

SPIS TREŚCI

ROZDZIAŁ 1 SPEKTROMETRIA MAS 1

1.1 Wstęp 1

1.2 Aparatura 2

1.3 Metody jonizacji 2

- 1.3.1 Metody jonizacji w fazie gazowej 3
 - 1.3.1.1 Jonizacja elektronami 3
 - 1.3.1.2 Jonizacja chemiczna 3
- 1.3.2 Desorpcyjne metody jonizacji 4
 - 1.3.2.1 Desorpcja polem 4
 - 1.3.2.2 Bombardowanie szybkimi atomami 4
 - 1.3.2.3 Desorpcja plazmowa 5
 - 1.3.2.4 Desorpcja laserowa 6
- 1.3.3 Ewaporacyjne metody jonizacji 6
 - 1.3.3.1 Termosprej 6
 - 1.3.3.2 Elektrosprej 6

1.4 Analizatory mas 8

- 1.4.1 Spektrometry mas z sektorem magnetycznym 9
- 1.4.2 Kwadrupolowe spektrometry mas 10
- 1.4.3 Pułapka jonów 10
- 1.4.4 Spektrometr mas czasu przelotu 12
- 1.4.5 Spektrometr mas z transformacją Fouriera 12
- 1.4.6 Tandemowa spektrometria mas 12

1.5 Interpretacja widm mas z jonizacją elektronami 13

- 1.5.1 Rozpoznawanie piku jonu molekularnego 14
- 1.5.2 Określanie wzoru cząsteczkowego 14
 - 1.5.2.1 Jon molekularny i jony izotopowe 14
 - 1.5.2.2 Wysokorozdzielczy pomiar masy jonu molekularnego 15
- 1.5.3 Zastosowanie wzoru cząsteczkowego. Wskaźnik niedoboru wodoru 16
- 1.5.4 Fragmentacja 17
- 1.5.5 Przegrupowania 19

1.6 Widma mas niektórych klas związków organicznych 19

- 1.6.1 Węglowodory 19
 - 1.6.1.1 Węglowodory nasycone 19
 - 1.6.1.2 Alkeny (olefiny) 20
 - 1.6.1.3 Węglowodory aromatyczne i alkiloaromatyczne 21
- 1.6.2 Związki hydroksylowe 22
 - 1.6.2.1 Alkohole 22
 - 1.6.2.2 Fenole 24
- 1.6.3 Etery 24
 - 1.6.3.1 Etery alifatyczne (i acetale) 24
 - 1.6.3.2 Etery aromatyczne 25
- 1.6.4 Ketony 26
 - 1.6.4.1 Ketony alifatyczne 26
 - 1.6.4.2 Ketony cykliczne 27
 - 1.6.4.3 Ketony aromatyczne 27

- 1.6.5 Aldehydy 27
 - 1.6.5.1 Aldehydy alifatyczne 27
 - 1.6.5.2 Aldehydy aromatyczne 28
- 1.6.6 Kwasy karboksylowe 28
 - 1.6.6.1 Kwasy alifatyczne 28
 - 1.6.6.2 Kwasy aromatyczne 28
- 1.6.7 Estry kwasów karboksylowych 29
 - 1.6.7.1 Estry alifatyczne 29
 - 1.6.7.2 Estry benzytowe i fenyłowe 30
 - 1.6.7.3 Estry kwasów aromatycznych 30
- 1.6.8 Laktony 31
- 1.6.9 Aminy 31
 - 1.6.9.1 Aminy alifatyczne 31
 - 1.6.9.2 Aminy cykliczne 32
 - 1.6.9.3 Aminy aromatyczne (aniliny) 32
- 1.6.10 Amidy 32
 - 1.6.10.1 Amidy alifatyczne 32
 - 1.6.10.2 Amidy aromatyczne 32
- 1.6.11 Nitryle alifatyczne 32
- 1.6.12 Związki nitrowe 33
 - 1.6.12.1 Alifatyczne związki nitrowe 33
 - 1.6.12.2 Aromatyczne związki nitrowe 33
- 1.6.13 Azotyny alifatyczne 33
- 1.6.14 Azotany alifatyczne 33
- 1.6.15 Związki siarki 33
 - 1.6.15.1 Tiole alifatyczne 34
 - 1.6.15.2 Sulfidy alifatyczne 34
 - 1.6.15.3 Disulfidy alifatyczne 35
- 1.6.16 Związki halogenowe 35
 - 1.6.16.1 Chlorki alifatyczne 36
 - 1.6.16.2 Bromki alifatyczne 37
 - 1.6.16.3 Jodki alifatyczne 37
 - 1.6.16.4 Fluorki alifatyczne 37
 - 1.6.16.5 Halogenki benzytowe 37
 - 1.6.16.6 Halogenki aromatyczne 37
- 1.6.17 Związki heteroaromatyczne 37

Literatura 38

Zadania 39

Uzupełnienia 47

- A Masy cząsteczkowe dla różnych kombinacji węgla, wodoru, azotu i tlenu 47
- B Często spotykane jony fragmentacyjne 68
- C Często odrywane fragmenty 70

ROZDZIAŁ 2 SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI 72

2.1 Wstęp 72

2.2 Teoria 72

- 2.2.1 Oddziaływania sprzężone 75
- 2.2.2 Wiązanie wodorowe 76

2.3 Aparatura 78

- 2.3.1 Dyspersyjne spektrometry do podczerwieni 78
 2.3.2 Spektrometry do podczerwieni z transformacją Fouriera 78

2.4 Przygotowanie próbek 79**2.5 Interpretacja widm 80****2.6 Charakterystyczne absorpcje grup związków organicznych 82**

- 2.6.1 Alkany normalne (parafiny) 82
 2.6.1.1 Drgania rozciągające C—H 83
 2.6.1.2 Drgania zginające C—H 83
 2.6.2 Alkany o łańcuchu rozgałęzionym 84
 2.6.2.1 Drgania rozciągające C—H w grupach trzeciorzędowych 84
 2.6.2.2 Drgania zginające C—H w geminalnych grupach dimetylowych 84
 2.6.3 Cykloalkany 85
 2.6.3.1 Drgania rozciągające C—H 85
 2.6.3.2 Drgania zginające C—H 85
 2.6.4 Alkeny 85
 2.6.4.1 Drgania rozciągające C=C niesprężonych alkenów liniowych 85
 2.6.4.2 Drgania rozciągające C—H alkenów 86
 2.6.4.3 Drgania zginające C—H alkenów 86
 2.6.5 Alkiny 86
 2.6.5.1 Drgania rozciągające C≡C 86
 2.6.5.2 Drgania rozciągające C—H 87
 2.6.5.3 Drgania zginające C—H 87
 2.6.6 Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne 87
 2.6.6.1 Drgania zginające C—H poza płaszczyznę 87
 2.6.7 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne 87
 2.6.8 Alkohole i fenole 88
 2.6.8.1 Drgania rozciągające O—H 88
 2.6.8.2 Drgania rozciągające C—O 89
 2.6.8.3 Drgania zginające O—H 90
 2.6.9 Etery, epoksydy, nadtlutki 91
 2.6.9.1 Drgania rozciągające C—O 91
 2.6.10 Ketony 92
 2.6.10.1 Drgania rozciągające C=O 92
 2.6.10.2 Drgania rozciągające i zginające C—C(=O)—C 94
 2.6.11 Aldehydy 94
 2.6.11.1 Drgania rozciągające C=O 94
 2.6.11.2 Drgania rozciągające C—H 94
 2.6.12 Kwasy karboksylowe 95
 2.6.12.1 Drgania rozciągające O—H 95
 2.6.12.2 Drgania rozciągające C=O 95
 2.6.12.3 Drgania rozciągające C—O i zginające O—H 96
 2.6.13 Anion karboksylanowy 96
 2.6.14 Estry i laktany 96
 2.6.14.1 Drgania rozciągające C=O 97
 2.6.14.2 Drgania rozciągające C—O 98
 2.6.15 Halogenki kwasowe (acylowe) 98
 2.6.15.1 Drgania rozciągające C=O 98
 2.6.16 Bezwodniki kwasów karboksylowych 98
 2.6.16.1 Drgania rozciągające C=O 98
 2.6.16.2 Drgania rozciągające C—O 98
 2.6.17 Amidy i laktamy 99
 2.6.17.1 Drgania rozciągające N—H 99
 2.6.17.2 Drgania rozciągające C=O (I pasmo amidowe) 100
 2.6.17.3 Drgania zginające N—H (II pasmo amidowe) 100
 2.6.17.4 Pasma innych drgań 101
 2.6.17.5 Drgania rozciągające C=O laktamów 101
 2.6.18 Aminy 101
 2.6.18.1 Drgania rozciągające N—H 101
 2.6.18.2 Drgania zginające N—H 101
 2.6.18.3 Drgania rozciągające C—N 102
 2.6.19 Sole amoniowe 102
 2.6.19.1 Drgania rozciągające N—H 102
 2.6.19.2 Drgania zginające N—H 102
 2.6.20 Aminokwasy i ich sole 102
 2.6.21 Nitryle 103
 2.6.22 Izonitryle ($R-\overset{+}{N}\equiv\bar{C}$), cyjaniany ($R-O-C\equiv N$), izocyjaniany ($R-N=C=O$), tiocyjaniany ($R-S-C\equiv N$) i izotiocyaniany ($R-N=C=S$) 103
 2.6.23 Związki zawierające grupę $-N=N-$ 104
 2.6.24 Związki zawierające kowalencyjne wiązania azot-tlen 104
 2.6.24.1 Drgania rozciągające N=O związków nitrowych 104
 2.6.25 Organiczne związki siarki 105
 2.6.25.1 Drgania rozciągające S—H 105
 2.6.25.2 Drgania rozciągające C—S i C=S 105
 2.6.26 Związki zawierające wiązanie siarka-tlen 106
 2.6.26.1 Drgania rozciągające S=O 106
 2.6.27 Organiczne związki halogenowe 106
 2.6.28 Związki krzemu 107
 2.6.28.1 Drgania Si—H 107
 2.6.28.2 Drgania SiO—H i Si—O 107
 2.6.28.3 Drgania rozciągające krzem-halogen 107
 2.6.29 Związki fosforu 107
 2.6.29.1 Drgania rozciągające P=O i P—O 107
 2.6.30 Związki heteroaromatyczne 107
 2.6.30.1 Drgania rozciągające C—H 107
 2.6.30.2 Drgania rozciągające N—H 107
 2.6.30.3 Drgania rozciągające pierścień (drżania szkieletowe) 108
 2.6.30.4 Drgania zginające C—H poza płaszczyznę 108

Literatura 108**Zadania 110****Uzupełnienia 119**

- A Zakresy przezroczystości rozpuszczalników i olejów do zawiesin 119
 B Charakterystyczne absorpcje grup 120
 C Absorpcje alkenów 125
 D Absorpcje związków fosforoorganicznych 126
 E Absorpcje związków heteroaromatycznych 126

ROZDZIAŁ 3 SPEKTROSKOPIA MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO PROTONÓW 127

3.1 Wprowadzenie 127

3.2 Teoria 127

- 3.2.1 Magnetyczne właściwości jąder 127
- 3.2.2 Wzbudzanie jąder o spinie $\frac{1}{2}$ 127
- 3.2.3 Relaksacja 131

3.3 Budowa spektrometru i przygotowanie próbek 135

- 3.3.1 Budowa spektrometru 135
- 3.3.2 Czułość eksperymentów NMR 136
- 3.3.3 Wybór rozpuszczalnika 137

3.4 Przesunięcie chemiczne 138

3.5 Sprzężenie spinowe, multiplety, układy spinowe 144

- 3.5.1 Proste i złożone multiplety pierwszego rzędu 144
- 3.5.2 Układy spinowe pierwszego rzędu 147
- 3.5.3 Notacja Pople'a 147
- 3.5.4 Kolejne przykłady prostych układów spinowych pierwszego rzędu 148
- 3.5.5 Analiza układów pierwszego rzędu 149

3.6 Protony połączone z atomami tlenu, azotu lub siarki. Protony podlegające procesom wymiany 151

- 3.6.1 Protony połączone z atomem tlenu 151
 - 3.6.1.1 Alkohole 151
 - 3.6.1.2 Woda 153
 - 3.6.1.3 Fenole 153
 - 3.6.1.4 Enole 153
 - 3.6.1.5 Kwasy karboksylowe 154
- 3.6.2 Protony połączone z atomem azotu 154
- 3.6.3 Protony połączone z atomem siarki 155
- 3.6.4 Protony bezpośrednio (lub pośrednio) połączone z atomem chloru, bromu lub jodu 156

3.7 Sprzężenia protonu z innymi ważnymi jądrami (^{19}F , D, ^{31}P , ^{29}Si i ^{13}C) 156

- 3.7.1 Sprzężenie protonu z jądrem ^{19}F 156
- 3.7.2 Sprzężenie protonów z deuterem 156
- 3.7.3 Sprzężenie protonu z jądrem ^{31}P 157
- 3.7.4 Sprzężenie protonów z jądrem ^{29}Si 157
- 3.7.5 Sprzężenie protonów z jądrem ^{13}C 157

3.8 Równocенność przesunięć chemicznych 157

- 3.8.1 Ustalenie równocенności przesunięć chemicznych na podstawie kryteriów związanych z operacjami symetrii 157
 - 3.8.1.1 Wymiana w wyniku rotacji wokół zwykłej osi symetrii (C_n) 158
 - 3.8.1.2 Wymiana w wyniku odbicia przez płaszczyznę symetrii (σ) 158
 - 3.8.1.3 Wymiana w wyniku inwersji względem środka symetrii (i) 158

- 3.8.1.4 Brak wymiany przez operację symetrii 159

- 3.8.2 Określenie równocенności przesunięcia chemicznego przez znakowanie (lub podstawienie) 160

- 3.8.3 Równocенność przesunięć chemicznych będąca wynikiem szybkiej interkonwersji struktury 160

- 3.8.3.1 Interkonwersja keto-enolowa 160

- 3.8.3.2 Interkonwersja w wyniku rotacji wokół pojedynczego wiązania „o charakterze wiązania podwójnego” (ograniczona rotacja) 161

- 3.8.3.3 Interkonwersja w wyniku rotacji wokół wiązania pojedynczego w układach pierścieniowych 161

- 3.8.3.4 Interkonwersja w wyniku rotacji wokół wiązania pojedynczego w układach łańcuchowych (alifatycznych) 161

3.9. Równocенność magnetyczna (równocенność sprzężeń spinowych) 162

3.10 Szytywne układy AMX, ABX i ABC z trzema stałymi sprzężenia 164

3.11 Układy z otwartym łańcuchem o zmiennej konformacji. Sprzężenia wirtualne 166

- 3.11.1 Niesymetryczne łańcuchy 166

- 3.11.1.1 1-Nitropropan 166

- 3.11.1.2 Heksan-1-ol 166

- 3.11.2 Łańcuchy symetryczne 167

- 3.11.2.1 Bursztynian dimetylowy 167

- 3.11.2.2 Glutaran dimetylowy 167

- 3.11.2.3 Adypinian dimetylowy 167

- 3.11.2.4 Pimelinian dimetylowy 168

- 3.11.3 Łańcuchy o niższej symetrii 168

3.12 Chiralność 169

- 3.12.1 Jedno centrum stereogeniczne, ipsenol 170

- 3.12.2 Dwa centra stereogeniczne 171

3.13 Sprzężenia wicynalne i geminalne 172

3.14 Sprzężenia dalekiego zasięgu 173

3.15 Selekttywne odsprężanie spinów. Rezonans podwójny 173

3.16 Jądrowy efekt Overhausera, spektroskopia różnicowa, wyznaczanie odległości ^1H – ^1H przez przestrzeń 175

3.17 Wnioski 176

Literatura 177

Zadania 178

Uzupełnienia 188

- A Karta A.1 Wartości przesunięć chemicznych protonów węgla sąsiadującymi z różnymi grupami funkcyjnymi (protony α) w związkach alifatycznych ($\text{M}-\text{Y}$) 188

- Karta A.2 Wartości przesunięć chemicznych protonów połączonych z atomami węgla sąsiadującymi z różnymi grupami funkcyjnymi (protony β) w związkach alifatycznych ($M-C-Y$) **190**
- B** Wpływ dwóch lub trzech bezpośrednio połączonych grup funkcyjnych na przesunięcie chemiczne **191**
- C** Wartości przesunięć chemicznych dla protonów w pierścieniowych układach alicyklicznych i heterocyklicznych **193**
- D** Wartości przesunięć chemicznych dla protonów w układach nienasyconych i aromatycznych **194**
- Karta D. 1 Wartości przesunięć chemicznych dla protonów w jednopodstawionym pierścieniu benzenowym **196**
- E** Wpływ wiązania wodorowego na przesunięcie chemiczne protonu (efekt wiązania protonu z heteroatomem) **197**
- F** Wartości stałych sprzężenia J protonów **198**
- G** Wartości przesunięć chemicznych i multipletowość sygnałów reszkowych protonów w komercyjnie dostępnych rozpuszczalnikach deuterowanych (Merck) **200**
- H** Wartości przesunięć chemicznych popularnych rozpuszczalników występujących jako zanieczyszczenia rozpuszczalników deuterowanych **201**
- I** Wartości przesunięć chemicznych protonów w wodnych roztworach (D_2O) aminokwasów **203**

ROZDZIAŁ 4 SPEKTROSKOPIA ^{13}C NMR **204**

4.1 Wstęp **204**

4.2 Teoria **204**

- 4.2.1 Techniki odsprężania 1H **204**
- 4.2.2 Skala i zakres przesunięcia chemicznego **205**
- 4.2.3 Relaksacja T_1 **206**
- 4.2.4 Jądrowy efekt Overhausera (NOE) **207**
- 4.2.5 Sprzężenie spinowe $^{13}C-^1H$ (wartości J) **209**
- 4.2.6 Czułość detekcji **210**
- 4.2.7 Rozpuszczalniki **210**

4.3 Interpretacja prostego widma ^{13}C : ftalan dietylu **211**

4.4 Ilościowa analiza zawartości ^{13}C **213**

4.5 Równocześnie przesunięć chemicznych **214**

4.6 DEPT **215**

4.7 Przesunięcia chemiczne dla różnych klas związków **217**

- 4.7.1 Alkany **217**
- 4.7.1.1 Alkany liniowe i rozgałęzione **217**
- 4.7.1.2 Efekty podstawników w alkanach **218**
- 4.7.1.3 Cykloalkany i nasycone heterocykle **220**
- 4.7.2 Alkeny **220**
- 4.7.3 Alkiny **221**
- 4.7.4 Związki aromatyczne **222**

- 4.7.5 Związki heteroaromatyczne **223**
- 4.7.6 Alkohole **223**
- 4.7.7 Etery, acetale i epoksydy **225**
- 4.7.8 Halogenki **225**
- 4.7.9 Aminy **226**
- 4.7.10 Tiole, sulfidy i disulfidy **226**
- 4.7.11 Grupy funkcyjne zawierające atom węgla **227**
- 4.7.11.1 Ketony i aldehydy **227**
- 4.7.11.2 Kwasy karboksylowe ich estry, chlorki, bezwodniki, amidy i nityle **227**
- 4.7.11.3 Oksymy **227**

Literatura **228**

Zadania **229**

Uzupełnienia **240**

- A** Przesunięcia chemiczne ^{13}C , stałe sprzężenia i multipletowości rozpuszczalników powszechnie stosowanych w NMR **240**
- B** Przesunięcia chemiczne ^{13}C powszechnie stosowanych rozpuszczalników występujących w próbkach jako śladowe zanieczyszczenia **241**
- C** Zakres przesunięć chemicznych ^{13}C dla różnych klas związków **242**
- D** Wartości przesunięć ^{13}C NMR (δ) dla niektórych związków pochodzenia naturalnego **244**

ROZDZIAŁ 5 SPEKTROSKOPIA KORELACYJNA, 2D NMR **245**

5.1 Wstęp **245**

5.2 Teoria **246**

5.3 Spektroskopia korelacyjna **249**

5.3.1 Korelacja $^1H-^1H$: COSY **250**

5.4 Widmo $^1H-^1H$ COSY Ipsenolu **250**

- 5.4.1 Ipsenol: widmo $^1H-^1H$ COSY z filtrem dwukwantowym **253**
- 5.4.2 Widmo $^{13}C-^1H$ COSY z detekcją węgla: HETCOR **254**
- 5.4.3 Widmo $^1H-^{13}C$ COSY z detekcją protonów: HMQC **254**
- 5.4.4 Ipsenol: widma HETCOR i HMQC **255**
- 5.4.5 Ipsenol: korelacja $^1H-^{13}C$ na podstawie sprzężeń dalekiego zasięgu z detekcją protonów: widmo HMBC **255**

5.5 Tlenek kariofilenu **257**

- 5.5.1 Tlenek kariofilenu: widmo DQF-COSY **257**
- 5.5.2 Tlenek kariofilenu: widmo HMQC **260**
- 5.5.3 Tlenek kariofilenu: HMBC **263**

5.6 Korelacje $^{13}C-^{13}C$: INADEQUATE **263**

- 5.6.1 INADEQUATE: widmo tlenu kariofilenu **265**

5.7 Laktoza **267**

- 5.7.1 Laktoza: widmo DQF-COSY **267**

5.7.2	Laktoza: widmo HMQC	267
5.7.3	Laktoza: widmo HMBC	267
5.8	TOCSY: sztafetowe przeniesienie koherencji	270
5.8.1	Laktoza: 2D TOCSY	270
5.8.2	Laktoza: 1D TOCSY	270
5.9	HMQC-TOCSY	273
5.9.1	Laktoza: widmo HMQC-TOCSY	273
5.10	ROESY	275
5.10.1	Laktoza: widmo ROESY	275
5.11	VGSE	275
5.11.1	COSY: VGSE	279
5.11.2	TOCSY: VGSE	279
5.11.3	HMQC: VGSE	279
5.11.4	HMBC: VGSE	280
5.11.5	ROESY: VGSE	281
5.12	Gradient pola w spektroskopii NMR	282
Literatura		285
Zadania		286

ROZDZIAŁ 6 SPEKTROSKOPIA NMR INNYCH WAŻNYCH JĄDER O SPINIE $\frac{1}{2}$ 316

6.1	Wprowadzenie	316
6.2	Spektroskopia ^{15}N NMR	317

6.3	Spektroskopia ^{19}F NMR	323
-----	-----------------------------------	-----

6.4	Spektroskopia ^{29}Si NMR	326
-----	------------------------------------	-----

6.5	Spektroskopia ^{31}P NMR	327
-----	-----------------------------------	-----

6.6	Podsumowanie	330
-----	--------------	-----

Literatura	332
------------	-----

Zadania	333
---------	-----

Uzupełnienia	338
--------------	-----

A Właściwości jąder aktywnych magnetycznie	338
--	-----

ROZDZIAŁ 7 ROZWIĄZYWANIE ZADAŃ 341

7.1	Wstęp	341
-----	-------	-----

Zadanie 7.1	Dyskusja	345
-------------	----------	-----

Zadanie 7.2	Dyskusja	349
-------------	----------	-----

Zadanie 7.3	Dyskusja	353
-------------	----------	-----

Zadanie 7.4	Dyskusja	360
-------------	----------	-----

Zadanie 7.5	Dyskusja	367
-------------	----------	-----

Zadanie 7.6	Dyskusja	373
-------------	----------	-----

Ćwiczenia	374
-----------	-----

ROZDZIAŁ 8 PROBLEMY PRZYPISAŃ STRUKTURALNYCH 381

8.1	Wprowadzenie	381
-----	--------------	-----

Problemy	382
----------	-----

SKOROWIDZ	500
-----------	-----