

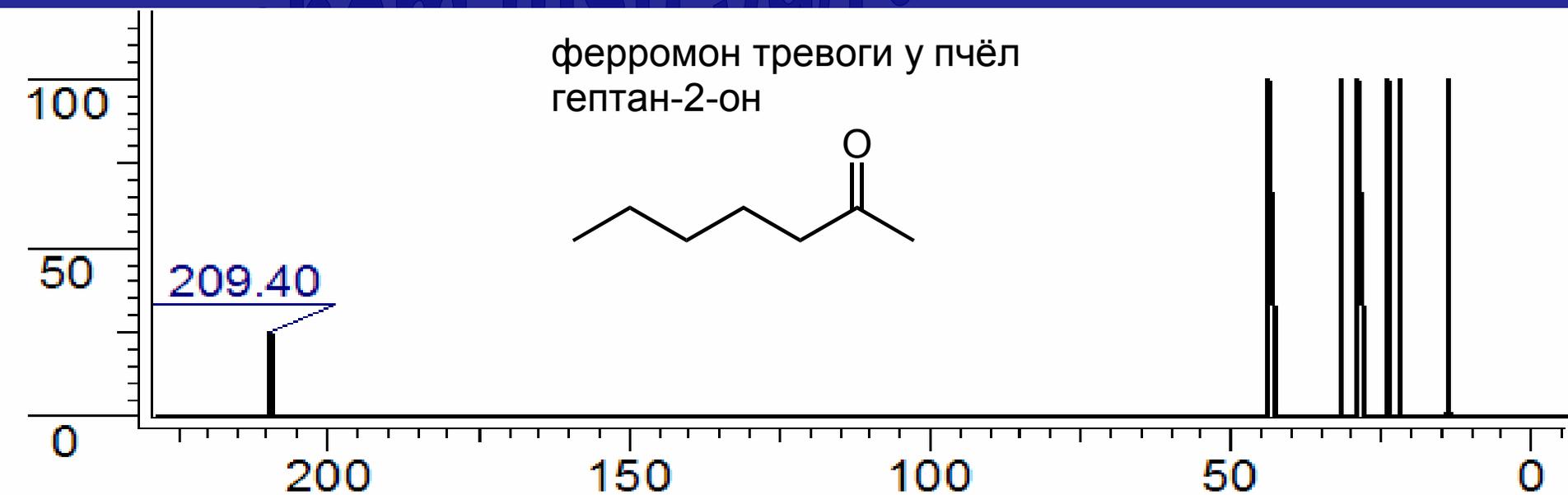
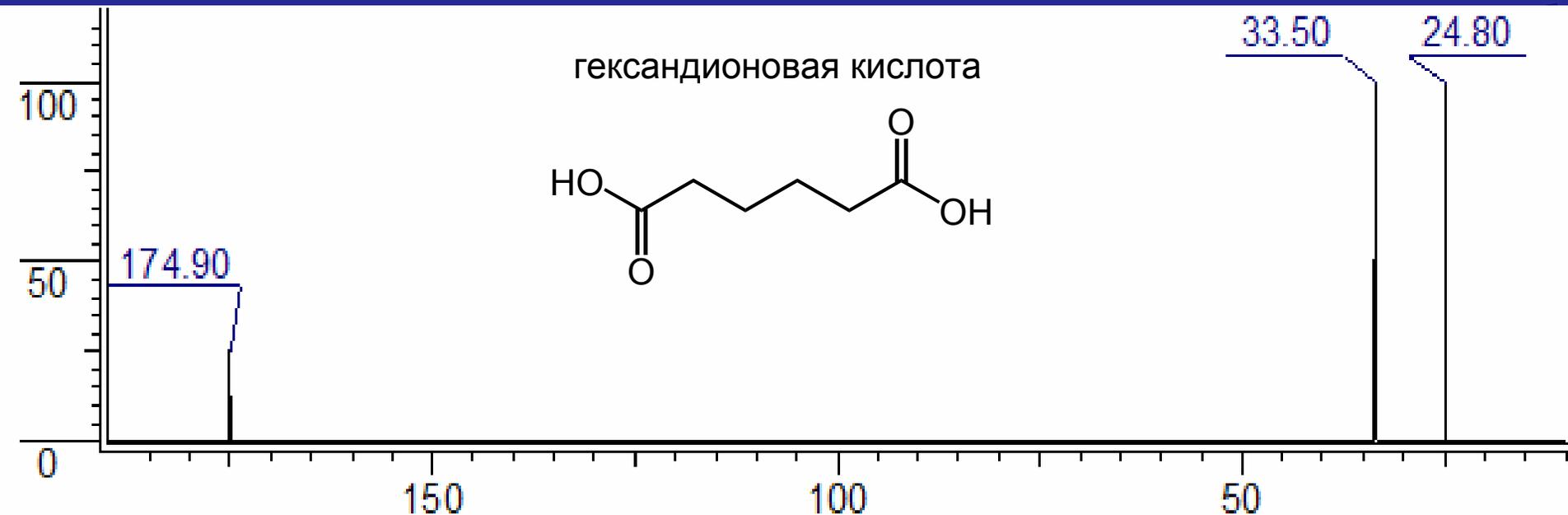
Лекция 2

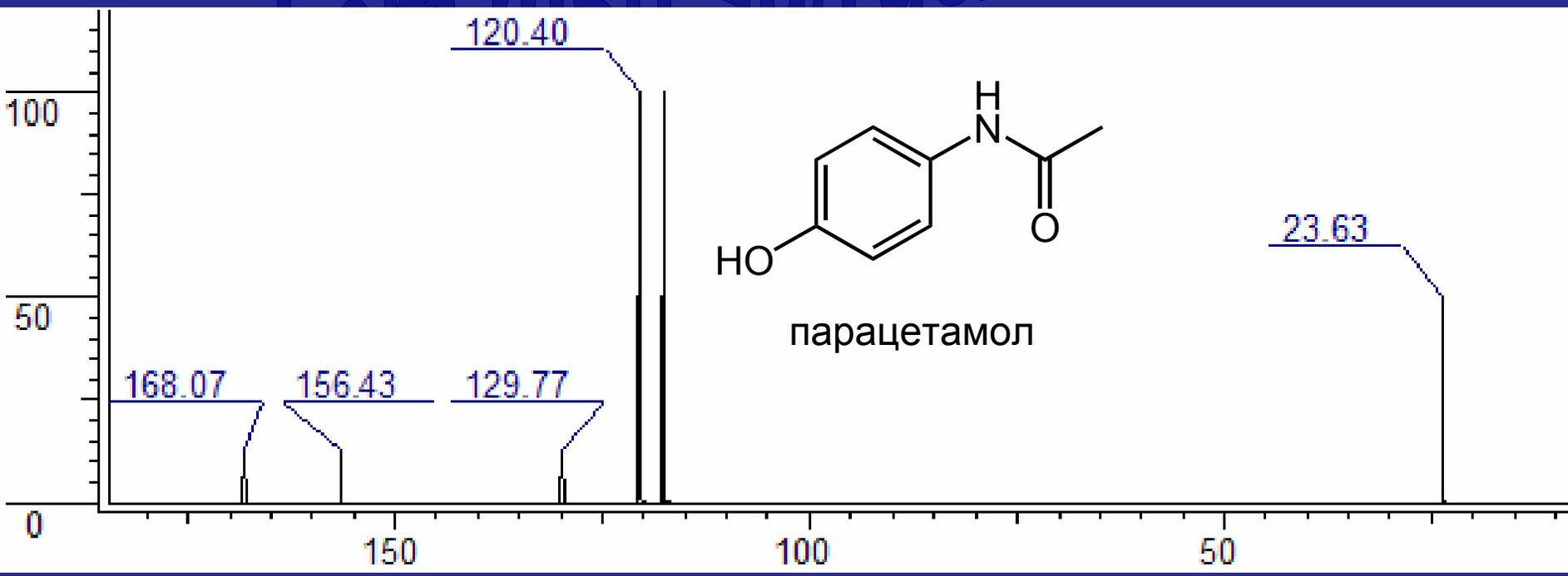
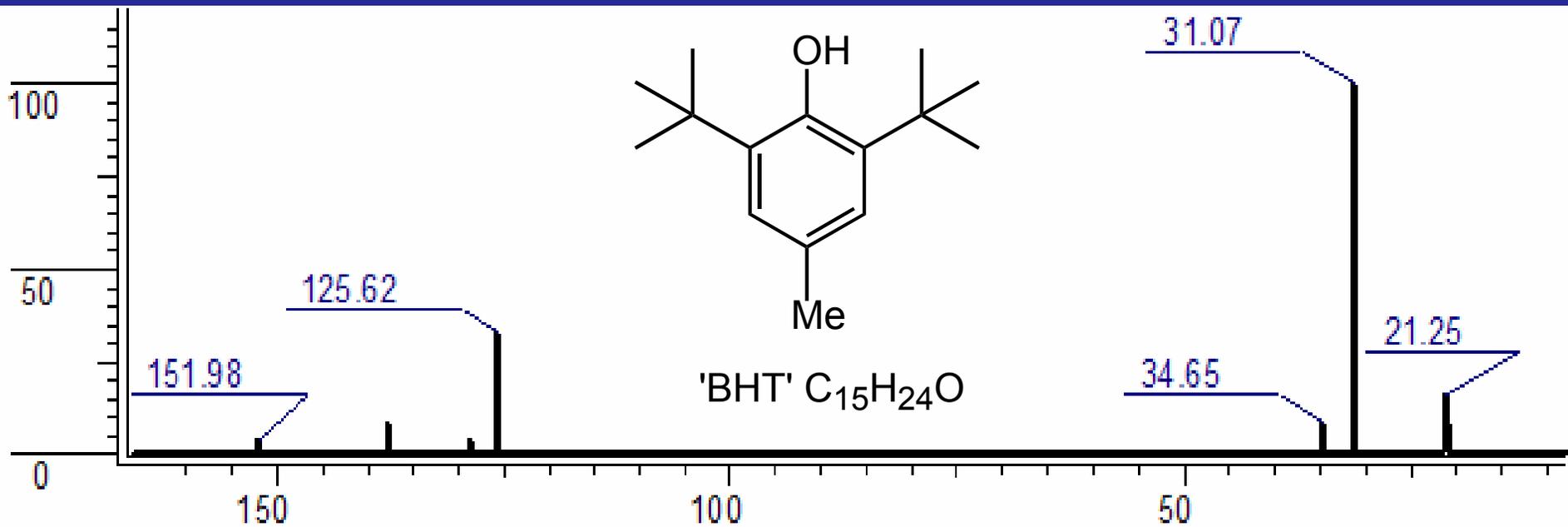
Основы ЯМР спектроскопии

Весь смысл жизни заключается
в бесконечном завоевании неизвестного, в
вечном усилии познать больше.

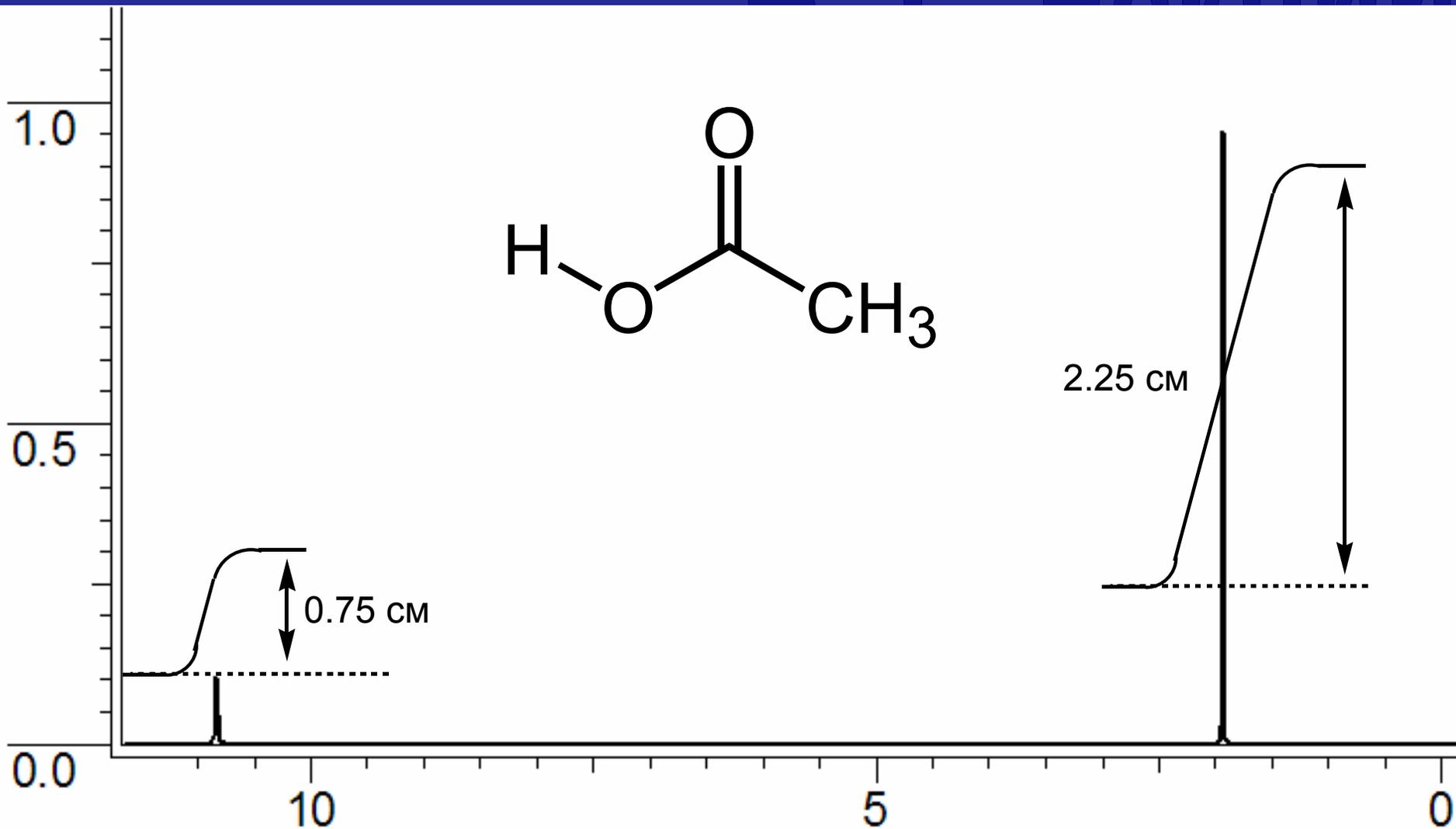
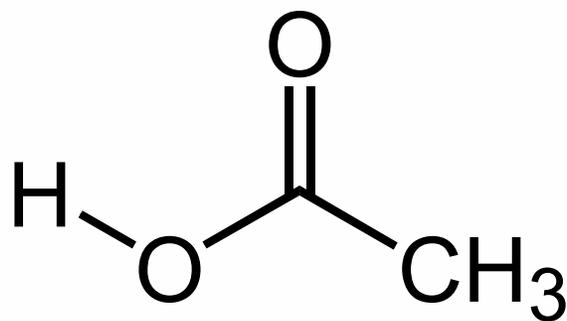
Э. Золя

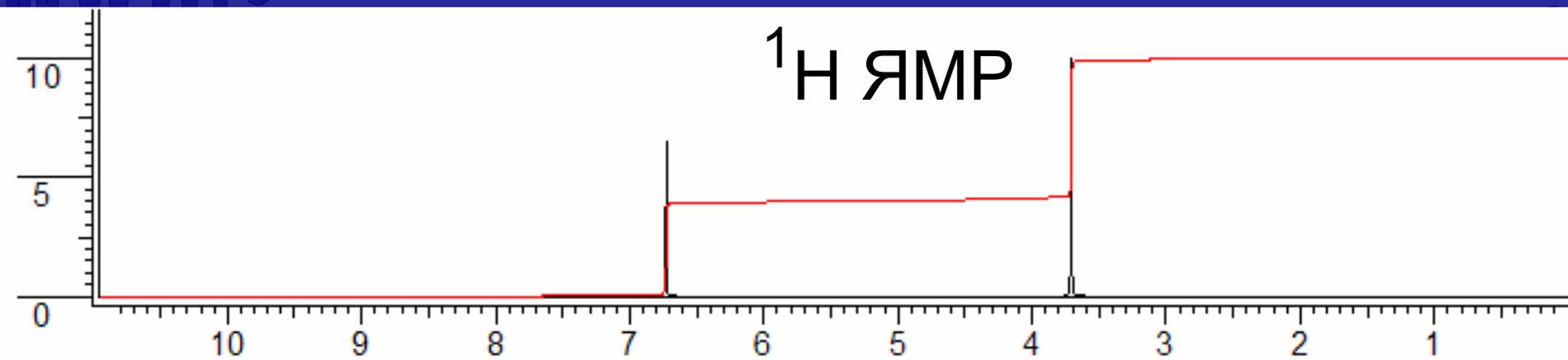
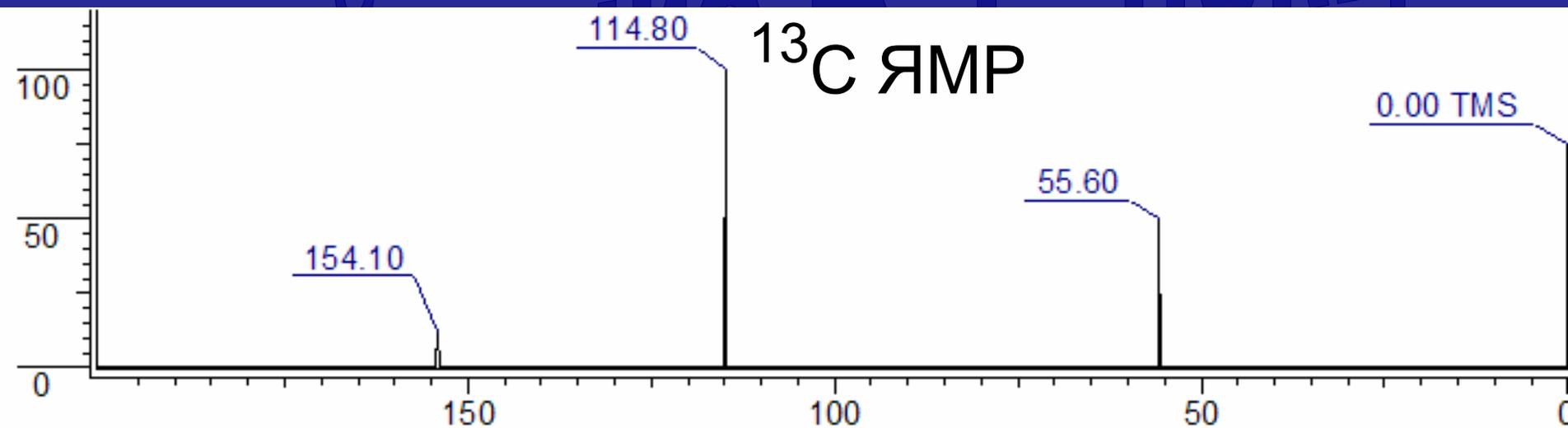
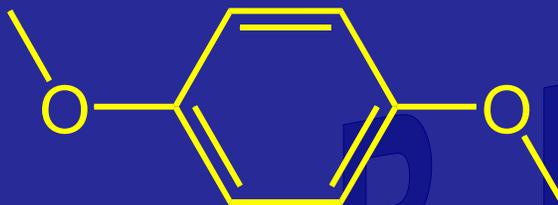
◆ Спектры ядерного магнитного резонанса. Магнитные ядра, ЯМР спектроскопия протонного и углеродного резонанса. Природа, основные характеристики: химический сдвиг и его связь с электроотрицательностью и электронными свойствами заместителей, интегральная интенсивность, мультиплетность сигналов; спин-спиновое взаимодействие.

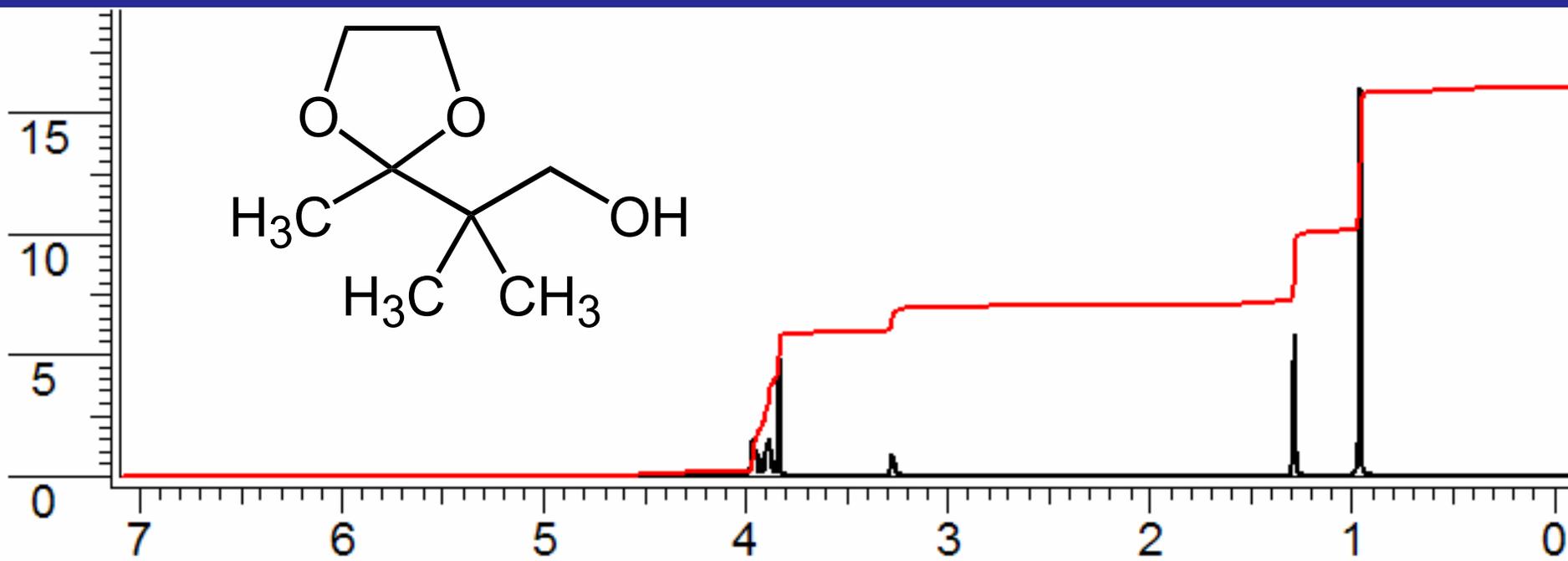




Электронный эффект	Электроотрицательность атома, связанного с С	Соединение	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3) - 8.4$
донорные	1.0	$\text{CH}_3\text{-Li}$	- 14	- 22.4
↑	2.2	$\text{CH}_3\text{-H}$	- 2.3	- 10.7
слабый эффект	1.8	$\text{CH}_3\text{-SiMe}_3$	0.0	- 8.4
нет эффекта	2.5	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	8.4	0
слабый эффект	3.1	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	26.9	18.5
↓	-	$\text{CH}_3\text{-COR}$	~ 30	~ 22
↓	3.5	$\text{CH}_3\text{-OH}$	50.2	41.8
акцепторные	4.0	$\text{CH}_3\text{-F}$	75.2	66.8







Области ^1H ЯМР спектра (ppm)

Me_4Si

протоны при ненасыщенных атомах углерода, связанных с кислородом: альдегиды

протоны при ненасыщенных атомах углерода: бензол, ароматика

протоны при ненасыщенных атомах углерода: алкены

насыщенные CH_3 , CH_2 , CH рядом с кислородом

насыщенные CH_3 , CH_2 , CH не рядом с кислородом

10.5

8.5

6.5

4.5

3.0

0.0

Атом	Электроотрицательность	Соединение	¹ H ЯМР сдвиг p.p.m
Li	1.0	CH ₃ -Li	- 1.94
Si	1.9	CH ₃ -SiMe ₃	0.0
N	3.0	CH ₃ -NH ₂	2.41
O	3.4	CH ₃ -OH	3.50
F	4.0	CH ₃ -F	4.27

При одинаковом заместителе протоны СН и СН₂ проявляются в более слабом поле, чем СН₃

СН группа

- 0.4 p.p.m.



СН₂ группа

- 0.4 p.p.m.



СН₃ группа

1.7 p.p.m.

1.3 p.p.m.

0.9 p.p.m.



¹H ЯМР сдвиг p.p.m.

3.06

5.30

7.27

¹³C ЯМР сдвиг p.p.m.

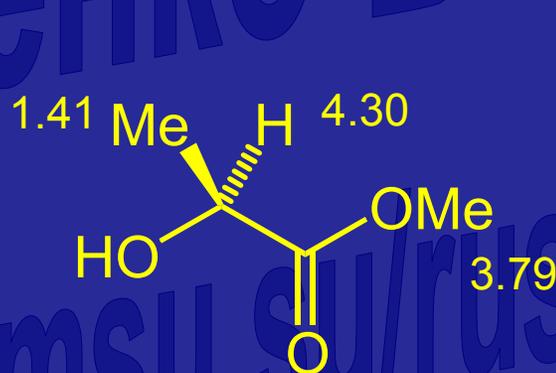
24.9

54.9

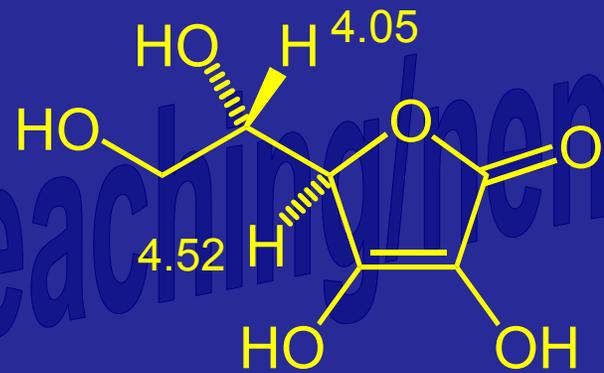
77.2



НИКОТИН



метиловый эфир
молочной кислоты



витамин С
(аскорбиновая
кислота)

Общий список протонных ЯМР сдвигов

значения добавляются к 0.9 для CH_3 , 1.3 для CH_2 , или 1.7 для CH
сдвиг 1p.p.m.

включает:

альдегиды —CHO
кетоны —COR
кислоты $\text{—CO}_2\text{H}$
слож. эфиры $\text{—CO}_2\text{R}$
амиды —CONH_2

алкен —C=C
алкин $\text{—C}\equiv\text{CR}$
нитрил $\text{—C}\equiv\text{N}$
карбонил —C=O
тиол —SH
сульфид —SR

включает:

бензол
гетероциклы

ароматическое кольцо —Ar
амин —NH_2
сульфоксид —SOR

сдвиг 1.5 p.p.m.

сдвиг 2 p.p.m.

хлориды -Cl
бромиды -Br
иодиды -I



спирт —OH
эфир —OR
амид —NHCOR
галогенид —Hal
сульфон —SO₂R

сдвиг 2.5 p.p.m.



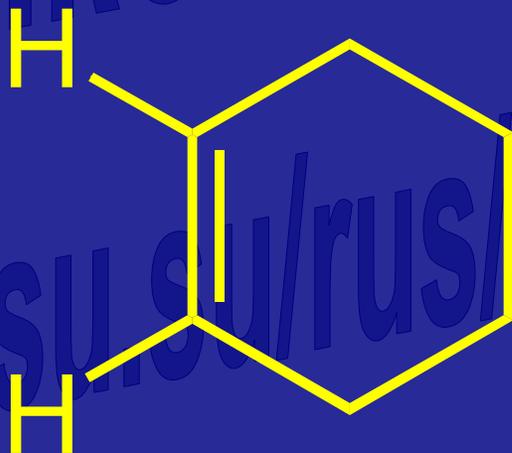
ариловые эфиры -OAr

сдвиг 3 p.p.m.



нитро —NO₂
сложн. эфир —OCOR
фтор —F

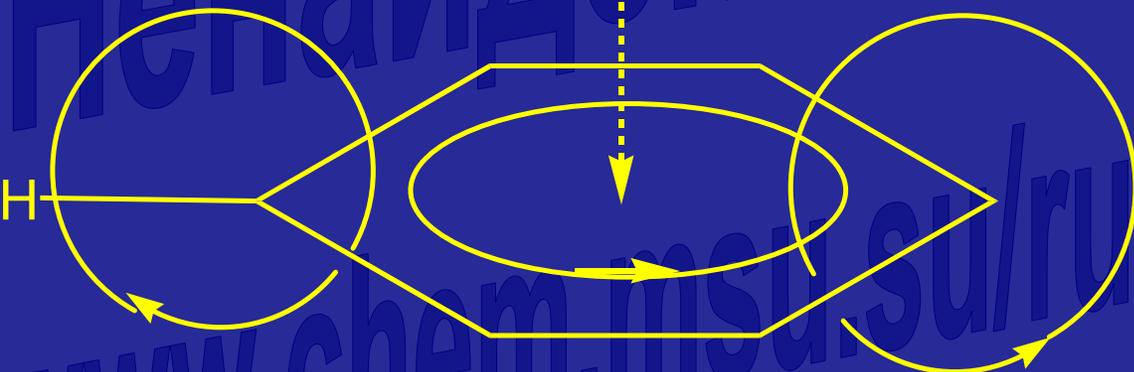
Ароматические протоны проявляются
в более слабом поле



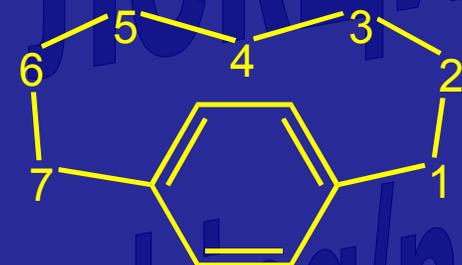
^1H сдвиг, р.р.т. 5.68

7.27

кольцевой ток

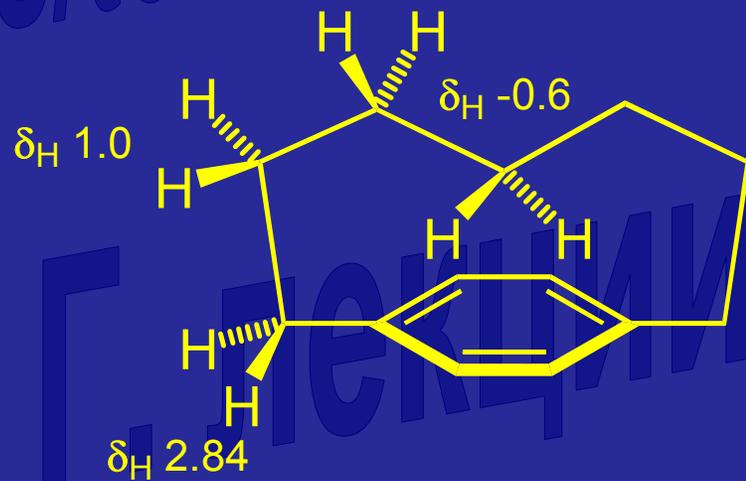


индуцированное поле

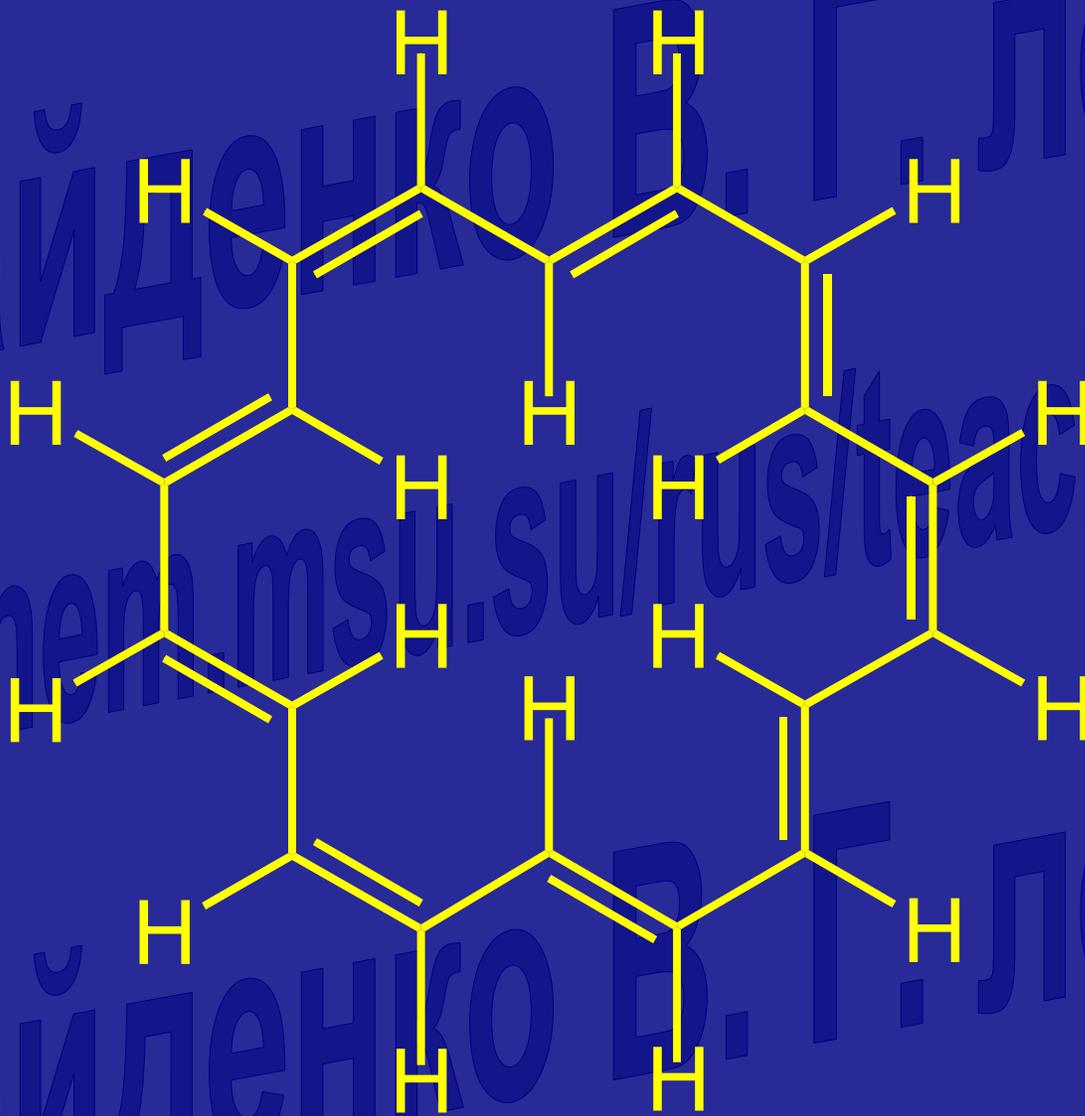


[7]-*para*-cyclophane

$\delta_{\text{H}} 1.0$

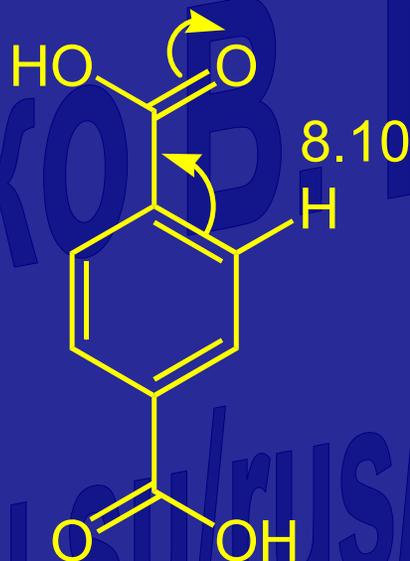
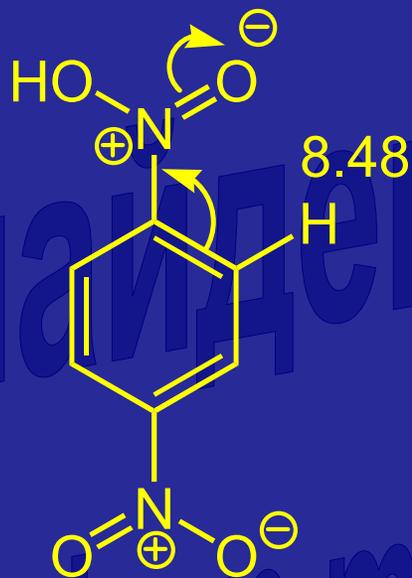


H снаружи кольца $\delta_H +9.28$ p.p.m.

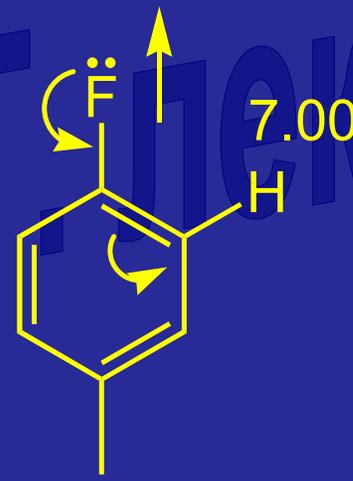
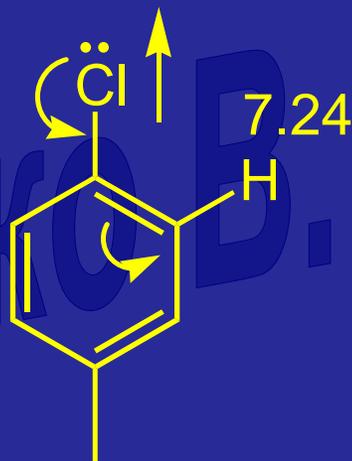
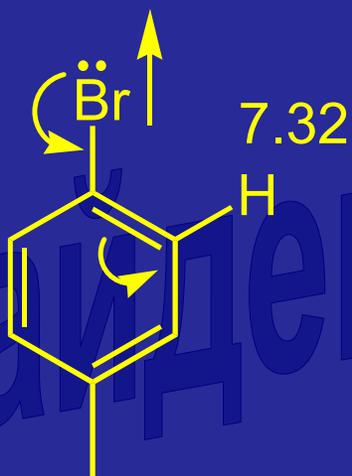


H внутри кольца $\delta_H -2.9$ p.p.m.

Электронакцепторные группы

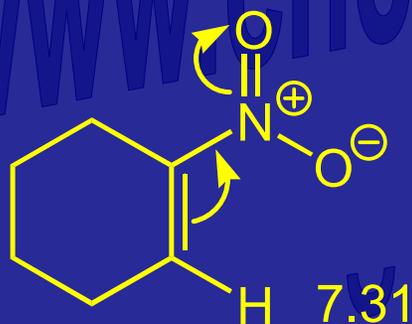
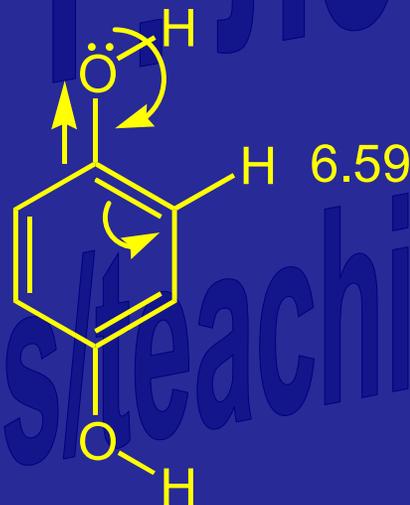
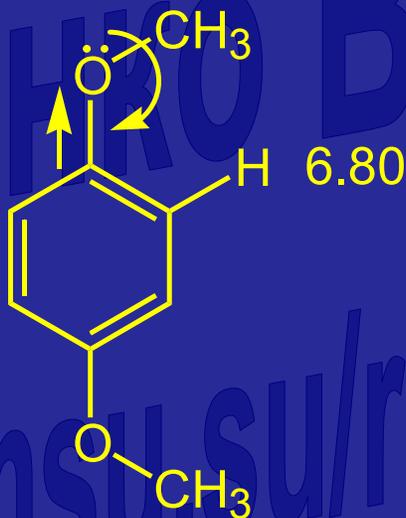
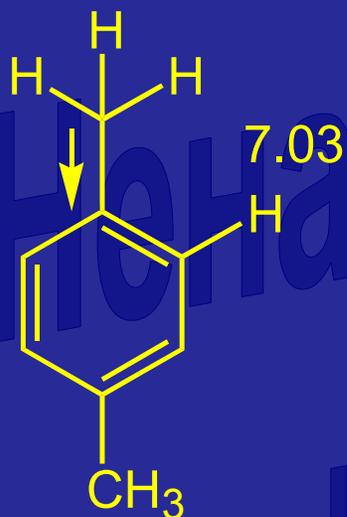


Баланс между отрицательным индуктивным эффектом и положительным мезомерным

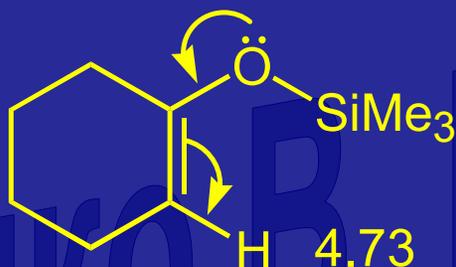


Индуктивный эффект

Баланс между отрицательным индуктивным и положительным мезомерным эффектами



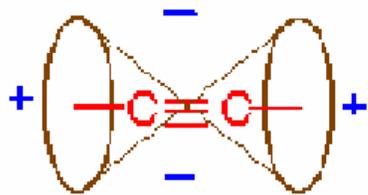
электрондефицитный
нитроалкен



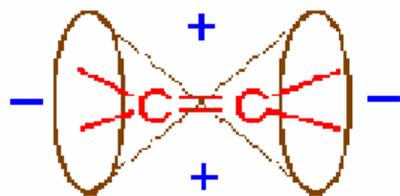
электронобогащенный
силиловый эфир енола



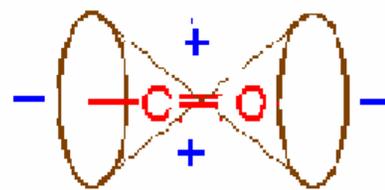
электронобогащенный
енамин



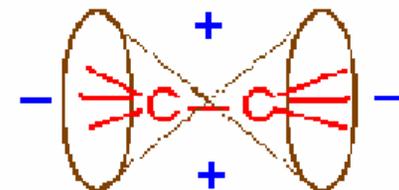
$$\delta(^1\text{H})=2.88$$



$$\delta(^1\text{H})=5.28$$

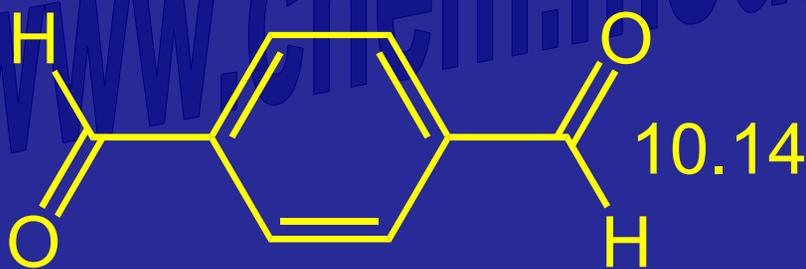


$$\delta(^1\text{H})=9-10$$

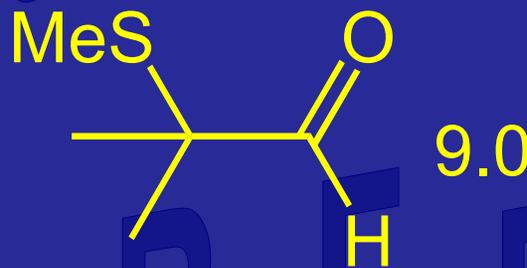


$$\delta(^1\text{H})=0.1-0.7$$

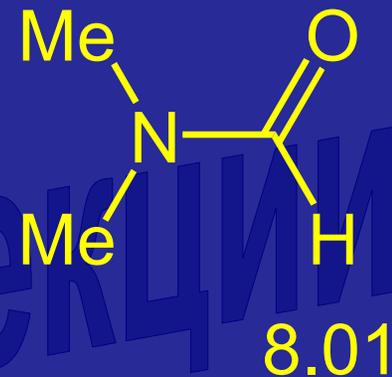
(Для кресла-циклогексана)



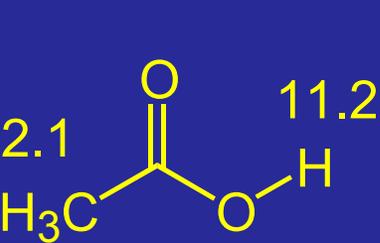
ароматический
альдегид



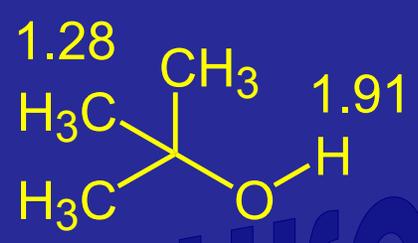
алифатический
альдегид



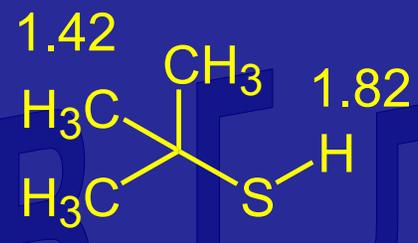
DMF



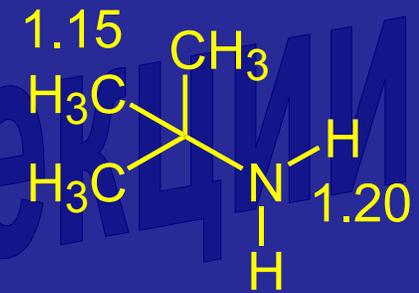
уксусная кислота



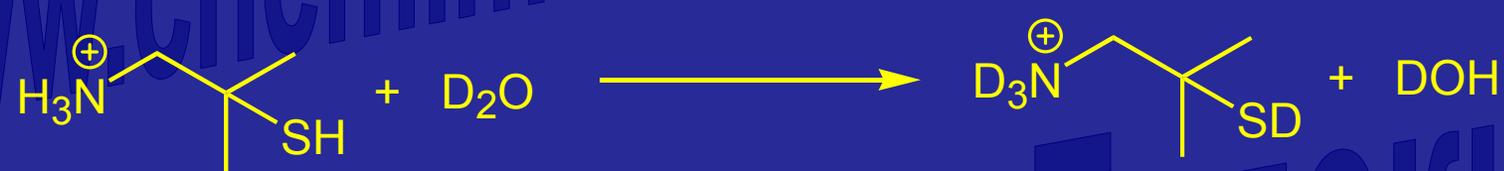
m-бутанол в CDCl₃



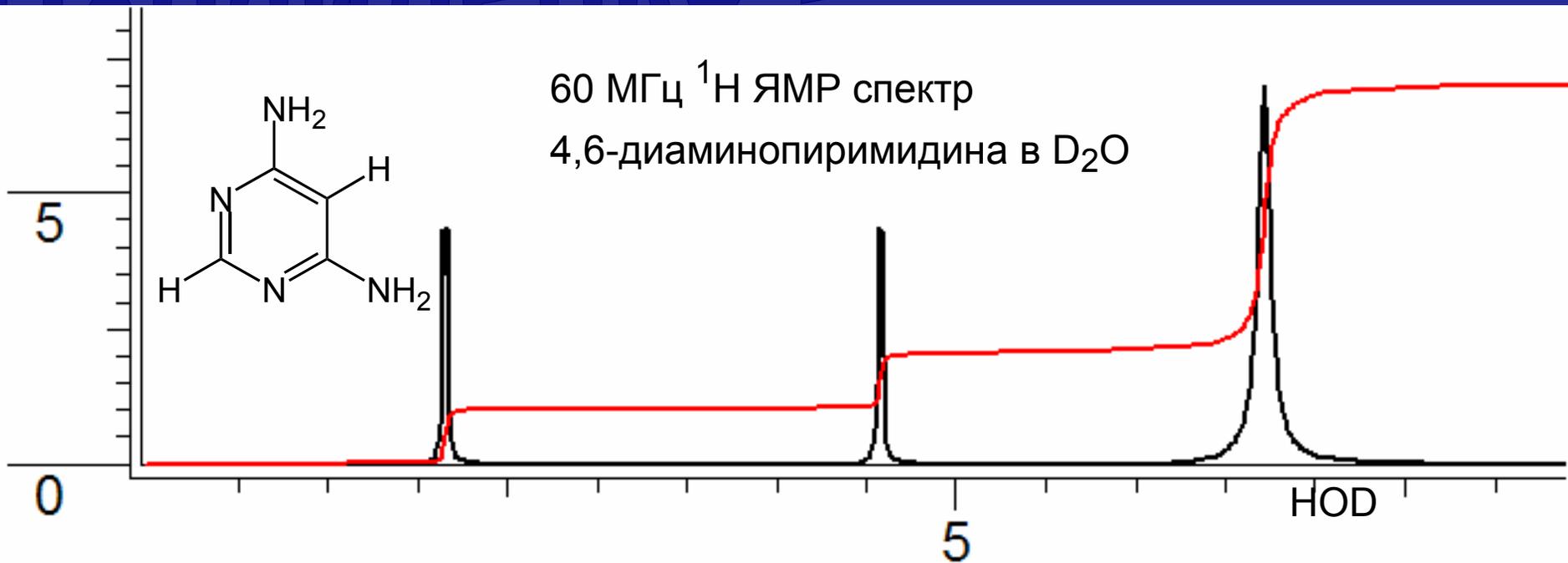
t-BuSH в CDCl₃



t-BuNH₂ в CDCl₃

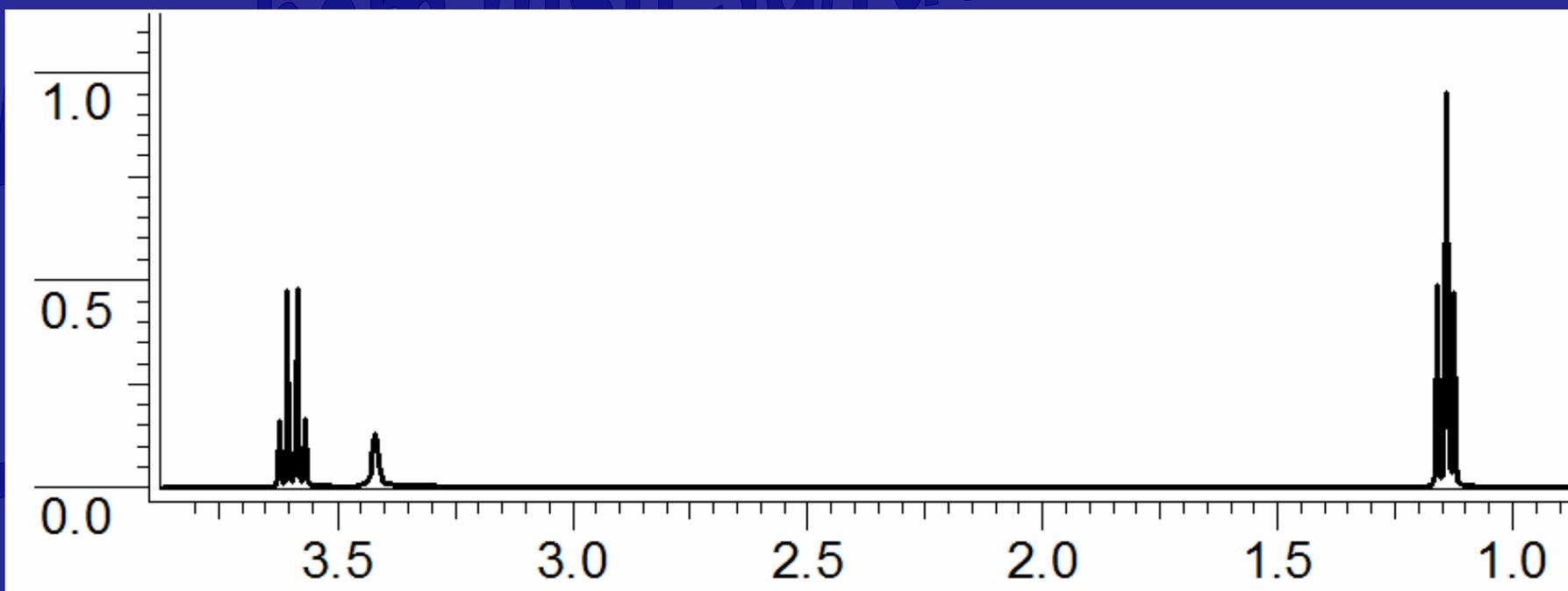
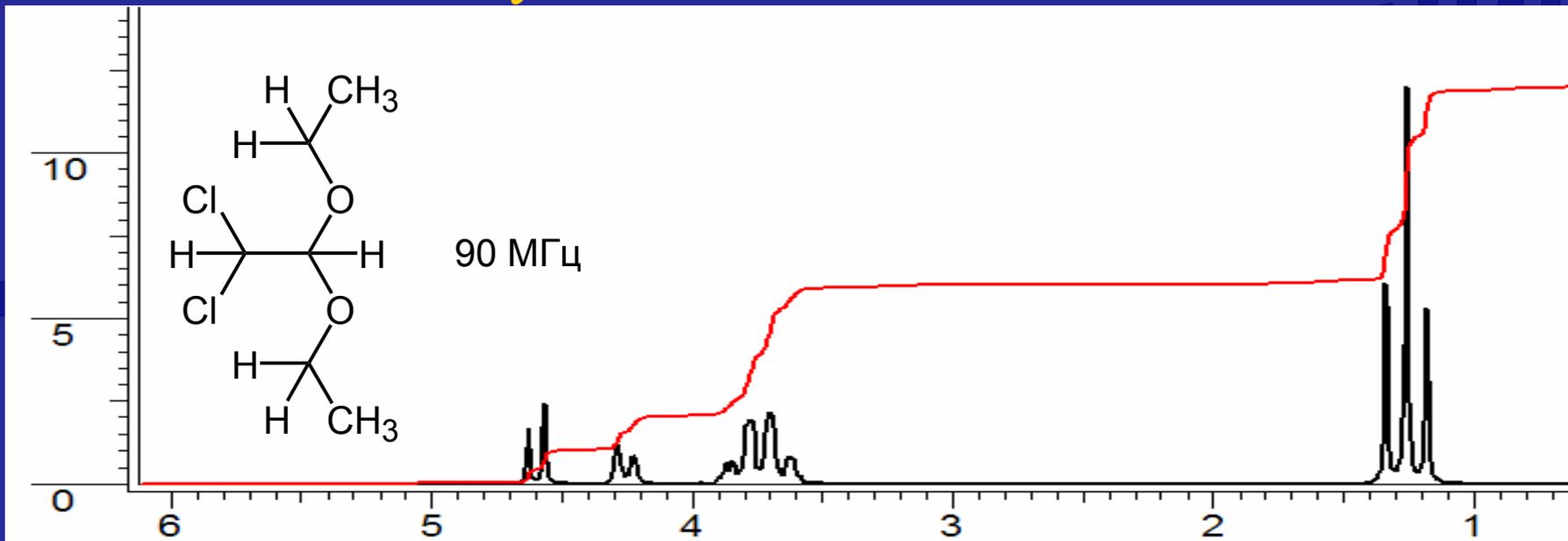


Дейтерообмен ведет к исчезновению сигналов OH, NH, SH протонов



Ненайденко В. Г. лекции

Мультиплетность сигналов



Pascal's triangle

multiplicity of signal

number of neighbours

singlet (s)

none

doublet (d)

one

triplet (t)

two

quartet (q)

three

quintet

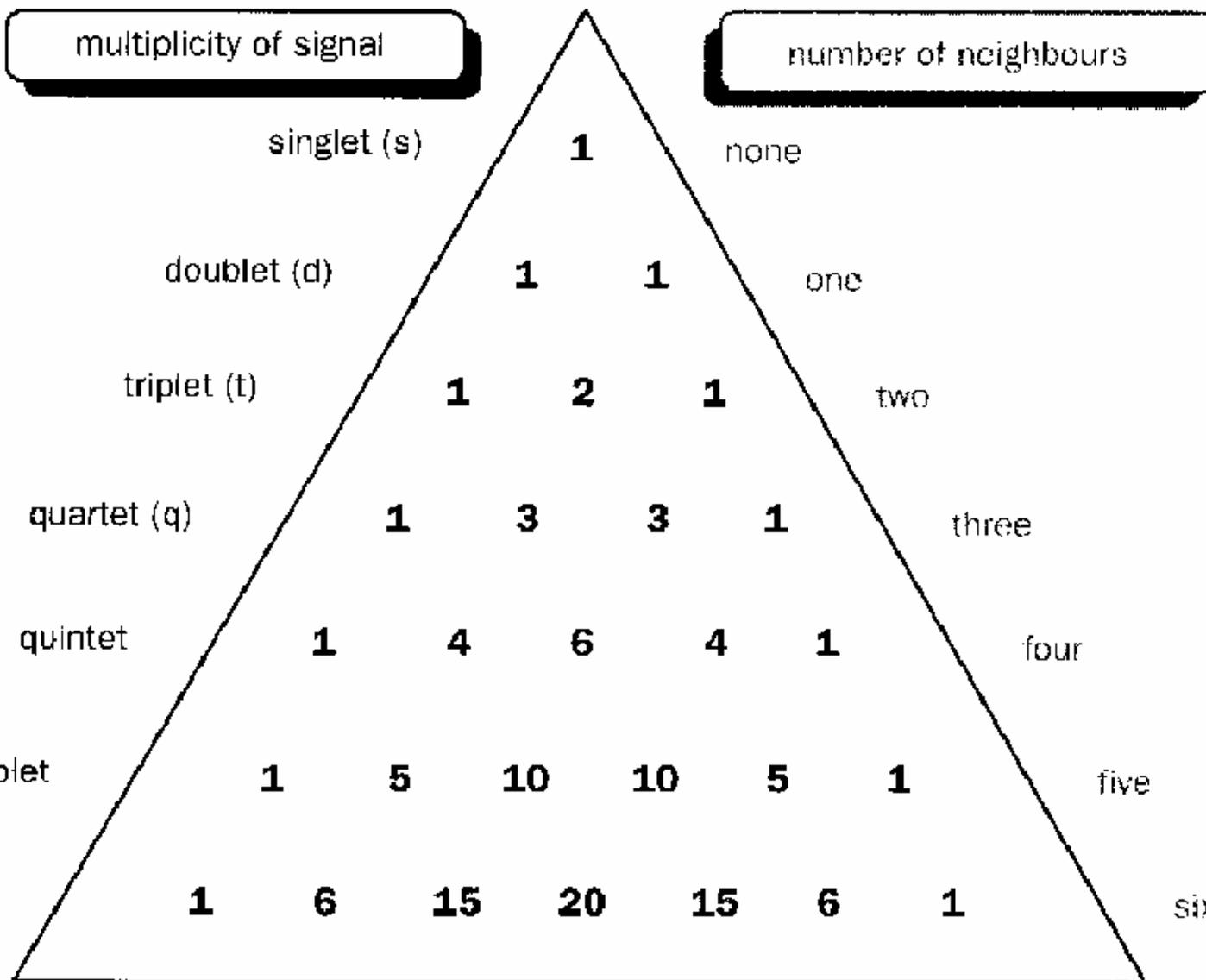
four

sextuplet

five

septuplet

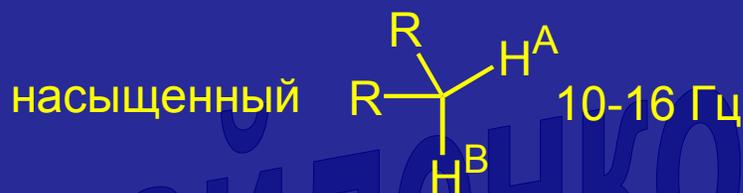
six



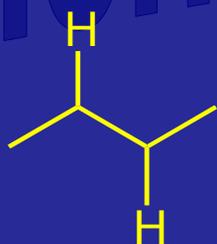
Константа спин-спинового взаимодействия зависит от

- Количества связей между протонами
- Угла между двумя С-Н связями
- Электроноакцепторности заместителя

Геминальная $^2J_{\text{HH}}$ константа



3J константы взаимодействия

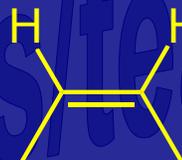


свободное вращение
 $J = 7$ Гц



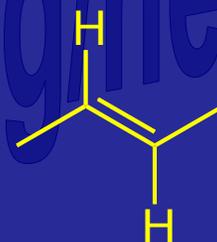
угол 60°
 $J = 8-10$ Гц

цис-алкен



угол 60°
 $J = 10-12$ Гц

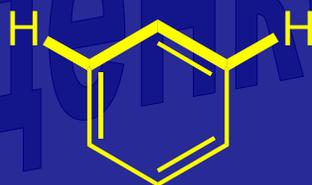
транс-алкен



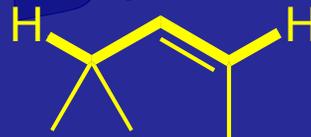
угол 180°
 $J = 14-18$ Гц

4J константы взаимодействия

мета-взаимодействие



аллильная



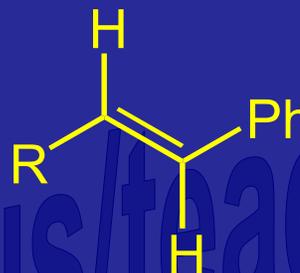
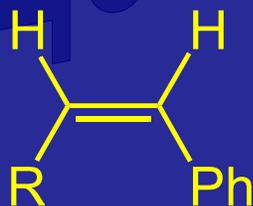
$0 < ^4J_{\text{HH}} < 3$ Гц

Эффект электроотрицательного заместителя 3J алкенов и эфиров енолов

алкены

$$^3J_{\text{цис}} = 11.5 \text{ Гц}$$

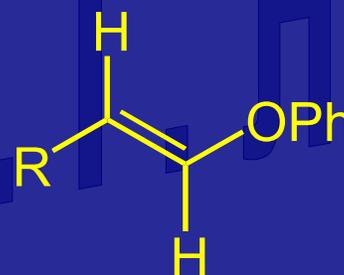
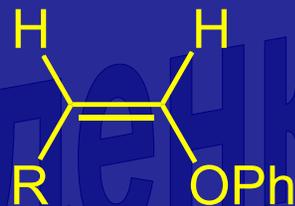
$$^3J_{\text{транс}} = 16.0 \text{ Гц}$$

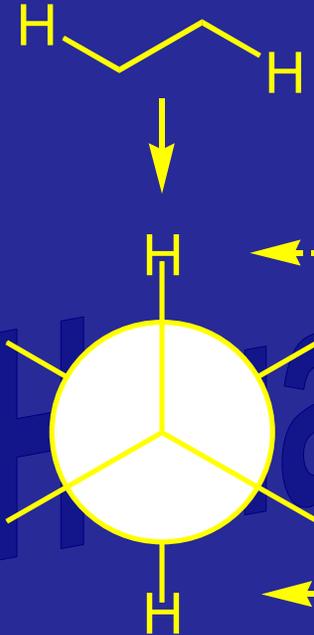


эфиры енолов

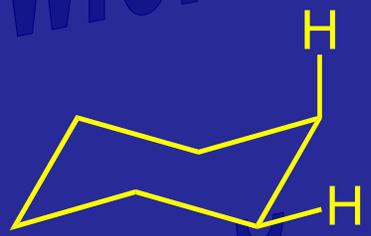
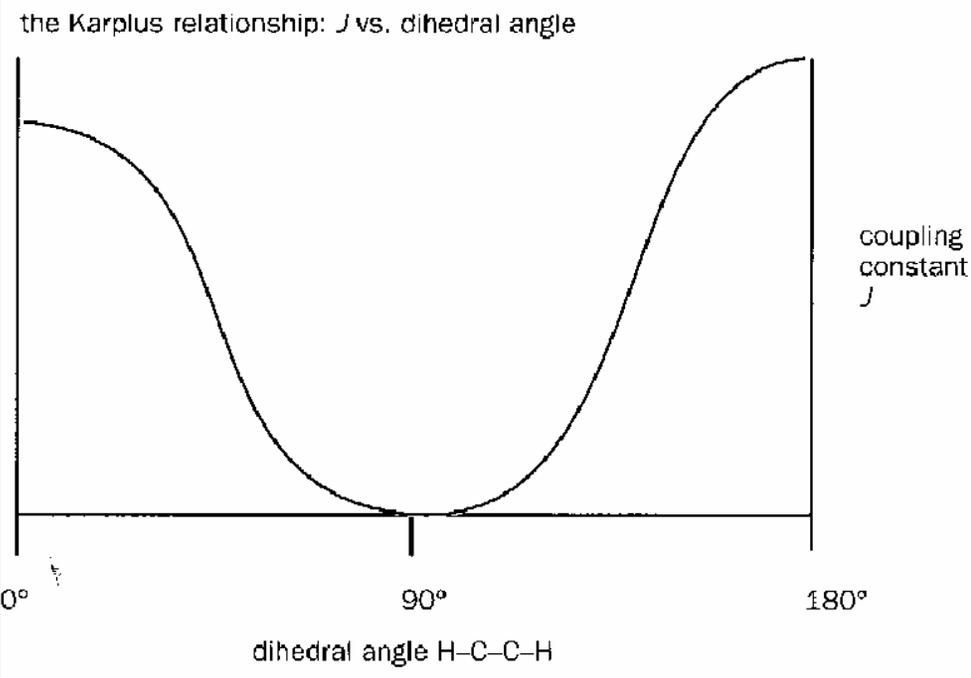
$$^3J_{\text{цис}} = 6.0 \text{ Гц}$$

$$^3J_{\text{транс}} = 12.0 \text{ Гц}$$

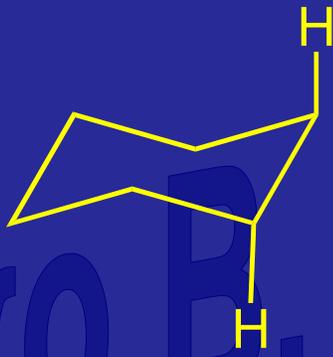




диэдральный
угол между
этими двумя С-Н
связями 180 °С



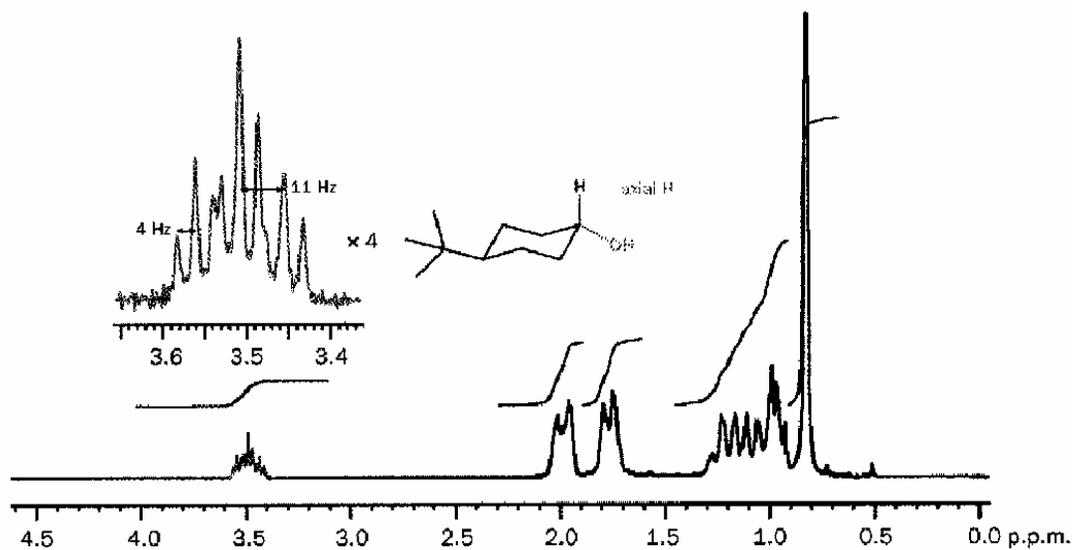
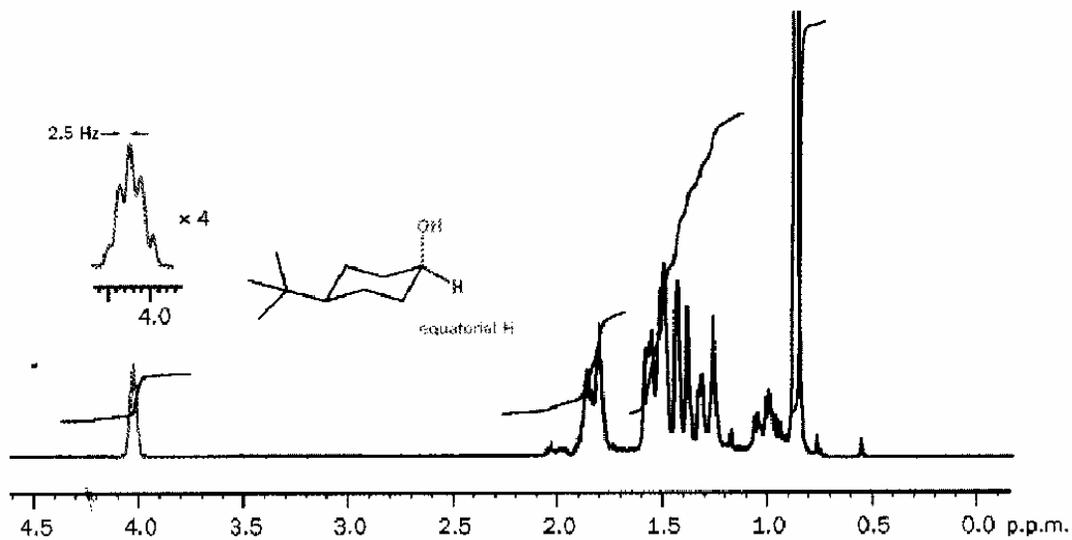
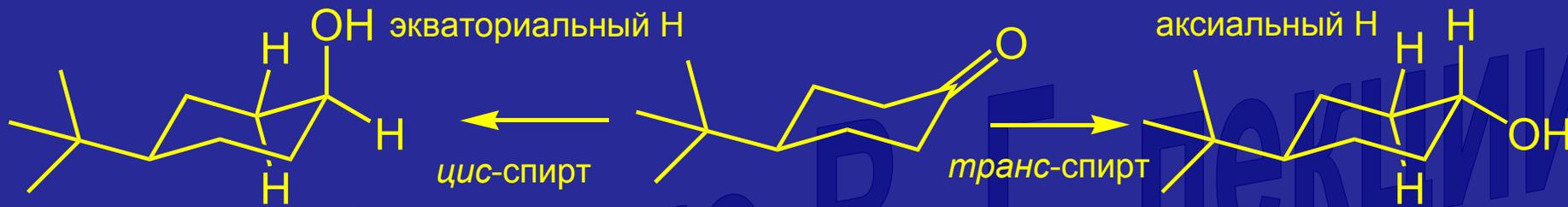
угол между аксиальным
и экваториальным
протонами
 60° $^3J \sim 3-5$ Гц



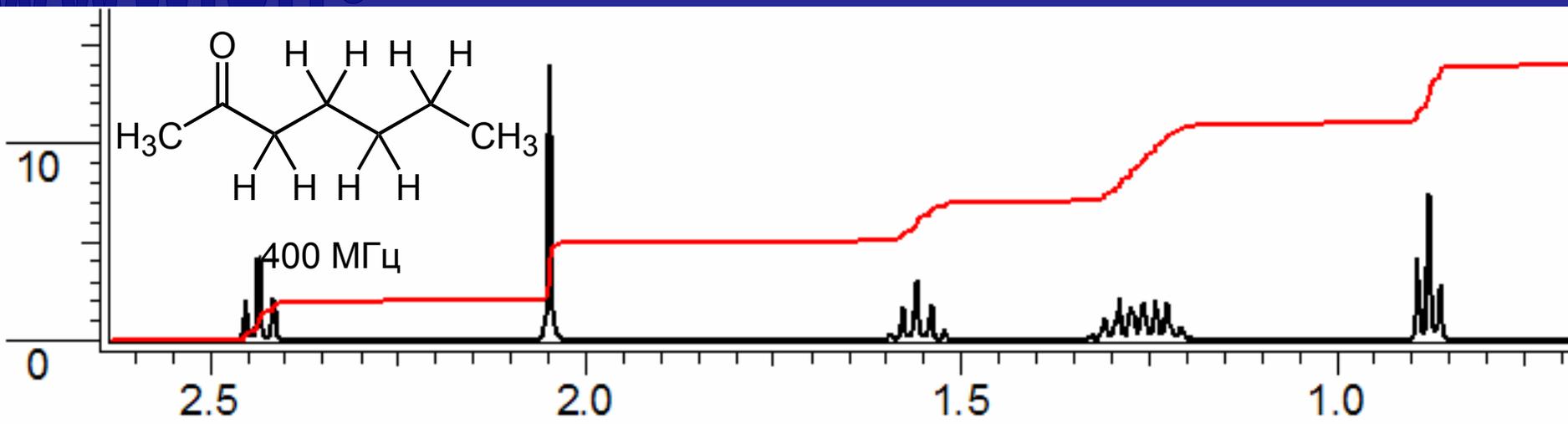
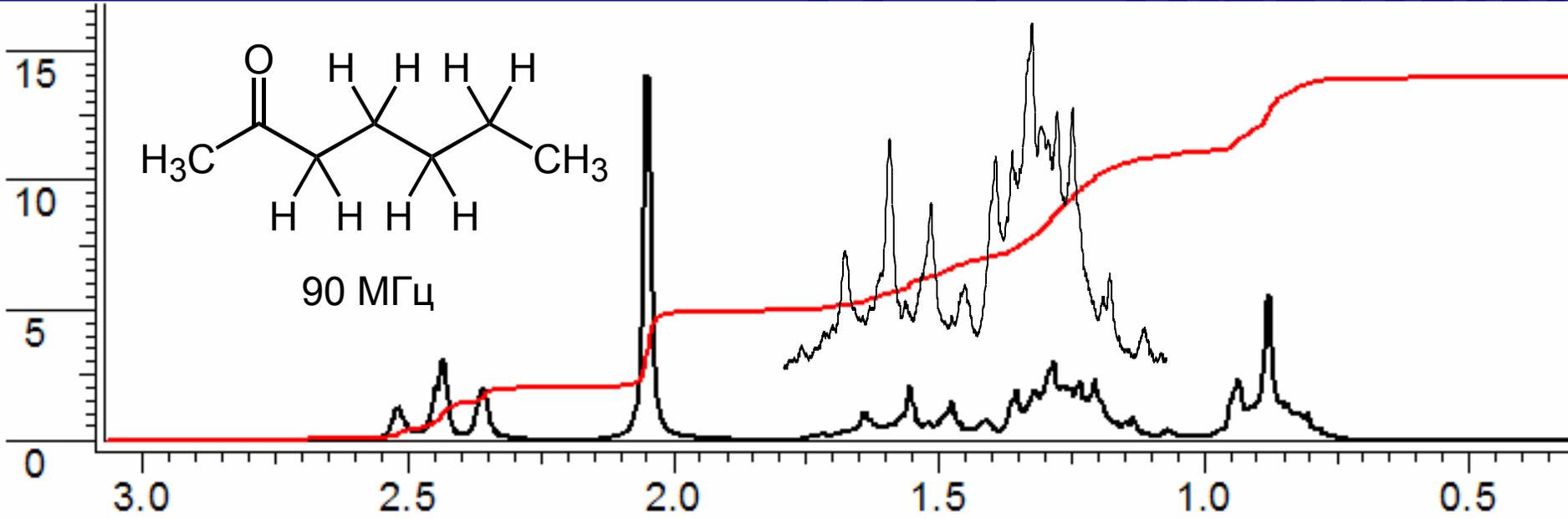
диаксиальный угол
 180° $^3J \sim 10-12$ Гц



диэкваториальный
угол 60° $^3J \sim 2-3$ Гц



Чем больше рабочая частота ЯМР спектрометра – тем лучше



$$\Delta\delta \gg J$$



AX спектр

$$\Delta\delta > J$$



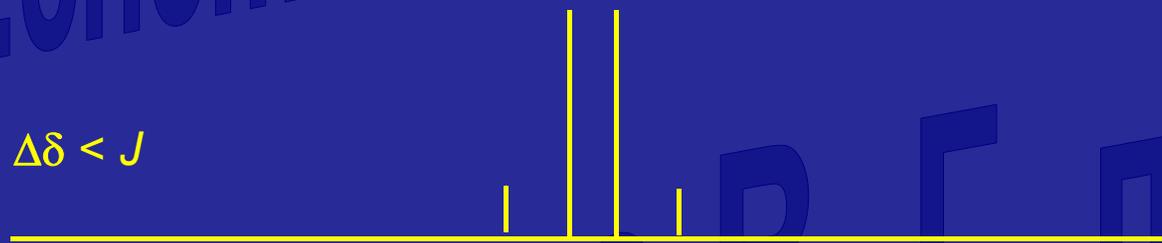
AM спектр

$$\Delta\delta \sim J$$



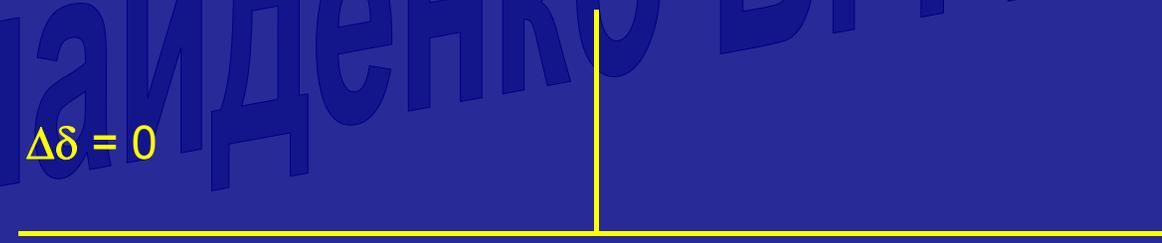
AB спектр

$$\Delta\delta < J$$

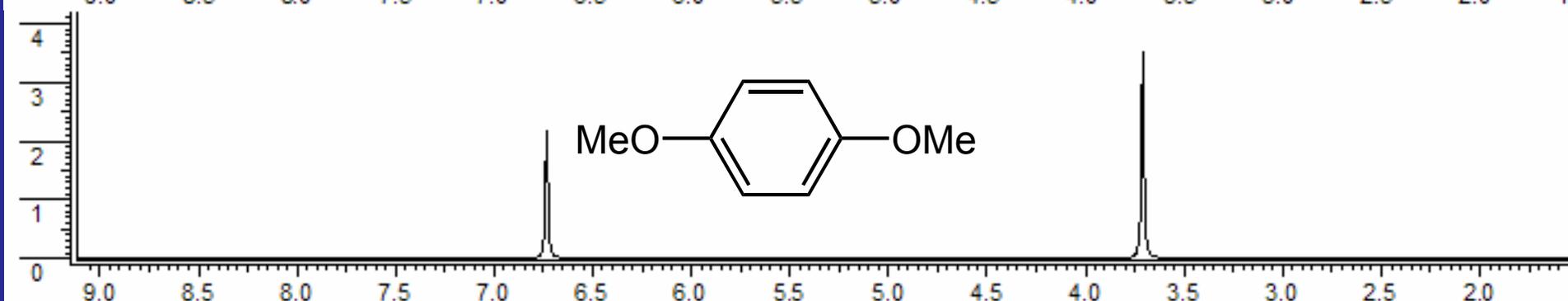
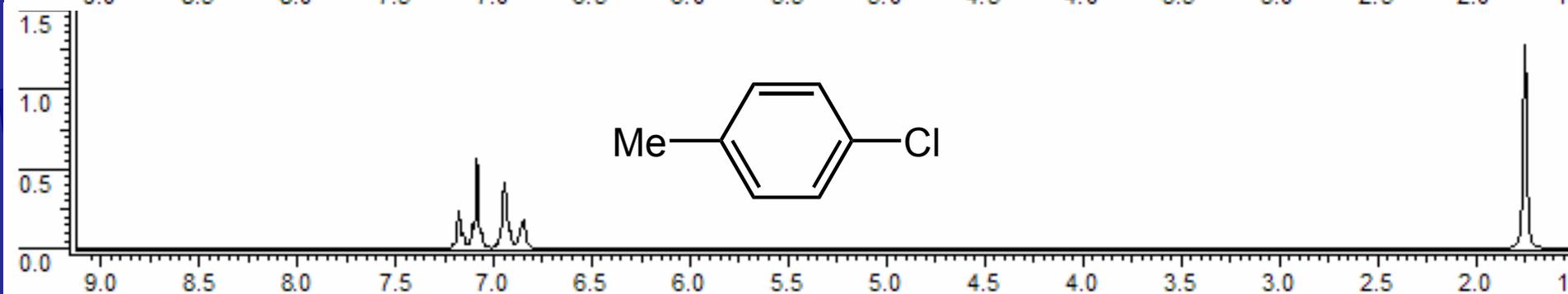
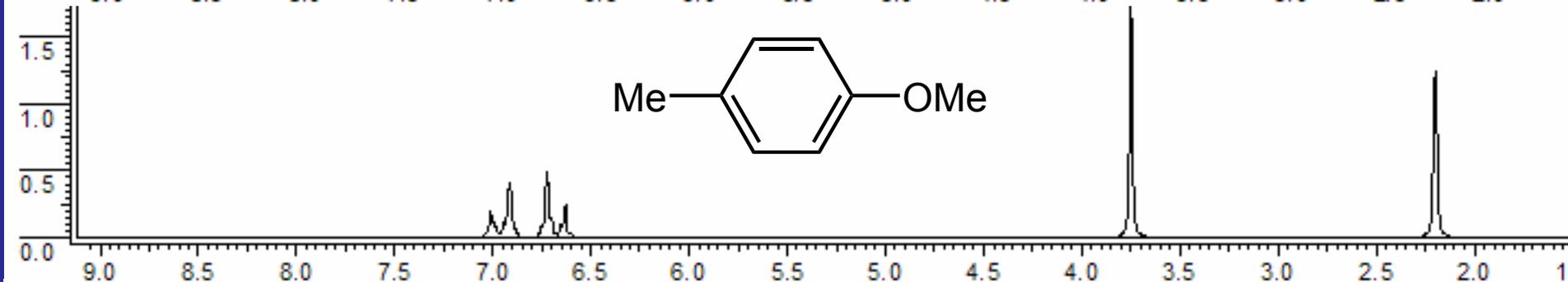
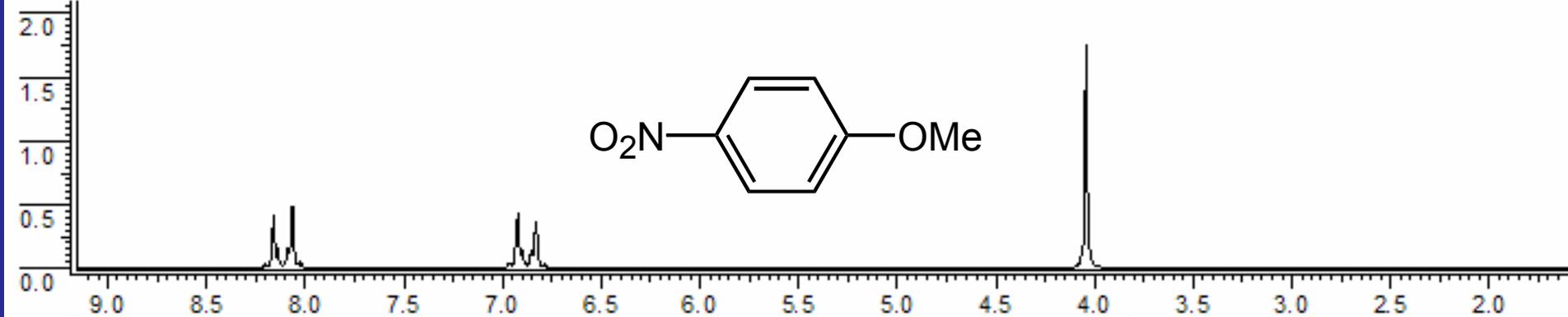


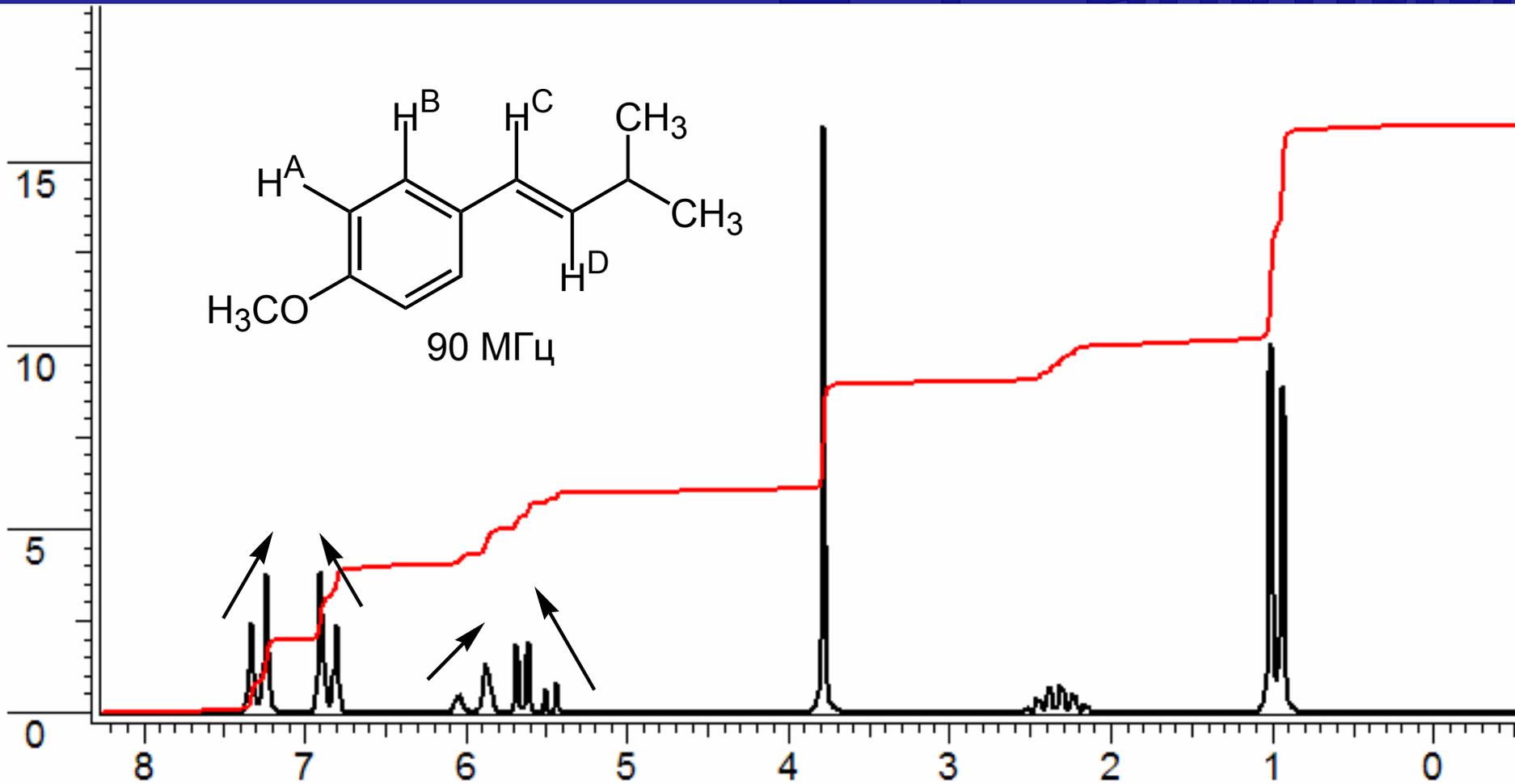
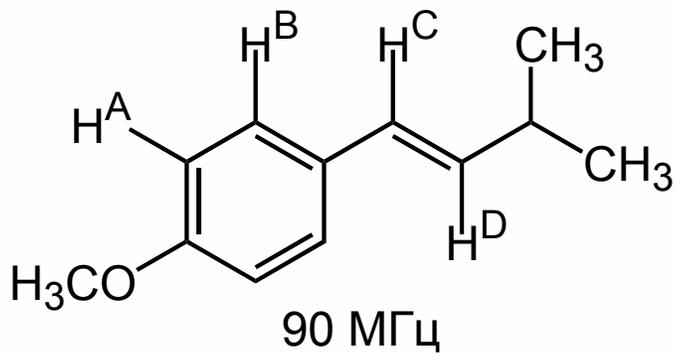
AB спектр

$$\Delta\delta = 0$$

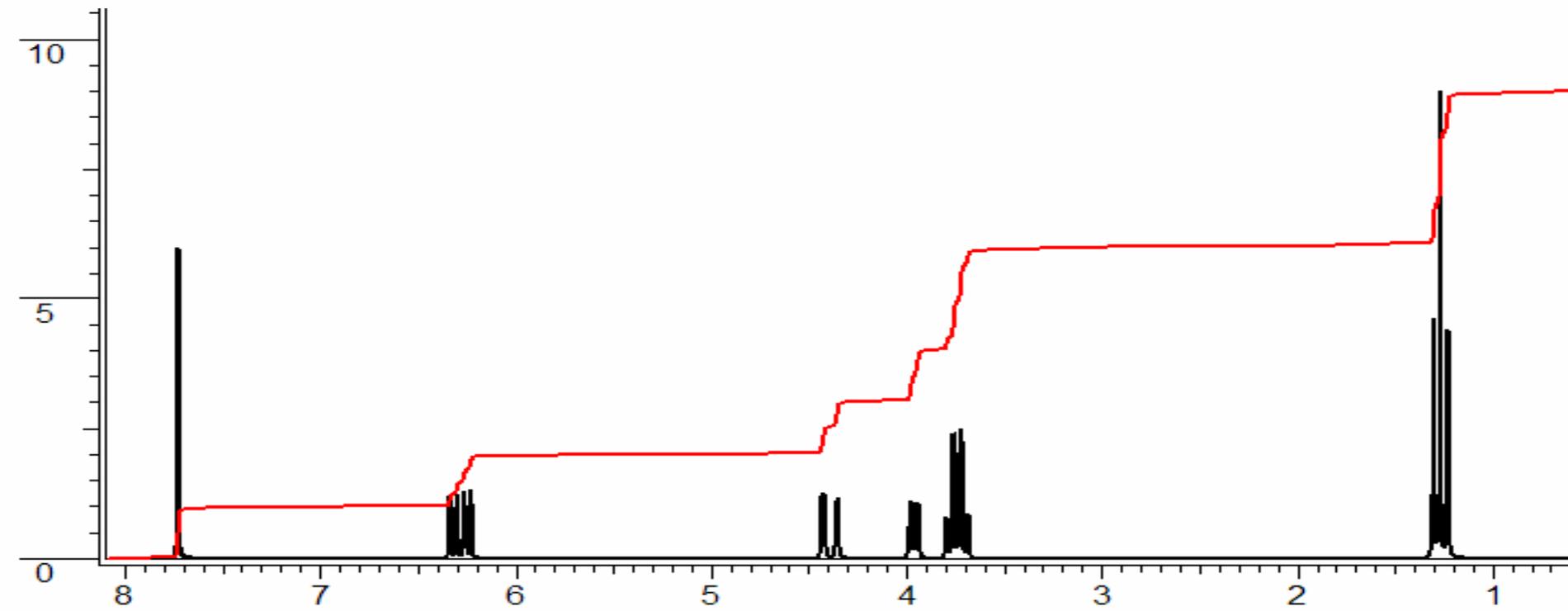
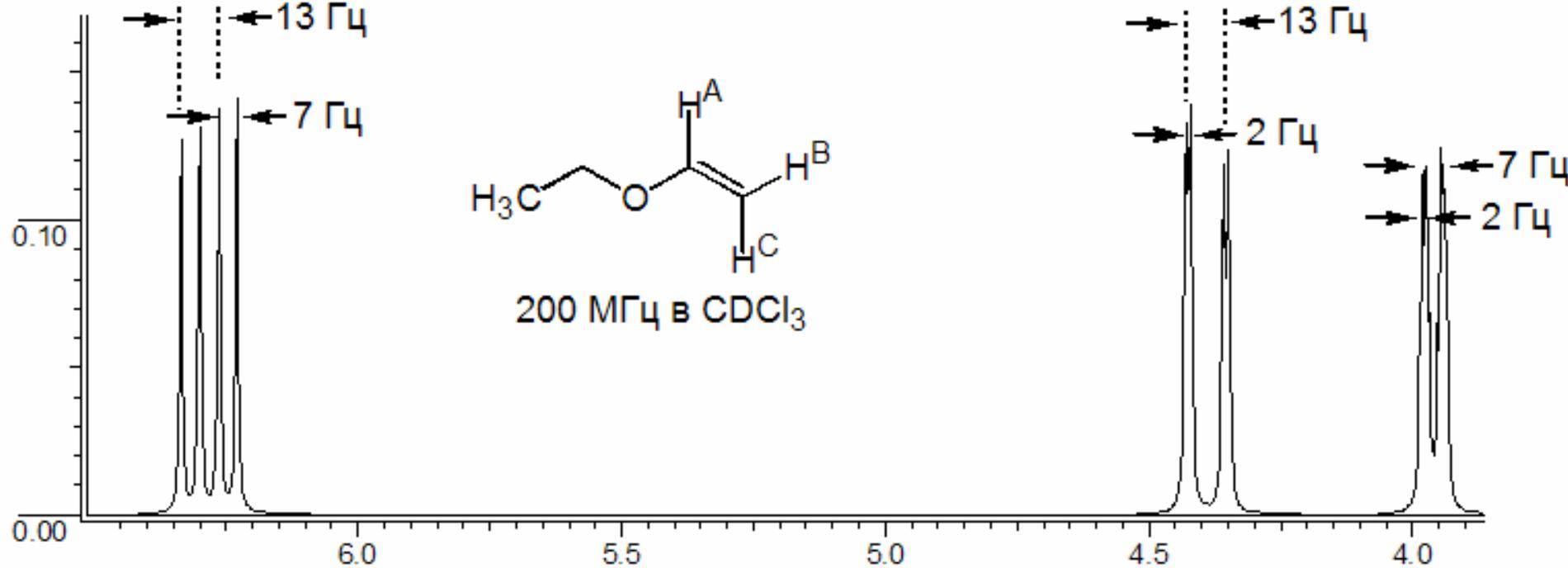


A₂ спектр





Ненайденко В. П.



Двумерные эксперименты

