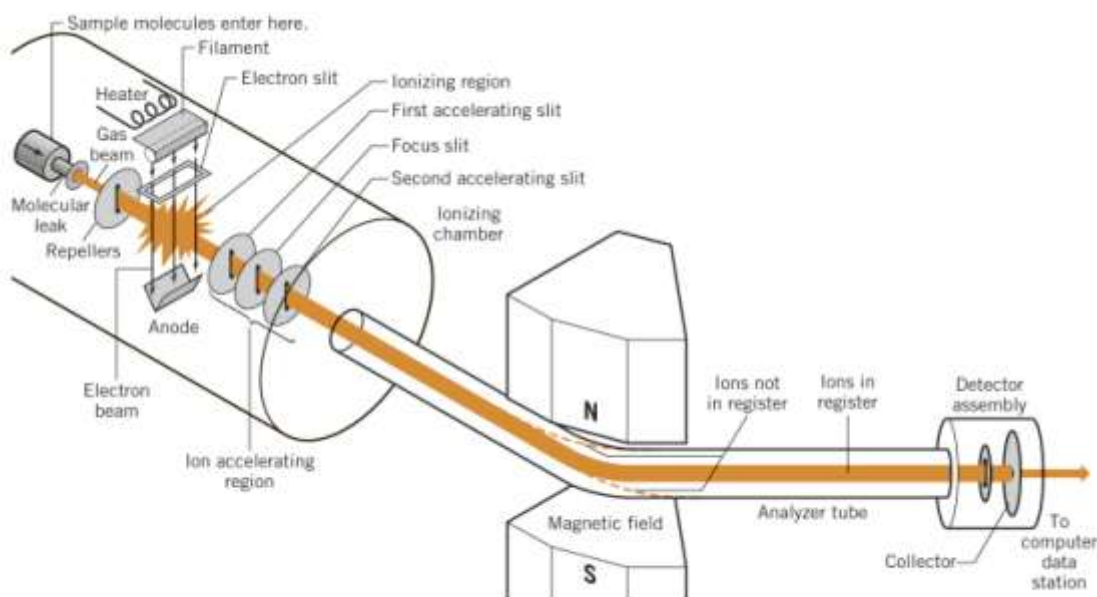
Instrument maseni spektrometar daje spektar masa (Slika 33.) koji se temelji na strukturi molekule. X-os predstavlja mase dobivenih **iona** analiziranog spoja, dok y-os pokazuje zastupljenost pojedinog **iona**. Podaci u masenom spektru karakteristični su za strukturu promatrane molekule. Uobičajeni maseni spektrometar je tzv. *Electron Impact Mass Spectrometer (EI-MS)*.



Slika 33. Maseni spektar 1-pentanol.

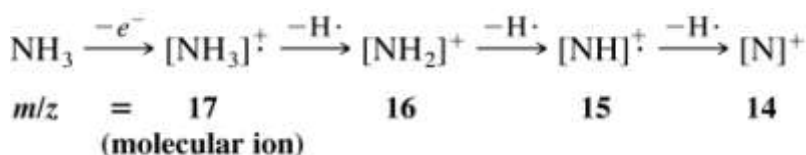
Suština rada svakog masenog spektrometra je da je molekula bombardirana strujom elektrona visoke energije, te se na taj način iz molekule može izbiti jedan elektron, dakle, molekula je ionizirana. Nakon izbijanja elektrona zaostane pozitivno nabijeni ion s jednim nesparenim elektronom (radikal-kation, M^+). To je tzv. **molekulski ion**. Postoje sljedeće metode ionizacije na kojima se bazira rad pojedinih tipova masenih spektrometara: EI (electron impact) kao najčešća metoda koja koristi $\sim 70\text{eV}$ za ionizaciju i naknadnu fragmentaciju, CI (chemical ionization), FI (field ionization), FD (field desorption), LD (laser desorption), SIMS (secondary ion mass spectrometry), FAB (fast atom bombardment), DIC (direct chemical ionization), TD (thermal desorption), MALDI (matrix-assisted laser desorption ionization), itd.

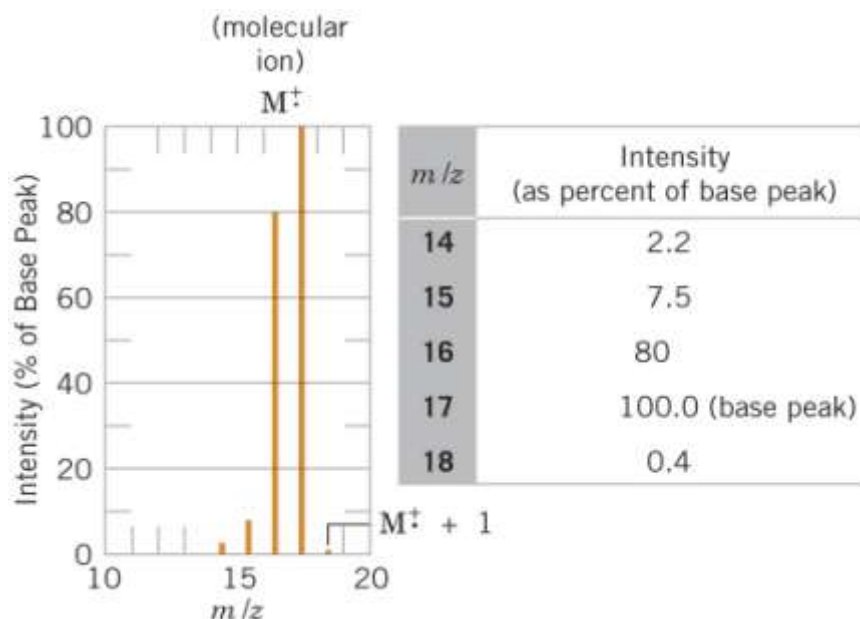
Suvišak vibracijske energije koju molekularni ion primi uzrokuje fragmentaciju, koja je upravo karakteristična za strukturu analizirane molekule. Fragmenti su uvijek raspodijeljeni prema omjeru mase i naboja, m/z , prilikom čega većina detektiranih fragmenata ima naboj +1. Nabijeni molekularni ion (M^+) i fragmenti prolaze kroz analizator koji ih raspoređuje prema omjeru m/z (Slika 34). Važno je navesti i tzv. *Dušikovo pravilo*, prema kojem spojevi s neparnim brojem N atoma u molekuli, moraju imati neparnu molekularnu masu, a s parnim brojem N atoma imaju parnu molekularnu masu ili spoj ne posjeduje dušik. Ovo pravilo može biti od izuzetne koristi pri interpretaciji spektara masa nepoznatih molekula.



Slika 34. Spektrometar masa.

Općenito, podaci iz masenog spektrometra mogu se prikazati kao graf ili tablično. Najučestaliji (najintenzivniji) pik u spektru masa naziva se **osnovni pik** i njemu se pripisuje normalizirani intenzitet od 100% (Slika 35). Pogledajmo primjer molekule amonijaka. Osnovni pik je molekularni ion što inače najčešće i nije slučaj, a dalje dolazi do fragmentacije. Slabi signal pri m/z 18 potječe od male količine spoja $^{15}\text{N}^1\text{H}_3$ uslijed slabe zastupljenosti izotopa ^{15}N u odnosu na ^{14}N . Taj signal se naziva **M+1** pik.





Slika 35. Maseni spektar molekule amonijaka.

Pri određivanju molekulske formule i molekulske mase analizirane molekule, treba obratiti pozornost na prisutnost težih izotopa, koji također daju pikove u spektru masa. Prisutnost težih izotopa za jednu ili dvije masene jedinice iznad najučestalijeg izotopa dovodi do stvaranja malih pikova pri $M^+ + 1$ (C, H, N) i $M^+ + 2$ (O, S, Br, Cl). Intenzitet $M^+ + 1$ i $M^+ + 2$ pikova relativno u odnosu na M pik može poslužiti za potvrđivanje molekulske formule (Tablica 4).

Tablica 4.

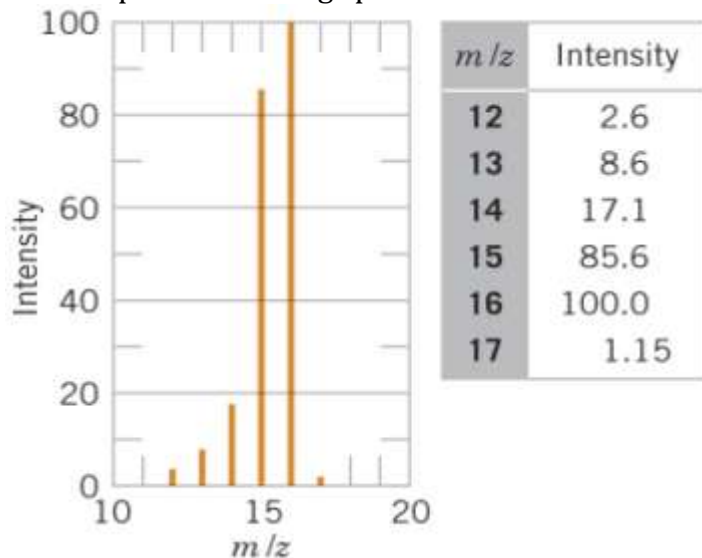
Element	Most Common Isotope		Natural Abundance of Other Isotopes (Based on 100 Atoms of Most Common Isotope)			
	Isotope	Abundance	Isotope	Abundance	Isotope	Abundance
Carbon	^{12}C	100	^{13}C	1.11		
Hydrogen	^1H	100	^2H	0.016		
Nitrogen	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
Oxygen	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.20
Fluorine	^{19}F	100				
Silicon	^{28}Si	100	^{29}Si	5.10	^{30}Si	3.35
Phosphorus	^{31}P	100				
Sulfur	^{32}S	100	^{33}S	0.78	^{34}S	4.40
Chlorine	^{35}Cl	100	^{37}Cl	32.5		
Bromine	^{79}Br	100	^{81}Br	98.0		
Iodine	^{127}I	100				

*Data obtained from Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed.; Wiley: New York, 1998; p 7.

Tako u spektru metana očekuje se $M^{+}+1$ pik s 1,17% na osnovu 1,11% prirodne zastupljenosti ^{13}C i 0,016% prirodne zastupljenosti za ^2H .

$$1.11 + 4(0.016) \approx 1.17\%$$

Tablični prikaz masenog spektra **metana**



“Low-resolution” maseni spektrometri mjere m/z vrijednosti kod najbližeg cijelog broja, “High-resolution” maseni spektrometri (HRMS) mjere m/z vrijednosti na treću ili četvrtu decimalu. Visoka točnost pri kalkulaciji molekulske mase omogućava ispravno određivanje molekulske formule pojedinog fragmenta. Tako na primjer, iz vrijednosti dobivene pomoću HRMS tehnike može se ispravno odlučiti za samo jednu molekulsku formulu fragmenta koji inače ima nominalnu molekulsku masu 32:

$$\text{O}_2 = 2(15.9949) = 31.9898$$

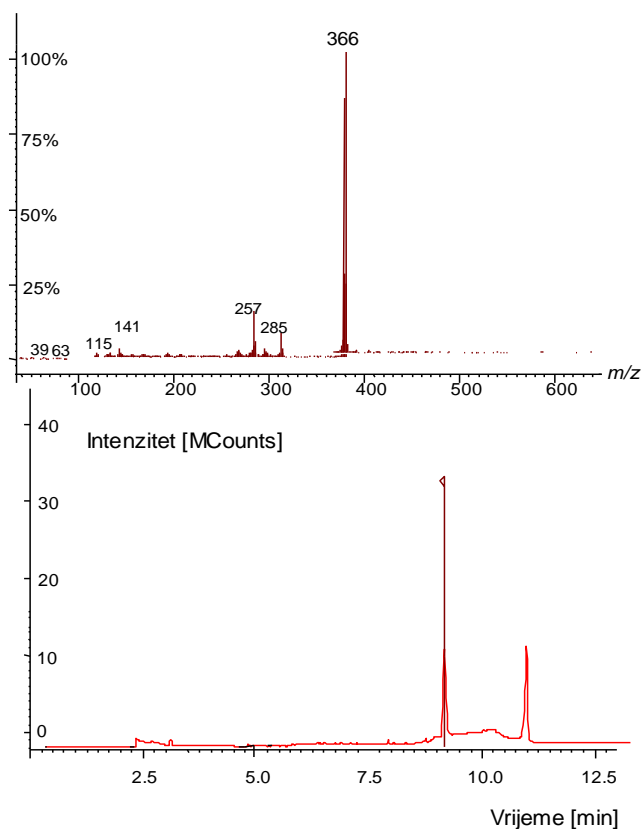
$$\text{N}_2\text{H}_4 = 2(14.0031) + 4(1.00783) + 32.0375$$

$$\text{CH}_4\text{O} = 12.00000 + 4(1.00783) + 15.9949 = 32.0262$$

Za takav izračun potrebni su podaci o egzaktnim masama pojedinih jezgara, a koji su prikazani u **Tablici 5**:

Isotope	Mass	Isotope	Mass
¹ H	1.00783	¹⁹ F	18.9984
² H	2.01410	³² S	31.9721
¹² C	12.00000 (std)	³³ S	32.9715
¹³ C	13.00336	³⁴ S	33.9679
¹⁴ N	14.0031	³⁵ Cl	34.9689
¹⁵ N	15.0001	³⁷ Cl	36.9659
¹⁶ O	15.9949	⁷⁹ Br	78.9183
¹⁷ O	16.9991	⁸¹ Br	80.9163
¹⁸ O	17.9992	¹²⁷ I	126.9045

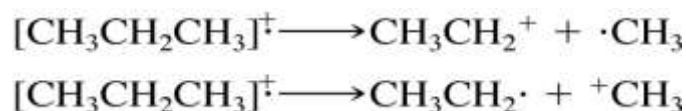
Važno je istaknuti da postoje primjeri sprege spektrometra masa s drugim instrumentima. Jedna takva sprega je vezani sustav **GC/MS** (**G**as **C**hromatography / **M**ass **S**pectrometry - Plinska kromatografija / spektrometrija masa) (Slika 36).



Slika 36. Kromatogram uzorka (dolje) i spektar masa (gore) nepoznate komponente u uzorku.

Fragmentiranje u spektru masa

U EI masenoj spektrometriji molekularni ion ima visoki sadržaj energije i može se raspasti na *fragmente*. Način cijepanja molekularnog iona (**fragmentiranje**) može se predvidjeti i isto tako može poslužiti za određivanje strukture molekule. Pri tome, relativna zastupljenost iona je izuzetno važna za pretpostavljanje strukture samih fragmenata. Prilikom fragmentiranja molecule, treba veliku pozornost obratiti na pisanje jednadžbe fragmentacije. M^+ ion nastaje gubitkom jednog od najslabije vezanih elektrona. Ukoliko je prisutan nevezni elektronski par ili π elektroni, obično se prvo gubi elektron s jedne od tih lokacija kako bi (EI tehnikom) nastao radikal-kation M^+ . Nevezni elektroni na dušiku ili kisiku kao i π elektroni u dvostrukim vezama su uobičajena mjesta gubitka elektrona, pri čemu zaostali nevezni elektron ostaje na radikal-kationu. U molekulama koje imaju samo C-C i C-H veze (alkani), položaj jednog elektrona ne može se pretpostaviti pa se formula piše korištenjem zagrada:



Fragmentiranje se može dogoditi:

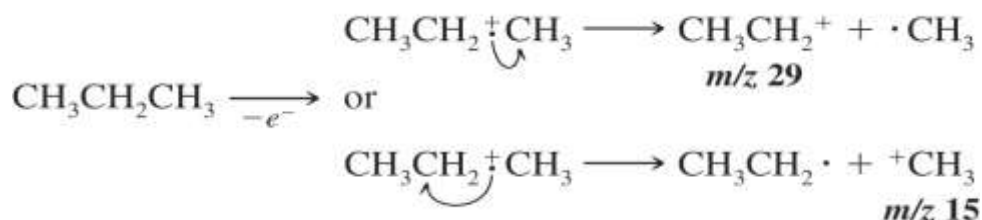
- a) eliminacijom neutralne molekule ili
- b) eliminacijom slobodnog radikala.

OPĆE REAKCIJE FRAGMENTIRANJA podrazumijevaju:

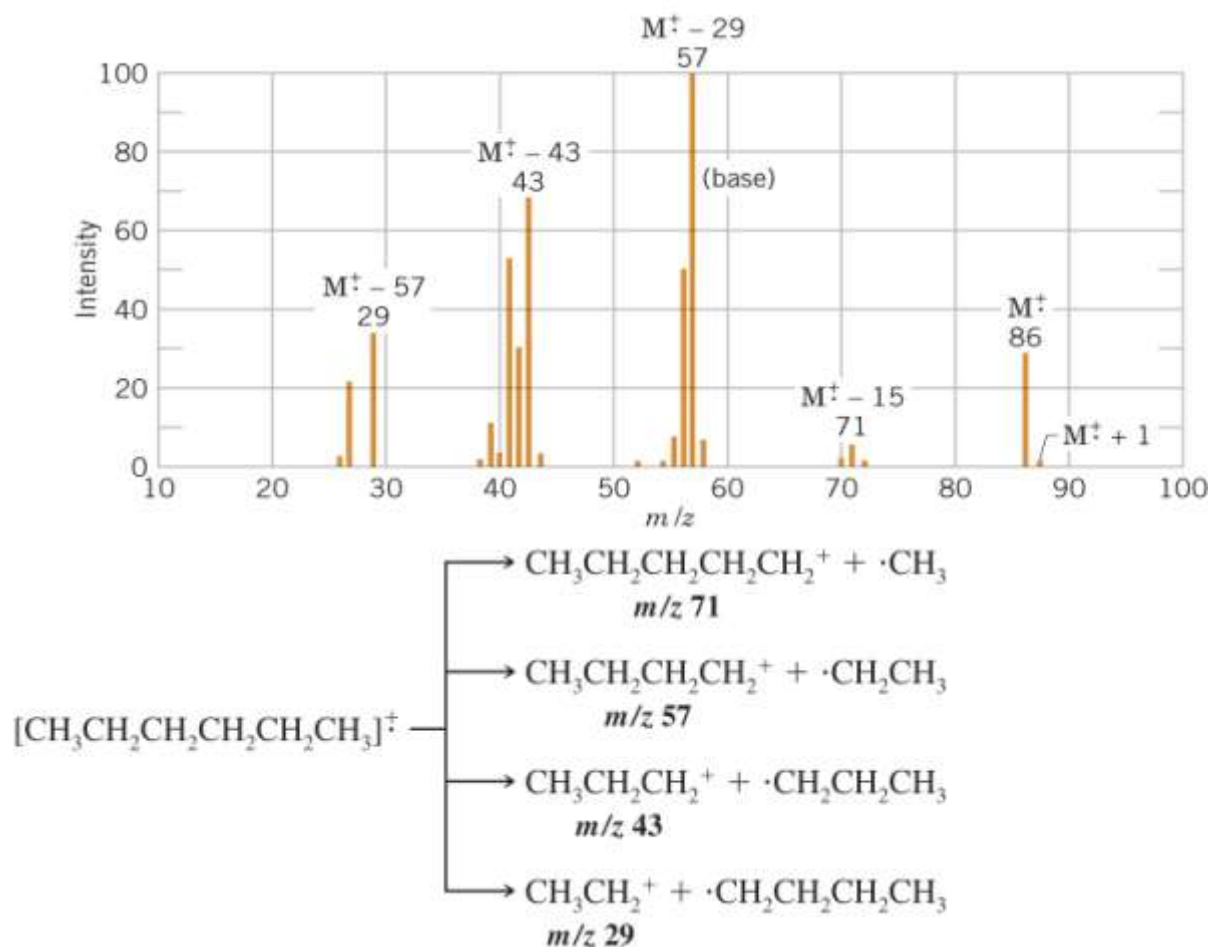
- 1) jednostavna cijepanja,
- 2) pregrađivanja,
- 3) cijepanja blizu dvostruke veze i
- 4) cijepanja u susjedstvu heteroatoma

Vjerojatnost fragmentiranja je različita za različite skupine organskih spojeva, pa tako se može prikazati fragmentiranje u rastućem nizu: AROMATSKI SPOJEVI < KONJUGIRANI ALKENI < ALICIKLIČKI SPOJEVI < SULFIDI < RAVNOLANČANI CH < TIOLI < KETONI < AMINI < ESTERI < ETERI < KARB. KIS. < RAZGRANATI CH < ALKOHOLI. **Aromatski spojevi dat će najveći molekularni ion jer se najslabije fragmentiraju!**

Kada se govori o fragmentiranju cijepanjem jednostruke veze, cijepanje radikal kationa rezultira jednim radikalom i jednim kationom, ali je samo kation vidljiv u masenom spektru. U principu, fragmentacija se odvija u smislu nastajanja najstabilnijeg karbokationa. Tako, u spektru propana, signal na 29 je osnovni pik (najzastupljeniji) sa 100% i pik na m/z 15 sa 5,6%:

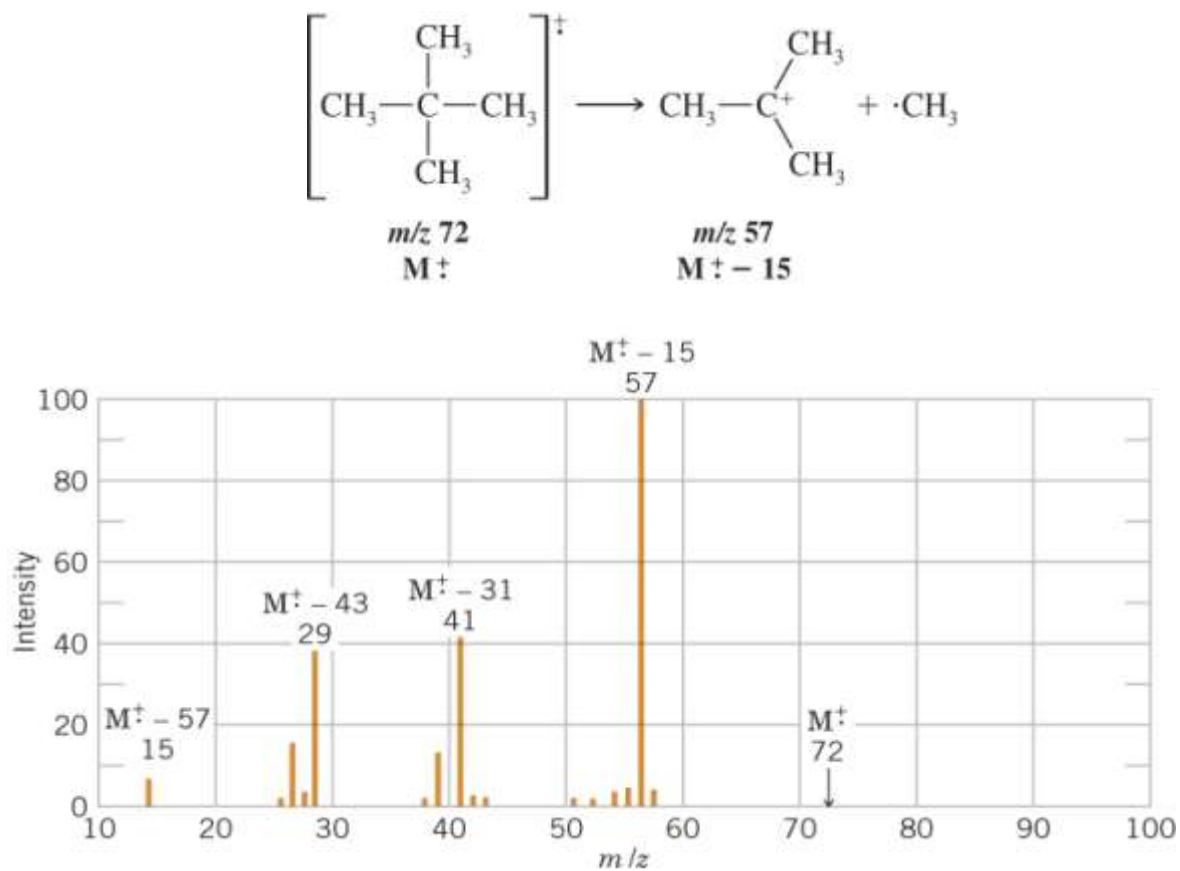


Na slici 37 prikazan je spektar mase molekule heksana, a ispod i fragmentiranje radikal-kationa.



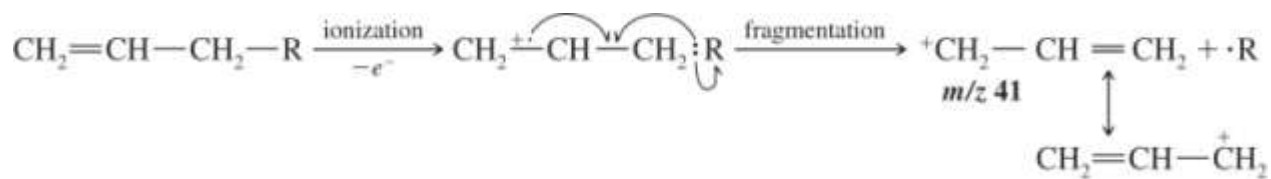
Slika 37.

U slučaju molekule neopentana, fragmentiranje je izraženo u smislu nastajanja relativno stabilnog karbokationa. Nastajanje 3^o karbokationa toliko je favorizirano da se molekularni ion jedva detektira (Slika 38).

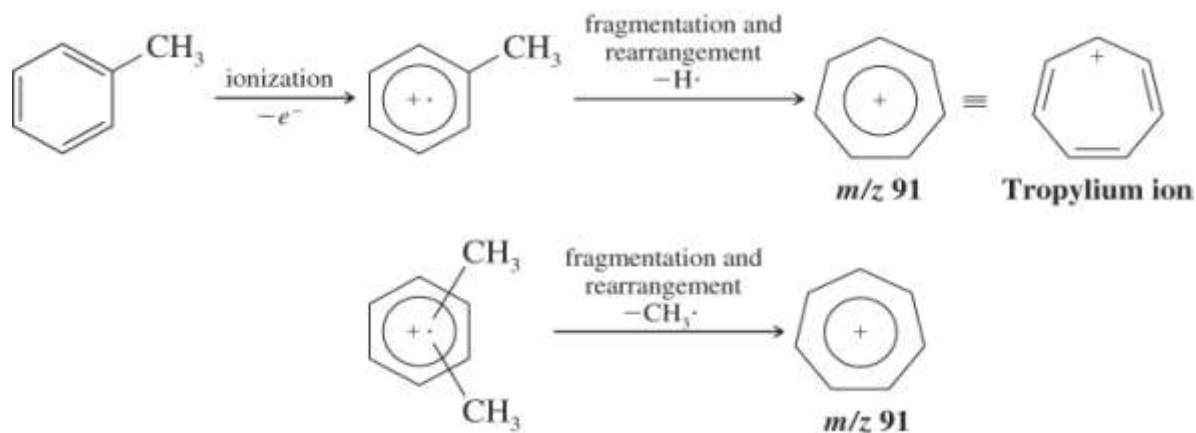


Slika 38.

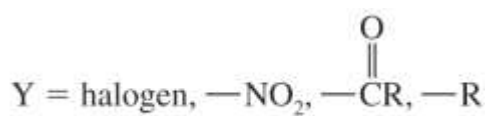
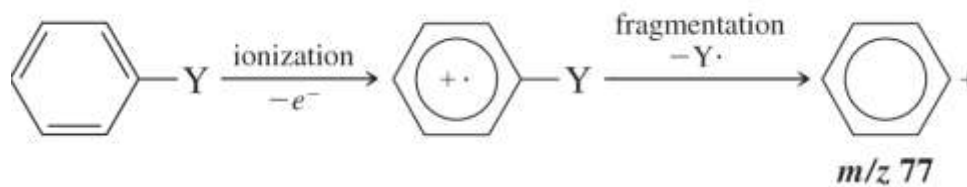
Karbokationi stabilizirani rezonancijom također nastaju preferirano. Alkeni se fragmentiraju kako bi dali rezonancijom stabilizirane alilne karbokatione:



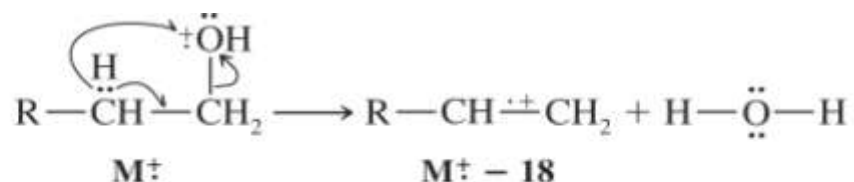
Alkil-supstituirani benzeni često gube vodik ili alkilnu skupinu dajući relativno stabilan **tropilijev ion**, za kojeg je izuzetno karakteristična masa m/z 91:



Drugi supstituirani benzeni obično gube svoje supstituente kako bi dali **fenilni kation**, za kojeg je izuzetno karakteristična masa m/z 77:



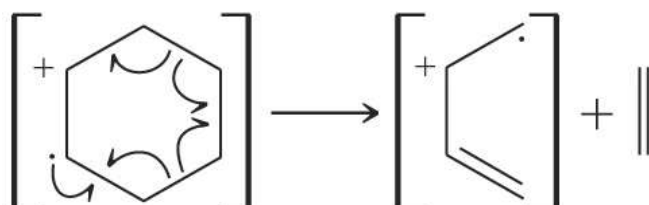
Kada se radi o fragmentiranju cijepanjem 2 veze, produkti su novi radikal-kationi ili neutralne molekule. Alkoholi obično pokazuju jedan $M^+ - 18$ pik nakon gubitka neutralne molekule vode i to je karakteristično samo za njih:



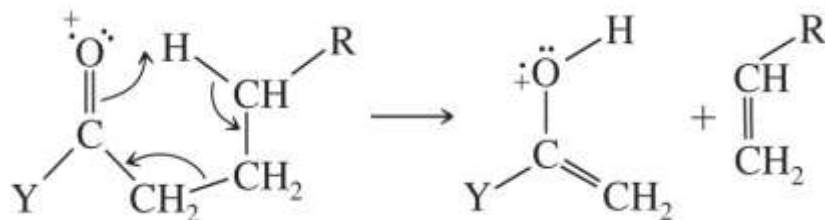
which can also be written as



Cikloalkeni u spektrometru masa podliježu retro-Diels Alderovoj reakciji kako bi dali alkadienil radikal-kation:

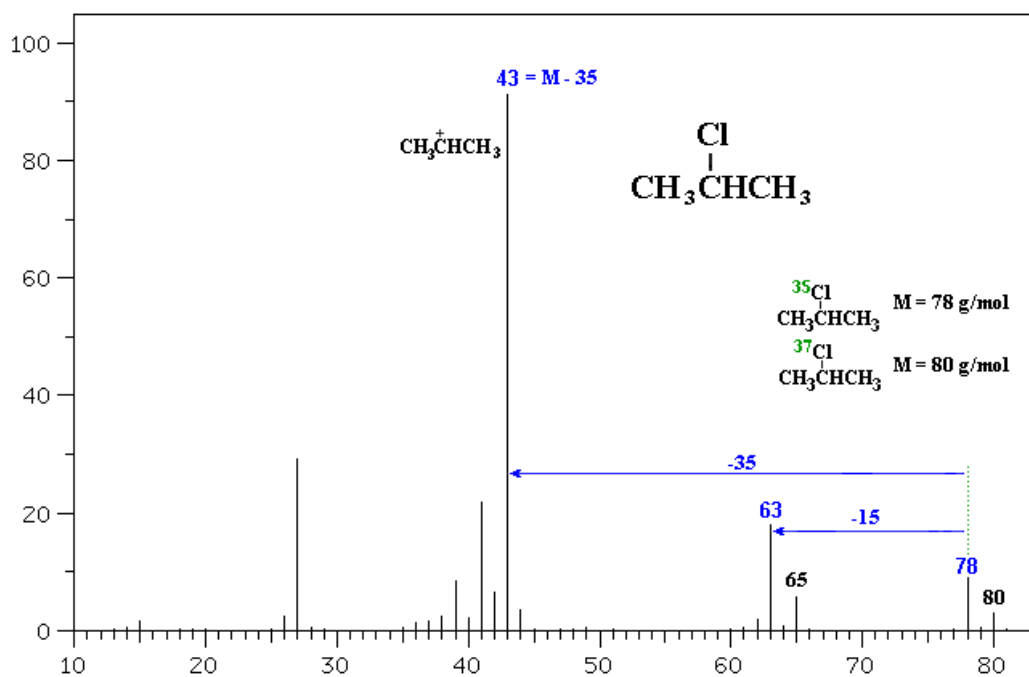
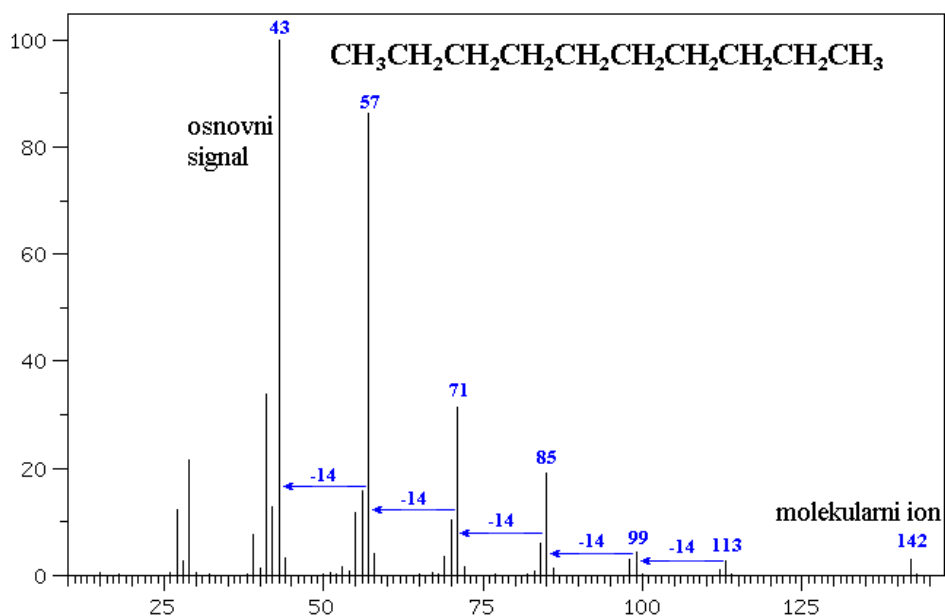


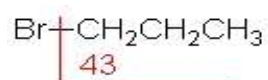
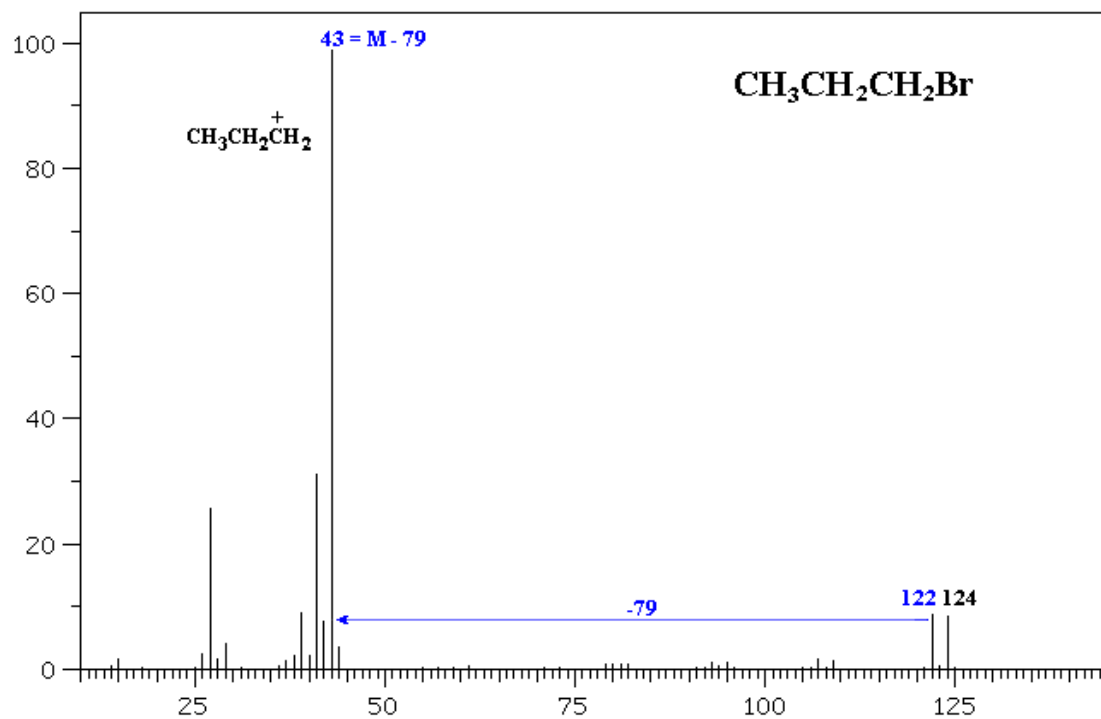
Karbonilni spojevi podliježu *McLafferty pregrađivanju* (Y može biti R, H, OH, OR, itd.):



Primjeri za vježbu

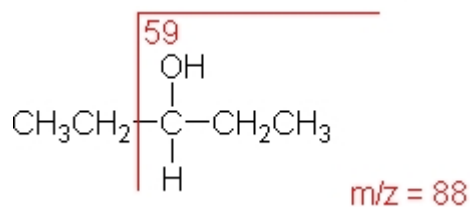
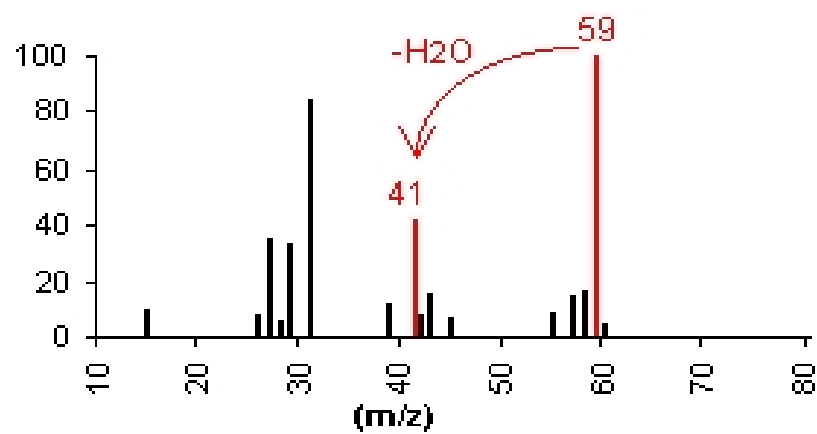
U nastavku su dati primjeri masenih spektara molekula koje pripadaju različitim skupinama organskih molekula, kako bi se na njima još jedanput provjerili svi karakteristični momenti o kojima je bilo riječi u teorijskom dijelu o spektrometriji masa (MS).

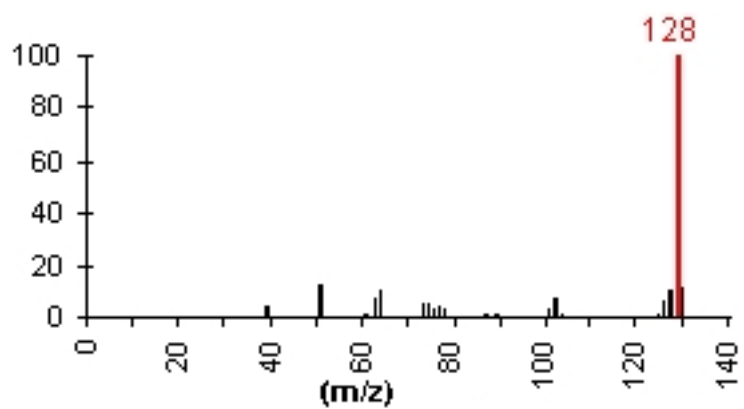
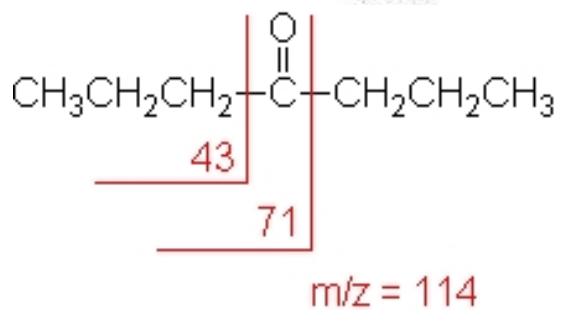
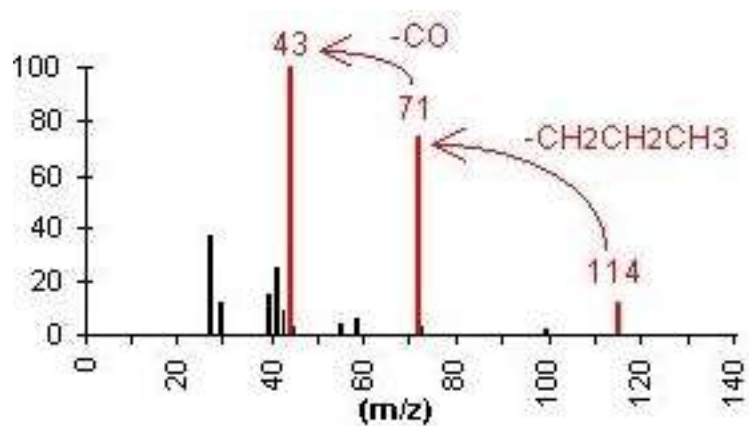


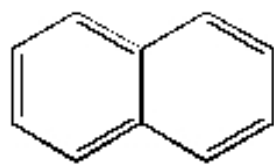


$$m/z (^{79}\text{Br}) = 122$$

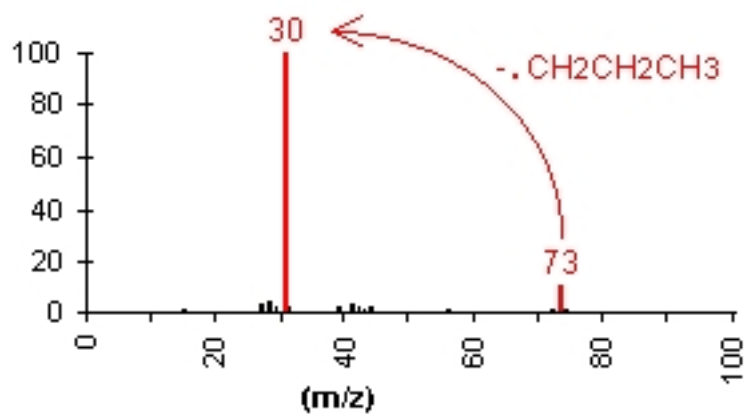
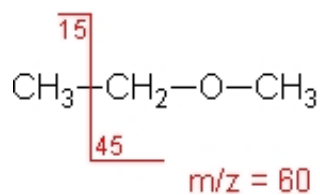
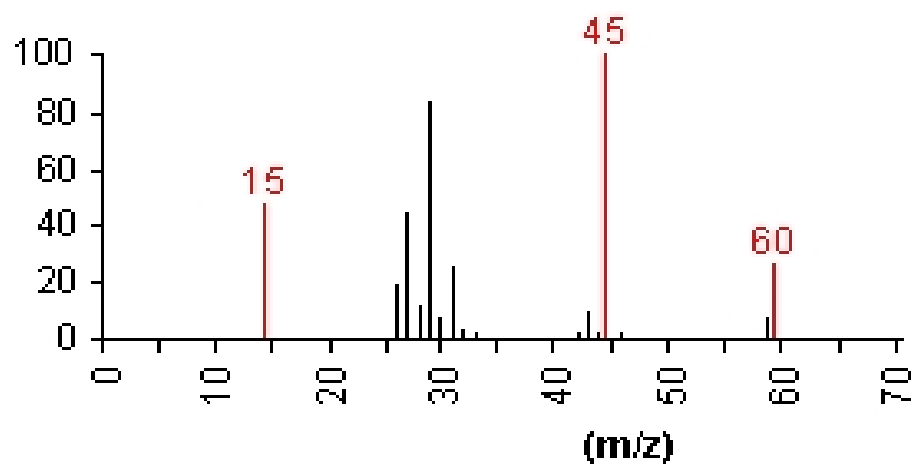
$$m/z (^{81}\text{Br}) = 124$$

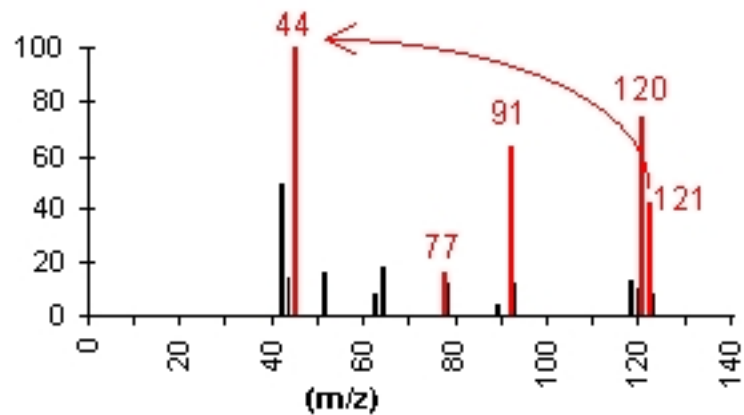
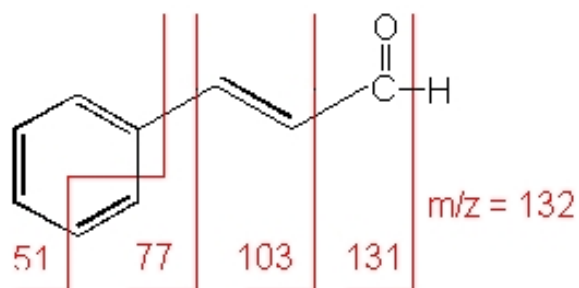
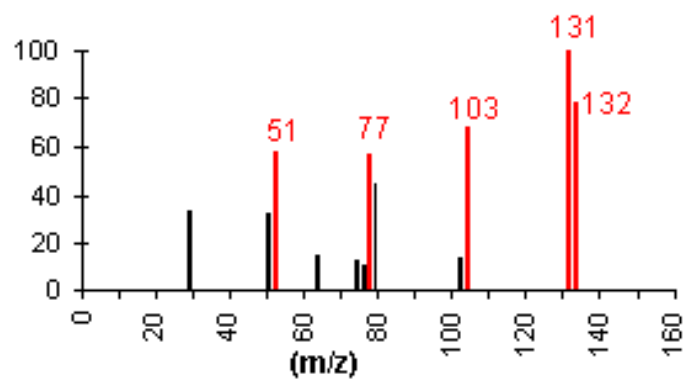
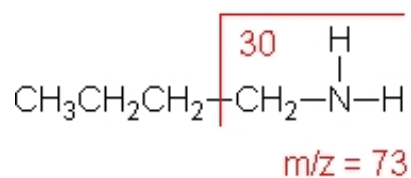


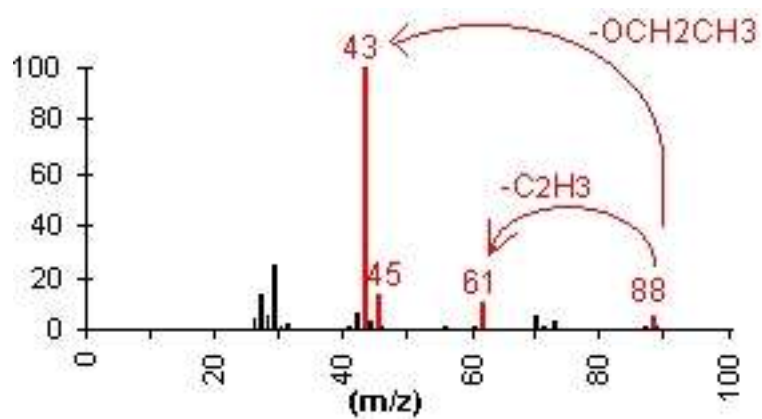
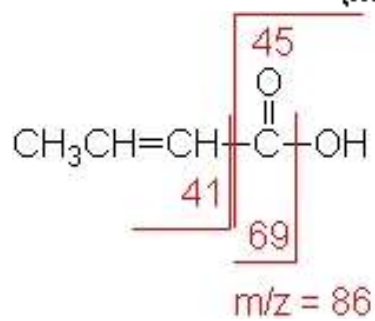
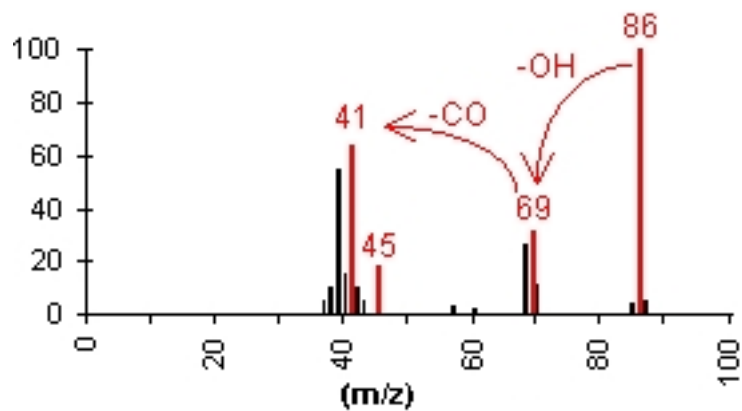
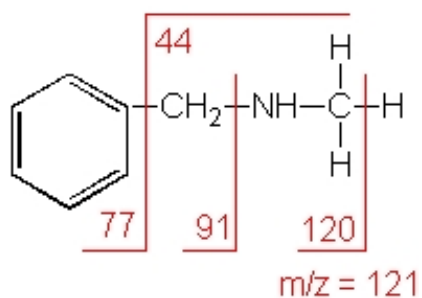


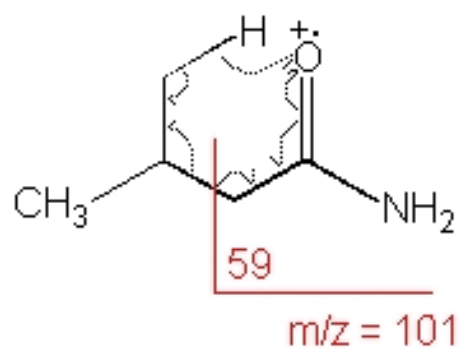
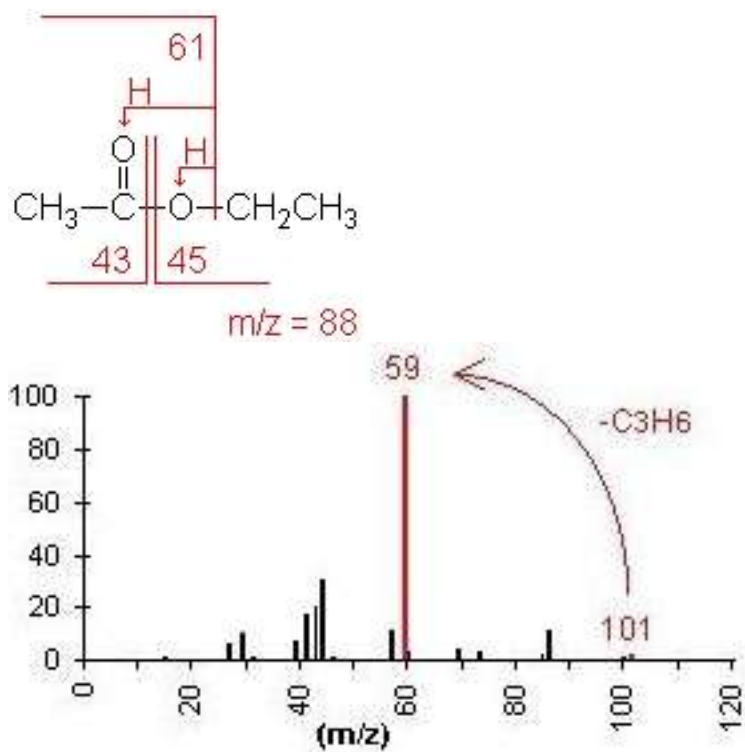


$m/z = 128$









4. NMR spektroskopija

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) kao spektroskopska metoda za određivanje strukture (organskih) spojeva temeljena je na apsorpciji energije jezgre u području radio-valova (10^2 - 10^5 m). Tipovi jezgara koje ćemo mi promatrati su ^1H i ^{13}C , dakle protoni i jezgre ugljika. Na slici 39 prikazana su dva NMR spektrometra.

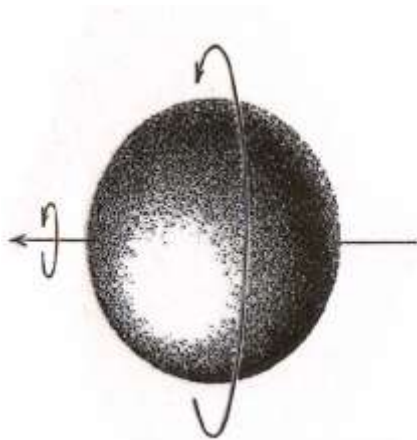


Slika 39. Bruker 300 i 600 MHz NMR spektrometri na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu

Fizikalni principi – osnovni fenomen NMR-a

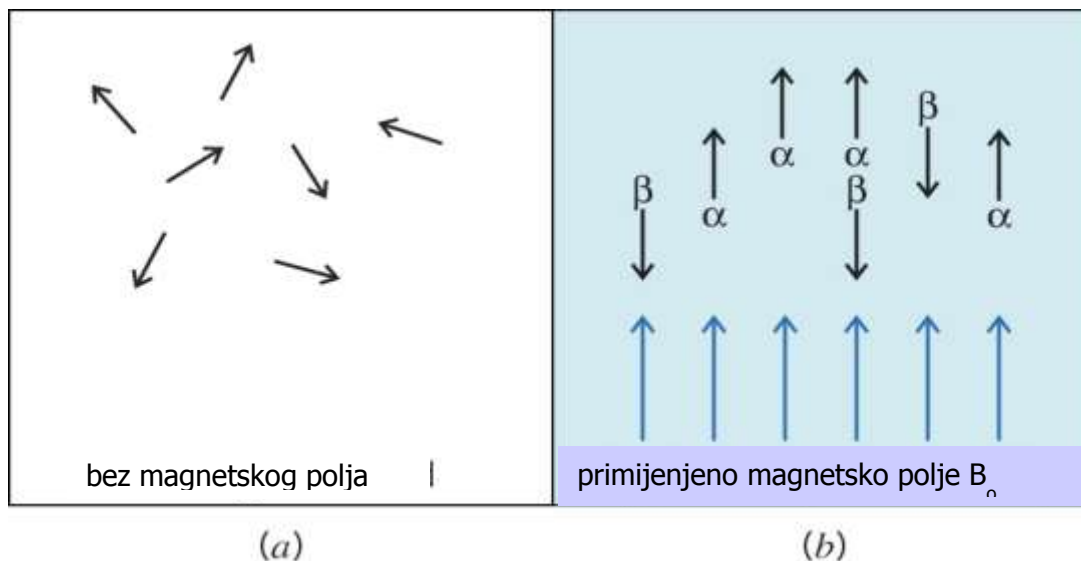
Počeci upoznavanja fenomena NMR potječu još iz 1946. (Pauli), dok se od 1970-tih primjenjuje tzv. FOURIER-transformacijski NMR, o kojem će opširno biti riječi u nastavku.

Vrtnju neke nabijene jezgre, koja inducira magnetski moment, možemo usporediti s električnom strujom u žici savinutoj u petlju, koja također stvara magnetsko polje kao što je poznato iz klasične fizike. **Spin** je karakteriziran kvantnim brojem ukupnog spina jezgre **I**. Jezgre koje rotiraju i imaju kvantni broj spina jezgre različit od nule, ponašaju se kao mali magneti, tj. magnetni dipoli (Slika 40).



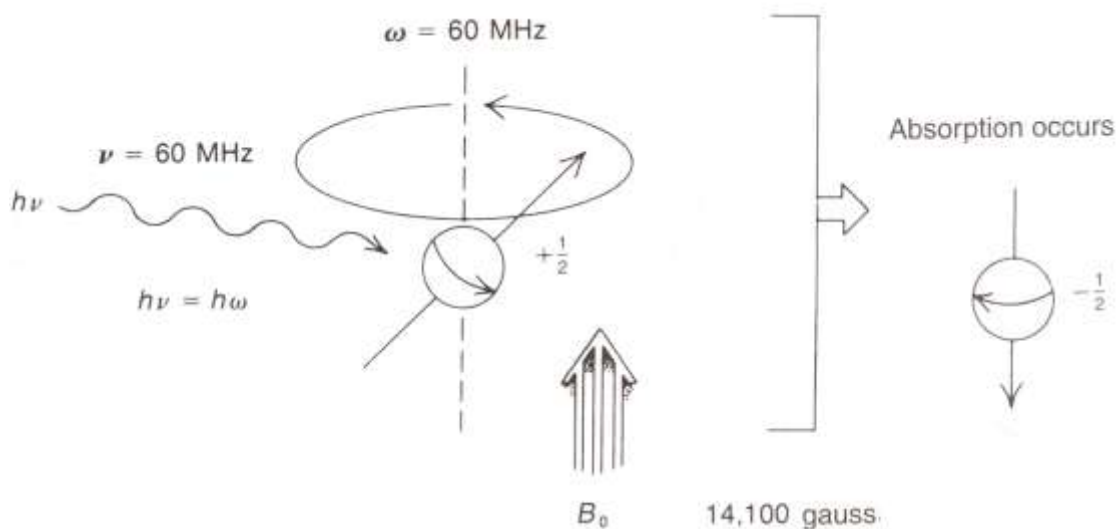
Slika 40. Vrtnja nabijene jezgre (^1H) inducira magnetski dipol.

Jezgra se giba i uslijed rotacije se ponaša kao mali magnet. Usmjerava se u sve smjerove, odnosno jezgra se u magnetskom polju usmjerava ovisno o magnetskom broju. Spinski broj **I** za ^1H i ^{13}C iznosi $\frac{1}{2}$, dakle obje jezgre imaju dvije orijentacije u magnetskom polju: u istom smjeru i suprotno (na višem energijskom nivou) od magnetskog polja (Slika 41). I jezgre ^{15}N , ^{19}F i ^{21}P imaju isti spinski broj kao i ^1H i ^{13}C .



Slika 41. Prikaz dipola bez (a) i uz prisutnost (b) magnetskog polja.

Apsorpcijom energije od strane jezgre dobivamo drukčiju raspodjelu dipola, a razlika u energiji proporcionalna je jakosti magnetskog polja. Nekoliko riječi treba reći o samom mehanizmu apsorpcije (rezonancije), odnosno o samom procesu nuklearne magnetske rezonancije. Naime, do apsorpcije dolazi kada se oscilirajuća električna komponenta ulaznog zračenja izjednači s frekvencijom električnog polja generiranog vrtnjom jezgre ($\nu = \omega$). Ukoliko se postignu ovakvi uvjeti govorimo o **REZONANCIJI**, odnosno kažemo da je jezgra u rezonanciji s dolaznim elektromagnetskim valom (Slika 42).



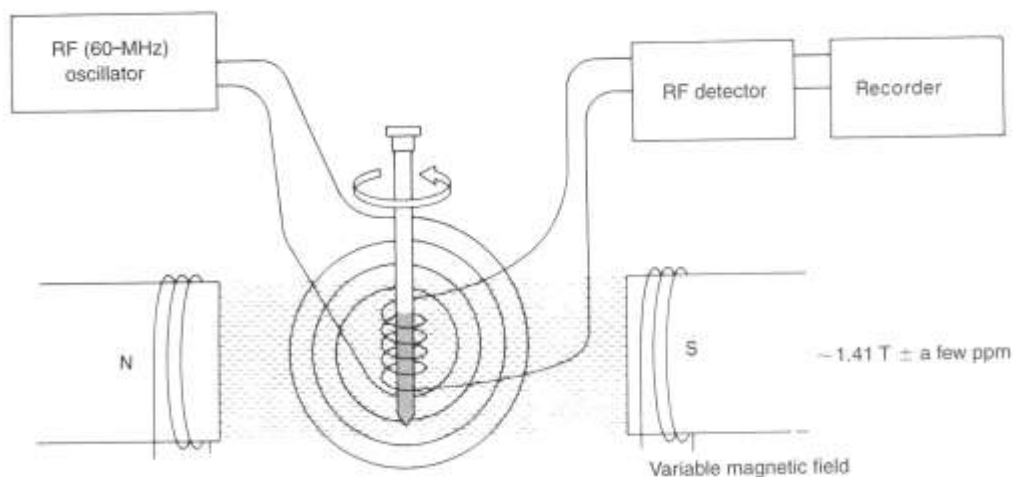
Slika 42. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Kako bi se dobio bolji uvid u frekvencije kod kojih se postiže rezonancija, ispod su date ^1H rezonancijske frekvencije kod raznih magnetskih polja NMR spektrometra.

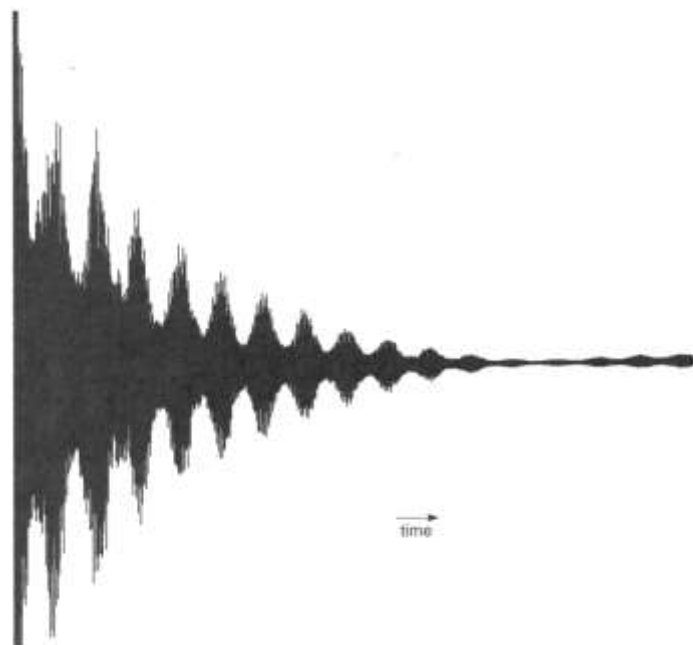
frekvencija (MHz)	Polje (Tesla)
60	1,4
90	2,1
100	2,35
200	4,7
250	5,9
270	6,3
360	8,46
600	14,1
900	21,1
1000	23,5

Općenito, nuklearnu magnetsku rezonanciju možemo pratiti na dva načina. Može se promatrati NUKLEARNA APSORPCIJA, odnosno razliku apsorbiranih energija i ta metoda se naziva METODA KONTINUIRANOG VALA ili CW NMR. Na ovom principu su se bazirali stariji tipovi NMR instrumenata, te je za snimanje jednog spektra bila potrebna količina od oko 30 mg uzorka, što je prilično velika količina uzorka u preparativnom smislu. U metodi nuklearne apsorpcije narine se izvana radiofrekventna energija, a jezgra sadržana u ispitivanoj molekuli apsorbira onu frekvenciju koja je potrebna za rezonanciju odnosno apsorpciju i taj se fenomen razlike apsorbirane energije mjeri. Drugim riječima, mijenjajući vanjsku frekvenciju u vidu kontinuiranog vala, jezgra će apsorbirati točno onu energiju koja je pogodna i doći će do naglog skoka u energiji (Slika 43).

Druga metoda na kojoj se temelje današnji instrumenti je metoda NUKLEARNE INDUKCIJE, odnosno praćenje tzv. RELAKSACIJSKOG EFEKTA, na osnovu zračene energije, a za ovu metodu dovoljna količina uzorka je nekoliko mg. Radi se o tzv. FT NMR metodi, odnosno jezgru se pobudi RADIOFREKVENTNIM PULSOM, apsorbira frekvenciju, te dolazi do rezonancije, a zatim jezgra relaksira, odnosno dolazi do povrata u niži energijski nivo i mjeri se upravo taj fenomen, koristeći Fourierove transformacije kao matematičku podlogu. Pomoću matematičke metode FOURIER TRANSFORM, signal se iz vremenske prevodi u domenu frekvencije. Dakle, radiofrekventni puls, koji obuhvaća polje puno frekvencija, pobuđuje ne samo jednu jezgru već sve jezgre istovremeno, koje u tom području dolaze u rezonanciju. Dakle, određena rezonancija odgovara određenom energijskom području jezgre, a pogodno je što svaka jezgra ovisno o svojoj **kemijskoj OKOLINI** ima različitu energiju rezonancije, odnosno kao rezultat se javljaju signali različitih frekvencija. Istovremeno emitiranje različitih frekvencija elektromagnetnog zračenja naziva se **free-induction decay (FID) signal** ili **time-domain signal** (Slika 44).



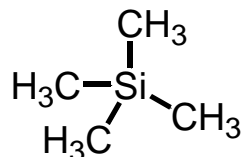
Slika 43. Nuklearna apsorpcija: SLIKA UREĐAJA koji radi na principu nuklearne apsorpcije -osnovni elementi klasičnog spektrometra (60MHz) za NMR (Continuous Wave (CW) Instrument). (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)



Slika 44. Nuklearna indukcija - Pulsni Fourier Transform FT NMR instrument. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Mjerenje NMR spektara

^1H i ^{13}C NMR spektre mjerimo u otapalima bez vodika ili u takvom otapalu gdje je vodik u obliku koji se ne registriira (CCl_4 , CDCl_3 , D_2O , C_6D_6 , $\text{DMSO-}d_6$). Za ^{13}C NMR potrebna je osjetljivija detekcija, jer je koncentracija koja je za ^1H NMR dovoljna, ovdje premala. Bitno je također da se kod snimanja NMR spektara ne troši uzorak, samo ga otapamo, a nakon snimanja otapalo možemo upariti i dobiti nazad vrijednu količinu uzorka. Pored toga, otapala imaju frekvenciju rezonancije u sasvim drugom području od onog gdje mjerimo pikove. Kao STANDARD koristi se TMS (tetrametilsilan), koji nije toksičan, jeftin je, inertan, te ima samo jedan signal, pa je izuzetno pogodan i za ^1H i ^{13}C NMR. TMS je hlapiva tekućina niskog vrelišta, te nakon snimanja uzorak lako prevedemo u čistu formu, a svih 12 vodikovih atoma su potpuno identični i zato je dobro da vrlo male količine TMS-a daju veliki odaziv u spektru. Dodatno, do rezonancije dolazi kod ekstremno visoke frekvencije, gdje većina spojeva ne rezonira.



Kemijski pomak

Da bi mogli koristiti iste raspone za instrumente različitih jačina magnetskog polja, kemijski pomak izražava se u **ppm** jedinicama (to je broj koji ne ovisi o polju):

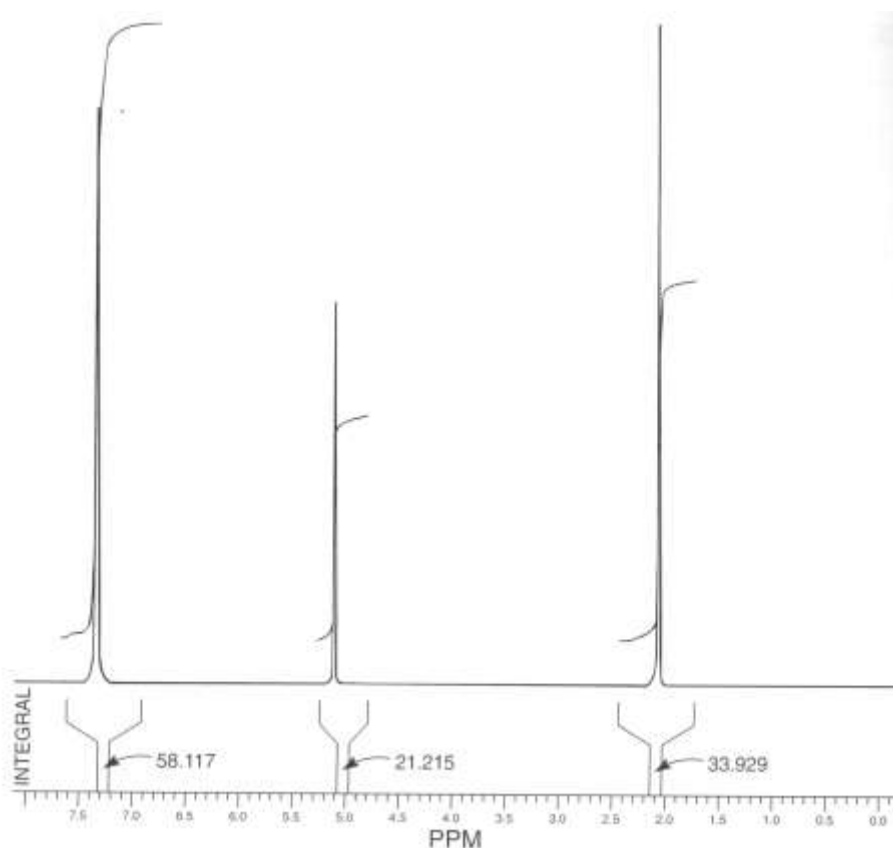
$$\delta = \frac{(\text{frekv. uzorka [Hz]} - \text{frekv. TMS [Hz]})}{(\text{RADNA FREKVENCIJA MAGNETA ZA REZONANCIJU [MHz]})}$$

Na taj način, kemijski pomak koji mjeri poziciju signala, bit će isti bez obzira na instrument, što je onda olakšavajuća okolnost kod uspoređivanja spektara. Preračunato, u području od 0-10 ppm registriramo sve vodike, a u intervalu od 0-200 ppm sve ugljike (za iste molekule razmaci su puno veći za ^{13}C nego za ^1H jezgru). Zapravo, kemijski pomak jezgre odražava njenu elektronsku okolinu, on je, dakle, **funkcija elektronske gustoće oko jezgre**. Drugim riječima, kemijski pomak je posljedica činjenice da na jezgre ne djeluje samo magnetsko polje B_0 , koje se primjenjuje u eksperimentu, već individualno magnetsko polje B_i , koje je posljedica superpozicije polja B_0 i lokalnog magnetskog polja, B_{ind} , induciranog gibanjem elektrona oko jezgre suprotnog smjera od B_0 . Iz tog razloga, kemijski pomak je osjetljiv na konfiguracionjska i konformacijska obilježja molekule.

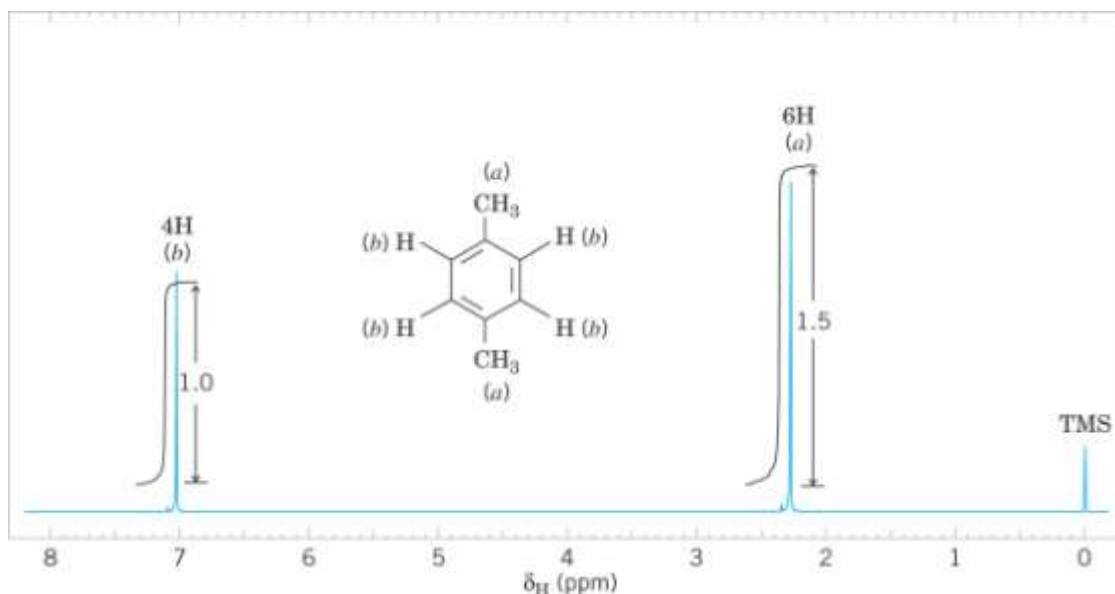
Ukoliko imamo malu gustoću elektrona kojoj je jezgra izložena, govorimo o NEZASJENJENOM PODRUČJU NMR spektra ili području niskog magnetskog polja, odnosno visoke frekvencije. U ZASJENJENOM PODRUČJU NMR spektra naći će se jezgre koje su izložene velikoj elektronskoj gustoći kao posljedici kemijske okoline, pa još kažemo da se signali za takve jezgre nalaze u visokom magnetskom polju, odnosno u polju niskih frekvencija.

^1H NMR spektroskopija

Integral površine signala u protonskom spektru proporcionalan je BROJU PROTONA i to je jako važna informacija koju pri određivanju strukture imamo (Slika 45 i 46). U ^{13}C NMR spektru su pikovi jezgara točni i oštri, ali NEMA INTEGRACIJE, te niti takve koriste informacije kao u protonskom spektru.

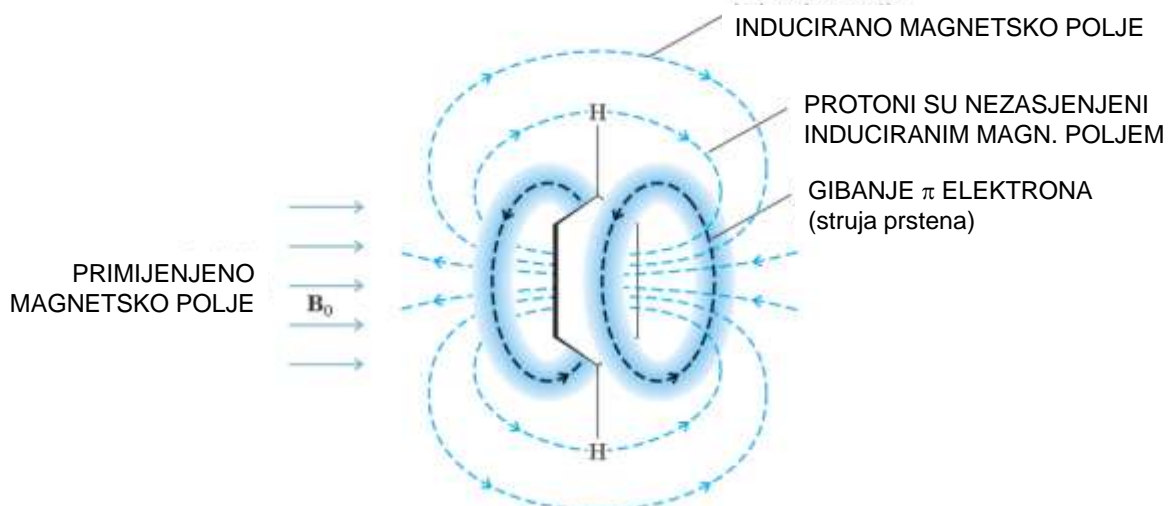


Slika 45. Integrirani spektar benzilnog acetata snimljen na 600 MHz FT NMR spektrometrom. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)



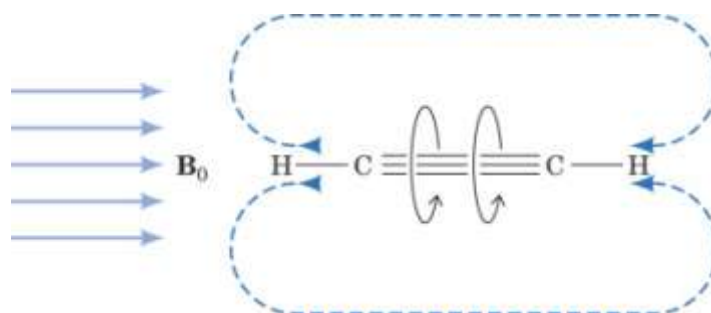
Slika 46. ^1H NMR spektar 1,4-dimetilbenzena; određivanje *omjera integrala*.

Kada govorimo o aromatskim spojevima kakav je i na slici 46, treba nešto reći o specifičnim signalima protona vezanih direktno na aromatski prsten, odnosno o dokazu delokalizacije elektrona u aromatskim spojevima. Ukoliko je benzen smješten u jako magnetsko polje – inducira se struja π -elektronskog prstena suprotna magnetskom polju (“pravilo desne ruke”). Pod tim utjecajem protoni benzena su veoma nezaklonjeni, odnosno nezasjenjeni (“deshielded”), odnosno u nižem polju (njihov signal je singlet na δ 7.27ppm). Općenito su protoni na rubovima aromatskih spojeva jako nezaklonjeni. Otklanjanje ovih protona je fizikalni dokaz za aromatičnost. Na benzenskoj jezgri do rezonancije dolazi u nezasjenjenom području (nižem polju). Protoni osjećaju vanjsko magnetsko polje u istom smjeru kao i struju elektrona, te je time potrebno manje energije za rezonanciju, odnosno potrebno je niže polje. Tada govorimo o nezasjenjenim protonskim jezgrama.

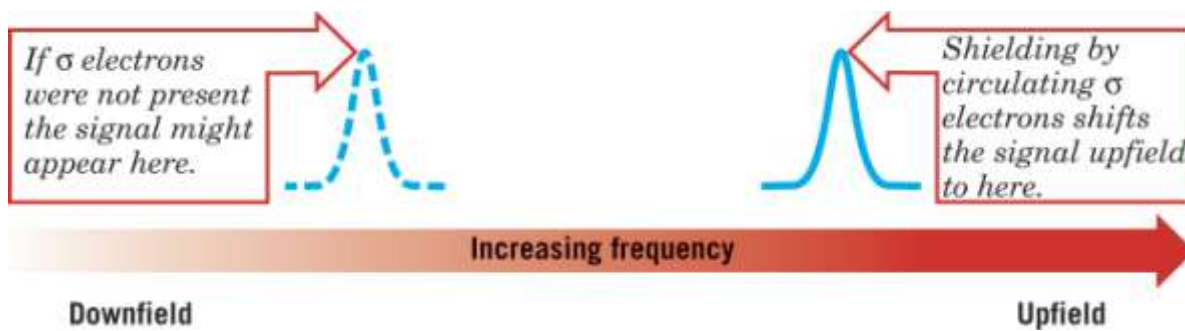


Slika 47. Nezasjenjene protonske jezgre na aromatskom prstenu.

Za razliku od protona na aromatskom prstenu, vodici acetilena su jako zaklonjeni/zasjenjeni i u NMR spektru pokazuju pikove na nižim vrijednostima kemijskog pomaka δ / ppm (Slika 48). Općenito je na slici 49 prikazan utjecaj struje elektrona na kemijski pomak.



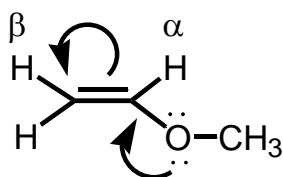
Slika 48. Zasjenjene protonske jezgre u molekuli acetilena.



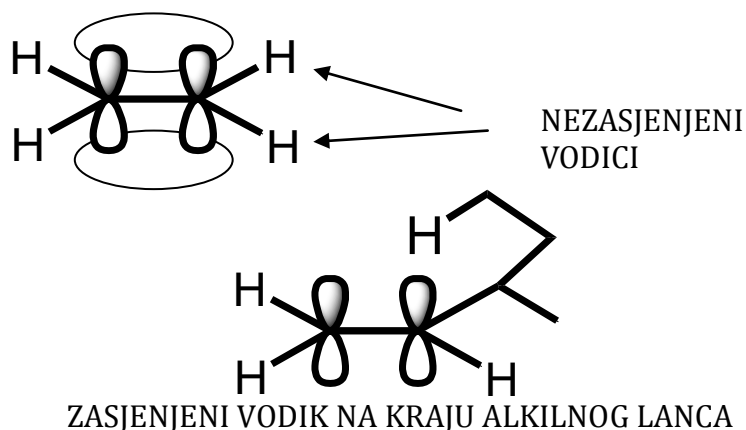
Slika 49. Utjecaj struje elektrona na kemijski pomak u NMR spektru.

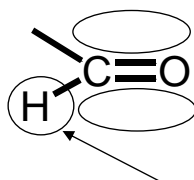
Sama gustoća elektrona koja utječe na kemijski pomak ovisi o nekoliko utjecaja/efekata.

- 1) Induktivni efekt - podrazumijeva utjecaj elektronegativnosti nekih atoma (O, X) na jezgre koje se snimaju nuklearnom magnetskom rezonancijom, a nalaze se u blizini elektronegativnijeg heteroatoma. Ukoliko u molekuli imamo prisutan na primjer atom kisika koji će elektrone privući sebi, susjedne ^1H i ^{13}C jezgre ostat će nezasjenjene i njihovi signali pomicat će se prema nižem polju, odnosno nezasjenjenom području i to tim više što je utjecaj elektronegativnog atoma izraženiji. Ukoliko je u molekuli prisutan veći broj elektronegativnijih atoma, pomak u niže polje se povećava (pojačava)
- 2) Rezonancijski (mezomerni) efekt dolazi do izražaja kod nezasićenih spojeva. Na donjoj slici vidi se pojačano zasjenjenje protona u položaju α , a naročito β . Zapravo, istovremeno je prisutan i induktivni efekt u α položaju (odvlačenje elektrona od strane kisikova atoma metoksidne skupine). U kombinaciji efekata određujemo koji bi bio primarni, ukoliko imamo dva utjecaja koji izazivaju suprotne efekte.



- 3) Anizotropni efekt - Anizotropija je osobina tijela da imaju drugačija fizikalna svojstva u svim smjerovima, pa ni efekt kroz prostor nije isti u svim smjerovima. Vodik je u istoj ravnini kao i karbonilna skupina, odnosno dvostruka veza, te nije zasjenjen* (*Ukoliko u nekoj sličnoj strukturi vodik ne bi bio u ravnini s dvostrukom vezom, bio bi zasjenjeniji.). Kako induktivni efekt kisika još više doprinosi pomaku u niže polje te dolazi do duplog efekta i proton će se u NMR spektru naći na ~ 10 ppm.





Na slici 50 prikazan je rezultat anizotropije u [18]anulenu, obzirom da imamo dvije vrste protona, one unutar i izvan anulenskog prstena.

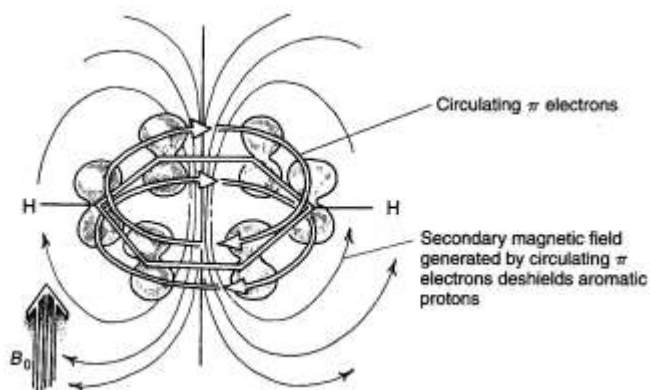
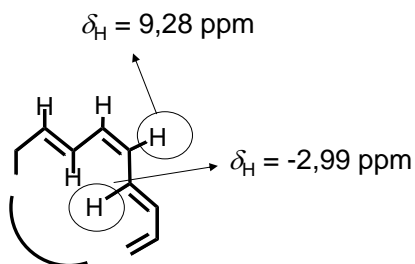


FIGURE 3.21 Diamagnetic anisotropy in benzene.

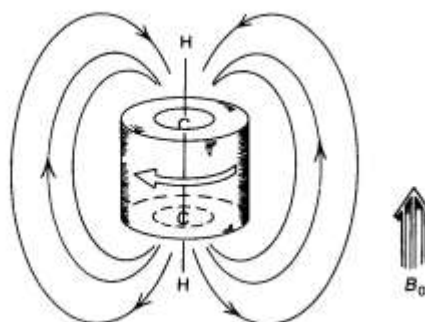
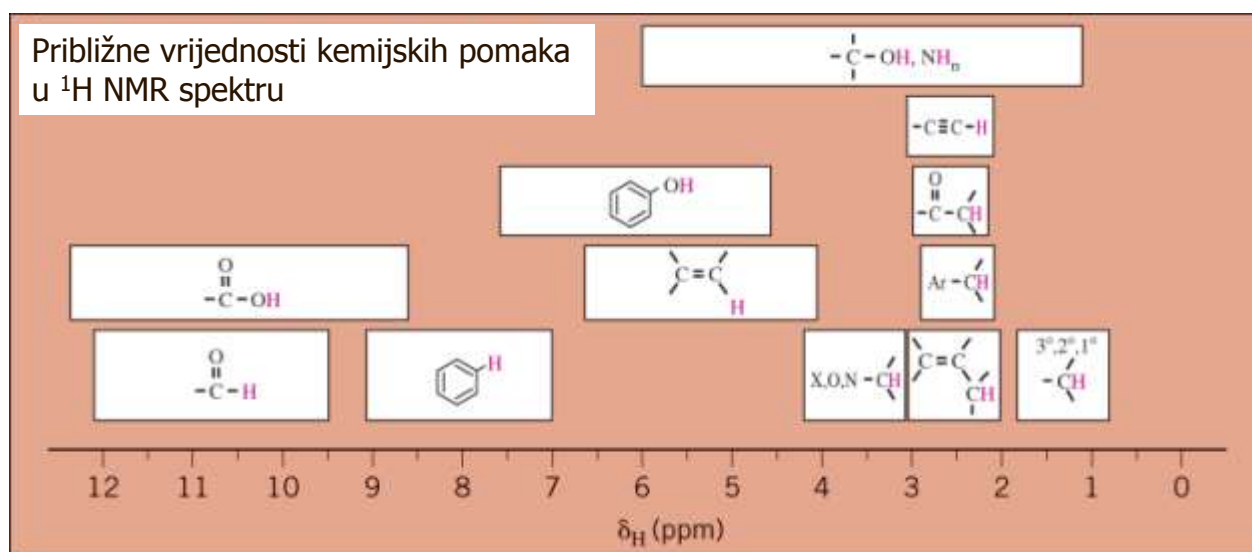


FIGURE 3.22 Diamagnetic anisotropy in acetylene.

Slika 51. Anizotropni efekt u molekuli benzena i acetilena. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

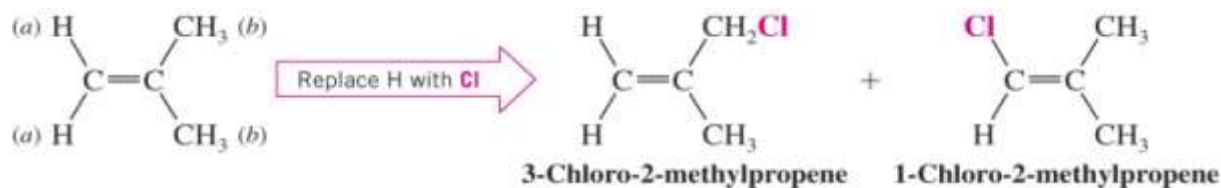
- 4) Hibridizacijski efekt podrazumijeva da udio s karaktera veze utječe na zasjenjenost jezgre koja daje signal u spektru nuklearne
- 5) Intermolekularni utjecaji - Postavlja se pitanje, gdje će doći do rezonancije ako postoji mogućnost stvaranja vodikove veze u promatranom spoju? Naime, ukoliko u molekuli postoji kiseli vodik, postoji mogućnost stvaranja vodikove veze i dodatni induktivni efekt kisika (koji pomiče signal u niže polje). Obzirom na ova dva efekta, vodik zapravo mijenja mjesto između dva kisika. Obzirom da je vodik privučen na kisik druge molekule, signal će biti širok, ovisno o jakosti vodikove veze. I kod karboksilnih kiselina postoji mogućnost jakih vodikovih veza, pa δ varira u području od 9-15 ppm. Ukoliko želimo detektirati kiseli vodik, potrebno je dodati kap-dvije deuterirane vode (D_2O) u uzorak za NMR, izmučkati, te ukoliko u molekuli uzorka postoji kiseli vodik doći će do zamjene takvog vodika deuterijem, te će signal tog vodika nestati iz NMR spektra, jer je nestala rezonancija.
- 6) Temperatura - Što je temperatura pri kojoj se NMR snima viša, to će se rezonancija hidroksilne i amino skupine pomicati prema višem polju, obzirom da dolazi do kidanja intermolekulskih vodikovih veza.

Kemijski pomak pojedine jezgre rezultat će iz zbroja svih navedenih utjecaja koji djeluju na jezgru, pa se okvirno može predvidjeti područje pojedinih tipova protona (pa i ugljika) ovisno o kemijskoj okolini, kako prikazuje slika 52.



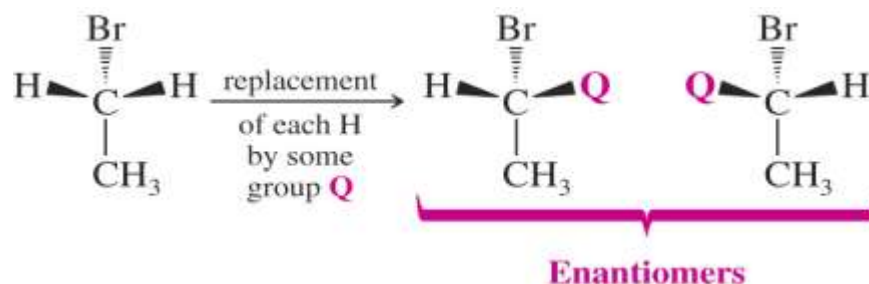
Slika 52. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Kako bi se predvidio broj signala u NMR spektru potrebno je utvrditi koliko je protona u istom okruženju. Takvi kemijski ekvivalentni protoni imaju identičnu kemijsku okolinu i dat će u NMR spektru samo jedan signal. Kemijski ekvivalentni odnosno homotopni vodici su oni koji zamjenom s nekom drugom skupinom daju identični spoj (Slika 53).



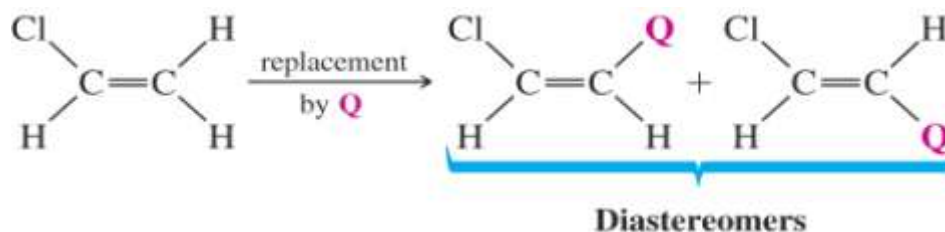
Slika 53. Primjer homotopnih protona. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Ukoliko se zamjenom dva vodika dobiju enantiomeri (Slika 54), kažemo da se radi o enantiotopnim vodicima. U odsutnosti utjecaja kiralnosti, enantiotopni vodici imaju isti kemijski pomak i javljaju se kao jedan signal.



Slika 54. Primjer enantiotopnih protona (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

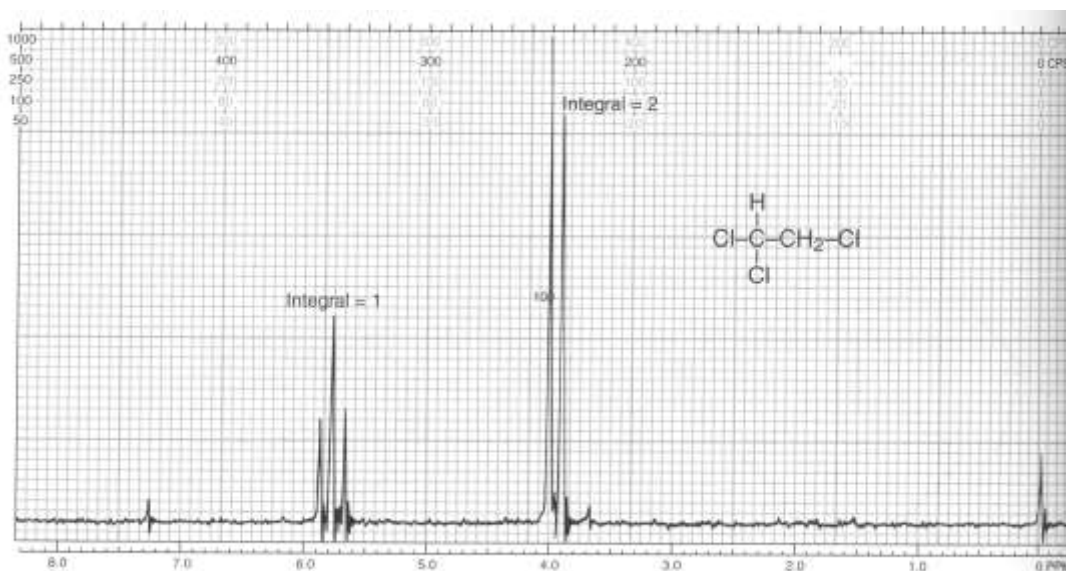
Dijastereotopni vodici daju različite kemijske pomake i različite signale (Slika 55).



Slika 55. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Utjecaj susjednih jezgara

Kada govorimo o eventualnom utjecaju susjednih jezgara na promatranu jezgru, govorimo o spin-spin spregama, odnosno homonuklearnoj interakciji ($^1\text{H-}^1\text{H}$). Pri tome treba imati na umu da svaki različiti tip protona "osjeća" broj ekvivalentnih protona (n) na susjednom (-im) ugljiku (-ima), odnosno spinove, te se uslijed toga njegov rezonancijski signal cijepa na $(n+1)$ komponentu. Opisano se definira pravilom $(n+1)$. Pogledajmo primjer NMR spektra na slici 56.

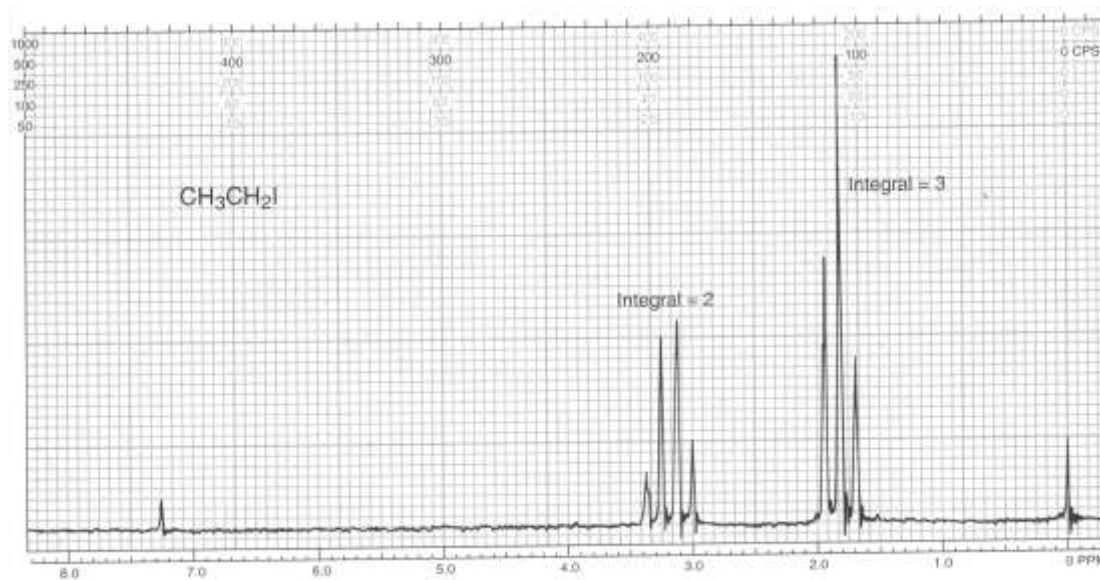


Slika 56. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Stvarni kemijski pomak je u središtu simetričnog multiplleta, jer se ekvivalentni protoni ponašaju kao skupina. Na donjem primjeru lijevo dva susjedna vodika daju triplet prema gore navedenom pravilu ($n + 1 = 3$ s integralom = 1), dok (desno) jedan susjedni vodik daje dublet ($n + 1 = 2$ s integralom = 2).

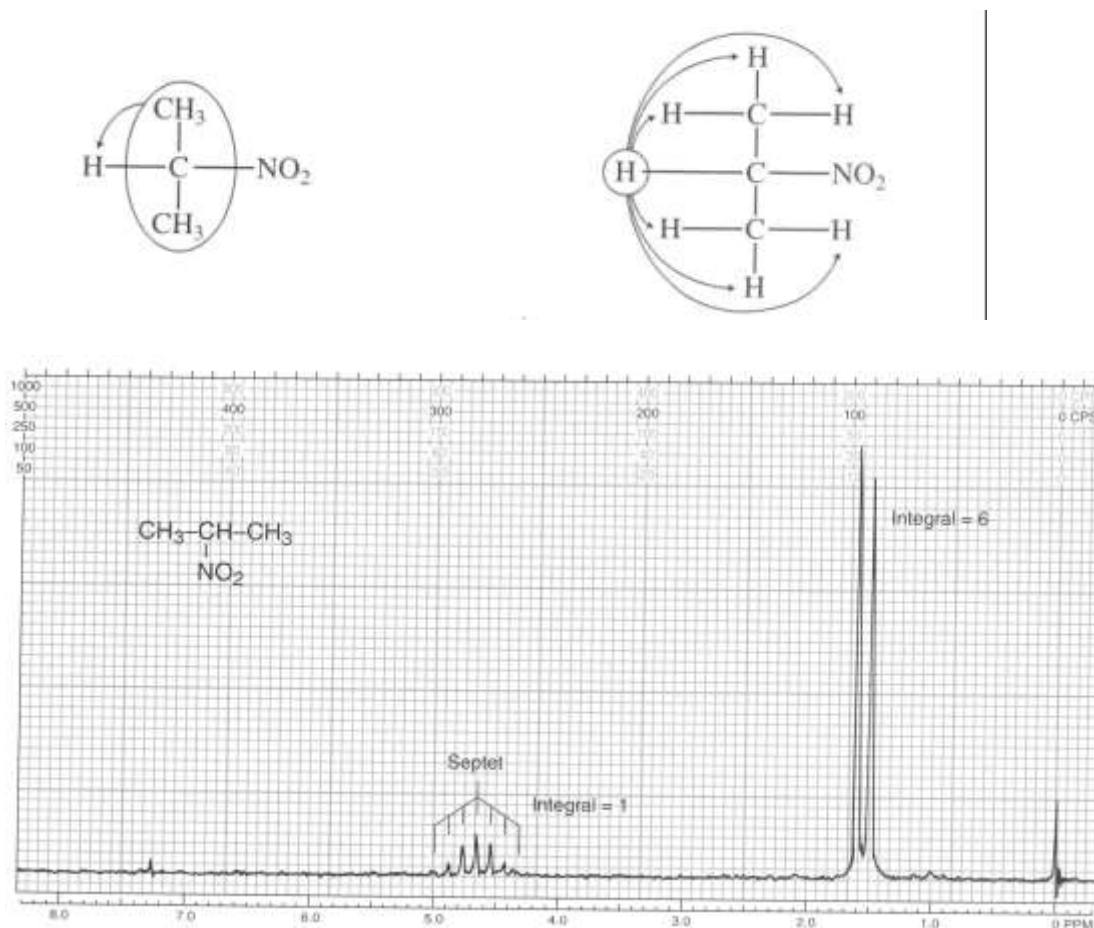


Na sljedećem primjeru lijevo vidimo da tri ekvivalentna susjedna vodika daju kvartet ($n + 1 = 4$ i integral = 2), a dva susjedna vodika (desno) daju triplet ($n + 1 = 3$ i integral = 3) za molekulu etilnog jodida (Slika 57).



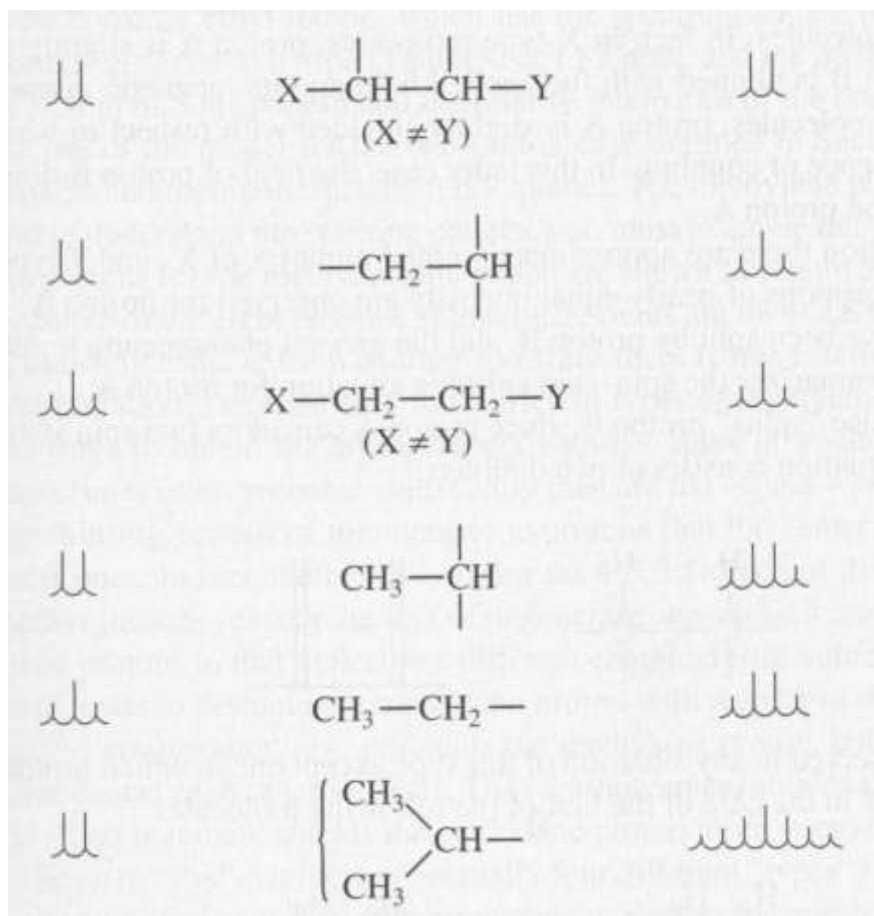
Slika 57. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Na sljedećem primjeru 2-nitropropana (slika 58) vidi se da prisustvo jednog susjednog vodika daje dublet ($n + 1 = 2$ i integral = 6), a šest ekvivalentnih susjednih vodika daju septet ($n + 1 = 7$ i integral = 1).



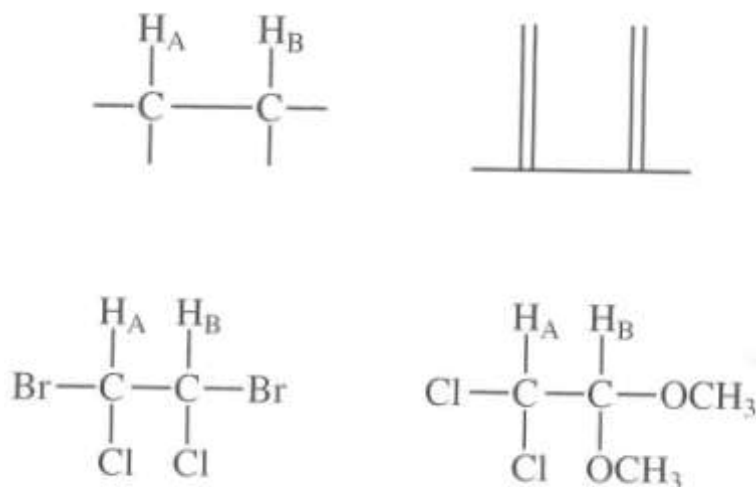
Slika 58. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Na osnovu pravila $(n + 1)$ na slici 59 prikazani su svi prepoznatljivi očekivani signali u protonkom NMR spektru koji su posljedica spin-spin sprege.

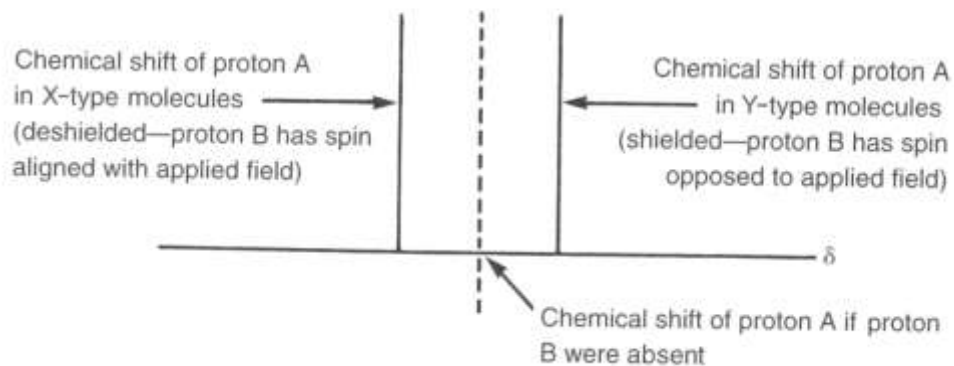


Slika 59. Neke prepoznatljive spin-spin sprege u protonskom NMR spektru. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Potrebno je reći nešto i o porijeklu spin-spin sprege. Protoni A i B međusobno se cijepaju zahvaljujući postojanju dva spinska stanja (u smjeru i suprotno smjeru magnetskog polja). Pri tome treba voditi računa o tome da se magnetski ekvivalentni protoni međusobno ne cijepaju.

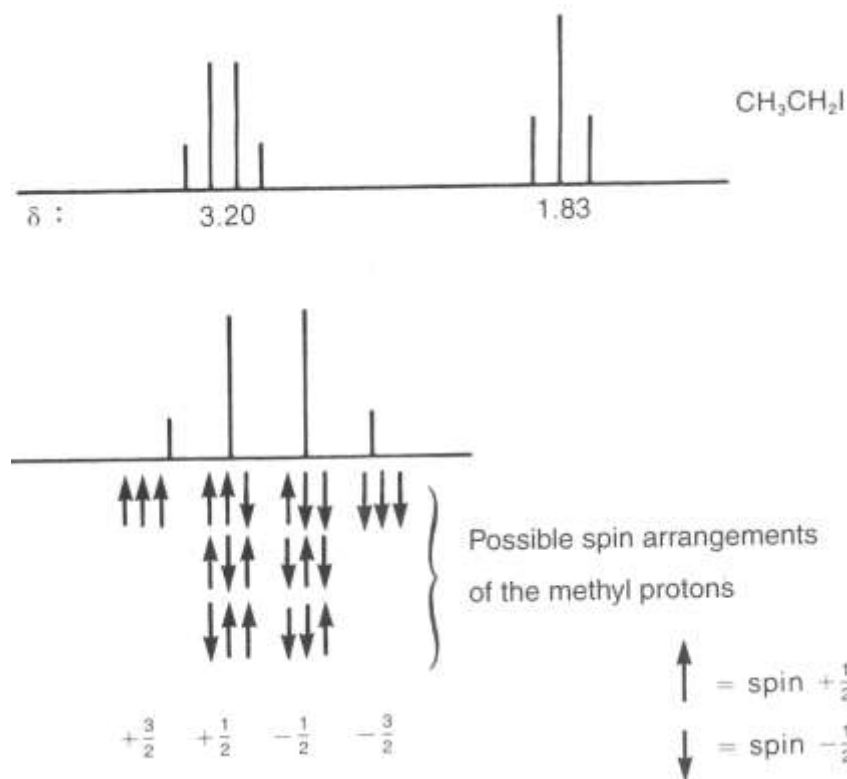


Na slici 60 vidi se da je kemijski pomak protona A kada je proton A zaklonjeni desno od signala u odsutnosti protona B, a to je u slučaju kada proton B ima spin suprotan smjeru magnetskog polja). Također se vidi da je kemijski pomak protona A nezaklonjen kada proton B ima spin u smjeru magnetskog polja).

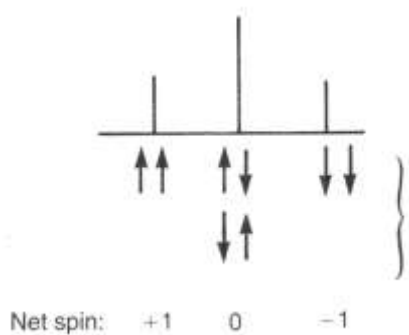


Slika 60. Porijeklo spin-spin sprege (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Na primjeru etilne skupine (CH_3CH_2-) objasniti ćemo intenzitet linija unutar tripleta i kvarteta kao signala koje dobivamo kada je upravo ova skupina u pitanju, naravno s omjerom integrala od 3 : 2 koji potvrđuje da se upravo radi o etilnoj skupini. Kao posljedicu cijepanja metilenskih protona u prisutnosti susjedne metilne skupine uz sva moguća usmjerenja spinova u metilnoj skupini, dobiva se omjer linija kvarteta 1 : 3 : 3 : 1.

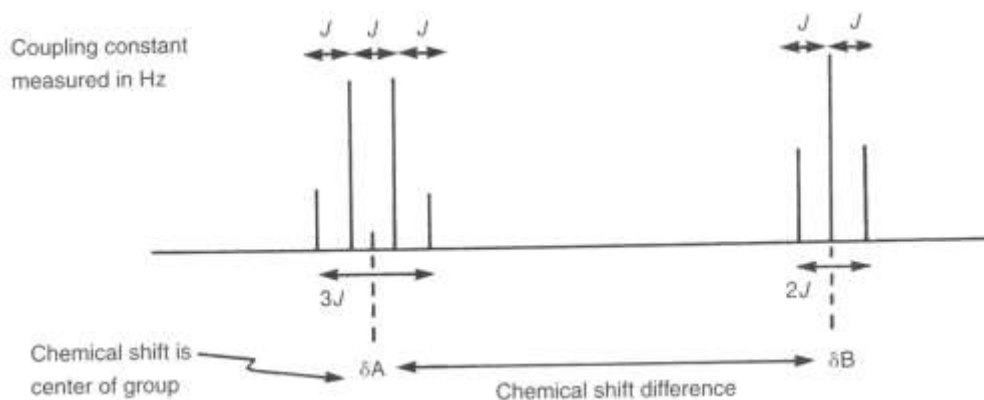


Isto tako, cijepanje metilnih protona u prisutnosti susjedne metilenske skupine daje triplet u kojem je uvijek omjer linija 1 : 2 : 1 kao posljedica cijepanja metilnih protona u prisutnosti susjedne metilenske skupine uz sva moguća usmjerenja spinova u metilenskoj skupini.

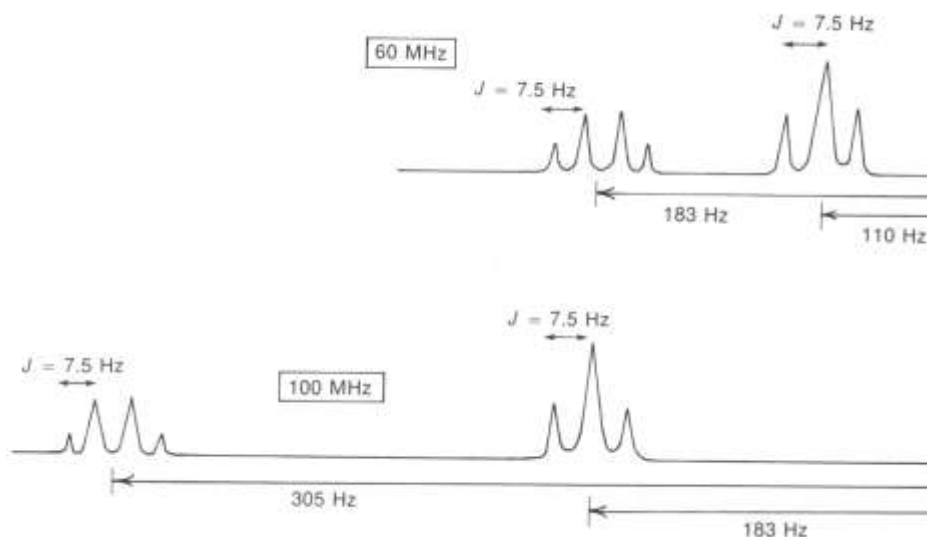


Kada se skupina magnetski ekvivalentnih protona s više skupina protona cijepa njegov je signal *multiplet-multipleta*. Npr. ukoliko se proton spreže s dva različita protona cijepat će se sprežanjem s jednim od ta dva protona u *dublet* i zatim će se svaka komponenta *dubleta* s drugim protonom cijepati u simetrični *multiplet* od 4 linije (*dublet-dubleta*). Sprežanja između protona s identičnim kemijskim pomacima se ne vide u NMR spektrima.

Razmak između linija u multipletu odgovara **konstanti sprege J [Hz]**.

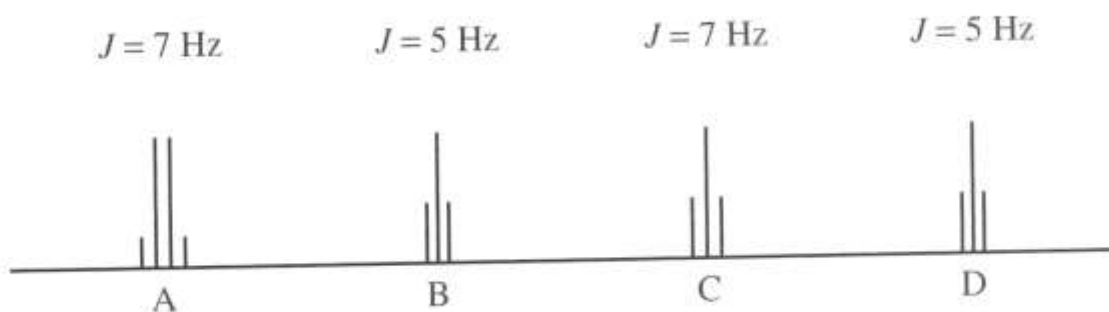


Točnije, konstanta sprege je mjera koliko je jaki utjecaj susjednih skupina (atoma) na jezgru. Bez obzira na jačinu narinutog vanjskog polja, konstanta sprege između protona metilne i metilenske skupine je $J = 7,5$ Hz u oba spektra (Slika 61).



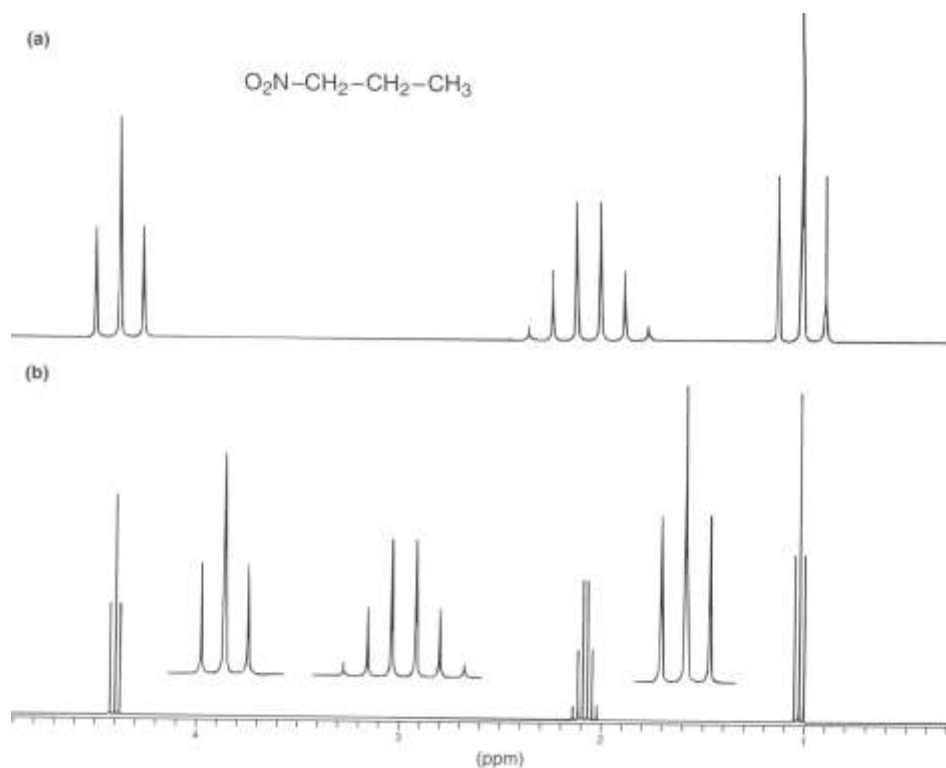
Slika 61. Jačina vanjskog polja ne mijenja veličinu konstante sprege između dva promatrana protona. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Na osnovu veličine konstanti sprege u protonskom spektru (ukoliko imamo više protona s različitom kemijskom okolinom, može se zaključiti i o prisutnosti pojedinih vrsta protona u istim skupinama, jer signali protona koji su u sprezi moraju imati iste konstante sprege (Slika 62.).



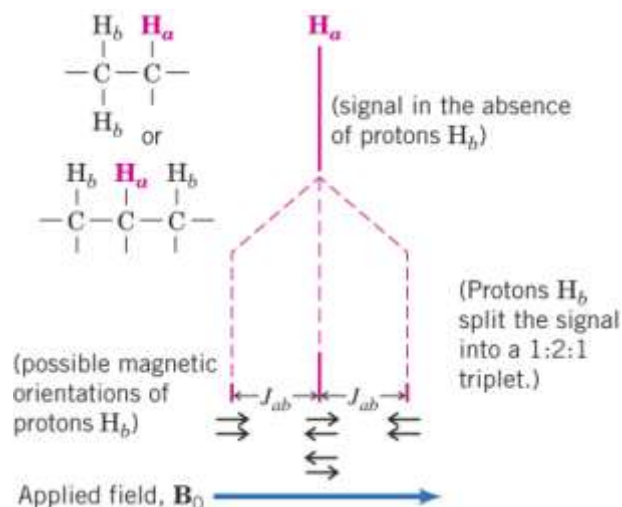
Slika 62. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Usporedbom NMR spektara 1-nitropropana pri slabijoj (a) i većoj (b) jakosti polja (Slika 63), vidjet ćemo da konstante sprege i kemijski pomaci ostaju isti promjenom polja, samo su sprege pri većoj jakosti magnetskog polja više "zbijene".



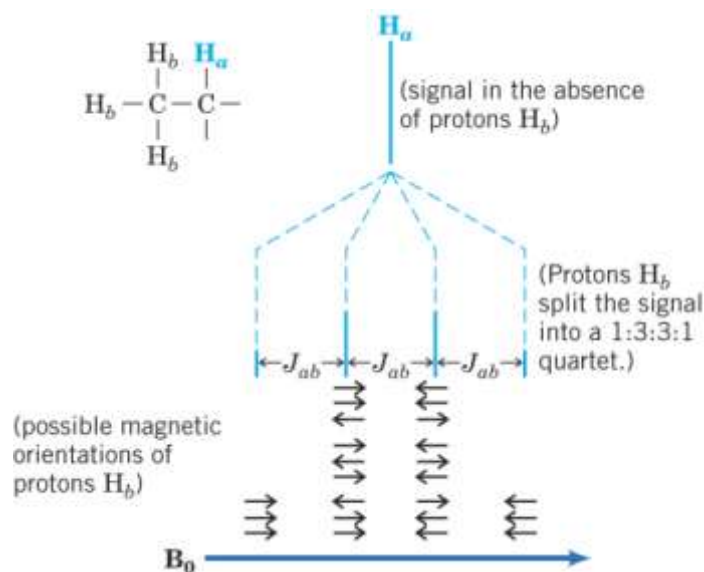
Slika 63. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Kao što je već pomenuto, ukoliko se dva susjedna protona H_b sprežu s H_a , postoje četiri kombinacije magnetskih momenata za dva H_b protona, pa se H_a se spreže u triplet s omjerom površina signala od 1:2:1 (Slika 64).



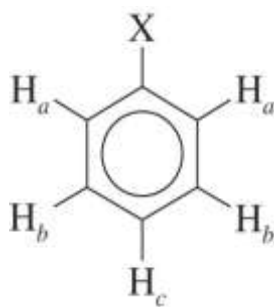
Slika 64. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Kada se tri susjedna protona sprežu s H_a , može se napisati 8 mogućih kombinacija magnetskih momenata za H_b , od toga četiri različite orijentacije postoje, tako da se H_a spreže u kvartet s intenzitetom signala od 1:3:3:1 (Slika 65).



Slika 65. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Što se spreznja u aromata tiče, ona mogu biti jako komplicirana, pogotovo kada je u pitanju monosupstituirani aromatski prsten, pa se tada se u NMR spektru umjesto jasnog signala vrlo često javlja kompleksni signal koji ima puno sprega, a odnosi se na pet vodika vezanih direktno na prsten. Općenito, složenija spreznja (kao i u slučaju monosupstituiranog aromatskog prstena) javljaju se ukoliko 2 različite susjedne skupine protona "cijepaju" treću skupinu protona.



Općenito, **Pascalovim trokutom** prikazani su relativni intenziteti multipleta za određeni broj ekvivalentnih jezgara, među kojima i već opisani triplet i kvartet (Slika 66).

n Multiplicity	Relative Intensity	Spins	Coupling Pattern
0 Singlet (s)	1		
1 Doublet (d)	1 1	$n = 1$ ↓ ↑	J
2 Triplet (t)	1 2 1		J J
3 Quartet (q)	1 3 3 1	$n = 2$ ↓↓ ↑↑	J J J
4 Quintet	1 4 6 4 1		
5 Sextet	1 5 10 10 5 1	$n = 3$ ↓↓↓ ↑↑↑	J J J J
6 Septet	1 6 15 20 15 6 1		
7 Octet	1 7 21 35 35 21 7 1		
8 Nonet	1 8 28 56 70 56 28 8 1		

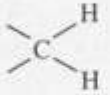
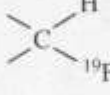
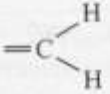
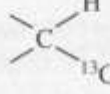
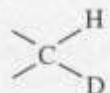
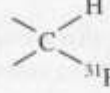

FIGURE 3.32 Pascal's triangle. Relative intensities of first-order multiplets; n = number of equivalent coupling nuclei of spin $1/2$ (e.g., protons).

Slika 66. Relativni intenzitet multipleta (n = broj ekvivalentnih jezgara (sa spinom $1/2$) koje se sprežu). (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Geminalna sprega

Geminalna sprega je sprega između dva geminalna protona (ili nekih drugih geminalnih jezgara), odnosno između dvije jezgre vezane na isti ugljik. Primjeri nekih geminalnih konstanti sprega (2J) dati su u **Tablici 6** (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).

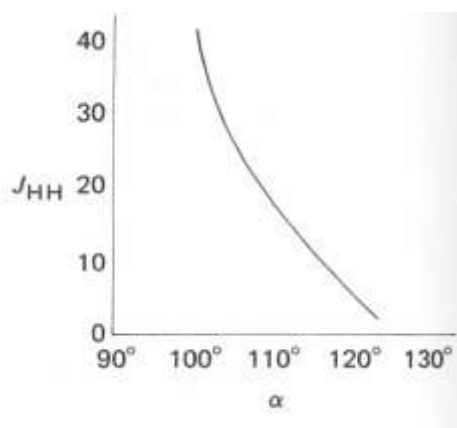
Tablica 6:

	-9 to -15 Hz		~50 Hz ^a
	0 to 2 Hz		~5 Hz ^a
	~2 Hz ^a		7 - 14 Hz
	~160 Hz ^a		

^aAbsolute values.

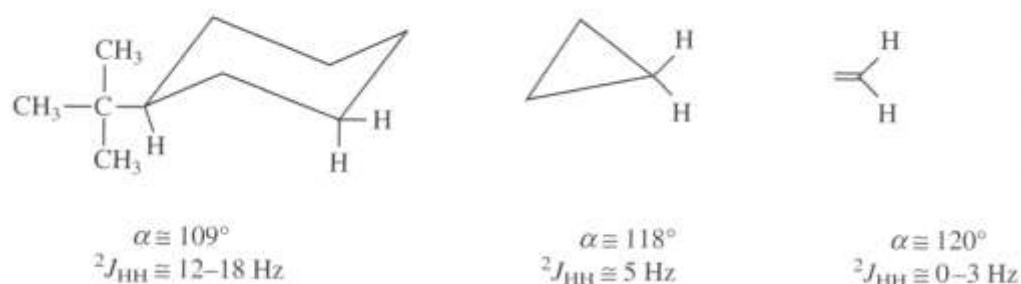
Geminalne sprege pojavljuju se u spektru samo onda kada dva protona koji su na istom ugljiku dođu u rezonanciju kod različitih frekvencija. Geminalne CH₂ sprege kroz dvije veze ovise o H-C-H kutu, pa tako metilenske skupine u fuzioniranom cikloheksanu pokazuju 2J ~12 -18 Hz, u ciklopropanu 2J ~ 5 Hz, a terminalni protoni =CH₂ imaju jako male konstante sprega od 2J ~0 - 3 Hz. Općenito, elektronegativni supstituenti smanjuju geminalne konstante sprege, dok ih sp^2 ili sp hibridizirani C-atomi povećavaju. Geminalne konstante su obično negativne brojke ali se na predznak ne obraća pozornost, bitna je apsolutna vrijednost veličine sprege.

Na slici 67 vidi se ovisnost veličine geminalne konstante sprege ${}^2J_{\text{HCH}}$ o HCH vevnom kutu α .



Slika 67. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).


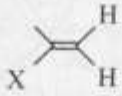

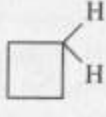

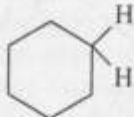
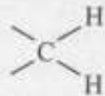
Na slici 68 dati su primjeri nekih geminalnih konstanti sprege ${}^2J_{\text{HCH}}$. Vidi se da se povećanjem kuta smanjuje veličina ${}^2J_{\text{HCH}}$.



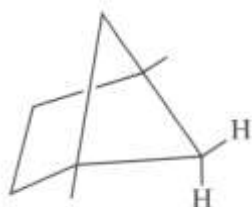
Slika 68. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).

U nekim slučajevima nema sprežanja spinova (niti geminalne konstante sprege), a to je ili uslijed postojanja ravnine simetrije ili uslijed mogućnosti slobodne rotacije koja geminalne protone čini ekvivalentnima.

Tablica 7

TABLE 5.3 VARIATIONS IN ${}^2J_{\text{HH}}$ WITH HYBRIDIZATION AND RING SIZE						
						
+2	-2	-4	-9	-11	-13	-9 to -15 Hz

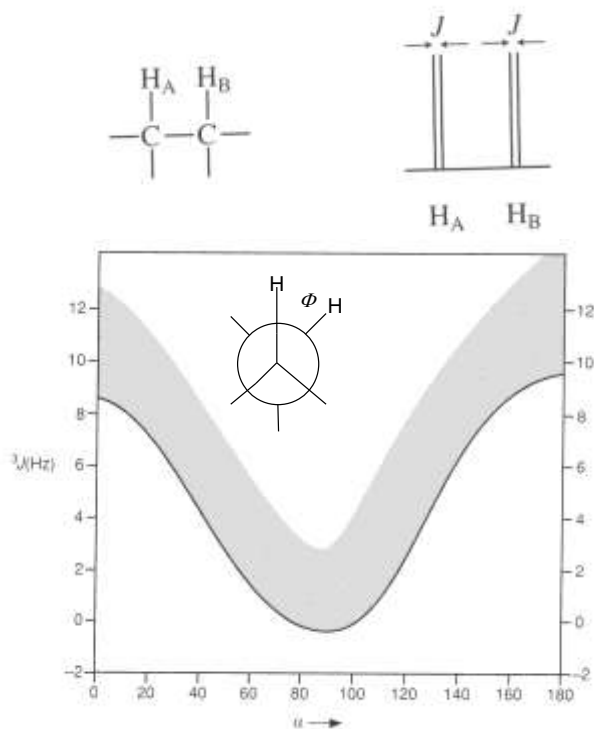
Kako se i iz tablice 7 vidi, geminalne konstante sprega ipak postoje u pojedinim slučajevima, (npr. kod cikličkih spojeva) iako smo ranije naveli da protone na istom ugljiku možemo smatrati 1 skupinom u kojoj nema spin-spin sprege između njih. Ipak, kada je riječ o konformacijski-rigidnim cikličkim sustavima kao što su biciklički spojevi (biciklo[2.1.1]heksan), geminalna konstanta sprega postoji.



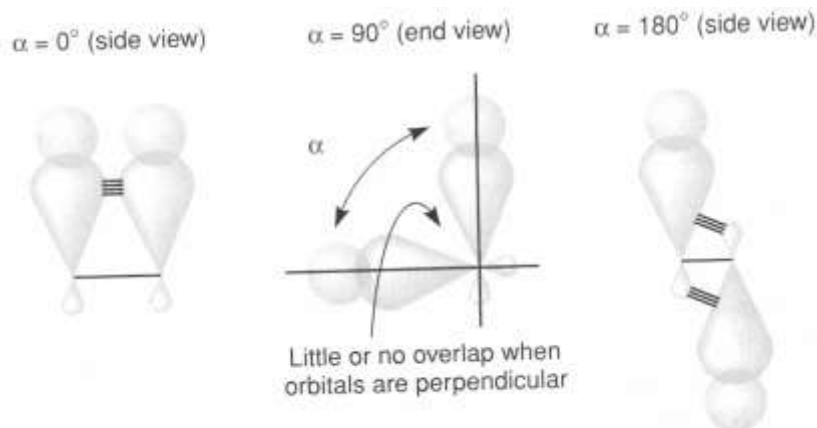
$${}^2J = -5 \text{ Hz}$$

Vicinalna sprege (3J)

Karplusova krivulja (Slika 69) predstavlja aproksimativni odnos konstante sprege 3J o diedarskom kutu. Osim diedarskog kuta (Slika 70) ima i drugih faktora koji utječu na veličinu vicinalne konstante sprege a to su duljina veze, valentni kutevi te elektronegativnost bilo kojeg supstituenta vezanog na ugljikove atome (Slika 71).



Slika 69. Karplusova krivulja. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).

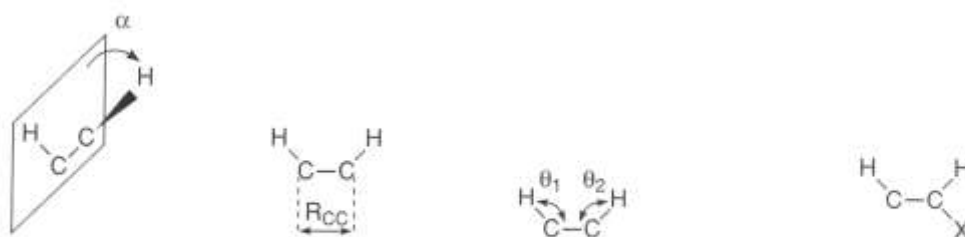
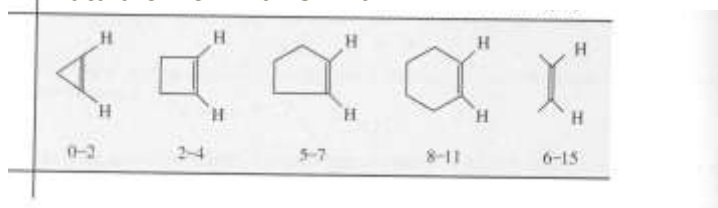


Slika 70. Nema preklapanja (ili minimalno) ukoliko su orbitale okomite jedna u odnosu na drugu (kod kuta od $\alpha = 90^\circ$). (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).

Dodatni primjeri nekih konstanti sprega (3J)

H-C-C-H	6-8 Hz	H-C-C-H	<i>cis</i> : 6-15 Hz
^{13}C -C-C-H	5 Hz	H-C-C- ^{19}F	<i>trans</i> : 13-18 Hz
^{19}F -C-C-H	5-20 Hz	^{19}F -C-C- ^{19}F	<i>cis</i> : 18 Hz
^{19}F -C-C- ^{19}F	-3 to -20		<i>trans</i> : 40 Hz
^{31}P -C-C-H	13 Hz		<i>cis</i> : 30-40 Hz
^{31}P -O-C-H	5-15 Hz		<i>trans</i> : -120 Hz

Razlike u konstantama sprega (3J [Hz]) ovisno o valentnom kutu u cikličkim alkenima



diedarski kut

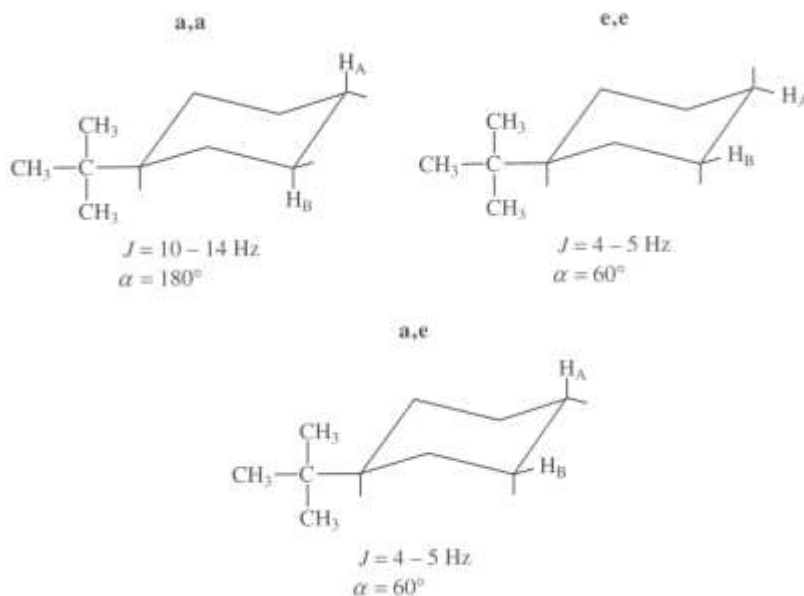
duljina veze

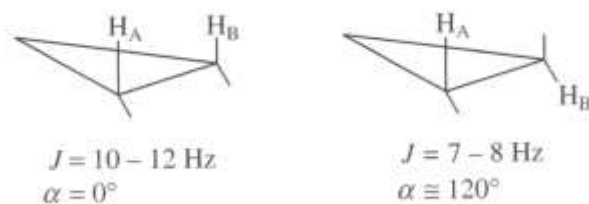
valentni kut

elektronegativni supstituenti

Slika 71. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).

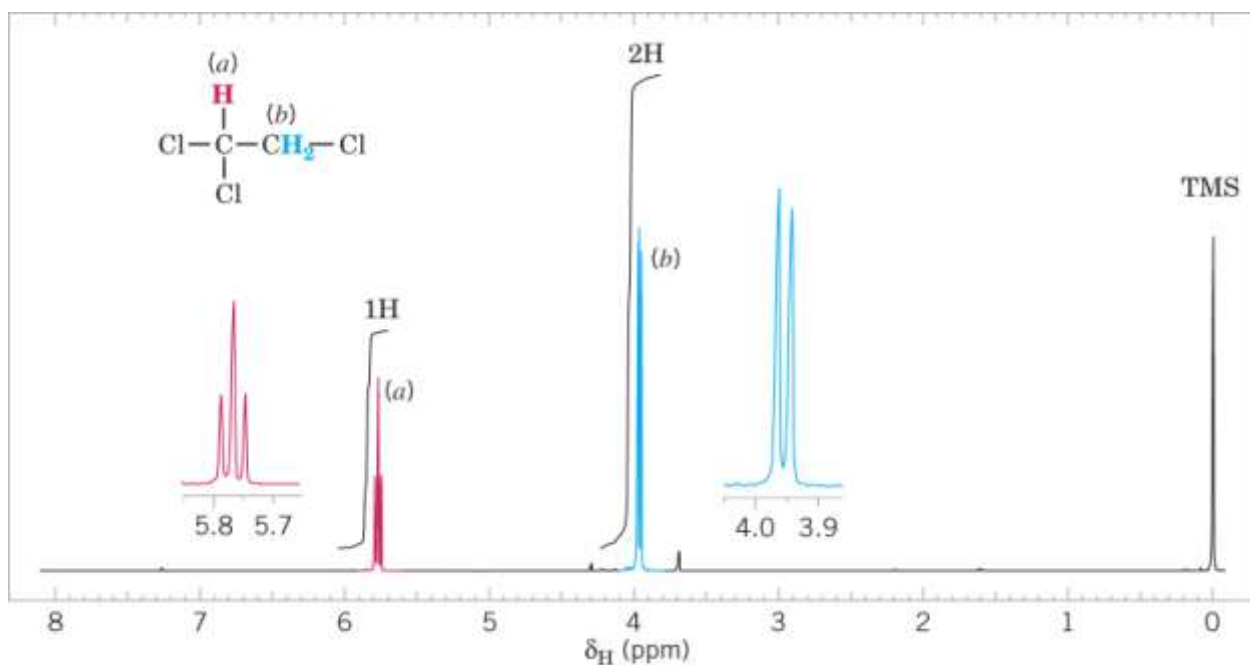
Na slici 72 prikazana je Karplusova ovisnost na rigidnoj strukturi cikloheksana i ciklopropana.





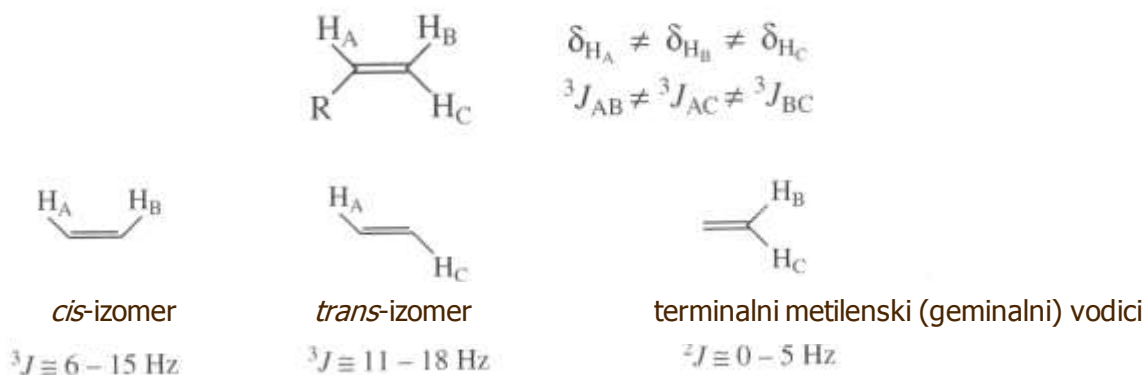
Slika 72. Cikloheksan i ciklopropan kao konformacijski rigidne strukture. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Na sljedećem primjeru, lijepo se mogu raspoznati vicinalne sprege između jezgara udaljenih preko tri kovalentne veze (Slika 73).

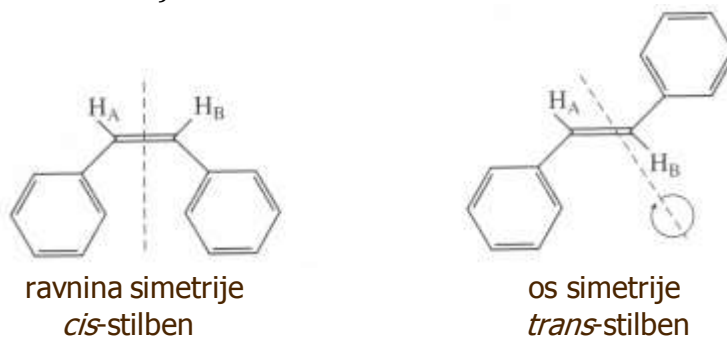


Slika 73. Primjer vicinalnih konstanta sprege ($0 < J_{\text{vic}}$ (ili 3J) $> 20 \text{ Hz}$) na primjeru trisupstituiranog alkilhalogenida. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

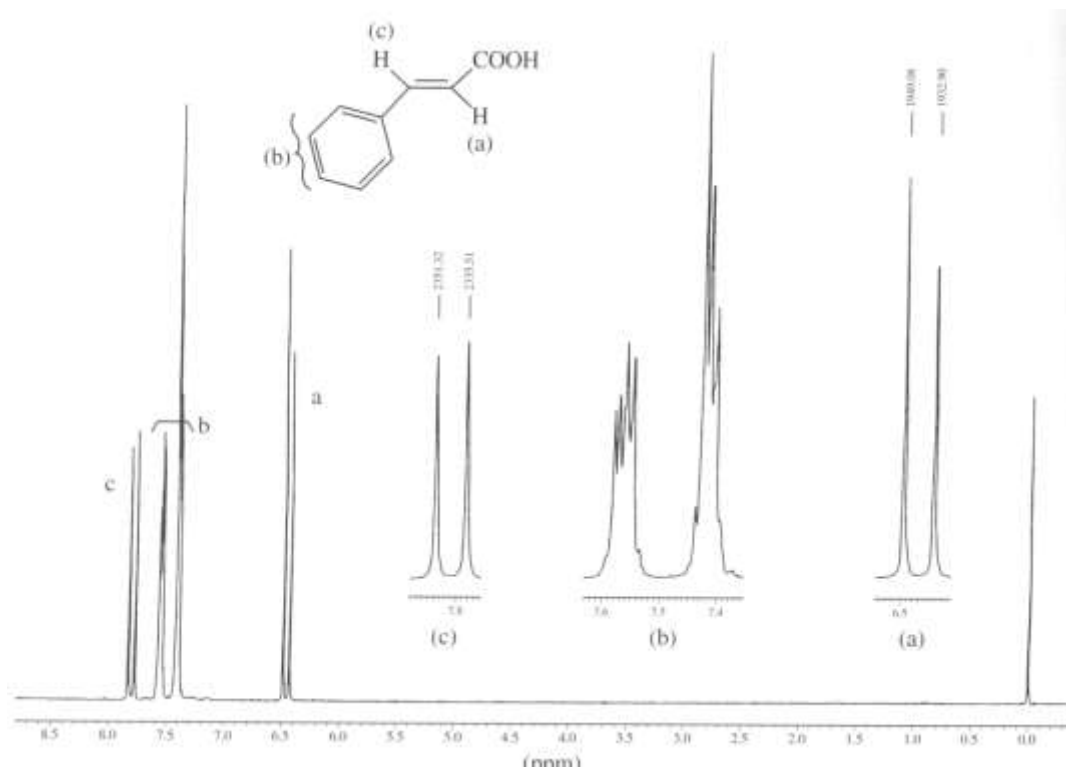
Postojanje *cis*- i *trans*-izomera odnosno *cis-trans* izomeriju jako lako možemo definirati protonskim NMR-om i karakterističnim vicinalnim konstantama sprege. Postoji vrlo jasna razlika u konstantama sprezanja u *cis*- i *trans*-izomerima na osnovu kojih i jedino na osnovu kojih možemo vrlo lako zaključiti o kom se izomeru radi ili o kojem omjeru izomera u smesi se radi.



U oba geometrijska izomera stilbena, vinilni protoni u protonskom NMR spektru daju samo singletni rezonancijski pik bez sprezanja, jer molekula ili ima ravninu simetrije (*cis*-izomer) ili os simetrije (*trans*-izomer).



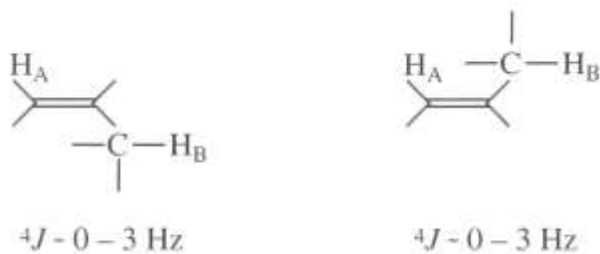
Na slici 74 prikazan je ^1H NMR spektar nezasićene karboksilne kiseline i sprezanje dva vicinalna protona na *trans*-konfiguraciji dvostruke veze.

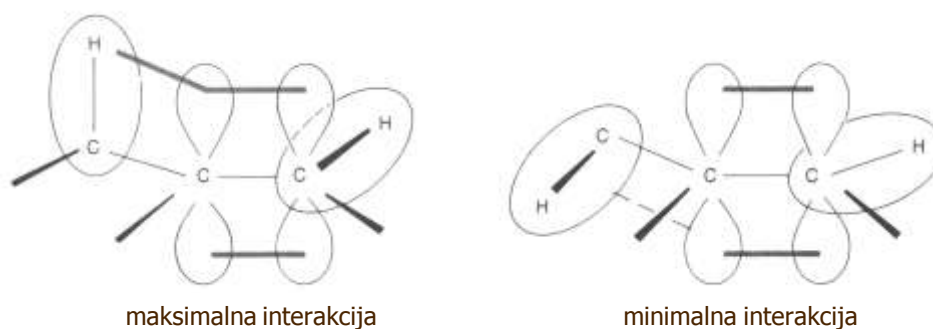


Slika 74. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).

Sprege dalekog doseg (4J-n)

Kada govorimo o spregama dalekog doseg, mislimo na sprege preko više od tri kovalentne veze i te sprege se ne vide uvijek, već samo u nekim specifičnim situacijama, kao što je na primjer struktura alilne skupine, pa tada govorimo o alilnom sprezanju. Veličina alilne sprege ovisi o intenzitetu preklapanja orbital (Slika 75).



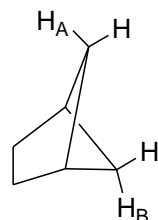


Slika 75. Raspored u prostoru s maksimalnim i minimalnim alilnim sprežanjem. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).

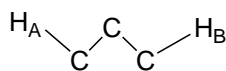
Navest ćemo neke primjere sprege dalekog doseg (*long range coupling*) i uobičajene veličine tih sprege unutar različitih sustava kod kojih su one vidljive, kao što su alilni sustavi ili aromatski sustavi:

- alilne sprege (**H-C-C=C-H**) : 4J oko 1,6 Hz
- butadien: 5J oko 1,3 Hz
- **meta**-sprega u benzenu: 1-3 Hz
- **para**-sprega u benzenu: 0-1 Hz
- 5-člani heteroaromatski spoj: 4J je 0-2 Hz

Vrlo specifičan slučaj velike sprege dalekog doseg je rigidna biciklička zasićena struktura u kojoj je moguće detektirati protonskom NMR spektroskopijom spregu dalekog doseg preko četiri kovalentne veze, ali isključivo ukoliko se dva protona nalaze na krajevima tzv. "W konformacije".

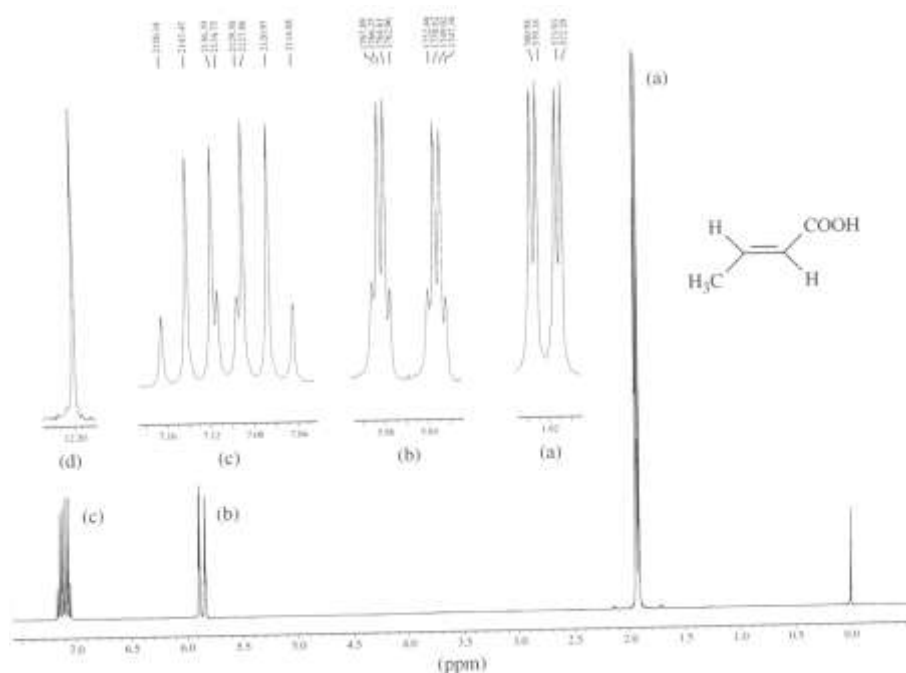


$$J_{A,B} = 7 \text{ Hz}$$



"W konformacija" 4 σ veza između H_A i H_B

Na slici 76 dat je primjer protonskog NMR spektra krotanske kiseline u kojem su vidljive male sprege dalekog dosegga.



Slika 76. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).

Keto-enolna tautomerija se također može detektirati protonskom NMR spektroskopijom, uspoređujući integrale karakterističnih protona za pojedini tautomer, te se na osnovu integrala može dobiti i podatak o udjelu tautomera u ravnoteži (Slika 77).

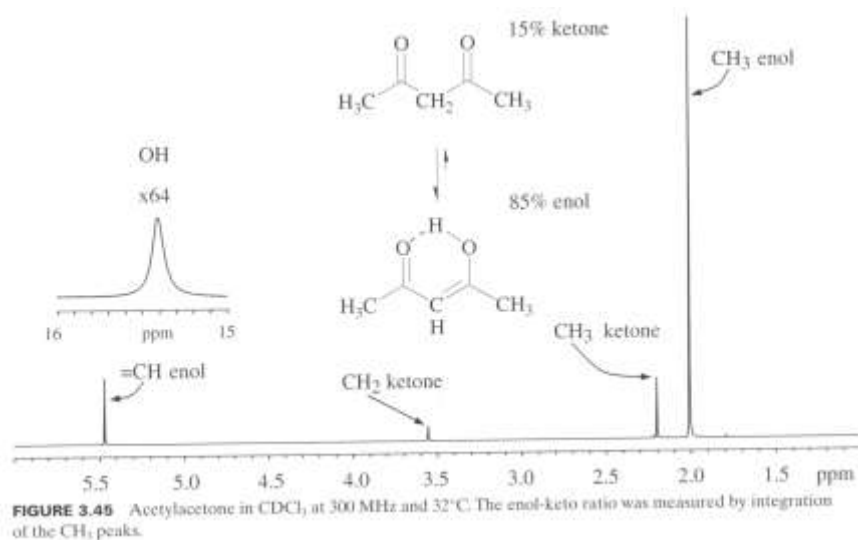
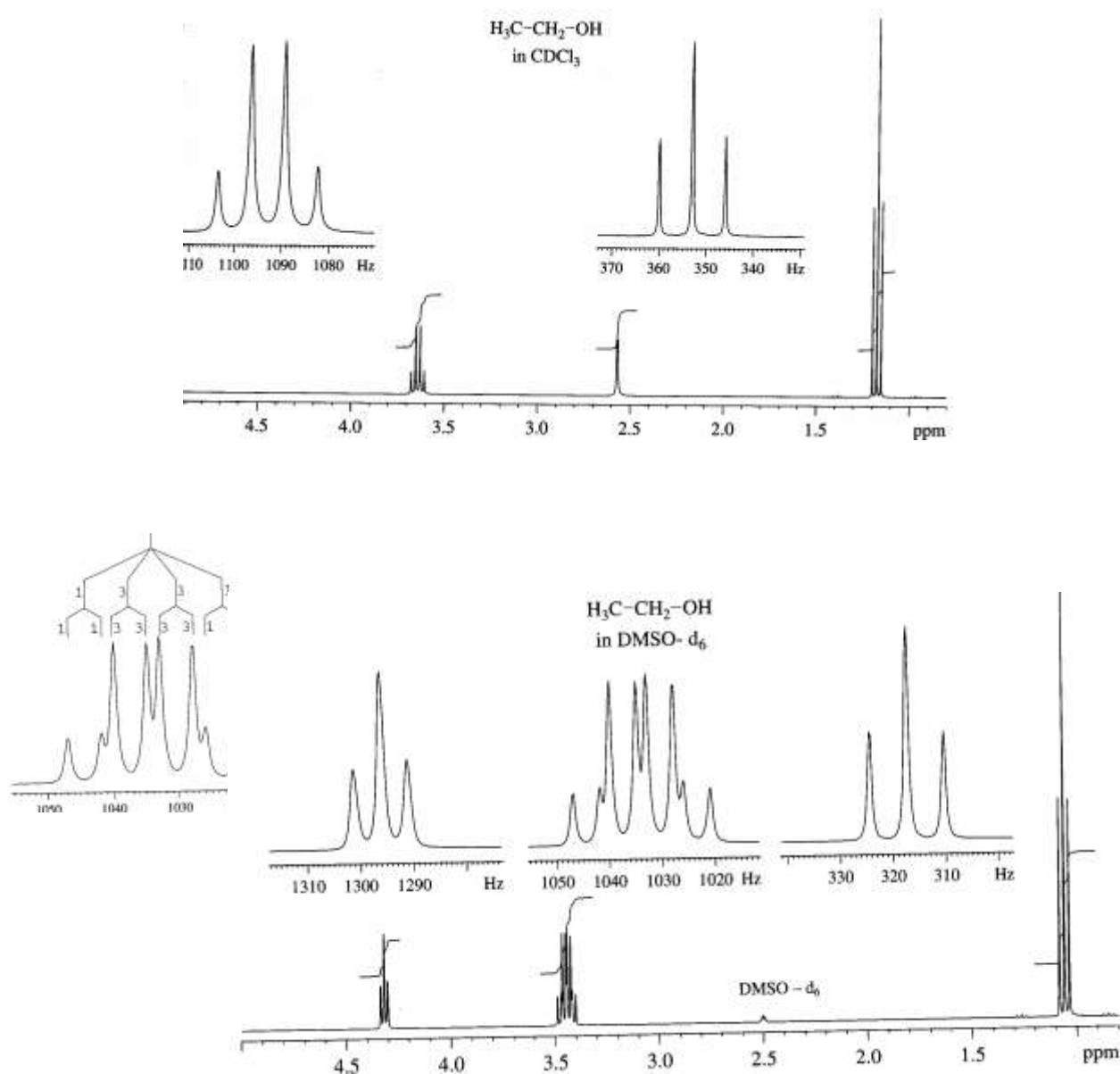


FIGURE 3.45 Acetylacetone in CDCl_3 at 300 MHz and 32°C . The enol-keto ratio was measured by integration of the CH_3 peaks.

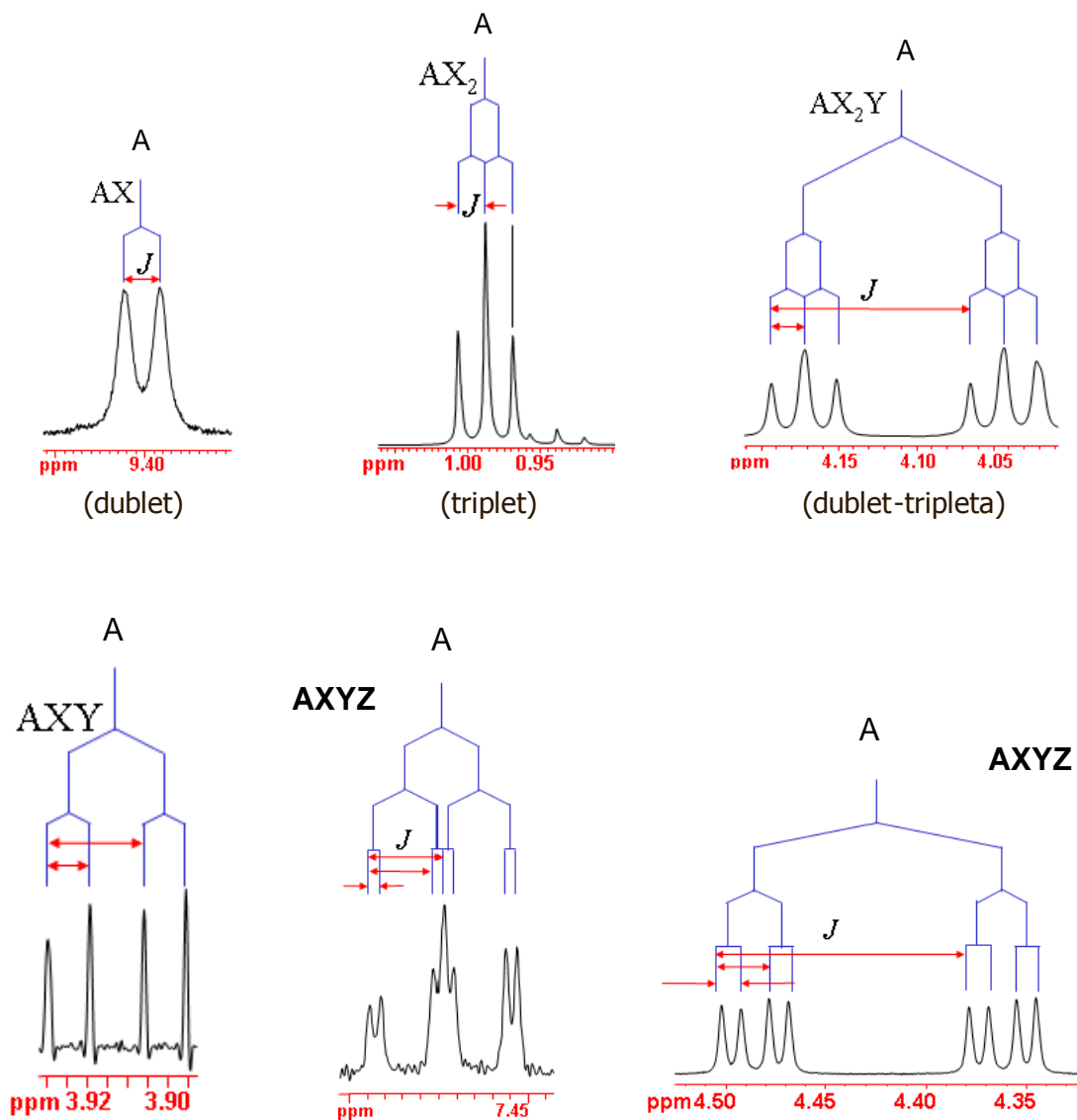
Slika 77. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).

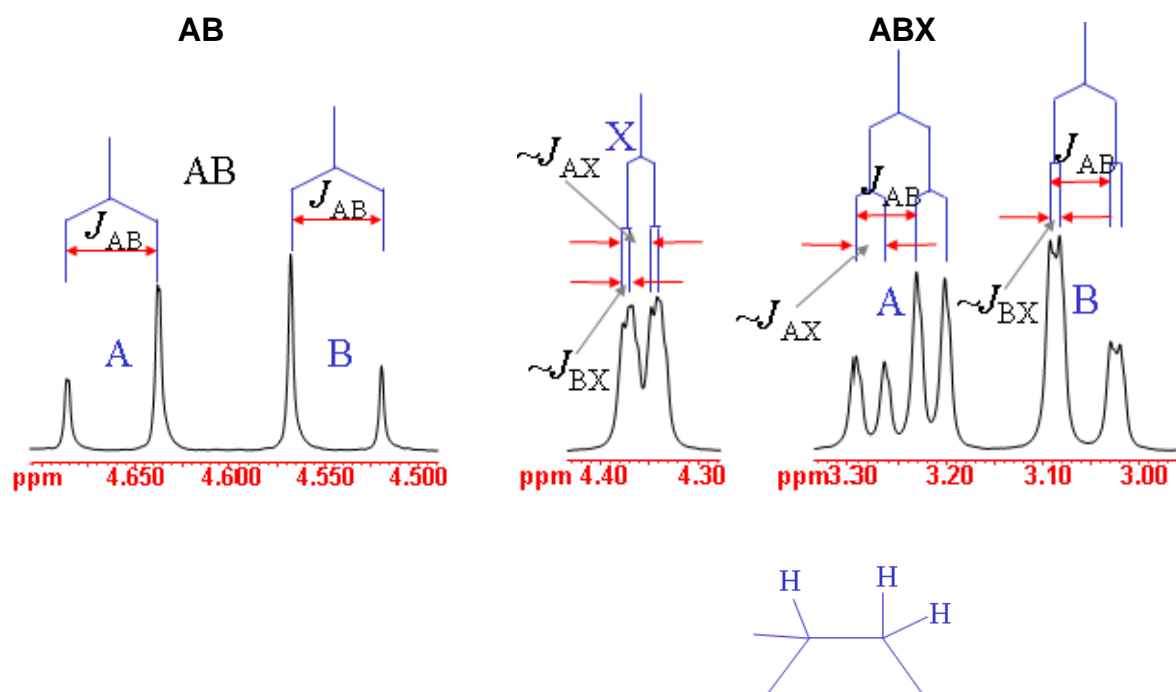
Na sljedećoj slici 78 dana je usporedba spektra etanola snimljena na 300 MHz, nakon što je uzorak u otapalu ostavljen na sobnoj temperaturi na zraku preko noći, te se iz tog razloga uzorak navlažio, ali je i sam kloroform kao otapalo nepotpuno suho. Isti spoj etanol snimljen u suhom dimetilsulfoksidu (DMSO) je složeniji, jer se zbog odsustva vodikovih veza u koje je uključen proton hidroksilne skupine, vidi više sprega, pa su i signali složeniji.



Slika 78. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.).

U nastavku su prikazani signali protona A u raznim tipovima sustava/ sprezanja protona A i protona B (koji je po kemijskom pomaku blizak protonu A) i protonima X, Y i Z (koji su po kemijskom pomaku različiti od protona A):





Kao što smo već kod i prije pominjali, kemijski pomak (δ /ppm) se mijenja ovisno o elektronskoj gustoći oko protona, odnosno uslijed induktivnog efekta. Elektronegativne skupine uz C-H sustav smanjuju elektronsku gustoću oko protona, pa kažemo da je proton manje zaklonjen (ili nezaklonjen) i kemijski pomak se povećava, što se može vidjeti i u apsolutnom iznosu na vrijednostima ispod.

Spoj, CH_3X	CH_3F	CH_3O H	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(\text{CH}_3)_4$ Si
X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
elektronegativnost X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
kemijski pomak, δ / ppm	4.26	3.4	3.05	2.68	2.16	0.23	0

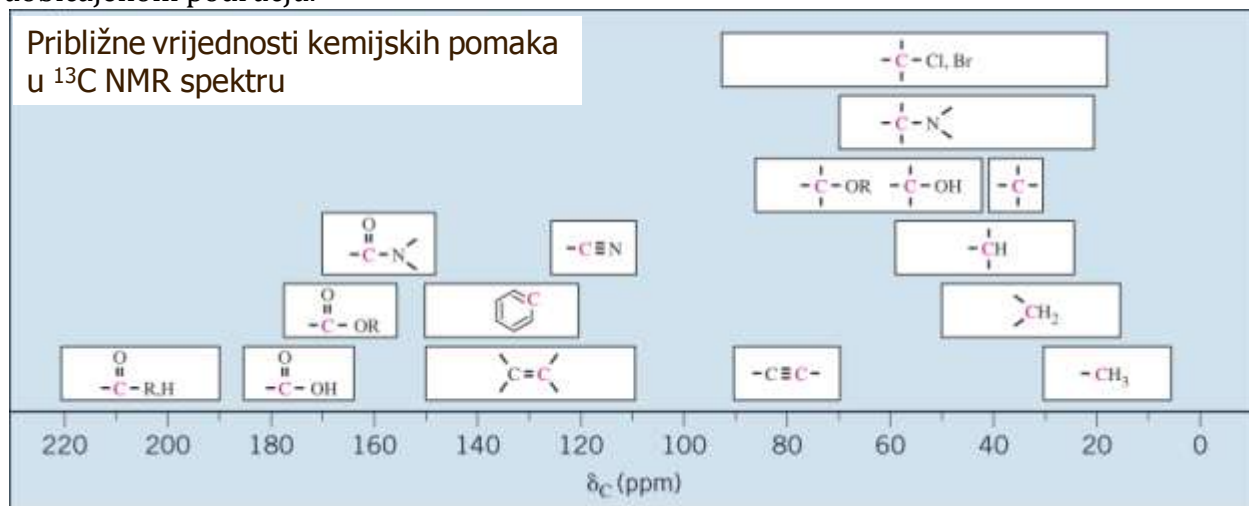
Ove induktivne efekte osjećaju i drugi protoni u lancu ali utjecaj znatno opada s udaljenosti od elektronegativne skupine.

^{13}C nuklearna magnetska rezonancija (^{13}C NMR)

Izotop ^{13}C obuhvaća 1,1% ugljika iz prirodnih izvora. ^{12}C nema magnetski spin i ne daje NMR signal. U spektrima ^{13}C nuklearne magnetske rezonancije, jedan pik se vidi za svaki ugljikov atom koji se od ostalih razlikuje prema kemijskoj okolini. Inače, ugljik-ugljik sprege su vrlo rijetke, dok se ^1H i ^{13}C jezgre međusobno također sprežu. Proces uklanjanja sprege jezgre ^1H s ugljikovom jezgrom na koju je vezan, naziva se "broadband (BB) proton decoupling". Većina ^{13}C NMR spektara, uslijed toga, pokazuje samo jedan pik za svaki pojedini ugljik, jer se pokazalo da je detekcija ugljika puno jasnijaa i točnija nego kada su i vodik-ugljik sprege uključene.

Kao i u ^1H NMR spektroskopiji, kemijski pomaci u ^{13}C NMR spektrima ovise o elektronskoj gustoći oko jezgre ugljika. Opadanje elektronske gustoće uzrokuje pomak signala u niže magnetsko polje (*desheilding*), dok povećanje elektronske gustoće uzrokuje pomak u više magnetsko polje (*sheilding*). Uslijed širokog područja kemijskih pomaka, vrlo je rijetko slučajno podudaranje ^{13}C signala ukoliko imaju barem minimalnu razliku u kemijskoj okolini kojom su okruženi. Grupa od 3 linije pikova na δ 77 ppm potječe od uobičajenog NMR signala deuteriranog kloroforma kao otapala i ne treba se uzimati u obzir pri određivanju strukture neke molekule. Za razliku od protonske nuklearne magnetske rezonancije, u ^{13}C NMR spektroskopiji NE vrijedi isto pravilo, odnosno veličina signala za C-atom nije proporcionalna broju C-atoma. Razlog tome je da je brzina relaksacije ugljikovih atoma direktno vezanih na vodikove atome puno veća nego ugljikovih atoma koji nisu tako vezani (moguće je povećati intenzitet slabih signala dodatkom paramagnetskih soli, koje ubrzavaju relaksaciju).

Na slici 79 dana su područja u kojima se pojavljuju neki od ugljika u karakterističnoj kemijskoj okolini, pa se temeljem toga može i očekivati neki signal pojedinog ugljika u uobičajenom području.



Slika 79. Približne vrijednosti kemijskih pomaka u ^{13}C NMR spektru. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Da bi se vidio smisao uklanjanja proton-ugljik sprega iz NMR spektra, na slici 80 dat je paralelno "proton-coupled" spektar (gore, sa spregama) i "proton-decoupled" (dolje, bez sprega) ^{13}C NMR spektar etilfenilacetata, gdje se vidi prednost odsustva sprega i time i puno jasniji signali za identifikaciju.

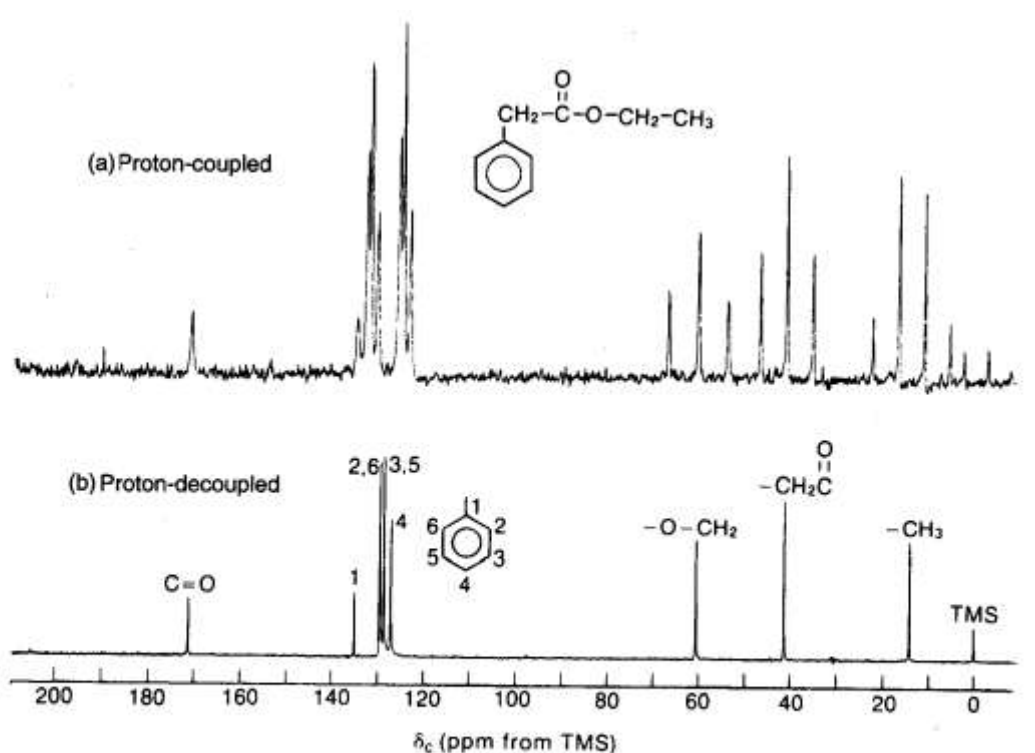


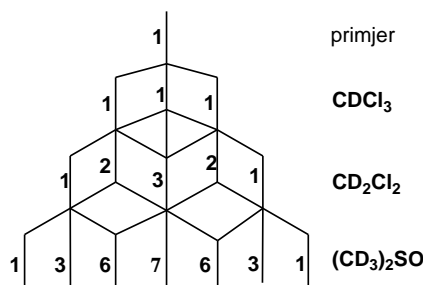
FIGURE 4.4 Ethyl phenylacetate. (a) The proton-coupled ^{13}C spectrum (20 MHz). (b) The proton-decoupled ^{13}C spectrum (20 MHz). (From Moore, J. A., and D. L. Dalrymple, *Experimental Methods in Organic Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1976.)

Slika 80. (Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

Deuterirana otapala

- otapalo CDCl_3 - u protonskom spektru pokazuje singlet na δ 7,26 ppm, što je posljedica malih količina CHCl_3 u CDCl_3 ; u ^{13}C spektru javlja se kao triplet (u omjeru 1:1:1) na δ 77 ppm kao posljedica cijepanja ^{13}C pika s deuterijem [multiplicitet = $2nI+1 = 2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$];
- otapalo $(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$ - dimetil- d_6 -sulfoksid (DMSO) - u protonskom spektru kvintet na δ 2,49 ppm kao posljedica malih količina $\text{HCD}_2\text{-S(=O)-CD}_3$ [**H** cijepan s 2 deuterija; multiplicitet = $2nI+1 = 2 \times 2 \times 1 + 1 = 5$]; u ^{13}C spektru septet na δ 39,7 (1:3:6:7:6:3:1) [multiplicitet: $2nI+1 = 2 \times 3 \times 1 + 1 = 7$].

U nastavku je temeljem gore navedenog, prikazan dijagram Pascalovog trokuta za deuterirana otapala, kao i kemijski pomaci i multipliciteti cijelog niza deuteriranih otapala, o kojima treba voditi računa kod identificiranja signala u ^{13}C NMR spektrima, kako se ne bi pripisali analiziranom uzorku.



**THE ^{13}C CHEMICAL SHIFTS, COUPLINGS, AND MULTIPLICITIES
APPENDIX A OF COMMON NMR SOLVENTS**

Structure	Name	δ (ppm)	$J_{\text{C-D}}$ (Hz)	Multiplicity ^a
CDCl_3	Chloroform- d_1	77.0	32	Triplet
CD_3OD	Methanol- d_4	49.0	21.5	Septet
CD_2SOCD_3	DMSO- d_6	39.7	21	Septet
	DMF- d_7	30.1	21	Septet
		35.2	21	Septet
		167.7	30	Triplet
C_6D_6	Benzene- d_6	128.0	24	Triplet
	THF- d_4	25.2	20.5	Quintet
		67.4	22	Quintet
	Dioxane- d_8	66.5	22	Quintet
	Pyridine- d_5	123.5 (C-3,5)	25	Triplet
		135.5 (C-4)	24.5	Triplet
		149.2 (C-2,6)	27.5	Triplet
	Acetone- d_6	29.8 (methyl)	20	Septet
		206.5 (carbonyl)	<1	Septet ^b
CD_3CN	Acetonitrile- d_3	1.3 (methyl)	32	Septet
		118.2 (CN)	<1	Septet ^b
CD_3NO_2	Nitromethane- d_3	60.5	23.5	Septet
$\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$	Ethanol- d_6	15.8 (C-2)	19.5	Septet
		55.4 (C-1)	22	Quintet
$(\text{CD}_3\text{CD}_2)_2\text{O}$	Ether- d_{10}	13.4 (C-2)	19	Septet
		64.3 (C-1)	21	Quintet
$[(\text{CD}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{O}$	HMPA- d_{18}	35.8	21	Septet
$\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$	Acetic acid- d_4	20.2 (C-2)	20	Septet
		178.4 (C-1)	<1	Septet ^b
CD_2Cl_2	Dichloromethane- d_2 (Methylene chloride- d_2)	53.1	29	Quintet

^a Triplet intensities = 1:1:1, quintet = 1:2:3:2:1, septet = 1:3:6:7:6:3:1.

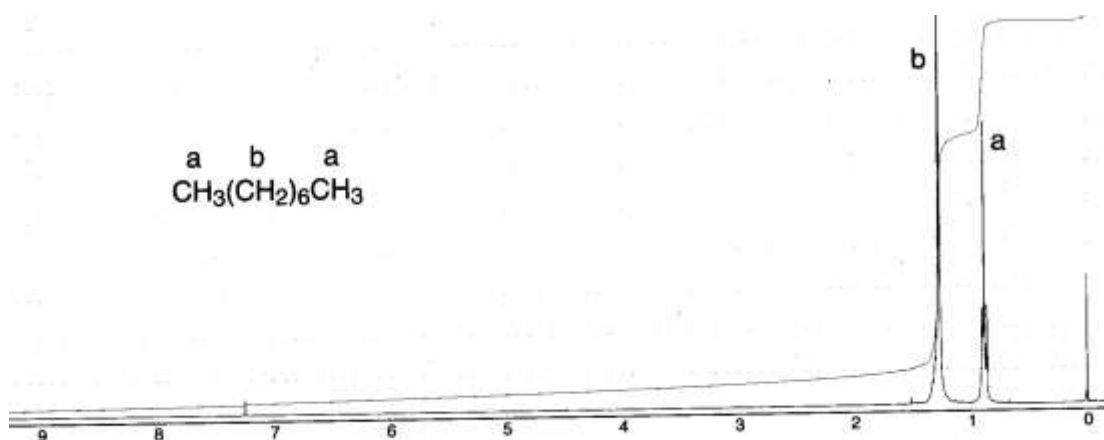
^b Unresolved, long-range coupling.

Source: Breitmaier, E., and Voelter, W. (1987). *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3rd ed. New York: VCH, p. 109; with permission. Also Merck & Co., Inc.

(Izvor: D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.)

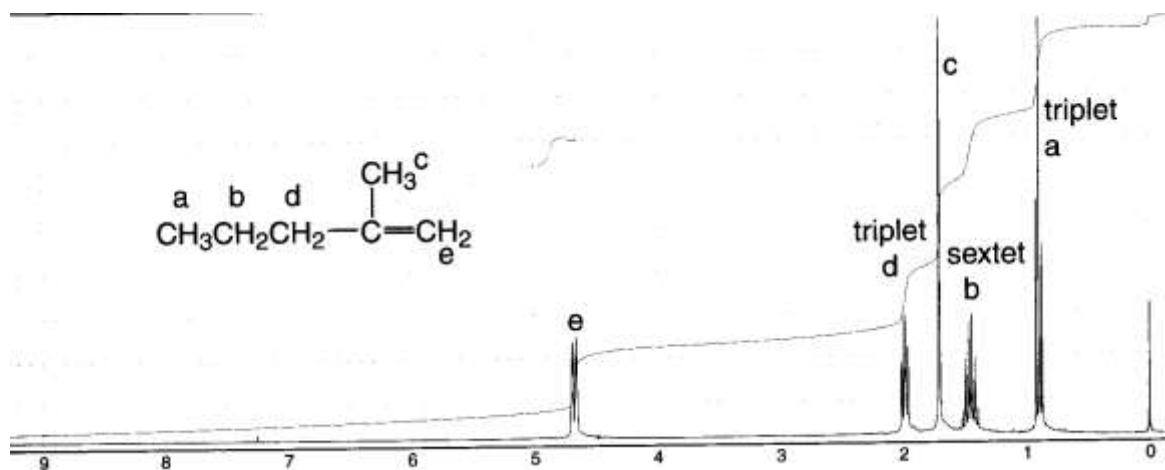
U nastavku su prikazani riješeni protonski spektri konkretnih molekula iz različitih skupina organskih spojeva s pripadajućim oznakama na strukturama, koji mogu poslužiti za vježbu, uz komentar o karakteristikama svake skupine spojeva. Izvor svih primjera je literatura D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.

Primjer 1 - Alkani: Alkani imaju općenito tri različite vrste vodika, metilne, metilenske i metinske, i svaki tip se u spektru javlja u svom karakterističnom području (Slika 81).



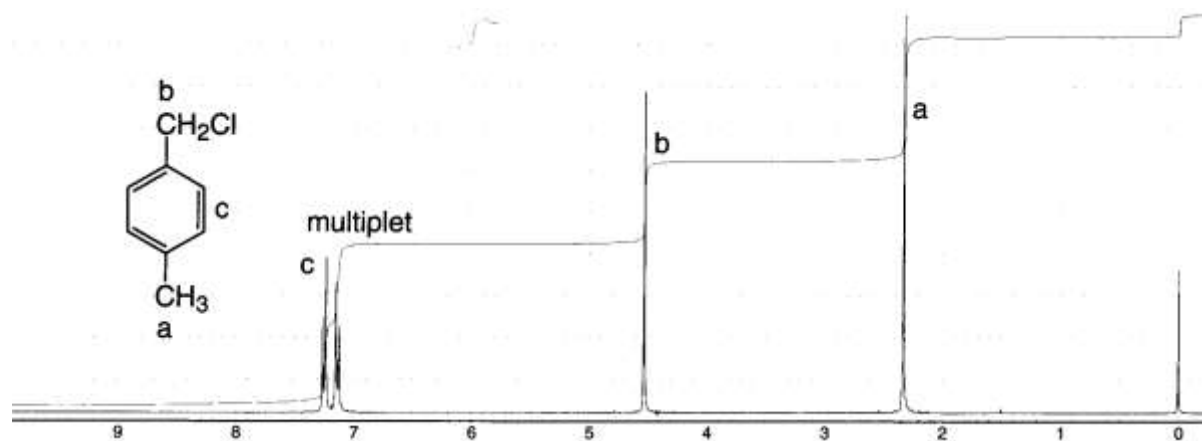
Slika 81. ^1H NMR spektar molekule oktana.

Primjer 2 - Alkeni: Alkeni imaju općenito dvije vrste vodika: vinilne (koji su direktno vezani na dvostruku vezu) i alilne (vezane na α ugljik, ugljik koji je vezan na dvostruku vezu). Svaki tip vodika ima svoje karakteristično područje u NMR spektru (Slika 82).



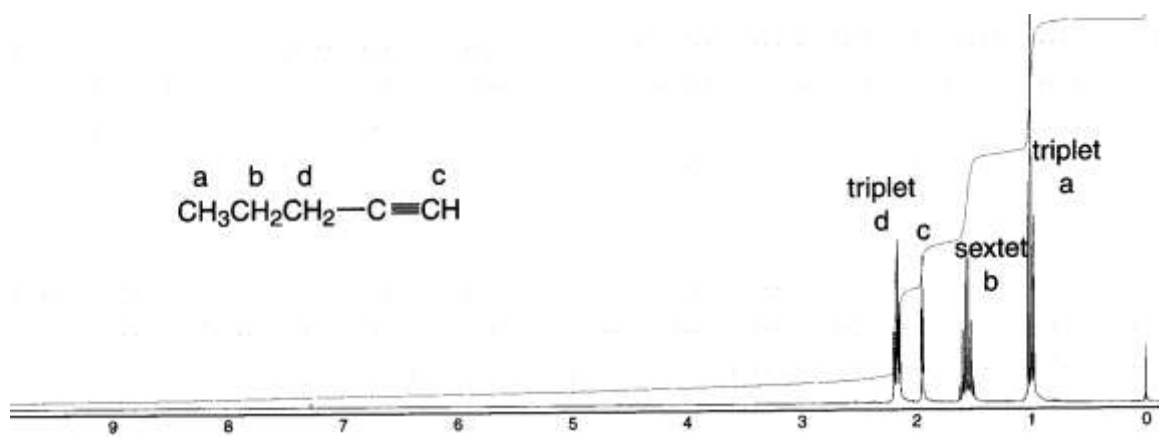
Slika 82. ^1H NMR spektar molekule 2-metil-1-pentena.

Primjer 3 - Aromatski spojevi: Aromati imaju dva karakteristična tipa vodika: vodike aromatskog prstena (direktno vezane na benzensku jezgru) i benzilne vodike (Slika 83).



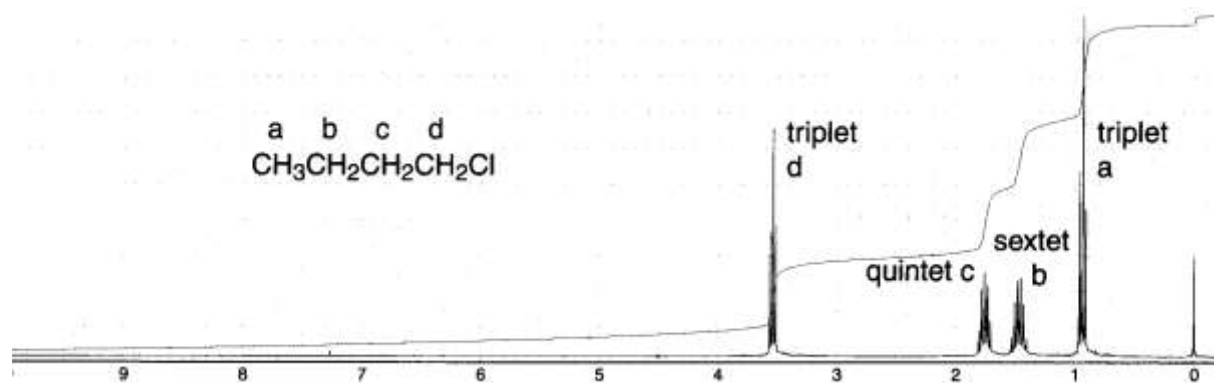
Slika 83. ^1H NMR spektar molekule α -klor-*p*-ksilena.

Primjer 4 - Alkini: Terminalni alkini (oni koji imaju trostruku vezu na kraju lanca) će pokazivati acetilenski vodik kao i α vodike koji se nalaze na ugljiku vezanom na trostruku vezu (Slika 84).



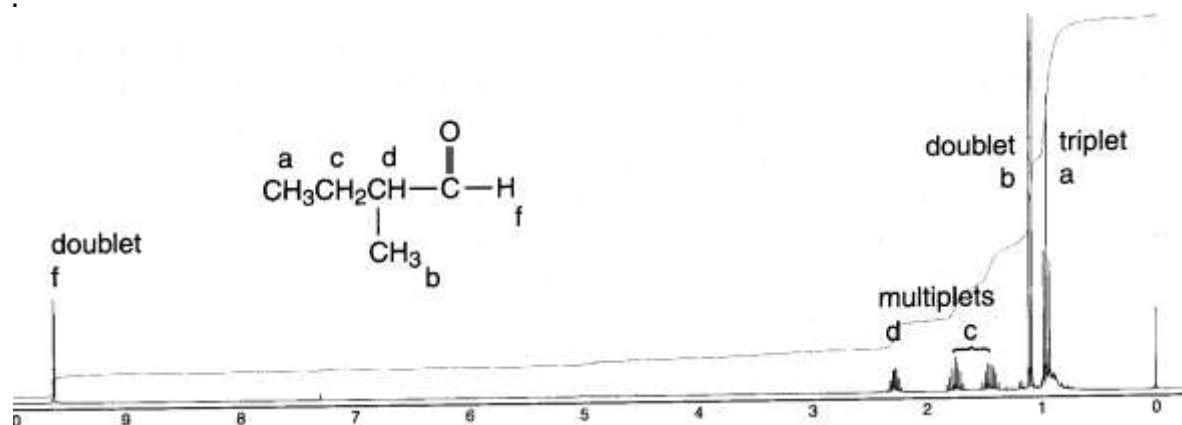
Slika 84. ^1H NMR spektar molekule 1-pentina.

Primjer 5 - Alkil-halogenidi: U alkil-halogenidima α -vodik (onaj koji je vezan na isti ugljik kao i halogen) bit će u nešto nižem polju ("deshielded") (Slika 85).



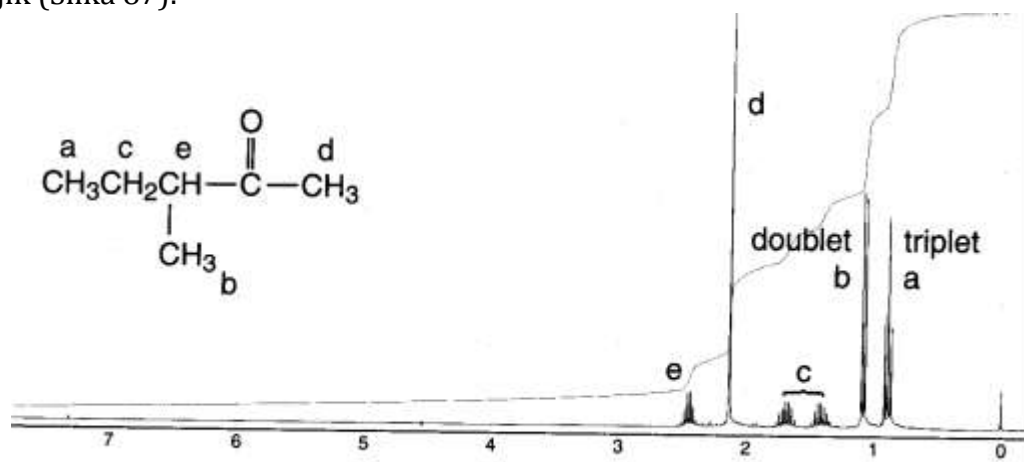
Slika 85. ^1H NMR spektar 1-klorbutana.

Primjer 6 - Aldehidi: U molekuli aldehida postoje dva tipa vodika: aldehidni vodik i α -vodici (oni vodici koji su vezani na isti ugljik na koji je vezana i karbonilna skupina) (Slika 86)



Slika 86. ^1H NMR spektar 2-metilbutiraldehida.

Primjer 7 - Ketoni: Ketoni posjeduju samo jedan tip vodikovih atoma, one koji su vezani na α -ugljik (Slika 87).



Slika 87. ^1H NMR spektar molekule 3-metil-2-pentanona.