

## Určování reálných spekter

Následující úlohy se skládají z naměřených vodíkových a uhlíkových spekter pro různé látky. Pro každou sloučeninu jsou naměřeny oba druhy – vodíkové i uhlíkové spektrum. Vaším úkolem bude pomocí těchto spekter a se znalostí sumárního vzorce dané látky určit její strukturní vzorec – tedy určit, o jakou sloučeninu se konkrétně jedná. Úlohy jsou řazeny (přibližně) podle vzrůstající obtížnosti.

### Jak postupovat při řešení těchto úloh?

Nejprve je třeba si uvědomit, že určování spekter je nutné natrénovat. Musejí nás napadat různé molekuly, které by splňovaly daný sumární vzorec a kterým by odpovídala spektra. Proto je třeba všechny nápady nakreslit a spočítat atomy, jestli opravdu odpovídají.

Vezmeme si k ruce tabulky chemických posunů pro  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  spektra.

Z rozmezí hodnot ppm ve spektru poznáme, zdali je vodíkové či uhlíkové.

Začneme u vodíkového spektra, protože udává více informací, než uhlíkové spektrum.

Nejprve si budeme všimnout hodnot integrálů. Podle nich si rozdělíme vodíky do skupin. Poté se podíváme na štěpení – z něho se (ideálně) dozvíme počet vodíků na sousedícím uhlíku (uhlících). V této chvíli začínáme jednotlivé skupiny vzájemně spojovat. Nakonec budeme určovat funkční skupiny (resp. typy skupin) podle jejich chemických posunů.

Podíváme se na uhlíkové spektrum. Kolik uhlíků je uvedeno v sumárním vzorci a kolik píků je ve spektru? Pakliže je ve spektru méně píků než uhlíků ve vzorci, bude mít molekula některé části symetrické.

Zaměříme se na posuny píků – jestli se nacházejí v aromatické oblasti, jestli mají velmi malé posuny ( $\rightarrow$  alkany) nebo naopak velké posuny ( $\rightarrow$  aldehydy a ketony). Uhlíková spektra bývají většinou dekaplovaná, to znamená, že neuvidíme štěpení.

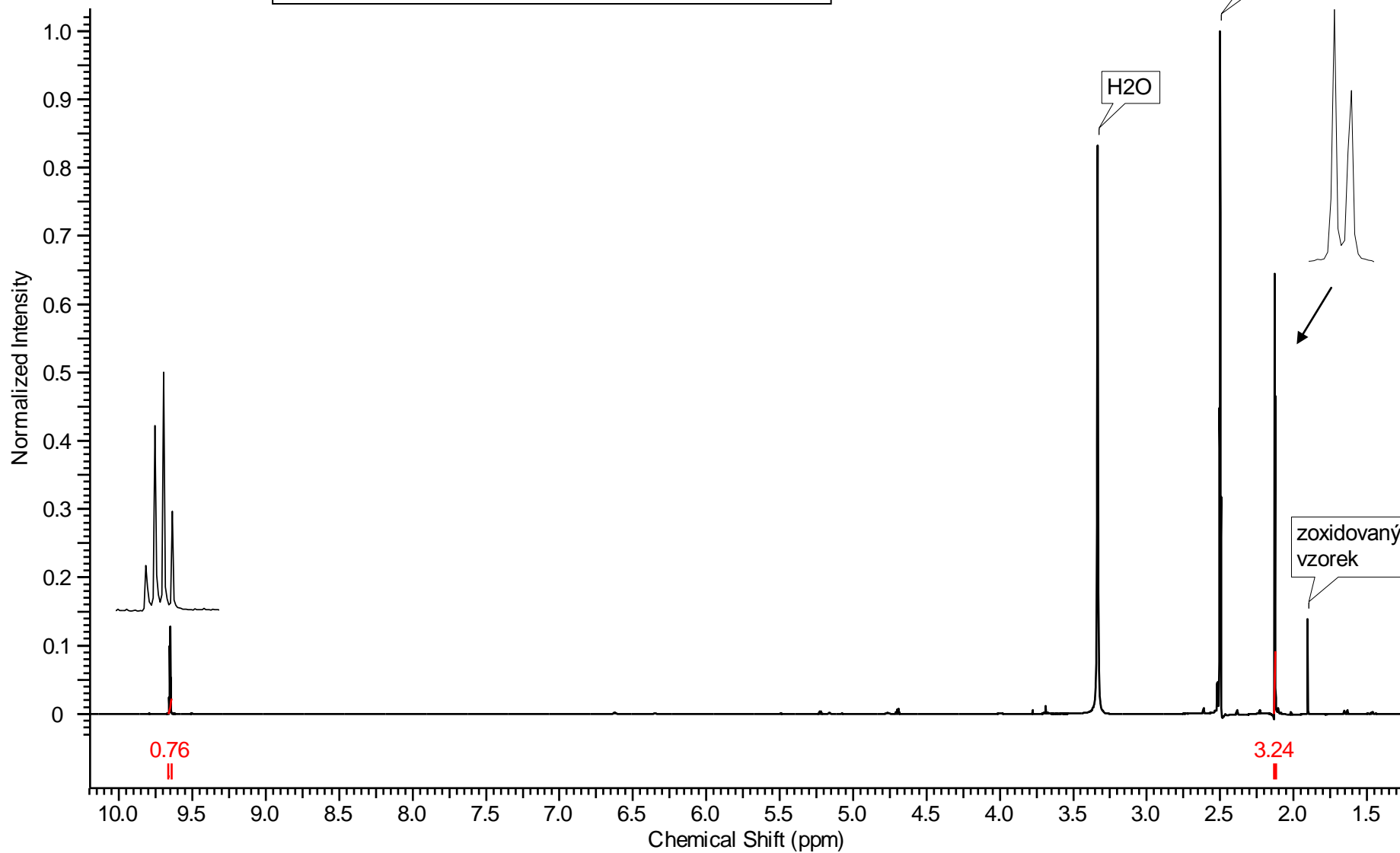
Jsou ve vzorci nějaké atomy kyslíku nebo dusíku? Potřebujeme zjistit, v jaké funkční skupině jsou tyto atomy přítomny. Podíváme se na vodíkové spektrum. V jakém rozpouštědle je daná látka rozpuštěna? Pokud se jedná o aprotické rozpouštědlo a kyslík či dusík je přítomen ve formě hydroxy či amino skupině, pak bychom měli jejich signál vidět. Pokud je látka rozpuštěna v protickém rozpouštědle (a vyměnitelné vodíky nejsou ve spektru zviditelněny jinak), tak tuto informaci nezjistíme. Pokud je kyslík ve formě aldehydu, tak má pík s velmi vysokým posunem (9–10 ppm). Dusík může být kromě amino skupiny přítomen ve formě nitro skupiny (ve vzorci musí být kyslík) nebo může být heteroatomem v aromatické sloučenině či v kyano skupině. Dále se zaměříme na štěpení a na hodnotu integrálů.

Ještě jedna poznámka týkající se rozpouštědel. Říkali jsme si, že při NMR používáme deuterovaná rozpouštědla. Ta se vyrábí z „klasických“ rozpouštědel – ale nikdy se je nepodaří nadeuterovat úplně. To znamená, že v těžké vodě vždycky zůstane trochu lehké, že v deuterovaném chloroformu vždycky zůstane trochu nedeuterovaného, a tak dále. A právě signály těchto „zbytkových“ lehkých rozpouštědel ve spektru vidíme. (V následujících spektrech jsou jejich signály označeny, takže Vám nebudou komplikovat interpretaci.)

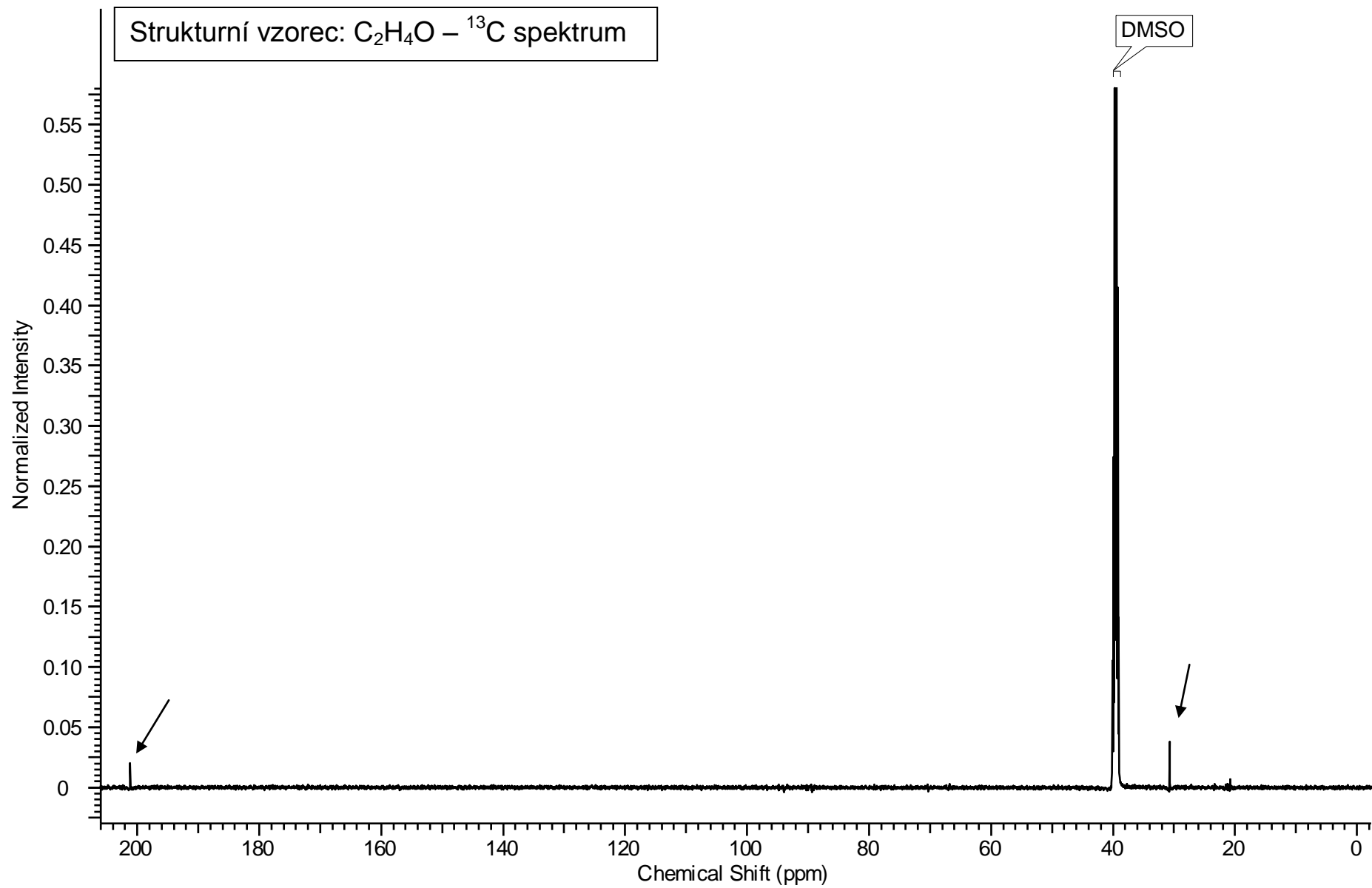
Hodnoty integrálů v předešlém textu byly vždy celočíselné. Reálná spektra nejsou dokonalá, a proto také integrály ne vždy vycházejí jako celé číslo. Pro určování spekter si je proto zaokrouhlíme. Má-li signál intenzitu 2,89, znamená to, že je to signál tří vodíků.

příklad ①

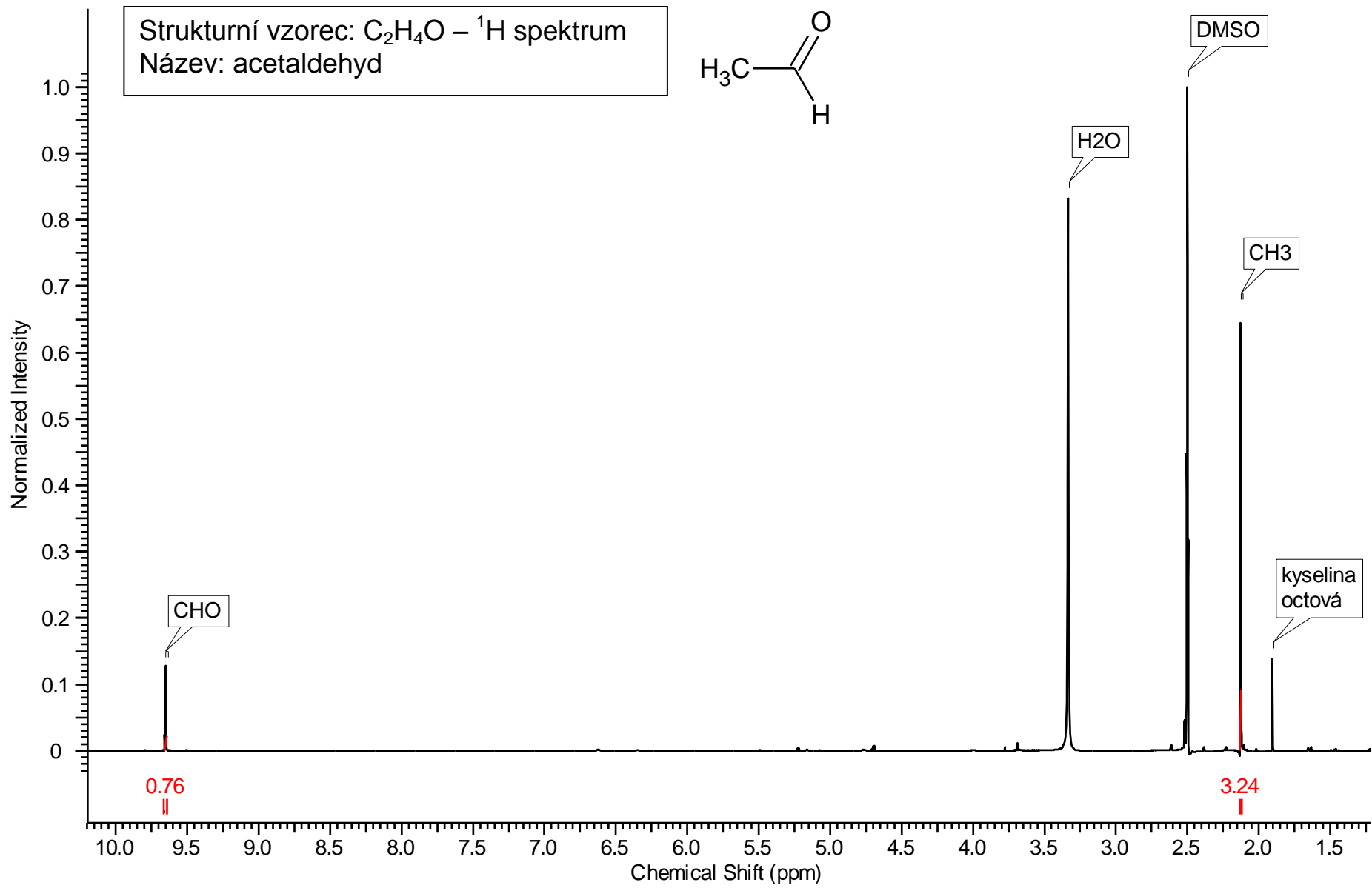
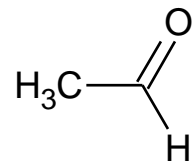
Strukturní vzorec:  $C_2H_4O$  –  $^1H$  spektrum



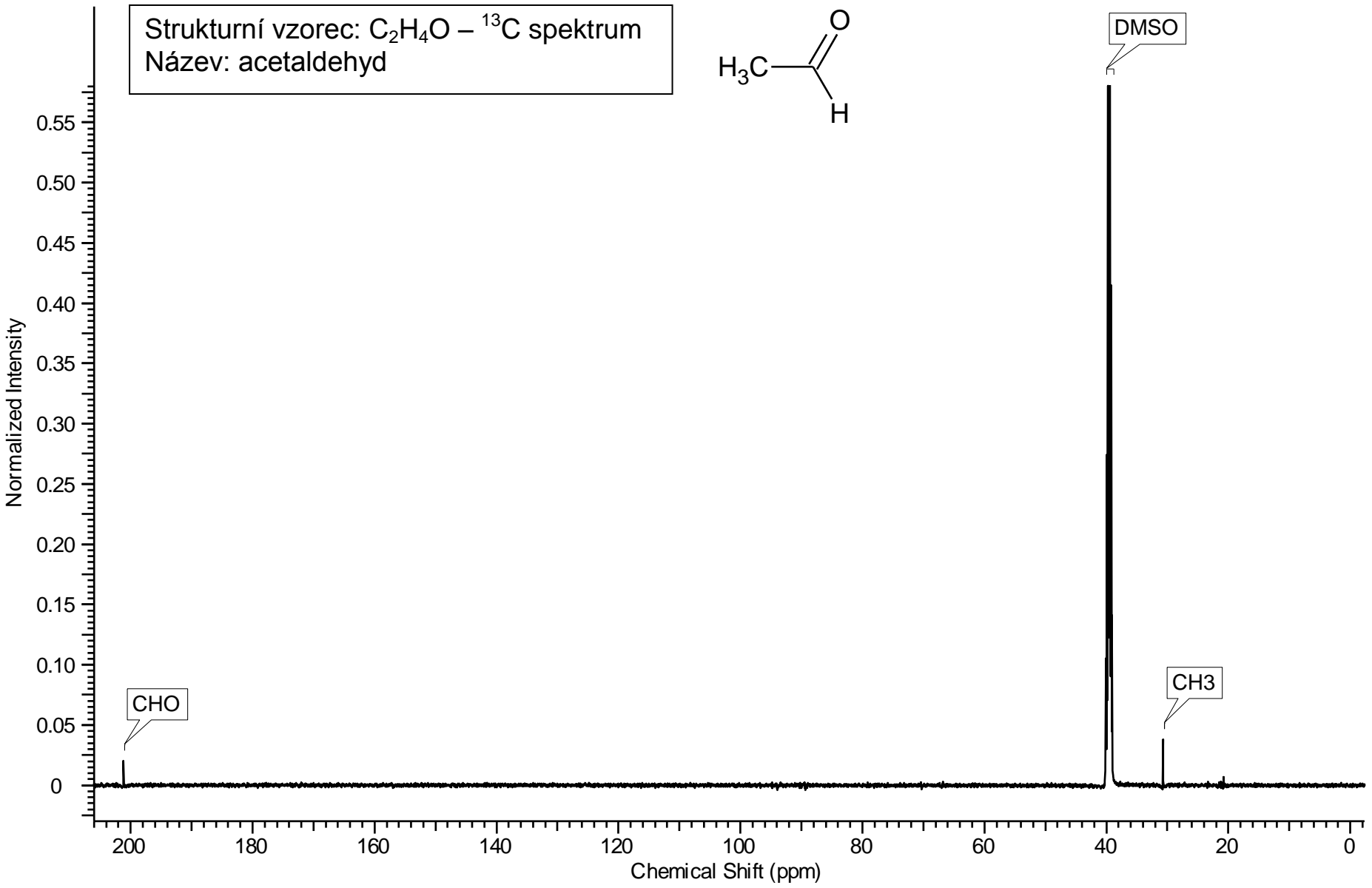
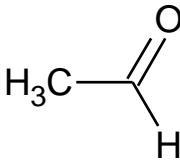
Strukturní vzorec: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O – <sup>13</sup>C spektrum



Strukturní vzorec: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O – <sup>1</sup>H spektrum  
Název: acetaldehyd



Strukturní vzorec: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O – <sup>13</sup>C spektrum  
Název: acetaldehyd



Vysvětlení:

Vodíkové spektrum

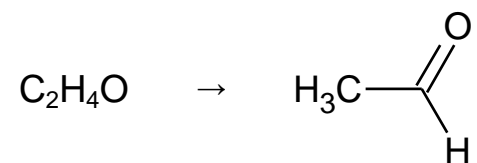
- vzorek je rozpuštěn v DMSO, to znamená, že kdyby tam kyslík byl přítomen ve formě OH, tak by to bylo vidět → bude přítomen v jiné formě

<b>intenzita</b>	1	3
<b>to znamená – počet vodíků</b>	CH	CH <sub>3</sub>
<b>štěpení – z toho vyplývá, co je vedle</b>	kvartet → vedle je CH <sub>3</sub>	dublet → vedle je CH
<b>posun</b>	v oblasti aldehydických vodíků	

Uhlíkové spektrum

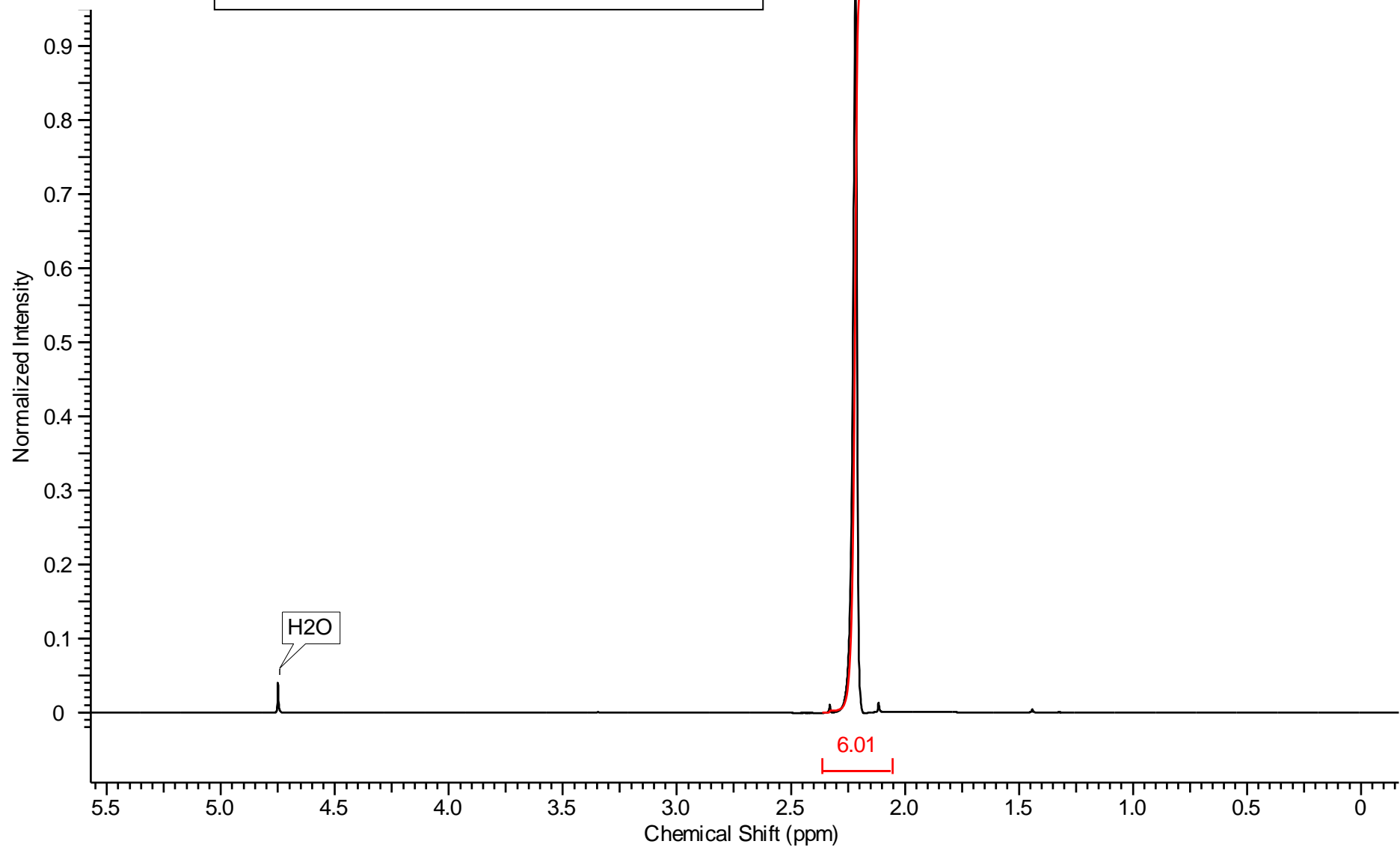
- jeden signál – posun 200 ppm → aldehydy, ketony

- druhý signál – posun 30 ppm → alkany



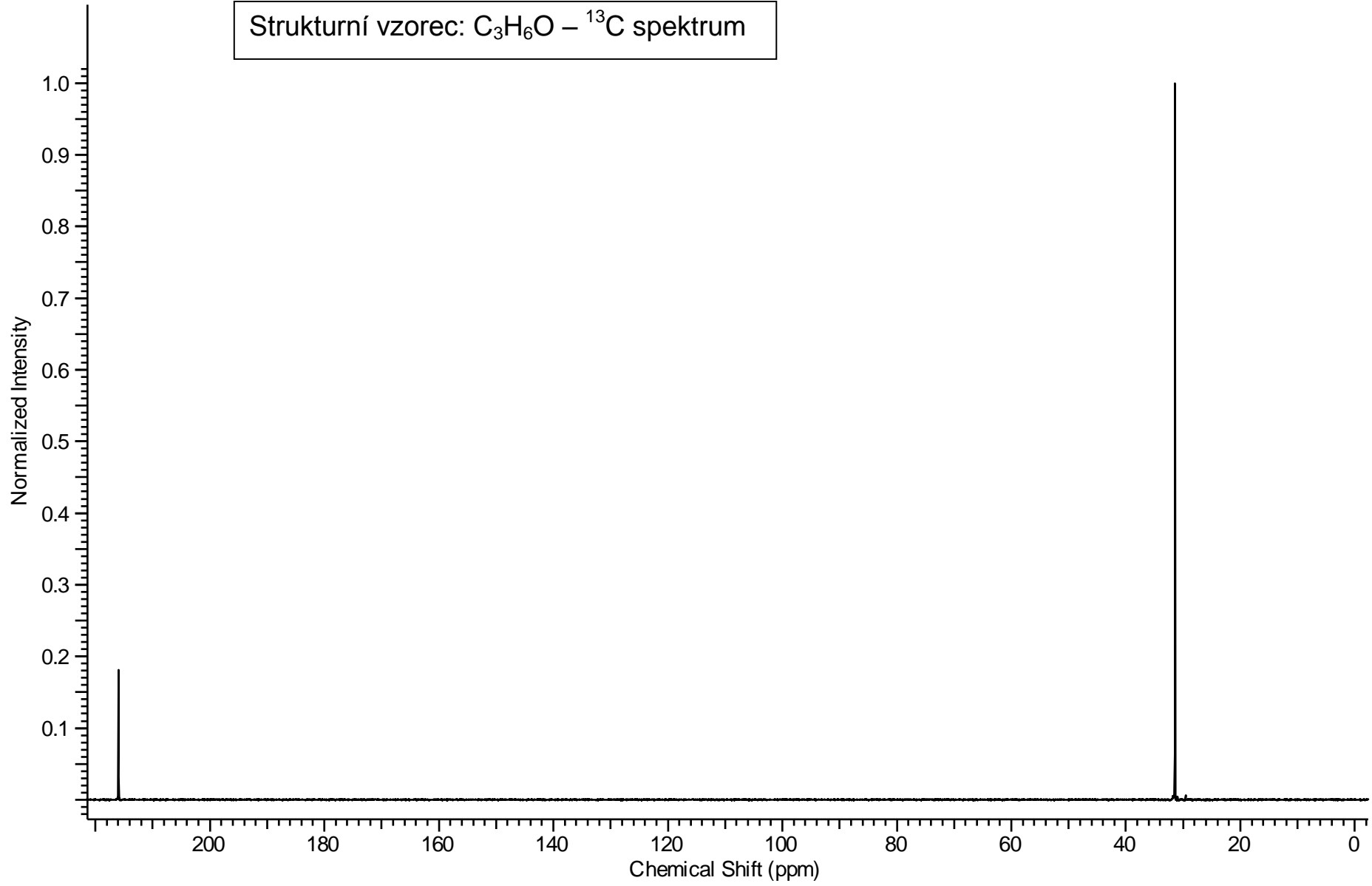
příklad ②

Strukturní vzorec:  $C_3H_6O$  –  $^1H$  spektrum

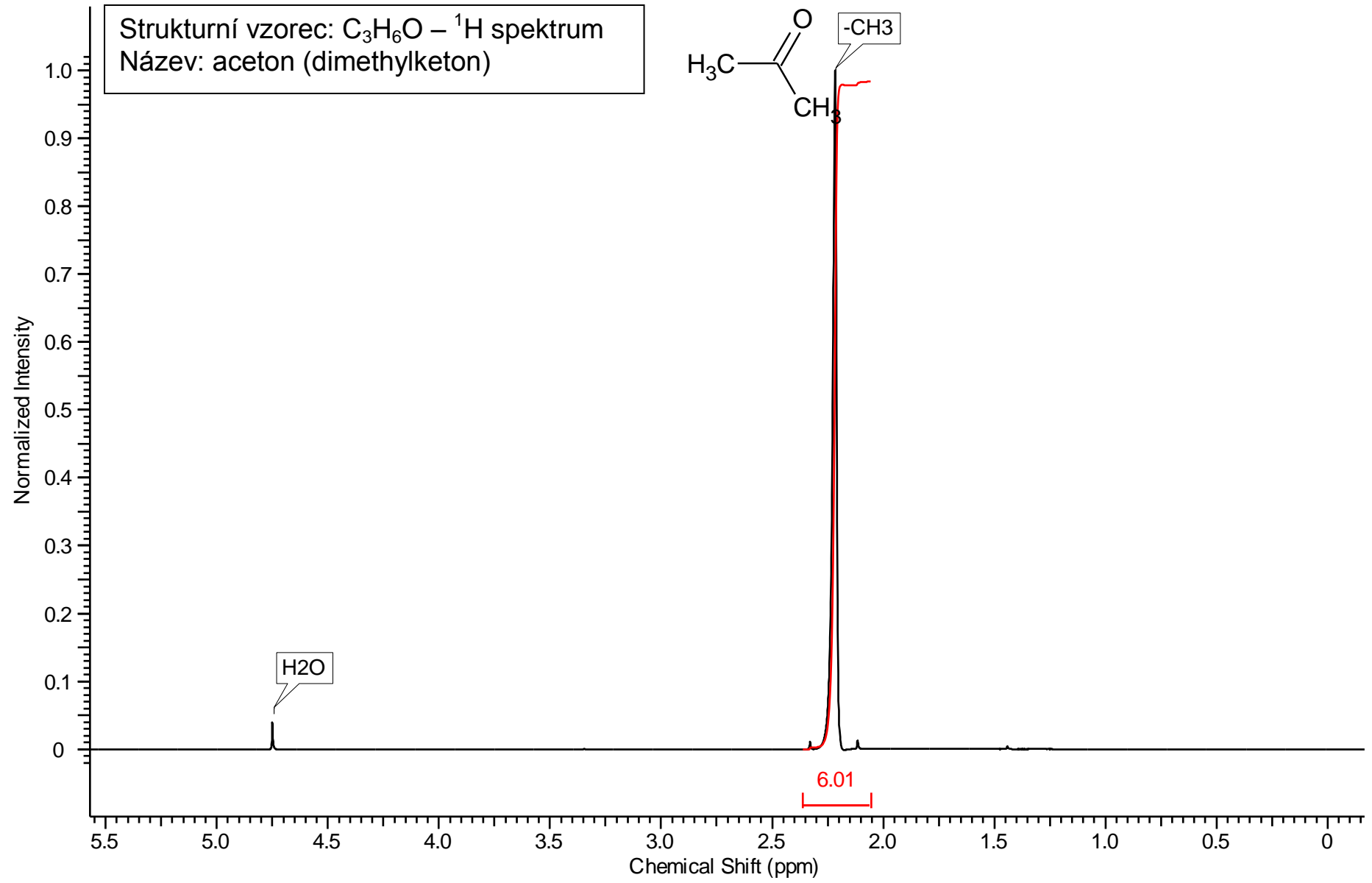
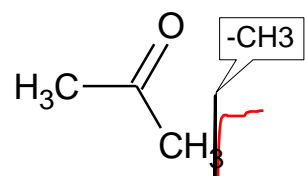




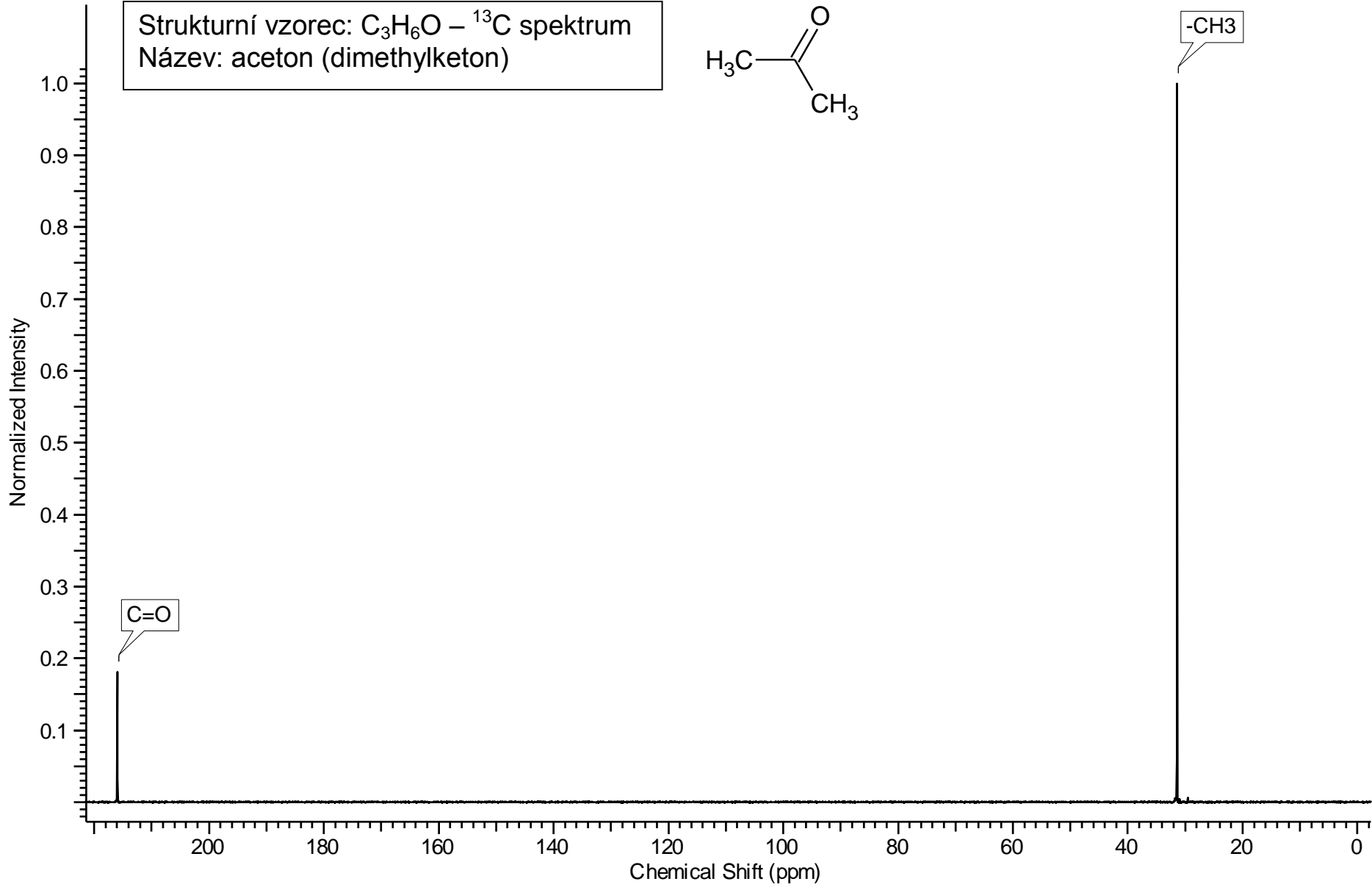
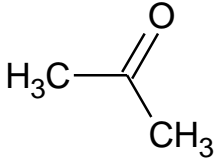
Strukturní vzorec: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O – <sup>13</sup>C spektrum



Strukturní vzorec:  $C_3H_6O$  –  $^1H$  spektrum  
Název: aceton (dimethylketon)



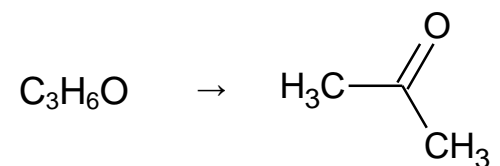
Strukturní vzorec: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O – <sup>13</sup>C spektrum  
Název: aceton (dimethylketon)



Vysvětlení:

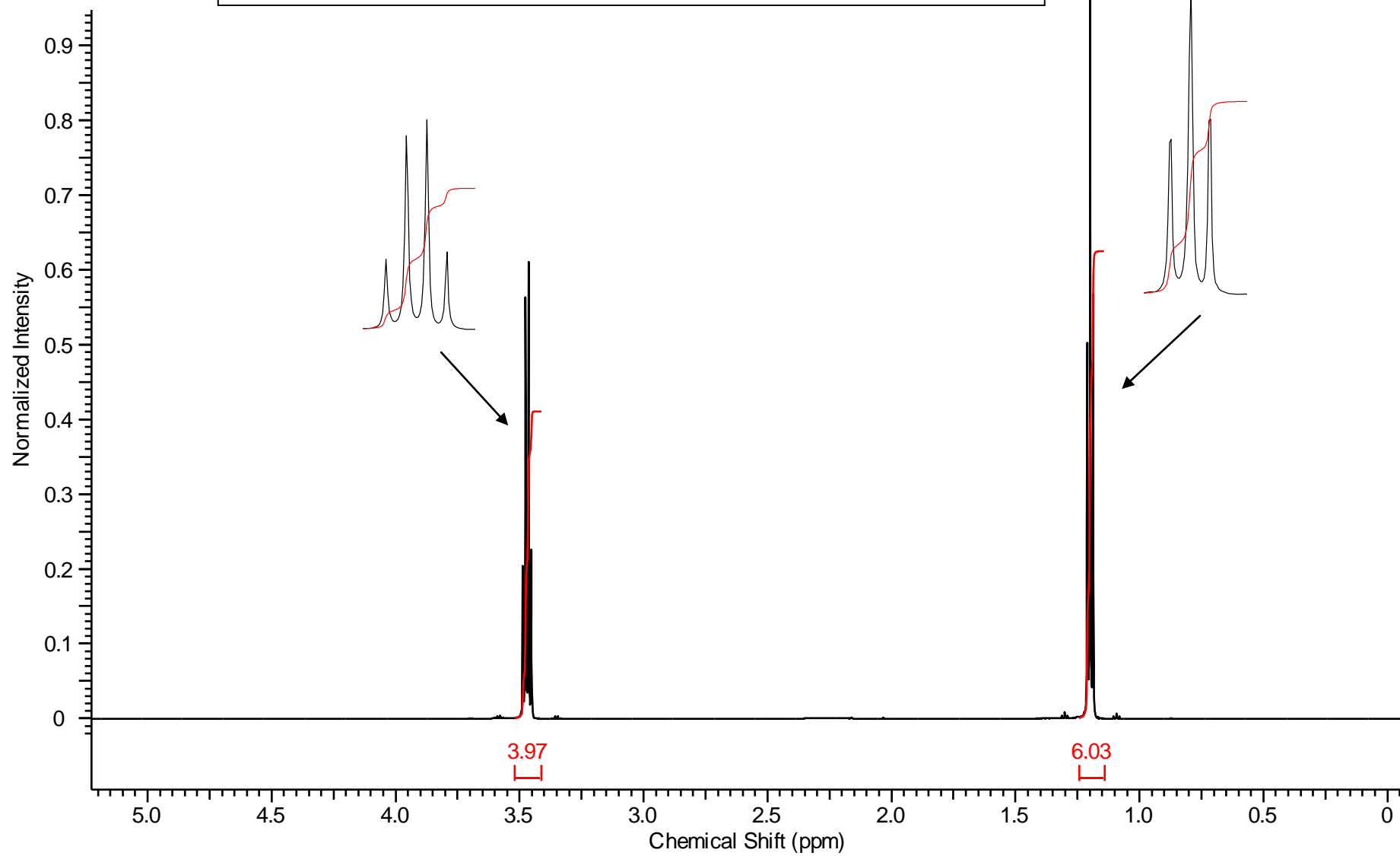
Ve vodíkovém spektru je pouze jeden signál. Je to signál všech vodíků v molekule nebo je jeden z nich vázaný na kyslíku? V uhlíkovém spektru vidíme signál s posunem odpovídajícím ketonům, kyslík tedy bude přítomen ve formě ketonu, a proto bude daný jeden signál ve vodíkovém spektru tvořen všemi šesti vodíky (počet dán sumárním vzorcem), čemuž by odpovídala i jeho intenzita – šest. Z toho vyplývá ještě další fakt – že molekula bude symetrická. Zároveň je tento signál pouze singlet → to znamená, že v okolí těchto vodíků musí být uhlík bez vodíků.

Počet uhlíků v sumárním vzorci je tři, ale signály vidíme dva → symetrická molekula. Jeden ze signálů v uhlíkovém spektru má posun odpovídající ketonům.

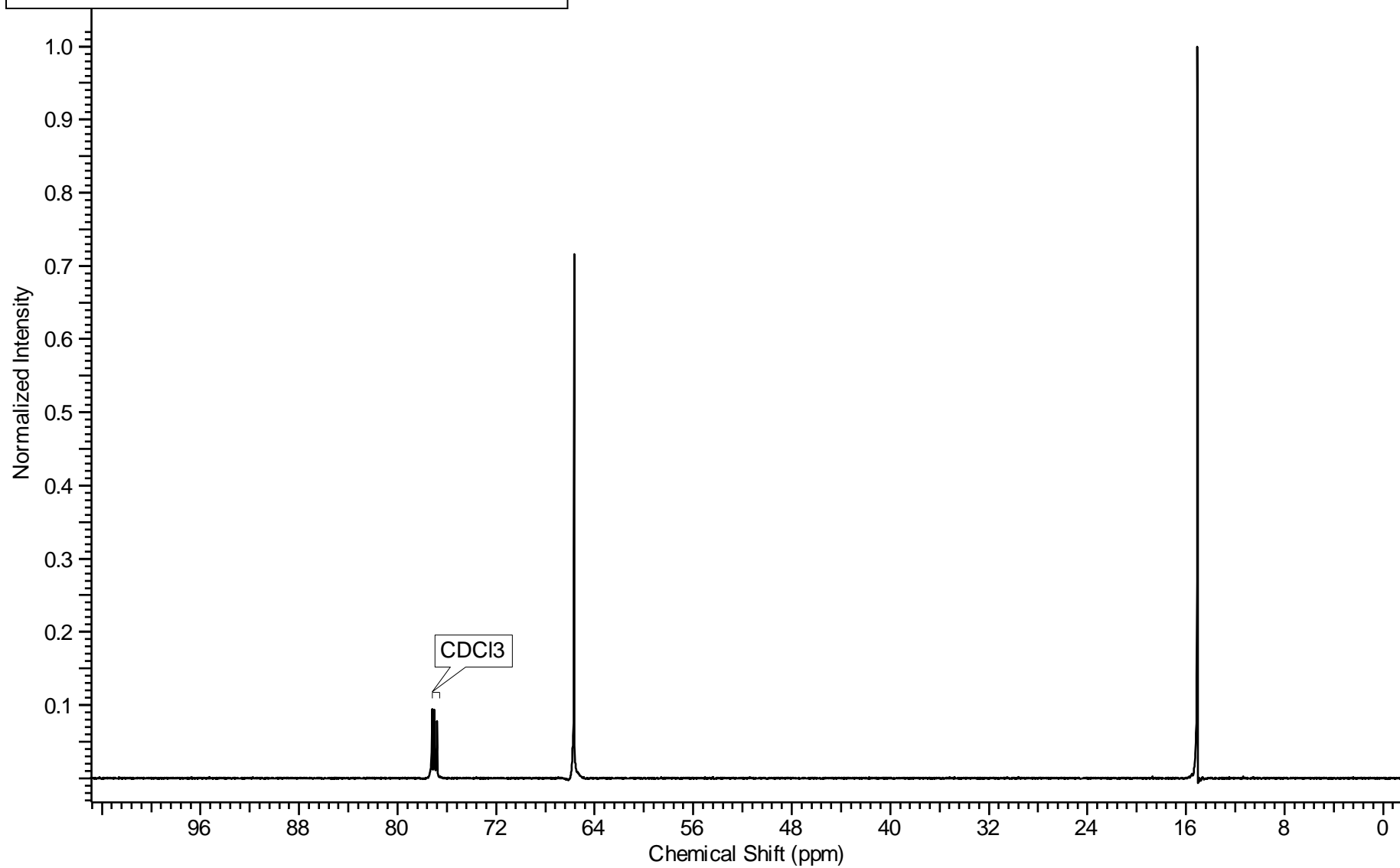


příklad ③

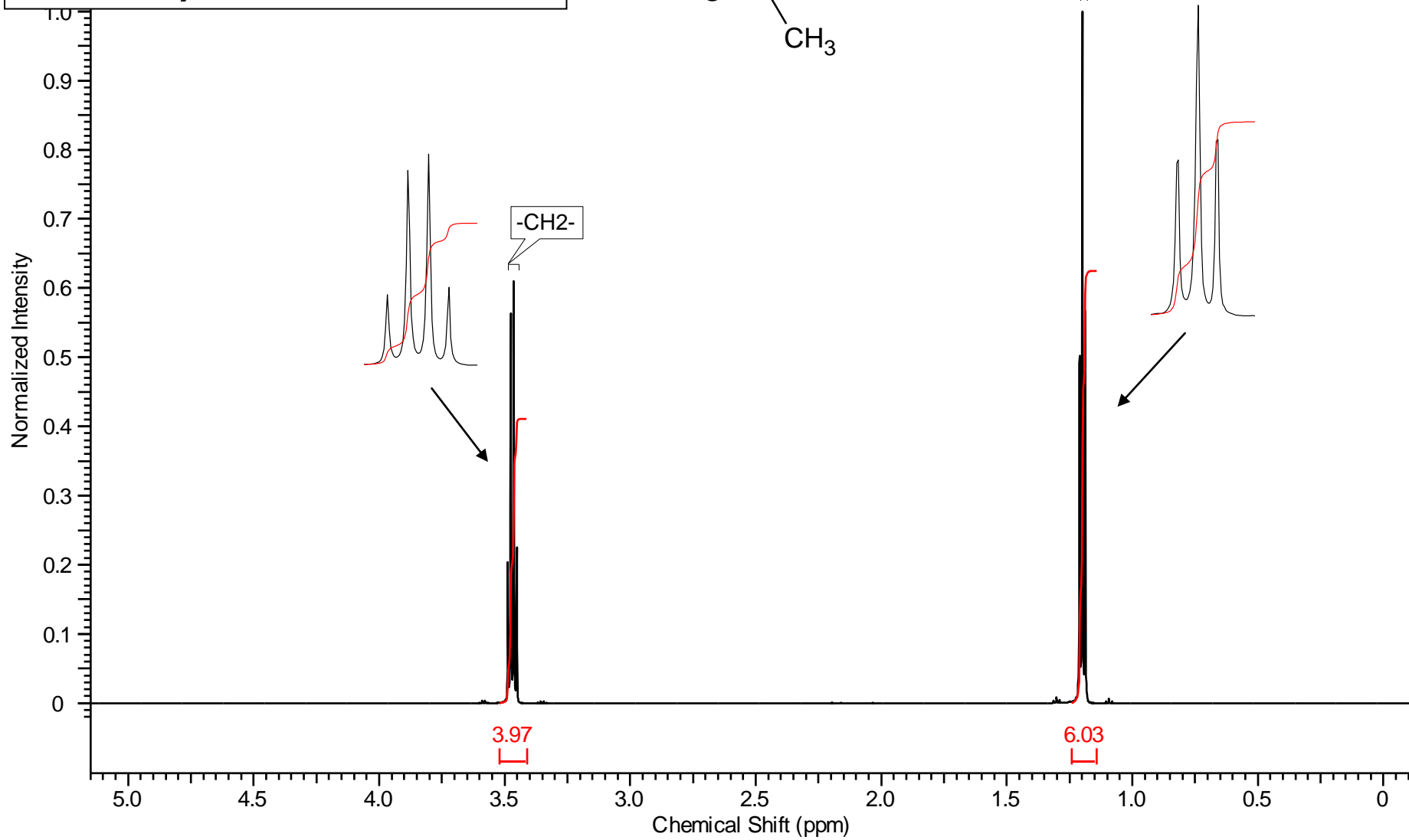
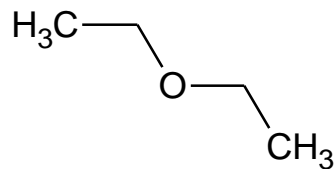
Strukturní vzorec:  $C_4H_{10}O$  –  $^1H$  spektrum (rozpuštěno v  $CDCl_3$ )



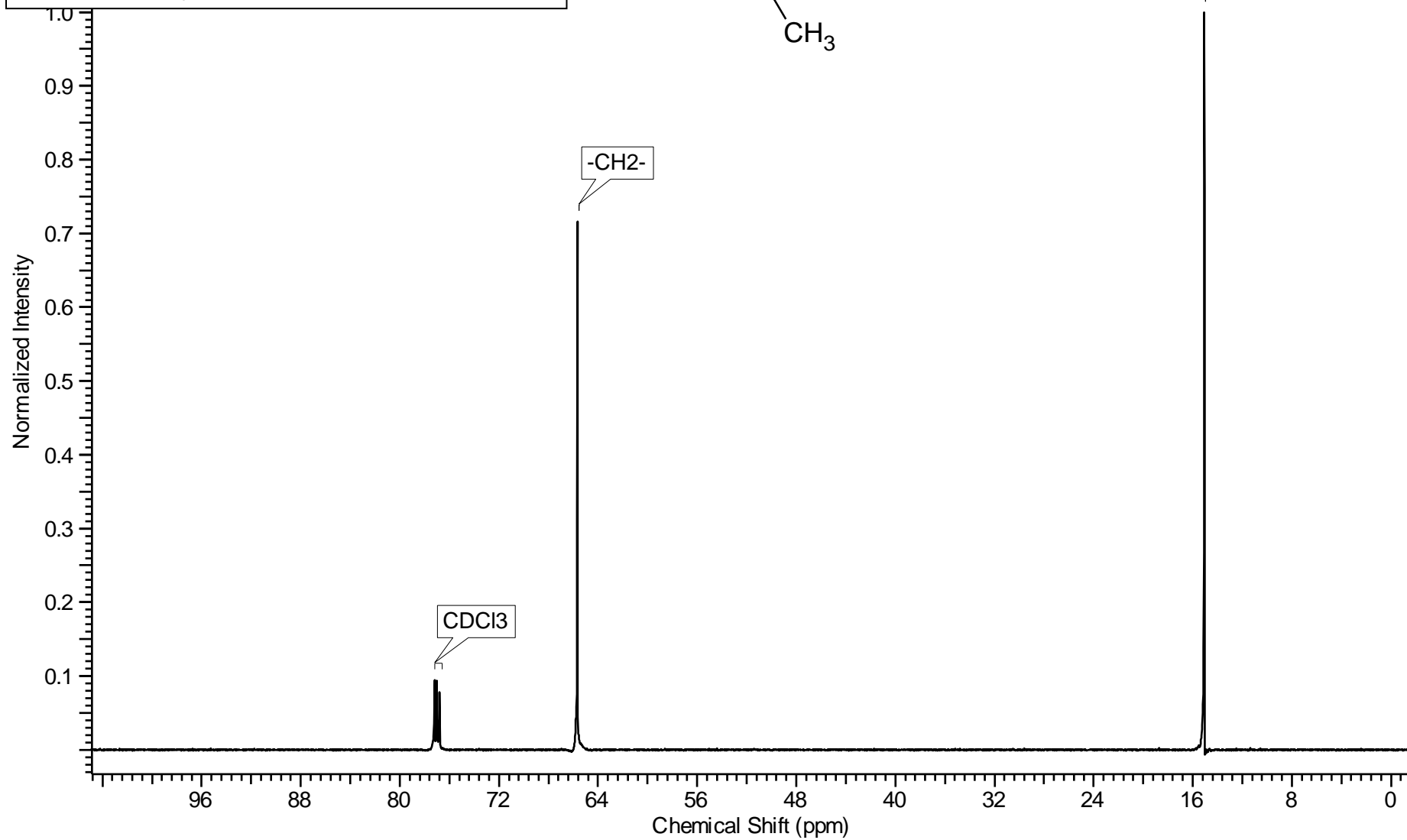
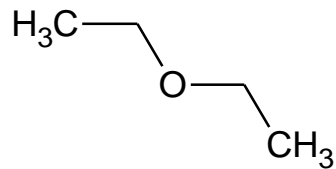
Strukturní vzorec: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O – <sup>13</sup>C spektrum



Strukturní vzorec:  $C_4H_{10}O$  –  $^1H$  spektrum  
Název: diethylether



Strukturní vzorec:  $C_4H_{10}O$  –  $^{13}C$  spektrum  
Název: diethylether





Vysvětlení:

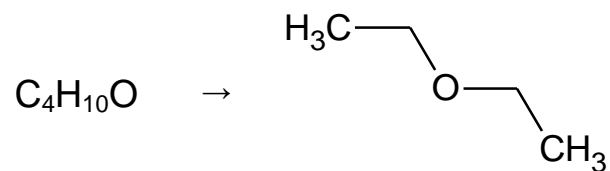
Vodíkové spektrum

<b>intenzita</b>	4	6
<b>štěpení – z toho vyplývá, co je vedle</b>	kvartet → vedle je CH <sub>3</sub>	triplet → vedle je CH <sub>2</sub>
<b>posun</b>	vyšší ze dvou signálů	nižší ze dvou signálů
	oba signály mají ale posuny relativně nízké	

- kyslík nemůže být ve formě OH → vzorek je rozpuštěn v těžkém chloroformu a to bychom viděli
- kyslík nemůže být aldehyd → viděli bychom vysoký posun kolem 9 ppm

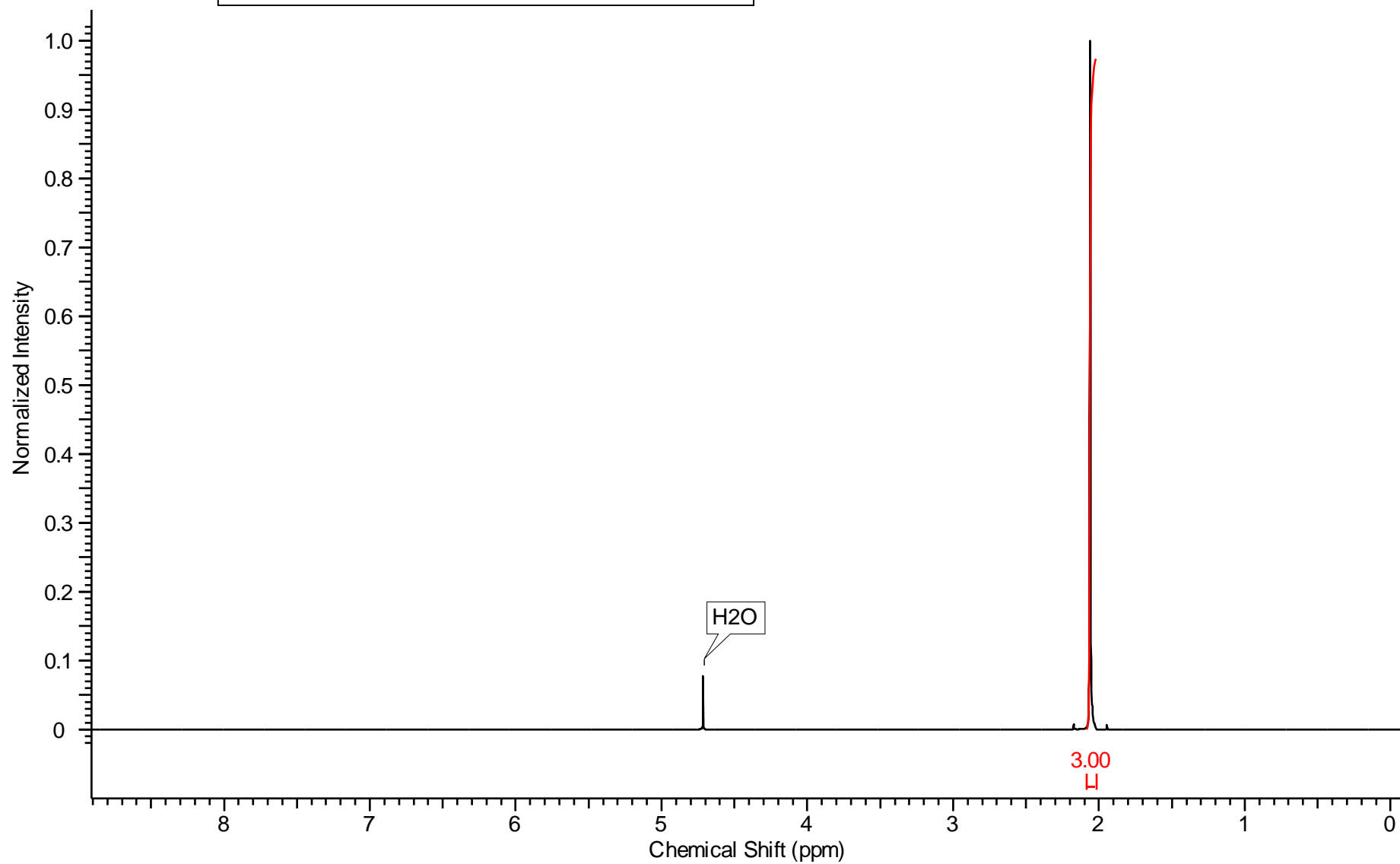
Uhlíkové spektrum

- počet uhlíků je čtyři – ve spektru jsou dva signály – molekula je symetrická
- na základě toho, co víme z vodíkového spektra, řekneme, že ty dva signály jsou skupiny CH<sub>3</sub> a CH<sub>2</sub>, nezbyvá žádný další uhlík, na který by mohl být navázaný kyslík (navíc na keton by musely mít vyšší posun) → kyslík bude ve formě etheru

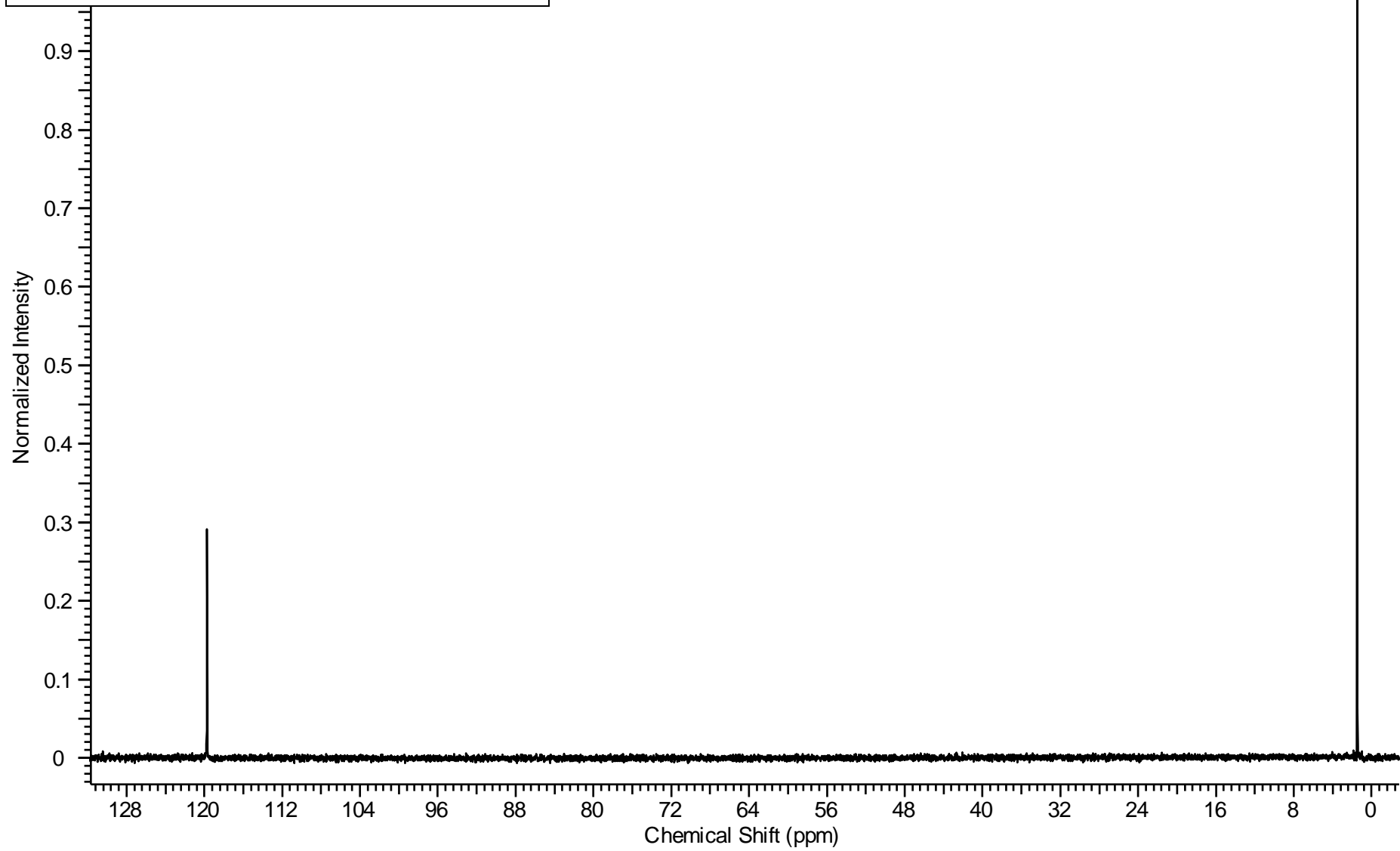


příklad ④

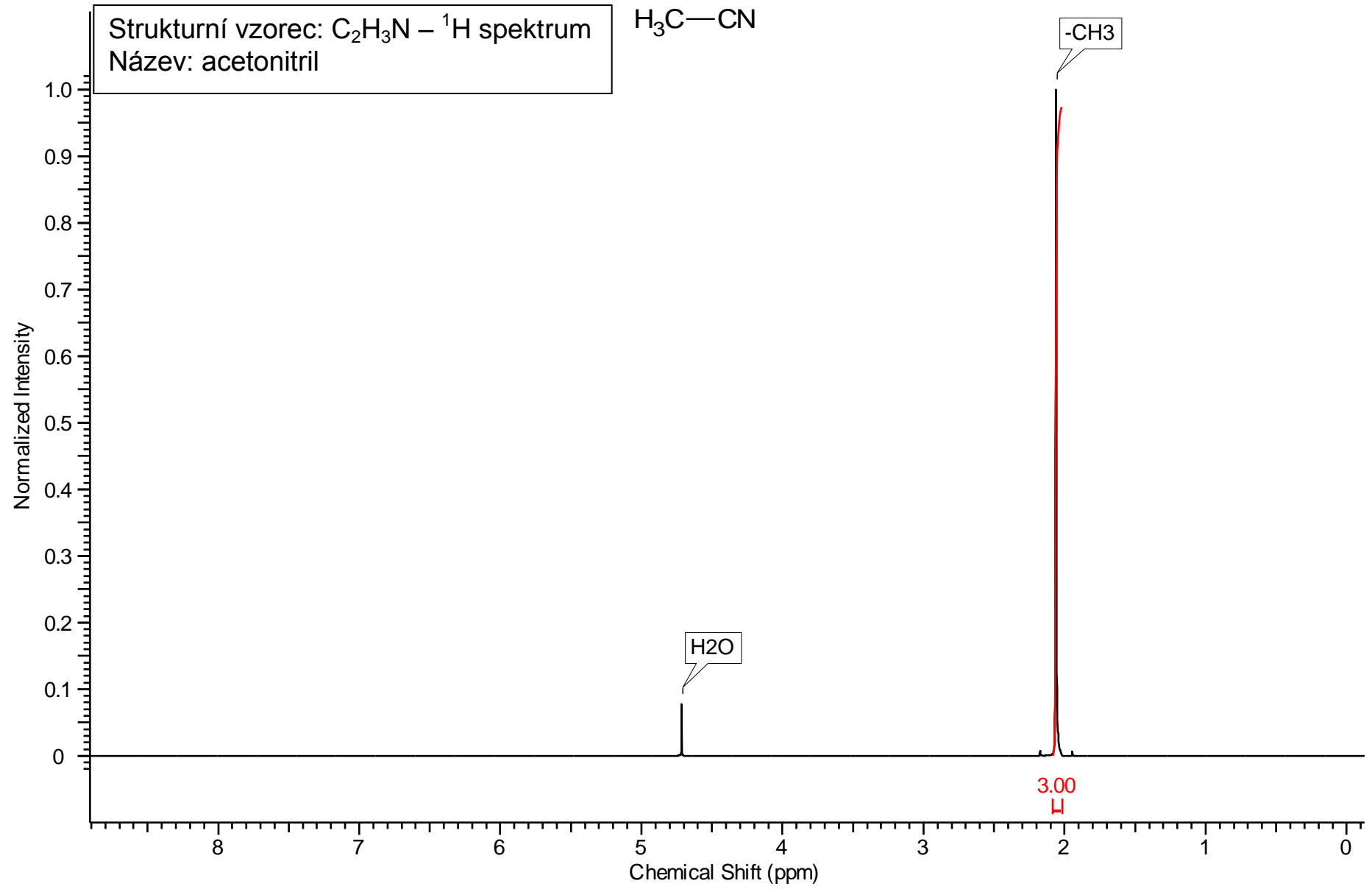
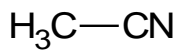
Strukturní vzorec:  $C_2H_3N$  –  $^1H$  spektrum



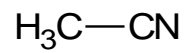
Strukturní vzorec:  $C_2H_3N$  –  $^{13}C$  spektrum



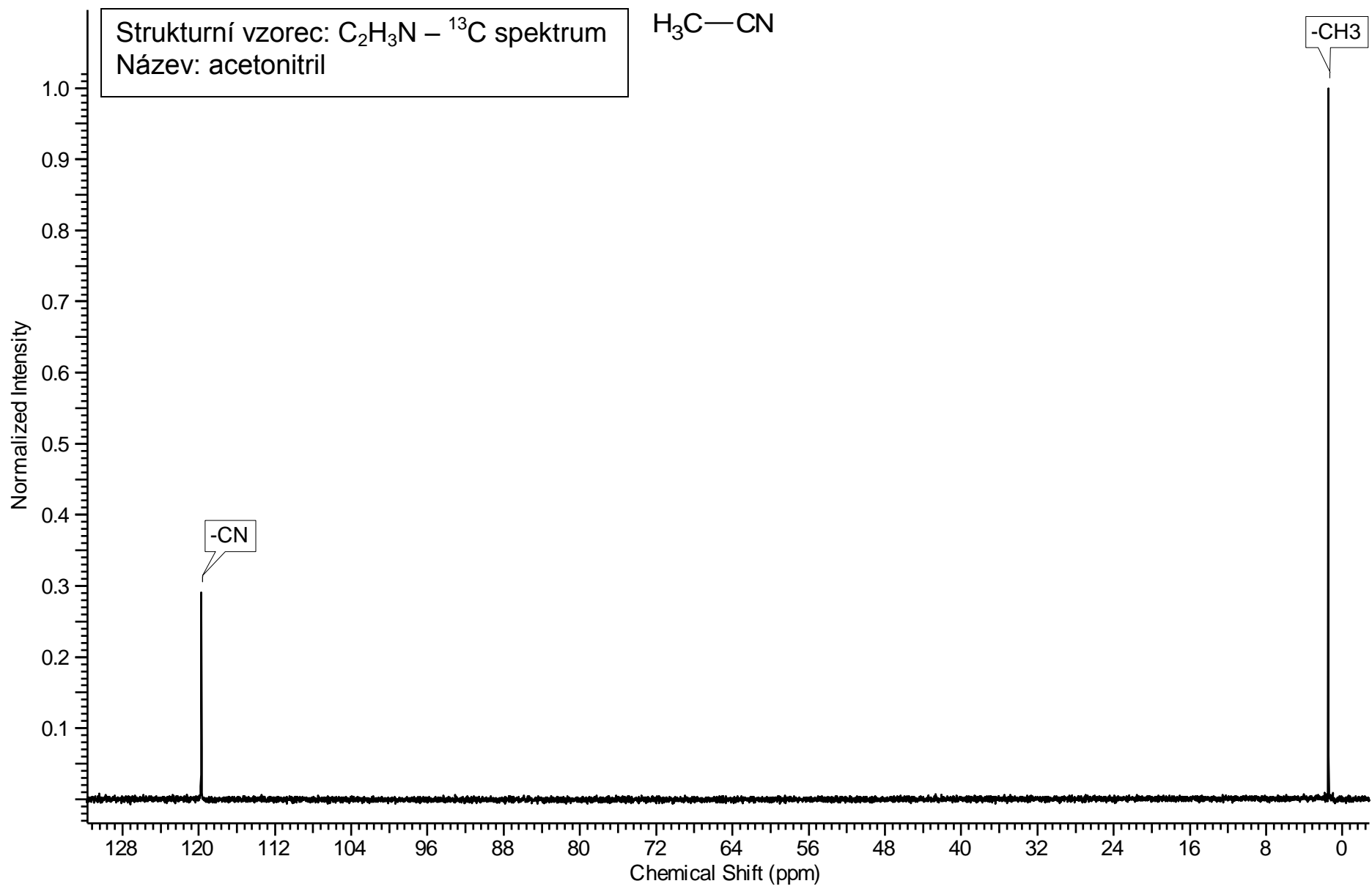
Strukturní vzorec: C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N – <sup>1</sup>H spektrum  
Název: acetonitril



Strukturní vzorec:  $C_2H_3N$  –  $^{13}C$  spektrum  
Název: acetonitril



-CH3

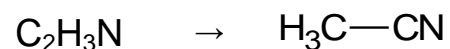


Vysvětlení:

Ve vodíkovém spektru vidíme jeden signál. Je to signál všech vodíků nebo je některý z nich navázán na dusíku v podobě aminoskupiny? Látka je rozpuštěna v těžké vodě, takže to nám k vyloučení nebo potvrzení amino skupiny nepomůže. Podíváme se tedy na uhlíkové spektrum. Vidíme dva signály, ze sumárního vzorce víme, že uhlíky jsou jen dva. Jeden signál má posun alkanů, druhý má posun odpovídající –CN skupině nebo alkenům.

Kdyby ovšem naše látka byla alken a dusík by byl ve formě aminoskupiny  $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{NH}_2}{\text{CH}}$ , tak bychom ve vodíkovém spektru museli vidět dva signály a navíc zde počet vodíků neodpovídá sumárnímu vzorci.

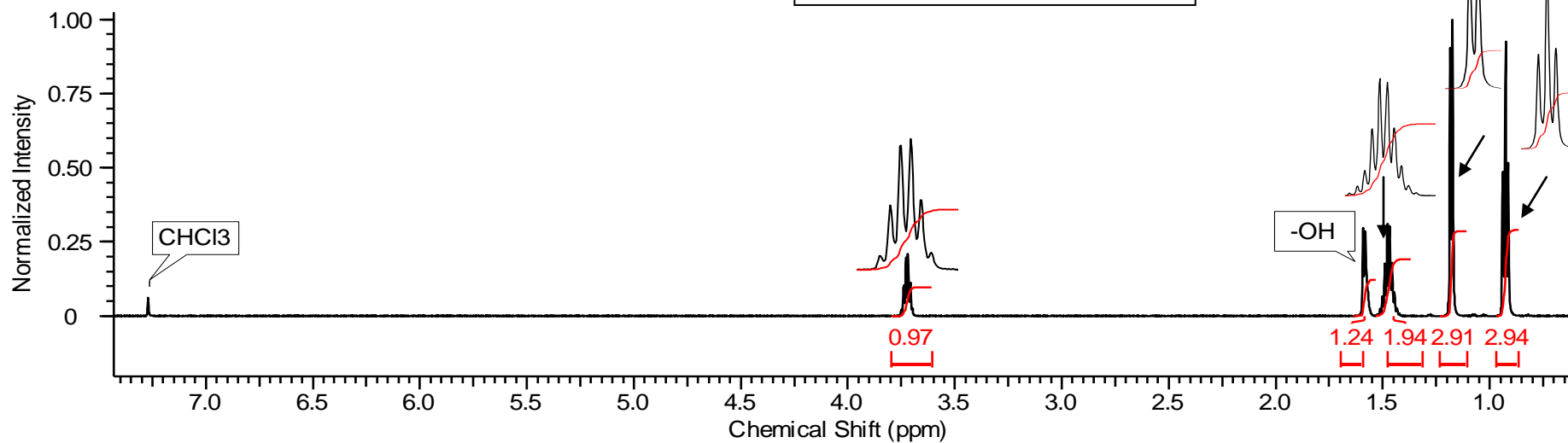
Dusík je tedy ve formě –CN, všechny tři vodíky tvoří jeden signál, čemuž odpovídá i jeho intenzita tři. Tento signál je skupina  $\text{CH}_3$ .



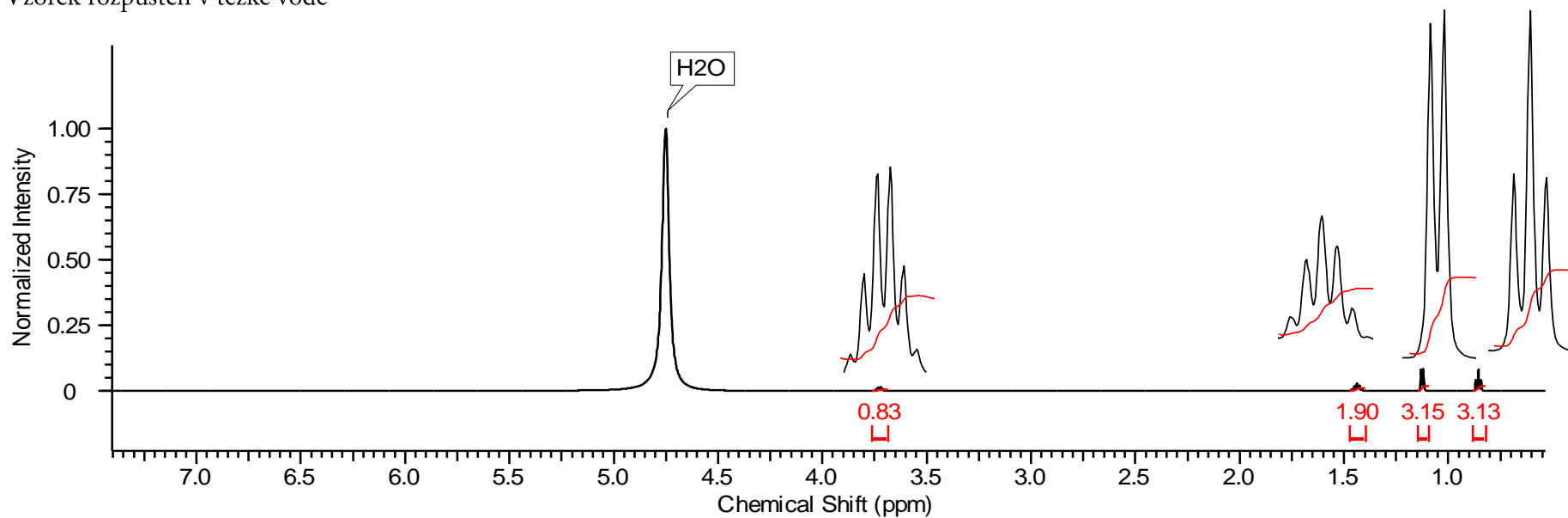
příklad ⑤

Vzorek rozpuštěn v deuterovaném chloroformu

Strukturní vzorec:  $C_4H_{10}O$

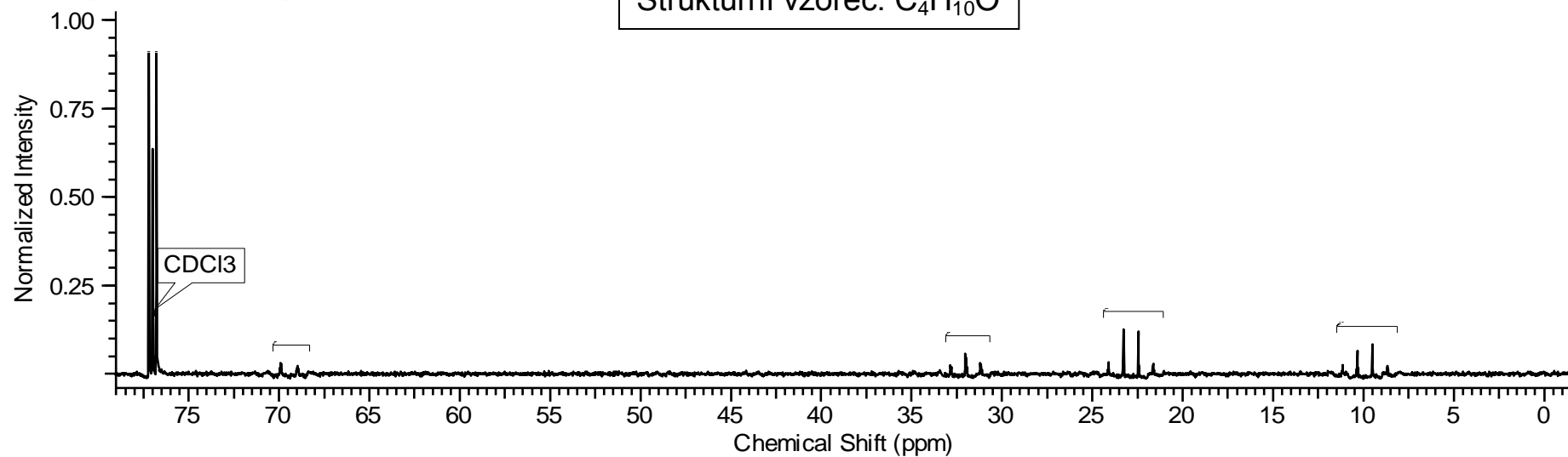


Vzorek rozpuštěn v těžké vodě

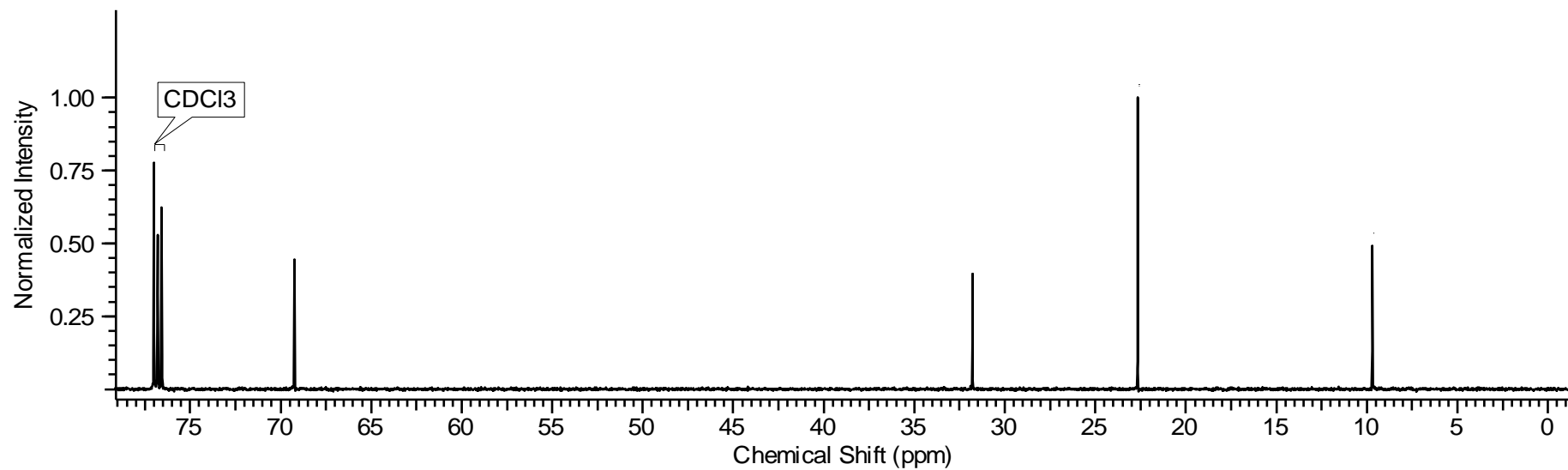


Nedekaplované uhlíkové spektrum

Strukturní vzorec:  $C_4H_{10}O$



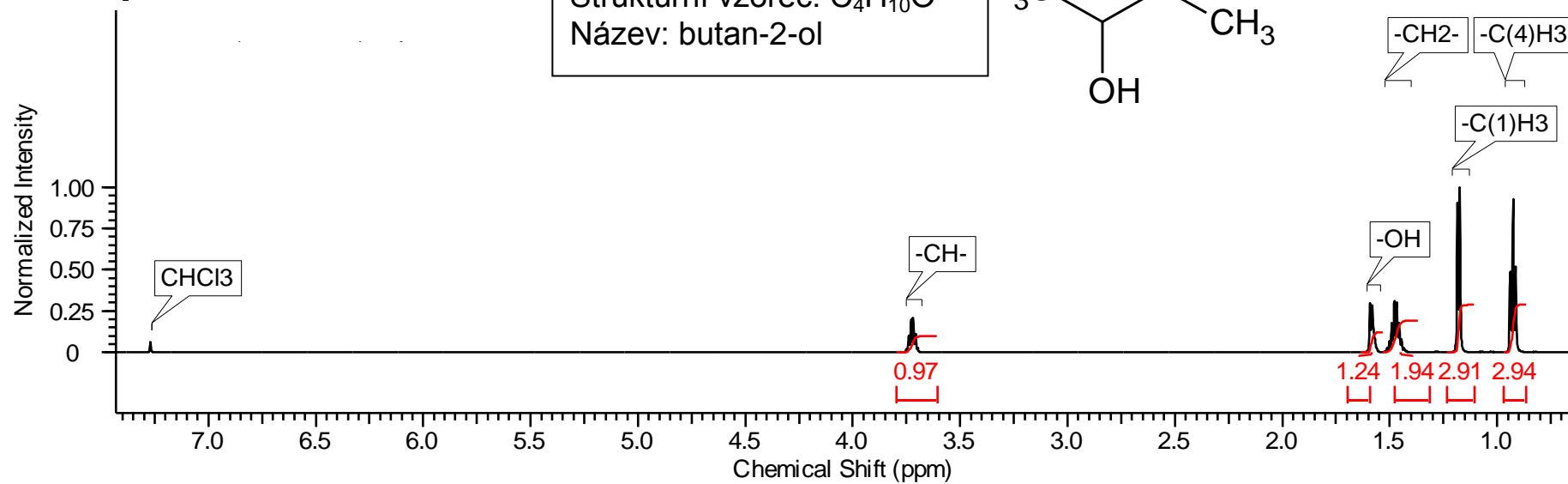
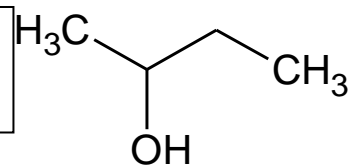
Dekaplované uhlíkové spektrum



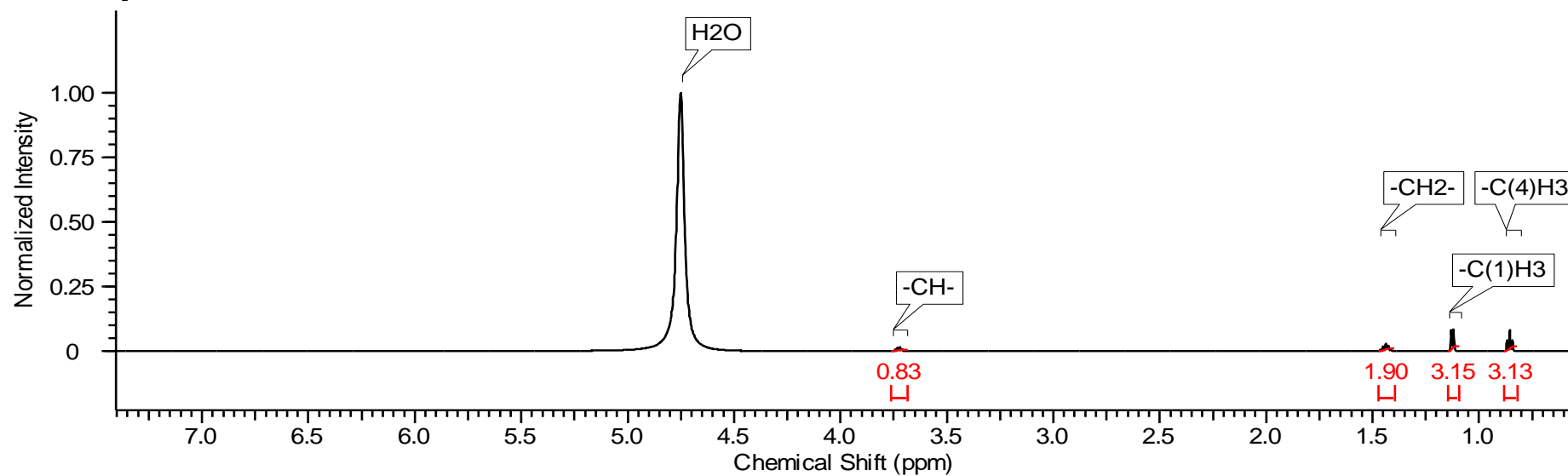


Vzorek rozpuštěn v deuterovaném chloroformu

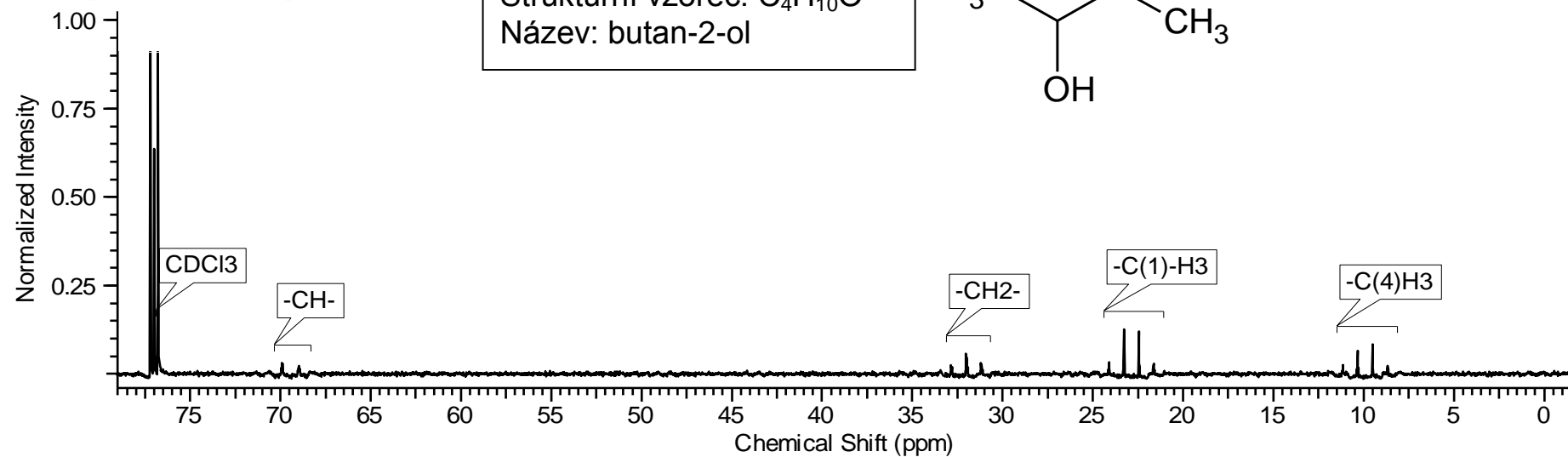
Strukturní vzorec: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O  
Název: butan-2-ol



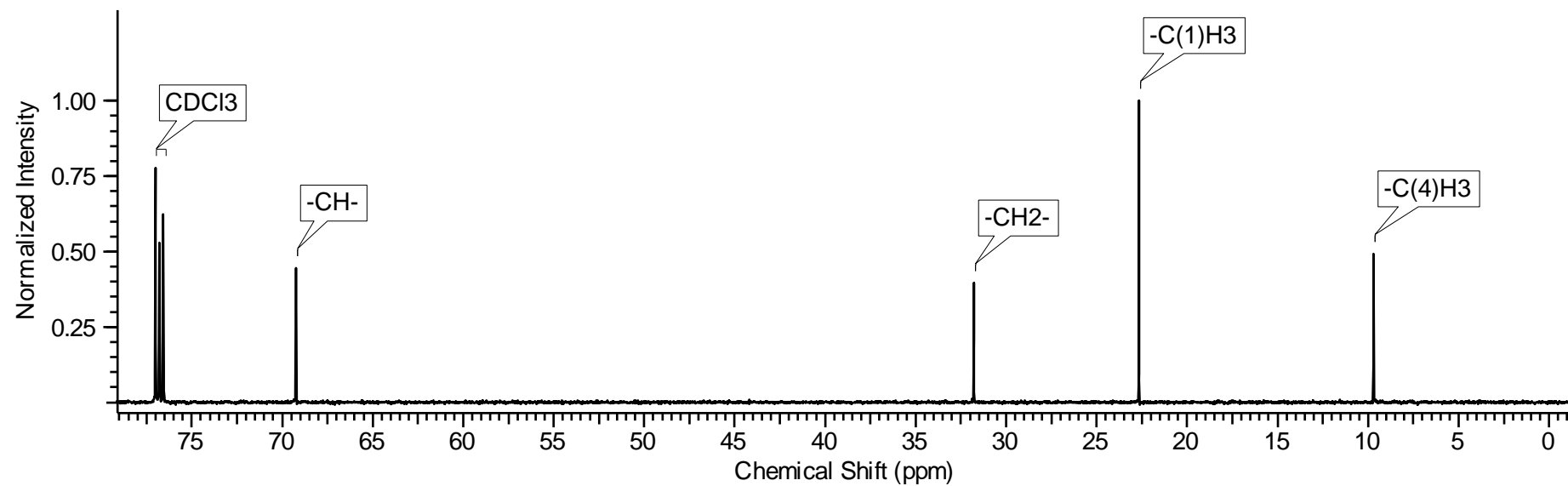
Vzorek rozpuštěn v těžké vodě



Nedekaplované uhlíkové spektrum



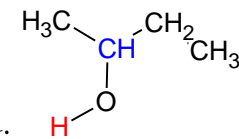
Dekaplované uhlíkové spektrum



Vysvětlení:

Vodíkové spektrum

- počet signálů odpovídá počtu uhlíků – molekula není symetrická



- kyslík je přítomen ve formě –OH, což je ve spektru označeno. (Pík je rozštěpen na dublet, štěpí ho modrý vodík:

Většinou toto štěpení nebývá vidět, protože se červený vodík rychle vyměňuje za jiný vodík z roztoku, a ten zase za jiný... V tomto případě je ale rychlost výměny malá, takže štěpení vidíme.)

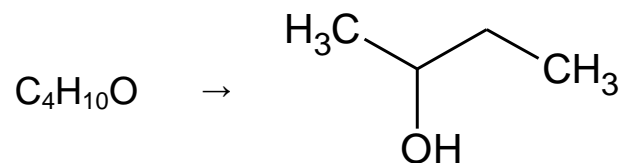
intenzita	1	1	2	3	3
to znamená – počet vodíků	CH	OH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
štěpení – z toho vyplývá, co je vedle	multiplet → štěpení z obou stran		multiplet → štěpení z obou stran	dublet vedle CH	triplet vedle CH <sub>2</sub>
posun	vysoký posun → blízko OH		vysoký posun → blízko OH		

Uhlíkové spektrum

- počet signálů odpovídá počtu uhlíků – molekula není symetrická

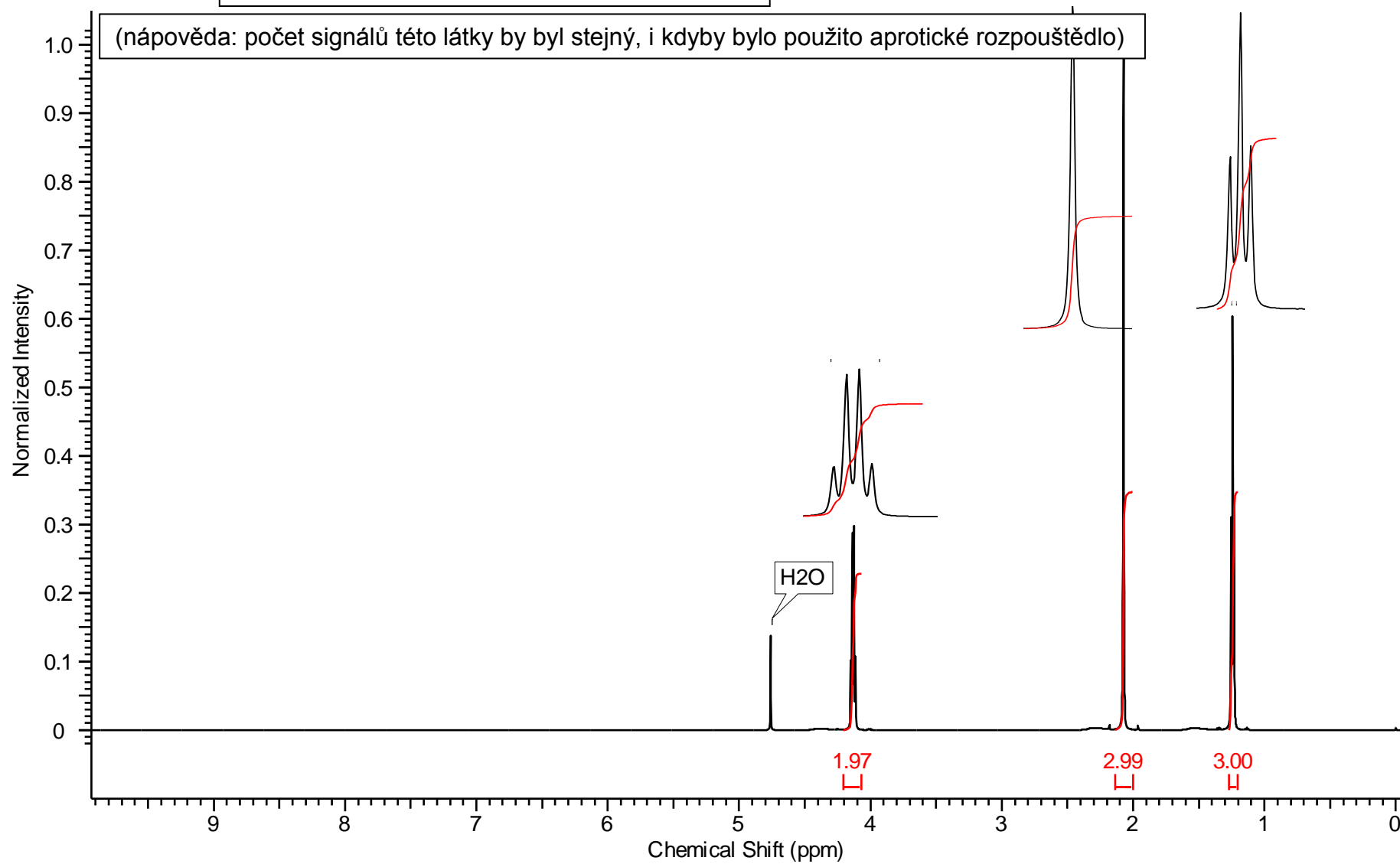
- vysoký posun má skupina, na které bude navázáno –OH, podle toho, že je to dublet, poznáme, že se jedná o skupinu CH

Nezapomeneme zkontrolovat, jestli nám sedí počet uhlíků a vodíků se sumárním vzorcem.



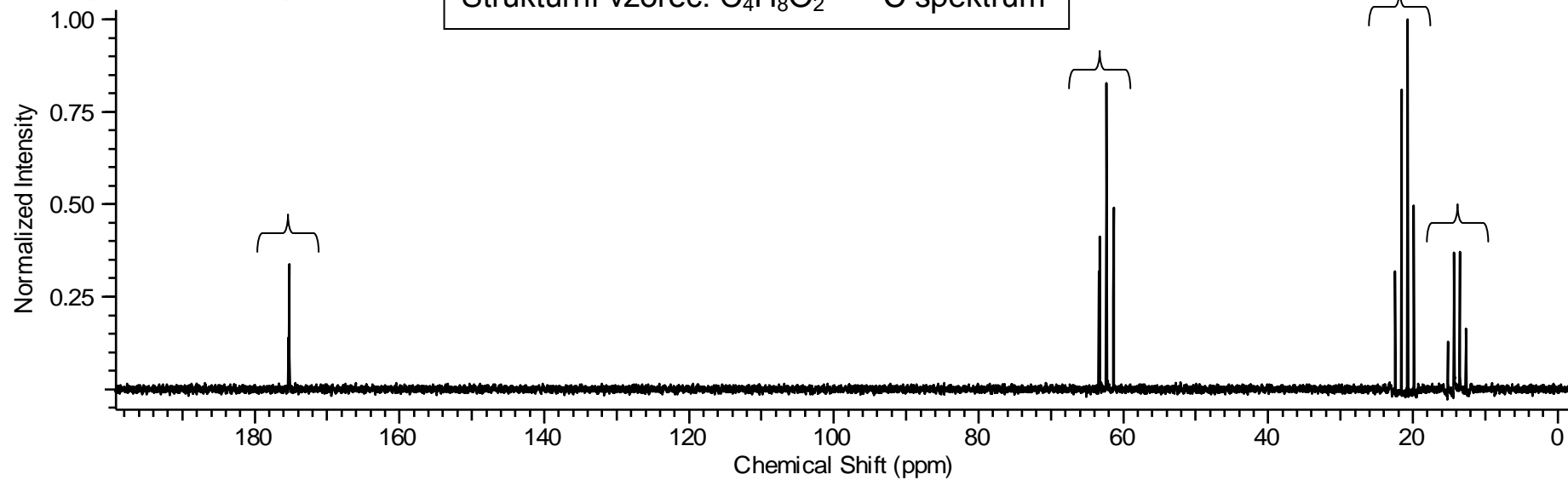
příklad ⑥

Strukturní vzorec:  $C_4H_8O_2$  –  $^1H$  spektrum

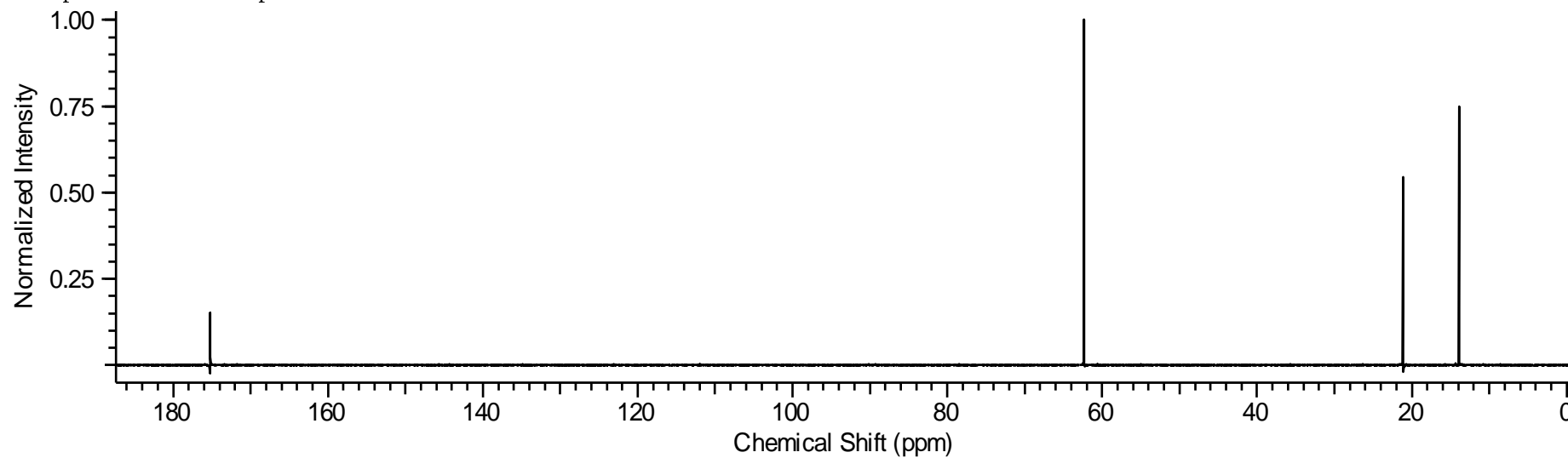


Nedekaplované uhlíkové spektrum

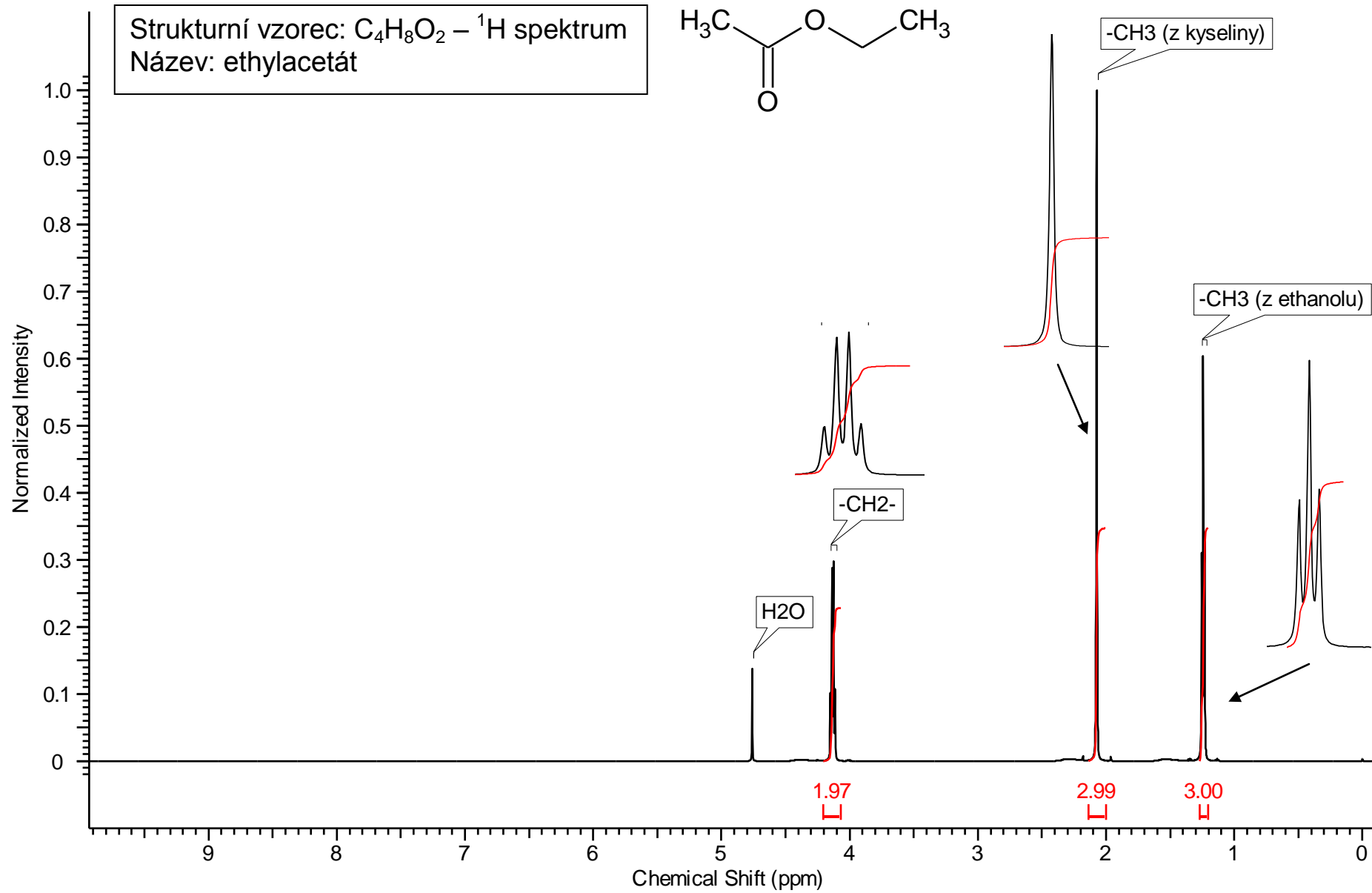
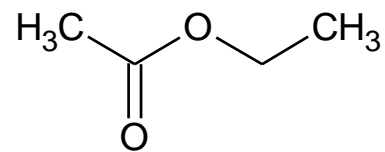
Strukturní vzorec:  $C_4H_8O_2$  –  $^{13}C$  spektrum



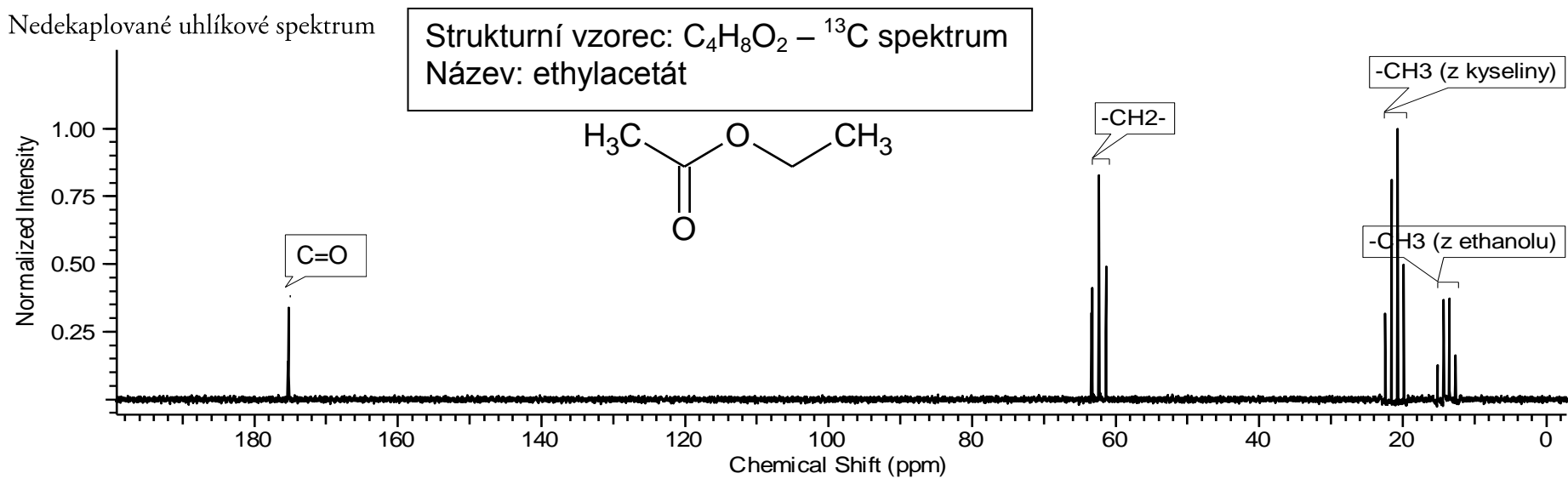
Dekaplované uhlíkové spektrum



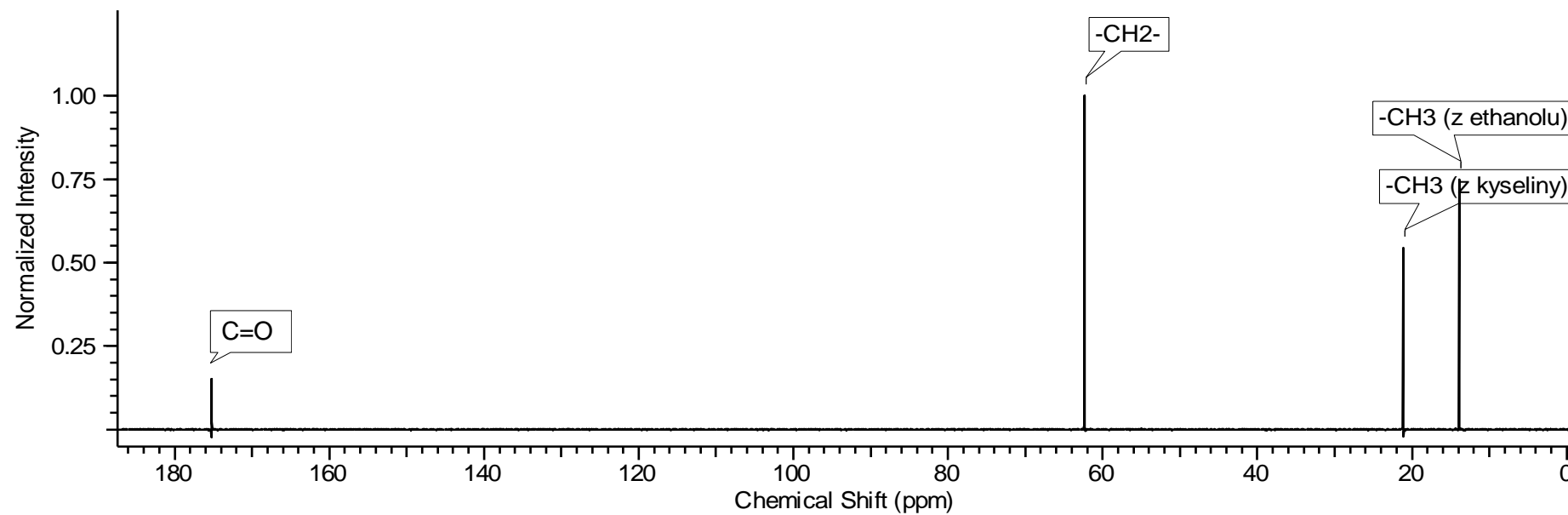
Strukturní vzorec:  $C_4H_8O_2$  –  $^1H$  spektrum  
Název: ethylacetát



Nedekaplované uhlíkové spektrum



Dekaplované uhlíkové spektrum



Vysvětlení:

Vodíkové spektrum

<b>intenzita</b>	2	3	3
<b>to znamená – počet vodíků</b>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>štěpení – z toho vyplývá, co je vedle</b>	kvartet → vedle je CH <sub>3</sub>	singlet → vedle je uhlík, který nemá žádný vodík	triplet → vedle je CH <sub>2</sub>
<b>posun</b>	nejvyšší posun z těchto tří signálů – ale je relativně nízký – kolem 4 ppm		

- z nápovědy víme, že žádný z vodíků není přítomen ve formě –OH

- kyslík tedy není přítomen ve formě –OH ani ve formě aldehydu (není aldehydický vodík = vodík s posunem v místě aldehydů)

Uhlíkové spektrum

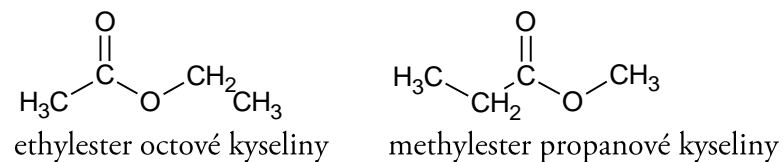
- čtyři signály odpovídají čtyřem různým uhlíkům → molekula není symetrická

- pouze jeden ze signálů je singlet (→ nemá navázané žádné vodíky) a navíc má posun okolo spodní hranice ketonů → bude mít navázaný dvojnou vazbou kyslík

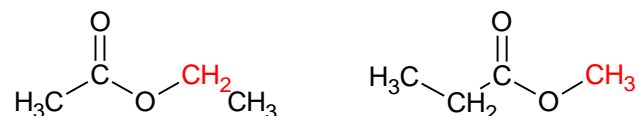
- co s druhým kyslíkem? → chemický posun okolo 170 ppm by mohl být posunem pro estery



V tuto chvíli připadají v úvahu dvě látky, které mají stejný sumární vzorec a jejichž spektra vypadají na první pohled podobně:

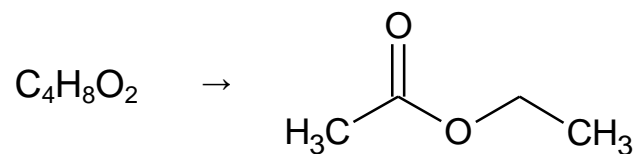


O jakou z nich se jedná? Poznat to můžeme z vodíkového spektra, nebo z nedekaplovaného uhlíkového spektra. My použijeme k vysvětlení spektrum vodíkové. Nejvyšší posun bude mít ten atom vodíku, který je nejbližší kyslíku. Jedná se o tyto vodíky (červeně):



V prvním případě (u ethylesteru kyseliny octové) bude signál těchto vodíků s nejvyšším posunem štěpen na kvartet, v druhém případě (u methylesteru kyseliny propanové) bude signálem singlet.

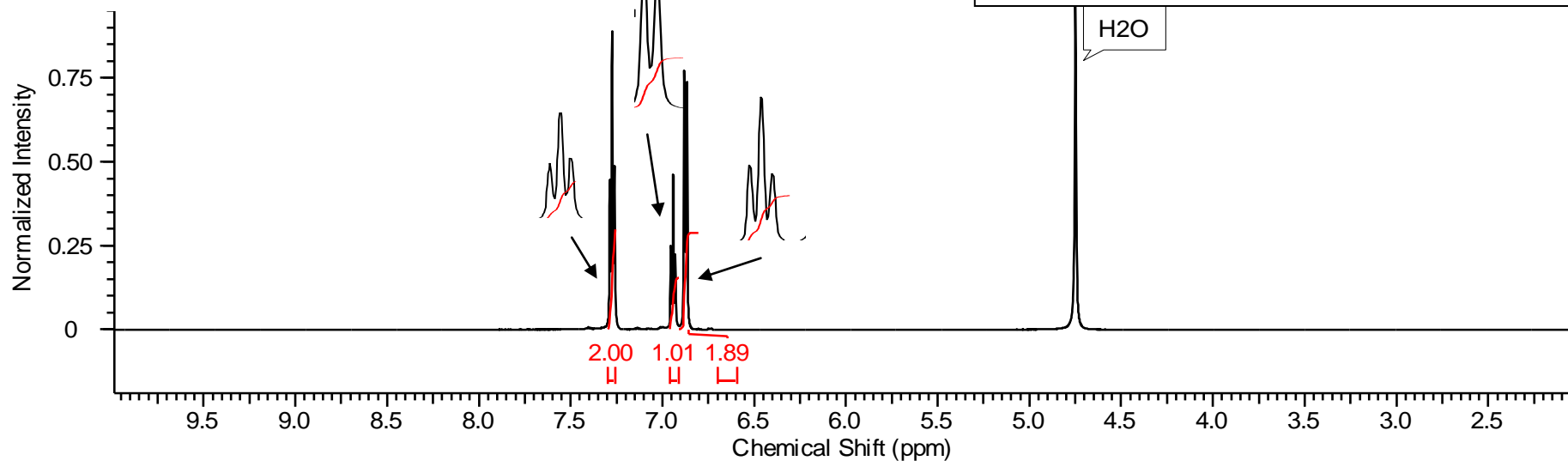
Když se podíváme na naše vodíkové spektrum, tak vidíme, že signál s nejvyšším posunem je štěpen na kvartet, proto se jedná o první látku, ethylester kyseliny octové.



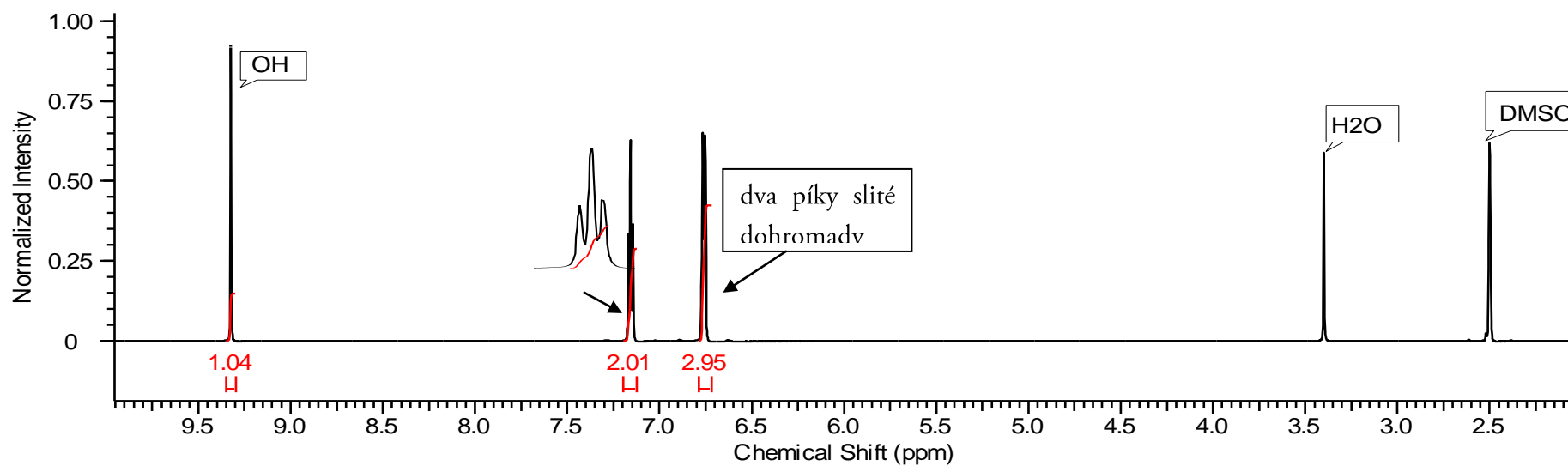
příklad ⑦

Vzorek rozpuštěn v těžké vodě

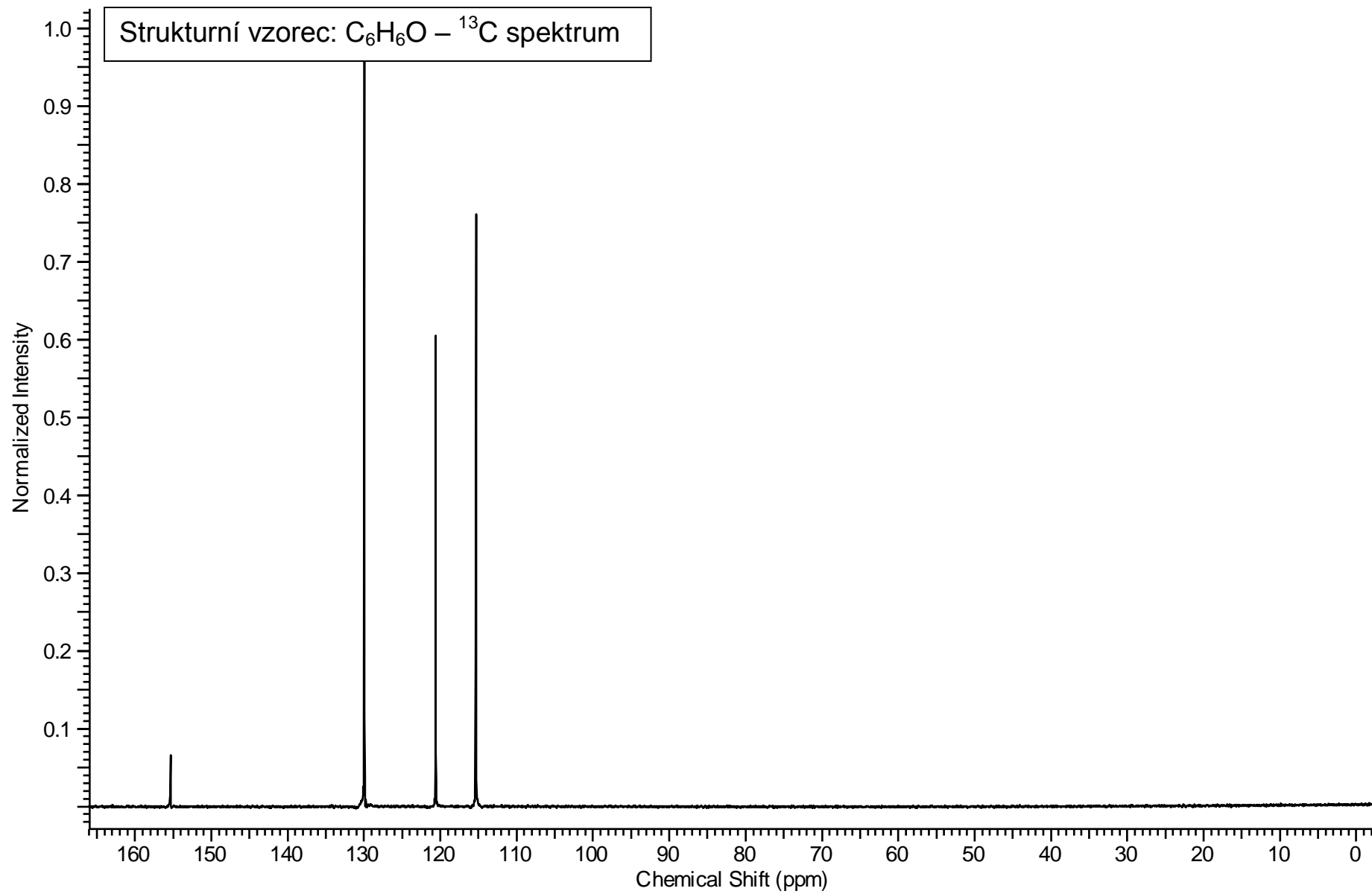
Strukturní vzorec:  $C_6H_6O$  –  $^1H$  spektrum



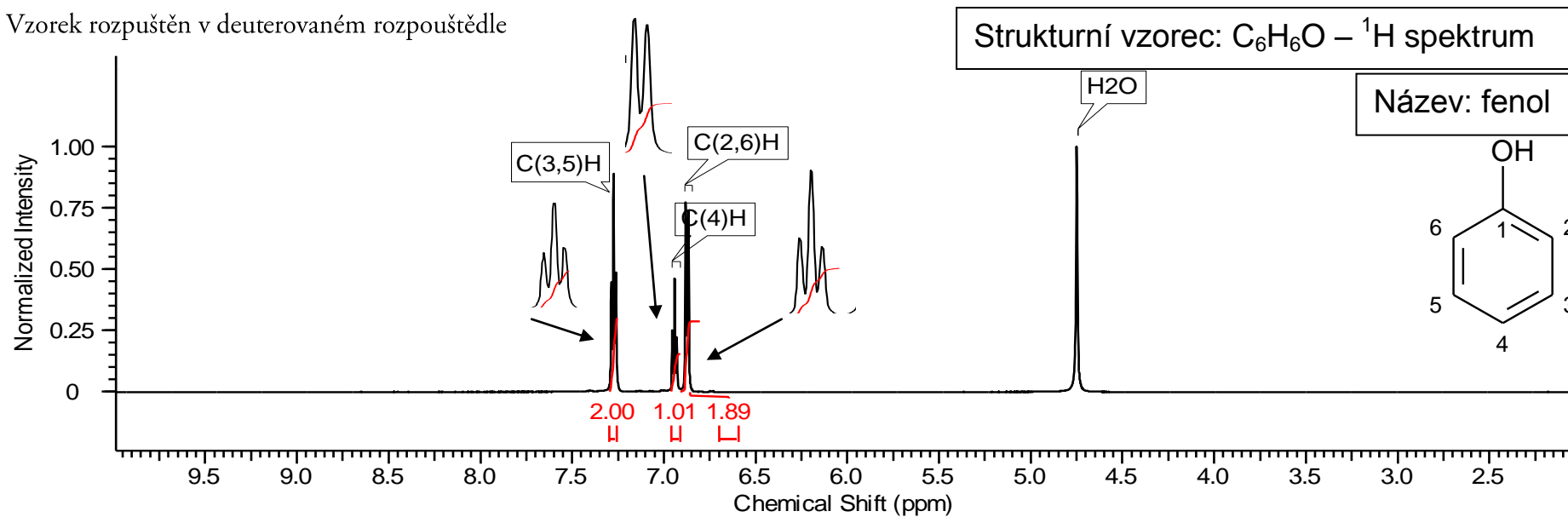
Vzorek rozpuštěn v dimethylsulfoxidu (DMSO)



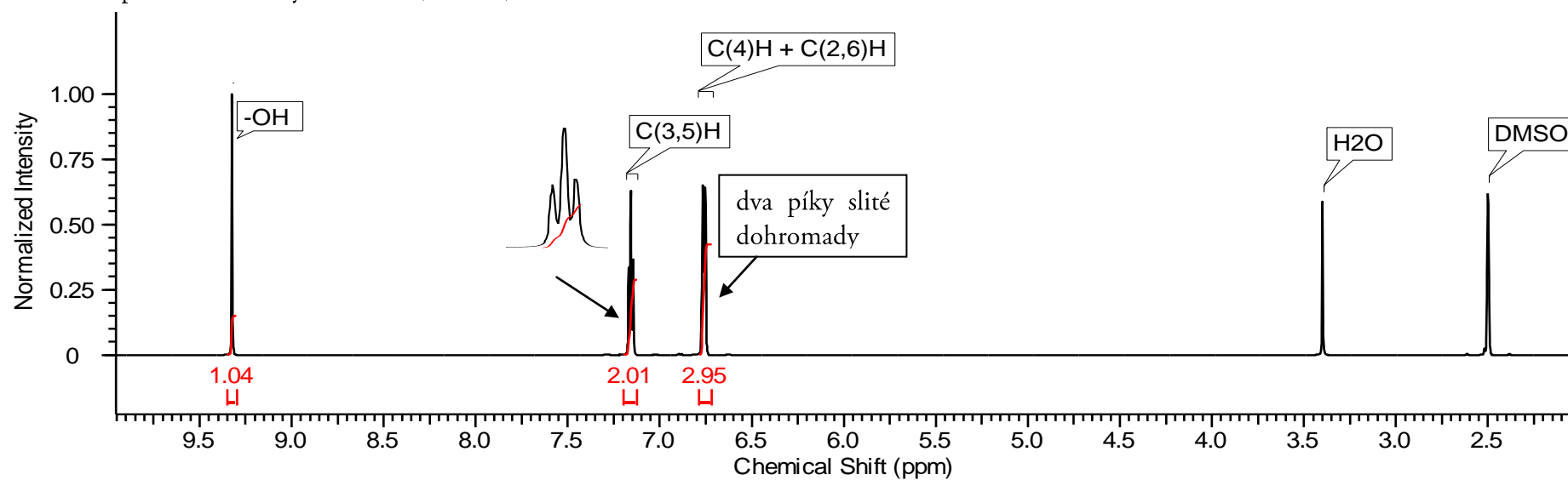
Strukturní vzorec: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O – <sup>13</sup>C spektrum



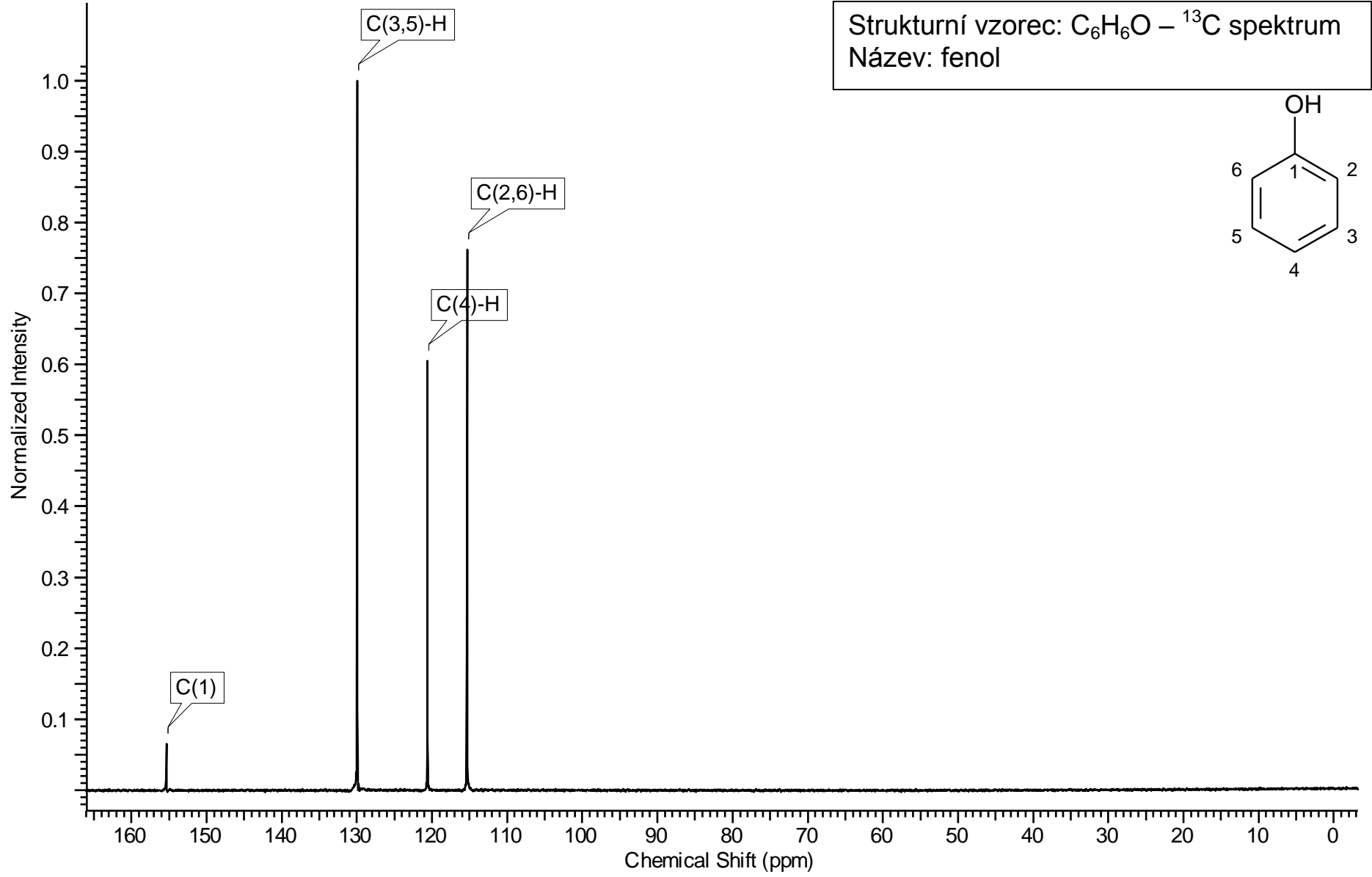
Vzorek rozpuštěn v deuterovaném rozpouštědle



Vzorek rozpuštěn v dimethylsulfoxidu (DMSO)



Strukturní vzorec: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O – <sup>13</sup>C spektrum  
Název: fenol



Vysvětlení:

Vodíkové spektrum

intenzita	2	1	2
štěpení – z toho vyplývá, co je vedle	dublet	triplet	triplet
posun	v aromatické oblasti → bude tam benzenové jádro		

- kyslík je ve formě –OH → jak vidíme ve spektru

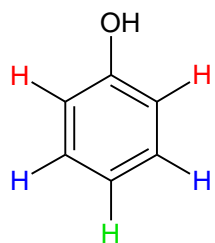
- ze sumárního vzorce vidíme, že zbývá pět vodíků, které musíme rozdělit v rámci benzenového jádra tak, aby to zároveň odpovídalo intenzitě a štěpení

Uhlíkové spektrum

- uhlíků je šest, ale signály v uhlíkovém spektru jsou jen čtyři → částečná symetrie

Spojíme-li informaci: benzenové jádro + hydroxy skupina → dostaneme fenol.

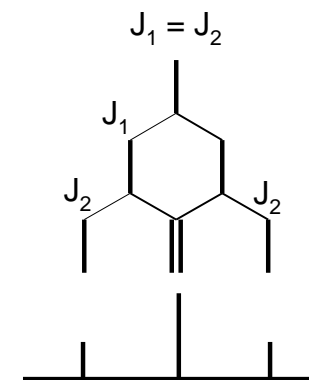
Vysvětlení štěpení vodíků na benzenovém jádře.



Signál červených vodíků je štěpený pouze modrými vodíky, proto je to dublet.

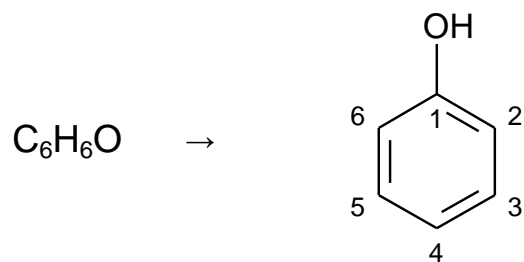
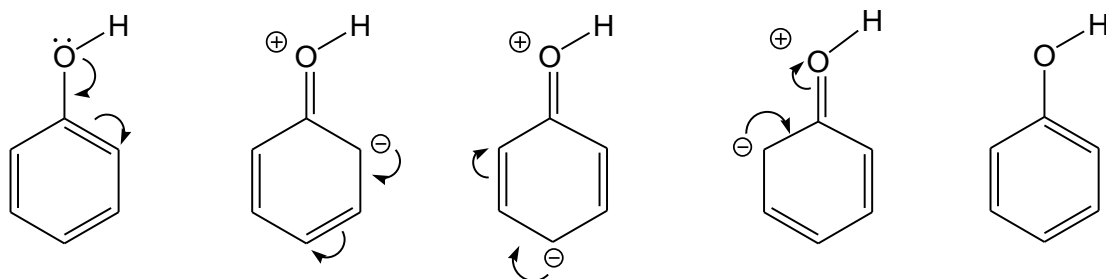
Signál modrých vodíků je štěpen jak červenými, tak zelenými, měl by to být dublet dubletu. Jelikož ale červené i zelený vodík štěpí se stejnou interakční konstantou, vzniká triplet (připomeneme si na obrázku vpravo).

Zelený vodík je obklopen dvěma identickými vodíky, proto je jeho signál štěpen na triplet (vzpomeňme si na stejný případ u propanu – výše v textu).



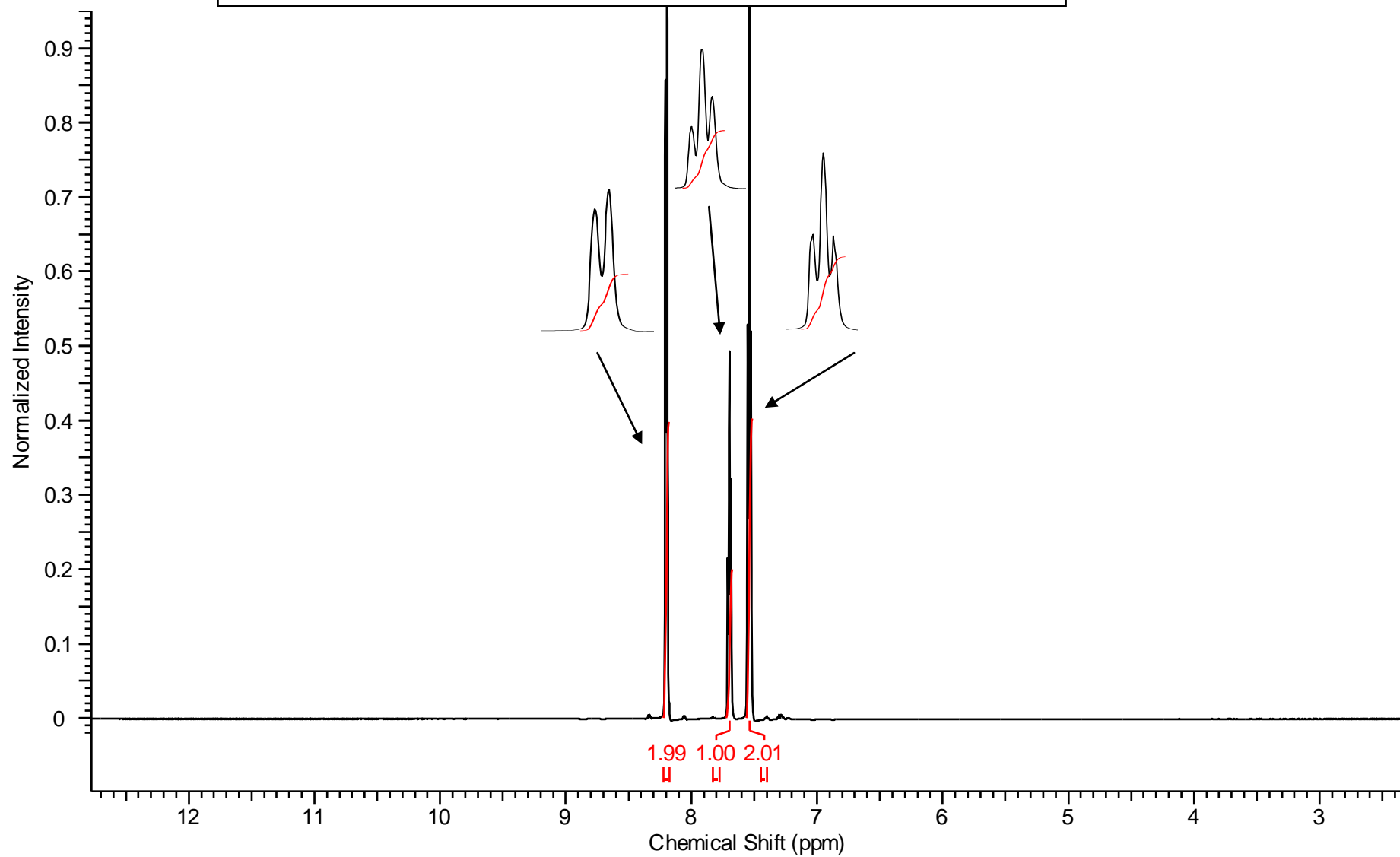
Vysvětlení chemického posunu vodíků na benzenovém jádře:

Hydroxy skupina je donor elektronů („posílá“ elektrony do jádra). Tím pádem se v polohách ortho a para (vůči ní) tvoří záporný náboj (je tam přebytek elektronů). A jak jsme si již vysvětlovali výše v textu, když je uhlík hodně stíněný elektrony, tak na něj působí relativně nízké  $B_{efektivní}$  ( $B_{stínící}$  je velké) a čím nižší  $B_{efektivní}$ , tím nižší je rezonanční frekvence jádra ( $\rightarrow$  nižší chemický posun). Vodíky v polohách 2,6 a 4 mají proto nižší chemický posun než vodíky v poloze 3,5. (Stejný jev můžeme pozorovat i ve spektru uhlíků.)



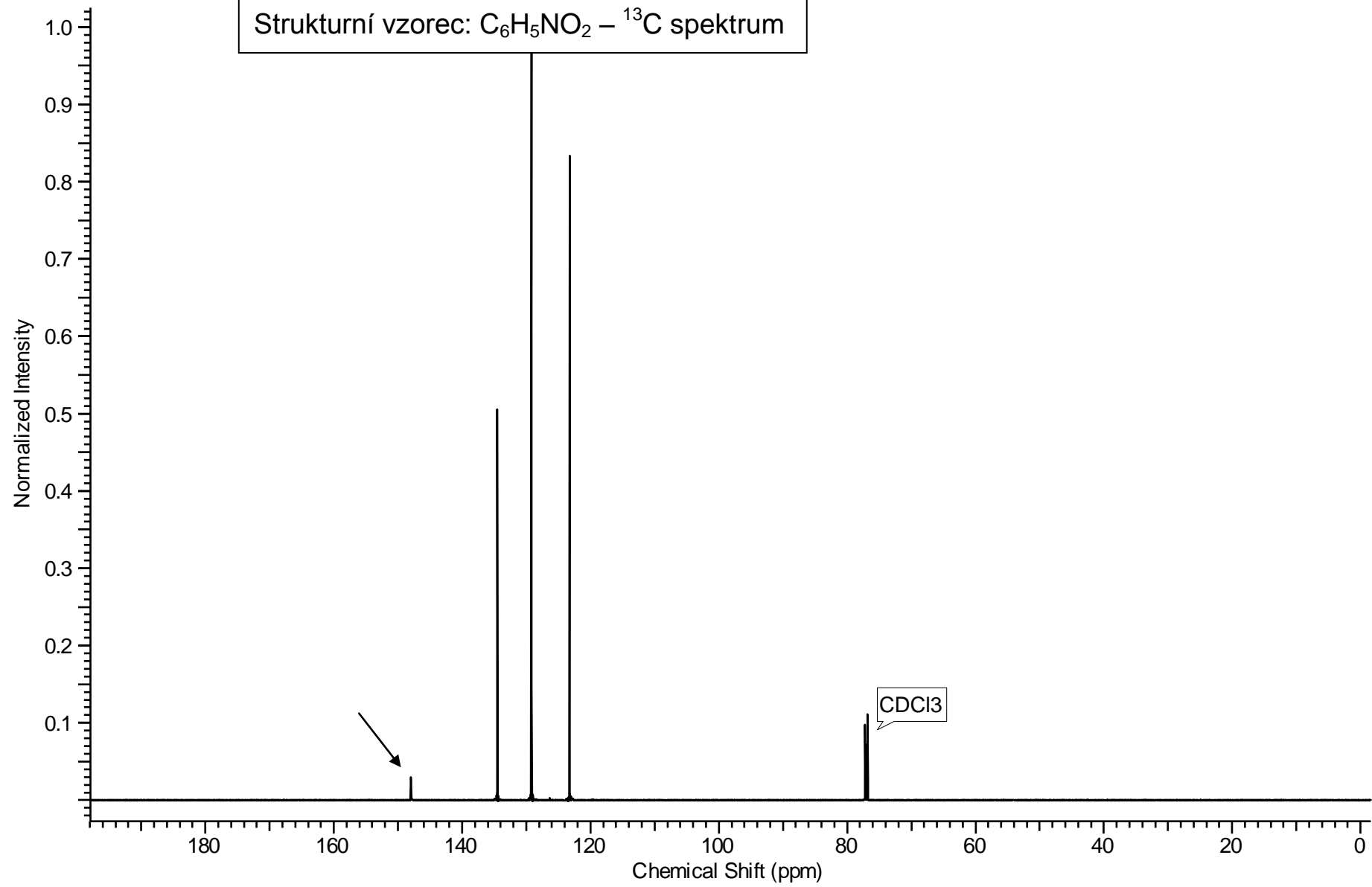
příklad ⑧

Strukturní vzorec:  $C_6H_5NO_2$  –  $^1H$  spektrum (rozpuštěno v  $CDCl_3$ )

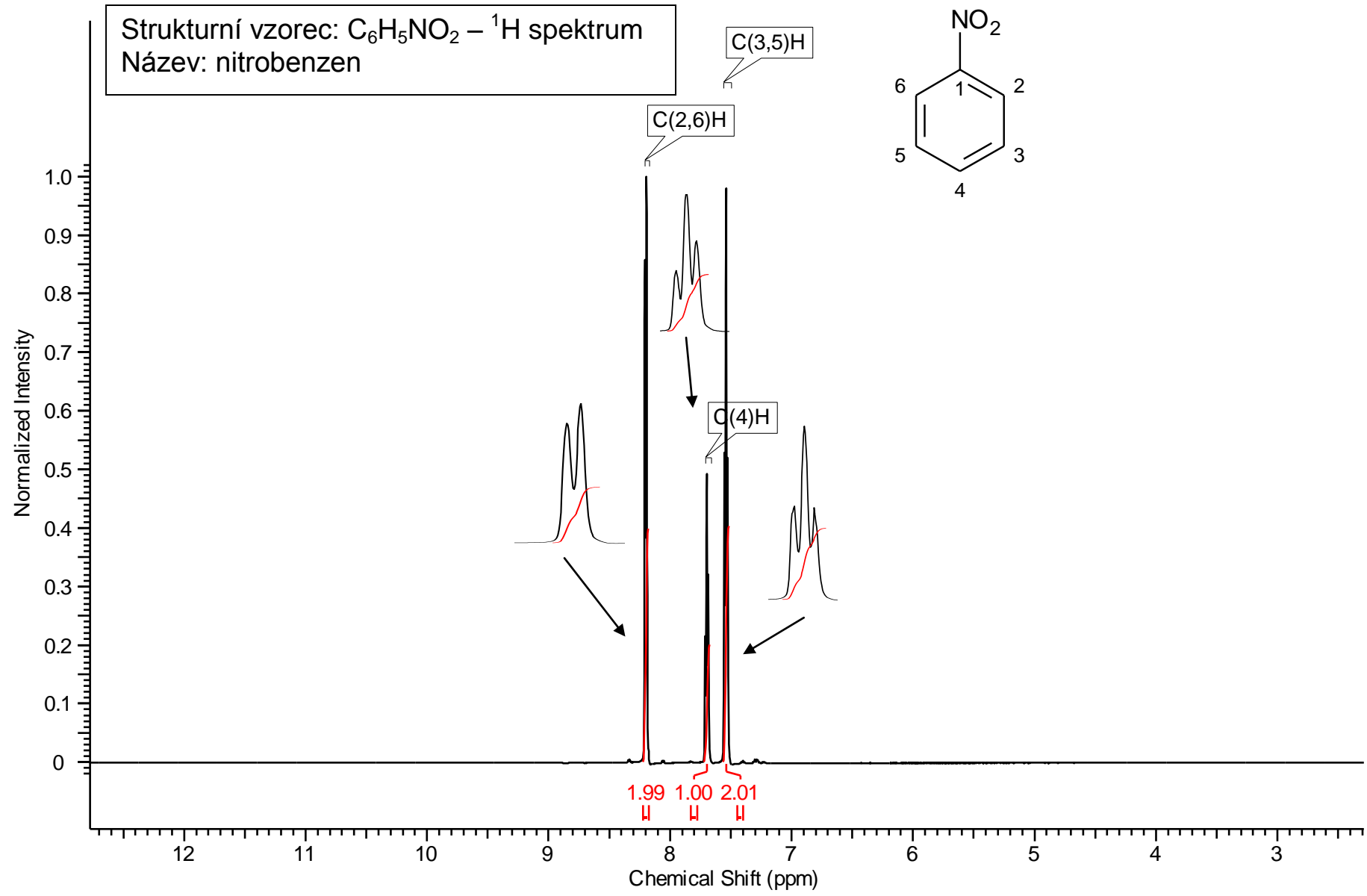
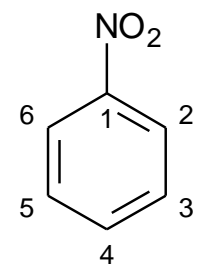




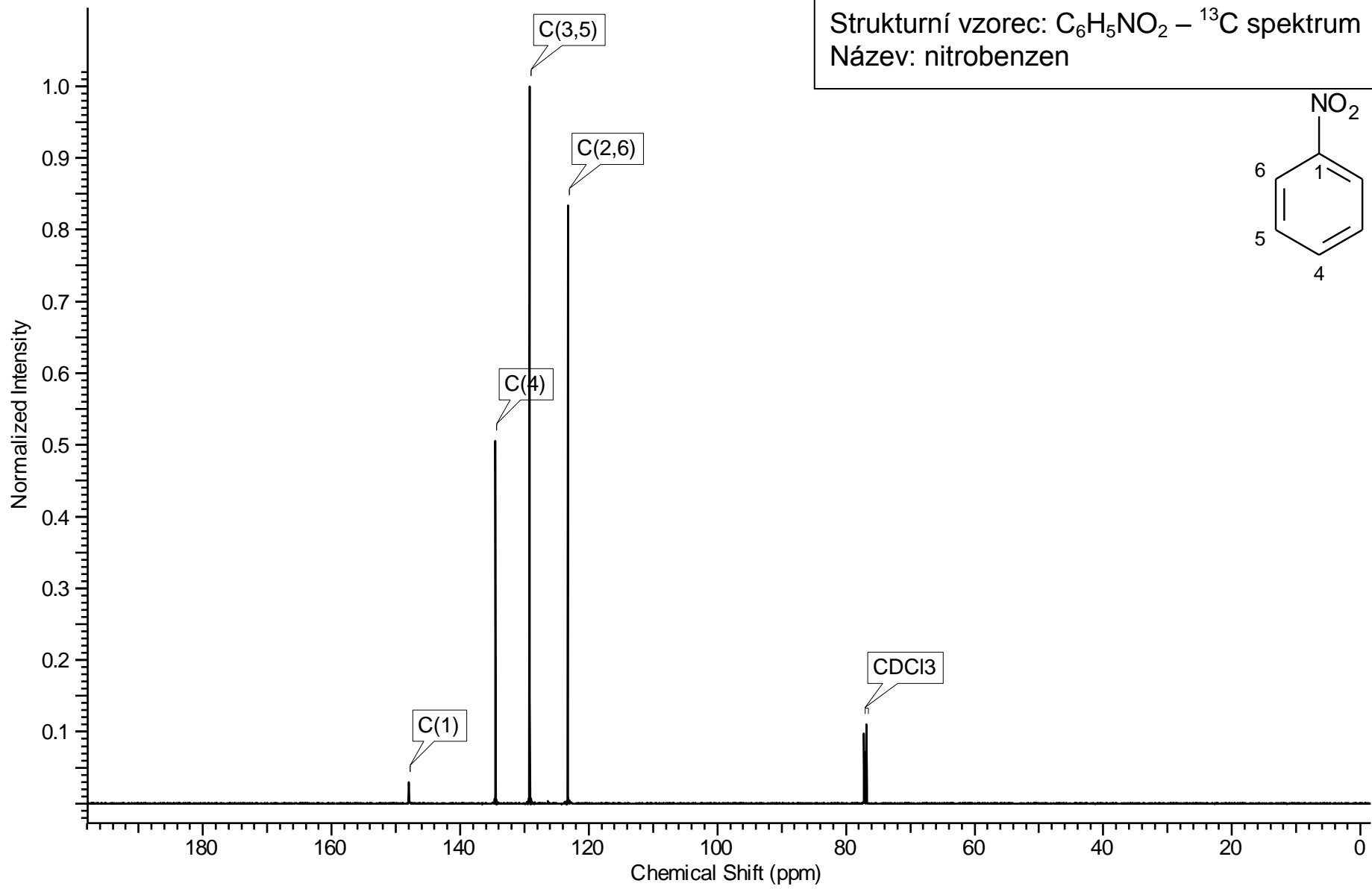
Strukturní vzorec:  $C_6H_5NO_2$  –  $^{13}C$  spektrum



Strukturní vzorec:  $C_6H_5NO_2$  –  $^1H$  spektrum  
Název: nitrobenzen



Strukturní vzorec:  $C_6H_5NO_2$  –  $^{13}C$  spektrum  
Název: nitrobenzen



Vysvětlení:

Vodíkové spektrum

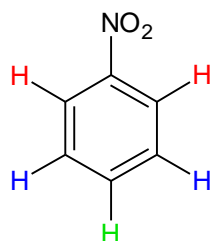
intenzita	2	1	2
štěpení – z toho vyplývá, co je vedle	dublet	triplet	triplet
posun	v aromatické oblasti → bude tam benzenové jádro → musíme rozdělit pět vodíků v rámci benzenového jádra tak, aby to zároveň odpovídalo intenzitě a štěpení		

- kyslík není ve formě OH – bylo by vidět (rozpuštědlo je těžký chloroform), z toho samého důvodu vyloučíme přítomnost dusíku ve formě NH<sub>2</sub>.  
V kombinaci kyslíku s dusíkem zůstává možnost NO<sub>2</sub> skupiny.

Uhlíkové spektrum

- uhlíků je šest, ale signály v uhlíkovém spektru jsou jen čtyři → částečná symetrie  
Spojíme-li informaci: benzenové jádro + nitro skupina → dostaneme nitrobenzen.

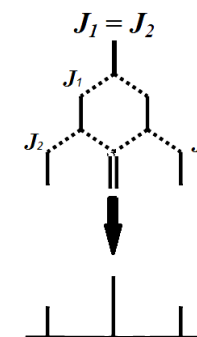
Vysvětlení štěpení vodíků na benzenovém jádře.



Signál červených vodíků je štěpený pouze modrými vodíky, proto je to dublet.

Signál modrých vodíků je štěpen jak červenými, tak zelenými, měl by to být dublet dubletu. Jelikož ale červené i zelený vodík štěpí se stejnou interakční konstantou, vzniká triplet (připomeneme si na obrázku vpravo).

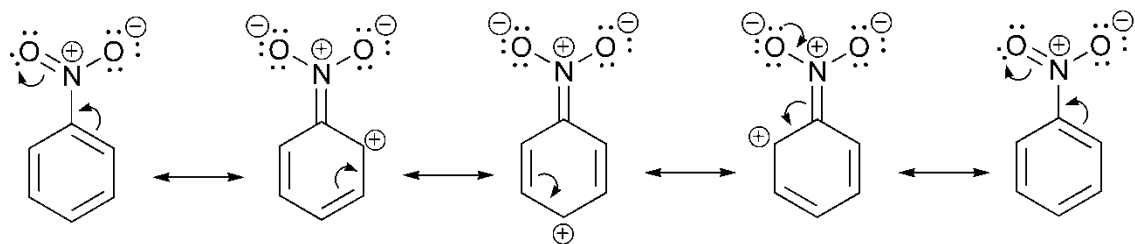
Zelený vodík je obklopen dvěma identickými vodíky, proto je jeho signál štěpen na triplet (vzpomeňme si na stejný případ u propanu – výše v textu).



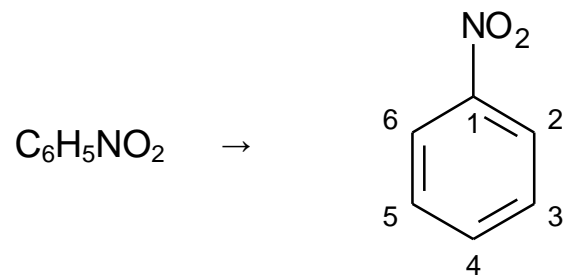
ve spektru vidíme Triplet

Vysvětlení chemického posunu vodíků na benzenovém jádře:

Nitro skupina je akceptorem elektronů („vysává“ elektrony z jádra). Tím pádem se v polohách ortho a para (vůči ní) tvoří kladný náboj. A jak jsme si již vysvětlovali výše v textu, když je uhlík málo stíněný elektrony, tak na něj působí relativně vysoké  $B_{\text{efektivní}}$  ( $B_{\text{stínící}}$  je malé) a čím vyšší  $B_{\text{efektivní}}$ , tím vyšší je rezonanční frekvence jádra ( $\rightarrow$  vyšší chemický posun).

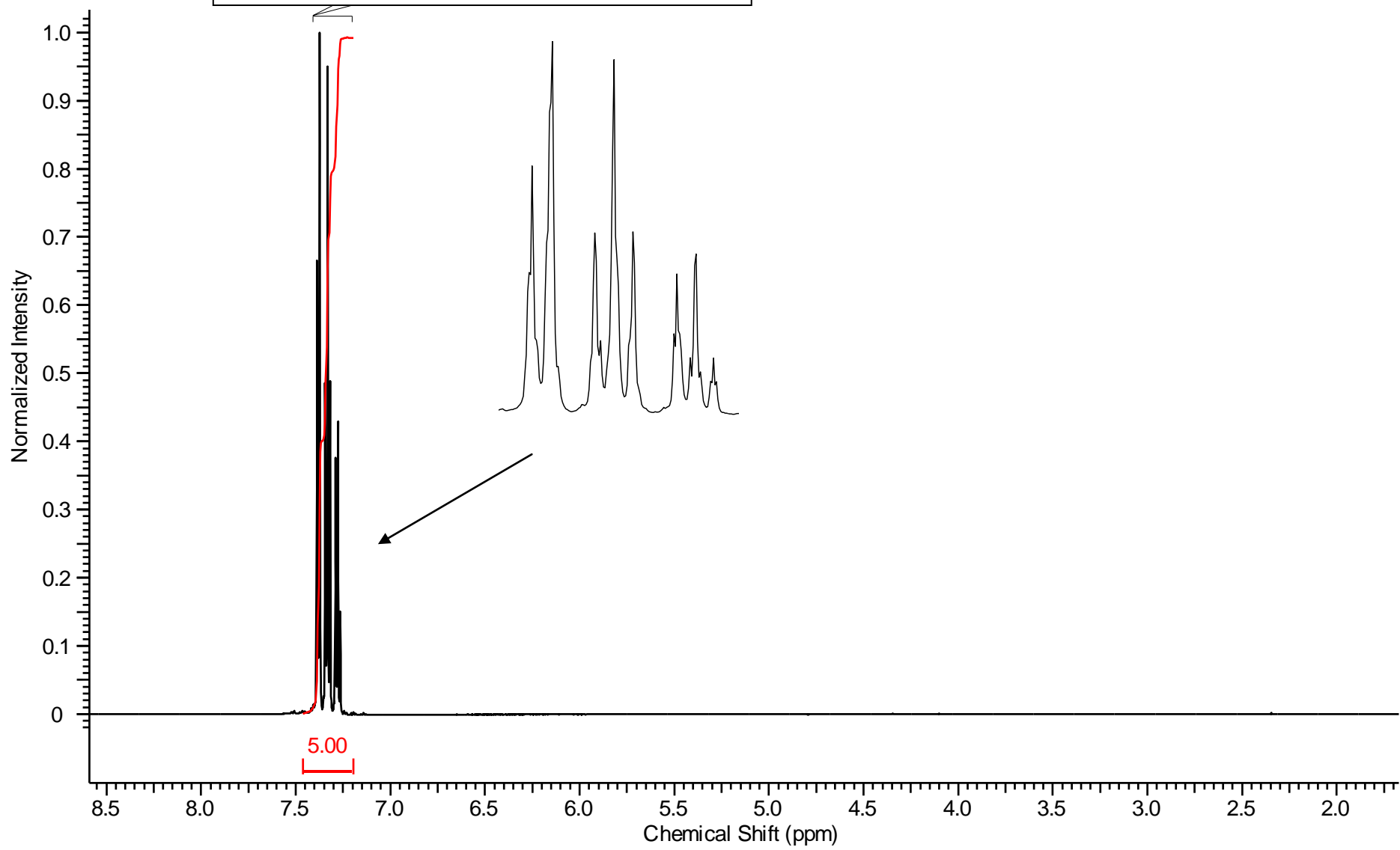


U uhlíkového spektra by bylo přiřazení signálů na benzenovém jádře jednotlivým k atomům uhlíku složitější, museli bychom naměřit ještě jiná, speciální uhlíková a vodíková spektra, a o těch jsme si nic neříkali.

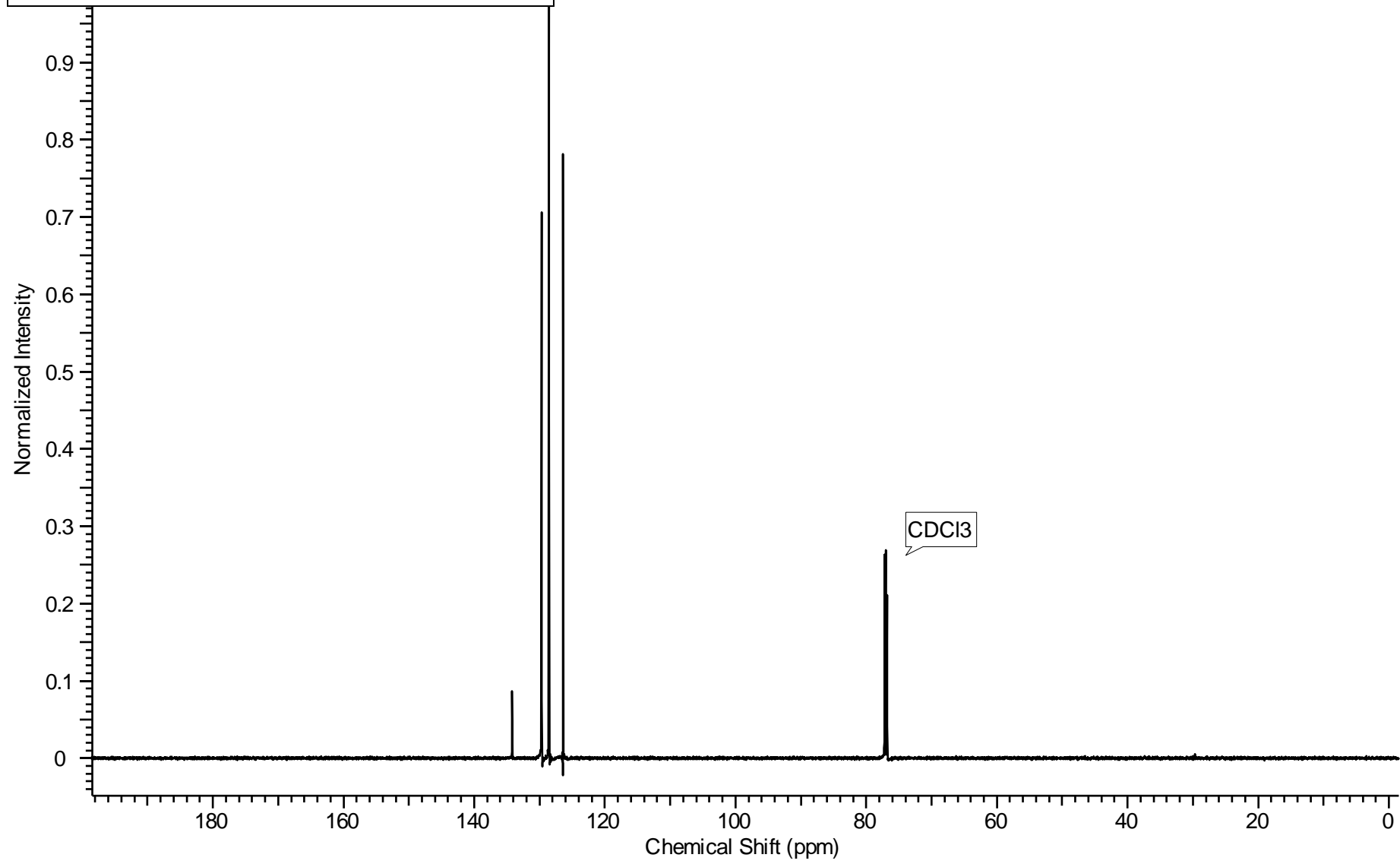


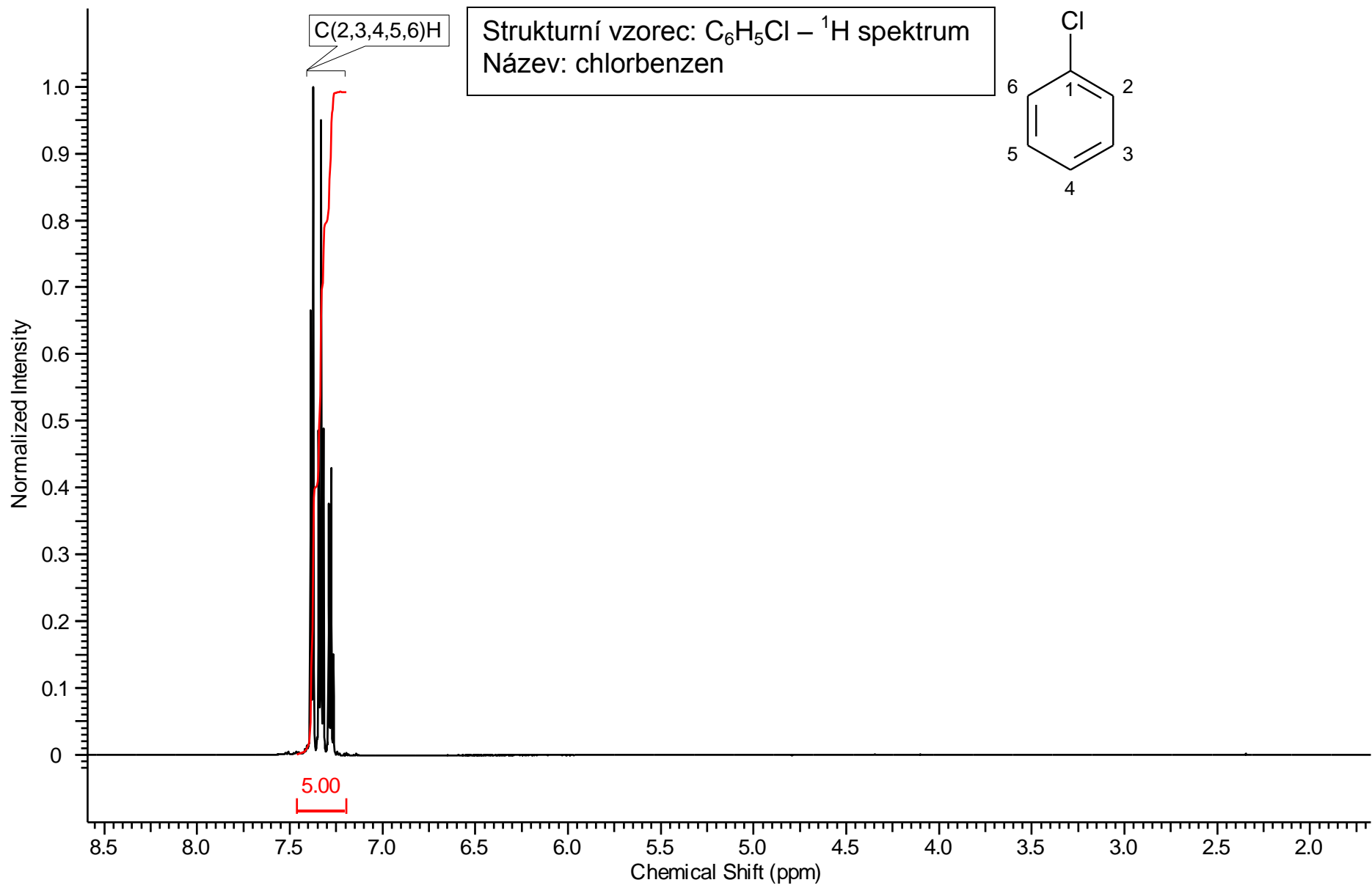
příklad ⑨

Strukturní vzorec:  $C_6H_5Cl$  –  $^1H$  spektrum



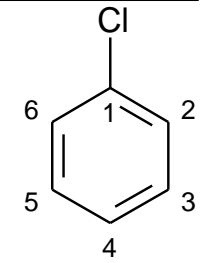
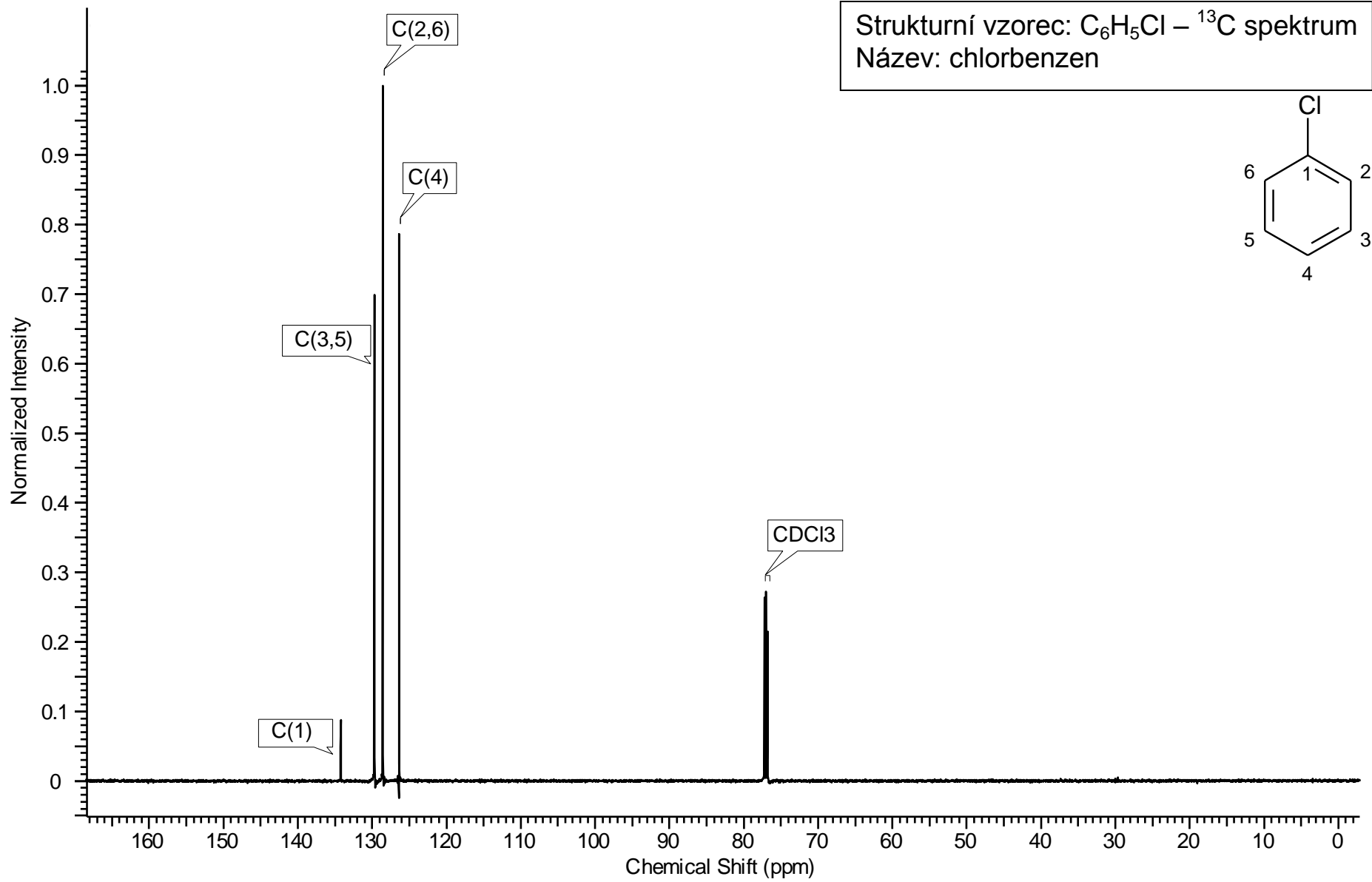
Strukturní vzorec:  $C_6H_5Cl$  –  $^{13}C$  spektrum







Strukturní vzorec: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl – <sup>13</sup>C spektrum  
Název: chlorbenzen



Vysvětlení:

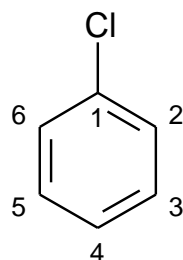
Vodíkové spektrum

Ve vodíkovém spektru vidíme změť slitých píků, nápověda nám říká, že jsou tři. Jsou v aromatické oblasti, budou to tedy signály benzenového jádra. Dohromady mají intenzitu pět a ze sumárního vzorce víme, že to je celkový počet vodíků v molekule.

Uhlíkové spektrum

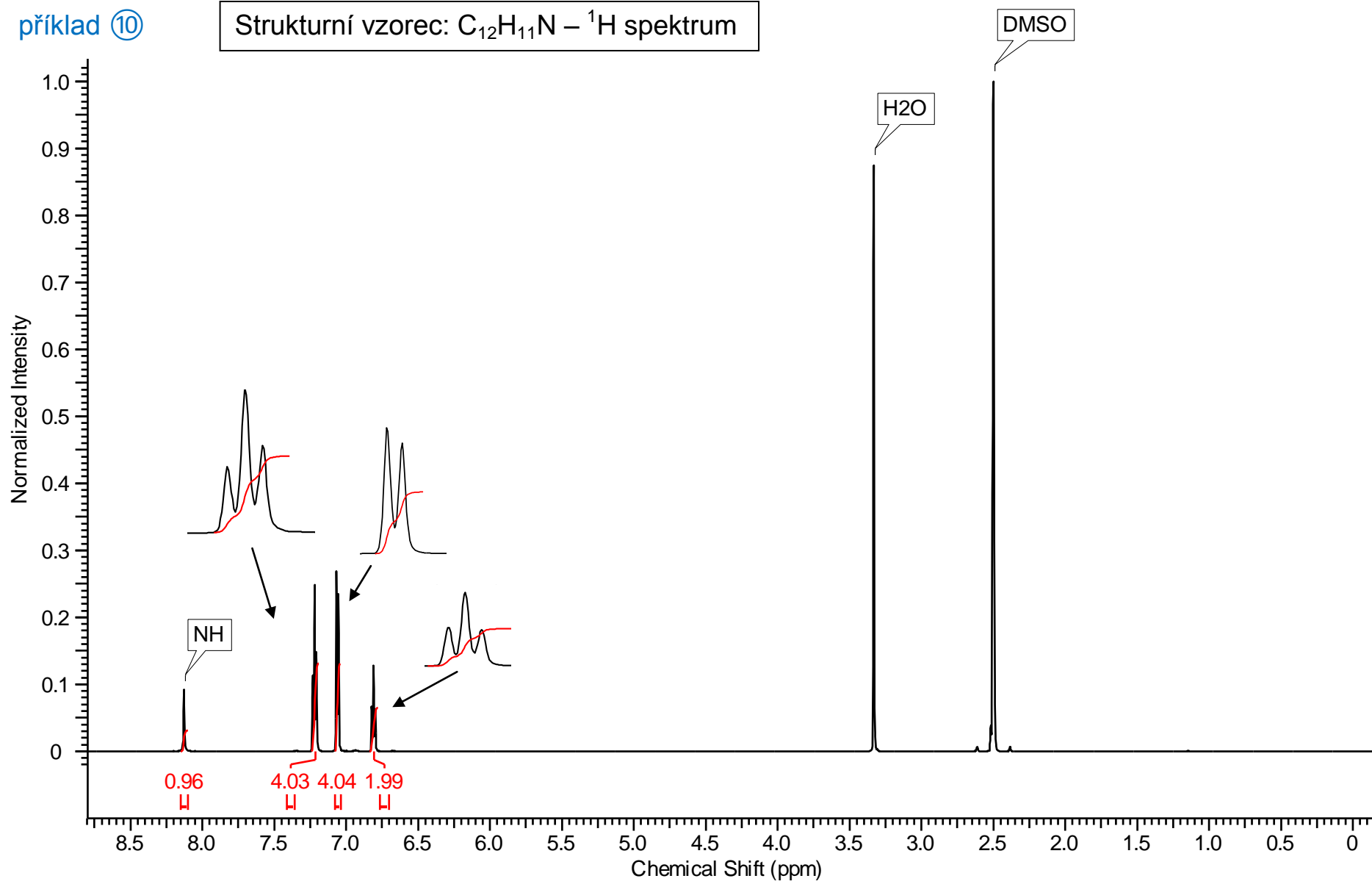
Uhlíků je šest, ale signály v uhlíkovém spektru jsou jen čtyři → částečná symetrie.

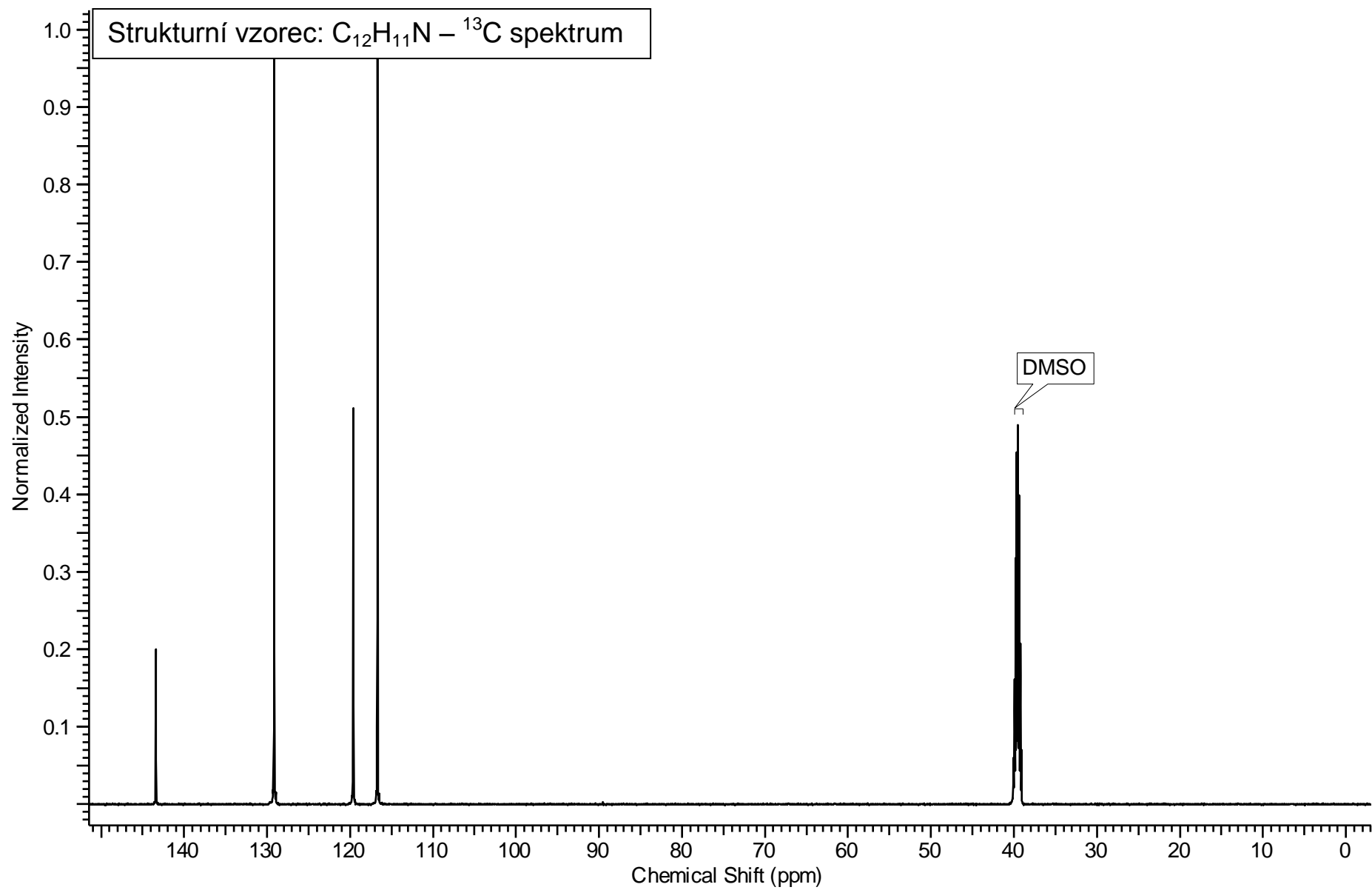
Spojíme-li informaci: benzenové jádro + chlor → dostaneme chlorbenzen.



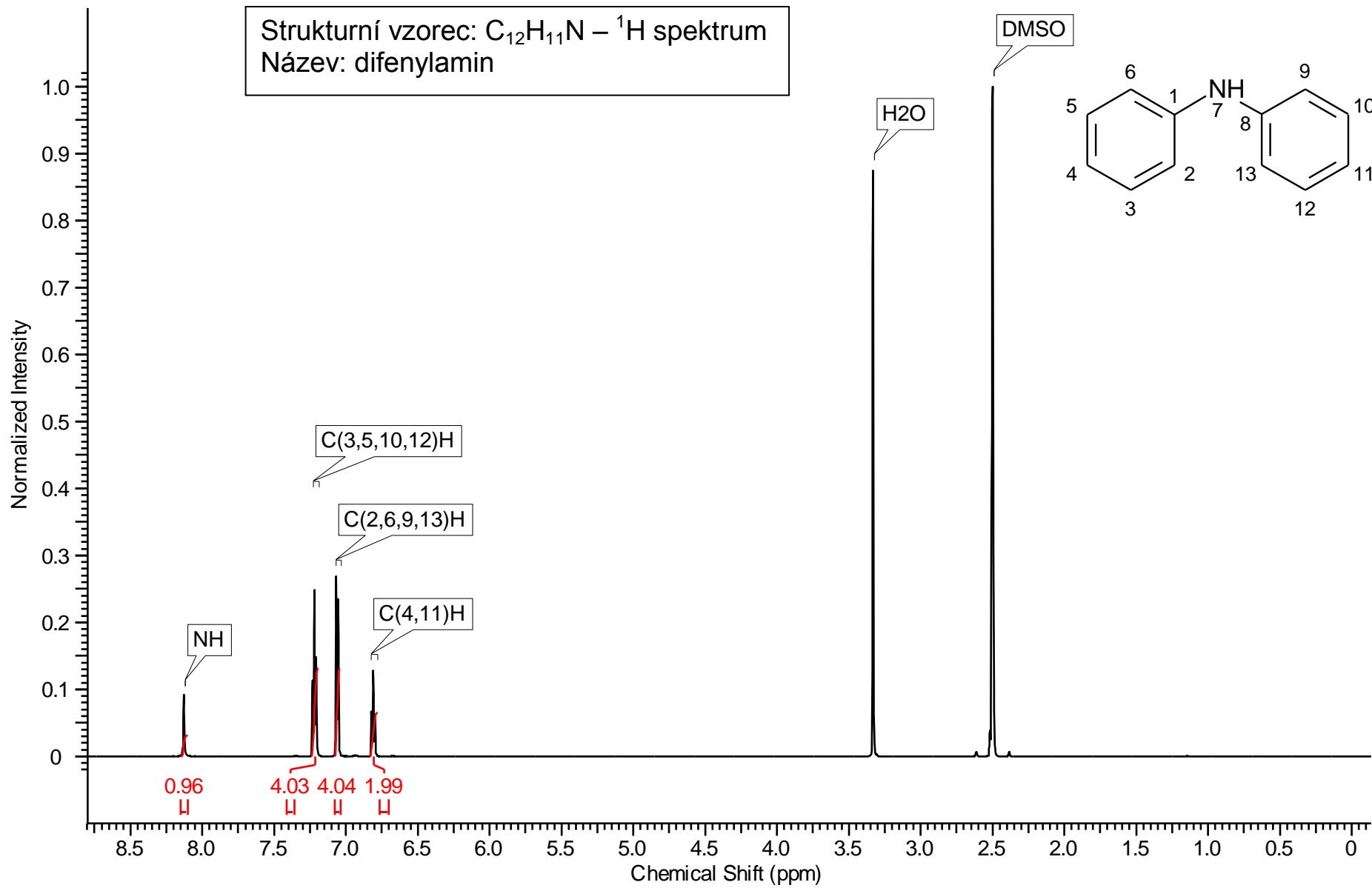
příklad ⑩

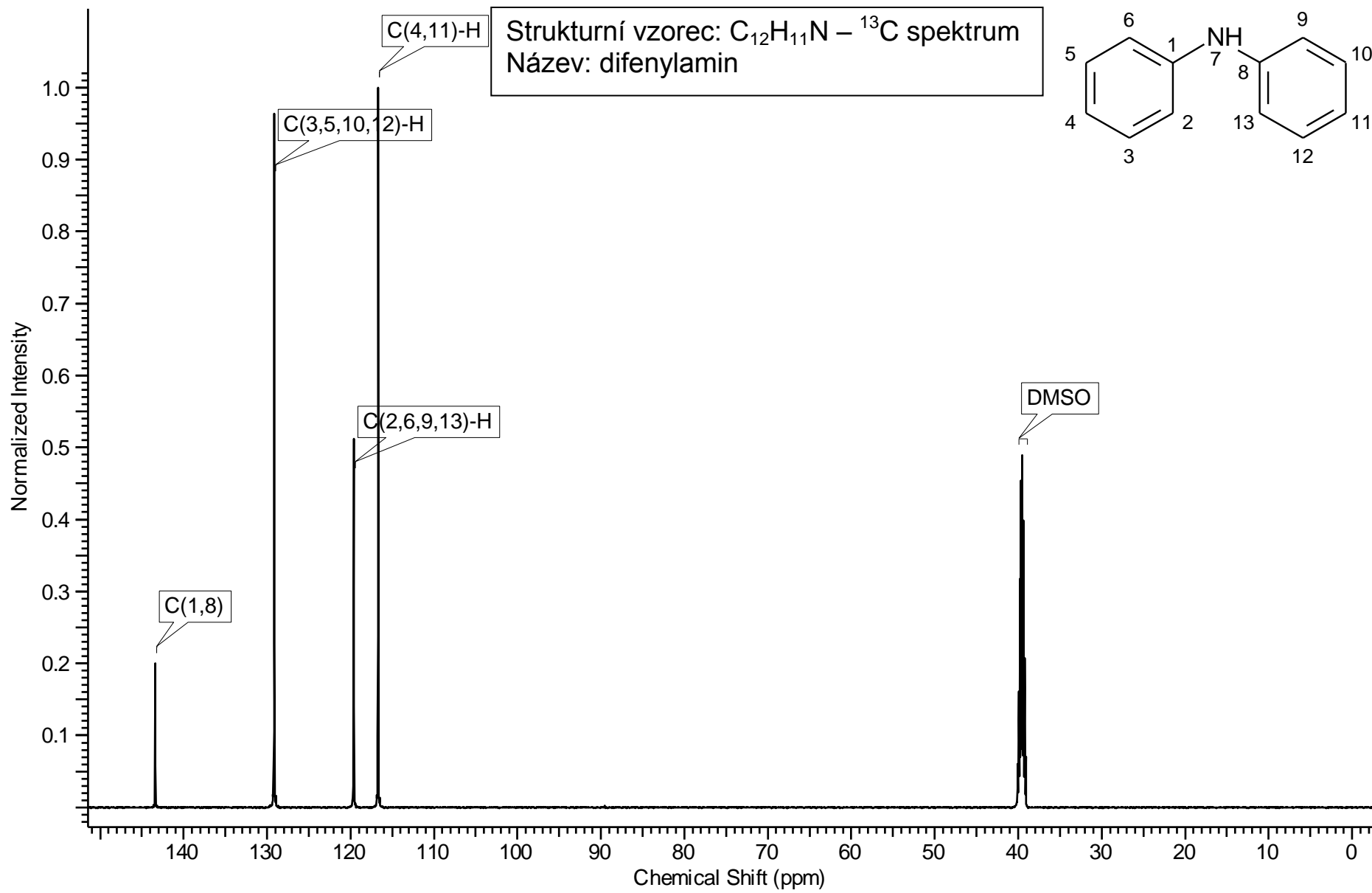
Strukturní vzorec:  $C_{12}H_{11}N$  –  $^1H$  spektrum





Strukturní vzorec: C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N – <sup>1</sup>H spektrum  
Název: difenylamin





Vysvětlení:

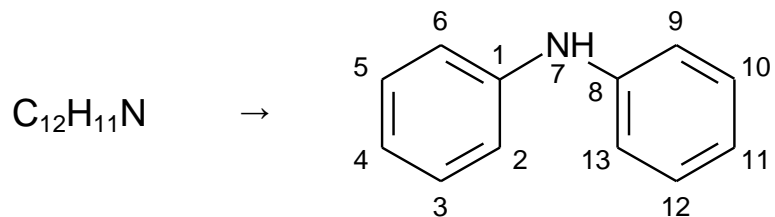
Vodíkové spektrum

- dusík je ve formě  $-NH-$ , jak vidíme ve spektru

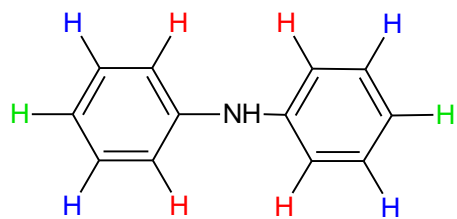
- dále vidíme tři signály v aromatické oblasti  $\rightarrow$  látka bude obsahovat benzenové jádro

- v sumárním vzorci je psané dvanáct uhlíků, ve spektru vidíme posuny odpovídající jednomu benzenovému jádru  $\rightarrow$  látka bude symetrická, bude mít dvě benzenová jádra

Jak spojit dvě benzenová jádra a  $-NH-$  skupinu tak, aby jádra byla vůči sobě symetrická? Existuje pouze jedna možnost:



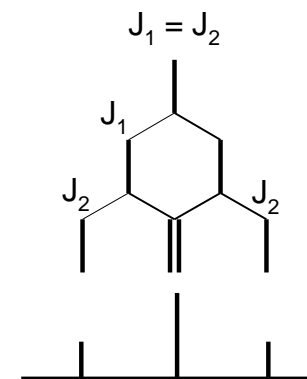
Vysvětlení štěpení vodíků na benzenovém jádře.



Signál červených vodíků je štěpený pouze modrými vodíky, proto je to dublet.

Signál modrých vodíků je štěpen jak červenými, tak zelenými, měl by to být dublet dubletu. Jelikož ale červené i zelený vodík štěpí se stejnou interakční konstantou, vzniká triplet (připomeneme si na obrázku vpravo).

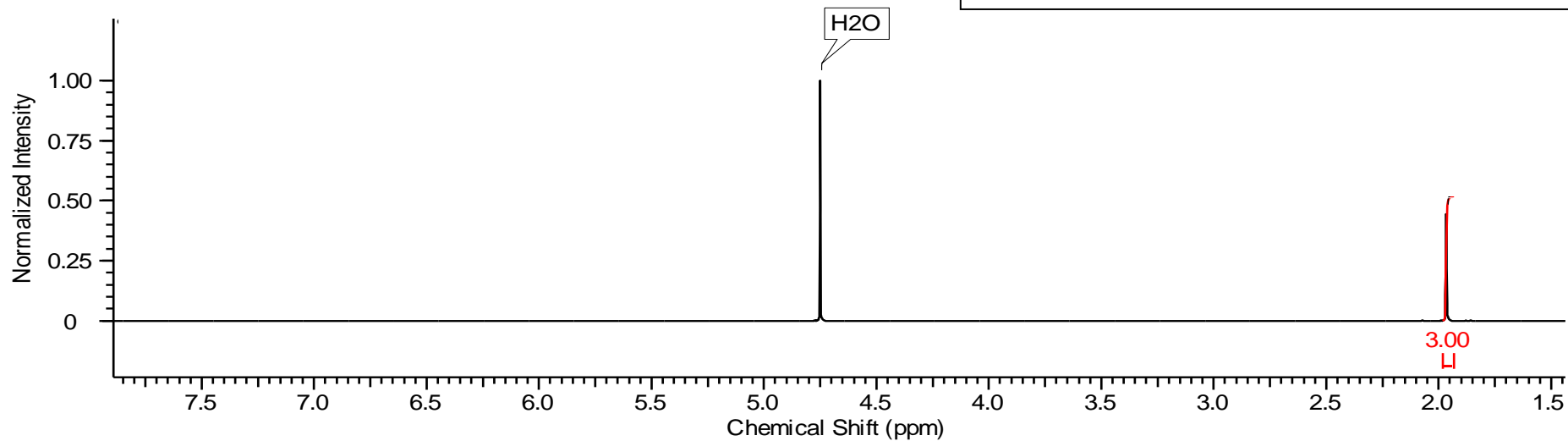
Zelený vodík je obklopen dvěma identickými vodíky, proto je jeho signál štěpen na triplet (vzpomeňme si na stejný případ u propanu – výše v textu).



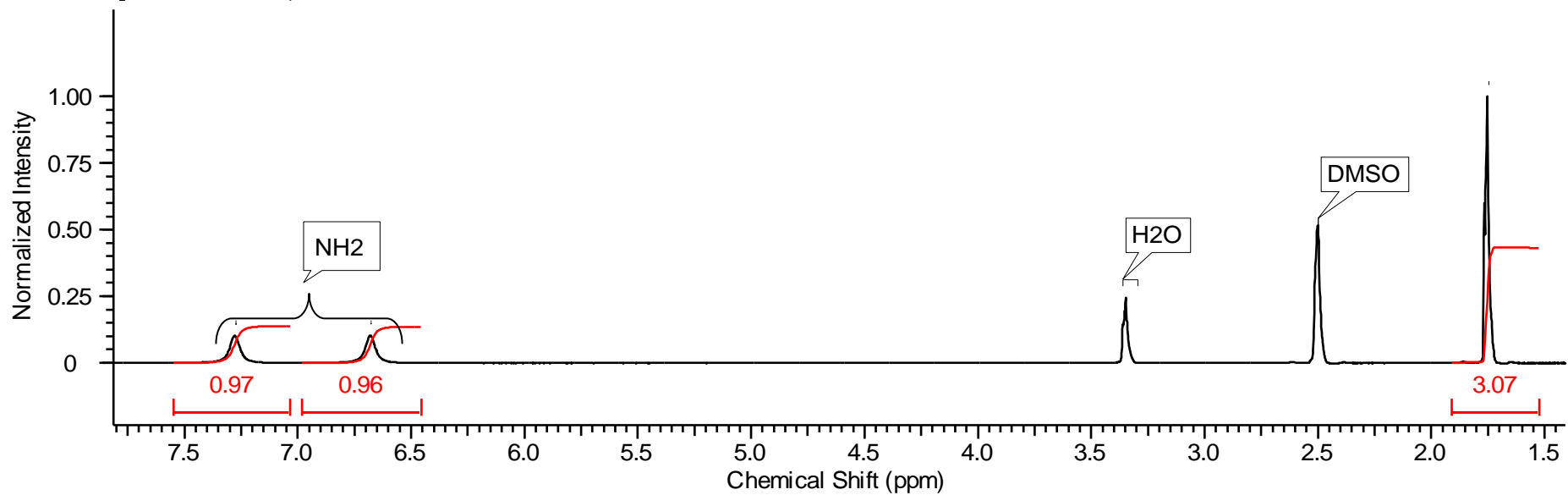
příklad 11

Vzorek rozpuštěn v těžké vodě

Strukturní vzorec:  $C_2H_5NO$  –  $^1H$  spektrum

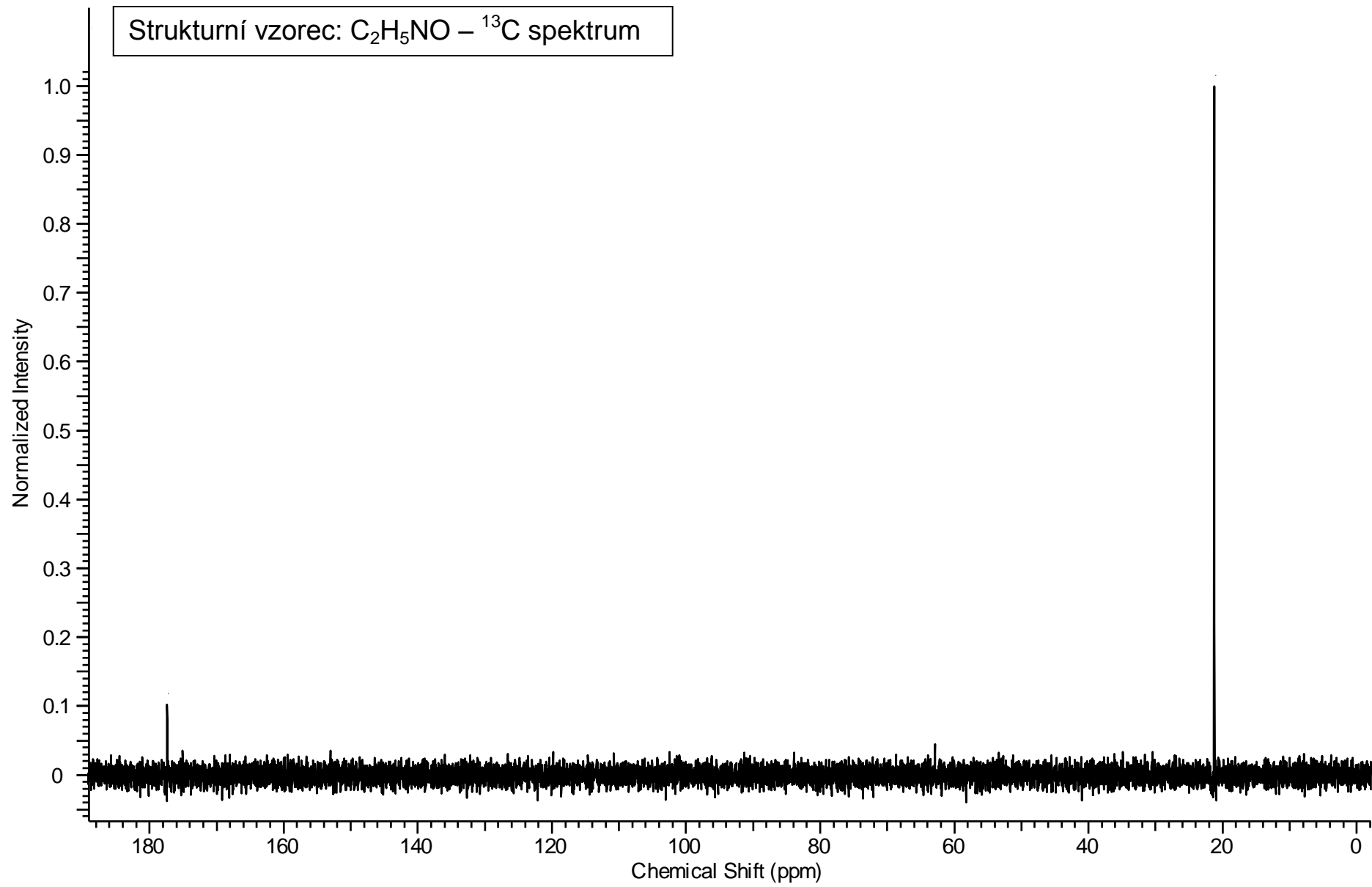


Vzorek rozpuštěn v dimethylsulfoxidu (DMSO)

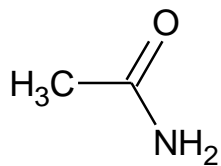




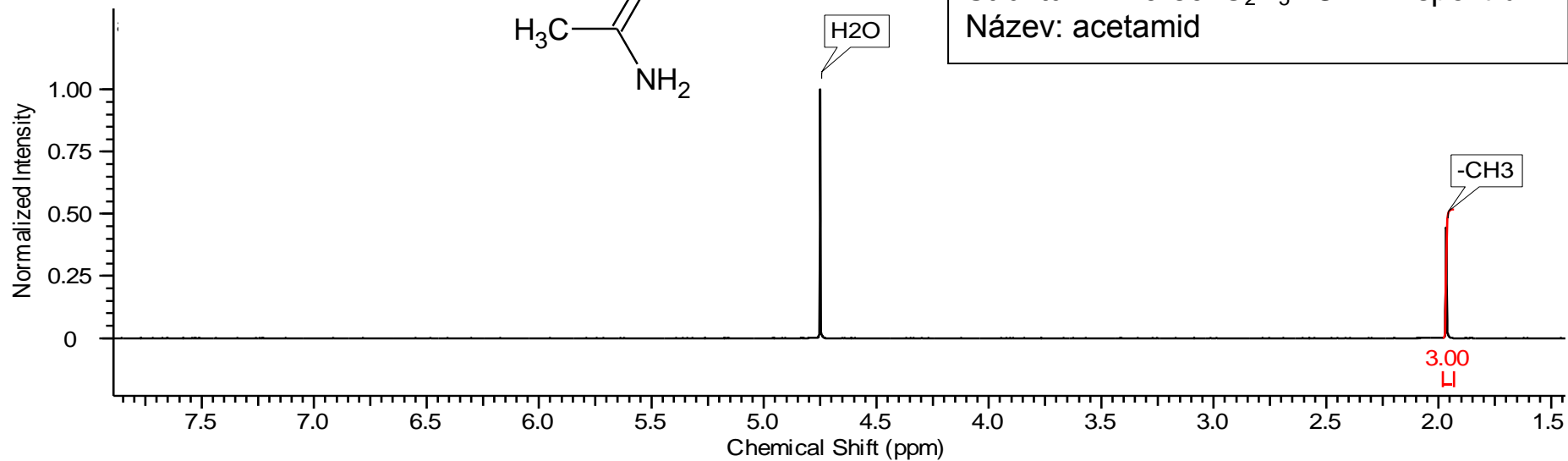
Strukturní vzorec: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO – <sup>13</sup>C spektrum



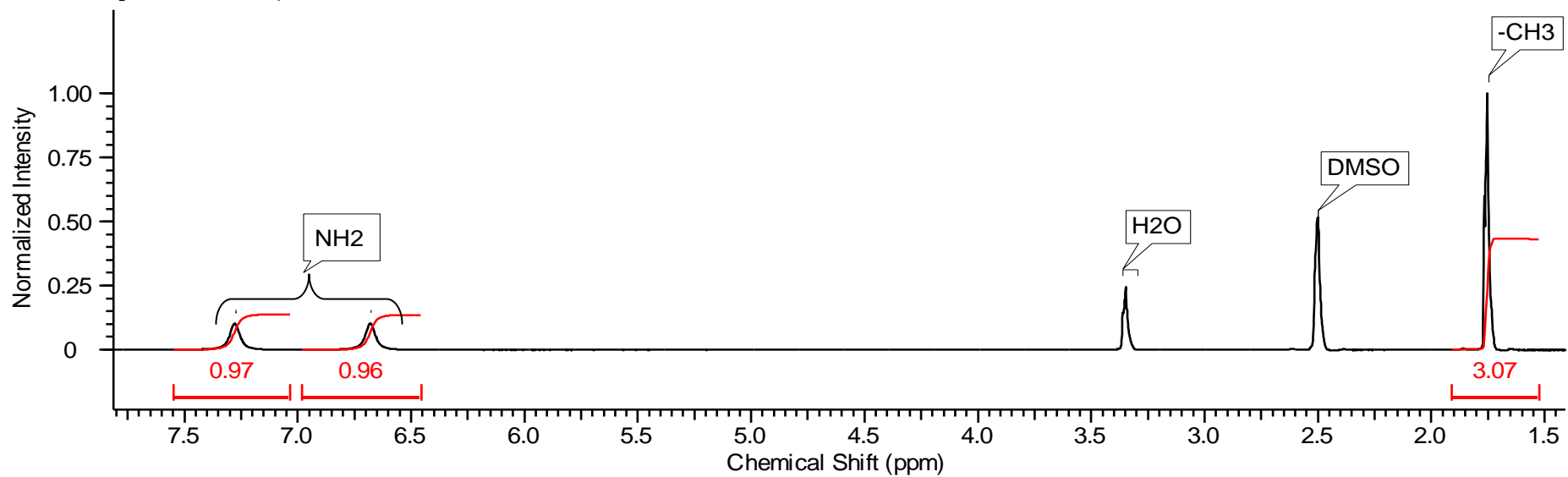
Vzorek rozpuštěn v těžké vodě



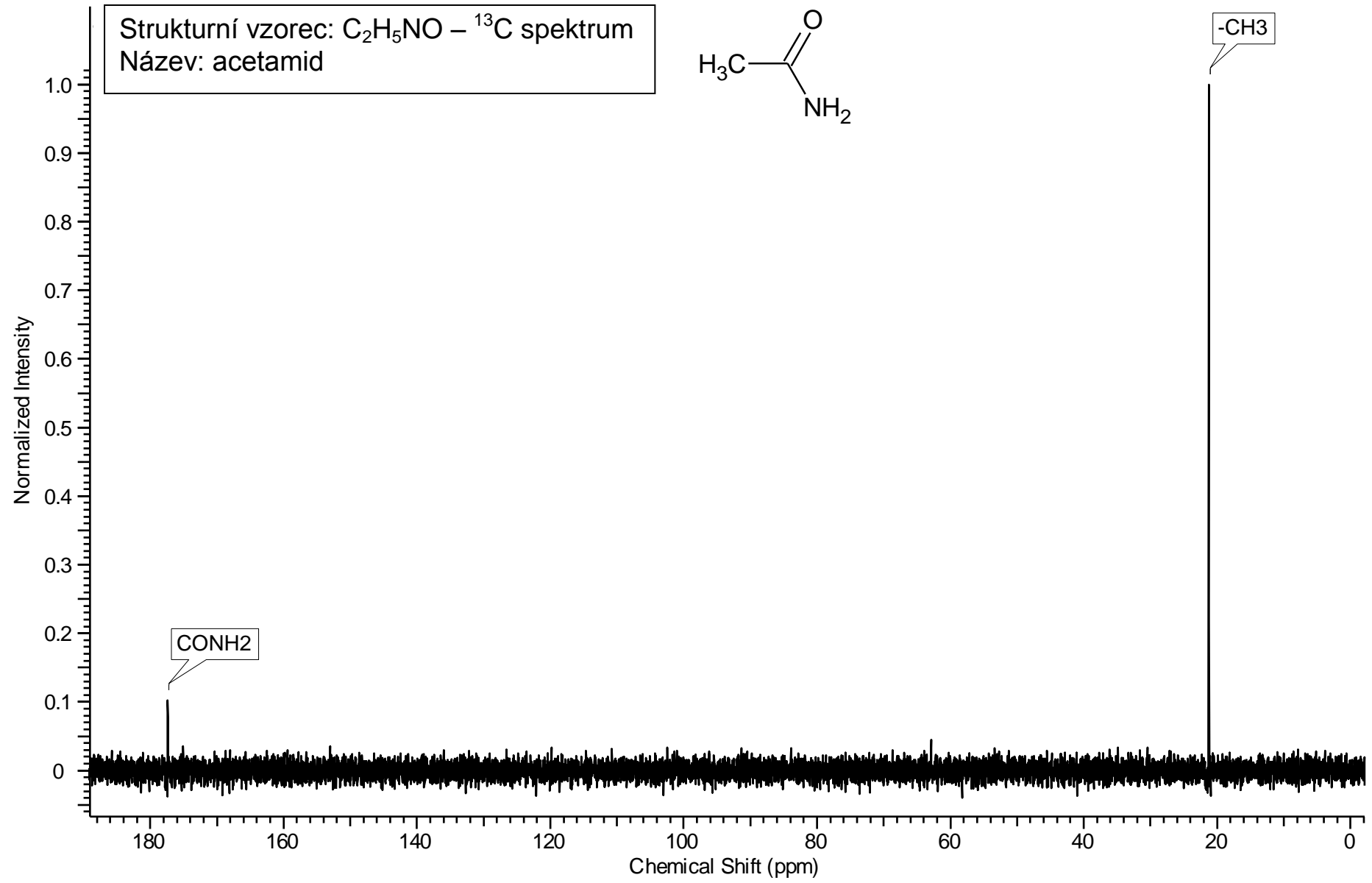
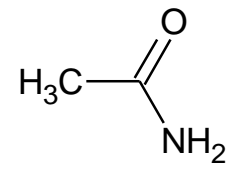
Strukturní vzorec:  $C_2H_5NO$  –  $^1H$  spektrum  
Název: acetamid



Vzorek rozpuštěn dimethylsulfoxidu (DMSO)



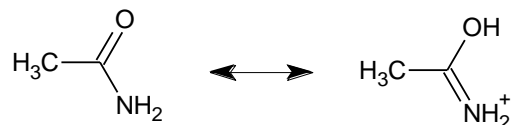
Strukturní vzorec: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO – <sup>13</sup>C spektrum  
Název: acetamid



Vysvětlení:

Vodíkové spektrum

- dusík je přítomen ve formě  $\text{NH}_2$  – což je ve spektru zapsáno. Proč jsou ale ty signály dva? Vysvětlení je trochu složitější. Dochází zde totiž k keto-enol tautomerii:



- u enol formy potom přichází v úvahu dva izomery: Z a E. Oba vodíky vázané na dusíku potom dávají vlastní signál.

- ze sumárního vzorce víme, že látka obsahuje jeden kyslík. Nebude ve formě  $-\text{OH}$ , protože by to bylo vidět ve spektru vzorku rozpuštěného v DMSO

intenzita	1	1	3	
to znamená – počet vodíků	$\text{NH}_2$		$\text{CH}_3$	do počtu uhlíků chybí jeden → jeden uhlík nebude mít navázán žádný vodík
štěpení – z toho vyplývá, co je vedle			singlet → vedle je uhlík, který nemá navázán žádný vodík	

Uhlíkové spektrum

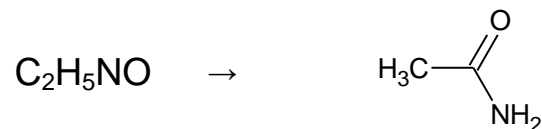
- vidíme dva signály – odpovídá to dvěma uhlíkům ze sumárního vzorce

- z vodíkového spektra víme, že jeden z nich bude mít tři vodíky a druhý ani jeden vodík

- kyslík nemůže být ve formě  $-\text{OH}$ , tudíž bude navázán dvojnou vazbou na druhý uhlík (ten, který nemá ani jeden vodík)

- jelikož jeden uhlík je „obsazen“ třemi vodíky, nezbyvá, než umístit kyslík i  $\text{NH}_2$  dohromady na druhý uhlík

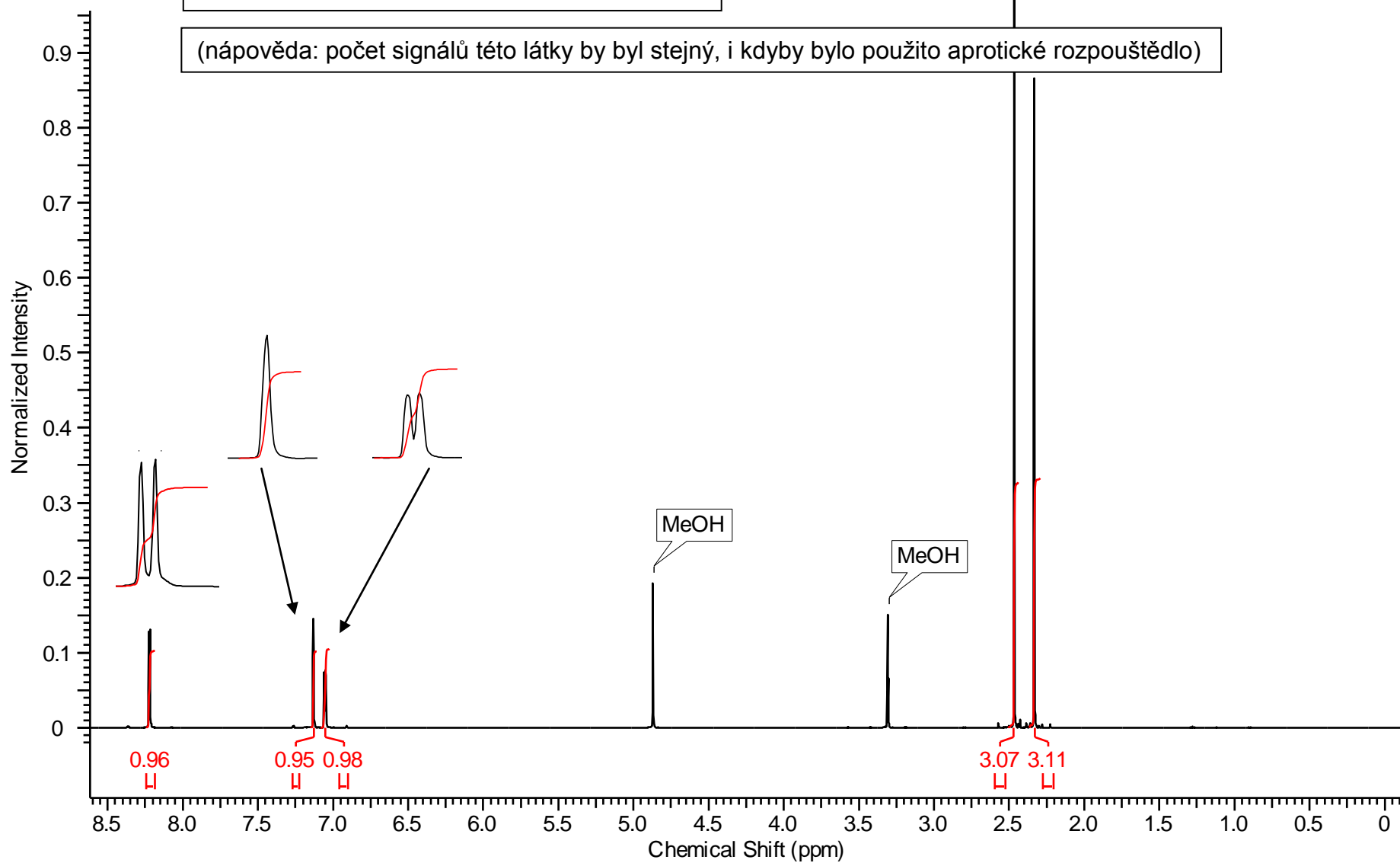
- a tento druhý uhlík bude mít daleko vyšší posun než uhlík s vodíky



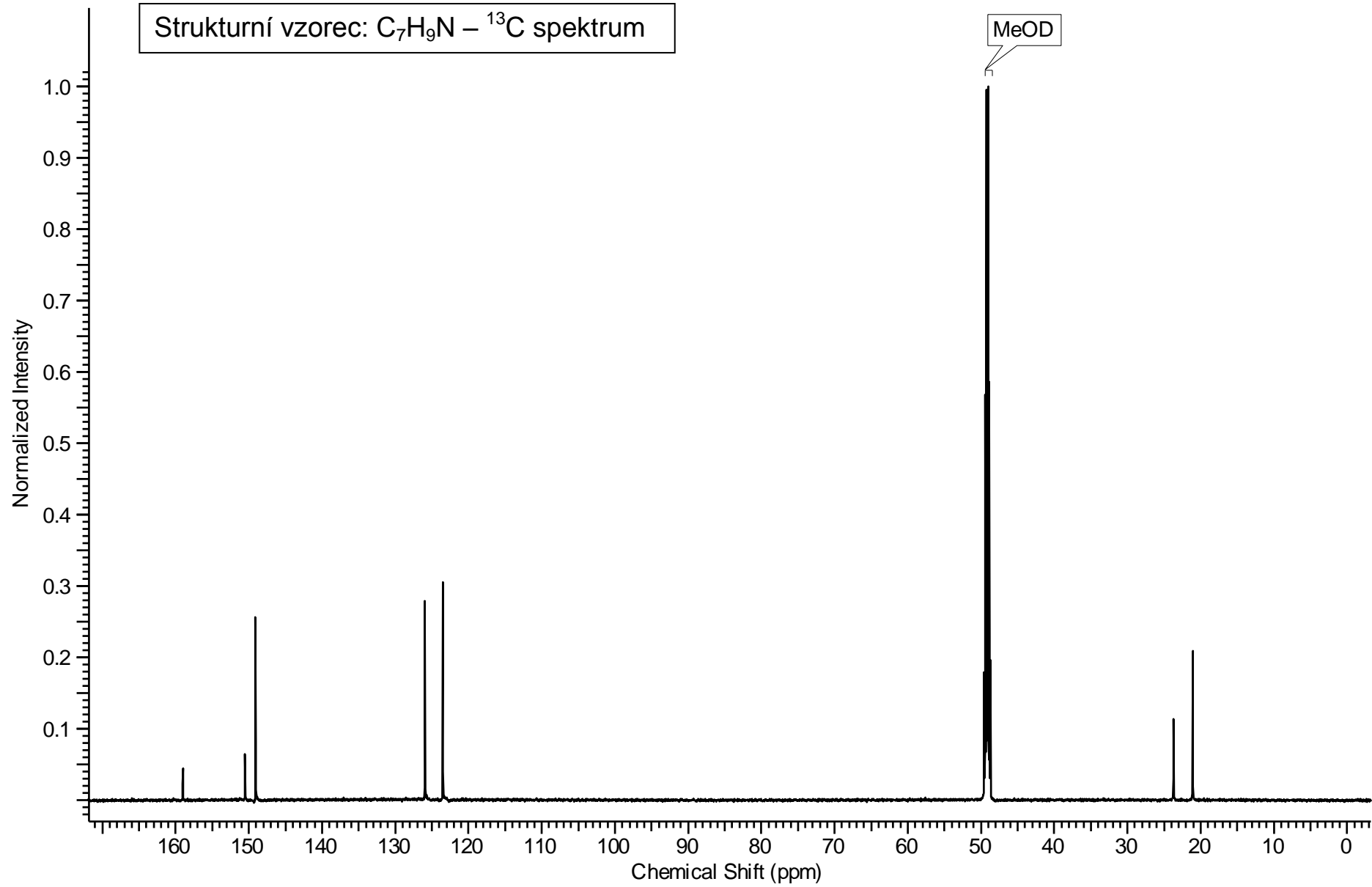
příklad 12

Strukturní vzorec:  $C_7H_9N$  –  $^1H$  spektrum

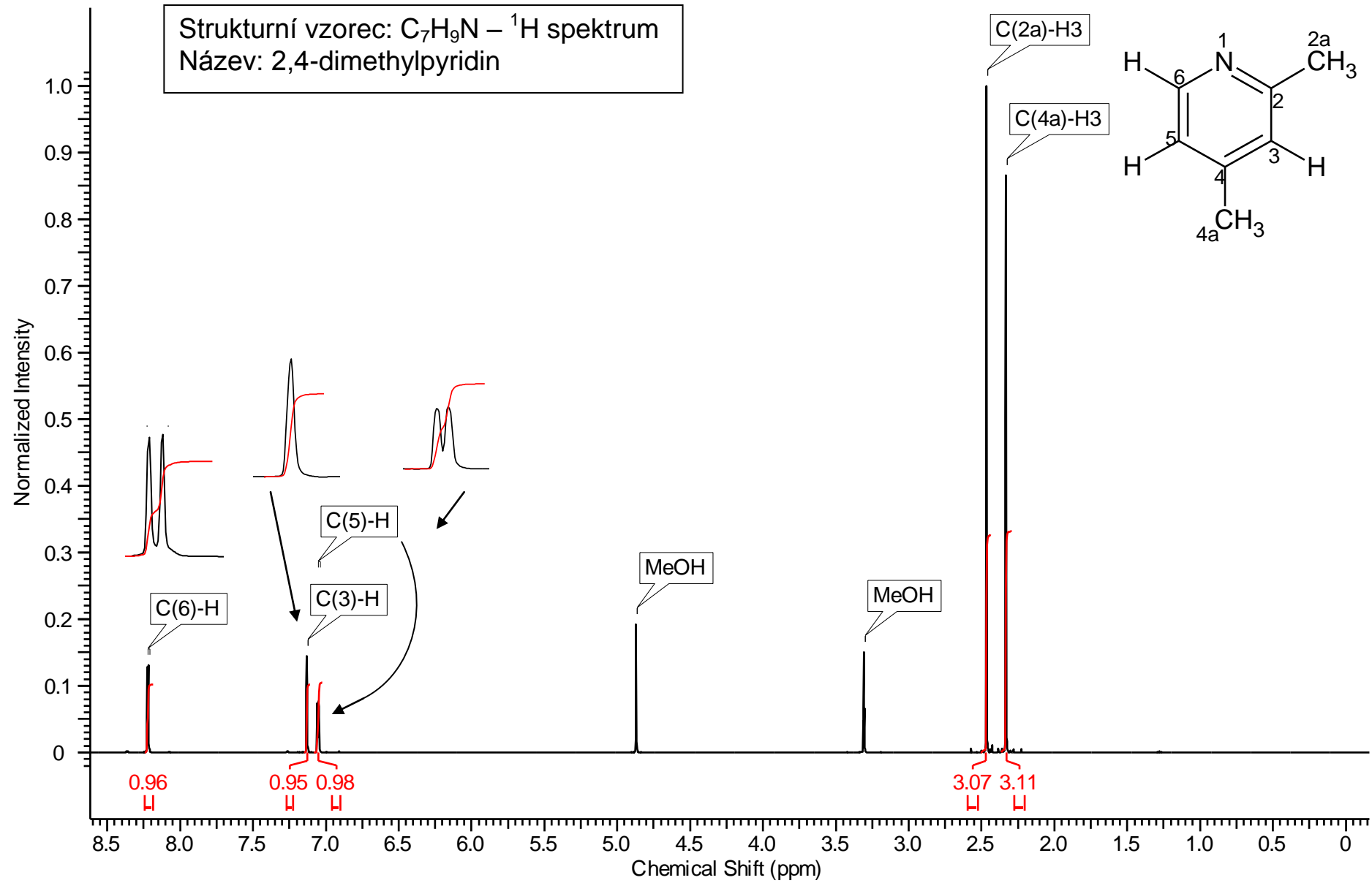
(nápořveda: počet signálů této látky by byl stejný, i kdyby bylo použito aprotické rozpouštědlo)



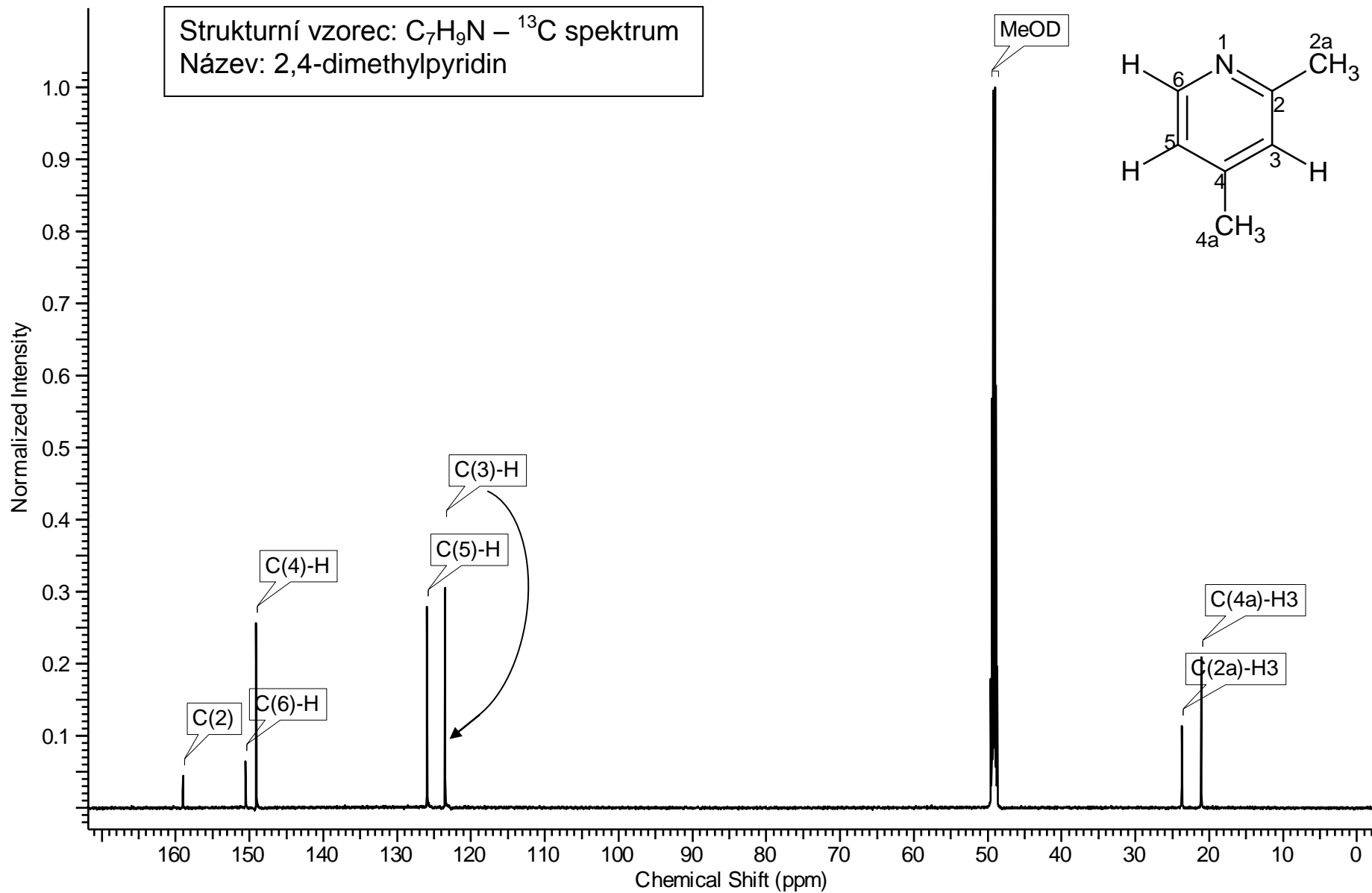
Strukturní vzorec: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N – <sup>13</sup>C spektrum



Strukturní vzorec: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N – <sup>1</sup>H spektrum  
Název: 2,4-dimethylpyridin



Strukturní vzorec: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N – <sup>13</sup>C spektrum  
Název: 2,4-dimethylpyridin





Vysvětlení:

Hned na začátku je vhodné si uvědomit, v jaké podobě je v molekule dusík. Z nápovědy vyplývá, že to nemůže být  $\text{NH}_2$ , kyslík v sumárním vzorci taky není, takže zbývají dvě varianty – skupina CN a heteroatom na benzenovém jádře.

Vodíkové spektrum

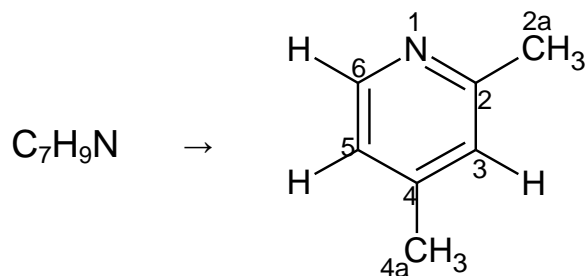
intenzita	1	1	1	3	3
to znamená – počet vodíků	CH	CH	CH	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
štěpení – z toho vyplývá, co je vedle	dublet → vedle je CH	singlet → vedle je uhlík bez vodíku	dublet → vedle je CH	singlet → vedle je C bez vodíků	singlet → vedle je C bez vodíků
posun	posuny v oblasti aromatických látek			nízký – alkany	nízký – alkany

Uhlíkové spektrum

V sumárním vzorci je psáno sedm uhlíků, ve spektru vidíme sedm signálů. Skupiny  $\text{CH}_3$  tedy musí být na kruhu navázány nesymetricky.

Jak je to tedy s tím dusíkem? Vezmeme-li v potaz dva uhlíky v rámci  $\text{CH}_3$  skupin, šest uhlíků v rámci benzenového jádra a ještě jeden uhlík na skupinu CN, dostaneme se k číslu 9. Ale když vezmeme v potaz dva uhlíky v rámci  $\text{CH}_3$  skupin, pět uhlíků v rámci benzenového jádra (na šestém místě by seděl dusík), tak se dostaneme k číslu 7, což odpovídá sumárnímu vzorci.

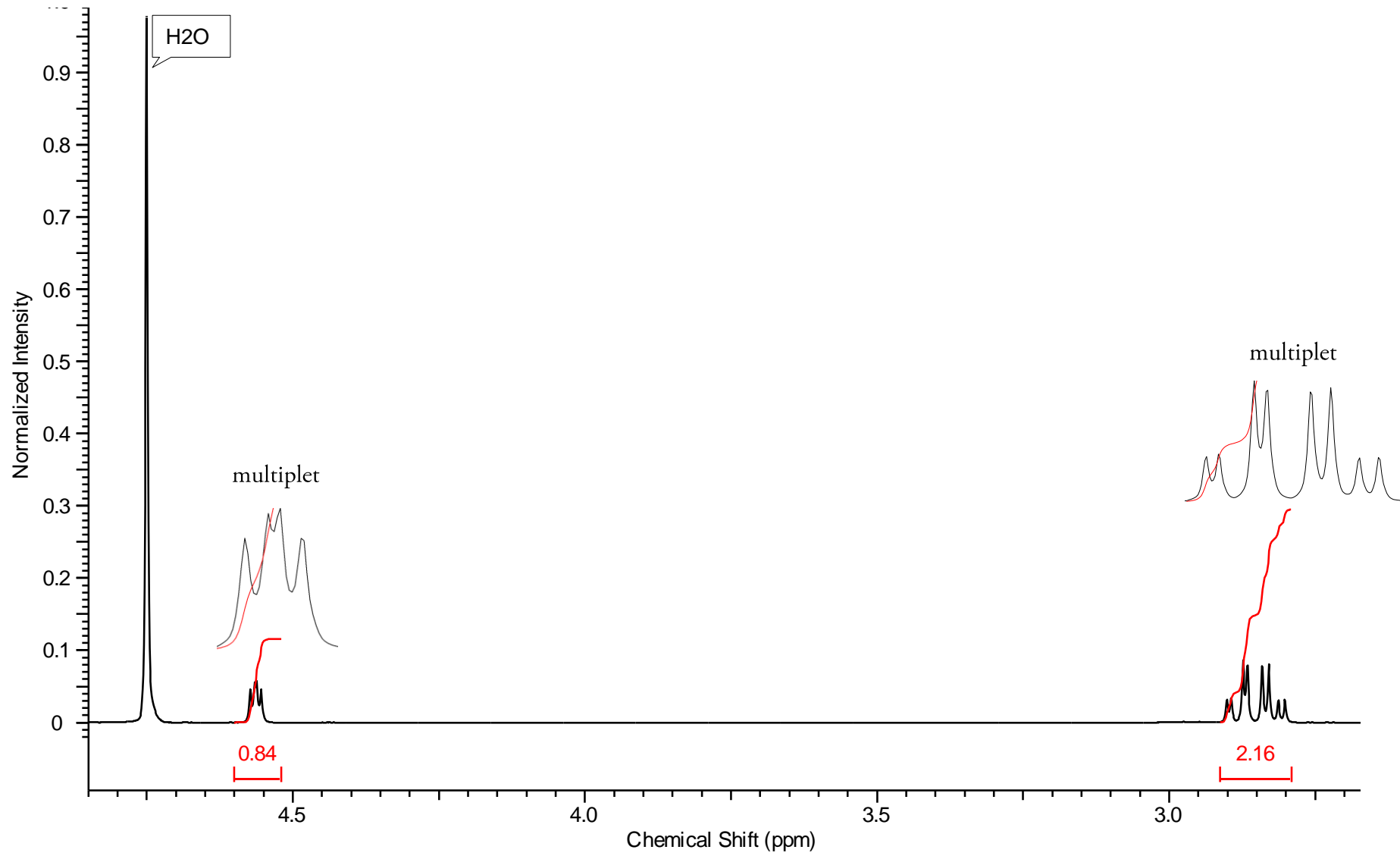
Je pouze jedna varianta, jak rozmístit po pyridinu dvě  $\text{CH}_3$  skupiny tak, aby nebyly symetrické.



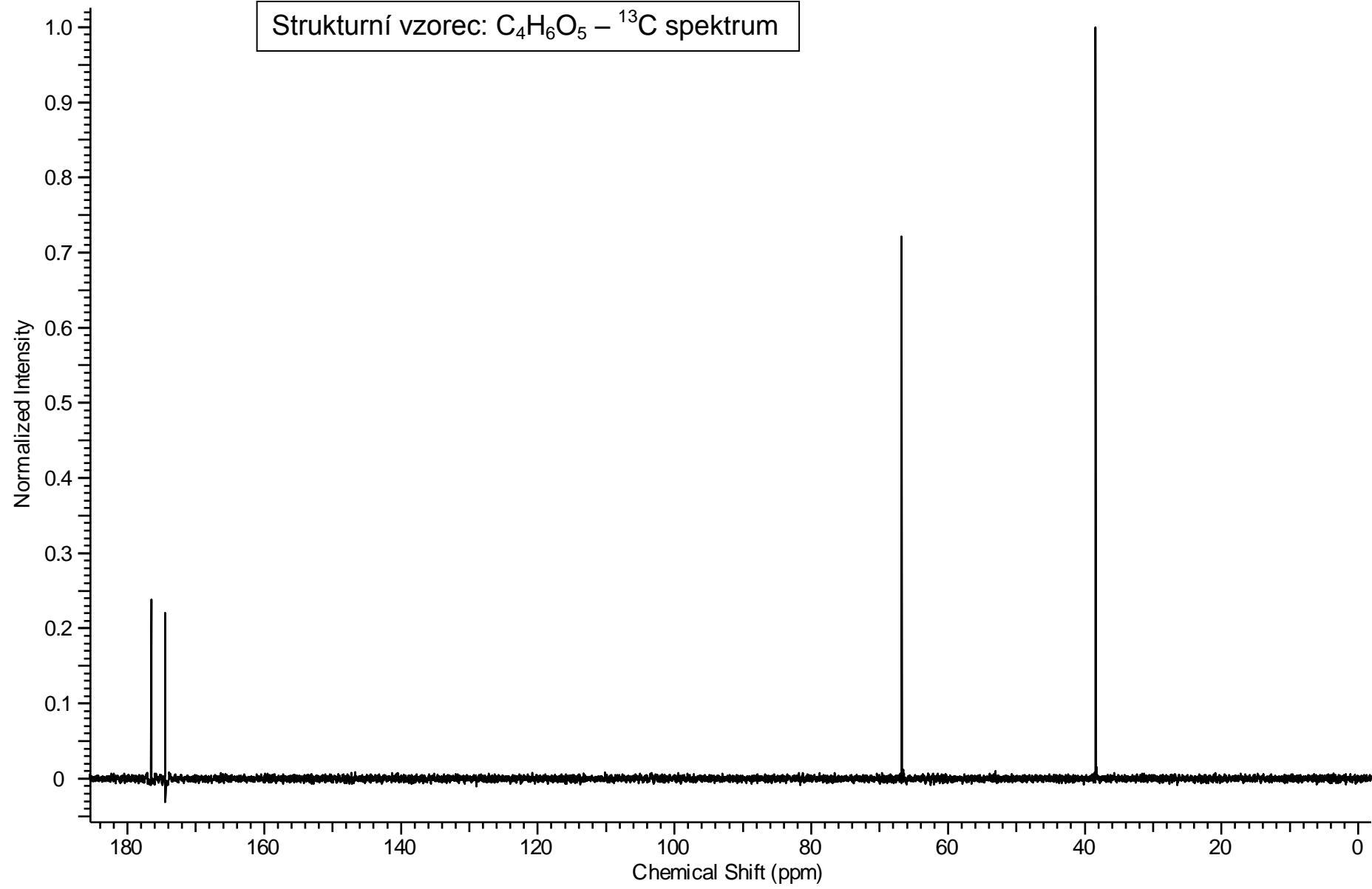
Co se týče přiřazení signálů jednotlivým atomům, tak skupina  $\text{CH}_3$  na uhlíku číslo dva má vyšší posun než skupina  $\text{CH}_3$  na uhlíku číslo čtyři, protože je blíže elektronegativnímu dusíku.

příklad 13

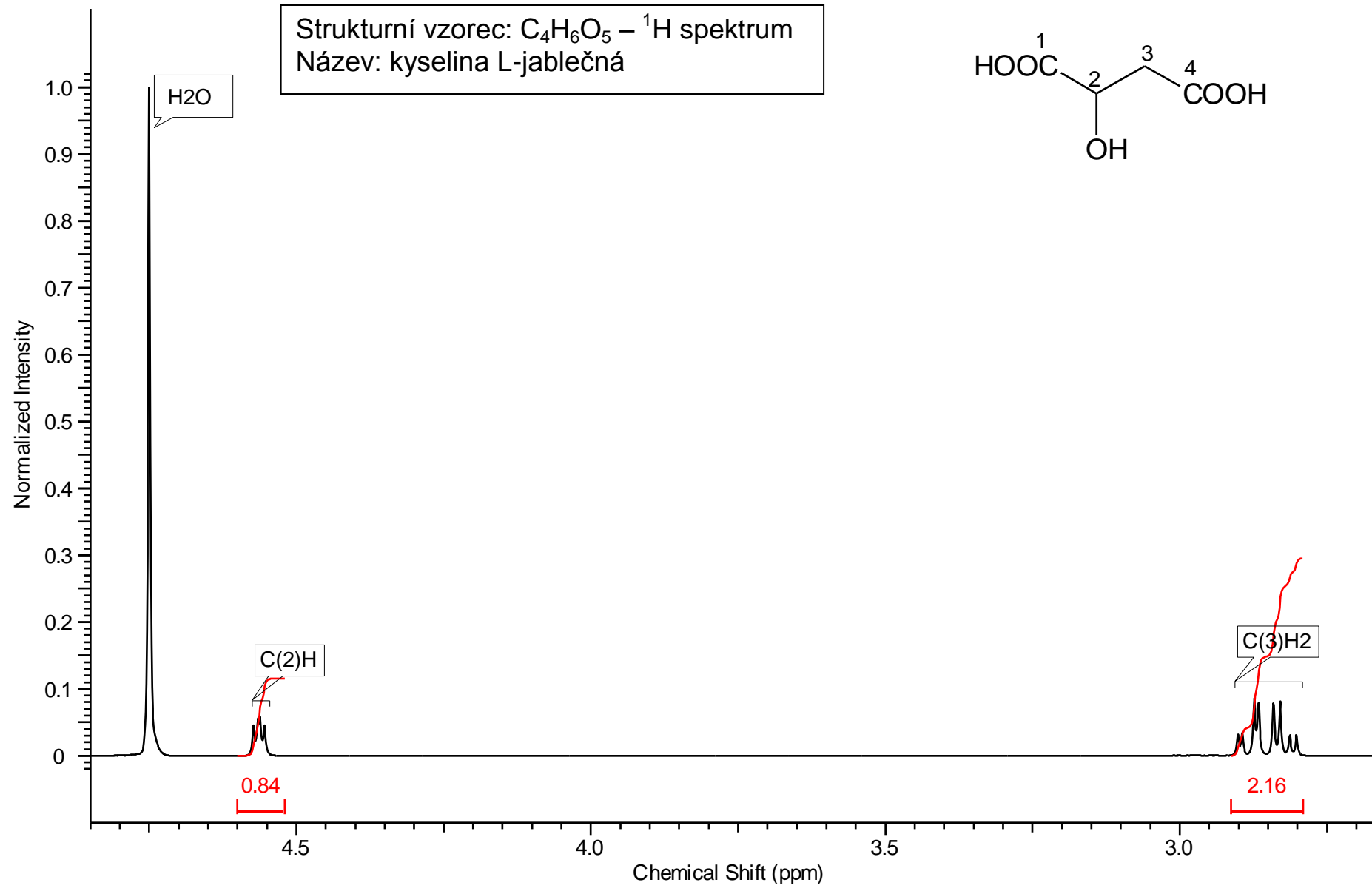
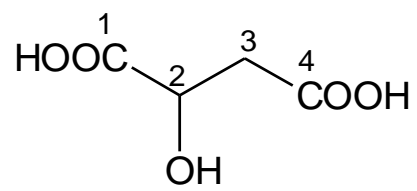
Strukturní vzorec:  $C_4H_6O_5$  –  $^1H$  spektrum



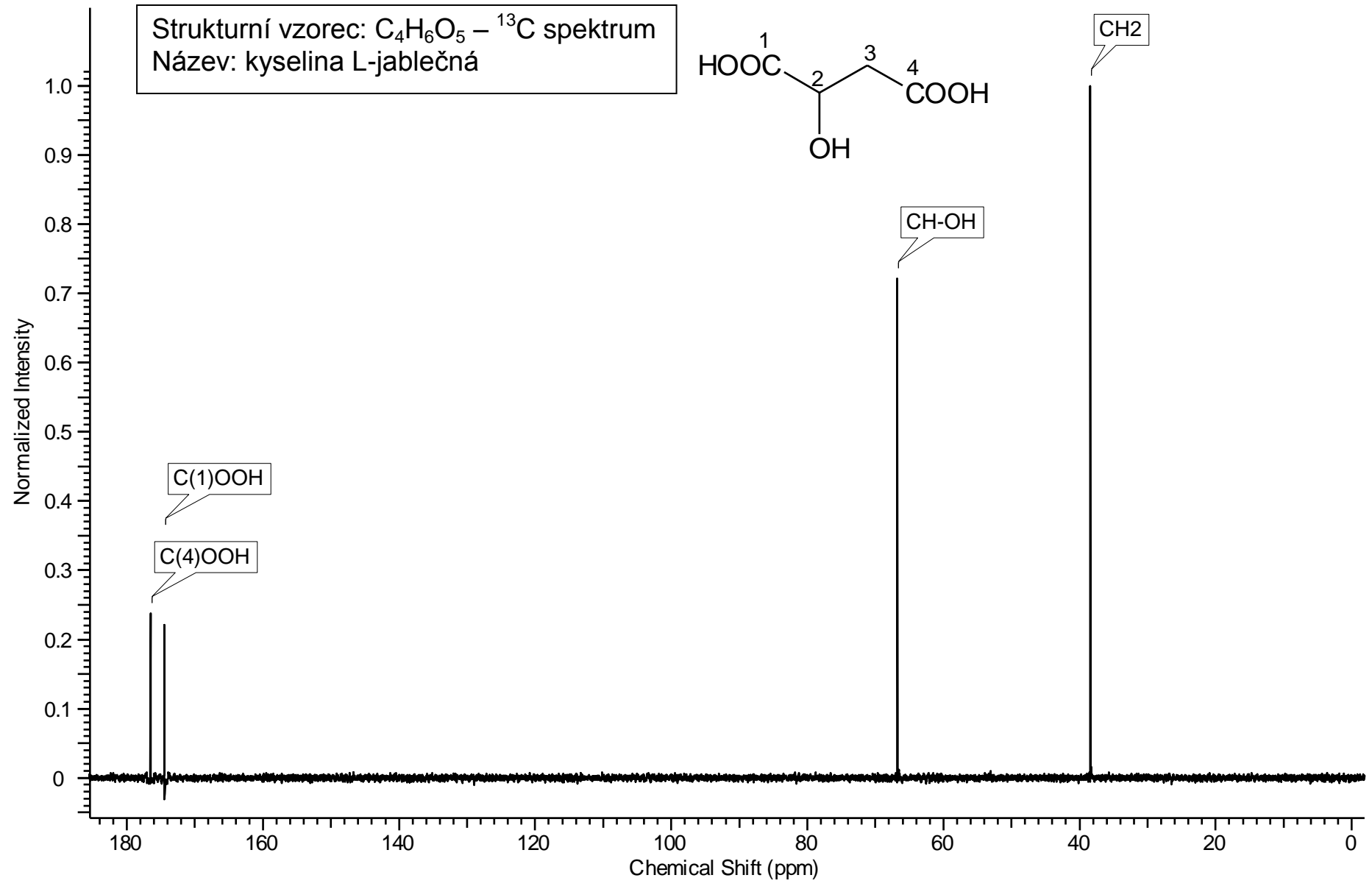
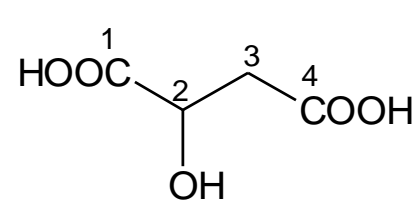
Strukturní vzorec:  $C_4H_6O_5$  –  $^{13}C$  spektrum



Strukturní vzorec:  $C_4H_6O_5$  –  $^1H$  spektrum  
Název: kyselina L-jablečná



Strukturní vzorec: C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> – <sup>13</sup>C spektrum  
Název: kyselina L-jablečná



Vysvětlení:

Ze sumárního vzorce vidíme, že látka má čtyři kyslíky. Je rozpuštěná ve vodě, takže to nám nepomůže při usuzování o jejich formě.

Signály ve vodíkovém spektru jsou dva. V součtu mají jejich integrály hodnotu tři, ze sumárního vzorce víme, že počet vodíků v molekule má být šest. Z toho vyplývá, že další tři vodíky, které nevidíme, musí být navázány na kyslíku.

V uhlíkovém spektru vidíme čtyři signály, víme, že látka má čtyři uhlíky → není tudíž symetrická. Dva signály jsou na spodní hranici ketonů → zde by mohly být estery nebo karboxylové kyseliny. Za předpokladu, že jsou v molekule dvě karboxylové kyseliny, bychom měli umístěné čtyři z pěti kyslíků a dva ze tří vodíků (z těch o kterých víme, že musí být vázány na kyslík). Zbývá tedy ještě jedna skupina OH.

Poté už je jen jediná varianta, jak všechno uspořádat, aby molekula nebyla nikde symetrická a vycházel počet atomů podle sumárního vzorce.

Je zde trochu složitější štěpení.

Při prvním pohledu bychom se mohli divit, proč jsou obě skupiny vodíků štěpené na multiplety, a ne – jak bychom předpokládali – vodíky na uhlíku 2 na triplet a vodíky na uhlíku 3 na dublet.

Důvodem je, že kyselina jablečná je chirální látka. Díky tomu dojde k tomu, že vodíky na uhlíku 3 nejsou stejné (modrý a červený). Jak to? Kdybychom červený vodík nahradili nějakým uhlovodíkovým zbytkem, vznikl by jiný izomer, než kdybychom nahradili vodík modrý. Výsledkem tedy je, že červený i modrý vodík jsou různé – mají různé chemické posuny a štěpí každý zvlášť. Proto vznikly ve spektru multiplety (správněji dublety dubletů).

