

Analiza spectrelor simple

- Determinarea deplasărilor chimice și a constantelor de cuplaj
- Determinările sunt relative simple pentru spectrele de ordinul I (acele spectre la care deplasarea chimică între grupele care interacționează este mult mai mare decât valorile constantelor de cuplaj) și se citesc direct de pe spectru
- Valorile obținute se corelează cu structura ținând cont de factorii care influențează deplasările și cuplajele (factori electronici, sterici) și de valorile generale tabelate sau date de relații de calcul semiempirice pentru diverse tipuri de structuri)

Analiza spectrelor complexe

Pentru a ușura analiza se adoptă o nomenclatură convențională pentru denumirea sistemelor de spini):

Fiecare nucleu diferit se notează cu câte o literă din alfabet. Pentru nuclee cu deplasări foarte diferite se utilizează litere din părțile opuse ale alfabetului. De exemplu dacă avem un nucleu de fluor și unul de hydrogen, sistemul de spini va fi notat cu A și X. Dacă sunt mai multe nuclee de fluor și de hydrogen, cu deplasări apropiate ale aceluiași tip de nucleu, atunci notația va fi A,B,C...X,Y,Z

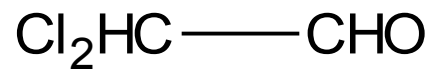
La fel se notează și nucleele din aceeași specie dar cu deplasări foarte diferite.

Nucleele echivalente chimic (care au aceeași deplasare chimică) se notează cu aceeași literă și I se atașează un indice care arată numărul de nuclee echivalente. De exemplu cei 3 protoni din CH_3 se marchează cu A_3 , B_3 , C_3 , sau X_3 după caz.

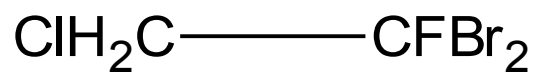
Nucleele echivalente chimic, dar neechivalente magnetic se notează cu aceleași litere, dar marcate cu prim, second, etc (A' , B' , X' , Y')

Valorile intermediare primesc litere de la mijlocul alfabetului.

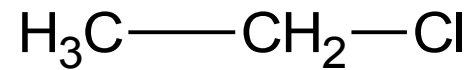
Exemple



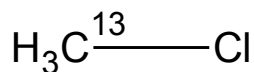
AB



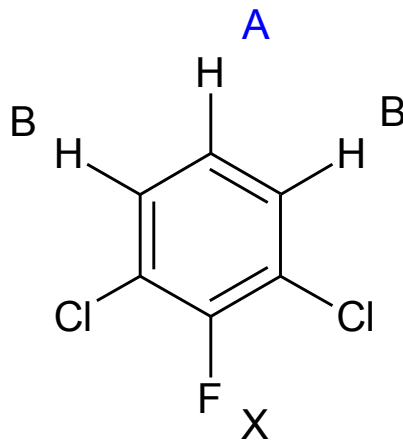
A_2X



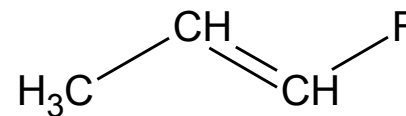
A_3B_2



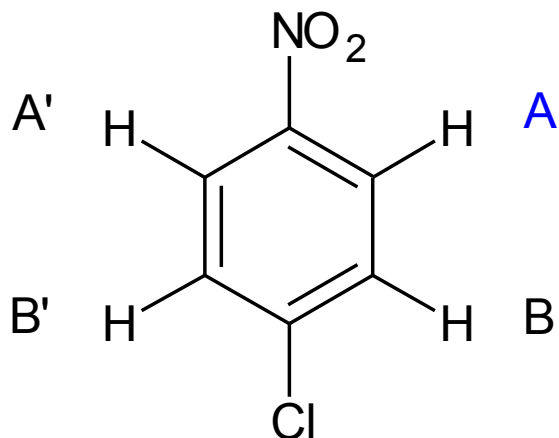
AX_3



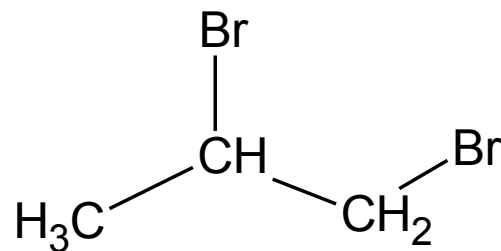
AB_2X



ABM_3X



AA'BB'



A₃XYY'

Și pentru aceste sisteme există relații semiempirice care permit o aproximare prin calcul a unor deplasări și cuplaje, astfel încât să putem compara calculele cu experimental. În aceste cazuri însă este bine să fim mai precauți deoarece rezultatele pot duce la concluzii greșite. Este util să se folosească metode de calcul avansate, din domeniul chimiei cuantice

Probleme practice ale analizei RMN

- Raportul semnal/zgomot
- Deplasarea și cuplajul ar putea fi insuficiente pentru determinarea structurii (informație prea puțină)
- Numărul de semnale prea mare (prea multă informație)

Intensitatea semnalului util $S \sim N$ (numărul de scanări ale probei)

Intensitatea zgomotului $Z \sim N^{1/2}$

$$\frac{S}{Z} \sim \sqrt{N}$$

Variantele vechi (CW – iradiere continuă) 200 MHz aprox 15 min pt ^1H -RMN

Variantele noi (FID): secunde

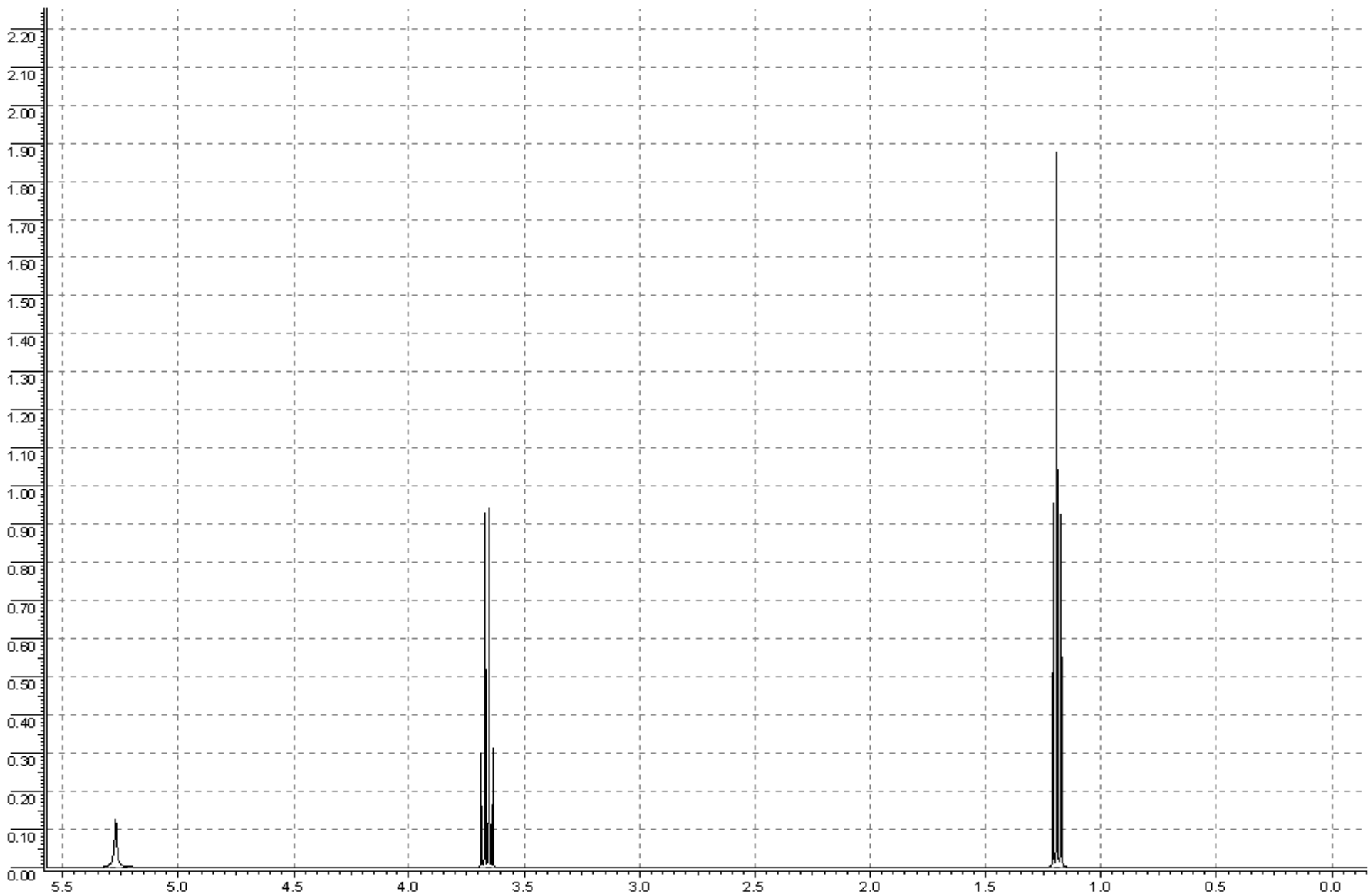
În plus: raportul semnal pe zgomot e mai bun, semnalul util fiind periodic iar zgomotul neperiodic – deci se anulează în timp)

Metode auxiliare pentru analiza RMN

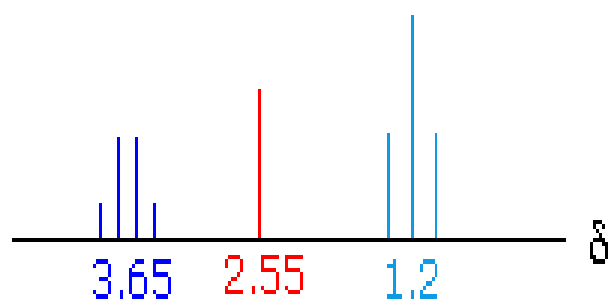
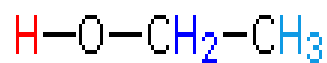
1 – Rezonanța dublă sau multiplă: Suprapunerea peste câmpul electromagnetic de radiofrecvență folosit pentru obținerea tranzițiilor specific a unuia sau mai multor câmpuri variabile care induc o serie de perturbații ale sistemelor de spini.

Efectele rezultate se pot înregistra și constau în modificarea tranzițiilor, astfel încât numărul de semnale se poate modifica. Se pot corela modificările respective cu anumite elemente structurale care ajută la identificarea structurii organice.

Etanol

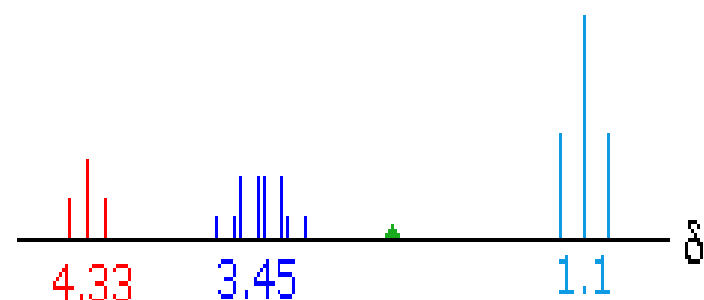
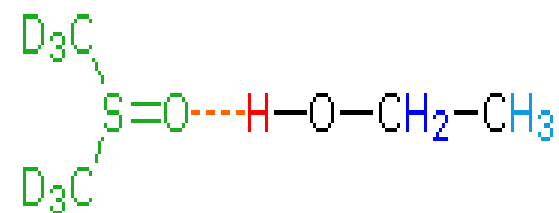


CDCl₃ solution



$$J_{HH} = 7 \text{ Hz}$$

$$J_{HH} = 5 \text{ Hz}$$



<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/nmr/nmr2.htm>

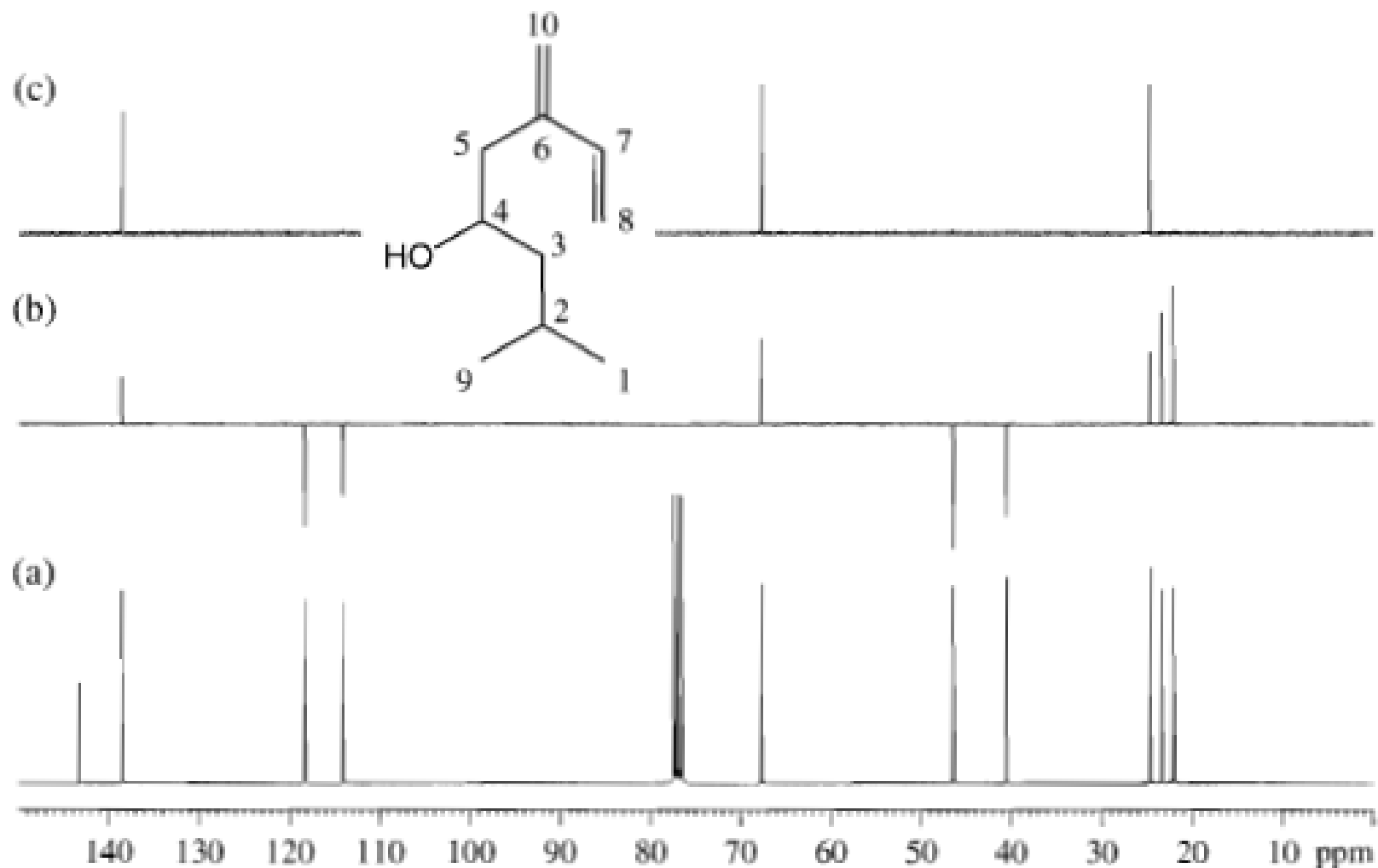
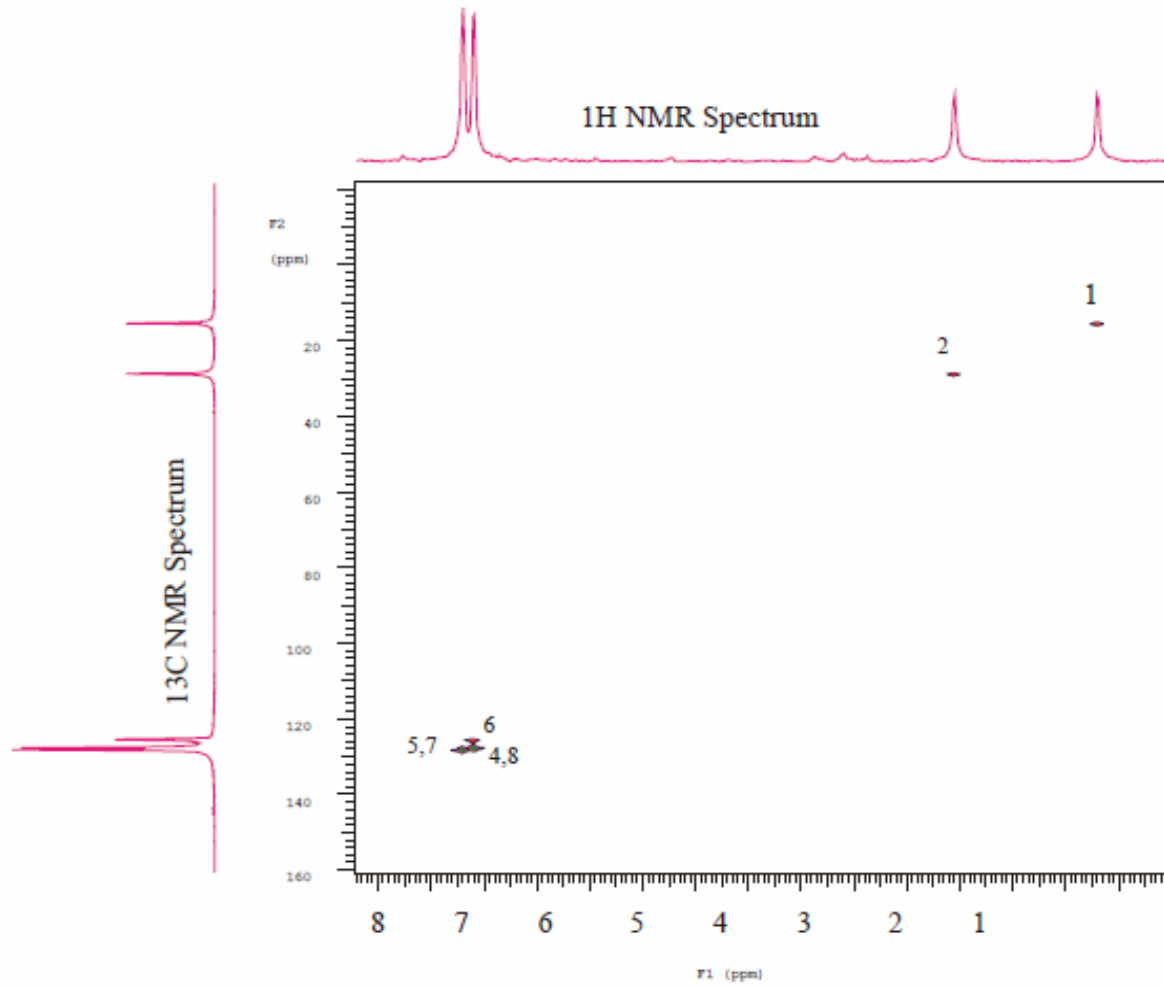


FIGURE 4.12 (a) Standard ^{13}C decoupled spectrum of ipenol in CDCl_3 at 75.5 MHz. (b) DEPT subspectra: DEPT 135° CH and CH₃ up, CH₂ down. (c) DEPT 90° CH only.

^{13}C - ^1H HETCOR (Heteronuclear Correlation)

Allows correlation of ^1H NMR signals with ^{13}C NMR signals



More Complicated Example of H-C HETCOR - Aloe Vera Sample

