

UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH

Prírodovedecká fakulta

Ústav chemických vied



**Metódy určovania štruktúry, spektrálne metódy
Zbierka úloh z NMR, IČ a MS spektier**

Zuzana Kudličková – Monika Tvrdoňová – Ján Elečko

Košice 2026

Učebný text vznikol s finančnou podporou grantovej agentúry KEGA 008UPJŠ-4/2023 (Inovácia vzdelávania predmetov NMR spektroskopie v študijnom odbore chémia).

Metódy určovania štruktúry, spektrálne metódy - Zbierka úloh z NMR, IČ a MS spektier

Učebný text

Autori:

RNDr. Zuzana Kudličková, PhD.

Laboratórium NMR spektroskopie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

RNDr. Monika Tvrdoňová, PhD.

Katedra organickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

RNDr. Ján Elečko, PhD.

Laboratórium NMR spektroskopie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

Recenzenti:

RNDr. Patrik Olekšák, PhD.

Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta UHK v Hradci Králové

RNDr. Aneta Salayová, PhD.

Katedra chémie, biochémie a biofyziky, UVLF v Košiciach



Tento text je publikovaný pod licenciou Creative Commons 4.0 license - CC BY-NC-SA ("Attribution-NonCommercial-ShareAlike").

Licencia umožňuje dielo voľne zdieľať a upravovať len s uvedením autora, bez komerčného použitia a za podmienky, že všetky odvodené diela budú šírené pod rovnakou licenciou.

Za jazykovú a obsahovú stránku publikácie zodpovedajú autori.

Umiestnenie: unibook.upjs.sk

Dostupné od: 25.03.2026

ISBN 978-80-574-0508-5 (e-publikácia)

POĎAKOVANIE

Tento vysokoškolský učebný materiál vznikol s finančnou podporou grantovej agentúry KEGA 008UPJŠ-4/2023 (Inovácia vzdelávania predmetov NMR spektroskopie v študijnom odbore chémia). Veríme, že prispeje k obohateniu výučby základov spektrálnych metód – NMR a IČ spektroskopie, ako aj hmotnostnej spektrometrie na Prírodovedeckej fakulte UPJŠ v Košiciach.

PREDSLOV

Určovanie štruktúry organických zlúčenín pomocou nukleárnej magnetickej spektroskopie (NMR), infračervenej spektroskopie (IČ) a hmotnostnej spektrometrie (MS), patrí k základným zručnostiam v oblasti experimentálnej organickej chémie. Tento elektronický učebný text môže slúžiť ako praktický sprievodca interpretáciou NMR, IČ a hmotnostných spektier. Vznikol ako výučbová pomôcka pre semináre k predmetu **Metódy určovania štruktúry – spektrálne metódy**. Publikácia je určená študentom jednodoborového bakalárskeho štúdia chémie, ako aj študentom medziodborového bakalárskeho štúdia.

Učebný text je rozdelený do piatich častí. Prvé dve časti (kapitola 1 a 2) sú venované NMR spektroskopii a riešeniu NMR spektier. Nasleduje kapitola 3 zameraná na IČ spektroskopiu, potom kapitola 4 na hmotnostnú spektrometriu. Posledná časť (kapitola 5) obsahuje úlohy, v ktorých je potrebné určiť štruktúru neznámych zlúčenín so známym sumárnym vzorcom na základe dostupných NMR, IČ a MS spektier. Súčasťou tohto študijného materiálu sú aj tabuľky (kapitola 6), ktoré je možné využiť ako pomôcku pri riešení spektier. Jednotlivé kapitoly poskytujú študentom a začínajúcim používateľom týchto spektrálnych metód skrátený princíp spomínaných metód, praktické odporúčania k riešeniu spektier a obsahujú aj riešené príklady.

Údaje NMR použité v tejto elektronickej publikácii boli namerané na spektrometroch Varian VNMRs 600 MHz a MercuryPlus 400 MHz a následne spracované pomocou softvéru MNova 16.0.0. Použité infračervené a hmotnostné spektrá sú z databázy <https://webbook.nist.gov/chemistry/> a následne boli spracované v programoch Spectragryph 1.2.16.1 (IČ) a NIST MS Search Program 2.0 (MS). Infračervené spektrá látok, ktoré sa nenachádzali v databáze NIST, boli namerané na spektrometri Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Fisher Scientific) technikou ATR.

Veríme, že tento učebný materiál bude pre študentov užitočnou pomôckou pri štúdiu a pomôže im lepšie porozumieť danej problematike.

Autori

OBSAH

Nukleárna magnetická spektroskopia	6
Úlohy	12
Postup pri určovaní štruktúry a riešení NMR spektier neznámej zlúčeniny	25
Úlohy	30
Infračervená spektroskopia	63
Úlohy	66
Hmotnostná spektrometria	76
Úlohy	77
Úlohy zo stanovenia štruktúry organických zlúčenín pomocou NMR, IČ a hmotnostnej spektrometrie	86
Tabuľky	150
Tabuľka 1.	150
Tabuľka 2.	150
Tabuľka 3.	151
Tabuľka 4.	151
Tabuľka 5.	152
Tabuľka 6.	153
Tabuľka 7.	154
Tabuľka 9.	155
Použitá a odporúčaná literatúra	159

1 Nukleárna magnetická spektroskopia

Podstatou väčšiny spektrálnych metód je štúdium interakcie látok s elektromagnetickým žiarením. Elektromagnetické žiarenie charakterizujeme frekvenciou (ν , počet cyklov, ktoré vlna vykoná za jednu sekundu, jednotka Hertz [Hz] alebo s^{-1}), vlnovou dĺžkou (λ , dráha o ktorú sa posunie vlna za dobu jedného kmitu, jednotka m), energiou a rýchlosťou (vo vákuu má elektromagnetické žiarenie rýchlosť $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Vzťah medzi týmito vlastnosťami elektromagnetického žiarenia vyjadrujú rovnice:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$E = h\nu$$

kde h je Planckova konštanta, základná fyzikálna konštanta, ktorá hrá kľúčovú úlohu v kvantovej fyzike, jej hodnota je $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

NMR spektroskopia je najbežnejšia a najkomplexnejšia technika na štúdium štruktúry organických molekúl. Je založená na meraní vlastností atómových jadier (najčastejšie ^1H a ^{13}C), ktoré možno zjednodušene považovať za kladne nabitú guľu. Jadro má vlastnosť nazývanú spin a môžeme si predstaviť, že sa neustále otáča okolo svojej osi a rotujúci náboj vytvára magnetické pole. V NMR experimentoch sú aktívne jadrá s nepárnym počtom neutrónov, protónov alebo oboch, ktoré majú jadrový magnetický moment. V NMR spektroskopii je vzorka umiestnená vo veľmi silnom homogénnom magnetickom poli s indukciou B_0 , ktorá sa udáva v jednotkách Tesla [T]. Každý jadrový spin sa môže zarovnať so smerom magnetického poľa (nižšia energia), alebo sa môže orientovať proti nemu (vyššia energia), pričom kvantová mechanika umožňuje pre jadrá, ktoré majú spin $1/2$ len tieto dve orientácie. Energetický rozdiel medzi týmito dvoma možnými stavmi zodpovedá energii rádiových vĺn v rozsahu stoviek MHz. Veľkosť tejto energetickej medzery je ovplyvnená chemickým prostredím, v ktorom sa jadro v molekule nachádza. Túto špecifickú rádiofrekvenciu nazývame rezonančná frekvencia konkrétneho jadra v molekule, alebo aj **Larmorova frekvencia ν** a uvádza sa v Hz, častejšie MHz. Je priamo úmerná indukcii vonkajšieho magnetického poľa B a gyromagnetickému pomeru jadra γ (pozri Tabuľku 1). Nesie cenné informácie o chemickom okolí jadra – teda o typoch väzieb, blízkych atómov, prítomnosti násobných väzieb,

aromatických systémoch a podobne. Účelom NMR experimentu je zmerať rezonančné frekvencie všetkých jadier určitého typu (napr. všetkých jadier vodíka ^1H alebo uhlíka ^{13}C) obsiahnutých v molekule.

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Počas NMR experimentu sa na vzorku aplikuje krátky, silný rádiový pulz, ktorý spôsobí, že časť jadier prejde zo základného (nízkoenergetického) stavu do vysokoenergetického stavu. V priebehu niekoľkých sekúnd sa tieto jadrá vracajú späť do stavu nižšej energie a pritom vyžarujú rádiovú energiu na svojej rezonančnej frekvencii. Táto energia je zachytená rádiovým prijímačom, konvertovaná na digitálny signál a zaznamenaná spektrometrom ako tzv. *free induction decay* (FID) – voľný zánik indukcie. Z tohto signálu sa následne pomocou matematickej operácie (Fourierova transformácia) získava graf, v ktorom je na horizontálnej osi znázornená frekvencia a na vertikálnej osi intenzita signálu. Tento graf zobrazuje rôzne frekvencie ako čiary alebo vrcholy (píky) prináležiace jednotlivým pozorovaným jadrom. Keďže rôzne NMR spektrometre môžu mať rôzne silné magnety, líšia sa aj rezonančné frekvencie jadier v tej istej molekule pri meraní na rôznych prístrojoch. Na odstránenie týchto rozdielov sa frekvencie normalizujú – vydedia sa pracovnou frekvenciou prístroja, čím sa pre každé jadro získa tzv. chemický posun. Chemický posun sa vyjadruje v jednotkách ppm (*parts per million* – počet častíc na milión). Výsledný graf závislosti chemického posunu od intenzity signálu sa nazýva NMR spektrum a jeho interpretácia poskytuje cenné informácie o štruktúre skúmanej látky.

Najčastejšie merané nuklidy sú ^1H a ^{13}C , teda jadrá, ktoré sa v organických molekulách vyskytujú najčastejšie. V mnohých prípadoch, najmä pri známych alebo jednoduchších zlúčeninách, na potvrdenie ich štruktúry **úplne postačuje ^1H NMR spektrum**.

Informácie, ktoré získavame z ^1H NMR spektra:

1. Chemický posun

Chemický posun (δ) udáva polohu signálu (tzv. píku) na vodorovnej osi spektra, vyjadrenú v jednotkách ppm (1–16 ppm, najčastejšie 1–12 ppm). Tento údaj nám napovedá, v akom **chemickom prostredí** sa konkrétny vodíkový atóm nachádza – napríklad, či je blízko elektronegatívneho atómu (ako kyslík, dusík alebo halogén) alebo pri dvojitej väzbe. Chemický

posun pomáha rozpoznať typ funkčnej skupiny v molekule, pretože závisí najmä od hustoty elektrónov v okolí protónu. Najväčší vplyv má tzv. **tienenie spôsobené s-elektrónmi**, ktoré sa nachádzajú vo väzbách medzi atómami uhlíka. Najsilnejší tieniaci efekt je pri sp^3 hybridizácii (typickej pre nasýtené väzby), čo spôsobuje najnižšie hodnoty chemického posunu. Naopak, p- a π -elektróny, ktoré sa vyskytujú najmä v nenasýtených alebo aromatických zlúčeninách, znižujú tienenie – vzniká tzv. **paramagnetický efekt**. Ten vedie k vyšším hodnotám chemického posunu. Tento efekt je často anizotropný, čo znamená, že závisí aj od orientácie molekuly voči vonkajšiemu magnetickému poľu. Chemický posun ovplyvňuje aj **anizotropia susedných väzieb** – napríklad v konjugovaných π -systémoch vznikajú prúdové slučky z pohybujúcich sa elektrónov, ktoré generujú dodatočné magnetické pole a menia hodnoty chemického posunu. V Tabuľke 2 sú uvedené približné rozsahy chemických posunov pre protóny v 1H NMR spektrách v závislosti od chemického okolia.

2. Integrácia (plocha pod signálom)

Udáva **relatívny počet vodíkov**, ktoré prispievajú k danému signálu, nie je to teda absolútny počet vodíkov v molekule. Napríklad pri etylovej funkčnej skupine ($-CH_2-CH_3$) vychádzajú relatívne integrálne hodnoty v pomere $CH_2 : CH_3 = 1 : 1,5$. Keďže sa však integrály zvyčajne uvádzajú ako celé čísla, všetky hodnoty sa vynásobia najnižším spoločným násobkom, čím vznikne výsledný pomer $2 : 3$ ($CH_2 : CH_3$).

3. Počet signálov

Každý signál zodpovedá inému typu vodíkov v rôznom chemickom prostredí. Počet signálov teda ukazuje, **koľko rôznych druhov vodíkov** je v molekule (napr. CH_3 , CH_2 , OH atď.). Ak sú niektoré vodíky chemicky ekvivalentné, vytvoria jeden spoločný signál. Počet signálov úzko súvisí aj so **symetriou molekuly**: ak sú dva atómy vodíka zameniteľné **rotáciou alebo zrkadlením (rovina alebo os symetrie)**, sú ekvivalentné a dávajú **ten istý signál**.

4. Štiepenie signálu (multiplicita)

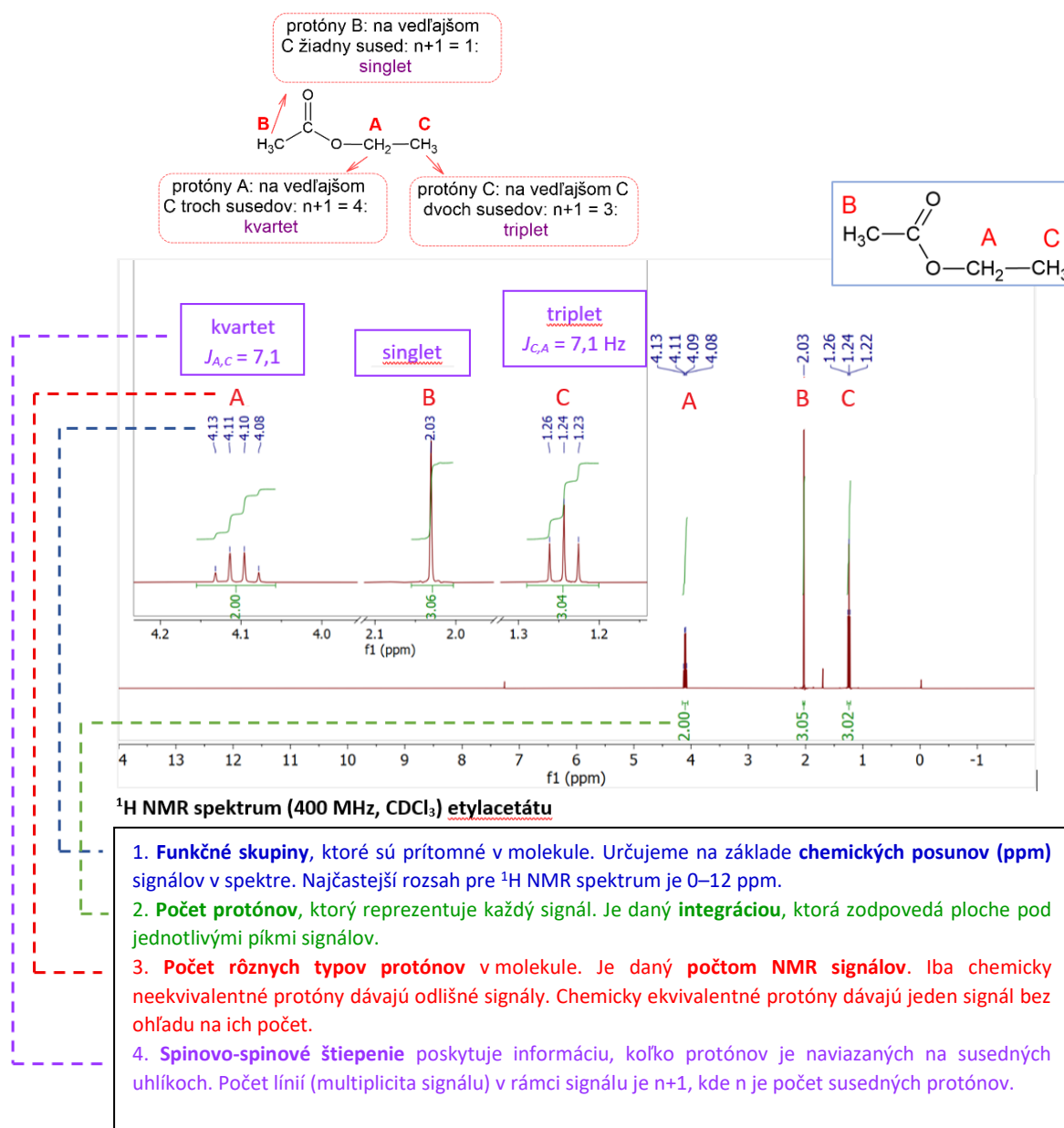
V protónovej NMR spektroskopii sa signály môžu rozdeliť (rozštiepiť) na viacero línií (čiar) v dôsledku **magnetickej interakcie medzi susednými protónmi**. Tento jav sa nazýva **spinovo-spinové (skalárne) štiepenie** alebo **J-štiepenie** a predstavuje **nepriamu interakciu medzi jadrovými spinmi**, sprostredkovanú **väzbovými elektrónmi**.

Veľkosť tejto interakcie sa vyjadruje **interakčnou konštantou ($^nJ_{AX}$)**, ktorá sa udáva v hertzoch (Hz) a vyjadruje silu magnetickej interakcie medzi spárovanými jadrami. Veľkosť interakčnej konštanty závisí od viacerých faktorov, ako sú: **dĺžky väzby**, **povaha väzby** (jednoduchá, dvojité, trojité), **hybridizačného stavu atómov uhlíka**, **uhla väzby** a **konformácie molekuly**, ako aj **elektrónovej hustoty a substitučných efektov** v okolí väzby. Tieto faktory ovplyvňujú **silu spinovo-spinovej interakcie**, a tým aj **veľkosť pozorovaného štiepenia** v spektre. Typické interakčné konštanty pre jednotlivé typy väzieb sú uvedené v Tabuľke 3.

Skalárna interakčná konštantu sa zapisuje ako $^nJ_{AX}$, kde: **n** je počet väzieb, cez ktoré sa interakcia prenáša, **A** a **X** sú jadrá, medzi ktorými interakcia prebieha. Interakcia sa prenáša rovnakým spôsobom oboma smermi, preto platí: $J_{AX} = J_{XA}$.

Štiepenie signálu sa riadi **pravidlom ($n + 1$)**, kde **n** je počet ekvivalentných susedných protónov. Skupina **n ekvivalentných spinov** štiepi signál na **($n + 1$)** čiarový multiplet, pričom **relatívne intenzity čiar** (presnejšie plochy pod čiarami) zodpovedajú **koeficientom Pascalovho trojuholníka** pre dané **n** (Tabuľka 4). Ak jadro interaguje s viacerými chemicky neekvivalentnými jadrami, tak línia vzniknutá štiepením s jedným jadrom sa ďalej štiepi na ďalšie línie interakciou s ďalším jadrom. Signál sa potom skladá z viacerých líní a jeho celkový vzhľad nazývame **multiplicita signálu**.

Na Obrázku 1 je súhrn štyroch hlavných informácií, ktoré získavame z ^1H NMR spektra jednoduchej organickej zlúčeniny etylacetátu:



Obr. 1. Informácie získané z ¹H NMR spektra etylacetátu

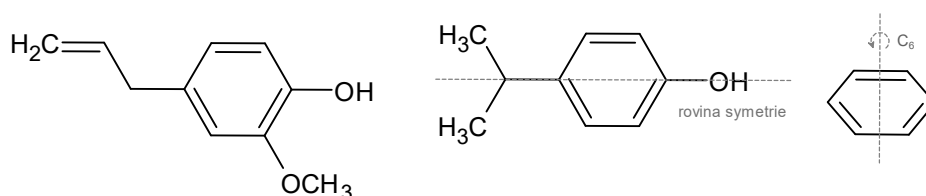
Informácie, ktoré získavame z ^{13}C NMR spektra:

Vzhľadom na veľmi nízky prirodzený výskyt ^{13}C **nedochádza k štiepeniu signálov medzi susednými atómami uhlíka**, pretože pravdepodobnosť výskytu dvoch ^{13}C atómov vedľa seba je zanedbateľná ($\approx 0,01\%$). Rezonančná frekvencia uhlíka ^{13}C je pritom približne štvrtinová oproti vodíku ^1H . Napr. pri 400 MHz prístroji (čo je rezonančná frekvencia pre protón ^1H) zodpovedá frekvencia uhlíka približne 100,6 MHz. V okolí uhlíkov sa však vyskytujú atómy vodíka (^1H , výskyt 99,99 %), ktoré sú magneticky aktívne a ich prítomnosť by mohla spôsobiť štiepenie uhlíkových signálov na viaceré línie. Preto sa pri meraní **používa vodíkový dekapling**, ktorý eliminuje tento efekt. Počas záznamu signálu sa protóny ožarujú ich vlastnou frekvenciou, čím sa ich magnetický vplyv na ^{13}C priemeruje a zmizne. Výsledkom je zjednodušené spektrum, v ktorom **každý nerovnocenný uhlík vytvára len jeden signál**.

Chemické posuny v ^{13}C NMR spektre sa typicky vyskytujú v rozmedzí 0–220 ppm, čo je výrazne širší rozsah než pri protónovom spektre. Pri interpretácii ^{13}C posunov sa často používa empirické pravidlo, že posuny uhlíkov sú približne 20-krát väčšie než zodpovedajúce ^1H posuny v analogických chemických prostrediach (pozri Tabuľku 5). Tento široký rozsah posunov umožňuje jednoduchšie rozlíšiť rôzne typy uhlíkových atómov podľa ich chemického okolia a tým presnejšie určiť štruktúru molekuly.

Každý odlišný atóm uhlíka v molekule sa teda prejaví ako jeden pík. Ak však molekula obsahuje prvok symetrie, viac uhlíkov môže mať rovnaké chemické prostredie a teda aj zhodný signál. Napríklad eugenol (ktorý nemá žiaden prvok symetrie) dáva 10 uhlíkových signálov, *p*-izopropylfenol 6 signálov a benzén jeden vďaka symetrii, Obrázok 2.

^{13}C NMR spektroskopia poskytuje informácie o počte, type a chemickom prostredí uhlíkových atómov v molekule a patrí medzi základné metódy pri určovaní štruktúry organických zlúčenín.

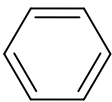
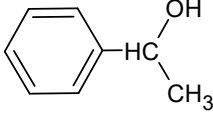
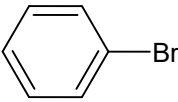
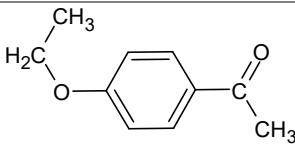
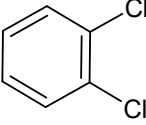
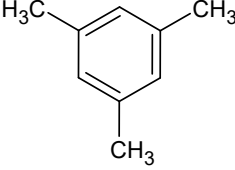
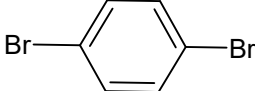
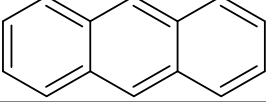
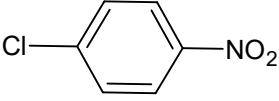
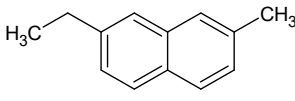
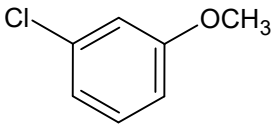
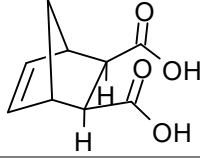


Obr. 2. Symetria molekúl

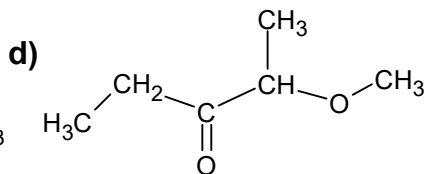
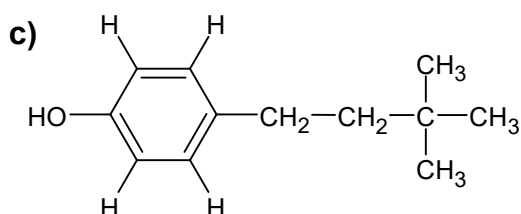
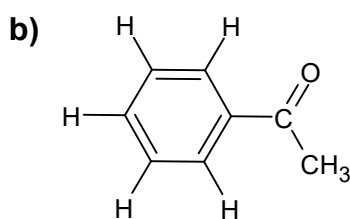
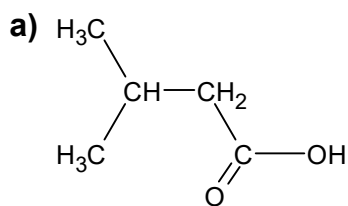
Úlohy

1. 1. Zaznamenávame NMR spektrum pre uhlík ^{13}C v homogénnom magnetickom poli $B_0 = 9,40 \text{ T}$. Aká je jeho rezonančná frekvencia? Akej vlnovej dĺžke zodpovedá vypočítaná frekvencia?
1. 2. Najmodernejšie NMR spektrometre majú rezonančnú frekvenciu $1,2 \text{ GHz}$. Aké magnetické pole má použitý magnet? Akej vlnovej dĺžke zodpovedá uvedená frekvencia?
1. 3. Vypočítajte vlnovú dĺžku a rezonančnú frekvenciu elektromagnetického žiarenia, ktoré spôsobuje rezonanciu pre atómy dusíka ^{15}N v magnetickom poli na NMR spektrometri označenom 500 MHz .
1. 4. Koľkým hertzom zodpovedá 1 ppm v ^1H NMR spektre, ak magnet pracuje na frekvencii 400 MHz ?
1. 5. Koľkým hertzom zodpovedá 1 ppm v ^1H NMR spektre, ak magnet pracuje na frekvencii $1,0 \text{ GHz}$?
1. 6. V ^1H NMR spektre, meranom na 600 MHz prístroji, sú dva signály pri chemickom posune $7,48$ a $3,46 \text{ ppm}$. Aký je tento rozdiel v Hz ?
1. 7. Ktoré z nasledujúcich izotopov sú aktívne v NMR spektroskopii: ^1H , ^{12}C , ^7Li , ^{15}N , ^{16}O , ^{31}P .
1. 8. Ktorý z nasledujúcich izotopov je najcitlivejší v NMR spektroskopii? ^1H , ^7Li , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P .

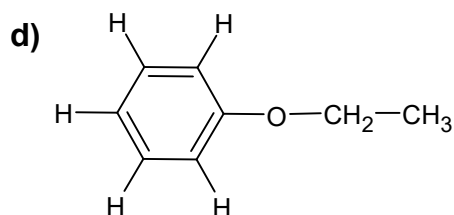
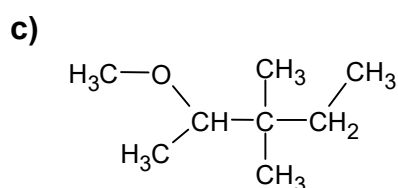
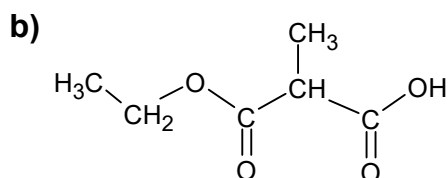
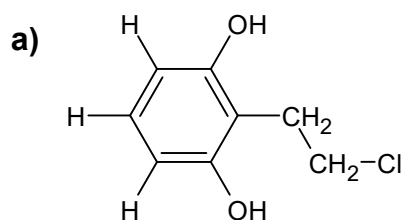
1. 9. Určte, koľko rôznych chemických prostredí (t. j. koľko signálov) možno pozorovať pre jadrá ^1H a ^{13}C v NMR spektre danej zlúčeniny.

Štruktúra	Počet signálov ^1H NMR	Počet signálov ^{13}C NMR	Štruktúra	Počet signálov ^1H NMR	Počet signálov ^{13}C NMR
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$			$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OCH}_3)_2-\text{CH}_3$		
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$			$\text{Br}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{Br}$		
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$			$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{Br}$		
					
					
					
					
					
					

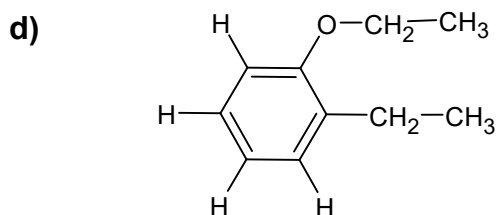
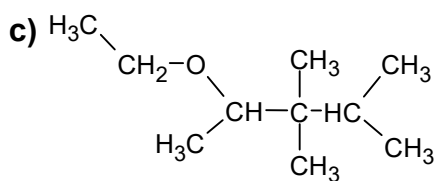
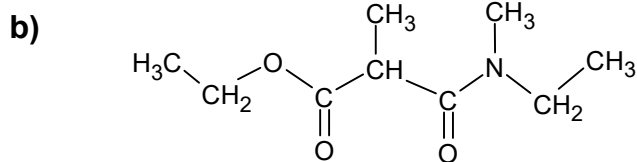
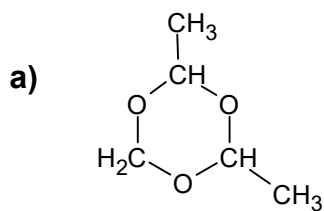
1. 10. Označte v štruktúrach **a–d** všetky protóny, ktoré v ^1H NMR spektre poskytnú dublety.



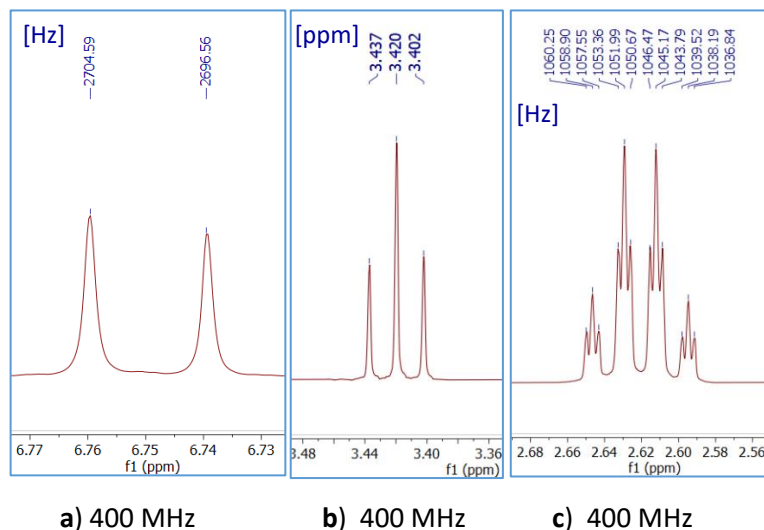
1. 11. Označte v štruktúrach **a–d** všetky protóny, ktoré v ^1H NMR spektre poskytnú triplety.



1. 12. Označte v štruktúrach **a–d** všetky protóny, ktoré v ^1H NMR spektre poskytnú kvartety.



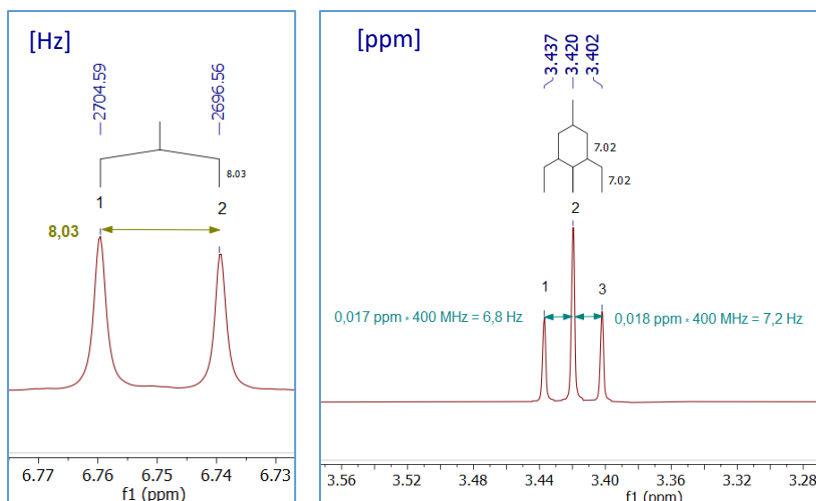
- 1. 13.** Na obrázkoch **a–c** sú multiplety vybrané z reálnych ^1H NMR spektier a uvedené sú rezonančné frekvencie NMR prístrojov na ktorých boli namerané. Pomocou uvedených rezonančných frekvencií [Hz], resp. chemických posunov [ppm] vypočítajte chemické posuny, určte multiplicitu a interakčné konštanty J uvedených signálov a zapíšte ich v tvare napr. 1,16 ppm; 1H; d; $J = 6,7$ Hz.



RIEŠENIE

Na Obrázku **a** je signál pozostávajúci z dvoch čiar, približne rovnakej intenzity – takže sa jedná o dublet. Chemický posun je v strede týchto čiar, takže ak vypočítame priemer oboch hodnôt rezonančných frekvencií a vydělíme pracovnou frekvenciou prístroja získame chemický posun v ppm $((2704,59 \text{ Hz} + 2696,56 \text{ Hz}) / (2 \times 400 \text{ MHz}) = 6,75 \text{ ppm})$. Veľkosť interakčnej konštanty vypočítame odčítaním rezonančnej frekvencie pásu 2 od pásu 1 $(2704,59 \text{ Hz} - 2696,56 \text{ Hz} = 8,03 \text{ Hz})$. Daný signál môžeme zapísať: 6,75 ppm; 1H; d; $J = 8,0 \text{ Hz}$.

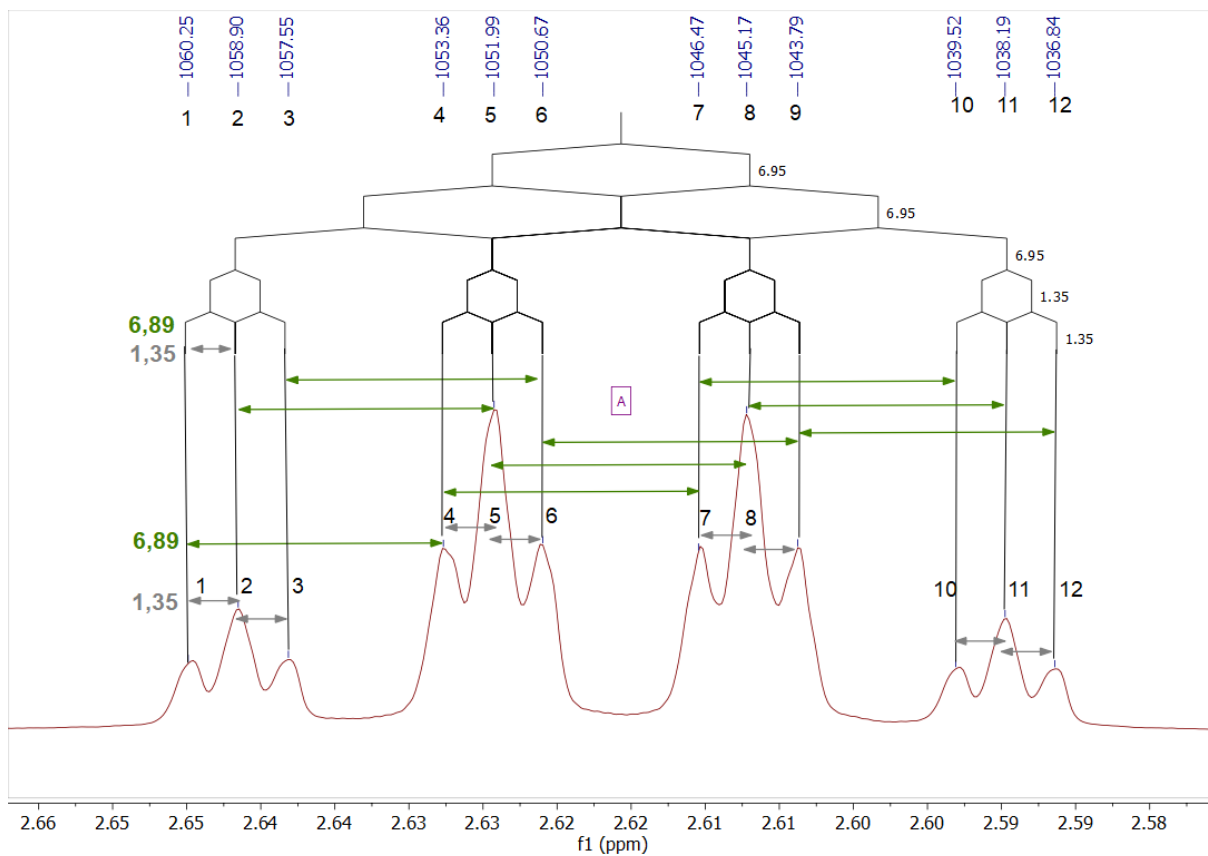
Na Obrázku **b** je signál pozostávajúci z troch čiar, s intenzitami pásov 1:2:1 – takže sa jedná o triplet. Chemický posun je v strede týchto čiar, takže posun druhej čiary. Chemický posun je 3,42 ppm. Veľkosť prvej interakčnej konštanty vypočítame odčítaním chemického posunu pásu 2 od pásu 1 a vynásobením rezonančnou frekvenciou prístroja, keďže hodnota interakčnej konštanty sa udáva v Hz $((3,437 \text{ ppm} - 3,420 \text{ ppm}) \times 400 \text{ MHz} = 6,8 \text{ Hz})$. Obdobne veľkosť druhej interakčnej konštanty vypočítame odčítaním chemického posunu pásu 3 od pásu 2 a vynásobením rezonančnou frekvenciou prístroja, $((3,420 \text{ ppm} - 3,402 \text{ ppm}) \times 400 \text{ MHz} = 7,2 \text{ Hz})$. Vyšli nám dva údaje a výslednú interakčnú konštantu uvedieme ako priemer týchto dvoch údajov. Daný signál môžeme zapísať: 3,42 ppm; 1H; t, $J = 7,0 \text{ Hz}$.



a) 400 MHz

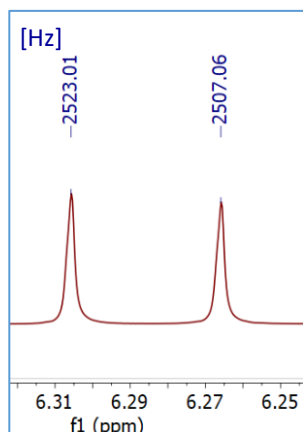
b) 400 MHz

Na Obrázku c je signál pozostávajúci z 12-tich pásov (čiar), rozdelených do štyroch trojíc. V trojiciach je pomer pásov 1:2:1, čo korešponduje s intenzitami pásov v triplete a jednotlivé štyri trojice sú ku sebe v intenzite 1:3:3:1, čo zas zodpovedá intenzitám čiar v kvartete. Keďže je zjavné, že interakčná konštanta pre kvartet je väčšia ako pre triplet, multiplicita signálu je teda kvartet tripletov (kt). Interakčnú konštantu pre kvartet získame odčítaním rezonančnej frekvencie napr. pásu 4 od pásu 1 ($1060,25 \text{ Hz} - 1053,36 \text{ Hz} = 6,89 \text{ Hz}$), alebo pásu 5 od 2, atď. Interakčnú konštantu pre triplet získame odčítaním frekvencie pásu 2 od pásu 1 ($1060,25 \text{ Hz} - 1058,90 \text{ Hz} = 1,35 \text{ Hz}$), alebo pásu 3 od pásu 2, alebo pásu 5 od pásu 4, atď. Chemický posun je v strede signálu, takže môžeme urobiť priemer hodnôt pre frekvenciu čiar 1 a 12, alebo 5 a 8, atď. a vydeliť získanú hodnotu rezonančnej frekvencie pre daný signál pracovnou frekvenciou prístroja na ktorom bolo spektrum namerané a dostaneme hodnotu chemického posunu δ v ppm $(1060,25 \text{ Hz} + 1036,84 \text{ Hz}) / (2 \times 400 \text{ MHz}) = 2,62 \text{ ppm}$. Správnosť údajov chemického posunu si môžeme overiť aj zo spektra, kde jasne vidno na osi x, že stred multipletu je pri 2,62 ppm. Takže signál môžeme zapísať: 2,62 ppm; 1H; kt; $J = 6,9 \text{ Hz}$, $J = 1,4 \text{ Hz}$. **Všimnite si, že chemický posun sa udáva v ^1H NMR spektre na 2 desatinné miesta a interakčné konštanty na 1 desatinné miesto a zostupne.** Multiplicita sa udáva tak, že ak vyššia interakčná konštanta prináleží kvartetu a nižšia tripletu, uvádzajú sa tak ako sú uvádzané príslušné zostupne usporiadané interakčné konštanty, takže kvartet tripletov (kt).

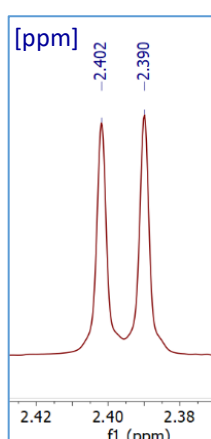


c) 400 MHz

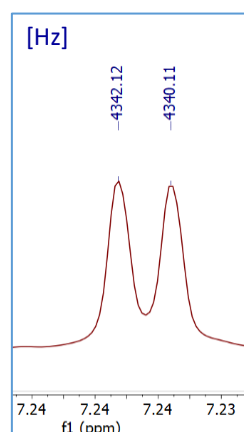
- 1. 14.** Na obrázkoch **a–d** sú zobrazené dublety z reálnych ^1H NMR spektier a uvedené sú rezonančné frekvencie prístrojov na ktorých boli namerané. Pomocou uvedených rezonančných frekvencií [Hz], resp. chemických posunov [ppm] vypočítajte chemické posuny a interakčné konštanty J uvedených dubletov a zapíšte ich v tvare napr. 1,16 ppm; d; $J = 6,7$ Hz.



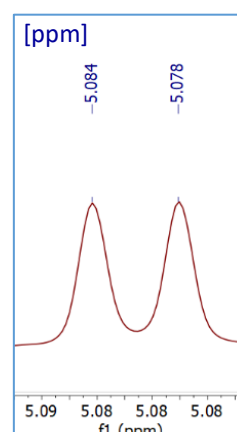
a) 400 MHz



b) 600 MHz

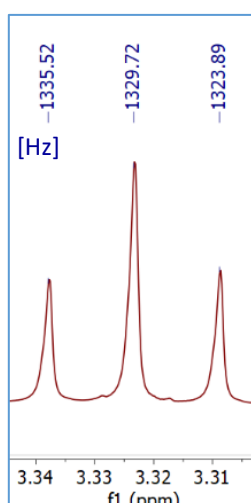


c) 600 MHz

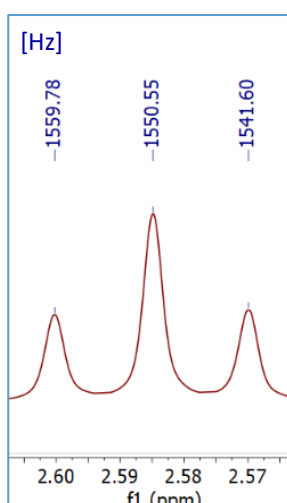


d) 600 MHz

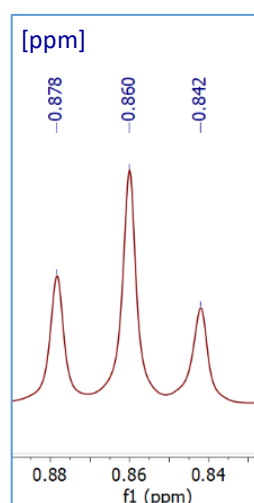
- 1. 15.** Na obrázkoch **a–c** sú zobrazené triplety (**d** multiplet) z reálnych ^1H NMR spektier a uvedené sú rezonančné frekvencie prístrojov, na ktorých boli namerané. Pomocou uvedených rezonančných frekvencií [Hz], resp. chemických posunov [ppm] vypočítajte chemické posuny a interakčné konštanty J uvedených tripletov **a–c** a multipletu **d** a zapíšte v tvare napr. 1,17 ppm; t; $J = 5,7$ Hz.



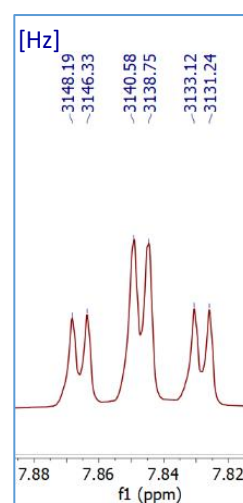
a) 400 MHz



b) 600 MHz

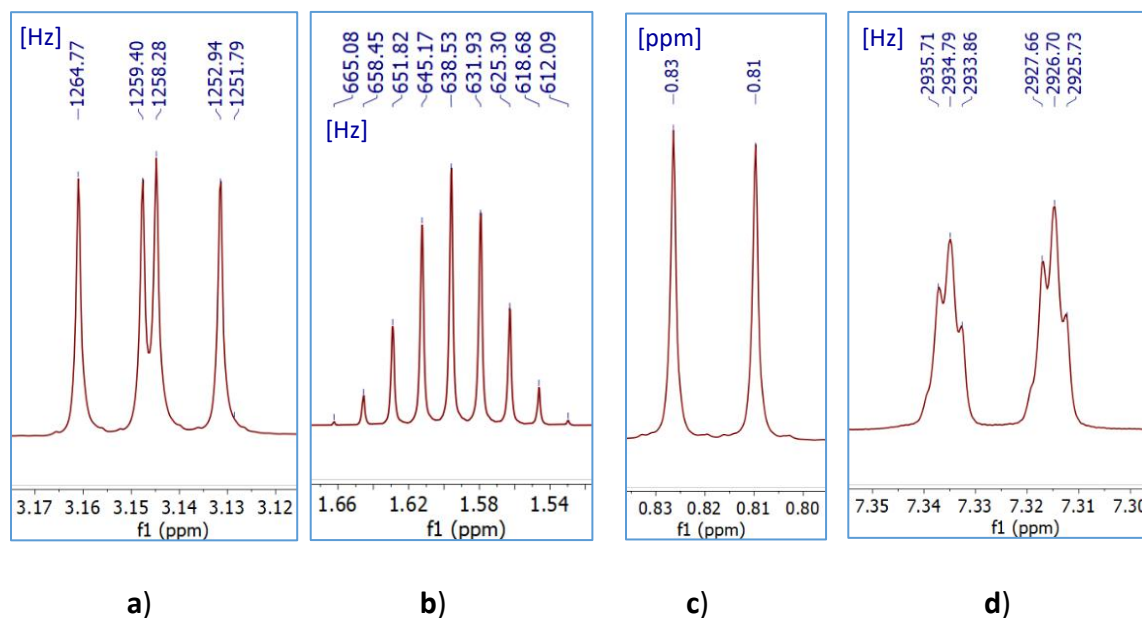


c) 400 MHz

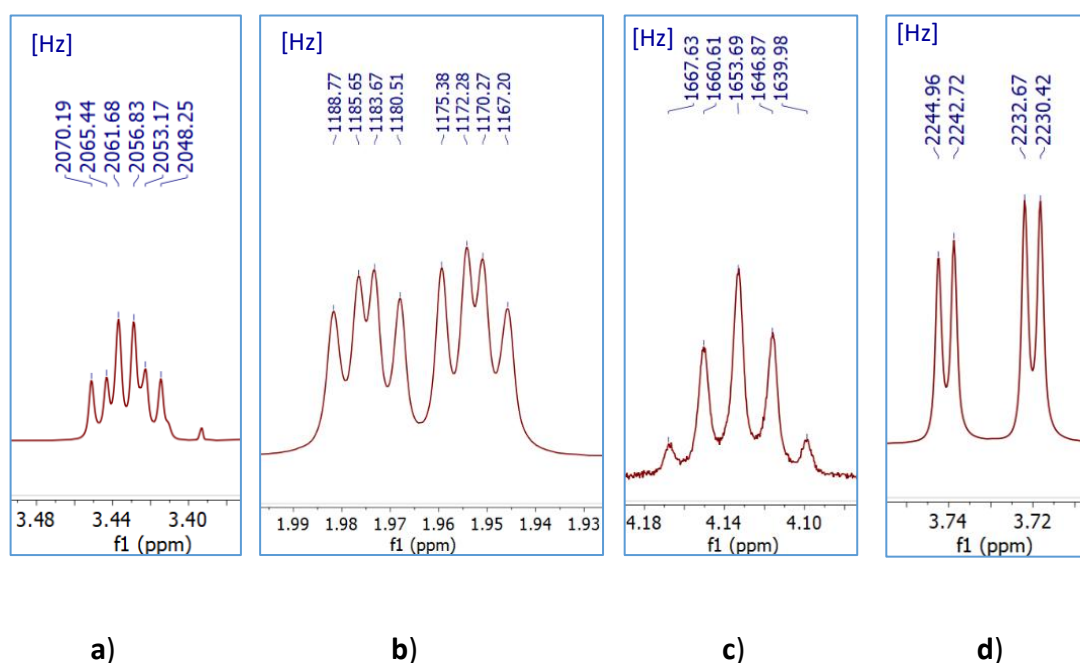


d) 400 MHz

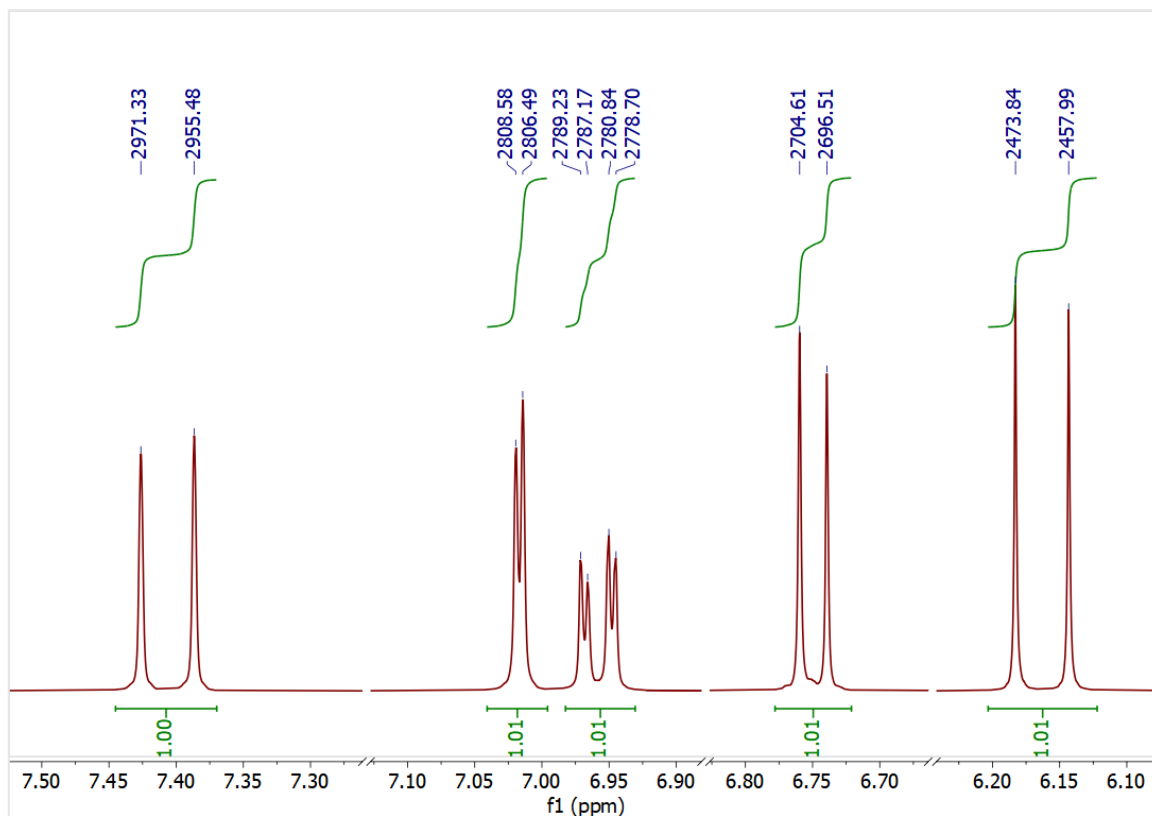
- 1. 16.** Na obrázkoch **a–d** sú vybrané signály prislúchajúce jednému protónu namerané na prístroji s rezonančnou frekvenciou 400 MHz. Určte chemický posun, multiplicitu a interakčné konštanty J uvedených signálov a zapíšte v tvare: 1,16 ppm; 1H; d; $J = 6,7$ Hz.



- 1. 17.** Na obrázkoch **a–d** je signál jedného protónu vybraný zo 600 MHz spektra. Ako by ste daný signál zapísali? Určte chemický posun, multiplicitu a interakčné konštanty J uvedených signálov v tvare: 1,16 ppm; 1H; d; $J = 6,7$ Hz.



- 1. 18.** Na Obrázku 1.18 sú vybrané signály z ^1H NMR spektra (400 MHz) kyseliny kávovej. Zapište jednotlivé signály vo forme: chemický posun (δ v ppm), multiplicita, interakčná konštanta ($J = \text{XY Hz}$), počet vodíkov.



Obr. 1.18. ^1H NMR spektra (400 MHz) kyseliny kávovej v $\text{DMSO}-d_6$ – vybrané signály

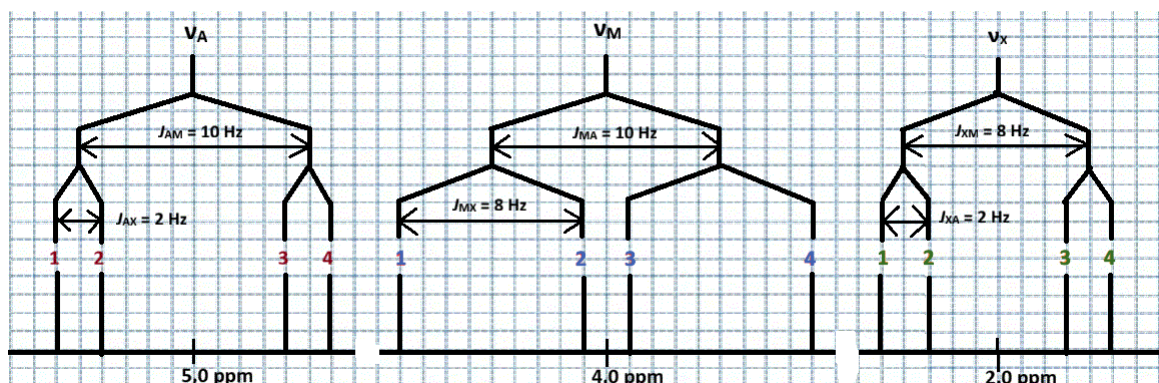
- 1. 19.** Schematicky znázornite ^1H NMR spektrum prvého poriadku spinového systému typu AMX podľa nasledujúcich údajov: frekvencia: $\nu_A = 3000 \text{ Hz}$, $\nu_M = 2400 \text{ Hz}$, $\nu_X = 1200 \text{ Hz}$ vzhľadom na TMS a interakčné konštanty: $J_{AM} = 10 \text{ Hz}$, $J_{AX} = 2 \text{ Hz}$, $J_{MX} = 8 \text{ Hz}$. Predpokladajte, že ide o ideálne spektrum prvého poriadku. Nad schematickým spektrom načrtnite diagramy, ktoré zodpovedajú jednotlivým spinovo-spinovým konštantám. Uveďte chemické posuny v ppm zodpovedajúce uvedenému spektru, ak sa meranie uskutočnilo na 600 MHz prístroji.

RIEŠENIE

Prvý signál pre protón A sa nachádza pri 3 000 Hz, čo je chemický posun $\delta_A = 3\,000$ Hz/600 MHz = 5,0 ppm. Tento signál je štiepený protónom M s interakčnou konštantou $J_{AM} = 10$ Hz na dublet, ktorý znázorníme tak, že od pôvodného chemického posunu ν_A nakreslíme dve čiary, jednu naľavo, druhú napravo vo vzdialenosti 10/2 Hz. Následne sa obe čiary reprezentujúce dublet štiepia protónom X na dublety s interakčnou konštantou $J_{AX} = 2$ Hz, čo znázorníme dvoma čiarami, jednou naľavo a druhou napravo od pôvodnej čiary dubletu vo vzdialenosti 2/2 Hz, čím dostávame čiary dubletu dubletov **1** až **4** s rovnakými intenzitami.

Druhý signál pre protón M sa nachádza pri 2 400 Hz, čo je chemický posun $\delta_M = 2\,400$ Hz/600 MHz = 4,0 ppm. Tento signál je štiepený protónom A s interakčnou konštantou $J_{MA} = 10$ Hz na dublet, ktorý znázorníme tak, že od pôvodného chemického posunu ν_M nakreslíme dve čiary, jednu naľavo, druhú napravo vo vzdialenosti 10/2 Hz. Následne sa obe čiary reprezentujúce dublet štiepia protónom X na dublety s interakčnou konštantou $J_{MX} = 8$ Hz, čo znázorníme dvoma čiarami, naľavo a napravo, od pôvodnej čiary dubletu vo vzdialenosti 8/2 Hz, čím dostávame čiary dubletu dubletov **1** až **4** s rovnakými intenzitami.

Tretí signál pre protón X sa nachádza pri 1 200 Hz, čo je chemický posun $\delta_X = 1\,200$ Hz/600 MHz = 2,0 ppm. Tento signál je štiepený protónom M s interakčnou konštantou $J_{XM} = 8$ Hz na dublet, ktorý znázorníme tak, že od pôvodného chemického posunu ν_X nakreslíme dve čiary, jednu naľavo, druhú napravo vo vzdialenosti 8/2 Hz. Následne sa obe čiary reprezentujúce dublet štiepia protónom A na dublety s interakčnou konštantou $J_{XA} = 2$ Hz, čo znázorníme dvoma čiarami naľavo a napravo od pôvodnej čiary dubletu vo vzdialenosti 2/2 Hz, čím dostávame čiary dubletu dubletov **1** až **4** s rovnakými intenzitami.



1. 20. Zostrojte diagramy štiepenia pre nasledujúce multiplety, nad čiary multipletov uveďte aj ich intenzitu vyplývajúcu z Pascalovho trojuholníka.

- a) dd, $J = 8,0; 4,0$ Hz
- b) dd, $J = 6,0; 4,0$ Hz
- c) dt, $J = 10,0; 2,0$ Hz
- d) td, $J = 6,0; 2,0$ Hz
- e) tt, $J = 6,0; 2,0$ Hz
- f) dk, $J = 3,0; 4,0$ Hz

1. 21. Znázornite diagramy štiepenia a pomenujte multiplety pre nasledujúce spinové systémy: A_2X_3 a AMX_2 s $J_{AM} = 10$ Hz, $J_{AX} = 7$ Hz a $J_{MX} = 5$ Hz. Napíšte aj relatívne intenzity jednotlivých čiar multipletov.

1. 22. Zostrojte diagramy štiepenia pre nasledujúce multiplety, nad čiary multipletov uveďte aj ich intenzitu vyplývajúcu z Pascalovho trojuholníka.

- a) dd, $J = 8,0; 2,0$ Hz
- b) dt, $J = 8,0; 2,0$ Hz
- c) td, $J = 8,0; 2,0$ Hz
- d) tt, $J = 8,0; 2,0$ Hz
- e) qd, $J = 8,0; 2,0$ Hz

1. 23. Nakreslite a pomenujte multiplety pre nasledujúce spinové systémy: AMX_2 s $J_{AM} = 10$ Hz, $J_{AX} = 4$ Hz a $J_{MX} = 2$ Hz. Popíšte aj relatívne intenzity jednotlivých čiar multipletov.

1. 24. Odhadnite chemický posun uhlíkov C-3 a C-4 v 3,3-dimetyloktáne podľa vzťahu vychádzajúceho z chemického posunu najmenej stéricky bráneného atómu uhlíka v metáne (CH_4 , $\delta = -2,5$ ppm):

- +9,1 ppm pre každý priamo pripojený uhlík („ α -uhlíky“)
- +9,4 ppm na každý uhlík o dve väzby ďalej („ β -uhlíky“)
- 2,5 ppm na každý uhlík o tri väzby ďalej („ γ -uhlíky“)

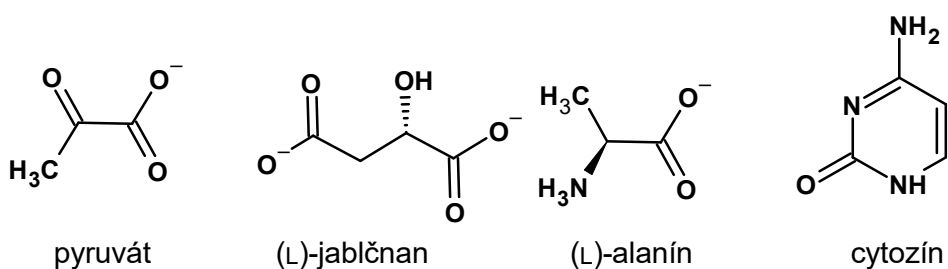
1. 25. ^{13}C NMR dáta štyroch biomolekúl, ako aj štruktúry týchto biomolekúl, sú uvedené nižšie. Priradte NMR dáta k správnej štruktúre a urobte úplné priradenie ^{13}C NMR signálov jednotlivým atómom uhlíka v zlúčeninách.

a) 168,1 ppm (C), 159,9 ppm (C), 144,1 ppm (CH), 95,8 ppm (CH)

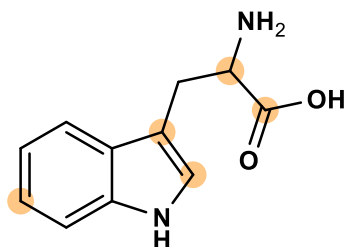
b) 207,9 ppm (C), 172,7 ppm (C), 29,3 ppm (CH_3)

c) 178,5 ppm (C), 53,3 ppm (CH), 19,0 ppm (CH_3)

d) 183,8 ppm (C), 182,6 ppm (C), 73,1 ppm (CH), 45,4 ppm (CH_2)



1. 26. Priradte nasledujúce chemické posuny zvýrazneným uhlíkovým atómom: 55,5; 108,2; 120,8; 126,5; 174,4 ppm.



1. 27. Priradte chemické posuny zvýrazneným uhlíkovým atómom v štruktúrach: 0; 15,0; 20,5; 32,9; 59,1; 73,4; 96,0; 162,3; 198,4 ppm.



1. 28. Na základe Tabuľky 6 inkrementov pre výpočet chemických posunov uhlíkových atómov ^{13}C v substituovaných benzénach vypočítajte chemické posuny jednotlivých uhlíkov v molekule použitím výrazu: $\delta = 128,5 + \sum S$

a) *p*-nitrofenolu,

b) *o*-fluórbenzaldehydu

c) *m*-aminoacetofenónu

Postup pri určovaní štruktúry a riešení NMR spektier neznámej zlúčeniny

Nasledujúci postup môžete aplikovať pri riešení ^1H NMR spektier:

1. **Identifikujte referenčnú látku a signál rozpúšťadla**, prípadne vodu z rozpúšťadla, resp. zvyškové rozpúšťadlá z reakcie, ak sa jedná o vzorku po syntéze. Pomôcť vám môžu rôzne voľne dostupné tabuľky s týmito údajmi napr. [NMR Impurities.pdf](#)
2. Ak nie je známy typ zlúčeniny, je vhodné začať infračerveným spektrom (ak je k dispozícii) a sumárnym vzorcom. IČ spektrum napomáha identifikácii hlavných funkčných skupín prítomných v molekule. Užitočnými doplnkovými údajmi sú aj počet heteroatómov a stupeň nenasýtenosti. **Stupeň nenasýtenosti (degree of unsaturation DU/double bond equivalence DBE), alebo index nedostatku vodíka (index of hydrogen deficiency IHD)**, hovorí, koľko π -väzieb (dvojité alebo trojitý väzieb) a/alebo **cyklov (kruhov)** sa nachádza v molekule. Ten sa vypočíta:

$$\text{DU} = \frac{2\text{C} + 2 + \text{N} - \text{H} - \text{X}}{2}$$

kde DU je stupeň nenasýtenosti (*Degree of Unsaturation*),

C – počet uhlíkov

N – počet dusíkov

H – počet vodíkov

X – počet halogénov

DU = 0 → plne nasýtená molekula (iba jednoduché väzby, žiadne kruhy), napr. pentán (C_5H_{12})

DU = 1 → jedna dvojité väzba alebo jeden kruh, napr. pent-1-én (C_5H_{10})

DU = 2 → jedna trojitá väzba; alebo dve dvojité väzby; alebo jeden kruh + jedna dvojité väzba, atď., napr. pent-1-ín (C_5H_8)

DU = 4 → zvyčajne naznačuje **aromatický kruh** (napr. benzén – tri dvojité väzby a jeden kruh)

- Zlúčenina s **jedným atómom kyslíka** a **DU = 0** bude pravdepodobne **alkohol alebo éter** – v ^1H NMR spektre by mali byť prítomné silne odtienené protóny v oblasti **3,2–3,8 ppm**.
 - Ak je prítomný **jeden kyslík** a **DU = 1**, ide pravdepodobne o aldehyd (hľadáme **aldehydický protón** pri vysokých hodnotách **9–10 ppm**) **alebo ketón** (hľadáme protóny vedľa karbonylovej skupiny (**2,1–2,5 ppm**), prípadne môže ísť o nenasýtený alkohol/éter (pozrieme sa do oblasti **4,5–6,5 ppm**, kde sa nachádzajú protóny na dvojitých väzbách).
 - Pri **dvoch kyslíkoch** a **DU = 1** ide pravdepodobne o **ester alebo kyselinu** – hľadajte **acidický protón** v oblasti **11–12 ppm**, alebo **protóny susediace s esterovým kyslíkom** v oblasti **3,5–4,8 ppm** (ak je k dispozícii ^{13}C NMR spektrum, hľadáme C=O skupinu v oblasti 165–185 ppm).
 - Rovnaký prístup sa dá použiť aj pri **dusíkatých heteroatómoch** – amíny, nitrily a pod.
 - Ak je **index nenasýtenosti väčší ako 4**, je veľmi pravdepodobná **prítomnosť benzénového kruhu** alebo uvažujeme iný aromatický systém – hľadáme signály protónov v oblasti okolo **6,5–8,0 ppm**.
3. Aj rýchle **prezretie chemických posunov** v ^1H NMR spektre (Pozri Tabuľku 2) často napovie, o akú funkčnú skupinu ide – aj **bez molekulového vzorca** alebo IČ spektra.
 4. Po určení **typov protónov** v molekule môžete priradiť **skupiny protónov ku konkrétnym uhlíkom**. Každý rozštiepený signál v spektre reprezentuje **protóny na jednom uhlíku** alebo na **ekvivalentných uhlíkoch**. Pomôže vám **integrálna hodnota signálov**. Každý signál v NMR spektre zodpovedá určitému počtu protónov v molekule, ktoré sú v rovnakom chemickom prostredí. Integrálne hodnoty (oblasť pod krivkou) ukážu, koľko protónov sa nachádza v danom prostredí.
 5. Následne uvažujeme **multiplicitu signálov** (singlet, dublet, triplet, kvartet, atď.). Poskytnete nám informácie o **počte susedných protónov, ktoré interagujú so signálom**. Navyše môžu pomôcť aj hodnoty interakčných konštánt, kde pre **susedné protóny A a B platí $J_{AB} = J_{BA}$**
 - **singlet (s)**: žiadne susedné protóny (napr. izolovaná metylová skupina $-\text{CH}_3$)
 - **dublet (d)**: jeden ekvivalentný susedný protón (napr. metylová skupina, ktorá má len jeden susedný protón $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$)

- **triplet (t)**: dva ekvivalentné susedné protóny (napr. metylová skupina pri CH_2 skupine $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 - **kvartet (k)**: tri susedné protóny (napr. etylová skupina $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 - **multiplet (m)**: komplexné systémy, ktoré naznačujú zložité vzťahy medzi viacerými susednými protónmi
6. Od uvedeného molekulového vzorca **odčítajte atómy** prítomné vo funkčnej skupine. Potom určte **počet protónov** v každej skupine pomocou **integrácie** a **rozštiepenia (multiplicity)**. Mali by ste byť schopní priradiť každý uhlík v molekule, počet protónov na ňom a počet susediacich protónov, ktoré spôsobujú rozštiepenie signálu. Po tomto kroku môžete začať **skladať štruktúru**, ktorá zodpovedá pozorovanému spektru.
 7. Často môže pomôcť, keď si **nakreslíte všetky možné štruktúry**, ktoré prichádzajú do úvahy, **predpoviete ich NMR spektrá** (posuny a multiplicitu) a porovnáte ich so spektrom neznámej látky. Zvyčajne bude len **jedna štruktúra**, ktorá zodpovedá pozorovanému spektru.
 8. Taktiež môžete **vypísať jednotlivé časti molekuly**, ktoré poznáte, a skúsiť ich **poskladať do štruktúry**, ktorá by mohla zodpovedať spektru.
 9. **Porovnanie s databázami**: Pokúste sa porovnať získanú štruktúru s databázami NMR spektier, čo môže byť veľmi užitočné pre potvrdenie identifikácie. Napr. [AIST:Spectral Database for Organic Compounds, SDBS](#)

Postup pri riešení ^{13}C NMR spektra:

1. Zistíte, o aký **typ spektra** sa jedná, či o najčastejšie uvádzané ^{13}C NMR spektrá **s dekaplingom protónov**, v ktorých sa počas merania **odstráni spinovo–spinová interakcia medzi ^{13}C a ^1H** pomocou kontinuálneho ožarovania protónov rádiovfrekvenčnou vlnou. V dekaplovanom spektre sa **každý uhlík zobrazí ako jednoduchý singlet**. Na zistenie počtu protónov naviazaných na atómy C sa môžu použiť i ^{13}C NMR spektrá **bez vodíkového dekaplingu**, kde CH uhlík štiepený jedným protónom bude ako dublet, CH_2 uhlík štiepený dvoma protónmi bude ako triplet a nakoniec CH_3 uhlík bude štiepený na kvartet. Interpretáciu takýchto spektier môže ešte komplikovať aj interakcia s vodíkmi cez 2 alebo 3 väzby, avšak tieto interakčné konštanty sú oveľa menšie.
2. Rovnako ako v prípade ^1H NMR spektier **identifikujte referenčnú látku a signál rozpúšťadla**, resp. zvyškové rozpúšťadlá z reakcie, ak sa jedná o vzorku po syntéze. Pomôcť vám môžu rôzne voľne dostupné tabuľky s týmito údajmi napr. [NMR Impurities.pdf](#)
3. Následne spočítajte **počet signálov** v spektre a porovnajte s očakávaným počtom uhlíkov v štruktúre. Ak je v spektre menej signálov, zohľadnite možnú **symetriu v molekule**.
4. Relatívne intenzity signálov v ^{13}C NMR spektre sú ovplyvnené NOE a schopnosťou relaxácie, preto sa na určenie počtu neekvivalentných uhlíkov nevyužíva integrácia, ako sa to bežne používa v ^1H NMR spektre, a klasicky merané ^{13}C NMR spektrá sa nevyužívajú v kvantitatívnej analýze.
5. Signály s **veľmi nízkou intenzitou** často prislúchajú ťažšie relaxujúcim **kvartérnym uhlíkom**.
6. Určte **typy uhlíkov podľa chemických posunov** (približné rozsahy nájdete v Tabuľke 5).

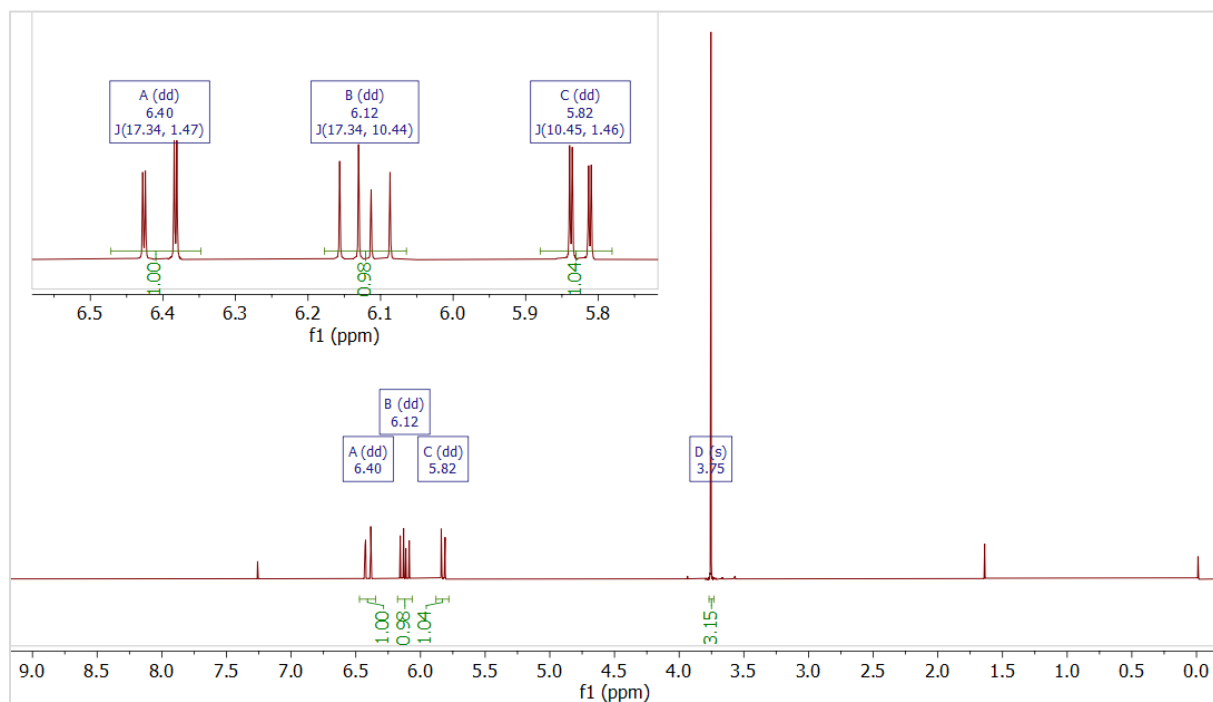
Identifikujte charakteristické signály

- hľadajte **karbonylové uhlíky** (150–220 ppm), ak sa v sumárnom vzorci nachádza O a je tam aspoň DU = 1 → dôkaz prítomnosti esteru/ketónu/aldehydu/amidu
 - ak je DU aspoň 4 a nachádzajú sa v aromatickej oblasti (110–170 ppm) signály, uvažujeme prítomnosť aromatického systému a počet signálov v tejto oblasti nám indikuje počet neekvivalentných uhlíkov v kruhu
 - uhlíky pri 30–90 ppm a prítomnosť O/N v sumárnom vzorci napovedá, že sa môže jednať o alkoholy, étery, estery, amino deriváty
7. Na určenie CH, CH_2 , CH_3 uhlíkov použite DEPT/APT spektrá, ak sú k dispozícii.
 - **DEPT-45**: zobrazí CH, CH_2 , CH_3 (všetky uhlíky, ktoré majú naviazaný aspoň jeden H).

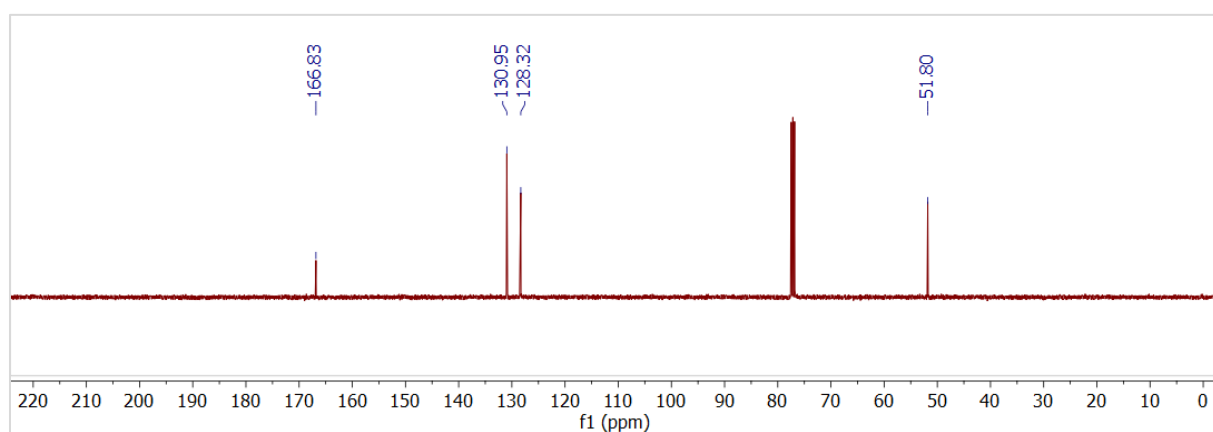
- **DEPT-90:** zobrazí len CH.
 - **DEPT-135:** CH a CH₃ sú pozitívne, CH₂ sú negatívne; kvartérne C (C_q) sa nezobrazia.
 - **APT:** zobrazí CH₃ a CH v rovnakej fáze, zatiaľ čo CH₂ a C(C_q) v opačnej fáze.
8. Ak sú k dispozícii heteronukleárne 2D NMR spektrá, môžete ich využiť na zistenie konektivity medzi ¹H a ¹³C a na mapovanie väzobných vzťahov:
- **HSQC:** slúži na identifikáciu jednoväzbových korelácií medzi protónmi a uhlíkmi, čo umožňuje určiť, ktorý vodík je priamo naviazaný na ktorý uhlík.
 - **HMBC:** zobrazujú sa korelácie cez 2–3 väzby, čo umožňuje nájsť konektivitu aj ku kvartérnym uhlíkom a pomáha určiť kostru molekuly.
9. Následne postupujte rovnako ako pri riešení ¹H NMR spektier (body 7–9).

V nasledujúcich úlohách budú uvedené NMR spektrá zlúčenín namerané na spektrometroch uvedených v popise obrázkov a rozpustených v deuterovaných rozpúšťadlách, taktiež uvedených v popise obrázkov. Väčšina spektier bude zobrazená v celej škále chemického posunu a niektoré relevantné oblasti budú zväčšené a podrobnejšie zobrazené, pre ľahšie zistenie multiplicity a odčítanie interakčných konštánt. Pre lepšiu orientáciu v spektrách nebudú (ak nie je uvedené inak) označované zvyškové signály deuterovaných rozpúšťadiel ani prípadné signály zvyškovej vody; ich integrálna intenzita nebude uvádzaná, z čoho bude zrejmé, že nepatria k signálom skúmanej zlúčeniny.

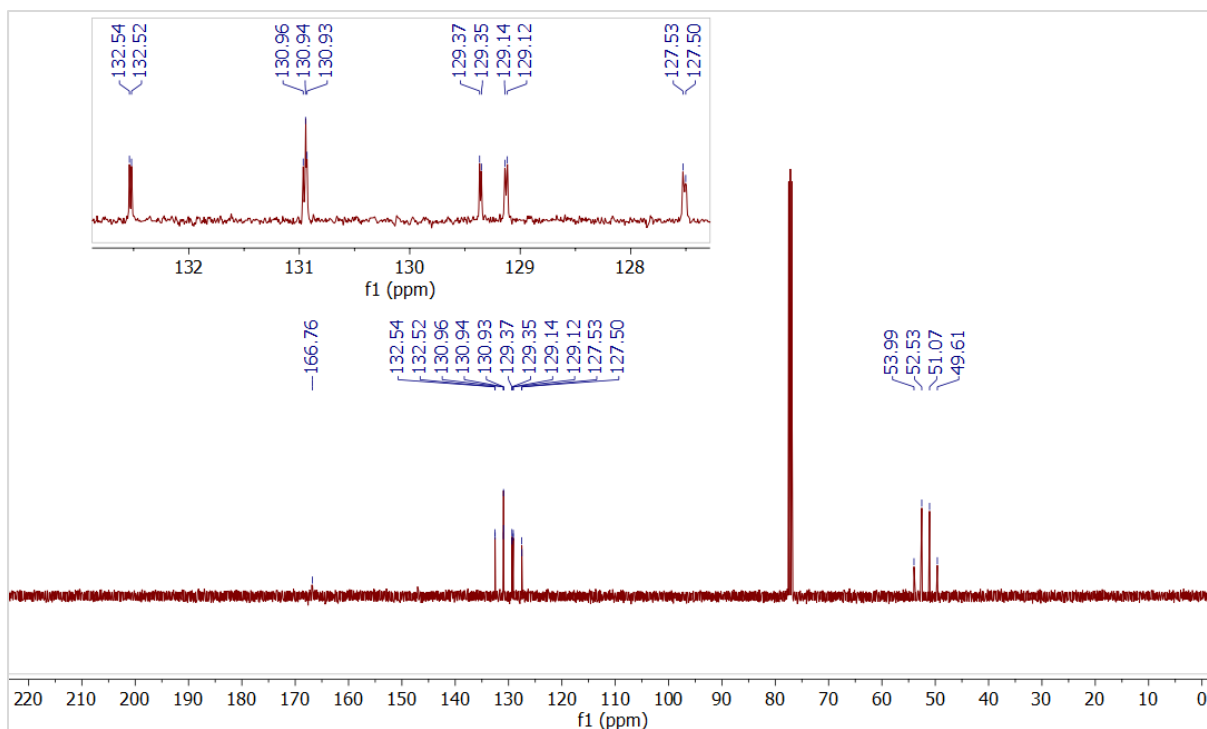
2. 1. Na nasledujúcich obrázkoch sú ^1H (400 MHz, Obr. 2.1.a) a ^{13}C NMR (101 MHz) spektrá s dekaplingom vodíkov (Obr. 2.1.b) a bez dekaplingu vodíkov (Obr. 2.1.c) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$. O akú zlúčeninu sa jedná? Priradte, ktorým atómom vodíka, resp. uhlíka patria jednotlivé signály.



Obr. 2.1.a) ^1H NMR spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (400 MHz, CDCl_3)



Obr. 2.1.b) ^{13}C NMR spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (101 MHz, CDCl_3)



Obr. 2.1.c) ^{13}C NMR spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ bez dekaplingu vodíkov (101 MHz, CDCl_3)

RIEŠENIE

Zo sumárneho vzorca $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ vypočítame stupeň nenasýtenosti $\text{DU} = (2 \times 4 + 2 - 6) / 2 = 2$. Prítomnosť signálu v rozmedzí 165–185 ppm v ^{13}C spektre, spolu s dvoma atómami kyslíka v štruktúre, indikuje prítomnosť **esterovej** alebo **karboxylovej skupiny**. Singlet pri 3,75 ppm v ^1H spektre a signál s chemickým posunom 51,8 ppm v ^{13}C spektre poukazujú na prítomnosť **metoxyskupiny** (nemá priameho suseda na vedľajšom uhlíku, preto singlet v ^1H spektre), takže pôjde o metylester karboxylovej kyseliny. Ak odčítame od sumárneho vzorca esterovú skupinu COOCH_3 , ostanú nám dva uhlíky a tri vodíky. Signály v oblasti 4,5–6,5 ppm v ^1H a pri 100–150 ppm v ^{13}C spektre poukazujú na **prítomnosť dvojitej väzby**. Taktiež interakčné konštanty signálov v tejto oblasti zodpovedajú prítomnosti vodíkov vo vzájomnej **polohe trans** (17,3 Hz) a **cis** (10,4 Hz) **na násobnej väzbe**. Ak pripojíme $\text{CH}_2=\text{CH}-$ fragment k esterovému fragmentu, zistíme, že uvedené spektrum zodpovedá **metylesteru kyseliny akrylovej** (*trans*-prop-2-énovej). Jej štruktúra je uvedená v nasledujúcich vyriešených spektrách, Obrázky 2.1.d - f, priradené sú aj signály v spektrách jednotlivým atómom vodíka a uhlíka. Na priradenie vodíkov sme využili uvedené interakčné konštanty, kde signál pri 6,40 ppm je dd s $J = 17,3$

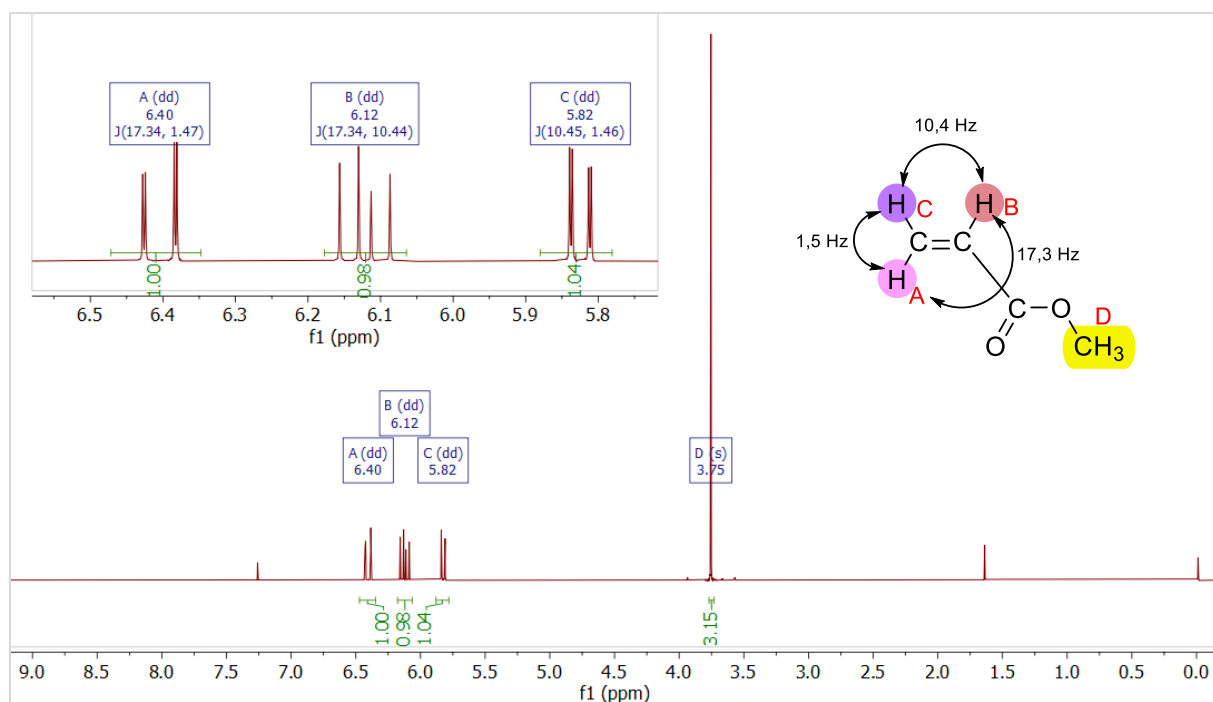
a 1,5 Hz. Prvá veľká interakčná konštanta **17,3 Hz** je pre vodíky na C=C väzbe, ktoré zvierajú dihedrálny uhol 180° (podľa Karplusovej krivky), takže sú v **trans-pozícii**.

Druhá, malá **interakčná konštanta 1,5 Hz** je pre **geminálne vodíky** na tom istom uhlíku v C=C väzbe. Takže prvý signál priradíme atómu označenému v štruktúre ako H-A. Druhý signál s chemickým posunom 6,12 ppm je dd s $J = 17,3$ a 10,5 Hz. Interakčná konštanta 17,3 Hz prislúcha štiepeniu od vodíka v **trans-pozícii** (dihedrálny uhol 180°) a druhá **10,5 Hz** prislúcha štiepeniu od vodíka v **cis-pozícii na násobnej väzbe**. Takže tento signál priradíme protónu H-B. Posledný signál v alkénovej oblasti pri 5,82 ppm prináleží protónu H-C s interakčnou konštantou 10,5 Hz, charakteristickou pre štiepenie s vodíkom v polohe *cis* a geminálnou interakciou $J = 1,5$ Hz s vodíkom H-A na rovnakom sp^2 hybridizovanom atóme. Singletový signál s chemickým posunom 3,75 ppm označený H-D prislúcha CH_3 vodíkom metylesterovej skupiny. Protónové spektrum potom môžeme zapísať:

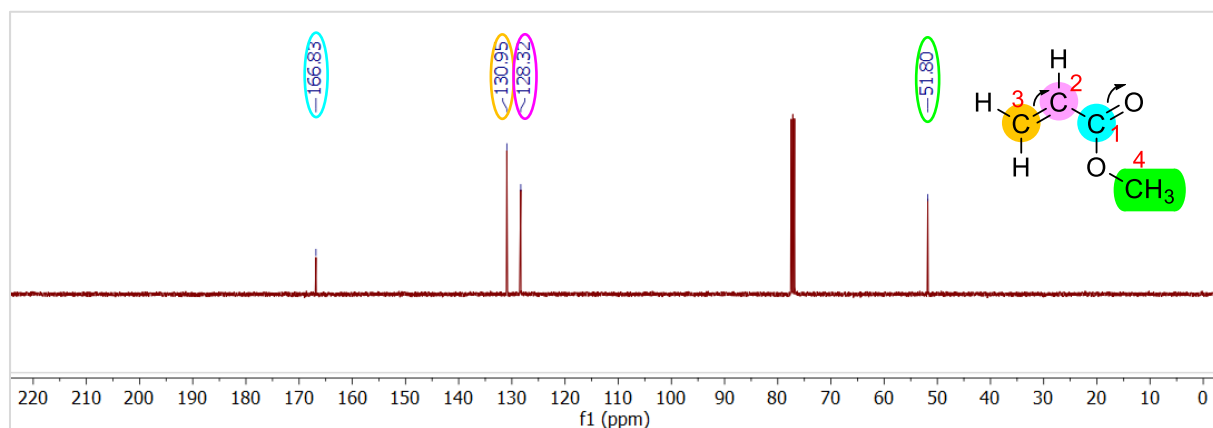
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 6,40 (dd, $J_{A,B} = 17,3$ Hz, $J_{A,C} = 1,5$ Hz, 1H, H-A), 6,12 (dd, $J_{B,A} = 17,3$ Hz, $J_{B,C} = 10,4$ Hz, 1H, H-B), 5,82 (dd, $J_{C,B} = 10,5$ Hz, $J_{C,A} = 1,5$, 1H, H-C), 3,75 (s, 3H, CH_3).

V ^{13}C NMR spektre vidíme štyri signály, prislúchajúce štyrom uhlíkom v štruktúre. Ako sme už spomínali, signál s najvyšším chemickým posunom prislúcha karboxylovému uhlíku COOR a signál pri 51,8 ppm zas metylu vedľa esterového kyslíka. Uhlíky sp^2 majú posun 131,0 ppm a 128,3 ppm. Priradiť ich môžeme, ak si znázorníme elektrónakceptorný účinok esterovej skupiny a zistíme, že na uhlíku v beta pozícii je elektrónové zriedenie a naopak v alfa pozícii je čiastkový záporný náboj spôsobujúci väčšie tienenie elektrónmi, a tým aj menší chemický posun (Obr. 2.1.e). Toto potvrdzuje aj štiepenie signálu uhlíka v nedekaplovanom spektre, kde dva protóny štiepia signál pri 131,0 ppm na triplet a signál pri 128,8 je štiepený na dublet jedným protónom (Obr. 2.1.f). Uhlíkové spektrum potom môžeme zapísať:

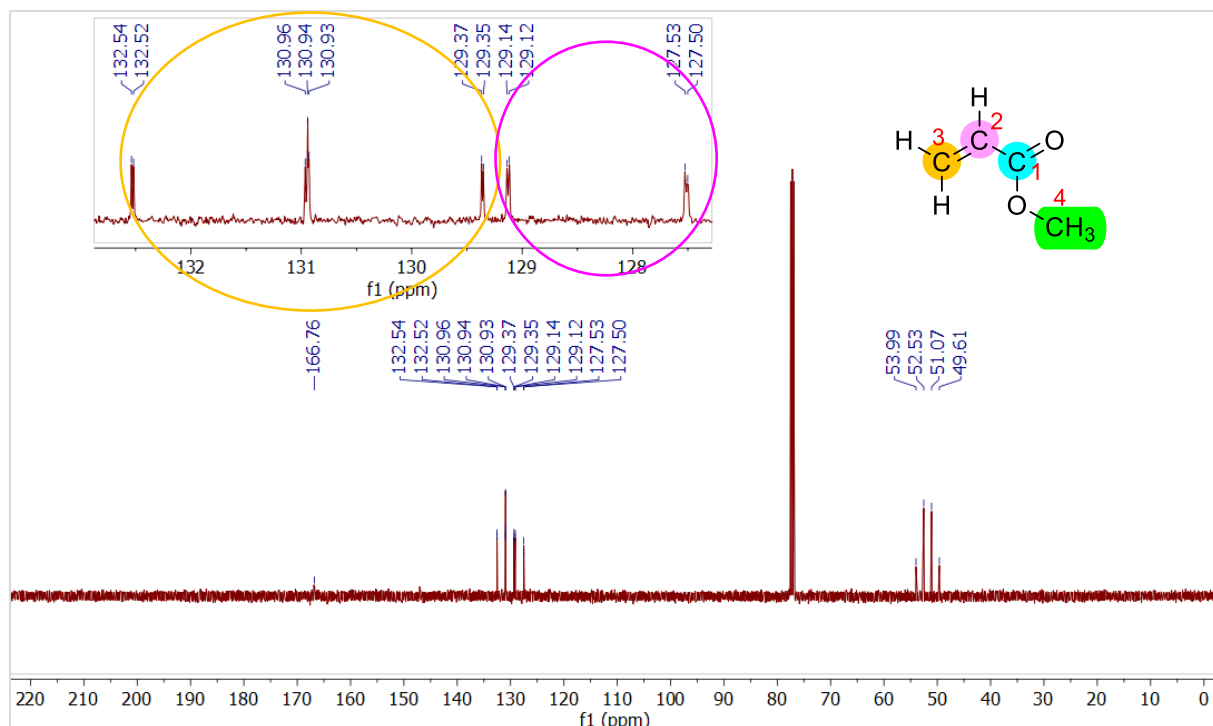
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 166,8 (C-1), 131,0 (C-3), 128,3 (C-2), 51,80 (C-4).



Obr. 2.1.d) ^1H NMR spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (400 MHz, CDCl_3)

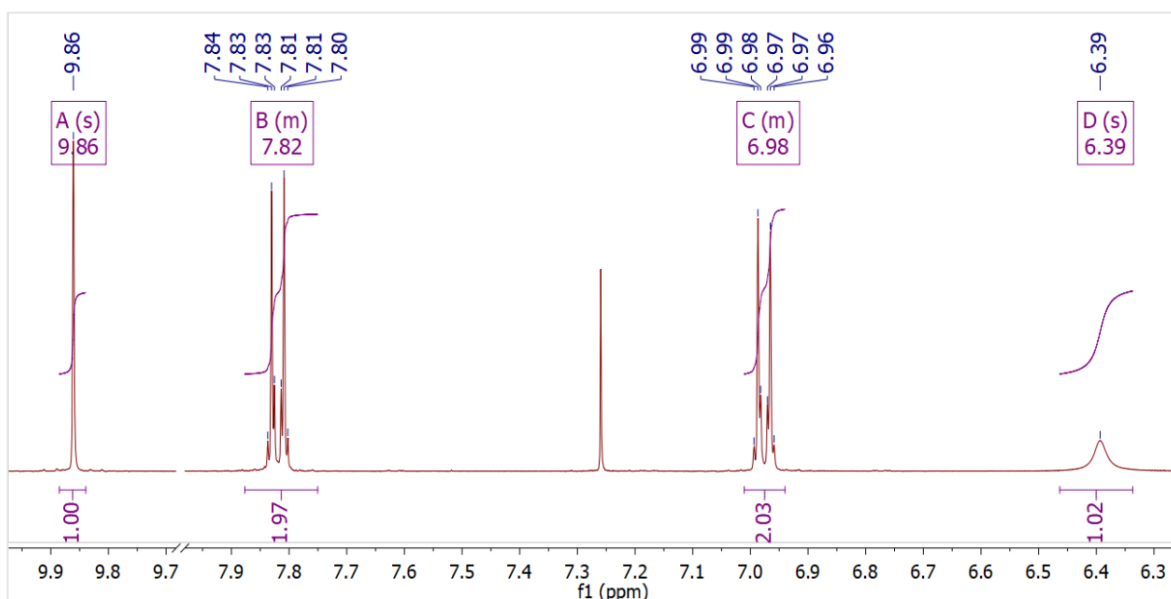


Obr. 2.1.e) ^{13}C NMR spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (101 MHz, CDCl_3)

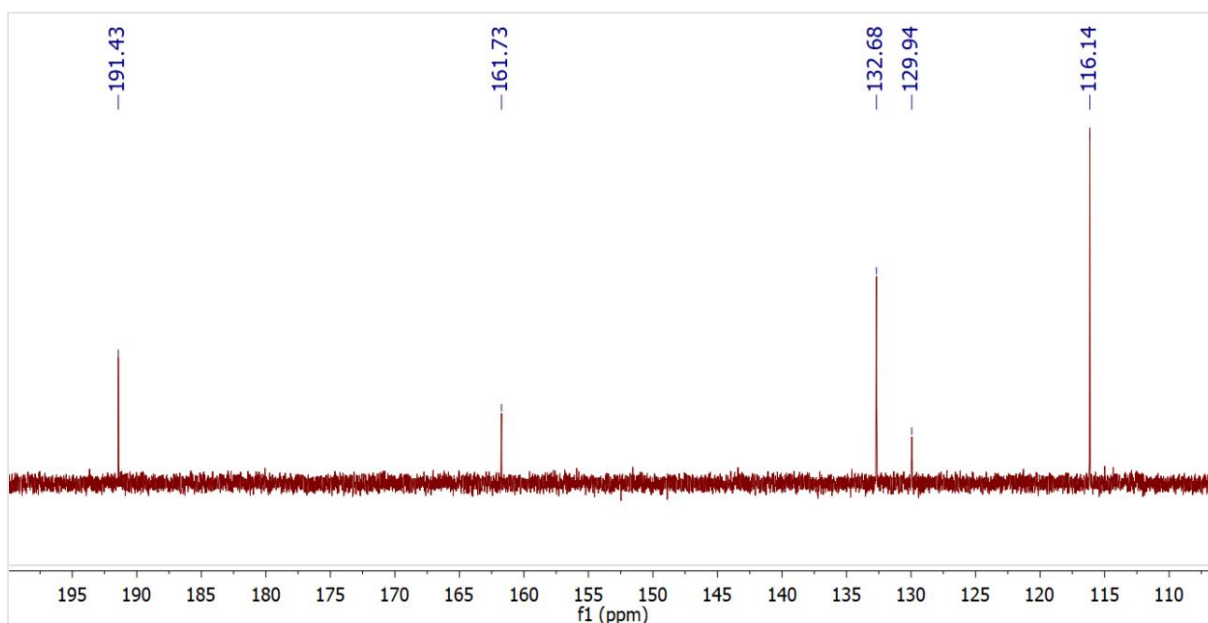


Obr. 2.1.f) ^{13}C NMR spektrum $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ bez dekapingu vodíkov (101 MHz, CDCl_3)

2.2. Na Obrázkoch 2.2.a) a 2.2.b) sú ^1H (400 MHz) a ^{13}C NMR (100 MHz) spektrá zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. O akú zlúčeninu sa jedná? Na základe mezomérnych efektov, resp. Tabuľky 6 a Tabuľky 7 priradte, ktorým atómom uhlíka, resp. vodíka patria jednotlivé signály.



Obr. 2.2.a.) ^1H NMR spektra (400 MHz) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ v CDCl_3 – rozťahnuté spektrum v oblasti relevantných signálov



Obr. 2.2.b) ^{13}C NMR spektra (101 MHz) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ v CDCl_3 – rozťahnuté spektrum v oblasti relevantných signálov

RIEŠENIE

Zo sumárneho vzorca $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ vypočítame stupeň nenasýtenosti $\text{DU} = (2 \times 7 + 2 - 6) / 2 = 5$, čo naznačuje možnosť prítomnosti aromatického systému, napr. benzénu a ešte jednej násobnej väzby. Prítomnosť **signálu pre jeden vodík v oblasti 9,0–10,0 ppm (9,86 ppm, Obrázok 2.2.d)**, ako aj signálu pri **191,4 ppm (Obrázok 2.2.c)** (viď Tabuľka 5, 190–220 ppm) v ^{13}C spektre indikuje prítomnosť **aldehydickej skupiny (CHO)**, ktorá vnáša do molekuly jeden stupeň nenasýtenosti. Široký singlet s chemickým posunom **6,62 ppm** naznačuje prítomnosť **výmenného protónu** a keďže v molekule sa nachádzajú okrem C a H, len dva atómy O, pôjde o **hydroxylovú skupinu (OH)**. Ak odčítame od sumárneho vzorca CHO a OH skupiny ostane nám C_6H_4 , čo prináleží **disubstituovanému benzénu**. V aromatickej oblasti ^1H NMR (6,5–8,0 ppm) sa objavujú len dva signály – pri 7,82 a 6,98 ppm. Každý z nich má integrál zodpovedajúci dvom protónom a tvar multipletu typický pre magneticky neekvivalentné protóny (dublet s malými symetricky umiestnenými čiarami pri základnej línii). To naznačuje, že ide o **symetrickú molekulu**, teda **para-disubstituovaný benzénový kruh**. Tento záver podporuje aj ^{13}C NMR, spektrum, kde sú v aromatickej oblasti (110–170 ppm) viditeľné iba štyri signály. Neznámou zlúčeninou je preto **p-hydroxybenzaldehyd**.

Chemické posuny jednotlivých atómov ^{13}C vypočítame pomocou Tabuľky 6 a následne môžeme uskutočniť priradenie jednotlivých signálov atómom zlúčeniny.

$$\delta(\text{C-1}): 128,5 + 8,1 (\text{CHO } ipso) - 7,3 (\text{OH } para) = 129,3 (129,9 - \text{pozorované})$$

$$\delta(\text{C-2,6}): 128,5 + 1,3 (\text{CHO } orto) + 1,4 (\text{OH } meta) = 131,2 (132,7 - \text{pozorované})$$

$$\delta(\text{C-3,5}): 128,5 + 0,6 (\text{CHO } meta) - 12,9 (\text{OH } orto) = 116,2 (116,1 - \text{pozorované})$$

$$\delta(\text{C-4}): 128,5 + 6,0 (\text{CHO } para) + 26,7 (\text{OH } ipso) = 161,2 (161,7 - \text{pozorované})$$

Najviac odtienený uhlík aromatického jadra, s chemickým posunom 161,7 ppm je C-4, vďaka prítomnosti susedného elektronegatívneho kyslíka hydroxylovej skupiny. Táto skupina svojím +M efektom spôsobuje aj zhustenie elektrónov v *orto*- a *para*-polohe (vzhľadom na umiestnenie OH skupiny), takže signál pri 116,1 ppm prináleží uhlíkom C-3,5, ktoré sú *orto* ku OH skupine a signál pri 129,9 ppm, ktorého nízka intenzita indikuje neprítomnosť vodíkov na danom jadre, priradíme uhlíku C-1. Posledný signál pri 132,7 ppm prináleží uhlíkom C-2,6.

V zápise ^{13}C NMR spektra sa chemický posun uvádza na 1 desatinné miesto. Uhlíkové spektrum potom môžeme zapísať:

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 191,4 (C-7), 161,7 (C-4), 132,7 (C-2,6), 129,9 (C-1), 116,1 (C-3,5).

Na priradenie vodíkov aromatického jadra môžeme použiť výpočet chemických posunov pomocou Tabuľky 7.

$$\delta(\text{H-2,6}): 7,28 + 0,59 (\text{CHO } orto) - 0,04 (\text{OH } meta) = 7,83 \text{ ppm} (7,82 - \text{pozorované})$$

$$\delta(\text{H-3,5}): 7,28 + 0,23 (\text{CHO } meta) - 0,44 (\text{OH } orto) = 7,07 \text{ ppm} (6,98 - \text{pozorované})$$

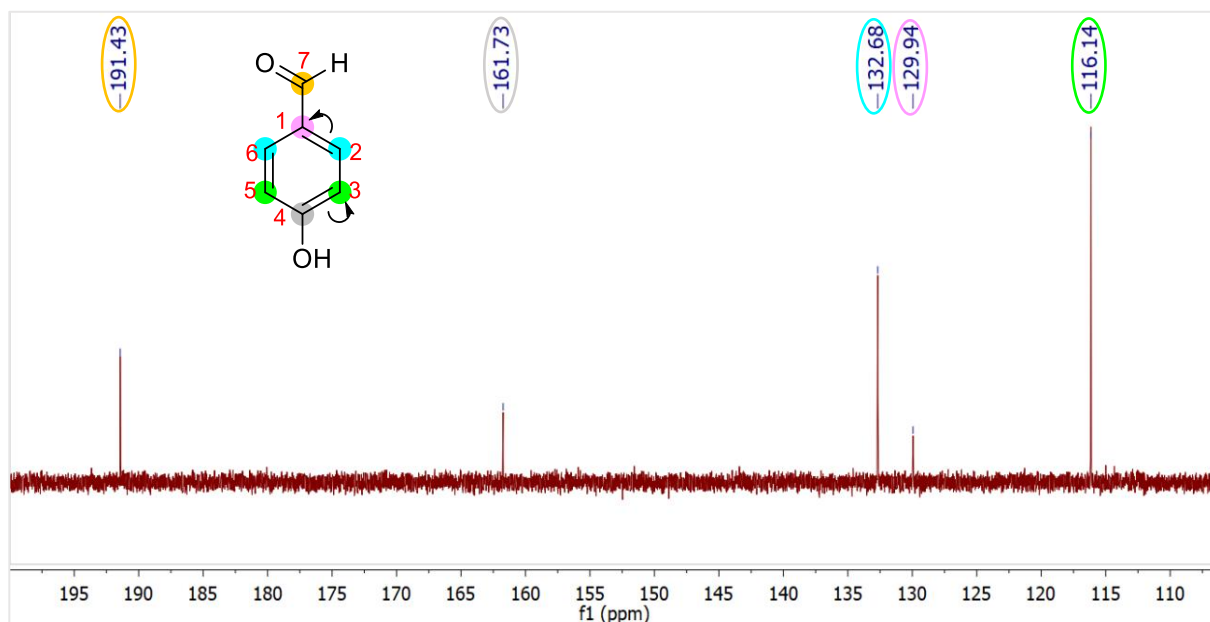
Aldehydová skupina spôsobuje svojím -M efektom elektrónové zriedenie v polohe *orto* a zhustenie v polohe *meta*, čo má za následok vyšší chemický posun protónov H-2,6 v *orto*-polohe a nižší chemický posun protónov H-3,5 v *meta*-polohe. Tento účinok je ešte zosilnený prítomnosťou hydroxylovej skupiny, ktorá svojím +M efektom spôsobuje aj zhustenie elektrónov v *orto*-polohe (vzhľadom na umiestnenie OH skupiny) a odtienenie elektrónmi v polohe *meta* od jej umiestnenia. Všimnite si, že v prípade magneticky neekvivalentných protónov na aromatickom jadre sa pre signály protónov H-2,6 a H-3,5 udáva iba symbol pre bližšie neurčené štiepenie signálu – m (multiplet).

Protónové spektrum potom môžeme zapísať:

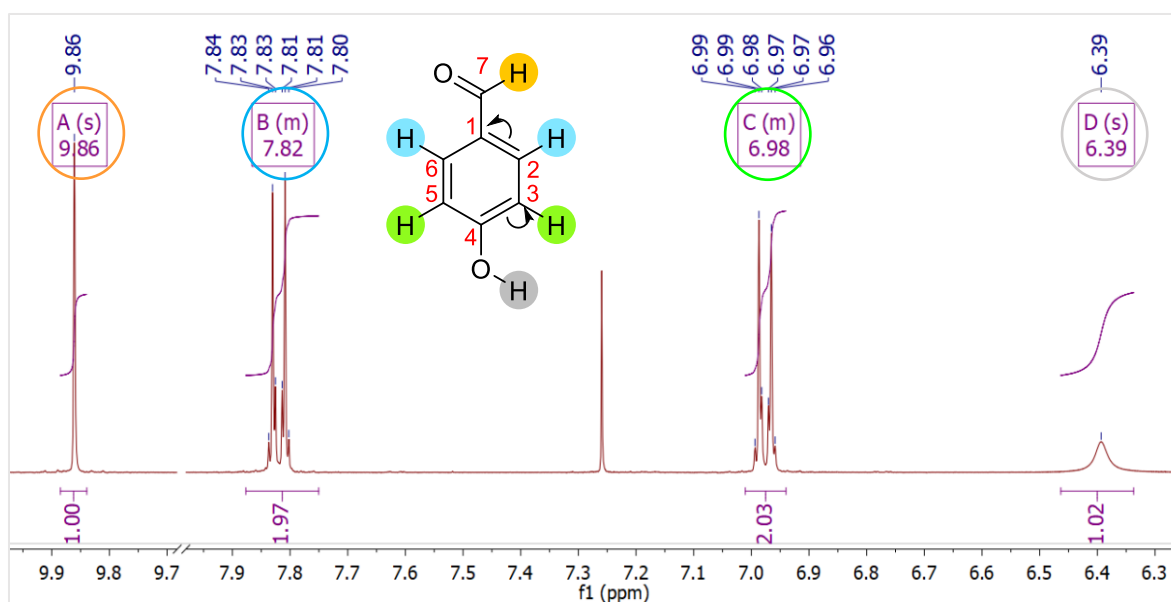
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9,86 (s, 1H, CHO), 7,84–7,80 (m, 2H, H-2,6), 6,99–6,96 (m, 2H, H-3,5), 6,39 (šs, 1H, OH).

V zápise ^1H NMR spektra sa chemický posun uvádza na 2 desatinné miesta a interakčná konštanta v Hz na 1 desatinné miesto.

Neoznačený signál pri chemickom posune 7,26 ppm patrí zvyškovému signálu deuterovaného rozpúšťadla (CDCl_3).

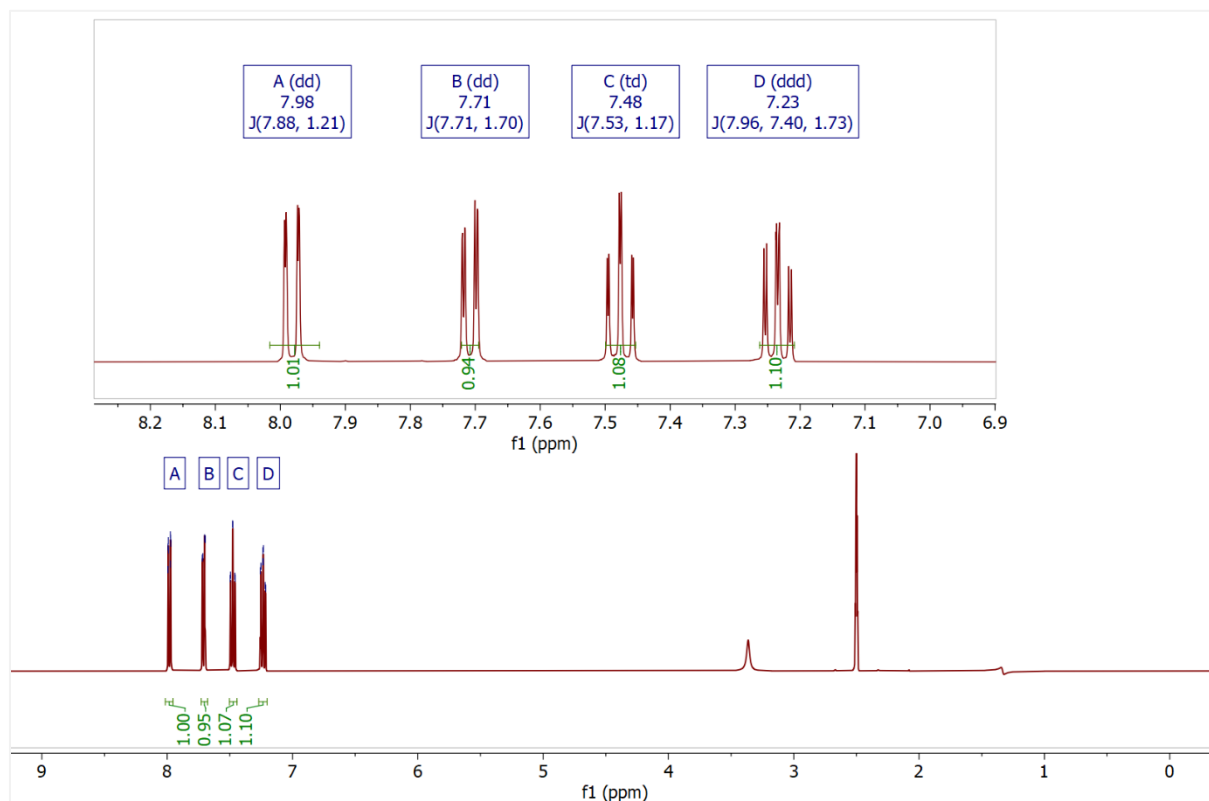


Obr. 2.2.c) Štruktúra zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ a priradenie jednotlivých signálov uhlíkom v ^{13}C NMR spektre

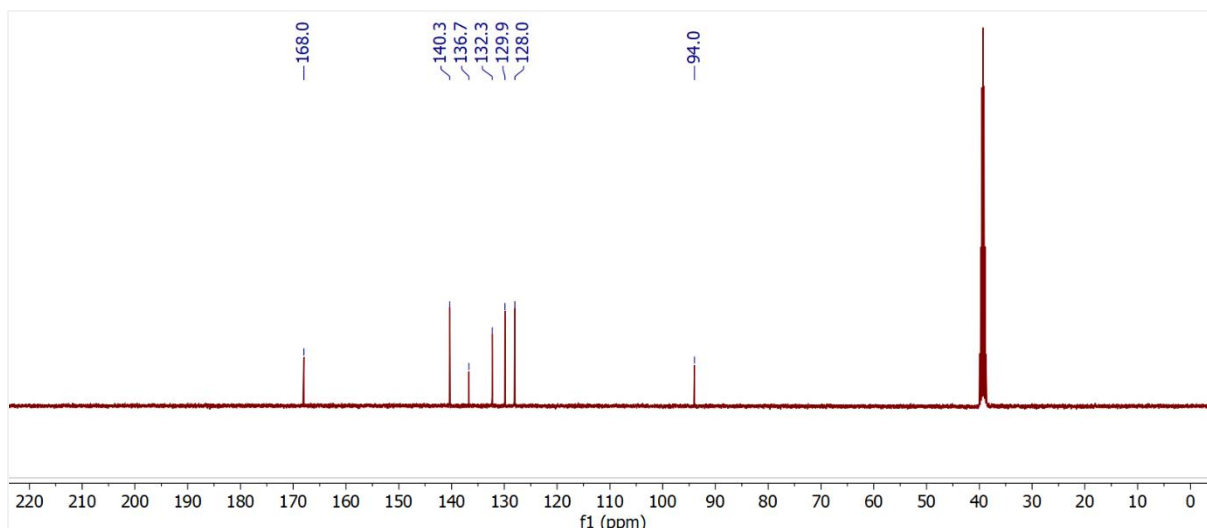


Obr. 2.2.d) Štruktúra zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ a priradenie jednotlivých signálov vodíkom v ^1H NMR spektre

2. 3. Na Obrázkoch 2.3.a) a 2.3.b) sú ^1H (400 MHz) a ^{13}C NMR (100 MHz) spektrá zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{I}$. Identifikujte v spektrách signál zvyškového rozpúšťadla. Určte štruktúru neznámej zlúčeniny. Priradte signály uhlíkom s chemickým posunom: 168, 136,7 a 96 ppm. Zdôvodnite.



Obr. 2.3.a) ^1H NMR spektrum (400 MHz) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{I}$ v $\text{DMSO-}d_6$, hore rozťahnuté spektrum v oblasti relevantných signálov



Obr. 2.3.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{I}$ v $\text{DMSO-}d_6$

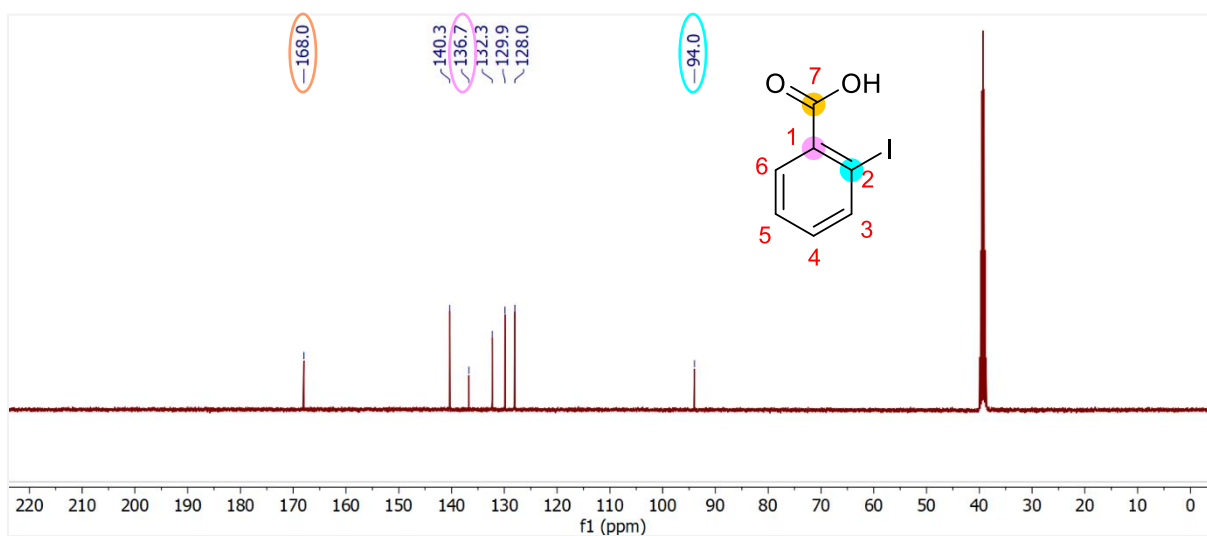
RIEŠENIE

Z popisu spektier vieme, že použitým rozpúšťadlom pri meraní je deuterovaný DMSO. Z dostupných tabuliek pre signály zvyškových rozpúšťadiel ([NMR Impurities.pdf](#)) vyplýva, že signál $\text{DMSO-}d_6$ sa v ^1H NMR spektre nachádza pri 2,50 ppm vo forme septetu a v ^{13}C NMR pri 39,52 ppm, rovnako vo forme septetu.

Z molekulového vzorca $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{I}$ určíme stupeň nenasýtenosti $\text{DU} = (2 \times 7 + 2 - 5 - 1) / 2 = 5$, čo naznačuje možnosť prítomnosti **aromatického systému**, napr. benzénu (overíme prítomnosť aromatických vodíkov v oblasti 6,5–8,0 ppm a uhlíkov v oblasti 110–170 ppm) a ešte jednej násobnej väzby. Prítomnosť signálu pri **168,0 ppm** (Obrázok 2c) v ^{13}C spektre indikuje prítomnosť **karboxylovej alebo esterovej skupiny** (COOH alebo COOR), čo súhlasí aj s počtom kyslíkov (2) v zlúčenine. Keďže benzénové jadro a karboxylová skupina majú spolu 7 uhlíkov, čo je počet uhlíkov v skúmanej zlúčenine, vylučuje to možnosť prítomnosti esteru. Karboxylová skupina vnáša do molekuly jeden stupeň nenasýtenosti, takže už máme spolu stupeň nenasýtenia 5. Prítomnosť štyroch signálov s integrálnou intenzitou približne 1 v aromatickej oblasti indikuje prítomnosť nesymetricky disubstituovaného benzénu, buď: *orto* - 1,2 alebo *meta* - 1,3. Ak sa pozrieme na štiepenie signálov môžeme vidieť signály **typické pre orto-disubstituovaný benzénový kruh**: dva dublety a dva dublety dubletov (resp. triplety, ak sú interakčné konštanty podobné) s J v oblasti 6,0–9,0 Hz, ktoré môžu byť ďalej štiepené menšími interakciami (1–3 Hz) vodíkmi vzdialenými cez 4 väzby. Keďže v molekule sa nachádza ešte jeden atóm jódu, ide o **kyselinu orto-jódbenzoovú**. Prvé dva dublety dubletov s veľkou

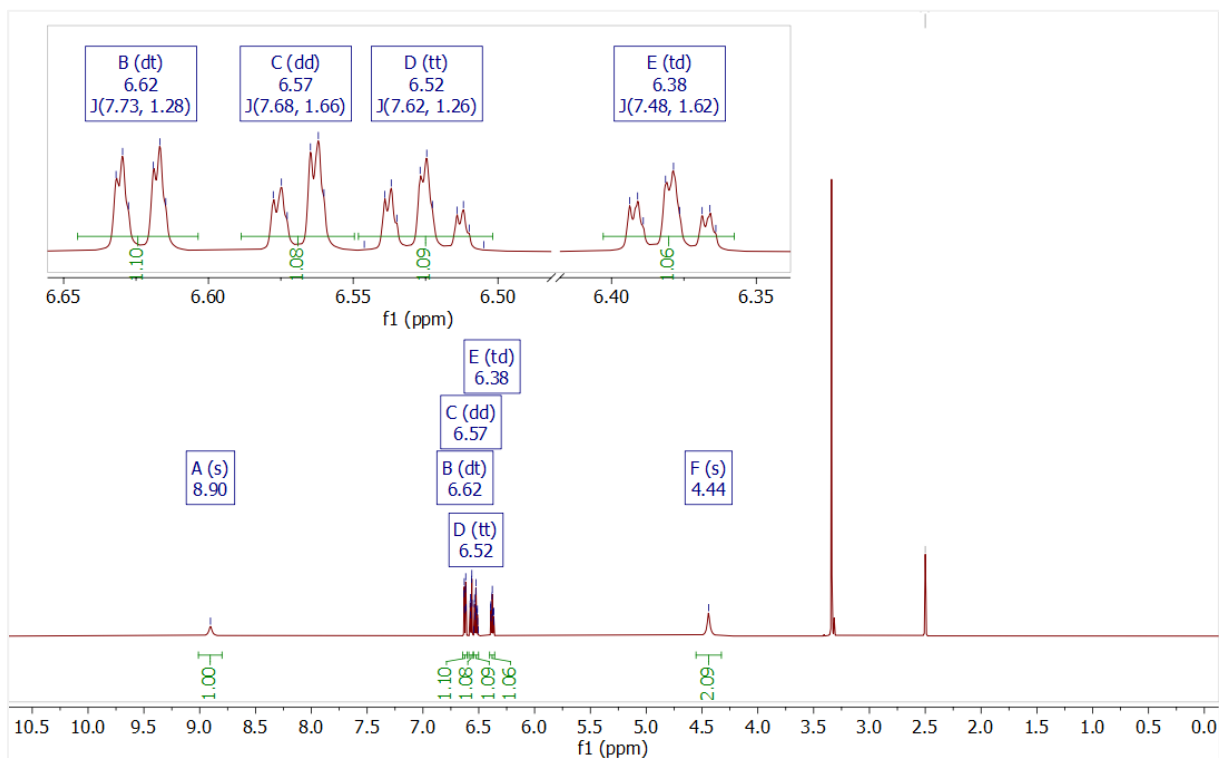
a menšou interakčnou konštantou prislúchajú atómom H-3 a H-6, zatiaľ čo signály pri 7,48 a 7,23 ppm prislúchajú protónom H-3 a H-5 s vicinálnymi štiepeniami prislúchajúcimi dvom susedným atómom. Protón karboxylovej skupiny (–COOH) nie je pozorovaný, pretože sa rýchlo vymieňa s protónmi zo stopového množstva vody so signálom pri 3,33 ppm.

Všetky signály, ktoré je potrebné priradiť v ^{13}C NMR spektre, majú nižšiu intenzitu, preto môžeme predpokladať, že sú to **pomalšie relaxujúce kvartérne uhlíky**. Signál pri 168,0 ppm prislúcha uhlíku **karboxylovej skupiny**, pri 94,0 ppm prislúcha uhlíku C-2 vedľa **objemného substituenta – atómu jódu**, ktorý spôsobuje veľké tienenie uhlíka, na ktorý je naviazaný. Posledný signál pri 136,7 ppm prislúcha poslednému **kvartérnemu uhlíku C-1** a jeho vysoká hodnota je v dôsledku *orto*-pozície atómu jódu s +M efektom a vysokej elektronegativity kyslíkov karboxylovej skupiny, ktorá je naviazaná na tento atóm, Obrázok 2.3.c.

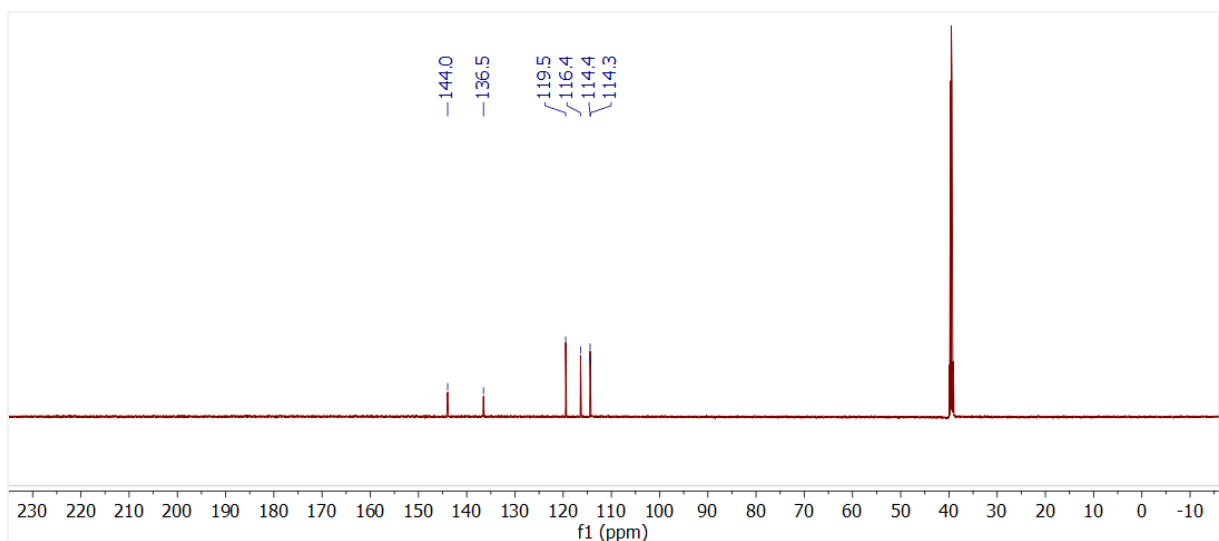


Obr. 2.3.c) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{I}$ v $\text{DMSO}-d_6$

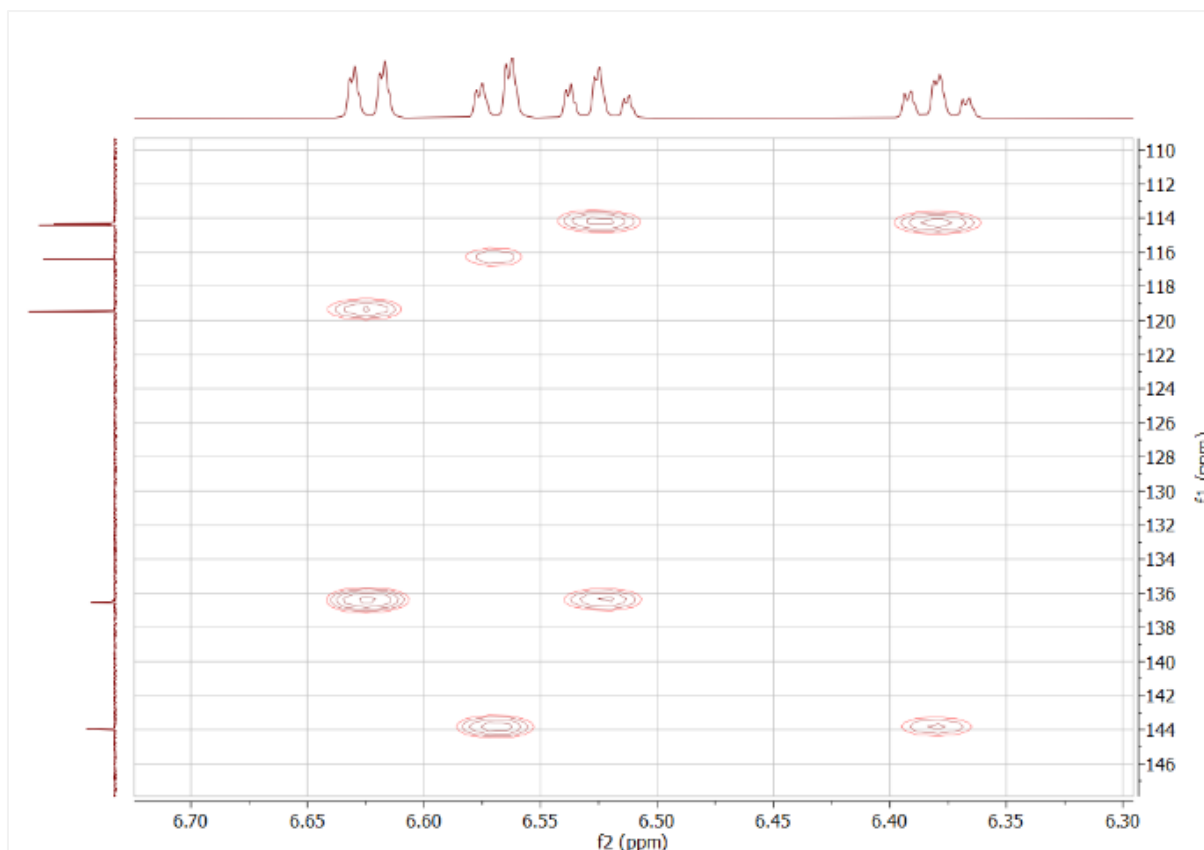
2. 4. Na Obrázkoch 2.4.a) a 2.4.b) sú ^1H (600 MHz) a ^{13}C NMR (151 MHz) spektrá zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$. Identifikujte v spektrách signál zvyškového rozpúšťadla. Určte štruktúru neznámej zlúčeniny. Priradte signály v ^1H a ^{13}C NMR spektrách jednotlivým atómom. Na priradenie uhlíkových spektier môžete využiť aj $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC NMR spektrum – Obr. 2.4.c)



Obr. 2.4.a) ^1H NMR spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ (600 MHz, DMSO- d_6)



Obr. 2.4.b) ^{13}C NMR spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ (151 MHz, DMSO- d_6)



Obr. 2.4.c) $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC NMR spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$

RIEŠENIE

Zo sumárneho vzorca $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ určíme stupeň nenasýtenosti $\text{DU} = (2 \times 6 + 2 + 1 - 7) / 2 = 4$, čo naznačuje možnosť prítomnosti **aromatického systému**, napr. benzénu (overíme prítomnosť aromatických vodíkov v oblasti 6,5–8,0 ppm – sú tam štyri a uhlíkov v oblasti 110–170 ppm – šesť uhlíkov). Keďže sa v aromatickej oblasti nachádza všetkých šesť uhlíkov zlúčeniny, predpokladáme, že pôjde o nesymetricky substituovaný benzénový kruh. Prítomnosť štyroch signálov v ^1H NMR spektre v aromatickej oblasti, so štiepením charakteristickým pre **orto-disubstituovaný benzén** ako aj dvoch **širokých singletov** s chemickým posunom 8,90 ppm (intenzita 1) a 4,44 ppm (intenzita 2) indikuje spolu s informáciou, že sa v molekule nachádza ešte O a N a tri nepriradené atómy vodíka, prítomnosť hydroxy a amino skupiny. Štruktúra skúmanej zlúčeniny je **orto-aminofenol**.

V ^{13}C NMR spektre nízky signál s chemickým posunom 144,0 ppm priradíme kvartérnemu uhlíku C-1, vedľa elektronegatívneho kyslíkového atómu a druhý nízky signál s chemickým posunom 136,5 ppm kvartérnemu uhlíku C-2, vedľa ďalšieho elektronegatívneho dusíkového atómu.

Chemické posuny jednotlivých atómov ^{13}C vypočítame pomocou Tabuľky 6 a následne môžeme uskutočniť priradenie jednotlivých signálov atómom zlúčeniny, Obrázok 2.4.d.

$\delta(\text{C-1})$: $128,5 + 26,7 (\text{OH } ipso) - 13,3 (\text{NH}_2 \text{ orto}) = 141,9$ (144,0 - pozorované)

$\delta(\text{C-2})$: $128,5 - 12,9 (\text{OH } orto) + 18,1 (\text{NH}_2 \text{ ipso}) = 133,7$ (136,5 - pozorované)

$\delta(\text{C-3})$: $128,5 + 1,4 (\text{OH } meta) - 13,3 (\text{NH}_2 \text{ orto}) = 116,6$ (114,4 - pozorované)

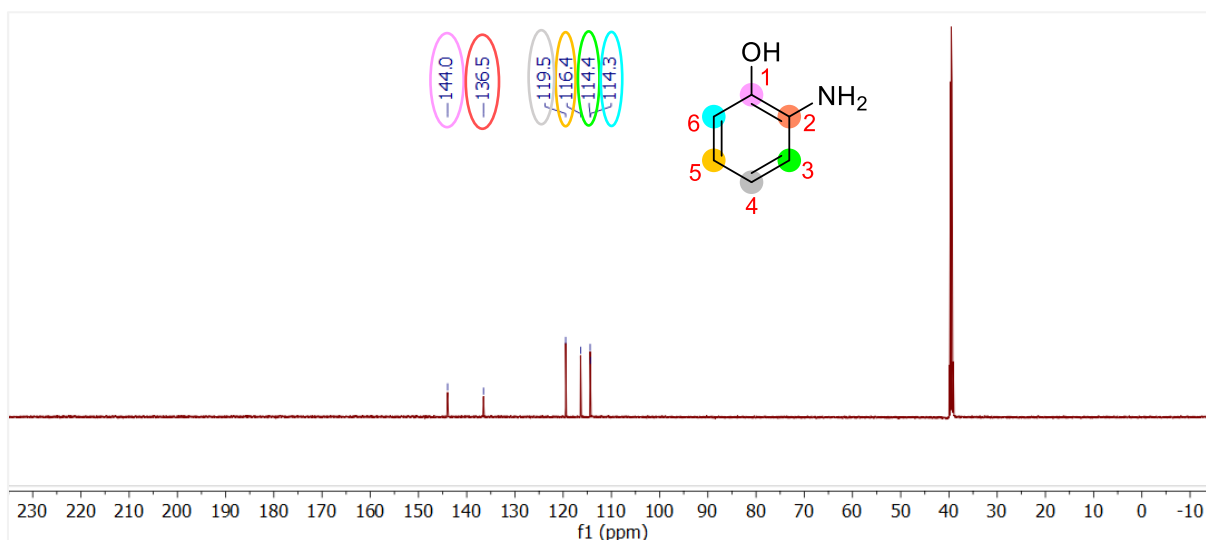
$\delta(\text{C-4})$: $128,5 - 7,3 (\text{OH } para) + 0,9 (\text{NH}_2 \text{ meta}) = 122,1$ (119,5 - pozorované)

$\delta(\text{C-5})$: $128,5 + 1,4 (\text{OH } meta) - 10,0 (\text{NH}_2 \text{ para}) = 119,9$ (116,4 - pozorované)

$\delta(\text{C-6})$: $128,5 - 12,9 (\text{OH } orto) + 0,9 (\text{NH}_2 \text{ meta}) = 116,5$ (114,3 - pozorované)

Uhlíkové spektrum potom môžeme zapísať:

^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 144,0 (C-1), 136,5 (C-2), 119,5 (C-4), 116,4 (C-5), 114,4 (C-3), 114,3 (C-6).



Obr. 2.4.d) ^{13}C NMR spektrum $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

V protónovom spektre sa nachádzajú všetky signály pri nižších hodnotách chemického posunu ako u nesubstituovaného benzénu v dôsledku prítomnosti hydroxy a amino skupiny. Tieto vykazujú silný +M efekt, takže spôsobujú zvýšenie elektrónovej hustoty v polohách *orto* a *para*, vzhľadom ku svojej pozícii.

Prvé dva signály vľavo – „*pseudo*“ dublety s vicinálnymi interakčnými konštantami $\approx 7,7$ Hz a malými interakčnými konštantami cez 4 väzby budú prislúchať protónom H-3 a H-6, hneď vedľa substituentov. Ďalšie dva signály „*pseudo*“ tripletety prislúchajú protónom H-4 a H-5. Na presnejšie priradenie vodíkov aromatického jadra môžeme použiť výpočet chemických posunov pomocou Tabuľky 7. Vyššiu hodnotu chemického posunu z protónov vypočítaných pre H-3 a H-6 má signál protónu H-6 susediaci s elektronegatívnejším substituentom OH, nasleduje H-3, a z dvojice H-4 a H-5 je vypočítaný chemický posun vyšší pre protón H-4, takže signál s chemickým posunom 6,52 ppm priradíme protónu H-4 a posledný bude protón H-5. Toto priradenie potvrdzuje aj 2D NMR experiment $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMBC (Obrázok 2.4.f), v ktorom sa krospíky s kvartérnym uhlíkom s najvyšším chemickým posunom (C-1) nachádzajú pri signáloch 6,57 a 6,38 ppm. Keďže tieto protóny sú vo vzdialenosti troch väzieb od uvedeného uhlíka, prislúchajú vodíkom H-3 a H-5 v uvedenom poradí, Obrázok 2.4.e.

$\delta(\text{H-3}): 7,28 - 0,04 (\text{OH meta}) - 0,64 (\text{NH}_2 \text{orto}) = 6,60 \text{ ppm}$ (6,57 - pozorované)

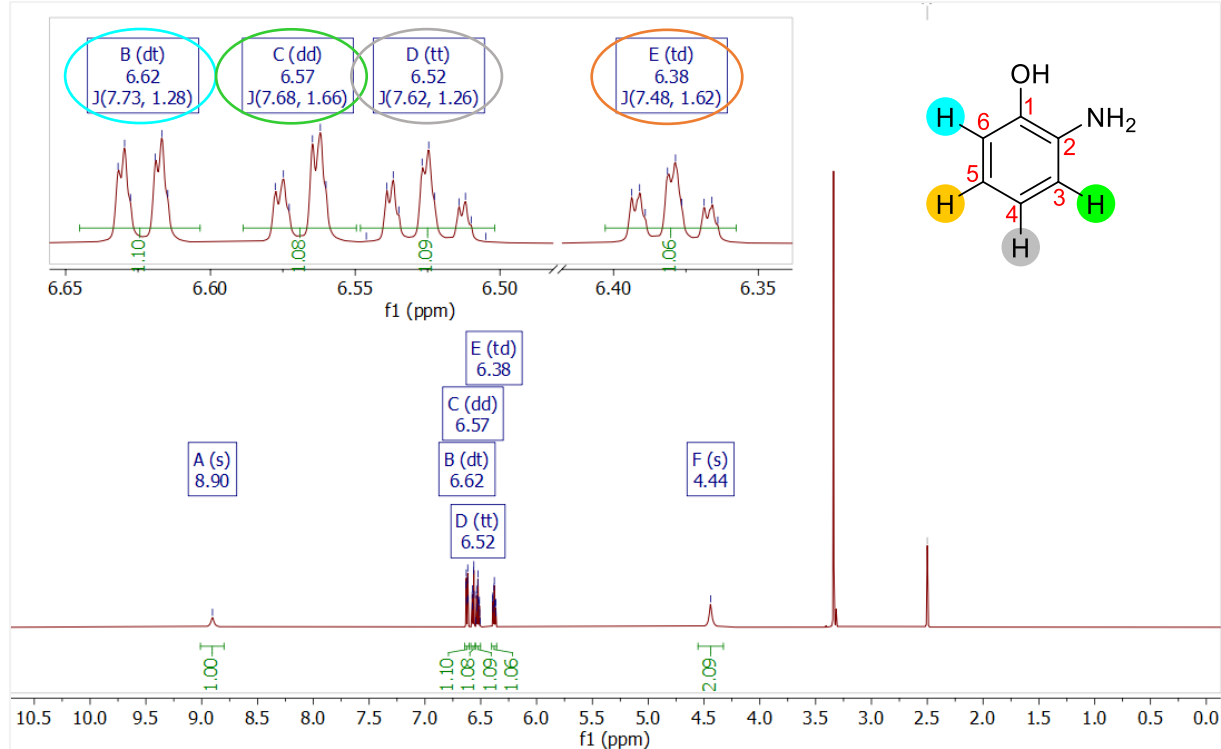
$\delta(\text{H-4}): 7,28 - 0,35 (\text{OH para}) - 0,16 (\text{NH}_2 \text{meta}) = 6,77 \text{ ppm}$ (6,52 - pozorované)

$\delta(\text{H-5}): 7,28 - 0,04 (\text{OH meta}) - 0,55 (\text{NH}_2 \text{para}) = 6,69 \text{ ppm}$ (6,38 - pozorované)

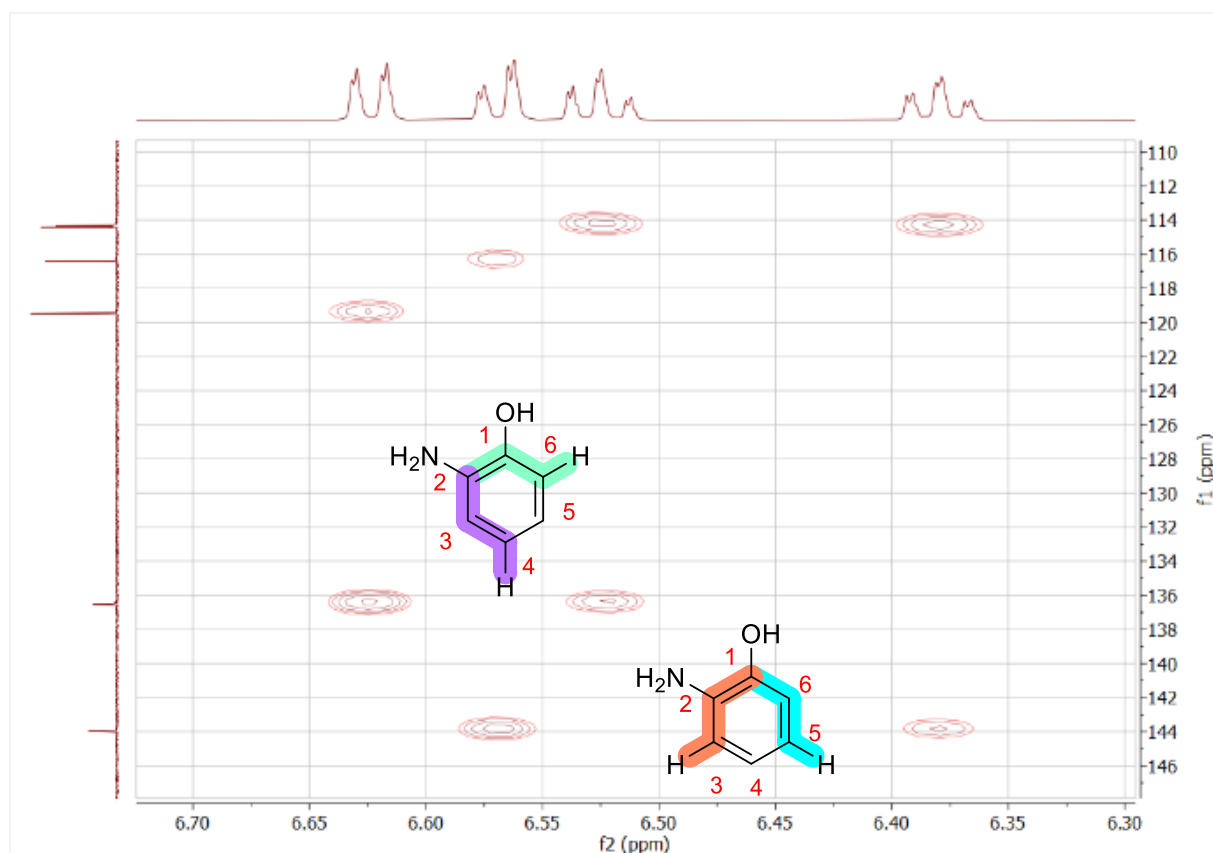
$\delta(\text{H-6}): 7,28 - 0,44 (\text{OH orto}) - 0,16 (\text{NH}_2 \text{meta}) = 6,68 \text{ ppm}$ (6,62 - pozorované)

Protónové spektrum potom môžeme zapísať:

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 8,90 (s, 1H, OH), 6,62 (dt, $J = 7,7, 1,3$ Hz, 1H, H-6), 6,57 (dd, $J = 7,7, 1,7$ Hz; 1H, H-3), 6,52 (tt, $J = 7,6, 1,3$ Hz; 1H, H-4), 6,38 (td, $J = 7,5, 1,6$ Hz; 1H, H-5), 4,44 (s, 2H, NH₂).

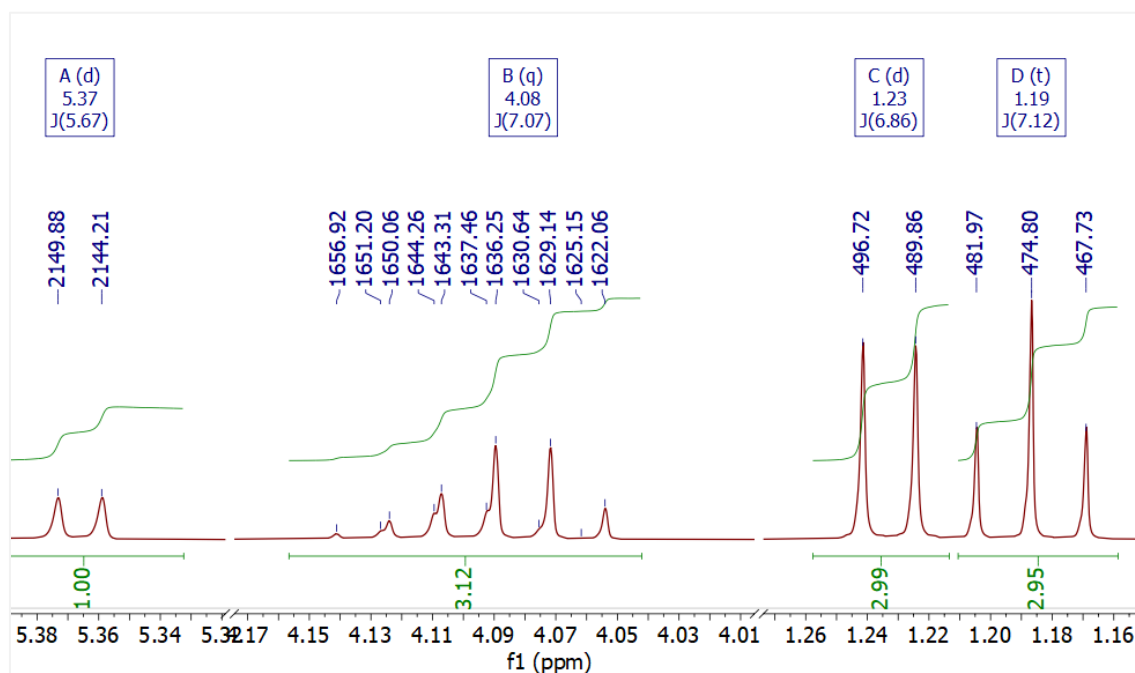


Obr. 2.4.e) ¹H NMR spektrum C₆H₇NO (600 MHz, DMSO-*d*₆)

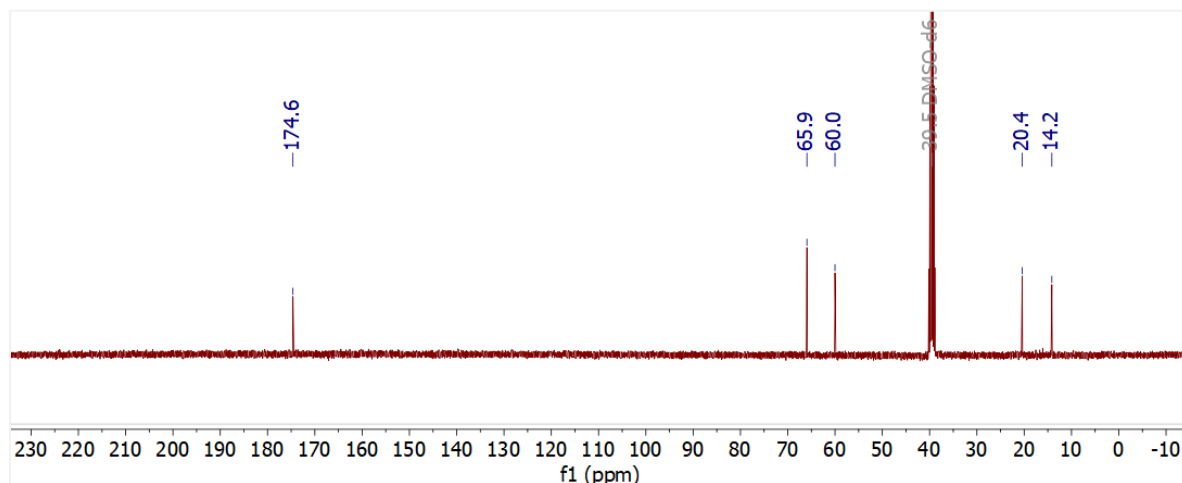


Obr. 2.4.f) ¹H, ¹³C-HMBC NMR spektrum C₆H₇NO

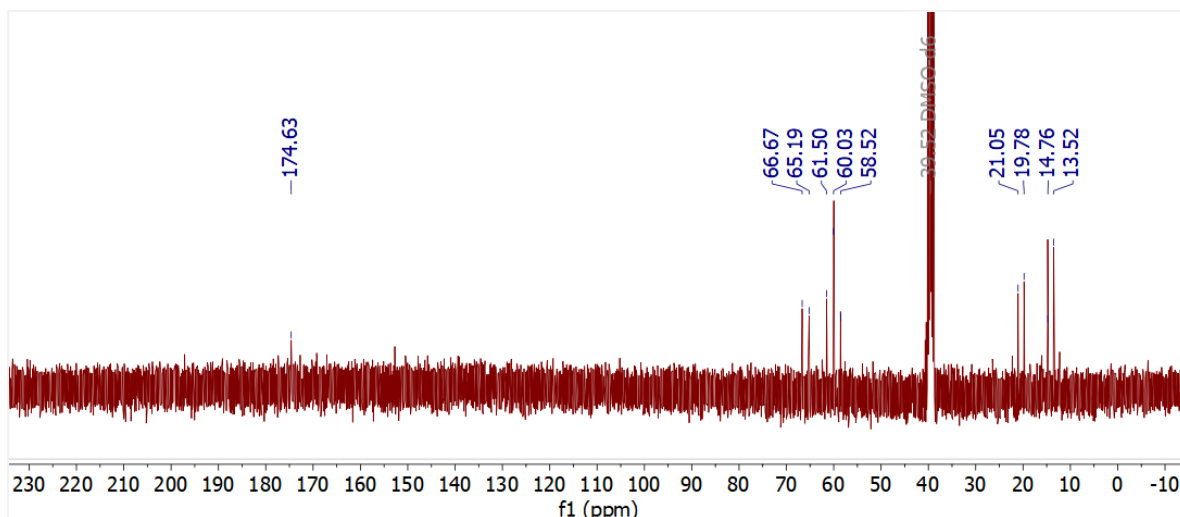
2.5. Na Obrázkoch 2.5.a je ^1H NMR (400 MHz, vybrané relevantné časti so signálmi zlúčeniny) a 2.5.b a 2.5.c sú ^1H dekaplované a ^1H nedekaplované ^{13}C NMR (101 MHz) spektrá etylesteru kyseliny L-mliečnej nameranej v DMSO- d_6 . Priradte jednotlivé signály a popíšte chemický posun pre nuklidy ^1H , resp. ^{13}C , multiplicitu a interakčné konštanty pre nuklidy ^1H .



Obr. 2.5.a) ^1H NMR spektrum etylesteru kyseliny L-mliečnej (400 MHz, DMSO- d_6)



Obr. 2.5.b) ^{13}C NMR spektrum etylesteru kyseliny L-mliečnej (101 MHz, DMSO- d_6)



Obr. 2.5.c) ^{13}C NMR spektrum bez dekaplovania protónov etylesteru kyseliny L-mliečnej (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

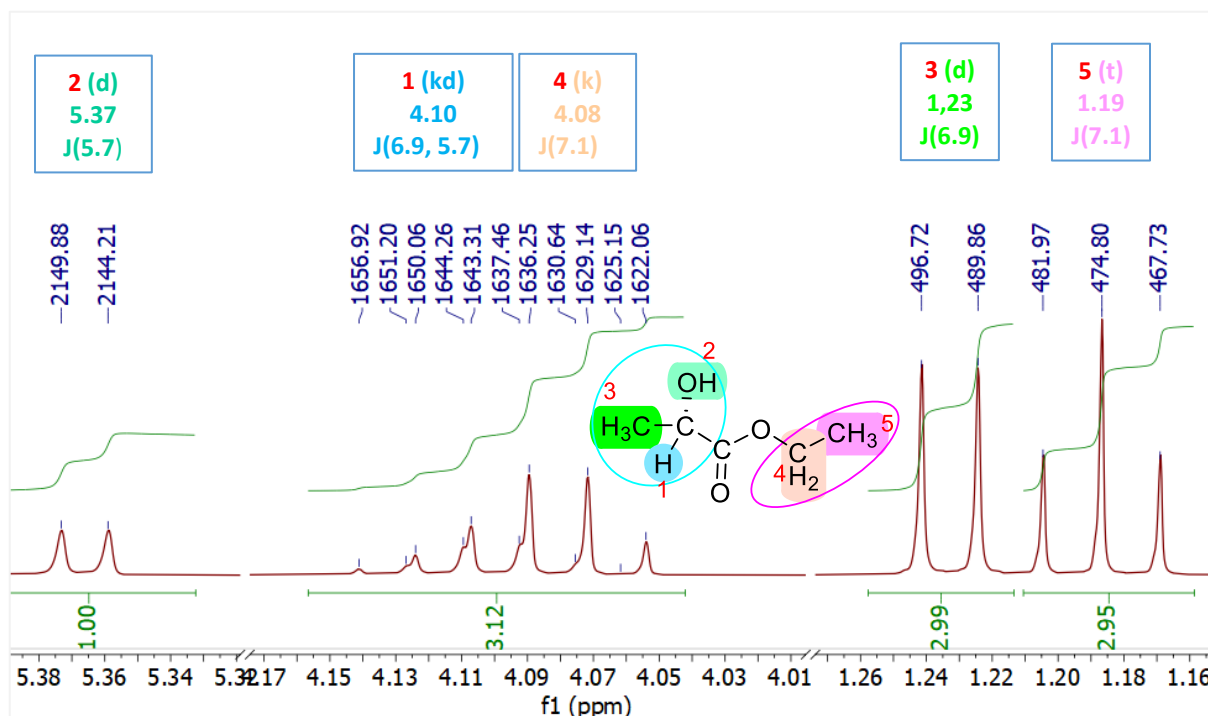
RIEŠENIE

V ^1H NMR spektre máme 5 signálov. Nachádzajú sa tam dva spinové systémy izolované karboxylovou skupinou, znázornené farebne v štruktúre, pozri Obr. 2.5.d. Etylový spinový systém je tvorený tripletom s chemickým posunom 1,19 ppm a $J = 7,1$ Hz pre metylovú skupinu a kvartetom s rovnakou interakčnou konštantou pri 4,08 ppm prislúchajúcim metylénovej skupine naviazanej na elektronegatívny esterový kyslík.

Druhý spinový systém pozostáva z metylových, metínového a hydroxylového protónu kyseliny 2-hydroxypropánovej. Metylové protóny sú štiepené na dublet jedným susedným vodíkom s $J = 6,9$ Hz a majú chemický posun 1,23 ppm. Metínový protón s vysokým chemickým posunom 4,10 ppm je štiepený touto metylovou skupinou s rovnakou $J = 6,9$ Hz a ešte na dublet s menšou interakčnou konštantou 5,6 Hz hydroxylovým protónom. Hydroxylový protón je dobre viditeľný vďaka stabilizácii použitým aprotickým polárnym rozpúšťadlom $\text{DMSO}-d_6$. Signál sa nachádza v spektre ako dublet s najvyšším chemickým posunom 5,37 ppm.

Protónové spektrum potom môžeme zapísať:

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 5,37 (d, 1H, $J = 5,7$ Hz, H-2), 4,10 (kd, $J = 6,9$; 5,7 Hz; 1H, H-1), 4,08 (k, $J = 7,1$ Hz, 2H, H-4), 1,23 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H, H-3), 1,19 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, H-5).

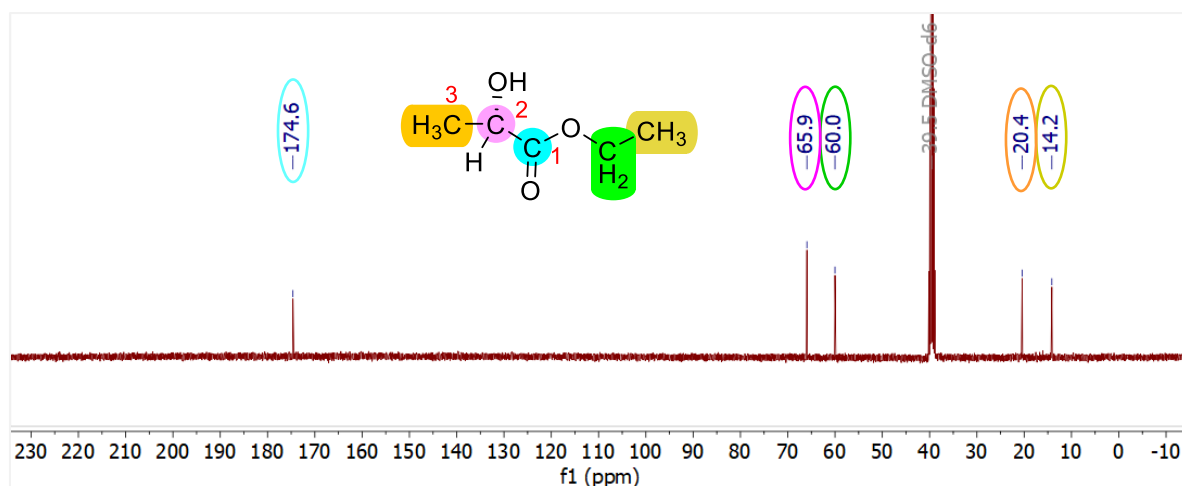


Obr. 2.5.d) ^1H NMR spektrum etylesteru kyseliny L-mliečnej (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

Na priradenie uhlíkových signálov máme k dispozícii spektrá s vodíkovým dekaplingom, aj bez vodíkového dekaplingu. V ^{13}C NMR spektre sa nachádza 5 signálov a jednoznačne možno identifikovať signál pri 174,6 ppm prislúchajúci karbonylovému uhlíku esterovej skupiny, Obrázok 2.5.e. Signál pri 65,9 ppm priradíme uhlíku C-2, na ktorom je len jeden vodík a tento štiepi signál v nedekaplovanom spektre na dublet. Vedľajší signál s vysokým chemickým posunom 60,0 ppm priradíme uhlíku metylénovej esterovej skupiny (štiepený v nedekaplovanom spektre na triplet dvoma naviazanými vodíkmi). Posledné dva signály prináležia uhlíkom metylových skupín (kvartety v nedekaplovanom spektre). Signál s vyšším posunom priradíme uhlíku C-3 a s nižším posunom metylovej skupine esteru.

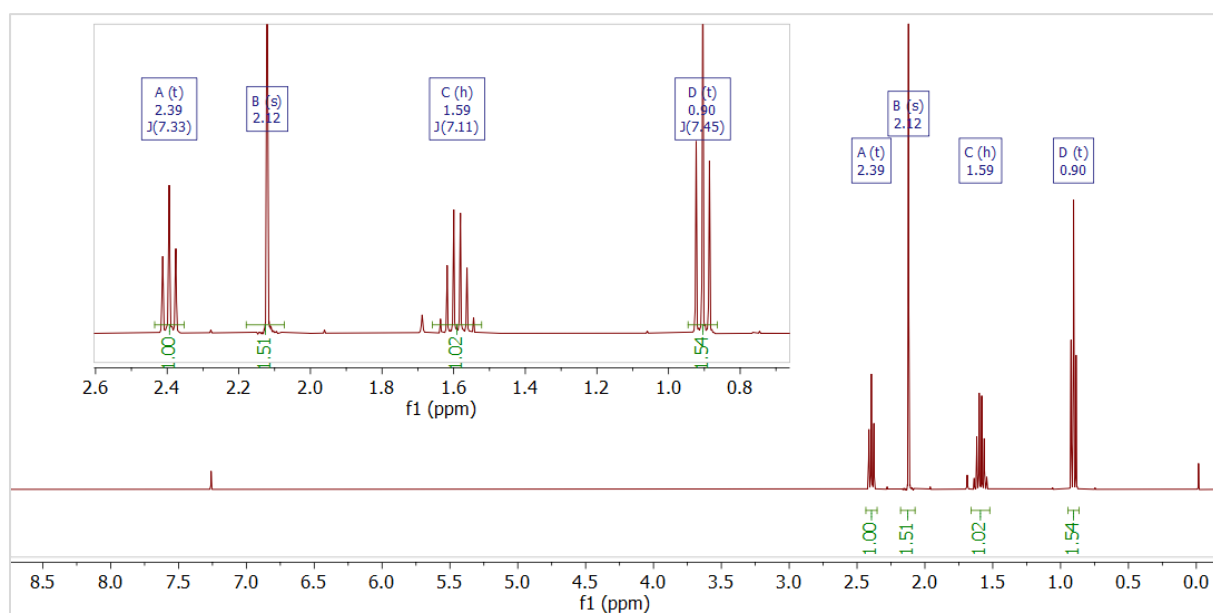
Uhlíkové spektrum potom môžeme zapísať:

^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 174,6 (C-1), 65,9 (C-2), 60,0 (OCH_2CH_3), 20,4 (C-3), 14,2 (OCH_2CH_3).

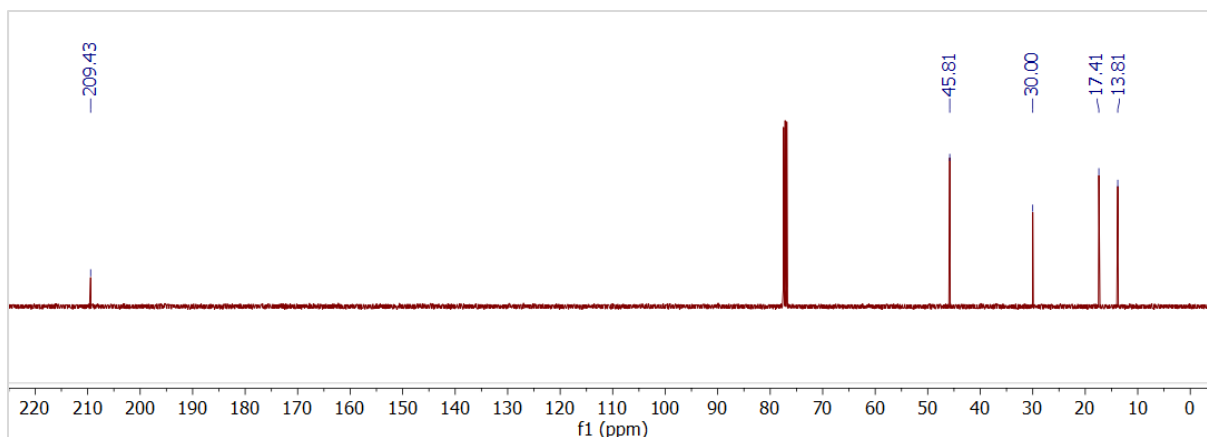


Obr. 2.5.e) ^{13}C NMR spektrum etylesteru kyseliny L-mliečnej (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

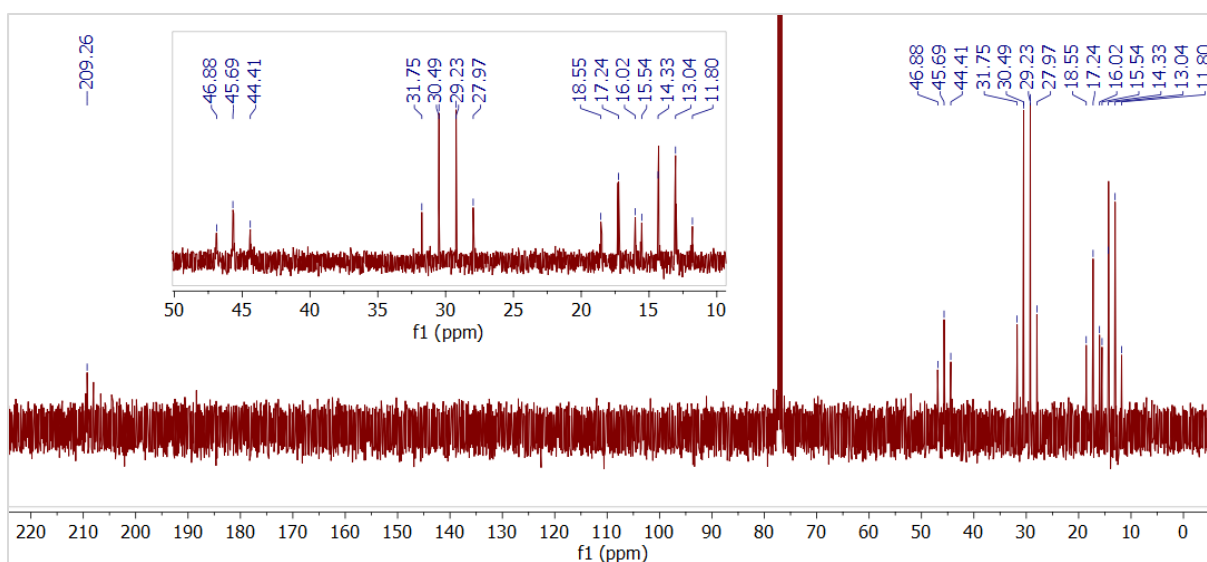
2. 6. Na Obrázkoch 2.6.a je ^1H NMR (400 MHz) a 2.6.b a 2.6.c sú ^{13}C NMR (100 MHz) spektrá s a bez vodíkového dekaplingu zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Identifikujte v spektrách signál zvyškového rozpúšťadla. Určte štruktúru neznámej zlúčeniny. Priradte signály v ^1H a ^{13}C NMR spektrách jednotlivým atómom.



Obr. 2.6.a) ^1H NMR spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (400 MHz, CDCl_3)



Obr. 2.6.b) ^{13}C NMR spektrum $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (101 MHz, CDCl_3)



Obr. 2.6.c) ^{13}C NMR spektrum $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ bez dekaplingu vodíkov (101 MHz, CDCl_3)

RIEŠENIE

Zo sumárneho vzorca $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ určíme stupeň nenasýtenosti $\text{DU} = (2 \times 5 + 2 - 10) / 2 = 1$, čo naznačuje prítomnosť jednej násobnej väzby alebo cyklu v skúmanej molekule. Ak sa pozrieme na ^{13}C NMR spektrum, prítomnosť signálu v oblasti **190–220 ppm** a jeden atóm kyslíka v molekule indikuje prítomnosť **karbonylovej skupiny**. Neprítomnosť signálu pre aldehydický protón v ^1H NMR pri 9,0–10,0 ppm, vylučuje možnosť aldehydu, takže sa bude jednať o ketón s piatimi uhlíkmi, pentanón. Tento môže tvoriť **dva polohové izoméry: pentán-3-ón a pentán-2-ón**.

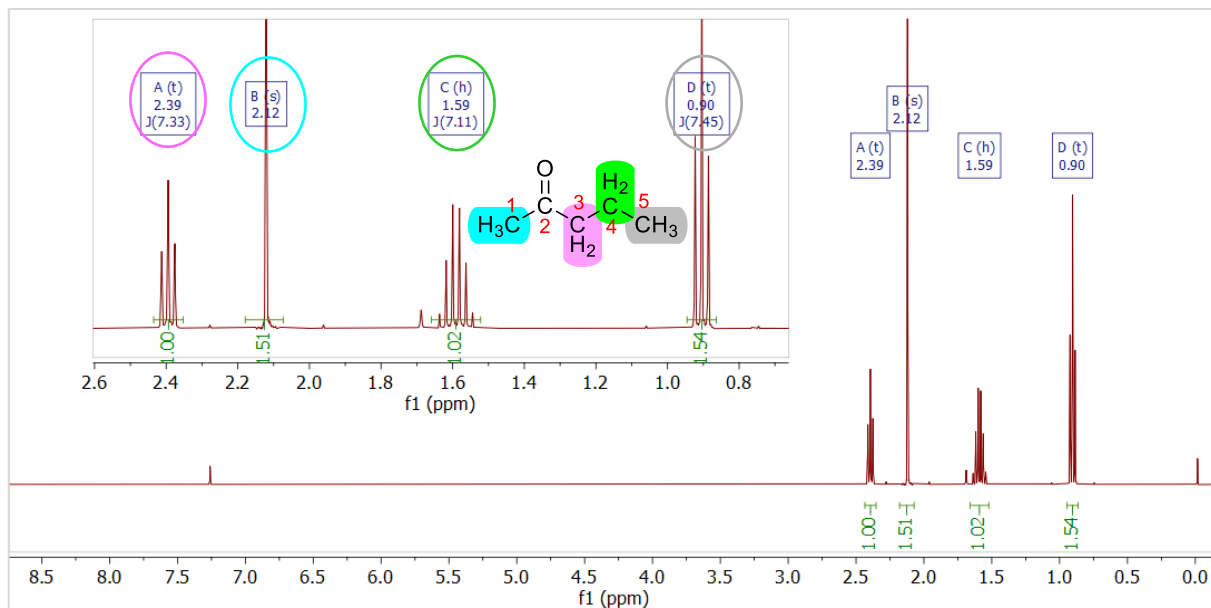
Prvý z nich má rovinu symetrie a poskytol by len dva signály, triplet a kvartet v ^1H NMR spektre a 3 signály v ^{13}C NMR spektre. **Pentán-2-ón má 4 typy neekvivalentných protónov** a v ^1H NMR spektre vidíme 4 signály. Súčet integrálnych intenzít všetkých protónov je 5. Keďže integrálna intenzita udáva len relatívny pomer intenzít, musíme ich vynásobiť dvoma a dostaneme 10, čo je počet protónov v skúmanej molekule. V rozmedzí 2,1–2,5 ppm sa nachádzajú protóny vedľa karbonylovej skupiny – metyl ako singlet pri 2,12 ppm a metylén ako triplet pri 2,39 ppm štiepený susednou metylénovou skupinou. Metylénová skupina s posunom 1,59 ppm je štiepená na sextet (v spektre označenom softvérom ako „h“ ide o hexet, čo je staršie označenie pre sextet) tromi vodíkmi susedného metylu a dvoma vodíkmi metylénovej skupiny. Pri najnižšom chemickom posune sa nachádza triplet metylu s chemickým posunom 0,90 ppm, najvzdialenejší od karbonylovej skupiny, Obrázok 2.6.d.

Protónové spektrum potom môžeme zapísať:

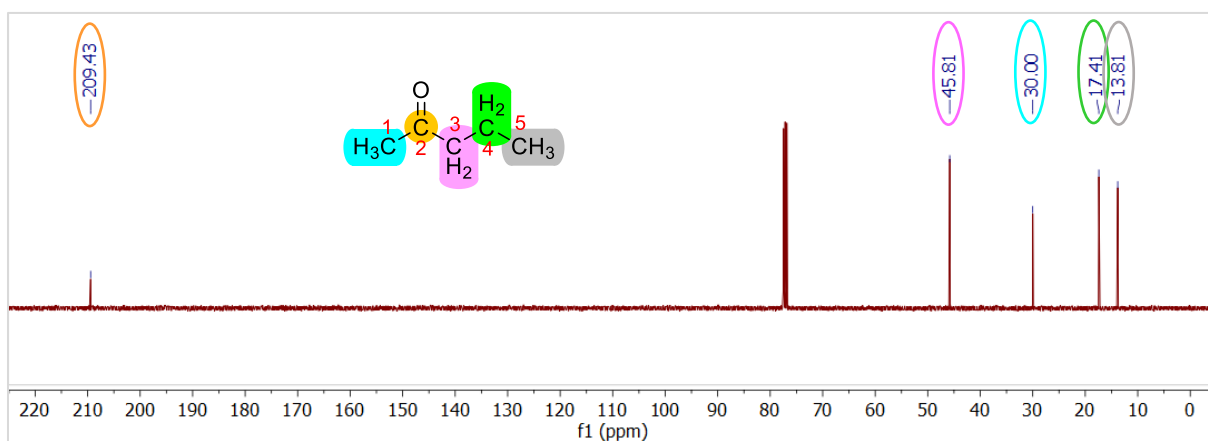
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2,39 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H, H-3), 2,12 (s, 3H, H-1), 1,59 (sext, $J = 7,1$ Hz, 2H, H-4), 0,90 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H, H-5).

V ^{13}C NMR spektre máme 5 signálov a karbonylový uhlík má posun 209,4 ppm. Signály pri 45,8 a 30,0 ppm patria uhlíkom viazaným na karbonylový uhlík. Ten s menším počtom naviazaných protónov bude mať vyšší chemický posun, čo potvrdzuje aj nedekaplované spektrum, kde signál pri 45,8 ppm je dvoma vodíkmi štiepený na triplet a ten pri 30,0 ppm je štiepený na kvartet tromi metylovými protónmi. Pri 17,4 ppm sa nachádza signál uhlíka v pozícii 4 a najvzdialenejší metylový C má posun 13,8 ppm, Obrázok 2.6.e. Uhlíkové spektrum môžeme zapísať:

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 209,4 (C-2), 45,8 (C-3), 30,0 (C-1), 17,4 (C-4), 13,8 (C-5).

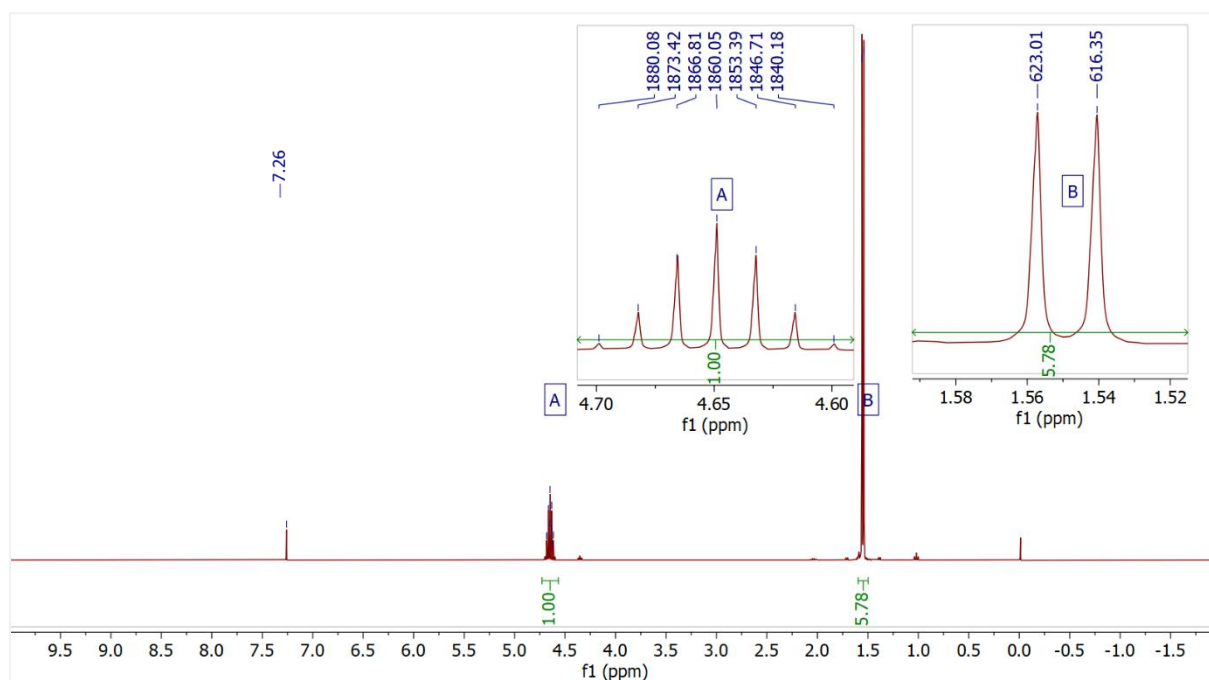


Obr. 2.6.d) ^1H NMR spektrum $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (400 MHz, CDCl_3)

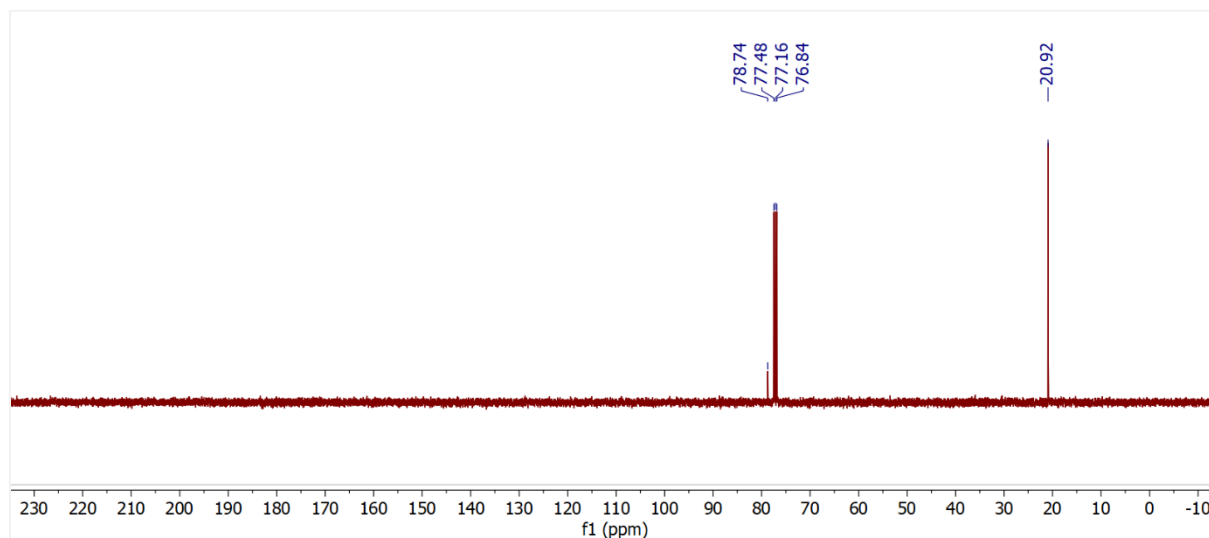


Obr. 2.6.e) ^{13}C NMR spektrum $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (101 MHz, CDCl_3)

2.7. V nasledujúcich spektrách jednoduchej zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_3H_7NO_2$ identifikujte signály deuterovaného rozpúšťadla. Určte štruktúru neznámej zlúčeniny. V 1H NMR spektre (Obrázok 2.7.a) určte chemické posuny pre jednotlivé multiplety A a B, ako aj interakčné konštanty a priradte ich. Priradte signály pre jednotlivé uhlíky v ^{13}C NMR spektre (Obrázok 2.7.b). Signály v spektrách zapíšte.

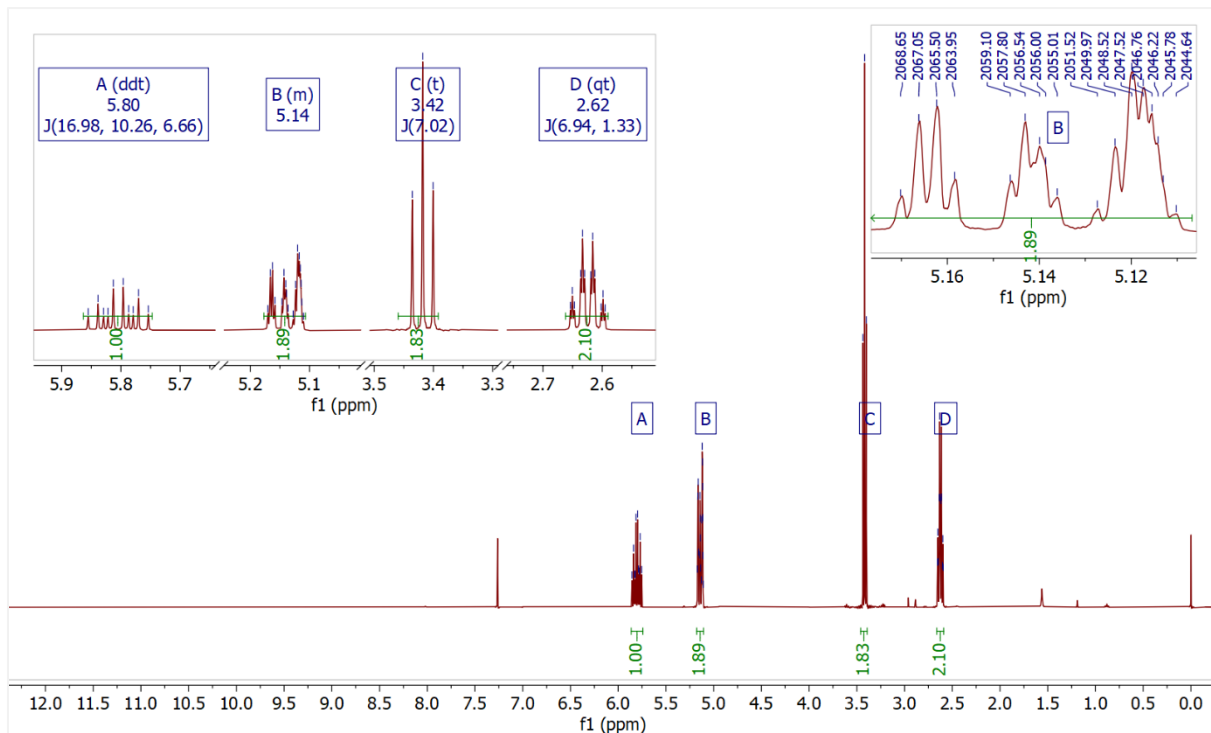


Obr. 2.7.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_3H_7NO_2$

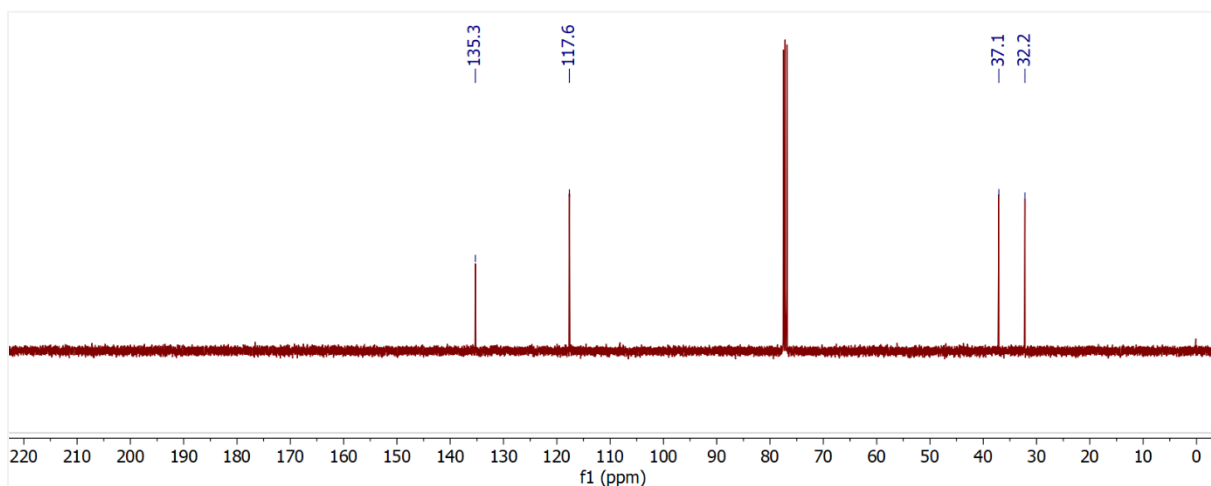


Obr. 2.7.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_3H_7NO_2$

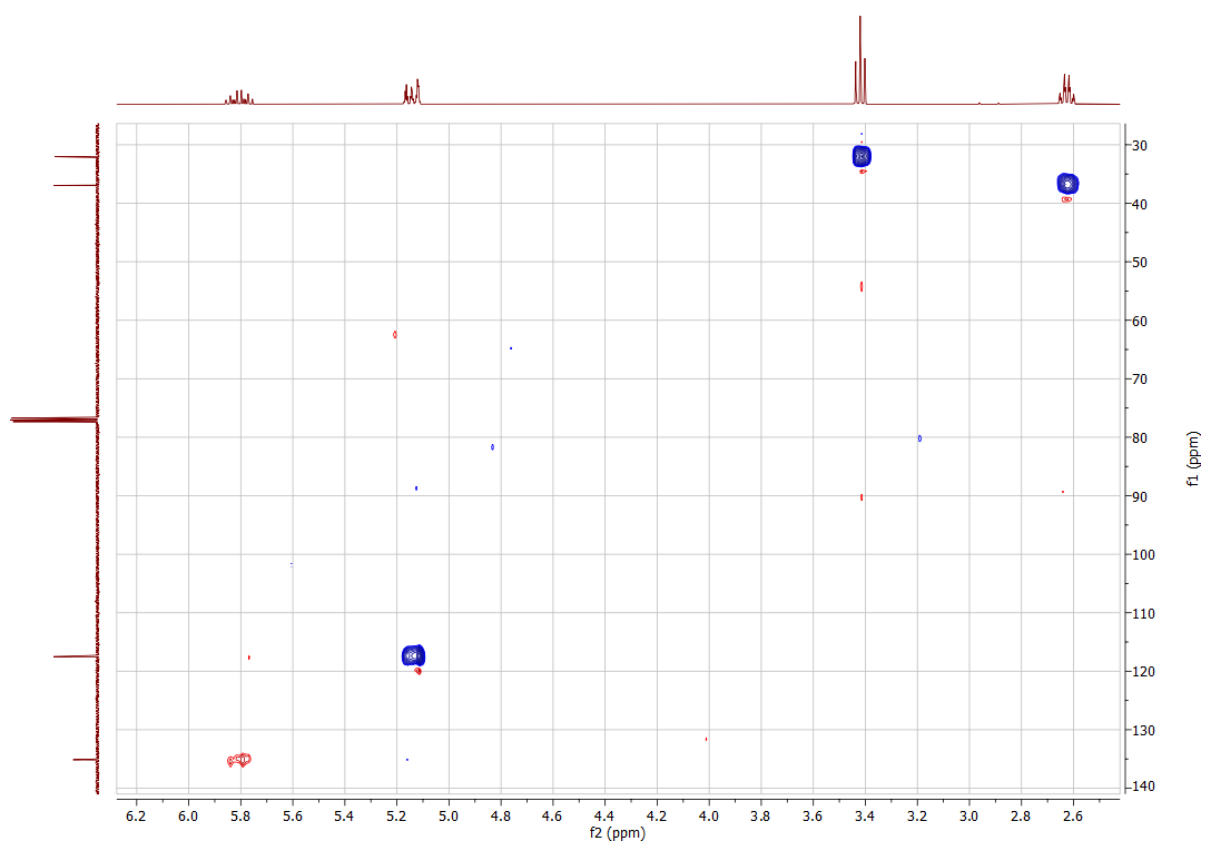
2. 8. Určte štruktúru zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_4H_7Br na základe nameraných 1H NMR (Obrázok 2.8.a), ^{13}C NMR (Obrázok 2.8.b) a $^1H, ^{13}C$ HSQC (Obrázok 2.8.c) spektier a priradte jednotlivé signály v spektrách vodíkom a uhlíkom zlúčeniny a zapíšte ich.



Obr. 2.8.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_4H_7Br

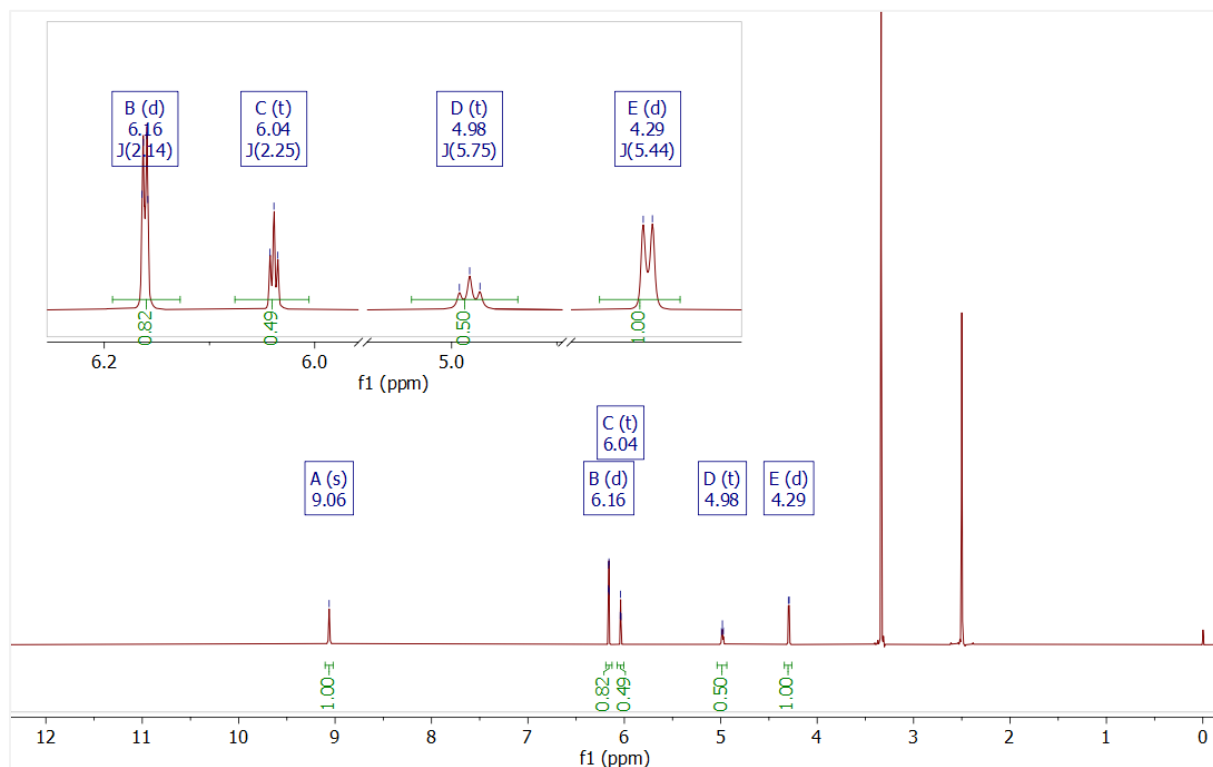


Obr. 2.8.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_4H_7Br

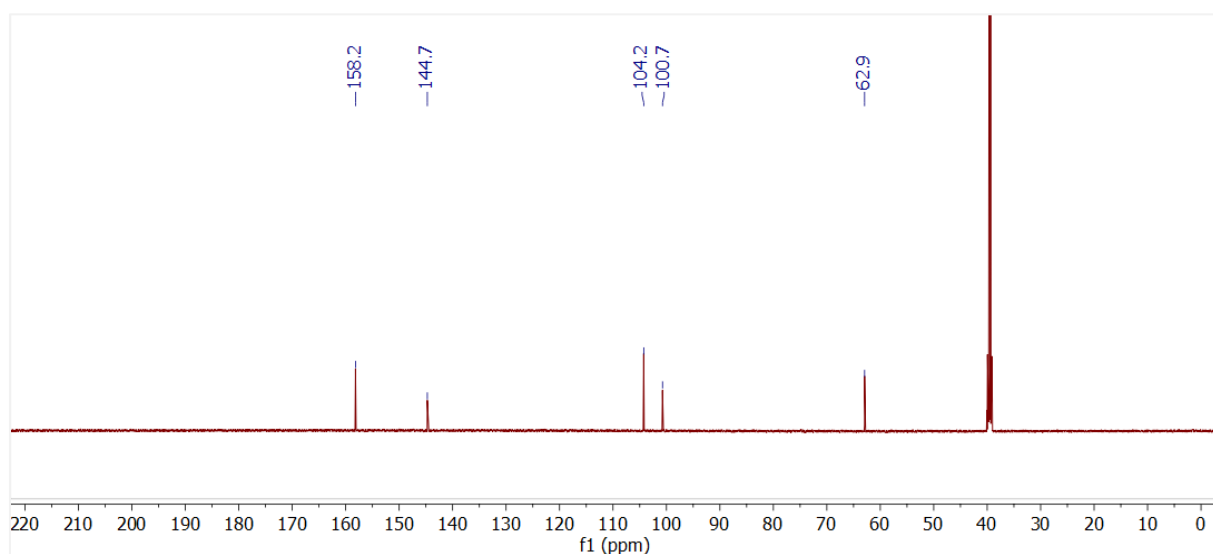


Obr. 2.8.c) ^1H , ^{13}C HSQC spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$

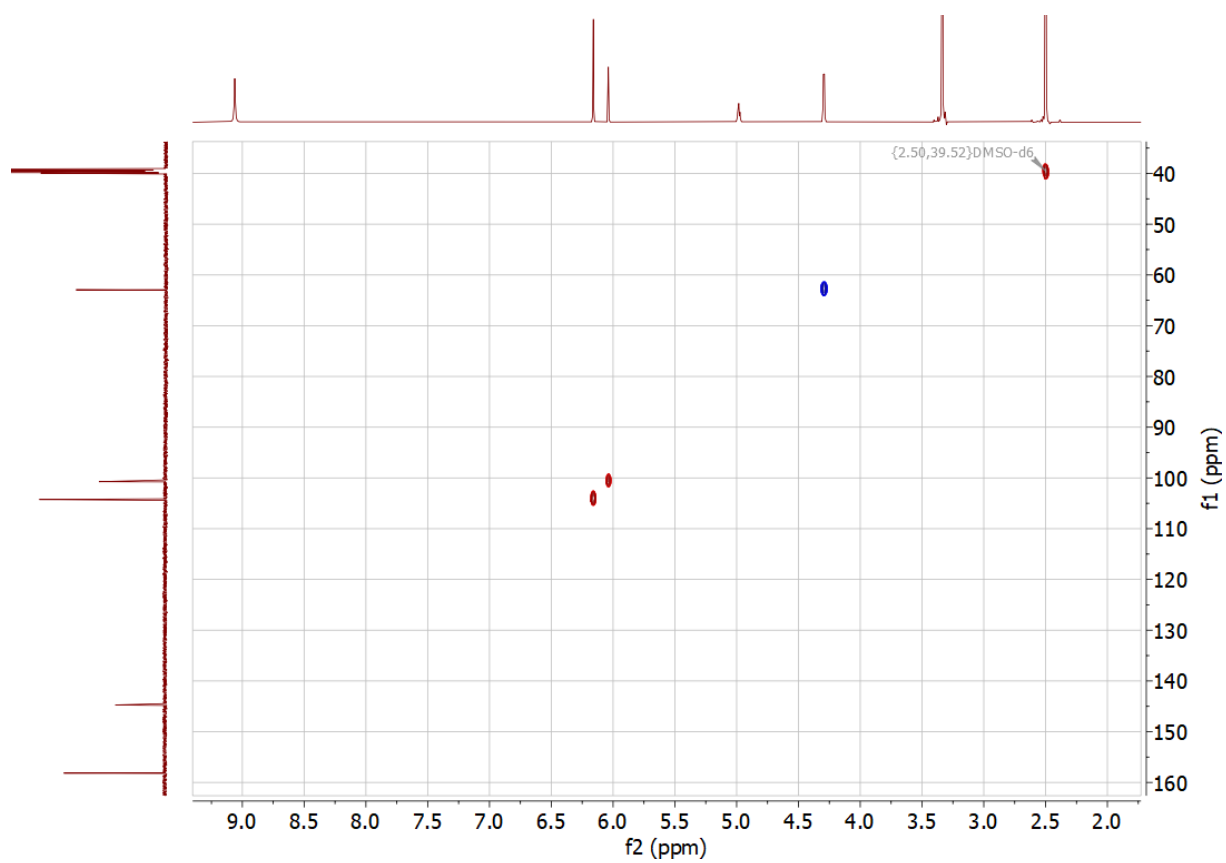
2. 9. Určte štruktúru zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_8O_3$ na základe nameraných 1H NMR (Obrázok 2.9.a), ^{13}C NMR (Obrázok 2.9.b) a $^1H,^{13}C$ HSQC (Obrázok 2.9.c) spektier a priradte jednotlivé signály v spektrách vodíkom a uhlíkom zlúčeniny a zapíšte.



Obr. 2.9.a) 1H NMR spektrum (600 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_8O_3$

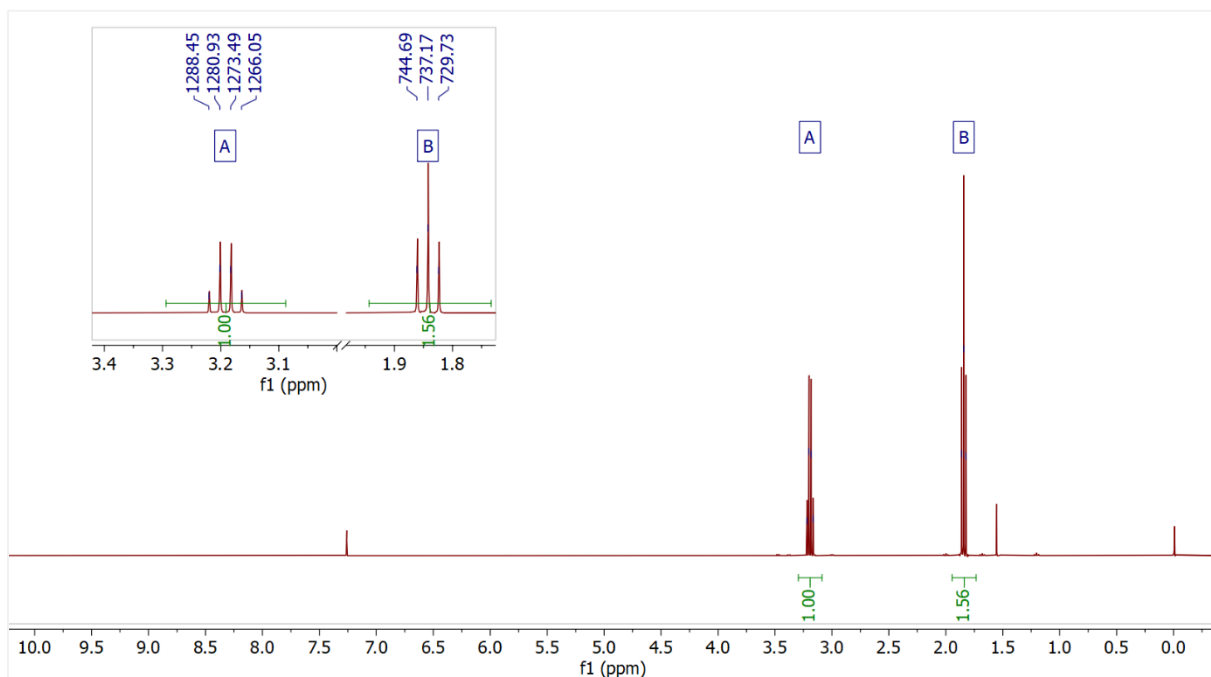


Obr. 2.9.b) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_8O_3$

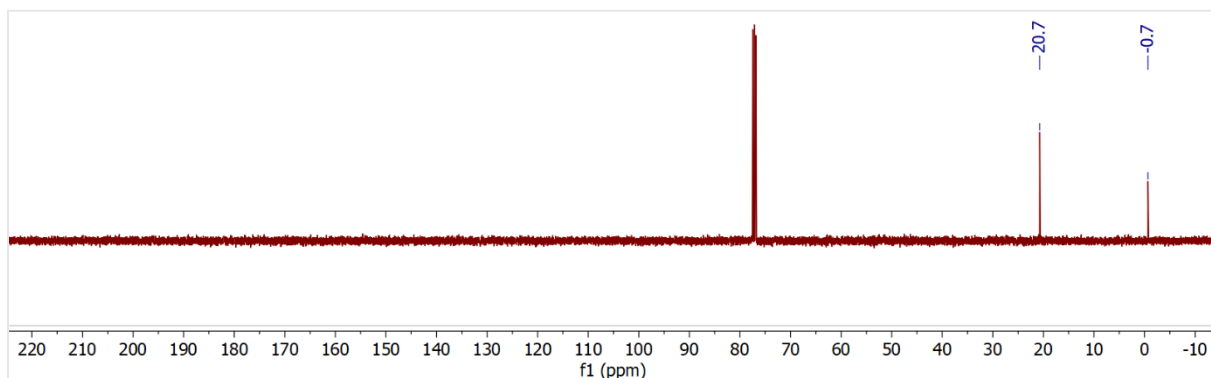


Obr. 2.9.c) ^1H , ^{13}C HSQC spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$

2. 10. V NMR spektrách (Obrázok 2.10.a a 2.10.b) jednoduchého halogénderivátu so sumárnym vzorcom C_2H_5I identifikujte a priradte signály, určte multiplicitu a chemický posun v 1H NMR spektrách. Vysvetlite nízky chemický posun jedného z uhlíkov pri -0,7 ppm.

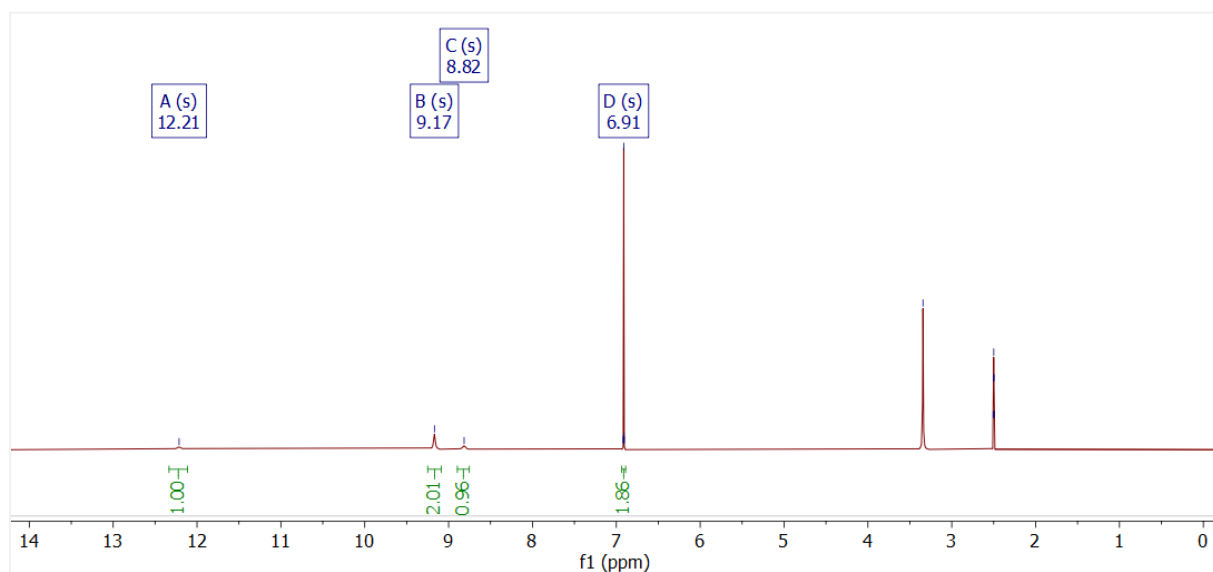


Obr. 2.10.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_2H_5I

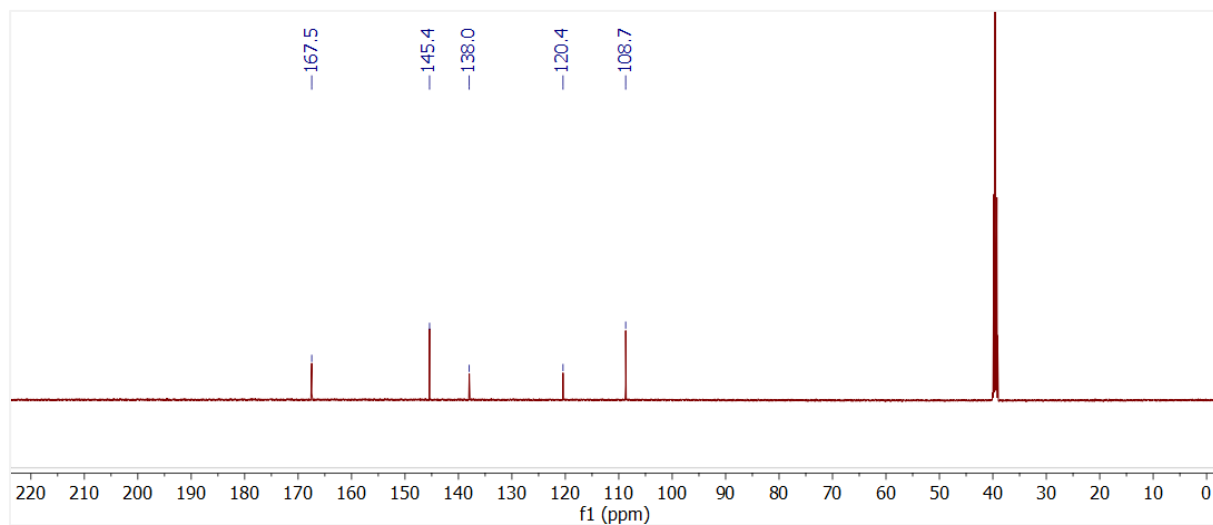


Obr. 2.10.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_2H_5I

2. 11. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_7H_6O_5$ na základe uvedených spektier, Obrázok 2.11.a,b.

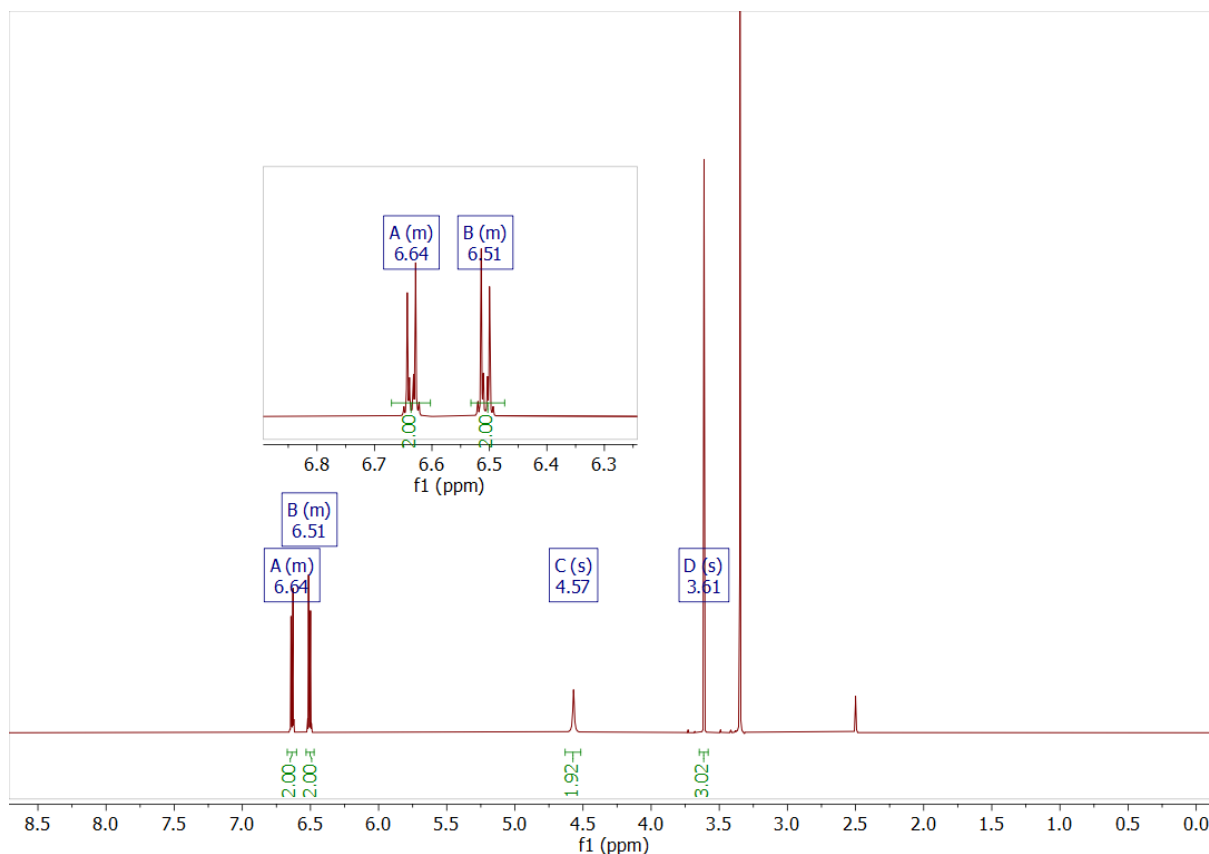


Obr. 2.11.a) 1H NMR spektrum (600 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_6O_5$

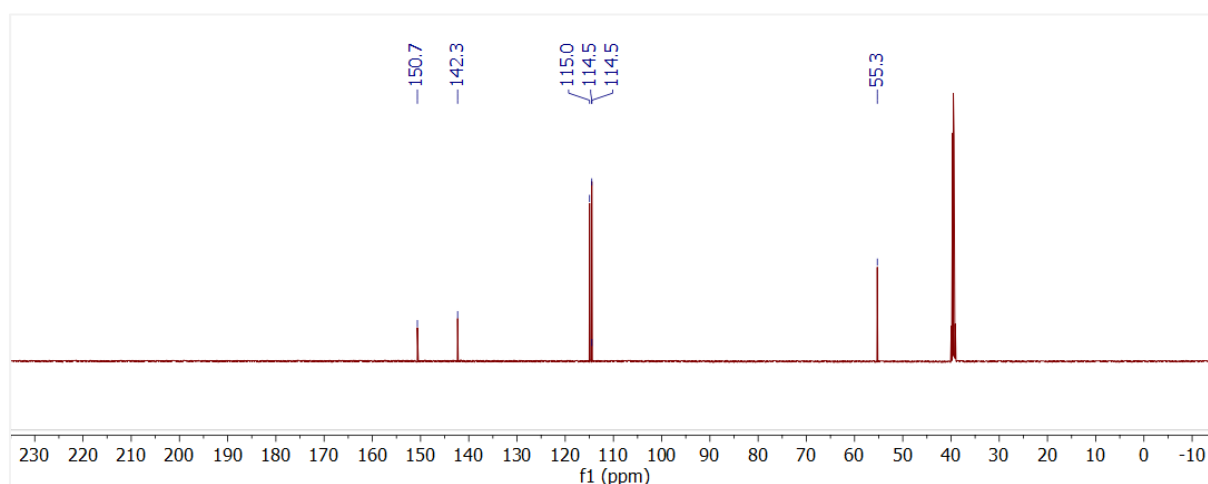


Obr. 2.11.b) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_6O_5$

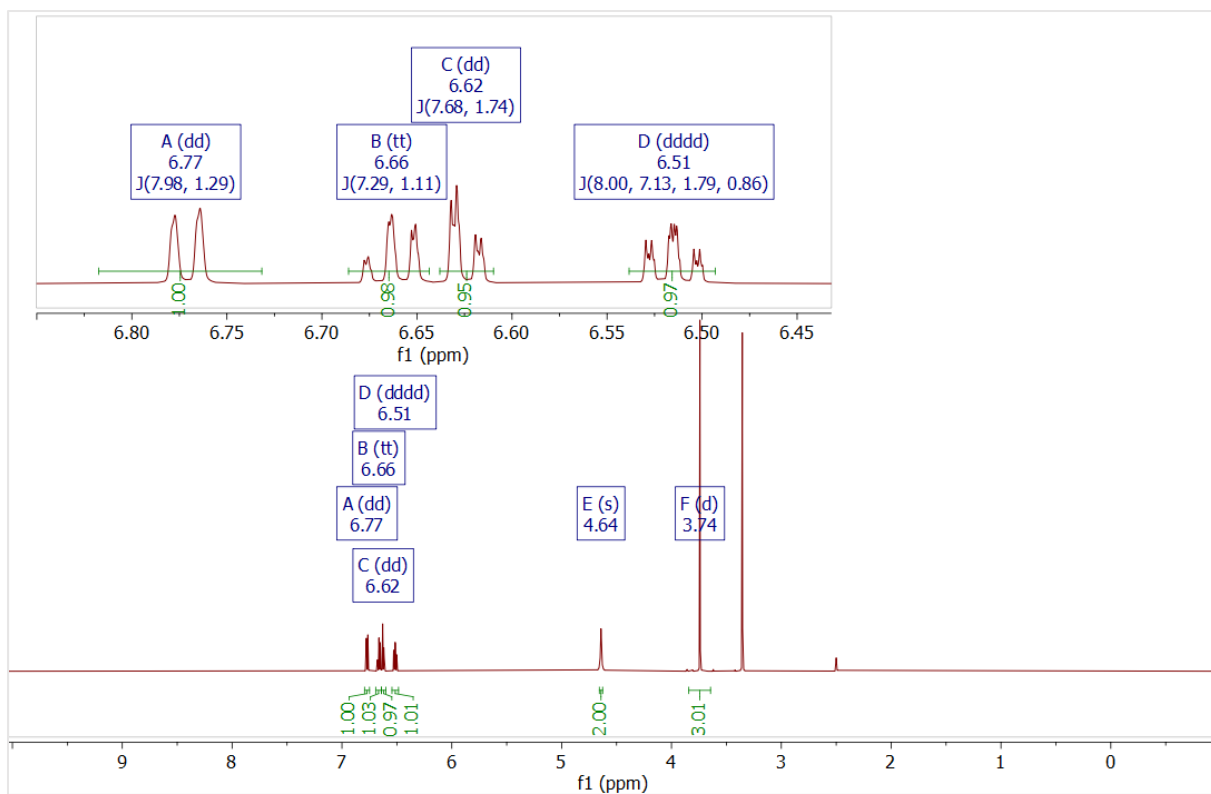
2. 12. Na Obrázkoch 2.12 a-f sú spektrá troch regioizomérov so sumárnym vzorcom C_7H_9NO , pričom každá nasledujúca dvojica 1H a ^{13}C NMR spektier prináleží jednému izoméru. Určte štruktúry regioizomérov, priradte jednotlivé dvojice spektier, zdôvodnite.



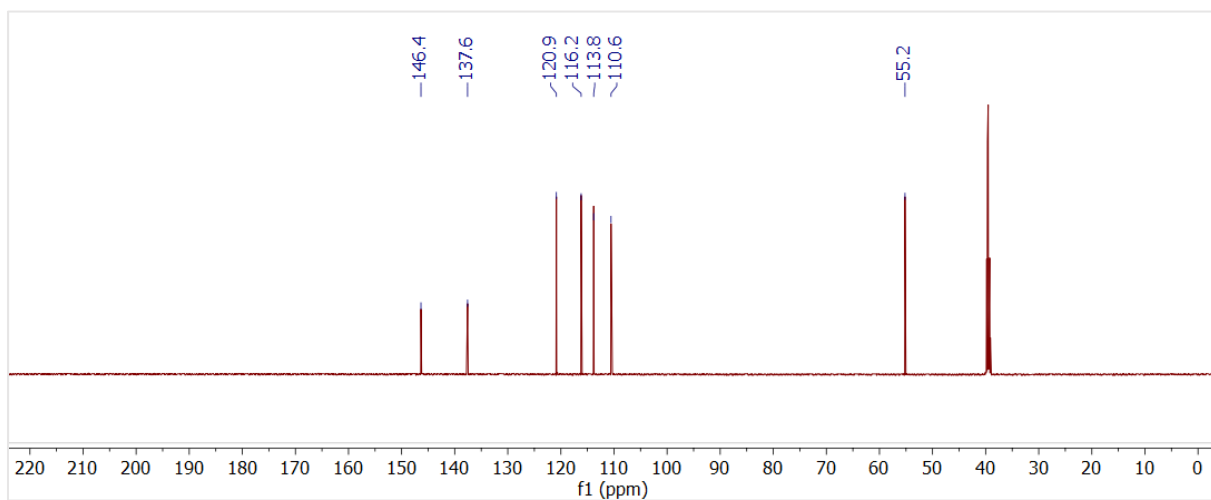
Obr. 2.12.a) 1H NMR spektrum (600 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_7H_9NO



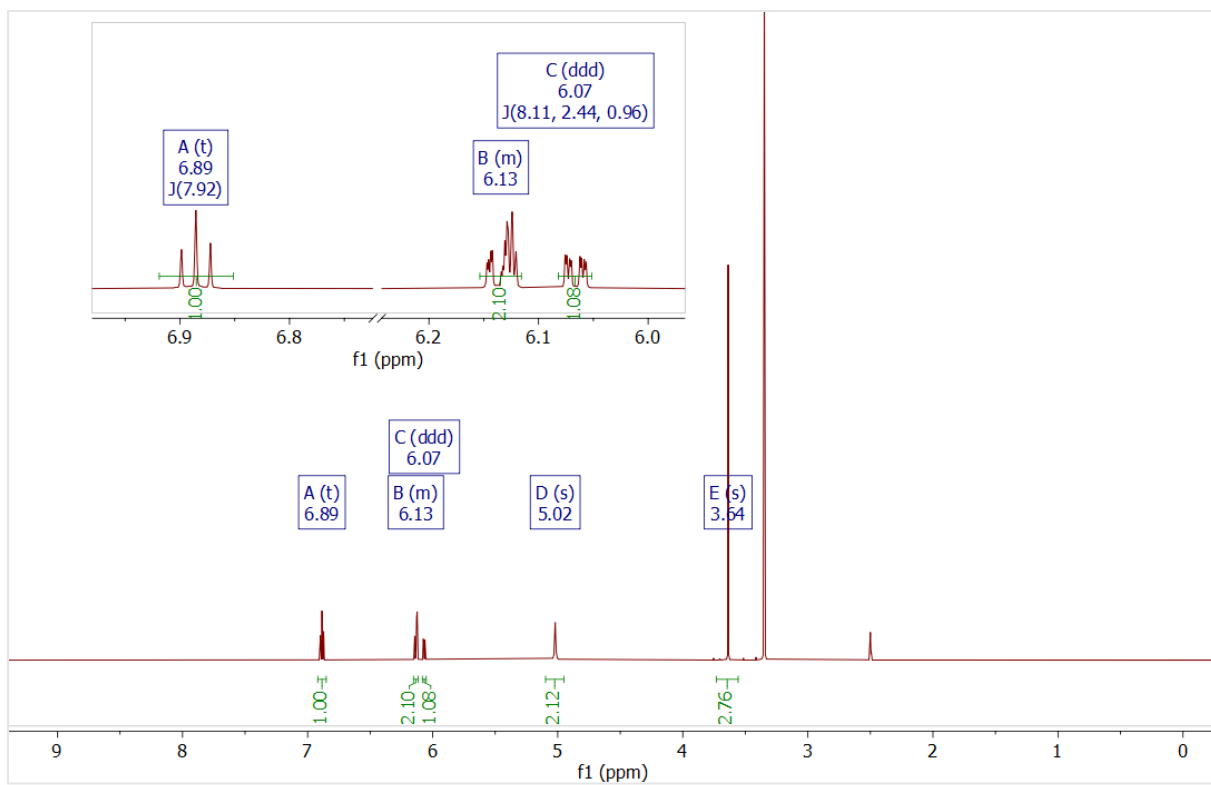
Obr. 2.12.b) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_7H_9NO



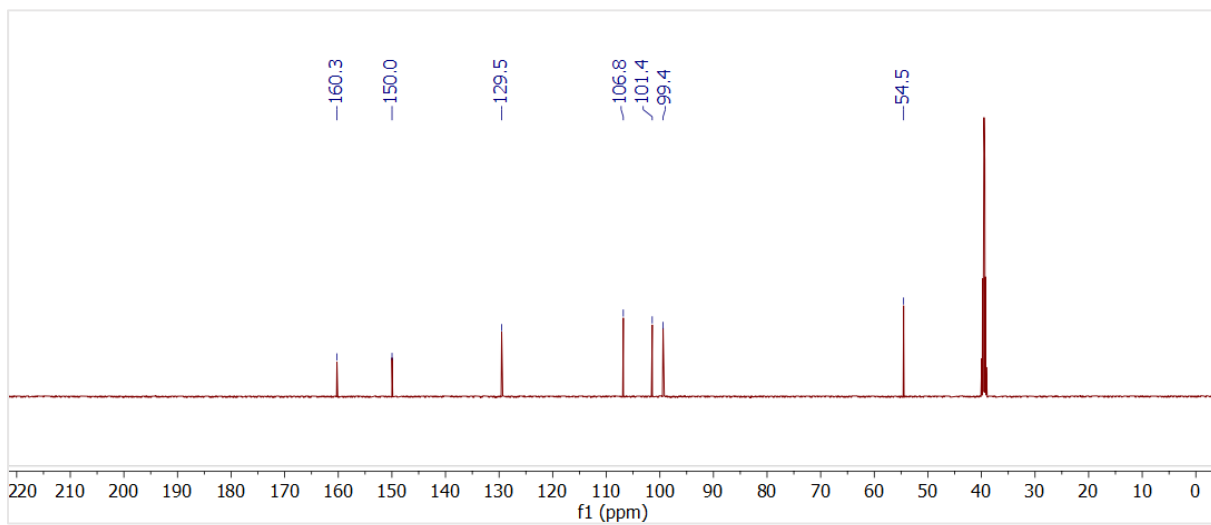
Obr. 2.12.c) 1H NMR spektrum (600 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_7H_9NO



Obr. 2.12.d) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_7H_9NO



Obr. 2.12.e) ^1H NMR spektrum (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$



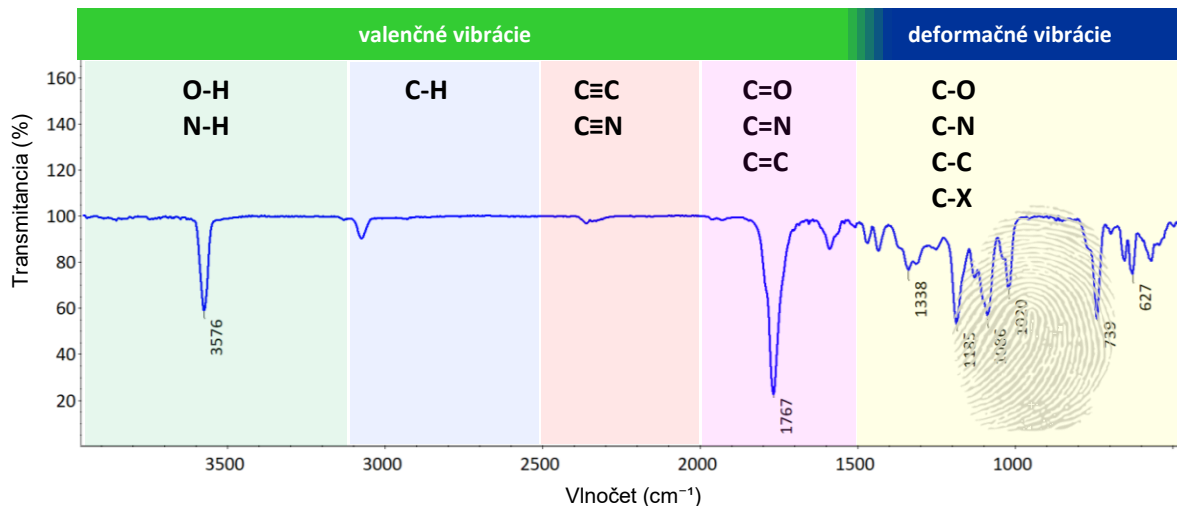
Obr. 2.12.f) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$

3 Infračervená spektroskopia

Dôležitým spektrálnym nástrojom, slúžiacim na potvrdenie štruktúry organických zlúčenín, je infračervená spektroskopia (označovaná skratkou IČ, alebo IR z angl. *Infrared Spectroscopy*). Najčastejšie sa využíva ako kvalitatívna metóda umožňujúca charakterizáciu a identifikáciu funkčných skupín v molekule. Pri interakcii vzorky s infračerveným elektromagnetickým žiarením dochádza k absorpcii IČ svetla a následným vibračným zmenám v molekule. Výsledné spektrum zobrazuje závislosť transmitancie T [%] (alebo absorpcie A) od vlnočtu žiarenia $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}], pričom vlnočet predstavuje obrátenú hodnotu vlnovej dĺžky λ [cm]. Každému vlnočtu zodpovedá konkrétna frekvencia infračerveného spektra, ktorá je absorbovaná molekulou. Transmitancia (priepustnosť) vyjadruje percentuálny podiel dopadajúceho svetla, ktoré prejde molekulou bez toho, aby bolo absorbované. Chemické väzby v molekulách v dôsledku rôzneho chemického prostredia absorbujú infračervené žiarenie s rôznou frekvenciou a v rozličnej intenzite. Poloha absorpčných pásov (vlnočet) poskytuje informácie o konkrétnych typoch vibrácií a umožňuje potvrdiť prítomnosť alebo absenciu charakteristických funkčných skupín v molekule. V infračervenom spektre sú aktívne iba tie vibrácie, pri ktorých dochádza k zmene dipólového momentu väzby. Táto zmena je najväčšia pri nesymetrických heteronukleárných väzbách, a preto intenzívnejšie pásy vykazujú hlavne väzby s heteroatómami. V molekulách rozlišujeme dva základné typy vibrácií. **Valenčné vibrácie** ν , ktoré vznikajú v dôsledku zmeny dĺžky väzby medzi atómami v molekule, a **deformačné vibrácie** δ , ktoré sú spojené so zmenou valenčného uhla. Infračervené spektrum sa štandardne delí na dve oblasti. Prvou je **oblasť valenčných vibrácií** ($4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$), v ktorej sa nachádzajú absorpčné pásy charakteristických funkčných skupín (O-H, N-H, C=O, C $\equiv$ C, C $\equiv$ N, atď.). Druhou je **oblasť deformačných vibrácií** ($1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) so širokou škálou deformačných a skeletálnych vibrácií (C-C, C-O, C-N, C-Cl, atď.). Táto oblasť je tiež nazývaná „*oblasť odtlačku prsta*“, pretože napriek tomu, že nie je vždy možné priradiť jednotlivé pásy príslušným vibráciám, tvorí charakteristický vzhľad spektra každej zlúčeniny. Samotná infračervená spektroskopia spravidla nepostačuje na úplné určenie štruktúry zlúčeniny, preto sa v praxi kombinuje s ďalšími spektrálnymi metódami, najčastejšie s NMR.

Postup pri riešení infračerveného spektra:

Pri interpretácii infračervených spektier sa spravidla analyzujú absorpčné pásy v strednej infračervenej oblasti, v rozsahu od 4000 do 400 cm^{-1} . Infračervené spektrum sa analyzuje zľava doprava, od najvyšších hodnôt vlnočtu (naľavo) po najnižšie (napravo). Sledujeme polohu, intenzitu aj tvar vibračných pásov. Najskôr sa sústredíme na najintenzívnejšie absorpčné pásy a hľadáme signály prislúchajúce charakteristickým funkčným skupinám v oblasti valenčných vibrácií od 4000 do 1500 cm^{-1} . Najvyššie hodnoty vlnočtu (4000–2500 cm^{-1}) sú typické pre valenčné vibrácie väzieb typu X-H (O-H, N-H, C-H). Nasleduje oblasť trojitých väzieb (2500–2000 cm^{-1}) a dvojitých väzieb (2000–1500 cm^{-1}). V týchto oblastiach si tiež všimame prítomnosť vyšších harmonických vibrácií – overtónov, ktoré sa prejavujú slabo intenzívnymi pásmi typickými pre násobné väzby. Po identifikácii funkčných skupín prítomných v molekule analyzujeme aj oblasť pod 1500 cm^{-1} . Pri riešení spektier sa používajú infračervené korelačné tabuľky (Tabuľka 9). Cieľom nie je priradiť každý jednotlivý pás v spektre, ale zamerať sa na najintenzívnejšie a charakteristické signály, ich prítomnosť aj absenciu.



Obr. 3. Infračervené spektrum s vyznačenými charakteristickými oblasťami valenčných a deformačných vibrácií.

1. V oblasti nad 3000 cm^{-1} hľadáme charakteristické pásy prislúchajúce alkoholom R-OH alebo amínom R-NH₂. Alkoholy vykazujú charakteristický široký pás $\nu(\text{O-H})$ v rozsahu 3650–3300 cm^{-1} , rozšírený v dôsledku vodíkových väzieb. Pásy valenčnej vibrácie amínov $\nu(\text{N-H})$ sa nachádzajú tiež v oblasti 3500–3000 cm^{-1} , avšak pri nižších hodnotách vlnočtu

ako pásy alkoholov. Sú užšie, ostrejšie a menej intenzívne. Primárne amíny R-NH_2 majú dva vibračné pásy, jeden pre každú N-H väzbu. Sekundárne amíny vykazujú iba jeden pás a terciárne amíny nemajú žiadny signál v uvedenej oblasti.

2. Zistíme či je v spektre prítomná karbonylová skupina C=O pri cca 1700 cm^{-1} . Karbonylová skupina má charakteristický pás $\nu(\text{C=O})$ v oblasti $1820\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$, ktorý je spravidla najintenzívnejším pásom v spektre. Ak je C=O skupina prítomná, hľadáme ďalšiu skupinu, ktorá by na ňu mohla byť naviazaná. Zameriame sa na karboxylové kyseliny (vibrácie $\text{C=O} + \text{OH}$) a ich deriváty, napríklad estery ($\text{C=O} + \text{C-O}$), amidy ($\text{C=O} + \text{NH}_2$), anhydridy (dve $\text{C=O} + \text{C-O}$). Ak ich nenájde, pravdepodobne máme spektrum karbonylovej zlúčeniny, aldehydu alebo ketónu. Aldehydy sa od ketónov odlišujú prítomnosťou dvoch slabo intenzívnych pásov, patriacich valenčným vibráciám aldehydickej C-H skupiny, ktoré sa nachádzajú v oblasti $2900\text{--}2650\text{ cm}^{-1}$.

3. Ak nie je v spektre C=O , OH ani NH_2 skupina, hľadáme násobné väzby a aromáty.

Pri vyšších hodnotách vlnočtu, v rozsahu $2250\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$, sa nachádzajú absorpčné pásy trojitých väzieb $\text{C}\equiv\text{C}$. Valenčné vibrácie dvojitych väzieb C=C sa nachádzajú v oblasti $1680\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Spektrá aromatických systémov obsahujú niekoľko absorpčných pásov patriacich aromatickému kruhu v oblasti $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, pričom nad touto oblasťou ($2000\text{--}1667\text{ cm}^{-1}$) sa často vyskytujú aj overtóny. Pre aromáty sú tiež typické silné pásy deformačných vibrácií v oblasti $900\text{--}690\text{ cm}^{-1}$, na základe ktorých vieme určiť typ substitúcie aromatického kruhu.

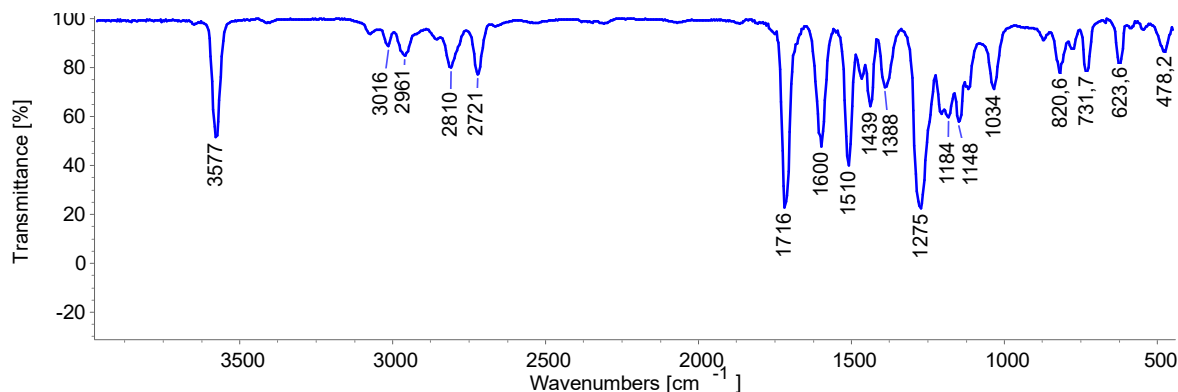
4. Hľadáme iné funkčné skupiny s heteroatómami.

Pri analýze spektra hľadáme funkčné skupiny obsahujúce heteroatóm (dusík, kyslík, alebo síru), ako sú napríklad nitrozlučeniny, azidy, diimidy, kyanáty, tiokyanáty, izotiokyanáty a iné. Tieto skupiny majú charakteristické absorpčné pásy, umožňujúce ich jednoznačnú identifikáciu.

5. Ak sme neidentifikovali žiadnu z predchádzajúcich skupín, v spektre je alkán.

Spektrum alkánov je pomerne jednoduché, obsahuje pásy valenčných vibrácií C-H väzieb v oblasti približne 3000 cm^{-1} a pásy valenčných aj deformačných vibrácií C-C pod 1500 cm^{-1} . Ak molekula obsahuje aj sp a sp^2 hybridizované C-H väzby (napr. vinyl-, aromát), tieto vibrácie sa objavujú pri vyšších hodnotách vlnočtu nad 3000 cm^{-1} , naľavo od alifatických C-H vibrácií.

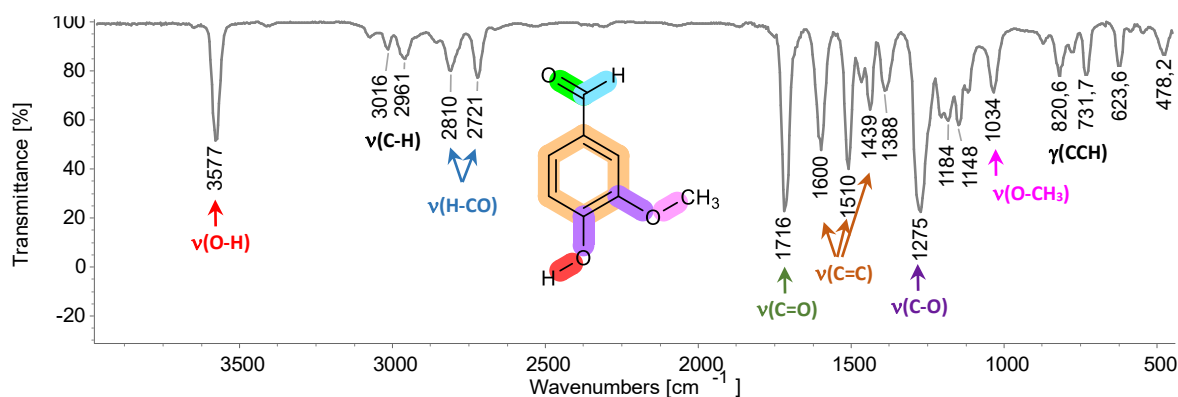
3.1. Analyzujte infračervené spektrum vanilínu (Obrázok 3.1.a) a priradte jednotlivé absorpčné pásy k príslušným funkčným skupinám v molekule.



Obr. 3.1.a) Infračervené spektrum vanilínu

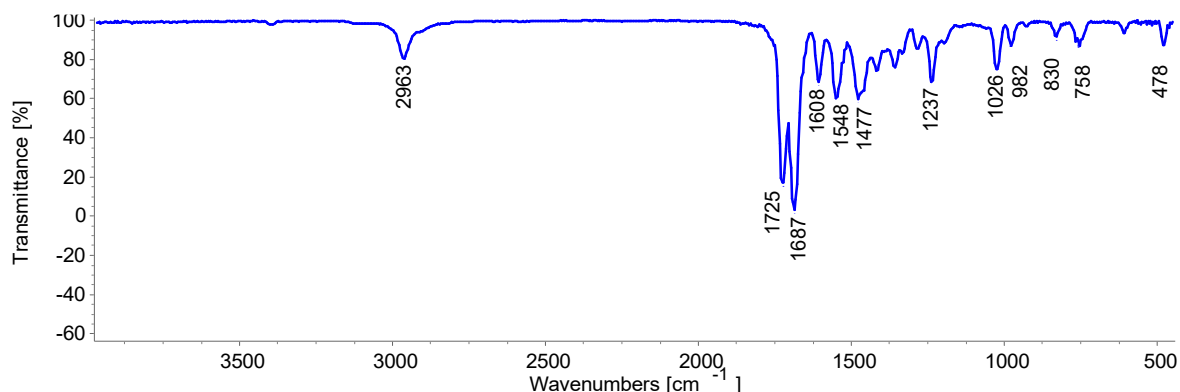
RIEŠENIE

Fenolický aldehyd vanilín so sumárnym vzorcom $C_8H_8O_3$ je hlavnou zložkou vanilkového extraktu. Je to polyfunkčná molekula, ktorá obsahuje aldehydovú, hydroxylovú a metoxy skupinu, naviazanú na benzénovom jadre. V infračervenom spektre vanilínu sa pri 3577 cm^{-1} nachádza valenčná vibrácia hydroxylovej skupiny $\nu(\text{O-H})$. Ostrý tvar pásu a vysoká hodnota vlnočtu $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ naznačujú, že je prítomná ako voľná hydroxylová skupina. Prítomnosť aldehydickej funkčnej skupiny dokazujú dva pásy pri 2810 a 2721 cm^{-1} prislúchajúce valenčnej vibrácii $\nu(\text{C-H})$ spolu s intenzívnym pásom karbonylovej skupiny $\nu(\text{C=O})$ pri 1716 cm^{-1} . Metyléterovej skupine prislúchajú pásy valenčnej vibrácie $\nu(\text{C-O})$ pri 1275 cm^{-1} a vibrácia O-CH_3 skupiny pri 1034 cm^{-1} . Pásky prislúchajúce valenčným vibráciám C=C pri 1600 , 1510 a 1439 cm^{-1} poukazujú na prítomnosť aromatického kruhu. (Obrázok 3.1.b)



Obr. 3.1.b) Infračervené spektrum vanilínu s priradením vibračných módov

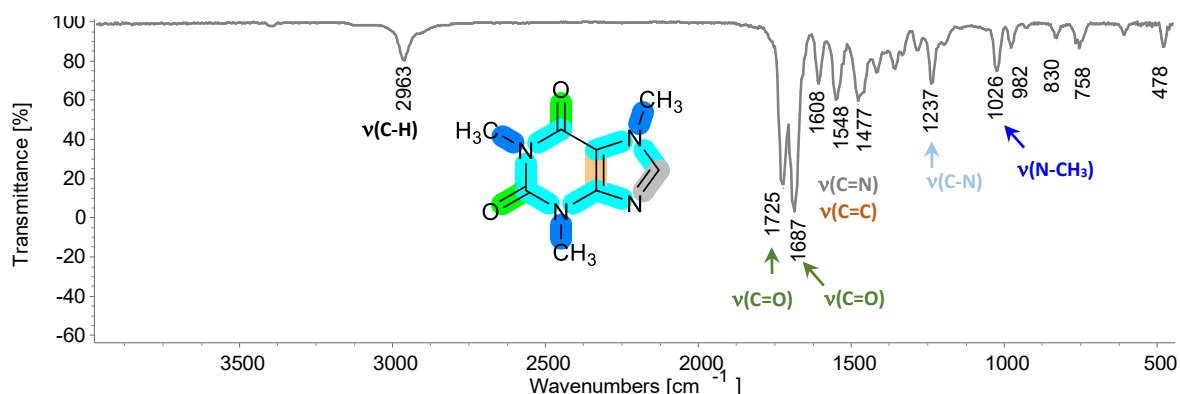
3.2. Identifikujte a priradte absorpčné pásy k jednotlivým funkčným skupinám v infračervenom spektre kofeínu, Obrázok 3.2.a.



Obr. 3.2.a) Infračervené spektrum kofeínu

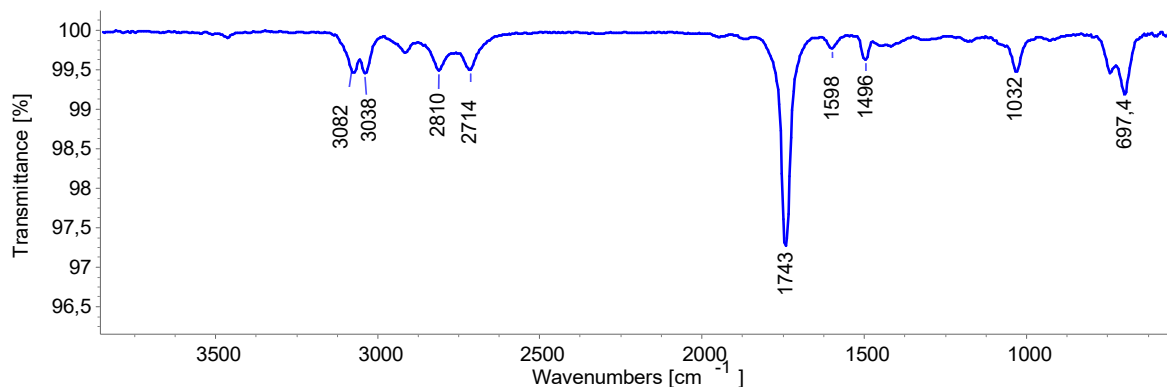
RIEŠENIE

Kofeín (1,3,7-trimetylxantín) je prírodný alkaloid so sumárnym vzorcom $C_8H_{10}N_4O_2$, nachádzajúci sa v kávových zrnách, čaji, kakau alebo guarane. Syntetický kofeín sa zvykne pridávať do potravín a nápojov, kozmetických produktov a niektorých liekov. Patrí do skupiny xantínov a jeho molekulová štruktúra pozostáva z metylovaného purínového kruhu a dvoch karbonylových skupín. Najintenzívnejšími signálmi v infračervenom spektre kofeínu sú dva absorpčné pásy prislúchajúce valenčným vibráciám C=O skupín pri 1725 a 1687 cm^{-1} . V oblasti 1608–1400 cm^{-1} sa nachádzajú prekrývajúce sa vibrácie dvojitych väzieb C=C a C=N. Molekula kofeínu obsahuje viacero terciárnych amínových väzieb, z ktorých je dobre identifikovateľná C-N vibrácia purínového kruhu nachádzajúca sa pri 1237 cm^{-1} a vibrácia metylovej N-CH₃ skupiny pri 1026 cm^{-1} , Obrázok 3.2.b.

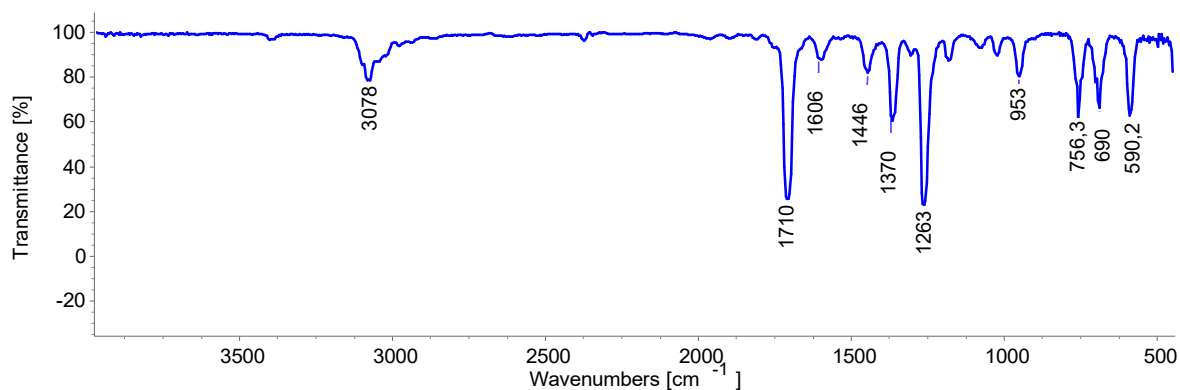


Obr. 3.2.b) Infračervené spektrum kofeínu s priradením vibračných módov

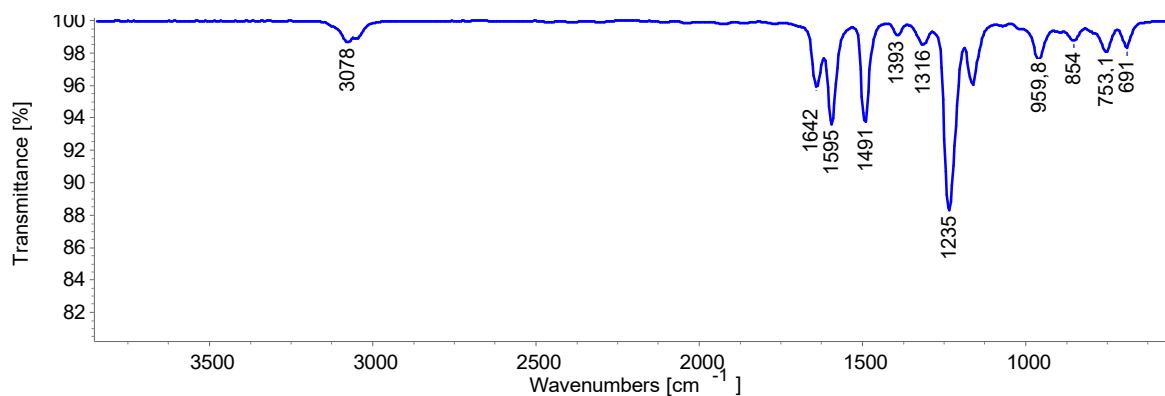
3.3. Analyzujte a priradte infračervené spektrá (Obrázok 3.3.a až 3.3.c) zlúčeninám s rovnakým sumárnym vzorcom C_8H_8O : fenylvinyléter, fenylacetaldehyd, acetofenón.



Obr. 3.3.a) Infračervené spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_8H_8O



Obr. 3.3.b) Infračervené spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_8H_8O

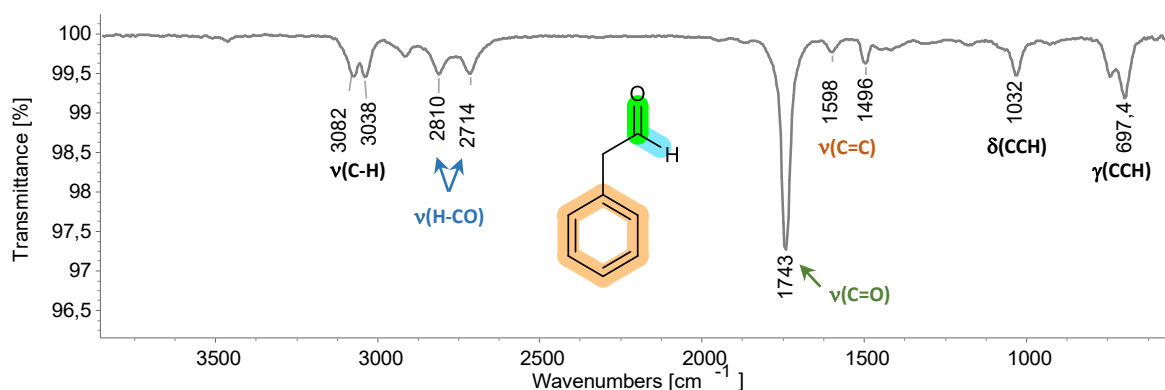


Obr. 3.3.c) Infračervené spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_8H_8O

RIEŠENIE

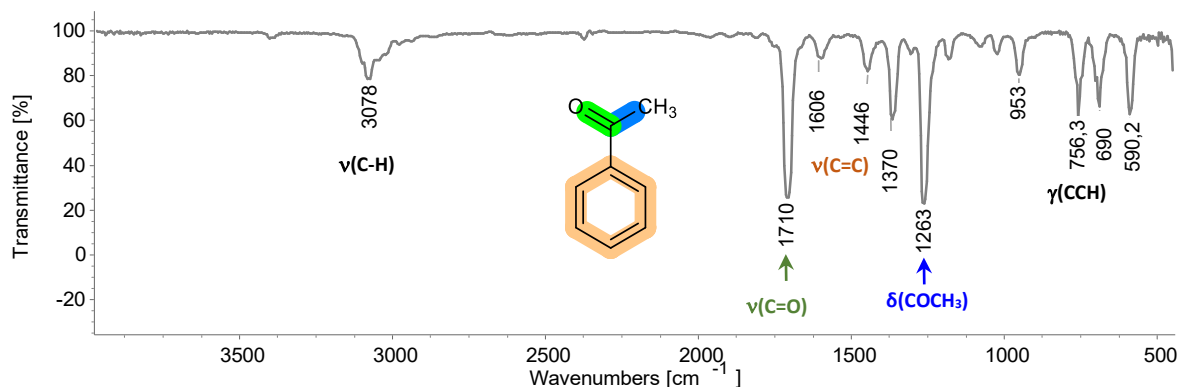
Z uvedených zlúčenín je jedna éter, druhá aldehyd a tretia ketón. Najjednoduchšie je z týchto funkčných skupín identifikovať aldehyd, na základe prítomnosti aldehydických protónov.

V spektre na Obrázku 3.3.a sa v oblasti pod valenčnými vibráciami C-H skupín nachádzajú dva slabo intenzívne pásy pri 2810 a 2714 cm^{-1} , typické pre protón naviazaný na karbonylovú skupinu, čo jednoznačne identifikuje fenylacetaldehyd. Najintenzívnejším pásom v tomto spektre je ostrý pás valenčnej vibrácie C=O skupiny pri 1743 cm^{-1} , Obrázok 3.3.d.



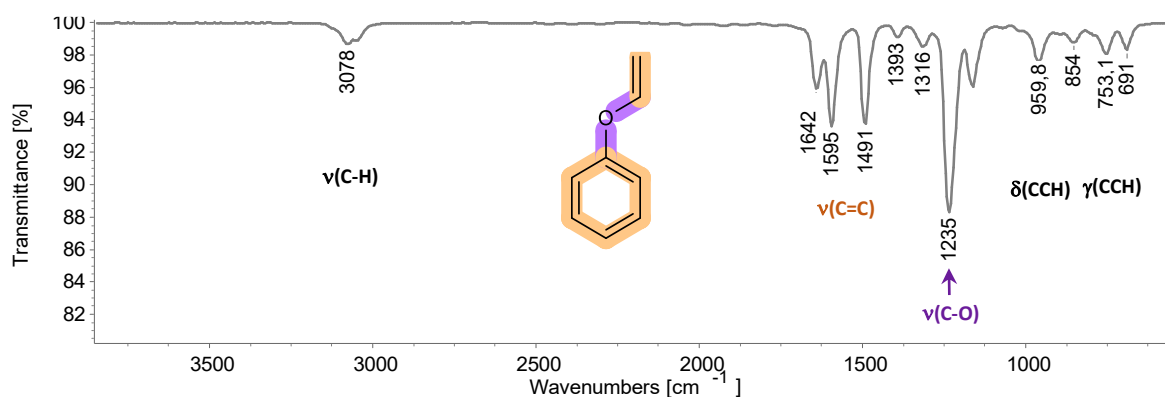
Obr. 3.3.d) Infračervené spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ – *fenylacetaldehyd*

V spektre na Obrázku 3.3.b sú prítomné dva intenzívne pásy, prvý pri 1710 cm^{-1} prislúchajúci karbonylovej skupine a druhý pri 1263 cm^{-1} zodpovedajúci deformačným vibráciám metylovej skupiny naviazanej na karbonyl. Absencia pásov aldehydickej skupiny poukazuje na to, že toto spektrum patrí acetofenónu, Obrázok 3.3.e.



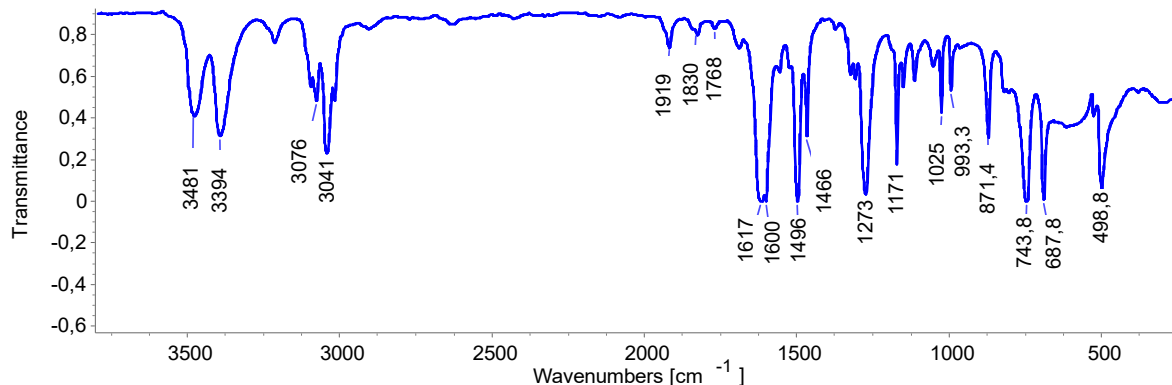
Obr. 3.3.e) Infračervené spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ – *acetofenón*

V spektre na Obrázku 3.3.c nie je prítomná valenčná vibrácia karbonylovej skupiny v oblasti okolo 1700 cm^{-1} . Najintenzívnejší pás sa vyskytuje pri 1235 cm^{-1} , čo prislúcha valenčným vibráciám C-O väzby. Posledné spektrum preto môžeme priradiť fenylvinyléteru, Obrázok 3.3.f.

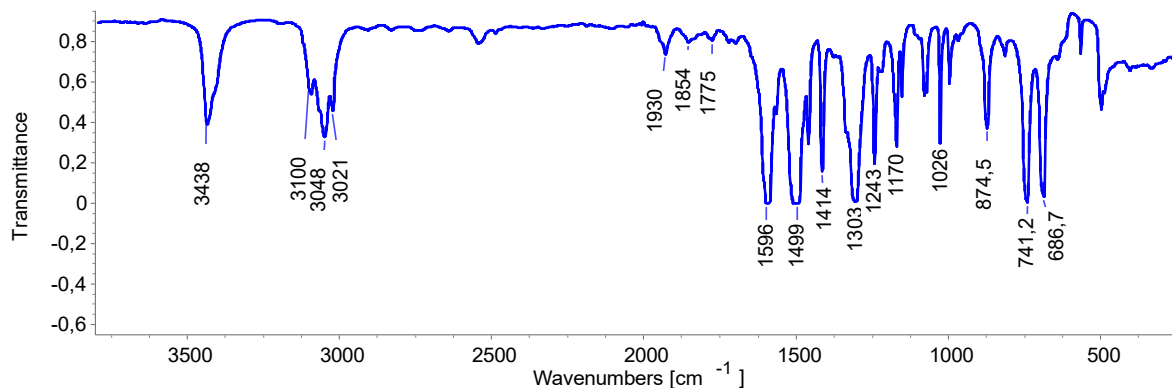


Obr. 3.3.f) Infračervené spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ - *fenylvinyléter*

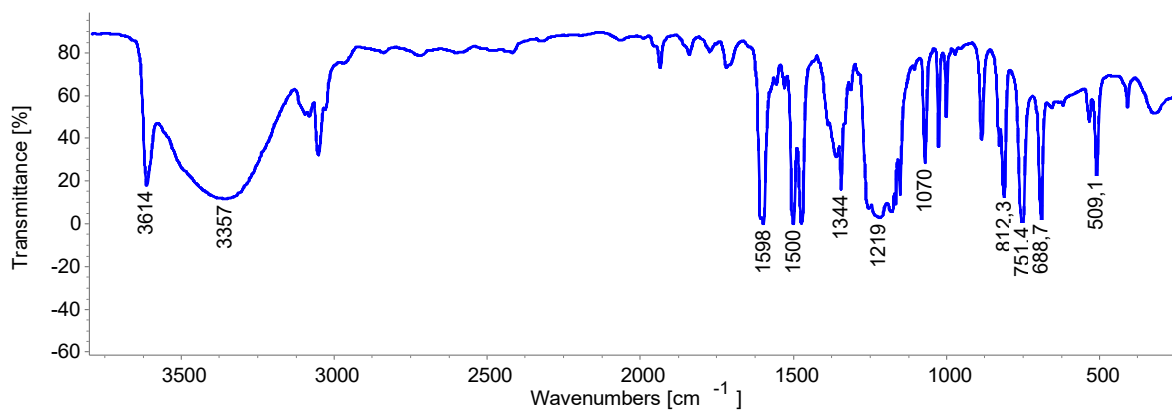
3.4. Analyzujte valenčné a deformačné vibrácie v zobrazených infračervených spektrách na Obrázkoch 3.4.a–c a priradte ich uvedeným zlúčeninám: fenol, difenylamín a anilín.



Obr. 3.4.a) Infračervené spektrum



Obr. 3.4.b) Infračervené spektrum



Obr. 3.4.c) Infračervené spektrum

RIEŠENIE

Všetky tri zlúčeniny obsahujú benzénový kruh, na ktorý je naviazaná odlišná funkčná skupina.

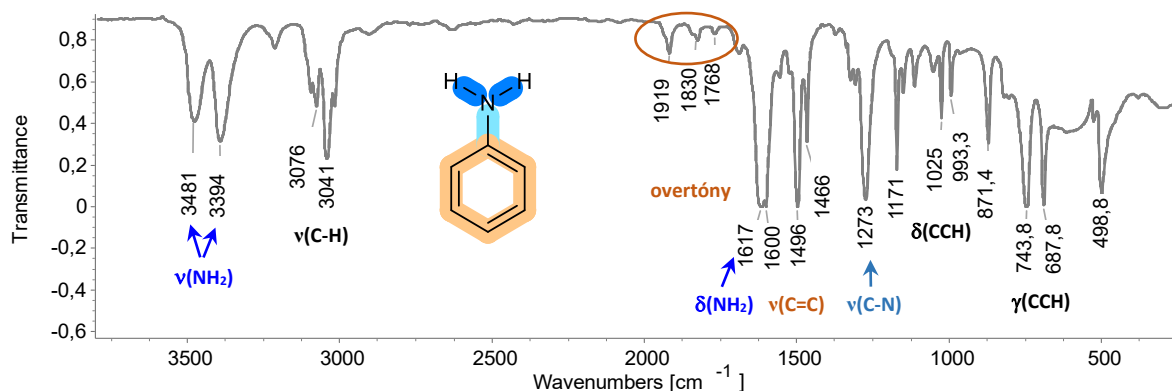
Na základe vibrácií uvedených v Tabuľke 9 (strana 151) môžeme potvrdiť, že vo všetkých spektrách 3.4.a–c sú prítomné absorpčné pásy prislúchajúce monosubstituovanému benzénovému kruhu. Valenčné vibrácie aromatického kruhu $\nu(\text{C}=\text{C})$ sa nachádzajú v oblasti $\sim 1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, zvyčajne ako tri pásy. Ďalšími typickými signálmi aromatického kruhu sú rovinné deformačné vibrácie Ar-H v oblasti $\sim 1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ a mimorovinné deformačné vibrácie $\gamma(\text{CCH})$ v oblasti $900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, ktoré poskytujú charakteristický vzor pre rozlíšenie mono-, di- alebo polysubstituovaného benzénu. V spektrách arómatov sa často nachádzajú overtóny násobných väzieb v oblasti $2000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Na základe ich vzoru je tiež možné určiť charakter substitúcie aromatických jadier.

Anilín je primárny amín, difenylamín je sekundárny amín a fenol je alkohol. Každá z týchto funkčných skupín vykazuje charakteristický tvar vibračných pásov v oblasti nad 3000 cm^{-1} , čo uľahčuje ich identifikáciu.

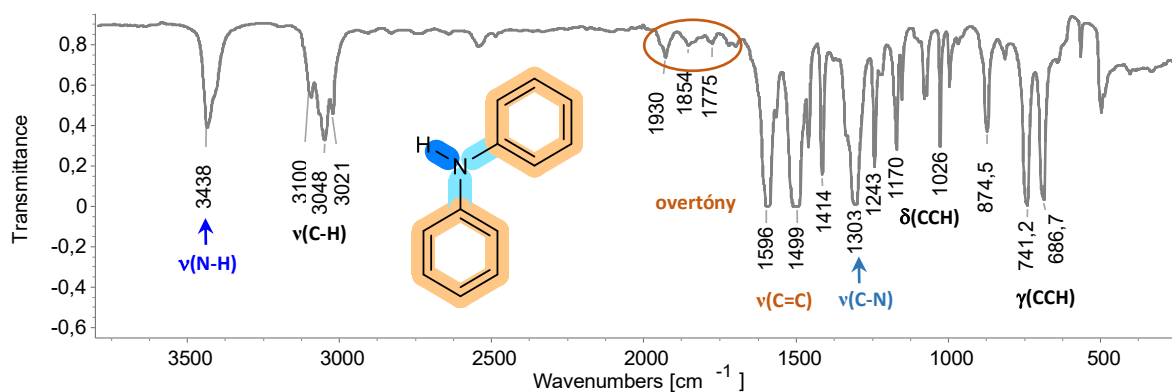
Alkoholy sú charakteristické širokým rozťahnutým pásom, aký sa nachádza pri 3357 cm^{-1} v spektre na Obrázku 3.4.c. Toto spektrum priradíme fenolu. Ostrý pás pri najvyššej hodnote vlnočty 3614 cm^{-1} potvrdzuje, že sa jedná o voľnú OH skupinu, ktorá nie je viazaná vodíkovými väzbami. V tomto spektre je tiež prítomná valenčná vibrácia C-O pri 1219 cm^{-1} nachádzajúca sa spolu s deformačnými vibráciami aromatického kruhu, Obrázok 3.4.f.

Dva menej intenzívne ostré pásy, aké sa nachádzajú v spektre na Obrázku 3.4.a pri 3481 a 3394 cm^{-1} , zodpovedajú dvom valenčným vibráciám N-H väzieb primárnych amínov. Toto spektrum môžeme preto priradiť anilínu. Primárna amino skupina tiež vykazuje typickú deformačnú vibráciu NH_2 , ktorá sa v IČ spektre anilínu nachádza pri 1617 cm^{-1} a prekrýva sa s pásom $\nu(\text{C}=\text{C})$ pri 1600 cm^{-1} . Vibrácia C-N skupiny sa nachádza v tomto spektre pri vlnočte 1273 cm^{-1} , Obrázok 3.4.d.

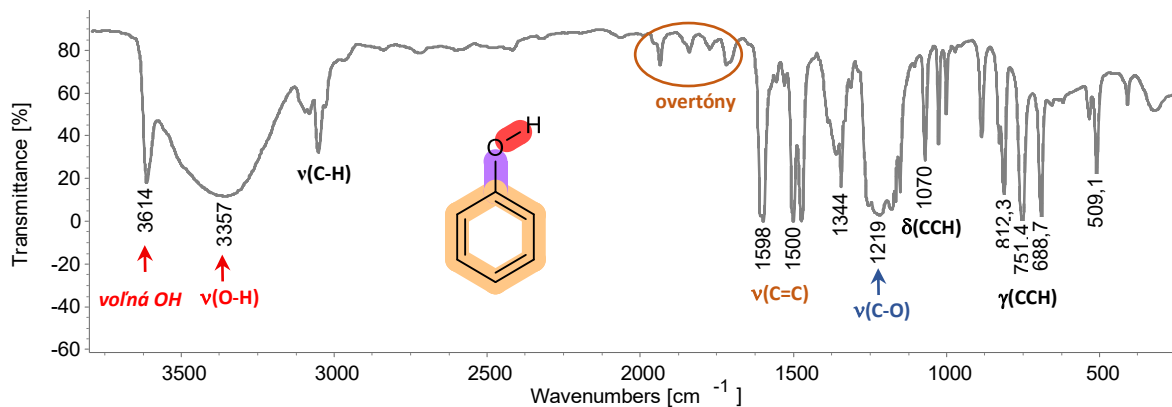
Difenylamín, ktorému prislúcha spektrum na Obrázku 3.4.b, vykazuje ako sekundárny amín len jednu valenčnú N-H vibráciu, ktorá je v jeho spektre pozorovaná pri 3438 cm^{-1} , Obrázok 3.4.e.



Obr. 3.4.d) Infračervené spektrum – anilín

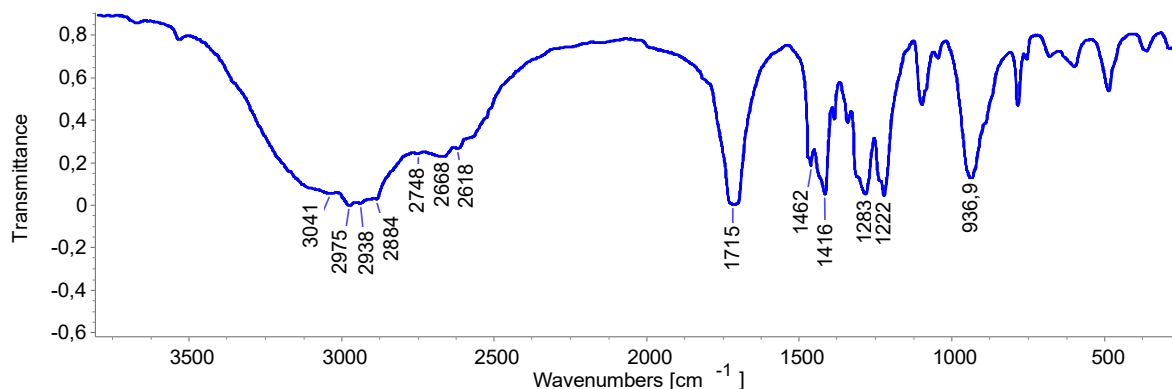


Obr. 3.4.e) Infračervené spektrum – difenyldamín



Obr. 3.4.f) Infračervené spektrum - fenol

3.5. Určte štruktúru zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_4H_8O_2$ na základe analýzy infračerveného spektra (Obrázok 3.5.a).

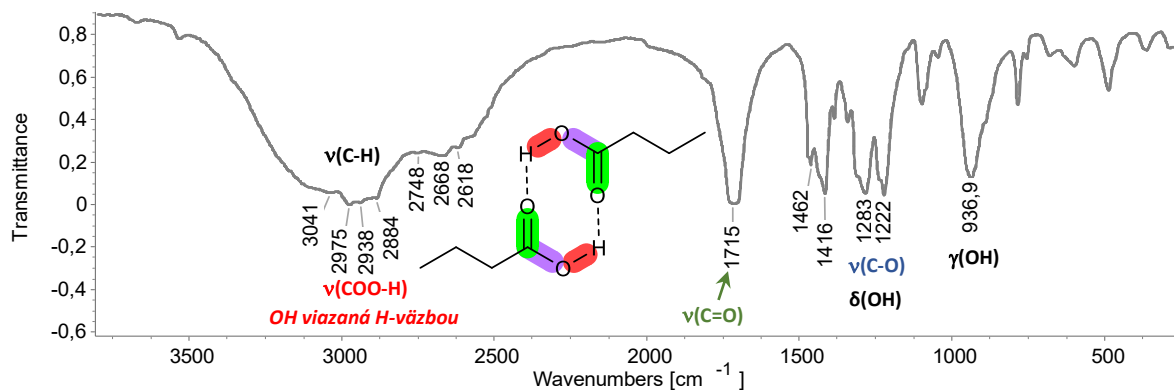


Obr. 3.5.a) Infračervené spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_4H_8O_2$

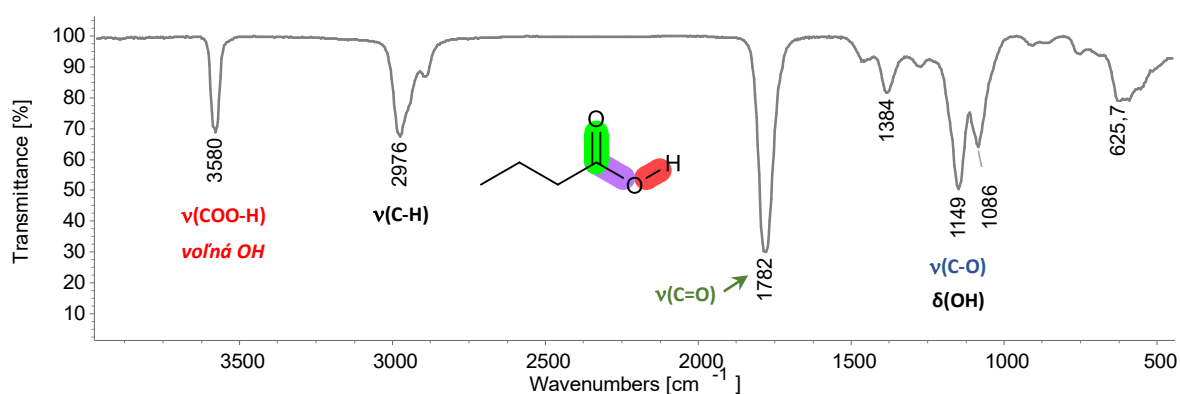
RIEŠENIE

Stupeň nenasýtenia zlúčeniny je 1, to znamená že v zlúčenine sa nachádza jedna násobná väzba. Veľmi široký rozvetvený pás, ťahajúci sa v rozsahu od približne 2400 cm^{-1} po 3400 cm^{-1} , je charakteristický pre valenčnú vibráciu O-H karboxylových kyselín vo forme dimérov viazaných vodíkovými väzbami. Rozšírený tvar pásu vzniká prekryvom hydroxylových vibrácií s C-H valenčnými vibráciami nachádzajúcimi sa v tejto oblasti. Charakteristický intenzívny absorpčný pás pri 1715 cm^{-1} prislúcha valenčnej vibrácii C=O skupiny. V oblasti 1283 a 1222 cm^{-1} sa nachádzajú spriahnuté valenčné vibrácie C-O skupiny s deformačnými vibráciami OH.

Ďalší výrazný signál, prislúchajúci mimorovinnej vibrácii hydroxylovej skupiny, sa nachádza pri 937 cm^{-1} . Spektrum na Obrázku 3.5.a 3.5.b patrí diméru kyseliny maslovej (kyseliny butánovej), štvoruhlíkatej kyseline s charakteristickým nepríjemným zápachom po pokazenom masle. V ľudskom tele sa prirodzene tvorí pri fermentácii vlákniny v črevách a podporuje zdravie črevnej sliznice. Na Obrázku 3.4.c je uvedené infračervené spektrum momoméru kyseliny maslovej, z ktorého je evidentný posun absorpčných pásov k vyšším hodnotám vlnočtu pre valenčnú vibráciu OH skupiny ku 3580 cm^{-1} a pre vibráciu C=O skupiny k hodnote 1782 cm^{-1} . Porovnaním oboch spektier možno konštatovať, že rozšírený a nepravidelný tvar pásu v oblasti $3500\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ súvisí s prítomnosťou vodíkových väzieb medzi hydroxylovými skupinami v dimérnej forme.



Obr. 3.5.b) Infračervené spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ - *dimér kyseliny maslovej*



Obr. 3.5.c) Infračervené spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ - *monomér kyseliny maslovej*

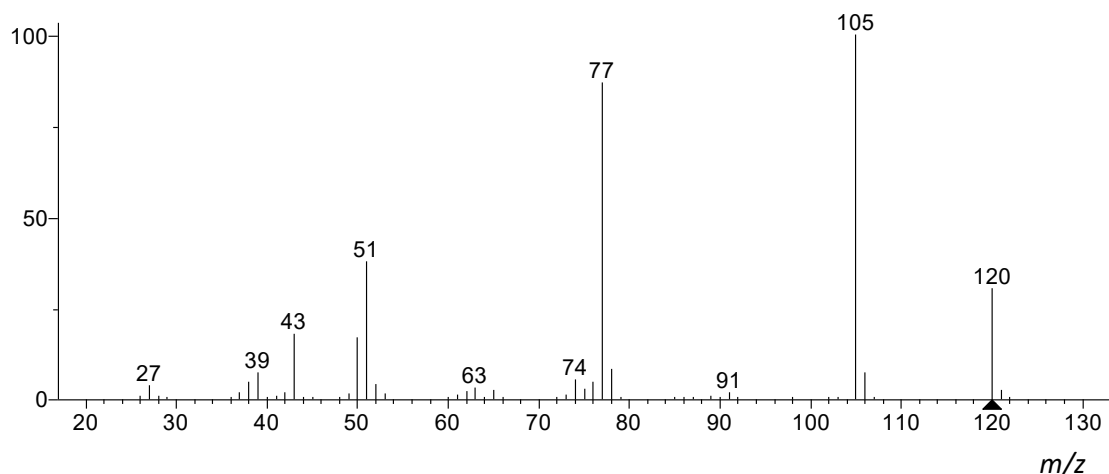
4 Hmotnostná spektrometria

Hmotnostná spektrometria (označovaná skratkou MS z angl. *Mass Spectrometry*) predstavuje jednu z najpresnejších analytických metód, umožňujúcich kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu molekúl. Základným princípom tejto metódy je prevedenie neutrálnej molekuly na ióny a ich následné rozlíšenie na základe pomeru ich hmotnosti (m) a náboja (z). Výsledkom je hmotnostné spektrum, ktoré zobrazuje relatívne intenzity vzniknutých iónov udávaných v % (na osi y) v závislosti od pomeru ich hmotnosti k náboju m/z (bezrozmerná veličina, na osi x). Hmotnostná spektrometria je v organickej chémii primárne využívaná na vysokopresné stanovenie molekulovej hmotnosti látky a identifikáciu fragmentov vznikajúcich štiepením analyzovanej molekuly. Hmotnostné spektrometre generujú ióny z neutrálnych molekúl vo vysokom vákuu rôznymi ionizačnými metódami, najčastejšie elektrónovou iónizáciou (EI), chemickou ionizáciou (CI) alebo elektrosprejovou ionizáciou (ESI). Ión s hodnotou molekulovej hmotnosti analyzovanej látky, nazývaný tiež **molekulový ión**, môže mať pre jednu látku rôzne hodnoty, v závislosti od použitej ionizačnej metódy. Následným štiepením väzieb v molekule vznikajú **fragmentové ióny**. Intenzívne fragmentové ióny prislúchajú vzniku stabilnejších štiepných iónov a na ich základe je možné určiť rôzne molekulové fragmenty. Prvky sa v prírode často vyskytujú ako zmesi izotopov, napríklad prírodný uhlík má 98.9 % zastúpenie ^{12}C a 1.1 % zastúpenie izotopu ^{13}C . Ich prítomnosť, hlavne pri prvkoch s vysokým prirodzeným zastúpením izotopov, ako sú chlór (75,78 % ^{35}Cl s približne 24,22 % zastúpením ^{37}Cl) a bróm (50,69 % ^{79}Br s približne 49,31 % zastúpením ^{81}Br), možno potvrdiť pomocou hmotnostnej spektrometrie. V hmotnostných spektrách chloridov a bromidov je okrem molekulového iónu M prítomný aj izotopový ión $M+2$, ktorý zodpovedá molekulovej hmotnosti druhého izotopu, s pomerom intenzít signálov $M/M+2 = 3:1$ pre chlór a $M/M+2 = 1:1$ pre bróm.

Pri analýze hmotnostných spektier hľadáme molekulový ión potvrdzujúci molekulovú hmotnosť látky a analyzujeme fragmentačný vzor molekuly. V prípade známych látok porovnávame spektrum so spektrálnou knižnicou hmotnostných spektier. Hmotnostná spektrometria sa nepoužíva ako samostatná metóda potvrdenia štruktúry neznámej látky, zvyčajne sa kombinuje s inými spektrálnymi metódami.

Úlohy

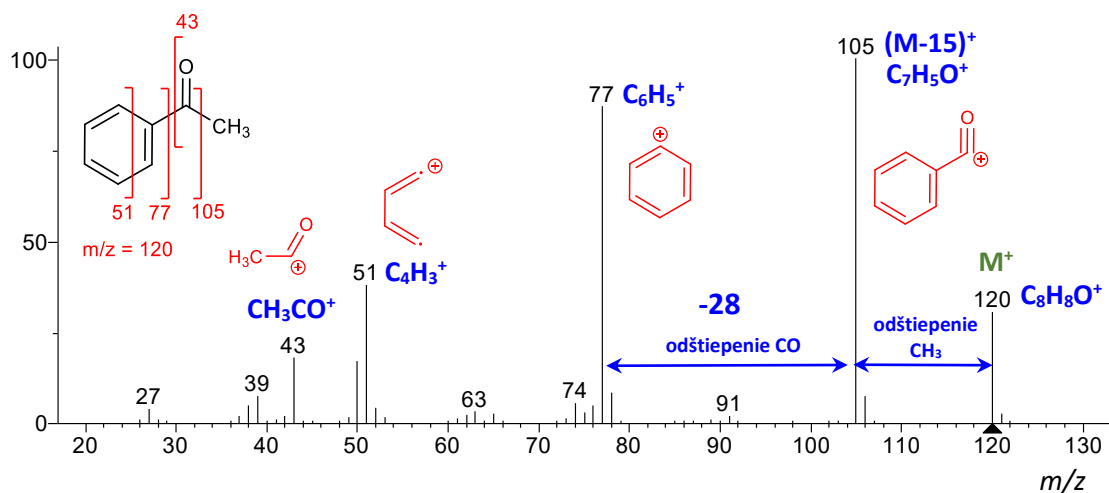
4.1. Určte štruktúru zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_8H_8O na základe analýzy hmotnostného spektra na Obrázku 4.1.a.



Obr. 4.1.a) Hmotnostné spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_8H_8O

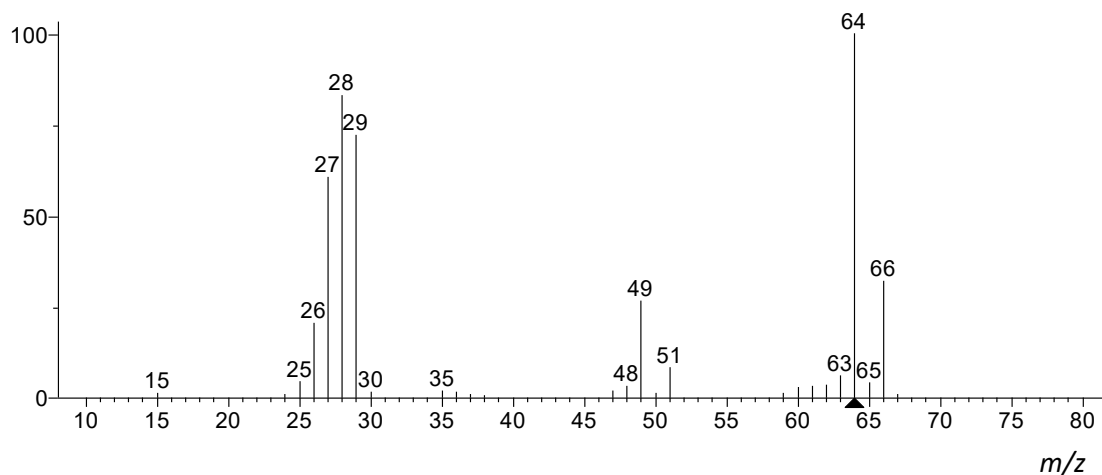
RIEŠENIE

Stupeň nenasýtenia zlúčeniny je 5, čo indikuje prítomnosť benzénového kruhu a jednej dvojitej väzby. Základný ión s pomerom m/z 105 zodpovedá iónu $C_6H_5CO^+$, ktorý vzniká odštiepením metylovej skupiny z molekulového iónu 120 ($M-15$)⁺. Druhým najintenzívnejším iónom je ión 77, vznikajúci odštiepením karbonylovej skupiny. Štiepením benzénového kruhu vzniká charakteristický fragmentový ión 51. Prítomnosť acetylovej skupiny v molekule potvrdzuje aj prítomnosť iónu 43, zodpovedajúceho acetálovému iónu CH_3CO^+ . Uvedené hmotnostné spektrum je možné priradiť acetofenónu, Obrázok 4.1.b.

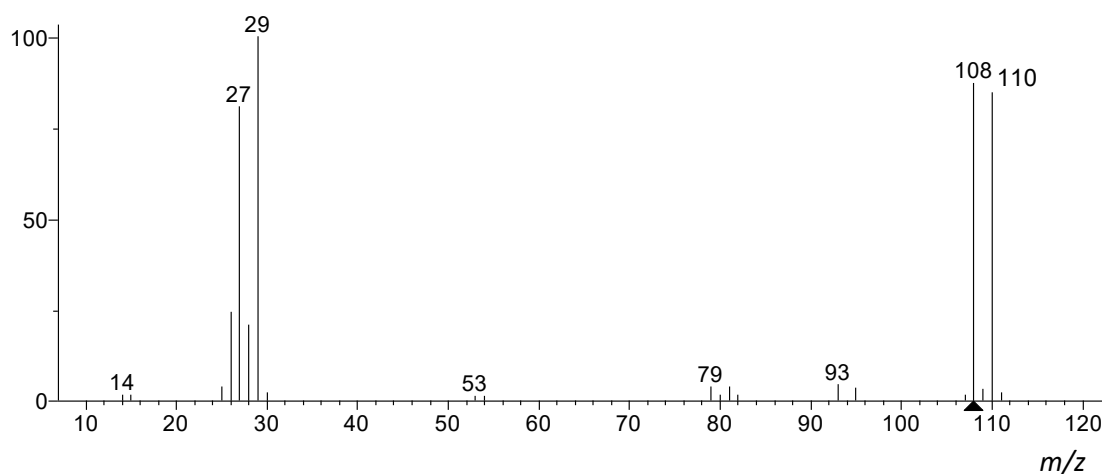


Obr. 4.1.b Hmotnostné spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_8H_8O

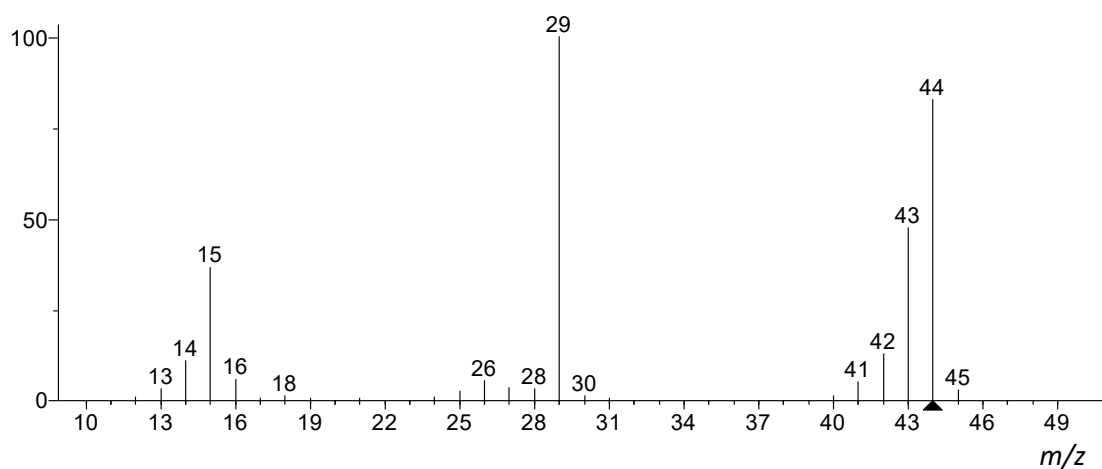
4.2. Na základe fragmentácie priradiť hmotnostné spektrá na Obrázku 4.2.a až 4.2.c týmto zlúčeninám: acetaldehyd, brómetán a chlórétán.



Obr. 4.2.a) Hmotnostné spektrum



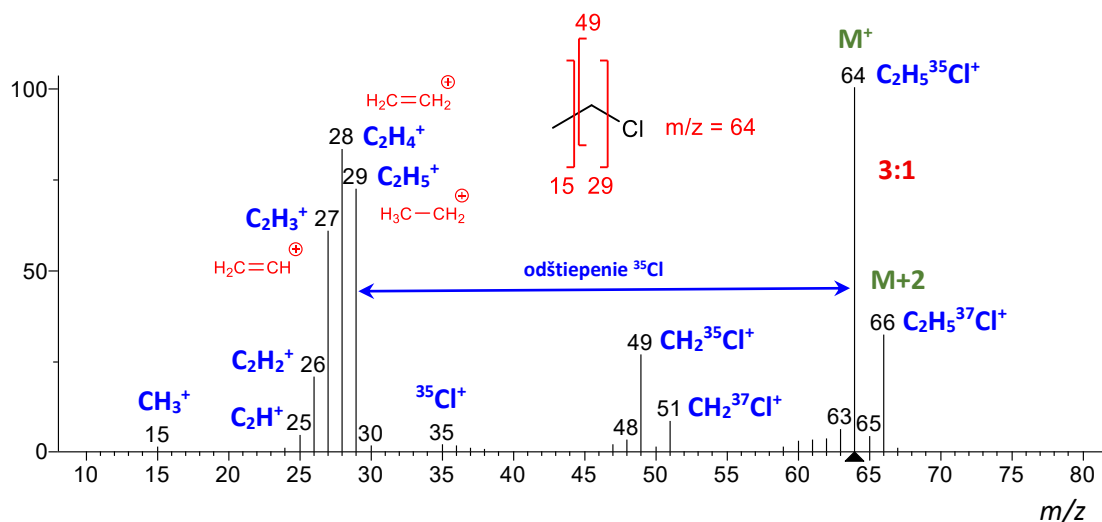
Obr. 4.2.b) Hmotnostné spektrum



Obr. 4.2.c) Hmotnostné spektrum

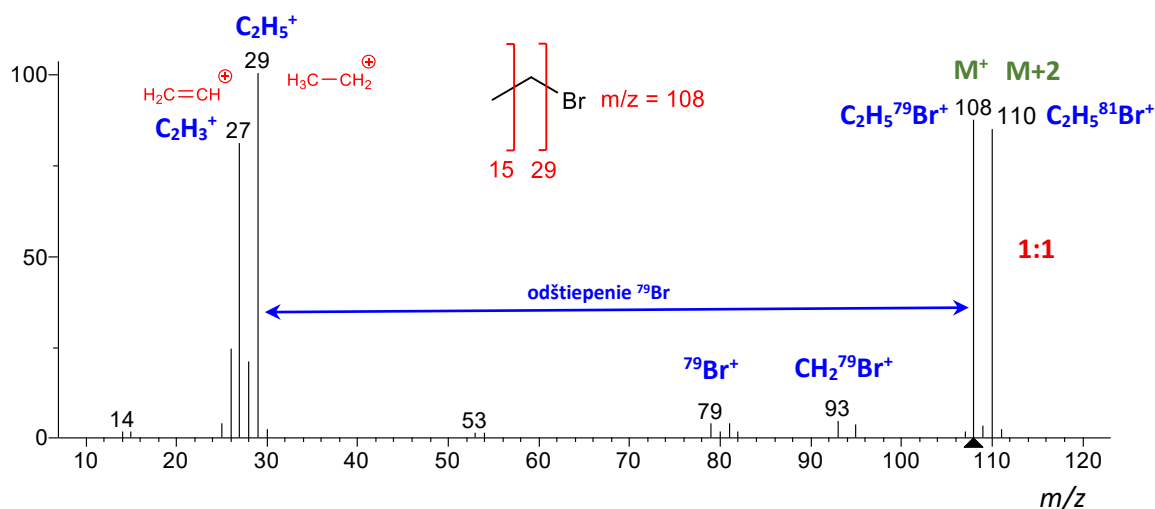
RIEŠENIE

Dve zo skúmaných zlúčenín obsahujú atómy s vysokým prirodzeným izotopovým zastúpením, preto sa najskôr zameriame na analýzu izotopových vzorov molekulových pík. Hmotnostné spektrum na Obrázku 4.2.a má molekulový pík pri m/z 64, ktorý obsahuje izotop ^{35}Cl , a izotopový ión s izotopom ^{37}Cl pri m/z 66 v pomere intenzít 3:1, čo zodpovedá prítomnosti jedného atómu chlóru. Toto spektrum patrí chlórétanu. Fragmentáciou molekulového iónu dochádza k odštiepeniu chlóru (^{35}Cl aj ^{37}Cl) a vzniká etylový ión 29. Odštiepením metylovej skupiny z M^+ vzniká ión 49, Obrázok 4.2.d.



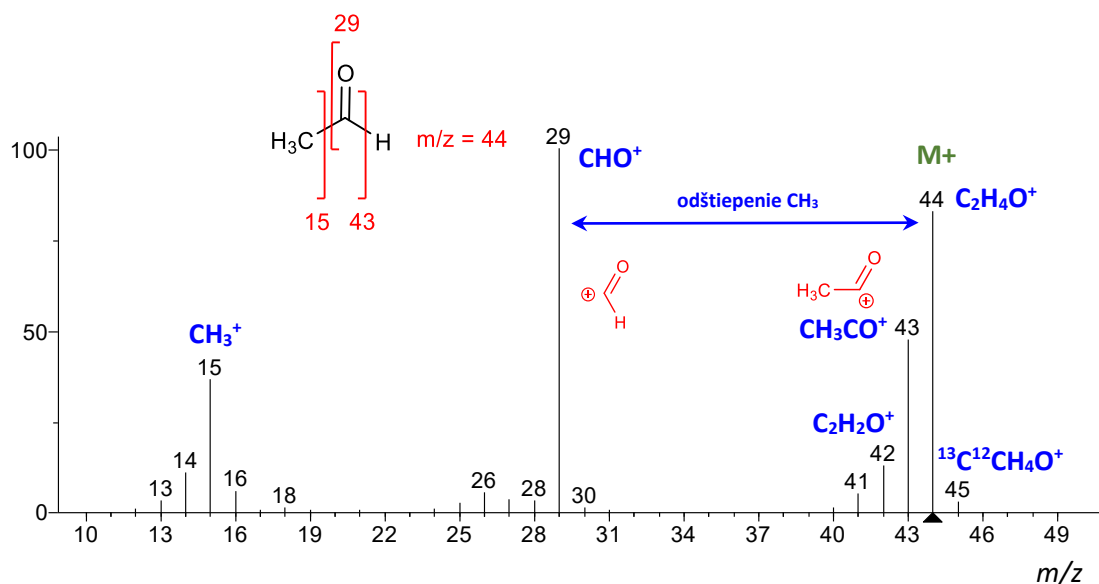
Obr. 4.2.d) Hmotnostné spektrum - chlórétan

V druhom spektre (Obrázok 4.2.b) sa okrem molekulového iónu 108 s ^{79}Br , nachádza aj izotopový ión 110 (^{81}Br) s rovnakou intenzitou, čo potvrdzuje prítomnosť brómu v štruktúre. Mechanizmus štiepenia zvyšku molekuly brómetánu je analogický ako pri chlórétáne, Obrázok 4.2.e.



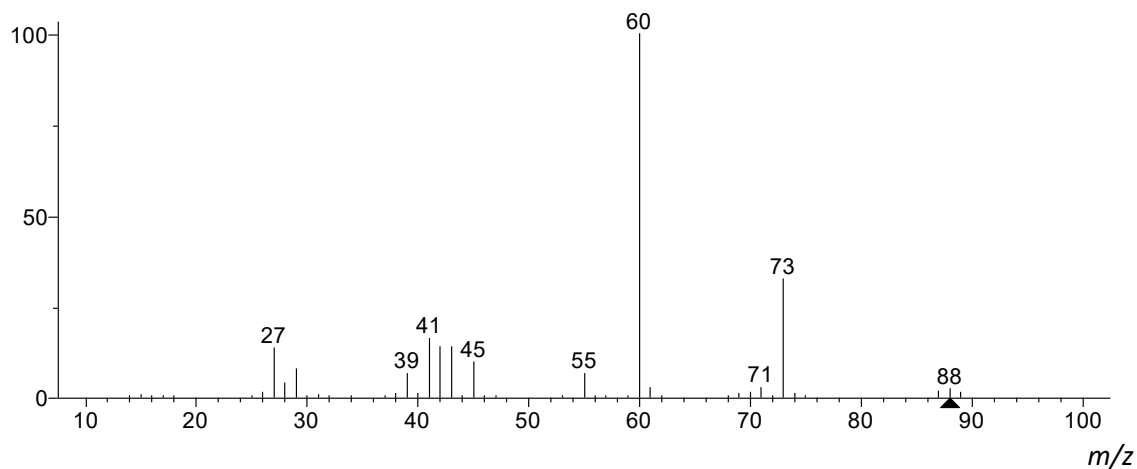
Obr. 4.2.e) Hmotnostné spektrum – brómetán

Tretie spektrum (Obrázok 4.2.c) patrí acetaldehydu. Odštiepeniu aldehydického vodíka z molekulového iónu 44 (CH_3CHO)⁺ zodpovedá acetylový ión pri m/z 43. Malý pík 45 prislúcha molekulovej hmotnosti molekuly acetaldehydu obsahujúcej izotop ^{13}C . Čím má molekula vyšší počet uhlíkov, tým má vyššie zastúpenie ^{13}C M+1 píku. Základný ión pri 29 zodpovedá odštiepeniu metylovej skupiny z molekuly a pík prislúchajúci odštiepenému metylu sa nachádza pri m/z 15, Obrázok 4.2.f.

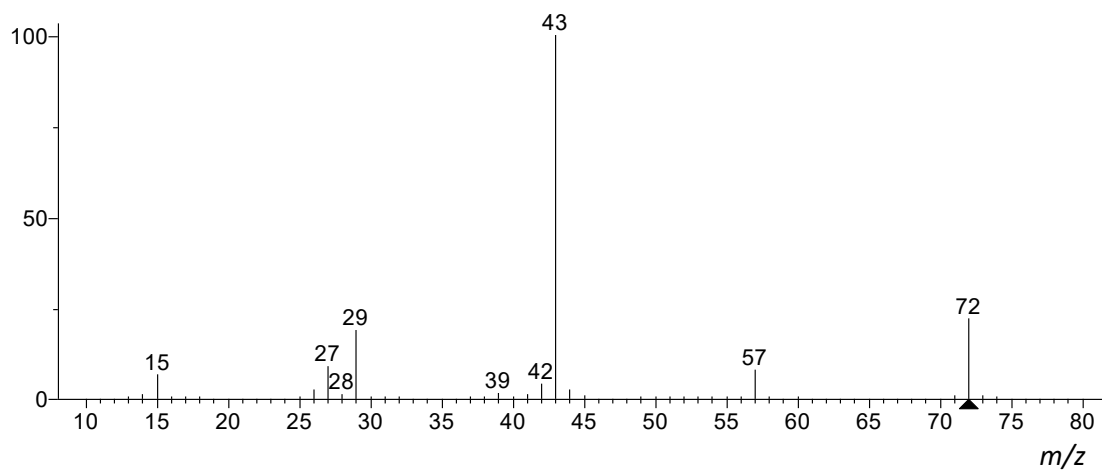


Obr. 4.2.f) Hmotnostné spektrum - acetaldehyd

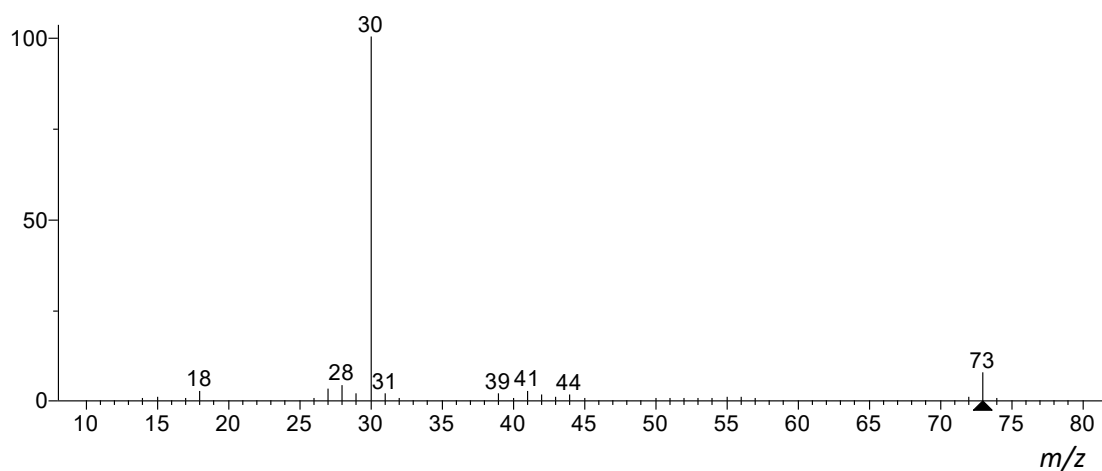
4.3. Prirad'te hmotnostné spektrá na Obrázku 4.3.a až 4.3.c týmto zlúčeninám: bután-2-ón, kyselina butánová, *n*-butylamín.



Obr. 4.3.a) Hmotnostné spektrum



Obr. 4.3.b) Hmotnostné spektrum



Obr. 4.3.c) Hmotnostné spektrum

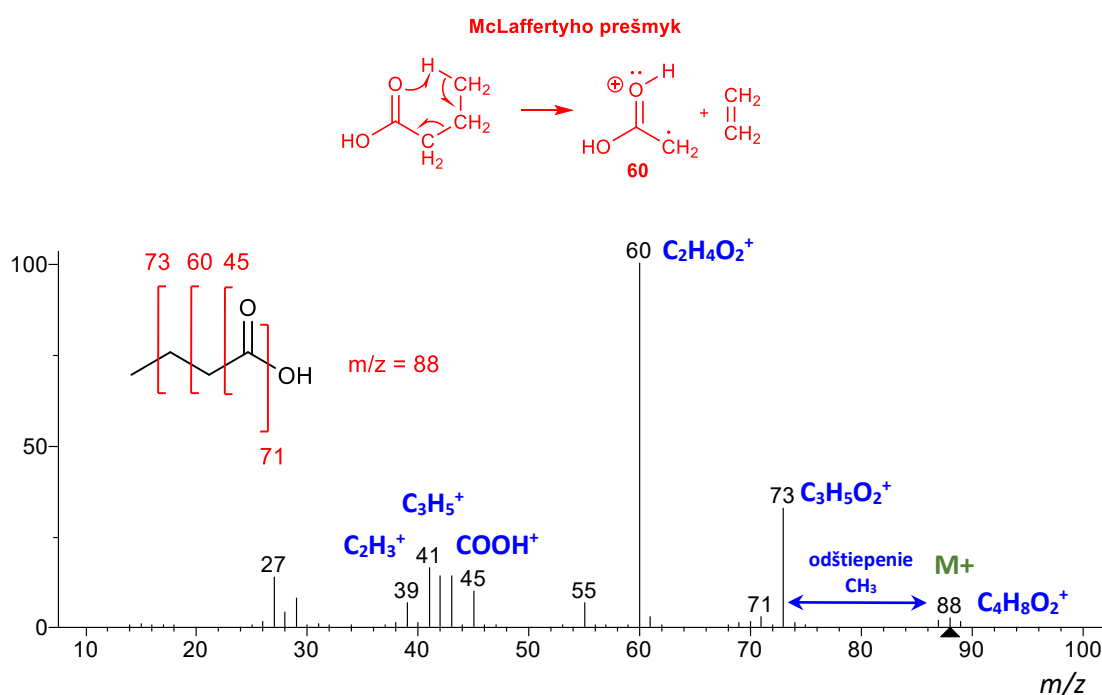
RIEŠENIE

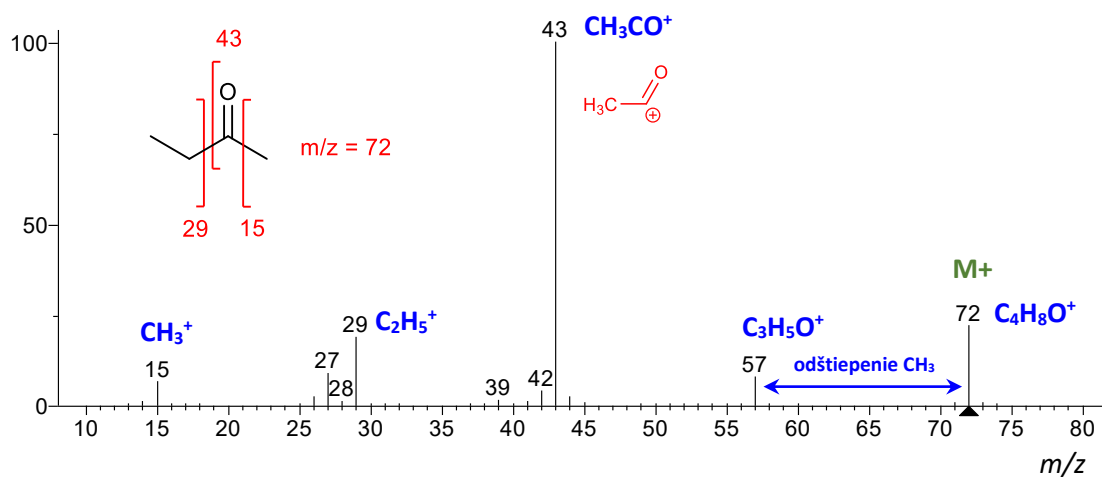
Najskôr sa zameriame na analýzu molekulových iónov M^+ . Butylamín je jedinou zo skúmaných zlúčenín, ktorá obsahuje vo svojej štruktúre atóm dusíka. V hmotnostných spektrách na základe tzv. *dusíkového pravidla* platí, že zlúčenina obsahujúca nepárny počet dusíkov, má nepárnu hodnotu molekulového iónu.

Jediný nepárny molekulový ión sa nachádza v spektre na Obrázku 4.3.c pri m/z 73, preto môžeme predpokladať, že toto spektrum patrí butylamínu. Uvedenému spektru dominuje len jeden intenzívny ión 30, ktorý je charakteristický pre amíny a vzniká α -fragmentáciou voči heteroatómu, Obrázok 4.3.f.

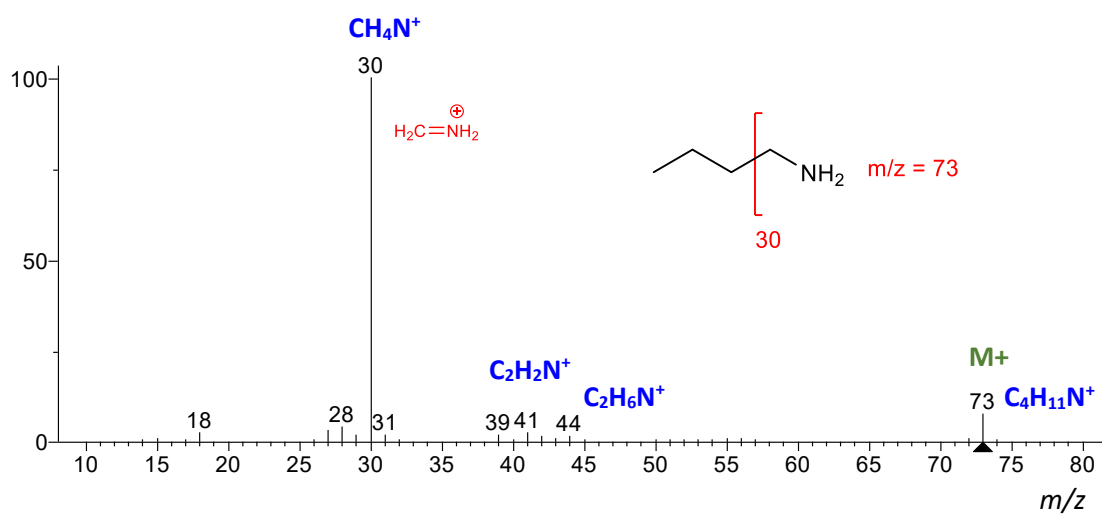
Prvé spektrum (Obrázok 4.3.a) patrí kyseline maslovej, ktorej základným štiepnym iónom je ión 60, vznikajúci McLaffertyho prešmykom alifatických karboxylových kyselín s vodíkom v γ polohe. Ión prislúchajúci karboxylovej skupine pri m/z 45 sa v spektre vyskytuje s veľmi nízkou intenzitou. Druhý najintenzívnejší štiepný ión 73 vzniká odštiepením metylu z molekulového iónu, Obrázok 4.3.d.

V spektre na Obrázku 4.3.b je veľmi intenzívny základný pík 43, ktorý prislúcha acetylovému iónu CH_3CO^+ , a toto spektrum preto zodpovedá butanónu. Málo intenzívne fragmenty vznikajúce odštiepením metylovej a etylovej skupiny sú v spektre tiež prítomné pri m/z 57 a 29, Obrázok 4.3.e.



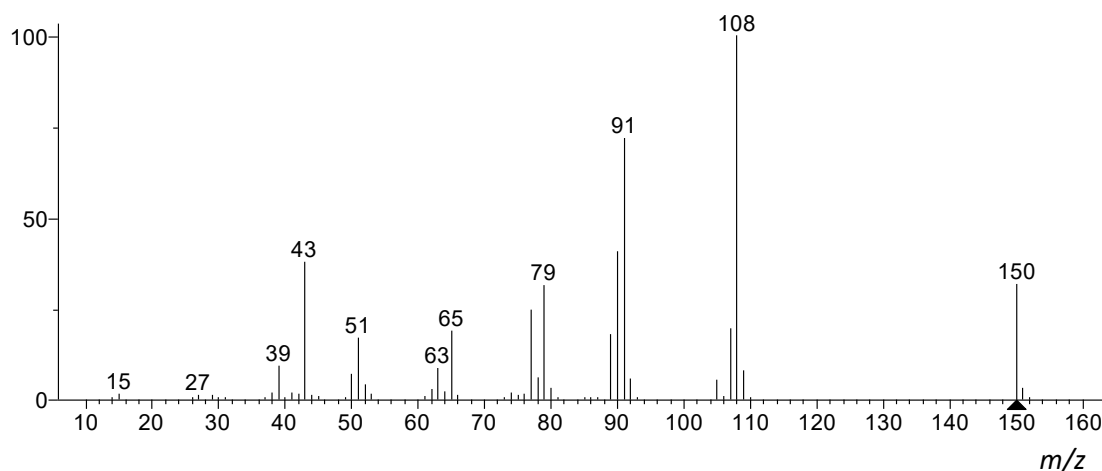


Obr. 4.3.e) Hmotnostné spektrum - *bután-2-ón*



Obr. 4.3.f) Hmotnostné spektrum – *n-butylamín*

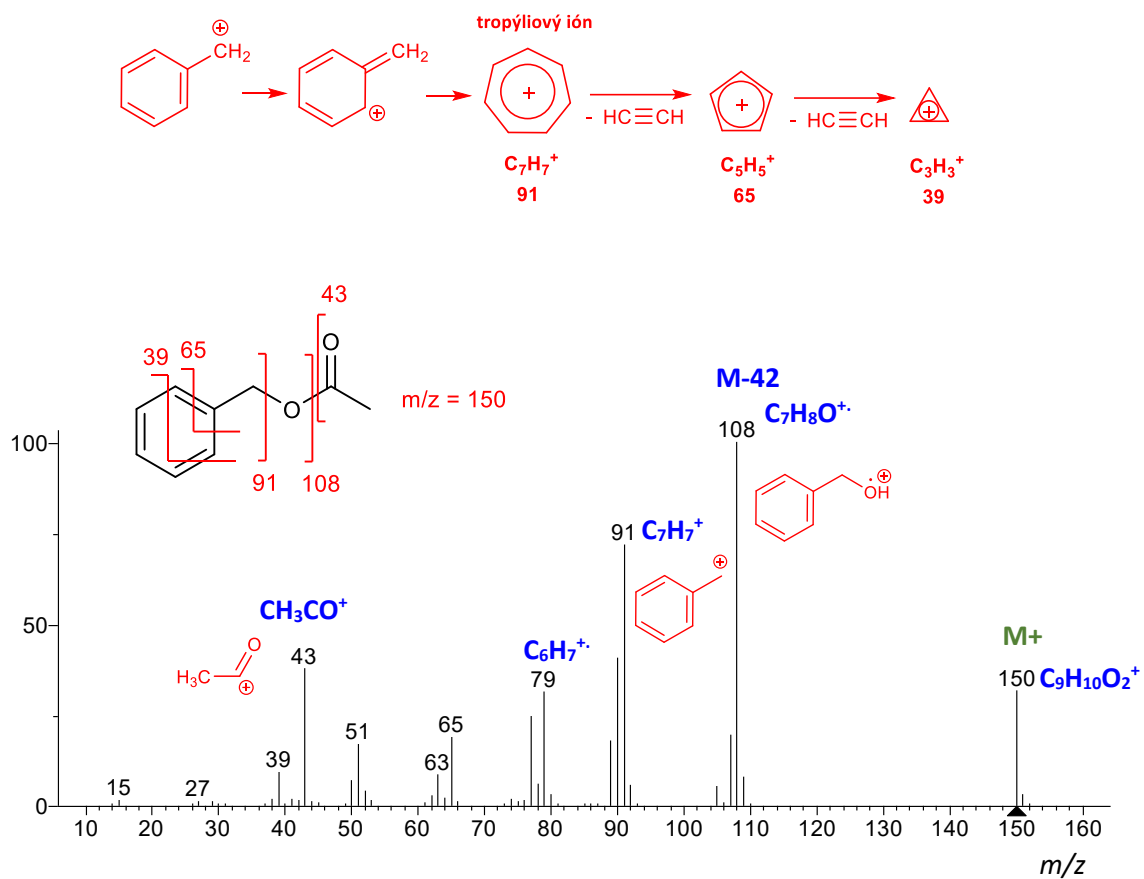
4.4. Určte štruktúru zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_{10}O_2$ na základe analýzy hmotnostného spektra uvedeného na Obrázku 4.4.a.



Obr. 4.4.a) Hmotnostné spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_{10}O_2$

RIEŠENIE

Stupeň nenasýtenia molekuly je 5, čo indikuje prítomnosť benzénového jadra a pri prítomnosti dvoch atómov kyslíka pravdepodobne aj esterovú skupinu. Základný pík nájdeme pri m/z 108 ($M-42$)⁺, čo zodpovedá odštiepeniu acetylovej skupiny s prešmykom vodíka. Ión acetylu 43 sa v spektre tiež nachádza ako tretí najintenzívnejší pík. Druhým najintenzívnejším iónom je tropýliový ión $C_7H_7^+$ s m/z 91, ktorý (spolu s iónmi 65 a 39) potvrdzuje prítomnosť benzylovej skupiny v analyzovanej molekule, Obrázok 4.4.b. Hmotnostné spektrum môžeme priradiť benzylacetátu. Tento ester má veľmi príjemnú jazmínovú vôňu, vďaka ktorej je často používaný v kozmetickom priemysle a ako aróma v potravinárstve.



Obr. 4.4.b) Hmotnostné spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ – *benzylacetát*

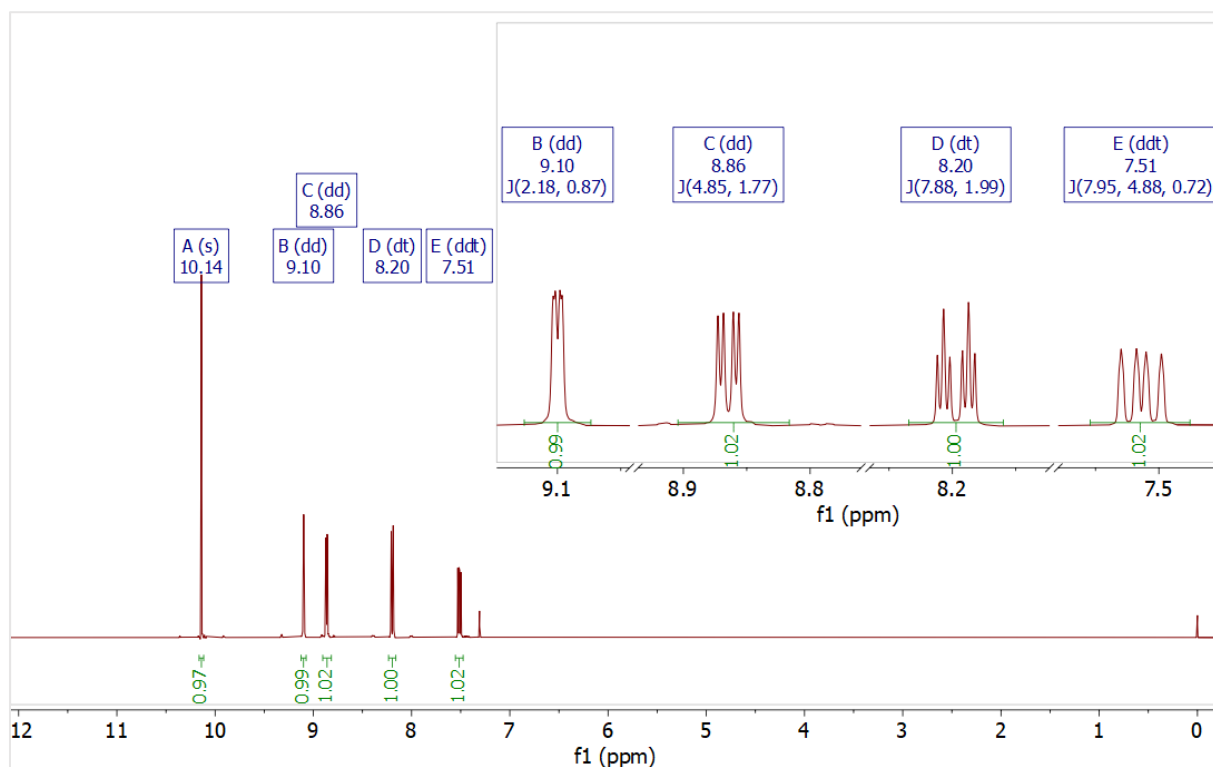
5 Úlohy zo stanovenia štruktúry organických zlúčenín pomocou NMR, IČ a hmotnostnej spektrometrie

V nasledujúcich zadaniach sú uvedené NMR, IČ a hmotnostné spektrá organických zlúčenín so zadaným sumárnym molekulovým vzorcom. Úlohou bude určiť štruktúru daných zlúčenín na základe informácií získaných z uvedených spektier a priradiť jednotlivé signály v spektrách. Spektrá boli namerané na spektrometroch a v rozpúšťadlách uvedených v popise obrázkov. NMR spektrá sú zobrazené v celom rozsahu chemického posunu, pričom vybrané relevantné oblasti sú detailne zväčšené. Pre ľahšiu orientáciu v NMR spektrách nie sú označované deuterované rozpúšťadlá a prípadné signály zvyškovej vody (ak nie je uvedené inak) a nie je uvedená ich integrálna intenzita, takže je zrejmé, že nepatria spektru zlúčeniny.

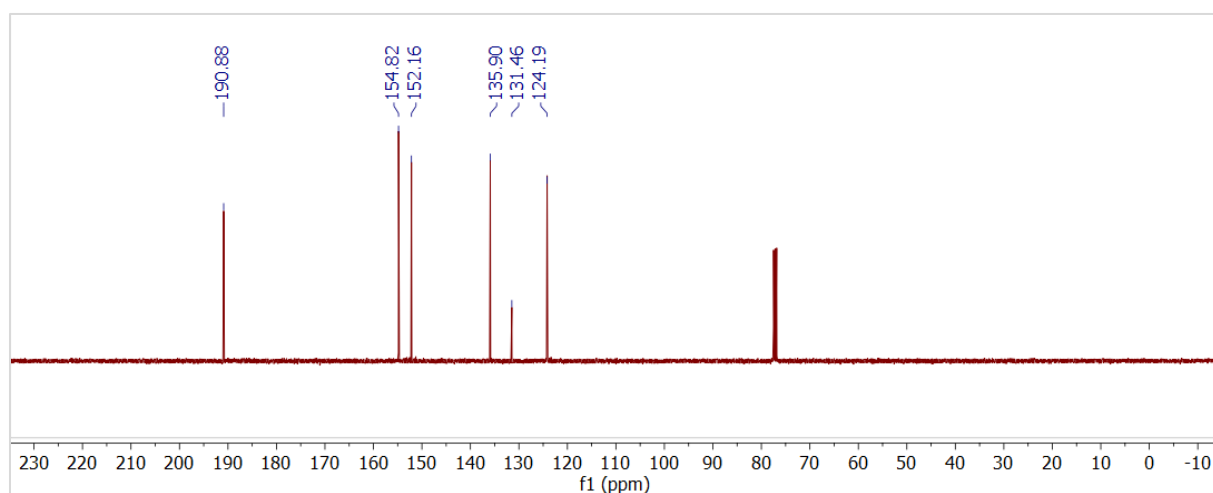
Infračervené spektrá sú uvedené v štandardnom plnom rozsahu približne od 4000 do 500 cm^{-1} v transmittančnom móde. Označené sú pásy so strednou a silnou intenzitou, slabo intenzívne pásy sú označené v prípade, ak patria charakteristickým funkčným skupinám.

V hmotnostných spektrách (MS) nie je uvedený spôsob použitej ionizácie a všetky ióny sú uvádzané s príslušnou molekulovou hmotnosťou (nie ako adičné ióny). Molekulový ión je označený trojuholníkom na osi m/z a slúži ako základný údaj pri určovaní molekulovej hmotnosti analyzovanej zlúčeniny.

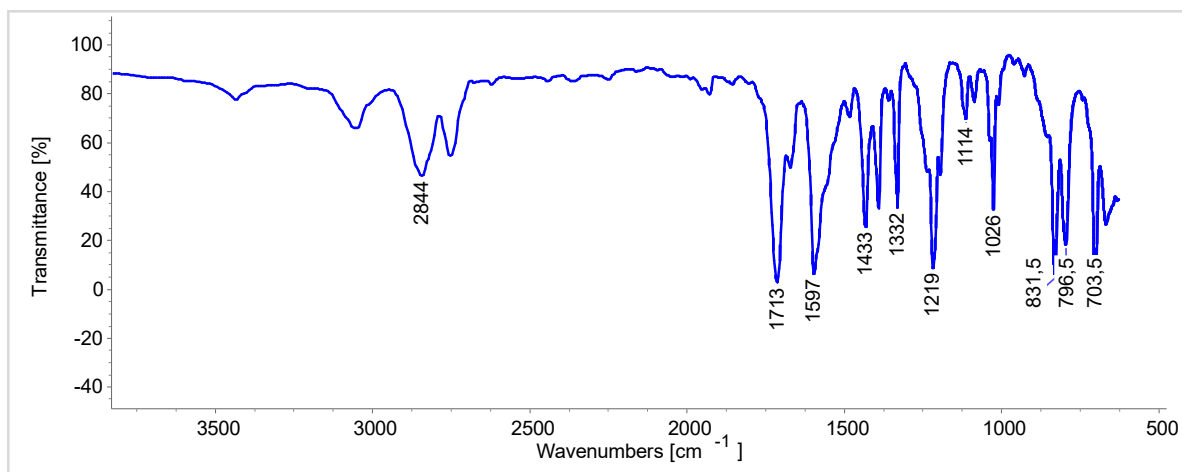
5.1. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom C_6H_5NO na základe uvedených spektier, Obrázok 5.1.a–d.



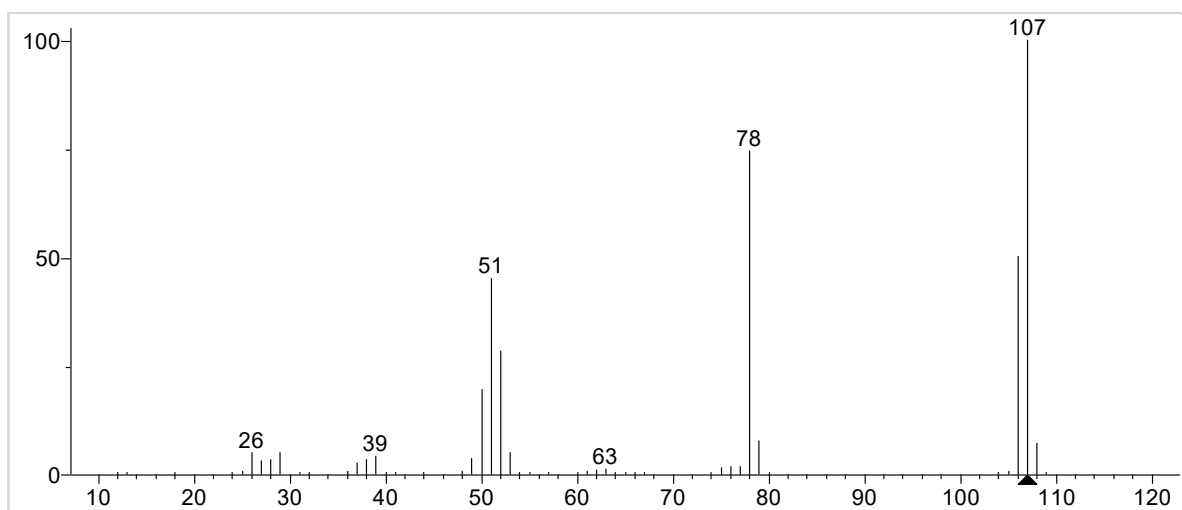
Obr. 5.1.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_6H_5NO



Obr. 5.1.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_6H_5NO

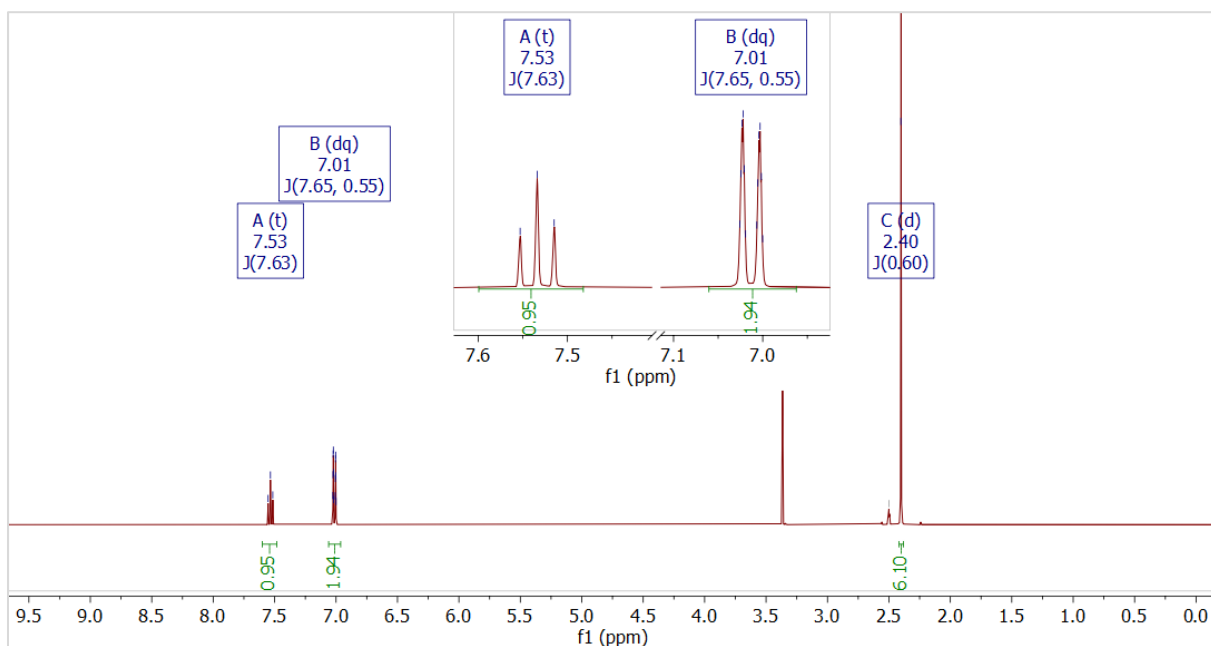


Obr. 5.1.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$

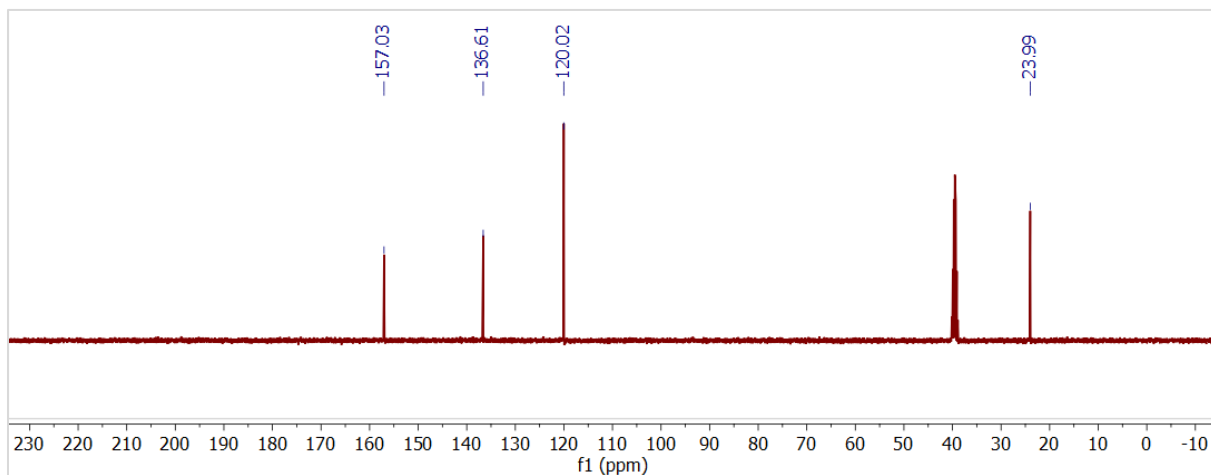


Obr. 5.1.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$

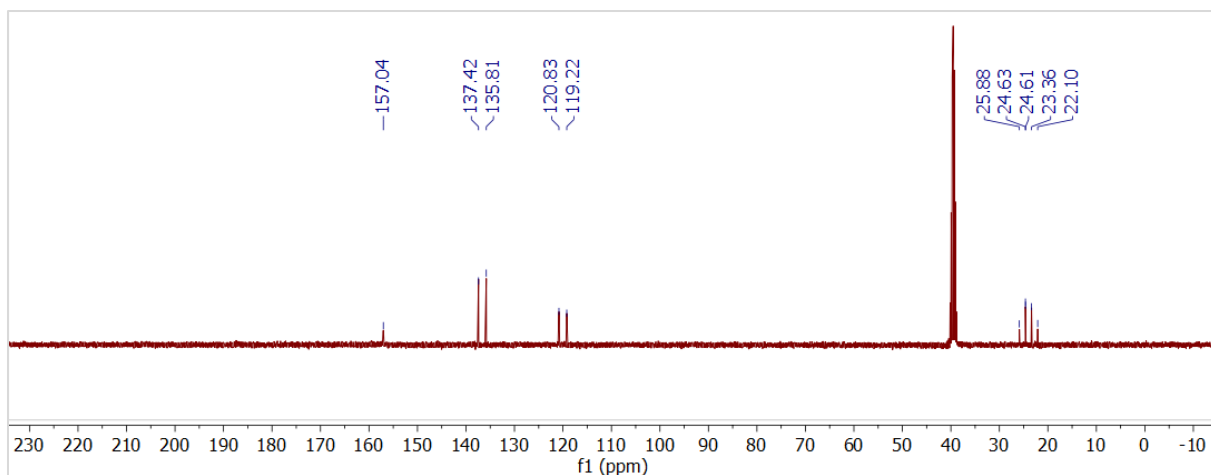
5.2. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom C_7H_9N na základe uvedených spektier, Obrázok 5.2.a–e.



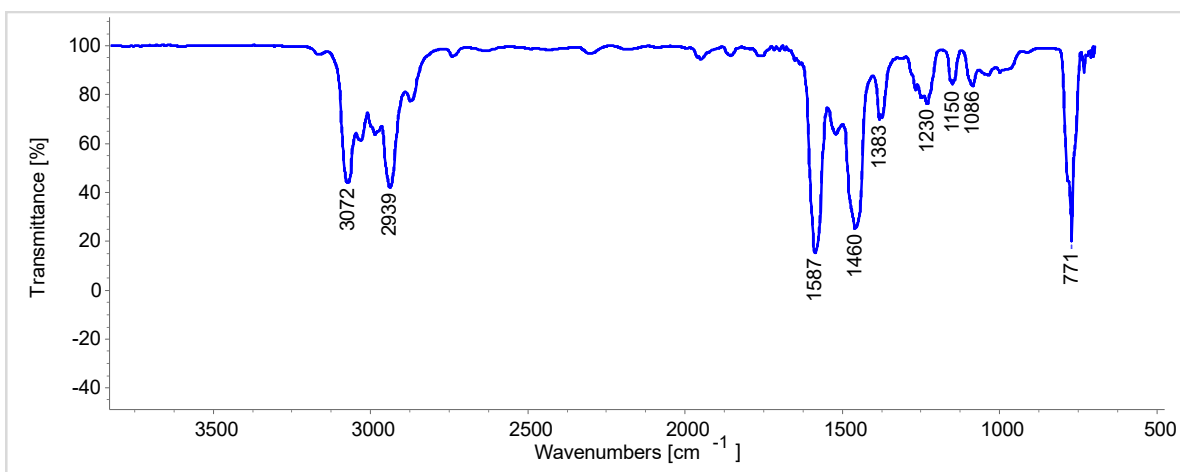
Obr. 5.2.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_7H_9N



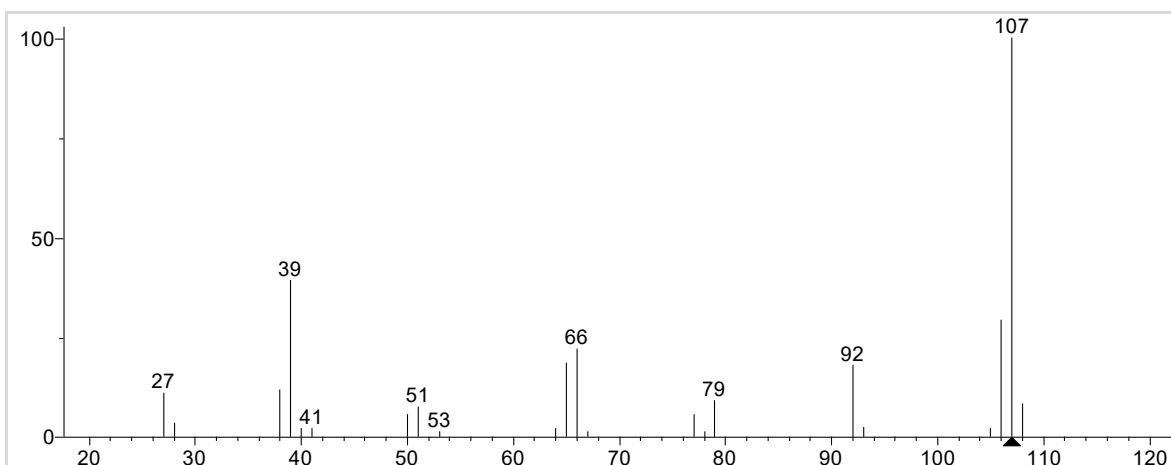
Obr. 5.2.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_7H_9N



Obr. 5.2.c) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) bez dekaplingu protónov zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$

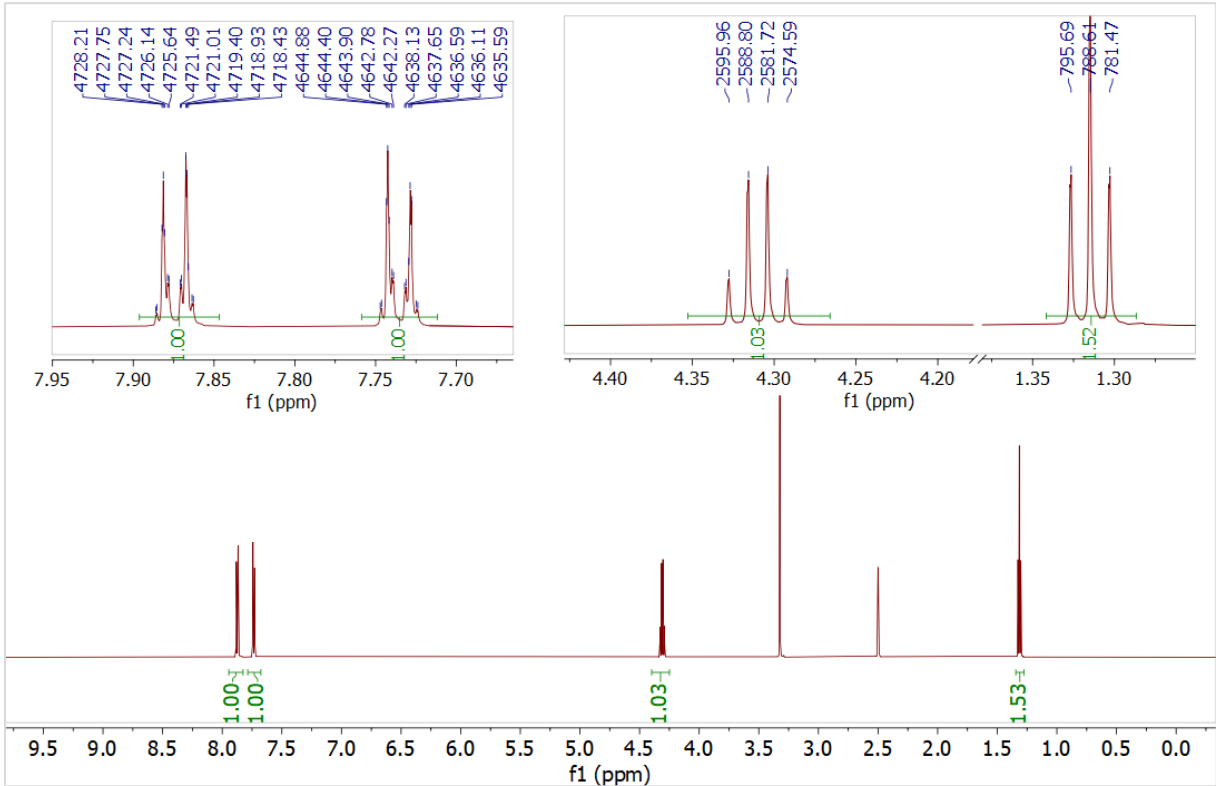


Obr. 5.2.d) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$

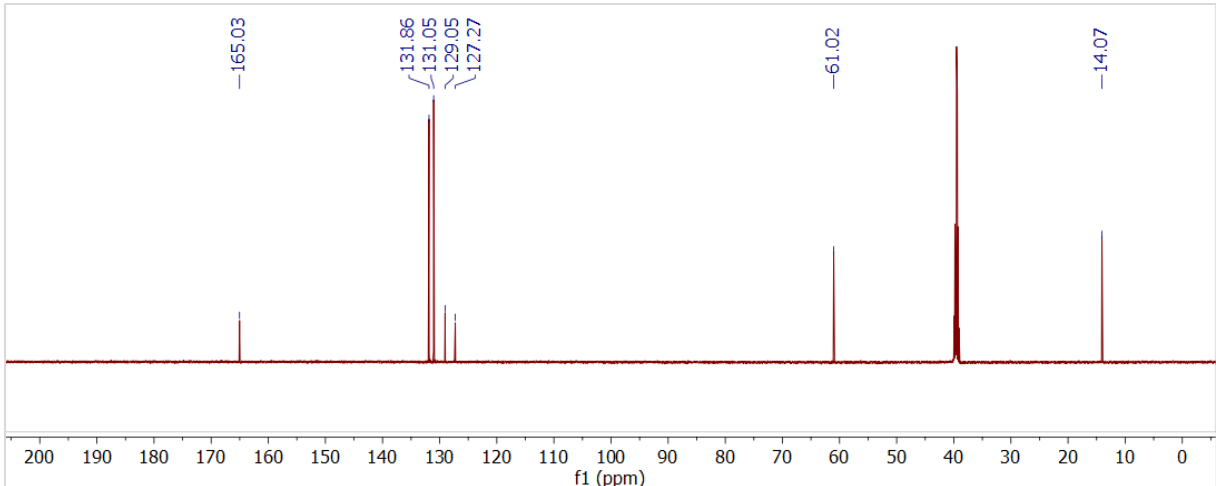


Obr. 5.2.e) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$

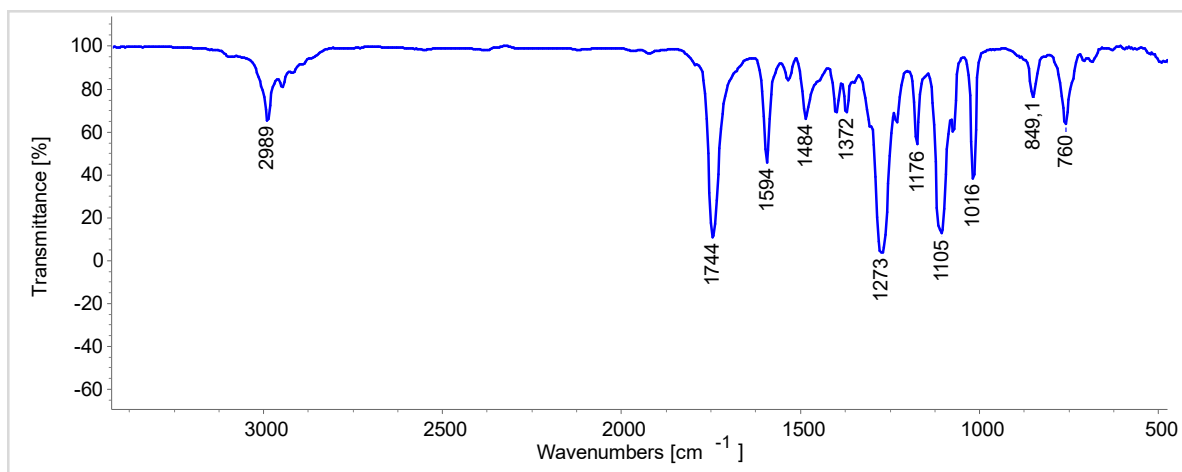
5.3.



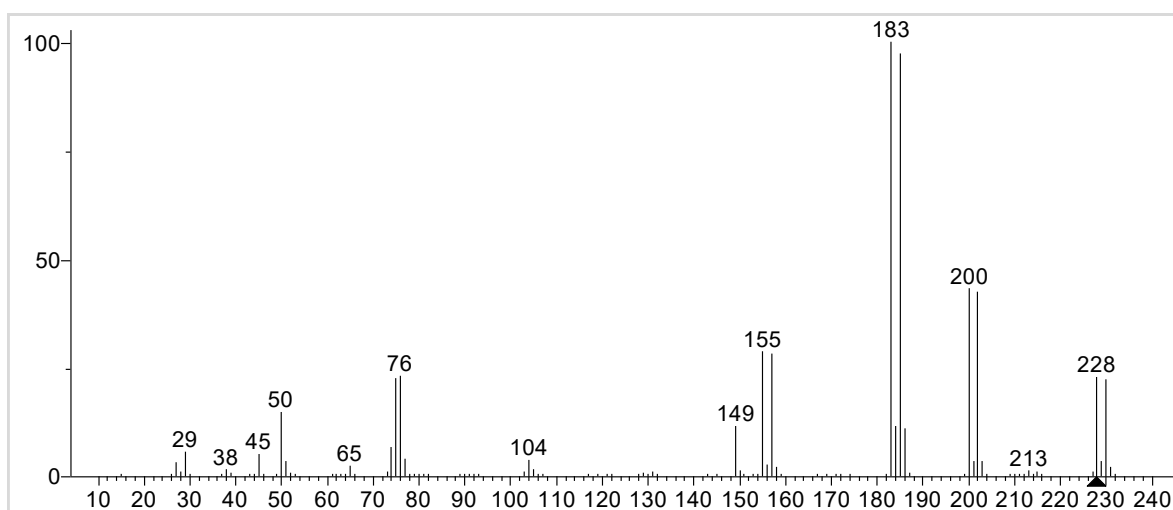
Obr. 5.3.a) ^1H NMR spektrum (600 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$



Obr. 5.3.b) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$

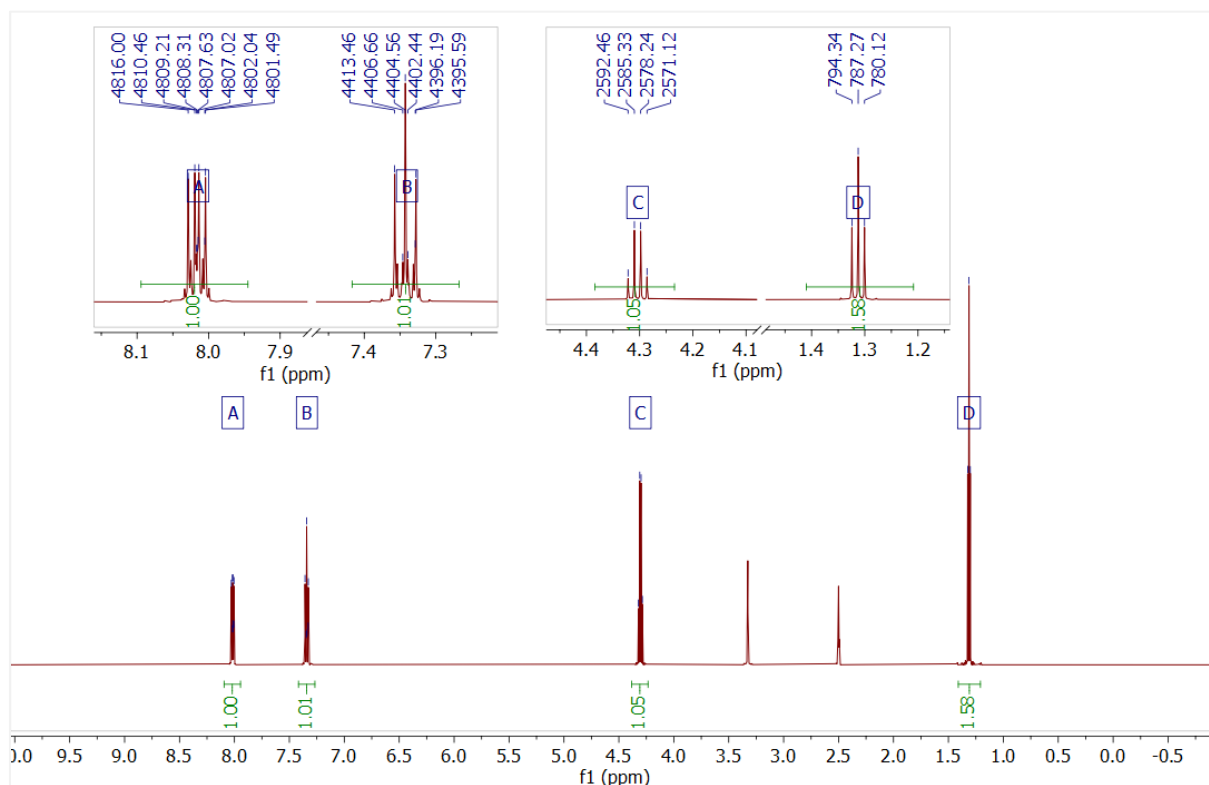


Obr. 5.3.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$

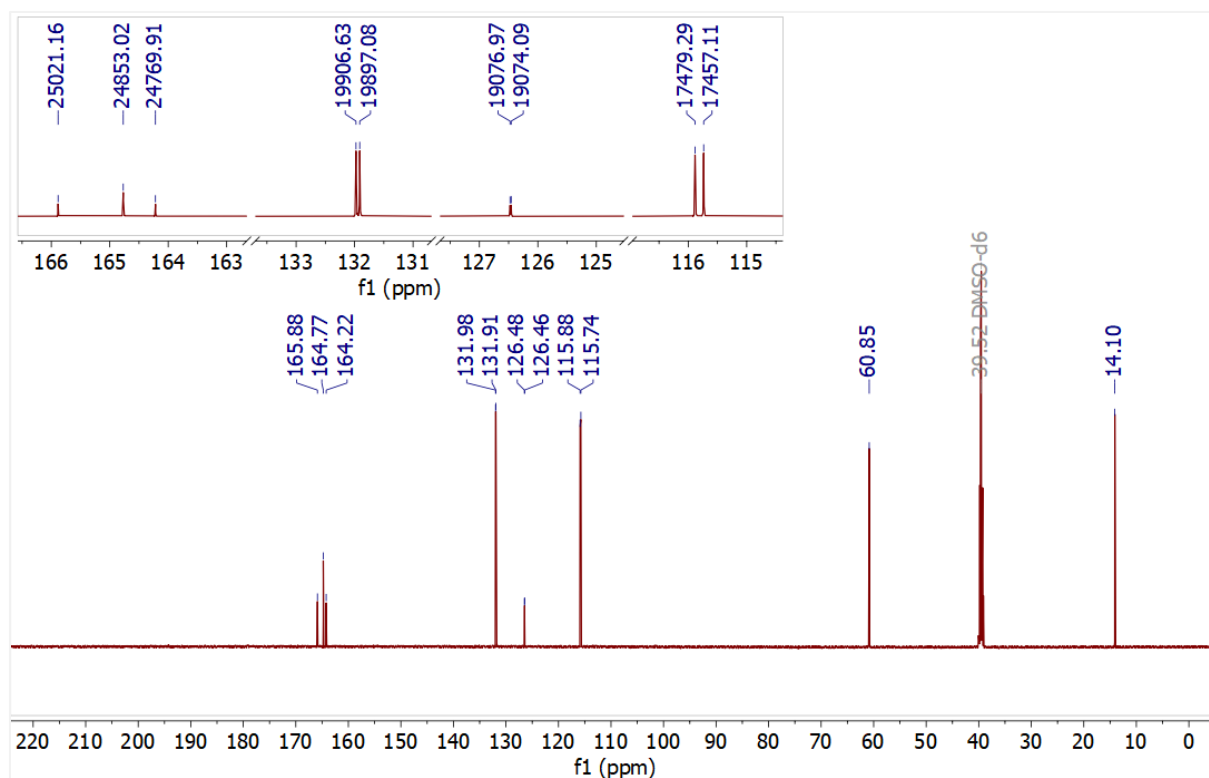


Obr. 5.3.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$

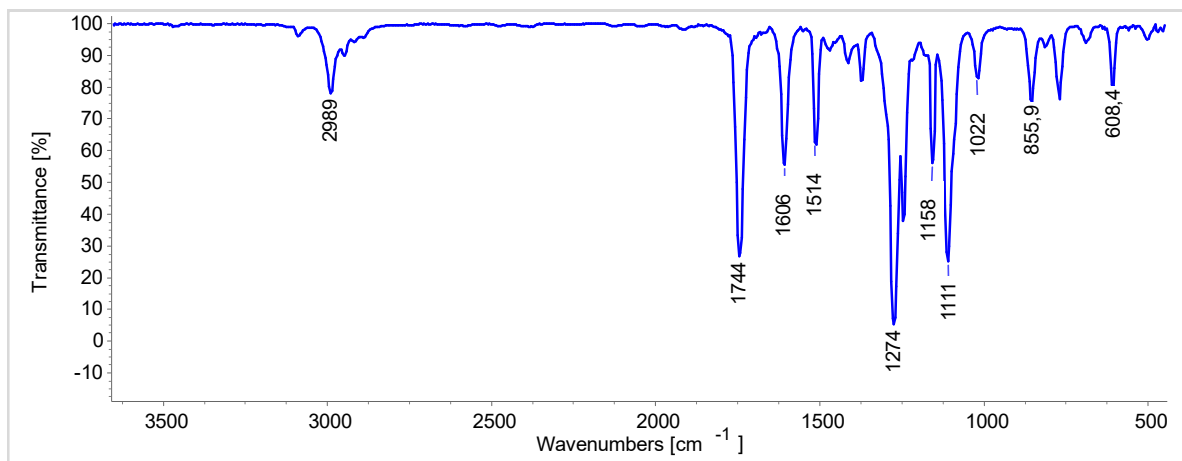
5.4. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_9H_9FO_2$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.4.a–d.



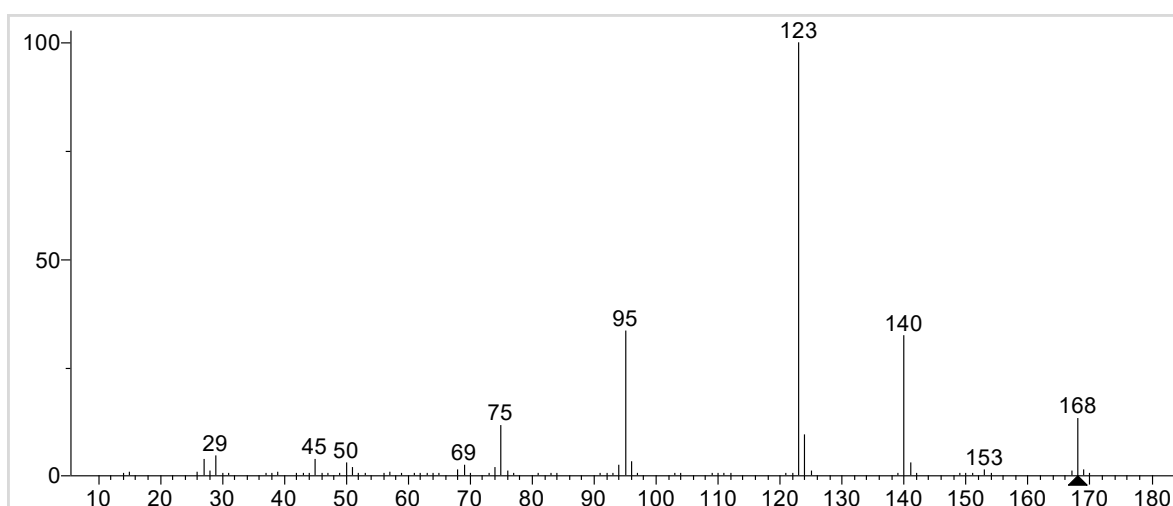
Obr. 5.4.a) 1H NMR spektrum (600 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_9FO_2$



Obr. 5.4.b) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_9FO_2$

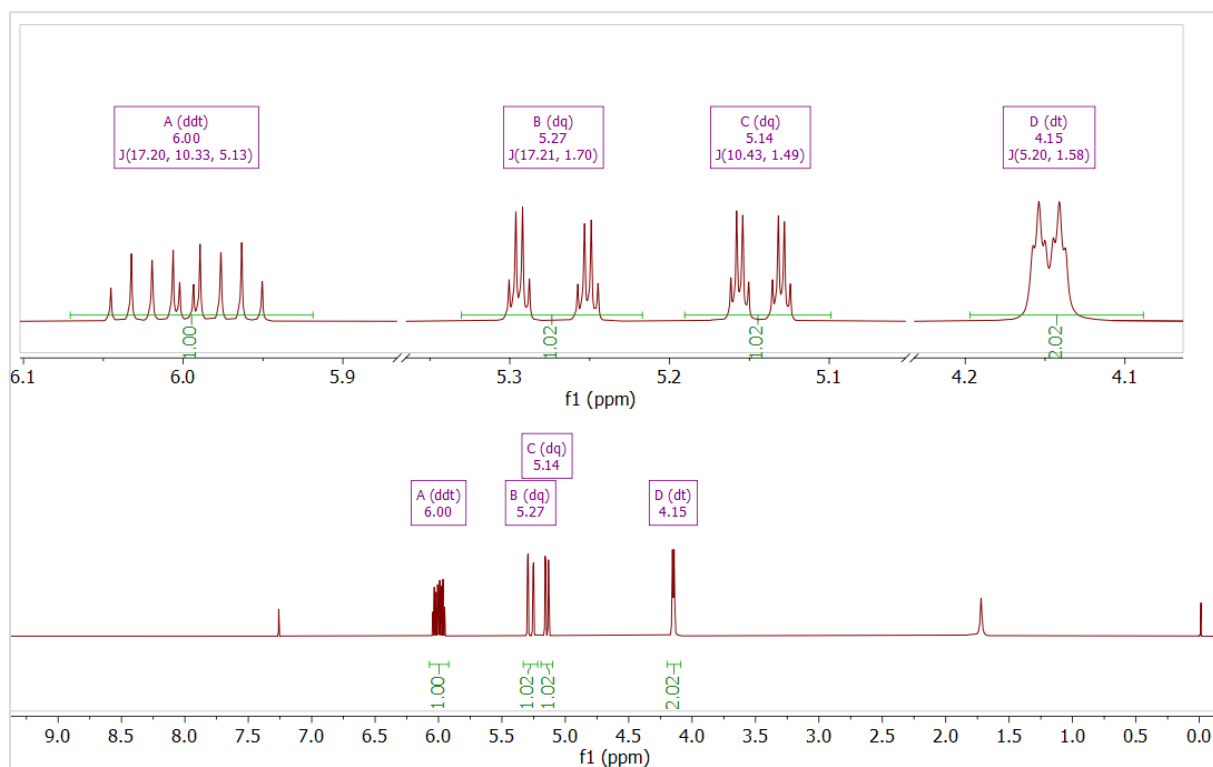


Obr. 5.4.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_9FO_2$

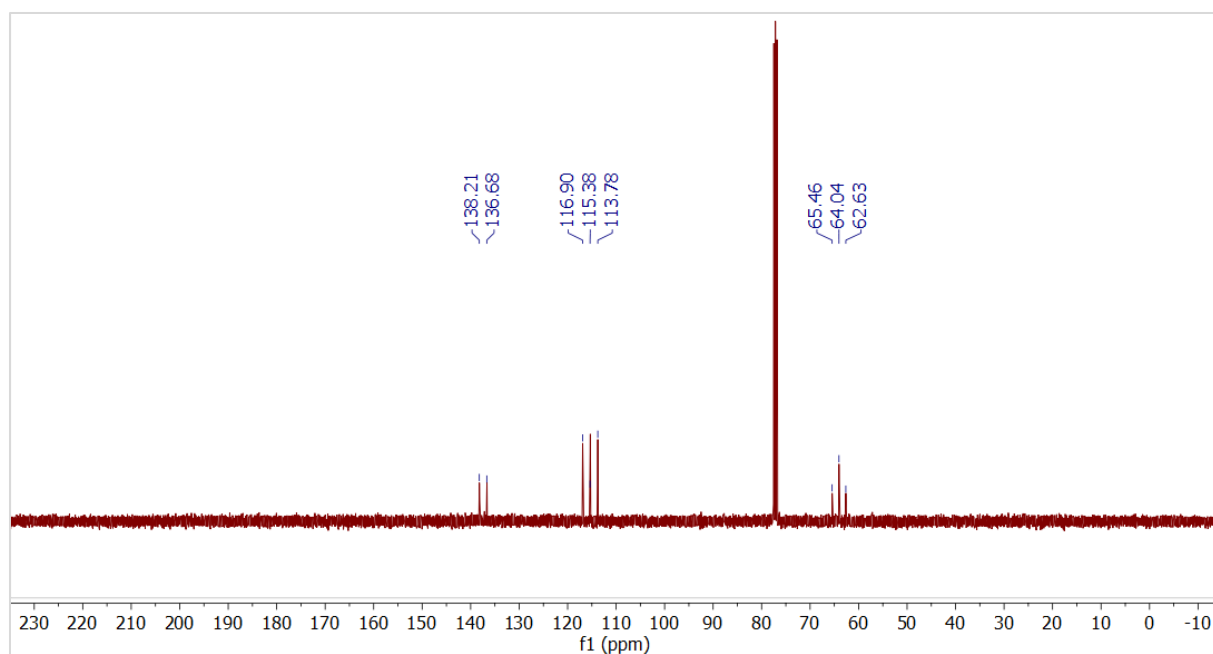


Obr. 5.4.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_9FO_2$

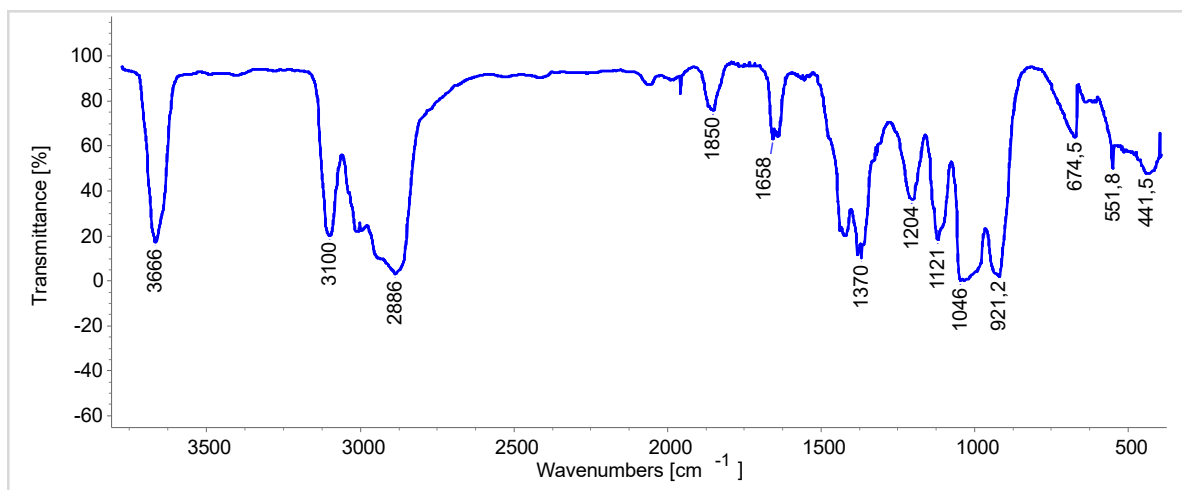
5.5. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom C_3H_6O na základe uvedených spektier, Obrázok 5.5.a–d. Spektrá zapíšte.



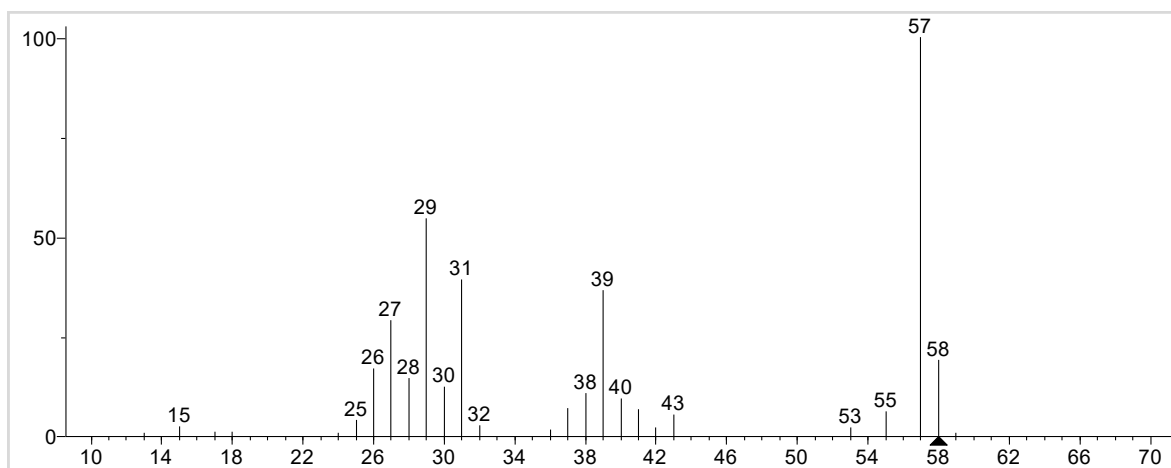
Obr. 5.5.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_3H_6O



Obr. 5.5.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) bez dekaplingu protónov zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_3H_6O

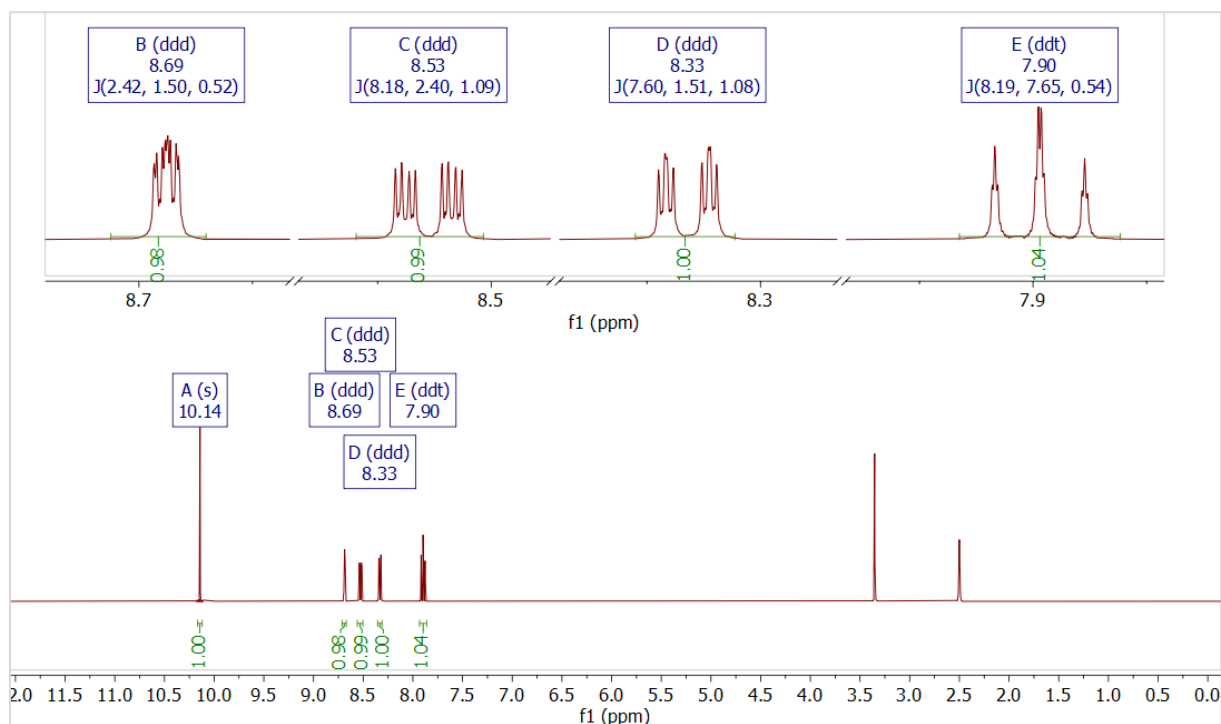


Obr. 5.5.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

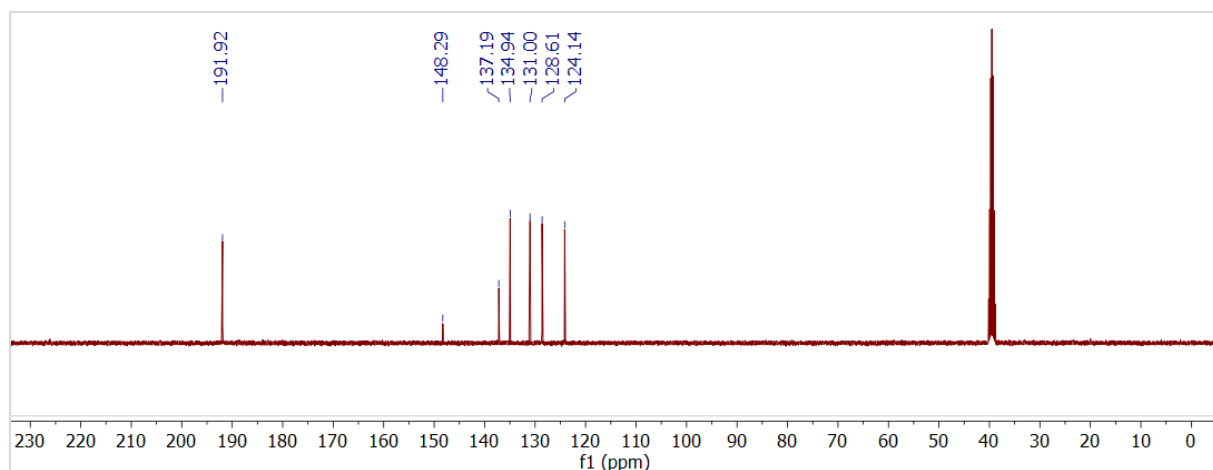


Obr. 5.5.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

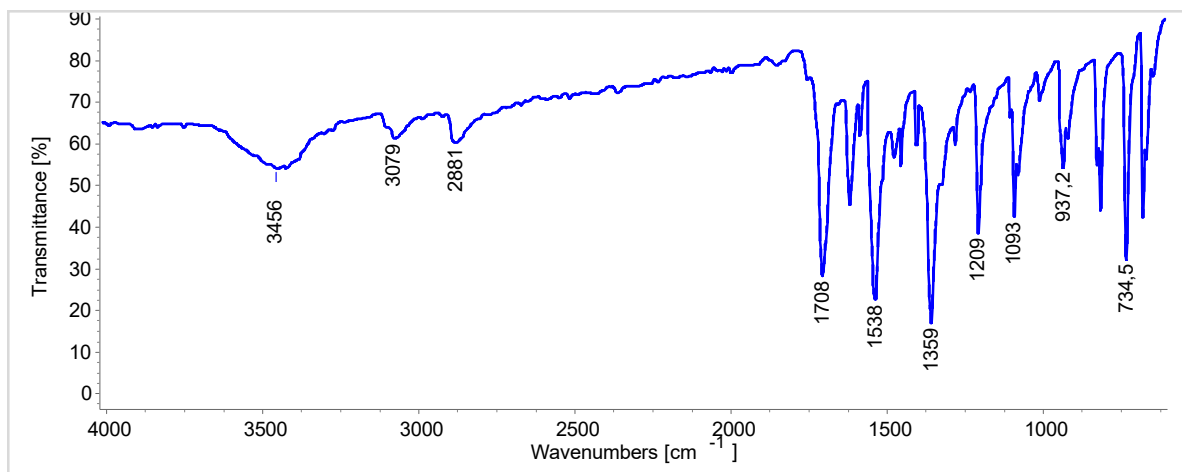
5.6. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_7H_5NO_3$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.6.a–d.



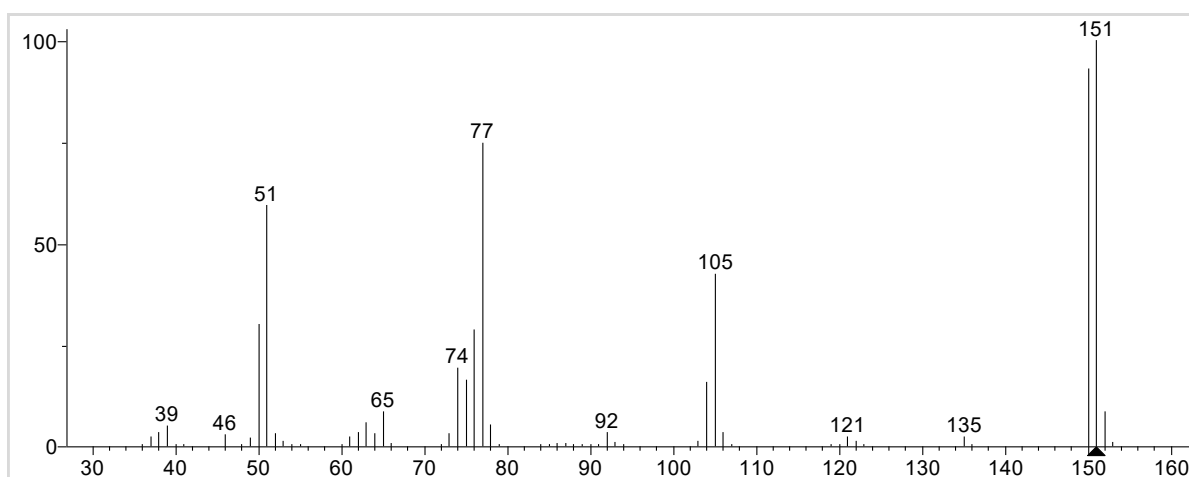
Obr. 5.6.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_5NO_3$



Obr. 5.6.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_5NO_3$

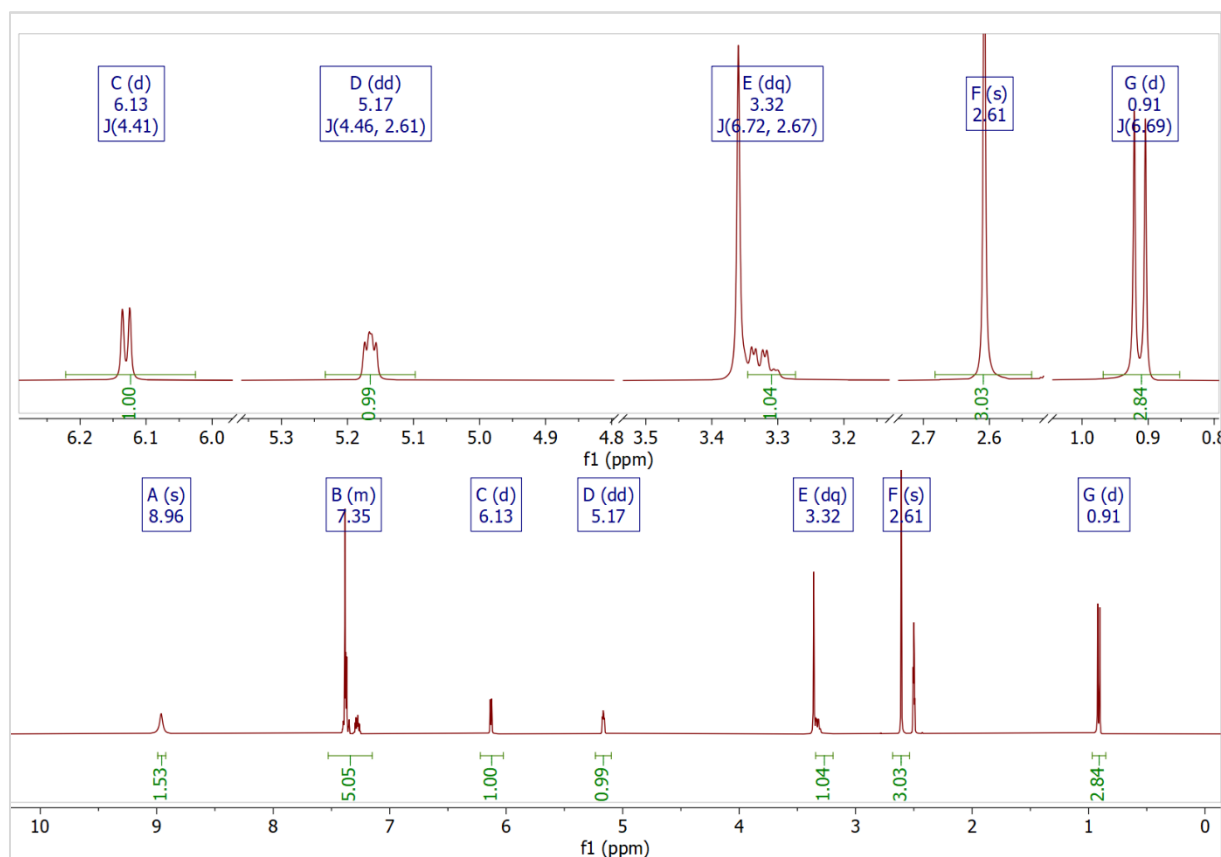


Obr. 5.6.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_5NO_3$

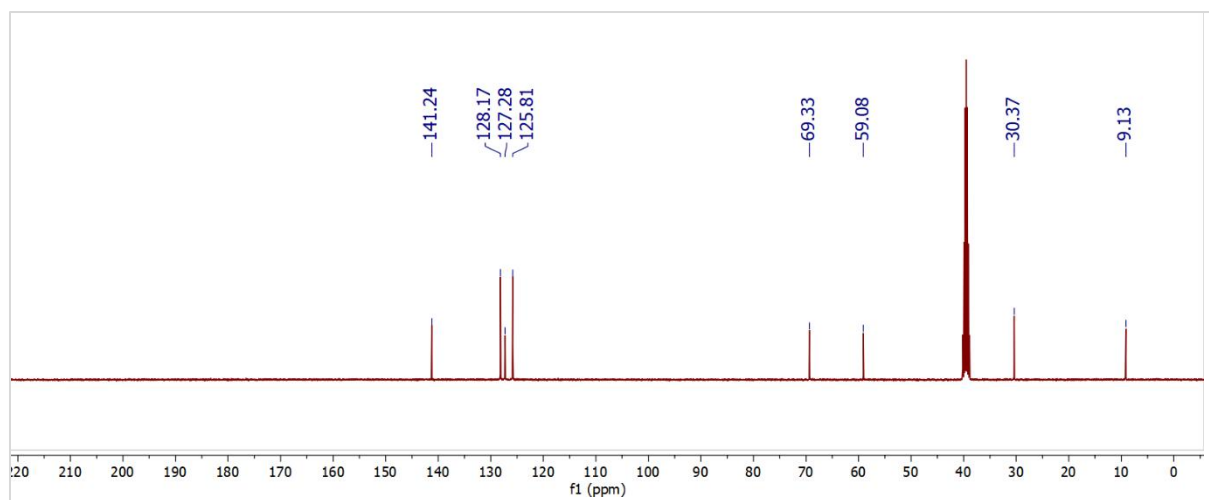


Obr. 5.6.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_5NO_3$

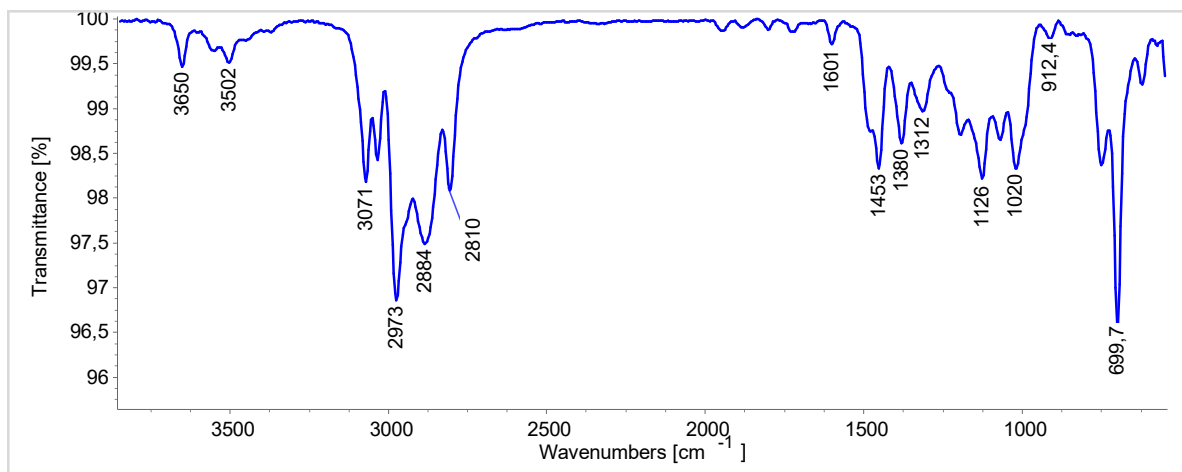
5.7. Priradte signály (vibračné pásy) v spektrách alkaloidu efedrínu, ktorý sa používal pri liečbe astmy, pri hypotenzii a ako liečivo zmierňujúce opuch nosnej dutiny (Obrázok 5.7.a–d.).



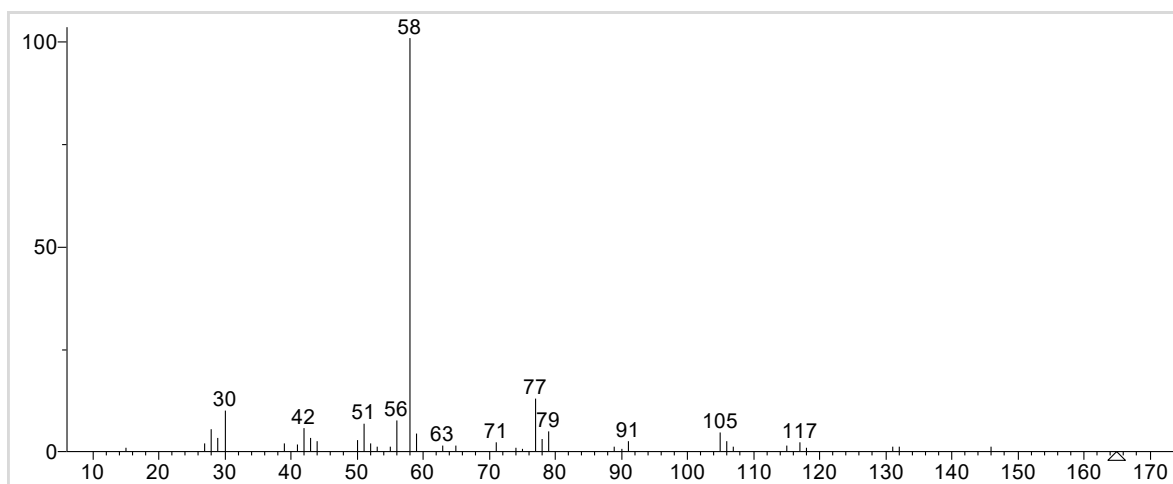
Obr. 5.7.a) ^1H NMR spektrum (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) efedrínu



Obr. 5.7.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) efedrínu

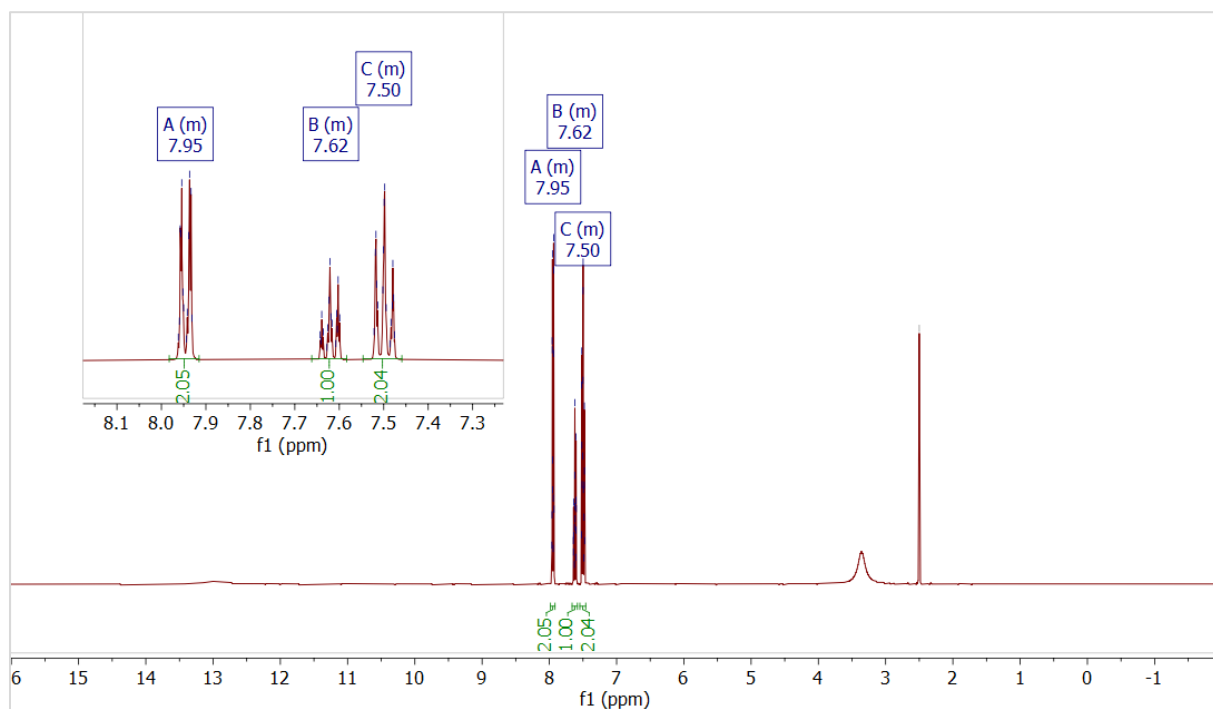


Obr. 5.7.c) IČ spektrum efedrínu

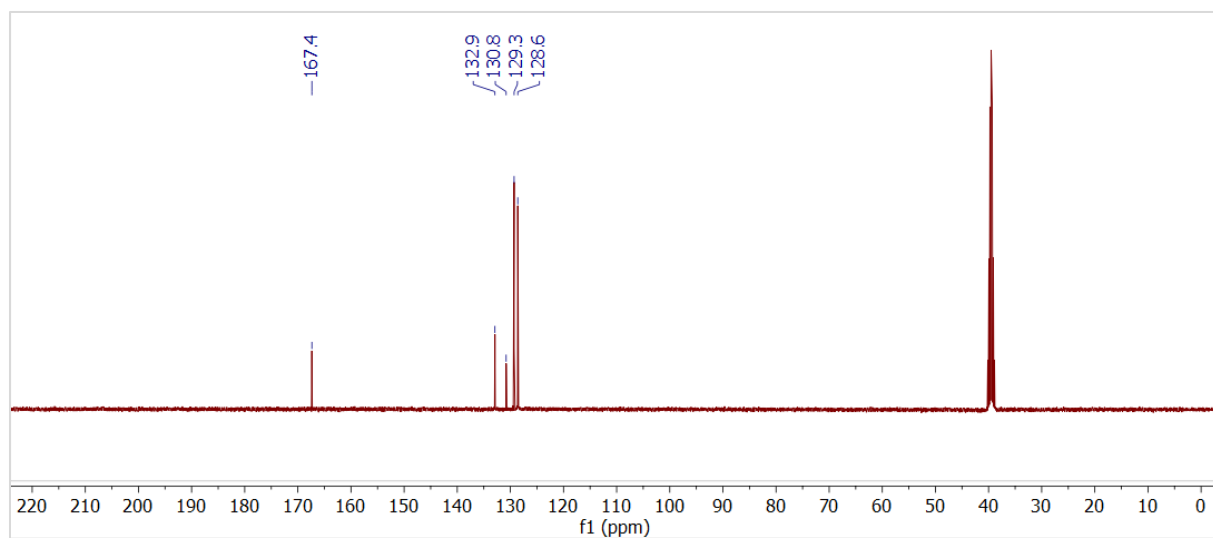


Obr. 5.7.d) MS spektrum efedrínu

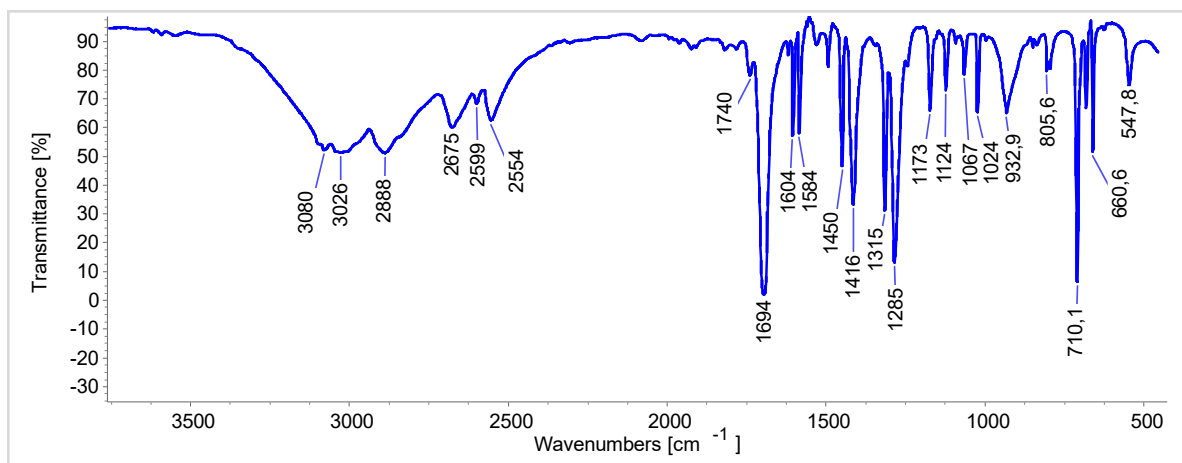
5.8. Určte štruktúru konzervačnej látky so sumárnym vzorcom $C_7H_6O_2$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.8.a–d.



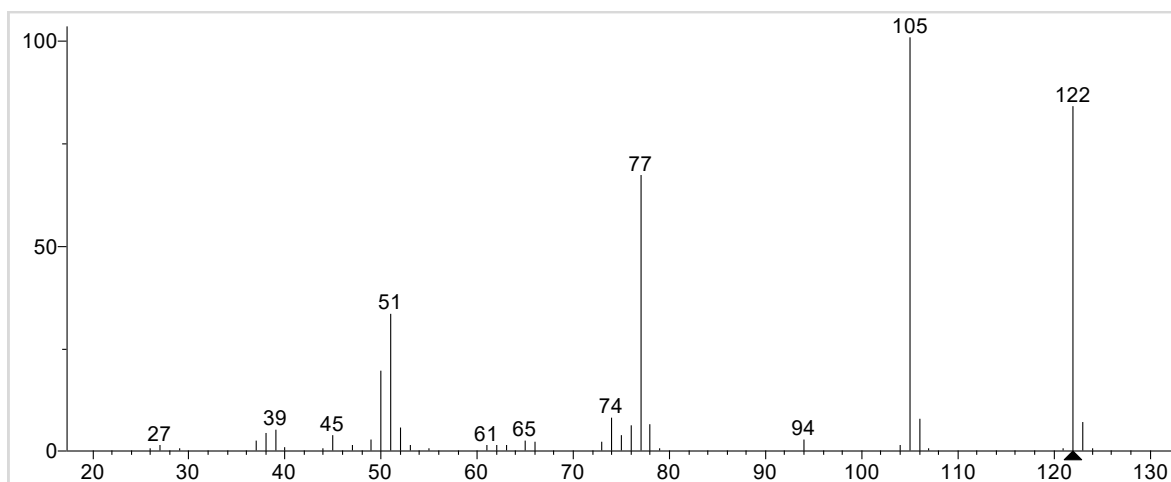
Obr. 5.8.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_6O_2$



Obr. 5.8.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_6O_2$

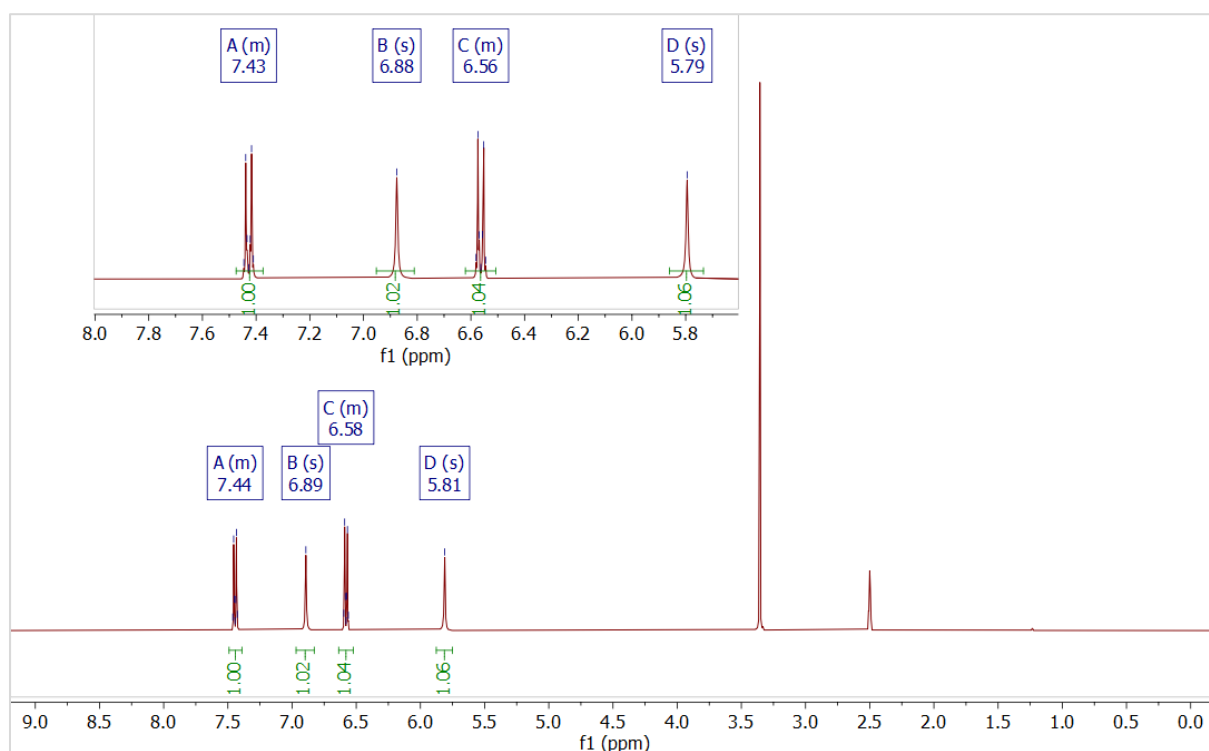


Obr. 5.8.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_6O_2$

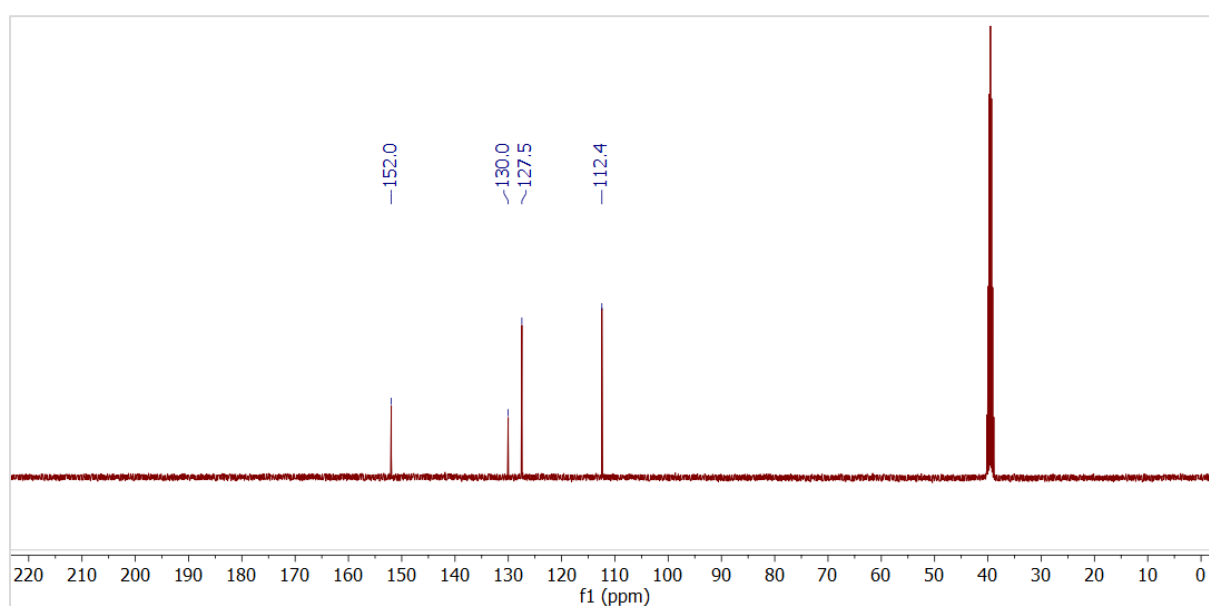


Obr. 5.8.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_7H_6O_2$

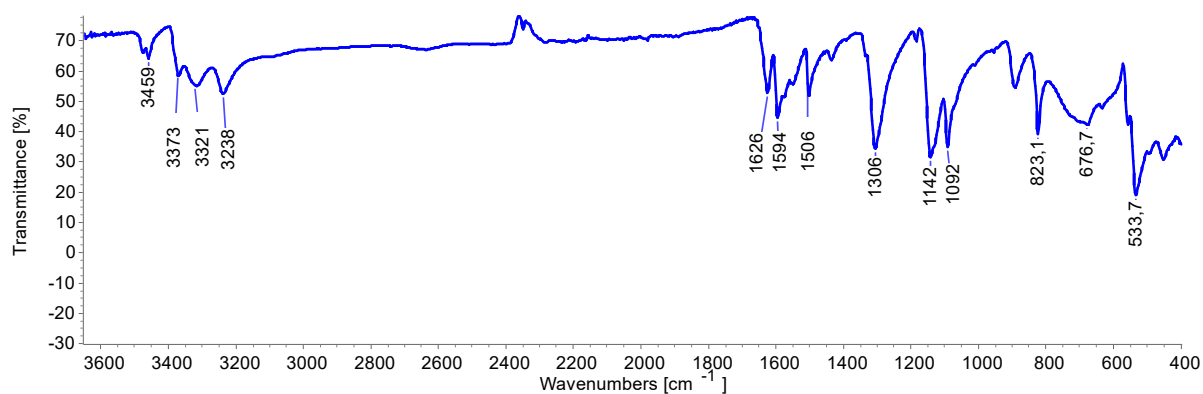
5.9. Určte štruktúru a priradte signály (vibračné pásy) liečivu so sumárnym vzorcom $C_6H_8N_2O_2S$, patriacemu do skupiny sulfónamidov, Obrázok 5.9.a–d.



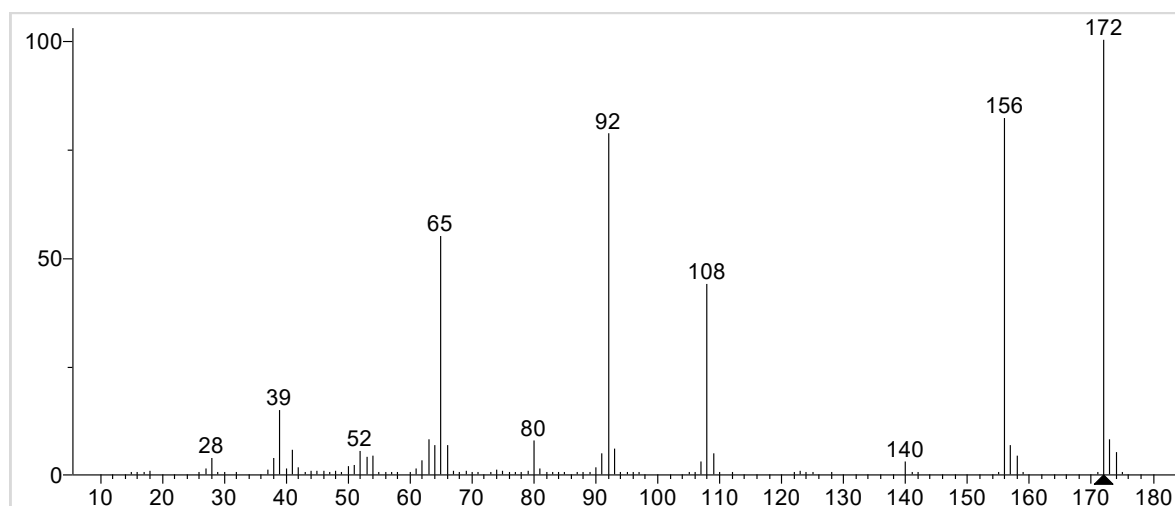
Obr. 5.9.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_6H_8N_2O_2S$



Obr. 5.9.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_6H_8N_2O_2S$

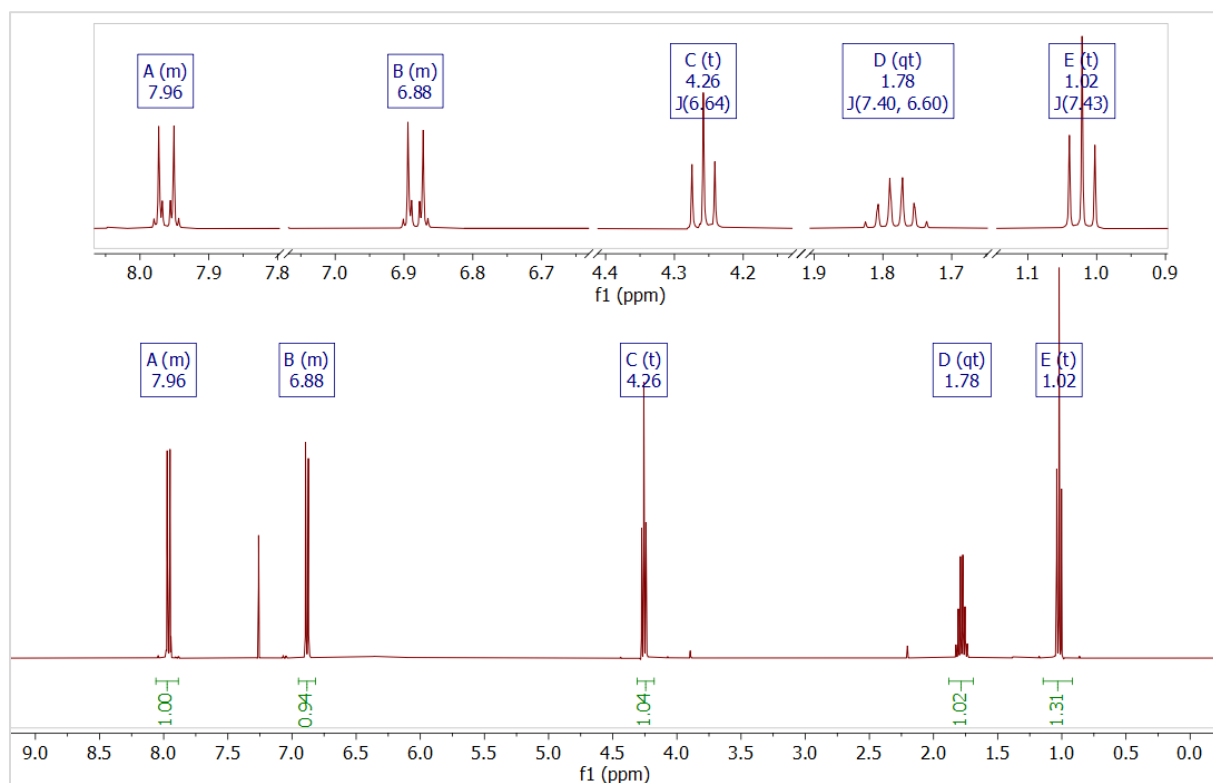


Obr. 5.9.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_6H_8N_2O_2S$

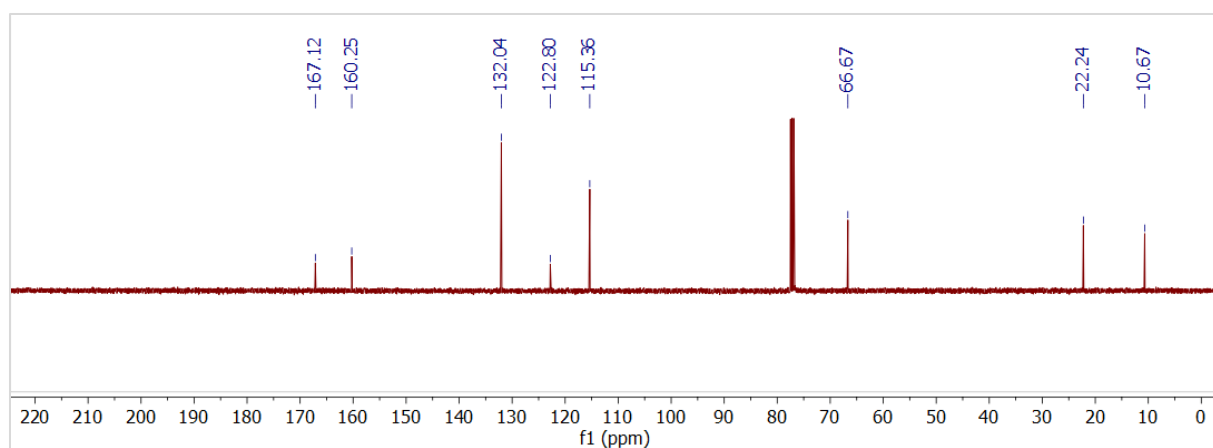


Obr. 5.9.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_6H_8N_2O_2S$

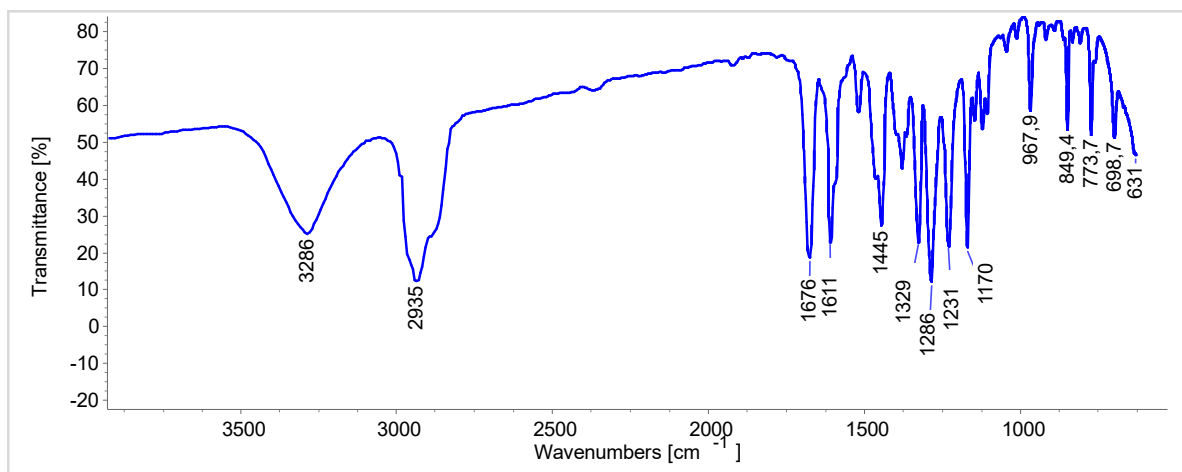
5.10. Určte štruktúru neznámej látky, používanej ako konzervačná látka, so sumárnym vzorcom $C_{10}H_{12}O_3$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.10.a–d.



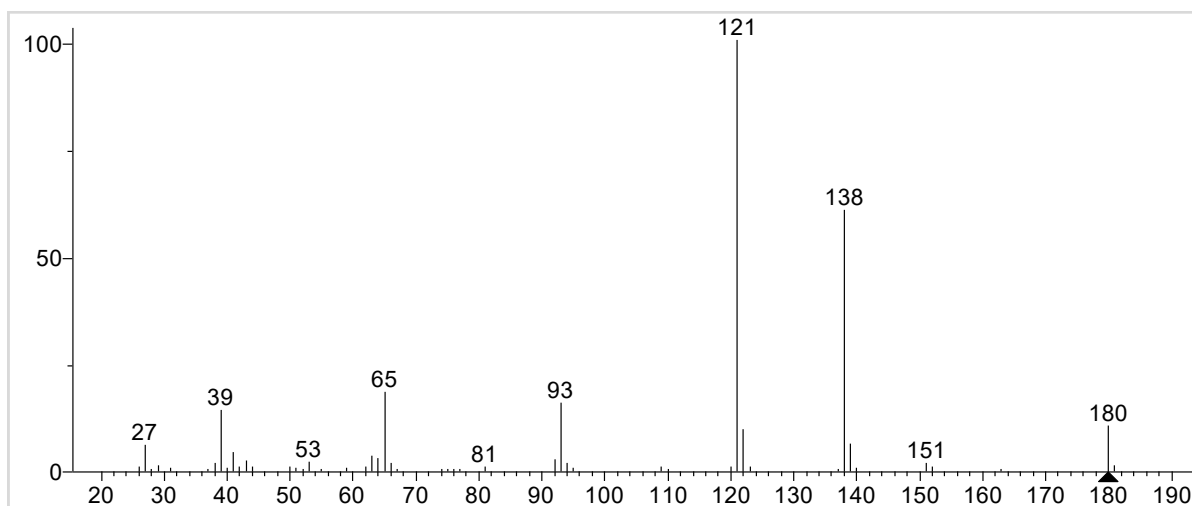
Obr. 5.10.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) zľúčeniny so sumárnym vzorcom $C_{10}H_{12}O_3$



Obr. 5.10.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) zľúčeniny so sumárnym vzorcom $C_{10}H_{12}O_3$

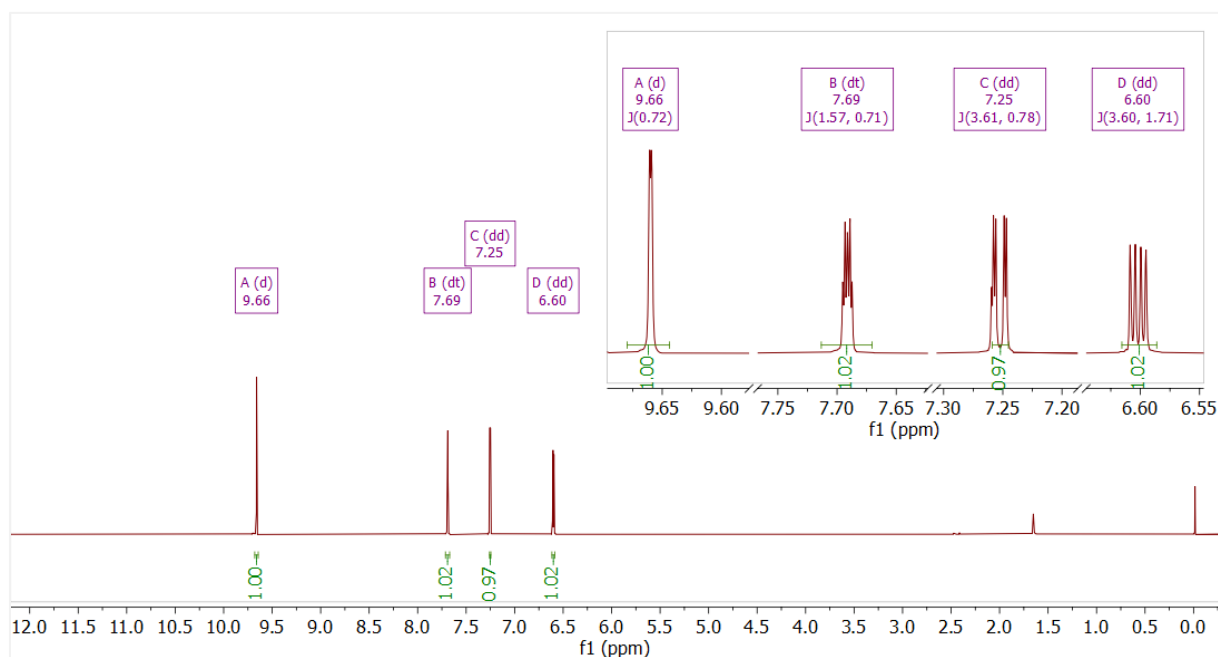


Obr. 5.10.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_{10}H_{12}O_3$

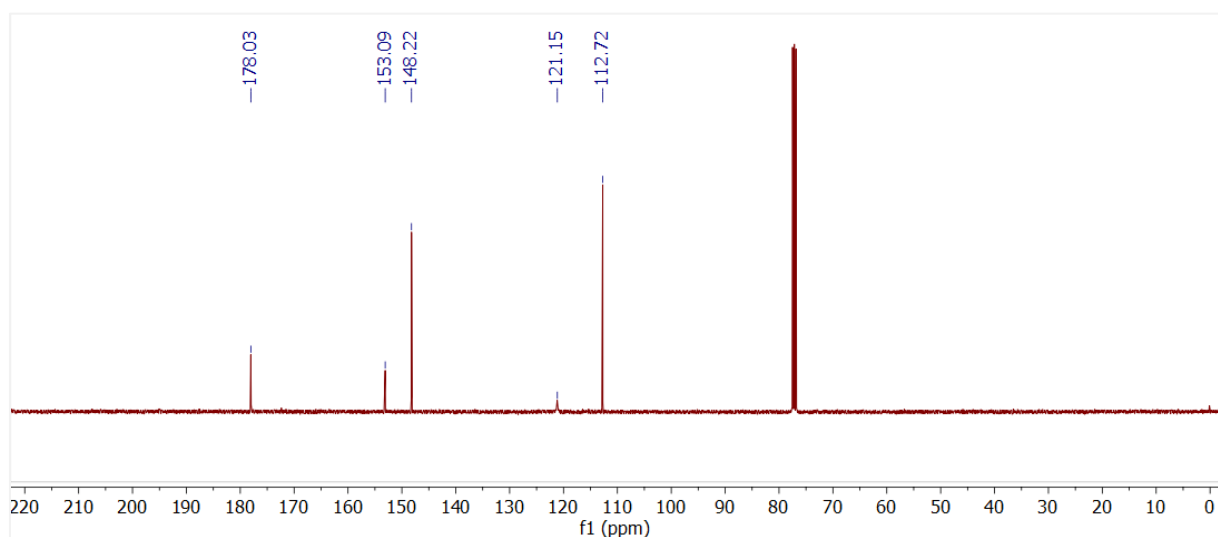


Obr. 5.10.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_{10}H_{12}O_3$

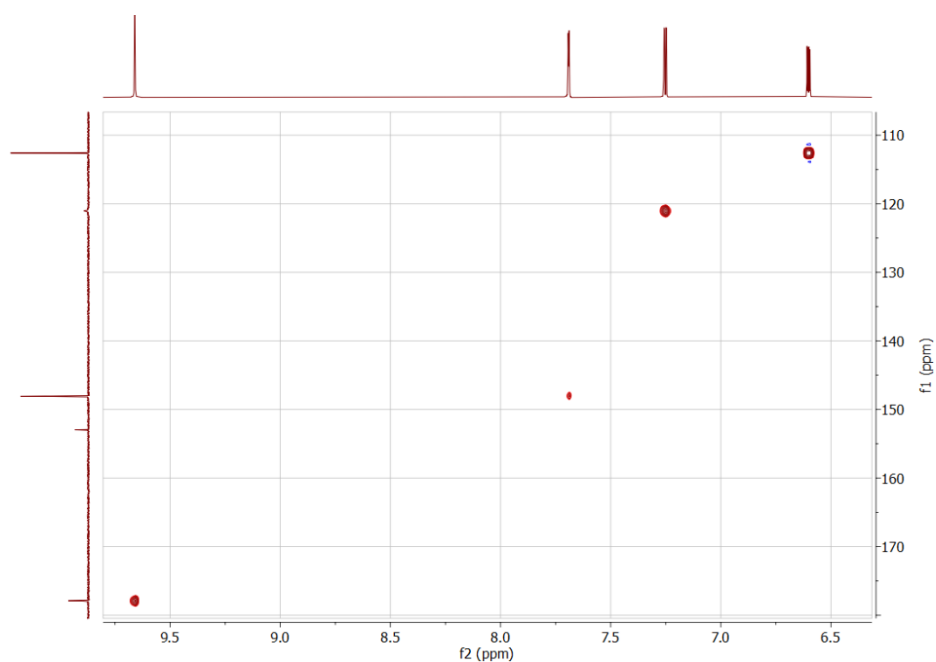
5.11. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_5H_4O_2$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.11.a–e.



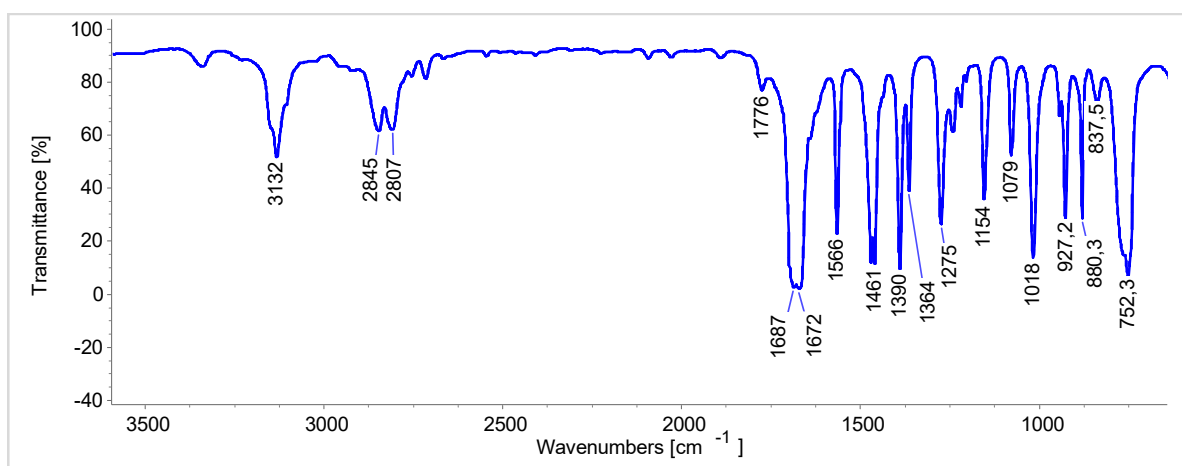
Obr. 5.11.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_5H_4O_2$



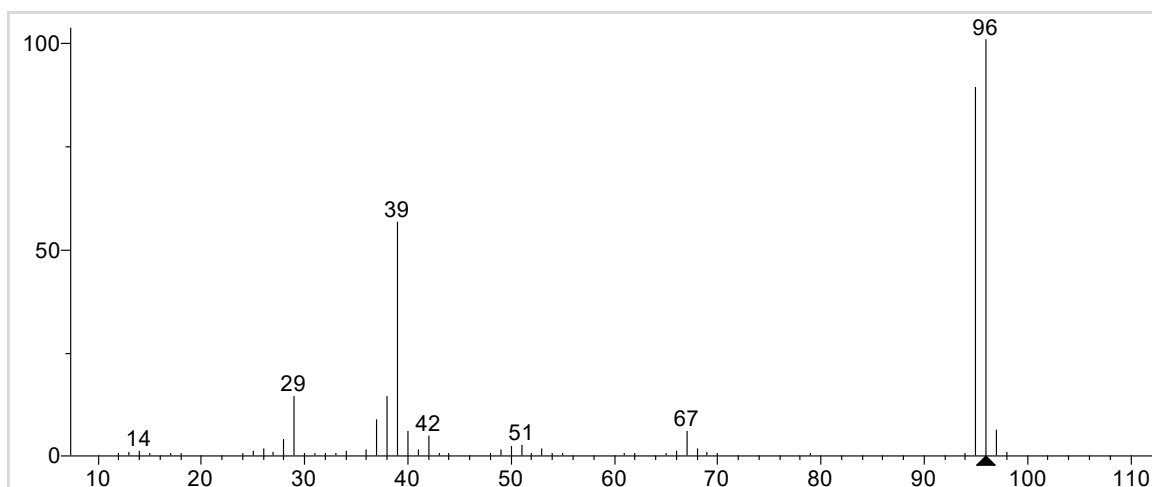
Obr. 5.11.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_5H_4O_2$



Obr. 5.11.c) $^1\text{H},^{13}\text{C}$ - HSQC spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$

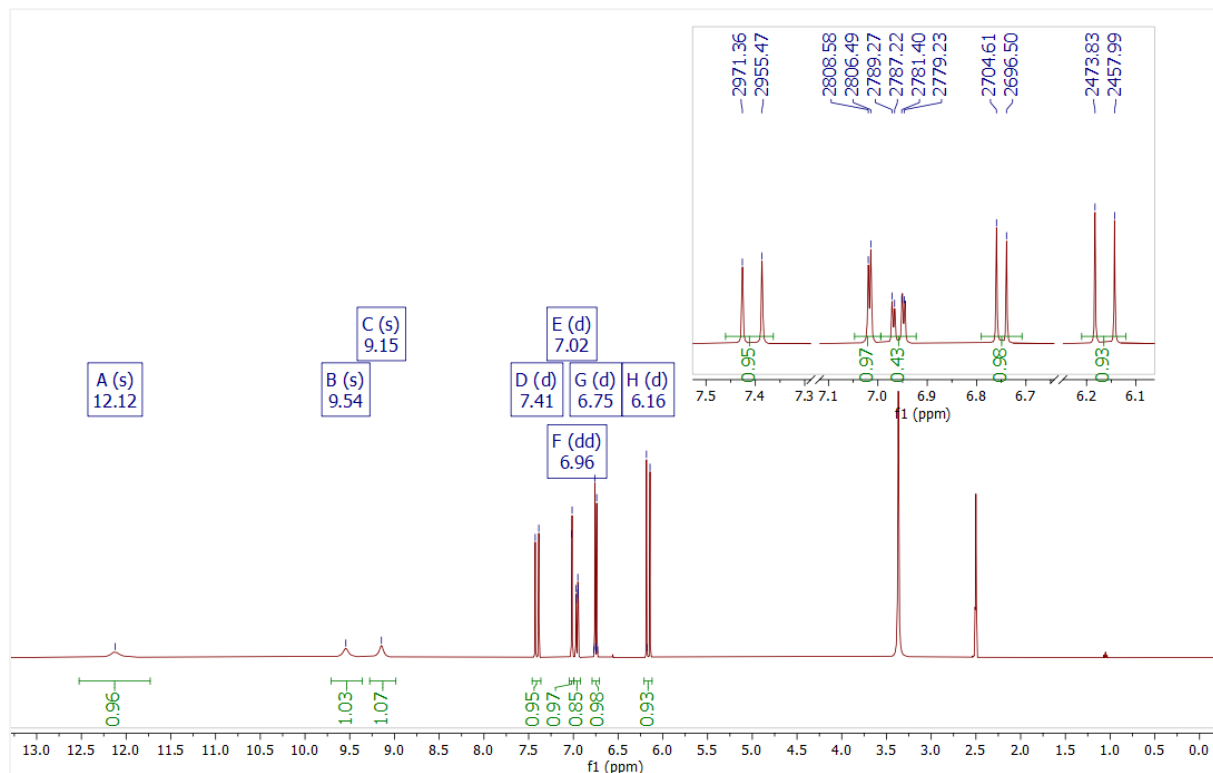


Obr. 5.11.d) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$

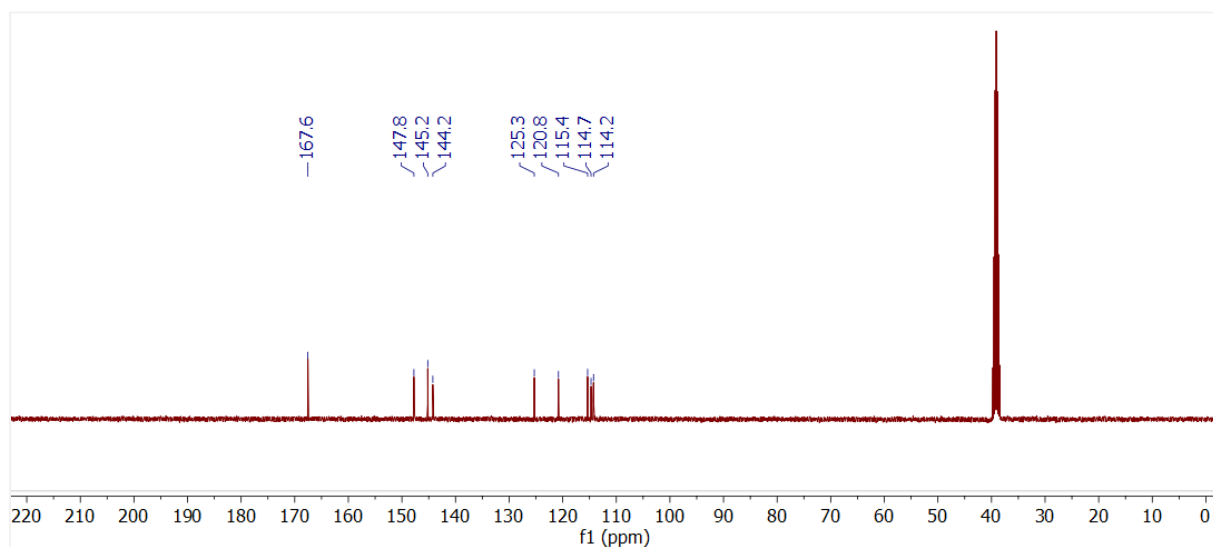


Obr. 5.11.e) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$

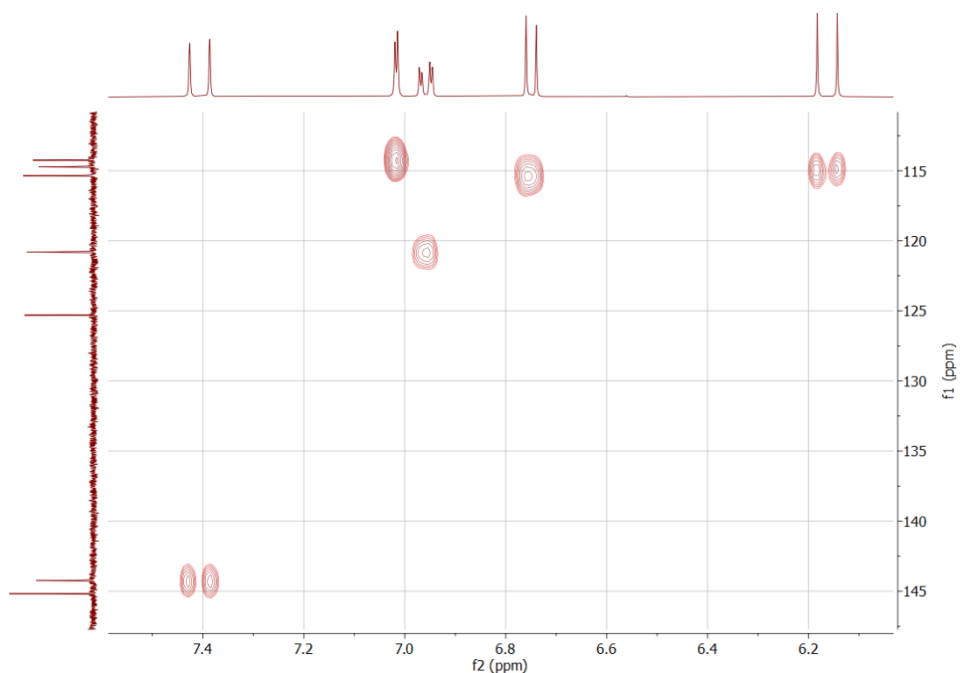
5.12. Určte, o akú zlúčeninu so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_4$ sa jedná, priradíte jednotlivé signály vodíkoveho spektra vodíkom zlúčeniny. Pomocou údajov o chemických posunoch, ktoré sú uvedené v rozťahnutej časti v Hz, vypočítajte interakčné konštanty a určte multiplicitu. V ^{13}C NMR spektrách priradíte signály s pomocou $^1H, ^{13}C$ HSQC spektier, Obrázok 5.12.a–e.



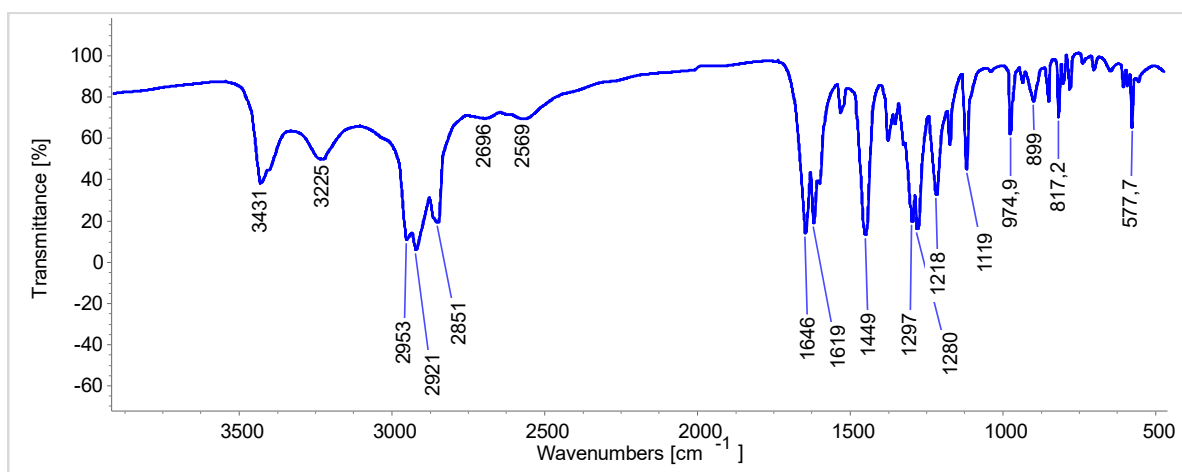
Obr. 5.12.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_4$



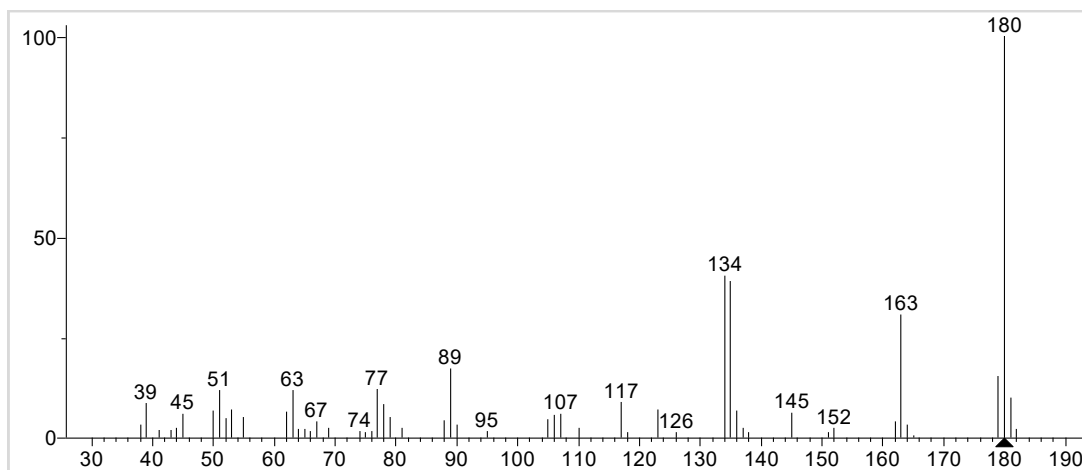
Obr. 5.12.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_4$



Obr. 5.12.c) ^1H , ^{13}C - HSQC spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$

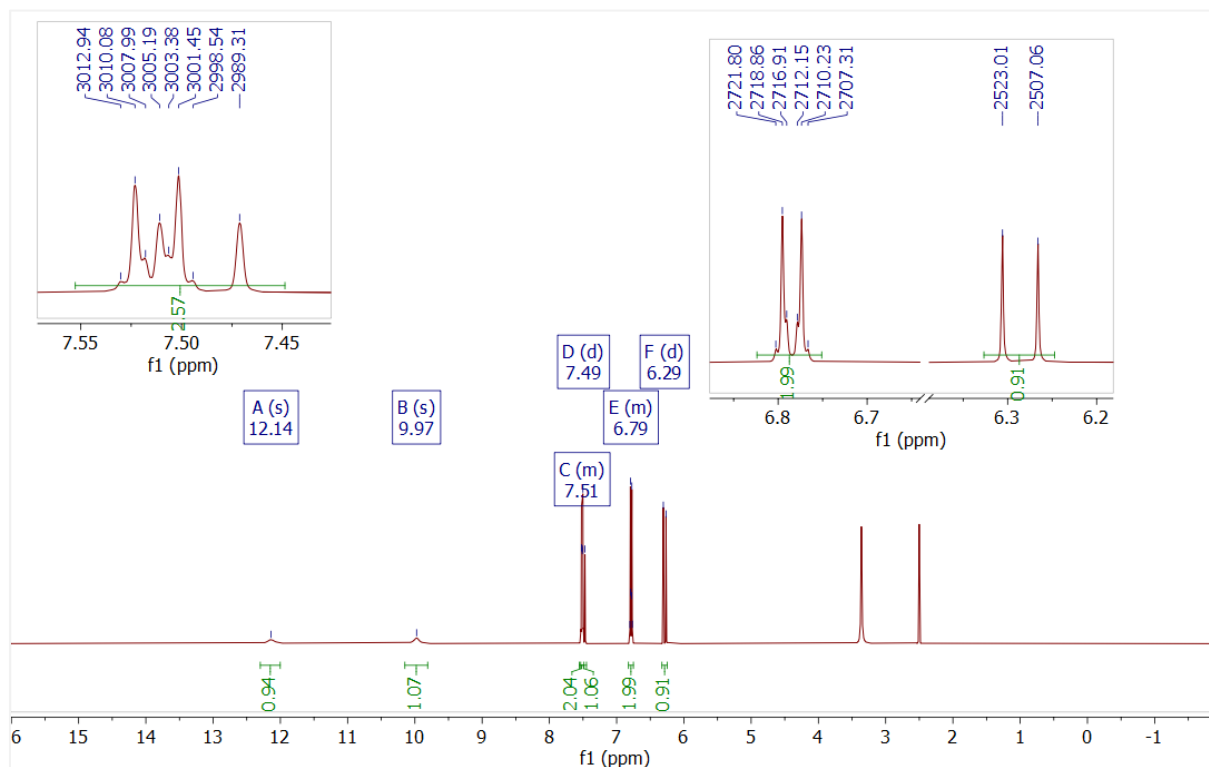


Obr. 5.12.d) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$

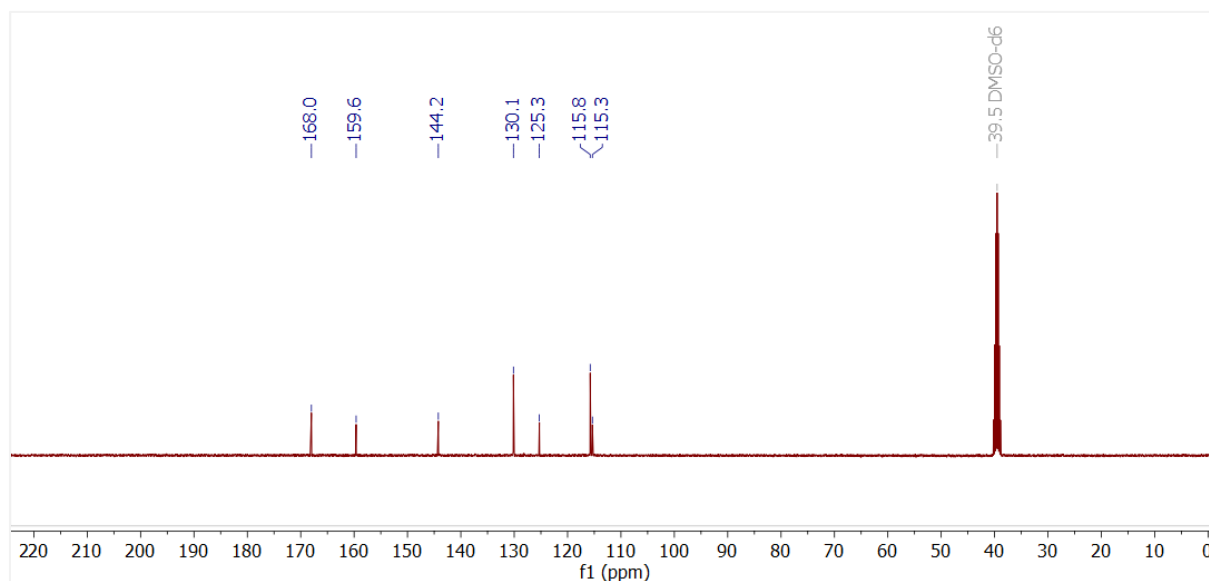


Obr. 5.12.e) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$

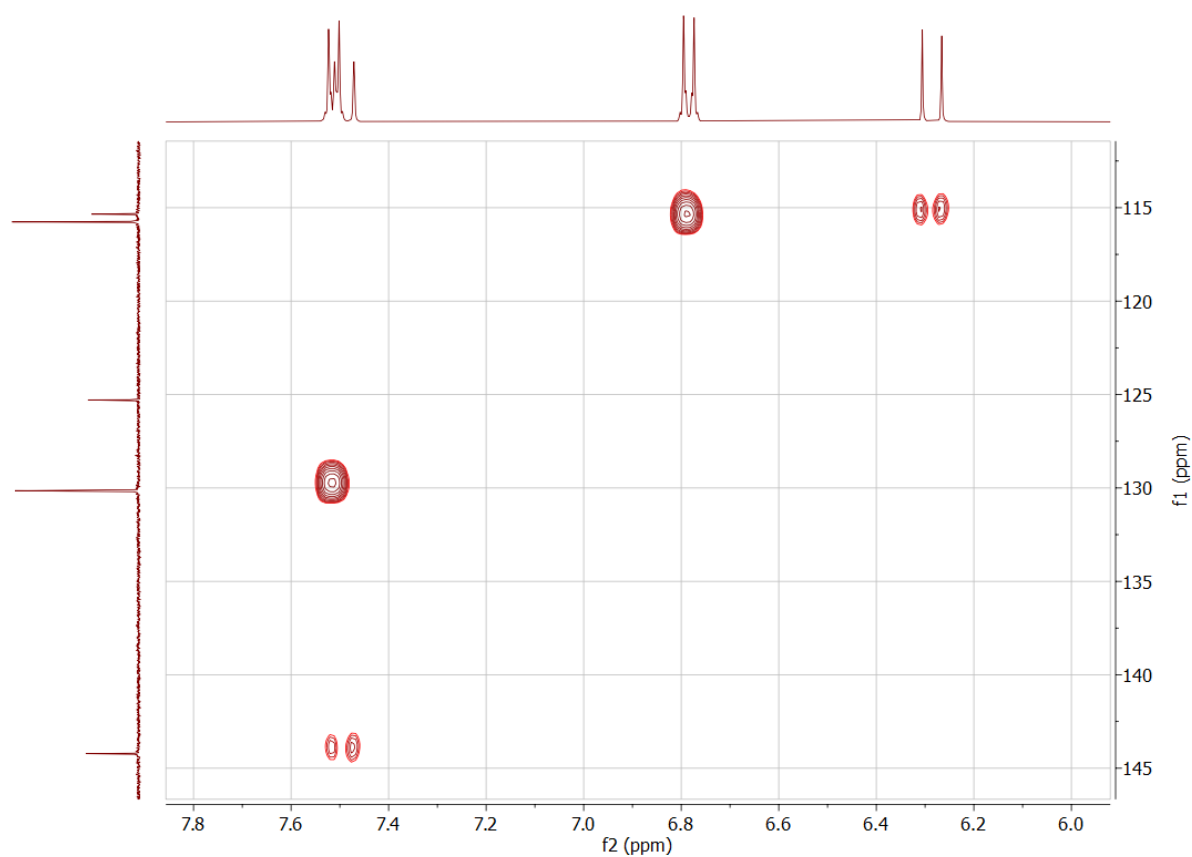
5.13. Určte, o akú zlúčeninu so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_3$ ide. Priradte jednotlivé signály 1H NMR spektra vodíkom v molekule a na základe údajov o chemických posunoch uvedených v zväčšenej časti spektra (v Hz) vypočítajte interakčné konštanty a určte multiplicitu. V ^{13}C NMR spektre priradte jednotlivé signály s využitím $^1H,^{13}C$ HSQC spektier, Obrázok 5.13.a–e.



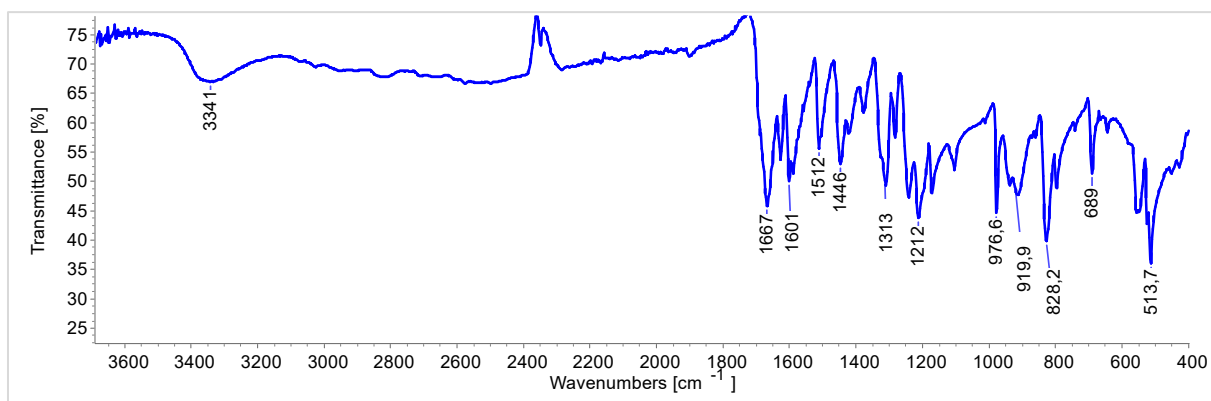
Obr. 5.13.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_3$



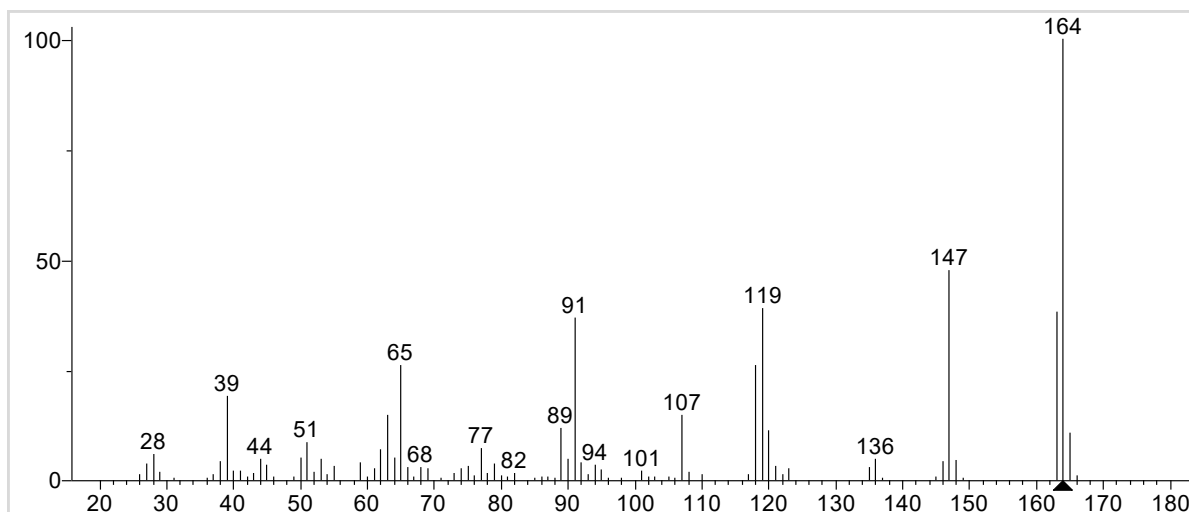
Obr. 5.13.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_3$



Obr. 5.13.c) $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - HSQC spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$

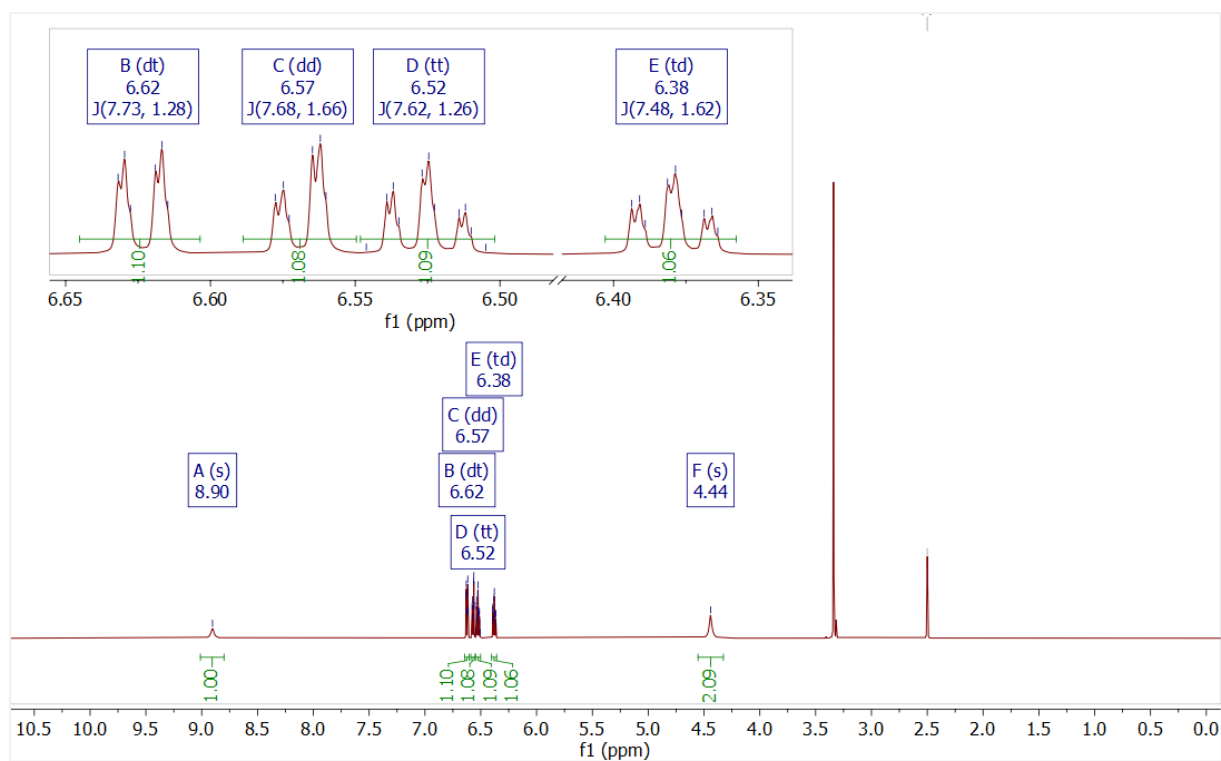


Obr. 5.13.d) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$

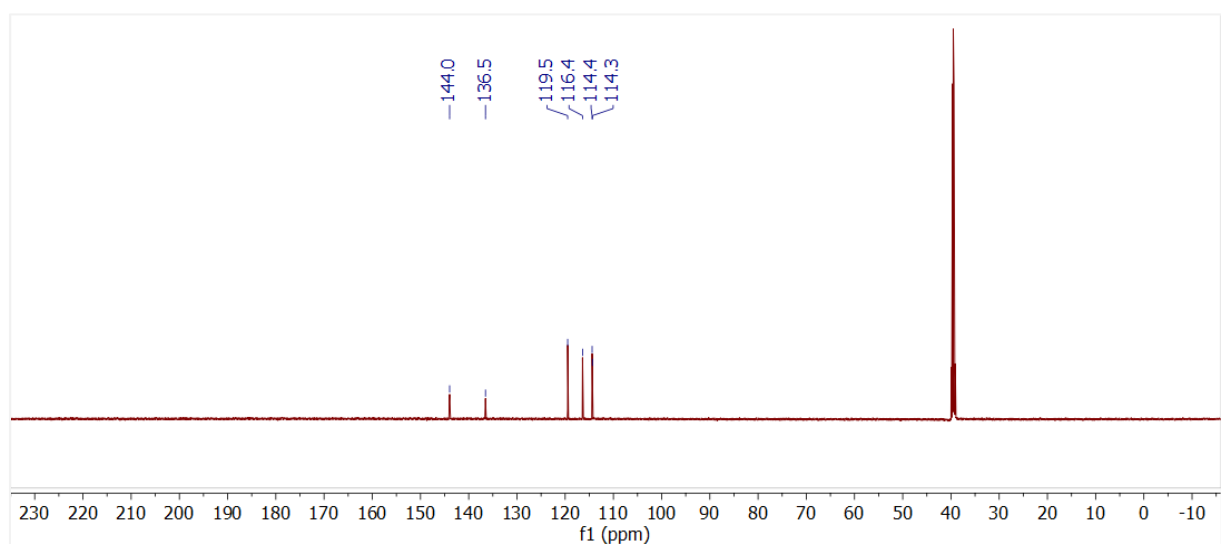


Obr. 5.13.e) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_3$

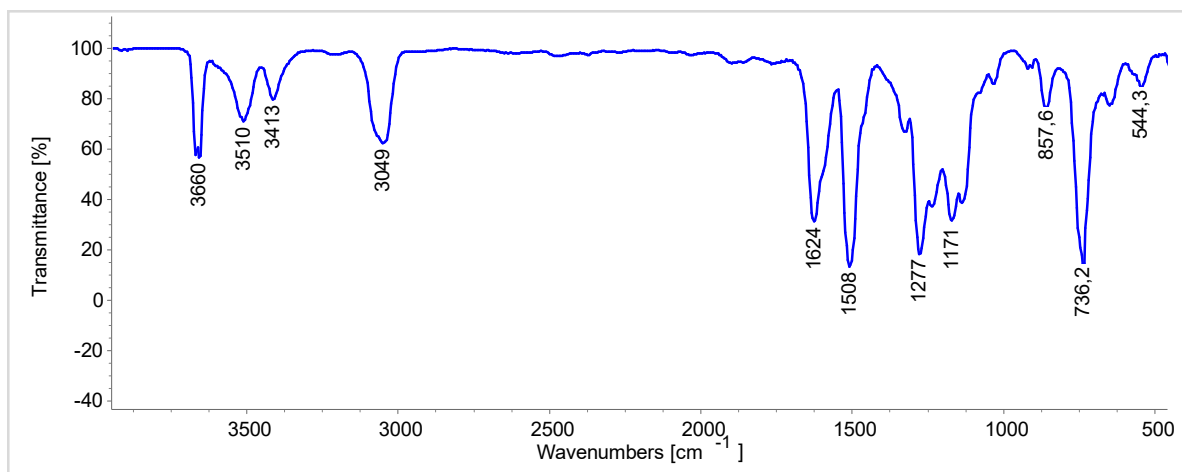
5.14. Nasledujúce spektrá 5.14.a–d a 5.14.e–h patria dvom regioizomérom so sumárnym vzorcom C_6H_7NO . Určte, o aké zlúčeniny sa jedná a priradte jednotlivé signály (vibračné pásy) atómom (väzbám) v zlúčeninách, Obrázok 5.14.a–h.



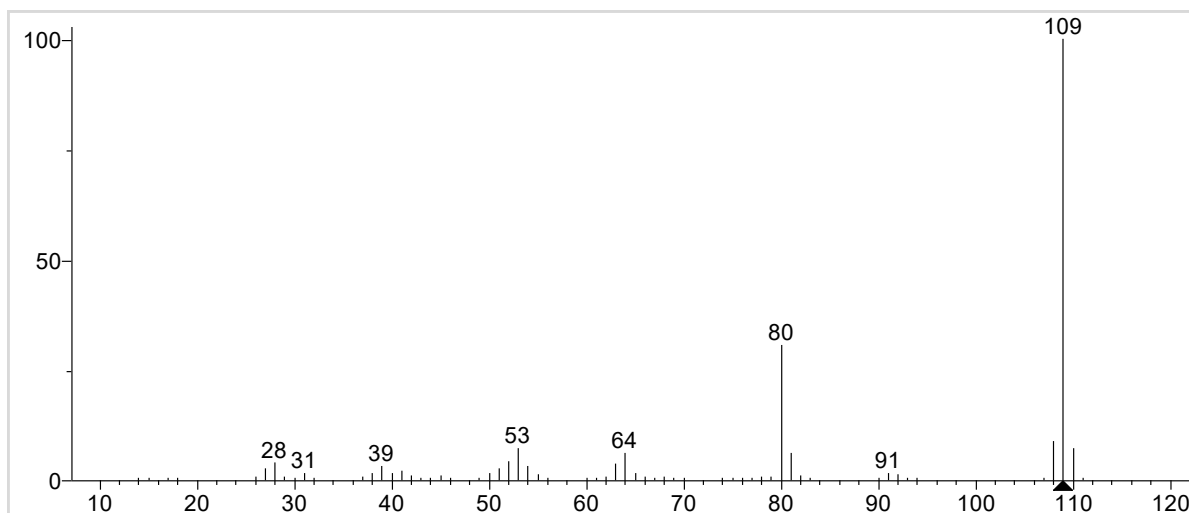
Obr. 5.14.a) 1H NMR spektrum (600 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_6H_7NO



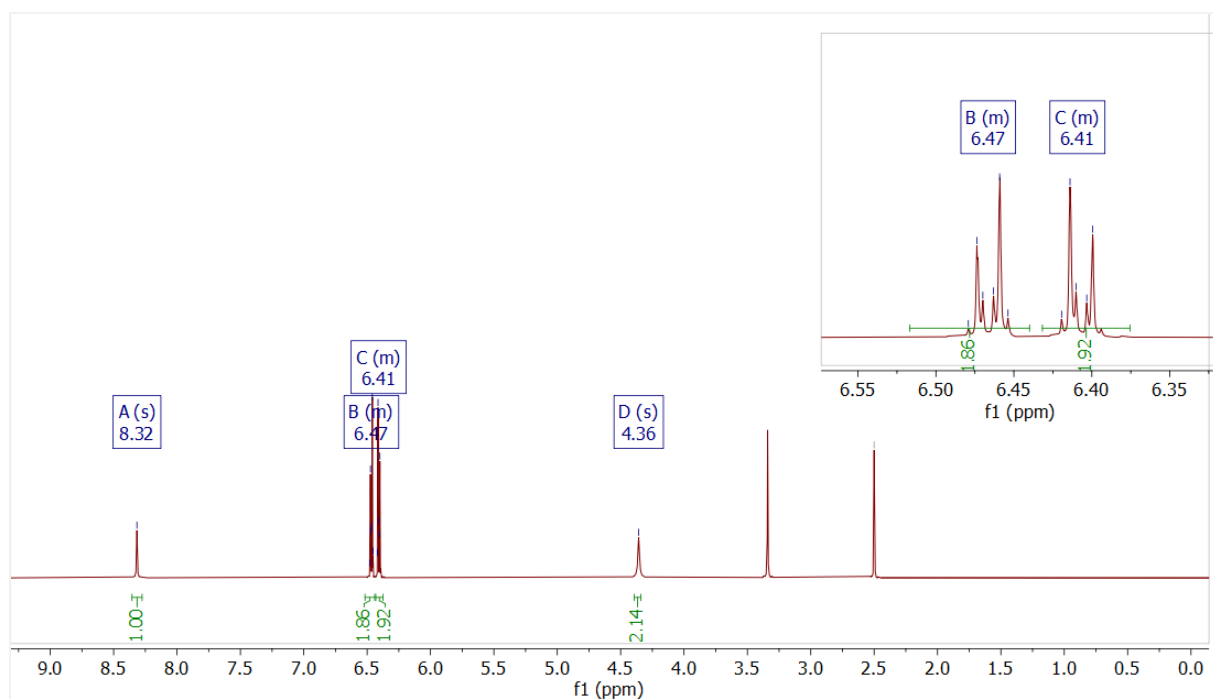
Obr. 5.14.b) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_6H_7NO



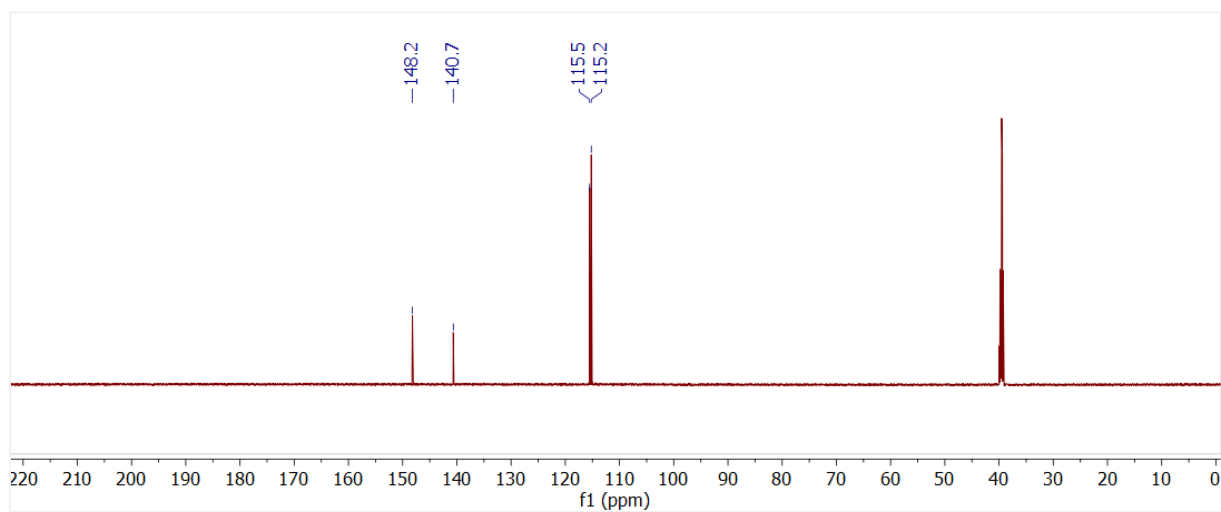
Obr. 5.14.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_6H_7NO



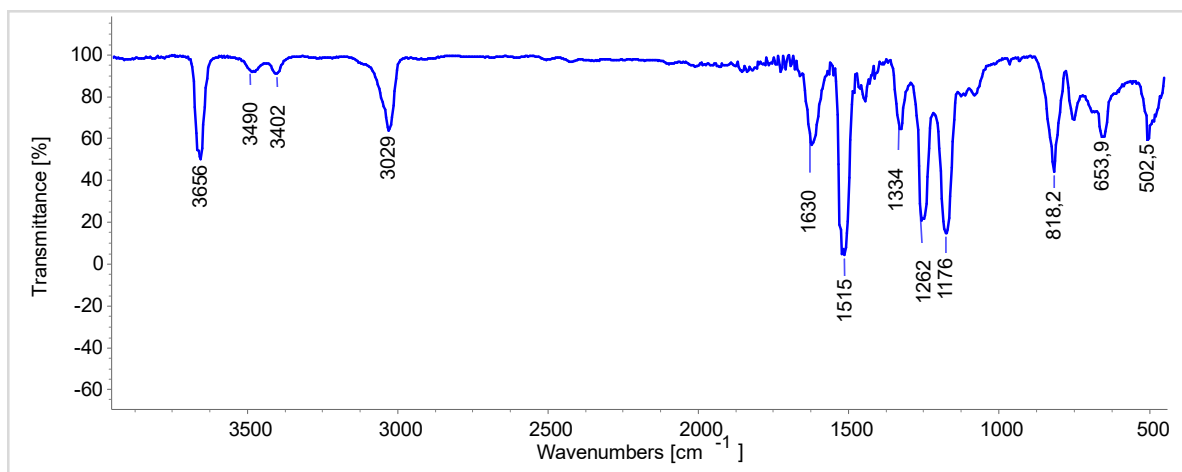
Obr. 5.14.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_6H_7NO



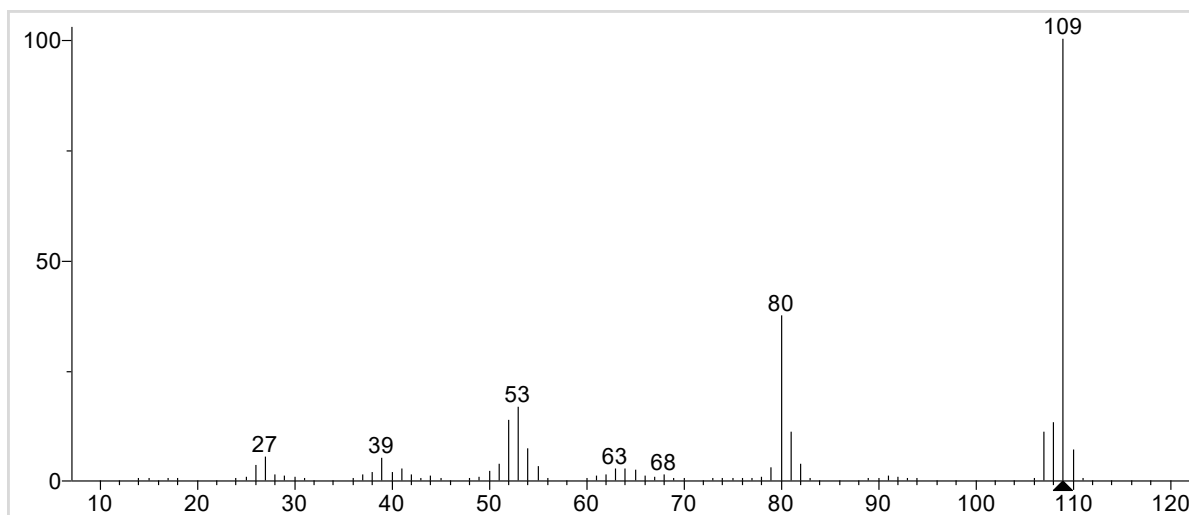
Obr. 5.14.e) 1H NMR spektrum (600 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_6H_7NO



Obr. 5.14.f) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_6H_7NO

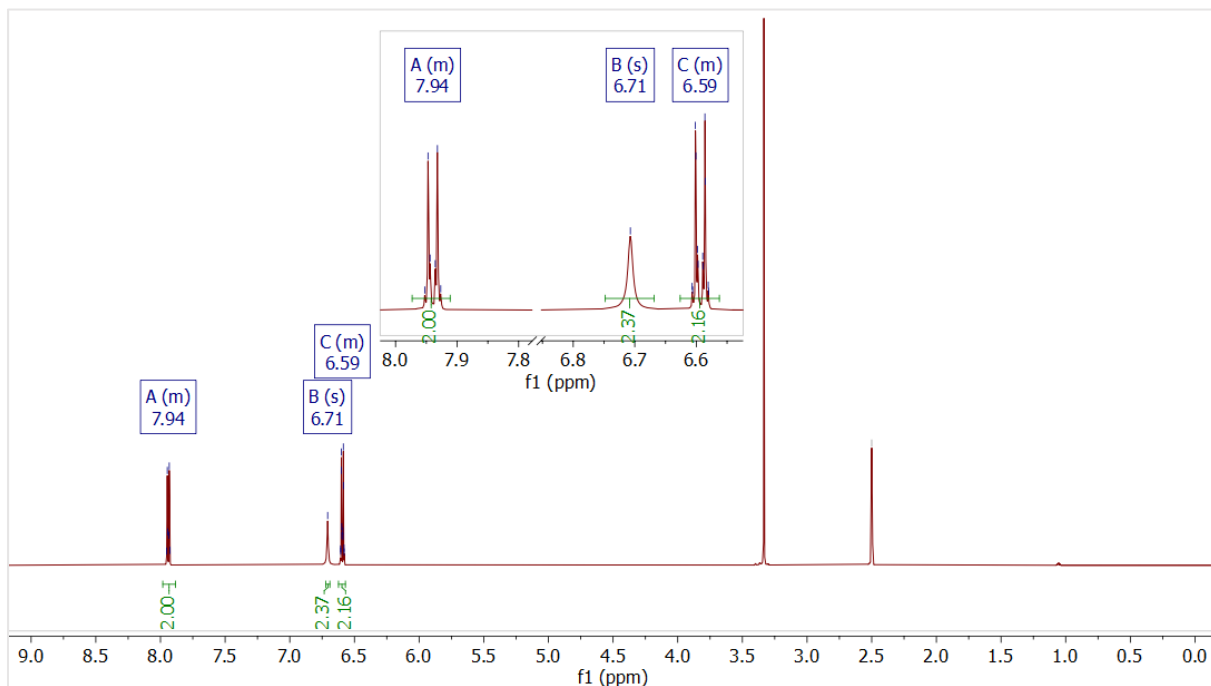


Obr. 5.14.g) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_6H_7NO

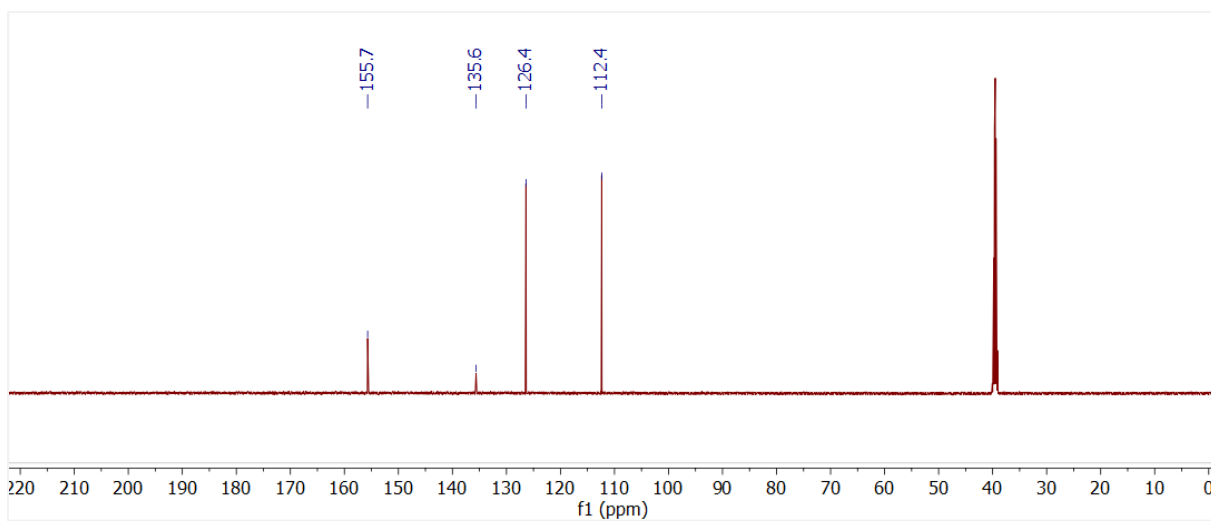


Obr. 5.14.h) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_6H_7NO

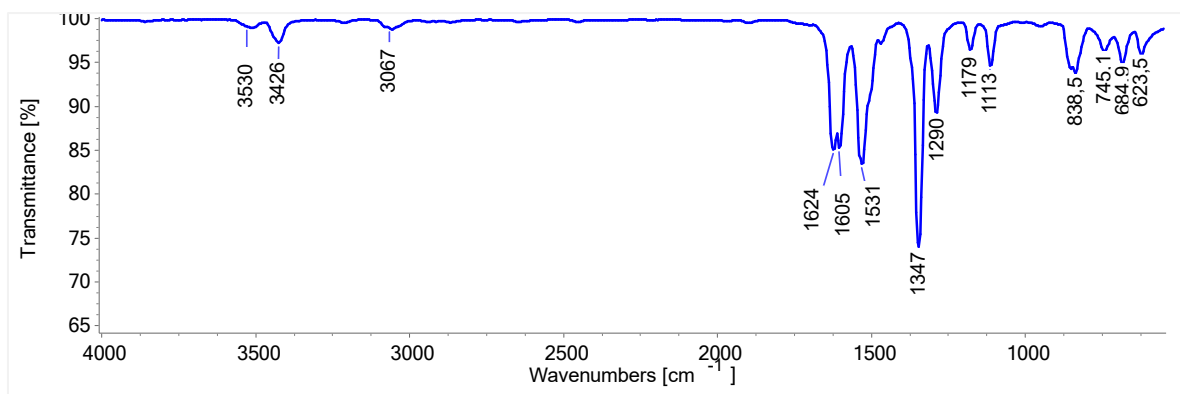
5.15. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_6H_6N_2O_2$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.15.a–d.



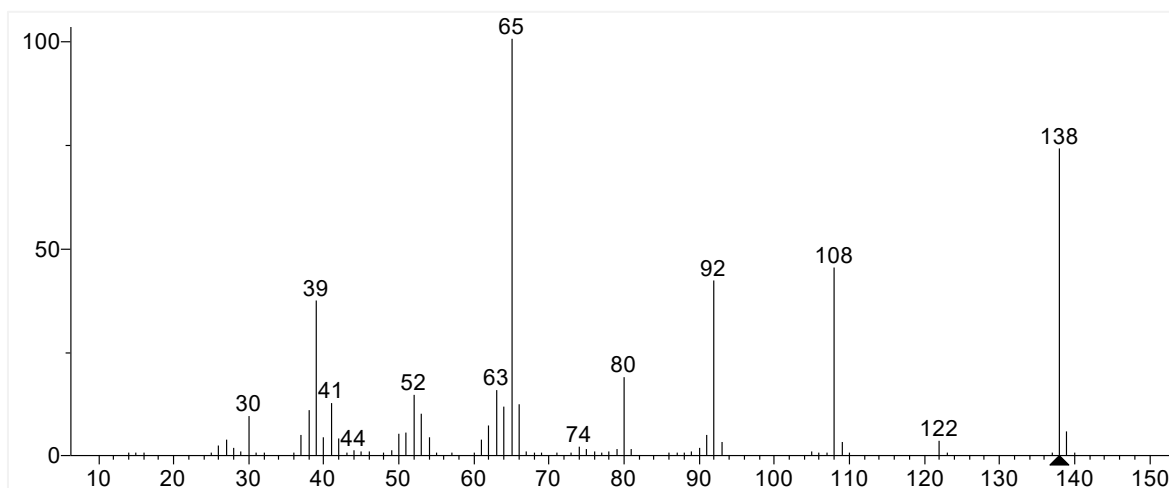
Obr. 5.15.a) 1H NMR spektrum (600 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_6H_6N_2O_2$



Obr. 5.15.b) ^{13}C NMR spektrum (600 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_6H_6N_2O_2$

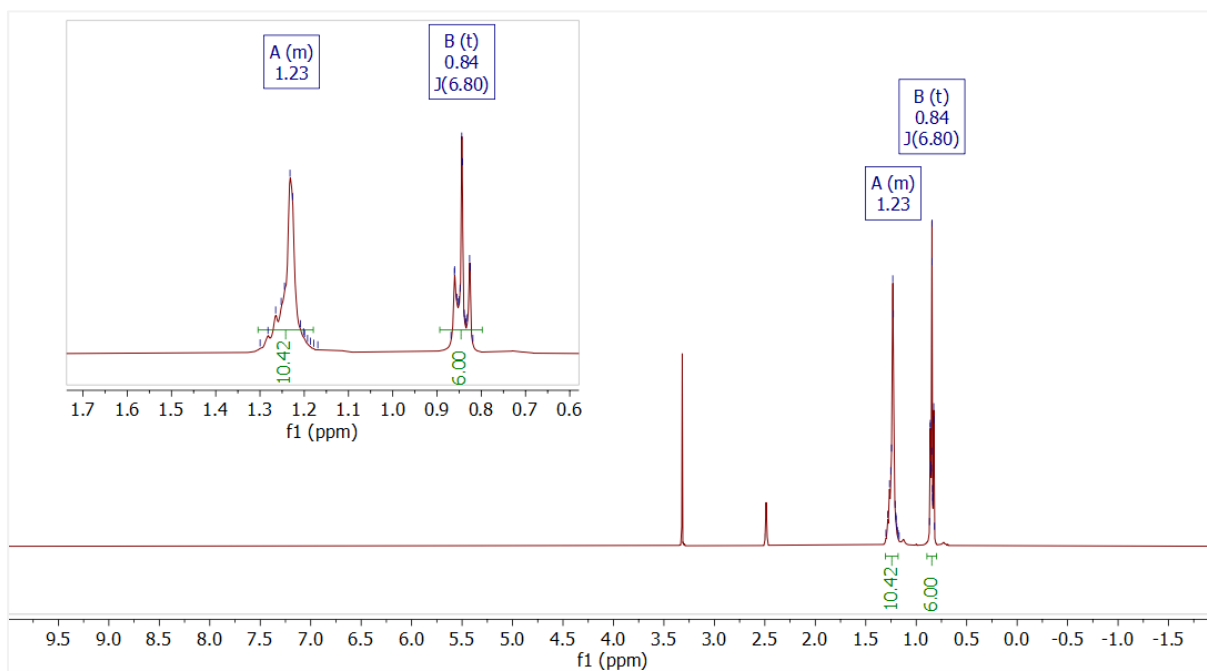


Obr. 5.15.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$

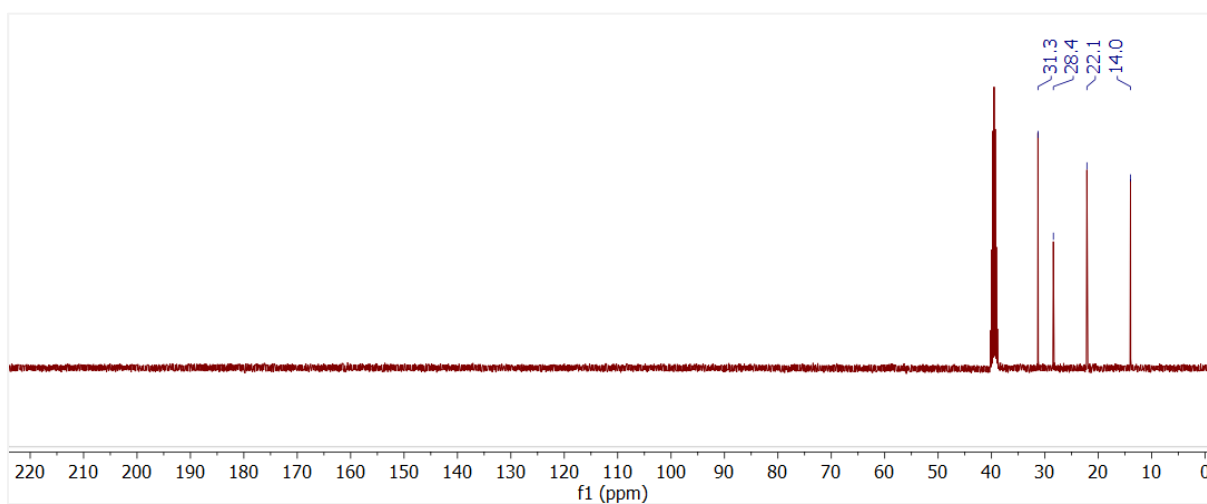


Obr. 5.15.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$

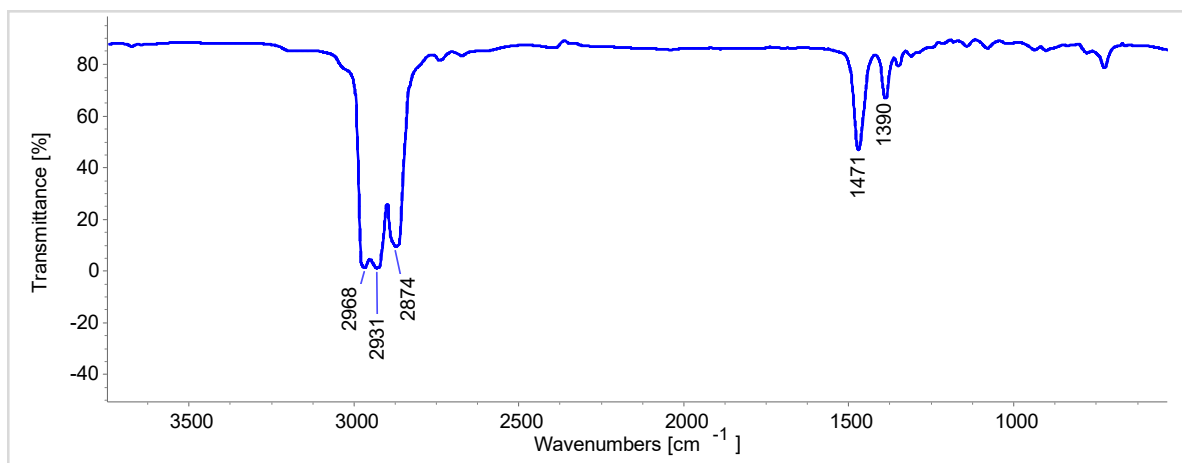
5.16. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom C_7H_{16} na základe uvedených spektier, Obrázok 5.16.a–d.



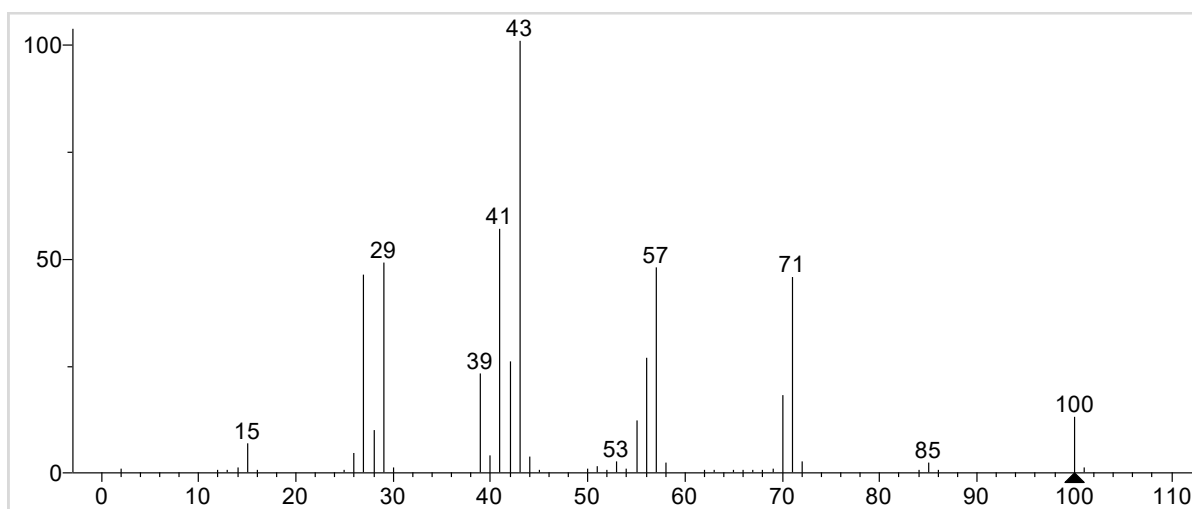
Obr. 5.16.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_7H_{16}



Obr. 5.16.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_7H_{16}

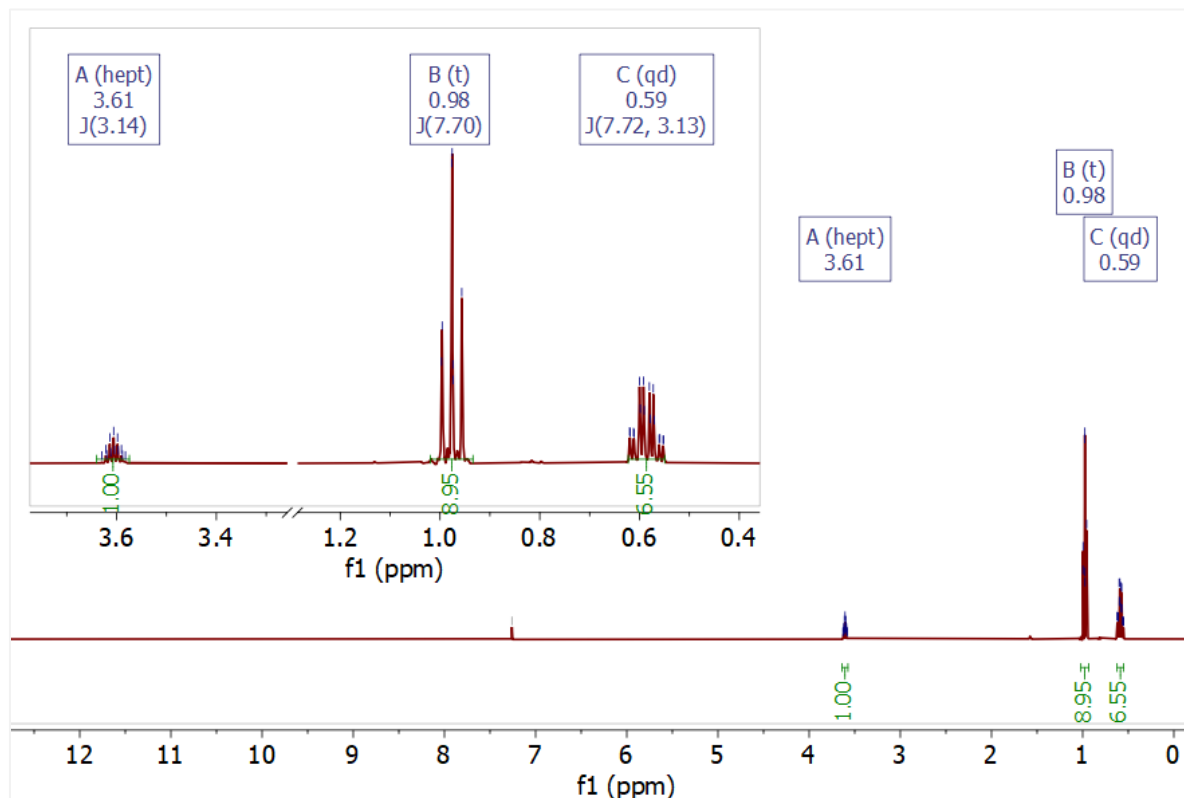


Obr. 5.16.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C₇H₁₆

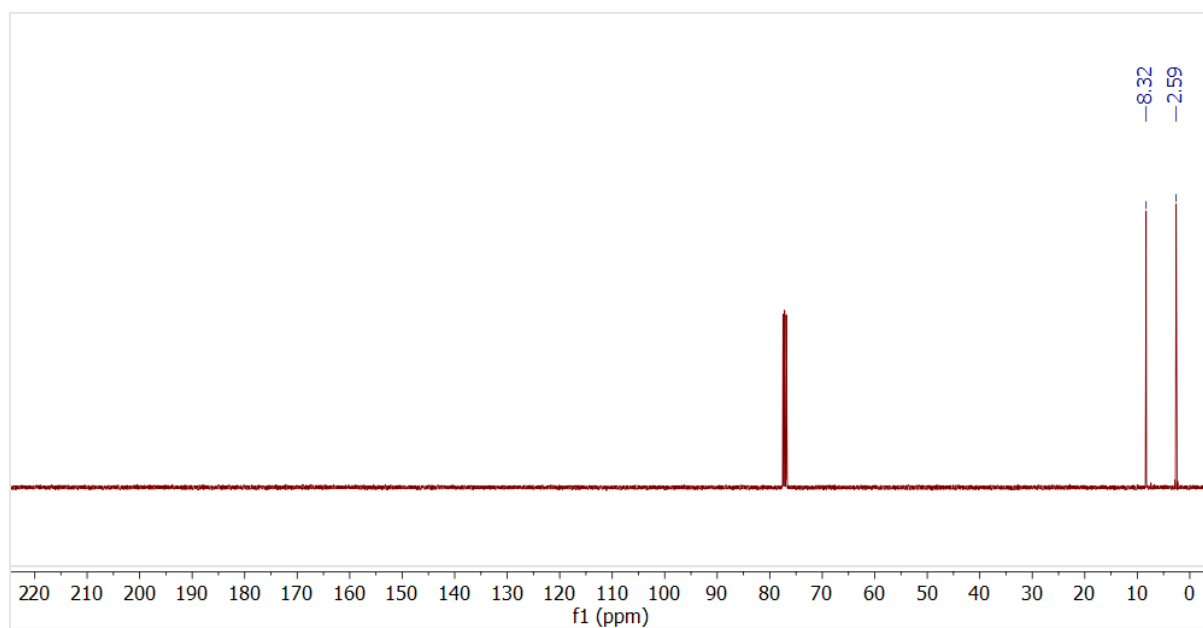


Obr. 5.16.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C₇H₁₆

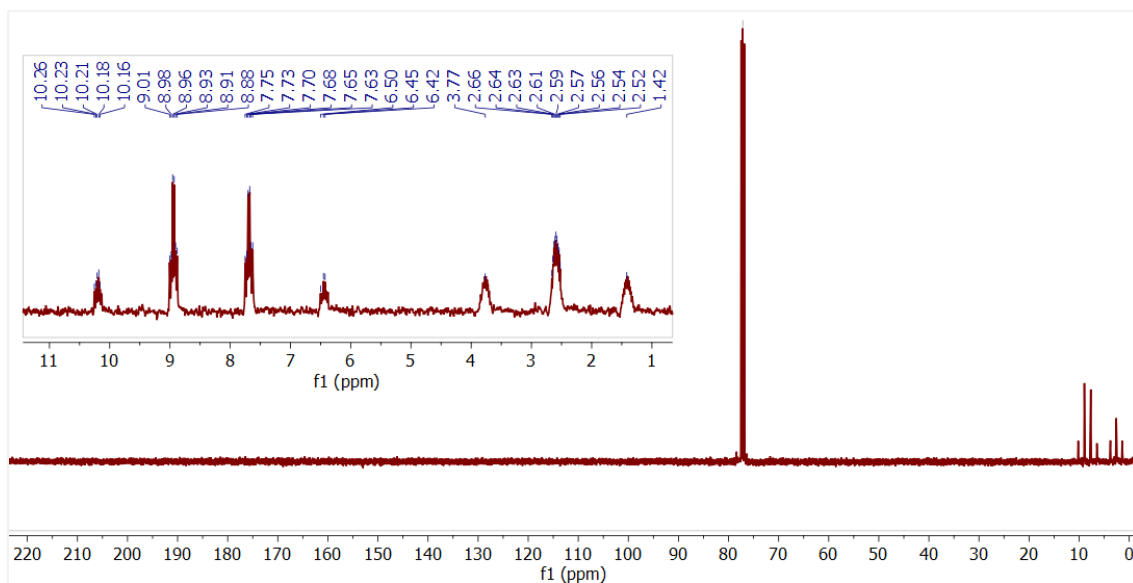
5.17. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_6H_{16}Si$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.17.a–e.



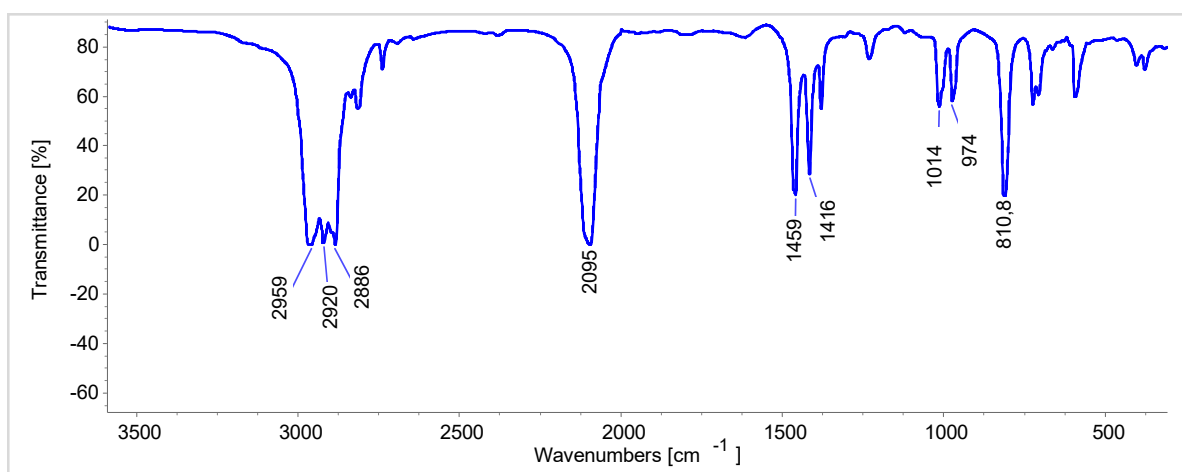
Obr. 5.17.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) zlučieniny so sumárnym vzorcom $C_6H_{16}Si$



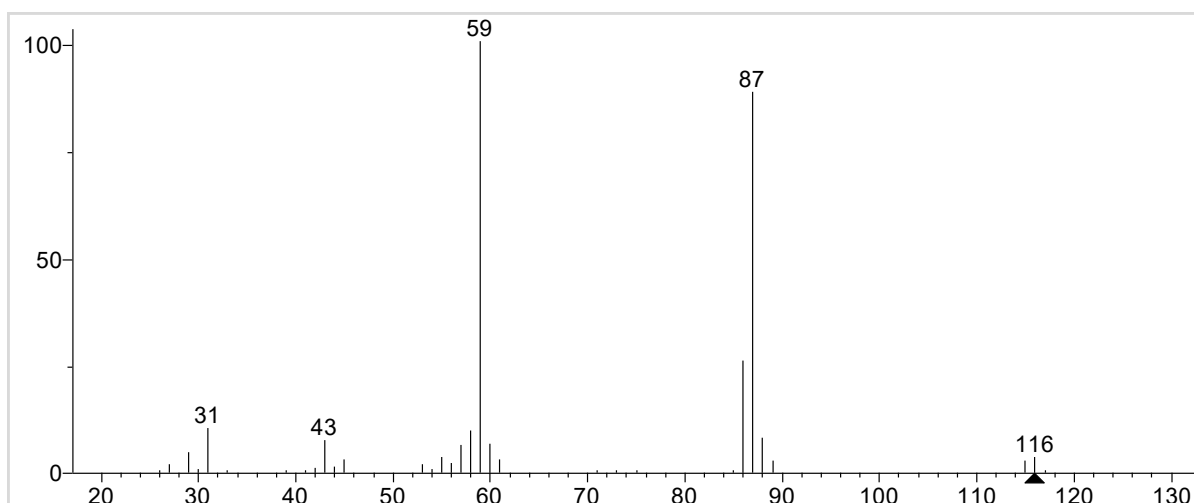
Obr. 5.17.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) zlučieniny so sumárnym vzorcom $C_6H_{16}Si$



Obr. 5.17.c) ¹³C NMR spektrum (101 MHz, CDCl₃) bez dekaplingu vodíkov zlúčeniny so sumárnym vzorcom C₆H₁₆Si

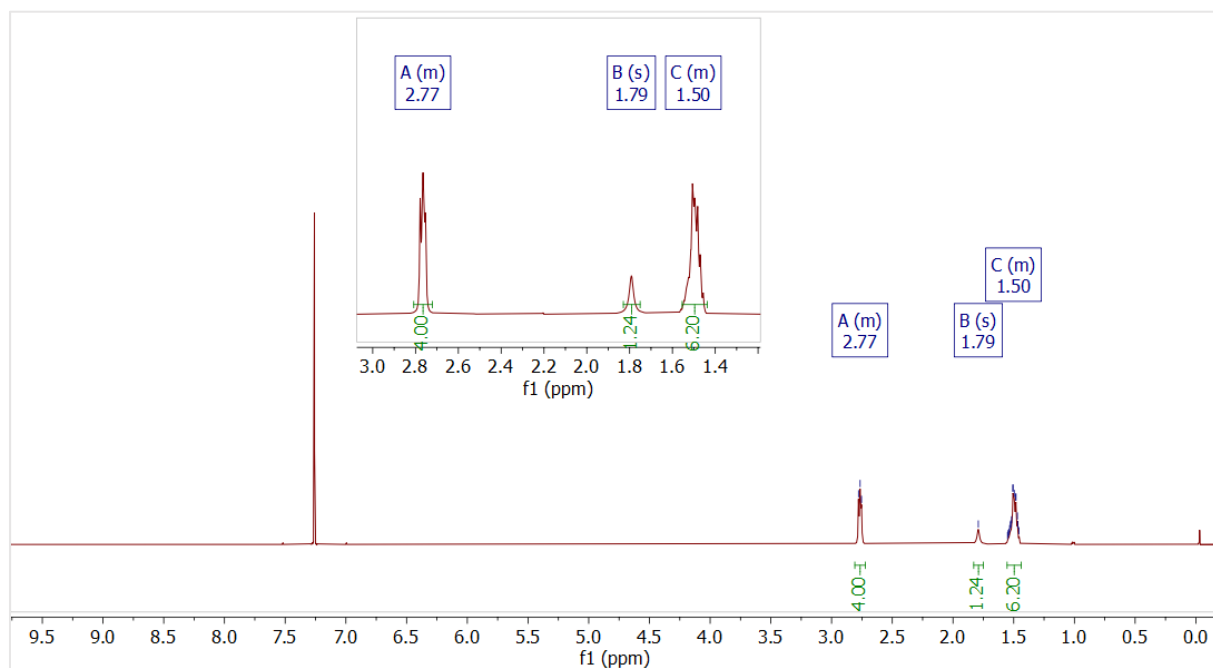


Obr. 5.17.d) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C₆H₁₆Si

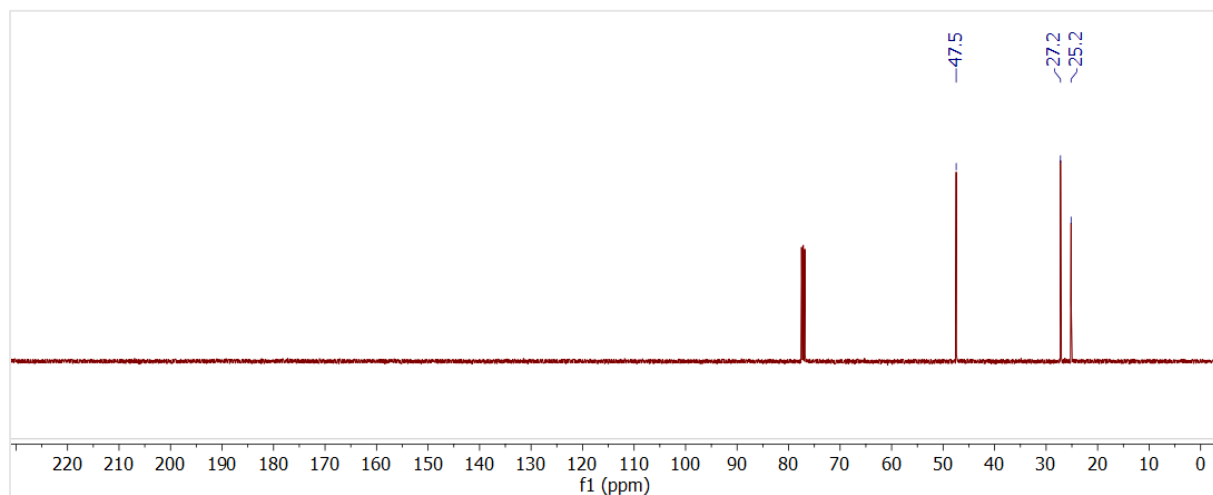


Obr. 5.17.e) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C₆H₁₆Si

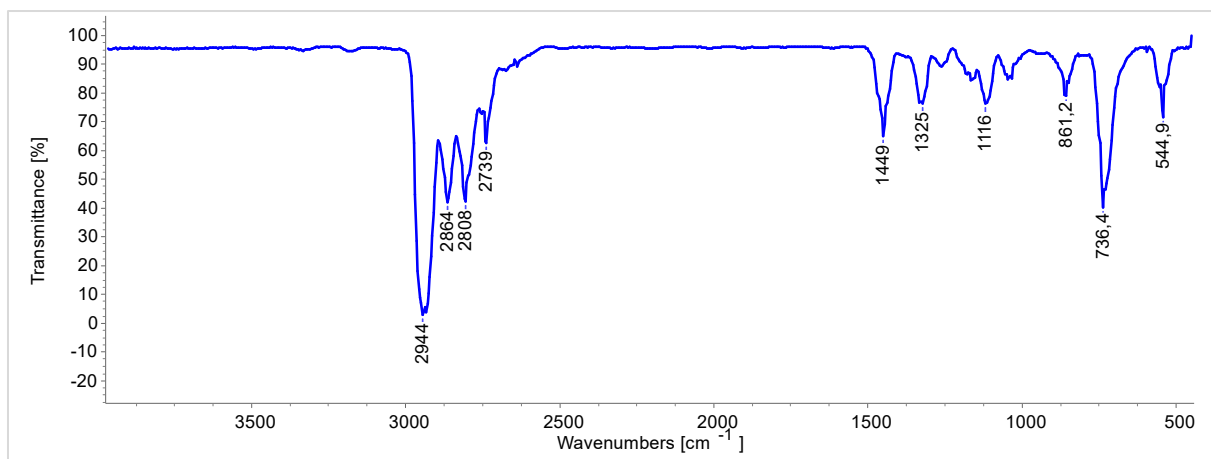
5.18. V nasledujúcich spektrách (Obrázok 5.18.a,b) identifikujte zvyškový signál deuterovaného rozpúšťadla a určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_5H_{11}N$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.18.a–d.



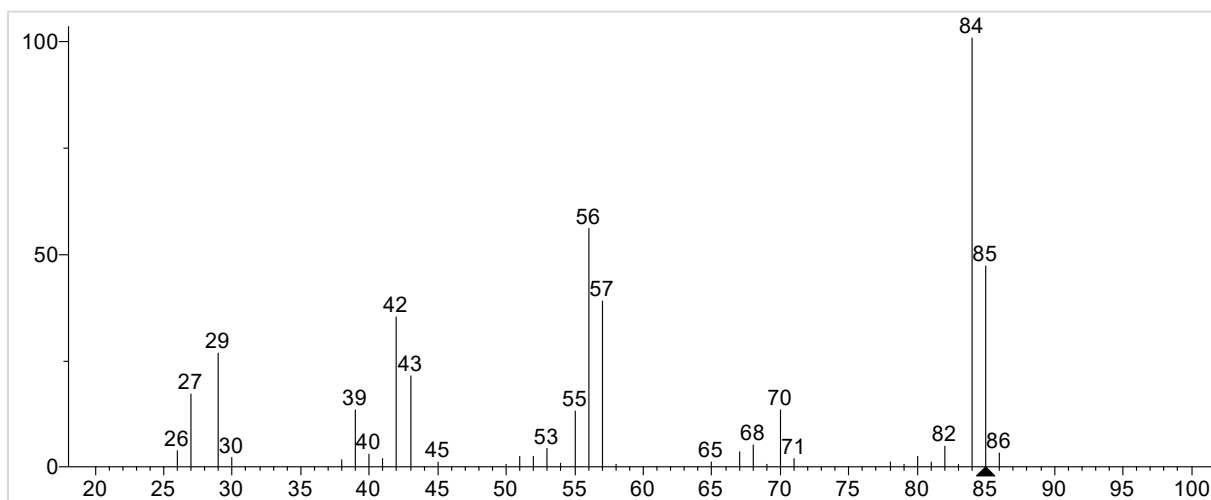
Obr. 5.18.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_5H_{11}N$



Obr. 5.18.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_5H_{11}N$

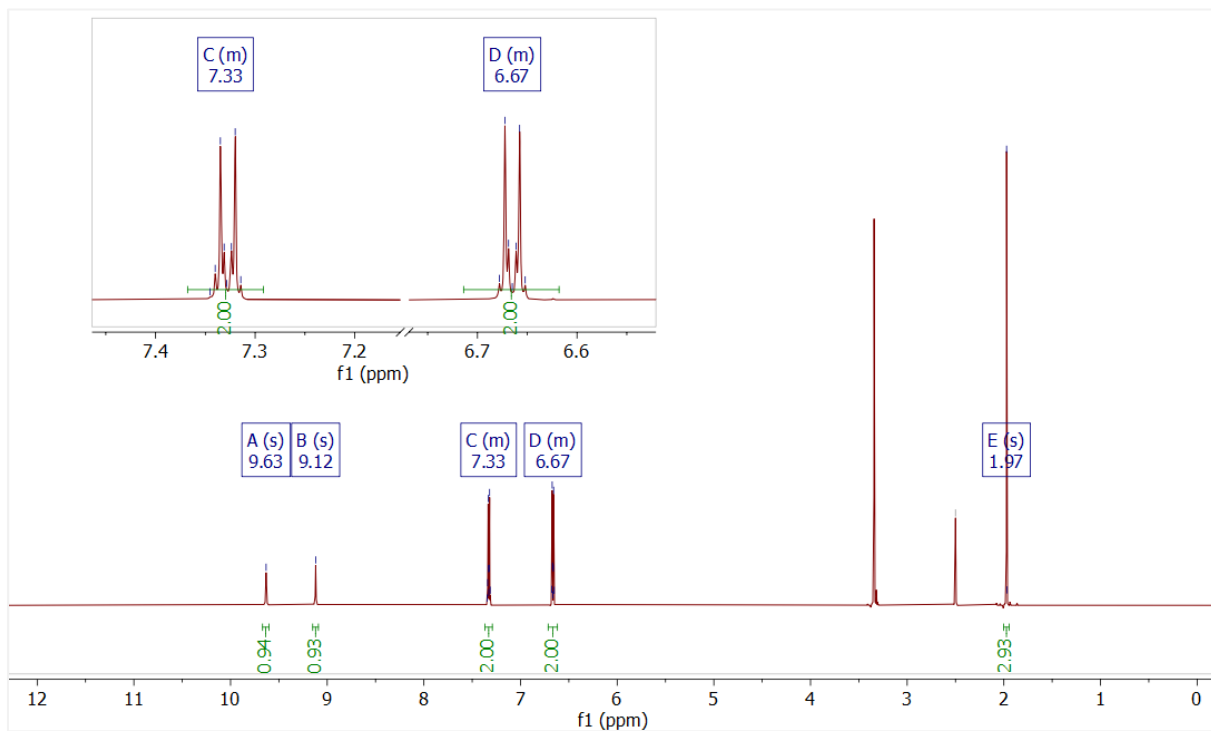


Obr. 5.18.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_5H_{11}N$

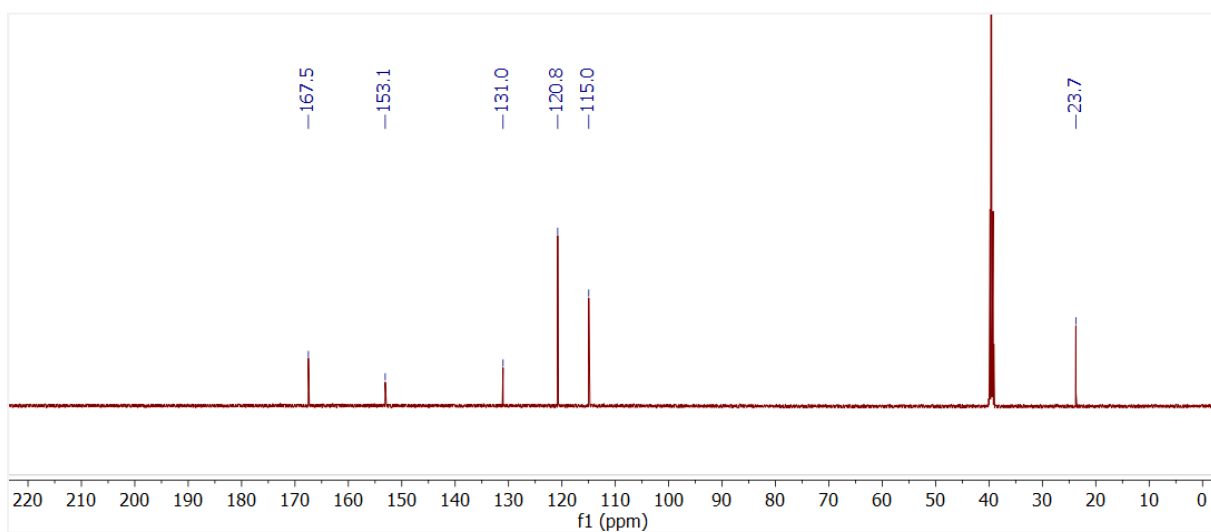


Obr. 5.18.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_5H_{11}N$

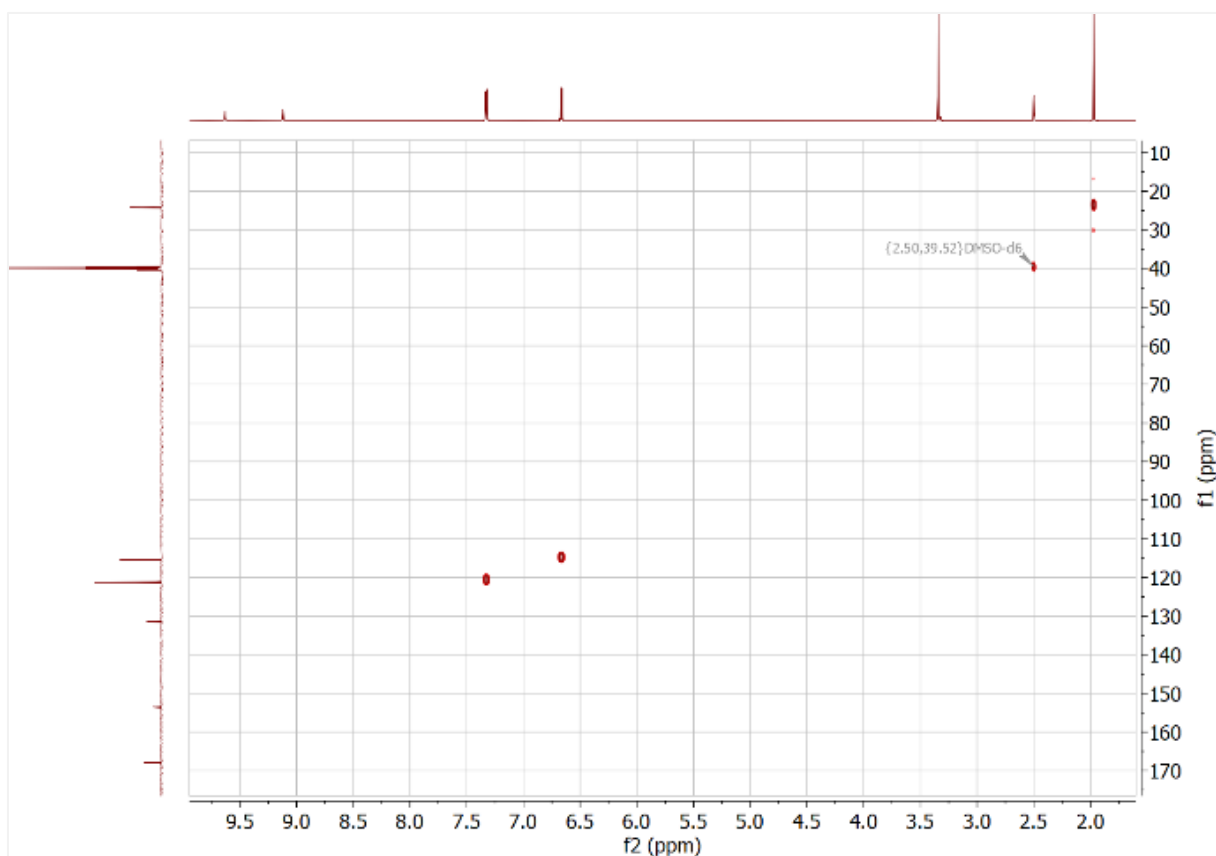
5.19. Určte štruktúru jedného z najpoužívanějších antipyretík so sumárnym vzorcom $C_8H_9NO_2$ a priradte signály v spektrách atómom zlúčeniny, Obrázok 5.19.a–f.



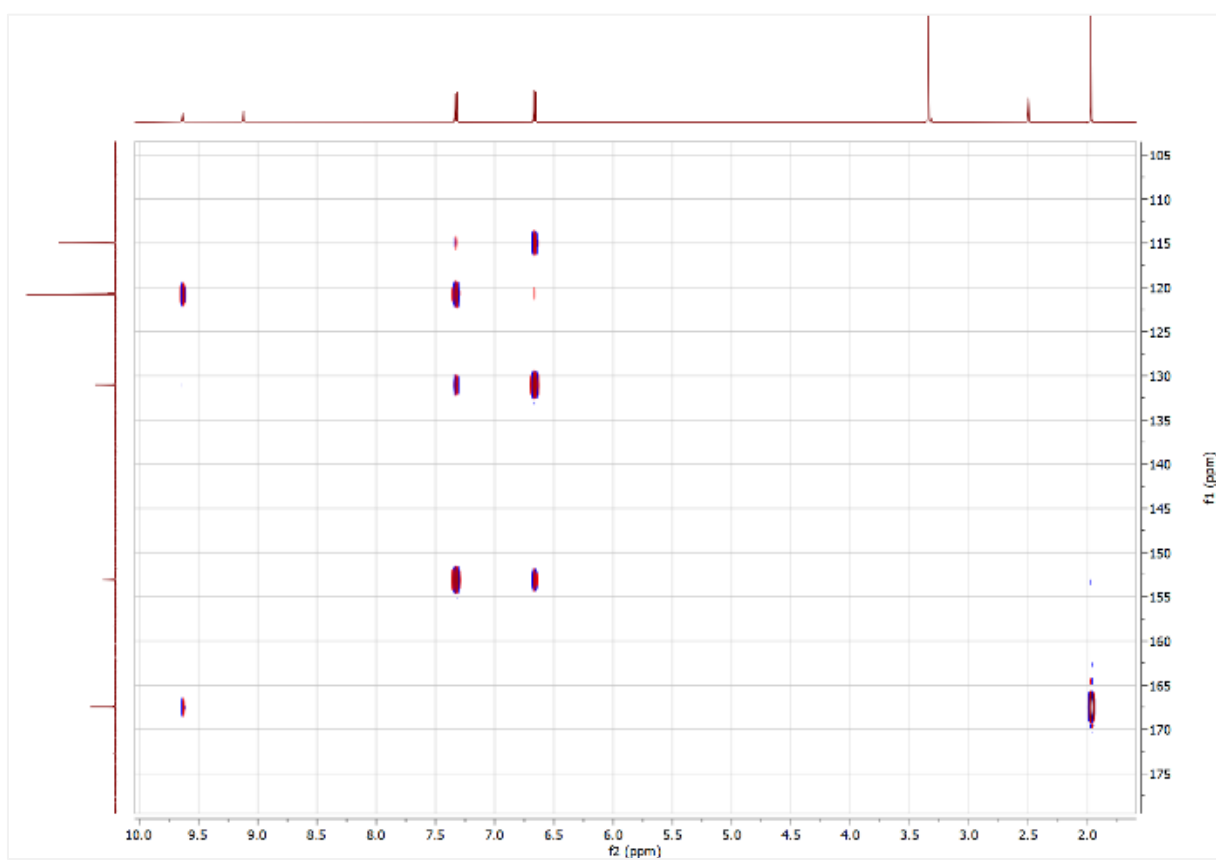
Obr. 5.19.a) 1H NMR spektrum (600 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_8H_9NO_2$



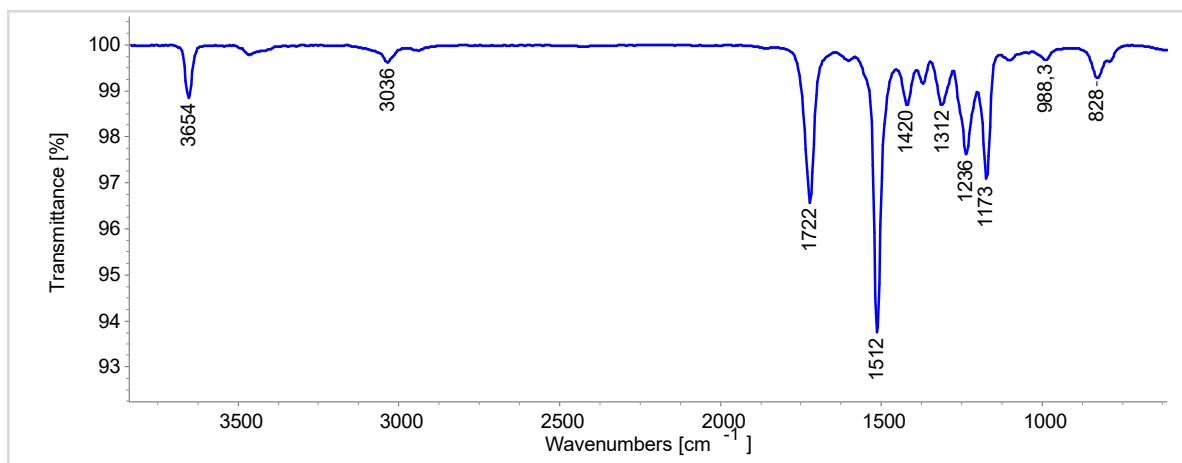
Obr. 5.19.b) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_8H_9NO_2$



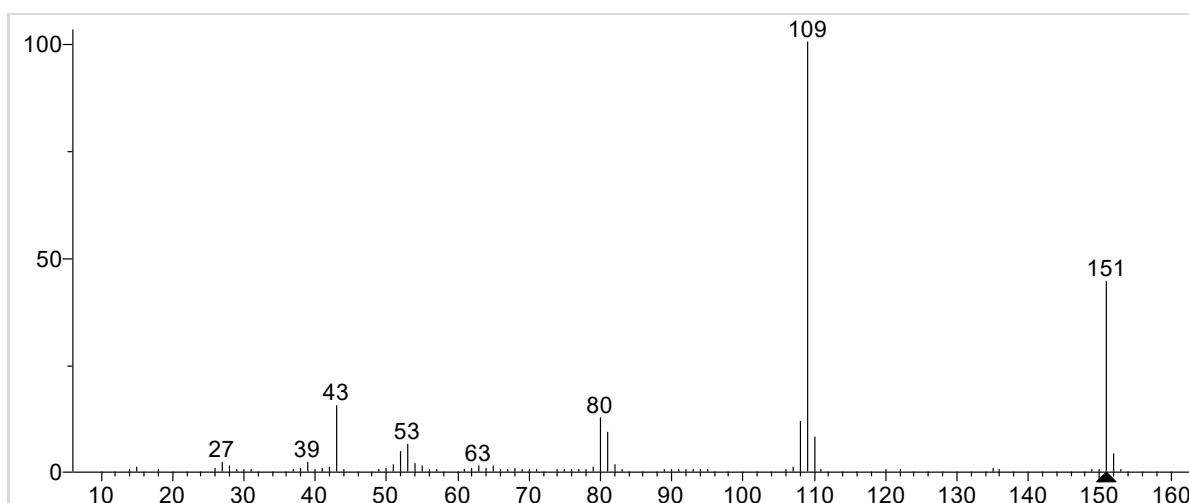
Obr. 5.19.c) ^1H , ^{13}C - HSQC spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$



Obr. 5.19.d) ^1H , ^{13}C - HMBC spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$

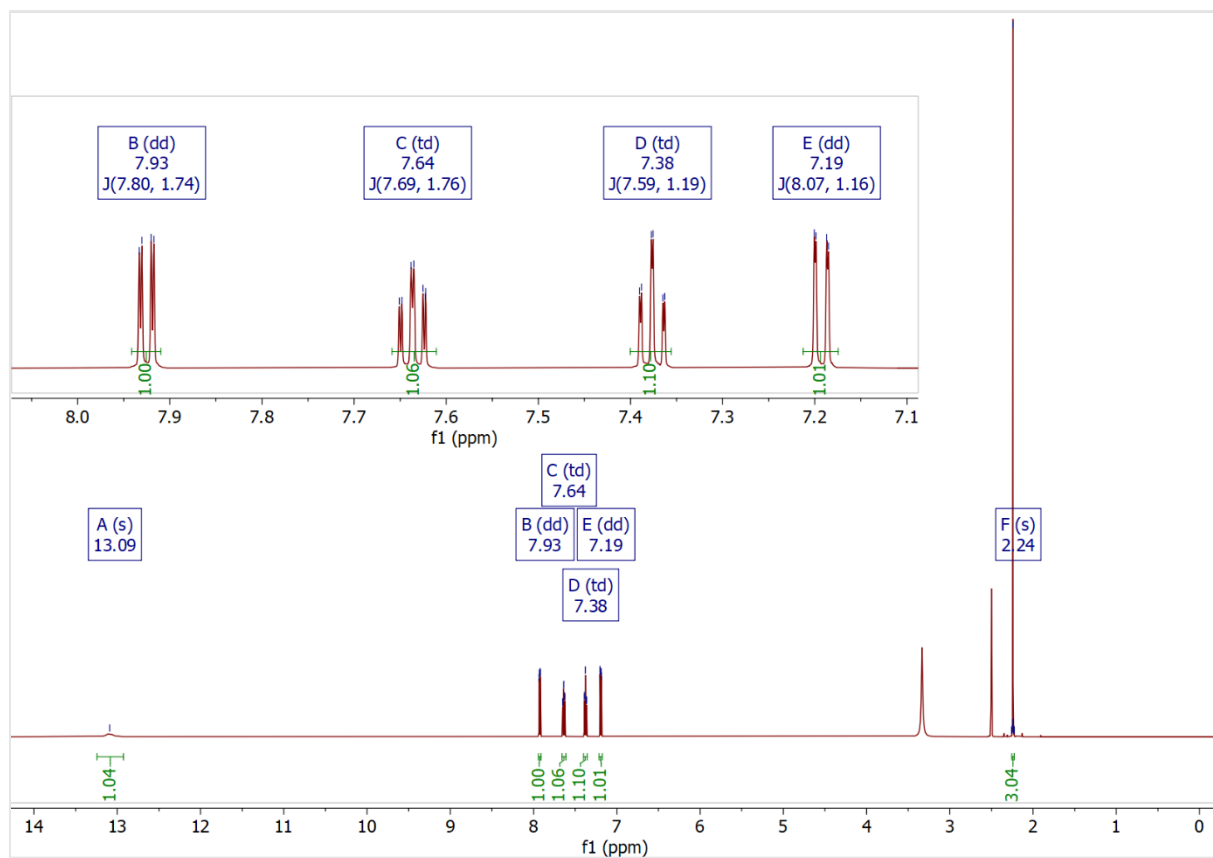


Obr. 5.19.e) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$

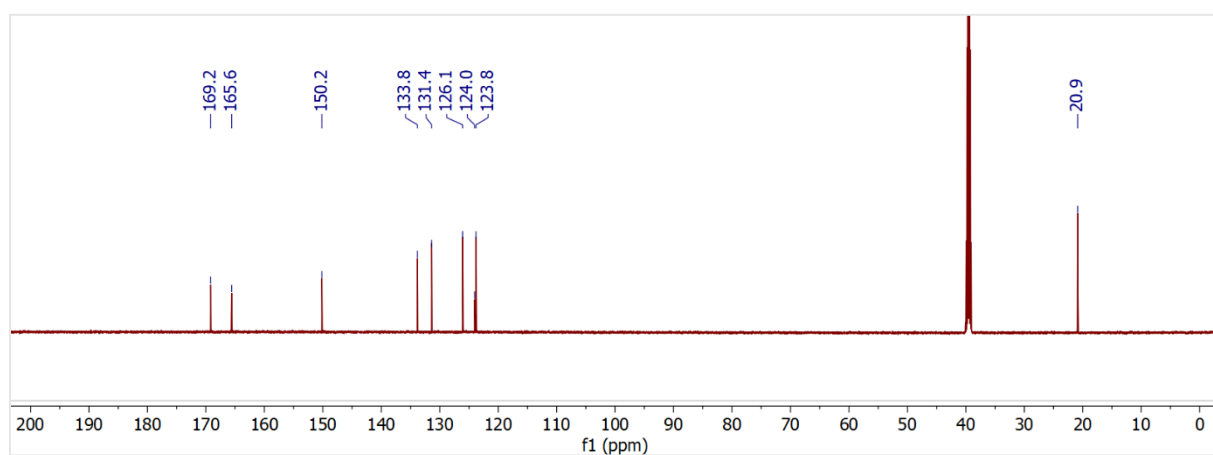


Obr. 5.19.f) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$

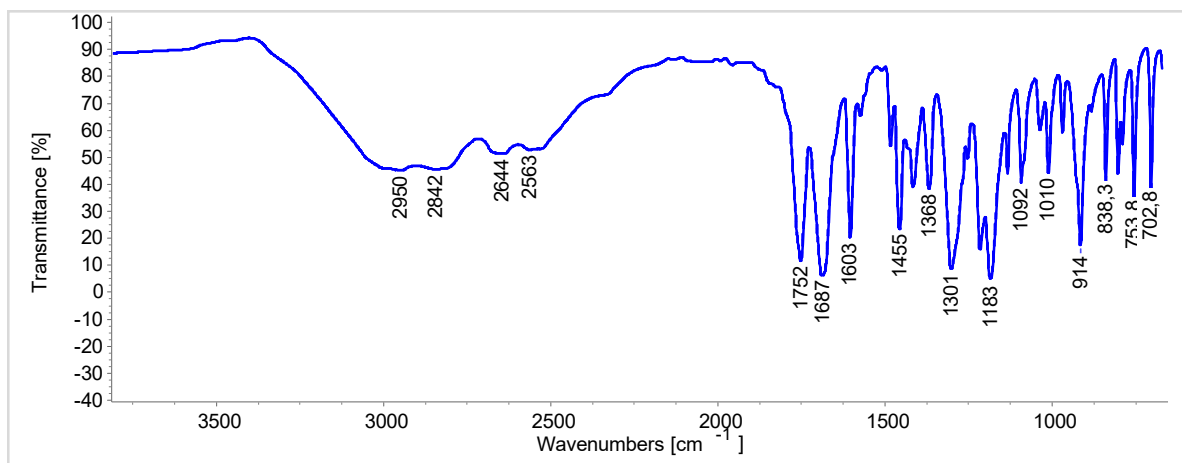
5.20. Určte štruktúru ďalšieho liečiva pôsobiaceho ako analgetikum, antipyretikum, antiflogistikum a antitrombotikum so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_4$ a priradte signály v spektrách jednotlivým vodíkom, resp. uhlíkom zlúčeniny, Obrázok 5.20.a–d.



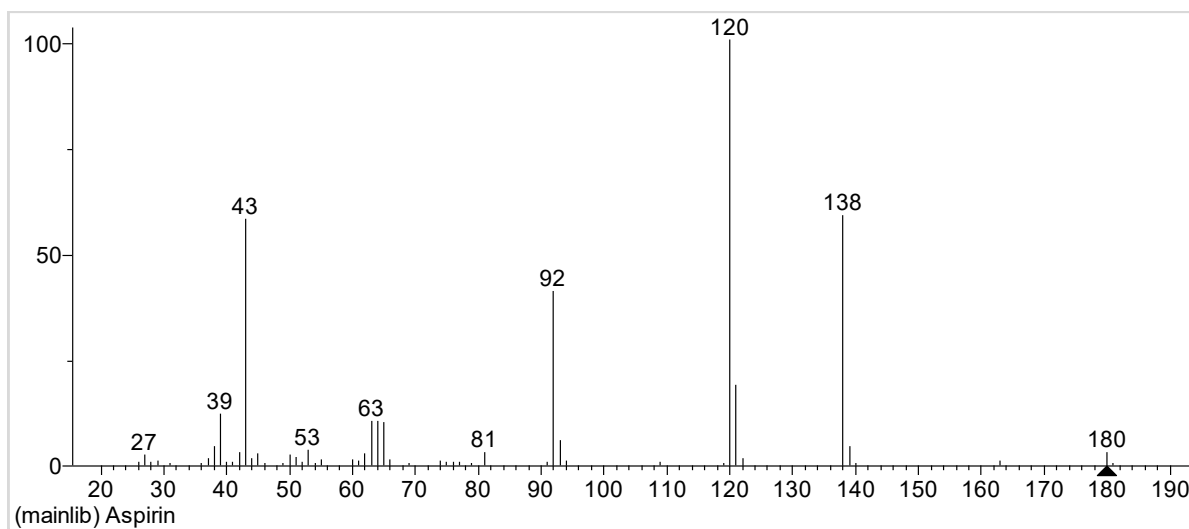
Obr. 5.20.a) 1H NMR spektrum (600 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_4$



Obr. 5.20.b) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, DMSO- d_6) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_4$

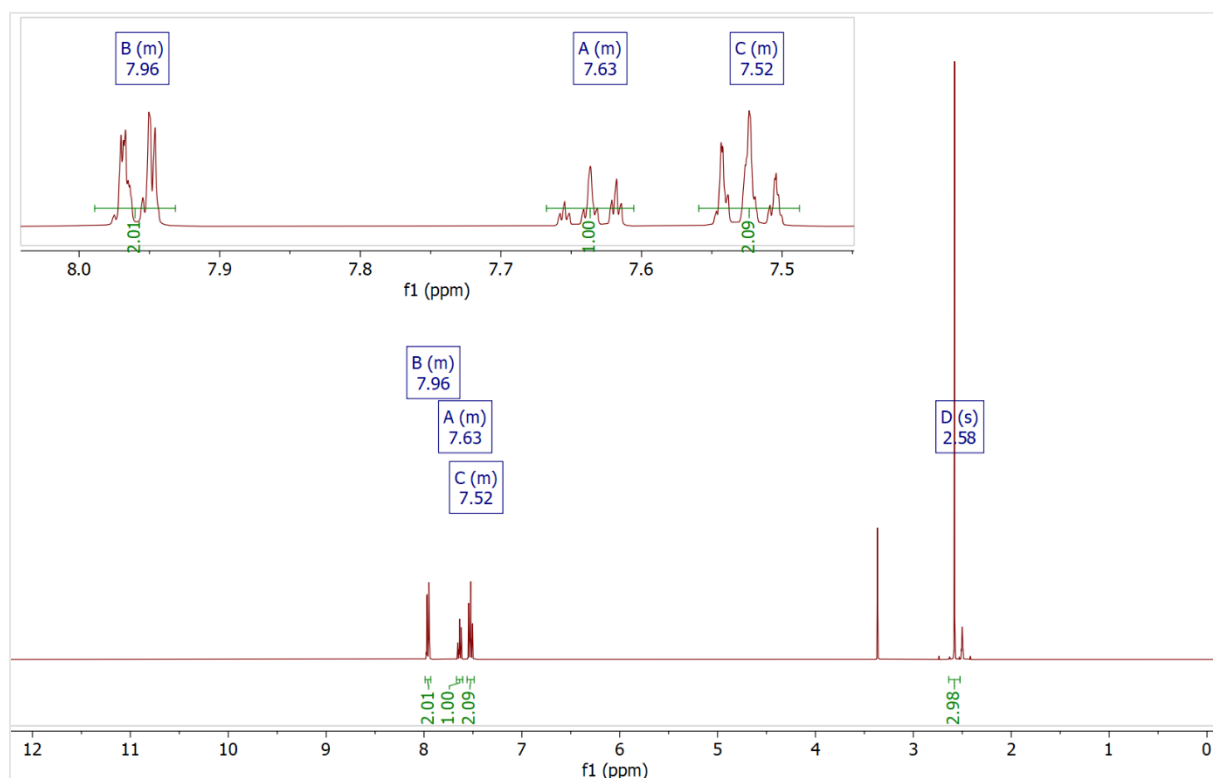


Obr. 5.20.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_4$

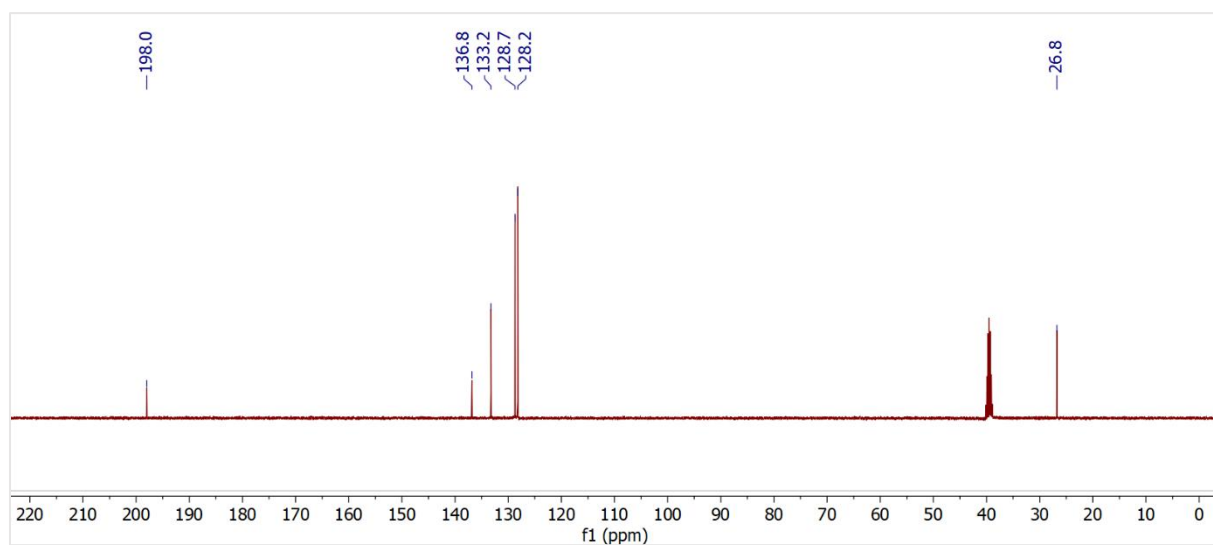


Obr. 5.20.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_8O_4$

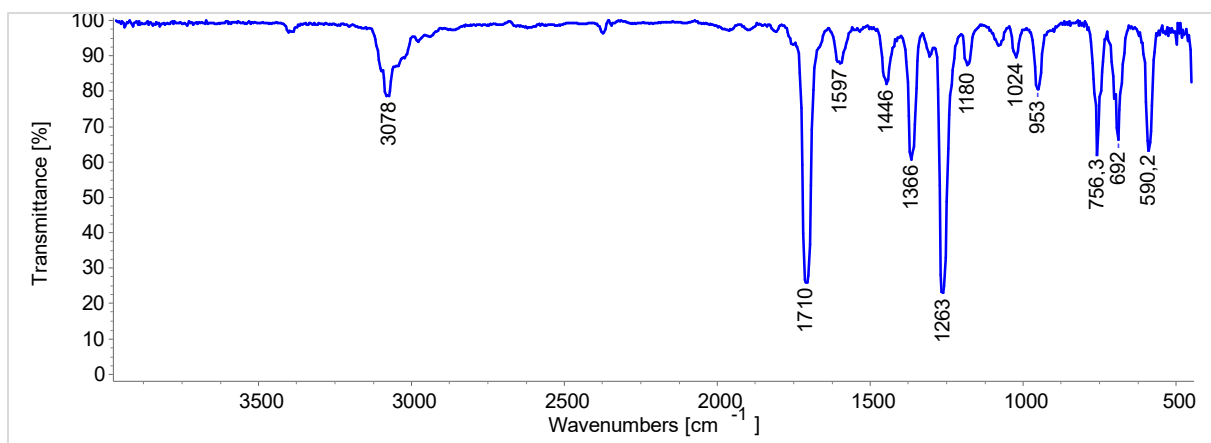
5.21. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom C_8H_8O na základe uvedených spektier, Obrázok 5.21.a–d.



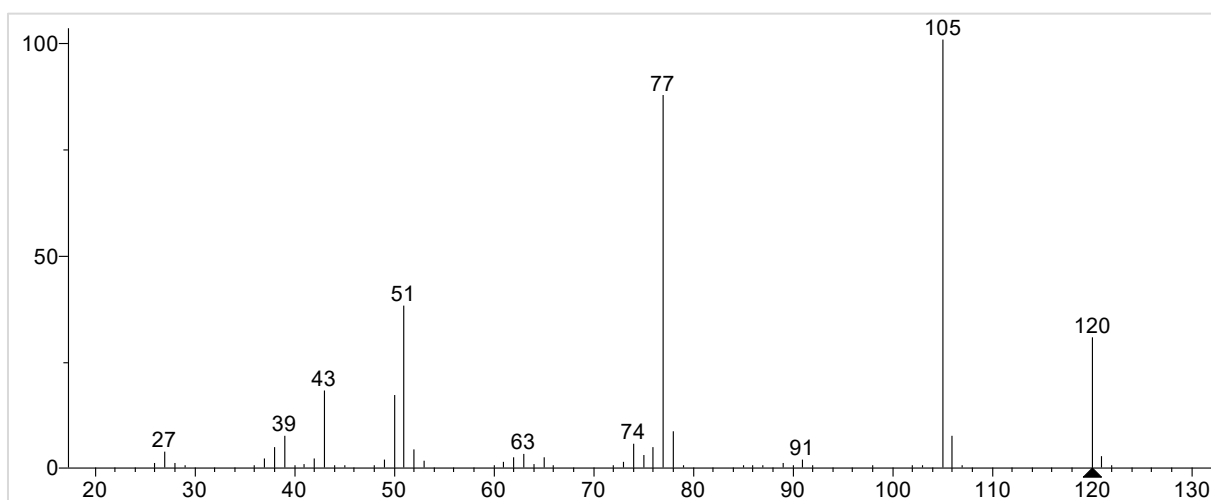
Obr. 5.21.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_8H_8O



Obr. 5.21.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_8H_8O

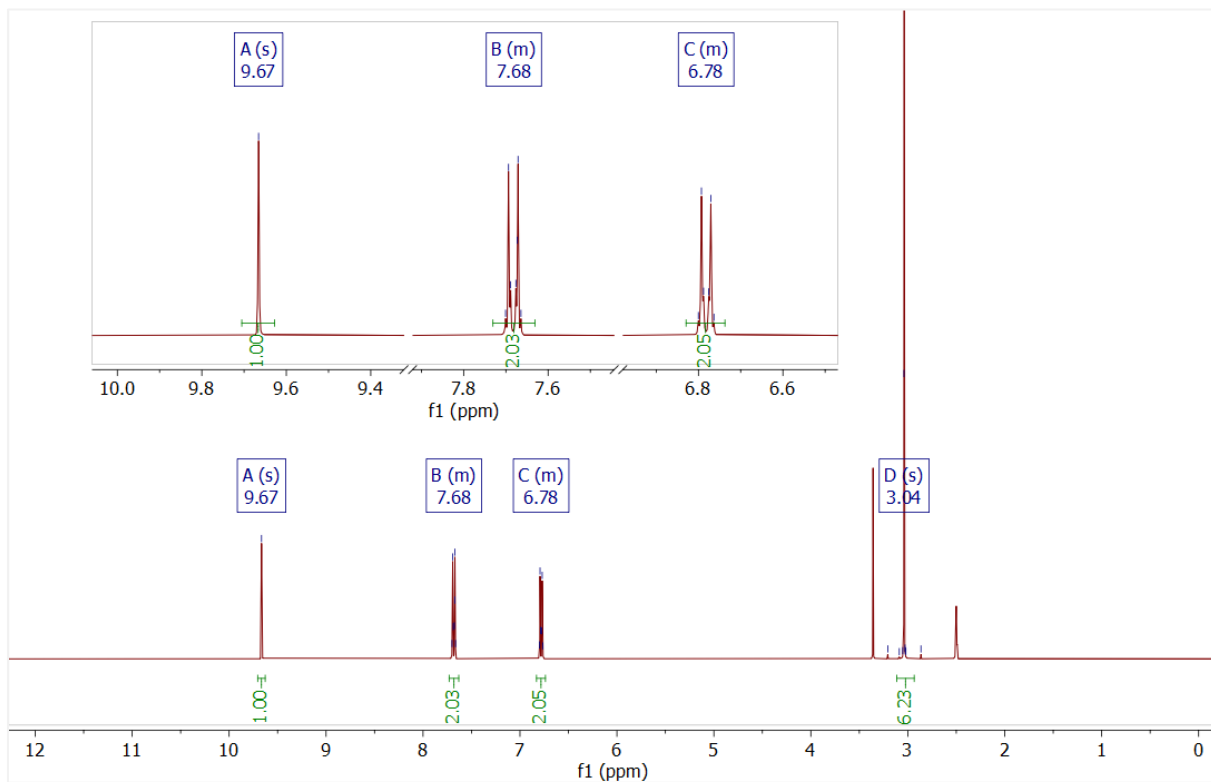


Obr. 5.21.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$

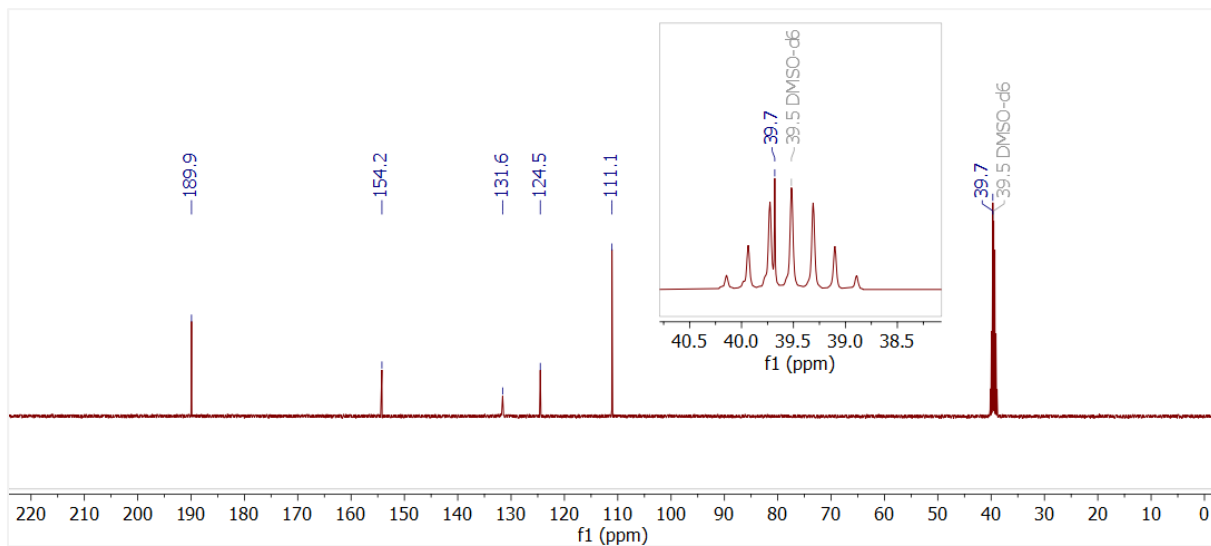


Obr. 5.21.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$

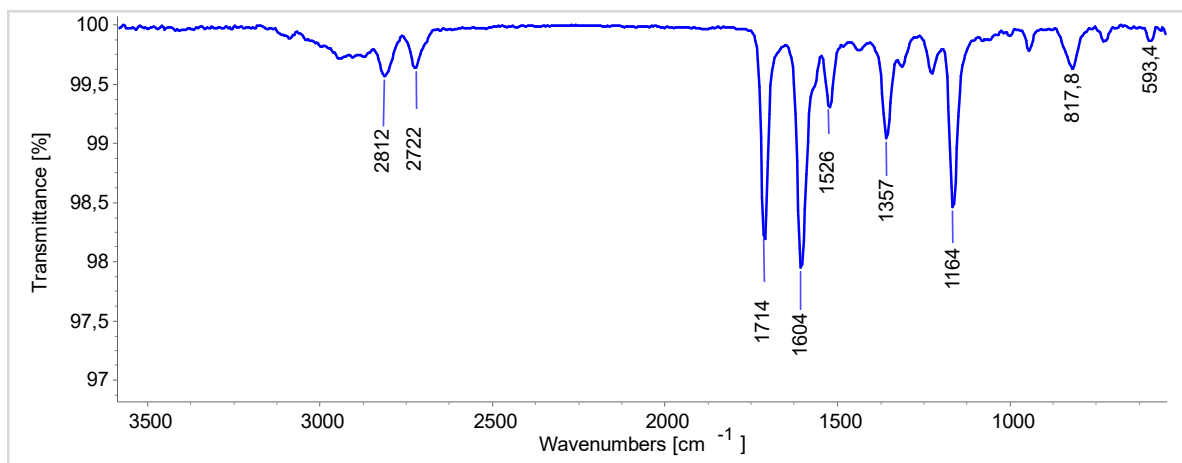
5.22. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_9H_{11}NO$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.22.a–d.



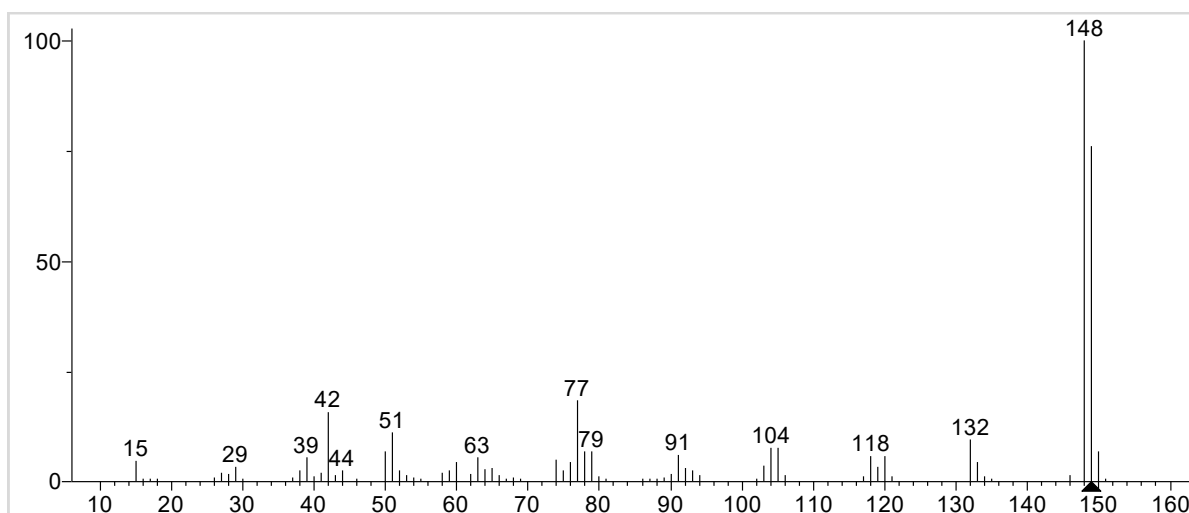
Obr. 5.22.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_{11}NO$



Obr. 5.22.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_9H_{11}NO$

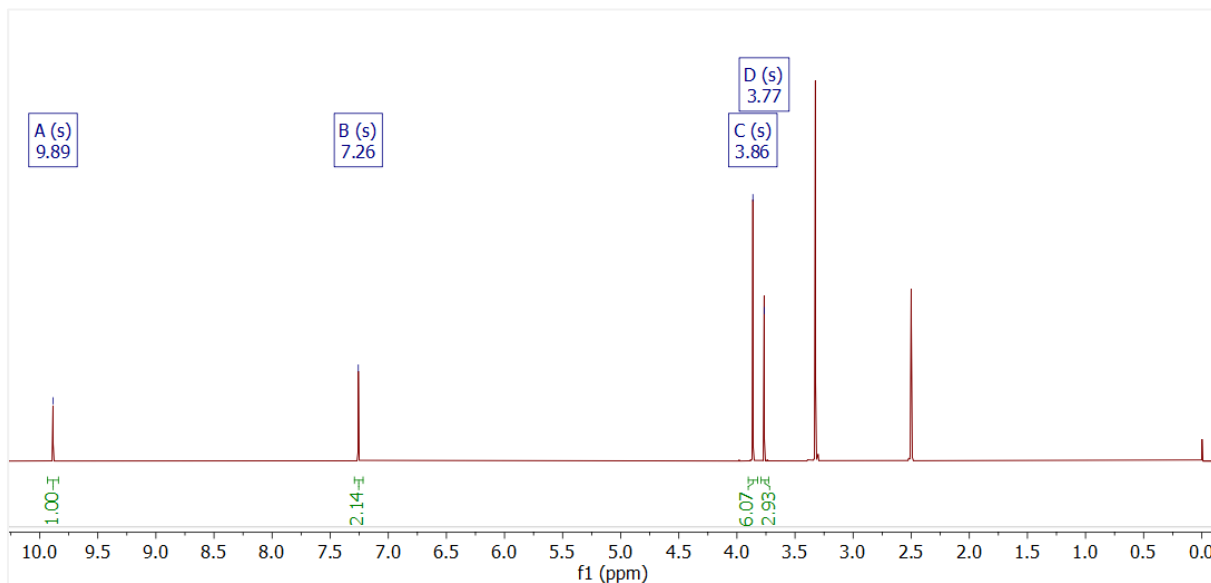


Obr. 5.22.c) IČ NMR zlúčeniny so sumárnym vzorcom C₉H₁₁NO

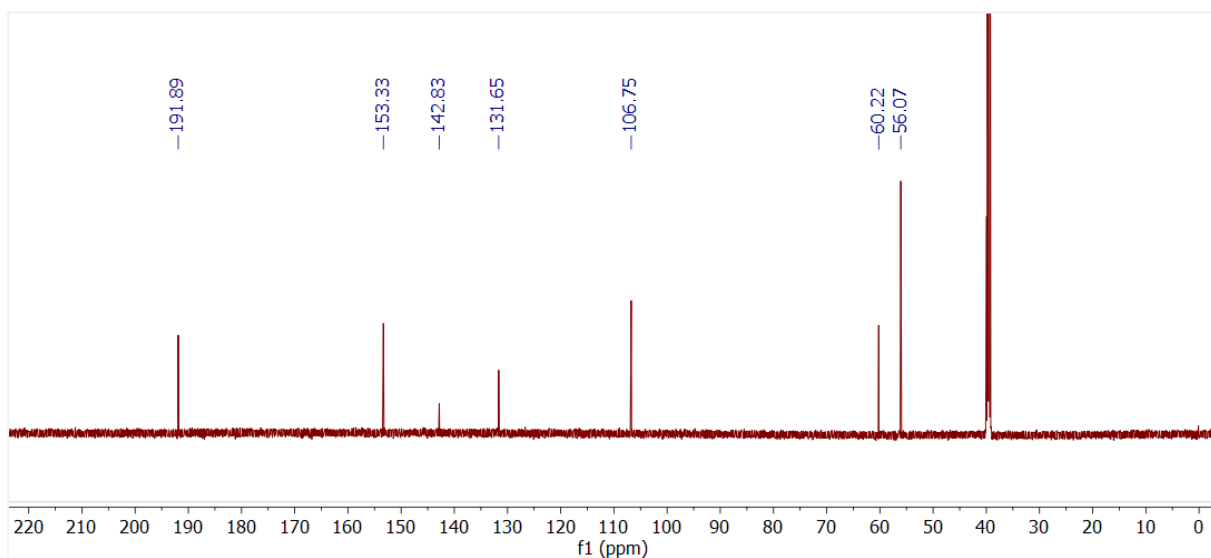


Obr. 5.22.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C₉H₁₁NO

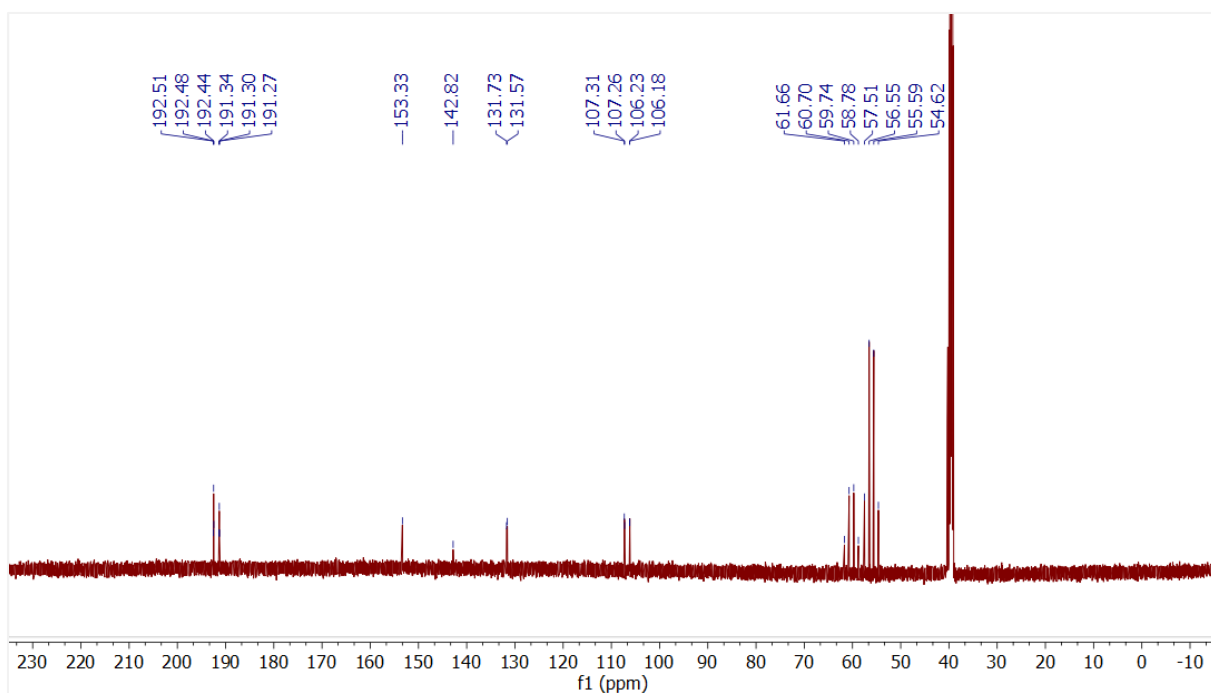
5.23. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_{10}H_{12}O_4$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.23.a–e.



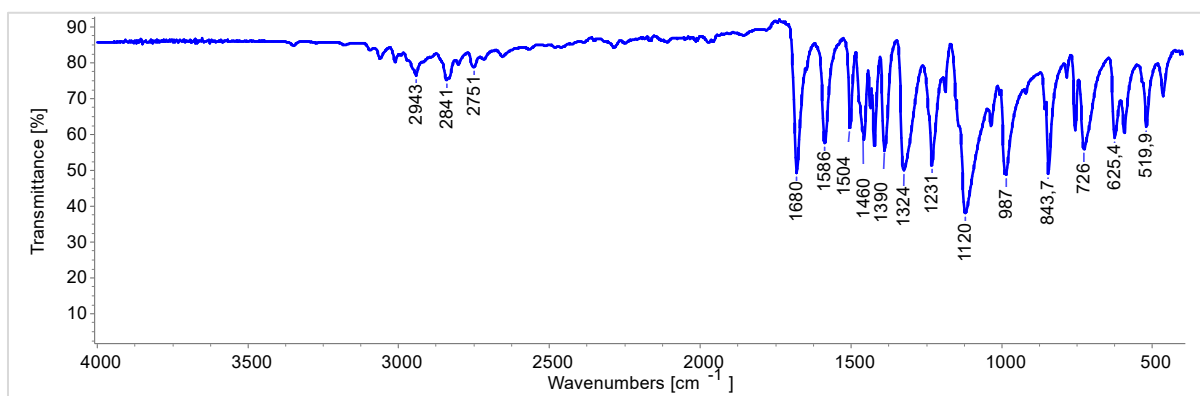
Obr. 5.23.a) 1H NMR spektrum (600 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_{10}H_{12}O_4$



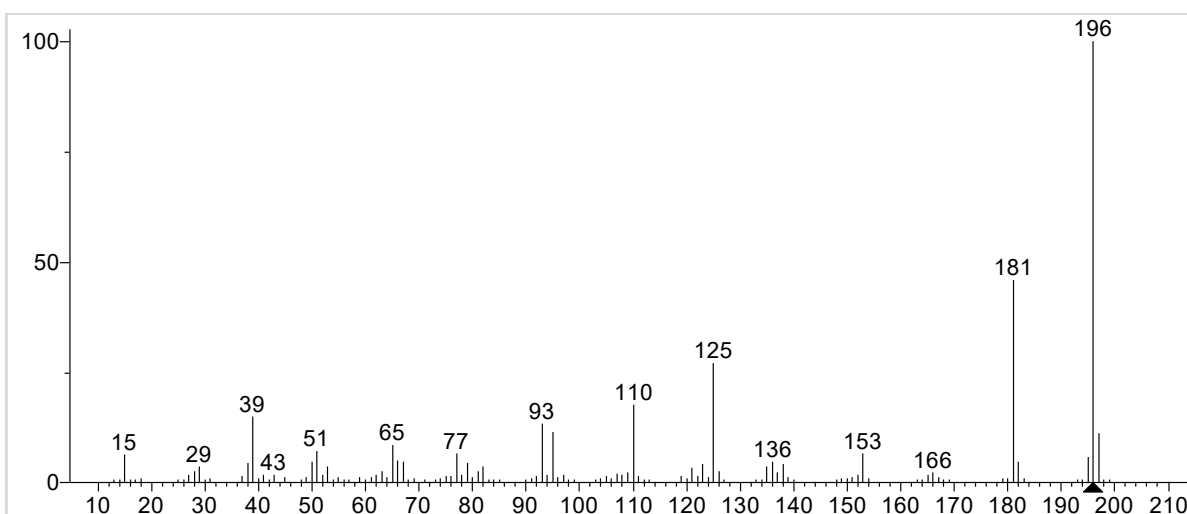
Obr. 5.23.b) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_{10}H_{12}O_4$



Obr. 5.23.c) ^{13}C NMR spektrum bez dekaplingu vodíkov (151 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$

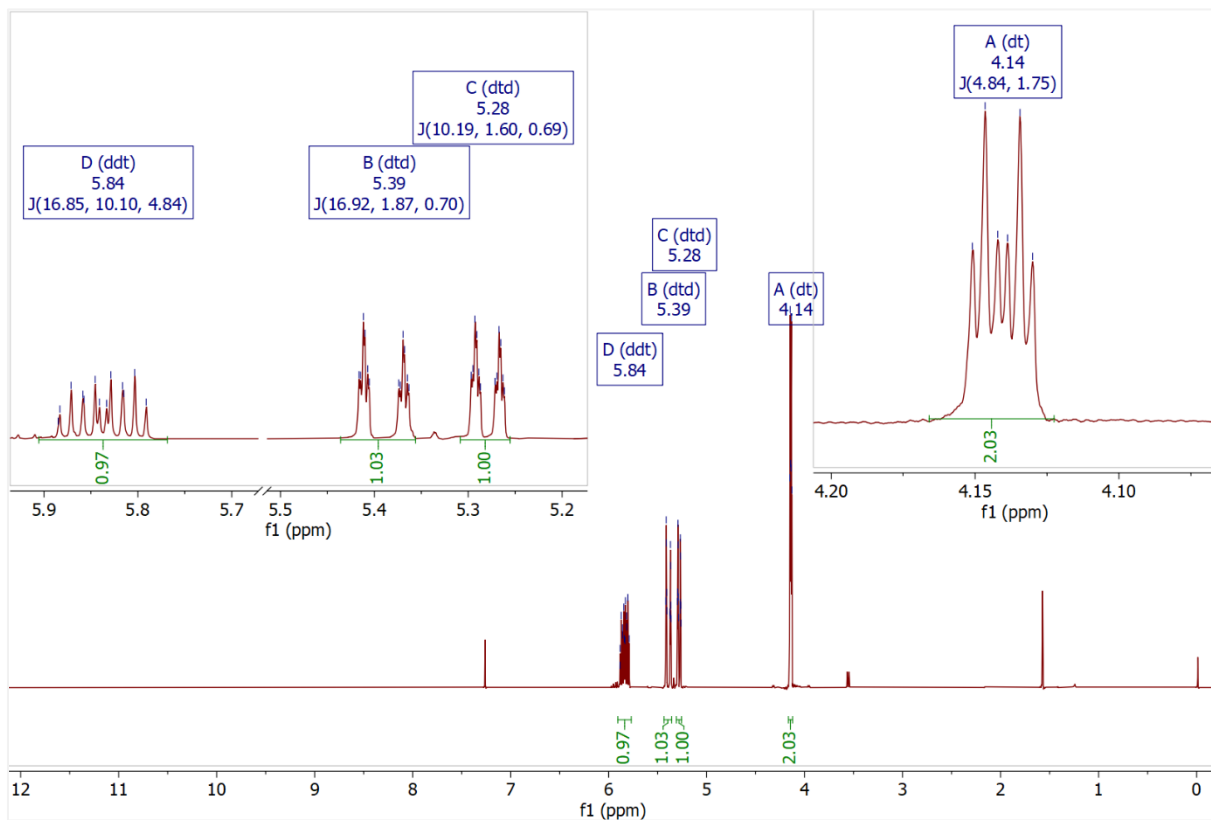


Obr. 5.23.d) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$

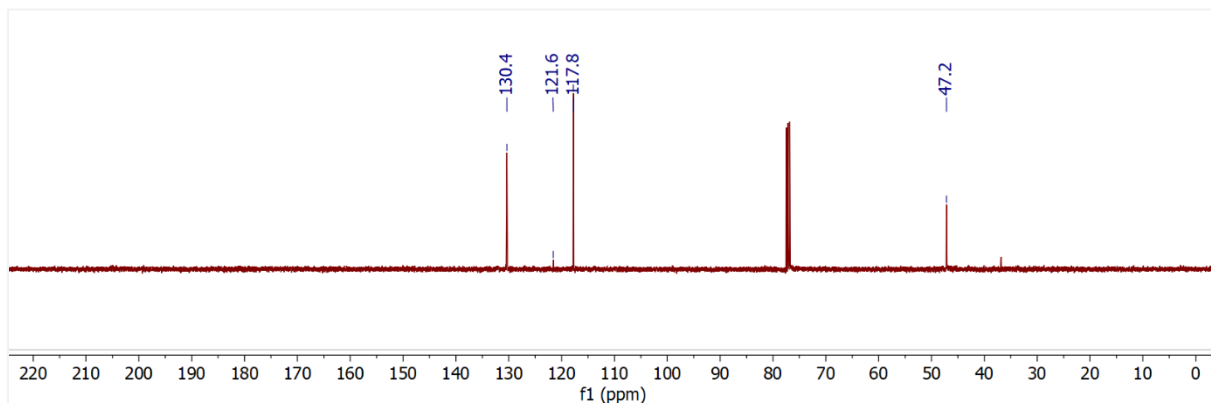


Obr. 5.23.e) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$

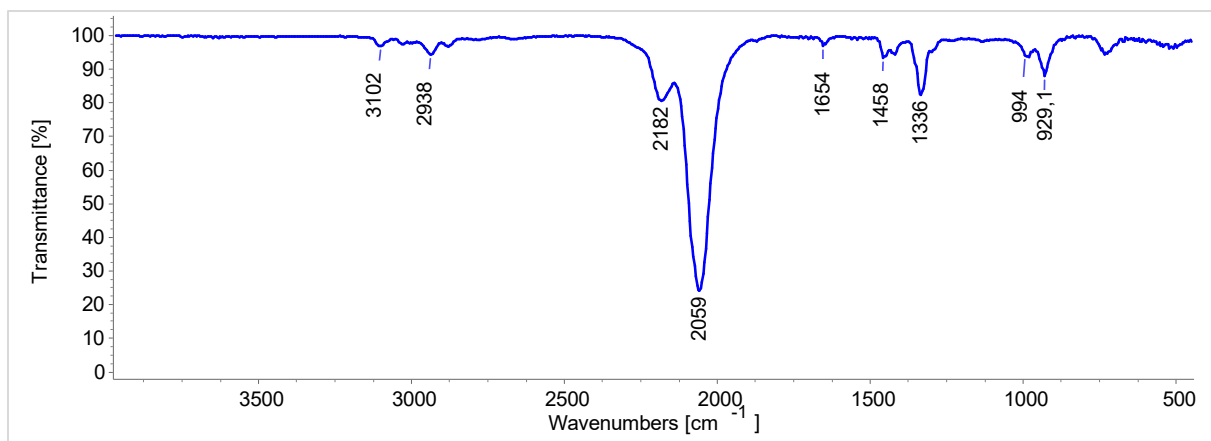
5.24. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom C_4H_5NS na základe uvedených spektier, Obrázok 5.24.a–d.



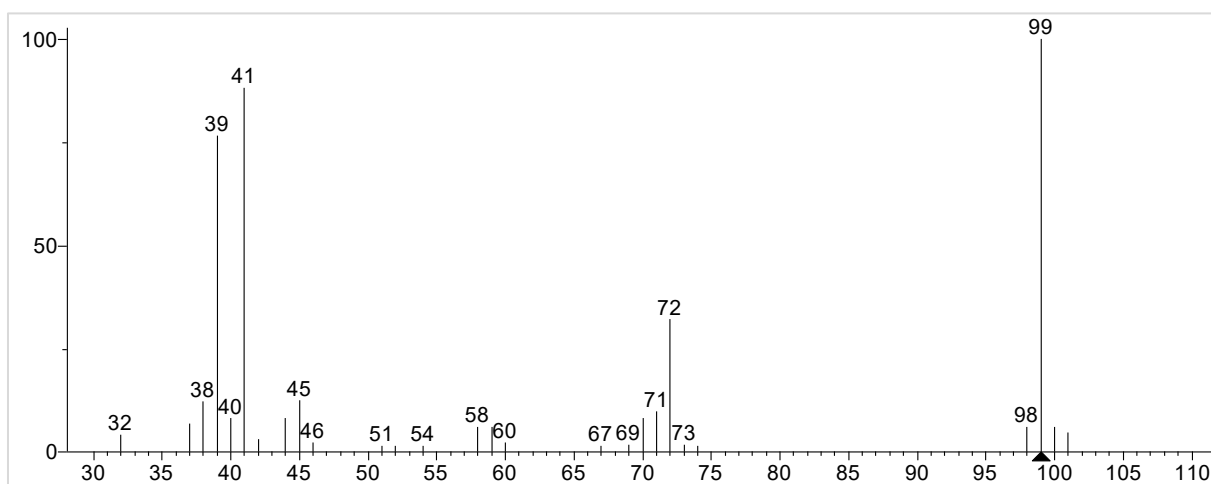
Obr. 5.24.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_4H_5NS



Obr. 5.24.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_4H_5NS

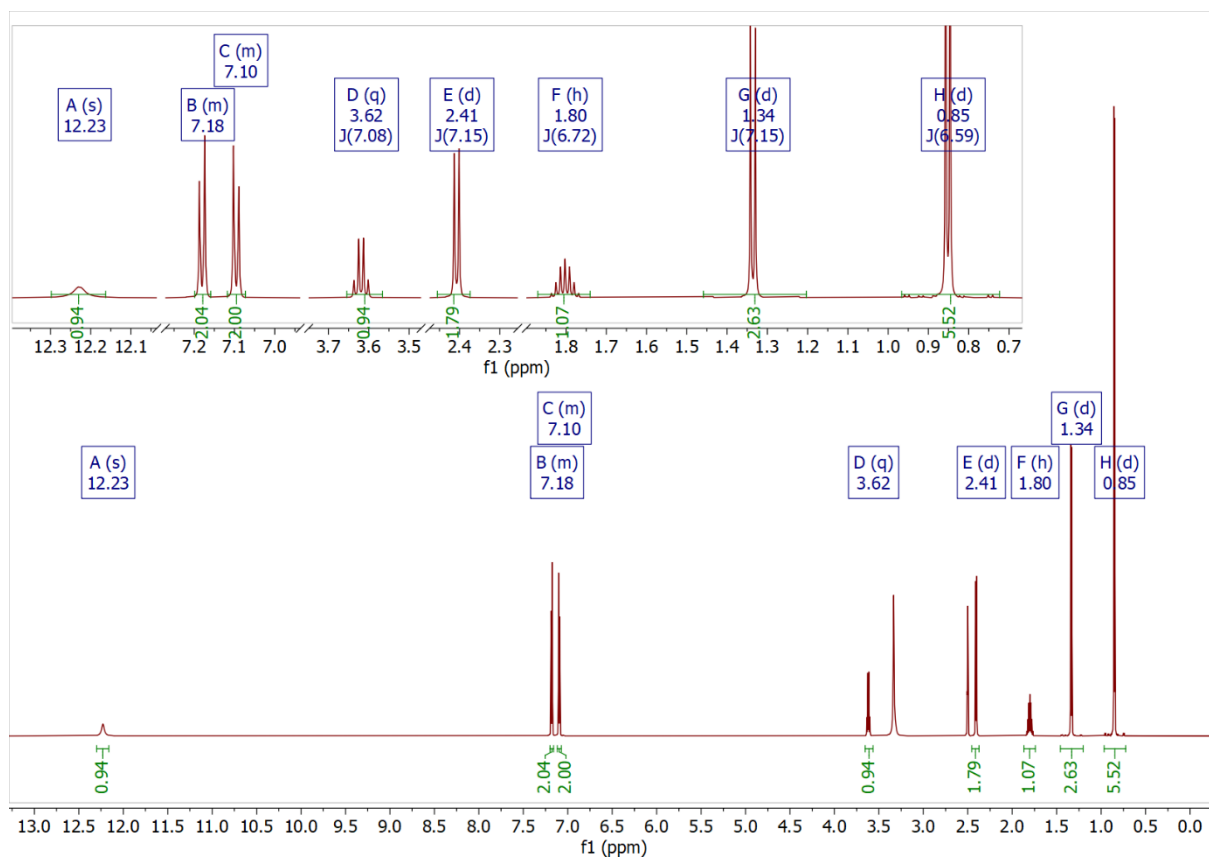


Obr. 5.24.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C₄H₅NS

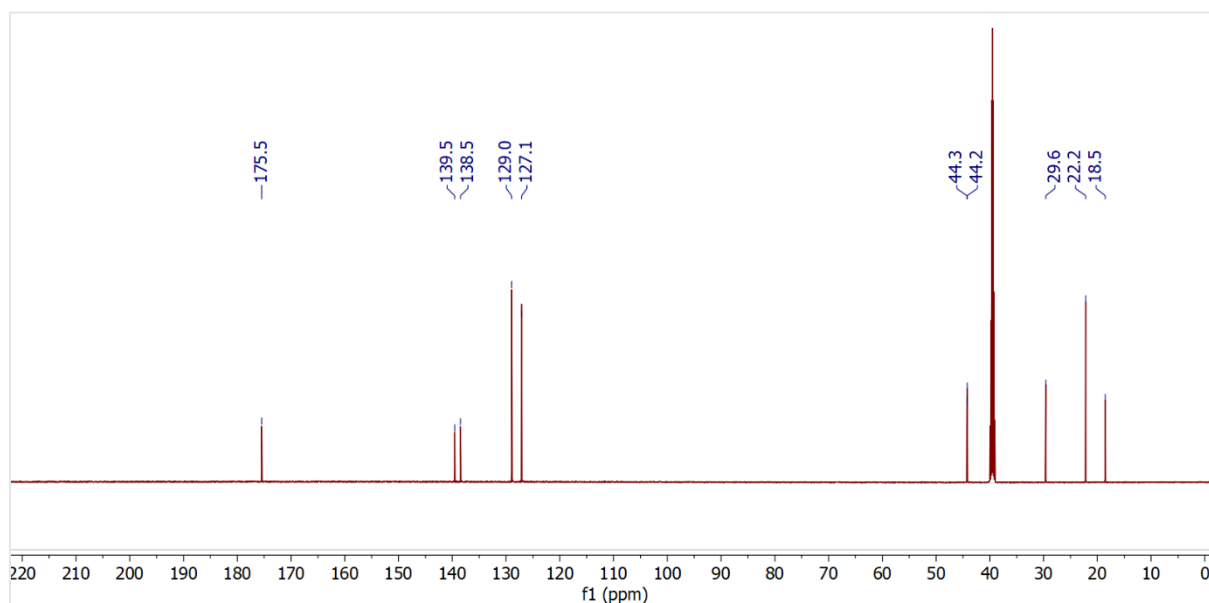


Obr. 5.24.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom C₄H₅NS

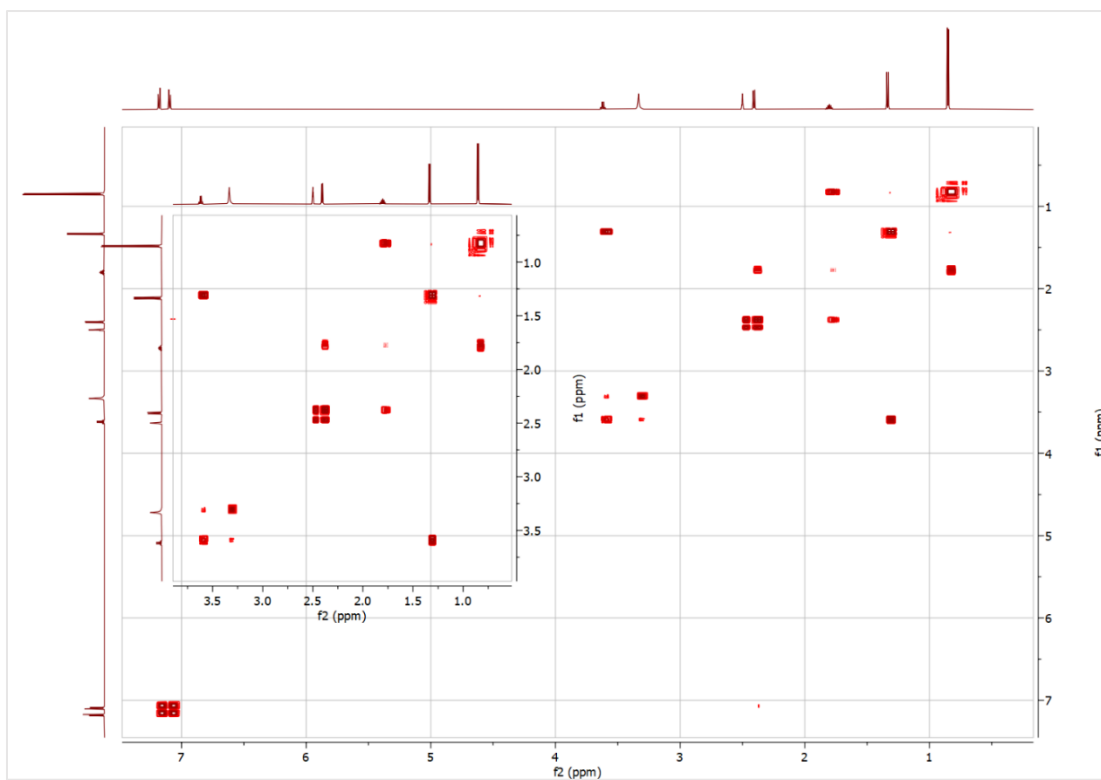
5.25. Určte štruktúru známeho, najpredávanejšieho nesteroidového antiflogistika/analgetika so sumárnym vzorcom $C_{13}H_{18}O_2$ pomocou uvedených spektier, Obrázok 5.25.a–g.



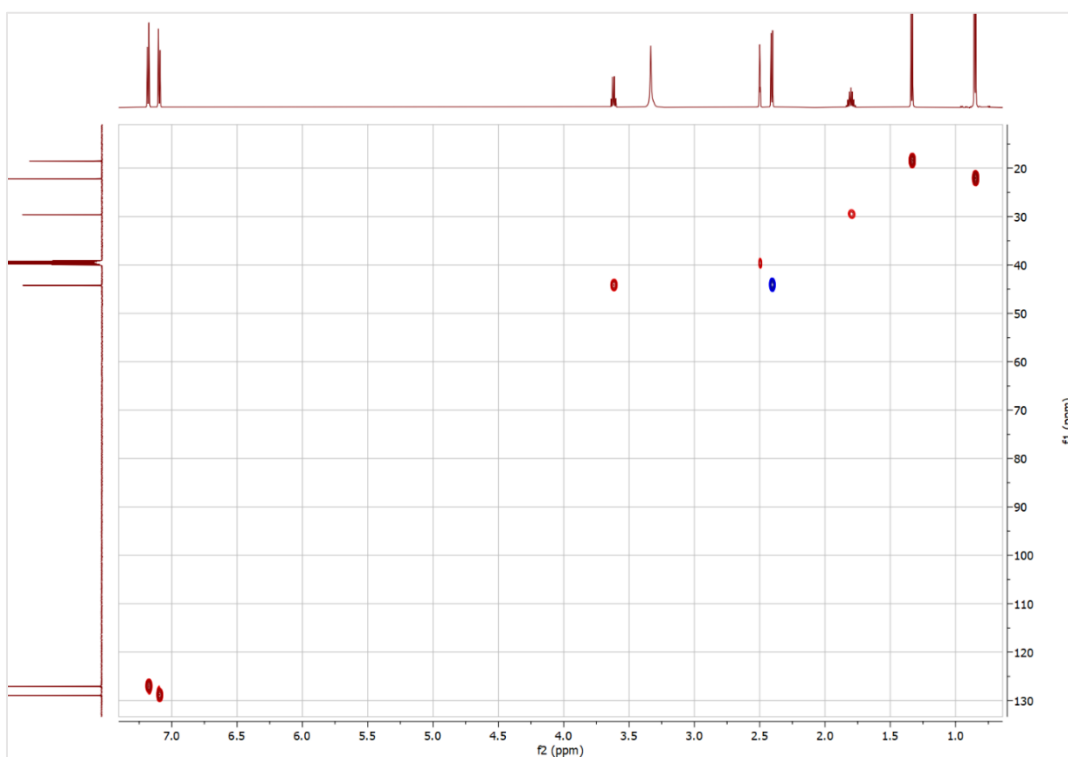
Obr. 5.25.a) 1H NMR spektrum (600 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_{13}H_{18}O_2$



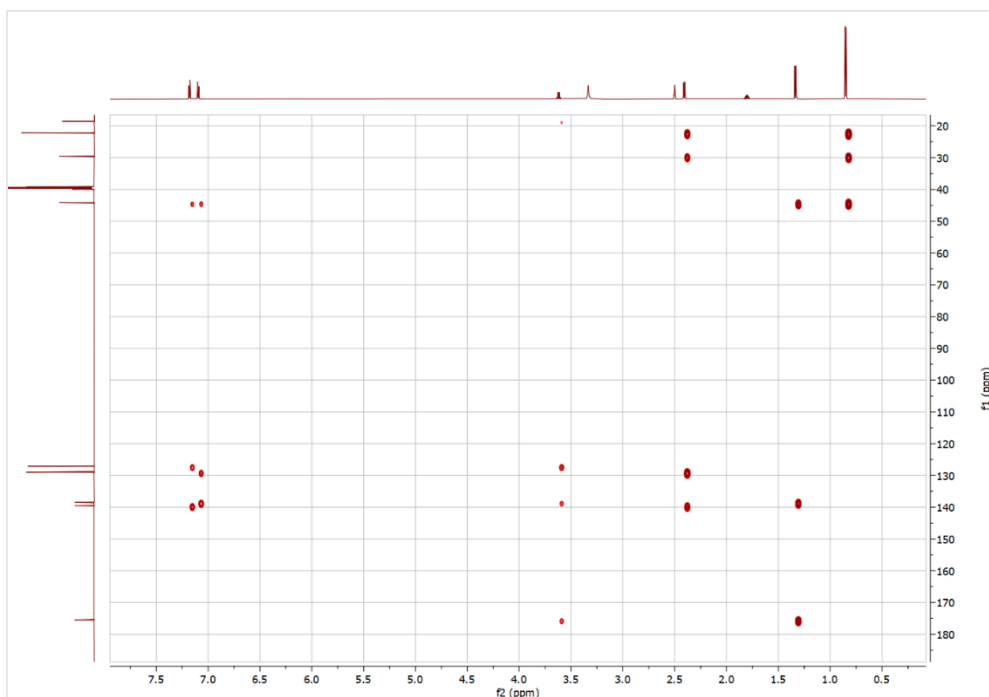
Obr. 5.25.b) ^{13}C NMR spektrum (151 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_{13}H_{18}O_2$



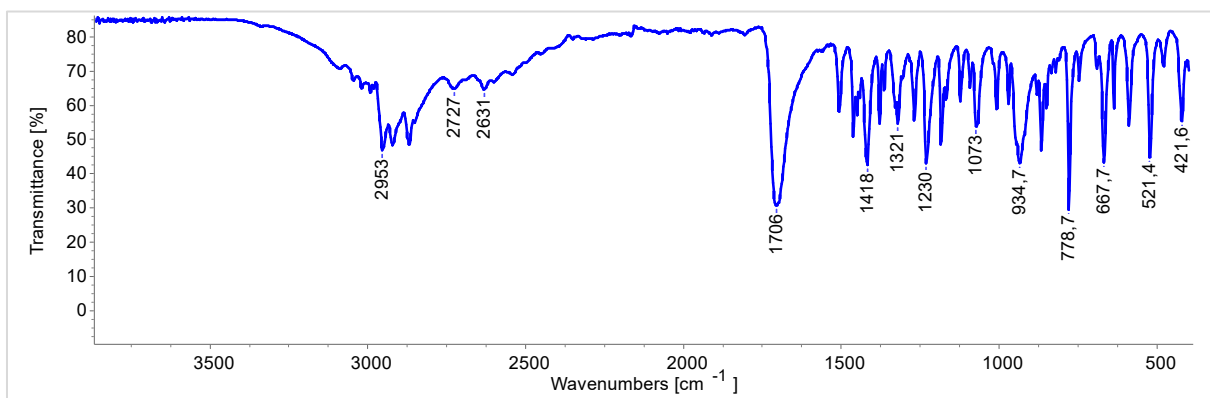
Obr. 5.25.c) $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - COSY spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$



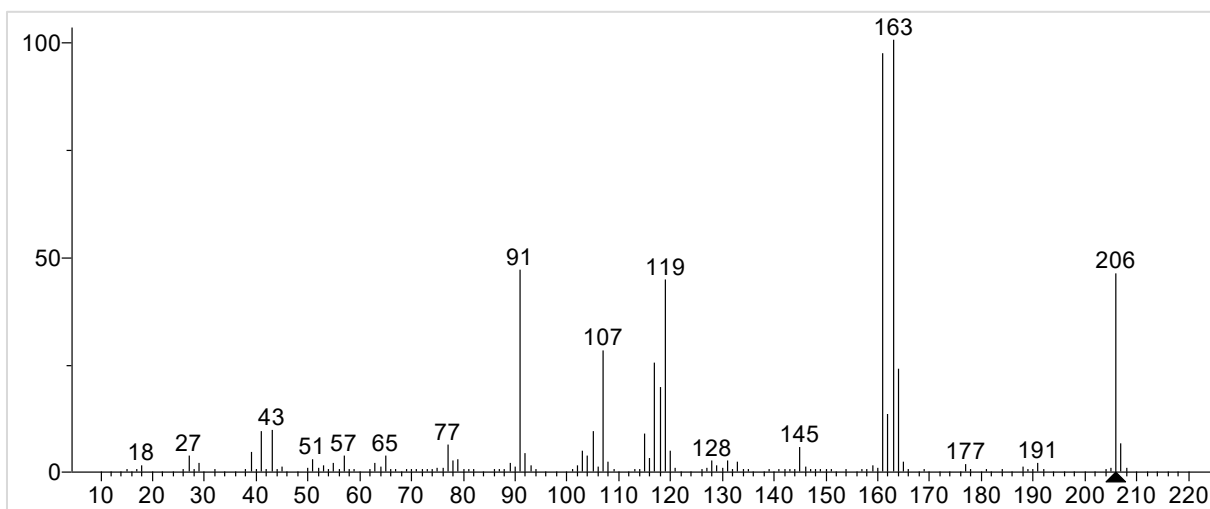
Obr. 5.25.d) $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - HSQC spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$



Obr. 5.25.e) $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - HMBC spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$

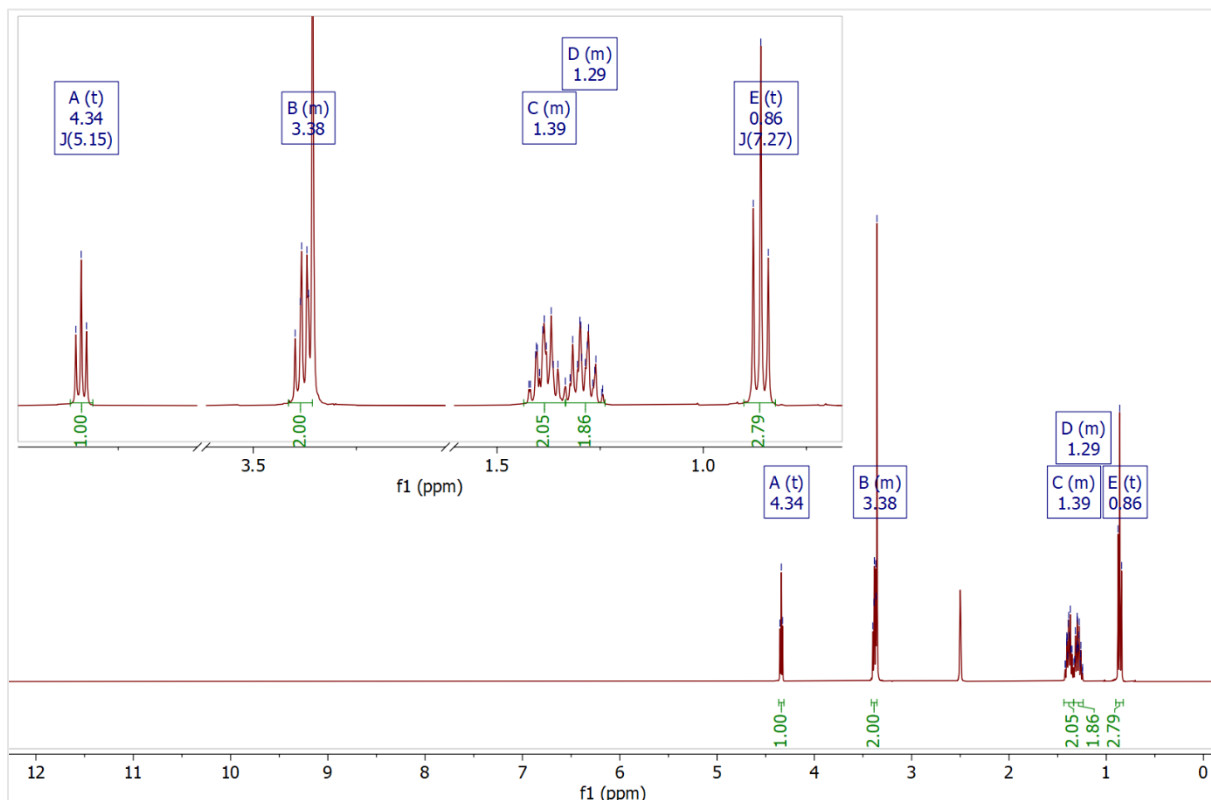


Obr. 5.25.f) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$

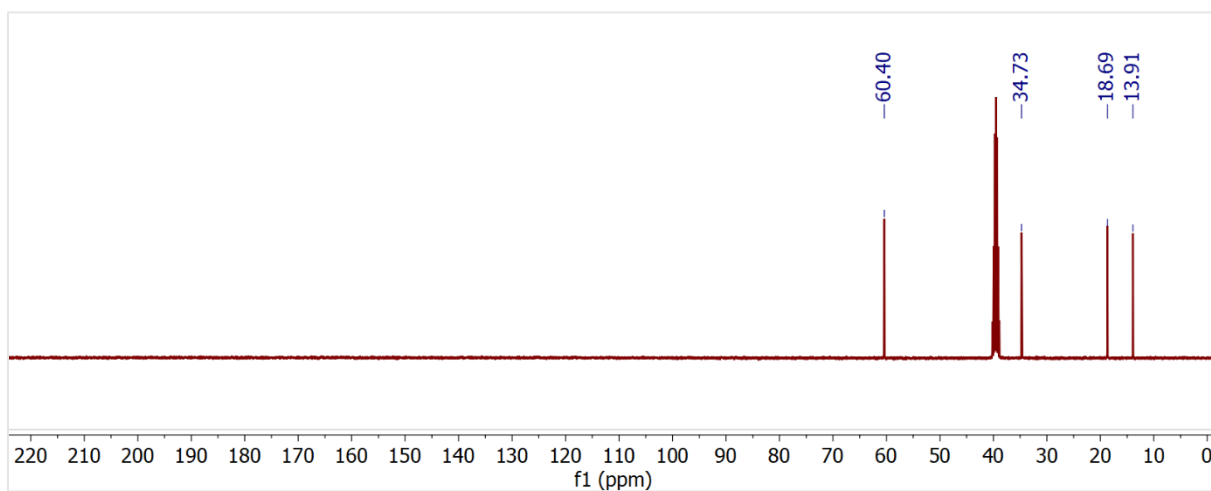


Obr. 5.25.g) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$

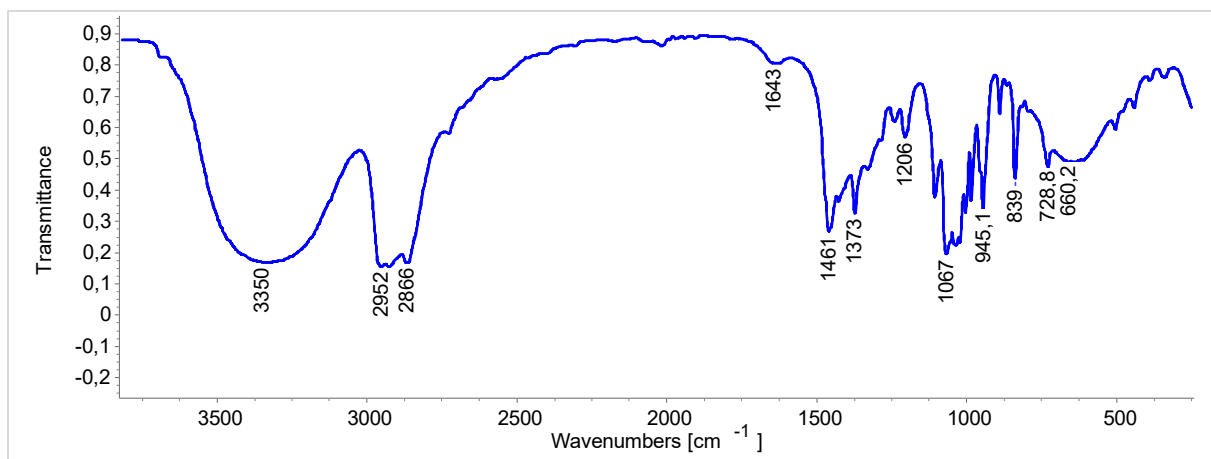
5.26. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_4H_{10}O$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.26.a–d.



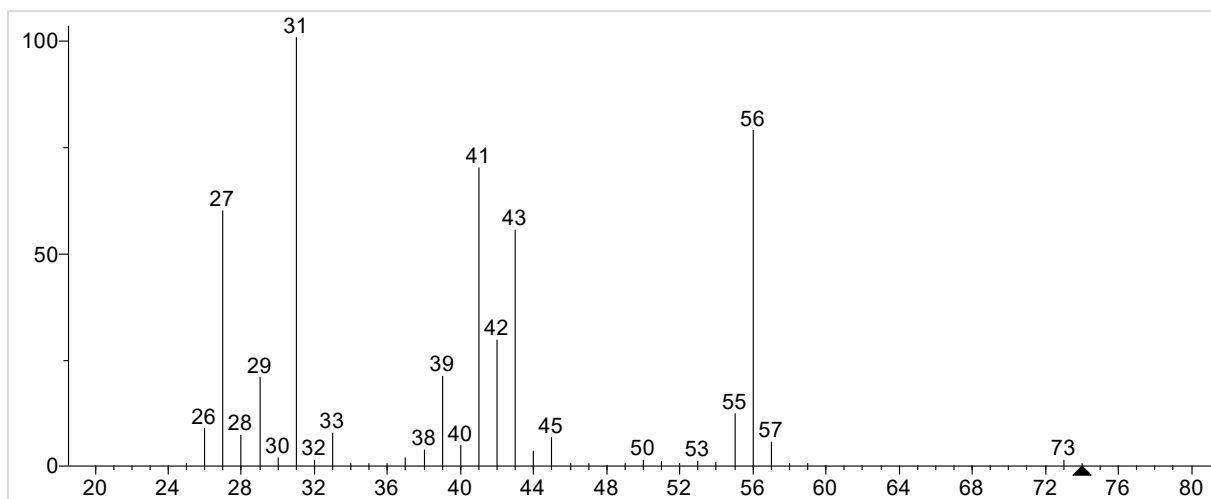
Obr. 5.26.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_4H_{10}O$



Obr. 5.26.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_4H_{10}O$

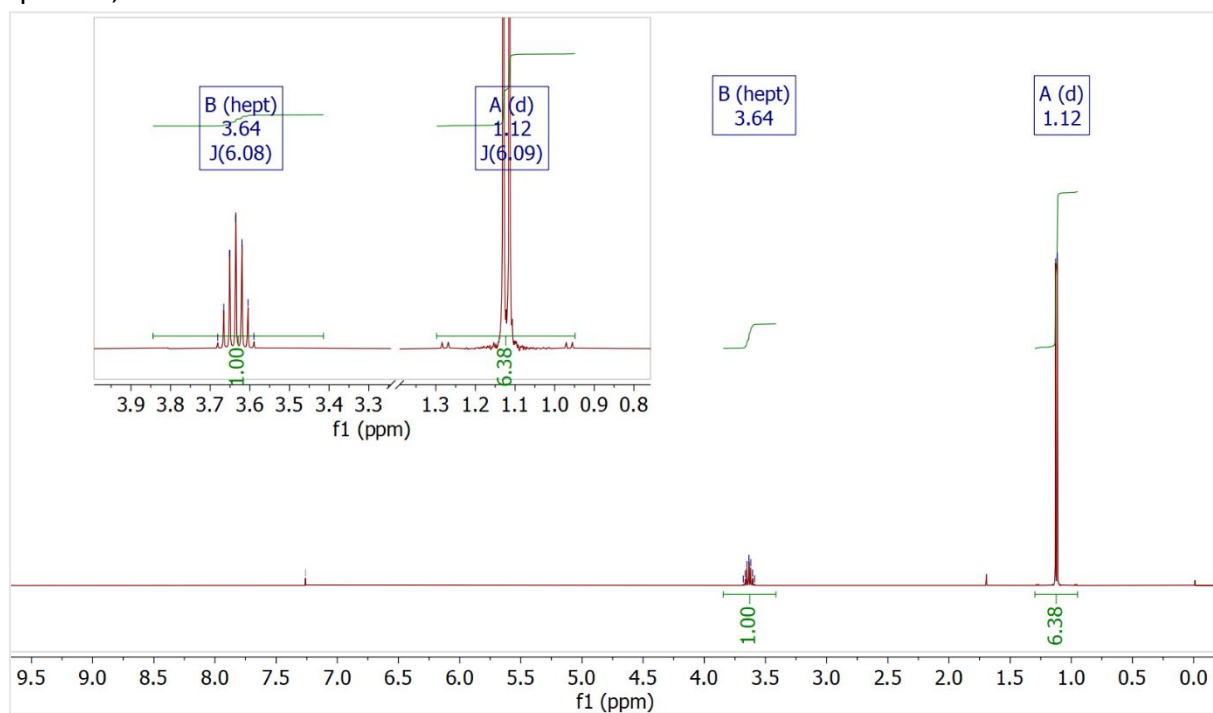


Obr. 5.26.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_4H_{10}O$

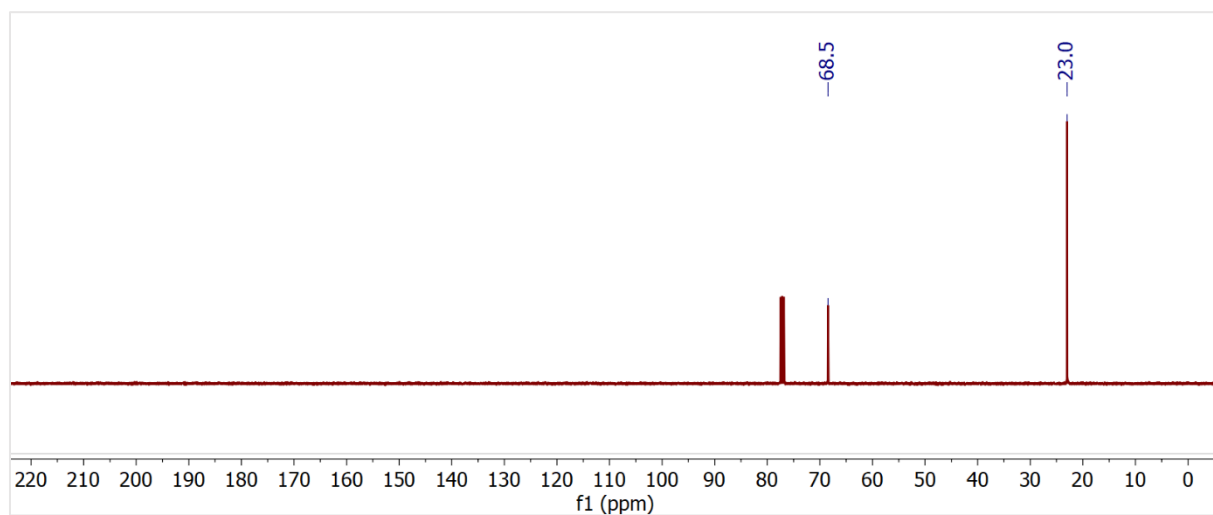


Obr. 5.26.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_4H_{10}O$

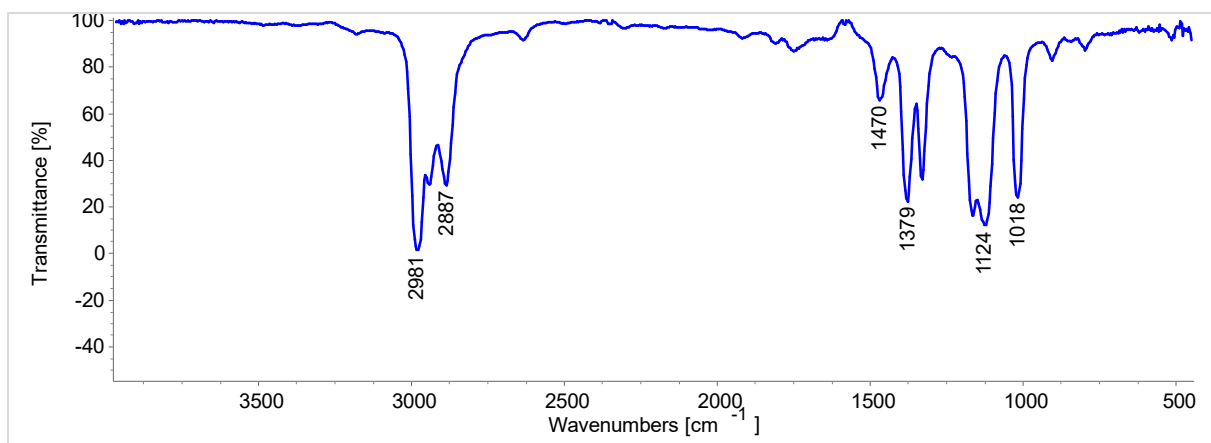
5.27. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_6H_{14}O$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.27.a–d.



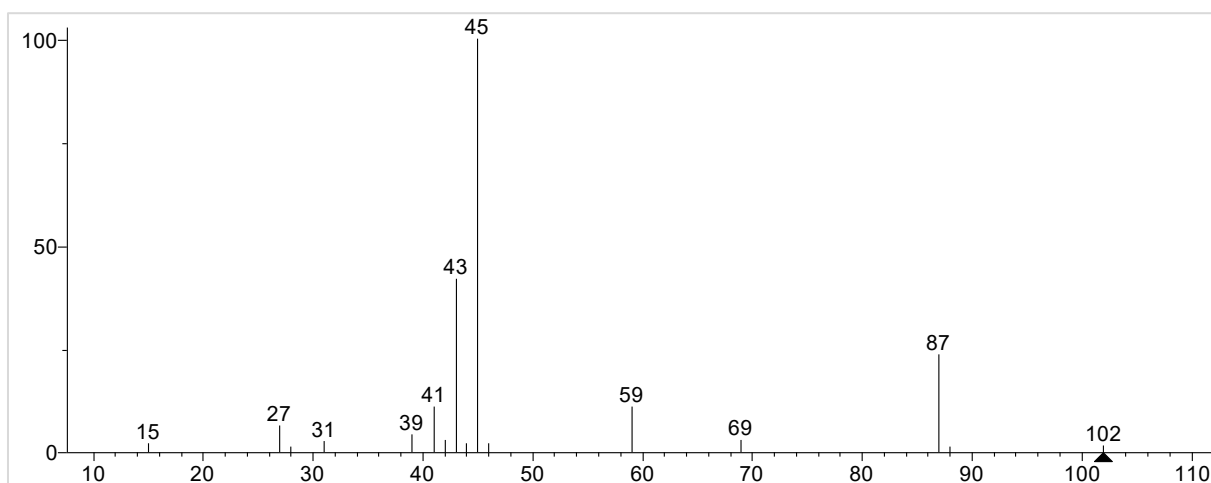
Obr. 5.27.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_6H_{14}O$



Obr. 5.27.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_6H_{14}O$

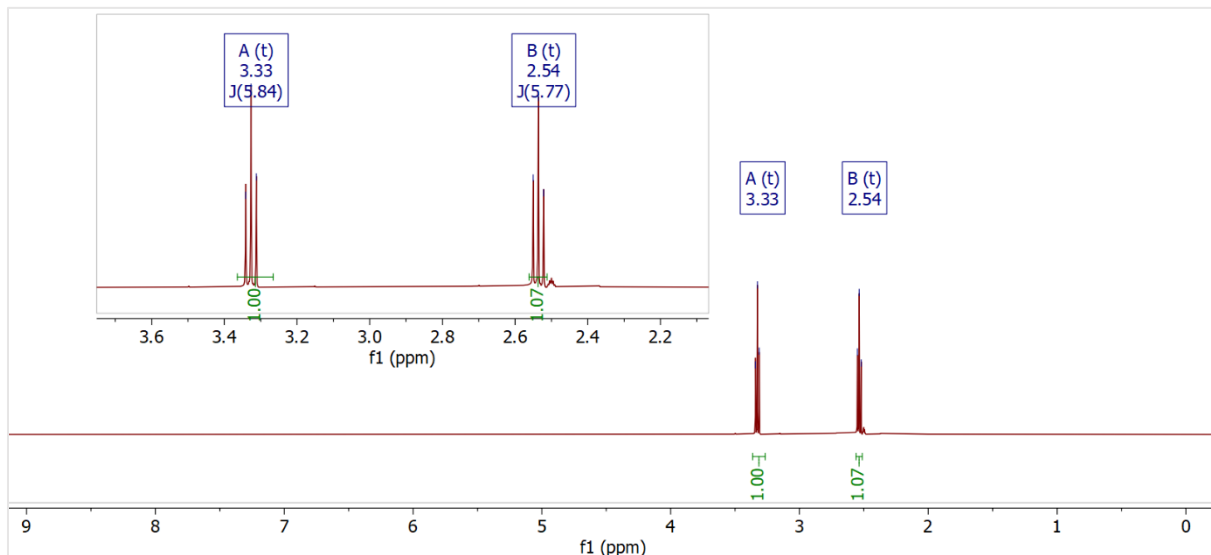


Obr. 5.27.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$

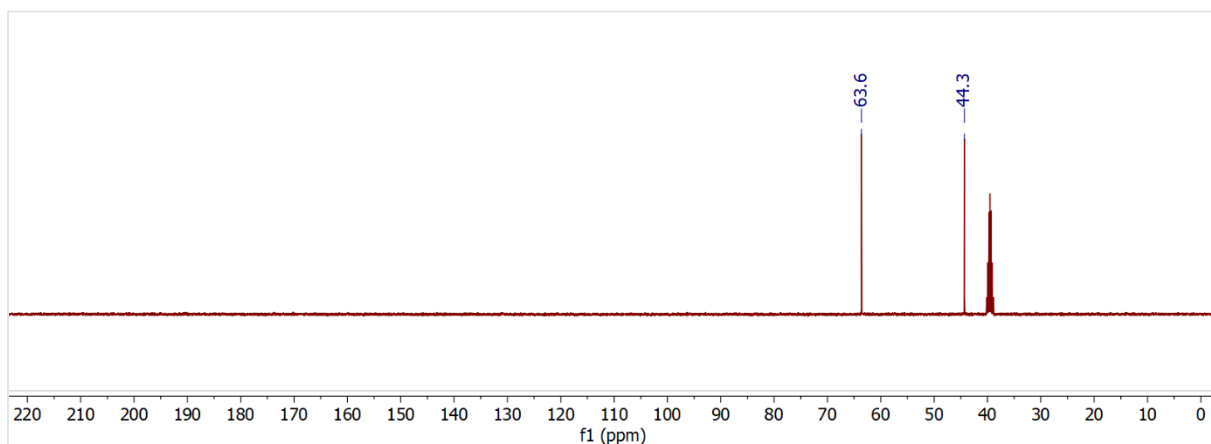


Obr. 5.27.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$

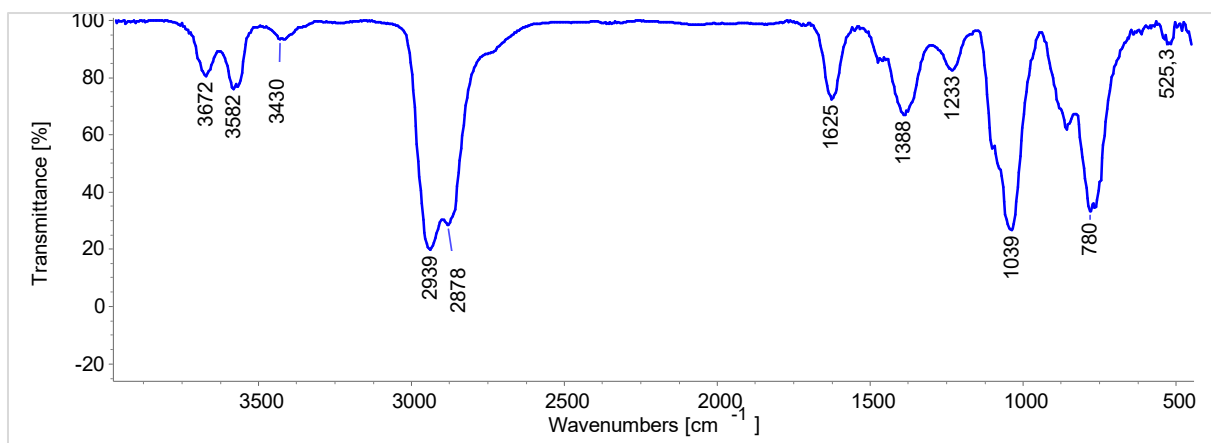
5.28. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom C_2H_7NO na základe uvedených spektier, Obrázok 5.28.a–d. Zohľadnite fakt, že protóny viazané na heteroatómoch (O, N, S) sa v 1H NMR spektre často nepozorujú alebo majú široké signály v dôsledku rýchlej protónovej výmeny s rozpúšťadlom alebo medzi molekulami.



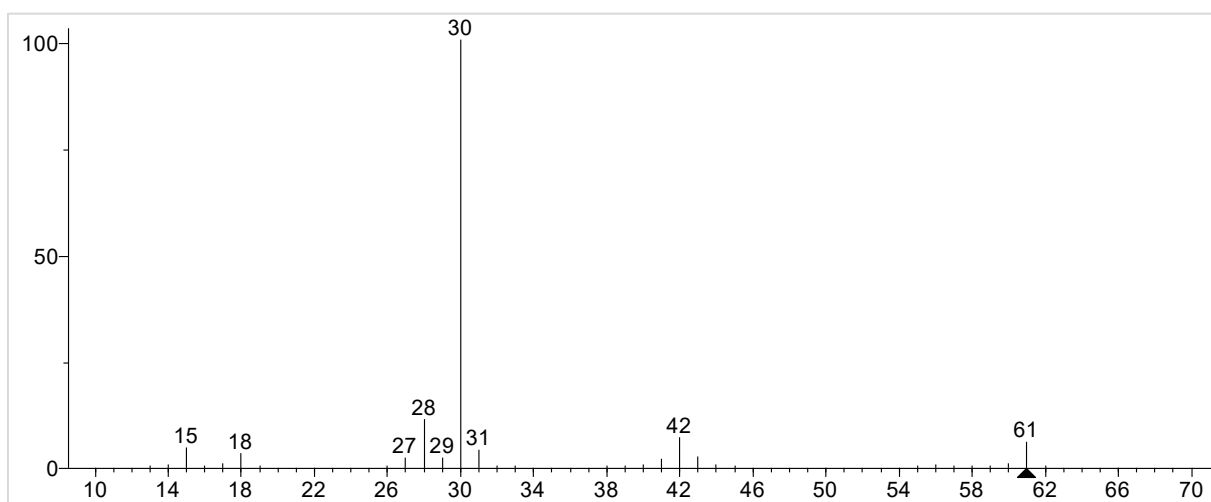
Obr. 5.28.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_2H_7NO



Obr. 5.28.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom C_2H_7NO

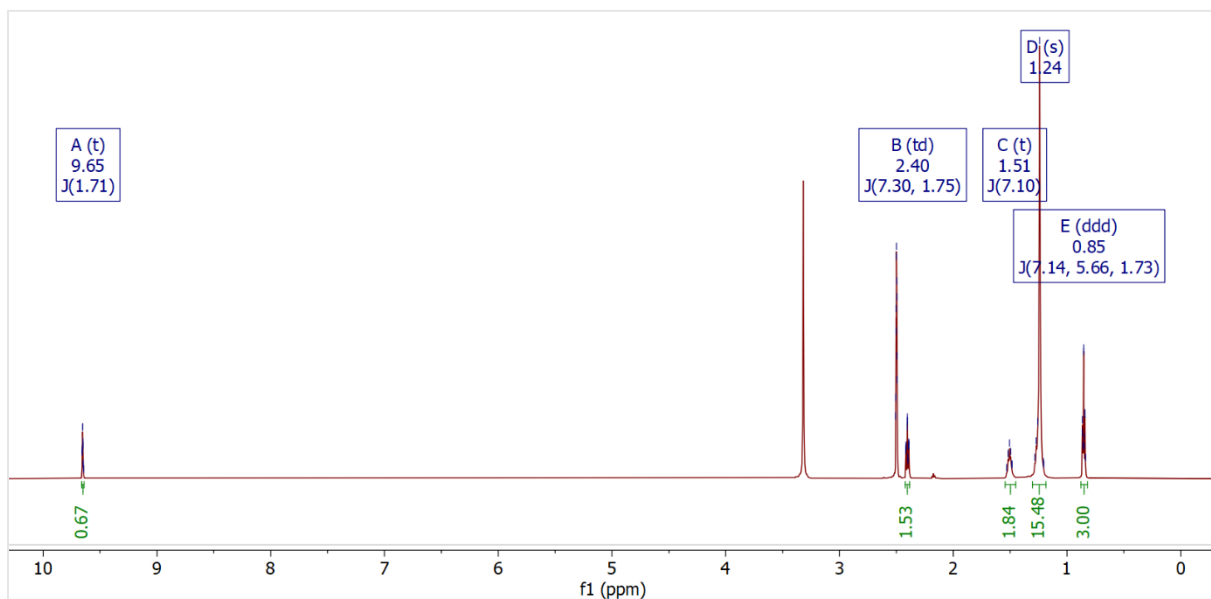


Obr. 5.28.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$

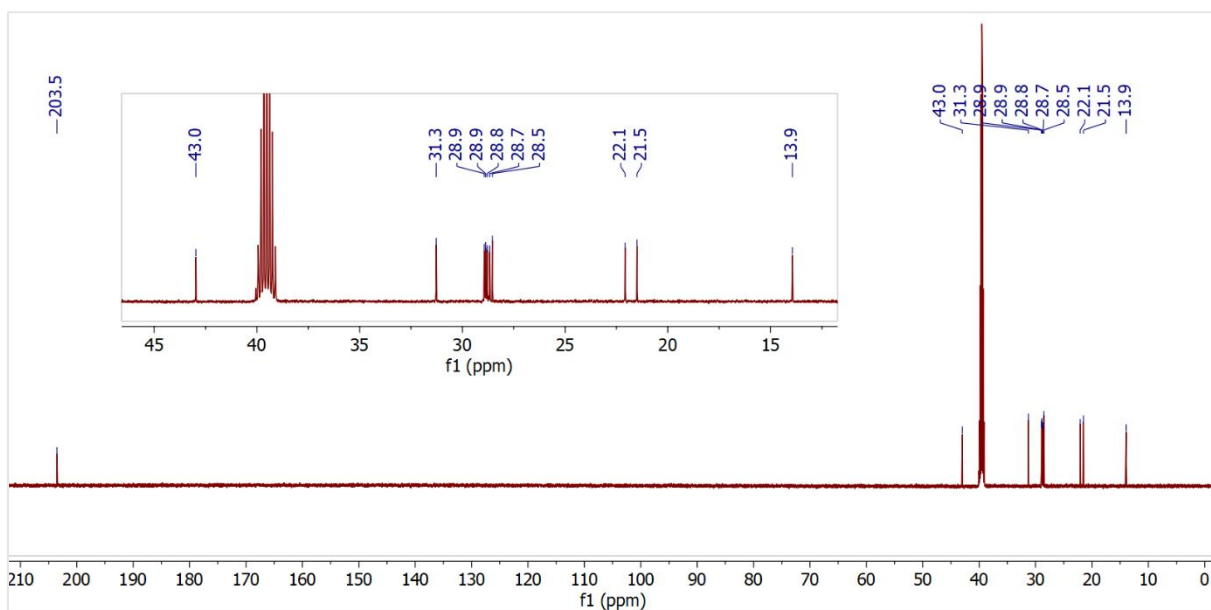


Obr. 5.28.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$

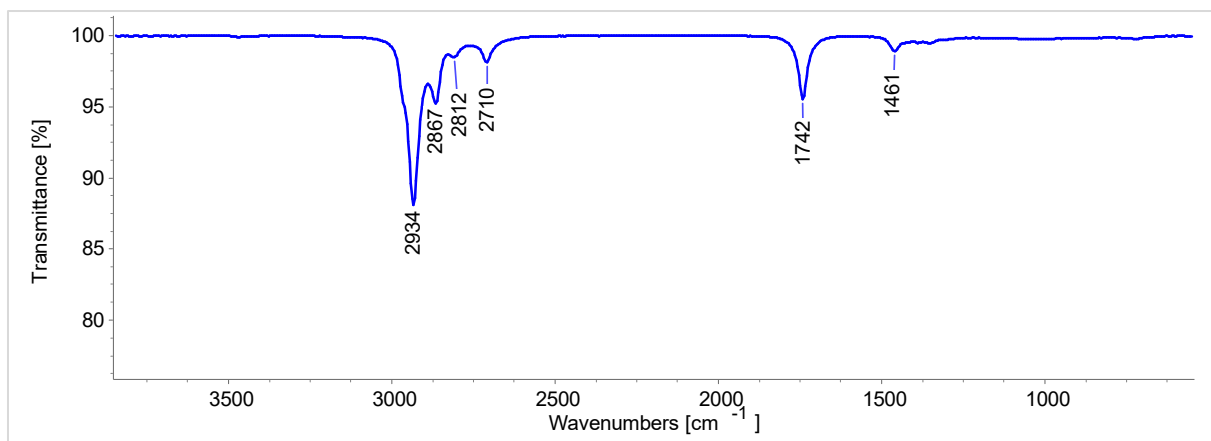
5.29. Určte štruktúru neznámej látky so sumárnym vzorcom $C_{11}H_{22}O$ na základe uvedených spektier, Obrázok 5.28.a–d.



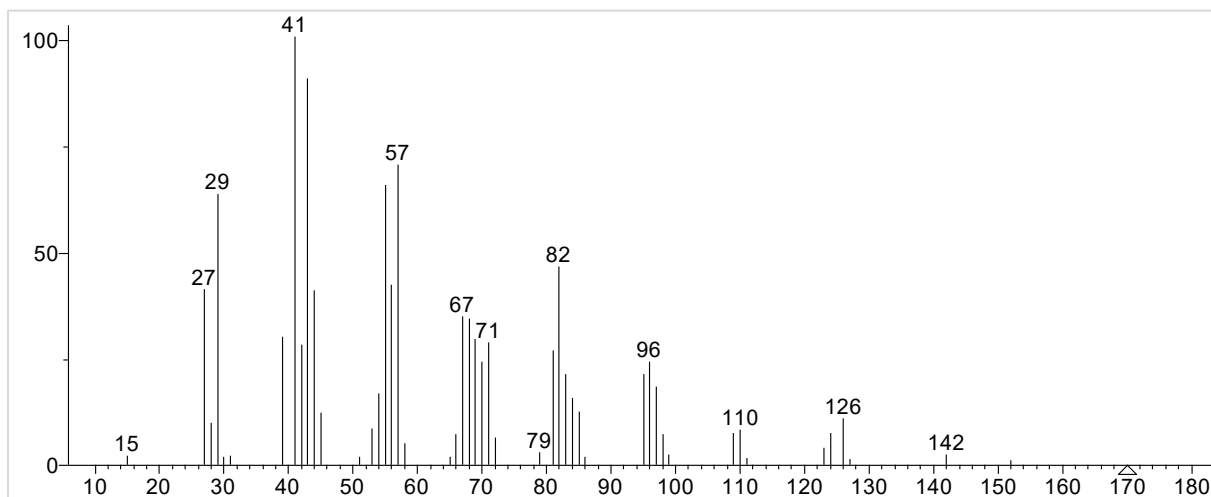
Obr. 5.29.a) 1H NMR spektrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_{11}H_{22}O$



Obr. 5.29.b) ^{13}C NMR spektrum (101 MHz, $DMSO-d_6$) zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_{11}H_{22}O$



Obr. 5.29.c) IČ spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$



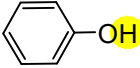
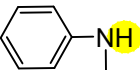
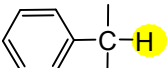
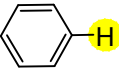
Obr. 5.29.d) MS spektrum zlúčeniny so sumárnym vzorcom $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$

6 Tabuľky

Tabuľka 1. Gyromagnetické pomery, rezonančné frekvencie NMR (pri magnetickej indukcii 11,7 T) a prirodzené zastúpenie vybraných nuklidov

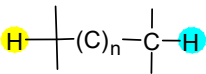
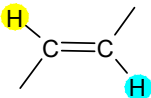
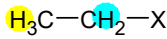
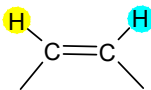
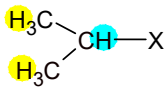
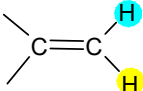
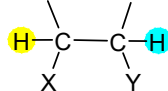
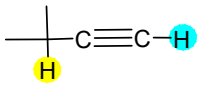
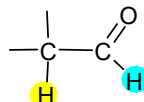
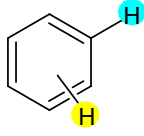
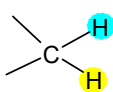
Nuklid	$\gamma \times 10^7 \text{ (T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$\nu \text{ (MHz)}$	Prirodzené zastúpenie (%)
^1H	26,75	500,0	99,985
^2H	4,11	76,8	0,015
^{13}C	6,73	125,8	1,108
^{15}N	-2,71	50,6	0,37
^{17}O	-3,63	67,9	0,037
^{19}F	25,18	470,6	100,0
^{29}Si	-5,32	99,5	4,70
^{31}P	10,84	202,6	100,0

Tabuľka 2. Približné rozsahy chemických posunov (v ppm) pre vybrané typy protónov v ^1H NMR spektre

štruktúrny typ	$\delta \text{ (ppm)}$	štruktúrny typ	$\delta \text{ (ppm)}$	štruktúrny typ	$\delta \text{ (ppm)}$
$\text{R}-\text{CH}_3$	0,7–1,3	$\text{I}-\text{C}-\text{H}$	2,0–4,0	$\text{R}-\text{SH}$	1,0–5,0
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	1,2–1,4	$\text{Br}-\text{C}-\text{H}$	2,7–4,1	$\text{R}-\text{NH}_2$	1,0–5,0
R_3CH	1,4–1,7	$\text{Cl}-\text{C}-\text{H}$	3,1–4,1	$\text{R}-\text{OH}$	1,0–5,0
$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	1,6–2,6	$\text{RO}-\text{C}-\text{H}$	3,2–3,8		4,0–7,0
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	2,1–2,5	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}-\text{H}$	3,5–4,8		3,0–5,0
$\text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	2,1–2,6	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}-\text{H}$	4,1–4,3	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{R}$	5,0–9,0
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2,1–3,0	$\text{F}-\text{C}-\text{H}$	4,2–4,8		
	2,3–2,7	$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4,5–6,5	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	11,0–12,0
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1,7–2,7		6,5–8,0		
$\text{R}-\text{N}(\text{C})-\text{C}-\text{H}$	2,2–2,9	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	9,0–10,0		
$\text{R}-\text{S}-\text{C}-\text{H}$	2,0–3,0				

R = alkyl, aryl

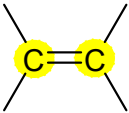
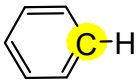
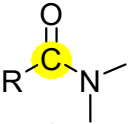
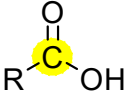
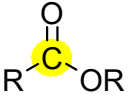
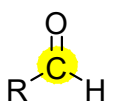
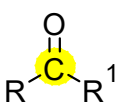
Tabuľka 3. Typické J_{HH} interakčné konštanty

štruktúrny typ	$J_{H,H}$ (Hz)	štruktúrny typ	$J_{H,H}$ (Hz)
	0 (pokiaľ nie je v rigídnej ideálnej orientácii)		12–18
	6–8		7–12
	5–7		0,5–3
	2–12 (závisí od dihedrálneho uhla a na povahe X a Y)		2–3
	0,5–3		<i>o</i> 6–9 <i>m</i> 1–3 <i>p</i> 0–1
	12–15 (musia byť diastereotrópne)		

Tabuľka 4. Štiepenie signálov, multiplicita a intezity čiar multipletu v závislosti od počtu susedných jadier so spinovým kvantovým číslom $I = 1/2$

počet susedov (n)	n + 1	multiplicita	skratka	relatívne intenzity čiar
0	1	singlet	s	1
1	2	dublet	d	1 1
2	3	triplet	t	1 2 1
3	4	kvartet	k	1 3 3 1
4	5	kvintet	kvint	1 4 6 4 1
5	6	sextet	sext	1 5 10 10 5 1
6	7	septet	sept	1 6 15 20 15 6 1
7	8	oktet	okt	1 7 21 35 35 21 7 1
8	9	nonet	non	1 8 28 56 70 56 28 8 1

Tabuľka 5. Približné rozsahy chemických posunov (v ppm) pre vybrané typy uhlíkov v ^{13}C NMR spektre

štruktúrny typ	δ (ppm)	štruktúrny typ	δ (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0		100–150
$\text{R}-\text{CH}_3$	8–30		110–170
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	15–55	$\text{C}=\text{N}$	150–170
R_3CH	20–60	$\text{C}\equiv\text{N}$	110–140
R_4C	30–50		155–185
$\text{I}-\text{C}$	-20–40		165–185
$\text{Br}-\text{C}$	25–65		165–185
$\text{Cl}-\text{C}$	35–80		190–220
$\text{O}-\text{C}$	40–80		190–220
$\text{N}-\text{C}$	30–65		

Tabuľka 6. Inkrementy substituentov na výpočet chemických posunov uhlíkových atómov ^{13}C substituovaných benzénov použitím výrazu $\delta = 128,5 + \sum S$ (ppm)

Substituent	$\Delta\delta$ (ipso)	$\Delta\delta$ (orto)	$\Delta\delta$ (meta)	$\Delta\delta$ (para)
NO_2	+19.9	-4.9	+1.1	+6.3
CHO	+8.1	+1.3	+0.6	+6.0
CO_2H	+1.1	+1.9	+0.1	+5.5
C(O)CH_3	+8.9	-0.1	+0.2	+4.7
CO_2CH_3	+1.9	+1.2	0	+4.5
CN	-16.0	+3.7	+0.8	+4.5
SO_2NH_2	+15.7	-2.8	+0.5	+3.4
C(O)NHCH_3	+6.2	-1.5	0	+2.8
$\text{C}\equiv\text{CH}$	-6.2	+3.7	-0.1	+0.3
$\text{CH}=\text{CH}_2$	+9.3	-2.2	+0.1	-0.6
CH_2OH	+12.5	-1.5	0	-1.0
C_6H_5	+12.5	-1.6	0	-1.5
Br	-5.9	+3.1	+1.6	-1.5
Cl	+6.0	+0.3	+1.4	-1.9
izopropyl	+20.4	-2.0	-0.1	-2.6
O(CO)CH_3	+22.6	-6.7	+1.1	-2.6
CH_2CH_3	+15.8	-0.5	0	-2.7
SH	+2.4	+0.6	+1	-2.9
CH_3	+9.5	+0.7	-0.1	-3.0
<i>tert</i> -butyl	+22.6	-3.0	-0.3	-3.0
SCH_3	+10.1	-1.8	+0.4	-3.5
F	+34.7	-12.9	+1.7	-4.2
NHC(O)CH_3	+9.8	-8.0	+0.4	-4.2
OH	+26.7	-12.9	+1.4	-7.3
OCH_3	+31.3	-14.4	+1.1	-7.6
NH_2	+18.1	-13.3	+0.9	-10.0
$\text{N(CH}_2\text{CH}_3)_2$	+19.4	-16.4	+0.9	-12.9

Tabuľka 7. Inkrementy substituentov na výpočet chemických posunov protónov substituovaných benzénov použitím výrazu $\delta = 7,28 + \sum S$ (ppm)

Substituent	$\Delta\delta$ (orto)	$\Delta\delta$ (meta)	$\Delta\delta$ (para)
NO ₂	+0.91	+0.24	+0.37
CO ₂ H	+0.84	+0.17	+0.34
CO ₂ CH ₃	+0.74	+0.22	+0.34
C(O)CH ₃	+0.66	+0.17	+0.20
C(O)NH ₂	+0.65	+0.19	+0.25
C(O)H	+0.59	+0.23	+0.33
SO ₂ NH ₂	+0.57	+0.30	+0.30
CN	+0.33	+0.16	+0.27
C ₆ H ₅	+0.31	+0.16	+0.07
Br	+0.16	-0.11	-0.07
F	-0.25	+0.03	-0.15
Cl	-0.05	-0.11	-0.17
CH ₂ =CH	-0.07	-0.02	-0.06
SH	-0.08	-0.09	-0.19
CH ₃	-0.16	-0.09	-0.18
<i>tert</i> -butyl	+0.02	-0.09	-0.20
NHC(O)CH ₃	+0.21	+0.02	-0.18
O(CO)CH ₃	-0.31	+0.01	-0.09
OCH ₃	-0.40	-0.02	-0.36
OH	-0.44	-0.04	-0.35
Et ₂ N	-0.61	-0.10	-0.66
NH ₂	-0.64	-0.16	-0.55

Tabuľka 8. Inkrementy substituentov na výpočet chemických posunov protónov >C=CH-substituovaných alkénov, použitím výrazu $\delta = 5,25 + \sum Si$ (ppm)

Substituent	$\Delta\delta$ (geminal)	$\Delta\delta$ (cis)	$\Delta\delta$ (trans)
NO ₂	+1,87	+1,30	+0,62
CO ₂ H	+0,89	+1,27	+0,71
CO ₂ CH ₃	+0,88	+1,15	+0,57
C(O)CH ₃	+1,05	+0,96	+0,66
C(O)NH ₂	+1,07	+0,99	+0,57
C(O)H	+1,12	+1,10	+1,27
CN	+0,44	+0,99	+0,86
C ₆ H ₅	+1,47	+0,49	-0,01
Br	+1,19	+0,59	+0,72
Cl	+1,01	+0,23	+0,15
CH=CH ₂	+1,02	-0,11	-0,22
CH ₃	+0,48	-0,37	-0,29
O(CO)CH ₃	+2,03	-0,37	-0,69
OCH ₃	+1,18	-1,22	-1,37

Tabuľka 9. Vlnočty charakteristických vibrácií pre vybrané funkčné skupiny v infračervenom spektre

Vlnočet (cm^{-1})	Intenzita	Vibrácie	Komentár
Alkány			
<i>valenčné vibrácie</i>			
3000–2840	v	C-H	často viac pásov
2960	m–s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
2870	m	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
2925	s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	
2850	s	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	
2890–2880	w	$\nu(\text{CH})$	
<i>deformačné vibrácie</i>			
1470–1430	m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
1395–1365	m–s	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
1475–1450	m	$\delta(\text{CH}_2)$	
1250–800	v	$\gamma(\text{CH}_3)$	
770–720	m	$\gamma(\text{CH}_2)$	
Alkény			
<i>valenčné vibrácie</i>			
3095–3075	m	$\nu(=\text{CH}_2)$	
3040–3010	m	$\nu(=\text{CH}-)$	
1690–1635	v	$\nu(\text{C}=\text{C})$	intenzívnejšie pri konjugácii
<i>deformačné vibrácie</i>			
1420–1290	m	$\delta(\text{C}=\text{CH})$	
995–675	s	$\gamma(\text{C}=\text{CH})$	overtón pri 1850–1780 cm^{-1} (w) <i>trans</i> -izomér $\text{RCH}=\text{CHR}'$ má silný pás pri $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ <i>cis</i> -izomér $\text{RCH}=\text{CHR}'$ pri 730–675 cm^{-1} (m)
Alény			
<i>valenčné vibrácie</i>			
3050–2950	s	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{H}_2)$	
1950–1930	s	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$	1,2 diény
1075–1060	w	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$	
2349	s	$\nu(\text{O}=\text{C}=\text{O})$	atmosférický CO_2
2155–2130	s	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$	ketény $\text{R}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$
~ 2000	s	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{N})$	keténimíny $\text{R}-\text{C}=\text{C}=\text{N}$
2155–2130	s	$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{N})$	karbodiimidy $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}$
2275–2240	s	$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	izokyanatany $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
2140–1990	s	$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{S})$	izotiokyanatany $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$
2160–2120	s	$\nu(\text{N}=\text{N}=\text{N})$	azidy $\text{R}-\text{N}_3$
Alkíny			
<i>valenčné vibrácie</i>			
3340–3250	s	$\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$	(sh), v rovnakom regióne ako OH a NH
2260–2100	w	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	(sh)
<i>deformačné vibrácie</i>			
700–600	s	$\gamma(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$	overtón pri 1370–1220 cm^{-1} (br, w)

Tabuľka 9. Pokračovanie

Vlnočet (cm ⁻¹)	Intenzita	Vibrácie	Komentár
Aromatické zlúčeniny			
<i>valenčné vibrácie</i>			
3100–3000	m	$\nu(\text{CH})$	viac pásov
1600	m	$\nu(\text{C}=\text{C})$	skeletové vibrácie aromátu
1580	m		
1500	m		najsilnejší
2000–1650	w	aryl-H	overtóny a kombinačné vibrácie charakteristický vzor, ktorý pomáha pri určení počtu a pozície substituentov kruhu
<i>deformačné vibrácie</i>			
1275–950	v	$\delta(\text{C}=\text{CH})$	viac pásov
900–650	s	$\gamma(\text{C}=\text{CH})$	charakteristický vzor, ktorý pomáha pri určení vzoru substitúcie kruhu izolovaná C-H ~900 cm ⁻¹ (w-m) monosubstituovaný 770–730 cm ⁻¹ (s), 720–680 cm ⁻¹ (s) o-disubstituovaný 770–735 cm ⁻¹ (s) m-disubstituovaný 810–750 cm ⁻¹ (s) p-disubstituovaný 860–780 cm ⁻¹ (s)
Alkoholy			
<i>valenčné vibrácie</i>			
3650–3200	v	$\nu(\text{O-H})$	3650–3590 cm ⁻¹ voľná OH, (sh) 3550–3450 cm ⁻¹ OH viazaná vodíkovou väzbou, (br)
<i>deformačné vibrácie</i>			
1450–1200	m–s	$\delta(\text{C-OH})$	1350–1260 cm ⁻¹ primárne alkoholy, často 2 pásy 1350–1260 cm ⁻¹ sekundárne alkoholy 1410–1310 cm ⁻¹ terciárne alkoholy
1260–970	s	$\gamma(\text{C-O})$	často dublet ~1050 cm ⁻¹ primárne alkoholy R-CH ₂ -OH ~1100 cm ⁻¹ sekundárne alkoholy R ₂ -CH-OH ~1150 cm ⁻¹ terciárne alkoholy R ₃ -C-OH 1275–1150 cm ⁻¹ fenoly Ar-OH
Étery a peroxidy			
<i>valenčné vibrácie</i>			
1310–1000	s	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	R-O-R – môžu byť rozštiepené – niekedy viac pásov 1150–1060 cm ⁻¹ -CH ₂ -O-CH ₂ - 1275–1200 cm ⁻¹ aromatické
1055–870	s	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$	
3450–3200	v	$\nu(\text{O-O-H})$	Peroxidy R-O-O-H
1200–1000	s	$\nu(\text{C-O-O})$	
1000–800	m–w	$\nu(\text{O-O})$	

Tabuľka 9. Pokračovanie

Vlnočet (cm ⁻¹)	Intenzita	Vibrácie	Komentár
Karbonylové zlúčeniny			
valenčné vibrácie			
2900–2680	w	ν(CO-H)	aldehydy R-CO-H, 2 pásy ketóny R-CO-R – žiadny pás
1775–1645	s	ν(C=O)	
deformačné vibrácie			
1390	w	δ(C-H)	
975–780	m	γ(C-H)	
Karboxylové kyseliny a ich deriváty			
valenčné vibrácie			
3550–2500	v	ν(COO-H)	R-COOH (br) voľné majú ostrý pás (sh) diméry viazané H-väzbami majú veľmi široký rozštiepený pás
1800–1650	s	ν(C=O)	
1440–1210	s	ν(C-O) + δ(OH)	spriahnuté valenčné vibrácie C-O a deformačné OH
1610–1550	s	ν _{as} (COO ⁻)	karboxylátový anión COO ⁻
1420–1300	s	ν _s (COO ⁻)	
deformačné vibrácie			
950–900	m	γ(OH)	(br)
Estery			
1790–1650	s	ν(C=O)	R-CO-O-R
1330–1050	s	ν(C-O)	2 pásy (asymetrický a symetrický)
Anhydridy			
1870–1770	s	ν _{as} (C=O)	(R-C=O) ₂ O – rozdiel pásov ~60 cm ⁻¹
1800–1720	s	ν _s (C=O)	
1300–900	s	ν(C-O-C)	viac pásov
Acyl halogenidy			
1820–1750	s	ν(C=O)	chloridy majú silný pás, zvyšné (w–m)
1000–800	m	ν(C-CO)	
1200–500	w	ν(C-X)	
			1200–800 cm ⁻¹ R-CO-F 750–550 cm ⁻¹ R-CO-Cl 700–500 cm ⁻¹ R-CO-Br 600–500 cm ⁻¹ R-CO-I
Amidy			
3500–3100	m	ν(N-H)	primárne amidy R-CO-NH ₂ – 2 pásy sekundárne amidy R-CO-NH-R – jeden pás (ak je prítomný cis/trans izomér – dublet) terciárne R-CO-N-R ₂ – žiadny pás
1740–1630	s	ν(C=O)	I. pás amidov
1630–1510	s–m	δ(NH)	
1650–1510	s	ν(N-C-O)	
			II. pás amidov

Tabuľka 9. Pokračovanie

Vlnočet (cm ⁻¹)	Intenzita	Vibrácie	Komentár
Amíny			
<i>valenčné vibrácie</i>			
3500–3300	v	$\nu(\text{N-H})$	primárne amíny R-NH ₂ – 2 pásy sekundárne amíny R-NH-R – 1 pás (br) široký tvar ak sú viazané vodíkovou väzbou rozdiel pásov cca 65–75 cm ⁻¹
1400–1000	m	$\nu(\text{C-N})$	1230–1030 cm ⁻¹ alifatické amíny 1340–1250 cm ⁻¹ aromatické amíny
<i>deformačné vibrácie</i>			
1650–1560	m	$\delta(\text{NH}_2)$	primárne amíny
1580–1490	w	$\delta(\text{NH})$	sekundárne amíny
Halogénderiváty			
<i>valenčné vibrácie</i>			
1400–1000	s	$\nu(\text{C-F})$	často viac pásov
800–600	s	$\nu(\text{C-Cl})$	
600–500	s	$\nu(\text{C-Br})$	
~500	s	$\nu(\text{C-I})$	často viac pásov
Iné charakteristické skupiny			
<i>valenčné vibrácie</i>			
1570–1500	s	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	nitro zlúčeniny R-NO ₂
1370–1300	s	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	
~850 cm ⁻¹		$\nu(\text{C-N})$	
2260–2240	m–s	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	nitrily R-C≡N ostrý pás, aromatické intenzívnejšie ako alifatické
2120–2040	s	$\nu(\text{N}\equiv\text{C})$	izonitrily
1690–1520	s	$\nu(\text{C}=\text{N})$	imíny R-CH=N-R
1500–1400	w	$\nu(\text{N}=\text{N})$	azo zlúčeniny R-N=N-R
2260–2130	m–s	$\nu(\text{O-C}\equiv\text{N})$	kyanáty R-O-C≡N
1200–1080	s	$\nu(\text{C-O})$	
2280–2230	s	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	izokyanáty R-N=C=O
1450–1380	w	$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	
2170–2130	m	$\nu(\text{S-C}\equiv\text{N})$	tiokyanáty R-S-C≡N
750–550		$\nu(\text{C-O})$	
2200–2050	s	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{S})$	izotiokyanáty R-N=C=S, často dublet
950–650		$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{S})$	
2600–2540	w	$\nu(\text{S-H})$	tioly R-SH
710–570	w	$\nu(\text{C-S})$	
1225–980	s	$\nu(\text{S=O})$	sulfoxidy R ₂ -S=O
1350–1300	w	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	sulfóny R-SO ₂
1160–1120	w	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	

Intenzita: s-strong (silná), m-medium (stredná), w-weak (slabá), v-variable (premenlivá)
br-broad (široký pás), sh-sharp (ostrý pás)

Použitá a odporúčaná literatúra

1. N.E. Jacobsen: *NMR data interpretation explained: understanding 1D and 2D NMR spectra of organic compounds and natural products*: JohnWiley&Sons, Inc., 2016, ISBN 9781118370223.
2. M. Dračinský: *NMR spektroskopie pro chemiky*, Praha: Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Knihovna chemie, 2021, ISBN 978-80-7444-085-4.
3. NMR-Challenge Team: O. Socha, Z. Osifová, M. Dračinský. (2023) NMR-Challenge IOCB Prague. Dostupné na: <https://nmr-challenge.uochb.cas.cz/> (prístup: 3.11.2025). Stránka, kde si možno pomocou kvízu preveriť poznatky z NMR spektroskopie a precvičiť riešenie NMR spektier, ktoré sú usporiadané podľa náročnosti.
4. S.A. Richards, J.C. Hollerton: *Essential practical NMR for organic chemistry*: John Wiley & Sons, 2011, ISBN 978-0-470-71092-0.
5. V. Milata, P. Segľa, V. Brezová, A. Gatial, V. Kováčik, M. Miglierini, Š. Stankovský, J. Šíma: *Aplikovaná molekulová spektroskopia*, STU, 2008
6. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. R. Vyvyan: *Introduction to Spectroscopy*, 5. vyd., Stamford: Cengage Learning, 2013.
7. B. Stuart: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2004.
8. E. Pretsch, P. Blihlmann, C. Affolter: *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, 3. vyd., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
9. V. Milata, P. Segľa: *Vybrané metódy molekulovej spektroskopie*, Bratislava, STU, 2007.
10. E. de Hoffmann a V. Stroobant: *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 3 vyd., John Wiley & Sons, 2007
11. Infračervené spektrá použité v tejto publikácii sú z databázy spektier: P.J. Linstrom a W.G. Mallard, Eds., *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (citované august–november 2025).
12. Hmotnostné spektrá použité v tejto publikácii sú z databázy hmotnostných spektier dostupnej v programe: NIST Mass Spectral Search Program for NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library, verzia 2.0, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (USA), 2004.

Metódy určovania štruktúry, spektrálne metódy - Zbierka úloh z NMR, IČ a MS spektier
Učebný text

Autori: RNDr. Zuzana Kudličková, PhD.
RNDr. Monika Tvrdoňová, PhD.
RNDr. Ján Elečko, PhD.

Vydavateľ: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach
Vydavateľstvo ŠafárikPress

Rok vydania: 2026
Počet strán: 160
Rozsah: 19,93 AH
Vydanie: prvé



ISBN 978-80-574-0508-5 (e-publikácia)